

پژوهشی حذف فتوکاتالیستی آموکسیسیلین از محیط آبی با استفاده از $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

علی اسرافیلی^۱، مریم سلیمی^۲، احمد جنیدی جعفری^۳، روشنک رضایی کلانتری^۴

مقاله پژوهشی

چکیده

مقدمه: ورو پوسته آنتی بیوتیک ها از جمله آموکسیسیلین به محیط زیست، باعث ایجاد مخاطرات بهداشتی بالقوه به ویژه ایجاد مقاومت در میکرووارگانیسم های بیماری زا خواهد شد. در سال های اخیر، تلاش های فروانی توسعه محققان برای توسعه روش هایی که منجر به تخریب آنتی بیوتیک ها شود، صورت گرفته است که از آن جمله می توان به فرایندهای فتوکاتالیستی بر پایه TiO_2 اشاره نمود. پژوهش حاضر با هدف بررسی کارایی کاتالیست $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ در حذف آموکسیسیلین از محیط های آبی انجام گردید.

روش ها: در این مطالعه بنیادی - کاربردی، ابتدا کاتالیست $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ به روش هیدرولیک سنتر شد. جهت تعیین مشخصات نانو کامپوزیت، از آزمایش های میکروسکوپ الکترونی رویشی (SEM)، طیف سنجی پراش انرژی پرتوی X (EDX) و طیف سنجی بازتابشی انتشاری (DRS) یا Diffuse reflectance spectroscopy (DRS) اسناده گردید. سپس تأثیر شاخص های مانند مقدار بیسوموت در ترکیب $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (۱۱ تا ۲۰) غلظت اولیه آموکسیسیلین (۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم بر لیتر) و میزان معدنی سازی مورد بررسی قرار گرفت.

یافته ها: کاتالیست BT5، راندمان تخریب فتوکاتالیستی بیشتری را برای آموکسیسیلین نشان داد. میزان pH و غلظت آموکسیسیلین بهینه در این فرایند به ترتیب ۱۱ و ۱۰ میلی گرم بر لیتر تعیین گردید. حداقل کارایی فرایند در شرایط بهینه پس از زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، ۸۵ درصد به دست آمد.

نتیجه گیری: فرایند فتوکاتالیستی بر پایه کاتالیست $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ نسبت به TiO_2 ، روش مؤثری جهت حذف آموکسیسیلین از محیط آبی می باشد ($> ۰/۰۵$) و کاربرد Bi_2O_3 به طور مؤثری فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 را در نور مرئی افزایش می دهد.

واژه های کلیدی: آموکسیسیلین، فرایند فتوکاتالیستی، دی اکسید تیتانیوم، بیسوموت، نور مرئی

ارجاع: اسرافیلی علی، سلیمی مریم، جنیدی جعفری احمد، رضایی کلانتری روشنک. پژوهشی حذف فتوکاتالیستی آموکسیسیلین از محیط آبی با استفاده از $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. مجله تحقیقات نظام سلامت، ۱۴؛ ۳۶۹-۳۷۶ (۳): ۳۶۹-۳۷۶.]

تاریخ چاپ: ۱۳۹۷/۷/۱۵

پذیرش مقاله: ۱۳۹۷/۵/۲

دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۱/۳۰

مقدمه

بر اساس برآوردهای صورت گرفته، هم اکنون میلیون ها نفر در سراسر جهان فاقد دسترسی به منابع آب سالم و بهداشتی هستند. در نتیجه، می توان گفت که تأمین آب آشامیدنی سالم و بهداشتی، یکی از بزرگترین چالش های قرن اخیر محسوب می شود (۱). از جمله مهم ترین عوامل ایجاد کننده بحران کمبود آب در جهان می توان به رشد جمعیت، کاهش دسترسی به منابع آب، گسترش صنایع، تغیرات آب و هوایی، کاهش میزان بارش و آلوگی منابع آبی مانند رودخانه ها، دریاچه ها و منابع آب زیرزمینی توسط تحلیله پساب های آلود شهری و صنعتی اشاره کرد (۲). توزیع نامنوازن منابع آب شیرین قابل دسترس مورد نیاز جمعیت جهان، موجب شده است که در برخی از مناطق کره زمین مانند منطقه خاورمیانه و مناطق شمال آفریقا، سهم آب مورد نیاز بیش از منابع آب در دسترس باشد. این مناطق خشک ترین مناطق کره زمین می باشند و تنها ۱ درصد از منابع آب شیرین جهان در این مناطق قرار دارد (۳). بنابراین، حذف آلاینده های مختلف از محیط های آبی و حفاظت از منابع آب موجود به عنوان سرمایه ارزشمندی جهت حفظ حیات

انسان ها و در مجموع، حفظ حیات کره زمین، از اهمیت فوق العاده ای برخوردار است. استفاده بی رویه از آنتی بیوتیک ها و تخلیه آن ها به محیط، منجر به افزایش نگرانی در ارتباط با سلامت انسان و اکوسیستم در سراسر جهان شده است. ترکیبات آنتی بیوتیک پس از مصرف، در بدن انسان متabolیزه و قسمتی از آن بدون تعییر از بدن دفع می گردد. همچنین، متabolیت ها و محصولات حاصل از تجزیه آن ها بعد از دفع از بدن انسان، وارد سیستم های جمع آوری پساب و سپس تصفیه خانه های فاضلاب می شود (۴). از جمله مشکلات بهداشتی وجود آنتی بیوتیک ها مانند آموکسیسیلین در محیط زیست به ویژه در منابع تأمین کننده آب، ایجاد مقاومت آنتی بیوتیکی در گونه های مهم باکتری های بیماری زا و سایر موجودات زنده دریافت کننده آن است. در این راستا، طی سال های اخیر، دیر کل سازمان بهداشت جهانی (WHO) یا World Health Organization) با هشدار های پایی، مقاومت آنتی بیوتیکی را یک بحران جهانی معرفی کرده است (۵). همچنین، بر اساس گزارش های دولت انگلستان، بدون اقدامات جدی در

- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
- استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

نویسنده مسؤول: مریم سلیمی

Email: m_salimi97@yahoo.com

حرفه e^-/h^+) و افزایش طول عمر حامل‌های بار (e^- و h^+) معطوف شده است (۱۸). در مطالعه حاضر، کارایی حذف فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلن با استفاده از کاتالیست $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ سنتز شده به روش هیدروترمال مورد بررسی قرار گرفت و جهت تعیین مشخصات ساختار مذکور، از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی بازتابشی انتشاری (SEM یا Scanning electron microscope) طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوی (EDX یا Energy-dispersive X-ray spectroscopy) و طیف‌سنجی (DRS یا Diffuse reflectance spectroscopy) استفاده گردید. تأثیر شاخص‌های مانند مقدار Bi_2O_3 در ترکیب کاتالیست $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ، pH، غلظت اولیه آموکسی سیلنین (۱۰ تا ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر) و میزان معدنی‌سازی نیز بررسی گردید.

روش‌ها

كلیه مواد شیمیایی مورد استفاده در این آزمایش از شرکت Merck (آلمان) تهیه شد و تمام آن‌ها با خلوص بالا مورد استفاده قرار گرفت.

سنتز کاتالیست $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ به منظور آماده‌سازی کاتالیست $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ از روش Yang و همکاران استفاده گردید (۱۹). ابتدا مقدار معینی از نیترات بیسموت ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$)، ۱۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه و ۲ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۶۷ درصد با ۴۰ میلی‌لیتر اتانول جهت تهیه محلول الف ترکیب گردید. همزمان، ۱۰ میلی‌لیتر تیتانیوم بوتوکساید و ۱۰ میلی‌لیتر اتانول با استفاده از همزن مغناطیسی در دمای اتاق به منظور تهیه محلول ب مخلوط شد. در مرحله بعد، محلول ب به محلول الف تحت شرایط اختلاط شدید با همزن مغناطیسی اضافه گردید. مخلوط به دست آمده به مدت ۱۲ ساعت در اتوکلاو ۱۰۰ میلی‌لیتر از جنس استیل ضد زنگ در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. پس از خنک کردن در دمای اتاق، کاتالیست تهیه شده به وسیله فیلتراسیون جمع‌آوری گردید و چندین بار با آب دیونیزه شسته شد. سپس به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید و به مدت ۲ ساعت در کوره با دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. جهت مقایسه، TiO_2 در شرایط مشابه بدون افزودن نیترات بیسموت و Bi_2O_3 بدون افزودن تیتانیوم بوتوکساید تهیه گردید. همچنین، سایر کاتالیست‌های سنتز شده بر حسب درصد مولی TiO_2 به Bi_2O_3 به BT5 ، BT2 ، BT1 (BT)، در نهایت، خصوصیات کاتالیست سنتز شده با آنالیزهای SEM، DRS، EDX و مورد بررسی قرار گرفت.

تعیین خصوصیات کاتالیست سنتز شده: در پژوهش حاضر، مورفولوژی کاتالیست‌های سنتز شده با استفاده از SEM و نوع و درصد عناصر تشکیل دهنده با کمک آنالیز EDX بررسی گردید. از Ultraviolet-Visible (UV-Vis) و UV-VIS (Visible) جهت تعیین دامنه پاسخ کاتالیست‌های سنتز شده به نور Vis و UV با استفاده از BaSO_4 به عنوان مرجع استفاده شد.

مشخصات راکتور: راکتور مورد استفاده در تحقیق حاضر از دو قسمت تشکیل شده است. محفظه واکنش با حجم مفید ۴۰۰ میلی‌لیتر که تمام مراحل فرایند فتوکاتالیستی در آن انجام می‌شود و محفظه ثانویه که محفظه اصلی را در بر می‌گرفت و دارای حجم مفید حدود ۶۰۰ میلی‌لیتر بود که هدف از آن، ثابت نگهداشتن دما در محفظه واکنش می‌باشد و آب در آن به طور مداوم جریان داشت. نور مرئی از طریق لامپ هالوژن دار تأمین گردید. اختلاط در راکتور با

برابر بحران مقاومت آنتی‌بیوتیکی، دولتها متحمل هزینه‌های بسیار زیادی جهت جبران خسارت حاصل از آن تا سال ۲۰۵۰ خواهد شد (۶).

چالش اصلی فرایندهای تصفیه متداول فاضلاب، عدم کارایی مناسب جهت حذف ترکیبات دارویی است. در نتیجه، این آلاینده‌ها وارد آب‌های دریافت‌کننده پساب تصفیه‌خانه مانند رودخانه‌ها، دریاچه‌ها و آب‌های زیرزمینی به ویژه در کاربردهای استفاده مجدد از پساب می‌شود و موجب آلودگی آن‌ها خواهد گردید (۷). از معایب اصلی فرایندهای تصفیه بر پایه فرایندهای انتقال جرم از جمله کربن فعال و اسمز معکوس جهت حذف آلاینده‌های آلی مختلف به ویژه آنتی‌بیوتیک، عدم تخریب آلاینده می‌باشد (۸). در مقابل، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP یا Advanced oxidation process) معروف شده است که راندمان پساب بالایی در تخریب آلاینده‌های مقاوم موجود در پساب به علت تولید رادیکال‌های مختلف از جمله هیدروکسل، سوپراکسید و حرفه دارد (۹).

