Military Caring Sciences
Volume 10, Issue 1, Winter 2023
10.22034/10.1.22
(Serial Number: 35)
OPEN ACCESS
Original Article

Green Synthesis of $MnFe_2O_4$ Magnetic Nanoparticle and its Application in Photocatalytic Degradation of Tetracycline Antibiotic: An Effective Model for Wastewater Treatment of Military Pharmaceutical Industries

Azqandi. M [1]
* Shahryari. T[2]
* Nasseh. N [3]
Fanaei. F [4]

1- MSc Student in Environmental Health Engineering, Student Research Committee, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran

*2- (*Corresponding Author) Ph.D. in Environmental Engineering, Assistant Professor, Environmental Health Engineering Department, School of Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran Email: shahryaritaher@bums.ac.ir*

*3- (*Corresponding Author) Ph.D. in Environmental Engineering, Assistant Professor, Cellular and Molecular Research Center, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran; Ph.D. in Environmental Engineering, Assistant Professor, Health Education and Promotion Department, School of Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran Email: negin.nasseh2020@gmail.com*

4- Ph.D. in Environmental Health Engineering, Assistant Professor, Environmental Health Engineering Department, Ferdows School of Medical Sciences, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran; Ph.D. in Environmental Health Engineering, Assistant Professor, Social Determinants of Health Research Center, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran

Abstract

Introduction: Supplying safe water and treating emerging pollutants such as antibiotics is an important part of the broad issue of military hydrology. Today, photocatalytic processes work very well to remove these factors and can be effective most of the time without producing side products.

Objective: The aim of this study is to synthesize MnFe2O4 magnetic nanoparticles and determine their efficiency in the photocatalytic removal of tetracycline from aqueous solutions, as an effective model for the treatment of military pharmaceutical wastewater.

Materials and Methods: This research is a laboratory study that was conducted in a batch reactor at room temperature on synthetic samples. First, the magnetic nanoparticle MnFe2O4 was synthesized using the extract of Dracocephalum plant and characterized by XRD, FESEM, TEM, FTIR, VSM analyses and its effectiveness in the process of photocatalytic removal of tetracycline in the presence of UV light was evaluated by examining various parameters such as pH (3-9), catalyst dose (0.025-1g/L), tetracycline concentration (5-100mg/L), contact time (5-200 min).

Results: The spherical shape and the uniform surface of the synthesized nanoparticle with the size of 40-50 nm and in addition, the superparamagnetic properties of the synthesized nanoparticle were confirmed. Also, the photocatalytic experiments showed that the maximum efficiency of tetracycline degradation in optimal conditions was %68.71, which showed an increase in efficiency of %33.66 in similar conditions compared to the results of photolysis experiments. After six cycles, the efficiency of tetracycline removal decreased by %4 in the stability results of this nanoparticle. It should be noted that the reaction rate kinetics in this study followed the pseudo-first-order model.

Conclusion: Based on the favorable results obtained in this study, this process is suggested for the removal of pharmaceutical pollutants and wastewater treatment in military pharmaceutical industries and military hospitals.

Keywords: Aqueous Solutions, Magnetic Green Nanoparticle $MnFe_2O_4$, Tetracycline, Photocatalytic Degradation, Ultraviolet Light Photolysis

Azqandi M, Shahryari T, Nasseh N , Fanaei F Green Synthesis of $MnFe_2O_4$ Magnetic Nanoparticle and its Application in Photocatalytic Degradation of Tetracycline Antibiotic: An Effective Model for Wastewater Treatment of Military Pharmaceutical Industries. Military Caring Sciences. 2023; 10 (1). 22-38.

Submission: 19/07/2023 Accepted: 13/08/2023 Published: 2/10/2023

©The Author(s)

Publisher: Aja University of Medical Sciences

سنتز سبز نانوذرهٔ مغناطیسی $MnFe_2O_4$ و بررسی کارایی آن در فرایند حذف فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین: الگویی مؤثر جهت تصفیهٔ فاضلاب صنایع داروسازی نظامی

مسلم ازقندی [۱،*] طاهر شهریاری [۲،*] نگین ناصح [۳]، فرزانه فنائی [۴]

چکیده

مقدمه: تأمین آب سالم و تصفیهٔ آلاینده‌های نوظهور مثل آنتی‌بیوتیک‌ها بخش مهمی از موضوع گستردهٔ آب‌شناسی نظامی است. امروزه فرایندهای فتوکاتالیستی به‌منظور حذف این عوامل بسیار مطلوب عمل می‌کنند و قادر هستند در اکثر مواقع بدون تولید محصولات جانبی، مؤثر واقع شوند.

هدف: هدف از این مطالعه سنتز سبز نانوذرهٔ مغناطیسی $MnFe_2O_4$ و تعیین کارایی آن در حذف فتوکاتالیستی تتراسایکلین از محلول‌های آبی به عنوان الگویی مؤثر جهت تصفیهٔ فاضلاب داروسازی نظامی می‌باشد.

مواد و روش‌ها: این پژوهش یک مطالعهٔ آزمایشگاهی است که در یک راکتور ناپیوسته و در دمای اتاق بر روی نمونه‌های سنتتیک انجام شد. ابتدا نانوذرهٔ مغناطیسی $MnFe_2O_4$ با استفاده از عصارهٔ گیاه بادرنج بویه به روش سبز سنتز و توسط آنالیزهای XRD، FESEM، TEM، FTIR و VSM مشخصه‌یابی شد و سپس اثربخشی آن در فرایند حذف فتوکاتالیستی تتراسایکلین در حضور نور UV با بررسی پارامترهای مختلفی نظیر؛ pH (۹-۳)، دوز کاتالیست (۱- ۰/۰۲۵ گرم بر لیتر)، غلظت اولیهٔ تتراسایکلین (۱۰۰-۵ میلی‌گرم بر لیتر) و زمان تماس (۲۰۰-۵ دقیقه) مورد ارزیابی قرار گرفت.

یافته‌ها: در این مطالعه، شکل کروی و سطح یکنواخت نانوذرهٔ سنتز شده با اندازهٔ ۵۰-۴۰ نانومتر و به‌علاوه، خاصیت سوپرپارامغناطیسی نانوذرهٔ سنتز شده مورد تأیید قرار گرفت. همچنین، آزمایشات فتوکاتالیستی نشان داد، حداکثر راندمان تخریب تتراسایکلین در شرایط بهینه (pH= ۹، دوز نانوذره= ۰/۵ گرم بر لیتر، زمان ماند= ۲۰۰ دقیقه و با غلظت اولیهٔ ۲۰ میلی گرم بر لیتر تتراسایکلین) ۶۸/۷۱ درصد به دست آمد که در مقایسه با نتایج آزمایشات فتولیز در شرایط مشابه ۳۳/۶۶ درصد افزایش راندمان را نشان داد. از سویی، نتایج آزمایشات پایداری و استفادهٔ مجدد این نانوذرهٔ کاهش ۴ درصد راندمان حذف تتراسایکلین را پس از شش سیکل نشان داد. لازم به ذکر است، سینتیک سرعت واکنش در این مطالعه از مدل شبه درجهٔ اول پیروی نمود.

نتیجه‌گیری: بر اساس نتایج مطلوب به دست آمده در این مطالعه، این فرایند جهت حذف آلاینده‌های دارویی و تصفیهٔ فاضلاب صنایع داروسازی نظامی و همچنین بیمارستان‌های نظامی نیز پیشنهاد می‌شود.

کلمات کلیدی: نانوذرهٔ سبز مغناطیسی $MnFe_2O_4$، تتراسایکلین، تخریب فتوکاتالیستی، محلول‌های آبی، فتولیز نور فرابنفش

مجله علوم مراقبتی نظامی سال دهم ■ شماره۱ ■ بهار ۱۴۰۲ ■ شماره مسلسل۳۵ ■ صفحات ۳۸-۲۲

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۴/۲۸
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۵/۲۲
تاریخ انتشار: ۱۴۰۲/۰۷/۱۰

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، کمیتهٔ تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران

۲- دکترای تخصصی مهندسی محیط زیست، استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکدهٔ بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران (* نویسندهٔ مسئول) آدرس الکترونیک: shahryaritaher@bums.ac.ir

۳- دکترای تخصصی مهندسی محیط زیست، استادیار، مرکز تحقیقات سلولی و مولکولی، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران (*نویسندهٔ مسئول)؛ دکترای تخصصی مهندسی محیط زیست، استادیار، گروه آموزش بهداشت و ارتقاء سلامت، دانشکدهٔ بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران، آدرس الکترونیک: negin.nasseh2020@gmail.com

۴- دکترای تخصصی مهندسی بهداشت محیط، استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکدهٔ علوم پزشکی فردوس، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران؛ دکترای تخصصی مهندسی بهداشت محیط، استادیار، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران

مقدمه

شرایط و عملیات نظامی موفق وابسته به وجود یک منبع آب قابل شرب مطمئن است، چرا که نه تنها این آب سالم برای پرسنل نظامی فعال، استفاده می‌شود، بلکه برای شهروندان و زندانیان جنگی نیز ضروری است (۱). به دلیل عدم مدیریت صحیح جمع‌آوری و جداسازی آنتی‌بیوتیک‌ها از پسماندهای شهری و همچنین عدم رعایت پروتکل‌های مربوط به انهدام داروها و مواد شیمیایی تاریخ منقضی و یا غیرقابل مصرف توسط داروسازان نظامی و غیرنظامی، متأسفانه سرانهٔ کلی مصرف آنتی‌بیوتیک در کشور حدود ۱۶ برابر استاندارد جهانی است و ایران پس از چین در آسیا مقام دوم را در مصرف آنتی‌بیوتیک دارد (۲، ۳). مطالعات مختلف نشان داده‌اند که تعداد اقلام آنتی‌بیوتیک تجویز شده در نسخ پزشکان نظامی و غیرنظامی بیش از استاندارد جهانی تعریف شده است و مصرف خودسرانهٔ آنتی‌بیوتیک در ایران نیز آمار نامطلوبی را گزارش می‌نماید (۳). به‌علاوه یکی از منابع مهم ورود آلایندگی آنتی‌بیوتیک‌ها به منابع آبی، صنایع داروسازی نظامی و غیرنظامی است. با توجه به اینکه اکثر داروهای مورد استفاده در پزشکی عمدتاً توسط صنایع داروسازی غیرنظامی تولید و عرضه می‌شود، اما با این وجود امروزه، سازمان‌های نظامی تمایل به پیشرفت در تولید داروهای مصرفی، در غالب توسعهٔ صنایع داروسازی نظامی را دارند (۴). آنتی‌بیوتیک‌ها و به طور کلی داروها عمدتاً به دلیل عدم وجود سیستم‌های کارآمد جهت تصفیهٔ فاضلاب تولیدی از این صنایع، از طریق دفع پساب‌های فاضلاب با کیفیت بد به محیط‌زیست وارد می‌شوند. گزارش شده است که بالاترین غلظت از آنتی‌بیوتیک‌های شناسایی شده در محیط‌های آبی، مربوط به پساب یک تصفیه‌خانهٔ فاضلاب با غلظت ۲۸ تا ۳۱ میلی‌گرم بر لیتر است که به ۹۰ کارخانه داروسازی خدمت‌رسانی می‌کند (۵). از این رو، فراگرفتن تخصص‌هایی جهت کنترل کیفیت پساب خروجی از این بخش‌ها جزء ملزومات خواهد بود. بنابراین، به کار بردن روش‌های تصفیهٔ منابع آبی با تکنولوژی‌های روز دنیا، خصوصاً روش‌های اکسیداسیون پیشرفته لازم و ضروری است و در دههٔ اخیر مورد توجه محققین حوزهٔ بهداشت نظامی، متخصصین بهداشت محیط و محیط زیست قرار گرفته است (۶). آنتی‌بیوتیک‌های تتراسایکلین (Tetracycline Antibiotics یا TCS) یکی از پرمصرف‌ترین آنتی‌بیوتیک‌ها (دومین گروه آنتی‌بیوتیک از نظر تولید و مصرف) در سطح جهان به حساب می‌آیند که به صورت طبیعی از تخمیر بعضی از قارچ‌ها و یا از طریق فرایندهای نیمه‌سنتتیک تولید می‌شوند (۷، ۸). تتراسایکلین‌ها، آنتی‌بیوتیک‌های وسیع‌الطیفی هستند که اشکال متداول آن‌ها شامل؛ تتراسایکلین هیدروکلراید (Tetracycline Hydrochloride) ، اکسی تتراسایکلین (Oxytetracycline)، کلرتتراسایکلین (Chlortetracycline) و تاکسی سایکلین‌ها (Doxycycline) می‌شود (۹، ۱۰). این گروه از آنتی‌بیوتیک‌ها در درمان عفونت‌های ناشی از میکروارگانیسم‌های گرم مثبت و گرم منفی و همچنین مایکوپلاسما (Mycoplasma)، کلامیدیا (Chlamydia)، ریکتزیا (Rickettsia) و انگل‌های تک‌یاخته بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرند. از دیگر موارد استفاده از این آنتی‌بیوتیک‌ها می‌توان به عنوان محرک رشد در خوراک دام‌ها و همچنین اخیراً به عنوان درمان کمکی در رفع تومورها اشاره کرد (۱۱). پس از مصرف تتراسایکلین‌ها توسط انسان‌ها و حیوان‌ها، قسمت باقیمانده و متابولیزه نشده آن از طریق ادرار و یا مدفوع به سیستم فاضلاب منتقل می‌شود در نتیجه به دلیل عدم کارایی فرایندهای متداول تصفیه فاضلاب در حذف این ترکیبات سخت تجزیه‌پذیر، تتراسایکلین‌ها به محیط زیست تخلیه می‌شود. به همین دلیل، محیط آبی توسط بخش باقی مانده، از نظر رشد پاتوژن‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک به چالش کشیده می‌شود زیرا اثرات بیولوژیکی و خطرات بالقوه‌ای برای محیط زیست و همچنین سلامت انسان به همراه دارد (۱۲، ۱۳). با توجه به ساختار آروماتیک و خاصیت آب دوستی بالا تتراسایکلین‌ها، این ترکیبات به سختی از بین می‌روند و به راحتی در محیط‌های آبی متمرکز می‌شوند (۱۱، ۱۴). در نتیجه با توجه به مطالب ذکر شده، توسعه فناوری‌هایی با کارآمدی بالا و سازگار با محیط زیست برای حذف این آلایندهٔ بالقوه سمی ضروری است (۱۴). تاکنون اقدامات زیادی از جانب محققان به منظور حذف تتراسایکلین با استفاده از روش‌هایی نظیر؛ جذب سطحی (۱۵)، انعقاد الکتریکی (۱۶)، روش‌های بیولوژیکی پیشرفته (۱۷)، ازن زنی (Ozonation) (۱۸)، فرایندهای غشایی (۱۹) و غیره به انجام رسیده است که استفاده از این روش‌ها به دلیل نواقصی مانند؛ مصرف بالای انرژی، تجزیه ناقص تتراسایکلین، چرخهٔ طولانی فرایند و ایجاد آلودگی ثانویه ناکارآمد تلقی می‌شوند (۱۴، ۲۰).

فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از نیمه‌هادی‌ها گونه‌ای از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (Advanced Oxidation Process) می‌باشد که امروزه کاربرد بسیار زیادی در حذف آلاینده‌های آلی به ویژه آنتی بیوتیک‌ها از محلول‌های آبی پیدا کرده‌اند (۲۱). از این رو به کار بردن فناوری‌های نانو جهت تخریب ترکیبات آلی، پیشرفت چشمگیری در عرصهٔ تصفیه آب و فاضلاب داشته است. یکی از این فناوری‌ها پیشرفته، فرایندهای فتوکاتالیستی با استفاده از نیمه‌هادی‌ها (Semiconductors) است. نیمه‌هادی‌ها گونه‌ای از مواد با اندازهٔ نانو و ساختار نواری هستند که کارایی بالایی در تخریب فتوکاتالیستی تتراسایکلین دارند (۲۲). اساس کار فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از نیمه‌هادی‌ها تاباندن نور به عنوان منبع انرژی خارجی بر روی سطح نیمه‌هادی است که نتیجهٔ این عملکرد ایجاد حفره‌هایی (hole یا h^+) در باند ظرفیت (Valence Band یا VB) و همچنین برانگیختن الکترون‌ها (electron یا e^-) و انتقال آن به باند هدایت (Conduction Band یا CB) خواهد بود. h+ و e- تولید شده در طی این عملکرد به ترتیب با اکسیداسیون و احیای مولکول‌های آب و اکسیژن رادیکال‌های هیدروکسیل (Hydroxyl radical یا OH°) و سوپراکسید (Superoxide radical یا $O_2^{-\circ}$) را تولید می‌کنند. رادیکال‌های نام برده توانایی بالایی در اکسیداسیون آلاینده‌های آلی نظیر تتراسایکلین‌ها را دارند (۲۱). در سال‌های اخیر تحقیقات زیادی در مورد تجزیه فوتوکاتالیستی تتراسایکلین گزارش شده است. برخی از جدیدترین مطالعات به شرح زیر است؛ ژو (Zhou) و همکاران نرخ تخریب ۸۴ درصد ، ۵۲ درصد و ۷۳ درصد را به ترتیب برای آنتی‌بیوتیک‌های تتراسایکلین، اکسی تتراسایکلین و هیدروکلراید تتراسایکلین، گزارش کرده‌اند (۲۳). همچنین در مطالعهٔ ژانگ (Zhang) و همکاران، ۹۲ درصد تخریب فتوکاتالیستی تتراسایکلین طی ۱۸۰ دقیقه زمان ماند گزارش شده است (۲۴). به علاوه طباطبائی یزدی و همکاران ، بالاترین فعالیت فوتوکاتالیستی جهت تخریب محلول آبی حاوی تتراسایکلین را پس از ۱۸۰ دقیقه تابش‌دهی نور مرئی با ۵۲/۵۶ درصد تخریب گزارش داده‌اند (۲۵). با این حال، عملکرد فوتوکاتالیستی بعضی نیمه‌هادی‌ها به علت عدم امکان جداسازی مؤثر و مقرون به صرفه هنوز در مقیاس بزرگ امکان‌پذیر نیست (۲۶).

از این رو، استفاده از ساختارهای مغناطیسی به دلیل سهولت در جداسازی آن‌ها با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی، قابل تأمل است (۲۷). فریت‌های اسپینل (Spinel Ferrites) گونه‌ای از این ساختارهای مغناطیسی هستند که به دلیل سمیت کم، پایداری بالا و هیدروکسیل‌های فراوان در سطح خود، کاندید خوبی برای حضور در فرایندهای تخریب فتوکاتالیستی هستند. فرمول ساختاری فریت‌های اسپینل AB_2O_4 است، که در آن کاتیون A (شامل؛ مس (Cu^{2+})، نیکل (Ni^{2+})، روی (Zn^{2+})، منگنز Mn^{2+}) و غیره) و کاتیون B (شامل؛ آهن (Fe^{3+})) در مکان‌های چهار وجهی و هشت وجهی این نانو ساختارها قرار دارند (۲۸، ۲۹). فریت منگنز (Manganese ferrite یا $MnFe_2O_4$) یک فریت اسپینلی معکوس است که در آن Mn^{2+} در جایگاه هشت وجهی و Fe^{3+} در جایگاه چهار وجهی قرار دارد (۳۰). یکی از مشکلات عمدهٔ ساختارهای مغناطیسی خاصیت اگلومره (Aglomera) شدن این ترکیبات است. از این رو، انتخاب روشی مناسب جهت سنتز آن‌ها به منظور افزایش راندمان بهره برداری و همچنین عدم استفاده از مواد شیمیایی مضر امری مهم به نظر می‌رسد. بنابراین با توجه به مطالعات قبلی استفاده از اجزای زیستی تحت عنوان سنتز سبز به جای استفاده از مواد شیمیایی در ساختار نانو ذرات علاوه بر کاهش سمیت برای محیط بر افزایش راندمان سنتز نانو ذرات تأثیر بسزایی دارند (۳۱). عصارهٔ گیاهان به عنوان ترکیباتی که سرشار از آلکالوئیدها (Alkaloids)، تانن‌ها (Tannins)، ساپونین‌ها (Saponins) و غیره در فرایند سنتز سبز نانو ذرات مورد استفاده قرار گرفته‌اند (۲۸، ۳۲). این ترکیبات با تأثیر بر ساختار مرفولوژی (Morphology) نانو ذرات به ویژه نانو ذرات دارای آهن به عنوان عاملی پوشاننده عمل کرده و مورفولوژی ذرات را یکنواخت‌تر می‌کند (۳۳). علاوه بر این تحقیقات نشان داده‌اند که استفاده از اجزای زیستی در فرایند سنتز سبز تبدیل نمک‌های فلزی را به ساختارهای نانوذره تسریع می‌بخشند (۲۸). بنابراین، در این مطالعه از عصارهٔ گیاه بادرنج بویه (Dracocephalum) جمع آوری شده از اطراف شهر بیرجند به منظور سنتز نانوذرهٔ مغناطیسی $MnFe_2O_4$ به روش سبز استفاده شد و سپس از آن به عنوان کاتالیست در حضور نور فرابنفش (Ultra Violet یا UV) به منظور تخریب فتوکاتالستی تتراسایکلین از محیط آبی استفاده گردید که در صورت حصول

نتایج مطلوب بتـــوان از این فرایند به‌عنـــوان الگویی مؤثر جهت تصفیهٔ فاضلاب صنایع داروسازی نظامی در آینده استفاده نمود.

مواد و روش ها

مطالعهٔ حـــال حاضر یک مطالعهٔ بنیادی-کاربردی اســـت که در آزمایشگاه تحقیقات دانشکدهٔ بهداشت بیرجند و در تابستان سال ۱۴۰۲ به انجام رسید. آزمایشات دریک راکتور ناپیوسته به صورت جریان مایع مخلوط و در مقیاس آزمایشگاهی بر روی غلظت‌های مختلفی از محلول‌های ســـنتتیک (Synthetic) تتراســـایکلین انجام گرفت. همچنین متغیرهای مـــورد مطالعه در این پژوهش شـــامل،pH (۳، ۵، ۷ و ۹)، مقدار نانوذرهٔ مغناطیســـی (۰/۰۲۵، ۰/۲۵، ۰/۵ و ۱ گرم بر لیتر)، غلظت اولیه تتراســـایکلین (۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گـــرم بر لیتر) و زمـــان تماس (۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۸۰ و ۲۰۰ دقیقه) است (۳۴). لازم به ذکر اســـت که در کلیه آزمایش‌ها، حجم محلول مورد استفاده، ۳۰۰ میلی‌لیتر در نظر گرفته شـــد و جهت اطمینان از صحت نتایج به دســـت آمده، هر مرحله از آزمایش با ۳ بـــار تکرار انجام گردید و میانگیـــن آن‌ها به عنوان نتیجه نهایی اعلام شـــد. در این مطالعه ابتدا سنتز کاتالیست مغناطیسی $MnFe_2O_4$ و بعد مشخصه‌یابی آن در دســـتور کار قـــرار گرفت و ســـپس شـــرایط بهینه حذف فتوکاتالیستی تتراســـایکلین از محلول‌های آبی مشخص گردید. علاوه بر این ســـینتیک (Kinetics) فرایند و آزمایشات پایداری، بازیابی و استفاده مجدد از نانوذرهٔ سنتز شده در این مطالعه مورد ارزیابی قرار گرفت.

