

بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت سه تایی (نقره/نانوورقه‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید/گرافن‌اکسید کاهش یافته) به منظور تخریب آنتی بیوتیک تتراسایکلین و مدل‌سازی فرایند با سیستم استنتاج فازی-عصبی تطبیقی

فاطمه سادات طباطبائی یزدی^۱، آزاده ابراهیمیان پیربازاری^{۱*}، فاطمه اسماعیلی خلیل‌سرایبی^{۱*}، ندا گیلانی^۲

۱. دانشکده فنی فومن، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، فومن، ایران

۲. دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۲۷ آبان ۱۳۹۹

دریافت پس از اصلاح: ۸ آذر ۱۳۹۹

پذیرش نهایی: ۳ بهمن ۱۳۹۹

کلمات کلیدی:

فوتوکاتالیست

نانوورقه‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید

نقره

گرافن

آنتی بیوتیک تتراسایکلین

سیستم استنتاج فازی-عصبی تطبیقی

چکیده

در این تحقیق، نانوکامپوزیت‌های سه تایی $Ag/rGO-TiO_2(x)$ از طریق پخش نوری مقادیر مختلف نقره (نانوذرات پلاسmoni) بر روی نانوورقه‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید (TNs) ترکیب شده با گرافن‌اکسید کاهش یافته (rGO) سنتز شدند. تکنیک‌های مختلفی از جمله XRD، FESEM/EDX، TEM، DRS و Raman برای شناسایی ساختاری و مورفولوژیکی نانوکامپوزیت‌های سنتز شده به کار گرفته شدند. آزمایش‌های تخریب فوتوکاتالیستی تتراسایکلین در حضور ۷۵ میلی‌گرم از نمونه‌های سنتز شده در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آبی تتراسایکلین با غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر تحت نور مرئی انجام شدند. بهترین عملکرد فوتوکاتالیستی مربوط به نانوکامپوزیت سه تایی $Ag/rGO-TiO_2(0.076)$ (سنتز شده در حضور ۰/۰۷۶ گرم نقره نیترات)، با درصد تخریب ۵۲/۵۶ بود که می‌توان آن را به رزونانس پلاسمونیک نانوذرات نقره نسبت داد. درصد حذف تتراسایکلین توسط نانوورقه‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید خالص (TNs) در شرایط مشابه ۳۷/۹۳ درصد بود. برای مدل‌سازی و پیش‌بینی فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های سه تایی سنتز شده از سیستم استنتاج فازی-عصبی تطبیقی (ANFIS) استفاده شد.

* عهده دار مکاتبات

حقوق ناشر محفوظ است.

aebrahimian@ut.ac.ir
f.esmaeili.kh@ut.ac.ir

۱- مقدمه

امروزه داروها به عنوان گروهی از آلاینده‌ها به دلیل مصرف مکرر و پایداری در محیط زیست حتی در غلظت‌های پایین مورد توجه می‌باشند. نگرانی اصلی در رابطه با آنتیبیوتیک‌ها، مربوط به افزایش مقاومت باکتریایی آن‌ها در محیط زیست است [۱]. از خانواده آنتی بیوتیک‌ها، تتراسایکلین به طور گسترده‌ای در تولید داروهای انسانی و دامپزشکی استفاده می‌شود و پس از مصرف بیش از ۷۰ درصد از آن به شکل فعال در محیط زیست دفع و منتشر می‌شود [۲]. طبق یافته‌های محققان، مقدار تتراسایکلین در پساب تصفیه‌خانه‌های فاضلاب و رودخانه- هادرانگلستان ۱۰۰۰ نانوگرم‌لیتر [۳] و در تهران، بیشترین غلظت باقی‌مانده تتراسایکلین در آب‌های سطحی و زیرزمینی اطراف مزارع حیوانات در ایستگاه نمونه‌برداریافت‌آباد ۹/۳ نانوگرم بر لیتر گزارش شده است [۴]. اکثر روش‌های رایج تصفیه پساب قادر به حذف موثر آنتیبیوتیک‌تتراسایکلین نیستند، در نتیجه استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته برای دستیابی به تخریب بالا و معدنی‌سازی تتراسایکلین موجود در آب‌ها مطرح شده‌است. از میان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، فرایند فوتوکاتالیستی، فرایندی مقرون به صرفه، کارآمد، سازگار با محیط زیست و پایدار برای تصفیه محسوب می‌شود [۵، ۲]. تیتانیوم‌دی‌اکسید نسبت به سایر نیمه‌رساناهای متداول مورد استفاده در فرایند فوتوکاتالیستی، بسیار نزدیکتر به یک نیمه- رسانای ایده‌آل می‌باشد. با این حال، با برخی مشکلات مانند نوار جدایش پهن، کارایی پایین تحت نور مرئی و ترکیب مجدد سریع جفت الکترون-حفره^۱ روبرو است [۶]. بسیاری از مطالعات به بررسی مورفولوژی تیتانیوم‌دی‌اکسید به منظور بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی پرداخته‌اند. اخیراً، نانوورقه‌های تیتانیوم‌دی- اکسید^۲ به جهت سطح ویژه بالا و خواص منحصر به فرد مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند؛ درحالی‌که تاکنون سنتز نانو ساختار- های دوبعدی به ندرت گزارش شده است [۷]. همچنین، به منظور بهبود خواص تیتانیوم‌دی‌اکسید از روش‌هایی مانند دوپینگ با فلزات نجیب و ترکیب با مواد کربنی می‌توان استفاده کرد که در نهایت منجر به دستیابی به فعالیت فوتوکاتالیستی

بالاتری با استفاده از نور مرئی (که قسمت اعظم طیف نور خورشید می‌باشد) می‌شود. استفاده از نقره (به عنوان یکی از نانوذرات پلاسما) برای تشکیل اتصالات ناهمگن در فوتوکاتالیست‌ها به دلیل دارا بودن خاصیت رزونانس پلاسما سطحی محلی^۳ (LSPR) مورد توجه قرار گرفته است. پراکندگی غیرتشنشعی انرژی پلاسما می‌تواند حامل‌های داغی با انرژی بیشتری نسبت به برانگیختگی حرارتی تولید کند. با پخش نوری^۴ نانوذرات نقره پلاسما بر روی سطح تیتانیوم- دی‌اکسید و حضور الکترون‌های داغ^۵ تزریق شده به نیمه‌رسانا از نقره به دلیل دارا بودن خاصیت LSPR می‌توان فعالیت فوتوکاتالیستی تحت نور مرئی را بهبود بخشید. به عبارت دیگر، الکترون‌های تزریق شده در نیمه‌رسانا را همچنان می‌توان به عنوان حامل‌هایی با سطح انرژی بالاتر نسبت به سطح انرژی نوار هدایت^۶ آن در نظر گرفت [۸]. ترکیب TiO₂ با گرافن می‌تواند منجر به باریک شدن نوار جدایش، سرعت بخشیدن به جدایش الکترون-حفره و افزایش ظرفیت جذب سطحی مولکول‌های آلاینده گردد. همچنین، گرافن می‌تواند به عنوان پذیرنده الکترون عمل کرده و الکترون‌های برانگیخته شده از نوار رسانش^۷ تیتانیوم‌دی‌اکسید به گرافن منتقل شوند [۹، ۱۰].

با استفاده از یک سیستم استنتاج فازی^۸ (FIS) می‌توان جنبه‌های کیفی دانش انسانی را با استفاده از قوانین if-then مدل‌سازی نمود. سیستم استنتاج فازی-عصبی تطبیقی^۹ (ANFIS)، به عنوان یکی از تکنیک‌های هوش مصنوعی، می‌تواند منجر به بهبود عملکرد شبکه عصبی مصنوعی شود. از میان روش‌های مختلف در فرایندهای شیمیایی، استفاده از ANFIS جهت توصیفیک سیستم غیرخطی بسیار توصیه می‌شود. زیرا، این مدل نه تنها نیازی به قوانین فیزیکی و شیمیایی حاکم بر فرایندها ندارد بلکه به مجرد تعلیم و توسعه یافتن، قابلیت پیش‌بینی خروجی سیستم برای طراحی فرایندهای شیمیایی بعدی را نیز دارد [۱۱].

اگرچه، تاکنون تحقیقاتی در زمینه سنتز نانوکامپوزیت‌های نقره/تیتانیوم‌دی‌اکسید/گرافن انجام گرفته است [۱۲-۱۵]، اما گزارشی از سنتز نانوکامپوزیت‌های سه تایی Ag/rGO-TiO₂ (x)

^۶Conduction band energy

^۷Valence band

^۸Fuzzy inference system

^۹Adaptive fuzzy inference system

^۱Hole

^۲Titanium dioxide nanosheets (TiO₂ nanosheets)

^۳Localized surface plasmon resonance

^۴Photodeposition

^۵Hot electrons

۲-۳- تهیه نانوفوتوکاتالیست (x) Ag/rGO-TiO₂

با ایجاد تغییراتی در فرایند سنتز مطرح شده توسط قرائی و همکاران [۱۷]، ابتدا ۰/۳ گرم از نمونه rGO-TiO₂ تهیه شده را با مقادیر مورد نظر از نقره نیترات (۰/۰۳۸، ۰/۰۷۶ و ۰/۱۵۲ گرم) مخلوط کرده و ۱۶ میلی‌لیتر آب دیونیزه و ۴ میلی‌لیتر متانول (عامل کاهنده) به سوسپانسیون فوق اضافه گردید. پس از تابش‌دهی با لامپ فرابنفش (OSRAM, ۴۰۰W Krlamp)، ساخت کشور آلمان، که حدود ۹۰ درصد از تابش در منطقه UV-A با طول موج ۳۱۵-۴۰۰ نانومتر و ۱۰ درصد از تابش در منطقه UV-B با طول موج ۲۸۰-۳۱۵ نانومتر می‌باشد) به مدت ۲ ساعت، سوسپانسیون جمع‌آوری شده ۳ بار با مخلوط آب دیونیزه و اتانول شست و شو داده شد و در دمای ۹۰ سانتی‌گراد به مدت ۱۵ ساعت خشک شد. در نهایت، نانوکامپوزیت‌های سه-تایی (Ag/rGO-TiO₂(x)) که در آن x معرف گرم نقره نیترات مصرفی در فرایند سنتز است، تهیه شدند.

