

Photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic using Cu-TiO₂/CQD composite under visible light from aqueous media: synthesis, characterization and operation parameters

Received: 29 September 2025, Accepted: 29 November 2025

Roghayeh Noroozi^{1,2*}, Ebrahim Mohammadi Kalhori^{2,3}, Mansur Zarrabi^{1,2}

¹ Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

² Health, Safety, and Environment Research Center, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

³ Instructor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

*Corresponding Author:
 dr.noroozi@yahoo.com

How to Cite This Article:

Noroozi R, Mohammadi Kalhori E, Zarrabi M. Photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic using Cu-TiO₂/CQD composite under visible light from aqueous media: synthesis, characterization and operation parameters. Journal of Environmental Health Engineering. 2025;13(3):298-308.

DOI:

ABSTRACT

Background: Antibiotics have been raised as one of the most controversial issues in the field of environment due to their high hydrophobicity, bioaccumulation and their resistance to biodegradation. Recently, by adding an external agent to the titanium (TiO₂) catalyst, its band gap energy is reduced and electron recombination is prevented. The composite made under visible light can be used with low energy. Therefore, the main aim of this research is to investigate the photocatalytic removal of tetracycline from aqueous solutions using a hybrid composite of copper and carbon quantum dots (CQD) doped with TiO₂ under visible light irradiation.

Materials and Methods: In the synthesis of Cu-TiO₂-CQD composite, first, Cu-TiO₂ catalyst was prepared by sol-gel method, and then carbon quantum dots (CQD) were deposited on it. The properties of the synthesized photocatalyst were determined through FESEM, FTIR and XRD analyses. The reactor used in this study was a batch-type reactor and the effect of effective parameters on the process such as pH, initial antibiotic concentration, photocatalyst dosage, reaction kinetics and the ability to recover and reuse the photocatalyst were investigated.

Results: The results of FESEM, FTIR and XRD analyses showed that the synthesis of Cu-TiO₂-CQD photocatalyst was successful. The highest removal rate of tetracycline antibiotic was achieved at a concentration of 20 mg/L and a contact time of 60 min, at pH=7 and a photocatalyst dosage of 0.8 g/L, which was above 99%. Comparison of kinetic data with pseudo-first-order and pseudo-second-order models showed that the pseudo-first-order model described the tetracycline removal process with better agreement (R²=0.977). The synthesized photocatalyst was reusable for 6 consecutive cycles, and in the sixth step, tetracycline was degraded with an efficiency of 93%.

Conclusion: Structural and chemical investigation of the photocatalyst showed that Cu-TiO₂-CQD was well synthesized. The Cu-TiO₂-CQD photocatalytic process can be used as an effective and efficient process in the treatment of antibiotic-containing wastewater or industrial wastewater due to its good recyclability and high photocatalytic activity.

Keywords: Tetracycline, photocatalyst, visible light, carbon quantum dots

تخریب فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از کامپوزیت $\text{Cu-TiO}_2/\text{CQD}$ تحت نور مرئی از محیط های آبی: سنتز، تعیین مشخصات و پارامترهای بهره برداری

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۷/۰۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۹/۰۸

رقیه نوروزی^{۱*}، ابراهیم محمدی کلهری^۲، منصور ضرابی^۳

^۱ استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران
^۲ مرکز تحقیقات بهداشت، ایمنی و محیط، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران
^۳ مربی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران

چکیده

زمینه و هدف: آنتی بیوتیک ها به دلیل آبرگری بالا، خاصیت تجمع پذیری بیولوژیکی و مقاوم بودن در برابر تجزیه زیستی به عنوان یکی از بحث برانگیزترین مسائل در حیطه محیط زیست مطرح شده است. اخیراً با اضافه کردن عامل خارجی به کاتالیست تیتانیوم (TiO_2) انرژی باند گپ آن را کم کرده، و مانع از بازترکیب مجدد الکترون ها می شوند. کامپوزیت ساخته شده تحت نور مرئی، با انرژی پایین قابل استفاده است. لذا هدف اصلی این پژوهش، بررسی حذف فتوکاتالیستی تتراسایکلین از محلولهای آبی با استفاده از کامپوزیت هیبریدی مس و کربن کوانتوم دات (CQD) داپ شده با TiO_2 تحت تابش نور مرئی می باشد.

مواد و روش ها: در سنتز کامپوزیت $\text{Cu-TiO}_2\text{-CQD}$ ، ابتدا، کاتالیست Cu-TiO_2 به روش سل ژل ساخته شده، و سپس کربن کوانتوم دات (CQD) بر روی آن نشانده شد. ویژگیهای فتوکاتالیست سنتز شده از طریق آنالیزهای FESEM ، FTIR و XRD مشخص شد. راکتور مورد استفاده در این پژوهش از نوع Batch بود و تاثیر پارامترهای موثر بر فرآیند مانند pH، غلظت اولیه آنتی بیوتیک، دوز فتوکاتالیست، سینتیک واکنش و قابلیت بازیابی و استفاده مجدد از فتوکاتالیست مورد بررسی قرار گرفت.

یافته ها: نتایج حاصل از آنالیزهای FESEM ، FTIR و XRD نشان داد که سنتز فتوکاتالیست $\text{Cu-TiO}_2\text{-CQD}$ موفقیت آمیز بود. بیشترین میزان حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین در غلظت برابر 20 mg/L و زمان تماس ۶۰ دقیقه، در $\text{pH}=7$ و دوز فتوکاتالیست $0/8$ گرم بر لیتر بالای ۹۹٪ حاصل شد. مقایسه داده های سینتیکی با مدل های شبه درجه اول و شبه درجه دوم نشان داد که مدل شبه درجه اول با تطابق بهتری ($R^2=0/977$) فرآیند حذف تتراسایکلین را توصیف می کند. فتوکاتالیست سنتز شده قابلیت استفاده مجدد برای ۶ چرخه متوالی را داشت و در مرحله ششم، تتراسایکلین با راندمان ۹۳٪ تجزیه شد.

