



# Optimization of the photocatalytic degradation process of amoxicillin antibiotic using SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> nanocomposite

Zahra Tahanpour<sup>1</sup> | Akram Bemani<sup>2</sup> | Mohammad Hossein Sayadi<sup>3,4</sup> | Elham Chamanehpour<sup>5</sup>

1. Department of Environmental Sciences & Engineering, Faculty of Agriculture & Natural Resources, Ardakan University, Ardakan, Iran. E-mail: [z.tahanpour@ardakan.ac.ir](mailto:z.tahanpour@ardakan.ac.ir)
2. Corresponding Author, Department of Environmental Sciences & Engineering, Faculty of Agriculture & Natural Resources, Ardakan University, Ardakan, Iran. E-mail: [a.bemani@ardakan.ac.ir](mailto:a.bemani@ardakan.ac.ir)
3. Department of Environmental Sciences, Faculty of Natural Resources and Environment, University of Birjand, Birjand, Iran.
4. Department of Agriculture, Faculty of Natural Resources and Environment, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran. E-mail: [mh\\_sayadi@uk.ac.ir](mailto:mh_sayadi@uk.ac.ir)
5. Department of Environmental Sciences, Faculty of Natural Resources and Environment, University of Birjand, Birjand, Iran. E-mail: [elham.chamanehpour@birjand.ac.ir](mailto:elham.chamanehpour@birjand.ac.ir)

## Article Info

### Article type:

Research Article

### Article history:

Received 29 November 2022

Received in revised form 29

January 2023

Accepted 30 January 2023

Published online 22 June 2023

### Keywords:

*Pharmaceutical pollutants,  
Wastewater treatment,  
Response surface method,  
Heterogeneous catalyst.*

## ABSTRACT

Today, one of the most important challenges in wastewater treatment is the destruction of organic pollutants, especially antibiotics. This research investigated the efficiency of the photocatalytic process in removing the antibiotic amoxicillin from the water environment using SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> nanocomposite. The desired nanocomposite has been synthesized using sol-gel method and characterized by XRD, FTIR and TEM techniques. To improve the performance of the fabricated nanocomposite, parameters such as pH, contact time, nanocomposite concentration, and drug concentration were studied and optimized using the response surface method and the Central Composite Design model. Characterization of nanocomposite with XRD showed the formation of crystalline phases and anatase structure. The formation of SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> nanocomposite with Ti-O-Si bond was confirmed in FT-IR spectrum. Also, the TEM image showed that the particles have a spherical and uniform structure. The results of photocatalytic optimization experiments showed that the highest degradation efficiency (98.7%) of amoxicillin under pH:3, amoxicillin initial concentration: 10 mg/L, nanocomposite concentration: 2 g/L, contact time: 10 minutes, which is very close to the efficiency of predicted removal under optimal conditions in the BBD model (100%). Due to the high degradation efficiency and high production of free radicals, the synthetic photocatalyst has a high ability to degrade pharmaceutical pollutants, especially antibiotics, which develops its future applications for the degradation of organic pollutants with a similar chemical structure.

**Cite this article:** Tahanpour, Z., Bemani, A., Sayadi, M.H., & Chamanehpour, E. (2023). Optimization of the photocatalytic degradation process of amoxicillin antibiotic using SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> nanocomposite. *Journal of Natural Environment*, 76 (2), 203-217. DOI: <http://doi.org/10.22059/jne.2023.351839.2503>



## بهینه‌سازی فرآیند تخریب فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین با استفاده از نانوکامپوزیت $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$

زهرا طحان‌پور<sup>۱</sup> | اکرم بمانی<sup>۲\*</sup> | محمد حسین صیادی<sup>۳</sup> | الهام چمانه‌پور<sup>۴</sup>

۱. گروه علوم و مهندسی محیط زیست، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه اردکان، اردکان، ایران. رایانامه: [z.tahanpour@ardakan.ac.ir](mailto:z.tahanpour@ardakan.ac.ir)
۲. نویسنده مسئول، گروه علوم و مهندسی محیط زیست، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه اردکان، اردکان، ایران. رایانامه: [a.bemani@ardakan.ac.ir](mailto:a.bemani@ardakan.ac.ir)
۳. گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران.
۴. گروه کشاورزی، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران. رایانامه: [mh\\_sayadi@uk.ac.ir](mailto:mh_sayadi@uk.ac.ir)
۵. گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران. رایانامه: [elham.chamanehpour@birjand.ac.ir](mailto:elham.chamanehpour@birjand.ac.ir)

| اطلاعات مقاله   | چکیده   |
|---|---|
| نوع مقاله: مقاله پژوهشی   | امروزه یکی از چالش‌های مهم در تصفیه فاضلاب تخریب آلاینده‌های آلی خصوصاً آنتی‌بیوتیک‌ها است. در این پژوهش به بررسی کارایی فرآیند فتوکاتالیستی در حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین از محیط آبی با استفاده از نانوکامپوزیت $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ پرداخته شد. نانوکامپوزیت مورد نظر با استفاده از روش سل ژل سنتز شده و با تکنیک‌های XRD، FT-IR، TEM و بررسی شده. برای بهبود عملکرد نانوکامپوزیت ساخته شده، پارامترهایی از قبیل pH محلول، زمان تماس، غلظت نانوکامپوزیت و غلظت دارو مورد مطالعه قرار گرفت و با استفاده از روش سطح پاسخ و مدل باکس بنکن بهینه شد. بررسی ساختار نانوکامپوزیت با XRD نشان‌دهنده تشکیل فازهای بلوری و ساختار آناز است. تشکیل نانوکامپوزیت $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ با پیوند Ti-O-Si در طیف FT-IR تأیید شد. همچنین تصویر TEM نشان داد ذرات، ساختار کروی و یکنواخت دارند. نتایج آزمایش‌های بهینه‌سازی فتوکاتالیستی نشان داد که بیشترین بازدهی تخریب آموکسی‌سیلین تحت شرایط ۳ pH، غلظت اولیه آموکسی‌سیلین: ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت نانوکامپوزیت: ۲ گرم بر لیتر، زمان تماس: ۱۰ دقیقه به میزان ۹۸/۷ درصد است که به بازدهی حذف پیش‌بینی شده تحت شرایط بهینه در مدل باکس بنکن (۱۰۰٪) بسیار نزدیک است. با توجه به بازدهی تخریب بالا و تولید بالای رادیکال‌های آزاد، فتوکاتالیست سنتزی قابلیت بالایی جهت تخریب آلاینده‌های دارویی خصوصاً آنتی‌بیوتیک‌ها دارد که کاربردهای آینده آن را جهت تخریب آلاینده‌های آلی با ساختار شیمیایی مشابه توسعه می‌دهد. |
| تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۰۸  |   |
| تاریخ بازنگری: ۱۴۰۱/۱۱/۰۹   |   |
| تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۱۰   |   |
| تاریخ انتشار: ۱۴۰۲/۰۴/۰۱  |   |
| کلیدواژه‌ها:<br>آلاینده‌های دارویی،<br>تصفیه فاضلاب،<br>روش سطح پاسخ،<br>کاتالیست ناهمگن. |   |

استاد: طحان‌پور؛ زهرا، بمانی؛ اکرم؛ صیادی، محمد حسین؛ چمانه‌پور، الهام (۱۴۰۲). بهینه‌سازی فرآیند تخریب فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین با استفاده از نانوکامپوزیت  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ . محیط زیست طبیعی، ۷۶ (۲)، ۲۰۳-۲۱۷.

DOI: <http://doi.org/10.22059/jne.2023.351839.2503>



## مقدمه

امروزه، داروهایی مانند آنتی‌بیوتیک‌ها به‌طور گسترده برای درمان بیماری‌های انسان و حیوان استفاده می‌شود. وجود آنتی‌بیوتیک‌ها به‌عنوان یک آلاینده نوظهور یکی از نگرانی‌های رو به رشد محیط زیستی محسوب می‌شود (Al-Musawi et al., 2019). مصرف سالانه آنتی‌بیوتیک در جهان بین ۱۰۰۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰۰ تن برآورد شده است. آنتی‌بیوتیک‌ها پس از مصرف، به‌ندرت به‌طور کامل در بدن متابولیزه می‌شوند، به‌طوری که ۳۰ تا ۹۰ درصد آن‌ها پس از استفاده در بدن فعال باقی می‌مانند (Wang et al., 2017). معمولاً این ترکیبات دارویی بعد از هضم و متابولیسم در بدن، قسمت‌های باقی‌مانده آن همراه با متابولیت‌های آن‌ها، توسط ادارار و مدفوع انسان به محیط وارد می‌شوند (Sayadi et al., 2022). وجود آنتی‌بیوتیک‌ها در آب‌های سطحی، زیرزمینی، پساب‌ها و حتی در آب شرب در مقادیر نانو گرم تا میکرو گرم در لیتر تشخیص داده شده است. این مواد از طریق فاضلاب صنایع داروسازی، بیمارستان‌ها و مواد دفعی انسان و حیوان وارد محیط می‌شوند. در سال‌های اخیر، این مواد دارویی به‌طور مداوم و بدون هیچ محدودیتی به محیط تخلیه شده‌اند. اگرچه ممکن است میزان ورود آن‌ها به محیط‌های آبی کم باشد، اما راه‌یابی مستمر آن به دلیل اثر تجمعی می‌تواند خطر بالقوه‌ای برای اکوسیستم‌های آبی و میکروارگانیسم‌های موجود در آن تلقی گردد (Sayadi et al., 2023). از طرفی، افزایش مصرف آنتی‌بیوتیک منجر به ظهور و انتشار مقاومت ضد میکروبی (AMR<sup>۱</sup>) می‌شود که یک چالش بزرگ از دید بهداشت جهانی است (Lucien et al., 2021). از ابتدای همه‌گیری بیماری کوید-۱۹، نگرانی فزاینده‌ای در مورد افزایش احتمالی مقاومت ضد میکروبی به دلیل افزایش تجویز آنتی‌بیوتیک برای بیماران کوید-۱۹ وجود داشته است (Rawson et al., 2020). بنابراین، کنترل مؤثر انتشار آنتی‌بیوتیک‌ها و حذف مؤثر این آنتی‌بیوتیک‌ها خصوصاً از محیط‌های آبی ضروری است. پنی‌سیلین‌ها (PEN<sup>۲</sup> ها)، آموکسی‌سیلین (AMX<sup>۳</sup>) و کاربونی سیلین (CBN<sup>۴</sup>) به دلیل عملکرد خوب ضدباکتریایی خود جزء پرکاربردترین آنتی‌بیوتیک‌ها در پزشکی هستند. در ارزیابی خطر فاضلاب پزشکی، آموکسی‌سیلین در میان رایج‌ترین آنتی‌بیوتیک‌های مورد استفاده در پزشکی مدرن شناسایی شده است که سمیت محیط زیستی قابل توجهی دارد. این آنتی‌بیوتیک برای درمان عفونت‌های باکتریایی معده‌ای-روده‌ای و سیستماتیک کاربرد زیادی دارد (De Franco et al., 2017). ساختار شیمیایی این آنتی‌بیوتیک در شکل ۱ نمایش داده شده است. حذف این آنتی‌بیوتیک‌ها از محیط آبی یکی از مهم‌ترین چالش‌ها در زمینه تصفیه آب است زیرا آنتی‌بیوتیک‌ها به دلیل مقاومت در برابر تصفیه زیستی از طریق فرآیندهای متداول تصفیه فاضلاب حذف نمی‌شوند (Nasseh et al., 2020).

