

حذف فوتوکالیستی آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی با استفاده

از نانو ذرات مغناطیسی Fe-doped TiO₂@Fe₃O₄حسن پیشرفتی^۱، حسین کمانی^۲، نبی‌الله منصوری^۱، امیر حسام حسنی^۱، همایون احمدپناهی^۳

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 فوتوکاتالیستی 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 فوتوکاتالیستی 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 فرایندهای تصفیه آب و فاضلاب پیشنهاد می‌شود.

کلید واژه‌ها:

Fe-doped
TiO₂@Fe₃O₄، فرایند
فوتوکاتالیستی، آنتی
بیوتیک سیپروفلوکساسین،
سینتیک فرایند

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

مقدمه

آنتی بیوتیک‌ها به طور گسترده به عنوان داروهای انسانی، حیوانی برای درمان عفونت‌های میکروبی استفاده می‌شوند (۱). حدود ۹۰-۳۰ درصد آنتی بیوتیک‌ها 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 آنتی بیوتیک‌ها عبارتند از افزایش مقاومت باکتریایی، ژنوتوکسیسیتی و اختلالات گوارشی می‌باشد (۳). سیپروفلوکساسین یک آنتی بیوتیک 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 آنتی بیوتیک 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/TiO_2 ، UV/ZnO ، $UV/Sn/TiO_2$ ، $UV/H_2O_2/TiO_2$ برای حذف آنتی بیوتیک‌ها 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 فتوکاتالیستی، 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 آنتی بیوتیک‌ها از محیط‌های آبی می‌توان به دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) اشاره کرد. با این حال، کاربرد دی اکسید 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 داده اند. مطالعات انجام شده در یک دهه اخیر بیانگر این موضوع است که از میان روش‌های فوق، دوپ کردن دی اکسید 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+} ($0.645/0.64$ آنگستروم) به Ti^{4+} ($0.605/0.604$ آنگستروم) و اتصال آسان به شبکه کریستالی دی اکسید 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 فرایند های 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 القای 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 پیش تر بیان شد، به صورت خلاصه هدف مطالعه پیش رو 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 کلاسینه گردید (۱۳). برای تعیین خصوصیات نانو ذرات سنتز شده آنالیزهای SEM, EDX, XRD, VSM و DRS انجام شد.

فرایند تخریب فوتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین: 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 فوتوکاتالیست، 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 سیپروفلوکساسین (۲۵-۵۰-۷۵ میلی‌گرم در لیتر) با رقیق کردن مقدار مشخصی از محلول استوک سیپروفلوکساسین 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 اسپکتروفتومتر 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 سیپروفلوکساسین و تعیین تاثیر پارامترهای مختلف فرایند بر میزان حذف

III. بررسی سینتیک فرایند

بررسی توانایی استفاده مجدد نانوذرات مغناطیسی.

روش‌ها

سنتز نانوذرات 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 بالن 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، بالن 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 $\text{Fe-doped TiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ می باشد.

آنالیز EDX شکل ۲ نشان دهنده نمودار طیف EDX برای نانوذرات $\text{Fe-doped TiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ 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 TiO_2 و $\text{Fe-doped TiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ را در فاصله 2θ درجه ۸۰-۱۰۰ نشان می دهد.

آنالیز DRS شکل ۴ طیف جذبی را برای دو نمونه سنتز شده در بازه ی 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 داده های آنالیز DRS و به کارگیری تابع کوبلکا-مانک (Kubelka-Munk Function) و روش تاوک (Tauc's Method) و به دنبال آن، رسم نمودار $h\nu^{1/2}$ در برابر انرژی فوتون های جذب شده برحسب الکترون ولت (hv) امکان پذیر است (۱۲).

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

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 Fe - و Fe_3O_4 $\text{doped TiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ را نشان می دهد. همان طور نشان داده شده است حداکثر مغناطیس اشباع برای نانوذرات Fe - و Fe_3O_4 $\text{TiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ به ترتیب در حدود $80 \pm$ و $60 \pm$ بدست آمده است.

فرایند تخریب فوتوکالیستی سیپروفلوکساسین

اثر pH اولیه محلول: شکل ۶ به ترتیب تاثیر pH بر فرآیند تجزیه سیپروفلوکساسین را در سطوح مختلف اسیدی، خنثی و بازی در زمان های 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 سیپروفلوکساسین ۸۴ درصد مشاهده می شود.