جهت ســـنتز نانوذرهٔ سبز مغناطیســـی مورد نظر از مواد مصرفی شـــامل؛ کلرید منگنز تتراهیدرات ($MnCl_2.4H_2O$؛ ۹۹ درصد)، نیتـــرات آهـــن نوناهیـــدرات ($Fe(NO_3)_3,9H_2O$؛ ۹۹ درصد)، متانـــول خالـــص (CH_3OH؛ ۹۹/۹ درصـــد)، اتانـــول بدون آب (C_2H_5OH؛ ۹۹/۹ درصد)، ســـدیم هیدروکســـید (NaOH؛ ۹۵ درصد) و اســـیدکلریدریک (HCl؛ ۹۹ درصد) خریداری شـــده از شـــرکت مرک (Merch) (مونیخ-آلمان) تهیه گردید. همچنین غلظت‌هـــای مختلف محلول‌های حاوی آلاینده با حل کردن پودر تتراســـایکلین ساخت شرکت سیگما آلدریچ (Sigma Aldrich) (مونیخ-آلمان) با درصد خلوص بیش از ۹۵ درصد تهیه شد. علاوه بر ایـــن، از آب دیونایـــز (Deionized Water) نیز جهت آماده سازی محلول‌ها در همه مراحل استفاده گردید. در ادامه، از روش شناســـی زیر به منظور سنتز سبز نانوذرهٔ مغناطیسی $MnFe_2O_4$ اســـتفاده شـــد؛ ابتدا عصاره‌گیری از گیاه بادرنـــج بویه به روش پرکولاســـیون (Percolation) با حلال متانول صورت گرفت. از ایـــن رو، مقداری از گیاه مورد نظر در درون قیف دکانتور (یا قیف جداکننـــده (Separatory Funnel)) با متانول غوطه‌ور گردید. پس از گذشـــت ۳ شبانه‌روز به منظور جداسازی متانول از عصارهٔ گیاه از دســـتگاه روتاری (Rotary) اســـتفاده شد. سپس عصارهٔ اســـتخراج شده در درون پلیت‌هایی ریخته شد و در آون با دمای ۴۵ درجه سانتی گراد به مدت یک هفته خشک گردید (۳۵). در گام بعدی جهت سنتز سبز $MnFe_2O_4$؛ ابتدا دو محلول ۳۰ میلی لیتری از نمک آهن سه ظرفیت و منگنز دو ظرفیت با نسبت مولی ۲:۱ به صورت جداگانه تهیه شـــد. پس از اضافه شدن دو محلول به یکدیگر، سوسپانسیون نهایی به مدت ۱۵ دقیقه بر روی همزن مغناطیســـی در دمای ۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد اســـتیرر (Stirrer) گردید (شرایط دمایی تا شکل‌گیری رسوب نهایی ثابت نگه داشته شد). سپس، ۱ گرم از عصارهٔ متانولی بادرنج بویه در ۳۰ میلی‌لیتر آب دیونایز دیسپرس (Disperse) گردید و بعد از فیلتراسیون به صورت قطره‌ای به محلول اصلی اضافه شـــد. در ادامهٔ سنتز، pH محلول با کمک ســـود ۶ نرمال در محدودهٔ ۱۲ تنظیم گردید و به مدت ۱/۵ ساعت هم زده شد. پس از گذشت این زمان رسوبات به کمک دستگاه سانتریفیوژ (۶۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه) جداسازی شد و ســـپس ۵ مرتبه با متانول، آب و اتانول شستشو داده شد. در نهایت رسوبات حاصل ابتدا در آون خلا در دمای ۸۰ سانتی‌گراد خشک گردید و ســـپس در کوره با دمای ۶۰۰ درجهٔ سانتی گراد به مدت ۳ ساعت کلسینه شد (۳۶).

ســـپس به منظـــور تعیین مشـــخصات نانوذرهٔ ســـنتز شـــده از؛ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (Field Emission Scanning Electron Microscope یـــا FESEM) بـــا مدل SIGMA VP- ۵۰۰ ساخت شرکت ZEISS آلمان و میکروسکوپ الکترونی عبـــوری (Transmission Electron Microscopy یا TEM)، مدل Zeiss-EM10C-100 KV ســـاخت شـــرکت ZEISS آلمان جهت مطالعه شکل، قطر متوسط و جزئیات سطح نانو ذرات ســـنتز شده اســـتفاده گردید. همچنین تعیین ساختار بلوری و کریســـتالی نانو ذرهٔ $MnFe_2O_4$ با آنالیزور پراش پرتوی

ایکس (X-Ray Diffraaction یا XRD) مدل X'Pert Pro ساخت شرکت Paralytical هلند انجام شد. به علاوه، از آنالیزور طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (Fourier Transform Infrared Spectrometer یا FT-IR) مدل Spectrum Two ساخت شرکت Paralytical ایالات متحده آمریکا به منظور تعیین پیوندهای شیمیایی و گروه‌های عاملی نانوذرهٔ $MnFe_2O_4$ استفاده گردید. همچنین، به منظور تعیین میزان مغناطیسی بودن نانوذرهٔ سنتز شده از دستگاه مغناطیس سنج با نمونه نوسانی (Vibration Sampling Magnetometer یا VSM)، مدل LBKFB از شرکت مغناطیس دقت کویر ایران استفاده شد. به علاوه جهت تأمین نور برای انجام آزمایشات از لامپ UV با مدل TUV PHILIPS PL-L، ۱۸وات با طول موج ۲۵۴ نانومتر و شدت تابش ۲۵۰۰ mcW/cm^2 استفاده شد. این لامپ در داخل یک غلاف کوارتز در مرکز راکتوری با حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر از جنس استیل قرار داده شد. جهت حفظ دمای راکتور در محدودهٔ ۲±۲۴ درجهٔ سانتی‌گراد از یک دیوارهٔ آب خنک کننده در اطراف غلاف کوارتز استفاده شد. تصویر راکتور مورد استفاده در این پژوهش در تصویر شماره ۱ نشان داده شده است. جهت اختلاط نمونه‌ها از همزن مغناطیسی با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه و برای تنظیم pH از محلول‌های اسید کلریدریک و سود یک نرمال استفاده گردید. نمونه‌ها در فواصل زمانی مشخص استخراج گردید و سپس از آهن‌ربای N42 به منظور جداسازی نانو ذرات مغناطیسی از محلول آبی، استفاده شد. همچنین سنجش غلظت باقی مانده تتراسایکلین با دستگاه اسپکتروفتومتر (UV/ +T۸۰ Visible) در طول موج ۳۵۸ نانومتر صورت گرفت (۳۷). در ادامه، جهت محاسبه کارایی فرایند تخریب تتراسایکلین از رابطهٔ ۱ استفاده شده است (۳۸).

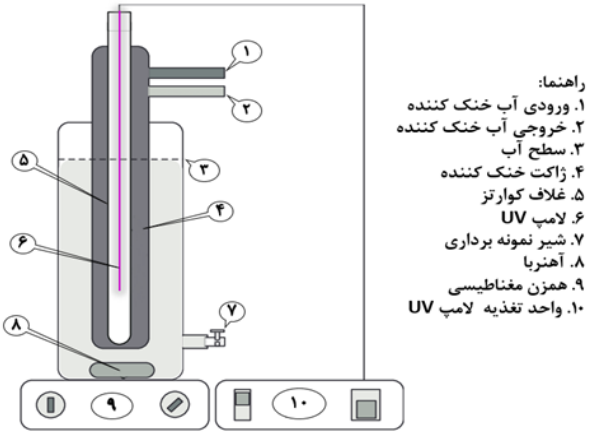
$$R\ TC\% = [(TC_0 - TC_t)/TC_0] \times 100$$ رابطهٔ (۱)

که در آن TC_0 و TC_t به ترتیب عبارتند از غلظت اولیه و غلظت نهایی تتراسایکلین (میلی گرم بر لیتر) و R% برابر با درصد حذف تتراسایکلین است.

همچنین جهت تعیین سینتیک سرعت واکنش از با مدل سینتیک شبه درجه اول (Pseudo-First-Order یا PFO) استفاده گردید (رابطهٔ ۲):

$$ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{obs}t$$ رابطهٔ (۲)

در این معادله Kobs عبارت است از ثابت سرعت واکنش شبه درجه اول مشاهده شده (بر دقیقه)، t برابر است با زمان انجام واکنش (دقیقه)، C غلظت باقی مانده پس از زمان مد نظر و C۰ غلظت اولیه آلاینده برحسب (میلی گرم بر لیتر) می‌باشد. همچنین جهت انجام آزمایشات پایداری، بازیابی و استفاده مجدد از کامپوزیت سنتز شده در فرآیند مورد مطالعه، آزمایشات تخریب تتراسایکلین در ۶ سیکل متناوب در شرایط (غلظت آلاینده برابر ۲۰ میلی گرم بر لیتر، دوز کاتالیست ۰/۵ گرم در لیتر، زمان تماس ۲۰۰ دقیقه و pH= ۹) انجام شد. پس از هر سیکل نانوکاتالیست مورد نظر توسط آهنربای مغناطیسی از محلول جداسازی و چندین مرحله با آب دیونایز شستشو داده شده و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد در آون خشک گردید و مجدد برای شروع سیکل بعدی حذف تتراسایکلین مورد استفاده قرار گرفت و غلظت باقی مانده آلاینده پس از هر سیکل جداگانه اندازه‌گیری شد.



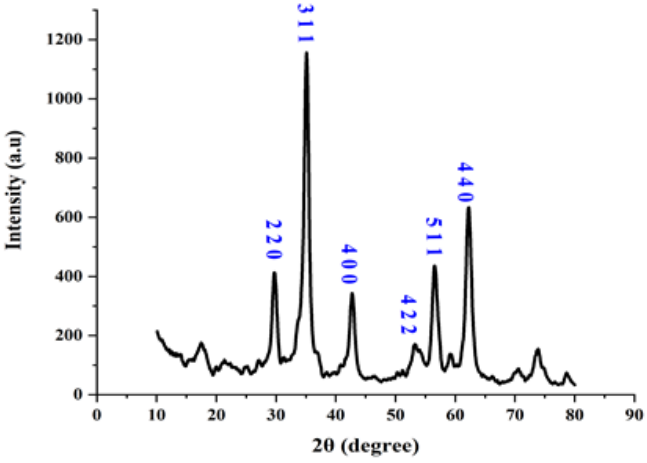
تصویر ۱- تصویر راکتور مورد استفاده

این پژوهش در کمیتهٔ اخلاق معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی بیرجند و همچنین توسط کمیته اخلاق در پژوهش با کد اخلاق IR.BUMS.RES. ۱۴۰۱.۱۵۰ مصوب شده است. لازم به ذکر است مطالعهٔ حاضر هیچ خطر انسانی نداشته و در مقیاس آزمایشگاهی با رعایت کلیه نکات ایمنی به انجام رسیده است. به علاوه پژوهشگران تحقیق حاضر خود را ملزوم به رعایت مفاد اخلاقی نشر کوپ (COPE) می‌دانند.

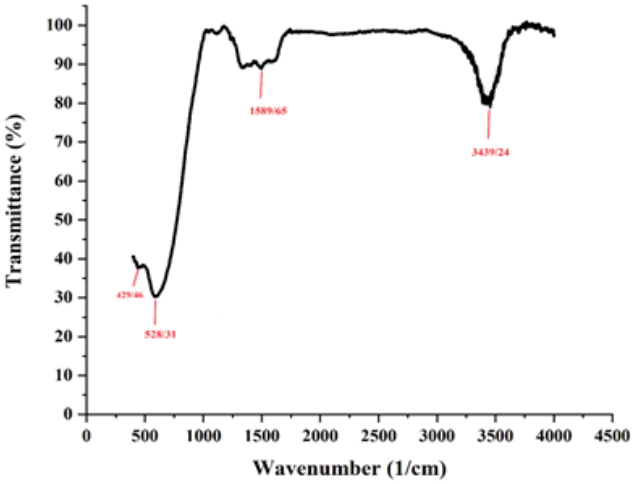
یافته‌ها

مشخصه‌یابی نانوذرهٔ مغناطیسی $MnFe_2O_4$

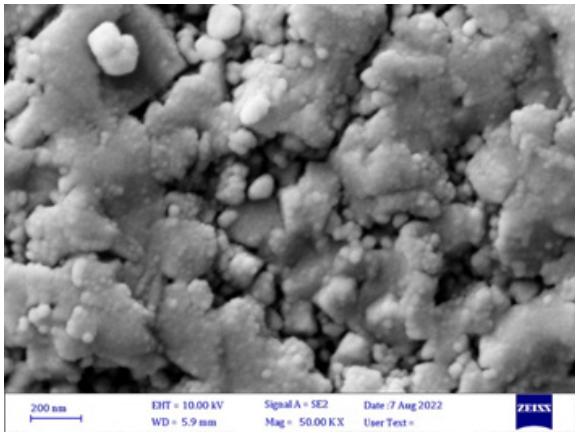
نانوذرهٔ مغناطیسی سنتز شده $MnFe_2O_4$ با استفاده از آنالیزهای TEM، FESEM، FTIR، XRD و VSM مشخصه‌یابی گردید و نتایج حاصل در تصویر شماره های ۲ تا ۶ نشان داده شده است.



