

## مطالعه مقایسه ای روی سرعت تخریب فوتوکاتالیستی تتراسایکلین با استفاده از نانو

## ذرات ZnS و Cu-loaded ZnS حساس شده به نور مرئی

ملیحه احدی، پرویز ابرومند آذر\*، محمد صابر تهرانی، سید واقف حسین  
دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی تجزیه، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۵/۱۲

تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۴/۱۳

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۱/۰۸

## چکیده

نانو ذرات ZnS و Cu-loaded ZnS حساس شده به نور مرئی با استفاده از روش ترسیب شیمیایی سنتز شد که در این سنتز از رنگ طبیعی آنتوسیانین به عنوان حساس کننده و بازدارنده رشد استفاده شد. از تکنیکهای XRD و TEM و UV-Vis جهت شناسایی و بررسی ویژگی های ساختاری نانو ذرات استفاده شد. سپس اثر فوتوکاتالیستی این نانو ذرات در تخریب تتراسایکلین مورد مقایسه و سنجش قرار گرفت و میزان تخریب فوتوکاتالیستی تتراسایکلین توسط طیف سنجی UV-Vis تعیین شد. پارامتر های موثر در فرایند کاتالیزوری نوری از قبیل اثر pH، غلظت تتراسایکلین، مقدار کاتالیزوری نوری، درصد مولی مس، شدت منبع تابش و سینتیک فرایند تخریب مورد بررسی قرار گرفت. با انجام فرایند کاتالیزوری نوری و اعمال شرایط بهینه شده، مشاهده شد که Cu-loaded ZnS بدلیل کاهش سرعت ترکیب مجدد زوج الکترون-حفره فعالیت بیشتری تحت نور مرئی از خود نشان داده و افزون بر ۹۰٪ داروی تتراسایکلین را در مدت زمان کمتر از ۹۰ دقیقه تخریب می کند در حالی که ZnS تقریباً ۸۰٪ دارو را در مدت زمان ۵ ساعت تخریب می کند.

کلمات کلیدی: حساس شده به نور مرئی، تتراسایکلین، فوتوکاتالیست، نانو ذرات و روی سولفید.

## ۱- مقدمه

وجود آنتی بیوتیک ها در محیط آبی می تواند باعث بروز آلرژی و در برخی موارد سبب مسمومیت مستقیم شوند. علاوه بر این وجود این مواد دارویی در محیط زیست منجر به توسعه پاتوژن های مقاوم به آنتی بیوتیک می شود که به طور بالقوه عملکرد اکوسیستم و سلامت انسان را تهدید می نمایند.

بر این اساس، نیاز به یک سیستم کارآمد برای حذف این ترکیبات از محیط آبی احساس می شود. فرایندهای متعارف تصفیه آب و فاضلاب قادر به تجزیه و حذف این ترکیبات نیستند [۱] و تاکنون روشهای مختلفی همچون جذب با کربن فعال، اسمز معکوس و روشهای بیولوژیک برای حذف این ترکیبات دارویی استفاده گردیده است اما این روشها آلاینده را از بین نمی برند

بلکه تنها آنرا از یک فاز به فاز دیگر منتقل می‌کنند [۲]. از بین دیگر فرآیندها، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP)<sup>۱</sup> بویژه فرآیندهای فوتوکاتالیستی برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی ترکیبات دارویی و آلی و میکروبی و رنگ‌ها کاربردی‌تر می‌باشد زیرا این روش فقط آلودگی‌ها را از یک فاز به فاز دیگر انتقال نمی‌دهند بلکه برخلاف روشهای دیگر آلاینده‌ها را به ترکیبات بی‌خطری نظیر CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O ... تبدیل می‌کند [۳ و ۴]. روی سولفید بخاطر خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد خود که وابسته به سایز ذرات می‌باشد در سنسورها و سل‌های خورشیدی و داروها بکار می‌رود. از جمله مزیت‌های سولفید روی، پتانسیل احیاء منفی تر آن نسبت به SHE<sup>۲</sup> و تحریک فوتونی سریع و ایجاد سریع جفت (الکترون-حفره) و خاصیت آنتی‌باکتریایی آن می‌باشد. ولیکن بدلیل شکاف انرژی زیاد، تحریک آن محدود به نور UV می‌شود که تنها ۵٪ از نور خورشیدی را شامل می‌شود و علاوه بر این ترکیب مجدد زوج (الکترون-حفره) سبب کاهش کارایی آن می‌شود لذا جهت برطرف شدن این مشکلات تحقیقات و مطالعات زیادی صورت گرفته تا از نور مرئی جهت تحریک فوتوکاتالیست‌ها استفاده شود و بعلاوه از ترکیب مجدد حامل‌های بار جلوگیری بعمل آید از جمله این روشها می‌توان به دوپینگ فلزات [۵-۸]، جفت شدن با نیمه رساناهایی با گاف انرژی کمتر از قبیل CdS و CuS [۹ و ۱۰] و حساس کردن نیمه هادی به نور مرئی با استفاده از رنگها و پلیمرها و کمپلکسهای فلزی [۱۱ و ۱۲] اشاره کرد. در این پروژه از نانو ذرات روی سولفید برای حذف تتراسایکلین از آب استفاده گردید که این ذرات توسط آنتوسیانین به نور مرئی حساس شده اند بعلاوه با ورود مس به داخل شبکه روی سولفید، سرعت تخریب فوتوکاتالیستی تتراسایکلین توسط نانو ذرات مورد مقایسه و بررسی قرار گرفت. در پژوهش‌های پیشین [۱۳ و ۱۴] فوتوکاتالیست مس دوپ شده در روی سولفید با استفاده از بازدارنده‌های رشد شیمیایی سنتز گردیده که خود سبب آلودگی محیط زیست می‌شوند. آنتوسیانین رنگ طبیعی سازگار با محیط زیست است بنابراین در مورد آلودگی اضافی و یا مسمومیت در هنگام استفاده از آن با ZnS ترسی وجود ندارد و با ساختار حلقوی و ممانعت فضایی زیاد نقش عامل بازدارنده رشد ذره را بخوبیو به طور همزمان ایفاء می‌کند بعلاوه دارای گاف انرژی کوچکی است (۲/۳eV) و در ناحیه مرئی جذب دارد و با داشتن چند گروه کربونیل و هیدروکسیل به آسانی می‌تواند به سطح نیمه هادی متصل شود. همه این دلایل آنتوسیانین را جایگزین مهمی برای رنگ‌های سنتزی می‌سازد.

