

Research Article



DOI: 10.22034/ijche.2022.343136.1205



DOR: 20.1001.1.17355400.1402.22.128.8.1



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

Treatment of Pharmaceutical Wastewater Using Inexpensive Photocatalysts of Copper Oxide-Ion Exchanged Clinoptilolite Under Visible Light

F. Abedi¹, S. Allahyari^{2*}, N. Rahemi²

1- M. Sc. in Chemical Engineering, Sahand University of Technology

2- Associate Professor of Chemical Engineering, Sahand University of Technology

Email: allahyari@sut.ac.ir

Abstract

In this study, ion-exchanged copper oxide-clinoptilolite photocatalysts with different weight percentages of copper oxide (from zero to 100%) were synthesized and investigated for the photocatalytic removal of tetracycline from wastewater. Characterization of samples photocatalysts by XRD, FESEM, EDX, UV-Vis DRS and BET/BJH analyzes showed that copper oxide was in the form of Cu₂O in all samples and the addition of clinoptilolite decreased the size of copper oxide crystals from 50 to 37. Also, with increasing the amount of clinoptilolite, the degree of agglomeration of copper oxide decreases. While increasing the amount of clinoptilolite in the samples reduces the amount of light absorption, the bandgap energy becomes slightly larger, which reduces the possibility of recombination of charge carriers. The sample contains 50% by weight of copper oxide with a specific surface area of 116 m²/g has a suitable pore size for the entry and exit of tetracycline. This sample showed the highest amount of tetracycline photocatalytic removal (90.76%) in the initial concentration of tetracycline at 30 ppm, the amount of photocatalyst at 1 g/l and pH=7.

Received: 19 May 2022

Accepted: 3 December 2022

Page Number: 135-144

Keywords:

Pharmaceutical
Wastewater,
Copper Oxide-
Clinoptilolite,
Photocatalyst,
Visible Light

Please Cite this Article Using:

Abedi, F., Allahyari, S., Rahemi N., "Treatment of Pharmaceutical Wastewater Using Inexpensive Photocatalysts of Copper Oxide-Ion Exchanged Clinoptilolite Under Visible Light", Iranian Chemical Engineering Journal, Vol. 22, No. 128, pp. 135-144, In Persian, (2023).



تصفیه پساب دارویی به کمک فتوکاتالیست‌های ارزان قیمت اکسید مس - کلینوپتیلولیت تبادل یونی شده تحت نور مرئی

فاطمه عابدی^۱، سمیه اللهیاری^{۲*}، نادر راحمی^۲

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

پیام نگار: allahyari@sut.ac.ir

چکیده

در این تحقیق فتوکاتالیست‌های اکسید مس- کلینوپتیلولیت تبادل یونی شده با درصدهای وزنی مختلف اکسید مس (از صفر تا ۱۰۰ درصد) سنتز شد و در حذف فتوکاتالیستی تتراسایکلین از پساب بررسی شد. تعیین خصوصیات فتوکاتالیست‌های فوق به کمک آنالیزهای $UV-Vis$ DRS، EDX، FESEM، XRD و BET/BJH نشان داد که اکسید مس در همه نمونه‌ها به شکل Cu_2O تشکیل و افزودن کلینوپتیلولیت اندازه بلورهای اکسید مس را از ۵۰ به ۳۷ نانومتر کاهش داد. هم‌چنین با افزایش مقدار کلینوپتیلولیت درجه کلوخگی اکسید مس کاهش یافت. از سویی با افزایش مقدار کلینوپتیلولیت در نمونه‌ها، میزان جذب نور کم و گاف انرژی نیز اندکی کوچک تر شد که امکان باز ترکیب حاملان بار را افزایش می‌دهد. نمونه حاوی ۵۰ درصد وزنی اکسید مس دارای سطح ویژه $116 m^2/g$ بود و از نظر اندازه حفره‌های مناسبی برای ورود و خروج تتراسایکلین داشت. این نمونه بیشترین مقدار حذف فتوکاتالیستی تتراسایکلین (۹۰٪) را در مقدار غلظت اولیه تتراسایکلین ۳۰ ppm، مقدار فتوکاتالیست ۱ g/l و $pH=7$ نشان داد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۲/۲۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۹/۱۲

شماره صفحات: ۱۳۵ تا ۱۴۴

کلیدواژه‌ها:

پساب دارویی،
اکسید مس - کلینوپتیلولیت،
فتوکاتالیست،
نور مرئی

* تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی

استناد به مقاله:

عابدی، ف.، اللهیاری، س.، راحمی، ن.، "تصفیه پساب دارویی به کمک فتوکاتالیست‌های ارزان قیمت اکسید مس - کلینوپتیلولیت تبادل یونی شده تحت نور مرئی"، نشریه مهندسی شیمی ایران، سال بیست و دوم، شماره ۱۲۸، صص. ۱۳۵-۱۴۴، (۱۴۰۲).