۲-۴- مشخصه‌یابی

مطالعات پراش پرتو ایکس برای بررسی ساختار و بلورینگی نمونه‌های سنتز شده با آند مس (Cu K_α) و دستگاه D500Siemens (ساخت کشور آلمان) انجام شد. مورفولوژی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه FESEM-Tescan Mira 3 (ساخت کشور چک) مجهز به آنالیزگر EDX مشاهده شد. آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) جهت مشاهده مورفولوژی با استفاده از دستگاه Philips EM 208S (ساخت کشور هلند) با ولتاژ شتاب‌دهنده ۱۰۰kV انجام شد. آنالیز رامان (Raman) با دستگاه Teksan JTakram P50C0R10 (ساخت کشور ایران) با طول موج لیزر ۵۳۲ نانومتر، ساخت کشور ایران) جهت شناسایی گروه‌های عاملی انجام شد. جهت ثبت طیف‌های بازتابشی انتشاری (DRS) نمونه‌های سنتز شده از دستگاه AvaSpec-2048-TEC (Avantes، ساخت کشور هلند) استفاده شد. برای بررسی تغییرات غلظت آلایند تتراسایکلین در فرایند تخریب، نمونه‌برداری از سوسپانسیون آزمایشی انجام گرفت و طیف جذب آن در محدوده طول موج ۲۰۰-۴۰۰ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر Rayleigh UV-2601 (ساخت کشور چین) ثبت شد. همچنین، طیف‌های جذب UV-Vis محلول آبی تتراسایکلین در غلظت‌های اولیه مختلف بر حسب طول موج در شکل ۱ نشان داده شده است.

از طریق پخش نوری اتم‌های نقره بر روی نانورقه‌های تیتانیوم-دی‌اکسید ترکیب شده با گرافن‌اکسید کاهش یافته (rGO-TiO₂) به روش گرمایی ارائه نشده است. همچنین تحقیقی در مورد استفاده از نانوکامپوزیت‌های سنتز شده برای حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از محلول آبی و مدلسازی فرایند تخریب توسط سیستم استنتاج فازی-عصبی تطبیقی گزارش نشده است. مدل پیشنهادی در این پژوهش، دارای چهار متغیر ورودی (زمان تابش نور مرئی، غلظت اولیه تتراسایکلین، مقدار کاتالیست و محتوای نقره نیترات) و یک متغیر خروجی (بازده تخریب تتراسایکلین) بوده و عملکرد آن برای پیش‌بینی درصد حذف آلایند تتراسایکلین توسط فوتوکاتالیست سنتز شده مورد بررسی قرار گرفته است.

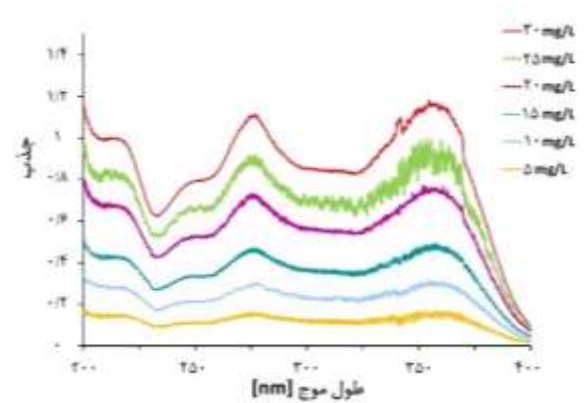
۲- بخش تجربی**۲-۱- مواد شیمیایی**

همه مواد شیمیایی به کار رفته در این پژوهش از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. به جز گرافن‌اکسید و تتراسایکلین هیدروکلرید که به ترتیب از شرکت (US Research Nanomaterials, Inc.) و شرکت دارویی حکیم خریداری شدند.

۲-۲- تهیه نانوفوتوکاتالیست‌های rGO-TiO₂ و TNs

برای تهیه نانورقه‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید ترکیب شده با گرافن‌اکسید کاهش یافته (rGO-TiO₂)، از روش گزارش شده توسط وانگ و همکاران استفاده شد [۱۶]. ۳۹/۵ میلی‌گرم گرافن‌اکسید خریداری شده با ۱۳ میلی‌لیتر اتانول بدون آب مخلوط شد و به مدت ۳ ساعت در حمام ماوراصوت قرار گرفت. سپس ۱/۷۵ میلی‌لیتر تیتانیوم ایزوپروپوکساید (TIP) و ۰/۲ میلی‌لیتر هیدروفلوریک اسید به مخلوط اضافه شدند که پس از ۳ دقیقه هم خوردن، به درون اتوکلاو با حجم مصرفی ۱۵۰ میلی‌لیتر منتقل شده و واکنش گرمایی ۱۰ در دمای ۱۸۰ سانتی‌گراد و به مدت ۲۴ ساعت انجام گرفت. سیستم پس از اتمام واکنش فیلتر شد و با آب دیونیزه تحت شست و شو قرار گرفت. در نهایت پس از خشک شدن در دمای ۹۰ سانتی‌گراد به مدت ۱۵ ساعت داخل آون، نمونه دوتایی rGO-TiO₂ تهیه شد. همچنین به منظور تهیه نانورقه‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید خالص (TNs)، از روش توضیح داده شده برای سنتز نمونه rGO-TiO₂ با حذف گرافن‌اکسید و حمام ماوراصوت استفاده شد.

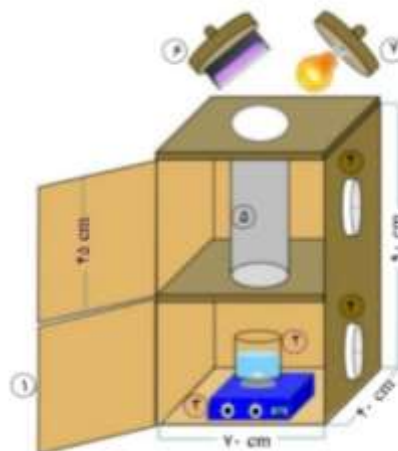
فوتوکاتالیستی را نشان می‌دهد که برای حذف گرمای تولید شده توسط منبع تابش، دو عدد فن در آن تعبیه شده است. در این تحقیق، از لامپ تنگستن ۵۰۰W (ECO OSRAM) ساخت کشور آلمان) با طول موج ۸۰۰-۳۵۰ نانومتر که بیشترین شدت تابش آن در طول موج ۵۷۵ نانومتر می‌باشد، به عنوان منبع نور مرئی برای انجام آزمایش‌های تخریب فوتوکاتالیستی استفاده شد. تمامی آزمایش‌ها در یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری با حجم مصرفی ۱۰۰ میلی‌لیتر انجام گرفتند. ۷۵ میلی‌گرم از نمونه سنتز شده در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آبی تتراسایکلین (غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر) تحت شرایط هم زدن پیوسته پخش شد. سیستم واکنش در ابتدا به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی (برای تعادل جذب/وا جذب) هم زده شد و در ادامه تحت ۱۸۰ دقیقه تابش‌دهی قرار گرفت. با نمونه‌گیری از محتویات بشر در فواصل زمانی معین، تغییرات غلظت تتراسایکلین طی فرایند تخریب با استفاده از طیف جذب ثبت شده توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج بیشینه ۳۵۵ نانومتر مورد ارزیابی قرار گرفت.



شکل (۱) نمودار طیف جذبی محلول آبی تتراسایکلین با غلظت‌های مختلف

۲-۵- تخریب فوتوکاتالیستی تتراسایکلین

عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده توسط تخریب یک مدل آلاینده آلی، آنتیبیوتیک تتراسایکلین، مورد ارزیابی قرار گرفت. آزمایش‌های تخریب فوتوکاتالیستی با به کارگیری یک واکنشگاه ناپیوسته ساخته شده در آزمایشگاه انجام شدند. شکل ۲ تصویری نمادین از واکنشگاه تخریب



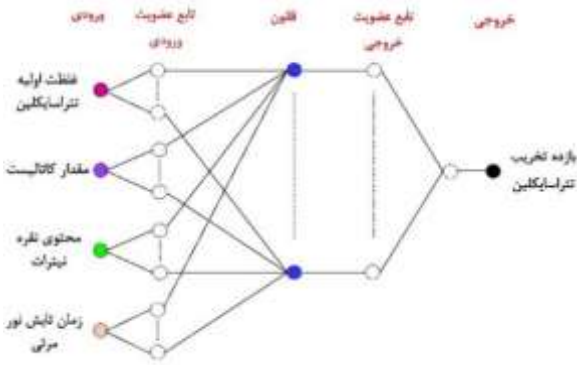
شکل (۲) تصویر نمادین از واکنشگاه تخریب فوتوکاتالیستی: (۱) محفظه چوبی واکنشگاه، (۲) ظرف واکنشگاه حاوی آلاینده فوتوکاتالیست، (۳) همزن مغناطیسی، (۴) فن‌های خنک‌کننده، (۵) لوله‌آلومینیومی، (۶) لامپ UV و (۷) لامپ تنگستن

۲-۶- مدل‌سازی

شدند. بدین منظور، از جعبه ابزار فازی به همراه کدهای نوشته شده در نرم‌افزار متلب با ۶۰ داده تجربی استفاده شد. قبل از آموزش مدل، داده‌ها در بازه ۰/۹-۰/۱ با استفاده از رابطه زیر نرمال شدند تا از کاهش سرعت و دقت مدل هنگام وارد کردن داده‌ها جلوگیری شود.

$$X_i = 0.8 \left(\frac{x_i - x_{min}}{x_{max} - x_{min}} \right) + 0.1 \quad (1)$$

در این تحقیق، برای طراحی مدل از سیستم استنتاج فازی-عصبی تطبیقی استفاده شد و زمان تابش نور مرئی (۱۸۰-۳۰ دقیقه)، غلظت اولیه تتراسایکلین (۳۰-۱۰ میلی‌گرم بر لیتر)، مقدار کاتالیست (۵۰-۱۰۰ میلی‌گرم) و محتوای نقره نیترات (۰/۰۳۸/۱۵۲-۰/۰ گرم) به عنوان متغیرهای ورودی و بازده تخریب تتراسایکلین به عنوان متغیر خروجی در نظر گرفته

