

Sonocatalytic Degradation of Tetracycline by Sm-Doped ZnS Nanoparticles: Optimization and Kinetics of Process

A. Mehrizad

Assoc. Prof., Dept. of Chemistry, Tabriz Branch,
Islamic Azad University, Tabriz, Iran
mehrizad@iaut.ac.ir

(Received Jan. 20, 2019 Accepted Sep. 5, 2019)

To cite this article:

Mehrizad, A. 2020. "Sonocatalytic degradation of tetracycline by Sm-Doped ZnS nanoparticles: optimization and kinetics of process" Journal of Water and Wastewater, 31(3), 88-100.
Doi: 10.22093/wwj.2019.168692.2813 (In Persian)

Abstract

Tetracycline (TC) is one of the most prevalent antibiotics which is used to treat the infectious diseases. Entrance of this pharmaceutical compound to the environment can lead to numerous problems. Therefore, this study was conducted with the aim of evaluation of the removal efficacy of TC by sonocatalytic process using samarium-doped zinc sulfide (Sm-ZnS). In this study, Sm-ZnS nanoparticles were synthesized through an ultrasound-assisted co-precipitation method and were used for sonocatalytic degradation of TC. The sonocatalytic experiments were conducted in a flask equipped with a water bath under the ultrasonic (US) waves resulting from a probe at different operational conditions. The results showed that the degradation efficiency increases with the increase of catalyst amount (0.2-1 g/L), US power (30-50 W) and time (10-30 min), and reduces with the increment of the TC initial concentration (10-30 mg/L). Modeling and optimization of the process by response surface methodology revealed that under the optimum conditions ($[TC]_0 = 15$ mg/L, $[Sm-ZnS]_0 = 0.4$ g/L, US power = 45 W and $t = 15$ min), degradation efficiency reached 97%. Kinetics studies showed that the sonocatalytic process follows the pseudo-first-order model with the rate constant of 0.223 min^{-1} . Based on the results it can be concluded that the sonocatalytic process using Sm-ZnS catalyst can be used as an effective and available method to remove TC from sewage and pharmaceutical wastewater.

Keywords: Tetracycline, Sonocatalyst, Sm-doped ZnS.

مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۱، شماره ۳، صفحه: ۱۰۰-۸۸

تخریب سونوکاتالیزوری تتراسایکلین با نانوذرات سولفید روی دوپه شده با ساماریوم: بهینه‌سازی و سینتیک فرایند

علی مهری‌زاد

دانشیار، گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران
mehrizad@iaut.ac.ir

(دریافت ۹۷/۱۰/۳۰ پذیرش ۹۸/۶/۱۴)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

مهری‌زاد، ع.، ۱۳۹۹، "تخریب سونوکاتالیزوری تتراسایکلین با نانوذرات روی سولفید دوپه شده با ساماریوم: بهینه‌سازی و سینتیک فرایند" مجله آب و فاضلاب، ۳۱(۳)، ۸۸-۱۰۰. Doi: 10.22093/wwj.2019.168692.2813

چکیده

تتراسایکلین از رایج‌ترین آنتی‌بیوتیک‌های مورد استفاده در درمان بیماری‌های عفونی است. ورود این ترکیب دارویی به محیط زیست می‌تواند منجر به مشکلات عدیده‌ای شود. این پژوهش با هدف بررسی کارایی حذف تتراسایکلین با فرایند سونوکاتالیزوری توسط سولفید روی دوپه شده با ساماریوم (Sm-ZnS) انجام شد. نانوذرات Sm-ZnS با روش هم‌رسوبی به کمک امواج فراصوت سنتز و استفاده شدند. آزمایش‌های سونوکاتالیزوری در بالن مجهز به حمام آب و تحت امواج فراصوت حاصل از پروب در شرایط عملیاتی مختلف انجام شدند. نتایج نشان داد که کارایی تخریب با افزایش مقدار کاتالیزور (از ۲ تا ۱ گرم در لیتر)، قدرت و زمان اعمال امواج فراصوت (به ترتیب از ۳۰ تا ۵۰ وات و ۱۰ تا ۳۰ دقیقه) افزایش می‌یابد، در حالی که با افزایش غلظت اولیه دارو (از ۱۰ تا ۳۰ میلی‌گرم در لیتر) کاهش می‌یابد. مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرایند با طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ نشان داد تحت شرایط بهینه (غلظت اولیه تتراسایکلین برابر ۱۵ میلی‌گرم در لیتر، مقدار Sm-ZnS برابر ۴/۰ گرم در لیتر قدرت امواج برابر ۴۵ وات و مدت زمان ۱۵ دقیقه) کارایی تخریب بیش از ۹۷ درصد است. از بررسی‌های سینتیکی معلوم شد که فرایند سونوکاتالیزوری از مدل سینتیکی درجه اول ظاهری با ثابت سرعت 0.223 min^{-1} پیروی می‌کند. بر اساس یافته‌های به‌دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که فرایند سونوکاتالیزوری با استفاده از کاتالیزور Sm-ZnS می‌تواند به‌عنوان روشی مؤثر و قابل دسترس برای حذف تتراسایکلین از فاضلاب و پساب صنایع دارویی استفاده شود.

واژه‌های کلیدی: تتراسایکلین، سونوکاتالیزور، سولفید روی، ساماریوم

۱- مقدمه

بیماری‌های عفونی استفاده قرار می‌شوند (Oladoja et al., 2014, Zhang et al., 2015) حضور چنین ترکیباتی در محیط‌های آبی می‌تواند منجر به بروز واکنش‌های مختلف از آلرژی‌های ساده گرفته تا در برخی موارد سمیت مستقیم شود. افزون بر این، وجود چنین ترکیبات دارویی در محیط زیست منجر به توسعه پاتوژن‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک‌ها

ترکیبات دارویی به‌ویژه آنتی‌بیوتیک‌ها از جمله ترکیبات آلی هستند که با توجه به تولید و مصرف گسترده، حضورشان در آب‌های سطحی، فاضلاب شهری، رودخانه‌ها و آب‌های زیرزمینی کاملاً محتمل است. از میان انواع مختلف آنتی‌بیوتیک‌ها، تتراسایکلین‌ها دومین گروه رایج داروهای آنتی‌بیوتیکی از نظر تولید و مصرف در سراسر جهان هستند که امروزه به‌طور بی‌رویه برای درمان انواع

فرایندهای سونوکاتالیزوری از جمله فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته هستند که لازمه عملکرد آنها حضور همزمان امواج فراصوت^۲ و کاتالیزور مناسب است. مکانیسم عملکرد فرایندهای سونوکاتالیزوری در تخریب آلاینده‌های آلی عموماً بر پایه تئوری نقطه داغ^۳ و پدیده سونولومینسانس^۴ استوار است. بر اساس تئوری نقطه داغ، بیشتر اثرات فیزیکی و شیمیایی که توسط امواج فراصوت در محلول ایجاد می‌شود مربوط به فرایندی تحت عنوان حفره‌زایی^۵ است که به صورت تشکیل، رشد و فروپاشی حباب در مایع تعریف می‌شود. فروپاشی حباب‌ها منجر به تولید فلاش‌های نورانی پیکواتیاه‌ای می‌شوند که به تابش سونولومینسانس معروف است (Chakma and Moholkar, 2015, Qiu et al., 2018).