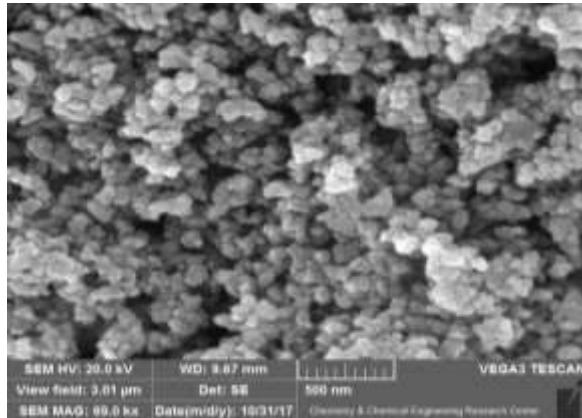
از میان فرایندهای AOP در سال‌های اخیر، فرایند فتوکاتالیستی بر پایه دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) به علت هزینه پایین، عدم سختی و توانایی تخریب آلاینده، بسیار مورد توجه قرار گرفته است (۱۰). در این زمینه، فرزادکیا و همکاران به بررسی حذف فتوکاتالیستی مترونیدازول با استفاده از نانوذرات TiO_2 فعال شده در نور فرابنفش (Ultraviolet UV) پرداختند (۱۱). در طی فرایند فتوکاتالیستی TiO_2 ، فوتون‌ها طیف نور UV را جذب می‌کنند و رادیکال‌های مختلفی را که توانایی اکسیداسیون بسیار بالایی دارد، تولید می‌نمایند. هنگامی که فوتون‌های این نور از باند گپ خود $(\frac{3}{2})$ و لولت الکترون دریافت می‌کنند، یک الکترون (e^-) از باند ظرفیت به باند ظرفیت منتقل می‌شود که در نتیجه این انتقال الکترون، یک حرفه (h^+) یا حرفه (e^-/h^+) یا فضای خالی در باند ظرفیت ایجاد می‌شود. با جداسازی بار الکتریکی، e^- و h^+ بر روی سطح کاتالیست منتقل می‌گردند و در واکنش‌های اکسیداسیون اجیای بعدی شرکت خواهد کرد. که بار مثبت دارد، از طریق اکسید کردن آلاینده‌های آلی و یا آب، قادر به تولید رادیکال هیدروکسیل می‌باشد. همچنین، الکترون توسط اکسیژن (O_2) به دام انداخته می‌شود و در نتیجه، رادیکال سوپراکسید (O_2^-) تولید می‌گردد (۱۲). با این وجود، استفاده از TiO_2 دارای محدودیت‌هایی است که از آن جمله می‌توان به بالا بودن انرژی باند گپ آن اشاره کرد که فعالیت فتوکاتالیستی آن را در نور مرئی محدود می‌سازد. در نتیجه، TiO_2 برای فعال شدن و تولید رادیکال‌های مختلف، به طول موج‌های کمتر از ۴۰۰ نانومتر نیازمند است، اما تنها ۵ درصد از نور خورشید که به زمین می‌رسد در این ناحیه قرار دارد (۱۳).

در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی جهت افزایش پاسخ TiO_2 به نور مرئی صورت گرفته است که می‌توان دویه کردن TiO_2 با فلزات نجیب، فلزات واسطه و همچنین، با عناصری از جمله بیسموت (Bi) (رانام برد (۱۴)، (۱۵)). در مقایسه با دی‌اکسید تیتانیوم، اکسید بیسموت (Bi_2O_3) یک نیمه رساناً با باند گپ کوتاه است (۲/۸ ولت الکترون) که فعالیت فتوکاتالیستی آن را جهت تخریب آلاینده‌ها در نور مرئی امکان‌پذیر می‌سازد (۱۶). با این وجود، به علت این که الکترون‌های باند هدایت پتانسیل لازم جهت به دامانسازی مولکول‌های اکسیژن سطحی را ندارند (۰-۰.۳۳ ولت/الکترون ولت/الکترود هیدروژن نرمال ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$))، ترکیب مجدد جفت الکترون-حرفه (e^-/h^+) در آن به سرعت انجام می‌شود و در نهایت، کارایی فتوکاتالیستی آن کاهش می‌یابد (۱۷).

در سال‌های اخیر توجه زیادی به کاربرد هم‌زمان چند کاتالیست به منظور افزایش فعالیت فتوکاتالیستی از طریق جلوگیری از ترکیب مجدد جفت الکترون-

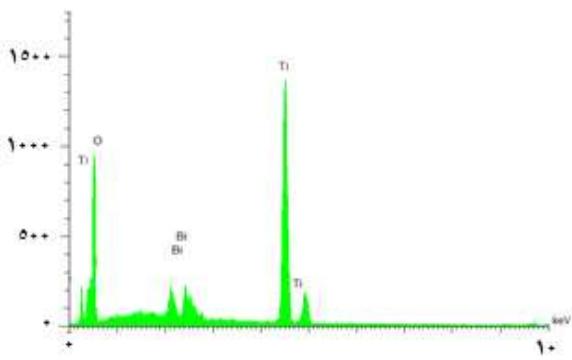
یافته‌ها

خصوصیات نانوکامپوزیت سنتز شده $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ اسکن SEM برای بررسی مورفولوژی کاتالیست سنتز شده $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ مورد استفاده قرار گرفت. توزیع Bi_2O_3 بر روی TiO_2 در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲. نمای (SEM) Scanning electron microscope از کاتالیست BT5 با بزرگنمایی ۵۰۰ نانومتر

