لیزر در پزشکی 1401/ دوره 20 / شماره (2) / صفحات46-31

مقاله مروری

تخریب سونوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک‌ها به وسیله نانوذرات

افشان شیرکوند[1]

مریم‌السادات قرشی[2*]

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 : مریم‌السادات قرشی

پست الکترونیکی :
maryam.ghorashi@gmail.com

شماره تماس : 66462915-021

چکیده

اهداف: امروزه وجود آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط زیست به‌صورت فزاینده‌ای باعث ایجاد نگرانی شده است. آلودگی آنتی‌بیوتیکی در محیط زیست منجربه تشکیل ژن‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک و باکتری‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک می‌شود. تخلیه پساب‌های بیمارستانی، صنایع، کشاورزی و محلی، مسیر اصلی ورود آنتی‌بیوتیک به محیط زیست محسوب می‌شوند. مطالعات نشان می‌دهد که فرآیندهای متداول تصفیه آب برای ازبین‌بردن این ترکیبات قطبی که عمدتاً محلول در آب و غیر فرار و زیست تخریب‌ناپذیر هستند، طراحی نشده‌اند و کارآمد نیستند. محققین زیادی برای تخریب این آلودگی‌ها به تکنولوژی‌های مختلفی بر پایه منابع وافی و انرژی پاک مانند فتوکاتالیزوری، فتو – فنتون ، UV-H2O2، ازنی‌کردن ، تجزیه به وسیله امواج صوتی و سونوکاتالیزوری توجه کرده‌اند. هرچند آب آلوده در بسیاری مناطق بسیار غلیظ و کدر است که نور به سختی می‌تواند به آب آلوده نفوذ کند و قابلیت فتوکاتالیزوری را محدود می‌کند. سونوکاتالیزوری بر پایه نیمه‌هادی‌ها مزایای بسیاری در کاربردهای از تخریب آنتی‌بیوتیک‌ها دارد. زیرا موج فراصوت می‌تواند در هر محیط آبی به خوبی پخش شود و اثر سونوکاتالیستی را ایفا کند. اثربخشی فرایند سونوکاتالیستی به فاکتورهایی مانند زمان تابش‌دهی، دوز فتوکاتالیست، pH و... مرتبط است. نیمه‌هادی‌هایی مانند TiO2، ZnO، SnO2و ZrO2 در فرایندهای سونوکاتالیستی به دلیل قابلیت ارتقای الکترون نوار ظرفیت به نوار هدایت، به جاگذاشتن حفره و تولید رادیکال‌های آزاد برای اکسیداسیون ترکیبات آلی شرکت می‌کنند. در این مقاله سعی می‌شود تا مروری بر کاربردهای سونوکاتالیستی نانوذرات در تخریب آنتی‌بیوتیک‌ها ارائه شود.

واژه‌های کلیدی: آلودگی آنتی‌بیوتیکی، سونوکاتالیست، کاویتاسیون، 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 گفته است. هر چند، زمان طولانی مورد نیاز برای انجام فرایند و اثربخشی پایین آن به‌دلیل 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 کارامد 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 صوتی[1] تسهیل کند و منجربه 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 زمان‌بندی‌نشده 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 انعقاد[2]، جذب، لخته‌سازی[3]، روش های فراوری بیولوژیکی و... در عمل مورد استفاده قرار گرفته‌اند [4]. هرچند، 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 منجربه 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 فراصوت[4] در محیط آبی دارد. سونوکاتالیزوری همچنین توجه بسیاری از محققین را به‌دلیل سازگاربودن با محیط زیست، هزینه پایین و عدم تشکیل لجن به خود جلب کرده است [6].

نانومواد به‌واسطه خواص فیزیکی و شیمیایی منحصربه‌فرد 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 به‌دلیل 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 موثری در سونوکاتالیزوری مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

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

[1]. Sonolysis
[2]. Coagulation
[3]. Flocculation
[4]. Acoustic cavitation

مکانیسم فرآیند سونوکاتالیستی

فرایند تجزیه به وسیله امواج صوتی[1] 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 (OH˙) و هیدروژن (H˙) به‌وسیله تجزیه آب و اکسیژن تشکیل می‌شود. این رادیکال‌ها می‌توانند سرسخت‌ترین ترکیبات را اکسید کنند و H2O2 تولید کنند. هرچند، کاربرد تجزیه به‌وسیله امواج صوتی منجربه نرخ تخریب ضعیف آلودگی‌های آلی می‌شوند و نیز تخریب کامل به ندرت اتفاق می‌افتد. برای غلبه بر محدودیت‌های ذکرشده، 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 منجربه بهبود تخریب ترکیبات آلی می‌شود افزایش می‌دهد. علاوه‌براین، وجود نانوذرات به‌عنوان 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 H2O2 را بهبود می‌بخشد و مقدار رادیکال‌های آزاد تولیدشده در اثر تخریب آلودگی‌ها را افزایش می‌دهد [15].

در سیستم‌های سونوکاتالیستی، رادیکال‌های OH 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 بهبودیافته یافته توسط امواج فراصوت.

(2) تجزیه تحت امواج صوتی بهبود یافته توسط کاتالیست.