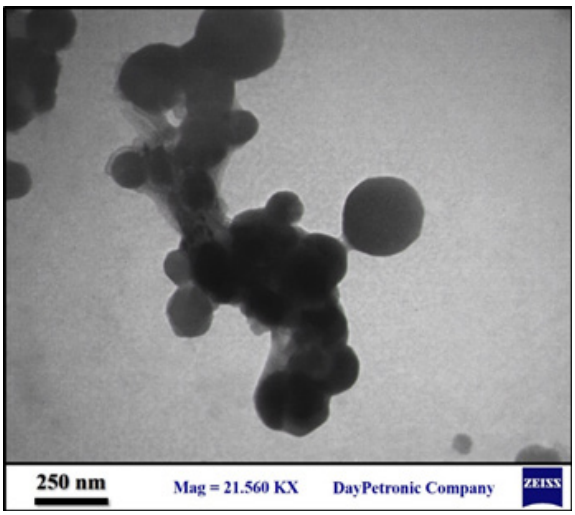
تصویر ۲- آنالیز XRD نانوذرهٔ مغناطیسی $MnFe_2O_4$



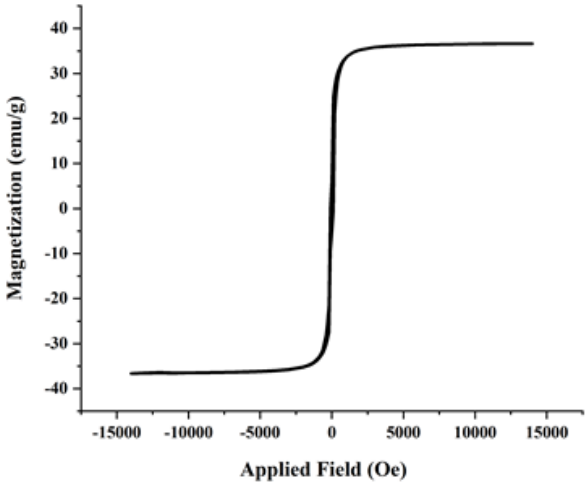
تصویر ۳- آنالیز FTIR نانوذرهٔ مغناطیسی $MnFe_2O_4$



تصویر ۴- آنالیز FESEM نانوذرهٔ مغناطیسی $MnFe_2O_4$



تصویر ۵- آنالیز TEM نانوذرهٔ مغناطیسی $MnFe_2O_4$



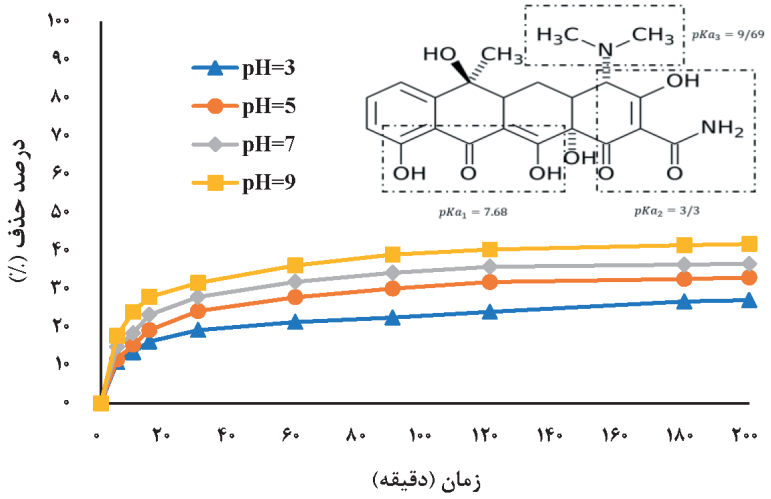
تصویر ۶- آنالیز VSM نانوذرهٔ مغناطیسی $MnFe_2O_4$

تأثیر پارامترهای مؤثر بر فرایند فتوکاتالیستی در حذف TC در فرایند $MnFe_2O_4$/UV

تأثیر pH

تغییرات pH می‌تواند تأثیر بسزایی بر توزیع بار الکتریکی روی سطح کاتالیست و شکل یونیزاسیونی آلاینده‌های آلی، در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته داشته باشد (۳۹). از این رو در این مطالعه تأثیر تغییرات pH بر راندمان حذف فتوکاتالیستی TC با استفاده از نانوذرهٔ مغناطیسی $MnFe_2O_4$ در مقادیر ۳، ۵، ۷ و ۹ مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین تمامی پارامترهای دیگر آزمایش به صورت ثابت (دوز کاتالیست: ۰/۲۵ گرم بر لیتر و غلظت TC: ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر و دمای محیط) فرض شد. نتایج حاصل از این آزمایشات که در نمودار شماره ۱ نشان داده شده است، حاکی از راندمان بالای حذف TC در محیط قلیایی (pH=۹)

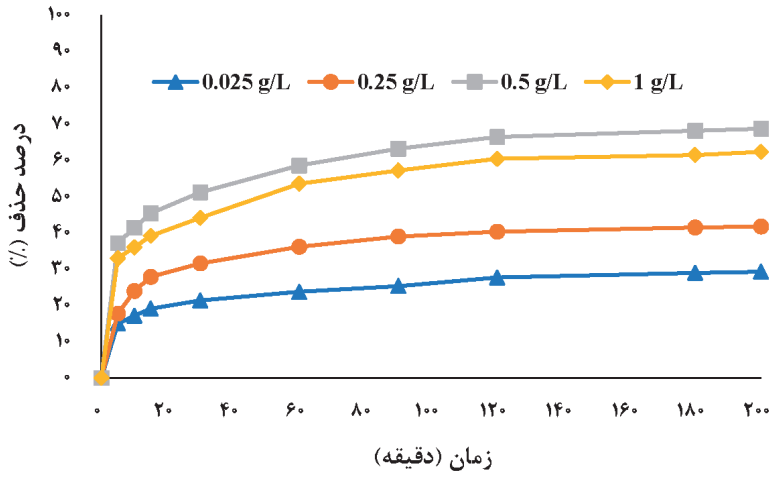
بوده است. همچنین فرایند فتولیز جهت حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین با تغییر pH محیط در شرایط مشابه انجام شد که نتایج آن همانند فرایند فتوکاتالیست نشان از افزایش راندمان حذف طی افزایش pH می‌باشد. به گونه‌ای که در pHهای ۳، ۵، ۷ و ۹ پس از ۲۰۰ دقیقه تابش نور UV به تنهایی، درصد حذف TC به ترتیب ۱۲/۱۲ درصد، ۱۸/۷۵ درصد، ۲۶/۰۲ درصد و ۳۵/۰۲ درصد به دست آمد.



نمودار ۱- تأثیر pH بر فرایند تخریب فتوکاتالیستی TC در حضور نور UV با استفاده از نانوذرهٔ مغناطیسی $MnFe_2O_4$ (دوز کاتالیست= ۰/۲۵ g/L، غلظت ۲۰ mg/L= TC و در دمای محیط)

نتایج تأثیر دوز کاتالیست

تأثیر تغییرات دوز نانوذرهٔ مغناطیسی $MnFe_2O_4$ در محدودهٔ (۰/۰۲۵ – ۱ گرم بر لیتر) در حضور نور UV به منظور تجزیه TC مورد بررسی قرار گرفت. آزمایشات بر روی غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر TC و در pH بهینهٔ ۹ که در آزمایشات قبلی به دست آمده است انجام و نتایج آن در نمودار شماره ۲ ارائه شد.

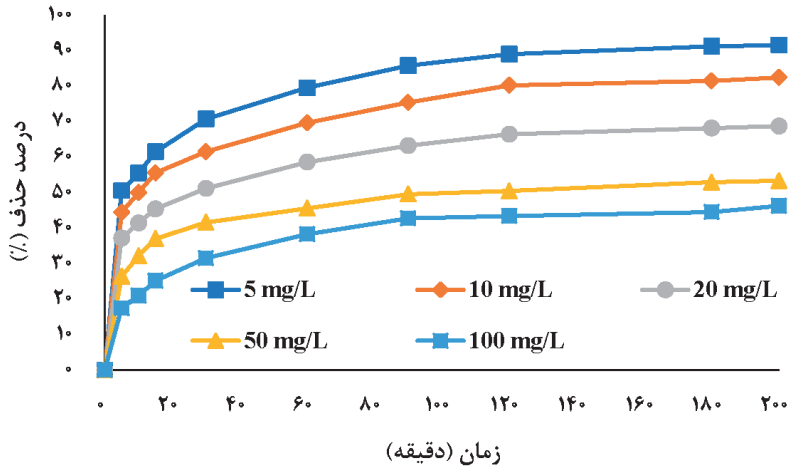


نمودار ۲- تأثیر دوز نانوکاتالیست بر فرایند تخریب فتوکاتالیستی TC در حضور نور UV با استفاده از نانوذرهٔ مغناطیسی $MnFe_2O_4$ (pH=۹، غلظت ۲۰ mg/L= TC و در دمای محیط)

تأثیر غلظت TC و زمان تماس

جهت بررسی اثر غلظت اولیهٔ TC و زمان تماس بر راندمان حذف فوتوکاتالیستی، غلظت‌های مختلف TC (۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) در زمانی‌های مختلف (۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۸۰، ۱۲۰ و ۲۰۰ دقیقه) طی فرایند $MnFe_2O_4$/UV و در شرایط بهینه (pH=۹ و دوز نانوذرهٔ= ۰/۵ گرم بر لیتر) مورد

سنجش قرار گرفت. نتایج این بخش در نمودار شماره ۳ نشان داده شده است. همچنین فرایند فتولیز نور UV جهت حذف این غلظت‌ها به صورت جداگانه و با شرایط مشابه طی زمان ۲۰۰ دقیقه انجام شد که نتایج حاصل از آن همانند نتایج آزمایشات فتوکاتالیستی نشان دهندهٔ کاهش راندمان حذف طی افزایش غلظت اولیهٔ تتراسایکلین می‌باشد، به گونه‌ای که راندمان حذف در غلظت‌های اولیه ۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از TC پس از ۲۰۰ دقیقه تابش نور UV به تنهایی، به ترتیب میزان ۵۴/۰۶ درصد، ۲۵/۱ درصد، ۳۵/۰۵ درصد، ۴۵/۱۵ درصد و ۵۴/۰۶ درصد حاصل گردید.



نمودار ۳- تأثیر غلظت‌های مختلف TC بر فرایند تخریب فتوکاتالیستی آن در حضور نور UV با استفاده از نانوذرهٔ مغناطیسی $MnFe_2O_4$ (pH=۹، دوز نانوذره=۰/۵ g/L و در دمای محیط)

سینتیک واکنش فتوکاتالیستی

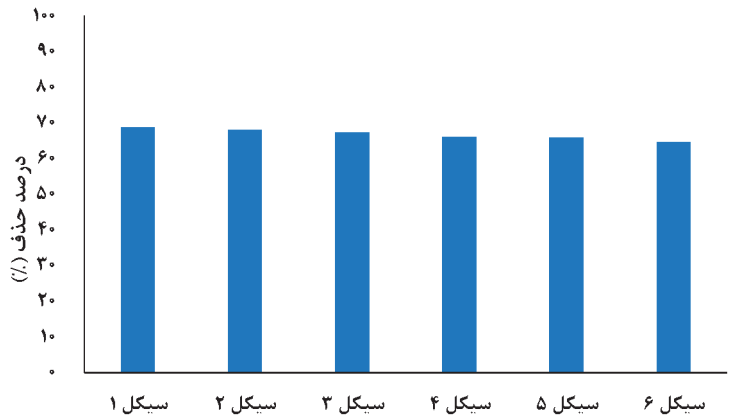
بررسی سینتیک تخریب فتوکاتالیستی TC با استفاده از نانوذرهٔ مغناطیسی $MnFe_2O_4$ در حضور نور UV مورد مطالعه قرار گرفت. بر این اساس و با توجه به مطالعات گذشته، از مدل سینتیکی شبه درجه اول به منظور برازش داده‌های تجربی حاصل از تغییرات غلظت باقی‌مانده نسبت به زمان واکنش، استفاده شد (۱۴، ۴۰). نتایج این بخش از مطالعه در جدول شماره ۱ قابل مشاهده است.