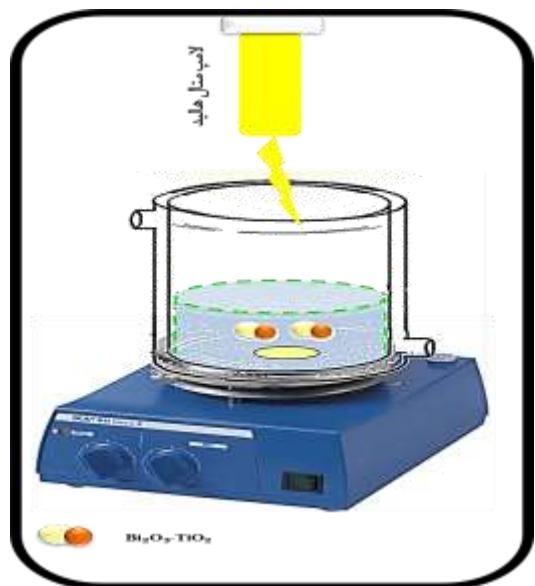
جهت بررسی بیشتر و به منظور بررسی نوع و درصد عناصر تشکیل دهنده آنالیز EDX نیز بر روی کاتالیست سنتز شده انجام گرفت. شکل ۳ نشان می‌دهد که کاتالیست سنتز شده BT5 مورد بررسی از عناصر Bi، O، Ti و تشکیل شده است.



شکل ۳. نمای آنالیز (EDX) از کاتالیست BT5 با مقدار بیسموت ۵ درصد وزنی

TiO₂ از نوع UV-Vis DRS (UV-Vis/DRS) خالص، BT یک درصد، BT5 دو درصد و در شکل ۴ نشان داده است. بر اساس شکل ۴ جذب TiO₂ در ناحیه نور مرئی قابل انداخت می‌باشد. همچنین، تمام کاتالیست‌های سنتز شده $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ پاسخ اپتیکی واضحی را در ناحیه نور مرئی نشان دادند. افزایش مقدار Bi_2O_3 تأثیر قابل توجهی بر جذب نور مرئی داشت و باعث تغییر در منحنی DRS به سمت ناحیه نور مرئی شد.

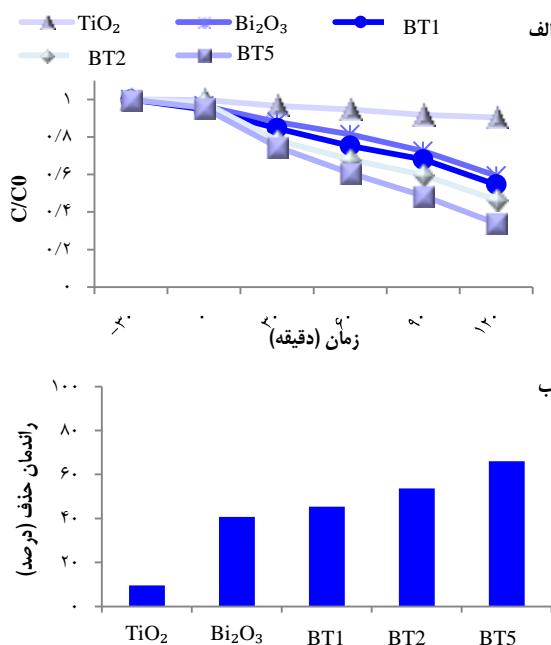
استفاده از همزن مغناطیسی و مگنت صورت گرفت. نمونه برداری در زمان‌های مختلف انجام و روند حذف آموکسی‌سیلین در این رآکتور بررسی شد. رآکتور ساخته شده و مورد استفاده در مطالعه در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. رآکتور مورد استفاده در مطالعه حاضر

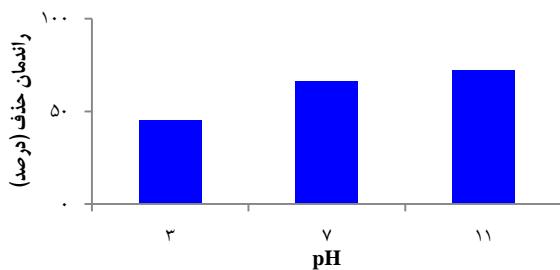
آزمایش‌های فتوکاتالیستی: آزمایش تجزیه فتوکاتالیستی در ادامه آمده است. ۰/۵ گرم در لیتر کاتالیست به محلول حاوی ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر آموکسی‌سیلین اضافه گردید و سوسپانسیون تهیه شده برای دستیابی به تعادل جذب-واجدب، قبل از قرار گرفتن تحت تابش نور مرئی، به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی تحت اختلاط مغناطیسی قرار گرفت. هوا به طور مداوم با سرعت ۲ لیتر در دقیقه وارد رآکتور شد. زمان تماس در این فرایند، ۱۲۰ دقیقه بود. قبل از روشن کردن لامپ متال هایله، غلظت سوسپانسیون معادل شده مورد آنالیز قرار گرفت و مقدار آن به عنوان غلظت اولیه متعادل شده تعیین گردید. سوسپانسیون آبی (۰/۵ میلی‌لیتر) به صورت دوره‌ای جمع‌آوری و در نهایت، نمونه با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) High-performance liquid chromatography با pH ۷ قرائت شد. لازم به ذکر است که پس از انتخاب کاتالیست بهینه، pH محلول و غلظت آنتی‌بیوتیک نیز بهینه گردید. داده‌های به دست آمده با استفاده از آزمون Independent t مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

روش آنالیز نمونه‌ها: جهت اندازه‌گیری غلظت آنتی‌بیوتیک در پژوهش حاضر، از دستگاه HPLC (مدل CE4100، شرکت Cecil، انگلستان) دارای ستون Hichrom (مدل HI-5C18-4371) شرکت Hichrom (آلمان) با طول ۲۰۰ میلی‌متر، عرض ۴/۶ میلی‌متر و قطر ۵ میکرومتر و مجهر به آشکارساز UV-Vis (مدل CE4200، شرکت Cecil، انگلستان) در طول موج ۲۳۰ نانومتر استفاده شد. فاز متحرک A (باfer فیضات پتانسیم ۰/۰۲۵ مولا) و B (متانول) با نسبت حجمی ۴۰:۶۰ و دبی دستگاه ۱ میلی‌لیتر در دقیقه و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد تنظیم گردید. حجم تزریق نمونه، ۲۰ میکرولیتر بود.