در تلاش برای روشن‌شدن اثرات امواج فراصوت بر کاتالیزوری ناهمگن، افزایش پراکندگی به‌عنوان 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 کاویتاسیون[3] و میکروجت‌های آشفته موضعی[4]، می‌تواند منجربه 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، فعال‌کردن کاتالیزور و فعال نگه‌داشتن آن در طول تجزیه آنتی‌بیوتیک بسیار مهم است. فراصوت می‌تواند انتقال جرم، فعال‌سازی کاتالیزور و تولید غلظت‌های ROS بالاتر را بهبود بخشد، به‌عنوان مثال، در واکنش‌های فنتون[5][17]. ترکیبات آلی فلزی اغلب برای کاتالیزوری همگن واکنش‌های مختلف استفاده می‌شوند. ترکیب آلی فلزی آغازین، بااین‌حال، اغلب تا زمانی که لیگاندهای متصل به فلز (مانند مونوکسیدکربن) را از دست بدهند از نظر کاتالیستی غیرفعال هستند. فراصوت می‌تواند منجربه تجزیه لیگاند شود و شروع فرایند کاتالیستی همگن را با فراصوت عملی سازد [18].

اثربخشی واکنش‌های شیمیایی فراصوت ناشی از در هم فروریختگی[6] حفرات کاویتاسیون تولیدشده 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 منجربه وقوع پدیده‌ای به نام کاویتاسیون شود که شامل هسته‌زایی، تشکیل، رشد و درهم‌فروریختگی شدید حفرات می‌شود.

وقوع کاویتاسیون می تواند به دو گروه پایدار و گذرا دسته‌بندی شود. هر دو گروه دمای بسیار متمرکز حدود 4000 k و فشارهای بیش‌از 1000 atm را تولید می‌کند. انرژی این رویداد به‌شدت 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 به‌وسیله فرکانس تعیین می‌شود. در فرکانس‌های پایین‌تر،

[1]. Sonolysis
[2]. Reactive oxygen species
[3]. Shockwave cavitation
[4]. Local turbulent microjets
[5]. Fenton reactions
[6]. Collapse

دوره زمانی توسعه حفرات در فرایند کاویتاسیون طولانی‌تر است که باعث وقوع کاویتاسیون کمتر ولی با اندازه بزرگتری در زمان مشابه نسبت به فرکانس‌های بالاتر می‌شوند که به‌دلیل سیکل تغییر سریع، وقوع کاویتاسیون بیشتر ولی اندازه حفرات کوچکتر هستند.

احتمال ایجاد کاویتاسیون‌گذاری[1] شدیدتر در زمان وقوع کاویتاسیون محتمل است. وقوع کاویتاسیون پایدار[2] در فرکانس‌های بالا نسبت به کاویتاسیون گذرا بیشتر است که در آن حفرات بین حالت رشد و انحطاط به‌صورت تناوبی نوسان دارند. کاویتاسیون گذرا دماهای بالایی را تولید می‌کند که برای تجزیه ترکیبات آلی آب گریز فرار مناسب است. برخلاف ترکیب‌های آب‌دوست و غیرفرار که به‌صورت مستقیم به‌وسیله کاویتاسیون اکسید نمی‌شوند [20].

اکسیداسیون آلودگی‌های آلی با استفاده از تخریب با امواج صوتی، بر اثر پیرولیز و حمله رادیکال‌های آزاد اتفاق می‌افتد. در کنار ایجاد حرارت، درهم فروریختگی شدید کاویتاسیون منجربه تولید رادیکال هیدروکسیل با طول عمر کوتاه می‌شود، که ترکیبات آلی را به‌وسیله اکسیداسیون تخریب می‌کند. کاربرد امواج فراصوت به تنهایی برای دستیابی به نرخ تخریب سریع معمولاً نیازمند مقدار زیادی انرژی است، به‌دلیل اینکه اتلاف انرژی زیاد بر اثر تلفات گرمایی (50% <) از وقوع فرایند فراصوت جلوگیری می‌کند [21].

در چند سال گذشته، تلاش‌های زیادی برای اعمال تابش فراصوت تحت عنوان سونوکاتالیزوری انجام شده است تا بر این محدودیت‌ها غلبه کند و قابلیت آن را گسترش دهد. کاتالیست مکان‌های فعال بیشتری را برای پدیده کاویتاسیون فراهم می‌کند که مقادیر بیشتری از رادیکال‌های واکنش‌پذیر را تولید می‌کند. این رادیکال‌ها عموماً بازترکیب می‌شوند تا H2O، H2O2، HO•2 و O2-را تولید کنند [22].

علاوه‌براین، رادیکال‌هایی که درحین فرایند سونوکاتالیستی تشکیل می‌شوند اصولاً مسئول فرایند تخریب هستند. تا کنون، سه مکانیسم اصلی در مقالات گزارش شده‌اند که بر عملکرد سونوکاتالیستی حاکم هستند (شکل 1) [23]. حضور ذرات نیمه‌هادی، هسته‌زایی غیرهمگن را افزایش می‌دهند و منجربه تشکیل ترجیحی حفرات بر روی هسته در سطح جامد یا مرزهای فازی می‌شود، که تعداد رویدادهای کاویتاسیون و رادیکال‌های آزاد (• OH) را افزایش می‌دهد. علاوه‌براین، هسته‌زایی غیرهمگن نسبت به کاویتاسیون همگن عملی‌تر است. بر روی فصل مشترک‌ها، موانع هسته‌زایی ترمودینامیکی نسبت به حجم معمولاً کمتر هستند و مسئول وقوع هسته‌زایی سطحی هستند [24].