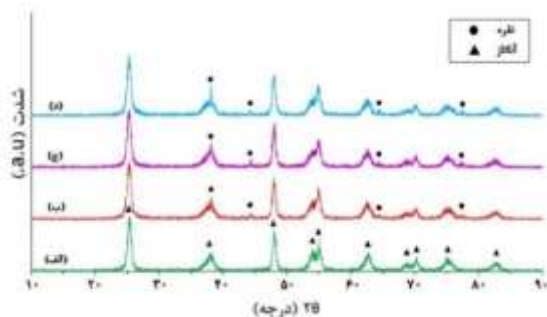


شکل (۳) ساختار سیستم استنتاج فازی-عصبی تطبیقی به کار رفته در این پژوهش

۳- نتیجه‌ها و بحث

۳-۱- مطالعات پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های سنتز شده

در شکل ۴ که مربوط به الگوی پراش پرتو ایکس نانو-فوتوکاتالیزتهای سنتز شده می‌باشد، پراش‌هایی در زوایای $2\theta = 7.0/23^\circ$ ، $25/45^\circ$ ، $37/94^\circ$ ، $48/0.0^\circ$ ، $54/0.4^\circ$ ، $55/0.1^\circ$ ، $62/77^\circ$ ، $68/36^\circ$ ، $70/23^\circ$ و $75/0.4^\circ$ نشانگر تشکیل فاز آناتاز خالص با بلورینگی بالا هستند (کارت شماره ۰۵۶۲-۰۰۱). همچنین، پراش‌هایی در زوایای $2\theta = 38/13^\circ$ ، $44/32^\circ$ ، $64/43^\circ$ و $77/36^\circ = 2\theta$ مشاهده می‌شوند که حضور نقره فلزی را تایید می‌کنند (کارت شماره ۰۷۸۳-۰۴). پراش اصلی گرافن اکسید در $10/80^\circ = 2\theta$ مشاهده نشد. به علاوه، با توجه به چند لایه بودن گرافن-اکسید خریداری شده، انتظار می‌رفت پراشی در $26/4^\circ = 2\theta$ مربوط به گرافن اکسید کاهش یافته یافت شود که ممکن است به دلیل همپوشانی با پراش قوی تیتانیوم‌دی‌اکسید با فاز آناتاز در $25/48^\circ = 2\theta$ مشاهده نشده باشد [۱۹].



شکل (۴) الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌های (الف) TNs، (ب) Ag/rGO، (ج) Ag/rGO-TiO₂ (0.076)، (د) Ag/rGO-TiO₂ (0.152)

در رابطه فوق، X_i مقدار نرمال شده x_{min} و x_{max} به ترتیب کمترین و بیشترین مقدار داده‌ها می‌باشند.

عملکرد مدل طراحی شده از طریق محاسبه میانگین مربعات خطا (MSE)، جذر میانگین مربعات خطا (RMSE)، مجموع مربعات خطا (SSE)، مجموع قدر مطلق خطا (SAE) و ضریب همبستگی (R) داده‌های تجربی و مقادیر پیش‌بینی شده با استفاده از روابط ۲ تا ۶ مورد ارزیابی قرار گرفتند [۱۸].

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=1}^N (X_{pred(i)} - X_{exp(i)})^2}{\sum_{i=1}^N (X_{pred(i)} - \bar{X}_i)^2}}, \quad (2)$$

$$\bar{X}_i = \frac{\sum_{i=1}^N X_{pred(i)}}{N}$$

$$SSE = \sum_{i=1}^N (X_{pred(i)} - X_{exp(i)})^2 \quad (3)$$

$$SAE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |X_{pred(i)} - X_{exp(i)}| \quad (4)$$

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_{pred(i)} - X_{exp(i)})^2 \quad (5)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_{pred(i)} - X_{exp(i)})^2}{N}} \quad (6)$$

در روابط فوق، X_{pred} و X_{exp} به ترتیب مربوط به داده‌های پیش‌بینی شده توسط مدل و داده‌های نرمال شده تجربی می‌باشند.

در تحقیق حاضر، برای مدلسازی و پیش‌بینی اثر پارامترها بر بازده تخریب تتراسایکلین از ساختار فازی تاگچی-سوگونو^{۱۱} مبتنی بر روش خوشه‌بندی کاهش^{۱۲} برای تولید سیستم استنتاج فازی استفاده شد. همچنین، توابع عضویت گوسی^{۱۳} برای متغیرها و الگوریتم آموزش هیبرید^{۱۴} با ۸۰ تکرار جهت بهینه‌سازی پس از دستیابی به کمترین میانگین مربعات خطا (MSE) انتخاب شدند. در طراحی مدل، تمامی داده‌ها به دو گروه ۷۰٪ برای آموزش و ۳۰٪ برای داده‌های آزمایش تقسیم شدند. نمایی از مدل ANFIS به کار گرفته شده در شکل ۳ قابل مشاهده است.

¹³Gaussian

¹⁴Hybrid learning algorithm

¹¹Takagi-Sugeno

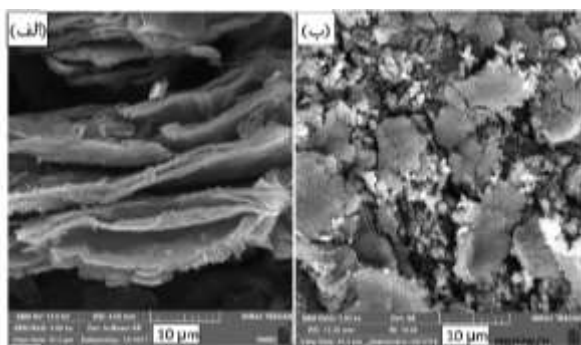
¹²Sub-Clustering method

۳-۲- مطالعات (FESEM/EDX) و (TEM) نمونه‌های

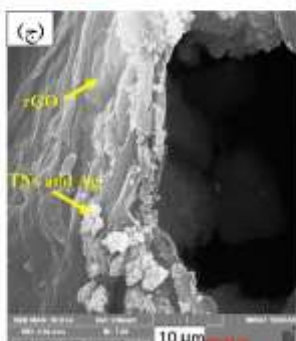
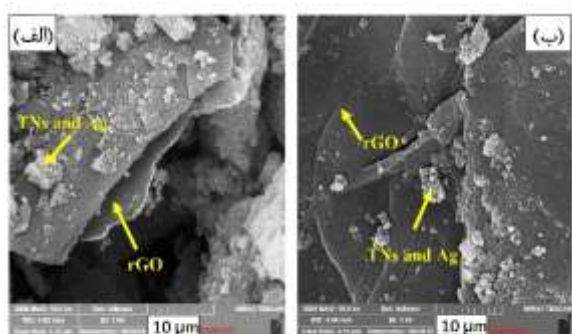
سنتز شده

مورفولوژی نمونه‌های سنتز شده با تکنیک گسیل میدانی میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) مورد بررسی قرار گرفت. چند لایه بودن نانورقه‌های گرافن‌اکسید خریداری شده در شکل ۵-الف مشاهده می‌شود. همچنین، شکل ۵-ب مربوط به نانورقه‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید خالص سنتز شده می‌باشد. در تصاویر مربوط به نمونه‌های سه تایی $(x) \text{Ag/rGO-TiO}_2$ ، نانورقه‌های گرافن‌اکسید کاهش یافته که دارای چین و چروک‌هایی هستند از نانورقه‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید (TNs) و نانوذرات نقره که به صورت متراکم و غیر یکنواخت در شکل ۶ نشان داده شده‌اند، متمایز هستند [۱۶]. همچنین، نتایج آنالیز عنصری EDX که یک روش نیمه کمی است، حضور چهار عنصر C، O، Ag، Ti و O را تأیید می‌کند. مطابق با نتایج جدول ۱، علی‌رغم مقادیر مختلف نقره نیترات مصرفی در فرایند سنتز ممکن است با توجه به ثابت ماندن زمان تابش‌دهی تابش فرابنفش و حجم متانول مصرفی، درصد وزنی نقره در هر سه نمونه $(x) \text{Ag/rGO-TiO}_2$ به هم نزدیک باشند و تفاوت مشهودی در مقدارشان مشاهده نمی‌شود.

تصاویر TEM مربوط به بهترین نانوکامپوزیت سه تایی سنتز شده $(\text{Ag/rGO-TiO}_2 (0.076))$ در بزرگنمایی‌های مختلف در شکل ۷ مشاهده می‌شوند. در این تصاویر، نانورقه‌های rGO کم‌رنگ‌تر از نانورقه‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید (TNs) تشکیل شده در حضور هیدروفلوریک اسید می‌باشند که علت آن را می‌توان به تفاوت دانسیته نانورقه‌های نازک و سبک گرافن‌اکسید کاهش یافته نسبت به نانورقه‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید نسبت داد [۱۶]. به علاوه، مناطق نسبتاً تاریک‌تر و گوی مانند مربوط به نانوذرات نقره می‌باشند که بر روی صفحات گرافن و نانورقه‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید مشاهده می‌شوند [۲۰-۲۳].



شکل (۵) میکرو تصاویر FESEM مربوط به (الف) GO و (ب) TNs در بزرگنمایی ۱۰ میکرومتر



شکل (۶) میکرو تصاویر FESEM مربوط به (الف) $\text{Ag/rGO-TiO}_2 (0.038)$ ، (ب) $\text{Ag/rGO-TiO}_2 (0.076)$ و (ج) $\text{Ag/rGO-TiO}_2 (0.152)$ در بزرگنمایی ۱۰ میکرومتر

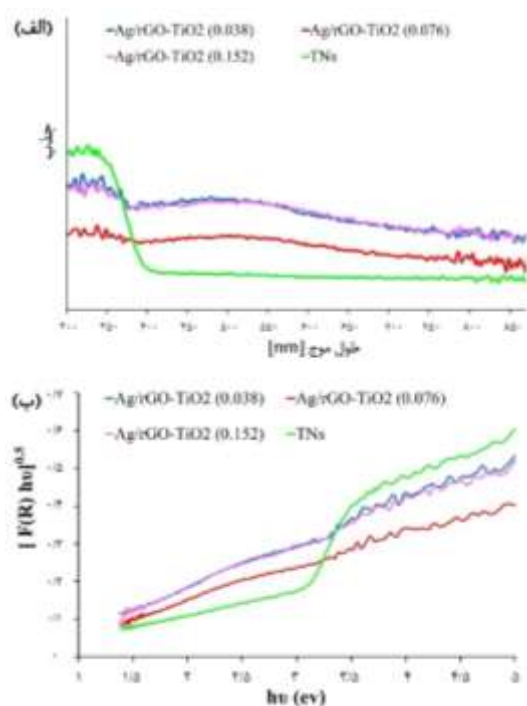
جدول (۱) نتایج آنالیز عنصری نمونه‌ها

نمونه	درصد وزنی C	درصد وزنی O	درصد وزنی Ti	درصد وزنی Ag
TNs	۳/۰۳	۴۳/۴۸	۵۳/۴۹	-
$\text{Ag/rGO-TiO}_2 (0.038)$	۱/۳۸	۴۲/۱۴	۵۱/۹۸	۴/۵۰
$\text{Ag/rGO-TiO}_2 (0.076)$	۶/۲۷	۴۰/۰۲	۴۹/۱۶	۴/۵۴
$\text{Ag/rGO-TiO}_2 (0.152)$	۱/۲۰	۲۵/۶۵	۶۸/۹۵	۴/۲۱
GO	۶۷/۹۲	۳۲/۰۸	-	-

