

# بررسی تخریب فتوکاتالیستی داروی آنتولول با نانوذرات سنتزی اکسید روی، زیر تابش امواج فرابنفش

محبوبه اسکندری<sup>۱\*</sup>، ناصر گودرزی<sup>۲</sup>، منصور عرب چم جنگلی<sup>۳</sup>، سید غلامرضا موسوی<sup>۴</sup>

۱. دکترای شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران
۲. استاد تمام، شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران
۳. استاد تمام، شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران
۴. استاد تمام، مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

## چکیده

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۵/۱۸  
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۹/۲۳

**زمینه و هدف** فرآیند فتوکاتالیست سال‌هاست که به‌عنوان یکی از راهکارهای زیست‌محیطی در کشورهای صنعتی دنیا به‌کار می‌رود. فناوری نانو با ایجاد رویکردی نوین در صنعت فتوکاتالیست آینده بسیار گسترده‌ای را در این زمینه نوید می‌دهد. طی فرآیندهای اکسایش فتوکاتالیزوری، مواد آلاینده بر اثر تابش اشعه فرابنفش و در حضور کاتالیزورهای نیمه‌هادی به‌طور کامل تخریب و به  $H_2O$  و  $CO_2$  تبدیل می‌شوند. پژوهش حاضر با هدف تعیین میزان کارایی نانوذرات سنتزی اکسید روی با استفاده از لامپ بخار جیوه ۹ وات برای اولین بار در تخریب داروی آنتولول انجام شده است.

**مواد و روش‌ها** هدف اصلی این پژوهش بررسی اثر فتوکاتالیست سنتزی نانو اکسید روی بر میزان تخریب داروی آنتولول (یک آلاینده آلی موجود در پساب) با استفاده از نور فرابنفش با شدت کم است. در این راستا تأثیر پارامترهای اصلی مانند غلظت آلاینده، مقدار فتوکاتالیست، pH محلول، سرعت هم‌زدن، اثر اتمسفر نیتروژن، حضور یون‌های مختلف زیر واکنش فتوکاتالیستی بررسی شده است.

**یافته‌ها** با انجام واکنش اکسیداسیون در پارامترهای بهینه؛ یعنی غلظت آنتولول ۲۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار فتوکاتالیست ۱۰ میلی‌گرم، pH محلول ۷، سرعت هم‌زدن ۶۰۰ rpm پس از ۱۲۰ دقیقه تابش‌دهی دارو صددرصد تخریب شد. نتایج بررسی، قدرت قابل ملاحظه فتوکاتالیست و لامپ را در تخریب آنتولول نشان می‌دهد؛ نیز بررسی‌های سینتیکی زیر وضعیت بهینه، سینتیک شبه مرتبه اول را نشان داد.

**نتیجه‌گیری** نتایج حاصل از این پژوهش حاکی از کارایی قابل قبول فرآیند تخریب فتوکاتالیستی نانوذرات سنتزی اکسید روی در حضور لامپ ۹ وات جیوه در تجزیه داروی آنتولول است.

## کلیدواژه‌ها:

فتوکاتالیست، نانوذرات اکسید روی سنتزی، لامپ کم‌فشار بخار جیوه، آنتولول.

## ۱. مقدمه

به‌طور معمول داروها یا جذب لجن فعال و وارد هاضم‌های لجن می‌شوند و می‌توانند نقش ممانعت‌کنندگی در فعالیت تجزیه بیولوژیک باکتری‌های بی‌هوازی داشته باشند و یا با عبور از فرایندهای متداول تصفیه فاضلاب به همراه پساب،

امروزه صنایع دارویی و بهداشتی سبب ورود آلاینده‌های متنوعی به محیط‌زیست و منابع آب و تهدید سلامت مردم شده است و حذف آن‌ها از منابع آب و خاک ضروری است.

\* نویسنده مسئول: محبوبه اسکندری

نشانی: شاهرود، دانشگاه صنعتی شاهرود، دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه

تلفن: ۰۹۱۲۵۱۹۲۳۱۳

رایانه: Eskandari.mah@gmail.com

شناسه ORCID: 0000-0002-8551-2667

شناسه ORCID نویسنده اول: 0000-0002-8551-2667

مجله علمی - پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، دوره ۲۷، شماره ۲، خرداد و تیر ۱۳۹۹، ص ۱۴۱-۱۳۱

آدرس سایت: <http://jsums.medsab.ac.ir> رایانه: [journal@medsab.ac.ir](mailto:journal@medsab.ac.ir)

شاپای چاپی: ۱۶۰۶-۷۴۸۷

به دلیل قدرت اکسیداسیون بالا با مواد دارای حلقه آروماتیک و دارای باند دوگانه واکنش می‌دهد که حاصل آن مواد آلی هالوژنه است و بعضی از آن‌ها پتانسیل خطر سرطان‌زایی دارند. به همین دلیل استفاده از کلر در تجزیه مواد آلی فاضلاب مناسب نیست [۴،۵]. ازن نیز یک اکسیدکننده قوی است ( $E = 2.7 \text{ v}$ ) که قادر است مستقیم یا غیرمستقیم عمل اکسیداسیون را انجام دهد؛ اما هزینه اولیه لوازم و تأسیسات، انرژی مورد نیاز، محدودیت انتقال جرم و راندمان کم معدنی‌سازی از فاکتورهای مهم در پروسه اکسیداسیون با ازن است. به دلیل محصولات فرعی حاصل از تجزیه مواد آلی با مقاومت بالا، گاهی ممکن است سمیت پساب از فاضلاب خام بیشتر شود [۵].

با توجه به تجزیه‌نشدن پسماندهای حاوی آلاینده‌های نوپدید و محدودیت تجزیه این ترکیب‌ها در تصفیه بیولوژیک، یک رویکرد مؤثر، پروسه‌های اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) است. این روش‌ها بر اساس تولید رادیکال‌های حد واسط مانند رادیکال‌های هیدروکسیل ( $^{\circ}\text{OH}$ ) است که پتانسیل اکسیداسیون آن  $E = 2.8 \text{ v}$  و در قیاس با اکسیداسیون‌های متداول بیشتر است و آن را نسبت به دیگر اکسیداسیون‌ها در تجزیه ترکیبات آلی مختلف مؤثرتر می‌سازد. در این پروسه این انتظار وجود دارد که مواد آلی به مواد حد واسط قابل تجزیه زیستی شکسته شوند (مواد با میزان مسمومیت کمتر یا قابل تجزیه زیستی) یا حتی به مواد معدنی، آب و کربن دی‌اکسید تبدیل شوند [۴]. در این میان، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته از جمله حذف فتوکاتالیستی در جایگاه یک روش مؤثر، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است.

