

تخریب سونوکاتالیستی آنتی بیوتیک ها به وسیله نانوذرات

چکیده

افشان شیرکوند¹مریم السادات قرشی^{2*}

اهداف: امروزه وجود آنتی بیوتیک ها در محیط زیست به صورت فزاینده ای باعث ایجاد نگرانی شده است. آلودگی آنتی بیوتیکی در محیط زیست منجر به تشکیل ژن های مقاوم به آنتی بیوتیک و باکتری های مقاوم به آنتی بیوتیک می شود. تخلیه پساب های بیمارستانی، صنایع، کشاورزی و محلی، مسیر اصلی ورود آنتی بیوتیک به محیط زیست محسوب می شوند. مطالعات نشان می دهد که فرایندهای متداول تصفیه آب برای از بین بردن این ترکیبات قطبی که عمدتاً محلول در آب و غیر فرار و زیست تخریب ناپذیر هستند، طراحی نشده اند و کارآمد نیستند. محققین زیادی برای تخریب این آلودگی ها به تکنولوژی های مختلفی بر پایه منابع وافی و انرژی پاک مانند فتوکاتالیزوری، فتو - فنتون، $UV-H_2O_2$ ، ازن کردن، تجزیه به وسیله امواج صوتی و سونوکاتالیزوری توجه کرده اند. هرچند آب آلوده در بسیاری مناطق بسیار غلیظ و کدر است که نور به سختی می تواند به آب آلوده نفوذ کند و قابلیت فتوکاتالیزوری را محدود می کند. سونوکاتالیزوری بر پایه نیمه هادی ها مزایای بسیاری در کاربردهای از تخریب آنتی بیوتیک ها دارد. زیرا موج فراصوت می تواند در هر محیط آبی به خوبی پخش شود و اثر سونوکاتالیستی را ایفا کند. اثربخشی فرایند سونوکاتالیستی به فاکتورهایی مانند زمان تابش دهی، دوز فتوکاتالیست، pH و... مرتبط است. نیمه هادی هایی مانند ZnO ، TiO_2 ، SnO_2 و ZrO_2 در فرایندهای سونوکاتالیستی به دلیل قابلیت ارتقای الکترون نوار ظرفیت به نوار هدایت، به جا گذاشتن حفره و تولید رادیکال های آزاد برای اکسیداسیون ترکیبات آلی شرکت می کنند. در این مقاله سعی می شود تا مروری بر کاربردهای سونوکاتالیستی نانوذرات در تخریب آنتی بیوتیک ها ارائه شود.

1. عضو هیئت علمی - گروه پژوهشی فتودینامیک - سازمان جهاد دانشگاهی علوم پزشکی تهران - تهران - ایران
2. دکتری تخصصی فناوری نانو، پژوهشگر گروه پژوهشی فتودینامیک - سازمان جهاد دانشگاهی علوم پزشکی تهران - تهران - ایران

نویسنده مسئول: مریم السادات قرشی

پست الکترونیکی:

maryam.ghorashi@gmail.com

شماره تماس: 66462915-

021

واژه های کلیدی: آلودگی آنتی بیوتیکی، سونوکاتالیست، کاتالیزور، نانوذرات، فوتوفنتون

مقدمه

امواج ما فوق صوت به عنوان روش مؤثر و ارزان برای تخریب آنتی‌بیوتیک‌ها در پساب‌ها به حساب می‌آید. تاکنون، عموماً فرایند فوتوکاتالیزوری برای فراوری آب / پساب مورد استفاده قرار گرفته است. هر چند، زمان طولانی مورد نیاز برای انجام فرایند و اثربخشی پایین آن به دلیل وجود آلودگی‌های مختلف، کاربرد عملی آن را محدود کرده است. در این رابطه، تابش امواج ما فوق صوت می‌تواند بازدهی بالاتری نشان دهد. تجزیه به‌وسیله امواج صوتی فرایندی کارآمد و تطبیق‌پذیر و یک روش مکمل برای حذف آلودگی‌ها بشمار می‌رود. عبور امواج مافوق صوت از محلول آبی می‌تواند شکستن پیوندهای شیمیایی را از طریق تجزیه به کمک امواج صوتی¹ تسهیل کند و منجر به شان فرکانس بر تولید رادیکال‌های آزاد و اثرات مکانیکی در حین تخریب ترکیبات آلی گزارش شده است [1-3]. عموماً در درمان بسیاری از عفونت‌ها برای بدن انسان‌ها و حیوانات مورد استفاده قرار می‌گیرند. استفاده بیش از حد و طولانی مدت از آنها مشکلات جدی مانند آسیب به اعضای بدن انسان، کاهش عملکرد جامعه زیستی، افزایش مقاومت دارویی و... شده است. اگر آنتی‌بیوتیک‌ها در آب و محیط زیست به درستی و زمان‌بندی نشده دور ریخته نشوند، نه تنها محیط زیست و اکوسیستم را تخریب می‌کنند، بلکه سلامت انسان را از طریق آب آشامیدنی تهدید می‌کنند. در گذشته تعدادی از تکنیک‌های درمانی آنتی‌بیوتیک‌ها مانند انعقاد²، جذب، لخته‌سازی³، روش‌های فراوری بیولوژیکی و... در عمل مورد استفاده قرار گرفته‌اند [4]. هر چند، معایب و محدودیت‌های زیادی برای این روش‌های عملیاتی وجود دارد، از آن جمله می‌توان به سرمایه‌گذاری پرهزینه، بازدهی پایین، اثرات فراوری ناکافی و تجزیه ناقص اشاره کرد [5]. هیچ‌کدام از این روش‌ها نمی‌تواند به صورت مؤثری آنتی‌بیوتیک‌ها را تخریب کند. همچنین بسیاری از این روش‌ها اغلب منجر به آلودگی ثانویه می‌شوند. با در نظر گرفتن تمام فاکتورهای منفی ذکر شده،

تخریب سونوکاتالیستی بر پایه نیمه‌هادی‌های نانواندازه، به‌عنوان یک فرایند اکسیداسیون پیشرفته جدید، روشی کارآمد و مناسب برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی آلودگی‌های آلی سمی، مخصوصاً، پساب‌های کدر و نیمه‌شفاف مورد استفاده قرار می‌گیرد. در مقایسه با روش‌های سنتی، تخریب سونوکاتالیستی مزایایی بسیاری مانند عملیات آسان، نفوذپذیری بالا و نیاز به سرمایه‌گذاری کم دارد. تخریب سونوکاتالیستی آلاینده‌های آلی ریشه در اثر کاویتاسیون فراصوت⁴ در محیط آبی دارد. سونوکاتالیزوری همچنین توجه بسیاری از محققین را به دلیل سازگار بودن با محیط زیست، هزینه پایین و عدم تشکیل لجن به خود جلب کرده است [6].

نانومواد به‌واسطه خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد خود نسبت به مواد در حالت بالک در بسیاری از کاربردها مانند فوتوکاتالیزوری [7]، بیوسنسور [8,9]، تشخیص و درمان سرطان [10,11] مورد استفاده قرار گرفته‌اند. سونوکاتالیست‌ها شامل برخی از فلزات واسطه، قلیایی و کربن فعال و غیره می‌باشند. اخیراً، تحقیقات زیادی بر روی سونوکاتالیست‌های بسیار کارآمد و قوی با فلزات غیرگران‌قیمت و / یا نانومواد دو بعدی مانند نانولوله‌های کربنی، اکسیدهای گرافن [12] و MXenes [13] و نانومواد نیمه‌هادی مانند اکسیدهای فلزی برای تصفیه آلاینده‌های مختلف انجام شده است [14]. انواع متنوعی از نانومواد نیمه‌هادی به دلیل ویژگی‌هایی که شامل سطح ویژه بزرگ، استحکام، توانایی تولید ROS زیاد تحت امواج فراصوت، انعطاف‌پذیری، پایداری شیمیایی مناسب، آب‌دوستی، زیست‌سازگاری و توانایی تشکیل کامپوزیت می‌شود، به‌طور مؤثری در سونوکاتالیزوری مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

هدف این مقاله، ارائه یک مرور کلی و ارزیابی بازدهی‌های تخریب آنتی‌بیوتیک‌ها در محلول‌های آبی توسط فرایندهای مختلف سونوکاتالیستی بر پایه نانوذرات است و مکانیسم‌های تخریب و تأثیر شرایط عملیاتی در مطالعاتی که در چند سال اخیر منتشر شده، مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

¹. Sonolysis
². Coagulation
³. Flocculation

⁴. Acoustic cavitation

مکانیسم فرآیند سونوکاتالیستی

فرایند تجزیه به وسیله امواج صوتی¹ با عبور امواج مافوق صوت به عنوان منبع انرژی بالا برای شروع کاویتاسیون آکوستیک در محیط مایع عمل می‌کند. در این فرایند در اثر برخورد حفرات مقدار زیادی انرژی آزاد می‌شود و رادیکال‌های هیدروکسیل ($\text{OH}^\cdot$) و هیدروژن ($\text{H}^\cdot$) به وسیله تجزیه آب و اکسیژن تشکیل می‌شود. این رادیکال‌ها می‌توانند سرسخت‌ترین ترکیبات را اکسید کنند و H_2O_2 تولید کنند. هرچند، کاربرد تجزیه به وسیله امواج صوتی منجر به تخریب ضعیف آلودگی‌های آلی می‌شوند و نیز تخریب کامل به ندرت اتفاق می‌افتد. برای غلبه بر محدودیت‌های ذکر شده، مقدار کافی از کاتالیست در فرایند تجزیه به کمک امواج صوتی مانند نیمه‌هادی‌های جامد استفاده می‌شود. کاتالیست‌ها مکان‌های هسته‌زایی را برای حفرات کاویتاسیون فراهم می‌کنند و به این ترتیب آستانه شدت امواج مورد نیاز را برای وقوع کاویتاسیون کاهش می‌دهند. این مسئله میزان کاویتاسیون را که منجر به بهبود تخریب ترکیبات آلی می‌شود افزایش می‌دهد. علاوه بر این، وجود نانوذرات به عنوان سونوکاتالیست در فرایند تجزیه به کمک امواج صوتی می‌تواند انرژی و زمان مورد نیاز برای تخریب آلاینده‌ها را کاهش دهد. افزودن سونوکاتالیست همچنین واکنش تجزیه مولکول‌های H_2O_2 را بهبود می‌بخشد و مقدار رادیکال‌های آزاد تولید شده در اثر تخریب آلودگی‌ها را افزایش می‌دهد [15].