اثر غلظت اولیه سیپروفلوکساسین: بعد از تعیین pH بهینه، در این مرحله اثر غلظت های مختلف سیپروفلوکساسین (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 دز های مختلف نانوذرات سنتز شده (۲۰۰-۴۰۰-۶۰۰ میلی گرم در لیتر) را در حذف سیپروفلوکساسین 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 واکنش های تجزیه فوتوکاتالیستی استفاده می گردد. معادله سینتیکی درجه اول به صورت رابطه زیر می باشد:

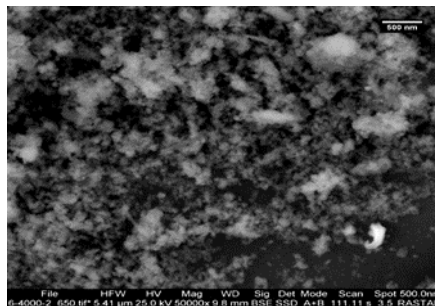
$$r = -\frac{dc}{dt} = k_{obs}C \quad \text{معادله (۳)}$$

در این رابطه r (mg.L⁻¹ min) سرعت تخریب فوتوکاتالیستی آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در زمان های ابتدایی واکنش، $C=C_0$ (mg.L⁻¹) غلظت اولیه آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین و k_{obs} (L.mg⁻¹) ثابت سرعت تخریب سیپروفلوکساسین 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:

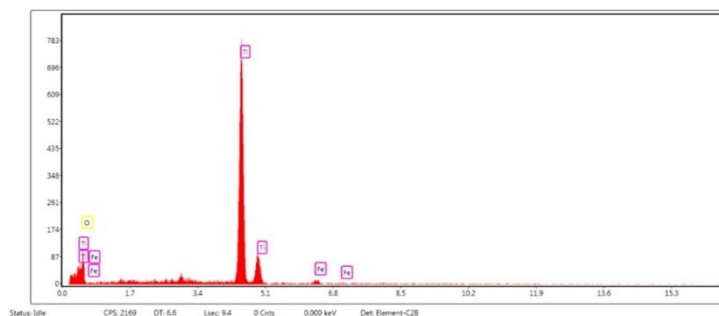
$$\ln \left(\frac{C_0}{C_t} \right) = k_{obs} t \quad \text{معادله (۴)}$$

با رسم $\ln (C_0/C_t)$ در مقابل زمان در غلظت های مختلف آنتی بیوتیک می توان مقدار k_{obs} و ضریب همبستگی را برای غلظت های مختلف تعیین کرد. ثابت سرعت ظاهری سینتیک درجه یک (k_{obs}) برابر شیب خط می باشد (۱۶). با توجه آنچه پیشتر بیان شد، تاثیر پارامترهای مختلف شامل غلظت اولیه آنتی بیوتیک، pH محلول و دزاژ نانوذرات مغناطیسی بر سینتیک تجزیه آنتی بیوتیک ها 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

واکنش دهنده است، ارائه شده است. ضریب رگرسیون بالا پارامترها در جدول ۳ نشان می دهد که تجزیه فوتوکاتالیستی آنتی بیوتیک به خوبی از مدل سینتیک درجه اول پیروی می کند. **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 سانتی گراد خشک شد. شکل ۹ نشان می دهد که راندمان تخریب فرایند فوتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین پس از ۵ بار تکرار مداوم برابر ۹۹/۱، ۹۷، ۹۳/۴، ۸۸، ۸۵ درصد می باشد.



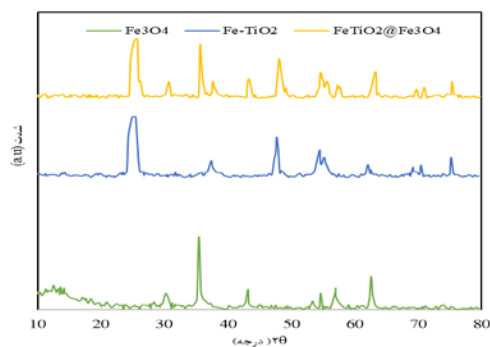
شکل ۱: تصویر SEM نانوذرات Fe-doped TiO₂@Fe₃O₄



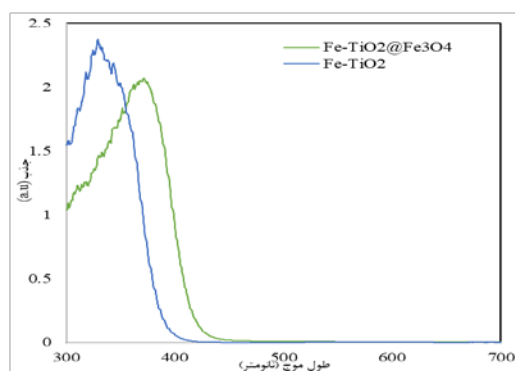
شکل ۲: طیف EDX برای ذرات Fe-doped TiO₂@Fe₃O₄

