

بررسی تصفیه پساب های حاوی آنتی بیوتیک توسط روش نانوفتوکاتالیزوری

عالیه محمدی*، شقایق لاله*، محمدرضا دوستی

گروه عمران، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

چکیده: امروزه همگام با پیشرفت صنعت، آلودگی آب نیز رو به افزایش است. آلاینده ها از مسیرهای گوناگون به منابع زیرزمینی و روان آب های سطحی وارد می شوند و به عنوان تهدیدی بالقوه برای سلامت انسان و سایر جانداران در چرخه حیات قرار می گیرند. با اینکه تاکنون روش های مختلفی برای تصفیه آب و فاضلاب بکار رفته است اما اغلب این روش ها برای حذف بسیاری از آلاینده های آلی پایدار از جمله رنگ ها، داروها، حلال ها، آفت کش ها و غیره کارایی لازم را ندارند. آنتی بیوتیک ها از جمله آلاینده های آلی پایدار هستند که پس از مصرف به ندرت در بدن به طور کامل متابولیزه می شوند و ۳۰ تا ۹۰ درصد آن ها پس از دفع به صورت آلاینده های فعال در محیط زیست باقی می ماندند. از این رو استفاده از روش های نوین نظیر فرایندهای فتوکاتالیزوری برای تصفیه آنتی بیوتیک ها مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. با توجه به زمان کوتاه تولید نانوفتوکاتالیزورها، قابلیت بازیافت و امکان استفاده مجدد از آن، تشکیل محصولات بی ضرر در طی واکنش، صرفه اقتصادی و سازگاری با محیط زیست، استفاده از نانو فتوکاتالیزورهای نیمه هادی ناهمگن به عنوان یکی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، می تواند روشی موثر و کارآمد برای مقابله با آلودگی های زیست محیطی ناشی از آنتی بیوتیک ها باشد. در این مطالعه، ضمن معرفی روش اکسیداسیون پیشرفته، به نحوه به کارگیری نانو فتوکاتالیزورهای ناهمگن، بررسی تأثیر عوامل عملیاتی مختلف واکنش فتوکاتالیزوری در تصفیه آب و فاضلاب حاوی آنتی بیوتیک ها و مطالعات مختلف و تحقیقات پیشین انجام شده در این زمینه پرداخته شده است.

واژگان کلیدی: اکسیداسیون پیشرفته، آنتی بیوتیک، نانو فتوکاتالیزور، تصفیه آب و فاضلاب

mohammadialieh@birjand.ac.ir

lalehshaghayegh@birjand.ac.ir

افزایش است و منجر به آلودگی منابع آبی در نقاط مختلف جهان شده اند. در میان انواع مختلف داروها، آنتی بیوتیک ها از جمله آلودگی های نو ظهور و از پرمصرف ترین داروها در صنایع داروسازی به شمار می روند که از طریق پساب های کارخانه های داروسازی، دامداری ها، بیمارستان ها و فاضلاب های خانگی به محیط زیست و محیط آبی وارد می شوند و در تصفیه خانه های فاضلاب به طور کامل حذف نمی شوند [۲]. بنابراین با توجه به مصرف بیش از اندازه آب جهت مصارف مختلف در سراسر جهان و کمبود منابع آبی لازم است به عنوان بخشی از مدیریت آب، راهکارهای نوین و مقرون به صرفه جهت تصفیه فاضلاب های

۱- مقدمه

با توجه به شرایط زیست محیطی کشور و شرایط بحرانی مرتبط با آب، استفاده مناسب و درست از منابع آبی و همین طور جلوگیری از آلوده شدن منابع آب، امری ضروری و مهم می باشد. گسترش جمعیت، ترویج مداوم صنعت و فناوری، باعث آلودگی های زیست محیطی شده است. در این میان صنایع دارویی و پزشکی سهم عمده ای از آلودگی ها را به خود اختصاص داده اند [۱]. استفاده جهانی از داروها به طور گسترده ای در حال

دارویی توسعه یابد. در این مطالعه مروری ابتدا به اهمیت صنایع دارویی مختلف و میزان مصرف آنتی بیوتیک ها در محیط زیست پرداخته شده است. سپس روش های متداول حذف آلاینده های آلی و مقاوم و روش نوین و کارآمد تخریب نانو فتوکاتالیزوری مورد بررسی قرار گرفت. همینطور به تحقیقات پیشین انجام شده (۲۰۱۱-۲۰۲۲) توسط این روش موثر بر روی تخریب آنتی-بیوتیک های مختلف اشاره شده است.

۲- آنتی بیوتیک ها

در سال های اخیر با توجه به توسعه علوم مختلف و گسترش انواع بیماری ها مصرف داروها برای حفظ سلامت و درمان انسان ها و حیوانات در جهان افزایش یافته است. وجود ترکیبات دارویی گوناگون شامل آنتی بیوتیک ها، مسکن ها، ضد تب و غیره در آب-های سطحی، زیرزمینی و آشامیدنی شناسایی شده است. آنتی-بیوتیک ها ترکیبات شیمیایی، با فعالیت بیولوژیکی بالا و بسیار مقاوم هستند که به صورت طبیعی یا مصنوعی ساخته می شوند. در روش طبیعی از برخی میکروارگانیسم ها مانند باکتری، قارچ و کپک استفاده می شود و در روش مصنوعی آنتی بیوتیک ها طی فرایندهای شیمیایی و آزمایشگاهی تولید می شوند. این ترکیبات می توانند میکروارگانیسم هایی مانند قارچ ها و باکتری ها را از بین برده و یا مانع رشد آنها شوند. سالانه حدود ۲۰۰۰۰۰-۱۰۰۰۰۰ تن آنتی بیوتیک در جهان مصرف می شود [۳، ۴]. برخی از آنتی-بیوتیک ها مانند تتراسایکلین، آزیترومایسین، آموکسی سیلین و مترونیدازول جزو آنتی بیوتیک های ارزان و با طیف اثر گسترده می باشند و این امر باعث شده تا مصرف بالایی در جنبه های درمان به خود اختصاص دهند. متابولیسم این آنتی بیوتیک ها به طور کامل و با دشواری انجام می شود و باقی مانده آن از بدن موجود زنده به محیط دفن می شود. این آنتی بیوتیک ها به دلیل خاصیت سرطان زایی، سمیت زیاد و توسعه پاتوژن های مقاوم می-توانند خطرات جدی را برای اکوسیستم ایجاد کنند. از این رو روش های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی مختلفی مانند اسمز

معکوس، ترسیب و جداسازی شیمیایی آلاینده، انعقاد و لخته سازی، جذب سطحی بر روی کربن فعال و تبادل یونی جهت حذف آلاینده های گوناگون وجود دارد [۵، ۶]. از محدودیت های فرایندهای ذکر شده این است که منجر به انتقال آلودگی از یک فاز به فاز دیگر می شود و علاوه بر اینکه در ساختار آلاینده تغییری ایجاد نمی کند سبب تولید یک آلاینده جدید می شود که نیاز به تصفیه بیشتری دارد. همچنین این فرایندها هزینه سرمایه گذاری بالایی را دارند و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیستند [۵، ۷]. با توجه به اینکه آنتی بیوتیک ها جزء آلاینده های آلی پایدار هستند نمی توان آنها را با روش های متداول تصفیه از بین برد. بنابراین توسعه ی روش های کارآمدتر و سیستم های با دوام بیشتر ضروری شده است.

