

بهینه سازی تجزیه آنتی بیوتیک سیپروفلاکساسین در فرایند اولتراسونیک/پرسولفات با حضور نانوذره روی صفر ظرفیتی سنتز شده

علیرضا رحمانی^۱، امیر شعبانلو^۱، سمیه اکبری^۲، هادی رضایی وحیدیان^۳، منیره طرلانی آذر^۱، زهرا دارایی^۱، حلیمه الماسی^{۴*}

۱. دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۲- دانشجوی دکترای بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس

۳-دکتری شیمی کاربردی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران، ایران

۴- دانشجوی دکتری بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور، دانشکده بهداشت، اهواز، ایران

چکیده

تاریخ دریافت: 96/04/10

تاریخ پذیرش: 96/05/03

اهداف محصولات دارویی به‌ویژه آنتی‌بیوتیک‌ها از جمله آلاینده‌های نوظدیدی است که به‌دلیل خاصیت تجمع‌ی، آثار سوء مختلف و ایجاد مقاومت‌های دارویی، نگرانی‌های عمده‌ای را در کنترل محیط‌زیست ایجاد کرده است. هدف از این پژوهش بررسی امکان سنجی پتانسیل نانوذرات روی در حذف آنتی‌بیوتیک از محلول‌های آبی بود.

مواد و روش‌ها در این مطالعه تجربی تأثیر پارامترهای مؤثر در فرایند نظیر pH محلول (۱۰/۵۳-۲/۹۷)، غلظت پتاسیم پرسولفات (۱۹۴/۳۳-۱۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) و روی صفر ظرفیتی (۱۲/۷۳-۱۴۷ میلی‌گرم بر لیتر) در مدت زمان ۱۸۰-۰ دقیقه در محفظه‌ای اولتراسونیک بررسی شد. به منظور بهینه‌سازی پارامترها از مدل آماری رویه پاسخ استفاده شد. اندازه‌گیری آنتی‌بیوتیک با ویال‌های COD و دستگاه اسپکتروفتومتری DR-5000 انجام شد.

یافته‌ها نتایج نشان داد pH اولیه محلول مهم‌ترین و تأثیرگذارترین پارامتر در فرایند مذکور است. افزایش غلظت پتاسیم پرسولفات، روی صفر ظرفیتی در نمونه‌های مورد مطالعه سبب افزایش کارایی شد. بهترین کارایی در غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک برابر ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقادیر بهینه پتاسیم پرسولفات، روی صفر ظرفیتی به ترتیب ۱۲۰ و ۱۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در pH برابر ۴/۵ به دست آمد.

نتیجه‌گیری نتایج حاصل از این مطالعه حاکی از کارایی قابل‌قبول فرایند پرسولفات فعال شده با نانوذرات روی صفر ظرفیتی در حضور امواج اولتراسونیک در تجزیه آنتی‌بیوتیک است.

کلیدواژه‌ها:

آنتی‌بیوتیک سیپروفلاکساسین، پرسولفات، محیط‌های آبی، نانوذره روی.

مقدمه

محیط‌های آبی از نگرانی‌های رو به رشد دهه اخیر است [۱].

حضور مواد دارویی، به ویژه آنتی‌بیوتیک‌ها در این مواد، گروه خاصی از میکروآلاینده‌هاست که از منابع

* نویسنده مسئول: حلیمه الماسی

نشانی: ؟؟؟؟

تلفن: ۰۹۱۳۱۸۰۱۸۱۵، دورنگار: ؟؟؟

رایانه: h.almasi14@yahoo.com

شناسه ORCID: حلیمه الماسی 0000-0002-8014-1465، علیرضا رحمانی 0000-0001-8067-3405

مجله علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، دوره ۲۵، شماره ۱، فروردین و اردیبهشت ۱۳۹۷، ص ۲۱-۲۹.