نتیجه گیری: بررسی ساختاری و شیمیایی فتوکاتالیست نشان داد که $\text{Cu-TiO}_2\text{-CQD}$ به خوبی سنتز شده است. فرآیند فتوکاتالیستی $\text{Cu-TiO}_2\text{-CQD}$ به دلیل قابلیت بازیابی خوب، فعالیت فتوکاتالیستی بالا می تواند به عنوان یک فرآیند موثر و کارآمد در تصفیه فاضلاب های حاوی آنتی بیوتیک و یا فاضلاب های صنعتی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه های کلیدی: تتراسایکلین، فتوکاتالیست، نور مرئی، کربن کوانتوم دات

*پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

dr.norози@yahoo.com

نحوه استناد به این مقاله:

Noroozi R, Mohammadi Kalhori E, Zarrabi M. Photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic using $\text{Cu-TiO}_2/\text{CQD}$ composite under visible light from aqueous media: synthesis, characterization and operation parameters. *Journal of Environmental Health Engineering*. 2025;13(3):298-308.

DOI:

مقدمه

جذب بر روی مواد مختلف مانند خاک رس، اکسید آلومینیوم، نانولوله های کربنی چند دیواره، کربن فعال، کیتوزان و اکسید گرافن برای حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین استفاده گردیده است^{۱،۹}. در این میان فرآیندهای فوتوکاتالیستی که یکی از فرآیندهای AOP می باشد، به دلیل سازگاری بیشتر با محیط زیست و هزینه کم در تصفیه آلاینده های محیطی به ویژه در حذف آلاینده های کم غلظت استفاده شده است. فوتوکاتالیست های ساخته شده از نیمه هادی هایی مانند TiO_2 ، MgO ، CdS و ZnO برای حذف آلاینده های آلی از آب استفاده شده اند. دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) به دلیل خواص سودمندی که در بین نیمه هادی ها دارد، به طور گسترده در فرآیندهای کاتالیزوری مختلف مورد استفاده قرار گرفته است^{۱۱}. باند شکاف بزرگ ($3.2\text{--}3.0\text{ eV}$) TiO_2 فعالیت فوتوکاتالیستی آن را تحت تابش نور مرئی محدود می کند. بازترکیب سریع جفت های الکترون/حفره (e^-/h^+) تولید شده و انتقال آهسته الکترون های برانگیخته نیز مشکل اصلی نیمه رسانای TiO_2 است. از سوی دیگر، سطح بسیار کم TiO_2 منجر به جذب باریک تابش نور مرئی در محدوده ۷۶۰-۴۰۰ نانومتر می شود^{۱۲}. روش های متعددی برای حل مشکلات فوق توسط محققین پیشنهاد شده است، از جمله دوپینگ عناصر فلزی و غیرفلزی، حساسیت رنگ و نواربندی با نیمه هادی های شکاف باند باریک می باشد^{۱۳}. دوپینگ TiO_2 با فلزات واسطه مانند Ce ، Cu ، Fe و Au در افزایش جذب نور و توانمند سازی آن برای جذب نور مرئی موفق بوده است. طبق تحقیقات، یون های مس، داپینگ مناسبی برای TiO_2 در غلظت های بهینه هستند، زیرا مکان های سطحی را فعال می کنند، نرخ نوترکیبی الکترون/حفره را کاهش می دهند و شکاف باند TiO_2 را باریک می کنند. شباهت بین Ti و Cu در پتانسیل اکسیداسیون و کاهش نیز باعث افزایش جذب نور TiO_2 در ناحیه نور مرئی می شود. در پژوهشی کنگ و همکاران

ورود انواع داروهای شیمیایی به منابع آب از طریق صنایع داروسازی، بیمارستانها و تصفیه خانه های فاضلاب شهری نگرانی های زیادی را در سال های اخیر به خود معطوف کرده است^۱. ورود مستمر آنتی بیوتیک ها به منابع آبی می تواند عوارض جانبی احتمالی از جمله سمیت حاد و مزمن، تأثیر بر موجودات فتوسنتز کننده آبی، اختلال در جمعیت میکروبی بومی و انتشار ژن های مقاوم به آنتی بیوتیک را در بین میکروارگانیسم ها ایجاد نماید^۲. از میان انواع مختلف آنتی بیوتیک ها، تتراسایکلین ها دومین گروه آنتی بیوتیک ها از نظر تولید و مصرف در سراسر جهان هستند و امروزه به طور گسترده برای درمان انواع بیماری های عفونی مورد استفاده قرار می گیرند^{۳،۴}. تتراسایکلین ها خانواده ای از آنتی بیوتیک های باکتریواستاتیک هستند که در مقابل باکتری های مختلف گرم منفی و گرم مثبت، مایکو پلاسماها، کلامیدیاها و ریکتزیاها فعال می باشند و این داروها شامل چهار حلقه سیکلیک با یک گروه فعال کربوکسی آمید هستند^۵. از آنجا که اکثر آنتی بیوتیک ها از جمله تتراسایکلین ها به میزان ضعیف توسط انسان های تحت درمان و حیوانات جذب و متابولیزه می شوند، بخش زیادی از آنتی بیوتیک از طریق ادرار و مدفوع به شکل فعال و تغییر نیافته دفع می شوند. خصوصیات هیدروفیلیک و فراریت کم این ترکیب سبب مقاومت چشمگیر آن در محیط های آبی شده است^۶. با توجه به مطالعات اخیر، حضور تتراسایکلین در محیط های آبی سبب ایجاد مشکلات استروژنیک و مختل شدن غدد درون ریز، اختلال در رشد برخی موجودات و اختلال در فعالیت های فسفاتاز می شود^{۷،۸}. بر این اساس، نیاز به یک سیستم کارآمد برای حذف این ترکیبات از محیط آبی می باشد. فرایندهای متعارف تصفیه آب و فاضلاب قادر به تجزیه و حذف این ترکیبات به طور کامل نیستند^۹. روشهای مختلفی همچون فرآیندهای لجن فعال، فرآیندهای غشایی، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP)، تعویض یون و

بود. و منبع نور (لامپ زنون با شدت تابش $mW\ cm^{-2}$ ۷۵) تا سطح محلول ۵ سانتی متر فاصله داشت. غلظت تتراسایکلین با استفاده از دستگاه (HPLC Waters (HPLC 2010, USA) مجهز به یک آشکار ساز اشعه ماوراء بنفش با استفاده از ستون C_{18} ($250\ mm \times 4.6$) و طول موج ۳۹۵ نانومتر تعیین شد. در فاز متحرک از ۷۰٪ استونیتریل و ۳۰٪ اسید اگزالیک با سرعت جریان ۱ میلی لیتر/ دقیقه استفاده شد. برای تعیین مشخصات کامپوزیت سنتز شده از تکنیک های تفرق اشعه ایکس (XRD)، آنالیز اشعه مادون قرمز (FTIR) و آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده گردید.