مکانیسم دیگری که در اثر حضور نانوذرات ایجاد می‌شود، فتوکاتالیزوری است. نورتابی ایجادشده به‌وسیله امواج فراصوت پدیده‌ای است که در آن درهم فروریختگی حفرات ایجادشده در اثر کاویتاسیون، نور منتشر می‌کند. نور منتشرشده محدوده طول موج وسیعی (200- nm 700) است و شدت نسبتاً بالایی را دربرمی‌گیرد [25]. در این رابطه، وقتی یک کاتالیست نیمه‌هادی در یک فرایند فراصوت که کاویتاسیون را تولید می‌کند، وارد شود، انرژی نور نورتابی صوتی بیشتر از گاف انرژی نیمه‌هادی می‌تواند آن را تهییج کند تا الکترون‌ها را از نوار ظرفیت به نوار هدایت ارتقا دهد. این الکترون‌ها منجربه تشکیل حفرات در نوار ظرفیت می‌شوند. جفت‌های الکترون – حفره تولیدشده به‌وسیله نور سپس با اکسیدان‌های موجود واکنش می‌دهند تا رادیکال‌های آزاد را تشکیل دهند.

مکانیسم کاتالیزوری گرمایی نیز عامل تأثیرگذار دیگر در حضور نانوذرات است. براساس تئوری نقاط داغ، دمای بالای موضعی می‌تواند منجربه تهییج دمایی نیمه‌هادی شود که می‌تواند در تولید الکترون - حفره نقش داشته باشد. مطالعات زیادی احتمال تهییج نیمه‌هادی‌ها را در دماهای بالا برای تولید جفت‌های الکترون – حفره نشان داده‌اند. برای مثال TiO2 در دمای اتاق فعالیت کاتالیستی نشان نمی‌دهد ولی فعالیت کاتالیستی آن وقتی دمای آن تا 350-500 C° افزایش یابد، بسیار بهبود می‌یابد. این تهییج به تولید تعداد زیادی حفرات اکسیدکننده ایجادشده به‌وسیله تهییج گرمایی نیمه‌هادی نسبت داده می‌شود [26].

شکل 1. نقش کاویتاسیون حفرات در فرایند تجزیه به کم امواج صوتی و سونوکاتالیزوری که شامل مکانیسم‌های هسته‌زایی غیرهمگن، نورتابی ایجادشده به‌وسیله اموج مافوق صوت و کاتالیزوری گرمایی می‌شود [27].

[1]. Transient cavitation
[2]. Stable cavitation

توسعه نانوسونوکاتالیست‌ها برای تجزیه آنتی‌بیوتیک‌ها

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

تا به امروز، بسیاری از کاتالیزورها، ازجمله نانولوله‌های کربنی تک جداره[28](SWNTs)، نانوکامپوزیت‌های هیدروکسیددوگانه‌لایه‌ای-Fe /Cu نانوکامپوزیت‌های زغال زیستی [29] (Fe-Cu-LDH/biochar)، نانومیله‌های ZnO ساپورت‌شده با زغال زیستی [30] (ZnO -biochar)، نانوساختارهای ZnO بارگذاری‌شده روی نانو سلولز[31] (ZnO/NC)، مگنتیت جایگزین‌شده با یون‌های سریم[32] (CeO2/Fe3O4)، تیتانیا تثبیت‌شده بر روی مونت موریلونیت [33] و غیره برای تجزیه سونوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک‌ها سنتز شده‌اند. علاوه‌براین، به تازگی نیمه‌هادی‌هایی مانند پودر Ni، Ni اسفنجی ، Pd یا Pt 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 TiO2 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 حتی‌الامکان استفاده از نور خوشید برمی‌گردد.

اکسید تیتانیوم خواص عالی فوتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی دارد. روش‌های مختلفی توسعه پیدا کرده است تا بازدهی کوانتوم نانوذرات TiO2 رایج ، را بهبود بخشد، مانند تشکیل لایه سطحی دچار کمبود اکسیژن [34,35]، ترکیب با نیمه‌هادی‌ها [36]، واردکردن آلاینده‌ها در ساختار تیتانیوم دی‌اکسید [7,37]، ترکیب با فلزات نجیب مانند Pt، Au و Ag برای غلبه بر بازترکیب حاملین بار [38-40].

