

تخریب فوتوکاتالیستی داروی بیزاکودیل با استفاده از نانوچندسازه هسته-پوسته مگنتیت-مس(II) اکسید در محلول های آبی

امین دادرس محبوب^۱، اراضیه ثانوی خشنود^{۱*}، داود ثانوی خشنود^۲

۱- گروه شیمی، واحد مشهد، دانشگاه آزاد اسلامی، مشهد، ایران

۲- دانشگاه سمنان، دانشکده فیزیک، سمنان، ایران

چکیده: این پژوهش، با هدف بررسی اثر فوتوکاتالیست نانوچندسازه هسته-پوسته مگنتیت-مس (II) اکسید بر میزان تخریب داروی بیزاکودیل با استفاده از نور لامپ دیود نورگسیل با طول موج ۲۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر با توان ۲۰ وات انجام شده است. برای این منظور، خصوصیات مربوط به نانوچندسازه بوسیله تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف تبدیل فوریه فروسرخ و آنالیز (XRD) مشخص شد. تأثیر پارامترهای غلظت دارو، مقدار نانوچندسازه، pH محلول، اثر هم‌زدن محلول و اثر اکسیژن محلول تحت فرایند فوتوکاتالیستی بررسی شده است. یافته‌های پژوهش، کارایی مؤثر نانوچندسازه هسته-پوسته مگنتیت-مس (II) اکسید را در تخریب فوتوکاتالیستی داروی بیزاکودیل در شرایط بهینه غلظت بیزاکودیل ۲۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار نانوچندسازه‌های هسته-پوسته مگنتیت-مس(II) اکسید ۰/۱ گرم، pH محلول ۷ و سرعت هم‌زدن ۷۵۰ rpm در ۹۰ دقیقه به دست آمد.

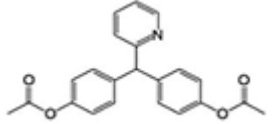
واژگان کلیدی: فوتوکاتالیست، نانوچندسازه هسته-پوسته مگنتیت-مس(II) اکسید، بیزاکودیل.

*rskhoshnood@yahoo.com

۱- مقدمه

حذف و جداسازی آلاینده‌ها از منابع آبی، موضوعی مهم در مدیریت محیط زیست است که آلاینده‌های دارویی، نمونه‌ای از این آلاینده‌ها است [۱]. بیزاکودیل دارویی گوارشی و پرکاربرد است [۲]. جدول ۱، ویژگی فیزیکی و شیمیایی بیزاکودیل را نشان می‌دهد. آبکافت جزئی یا کامل بیزاکودیل، محصولاتی تولید می‌کند که ترکیبات آلاینده محسوب می‌شوند [۳].

جدول ۱: ویژگی شیمیایی و فیزیکی بیزاکودیل [۳].

Parameters	bisacodyl
Formula	C ₂₂ H ₁₉ NO ₄
Molecular weight	361.397g/mol
Structure	
Log k _{ow}	3.37
Biological half-time	16 h

تخریب فوتوکاتالیستی به فرایندی گفته می‌شود که طی آن با تابش نور به فوتوکاتالیست نیم‌رسانا که درون محلول حاوی آلاینده قرار دارد به شرطی که انرژی فوتون‌های نور تابیده شده برابر یا بیشتر از انرژی گاف پیوند نیم‌رسانا باشد، الکترون‌ها

مگنتیت، استیک اسید، متانول و پلی وینیل پیرولیدون (PVP) از شرکت مرک و سیگماآلدریج خریداری شد.

۲-۲- سنتز نانوچندسازه هسته - پوسته مگنتیت - مس (II) اکسید

در این پژوهش، نانوذرات مگنتیت که کاربردهای ویژه ای در صنعت و پزشکی دارند [۷-۱۴]، به عنوان هسته و نانوذرات مس (II) اکسید نیز که دارای کاربردهای خاصی هستند [۱۵-۱۸]، به عنوان پوسته به کار رفتند. برای سنتز نانوچندسازه هسته-پوسته مگنتیت-مس (II) اکسید ۰/۴۶۴ گرم از نانوذرات مگنتیت به ۹۰ میلی لیتر آب اضافه شد و ۰/۳۶۳ گرم مس (II) استات، ۰/۵ میلی لیتر استیک اسید و ۰/۰۰۸ گرم PVP (پلی وینیل پیرولیدون) به آن اضافه شد و در دمای ۷۵ سانتیگراد به خوبی هم زده شد. سپس ۱۰ میلی لیتر محلول NaOH با غلظت ۵۰ گرم بر لیتر به مواد اضافه شد تا رسوب مس (II) اکسید، روی مگنتیت تشکیل گردد. نمونه نهایی با آب مقطر و به کمک گریزانه ۴ بار شسته شد. رسوب به دست آمده در خشک کن الکتریکی در دمای ۵۰ سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد [۱۹].

۲-۳- روش آزمایش

به منظور بررسی کارایی نانوچندسازه هسته - پوسته مگنتیت - مس (II) اکسید سنتز شده در تخریب فوتوکاتالیستی بیزاکودیل، تغییرات طیف جذبی مخلوط واکنش در زمان های متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. برای به دست آوردن طیف جذبی، ۳۰۰ میلی لیتر محلول بیزاکودیل به غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر با pH ۷ تهیه شد و با ۱۰۰ میلی گرم نانوچندسازه هسته - پوسته مگنتیت - مس (II) اکسید مخلوط و درون یک بشر ۶۰۰ میلی لیتر ریخته شد. یک عدد مگنت (در تمام آزمایش ها یکسان) در آن قرار داده و بلافاصله، محلول به مدت ۳۰ دقیقه بر همزن با دور مشخص (۷۵۰ rpm) در شرایط تاریکی هم زده شد. سپس ۳ میلی لیتر از محلول به داخل یک لوله آزمایش منتقل شده و به مدت ده دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه گریزانه شد تا ذرات معلق فوتوکاتالیست ته نشین شوند. محلول به سل دستگاه طیف-سنج سرریز شد و طیف جذبی محلول داخل سل در گستره ۲۰۰

تحریک شده و از باند ظرفیت نیمرسانا به سمت باند هدایت آن گذار می کنند. این کار موجب تشکیل یک فضای خالی از الکترون می شود که دارای بار مثبت بوده و در باند ظرفیت تشکیل می شود و الکترون نیمرسانا به یک ترکیب رسانا منتقل می شود، بنابراین، نیمرسانا اکسید شده و ترکیب جاذب کاهش می یابد. اگرچه عمر جفت الکترون-حفره تنها چند نان ثانیه است. اما همین زمان برای انجام واکنش های اکسیداسیون-کاهش کافی است. به طور معمول، حفره آب را اکسید کرده و آن را به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می کند. رادیکال های فعال هیدروکسیل به عنوان یک اکسید کننده قوی برای تجزیه و تخریب آلاینده های شیمیایی در آب تولید می شود. اگر الکترون با یک مولکول اکسیژن ترکیب شود، موجب تشکیل رادیکال پراکسید می شود و زمانی که با یک یون فلزی ترکیب شود، این یون می تواند به حالت پایین تر کاهش یافته و روی سطح کاتالیست نشست کند. نیمرساناهای به کار رفته در فوتوکاتالیست ها باید دارای ویژگی های خاصی باشند. ترکیب شیمیایی یک فوتوکاتالیست باید به گونه ای باشد که امکان معکوس کردن حالت ظرفیت در آن وجود داشته باشد؛ با این کار حفره ها را می توان با این فتوآند جمع آوری کرد بدون این که تجزیه شوند. همچنین، عناصر نیمرسانا باید بیش از یک حالت ظرفیت پایدار داشته باشند. یکی دیگر از ویژگی های مهم در انتخاب نیمرسانا، داشتن گاف نواری مناسب و پایداری در برابر برخورد نوری است. طبیعت غیرسمی، پایداری در شرایط واکنشی متفاوت و هزینه کم، از دیگر ویژگی های مورد نیاز برای انتخاب یک ماده برای استفاده در کاتالیست هاست [۴-۶].