-مراحل سنتز کامپوزیت

(الف) - سنتز CQD

تهیه CQD به روش هیدروترمال انجام شد.^{۱۰} در ابتدا ۲ گرم پودر سیتریک اسید خالص و ۱ گرم پودر اوره در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر در دمای اتاق مخلوط گردید و به مدت ۳۰ دقیقه تحت شرایط اولتراسونیک. قرار گرفت تا مخلوط همگنی به دست آید. سپس مخلوط را به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس داخل اتوکلاو استیل با فشار بالا قرار گرفت. پس از سرد شدن، محلول قهوه ای رنگ را سانتریفیوژ کرده تا ناخالصی های آن حذف شود.^{۱۰}

(ب) - سنتز $Cu-TiO_2$

سنتز $Cu-TiO_2$ توسط روش Sol-gel در سه مرحله به ترتیب زیر انجام گردید.^{۱۰} ابتدا ۰/۱ میلی لیتر اسید نیتریک ۹۸٪ به ۲۰ میلی لیتر اتانول ۹۹٪ اضافه شد. سپس ۰/۱ گرم از پودر نیترات مس به این محول اضافه شد. این محلول با استفاده از امواج اولتراسونیک به مدت ۱ دقیقه به صورت همگن درآمد (محلول A). برای تهیه محلول B، ۰/۵ میلی لیتر اسید نیتریک به ۳۰ میلی لیتر اتانول (۹۹ درصد) اضافه شد.

در سال ۲۰۲۱ از کاتالیست $Cu@TiO_2$ برای حذف فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین تحت تابش نور مرئی استفاده کردند و نتایج نشان دهنده کارایی بالا در حذف سیپروفلوکساسین می باشد.^{۱۴} نقاط کوانتومی کربن (CQDs) یک نوع جدید از نانومواد کربنی با قطر کمتر از ۱۰ نانومتر است که به دلیل انتقال موثر الکترون های تولید شده توسط نور و به عنوان مخزن ذخیره الکترون، قابلیت انتقال بار بسیار خوبی دارند. با این حال، انتشار فوتولومینسانس CQD ها عمدتاً در محدوده ۵۵۰-۴۳۰ نانومتر است. در نتیجه این ویژگی ها، CQD ها به طور موثر در سیستم های فتوکاتالیستی ادغام شده اند تا فعالیت فتوکاتالیستی نیمه هادی ها را با کاهش نرخ نوترکیبی حامل های بار و گسترش مناطق پاسخگو به نور، بهبود بخشند.^{۱۵} اخیراً، کاتالیزورهای مختلف اصلاح شده با CQD، از جمله $CQDs/TiO_2$ ^{۱۵}، $CQDs/Bi_2WO_6$ ^{۱۶} و $CQDs/g-C_3N_4$ ^{۱۷} گزارش شده است. بنابراین، با توجه به ویژگی های ذکر شده برای CQD، در این مطالعه، هدف سنتز کامپوزیت $Cu-TiO_2/CQD$ و ارزیابی کارایی آن در حذف فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محیط های آبی تحت نور مرئی می باشد.

مواد و روش کار

-مواد شیمیایی و دستگاه ها

در مطالعه حاضر، آنتی بیوتیک تتراسایکلین از شرکت سیگما الدریج (آلمان)، نیترات مس ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)، تترایزوپراکسید تیتانیوم (TTIP)، سیتریک اسید، استونیتریل و اسید اگزالیک از شرکت مرک خریداری گردید. محلول آنتی بیوتیک تتراسایکلین، در آب بدون یون ساخته شد. محلول های مورد استفاده در آزمایشات فتوکاتالیستی، با رقیق سازی مناسب از محلول مادر و به صورت روزانه تهیه گردید. جهت تنظیم pH از اسید سولفوریک و سود ۰/۱ نرمال استفاده گردید. در این مطالعه راکتور مورد استفاده از نوع جریان بسته (batch)

سنتتیک تحت تابش نور مرئی انجام شد. سپس در زمانهای تعیین شده مقادیر مشخصی از نمونه از ظرف واکنش برداشته و پس از سانتریفیوژ با استفاده از فیلتر سر سرنگی ۰/۲۲ میکرومتر به دستگاه HPLC تزریق می شد.

یافته ها

برای تعیین خصوصیات ساختاری و مورفولوژی فتوکاتالیست سنتز شده از تکنیک های FTIR, XRD و FESEM استفاده شد.

۱. نتایج XRD

نتایج آنالیز XRD از نمونه Cu-TiO₂-CQD سنتز شده در شکل ۱ (الف) ارائه شده است. پیک هایی در $2\theta = 25.30, 37.9, 47.9, 54, 55, 62.64, 69.2$ و 75.6 قابل مشاهده هستند، این پیک ها مطابق با CPDS, 21-1272 فاز آناتاز TiO₂ هستند.

