

بهینه‌سازی و مدل‌سازی حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از نانوکاتالیست $TiO_2/N/S$ در حضور نور مرئی در محلول‌های آبی

سید عبدالمحمد سادات^۱، لیدا سلیمی^{۱*}، حسین غفوریان^۲، لیندا یادگاریان حاجی‌آبادی^۲، سید محمدتقی ساداتی‌پور^۳

^۱گروه مهندسی محیط زیست، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، ^۲گروه شیمی دریا، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، ^۳گروه حفاظت از محیط زیست دریایی و آلودگی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، ^۴گروه ژئومحیط زیست دریایی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخ وصول: ۱۴۰۰/۰۹/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۲/۲۴

زمینه و هدف: امروزه تولید پساب‌های حاوی ترکیبات دارویی، از جمله تتراسایکلین‌ها یکی از تهدیدات عمده محیط زیست و به خطر افتادن سلامتی انسان می‌باشند. بر این اساس، نیاز به یک سیستم کارآمد برای حذف این ترکیبات از محیط‌های آبی احساس می‌شود. لذا هدف از این تحقیق بهینه‌سازی و مدل‌سازی حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از نانوکاتالیست $TiO_2/N/S$ در حضور نور مرئی در محلول‌های آبی بود.

روش بررسی: در این مطالعه تجربی که در سال ۱۳۹۸ انجام شد، ابتدا نسبت به سنتز نانوکاتالیست با روش سل-ژل اقدام و سپس مشخصات آن با استفاده از آنالیزهای SEM، XRD، EDS، BET مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله دوم، با تغییر شرایط واکنش از قبیل تغییر دوز فتوکاتالیست سنتز شده (۱-۲/۰) گرم در لیتر، غلظت تتراسایکلین (۵۰-۱) میلی‌گرم در لیتر، زمان واکنش (۹۰-۲) دقیقه و pH محلول (۱۰-۲) و با تابش نور مرئی جهت حذف تتراسایکلین از پساب سنتتیک و تأثیر این متغیرها بر روی عملکرد فرایند به روش سطح پاسخ و با متد CCD و تعیین شرایط بهینه، بررسی سینتیک واکنش، میزان معدنی شدن تتراسایکلین و عملکرد فتوکاتالیست در تصفیه فاضلاب واقعی مورد ارزیابی قرار گرفت. تعیین میزان تتراسایکلین به روش فاز معکوس کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) انجام شد. داده‌های جمع‌آوری شده با استفاده از آزمون آماری آنالیز واریانس تجزیه و تحلیل شدند.

یافته‌ها: حداکثر راندمان حذف تتراسایکلین با این فرآیند در شرایط بهینه با pH برابر ۶ و زمان ۵۶ دقیقه و غلظت تتراسایکلین ۱۳ میلی‌گرم در لیتر و مقدار کاتالیست ۱/۲ گرم بر لیتر ۷۷ درصد بود. راندمان معدنی شدن آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین در شرایط بهینه ۴۷ درصد و مطالعه سینتیک نشان داد که داده‌ها به خوبی از مدل شبه درجه اول پیروی و این فرآیند تتراسایکلین را در فاضلاب بیمارستان امام سجاده (ع) یاسوج ۷۲ درصد حذف کند.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد که کارایی فرایند فوتوکاتالیستی $TiO_2/N/S$ در معرض تابش نور مرئی در حذف تتراسایکلین به دلیل عدم تولید محصولات جانبی و همچنین محصولات نهایی معدنی (دی اکسید کربن و آب) به عنوان یک فرآیند مطلوب می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: حذف تتراسایکلین، مطالعه سینتیک، فرایند فتوکاتالیستی، نور مرئی، کاتالیست

*نویسنده مسئول: لیدا سلیمی، تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، گروه مهندسی محیط زیست

Email: l_salimi@iau-tnb.ac.ir

مقدمه

در سال‌های اخیر تولید پساب‌های حاوی ترکیبات دارویی، یکی از تهدیدات عمده محیط‌زیست به شمار می‌رود (۱). ورود مواد دارویی و آنتی‌بیوتیک‌ها و همچنین متابولیت‌های حاصل از آن‌ها در محیط‌های آبی، نگرانی‌های زیادی را به دنبال داشته است (۲ و ۳) از عواملی که باعث آزاد شدن آنتی‌بیوتیک‌ها به محیط می‌شوند، می‌توان به فاضلاب‌های شهری، فاضلاب‌های صنایع داروسازی، زائادات حیوانی، شیرابه مواد زائد جامد اشاره کرد (۴ و ۵) وجود این آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط‌های آبی می‌تواند باعث بروز واکنش‌های مختلف از آلرژی‌های ساده گرفته تا در برخی موارد مسمومیت و تهدید سلامت انسان گردند (۶ و ۷). تتراسایکلین از جمله آنتی‌بیوتیک‌هایی است که به جز مصارف انسانی به وفور در زمینه دامپزشکی و کشاورزی استفاده می‌شود. طبیعت هیدروفیلیک و فراریت کم این ترکیب منجر به مقاومت چشم‌گیر آن در محیط‌های آبی شده است (۸). با توجه به پژوهش‌های اخیر حضور تتراسایکلین در محیط‌های آبی، سبب اختلال در رشد برخی موجودات و ایجاد مشکلات استروژنیک و مختل شدن غدد درون‌ریز می‌شود (۹). در صورت ورود آنتی‌بیوتیک‌ها از جمله تتراسایکلین به خاک می‌توانند به وسیله گیاهان، محصولات و موجودات ساکن خاک جذب شده و منجر به ایجاد مشکلات بهداشتی برای انسان شوند (۱۰ و ۱۱). بیش‌ترین سطح باقیمانده تتراسایکلین در بافت دام‌ها به جهت حفظ سلامتی

انسان که به وسیله WHO/FAO گزارش شده است میزان ۲۰۰ نانوگرم در گرم در بافت ماهیچه‌ای، ۶۰۰ نانوگرم در کیلوگرم و ۱۲۰۰ نانوگرم در گرم در بافت چربی و کلیه‌ها می‌باشد (۱۲). تاکنون روش‌های مختلفی همچون جذب با کربن فعال و غشاها برای حذف این ترکیبات دارویی استفاده گردیده است، اما این روش‌ها آلاینده را از بین نمی‌برند، بلکه تنها آن را از یک فاز به فاز دیگر منتقل می‌کنند (۱۳). امروزه فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به عنوان جایگزینی برای فرآیندهای مذکور استفاده می‌شود که شامل تولید و استفاده از رادیکال هیدروکسیل آزاد (OH^*) به عنوان یک اکسیدکننده قوی برای تجزیه ترکیباتی است که نمی‌توانند به وسیله اکسیدان‌های معمول مثل اکسیژن، ازن و کلر تجزیه شوند (۱۴ و ۱۵). یکی از فرآیندهای بسیار جالب در این بین، فرآیند اکسیداسیون نانو فتوکاتالیستی^(۱) می‌باشد که در آن از یک ترکیب به عنوان فتوکاتالیست نظیر TiO_2 استفاده می‌گردد. دلیل افزایش توجه به فرآیند نانوفتوکاتالیستی این است که این فرآیند تحت شرایط محیطی انجام می‌شود و نیاز به اکسیدکننده‌های گران قیمت نداشته، کاتالیست آن ارزان و غیر سمی بوده و به وسیله اشعه ماوراء بنفش و نور مرئی می‌توان آن را فعال نمود (۱۶). یک روش کارآمد در اصلاح فتوکاتالیست اکسید تیتانیوم و فعال کردن آن تحت نور مرئی، جایگزینی یون اکسیژن با آنیون‌هایی

1-Nano-Photocatalytic

آلفای برابر ۲) و با سه بار تکرار (۳×۳۴) برآورد شد. برای به دست آوردن سینتیک حذف ۱۲ آزمایش و برای به دست آوردن راندمان حذف تعداد ۳ آزمایش در شرایط بهینه پیشنهادی نرم‌افزار انجام شد و هم‌چنین ۳ نمونه برای بررسی راندمان حذف تتراسایکلین از نمونه فاضلاب بیمارستانی در شرایط بهینه پیشنهادی در نظر گرفته شد. در این مطالعه ابتدا کاتالیست $TiO_2/N/S$ سنتز و بعد مشخصات آن بررسی و سپس شرایط بهینه حذف آلاینده تتراسایکلین مشخص گردید. سینتیک فرآیند و میزان معدنی شدن آنتی‌بیوتیک و عملکرد فتوکاتالیست در تصفیه فاضلاب واقعی مورد ارزیابی قرار گرفت.