آدرس سایت: <http://jsums.medsab.ac.ir> رایانامه: journal@medsab.ac.ir

شاپای چاپی: ۱۶۰۶-۷۴۸۷

تجزیه می‌کند [۱۰]. در میان روش‌های تولید رادیکال هیدروکسیل، استفاده از امواج اولتراسونیک (ultrasound) در روش‌های اکسایشی پیشرفته یکی از روش‌های نوین محسوب می‌شود. مولکول‌های آب در این روش شکسته و رادیکال هیدروکسیل و اتم هیدروژن آزاد می‌شود [۱۱].

اگرچه فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به‌تنهایی اثربخش نیست، می‌توان فرایند اکسیداسیون سونوشیمیایی را با اضافه کردن مواد شیمیایی مانند پرسولفات و ذرات نانومقیاس و ذرات کاتالیستی انجام و کارایی فرایند را افزایش داد [۱۰]. در سال‌های اخیر، رادیکال سولفات روش مؤثری برای حذف آلاینده‌های آلی به شمار می‌رود. مشابه رادیکال هیدروکسیل، رادیکال سولفات ($S_2O_8^{2-}$, $E=2.01V$) پتانسیل اکسیداسیون-احیای بالایی دارد. به‌علاوه رادیکال سولفات شانس بیشتری از رادیکال هیدروکسیل در اکسایش ترکیبات در pH اسیدی دارد، اما در مقایسه با رادیکال هیدروکسیل، رادیکال سولفات نیمه عمر بالاتری دارد. پرسولفات بر اثر گرما، UV یا عناصر فلزات واسطه فعال می‌شود [۱۰، ۱۱].

مطالعات نشان داده‌اند که روی صفر ظرفیتی (ZVZ) یکی از عامل‌های احیاکننده در ترکیبات آروماتیکی و آلیفاتیکی است. از آنجا که روی صفر ظرفیتی قابلیت کاهشی بالایی دارد، به صورت مستقیم باعث احیای آلاینده یا به طور غیرمستقیم با تشکیل رادیکال سوپر اکسید در حضور اکسیژن مواد آلی را تجزیه می‌کند [۱۱]. طراحی آزمایش زمان و هزینه را کاهش می‌دهد و به فرآورده‌هایی منتهی می‌شود که در نوع خود عملکرد بهتر و اعتمادپذیری بالایی دارند.

در این مطالعه برای بهینه‌سازی پارامترها از روش آماری پاسخ سطح (RSM: Response Surface Method) استفاده شده است که در اوایل دهه ۱۹۵۰ باکس و ویلسون معرفی کردند [۱۲]. روش پاسخ سطح قادر است آثار متقابل بین پارامترها را در نظر بگیرد و مدلی ریاضی برای پیش‌بینی پاسخ فرایند ارائه کند. همچنین، یافتن نقطه بهینه خارج از نقاط آزمایش‌شده با دقتی برابر با نقاط آزمایش‌شده و ارائه نمودارهای دو بعدی و سه بعدی از دیگر مزایای آن است [۱۳]. لذا، با توجه به مصرف بی‌رویه و خودسرانه آنتی‌بیوتیک‌ها در ایران و عدم امکان حذف این ترکیبات با فرایندهای متداول، در این مطالعه کارایی نانوذره روی صفر سنتز شده در فعال‌سازی پرسولفات در حضور امواج اولتراسونیک در حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین از محیط‌های آبی و تعیین میزان پارامترهای تأثیرگذار در بهره‌برداری فرایند بررسی شده است.

نقطه‌ای مانند دفع فاضلاب و زباله و منابع غیرنقطه‌ای مثل رواناب‌های کشاورزی وارد محیط‌زیست می‌شود [۲، ۳]. در نمونه‌های گرفته شده از فاضلاب ورودی، پساب و آب‌های سطحی واقع در پایین دست تصفیه خانه‌های فاضلاب شهری، غلظت‌های بالایی (میکروگرم بر لیتر) از ترکیبات دارویی مربوط به گروه‌های مختلف تجویز شده، گزارش شده است [۴].