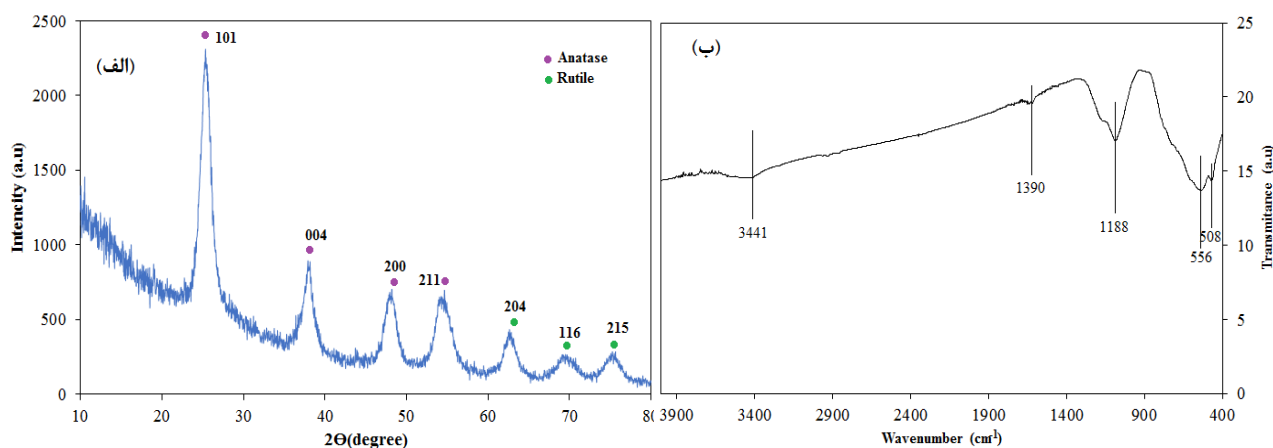
۲. آنالیز FTIR

آنالیز FTIR به منظور شناسایی گروههای عاملی موجود در ساختار فتوکاتالیست در طول موج 4000 تا 400 cm⁻¹ انجام شد که نتایج آن در شکل ۱ (ب) ارائه شده است.

سپس ۴ میلی لیتر از تیتانیوم ایزوپروپوکسید به این محلول اضافه شد. این محلول با استفاده از امواج اولترا سونیک به مدت ۱ دقیقه به صورت همگن درآمد. سپس ۲۰ میلی لیتر از محلول A، به صورت قطره قطره در طی ۳۰ دقیقه به ۳۵ میلی لیتر محلول B اضافه شد و به وسیله همزن مکانیکی با سرعت ۶۳۰ دور در دقیقه به شدت با هم مخلوط شدند. سپس مقدار مشخصی از CQD به محلول فوق اضافه گردید و به مدت ۰/۵ ساعت دیگر محلول مورد نظر همزده شد. سپس کامپوزیت به دست آمده در فور در دمای ۱۰۳ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. در نهایت، کامپوزیت تهیه شده در دمای ۳۰۰ درجه به مدت ۳ ساعت در کوره کلسینه شد^{۱۰}.

- طراحی آزمایشهای حذف فتوکاتالیستی

آزمایشات به صورت ناپوسته و با تغییر فاکتورهای pH (۵، ۷ و ۹)، زمان تماس (۱۰ تا ۱۲۰ دقیقه)، غلظت اولیه آنتی بیوتیک تتراسایکلین (۱۰ تا ۵۰ mg/L)، غلظت فتوکاتالیست (۲ تا ۱۰ g/L) صورت گرفت. در هر مرحله از آزمایش، یک پارامتر متغیر و بقیه ثابت نگه داشته شد و کلیه آزمایشات فتوکاتالیستی در شرایط بهینه بر روی نمونه



شکل ۱. الف) آنالیز XRD از فتوکاتالیست Cu-TiO₂-CQD و ب) آنالیز FTIR از Cu-TiO₂-CQD

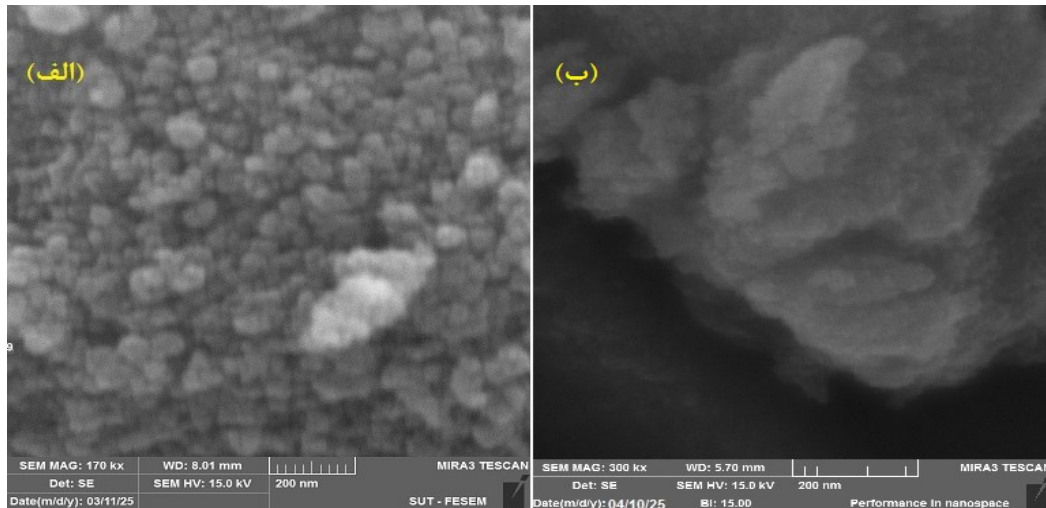
تخریب فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از کامپوزیت $Cu-TiO_2/CQD$ تحت نور مرئی از محیط های آبی: سنتز، تعیین مشخصات و پارامترهای بهره برداری

FESEM از $Cu-TiO_2$ و کامپوزیت $Cu-TiO_2-CQD$

۳. آنالیز FESEM

شکل ۲ ارائه شده است. اندازه ذرات $Cu-TiO_2-CQD$ کمتر از ۵۰ نانومتر بود.

برای تعیین خصوصیات از قبیل اندازه و شکل فتوکاتالیست سنتز شده از آنالیز FESEM استفاده شد. نتایج آنالیز



شکل ۲. آنالیز FESEM از (الف) $CuTiO_2$ و (ب) کامپوزیت $Cu-TiO_2-CQD$

حذف بطور چشمگیری افزایش می یابد اما با افزایش دوز جاذب به ۰/۸ گرم بر لیتر، کارایی حذف کاهش یافته است.

تأثیر غلظت آنتی بیوتیک

شکل ۳ ج، نمودار حذف تتراسایکلین در غلظتهای مختلف آنتی بیوتیک را نشان می دهد. همانطور که در نمودار نشان داده شده است با افزایش غلظت آنتی بیوتیک از ۱۰ به ۵۰ میلی گرم بر لیتر کارایی حذف کاهش یافته است.

سینتیک واکنش

به منظور بدست آوردن سینتیک تخریب، یک آزمایش طراحی و انجام شد. برای بدست آوردن سینتیک فرآیند در طول ۶۰ دقیقه ۶ نمونه از محلول برداشته و مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمایش در شکل ۳ د ارائه شده است.