در سیستم‌های سونوکاتالیستی، رادیکال‌های $\text{OH}^\cdot$ گونه‌های واکنش‌پذیر غالب هستند که در تخریب آنتی‌بیوتیک‌ها نقش دارند. اثر تخریب آشکار با سونوکاتالیست‌ها را می‌توان به توانایی هم‌افزایی آنها برای تولید ROS^2 و واکنش‌های رادیکال بعدی نسبت داد. سونوکاتالیزوری شامل دو مسیر واکنش است:

- (1) تخریب کاتالیزوری بهبود یافته توسط امواج فراصوت.
 - (2) تجزیه تحت امواج صوتی بهبود یافته توسط کاتالیست.
- در تلاش برای روشن شدن اثرات امواج فراصوت بر کاتالیزوری ناهمگن، افزایش پراکندگی به عنوان دلیلی برای افزایش سرعت

واکنش در نظر گرفته شده است. حذف لایه غیرفعال، کاهش اندازه ذرات کاتالیزور و افزایش تصادم بین ذرات، همه ناشی از امواج شوک کاویتاسیون³ و میکروجت‌های آشفته موضعی⁴، می‌تواند منجر به افزایش تعداد مکان‌های واکنش فعال روی کاتالیزورها و همچنین افزایش سطح تماس و بهبود انتقال جرم را و به حداقل رساندن رسوب شود، که همه این عوامل باعث افزایش فعالیت کاتالیستی می‌شود [16]. در سیستم‌های همگن، فعال کردن کاتالیزور و فعال نگه داشتن آن در طول تجزیه آنتی‌بیوتیک بسیار مهم است. فراصوت می‌تواند انتقال جرم، فعال‌سازی کاتالیزور و تولید غلظت‌های ROS بالاتر را بهبود بخشد، به عنوان مثال، در واکنش‌های فنتون⁵ [17]. ترکیبات آلی فلزی اغلب برای کاتالیزوری همگن واکنش‌های مختلف استفاده می‌شوند. ترکیب آلی فلزی آغازین، بالین حال، اغلب تا زمانی که لیگاند‌های متصل به فلز (مانند مونوکسیدکربن) را از دست بدهند از نظر کاتالیستی غیرفعال هستند. فراصوت می‌تواند منجر به تجزیه لیگاند شود و شروع فرایند کاتالیستی همگن را با فراصوت عملی سازد [18].

اثر بخشی واکنش‌های شیمیایی فراصوت ناشی از در هم فرو ریختگی⁶ حفرات کاویتاسیون تولید شده در میدان فراصوت می‌باشد. هرچند، محلول در معرض یک سری از امواج فشاری و کاهش چگالی قرار می‌گیرد، انتشار امواج فشاری، واکنش شیمیایی خاصی را ایجاد می‌کند. در توان بالاتر، فرایند کاهش چگالی می‌تواند بر نیروهای کششی مولکول‌ها برتری یابد، که منجر به وقوع پدیده‌ای به نام کاویتاسیون شود که شامل هسته‌زایی، تشکیل، رشد و در هم فرو ریختگی شدید حفرات می‌شود.

وقوع کاویتاسیون می‌تواند به دو گروه پایدار و گذرا دسته‌بندی شود. هر دو گروه دمای بسیار متمرکز حدود 4000 K و فشارهای بیش از 1000 atm را تولید می‌کند. انرژی این رویداد به شدت کاویتاسیون وابسته است، که آن نیز به نوبه خود تابعی از فاکتورهای زیادی شامل دامنه موج صدا و فرکانس می‌باشد [19]. نحوه گسترش حفره با زمان به وسیله فرکانس تعیین می‌شود. در فرکانس‌های پایین‌تر،

³. Shockwave cavitation

⁴. Local turbulent microjets

⁵. Fenton reactions

⁶. Collapse

¹. Sonolysis

². Reactive oxygen species

دوره زمانی توسعه حفرات در فرایند کاویتاسیون طولانی تر است که باعث وقوع کاویتاسیون کمتر ولی با اندازه بزرگتری در زمان مشابه نسبت به فرکانس های بالاتر می شوند که به دلیل سیکل تغییر سریع، وقوع کاویتاسیون بیشتر ولی اندازه حفرات کوچکتر هستند.

احتمال ایجاد کاویتاسیون گذاری¹ شدیدتر در زمان وقوع کاویتاسیون محتمل است. وقوع کاویتاسیون پایدار² در فرکانس های بالا نسبت به کاویتاسیون گذرا بیشتر است که در آن حفرات بین حالت رشد و انحطاط به صورت تناوبی نوسان دارند. کاویتاسیون گذرا دماهای بالایی را تولید می کند که برای تجزیه ترکیبات آلی آب گریز فرار مناسب است. برخلاف ترکیب های آب دوست و غیر فرار که به صورت مستقیم به وسیله کاویتاسیون اکسید نمی شوند [20].

اکسیداسیون آلودگی های آلی با استفاده از تخریب با امواج صوتی، بر اثر پیرولیز و حمله رادیکال های آزاد اتفاق می افتد. در کنار ایجاد حرارت، درهم فروریختگی شدید کاویتاسیون منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل با طول عمر کوتاه می شود، که ترکیبات آلی را به وسیله اکسیداسیون تخریب می کند. کاربرد امواج فراصوت به تنهایی برای دستیابی به نرخ تخریب سریع معمولاً نیازمند مقدار زیادی انرژی است، به دلیل اینکه اتلاف انرژی زیاد بر اثر تلفات گرمایی (> 50%) از وقوع فرایند فراصوت جلوگیری می کند [21].

در چند سال گذشته، تلاش های زیادی برای اعمال تابش فراصوت تحت عنوان سونوکاتالیزوری انجام شده است تا بر این محدودیت ها غلبه کند و قابلیت آن را گسترش دهد. کاتالیست مکان های فعال بیشتری را برای پدیده کاویتاسیون فراهم می کند که مقادیر بیشتری از رادیکال های واکنش پذیر را تولید می کند. این رادیکال ها عموماً باز ترکیب می شوند تا H_2O ، H_2O_2 ، $HO\bullet$ و O_2 را تولید کنند [22].

علاوه بر این، رادیکال هایی که در حین فرایند سونوکاتالیستی تشکیل می شوند اصولاً مسئول فرایند تخریب هستند. تا کنون، سه مکانیسم اصلی در مقالات گزارش شده اند که بر عملکرد سونوکاتالیستی حاکم هستند (شکل 1) [23]. حضور ذرات

نیمه هادی، هسته زایی غیر همگن را افزایش می دهند و منجر به تشکیل ترجیحی حفرات بر روی هسته در سطح جامد یا مرزهای فازی می شود، که تعداد رویدادهای کاویتاسیون و رادیکال های آزاد ($OH\bullet$) را افزایش می دهد. علاوه بر این، هسته زایی غیر همگن نسبت به کاویتاسیون همگن عملی تر است. بر روی فصل مشترک ها، موانع هسته زایی ترمودینامیکی نسبت به حجم معمولاً کمتر هستند و مسئول وقوع هسته زایی سطحی هستند [24].

مکانیسم دیگری که در اثر حضور نانوذرات ایجاد می شود، فتوکاتالیزوری است. نورتابی ایجاد شده به وسیله امواج فراصوت پدیده ای است که در آن درهم فروریختگی حفرات ایجاد شده در اثر کاویتاسیون، نور منتشر می کند. نور منتشر شده محدوده طول موج وسیعی (200-700 nm) است و شدت نسبتاً بالایی را در بر می گیرد [25]. در این رابطه، وقتی یک کاتالیست نیمه هادی در یک فرایند فراصوت که کاویتاسیون را تولید می کند، وارد شود، انرژی نور نورتابی صوتی بیشتر از گاف انرژی نیمه هادی می تواند آن را تهییج کند تا الکترون ها را از نوار ظرفیت به نوار هدایت ارتقا دهد. این الکترون ها منجر به تشکیل حفرات در نوار ظرفیت می شوند. جفت های الکترون - حفره تولید شده به وسیله نور سپس با اکسیدان های موجود واکنش می دهند تا رادیکال های آزاد را تشکیل دهند.