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

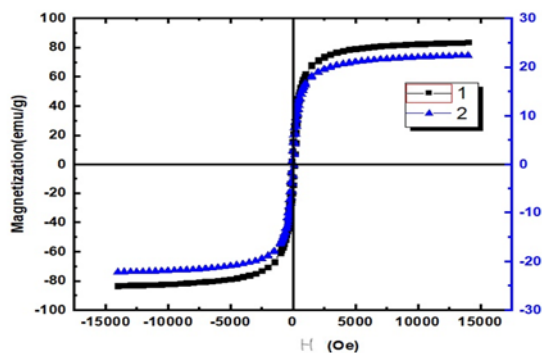
Fe-doped TiO ₂ @Fe ₃ O ₄	Fe-doped TiO ₂	Fe ₃ O ₄	نمونه عناصر
۳۶/۹	۲۱/۷	۱۱/۱	O
۶۰/۸	۷۲/۱	—	Ti
۲/۳	۶/۲	۸۸/۹	Fe
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	جمع



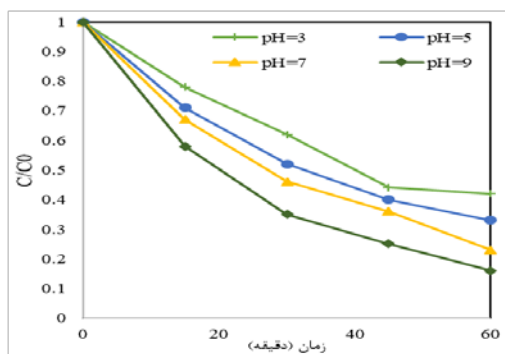
شکل ۳: طیف XRD نانوذرات Fe_3O_4 ، Fe-doped TiO_2 و $\text{Fe-doped TiO}_2 @ \text{Fe}_3\text{O}_4$



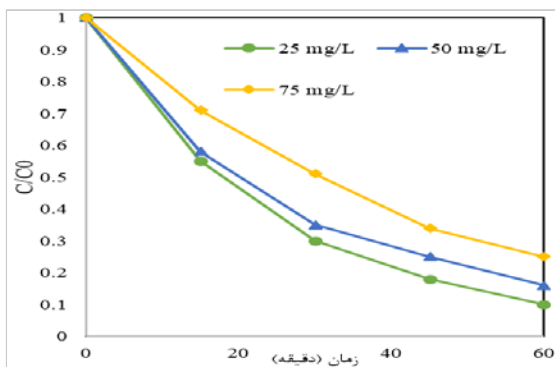
شکل ۴: طیف جذب نور مرئی - طیف فرابنفش (DRS) نمونه های $\text{Fe-doped TiO}_2 @ \text{Fe}_3\text{O}_4$ و Fe-doped TiO_2



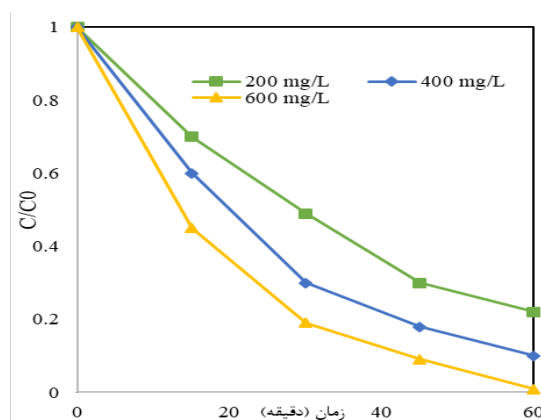
شکل ۵: خواص مغناطیسی نانوذرات سنتز شده (۱) نمونه Fe_3O_4 و (۲) نمونه $\text{Fe-doped TiO}_2 @ \text{Fe}_3\text{O}_4$



شکل ۶: تاثیر مقدار pH اولیه در حذف فوتوکالیستی 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 میلی گرم در لیتر)

