

حذف فوتوکالیستی آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی با استفاده

از نانو ذرات مغناطیسی Fe-doped TiO₂@Fe₃O₄

حسن پیشرفتی^۱، حسین کمانی^{۲*}، نبی‌الله منصوری^۱، امیر حسام حسنی^۱، همایون احمدپناهی^۲

۱. دانشکده علوم طبیعی، گروه مهندسی محیط، واحد علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲. مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران

۳. گروه شیمی، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

چکیده

زمینه و هدف: آنتی‌بیوتیک‌ها ترکیباتی پایدار و دارای تجزیه بیولوژیکی پایین هستند که عموماً توسط فرایندهای متداول تصفیه فاضلاب قابلیت حذف ندارند. هدف از مطالعه حاضر بررسی توانایی نانوذرات مغناطیسی Fe-doped TiO₂@Fe₃O₄ در حضور پرتوهای فرابنفش در حذف فوتوکالیستی سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی می‌باشد. روش‌ها: روش سل ژل برای سنتز نانوذرات Fe-doped TiO₂@Fe₃O₄ به کار گرفته شد و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی کاتالیزور به وسیله آنالیزهای SEM، EDX، XRD، VSM و DRS مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه، تاثیر پارامترهای مختلف شامل pH (۳-۹)، غلظت اولیه سیپروفلوکساسین (۲۵-۷۵ میلی‌گرم در لیتر) و دز کاتالیزور (۰/۶ تا ۰/۲ گرم در لیتر) در زمان‌های مختلف در حذف فوتوکالیستی سیپروفلوکساسین مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج: نتایج حاصل بیانگر این موضوع بود که بیشترین راندمان حذف ۹۹/۱ درصد و ثابت سرعت واکنش سیپروفلوکساسین در حضور پرتوی تابش UVC ۱۵ وات به ترتیب در pH ۹، غلظت اولیه ۲۵ میلی‌گرم در لیتر، دز کاتالیزور ۰/۶ گرم در لیتر و زمان تماس ۶۰ دقیقه بدست آمده است. پایداری نانوذرات پس از ۵ بار استفاده مجدد میزان حذف مناسبی داشت. نتیجه‌گیری: با توجه به راندمان مناسب حذف سیپروفلوکساسین توسط سیستم تلفیقی Fe-doped TiO₂@Fe₃O₄ + UVC، کاربرد این فرآیند در فرآیندهای تصفیه آب و فاضلاب پیشنهاد می‌شود.

کلید واژه‌ها:

آلودگی هوا، شاخص آسیب پذیری اجتماعی، طوفان گرد و غبار

تمامی حقوق نشر برای دانشگاه علوم پزشکی تربت حیدریه محفوظ است.

مقدمه

آنتی‌بیوتیک‌ها به طور گسترده به عنوان داروهای انسانی، حیوانی برای درمان عفونت‌های میکروبی استفاده می‌شوند (۱). حدود ۹۰-۲۰ درصد آنتی‌بیوتیک‌ها در بدن انسان و حیوانات تجزیه نشده و به صورت ترکیبات فعال از ادرار و مدفوع وارد محیط زیست می‌شوند (۲). برخی از عوارض نامطلوب آنتی‌بیوتیک‌ها عبارتند از افزایش مقاومت باکتریایی، ژنوتوکسیسیتی و اختلالات گوارشی می‌باشد (۳). سیپروفلوکساسین یک آنتی‌بیوتیک ماکرولید (Macrolide) است که در دوز کم دارای فعالیت پروکینتیک می‌باشد (۴). استفاده از سیپروفلوکساسین با دوز کم و به مدت طولانی در درمان برونشیت منتشر موثر بوده است (۵).

تخلیه آنتی‌بیوتیک مذکور در محیط پیرامون بدون توجه به تصفیه مناسب می‌تواند مشکلات گسترده‌ای را برای انسان و اکوسیستم به همراه داشته باشد. بر این اساس، حذف و کاهش غلظت سیپروفلوکساسین قبل از تخلیه به محیط امری ضروری و اجتناب ناپذیر می‌باشد. تا کنون روش‌های مختلفی شامل فرآیندهای غشایی (۶)، جذب (۱) و فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته شامل، ازن‌زنی (۷) اشعه ماوراءبنفش (۸) و روش‌های ترکیبی مثل فتوفذتون (۹)، الکتروفذتون (۳)، UV/H_2O_2 ، $UV/H_2O_2/TiO_2$ ، $UV/Sn/TiO_2$ ، UV/ZnO ، UV/TiO_2 برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها توسط محققان به کار گرفته شده است (۱۰). از بین روش‌های فوق، فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، روش عالی و موثر برای تجزیه انواع آلاینده‌های خطرناک، مقاوم و غیرقابل تجزیه از محلول‌های آبی است (۱۱). از مزایای فرآیند اکسیداسیون پیشرفته می‌توان به سادگی فرایند، هزینه پایین، راندمان بالا و معدنی‌کردن آلاینده‌ها اشاره کرد (۱۲).

فرایند فتوکالیستی، تجزیه آلاینده‌ها با استفاده از نور در حضور یک کاتالیزور شتاب دهنده تعریف می‌شود (۱۲). استفاده از کاتالیست در مجاورت و همراهی اشعه ماوراءبنفش باعث افزایش سرعت واکنش، کاهش زمان مورد نیاز، افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل، کاهش تولید فرآورده‌های سمی و