مکانیسم کاتالیزوری گرمایی نیز عامل تأثیرگذار دیگر در حضور نانوذرات است. بر اساس تئوری نقاط داغ، دمای بالای موضعی می تواند منجر به تهییج دمایی نیمه هادی شود که می تواند در تولید الکترون - حفره نقش داشته باشد. مطالعات زیادی احتمال تهییج نیمه هادی ها را در دماهای بالا برای تولید جفت های الکترون - حفره نشان داده اند. برای مثال TiO_2 در دمای اتاق فعالیت کاتالیستی نشان نمی دهد ولی فعالیت کاتالیستی آن وقتی دمای آن تا 350-500 °C افزایش یابد، بسیار بهبود می یابد. این تهییج به تولید تعداد زیادی حفرات اکسید کننده ایجاد شده به وسیله تهییج گرمایی نیمه هادی نسبت داده می شود [26].

شکل 1. نقش کاویتاسیون حفرات در فرایند تجزیه به کم امواج صوتی و سونوکاتالیزوری که شامل مکانیسم های هسته زایی غیر همگن، نورتابی ایجاد شده به وسیله امواج مافوق صوت و کاتالیزوری گرمایی می شود [27].

¹. Transient cavitation

². Stable cavitation

سونوکاتالیستی سیپروفلوکسازین استفاده شدند. عملکرد TiO_2/MMT بیشتر از نمونه TiO_2 خالص در فراوری محلول سیپروفلوکسازین بود. راندمان تخریب سیپروفلوکسازین توسط فرآیند سونوکاتالیستی تحت تأثیر pH محلول، دوز کاتالیزور، غلظت اولیه سیپروفلوکسازین و توان فراصوت بود. تخریب سونوکاتالیستی سیپروفلوکسازین در حضور TiO_2 وابسته به رادیکال‌های $\text{OH}^\bullet$ است که می‌توان با مکانیسم نورتایی صوتی و نقاط داغ توضیح داد. تولید حباب‌های کاویتاسیون را می‌توان با هسته‌زایی ناهمگن ایجاد نقاط داغ در سوسپانسیون، که منجر به تفکیک آب و تولید رادیکال‌های $\text{OH}^\bullet$ می‌شود، افزایش داد (معادله (1)). علاوه بر این، نورتایی صوتی شامل نور شدید ماوراء بنفش - مرئی است که می‌تواند TiO_2 را تحریک کند تا به‌عنوان یک فوتوکاتالیست در حین اعمال امواج فراصوت عمل کند.



علاوه بر این، تثبیت نانوذرات TiO_2 روی سطح MMT به دلیل افزایش جدایش الکترون از حفره و مساحت سطح گسترده، سونوکاتالیست می‌تواند منجر به افزایش راندمان تخریب سیپروفلوکسازین شود. زمانی که مساحت سطح افزایش می‌یابد، مکان‌های فعال‌تری برای جذب وجود خواهد داشت که می‌تواند احتمال برهمکنش مولکول‌های $\text{OH}^\bullet$ و سیپروفلوکسازین را افزایش دهد.

در جدول 1 خلاصه‌ای از برخی تحقیقات انجام شده بر روی کاربرد نانوذرات به‌عنوان سونوکاتالیست در تخریب انواع آنتی‌بیوتیک‌ها آورده شده است. براساس نتایج گزارش شده نانو سیستم‌ها توانسته‌اند بازدهی تخریب آنتی‌بیوتیک بالایی را از خود نشان دهند.

شکل 2: نانوذرات TiO_2 به‌منظور افزایش فعالیت سونوکاتالیستی خود برای حذف مولکول‌های سیپروفلوکسازین از محلول آبی از طریق فرآیند سونوکاتالیستی، سنتز و بر روی سطح MMT تثبیت شدند [33].

توسعه نانو سونوکاتالیست‌ها برای تجزیه آنتی‌بیوتیک‌ها

با توجه به توسعه فناوری‌های مواد نانو، برای غلبه بر محدودیت‌های موجود در فرایند حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از محیط زیست، توسعه نانو سامانه‌های سونوکاتالیست بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

تا به امروز، بسیاری از کاتالیزورها، از جمله نانولوله‌های کربنی تک جداره [28] (SWNTs)، نانوکامپوزیت‌های هیدروکسید دوگانه لایه‌ای $\text{Fe}-\text{Cu}$ (Fe-Cu-LDH/biochar) [29] زیستی Cu/ZnO نانومیل‌های ساپورت شده با زغال زیستی [30] (ZnO-biochar)، نانو ساختارهای ZnO بارگذاری شده روی نانو سلولز [31] (ZnO/NC)، مگنتیت جایگزین شده با یون‌های سریم [32] ($\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$)، تیتانیا تثبیت شده بر روی مونت موریلونیت [33] و غیره برای تجزیه سونوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک‌ها سنتز شده‌اند. علاوه بر این، به تازگی نیمه‌هادی‌هایی مانند پودر Ni ، Ni اسفنجی، Pt یا Pd و اکسیدهای فلزی به کربن اضافه شده‌اند تا تجزیه آنتی‌بیوتیک‌ها توسط امواج فراصوت را تسریع کنند [22,30].

اکسید تیتانیوم خواص عالی فوتوکاتالیستی دارد و به‌طور مؤثری انرژی تابشی و اوتراسوند را به انرژی شیمیایی تبدیل می‌کند. مطالعات نشان می‌دهد که TiO_2 به واسطه این خاصیت، محدوده وسیعی از آلودگی‌های آلی و ریزجانداران بیماری‌زا را غیرفعال می‌کند. مزیت اصلی روش‌های بر پایه خاصیت فوتوکاتالیستی تیتانیا به عملکرد آن تحت دما و فشار محیط، پایداری بالا و قیمت ارزان این کاتالیزور و حتی امکان استفاده از نور خورشید برمی‌گردد. اکسید تیتانیوم خواص عالی فوتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی دارد. روش‌های مختلفی توسعه پیدا کرده است تا بازدهی کوانتوم نانوذرات TiO_2 رایج، را بهبود بخشد، مانند تشکیل لایه سطحی دچار کمبود اکسیژن [34,35]، ترکیب با نیمه‌هادی‌ها [36]، وارد کردن آلاینده‌ها در ساختار تیتانیوم دی‌اکسید [7,37]، ترکیب با فلزات نجیب مانند Pt ، Au و Ag برای غلبه بر باز ترکیب حاملین بار [38-40].

حسینی و همکارانش [33] نانوکامپوزیت TiO_2 /مونت‌موریلونیت (TiO_2/MMT) را به‌عنوان سونوکاتالیست با تثبیت TiO_2 سنتز شده بر روی سطح مونت‌موریلونیت سنتز کردند (شکل 2). نمونه‌های TiO_2 و TiO_2/MMT سنتز شده به‌عنوان کاتالیزور برای تجزیه

جدول 1: خلاصه‌ای از تحقیقات انجام شده بر روی کاربرد نانوذرات به عنوان سونوکاتالیست برای تخریب آنتی‌بیوتیک‌های مختلف

Oxytetracyclin -1 Tetracyclin -2 Tylosin -3 Amoxicilin -4 Norfoxacin -5 sulfamethoxazole -6

مرجع	یافته‌های مهم	شرایط آزمایشگاهی	شرایط امواج فراصوت	کاتالیست	آنتی‌بیوتیک
[41]	سه مورفولوژی اسپینل کباتیت منگنز با ساختارهای مختلف - مکعب‌های لایه مانند متخلخل (MCO-PLC)، شبه‌بیضی‌های لایه ای (MCO-LE)، و شبه‌کره‌های خشن (MCO-RS) برای استفاده در تجزیه سونوکاتالیستی اکسی‌تتراسایکلین (OTC) آماده شدند. قابلیت تخریب کاتالیزوری مطلوب MCO-PLC برای OTC (10.0 میلی گرم بر لیتر) در pH طبیعی در عرض 120 دقیقه بدست آمد.	غلظت TOC 10 mg/L؛ دوز کاتالیست 0/0-1/5 g/L	حمام فراصوت (فرکانس 40 kHz، توان 300W، حجم واکنش 100ml)	Bimetallic manganese cobaltite spinels	اکسی‌تتراسایکلین ¹ (OTC)
[42]	راندان تخریب نهایی 100% تحت شرایط عملیاتی مطلوب در مدت 2 ساعت به دست آمد.	غلظت TOC 10-40 mg/L؛ دوز کاتالیست 25/25 g/L؛ pH: 4-10؛ 0/1	حمام فراصوت (فرکانس 36 kHz، توان 400W، حجم واکنش 100ml)	Ti ₂ SnC MAX	اکسی‌تتراسایکلین (OTC)
[43]	نانومواد BiOBr/FeWO ₄ با هتروجانکشن طرح S با روش هیدروترمال دو مرحله‌ای سنتز شدند و با K ₂ S ₂ O ₈ برای انجام تجزیه سونوکاتالیستی تتراسایکلین (TC) ترکیب شدند و نسبت حذف TC می‌تواند در عرض 30 دقیقه به 92% برسد.	غلظت TC 15-55 mg/L؛ دوز کاتالیست 25-5 mg	حمام فراصوت (فرکانس 50 kHz، توان 200- W، حجم واکنش 20 ml)	BiOBr/FeWO ₄ و K ₂ S ₂ O ₈	تتراسایکلین (TC) ²
[44]	براساس نتایج اولیه، WS ₂ /CeO ₂ به عنوان یک جاذب کارآمد برای جداسازی مولکول‌های TYL عمل نکرد. علاوه بر این، فراصوت تنها به دلیل تولید مقادیر کم OH به اندازه کافی، قادر به شکستن ساختار TYL نبود.	غلظت TC 0 mg/L؛ دوز کاتالیست 120 mg/L؛ 1000-250	سونوراکتور (فرکانس kHz 40، توان 300W، حجم واکنش 100 ml)	WS ₂ @CeO ₂	تایلوزین (TYL) ³
[45]	تخریب TC تحت تابش امواج مافوق صوت به تنهایی ناچیز است، ولی نرخ تخریب با افزودن TiO ₂ افزایش یافت. هر چند، اضافه کردن H ₂ O ₂ با US و TiO ₂ منجر به تخریب کامل TC بعد از 75 min شد.	دما 25 °C؛ غلظت TC mg/L؛ غلظت TiO ₂ 25mg/L؛ غلظت H ₂ O ₂ 100 mg/L؛ pH: 5/5-6/5	حمام فراصوت، (فرکانس 35 kHz، توان 500 W، حجم واکنش 200 ml)	TiO ₂ و H ₂ O ₂	تتراسایکلین (TC)