حسنی و همکارانش [33] نانوکامپوزیت /TiO2مونتموریلونیت (TiO2/MMT) را به‌عنوان سونوکاتالیست با تثبیت TiO2 سنتزشده بر روی سطح مونتموریلونیت سنتز کردند (شکل 2). نمونه‌های TiO2 و TiO2/MMT سنتزشده به‌عنوان کاتالیزور برای تجزیه سونوکاتالیستی سیپروفلوکساسین استفاده شدند. عملکرد TiO2/MMT بیشتر از نمونه TiO2 خالص در فراوری محلول سیپروفلوکساسین بود. راندمان تخریب سیپروفلوکساسین توسط فرآیند سونوکاتالیستی تحت تأثیر pH محلول، دوز کاتالیزور، غلظت اولیه سیپروفلوکساسین و توان فراصوت بود. تخریب سونوکاتالیستی سیپروفلوکساسین در حضور TiO2 وابسته به رادیکال‌های $OH^{\cdot}$ است که می‌توان با مکانیسم نورتابی صوتی و نقاط داغ توضیح داد. تولید حباب‌های کاویتاسیون را می‌توان با هسته‌زایی ناهمگن ایجاد نقاط داغ در سوسپانسیون، که منجربه تفکیک آب و تولید رادیکال‌های $OH^{\bullet}$ می‌شود، افزایش داد (معادله (1)). علاوه‌براین، نورتابی صوتی شامل نور شدید ماوراء بنفش – مرئی است که می‌تواند TiO2 را تحریک کند تا به‌عنوان یک فوتوکاتالیست در حین اعمال امواج فراصوت عمل کند.

$$H2O \rightarrow H^{\cdot} + {}^{\cdot}OH \qquad (1)$$

علاوه‌براین، تثبیت نانوذرات TiO2 روی سطح MMT به‌دلیل افزایش جدایش الکترون از حفره و مساحت سطح گسترده، سونوکاتالیست می‌تواند منجربه افزایش راندمان تخریب سیپروفلوکسیساسین شود. زمانی که مساحت سطح افزایش می‌یابد، مکان‌های فعال‌تری برای جذب وجود خواهد داشت که می‌تواند احتمال برهمکنش مولکول‌های $OH^{\cdot}$ و سیپروفلوکسیساسین را افزایش دهد.

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

شکل 2: نانوذرات TiO2 به‌منظور افزایش فعالیت سونوکاتالیستی خود برای حذف مولکول‌های سیپروفلوکساسین از محلول آبی ازطریق فرآیند سونوکاتالیستی، سنتز و بر روی سطح MMT تثبیت شدند [33].

جدول 1: خلاصه‌ای از تحقیقات انجام‌شده بر روی کاربرد نانوذرات به‌عنوان سونوکاتالیست برای تخریب آنتی‌بیوتیک‌های مختلف
Oxytetracyclin -1 Tetracyclin -2 Tylosin -3 Amoxicilin -4 Norfoxacin -5 sulfamethoxazole -6

آنتی‌بیوتیک	کاتالیست	شرایط امواج فراصوت	شرایط آزمایشگاهی	یافته‌های مهم	مرجع
اکسی‌تتراسیکلین[1] (OTC)	Bimettalic manganese cobaltite spinels	حمام فراصوت (فرکانس 40 kHz، توان 300W، حجم واکنش 100ml)	غلظت 10 mg/L TOC؛ دوز کاتالیست 0/0-1/5 g/L	سه مورفولوژی اسپینل کبالتیت 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.	[41]
اکسی‌تتراسیکلین (OTC)	Ti_2SnC MAX	حمام فراصوت (فرکانس 36 kHz، توان 400W، حجم واکنش 100ml)	غلظت 10- 40mg/L TOC؛ دوز کاتالیست 25/25 g/L- 0/1؛ pH: 4-10	راندمان تخریب نهایی 100% تحت شرایط عملیاتی مطلوب در مدت 2 ساعت به دست آمد.	[42]
تتراسیکلین (TC)[2]	**$BiOBr/FeWO_4$ و $K_2S_2O_8$**	حمام فراصوت (فرکانس 50 kHz، توان 200- W 500، حجم واکنش 20 ml)	غلظت 15-55 mg/L TC؛ دوز کاتالیست 5-25 mg	نانومواد **$BiOBr/FeWO_4$** با هتروجانکشن طرح S با روش هیدروترمال دو مرحله‌ای سنتز شدند و با $K_2S_2O_8$برای انجام تجزیه سونوکاتالیستی تتراسایکلین (TC) ترکیب شدند و نسبت حذف TC می تواند در عرض 30 دقیقه به 92% برسد.	[43]
تایلوزین (TYL)[3]	**$WS_2@CeO_2$**	سونوراکتور (فرکانس 40 kHz، توان 300W، حجم واکنش 100 ml)	دما 2 ℃؛ غلظت 0- mg/L TC 120؛ دوز کاتالیست 250-1000 mg/L	براساس نتایج اولیه، WS_2/CeO_2به‌عنوان یک جاذب کارآمد برای جداسازی مولکول‌های TYL عمل نکرد . علاوه‌براین، فراصوت تنها به‌دلیل تولید مقادیر کم OH به اندازه کافی، قادر به شکستن ساختار TYL نبود.	[44]
تتراسیکلین (TC)	TiO_2و H_2O_2	حمام فراصوت، (فرکانس 35 kHz؛ توان 500 W؛ حجم واکنش 200 ml)	دما 25 ℃؛ غلظت 25 mg/L TC؛ غلظت 25mg/L TiO_2؛ غلظت 100 mg/L H_2O_2؛ pH: 5/5-6/5	تخریب TC تحت تابش امواج مافوق صوت به تنهایی ناچیز است، ولی نرخ تخریب با افزودن TiO_2 افزایش یافت. هر چند، اضافه‌کردن H_2O_2 با US و TiO_2 منجر به تخریب کامل TC بعد از 75 min شد.	[45]