افزایش راندمان می‌شود (۱۲، ۱۳). از شناخته شده ترین کاتالیزورهای مورد استفاده در تصفیه آنتی‌بیوتیک‌ها از محیط‌های آبی می‌توان به دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) اشاره کرد. با این حال، کاربرد دی‌اکسید تیتانیوم به دلیل شکاف گسترده باند ($3/2$ الکترون‌ولت)، بازده کوانتومی کم و ترکیب مجدد حفره/الکترون محدود شده است. برای برطرف کردن مشکل مذکور، محققان دوپ کردن TiO_2 (doped) با یون‌های فلزی (مانند $Ag, Au, Pt, Fe, Zn, Mn, Ni$ و...)، غیرفلزی (مثل بور (B)، نیتروژن (N))، حساس سازی با کمپلکسهای سطحی یا رنگ‌ها، حساس سازی با پلیمرها و ایجاد هتروژن با نیمه هادی‌های دیگر را پیشنهاد داده‌اند. مطالعات انجام شده در یک دهه اخیر بیانگر این موضوع است که از میان روش‌های فوق، دوپ کردن دی‌اکسید تیتانیوم با یون‌های فلزی نتایج بهتری را در حذف آلاینده‌های مختلف نشان داده است. در روش دوپ کردن با یون‌های فلزی، Fe^{3+} به دلیل آرایش الکترونی نیمه‌پر و مشابهت زیاد شعاع یونی Fe^{3+} (۰/۶۴۵/۰ آنگستروم) به Ti^{4+} (۰/۶۰۴ آنگستروم) و اتصال آسان به شبکه کریستالی دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان یک عنصر مناسب مطرح شده است (۱۴-۱۲). پس از سنتز کاتالیزور موثر و کارآمد در حذف آلاینده‌های مختلف، جداسازی و استفاده مجدد از کاتالیزور امری بسیار مهم و اجتناب ناپذیر است. این پروسه عموماً به کمک فرایند‌های فیلتراسیون و سانتریفیوژ انجام می‌شود که صرف زمان، هزینه و نیروی انسانی زیادی را به همراه دارد. بنابراین، برای رفع این مشکل، در مطالعه حاضر از اقای خاصیت مغناطیسی به کاتالیزور (با نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4 NPs)) و جداسازی آن‌ها به کمک آهنربای خارجی استفاده شد. با توجه به آنچه پیش‌تر بیان شد، به صورت خلاصه هدف مطالعه پیش‌رو را می‌توان موارد زیر بیان کرد:

I. سنتز نانوذرات مغناطیسی Fe-doped

$TiO_2@Fe_3O_4$ به روش سل-ژل و بررسی

خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن

ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد درون فور خشک شده و سپس پودر خشک حاصله پس از چندین بار شستشو با آب دو بار تقطیر در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد درون کوره بمدت یک ساعت کلاسیه گردید (۱۳). برای تعیین خصوصیات نانو ذرات سنتز شده آنالیزهای SEM، EDX، XRD، VSM و DRS انجام شد.

فرایند تخریب فوتوکالیستی سیپروفلوکسازین: پژوهش حاضر یک مطالعه تجربی با رویکرد کاربردی در مقیاس آزمایشگاهی بود که در یک سیستم ناپیوسته انجام شد. قبل از قرار دادن نمونه ها در راکتور فوتوکالیست، نانوذرات و آلاینده حدود ۳۰ دقیقه در تماس با یکدیگر قرار داده شد تا جذب/واجذب انجام شود و سپس نمونه ها تحت فرآیند قرار گرفتند. در این مرحله تاثیر متغیرهای مختلف از قبیل غلظت آلاینده، غلظت نانوذرات مغناطیسی دی‌اکسیدتیتانیوم دوپ شده با آهن، زمان در معرض قرار گرفتن اشعه فرابنفش و pH اولیه محلول بر راندمان فرآیند تخریب مورد مطالعه قرار گرفت. برای تجزیه نوری آنتی‌بیوتیک‌ها از لامپ UV در محدوده UV-C با توان ۱۵ وات استفاده شد. برای انجام آزمایشات، غلظت‌های مورد نظر سیپروفلوکسازین (۲۵-۵۰-۷۵ میلی‌گرم در لیتر) با رقیق کردن مقدار مشخصی از محلول استوک سیپروفلوکسازین در حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر تهیه گردید. pH محلول در محدوده (۳-۷-۹) با استفاده از هیدروکسید سدیم و اسید سولفوریک ۰/۱ نرمال تنظیم و سپس مقدار مشخص کاتالیست مغناطیسی دی‌اکسیدتیتانیوم دوپ شده با آهن (۲۰۰-۴۰۰-۶۰۰ میلی‌گرم در لیتر) به محلول اضافه شد. نمونه‌برداری در زمان‌های ۱۵ تا ۶۰ دقیقه با فواصل زمانی مختلف از سوسپانسیون در حال تابش انجام گردید. پس از جدا کردن نانوذرات از محلول حاصل فرآیند، مقدار جذب نور توسط آلاینده باقیمانده با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل UV-100 در طول موج ۲۸۰ نانومتر قرائت و براساس نمودار کالیبراسیون غلظت آنتی‌بیوتیک درون محلول تعیین شد.

II. بررسی توانایی تخریب کاتالیزور سنتز شده در حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکسازین و تعیین تاثیر پارامترهای مختلف فرایند بر میزان حذف

III. بررسی سینتیک فرایند

بررسی توانایی استفاده مجدد نانوذرات مغناطیسی.

روش‌ها

سنتز نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4): در مطالعه حاضر از روش هم ترسیبی به منظور سنتز نانوذرات مغناطیسی استفاده شد. برای این منظور، به ۲۰۰ میلی‌لیتر از آب مقطر داخل بالن به ترتیب ۲ و ۵/۱۲ گرم $FeCl_2$ و $FeCl_3$ افزوده گردید. مخلوط این دو ماده با سرعت ۶۰۰ RPM هم زده شد. سپس آمونیاک ۱/۵ مولار قطره قطره به محلول افزوده گردید. پس از رسیدن pH به مقدار بالاتر از ۹، افزودن آمونیاک متوقف گردید. حاصل این واکنش تشکیل رسوب سیاه رنگی در محلول بود. لازم به توضیح است که تا دو ساعت پس از افزودن آمونیاک، نیتروژن دهی و هم زدن محلول همچنان ادامه داشت. پس از کامل شدن واکنش، نانو ذرات بدست آمده چند بار با آب دوبار تقطیر شسته و در دمای محیط خشک گردید (۱۵).

سنتز نانوذرات $Fe-doped TiO_2@Fe_3O_4$ در این مطالعه برای سنتز کاتالیست‌های $Fe-doped TiO_2@Fe_3O_4$ و $Fe-doped TiO_2$ از روش سل-ژل استفاده شد. برای تهیه نمونه ها، مقدار مشخصی نیترات آهن، الکل ۲-پروپانول، آب دیونیزه و اسیدنیتریک درون بالون ته صاف ریخته و به مدت ۱۵ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی همزده شد تا به صورت کامل مخلوط گردید (محلول شماره یک). در ارلن دیگری مقدار مشخصی تترا ایزوپروپوکساید تیتانیوم، ۲-پروپانول و Fe_3O_4 بو سیله همزن مخلوط شد تا محلول یکنواختی تشکیل شد (محلول شماره دو). سپس محلول شماره یک به صورت قطره قطره به محلول ظرف شماره دو در حال اختلاط اضافه شد. پس از ۳۰ دقیقه اختلاط هر دو محلول و تشکیل سل، بالون حاوی سل به مدت ۵ ساعت در محیط آزمایشگاه در دمای محیط قرار داده شد تا ژل با مقاومت و چسبندگی بالایی تشکیل شد. ژل حاصله به مدت ۲۴

نتایج

بررسی خصوصیات کاتالیزور

آنالیز SEM: شکل ۱ نشان دهنده تصویر مربوط به ذرات کاتالیست Fe-doped TiO₂@Fe₃O₄ می باشد.