نانوذرات از چند ده یا چند صد اتم یا مولکول در کنار هم تشکیل شده و در عین حال می‌توانند اندازه‌ها و مورفولوژی‌های متفاوتی (آمورف، کریستالی، کروی، صفحه‌ای و غیره) داشته باشند. سرانجام بیشتر انواع نانوذرات به شکل پودر خشک یا ذرات پراکنده در محلول در دسترس هستند. در حالت دوم ذرات نانو پودر با آب یا یک حلال آلی ترکیب می‌شوند و یک سوسپانسیون را تشکیل می‌دهند. از جمله مواد نانوپودر که از اهمیت زیادی برخوردارند می‌توان از نانوذرات اکسیدهای فلزی مانند سیلیکا ( $\text{SiO}_2$ )، اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ )، اکسید روی ( $\text{ZnO}$ )، آلومینا ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) یا اکسید آهن ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) نام برد که کاربردهای زیاد و متنوعی دارند. برای تولید نانوذرات روش‌های بسیار متنوعی وجود دارد [۶]. این روش‌ها در اصل به سه گروه چگالش از یک

وارد خاک یا منابع آب‌های سطحی، زیرزمینی و شرب می‌شوند [۱]. ترکیبات دارویی از جمله داروهای قلبی و عروقی، موادی هستند که بسیار مفید هستند و با وجود عوارض نامطلوب، استفاده فراوانی در پزشکی دارند. از جمله این داروها می‌توان به یکی از پرمصرف‌ترین داروهای قلبی و عروقی به نام آتنولول اشاره کرد که به دلیل شیوع بیماری‌های قلبی، عروقی و فشارخون جزو داروهای پرمصرف در ایران است. آتنولول در رده بتابلاکرها است و در درمان آنژین صدری مزمن، هایپرتانسیون، کنترل زیادی فشارخون (به‌تنهایی یا همراه دیگر داروهای کاهنده فشارخون) و پیشگیری از انفارکتوس مجدد میوکارد مصرف می‌شود. حدود ۵۰ تا ۶۰ درصد دارو از مجرای گوارشی جذب می‌شود. پیوند این دارو با پروتئین‌های پلاسما اندک است. متابولیسم دارو به مقدار کم در کبد صورت می‌گیرد. نیمه‌عمر بیولوژیکی دارو ۶-۷ ساعت و زمان لازم برای رسیدن به اوج اثر ۲-۴ ساعت است. ۸۵ تا ۱۰۰ درصد دارو به صورت تغییرنیافته از راه کلیه دفع می‌شود. با توجه به مصرف خودسرانه و فروش بدون نسخه پزشک، پیش‌بینی می‌شود مقادیر بسیاری از این ترکیب در پساب‌های خانگی، بیمارستانی، صنایع داروسازی و در منابع آب‌های زیرزمینی موجود باشد [۱-۲]. بنابراین حذف این آلاینده‌ها از محیط‌های آبی از ضرورت‌های مهم به‌شمار می‌آید. با توجه به اهمیت حذف داروها از منابع آبی، ارائه یک روش ساده، حساس و سریع برای حذف آن‌ها، ضروری به نظر می‌رسد. روش‌های زیادی برای حذف این ترکیب‌ها استفاده شده از جمله فرایندهای غشایی مانند نانوفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس و غیره؛ که از معایب آن‌ها تأمین فشار بالا، هزینه بالای غشا و از همه مهم‌تر گرفتگی شیمیایی یا میکروبی غشا است که مانع عبور آب از فیلتر و کاهش فلاکس جریان می‌شود [۳]. تصفیه با اکسیداسیون متداول از دیگر روش‌های حذف آلاینده‌هاست که شامل افزودن عامل اکسیدکننده به آب یا محلول حاوی مواد آلاینده است. پس از انجام چنین اکسیداسیون شیمیایی ساده، درصدی از آلاینده‌ها تجزیه و حذف می‌شوند. اغلب، اکسیداسیون شیمیایی در تصفیه فاضلاب توسط عوامل اکسیدکننده‌ای از قبیل کلر و دیگر ترکیب‌های حاوی کلر (دی‌اکسید کل، اسید هیپو کلرو) اکسیژن، ازن و هیدروژن پراکسید انجام می‌شود [۴]. کلر و مشتقات آن به دلیل قیمت پایین و در دست بودن، در نقش اکسنده شیمیایی در تصفیه فاضلاب قابل استفاده است؛ اما

راه‌های حل این مشکل استفاده مجدد از آب‌های مصرف شده (پساب‌ها) برای مصارف غیرشرب و حتی شرب است. در بسیاری از نقاط جهان مانند آمریکا، سنگاپور و مکزیک از پساب برای تأمین آب شرب استفاده می‌کنند و این ممکن است در دیگر کشورها نیز در آینده مورد توجه قرار گیرد. بنابراین تأمین آب شرب و استفاده بعضی صنایع از پساب‌های تصفیه‌شده نیاز به حذف همه آلاینده‌ها به‌ویژه آلاینده‌های نوپدید از آب دارد [۹، ۵]. ترکیب‌های دارویی نیز از آلاینده‌های نوپدید که در حال حاضر مصارف بالایی را در جهان دارند و روزبه‌روز نیز به مصرف آن‌ها افزوده می‌شود، بایستی از منابع آب حذف شوند [۹]. تاکنون گزارشی مبنی بر تخریب فتوکاتالیستی داروی آنتولول توسط نانوذرات سنتزی اکسید روی و لامپ کم‌فشار ۹ وات جیوه از محیط‌های آبی گزارش نشده است. هدف این پژوهش، بررسی میزان کارایی فتوکاتالیست سنتزی و لامپ ۹ وات بخار جیوه و بهینه‌سازی پارامترهای دخیل در راندمان تخریب داروی آنتولول از محلول‌های آبی است. در جدول شماره ۱، شرایط و نتایج حاصل از تحقیق‌های مشابه با تحقیق حاضر مقایسه شده است.

بخار، سنتز شیمیایی و فرآیندهای حالت جامد تقسیم می‌شوند. استفاده از روش سنتز شیمیایی شامل رشد نانوذرات در یک محیط مایع حاوی انواع واکنشگرها است. روش سل-ژل<sup>۱</sup> نمونه چینی روشی است. در روش‌های شیمیایی اندازه نهایی ذره را می‌توان با توقف فرآیند هنگامی که اندازه مطلوب به دست آمد یا با انتخاب مواد شیمیایی تشکیل‌دهنده ذرات پایدار و توقف رشد در یک اندازه خاص کنترل کرد. این روش‌ها اغلب کم هزینه هستند؛ اما آلودگی حاصل از مواد شیمیایی می‌تواند یک مشکل باشد. در این پژوهش ما با استفاده از روش سل ژل فتوکاتالیست اکسید روی را سنتز کرده‌ایم [۷]. با ظهور و افزایش آلاینده‌های نوپدید در آب، نیاز به حذف موادی مثل داروها، سموم، مواد آلی و معدنی حاصل از فاضلاب-های صنعتی و غیره (که روزبه‌روز بر میزان آن‌ها در منابع آب و پساب افزوده می‌شود و غلظت بسیاری از آن‌ها از بیشینه مجاز در آب‌های شرب بیشتر است) با توجه به ارتقای کیفیت و سخت‌گیرانه‌تر شدن استانداردهای آب شرب، ضروری است [۸]. با افزایش جمعیت و مصرف سرانه، نیاز به تأمین آب روزبه‌روز افزایش می‌یابد. یکی از

جدول ۱. بررسی وضعیت و نتایج حاصل از پژوهش‌های مشابه بر بتا بلاکرها با پژوهش حاضر

مرجع	آلاینده	روش	نتایج
۱۲	آنتولول (۴۰ میکرومولار)	سدیم نیترات (۵ میلی مولار) لامپ زنون ۱۰۰۰ وات	۷۲ درصد تخریب پس از ۲۴۰ دقیقه تابش
۱۳	آنتولول (۳۷/۶ میکرومولار)	تیتانیوم دی اکسید (۲ گرم بر لیتر) لامپ پر فشار جیوه	۱۰۰ درصد تخریب پس از ۱۸۰ دقیقه تابش
۲۲	آنتولول (۳۰-۵ میلی گرم بر لیتر)	تیتانیوم دی اکسید (۳۰۰-۵۰ میلی گرم بر لیتر) لامپ زنون ۱۰۰۰ وات	۸۰ درصد تخریب پس از ۱۲۰ دقیقه تابش
۲۳	متوپرولول (۵۰ میلی گرم بر لیتر)	تیتانیوم کوت‌شده با کربن مغناطیسی لامپ زنون ۱۵۰۰ وات	۱۰۰ درصد تخریب پس از سه ساعت
پژوهش حاضر	آنتولول (۲۰ میلی گرم بر لیتر)	اکسید روی سنتزی (۱۰ میلی گرم) لامپ کم‌فشار جیوه	۱۰۰ درصد تخریب پس از ۱۲۰ دقیقه تابش

کلریدریک، کلرید سدیم، کربنات سدیم، سولفات سدیم، نیترات سدیم، فسفات هیدروژن دی سدیم همگی از مرک تهیه شدند و با غلظت مشخص به محلول مورد آزمایش افزوده شد تا اثر رادیکال‌خواری آن‌ها بررسی شود.