<sup>1</sup> Advanced Oxidation Processes

<sup>2</sup> Standard hydrogen electrode

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

## ۲-۱-۱- تتراسایکلین

تترا سایکلین مورد استفاده در این تحقیق با درصد خلوص ۹۹٪ از شرکت Sigma-Aldrich تهیه شد. محلول استوک تتراسایکلین (۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر) به صورت هفتگی از حل کردن نمک تتراسایکلین هیدروکلراید ( $C_{22}H_{24}N_2O_8 \cdot HCl$ ) در آب دیونایز تهیه شد و در یخچال نگهداری گردید. محلول‌های با غلظت‌های مورد نظر به صورت روزانه با استفاده از محلول استوک تهیه گردید.

۲-۱-۲- آنتوسیانین<sup>۳</sup>

رنگ طبیعی آنتوسیانین از گلبرگ‌های گل سرخ با استفاده از حلال اتانول حاوی ۰/۱٪ اسید کلریدریک استخراج گردید [۱۵] و به صورت هفتگی در یخچال نگهداری شد.

## ۲-۱-۳- سایر ترکیبات شیمیایی

سایر ترکیبات شیمیایی مورد نیاز در این تحقیق از قبیل اتانول و  $NaOH$ ,  $HCl$ ,  $Na_2S$ ,  $ZnSO_4$ ,  $Cu(SO_4)_2$  از شرکت مرک Merck تهیه گردید.

## ۲-۲- وسایل و دستگاه‌های مورد استفاده

- pH متر مدل (Metrohm744) برای تنظیم pH محلول‌های مورد اندازه‌گیری.
- دستگاه سانتریفوژ مدل (Hettich, ROTOFIX 32A) با ماکزیمم دور ۶۰۰۰ rpm که برای ته نشینی و جداسازی نانو ذرات از محلول مورد سنجش بکار برده شد.
- طیف سنج UV-Vis جذبی مدل (Varian Cary 300) که برای تعیین درصد تخریب تتراسایکلین بکار برده شده.
- طیف سنج UV-Vis انعکاسی مدل (color-eye 7000A-xrite) که مکمل اسپکتروفوتومتری UV-Vis جذبی است و برای تعیین گاف انرژی نانو ذرات بکار برده شده.
- میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل (cm30 Philips) که برای تعیین مورفولوژی و سایز نانو ذرات مورد استفاده قرار گرفت.

<sup>3</sup> Anthocyanin

- پراش اشعه X (XRD) مدل SEIFERT با  $(\lambda = 1/54 \text{ \AA})$  و  $40 \text{ KV}$  و  $30 \text{ MA}$  و  $2\theta = 20-80$  برای تعیین ساختار کریستالی و اندازه نسبی ذرات استفاده شد.
- منبع تابش نور مرئی مورد استفاده در این پروژه یک لامپ Vis از نوع هالوژن تنگستنی  $650$  وات بوده  $(\lambda > 420)$  که از شرکت آلمانی Osram تهیه شده است.

### ۲-۳- استخراج آنتوسیانین

$10 \text{ g}$  گلبرگ گل سرخ را پس از شستشو و خشک کردن با کاتر خرد کرده سپس  $200$  میلی لیتر اتانول حاوی  $1/0.1\%$  اسید کلرید ریک  $37\%$  را به آن اضافه نموده و به مدت  $30$  دقیقه روی حمام آب  $40$  درجه سانتی گراد قرار می‌دهیم پس از استخراج آنتوسیانین توسط کاغذ صافی ذرات گل را جدا نموده و محلول حاوی آنتوسیانین را توسط سانتریفوژ به مدت  $10$  دقیقه با دور  $6000 \text{ rpm}$  سانتریفوژ کرده تا تمامی ذرات از آن جدا شود سپس محلول قرمز رنگ حاصل را در یخچال نگهداری نمودیم.

### ۲-۴- سنتز فوتوکاتالیست ZnS حساس شده به نور مرئی

ابتدا  $5 \text{ mmol}$  از نمک روی سولفات را در  $25$  میلی لیتر آب دیونایز حل کرده سپس  $25$  میلی لیتر از محلول قرمز رنگ آنتوسیانین استخراج شده در اتانول را به آن اضافه نمودیم و روی همزن مغناطیسی بشدت هم زدیم و در حین همزدن  $75$  میلی لیتر محلول سدیم سولفید  $0.2 \text{ M}$  را در مدت زمان دو ساعت قطره قطره اضافه کردیم. ابتدا رسوب سفید رنگ روی سولفید حاصل گردید و هنگامیکه pH محیط بدلیل افزایش سولفید قلیایی شد، آنتوسیانین با تغییر رزونانس آبی رنگ شده و سریعاً جذب سطح نانو ذرات می‌گردد و رنگ رسوب آبی می‌شود. در انتها سوسپانسیون آبی رنگ را توسط سانتریفوژ با دور  $6000 \text{ rpm}$  و مدت زمان  $5$  دقیقه سانتریفوژ کرده و چندین بار با آب دیونایز و اتانول شستشو دادیم تا ناخالصی‌ها و رنگ-های اضافی جدا گردد. سپس در آون با دمای  $80^\circ \text{C}$  به مدت  $6$  ساعت ذرات را خشک نموده تا نانو ذرات ZnS حساس شده به نور مرئی، با رنگ آبی حاصل گردد [۱۶].