شکل ۵. تأثیر کاتالیست های سنتز شده TiO_2 , Bi_2O_3 , BT1, BT2، BT5 بر کارایی فرایند حذف آموکسی سیلین در نور مرئی (الف) و تأثیر کاتالیست های سنتز شده TiO_2 , Bi_2O_3 , BT1، BT2، BT5 بر راندمان حذف آموکسی سیلین در نور مرئی (ب). غلظت آموکسی سیلین ۱۵ میلی گرم بر لیتر و دوز کاتالیست ۰/۵ گرم بر لیتر)

بررسی تأثیر غلظت اولیه آموکسی سیلین بر کارایی حذف آن: تغییر کارایی حذف با تغییر در غلظت آموکسی سیلین (۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم بر لیتر) در pH = ۷ بهینه ۱۱ و در حضور کاتالیست BT5 با زمان تماس ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۷ یافته های حاصل از تأثیر غلظت اولیه آموکسی سیلین بر کارایی کاتالیست در حذف آموکسی سیلین را نشان می دهد. بر این اساس، بیشترین میزان حذف آموکسی سیلین در غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر حاصل گردید.

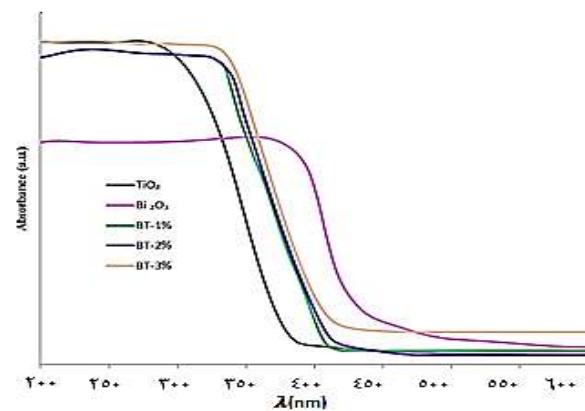


شکل ۶. تجزیه آموکسی سیلین در pH های اولیه مختلف (۳، ۷ و ۱۱) در فرایند حذف فتوکاتالیستی در نور مرئی (غلظت آموکسی سیلین ۱۵ میلی گرم بر لیتر، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و در حضور کاتالیست (BT5)

انرژی باند گپ (E_{bg}) کاتالیست های مورد بررسی با استفاده از رابطه ۱ محاسبه گردید (۲۰).

$$E_{bg} = 1240/\lambda_{max} \quad \text{رابطه ۱}$$

انرژی باند گپ کاتالیست های TiO_2 خالص، BT2 و BT1 به ترتیب ۰/۲۰، ۰/۲۴، ۰/۹۸، ۰/۸۰، ۰/۹۴ و ۰/۸۹ و ۰/۸۹ کیلوtron ولت به دست آمد. یافته های حاصل از تحقیق حاضر مشخص نمود که با افزایش مقدار Bi_2O_3 کاهش و فعالیت فتوکاتالیستی افزایش یافت.



شکل ۷. طیف سنجی (DRS) Diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis) Ultraviolet-Visible نوع (UV-Vis)

بررسی تأثیر کاتالیست های سنتز شده در حذف آموکسی سیلین: به منظور بررسی تأثیر کاتالیست های سنتز شده بر راندمان حذف آموکسی سیلین تحت تابش نور مرئی، فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 , Bi_2O_3 , BT1، BT2 و BT5 در pH = ۷ و غلظت آموکسی سیلین ۱۵ میلی گرم بر لیتر و مقدار کاتالیست ۰/۵ میلی گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۵) قسمت های (الف و ب)، این یافته های نشان داد که بیشترین کارایی حذف آموکسی سیلین در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه به میزان ۶۶ درصد توسط کاتالیست BT5 حاصل گردید. در نتیجه، مقدار بهینه Bi_2O_3 در کاتالیست های سنتز شده، ۵ درصد می باشد و بر اساس این نتایج، کاتالیست BT5 به عنوان کاتالیست بهینه انتخاب گردید و در مراحل بعدی آزمایش ها مورد استفاده قرار گرفت.

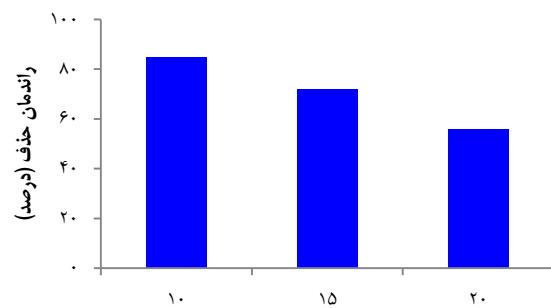
بررسی تأثیر pH بر کارایی حذف آموکسی سیلین: در مطالعه حاضر به منظور بررسی تأثیر pH بر کارایی فرایند فتوکاتالیستی جهت حذف آموکسی سیلین، pH در دامنه ۳، ۷ و ۱۱ در غلظت اولیه ۱۵ میلی گرم بر لیتر آموکسی سیلین و در حضور کاتالیست BT5 مورد بررسی قرار گرفت. تغییرات راندمان حذف آموکسی سیلین به عنوان تابعی از pH محلول در شکل ۶ نشان داده شده است. بر اساس یافته های به دست آمده، بیشترین راندمان حذف آموکسی سیلین در pH = ۷ حاصل گردید. با توجه به نتایج به دست آمده در pH = ۱۱ و پس از زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، راندمان حذف آموکسی سیلین به ۷۲/۱۲ درصد رسید.