## ۲.۲. سنتز و تعیین مشخصات نانوذرات اکسید روی

سنتز نانوذرات اکسید روی به روش سل-ژل انجام شد. به این منظور ۱۳ گرم استات روی دو آبه توزین و در ۳۰۰

## ۲. مواد و روش‌ها

### ۲.۱. تهیه مواد و وسایل

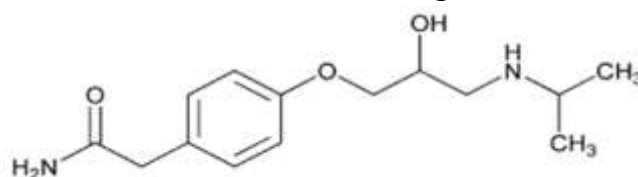
آنتولول از شرکت ایران‌دارو تهیه شد. محلول استاندارد ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر در آب مقطر آماده و در دمای ۴ درجه سانتی-گراد نگهداری شد. همه مواد شیمیایی و حلال‌های استفاده‌شده در این پژوهش از شرکت مرک و آلدریچ خریداری و بدون خالص‌سازی مجدد به کار رفت. هیدروکسید سدیم، اسید

نانومتر (UVC, Philips Co.) درون یک محافظ کوارتزی به قطر ۲/۵ سانتی‌متر به شکل عمودی درون ظرف قرار گرفت تا ضمن استفاده از ماکزیموم شدت تابش تماسی بین آب و لامپ نباشد. این محلول به مدت ۲۰ دقیقه در تاریکی با یک هم‌زن مغناطیسی هم زده شد تا فرایند جذب سطحی آنتولول بر روی نانوذرات اکسید روی کامل شود. سپس لامپ روشن شد تا فرایند فتوتخریب صورت گیرد. در همه آزمایش‌ها pH محلول به وسیله محلول سود و اسید کلریدریک ۱ نرمال تنظیم شد. در مدت زمان‌های ده دقیقه- ای ۳ میلی‌لیتر از محلول آزمایش نمونه‌برداری و پس از جداکردن فتوکاتالیست با دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۲۴ نانومتر خوانده شد.

کارایی فرایند فتوتخریب ZnO/UVC در وضعیت‌های مختلف و بر مبنای محاسبه درصد تخریب آنتولول مطابق معادله زیر بررسی شد.

$$\text{ATL degradation (\%)} = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100 \quad (1)$$

در این معادله  $C_0$  و  $C_t$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت در زمان  $t$  پس از تابش لامپ است.



شکل ۱. ساختار آنتولول

سایز ذرات حدود ۵۷ نانومتر است و ساختار کروی شکل دارند. مقایسه تصاویر به دست آمده از پراش اشعه X (شکل ۳) با داده‌های کارت استاندارد (JCPPS) که متعلق به نانوذرات اکسید روی خالص است هشت پیک واضح را نشان می‌دهد که بیان از کریستالی بودن ذرات دارد. همچنین هیچ پیکی مربوط به ناخالصی دیده نمی‌شود و خلوص بالای فتوکاتالیست سنتز شده را تأیید می‌کند. در این مرحله اثر جذب سطحی بررسی شد. این بار ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آزمایش به همراه ۱۰ میلی‌گرم اکسید روی در تاریکی هم‌زده شد. میزان آنتولول جذب سطحی شده بر روی سطح نانوذرات اکسید روی کمتر از ۱۰ درصد است.

میلی‌لیتر آب مقطر حل شد؛ سپس توسط یک هم‌زن مغناطیسی با دور بالا هم زده و مقدار ۱۷ گرم سدیم دودسیل سولفات SDS به آن افزوده شد. محلول سود ۰/۲ مولار قطره‌قطره به محلول مورد نظر اضافه و pH آن ۱۲ تنظیم شد و به مدت ۱۴ ساعت در دمای ۱۶۰ درجه قرار گرفت. رسوب حاصل جدا و چندین بار توسط آب دیونیزه و اتانول شسته و به مدت سه ساعت در دمای ۶۰ درجه خشک شد؛ سپس برای کلسیناسیون به مدت ۴ ساعت در دمای ۴۵۰ قرار گرفت [۷].

تعیین مشخصات نانوذرات برای کنترل سنتز و کاربرد آن‌ها ضروری است. تعیین این مشخصات با روش‌های گوناگونی مطالعه می‌شود که برخی از آن‌ها عبارت است از: میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM<sup>۱</sup>)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM<sup>۲</sup>) و پراش پرتو X (XRD<sup>۳</sup>) [۱۰].