سیپروفلوکساسین طیف گسترده ضد میکروبی نسل دوم فلوروکینون و محصول تجزیه اولیه آنتروفلوکساسین است که به‌طور گسترده‌ای در درمان بیماری‌های انسان، پرورش آبزیان و برنامه‌های کاربردی کشاورزی استفاده می‌شود [۱، ۵]. باقی‌مانده آنتی‌بیوتیک‌ها به شکل ترکیبات اصلی یا متابولیت‌ها به همراه ادرار و مدفوع انسان یا حیوان مصرف‌کننده دفع و وارد شبکه فاضلاب و تصفیه خانه فاضلاب می‌شود [۶]. ناتوانی تصفیه خانه‌های فاضلاب موجود در حذف میکروآلاینده‌های بسیار قطبی مثل آنتی‌بیوتیک‌ها باعث راهیابی این ترکیبات به آب‌های سطحی و زیرزمینی و در نهایت تصفیه خانه‌های آب می‌شود. سرانجام، در نتیجه عدم حذف در تصفیه خانه‌های آب، وارد شبکه‌های توزیع آب شرب می‌شود [۶]. حضور این ترکیبات در محیط‌زیست موجب بروز آثار زیان آور بر ارگانسیم‌های خاکزی و آبی می‌شود. همچنین، ممکن است با ورود به آب آشامیدنی به بدن انسان راه یابد و با ایجاد آثار جانبی و ایجاد واکنش‌های آلرژیکی بر سلامت انسان‌ها تأثیر گذارد. با توجه به اینکه آنتی‌بیوتیک‌ها بر اساس تأثیر میکروارگانسیم‌ها طراحی می‌شود، ارگانسیم‌هایی مانند باکتری‌ها، قارچ‌ها و جلبک‌های ریز را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد [۷]. آنتی‌بیوتیک‌ها باعث مقاومت میکروارگانسیم‌ها، مشکلات بهداشت عمومی جدی از جمله دشواری درمان بیماری‌ها و به هم خوردن تعادل جمعیت‌های میکروبی در اکوسیستم محیط‌زیست می‌شود [۸].

در ایران نیز شواهدی از بروز مقاومت باکتریایی نسبت به برخی آنتی‌بیوتیک‌ها به اثبات رسیده است [۹]. با وجودی که حذف آنتی‌بیوتیک از فاضلاب و آب مستلزم هزینه بالایی است، تصفیه اختصاصی فاضلاب در این صنایع ضروری است و ممانعت از ورود آنتی‌بیوتیک‌ها به محیط‌زیست موضوعی مهم و درخور توجه است [۶]. در دهه اخیر، کاربرد فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته فناوری قابل‌قبولی با کارایی مناسب و همواره مورد توجه محققان و بهره‌برداران تصفیه خانه‌های آب و فاضلاب بوده است. اساس این فرایندها تولید گونه‌های بسیار واکنش‌پذیر مانند رادیکال هیدروکسیل است که طیف گسترده‌ای از آلاینده‌های آلی را به سرعت و به شکل غیرانتخابی

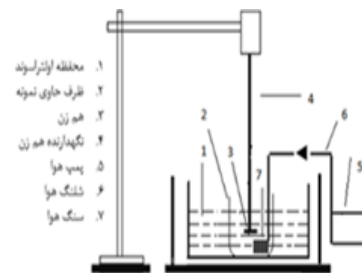
یافته ها

سنتر نانوذره روی

در این تحقیق، نانوذرات روی با ظرفیت صفر با روش احیای کلرید روی سه ظرفیتی به روی صفر ظرفیتی تولید شد. در این روش تولید، نانوذرات روی صفر با افزودن آهسته و قطره قطره محلول بوروهیدرید سدیم به محلول نمک روی انجام می‌گیرد. چون این ذرات قابلیت تجمع دارند، به منظور جلوگیری از تجمع نانوذرات تولیدی از نشاسته، تثبیت کننده محسوب می‌شوند. نانوذرات روی جدا شده با آب مقطر به مقدار تقریباً ۱۰۰ میلی لیتر به‌ازای هر گرم شستشو داده، سپس هوادهی شد. پس از آماده سازی نانوذرات، به‌منظور تعیین و شناسایی ساختار، تست SEM روی آن‌ها انجام شد [۱۴].