حسینی و همکاران میزان اثر بخشی فرایند سونولیز به تنهایی و نیز در حضور نانوذرات TiO₂ و پراکسید هیدروژن را در حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین بررسی کردند. نتایج نشان داد که کاربرد امواج فراصوت به تنهایی کارایی ناچیزی در حذف این آلاینده دارد. کاربرد TiO₂ به همراه امواج فراصوت کارایی حذف را بهبود بخشید، ولی بهترین کارایی حذف (۹۴/۳ درصد)، با افزودن پراکسید هیدروژن به فرایند US/TiO₂ به دست آمد (Hoseini et al., 2015).

سلطانی و همکاران حذف سونوکاتالیزوری تتراسایکلین از محلول‌های آبی را توسط نانوکامپوزیت اکسید روی-سلولز، ارزیابی کردند. کارایی تخریب ترکیب دارویی توسط فرایندهای سونولیز، سونوکاتالیزوری با اکسید روی و سونوکاتالیزوری با اکسید روی-سلولز در مدت زمان ۴۵ دقیقه به ترتیب برابر ۱۲/۸، ۷۰ و ۸۷/۶ درصد بود. همچنین معلوم شد که افزودن پراکسی مونوسولفات به محیط واکنش منجر به افزایش کارایی و کاهش مدت زمان تخریب (۹۶/۴ درصد در مدت ۱۵ دقیقه) می‌شود (Soltani et al., 2019).

سولفید روی (ZnS) از جمله نیمه‌رساناهای گروه II-VI است که قابلیت استفاده از آن در نقش فوتوکاتالیزور کمابیش گزارش شده است، ولی فعالیت سونوکاتالیزوری آن، کمتر بررسی شده

می‌شود که به‌طور بالقوه عملکرد اکوسیستم و سلامت انسان را تهدید می‌نمایند (Gad-Allah et al., 2011).

روش‌های مختلف بیولوژیکی و فیزیکوشیمیایی نظیر انعقاد، لخته‌سازی و جذب سطحی از دیرباز برای حذف آلاینده‌های منابع آبی استفاده شده‌اند. فرایندهای بیولوژیکی به دلیل عدم تجزیه‌پذیری بیولوژیکی اغلب مواد آلی، وجود حلقه‌های آروماتیک و سمیت بسیاری از ترکیبات آلی برای میکروارگانیسم‌ها، کارایی چندانی ندارند. فرایندهای فیزیکوشیمیایی نیز به دلیل مشکلاتی از قبیل احیای جاذب‌ها، تولید لجن ناشی از فرایند انعقاد و انتقال ماده آلاینده از فاز مایع به جامد و عدم تخریب ساختار این مواد، در تصفیه فاضلاب صنایع، چندان موفق نبوده‌اند (Gopal et al., 2006, Palma et al., 2011, Khan et al., 2015).

لی و ژانگ تخریب بیولوژیکی و جذب سطحی تتراسایکلین توسط لجن فعال را بررسی کردند. نتایج نشان داد حلقه‌های آروماتیکی ساختار تتراسایکلین مانعی بر تجزیه‌پذیری بیولوژیکی این ترکیب شیمیایی است در حالی که فرایند جذب سطحی کارسازتر بود (Li and Zhang, 2010).

حذف تتراسایکلین از محلول‌های آبی با روش انعقاد و فیلتراسیون توسط چوبی و همکاران بررسی شد. تولید پسماند ناشی از فرایند انعقاد بدون تغییر در ماهیت شیمیایی تتراسایکلین مهم‌ترین معضل این روش بود (Choi et al., 2008).

در پژوهش دیگری از بررسی جذب سطحی تتراسایکلین بر روی اکسید آلومینیوم معلوم شد که فرایند انتقال آنتی‌بیوتیک از فاز مایع به جامد در مدت زمان ۳ ساعت و بدون تغییر در ماهیت شیمیایی ترکیب دارویی رخ می‌دهد (Chen and Huang, 2010). ارزیابی فرایند جذب سطحی تتراسایکلین بر روی خاکستر حاصل از کود گاوی نیز نشان داد که مدت زمان طولانی فرایند، تجمع آلاینده در فاز جامد (سطح جاذب) بدون تخریب ساختار شیمیایی آلاینده از عمده معایب این روش است (Zhang et al., 2019).

در چند دهه اخیر با ظهور فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته^۱ این مشکلات به‌طور چشمگیری حل شده‌اند (Poyatos et al., 2010).

^۱ Advanced Oxidation Processes (AOPs)

^۲ Ultrasound or Ultrasonic

^۳ Hot-spot theory

^۴ Sonoluminescence

^۵ Cavitation

استفاده شد. الگوی پراش اشعه ایکس^۷ نانوذرات با دستگاه XRD, Panalytical X'Pert Pro, ثبت شد. مقدار گاف انرژی نمونه سنتز شده به وسیله طیف‌سنجی بازتاب پخشی^۸ با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر دو شعاعی (Shimadza UV-1700) تعیین شد. ترکیب شیمیایی عناصر به وسیله طیف‌سنج فلورسانس اشعه ایکس^۹ مدل Oxford ED 2000 تعیین شد. ویژگی‌های ریخت‌شناسی نمونه سنتز شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^{۱۰} (FE-SEM) مدل SIGMA, Zeiss بررسی شد.

۲-۲- سنتز نانوذرات Sm-ZnS

برای سنتز نانوذرات ZnS دوپه شده با Sm از روش رسوب‌دهی شیمیایی با کمک امواج فراصوت حاصل از پروب (SONOPULS, HD 3200) استفاده شد. به ترتیب ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۲ مولار سولفید سدیم و استات روی تهیه شدند و پس از افزودن مقدار مناسبی نیترات ساماریوم در محلول استات روی، محلول‌ها به مدت نیم ساعت (به‌طور جداگانه) توسط همزن مغناطیسی (IKA, RH Basic2) همزده شدند. محلول سولفید سدیم به درون بالن ته‌گرد سه دهانه ریخته شد و به مدت ۳۰ دقیقه تحت جریان گاز نیتروژن قرار گرفت. پس از وارد کردن پروب با قدرت ۵۰ وات به درون بالن، محلول استات روی حاوی یون‌های ساماریوم به صورت قطره قطره بر روی محلول سولفید سدیم اضافه شد و سپس محلول واکنش به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. رسوب حاصل به کمک قیف بوختر فیلتر شد، توسط آب دیونیزه و اتانول چندین مرتبه شستشو داده شد، به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق خشک شد و در نهایت برای کاربردهای بعدی پودر شد. نمونه ZnS خالص با روش فوق و بدون افزودن نیترات ساماریوم سنتز شد (Bakhtkhosh and Mehrizad, 2017).