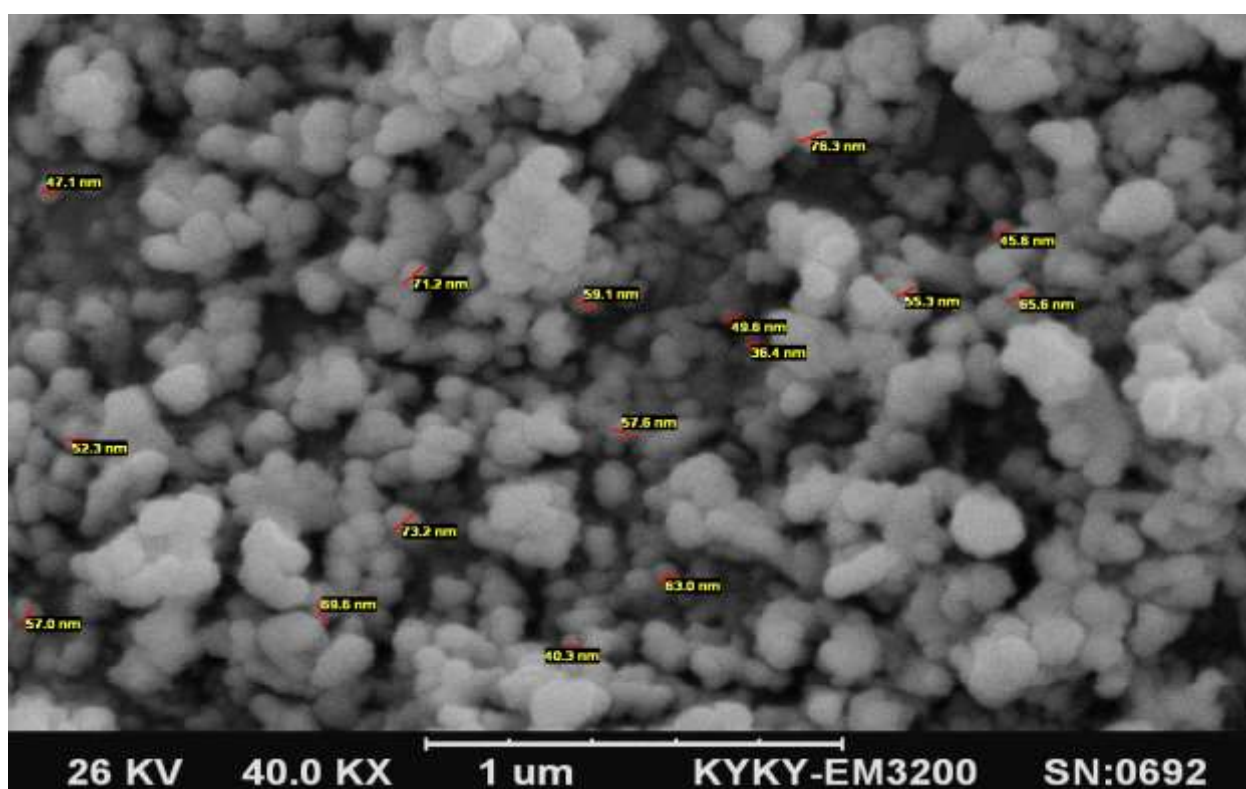
### ۲.۳. روش آزمایش

صد میلی‌لیتر از محلول آبی آنتولول به غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر با ۱۰ میلی‌گرم اکسید روی مخلوط و در یک ظرف شیشه‌ای استوانه‌ای به ارتفاع ۳۰ و قطر داخلی ۴/۵ سانتی-متر ریخته شد. لامپ ۹ وات کم‌فشار جیوه با طول موج ۲۵۴

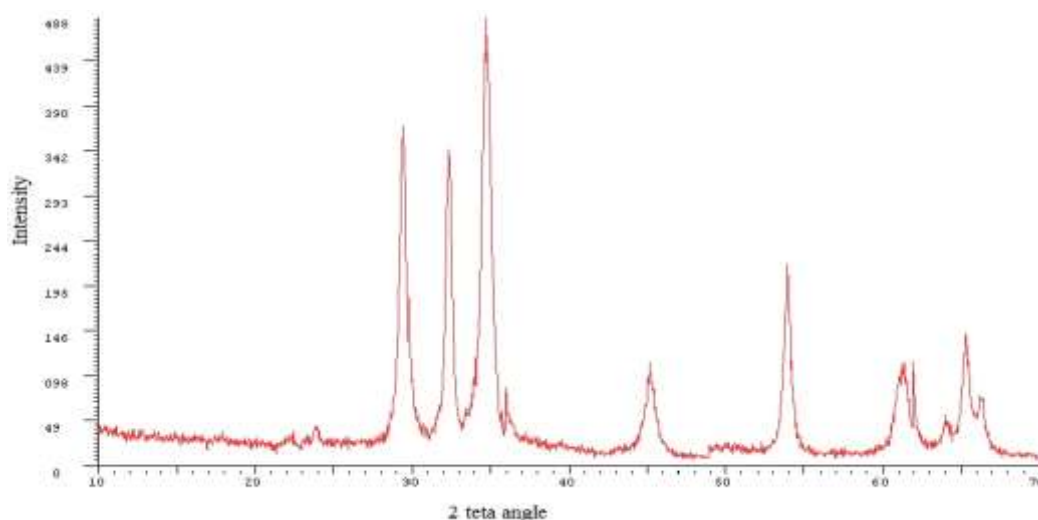
### ۳. یافته‌های پژوهش

برای بررسی اثر فتولیز، صد میلی‌لیتر از محلول مورد آزمایش به وسیله لامپ UVC و در غیاب فتوکاتالیست تابش‌دهی شد تا اثر تخریب دارو با تابش UVC به تنهایی ارزیابی شود. بر اساس آزمایش‌های اولیه تنها ۹ درصد از دارو با تابش UVC تخریب می‌شود؛ بنابراین فتولیز پدیده مؤثر و غالب در این تخریب نیست.

تصاویر SEM و XRD مشخصات اکسید روی سنتز شده را نشان می‌دهد. تصاویر SEM (شکل ۲) سایزهای مختلف نانوذرات اکسید روی را نشان می‌دهد که متوسط



شکل ۲. تصویر SEM برای بررسی مورفولوژی سطح ZnO



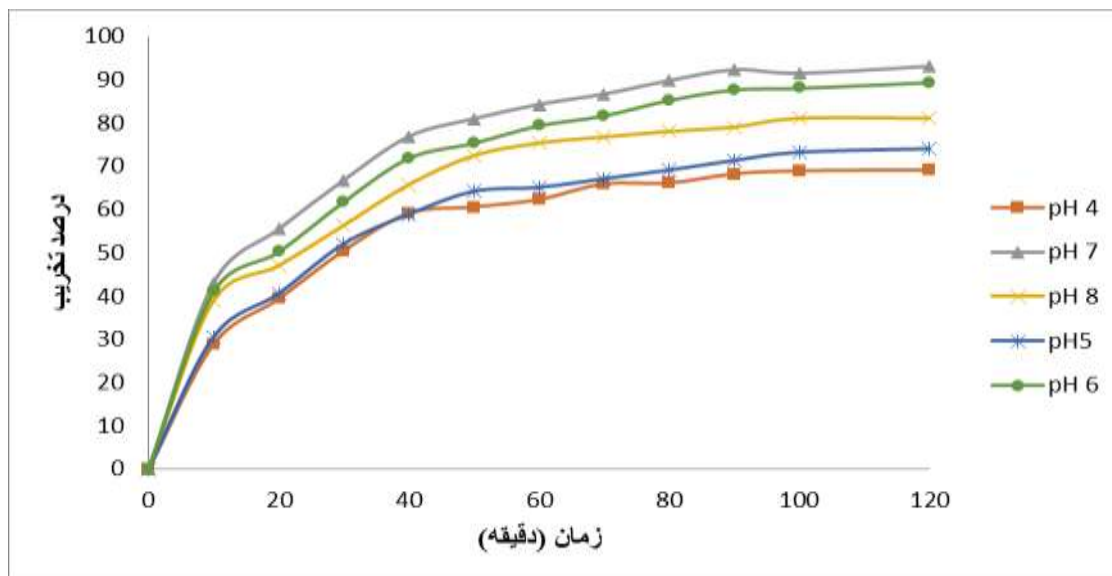
شکل ۳. نمودار XRD برای بررسی خلوص ZnO

### ۱.۳ اثر pH

تغییر pH محیط نقش مهمی در تخریب فتوکاتالیستی ایفا می کند؛ زیرا باعث تغییر در بار سطحی فوتوکاتالیست ها شده و میزان جذب سطحی مولکول های آنتولول بر روی سطح ZnO را تحت تأثیر قرار می دهد. به منظور بررسی اثر pH، فرایند تخریب فوتوکاتالیستی در غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر محلول

آبی آنتولول، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm، با افزودن مقدار ۱۰ میلی گرم فتوکاتالیست سنتزی و در جریان هوای آزمایشگاه در بازه های  $4 < \text{pH} < 8$  انجام شد. pH اولیه محلول آنتولول ۸/۲ بود. همان طور که از شکل ۴ پیداست برای بررسی اثر pH، در گستره تغییر pH از ۴ تا ۷ راندمان تخریب آنتولول افزایش و در pH های بالاتر از ۷ میزان راندمان تخریب کاهش می یابد.