۳- فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته

فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP) یک فناوری مؤثر و کارآمد برای تجزیه و تخریب آلاینده های آلی خطرناک، غیرقابل تجزیه و مقاوم است که در سطح وسیعی مورد استفاده قرار گرفته و نقش مهمی در تصفیه آب و فاضلاب دارد. مکانیسم اصلی این فرایندها بر پایه تولید رادیکال های فعال اکسیژن دار مانند رادیکال های هیدروکسیل و سوپر اکسید می باشد که می توانند اکثر ترکیبات آلی را به سرعت اکسید کنند [۶، ۸]. از ویژگی های برجسته ی رادیکال های فعال می توان به واکنش پذیری غیرانتخابی با طیف گسترده ای از ترکیبات آلی و طول عمر کوتاه اشاره کرد. در این روش آلاینده ها به اجزای بی ضرر از جمله آب و دی اکسید کربن و غیره تجزیه می شود. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته براساس شیوه تولید عامل اکسنده و نوع عملکرد آنها به دو گروه زیر تقسیم بندی می شوند:

- ۱) فتوشیمیایی: فرابنفش / پراکسید هیدروژن، فرابنفش / ازن، فتوتون^۲ و فتوکاتالیزور
- ۲) غیرفتوشیمیایی: ازن / پراکسید هیدروژن، ازن / اولتراسونیک، ازن / کاتالیزور، فتون [۹]

¹ Advanced Oxidation Process

² Photo-Fenton

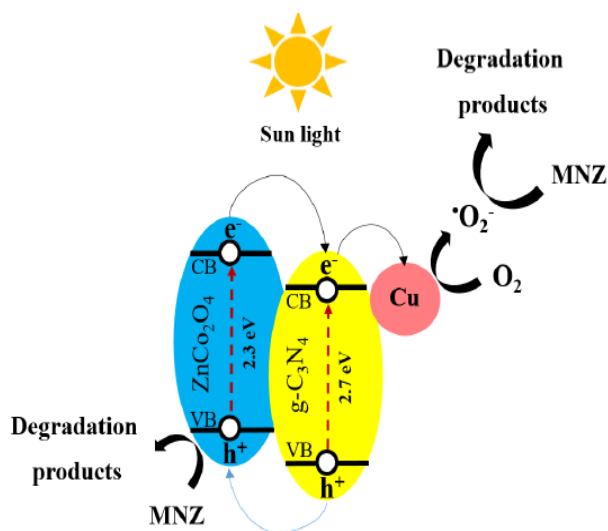
۴- فتوکاتالیزور

در میان فرایندهای مختلف اکسیداسیون پیشرفته، فتوکاتالیزور یکی از امیدوارکننده ترین فناوری‌هایی است که در سال‌های اخیر برای از بین بردن آلاینده‌های آلی و عوامل میکروبی توجه زیادی را به خود جلب کرده است.

واژه فتوکاتالیزور در اصل به معنی شتاب بخشیدن به یک واکنش فتونی توسط کاتالیزور است. در واقع فتوکاتالیزورها با شرکت در واکنش‌های شیمیایی انرژی فعال سازی واکنش را کاهش و سرعت واکنش شیمیایی را افزایش می‌دهند اما خود دچار تغییر نمی‌شوند [۱۰]. بخش عمده‌ای از این مواد معمولاً اکسیدهای جامد نیمه هادی هستند که با جذب فتون‌های نور باعث انتقال الکترون از نوار ظرفیت (VB) به نوار رسانش (CB) شده و یک جفت الکترون-حفره در آن‌ها ایجاد می‌شود. این فرایند زمانی اتفاق می‌افتد که انرژی فتون‌های نور دریافتی بیشتر و یا برابر شکاف نوار انرژی نیمه رسانا باشد. این الکترون-حفره تولید شده می‌تواند با مولکول‌های موجود در سطح ذرات واکنش دهد. فاصله نوار ظرفیت و رسانش، شکاف نوار انرژی را نشان می‌دهد که با توجه به شکاف نوار انرژی می‌توان نوع نور استفاده شده در فرایند را مشخص کرد [۱۱]. کاتالیزورهای مورد استفاده در فرایندهای فتوکاتالیزوری خود به دو دسته همگن (هموزن) و ناهمگن (هتروژن) تقسیم می‌شوند. کاتالیزورهای همگن کاتالیزورهایی هستند که با سایر اجزای واکنش دهنده در یک فاز قرار دارند. این سیستم با ایجاد برهم کنش آسان بین اجزاء، منجر به فعالیت بهتر می‌شود. این کاتالیزورها اگر چه گزینش پذیری، بازده بالا و بهینه سازی فعالیت فتوکاتالیزوری آسانی دارند، با این وجود اکثر کاتالیزورهای همگن از نظر حرارتی حساس هستند و معمولاً در دمای زیر ۱۵۰ درجه سانتیگراد تجزیه می‌شوند. همچنین جداسازی دشوار از محصول نهایی بعد از پایان واکنش، عدم بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیزور از محدودیت‌های این نوع کاتالیزورها می‌باشد.

در کاتالیزورهای ناهمگن در واقع واکنش دهنده و کاتالیزور، فازهای مختلفی دارند و واکنش در سطح کاتالیزور صورت

می‌گیرد. از برجسته ترین مزیت‌های این فرایند می‌توان به عدم تولید مواد جانبی سمی، استفاده از نور خورشید به عنوان منبع تابش، سازگاری با محیط زیست، بازده بالا، قابلیت بازیافت راحت، هزینه‌های نسبتاً کم و پایداری مواد شیمیایی اشاره کرد [۱۲]. به طور کلی، سیستم فتوکاتالیزوری ناهمگن که در آن از مواد نیمه-هادی استفاده شده است، شامل یک گیرنده نور و گونه‌های فعال مختلف مانند رادیکال هیدروکسیل (HO^\bullet)، حفره (h^+) و رادیکال سوپراکسید ($O_2^{\bullet-}$) می‌باشد. اساس مکانیسم فتوکاتالیزوری به این صورت است که نیمه رساناها جهت انجام واکنش‌های اکسایش-کاهش از نور استفاده می‌کنند. زمانی که یک فوتون که دارای انرژی $h\nu$ است بر سطح یک فتوکاتالیزور بتابد، باعث برانگیختگی ماده نیمه رسانا شده و یک الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت فتوکاتالیزور منتقل می‌شود و یک حفره (h^+) در نوار ظرفیت از خود باقی می‌گذارد. این زوج الکترون و حفره تولید شده می‌توانند واکنش‌های اکسایش-کاهش را انجام دهند. رادیکال-های سوپراکسید و هیدروکسیل تولید شده منجر به اکسیداسیون مواد آلی شده و گونه‌های ساده تری را تولید می‌کنند. شکل ۱ نمایی از فرایند فتوکاتالیزوری را نشان می‌دهد [۱۳-۱۵].



شکل ۱. مکانیسم فتوکاتالیزوری باعث تخریب مترونیدازول (MNZ) در حضور $ZnCo_2O_4/g-C_3N_4/Cu$ می‌شود [۱۶].

از جمله عواملی که بر فعالیت فتوکاتالیزور مؤثر هستند می‌توان به اندازه ذرات، روش آماده سازی، ساختار، ویژگی‌های سطحی، فعالیت طیفی و مقاومت مکانیکی اشاره کرد.

