

Synthesis and application of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$ photocatalyst for photochemical degradation of erythromycin in aqueous solutions

Shokooh Sadat Khaloo^{1*} , Masoumeh Ghalkhani² , Esmail Sohooli³ 

1- Associate Professor, Department of Health, Safety and Environment, School of Public Health and Safety, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

2- Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Shahid Rajaee Teacher Training University, Lavizan, Tehran, Iran

3- Department of Chemistry, Faculty of Science, Shahid Rajaee Teacher Training University, Lavizan, Tehran, Iran

Abstract

Background and Aims: Today, the widespread use of antibiotics in the treatment of various infections leads to the accumulation of these substances in water and wastewater which in turn causes numerous environmental and health issues. The aim of this study was to evaluate the efficiency of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$ photocatalyst in removing erythromycin as a representative antibiotic from aqueous solutions.

Materials and Methods: The present study is an experimental-applied research. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$ nanoparticles were synthesized as a photocatalyst by sol-gel method and were characterized using different techniques such as FE-SEM, XRD, FT-IR, EDS and TEM. The effects of pH, photocatalyst dose, H_2O_2 concentration and reaction time on the photochemical removal process of erythromycin were studied. The removal efficiency was determined by UV-Vis spectroscopy at 298 nm.

Results: The characterization results well confirmed the synthesis of TiO_2 and SiO_2 nanoparticles in the range of 20 to 25 nm on the surface of reduced graphene oxide nanoparticles. The results of optimization showed that the process of photocatalytic degradation of 25 mg/L erythromycin at pH = 7.4, 30 mg nanocomposite, 5 mg/L H_2O_2 for 140 min irradiation was complete. In comparison, in the presence of TiO_2 nano photocatalyst less than 4% of the pollutant degradation was achieved in the above conditions.

Conclusion: The results showed that the synthesized $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$ nanocomposite is an effective catalyst in the process of photocatalytic degradation of erythromycin from aqueous solutions and the proposed method are more cost-effective than similar methods.

Keyword: Photocatalyst, Titanium Oxide, Silicon Oxide, Reduced Graphene Oxide, Erythromycin

Please Cite this article as: Khaloo Sh, Ghalkhani M, Sohooli, E. Synthesis and application of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$ photocatalyst for photochemical degradation of erythromycin in aqueous solutions. Journal of Health in the Field. 2021; 9(1):22-34.

Corresponding Author: School of Nursing & Midwifery, Qazvin University of Medical Sciences, Qazvin, Iran.
Email: sh_khaloo@sbmu.ac.ir

DOI: <https://doi.org/10.22037/jhf.v9i1.35034>

Received: 31 May 2021

Accepted: 24 July 2021

سنتز و کاربرد فتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$ در تخریب فتوشیمیایی اریترومايسين از محلول‌های آبی

شکوه السادات خالو*^۱، معصومه قلخانی^۲، اسماعیل سهولی^۳

۱- دانشیار، گروه سلامت، ایمنی و محیط زیست، دانشکده بهداشت و ایمنی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

۲- دانشیار، آزمایشگاه حسگرهای الکتروشیمیایی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران

۳- دانشجوی دکترا، آزمایشگاه حسگرهای الکتروشیمیایی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران

چکیده

زمینه و هدف: استفاده گسترده از آنتی‌بیوتیک‌ها و انباشت این مواد در آب و فاضلاب، موجب ظهور مسائل متعدد زیست‌محیطی و بهداشتی گردیده است. هدف این مطالعه بررسی کارایی فتوکاتالیست جدید $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$ در حذف اریترومايسين به‌عنوان نماینده‌ای از آنتی‌بیوتیک‌ها از محلول‌های آبی می‌باشد.

مواد و روش‌ها: مطالعه حاضر، از نوع تجربی-کاربردی می‌باشد. نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$ به‌عنوان فتوکاتالیست به روش سل-ژل سنتز شد و مشخصه‌یابی اجزای کامپوزیت و ساختار نهایی آن با استفاده از تکنیک‌های مختلف نظیر FE-SEM, XRD, FT-IR و TEM انجام شد. اثر متغیرهای pH، غلظت فتوکاتالیست، غلظت هیدروژن پراکسید و مدت‌زمان تماس در فرایند حذف فتوشیمیایی اریترومايسين مورد مطالعه قرار گرفت. غلظت باقیمانده آلاینده با استفاده از روش اسپکتروسکوپی مرئی-فرابنفش در طول موج ۲۹۸ نانومتر تعیین و راندمان حذف محاسبه گردید. در کلیه مراحل پژوهش، موازین اخلاقی رعایت و هیچگونه دخل و تصرفی از طرف محقق در مراحل انجام پژوهش صورت نگرفته است.

یافته‌ها: نتایج مشخصه‌یابی، سنتز نانوذرات TiO_2 و SiO_2 با ابعاد ۲۰ تا ۲۵ نانومتر بر سطح نانورقه‌های اکسیدگرافن کاهیده شده را تأیید کردند. فرایند تخریب فتوکاتالیستی ۲۵ میلی گرم بر لیتر اریترومايسين در pH = ۷، ۳۰ میلی گرم نانوکامپوزیت، ۵ میلی گرم در لیتر هیدروژن پراکسید و مدت‌زمان تابش ۱۴۰ دقیقه، به صورت کامل حاصل گردید. شایان ذکر است، تخریب آلاینده در شرایط فوق و صرفاً در حضور فتوکاتالیست نانو TiO_2 به میزان کمتر از ۴٪ انجام گرفت.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد که فرایند تخریب فتوکاتالیزوری اریترومايسين با استفاده از نانوکامپوزیت سنتزی $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$ یک روش کارآمد در حذف این آنتی‌بیوتیک از محیط‌های آبی می‌باشد و شرایط اجرای فرایند در مقایسه با روش‌های مشابه مقرون به‌صرفه‌تر است.

کلیدواژه‌ها: فتوکاتالیست، اکسید تیتانیوم، اکسید سیلیسیم، اکسیدگرافن احیا شده، اریترومايسين

* نویسنده مسئول: ایران، تهران، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، گروه سلامت، ایمنی و محیط زیست.

Email: sh_khaloo@sbmu.ac.ir

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۰۳/۱۰

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۰۵/۰۲

مقدمه

مواد دارویی از جمله ترکیبات آنتی بیوتیک، بخش بزرگی از مواد شیمیایی را تشکیل می دهند که طی قرن ها در درمان های پزشکی و دامپزشکی در سراسر جهان مورد استفاده قرار گرفته اند. این مواد می توانند با تأثیر بر فعالیت باکتری ها، قارچ و دیگر میکروارگانیسم های طبیعی، اثرات جبران ناپذیری بر محیط زیست وارد نمایند. لذا، در زمره آلاینده های نوظهور به شمار می روند [۱].