تتراسایکلین با فرمول شیمیایی $C_{22}H_{24}N_2O_8$ و خلوص ۹۸ درصد از شرکت سیگما تهیه شد. از مواد شیمیایی تیتانیوم بوتوکسید ($(Ti(OBu)_4$)، اتانول، $NaOH$ و تیوره (CH_4N_2S) برای سنتز فتوکاتالیست استفاده شد. تمام مواد شیمیایی از محصولات Merck بودند و برای تهیه محلول‌ها از آب دی‌یونیزه استفاده شد. شناسایی و تعیین میزان آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین به روش فاز معکوس کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) انجام شد. شرایط کروماتوگرافی شامل فاز متحرک: استون نیتریل ۰/۰۱ مولار و محلول اسید اگزالیک است که به ترتیب با نسبت ۳۰:۷۰ به عنوان شستشو دهنده در طول موج ۳۶۵ نانومتر از آشکار ساز UV مورد استفاده قرار گرفته و در نهایت باقیمانده غلظت

نظیر؛ N^{3+} ، C^{4+} ، S^{4+} ، X^- (F^- ، Cl^- ، Br^-) است که منجر به باریک شدن لایه انرژی آن می‌گردد (۱۷). با توجه به عدم حذف کامل آنتی‌بیوتیک‌ها در فرآیندهای تصفیه بیولوژیکی فاضلاب (۱۸) و کمبود پژوهش‌های جامع در زمینه حذف تتراسایکلین و این مهم که استفاده از فرآیندهای فتوکاتالیست نانو ذرات ارزان‌تر و سازگار با محیط‌زیست می‌باشد، لذا هدف از این تحقیق بهینه‌سازی و مدل‌سازی حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از نانوکاتالیست $TiO_2/N/S$ در حضور نور مرئی در محلول‌های آبی بود.

روش بررسی

این یک مطالعه تجربی می‌باشد که در سال ۱۳۹۸ انجام شد. راکتور مورد استفاده در این مطالعه از نوع جریان ناپیوسته به صورت جریان مایع مخلوط بود. جامعه هدف عبارت است از فاضلاب سنتتیک حاوی مقادیر مورد نظر از آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین تهیه شده در محیط آزمایشگاه که با تغییر شرایط واکنش از قبیل تغییر دوز فتوکاتالیست سنتز شده (۰/۲-۱) گرم در لیتر، غلظت تتراسایکلین (۱-۵۰) میلی‌گرم در لیتر، زمان واکنش (۲-۹۰) دقیقه و pH محلول (۲-۱۰)، با تابش نور مرئی نسبت به تعیین شرایط بهینه جهت حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از پساب سنتتیک اقدام گردید. جهت انجام پژوهش ۱۰ نمونه پیش‌آزمون و هم‌چنین تعداد نمونه‌ها بر اساس روش طراحی آزمایشات^(۱) متد طراحی مرکب مرکزی^(۲) ۳۴ عدد (با

1-Design of Experiments
2-Central Composite Design

تتراسایکلین در این طول موج مشخص سنجش شد. ستون مورد استفاده C18 OCD، ۵ میکرومتر، $4/6 \times 250$ میلی‌متر بود. مشخصات نانوکاتالیست با استفاده از روش‌هایی مثل میکروسکوپ الکترونی عبوری برای بررسی شکل و اندازه کاتالیست، پراش اشعه ایکس به منظور تعیین فاز کریستالی نانوذره، میکروسکوپ الکترونی روبشی برای مشخص کردن مورفولوژی و ویژگی‌های سطحی فتوکاتالیست سنتز شده و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس برای تأیید حضور ازت و گوگرد در ساختار کاتالیست و از تئوری BET جهت تعیین مساحت سطح ویژه، حجم و توزیع اندازه حفرات کاتالیست استفاده شد. در این آزمایش از یک محفظه طراحی شده که در بالای آن یک لامپ بانورمرئی با توان ۳۵۰ وات و شدت ۹۵ میلی‌وات بر سانتی‌متر مربع و با طول موج در محدوده ۳۸۰-۹۰۰ نانومتر تعبیه شده بود، استفاده شد. شدت لامپ در فاصله ۷ سانتی‌متری، در زمان‌های مختلف، با استفاده از اسپکترومتری با تفکیک پذیری بالا کنترل و مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. برای خنک‌سازی لامپ نورمرئی از یک فن ۱۰ استفاده شد. برای اختلاط کامل و گردش پیوسته محتویات بشر از یک هم‌زن مغناطیسی و مگنت با دور ۱۰۰ دور در دقیقه استفاده شد. شماتیک راکتور مورد استفاده در شکل ۱ آورده شده است.

از روش سسل - ژل برای ساخت کاتالیست اصلاح شده TiO_2 استفاده شد. در این روش ابتدا ۱۲ میلی‌لیتر از تیتانیوم بوتوکسید با $0/714$ گرم تیوره در

یک ارلن مایع به مدت ۵ دقیقه با هم مخلوط و سپس ۱۰ میلی‌لیتر آب بدون یون به آن اضافه گردید. مخلوط حاصله برای ۴۵ دقیقه در سرعت بالا تحت هیدرولیز قرار گرفت و رسوب ایجاد شده در دمای ۸۰ درجه سلسیوس برای ۲۴ ساعت نگهداری شد. سپس رسوب ایجاد شده با سانتریفوژ جدا گشته و ۳ بار با اتانول شستشو و در دمای ۸۰ درجه به مدت ۸ ساعت خشک گردید. ماده خشک شده آسیاب و پودر ایجاد شده در کوره ۴۵۰ درجه سلسیوس برای ۲ ساعت تکلیس شد. برای تکلیس هم ابتدا دمای کوره روی ۴۵۰ درجه سلسیوس تنظیم شده و بعد از رسیدن دمای کوره به درجه حرارت مورد نیاز، پودر به دست آمده در داخل یک بوتله چینی قرار داده شد و در کوره که اتمسفر هوای آزاد داشت قرار گرفت. فتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم دوپ شده با ازت و گوگرد در این مرحله سنتز شد (۲۰ و ۱۹). جهت انجام آزمایش از یک بشر با حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر استفاده شد که در تمام مراحل انجام کار حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر مورد آزمایش قرار گرفت. جهت تنظیم pH در نمونه‌ها از سود ۰/۱ نرمال و اسید کلریدریک ۰/۱ نرمال استفاده شد. نمونه‌ها با غلظت‌های مختلف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین وارد بشر و تحت شرایط مختلف نمونه‌برداری در زمان‌های مختلف انجام شد. در شروع هر آزمایش سوسپانسون به مدت ۶ دقیقه تحت فراصوت ۵۰ هرتز جهت یکنواخت شدن نانو ذرات در محلول قرار گرفت و سپس قبل از روشن کردن منبع تابش نانو ذره $TiO_2/N/S$ در محلول به مدت ۵ دقیقه در

این نمونه شبه واقعی در شرایط بهینه به دست آمده از نمونه سنتتیک انجام گردید. پیش از سنجش باقیمانده تتراسایکلین با دستگاه HPLC منحنی کالیبراسیون دستگاه با استفاده از غلظت‌های تتراسایکلین در دامنه محلول‌های مورد آزمایش ترسیم که در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طوری که مشاهده می‌گردد، معادله خط مورد نظر و همچنین ضریب رگرسیون به عدد ۱ نزدیک است، پس خطی بودن روش فوق مورد تأیید است.