۲-۳- آزمایش‌های سونوکاتالیزوری

تمامی آزمایش‌های سونوکاتالیزوری مشابه پژوهش‌های قبلی (Mehrizad et al., 2019) درون بالن مجهز به حمام آب دمای ۲۵ درجه سلسیوس و تحت امواج فراصوت حاصل از پروب

است. در واقع این ترکیب به دلیل ویژگی‌هایی همچون پایداری شیمیایی و حرارتی زیاد، زیست‌سازگاری و حساسیت نوری زیاد، پتانسیل زیادی را در زمینه فرایندهای کاتالیزوری می‌تواند داشته باشد (Fang et al., 2011). اما آنچه که باعث محدودیت کارایی آن می‌شود، گاف انرژی^۱ پهن این ترکیب است که برابر ۳/۶ الکترون ولت است و لازمه برانگیخته شدن الکترون‌های لایه ظرفیت آن تابش الکترومغناطیس با طول موج کمتر از ۳۴۵ نانومتر (محدوده تابش فرابنفش) است. روش‌های مختلفی برای فائق آمدن بر این مشکل پیشنهاد شده است که از آن جمله می‌توان به دوپینگ یون‌های فلزی در ساختار نیمه‌رسانا اشاره کرد. در واقع فلزات لانتانیدی، مانند ساماریوم^۲، با ایجاد سطوح نیمه‌پایدار در حد فاصل گاف انرژی نیمه‌رسانا منجر به تسهیل برانگیخته شدن الکترون و در نتیجه ایجاد جفت الکترون - حفره می‌شوند (Ranjit et al., 1999, Bakhtkhosh and Mehrizad, 2017).

در این پژوهش از روش رسوب‌دهی شیمیایی با کمک امواج فراصوت برای سنتز نانوذرات سولفید روی دوپه شده با ساماریوم (Sm-ZnS) استفاده شد و عملکرد سونوکاتالیزوری نمونه سنتز شده از طریق تخریب تتراسایکلین بدون استفاده از عوامل تسهیل‌کننده و اکشن ارزیابی شد. مدل‌سازی و بهینه‌سازی تخریب سونوکاتالیزوری تتراسایکلین توسط Sm-ZnS با روش سطح پاسخ^۳ انجام شد. همچنین فرایند مذکور از دیدگاه سینتیکی بررسی شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد و تجهیزات

استات روی دو آب (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O) از شرکت مرک^۴ و سولفید سدیم (Na₂S) از لوبا چم^۵ هندوستان تهیه شد. نیترات ساماریوم شش آب (Sm(NO₃)₃·6H₂O) از شرکت سیگما آلدریج^۶ آمریکا خریداری شد. تتراسایکلین (C₂₂H₂₄N₂O₈) از شرکت داروسازی رازک تهیه شد. آب دوبار تقطیر در تمامی آزمایش‌ها

¹ Band gap energy

² Samarium (Sm)

³ Repose Surface Methodology (RSM)

⁴ Merck

⁵ Loba Chem

⁶ Sigma Aldrich

⁷ X-Ray Diffraction (XRD)

⁸ Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS)

⁹ X-Ray Fluoresces (XRF)

¹⁰ Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM)

به منظور ارزیابی نحوه تأثیر هر کدام از متغیرها، یک مدل ریاضی به عنوان تابعی از متغیرهای مستقل (متغیرهای عملیاتی) و وابسته (کارایی تخریب) با معادله عمومی زیر ارائه شد

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (2)$$

که در آن

y کارایی تخریب پیش بینی شده، β_0 ضریب ثابت، β_i ضریب اثرات خطی، β_{ii} ضریب اثرات مربعی، β_{ij} ضریب اثرات متقابل، x_i و x_j متغیرهای عملیاتی هستند (Bezerra et al., 2008).

برای تحلیل آماری نتایج از آزمون واریانس یک طرفه χ^2 و مقدار p (p-value) و F (F-value) استفاده شد. بر اساس قوانین آماری، مقادیر p کمتر از ۰/۰۵ نشان می‌دهد که چه متغیرهایی ارتباط معنی‌داری با مدل دارند و در صورتی که این مقدار بیش از ۰/۱ باشد، به معنی غیر معنی‌دار بودن جملات مدل است.

۳- نتایج و بحث

به منظور شناسایی نمونه Sm-ZnS سنتز شده از آنالیزهای XRD، DRS، XRF و FE-SEM استفاده شد. مطابق الگوی XRD (شکل ۱) سه پیک تیز در ۵۶، ۴۸ و ۲۸ $^\circ$ ظاهر شده که منطبق بر ساختار بلوری مکعبی ZnS است (کارت استاندارد به شماره ۲۱۰۰-۷۷ از مجموعه اطلاعات JCPDS^۳). عدم ظهور پیک‌های مرتبط با Sm را می‌توان به نفوذ کامل یون‌های Sm^{3+} در ساختار بلوری ZnS و یا غلظت کم ساماریوم نسبت داد (Fang et al., 2011).

مطابق شکل ۲ مقدار گاف انرژی با استفاده از طیف مرئی-فرابنفش (شکل ۲-a) و به کمک معادله تاج-موت^۴ محاسبه شد

$$(Ah\nu)^2 = B (h\nu - E_{bg}) \quad (3)$$

که در آن

A مقدار جذب طیف، $h\nu$ مقدار انرژی فوتون (eV)، E_{bg} مقدار شکاف انرژی نمونه بر حسب الکترون ولت و B ثابت تناسب است

(Sonopuls, HD 3200) انجام شد. در هر آزمایش ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین با غلظت و pH مناسب به همراه مقدار معینی از پودر Sm-ZnS تحت امواج فراصوت با قدرت معین قرار گرفت. پس از مدت زمان‌های معین، نمونه برداری از محلول انجام شد و بعد از عمل سانتریفیوژ، مقدار غلظت محلول با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر تک شعاعی (Shimadza UV-1240) در طول موج جذب بیشینه تتراسایکلین (۳۵۶ نانومتر) تعیین و نمودار کالیبراسیون رسم شد. برای تعیین کارایی تخریب از معادله ۱ استفاده شد

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که در آن

C_0 و C_t به ترتیب، غلظت اولیه محلول تتراسایکلین و غلظت آن در زمان‌های مختلف بر حسب میلی‌گرم در لیتر است.

پس از انجام آزمایش‌های اولیه و یافتن مؤثرترین متغیرهای تأثیرگذار (غلظت اولیه تتراسایکلین، مقدار Sm-ZnS، زمان و قدرت امواج فراصوت) از طراحی آزمایش به روش RSM با استفاده از نرم‌افزار Design-Expert[®] 11 (DX-11) برای به دست آوردن آثار اصلی و متقابل متغیرهای مستقل تأثیرگذار بر میزان پاسخ (کارایی تخریب) استفاده شد. مطابق جدول ۱ متغیرهای مستقل در پنج سطح به نرم‌افزار DX-11 داده شد و از تحلیل نرم‌افزاری طراحی ترکیب مرکزی^۱ استفاده شد.