۴. تأثیر پارامترهای موثر بر عملکرد فرایند

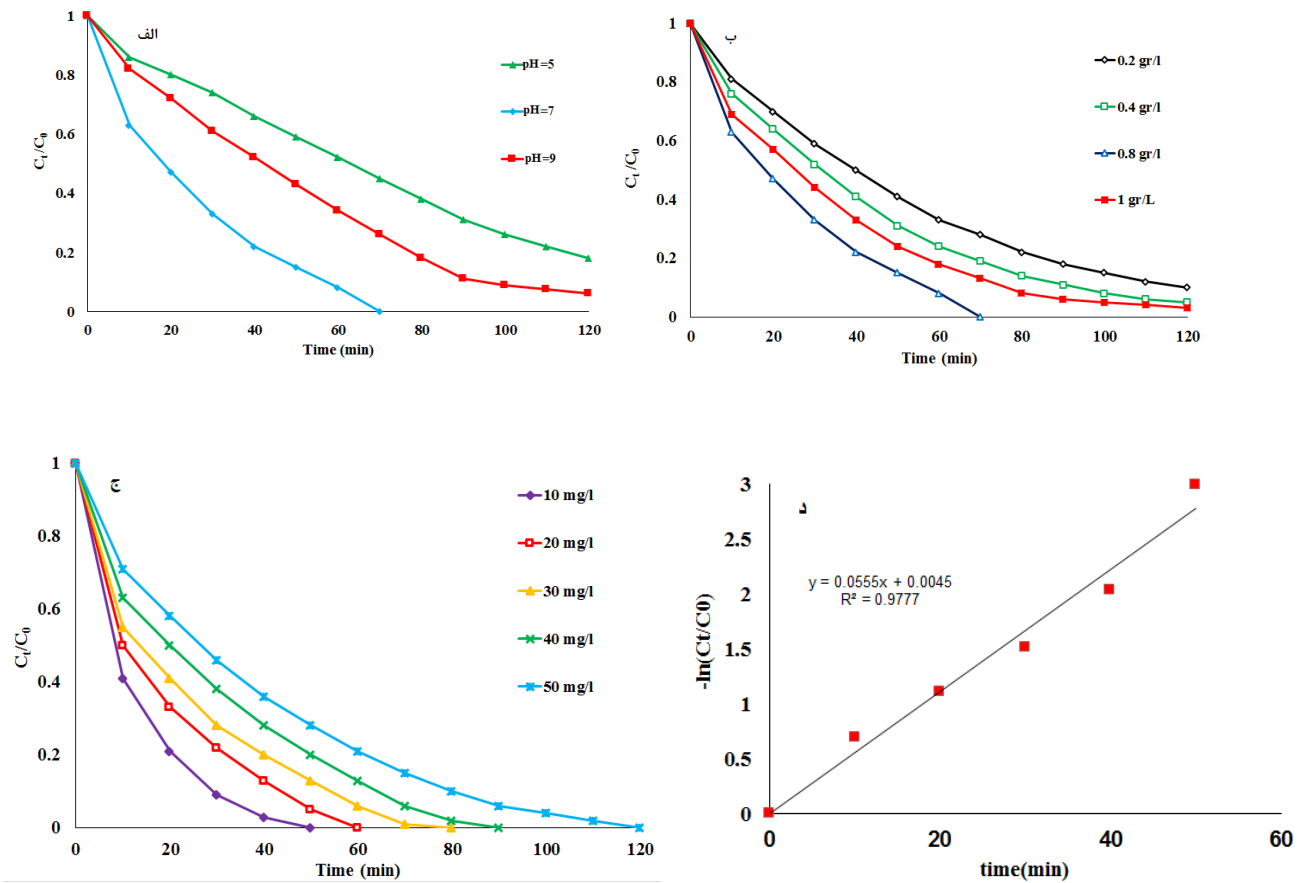
فتوکاتالیستی

تأثیر pH

شکل ۳ الف، نمودار اثر pH اولیه محلول بر روی کارایی حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از کامپوزیت $Cu-TiO_2/CQD$ نشان داد که با افزایش pH محلول از ۷ به ۹ کارایی حذف آنتی بیوتیک کاهش می یابد و بنابراین بیشترین حذف آنتی بیوتیک در pH = ۷ مشاهده شد.

تأثیر دوز فتوکاتالیست

شکل ۳ ب، نمودار اثر میزان دوز فتوکاتالیست بر روی کارایی حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از کامپوزیت $Cu-TiO_2-CQD$ نشان داد که با افزایش میزان دوز جاذب از ۰/۲ به ۰/۸ گرم بر لیتر، کارایی



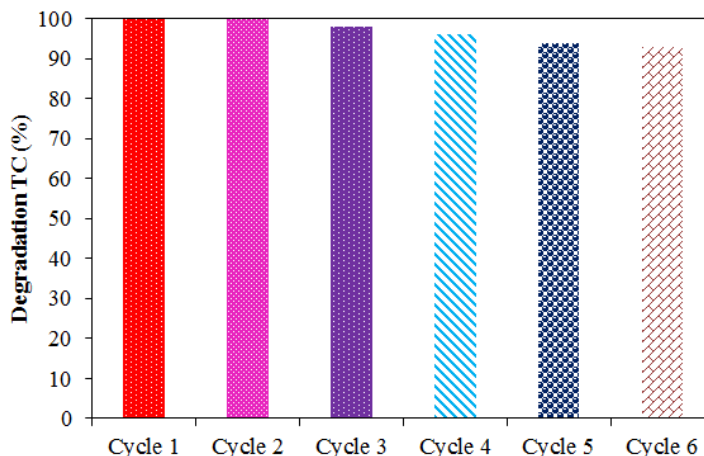
شکل ۳. تاثیر فاکتورهای عملیاتی بر کارایی سیستم $\text{Cu-TiO}_2\text{-CQD}$ تحت تابش نور مرئی در تخریب تتراسایکلین در عرض ۱۲۰ دقیقه: الف) pH محلول، ب) دوزهای مختلف فتوکاتالیست، ج) غلظت اولیه تتراسایکلین و د) سینتیک واکنش (pH اولیه = ۷، غلظت اولیه تتراسایکلین = ۲۰ میلیگرم بر لیتر، دوز فتوکاتالیست ۰/۸ گرم بر لیتر)

فتوکاتالیست $\text{Cu-TiO}_2\text{-CQD}$ در حذف تتراسایکلین را نشان می دهد.