اساس نتایج مطالعه S11 و همکاران، $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ در ساختار Bi_2O_3 - TiO_2 نقش حساس کننده به نور را ایفا می کند و موجب افزایش پاسخ TiO_2 به نور مرئی می شود. در نتیجه، در حضور Bi_2O_3 - TiO_2 کارایی حذف آلاینده آلتی توسعه TiO_2 در نور مرئی افزایش می یابد (۲۱). در پژوهش Sood و همکاران، تأثیر مثبت حضور بیسوموت بر افزایش فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 در نور مرئی گزارش شده است (۲۲).

بررسی تأثیر pH بر کارایی حذف آموکسی سیلین: به منظور به حداقل رساندن کارایی فرایند حذف فتوکاتالیستی، ارزیابی و بهینه سازی شاخص های تجربی ضروری است. برای تفسیر اثر pH اولیه بر فرایند فتوکاتالیستی، حذف آموکسی سیلین در pH های مختلف توسط کاتالیست BT5 مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۶). در این سری واکنش، pH محلول حاوی آنتی بیوتیک برابر با ۳، ۷ و ۱۱ انتخاب گردید و آزمایش ها در محلول آنتی بیوتیک با غلظت ۱۵ میلی گرم بر لیتر صورت گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که حذف آموکسی سیلین در $pH = 11$ توسط کاتالیست BT5 بیشترین مقدار و در $pH = 6/8$ کمترین مقدار می باشد. نقطه صفر بار کاتالیست $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ ($\text{pH}_{ZPC} = 6/8$) گزارش شد. بنابراین، سطح آن می تواند به ترتیب در پایین و بالای نقطه ایزوالکتریک مثبت یا منفی باشد (۲۳). این رفتار در جذب آموکسی سیلین بر روی سطح کاتالیست تأثیر می گذارد. بار آموکسی سیلین از بار مشبت در pH اسیدی تا بار منفی در pH قلیابی متغیر است (۲۴). بالا بودن درصد حذف آنتی بیوتیک به افزایش تولید رادیکال های فعال در pH بالا بر روی سطح کاتالیست و همچنین، هیدرولیز آموکسی سیلین به دلیل ناپایداری حلقه بتلاکتم در pH بالا نسبت داده شده که در مطالعات پیشین به تأثیر رسیده است (۲۵). در این راستا، در مطالعه Chaudhuri و Elmolla، تأثیر مثبت pH بالا بر افزایش حذف آموکسی سیلین به دلیل احتمال افزایش تولید گونه های رادیکالی گزارش شد (۲۶).

بررسی تأثیر غلظت اولیه آموکسی سیلین بر کارایی حذف آن: در پژوهش حاضر، کارایی حذف آموکسی سیلین در غلظت های ۱۰، ۱۵، ۲۰ میلی گرم بر لیتر توسط کاتالیست BT5 مورد بررسی قرار گرفت. بدین ترتیب، با افزایش غلظت آموکسی سیلین، درصد حذف آموکسی سیلین کاهش می یابد (شکل ۷). با افزایش غلظت آلاینده دارویی در محلول، فوتون های نوری پیشتری توسط ترکیبات دارویی جذب می شود و فوتون های نوری کمتری جذب سطح کاتالیست می گردد و در نتیجه، با تولید کمتر گونه های فعال رادیکالی، درصد حذف آلاینده کاهش خواهد یافت (۲۷).

بررسی میزان معدنی سازی آموکسی سیلین: به دلیل احتمال تشکیل محصولات میانی با سمیت پیشتر در کاربرد فرایندهای فتوکاتالیستی هتروژن، اندازه گیری TOC به عنوان شاخصی جهت تبدیل آلاینده به محصولات نهایی بی خطر آب و دی اکسید کربن، اهمیت فراوانی دارد (۲۸). بر اساس یافته های حاصل از اندازه گیری TOC، پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه از شروع واکنش، TOC به میزان ۵۸/۰۶ درصد گردید. مطابق با نتایج تحقیق Elmolla و Chaudhuri، روند معدنی سازی آموکسی سیلین شامل باز شدن حلقة بتلاکتم و سپس با ادامه مدت زمان تماس با نور، واکنش هایی برای معدنی سازی کامل با تشکیل دی اکسید کربن و آب صورت می گیرد (۲۶).



شکل ۷. تأثیر غلظت اولیه آموکسی سیلین بر راندمان حذف آن در نور مرئی ($pH = 11$)، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و در حضور کاتالیست (BT5)

بررسی میزان معدنی سازی آموکسی سیلین: میزان حذف Total organic carbon (TOC) تحت شرایط بهینه فرایند فتوکاتالیستی بعد از گذشت ۱۲۰ دقیقه از زمان واکنش مورد سنجش قرار گرفت. مقدار TOC در ورودی رآکتور ۱۰ میلی گرم بر لیتر آموکسی سیلین و در تماس با کاتالیست BT5 از ۱۸۶ به ۷۸ میلی گرم بر لیتر رسید که نشان دهنده ۵۸/۰۶ درصد معدنی سازی می باشد.