جدول ۱- پارامترهای سینتیک شبه درجهٔ اول برای تخریب تتراسایکلین با فرآیند $MnFe_2O_4$/UV ($*T_{1/2}=0.693/K_0$)

غلظت‌ها (میلی‌گرم بر لیتر)	معادله	K_0 (۱/دقیقه)	R^2	$*T_{1/2}$
۵	y=۰/۰۰۷۲x+۰/۶۸۸	۷/۲×۱۰$^{-۳}$	۰/۹۶۴	۹۶/۲۵
۱۰	y=۰/۰۰۴۶x+۰/۶۰۰۵	۴/۶ × ۱۰$^{-۳}$	۰/۹۳۶۶	۱۵۰/۶۵
۲۰	y=۰/۰۰۳x+۰/۴۵۸۴	۳ ×۱۰$^{-۳}$	۰/۹۰۵	۲۳۱
۵۰	y=۰/۰۰۲۱x+۰/۳۰۶۶	۲/۱×۱۰$^{-۳}$	۰/۹۲۰۹	۳۳۰
۱۰۰	y=۰/۰۰۱۹x+۰/۱۶۶۵	۱/۹×۱۰$^{-۳}$	۰/۹۲۳۷	۳۶۴/۷۳

آزمایشات پایداری و استفادهٔ مجدد از نانوذرهٔ مغناطیسی $MnFe_2O_4$

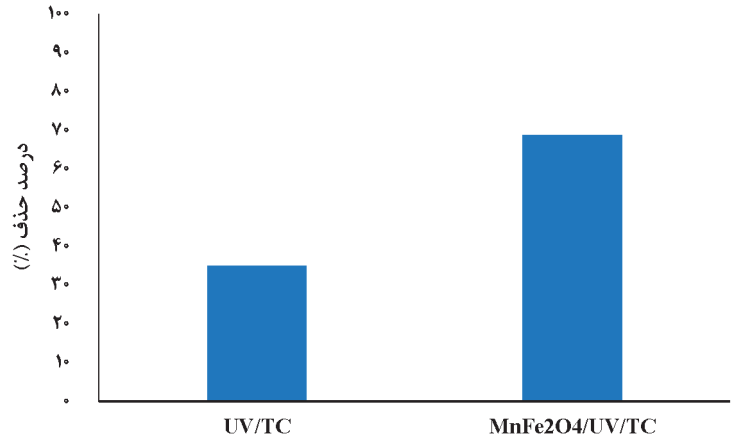
نمودار شماره ۴ نتایج بازیابی نانوذرهٔ مغناطیسی $MnFe_2O_4$ را در حذف فوتوکاتالیستی TC در حضور نور UV و در شرایط بهینهٔ (pH=۹، دوز کاتالیست برابر با ۰/۵ گرم بر لیتر، غلظت اولیهٔ تتراسایکلین برابر با ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر به مدت ۲۰۰ دقیقه) نشان می‌دهد.



نمودار ۴- نمودار تخریب آنتی بیوتیک TC در طول فرآیند فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت $MnFe_2O_4$/UV در طول شش مرحله استفاده مجدد (pH=۹، دوز کاتالیست= g/L ۰/۵، غلظت اولیهٔ ۲۰ mg/L =TC، زمان = ۲۰۰ دقیقه)

مقایسهٔ دو فرایند UV/TC و $MnFe_2O_4$/UV/TC

آزماشات فتولیز تتراسایکلین با غلظت اولیهٔ ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر و طی زمان ماند ۲۰۰ دقیقه در حضور نور UV انجام و نتایج آن در نمودار شماره ۵ نمایش داده شد.



نمودار ۵- مقایسهٔ دو فرایند فتولیز و فتوکاتالیست در حضور نور UV جهت حذف تتراسایکلین

بحث و نتیجه‌گیری

مطالعهٔ حال حاضر با هدف سنتز و تعیین مشخصات نانوکامپوزیت سبز مغناطیسی $MnFe_2O_4$ و همچنین تعیین کارایی آن در حذف فتوکاتالیستی تتراسایکلین از محلول‌های آبی به عنوان الگویی مؤثر جهت تصفیهٔ فاضلاب داروسازی نظامی انجام گردید. نتایج حاصل از این مطالعه به شرح زیر مورد بحث قرار گرفته است:

مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت سنتز شده

الگوی XRD، نانوذرهٔ $MnFe_2O_4$ در تصویر شماره ۲ ارائه شده است. پنج قلهٔ مشخص شده در ۲= °۲۹/۳۷، °۳۴/۸۱، °۴۲/۴، °۵۳/۹۹، °۵۶/۰۰ و °۶۱/۲۶ به ترتیب با شاخص‌های (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) مشخص شده‌اند که تأییدکنندهٔ سنتز صحیح نانوذرهٔ مذکور است (۴۱). علاوه بر این، اندازهٔ کریستالیتهٔ نانوذرهٔ $MnFe_2O_4$، طبق معادله دبی-شرر (Debye-Sherrers) (رابطهٔ ۳) با در نظر گرفتن نصف ارتفاع بلندترین پیک (FWHM) حدود ۱۶/۲۱ نانومتر محاسبه شد.

$$D = \frac{0.98\lambda}{\beta cos\theta}$$ رابطهٔ (۳)

که در آن D: قطر ذرات، β: پهنای پیک در نصف ارتفاع بلندترین پیک (رادیان)، λ: طول موج پرتوی ایکس (۰/۱۵۴ nm) و θ: زاویه پراش در محل اوج است.

همچنین طیف FTIR مربوط به نانوذرهٔ $MnFe_2O_4$ در محدودهٔ ۴۰۰-۴۰۰۰ 1/cm در تصویر شماره ۳ نشان داده شده است. در این گراف پیک پهن موجود در ۳۴۳۹/۲۴ 1/cm و ۱۵۸۹/۶۵ 1/cm

به گروه‌های هیدروکسیل (O-H) جذب شده توسط نانوذره نسبت داده می‌شود که وجود این گروه‌های می‌تواند در مکانیسم تولید رادیکال‌های هیدروکسید اثر بخش باشد (۴۲). همچنین، پیک 1/ cm ۴۲۹/۴۶ و cm/1 ۵۲۸/۳۱ موجود در این گراف به پیوندهای فلز-اکسیژن نسبت داده می‌شود و از آنجایی که نانوذرهٔ سنتز شده در این مطالعه دو فلز آهن و منگنز وجود دارد می‌توان این دو پیک را به ترتیب مربوط به پیوندهای Mn-O و Fe-O دانست (۴۳). افزایش میزان سطح درنتیجهٔ توزیع یکنواخت ذرات در ساختار کاتالیست‌ها و همچنین کاربرد روش سبز در سنتز کاتالیست‌هایی در مقیاس نانو و میکرو عملکردیست که سبب افزایش مکان‌های فعال واکنش در فرایندهای فتوکاتالیستی بر روی سطح آن می‌شود. از این رو نتایج حاصل از آنالیز FESEM و TEM، به ترتیب نشان داده شده در تصاویر ۴ و ۵، اطلاعاتی در مورد شکل، اندازه و جزئیات نانوذرهٔ مغناطیسی $MnFe_2O_4$ را به تصویر می‌کشد. تصویر حاصل از آنالیز FESEM نشان از ساختار کروی و یکنواخت نانوذرهٔ سنتز شده با اندازهٔ ۴۰ تا ۵۰ نانومتر دارد (تصویر ۴). روش سنتز سبز با استفاده از عصارهٔ گیاه به عنوان عاملی پوشش دهنده سبب کمتر اگلومره شدن و توزیع بهتر ذرات شده است. همچنین نتایج حاصل از آنالیز TEM که در تصویر شماره ۵ نشان داده شده است، به خوبی ساختار کروی نانوذرهٔ $MnFe_2O_4$ را تأیید می‌کند. به علاوه، این آنالیز نیز مشابه آنالیز FESEM اندازهٔ نانوذرهٔ سنتز شده را حدود ۴۵ نانومتر اندازه‌گیری کرده است. از طرفی کاربرد کاتالیست‌هایی با خاصیت مغناطیسی، راهکاری اقتصادی جهت استفادهٔ بهینه از آن‌ها در فرایند فتوکاتالیستی است؛ بنابراین انجام آنالیز VSM به منظور تائید خاصیت مغناطیسی نانوذرهٔ $MnFe_2O_4$ در دستور کار قرار گرفته است. نتایج گشتاور مغناطیسی در مقابل میدان مغناطیسی (حلقه M-H) در دمای ۳۰۰ کلوین برای نانوذرهٔ $MnFe_2O_4$ ترسیم و در تصویر شماره ۶ و قابل مشاهده است. با توجه به منحنی، مشخص می‌شود که حداکثر مغناطش نانوذرهٔ سنتز شده، حدود ۳۶/۴۵ emu/g به دست آمده است. این نتیجه نشان دهندهٔ خاصیت سوپر پارامغناطیسی نانوذرهٔ $MnFe_2O_4$ است که به راحتی با اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی تجمع پیدا کرده و قابلیت جداسازی دارند و از سویی دیگر با حذف میدان مغناطیسی و تکان دادن دوباره به حالت تعلیق درمی‌آیند (۲۸).

تأثیر پارامترهای مؤثر بر فرایند فتوکاتالیستی در حذف TC با استفاده از نانوذرهٔ مغناطیسی $MnFe_2O_4$ در حضور نور UV

تأثیر pH

با توجه به نمودار شماره ۱ راندمان تخریب فتوکاتالیستی TC توسط نانوذرهٔ $MnFe_2O_4$ کمترین میزان را در شرایط اسیدی قوی داشت (pH=۳). به گونه‌ای که پس از تابش ۲۰۰ دقیقه‌ای نور UV، راندمان فوتوکاتالیستی تخریب TC در pHهای ۳، ۵، ۷ و ۹ به ترتیب ۲۷/۰۶ درصد، ۳۲/۹۸ درصد، ۳۶/۶ درصد و ۴۱/۷۶ درصد با به دست آمد. محققان استدلالات و دلایل مختلفی در مورد دلیل وقوع حداکثر راندمان تخریب فتوکاتالیستی TC در محیط‌های قلیایی بیان کرده‌اند. از آنجایی که مولکول تتراسایکلین یک مولکول آمفوتریک با گروه‌های عاملی مختلف نظیر؛ گروه دی متیل آمینو، گروه دی کتون فنولیک و گروه متان تری کربنیل است که در pHهای مختلف حالات یونیزاسیونی مختلفی را به مولکول TC القا می‌کنند. همان طور که در تصویر داخل نمودار شماره ۱ ذکر شده است مولکول TC دارای سه ثابت اسیدی (pKa) است. با توجه به این خصوصیات، TC در محیط‌های اسیدی قوی (pH<۳,۳) به صورت پروتونه (TCs+)، در محیط‌های اسیدی تا محدودهٔ pH خنثی (۳/۳<pH<۷/۷) به دلیل از دست دادن پروتون از گروه عاملی دی کتون فنولیک به شکل خنثی (TCs۰) و در محدودهٔ pH قلیایی (۷/۷<pH) به شکل آنیونی () ظاهر می‌شود. بر این اساس، تغییر در سرعت و فرآیند تجزیه TC، در pHهای مختلف به دلیل غلبه یک یا چند نوع TC، متفاوت است (۴۴). از این رو، نتایج به دست آمده نشان داده است که در فرآیند فوتوکاتالیستی زمانی که TCs+ غالب هستند راندمان حذف نامطلوب است و هنگامی که غالب هستند، راندمان افزایش می‌یابد که دلیل آن چگالی بالای الکترونی گروه‌های TC در محیط‌های قلیایی در مقایسه با محیط‌های اسیدی می‌باشد در نتیجه افزایش حمله رادیکال‌های تخریب‌گر به مولکول‌های TC اتفاق می‌افتد. این نتایج با گزارش‌های قبلی مطابقت دارد که نشان می‌دهند راندمان کوانتومی TCها با مقادیر pH بالاتر افزایش می‌یابد (۴۵).

یکی دیگر از استدلالات انجام شده جهت توجیه قابلیت تخریب بالای TC در محیط‌های قلیایی، در راستای تعریف مکانیسم عمل فرایند فتوکاتالیستی است. با توجه به آنچه در خصوص عملکرد فرایند فتوکاتالیستی بیان شده است مکانیسم این فرایند، بر پایهٔ جذب فوتون‌هایی با انرژی بالاتر از شکاف باند انرژی کاتالیست تعریف می‌شود. این امر منجر به انتقال الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانایی و همچنین تشکیل هم زمان حفره‌هایی مثبت (h^+)

در نوار ظرفیت می‌شود. این h^+ پتانسیل اکسیداسیون بسیار قوی دارند که می‌توانند با اکسید کردن مولکول‌های آب و OH^- جذب شده روی سطح نیمه‌هادی، رادیکال‌های هیدروکسیل ($OH^•$) را تولید کنند. از این رو در شرایطی که محیط واکنش (آب) اسیدی باشد به علت وجود یون‌های H+ و کمبود یون‌های در محیط واکنش، تولید رادیکال‌های هیدروکسیل کاهش می‌یابد. در نتیجه، فقط حفره‌های مثبت هستند که وظیفهٔ اکسیداسیون را در شرایط اسیدی بر عهده دارند اما در شرایط خنثی و قلیایی گونه‌های قالب علاوه بر h^+، رادیکال‌های $OH^•$ خواهند بود که این نشان از عملکرد بالای این فرایند در شرایط قلیایی می‌دهد (۴۶). علاوه بر این مشخص شده که کاتالیست‌ها در شرایط اسیدی تمایل به تجمع و اگلومره شدن دارند که باعث کاهش پتانسیل جذب TC و در نهایت کاهش راندمان فتوکاتالیستی می‌شود (۴۷).