آنتی‌بیوتیک	کاتالیست	شرایط امواج فراصوت	شرایط آزمایشگاهی	یافته‌های مهم	مرجع
آنتی‌بیوتیک	کاتالیست	شرایط امواج فراصوت	شرایط آزمایشگاهی	یافته‌های مهم	مرجع
سیپروفلوکساسین (CIP)	TiO_2/ مونتموریلونایت (TiO_2/MMT)	حمام فراصوت، (فرکانس 35 kHz؛ توان 650 W؛ حجم واکنش 250 ml)	غلظت CIP 10 mg/L؛ دوز کاتالیست 0/2 g/l؛ PH: 6	بازدهی تخریب بدست‌آمده به‌وسیله فرایند US/TiO_2/ مونت موریلونایت نسبت به نمونه TiO_2 بیشتر بود. این مسئله به کاهش اندازه نانوذرات TiO_2 ازطریق فرایند ثابت‌سازی و نقش MMT به‌عنوان پذیرنده الکترون در ساختار TiO_2/MMT نسبت داده می‌شود.	[33]
اکسی تتراسیکلین (OTC)	ZnO	حمام فراصوت؛ (فرکانس 20 kHz؛ توان 200 W)	غلظت OTC 2 ppm؛ دوز کاتالیست 3 g/L؛ غلظت پراکسی دی‌سولفات 1 g/L؛ pH: 7؛ دما 55 ℃	بازدهی تخریب تقریباً 99 % بعد از 60 دقیقه واکنش بود.	[46]
آموکسی سیلین[4] (AMX)	ZnO/Fe_3O_4	پروب فراصوت (فرکانس 20kHz؛ 50-70 W؛ حجم واکنش 250 ml)	دما 25 C؛ دوز کاتالیست g/L 1/2 -0/2؛ غلظت AMX 10-100 mg/L؛ pH: 3-11؛ زمان 120 دقیقه	تنها 9 % تخریب AMX با US به تنهایی بعد از 120 دقیقه بدست آمد. برای تست جذب، عملکرد بهتر ZnO/Fe_3O_4 در مقایسه با نانوذرات ZnO و Fe_3O_4 بدست آمد. با بازدهی تخریب 90 % در ترکیب US با ZnO/Fe_3O_4 به دست آمد که به تولید بالاتر رادیکال‌های واکنش پذیر نسبت داده می‌شود.	[47]
نورفلوکساسین[5] (NF)	ZnO/peroxydi sulfate	حمام فراصوت (فرکانس 40 kHz؛ توان 200 W؛ حجم واکنش 150 ml)	غلظت NF 2 mg/L؛ دوز کاتالیست $Na_2S_2O_8$ 0/3 g/L؛ pH: 7/5؛ 0/1 g/L	بازدهی امواج US به تنهایی 6/4 % بود . هر چند، تخریب 47/5 % با بازدهی جذب 19/2 % بدست آمد. در حضور $Na_2S_2O_8$ بازدهی تخریب 66/8 % بدست آمد که 1/4 برابر فرایند US/ZnO بود.	[48]
نورفلوکساسین (NF)	آلاییده $BaZrO_3$ با Ce^{4+}	پروب فراصوت (فرکانس 2kHz و 40؛ 50 W؛ حجم واکنش 100 ml)	دما 25 ℃؛ غلظت NF 10 mg/L؛ دوز کاتالیست 1 g/L؛ 7/5 pH:	تخریب سونوکاتالیستی دو فرکانسی بیشتر از تک فرکانسی است. در حدود 37، 61/3 و 70 % برای به ترتیب 25، 40 و 25+40 kHz است.	[49]
سولفامتوکسازول[6] (SMX)	نانولوله کربنی تک جداره (SWCNTs)	مبدل مافوق صوت (فرکانس 1000 kHz؛ توان 180 W)	غلظت SMX 45 mg/L؛ 3/5 pH:	نرخ تخریب SMX تحت US/SWCNTs (92 %) نسبت به مافوق صوت به تنهایی (70 %) و واکنش جذب SWCNTs (48 %) بیشتر بود.	[28]

زو[1] همکارانش [43] نانومواد BiOBr/FeWO4 با هتروجانکشن طرح S [2] با روش هیدروترمال دومرحله‌ای سنتز کردند و با K2S2O8 برای انجام تجزیه سونوکاتالیستی تتراسایکلین (TC) ترکیب شدند. تحت شرایط آزمایشی بهینه غلظت اولیه TC برابر 45 میلی‌گرم 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 15٪، نتایج آزمایش نشان داد که سونوکاتالیست BiOBr/FeWO4، TC را در حدود 86% حذف کرد. K2S2O8 برای افزایش کارآمد عملکرد سونوکاتالیستی BiOBr/FeWO4 تأیید شد و نسبت حذف TC می‌تواند 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-Man[3] و TEA[4] و Vc[5] 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 نشان‌دهنده آن است که ROS تولیدشده نقش مهمی در تخریب سونوکاتالیستی ایفا می‌کند.