جدول ۱- محدوده متغیرهای عملیاتی

Table 1. Ranges of the operational variables.

Variables	Range				
A: [TC] ₀ (mg/L)	10	15	20	25	30
B: [Sm-ZnS] ₀ (g/L)	0.2	0.4	0.6	0.8	1
C: Time (min)	10	15	20	25	30
D: Power (W)	30	35	40	45	50

پس از وارد نمودن مقدار متغیرها در نرم‌افزار، تعداد ۳۰ آزمایش پیشنهاد شد که به همراه نتایج (کارایی تخریب) واقعی و پیش‌بینی شده در جدول ۲ ارائه شده است.

¹ Central Composite Design (CCD)

² Analysis of Variance (ANOVA)

³ Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)

⁴ Tauc-Mott

جدول ۲- آزمایش‌های طراحی شده به همراه نتایج واقعی و پیش‌بینی شده
Table 2. Designed experiments along with actual and predicted results.

Std.	Run	A: [TC] ₀ (mg/L)	B: [Sm-ZnS] ₀ (g/L)	C: Time (min)	D: Power (W)	R (%)	
						Actual	Predicted
1	10	15	0.4	15	35	76.70	75.38
2	5	25	0.4	15	35	64.62	61.95
3	28	15	0.8	15	35	95.52	92.31
4	25	25	0.8	15	35	81.3	80.79
5	24	15	0.4	25	35	80.11	78.08
6	8	25	0.4	25	35	71.45	67.97
7	30	15	0.8	25	35	95.77	95.48
8	9	25	0.8	25	35	89.47	87.28
9	12	15	0.4	15	45	98.37	97.46
10	15	25	0.4	15	45	93.98	91.78
11	7	15	0.8	15	45	97.02	98.01
12	1	25	0.8	15	45	95.32	94.24
13	26	15	0.4	25	45	98.23	96.24
14	18	25	0.4	25	45	93.78	93.89
15	19	15	0.8	25	45	97.7	97.27
16	23	25	0.8	25	45	98.00	96.82
17	6	10	0.6	20	40	86.32	88.10
18	13	30	0.6	20	40	70.44	74.23
19	22	20	0.2	20	40	73.44	77.87
20	11	20	1	20	40	96.6	97.74
21	29	20	0.6	10	40	93.84	96.48
22	14	20	0.6	30	40	98.83	99.76
23	4	20	0.6	20	30	62.29	67.33
24	20	20	0.6	20	50	98.42	98.95
25	2	20	0.6	20	40	85.6	84.99
26	27	20	0.6	20	40	83.54	84.99
27	21	20	0.6	20	40	84.88	84.99
28	3	20	0.6	20	40	85.9	84.99
29	17	20	0.6	20	40	85.01	84.99
30	16	20	0.6	20	40	85.04	84.99

عناصر موجود در نمونه سنتز شده با تکنیک XRF تعیین شد. بر اساس نتایج این آنالیز، حضور عناصر شیمیایی Zn، Sm و S به ترتیب با مقدار ۵۶/۸۵، ۴۱/۹۳ و ۱/۲۲ درصد گزارش شد. شکل ۳ ویژگی‌های ریخت‌شناسی نمونه Sm-ZnS با استفاده از تصویر FE-SEM با ۱۰۰۰۰۰ برابر بزرگ‌نمایی را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود نمونه از نانوذرات کروی شکل یکنواخت تشکیل شده است که موفقیت در سنتز چنین نانوذراتی را می‌توان به شرایط منحصر به فرد ایجاد شده توسط امواج فراصوت

(Dorrajji et al., 2017). گاف انرژی ZnS و Sm-ZnS از طریق برون‌یابی نمودار $(Ah\nu)^2$ برحسب $h\nu$ (شکل ۲-b) به ترتیب ۳/۶ و ۳/۳ الکترون ولت به دست آمد. این مقدار نشان می‌دهد که نفوذ یون‌های Sm^{3+} در ساختار ZnS منجر به کاهش گاف انرژی می‌شود. در حقیقت، عمل دوپه کردن منجر به ایجاد یک لایه کم عمق در نزدیکی لایه هدایت نیمه‌رسانا می‌شود که از این طریق انتقال الکترون از حالت پایه به حالت برانگیخته آسان‌تر شده و لذا گاف انرژی کاهش می‌یابد (Khataee et al., 2014). ترکیب شیمیایی

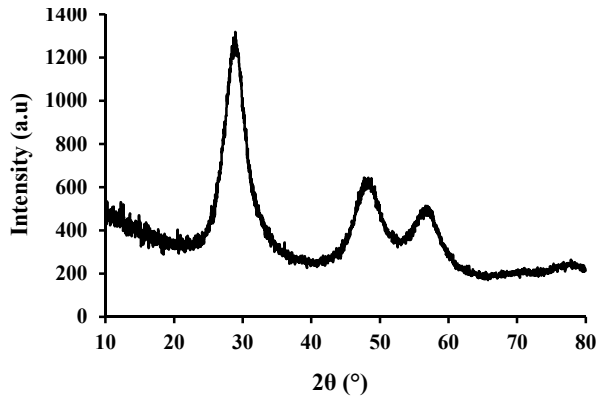


Fig 1. XRD pattern of synthesized Sm-ZnS sample.

شکل ۱- الگوی XRD نمونه Sm-ZnS سنتز شده

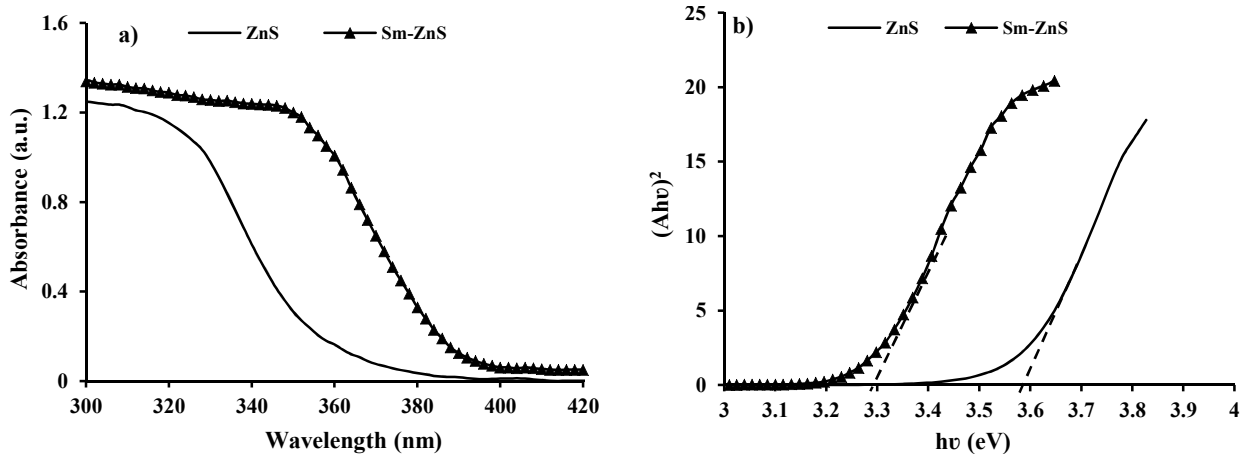


Fig 2. (a) UV-DRS spectra and (b) Tauc-Mott's plot of synthesized ZnS and Sm-ZnS samples