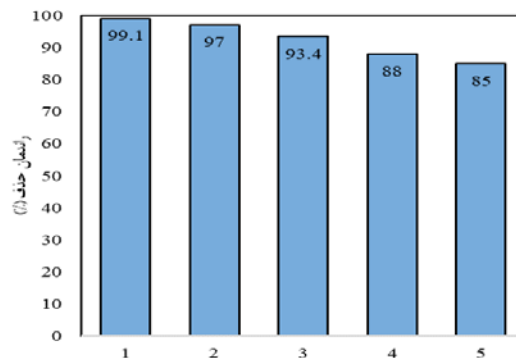


شکل ۸: اثر مقادیر مختلف نانوذرات در حذف فوتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین (pH ۹، غلظت اولیه سیپروفلوکساسین: ۲۵ میلی گرم در لیتر)

جدول ۳: تاثیر متغیرهای مختلف در تجزیه آنتی بیوتیک 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
	۲۵	Y=0/0381x+0/0194	۳/۸۱	۰/۹۹	۱۸/۱۸
غلظت اولیه سیپروفلوکساسین	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
	۴۰۰	Y=0/0387x-0/0154	۳/۸۷	۰/۹۹	۱۷/۹۰
دز کاتالیزور	۶۰۰	Y=0/0735x-0/2906	۷/۳۵	۰/۹۳	۹/۴۲

$$* t_{1/2} (\text{min}) = 0.693/k_0$$



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

بحث

بررسی خصوصیات کاتالیزور

آنالیز SEM: مورفولوژی سطحی نانوذرات در شکل ۱ نشان می‌دهد که نانوذرات تمایل به تجمع و گلوله ای 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 فوق الذکر در ساختار نانوکاتالیست‌های سنتز شده و همچنین تایید فرایند دوپ شدن نانوذرات سنتز شده می‌باشد. عدم حضور عناصر دیگر در طیف آنالیز EDX موید 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 دی اکسید 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 آناتاز را تأیید می‌کند. Choi و همکاران اثر دوپ کننده‌های مختلف بر انتقال فاز از آناتاز به روتایل را مطالعه کردند و نشان دادند که افزودن

دوپ کننده‌ها با شعاع کوچک می‌تواند به طور مستقیم با شبکه کریستالی دی اکسید تیتانیوم ادغام شود و فاز آناتاز بیشتری را تشکیل دهد که این فاز نسبت به فازهای دیگر خاصیت فتوکاتالیستی بیشتری دارد (۱۸). همان‌طور که شکل ۳ نشان می‌دهد هیچ گونه پیک مربوط به عنصر آهن در نانوذرات دوپ شده با آهن مشاهده نشد که این خود موید 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 دی اکسید تیتانیوم می‌تواند منجر به کاهش فاز روتایل شود که این جایگزینی خود نیز می‌تواند به دلیل کاهش سایت‌های اکسیژن در سطح دی اکسید تیتانیوم باشد که مانع از کریستال‌سازی فازهای دیگر می‌شود (۱۹). بر اساس نمودار مربوط به نانوذرات Fe_3O_4 ، پیک‌های پراش 2θ ، $30/16$ ، $35/36$ ، $43/13$ ، $54/07$ ، $56/92$ ، $62/01$ می‌تواند به پراش از شبکه مکعب مرکزی مربوط باشد. همچنین، در نمودار مربوط به Fe-TiO_2 پیک‌های مربوط به Fe_3O_4 و Fe-TiO_2 مشاهده می‌شود که این موضوع حضور Fe_3O_4 و Fe-TiO_2 در ساختار $\text{Fe-TiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ 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 دی اکسید تیتانیوم سنتز شده بدون دوپ با دی اکسید تیتانیوم تجاری که دارای شکاف انرژی ۲/۲ الکترون-

بالا تر باشد مولکول ها در محلول منفی تر می شود و جذب سیپروفلوکساسین در کاتالیست را تسهیل می کند. علاوه بر این، در شرایط قلیایی ضعیف نیز رادیکال های هیدروکسیل زیادی می تواند توسط یون های هیدروکسید تولید شود. کاهش ثابت واکنش در مقادیر pH بالاتر از ۹ ممکن است به دلیل تاثیر نیروهای دافعه و جذب دشوار سیپروفلوکساسین با بار منفی بر بستر کاتالیست منفی شده باشد (۲۴).