### ۲-۵- تهیه نانو ذرات Cu-loaded ZnS حساس شده به نور مرئی

ابتدا  $5 \text{ mmol}$  از نمک روی سولفات را در  $25$  میلی لیتر آب دیونایز حل کرده سپس  $25$  میلی لیتر از محلول قرمز رنگ آنتوسیانین استخراج شده در اتانول را به آن اضافه نمودیم و روی همزن مغناطیسی بشدت هم زدیم و در حین همزدن  $25$  میلی لیتر محلول سدیم سولفید  $0.2 \text{ M}$  را در مدت زمان یک ساعت قطره قطره اضافه کردیم، رسوب سفید رنگ روی سولفید حاصل گردید که توسط سانتریفوژ با دور  $6000 \text{ rpm}$  به مدت  $5$  دقیقه سانتریفوژ گردید. سپس  $25$  میلی لیتر از محلول قرمز رنگ آنتوسیانین را به رسوب سفید رنگ اضافه کرده و روی همزن مغناطیسی قرار دادیم تا همگن گردد سپس در حین همزدن شدید  $5$  میلی لیتر محلول  $0.1 \text{ M}$  مس سولفات را در مدت دو ساعت قطره قطره به آن اضافه نموده تا رسوب قهوه ای

حاصل شود و با اضافه کردن قطره قطره سدیم سولفید pH محلول را قلیایی کرده تا آنتوسیانین جذب سطح رسوب گردد و رسوب آبی پر رنگ حاصل گردد. در آخر سوسپانسیون آبی تیره را توسط سانتریفوژ با دور ۶۰۰۰rpm و مدت زمان ۵ دقیقه سانتریفوژ کرده و چندین بار با آب دیونایز و اتانول شستشو دادیم تا ناخالصی‌ها و رنگ‌های اضافی جدا گردد. سپس در آن با دمای ۸۰ °C به مدت ۶ ساعت ذرات را خشک نموده تا نانو ذرات Cu-loaded ZnS حساس شده به نور مرئی، با رنگ خاکستری حاصل گردد.

### ۲-۶- سیستم فوتوکاتالیستی

تمامی واکنش‌های فوتوکاتالیستی در بشر ۱۵۰ میلی لیتری انجام گرفت که حاوی ۱۰۰ میلی لیتر از آلایندها بوده و توسط درپوش شیشه ای کاملاً پوشانده شده بود. در حین تابش فوتونهای مرئی مرتباً نمونه حاوی نانو ذرات توسط هم زن مغناطیسی هم زده شد (برای همگن کردن سیستم و جلوگیری از ته نشینی نانو ذرات). منبع نور مرئی بصورت مستقیم در بالای بشر و در فاصله ۳۰ سانتی متری از آن قرار گرفت. بدلیل ایجاد گرما توسط لامپ از هیچ گونه پوشش یا کاوری استفاده نشد. در هنگام شروع تست نیز از لحظه ای که نمونه ها داخل محلول قرار می گیرند، به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی قرار داده می شوند تا به تعادل برسند. غلظت تتراسایکلین اولیه و باقیمانده در نمونه های برداشته شده در زمانهای مختلف پس از جداسازی نانو ذرات بوسیله سانتریفوژ، توسط دستگاه طیف سنج UV-Vis در  $\lambda=356\text{ nm}$  اندازه گیری شد. درصد حذف دارو مطابق فرمول (۱) محاسبه گردید.

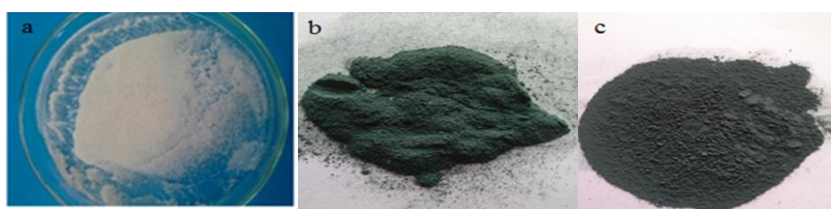
$$DR\% = \left( \frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

که در آن  $A_0$  جذب نمونه بعد از ۳۰ دقیقه در تاریکی و  $A_t$  جذب نمونه در زمان  $t$  می باشد.

### ۳- یافته های پژوهش

#### ۳-۱- بررسی بصری نانو ذرات آماده شده

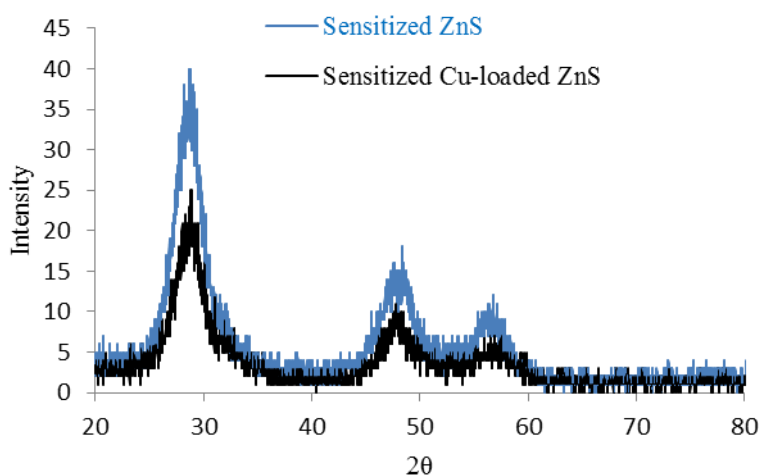
نانو ذرات ZnS کاملاً یک دست و سفید رنگ بوده وقتی رنگ آنتوسیانین جذب سطح نانو ذرات شد به رنگ آبی مشاهده شد. در مورد ZnS دوپ شده با مس ابتدا قهوه‌ای رنگ شد و پس از جذب سطحی آنتوسیانین به رنگ خاکستری مشاهده گردید. شکل (۱) نمای ظاهری ذرات را نشان می‌دهد.



شکل (۱). مشخصات ظاهری ذرات (a) ZnS خالص (b) ZnS حساس شده به نور مرئی (c) Cu-loaded ZnS حساس شده به نور مرئی

### ۳-۲- نتایج حاصل از XRD

الگوی XRD سولفید روی حساس شده به نور مرئی (شکل ۲) سه پیک اصلی را در زوایای پراکندگی  $2\theta$  ۴۸ و  $56/8$  و  $28/8$  درجه نشان داد که به ترتیب مربوط به صفحات کریستالی (۱۱۱) و (۲۲۰) و (۳۱۱) بوده که همگی با پیکهای استاندارد شبکه مکعبی ZnS (JCPDS card NO. 05-0566) مطابقت کامل دارد [۱۶]. در الگوی Cu-loaded ZnS نیز فقط پیکهای مربوط به ZnS مکعبی ظاهر گردیده و پیکهای مربوط به مس ظاهر نشده است (شکل ۲). علت آن را این گونه میتوان توجیه کرد که یونهای Cu وارد شبکه مکعبی ZnS شده و بصورت کاملا یکنواخت و در مقادیر کمتر از ۵٪ مولی در شبکه پراکنده شده بطوریکه رنگ ذرات را تغییر میدهد (قهوه‌ای) ولی شبکه جدیدی برای مس ایجاد نشده است. چون شعاع یون مس تقریباً مساوی با یون روی می‌باشد با ورود مس موقعیت پیک‌ها نیز تغییر نمی‌کند