داروها ممکن است از مسیرهای مختلف به محیط زیست وارد شوند اما تصفیه خانه های فاضلاب نیز می تواند در این زمینه نقش برجسته ای داشته باشند. زیرا تصفیه خانه های متداول فاضلاب، به منظور از بین بردن ترکیبات آلی پیچیده، نظیر داروها، متابولیسیم های آن ها و دیگر محصولات حد واسط طراحی و تجهیز نشده اند و این ترکیبات بدون حذف در طی فرایند تصفیه می توانند به محیط زیست وارد شوند. بنابراین کاربرد روش های جایگزین یا مکمل تصفیه آب و فاضلاب برای حذف این نوع آلاینده ها ضروری هست. بدین علت توسعه روش های نوین و کارآمد در تخریب و حذف باقیمانده داروها در محیط زیست در چندین دهه گذشته در سراسر جهان مورد توجه محققین مختلف قرار گرفته است [۲]. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، از جمله فرایندهای مؤثر در حذف ترکیبات آلی در نظر گرفته می شوند که در تصفیه خانه های معمولی به منظور بهبود کارایی تصفیه فاضلاب اجرا می شوند. این تکنیک بر اساس شکل گیری رادیکال های فعال با کارایی بالا در تخریب ترکیبات آلی پیچیده، بنیان گذاشته شده است [۳]. روش های فتوکاتالیستی در شرایط محیطی (از نظر دما و فشار) اجرا می شوند و تجزیه کامل آلاینده ها به مواد ساده و غیر خطرناک (H_2O و CO_2) را در مدت زمان کوتاه از طریق واکنش های اکسایش-کاهش ممکن می سازند. بنابراین، هیچ لجن و آلاینده ثانویه ای تولید نمی شود. لذا به هیچ

عملیات ثانویه ای برای پردازش لجن نیاز نبوده و از مشکل دفع لجن جلوگیری می شود [۱]. این رویکردی سازگار با محیط زیست است و بنابراین می تواند در سراسر جهان مورد استفاده قرار گیرد. بعلاوه، فتوکاتالیزورها در طول فرآیند فتوشیمیایی بدون تغییر باقی می ماند و می توان از آن مجدد استفاده کرد که منجر به کاهش قابل توجه در هزینه های عملیاتی می شود. فرایند فتوکاتالیزوری با جذب نور توسط فتوکاتالیست آغاز شده و جفت های الکترون-حفره در آن ایجاد و متعاقب آن یک سری واکنش در محلول جهت تولید رادیکال های فعال انجام می گیرد. به عبارتی فرایند در سه مرحله انجام می شود. مرحله اول جذب فتون، مرحله دوم انتقال الکترون و جدایی الکترون-حفره طی جذب نور و مرحله سوم واکنش فتوکاتالیستی بر روی سطح فتوکاتالیست [۴-۶].

دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) به خصوص در فرم آناتاز، یک فتوکاتالیست تحت نور ماوراء بنفش (UV) بوده و یکی از کاربردی ترین و متداول ترین مواد دارای فعالیت نوری است و زمانی که با یون های نیتروژن یا با اکسیدهای فلزی تقویت می شود، به یک فتوکاتالیست دارای فعالیت نوری، هم در ناحیه نور مرئی و هم ناحیه نور فرابنفش تبدیل می شود که می تواند پتانسیل اکسایشی قوی حفره الکترونی مثبت آب را برای ایجاد رادیکال هیدروکسیل اکسیده کند. همچنین می تواند اکسیژن و مواد آلی را به طور مستقیم اکسیده نماید [۷]. در سال های اخیر، توجه زیادی به اهمیت فتوکاتالیستی TiO_2 در کاربردهای مفیدی مانند کانی سازی فتوکاتالیستی عوامل سمی در جو و آب های آلوده، سنتز فتوکاتالیستی ترکیبات آلی و فتوسنتز مصنوعی معطوف شده است [۱، ۱۶-۷]. سیزمیک و همکارانش فیلمی از نانوذرات TiO_2 سنتز شده با استفاده از روش سل-ژل را به منظور تخریب فتوکاتالیزوری آزیتروماکسین مورد استفاده قرار دادند [۱۰]. آلبرنوز و همکارانش تخریب فتوکاتالیزوری

اتوکسی سیلیکات، پرمگنات پتاسیم، اسید سولفوریک، اسید استیک و سود از شرکت مرک (کشور آلمان) با درجه خلوص تجزیه‌ای تهیه شدند. اریتروماکسین از شرکت روش (سوئیس) خریداری و محلول استوک ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر از آن تهیه گردید. محلول‌های مورد استفاده به روش رقیق‌سازی متوالی به دست آمدند. در تمام آزمایش‌ها از آب دوبار تقطیر استفاده شد. دستگاه‌های مورد استفاده در این مطالعه شامل ترازوی دیجیتال با دقت 0.0001 g ساخت شرکت ساتریوس (آلمان، Sartorius Gottingen)، pH متر مدل 827pH 1ab تولیدی شرکت مترهم (سوئیس، Metrohm)، دستگاه طیف سنج UV-Vis مدل UV-1800 ساخت شرکت شیمادزو (ژاپن، Shimadzu)، سانتریفیوژ مدل Universal 320 خریداری شده از شرکت زینو طب مانا (ایران)، آون مدل Fine70 ساخت شرکت فاین تک (کره، Fine Tech) و شیکر ساخت شرکت پرزان پژوه (ایران) می‌باشند. در کلیه مراحل پژوهش، موازین اخلاقی رعایت شده است و هیچگونه دخل و تصرفی از طرف محقق در مراحل انجام پژوهش صورت نگرفته است.

سنتز نانوفتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$

اکسید گرافن به روش اصلاح شده هامر سنتز گردید که جزئیات آن در مقاله چاپ شده دیگری توسط نویسنده حاضر مفصل شرح داده شده است [۱۹]. به منظور سنتز نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$ مقادیر ۵ میلی لیتر از تیتانیوم تتراایزوپروپوکسید و ۲ میلی لیتر تترااتوکسی سیلیکات را داخل بشر ریخته ۹ میلی لیتر استیک اسید، قطره قطره به محلول اضافه نموده و بعد از ۲ ساعت به هم خوردن روی شیکر، ۰/۰۱ گرم گرافن اکسید به محلول اضافه شد. محلول به مدت ۲ ساعت به هم خورد و سپس به راکتور استیل با استر تفلونی منتقل و در آون به مدت ۲۴ h در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. بعد از آن اجازه داده شد تا راکتور به دمای محیط رسیده و رسوب حاصل ۳ بار با آب

اریتروماکسین در حضور ترکیبات TiO_2 و TiO_2 دوپ شده با مقادیر مختلف دی اکسید قلع را مورد مطالعه قرار دادند [۱۷]. چن و همکارانش از فتوکاتالیست سلولز/گرافن اکسید/دی اکسید تیتانیم به منظور حذف رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی تحت تابش نور فرابنفش استفاده کردند [۹]. پازوکی و همکارانش در سال ۲۰۱۸ TiO_2 را با نانوذرات نقره دوپ نمودند تا فعالیت فتوکاتالیزوری این ماده در تخریب فتوشیمیایی اریتروماکسین تحت تابش فرابنفش را افزایش دهند. تحت شرایط بهینه شیمیایی، راندمان تخریب اریتروماکسین در حضور کاتالیزور نقره/اکسید تیتانیم (Ag/TiO_2) ۷۶/۸٪ و TiO_2 ۴۰/۶٪ به دست آمد [۱۱]. کای و همکارانش از فرایند فتوکاتالیزوری پیوسته $\text{UVA}/\text{LED}/\text{TiO}_2$ به منظور تخریب و حذف آنتی‌بیوتیک‌های سولفامتوکسازول و تریمتوپریم استفاده نمودند. روش توسعه داده شده با کاتالیست‌های پیشنهادی بیش از ۹۰٪ آنتی‌بیوتیک‌ها را در غلظت ۱۰۰ میکروگرم در لیتر در محلول‌های آبی را حذف کرد [۱۸].

سنتز یک فتوکاتالیست کارآمد با سرعت تخریب نوری بالا، از طریق تغییر در هرکدام از مراحل سه گانه فرایند فتوشیمیایی که در بالا به آن اشاره شد، قابل اجرا می‌باشد. در این کار تحقیقاتی سعی گردید با پوشش دادن نانوذرات دی اکسید تیتانیم و دی اکسید سیلیسیم در سطح نانورقه‌های اکسید گرافن کاهیده شده، نانوکامپوزیت جدید $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$ سنتز و مشخصه‌یابی گردد. به منظور اطمینان از بهبود عملکرد نوری نانوکامپوزیت جدید در مقایسه با TiO_2 ، تخریب فتوکاتالیزوری اریتروماکسین در آب به عنوان نمونه‌ای از آلاینده‌های نوظهور در حضور تابش نور مرئی و هر دو کاتالیست به طور جداگانه بررسی و نتایج حاصل با یکدیگر مقایسه گردید.