در میان فرایندهای اکسایش پیشرفته که جزء روش‌های نوین تصفیهٔ پساب دارویی هستند، تصفیه به کمک فتوکاتالیست‌ها به دلیل بهای نسبتاً کم و بهره‌گیری از یک فناوری پایدار و سبز، بسیار طرفدار پیدا کرده است. فتوکاتالیست‌ها نیمه‌هادی‌هایی هستند که با جذب فتون و انتقال الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش، یک جفت الکترون-حفره ایجاد می‌کنند. الکترون و حفره به مادهٔ آلی حمله می‌کنند و آن را از بین می‌برند [۱]. با وجود برتری‌های زیادی که فتوکاتالیست‌های ZnO و TiO₂ دارند، گاف انرژی پهن، فعالیتشان در منطقهٔ نور مرئی را محدود می‌کند [۲-۳]. در مقابل ترکیباتی مانند اکسید مس که فتوکاتالیست‌هایی فعال در ناحیهٔ مرئی هستند [۴] به‌تنهایی سطح ویژه و تخلخل کمی دارند و قادر به جذب مادهٔ آلایندهٔ زیادی نیستند. می‌توان با ایجاد کامپوزیت (چندسازه) بین اکسیدهای فلزی و یک مادهٔ متخلخل و ارزان مانند زئولیت‌های طبیعی این مشکل را تا حدودی حل کرد. کلینوپتیلولیت یک زئولیت طبیعی فراوان در ایران با ثبات حرارتی بالا در شکل یک قالب منظم با نسبت $4 < \text{Si/Al} >$ است [۵]. در سال‌های اخیر ترکیبات مورد نظر برای تخریب فتوکاتالیستی برخی مواد دارویی به‌کار رفته‌اند، مثلاً پورطاهری^۱ و همکاران از کامپوزیت فتوکاتالیستی کلینوپتیلولیت و اکسید نیکل (II) برای تخریب سفوروکسیم استفاده کردند. پراکندگی NiO بر روی سطح نانوکلینوپتیلولیت باعث افزایش سطح مؤثر NiO شد که به‌نوبهٔ خود باعث ایجاد رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتر و افزایش فعالیت فتوکاتالیستی شد [۶]. در کار دیگری داوری و همکاران [۷] کامپوزیت فتوکاتالیستی ZnO/Fe₂O₃ و TiO₂/Fe₂O₃ و کلینوپتیلولیت را برای حذف مادهٔ دارویی دیکلوفناک استفاده کردند یا فوروزماید در کار حیدری و همکاران به کمک فتوکاتالیست ZnO/Clinoptilolite حذف شد [۸]. مهربان‌پور و همکاران از کامپوزیت PbS و کلینوپتیلولیت برای حذف فتوکاتالیستی ۸۲٪ از سفاتوکسیم که یک آنتی‌بیوتیک است، بهره بردند [۹]. در کار دیگری ترکیب نقره به‌عنوان ذرهٔ پلاسمونیک با کامپوزیت نیتريد کربن-کلینوپتیلولیت برای حذف فتوکاتالیستی تتراسایکلین از دستهٔ آنتی‌بیوتیک‌ها به‌کار رفت. در این کار نیز ۸۷٫۲۳٪ از داروی اولیه، تحت تابش نور مرئی تخریب شد [۱۰]. تولید اکسید مس آسان و ارزان است، کلینوپتیلولیت نیز به‌فراوانی در

1. Pourtaheri

معادن ایران قابل استخراج است؛ اما با وجود ظرفیت بالای کامپوزیت این دو ماده برای ورود احتمالی به بازار به‌عنوان فتوکاتالیست، در تصفیهٔ پساب دارویی بررسی نشده است، لذا در این کار، فتوکاتالیست اکسید مس-کلینوپتیلولیت با درصد‌های مختلف اکسید مس سنتز و خصوصیت‌سنجی شد. سپس این نمونه‌ها در حذف فتوکاتالیستی تتراسایکلین تحت نور مرئی بررسی شدند. علاوه‌بر ساختار فتوکاتالیست، مشخصه‌هایی مانند pH، لودینگ فتوکاتالیست و غلظت اولیهٔ دارو نیز روی عملکرد آن مؤثرند که در ادامه تأثیر آن‌ها روی حذف فتوکاتالیستی تتراسایکلین مطالعه شد.

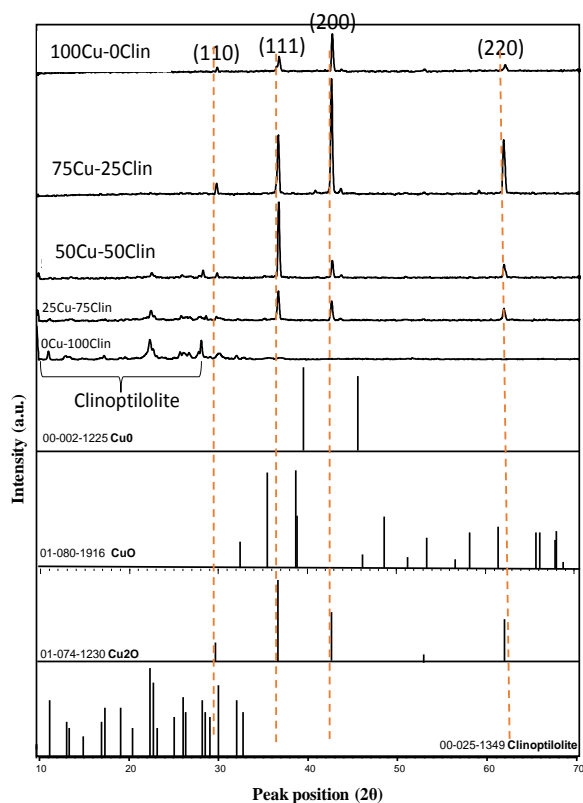
۲. مواد آزمایشگاهی

کلینوپتیلولیت، به‌عنوان زئولیت طبیعی از معدن امیرآباد میانه تهیه شد. استات مس و اسیداستیک به‌عنوان مواد اولیهٔ سنتز اکسید مس، HCl و NaOH به‌عنوان عوامل تنظیم‌کننده pH، نیترات آمونیوم برای تبادل یونی و تتراسایکلین به‌عنوان دارویی ارگانیک از Merck خریداری شد.

۳. خصوصیت‌سنجی و روش آزمایش

برای حذف یون سدیم موجود در کلینوپتیلولیت و وارد کردن هیدروژن اضافی به ساختار، تبادل یونی به‌کمک محلول ۱ مولار آمونیوم نیترات انجام شد. ده گرم کلینوپتیلولیت به ۲۰۰ سی سی از این محلول اضافه شد و مخلوط فوق به‌مدت ۸ ساعت در دمای ثابت ۸۰°C در حضور کندانسور همزده شد. کلینوپتیلولیت تبادل یونی‌شده از محلول جدا و شسته و سپس به‌مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۱۰°C خشک شد. نمونهٔ حاصل به‌مدت نیم ساعت تحت امواج فراصوتی قرار گرفت و پس از اضافه‌کردن مقادیر معین از استات مس و اسید استیک با نسبت‌های مختلف از نو به‌مدت ده دقیقه تحت تابش امواج فراصوت قرار گرفت. محلول به‌مدت ۱۴ ساعت در دمای ۲۰۰°C درون اتوکلاو قرار گرفت تا اکسید مس به‌روش هیدروترمال سنتز و درون حفره‌های کلینوپتیلولیت بنشیند. نام نمونه‌ها 0Cu-100Clin، 75Cu-25Clin، 50Cu-50Clin، 25Cu-75Clin، 0Cu-100Clin در نظر گرفته شد که عدد کنار Cu درصد وزنی اکسید مس و عدد کنار Clin درصد وزنی کلینوپتیلولیت تبادل یونی شده است.