آنالیز EDX: شکل ۲ نشان دهنده نمودار طیف EDX برای نانوذرات Fe-doped TiO₂@Fe₃O₄ می باشد. میزان درصد جرمی عناصر در نمونه های سنتز شده با استفاده از آنالیز EDX محاسبه و در جدول ۱ ارائه شده است.

آنالیز XRD: شکل ۳ طیف XRD نانوذرات Fe-doped TiO₂@Fe₃O₄ را در فاصله ۸۰-۱۰۰ درجه (۲θ) نشان می دهد.

آنالیز DRS: شکل ۴ طیف جذبی را برای دو نمونه سنتز شده در بازه‌ی طول موج ۸۰۰-۳۰۰ نانومتر نشان می دهد. علاوه بر تعیین طیف جذبی، امکان محاسبه کمی میزان گاف انرژی (Band gap) نانوذرات با استفاده از داده‌های آنالیز DRS و به کارگیری تابع کوبلکا-مانک (Kubelka-Munk Function) و روش تاوک (Tauc's Method) و به دنبال آن، رسم نمودار $ah\nu^{1/2}$ در برابر انرژی فوتون‌های جذب شده برحسب الکترون ولت (hv) امکان پذیر است (۱۲).

$$(ah\nu) = A (h\nu - E_g)^r \quad \text{معادله (۲)}$$

در فرمول فوق a ضریب جذب، h ثابت پلانک، ν فرکانس نور، A ثابت جذب، E_g گاف انرژی نانوذره و r مربوط به فرآیند انتقال اپتیکی است.

آنالیز VSM: شکل ۵ خواص مغناطیسی نانوذرات Fe₃O₄ و Fe-doped TiO₂@Fe₃O₄ را نشان می دهد. همان طور نشان داده شده است حداکثر مغناطیس اشباع برای نانوذرات Fe₃O₄ و Fe-doped TiO₂@Fe₃O₄ به ترتیب در حدود $80 \pm$ و $60 \pm$ بدست آمده است.

فرآیند تخریب فوتوکالیستی سیپروفلوکسازین

اثر pH اولیه محلول: شکل ۶ به ترتیب تاثیر pH بر فرآیند تجزیه سیپروفلوکسازین را در سطوح مختلف اسیدی، خنثی و بازی در زمان‌های مختلف با ثابت در نظر گرفتن سایر متغیرها

نشان می دهد. همان طور که در شکل ۶ مشخص است در pH برابر ۹، بیشترین راندمان حذف سیپروفلوکسازین ۸۴ درصد مشاهده می شود.

اثر غلظت اولیه سیپروفلوکسازین: بعد از تعیین pH بهینه، در این مرحله اثر غلظت‌های مختلف سیپروفلوکسازین (۲۵، ۵۰ و ۷۵ میلی گرم در لیتر) بر راندمان حذف بررسی و در شکل ۷ نمایش داده شد. همان طوری که نتایج حاصله نشان می دهد، راندمان حداکثری (۹۰ درصد) در غلظت اولیه کمتر اتفاق می افتد و با افزایش غلظت آلاینده، راندمان حذف (۷۵ درصد) کاهش می یابد.

اثر مقادیر مختلف کاتالیزور: یکی از مهمترین پارامترهای تاثیرگذار بر کارایی و عملکرد مطلوب فرآیندهای هیبریدی و اکسیداسیون کاتالیستی، دوز کاتالیست مورد استفاده در فرآیند می باشد (۱۱). شکل ۸ تاثیر دزهای مختلف نانوذرات سنتز شده (۲۰۰-۴۰۰-۶۰۰ میلی گرم در لیتر) را در حذف سیپروفلوکسازین نشان می دهد. در دز ۶۰۰ میلی گرم در لیتر ۹۹/۱ درصد و در ۲۰۰ میلی گرم در لیتر ۷۸ درصد راندمان حذف مشاهده می شود.

سینتیک واکنش: سینتیک حذف بسیاری از آلاینده ها با استفاده از مدل سینتیکی درجه اول آنالیز شده و این مدل برای بیان ارتباط سرعت تجزیه آلاینده ها در واکنش‌های تجزیه فوتوکالیستی استفاده می گردد. معادله سینتیکی درجه اول به صورت رابطه زیر می باشد:

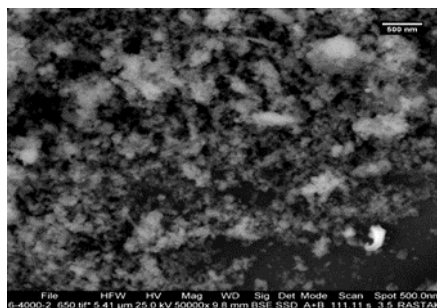
$$r = -\frac{dc}{dt} = k_{obs}C \quad \text{معادله (۳)}$$

در این رابطه r (mg.L⁻¹ min) سرعت تخریب فوتوکالیستی آنتی بیوتیک سیپروفلوکسازین در زمان‌های ابتدایی واکنش، $C=C_0$ (mg.L⁻¹) غلظت اولیه آنتی بیوتیک سیپروفلوکسازین و k_{obs} (L.mg⁻¹) ثابت سرعت تخریب سیپروفلوکسازین می باشد که تحت تاثیر غلظت آنتی بیوتیک است. در مواردی که غلظت شیمیایی کم است ($C=C_0$ در $t=0$) رابطه ساده تر شده و بصورت یک معادله درجه یک به صورت زیر مورد استفاده قرار می گیرد:

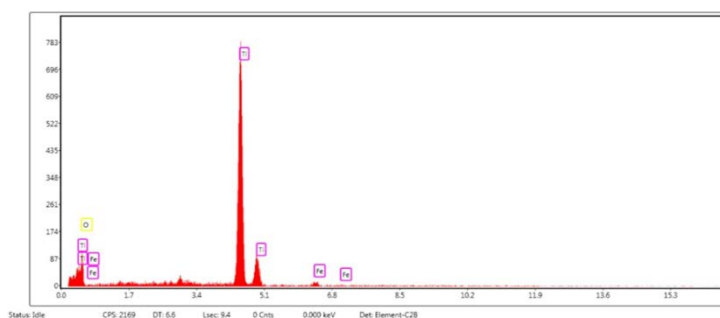
واکنش دهنده است، ارائه شده است. ضریب رگرسیون بالا پارامترها در جدول ۳ نشان می‌دهد که تجزیه فوتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک به خوبی از مدل سینتیک درجه اول پیروی می‌کند. **ارزیابی پایداری و استفاده مجدد:** قابلیت استفاده مجدد نانوکاتالیست سنتز شده بعد از مراحل اکسیداسیون در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. فوتوکاتالیست پس از چندین بار جداسازی و شسته شدن، در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. شکل ۹ نشان می‌دهد که راندمان تخریب فرایند فوتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین پس از ۵ بار تکرار مداوم برابر ۹۹/۱، ۹۷، ۹۳/۴، ۸۸، ۸۵ درصد می‌باشد.