مواد و روش‌ها

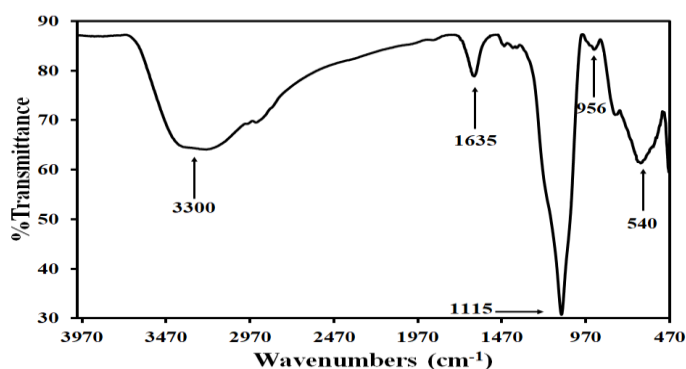
مواد مورد استفاده در این تحقیق از جمله پودر گرافیت، اسید سولفوریک، دی اکسید منگنز، تیتانیوم تتراایزوپروپوکسید، تترا

در معادله فوق R راندمان تخریب آلاینده، C غلظت آلاینده در زمان‌های مختلف بعد از شروع تخریب فتوکاتالیستی و C_0 غلظت اولیه آلاینده است.

یافته‌ها

بررسی ویژگی‌های فتوکاتالیست

طیف FT-IR مربوط به نانوکامپوزیت $TiO_2/SiO_2/rGO$ در شکل ۱ نشان داده شده است. پیک پهن در ناحیه 3300 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاش کششی پیوند OH و پیک مشاهده شده در ناحیه 1635 cm^{-1} را به ارتعاش کشش C=O نسبت داد. پیک در ناحیه 1115 cm^{-1} مربوط به ارتعاشی نامتقارن Si-O-Si و پیک در ناحیه 956 cm^{-1} مربوط به ارتعاشی کششی Ti-O-Si و پیک در ناحیه 540 cm^{-1} مربوط به ارتعاشی کششی Ti-O-Ti می‌باشد [۲۰].



شکل ۱- طیف FT-IR مربوط به نانوکامپوزیت

$TiO_2/SiO_2/rGO$

Figure 1- FT-IR Spectrum of nano-composite

$TiO_2/SiO_2/rGO$

آنالیز XRD برای دو نمونه گرافن اکسید و نانوکامپوزیت $TiO_2/SiO_2/rGO$ در شکل ۲ نشان داده شده است. پیک نسبتاً پهن مشاهده شده با شدت بالا در ناحیه $2\theta=12^\circ$ را می‌توان به گرافن اکسید نسبت داد که پس از مرحله‌ی اتوکلاو و ساخت نانوکامپوزیت مورد نظر، شدت این پیک در الگوی XRD مربوط به کامپوزیت نهایی بسیار کاهش می‌یابد که آن را می‌توان دلیلی بر تبدیل گرافن اکسید به گرافن اکسید کاهیده شده مرتبط دانست.

مقطر و یک بار با اتانول شستشو و در مرحله‌ی آخر با کمک سانتریفیوژ جداسازی و در آون در دمای 105°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. سپس رسوب حاصل در هاون کاملاً سائیده شد تا به صورت پودر درآید. پودر حاصل به عنوان فتوکاتالیست در تخریب اریتروماکسین استفاده شد.

روش کار

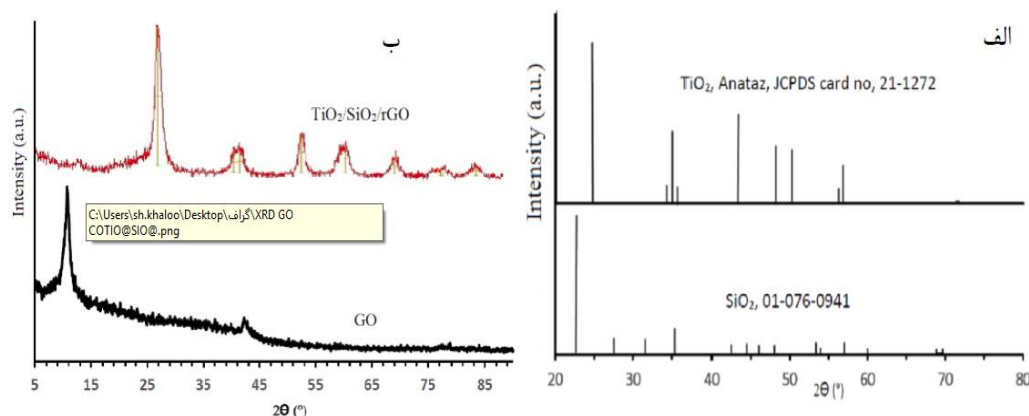
تخریب فتوکاتالیزوری اریتروماکسین با استفاده از نانوکامپوزیت سنتزی $TiO_2/SiO_2/rGO$ در محیط نور مرئی به روش منقطع مورد بررسی قرار گرفت. به عنوان مثال 300 mL میلی‌لیتر از محلول 25 mL میلی‌گرم در لیتر اریتروماکسین در یک بشر ریخته و 30 mL میلی‌گرم از $TiO_2/SiO_2/rGO$ و 5 mL میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید با غلظت 5 mL میلی‌گرم در لیتر به آن اضافه و به مدت 30 min دقیقه به هم زده شد. غلظت اریتروماکسین قبل و پس از قرار گرفتن در معرض تابش نور مرئی در حضور نانوکامپوزیت سنتز شده با اسپکتروسکوپی UV-Vis در طول موج 289 nm نانومتر اندازه‌گیری شد. شایان ذکر است جداسازی کامل مواد فتوکاتالیست با سانتریفیوژ با سرعت 5000 rpm به مدت 20 min دقیقه انجام گردید.

نحوه محاسبات درصد تخریب

به منظور تعیین میزان تخریب آلاینده توسط فتوکاتالیست و در نتیجه محاسبه کارایی آن، در ابتدا طیف جذبی اریتروماکسین در محدوده طول موج $240-340\text{ nm}$ نانومتر رسم گردید تا طول موج ماکسیمم ترکیب معلوم شود. میزان جذب هر نمونه در طول موج ماکسیمم (298 nm نانومتر) متناسب با غلظت اریتروماکسین می‌باشد. بعد از اضافه کردن فتوکاتالیست به محلول اریتروماکسین و هم زدن، از محلول تحت تابش دهی در زمان‌های مختلف نمونه برداری و پس از سانتریفیوژ کردن به مدت 20 min دقیقه، جذب نمونه قرائت شد و از طریق معادله زیر درصد تخریب محاسبه گردید.

$$\%R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

تشکیل فاز آناز تیتانیوم و همچنین گرافن در 2θ حدود ۲۶ ارتباط داد که با هم همپوشانی کرده و پیک نسبتاً پهن را تشکیل داده‌اند. همچنین SiO_2 در گستره‌ی پراش از ۳۰ تا ۶۰ دارای پیک‌هایی می‌باشد که با قله‌های TiO_2 و rGO همپوشانی دارد.