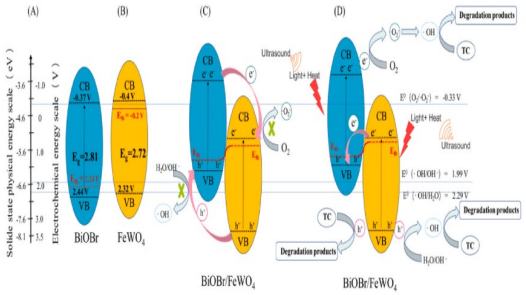
TC D-Man و N2 روبشگرهای·OH و -O2·بودند. نسبت حذف TC با 0/4 مول در لیتر D-man به 42% کاهش یافت. هنگامی که N2 اضافی به واکنش وارد شد، نسبت حذف TC کمی به 80% کاهش یافت. این نتایج نشان داد که ·OH و -O2· گونه‌های واکنش‌پذیر اکسیژن مهم در فرآیند حذف سونوکاتالیستی TC بودند. TEA روبشگر +h بود، نسبت حذف TC به میزان 0.1 مول بر لیتر TEA به 17% کاهش یافت که نشان می‌دهد +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 حوزه‌های فیزیک 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 فیزیک حالت جامد با اختلاف انرژی 1 ولت در ناحیه الکتروشیمیایی یکسان است. تحت الکترود هیدروژن 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 الکترود هیدروژن 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- تولیدشده توسط گرمای عکس BiOBr در شکل 3(C) می‌تواند به باند هدایت FeWO4 حرکت کند، درحالی‌که +h روی نوار ظرفیتFeWO4 می‌تواند به انرژی ظرفیت BiOBr حرکت کند، که به‌طور موثری +h--e تولیدشده توسط نانوذرات FeWO4/BiOBr را جدا کرد. بااین‌حال، 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. همان‌طورکه در شکل 4(D) نشان داده شده است، e- در نوار ظرفیت FeWO4 به سمت نوار ظرفیت BiOBr مهاجرت کرد، که به‌طور موثری +h--e تولیدشده توسط نانوذرات BiOBr/FeWO4 را جدا کرد [43].

واسطه‌های تخریب احتمالی و مسیرهای تخریب احتمالی TC توسط MS Q-TOF[6] پیشنهاد شد. درنتیجه، سونوکاتالیست BiOBr/FeWO4 سنتزشده دارای فعالیت سونوکاتالیستی، قابلیت استفاده مجدد و پایداری عالی بود که نشان‌دهنده پتانسیل کاربرد خوب آن برای حذف سونوکاتالیستی آلاینده‌های آلی است.

1. Xu
2. Z-scheme heterojunction
3. D-Mannitol
4. triethanolamine
5. Ascorbic acid
6. Quadrupole-Time of Flight Mass Spectrometer

محصولات میانی تولیدشده در دو مسیر تخریب فوق، توسط h+ و OH· اکسید می‌شوند تا درنهایت CO2، H2O، NO3− و NH4+ 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 CO2 معدنی تجزیه شده است. بنابراین در شرایط عملیاتی بهینه، BiOBr4/FeWO/US یک فناوری عالی برای حذف TOC و یک روش موثر برای تخریب کارآمد آلاینده‌های آلی بود [43].



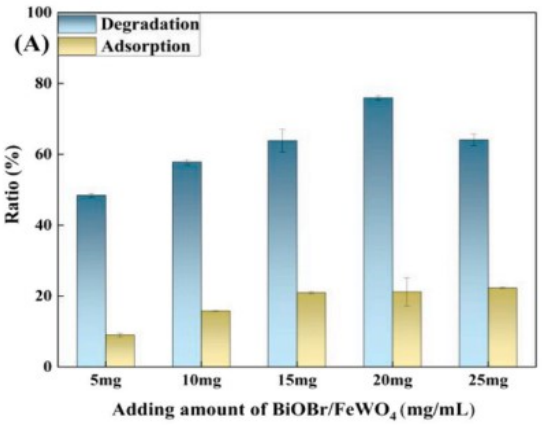
شکل 3. شماتیک مکانیسم سونوکاتالیستی نانوذرات BiOBr/FeWO4 [43].

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 TiO2/MMT از 0/05 تا 2 % بهبود یافت. بالاترین بازدهی تخریب مشاهده‌شده برای TiO2/MMT در دوز 0/1 g/L بود. افزایش بیشتر TiO2/MMT بازدهی تخریب را تحت تأثیر قرار می‌دهد، زیرا آگلومراسیون جزئی TiO2/MMT در غلظت‌های بالاتر منجربه کاهش مؤثر مساحت سطح برای جذب می‌شود [33].

