

بررسی حذف فتوکاتالیستی آموکسی سیلین 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^۳

مقاله پژوهشی

چکیده

مقدمه: ورود پیوسته آنتی‌بیوتیک‌ها از جمله آموکسی سیلین به محیط زیست، باعث ایجاد مخاطرات بهداشتی بالقوه به ویژه ایجاد مقاومت در میکروارگانیسم‌های بیماری‌زا خواهد شد. در سال‌های اخیر، تلاش‌های فراوانی توسط محققان برای توسعه روش‌هایی که منجر به تخریب آنتی‌بیوتیک‌ها شود، صورت گرفته است که از آن جمله می‌توان 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 آموکسی سیلین از محیط‌های آبی انجام گردید.

روش‌ها: در این مطالعه بنیادی- کاربردی، ابتدا کاتالیست $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ به روش هیدروترمال سنتز شد. جهت تعیین مشخصات نانوکامپوزیت، از آزمایش‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM یا Scanning electron microscope)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوی X (EDX یا Energy-dispersive X-ray spectroscopy) و طیف‌سنجی بازتابشی انتشاری (DRS یا Diffuse reflectance spectroscopy) استفاده گردید. سپس تأثیر شاخص‌هایی مانند مقدار بیسموت در ترکیب $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ، مقدار pH (۳ تا ۱۱)، غلظت اولیه آموکسی سیلین (۱۰، ۱۵، ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر) و میزان معدنی‌سازی مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: کاتالیست BT5، راندمان تخریب فتوکاتالیستی بیشتری را برای آموکسی سیلین نشان داد. میزان pH و غلظت آموکسی سیلین بهینه در این فرایند به ترتیب ۱۱ و ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر تعیین گردید. حداکثر کارایی فرایند در شرایط بهینه پس از زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، ۸۵ درصد به دست آمد.

نتیجه‌گیری: فرایند فتوکاتالیستی بر پایه کاتالیست $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ نسبت به TiO_2 ، روش مؤثری جهت حذف آموکسی سیلین از محیط آبی می‌باشد ($P > 0.05$) و کاربرد Bi_2O_3 به طور مؤثری فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 را در نور مرئی افزایش می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: آموکسی سیلین، فرایند فتوکاتالیستی، دی‌اکسید تیتانیوم، بیسموت، نور مرئی

ارجاع: اسرافیلی علی، سلیمی مریم، جنیدی جعفری احمد، رضایی کلانتری روشنک. بررسی حذف فتوکاتالیستی آموکسی سیلین از محیط آبی با استفاده از $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. مجله تحقیقات نظام سلامت ۱۳۹۷؛ ۱۴ (۳): ۳۶۹-۳۷۶

تاریخ چاپ: ۱۳۹۷/۷/۱۵

پذیرش مقاله: ۱۳۹۷/۵/۲

دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۱/۳۰

انسان‌ها و در مجموع، حفظ حیات کره زمین، از اهمیت فوق‌العاده‌ای برخوردار است.

استفاده بی‌رویه از آنتی‌بیوتیک‌ها و تخلیه آن‌ها به محیط، منجر به افزایش نگرانی در ارتباط با سلامت انسان و اکوسیستم در سراسر جهان شده است. ترکیبات آنتی‌بیوتیک پس از مصرف، در بدن انسان متابولیزه و قسمتی از آن بدون تغییر از بدن دفع می‌گردد. همچنین، متابولیت‌ها و محصولات حاصل از تجزیه آن‌ها بعد از دفع از بدن انسان، وارد سیستم‌های جمع‌آوری پساب و سپس تصفیه‌خانه‌های فاضلاب می‌شود (۴). از جمله مشکلات بهداشتی وجود آنتی‌بیوتیک‌ها مانند آموکسی سیلین در محیط زیست به ویژه در منابع تأمین‌کننده آب، ایجاد مقاومت آنتی‌بیوتیکی در گونه‌های مهم باکتری‌های بیماری‌زا و سایر موجودات زنده دریافت‌کننده آن است. در این راستا، طی سال‌های اخیر، دیر کل سازمان بهداشت جهانی (World Health Organization یا WHO)، با هشدارهای یبایی، مقاومت آنتی‌بیوتیکی را یک بحران جهانی معرفی کرده است (۵). همچنین، بر اساس گزارش‌های دولت انگلستان، بدون انجام اقدامات جدی در