¹ Valence band
² Conduction band

۵- نانوفتوکاتالیزور

امروزه پیشرفت های اخیر در زمینه سنتز نانومواد، منجر به استفاده روزافزون از فناوری نانو در فرایند تصفیه شده است [۱۷]. فناوری نانو، پدیده ای عظیم است که در تمامی گرایش های علمی راه یافته و از فناوری های نوینی است که با سرعت هرچه تمام تر در حال توسعه می باشد. در واقع این فناوری، عبارت است از شناخت، کنترل و کاربرد ماده در ابعاد تقریباً ۱ تا ۱۰۰ نانومتر [۱۸]. خواص شیمیایی، فیزیکی و زیستی مواد در مقیاس نانو با خواص تک تک اتم ها و مولکول ها متفاوت است. از مهم ترین دستاوردهای فناوری نانو می توان به تولید نانوذرات اشاره کرد. یک نانو ذره، ذره ای است حداقل یکی از ابعاد آن کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشد. از ویژگی های منحصر به فرد نانو ذرات می توان به سطح مقطع زیاد، دستیابی به خواص فیزیکی و شیمیایی دلخواه، افزایش تماس کاتالیزور و واکنش دهنده، نامحلول بودن در حلال واکنش، اندازه کوچک و شکل کریستالی آن اشاره کرد [۱۹]. با کوچک شدن ابعاد ذرات نیمه هادی، تعداد اتم های قرار گرفته در سطح افزایش یافته و سبب افزایش نسبت سطح به حجم می شود. با این کار دسترسی به سطح فعال کاتالیزور بیشتر شده و بازده انتقال حاملین بار افزایش می یابد [۲۰، ۲۱]. در واقع کاتالیزور مناسب، باید سطح فعال زیادی داشته و قابل جداسازی باشد. که به کمک فناوری نانو، می توان به سطح فعال کاتالیزوری بسیار زیادی دست یافت و از طرفی نانوکاتالیزورهای مختلف به دلیل بزرگی اندازه ذرات در مقایسه اتم ها و مولکول ها، در پایان فرایند واکنش به سادگی قابل جداسازی می باشند [۱۹، ۲۲].

تحقیقات متعددی جهت تخریب آنتی بیوتیک های مختلف توسط نانوفتوکاتالیزورها صورت گرفته است.

اولین اشاره به فتوکاتالیزورها به سال ۱۹۱۱ برمی گردد؛ زمانی که دکتر الکساندر اینر، شیمیدان آلمانی، این مفهوم را در تحقیقات خود در مورد خاصیت اکسید روی (ZnO) در سفید کردن رنگدانه آبی تیره مطرح کرد [۲۳].

در سال ۱۹۷۰ تحقیقاتی بر روی فتوکاتالیزورهایی مانند اکسید روی و دی اکسید تیتانیوم صورت گرفت. در آن سال ها با توجه به اینکه انرژی خورشیدی بیشتر مد نظر بود، سعی بر ذخیره و

استفاده از انرژی خورشیدی در فتوشیمی شد. در سال های ۱۹۸۰ و ۱۹۹۰ نگرانی هایی در زمینه حفاظت از محیط زیست ایجاد شد که محققین به دنبال فرایندهای فتوشیمیایی جهت تصفیه هوا و خاک و آب بودند [۲۴]. همچنین در سال های اخیر تحقیقات متعددی در جهت تجزیه و تخریب آلاینده های دارویی به ویژه آنتی بیوتیک های تتراسایکلین و مترونیدازول توسط نانو فتوکاتالیزورها انجام شده است.

۶- برخی از نانوفتوکاتالیزورهای مورد استفاده برای تخریب آنتی بیوتیک ها

وانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۱ از کاتالیزور C-N-S TiO₂ جهت تخریب تتراسایکلین زیر نور خورشید استفاده کردند. در این تحقیق، بازده تخریب ۹۸ درصد به ازای ۵ میلی گرم بر لیتر داروی تتراسایکلین، ۰/۵ گرم بر لیتر دوز کاتالیزور با pH برابر ۹ به مدت ۳ ساعت تحت تابش نور مرئی (لامپ زنون ۱۵۰ وات) به دست آمد [۲۵].

ژینگون هو و همکاران در سال ۲۰۱۴ با بررسی فتوکاتالیزور Bi₄VO₈Cl در مقیاس نانو، اثر این کاتالیزور را برای تجزیه شش ماده دارویی شامل مترونیدازول، آسیکلوویر، لووفلوکساسین هیدروکلراید، سولفونامید، آدرنالین هیدروکلراید و ریباویرین در محلول های آبی با تابش نور مرئی مورد مطالعه قرار دادند. نشان داده شد که تمام داروها تحت تابش طولانی مدت نور مرئی لامپ زنون ۳۰۰ وات (۱۰ ساعت) به طور کامل تجزیه شدند [۲۶].

لمینه آئودجیت و همکاران در سال ۲۰۱۵، تجزیه فتوکاتالیزوری مترونیدازول با استفاده از TiO₂ به عنوان فتوکاتالیزور و اثرات برخی از پارامترهای عملیاتی مانند pH و غلظت فتوکاتالیزور بر روی این تخریب را مورد بررسی قرار دادند. نتایج بهینه دوز کاتالیزور ۱/۲ گرم بر لیتر، غلظت آلاینده ۵ میلی گرم بر لیتر، pH برابر ۱۲ و مدت زمان ۳۰۰ دقیقه نشان می دهد که فتوکاتالیزور TiO₂ به میزان ۹۰ درصد مترونیدازول را تخریب می کند [۲۷].

در سال ۲۰۱۶ مصطفی پور و همکاران به بررسی تجزیه فتوکاتالیزوری آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین با استفاده از نانو ذرات اکسید مس (CuO/UV) در محیط های آبی پرداختند. این

اکسید آهن سنتز شد تا خواص مغناطیسی بر روی سطوح جاذب ایجاد شود و به دنبال آن جداسازی آن پس از فرآیند جذب میسر شود. فرآیند جذب سولفامتو کسازول در حجم ۲۰۰ میلی لیتر و دور همزن ۲۰۰rpm انجام شد. شرایط بهینه جذب در مدت زمان تعادلی ۴ ساعت غلظت اولیه ۱۵۰ppm، pH برابر ۴، دمای ۳۵ درجه سانتی گراد و مقدار جاذب ۲ گرم بر لیتر به دست آمد. بازده کاهش غلظت آنتی بیوتیک در شرایط بهینه ۹۶ درصد به دست آمد [۳۲].

ادهمی در سال ۲۰۱۷ طی مطالعه‌ای به بررسی کارایی فرآیند فتوکاتالیزوری UV/ZnO در حذف آنتی بیوتیک سفالکسین از محلول های آبی پرداخت. این مطالعه از نوع تجربی-کاربردی بود که به صورت ناپیوسته در مقیاس آزمایشگاهی صورت پذیرفت. متغیرهای مورد مطالعه در این تحقیق شامل pH اولیه محلول، دوز نانوذره، زمان واکنش و غلظت اولیه آلاینده مورد بررسی قرار گرفتند. سنجش مقدار سفالکسین در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه HPLC انجام گرفت. نتایج نشان داد که بازده بالا (۱۰۰-۹۶ درصد) در مقادیر بهینه pH برابر ۳، دور نانوذره ۰/۱ گرم بر لیتر، غلظت دارو ۵۰ میلی گرم بر لیتر و زمان تماس ۱۵ دقیقه به دست آمد. همچنین با کاهش pH و کاهش غلظت اولیه سفالکسین و افزایش زمان تماس، کارایی فرآیند افزایش می‌یابد. ولی با افزایش دوز نانوذره تا ۰/۱ گرم بر لیتر کارایی فرآیند افزایش و بیش از این مقدار کاهش می‌یابد [۳۳].