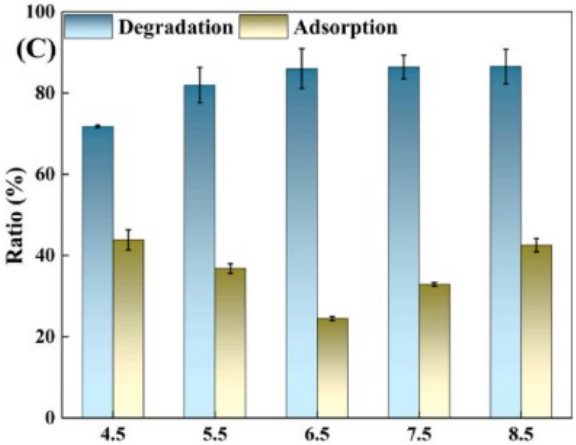
اثرات دوز BiOBr/FeWO4 بر حذف TC در شکل 4 نشان داده شده است. مقادیربه این شرح بود: 5، 10، 15، 20، 25 میلی‌گرم BiOBr/FeWO4 به 20 میلی‌لیتر محلول TC با غلظت 45 میلی‌گرم در لیتر اضافه شد و محلول ثابت به مدت 2 ساعت در حمام سونیکاسیون 500 وات قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش BiOBr/FeWO4، نسبت جذب TC 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 BiOBr/FeWO4 کاهش یافت (زمانی که مقدار اضافه BiOBr/FeWO4 1/0 گرم در لیتر بود، نسبت حذف بهینه TC حدوداً 75% بود). دلیل این پدیده این بود که سایت‌های فعال BiOBr/FeWO4 با افزایش کاتالیست در ابتدا افزایش یافتند. بااین‌حال، با افزایش بیشتر BiOBr/FeWO4، ذرات BiOBr/FeWO4 بتدریج اگلومره می‌شوند که ممکن است مکان‌های فعال یکدیگر را پوشش دهند و مقادیر BiOBr/FeWO4 بیش‌ازحد نیز از انتشار نورتابی صوتی جلوگیری می‌کند. بنابراین، افزودن کاتالیزور اضافی می تواند 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].

مقادیر pH محلول به‌مقدار 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 استغاده از نانوذرات BiOBr/FeWO4 در شکل 5 نشان داده شده است. این بخش از آزمایش به‌صورت زیر تنظیم شد: pH اولیه محلول TC (15 میلی‌گرم در لیتر، 20 میلی‌لیتر) 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 میلی‌گرم 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 می شود. 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. ازآنجایی‌که pH = 6/5 مشابه با محیط خنثی بود و نسبت حذف TC بالاترین بود، pH = 6/5 به‌عنوان مقدار pH بهینه انتخاب شد [43].

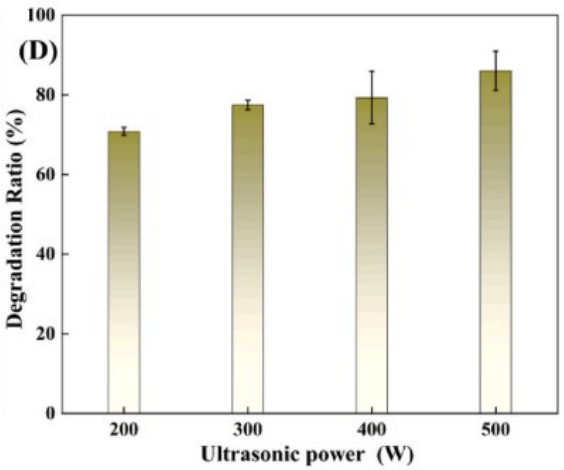


شکل 5. اثر pH (غلظت اولیه TC=45 میلی‌گرم در لیتر، زمان فراصوت = 120 دقیقه، توان فراصوت = 500 وات، دوز کاتالیست = 1 گرم در لیتر) [43].

تخریب آنتی‌بیوتیک به‌وسیله فرایند سونوکاتالیزوری بسیار به غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک بستگی دارد. مطالعات زیادی نشان داده‌اند که افزایش غلظت اولیه بازدهی تخریب را کاهش می‌دهد. این کاهش در نرخ تخریب به‌دلیل آن است که با افزایش غلظت اولیه، آلودگی‌های بیشتری در مکان‌های فعال سطحی کاتالیست جذب می شوند که درنهایت بازدهی تخریب را کاهش می دهند.

فرکانس به‌عنوان یکی از فاکتورهای اصلی در فرایند اکسیداسیون فراصوت عمل می کند. فرکانس بهینه در مورد هر نمونه متفاوت است و به خواص فیزیکی - شیمیایی آنتی‌بیوتیک‌ها وابسته است. هرچند، بازدهی تخریب آنتی‌بیوتیک‌ها 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 MHz 20، زمان سیکل کاهش چگالی به ترتیب 25 µs و 0/025 µs است. حداکثر فشار منفی در فرکانس 20 kHz در مدت زمان µs 12/5 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 میلی‌گرم BiOBr/FeWO4 به محلول TC با غلظت 25 میلی‌گرم 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.



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

تأثیر افزایش دما بر تخریب آنتی‌بیوتیک‌ها ازطریق موارد زیر اعمال می‌شود:

i) شدت کاویتاسیون.

ii) تغییرات در خواص فیزیکی و شیمیایی آنتی‌بیوتیک‌ها.

iii) نوع حفره‌های تشکیل‌شده.

