



بررسی حذف آنتی بیوتیک فلومکوئین از محیط‌های آبی سنتتیک با استفاده از

فرایند US/Fe-doped TiO₂

عباس خلیلی^{۱،۲}، حسین کمائی^۳، رضا حاجی سید محمد شیرازی^{۱*}، امیر حسام حسنی^۲

۱- گروه منابع طبیعی، واحد علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- دانشکده علوم طبیعی، گروه مهندسی محیط، واحد علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۳- مرکز ارتقاء سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران

چکیده

مقدمه

در دهه‌های اخیر استفاده بیش از حد آنتی بیوتیک‌ها در دامپزشکی و پزشکی منجر به ورود این مواد به فاضلاب‌ها و در نتیجه آلودگی منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی شده است. ورود آنتی‌بیوتیک‌ها به بدن از طریق آب آشامیدنی می‌تواند عوارض نامطلوبی بر سلامت انسان بگذارد. بنابراین حذف چنین آلاینده‌هایی از منابع آبی ضروری به نظر می‌رسد. بنابراین هدف این مطالعه استفاده از فرایند اولتراسونیک با Fe-doped TiO₂ سنتز شده در آزمایشگاه برای حذف آنتی بیوتیک فلومکوئین از محلول‌های آبی می‌باشد.

مواد و روش‌ها

نانوذرات Fe-doped TiO₂ به روش سل-ژل ساخته شد و آنالیزهای SEM، XRD و DRS برای تعیین خصوصیات آنها استفاده شد. برای بررسی خاصیت سونوکاتالیستی نانوذرات ساخته شده، تاثیر متغیرهای مختلف شامل pH (۳-۹)، غلظت اولیه فلومکوئین (۲۵-۷۵ میلی گرم در لیتر)، غلظت نانوذرات ساخته شده (۲۰۰-۶۰۰ میلی گرم در لیتر) و زمان واکنش (۱۵-۶۰ دقیقه) برای حذف آنتی بیوتیک فلومکوئین مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها

نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که حداکثر راندمان حذف فلومکوئین ۹۶/۵ درصد در شرایط pH برابر ۳، غلظت اولیه فلومکوئین ۲۵ میلی گرم در لیتر و دوز Fe-doped TiO₂ برابر ۶۰۰ میلی گرم در لیتر در زمان واکنش ۶۰ دقیقه با استفاده از امواج فراصوت با فرکانس ثابت ۳۵ کیلو هرتز بدست آمد.

نتیجه‌گیری

بنابراین با توجه به راندمان بالای حذف فرایند سونوکاتالیستی، کاربرد این فرایند برای حذف آنتی بیوتیک فلومکوئین و سایر آنتی بیوتیک‌های مشابه دیگر در صنعت آب و فاضلاب می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.

کلیدواژه‌ها

Fe-doped TiO₂، آنتی‌بیوتیک فلومکوئین، سونوکاتالیست، سل-ژل، محیط‌های آبی

مقاله پژوهشی اصیل

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۶/۲۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۰/۰۸

*نویسنده مسئول: رضا حاجی سید محمد شیرازی؛ گروه منابع طبیعی، واحد علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

تلفن:

پست الکترونیک:

R-shirazi@srbiau.ac.ir



مقدمه

حضور ترکیبات دارویی به ویژه آنتی‌بیوتیک‌ها، در اکوسیستم، بیش از چند دهه است که شناخته شده است. در سال‌های اخیر استفاده از آنتی‌بیوتیک‌ها در دامپزشکی و مصارف پزشکی بطور وسیعی افزایش یافته است. مصرف آنتی‌بیوتیک‌ها بین ۱۰۰۰۰۰ الی ۲۰۰۰۰۰ تن در سال در سراسر جهان تخمین زده شده است و به تبع آن امکان آلودگی منابع آبی با چنین ترکیباتی افزایش یافته است (۱). آنتی‌بیوتیک‌ها از مسیرهای مختلفی مانند رواناب کشاورزی، تخلیه مستقیم از تصفیه خانه‌های شهری، مواد دفعی انسان، دفع مستقیم زائدات پزشکی، دامپزشکی، صنعت و غیره وارد محیط‌های آبی می‌شود. در نتیجه وجود آن‌ها در جریان‌های محلی و در سراسر جهان، بویژه در جریان‌هایی که به طور مستقیم پساب تصفیه شده را دریافت می‌کنند، مشاهده شده است (۲، ۳). این آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط زیست پراکنده شده و می‌توانند پیامدهای مهمی برای اکوسیستم و سلامت انسان داشته باشد، این ترکیبات سبب افزایش آلرژی در انسان، افزایش مقاومت باکتریایی به آنتی‌بیوتیک، بر هم زدن تعادل زیست محیطی و عوارض پیش‌بینی نشده بر روی انسان و حیوانات خواهد شد (۴-۷).

فلوروکینولون‌ها از قوی‌ترین گروه آنتی‌بیوتیک‌ها بوده که برای درمان عفونت‌های مجاری ادرار ناشی از گرم منفی‌ها در انسان و حیوان مورد استفاده قرار گرفتند. فلوروکینولون‌ها در درمان عفونت‌های تنفسی و مجاری ادراری بسیار مفید هستند اما دارای اثرات مضر از جمله آنها تاثیر بر سیستم اعصاب مرکزی و سمیت تاندون^۱، اثر بر ضربان قلب، گسیختگی تاندون، پایین آمدن قند خون نیز می‌باشند (۸). فلومکوئین^۲ با فرمول شیمیایی $C_{14}H_{12}FNO_3$ و وزن

مولکولی ۲۶۱/۲۵ گرم در مول یکی از آنتی‌بیوتیک‌های سنتتیک گروه فلوروکینولون‌هاست و برای درمان عفونت‌های باکتریایی استفاده می‌شود (۹، ۱۰).

روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی مختلفی مانند اکسیداسیون شیمیایی، تجزیه بیولوژیکی، جذب، استخراج در حلال و تکنیک‌های غشایی برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها وجود دارد که با توجه به خصوصیات شیمیایی و فیزیکی ماده مورد نظر انتخاب می‌گردد. به دلیل اینکه، این ترکیبات در پساب حاصل از تصفیه خانه فاضلاب مشاهده شده‌اند، از این رو تصفیه متداول فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی تنها می‌تواند قسمتی از آنها را تجزیه کند (۱۱-۱۴). تجزیه این نوع ترکیبات به خاطر ساختار پیچیده و قابلیت تجزیه بیولوژیکی بسیار پایین آنها، به عنوان یک چالش اکولوژیکی مهم مطرح می‌باشد (۱۵). بنابراین فرآیندهای جدیدی با روش‌های مقرون به صرفه برای تصفیه چنین آنتی‌بیوتیک‌هایی مورد نیاز است که یکی از این فرآیندها، فرایند سونونانوکاتالیست است (۱۶). مکانیسم اصلی فرایند اولتراسونیک در اکسیداسیون آلاینده‌ها، مبتنی بر ایجاد حفره یا میکرو حباب‌های بسیار ریزی است که حاصل پدیده کاویتاسیون صوتی در آب می‌باشد. حفره‌های ایجاد شده در آب دارای دمای ۵۰۰۰ کلون و فشاری برابر ۱۰۰۰ اتمسفر می‌باشند که در نهایت منجر به تشکیل رادیکال‌های آزاد OH و OOH در محلول می‌شود، حضور این رادیکال‌ها در آب باعث اکسیداسیون ترکیبات آلی می‌شود (۱۷). استفاده از فرایند اولتراسونیک به تنهایی به زمان و قدرت بالای امواج نیاز دارد. از این رو همزمان با اعمال امواج فراصوت در محلول از نانوکاتالیست‌های نیمه رسانایی همچون ZnO، TiO_2 و غیره استفاده می‌شود. نانوذرات TiO_2 به دلیل عدم سمیت، ارزان بودن، پایداری شیمیایی بالا و عدم تولید آلاینده‌های ثانویه به طور گسترده استفاده می‌شود (۱۸-۱۹).