کارایی حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین به

صورت زیر محاسبه می‌شود (معادله ۱)

$$\text{راندمان حذف (\%)} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100$$

که C_0 غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین،

C غلظت نهایی آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین بعد از فرآیند می‌باشد.

میزان معدنی شدن دارو در فرآیند

فتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده با نیتروژن

و سولفور تحت نور مرئی از طریق تعیین کربن آلی

کل بعد از واکنش فتوکاتالیست تعیین شد.

داده‌های جمع‌آوری شده با استفاده از

نرم‌افزارهای Design Expert و SPSS و آزمون آماری

آنالیز واریانس تجزیه و تحلیل شدند.

تاریکی به صورت سوسپانسیون قرار داده شد تا عمل جذب و واجذب دارو بر روی نانو ذره به تعادل برسد.

پس از طی زمان‌های تماس لازم ۱۰ میلی‌لیتر از

محلول برداشته و از فیلترسرسرنگی ۰/۲۲ میکرون

جهت حذف نانوذرات عبور داده شد. برای اطمینان از

جداسازی تمامی مقدار نانوذره موجود در نمونه،

نمونه‌ها با دور ۴۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه

سانتریفیوژ و سپس مقدار ۲ میلی‌لیتر از آن را

برداشتند و وارد میکروتیوپ کرده و برای اطمینان

بیشتر درب میکروتیوپ‌ها با پارافیلیم بسته شد.

نمونه‌ها در یخچال تا سنجش میزان حذف تتراسایکلین

نگهداری و جهت سنجش باقیمانده غلظت دارو از

دستگاه HPLC استفاده گردید (۲۱ و ۱۹). جهت تعیین

کارایی نانو ذره در فاضلاب بیمارستانی اقدام به

نمونه‌گیری از فاضلاب بیمارستان امام سجاده (ع)

یاسوج به تعداد ۳ نمونه در ۳ روز متوالی شد تا

راندمان حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین در فاضلاب

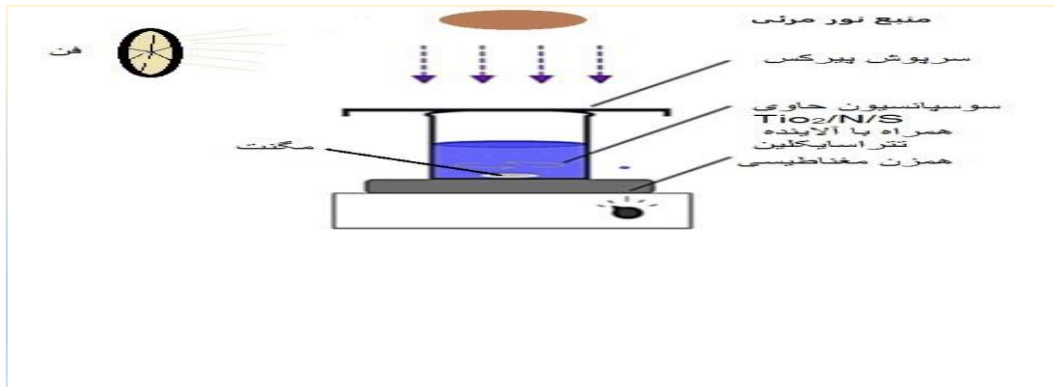
واقعی مشخص گردد. از آنجایی که آنتی‌بیوتیک

تتراسایکلین در نمونه واقعی فاضلاب به وسیله

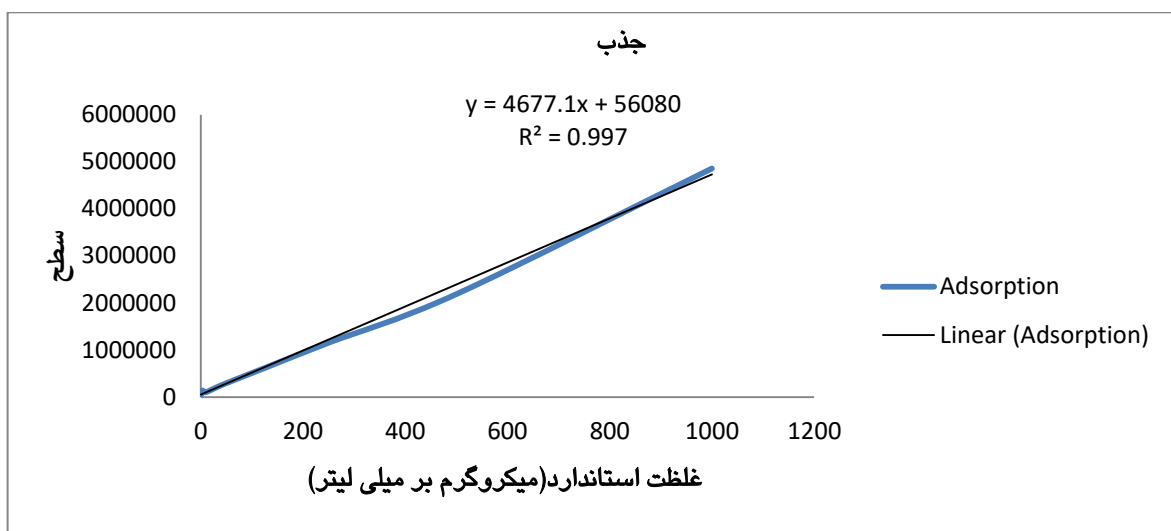
دستگاه HPLC قابل ردیابی و شناسایی نبود، لذا به

شکل دستی مقدار ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر از تتراسایکلین

به نمونه اضافه گردید و سپس فرآیند تخریب بر روی



شکل ۱: شماتیک راکتور مورد استفاده در آزمایش



شکل ۲: منحنی استاندارد تتراسایکلین با استفاده از غلظت‌های ۰/۳ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر

یافته‌ها

و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد برابر
 ۶۳،۵۵،۵۴،۴۸،۳۸،۲۵ مربوط به شاخص‌های
 ۱۵۱۰،۰۷۸،۰۱،۱۱۶۷،۰۷۱ هست که به ترتیب مربوط به
 آنتاز و روتیل تیتانیا می‌باشد (۲۲). برای تعیین
 حضور نیتروژن (N) و گوگرد (S) در ساختار
 نانوکاتالیست آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو
 ایکس انجام شد که نشان داد درصد وزنی عناصر
 موجود در کاتالیست، سهم تیتانیوم، اکسیژن،
 نیتروژن، گوگرد به ترتیب: ۴۶/۴، ۴۳/۶، ۴ و ۶ بوده
 است. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای
 مشخص نمودن شکل ظاهری نانوکاتالیست در شکل ۳

در این مطالعه روش‌های متفاوتی شامل:
 میکروسکوپ الکترونی عبوری، پراش اشعه ایکس،
 میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف سنجی پراش
 انرژی پرتو ایکس و از تئوری BET برای تشخیص
 مشخصات کاتالیست سنتز شده به کار گرفته شد که
 نتایج حاصل از آنالیز بیانگر این است که
 نانوکاتالیست به خوبی سنتز شده است. به
 منظور تعیین فاز کریستالی نانوذره آنالیز پراش اشعه
 ایکس انجام شد که براساس اطلاعات طبقه‌بندی شده
 حاصل از آن پیک‌های در محدوده زاویه ۸۰-۱۰=۲θ

نشان داده است که سایز کاتالیست حدود ۵۰ نانومتر می‌باشد.