شکل ۲- الگوی XRD (الف) نمونه‌های استاندارد TiO_2 ، SiO_2 و (ب) گرافن اکسید و نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$

Figure 2- XRD pattern a) Standard samples of TiO_2 , SiO_2 and b) Graphene oxide and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$ nanocomposite

به منظور بررسی اثر مدت زمان تابش بر راندمان فرایند تخریب آلاینده، تخریب فتوکاتالیزوری محلول ۲۵ میلی گرم در لیتر اریترومیاسین در حضور ۳۰ میلی گرم از $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$ و ۵ میلی گرم در لیتر از هیدروژن پراکسید در pH خنثی مطالعه گردید. نتایج در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. همانگونه که مشاهده می‌گردد بیش از ۸۰ درصد از اریترومیاسین در ۷۵ دقیقه از شروع فرایند فتوکاتالیزوری تخریب شده و بعد از گذشت ۱۴۰ دقیقه اریترومیاسین به صورت کامل (بیش از ۹۹٪) حذف گردیده است. البته به منظور اطمینان از نقش فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت در فرایند تخریب فتوشیمیایی اریترومیاسین، مطالعات در شرایط گوناگون از جمله حضور فتوکاتالیست بدون تابش، هیدروژن پراکسید بدون حضور کاتالیست و نانوکامپوزیت بدون حضور نور نیز بررسی گردید. نتایج بررسی میزان تخریب اریترومیاسین در این شرایط به ترتیب برابر ۱۷٪، ۱۹٪ و ۲۷٪ به دست آمد. این نتایج مبین این واقعیت است که به منظور تخریب فتوشیمیایی

در ادامه شناسایی و تعیین ساختار نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$ نمونه، مورد آزمون طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) قرار گرفت. هر یک از پیک‌های نشان داده شده در شکل ۴ با انرژی پراش اشعه ایکس یک اتم خاص اختصاص دارد. پیک‌های با ارتفاع بیشتر به معنی غلظت بیشتر عنصر مدنظر در نمونه است. همان‌طور که در شکل ۴ و اطلاعات درج شده در گوشه شکل دیده می‌شود، عناصر تیتانیوم با میانگین درصد اتمی ۱۹/۰۹، سیلیسیوم با میانگین درصد اتمی ۱۲/۶۹، اکسیژن با میانگین درصد اتمی ۳۶/۵۶ و کربن با میانگین درصد اتمی ۳۱/۶۶ در نانوکامپوزیت مذکور وجود دارند. همچنین آزمون نقشه‌برداری (Mapping) نیز تاییدکننده حضور عناصر مذکور و نحوه توزیع آن‌ها در نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$ می‌باشد.

بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر راندمان تخریب

اثر مدت زمان تابش

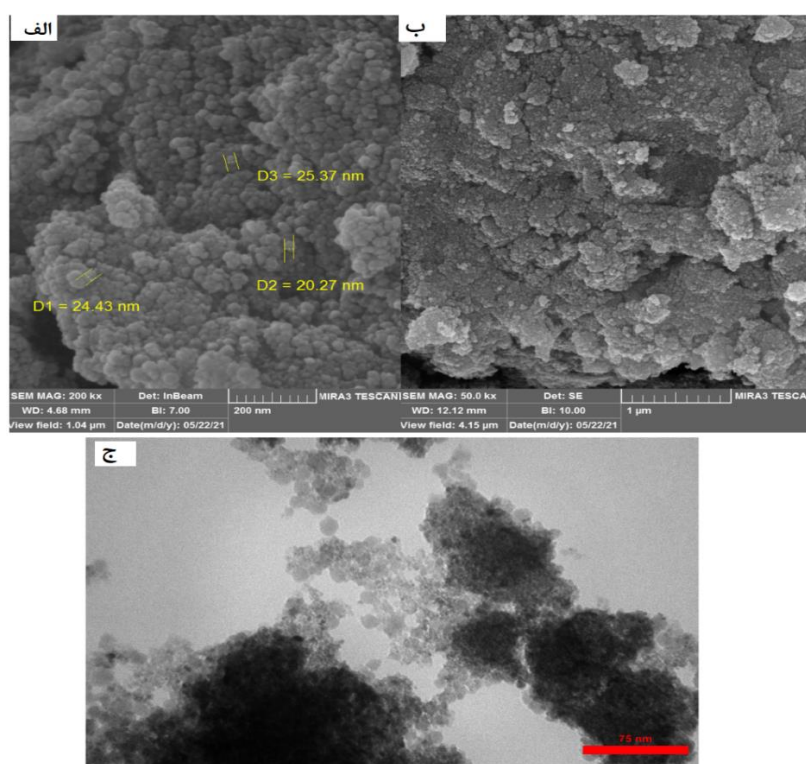
اثر غلظت هیدروژن پراکسید

تأثیر غلظت هیدروژن پراکسید در تخریب فتوکاتالیزوری اریتروماکسین در محدوده صفر تا ۹ میلی مولار مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۷ نتایج حاصل از این بررسی را نشان می دهد. با افزایش غلظت هیدروژن پراکسید از صفر تا ۵ میلی گرم برلیتر راندمان حذف از ۳۷٪ به حدود ۱۰۰٪ افزایش یافت. ولیکن، با افزودن غلظت های بالاتری از هیدروژن پراکسید راندمان حذف کاهش یافته و به حدود ۸۳٪ می رسد. با توجه به نتایج به دست آمده غلظت ۵ میلی گرم برلیتر از هیدروژن پراکسید به عنوان مقدار بهینه برای ادامه فرایند در نظر گرفته شد.

اریتروماکسین حضور هر سه جزء نانوکامپوزیت، هیدروژن پراکسید و نور ضروری می باشد.