مقدمه

بر اساس برآوردهای صورت گرفته، هم‌اکنون میلیون‌ها نفر در سراسر جهان فاقد دسترسی به منابع آب سالم و بهداشتی هستند. در نتیجه، می‌توان گفت که تأمین آب آشامیدنی سالم و بهداشتی، یکی از بزرگ‌ترین چالش‌های قرن اخیر محسوب می‌شود (۱). از جمله مهم‌ترین عوامل ایجادکننده بحران کمبود آب در جهان می‌توان به رشد جمعیت، کاهش دسترسی به منابع آب، گسترش صنایع، تغییرات آب و هوایی، کاهش میزان بارش و آلودگی منابع آبی مانند رودخانه‌ها، دریاچه‌ها و منابع آب زیرزمینی توسط تخلیه پساب‌های آلوده شهری و صنعتی اشاره کرد (۲). توزیع نامتوازن 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 خشک‌ترین مناطق کره زمین می‌باشند و تنها ۱ درصد از منابع آب شیرین جهان در این مناطق قرار دارد (۳). بنابراین، حذف آلاینده‌های مختلف از محیط‌های آبی و حفاظت از منابع آب موجود به عنوان سرمایه ارزشمندی جهت حفظ حیات

۱- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

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

۳- استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

Email: m_salimi97@yahoo.com

نویسنده مسؤول: مریم سلیمی

برابر بحران مقاومت آنتی‌بیوتیکی، دولت‌ها متحمل هزینه‌های بسیار زیادی جهت جبران خسارت حاصل از آن تا سال ۲۰۵۰ خواهند 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 (Advanced oxidation process یا AOP) معرفی شده است که راندمان بسیار بالایی در تخریب آلاینده‌های مقاوم موجود در پساب به علت تولید رادیکال‌های مختلف از جمله هیدروکسل، سوپراکسید و حفزه دارد (۹).

از میان فرایندهای AOP در سال‌های اخیر، فرایند فتوکاتالیستی بر پایه دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) به علت هزینه پایین، عدم سمیت 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 نانوذات TiO_2 فعال شده در نور فرابنفش (Ultraviolet یا 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 TiO_2 فوتون انرژی برابر یا بیشتر از باند گپ خود ($3/2$ ولت الکترون) دریافت می‌کند، یک الکترون (e^-) از باند ظرفیت به باند هدایت منتقل می‌شود که در نتیجه این انتقال الکترون، یک حفزه (h^+) یا فضای خالی در باند ظرفیت ایجاد می‌شود. با جداسازی بار الکتریکی، e^- و h^+ بر روی سطح کاتالیست منتقل می‌گردد و در واکنش‌های اکسیداسیون و احیای بعدی شرکت خواهد کرد. h^+ 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 طول‌موج‌های 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 دوپه کردن TiO_2 با فلزات نجیب، فلزات واسطه و همچنین، با عناصری از جمله بیسموت (Bi) را نام برد (۱۴، ۱۵). در مقایسه با دی‌اکسید تیتانیوم، اکسید بیسموت (Bi_2O_3) یک نیمه رسانا 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 دام‌اندازی مولکول‌های اکسیژن سطحی را ندارند (۳/۳- الکترون/ولت/الکترون هیدروژن نرمال = O_2/O_2^-)، ترکیب مجدد جفت الکترون-حفزه (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-

حفزه (e^-/h^+) و افزایش طول عمر حامل‌های بار (h^+ و e^-) معطوف شده است (۱۸). در مطالعه حاضر، کارایی حذف فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین 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 (Scanning electron microscope یا SEM)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوی (Energy-dispersive X-ray spectroscopy یا EDX) و طیف‌سنجی بازتابشی انتشاری (Diffuse reflectance spectroscopy یا DRS) استفاده گردید. تأثیر شاخص‌هایی مانند مقدار Bi_2O_3 در ترکیب کاتالیست $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ، pH، غلظت اولیه آموکسی‌سیلین (۱۰ تا ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر) و میزان معدنی‌سازی نیز بررسی گردید.