مساحت سطح ویژه، حجم و توزیع اندازه حفرات روی فتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده با ازت و گوگرد با استفاده از تئوری BET بر اساس ایزوترم‌های جذب و واجذب گاز نیتروژن در دمای ۷۷ درجه کلوین (نقطه جوش گاز N₂ در فشار اتمسفر) محاسبه شد. در این روش مساحت سطح ویژه از طریق جذب فیزیکی گاز روی سطح جاذب ۵۱/۷۸۲ متر مربع بر گرم حاصل شد. همچنین توزیع اندازه منافذ در این آنالیز به ترتیب برابر با ۸ تا ۶۰ نانومتر و میانگین قطر منافذ ۴۴/۴۹ نانومتر و حجم کلی منافذ برابر با ۰/۵۷ سانتی‌متر مکعب بر گرم بود. در این تحقیق، تأثیر پارامترهای بهره‌برداری نظیر؛ PH، زمان تماس، غلظت آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین و غلظت فتوکاتالیست با استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمایشات و در قالب متد طراحی مرکب مرکزی مورد بررسی قرار گرفتند، که نتایج در جدول ۱ ارائه گردیده است.

نکته قابل توجه در جدول فوق این است که اختلاف و یا تفاوت قابل ملاحظه‌ای بین پاسخ‌های پیش‌بینی شده به وسیله مدل و پاسخ واقعی حاصل از آزمایشات مشاهده نمی‌شود. نرم‌افزار مدل درجه دوم کامل را به عنوان بهترین مدل که بیشترین انطباق را با پاسخ‌ها داشت (p<۰/۰۵). نرم‌افزار بر مبنای مدل تعیین شده، تأثیر هر یک از پارامترهای مورد بررسی بر روی پاسخ را با استفاده از آنالیز واریانس مورد ارزیابی قرار می‌دهد. اهمیت تأثیر هر یک از پارامترها را هم به صورت مجزا و هم به صورت هم‌کنش نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که تأثیر همه

پارامترهای مورد بررسی بر روی فرآیند خطی معنی‌دار بود (p<۰/۰۵). در حالت بر هم‌کنش تأثیر متقابل بین پارامترها، AC بر روی فرآیند معنی‌دار و AB، AD، BD و BC معنی‌دار نبوده است. در حالت مربع یا درجه دوم نیز همه پارامترها به غیر از A² تأثیر معنی‌داری داشته‌اند.

یکی از آزمون‌های مورد استفاده برای اعتبارسنجی مدل آزمون رگرسیون خطی است. در این آزمون ضریب تعیین (R²) ۰/۹۹۳۹، ضریب تعیین تعدیل شده (Adjusted.R²) ۰/۹۸۹۴، ضریب تعیین پیشگویی (Predicted.R²) ۰/۹۷۲۵ برای پاسخ‌های کارایی تجزیه تتراسایکلین محاسبه شد. R² های به دست آمده نشان دهنده همبستگی خوب داده‌ها و نزدیک بودن آن به مقدار پیش‌بینی شده، بیانگر خوب بودن مدل است. همچنین ضریب دقت^(۱) نسبت پاسخ پیش‌بینی شده به خطای آن و یا همان نسبت سیگنال به نویز برابر با ۶۰/۰۱۸ به دست آمد که نشان دهنده توان بالای مدل در پیش‌بینی نتایج می‌باشد. چون میزان این شاخص برابر یا بزرگتر از ۴ باشد دقت مدل مورد قبول خواهد بود. در این مطالعه پس از انجام آنالیز ANOVA و تعیین بهترین مدل منطبق بر پاسخ‌ها، می‌توان با استفاده از نرم‌افزار معادله مدل پیشنهاد شده را برای پیش‌بینی داده‌ها و نتایج در هر شرایطی به دست آورد. معادله زیر به شکل ساده و کد شده کارایی حذف تتراسایکلین را با نانوذره TiO₂/N/S تحت تابش نور مرئی بر حسب درصد بیان می‌کند.

1-Adequate Precision

مداخله کننده‌ها منجر به اشغال سطح نانوکاتالیست و تأثیر منفی در استفاده از رادیکال‌های هیدروکسیل یا حفرات مثبت در نوار ظرفیت از سطح نانو کاتالیست شده و باعث کاهش راندمان حذف تتراسایکلین می‌گردند.

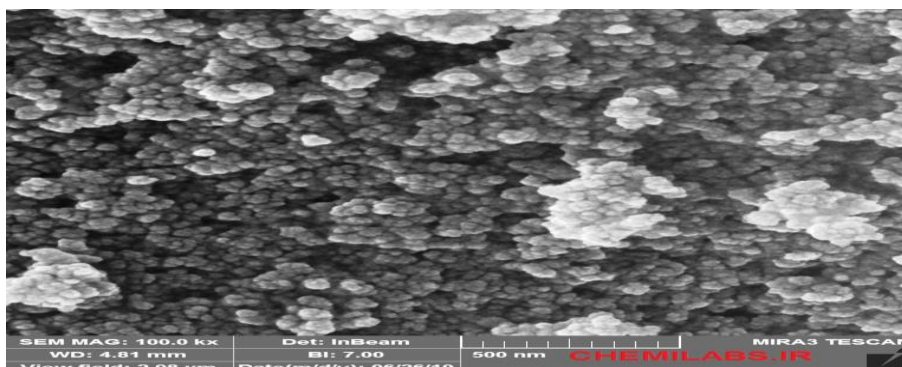
نتایج حاکی از آن است که افزایش زمان در معرض قرار گرفتن با تابش نور مرئی ابتدا منجر به افزایش حذف تتراسایکلین با استفاده از کاتالیست $TiO_2/N/S$ شده است و بیشترین راندمان حذف در زمان ۵۶ دقیقه و کمترین مقدار تتراسایکلین اتفاق افتاده است. اما بار دیگر با افزایش زمان ماند به ۶۸ دقیقه راندمان حذف کاهش پیدا کرد. در شکل ۵ مشاهده می‌شود که تأثیر pH بیشتر از غلظت تتراسایکلین در محدوده انتخابی پارامترها است و بیشترین راندمان حذف در کمترین غلظت تتراسایکلین و pH برابر با ۶ به دست آمده است.

در شکل ۶ گراف سه بعدی مربوط به غلظت تتراسایکلین- کاتالیست ملاحظه می‌گردد. افزایش غلظت تتراسایکلین باعث کاهش کارایی حذف و افزایش غلظت کاتالیست تا دوز مشخصی باعث افزایش کارایی حذف و بعد سبب کاهش آن می‌گردد.