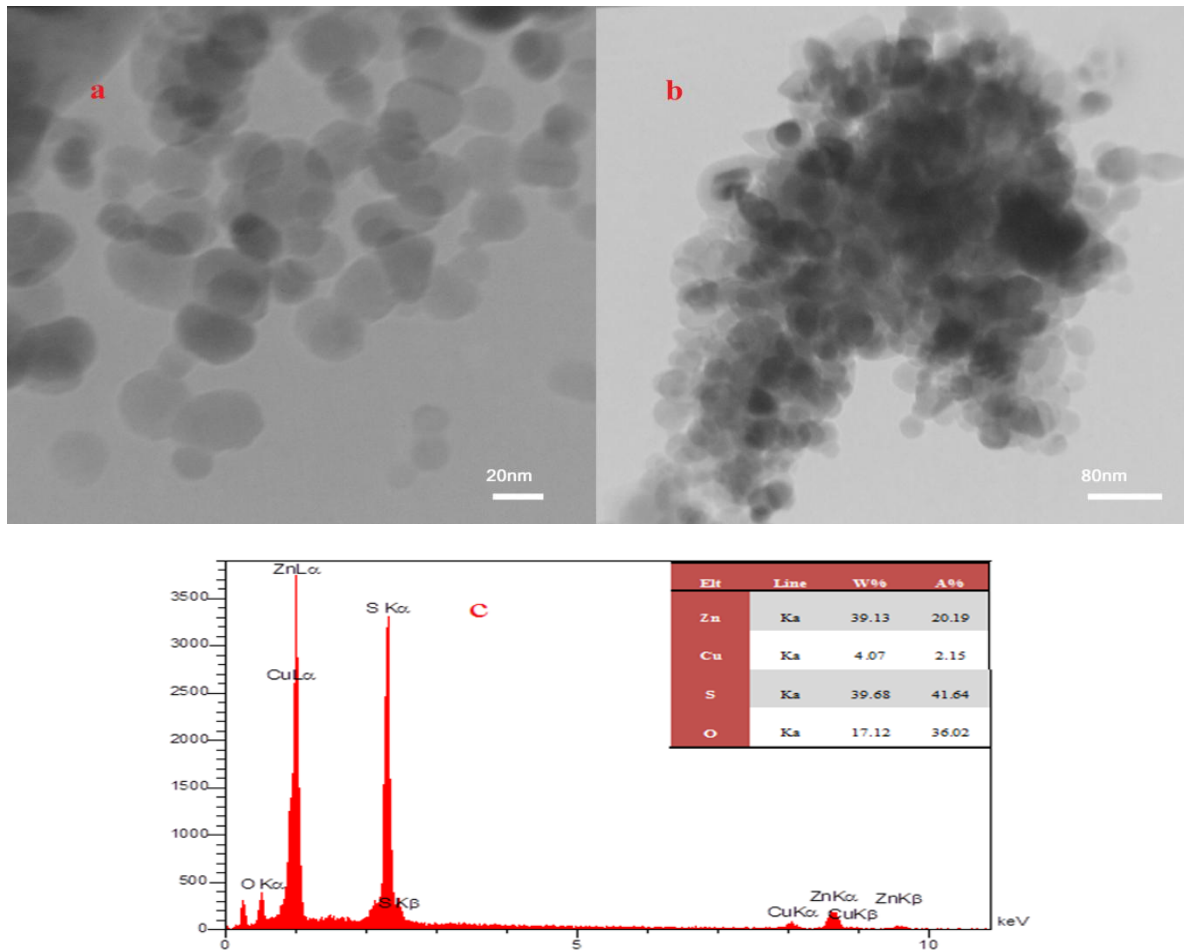


شکل (۲). مقایسه الگوی XRD برای ZnS و Cu-loaded ZnS حساس شده با آنتوسیانین

### ۳-۳- نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی

تصاویر TEM از نانو ذرات ZnS و Cu-loaded ZnS حساس شده با (5mol%) یون Cu در شکل (۳a و ۳b) نمایش داده شده است. این تصاویر نانو ذرات تقریباً بهم چسبیده با ابعاد ۳۵ تا ۸۰ نانومتر را برای ZnS حساس شده نشان میدهد که

افزایش یونهای مس سبب کاهش سایز نانو ذرات در ابعاد ۲۰ تا ۲۵ نانومتر می‌شود. وجود یونهای Cu و درصد آن در طیف EDX آن قابل مشاهده می‌باشد (شکل ۳c).



شکل (۳). تصاویر TEM از (a) ZnS حساس شده (b) Cu-loaded ZnS حساس شده (c) نمودار EDX برای Cu-loaded ZnS