بازیابی و استفاده مجدد از فتوکاتالیست

شکل ۴، نتایج حاصل از بررسی ۶ چرخه استفاده متوالی از

تخریب فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از کامپوزیت $Cu-TiO_2/CQD$ تحت نور مرئی از محیط های آبی: سنتز، تعیین مشخصات و پارامترهای بهره برداری



شکل ۴. بازیابی و استفاده مجدد از فتوکاتالیست $Cu-TiO_2-CQD$ برای تخریب تتراسایکلین (pH اولیه = ۷،

غلظت اولیه تتراسایکلین = ۲۰ میلیگرم بر لیتر، دوز فتوکاتالیست ۰/۸ گرم بر لیتر و ۶۰ دقیقه زمان واکنش)

ارتعاش کششی گروه OH مربوط است. پیک 1188 cm^{-1} و پیک 1188 cm^{-1} مربوط به باند C-O می باشد.^{۱۰} گروه عاملی COCH₂-bending در طول موج 1390 cm^{-1} که در سطح کامپوزیت مشاهده شده است، به عنوان گروه آبگریز، توانایی کامپوزیت در جذب آلاینده را افزایش می دهد.^{۱۰} این در صورتی است که آلاینده این مطالعه خاصیت آب گریزی داشته و به این گروه عاملی جذب می شود. نتایج آنالیز FESEM از کاتالیست $Cu-TiO_2$ توزیع یکنواختی از نانوذرات با مورفولوژی کروی را نشان می دهد. بارگیری CQD ها بر خصوصیات مورفولوژی کاتالیست $Cu-TiO_2$ تأثیری نداشت و ذرات CQD ها دانه مانند در شکل قابل مشاهده هستند.

بررسی پارامترهای موثر بر عملکرد فرایند فتوکاتالیستی

اثر pH

نتایج حاصل از بررسی pH حاکی از آن است که با افزایش pH از ۵ به ۷، کارایی حذف تتراسایکلین افزایش یافته است و بیشترین میزان حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین در غلظت برابر 20 mg/l و زمان تماس ۶۰ دقیقه، در $\text{pH}=7$ و غلظت فتوکاتالیست ۰/۸ گرم بر لیتر بالای ۹۹٪ حاصل شده است. بنابراین $\text{pH}=7$ به عنوان pH بهینه انتخاب شد. pH می تواند تخریب آنتی بیوتیک ها را در فرآیند حذف آنتی

بحث

بررسی خصوصیات فتوکاتالیست سنتز شده

نتایج آنالیز XRD نشان داد که آاناتاز، فاز غالب TiO_2 بود و علیرغم وجود CQD ها در ساختار $Cu-TiO_2/CQDs$ ، فاز شبکه کاملاً حفظ شده و هیچ پیک خاصی مربوط به CQD ها مشاهده نشد، که می تواند به دلیل همپوشانی پیک اصلی CQD ها در $2\theta=25$ با پیک اصلی TiO_2 (۱۰۱) در فاز آاناتاز باشد. همچنین، هیچ پیک خاصی که نشان دهنده مس باشد مشاهده نشد، که می تواند به دلیل مقادیر کم مس در ساختار TiO_2 و توزیع یکنواخت مس در شبکه تیتانیوم باشد. در مطالعه وحیانی و همکاران نتایج آنالیز XRD نشان داد که مس دارای پیک مشخصی نمی باشد که دلیل آن را به دام افتادن مس در درون شبکه تیتانیوم گزارش کردند.^{۱۸}

با استفاده از آنالیز FTIR گروههای عاملی موجود در سطح فتوکاتالیست مشخص شدند. پیک مشاهده شده در شکل ۱ (ب) ارائه شده در بخش یافته ها در فاصله طول موج 556 cm^{-1} مربوط به Ti-O-Ti می باشد که همین پیوند ایجاد کننده لایه والانس و لایه هدایت است که برای حرکت الکترون از لایه پایین به لایه بالاتر، و ایجاد حفره الکترونی لازم است.^{۱۰} پیک در محدوده 508 cm^{-1} مربوط به Cu-O می باشد. حضور پیک پهن در محدوده 3441 cm^{-1} به

کننده و افزایش سرعت واکنش های فتوکاتالیستی می شود. اما کاهش راندمان حذف تتراسایکلین در دوز ۱ گرم بر لیتر فتوکاتالیست در فرآیند مورد مطالعه به دلیل کاهش میزان نفوذ نور به محلول واکنش در اثر کدورت ایجاد شده ناشی از حضور دوزهای بالای فتوکاتالیست در فرآیند مذکور می باشد^{۱۱}. صفری و همکاران در تجزیه فتوکاتالیستی تتراسایکلین با استفاده از TiO_2/UV و $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ ، به این نتیجه دست یافتند^{۱۹}. غلامی و همکاران نیز در بررسی حذف فتوکاتالیستی تتراسایکلین با استفاده از فتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{N/S}$ به نتایج مشابه دست یافتند^{۱۰}.

اثر غلظت اولیه آنتی بیوتیک

نتایج حاصل از بررسی غلظت اولیه آنتی بیوتیک نشان داد که با افزایش غلظت اولیه آنتی بیوتیک کارایی حذف کاهش می یابد. با افزایش غلظت آنتی بیوتیک از ۱۰ به ۵۰ میلی گرم بر لیتر در زمان تماس ۶۰ دقیقه کارایی حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از بالای ۹۹٪ به ۷۹٪ کاهش یافته است. که می تواند به دلیل اشباع سطح فتوکاتالیست با افزایش غلظت آنتی بیوتیک باشد^{۱۰}. مطالعات مشابهی با استفاده از فتوکاتالیست های مختلف بر روی حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین انجام گرفته است. در مطالعه صفری و همکاران^{۱۹} خاتمی و همکاران^{۱۱} نیز نتایج مشابه نتایج این تحقیق گزارش شده است.