Efficiency = + 64.00 - 8.93 * A - 3.97 * B + 7.15 * C + 4.22 * D - 3.20 * A * C - 14.42 * B² - 8.70 * C² - 5.88 * D²

بهینه‌سازی مدل و دستیابی به مقدار بهینه متغیرها در فرآیند حذف تتراسایکلین بر اساس تابع مطلوبیت به وسیله نرم افزار صورت پذیرفت. حذف تتراسایکلین با استفاده از کاتالیست $TiO_2/N/S$ در حضور نور مرئی در شرایط بهینه (pH ابتدایی برابر ۶، تتراسایکلین ۱۳ میلی‌گرم بر لیتر، دوز کاتالیست ۱/۲ گرم بر لیتر، و زمان برابر ۵۶ دقیقه) ۷۷ درصد بود. راندمان معدنی‌سازی تتراسایکلین در شرایط بهینه ۴۷ درصد نشان داده شد. سینتیک حذف فتوکاتالیتیکی تتراسایکلین در شرایط بهینه انجام شد. بر اساس نتایج مطالعه حاضر شکل ۴ ضریب همبستگی (R^2) در مدل سینتیک شبه درجه اول ۰/۹۸۷۱ بود که نشان می‌دهد حذف تتراسایکلین از فرآیند سینتیک درجه اول تبعیت می‌کند.

کارایی نانوکاتالیست مورد استفاده در حذف تتراسایکلین از بیمارستان امام سجاد(ع) یاسوج در شرایط بهینه و حضور نور مرئی طی سه بار تکرار با میانگین راندمان حذف ۷۲ درصد به دست آمد. افت راندمان حذف در شرایط واقعی به این دلیل است که



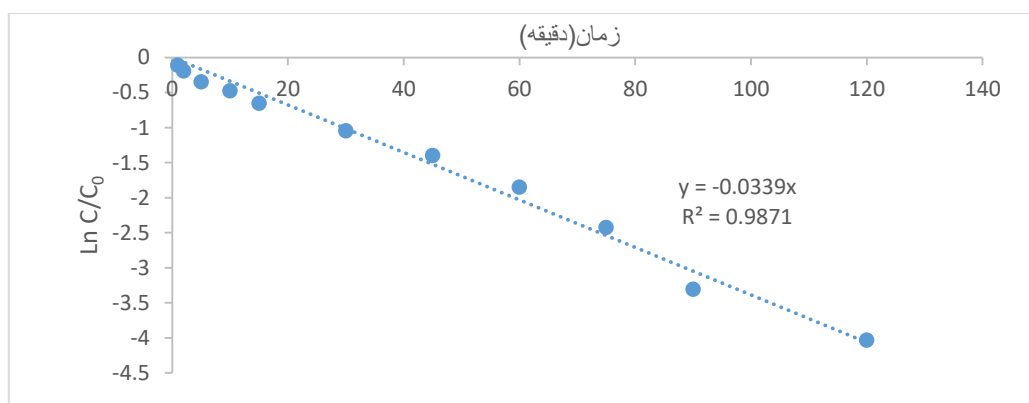
شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از فتوکاتالیست $TiO_2/N/S$

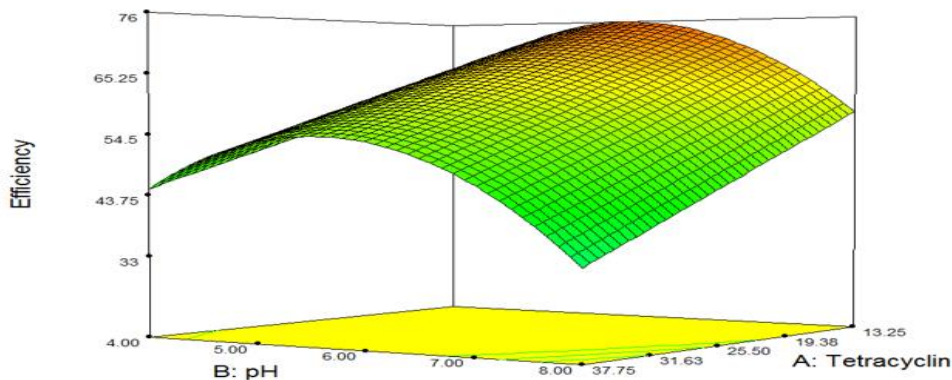
جدول ۱: طراحی آزمایش و نتایج کارایی حذف تتراسایکلین با کاتالیست $TiO_2/N/S$ تحت تابش نور مرئی

شماره آزمایش	A: غلظت تتراسایکلین میلی‌گرم بر لیتر	B: pH	C: زمان (دقیقه)	D: غلظت کاتالیست گرم بر لیتر	راندمان حذف واقعی (درصد)	راندمان حذف پیش‌بینی شده (درصد)
۱	۲۵/۵	۶	۴۶	۲	۴۹/۸۱	۴۸/۹۴
۲	۲۵/۵	۶	۴۶	۱/۱	۶۵/۷۴	۶۴
۳	۳۷/۷۵	۴	۲۴	۰/۶۵	۲۴/۱۱	۲۴/۳۶
۴	۵۰	۶	۴۶	۱/۱	۴۵/۸	۴۵/۹۴
۵	۲۵/۵	۶	۴۶	۱/۱	۶۱/۹۷	۶۴
۶	۲۵/۵	۲	۴۶	۱/۱	۱۳/۲۸	۱۴/۲۵
۷	۱۳/۲۵	۸	۶۸	۱/۵۵	۵۵/۰۹	۵۷/۰۴
۸	۱۳/۲۵	۸	۲۴	۰/۶۵	۲۴/۵۶	۲۵/۴۸
۹	۲۵/۵	۶	۴۶	۱/۱	۶۶/۰۸	۶۴
۱۰	۲۵/۵	۶	۲	۱/۱	۱۶/۳۸	۱۴/۸۷
۱۱	۲۵/۵	۶	۴۶	۱/۱	۶۳/۷۹	۶۴
۱۲	۳۷/۷۵	۸	۲۴	۰/۶۵	۱۲/۴۱	۱۳/۱
۱۳	۱۳/۲۵	۸	۶۸	۰/۶۵	۴۳/۷۵	۴۵/۶۷
۱۴	۱۳/۲۵	۴	۶۸	۱/۵۵	۶۱/۷۸	۶۱/۶۶
۱۵	۲۵/۵	۶	۴۶	۱/۱	۶۲/۴	۶۴
۱۶	۲۵/۵	۶	۴۶	۱/۱	۶۵/۳۸	۶۴
۱۷	۱۳/۲۵	۸	۲۴	۱/۵۵	۳۴/۹۳	۳۶/۷۸
۱۸	۱۳/۲۵	۴	۲۴	۱/۵۵	۴۰/۳۶	۴۰/۴۶
۱۹	۲۵/۵	۶	۴۶	۰/۲	۳۳/۹۴	۳۲/۰۴
۲۰	۳۷/۷۵	۴	۶۸	۰/۶۵	۳۴	۳۲/۷۲
۲۱	۲۵/۵	۶	۴۶	۱/۱	۶۵/۱۲	۶۴
۲۲	۲۵/۵	۶	۴۶	۱/۱	۶۱/۷	۶۴
۲۳	۳۷/۷۵	۸	۶۸	۱/۵۵	۲۹/۳۱	۲۸/۳۳
۲۴	۱۳/۲۵	۴	۲۴	۰/۶۵	۲۹/۸۴	۳۱/۳۸
۲۵	۲۵/۵	۶	۴۶	۱/۱	۶۴/۲۸	۶۴
۲۶	۲۵/۵	۶	۹۰	۱/۱	۴۴/۷۴	۴۳/۴۸
۲۷	۳۷/۷۵	۸	۲۴	۱/۵۵	۱۹/۰۸	۲۰/۸۶
۲۸	۱	۶	۴۶	۱/۱	۸۴/۵۶	۸۱/۶۶
۲۹	۳۷/۷۵	۸	۶۸	۰/۶۵	۱۸/۴۱	۲۰/۵۱
۳۰	۳۷/۷۵	۴	۲۴	۱/۵۵	۳۱/۲۵	۲۹/۹
۳۱	۲۵/۵	۱۰	۴۶	۱/۱	۲/۱	۱/۶۳
۳۲	۲۵/۵	۶	۴۶	۱/۱	۶۳/۵	۶۴
۳۳	۱۳/۲۵	۴	۶۸	۰/۶۵	۵۲/۱	۵۲/۵۲
۳۴	۳۷/۷۵	۴	۶۸	۱/۵۵	۳۷/۰۳	۳۸/۳۱