مشخصات پایلوت و روش کار

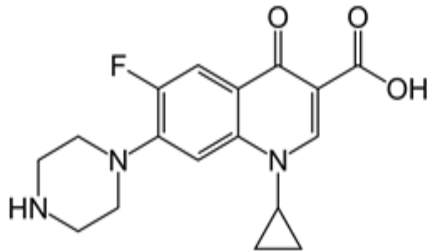
راکتور مورد نظر (شکل ۱) شامل دستگاه اولتراسونیک دیجیتال از جنس پلکسی گلاس به حجم ۱۲۵۰ mL حاوی ۱۰۰۰ mL نمونه در داخل حمام امواج US با توانایی ایجاد فرکانس و قدرت به ترتیب ۴۰ kHz و ۳۵۰ W تابش داده شد. غلظت های مورد نظر آنتی بیوتیک از محلول مادر (غلظت mg/L ۱۰۰۰) تهیه شد. غلظت های مورد نیاز از KPS از محلول مادر (۱ گرم پرسولفات پتاسیم در ۱۰۰ mL آب مقطر) تهیه شد که ساختار مولکولی آن در شکل ۲ نشان داده شده است. حجم هر نمونه برابر ۱۰۰ mL بود. برای تنظیم pH از اسید سولفوریک ۰/۱ مولار و سود ۰/۱ نرمال استفاده شد. به‌منظور جلوگیری از لخته شدن ذرات روی در نمونه‌ها، اضافه کردن غلظت های مورد نیاز بعد از تنظیم pH صورت گرفت. تمام نمونه ها در طول ۶۰ دقیقه زمان ماند مورد تابش امواج بود. مقادیر حذف سیپروفلوکساسین باقی مانده در نمونه‌ها در طول موج ۲۷۵ نانومتر اندازه گیری شد [۱۵]. برای انتخاب این طول موج غلظت مشخصی از سیپروفلوکساسین در pH طبیعی تهیه شد. سپس، با استفاده از سل کوارتز و اسپکتروفوتومتر DR5000 در طول موج ۱۹۰ تا ۷۰۰ نانومتر اسکن طول موج صورت گرفت. پیک مورد نظر در طول موج ۲۷۵ نانومتر به‌دست آمد. کارایی حذف مشاهده شده COD در نمونه از رابطه (۱) به‌دست آمد.



شکل ۱. راکتور مورد استفاده در پژوهش

$$(1) \quad X = \frac{COD_0 - COD_t}{COD_0} \times 100\%$$

در این رابطه X درصد حذف COD معادل آنتی بیوتیک، COD₀ برابر ۱۷۵ معادل ۵۰ mg/L از آنتی بیوتیک، COD_t مقدار COD باقی مانده در زمان t، و t زمان ماند برابر ۶۰ دقیقه است.



شکل ۲. ساختار مولکولی آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین آنالیز آماری

بهینه سازی حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین به روش پاسخ سطح