بحث

خصوصیات نانوکامپوزیت سنتز شده $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ در مطالعه حاضر، از SEM برای تشخیص مورفولوژی و از EDX جهت شناسایی عناصر استفاده گردید. همچنین، خصوصیت نوری کاتالیست سنتز شده با استفاده از تکنیک DRS از نوع UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج به دست آمده از SEM در شکل ۲، نانوذرات Bi_2O_3 به طور یکنواخت بر روی سطح TiO_2 توزیع شده است. همچنین، با توجه به نتایج آنالیز EDX ترکیب عنصری نانوکامپوزیت سنتز شده تخمین زده شد که عبارت از ۶۲/۲۴ درصد تیتانیوم، ۴/۳۱ درصد بیسوموت و ۲۳/۴۵ درصد اکسیژن (بر حسب درصد وزنی) می باشد (شکل ۳). نتایج آنالیز DRS با استفاده از اسپکتروفوتومتر Shimadzu UV-2550 در طول موج ۲۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر (شکل ۴) نشان داد که TiO_2 با انرژی باند ۲/۲ کلکtron ولت، جذب قابل توجهی در ناحیه نور مرئی از خود نشان نمی دهد. در مقایسه با TiO_2 ، در کاتالیست سنتز شده $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ ، جذب نور در طول موج های بالاتر از ۴۰۰ نانومتر افزایش می یابد. در نتیجه، فوتون با انرژی کمتری برای انجام واکنش فتوکاتالیستی نیاز است و کارایی استفاده از نور مرئی را برای تجزیه فتوکاتالیستی افزایش می دهد.

بررسی تأثیر مقدار بیسوموت دویه شده بر کارایی حذف آموکسی سیلین: به منظور دستیابی به شرایط بهینه فرایند فتوکاتالیستی، اثر مقدار بیسوموت دویه شده بر TiO_2 در افزایش درصد حذف آموکسی سیلین تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس شکل ۵ (قسمت های الف و ب)، فعالیت کاتالیست های سنتز شده بستگی به درصد Bi_2O_3 در ترکیب دارد و در این میان، کاتالیست BT5 فعالیت کاتالیستی بهتری را نشان داد. بر

جفت الکترون / حفره (e^-/h^+) و افزایش طول عمر حامل‌های بار نسبت داده شده است.

تشکر و قدردانی

پژوهش حاضر برگرفته از طرح تحقیقاتی با شماره ۹۵۰۲۷۷۸۵۹۵ مصوب دانشگاه علوم پزشکی ایران می‌باشد. بدین وسیله از آقایان مهندس حسن پورمسلمی، مهندس مجتبی یگانه بادی و مهرداد شاهپری و همچنین، کلیه افرادی که در اجرای این مطالعه همکاری نمودند، تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

نتیجه‌گیری

در مجموع، ستر کاتالیست $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ به روش هیدروترمال انجام شد و فعالیت فتوکاتالیستی کاتالیست سنتز شده با تجزیه آموکسی سلین در نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیست TiO_2 بر خلاف $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ که فعالیت فتوکاتالیستی آن در نور مرئی قبل ا gammaphast است، به خوبی به نور مرئی پاسخ می‌دهد و در این میان، BT5 فعالیت فتوکاتالیستی بهتری را در شرایط مشابه آزمایشگاهی نسبت به کاتالیست‌های سنتز شده BT3 و BT1 . $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ و BT3 نشان می‌دهد. افزایش در فعالیت فتوکاتالیستی، به جلوگیری از ترکیب مجدد