^۱. Fluoroquinolone

^۲. Tendon toxicity

^۳. Flumequine



(۲۱). اما به دلیل شکاف گسترده باند TiO_2 ($3/2$ الکترون - ولت) و بازده کوانتومی کم آن به شدت محدود می‌شوند (۲۲، ۲۳). از روش‌های اصلاح فرایند نانوکاتالیستی می‌توان داپ کردن با یون‌های فلزی (مانند Ag , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Pt , Au , Fe^{2+} و...)، غیرفلزی (مثل بور (B)، نیتروژن (N))، حساس‌سازی با پلیمرها و ایجاد هتروژن با نیمه هادی‌های دیگر را نام برد که از بین روش‌های فوق، داپ کردن با یون‌های فلزی بهترین نتایج دلخواه را داشته است (۲۲، ۲۴، ۲۵). در روش داپ کردن با یون‌های فلزی، در بین انواع مختلف فلزات، Fe^{3+} به دو دلیل مشابهت زیاد شعاع Fe^{3+} ($645/10^{-10}$ آنگستروم) به Ti^{4+} ($604/10^{-10}$ آنگستروم) و اتصال آسان به شبکه کریستالی TiO_2 و همچنین مهار ترکیب مجدد حفره و الکترون، به عنوان یک عنصر مناسب مطرح شده است (۲۰، ۲۲). حذف آنتی بیوتیک فلومکونین از محیط‌های آبی با استفاده از روش‌های مختلف اکسیداسیون و اکسیداسیون پیشرفته از قبیل فرایند ازن زنی، فتوفنتون، فتوکاتالیست و غیره مطالعه شده است، ولی مطالعه‌ای در خصوص فرایند سونوکاتالیستی این آنتی بیوتیک با استفاده از نانو ذرات Fe-doped TiO_2 انجام نشده است که تحقیق حاضر به تاثیر فرایند سونوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات Fe-doped TiO_2 در حذف فلومکونین به عنوان یکی از آنتی بیوتیک‌های مقاوم پرداخته و همچنین تاثیر پارامترهای مختلف مانند دوز نانوذرات، غلظت اولیه فلومکونین و pH نیز بررسی شد و آنالیزهای مختلف SEM، XRD و DRS برای بررسی خصوصیات نانوذرات سنتز شده انجام شد.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی: در این مطالعه از فلومکونین محصول شرکت سیگما آلد ریچ برای تهیه محلول استوک استفاده شد. بقیه مواد شیمیایی مورد استفاده شامل: تتراایزوپروپیل اورتوتیتانات ($C_{12}H_{28}O_4Ti$, $\geq 98\%$)، اسید نیتریک

(HNO_3 , 65%)، نیترات آهن ۹ آب‌به ($Fe(NO_3)_3$)، اسید سولفوریک (H_2SO_4 , 95-97%) و سدیم هیدروکسید ($NaOH$, $\geq 98\%$) از شرکت مرک آلمان خریداری گردید.

سنتز نانوذرات Fe-doped TiO_2 : در این مطالعه برای سنتز نمونه‌های کاتالیست دوپ شده و دوپ نشده از روش سل-ژل استفاده شد. برای تهیه نانوذرات، مقدار مشخصی نیترات آهن به همراه الکل ۲-پروپانول، آب دیونیزه و اسیدنیتریک درون بالون ته صاف ریخته شد و به مدت ۱۵ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی همزده شد تا به صورت کامل مخلوط گردید (محلول شماره یک). در بالون دیگری مقدار مشخصی تتراایزوپروپوکساید تیتانیوم، ۲-پروپانول به مدت ۱۵ دقیقه با هم مخلوط شد تا محلول یکنواخت و زلالی تشکیل شد (محلول شماره دو). سپس محلول شماره یک به صورت قطره قطره به محلول ظرف شماره دو که روی همزن مغناطیسی در حال اختلاط بود، اضافه شد. پس از ۳۰ دقیقه اختلاط هر دو محلول (محلول شماره یک و شماره دو) و تشکیل سل شفاف درون بالون، بالون حاوی سل شفاف به مدت ۵ ساعت در محیط آزمایشگاه در دمای محیط قرار داده شد و ژل نیمه شفاف حاصل شد که دارای مقاومت و چسبندگی خوبی بود. ژل حاصله به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در فور قرار گرفت تا خشک شد، سپس پودر خشک حاصله پس از چندین بار شستشو با آب دو بار تقطیر، در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد درون کوره به مدت یک ساعت برای تهیه نانو ذرات کریستالی Fe-doped TiO_2 کلسینه شد و نانوذرات پودری بدست آمد (۲۶).

سنتز نانوذرات TiO_2 : برای سنتز این نانوذرات مراحل بالا تکرار شد و نیترات آهن استفاده نشد (۲۶).



پس از ساخت نانوذرات در آزمایشگاه، برای تعیین خصوصیات کیفی آنها، نانوذرات ساخته شده به آزمایشگاه-های مختلف مجهز فرستاده شدند و آنالیزهای مربوطه مانند آنالیز پراش اشعه ایکس^۱ با زاویه بزرگ بین ۱۰ تا ۸۰ درجه با تابش Cu Ka، ولتاژ ۴۰ کیلو ولت و شدت جریان ۳۰ میلی آمپر به منظور بررسی ساختار کریستالی نانوذرات، تعیین فاز ذرات تیتانیای سنتز شده و اندازه متوسط کریستال های ذرات سنتز شده، آنالیز^۲ SEM برای تعیین مورفولوژی و ریخت شناسی نانوذرات و آنالیز^۳ DRS با هدف تعیین میزان جذب طیف نور و میزان کاهش شکاف انرژی ذرات دوپ شده در مقایسه با ذرات دوپ نشده انجام شد و خصوصیات کیفی آنها تعیین شد.

آزمایشات تجزیه سونوکاتالیستی: دستگاه اولتراسونیک دیجیتال مدل Elmasonic TI-H ساخت کشور آلمان، مجهز به یک تانک از جنس فولاد ضد زنگ به حجم مفید ۳/۵ لیتر و ابعاد ۳۷۰×۳۴۰×۳۰۰ و فرکانس تولیدی ۳۵ کیلوهرتز، مورد استفاده قرار گرفت. غلظت های مورد نظر فلومکونین (۲۵-۵۰-۷۵ میلی گرم در لیتر) با رقیق کردن مقدار مشخصی از محلول استوک فلومکونین در حجم ۲۵۰ میلی لیتر تهیه گردید و pH محلول در رنج (۳-۷-۹-۱۱) با استفاده از هیدروکسید سدیم و اسید سولفوریک ۰/۱

نرمال تنظیم شد و سپس مقدار مشخص کاتالیست Fe-doped TiO₂ سنتز شده (۲۰۰-۴۰۰-۶۰۰ میلی گرم در لیتر) به محلول اضافه شد. نمونه برداری در زمان های ۱۵ تا ۶۰ دقیقه با فواصل زمانی مختلف از سوسپانسیون در حال تابش امواج اولتراسونیک انجام شد. پس از فرایند اکسیداسیون نانوذرات موجود در محلول با دستگاه سانتریفوژ با دور ۴۰۰۰ RPM از محلول جدا گردید و سپس مقدار غلظت فلومکونین در محلول صاف شفاف شده با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل UV-100 در طول موج ۲۴۸ نانومتر مشخص شد (۲۷) و با استفاده از فرمول زیر راندمان حذف تعیین گردید (۲۷):