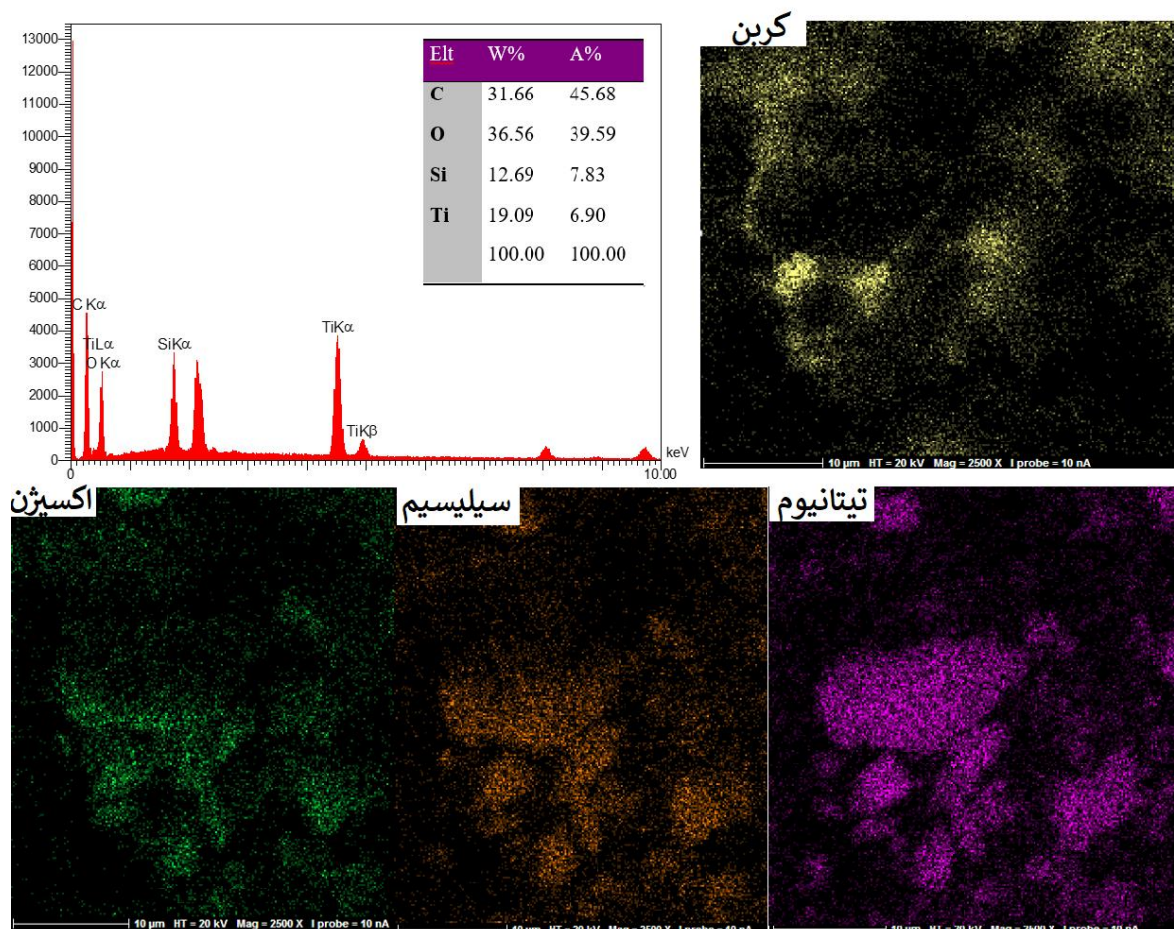
اثر pH

کارایی فرایند فتوکاتالیستی تخریب اریتروماکسین در محلول های اسیدی، خنثی و بازی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. به این منظور pH اولیه محلول در سه مقدار ۵، ۷ و ۹ تنظیم گردید. نتایج این مطالعه نشان داد در محیط خنثی کارایی فتوکاتالیست نسبت به دو pH دیگر مناسب تر بوده و تخریب آلاینده از سینتیک بالاتری برخوردار بود درحالیکه با تغییر pH در هر دو جهت اسیدی و بازی هم راندمان تخریب و هم سینتیک فرایند کاهش یافت. لذا، pH=۷ به عنوان مقدار بهینه برای ادامه بررسی ها در نظر گرفته شد.

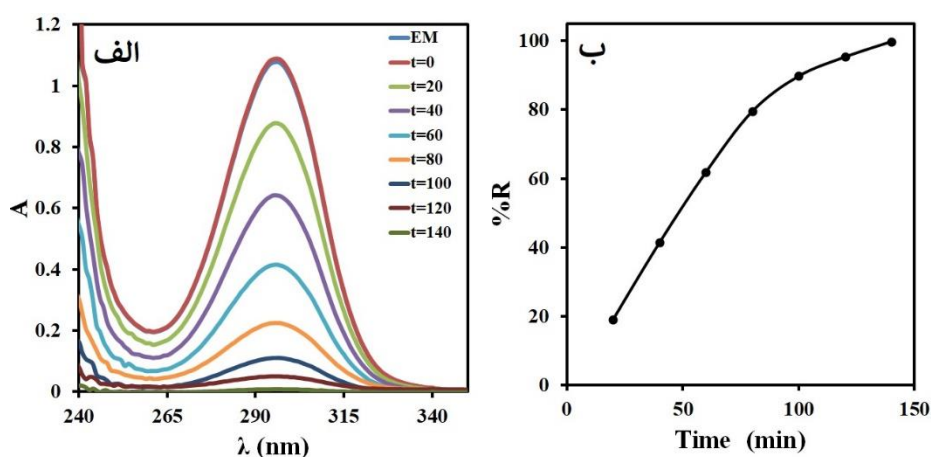


شکل ۳- تصاویر FE-SEM نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$ در بزرگنمایی های الف) ۲۰۰ kx و ب) ۵۰ kx، و ج) تصویر TEM نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$

Figure 3- FE-SEM images of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$ nanocomposite in magnifications a) 200 kx and b) 50 kx, and c) TEM image of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$ nanocomposite



شکل ۴- آنالیز EDS و تصاویر نقشه برداری نانوکامپوزیت TiO₂/SiO₂/rGO
Figure 4 - EDS analysis and mapping images of nanocomposite TiO₂/SiO₂/rGO



شکل ۵- الف) طیف مرئی-فرا بنفش ۲۵ میلی گرم برلیتر اریترومایسین در حضور ۳۰ میلی گرم از TiO₂/SiO₂/rGO و ۵ میلی مولار از هیدروژن پراکسید در طی فرایند تخریب فتوکاتالیزوری در زمانهای مختلف ب) درصد تخریب اریترومایسین در مدت زمانهای مختلف

Figure 5- a) Visible-ultraviolet spectrum 25 mg/L erythromycin in the presence of 30 mg of TiO₂/SiO₂/rGO and 5 mM of hydrogen peroxide during the process of photocatalytic degradation at different times b) Percentage of erythromycin degradation at different times

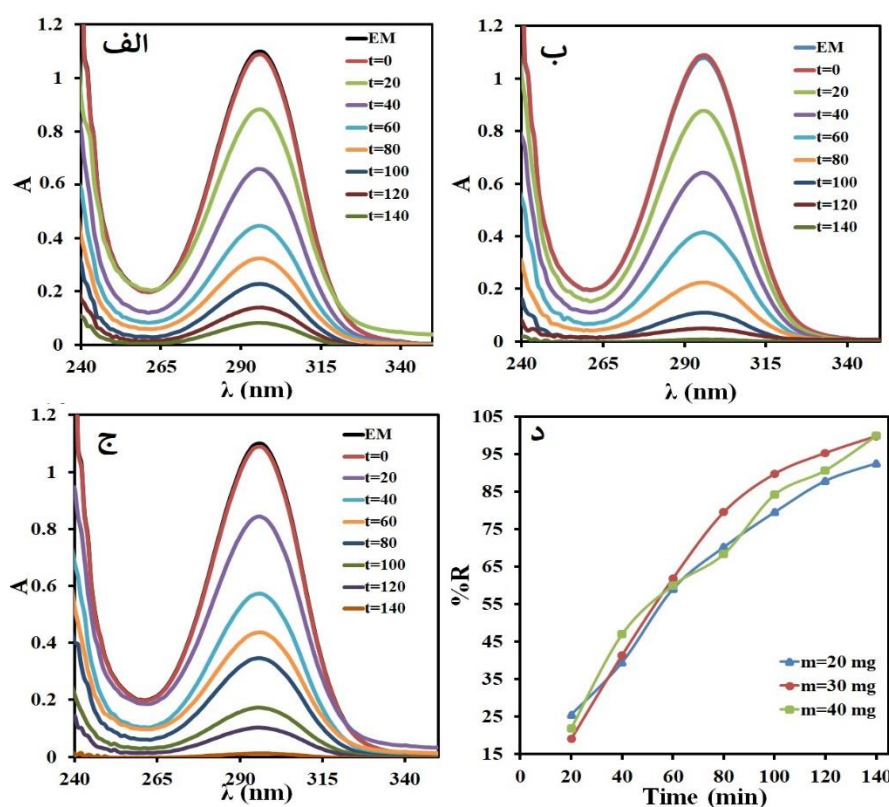
تابش در محدوده مرئی باشد. با توجه به باند گپ بزرگ TiO_2 ، حضور تابش فرابنفش به منظور فعالسازی عملکرد فتوشیمیایی آن ضروریست زیرا پرتو نور در ناحیه تابش مرئی انرژی لازم برای ایجاد فعالیت کاتالیزوری TiO_2 را ندارد [۳].