به هم خوردن نظم ساختاری و ایجاد عیوب ساختاری در اثر تبادل یونی بود. محاسبه اندازه بلورهای اکسید مس از روی معادله شرر در جدول (۱) نشان داد که با ورود کلینوپتیلولیت اندازه بلورهای اکسید مس از ۵۲ نانومتر به ۳۸ نانومتر کاهش می‌یابد. این امر به دلیل دخالت کلینوپتیلولیت در هسته‌زایی اکسید مس است که با فاصله‌انداختن بین هسته‌ها از رشد بلورهای اکسید مس جلوگیری می‌کند و بدین وسیله توزیع ذرات اکسید مس را نیز روی کلینوپتیلولیت بهبود می‌بخشد. با افزایش مقدار کلینوپتیلولیت از ۲۵٪ به ۷۵٪ تغییر چندانی در اندازه بلورهای Cu_2O مشاهده نمی‌شود.



شکل ۱. الگوی پخش پرتو X فتوکاتالیست‌های اکسید مس - کلینتیلولیت با نسبت‌های مختلف.

Figure 1. XRD patterns of copper oxide-clinoptilolite photocatalysts with different portions.

آنالیز BET/BJH برای کلیه نمونه‌های سنتز شده براساس جذب و واجذب گاز نیتروژن در شکل (۲) نشان داد که همه فتوکاتالیست‌های سنتز شده در ایزوترم جذب و دفع حلقه هیستریزس دارند که نشان‌دهنده ساختارهای با حفره‌های مزو است؛

آنالیزهای مختلفی از جمله پراش پرتو ایکس (XRD)^۱ برای مطالعه خواص بلوری، میکروسکوپ الکترونی روبش میدانی (FESEM)^۲ برای مطالعه ریخت‌شناسی، طیف‌سنجی نفوذی- بازتابی (DRS)^۳ برای مطالعه خواص اپتیکی و ویژه (BET)^۴ برای مطالعه خواص بافتی نمونه‌های سنتز شده به کار رفت.

عملکرد نمونه‌های سنتز شده در حذف فتوکاتالیستی تتراسایکلین از آب ارزیابی شد؛ ابتدا ۲۰۰ سی سی پساب آلوده به تتراسایکلین با ۰/۲ گرم از فتوکاتالیست به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای محیط در تماس قرار گرفت تا جذب دارو به وسیله نمونه در تاریکی انجام شود و به تعادل برسد. سپس در حالی که محلول پساب در حمام آب و یخ بود تا دمای پساب در اثر گرمای لامپ از دمای محیط فراتر نرود، لامپ روشن شد. این لامپ، یک لامپ مرئی هالوژن ۱۵۰ وات ساخت شرکت OSRAM آلمان بود که در فاصله پنج سانتیمتری از سطح بالایی پساب قرار داشت. نمونه پساب در فواصل زمانی معین سانتریفیوژ شد و بعد از جداسازی مواد جامد به دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis منتقل می‌شد تا غلظت تتراسایکلین باقی‌مانده در محلول اندازه‌گیری شود. برای این مقصود ارتفاع پیک جذب نور در طول موج ۳۵۸ نانومتر که λ_{max} تتراسایکلین است، مورد نظر بود. برای تعیین درصد حذف دارو در اثر فعالیت فتوکاتالیستی مقدار دارویی که در تاریکی جذب شده بود در نظر گرفته نشد. هر آزمایش حداقل سه بار تکرار شد.

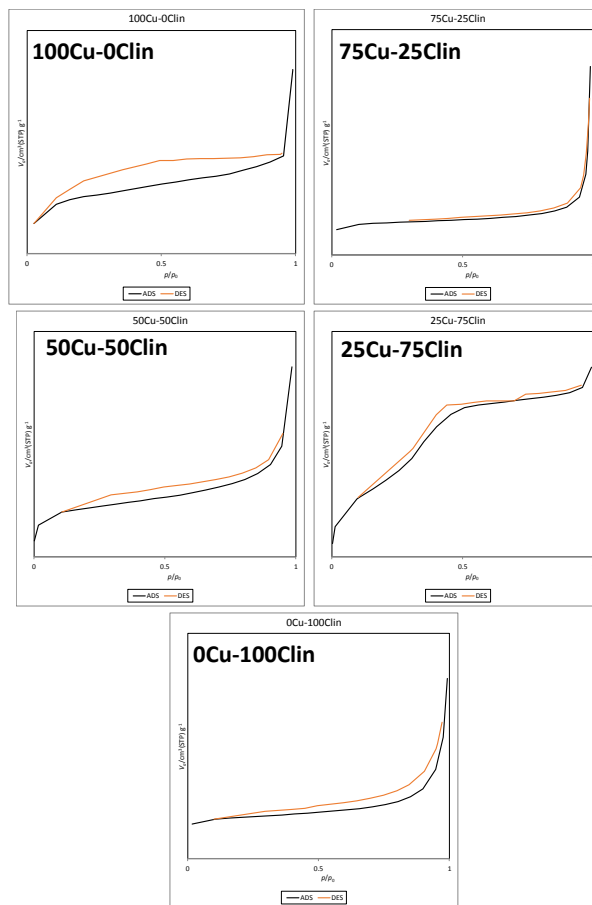
۴. بحث و بررسی نتایج

۴-۱ خصوصیت سنجی

الگوهای XRD فتوکاتالیست‌های اکسید مس - کلینوپتیلولیت سنتز شده با مقادیر اکسید مس در شکل (۱) نشان داده شده است. پیک‌های ظاهر شده در زوایای 2θ برابر با ۳۰، ۳۶/۴، ۴۲/۵ و ۶۱/۸۳ مربوط به بلورهای مکعبی یا اکتاپد Cu_2O بود. مس به صورت فلزی یا اکسید مس به صورت CuO در الگوهای XRD مشاهده نشد [۱۱]. پیک‌های مربوط به کلینوپتیلولیت با ساختار مونوکلینیک به صورت پهن و کوتاه تنها در نمونه‌های حاوی مقادیر بیشتر کلینوپتیلولیت مشاهده شد. دلیل ضعیف بودن پیک‌های کلینوپتیلولیت،