امروزه روش‌های نوین از جمله زیست‌پالایی، تخریب نوری، فیلتراسیون غشایی، جذب و فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs<sup>۵</sup>) برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از محیط‌های آبی توسعه یافته‌اند. در مقایسه با روش‌های دیگر، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به دلیل مزایایی همچون واکنش سریع، هزینه نسبتاً کم و بازدهی حذف بالا توجه زیادی را به خود جلب نموده‌اند (Wu et al., 2020). فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته از عوامل اکسیداسیون قوی، مانند رادیکال هیدروکسیل (OH<sup>°</sup>)، ازن (O<sub>3</sub>) و رادیکال سوپراکسید (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) برای تجزیه آلاینده‌های آلی استفاده می‌کنند. با توجه به روش‌های مختلف مورد استفاده برای تولید عوامل اکسیداسیون، AOP ها را می‌توان به اکسیداسیون فنتون، اکسیداسیون فتوکاتالیستی، اکسیداسیون الکتروشیمیایی و غیره طبقه‌بندی کرد. در اکسیداسیون فتوکاتالیستی مواد آلی در حضور نور، آب و کاتالیزور به کربندی‌اکسید و آب تبدیل می‌شود (Sayadi et al., 2023; Chamanehpour et al., 2021). در واقع در نتیجه جذب فوتون با انرژی معادل یا بیشتر از شکاف انرژی ماده نیمه هادی، یک الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت ذره برانگیخته می‌شود. این پدیده منجر به تشکیل حفره در باند ظرفیت و الکترون در باند هدایت می‌شود. در واقع، OH رادیکالی تولید شده در این فرآیند، الکترون مورد نیاز را از نزدیکترین ماده آلی موجود در پیرامون خود، که همان آلاینده‌های درون فضاست، تأمین می‌کند و با تجزیه آن‌ها پایدار می‌شود (Chamanehpour et al., 2023).

<sup>1</sup>Antimicrobial resistance

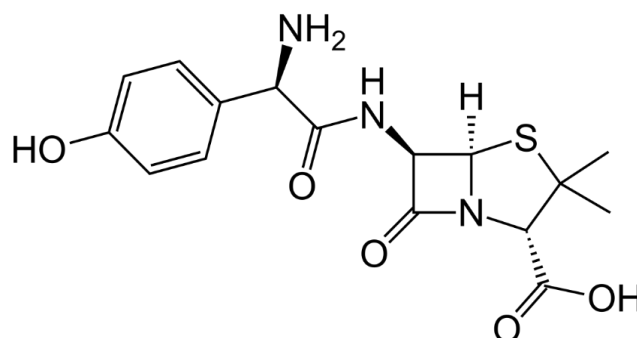
<sup>2</sup>Penicillin

<sup>3</sup>Amoxicillin

<sup>4</sup>Carbenicillin

<sup>5</sup>Advanced oxidation processes

(2022). اخیراً با پیشرفت فناوری نانو و امکان سنتز نانوساختارهایی با آرایش مولکولی از پیش طراحی شده به منظور استفاده‌های



شکل ۱. ساختار مولکولی آموکسی سیلین

خاص و هدفمند، نانوکامپوزیت‌ها به عنوان موادی امیدبخش، کاربردهای فراوانی در زمینه‌های مختلف علوم پیدا کرده‌اند (Rezaei *et al.*, 2021). Wu و همکاران (۲۰۲۲) با استفاده از کاتالیست  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  به تخریب سه نوع آنتی‌بیوتیک (تتراسایکلین، سیپروفلوکساسین و اکسی‌تتراسایکلین) پرداختند که نتایج آن‌ها نشان‌دهنده توانایی بالای این کاتالیست خصوصاً در حذف فتوکاتالیستی تتراسایکلین (۹۸٪) بود. در پژوهشی دیگر کامپوزیت نقره-کانولینیت-دی اکسید تیتانیوم، با سمیت کمتر و قیمت ارزان‌تر، سنتز شد و تحت منبع نور مرئی برای تخریب رنگ متیلن بلو مورد مطالعه قرار گرفت. محلول رنگ آبی تقریباً ۱۰۰٪ در شرایط آزمایشی ۰/۵ گرم بر لیتر کاتالیزور، زمان واکنش ۷۰ دقیقه و pH ۷/۵ قابل تجزیه بود (Sharma *et al.*, 2022). در این میان نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$  NPs) به دلیل مقرون به صرفه بودن، درجه بالایی از پایداری حرارتی و شیمیایی و فعالیت فتوکاتالیستی بالا، غیرسمی بودن و قابلیت بازیافت به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. اما محدودیت‌هایی هم دارد که کاربردهای فتوکاتالیستی آن را با مشکل مواجه می‌کند. نانوذرات  $\text{TiO}_2$  به دلیل شکاف باند وسیع (۳-۳.۲ eV)، سطح ویژه کم و نوترکیبی سریع الکترون-حفره نیاز به بهبود خواص ساختاری دارند (Elkoudous *et al.*, 2018). اخیراً مطالعات زیادی جهت بهبود خواص کاتالیزوری  $\text{TiO}_2$  صورت گرفته است. در مطالعه‌ای گزارش شده است که فعالیت فتوکاتالیستی  $\text{TiO}_2$  با اصلاح سطح آن از طریق وارد نمودن نیکل و مس به دلیل کاهش شکاف باند و افزایش تولید الکترون-حفره افزایش یافته است. نتایج نشان داد که بازدهی تخریب متیلن بلو در  $\text{Cu-TiO}_2$ ،  $\text{Ni-TiO}_2$  و  $\text{TiO}_2$  به ترتیب برابر ۶۸/۱۴، ۶۱/۰۴ و ۳۳/۳۲ درصد است (Raguram and Rajni, 2019). Behera و همکاران (۲۰۲۲) از  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  جهت تجزیه فتوکاتالیستی فنل استفاده کردند. حداکثر تخریب فنل ۹۸٪ در ۱۸۰ دقیقه در pH ۷ و در حضور ۰/۵ گرم بر لیتر فتوکاتالیست مشاهده شد. در این شرایط، کاهش غلظت فنل از ۲۰ میلی‌گرم در لیتر به ۰/۴ میلی‌گرم در لیتر بود. در مطالعه‌ای دیگر از نانوساختار  $\text{g-C}_3\text{N}_4@/\text{TiO}_2$  برای حذف آموکسی‌سیلین و متیلن بلو استفاده شد. نرخ تخریب نوری رنگ و AMX از طریق کامپوزیت سنتزی به ترتیب ۶ و ۳ برابر بیشتر از  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  به تنهایی است. این افزایش بازدهی تخریب ناشی از اثر هم‌افزایی بین  $\text{TiO}_2$  و  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ، کاهش نوترکیبی و باند گپ و افزایش فعالیت در طیف نور مرئی گزارش شده است (Hussien and Yahia, 2021). در این مطالعه جهت اصلاح  $\text{TiO}_2$  از هسته-پوسته کردن با  $\text{SiO}_2$  استفاده شده است. هسته-پوسته نمودن راهبرد قدرتمندی است که منجر به بهبود عملکردهای الکتریکی، نوری، کاتالیزوری و مغناطیسی  $\text{TiO}_2$  می‌گردد. این افزایش عملکرد به دلیل افزایش سطح ویژه، کاهش شکاف باند، افزایش فعالیت فتوکاتالیستی، افزایش جذب نوری و افزایش پایداری حرارتی می‌باشد (Jiang *et al.*, 2018).  $\text{SiO}_2$  دارای خواص فیزیکی، شیمیایی و نوری خاصی است که می‌تواند با افزایش سطح در دسترس کامپوزیت، خواص  $\text{TiO}_2$  را بهبود بخشد. همچنین با ایجاد اثر هم‌افزایی منجر به افزایش فعالیت فتوکاتالیستی کامپوزیت نهایی ( $\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2$ ) گردد (Dubey *et al.*, 2015). با توجه به اینکه بحران آب امروزه یکی از مشکلات اساسی کشور است، ورود فناوری نانو به عرصه مهندسی محیط زیست و استفاده کاربردی از آن به ویژه در زمینه‌های تصفیه آب امری ضروری است. هدف از انجام این پژوهش بررسی کارایی فرآیند فتوکاتالیستی در حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین از محیط آبی با استفاده از نانوکامپوزیت  $\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2$  است. برای بهبود عملکرد نانوکامپوزیت ساخته شده در حذف

آلاینده فوق، پارامترهایی از قبیل pH محلول، زمان تماس، غلظت نانوکامپوزیت و غلظت دارو مورد مطالعه قرار گرفت. از طرفی بهینه‌سازی پارامترها با استفاده از روش سطح پاسخ و مدل باکس بنکن (BBD<sup>6</sup>) مورد بررسی قرار گرفت که بکارگیری مدل‌های بهینه‌سازی منجر به صرفه‌جویی در زمان و هزینه می‌گردد. در نهایت کامپوزیتی تهیه می‌شود که کارایی جذب نور مطلوبی داشته و سرعت نوترکیبی الکترون-حفره آن کم است. همچنین قابلیت استفاده مجدد نیز دارد که کاربرد آن را اقتصادی‌تر می‌نماید.