روش‌ها

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

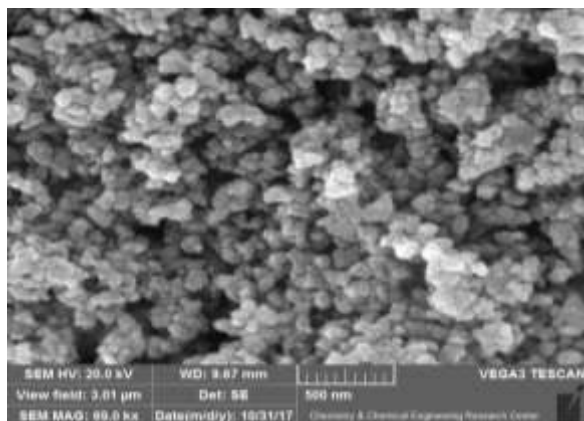
سنتز کاتالیست $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ به منظور آماده‌سازی کاتالیست $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ، از روش Yang و همکاران استفاده گردید (۱۹). ابتدا مقدار معینی از نیترات بیسموت ($(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$)، ۱۰ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه و ۲ میلی‌لیتر اسید نیتریک 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 دی‌یونیزه 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، در شرایط مشابه بدون افزودن نیترات بیسموت و Bi_2O_3 نیز بدون افزودن تیتانیوم بوتوکساید تهیه گردید. همچنین، سایر کاتالیست‌های سنتز شده بر حسب درصد مولی Bi_2O_3 به TiO_2 نامگذاری گردید (BT1، BT2 و BT5). در نهایت، خصوصیات کاتالیست سنتز شده با آنالیزهای SEM، DRS و EDX 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 DRS نوع Ultraviolet-Visible (UV-Vis) جهت تعیین دامنه پاسخ کاتالیست‌های سنتز شده به نور UV و 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 برمی‌گیرد 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 هالوژن‌دار تأمین گردید. اختلاط در راکتور با

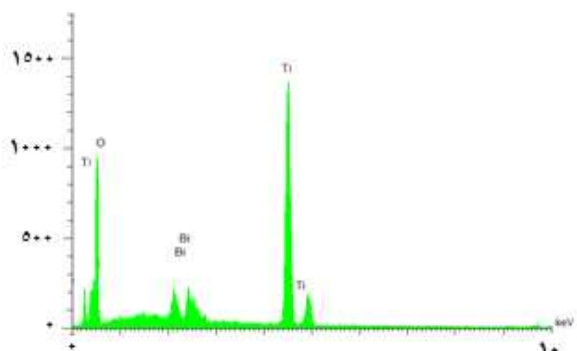
یافته‌ها

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 Scanning electron microscope (SEM) 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 O, Bi, Ti تشکیل شده است.

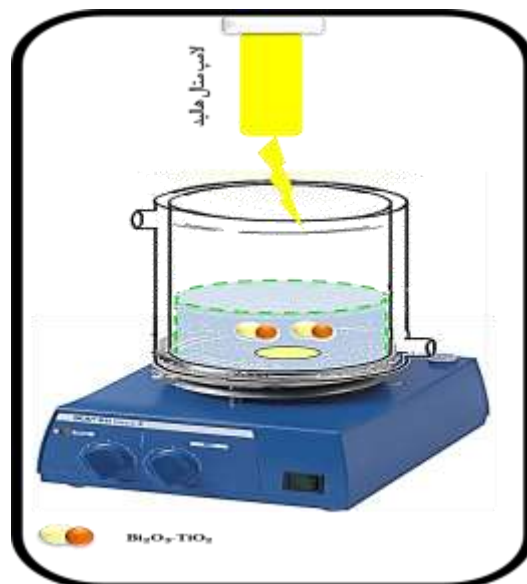


شکل ۳. نمای آنالیز Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) از کاتالیست BT5 با مقدار بیسموت ۵ درصد وزنی