مرجع	یافته‌های مهم	شرایط آزمایشگاهی	شرایط امواج فراصوت	کاتالیست	آنتی‌بیوتیک
مرجع	یافته‌های مهم	شرایط آزمایشگاهی	شرایط امواج فراصوت	کاتالیست	آنتی‌بیوتیک
[33]	بازدهی تخریب بدست آمده به وسیله فرایند US/TiO_2 / مونت موریلونایت نسبت به نمونه TiO_2 بیشتر بود. این مسئله به کاهش اندازه نانوذرات TiO_2 از طریق فرایند ثابت سازی و نقش MMT به عنوان پذیرنده الکترون در ساختار به عنوان TiO_2 /MMT نسبت داده می شود.	غلظت 10 mg/L CIP؛ دوز کاتالیست 2/0؛ PH: 6	حمام فراصوت، (فرکانس 35 kHz؛ توان 650 W؛ حجم واکنش 250 ml)	TiO_2 / مونت موریلونایت (TiO_2 /MMT)	سیپروفلوکساسین (CIP)
[46]	بازدهی تخریب تقریباً 99 % بعد از 60 دقیقه واکنش بود.	غلظت 2 ppm OTC؛ دوز کاتالیست 3 g/L؛ غلظت پراکسی دی سولفات 1 g/L؛ pH: 7؛ دما 55 °C	حمام فراصوت؛ (فرکانس 20 kHz؛ توان 200 W)	ZnO	اکسی تتراسیکلین (OTC)
[47]	تنها 9 % تخریب AMX با US به تنهایی بعد از 120 دقیقه بدست آمد. برای تست جذب، عملکرد بهتر $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ در مقایسه با نانوذرات ZnO و Fe_3O_4 بدست آمد. با بازدهی تخریب 90 % در ترکیب US با $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ به دست آمد که به تولید بالاتر رادیکال های واکنش پذیر نسبت داده می شود.	دما 25 °C؛ دوز کاتالیست 25 g/L؛ 1/2 - 0/2؛ غلظت AMX 10-100 mg/L؛ pH: 3-11؛ زمان 120 دقیقه	پروپ فراصوت (فرکانس 20 kHz؛ 50-70 W؛ حجم واکنش 250 ml)	$\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$	آموکسی سیلین ⁴ (AMX)
[48]	بازدهی امواج US به تنهایی 6/4 % بود. هر چند، تخریب 47/5 % با بازدهی جذب 19/2 % بدست آمد. در حضور $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ بازدهی تخریب 66/8 % بدست آمد که 1/4 برابر فرایند US/ZnO بود.	غلظت 2 mg/L NF؛ دوز کاتالیست 3/0؛ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1 g/L؛ pH: 7/5	حمام فراصوت (فرکانس 40 kHz؛ توان 200 W؛ حجم واکنش 150 ml)	$\text{ZnO}/\text{peroxydi sulfate}$	نورفلوکسامین ⁵ (NF)
[49]	تخریب سونوکاتالیستی دو فرکانسی بیشتر از تک فرکانسی است. در حدود 37، 61/3 و 70 % برای به ترتیب 25، 40 و 40+25 kHz است.	دما 25 °C؛ غلظت 25 mg/L NF؛ دوز کاتالیست 1 g/L؛ 7/5؛ pH:	پروپ فراصوت (فرکانس 2 kHz و 40؛ 50 W؛ حجم واکنش 100 ml)	آلا پیده BaZrO_3 با Ce^{4+}	نورفلوکسامین (NF)
[28]	نرخ تخریب SMX تحت US/SWCNTs (92 %) نسبت به مافوق صوت به تنهایی (70 %) و واکنش جذب SWCNTs (48 %) بیشتر بود.	غلظت 45 mg/L SMX؛ 3/5؛ pH:	مبدل مافوق صوت (فرکانس 1000 kHz؛ توان 180 W)	نانولوله کربنی تک جداره (SWCNTs)	سولفامتوکسازول ⁶ (SMX)

ز¹ و همکارانش [43] نانومواد BiOBr/FeWO₄ با هتروجانکشن طرح S² با روش هیدروترمال دومرحله ای سنتز کردند و با K₂S₂O₈ برای انجام تجزیه سونوکاتالیستی تراسایکلین (TC) ترکیب شدند. تحت شرایط آزمایشی بهینه غلظت اولیه TC برابر 45 میلی گرم در لیتر، زمان تابش فراصوت 120 دقیقه، توان فراصوت 500 وات، دوز کاتالیزور 1 گرم در لیتر، pH برابر 6/5، نسبت ترکیبی BiOBr و FeWO₄ برابر 1/15، نتایج آزمایش نشان داد که سونوکاتالیست BiOBr/FeWO₄، TC را در حدود 86% حذف کرد. برای افزایش کارآمد عملکرد سونوکاتالیستی BiOBr/FeWO₄ تأیید شد و نسبت حذف TC می تواند با استفاده از BiOBr/FeWO₄ و K₂S₂O₈ در عرض 30 دقیقه به 93 درصد برسد.

مکانیسم تخریب TC با استفاده از بررسی تخریب TC در حضور N₂، D-Man³ و TEA⁴ و Vc⁵ به عنوان روبشگرهای -O₂، OH⁺ و h⁺ پیشنهاد شد. نسبت حذف TC در حضور این روبشگرها به ویژه با افزودن Vc، D-Man و TEA کاهش یافت. نسبت حذف بهینه TC در شرایط بهینه 4/26 ± 86/54 درصد بود. هنگامی که غلظت Vc، 0/4 مول در لیتر بود، نسبت حذف TC تا حد زیادی به 20 درصد کاهش یافت زیرا Vc می تواند ROS های مختلف را حذف کند. این مسئله نشان دهنده آن است که ROS تولید شده نقش مهمی در تخریب سونوکاتالیستی ایفا می کند.

D-Man و TC N₂ و روبشگرهای OH⁺ و -O₂ بودند. نسبت حذف TC با 0/4 مول در لیتر D-man به 42% کاهش یافت. هنگامی که N₂ اضافی به واکنش وارد شد، نسبت حذف TC کمی به 80% کاهش یافت. این نتایج نشان داد که OH⁺ و -O₂ گونه های واکنش پذیر اکسیژن مهم در فرآیند حذف سونوکاتالیستی TC بودند. TEA روبشگر h⁺ بود، نسبت حذف TC به میزان 0.1 مول بر لیتر TEA به 17% کاهش یافت که نشان می دهد h⁺ ROS بسیار مهمی برای حذف سونوکاتالیستی TC بود. نتایج فوق

نشان داد که h⁺، OH⁺ و -O₂ در حذف سونوکاتالیستی TC مهم هستند [43].