شکل ۲- (a) طیف مرئی-فرابنفش و (b) منحنی تاج-موت نمونه‌های ZnS و Sm-ZnS سنتز شده

حاصل از پروب نسبت داد. پس از مشخصه یابی نمونه Sm-ZnS سنتز شده، کاربرد نانوذرات در تخریب سونوکاتالیزوری تتراسایکلین ارزیابی شد. ابتدا آزمایش‌های اولیه شامل بررسی اثر غلظت اولیه تتراسایکلین، ۱۰ تا ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار Sm-ZnS ۰/۲ تا ۱ گرم در لیتر، pH ۵ تا ۹، زمان ۱۰ تا ۳۰ دقیقه و قدرت امواج فراصوت ۳۰ تا ۵۰ وات به‌منظور یافتن مؤثرترین متغیرهای عملیاتی انجام شد. مطابق شکل ۴-ا با افزایش غلظت اولیه تتراسایکلین مقدار کارایی تخریب کاهش می‌یابد در حالی که با افزایش مقادیر Sm-ZnS (شکل ۴-ب)، زمان (شکل ۴-د) و قدرت امواج فراصوت (شکل ۴-ع) کارایی تخریب افزایش

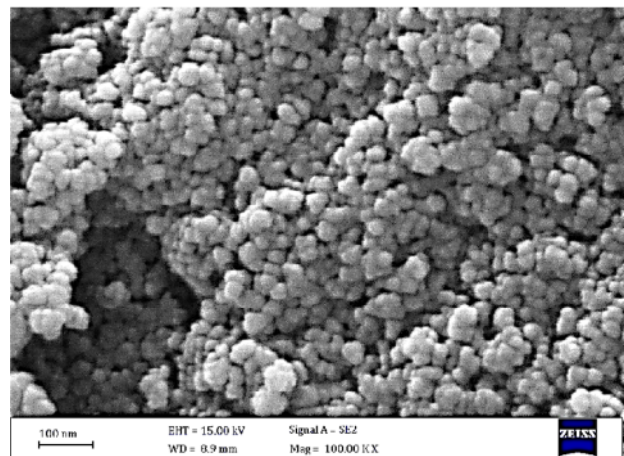


Fig 3. FE-SEM image of synthesized Sm-ZnS sample

شکل ۳- تصویر FE-SEM نمونه Sm-ZnS سنتز شده

به روش CCD-RSM بررسی شد. پس از انجام ۳۰ آزمایش پیشنهاد شده توسط نرم افزار (جدول ۲)، مدل ریاضی به عنوان تابعی از متغیرهای مستقل (متغیرهای عملیاتی) و وابسته (کارایی تخریب) به صورت معادله ۴ ارائه شد

می یابد. همچنین با توجه به شکل ۴-۵ آشکار است که تغییر مقدار pH محلول تأثیر چندانی بر مقدار کارایی تخریب ندارد. با توجه به نتایج آزمایش های اولیه، تأثیر چهار متغیر مؤثر شامل غلظت اولیه تتراسایکلین، مقدار Sm-ZnS، زمان و قدرت امواج فراصوت بر کارایی تخریب تتراسایکلین با طراحی آزمایش

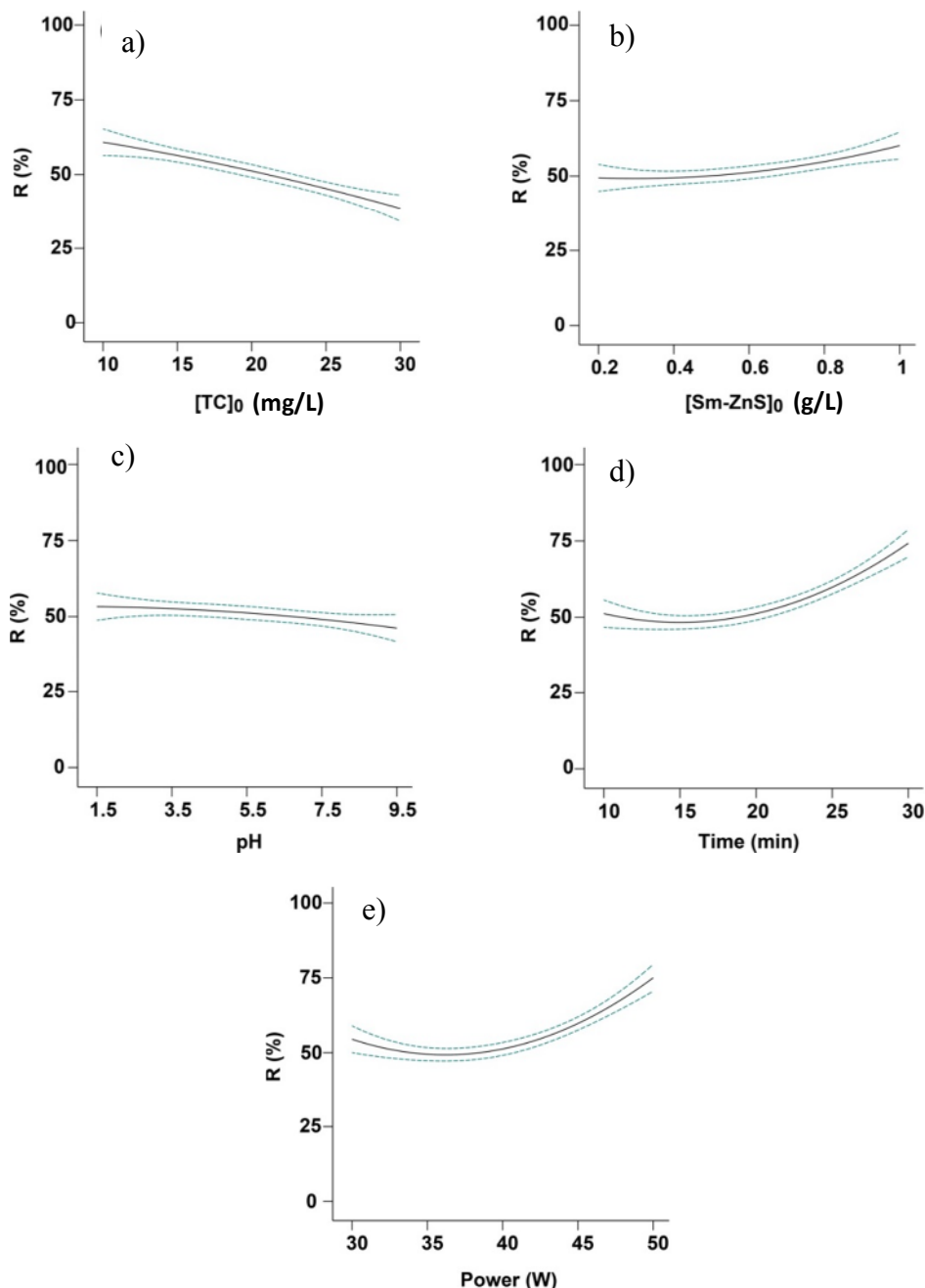


Fig 4. Effect of (a) initial concentration of TC, (b) Sm-ZnS amount, (c) pH, (d) time and (e) US power on degradation efficiency