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_t} \right) = k_{obs} t \quad \text{معادله (۴)}$$

با رسم $\ln(C_0/C_t)$ در مقابل زمان در غلظت‌های مختلف آنتی‌بیوتیک می‌توان مقدار k_{obs} و ضریب همبستگی را برای غلظت‌های مختلف تعیین کرد. ثابت سرعت ظاهری سینتیک درجه یک (k_{obs}) برابر شیب خط می‌باشد (۱۶). با توجه آنچه پیشتر بیان شد، تاثیر پارامترهای مختلف شامل غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک، pH محلول و دزاژ نانوذرات مغناطیسی بر سینتیک تجزیه آنتی‌بیوتیک‌ها بررسی شد. در جدول ۳ ضریب رگرسیون (R^2)، ثابت سرعت واکنش درجه اول پارامترهای مختلف و نیمه عمر یا نیمه زمان واکنش که زمان لازم برای کاهش غلظت



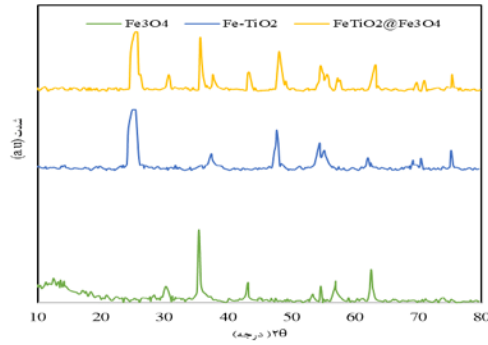
شکل ۱: تصویر SEM نانوذرات $\text{Fe-doped TiO}_2@Fe_3O_4$



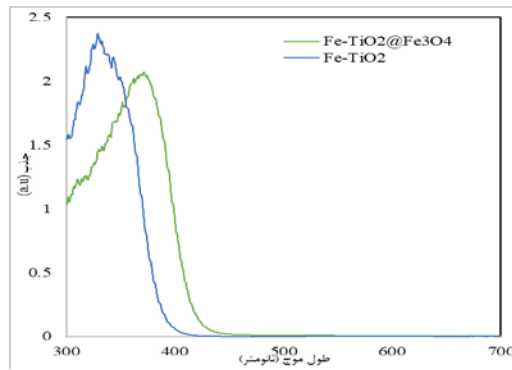
شکل ۲: طیف EDX برای ذرات $\text{Fe-doped TiO}_2@Fe_3O_4$

جدول ۱: درصد جرمی عناصر موجود در نانوذرات سنتز شده با کمک آنالیز EDX

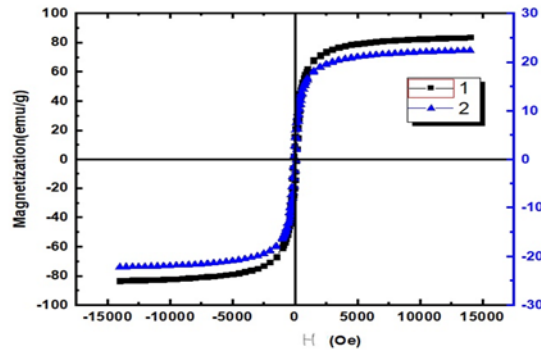
Fe-doped $\text{TiO}_2@Fe_3O_4$	Fe-doped TiO_2	Fe_3O_4	نمونه عناصر
۳۶/۹	۲۱/۷	۱۱/۱	O
۶۰/۸	۷۲/۱	-	Ti
۲/۳	۶/۲	۸۸/۹	Fe
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	جمع



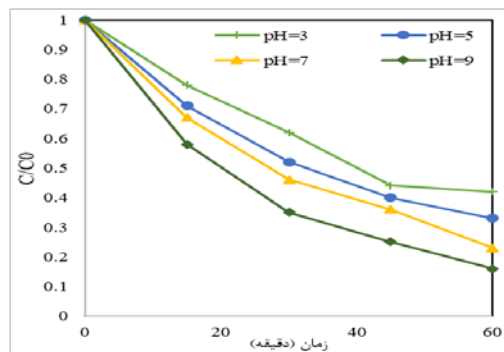
شکل ۳: طیف XRD نانوذرات Fe_3O_4 , $Fe-doped TiO_2$ و $Fe-doped TiO_2 @ Fe_3O_4$



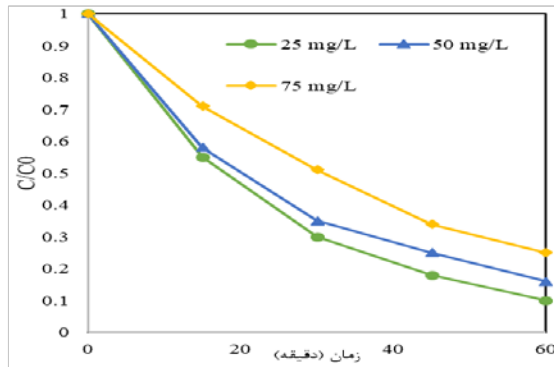
شکل ۴: طیف جذب نور مرئی - طیف فرابنفش (DRS) نمونه های $Fe-doped TiO_2 @ Fe_3O_4$ و $Fe-doped TiO_2$



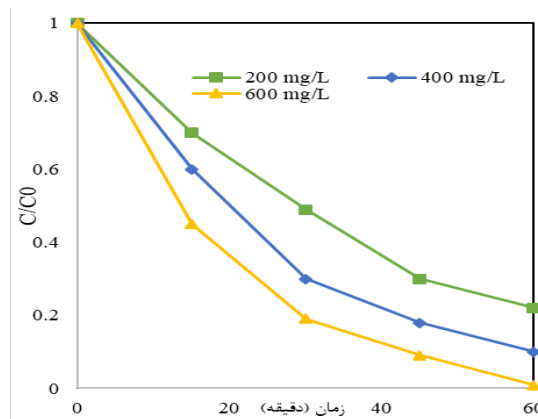
شکل ۵: خواص مغناطیسی نانوذرات سنتز شده (۱) نمونه Fe_3O_4 و (۲) نمونه $Fe-doped TiO_2 @ Fe_3O_4$