طی پژوهشی، بهمنی در سال ۲۰۱۷، گرافن را از پسماند پوست موز که به عنوان یک ماده دور ریز محسوب می‌گردد تهیه کرد و سپس به روش حلال گرمایی آن را مغناطیسی کرد. این نانوکامپوزیت برای حذف آنتی بیوتیک‌های سولفامتاکسازول، مترونیدازول و اریترومیسین از محلول‌های آبی در سیستم ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفت. عوامل مؤثر بر میزان جذب مانند pH، مقدار جاذب، زمان تماس، غلظت اولیه آنتی بیوتیک‌ها و اثر دما مورد بررسی قرار گرفت که نتایج نشان داد بیشترین ظرفیت جذب تعادلی برای آنتی بیوتیک‌های سولفامتاکسازول، مترونیدازول و اریترومیسین به ترتیب ۶۸۳، ۴۲۷ و ۲۸۶ میلی گرم بر گرم است. بازیابی جاذب سنتز شده طی ده چرخه متوالی جذب-واجذب توسط حلال‌های اتانول برای سولفامتاکسازول و متانول برای اریترومیسین و مترونیدازول انجام گرفت که واجذب از

مطالعه آزمایشگاهی در راکتوری با سیستم ناپیوسته انجام گرفت. تأثیر پارامترهایی مانند pH محلول (۱۱-۳)، دوز نانوذره (۰/۱-۰/۱ گرم در لیتر)، زمان واکنش (۱۲۰-۱۵ دقیقه)، غلظت اولیه آنتی بیوتیک (۲۰۰-۱۰ میلی گرم بر لیتر) و توان لامپ (۸ وات) مورد بررسی قرار گرفت. غلظت آنتی بیوتیک با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری (LUV-100A) در حداکثر طول موج ۲۷۶ نانومتر مورد سنجش قرار گرفت. مقادیر بهینه برای pH و دوز نانو ذره اکسید مس، به ترتیب ۷ و ۰/۰۷ گرم در لیتر بدست آمد. در این مطالعه با افزایش غلظت ورودی آنتی بیوتیک در زمان بهینه ۶۰ دقیقه، بازده حذف سیپروفلوکساسین کاهش پیدا کرد؛ به طوری که تحت شرایط بهینه غلظت، بازده حذف برابر با ۷۳ درصد به دست آمد [۲۸].

یو و همکاران در سال ۲۰۱۶ فتوکاتالیزور ناهمگن ZnO/CeO₂@HNTs را برای تخریب تتراسایکلین تحت تابش نور خورشید شبیه سازی شده، سنتز کردند. نتایج نشان داد که داروی تتراسایکلین موجود در محلول در شرایط بهینه با مقدار دوز نانوذره ۰/۳ گرم بر لیتر، غلظت تتراسایکلین ۲۰ میلی گرم بر لیتر، با pH=۸ و در مدت زمان یک ساعت زیر نور مرئی (لامپ زنون ۳۰۰ وات) با بازده ۸۷/۲۵ درصد حذف گردید [۲۹].

دریکوند و همکاران در سال ۲۰۱۷ مطالعه‌ی جامع در مورد افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذرات ZnS -NiS/zeolite در تجزیه نوری مترونیدازول انجام دادند. بهترین میزان تخریب مترونیدازول، در pH برابر ۲، دوز کاتالیزور ۳ گرم بر لیتر، ۴ میلی گرم بر لیتر مترونیدازول در زمان تابش ۱۵۰ دقیقه به دست آمد [۳۰].

در سال ۲۰۱۷ چن و همکارانش برای تجزیه تتراسایکلین تحت تابش نور مرئی نانوکامپوزیت Ag₃PO₄/Ag/BiVO₄(040) را مورد استفاده قرار دادند و بیشترین میزان تخریب تتراسایکلین در زمان ۶۰ دقیقه، ۹۴/۹۶ درصد به دست آمد [۳۱].

قاطع به همراه دیگر همکاران خود در سال ۲۰۱۷ در تحقیقی، فرآیند جذب آنتی بیوتیک سولفامتو کسازول به کمک نانوکامپوزیت مغناطیسی کربن فعال (ACM) مورد بررسی قرار داد. نانوکامپوزیت به کمک روش هم ترسیبی و توسط نانوذرات

¹ Activated carbon magnetic

چرخه اول تا چرخه دهم ۱۰۰ تا ۷۴ درصد، ۱۰۰ تا ۶۵ درصد و ۱۰۰ تا ۸۱ درصد به ترتیب برای سولفامتاکسازول، مترونیدازول و اریترومايسين بود [۳۴].

هدف از مطالعه کماني و همکارانش در سال ۲۰۱۷ بررسی کارایی فرآیند فتوکاتالیزوری با استفاده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در حذف آنتی بیوتیک اریترومايسين و مترونیدازول از محیط های آبی بر اساس طراحی به روش سطح پاسخ (RSM) بود. اثر متغیرهای مستقل از جمله pH محلول، دوز نانو ذرات، زمان تماس و غلظت اولیه اریترومايسين و مترونیدازول بر عملکرد پاسخ (بازده حذف اریترومايسين و مترونیدازول) با روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی باکس بنکن مورد ارزیابی قرار گرفت. از آنالیز واریانس روش آماری آنالیز پاسخها استفاده شد. تمامی آزمایشها در حضور فرکانس امواج صوتی ۳۵ کیلوهرتز انجام گردید. شرایط بهینه حذف براساس آنالیز واریانس و مدل مناسب به دست آمده برای متغیرهای pH، دوز نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم، زمان تماس و غلظت اولیه آنتی بیوتیک برای اریترومايسين و مترونیدازول به ترتیب در حدود ۳، ۰/۴ گرم بر لیتر، ۸۹/۸ دقیقه، ۵۰ میلی گرم بر لیتر و ۳، ۰/۴ گرم بر لیتر، ۸۵/۵ دقیقه، ۵۰ میلی گرم بر لیتر بود. تحت این شرایط بازده حذف اریترومايسين، ۹۸/۵ درصد و مترونیدازول، ۹۹/۴ درصد به دست آمد [۳۵].

در سال ۲۰۱۸ حسن دوست در کار پژوهشی خود، از نانوکامپوزیت های مگنتیت تقویت شده با سربیم و تثبیت شده بر روی صفحات گرافن اکسید در فرآیند فتوکاتالیزوری جهت حذف آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین بهره گرفت. از لامپ زنونی با قدرت ۲۲۰ وات به عنوان منبع تابش نور مرئی استفاده گردید. تاثیر پارامترهای عملیاتی مانند غلظت آلاینده دارویی، غلظت کاتالیزور، اثر pH اولیه محلول مورد بررسی قرار گرفت. شرایط بهینه بدست آمده در این بخش از آزمایشها برای متغیرهای غلظت اولیه آلاینده دارویی، غلظت کاتالیزور، توان لامپ زنون و pH اولیه به ترتیب ۳۰ میلی گرم بر لیتر، ۰/۸ گرم بر لیتر، ۲۲۰ وات و ۴/۷ بدست آمد. میزان حذف اکسی تتراسایکلین در شرایط بهینه با استفاده از فرآیند فتوکاتالیزوری ۸۸ درصد بدست آمد [۱۵].

بررسی عملکرد نانوذره تیتانیوم دی اکسید-نقره دوپه شده (Ag/TiO₂) در تخریب فتوکاتالیزوری اریترومايسين توسط پاکزی و همکارانش در سال ۲۰۱۸ انجام شد. در این پژوهش با رویکرد رفع محدودیت های استفاده از کاتالیست نوری نیمه رسانای TiO₂، برای نخستین بار نانوذره های تیتانیوم دی اکسید-نقره دوپه شده (Ag/TiO₂) از نانوذره های تجاری تیتانیوم دی اکسید دگوسا (P25-TiO₂) با هدف افزایش بازده فتوکاتالیست نسبت به نمونه تجاری در تخریب آلاینده آنتی-بیوتیکی اریترومايسين از روش رسوب نوری سنتز شد. سپس عملکرد فتوکاتالیست سنتز شده با هدف بررسی تأثیر دوپه کردن نقره در ساختار تیتانیا و با رویکرد بهینه سازی پارامترهای عملیاتی، تحت تابش های فرابنفش مورد ارزیابی قرار گرفت. میزان تخریب اریترومايسين در شرایط عملیاتی بهینه، تحت پرتوهای فرابنفش برای نمونه Ag/TiO₂، ۷۶/۸ درصد و برای نمونه تجاری برابر ۴۰/۶ درصد به دست آمد که این امر افزایش بازده عملکرد نانوذره های سنتز شده را به نسبت نمونه تجاری به خوبی نشان می دهد. افزون بر این، اثر افزودن اکسیدکننده قوی H₂O₂ نیز به محیط واکنش مورد بررسی قرار گرفت. بر طبق نتیجه های به-دست آمده، در غلظت بهینه H₂O₂، فتوکاتالیست سنتز شده میزان تخریبی ۸۹/۳ درصد را برای اریترومايسين نتیجه داد [۳۶].