اثر غلظت اولیه سیپروفلوکساسین: همان طوری که نتایج در شکل ۷ نشان می دهد، راندمان حداکثری در غلظت اولیه کمتر اتفاق می افتد و با افزایش غلظت آلاینده، راندمان حذف کاهش می یابد. در مطالعه Kaur و همکاران با تجزیه فوتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین با استفاده از $Ag/Fe_2O_3/ZnO$ نتایج نشان داد که با افزایش غلظت از ۵ میلی گرم در لیتر به ۱۵ میلی گرم در لیتر راندمان حذف از ۸۴/۶ به ۶۸ درصد کاهش یافته است که این می تواند به دلیل کاهش در دسترس بودن سایت های فعال در غلظت های بالاتر باشد (۲۵). Hassani و همکاران در تجزیه سونوکاتالیستی سیپروفلوکساسین تاثیر غلظت های اولیه مختلف سیپروفلوکساسین را در حذف این آلاینده بررسی کرده و نتایج نشان داد که با افزایش غلظت از ۵ میلی گرم در لیتر به ۲۵ میلی گرم در لیتر راندمان حذف کاهش یافته است. در غلظت های بالا سیپروفلوکساسین مولکول های آلاینده جذب شده و محصولات واسطه ای می توانند سایت های فعال نانوکاتالیست را اشغال کرده و باعث کاهش راندمان حذف شود (۲۶). به عبارت ساده، با افزایش غلظت، مولکول های بیشتری روی سطح نانوکاتالیست جذب شده در نتیجه نیاز به رادیکال بیشتری برای تجزیه سیپروفلوکساسین می باشد. با این حال در همان شرایط آزمایشی تولید رادیکال بر روی سطح کاتالیزور ثابت است بنا بر این گونه های واکنشی موجود برای تجزیه سیپروفلوکساسین در غلظت های بالا کافی نیست، از این رو با افزایش غلظت راندمان حذف کاهش می یابد (۲۶).

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

ولت است نشان می دهد که نانو ذرات سنتز شده به روش سل-ژل دارای شکاف انرژی پایین تری است که این تفاوت می تواند به دلیل پارامترهای تاثیرگذار در حین سنتز نانوذرات باشد. بنابراین می توان گزارش کرد که نانوذرات سنتز شده به روش سل ژل دارای خاصیت کاتالیستی بهتری نسبت به دی اکسید تیتانیوم تجاری دارند (۲۰، ۲۱). با توجه به شکل ۴، دوپ شدن آهن و مغناطیسی کردن دی اکسید تیتانیوم باعث جابجایی طول موج جذبی به سمت طول موج های بزرگتر و نزدیک تر شدن به ناحیه مرئی گردیده است. عنصر آهن دوپ شده در ساختار دی اکسید تیتانیوم، مانند یک تراز انرژی میانی عمل کرده و باعث کاهش شکاف انرژی و تغییر جذب نور به سمت ناحیه مرئی می شود (۲۲، ۲۳).

آنالیز VSM: داده ها در شکل ۵ نشان می دهد که تمام نمونه ها دارای خواص سوپر پارامگنتیک هستند. برای جداسازی و استفاده مجدد از نمونه ها، نانوذرات مغناطیسی که رفتار سوپر پارامگنتیک در دمای اتاق از خود نشان دهند، ترجیح داده می شود.

فرایند تخریب فوتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین

اثر pH اولیه محلول: همان طور که در شکل ۶ مشخص است در pH برابر ۹، بیشترین راندمان حذف سیپروفلوکساسین مشاهده می شود. نتایج پژوهش An و همکاران در تجزیه سیپروفلوکساسین با استفاده از فرایند اکسیداسیون پیشرفته با نتایج بدست آمده در مطالعه حاضر مطابقت داشت و بیشترین ثابت سرعت واکنش در pH معادل ۹ حدود ۰/۳۸ در دقیقه حاصل شد. دلیل این نتایج احتمالا نتیجه دو اثر است: ۱) نقطه ایزوالکتریک برای دی اکسید تیتانیوم تقریبا ۶/۳ است. بنابراین سطح کاتالیست دی اکسید 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 می باشد. ۲) سیپروفلوکساسین به سه شکل مختلف یونی است که عمدتا به مقدار pH محلول بستگی دارد. ثابت تجزیه اول (pK_1) سیپروفلوکساسین 0.07 ± 6.15 و ثابت تجزیه دوم (pK_2) 0.07 ± 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 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، نبی الله منصوری، امیر حسام حسنی، همایون احمدپناهی
- (۲) تهیه پیش نویس مقاله یا بازبینی آن جهت تدوین محتوای اندیشمندانه: حسن پیشرفتی، حسین کمانی، نبی الله منصوری، امیر حسام حسنی، همایون احمدپناهی
- (۳) تأیید نهایی دستنوشته پیش از ارسال به مجله: حسن پیشرفتی، حسین کمانی، نبی الله 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 سونوفتوکاتالیستی، 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 جزیی 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 پراکندگی 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, Shrivastava 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 Pishrafti ¹, 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.

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.

Keywords:

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

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.