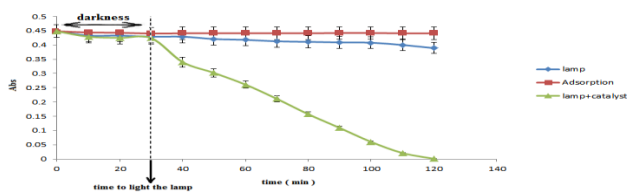
در این پژوهش هدف تهیه نانوچندسازه هسته-پوسته مگنتیت-مس (II) اکسید برای حذف داروی بیزاکودیل از آب است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد مورد استفاده

بیزاکودیل ($C_{22}H_{19}NO_4$) از شرکت تولید دارو تهیه شد. مواد شیمیایی و حلال های استفاده شده در این پژوهش، از شرکت مرک و سیگماآلدریج خریداری شدند. سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید، آب اکسیژنه، نیتریک اسید، مس (II) استات،

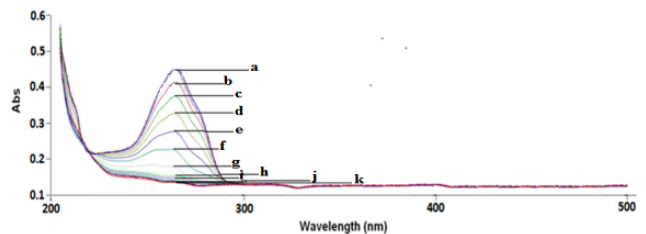
که نشان دهنده اثر کاتالیستی نانوچندسازه هسته - پوسته مگنتیت - مس(II) اکسید است. بنابراین اندازه گیری کاهش مقادیر جذب در طول موج ۲۶۴ نانومتر می تواند به عنوان معیاری برای دنبال کردن مقدار تخریب بیژاکودیل استفاده شود. برای بررسی بیشتر، تغییر جذب مخلوط واکنش با زمان در طول موج ۲۶۴ نانومتر در شرایط فقط تاریکی، فقط تابش نور لامپ و تابش نور لامپ و حضور کاتالیست دنبال شد. نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است.



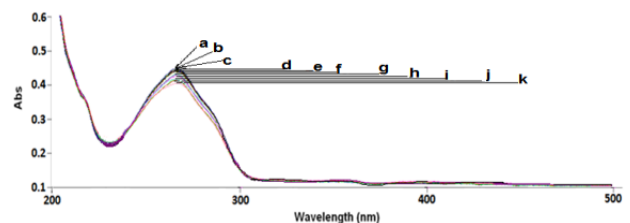
شکل ۳. تغییرات جذب با زمان در طول موج ۲۶۴ نانومتر. شرایط: ۱۰۰ میلی گرم فوتوکاتالیست، بیژاکودیل ۲۰ میلی گرم بر لیتر و $\text{pH} = 7$.

این شکل بیانگر این است که مقدار تخریب بیژاکودیل در اثر واکنش فوتوشیمیایی در حضور کاتالیست هسته - پوسته مگنتیت - مس(II) اکسید در مدت زمان حدود ۱۲۰ دقیقه به طور کامل انجام می شود. در حالیکه بدون حضور فوتوکاتالیست، فرایند تخریب تقریباً ناچیز است. بررسی داده ها نشان داد که فرایند جذب سطحی بیژاکودیل بر سطح کاتالیست در زمان ۲۰ دقیقه پس از هم زدن مخلوط دارو و کاتالیست در تاریکی کامل می شود. پس، در همه بررسی ها برای اطمینان از کامل شدن تعادل جذب سطحی دارو، مخلوط دارو و کاتالیست به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی هم زده شد. به طور کلی، فرایندهای جذب، بیش از سایر تکنیک ها برای حذف آلاینده های متنوع از محلول های آبی کاربرد دارند [۲۰-۲۹]. به منظور به دست آوردن بهترین شرایط برای حذف بیژاکودیل طی فرایند تخریب فوتوکاتالیستی در حضور کاتالیست هسته - پوسته مگنتیت - مس(II) اکسید، کلیه عوامل مؤثر بر سرعت واکنش تخریب، شامل pH ، مقدار فوتوکاتالیست، غلظت بیژاکودیل، اثر هم زدن محلول و اثر اکسیژن محلول مورد بررسی و بهینه سازی قرار گرفت. برای بهینه سازی متغیرهای مؤثر بر واکنش، از روش بهینه سازی یک متغیر در یک زمان استفاده شد. در این روش همه متغیرها ثابت در نظر گرفته شده و فقط پارامتری که باید بهینه شود تغییر داده

تا ۵۰۰ نانومتر ثبت شد. محلول به مخلوط اصلی برگردانده شد و مخلوط واکنش در داخل رآکتور قرار گرفت و لامپ دیود نورگسیل با طول موج ۲۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر با توان ۲۰ وات روشن شد. در فواصل زمانی ده دقیقه ای پس از روشن شدن لامپ، حجم های ۳ میلی لیتری از مخلوط واکنش به داخل لوله گریزانه منتقل شده و مطابق بخش پیشین، پس از جداسازی فوتوکاتالیست، طیف جذبی محلول در ناحیه ۲۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر ثبت شد. نتایج حاصل در شکل ۱ نشان داده شده است. برای ثبت طیف جذبی محلول شاهد نیز به همین صورت عمل شد با این تفاوت که فوتوکاتالیست به محلول افزوده نشد. طیف جذبی شاهد نیز در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۱. طیف جذبی سیستم واکنش در حضور فوتوکاتالیست هسته - پوسته مگنتیت - مس(II) اکسید شرایط: ۱۰۰ میلی گرم فوتوکاتالیست، ۳۰۰ میلی لیتر محلول بیژاکودیل ۲۰ میلی گرم بر لیتر و $\text{pH} = 7$. (a) ۰/۰، (b) ۰/۱۰، (c) ۲۰، (d) ۳۰، (e) ۴۰، (f) ۵۰، (g) ۶۰، (h) ۷۰، (i) ۸۰، (j) ۹۰ و (k) ۱۰۰ دقیقه پس از روشن کردن لامپ.



شکل ۲. طیف جذبی سیستم واکنش در غیاب فوتوکاتالیست هسته - پوسته مگنتیت - مس(II) اکسید شرایط: ۱۰۰ میلی گرم فوتوکاتالیست، ۳۰۰ میلی لیتر محلول بیژاکودیل ۲۰ میلی گرم بر لیتر و $\text{pH} = 7$. (a) ۰/۰، (b) ۰/۱۰، (c) ۲۰، (d) ۳۰، (e) ۴۰، (f) ۵۰، (g) ۶۰، (h) ۷۰، (i) ۸۰، (j) ۹۰ و (k) ۱۰۰ دقیقه پس از روشن کردن لامپ.

همان گونه که در شکل ۲ مشاهده می شود، در غیاب فوتوکاتالیست هسته - پوسته مگنتیت - مس(II) اکسید، سرعت تخریب بیژاکودیل، بسیار کم است و تخریب کامل رخ نمی دهد. در حالیکه همانطور که در شکل ۱ مشاهده می شود، در حضور کاتالیست، فرایند تخریب بیژاکودیل به طور کامل انجام می شود

اندازه‌گیری شد و محلول به مخلوط اصلی برگردانده شد. سپس، مخلوط واکنش در داخل راکتور قرار داده شد و لامپ دیود نورگسیل با طول موج ۲۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر با توان ۲۰ وات روشن شد. در فواصل زمانی ده دقیقه ای پس از روشن شدن لامپ و شروع واکنش فوتوشیمیایی، حجم های ۳ میلی‌لیتری از مخلوط واکنش به داخل لوله گریزانه منتقل شده و مطابق قبل پس از جداسازی فوتوکاتالیست، جذب محلول در طول موج ۲۶۴ نانومتر اندازه‌گیری شد و مقدار درصد تخریب محاسبه شد. نتایج در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که تا pH ۷ مقدار تخریب به تدریج افزایش یافته است، پس، pH ۷ برای مطالعات بعدی انتخاب شد. چنین روندی در وابستگی درصد تخریب به pH را می‌توان به تغییرات جاذبه الکتروستاتیک بین داروی بیزاکودیل و سطح نانوچندسازه های هسته - پوسته مگنتیت - مس(II) اکسید نسبت داد. این پدیده را به این صورت می‌توان توجیه کرد که بار سطح نانوچندسازه های هسته - پوسته مگنتیت - مس(II) اکسید در pH کمتر از ۷/۹ مثبت است [۳۴-۳۶]. پس، جذب سطحی آنیون‌های موجود در محیط بر نانوچندسازه‌های هسته - پوسته مگنتیت - مس(II) اکسید در pH کمتر از ۷/۹، بیشتر است. از طرف دیگر، با توجه به اینکه pK بیزاکودیل برابر با ۴/۶۹ است، پس، در pH های بالاتر از pK غلظت فرم آنیونی بیزاکودیل بیشتر از فرم کاتیونی است. پس، با افزایش pH تا ۷ جذب سطحی بیزاکودیل بر روی نانوچندسازه های هسته - پوسته مگنتیت - مس(II) اکسید افزایش یافته و درصد تخریب نیز افزایش می‌یابد. در pH های بیشتر ۷ کاهش در مقدار تخریب مشاهده می‌شود، زیرا در pH های بزرگتر از ۷ غلظت OH⁻ در محلول افزایش یافته و به علت وجود رقابت بین یون OH⁻ و فرم آنیونی بیزاکودیل برای جذب سطحی بر نانوچندسازه های هسته - پوسته مگنتیت - مس(II) اکسید، مقدار جذب سطحی بیزاکودیل کاهش یافته و در نتیجه درصد تخریب کاهش می‌یابد.