جدایش برای نمونه‌های سنتز شده محاسبه و در جدول ۲ نشان داده شده است [۲۶].

$$[F(R)hv]^{0.5} = A(hv - E_g) \quad (7)$$

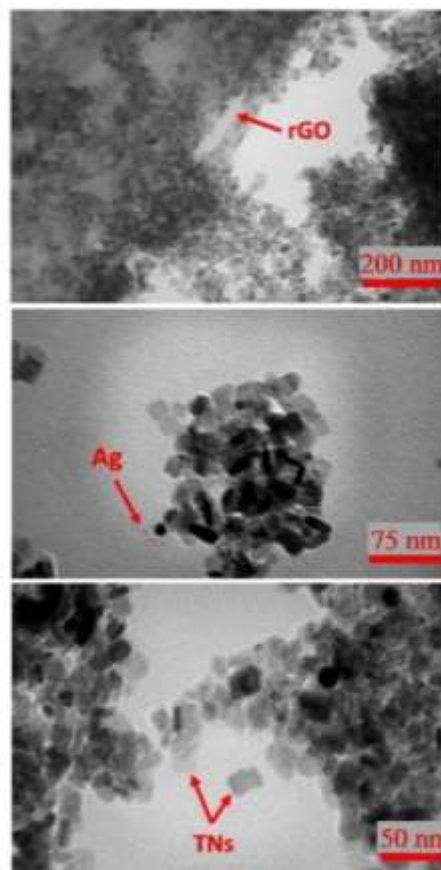
که در رابطه‌ی فوق A ثابت، hv انرژی فوتون، $F(R)$ تابع Kubelka-Munk و E_{bg} انرژی نوار جدایش می‌باشند. مطابق با نتایج جدول ۲، انرژی نوار جدایش نمونه‌های $Ag/rGO-TiO_2$ (X) نسبت به TNs کمتر است که مربوط به حضور نانوذرات نقره می‌باشد که سبب بهبود چشمگیری در توانایی جذب نور در محدوده نور مرئی شده است [۱۹].



شکل ۸. الف) طیف‌های بازتابشی انتشاری و (ب) نمودارهای کوبلکا-مانک نمونه‌های سنتز شده

جدول (۲) انرژی نوار جدایش نمونه‌های سنتز شده

نمونه	انرژی نوار جدایش (eV)
TNs	۲/۸۵
Ag/rGO-TiO ₂ (0.038)	۱/۸۵
Ag/rGO-TiO ₂ (0.076)	۱/۵۰
Ag/rGO-TiO ₂ (0.152)	۲/۰۰



شکل (۷) تصاویر TEM مربوط به نمونه $Ag/rGO-TiO_2$ (0.076) در بزرگنمایی‌های مختلف

۳-۳- اسپکتروسکوپی بازتابشی انتشاری (DRS) نمونه‌های سنتز شده

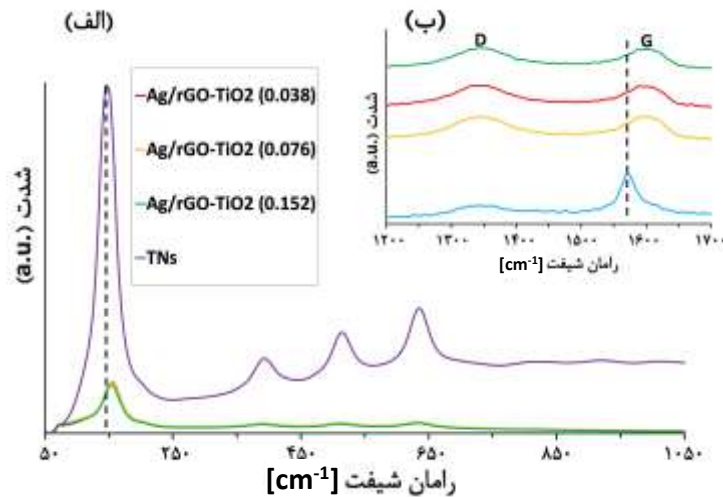
طیف‌های بازتابشی انتشاری نمونه‌های سنتز شده در ناحیه فرابنفش-مرئی در شکل ۸ نشان داده شده‌اند. طیف بازتابشی انتشاری TNs متشکل از جذب وسیعی در محدوده طول موج ۴۰۰ نانومتر است که ناشی از انتقال بار از نوار ظرفیت ناشی از اوربیتال (2p) آنیون‌های اکسیدی، به نوار هدایت که توسط اوربیتال (3d t_{2g}) کاتیون (Ti⁴⁺) تشکیل شده است، می‌باشد [۲۴]. به علاوه، در طیف مربوط به نانوکامپوزیت‌های سه-تایی $Ag/rGO-TiO_2$ (x)، به دلیل اثر رزونانس پلاسمون سطحی محلی نانوذرات نقره، پیک شانه‌ای در محدوده ۸۰۰-۴۰۰ نانومتر مشاهده می‌شوند [۲۲، ۲۵]. با استفاده از طیف‌های بازتابشی انتشاری نمونه‌های سنتز شده و تبدیل آن به نمودارهای کوبلکا-مانک^{۱۵} (شکل ۸) توسط رابطه ۷، انرژی نوار

¹⁵Kubelka-Munk

حاوی گرافن (Ag/rGO-TiO₂ (x))، پیک‌هایی در عدد موج $13443/50 \text{ cm}^{-1}$ به نام نوار D و عدد موج $1600/01 \text{ cm}^{-1}$ به نام نوار G وجود دارند که مشخصه ساختارهای گرافیتی می‌باشند [۲۱]. با محاسبه نسبت شدت نوار D به نوار G (I_D/I_G) نمونه‌های سنتز شده، افزایشی محسوس در مقدار (I_D/I_G) نانوکامپوزیت-های (Ag/rGO-TiO₂ (x)) نسبت به GO (۰/۶۶) مشاهده می‌شود (جدول ۳). افزایش در این نسبت مربوط به کاهش ورقه‌های گرافن‌اکسید حین فرایند سنتز گرمایی و به دلیل افزایش تعداد نقص‌های حاصل از تشکیل نانوورقه‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید بر روی سطح تنش‌یافته گرافن در نمونه‌های سه‌تایی می‌باشد [۲۹،۳۰]. همچنین، یک تغییر مکان آبی در نوار G نمونه‌های سه‌تایی سنتز شده نسبت به گرافن‌اکسید خریداری شده در شکل ۹-ب مشاهده می‌شود که می‌توان آن را به تبدیل گرافن-اکسید به گرافن‌اکسید کاهش یافته نسبت داد [۳۰].

۳-۴- مطالعات طیف سنجی رامان (Raman) نمونه‌های سنتز شده

چهار پیک در $E_{g(1)}$ (145 cm^{-1})، $B_{1g(1)}$ (395 cm^{-1})، $E_{g(2)}$ (635 cm^{-1}) و $A_{1g(1)}+B_{1g(2)}$ (514 cm^{-1}) آنتاز در طیف رامان نمونه‌های TNs و Ag/rGO-TiO₂ (x) مشاهده می‌شود (شکل ۹) [۲۷]. پیک مربوط به مد ارتعاشی E_g برای نانوکامپوزیت‌های سه‌تایی نسبت به TNs خالص، دچار پهن‌شدگی و تغییر مکان آبی‌قابل توجهی از عدد موج 145 cm^{-1} به 157 cm^{-1} شده است (مشخص شده با خط-نقطه سیاه در شکل ۹-الف) که می‌تواند به دلیل بهبود چگالی الکترون‌های نانوورقه‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید از طریق انتقال الکترون‌ها از نقره به TNs به واسطه rGO حاصل شده باشد [۲۸]. در طیف رامان گرافن‌اکسید خریداری شده (GO) و نانوکامپوزیت‌های سه‌تایی



شکل (۹) طیف رامان نمونه‌های سنتز شده در بازه‌های مختلف عدد موج

جدول (۳) شدت پیوندهای D و G و نسبت شدت (I_D/I_G) نمونه‌های سنتز شده

I _D /I _G	I _G	G (cm ⁻¹)	I _D	D (cm ⁻¹)	نمونه
۰/۶۶	۴۵۰۶/۰۰	۱۵۶۹/۱۹	۲۹۶۷/۰۰	۱۳۴۴/۵۰	GO
۱/۰۲	۲۰۵۸/۰۰	۱۶۰۰/۰۱	۲۰۸۸/۰۰	۱۳۴۴/۵۰	Ag/rGO-TiO ₂ (0.038)
۱/۰۱	۲۴۹۷/۰۰	۱۶۰۰/۰۱	۲۵۱۴/۰۰	۱۳۴۴/۵۰	Ag/rGO-TiO ₂ (0.076)
۱/۰۳	۱۹۶۵/۰۰	۱۶۰۰/۰۱	۲۰۱۵/۰۰	۱۳۴۴/۵۰	Ag/rGO-TiO ₂ (0.152)

۳-۵- مدل‌سازی ANFIS و تخریب فوتوکاتالیستی تتراسایکلین

در تحقیق حاضر، ارتباط میان پارامتر خروجی (بازده تخریب تتراسایکلین) و چهار پارامتر ورودی: زمان تابش نور مرئی، غلظت اولیه تتراسایکلین، مقدار کاتالیست و محتوای نقره نیترات بررسی شد و عملکرد مدل ANFIS برای پیش‌بینی درصد تخریب تتراسایکلین با استفاده از مقادیر محاسبه شده شاخص‌های R ، R^2 ، SSE، SAE، MSE و RMSE در جدول ۴ نشان داده شده است. نتایج بدست آمده، دقت ساختار مدل طراحی شده و قابلیت پیش‌بینی خروجی برای سایر داده‌ها را تأیید می‌کنند. همچنین، جزئیات مدل در جدول ۵ آورده شده‌اند. برای بررسی میزان انطباق داده‌های نرمال‌شده تجربی و

داده‌های پیش‌بینی شده متناظر توسط مدل ANFIS، از نمودار-های رگرسیون استفاده شد (شکل ۱۰). مقادیر بالای ضریب همبستگی مربوط به داده‌های آموزش، آزمایش و کل داده‌ها بیانگر توانایی بالای ANFIS در مدل‌سازی سیستم‌های پیچیده می‌باشد. در شکل ۱۱، داده‌های آزمایشگاهی و پیش‌بینی شده توسط مدل طراحی شده بر حسب شماره آزمایش‌ها به منظور ارزیابی دقت مدل ANFIS مشاهده می‌شوند. میزان تطابق بالای داده‌های آزمایشگاهی و تخمین زده شده توسط مدل، توانایی مدل طراحی شده را برای تخمین بازده تخریب تتراسایکلین بدست آمده توسط فوتوکاتالیست $\text{Ag/rGO-TiO}_2(x)$ تأیید می‌کند.