فرآیند فتوکاتالیزوری با استفاده از نانو ذرات اکسید منیزیم (MgO)، در حذف آنتی بیوتیک آموکسی سیلین از محلول های آبی توسط نورآبادی و همکاران در سال ۲۰۱۸ انجام شد. این مطالعه تجربی-آزمایشگاهی در راکتور آزمایشگاهی به صورت منقطع بررسی شد. متغیرهای مستقل شامل pH، غلظت نانوذرات اکسید منیزیم و زمان واکنش برای حصول حداکثر بازده تخریب مورد بررسی قرار گرفتند. به منظور دستیابی به شرایط بهینه آزمایش، مدل آماری سطح پاسخ طراحی و استفاده شد. همچنین برای تجزیه و تحلیل داده ها از آنالیز واریانس استفاده گردید. اثر پارامترهای مستقل pH و غلظت نانو ذره بر روی فرآیند حذف معنی دار بود و حداکثر بازده حذف آموکسی سیلین در شرایط بهینه (pH= ۱۱، دوز نانوذره ۵۰۰ میلی گرم در لیتر و زمان تماس ۹۰ دقیقه)، ۷۹ درصد به دست آمد [۳۷].

کوبین ژو و همکاران در سال ۲۰۱۸ کاتالیزور ناهمگن، Fe/Si دوپ شده با TiO₂ را برای تخریب مترونیدازول تحت تابش نور

¹ Response surface methodology

مرئی بررسی قرار دادند. تحت تابش نور مرئی و شرایط عملیاتی بهینه، مترونیدازول می تواند در ۵۰ دقیقه به طور کامل توسط این کاتالیزور در محدوده وسیع pH تجزیه شود [۳۸].

در پژوهش دیگری که در سال ۲۰۱۹ توسط دای و همکارانش گزارش شد، کاتالیزور جدید Ag/AgBr برای افزایش کارایی تجزیه تتراسایکلین در محلول آبی تحت تابش خورشیدی استفاده شد. برای درک بهتر مکانیسم تخریب، عوامل مهمی که بر عملکرد فتوکاتالیزوری تتراسایکلین تأثیر می گذارند، مورد مطالعه و بهینه سازی قرار گرفتند. شرایط بهینه به ترتیب ۰/۲۰ گرم در لیتر Ag/AgBr، ۳۰ میلی گرم در لیتر برای تتراسایکلین و pH برابر ۱۱ بود [۳۹].

موسوی و دیگر همکاران در سال ۲۰۱۹، به بررسی حذف آنتی بیوتیک آموکسی سیلین از آب به وسیله فتوکاتالیزور تیتانیوم اکسید در شرایط عملیاتی مختلف پرداخت. در این مطالعه عملکرد فرآیند فتوکاتالیست خورشیدی به منظور حذف آموکسی سیلین از فاضلاب دارویی و اثرات پارامترهای غلظت آلاینده، غلظت فتوکاتالیست و pH اولیه مورد بررسی قرار گرفته است. از انرژی اشعه فرابنفش خورشید به منظور تحریک فتوکاتالیست استفاده شد. راکتور مورد استفاده در این پژوهش دارای کالکتور سهموی مرکب است که دارای بهترین عملکرد می باشد. در میان پارامترهای بررسی شده به ترتیب pH، غلظت فتوکاتالیست و غلظت آلاینده بیشترین تأثیر را روی بازده تخریب داشتند. بر اساس این پژوهش، تخریب آموکسی سیلین در محیط قلیایی به خوبی انجام می شود. به طوری که در شرایط یکسان با افزایش pH از ۳/۵ به ۹/۵ میزان بازده به ۸۳/۵۱ درصد می رسد. بازده بالا در pH های قلیایی به دلیل هیدرولیز بیشتر آموکسی سیلین و عدم ثبات حلقه بتالاکتام آن و تولید بیشتر رادیکال هیدروکسیل با توجه به ساختار فیزیکی و شیمیایی آلاینده و فتوکاتالیست است [۴۰].

سلیمی در سال ۲۰۱۹ در پژوهش خود در کنار همکاران، کارایی تعدادی از کامپوزیت های D-g-C₃N₄-Bi₅O₇I برای تخریب فتوکاتالیزوری مترونیدازول تحت تابش نور مرئی را مورد بررسی قرار داد. بازده فتوکاتالیزوری بهینه در pH برابر ۱۰ و دوز کاتالیزور ۰/۸ گرم در لیتر به دست آمد. مشخص شد که تغییرات

در عملکرد کاتالیزور حداقل در چهار دوره متوالی چرخه ای ناچیز است [۴۱].

آرام و همکاران در سال ۲۰۲۰ به بررسی تخریب سفالکسین و مترونیدازول با استفاده از کاتالیزور سنتز شده Urea /TiO₂/ZnFe₂O₄/Clinoptilolite تحت تابش نور مرئی پرداختند. بازده تخریب فرآیند ازن زنی برای حذف مترونیدازول و سفالکسین به ترتیب ۳۶ درصد و ۳۹ درصد به دست آمد. تجزیه مترونیدازول، ۷۰ درصد و تجزیه سفالکسین، ۷۴ درصد تحت تابش نور مرئی بر اثر فعالیت فتوکاتالیزور Urea /TiO₂/ZnFe₂O₄/Clinoptilolite تعیین شد. علاوه بر این، ترکیب فرآیند ازن زنی و تخریب فتوکاتالیزور تحت تابش نور مرئی پتانسیل بالایی برای تخریب آنتی بیوتیک ها (۹۴ درصد برای مترونیدازول و ۹۵ درصد برای سفالکسین) به دلیل افزایش در تولید گونه های فعال و اثر هم افزایی بین فرآیندهای فتوکاتالیز و ازن نشان داد. نتایج نشان داد که بازده حذف هر دو آلاینده به شدت به pH، زمان تابش، غلظت کاتالیزور و غلظت اولیه آنتی بیوتیک وابسته است [۴۲].

یوفانگ و همکاران در سال ۲۰۲۰، از کامپوزیت CaFe₂O₄/ZnCo₂O₄ به عنوان فتوکاتالیزور استفاده کردند. تتراسایکلین به عنوان آلاینده هدف برای ارزیابی عملکرد فتوکاتالیزوری کامپوزیت استفاده شد. نتایج نشان داد که در بهترین سیستم واکنش (ZC-30)، نرخ تخریب تتراسایکلین در ۱۰۰ دقیقه قرار گرفتن در معرض نور به ۸۸ درصد رسید، در حالی که در سیستم CaFe₂O₄ تنها ۱۷ درصد بود. نرخ تخریب تتراسایکلین با ZC-30 به ترتیب ۱۱/۲۶ برابر و ۲/۲۱ برابر بیشتر از CaFe₂O₄ و ZnCo₂O₄ است. دلیل اصلی این است که تماس نزدیک بین CaFe₂O₄ و ZnCo₂O₄ می تواند به طور مؤثر، حامل های ناشی از نور را جدا کرده و انتقال دهد که باعث بهبود فعالیت فتوکاتالیزوری کاتالیزور می شود [۴۳].