$$\text{راندمان حذف} = (C_0 - C_e) \times 100 / C_0$$

C₀: غلظت اولیه آنتی بیوتیک

C_e: غلظت نهایی آنتی بیوتیک

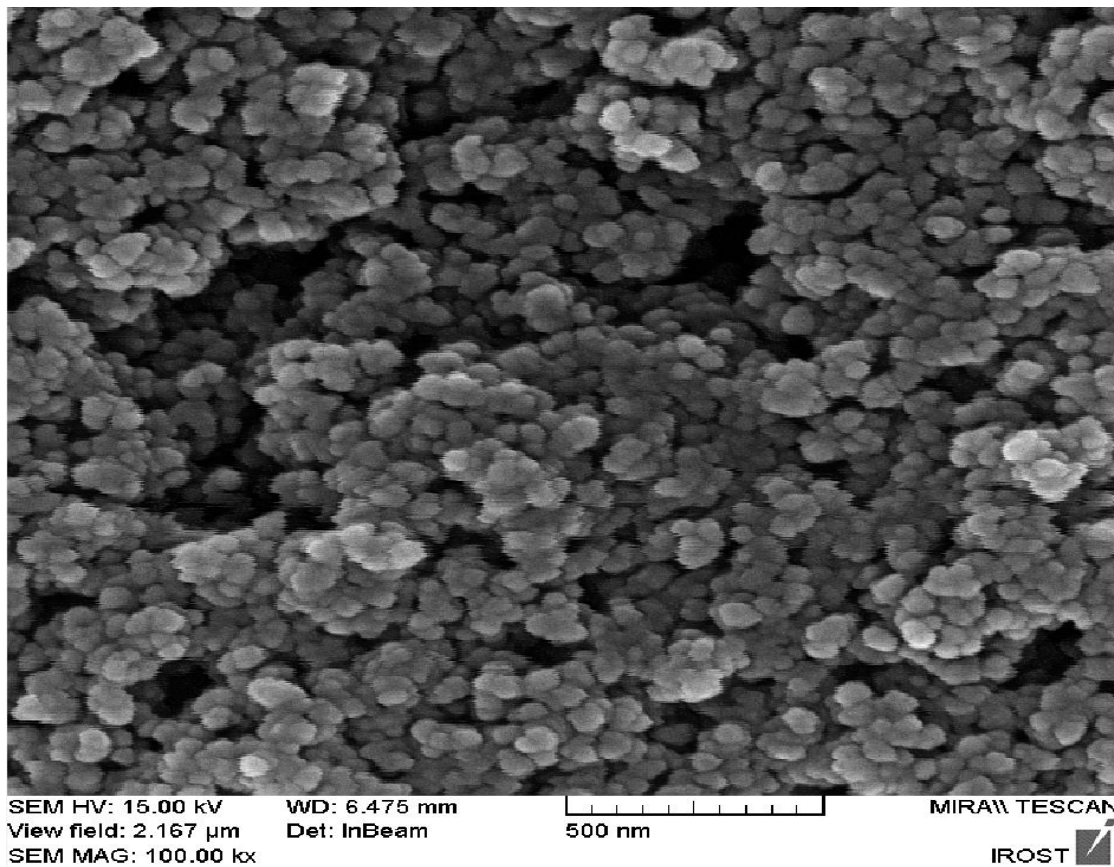
یافته ها

آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM): میکروسکوپ الکترونی روبشی وسیله ای مناسب برای بررسی ریخت شناسی و شکل ظاهری نانوذرات سنتز شده می باشد. این دستگاه برای بررسی شکل ذره و توزیع اندازه نانوذرات به طور تقریبی مفید است. شکل ۱ تصویر مربوط به نانوذرات کاتالیست Fe-doped TiO₂ می باشد.

^۱. X-Ray Diffraction (XRD)

^۲. Scanning Electron Microscopy

^۳. Diffuse Reflectance Spectroscopy



شکل ۱- تصویر مربوط به نانوذرات کاتالیست Fe-doped TiO₂

در فرمول فوق، D متوسط قطر اندازه کریستالیت بر حسب نانومتر، K ضریب شکست بلور (که معمولاً ثابت و برابر ۰/۹ است)، λ طول موج اشعه ایکس استفاده شده جهت آنالیز XRD (در این پژوهش طول موج مزبور ۱/۵۴۱۸ انگستروم است)، θ زاویه پراش بر حسب درجه و β پهنای پیک در نصف ارتفاع پیک با بیشترین شدت (FWHM) است. همان‌طور که شکل ۲ نشان می‌دهد طیف XRD نمونه‌های دی‌اکسیدتیتانیوم دوپ شده با آهن سنتز شده دارای پیک‌های بزرگ و نوک تیز می‌باشد که نشان دهنده ساختار

آنالیز XRD: به منظور تعیین ساختار کریستالی و تخمین اندازه کریستالیت‌های تشکیل شده، از دستگاه طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس با طول موج ۱/۵۴۱۸ انگستروم استفاده شد. شکل ۲ طیف XRD نانوذرات Fe-doped TiO₂ و TiO₂ را در فاصله ۸۰-۱۰ درجه (2θ) نشان می‌دهد. اندازه کریستالیت در نانوذرات سنتز شده با استفاده از رابطه دبای-شرر^۱ طبق فرمول زیر محاسبه شد (۲۶، ۲۸):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{معادله ۱:}$$

^۱. Debye-Scherrer

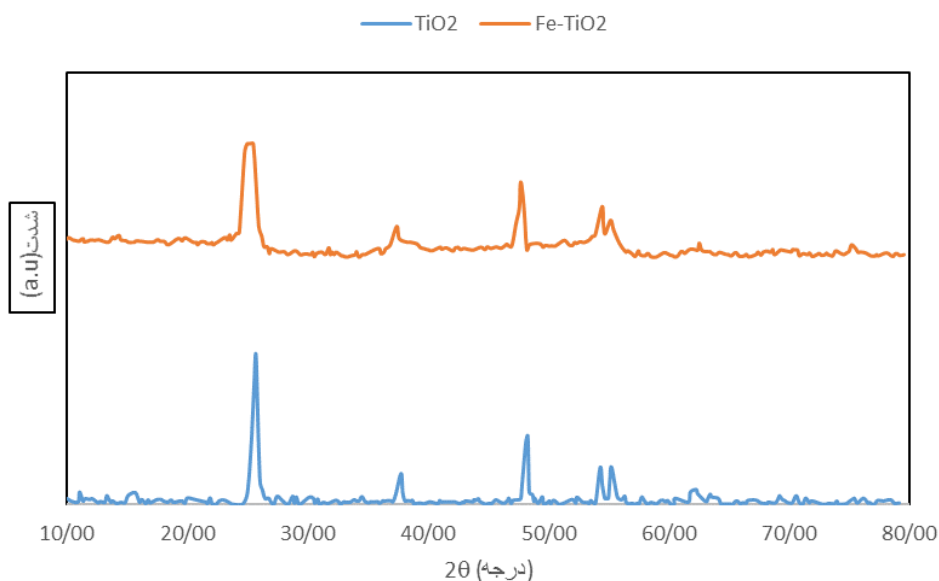
^۲. Full-Width at Half Maximum



مشخص شده‌اند ساختار کریستالی فاز آناتاز را تأیید می‌کند.

کریستالی خوب در نانوذرات سنتز شده می‌باشد. پیک‌های

۲۵/۶۸، ۳۷/۷۵، ۴۸/۲۸، ۵۴/۲۷، ۵۵/۲۴ که در داخل شکل



شکل ۲- طیف XRD نانوذرات TiO2 و Fe-doped TiO2

$$(ah\nu) = A (h\nu - E_g)^r$$

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.

شکل ۴ نمودار تاوک جهت محاسبه شکاف انرژی نانوذرات سنتز شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود پس از دوپ کردن عناصر به ساختار دی‌اکسیدتیتانیوم شکاف انرژی آن از ۳/۰۸ الکترون‌ولت به ۲/۹ در نمونه‌های Fe-doped TiO₂ کاهش یافته است.

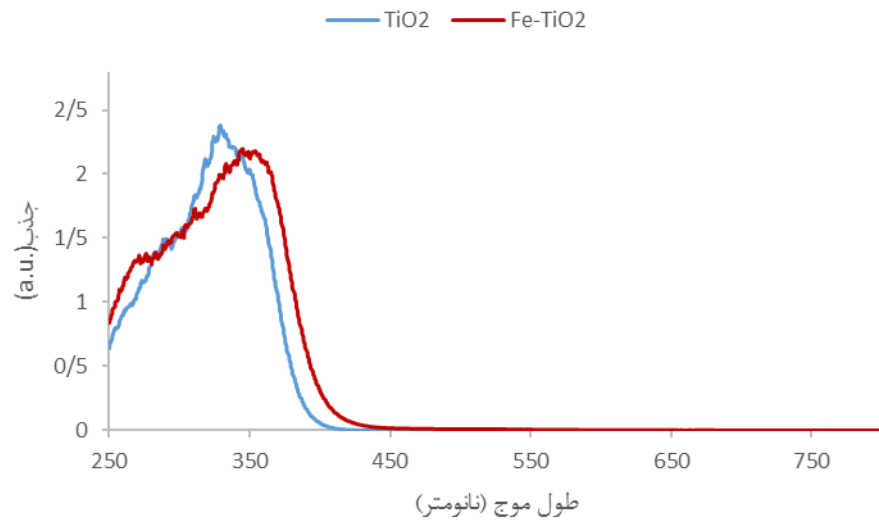
آنالیز طیف بازتابی (DRS): آنالیز^۱ DRS به منظور بررسی میزان کاهش اندازه شکاف انرژی پس از عملیات دوپ کردن عناصر دوپ شونده در ساختار نانوذرات سنتز شده به کار گرفته شده است. شکل ۳ طیف جذبی را برای دو نمونه سنتز شده در بازه‌ی طول موج ۲۵۰-۸۰۰ نانومتر نشان می‌دهد. علاوه بر تعیین طیف جذبی، امکان محاسبه کمی میزان گاف انرژی^۲ (شکاف انرژی) نانوذرات با استفاده از داده‌های آنالیز DRS و به کارگیری تابع کوبلکا-مانک^۳ و روش تاوک^۴ به دنبال آن، رسم نمودار $ah\nu^{1/2}$ در برابر انرژی فوتون‌های جذب شده برحسب الکترون ولت ($h\nu$) امکان‌پذیر است (۲۶، ۲۸).