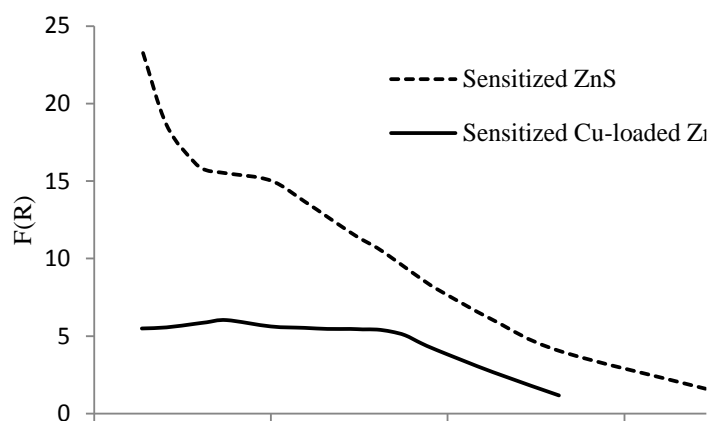
#### ۴- تجزیه و تحلیل داده ها

##### ۴-۱- تعیین گاف انرژی نانو ذرات

شکاف انرژی نانو ذرات با مدل (Kubelka-Munk) تعیین گردید (واکنش ۲). بارسم نمودار  $F(R)$  در مقابل  $h\nu$  و برونیابی خط مستقیم نمودار با محور افقی  $(h\nu)$ ، مقادیر شکاف انرژی برای ZnS حساس شده  $4/6\text{eV}$  تعیین گردید [۱۷] که این افزایش شکاف انرژی نسبت به نمونه Bulk ( $3/6\text{eV}$ ) می‌تواند ناشی از کاهش سایز نانو ذرات ZnS حساس شده باشد. مقدار گاف انرژی برای ذرات Cu-loaded ZnS حساس شده،  $4/4\text{eV}$  تعیین گردید که این کاهش ناچیز در گاف انرژی نسبت به ZnS حساس شده نیز می‌تواند ناشی از کاهش شکاف انرژی بواسطه وجود ترازهای انرژی مس در شبکه روی سولفید باشد (شکل ۴).

$$(۲) \quad F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

که در آن R مقدار انعکاس نور توسط نمونه می‌باشد.



شکل (۴). نمودار تعیین گاف انرژی برای ZnS و Cu-loaded ZnS حساس شده به نور مرئی

#### ۲-۴- بررسی عوامل موثر در تخریب تتراسایکلین

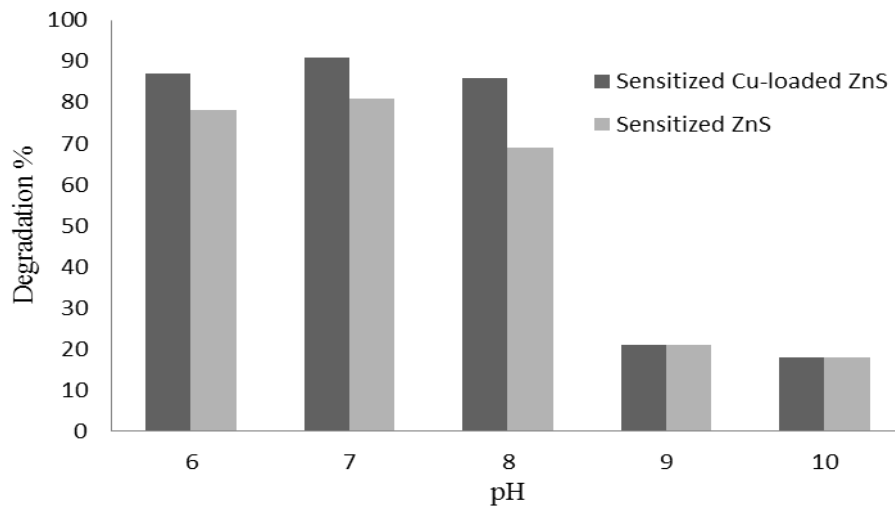
##### ۲-۴-۱- بررسی تاثیر شدت نور و فاصله منبع Vis

فاصله لامپ از سطح محلول حاوی تتراسایکلین به اندازه‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۵۰، ۱۰۰ سانتی‌متر تنظیم گردید. هر چقدر فاصله لامپ از سطح محلول کمتر شود بدلیل افزایش شدت نور و ایجاد بیشتر رادیکال هیدروکسیل راندمان تخریب افزایش یافته است. بمنظور جلوگیری از تاثیر گرمای لامپ و اثرات تخریب آن، بهترین فاصله از سطح محلول ۳۰ cm انتخاب شد.

##### ۲-۴-۲- اثر pH

pH از پارامترهای موثر بر راندمان حذف آلاینده‌ها در تصفیه فاضلاب می‌باشد که بر ظرفیت جذب و تجزیه ترکیبات هدف، توزیع بار الکتریکی بر سطح فوتوکاتالیست‌ها و پتانسیل اکسیداسیون نوار ظرفیت تاثیر می‌گذارد. همچنین مطالعات قبلی نشان داده اند که pH نقش مهمی را در تجزیه و حذف آنتی بیوتیک‌ها ایفا می‌کند [۱۸]. جهت بررسی تاثیر pH بر راندمان حذف تتراسایکلین، محدوده ۶ تا الی ۱۰ در شرایط بهینه شده واکنش (غلظت  $40 \text{ mgL}^{-1}$  از تتراسایکلین و مقدار  $200 \text{ mg}$  از نانو ذرات) مورد بررسی قرار گرفت. pH محلول تتراسایکلین ۶ بوده و برای تنظیم pH های فوق از محلول  $0.1 \text{ M}$  سود استفاده شده است. همانطور که در شکل (۵) نمایش داده شده بالاترین درصد تخریب در محیط خنثی حاصل گردید. بخاطر ناپایدار بودن و حل شدن سولفید روی در محیط های اسیدی و بازی قوی، محدوده های های بالاتر از ۱۰ و کمتر از ۶ مورد بررسی قرار نگرفت.

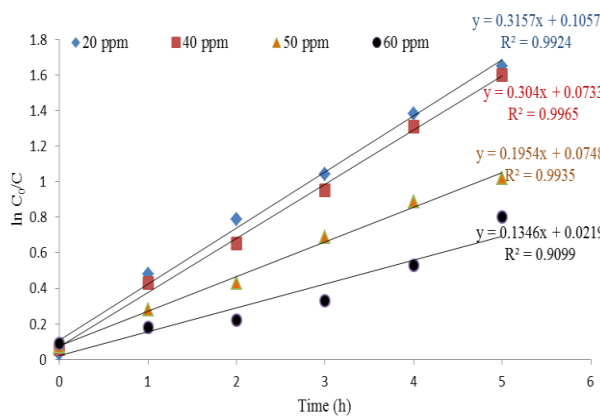




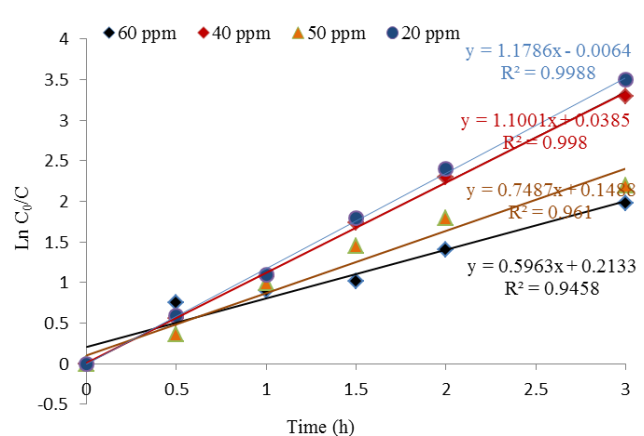
شکل (۵). اثر pH روی راندمان تخریب تتراسایکلین