کومارشارما و همکارانش در سال ۲۰۲۰، حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین توسط Z-LaTiO₂N/Bi₂S₃@RGO (LBR) را مورد ارزیابی قرار دادند. این فتوکاتالیزور عملکرد قابل توجهی را برای تخریب نوری تتراسایکلین در زیر نور مرئی نشان می دهد. ۹۶/۴ درصد حذف تتراسایکلین در ۹۰ دقیقه تحت نور مرئی و

۱۰۰ درصد حذف در ۶۰ دقیقه تحت تابش طیف کامل اتفاق افتاد. علاوه بر این، ۸۰/۲ درصد حذف تتراسایکلین را تحت تابش نور طبیعی خورشید نشان می‌دهد [۴۴].

ویو و همکارانش در سال ۲۰۲۱ از TiO_2 سیاه به جای TiO_2 سفید معمولی به عنوان یک نیمه هادی متفاوت استفاده کردند. ۶۶/۲ درصد بازده حذف تتراسایکلین با TiO_2 سیاه در زیر نور مرئی به دست آمد، در حالی که TiO_2 سفید و TiO_2 دوپه شده با N به ترتیب ۴۳/۴ درصد و ۵۹/۶ درصد بازده حذف را نشان دادند [۴۵].

ارغوان در سال ۲۰۲۱ به همراه همکاران عملکرد نانوکامپوزیت $FeNi_3/chitosan/BiOI$ را به عنوان یک فتوکاتالیزور برای تخریب مترونیدازول تحت نور خورشید شبیه‌سازی شده ارزیابی کردند. سینتیک تخریب مترونیدازول و تأثیر پارامترهای عملیاتی مانند pH، زمان واکنش، غلظت اولیه مترونیدازول و دوز کاتالیزور مورد مطالعه قرار گرفت. فرآیند تصفیه اعمال شده به ۱۰۰ درصد تخریب مترونیدازول تحت شرایط pH خنثی، دوز کاتالیزور ۰/۴۰ گرم بر لیتر، غلظت مترونیدازول ۲۰ میلی گرم بر لیتر و زمان واکنش ۲۰۰ دقیقه دست یافت. کاتالیزور مورد استفاده را می‌توان شش بار بازسازی و مجدداً استفاده کرد و تنها اندکی فعالیت فتوکاتالیز کاهش می‌یابد [۴۶].

در سال ۲۰۲۲ محمدی و همکاران، به کمک روش‌های آزمایشگاهی، نانوفتوکاتالیزور کامپوزیتی ناهمگن جدید و بسیار مؤثر $ZnCo_2O_4/g-C_3N_4/Cu$ را تحت تابش نور خورشید سنتز کردند و سینتیک تخریب مترونیدازول و کارایی پارامترهای عملیاتی شامل مقدار اولیه مترونیدازول، دوز فتوکاتالیزور، pH و زمان تماس بر روی فرآیند تخریب مترونیدازول مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت $ZnCo_2O_4/g-C_3N_4/Cu$ عملکرد فتوکاتالیزوری ممتازی را نسبت به تخریب مترونیدازول تحت تابش نور خورشید ارائه کرد. افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری این نانوکامپوزیت را می‌توان به اثرات نوری هم‌افزایی بین $ZnCo_2O_4$ ، $g-C_3N_4$ و Cu نسبت داد. کاتالیزور آماده شده به سادگی جدا شده و برای حداقل هشت دوره بدون کاهش قابل توجه کارایی، بازیافت شد. استفاده از منبع نور طبیعی خورشید، مقدار بسیار کم فتوکاتالیزور (۰/۰۲ گرم بر لیتر)، زمان واکنش

کوتاه (۳۰ دقیقه)، بازده بالای فرآیند تخریب (۹۸٪)، pH خنثی، هزینه‌های عملیاتی کم، سهولت بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیزور نکات قابل توجه روش حاضر می‌باشد [۱۶].

در تحقیقی دیگر توسط لاله و همکاران در سال ۲۰۲۲، فتوکاتالیزور ناهمگن مغناطیسی جدید و بسیار کارآمد $ZnO/NiFe_2O_4/Co_3O_4$ جهت تخریب آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین سنتز شد و پارامترهای مؤثری مانند غلظت اولیه تتراسایکلین، دوز فتوکاتالیزور، pH و زمان تماس بررسی و بهینه سازی شد. مشاهده شد فتوکاتالیزور سنتز شده، عملکرد عالی را نسبت به تخریب تتراسایکلین تحت تابش نور خورشید ارائه کرد و بازده تخریب ۹۸ درصد به دست آمد. کاتالیزور آماده شده به سادگی با استفاده از یک آهنربای خارجی جدا شده و برای حداقل ۸ بار بدون از دست دادن کارایی قابل توجه بازیافت شد. نتایج این مطالعه نشان داد که فتوکاتالیزور $ZnO/NiFe_2O_4/Co_3O_4$ کاربرد مؤثری در حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از محیط آبی دارد و می‌تواند گامی رو به جلو در ایجاد یک سیستم فتوکاتالیزوری مؤثر در تصفیه محیط آبی آلوده به آلاینده‌های دارویی باشد [۴۷].

جدول ۱، کارایی انواع فتوکاتالیزورهای مورد بررسی را بصورت خلاصه نشان می‌دهد.

۷- پارامترهای مؤثر بر فرآیند فتوکاتالیزوری

همانگونه که از تحقیقات گذشته و داده های جدول ۱ بر می آید، در واکنش های فتوکاتالیزوری، پارامترهای متعددی مانند نوع آلاینده آبی، غلظت ماده آلاینده، دوز نانوکاتالیزور مورد استفاده، زمان تماس، pH، دمای عملیاتی و منبع نور مورد استفاده بر روی فرآیند فتوکاتالیزوری اثرگذار هستند [۴۸].

۷-۱- منبع نور مورد استفاده

وجود منبع نور در واکنش‌های فتوکاتالیستی ضروری می‌باشد. با توجه به نوع نانوکاتالیزور و شکاف نوار انرژی آن، می‌توان از نور فرابنفش، مرئی و نور خورشید استفاده کرد. شدت نور نیز از عوامل مؤثر در حذف فرآیند فتوکاتالیستی می‌باشد. در شدت‌های نور پایین، سطح کمی از کاتالیزور انرژی مورد نیاز برای فعال‌سازی را

جدول ۱. مقایسه کارایی برخی از سیستم های فتوکاتالیزوری برای تخریب آنتی بیوتیک های مختلف تحت تابش نور