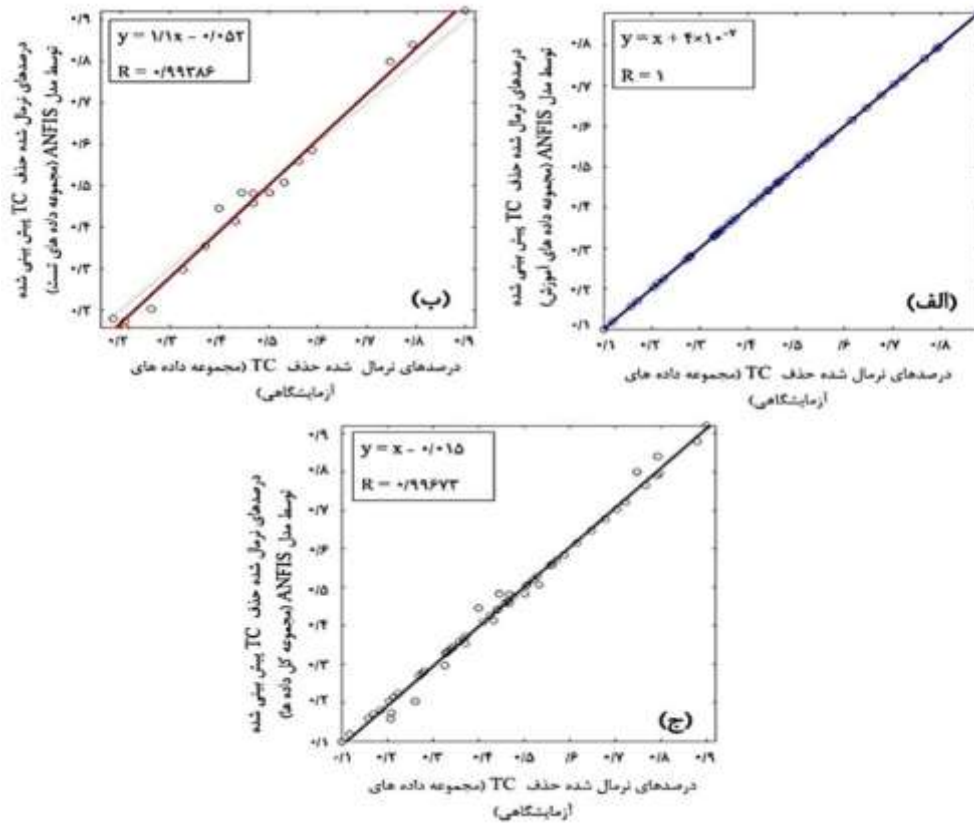
جدول (۴) پارامترهای عملکرد برای مدل ANFIS

مجموعه نقاط	داده‌های آموزش	داده‌های آزمایش
R	۱/۰۰	۰/۹۹
R^2	۱/۰۰	۰/۹۸
SSE	$۱/۰۳۹۵ \times ۱۰^{-۱۰}$	۰/۰۱۸۳
SAE	$۴/۵۱۵۳ \times ۱۰^{-۵}$	۰/۴۸۲۹
MSE	$۲/۴۷۵۰ \times ۱۰^{-۱۲}$	۰/۰۰۱۰
RMSE	$۱/۵۷۳۲ \times ۱۰^{-۶}$	۰/۰۳۱۶

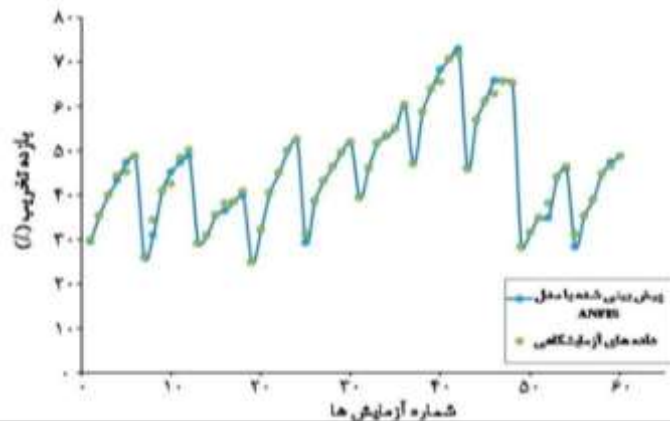
جدول (۵) جزئیات مدل ANFIS

مشخصه	مقدار
نوع FIS	خوشه‌بندی کاهشی
روش بهینه‌سازی	هیبرید
تعداد گره‌ها	۱۹۷
تعداد پارامترهای خطی	۹۵
تعداد پارامترهای غیرخطی	۱۵۲
تعداد کل پارامترها	۲۴۷
تعداد جفت داده‌های آموزش	۴۲
تعداد جفت داده‌های آزمایش	۱۸
تعداد قوانین فازی	۱۹

بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت سه تایی (نقره/نانوورقه‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید/گرافن‌اکسید کاهش یافته) به منظور تخریب آنتی بیوتیک تتراسایکلین و مدل‌سازی فرایند با سیستم استنتاج فازی-عصبی تطبیقی



شکل (۱۰) مقایسه بین داده‌های آزمایشگاهی نرمال شده و پیش‌بینی‌های مدل ANFIS برای مجموعه داده‌های (الف) آموزش، (ب) تست و (ج) کل داده‌ها

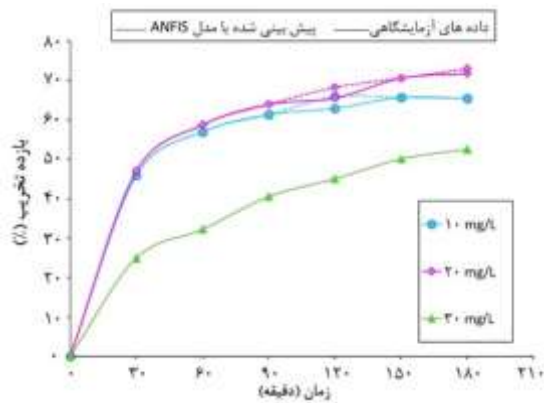


شکل (۱۱) مقادیر آزمایشگاهی و پیش‌بینی شده توسط مدل ANFIS

۳-۵-۱ بررسی اثر محتوی نقره نیترات

آزمایش‌های تخریب نوری در حضور ۷۵ میلی‌گرم کاتالیست $Ag/rGO-TiO_2$ (x) در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول تتراسایکلین (غلظت تتراسایکلین: ۳۰ mg/L) و تابش نور مرئی به مدت ۱۸۰ دقیقه انجام گرفتند (شکل ۱۲). با افزایش مقدار نقره نیترات از ۰/۰۳۸ به ۰/۰۷۶ گرم، درصد تخریب تتراسایکلین افزایش یافت و با افزایش بیشتر آن از ۰/۰۷۶ به

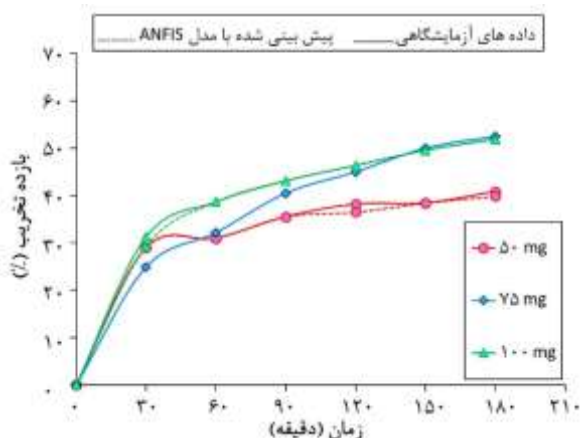
۰/۱۵۲ گرم، درصد تخریب تتراسایکلین کاهش یافت. با توجه به نتایج بدست آمده از آنالیز عنصری نمونه‌های سنتز شده (جدول ۱)، پایین‌ترین میزان نقره بارگیری شده در نمونه $Ag/rGO-TiO_2$ (x) با مصرف ۰/۱۵۲ گرم نقره نیترات، و بالا-ترین مقدار مربوط به نمونه $Ag/rGO-TiO_2$ (0.076) (۴/۵۲) درصد وزنی نقره) با بالاترین فعالیت فوتوکاتالیستی (۵۶/۵۲٪)



شکل (۱۳) مقایسه داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل ANFIS در غلظت‌های اولیه مختلف تتراسایکلین

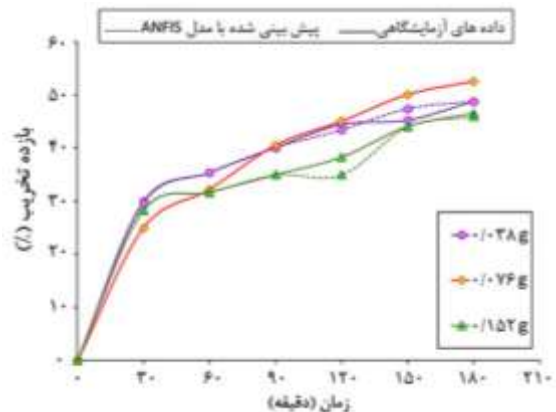
۳-۵-۳ بررسی اثر مقدار کاتالیست

بر اساس آزمایش‌های اولیه مشخص شد که Ag/rGO- TiO_2 (0.076) بالاترین فعالیت فوتوکاتالیستی را دارد. سپس، چندین آزمایش برای بررسی اثر مقدار کاتالیست تحت تابش دهی نور مرئی به مدت ۱۸۰ دقیقه انجام گرفت. با افزایش مقدار کاتالیست از ۵۰ تا ۷۵ میلی‌گرم به دلیل حضور مقرهای فعال کافی روی سطح فوتوکاتالیست، درصد تخریب تتراسایکلین از ۴۰٪ به ۵۲٪ افزایش یافت. در حالیکه، با افزایش بیشتر مقدار کاتالیست از ۷۵ به ۱۰۰ میلی‌گرم درصد تخریب تتراسایکلین ثابت ماند. در نتیجه، مقدار ۷۵ میلی‌گرم، کاتالیست به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. با مقایسه مقادیر پیش‌بینی شده درصد تخریب تتراسایکلین و داده‌های آزمایشگاهی (شکل ۱۴)، دقت مدل ANFIS طراحی شده مورد تأیید قرار گرفت.