همچنین یکی دیگر از استدلالات انجام شده در جهت توجیه نتایج به دست آمده از مطالعهٔ حال حاضر، با تعیین pH در نقطه صفر شارژ الکتریکی (The pH of point of Zero Charge یا pHpzc) انجام و ۵/۹ به دست آمد. بر این اساس، زمانی که pH محلول بیشتر از pHpzc (pH > pHpzc) باشد، سطح کاتالیزور توسط بارهای منفی ناشی از یون‌های OH- اضافی، اشباع می‌شود و زمانی که pH محلول کمتر از pHpzc (pH< pHpzc) باشد، سطح کاتالیزور آماده شده با بارهای مثبتی که از پروتون‌های H+ می‌آید پر می‌شود (۴۸). طبق مطالب گفته شده در ابتدای بحث در مورد رفتار مولکول‌های TC در pHهای مختلف مشخص شد که در محیط‌های اسیدی این مولکول‌ها عمدتاً دارای بار مثبت هستند. از این رو با توجه به رفتارشناسی نانوکامپوزیت مغناطیسی مورد مطالعه، مشخص شد که سطح آن در محیط‌های اسیدی (pH<۵/۹) دارای بار مثبت بوده، در نتیجه جذب آلاینده در سطح نانوذرهٔ مغناطیسی $MnFe_2O_4$ به دلیل نیروهای دافعه ایجاد شده بین یون‌های TC+ و کاتالیزور در pH اسیدی کاهش یافته است. از طرفی دیگر به دلیل وجود بار مثبت ناشی از گروه آمین در دی متیل آمینو مولکول TC و بار منفی سطح کاتالیزور در pH قلیایی (pH>۵/۹)، آلاینده به سطح کاتالیزور جذب شده و منجر به افزایش تخریب فوتوکاتالیستی TC می‌گردد. ناصح و همکاران، ژو و همکاران، یان ما (Yan Ma) و همکاران و اُ کاموتو (Okamoto) و همکاران نیز در مطالعات متفاوتی در خصوص حذف فتوکاتالیستی TC نتایج مشابه با این مطالعه را منتشر نمودند (۳۴، ۴۹-۵۲).

تأثیر دوز کاتالیست

نتایج موجود در نمودار شماره ۲ نشان از روند صعودی میزان حذف TC طی افزایش دوز نانوذرهٔ مغناطیسی سنتز شده در مقادیر ۰/۰۲۵، ۰/۲۵ و ۰/۵ گرم بر لیتر می‌دهند. به گونه‌ای که پس از تابش ۲۰۰ دقیقه‌ای نور UV فرایند فتوکاتالیستی مذکور به ترتیب راندمان ۲۹/۲۹ درصد، ۴۱/۷۶ درصد و ۶۸/۷۱ درصد را به ثبت رسانده است. این نتیجه می‌تواند به دلیل افزایش مکان‌های فعال واکنش به دلیل افزایش غلظت نانوکاتالیست در محیط واکنش باشد که در این صورت رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری تولید شده و در نتیجه احتمال واکنش و تخریب TC افزایش می‌یابد (۵۳)؛ اما در ادامه با افزایش دوز کاتالیست از ۰/۵ به ۱ گرم بر لیتر، راندمان تخریب فتوکاتالیستی TC از ۶۸/۷۱ درصد به ۶۲/۳۱ درصد کاهش یافته است که یکی از دلایل آن ایجاد کدورت در محلول با افزایش غلظت $MnFe_2O_4$ و عدم رسیدن نور کافی به سطح کاتالیست است. دلیل دوم کاهش درصد حذف را می‌توان به دلیل خاصیت انباشته شدن و تجمع یافتن کاتالیست‌ها در دوزهای بالا نسبت داد (۲۴). علاوه بر این، با توجه به آنالیز VSM، نانوذرهٔ استفاده شده در این مطالعه از خاصیت مغناطیسی نسبتاً بالایی برخوردار است لذا، این خصیصه سبب افزایش نیروی جاذبه بین ذرات می‌شود. در نتیجه، این خصوصیات سبب کاهش مکان‌های فعال در کاتالیست جهت جذب نور و آلاینده می‌شود (۵۴)؛ بنابراین، دوز بهینهٔ نانوذرهٔ مغناطیسی $MnFe_2O_4$ در این مطالعه جهت تخریب TC، ۰/۵ گرم بر لیتر تعیین شد که مقرون به صرفه نیز به نظر می‌رسد. البته لازم به ذکر است که این میزان از حذف TC با استفاده از فرایند $MnFe_2O_4$/UV در فاضلاب واقعی می‌تواند به علت وجود احتمالی یون‌هایی نظیر؛ برم، فسفات، کلر و سولفات که مانع نفوذ نور به محیط واکنش می‌شوند، کاهش یابد. نتایج این بخش از مطالعه با نتایج مطالعات گذشته همخوانی دارد به عنوان مثال؛ الموسوی و همکاران، مطالعه‌ای با هدف تعیین کارایی نانوکامپوزیت ZEO/ HDTMA-Br/CuS در تخریب فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک مترونیدازول از محلول‌های آبی به انجام رساندند. آن‌ها در بخشی

از این مطالعهٔ خود، تأثیر تغییرات دوز نانوکامپوزیت سنتز شده (۰/۰۰۵-۰/۱ g/L) بر حذف فتوکاتالیستی مترونیدازول را مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاصل از این بخش، نشان داد که افزایش دوز نانوکامپوزیت EO/HDTMA-Br/CuS از ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۱ گرم بر لیتر به دلیل افزایش میزان جذب نور و همچنین افزایش مکان‌ها فعال واکنش، سبب حذف کامل مترنیدازول می‌شود؛ اما در ادامهٔ روند افزایشی دوز نانوکامپوزیت از ۰/۰۱ تا ۰/۱ گرم بر لیتر راندمان حذف فتوکاتالیستی مترونیدازول به کمترین مقدار خود (۷۱/۵۶ درش) کاهش یافته است که دلیل این کاهش راندمان در دوزهای بالاتر کاتالیست را افزایش کدورت و تداخل در جذب نور دانسته‌اند (۵۵). همچنین، شی (Shi) و همکاران، به منظور تخریب تتراسایکلین هیدروکلراید از سیستم فتوکاتالیستی CO-C3N4/PMS استفاده کردند. آن‌ها دریافتند که میزان تخریب این دارو با افزایش دوز نانوکامپوزیت از ۰/۱ به ۰/۲ گرم بر لیتر افزایش می‌یابد و این در حالی است که با افزایش دوز تا ۰/۴ گرم بر لیتر هیچ بهبودی در راندمان تخریب فتوکاتالیستی تتراسایکلین حاصل نشده است (۵۳). به علاوه، فان (Fan) و همکاران مطالعه‌ای در جهت حذف فتوکاتالیستی استامینوفن با استفاده از نانوکامپوزیت Ag/AgCl@ZIF-۸ در حضور نور مرئی به انجام رساندند و دریافتند که غلظت ۰/۵ گرم بر لیتر بهترین عملکرد را در فرایند تخریب فتوکاتالیستی استامینوفن دارد که در غلظت‌های بالاتر به علت افزایش کدورت، راندمان تخریب تغییر محسوسی نکرده است (۵۴).

همچنین این نتایج با یافته‌های؛ انصاری‌زاده و همکاران و سِمرارو (Semeraro) و همکاران که مطالعاتی جهت بررسی میزان حذف فتوکاتالیستی تتراسایکلین با استفاده از کاتالیست‌های مختلف به انجام رسانده‌اند، ناهمسو می‌باشد. به گونه‌ای که؛ نتایج این مطالعات نشان داد که با افزایش دوز نانوکاتالیست‌های مورد استفاده، راندمان حذف فتوکاتالیستی تتراسایکلین پیوسته افزایش می‌یابد و با روند کاهشی همراه نمی‌باشد (۵۶، ۵۷).

تأثیر غلظت TC و زمان تماس

بر اساس نتایج نشان داده شده در نمودار شماره ۳ مشخص شد که با افزایش غلظت TC راندمان حذف فتوکاتالیستی آن با استفاده از نانوذرهٔ مغناطیسی $MnFe_2O_4$ کاهش می‌یابد. به عنوان مثال؛ راندمان حذف TC با غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر در زمان ۲۰۰ دقیقه ۹۱/۵ درصد به دست آمد، در حالی که در همین زمان راندمان حذف فتوکاتالیستی TC با غلظت اولیه ۱۰، ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب ۸۲/۳۷ درصد، ۶۸/۷۱ درصد، ۵۳/۳۳ درصد و ۴۶/۲۴ درصد بود. دلیل این نتایج به علت وجود چگالی برابر رادیکال‌های هیدروکسیل در هر پنج غلظت با توجه به ثابت بودن دیگر پارامترها (میزان دوزکاتالیست pH، $MnFe_2O_4$ و زمان تماس) است. از این رو در غلظت‌های پایین TC به علت در دسترس بودن رادیکال‌های اکسندهٔ بیشتر راندمان تخریب بالاتر است. همچنین اشغال هر چه بیشتر فضای‌های فعال انجام واکنش فتوکاتالیستی در سطح کاتالیست با غلظت‌های بالای TC هم می‌تواند یکی دیگر از دلایل کاهش ظرفیت تخریب فتوکاتالیستی باشد. همچنین با در نظر گرفتن تغییرات زمان واکنش بر روند تخریب تتراسایکلین مشخص می‌شود که طی زمان‌های ۰ تا ۱۲۰ دقیقه راندمان حذف تتراسایکلین را سرعت بیش‌تری صورت گرفته است که دلیل آن به خاطر بالا بودن میزان غلظت رادیکال‌های اکسنده در محیط واکنش در زمان‌های ابتدایی فرایند است؛ اما با افزایش زمان واکنش از ۱۲۰ تا ۲۰۰ دقیقه، راندمان حذف به میزان بسیار اندکی افزایش یافته است که از جمله دلایل آن می‌توان به اشغال شدن مکان‌های فعال واکنش و کاهش غلظت رادیکال‌های اکسنده اشاره کرد. در نتیجه در این مطالعه زمان ۱۲۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه در نظر گرفته شد که از لحاظ اقتصادی نیز مقرون به صرفه است. نتایج به دست آمده از این بخش از مطالعه با مطالعات متعددی همخوانی داشت (۵۲، ۵۳).

سینتیک واکنش فتوکاتالیستی

با توجه به نتایج حاصل از محاسبهٔ سینتیک فرایند تخریب TC با استفاده از سیستم $MnFe_2O_4$/UV، مشخص شد که با افزایش غلظت آلاینده به تدریج ثابت سرعت واکنش تخریب (kobs) کاهش قابل ملاحظه‌ای دارد (جدول ۱). همچنین سینتیک تخریب TC در تمام غلظت‌های ارزیابی شده از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول با ضریب تعیین (R۲) نزدیک به ۱، پیروی می‌کند. دلیل عدم همبستگی سرعت تخریب فتوکاتالیستی نسبت به افزایش غلظت آلاینده می‌تواند به علت محدودیت‌های انتقال جرم در غلظت‌های بالا باشد. همچنین به دنبال افزایش غلظت آلاینده در فرایند فتوکاتالیستی، رادیکال‌های هیدروکسیل به یک عامل

محدود کننده تبدیل می‌شـــوند و در نتیجه سبب کاهش سرعت تخریب خواهند شد (۵). نتایج حاصل از آزمایشات تعیین سینتیک ایـــن فرایند با مطالعهٔ ناگامیـــن (Nagamine) و همکاران (۵۸) و همچنین ناصح و همکاران (۵۹) که در جهت حذف فتوکاتالیستی آلاینده‌های دارویی مختلف انجام داده‌اند، هم‌سو می‌باشد.