شد. روش کار کلی به این صورت بود که ۳۰۰ میلی‌لیتر از محلول بیزاکودیل با غلظت معینی که اسیدیته آن در pH مورد نظر تنظیم شده بود به یک بشر ۶۰۰ میلی لیتر انتقال یافت. سپس، مقدار معینی فوتوکاتالیست هسته - پوسته مگنتیت - مس(II) اکسید به محلول دارو افزوده شد. یک عدد مگنت (در تمام آزمایش ها یکسان) در آن قرار داده و بلافاصله محلول به مدت ۳۰ دقیقه روی هم‌زن با دور مشخص (۷۵۰ rpm) در شرایط تاریکی هم‌زده شد. پس از گذشت این مدت زمان، کاتالیست موجود در ۳ میلی لیتر محلول به وسیله گریزانه جدا شد و جذب آن در طول موج ۲۶۴ نانومتر اندازه‌گیری شد. سپس، بلافاصله لامپ دیود نورگسیل با طول موج ۲۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر با توان ۲۰ وات روشن شد و مطابق بخش پیشین، جذب محلول دارو در طول موج ۲۶۴ نانومتر و در فواصل زمانی ده دقیقه پس از واکنش اندازه‌گیری شد. کارایی فرایند تخریب فوتوکاتالیستی در آزمایش‌ها، بر مبنای محاسبه درصد تخریب بیزاکودیل بر اساس معادله زیر بررسی شد.

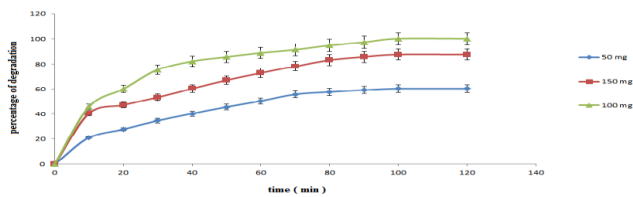
$$\text{bisacodyl degradation (\%)} = ((C_0 - C_t) / C_0) \times 100 \quad (1)$$

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

۲-۳-۱- اثر pH

اثر pH بر روی بازده تخریب بیزاکودیل، در گستره ۱۰/۰ - ۴/۰ بررسی شد. در این بررسی روش کار به این صورت بود که ۳۰۰ میلی لیتر محلول بیزاکودیل با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر که pH آن در pH مورد نظر (گستره ۱۰/۰ - ۴/۰) توسط سود ۰/۱۰ نرمال یا هیدروکلریک اسید ۰/۱۰ نرمال تنظیم شده بود به یک بشر ۶۰۰ میلی لیتر منتقل شد. سپس مقدار ۱۰۰ میلی گرم فوتوکاتالیست به آن افزوده شد. این محلول برای انجام فرایند جذب سطحی، به مدت ۳۰ دقیقه بر روی هم‌زن مغناطیسی و در تاریکی قرار گرفت. پس از اطمینان از اتمام جذب سطحی، ۳ میلی لیتر از محلول به داخل یک لوله آزمایش منتقل شده و به منظور جداسازی ذرات فوتوکاتالیست، به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه گریزانه شده و به سل دستگاه طیف‌سنج سرریز شد. جذب این محلول در طول موج ۲۶۴ نانومتر

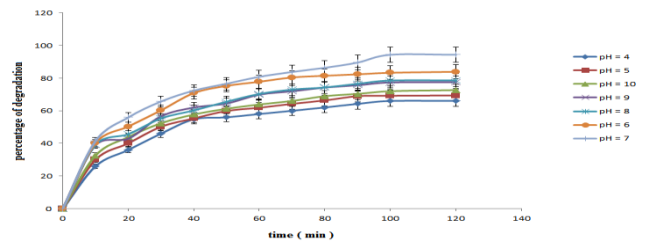
بررسی های بعدی در حضور ۱۰۰ میلی گرم فوتوکاتالیست انجام گرفت.



شکل ۵. بررسی اثر مقدار فوتوکاتالیست. وضعیت آزمایش: غلظت بیزاکودیل ۲۰ میلی گرم بر لیتر، pH محلول ۷، سرعت هم زدن ۷۵۰ rpm، تابش دهی با لامپ دیود نورگسیل با طول موج ۲۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر با توان ۲۰ وات پس از ۲۰ دقیقه تاریکی.

۳-۳-۲- اثر غلظت اولیه محلول بیزاکودیل

اثر غلظت اولیه بیزاکودیل بر بازده تخریب، در غلظت های ۱۵، ۲۰ و ۲۵ میلی گرم بر لیتر از آن بررسی شد. در این بررسی، به این صورت عمل شد که ۳۰۰ میلی لیتر محلول بیزاکودیل در غلظت های ۱۵، ۲۰ و ۲۵ میلی گرم بر لیتر از آن با pH ۷ تهیه شد و به یک بشر ۶۰۰ میلی لیتر منتقل شد و سپس، مقدار ۱۰۰ میلی گرم فوتوکاتالیست به آن افزوده شد. این محلول برای انجام فرایند جذب سطحی، به مدت ۳۰ دقیقه بر روی هم زن مغناطیسی و در تاریکی قرار گرفت. پس از اطمینان از اتمام جذب سطحی، ۳ میلی لیتر از محلول به داخل یک لوله آزمایش منتقل شده و به منظور جداسازی ذرات فوتوکاتالیست، به مدت ده دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه گریزانه شده و به سل دستگاه طیفسنجی سرریز و پس از اندازه گیری جذب در طول موج ۲۶۴ نانومتر، محلول به مخلوط اصلی برگردانده شد. سپس مخلوط واکنش در داخل رآکتور قرار داده شده و لامپ دیود نورگسیل با طول موج ۲۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر با توان ۲۰ وات روشن شد. در فواصل زمانی ده دقیقه ای پس از روشن شدن لامپ دیود نورگسیل با توان ۲۰ وات و شروع واکنش فوتوشیمیایی، حجم-های ۳ میلی لیتری از مخلوط واکنش به داخل لوله گریزانه منتقل شده و مطابق بخش پیشین، پس از جداسازی فوتوکاتالیست، جذب محلول در طول موج ۲۶۴ نانومتر اندازه گیری شد. مقدار درصد تخریب محاسبه شد که نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است. این نتایج نشان می دهد که با افزایش غلظت اولیه دارو، مقدار تخریب کاهش می یابد. زیرا با

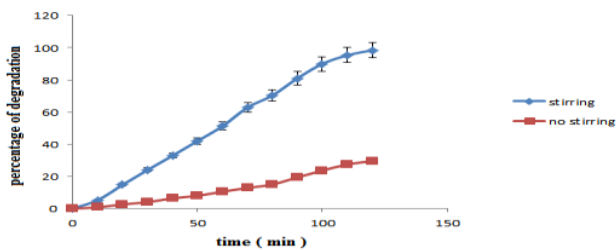


شکل ۴. اثر pH. غلظت بیزاکودیل ۲۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار فوتوکاتالیست ۱۰۰ میلی گرم، تابش دهی با لامپ دیود نورگسیل با طول موج ۲۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر با توان ۲۰ وات.

۲-۳-۲- اثر مقدار فوتوکاتالیست

اثر مقدار فوتوکاتالیست بر روی بازده تخریب در مقادیر ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم از فوتوکاتالیست بررسی شد. در این بررسی، روش کار به این صورت بود که ۳۰۰ میلی لیتر محلول بیزاکودیل با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر با pH ۷ تهیه شد و به یک بشر ۶۰۰ میلی لیتر منتقل شد. سپس، فوتوکاتالیست در مقادیر ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم به آن افزوده شد و سپس، مانند روش کار در بخش بررسی اثر pH، جذب در زمان های متفاوت در طول موج ۲۶۴ نانومتر اندازه گیری شد و مقدار درصد تخریب محاسبه شد. نتایج در شکل ۵ نشان داده شده است. این نتایج نشان می دهد که با افزایش مقدار فوتوکاتالیست تا ۱۰۰ میلی گرم، مقدار تخریب افزایش می یابد. با افزایش مقدار فوتوکاتالیست تا ۱۵۰ میلی گرم، مقدار تخریب کاهش می یابد. علت این امر، آن است که با افزایش مقدار کاتالیست تا ۱۰۰ میلی گرم، تعداد سایت های قابل دسترس برای جذب فوتون افزایش یافته و در نتیجه مقدار تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش می یابد که این امر باعث افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی نانوجندسازهای هسته - پوسته مگنتیت - مس (II) اکسید می شود. ولی با افزایش مقدار کاتالیست به بیش از ۱۰۰ میلی گرم، فعالیت فوتوکاتالیستی کاهش می یابد. زیرا اولاً با افزایش بیش از حد کاتالیست، محلول کدر شده و شدت نوری که به سطح نانوجندسازهای هسته - پوسته مگنتیت - مس (II) اکسید می رسد، کاهش می یابد. با کاهش تعداد فوتون های نور رسیده به فوتوکاتالیست، مقدار تولید رادیکال های هیدروکسیل کم شده و به دنبال آن، بازده تخریب کاهش می یابد. ثانیاً در مقادیر بالایی از فوتوکاتالیست، ذرات فوتوکاتالیست تجمع یافته و سطح در دسترس برای جذب فوتون کاهش می یابد. بنابراین

طول موج ۲۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر با توان ۲۰ وات، روشن شد. در فواصل زمانی ده دقیقه‌ای پس از روشن شدن لامپ و شروع واکنش فوتوشیمیایی، حجم‌های ۳ میلی‌لیتری از مخلوط واکنش به داخل لوله گریزانه منتقل شده و مطابق بخش پیشین، پس از جداسازی فوتوکاتالیست، جذب محلول در طول موج ۲۶۴ نانومتر اندازه‌گیری شد و مقدار درصد تخریب محاسبه شد. در این مرحله اثر هم زدن مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل در شکل ۷ نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهند که در اثر هم زدن محلول، مقدار تخریب به مقدار قابل توجهی افزایش پیدا می‌کند. زیرا نخست در اثر هم‌زدن محلول، مقدار اکسیژن وارد شده به محلول افزایش می‌یابد و در نتیجه غلظت اکسیژن حل شده در محلول زیاد می‌شود. اکسیژن نقش اساسی در تولید رادیکال‌های هیدروکسیل با به دام انداختن الکترون حاصل از نانوچندسازه هسته - پوسته مگنتیت - مس(II) اکسید دارد. پس، با افزایش غلظت اکسیژن محلول، مقدار تخریب افزایش می‌یابد. دوم، در اثر هم زدن محلول، تعداد برخوردها افزایش و در نتیجه مقدار تخریب نیز افزایش می‌یابد.