افزایش k1 برای سولفامتوکسازول با افزایش دما (15°C-55) در یک سیستم SWNT/ امواج فراصوت مشاهده شد. مقادیر کم‌انرژی فعال‌سازی ظاهری[1] (7.28 کیلوژول / مول) برای سولفامتوکسازول نشان می‌دهد که تخریب سولفامتوکسازول تحت تأثیر نفوذ است. زیرا سرعت تخریب نشان‌دهنده آن است که مولکول سولفامتوکسازول در محلول به ناحیه فصل مشترک گاز - مایع حرکت می‌کند، جایی که دما و غلظت •OH بالا است [28]. سرعت حذف آزیترومایسین با افزایش دما (20°C-40) در سیستم ZnO/ امواج فراصوت به‌ویژه از دمای 20 به 40 °C افزایش یافت. بااین‌حال، سرعت حذف در دمای 40 تا 60 °C روند کاهش ثابتی پیدا کرد [51].

افزودن گاز نجیب Ar، CCl4، یا H2O2 به سیستم سونوکاتالیستی اغلب می‌تواند نرخ تخریب را افزایش دهد، درحالی‌که وجود روبشگرهای[2] معدنی و آلی عملکرد حذف سونوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک‌ها را سرکوب می‌کند [28,33,45]. علاوه‌براین، مکانیسم‌های تخریب، یعنی برهمکنش‌های بین •OH و آنتی‌بیوتیک‌ها را می‌توان اثبات کرد [28]. به عنوان مثال، حضور اتانول تخریب سولفامتازین را به‌دلیل خاموش‌کردن •OH سرکوب کرد، درحالی‌که افزودن K2S2O8 و H2O2 باعث افزایش نرخ تخریب به‌ترتیب به‌دلیل تشکیل $SO_4^{\cdot-}$ و •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 آنتی‌بیوتیک‌ها به‌دلیل تمیزکردن سطح تحت تابش فراصوت نشان دادند [54]. تحت فراصوت، کاتالیزورها می‌توانند فعالیت کاتالیستی خود را برای حذف آنتی‌بیوتیک برای 4 تا 5 دوره متوالی حفظ کنند [55]. به‌عنوان مثال، بازدهی تخریب آمپی‌سیلین حتی پس از استفاده مجدد از Zn(OH)F برای چهار آزمایش متوالی تنها 5% کاهش یافت [56]. به‌طور مشابه، بازدهی‌های تخریب AMX با ZnO@Fe3O4 و CFZ با نانوکامپوزیت Fe-Cu-LDH/biochar تنها 5 تا 9% پس از پنج دوره متوالی کاهش یافت [29,47].

به‌طورکلی، سونوکاتالیست‌ها می‌تواند به‌طور قابل توجهی بازدهی تخریب آنتی‌بیوتیک‌ها را در مقایسه با کاتالیست یا امواج فراصوت به تنهایی افزایش دهد، اما این فرآیند هنوز هم به مقدار انرژی زیادی نیاز دارد و درحال‌حاضر 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].

[1] Apparent activation energy

[2] Scavenger

[3] Advanced oxidation processes

نتیجه‌گیری

به‌منظور توسعه روش‌های بهتر در حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از آب / پساب، سونوکاتالیست‌ها به‌طور مفصل به‌عنوان یک روش تصفیه نوظهور برای برآوردن نیازهای مختلف طراحی شده‌اند. به‌طورکلی، اثرات هم افزایی سونوکاتالیست براساس بررسی یافته‌های تجربی مطالعات اخیر مثبت و قابل توجه است. سونوکاتالیست‌ها اغلب سرعت حذف بالاتر و زمان واکنش کوتاه‌تری را نسبت به فوتوکاتالیست‌ها نشان می‌دهد. تابش فراصوت با تمیزکردن مداوم سطح کاتالیزوری و همچنین حل مشکلات مربوط به کدورت و تخلخل کاتالیزور، کارایی کاتالیستی را افزایش می‌دهد. فرآیند سونوکاتالیستی سبب بهبود انتقال جرم بین فاز مایع و سطح کاتالیست، تولید رادیکال‌های آزاد بیشتر ($O_2^{\bullet-}$،OH) و هسته‌های اضافی برای تشکیل حباب‌ها در حضور ذرات کاتالیست می‌شود. سونوکاتالیست‌ها یک مشخصه کاویتاسیون منحصربه‌فرد را نیز ارائه می‌دهند که منجربه دماهای بسیار بالا و تولید $OH^{\cdot}$می‌شود. پارامترهای مؤثر بر راندمان حذف، ازجمله دوز کاتالیست، pH، غلظت اولیه و فرکانس، برای ارائه اطلاعات دقیق برای مطالعات بیشتر مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. بااین‌حال، زمان واکنش طولانی و انرژی بالاتر مانع از کاربردهای عملی آن می‌شود. تحقیق در مورد تجزیه سونوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک‌ها بسیار محدود است و مطالعات دقیق‌تری برای حل مسائل فنی که مانع از فرآیند سونوکاتالیستی برای تصفیه فاضلاب واقعی می‌شود مورد نیاز است. حذف همزمان چند آنتی‌بیوتیک و سایر آلاینده‌ها 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.DeSmet,H.VanLangenhove, 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. Pirsaheb, 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 Zibaee, 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. Ganjkhanlou, The effect of heat treatment in the reducing atmosphere on the physical properties of TiO 2 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.