شکل ۶: تاثیر مقدار pH اولیه در حذف فوتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین (غلظت اولیه سیپروفلوکساسین: ۵۰ میلی گرم در لیتر، غلظت کاتالیست: ۴۰۰ میلی گرم در لیتر)



شکل ۷: اثر غلظت اولیه در حذف فوتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین (pH ۹، غلظت کاتالیست: ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر)

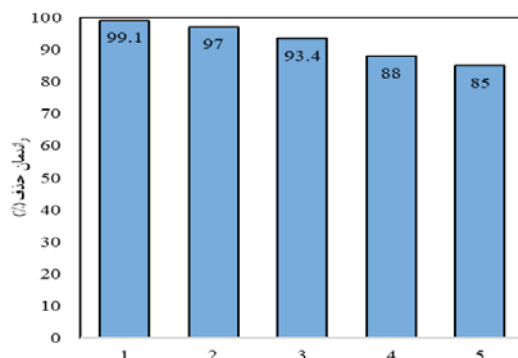


شکل ۸: اثر مقادیر مختلف نانوذرات در حذف فوتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین (pH ۹، غلظت اولیه سیپروفلوکساسین: ۲۵ میلی‌گرم در لیتر)

جدول ۳: تاثیر متغیرهای مختلف در تجزیه آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین

پارامتر	مقدار	معادله	K _{0.10-2} (min ⁻¹)	R ²	t _{1/2} (min)*
pH اولیه	۳	Y=0/0154x+0/0215	۱/۵۴	۰/۹۶	۴۵
	۵	Y=0/0186x+0/046	۱/۸۶	۰/۹۸	۳۷/۲۵
	۷	Y=0/0237x+0/0216	۲/۳۷	۰/۹۹	۲۹/۲۴
	۹	Y=0/03x+0/0613	۳	۰/۹۹	۲۳/۱
غلظت اولیه سیپروفلوکساسین	۲۵	Y=0/0381x+0/0194	۳/۸۱	۰/۹۹	۱۸/۱۸
	۵۰	Y=0/03x+0/0613	۳	۰/۹۹	۲۳/۱
	۷۵	Y=0/0234x-0/0056	۲/۳۴	۰/۹۹	۲۹/۶۱
	۲۰۰	Y=0/0258x-0/0175	۲/۵۸	۰/۹۹	۲۶/۸۶
دز کاتالیزور	۴۰۰	Y=0/0387x-0/0154	۳/۸۷	۰/۹۹	۱۷/۹۰
	۶۰۰	Y=0/0735x-0/2906	۷/۳۵	۰/۹۳	۹/۴۲

* t_{1/2} (min) = 0.693/k₀



شکل ۹: بررسی قابلیت استفاده مجدد نانوکاتالیست سنتز شده در شرایط بهینه برای حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین

بحث

بررسی خصوصیات کاتالیزور

آنالیز SEM: مورفولوژی سطحی نانوذرات در شکل ۱ نشان می‌دهد که نانوذرات تمایل به تجمع و گلوله‌ای شدن را دارند. این ویژگی می‌تواند ناشی از خواص مغناطیسی و ریز بودن این نانو ذرات باشد (۱۷).

آنالیز EDX: نتایج حاصل از جدول ۱ نشان دهنده حضور عناصر فوق‌الذکر در ساختار نانوکاتالیست‌های سنتز شده و همچنین تایید فرایند دوپ شدن نانوذرات سنتز شده می‌باشد. عدم حضور عناصر دیگر در طیف آنالیز EDX مویید عدم حضور ناخالصی در ساختار نانوکاتالیست‌های سنتز شده می‌باشد. سیگنال‌های قوی Ti و O در طیف EDX نشان می‌دهد که TiO_2 دور تا دور Fe_3O_4 را با ساختار هسته-پوسته احاطه کرده است.

آنالیز XRD: همان‌طور که شکل ۳ نشان می‌دهد طیف XRD نمونه‌های دی‌اکسید تیتانیوم سنتز شده دارای پیک‌های بزرگ و نوک تیز می‌باشد که نشان دهنده ساختار کریستالی خوب در نانوذرات سنتز شده می‌باشد. پیک‌های 2θ ، $37/78$ ، $47/98$ ، $54/20$ ، $55/02$ ، $62/11$ ، $69/21$ ، $70/48$ ، $75/23$ که در نمونه $Fe-TiO_2$ مشخص شده‌اند ساختار کریستالی فاز آاناتاز را تایید می‌کند. Choi و همکاران اثر دوپ کننده‌های مختلف بر انتقال فاز از آاناتاز به روتایل را مطالعه کردند و نشان دادند که افزودن

دوپ کننده‌ها با شعاع کوچک می‌تواند به طور مستقیم با شبکه کریستالی دی‌اکسید تیتانیوم ادغام شود و فاز آاناتاز بیشتری را تشکیل دهد که این فاز نسبت به فازهای دیگر خاصیت فتوکاتالیستی بیشتری دارد (۱۸). همان‌طور که شکل ۳ نشان می‌دهد هیچ‌گونه پیک مربوط به عنصر آهن در نانوذرات دوپ شده با آهن مشاهده نشد که این خود مویید این نکته است که ساختار کریستالی TiO_2 به طور جدی تغییر نکرده است. Rahul Reddy و همکاران نشان دادند که جایگزینی آهن در شبکه کریستالی دی‌اکسید تیتانیوم می‌تواند منجر به کاهش فاز روتایل شود که این جایگزینی خود نیز می‌تواند به دلیل کاهش سایت‌های اکسیژن در سطح دی‌اکسید تیتانیوم باشد که مانع از کریستال‌سازی فازهای دیگر می‌شود (۱۹). بر اساس نمودار مربوط به نانوذرات Fe_3O_4 ، پیک‌های پراش 2θ ، $35/36$ ، $43/13$ ، $54/57$ ، $56/92$ ، $62/51$ می‌تواند به پراش از شبکه مکعب مرکزی مربوط باشد. همچنین، در نمودار مربوط به $Fe-TiO_2@Fe_3O_4$ پیک‌های مربوط به $Fe-TiO_2$ و Fe_3O_4 مشاهده می‌شود که این موضوع حضور Fe_3O_4 و $Fe-TiO_2$ در ساختار $Fe-TiO_2@Fe_3O_4$ را تایید می‌کند.