DRS/UV-Vis از نوع UV-Vis DRS از نوع UV-Vis

خالص، BT یک درصد، BT دو درصد و BT5 در شکل ۴ نشان داده شده است. بر اساس شکل ۴، جذب TiO_2 در ناحیه نور مرئی قابل اغماض 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. نمونه‌برداری در زمان‌های مختلف انجام و روند حذف آموکسی سیلین در این راکتور بررسی شد. راکتور ساخته شده و مورد استفاده در مطالعه در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. راکتور مورد استفاده در مطالعه حاضر

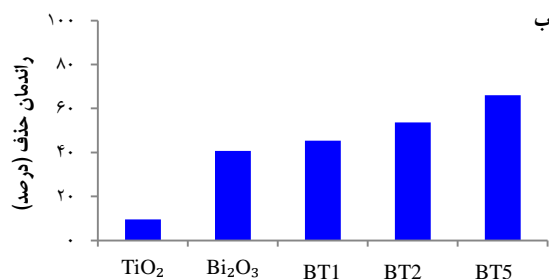
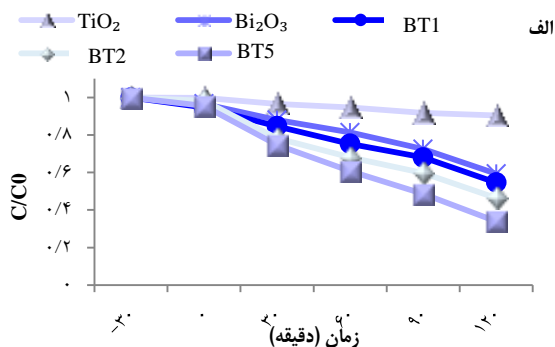
آزمایش‌های فتوکاتالیستی: آزمایش تجزیه فتوکاتالیستی در ادامه آمده

است. ۰/۵ گرم در لیتر کاتالیست به محلول حاوی ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر آموکسی سیلین اضافه گردید و سوسپانسیون تهیه شده برای دستیابی به تعادل جذب-واجذب، 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 راکتور شد. زمان تماس در این فرایند، ۱۲۰ دقیقه بود. قبل از روشن کردن لامپ متال هالید، غلظت سوسپانسیون متعادل شده مورد آنالیز قرار گرفت و مقدار آن به عنوان غلظت اولیه متعادل شده تعیین گردید. سوسپانسیون آبی (۵ میلی‌لیتر) به صورت دوره‌ای جمع‌آوری و در نهایت، نمونه با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (High-performance liquid chromatography یا HPLC) 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

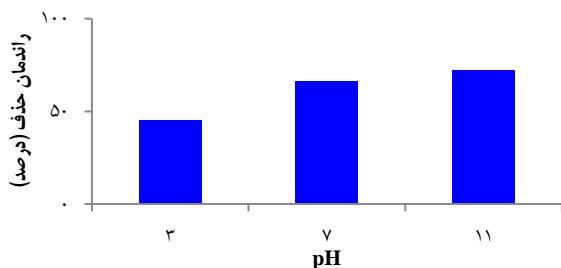
حاضر، از دستگاه HPLC (مدل CE4100، شرکت Cecil، انگلستان) دارای ستون Hichrom (مدل HI-5C18-4371، شرکت Hichrom، آلمان) با طول ۲۰۰ میلی‌متر، عرض ۴/۶ میلی‌متر و قطر ۵ میکرومتر و مجهز به آشکارساز UV-Vis (مدل CE4200، شرکت Cecil، انگلستان) در طول موج ۲۳۰ نانومتر استفاده شد. فاز متحرک A (بافر فسفات پتاسیم ۰/۰۲۵ مولار) و B (متانول) با نسبت حجمی ۶۰:۴۰ 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 , BT_1 , BT_2 و BT_5 بر کارایی فرایند حذف آموکسی سیلین در نور مرئی (الف) و تأثیر کاتالیست های سنتز شده TiO_2 , Bi_2O_3 , BT_1 , BT_2 و BT_5 بر راندمان حذف آموکسی سیلین در نور مرئی ($\text{pH} = 7$) 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 $\text{pH} = 11$ و در حضور کاتالیست BT_5 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.