بررسی سینتیک واکنش

نتایج مطالعه سینتیک نشان داد که داده های حاصل از فرآیند حذف فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از کامپوزیت $\text{Cu-TiO}_2\text{-CQD}$ در حضور نور مرئی از مدل سینتیک شبه درجه اول پیروی می کند که دارای ثابت سرعت 0.0028 min^{-1} است. مطالعه غلامی و همکاران در حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{BiOI}$ تحت نور مرئی نشان داد که داده های حاصل از فرآیند فتوکاتالیستی از مدل سینتیک شبه درجه اول پیروی می کند^{۱۰}.

بیوتیک تحت تأثیر قرار دهد^۶. سطح کاتالیست در $\text{pH} >$ از pH_{zpc} دارای بار منفی و در $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$ دارای بار مثبت می باشند. pH_{zpc} (نقطه ایزوالکتریک) فتوکاتالیست سنتز شده تقریباً برابر با ۶/۰۲ تعیین گردید، بنابراین بار سطحی فتوکاتالیست در $\text{pH} < 6/02$ مثبت می باشد^۴. تتراسایکلین دارای pK_a های مختلفی ($\text{pK}_a=7/3$ و $9/4$) می باشد^۷. بر این اساس، حداکثر بازده تخریب در محدوده $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}} < \text{pK}_a$ حاصل می گردد که در آن سطح فتوکاتالیست دارای بار مثبت می باشد و می تواند به صورت الکترواستاتیکی شکل بار منفی آنتی بیوتیک (یعنی آنیون ها) را جذب کند و منجر به افزایش کارایی تخریب آنتی بیوتیک شود^۴. در همین شرایط در $\text{pH}=9$ درصد حذف حدود ۷۴٪ می باشد، که می تواند به دلیل کاهش تولید رادیکال های هیدروکسیل باشد. در تحقیقی که صفری و همکاران برای حذف فتوکاتالیستی تتراسایکلین انجام دادند نتایج نشان داد حداکثر راندمان حذف ۹۱/۴٪ در $\text{pH}=5$ غلظت ۱ گرم در لیتر TiO_2 ، غلظت اولیه تتراسایکلین ۲۷ میلی گرم در لیتر و زمان تماس ۹۰ دقیقه می باشد. و دلیل کاهش راندمان با افزایش pH را کاهش تولید رادیکال های هیدروکسیل ذکر کردند^۸.

اثر دوز فتوکاتالیست

نتایج حاصل از بررسی تأثیر دوز فتوکاتالیست بر کارایی حذف تتراسایکلین نشان داد که با افزایش دوز فتوکاتالیست از ۰/۲ به ۰/۸ گرم بر لیتر، راندمان حذف تتراسایکلین افزایش یافته و در دوز ۱ گرم بر لیتر فتوکاتالیست، کارایی حذف کاهش یافته است. بیشترین کارایی حذف تتراسایکلین در دوز ۰/۸ گرم بر لیتر فتوکاتالیست و زمان ماند ۶۰ دقیقه می باشد. دلیل افزایش بازدهی فرآیند با افزایش مقدار فتوکاتالیست از ۰/۲ به ۰/۸ گرم بر لیتر می تواند ناشی از افزایش سطح قابل دسترس و تعداد جایگاه های فعال روی سطح فتوکاتالیست باشد که امکان جذب بیشتر مولکول های تتراسایکلین را فراهم می نماید^{۱۰}. همچنین افزایش دوز فتوکاتالیست باعث افزایش تولید گونه های فعال اکسید

بازیابی و استفاده مجدد از فتوکاتالیست در فرآیند $Cu-TiO_2-CQD$

پتانسیل یک کاتالیست در استفاده مجدد از آن یک مزیت اقتصادی و زیست محیطی بسیار مهم به شمار می آید. در مطالعه حاضر این بررسی در ۶ چرخه استفاده متوالی انجام شد و نتایج بسیار امیدوار کننده بودند. به طوری که بعد از ۶ بار استفاده مجدد از فتوکاتالیست در فرآیند تخریب آنتی بیوتیک، کارایی به ۹۳٪ کاهش یافت که نشان دهنده پایداری مناسب فتوکاتالیست است. به نظر می رسد دلیل اصلی این کاهش کارایی در مطالعه حاضر، جذب گونه های میانی و محصولات نهایی بر روی سطح فتوکاتالیست باشد. در مطالعه غلامی و همکاران بازیابی و استفاده مجدد از کامپوزیت $C@CT$ نشان داد که تجزیه فتوکاتالیستی سولفامتوکسازول پس از ۶ مرحله، کاهش محسوس نداشته و برابر با ۶٪ بوده است.^{۱۰} در مطالعه حاضر نیز کاهش ۷٪ از کارایی فتوکاتالیست مورد بررسی نشان داد که از بازیابی بالایی برخوردار است. همچنین مطالعه مسلم زاده و همکاران نشان داد که راندمان کامپوزیت سنتز شده $GF/Fe-TiO_2-CQD$ در حذف بیسفنول A بعد از ۱۰ چرخه استفاده متوالی به ۹۰٪ کاهش یافته است.^{۲۰}

نتیجه گیری

در این مطالعه فرآیند حذف فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از فتوکاتالیست $Cu-TiO_2-CQD$ در حضور نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آنالیزهای انجام شده مبنی بر تعیین خصوصیات فتوکاتالیست سنتز شده نشان داد که سنتز و داپینگ CQD ها با موفقیت انجام شده و ذرات در سایز نانو هستند. پارامترهایی مانند pH، اثر غلظت تتراسایکلین، دوز فتوکاتالیست و سینتیک واکنش بر کارایی فرآیند بررسی شد. مطالعه pH نشان داد که pH بهینه برای حذف تتراسایکلین توسط فتوکاتالیست $pH=7$ می باشد. راندمان حذف تتراسایکلین در فرآیند مذکور با افزایش دوز فتوکاتالیست تا

۰/۸ گرم بر لیتر افزایش یافت و سپس با افزایش دوز به ۱ گرم بر لیتر کاهش یافت. همچنین راندمان حذف با افزایش غلظت اولیه آنتی بیوتیک تتراسایکلین کاهش یافت. نتایج مطالعه سینتیک نشان داد که داده های حاصل از فرآیند حذف فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک تتراسایکلین از مدل سینتیک شبه درجه اول پیروی می کند. در این پژوهش، بررسی قابلیت بازیابی و استفاده مجدد از فتوکاتالیست برای حذف تتراسایکلین به وضوح نشان داد که پس از ۶ چرخه استفاده متوالی، ۹۳٪ از کارایی خود را حفظ کرده است.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله، تشکر و قدردانی خود را در راستای انجام این پژوهش از دانشگاه اعلام می نماید.