References

- Qu X, Alvarez PJJ, Li Q. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Res* 2013; 47(12): 3931-46.
- Lee SY, Park SJ. TiO_2 photocatalyst for water treatment applications. *J Ind Eng Chem* 2013; 19(6): 1761-9.
- Qadir M, Sharma BR, Bruggeman A, Choukr-Allah R, Karajeh F. Non-conventional water resources and opportunities for water augmentation to achieve food security in water scarce countries. *Agric Water Manag* 2007; 87(1): 2-22.
- Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices-a review. *J Environ Manage* 2011; 92(10): 2304-47.
- Leonard CT, Ward D, Longson C. Antimicrobial resistance: A light at the end of the tunnel? *Lancet* 2017; 389(10071): 803.
- Munguia J, Nizet V. Pharmacological targeting of the host-pathogen interaction: Alternatives to classical antibiotics to combat drug-resistant superbugs. *Trends Pharmacol Sci* 2017; 38(5): 473-88.
- Stackelberg PE, Furlong ET, Meyer MT, Zaugg SD, Henderson AK, Reissman DB. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. *Sci Total Environ* 2004; 329(1-3): 99-113.
- Escola CM, Bester K. Can those organic micro-pollutants that are recalcitrant in activated sludge treatment be removed from wastewater by biofilm reactors (slow sand filters)? *Sci Total Environ* 2015; 506-507: 315-22.
- Oller I, Malato S, Sanchez-Perez JA. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination--a review. *Sci Total Environ* 2011; 409(20): 4141-66.
- Li H, Liu J, Qian J, Li Q, Yang J. Preparation of Bi-doped TiO_2 nanoparticles and their visible light photocatalytic performance. *Chinese J Catal* 2014; 35(9): 1578-89.
- Farzadkia M, Bazrafshan E, Esrafil A, Yang JK, Shirzad-Siboni M. Photocatalytic degradation of Metronidazole with illuminated TiO_2 nanoparticles. *J Environ Health Sci Eng* 2015; 13: 35.
- Gar Alalm M, Tawfik A, Ookawara S. Enhancement of photocatalytic activity of TiO_2 by immobilization on activated carbon for degradation of pharmaceuticals. *J Environ Chem Eng* 2016; 4(2): 1929-37.
- In S, Orlov A, Berg R, Garcia F, Pedrosa-Jimenez S, Tikhov MS, et al. Effective visible light-activated B-doped and B,N-codoped TiO_2 photocatalysts. *J Am Chem Soc* 2007; 129(45): 13790-1.
- Daghirir R, Drogui P, Robert D. Modified TiO_2 for environmental photocatalytic applications: A review. *Ind Eng Chem Res* 2013; 52(10): 3581-99.
- Yi W, Yan C, Hamdy MS, Baltrusaitis J, Mul G. Effects of bismuth addition and photo-deposition of platinum on (surface) composition, morphology and visible light photocatalytic activity of sol-gel derived TiO_2 . *Appl Catal B* 2014; 154-155: 153-60.
- Ge M, Li Y, Liu L, Zhou Z, Chen W. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ composite microspheres: Hydrothermal synthesis and photocatalytic performances. *J Phys Chem C* 2011; 115(13): 5220-5.
- Yi S, Yue X, Xu D, Liu Z, Zhao F, Wang D, et al. Study on photogenerated charge transfer properties and enhanced visible-light photocatalytic activity of p-type Bi_2O_3 /n-type ZnO heterojunctions. *New J Chem* 2015; 39(4): 2917-24.
- Huang Y, Wei Y, Wang J, Luo D, Fan L, Wu J. Controllable fabrication of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{/TiO}_2$ heterojunction with excellent visible-light responsive photocatalytic performance. *Appl Surf Sci* 2017; 423: 119-30.
- Yang J, Dai J, Li J. Visible-light-induced photocatalytic reduction of Cr(VI) with coupled $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{/TiO}_2$ photocatalyst and the synergistic bisphenol A oxidation. *Environ Sci Pollut Res Int* 2013; 20(4): 2435-47.
- Escobedo Salas S, Serrano Rosales B, de Lasa H. Quantum yield with platinum modified TiO_2 photocatalyst for hydrogen production. *Appl Catal B* 2013; 140-141: 523-36.
- Su K, Ai Z, Zhang L. Efficient visible light-driven photocatalytic degradation of pentachlorophenol with $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{/TiO}_2\text{-xBx}$. *J Phys Chem C* 2012; 116(32): 17118-23.
- Sood S, Mehta SK, Sinha ASK, Kansal SK. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{/TiO}_2$ heterostructures: Synthesis, characterization and their application in solar light mediated photocatalyzed degradation of an antibiotic, ofloxacin. *Chem Eng J* 2016; 290: 45-52.
- Sud D, Syal A. Investigations on the phase transformation, optical characteristics, and photocatalytic activity of synthesized heterostructured nanoporous $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{/TiO}_2$. *J Chin Chem Soc* 2016; 63(9): 776-83.

24. Basha S, Barr C, Keane D, Nolan K, Morrissey A, Oelgemoller M, et al. On the adsorption/photodegradation of amoxicillin in aqueous solutions by an integrated photocatalytic adsorbent (IPCA): Experimental studies and kinetics analysis. *Photochem Photobiol Sci* 2011; 10(6): 1014-22.
25. Elmolla ES, Chaudhuri M. Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process. *J Hazard Mater* 2010; 173(1-3): 445-9.
26. Elmolla ES, Chaudhuri M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. *Desalination* 2010; 252(1): 46-52.
27. An T, An J, Yang H, Li G, Feng H, Nie X. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of antivirus drug-lamivudine in TiO₂ dispersion. *J Hazard Mater* 2011; 197: 229-36.
28. Lai WW, Hsu MH, Lin AY. The role of bicarbonate anions in methotrexate degradation via UV/TiO₂: Mechanisms, reactivity and increased toxicity. *Water Res* 2017; 112: 157-66.

Investigation of Photocatalytic Removal of Amoxicillin from Aquatic Environment Using $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Ali Esrafili¹, Maryam Salimi², Ahmad Jonidi-Jafari³, Roshanak Rezaei-Kalantary³

Original Article

Abstract

Background: The continuous introduction of antibiotics, including amoxicillin, into the environment has created potential health risks, especially resistance of pathogenic microorganisms. In recent years, several efforts have been made by researchers to develop methods that lead to the destruction of antibiotics, including photocatalytic processes based on TiO_2 . The aim of this study was to evaluate the efficiency of catalyst $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ in the removal of amoxicillin from aqueous environment.

Methods: In this fundamental-applied study, the catalyst $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ was first synthesized by hydrothermal method. The scanning electron microscope (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and diffuse reflectance spectroscopy (DRS) analysis were used to determine the characteristics of the nanocomposite. Then, the effect of factors such as the content of bismuth in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, the initial concentration of amoxicillin (10, 15, and 20 mg/l), pH (3 to 11), and mineralization rate were investigated.

Findings: The catalyst BT5 showed more photocatalytic degradation efficiency of amoxicillin under visible light irradiation. The optimum pH and amoxicillin concentration in this process were determined as 11 and 10 mg/l, respectively. The maximum efficiency of this process was 85%, at optimal conditions after 120 minutes.

Conclusion: The results of this study showed that the photocatalytic process based on $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ compared to pure TiO_2 , is an effective method for removing amoxicillin from the aqueous environment, and the use of Bi_2O_3 will effectively increase the photocatalytic activity of TiO_2 in visible light.

Keywords: Amoxicillin, Photocatalytic process, Titanium dioxide, Bismuth, Visible light

Citation: Esrafili A, Salimi M, Jonidi-Jafari A, Rezaei-Kalantary R. **Investigation of Photocatalytic Removal of Amoxicillin from Aquatic Environment Using $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.** J Health Syst Res 2018; 14(3): 369-76.

1- Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
2- PhD Candidate, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

3- Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Corresponding Author: Maryam Salimi, Email: m_salimi97@yahoo.com