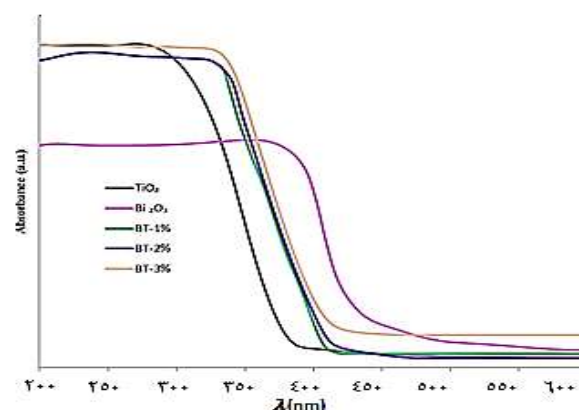
شکل ۶. تجزیه آموکسی سیلین در pH های مختلف (۷، ۳ و ۱۱) در فرایند حذف فتوکاتالیستی در نور مرئی (غلظت آموکسی سیلین ۱۵ میلی گرم بر لیتر، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و در حضور کاتالیست BT_5)

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

$$E_{bg} = 1240/\lambda_{max}$$

رابطه ۱

انرژی باند گپ کاتالیست های TiO_2 خالص، BT_1 ، BT_2 و BT_5 به ترتیب ۳/۲۰، ۲/۸۰، ۲/۹۸، ۲/۹۴ و ۲/۸۹ الکترون ولت به دست آمد. یافته های حاصل از تحقیق حاضر مشخص نمود که با افزایش مقدار Bi_2O_3 انرژی باند گپ در کاتالیست $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ کاهش و فعالیت فتوکاتالیستی افزایش یافت.



شکل ۴. طیف سنجی Diffuse reflectance spectroscopy (DRS) از نوع UV-Vis Ultraviolet-Visible

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 ، BT_1 ، BT_2 و BT_5 در $\text{pH} = 7$ و غلظت آموکسی سیلین ۱۵ میلی گرم بر لیتر و مقدار کاتالیست ۰/۵ میلی گرم بر لیتر مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۵، قسمت های الف و ب). این یافته ها نشان داد که بیشترین کارایی حذف آموکسی سیلین در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه به میزان ۶۶ درصد توسط کاتالیست BT_5 حاصل گردید. در نتیجه، مقدار بهینه Bi_2O_3 در کاتالیست های سنتز شده، ۵ درصد می باشد و بر اساس این نتایج، کاتالیست BT_5 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، در دامنه ۳، ۷ و ۱۱ در غلظت اولیه ۱۵ میلی گرم بر لیتر آموکسی سیلین و در حضور کاتالیست BT_5 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 $\text{pH} = 11$ حاصل گردید. با توجه به نتایج به دست آمده در $\text{pH} = 11$ و پس از زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، راندمان حذف آموکسی سیلین به ۷۲/۱۲ درصد رسید.

اساس نتایج مطالعه Su و همکاران، Bi_2O_3 در ساختار $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 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 ، کارایی حذف آلاینده آلی توسط TiO_2 در نور مرئی افزایش می یابد (۲۱). در پژوهش Sood و همکاران، تأثیر مثبت حضور بیسموت بر افزایش فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 در نور مرئی گزارش شده است (۲۲).