## روش‌شناسی پژوهش

**مواد مورد استفاده:** این مطالعه تجربی-آزمایشگاهی به صورت منقطع در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین سه آبه (CAS 61336-70-7) با وزن مولکولی ۴۱۹/۴۵ گرم در مول از شرکت مرک آلمان خریداری شد. تترا اتیل ارتوسیلیکات (TEOS)، هیدروکسید آمونیوم (NH<sub>4</sub>OH)، اتانول، هیدروکلریک اسید (HCL)، اسید سولفوریک (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)، آمونیوم، تری اتیل آمین و تترا ایزوپروپوکسید تیتانیوم (TTIP) از سیگما آلدریج و مرک تهیه شد.

**سنتر نانوذره:** نانوذرات SiO<sub>2</sub> با هیدرولیز TEOS به دست آمد. ابتدا ۱۵ میلی‌لیتر آب مقطر با ۵ میلی‌لیتر NH<sub>4</sub>OH (۲۸٪) و ۱۰۰ میلی‌لیتر اتانول مخلوط شده و به مدت ۲۰ دقیقه هم‌زده شد. سپس ۳ میلی‌لیتر TEOS به محلول اضافه شد و به مدت ۱ ساعت دیگر هم‌زده شد. به منظور خنثی‌سازی از محلول ۵ مول در لیتر HCL استفاده شد. رسوب حاصل پس از سانترفیوژ در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ ساعت خشک شد (Setyawati et al., 2015). در مرحله بعد جهت تهیه نانوکامپوزیت هسته-پوسته SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> از روش سل ژل استفاده شد. ابتدا ۰/۷ میلی‌لیتر آب، ۲ میلی‌لیتر آمونیاک و ۳۹/۵ میلی‌لیتر اتانول با ۰/۵ گرم نانوذرات SiO<sub>2</sub> مخلوط شد تا محلول SiO<sub>2</sub> به دست آید. ۱۴ میلی‌لیتر تری اتیل آمین به محلول SiO<sub>2</sub> تحت هم‌زدن اضافه شد. محلول دیگر که حاوی ۱۸ میلی‌لیتر اتانول، ۶ میلی‌لیتر تری اتیل آمین و ۰/۵ میلی‌لیتر TTIP است با افزودن قطره‌ای به محلول SiO<sub>2</sub> اضافه شد. محلول مخلوط به مدت ۶ ساعت در دمای ۱۰ درجه سانتی‌گراد به شدت هم‌زده شد. محلول در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت کلسینه شد. نهایتاً رسوب حاصل خشک گردید (Budiarti et al., 2017).

**بررسی ساختار نانوجاذب:** پس از تشکیل نانوکامپوزیت مورد نظر، جهت بررسی خواص آن از آنالیزهای مختلفی استفاده گردید. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه با استفاده از Rigaku Ultima IV XRD رسم گردید تا ساختار بلوری و فازهای کامپوزیت شناسایی شود. میکروسکوپ الکترونی عبوری با مدل Philips EM 208S TEM جهت شناسایی ریخت‌شناسی ساختاری و اندازه ذرات استفاده شد. جهت شناسایی پیوندهای عناصر و گروه‌های عاملی نیز از آنالیز مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR, Thermo Nicolet Avatar 360) استفاده شد.

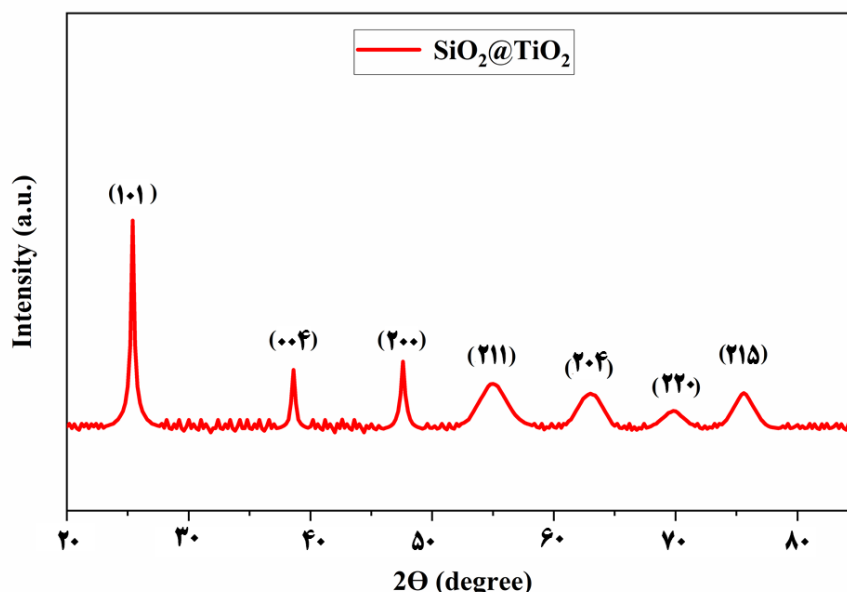
**بهینه‌سازی پارامترها:** پس از بررسی دقیق ساختار، نانوکامپوزیت سنتز شده جهت حذف آموکسی‌سیلین مورد بررسی قرار گرفت. به منظور سنجش میزان حذف آموکسی‌سیلین در ابتدا پارامترهای مختلفی همچون غلظت دارو، pH محلول، زمان تماس و غلظت کاتالیست به عنوان پارامترهای اصلی بهینه‌سازی انتخاب گردید و با استفاده از نرم‌افزار Design-Expert 7.0.0 طراحی آزمایشات صورت گرفت. بهینه‌سازی با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) انجام شد. روش طراحی آزمایشات بکار رفته شده با BBD انتخاب شد. با کمترین تعداد آزمایش بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر را انجام می‌دهد و تعامل بین پارامترها را نیز بررسی می‌کند (Polat and Sayan, 2019). بازه انتخاب شده برای غلظت دارو ۱ تا ۱۰۰ mg/L، pH محلول ۳ تا ۱۱، زمان تماس ۱۰ تا ۱۲۰ دقیقه و غلظت کاتالیست ۰/۱ تا ۲/۵ g/L تعریف شد. pH هر نمونه با استفاده از HCl ۱ مولار یا NaOH ۱M تنظیم شد. سپس نمونه‌ها در زیر لامپ UV-C (6 W) قرار گرفته و در نهایت غلظت آموکسی‌سیلین با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر (UV spectroscopy) قرائت شد تا مقدار بهینه هر پارامتر تعیین گردد.

**حذف فتوکاتالیستی آموکسی‌سیلین:** پس از تعیین مقدار بهینه هر پارامتر، یک بار محلول حاوی آموکسی‌سیلین را در شرایط بهینه تحت فرآیند حذف فتوکاتالیستی با لامپ UV-C قرار داده شد و درصد حذف دارو با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شده است (Hosseini et al., 2019):

<sup>6</sup>Box-Behnken design

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

رابطه ۱

شکل ۲. الگوی XRD نانوکامپوزیت  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 

که در این رابطه، R: بازدهی تجزیه آلاینده (درصد)،  $C_0$ : غلظت اولیه آلاینده در محلول (میلی گرم بر لیتر) و  $C_e$ : غلظت نهایی آلاینده در محلول بعد از فرآیند تجزیه (میلی گرم بر لیتر) می باشد.

**بررسی قابلیت استفاده مجدد کامپوزیت سنتز شده:** جهت بررسی میزان پایداری و دوام کامپوزیت آزمایش‌های قابلیت استفاده مجدد در ۵ چرخه تکرار شد. پس از هر بار آزمایش فتوکاتالیستی، کامپوزیت مورد نظر جمع‌آوری و سانترفیوژ شده و چندین بار با اتانول و آب مقطر شسته شد. سپس به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد درون آن قرار داده شد. پس از خشک شدن کامپوزیت برای دور جدید آزمایش‌ها تخریب فتوکاتالیستی آموکسی‌سیلین مورد استفاده قرار گرفت (Chamanehpour et al., 2022).