پیوندهای نزدیکی بین حوزه های فیزیکی حالت جامد و الکتروشیمیایی وجود دارد و مطابقت مقیاس انرژی آنها در شکل (A) 3 نشان داده شد (وانگ و همکاران، 2021). اختلاف انرژی 1 ولت در ناحیه فیزیکی حالت جامد با اختلاف انرژی 1 ولت در ناحیه الکتروشیمیایی یکسان است. تحت الکترویدروژن استاندارد، انرژی نوار رسانش FeWO₄ و انرژی نوار ظرفیت BiOBr به صورت 0/4 V- و 2/44 V محاسبه شد، بنابراین انرژی نوار ظرفیت متناظر FeWO₄ و انرژی نوار رسانش BiOBr به عنوان 2/26 V و 0/35 V- برای الکترویدروژن استاندارد محاسبه شد (شکل 3(B)). هنگامی که FeWO₄ و BiOBr پیوندهای هتروجانکشن p-n را تشکیل دادند، باند انرژی BiOBr افزایش یافت و باند انرژی FeWO₄ تا زمانی که سطح فرمی آنها به تعادل رسید کاهش یافت. بنابراین دو حالت ممکن برای انتقال حامل وجود داشت. e⁻ تولید شده توسط گرمای عکس BiOBr در شکل 3(C) می تواند به باند هدایت FeWO₄ حرکت کند، درحالی که h⁺ روی نوار ظرفیت FeWO₄ می تواند به انرژی ظرفیت BiOBr حرکت کند، که به طور موثری h⁺-e⁻ تولید شده توسط نانوذرات FeWO₄/BiOBr را جدا کرد. باین حال، در حالت انتقال حامل، هر دو مرکز اکسیداسیون و احیای نانوذرات ظرفیت کاهش نسبتاً کمی داشتند که با نتایج آزمایش ضبط همخوانی نداشت. مکانیسم سونوکاتالیستی برای هتروجانکشن طرح S براساس نتایج آزمایش ضبط پیشنهاد شد. همان طور که در شکل 4(D) نشان داده شده است، e⁻ در نوار ظرفیت FeWO₄ به سمت نوار ظرفیت BiOBr مهاجرت کرد، که به طور موثری h⁺-e⁻ تولید شده توسط نانوذرات BiOBr/FeWO₄ را جدا کرد [43].

واسطه های تخریب احتمالی و مسیرهای تخریب احتمالی TC توسط MS Q-TOF⁶ پیشنهاد شد. در نتیجه، سونوکاتالیست BiOBr/FeWO₄ سنتز شده دارای فعالیت سونوکاتالیستی، قابلیت استفاده مجدد و پایداری عالی بود که نشان دهنده پتانسیل کاربرد خوب آن برای حذف سونوکاتالیستی آلاینده های آلی است.

⁶. Quadrupole-Time of Flight Mass Spectrometer

¹. Xu

². Z-scheme heterojunction

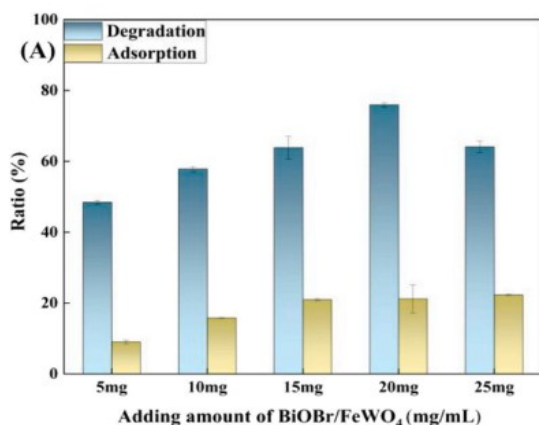
³. D-Mannitol

⁴. triethanolamine

⁵. Ascorbic acid

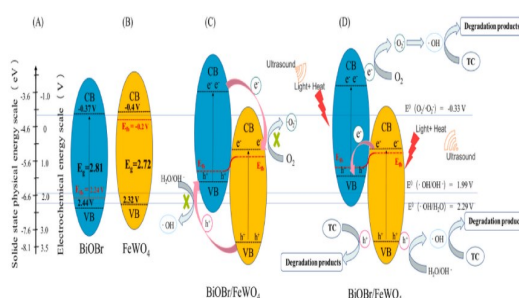
تحت تأثیر قرار می‌دهد، زیرا آگلومراسیون جزئی TiO_2/MMT در غلظت‌های بالاتر منجر به کاهش مؤثر مساحت سطح برای جذب می‌شود [33].

اثرات دوز $\text{BiOBr}/\text{FeWO}_4$ بر حذف TC در شکل 4 نشان داده شده است. مقادیر به این شرح بود: 5، 10، 15، 20، 25 میلی‌گرم $\text{BiOBr}/\text{FeWO}_4$ به 20 میلی‌لیتر محلول TC با غلظت 45 میلی‌گرم در لیتر اضافه شد و محلول ثابت به مدت 2 ساعت در حمام سونیکاسیون 500 وات قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش $\text{BiOBr}/\text{FeWO}_4$ ، نسبت جذب TC ابتدا روند روبه‌رشدی را نشان می‌دهد، سپس پس از رسیدن به حداکثر مقدار، دیگر افزایش نمی‌یابد. نسبت حذف TC در ابتدا افزایش یافت و سپس با افزایش $\text{BiOBr}/\text{FeWO}_4$ کاهش یافت (زمانی که مقدار اضافه $\text{BiOBr}/\text{FeWO}_4$ 1/0 گرم در لیتر بود، نسبت حذف بهینه TC حدوداً 75% بود). دلیل این پدیده این بود که سایت‌های فعال $\text{BiOBr}/\text{FeWO}_4$ با افزایش کاتالیست در ابتدا افزایش یافتند. باین‌حال، با افزایش بیشتر $\text{BiOBr}/\text{FeWO}_4$ ، ذرات فعال یکدیگر را پوشش دهند و مقادیر $\text{BiOBr}/\text{FeWO}_4$ بیش از حد نیز از انتشار نوری صوتی جلوگیری می‌کند. بنابراین، افزودن کاتالیزور اضافی می‌تواند نسبت حذف TC را تضعیف کند [43].



شکل 4. اثر مقدار افزودن کاتالیزور (A) (غلظت اولیه TC برابر 45 میلی‌گرم در لیتر، زمان فراصوت = 120 دقیقه، توان فراصوت = 500 وات، pH = 6/5) [43].

محصولات میانی تولید شده در دو مسیر تخریب فوق، توسط h^+ و $\text{OH}^\bullet$ اکسید می‌شوند تا در نهایت CO_2 ، H_2O ، NO_3^- و NH_4^+ را تولید کنند. عملکرد کاتالیزوری این نانوذرات برای معدنی‌سازی TC مورد ارزیابی قرار گرفت. حذف کل کربن آلی (TOC) برای تعیین معدنی‌سازی استفاده شد. نسبت حذف TOC 18% برای 120 دقیقه بود. همراه با نتایج تجزیه و تحلیل LC-MS، نشان داد که بیشتر TC به مواد آلی مولکولی کوچک و تعداد کمی از TC به CO_2 معدنی تجزیه شده است. بنابراین در شرایط عملیاتی بهینه، $\text{BiOBr}_4/\text{FeWO}/\text{US}$ یک فناوری عالی برای حذف TOC و یک روش مؤثر برای تخریب کارآمد آلاینده‌های آلی بود [43].



شکل 3. شماتیک مکانیسم سونوکاتالیستی نانوذرات $\text{BiOBr}/\text{FeWO}_4$ [43].

پارامترهای تأثیرگذار بر فرایند سونوکاتالیزوری

کاربرد فرایند سونوکاتالیزوری برای تخریب آنتی‌بیوتیک‌ها در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. پارامترهای تأثیرگذار بر فرایند سونوکاتالیزوری شامل دوز کاتالیست، pH، غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک‌ها، فرکانس، وجود مواد افزودنی و گازها می‌شود.

دوز کاتالیست تأثیر زیادی بر بازدهی فرایند سونوکاتالیزوری دارد. دوز متوسط می‌تواند گونه‌های فعال بیشتری را تولید کند، که می‌تواند آنتی‌بیوتیک را به خود جذب کند و واکنش‌های سونوکاتالیستی را بهبود بخشد. بازدهی تخریب سیپروفلوکساسین با افزایش میزان TiO_2/MMT از 0/05 تا 2% بهبود یافت. بالاترین بازدهی تخریب مشاهده شده برای TiO_2/MMT در دوز 0/1 g/L بود. افزایش بیشتر TiO_2/MMT بازدهی تخریب را

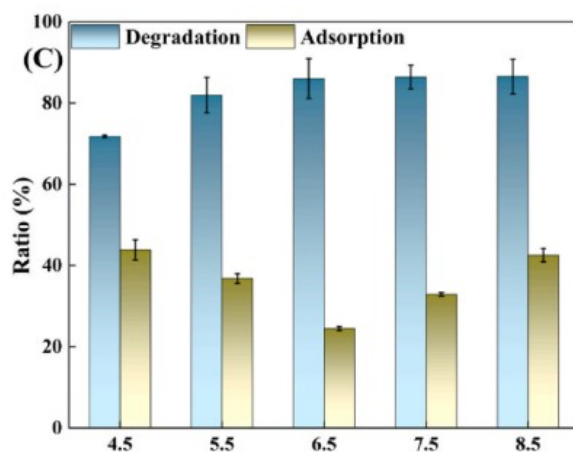
تخریب آنتی بیوتیک به وسیله فرایند سونوکاتالیزوری بسیار به غلظت اولیه آنتی بیوتیک بستگی دارد. مطالعات زیادی نشان داده‌اند که افزایش غلظت اولیه بازدهی تخریب را کاهش می‌دهد. این کاهش در نرخ تخریب به دلیل آن است که با افزایش غلظت اولیه، آلودگی‌های بیشتری در مکان‌های فعال سطحی کاتالیست جذب می‌شوند که در نهایت بازدهی تخریب را کاهش می‌دهند.