مقایسه اثر کاتالیزوری TiO_2 و نانوکامپوزیت

$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$

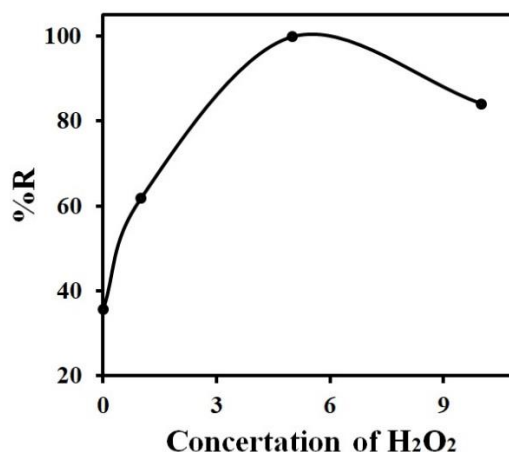
به منظور بررسی تأثیر نانوذرات SiO_2 و rGO بر عملکرد فتوشیمیایی TiO_2 ، راندمان حذف فتوشیمیایی اریترومایسین در شرایط بهینه در حضور نانوذرات TiO_2 سنتزی و نانوکامپوزیت سنتزی مطالعه گردید. نتایج بررسی راندمان حذف پس از گذشت ۱۴۰ دقیقه، نشان داد در شرایطی که حذف اریترومایسین در حضور نانوکامپوزیت بیشتر از ۹۹٪ انجام می شود، راندمان حذف در حضور TiO_2 بسیار ناچیز و کمتر از ۴٪ می باشد.

هرچند فعالیت کاتالیزوری TiO_2 اثبات شده است ولی راندمان تخریب بسیار ناچیز اریترومایسین در این مورد می تواند ناشی از



شکل ۶- طیف مرئی-فرابنفش ۲۵ میلی گرم بر لیتر اریترومایسین در حضور ۵ میلی مولار از هیدروژن پراکسید و مقادیر مختلفی از $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$ (الف) ۲۰ میلی گرم، (ب) ۳۰ میلی گرم و (ج) ۴۰ میلی گرم (د) درصد تخریب اریترومایسین در حضور مقادیر مختلف از $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$

Figure 6- Visible-ultraviolet spectrum 25 mg/L erythromycin in the presence of 5 mM of hydrogen peroxide and various amounts of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$ a) 20 mg, b) 30 mg and c) 40 Mg d) Percentage of erythromycin degradation in the presence of different amounts of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$



شکل ۷- اثر غلظت هیدروژن پراکسید در تخریب فتوکالیزوری ۲۵ میلی گرم بر لیتر اریترومايسين در حضور ۳۰ میلی گرم نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$ و $\text{pH}=7$ بعد از ۱۴۰ دقیقه تابش

Figure 7- Effect of hydrogen peroxide concentration on photocatalytic degradation of 25 mg / l erythromycin in the presence of 30 mg $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$ nanocomposite and $\text{pH} = 7$ after 140 minutes irradiation

بحث

می باشد. تمامی این شواهد دلیلی برقرار گرفتن SiO_2 و TiO_2 بر سطح rGO شده است. تصاویر FE-SEM نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$ تائید می کند که نانو ذرات SiO_2 و TiO_2 دارای مورفولوژی کروی و ابعاد ۲۰ تا ۳۰ نانومتر بوده که بر روی صفحات گرافن توزیع شده اند. تصاویر FE-SEM نیز به خوبی سنتز نانو ذرات بر سطح گرافن اکسید احیاء شده را نشان می دهد. طیف سنجی EDS دلیل دیگری بر وجود عناصر تیتانیوم، سیلیس، اکسیژن و کربن به ترتیب با میانگین درصد اتمی ۱۹/۰۹، ۱۲/۶۹، ۳۶/۵۶ و ۳۱/۶۶ در نانوکامپوزیت مذکور هست. همچنین آزمون نقشه برداری نیز تائید کننده حضور عناصر مذکور در نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$ می باشد.

به منظور دستیابی به بالاترین راندمان حذف فتوشیمیایی اریترومايسين به عنوان آلاینده در محیط های آبی پارامترهای مؤثر بر فرایند از جمله pH ، مدت زمان تابش، میزان کاتالیست و غلظت هیدروژن پراکسید بهینه سازی می کردند. مدت زمان تابش نور از پارامترهای مهم عملیاتی در طراحی یک فرایند فتواکسیداسیون موفق محسوب می شود. نتایج مطالعه اثر مدت زمان تابش نشان

فعالیت های کاتالیزوری هر کاتالیست تابع ویژگی های سطح، مورفولوژی و اندازه ذرات آن می باشد. به منظور بررسی موفقیت در سنتز نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$ مشخصات سطح، توسط تکنیک های مختلف بررسی گردید. در طیف FT-IR پیک های مشاهده شده در نواحی 1635 ، 1115 ، 956 و 540 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کشش $\text{C}=\text{O}$ ، ارتعاشی نامتقارن $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ، ارتعاش کششی $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ و ارتعاش کششی $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ می باشند. آنالیز XRD برای دو نمونه گرافن اکسید و نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$ وجود پیک مشخصه گرافن اکسید را در $2\theta = 12^\circ$ نشان می دهد که در مرحله بعدی سنتز که همراه با قرار گرفتن TiO_2 و SiO_2 بر سطح نانورقه های گرافن است جابجا شده و در موقعیت $2\theta = 26^\circ$ قرار می گیرد که دلیلی بر احیا شدن گرافن اکسید و تشکیل rGO می باشد. مقایسه پیک های مشاهده شده در طیف پراش اشعه ایکس نانوکامپوزیت سنتزی با کد رفرنس ۹۸-۱۰-۶۸۶۰ حضور فاز آناتاز TiO_2 را تائید می کند که مربوط به فرم کریستالی تیتانیوم با فعالیت نوری

داد با افزایش زمان واکنش فتوکاتالیزوری تخریب اریتروماکسین، راندمان حذف افزایش یافته و در ۱۴۰ دقیقه این واکنش کامل می‌گردد. با افزایش زمان گونه‌های فعال تولید شده در سطح فتوکاتالیست، زمان بیشتری برای تماس با آلاینده و انجام واکنش-های اکسیداسیون تخریبی خواهند داشت. نتایج مشابهی در مطالعات دیگر محققین نیز گزارش شده است [۲۲، ۱۸].

تعیین میزان بهینه کاتالیست در هر فرایند کاتالیزوری ضروریست. در این تحقیق با افزایش میزان کاتالیست از ۲۰ به ۳۰ میلی‌گرم سرعت و راندمان تخریب افزایش یافت و روند تغییرات راندمان حذف نسبت به زمان از یک الگوی منظمی تبعیت می‌کند. در حضور ۴۰ میلی‌گرم از کاتالیست، راندمان حذف آنالیت درواکنش فتوکاتالیزوری مذکور بعد از گذشت ۱۴۰ دقیقه از شروع تابش کامل شد ولی روند تغییرات راندمان حذف نسبت به زمان دارای افت و خیزهایی بود. با افزایش میزان نانوکامپوزیت، مساحت کلی سطح کاتالیست، افزایش یافته و در نتیجه راندمان جذب فتون بهبود می‌یابد که به تبع آن تولید جفت الکترون-حفره افزایش می‌یابد که خود منجر به افزایش تولید رادیکال‌های فعال و افزایش تخریب می‌گردد. ولیکن افزایش مقادیر بیشتر کاتالیست از یکطرف می‌تواند موجب تجمع نانوذرات و لذا، ته‌نشین شدن کاتالیست گردد و از طرفی می‌تواند موجب پراکندگی نور و کاهش نفوذ نور در کاتالیست شود که در نهایت منجر به کاهش راندمان تخریب می‌گردد. مطالعه صبحی و همکارانش در حذف فتوکاتالیستی سفتریاکسون نیز نشان داد با افزایش میزان کاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ از ۰/۵ تا ۲ گرم در لیتر راندمان واکنش افزایش می‌یابد ولی افزایش بیشتر مقدار کاتالیزور منجر به کاهش راندمان می‌شود. نتایج مشابهی توسط زکوکولوتاکیس و پازوکی نیز گزارش شده است [۲۲، ۱۸].