## یافته‌های پژوهش و بحث

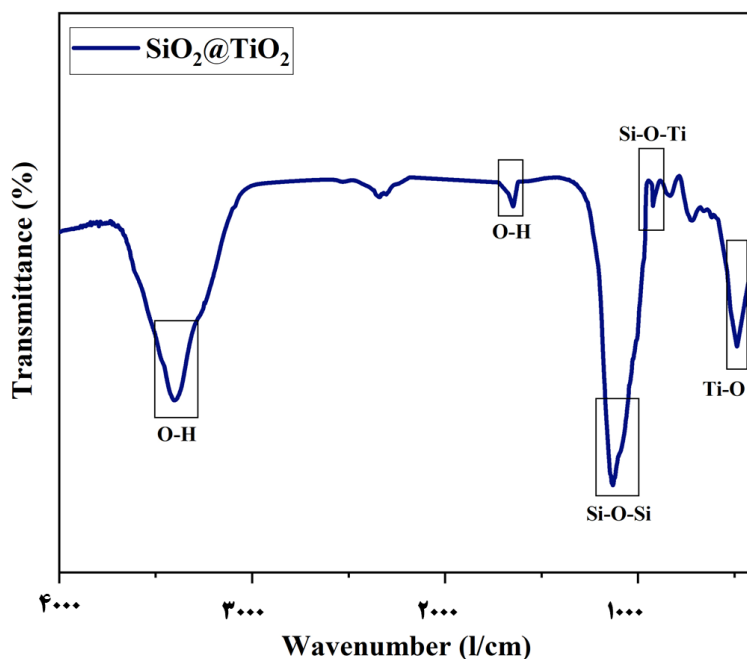
### بررسی ساختار نانوذره $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

**XRD:** آنالیز XRD، تغییرات شدت پراکندگی بر حسب زاویه پراکندگی را نشان می‌دهد. وجود قله در این نمودار (شکل ۳) نشان‌دهنده وجود ساختارهای بلوری است که صفحات آن توسط پراش این قله‌ها را پدید می‌آورند. الگوی XRD برای نانوکامپوزیت  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  در شکل ۲ ارائه شده است. نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  دارای ساختار آاناتاز منطبق با شماره کارت ۰۰-۰۲۱-۱۲۷۲ می‌باشد (Zhang et al., 2020). به طوری که تمامی قله‌های منطبق با صفحات بازتاب (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۲۱۱)، (۲۰۴)، (۲۲۰) و (۲۱۵) که در زاویه  $2\theta$  برابر با  $25/3^\circ$ ،  $37/84^\circ$ ،  $48/3^\circ$ ،  $55/1^\circ$ ،  $68/6^\circ$ ،  $70/4^\circ$  و  $75/3^\circ$  قرار دارند، مربوط به فاز آاناتاز  $\text{TiO}_2$  می‌باشند و هیچ فازی از روتایل  $\text{TiO}_2$  و یا فاز  $\text{SiO}_2$  آمورف دیده نمی‌شود (Xu et al., 2020). دمای پخت بالا منجر به کلسینه شدن و شکل‌گیری پیوندهای Si-O-Ti می‌شود. این نتایج با نتایج گزارش شده در مقالات که بیانگر تثبیت فاز آاناتاز و حفظ پایداری است، همخوانی دارد. در واقع ذرات  $\text{SiO}_2$  قادرند که از تشکیل روتیل جلوگیری نمایند که این امر ناشی از بازآرایی اتمی در طول تبدیل فاز است (Luthfia et al., 2021). با توجه به الگوی XRD می‌توان اندازه بلورها (D) را توسط رابطه دبی شرر (رابطه ۲) به صورت زیر محاسبه کرد (Chireh et al., 2020):

$$D = k/\beta \cos\theta$$

رابطه ۲

که k: یک مقدار ثابت است که برای ذرات کروی ۰/۹ در نظر گرفته می‌شود،  $\beta$ : پهنای قله در نیمه بیشینه ارتفاع (FWHM)،  $\theta$ :



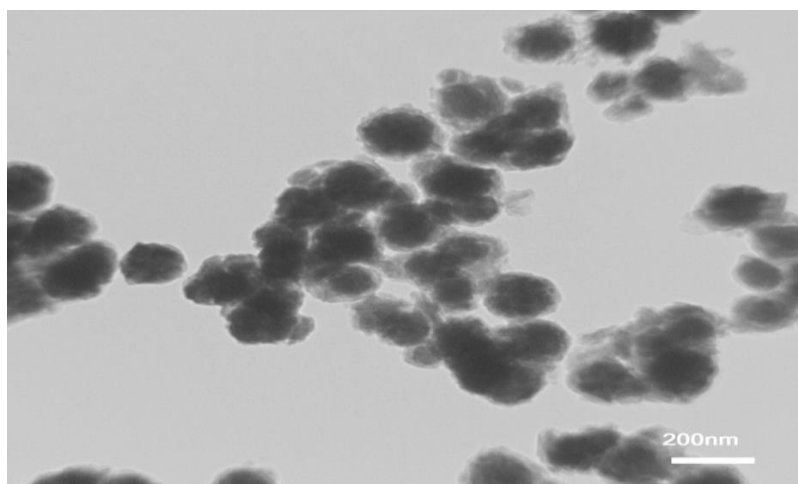
شکل ۳. الگوی FTIR نانوکامپوزیت  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

زاویه براگ مربوط به قله ناشی از پراش و  $\lambda$ : طول موج پراش پرتو ایکس (۰/۱۵۴۰۵۶ nm) است. متوسط اندازه ذرات برای نمونه نانوکامپوزیت  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  و برای قله با بالاترین شدت پیک حدود ۵۰/۸ نانومتر به دست آمد.

**FT-IR:** شکل ۳ طیف FT-IR نانوکامپوزیت  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  در محدوده  $400\text{ cm}^{-1}$  تا  $4000\text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد. با استفاده از این طیف می‌توان پیوندهای موجود در نمونه و گروه‌های عاملی موجود را با توجه به قله‌های وارون جذبی شناسایی نمود. قله جذبی قوی که در حدود  $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  قرار گرفته است مربوط به ارتعاشات کششی O-H است در حالی که قله جذبی ضعیف‌تری که تقریباً در  $1700\text{ cm}^{-1}$  قرار گرفته یک جذب معمولی برای ارتعاشات خمشی O-H است (Adnan *et al.*, 2022). دمای کلسینه شدن کامپوزیت  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  می‌تواند باعث ضعیف شدن قله جذبی O-H شود. پیوند Ti-O-Ti در قله جذبی حدود  $500\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود که مربوط به  $\text{TiO}_2$  است (Eddy *et al.*, 2020). قله جذبی قوی و مشخصی که در  $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$  قرار گرفته مربوط به گسترش نامتقارن پیوند Si-O-Si است (Zamchiy *et al.*, 2019). تشکیل نانوکامپوزیت  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  با پیوند Ti-O-Si در طیف FT-IR در طول موج‌های  $900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  تأیید می‌شود. حضور قله ارتعاشی Ti-O-Si نشان می‌دهد که برهمکنش بین  $\text{SiO}_2$  و  $\text{TiO}_2$  یک فرآیند واکنش شیمیایی است، که وجود پیوندهای کووالانسی بین  $\text{SiO}_2$  و  $\text{TiO}_2$  را به جای برهمکنش‌های واندروالسی تأیید می‌کند. به دلیل وجود تعدادی گروه هیدروکسیل با فعالیت زیاد بر روی سطح  $\text{SiO}_2$ ، پیوند Si-O-Ti می‌تواند به راحتی پس از یک عملیات گرمایی در دمای بالا تشکیل شود (Zhang *et al.*, 2020).

**TEM:** ریخت‌شناسی و ساختارریز نانوکامپوزیت  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  توسط TEM در شکل ۴ مورد بررسی قرار گرفت. توزیع ذرات در نانوکامپوزیت  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  تقریباً به صورت کروی و یکنواخت است. حالت کریستالی و لبه‌ها نشان‌دهنده فاز آاناتاز است (Kassahun *et al.*, 2021). مقدار متوسط اندازه ذرات  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  در حدود  $41/7\text{--}63/5$  نانومتر به دست آمد که با نتایج XRD همخوانی نسبتاً خوبی دارد.

**بهینه‌سازی پارامترها:** بهینه‌سازی با روش طراحی BBD و مدل Quadratic انجام شد. مقدار  $P$ -value برای این مدل برابر با ۰/۰۱۵ است که برآزش بیش از ۹۵٪ این مدل را با داده‌ها نشان می‌دهد. ۳۰ دوره به عنوان تعداد تیمارهای آزمایش در دو روز آزمایشی طراحی شد که در جدول ۱ مقادیر هر پارامتر در هر دوره آزمایش ارائه شده است. جدول ۲ نشان‌دهنده آنالیز ANOVA است که برای متناسب و معنی‌دار بودن مدل Quadratic مورد بررسی قرار گرفته است. مقادیر  $P$ -values (۰/۰۳۶۶) و  $F$ -value (۲/۷۰) نشان‌دهنده معنی‌داری مدل در سطح ۹۵٪ و همبستگی بالای مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده میزان حذف آموکسی‌سیلین است.