فرکانس به عنوان یکی از فاکتورهای اصلی در فرایند اکسیداسیون فراصوت عمل می‌کند. فرکانس بهینه در مورد هر نمونه متفاوت است و به خواص فیزیکی - شیمیایی آنتی بیوتیک‌ها وابسته است. هر چند، بازدهی تخریب آنتی بیوتیک‌ها با افزایش فرکانس کاهش می‌یابد. فرکانس بهینه به خوبی در مقایسه بین فرکانس بالا و فرکانس پایین ترسیم شده است که براساس آن زمان مورد نیاز برای تولید حفرات در فرکانس بالاتر نسبت به زمان در دسترس در سیکل کاهش چگالی می‌تواند بلندتر باشد [50]. در فرکانس‌های بالاتر 20 kHz و 0/025 MHz، زمان سیکل کاهش چگالی به ترتیب 25 μs و 0/025 μs است. حداکثر فشار منفی در فرکانس 20 kHz در مدت زمان 12/5 μs قابل دستیابی است. بنابراین، می‌بایست در نظر داشت که تشکیل حفره کاویتاسیون با افزایش فرکانس دشوارتر می‌شود. بنابراین برای شکستن نیروی چسبندگی مایع، دامنه بیشتری می‌بایست اعمال شود.

شکل 6، اثرات توان تابش فراصوت بر حذف TC را نشان داد. آزمایش به شرح زیر انجام شد: 20 میلی گرم BiOBr/FeWO₄ به محلول TC با غلظت 25 میلی گرم در لیتر اضافه شد. توان فراصوت در 200، 300، 400 و 500 وات متغیر بود. نتایج نشان داد که نسبت حذف TC با افزایش توان تابش مافوق صوت افزایش یافته است. دلیل ممکن است این باشد که اثر کاویتاسیون فراصوت بتدریج با افزایش توان تابش فراصوت افزایش می‌یابد. از یک طرف، مولکول‌های آب بیشتری در شرایط دمای بالا و فشار بالا ناشی از اثر کاویتاسیون برای تولید بیشتر این اثر می‌تواند تولید e⁻h⁺ را در نانوذرات BiOBr/FeWO₄ تولید مواد فعال بیشتر و افزایش نسبت حذف TC افزایش دهد.

مقادیر pH محلول به مقدار زیادی اثرگذاری فرایند سونوکاتالیزوری را تحت تاثیر قرار می‌دهد. مقادیر pH نه تنها ویژگی‌های سطحی سونوکاتالیست را تحت تاثیر قرار می‌دهند بلکه شکل بسیاری از آلودگی‌های آلی را در محلول تغییر می‌دهند.

اثرات pH بر نسبت حذف TC با استفاده از نانوذرات BiOBr/FeWO₄ در شکل 5 نشان داده شده است. این بخش از آزمایش به صورت زیر تنظیم شد: pH اولیه محلول TC (15 میلی گرم در لیتر، 20 میلی لیتر) توسط pH متر 6/5 تشخیص داده شد. سپس با NaOH و HCl رقیق به 4.5، 5.5، 6.5، 7.5 و 8.5 تنظیم شد. جرم افزودنی BiOBr/FeWO₄ 20 میلی گرم بود. توان و زمان تابش فراصوت بدون تغییر بود. نتایج نشان داد که نسبت جذب TC ابتدا روند کاهشی و سپس با افزایش pH در محدوده 4.5-8.5 روند افزایشی را نشان داد. این مسئله ممکن است به این دلیل باشد که H⁺ با بار مثبت فراوان در محلول اسیدی وجود دارد (pH = 4.5-6.5)، و TC کاتیون‌ها را به محلول آبی رها کرده و باعث ایجاد دافعه بین کاتالیزور و TC می‌شود. هنگامی که بازه pH 6.5-8.5 بود، H⁺ کمتری در محلول وجود داشت و هیچ دافعه‌ای بین کاتالیزور و TC وجود نداشت. بنابراین نسبت جذب TC بهبود یافت. از آنجایی که pH = 6/5 مشابه با محیط خنثی بود و نسبت حذف TC بالاترین بود، pH به عنوان مقدار pH بهینه انتخاب شد [43].



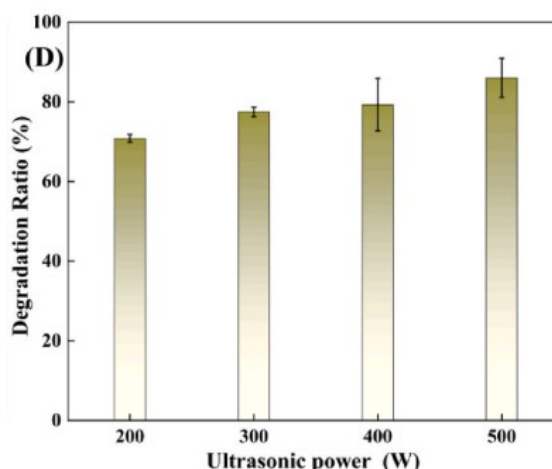
شکل 5. اثر pH (غلظت اولیه TC = 45 میلی گرم در لیتر، زمان فراصوت = 120 دقیقه، توان فراصوت = 500 وات، دوز کاتالیست = 1 گرم در لیتر) [43].

رویشگرهای² معدنی و آلی عملکرد حذف سونوکاتالیستی آنتی بیوتیک‌ها را سرکوب می‌کند [28,33,45]. علاوه بر این، مکانیسم‌های تخریب، یعنی برهمکنش‌های بین $\bullet\text{OH}$ و آنتی بیوتیک‌ها را می‌توان اثبات کرد [28]. به عنوان مثال، حضور اتانول تخریب سولفامتازین را به دلیل خاموش کردن $\bullet\text{OH}$ سرکوب کرد، در حالی که افزودن H_2O_2 و $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ باعث افزایش نرخ تخریب به ترتیب به دلیل تشکیل $\text{SO}_4^{\bullet-}$ و $\bullet\text{OH}$ اضافی شد [16,52,53].

قابلیت استفاده مجدد کاتالیست‌ها

از منظر کاهش هزینه و حفاظت از محیط زیست، قابلیت بازیافت کاتالیست‌ها برای ارتقای فرآیندهای سونوکاتالیستی ضروری است. در بسیاری از موارد، کاتالیست‌ها پایداری بالاتری را برای تخریب سونوکاتالیستی آنتی بیوتیک‌ها به دلیل تمیز کردن سطح تحت تابش فراصوت نشان دادند [54]. تحت فراصوت، کاتالیزورها می‌توانند فعالیت کاتالیستی خود را برای حذف آنتی بیوتیک برای 4 تا 5 دوره متوالی حفظ کنند [55]. به عنوان مثال، بازدهی تخریب آمپی سیلین حتی پس از استفاده مجدد از $\text{Zn}(\text{OH})\text{F}$ برای چهار آزمایش متوالی تنها 5% کاهش یافت [56]. به طور مشابه، بازدهی‌های تخریب AMX با Fe-Cu-LDH/biochar و $\text{ZnO@Fe}_3\text{O}_4$ با CFZ با نانوکامپوزیت تنها 5 تا 9% پس از پنج دوره متوالی کاهش یافت [29,47].

به طور کلی، سونوکاتالیست‌ها می‌توانند به طور قابل توجهی بازدهی تخریب آنتی بیوتیک‌ها را در مقایسه با کاتالیست یا امواج فراصوت به تنهایی افزایش دهد، اما این فرآیند هنوز هم به مقدار انرژی زیادی نیاز دارد و در حال حاضر محدود به تحقیقات در مقیاس آزمایشگاهی است. بنابراین، در بسیاری از موارد برای بهبود بازدهی تخریب مواد شیمیایی اضافی مورد نیاز است. برای غلبه بر معایب و کاهش هزینه‌های عملیاتی، ترکیبی از امواج فراصوت و سایر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs)³ برای بهره‌برداری از مزایای اثرات هم افزایی AOPs پیشنهاد شده است [18].



شکل 6. اثر توان تابش فراصوت (دوز کاتالیزور = 1 گرم در لیتر، زمان فراصوت = 120 دقیقه، $\text{pH} = 6/5$ ، غلظت اولیه TC برابر با 45 میلی گرم در لیتر) [43].