pH محلول با تأثیر بر بار سطحی آلاینده و کاتالیست و برخی اوقات مورفولوژی کاتالیست و حتی تجمع آن، نقش مهمی در راندمان فرایند دارد. بررسی تأثیر pH در این مطالعه در محدوده‌های اسیدی، خنثی و بازی انجام گرفت. نتایج نشان داد بهترین راندمان حذف در محیط خنثی حاصل می‌گردد و هرگونه تغییر در pH چه اسیدی و چه بازی می‌تواند موجب کاهش راندمان حذف گردد. در محدوده $6/2 < \text{pH} < 8/5$ ، اریتروماکسین دارای بار مثبت و کاتالیست دارای بار منفی می‌باشد. بنابراین جاذبه الکتروستاتیک موجب برهمکنش جذبی مابین آلاینده و کاتالیست شده که می‌تواند موجب افزایش راندمان حذف گردد. در محیط‌های اسیدی بار سطحی کاتالیست مثبت شده و لذا دافعه الکتروستاتیک بر راندمان حذف تأثیر معکوس دارد و در محیط‌های بازی اریتروماکسین دارای بار سطحی منفی شده و مجدداً دافعه الکتروستاتیک ناشی از هم نام بودن بارهای سطحی کاتالیست و آلاینده موجب کاهش راندمان حذف می‌گردد.

اثر غلظت هیدروژن‌پراکسید بر راندمان حذف از دیگر پارامترهایی است که بهینه‌سازی شد. با افزایش غلظت هیدروژن-پراکسید تا ۵ میلی‌گرم در لیتر راندمان حذف افزایش و فراتر از آن شاهد کاهش راندمان حذف بودیم. کاهش راندمان حذف می‌تواند ناشی از تخریب رادیکال‌های فعال و حفره‌های تولید شده در سطح کاتالیست طی فرایند فتوشیمیایی توسط هیدروژن-پراکسید اضافی باشد. مطالعات انجام شده توسط پازوکی و همکاران [۱۱]، زکوکولوتاکیس و همکاران [۲۲] و کای و همکاران [۱۸] نیز نشان داد افزایش غلظت هیدروژن‌پراکسید تا یک حدی می‌تواند تأثیر مثبت در راندمان حذف داشته و آن را افزایش دهد ولی در غلظت‌های بالاتر اثر آن معکوس می‌گردد. مطالعات متعددی در خصوص استفاده از کاتالیست‌هایی برپایه TiO_2 به منظور حذف آلاینده‌های گوناگون گزارش شده است.

اسرافیلی و همکارانش از نانوذرات مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ به منظور تخریب فوتوشیمیایی متروانیدازول استفاده کردند. شرایط بهینه دوز کاتالیست $1/5$ گرم بر لیتر، $\text{pH}=8$ ، مدت زمان تابش نور فرابنفش معادل 180 دقیقه و غلظت آلاینده 40 میلی گرم بر لیتر را به گزارش داده‌اند [۲۳].

منصوریان و همکارانش از نانوکامپوزیت $\text{CeO}@\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ به عنوان کاتالیست در تخریب فوتوشیمیایی و فتوسونوشیمیایی فلوروپیروس استفاده نموده و به ترتیب راندمان تخریب $81/1\%$ و $90/8\%$ گزارش نمودند [۲۴].

در زمینه استفاده از TiO_2 و سایر ترکیبات آن در تخریب فوتوشیمیایی اریتروماکسین توسط محققین متعدد مطالعاتی ارائه شده است. زکوکولوتاکیس و همکاران کارایی ده TiO_2 تجاری را در تخریب فتوکاتالیستی اریتروماکسین در حضور تابش UV-A در سال 2010 بررسی کردند و بهترین میزان تخریب اریتروماکسین در حضور نمونه تجاری دگوسا-P25 که حاوی نسبت آنتاز به روتیل معادل 75 به 25 می باشد به دست آوردند. راندمان تخریب 90% در شرایط بهینه شامل غلظت اولیه اریتروماکسین 10 میلی گرم در لیتر، زمان تابش 90 دقیقه و میزان کاتالیست 250 میلی گرم در لیتر به دست آمد [۲۲].

تخریب فتوکاتالیزوری اریتروماکسین تحت نور مرئی و کاتالیست TiO_2 اصلاح شده توسط روی فتالوسیانین در سال 2014 توسط ویگنش و همکاران نیز گزارش شد. نتایج بررسی آن‌ها نشان داد فعالیت کاتالیزوری تیتانیم اکسید-روی فتالوسیانین $74/21\%$ می باشد که در مقایسه با اثر TiO_2 ($31/57\%$) بسیار بالاتر می باشد [۲۵].

همچنین پازوکی و همکاران در سال 2018 با دوپ کردن نقره در TiO_2 سعی در افزایش عملکرد فتوکاتالیزوری TiO_2 در تخریب اریتروماکسین داشتند. نتایج بررسی‌های آن‌ها نشان داد تحت شرایط بهینه ($7/4$ pH ، غلظت اولیه اریتروماکسین 10 میلی گرم بر لیتر، میزان کاتالیست $1/5$ گرم بر لیتر با تابش نور UV-C به مدت 240 دقیقه

راندمان حذف $65/4\%$ حاصل می گردد. با افزودن 10 میلی گرم بر لیتر هیدروژن پراکسید به محلول راندمان حذف به $89/3\%$ می رسد [۱۸].

همانگونه که مشاهده می شود با مقایسه شرایط عملیاتی و راندمان‌های حذف گزارش شده در سایر کارهای تحقیقاتی با آنچه در این مطالعه به دست آمده است ($\text{pH} = 7$ ، غلظت اولیه اریتروماکسین 25 میلی گرم بر لیتر، میزان کاتالیست 30 میلی گرم، با تابش نور مرئی به مدت 140 دقیقه، راندمان حذف 99%)، برتری فتوکاتالیست سنتزی در این تحقیق در تخریب فتوکاتالیزوری اریتروماکسین واضح و مشهود می باشد. شایان ذکر است این مطالعه نیز شبیه هر مطالعه دیگر دارای محدودیتها و کاستیهایی نیز باشد. در روش پیشنهادی از راکتور غوطه‌وری جهت انجام فرایند حذف فوتوشیمیایی اریتروماکسین استفاده گردید لذا می توان از معایب روش؛ به مرحله جداسازی نانوکامپوزیت از محلول تصفیه شده اشاره کرد. با مغناطیسی نمودن نانوکامپوزیت شاید بتوان مرحله جداسازی را با استفاده از مغناطیس خارجی به صورت ساده تر انجام داد. ولی لازمست مطالعات کامل در این مورد انجام شود تا از کارایی نانوکامپوزیت با وارد شدن ذرات مغناطیسی در ساختار آن اطمینان حاصل نمود.

نتیجه گیری

در این مطالعه نانوفتوکاتالیست جدید بر پایه TiO_2 به روش سل-ژل سنتز گردید. به منظور مطالعه مورفولوژی و ساختار نانوکامپوزیت از تکنیک‌های FT-IR، TEM، EDS، XRD و FE-SEM استفاده گردید. نتایج بررسی‌ها موفقیت آمیز بودن سنتز $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$ را تأیید نمود. در ادامه عملکرد نانوکامپوزیت سنتز شده در تخریب فوتوشیمیایی اریتروماکسین در حضور تابش مرئی بررسی گردید و پارامترهای مؤثر بر فرایند فتوکاتالیزوری از جمله مدت زمان تابش، میزان کاتالیست، pH محلول و غلظت هیدروژن پراکسید به روش یک فاکتور در یک زمان بهینه سازی

بیش از ۹۹٪ توسط $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$ تحت شرایط بهینه بود که نشان‌دهنده موفقیت چشمگیر در بهبود عملکرد فتوکاتالیست سنتزی بر پایه TiO_2 می‌باشد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند از حمایت‌های معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی در انجام این تحقیق قدردانی و تشکر نمایند.