بنابراین pH ۷، pH ۷ بهینه انتخاب شد. با توجه به شکل ۴، در سایر آزمایش‌ها pH ۷، pH ۷ بهینه اعمال شد.

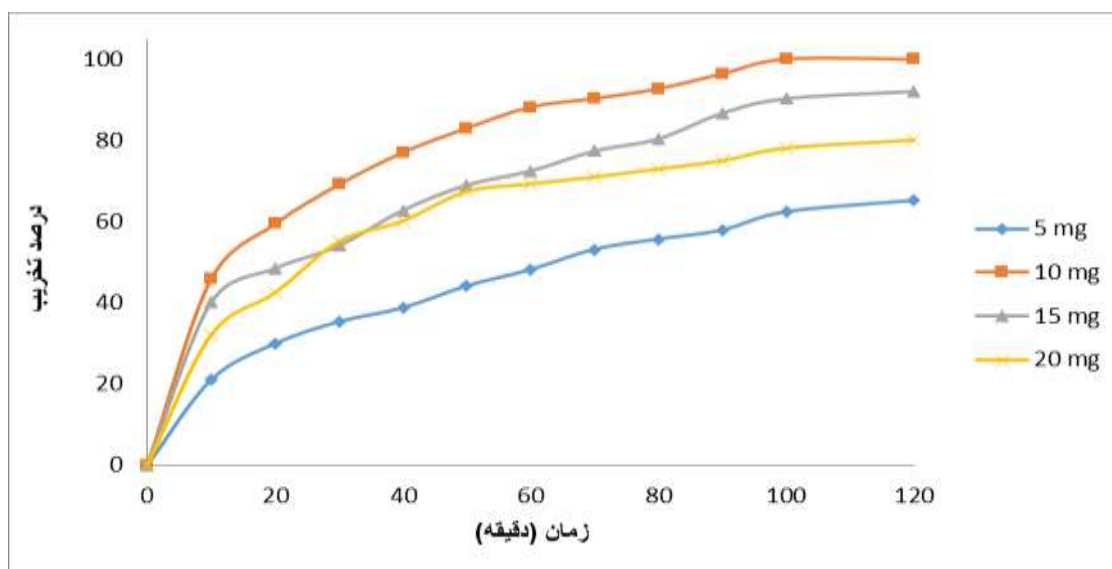


شکل ۴) بررسی اثر pH. وضعیت آزمایش: غلظت آنتولول ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار فتوکاتالیست ۱۰ میلی‌گرم، سرعت هم‌زدن محلول ۶۰۰ rpm، تابش‌دهی با لامپ ۹ وات جیوه پس از ۲۰ دقیقه تاریکی

### ۲.۳. اثر دوز فتوکاتالیست

اثر مقادیر مختلف فتوکاتالیست (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ میلی‌گرم) بر محلول ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر آنتولول، سرعت هم‌زدن ۶۰۰ rpm، pH ۷، تابش لامپ ۹ وات جیوه و در جریان هوای آزمایشگاه ارزیابی شد. نتایج شکل ۵ نشان می‌دهد که مقدار بهینه برای

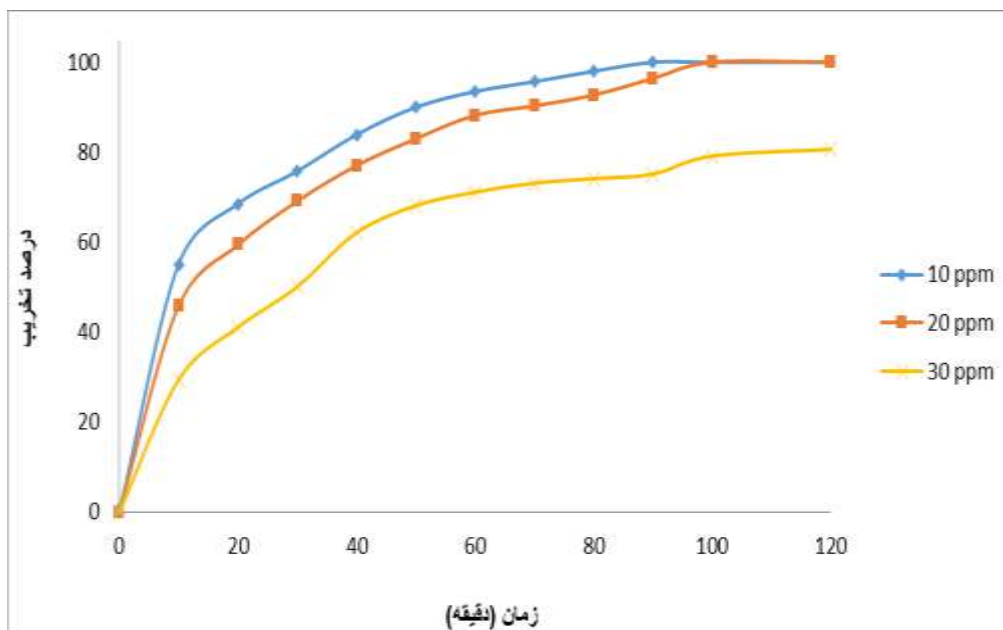
فتوکاتالیست ۱۰ میلی‌گرم است. با افزایش دوز فتوکاتالیست از ۵ تا ۱۰ میلی‌گرم درصد تخریب دارو پس از ۱۲۰ دقیقه تابش-دهی به ترتیب از ۶۲ به ۱۰۰ درصد افزایش می‌یابد؛ اما با افزایش میزان فتوکاتالیست به ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم میزان تخریب به-ترتیب کاهش یافت. در دیگر آزمایش‌ها مقدار ۱۰ میلی‌گرم فتوکاتالیست به محلول آزمایش افزوده شد.



شکل ۵) بررسی اثر مقدار فتوکاتالیست. وضعیت آزمایش: غلظت آنتولول ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH محلول ۷، سرعت هم‌زدن محلول ۶۰۰ rpm، تابش‌دهی با لامپ ۹ وات جیوه پس از ۲۰ دقیقه تاریکی



محلول روشن و نمونه برداری در فواصل زمانی ۱۰ دقیقه انجام شد. از بررسی نتایج (شکل ۶) چنین برمی آید که با افزایش غلظت اولیه دارو زمان رسیدن به تخریب کامل افزایش می یابد؛ چنان که غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر آنتولول در ۱۰۰ دقیقه و غلظت ۲۰ میلی گرم در لیتر پس از ۱۲۰ دقیقه تابش دهی به تخریب کامل می رسد؛ در حالی که غلظت ۳۰ میلی گرم بر لیتر در همین مدت زمان ۸۰ درصد تخریب می شود.



شکل ۶) بررسی اثر غلظت اولیه آنتولول. وضعیت آزمایش: pH محلول ۷، مقدار فتوکاتالیست ۱۰ میلی گرم، سرعت هم زدن محلول ۶۰۰ rpm. تابش دهی با لامپ ۹ وات جیوه پس از ۲۰ دقیقه تاریکی

اتمسفیر نیتروژن نسبت به اتمسفیر هوا به طور چشم گیری کاهش دارد. در وضعیت یکسان (غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر آنتولول، pH ۷، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm، مقدار ۱۰ میلی گرم فتوکاتالیست سنتزی، روشن کردن لامپ ۹ وات بخار جیوه پس از ۲۰ دقیقه تاریکی) با گذشت ۱۲۰ دقیقه، تخریب فتوکاتالیستی در اتمسفیر هوا کامل شد؛ در حالی که در اتمسفیر نیتروژن تنها ۴۵ درصد تخریب شد.