1. X Ray Diffraction
2. Field Emmission Scanning Electron Microscopy
3. UV-vis Diffuse Reflectance Spectroscopy
4. Brunauer-Emmett-Teller

اما به جز در نمونه 25Cu-75Clin، نوع حلقه در همه نمونه ها طبق آیوپاک^۱، از نوع IV است. در نمونه 25Cu-75Clin ایزوترم نهایی به صورت ترکیب دو ایزوترم اکسید مس خالص و کلینوپتیلولیت خالص است. احتمال می رود که در این نمونه اکسید مس و کلینوپتیلولیت به صورت جزیره ای تشکیل شده اند و تداخل چندانی در ساختار هم ندارند. سطح ویژه BET برای نمونه های 25Cu-75Clin، 50Cu-50Clin، 75Cu-25Clin، 100Cu-0Clin 0Cu-100Clin به ترتیب ۱۹، ۶۳، ۱۱۶، ۱۶۵ و ۵۴ به دست آمد که در جدول (۱) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود Cu₂O و کلینوپتیلولیت به صورت خالص هر دو سطح ویژه کمی دارند، ولی حضور هم زمان آن ها منجر به ایجاد یک کامپوزیت با سطح ویژه بیشتر می شود. دما و فشار بالا در روش هیدروترمال است، منجر به همزدگی بسیار شدید اجزا می شود. این مسئله علاوه بر کمک به هسته زایی اکسید مس، موجب از هم پاشیدن کلوخه های کلینوپتیلولیت نیز می شود. ممانعت فضایی که کلینوپتیلولیت بین ذرات اکسید مس ایجاد می کند منجر به رشد محدود ذرات اکسید مس و توزیع مناسب آن ها می شود. نمونه 50Cu-50Clin گرچه بالاترین سطح ویژه را ندارد؛ اما اندازه قطر حفره های آن ۳/۳ نانومتر است. بقیه نمونه ها اندازه حفره هایی بسیار بزرگتر یا کوچک تر داشتند.



شکل ۲. ایزوترم های جذب و دفع گاز نیتروژن در فتوکاتالیست های اکسید مس-کلینتیلولیت با نسبت های مختلف.

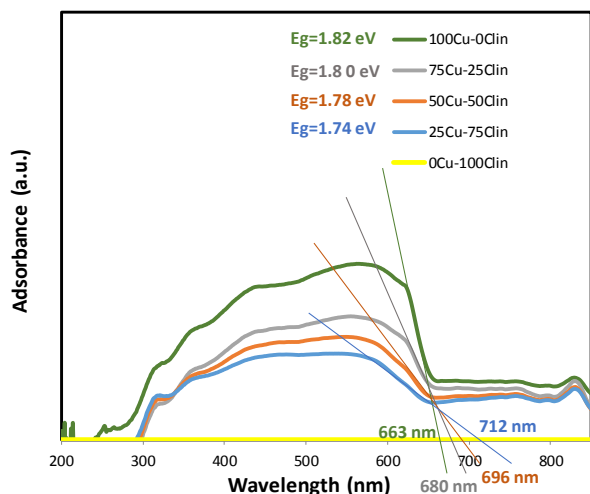
Figure 2. N₂ adsorption and desorption isotherms in copper oxide-clinoptilolite photocatalysts with different portions.

جدول ۱. اطلاعات کریستالوگرافی و بافتی فتوکاتالیست های اکسید مس-کلینتیلولیت با نسبت های مختلف.

Table 1. Crystallographic and textural information of copper oxide-clinoptilolite photocatalysts with different portions.

Photocatalyst	Cu ₂ O crystallite size (nm)	Total pore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter (nm)	BET surface area (m ² /g)
100Cu-0Clin	50	0.012	6.2	19
75Cu-25Clin	38	0.15	7.9	63
50Cu-50Clin	37	0.09	3.3	116
25Cu-75Clin	37	0.13	2.3	165
0Cu-100Clin	-	0.09	9.6	54

نمونه‌های حاوی Cu_2O نور را در هر دو محدوده فرابنفش و مرئی جذب می‌کنند؛ اما قابلیتشان در جذب نور در ناحیه مرئی بیشتر است.



شکل ۴. طیف‌سنجی بازتاب نفوذی فرابنفش- مرئی در فتوکاتالیست‌های اکسید مس - کلینتیلولیت با نسبت‌های مختلف.

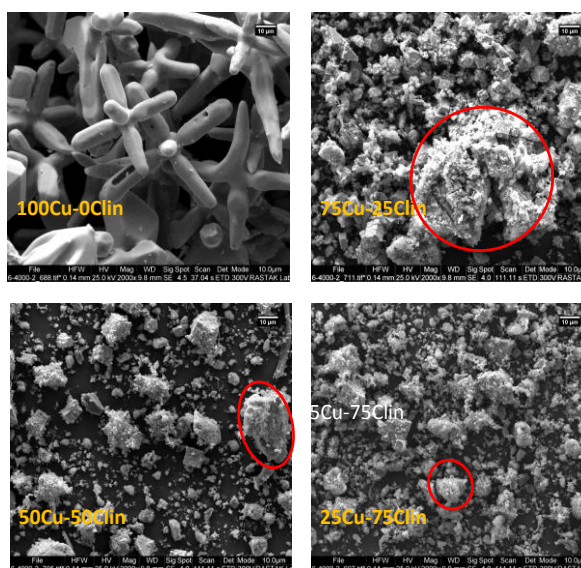
Figure 4. UV-Vis DRS of copper oxide-clinoptilolite photocatalysts with different portions.