شکل ۴- اثر (a) غلظت اولیه تتراسایکلین، (b) مقدار Sm-ZnS، (c) pH، (d) زمان و (e) قدرت امواج فراصوت بر راندمان تخریب

با توجه به معادله ۵، نمودار سه بعدی (سطوح پاسخ) ناشی از اثرات متقابل غلظت اولیه تتراسایکلین و مقدار Sm-ZnS (شکل ۵-ا) و زمان و قدرت امواج فراصوت (شکل ۵-ب) نشان داده شده است. مطابق شکل ۵ کارایی تخریب با افزایش غلظت اولیه تتراسایکلین از ۱۰ تا ۳۰ میلی‌گرم در لیتر کاهش می‌یابد، در حالی که با افزایش مقدار کاتالیزور از ۰/۲ تا ۱ گرم در لیتر، قدرت امواج فراصوت از ۳۰ تا ۵۰ وات و زمان از ۱۰ تا ۳۰ دقیقه افزایش می‌یابد. در واقع افزایش تعداد مولکول‌های تتراسایکلین باعث اشغال تعداد بیشتری از جایگاه‌های فعال روی کاتالیزور می‌شود و از این طریق مانع جذب گرما و انرژی آزاد شده ناشی از فروپاشی حباب‌ها طی فرایند حفره‌زایی می‌شود. همچنین، با افزایش مقدار تتراسایکلین، محلول کدرتر می‌شود و در نتیجه پراکندگی فلاش‌های نورانی سونولومینسانسی افزایش می‌یابد و به تبع آن توانایی و قابلیت نفوذ فوتون‌ها برای عبور از میان مولکول‌های تتراسایکلین برای رسیدن به سطح کاتالیزور کاهش می‌یابد (Hoseini et al., 2013, Chong et al., 2017, Mehrizad et al., 2019)

$$R(\%) = -13.62 - 3.21 A + 155.53 B - 4.55 C + 4.74 D + 0.47 AB + 0.03 AC + 0.07 AD + 0.11 BC - 4.09 BD - 0.03 CD - 0.03 A^2 + 17.59 B^2 + 0.14 C^2 - 0.01 D^2 \quad (۴)$$

به منظور ارزیابی صحت مدل ارائه شده از نتایج ANOVA مطابق جدول ۳ استفاده شد.

مقدار F مدل برابر با ۲۵/۰۸ و همچنین مقدار p مدل کمتر از ۰/۰۰۰۱ بیانگر کفایت بسیار مناسب مدل انتخابی است. ضریب تعیین (R^2) برابر ۹۵/۹۰ درصد و تطابق آن با مقدار ضریب تعیین تعدیل شده ($R^2\text{-adj} = ۰/۹۲۰۸$) نیز حاکی از آن است که مدل پیشنهاد شده می‌تواند برای پیش‌بینی میزان کارایی تخریب قابل استفاده باشد.

با توجه به جدول ۳ و حذف ترم‌های غیر معنی‌دار، معادله ۴، به صورت معادله ۵ تعدیل یافت

$$R(\%) = -13.62 - 3.21 A + 155.53 B - 4.55 C + 4.74 D + 0.47 AB - 0.03 CD \quad (۵)$$

جدول ۳- نتایج آنالیز واریانس مدل پیشنهاد شده

Table 3. ANOVA results for predicted model

Source	Sum of squares	Df	Mean square	F-value	p-value
Model	3206.54	14	229.04	25.08	< 0.0001
A: [TC] ₀	288.84	1	288.84	31.62	< 0.0001
B: [Sm-ZnS] ₀	591.83	1	591.83	64.80	< 0.0001
C: Time	41.76	1	41.76	4.57	0.0494
D: Power	1499.74	1	1499.74	164.20	< 0.0001
AB	3.67	1	3.67	0.4015	0.0359
AC	11.02	1	11.02	1.21	0.2893
AD	60.14	1	60.14	6.58	0.1215
BC	0.2209	1	0.2209	0.0242	0.8785
BD	268.14	1	268.14	29.36	0.2153
CD	15.29	1	15.29	1.67	< 0.0001
A ²	25.07	1	25.07	2.74	0.1183
B ²	13.59	1	13.59	1.49	0.2413
C ²	342.31	1	342.31	37.48	0.1901
D ²	5.86	1	5.86	0.6418	0.4356
Residual	137.01	15	9.13		
Lack of fit	133.69	10	13.37	2.15	0.0020
			$R^2 = 0.9590$		Adjusted $R^2 = 0.9208$

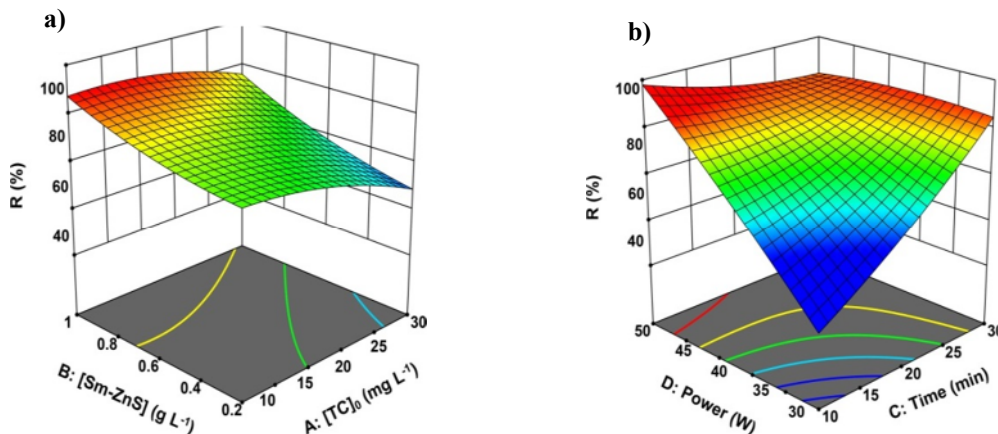


Fig 5. Interaction effect of (a) initial concentration of TC and Sm-ZnS amount, (b) time and US power on degradation efficiency

شکل ۵- اثر متقابل (a) غلظت اولیه تتراسایکلین و مقدار Sm-ZnS، (b) زمان و قدرت امواج فراصوت بر راندمان تخریب

کی‌او و همکاران نیز در بررسی تخریب سونوکاتالیزوری تتراسایکلین توسط نانوکامپوزیت $\text{SrTiO}_3/\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoWO}_4$ نتیجه گرفتند که افزایش مدت زمان اعمال امواج فراصوت همراه با بیشتر شدن قدرت امواج می‌تواند با افزایش حفره‌زایی منجر به افزایش بازدهی تخریب شود (Qiao et al., 2019).