شکل ۴. تصویر TEM نانوکامپوزیت  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 

جدول ۱. مقادیر پارامترهای بهینه‌سازی در هر ران آزمایشی مطابق با مدل BBD

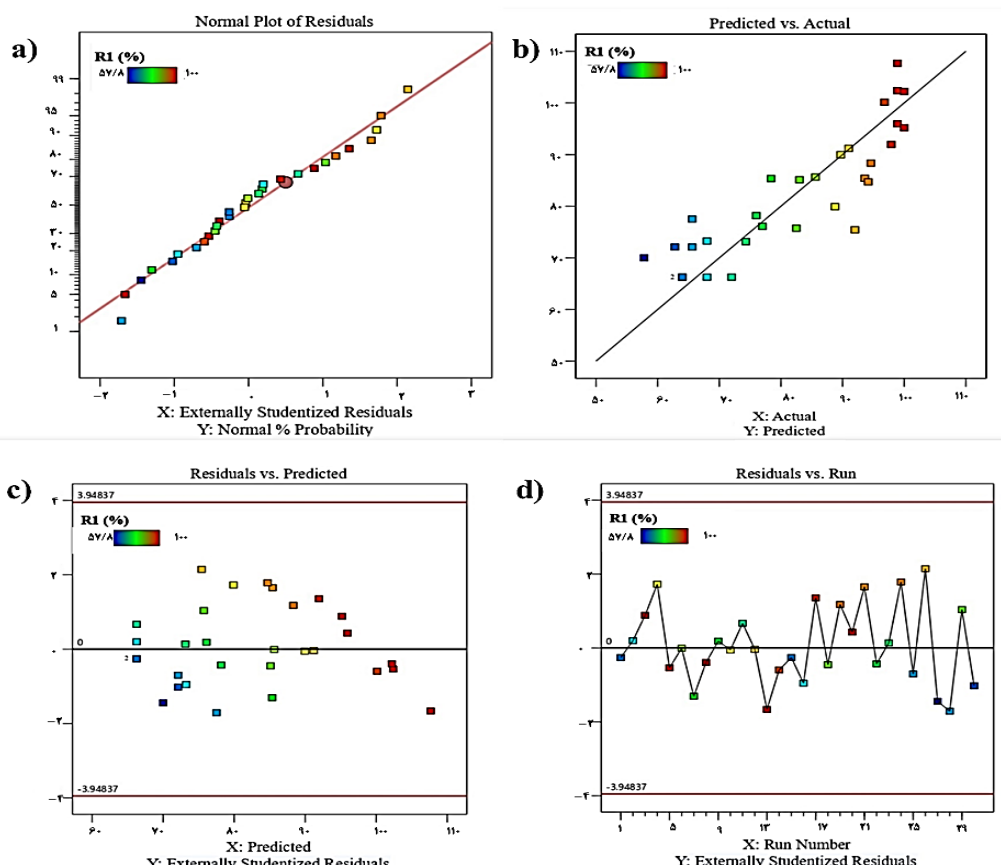
| روز آزمایش | شماره آزمایش | زمان (دقیقه) | pH | غلظت کاتالیست (g/L) | غلظت آموکسی سیلین (mg/L) | درصد حذف |
|------------|--------------|--------------|----|---------------------|--------------------------|----------|
| روز ۱      | ۱            | ۶۰           | ۷  | ۱                   | ۵۰                       | ۶۴       |
| روز ۱      | ۲            | ۶۰           | ۷  | ۱                   | ۵۰                       | ۶۸       |
| روز ۱      | ۳            | ۱۰           | ۳  | ۰/۱                 | ۱۰۰                      | ۹۹/۹     |
| روز ۱      | ۴            | ۱۲۰          | ۱۱ | ۰/۱                 | ۱۰۰                      | ۸۸/۸     |
| روز ۱      | ۵            | ۱۰           | ۳  | ۰/۱                 | ۱                        | ۹۸/۹     |
| روز ۱      | ۶            | ۱۲۰          | ۱۱ | ۲/۵                 | ۱۰۰                      | ۸۵/۶     |
| روز ۱      | ۷            | ۱۲۰          | ۳  | ۰/۱                 | ۱۰۰                      | ۷۸/۴     |
| روز ۱      | ۸            | ۱۲۰          | ۳  | ۲/۵                 | ۱                        | ۱۰۰      |
| روز ۱      | ۹            | ۱۰           | ۱۱ | ۰/۱                 | ۱۰۰                      | ۷۷       |
| روز ۱      | ۱۰           | ۱۲۰          | ۳  | ۲/۵                 | ۱۰۰                      | ۸۹/۷     |
| روز ۱      | ۱۱           | ۶۰           | ۷  | ۱                   | ۵۰                       | ۷۲       |
| روز ۱      | ۱۲           | ۱۰           | ۳  | ۲/۵                 | ۱۰۰                      | ۹۱       |
| روز ۱      | ۱۳           | ۱۰           | ۳  | ۲/۵                 | ۱                        | ۹۸/۹     |
| روز ۱      | ۱۴           | ۱۲۰          | ۱۱ | ۲/۵                 | ۱                        | ۹۶/۸     |
| روز ۱      | ۱۵           | ۶۰           | ۷  | ۱                   | ۵۰                       | ۶۴       |
| روز ۱      | ۱۶           | ۱۰           | ۱۱ | ۲/۵                 | ۱۰۰                      | ۶۸       |
| روز ۱      | ۱۷           | ۱۰           | ۱۱ | ۲/۵                 | ۱                        | ۹۷/۹     |
| روز ۱      | ۱۸           | ۱۲۰          | ۱۱ | ۰/۱                 | ۱                        | ۸۳       |
| روز ۱      | ۱۹           | ۱۲۰          | ۳  | ۰/۱                 | ۱                        | ۹۴/۶     |
| روز ۱      | ۲۰           | ۱۰           | ۵  | ۰/۱                 | ۱                        | ۹۸/۹     |
| روز ۲      | ۲۱           | ۶۰           | ۳  | ۲                   | ۵۰                       | ۹۳/۶     |
| روز ۲      | ۲۲           | ۶۰           | ۷  | ۱                   | ۱۰                       | ۷۶       |
| روز ۲      | ۲۳           | ۹۰           | ۷  | ۱                   | ۵۰                       | ۷۴/۳     |
| روز ۲      | ۲۴           | ۶۰           | ۷  | ۲/۵                 | ۵۰                       | ۹۴/۲     |
| روز ۲      | ۲۵           | ۶۰           | ۷  | ۱                   | ۵۰                       | ۶۵/۶     |
| روز ۲      | ۲۶           | ۶۰           | ۷  | ۱                   | ۲۵                       | ۹۲       |
| روز ۲      | ۲۷           | ۶۰           | ۹  | ۱                   | ۵۰                       | ۵۷/۸     |
| روز ۲      | ۲۸           | ۶۰           | ۷  | ۰/۲۵                | ۵۰                       | ۶۵/۶     |
| روز ۲      | ۲۹           | ۳۰           | ۷  | ۱                   | ۵۰                       | ۸۲/۵     |
| روز ۲      | ۳۰           | ۶۰           | ۷  | ۱                   | ۵۰                       | ۶۲/۸     |

به منظور بررسی وضعیت پراکنش داده‌ها نمودارهای نرمال باقیمانده‌ها (Normal plot of residuals)، مقادیر واقعی در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده (Predicted Versus Actual Plot)، مقادیر باقیمانده در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده (Residual Versus Predicted Plot) و مقادیر باقیمانده در مقابل دوره‌های آزمایشی (Residual Versus Run Plot) بررسی شد. نمودار نرمال



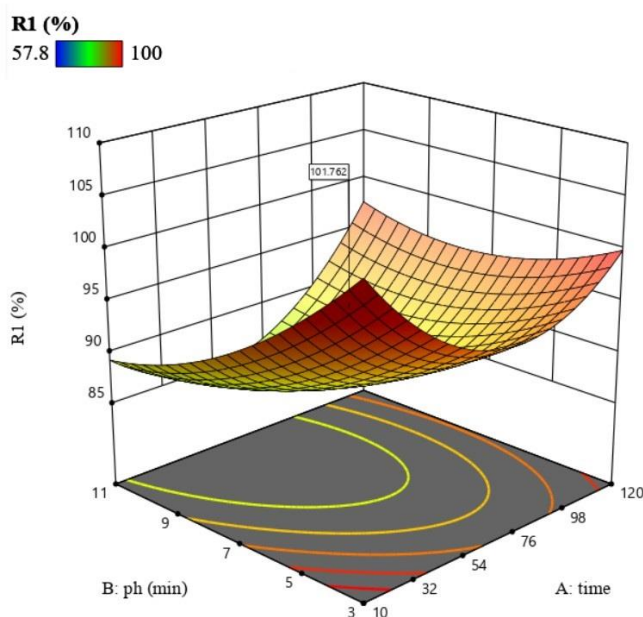
جدول ۲. نتایج آنالیز ANOVA

| ردیف                | مجموع مربعات | میانگین مربعات | F-مقدار | P-مقدار |
|---------------------|--------------|----------------|---------|---------|
| مدل                 | ۳۵۶۸/۶۲      | ۲۵۴/۹۰         | ۲/۷۰    | ۰/۰۳۶۶  |
| زمان-A              | ۲/۵۷         | ۲/۵۷           | ۰/۰۲۷۲  | ۰/۸۷۱۳  |
| pH-B                | ۳۹۲/۲۰       | ۳۹۲/۲۰         | ۴/۱۶    | ۰/۰۶۰۸  |
| غلظت کاتالیست-C     | ۱۱۹/۵۵       | ۱۱۹/۵۵         | ۱/۲۷    | ۰/۲۷۹۲  |
| غلظت آموکسی‌سیلین-D | ۴۲۳/۵۸       | ۴۲۳/۵۸         | ۴/۴۹    | ۰/۰۵۲۴  |
| AB                  | ۱۵۶/۶۹       | ۱۵۶/۶۹         | ۱/۶۶    | ۰/۲۱۸۴  |
| AC                  | ۶۷/۰۵        | ۶۷/۰۵          | ۰/۷۱۰۸  | ۰/۴۱۳۳  |
| AD                  | ۱۶/۱۱        | ۱۱/۱۶          | ۰/۱۷۰۸  | ۰/۶۸۵۷  |
| BC                  | ۱/۰۸         | ۱/۰۸           | ۰/۰۱۱۵  | ۰/۹۱۶۳  |
| BD                  | ۴/۲۰         | ۴/۲۰           | ۰/۰۴۴۶  | ۰/۸۳۵۹  |
| CD                  | ۷۷/۸۶        | ۷۷/۸۶          | ۰/۸۲۵۳  | ۰/۳۷۹۰  |