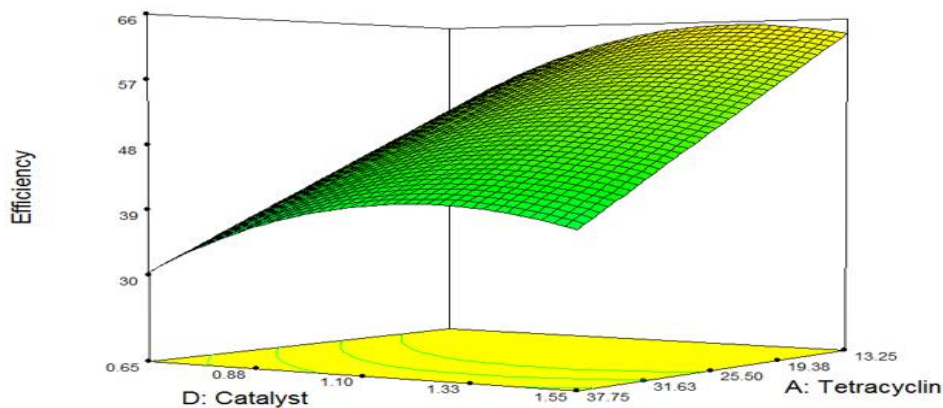
جدول ۲: نتایج آنالیز ANOVA برای مدل درجه دوم تخریب فتوکاتالیستی تتراسایکلین با $\text{TiO}_2/\text{N/S}$ تحت تابش نور مرئی

فاکتور	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	آماره آزمون	مقدار معنی داری
مدل	۱۳۵۵۰/۵۰	۱۴	۹۶۷/۸۹	۲۲۱/۷۲	۰/۰۰۰۱
A-تتراسایکلین	۱۹۱۴/۰۶	۱	۱۹۱۴/۰۶	۴۳۸/۴۶	۰/۰۰۰۱
B-pH	۳۷۸/۳۴	۱	۳۷۸/۳۴	۸۶/۶۷	۰/۰۰۰۱
C-زمان	۱۲۲۷/۶۶	۱	۱۲۲۷/۶۶	۲۸۱/۲۳	۰/۰۰۰۱
D-کاتالیست	۴۲۸/۳۳	۱	۴۲۸/۳۳	۹۸/۱۲	۰/۰۰۰۱
AB	۲۸/۷۰	۱	۲۸/۷۰	۶/۵۸	۰/۰۱۹۰
AC	۱۶۳/۳۹	۱	۱۶۳/۳۹	۳۷/۴۳	۰/۰۰۰۱
AD	۱۲/۵۵	۱	۱۲/۵۵	۲/۸۷	۰/۱۰۶۳
BC	۰/۸۹	۱	۰/۸۹	۰/۲۰	۰/۶۵۷۰
BD	۴/۹۶	۱	۴/۹۶	۱/۱۴	۰/۳۹۹۷
CD	۰۰۳E-۳/۹۰۶	۱	۰۰۳E-۳/۹۰۶	۰۰۴E-۸/۹۴۸	۰/۹۷۶۴
A ²	۰/۰۷۷	۱	۰/۰۷۷	۰/۰۱۸	۰/۸۹۵۶
B ²	۶۴۴۱/۵۰	۱	۶۴۴۱/۵۰	۱۴۷۵/۵۹	۰/۰۰۰۱
C ²	۲۳۴۶/۶۱	۱	۲۳۴۶/۶۱	۵۳۷/۵۵	۰/۰۰۰۱
D ²	۱۰۶۹/۳۰	۱	۱۰۶۹/۳۰	۲۴۴/۹۵	۰/۰۰۰۱
باقیمانده ها	۸۲/۹۴	۱۹	۴/۳۷		
Lack of Fit	۶۰/۰۹	۱۰	۶/۰۱	۲/۳۷	۰/۱۰۵۳

شکل ۴: نمودار سینتیک اکسیداسیون آلاینده تتراسایکلین در فرآیند فتوکاتالیستی به وسیله کاتالیست $\text{TiO}_2/\text{N/S}$ در حضور نور مرئی



شکل ۵: گراف اثرات متقابل تتراسایکلین - pH در حذف تتراسایکلین با استفاده از کاتالیست $TiO_2/N/S$ در حضور نور مرئی



شکل ۶: گراف اثرات متقابل تتراسایکلین - کاتالیست در حذف تتراسایکلین با استفاده از کاتالیست $TiO_2/N/S$ در حضور نور مرئی

بحث

نتایج حاصل از حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین

از محلول‌های آبی با فرآیند فتوکاتالیستی $TiO_2/N/S$ در حضور نور مرئی به تفکیک متغیرهای مؤثر مورد بحث قرار گرفته است. نتایج حاکی از آن است که با افزایش زمان تابش تا حد معینی افزایش کارایی و افزایش بیشتر از آن مقدار، کاهش کارایی حذف را در پی داشته است. با افزایش زمان تابش ذرات کاتالیست برانگیخته شده و موجب آزاد شدن جفت الکترون - حفره می‌شود که این امر منجر به افزایش تعداد رادیکال‌های OH و حفره‌های مثبت تولید شده می‌گردد

امروزه تولید پساب‌های حاوی ترکیبات دارویی، از جمله تتراسایکلین‌ها یکی از تهدیدات عمده محیط زیست و به خطر افتادن سلامتی انسان می‌باشند. بر این اساس، نیاز به یک سیستم کارآمد برای حذف این ترکیبات از محیط‌های آبی احساس می‌شود. لذا هدف از این تحقیق استفاده از فرایند فتوکاتالیستی نانو ذره $TiO_2/N/S$ تحت تابش نور مرئی جهت حذف تتراسایکلین از محلول‌های آبی با استفاده از طراحی آزمایشات به روش سطح پاسخ بود.