### ۳.۶ اثر آنیون های مختلف

از آنجا که احتمال حضور یون های معدنی حل شده در پساب و تأثیر آن ها بر فرایند تخریب فتوکاتالیستی وجود دارد، اثر آنیون های مختلف ارزیابی شد. در این تحقیق، اثر غلظت های مختلف از آنیون های  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  بررسی شد. به همین دلیل مقادیری متفاوت (رنج ۳۰۰ تا ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر) از این آنیون ها به محلول آبی با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر آنتولول و در حضور ۱۰ میلی گرم اکسید روی سنتزی با

### ۳.۳ اثر غلظت اولیه محلول آنتولول

برای بررسی اثر غلظت اولیه آنتولول محلول هایی با غلظت ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شد. هر یک از محلول ها در pH ۷ و در حضور ۱۰ میلی گرم نانوذرات سنتزی اکسید روی و به مدت بیست دقیقه در تاریکی هم زده شد. پس از اطمینان از کامل شدن جذب سطحی، لامپ کم فشار بخار جیوه درون

### ۳.۴ اثر هم زدن محلول

حضور نانوذرات اکسید روی در محلول آنتولول یک سوسپانسیون ایجاد می کند. دور از انتظار نیست که در غیاب هم زن مغناطیسی یا در سرعت های پایین هم زدن (تا ۴۰۰ rpm) این نانوذرات ته نشین شوند. آزمایش های اولیه با تأیید این استدلال نشان دادند که در سرعت های کمتر از ۴۰۰ rpm به دلیل ته نشینی فتوکاتالیست راندمان تخریب به شدت کاهش می یابد؛ اما در سرعت های بالاتر (۶۰۰، ۸۰۰ rpm) نانوذرات اکسید روی به خوبی در کل محلول توزیع شده و تخریب فتوکاتالیستی انجام می شود. در همه آزمایش ها سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm تنظیم شد.

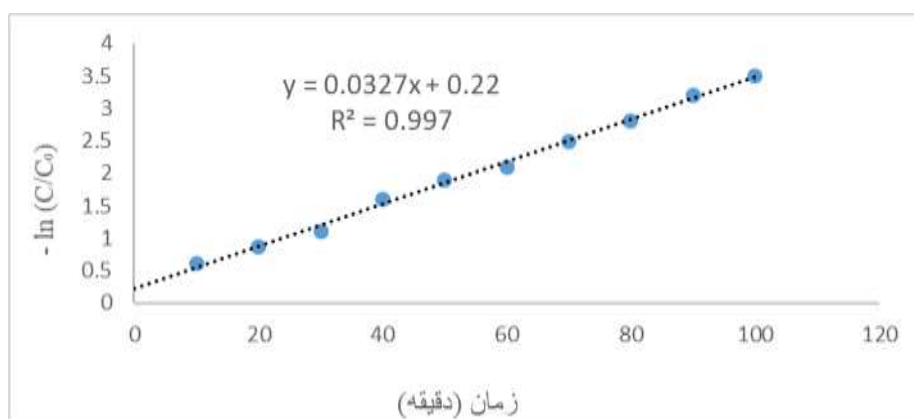
### ۳.۵ اثر اتمسفیر

به منظور بررسی اثر اتمسفیر آزمایش را یک بار در حضور دمیدن گاز نیتروژن و بار دیگر در غیاب آن - که به منزله نفوذ هوای آزمایشگاه است - انجام شد. تخریب فتوکاتالیستی آنتولول در

فتوکاتالیست ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH ۷، زمان تابش لامپ ۱۲۰ دقیقه، سرعت همزدن ۶۰۰ rpm) انجام و از معادله Langmuir-Hinshelwood استفاده شد. معادله سینتیکی این واکنش مطابق با معادله زیر (۲) است.

$$\ln(C_t/C_0) = Kt \quad (2)$$

در این روابط  $C_0$  غلظت اولیه،  $C_t$  غلظت پس از گذشت زمان  $t$  و  $K$  ثابت سینتیک واکنش (شیب نمودار) هستند [۱۱]. با توجه به نتایج به دست آمده از رسم تغییرات  $\ln(C_t/C_0)$  بر حسب زمان و حصول نمودار خطی، مقبولیت معادله به اثبات رسید.



شکل ۷) بررسی سینتیک واکنش

در بالای محلول قرار داده می شود؛ اما در این پژوهش لامپ را درون محلول آزمایش قرار می دهیم تا بیشترین کارایی لامپ را داشته باشیم [۱۲، ۱۳]. برای مثال در تحقیقی که Ji و همکارانش بر محلول آتنولول با غلظت ۴۰ میکرومولار انجام دادند، از لامپ ۱۰۰۰ وات زنون در حضور نیترات سدیم ۵ میلی مولار استفاده کردند که پس از گذشت مدت زمان تابش ۲۴۰ دقیقه تنها ۷۲ درصد از آتنولول تخریب شده بود [۱۲]. لامپ های کم فشار ۹ وات نه تنها مضرات کمتری نسبت لامپ های معمولی دارند؛ بلکه با انرژی کافی، شدت زیاد و طول عمر در کنار نانوفتوکاتالیست های سنتزی توانایی تخریب کامل داروی آتنولول را دارند.

نتایج آزمایش ها نشان داد فرایندهای جذب سطحی و فتولیز، هر کدام به تنهایی کارایی ناچیزی در راندمان تخریب یا حذف این آلاینده دارد. با کاربرد هم زمان این دو فرایند (نانوذرات سنتزی اکسید روی و لامپ ۹ وات فرابنفش) به دلیل تشکیل رادیکال های اکسند هیدروکسیل، راندمان تخریب آلاینده به ۱۰۰ درصد افزایش یافت.

در تفسیر اثر pH باید عوامل مختلفی مانند برهم کنش های

pH ۷ و سرعت همزدن ۶۰۰ rpm افزوده و پس از ۲۰ دقیقه تاریکی لامپ روشن شد. نتایج حاصل مؤید این است که یون های  $HPO_4^{2-}$  تا غلظت ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر و سایر آنیون ها تا غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر ایجاد مزاحمت نمی کنند و در غلظت های بالاتر به دلیل خاصیت رادیکال خواری آنیون ها راندمان تخریب کاهش می یابد.

### ۳.۷. بررسی سینتیک واکنش تخریب فتوکاتالیستی آتنولول

به منظور ارزیابی سینتیک واکنش یک مجموعه آزمایش در وضعیت بهینه (غلظت آتنولول ۲۰ میلی گرم بر لیتر، دوز

### ۳.۸. تخریب فتوکاتالیستی نمونه حقیقی

با توجه به حضور یون های متعدد در آب شهری، آب شهر نمونه حقیقی انتخاب شد. در وضعیت بهینه یکبار محلول ۲۰ میلی گرم بر لیتر آتنولول در آب مقطر و یکبار در آب شهر آزمون شد. پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه تابش دهی محلول آب مقطر به طور کامل و محلول آب شهر ۹۳/۲ درصد تخریب شد.