ردیف	فتوکاتالیست	آنتی بیوتیک	مقدار کاتالیست (g.L ⁻¹)	غلظت دارو (mg.L ⁻¹)	منبع نور	pH	زمان (min)	درصد حذف	مرجع
۱	ZnS-NiS/zeolite	مترونیدازول	۳	۴	لامپ جیوه (۲۵ وات)	۲	۱۵۰	۹۳/۹۸	۳۰
۲	TiO ₂	مترونیدازول	۱/۲	۵	نور خورشید	۱۲	۳۰۰	۹۰	۲۷
۳	C-N-S tridoped TiO ₂	تتراسایکلین	۰/۵	۵	لامپ زنون (۱۵۰ وات)	۹	۱۸۰	۹۸	۲۵
۴	Ag ₃ PO ₄ /Ag/BiVO ₄ (040)	تتراسایکلین	۰/۵	۱۰	لامپ زنون (۳۰۰ وات)	۶/۷۵	۶۰	۹۴/۹۶	۳۱
۵	Bi ₄ VO ₈ Cl	مترونیدازول /فلوکساسین	۱	۱۰	لامپ زنون (۳۰۰ وات)	-	۶۰۰	۱۰۰	۲۶
۶	FeNi ₃ /chitosan/BiOI	مترونیدازول	۰/۰۴	۲۰	لامپ زنون (۵۰۰ وات)	۷	۲۰۰	۱۰۰	۴۶
۷	D-g-C ₃ N ₄ -Bi ₅ O ₇ I	مترونیدازول	۰/۸	۱۵	لامپ هالوزن (۳۰۰ وات)	۱۰	۳۶۰	۸۹	۴۱
۸	Urea/TiO ₂ /ZnFe ₂ O ₄ /Cl inoptilote	مترونیدازول	۲	۱۰۰	نور مرئی	۵	۱۲۰	۹۵/۶	۴۲
۹	ZnCo ₂ O ₄ /g-C ₃ N ₄ /Cu	مترونیدازول	۰/۰۲	۲۰	نور خورشید	۷	۳۰	۹۸	۱۶
۱۰	LaTiO ₂ N/Bi ₂ S ₃ @RGO (LBR)	تتراسایکلین	۰/۳	۱۰	نور خورشید	۵	۹۰	۸۰/۲	۴۴
۱۱	ZnO/CeO ₂ @HNTs	تتراسایکلین	۰/۳	۲۰	لامپ زنون (۳۰۰ وات)	۸	۶۰	۸۷/۲۵	۲۹
۱۲	Ag/AgBr	تتراسایکلین	۰/۲	۳۰	نور خورشید (۱۵ وات)	۱۱	۱۰۰	۹۹	۳۹
۱۳	ZnO/NiFe ₂ O ₄ /Co ₃ O ₄	تتراسایکلین	۰/۰۲	۳۰	نور خورشید	۹	۲۰	۹۸	۴۷
۱۴	CuO	سیپروفلوکساسین	۰/۰۷	۵۰	لامپ UV	۷	۶۰	۷۳	۲۸
۱۵	ACM	سولفامتو کسازول	-	۱۵۰	-	۴	۲۴۰	۹۶	۳۲
۱۶	ZnO	سفالکسین	۰/۱	۵۰	لامپ UV	۳	۱۵	۱۰۰-۹۶	۳۳
۱۷	G/Fe ₃ O ₄	مترونیدازول	۰/۳۵	۲۰۰		۳	۳۰	۴۲/۷	۳۴
۱۸	G/Fe ₃ O ₄	سولفامتو کسازول	۰/۰۲	۲۰۰		۴	۳۰	۶۸/۳	۳۴
۱۹	G/Fe ₃ O ₄	اریترومایسین	۰/۰۴	۲۰۰		۳	۳۰	۲۸/۶	۳۴
۲۰	TiO ₂	اریترومایسین	۰/۴	۵۰	امواج فراصوت	۳	۸۹/۸	۹۸/۵	۳۵
۲۱	TiO ₂	مترونیدازول	۰/۴	۵۰	امواج فراصوت	۳	۸۵/۵	۹۹/۴	۳۵
۲۲	Fe _{2.8} Ce _{0.2} O ₄ /GO	اکسی تتراسایکلین	۰/۸	۳۰	لامپ زنون (۲۲۰ وات)	۴/۷	۱۲۰	۸۸	۱۵
۲۳	Ag /TiO ₂	اریترومایسین	۱/۵	۱۰	لامپ UV	۷/۴	۲۴۰	۷۶/۸	۳۶
۲۴	MgO	آموکسی سیلین	۰/۵	۱۰۰	لامپ UV	۱۱	۹۰	۷۹	۳۷

نانوکاتالیزور استفاده شده در محلول نسبت داد [۴۶].

۷-۵- زمان

زمان کوتاه انجام واکنش مزیت قابل توجهی در واکنش های فتوکاتالیزوری می باشد. با افزایش زمان از مقدار بهینه، به دلیل کافی نبودن گونه های فعال رادیکالی در محلول، میزان تخریب آلاینده پیشرفت چشم گیری ندارد.

در واکنش های تخریب فتوکاتالیزوری هدف این است که با مقدار کاتالیزور کمتر در زمان کوتاه تر آلاینده بیشتری را حذف کرد. همچنین pH خنثی و استفاده از نور طبیعی خورشید به عنوان یک منبع انرژی تجدیدپذیر و پاک از جمله مزایای نانوکاتالیزور مورد استفاده در فرایند تخریب می باشد.

طراحی و سنتز نانوکاتالیزورها با ویژگی های ذکر شده می تواند گام مثبتی در کاهش مصرف انرژی و آلودگی های زیست محیطی بردارد.

۵- نتیجه گیری

آلاینده های آلی مقاوم، داروها و رنگ ها ترکیبات بسیار سمی هستند که اغلب در محیط های آبی به دلیل تصفیه ناکارآمد فاضلاب وجود دارند. از جمله این داروها، آنتی بیوتیک ها، مواد آلی ساخت بشر هستند که برای پیشگیری و درمان عفونت های باکتریایی استفاده می شوند. مترونیدازول و تتراسایکلین نمونه هایی از این ترکیبات هستند که به دلیل سمی بودن، خواص سرطان-زایی بالا و تجمع بیش از حد آن ها در محیط آبی تهدید جدی برای سلامت انسان و اکوسیستم می باشند. روش های مختلفی جهت حذف آلودگی های محیطی ناشی از آنتی بیوتیک ها ارائه شده است. تقریباً تمام روش های احیاء محیط زیست و تحقیقات انرژی جایگزین، به نوعی به علم و فناوری مواد مرتبط هستند. به ویژه وارد شدن علم نانو در این حوزه کمک می کند تا موادی انتخاب شود که موجب افزایش کارایی و سطح فعال فتوکاتالیزور-ها شده و بتواند با پیوند زدن شیمی مواد آلاینده به فتوکاتالیزورها، فرایند تجزیه آلاینده ها با استفاده از نور را بهینه کند. لذا استفاده از نانوفتوکاتالیزورهای نیمه هادی با فعالیت کاتالیزوری عالی، قابلیت استفاده مجدد، پایداری قابل توجه، بازده بالای فرایند

دریافت کرده، در نتیجه بازده تخریب کاهش می یابد. با افزایش شدت نور، میزان تخریب فتوکاتالیزوری افزایش می یابد، اما افزایش نور تا جایی تاثیرگذار است که تمام ذرات کاتالیزور انرژی لازم برای فعال سازی را دریافت کنند، که به این شدت تابش، شدت تابش بهینه گفته می شود.

۷-۲- مقدار نانوکاتالیزور

اثر اعمال مقادیر مختلف فتوکاتالیزور بر تخریب فتوکاتالیزوری به این صورت است که با افزایش مقدار فتوکاتالیزور کارایی فرایند تخریب افزایش می یابد. این افزایش بازده عمدتاً در نتیجه ی برهمکنش های مناسب بین فتوکاتالیزور و آلاینده است. با این حال، افزایش بیشتر غلظت فتوکاتالیزور از مقدار بهینه منجر به کاهش سرعت تخریب می شود که می توان آن را به تجمع بیش از حد ذرات و ممانعت از پراکندگی نور نسبت داد. لازم به ذکر است که مقدار بهینه کاتالیزور به نوع و شدت نور، نوع و غلظت آلاینده بستگی دارد و تحت شرایط آزمایشگاهی به دست می آید [۱۶].

۷-۳- غلظت آلاینده

ارتباط میان میزان حذف و غلظت اولیه برای آلاینده های گوناگون، در شرایط عملیاتی مختلف، متفاوت است. بررسی های تحقیقات انجام شده در این زمینه نشان داد که با افزایش بیشتر غلظت اولیه آلاینده از حد بهینه محلول کدرتر شده و پرتو تابیده شده به وسیله مولکول های آلاینده که تعدادشان رو به افزایش است، جذب می شود و به سطح تمامی ذرات کاتالیزور نمی رسد و در نتیجه عدم تحریک همه ذرات کاتالیزور، مقدار تجزیه را تا میزان قابل توجهی کاهش می دهد [۴۷].