تأثیر افزایش دما بر تخریب آنتی بیوتیک‌ها از طریق موارد زیر اعمال می‌شود:

- شدت کاویتاسیون.
 - تغییرات در خواص فیزیکی و شیمیایی آنتی بیوتیک‌ها.
 - نوع حفره‌های تشکیل شده.
- افزایش k_1 برای سولفامتوکسازول با افزایش دما ($55-15^\circ\text{C}$) در یک سیستم $\text{SWNT}/\text{amواج}$ فراصوت مشاهده شد. مقادیر کم انرژی فعال سازی ظاهری¹ (7.28 کیلوژول / مول) برای سولفامتوکسازول نشان می‌دهد که تخریب سولفامتوکسازول تحت تأثیر نفوذ است. زیرا سرعت تخریب نشان دهنده آن است که مولکول سولفامتوکسازول در محلول به ناحیه فصل مشترک گاز - مایع حرکت می‌کند، جایی که دما و غلظت $\bullet\text{OH}$ بالا است [28]. سرعت حذف آزیتروماکسین با افزایش دما ($40-20^\circ\text{C}$) در سیستم $\text{ZnO}/\text{amواج}$ فراصوت به ویژه از دمای 20 به 40°C افزایش یافت. با این حال، سرعت حذف در دمای 40 تا 60°C روند کاهش ثابتی پیدا کرد [51]. افزودن گاز نجیب Ar ، CCl_4 ، یا H_2O_2 به سیستم سونوکاتالیستی اغلب می‌تواند نرخ تخریب را افزایش دهد، در حالی که وجود

² Scavenger

³ Advanced oxidation processes

¹ Apparent activation energy

نتیجه گیری

به منظور توسعه روش های بهتر در حذف آنتی بیوتیک ها از آب / پساب، سونوکاتالیست ها به طور مفصل به عنوان یک روش تصفیه نوظهور برای برآوردن نیازهای مختلف طراحی شده اند. به طور کلی، اثرات هم افزایی سونوکاتالیست براساس بررسی یافته های تجربی مطالعات اخیر مثبت و قابل توجه است. سونوکاتالیست ها اغلب سرعت حذف بالاتر و زمان واکنش کوتاه تری را نسبت به فوتوکاتالیست ها نشان می دهد. تابش فراصوت با تمیزکردن مداوم سطح کاتالیزوری و همچنین حل مشکلات مربوط به کدورت و تخلخل کاتالیزور، کارایی کاتالیستی را افزایش می دهد. فرآیند سونوکاتالیستی سبب بهبود انتقال جرم بین فاز مایع و سطح کاتالیست، تولید رادیکال های آزاد بیشتر ($\bullet\text{OH}$ ، $\text{O}_2\bullet$) و هسته های اضافی برای تشکیل حباب ها در حضور ذرات کاتالیست می شود. سونوکاتالیست ها یک مشخصه کاویتاسیون منحصربه فرد را نیز ارائه می دهند که منجر به دماهای بسیار بالا و تولید $\text{OH}\cdot$ می شود. پارامترهای مؤثر بر راندمان حذف، از جمله دوز کاتالیست، pH، غلظت اولیه و فرکانس، برای ارائه اطلاعات دقیق برای مطالعات بیشتر مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. با این حال، زمان واکنش طولانی و انرژی بالاتر مانع از کاربردهای عملی آن می شود. تحقیق در مورد تجزیه سونوکاتالیستی آنتی بیوتیک ها بسیار محدود است و مطالعات دقیق تری برای حل مسائل فنی که مانع از فرآیند سونوکاتالیستی برای تصفیه فاضلاب واقعی می شود مورد نیاز است. حذف همزمان چند آنتی بیوتیک و سایر آلاینده ها توسط فرآیند سونوکاتالیستی نیز نیاز به بررسی بیشتری دارد. شناسایی رادیکال و توجیه اقتصادی عملیات در مقیاس بزرگ نیز برای ارزیابی مطالعات بیشتر مورد نیاز است.

References:

- [1] E. DeBel, C. Janssen, S. De Smet, H. Van Langenhove, J. Dewulf, Sonolysis of ciprofloxacin in aqueous solution: Influence of operational parameters, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 184–189. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.05.003>.
- [2] C. Wang, J. Jian, Feasibility of Tetracycline Wastewater Degradation by enhanced Sonolysis, 18 (2015) 39–46. <https://doi.org/doi:10.1515/jaots-2015-0105>.
- [3] M. Pirsaeheb, N. Moradi, H. Hossini, Sonochemical processes for antibiotics removal from water and wastewater: A systematic review, *Chem. Eng. Res. Des.* 189 (2023) 401–439. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.11.019>.
- [4] V. Homem, L. Santos, Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 2304–2347. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.05.023>.
- [5] D. Akhil, D. Lakshmi, P. Senthil Kumar, D.-V.N. Vo, A. Kartik, Occurrence and removal of antibiotics from industrial wastewater, *Environ. Chem. Lett.* 19 (2021) 1477–1507. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01152-0>.
- [6] J. Zhang, Y. Zhao, K. Zhang, A. Zada, K. Qi, Sonocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride with CoFe₂O₄/g-C₃N₄ composite, *Ultrason. Sonochem.* 94 (2023) 106325.
- [7] M.S. Ghorashi, H.R. Madaah Hosseini, E. Mohajerani, M. Pedroni, R. Taheri Ghahrizjani, Enhanced TiO₂ Broadband Photocatalytic Activity Based on Very Small Upconversion Nanosystems, *J. Phys. Chem. C* 125 (2021) 13788–13801. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c01403>.
- [8] Shirkavand, Afshan, M. Ismail Zibae, Application of graphene nanosensors in DNA sequencing, *Laser in medicine.* 12 (2015) 16–25.
- [9] Moghadam, Fatemeh, Mohajerani, Ezzeddin, Shirkavand, Afshan, Visible plasmonic superabsorber based on silver nano-island with biosensing capability, *Laser in medicine.* 16 (2019) 11–17.
- [10] M.R. Razzaghi, M.H. Ghazimoradi, S. Afzali, E. Kamani, E. Mohajerani, A. Shirkavand, S. Farivar, Effect of a Low-Level Laser on Liposomal Doxorubicin Efficacy in a Melanoma Cell Line, *J. Lasers Med. Sci.* 12 (2021).
- [11] M.S. Ghorashi, M. Pedroni, Chapter 3 - Visible-NIR luminescent nanomaterials for cancer diagnostic applications, in: M. Khafaji, O.B.T.-E.W.-B.C.D. and T. Bavi (Eds.), Academic Press, 2023: pp. 89–150. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99628-0.00004-6>.
- [12] P. Gholami, A. Khataee, R.D.C. Soltani, A. Bhatnagar, A review on carbon-based materials for heterogeneous sonocatalysis: Fundamentals, properties and applications, *Ultrason. Sonochem.* 58 (2019) 104681. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104681>.
- [13] Y. Vasseghian, E.-N. Dragoi, F. Almomani, V.T. Le, A comprehensive review on MXenes as new nanomaterials for degradation of hazardous pollutants: Deployment as heterogeneous sonocatalysis, *Chemosphere.* 287 (2022) 132387. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132387>.
- [14] S. Chakma, V.S. Moholkar, Synthesis of bi-metallic oxides nanotubes for fast removal of dye using adsorption and sonocatalysis process, *J. Ind. Eng. Chem.* 37 (2016) 84–89. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.03.009>.
- [15] S. Ahmadi, A. Rahdar, C.A. Igwegbe, S. Mortazavi-Derazkola, A.M. Banach, S. Rahdar, A.K. Singh, S. Rodriguez-Couto, G.Z. Kyzas, Praseodymium-doped cadmium tungstate (CdWO₄) nanoparticles for dye degradation with sonocatalytic process, *Polyhedron.* 190 (2020) 114792. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114792>.
- [16] K.S. Suslick, Sonochemistry, *Science* (80-.). 247 (1990) 1439–1445.
- [17] Z. Wu, F.J. Yuste-Córdoba, P. Cintas, Z. Wu, L. Boffa, S. Mantegna, G. Cravotto, Effects of ultrasonic and hydrodynamic cavitation on the treatment of cork wastewater by flocculation and Fenton processes, *Ultrason. Sonochem.* 40 (2018) 3–8. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.04.016>.