بررسی تأثیر pH بر کارایی حذف آموکسی سیلین: به منظور به

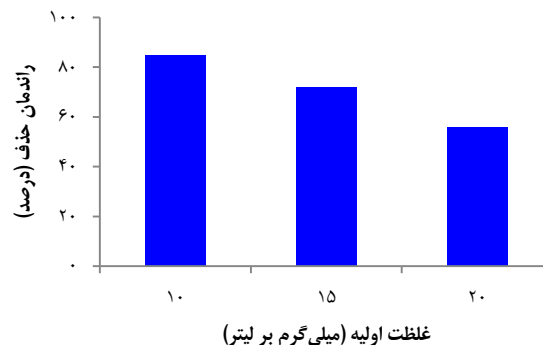
حداکثر رساندن کارایی فرایند حذف فتوکاتالیستی، ارزیابی و بهینه سازی شاخص های تجربی ضروری است. برای تفسیر اثر pH اولیه بر فرایند فتوکاتالیستی، حذف آموکسی سیلین در pH های مختلف توسط کاتالیست BT5 مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۶). در این سری واکنش، pH محلول حاوی آنتی بیوتیک برابر با ۳، ۷ و ۱۱ انتخاب گردید و آزمایش 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 $\text{pH} = 11$ توسط کاتالیست BT5، بیشترین مقدار و در ۷ pH کمترین مقدار می باشد. نقطه صفر بار کاتالیست $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ $\text{pH} = 6/8$ (با $\text{pH}_{ZPC} = 6/8$) 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 مثبت در pH اسیدی تا بار منفی در pH قلیایی 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 بتالاکتام در pH بالا نسبت داده شده که در مطالعات پیشین به تأیید 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 و 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 بیشتری 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 بیشتر 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 حذف گردید. مطابق با نتایج تحقیق Elmolla و Chaudhuri، روند معدنی سازی آموکسی سیلین شامل باز شدن حلقه بتالاکتام 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 = ۱۱) 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 راکتور 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 ترکیب عنصری نانوکامپوزیت سنتز شده تخمین زده شد که عبارت از ۶۲/۲۴ درصد تیتانیوم، ۱۴/۳۱ درصد بیسموت و ۲۳/۴۵ درصد اکسیژن (بر حسب درصد وزنی) می باشد (شکل ۳). نتایج آنالیز DRS با استفاده از اسپکترومتر Shimadzu UV-2550 در طول موج ۲۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر (شکل ۴) نشان داد که TiO_2 با انرژی باند گپ ۳/۲ الکترون 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 بیسموت دوپه شده بر کارایی حذف

آموکسی سیلین: به منظور دستیابی به شرایط بهینه فرایند فتوکاتالیستی، اثر مقدار بیسموت دوپه 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 ۹۵۰۲۲۷۲۸۵۹۵ 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، سنتز کاتالیست $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ به روش هیدروترمال انجام شد و فعالیت فتوکاتالیستی کاتالیست سنتز شده با تجزیه آموکسی سیلین در نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیست $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ بر خلاف TiO_2 که فعالیت فتوکاتالیستی آن در نور مرئی قابل اغماض 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 BT1 ، Bi_2O_3 ، TiO_2 و BT3 نشان می‌دهد. افزایش در فعالیت فتوکاتالیستی، به جلوگیری از ترکیب مجدد

References

1. Qu X, Alvarez PJJ, Li Q. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Res* 2013; 47(12): 3931-46.
2. Lee SY, Park SJ. TiO_2 photocatalyst for water treatment applications. *J Ind Eng Chem* 2013; 19(6): 1761-9.
3. 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.
4. Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices-a review. *J Environ Manage* 2011; 92(10): 2304-47.
5. Leonard CT, Ward D, Longson C. Antimicrobial resistance: A light at the end of the tunnel? *Lancet* 2017; 389(10071): 803.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. Daghri R, Drogui P, Robert D. Modified TiO_2 for environmental photocatalytic applications: A review. *Ind Eng Chem Res* 2013; 52(10): 3581-99.
15. 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.
16. 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.
17. 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 2 O 3/n-type ZnO heterojunctions. *New J Chem* 2015; 39(4): 2917-24.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. 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 antiviral 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 Bi₂O₃-TiO₂

Ali Esrafil¹, 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 TiO₂. The aim of this study was to evaluate the efficiency of catalyst Bi₂O₃-TiO₂ in the removal of amoxicillin from aqueous environment.

Methods: In this fundamental-applied study, the catalyst Bi₂O₃-TiO₂ 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 Bi₂O₃-TiO₂, 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 Bi₂O₃-TiO₂ compared to pure TiO₂, is an effective method for removing amoxicillin from the aqueous environment, and the use of Bi₂O₃ will effectively increase the photocatalytic activity of TiO₂ in visible light.

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

Citation: Esrafil A, Salimi M, Jonidi-Jafari A, Rezaei-Kalantary R. Investigation of Photocatalytic Removal of Amoxicillin from Aquatic Environment Using Bi₂O₃-TiO₂. 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