¹. Diffuse Reflectance Spectra

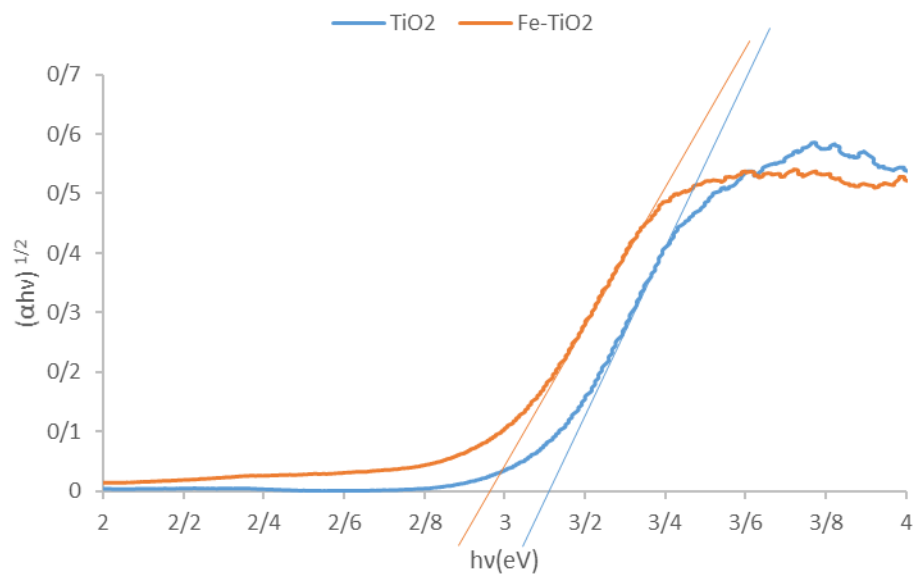
². Band gap

³. Kubelka-Munk Function

⁴. Taucs Method



شکل ۳- طیف جذب نور مرئی - طیف فرابنفش (DRS) ذرات TiO_2 خالص و Fe-doped TiO_2



شکل ۴- نمودار تاوک جهت محاسبه شکاف انرژی نانوذرات سنتز شده

اثر پارامترهای مختلف بر حذف سونوکاتالیستی

فلومکوئین

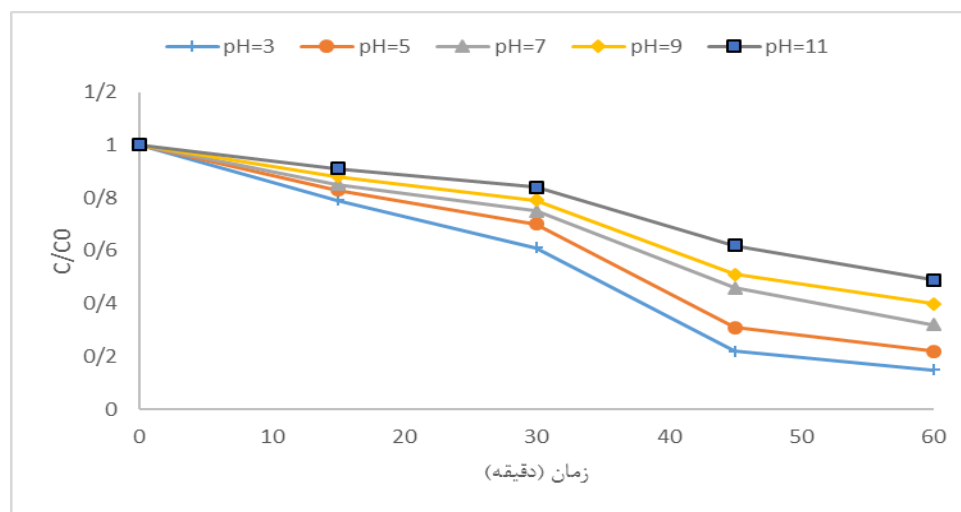
اثر pH اولیه محلول: شکل ۵ تاثیر pH بر فرآیند تجزیه

فلومکوئین را در سطوح مختلف اسیدی، خنثی و بازی در زمان‌های مختلف با ثابت در نظر گرفتن سایر متغیرها نشان می‌دهد، همان طور که در شکل ۵ مشخص است در pH های



pH های قلیایی و خنثی راندمان حذف کاهش یافته است.

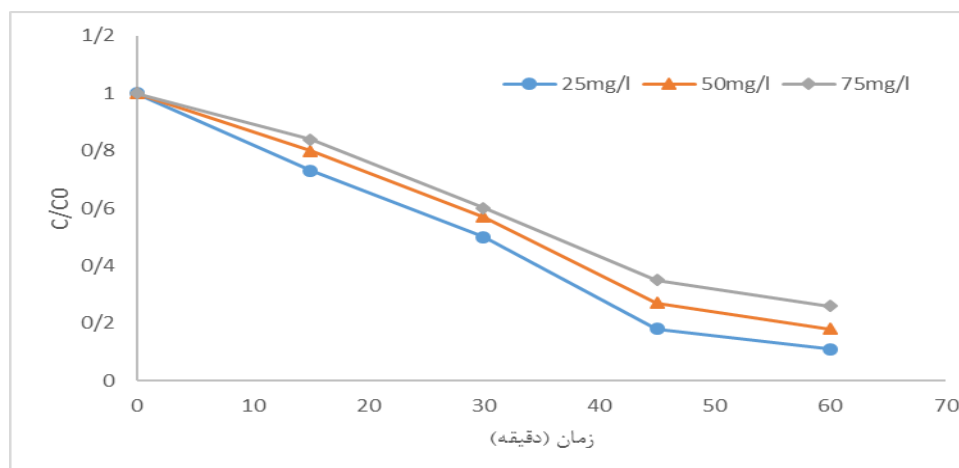
اسیدی راندمان حذف فلومکوئین افزایش یافته به طوری که در pH=3 ۸۵ درصد راندمان حذف مشاهده می‌شود و در



شکل ۵- تاثیر pH اولیه محلول در حذف سونوکاتالیستی فلومکوئین (غلظت اولیه فلومکوئین: ۵۰ میلی گرم در لیتر، غلظت کاتالیست Fe-doped TiO₂: ۴۰۰ میلی گرم در لیتر)

راندمان حداکثری در غلظت کمتر آلاینده اتفاق می‌افتد و با افزایش غلظت آلاینده، راندمان حذف کاهش می‌یابد به طوری که در غلظت ۲۵ میلی گرم در لیتر، ۸۹ درصد و در غلظت ۷۵ میلی گرم در لیتر، ۷۴ درصد راندمان حذف حاصل شد.

اثر غلظت اولیه فلومکوئین: بعد از تعیین pH بهینه در مرحله قبل، در این مرحله اثر غلظت اولیه فلومکوئین بر راندمان حذف بررسی شد. در این مطالعه غلظت‌های اولیه مختلف ۲۵، ۵۰ و ۷۵ میلی گرم در لیتر در نظر گرفته شد که نتایج آن در شکل شماره ۶ نشان داده شده است.