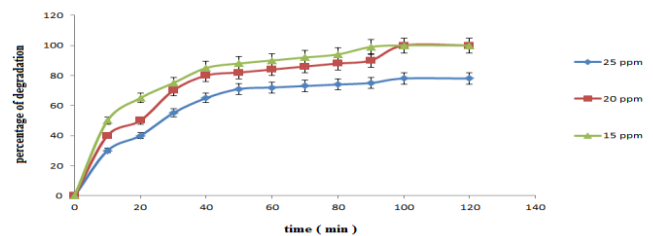


شکل ۷. اثر هم زدن بر مقدار تخریب. شرایط: ۳۰۰ میلی لیتر محلول بیزاکودیل با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر، ۱۰۰ میلی گرم فوتوکاتالیست و اندازه گیری جذب در طول موج ۲۶۴ نانومتر.

۲-۳-۵- اثر اکسیژن محلول

به منظور تأیید اثر اکسیژن محلول بر بازده تخریب، مطالعات در جو اتمسفر و جو نیتروژن انجام گرفت. در این آزمایش به این صورت عمل شد که ۳۰۰ میلی لیتر محلول بیزاکودیل با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر با pH ۷ تهیه شد و به یک بشر ۶۰۰ میلی لیتری منتقل شد و سپس مقدار ۱۰۰ میلی گرم فوتوکاتالیست به آن افزوده شد. سپس به مدت ۳ دقیقه گاز نیتروژن از داخل محلول عبور داده شد. پس از اطمینان از خروج کامل اکسیژن محلول، مانند بخش بررسی اثر pH عمل شد با این تفاوت که

افزایش غلظت اولیه، مقدار داروی جذب شده بر سطح کاتالیست افزایش می‌یابد که این عامل باعث کاهش تعداد سایت‌های در دسترس و فعال کاتالیست برای دریافت فوتون می‌شود. بنابراین، فعالیت فوتوکاتالیستی برای تولید رادیکال هیدروکسیل کم می‌شود. با افزایش غلظت دارو، مقدار فوتون‌های جذب شده به وسیله مولکول‌های دارو افزایش می‌یابد. این امر باعث کاهش تعداد فوتون‌های رسیده به سطح فوتوکاتالیست شده و در نتیجه مقدار تخریب کاهش می‌یابد. بنابراین برای افزایش مقدار تخریب در نمونه‌های حاوی مقادیر بالایی از ماده دارویی، می‌توان محلول را رقیق‌تر کرد. در هر حال، در بررسی‌های بعدی غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر از دارو مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۶ بررسی اثر غلظت اولیه محلول بیزاکودیل. وضعیت آزمایش: pH محلول ۷، مقدار فوتوکاتالیست ۱۰۰ میلی گرم، سرعت هم زدن محلول ۷۵۰ rpm، تابش دهی با لامپ دیود نورگسیل با طول موج ۲۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر با توان ۲۰ وات پس از ۲۰ دقیقه تاریکی.

۲-۳-۴- اثر هم زدن محلول

به منظور بررسی اثر هم زدن محلول در طی واکنش فوتوشیمیایی، به این صورت عمل شد که ۳۰۰ میلی لیتر محلول بیزاکودیل با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر با pH ۷ تهیه شد و به یک بشر ۶۰۰ میلی لیتری منتقل شد و مقدار ۱۰۰ میلی گرم فوتوکاتالیست به آن افزوده شد. مشابه قبل، این مخلوط برای انجام فرایند جذب سطحی، به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی قرار گرفت با این تفاوت که این بار مخلوط بر روی هم زن مغناطیسی قرار نگرفت. پس از اطمینان از اتمام جذب سطحی، ۳ میلی لیتر از محلول به داخل یک لوله آزمایش منتقل شده و به منظور جداسازی ذرات فوتوکاتالیست، به مدت ده دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه گریزانه شده و به سل دستگاه اسپکتروفوتومتر سرریز شد. جذب محلول در طول موج ۲۶۴ نانومتر اندازه‌گیری شد و محلول به مخلوط اصلی برگردانده شد. سپس مخلوط واکنش در داخل راکتور قرار داده شد و لامپ دیود نورگسیل با

۲-۳-۷- ایزوترم جذب

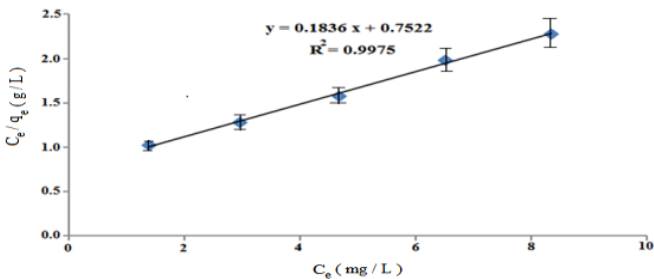
در این مطالعه، از مدل‌های ایزوترم جذب فروندلیچ و لانگمویر برای مدل‌سازی ریاضی فرایند جذب بیزاکودیل استفاده شد. معادله زیر، رابطه ریاضی مدل ایزوترم جذب فروندلیچ را نشان می‌دهد.

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad (2)$$

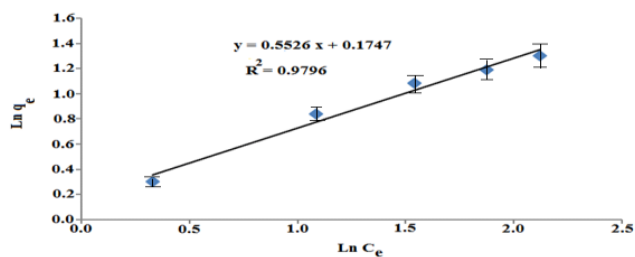
q_e نسبت جرم ماده جذب شده نسبت به جرم ماده جاذب (میلی گرم بر گرم)، C_e غلظت تعادلی، K ثابت تجربی و ضریب معادله فروندلیچ و n شدت جذب (شاخص مقدار مطلوبیت فرایند جذب) است. مدل ریاضی ایزوترم لانگمویر در معادله زیر نشان داده شده است:

$$q_e = (q_{max} K_L C_e) / (1 + K_L C_e) \quad (3)$$

q_{max} حداکثر مقدار جذب، K_L ثابت تجربی (ضریب معادله لانگمویر) و پارامترهای q_e و C_e مشابه ایزوترم فروندلیچ هستند. شکل‌های ۱۰ و ۱۱، ایزومرهای لانگمویر و فروندلیچ را برای جاذب مورد مطالعه نشان می‌دهند.

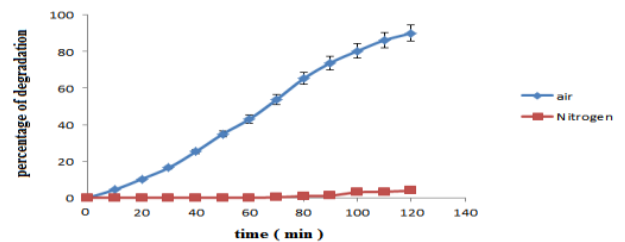


شکل ۱۰. ایزوترم لانگمویر در حذف بیزاکودیل با نانوجندسازه های هسته - پوسته مگنتیت - مس (II) اکسید.



شکل ۱۱. ایزوترم فروندلیچ در حذف بیزاکودیل با نانوجندسازه های هسته - پوسته مگنتیت - مس (II) اکسید.