### ۴. بحث

در این تحقیق، هدف بررسی راندمان حذف و بهینه سازی پارامترهای مؤثر در فرایند اکسیداسیون پیشرفته آتنولول و بررسی اثرات نانوجاذب سنتزی اکسید روی برای تخریب داروی مذکور بوده است. به این منظور از میان روش های اکسیداسیون پیشرفته، فتولیز و تخریب فوتوکاتالیستی انتخاب و برای اولین بار از لامپ کم فشار جیوه با قدرت ۹ وات در کنار نانوذرات سنتزی اکسید روی استفاده شد. این لامپ در مقایسه با لامپ های UV معمولی (۱۶، ۱۵۰ و ... وات) انرژی کمتری مصرف می کند. اغلب در بررسی های مشابه لامپ های پرقدرت



فعال برای جذب است. چنان‌که با افزایش غلظت آلاینده، بیشتر مولکول‌های آلی روی سطح نانوذرات جذب و مانع تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود. در نهایت راندمان تخریب فتوکاتالیستی برحسب زمان با افزایش غلظت کاهش می‌یابد [۱۸].

در بررسی اثر اتمسفر هوا و نیتروژن معلوم شد که تخریب فتوکاتالیستی آنتولول در اتمسفر نیتروژن نسبت به اتمسفر هوا به‌طور چشم‌گیری کاهش دارد؛ زیرا اکسیژن جذب سطحی شده در سطح فتوکاتالیست، با تشکیل رادیکال‌های آنیونی سوپراکسید ( $O_2^{\bullet-}$ ) الکترون‌های باند هدایت را به دام می‌اندازد و از ترکیب مجدد آن‌ها پیشگیری می‌کند. تشکیل این رادیکال‌ها می‌تواند منجر به تشکیل ذرات اکسیژنی فعال دیگر شود. لازم به ذکر است که اکسیژن جذب سطحی شده تأثیر منفی بر جذب مولکول‌های آلی ندارد؛ زیرا مکان جذب آن‌ها باهم متفاوت است [۱۹].

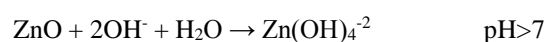
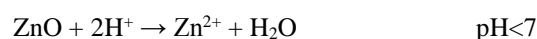
ارزیابی اثر مزاحمت آنیون‌ها بر راندمان تخریب، حاکی از عدم مزاحمت آن‌ها در تخریب آنتولول بود. این مواد ممکن است با دیگر گونه‌ها برای رسیدن به سایت‌های فعال روی سطح فتوکاتالیست رقابت کنند یا اینکه باعث غیرفعال شدن فتوکاتالیست شوند [۲۰]. آنیون‌ها با توجه به قدرت اکسیدکنندگی‌شان بر فعالیت فتوکاتالیستی اثر می‌گذارند و در نقش گیرنده رادیکال هیدروکسیل روی سطح فتوکاتالیست عمل می‌کنند. آنیون جذب‌شده روی سطح فتوکاتالیست باعث افزایش سرعت ترکیب مجدد الکترون حفره می‌شود [۲۱]. در غلظت‌های بالاتر به‌دلیل خاصیت رادیکال‌خواری آنیون‌ها راندمان تخریب کاهش می‌یابد. بنابراین نتایج می‌توان گفت با نانوذرات سنتزی اکسید روی و در حضور لامپ کم‌فشار بخار جیوه ۹ وات به‌طور مؤثر می‌توان آنتولول را تخریب کرد و عوامل مزاحم تأثیری بر راندمان ندارند.

## ۵. نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان داد که تخریب کامل داروی آنتولول با استفاده از نانوذرات سنتزی اکسید روی و لامپ UV ۹ وات امکان‌پذیر است. بر اساس نتایج XRD و SEM، ذرات فتوکاتالیست، خالص و در مقیاس نانو سنتز شده‌اند. این ذرات در حضور تابش لامپ کم‌فشار ۹ وات که درون محلول قرار می‌گیرد به‌طرز کارآمد و مؤثری می‌توانند آنتولول را کامل تخریب کنند. این روش زیر تأثیر عوامل مزاحم مانند آنیون‌ها نیست و از معادله سینتیکی شبه درجه اول تبعیت می‌کند.

## قدردانی

الکتروستاتیک بین مولکول‌های آنتولول، سطح فتوکاتالیست، pH نقطه صفر فتوکاتالیست، حلال و رادیکال‌های احتمالی به وجود آمده در نظر گرفته شود. برای تعیین pH نقطه صفر از روش جابه‌جایی pH استفاده شد [۱۷]. بدین‌منظور ۰/۰۴۵۰ گرم از جاذب به درون بالن‌هایی شامل ۵۰ میلی‌لیتر محلول پتاسیم نترات با غلظت ۰/۱۰ مولار افزوده شد. pH این محلول‌ها با استفاده از هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید در محدوده بین ۳ تا ۱۰ تنظیم شد. محلول‌های حاصل به مدت ۶ ساعت هم‌زده شد. پس از گذشت این مدت زمان، دوباره pH محلول‌ها اندازه‌گیری شد. سپس نمودار تغییرات pH برحسب pH اولیه محلول رسم شد. نقطه‌ای که در آن  $\Delta pH$  برابر صفر شد، pH نقطه صفر در نظر گرفته شد. در این مطالعه pH نقطه صفر برابر ۷ است. در بررسی‌های دیگر محققان نیز pH نقطه صفر نزدیک به همین مقدار گزارش شده است [۱۴، ۱۵]. بنابراین مطابق معادله‌های زیر بار سطحی ZnO در pH های کمتر از این مقدار مثبت و در pH های بزرگ‌تر از این مقدار منفی است:



مولکول آنتولول دارای یک حلقه آروماتیک و یک گروه آمینی است. واکنش آنتولول در pH های مختلف به‌میزان  $pK_a$  گروه آمین بستگی دارد که این میزان ۹/۶ است [۱۲، ۱۳]. بنابراین می‌توان گفت در pH بین ۷ تا ۹/۶ گروه آمینی پروتونه شده؛ درحالی‌که بار سطح فتوکاتالیست در pH های بالاتر از ۷ منفی می‌شود و جاذبه‌های الکتروستاتیکی بین آن‌ها افزایش می‌یابد. در pH های بالاتر از ۹/۶ بار منفی ایجاد شده بر مولکول آنتولول (گروه هیدروکسیل دپروتونه می‌شود) با بار منفی سطح ZnO دچار دافعه می‌شوند. مطابق معادله بالا، در محیط قلبایی اکسید روی به‌شکل هیدروکسید روی درآمده، باعث افزایش کدورت محلول، عدم نفوذ نور و کاهش سطح فعال فتوکاتالیست می‌شود.

با افزایش دوز فتوکاتالیست از ۵ تا ۱۰ میلی‌گرم درصد تخریب دارو افزایش می‌یابد؛ زیرا سطح فعال بیشتری در دسترس خواهد بود. در دوزهای بالاتر (تا ۲۰ میلی‌گرم)، نانوذرات اضافی موجود در محلول با ایجاد کدورت و افزایش پراکندگی نور، شدت تور تابیده شده را کاهش می‌دهد؛ پس درصد تخریب نیز کاهش می‌یابد [۱۶].

چنان‌که انتظار می‌رود در زمان تاریکی بخشی از مولکول‌های آنتولول جذب سطح فتوکاتالیست می‌شوند. به‌طبع با افزایش تعداد مولکول‌ها در حجم، سطح فعال فتوکاتالیست بیشتر اشغال شده است. در کل، دلیل کاهش تخریب با افزایش غلظت آنتولول در نتیجه کاهش نفوذ نور یا کاهش مکان‌های

دکتر غلامرضا موسوی برای مشاوره این پژوهش سپاس‌گزاری می‌کنم.