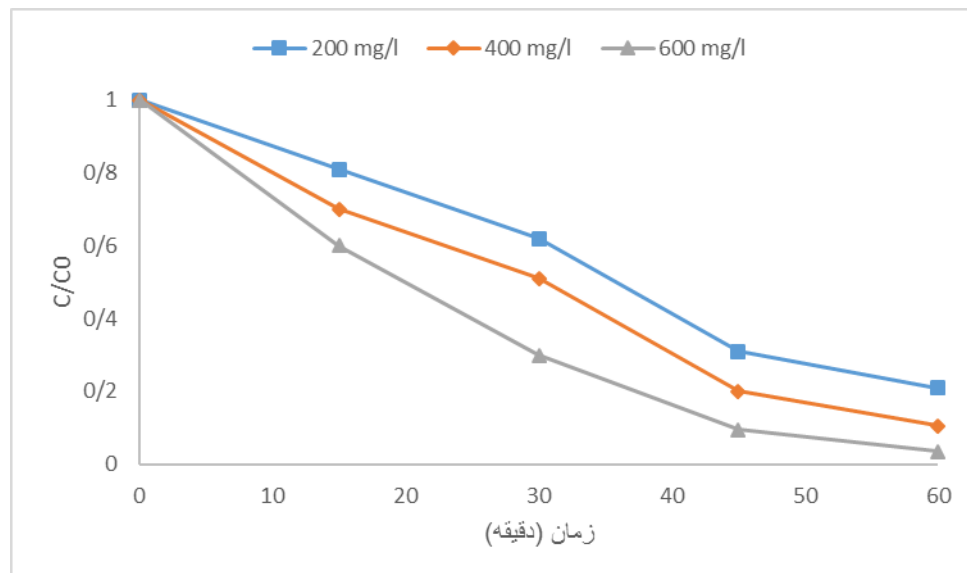


شکل ۶- اثر غلظت اولیه فلومکوئین در حذف سونوکاتالیستی (pH=3، غلظت کاتالیست Fe-doped TiO₂: ۴۰۰ میلی گرم در لیتر)



برای بررسی تاثیر غلظت Fe-doped TiO_2 از سه غلظت مختلف (۲۰۰-۴۰۰-۶۰۰ میلی گرم در لیتر) استفاده شد. شکل ۷ اثر مقادیر مختلف Fe-doped TiO_2 سنتز شده در حذف سونوکاتالیستی فلومکوئین را نشان می دهد و همانطور که مشاهده می شود با افزایش غلظت Fe-doped TiO_2 راندمان حذف افزایش یافته است. و در غلظت ۶۰۰ میلی گرم در لیتر حداکثر راندمان ۹۶/۵ درصد حاصل شد.

اثر غلظت های مختلف نانوذرات Fe-doped TiO_2 با تعیین pH بهینه و اثر اولیه غلظت فلومکوئین در مراحل قبل، در مرحله بعد راندمان حذف فلومکوئین در غلظت های مختلف کاتالیست Fe-doped TiO_2 بررسی شد. یکی از مهمترین پارامترهای تاثیرگذار بر کارایی و عملکرد مطلوب فرآیندهای هیبریدی و اکسیداسیون کاتالیستی، دوز نانوذرات کاتالیستی مورد استفاده در فرآیند می باشد (۲۹).



شکل ۷: اثر غلظت Fe-TiO₂ در حذف سونوکاتالیستی فلومکوئین (pH=3، غلظت اولیه فلومکوئین: ۲۵ میلی گرم در لیتر)

آنالیز XRD: شکل ۲ طیف XRD نانوذرات Fe-doped TiO_2 و TiO_2 را در فاصله ۸۰-۱۰ درجه (۲θ) نشان می دهد. همان طور که شکل ۲ نشان می دهد طیف XRD نمونه های دی اکسید تیتانیوم دوپ شده با آهن سنتز شده دارای پیک های بزرگ و نوک تیز می باشد که نشان دهنده ساختار کریستالی خوب در نانوذرات سنتز شده است. پیک های ۲۵/۶۸، ۳۷/۷۵، ۴۸/۲۸، ۵۴/۲۷، ۵۵/۲۴ که در داخل شکل مشخص شده اند ساختار کریستالی فاز آناتاز را تایید می کند.

بحث

آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM): شکل ۱ تصویر مربوط به نانوذرات کاتالیست Fe-doped TiO_2 می باشد. همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود ذرات سنتز شده در تصویر تقریباً به صورت یکنواخت بوده و کلوخگی قابل ملاحظه ای در آنها مشاهده نمی شود. ذرات سنتز شده خیلی ریز بوده و در حد سایز نانومتر می باشد. قطر ذرات سنتز شده در حدود ۱۴-۲۵ نانومتر است.



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 دی‌اکسیدتیتانیوم ادغام شود و فاز آناتاز بیشتری تشکیل شود که این فاز نسبت به فازهای دیگر قدرت اکسیداسیون بیشتری دارد (۳۰). همان‌طور که شکل ۲ نشان می‌دهد موقعیت پیک‌ها بر روی محور X تقریباً مشابه می‌باشند و هیچ گونه پیک قابل ملاحظه‌ای بعد از فرایند دوپ کردن در نانوذرات دوپ شده با آهن مشاهده نشد که این خود موید این نکته است که ساختار کریستالی Fe-doped TiO_2 به طور جدی تغییر نکرده است. Eadi و همکاران نیز گزارش کردند که عدم حضور پیک قابل ملاحظه بعد از فرآیند دوپ کردن می‌تواند به دلیل کم‌تر بودن مقدار آهن از حد تشخیص یا حساس نبودن دستگاه باشد. از طرفی به دلیل مشابهت شعاع یونی Ti^{4+} (۰/۶۰۴ انگستروم) و Fe^{3+} (۰/۶۴۵ انگستروم)، احتمال دارد تعدادی از محل‌های شبکه دی‌اکسیدتیتانیوم توسط یون‌های آهن اشغال شده باشد (۳۱). افزایش در مقدار آهن می‌تواند منجر به تغییر بازتاب‌ها به زاویه‌های کمتر به علت جایگزینی یون‌های Ti^{4+} با یون‌های کمی بزرگتر Fe^{3+} باشد (۳۲). کمائی و همکاران در مطالعه حذف سونوکاتالیستی اسیدهیومیک با دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده نشان دادند که عریض شدن پیک‌ها و تغییر بازتاب‌ها به زاویه‌های کمتر می‌تواند ناشی از تغییر لبه جذب به ناحیه نور مرئی باشد (۳۳).

آنالیز طیف بازتابی (DRS): شکل ۳ طیف جذبی را برای دو نمونه سنتز شده در بازه‌ی طول موج ۸۰۰-۲۵۰ نانومتر نشان می‌دهد. مقایسه نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم سنتز شده بدون دوپ با دی‌اکسیدتیتانیوم تجاری که دارای شکاف انرژی ۳/۲ الکترون-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 نانوذرات سنتز شده دارای خاصیت کاتالیستی بالاتری نسبت به دی‌اکسید تیتانیوم تجاری است (۳۴-۳۷).

با توجه به شکل ۳، نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم دوپ نشده، در محدوده طیف مرئی ($\lambda > 400$) جذب نور قابل ملاحظه‌ای را از خود نشان نداده و آستانه جذب برای آن در ابتدای طول موج‌های مربوط به طیف مرئی (۴۰۱ نانومتر) می‌باشد. این در حالی است که با دوپ شدن آهن در ساختار دی-اکسیدتیتانیوم باعث جابجایی طول موج جذبی به سمت طول موج‌های بزرگتر و نزدیک‌تر شدن به ناحیه نور مرئی گردیده است. همچنین کاهش در انرژی شکاف باند به دلیل کنش اوربیتال 3d تیتانیوم و اوربیتال d آهن است که قرار گرفتن آهن در ساختار دی‌اکسیدتیتانیوم به صورت بینابینی اتم‌های دی‌اکسیدتیتانیوم، منجر به تولید یک تراز انرژی اضافی بین لایه ظرفیت و لایه هدایت نانوذرات دی-اکسیدتیتانیوم می‌شود. عنصر آهن دوپ شده در ساختار دی‌اکسیدتیتانیوم، مانند یک تراز انرژی میانی عمل کرده و باعث کاهش شکاف انرژی و تغییر جذب نور به سمت ناحیه مرئی می‌شود (۲۰، ۳۷، ۳۸).

همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، پس از دوپ کردن عناصر به ساختار دی‌اکسیدتیتانیوم شکاف انرژی آن از ۳/۰۸ الکترون‌ولت به ۲/۹ در نمونه‌های Fe-doped TiO_2 کاهش یافته است. کاهش شکاف انرژی در دی‌اکسیدتیتانیوم دوپ شده با آهن می‌تواند به دلیل دوپ شدن آهن در ساختار دی‌اکسید تیتانیوم باشد. بنابراین با توجه به نتایج بدست آمده و جابه‌جایی شکاف انرژی از محدوده طیف فرابنفش به محدوده نور مرئی، انرژی لازم جهت برانگیخته شدن الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت و انجام واکنش



سونوکاتالیستی کاهش می‌یابد و انتظار می‌رود که نانوکاتالیست‌های سنتز شده در این پژوهش دارای فعالیت بیشتری در برابر امواج فراصوت باشد.

اثر پارامترهای مختلف بر حذف سونوکاتالیستی فلومکونین

اثر pH اولیه محلول: شکل ۵ تاثیر pH بر فرآیند تجزیه فلومکونین را در سطوح مختلف اسیدی، خنثی و بازی در زمان‌های مختلف با ثابت در نظر گرفتن سایر متغیرها نشان می‌دهد. در تصفیه آب و فاضلاب pH فاکتور مهمی در فرایندهای حذف آلاینده به روش جذب و فرایندهای اکسیداسیون است و در بیشتر فرایندها بر روی حذف آلاینده‌ها تاثیر مهمی دارد. pH از طریق جذب مواد آلی بر روی سطح کاتالیست یک فاکتور مهم در تجزیه فرآیند فوتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی است چرا که فرایند تجزیه فوتو/سونوکاتالیستی بیشتر بر روی سطح کاتالیست اتفاق می‌افتد (۳۹).

بار الکتریکی سطحی غالب انواع مختلف کاتالیزورها در حالت طبیعی ممکن است مثبت یا منفی باشد که به خصوصیات سطحی بویژه گروه‌های عامل سطحی و اجزاء تشکیل دهنده کاتالیزور بستگی دارد و در فرایندهای سونوکاتالیستی pH نقش مهمی را ایفا می‌کند چرا که در pH_{zpc} بارهای الکتریکی مثبت و منفی موجود در سطح کاتالیزور به تعادل می‌رسد. با افزایش pH به مقدار بالاتر از pH_{zpc} بار الکتریکی غالب در سطح کاتالیزور منفی شده و با کاهش pH به پایین‌تر از این نقطه، بار الکتریکی غالب در سطح کاتالیزور مثبت می‌شود (۲۹). مطالعه کمانی و همکاران نشان داد که در فرایندهای سونوکاتالیستی، pH محلول تاثیر مهمی بر تولید رادیکال هیدروکسیل (عامل اکسید کننده قوی) دارد (۴۰). pH_{zpc} برای دی‌اکسید تیتانیوم بین ۵/۶ و ۶/۴ است. بنابراین سطح کاتالیست دی‌اکسید

تیتانیوم دوپ شده با آهن وقتی $pH < pH_{zpc}$ مثبت است و برای $pH > pH_{zpc}$ منفی است و برای $pH = pH_{zpc}$ خنثی است. همچنین ویژگی‌های ساختاری آلاینده‌ها و محصولات واسطه اکسیداسیون با تغییر pH تغییر خواهد کرد (۳۵، ۴۱).

مطالعه Yumeng Qi و همکاران بر روی اکسیداسیون فلومکونین در محلول‌های آبی نیز حداکثر حذف فلومکونین را pHهای اسیدی گزارش کردند چرا که فلومکونین یک آنتی‌بیوتیک آمفوتریک است و دارای دو گروه آمینو و کربوکسیل است که ویژگی‌ها و مشخصات آنها با نوسانات pH تغییر می‌کند (۴۲). در شرایط اسیدی گروه عملکردی زوئترونیک فلومکونین پروتونه می‌شود ($pK_a = 6/35$) و به آسانی می‌تواند بوسیله رادیکال هیدروکسیل تجزیه شود. با افزایش مقدار pH، غلظت یون هیدروکسید (OH) افزایش می‌یابد که در نتیجه با تعدادی از رادیکال‌های هیدروکسیل موثر واکنش می‌دهد و تشکیل مولکول آب می‌دهد. علاوه بر آن در pHهای بالاتر، نیروهای الکترواستاتیک دافعه بین فلومکونین و سطح کاتالیست افزایش می‌یابد و باعث کاهش حذف فلومکونین می‌شود (۴۲، ۴۳).

مطالعه Guo و همکاران در تجزیه فلومکونین توسط نانوکامپوزیت گرافن اکساید/دی‌اکسید تیتانیوم نشان داد که در pHهای اسیدی، حداکثر راندمان حذف بدست می‌آید چرا که pH بالا زمینه مساعدی را برای تشکیل یون‌های کربنات به وجود می‌آورد که رباینده یون‌های هیدروکسیل است و می‌تواند سرعت تجزیه را کاهش دهد. از طرفی در شرایط قلیایی پتانسیل اکسیداسیون رادیکال هیدروکسیل کمتر شده به طوری که با تغییر pH از ۳ به ۹ پتانسیل اکسیداسیون از ۲/۷۰ به ۲/۳۴ تغییر کرده و در نتیجه سبب کاهش واکنش سونوکاتالیستی می‌شود (۴۴).



اثر غلظت اولیه فلومکوئین: همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است، راندمان حذف فلومکوئین به غلظت اولیه ورودی فلومکوئین وابسته است و با افزایش غلظت راندمان حذف کاهش یافت.

نتایج این مطالعه با نتایج مطالعه Gul و همکاران و همچنین Iqbal و همکاران در تجزیه فوتوکاتالیستی فلومکوئین مطابقت دارد. آنها نشان دادند که با افزایش غلظت آلاینده در محلول راندمان تجزیه کاهش می یابد. این کاهش راندمان و ثابت سرعت واکنش با افزایش غلظت آلاینده می تواند به دلیل کاهش مقدار گونه های واکنشی فعال (مثل رادیکال هیدروکسیل ...) برای تجزیه آلاینده هدف، رقابت بیشتر بین آلاینده هدف و محصولات واسطه حاصل از تجزیه برای گونه های واکنشی رادیکال هیدروکسیل و اشغال شدن سایت های فعال کاتالیست توسط ترکیبات واسطه و آلاینده اولیه و در نتیجه کاهش تولید رادیکال باشد (۴۵، ۴۶).

طبق مطالعات انجام شده در زمینه تاثیر غلظت اولیه فلومکوئین بر فرآیند تجزیه، کاهش راندمان تجزیه به دنبال افزایش غلظت فلومکوئین می تواند به چند دلیل باشد: از جمله اینکه در طی واکنش اکسیداسیون، محصولات واسطه ای از تجزیه فلومکوئین تشکیل می شود که در غلظت های بالا، رقابت بین مولکول های فلومکوئین اولیه و محصولات واسطه واکنش برای اشغال سایت های فعال سطح نانوکاتالیست افزایش می یابد. بنابراین با اشغال برخی سایت های فعال توسط محصولات واسطه، مولکول های فلومکوئین کمتری می تواند در سایت های فعال جایگزین شود و در نتیجه سبب کاهش راندمان می شود. دلیل دیگر اینکه که رادیکال هیدروکسیل هم با مولکول های فلومکوئین و هم با محصولات واسطه واکنش می دهد و در نتیجه زمانی که غلظت اولیه فلومکوئین افزایش می یابد راندمان تجزیه کاهش می یابد. علاوه بر این، مقدار تولید رادیکال

هیدروکسیل برای فرایند تجزیه در طی فرایند اکسیداسیون، به دلیل ثابت بودن غلظت نانوکاتالیست Fe-doped TiO₂ مورد استفاده در محلول ثابت است در حالی که غلظت فلومکوئین افزایش می یابد و در نتیجه رادیکال های تولیدی در محلول برای تجزیه فلومکوئین کافی نیست (۴۷-۵۰).