شکل (۱۴) مقایسه داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل ANFIS در مقادیر مختلف کاتالیست Ag/rGO- TiO_2 (0.076)

همراه می‌باشد. همچنین، این داده‌ها با نتایج مدل ANFIS در شکل ۱۲ مقایسه شده‌اند و تطابق خوبی را نشان داده‌اند.



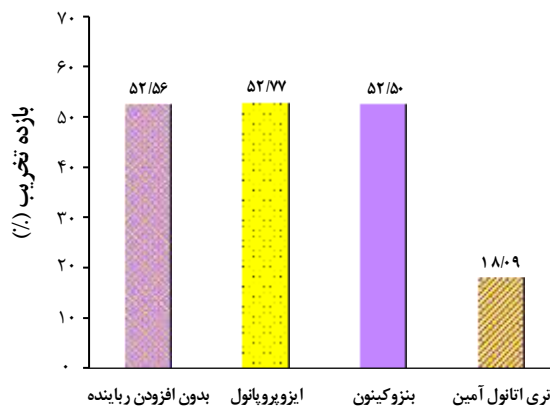
شکل (۱۲) مقایسه داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل ANFIS در مقادیر مختلف نقره نیترات

۳-۵-۲ بررسی اثر غلظت اولیه تتراسایکلین

غلظت اولیه آلاینده‌ها یکی از پارامترهای مؤثر بر بازده تخریب تتراسایکلین بوده که اثر آن در شکل ۱۳ نشان داده شده است. آزمایش‌های تخریب در حضور ۷۵ میلی‌گرم کاتالیست Ag/rGO- TiO_2 (0.076) در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول تتراسایکلین (محدوده غلظت تتراسایکلین: ۳۰-۱۰) تحت تابش دهی نور مرئی به مدت ۱۸۰ دقیقه انجام گرفتند. افزایش غلظت اولیه تتراسایکلین از ۱۰ به ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، به دلیل بالا رفتن احتمال واکنش بین مولکول‌های تتراسایکلین و مقرهای فعال فوتوکاتالیست منجر به افزایش درصد تخریب شد. افزایش بیشتر غلظت تتراسایکلین منجر به کاهش درصد حذف تتراسایکلین شد. زیرا مقدار گونه‌های فعال روی سطح فوتوکاتالیست ثابت مانده است. در حالیکه، تعداد مولکول‌های تتراسایکلین به دلیل افزایش غلظت اولیه افزایش یافته است [۳۱، ۳۲]. مطابق با شکل ۱۳، داده‌های پیش‌بینی شده به طور قابل ملاحظه‌ای به مقادیر آزمایشگاهی نزدیک می‌باشند.

۳-۶- آزمایش شناسایی گونه‌های فعال

به منظور شناسایی گونه‌های فعال درگیر در فرایند تخریب فوتوکاتالیستی از ایزوپروپانول (IPA)، تری اتانول آمین (TEAO) و بنزوکینون (BQ) به ترتیب برای شناسایی h^+ و $O_2^{\cdot-}$ استفاده شد (شکل ۱۵). آزمایش‌های مختلفی در حضور مقادیر بهینه رباینده‌ها (۰/۰۵IPA مولار، ۰/۰۱BQ مولار و ۰/۰۱۵TEAO مولار) با استفاده از ۷۵ میلی‌گرم از نمونه $Ag/rGO-TiO_2$ (0.076) در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آبی تتراسایکلین با غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر به مدت ۱۸۰ دقیقه تابش‌دهی تحت نور مرئی انجام گرفتند. درصد تخریب تتراسایکلین بدون افزودن رباینده به سیستم واکنش فوتوکاتالیستی برابر با ۵۲/۵۶ درصد و در حضور رباینده-های ایزوپروپانول، تری اتانول آمین و بنزوکینون به ترتیب برابر با ۵۲/۷۷، ۱۸/۰۹ و ۵۲/۵۰ درصد گزارش شد. با توجه به نتایج حاصل در شکل ۱۵ و کاهش چشمگیر عملکرد فوتوکاتالیستی در حضور تری اتانول آمین، حفره (h^+) گونه فعال اصلی در فرایند تخریب فوتوکاتالیستی می‌باشد.



شکل (۱۵) تغییرات بازده تخریب $Ag/rGO-TiO_2$ (0.076) در حضور رباینده‌های مختلف

۳-۷- مکانیزم پیشنهادی برای تخریب تتراسایکلین

شکل ۱۶ بازده تخریب آنتی بیوتیک تتراسایکلین را در حضور تمامی نمونه‌های سنتز شده نشان می‌دهد، نمونه $Ag/rGO-TiO_2$ (0.076) بالاترین فعالیت فوتوکاتالیستی (۵۲/۵۶٪) را پس از ۱۸۰ دقیقه تابش‌دهی نور مرئی از خود نشان داد. علت بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه‌های سه تایی در تخریب فوتوکاتالیستی تتراسایکلین تحت نور مرئی نسبت به

نانورقه‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید خالص (۳۷/۹۳٪) را می‌توان به انتقال الکترون‌های داغ از نانوذرات پلاسمونی نقره پخش شده بر روی سطح گرافن‌اکسید کاهش یافته (به عنوان کانال ارتباطی میان نقره و TiO_2) به نانورقه‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید و کاهش نرخ ترکیب مجدد الکترون-حفره نسبت داد. همچنین، رزونانس پلاسمونی نقره منجر به جذب گسترده و قوی فوتوکاتالیست در ناحیه مرئی شده و نوار جدایش TiO_2 را کاهش می‌دهد [۳۲]. در حالیکه، نمونه دوتایی کنترل $rGO-TiO_2$ ، کمترین درصد تخریب تتراسایکلین (۳۰/۵۲٪) را نشان داده است. استفاده از مقادیر گرافن‌اکسید بالاتر از مقدار بهینه در فرایند تهیه نانوکامپوزیت دوتایی $rGO-TiO_2$ می‌تواند سطح تماس نانو-ورقه‌های دوبعدی تیتانیوم‌دی‌اکسید را با نور محدود سازد، مقرر-های فعال نانورقه‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید را پوشانده و در نهایت منجر به کاهش عملکرد فوتوکاتالیستی شود [۳۳]. همچنین، مقادیر بیشتر گرافن موجود در فوتوکاتالیست می‌تواند نور مرئی را جذب کند و منجر به کاهش فوتون‌های نور مرئی در دسترس برای تولید جفت الکترون-حفره شود [۱۰، ۱۹]. در نتیجه، بازده تخریب نمونه $rGO-TiO_2$ نسبت به TNS خالص، کاهش یافته است. برخی از نتایج بدست آمده با فوتوکاتالیست‌های مختلف برای حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین در سایر پژوهش‌ها برای مقایسه با نتایج کار حاضر در جدول ۶ ارائه شده است.

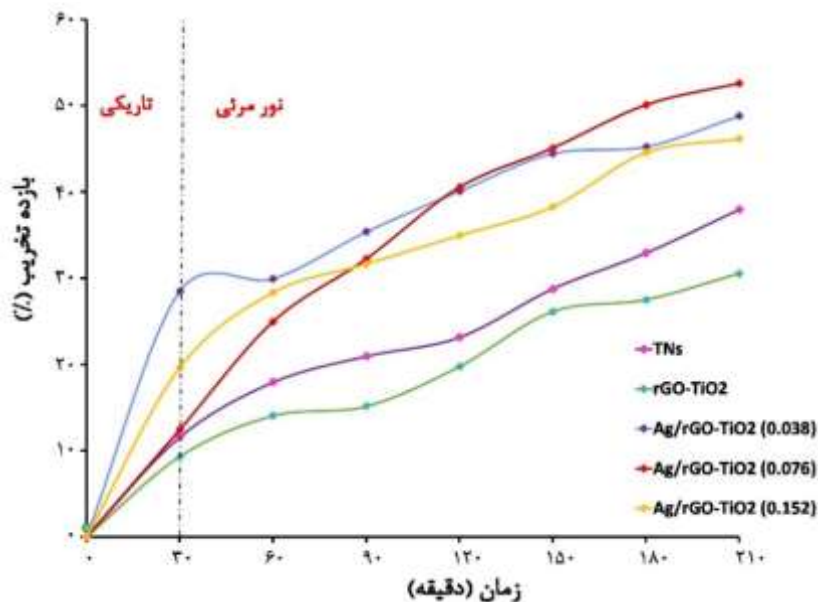
شکل ۱۷ مکانیزم پیشنهادی و مسیرهای انتقال الکترون را در کار حاضر برای تخریب فوتوکاتالیستی آنتی بیوتیک تتراسایکلین در حضور $Ag/rGO-TiO_2$ (0.076) نشان می‌دهد. همانطوریکه در شکل ۱۷-ب نیز نشان داده شده است، تحت تابش‌دهی نور مرئی، الکترون‌های داغ تولید شده در اثر خاصیت LSPR لتهای نقره پخش شده بر روی سطح گرافن به راحتی بر اثر تماس رسانی-رسانا (سطح مشترک نقره و گرافن‌اکسید کاهش یافته) ابتدا به سطح گرافن منتقل می‌شوند. سپس، نانو-ورقه‌های گرافن‌اکسید کاهش یافته با جذب نور در ناحیه مرئی، آن‌ها را به نوار هدایت TiO_2 منتقل می‌کنند. به دلیل تابع کار^{۱۶} کم‌تر تیتانیوم‌دی‌اکسید نسبت به گرافن، مانع شاتکی^{۱۷} در سطح مشترک $rGO-TiO_2$ تشکیل می‌شود که الکترون‌های داغ منتقل شده را به سطح TiO_2 پمپ کرده و مانع از ایجاد جریان برگشتی الکترون‌های داغ منتقل شده به TiO_2 و ترکیب مجدد الکترون-حفره می‌شود [۳۸]. الکترون‌های داغ منتقل شده می-توانند به مولکول‌های اکسیژن جذب شده منتقل شوند و پس از

¹⁷Schottky barrier

¹⁶Work function

با آب قادر به تولید رادیکال OH^\cdot می‌باشد. رادیکال‌های تولید شده و حفره که به عنوان گونه فعال شناخته شده است در این فرایند با حمله به آلاینده تتراسایکلین آن را تخریب می‌کنند.