شکل ۵. (a) نمودار نرمال باقیمانده‌ها، (b) نمودار مقادیر واقعی در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده، (c) نمودار مقادیر باقیمانده در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده و (d) نمودار مقادیر باقیمانده در مقابل دوره‌های آزمایشی

باقیمانده‌ها در شکل ۵a نشان‌دهنده نرمال بودن داده‌ها می‌باشد. قرارگیری داده‌ها روی خط روند مستقیم، نشان‌دهنده کفایت مدل رگرسیونی انتخاب شده است (Lin and Mehrvar, 2018). نمودار مقادیر واقعی در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده (شکل ۵b) نیز مشابهت مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده را تأیید می‌کند. پراکندگی تصادفی داده‌ها نیز در نمودار مقادیر باقیمانده در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده (شکل ۵c) مشاهده شد چرا که مقادیر بین دو خط قرمز قرار گرفته‌اند و توزیع تصادفی دارند. در نهایت روند داده‌ها با استفاده از نمودار مقادیر باقیمانده در مقابل دوره‌های آزمایشی (شکل ۵d) بررسی شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود داده‌ها



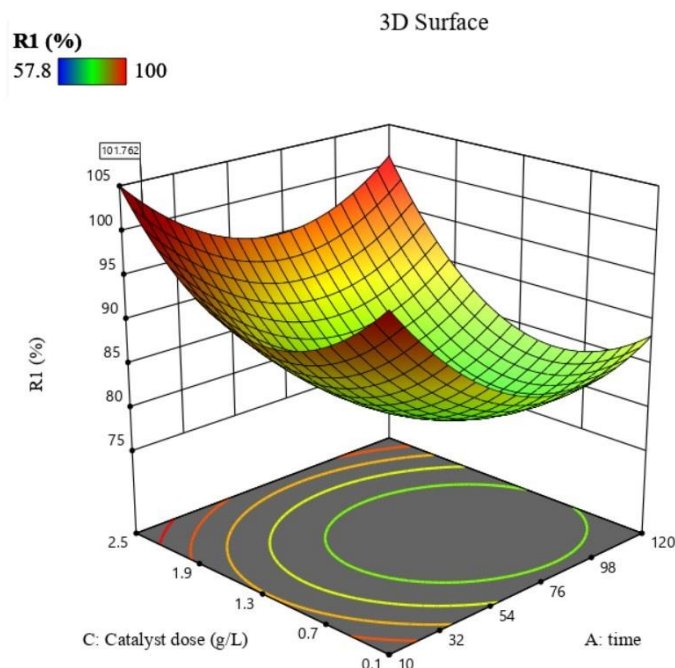
شکل ۶. اثر pH بر حذف آموکسی سیلین

مستقل از زمان بوده و روند ندارند. این نبود روند تأیید می‌کند که متغیرهای پنهانی در طول زمان آزمایش بر پاسخ تأثیر نداشته‌اند (Hu *et al.*, 2021; Fahul *et al.*, 2022).

**بررسی اثر pH بر بازدهی تخریب نوری:** یکی از عوامل مؤثر بر میزان تخریب فتوکاتالیستی آموکسی سیلین، مقدار pH محیط واکنش است که بر میزان بار سطحی فتوکاتالیست و پتانسیل اکسیداتیو مؤثر است. pH ایزوالکتریک کاتالیزور و  $pK_a$  آلاینده دو عامل کلیدی است که بر میزان جذب آلاینده هدف بر روی سطح کاتالیزور مؤثرند (Sayadi *et al.*, 2022). با توجه به مراحل مختلف یونیزاسیون AMX به دلیل داشتن گروه‌های عاملی مثل کربوکسیل ( $pK_a = 2/68$ )، فنل ( $pK_a = 8/94$ ) و آمین ( $pK_a = 7/49$ )، این آلاینده در pH های مختلف رفتار متفاوتی دارد (Kanakaraju *et al.*, 2015). به طور کلی مقدار  $pK_a$  آموکسی سیلین ۲/۷۵ است. به همین دلیل در محلول‌های اسیدی معمولاً به صورت مولکولی خواهد بود. در محیط اسیدی به دلیل حضور یون‌های  $H^+$ ، رادیکال‌های  $H^{\bullet}$  تشکیل می‌شود که با اکسیژن موجود واکنش داده و رادیکال‌های  $HO_2^{\bullet}$  تولید می‌کنند. این رادیکال‌ها نیز نهایت رادیکال‌های  $OH^{\bullet}$  تولید نموده که بسیار واکنش‌پذیر است و پتانسیل اکسیداتیو بالایی دارند. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود محیط اسیدی پتانسیل تخریب فتوکاتالیستی بیشتری برای حذف آموکسی سیلین دارد (Ahmadpour *et al.*, 2020).

**بررسی اثر دز کاتالیست بر بازدهی تخریب نوری:** شکل ۷ حذف فتوکاتالیستی AMX را در غلظت‌های مختلف  $SiO_2@TiO_2$  نشان می‌دهد. بررسی اثر دز کاتالیست نشان داد که با افزایش غلظت نانوکامپوزیت میزان بازدهی حذف تا رسیدن به حد بهینه (۲ میلی‌گرم بر لیتر) افزایش می‌یابد. این امر ناشی از افزایش محل‌های فعال در سطح کاتالیزور و افزایش میزان جذب نور توسط آن است. اما با افزایش میزان نانوکامپوزیت در محلول این بازدهی کاهش می‌یابد. این کاهش را می‌توان به ایجاد کدورت و کاهش عبور فوتون‌های نور و پراکندگی بیشتر فوتون‌ها و کاهش برهمکنش بین سایت‌های فعال سطح نانوجاذب و آلاینده نسبت داد. از طرفی، نور تنها در لایه‌های اول دریافت می‌شود و به لایه‌های زیرین محلول نمی‌رسد که منجر به کاهش دسترسی فوتون‌ها به مکان‌های فعال سطوح نانوذرات می‌گردد. در نتیجه بازدهی تخریب فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت در دزهای بالا کاهش می‌یابد (Balarak *et al.*, 2016; Poorsajadi *et al.*, 2022).

**بررسی اثر مقدار آلاینده بر بازدهی تخریب نوری:** شکل ۸ تأثیر مقدار آموکسی سیلین را بین ۱ تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بر بازدهی تخریب نمایش می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار آلاینده بازدهی تخریب نوری کاهش می‌یابد که



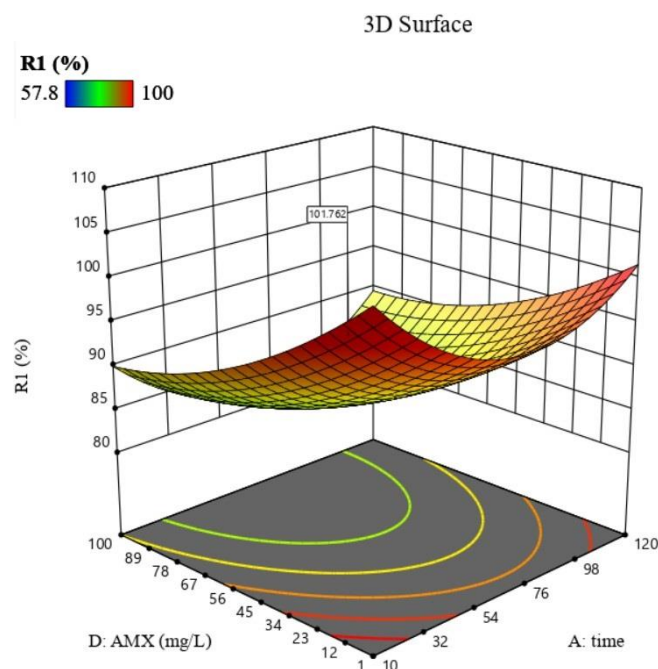
شکل ۷. اثر دز نانوکامپوزیت بر حذف آموکسی‌سیلین

این امر با مطالعه Yuan و همکاران (۲۰۲۰) مطابقت دارد. کاهش تخریب فتوکاتالیستی با افزایش میزان آموکسی‌سیلین تحت تأثیر عوامل مختلفی است. در ابتدا پتانسیل نانوکامپوزیت برای تولید گونه‌های واکنش‌پذیر فعال مطرح است که مقدار آن ثابت است. بنابراین با افزایش دز آلاینده، رقابت برای جذب گونه‌های واکنش‌پذیر افزایش می‌یابد. دومین عامل کاهش تعداد فوتون‌های عبوری و جذبی با افزایش غلظت آموکسی‌سیلین است که منجر به کاهش تولید رادیکال‌های آزاد می‌شود. سومین عامل مؤثر، امکان تولید محصولات میانی است که قادرند رادیکال‌های آزاد را جذب نمایند. کلیه این عوامل می‌تواند بازدهی تخریب را کاهش دهد (Deng *et al.*, 2018; Kargar *et al.*, 2022).