پس از بررسی نقش متغیرهای عملیاتی، بهینه‌سازی فرایند به کمک نرم‌افزار DX-11 انجام شد. از بهینه‌سازی تخریب سونوکاتالیزوری تتراسایکلین با نانوذرات Sm-ZnS معلوم شد که انجام آزمایش‌های سونوکاتالیزوری تحت شرایط بهینه، غلظت اولیه تتراسایکلین برابر ۱۵ میلی‌گرم در لیتر، مقدار Sm-ZnS برابر ۰/۴ گرم در لیتر، قدرت امواج برابر ۴۵ وات و مدت زمان ۱۵ دقیقه منجر به کارایی تخریب بیش از ۹۷ درصد شد.

برای بررسی سینتیک فرایند از مدل سینتیکی لانگمیر-هینشلوود^۱ (معادله ۶) که از جمله مدل‌های سینتیکی متداول در بررسی سیستم‌های ناهمگن فوتوکاتالیزوری و سونوکاتالیزوری است، استفاده شد

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC_0} \quad (6)$$

که در آن

k ثابت سرعت واکنش برحسب $\text{min}^{-1}\text{mgL}^{-1}$ ، K ثابت تعادل جذب سطحی برحسب لیتر بر میلی‌گرم، C_0 و C به ترتیب غلظت

همچنین با افزایش مقدار کاتالیزور، تعداد جایگاه‌های فعال در دسترس و به دنبال آن جذب تعداد فوتون‌های ناشی از فلاش‌های نورانی افزایش می‌یابد و به این ترتیب با تولید الکترون-حفره بیشتر، گونه‌های فعال بیشتری برای تخریب مولکول‌های تتراسایکلین، تولید می‌شود (Hassani et al., 2017, Farhadi and Siadatnasab, 2017)

سلطانی و همکاران در حذف سونوکاتالیزوری تتراسایکلین از محلول‌های آبی توسط نانوکامپوزیت اکسید روی-سلولز نیز به نتایج مشابهی دست یافتند (Soltani et al., 2019).

عموماً قدرت امواج فراصوت و زمان اعمال امواج نقش مهمی را در فرایندهای سونوکاتالیزوری دارند. در حالی که سرعت انتقال انرژی به قدرت امواج بستگی دارد، بارگیری بالاتر قدرت در زمان‌های طولانی‌تر منجر به افزایش انرژی سیستم و پس از آن افزایش فرایند حفره‌زایی می‌شود. اثر واقعی افزایش قدرت امواج فراصوت بر فرایند حفره‌زایی را می‌توان به افزایش تعداد حباب‌های تشکیل شده و افزایش شعاع حباب‌ها نسبت داد. در واقع، شعاع حباب‌های تشکیل شده متناسب با مجذور شدت امواج فراصوت هستند و لذا با افزایش شدت امواج، شعاع حباب‌های تشکیل شده افزایش می‌یابد و افزایش شعاع حباب‌های تشکیل شده باعث می‌شود که انهدام حباب‌ها با شدت بیشتری رخ بدهد. نتیجه چنین رخدادهایی افزایش تعداد گونه‌های فعال حاصل از پیرولیز مولکول‌های آب و تهیج سونولو مینسانسی نیمه‌رساناهاست (Adewuyi, 2001).

¹ Langmuir-Hinshelwood

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش کارایی نانوذرات سولفید روی دوپه شده با ساماریوم که به روش هم رسوبی با کمک امواج فراصوت سنتز شده بودند، برای حذف سونوکاتالیزوری داروی تتراسایکلین از محلول های آبی ارزیابی شد. نتایج نشان داد مقدار کاتالیزور، قدرت و زمان امواج فراصوت از مؤثرترین عوامل تأثیرگذار بر کارایی تخریب هستند که هر چه مقدار آنها بیشتر باشد، کارایی تخریب افزایش خواهد یافت. بهترین کارایی فرایند در غلظت اولیه ترکیب دارویی برابر ۱۵ میلی گرم در لیتر، مقدار Sm-ZnS برابر ۰/۴ گرم در لیتر، قدرت امواج برابر ۴۵ وات و مدت زمان ۱۵ دقیقه با کارایی بالغ بر ۹۷ درصد حاصل شد.

ارزیابی سینتیک فرایند نیز نشان داد که فرایند از مدل درجه اول ظاهری با ثابت سرعت 0.223 min^{-1} پیروی می کند. برخلاف سنتز ساده کاتالیزور و کارایی بالای فرایند، هزینه زیاد مربوط به تأمین امواج فراصوت توسط پروب التراسونیک را می توان از مهم ترین محدودیت های این پژوهش در نظر گرفت. در مجموع نتایج بیانگر آن بود که فرایند سونوکاتالیزوری به کمک نانوذرات سولفید روی دوپه شده با ساماریوم قابلیت مناسبی در حذف داروی تتراسایکلین دارد و کاربرد آن در تصفیه پساب های حاوی این دارو پیشنهاد می شود.

۵- قدردانی

نویسنده، مراتب قدردانی خود را از دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز برای فراهم نمودن امکانات علمی و آزمایشگاهی اعلام می نماید.

ماده آلاینده برحسب میلی گرم در لیتر در آغاز و زمان های مختلف است. با تعریف ثابت سرعت ظاهری k_{app} ($k_{app} = kK / (1 + KC_0)$)، معادله ۶ به صورت معادله نمایی سرعت درجه اول ظاهری حاصل می شود (Laidler, 1985)

در این پژوهش نیز به منظور ارزیابی سینتیک تخریب سونوکاتالیزوری تتراسایکلین با نانوذرات Sm-ZnS، آزمایش ها در شرایط بهینه پیشنهاد شده در محدوده زمانی ۱۵ دقیقه در دمای اتاق انجام شد. همانطور که از شکل ۶ مشاهده می شود، فرایند سونوکاتالیزوری به خوبی از مدل سینتیک درجه اول ظاهری پیروی می کند ($R^2 = 0.9811$) و ثابت سرعت ظاهری فرایند برابر 0.223 min^{-1} است.

$$-\frac{dC}{dt} = k_{app} C \xrightarrow{\text{انتگرال گیری}} C_t = C_0 \exp(-k_{app} t) \quad (V)$$

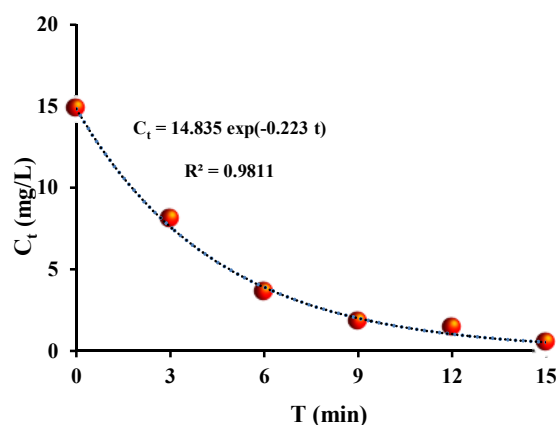


Fig 6. Exponential plot of TC concentration versus time
شکل ۶- نمودار نمایی غلظت تتراسایکلین نسبت به زمان

¹ Apparent rate constant

References

- Adewuyi, Y. G. 2001. Sonochemistry: environmental science and engineering applications. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40, 4681-4715.
- Bakhtkhosh, P. & Mehrizad, A. 2017. Sonochemical synthesis of Sm-doped ZnS nanoparticles for photocatalytic degradation of Direct Blue 14: experimental design by response surface methodology and development of a kinetics model. *Journal of Molecular Liquids*, 240, 65-73.
- Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S. & Escaleira, L. A. 2008. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76, 965-977.
- Chakma, S. & Moholkar, V. S. 2015. Investigation in mechanistic issues of sonocatalysis and sonophotocatalysis using pure and doped photocatalysts. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 287-299.