تولیدگونه‌های فعالی مانند آنیون‌های رادیکال سوپراکسید ($\text{O}_2^{\cdot-}$)، با پروتون‌دهی رادیکال‌های HOO^\cdot ادامه یابند. با واکنش بین رادیکال‌های HOO^\cdot و الکترون‌های به دام انداخته شده، H_2O_2 و به دنبال آن رادیکال‌های هیدروکسیل OH^\cdot تولید می‌شوند. ضمن اینکه، گونه فعال حفره (h^+) پس از واکنش

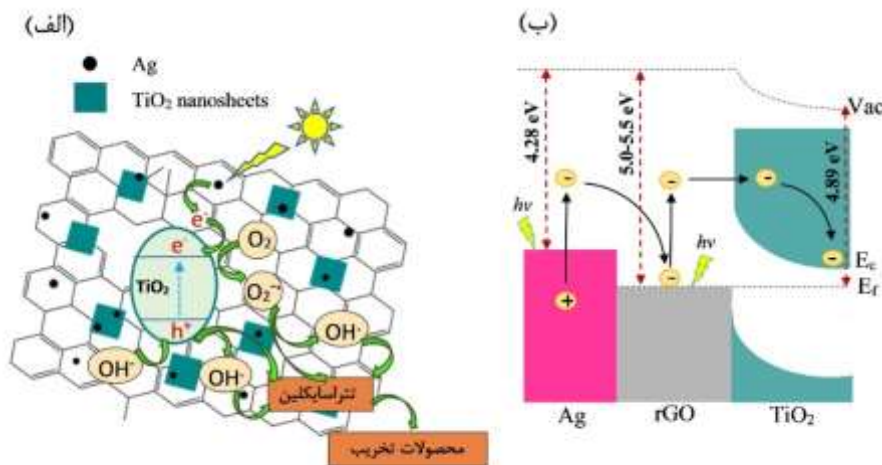


شکل (۱۶) درصد حذف نهایی ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آبی تتراسایکلین ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر توسط ۷۵ میلی‌گرم از نانوکامپوزیت‌های سنتز شده به روش گرمایی-پخش نوری پس از ۳۰ دقیقه قرار گرفتن در تاریکی و سپس ۱۸۰ دقیقه تابش‌دهی تحت نور مرئی

جدول (۶) شرایط و عملکرد فوتوکاتالیست‌های مختلف برای تخریب تتراسایکلین

مرجع	درصد تخریب (%)	منبع نور	زمان تابش - دهی (min)	غلظت آلاینده تتراسایکلین (mg/L)	مقدار کاتالیست (g/L)	فوتوکاتالیست
تحقیق حاضر	۵۲/۵۶	مرئی-۵۰۰ وات	۱۸۰	۳۰	۰/۷۵	Ag/rGO-TiO ₂ (0.076)
[۳۴]	۵۰/۰۰	فرابنفش-۱۲۵ وات	۱۲۰	۴۰	۱/۰۰	TiO ₂
[۳۵]	۶۶/۷۰	مرئی-۲۵۰ وات	۶۰	۱۰	۱/۰۰	Mn-doped SrTiO ₃
[۳۶]	۷۹/۰۰	مرئی-۳۰۰ وات	۶۰	۱۰	۱/۰۰	N-TiO ₂
[۳۷]	۲۹/۰۰	مرئی-۳۰۰ وات	۶۰	۲۵	۰/۵۰	Ce-TiO ₂

بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت سه تایی (نقره/نانورقه‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید/گرافن‌اکسید کاهش یافته) به منظور تخریب آنتی بیوتیک تتراسایکلین و مدل‌سازی فرایند با سیستم استنتاج فازی-عصبی تطبیقی



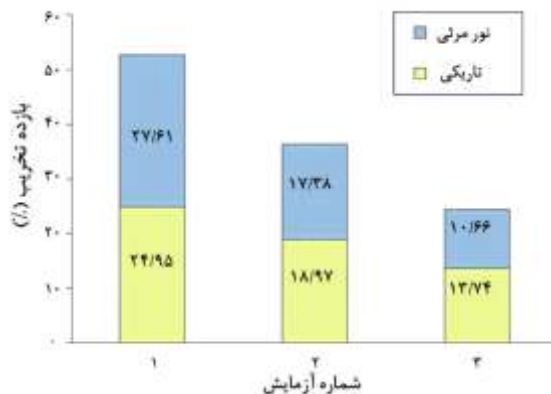
شکل (۱۷) (الف) مکانیزم پیشنهادی عملکرد نانوکامپوزیت $Ag/rGO-TiO_2(x)$ در تخریب فوتوکاتالیستی تتراسایکلین تحت تابش دهی نور مرئی و (ب) جهت انتقال الکترون در فوتوکاتالیست $Ag/rGO-TiO_2(0.076)$

۴- جمع بندی

به طور خلاصه در این تحقیق، نانوکامپوزیت‌های سه تایی $Ag/rGO-TiO_2(x)$ از طریق پخش نوری مقادیر مختلف اتم‌های نقره بر روی نانورقه‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید ترکیب شده با گرافن‌اکسید کاهش یافته ($rGO-TiO_2$) با استفاده از روش گرمایی-پخش نوری سنتز شدند. بالاترین فعالیت فوتوکاتالیستی از میان نمونه‌های سنتز شده جهت تخریب محلول آبی تتراسایکلین با غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر پس از ۱۸۰ دقیقه تابش دهی نور مرئی، مربوط به نمونه سه تایی $Ag/rGO-TiO_2(0.076)$ با ۵۲/۵۶٪ تخریب می‌باشد که به دلیل حضور همزمان گرافن‌اکسید کاهش یافته و نانوذرات نقره است. بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی را می‌توان به خاصیت رزونانس پلاسمون سطحی نانوذرات نقره نسبت داد که منجر به تسهیل جداسازی الکترون-حفره و انتقال الکترون از طریق گرافن به نانورقه‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید می‌شود. با توجه به آزمایش شناسایی گونه‌های فعال، حفره (h^+) به عنوان گونه فعال اصلی در فرایند تخریب فوتوکاتالیستی آنتی بیوتیک تتراسایکلین توسط نمونه $Ag/rGO-TiO_2(0.076)$ شناخته شد. همچنین، تخریب فوتوکاتالیستی محلول آبی تتراسایکلین توسط سیستم استنتاج فازی-عصبی تطبیقی با موفقیت مدل‌سازی شد و مقادیر ضریب همبستگی بزرگتر از ۰/۹۸، تطابق قابل ملاحظه‌ای میان مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل و داده‌های آزمایشگاهی نشان دادند.

۳-۸- باز یافت نانوکامپوزیت $Ag/rGO-TiO_2(0.076)$

در سال‌های اخیر، پایداری و قابلیت استفاده مجدد از فوتوکاتالیست‌ها با توجه به هزینه‌های بالای تولید بسیار مورد توجه قرار گرفته است. بنابراین، پایداری فوتوکاتالیست $Ag/rGO-TiO_2(0.076)$ طی سه چرخه متوالی مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت کاهش حدود ۲۰ درصدی در حذف تتراسایکلین مشاهده شد (شکل ۱۸) که ممکن است ناشی از جذب گونه‌های حد واسط تشکیل شده حین تخریب تتراسایکلین بر روی مقرهای فعال کاتالیست باشد.



شکل (۱۸) آزمایش باز یافت فوتوکاتالیست $Ag/rGO-TiO_2(0.076)$ در سه چرخه متوالی در حضور ۷۵ میلی‌گرم از فوتوکاتالیست در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آبی تتراسایکلین با غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر

Appl. Res. Technol., 15, 5, 454–463.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله قدردانی خود را بابت نظرات ارزشمند آقای مهندس علی پیک حرفه و بهره‌گیری از حمایت‌های مالی دانشگاه تهران و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو (INIC) (شماره پژوهانه: ۱۴۰۶۰۹) اعلام می‌دارند.