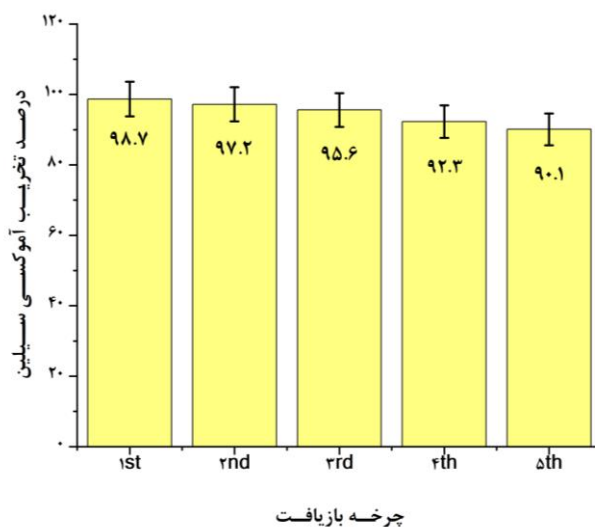
**بررسی اثر زمان تابش نور بر راندمان تخریب نوری:** با بررسی شکل‌های ۶ و ۷ و ۸ نقش زمان در بازه ۱۰ تا ۱۲۰ دقیقه بر روی بازدهی تخریب فتوکاتالیستی آموکسی‌سیلین مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد با افزایش زمان، بازدهی تخریب نوری آموکسی‌سیلین نیز افزایش می‌یابد. اما بهترین زمان ۱۰ دقیقه است چرا که صرفه اقتصادی بیشتری داشته و در وقت و هزینه صرفه‌جویی می‌گردد (Sayadi *et al.*, 2022).

**تخریب فتوکاتالیستی آموکسی‌سیلین در شرایط بهینه:** با توجه به نتایج به‌دست آمده شرایط بهینه برای تخریب فتوکاتالیستی آموکسی‌سیلین مطابق با مدل BBD تعیین شد. پیش‌بینی شده است که بیشترین بازدهی تخریب (۱۰۰٪) در pH ۳، زمان ۱۰ دقیقه، دز کاتالیست ۲ گرم بر لیتر و مقدار آموکسی‌سیلین ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر است. جهت تأیید صحت پیش‌بینی مدل یکبار آزمایش‌های تخریب با شرایط بهینه انجام شد. آزمایش‌های اولیه در زیر نور فرابنفش و در محیط تاریک برای مقایسه خواص جذب و تجزیه نوری فتوکاتالیست سنتز شده انجام شد. مشاهده شد مقدار تخریب فتولیزی در حدود کمتر از ۱۰٪ بود. پس از افزودن  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  به محلول مشاهده شد بازدهی تخریب فتوکاتالیستی تا ۹۸٪ افزایش یافت. این افزایش تخریب ناشی از تولید بیشتر رادیکال‌های واکنش‌پذیر، فعالیت بالا در برابر نور و نرخ بالای جداسازی الکترون-حفره در نانوکامپوزیت سنتز شده می‌باشد.

**مکانیسم تخریب:** مکانیسم تخریب فتوکاتالیستی آموکسی‌سیلین توسط  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  در حضور تابش اشعه ماوراء بنفش مورد بررسی قرار گرفت. پس از تابش نور چنانچه انرژی فوتون‌ها برابر یا بیشتر از باندگپ  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  باشد، منجر به تحریک فتوکاتالیست شده و الکترون-حفره ایجاد می‌کند (واکنش ۱). الکترون تولید شده از نوار ظرفیت (VB) به نوار رسانا (CB) منتقل



شکل ۸. اثر دز آلاینده بر بازدهی حذف



شکل ۹. بررسی کارایی فعالیت استفاده مجدد از نانوکامپوزیت‌ها

شده و یک حفره مثبت در VB ایجاد می‌کند. حفره‌های تولیدی با آب وارد واکنش شده و رادیکال واکنش پذیر هیدروکسیل را تولید می‌نماید (واکنش ۲ و ۳). الکترون‌ها نیز با O<sub>2</sub> موجود در فضا واکنش داده و یون‌های سوپراکسید ایجاد می‌کند که جز اکسیدان‌های قوی می‌باشد (واکنش ۴). از طرفی یون‌های سوپراکسید می‌تواند دوباره با آب واکنش داده و پراکسید هیدروژن و رادیکال هیدروکسیل تولید نمایند (واکنش ۵). کلیه این واکنش‌ها می‌تواند منجر به تولید رادیکال‌های آزاد (ROS) بیشتری شود که بسیار فعال و واکنش پذیر هستند. آموکسی‌سیلین در واکنش با ROS تجزیه شده و به مواد بدون ضرر تبدیل می‌گردد.

1. Photocatalyst (SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>) + hv → e<sub>CB</sub><sup>-</sup> + h<sub>VB</sub><sup>+</sup>
2. H<sub>2</sub>O + h<sup>+</sup> → H<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup>
3. h<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup> → HO<sup>•</sup>
4. e<sub>CB</sub><sup>-</sup> + O<sub>2</sub> → O<sub>2</sub><sup>•-</sup>
5. O<sub>2</sub><sup>•-</sup> + H<sub>2</sub>O + H<sup>+</sup> → H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + OH<sup>-</sup>

## 6. ROS + AMX → degredation of AMX

**استفاده مجدد:** به منظور بررسی میزان پایداری کامپوزیت سنتز شده از آزمایشات بازیافت طی ۵ چرخه استفاده شد. پس از هر بار آزمایش تخریب فتوکاتالیستی آموکسی‌سیلین، محلول سانتیفریوژ شده و رسوب حاصل چندین بار با آب مقطر شسته شد. سپس به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد (Chamanehpour *et al.*, 2022). آزمایش‌ها در شرایط بهینه زمان ۱۰ دقیقه، غلظت نانو ذرات ۲ g/L، pH ۳ و غلظت آموکسی‌سیلین ۱۰ mg/L انجام شد. پس از هر چرخه تخریب کامپوزیت برای چرخه بعدی استفاده شد. نتایج نشان داد که پس از ۵ چرخه عملکرد، تخریب در حدود کمتر از ۱۰ درصد کاهش یافت و به ۹۰/۱٪ رسید (شکل ۹). بنابراین کامپوزیت سنتز شده عملکرد خوبی داشته و از پایداری مطلوبی برخوردار است.

## نتیجه‌گیری

این مطالعه به منظور سنتز  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  جهت تخریب فتوکاتالیستی آموکسی‌سیلین انجام شد. نتایج نشان داد که نانوکاتالیست  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  کارایی مناسبی در تخریب AMX از محیط‌های آبی دارد. نتایج همچنین نشان داد که  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  دارای ساختار کریستالی با متوسط اندازه ذرات ۴۱/۷-۶۳/۵ نانومتر می‌باشد. در شرایط بهینه با pH ۳، زمان ۱۰ دقیقه، دز کاتالیست ۲ گرم بر لیتر و مقدار آموکسی‌سیلین ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر میزان تخریب آموکسی‌سیلین برابر با ۹۸/۷٪ است. از طرفی با توجه به تشکیل پیوندهای Ti-O-Si در کامپوزیت نهایی، پس از ۵ چرخه بازیافت نانوکاتالیست پایداری خوبی از خود نشان داد که نشان‌دهنده برهمکنش مناسب  $\text{TiO}_2$  و  $\text{SiO}_2$  می‌باشد. این برهمکنش منجر به تشکیل مکان‌های فعال‌تر، اثر هم‌افزایی، افزایش مساحت سطحی و حضور رادیکال‌های فعال واکنش پذیر شده است. بنابراین  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  کامپوزیت قدرتمندی است که می‌تواند به گزینه امیدوار کننده‌ای جهت تخریب فتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی با ساختار شیمیایی مشابه از جمله آموکسی‌سیلین تبدیل شود.

## References

- Abd Elkodous, M., Hassaan, A., Ghoneim, A.I., Abdeen, Z., 2018. C-dots dispersed macro-mesoporous  $\text{TiO}_2$  photocatalyst for effective waste water treatment. *Characterization and Application of Nanomaterials* 1(2).
- Adnan, M.A.M., Afzal, S., Johan, M.R., Julkapli, N.M., 2022. A comparative study on the photodegradation efficiency of  $\text{TiO}_2$ -CS hybrid beads under wet and dry conditions. *International Journal of Materials and Product Technology* 65(1), 67-79.
- Ahmadpour, N., Sayadi, M.H., Homaeigohar, S., 2020. A hierarchical Ca/TiO<sub>2</sub>/NH<sub>2</sub>-MIL-125 nanocomposite photocatalyst for solar visible light induced photodegradation of organic dye pollutants in water. *RSC Advances* 10(50), 29808-29820.
- Al-Musawi, T.J., Kamani, H., Bazrafshan, E., Panahi, A.H., Silva, M.F., Abi, G., 2019. Optimization the effects of physicochemical parameters on the degradation of cephalixin in sono-Fenton reactor by using box-Behnken response surface methodology. *Catalysis Letters* 149(5), 1186-1196.
- Balarak, D., Mostafapour, F.K., Azarpira, H., 2016. Adsorption isotherm studies of tetracycline antibiotics from aqueous solutions by maize stalks as a cheap biosorbent. *International Journal of Pharmacy and Technology* 8(3), 16664-16675.
- Behera, A.K., Shadangi, K.P., Sarangi, P.K., 2022. Synthesis of dye-sensitized  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  doped nanocomposites using UV photoreduction process for phenol degradation: A comparative study. *Environmental Pollution*, 312, p.120019.
- Budiarti, H.A., Puspitasari, R.N., Hatta, A.M., Risanti, D.D., 2017. Synthesis and characterization of  $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  core-shell structure using lapindo mud extract via sol-gel method. *Procedia Engineering*, 170, 65-71.
- Chamanehpour, E., Sayadi, M.H., Hajjani, M., 2022. A hierarchical graphitic carbon nitride supported by metal-organic framework and copper nanocomposite as a novel bifunctional catalyst with long-term stability for enhanced carbon dioxide photoreduction under solar light irradiation. *Advanced Composites and Hybrid Materials* 5(3), 2461-2477.