#### ۴-۲-۳- اثر غلظت تتراسایکلین

برای بررسی این اثر، غلظت‌های متفاوتی در محدوده ۲۰ تا ۶۰ میلی گرم در لیتر از تتراسایکلین انتخاب گردید و مشاهده شد که در غلظت‌های بیشتر از  $40 \text{ mgL}^{-1}$  مقادیر ثابت سرعت کاهش یافته است (شکل ۶). علت آن مربوط به جذب سطحی بیشتر مولکولهای تتراسایکلین در غلظت‌های بیشتر می‌باشد. که موجب کاهش تولید رادیکال هیدروکسیل و حفره می‌شود و راندمان تخریب کاهش می‌یابد. نظر به اینکه در تمامی غلظت‌ها مقدار نانو ذرات و مقدار pH و زمان تماس و رادیکال‌های تولیدشده یکسان می‌باشد. بنابراین حذف تتراسایکلین در نمونه‌های با غلظت کمتر از  $40 \text{ mgL}^{-1}$  بیشتر خواهد بود.



(a)



(b)

شکل (۶). تعیین ثابت سرعت در غلظت‌های مختلف تتراسایکلین (a) ZnS (b) Cu-loaded ZnS حساس شده به نور مرئی

## ۴-۲-۴- اثر غلظت کاتالیزور نوری

افزایش کدورت ناشی از مصرف بالای نانو ذرات سبب کاهش نفوذ پرتو مرئی در عمق محلول و کاهش تولید رادیکال هیدروکسیل بدلیل تماس کمتر پرتوی مرئی با نانو ذرات می‌شود. نانوذرات به دلیل مساحت سطحی و انرژی سطحی بالا میل به تجمع یافتن بویژه در مقادیر زیاد کاتالیست دارند [۱۹ و ۲۰] بنابراین به منظور جلوگیری از مصرف بیش از اندازه کاتالیست، بهینه سازی غلظت کاتالیزور نوری ضروری است. بدین منظور مقادیر متفاوتی از نانو ذرات در محدوده (۲/۵ تا ۵۰۰) میلی گرم جهت تخریب تتراسایکلین در شرایط بهینه شده (غلظت  $40 \text{ mgL}^{-1}$  از تتراسایکلین،  $\text{pH}=7$ ) مورد بررسی قرار گرفت. لذا مقادیر  $200 \text{ mg}$  به عنوان بهترین مقدار انتخاب گردید.

## ۴-۲-۵- اثر درصد ناخالصی مس

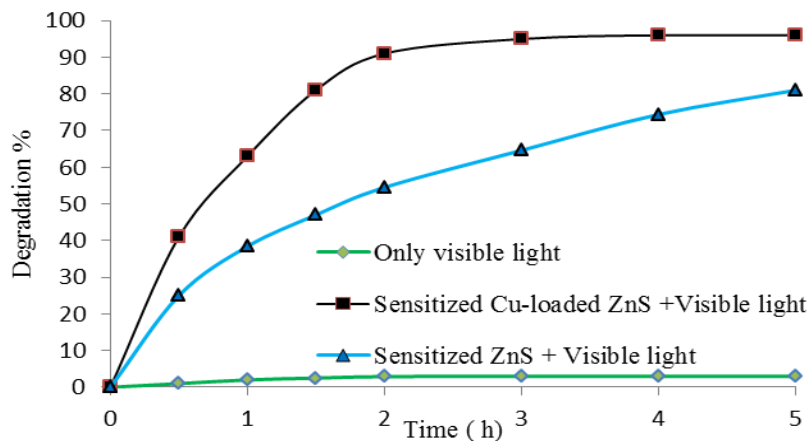
افزایش مقادیر مس بخاطر ایجاد خواص فیزیکی و شیمیایی قوی از قبیل سطح ویژه زیاد و کاهش اندازه کریستال، سبب افزایش عملکرد نانو ذرات می‌شود علاوه بر این ناخالصی‌ها از طریق به دام انداختن الکترون‌های ایجاد شده در جریان جذب تابش، از بازترکیب الکترون-حفره کاسته و بدین ترتیب بازده فرایند فوتوکاتالیستی را افزایش می‌دهد همچنین در غلظت‌های بالا به عنوان مرکز ترکیب مجدد حامل‌های بار عمل می‌کنند یعنی بر خلاف جداسازی الکترون و حفره عمل می‌کند و از ایجاد رادیکال هیدروکسیل در واکنش‌های فوتوکاتالیستی جلوگیری می‌کنند [۲۱]. به منظور بهینه سازی درصد ناخالصی، مقادیر متفاوتی از یون‌های مس در محدوده (۰-۸) درصد مولی جهت تهیه نانو ذرات استفاده شد و نانو ذرات حاصله را جهت تخریب فوتوکاتالیستی تتراسایکلین در شرایط بهینه شده (غلظت  $40 \text{ mgL}^{-1}$  از تتراسایکلین و مقدار  $200 \text{ mg}$  از نانو ذره و  $\text{pH}=7$ ) مورد بررسی قرار دادیم. نتیجه به روشنی نشان می‌دهد افزایش مقادیر درصد مولی مس تا ۵٪ مول سبب افزایش ثابت سرعت فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شود. و در غلظت‌های بیشتر از ۵٪ مول بدلیل ترکیب مجدد حامل‌های بار ما شاهد کاهش ثابت سرعت فعالیت فوتوکاتالیستی هستیم.