مراجع

- [12] M. S. A. Sher Shah, K. Zhang, A. R. Park, K. S. Kim, N. G. Park, J. H. Park, and P. J. Yoo (2013) "Single-step solvothermal synthesis of mesoporous Ag-TiO₂-reduced graphene oxide ternary composites with enhanced photocatalytic activity", *Nanoscale*, 5, 11, 5093–5101.
- [13] Y. Wang, Y. Tang, Y. Chen, Y. Li, X. Liu, S. Luo, and C. Liu (2013) "Reduced graphene oxide-based photocatalysts containing Ag nanoparticles on a TiO₂ nanotube array", *J. Mater. Sci.*, 48, 18, 6203–6211.
- [14] W. Zhao, Z. Zhang, J. Zhang, H. Wu, L. Xi, and C. Ruan (2016) "Synthesis of Ag/TiO₂/graphene and its photocatalytic properties under visible light", *Mater. Lett.*, 171, 182–186.
- [15] H. Tian, C. Wan, X. Xue, X. Hu, and X. Wang (2017) "Effective electron transfer pathway of the ternary TiO₂/RGO/Ag nanocomposite with enhanced photocatalytic activity under visible light", *Catalysts*, 7, 5, 156.
- [16] W. Wang, Z. Wang, J. Liu, Z. Luo, S. L. Suib, and P. He (2017) "Single-step One-pot Synthesis of TiO₂ Nanosheets Doped with Sulfur on Reduced Graphene Oxide with Enhanced Photocatalytic Activity", *Nat. Publ. Gr.*, 2016, 1–9.
- [17] A. Gharaee, A. Ebrahimiyan Pirbazari, and A. L. Khodaei (2018) "Photodeposition of silver on p-Cu₂O/n-TiO₂ nanocomposite applied to visible light degradation of 2,4-dichlorophenol in synthetic wastewater", *Desalin. WATER Treat.*, 114, 205–220.
- [18] A. M. Ghaedi, and A. Vafaei (2017) "Applications of artificial neural networks for adsorption removal of dyes from aqueous solution: A review", *Adv. Colloid Interface Sci.*, 245, 20–39.
- [19] P. Wang, Y. Tang, Z. Dong, Z. Chen, and T. T. Lim (2013) "Ag-AgBr/TiO₂/RGO nanocomposite for visible-light photocatalytic degradation of penicillin G", *J. Mater. Chem. A*, 1, 15, 4718–4727.
- [20] Z. Wang, Z. X. Low, X. Zeng, B. Su, Y. Yin, C. Sun, T. Williams, H. Wang, and X. Zhang (2018) "Vertically-heterostructured TiO₂-Ag-rGO ternary nanocomposite constructed with {001} faceted TiO₂ nanosheets for enhanced Pt-free hydrogen production", *Int. J. Hydrogen Energy*, 43, 3, 1508–1515.
- [21] Y. Wen, H. Ding, and Y. Shan (2011) "Preparation and visible light photocatalytic activity of Ag/TiO₂/graphene nanocomposite", *Nanoscale*, 3, 10, 4411–4417.
- [22] K. H. Leong, L. C. Sim, D. Bahnemann, M. Jang, S. Ibrahim, and P. Saravanan (2015) "Reduced graphene oxide and Ag wrapped TiO₂ photocatalyst for enhanced visible light photocatalysis", *APL Mater.*, 3, 10, 104503.
- [23] D. Hariharan, P. Thangamuniyandi, A. J. Christy, R. Vasantharaja, P. Selvakumar, S. Sagadevan, S. Sagadevan, A. Pugazhendhi, and C. Nehru (2020) "Enhanced photocatalysis and anticancer activity of green hydrothermal synthesized Ag@TiO₂ nanoparticles", *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, 202, 111636.
- [1] Y. Ben, C. Fu, M. Hu, L. Liu, M. H. Wong, and C. Zheng (2019) "Human health risk assessment of antibiotic resistance associated with antibiotic residues in the environment: a review", *Environ. Res.*, 169, 483–493.
- [2] R. Daghrir, and P. Drogui (2013) "Tetracycline antibiotics in the environment: A review", *Environ. Chem. Lett.*, 11, 3, 209–227.
- [۳] مجید فنادی، (۱۳۹۷) "داروها در آب: نگرانی زیست‌محیطی، واقعیت هشداردهنده"، فصلنامه علوم و مهندسی آب و فاضلاب، ۳، ۱۶–۳.
- [4] A. Javid, A. Mesdaghinia, S. Nasserli, A. H. Mahvi, M. Alimohammadi, and H. Gharibi (2016) "Assessment of tetracycline contamination in surface and groundwater resources proximal to animal farming houses in Tehran, Iran", *J. Environ. Heal. Sci. Eng.*, 14, 1, 1–5.
- [5] D. Sud, and P. Kaur (2012) "Heterogeneous photocatalytic degradation of selected organophosphate pesticides: A review", *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 42, 22, 2365–2407.
- [6] C. Lai, X. Zhou, D. Huang, G. Zeng, M. Cheng, L. Qin, H. Yi, C. Zhang, R. Z. Wang, and C. Huang (2018) "A review of titanium dioxide and its highlighted application in molecular imprinting technology in environment", *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 91, 517–531.
- [7] R. Hao, S. Guo, X. Wang, T. Feng, Q. Feng, M. Li, and B. Jiang (2016) "Two-dimensional assembly structure of graphene and TiO₂ nanosheets from titanate acid with enhanced visible-light photocatalytic performance", *Chem. Phys. Lett.*, 653, 190–195.
- [8] N. Wu (2018) "Plasmonic metal-semiconductor photocatalysts and photoelectrochemical cells: A review", *Nanoscale*, 10, 6, 2679–2696.
- [9] S. Zhang, J. Xu, J., Hu, C. Cui, and H. Liu (2017) "Interfacial growth of TiO₂-rGO composite by pickering emulsion for photocatalytic degradation", *Langmuir*, 33, 20, 5015–5024.
- [10] M. S. A. Sher Shah, A. R. Park, K. Zhang, J. H. Park, and P. J. Yoo (2012) "Green synthesis of biphasic TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposites with highly enhanced photocatalytic activity", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 8, 3893–3901.
- [11] M. H. Marzbali, and M. Esmaili (2017) "Fixed bed adsorption of tetracycline on a mesoporous activated carbon: Experimental study and neuro-fuzzy modeling", *J.*

- [35] G. Wu, P. Li, D. Xu, B. Luo, Y. Hong, W. Shi, and C. Liu (2015) "Hydrothermal synthesis and visible-light-driven photocatalytic degradation for tetracycline of Mn-doped SrTiO₃ nanocubes", *App. Surface Sci.*, 333, 39–47.
- [36] X. Tang, Z. Wang, and Y. Wang (2018) "Visible active N-doped TiO₂/reduced graphene oxide for the degradation of tetracycline hydrochloride", *Chem.Phys. Lett.*, 691, 408–414.
- [37] M. Cao, P. Wang, Y. Ao, C. Wang, J. Hou, and J. Qian (2016) "Visible light activated photocatalytic degradation of tetracycline by a magnetically separable composite photocatalyst: graphene oxide/magnetite/cerium-doped titania", *J. Colloid Interface Sci.*, 467, 129–139.
- [38] Q. Lang, Y. Chen, T. Huang, L. Yang, S. Zhong, L. Wu, J. Chen, and S. Bai (2018) "Graphene "bridge" in transferring hot electrons from plasmonic Ag nanocubes to TiO₂ nanosheets for enhanced visible light photocatalytic hydrogen evolution", *Appl. Catal. B Environ.*, 220, 182–190.
- [24] P. Monazzam, A. Ebrahimian Pirbazari, and Z. Khodae (2019) "Enhancement of visible light photoactivity of rutile-type TiO₂ by deposition of silver onto Co-TiO₂/MWCNTs nanocomposite for degradation of 2,4-dichlorophenol", *Mater. Chem. Phys.*, 228, 263–271.
- [25] K. H. Leong, B. L. Gan, S. Ibrahim, P. Saravanan, (2014), "Synthesis of surface plasmon resonance (SPR) triggered Ag/TiO₂ photocatalyst for degradation of endocrine disturbing compounds", *Appl. Surf. Sci.*, 319, 128–135.
- [26] W. K. Wang, J. J. Chen, W. W. Li, D. N. Pei, X. Zhang, and H. Q. Yu (2015) "Synthesis of Pt-loaded self-interspersed anatase TiO₂ with a large fraction of (001) facets for efficient photocatalytic nitrobenzene degradation", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 36, 20349–20359.
- [27] S. Bai, L. Wang, X. Chen, J. Du, and Y. Xiong(2014)"Chemically exfoliated metallic MOS₂ nanosheets: A promising supporting co-catalyst for enhancing the photocatalytic performance of TiO₂ nanocrystals", *Nano Res.*, 8, 1, 175–183.
- [28]T. Wang, T. Tang, Y. Gao, Q. Chen, Z. Zhang, and H. Bian(2019) "Hydrothermal preparation of Ag-TiO₂-reduced graphene oxide ternary microspheres structure composite for enhancing photocatalytic activity", *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, 112, 128–136.
- [29]Y. Wang, J. Yu, W. Xiao, and Q. Li (2014) "Microwave-assisted hydrothermal synthesis of graphene based Au--TiO₂ photocatalysts for efficient visible-light hydrogen production", *J. Mater. Chem. A*, 2, 11, 3847–3855.
- [30]S. D. Perera, R. G. Mariano., K. Vu, N. Nour, O. Seitz, y. Chabal, and K. J. Balkus (2012) "Hydrothermal synthesis of graphene-TiO₂ nanotube composites with enhanced photocatalytic activity", *Acs Catal.*, 2, 6, 949–956.
- [31] S. Ahmed, M. G. Rasul, W. N. Martens, R. Brown, and M. A. Hashib (2010) "Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments", *Desalination*, 261, 3–18.
- [32] Q. Lang, Y. Chen, T. Huang, L. Yang, S. Zhong, L. Wu, J. Chen, and S. Bai (2018) "Graphene 'bridge' in transferring hot electrons from plasmonic Ag nanocubes to TiO₂ nanosheets for enhanced visible light photocatalytic hydrogen evolution", *Appl. Catal. B Environ.*, 220, 182–190.
- [33] H. Liu, S. Liu, Z. Zhang, X. Dong, and T. Liu (2016) "Hydrothermal etching fabrication of TiO₂@graphene hollow structures: mutually independent exposed {001} and {101} facets nanocrystals and its synergistic photocatalytic effects", *Sci. Rep.*, 6, 1.
- [34] C. Reyes, J. Fernández, J. Freer, M. A. Mondaca, C. Zaror, S. Malato, and H. D. Mansilla (2006)"Degradation and inactivation of tetracycline by TiO₂ photocatalysis", *J. Photochem. Photobiol.A Chem.*, 184, 1–2, 141–146.

Investigation of photocatalytic performance of ternary nanocomposite (silver/titanium dioxide nanosheets/reduced graphene oxide) for degradation of tetracycline and modeling the process by ANFIS

Fatemeh-Sadat Tabatabai-Yazdi¹, AzadehEbrahimianPirbazari^{1,*}, Fatemeh Esmaeili Khalil Saraei^{1,*}, Neda Gilani²

1. Fouman Faculty of Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Fouman, Iran

2. Faculty of Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran

ABSTRACT

In this research, ternary nanocomposites, Ag/rGO-TiO₂ (x) were synthesized through the photodeposition of different amounts of silver on titanium dioxide nanosheets (TNs) combined with reduced graphene oxide (rGO). Different techniques such as XRD, FESEM/EDX, TEM, DRS and Raman spectroscopy were employed for structural and morphological characterization of the synthesized samples. The photocatalytic degradation experiments were carried out in the presence of 75 mg of the prepared samples in 100 mL of the aqueous solution of tetracycline with 30 mg/L concentration under visible light. The best photocatalytic performance was related to the ternary nanocomposite Ag/rGO-TiO₂ (0.076) (synthesized in the presence of 0.076 g AgNO₃) with the percentage of TC degradation equal to 52.56%, that can be attributed to plasmonic resonance of silver plasmonic nanoparticles. The removal percentage of tetracycline was 37.93% in the existence of pure titanium dioxide nanosheets (TNs) under the same conditions. Adaptive neuro fuzzy inference system was used for modeling and prediction of the photocatalytic performance of the synthesized ternary nanocomposites.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: November 17, 2020

Received in revised form: December 28, 2020

Accepted: January 22, 2021

Key words:

Photocatalyst

Titanium dioxide nanosheets

Silver

Graphene

Tetracycline antibiotic

ANFIS

* corresponding authors

abrahimian@ut.ac.ir

f.esmaeili.kh@ut.ac.ir

All right reserved.