- Chamanehpour, E., Sayadi, M.H., Hajiani, M., 2023. Metal-organic framework coordinated with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and metal ions for boosting photocatalytic H<sub>2</sub> production under sunlight. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 434, 114221.
- Chireh, M., Naseri, M. and Kamalianfar, A., 2020. 57Fe Mossbauer spectroscopy investigation of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite nanoparticles prepared by thermal treatment method. *Applied Physics A* 126(7), 543.
- de Franco, M.A.E., de Carvalho, C.B., Bonetto, M.M., de Pelegrini Soares, R., Féris, L.A., 2017. Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling. *Journal of Cleaner Production* 161, 947-956.
- Deng, Y., Tang, L., Feng, C., Zeng, G., Wang, J., Zhou, Y., Liu, Y., Peng, B., Feng, H., 2018. Construction of plasmonic Ag modified phosphorous-doped ultrathin g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets/BiVO<sub>4</sub> photocatalyst with enhanced visible-near-infrared response ability for ciprofloxacin degradation. *Journal of Hazardous Materials* 344, 758-769.
- Dubey, R.S., Rajesh, Y.B.R.D., More, M.A., 2015. Synthesis and characterization of SiO<sub>2</sub> nanoparticles via sol-gel method for industrial applications. *Materials Today: Proceedings* 2(4-5), 3575-3579.
- Eddy, D.R., Ishmah, S.N., Permana, M.D., Firdaus, M.L., 2020. Synthesis of titanium dioxide/silicon dioxide from beach sand as photocatalyst for Cr and Pb remediation. *Catalysts* 10(11), 1248.
- Fahoul, N., Sayadi, M.H., Rezaei, M.R., Homaeigohar, S., 2022. Nickel ferrite nanoparticles catalyzed dark fermentation of dairy wastewater for biohydrogen production. *Bioresource Technology Reports* 19, 101153.
- Hosseini, R., Sayadi, M.H., Shekari, H., 2019. Adsorption of nickel and chromium from aqueous solutions using copper oxide nanoparticles: adsorption isotherms, kinetic modeling, and thermodynamic studies. *Avicenna Journal of Environmental Health Engineering* 6(2), 66-74.
- Hu, Y.Y., Pan, C., Zheng, X., Hu, F., Xu, L., Xu, G., Jian, Y., Peng, X., 2021. Prediction and optimization of adsorption properties for Cs<sup>+</sup> on NiSiO@NiAlFe LDHs hollow spheres from aqueous solution: kinetics, isotherms, and BBD model. *Journal of Hazardous Materials* 401, 123374.
- Hussien, M.S., Yahia, I.S., 2021. Hybrid multifunctional core/shell gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> heterojunction nano-catalytic for photodegradation of organic dye and pharmaceutical compounds. *Environmental Science and Pollution Research* 28, 29665-29680.
- Jiang, R., on Tung, S., Tang, Z., Li, L., Ding, L., Xi, X., Liu, Y., Zhang, L., Zhang, J., 2018. A review of core-shell nanostructured electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Energy Storage Materials* 12, 260-276.
- Kanakaraju, D., Kockler, J., Motti, C.A., Glass, B.D., Oelgemöller, M., 2015. Titanium dioxide/zeolite integrated photocatalytic adsorbents for the degradation of amoxicillin. *Applied Catalysis B: Environmental* 166, 45-55.
- Kargar, F., Bemani, A., Sayadi, M.H., Ahmadpour, N., 2021. Synthesis of modified beta bismuth oxide by titanium oxide and highly efficient solar photocatalytic properties on hydroxychloroquine degradation and pathways. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 419, 113453.
- Kassahun, S.K., Kiflie, Z., Kim, H., Baye, A.F., 2021. Process optimization and kinetics analysis for photocatalytic degradation of emerging contaminant using N-doped TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanoparticle: Artificial Neural Network and Surface Response Methodology approach. *Environmental Technology & Innovation* 23, 101761.
- Lin, Y.P., Mehrvar, M., 2018. Photocatalytic treatment of an actual confectionery wastewater using Ag/TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: optimization of photocatalytic reactions using surface response methodology. *Catalysts* 8(10), 409.
- Lucien, M.A.B., Canarie, M.F., Kilgore, P.E., Jean-Denis, G., Fénélon, N., Pierre, M., Cerpa, M., Joseph, G.A., Maki, G., Zervos, M.J., Dely, P., 2021. Antibiotics and antimicrobial resistance in the COVID-19 era: Perspective from resource-limited settings. *International journal of Infectious Diseases* 104, 250-254.
- Luthfiah, A., Permana, M.D., Deawati, Y., Firdaus, M.L., Rahayu, I., Eddy, D.R., 2021. Photocatalysis of nanocomposite titania-natural silica as antibacterial against *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa*. *RSC advances* 11(61), 38528-38536.

- Nasseh, N., Panahi, A.H., Esmati, M., Daglioglu, N., Asadi, A., Rajati, H. and Khodadoost, F., 2020. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline from aqueous solution by a novel magnetically separable FeNi<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/ZnO nano-composite under simulated sunlight: Efficiency, stability, and kinetic studies. *Journal of Molecular Liquids* 301, 112434.
- Polat, S., Sayan, P., 2019. Application of response surface methodology with a Box–Behnken design for struvite precipitation. *Advanced Powder Technology* 30(10), 2396-2407.
- Poorsajadi, F., Sayadi, M.H., Hajiani, M., Rezaei, M.R., 2022. Synthesis of CuO/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite for efficient and recycling photodegradation of methylene blue dye. *International journal of environmental Analytical Chemistry*, 102(18), 7165-7178.
- Raguram, T., Rajni, K.S., 2019. Synthesis and analysing the structural, optical, morphological, photocatalytic and magnetic properties of TiO<sub>2</sub> and doped (Ni and Cu) TiO<sub>2</sub> nanoparticles by sol–gel technique. *Applied Physics A* 125, 1-11.
- Rawson, T.M., Ming, D., Ahmad, R., Moore, L.S., Holmes, A.H., 2020. Antimicrobial use, drug-resistant infections and COVID-19. *Nature Reviews Microbiology* 18(8), 409-410.
- Rezaei, A., Rezaei, M.R., Sayadi, M.H., 2021. 3D network structure graphene hydrogel-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SnO<sub>2</sub>/Ag via an adsorption/photocatalysis synergy for removal of 2, 4 dichlorophenol. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 121, 154-167.
- Sayadi, M.H., Ahmadpour, N., Homaeigohar, S., 2021. Photocatalytic and antibacterial properties of Ag-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ WO<sub>3</sub> magnetic nanocomposite. *Nanomaterials* 11(2), 298.
- Sayadi, M.H., Chamanehpour, E., Fahoul, N., 2022. The ultrasonic process with titanium magnetic oxide nanoparticles to enhance the amoxicillin removal efficiency. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology* 7(3), 241-251.
- Sayadi, M.H., Chamanehpour, E., Fahoul, N., 2023. Recent advances and future outlook for treatment of pharmaceutical from water: an overview. *International Journal of Environmental Science and Technology* 20(3), 3437-3454.
- Setyawati, M.I., Tay, C.Y., Leong, D.T., 2015. Mechanistic investigation of the biological effects of SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, and ZnO nanoparticles on intestinal cells. *Small* 11(28), 3458-3468.
- Sharma, S., Devi, A., Bhattacharyya, K.G., 2022. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Aqueous Solution with Silver-Kaolinite-Titania Nanocomposite under Visible Light Irradiation. *Journal of Nanostructures* 12(2), 426-445.
- Wang, M., Zhang, L., Zhang, G., Pang, T., Zhang, X., Cai, D., Wu, Z., 2017. In situ degradation of antibiotic residues in medical intravenous infusion bottles using high energy electron beam irradiation. *Scientific Reports* 7(1), pp.1-8.
- Wu, J., Sun, Q., Lu, J., 2020. Synthesis of magnetic core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub>@ Mg (OH)<sub>2</sub> composite using waste bischofite and its catalytic performance for ozonation of antibiotics. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8(5), 104318.
- Wu, Q., Lu, D., Kondamareddy, K.K., Ho, W., Cao, D., Zeng, Y., Zhang, B., Zhang, Y., Xie, L., Zhao, B., Wang, Z., 2022. Highly efficient photocatalytic degradation for antibiotics and mechanism insight for Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with fast interfacial charges transfer and excellent stability. *Arabian Journal of Chemistry* 15(3), 103689.
- Xu, F., Meng, K., Cheng, B., Wang, S., Xu, J. and Yu, J., 2020. Unique S-scheme heterojunctions in self-assembled TiO<sub>2</sub>/CsPbBr<sub>3</sub> hybrids for CO<sub>2</sub> photoreduction. *Nature communications* 11(1), 4613.
- Yuan, D., Zhang, C., Tang, S., Sun, M., Zhang, Y., Rao, Y., Wang, Z., Ke, J., 2020. Fe<sup>3+</sup>-sulfite complexation enhanced persulfate Fenton-like process for antibiotic degradation based on response surface optimization. *Science of the Total Environment* 727, 138773.
- Zamchiy, A.O., Baranov, E.A., Merkulova, I.E., Khmel, S.Y., Maximovskiy, E.A., 2019. Determination of the oxygen content in amorphous SiO<sub>x</sub> thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids* 518, 43-50.
- Zhang, Z., Hu, L., Zhang, H., Yu, L., Liang, Y., 2020. Large-sized nano-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> mesoporous nanofilmconstructed macroporous photocatalysts with excellent photocatalytic performance. *Frontiers of Materials Science* 14, 163-176.