اثر غلظت های مختلف نانوذرات Fe-doped TiO₂: شکل ۷ اثر مقادیر مختلف Fe-doped TiO₂ سنتز شده در حذف سونوکاتالیستی فلومکوئین را نشان می دهد و همانطور که مشاهده می شود با افزایش غلظت Fe-doped TiO₂ راندمان حذف افزایش یافته است. مطالعه حسینی و همکاران در تجزیه سونوکاتالیستی تتراسایکلین با مقادیر مختلف نانوکاتالیست ۱۰۰ تا ۵۰۰ میلی گرم در لیتر نشان داد که با افزایش مقدار نانوکاتالیست، راندمان تجزیه تتراسایکلین افزایش می یابد، که این افزایش می تواند به دلیل افزایش تعداد سایت های فعال در دسترس، تشکیل رادیکال هیدروکسیل بیشتر در محلول و در نتیجه افزایش راندمان تجزیه تتراسایکلین باشد. علاوه بر این، افزایش دوز نانوذرات، منجر به حضور ذرات خیلی ریز در محلول به منظور تامین هسته برای تشکیل حباب های کاویتاسیون و در نتیجه افزایش تولید رادیکال های آزاد بیشتر و افزایش راندمان تجزیه می شود (۵۱).

ElShafei و همکاران، Tabasideh و همکاران و Khan MAN و همکاران نشان دادند که با افزایش غلظت نانوکاتالیست در محلول، افزایش سطح اضافی در محلول برای حباب های کاویتاسیون مهیا می شوند که سبب افزایش بیشتر رادیکال های آزاد در محلول می شود و در نتیجه راندمان افزایش می یابد (۴۹، ۵۲، ۵۳).

مطالعه Gad-Allah و همکاران، Hassani و همکاران در اکسیداسیون فوتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی آنتی بیوتیک ها نشان داد که با افزایش غلظت نانوکاتالیست در محلول تا



مقدار بهینه، باعث افزایش سطح موثر کاتالیست می‌شود تا رادیکال‌های آزاد بیشتری تولید شود. از طرف دیگر با افزودن نانوکاتالیست تعداد سایت‌های فعال برای جذب آنتی-بیوتیک‌ها افزایش می‌یابد (۵۴، ۵۵).

نتیجه‌گیری

این مطالعه به منظور ارزیابی کارایی اکسیداسیون سونوکاتالیستی آنتی بیوتیک فلومکوئین از محیط‌های آبی توسط نانوذرات Fe-doped TiO₂ انجام شد. ذرات سنتز شده به روش سل-ژل خیلی ریز و در حد ۱۴-۲۵ نانومتر بودند. آنالیزهای مختلف نانوذرات سنتز شده نشان داد که نانوذرات از یکنواختی و پراکندگی خوبی برخوردار هستند. در آنالیز XRD، پیک‌های بزرگ و نوک‌تیز تشکیل شده، ساختار کریستالی خوب در نانوذرات سنتز شده را تایید کرد. دوپ کردن آهن در ساختار دی‌اکسید تیتانیوم باعث کاهش شکاف انرژی دی‌اکسید تیتانیوم از ۳/۰۸ به ۲/۹ شد. همچنین دوپ کردن باعث جابجایی طول موج جذبی به سمت طول موج‌های بالاتر و نزدیک‌تر شدن به ناحیه مرئی

گردید. حداکثر راندمان حذف فلومکوئین با استفاده از امواج فراصوت (فرکانس ۳۵ کیلو هرتز) در شرایط بهینه pH برابر ۳، غلظت اولیه فلومکوئین ۲۵ میلی گرم در لیتر و دوز نانوذرات Fe-doped TiO₂ حدود ۶۰۰ میلی گرم در لیتر در زمان واکنش ۶۰ دقیقه حاصل شد. بنابراین با توجه به راندمان بالای فرآیند سونوکاتالیستی، کاربرد این فرآیند برای حذف فلومکوئین و آنتی بیوتیک‌های مشابه در فرآیندهای تکمیلی تصفیه آب و فاضلاب پیشنهاد می‌شود.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه مقطع دکتری تخصصی دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران است. بدین وسیله از دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران جهت حمایت مالی این پژوهش تشکر و قدردانی می‌گردد.

تعارض منافع

نویسندگان اعلام می‌کنند که هیچ‌گونه تضاد منافع ندارند.

References

1. Xu W-h, Zhang G, Zou S-c, Li X-d, Liu Y-c. Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. Environ Pollut. 2007;145(3):672-9.
2. Dehghani S, JONIDI JA, Farzadkia M, Gholami M. Investigation of the efficiency of Fenton's advanced oxidation process in sulfadiazine antibiotic removal from aqueous solutions. Arak Med. Univ. J. 2012; 15(66): 19-29. (persian).
3. Kitazono Y, Ihara I, Yoshida G, Toyoda K, Umetsu K. Selective degradation of tetracycline antibiotics present in raw milk by electrochemical method. J Hazard Mater. 2012; 243:112-6.
4. Clarke BO, Smith SR. Review of 'emerging' organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids. Environ Int. 2011;37(1):226-47.
5. Rodayan A, Roy R, Yargeau V. Oxidation products of sulfamethoxazole in ozonated secondary effluent. J Hazard Mater. 2010;177(1-3):237-43.
6. Xian Q, Hu L, Chen H, Chang Z, Zou H. Removal of nutrients and veterinary antibiotics from swine wastewater by a constructed macrophyte floating bed system. J Environ Manage. 2010;91(12):2657-61.



7. Zuccato E, Castiglioni S, Bagnati R, Melis M, Fanelli R. Source, occurrence and fate of antibiotics in the Italian aquatic environment. *J Hazard Mater.* 2010;179(1-3):1042-8.
8. Fink L, Dror I, Berkowitz B. Enrofloxacin oxidative degradation facilitated by metal oxide nanoparticles. *Chemosphere.* 2012;86(2):144-9.
9. Wu S, Zhao X, Li Y, Zhao C, Du Q, Sun J, et al. Adsorption of ciprofloxacin onto biocomposite fibers of graphene oxide/calcium alginate. *Chem Eng J.* 2013; 230:389-95.
10. Ji Y, Ferronato C, Salvador A, Yang X, Chovelon J-M. Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics. *Sci Total Environ.* 2014; 472:800-8.
11. Esplugas S, Bila DM, Krause LGT, Dezotti M. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *J Hazard Mater.* 2007;149(3):631-42.
12. Gutiérrez M, Grillini V, Mutavdžić Pavlović D, Verlicchi P. Activated carbon coupled with advanced biological wastewater treatment: A review of the enhancement in micropollutant removal. *Sci Total Environ.* 2021; 790:148050.
13. Zhu T-t, Su Z-x, Lai W-x, Zhang Y-b, Liu Y-w. Insights into the fate and removal of antibiotics and antibiotic resistance genes using biological wastewater treatment technology. *Sci Total Environ.* 2021;776:145906.
14. Ye W-K, Tian F-X, Xu B, Zhao D-S, Ye J, Wang B, et al. Insights into the enhanced degradation of flumequine by UV/CIO₂ integrated process: Kinetics, mechanisms and DBPs-related toxicity in post-disinfection. *Sep Purif Technol.* 2022; 280:119846.
15. Lloret L, Eibes G, Lú-Chau T, Moreira M, Feijoo G, Lema J. Laccase-catalyzed degradation of anti-inflammatories and estrogens. *Biochem Engin J.* 2010;51(3):124-31.
16. Bautitz IR, Nogueira RFP. Degradation of tetracycline by photo-Fenton process—Solar irradiation and matrix effects. *J Photochem Photobio A: Chem.* 2007;187(1):33-9.
17. Mohammadi AS, Attar HM. P-chlorophenol oxidation in industrial effluent by ultrasonic/fenton technology. *Water Wastewater.* 2011;22(4):80.
18. Zhang H, Wei C, Huang Y, Wang J. Preparation of cube micrometer potassium niobate (KNbO₃) by hydrothermal method and sonocatalytic degradation of organic dye. *Ultrason sonochem.* 2016; 30:61-9.
19. Tabasideh S, Maleki A, Shahmoradi B, Ghahremani E, McKay G. Sonophotocatalytic degradation of diazinon in aqueous solution using iron-doped TiO₂ nanoparticles. *Sep Purif Technol.* 2017; 189:186-92.
20. 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.
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. Lin L, Wang H, Jiang W, Mkaouar AR, Xu P. Comparison study on photocatalytic oxidation of pharmaceuticals by TiO₂-Fe and TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposites immobilized on optical fibers. *J Hazard Mater.* 2017; 333:162-8.
23. Panda D, Manickam S. Recent advancements in the sonophotocatalysis (SPC) and doped-sonophotocatalysis (DSPC) for the treatment of recalcitrant hazardous organic water pollutants. *Ultrason sonochem.* 2017; 36:481-96.
24. Rehman S, Ullah R, Butt A, Gohar N. Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active. *J Hazard Mater.* 2009;170(2-3):560-9.