لبه‌های جذب و مقادیر گاف انرژی نمونه‌های مورد مطالعه نیز در شکل (۴) نشان داده شده‌اند. مقادیر گاف انرژی از روی لبه جذب حساب شد $(E_g \text{ (eV)} = \text{Absorption edge (nm)} / 1240)$ که مقایسه آن‌ها نشان می‌دهد که در همه نمونه‌های حاوی اکسید مس گاف انرژی کمتر از ۲ eV است که با کاهش مقدار اکسید مس گاف انرژی نیز اندکی کوچک‌تر می‌شود.

۴-۲ تصفیه پساب آلوده به تتراسایکلین به کمک فتوکاتالیست‌های اکسید مس - کلینتیلولیت

ابتدا مقدار جذب تتراسایکلین روی نمونه‌های 100Cu-0Clin، 0Cu-100Clin، 25Cu-75Clin، 50Cu-50Clin، 75Cu-25Clin در غیاب نور برای مدت ۱۲۰ دقیقه بررسی شد تا میزان جذب دفع دارو روی نمونه‌های مورد مطالعه به تعادل برسد. نتایج نشان داد که نمونه 25Cu-75Clin بیشترین مقدار جذب دارو را داشت و نزدیک به ۸۸٪ تتراسایکلین اولیه را حذف کرد. سطح ویژه زیاد این نمونه طبق نتایج BET یک دلیل جذب زیاد دارو به وسیله

از آنالیز FESEM برای مشاهده ریخت‌شناسی فتوکاتالیست‌های سنتز شده بهره گرفته شد (شکل (۳)). در نمونه اکسید مس خالص، اکتاپدهای بسیار بزرگ و میکرومتری اکسید مس مشاهده شد. در برخی مراجع تشکیل سوپرپلورهای اکتاپد اکسید مس از منبع اولیه نمک استات نظیر آنچه در این کار مشاهده شد، گزارش شده است [۱۲-۱۳]. کلینوپتیلولیت در تمامی نمونه‌ها با یک ریختمان لوح‌مانند بدون تغییر شکل مشاهده می‌شود. نکته جالب توجه تغییر ریخت‌شناختی اکسید مس در نمونه‌های حاوی کلینوپتیلولیت است. در Cu_2O در حضور کلینوپتیلولیت ذرات کوچک‌تری در اندازه نانومتری دارد و حالت اکتاپد ندارد. هم‌چنین با افزایش مقدار کلینوپتیلولیت اندازه کلوخه‌های Cu_2O نیز کاهش یافته است (دایره قرمز). این مشاهده دخالت کلینوپتیلولیت را در هسته‌زایی اکسید مس، ایجاد فاصله بین ذرات اکسید مس، جلوگیری از رشد ذرات و در نتیجه توزیع آن را در ابعاد کوچک نانومتری نشان می‌دهد.

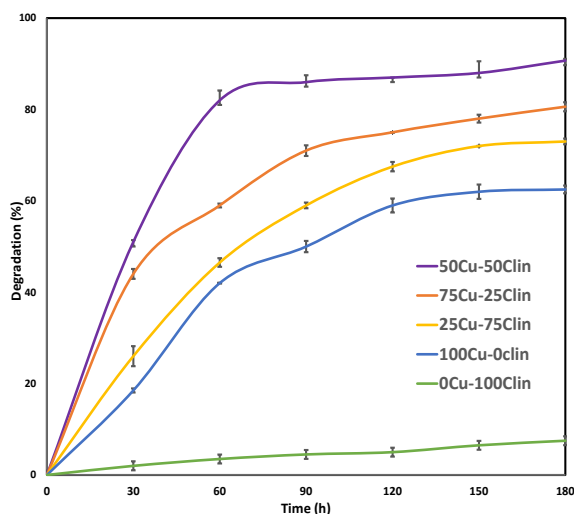


شکل ۳. تصاویر FESEM فتوکاتالیست‌های اکسید مس - کلینوپتیلولیت با نسبت‌های مختلف.

Figure 3. FESEM pictures of copper oxide-clinoptilolite photocatalysts with different portions.

میزان جذب نور در طول موج‌های مختلف و لبه جذب نور در مواد سنتز شده به کمک آنالیز UV-Vis DRS تعیین شد که نتایج در شکل (۴) ارائه شده است. مشابه با نتایج [۱۴]، کلینوپتیلولیت خالص مقدار ناچیزی نور جذب می‌کند؛ ولی با قرار گرفتن اکسید مس بر روی آن متناسب با مقدار اکسید مس جذب نور زیاد می‌شود. همه

یک دلیل این که با وجود سطح زیاد 25Cu-75Clin، این نمونه فعالیت کاتالیستی بیشینه ندارد، عدم بهم بستگی دو ماده سازنده آن است که در ایزوترم جذب و دفع آنالیز BET نیز دیده شد. این موضوع باعث شده فعالیت فتوکاتالیستی این نمونه کم باشد؛ زیرا همان طور که در DRS مشاهده می شود کلیه نمونه ها به دلیل گاف انرژی باریک در معرض باز ترکیبی الکترون و حفره هستند. بهم بستگی اکسید مس و کلینوپتیلولیت باعث می شود تا بارهای تشکیل شده در سطح زئولیت به دام بیفتند و باز ترکیب نشوند؛ لذا فعالیت فتوکاتالیستی بهبود یابد که در نمونه 25Cu-75Clin طبق آنالیز BET این بهم بستگی وجود ندارد.



شکل ۵. درصد تخریب تتراسایکلین به کمک فتوکاتالیست های اکسید مس- کلینتیلولیت با نسبت های مختلف تحت تابش نور مرئی، pH برابر با ۷، مقدار کاتالیست ۱ g/l و غلظت اولیه دارو برابر با ۳۰ ppm

Figure 5. Tetracycline degradation percent using copper oxide-clinoptilolite photocatalysts with different portions under visible light irradiation, pH=7, catalyst loading= 1 g/l and initial drug concentration of 30 ppm.