حذف فتوکاتالیستی تتراسایکلین پرداختند، کارایی حذف در pH های مختلف به این ترتیب به دست آمد. $pH\ 12 > pH\ 9 > pH\ 3 > pH\ 6$ که این نتیجه با نتایج مطالعه هم‌خوانی دارد (۲۱). همچنین طبق مطالعه فضیلتی و همکاران بر روی کارایی حذف تتراسایکلین به وسیله TiO_2/ZnO از محلول‌های آبی، pH مناسب محلول جهت حذف با راندمان بالا، برابر با ۵ به دست آمد (۲۶)، ملاحظه می‌گردد افزایش غلظت تتراسایکلین باعث کاهش کارایی حذف و افزایش غلظت کاتالیست تا دوز مشخصی باعث افزایش کارایی حذف و سپس سبب کاهش آن می‌گردد. که دلیل آن را می‌توان به افزایش سطوح فعال بر روی کاتالیست و به تبع آن افزایش تولید رادیکال‌های هیدورکسیل و سوپراکساید مرتبط دانست. افزایش بیش از حد کاتالیست $TiO_2/N/S$ سبب افزایش کدورت محلول، کاهش میزان نفوذ نور مرئی، افزایش مسیر طی شده به وسیله فوتون‌های نوری و کاهش سطح کل قابل تحریک گردید و حتی تأثیر منفی در راندمان حذف ایجاد نمود (۲۷). غلامحسین صفری و همکاران در مطالعه "تجزیه فتوکاتالیستی تتراسایکلین با استفاده از UV/TiO_2 و $UV/TiO_2/H_2O_2$ ، به این نتیجه دست یافتند (۲۴). دسپینا تجزیه و معدنی‌سازی آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین با استفاده از $UV-A/TiO_2$ را مورد بررسی قرار داده و مشاهده کرد که با افزایش غلظت فتوکاتالیست از ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به ۲۵۰ و بیشتر بازده آن کاهش یافته است (۲۸). با توجه به محدودیت‌های موجود در خصوص هزینه مواد و تجهیزات چنانچه بتوان این

و در نتیجه راندمان فرآیند اکسیداسیون افزایش می‌یابد. دلیل بالا بودن حذف در لحظات ابتدایی تعداد جایگاه‌های فعال جاذب در دسترس برای دریافت فوتون نور مرئی بیشتر بوده، اما با گذشت زمان این جایگاه‌ها اشباع می‌شود. به طوری که سرعت تجزیه به طور محسوسی کاهش یافته و در نهایت به شرایط تعادل می‌رسد. مصطفی پور و همکاران در مطالعه تجزیه فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین با استفاده از نانوذرات اکسید مس در محیط‌های آبی، زمان تماس ۶۰ دقیقه را به عنوان زمان تماس بهینه تعیین کردند (۲۳). در مطالعه‌ای صفری و همکاران با عنوان تجزیه فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین با UV/TiO_2 و $H_2O_2/UV/TiO_2$ به این نتیجه رسیدند که با افزایش زمان تماس راندمان حذف افزایش می‌یابد و زمان تماس ۹۰ دقیقه را زمان تعادل در نظر گرفتند (۲۴). گراف سه بعدی مربوط به pH و غلظت تتراسایکلین محلول مشاهده می‌شود که تأثیر pH بیشتر از غلظت تتراسایکلین در محدوده انتخابی پارامترها است و بیشترین راندمان حذف در کمترین غلظت تتراسایکلین و pH برابر با ۶ به دست آمده است. در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، تغییرات pH از طریق تولید رادیکال‌های متنوع، بر میزان اکسیداسیون تأثیر می‌گذارد. pH نقش مهمی را در تجزیه و حذف آنتی‌بیوتیک‌ها دارد. به دلیل این که هم بار سطحی تتراسایکلین و هم بار سطحی دی‌اکسید تیتانیوم تحت تأثیر pH محلول قرار دارد (۲۵). طی مطالعه‌ای که وانگ و همکاران به بررسی کارایی $C-N-S$ tridoped TiO_2

درصد نشان داده شد. نتایج مطالعه سینتیک نشان داد که داده‌های حاصل از فرآیند در معرض تابش نور مرئی از مدل سینتیک شبه درجه اول پیروی می‌کند. عملکرد فرآیند در تصفیه فاضلاب واقعی نشان داد که راندمان حذف تتراسایکلین تحت تابش نور مرئی به وسیله کاتالیست $TiO_2/N/S$ در شرایط بهینه ۷۲ درصد بود.

تقدیر و تشکر

این مقاله برگرفته از رساله دوره دکتری رشته مهندسی محیط زیست با کد ۱۵۷۵۰۵۰۸۹۶۲۰۰۵ دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال می‌باشد که با حمایت مالی و معنوی این دانشگاه انجام شد، بدین وسیله نویسندگان برخود لازم می‌دانند از همه عزیزانی که در این طرح آنها را یاری کردند، تقدیر و تشکر نمایند.

نانو ذرات را در مقیاس صنعتی تولید کرد، این روش می‌تواند در حذف آلاینده‌های آلی و معدنی مقرون به صرفه باشد و پیشنهاد می‌گردد از این فرآیند جهت حذف فتوکاتالیستی آلاینده‌های معدنی و آلی دیگر استفاده کرد و هم چنین پیشنهاد می‌شود از این روش برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها در شرایط واقعی استفاده گردد.

نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد که کارایی فرآیند فوتوکاتالیستی $TiO_2/N/S$ در معرض تابش نور مرئی در حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین به دلیل عدم تولید محصولات جانبی و همچنین محصولات نهایی معدنی (دی اکسید کربن و آب) به عنوان یک فرآیند مطلوب می‌باشد. نرم‌افزار مدل درجه دوم کامل را به عنوان بهترین مدل که بیشترین انطباق را با پاسخ‌ها داشته، برای فرآیندهای حذف تتراسایکلین به وسیله نانو ذره $TiO_2/N/S$ تحت تابش نور مرئی بر مبنای آنالیز واریانس ANOVA پیشنهاد نموده است. مطالعه نشان داد که تمامی متغیرهای مؤثر مانند pH، زمان واکنش، غلظت تتراسایکلین و دوز فوتوکاتالیست تأثیر معنی‌داری بر حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین داشتند. حداکثر راندمان حذف تتراسایکلین تحت تابش نور مرئی به وسیله کاتالیست $TiO_2/N/S$ در شرایط بهینه ۷۷ درصد و راندمان معدنی شدن آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین در شرایط بهینه تحت تابش نور مرئی ۴۷