بدین‌وسیله از تلاش‌ها و راهنمایی‌های جناب آقای دکتر گودرزی، معاونت محترم دانشگاه صنعتی شاهرود و جناب آقای

## References

- [1]. Farre ML, Perez S, Kantiani L, Barcelo D. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *Trends Analyt Chem.* 2008; 27(11): 991-1008.
- [2]. Simazaki D, Kubota R, Suzuki T, Akiba M, Nishimura T, Kunikane S. Occurrence of selected pharmaceuticals at drinking water purification plants in Japan and implications for human health. *water res.* 2015; 76:187-200. Cited in PubMed; PMID: 25835589.
- [3]. Kornegay BH, Sanks RL. Activated carbon for taste and odor control. 1979p.323.
- [4]. Homem V, Santos Lc. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices-A review. *Journal of environmental management.* 2011;92 (10):2304-47.
- [5]. C Pluss-Suard, a Pannatier, a Kronenberg. Hospital antibiotic consumption in Switzerland: comparison of a multicultural country with Europe. *Journal of Hospital Infection.* 2011;79 (2):166-71.
- [6]. Miah J, Kaves N, Obaidullah Md , Hossain M. Photodegradation Efficiency of Prepared and Commercial ZnO to Remove Textile Dye from Aqueous Solution. *J Ad Chem Sci.* 2016; 2(3): 337-340.
- [7]. Daneshvar N, Salari D, Khataee AR. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2004; 162(2): 317-322.
- [8]. Qasim SR, Motley EM, Zhu G. *Water works engineering: Planning, design, and operation.* Prentice Hall; 2000; p.212-209
- [9]. Ternes TA, Bonerz M, Herrmann N, Teiser B, Andersen HR. Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: An option to remove pharmaceuticals and musk fragrances. *Chemosphere.*; 2007;66(5): 894-904.
- [10]. Savage N., Diallo M., Duncan J., Street A. and Sustich R. 2009 "Nanotechnology Applications for Clean Water" William Andrew Inc, pp. 634.
- [11]. Kong J-Z, Li A-D, Li X-Y, Zhai H-F, Zhang W-Q, Gong Y-P, et al. Photo-degradation of methylene blue using Ta-doped ZnO nanoparticle. *J. Solid State Chem.* 2010; 183(6): 1359-64.
- [12]. Ji, Y., Zeng, C., Ferronato, C., Chovelon, J.M., Yang, X., 2012. Nitrate-induced photodegradation of atenolol in aqueous solution: kinetics, toxicity and degradation pathways. *Chemosphere* 88, 644-649.
- [13]. Ji, Y., Zhou, L., Ferronato, C., Yang, X., Salvador, A., Zeng, C., Chovelon, J.M., 2013. Photocatalytic degradation of atenolol in aqueous titanium dioxide suspensions: kinetics, intermediates and degradation pathways. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* 254, 35-44.
- [14]. Hoseinzadeh, E, Alikhani, MY, Samarghandi, MR, Shirzad-Siboni, M. 2014 Antimicrobial potential of synthesized zinc oxide nanoparticles against gram positive and gram negative bacteria. *Desalination and Water Treatment* 52(25-27): 4969-76.
- [15]. Eskandari M, Goudarzi N, Moussavi S.Gh. Application of low-voltage UVC light and synthetic ZnO nanoparticles to photo-catalytic degradation of ciprofloxacin in aqueous sample solutions. *Water Environ J.* 2018; 32: 58-66.
- [16]. Singh NK, Saha S, Pal A. Methyl red degradation under UV illumination and catalytic action of commercial ZnO: a parametric study. *Desalin Water Treat.* 2015; 56 (4): 1-11.
- [17]. Slimani, R., El Ouahabi, I., Abidi, F., El Haddad, M., Regti, A., Laamari, M.R., El Antri, S., Lazar, S., 2014, "Calcined eggshells as a new biosorbent to remove basic dye from aqueous solutions: thermodynamics, kinetics, isotherms and error analysis", *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 45, 1578-1587.
- [18]. Moussavi Gh, Alahabadi A, Yaghmaeian K, Eskandari M. Preparation, characterization and adsorption potential of the NH<sub>4</sub>Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. *Chem Eng J.* 2013; 217: 119-128.
- [19]. Doorslaer MV, Hevnderickx Ph, Demeestere K, Debevere K, Langenhove HV, Dewulf J. TiO<sub>2</sub> mediated heterogeneous photo-catalytic degradation of moxifloxacin: Operational variables and scavenger study. *Appl Catal B: environ.* 2012; 111: 150-156.
- [20]. Konstantinou IK, Albanis TA. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. *Appl Catal B: Environ.* 2004; 49(1): 1-14.
- [21]. Chong MN, Jin B, Chow CWK, Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res.* 2010; 44(10): 2997-3027.
- [22]. Ioannou, L.A., Hapeshi, E., Vasquez, M.I., Mantzavinos, D., Fatta- Kassinos, D., 2011. Solar/TiO<sub>2</sub> photocatalytic decomposition of b-blockers atenolol and propranolol in water and wastewater. *Sol. Energy* 85, 1915-1926.
- [23]. Rev, A., Quinones, D.H., Alvarez, P.M., Beltrán, F.J., Plucinski, P.K., 2012. Simulated solar-light assisted photocatalytic ozonation of metoprolol over titania-coated magnetic activated carbon. *Appl. Catal., B: Environ.* 111-112, 246-253.

## Investigation of Atenolol Photo Degradation by Synthetic Zinc Oxide Nanoparticles under Ultra Violet Irradiation

Mahboube Eskandari<sup>1\*</sup>, Nasser Goudarzi<sup>2</sup>, Mansour arab Cham Jangali<sup>3</sup>, Seyyed Gholamreza Moussavi<sup>4</sup>

1. PhD of analytical chemistry, Collage of Chemistry, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran
2. Full Professor, Collage of Chemistry, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran
3. Full Professor, Collage of Chemistry, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran
4. Full Professor, Department of Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

### Abstract

**Introduction:** The photocatalytic process has been used for many years in industrialized countries as a solution to the world's environmental pollution. During the oxidative photo-catalytic processes, the pollutants are completely degraded by UV irradiation in the presence of semi-conductor catalysts, and are converted to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. In this work, for the first time, the use of a 9-Watt UVC lamp with synthetic zinc oxide nanoparticles for degradation of atenolol is studied.

**Materials and Methods:** The main objective of this work is to investigate the effect of synthetic zinc oxide photo-catalyst on the rate of destruction of atenolol as an organic pollutant in wastewater using low-intensity UV light. The effects of parameters such as concentration of atenolol, amount of photo-catalyst, pH, stirring rate, atmospheric nitrogen, and presence of various ions are studied in the photocatalytic reaction.

**Results:** An oxidation reaction is performed under the optimal experimental conditions, i.e. 20 mg L<sup>-1</sup> of atenolol, 10 mg L<sup>-1</sup> of the photo-catalyst, pH 7.0, and a stirring rate of 600 rpm. After 120 minutes of irradiation, atenolol was degraded completely. Kinetic studies under optimized conditions are shown pseudo- first order kinetic.

**Conclusion:** The results of this study indicate the acceptable performance of the photocatalytic degradation process of synthetic zinc oxide nanoparticles and 9-watt mercury vapor lamp in the decomposition of atenolol.

**Received:** 2018/08/09

**Accepted:** 2019/12/14

**Keywords:** Photo catalyst, Synthetic zinc oxide nanoparticles, low-pressure mercury vapor lamps, atenolol.