۳-۴ بررسی تأثیر مشخصه های عملیاتی

نانوفتوکاتالیست 50Cu-50Clin برای بررسی تأثیر مشخصه های عملیاتی بررسی شد. بررسی تأثیر pH حائز اهمیت است؛ زیرا اسیدیته محلول پساب یکی از فاکتورهای تعیین کننده در میزان جذب تتراسایکلین و در ادامه تخریب آن است. جدول (۲) ردیف های ۱، ۲ و ۳ اثر تغییر اسیدیته را در تخریب فتوکاتالیستی

این نمونه است. نمونه های تک جزئی مقادیر جذب کمی داشتند (۱۸٪ نمونه اکسید مس خالص و ۲۱٪ نمونه کلینوپتیلولیت خالص) که این مسئله لزوم حضور مؤثر دو جزء اکسید مس و کلینوپتیلولیت را در ایجاد یک جاذب مؤثر نشان می دهد. نمونه های 50Cu-50Clin و نمونه 75Cu-25Clin نیز به ترتیب ۶۳٪ و ۲۳٪ از تتراسایکلین اولیه را جذب کردند.

در ادامه حذف تتراسایکلین به کمک فتوکاتالیست های اکسید مس- کلینوپتیلولیت سنتز شده در مدت ۱۸۰ دقیقه مطالعه و نتایج در شکل (۵) نشان داده شد. برای محاسبه قدرت فعالیت فتوکاتالیستی به تنهایی، غلظت تتراسایکلین باقی مانده پس از جذب به عنوان غلظت اولیه مد نظر قرار گرفت تا صرفاً فعالیت فتوکاتالیستی و نه فعالیت نمونه به عنوان جاذب+فتوکاتالیست بررسی شود. مقدار انحراف استاندارد مقادیر به دست آمده نیز نشان داده شده که همگی نشان از دقت بالا و تکرارپذیری آزمایش ها دارد. میزان حذف فتوکاتالیستی نمونه کلینوپتیلولیت خالص کمترین میزان حذف بین نمونه های مورد مطالعه بود که این نتیجه فعالیت فتوکاتالیستی ناچیز کلینوپتیلولیت را نشان می دهد. پیش از این آنالیز DRS نیز نشان داده بود این ماده قادر به جذب نور نیست. گرچه فعالیت نمونه اکسید مس خالص نسبت به نمونه های دوجزئی در تخریب فتوکاتالیستی تتراسایکلین کم تر بود؛ اما میزان فعالیت فتوکاتالیستی آن در تخریب دارو نسبت به نمونه کلینوپتیلولیت خالص بسیار زیادتر بود (۶۲/۵٪). در نمونه حاوی ۷۵٪ اکسید مس، میزان تخریب فتوکاتالیستی به ۸۰/۶٪ افزایش یافت. در نمونه حاوی ۵۰ درصد اکسید مس، میزان تخریب به بیشینه یعنی ۹۰/۷٪ درصد رسید. با کاهش درصد اکسید مس به ۲۵٪، میزان تخریب کاهش یافت و برابر با ۷۳٪ شد. بیشترین درصد تخریب فتوکاتالیستی مربوط به فتوکاتالیست 50Cu-50Clin بود. این نمونه دارای بلورهای کوچک Cu₂O است (XRD). همچنین کلوخگی در اکسیدهای مس در این نمونه قابل توجه نیست (FESEM) که موجب دسترسی ذرات اکسید مس می شود. طبق DRS جذب نور در این نمونه در ناحیه مرئی که لامپ ساطع می کند، مناسب است. سطح ویژه BET این نمونه زیاد است و اندازه حفره ها نیز مناسب با اندازه تتراسایکلین است که این موارد جذب و به دنبال آن تخریب تتراسایکلین را افزایش می دهد.

نور کاهش می‌یابد و در نتیجه حذف تتراسایکلین کم می‌شود [۱۹]. پساب‌های با غلظت‌های اولیه ۳۰، ۴۰ و ۵۰ ppm تتراسایکلین انتخاب و میزان حذف تتراسایکلین در هر کدام از این غلظت‌ها آزمایش شد. با افزایش غلظت اولیه دارو، درصد حذف کاهش یافته است (ردیف‌های ۸، ۹ و ۱۰). درصد حذف در غلظت‌های ۳۰ ppm، ۴۰ و ۵۰ به ترتیب برابر با ۷۳٪، ۹۰٪ و ۶۲٪ حاصل شد.

جدول ۲. تأثیر مشخصه‌های عملیاتی بر عملکرد نمونه

فتوکاتالیستی 50Cu-50Clin

Table 2. Effect of operating parameters on the performance of 50Cu-50Clin photocatalyst.

No.	pH	Catalyst content (g/l)	Initial Concentration of drug (ppm)	Degradation (%)
1	3	1	30	33
2	7	1	30	90.7
3	11	1	30	64
4	7	0	30	8
5	7	0.5	30	78
6	7	1	30	90.7
7	7	1.5	30	33
8	7	1	30	90.7
9	7	1	40	73
10	7	1	50	62

غلظت اولیه دارو در مقدار مناسب برای غلبه بر کل مقاومت حاصل از انتقال جرم دارو بین فازهای موجود ضروری است. افزایش غلظت تتراسایکلین موجب رقابت مولکول‌های آلاینده اصلی و محصولات جانبی می‌شود. در این حالت جایگاه فعال کمتری در اختیار تتراسایکلین قرار دارد و در نتیجه درصد کمتری از آن حذف می‌شود. در غلظت‌های زیاد ممکن است تتراسایکلین به جای کاتالیست درگیر جذب نور شود که این نیز سبب کاهش فعالیت فتوکاتالیستی می‌شود [۲۰]. علاوه بر این، افزایش غلظت دارو می‌تواند مواد واسطه زیادی تولید کند که روی سطح فتوکاتالیست را اشغال می‌کنند. هم‌چنین در این حالت رادیکال‌های هیدروکسیل به‌عنوان واکنش‌دهنده اصلی کمتر جذب می‌شوند که خود، تخریب را کاهش می‌دهد [۲۱].