آنالیز DRS: شکل ۴ طیف جذبی را برای دو نمونه سنتز شده در بازه‌ی طول موج ۸۰۰-۳۰۰ نانومتر نشان می‌دهد. مقایسه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم سنتز شده بدون دوپ با دی‌اکسید تیتانیوم تجاری که دارای شکاف انرژی $2/2$ الکترون-

بالا تر باشد مولکول‌ها در محلول منفی‌تر می‌شود و جذب سیپروفلوکسازین در کاتالیست را تسهیل می‌کند. علاوه بر این، در شرایط قلیایی ضعیف نیز رادیکال‌های هیدروکسیل زیادی می‌تواند توسط یون‌های هیدروکسید تولید شود. کاهش ثابت واکنش در مقادیر pH بالاتر از ۹ ممکن است به دلیل تاثیر نیروهای دافعه و جذب دشوار سیپروفلوکسازین با بار منفی بر بستر کاتالیست منفی شده باشد (۲۴).

اثر غلظت اولیه سیپروفلوکسازین: همان طوری که نتایج در شکل ۷ نشان می‌دهد، راندمان حداکثری در غلظت اولیه کمتر اتفاق می‌افتد و با افزایش غلظت آلاینده، راندمان حذف کاهش می‌یابد. در مطالعه Kaur و همکاران با تجزیه فتوکاتالیستی سیپروفلوکسازین با استفاده از $Ag/Fe_2O_3/ZnO$ نتایج نشان داد که با افزایش غلظت از ۵ میلی‌گرم در لیتر به ۱۵ میلی‌گرم در لیتر راندمان حذف از ۸۴/۶ به ۶۸ درصد کاهش یافته است که این می‌تواند به دلیل کاهش در دسترس بودن سایت‌های فعال در غلظت‌های بالاتر باشد (۲۵). Hassani و همکاران در تجزیه سونوکاتالیستی سیپروفلوکسازین تاثیر غلظت‌های اولیه مختلف سیپروفلوکسازین را در حذف این آلاینده بررسی کرده و نتایج نشان داد که با افزایش غلظت از ۵ میلی‌گرم در لیتر به ۲۵ میلی‌گرم در لیتر راندمان حذف کاهش یافته است. در غلظت‌های بالا سیپروفلوکسازین مولکول‌های آلاینده جذب شده و محصولات واسطه‌ای می‌توانند سایت‌های فعال نانوکاتالیست را اشغال کرده و باعث کاهش راندمان حذف شود (۲۶). به عبارت ساده، با افزایش غلظت، مولکول‌های بیشتری روی سطح نانوکاتالیست جذب شده در نتیجه نیاز به رادیکال بیشتری برای تجزیه سیپروفلوکسازین می‌باشد. با این حال در همان شرایط آزمایشی تولید رادیکال بر روی سطح کاتالیزور ثابت است بنا بر این گونه‌های واکنشی موجود برای تجزیه سیپروفلوکسازین در غلظت‌های بالا کافی نیست، از این رو با افزایش غلظت راندمان حذف کاهش می‌یابد (۲۶).

اثر مقادیر مختلف کاتالیزور: بر اساس شکل ۸، با افزایش دراژ کاتالیزور، راندمان حذف افزایش یافته است. پژوهش Gad-

ولت است نشان می‌دهد که نانو ذرات سنتز شده به روش سل-ژل دارای شکاف انرژی پایین‌تری است که این تفاوت می‌تواند به دلیل پارامترهای تاثیرگذار در حین سنتز نانوذرات باشد. بنابراین می‌توان گزارش کرد که نانوذرات سنتز شده به روش سل ژل دارای خاصیت کاتالیستی بهتری نسبت به دی‌اکسید تیتانیوم تجاری دارند (۲۰، ۲۱). با توجه به شکل ۴، دوپ شدن آهن و مغناطیسی کردن دی‌اکسید تیتانیوم باعث جابجایی طول موج جذبی به سمت طول موج‌های بزرگتر و نزدیک‌تر شدن به ناحیه مرئی گردیده است. عنصر آهن دوپ شده در ساختار دی‌اکسید تیتانیوم، مانند یک تراز انرژی میانی عمل کرده و باعث کاهش شکاف انرژی و تغییر جذب نور به سمت ناحیه مرئی می‌شود (۲۲، ۲۳).

آنالیز VSM: داده‌ها در شکل ۵ نشان می‌دهد که تمام نمونه‌ها دارای خواص سوپر پارامگنتیک هستند. برای جداسازی و استفاده مجدد از نمونه‌ها، نانوذرات مغناطیسی که رفتار سوپر پارامگنتیک در دمای اتاق از خود نشان دهند، ترجیح داده می‌شود.

فرایند تخریب فوتوکاتالیستی سیپروفلوکسازین

اثر pH اولیه محلول: همان طور که در شکل ۶ مشخص است در pH برابر ۹، بیشترین راندمان حذف سیپروفلوکسازین مشاهده می‌شود. نتایج پژوهش An و همکاران در تجزیه سیپروفلوکسازین با استفاده از فرآیند اکسیداسیون پیشرفته با نتایج بدست آمده در مطالعه حاضر مطابقت داشت و بیشترین ثابت سرعت واکنش در pH معادل ۹ حدود ۰/۲۸ در دقیقه حاصل شد. دلیل این نتایج احتمالاً نتیجه دو اثر است: (۱) نقطه ایزوالکتریک برای دی‌اکسید تیتانیوم تقریباً ۶/۳ است. بنابراین سطح کاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده با آهن وقتی pH کمتر از ۶/۴ است مثبت، pH بیشتر از ۶/۴ منفی و pH برابر ۶/۴ خنثی می‌باشد. (۲) سیپروفلوکسازین به سه شکل مختلف یونی است که عمدتاً به مقدار pH محلول بستگی دارد. ثابت تجزیه اول (pK1) سیپروفلوکسازین $0.07 \pm 6/15$ و ثابت تجزیه دوم (pK2) $0.07 \pm 8/66$ است. بنابراین هر چه مقدار pH

را تأیید کرد. دوپ کردن آهن در ساختار دی‌اکسید تیتانیوم باعث جابجایی طول موج جذبی به سمت طول موج‌های بالاتر و نزدیک‌تر شدن به ناحیه مرئی گردید. حداکثر راندمان حذف و بیشترین ثابت سرعت واکنش سیپروفلوکساسین با استفاده از لامپ UVC ۱۵ وات در شرایط بهینه به ترتیب pH ۹، غلظت اولیه ۲۵ میلی‌گرم در لیتر و دوز کاتالیزور ۶۰۰ میلی‌گرم در لیتر در زمان واکنش ۶۰ دقیقه حاصل شد. بنابراین با توجه به راندمان بالای فرآیند فوتوکاتالیستی، کاربرد این فرآیند برای حذف سیپروفلوکساسین در فرآیندهای تکمیلی تصفیه آب و فاضلاب پیشنهاد می‌شود.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه با عنوان "بررسی کارایی حذف فوتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین با استفاده از نانوذرات مغناطیسی (Fe-doped TiO₂@Fe₃O₄) از محلول‌های آبی" در مقطع دکتری تخصصی است که با حمایت دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات اجرا شده است. بدین وسیله از دانشگاه آزاد اسلامی جهت حمایت مالی و معنوی این پژوهش تشکر و قدردانی می‌گردد.