References

- 1- Yang X, Chen Z, Zhao W, Liu C, Qian X, Zhang M, et al. Recent advances in photodegradation of antibiotic residues in water. *Chemical Engineering Journal* 2020; 405:126806. doi.org/10.1016/j.cej.2020.126806.
- 2- Malakootian M, Nasiri A, Amiri Gharaghani M. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin antibiotic by TiO_2 nanoparticles immobilized on a glass plate. *Chemical Engineering Communications* 2020; 207(1):56-72.
- 3- Guo Q, Zhou C, Ma Z, Yang X. Fundamentals of TiO_2 photocatalysis: concepts, mechanisms, and challenges. *Advanced Materials* 2019; 31(50):1901997.
- 4- Bobirić C, Bobirić L, Râpă M, Matei E, Predescu AM, Orbeci C. Photocatalytic degradation of ampicillin using PLA/ TiO_2 hybrid nanofibers coated on different types of fiberglass. *Water* 2020; 12(1):176.
- 5- Li F, Kang Y, Chen M, Liu G, Lv W, Yao K, et al. Photocatalytic degradation and removal mechanism of ibuprofen via monoclinic BiVO_4 under simulated solar light. *Chemosphere* 2016; 150:139-44.
- 6- Ajmal A, Majeed I, Malik RN, Idriss H, Nadeem MA. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO_2 based photocatalysts: a comparative overview. *Research Advances* 2014; 4(70):37003-26.
- 7- Leal JF, Cruz SM, Almeida BT, Esteves VI, Marques PA, Santos EB. TiO_2 -rGO

شد. در غلظت ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر از اریترومايسين، $\text{pH} = 7$ ، ۳۰ میلی‌گرم کاتالیست و غلظت ۵ میلی‌مولار از هیدروژن پراکسید، تابش نور مرئی به مدت ۱۴۰ دقیقه موجب حذف کامل اریترومايسين گردید. به‌منظور بررسی تأثیرگذاری حضور SiO_2 و گرافن اکسید بر عملکرد فتوکاتالیزوری TiO_2 ، راندمان حذف اریترومايسين در حضور دو فتوکاتالیست TiO_2 و نانوکامپوزیت سنتزی $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{rGO}$ مقایسه گردید. نتایج بیانگر افزایش راندمان حذف اریترومايسين از کمتر از ۴٪ در حضور TiO_2 به nanocomposite as an efficient catalyst to photodegrade formalin in aquaculture's waters,

- under solar light. *Environmental Science: Water Research & Technology* 2020; 6(4):1018-27.
- 8- Chen D, Cheng Y, Zhou N, Chen P, Wang Y, Li K, et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO_2 -based photocatalysts: A review. *Journal of Cleaner Production* 2020; 268(20):121725. doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121725.
 - 9- Chen Y, Xiang Z, Wang D, Kang J, Qi H. Effective photocatalytic degradation and physical adsorption of methylene blue using cellulose/GO/ TiO_2 hydrogels. *Research Advances* 2020; 10(40):23936-43.
 - 10- Čizmić M, Ljubas D, Rožman M, Ašperger D, Čurković L, Babić S. Photocatalytic degradation of azithromycin by nanostructured TiO_2 film: kinetics, degradation products, and toxicity. *Materials* 2019; 12(6):873. doi.org/10.3390/ma12060873.
 - 11- Pazoki M, Ghasemzadeh R, Yavari M, Abdoli MA. Analysis of photocatalyst degradation of erythromycin with titanium dioxide nanoparticle modified by silver. *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran* 2018 ;37(1):63-72 (In Persian).
 - 12- Pino E, Calderón C, Herrera F, Cifuentes G, Arteaga G. Photocatalytic degradation of aqueous Rhodamine 6G using supported TiO_2 catalysts. A model for the removal of organic contaminants from aqueous samples. *Frontiers in Chemistry* 2020; 8:365. doi.org/10.3389/fchem.2020.00365.
 - 13- Yu M, Yu T, Chen S, Guo Z, Seok I. A facile synthesis of Ag/ TiO_2 /rGO nanocomposites with

enhanced visible light photocatalytic activity. *ES Materials & Manufacturing* 2020; 7(6):64-69.

14- Balli B, Demirkan B, Sen B, Sen F. Photocatalysts for Artificial Photosynthesis. *Nanophotocatalysis and Environmental Applications* 2019; 31:103-123.

15- Friedmann D, Hakki A, Kim H, Choi W, Bahnemann D. Heterogeneous photocatalytic organic synthesis: state-of-the-art and future perspectives. *Green Chemistry* 2016; 18(20):5391-411.

16- Reischauer S, Pieber B. Emerging concepts in photocatalytic organic synthesis. *Iscience* 2021; 24(3):102209. doi.org/10.1016/j.isci.2021.102209.

17- Alborno L, da Silva S, Bortolozzi J, Banús E, Brussino P, Ulla M, et al. Degradation and mineralization of erythromycin by heterogeneous photocatalysis using SnO_2 -doped TiO_2 structured catalysts: Activity and stability. *Chemosphere* 2021; 268:128858.

doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128858.

18- Cai Q, Hu J. Effect of UVA/LED/ TiO_2 photocatalysis treated sulfamethoxazole and trimethoprim containing wastewater on antibiotic resistance development in sequencing batch reactors. *Water Research* 2018; 140:251-60.

19- Khaloo SS, Ahmadi Marzaleh M, Kavousian M, Bahramzadeh Gendeshmin S. Graphene oxide coated wad as a new sorbent in fixed bed column for the removal of crystal violet from contaminated water. *Separation Science and Technology* 2016; 51(1):1-10.

20- Rani S, Garg A, Singh N. Photocatalytic Degradation and Mineralization of Amoxicillin and Ofloxacin Using TiO_2 - SiO_2 Composites. *Toxicological & Environmental Chemistry* 2021. doi.org/10.1080/02772248.2021.1931214.

21- Joni I, Nulhakim L, Vanitha M, Panatarani C, editors. Characteristics of crystalline silica (SiO_2) particles prepared by simple solution method using sodium silicate (Na_2SiO_3) precursor. *Journal of Physics: Conference Series*; 2018: 1080. doi.org/10.1088/1742-6596/1080/1/012006

22- Xekoukoulotakis NP, Xinidis N, Chroni M, Mantzavinos D, Venieri D, Hapeshi E, et al. UV-A/ TiO_2 photocatalytic decomposition of erythromycin in water: Factors affecting

mineralization and antibiotic activity. *Catalysis Today* 2010; 151(1-2):29-33.

23- Esrafil A, Khosravi S, Gholami M, Farzadkia M, Abdorahimi G. Photocatalytic removal of metronidazole using magnetic TiO_2 nanocatalyst ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$): Synthesis, characterization, and operational parameters. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences* 2018; 27(159):97-115 (In Persian).

24. Mansourian R, Mousavi SM, Alizadeh S, Sabbaghi S. $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nanocatalyst for the photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of chlorpyrifos. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 2021. doi.org/10.1002/cjce.24157.

25. Vignesh, K., M. Rajarajan, and A. Suganthi, Photocatalytic degradation of erythromycin under visible light by zinc phthalocyanine-modified titania nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2014. 23: 98-103.