تتراسایکلین نشان می‌دهد. در این آزمایش‌ها برای تنظیم pH از محلول HCl یا محلول NaOH استفاده شد. میزان حذف در pHهای ۳، ۷، ۱۱ پس از اتمام تابش، به ترتیب ۳۳٪، ۹۰٪ و ۶۴٪ بود. تتراسایکلین در $pH < 3/3$ ، کاتیونی، در $pH < 7/68$ خنثی و در $pH < 9/68$ آنیونی است. در برخی مطالعات گفته شده که تتراسایکلین در pH بزرگ‌تر از ۷/۶۸ آنیونی است و محدوده خاصی برای کاتیونی بودن ندارد [۱۶-۱۵]. همان‌طور که مشاهده می‌شود در اسیدیته خنثی حد اکثر تخریب تتراسایکلین اتفاق می‌افتد و این در حالی است که با توجه به pH_{pzc} ، در این محدوده سطح فتوکاتالیست منفی است و تتراسایکلین نیز به‌صورت خنثی است. در این حالت الکترون‌های موجود روی سطح جامد الکترون‌های موجود در تتراسایکلین را رانده و پروتون‌های باقی‌مانده در سطح را جذب می‌کنند. در این حالت از باز ترکیب جفت‌های الکترون-حفره جلوگیری می‌شود و حفره‌های بیشتری برای تخریب تتراسایکلین در دسترس خواهند بود [۱۷]. در مقابل در $pH = 3$ حد اقل تخریب تتراسایکلین مشاهده شد. چنان‌که گفته شد با توجه به pH_{pzc} در pH برابر با ۳ بار مثبت روی فتوکاتالیست را فرا گرفته است و تتراسایکلین نیز به‌صورت مثبت یونیزه شده است؛ لذا در این حالت دافعه اتفاق می‌افتد و تخریب تتراسایکلین به کمترین مقدار خود می‌رسد. در $pH = 11$ نیز با توجه به بار سطحی فتوکاتالیست و نحوه یونیزه شدن داروی مورد مطالعه، حفره‌های بیشتری نسبت به $pH = 3$ برای واکنش وجود دارد.

مقدار حذف تتراسایکلین علاوه بر pH تحت تأثیر مقدار فتوکاتالیست به کاررفته نیز است. بدین منظور تأثیر سه مقدار مختلف کاتالیست ۱/۵، ۱ و ۱/۵ گرم بر لیتر بررسی شد (ردیف‌های ۶، ۷ و ۸). هم‌چنین آزمایش در غیاب فتوکاتالیست و تنها زیر تابش نور (فتولیز) نیز انجام گرفت (ردیف ۴). درصد تخریب تتراسایکلین به کمک نور بسیار کم بود (حدود ۸٪) که این نتیجه مقاومت تتراسایکلین را در برابر تخریب نوری نشان می‌دهد. میزان حذف در مقادیر کاتالیست ۱/۵، ۱ و ۱/۵ گرم بر لیتر به ترتیب ۷۸٪، ۹۰٪ و ۳۳٪ به دست آمد. با افزایش مقدار کاتالیست از ۱/۵ g/l به ۱ g/l تعداد جایگاه‌های فعال فتوکاتالیستی افزایش می‌یابد [۱۸]. اما با افزایش مقدار فتوکاتالیست مصرفی به بیش از ۱ g/l به علت افزایش مقادیر جامد در محیط و افزایش کدورت، تمرکز نور دچار اختلال می‌شود، جذب

۵. آینده پژوهش در فتوکاتالیست‌ها

درجه بلوغ فناوری در فتوکاتالیست‌ها کم است و چالش‌هایی هم‌چون نبود یک فتوکاتالیست ارزان، فعال و پایدار که قادر به فعالیت زیاد تحت نور مرئی باشد و یا نبود طراحی مناسب برای فتوراکتور که شکل‌بندی آن هم‌زمان انتقال جرم، حرارت و نور را به‌نحو مطلوبی پیش ببرد، صنعتی شدن آن را به تأخیر انداخته است؛ اما برتری‌های فراوانی که تصفیه فتوکاتالیستی دارد، مانند آسان، سریع و پربازده بودن سبب شده تا محققان از پاننشیند و هرروز فتوکاتالیست‌ها و فتوراکتورهای جدیدی را بیازمایند. نسل جدید فتوکاتالیست‌ها و میکروفتوراکتورهایی که در آن نسبت سطح به حجم زیاد است و نحوه انتقال نور، فعالیت آن‌ها را بهبود داده، مؤید این تحقیقات است.

۶. نتیجه‌گیری

در این کار، فتوکاتالیست‌های اکسید مس-کلینوپتیلولیت با درصد‌های مختلف سنتز شد و برای تخریب تتراسایکلین به کار رفت. این مطالعه نشان داد که حضور هم‌زمان اکسید مس و کلینوپتیلولیت در کنترل اندازه ذرات و درجه کلوخگی اکسید مس نقش دارد و بقیه خواص را مانند میزان جذب نور، گاف انرژی، جذب آلاینده و غیره نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد. در بین نمونه‌های دو جزئی، نمونه 50Cu-50Clin که علاوه بر جذب نور بالا، اندازه گاف انرژی مناسبی نیز داشت، فعالیت فتوکاتالیستی بالاتری نشان داد. این نمونه هم‌چنین دارای سطح ویژه زیاد و اندازه حفره‌های مناسب برای ورود و خروج تتراسایکلین و محصولات حاصل از تخریب آن بود. بررسی تأثیر مشخصه‌های عملیاتی نشان داد که pH، مقدار کاتالیست و غلظت اولیه دارو بر مقدار حذف دارو تأثیر دارند و با تنظیم آن‌ها می‌توان بازده فرایند فتوکاتالیستی را افزایش داد. فتوکاتالیست اکسید مس-کلینوپتیلولیت یک فتوکاتالیست بسیار ارزان قیمت بود که روش سنتز آسانی داشت. مقدار درصد حذف زیاد تتراسایکلین تحت تابش نور مرئی به کمک این نمونه این امید را ایجاد می‌کند که با این فتوکاتالیست و تحت تابش نور خورشید نیز بتوان پساب بیمارستانی را که مقادیر زیادی دارو با پایداری محیطی زیاد دارد، تصفیه کرد.