۷-۴- pH محلول

یکی از مهم ترین پارامترهای تاثیرگذار بر عملکرد فتوکاتالیزور-های ناهمگن pH محلول است. براساس نوع آلاینده و کاتالیزور مورد استفاده تاثیر میزان pH در فرایند فتوکاتالیزوری متفاوت است. با بررسی های صورت گرفته در پژوهش های مختلف این مشاهدات را می توان به برهم کنش مولکول های آلاینده و

12. S. R. A.-A. Hyeok Choi, Sustainability Science and Engineering 2 , 229-254 (2010).
13. W. S. Shihong Xu, Sci. Technol. Adv. Mate., 8, pp 40-46 (2007) 40.
14. B. J. Meng Nan Chong, Chris Saint, Water Research 44 , 2997-3027 (2010).
15. R. Hasandost, Chemistry Academy, Tabriz University 2017.
16. A. Mohammadi, M. Dosti, S. Sobhani, Environ. Sci. Pollut. Res. 29 , 65043-65060 (2022).
17. P. W. Muhan Cao, Y. Ao, C. Wang, J. Colloid Interface Sci., 467 , 129-139 (2016).
18. C. P. P. Frank J Owens, Introduction to nanotechnology, John Wiley & Sons, Inc 2003.
19. R. V. Vivek Polshettiwar, Green Chem., 12 , 743-754 (2010).
20. A. H. M. M. Ahmadi, Environ. Eng. Manag J., 15 , 733-740 (2016).
21. G. M. Z. P. Xu, D.L. Huang, C.L. Feng, S. Hu, M.H. Zhao, C. Lai, Z., C. H. Wei, G.X. Xie, Sci Total Environ., 424 , 1-10 (2012).
22. W. Liu, China Particology 3, 383-394 (2005).
23. A. Eibner, Chem-ZTG 35, 753-755 (1911).
24. C. Ram, Department of Biotechnology & Environmental Sciences 13 , 32-43 (2008).
25. P.-S. Y. Penghua Wang , Teik-Thye Lim, Appl. Catal. A: General 399 , 252-261 (2011).
26. J. F. Xingyun Hu, Ind. Eng. Chem. Res., 53 , 14623-14632 (2014).

تخریب، استفاده از منبع نور طبیعی خورشید و هزینه های عملیاتی پایین به عنوان یکی از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته می-تواند روشی مؤثر و کارآمد برای مقابله با آلودگی های زیست محیطی باشد و بینش جدیدی را در این زمینه ارائه دهد.

مراجع

1. B. H. Nassima Belhouchet, H. Chenchouni, J. Photochem. Photobiol. A. 372 , 196-205 (2018).
2. M. N. M Taheran, Sk. Brar, Environmental Nanotechnology. Monit Manage 10 , 122-126 (2018).
3. A. H. P. Negin Nasseh, M. Esmati, N. Daglioglu, A. Asadi, H. Rajati, F. Khodadoost, J. Mol. Liq., 301 , 112434 (2019).
4. E. B. Mahdi Farzadkia, A. Esrafil, J. Tang , M. Shirzad, J. Environ. Health Sci. Eng., 13, 1-8 (2015).
5. H. E. Farid Frozanfar Art and Architecture Studies 12 , 157-168 (2016).
6. K. F. Chao Ding, Y. Pan, J. Liu, H. Deng , J. Shi, Catalysts 10 , 1097 (2020).
7. S. M. B. Nader Beheshti, Eng. Sci. Technol. (2016).
8. F. T. Alireza Nasiri, M. Faraji, Methods X 6, 1557-1563 (2019).
9. T. R. Crittenden Jc , H. Dw, Water Treatment Principles and Design 2, 36-47 (2005).
10. L. E. Auria Maurizio , R. Racioppi, J. Hazard. Mater., 164 , 32-38 (2009).
11. N. R. C. Indrajit, V. Bagal, Int. J. Hydrog. Energy., 44 , 21351-21378 (2019).

41. M. Salimi, H. R. Sobhi, Energy Environ. Sci., 4, 10288-10295 (2019).
42. M. Aram, A. Solaimany, J. Mol. Liq., 304, 112764 (2020).
43. B. Tan, Q. Chen, Opt. Mater., 109 , 110470 (2020).
44. S. K. Sharma, G. Sharma, F. J. Stadler , M. Naushad, A. A. Ghfar, T. Ahamad, J. Mol. Liq., 311, 113300 (2020).
45. S. Wua, Y. Tian, Y. Lina, Y. H. Hu, Chem. Eng. J. 406, 126747 (2021).
46. F. S. Arghavan, J. Env. Sci. 9, 105619 (2021) 10.
47. M. Doosti, S. Laleh, S. Sobhani, J. M. Sansano, Frontiers , <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.1013349> (2022).
48. A. Ahmadpor, Energy and Environment Conference 23 , 14-24 (2016).
27. F. M. Lamine Aoudjit, Int. J. Chem. Eng., 6 , 345-365 (2015).
28. E. B. Davod Belarak, J. Rafsanjan Univ. Med. Sci., 15 , 307-318 (2016).
29. J. L. Zhefei Ye , M. Zhou, H. Wang , Y. Ma, P. Huo, L. Yu, Y. Yan, Chem. Eng. J., 304 , 917-933 (2016) 917.
30. H. Derikvandi, J. Colloid Interface Sci., 490 , 652-664 (2017).
31. Q. Y. Fei Chen , X. Li , G. Zeng, D. Wang, C. Niu, J. Zhao, H. An, T. Xie, Y. Deng, Appl. Catal. B., 200 , 330-342 (2017).
32. E. Ghatee, Civil Engineering, Tarbiat Modares University 2016.
33. S. Adhami, J. Environ. Health Sci. Eng., 5, 173-183 (2017).
34. F. Bahmaei, Tarbiat Modares University 2017.
35. E. B. Hosseyn Kamani, J. Maz. Univ. Med., 27 , 140-154 (2017).
36. M. Pazaki, Iran. J. Chem. Chem. Eng., 37, 63-72 (2017).
37. E. Nourabadi, F. Kord Mostafapour, Journal of Torbat Heydarieh University Of Medical Sciences 6, 1-12 (2017).
38. Q. X. Wei Du , X. Wang, RCS Adv., 8, 40022-40034 (2018).
39. J. Dai, Z. Liu, Mater. Res. Express., 6, 345-365 (2019).
40. F. Mosavi, Natural Environment of Natural Resources of Iran, 72 , 379-388 (2018).

Investigating the treatment of wastewater containing antibiotics by nanophotocatalytic method

A. Mohammadi*, S. Laleh*, M. Doosti

Department of Civil Engineering, Technical and Engineering Faculty, Birjand University, Birjand, Iran

Abstract: Today, along with the progress of the industry, water pollution is also increasing. Pollutants enter the underground sources and surface waters from various routes and become a potential threat to human health and other organisms in the life cycle. Although various methods have been used to purify water and wastewater, most of these methods are not effective enough to remove many persistent organic pollutants, such as dyes, drugs, solvents, pesticides, etc. Antibiotics are among persistent organic pollutants that are rarely completely metabolized in the body after consumption, and 30 to 90% of them remain as active pollutants in the environment after elimination. Therefore, the use of new methods such as photocatalytic processes for antibiotics treatment have attracted the attention of researchers. The use of heterogeneous semiconductor nano photocatalysts as one of the advanced oxidation processes is considered due to their advantages including short-time procedure for synthesis of nano photocatalysts, nano photocatalyst ability to recycle and reuse, the formation of harmless products during the reaction, economic efficiency and compatibility with the environment. So, this approach can be an effective and efficient way to deal with environmental pollution caused by antibiotics. In this article, in addition to introducing the advanced oxidation method, recent studies on using of heterogeneous nano photocatalysts and most effective factors on photocatalytic reaction in water and wastewater treatment containing antibiotics have been reviewed.

Keywords: Advanced oxidation, Antibiotics, Nano photocatalyst, Water and wastewater treatment