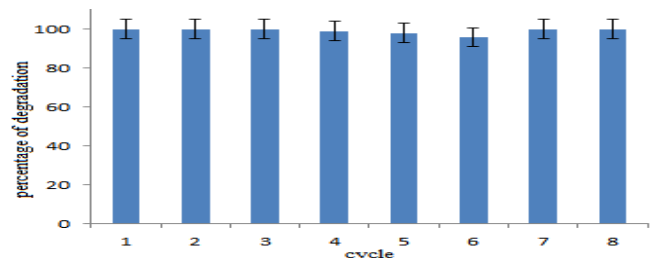
دمیده شدن گاز نیتروژن تا پایان واکنش فوتوشیمیایی ادامه یافت. نتایج حاصل در شکل ۸ نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که بازده تخریب آلاینده، در حضور اکسیژن محلول بسیار بالاتر از مقدار تخریب بدون حضور اکسیژن محلول است. علت این امر آن است که اکسیژن با به دام انداختن الکترون‌های باند هدایت فتوکاتالیست نیم‌رسانا، رادیکال‌ها و اکسنده‌هایی مانند $\text{HO}_2 \cdot$ ، H_2O_2 و $\text{O}_2 \cdot$ را تولید می‌کند که وجود این رادیکال‌ها و اکسنده‌ها بازده تخریب را بالا می‌برد.



شکل ۸. اثر اکسیژن محلول بر روی مقدار تخریب. شرایط: ۳۰۰ میلی لیتر محلول بیزاکودیل با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر، ۱۰۰ میلی گرم فوتوکاتالیست و اندازه گیری جذب در طول موج ۲۶۴ نانومتر.

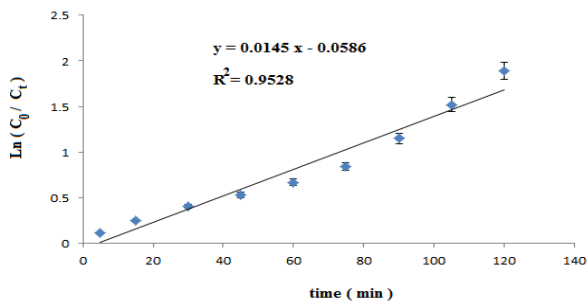
۲-۳-۶- پایداری و قابلیت استفاده مجدد فتوکاتالیست

پس از تعیین شرایط بهینه، پایداری و قابلیت استفاده مجدد فتوکاتالیست در شرایط بهینه مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج در شکل ۹ آمده است. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، پس از ۶ بار استفاده از فتوکاتالیست، تغییر چشمگیری در کاهش بازده تخریب فتوکاتالیستی به وجود نیامد. پس از ۶ بار استفاده از فتوکاتالیست، آن را در آن دمای ۶۰ سانتیگراد خشک کرده و به مدت ۴ ساعت در دمای ۵۰۰ سانتیگراد کلسینه شده و مجدداً مورد استفاده قرار گرفت و به بالاترین کارایی خود رسید. وان نتیجه گرفت که فتوکاتالیست، قابلیت استفاده دوباره را داراست.



شکل ۹. مطالعات بازیافت فتوکاتالیست.

می توان k_{obs} را به دست آورد که مقدار آن در این مطالعه، $0.1446 / \text{min}$ می باشد و $R^2 = 0.9528$ است.

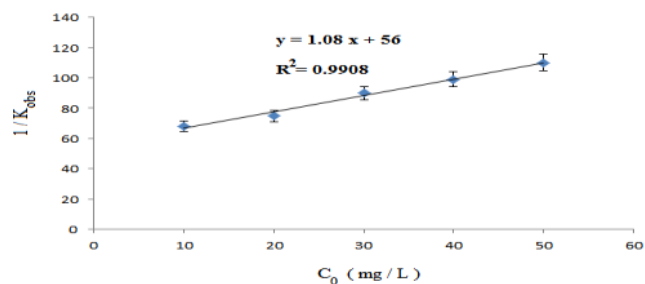


شکل ۱۲. سینتیک واکنش شبه درجه اول در تخریب فوتوکاتالیستی بیزاکودیل.

معادله مورد استفاده مدل لانگمویر - هینشلوود به صورت رابطه زیر است:

$$1 / K_{obs} = (1 / (k_c k_{LH})) + ([PCB]_0 / k_c) \quad (۶)$$

در این رابطه، K_{obs} ثابت سینتیک واکنش، $[PCB]_0$ غلظت اولیه بیزاکودیل، k_{LH} ثابت تعادلی جذب مدل لانگمویر-هینشلوود و k_c ثابت سرعت واکنش سطحی می باشد. با رسم $1 / K_{obs}$ در مقابل $[PCB]_0$ یک خط مستقیم به دست می آید که می توان از طریق آن، ثابت تعادلی مدل لانگمویر - هینشلوود و سرعت واکنش سطحی را تعیین کرد. شکل ۱۳ نشان می دهد که $1 / K_{obs}$ در مقابل $[PCB]_0$ دارای رابطه خطی است و $R^2 = 0.9908$ است.



شکل ۱۳. سینتیک واکنش لانگمویر - هینشلوود در غلظت های متفاوت بیزاکودیل.

با توجه به نتایج به دست آمده، مشاهده می شود که سینتیک واکنش تخریب فوتوکاتالیستی بیزاکودیل از مدل سینتیکی لانگمویر - هینشلوود ($R^2 = 0.9908$) تبعیت می کند.

۳- نتایج و بحث

در مدل ایزوترمی لانگمویر، ضرایب q_{max} و K_L به ترتیب به کمک عرض از مبدأ و شیب نمودار خطی C_e/q_e در مقابل C_e محاسبه می گردند. در این مطالعه، q_{max} به دست آمده بر اساس ایزوترم لانگمویر $5/44$ است و ضریب K_L هم 0.24 به دست آمد؛ همچنین، $R^2 = 0.9975$ تعیین شد. در مدل ایزوترمی فروندلیچ، ثابت های K و n وجود دارد که n شاخص مقدار مطلوبیت فرایند جذب (شدت جذب) و K ظرفیت جذب جاذب است. در این مدل، مقادیر n کمتر از یک، نشان دهنده جذب ضعیف و مقادیر $1-2$ و $10-2$ به ترتیب بیان گر جذب به طور متوسط مشکل و مطلوب است. مقادیر ضرایب n و K به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدأ نمودار خطی $\ln q_e$ در برابر $\ln C_e$ تعیین می شوند. در این مطالعه ضریب K به دست آمده، $1/19$ و ضریب n برابر $1/80$ محاسبه شد؛ همچنین، $R^2 = 0.9996$ به دست آمد. با توجه به نتایج به دست آمده، مشاهده می شود که جذب بیزاکودیل توسط نانوجندسازه هسته - پوسته مگنتیت - مس (II) اکسید از مدل لانگمویر با ضریب همبستگی $R^2 = 0.9975$ تبعیت می کند.

۲-۳-۸- سینتیک واکنش تخریب فوتوکاتالیستی بیزاکودیل

برای بررسی سینتیک حذف بیزاکودیل، مدل های سینتیک درجه اول و لانگمویر - هینشلوود استفاده شد. معادله سینتیک درجه اول به صورت رابطه زیر است:

$$r = dC / dt = k_{obs} C \quad (۴)$$

در این رابطه، r سرعت تخریب فوتوکاتالیستی بیزاکودیل، C غلظت بیزاکودیل و k_{obs} ثابت سینتیک درجه اول است که تحت تأثیر غلظت بیزاکودیل است. در مواردی که غلظت شیمیایی کم است ($C = C_0$ در $t = 0$) رابطه، ساده تر شده و به صورت یک معادله درجه یک می باشد به صورت زیر:

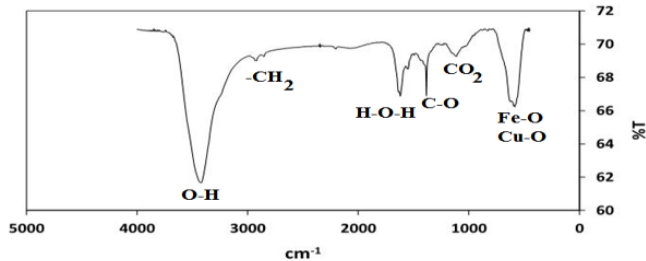
$$\ln (C_0 / C_t) = k_{obs} C \quad (۵)$$

با رسم $\ln (C_0 / C_t)$ در مقابل زمان، می توان مقادیر k_{obs} و ضریب همبستگی را تعیین کرد. مطابق شکل ۱۲ وقتی که $\ln (C_0 / C_t)$ در مقابل زمان ترسیم شود، یک خط مستقیم به دست می آید. از روی شیب نمودار $\ln (C_0 / C_t)$ در مقابل زمان