مراجع

- [1] Horikoshi, S., Serpone, N., "Can the photocatalyst TiO_2 be incorporated into a wastewater treatment method? Background and prospects", *Catalysis Today*. Vol. 340, pp. 334-346, (2020).
- [2] Areerachakul, N., Sakulphaemaruehai, S., Johir, M., Kandasamy, J., Vigneswaran, S., "Photocatalytic degradation of organic pollutants from wastewater using aluminium doped titanium dioxide", *Journal of water process engineering*. Vol. 27, pp. 177-184, (2019).
- [3] Choi, J., Oh, H., Han, S. W., Ahn, S., Noh, J., Park, J. B., "Preparation and characterization of graphene oxide supported Cu, Cu_2O , and CuO nanocomposites and their high photocatalytic activity for organic dye molecule", *Current Applied Physics*. Vol. 17 (2), pp. 137-145, (2017).
- [4] Ai, Z., Zhang, L., Lee, S., Ho, W., "Interfacial hydrothermal synthesis of $\text{Cu@Cu}_2\text{O}$ core-shell microspheres with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity", *The Journal of Physical Chemistry C*. Vol. 113 (49), pp. 20896-20902, (2009).
- [5] Ramesh, K., Reddy, K. S., Rashmi, I., Biswas, A., Rao, A. S., "Crystal morphology and differential meso-micro pore-volume distribution patterns of clinoptilolite fractions", *Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section B: Biological Sciences*. Vol. 85 (1), pp. 85-91, (2015).
- [6] Pourtaheri, A., Nezamzadeh-Ejehieh, A., "Enhancement in photocatalytic activity of NiO by supporting onto an Iranian clinoptilolite nano-particles of aqueous solution of cefuroxime pharmaceutical capsule", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. Vol. 137, pp. 338-344, (2015).
- [7] Davari, N., Farhadian, M., Nazar, A. R. S., Homayoonfal, M., "Degradation of diphenhydramine by the photocatalysts of $\text{ZnO/Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ based on clinoptilolite: Structural and operational comparison", *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Vol. 5 (6), pp. 5707-5720, (2017).
- [8] Heidari, Z., Alizadeh, R., Ebadi, A., Oturan, N., Oturan, M. A., "Efficient photocatalytic degradation of furosemide by a novel sonoprecipitated ZnO over ion exchanged clinoptilolite nanorods", *Separation and Purification Technology*. Vol. 242, p. 116800, (2020).
- [9] Mehrabanpour, N., Nezamzadeh-Ejehieh, A., Ghattavi, S., "A comparative photocatalytic activity between PbS NPs and PbS -clinoptilolite towards Cefotaxime", *Solid State Sciences*. Vol. 131, p. 106953, (2022).

- [10] Jodeyri, M., Haghighi, M., Shabani, M., "Plasmon-assisted demolition of antibiotic using sono-photoreduction decoration of Ag on 2D C₃N₄ nanophotocatalyst enhanced with acid-treated clinoptilolite", *Ultrasonics Sonochemistry*. Vol. 54, pp. 220-232, (2019).
- [11] Zou, W., Zhang, L., Liu, L., Wang, X., Sun, J., Wu, S., Deng, Y., Tang, C., Gao, F., Dong, L., "Engineering the Cu₂O-reduced graphene oxide interface to enhance photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light", *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 181, pp. 495-503, (2016).
- [12] Chang, Y., Zeng, H. C., "Manipulative synthesis of multipod frameworks for self-organization and self-amplification of Cu₂O microcrystals", *Crystal growth & design*. Vol. 4 (2), pp.273-278, (2004).
- [13] Yang, H., Liu, Z. -H., "Facile synthesis, shape evolution, and photocatalytic activity of truncated cuprous oxide octahedron microcrystals with hollows", *Crystal growth & design*. Vol. 10 (5), pp. 2064-2067, (2010).
- [14] Nezamzadeh-Ejehieh, A., Bahrami, M., "Investigation of the photocatalytic activity of supported ZnO-TiO₂ on clinoptilolite nano-particles towards photodegradation of wastewater-contained phenol", *Desalination and Water Treatment*. Vol. 55 (4), pp. 1096-1104, (2015).
- [15] Liu, Q., Zheng, Y., Zhong, L., Cheng, X., "Removal of tetracycline from aqueous solution by a Fe₃O₄ incorporated PAN electrospun nanofiber mat", *Journal of Environmental Sciences*. Vol. 28, pp. 29-36, (2015).
- [16] Zhou, Y., Liu, X., Xiang, Y., Wang, P., Zhang, J., Zhang, F., Wei, J., Luo, L., Lei, M., Tang, L., "Modification of biochar derived from sawdust and its application in removal of tetracycline and copper from aqueous solution: adsorption mechanism and modelling", *Bioresource Technology*. Vol. 245, pp. 266-273, (2017).
- [17] Fu, Y., Peng, L., Zeng, Q., Yang, Y., Song, H., Shao, J., Liu, S., Gu, J., "High efficient removal of tetracycline from solution by degradation and flocculation with nanoscale zerovalent iron", *Chemical Engineering Journal*. Vol. 270, pp. 631-640, (2015).
- [18] Safari, G., Hoseini, M., Seyedsalehi, M., Kamani, H., Jaafari, J., Mahvi, A., "Photocatalytic degradation of tetracycline using nanosized titanium dioxide in aqueous solution", *International Journal of Environmental Science and Technology*. Vol. 12 (2), pp. 603-616, (2015).
- [19] Ahmed, S., Rasul, M., Brown, R., Hashib, M., "Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: a short review", *Journal of environmental management*. Vol. 92 (3), pp. 311-330, (2011).
- [20] Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery", *Catalysis today*. Vol. 53 (1), pp. 51-59, (1999).
- [21] Logan, T. J., "Economics of Carbon Sequestration in Forestry", first edition, CRC Press, Taylor and Francis Group, London, p.125, (1997).
- [22] Tang, X., Ni, L., Han, J., Wang, Y., "Preparation and characterization of ternary magnetic g-C₃N₄ composite photocatalysts for removal of tetracycline under visible light", *Chinese Journal of Catalysis*. Vol. 38 (3), pp. 447-457, (2017).