25. Fei J, Li J. Controlled preparation of porous TiO₂-Ag nanostructures through supramolecular assembly for plasmon-enhanced photocatalysis. *Adv Mater*. 2015;27(2):314-9.
26. 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.
27. Nieto J, Freer J, Contreras D, Candal RJ, Sileo EE, Mansilla HD. Photocatalyzed degradation of flumequine by doped TiO₂ and simulated solar light. *J Hazard Mater*. 2008;155(1-2):45-50.
28. Kamani H, Ashrafi SD, Jahantiq A, Norabadi E, Dashti Zadeh M. Catalytic degradation of humic acid using Fe-doped TiO₂ - ultrasound hybrid system from aqueous solution. *Int J Environ Anal Chem*. 2021;1-15.
29. 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. (persian).
30. 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*. 2009;114(2):783-92.
31. Eadi SB, Kim S, Jeong SW, Jeon HW. Novel Preparation of Fe Doped TiO₂ Nanoparticles and Their Application for Gas Sensor and Photocatalytic Degradation. *Adv Mater Sci Eng*. 2017;2017.
32. Farhangi N, Chowdhury RR, Medina-Gonzalez Y, Ray MB, Charpentier PA. Visible light active Fe doped TiO₂ nanowires grown on graphene using supercritical CO₂. *Appl Catal B*. 2011; 110:25-32.
33. 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.
34. Li J, Xu J, Dai W-L, Li H, Fan K. Direct hydro-alcohol thermal synthesis of special core-shell structured Fe-doped titania microspheres with extended visible light response and enhanced photoactivity. *Appl Catal B*. 2009;85(3):162-70.
35. Liu L, Chen F, Yang F, Chen Y, Crittenden J. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol using nanoscale Fe/TiO₂. *Chem Eng J*. 2012;181-182(Supplement C):189-95.
36. 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(Supplement C):10-8.
37. 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(Supplement C):1149-58.
38. 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.
39. Li XZ, Fan CM, Sun YP. Enhancement of photocatalytic oxidation of humic acid in TiO₂ suspensions by increasing cation strength. *Chemosphere*. 2002;48(4):453-60.
40. Kamani H, Bazrafshan E, Ashrafi SD, Sancholi F. Efficiency of sono-nano-catalytic process of TiO₂ nano-particle in removal of erythromycin and metronidazole from aqueous solution. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2017;27(151):140-54. (persian).
41. Verma A, Kaur H, Dixit D. Photocatalytic, Sonolytic and Sonophotocatalytic Degradation of 4-Chloro-2-Nitro Phenol. *Arch Environ Protec* 2013;39(2):17-28. Doi: 10.2478/aep-2013-0015
42. Qi Y, Qu R, Liu J, Chen J, Al-Basher G, Alsultan N, et al. Oxidation of flumequine in aqueous solution by UV-activated peroxy monosulfate: Kinetics, water matrix effects, degradation products and reaction pathways. *Chemosphere*. 2019; 237:124484.



43. Garcia-Segura S, Garrido JA, Rodríguez RM, Cabot PL, Centellas F, Arias C, et al. Mineralization of flumequine in acidic medium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. *Water Res.* 2012;46(7):2067-76.
44. Guo H, Jiang N, Wang H, Shang K, Lu N, Li J, et al. Degradation of flumequine in water by pulsed discharge plasma coupled with reduced graphene oxide/TiO₂ nanocomposites. *Sep Purif Technol.* 2019; 218:206-16.
45. Gul I, Sayed M, Shah NS, Ali Khan J, Polychronopoulou K, Iqbal J, et al. Solar light responsive bismuth doped titania with Ti³⁺ for efficient photocatalytic degradation of flumequine: Synergistic role of peroxymonosulfate. *Chem Eng J.* 2020; 384:123255.
46. Iqbal J, Shah NS, Sayed M, Muhammad N, Rehman S-u, Khan JA, et al. Deep eutectic solvent-mediated synthesis of ceria nanoparticles with the enhanced yield for photocatalytic degradation of flumequine under UV-C. *J Water Proc Eng.* 2020;33:101012.
47. Lops C, Ancona A, Di Cesare K, Dumontel B, Garino N, Canavese G, et al. Sonophotocatalytic degradation mechanisms of Rhodamine B dye via radicals generation by micro- and nano-particles of ZnO. *Appl Catal B.* 2019; 243:629-40.
48. Mohammadi R, Massoumi B, Rabani M. Photocatalytic decomposition of amoxicillin trihydrate antibiotic in aqueous solutions under UV irradiation using Sn/TiO₂ nanoparticles. *Int. J. Photoenergy.* 2012;2012.
49. Khan MAN, Siddique M, Wahid F, Khan R. Removal of reactive blue 19 dye by sono, photo and sonophotocatalytic oxidation using visible light. *Ultrason Sonochem.* 2015;26(Supplement C):370-7.
50. Sohrabnezhad S. Study of catalytic reduction and photodegradation of methylene blue by heterogeneous catalyst. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 2011;81(1):228-35.
51. Hoseini M, Safari GH, Kamani H, Jaafari J, Ghanbarain M, Mahvi AH. Sonocatalytic degradation of tetracycline antibiotic in aqueous solution by sonocatalysis. *Toxicol Environ Chem.* 2013;95(10):1680-9.
52. ElShafei GM, Al-Sabagh A, Yehia F, Philip C, Moussa N, Eshaq G, et al. Metal oxychlorides as robust heterogeneous Fenton catalysts for the sonophotocatalytic degradation of 2-nitrophenol. *Appl Catal B.* 2018; 224:681-91.
53. Tabasideh S, Maleki A, Shahmoradi B, Ghahremani E, McKay G. Sonophotocatalytic degradation of diazinon in aqueous solution using iron-doped TiO₂ nanoparticles. *Sep Purif Technol.* 2017;189(Supplement C):186-92.
54. Gad-Allah TA, Ali MEM, Badawy MI. Photocatalytic oxidation of ciprofloxacin under simulated sunlight. *J Hazard Mater.* 2011;186(1):751-5.
55. 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.



Evaluation of flumequine antibiotic removal from synthetic aqueous media using US / Fe-doped TiO₂ process

Abbas Khalili^{1,2}, Hossein Kamani³, Reza Haji Seyed Mohammad Shirazi^{*1}, Amir Hessem Hassani²

1- Department of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

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

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

Original Article

Received: 19 Sep 2021

Accepted: 29 Des 2021

*Corresponding Author:

Reza Haji Seyed Mohammad Shirazi; Department of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

TEL: 4

Email:

R-shirazi@srbiau.ac.ir

ABSTRACT

Introduction

The use of antibiotics in veterinary medicine and medical applications has increased widely and the possibility of contamination of water sources with such compounds has increased which causes adverse effects such as increased bacterial resistance and digestive disorders. Therefore, the aim of this study was to use the ultrasonic process with Fe-doped TiO₂ nano-particle in the Removal of flumequine.

Materials and Methods

The present study was an experimental-laboratory study conducted as a batch system. nanoparticles were synthesized by the sol-gel method and SEM, XRD, and DRS analyzes were used to determine the properties of nanoparticles. The effect of different variables including pH (3-11), initial concentration of flumequine (25-75 mg/L), and concentration of nanoparticles (200-600 mg/L) at different times (15-60 min) Was examined in sonocatalytic removal of flumequine.

Results

The results of this study showed that the maximum removal efficiency of flumequine was 96.5 % at pH 3, initial concentration of 25 mg/L, and a nanoparticle dose of 600 mg/L, a reaction time of 60 minutes was obtained using ultrasonic waves with a constant frequency of 35 kHz.

Conclusion

Due to the high removal efficiency of sonocatalytic process, the use of this process for the removal of flumequine in water and wastewater treatment processes is recommended.

Keywords

Fe-doped TiO₂, Sonocatalyst, Flumequine antibiotic, Sol-gel, Aquatic environment

► Please cite this article as: khalili A, Kamani H, Haji Seyed Mohammad Shirazi R, Hassani AH. Evaluation of flumequine antibiotic removal from synthetic aqueous media using US / Fe-doped TiO₂ process. J Neyshabur Univ Med Sci 2022;9(4):74-90.