## ۵- بحث و نتیجه گیری

## ۵-۱- بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی نانو ذرات

به منظور بررسی اثر فوتوکاتالیستی نانو ذرات و مقایسه نتایج، پس از بهینه کردن فاکتورهایی نظیر غلظت آلاینده و غلظت فوتوکاتالیست و  $\text{pH}$  محلول و مقدار مس، آزمایشات تخریب فوتوکاتالیستی را در شرایط بهینه شده (غلظت  $40 \text{ mgL}^{-1}$  از تتراسایکلین،  $\text{pH}=7$  و مقدار  $200 \text{ mg}$  از نانو ذره) انجام داده و درصد تخریب تتراسایکلین مطابق فرمول (۱) محاسبه گردید. نانو ذرات  $\text{Cu-loaded ZnS}$  حساس شده در مدت زمان کمتر از ۹۰ دقیقه کاهش ۹۰ درصدی تتراسایکلین و  $\text{ZnS}$  حساس شده کاهش ۸۰ درصدی تتراسایکلین را در مدت زمان ۵ ساعت نشان داد (شکل ۷) این در حالیست که درصد تخریب

محلول تتراسایکلین در حضور نور مرئی به تنهایی (فوتولیز) حدود ۳٪ تعیین شد که قابل چشم‌پوشی است و در حضور نانو ذرات و تاریکی مطلق حدود ۱۰٪ تعیین شد که مربوط به جذب سطحی نانو ذرات می‌باشد لذا جهت حذف اثرات مربوط به جذب سطحی قبل از انجام فرایندهای فوتوکاتالیستی، به مدت ۳۰ دقیقه نمونه‌ها را در شرایط تاریکی مطلق قرار داده و غلظت اولیه تتراسایکلین، بعد از ۳۰ دقیقه در تاریکی در نظر گرفته شد.



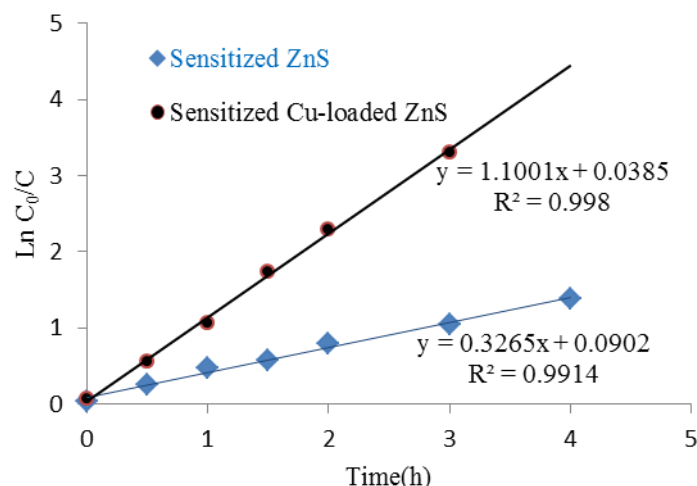
شکل (۷). طیف جذبی تتراسایکلین (غلظت  $40 \text{ mgL}^{-1}$  از تتراسایکلین و مقدار  $200 \text{ mg}$  از نانو ذره،  $\text{pH}=7$ )

#### ۵-۲- تعیین معادله سرعت و ثابت سرعت واکنش در شرایط بهینه شده

واکنش تخریب تتراسایکلین با معادله سینتیک شبه مرتبه اول (۳) مورد بررسی قرار گرفت:

$$(3) \ln(C_0/C) = kt$$

در این معادله  $k$ ، ثابت سرعت واکنش و  $C$  غلظت تتراسایکلین در زمان  $t$  (h) و  $C_0$  غلظت اولیه تتراسایکلین (بعد از ۳۰ دقیقه در تاریکی) می‌باشد. در نمودار سینتیکی شبه مرتبه اول این واکنش (شکل ۸)،  $\ln(C_0/C)$  با  $t$  وابستگی خطی نشان می‌دهد که شیب آن ثابت سرعت واکنش ( $k$ ) می‌باشد. ثابت سرعت محاسبه شده برای نمودار خطی  $\text{Cu-loaded ZnS}$  حساس شده ( $R^2 = 0.998$ )، برابر با  $1/1$  بوده که تقریباً ۴ برابر ثابت سرعت  $\text{ZnS}$  حساس شده ( $0.326$ ) می‌باشد.



شکل (۸). مقایسه نمودار سینتیکی شبه مرتبه اول فرایند تخریب تتراسایکلین توسط ZnS حساس شده به نور مرئی و Cu-loaded ZnS

### ۵-۳-مدل سینتیکی لانگمیر هینشل وود<sup>۵</sup>

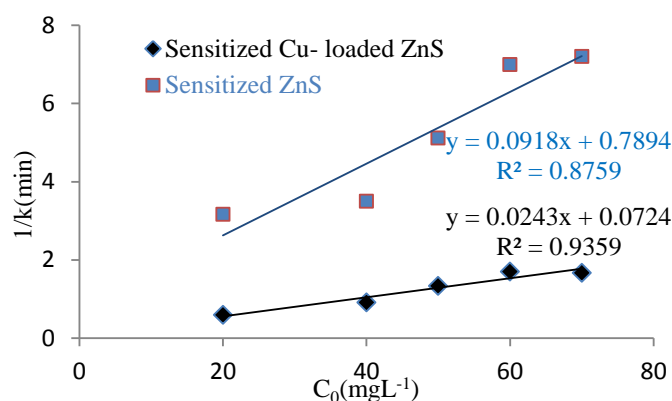
از آنجاییکه در غلظت‌های بیشتر از  $40 \text{ mgL}^{-1}$  مقادیر ثابت سرعت کاهش یافته است که علت آن مربوط به جذب سطحی بیشتر مولکول‌های تتراسایکلین می‌باشد و موجب کاهش تولید رادیکال هیدروکسیل و حفره می‌شود و راندمان تخریب را کاهش می‌دهد، سرعت واکنش‌های سیستم‌های فوتوکاتالیستی با مدل‌های سینتیکی که با جذب نمونه روی فاز جامد آغاز می‌شود قابل بررسی است مانند مدل سینتیکی لانگمیر هینشل وود که در آن مواد ابتدا روی سطح ذرات جذب شده و سپس واکنش شیمیایی در سطح نانو ذرات اتفاق می‌افتد (واکنش ۴). در این مدل دو ثابت سرعت وجود دارد: ثابت جذب مواد روی سطح کاتالیست ( $K_{\text{add}}^{\text{app}}$ ) و ثابت سرعت واکنش فوتوکاتالیستی ( $K_{\text{L-H}}$ ) که با ثابت سرعت شبه مرتبه اول مطابق معادله (۵) مرتبط می‌باشند

$$-r_A = -\frac{dC}{dt} = \frac{K_{\text{add}}^{\text{app}} K_{\text{L-H}} C}{1 + K_{\text{add}}^{\text{app}} C} \quad (۴) \quad [۲۲]$$