REFERENCES

- 1.Channei D, Phanichphant S. Fe₃O₄/SiO₂/CeO₂ core-shell magnetic nanoparticles as photocatalyst. *J Nanosci Nanotechnol* 2014; 14: 7756-62.
- 2.Oller I, Malato S, Sánchez-Pérez JA. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Science of The Total Environment* 2011; 409(20):4141-66.
- 3.Yazdanbakhsh AR, Manshuri M, Sheikhmohammadi A, Sardar M. Investigation the efficiency of combined coagulation and advanced oxidation by fenton process in the removal of clarithromycin antibiotic COD. *Water & Wastewater* 2011; 2: 22-9.
- 4.Rahmani AR, Shabanlo A, Majidi S, Tarlani Azar M, Mehralipour J. Efficiency of Ciprofloxacin (CIP) Removal from Pharmaceutical Effluents Using the Ozone/Persulfate(O₃/PS) Process. *water & wastewater* 2015; 1: 11.
- 5.Kakavand B, Kalantary R, Joneidi J A, Seraph A, Gholizadeh A, Azeri A. Study the efficacy of magnetic powder with activated carbon for the removal of amoxicillin from aqueous-Fe₃O₄ study of kinetics and equilibrium adsorption. *Journal of Health and Environment Health Association* 2014; 7(1): 21-34.
- 6.Hoseini M, Safari GH, Kamani H, Jaafari J, Mahvi A. Survey on removal of tetracycline antibiotic from aqueous solutions by nano-sonochemical process and evaluation of the influencing parameters. *Iran J Health & Environ* 2015; 8(2): 141-52.
- 7.Nezamzadeh-Ejhih A, Shirzadi A. Enhancement of the photocatalytic activity of ferrous oxide by doping onto the nano-clinoptilolite particles towards photodegradation of tetracycline. *Chemosphere* 2014; 107: 136-44.
- 8.Daghrir R, Drogui P. Tetracycline antibiotics in the environment: a review. *Environmental Chemistry Letters* 2013; 11(3): 209-27.
- 9.Chopra I, Roberts M. Tetracycline antibiotics: mode of action, applications, molecular biology, and epidemiology of bacterial resistance. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 2001; 65(2): 232-60.
- 10.Jeong J, Song W, Cooper WJ, Jung J, Greaves J. Degradation of tetracycline antibiotics: mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes. *Chemosphere* 2010; 78(5): 533-40.
- 11.López-Peñalver JJ, Sánchez-Polo M, Gómez-Pacheco CV, Rivera-Utrilla J. Photodegradation of tetracyclines in aqueous solution by using UV and UV/H₂O₂ oxidation processes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2010; 85(10): 1325-33.
- 12.Nouri N, Mohammad Yahya E, F. ZV. *Comprehensive culture of Iranian generic drugs*. Publishers Rafia 2014.
- 13.Rivera-Utrilla J, Gómez-Pacheco CV, Sánchez-Polo M, López-Peñalver JJ, Ocampo-Pérez R. Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents. *Journal of Environmental Management* 2013; 131: 16-24.
- 14.Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review. *Journal of Environmental Management* 2011; 92(10): 2304-47.
- 15.Suty H, De Traversay C, Cost M. Applications of advanced oxidation processes: present and future. *Water Science and Technology* 2004; 49(4): 227-33.
- 16.Yuan XH. Adsorption of benzene and aniline using a novel hypercrosslinked polymeric adsorbent modified by phenolic hydroxyl group. *Trans Tech Publ* 2014; 22(10): 807.
- 17.Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science* 2001; 293(5528): 269-71.
- 18.Hassani A, Torabian A, Rahimi K. Performance of iron-zero (nZVI) nanno particles in removal of cephalixin from synthetic wastewater. *J Water Wastewater* 2014; 25: 85-92.
- 19.Eslami A, Amini MM, Yazdanbakhsh AR, Mohseni-Bandpei A, Safari AA, Asadi A. N, S co-doped TiO₂ nanoparticles and nanosheets in simulated solar light for photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs in water: a comparative study. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 2016; 91(10): 2693-704.
- 20.Zaleska A. Doped-TiO₂: A review. *Recent Patents on Engineering* 2008; 2(3): 157–64.
- 21.Wang P, Yap PS, Lim TT. C–N–S tridoped TiO₂ for photocatalytic degradation of tetracycline under visible-light irradiation. *Applied Catalysis A: General* 2011; 399(1-2): 252-61.
- 22.Behpour M, Atouf V. Study of the photocatalytic activity of nanocrystalline S, N-codoped TiO₂ thin films and powders under visible and sun light irradiation. *Applied Surface Science* 2012; 258(17): 6595-601.

23. Mostafapour F, Bazrafshan E, Belarak D, Khoshnamvand N. Survey of photo-catalytic degradation of ciprofloxacin antibiotic using copper oxide nanoparticles (UV / CuO) in aqueous environment. *Rafsanjan Univ Med Sci* 2016;15(4): 307-18.
24. Safari G, Hoseini M, Kamali H, Moradirad R, Mahvi A. Photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic from aqueous solutions using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂. *Journal of Health* 2014; 5(3): 203-13.
25. Konstantinou IK, Albanis TA. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. *Applied Catalysis B: Environmental* 2004; 49(1): 1-14.
26. Fazilati M, Nozhat S, Borghei SM. Comparing the efficiency of TiO₂/ZnO catalysts in the removal of tetracycline from aqueous solution 2018.
27. Maleki A, Zandsalimi Y, Jafari M, Daraei H, Sadeghi S. Photocatalytic removal of acid red 18 dye from aqueous with zno nanoparticles synthesized by hydrothermal method. *Journal of Health* 2016; 6(5): 498-506.
28. Dimitrakopoulou D, Rethemiotaki I, Frontistis Z, Xekoukoulotakis NP, Venieri D, Mantzavinou D. Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/TiO₂ photocatalysis. *Journal of Environmental Management* 2012; 98: 168-74.

Optimization and Modeling of Tetracycline Antibiotic Removal Using TiO₂/N/S Nanocatalyst in the Presence of Visible Light in Aqueous Solutions

Sadat SA¹, Salimi L^{1*}, Ghafourian H², Yadegarian Hadji Abadi L³, Taghi Sadatipour SM⁴

¹Department of Environmental Engineering, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran, ²Department of Marine chemistry, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran, ³Department of Marine Environment Protection and Pollution, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran, ⁴Department of Marine Geo Environmental, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Received: 20 Dec 2021 Accepted: 15 Mar 2022

Abstract

Background & aim: Today, the production of effluents containing medicinal compounds, including tetracyclines, is one of the major threats to the environment and endanger human health. Accordingly, the need for an efficient system to remove these compounds from aquatic environments is felt. Therefore, the aim of this study was to optimize and model the removal of tetracycline antibiotics using TiO₂ / N / S nanocatalyst in the presence of visible light in aqueous solutions.

Methods: In this experimental study conducted in ۲۰۱۹, nanocatalyst was synthesized by sol-gel method and then its characteristics were analyzed using SEM, XRD, EDS and BET analyzes. Secondly, by changing the reaction conditions such as changing the synthesized photocatalyst dose (0.1-2) g/l, antibiotic concentration (1-50) mg/l, reaction time (2-90) minutes and solution pH (2-10) and by visible light irradiation to remove tetracycline from synthetic effluent and the effect of these variables on process performance by response surface method and CCD method and determination of optimal conditions, investigation of reaction kinetics, tetracycline mineralization and photocatalyst performance in real wastewater treatment Was evaluated. Tetracycline was determined by reverse phase high performance liquid chromatography (HPLC). The collected data were analyzed using analysis of variance.

Results: The software has proposed a complete quadratic model as the best model, based on ANOVA analysis of variance. The maximum removal efficiency of tetracycline with this process in optimal conditions with a pH of 6 and a time of 56 minutes and a concentration of tetracycline of 13 mg/l was the catalyst value of 1.2 g/l was 77%. The mineralization efficiency of tetracycline antibiotics under optimal conditions was 47% and the kinetic study presented that the data followed the quasi-first-order model well and eliminate the tetracycline process in the wastewater of Imam Sajjad Hospital of Yasuj by 72%.

Conclusion: The results indicated that the efficiency of TiO₂/N/S photocatalytic process exposed to visible light radiation in the removal of tetracycline due to lack of by-products as well as mineral end products (carbon dioxide and water) as a desirable process.

Keywords: Tetracycline removal, Kinetics study, Photocatalytic process, Visible light

Corresponding author: Salimi L, Department of Environmental Engineering, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Email: l_salimi@iau-tnb.ac.ir

Please cite this article as follows: Sadat SA, Salimi L, Ghafourian H, Yadegarian Hadji Abadi L, Taghi Sadatipour SM. Optimization and Modeling of Tetracycline Antibiotic Removal Using TiO₂/N/S Nanocatalyst in the Presence of Visible Light in Aqueous Solutions. *Armaghane-danesh* 2022; 27(2): 241-256.