پایداری و استفادهٔ مجدد از نانوذرهٔ مغناطیسی $MnFe_2O_4$

با توجه به نمودار شـــماره ۴ مشخص می‌شود که بعد از ۶ سیکل کارایی نانوکاتالیســـت کاهش قابل ملاحظه‌ای نداشـــته است به طوری کـــه راندمان حذف در اولین ســـیکل ۶۸/۷۱ درصد و در ســـیکل آخر ۶۴/۶۱ درصد بود به طوری که کارایی نانوکاتالیست ســـنتز شده جهت حذف تتراسایکلین در طی ۶ سیکل پی در پی تنها ۴/۱ درصد کاهش یافته اســـت که می‌تواند به دلیل کاهش جرم نانوکامپوزیت در طی انجام این ســـیکل‌ها باشد. با توجه به این مرحله از آزمایش، می‌توان دریافت که نانوذرهٔ ســـنتز شده در طول واکنش‌های فوتوکاتالیســـتی غیر فعـــال نمی‌گردد و کاربرد آن از نظر هزینه‌های بهره برداری به دلیل قابلیت استفاده مجدد بالای آن، مقرون به صرفه است.

مقایسهٔ دو فرایند UV/TC و $MnFe_2O_4$/UV/TC

با توجه به نتایج نمودار شـــماره ۵ مشخص شد که نور UV طی تابش ۲۰۰ دقیقه بدون حضور کاتالیســـت توانایی ۳۵/۰۵ درصد حذف آنتی‌بیوتیک TC را از محیط آبی دارد. این در حالی اســـت که در شرایط مشابه طی فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از نانوذرهٔ مغناطیســـی $MnFe_2O_4$ راندمان حذف به میزان ۶۸/۷۱ درصد گزارش شده اســـت؛ بنابراین با توجه به مقایسهٔ صورت گرفته در شـــکل ۱۰ مشخص است که نانوذرهٔ سنتز شـــده در این مطالعه راندمان حذف را ۳۳/۶۶ درصد افزایش داده اســـت که این نتایج گویای آن اســـت که نانوذرهٔ مذکور جهـــت ارتقاء راندمان حذف آلاینده‌های آلی به خصوص آنتی بیوتیک‌ها از کارایی قابل قبولی برخوردار است.

در این مطالعه با اســـتفاده از روش سنتز سبز، نانوذرهٔ مغناطیسی $MnFe_2O_4$، جهت حذف فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین در حضور نور فرابنفش ســـاخته شد و با آنالیزهای تخصصی متعدد صحت ســـنتز آن تأیید گردید. به طوری کـــه پیک‌های مربوط به گروه‌هـــای عاملی این کاتالیســـت در آنالیـــز FTIR به‌خوبی قابل مشاهده می‌باشد. همچنین ممان مغناطیسی این نانوذرهٔ (emu/g ۳۶/۴۵) به دســـت آمد که نشان از خاصیت سوپرپارامغناطیس آن اســـت. بر اســـاس نتایج به دســـت آمده، حداکثر راندمان (۶۸/۷۱ درصد) حذف تتراسایکلین در حضور کاتالیست سنتز شده در این مطالعـــه به همراه نور فرابنفش، در محیط قلیایی حاصل شـــد و با افزایش غلظت اولیـــهٔ آلاینده درصد حذف کاهش یافت. همچنین با افزایش دوز کاتالیست در این فرایند درصد حذف ابتدا افزایش و سپس کاهش یافته اســـت که دلیل این کاهش را می‌توان افزایش کدورت و تداخل در جذب نور UV دانست. از سویی دیگر با بررسی پایداری و توانایی استفادهٔ مجدد از کاتالیست سنتز شده مشخص شد که نانوذرهٔ $MnFe_2O_4$ از توانایی بازیابی و استفادهٔ مجدد بالایی برخوردار اســـت، چرا که پس از شش سیکل متناوب، درصد حذف تتراســـایکلین ۴/۱ درصد کاهش یافت. به‌علاوه، سینتیک واکنش تخریب پژوهش حاضر از معادلهٔ شـــبه درجـــهٔ اول تبعیت نمود و با افزایش غلظت آلاینده ثابت ســـرعت کاهـــش یافت. همچنین، نتایج حاصل از آزمایشـــات فتولیز با نور UV که در شرایط بهینهٔ فتوکاتالیستی انجام شد نشان داد که پس از ۲۰۰ دقیقه، حدود ۳۵ درصد حذف تتراسایکلین را شاهد هستیم. این نتایج در مقایسه با نتایج حاصل از فرایند حذف فتوکاتالیستی تتراسایکلین گویای تأیید تأثیر بالای نانوذرهٔ $MnFe_2O_4$ در فرایند تخریب تتراسایکلین است. بر اساس نتایج به‌دست آمده در مطالعهٔ حاضر می‌توان نتیجه گرفت که فرایند فتوکاتالیستی $MnFe_2O_4$/UV جهت حذف تتراسایکلین از محیط‌های آبی کارایی رضایت‌بخشـــی دارد و همچنین به دلیل کارایی مناســـب آن طی استفاده‌های مجدد از آن، از نظر اقتصادی نیز مقرون به صرفه به نظر می‌رســـد. از ســـویی با توجه به این‌که مواجهه با ترکیبات مورد استفاده در این مطالعه ممکن است اثرات غیرقابل پیش‌بینی به همراه داشته باشد، بنابراین به لحاظ رعایت جنبه‌های ایمنی در هنگام کار با ترکیبات شیمیایی از دستکش و ماسک استفاده گردید.

به علاوه، از جمله محدودیت‌هـــای دیگر این مطالعه می‌توان به این موضوع اشاره نمود که تحقیق حاضر در مقیاس آزمایشگاهی و بر روی نمونه‌های ســـنتتیک انجام شده است و بهتر می‌باشد با انجـــام مطالعاتی بر روی نمونه‌های واقعـــی از جمله فاضلاب‌ها و پســـاب‌های حاوی آلاینده‌های دارویی، میزان کارایی این فرایند

مورد بررســـی قرار گیرد. با این حـــال می‌توان، نتایج مطلوب این فرایند را به‌عنوان الگویی مناســـب در جهت ارتقاء کارایی مراحل تصفیهٔ منابع آب شرب مناطق نظامی و همچنین تصفیهٔ فاضلاب صنایع داروســـازی نظامی و بازیافـــت آن به چرخهٔ آب و فاضلاب با توجه به معضل کمبود آب و خشکسالی کشور پیشنهاد نمود.

تشکر و قدردانی

این مقاله برگرفته از پایان‌نامه کارشناســـی ارشد رشتهٔ مهندسی بهداشت محیط می‌باشـــد که در دانشگاه علوم پزشکی بیرجند در تاریخ ۱۴۰۱/۰۴/۱۸ با شـــمارهٔ ۴۵۶۷۸۰ مصوب شده است. لذا، به این وســـیله از کلیه شـــرکت‌کنندگان در پژوهش حاضر، مدیران و مســـئولین محترم حوزهٔ معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشـــکی بیرجند و دانشـــکدهٔ بهداشت آن دانشـــگاه که در به ثمر رسیدن این پایان‌نامه، ما را یاری نموده‌اند کمال امتنان حاصل است.

تضاد منافع

بدین وسیله نویســـندگان تصریح می نمایند که هیچ گونه تضاد منافعی در رابطه با مطالعه حاضر وجود ندارد.

References

1. Ghorbani Gh A, Izadi M, Esfahani AA. Association of drinking water and prevalence of intestinal parasites in military persons. J Mil Med. 2022; 10(3): 159-66. (Persian)
2. Hosseinzadeh F, Sadeghieh Ahari S, Mohammadian-Erdi A. Survey the antibiotics prescription by general practitioners for outpatients in Ardabil City in 2013. J Ardabil Univ Med Sci. 2016; 16(2): 140-50. (Persian)
3. Nasseh N, Barikbin B, Taghavi L, Nasseri MA. Antibiotics pollution damaging effects on environment and review of efficiency of different methods for removing them. Nurse and Physician Within War. 2016; 4(10): 50-62. (Persian)
4. Cheraghali A. The role and position of military pharmacists in the health system of the armed forces and emergencies caused by crises. Journal of Combat Medicine. 2021; 4(1): 39-47. (Persian) DOI: 10.30491/jcm.2021.150345
5. Safari GH, Hoseini M, Seyedsalehi M, Kamani H, Jaafari J, Mahvi AH. Photocatalytic degradation of tetracycline using nanosized titanium dioxide in aqueous solution. International journal of Environmental Science and Technology. 2014; 12(2): 603-16. DOI: 10.1007/s13762-014-0706-9
6. Arman M, Borghei SM, Hassani AH, Ehsani M. Removal of the cefazolin antibiotic using polyaniline resin-polyethylene glycol from aqueous medium. Journal of Water and Wastewater. 2022; 33(2): 31-48. (Persian) DOI:10.22093/wwj.2021.309857.3186
7. Galedari M, Mehdipour Ghazi M, Rashid Mirmasoomi S. Photocatalytic process for the tetracycline removal under visible light: Presenting a degradation model and optimization using response surface methodology (RSM). Chemical Engineering Research and Design. 2019; 145(12): 323-33. DOI: 10.1016/j.cherd.2019.03.031
8. Maleky S, Asadipour A, Nasiri A, Luque R, Faraji M. Tetracycline adsorption from aqueous media by magnetically separable Fe3O4@Methylcellulose/APTMS: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. Journal of Polymers and the Environment. 2022; 30(8): 3351–67. DOI: 10.1007/s10924-022-02428-y
9. Rasheed HU, Lv X, Wei W, Sam DK, Ullah N, Xie J, et al. Highly efficient photocatalytic degradation of the Tetracycline hydrochloride on the α-Fe2O3@CN composite under the visible light Journal of Environmental Chemical Engineering. 2019; 7(5): 103322. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103322
10. Wang W, Han Q, Zhu Z, Zhang L, Zhong S, Liu B. Enhanced photocatalytic degradation performance of organic contaminants by heterojunction photocatalyst BiVO4/TiO2/RGO and its compatibility on four different tetracycline antibiotics. Advanced Powder Technology. 2019; 30(9): 1882-96. DOI: 10.1016/j.apt.2019.06.006
11. Daghrir R, Drogui P. Tetracycline antibiotics in the environment: A review. Environmental Chemistry Letters. 2013; 11(3): 209-27. DOI: 10.1007/s10311-013-0404-8
12. Ibrahim S, Pal T, Ghosh S. Solar light responsive photocatalytic degradation of tetracycline by RGO – CdS nanocomposite. AIP Conference Proceedings. 2019; 2115(1): 030188. DOI: 10.1063/1.5113027
13. Song C, Li X, Wang L, Shi W. Fabrication, characterization and response surface method (RSM) optimization for tetracycline photodegration by Bi3.84W0.16O6.24- graphene oxide (BWO-GO). Sci Rep. 2016; 6: 37466. DOI: 10.1038/srep37466 PMID: 27857206 PMCID: PMC5114609
14. Qiao J, Zhang H, Li G, Li S, Qu Z, Zhang M, et al. Fabrication of a novel Z-scheme SrTiO3/Ag2S/CoWO4 composite and its application in sonocatalytic degradation of tetracyclines. Separation and Purification Technology. 2019; 211: 843-56. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.10.058
15. Choi K-J, Kim S-G, Kim S-H. Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. J Hazard Mater. 2008; 151(1): 38-43. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.059 PMID: 17628341
16. Miyata M, Ihara I, Yoshid G, Toyod K, Umetsu K. Electrochemical oxidation of tetracycline antibiotics using a Ti/IrO2 anode for wastewater treatment of animal husbandry. Water Sci Technol. 2011; 63(3): 456-61. DOI: 10.2166/wst.2011.243 PMID: 21278467
17. Aydin S, Ince B, Ince O. Development of antibiotic resistance genes in microbial communities during long-

term operation of anaerobic reactors in the treatment of pharmaceutical wastewater. Water Res. 2015; 83: 337-44. DOI: 10.1016/j.watres.2015.07.007 PMID: 26188597