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_{\text{add}}^{\text{app}} k_{\text{L-H}}} + \frac{C_0}{k_{\text{L-H}}} \quad (۵) \quad [۲۲]$$

در این فرمول  $r_A$  سرعت واکنش فوتوکاتالیستی و  $C_0$  غلظت اولیه آلوده کننده‌ها و  $k$  ثابت سرعت مرتبه اول می‌باشد. با رسم عکس ثابت سرعت مرتبه اول  $1/k$  در مقابل  $C_0$  مقادیر ثابت جذب و ثابت واکنش تعیین می‌گردد (شکل ۹). از مقایسه این دو ثابت می‌توان نتیجه گرفت که تخریب فوتوکاتالیستی عامل اصلی کاهش غلظت دارو بوده و مقدار جذب در مقابل تخریب بسیار ناچیز می‌باشد.

<sup>5</sup> Langmuir-Hinshelwood



Nano particles	$K_{add}$ ( $mg^{-1}L$ )	$k_{L-H}$ ( $mg L^{-1}min^{-1}$ )
Sensitized ZnS	0.119	10.84
Sensitized Cu-loaded ZnS	0.033	41.1

شکل (۹). مقایسه ثابتهای سرعت تخریب نوری و تعیین ثابتهای جذب لانگمیر

## ۶- نتیجه گیری

- روش ترسیب شیمیایی جهت سنتز نانو ذرات ZnS و Cu/ZnS روشی بسیار ساده و ارزان می باشد.
- آنتوسیانین رنگ طبیعی سازگار با محیط زیست است بنابراین در مورد آلودگی اضافی و یا مسمومیت در هنگام استفاده از آن به همراه ZnS ترسی وجود ندارد
- فعالیت فوتوکاتالیستی Cu-loaded ZnS حساس شده در حضور نور مرئی بخاطر بدام انداختن الکترون توسط مس و ممانعت از ترکیب مجدد الکترون و حفره، بیشتر از ZnS تعیین گردید بطوریکه ۹۰٪ از داروی تتراسایکلین را در شرایط بهینه شده (غلظت  $40 mgL^{-1}$  از تتراسایکلین و مقدار  $200 mg$  از نانو ذره،  $pH=7$ ) در مدت زمان ۹۰ دقیقه تخریب کرد.
- نانو ذرات ZnS و Cu-loaded ZnS حساس شده توسط آنتوسیانین در حضور نور خورشید به عنوان یک سیستم ساده و بیخطر جهت تخریب فاضلابهای کارخانجات نساجی و دارویی می تواند مورد استفاده قرارگیرد.

## ۷- مراجع

- [1] S.E. Emad and M. Chaudhur, *Desalination*, **272** (2011) 218.
- [2] S.E. Emad and M. Chaudhuri, *Desalination*, **256** (2010) 43.
- [۳] سید دراجی، میرسعید؛ لطفی حیاتی، خلیل؛ امانی قدیم، علیرضا، *مجله شیمی کاربردی*، شماره ۴۴ (۱۳۹۶) ۵۵.
- [۴] نوزاد گلی کند، احمد؛ نوری، آریتا؛ فیروزی، مهزاد، *مجله شیمی کاربردی*، شماره ۴۲ (۱۳۹۶) ۲۳.
- [5] R. Chauhan, A. Kumar and R.P. Chaudhary, *Journal of Luminescence*, **145**(2014) 6.

- [6] Y. Chen, G-F. Huang, W-Q. Huang, B.S. Zou and A.L. Pan, *Applied Physics*, **108** (2012) 895.
- [7] P. Singla, O.P. Pandey and K. Singh, *International Journal of Environmental Science and Technology*, **13** (2016) 849.
- [8] P. Sivakumar, G.K.G. Kumar and S. Renganathan, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, **4** (2014)107.
- [9] U.T.D. Thuy, N.Q. Liema, C.M.A. Parlett, G.M. Lalev and K. Wilson, *Catalysis Communications* , **44** (2014) 62.
- [10] J. Zhang, J.G. Yu, Y.M. Zhang, Q. Li and J.R. Gong, *Nano Letters* , **11**(2011) 4774.
- [11] F. Chen, W. Zou, W. Qu and J. Zhang, *Catalysis Communications* , **10** (2009)1510.
- [12] W. Zhiyu, C. Haifeng, T. Peisong, M. Weiping, Z. Fuan, Q. Guodong and F. Xianping, *Colloids and Surfaces A*, **289** (2006) 207.
- [13] H. R. Pouretedal and M. H. Keshavarz, *International Journal of the Physical Sciences*, **6** (2011) 6268
- [14] R.Chauhan, A.Kumar, R.P. Chaudhary, *Journal of Luminescence*; **145** (2014) 6.
- [15] L.S. Vanini, T.A. Hirata, A. Kwiatkowski and E. Clemente, *Brazilian Journal of Food Technology*, **12** (2009) 213.
- [16] M. Ahadi, M. Saber Tehrani, P. Aberoomand Azar and S.W. Husain, *International Journal of Environmental Science and Technology*, **13**(2016) 2797.
- [17] N. ElmiFard, R. Fazaeli and R. Ghiasi, *Chemical Engineering & Technology*, **39** (2016) 149
- [18] R. Daghrir, P. Drogui and M.A.E. Khakani, *Electrochimica Acta*, **43** (2012) 1354.
- [19] M. Ghanbarian, R. Nabizadeh, A.H. Mahvi, S. Nasserri and K. Naddafi, *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, **8** (2011) 309.
- [20] M. Salehi, H. Hashemipour and M. Mirzaee, *American Journal of Environmental Engineering*, **2** (2012) 1.
- [21] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri and B. Rad, *Global NEST Journal*, **10** (2008)1.
- [22] N. Daneshvar, D. Salari and A.R. Khataee, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, **157** (2003) 111.