- Chen, W. R. & Huang, C. H. 2010. Adsorption and transformation of tetracycline antibiotics with aluminum oxide. *Chemosphere*, 79, 779-785.
- Choi, K. J., Kim, S. G. & Kim, S. H. 2008. Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 38-43.
- Chong, S., Zhang, G., Wei, Z., Zhang, N., Huang, T. & Liu, Y. 2017. Sonocatalytic degradation of diclofenac with FeCeOx particles in water. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34, 418-425.
- Dorraj, M. S., Amani-Ghadim, A. R., Rasoulifard, M. H., Taherkhani, S. & Daneshvar, H. 2017. The role of carbon nanotube in zinc stannate photocatalytic performance improvement: experimental and kinetic evidences. *Applied Catalysis B: Environmental*, 205, 559-568.
- Fang, X., Zhai, T., Gautam, U. K., Li, L., Wu, L., Bando, Y. et al. 2011. ZnS nanostructures: from synthesis to applications. *Progress in Materials Science*, 56, 175-287.
- Farhadi, S. & Siadatnasab, F. 2017. Sonocatalytic degradation of organic pollutants by CdS nanoparticles hydrothermally prepared from cadmium (II) diethanoldithiocarbamate. *Desalination and Water Treatment*, 66, 299-308.
- Gad-Allah, T. A., Ali, M. E. & Badawy, M. I. 2011. Photocatalytic oxidation of ciprofloxacin under simulated sunlight. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 751-755.
- Gopal, R., Kaur, S., Ma, Z., Chan, C., Ramakrishna, S. & Matsuura, T. 2006. Electrospun nanofibrous filtration membrane. *Journal of Membrane Science*, 281, 581-586.
- Hassani, A., Khataee, A., Karaca, S., Karaca, C. & Gholami, P. 2017. Sonocatalytic degradation of ciprofloxacin using synthesized TiO₂ nanoparticles on montmorillonite. *Ultrasonics Sonochemistry*, 35, 251-262.
- Hoseini, M., Safari, G. H., Kamani, H., Jaafari, J., Ghanbarain, M. & Mahvi, A. H. 2013. Sonocatalytic degradation of tetracycline antibiotic in aqueous solution by sonocatalysis. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 95, 1680-1689.
- Hoseini, M., Safari, G. H., Kamani, H., Jaafari, J. & Mahvi, A. H. 2015. Survey on removal of tetracycline antibiotic from aqueous solutions by nano-sonochemical process and evaluation of the influencing parameters. *Iranian Journal of Health and Environment*, 8(2), 141-152. (In Persian)
- Khan, M., Akhtar, S., Zafar, S., Shaheen, A., Luque, R. & Rehman, A. 2015. Removal of Congo red from aqueous solution by anion exchange membrane (EBTAC): adsorption kinetics and thermodynamics. *Materials*, 8, 4147-4161.
- Khataee, A., Darvishi Cheshmeh Soltani, R., Hanifehpour, Y., Safarpour, M., Gholipour Ranjbar, H. & Joo, S. W. 2014. Synthesis and characterization of dysprosium-doped ZnO nanoparticles for photocatalysis of a textile dye under visible light irradiation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53, 1924-1932.
- Laidler, K. J. 1985. Chemical kinetics and the origins of physical chemistry. *Archive for History of Exact Sciences*, 32, 43-75.
- Li, B. & Zhang, T. 2010. Biodegradation and adsorption of antibiotics in the activated sludge process. *Environmental Science and Technology*, 44, 3468-3473.

- Mehrizad, A., Behnajady, M. A., Gharbani, P. & Sabbagh, S. 2019. Sonocatalytic degradation of Acid Red 1 by sonochemically synthesized zinc sulfide-titanium dioxide nanotubes: optimization, kinetics and thermodynamics studies. *Journal of Cleaner Production*, 215, 1341-1350.
- Oladoja, N. A., Adelagun, R.O.A., Ahmad, A. L., Unuabonah, E. I. & Bello, H. A. 2014. Preparation of magnetic, macro-reticulated cross-linked chitosan for tetracycline removal from aquatic systems. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 117, 51-59.
- Palma, C., Carvajal, A., Vásquez, C. & Contreras, E. 2011. Wastewater treatment for removal of recalcitrant compounds: a hybrid process for decolorization and biodegradation of dyes. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19, 621-625.
- Poyatos, J. M., Muñoz, M. M., Almecija, M. C., Torres, J. C., Hontoria, E. & Osorio, F. 2010. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art. *Water, Air, and Soil Pollution*, 205, 187-204.
- Qiao, J., Zhang, H., Li, G., Li, S., Qu, Z., Zhang, M. et al. 2019. Fabrication of a novel Z-scheme SrTiO₃/Ag₂S/CoWO₄ composite and its application in sonocatalytic degradation of tetracyclines. *Separation and Purification Technology*, 211, 843-856.
- Qiu, P., Park, B., Choi, J., Thokchom, B., Pandit, A.B. & Khim, J. 2018. A review on heterogeneous sonocatalyst for treatment of organic pollutants in aqueous phase based on catalytic mechanism. *Ultrasonics Sonochemistry*, 45, 29-49.
- Ranjit, K. T., Cohen, H., Willner, I., Bossmann, S. & Braun, A. M. 1999. Lanthanide oxide-doped titanium dioxide: effective photocatalysts for the degradation of organic pollutants. *Journal of Materials Science*, 34, 5273-5280.
- Soltani, R.D.C., Mashayekhi, M., Naderi, M., Boczkaj, G., Jorfi, S. & Safari, M. 2019. Sonocatalytic degradation of tetracycline antibiotic using zinc oxide nanostructures loaded on nano-cellulose from waste straw as nanosonocatalyst. *Ultrasonics Sonochemistry*, 55, 117-124.
- Zhang, Z., Lan, H., Liu, H. & Qu, J. 2015. Removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by amino-Fe (III) functionalized SBA15. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 471, 133-138.
- Zhang, P., Li, Y., Cao, Y. & Han, L. 2019. Characteristics of tetracycline adsorption by cow manure biochar prepared at different pyrolysis temperatures. *Bioresource Technology*, 285, Article No. 121348.