تعارض منافع

نویسندگان هیچ تعارض منافی با یکدیگر ندارند.

حمایت مالی

نویسندگان مقاله اعلام می نمایند که این پژوهش پشتیبان مالی نداشته است.

ملاحظات اخلاقی

این تحقیق با رعایت تمام اصول اخلاقی انجام شده است. این مطالعه در حوزه علوم مهندسی قرار دارد و از نمونه های انسانی یا حیوانات آزمایشگاهی استفاده نشده است. تمام فرآیندهای تحقیق بر اساس موازین علمی و اخلاقی صورت پذیرفته است.

مشارکت نویسندگان

-نگارش، انجام آنالیز، تحلیل داده ها و نرم

افزار: رقیه نوری

-مدیریت پروژه و نظارت: منصور ضرابی، ابراهیم

محمدی کلهری

-مدیریت و پردازش داده ها: رقیه نوری

-ویرایش نهایی: ابراهیم محمدی کلهری

References

- Ersan M, Dogan H. Investigation of environmentally friendly adsorbent synthesis from eggshell by carbonization, immobilization, and radiation: Box-Benkhen Design and tetracyclin removal. *Groundwater for Sustainable Development*. 2023; 20:100858.
- Ali MMM, Ahmed MJ. Adsorption behavior of doxycycline antibiotic on NaY zeolite from wheat (*Triticum aestivum*) straws ash. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2017; 81:218-24.
- Guo Y, Huang W, Chen B, Zhao Y, Liu D, Sun Y, et al. Removal of tetracycline from aqueous solution by MCM-41-zeolite A loaded nano zero valent iron: synthesis, characteristic, adsorption performance and mechanism. *Journal of hazardous materials*. 2017; 339:22-32.
- Wang T, Meng Z, Liu L, Li W. Insights into the interaction between cadmium/tetracycline and nano-TiO₂ on a zeolite surface. *Environmental Science and Pollution Research*. 2023;30(7):18522-34.
- Mousavi SA, Janjani H. Antibiotics adsorption from aqueous solutions using carbon nanotubes: a systematic review. *Toxin Reviews*. 2018.
- Liu M, Hou L-a, Yu S, Xi B, Zhao Y, Xia X. MCM-41 impregnated with A zeolite precursor: Synthesis, characterization and tetracycline antibiotics removal from aqueous solution. *Chemical engineering journal*. 2013; 223:678-87.
- Zhang L, Song X, Liu X, Yang L, Pan F, Lv J. Studies on the removal of tetracycline by multi-walled carbon nanotubes. *Chemical engineering journal*. 2011; 178:26-33.
- Al-Salihi S, Fidalgo MM, Xing Y. Fast Removal of Tetracycline from Aqueous Solution by Aluminosilicate Zeolite Nanoparticles with High Adsorption Capacity. *ACS ES&T Water*. 2023;3(3):838-47.
- Balakrishnan A, Chinthala M, Polagani RK, Vo D-VN. Removal of tetracycline from wastewater using g-C₃N₄ based photocatalysts: A review. *Environmental Research*. 2023;216:114660.
- Noroozi R, Gholami M, Kalantary RR, Farzadkia MJJoEAC. Photo-catalytic degradation of sulfamethoxazole from aqueous solutions using Cu-TiO₂/CQDs hybrid composite, optimisation, performance and reaction mechanism studies. 2023;103(20):9501-18.
- Jafari AJ, Kalantary RR, Esrafil A, Moslemzadeh MJJoEHS, Engineering. Photo-catalytic degradation of bisphenol-a from aqueous solutions using GF/Fe-TiO₂-CQD hybrid composite. 2021; 19:837-49.
- Lin S, Zhang X, Sun Q, Zhou T, Lu JJMRB. Fabrication of solar light induced Fe-TiO₂ immobilized on glass-fiber and application for phenol photocatalytic degradation. 2013;48(11):4570-5.
- Chen P, Wang F, Chen Z-F, Zhang Q, Su Y, Shen L, et al. Study on the photocatalytic mechanism and detoxicity of gemfibrozil by a sunlight-driven TiO₂/carbon dots photocatalyst: the significant roles of reactive oxygen species. 2017; 204:250-9.
- Su Y, Chen P, Wang F, Zhang Q, Chen T, Wang Y, et al. Decoration of TiO₂/gC₃N₄ Z-scheme by carbon dots as a novel photocatalyst with improved visible-light photocatalytic performance for the degradation of enrofloxacin. 2017;7(54):34096-103.
- Shen S, Chen K, Wang H, Fu JJD, Materials R. Construction of carbon dots-deposited TiO₂ Photocatalysts with visible-light-induced photocatalytic activity for the elimination of pollutants. 2022; 124:108896.
- Liu Y, Zhu C, Sun J, Ge Y, Song F, Xu QJNJoC. In situ assembly of CQDs/Bi₂WO₆ for highly efficient photocatalytic degradation of VOCs under visible light. 2020;44(8):3455-62.
- Hong Y, Meng Y, Zhang G, Yin B, Zhao Y, Shi W, et al. Facile fabrication of stable metal-free CQDs/g-C₃N₄ heterojunctions with efficiently enhanced visible-light photocatalytic activity. 2016; 171:229-37.
- Aahyuni E, Yulikayani P, Aprilita N. Enhancement of visible-light photocatalytic activity of Cu-doped TiO₂ for photodegradation of amoxicillin in water. *J Mater Environ Sci*. 2020;11(4):670-83.
- Safari GH1 HM, Kamali H3, Moradirad R4, Mahvi AH. Photocatalytic Degradation of Tetracycline Antibiotic from Aqueous Solutions Using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂. *Health and environment journal*. 2014;5(3):203-13.
- Jafari AJ, Kalantary RR, Esrafil A, Moslemzadeh M. Photo-catalytic degradation of bisphenol-A from aqueous solutions using GF/Fe-TiO₂-CQD hybrid composite. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2021;19(1):837-49.