تضاد منافع

در این پژوهش هیچ گونه تعارض منافی توسط نویسندگان گزارش نشده است.

مشارکت نویسندگان:

- (۱) مفهوم پردازی و طراحی مطالعه، یا جمع آوری داده‌ها، یا تجزیه و تحلیل و تفسیر داده‌ها: حسن پیشرفتی، حسین کمانی، نبی‌الله منصوری، امیر حسام حسنی، همایون احمدپناهی
- (۲) تهیه پیش نویس مقاله یا بازبینی آن جهت تدوین محتوای اندیشمندانه: حسن پیشرفتی، حسین کمانی، نبی‌الله منصوری، امیر حسام حسنی، همایون احمدپناهی
- (۳) تأیید نهایی دستنوشته پیش از ارسال به مجله: حسن پیشرفتی، حسین کمانی، نبی‌الله منصوری، امیر حسام حسنی، همایون احمدپناهی

Allah و همکاران در مطالعه اکسیداسیون فوتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین توسط نورخورشید شبیه سازی شده نشان داد که با افزودن نانوکاتالیست به محیط واکنش تا مقدار بهینه، باعث افزایش سطح کلی در معرض نور می‌شود تا رادیکال‌های آزاد بیشتری تولید شود. از طرف دیگر با افزودن نانوکاتالیست تعداد سایت‌های فعال برای جذب سیپروفلوکساسین افزایش می‌یابد (۲۷). مطالعه Shojaei و همکاران نشان داد که با افزایش غلظت نانوذرات مغناطیسی دوپ شده تیتانیوم دی‌اکسید از ۱۰ به ۳۰ میلی‌گرم در لیتر راندمان حذف رنگ افزایش یافته است (۲۸). Karim و همکاران در مطالعه تجزیه سیپروفلوکساسین با استفاده از فرایندهای سونو، فوتو و سونوفوتوکاتالیستی، دلیل افزایش مقدار تجزیه با افزایش مقدار کاتالیست را این گونه بیان کردند که با افزایش مقدار کاتالیست تعداد سایت‌های فعال در سطح نانوذرات افزایش می‌یابد که افزایش در تولید رادیکال هیدروکسیل را به همراه دارد (۲۹).

ارزیابی پایداری و استفاده مجدد: همانگونه که در شکل ۹ مشهود است کاهش راندمان پس از استفاده مجدد مقدار جزئی بوده و می‌تواند به دلیل شسته شدن یون آهن، از بین رفتن سایت‌های فعال در طی فرآیند تجزیه یا مسمومیت سطح کاتالیست با جذب محصولات واسطه تولید شده در فرآیند فوتوکاتالیستی باشد (۳۰).

نتیجه‌گیری

این مطالعه به منظور ارزیابی کارایی اکسیداسیون فوتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین از محیط‌های آبی توسط نانوذره مغناطیسی دی‌اکسیدتیتانیوم دوپ شده با آهن انجام شد. در این پژوهش تأثیر پارامترهای مختلفی از قبیل pH، غلظت اولیه سیپروفلوکساسین و دز نانوذرات سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. آنالیزهای مختلف نانوذرات سنتز شده نشان داد که نانوذرات از یکنواختی و پراکنندگی خوبی برخوردار هستند. مورفولوژی سطحی نانوذرات نشان داد که این ذرات تمایل به تجمع دارد. در آنالیز XRD، پیک‌های بزرگ و نوکتیز تشکیل شده، ساختار کریستالی خوب در نانوذرات سنتز شده

References

1. Fakhri A, Adami S. Adsorption and thermodynamic study of Cephalosporins antibiotics from aqueous solution onto MgO nanoparticles. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2014;45(3):1001-6.
2. Liu H, Liu W, Zhang J, Zhang C, Ren L, Li Y. Removal of cephalixin from aqueous solutions by original and Cu (II)/Fe (III) impregnated activated carbons developed from lotus stalks Kinetics and equilibrium studies. *J Hazard Mater.* 2011;185(2):1528-35.
3. Fazlzadeh M, Gulshan S, Bohloul A, Rezaei M. Evaluation of Electro-Fenton Process in Amoxicillin Removal from Aqueous Solutions. *J Health Hyg.* 2016;7(3):276-87.
4. Morris T, Ranaghan L, Morrison J. Phase II trial of clarithromycin and pamidronate therapy in myeloma. *Med Oncol.* 2001;18(1):79.
5. Kadota J, Mukae H, Ishii H, Nagata T, Kaida H, Tomono K, et al. Long-term efficacy and safety of clarithromycin treatment in patients with diffuse panbronchiolitis. *Respir Med.* 2003;97(7):844-50.
6. Javier Benitez F, Acero JL, Real FJ, Roldán G, Rodriguez E. Ultrafiltration and nanofiltration membranes applied to the removal of the pharmaceuticals amoxicillin, naproxen, metoprolol and phenacetin from water. *J Chem Technol Biotechnol.* 2011;86(6):858-66.
7. Andreozzi R, Canterino M, Lo Giudice R, Marotta R, Pinto G, Pollio A. Lincomycin solar photodegradation, algal toxicity and removal from wastewaters by means of ozonation. *Water Res.* 2006;40(3):630-8.
8. Jung YJ, Kim WG, Yoon Y, Kang J-W, Hong YM, Kim HW. Removal of amoxicillin by UV and UV/H₂O₂ processes. *Sci Total Environ.* 2012;420:160-7.
9. Trovó AG, Nogueira RFP, Agüera A, Fernandez-Alba AR, Malato S. Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process—chemical and toxicological assessment. *Water Res.* 2011;45(3):1394-402.
10. Elmolla ES, Chaudhuri M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. *Desalination.* 2010;252(1):46-52.
11. Norabadi E, Kord Mostafapour F, Kamani H, Bazrafshan E, Ashrafi SD, pirasteh k, et al. Photocatalytic process using magnesium oxide nanoparticles for amoxicillin removal from aqueous solution. *J Torbat Heydariyeh Univ Med Sci.* 2018;6(3):1-12.
12. Norabadi E, Ashrafi SD, Kamani H, Jahantiq A. Degradation of 2,6-dichlorophenol by Fe-doped TiO₂ Sonophotocatalytic process: kinetic study, intermediate product, degradation pathway. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2020:1-16.
13. Kamani H, Nasser S, Khoobi M, Nodehi RN, Mahvi AH. Sonocatalytic degradation of humic acid by N-doped TiO₂ nano-particle in aqueous solution. *J Environ Health Sci Eng.* 2016;14(1):3.
14. Kamani H, Ashrafi SD, Jahantiq A, Norabadi E, Dashti Zadeh MJJoEAC. Catalytic degradation of humic acid using Fe-doped TiO₂-ultrasound hybrid system from aqueous solution. *Int. J. Environ. Anal. Chem Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2021:1-15.
15. Es'haghi Z, Nezhadali A, Khatibi A-D. Magnetically responsive polycaprolactone nanoparticles for progesterone screening in biological and environmental samples using gas chromatography. *Anal Bioanal Chem.* 2016;408(20):5537-49.