این پژوهش با هدف بررسی اثر فوتوکاتالیست نانوچندسازه های هسته-پوسته مگنتیت-مس(II) اکسید بر مقدار تخریب داروی بیزاکودیل با استفاده از نور لامپ دیود نورگسیل با طول موج ۲۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر با توان ۲۰ وات انجام شده است. به دلیل ویژگی منحصر به فرد و کاربردهای جالب ساختارهای هسته - پوسته [۳۰-۳۵]، در این مطالعه از این نانوساختارها استفاده شد. برای این منظور تأثیر پارامترهایی مانند غلظت دارو، مقدار نانوچندسازه، pH محلول، اثر هم زدن محلول و اثر اکسیژن محلول تحت فرایند فوتوکاتالیستی بررسی شده است. در تفسیر اثر Hp باید در نظر داشت که pH نقطه صفر بار (pH_{zpc}) برای فوتوکاتالیست ۷/۹ است [۳۶-۳۸]. در pH های کمتر از این مقدار، سطح فوتوکاتالیست بار مثبت می‌گیرد. بنابراین، در $pH = 7$ ، سطح فوتوکاتالیست بار مثبت می‌گیرد. pK_a بیزاکودیل ۴/۶۹ است، بنابراین، در pH بالاتر از این مقدار، بیزاکودیل در محلول به شکل آنیونی حضور خواهد داشت. بنابراین در pH بالاتر از ۴/۶۹ و کمتر از ۷/۹ جاذبه‌های الکتروستاتیکی بین بیزاکودیل و سطح فوتوکاتالیست افزایش می‌یابد. در pH های بالاتر از ۷/۹ بار سطحی فوتوکاتالیست، منفی است و با بار منفی ایجاد شده بر مولکول بیزاکودیل دچار دفعه می‌شوند با افزایش مقدار فوتوکاتالیست از ۵۰ تا ۱۰۰ میلی-گرم درصد تخریب بیزاکودیل افزایش می‌یابد؛ زیرا سطح فعال بیشتری در دسترس است. در مقادیر بالاتر (تا ۱۵۰ میلی گرم)، نانوچندسازه هسته - پوسته مگنتیت - مس(II) اکسید اضافی در محلول باعث افزایش کدورت محلول می‌شوند که با افزایش پراکندگی نور، شدت نور تابیده شده را کاهش می‌دهد، پس درصد تخریب بیزاکودیل نیز کاهش می‌یابد. به منظور تأیید اثر اکسیژن محلول بر بازده تخریب، مطالعات در جو اتمسفر و جو نیتروژن انجام شد. نتایج حاصل در شکل ۸ نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که بازده تخریب آلاینده، در حضور اکسیژن محلول بسیار بالاتر از مقدار تخریب بدون حضور اکسیژن محلول است. علت این امر آن است که اکسیژن با به دام انداختن الکترون های باند هدایت فتوکاتالیست نیم‌رسانا، رادیکال ها و اکسند هایی مانند HO_2^{\cdot} ، H_2O_2 و O_2^{\cdot} را تولید می‌کند که وجود این رادیکال ها و اکسند هها بازده تخریب را بالا می‌برد. در این مطالعه، همچنین، اثر هم زدن محلول مورد بررسی قرار

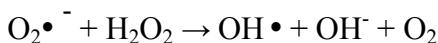
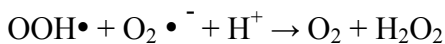
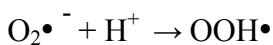
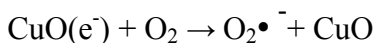
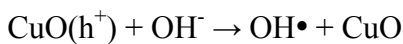
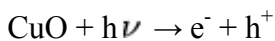
گرفته است. نتایج حاصل در شکل ۷ نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهند که در اثر هم زدن محلول، مقدار تخریب به مقدار قابل توجهی افزایش پیدا می‌کند. زیرا نخست، در اثر هم-زدن محلول، مقدار اکسیژن وارد شده به محلول افزایش می‌یابد و در نتیجه غلظت اکسیژن حل شده در محلول زیاد می‌شود. اکسیژن نقش اساسی در تولید رادیکال‌های هیدروکسیل با به دام انداختن الکترون حاصل از نانوچندسازه هسته - پوسته مگنتیت - مس(II) اکسید دارد. پس، با افزایش غلظت اکسیژن محلول، مقدار تخریب افزایش می‌یابد. ثانیاً در اثر هم زدن محلول، تعداد برخوردها افزایش و در نتیجه مقدار تخریب نیز افزایش می‌یابد. بررسی ها نشان داد در زمان تاریکی بخشی از مولکول های بیزاکودیل، جذب مکان های فعال در سطح نانوچندسازه های هسته - پوسته مگنتیت - مس(II) اکسید می‌شود. بدیهی است با افزایش تعداد مولکول‌های بیزاکودیل در واحد حجم، مکان‌های فعال در سطح نانوچندسازه هسته - پوسته مگنتیت - مس(II) اکسید بیشتر اشغال شده اند. در مجموع، به دلیل کاهش مکان-های فعال در سطح فوتوکاتالیست برای به دام انداختن مولکول‌های بیزاکودیل و کاهش نفوذ نور، تخریب مولکول های بیزاکودیل با افزایش غلظت آنها، کاهش یافته است. در نهایت بازده تخریب فوتوکاتالیستی بر حسب زمان، با افزایش غلظت بیزاکودیل کاهش می‌یابد. برای آنالیز ساختاری و تعیین نوع فاز فوتوکاتالیست از آنالیز XRD استفاده شد. شکل ۱۴ الگوی پراش پرتو X نمونه نانوچندسازه هسته - پوسته مگنتیت - مس(II) اکسید را نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود علاوه بر فاز مگنتیت، فاز مس(II) اکسید نیز تشکیل شده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM نمونه نانوچندسازه هسته - پوسته مگنتیت - مس(II) اکسید در شکل ۱۵ آمده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، در نمونه نانوچندسازه هسته - پوسته مگنتیت - مس(II) اکسید، ذرات شبه کروی تقریباً یکنواختی تشکیل و به دلیل غلظت بالا و سطح ویژه بالای ذرات به دلیل ماهیت نانویی، نمونه‌ها توده شده‌اند.

و Cu-O [۴۱]، نوارهای موجود در $2922/20\text{cm}^{-1}$ و $2923/97$ مربوط به CH_2 هستند. نوارهای گستره $1036/75\text{cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی پیوند CO_2 و نوارهای گستره 1430cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O است [۴۲ و ۴۳].

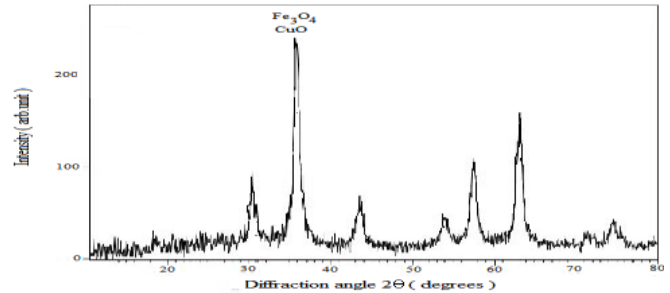


شکل ۱۷. تبدیل فوریه فرسرخ FT-IR نمونه نانوجندسازه هسته - پوسته مگنتیت - مس(II) اکسید سنتز شده.

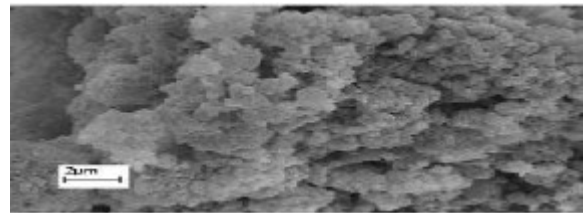
ذرات نانوجندسازه هسته - پوسته مگنتیت - مس(II) اکسید تحت تابش نور لامپ دیود نورگسیل با طول موج ۲۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر با توان ۲۰ وات به نحو کارآمد و مؤثری می‌توانند مولکول‌های بیژاکودیل را به طور کامل تخریب کنند. هنگامی که ذرات CuO تحت تابش نور لامپ قرار می‌گیرند، الکترون‌های لایه مداری برانگیخته می‌شوند و منافذ با بار مثبت بر CuO تولید می‌شوند. منافذ مثبت با OH^- واکنش می‌دهند و الکترون‌های برانگیخته شده با O_2 جذب شده بر سطح CuO واکنش می‌دهند:



چگونگی برهمکنش جاذب و جذب شونده را می‌توان به کمک ایزوترم‌های جذب، بیان کرد. در این مطالعه، q_{max} به دست آمده بر اساس ایزوترم لانگمویر $5/44$ است و ضریب K_L هم $0/24$ به دست آمد؛ همچنین، $R^2 = 0/9975$ تعیین شد. در این مطالعه ضریب K به دست آمده براساس ایزوترم فروندلیچ، $1/19$ و ضریب n برابر $1/80$ محاسبه شد؛ همچنین، $(R^2 = 0/9796)$ به دست آمد. با توجه به نتایج به دست آمده، مشاهده می‌شود که جذب بیژاکودیل با نانوجندسازه هسته - پوسته مگنتیت -

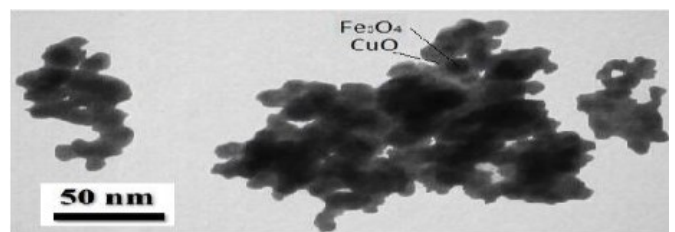


شکل ۱۴. الگوی پراش پرتو X نانوجندسازه هسته - پوسته مگنتیت - مس(II) اکسید.