18. Lee H, Lee E, Lee C-H, Lee K. Degradation of chlorotetracycline and bacterial disinfection in livestock wastewatr by ozone-based advanced oxidation. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2011;17(3):468-73. DOI: 10.1016/j.jiec.2011.05.006
19. Li S-z, Li X-y, Wang D-z. Membrane (RO-UF) filtration for antibiotic wastewater treatment and recovery of antibiotics. Separation and Purification Technology. 2004; 34(1-3): 109-14. DOI: 10.1016/S1383-5866(03)00184-9
20. Wu J, Xu D, Shi W. Facile preparation RGO/BI4V2O11 heterojunction photocatalysts for degradation of tetracycline (TC) under visible light. Fresenius Environ Bull. 2019; 28(10): 7319-28. DOI: 10.1007/s10311-021-01295-8
21. NassehN,HosseinPanahiA,EsmatiM,DagliogluN,Asadi A, Rajati H, et al. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline from aqueous solution by a novel magnetically separable FeNi3/SiO2/ZnO nano-composite under simulated sunlight: Efficiency, stability, and kinetic studies. Journal of Molecular Liquids. 2020; 301: 112434. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112434
22. Zhang X, Wang H, Gao M, Zhao P, Xia W, Yang R, et al. Template-directed synthesis of pomegranate-shaped zinc oxide@zeolitic imidazolate framework for visible light photocatalytic degradation of tetracycline. Chemosphere. 2022; 294: 133782. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.133782 PMID: 35093425
23. Zhou Y, Feng S, Duan X, Wu W, Ye Z, Dai X, et al. Stable self-assembly Cu2O/ZIF-8 heterojunction as efficient visible light responsive photocatalyst for tetracycline degradation and mechanism insight. Journal of Solid State Chemistry. 2022; 305: 122628. DOI: 10.1016/j.jssc.2021.122628
24. Zhang Y, Zhou J, Chen X, Wang L, Cai W. Coupling of heterogeneous advanced oxidation processes and photocatalysis in efficient degradation of tetracycline hydrochloride by Fe-based MOFs: Synergistic effect and degradation pathway. Chemical Engineering Journal. 2019; 369: 745-57. DOI: 10.1016/j.cej.2019.03.108
25. Tabatabai Yazdi F-S, Ebrahimian Pirbazari A, Esmaeili Khalil Saraei F, Gilani N. Investigation of photocatalytic performance of ternary nanocomposites (silver/ titanium dioxide nanosheets/reduced graphene oxide) for degradation of tetracycline and modeling the process by ANFIS. J Sep Sci. 2021; 12(2): 94-110. (Persian) DOI: 10.22103/jsse.2021.2773
26. Ahamad T, Naushad M, Al-Shahrani T, Al-hokbany N, Alshehri SM. Preparation of chitosan based magnetic nanocomposite for tetracycline adsorption: Kinetic and thermodynamic studies. Int J Biol Macromol. 2020; 147: 258-67. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.01.025 PMID: 31917217
27. Zhang H, Zhou C, Zeng H, Wu H, Yang L, Deng L, et al. ZIF-8 assisted synthesis of magnetic core–shell Fe3O4@CuS nanoparticles for efficient sulfadiazine degradation via H2O2 activation: Performance and mechanism. J Colloid Interface Sci. 2021; 594: 502-12. DOI: 10.1016/j.jcis.2021.03.057 PMID: 33774406
28. Cahyana AH, Liandi AR, Yulizar Y, Romdoni Y, Wendari TP. Green synthesis of CuFe2O4 nanoparticles mediated by Morus alba L. Leaf extract: Crystal structure, grain morphology, particle size, magnetic and catalytic properties in Mannich reaction. Ceramics International. 2021; 47(15): 21373-80. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.04.146
29. Munir S, Rasheed A, Zulfiqar S, Aadil M, Agboola PO, Shakir I, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic parameters investigation of a new CuFe2O4/Bi2O3 nanocomposite. Ceramics International. 2020; 46(18, Part A): 29182-90. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.08.091
30. Akhlaghi N, Najafpour-Darzi G. Manganese ferrite (MnFe2O4) Nanoparticles: From synthesis to application -A review. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2021; 103: 292-304. DOI: 10.1016/j.jiec.2021.07.043
31. Hussain I, Singh NB, Singh A, Singh H, Singh SC. Green synthesis of nanoparticles and its potential application. Biotechnol Lett. 2016; 38(4): 545-60. DOI: 10.1007/s10529-015-2026-7 PMID: 26721237
32. Gour A, Jain NK. Advances in green synthesis of nanoparticles. Artif Cells Nanomed Biotechnol. 2019;47(1):844-51. DOI: 10.1080/21691401.2019.1577878 PMID: 30879351
33. Dahoumane SA, Yéprémian C, Djédiat C, Couté A, Fiévet F, Coradin T, et al. Improvement of kinetics, yield, and colloidal stability of biogenic gold nanoparticles using living cells of Euglena gracilis microalga. Journal of Nanoparticle Research. 2016; 18(3): 79. DOI: 10.1007/s11051-016-3378-1.
34. NassehN,KhosraviR,MazariMoghaddamNs,Rezania S. Effect of UVC and UVA Photocatalytic Processes on Tetracycline Removal Using CuS-Coated Magnetic Activated Carbon Nanocomposite: A Comparative Study. Int J Environ Res Public Health. 2021; 18(21): 11163. DOI: 10.3390/ijerph182111163 PMID: 34769682 PMCID: PMC8582642
35. Naghizadeh A, Mohammadi-Aghdam S, Mortazavi-Derazkola S. Novel CoFe2O4@ZnO-CeO2 ternary nanocomposite: Sonochemical green synthesis using Crataegus microphylla extract, characterization and their application in catalytic and antibacterial activities. Bioorg Chem. 2020; 103: 104194. DOI: 10.1016/j.bioorg.2020.104194 PMID: 32890997
36. Akhtar MJ, Younas M. Structural and transport properties of nanocrystalline MnFe2O4 synthesized by co-precipitation method. Solid State Sciences. 2012; 14(10): 1536-42. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2012.08.026
37. Yu X, He J, Zhang Y, Hu J, Chen F, Wang Y, et al. Effective photodegradation of tetracycline by narrow-energy band gap photocatalysts La2-xSrxNiMnO6 (x = 0, 0.05, 0.10, and 0.125). Journal of Alloys and Compounds. 2019;806:451-63. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.07.233

38. Kumar U, Kuntail J, Kumar A, Prakash R, Pai MR, Sinha I. In-situ H2O2 production for tetracycline degradation on Ag/s-(Co3O4/NiFe2O4) visible light magnetically recyclable photocatalyst. Applied Surface Science. 2022; 589: 153013. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.153013.
39. Kakavandi B, Bahari N, Rezaei Kalantary R, Dehghani Fard E. Enhanced sono-photocatalysis of tetracycline antibiotic using TiO2 decorated on magnetic activated carbon (MAC@T) coupled with US and UV: A new hybrid system. Ultrason Sonochem. 2019; 55: 75-85. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2019.02.026 PMID: 31084793
40. Amarzadeh M, Azqandi M, Nateq K, Ramavandi B, Khan NA, Nasseh N. Heterogeneous fenton-like photocatalytic process towards the Eradication of Tetracycline under UV Irradiation: mechanism elucidation and environmental risk analysis. Water. 2023; 15(13): 2336. DOI: 10.3390/w15132336
41. Qin L, Wang Z, Fu Y, Lai C, Liu X, Li B, et al. Gold nanoparticles-modified MnFe2O4 with synergistic catalysis for photo-Fenton degradation of tetracycline under neutral pH. J Hazard Mater. 2021; 414: 125448. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125448 PMID: 33640728
42. Tran TV, Nguyen H, Le PHA, Nguyen DTC, Nguyen TT, Nguyen CV, et al. Microwave-assisted solvothermal fabrication of hybrid zeolitic–imidazolate framework (ZIF-8) for optimizing dyes adsorption efficiency using response surface methodology. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2020; 8(4): 104189. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104189
43. Wang X, Wang A, Ma J. Visible-light-driven photocatalytic removal of antibiotics by newly designed C3N4@MnFe2O4-graphene nanocomposites. J Hazard Mater. 2017; 336: 81-92. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.04.012 PMID: 28475915
44. Ahmadi M, Ramezani Motlagh H, Jaafarzadeh N, Mostoufi A, Saeedi R, Barzegar G, et al. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and real pharmaceutical wastewater using MWCNT/TiO2 nano-composite. J Environ Manage. 2017; 186: 55-63. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.09.088 PMID: 27852522
45. Pablos JL, Abrusci C, Marin I, Lopez-Marin J, Catalina F, Espi E, et al. Photodegradation of polyethylenes: Comparative effect of Fe and Ca-stearates as pro-oxidant additives. Polymer Degradation and Stability. 2010; 95(10): 2057-64. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.07.003
46. Farhadian N, Akbarzadeh R, Pirsaheb M, Jen T-C, Fakhri Y, Asadi A. Chitosan modified N, S-doped TiO2 and N, S-doped ZnO for visible light photocatalytic degradation of tetracycline. Int J Biol Macromol. 2019; 132: 360-73. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.03.217 PMID: 30940592
47. Yang L, Yu LE, Ray MB. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO2 photocatalysis. Water Res. 2008; 42(13): 3480-8. DOI: 10.1016/j.watres.2008.04.023 PMID: 18519147
48. Zhu B, Xia P, Ho W, Yu J. Isoelectric point and adsorption activity of porous g-C3N4. Applied Surface Science. 2015; 344: 188-95. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.03.086
49. Ma Y, Zhou Q, Zhou S, Wang W, Jin J, Xie J, et al. A bifunctional adsorbent with high surface area and cation exchange property for synergistic removal of tetracycline and Cu2+. Chem. Chemical Engineering Journal.2014; 258: 26-33. DOI: 10.1016/j.cej.2014.07.096
50. Xue Z, Wang T, Chen B, Malkoske T, Yu S, Tang Y. Degradation of tetracycline with BiFeO3 prepared by a simple hydrothermal method. Materials. 2015; 8(9): 6360-78. DOI: 10.3390/ma8095310 PMID: 28793568
51. Okamoto K-I, Yamamoto Y, Tanaka H, Tanaka M, Itaya A. Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO2 powder. Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1985; 58(7): 2015-22. DOI: 10.1246/bcsj.58.2015
52. Al-Musawi TJ, Sadat Mazari Moghaddam N, Masoomeh Rahimi S, Hajjizadeh M, Nasseh N. Hexadecyltrimethy lammonium-activated and zinc oxide-coated nano-bentonite: A promising photocatalyst for tetracycline degradation. Sustain. Sustainable Energy Technologies and Assessments. 2022; 53: 102451. DOI: 10.1016/j.seta.2022.102451.
53. Shi Y, Li J, Wan D, Huang J, Liu Y. Peroxymonosulfate-enhanced photocatalysis by carbonyl-modified g-C3N4 for effective degradation of the tetracycline hydrochloride. Sci Total Environ. 2020; 749: 142313. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142313 PMID: 33370880
54. Fan G, Zheng X, Luo J, Peng H, Lin H, Bao M, et al. Rapid synthesis of Ag/AgCl@ZIF-8 as a highly efficient photocatalyst for degradation of acetaminophen under visible light. Chemical Engineering Journal. 2018; 351: 782-90. DOI: 10.1016/j.cej.2018.06.119
55. Al-Musawi TJ, Mazari Moghaddam NS, Rahimi SM, Amarzadeh M, Nasseh N. Efficient photocatalytic degradation of metronidazole in wastewater under simulated sunlight using surfactant- and CuS-activated zeolite nanoparticles. J Environ Manage. 2022; 319: 115697. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.115697 PMID: 35868191
56. Ansarizadeh M, Tabatabaei T, Samaei MR, Leili M, Baneshi MM. Application of catalyst/UV/PU nanocomposite for removal of tetracycline: Response surface methodology for optimization and kinetic study. Journal of Health Sciences and Surveillance System. 2021; 9(1): 50-9. DOI: 10.30476/JHSSS.2020.88591.1148
57. Semeraro P, Bettini S, Sawalha S, Pal S, Licciulli A, Marzo F, et al. Photocatalytic degradation of tetracycline by ZnO/γ-Fe2O3 paramagnetic nanocomposite material. Nanomaterials. 2020; 10(8). DOI: 10.3390/nano10081458 PMID: 32722422
58. Nagamine M, Osial M, Jackowska K, Krysinski P, Widera-Kalinowska J. Tetracycline photocatalytic degradation under CdS treatment. J. Mar Sci Eng. 2020; 8(7): 483. DOI: 10.3390/jmse8070483
59. Nasseh N, Barikbin B, Taghavi L. Photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride by FeNi3/SiO2/CuS magnetic nanocomposite under simulated solar irradiation: Efficiency, stability, kinetic and pathway study. Environmental Technology & Innovation. 2020; 20: 101035. DOI: 10.1016/j.eti.2020.101035