16. Salah Azizi MRS. Evaluation of the photocatalytic removal of pentachlorophenol by UV/ZnO from aqueous solutions. *Razi J Med Sci.* 2015;22(135).
17. Wang R, Wang X, Xi X, Hu R, Jiang G. Preparation and photocatalytic activity of magnetic Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ composites. *Adv Mater Sci Eng.* 2012;2012.
18. Choi J, Park H, Hoffmann MR. Effects of single metal-ion doping on the visible-light photoreactivity of TiO₂. *J Phys Chem C Nanomater Interfaces.* 2010;114(2):783-92.
19. Reddy DR, Dinesh GK, Anandan S, Sivasankar T. Sonophotocatalytic treatment of Naphthol Blue Black dye and real textile wastewater using synthesized Fe doped TiO₂. *Chem Eng Process.* 2016;99:10-8.
20. Liu L, Chen F, Yang F, Chen Y, Crittenden J. Photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenol using nanoscale Fe/TiO₂. *Chem Eng J.* 2012;181:189-95.
21. Sui Y, Liu Q, Jiang T, Guo Y. Synthesis of nano-TiO₂ photocatalysts with tunable Fe doping concentration from Ti-bearing tailings. *Appl Surf Sci.* 2018;428:1149-58.
22. Pang YL, Abdullah AZ. Effect of low Fe³⁺ doping on characteristics, sonocatalytic activity and reusability of TiO₂ nanotubes catalysts for removal of Rhodamine B from water. *J Hazard Mater.* 2012;235:326-35.
23. Moradi V, Jun MB, Blackburn A, Herring RA. Significant improvement in visible light photocatalytic activity of Fe doped TiO₂ using an acid treatment process. *Appl Surf Sci.* 2018;427:791-9.
24. An T, Yang H, Li G, Song W, Cooper WJ, Nie X. Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water. *Appl Catal B.* 2010;94(3):288-94.
25. Kaur A, Anderson WA, Tanvir S, Kansal SK. Solar light active silver/iron oxide/zinc oxide heterostructure for photodegradation of ciprofloxacin, transformation products and antibacterial activity. *J Colloid Interface Sci.* 2019;557:236-53.
26. Hassani A, Khataee A, Karaca S, Karaca C, Gholami P. Sonocatalytic degradation of ciprofloxacin using synthesized TiO₂ nanoparticles on montmorillonite. *Ultrason Sonochem.* 2017;35:251-62.
27. Gad-Allah TA, Ali MEM, Badawy MI. Photocatalytic oxidation of ciprofloxacin under simulated sunlight. *J Hazard Mater.* 2011;186(1):751-5.
28. Fallah Shojaei A, Nateri A, Ghomashpasand M. Magnetically Recyclable Fe/TiO₂@Fe₃O₄ Nano-Composites Toward Degradation Of Direct Blue 71 under Visible Light Irradiation. *Micro Nano Lett.* 2016;12.
29. Karim AV, Shrivastav A. Degradation of ciprofloxacin using photo, sono, and sonophotocatalytic oxidation with visible light and low-frequency ultrasound: Degradation kinetics and pathways. *Chem Eng J.* 2020:124853.
30. Mugunthan E, Saidutta MB, Jagadeeshbabu PE. Photocatalytic degradation of diclofenac using TiO₂-SnO₂ mixed oxide catalysts. *Environ Technol.* 2019;40(7):929-41.

Photocatalytic removal of the antibiotic Ciprofloxacin from aqueous solutions using Fe-dopedTiO₂@Fe₃O₄ magnetic nanoparticles

Hassan Pishrafti¹, Hossein Kamani^{2*}, Nabiollah Mansouri¹, Amir Hessam Hassani¹, Homayon Ahmadpanahi³

1. Faculty of Natural Sciences and Environment, Department of Environmental Engineering, Tehran Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2. Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

3. Chemistry Department, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Corresponding author: Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran Hossein_kamani@yahoo.com

Abstract

Background & Aim: Antibiotics are stable compounds with low biodegradability that are generally not removable by conventional wastewater treatment processes. The aim of this study was to investigate the ability of Fe-doped TiO₂@Fe₃O₄ magnetic nanoparticles in the presence of ultraviolet irradiation to photocatalytic removal of ciprofloxacin from aqueous solutions.

Keywords:

Fe-doped
TiO₂@Fe₃O₄,
Photocatalytic
process,
Ciprofloxacin
antibiotic,
Process
kinetics

Methods: The sol-gel method was used for the synthesis of Fe-doped TiO₂@Fe₃O₄ nanoparticles and the physical and chemical properties of the catalyst were investigated by SEM, EDX, XRD, VSM and DRS analyzes. Then, the effect of different parameters including pH (3-9), initial concentration of ciprofloxacin (25-75 mg/l) and catalyst dose (0.6 to 0.2 g/l) at different times in photocatalytic elimination of ciprofloxacin were studied.

Results: The results showed that the highest removal efficiency 99.1 % and reaction rate constant of ciprofloxacin the presence of 15-watt UVC radiation was obtained at pH 9, initial concentration of 25 mg/l, catalyst dose of 0.6 g/l and contact time of 60 min, respectively. The stability of nanoparticles after 5 reuses had a good removal rate.

Conclusion: Due to the appropriate removal efficiency of ciprofloxacin by the integrated system Fe-doped TiO₂@Fe₃O₄ + UVC, the application of this process in water and wastewater treatment processes is recommended.

How to Cite this Article: Pishrafti H, Kamani H, Mansouri N, Hassani AH, Ahmadpanahi H. Photocatalytic removal of the antibiotic Ciprofloxacin from aqueous solutions using Fe-dopedTiO₂@Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. Journal of Torbat Heydariyeh University of Medical Sciences. 2022;9(4):12-24.