شکل ۱۵. تصویر SEM نمونه نانوجندسازه.

از تصویر SEM گرفته شده، شکل دقیق نانوجندسازه هسته - پوسته مگنتیت - مس(II) اکسید سنتز شده به دست نیامد، بنابراین، برای اطمینان از تشکیل هسته - پوسته و بررسی دقیق‌تر شکل نمونه نیاز است تصویر TEM بررسی شود. با توجه به تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM نمونه، به نظر می‌رسد روش نشستن ذرات مس(II) اکسید بر ذرات مگنتیت اولیه، به حالت هسته - پوسته باشد. همان طور که در شکل ۱۶ نشان داده شده است، مگنتیت نقش هسته و مس(II) اکسید نقش پوسته را بازی می‌کند.



شکل ۱۶. تصویر TEM نمونه نانوجندسازه هسته - پوسته مگنتیت - مس(II) اکسید.

طیف تبدیل فوریه فرسرخ FT-IR در نمونه نانوجندسازه هسته - پوسته مگنتیت - مس(II) اکسید در شکل ۱۷ آمده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، نوارهای جذبی واقع در $3422/50\text{cm}^{-1}$ و $3421/73$ و $3399/39$ به ارتعاش کششی پیوند O-H در آب مرتبط است [۴۰ و ۳۹]. نوارهای واقع در $1622/95$ و $1620/30$ مربوط به پیوند H-O-H در آب است [۴۰]. نوارهای واقع در گستره 400 تا 600cm^{-1} مربوط به انرژی پیوند Fe-O

اکسید را با میدان های مغناطیسی خارجی از محلول جداسازی و جمع آوری کرد [۴۴]. فوتوکاتالیست پیشنهاد شده در این پژوهش، مدیایی سازگار با محیط زیست، با قابلیت استفاده مجدد است.

مراجع

[1]. O.A. Alsager, M.N. Alnajrani, H.A. Abuelizz, I.A. Aldaghmani, "Removal of antibiotics from water and waste milk by ozonation: kinetics, byproducts, and antimicrobial activity," *Ecotoxicology and environmental safety*, 158, 114-122, 2018.

[2]. A. Elvis, M. Deepali, "Development and validation of UV spectrophotometric method for determination of bisacodyl in suppositories," *Development*, 3, 193-196, 2011.

[3]. S.L. Ali, "Determination of bisacodyl and its hydrolysis products in bisacodyl formulations by high-performance liquid chromatography," *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 299, 124-126, 1979.

[4]. D. Kanakaraju, B.D. Glass, M. Oelgemöller, "Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review," *Journal of environmental management*, 219, 189-207, 2018.

[5]. R. Kıdak, Ş. Doğan, "Medium-high frequency ultrasound and ozone based advanced oxidation for amoxicillin removal in water," *Ultrasonics sonochemistry*, 40, 131-139, 2018.

[6]. Y. He, X. Wang, W. Huang, R. Chen, W. Zhang, H. Li, H. Lin, "Hydrophobic networked PbO₂ electrode for electrochemical oxidation of paracetamol drug and degradation mechanism kinetics," *Chemosphere*, 193, 89-99, 2018.

[7]. T. Guo, X. Bian, Ch. Yang, "A new method to prepare water based Fe₃O₄ ferrofluid with high stabilization," *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 438, 560-567, 2015.

[8]. E. Ghasemi, A. Mirhabibi, M. Edrissi, "Synthesis and rheological properties of an iron oxide ferrofluid," *Journal of magnetism and magnetic materials*, 320, 2635-2639, 2008.

مس(II) اکسید از مدل لانگمویر با ضریب همبستگی ($R^2 = 0.9975$) تبعیت می کند. برای بررسی سینتیکی فرایند تخریب فوتوکاتالیستی بیزاکودیل از مدل سینتیکی لانگمویر - هینشلوود (Langmuir - Hinshelwood) و مدل سینتیک واکنش شبه درجه اول استفاده شد. در مدل سینتیک واکنش شبه درجه اول از شیب نمودار $\ln(C_0 / C_t)$ در مقابل زمان می توان k_{obs} به دست آورد که مقدار آن در این مطالعه، 0.1446 و 0.9528 ($R^2 = 0.9528$) است. در این مطالعه بر اساس مدل سینتیکی لانگمویر - هینشلوود، $1 / K_{obs}$ در مقابل $[PCB]_0$ دارای رابطه خطی است و $R^2 = 0.9908$ است. با توجه به نتایج به دست آمده، مشاهده می شود که سینتیک واکنش تخریب فوتوکاتالیستی بیزاکودیل از مدل سینتیکی لانگمویر - هینشلوود ($R^2 = 0.9908$) تبعیت می کند.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوچندسازه هسته - پوسته مگنتیت - مس(II) اکسید به روش هم رسوبی سنتز شدند. الگوی پراش پرتو X به دست آمده، نشان دهنده تشکیل هر دو فاز مگنتیت و مس(II) اکسید است. تصویر SEM نشان داد که نانوچندسازه هسته - پوسته مگنتیت - مس(II) اکسید دارای ذرات کروی یکنواختی هستند. بررسی دقیق تر ذرات نانوچندسازه سنتز شده با کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM حاکی از آن بود که ذرات مس(II) اکسید بر ذرات مگنتیت اولیه، به حالت هسته - پوسته قرار گرفته اند. نتایج این مطالعه نشان داد که نانوچندسازه به کار رفته در این پژوهش تحت تابش فوتون های نور لامپ، به نحو کارآمد و مؤثری می تواند مولکول های دارو را به طور کامل تخریب کنند. با به کار بردن هم زمان فرایندهای جذب سطحی و فوتولیز با استفاده از نانوچندسازه هسته - پوسته مگنتیت - مس(II) اکسید و شرایط نورتابی با لامپ دیود نورگسیل با طول موج ۲۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر با توان ۲۰ وات، حذف آلاینده به طور کامل در ۹۰ دقیقه اتفاق افتاد و بازده تخریب مولکول های بیزاکودیل به ۱۰۰ درصد افزایش یافت. جهت کنترل و به حداقل رساندن انتشار نامطلوب نانوچندسازه هسته - پوسته مگنتیت - مس(II) اکسید پس از انجام فرایندهای حذف آلاینده و تصفیه آب و نیز به حداقل رساندن هزینه های مربوط به جداسازی این ذرات، می توان نانوچندسازه هسته - پوسته مگنتیت - مس(II)

- [18]. Z. Ibupoto, K. Khun, V. Beni, X. Liu, M. Willander, "Synthesis of novel CuO nanosheets and their non-enzymatic glucose sensing applications," *Sensors*, 13, 7926-7938, 2013.
- [19]. Z. Dastjerdi, A.M. Aarabi, M. Shafiee-Afarani, E. Ghasemi, "Synthesis of Fe₃O₄ and Fe₃O₄-CuO magnetic nanopigments by precipitation method," *Journal of color science and technology*, 11, 287-295, 2018.
- [20]. F. Deng, L. Zhao, X. Luo, S. Luo, D.D. Dionysiou, "Highly efficient visible-light photocatalytic performance of Ag/AgIn₅S₈ for degradation of tetracycline hydrochloride and treatment of real pharmaceutical industry wastewater," *Chemical engineering journal*, 333, 423-433, 2018.
- [21]. A. Elhalil, R. Elmoubarki, M. Farnane, A. Machrouhi, M. Sadiq, F. Mahjoubi, S. Qourzal, N. Barka, "Photocatalytic degradation of caffeine as a model pharmaceutical pollutant on Mg doped ZnOAl₂O₃ heterostructure," *Environmental nanotechnology, monitoring & management*, 10, 63-72, 2018.
- [22]. H. Lin, H. Li, L. Chen, L. Li, L. Yin, H. Lee, Z. Yang, "Mass loading and emission of thirtyseven pharmaceuticals in a typical municipal wastewater treatment plant in Hunan Province, Southern China," *Ecotoxicology and environmental safety*, 147, 530-536, 2018.
- [23]. R. Mirzaei, M. Yunesian, S. Nasser, M. Gholami, E. Jalilzadeh, S. Shoeibi, A. Mesdaghinia, "Occurrence and fate of most prescribed antibiotics in different water environments of Tehran, Iran," *Science of the total environment*, 619, 446-459, 2018.
- [24]. R. Pulicharla, R. Drouinaud, S.K. Brar, P. Drogui, F. Proulx, M. Verma, R.Y. Surampalli, "Activation of persulfate by homogeneous and heterogeneous iron catalyst to degrade chlortetracycline in aqueous solution," *Chemosphere*, 207, 543-551, 2018.
- [25]. Y. Wang, H. Huang, X. Wei, "Influence of wastewater pre-coagulation on adsorptive filtration of pharmaceutical and personal care products by
- [9]. J.B. Mamania, A.J. Costa-Filho, D.R. Cornejoc, E.D. Vieirad, L.F. Gamarra, "Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles coated with lauric acid," *Materials characterization*, 81, 28-36, 2013.
- [10]. H.E. Ghandoor, H.M. Zidan, M.H. Khalil-Mostafa, M.I.M. Ismail, "Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles," *International journal of electrochemical science*, 7, 5734-5745, 2012.
- [11]. L. Zhou, J. Yuan, Y. Wei, "Core-shell structural iron oxide hybrid nanoparticles: from controlled synthesis to biomedical applications," *Journal of materials chemistry*, 21, 2823-2840, 2011.
- [12]. I.A. Martinez, M.A.G. Lobato, D.L. Perry, "Study of the properties of iron oxide nanostructures," *Research in nanotechnology developments*, 183-194, 2009.
- [13]. J.A. Lopez, F. González, F.A. Bonilla, G.M. Zambrano, E. Gómez, "Synthesis and characterization of Fe₃O₄ magnetic nanofluid," *Revista latinoamericana de metalurgia y materiales*, 30, 60-66, 2010.
- [14]. M. Bahiraei, M. Hangi, "Flow and heattransfer characteristics of Magnetitanofluids," *Journal of magnetism and magnetic materials*. 374, 125-138, 2015.
- [15]. N.A. Dhas, C.P. Raj, A. Gedanken, "Synthesis characterization and properties of metallic copper nanoparticles," *Chemistry of materials*. 10, 1446-1452, 1998.
- [16]. J. Ramyadevi, K. Jeyasubramanian, A. Marikani, G. Rajakumar, A.A. Rahuman, "Synthesis and antimicrobial activity of copper nanoparticles," *Materials letters*, 71, 114-116, 2012.
- [17]. X. Luo, A. Morrin, A.J. Killard, M.R. Smyth, "Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors," *Electroanalysis*, 18, 319-326, 2006.