- [18] R.J. Wood, J. Lee, M.J. Bussemaker, A parametric review of sonochemistry: Control and augmentation of sonochemical activity in aqueous solutions, *Ultrason. Sonochem.* 38 (2017) 351–370. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.03.030>.
- [19] R. Balachandran, Z. Patterson, P. Deymier, S.A. Snyder, M. Keswani, Understanding acoustic cavitation for sonolytic degradation of p-cresol as a model contaminant, *Chemosphere.* 147 (2016) 52–59. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.066>.
- [20] P. Qiu, B. Park, J. Choi, B. Thokchom, A.B. Pandit, J. Khim, A review on heterogeneous sonocatalyst for treatment of organic pollutants in aqueous phase based on catalytic mechanism, *Ultrason. Sonochem.* 45 (2018) 29–49. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.03.003>.
- [21] N.N. Mahamuni, Y.G. Adewuyi, Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation, *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 990–1003. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.09.005>.
- [22] Y.G. Adewuyi, Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 4681–4715. <https://doi.org/10.1021/ie010096l>.
- [23] A. Khataee, R. Honarnezhad, M. Fathinia, Degradation of sodium isopropyl xanthate from aqueous solution using sonocatalytic process in the presence of chalcocite nanoparticles: Insights into the degradation mechanism and phyto-toxicity impacts, *J. Environ. Manage.* 211 (2018) 225–237. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.054>.
- [24] A.O. Maksimov, A.M. Kaverin, V.G. Baidakov, Heterogeneous vapor bubble nucleation on a rough surface, *Langmuir.* 29 (2013) 3924–3934.
- [25] R. Pflieger, S.I. Nikitenko, C. Cairós, R. Mettin, Characterization of cavitation bubbles and sonoluminescence, Springer, 2019.
- [26] H. Shima, H. Takahashi, H. Miyauchi, J. Mizuguchi, Instantaneous and complete decomposition of formaldehyde by thermally activated oxide semiconductors, *Mater. Trans.* 52 (2011) 1489–1491.
- [27] M.H. Abdurahman, A.Z. Abdullah, N.F. Shoparwe, A comprehensive review on sonocatalytic, photocatalytic, and sonophotocatalytic processes for the degradation of antibiotics in water: Synergistic mechanism and degradation pathway, *Chem. Eng. J.* 413 (2021) 127412.
- [28] Y.A.J. Al-Hamadani, C. Jung, J.-K. Im, L.K. Boateng, J.R. V Flora, M. Jang, J. Heo, C.M. Park, Y. Yoon, Sonocatalytic degradation coupled with single-walled carbon nanotubes for removal of ibuprofen and sulfamethoxazole, *Chem. Eng. Sci.* 162 (2017) 300–308.
- [29] P. Gholami, L. Dinpazhoh, A. Khataee, A. Hassani, A. Bhatnagar, Facile hydrothermal synthesis of novel Fe-Cu layered double hydroxide/biochar nanocomposite with enhanced sonocatalytic activity for degradation of cefazolin sodium, *J. Hazard. Mater.* 381 (2020) 120742.
- [30] P. Gholami, L. Dinpazhoh, A. Khataee, Y. Orooji, Sonocatalytic activity of biochar-supported ZnO nanorods in degradation of gemifloxacin: synergy study, effect of parameters and phytotoxicity evaluation, *Ultrason. Sonochem.* 55 (2019) 44–56.
- [31] R.D.C. Soltani, M. Mashayekhi, M. Naderi, G. Boczkaj, S. Jorfi, M. Safari, Sonocatalytic degradation of tetracycline antibiotic using zinc oxide nanostructures loaded on nano-cellulose from waste straw as nanosonocatalyst, *Ultrason. Sonochem.* 55 (2019) 117–124.
- [32] A. Khataee, R. Hassandoost, S.R. Pouran, Cerium-substituted magnetite: Fabrication, characterization and sonocatalytic activity assessment, *Ultrason. Sonochem.* 41 (2018) 626–640.
- [33] A. Hassani, A. Khataee, S. Karaca, C. Karaca, P. Gholami, Sonocatalytic degradation of ciprofloxacin using synthesized TiO₂ nanoparticles on montmorillonite, *Ultrason. Sonochem.* 35 (2017) 251–262.
- [34] X. Han, J. Huang, X. Jing, D. Yang, H. Lin, Z. Wang, P. Li, Y. Chen, Oxygen-Deficient Black Titania for Synergistic/Enhanced Sonodynamic and Photoinduced Cancer Therapy at Near Infrared-II Biowindow, *ACS Nano.* 12 (2018) 4545–4555. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b00899>.
- [35] M.S. Ghorashi, A. Hosseinnia, F.A. Hessari, Y. Ganjkanlou, The effect of heat treatment in the reducing atmosphere on the physical properties of TiO₂ thin films prepared by sol-gel method, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 67 (2013) 236–243.

- [36] B. Geng, S. Zhang, X. Yang, W. Shi, P. Li, D. Pan, L. Shen, Cu₂-xO@TiO₂-y Z-scheme heterojunctions for sonodynamic-chemodynamic combined tumor eradication, *Chem. Eng. J.* 435 (2022) 134777. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134777>.
- [37] C.-C. Yang, C.-X. Wang, C.-Y. Kuan, C.-Y. Chi, C.-Y. Chen, Y.-Y. Lin, G.-S. Chen, C.-H. Hou, F.-H. Lin, Using C-doped TiO₂ Nanoparticles as a Novel Sonosensitizer for Cancer Treatment, *Antioxidants*. 9(2020). <https://doi.org/10.3390/antiox9090880>.
- [38] Y. Zhao, J. Liu, M. He, Q. Dong, L. Zhang, Z. Xu, Y. Kang, P. Xue, Platinum–Titania Schottky Junction as Nanosonosensitizer, Glucose Scavenger, and Tumor Microenvironment-Modulator for Promoted Cancer Treatment, *ACS Nano*. 16 (2022) 12118–12133. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c02540>.
- [39] F. Li, Q. Pan, Y. Ling, J. Guo, Y. Huo, C. Xu, M. Xiong, M. Yuan, Z. Cheng, M. Liu, J. Lin, Gold–Titanium dioxide heterojunction for enhanced sonodynamic mediated biofilm eradication and peri-implant infection treatment, *Chem. Eng. J.* 460 (2023) 141791. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141791>
- [40] A.T.O. Dal’Toé, G.L. Colpani, N. Padoin, M.A. Fiori, C. Soares, Lanthanum doped titania decorated with silver plasmonic nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under UV-visible light, *Appl. Surf. Sci.* 441 (2018) 1057–1071. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.291>.
- [41] R. Hassandoost, A. Kotb, Z. Movafagh, M. Esmat, R. Guegan, S. Endo, W. Jevasuwan, N. Fukata, Y. Sugahara, A. Khataee, Y. Yamauchi, Y. Ide, E. Doustkhah, Nanoarchitecturing bimetallic manganese cobaltite spinels for sonocatalytic degradation of oxytetracycline, *Chem. Eng. J.* 431 (2022) 133851. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133851>
- [42] S. Haddadi, A. Khataee, S. Arefi-Oskoui, B. Vahid, Y. Orooji, Y. Yoon, Titanium-based MAX-phase with sonocatalytic activity for degradation of oxytetracycline antibiotic, *Ultrason. Sonochem.* 92 (2023) 106255. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.106255>.
- [43] L. Xu, X.-Q. Wu, C.-Y. Li, N.-P. Liu, H.-L. An, W.-T. Ju, W. Lu, B. Liu, X.-F. Wang, Y. Wang, X. Wang, Sonocatalytic degradation of tetracycline by BiOBr/FeWO₄ nanomaterials and enhancement of sonocatalytic effect, *J. Clean. Prod.* 394 (2023) 136275. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136275>.
- [44] N. Yousef Tizhoosh, A. Khataee, R. Hassandoost, R. Darvishi Cheshmeh Soltani, E. Doustkhah, Ultrasound-engineered synthesis of WS₂@CeO₂ heterostructure for sonocatalytic degradation of tylosin, *Ultrason. Sonochem.* 67 (2020) 105114. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105114>.
- [45] M. Hoseini, G.H. Safari, H. Kamani, J. Jaafari, M. Ghanbarain, A.H. Mahvi, Sonocatalytic degradation of tetracycline antibiotic in aqueous solution by sonocatalysis, *Toxicol. Environ. Chem.* 95 (2013) 1680–1689.
- [46] A.K. Subramani, P. Rani, P.-H. Wang, B.-Y. Chen, S. Mohan, C.-T. Chang, Performance assessment of the combined treatment for oxytetracycline antibiotics removal by sonocatalysis and degradation using *Pseudomonas aeruginosa*, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103215.
- [47] S. Dehghan, B. Kakavandi, R.R. Kalantary, Heterogeneous sonocatalytic degradation of amoxicillin using ZnO@ Fe₃O₄ magnetic nanocomposite: influential factors, reusability and mechanisms, *J. Mol. Liq.* 264 (2018) 98–109.
- [48] S.-B. Hu, L. Li, M.-Y. Luo, Y.-F. Yun, C.-T. Chang, Aqueous norfloxacin sonocatalytic degradation with multilayer flower-like ZnO in the presence of peroxydisulfate, *Ultrason. Sonochem.* 38 (2017) 446–454.
- [49] H. Zhang, J. Qiao, G. Li, S. Li, G. Wang, J. Wang, Y. Song, Preparation of Ce⁴⁺-doped BaZrO₃ by hydrothermal method and application in dual-frequent sonocatalytic degradation of norfloxacin in aqueous solution, *Ultrason. Sonochem.* 42 (2018) 356–367.
- [50] L.P. Vega, G.A. Peñuela, High frequency sonochemical degradation of benzophenone-3 in water, *J. Environ. Eng.* 144 (2018) 4018058.
- [51] A. Yazdani, M.H. Sayadi, Sonochemical degradation of azithromycin in aqueous solution, *Environ. Heal. Eng. Manag. J.* 5 (2018) 85–92.
- [52] C. Petrier, M.-F. Lamy, A. Francony, A. Benahcene, B. David, V. Renaudin, N. Gondrexon, Sonochemical Degradation of Phenol in Dilute Aqueous Solutions: Comparison of the Reaction Rates at 20 and 487 kHz, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 10514–10520. <https://doi.org/10.1021/j100092a021>.

- [53] M. Harrabi, H.B. Ammar, K. Mbarki, I. Naifar, C. Yaiche, F. Aloulou, B. Elleuch, Ultrasonic power improvement of flumequine degradation effectiveness in aqueous solution via direct and indirect action of mechanical acoustic wave, *Ultrason. Sonochem.* 48 (2018) 517–522.
- [54] Y. He, Z. Ma, L.B. Junior, Distinctive binary g-C₃N₄/MoS₂ heterojunctions with highly efficient ultrasonic catalytic degradation for levofloxacin and methyleneblue, *Ceram. Int.* 46(2020)12364–12372.
- [55] A. Khataee, S. Fathinia, M. Fathinia, Production of pyrite nanoparticles using high energy planetary ball milling for sonocatalytic degradation of sulfasalazine, *Ultrason. Sonochem.* 34 (2017) 904–915.
- [56] A. Mirzaei, F. Haghighat, Z. Chen, L. Yerushalmi, Sonocatalytic removal of ampicillin by Zn (OH) F: Effect of operating parameters, toxicological evaluation and by-products identification, *J. Hazard. Mater.* 375 (2019) 86–95.