(dopamine) magnetic nanoparticles for biosensor construction,” *Journal of materials chemistry B*, 2, 739-746, 2014.

[33]. T. Gulin-Sarfraz, J. Zhang, D. Desai, J. Teuho, J. Sarfraz, H. Jiang, C. Zhang, C. Sahlgren, M. Lindén, H. Gu, “Combination of magnetic field and surface functionalization for reaching synergistic effects in cellular labeling by magnetic core-shell nanospheres,” *Biomaterials science*, 2, 1750-1760, 2014.

[34]. W.E.I. Zhang, M. Saliba, S.D. Stranks, Y. Sun, X. Shi, U. Wiesner, H.J. Snaith, “Enhancement of perovskitebased solar cells employing core-shell metal nanoparticles,” *Nano letters*, 13, 4505-4510, 2013.

[35]. J. Croissant, D. Salles, M. Maynadier, O. Mongin, V. Hugues, M. Blanchard-Desce, X. Cattoën, M. Wong Chi Man, A. Gallud, M. Garcia, “Mixed periodic mesoporous organosilica nanoparticles and core-shell systems, Application to in Vitro Two-Photon Imaging, Therapy, and Drug Delivery,” *Chemistry of materials*, 26, 7214-7220, 2014.

[36]. E. Tombacz, A. Majzik, Z.S. Horvat, E. Illes, “Magnetite in aqueous medium: coating its surface and surface coated with it,” *Romanian reports of physics*, 58, 281-286, 2006.

[37]. R.M. Cornell, U. Schwertmann, “The iron oxides,” VCH, Weinheim, 1996.

[38]. M. Kosmulski, “pH-dependent surface charging and points of zero charge II. Update,” *Journal of colloid and interface science*, 275, 214-224, 2004.

[39]. H. Fatimah, M. Zaid, C.F. Kait, M.I. Abdul-Mutalib, “Preparation and characterization of Cu-Fe/TiO₂ Photocatalyst for visible light deep desulfurization,” *Malaysian journal of analytical sciences*, 20, 713-725, 2016.

[40]. H. Tju, A. Taufik, R. Saleh, “Adsorption of methylene blue using Fe₃O₄/CuO/ZnO/nanographene platelets (NGP) composites with various NGP concentration,” *Journal of physics: conference series*, 776, 012019, 2016.

carbon nanotube membranes,” *Chemical engineering journal*, 333, 66-75, 2018.

[26]. A. Kumar, A. Kumar, G. Sharma, A.H. Al-Muhtaseb, M. Naushad, A.A. Ghfar, F.J. Stadler, “Quaternary magnetic BiOCl/g-C₃N₄/Cu₂O/Fe₃O₄ nano-junction for visible light and solar powered degradation of sulfamethoxazole from aqueous environment,” *Chemical engineering journal*, 334, 462-478, 2018.

[27]. M. Iram, C. Guo, Y. Guan, A. Ishfaq, H. Liu, “Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe₃O₄ hollow nanospheres,” *Journal of hazardous materials*, 181, 1039-1050, 2010.

[28]. S. Shen, J. Ren, J. Chen, X. Lu, C. Deng, X. Jiang, “Development of magnetic multiwalled carbon nanotubes combined with near-infrared radiationassisted desorption for the determination of tissue distribution of doxorubicin liposome injects in rats,” *Journal of chromatography A*, 1218, 4619-4626, 2011.

[29]. B. Kakavandi, R. Rezaei Kalantary, A. Jonidi Jafari, A. Esrafiy, A. Gholizadeh, A. Azari, “Efficiency of powder activated carbon magnetized by Fe₃O₄ nanoparticles for amoxicillin removal from aqueous solutions: equilibrium and kinetic studies of adsorption process,” *Iranian journal of health and environment*, 7, 21-34, 2014.

[30]. J. Ding, L. Liu, J. Xue, Z. Zhou, G. He, H. Chen, “Low-temperature preparation of magnetically separable Fe₃O₄@CuO-RGO core-shell heterojunctions for high-performance removal of organic dye under visible light,” *Journal of alloys and compounds*, 688, 649-656, 2016.

[31]. Q. Tian, J. Hu, Y. Zhu, R. Zou, Z. Chen, S. Yang, R. Li, Q. Su, Y. Han, X. Liu, “Sub-10 nm Fe₃O₄@Cu_{2-x}S core-shell nanoparticles for dual-modal imaging and photothermal therapy,” *Journal of the american chemical society*, 135, 8571-8577, 2013.

[32]. M. Martín, P. Salazar, R. Villalonga, S. Campuzano, J.M. Pingarrón, J.L. González-Mora, “Preparation of core-shell Fe₃O₄@poly

- [41]. T. Guo, X. Bian, Ch. Yang, "A new method to prepare water based Fe_3O_4 ferrofluid with high stabilization," *Physica A: statistical mechanics and its applications*, 438, 560-567, 2015.
- [42]. X. Zhang, G. Wang, M. Yang, Y. Luan, W. Dong, R. Dang, H. Gao, J. Yu, "Synthesis of Fe_3O_4 -CuO@meso-SiO₂ nanostructure as a magnetically recyclable and efficient catalyst for styrene epoxidation," *Catalysis science and technology*, 1-7, 2014.
- [43]. E. Grazenaite, J. Kiuberis, A. Beganskiene, J. Senvaitiene, A. Kareiva, "XRD and FT-IR characterisation of historical green pigments and their lead-based glazes," *Chemija*, 25, 199-205, 2014.
- [44]. S.K. Rajabi, Sh. Sohrabnezhad, S. Ghafourian, "Fabrication of Fe_3O_4 @CuO core-shell from MOF based materials and its antibacterial activity," *Journal of solid state chemistry*, 244, 160-163, 2016.



Photocatalytic degradation of bisacodyl using $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CuO}$ core-shell nanocomposite in aqueous solutions

Amin Dadras Mahboob¹, Razieh Sanavi Khoshnood*¹, Davoud Sanavi Khoshnoud²

¹Department of Chemistry, Mashhad Branch, Islamic Azad University, Mashhad, Iran

² Faculty of Physics, Semnan University, Semnan, Iran

Abstract: The aim of this study was to investigate the effect of photocatalyst of core-shell magnetite-copper (II) oxide nanocomposite on the degradation rate of bisacodyl using Norgesil diode lamp with a wavelength of 200 to 500 nm with a power of 20 watts. For this purpose, the properties of the nanocomposite were determined by image of electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), Fourier transform infrared (FT-IR) and XRD (analysis). The effect of drug concentration parameters, nanocomposite amount, solution pH, solution stirring effect and solution oxygen effect under photocatalytic process has been investigated. Findings: Effective efficiency of magnetite-copper (II) oxide core-shell nanocomposite in photocatalytic degradation of bisacodyl under optimal bisacodyl concentration of 20 mg / l, amount of magnetite-copper (II) oxide core-shell nanocomposites 0.1 g, Shows the pH of the solution 7 and the stirring speed of 750 rpm in the air atmosphere. So that complete elimination of the drug was achieved in optimal conditions after 90 minutes.

Keywords: Photocatalyst, Core-Shell Magnetite-Copper Oxide Nanocomposite, Bisacodyl.