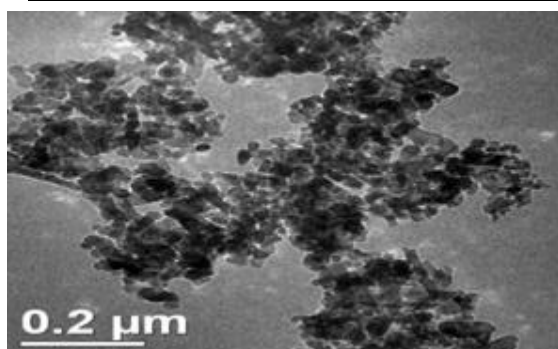
پارامترهای ثابت عبارت است از زمان ۶۰ min، غلظت آنتی بیوتیک ۵۰ mg/L و فرکانس ۴۰ KHz امواج US. تأثیر سه پارامتر مستقل شامل pH اولیه محلول، غلظت PS و غلظت ZVZ در کارایی فرایند بررسی شد. محدوده کمی پارامترها بر اساس مطالعات مشابه و پیش‌آزمون‌های صورت گرفته انتخاب و مطابق جدول ۱ نام گذاری شد. در این مطالعه روش طراحی ترکیبی مرکزی CCD (central composite design) در پنج سطح (α+, +۱، ۰، -۱، -α) ترکیب شده با روش RSM در طراحی آزمایش و بهینه سازی فرایند استفاده شد. کارایی حذف مشاهده شده متغیر وابسته (پاسخ) در نظر گرفته شد. با توجه به تعداد متغیرها با روش CCD، ۲۰ آزمایش مطابق جدول ۲ طراحی شد. محدوده کمی پارامترها بر اساس مطالعات مشابه و پیش‌آزمون‌های صورت گرفته انتخاب شد.

جدول ۱. سطوح و دامنه متغیرهای بهینه‌سازی حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین

سطوح					واحد	نشانه	متغیر
-α	-۱	۰	+۱	+α			
۳/۳۱	۴/۵۰	۶/۲۵	۸/۰۰	۲/۱۹	-	A	pH اولیه محلول
۹۵/۴۶	۳۰۰	۶۰۰	۹۰۰	۱۱۰۴/۵۴	mg/L	B	غلظت اولیه PS
۱۲/۷۳	۶۰	۱۳۰	۲۰۰	۲۴۷/۷۳	mg/L	C	غلظت اولیه nZVz

جدول ۲. آزمایش‌های طراحی شده با نرم‌افزار برای حذف آنتی‌بیوتیک با استفاده از فرایند US/PS/Zn^۰ با نرم‌افزار

پاسخ	متغیرهای ورودی			شماره آزمایش	پاسخ	متغیرهای ورودی			شماره آزمایش
	حذف (%)	nZVz (mg/L)	PS (mg/L)			pH اولیه	حذف (%)	nZVz (mg/L)	
۲۵.۲۵	۸۰	۸۲۵	۶/۷۵	۱۱	۵.۲۰	۴۰	۴۵۰	۹	۱
۵.۳۵	۱۲۰	۱۲۰۰	۹	۱۲	۲۵.۲۲	۱۲۰	۴۵۰	۹	۲
۵.۱۰	۱۲/۷۳	۸۲۵	۶/۷۵	۱۳	۷۵.۵۵	۱۲۰	۱۲۰۰	۴/۵	۳
۵.۲۴	۸۰	۸۲۵	۶/۷۵	۱۴	۷۵.۵۲	۸۰	۸۲۵	۶/۷۵	۴
۲۵.۴۵	۴۰	۱۲۰۰	۴/۵	۱۵	۸۵.۴۲	۸۰	۱۴۵۵/۶۷	۶/۷۵	۵
۲۵.۵۵	۸۰	۸۲۵	۲/۹۷	۱۶	۲۵	۸۰	۸۲۵	۶/۷۵	۶
۵.۲۹	۱۲۰	۴۵۰	۴/۵	۱۷	۵.۱۰	۸۰	۱۹۴/۳۳	۶/۷۵	۷
۵.۲۵	۸۰	۸۲۵	۶/۷۵	۱۸	۲۵.۲۲	۴۰	۴۵۰	۴/۵	۸
۷۵.۲۵	۸۰	۸۲۵	۶/۷۵	۱۹	۵۵.۲۷	۴۰	۱۲۰۰	۹	۹
۴۵.۲۵	۸۰	۸۲۵	۱۰/۵۳	۲۰	۵.۲۸	۱۴۷/۲۷	۸۲۵	۶/۷۵	۱۰



یافته‌ها

مشخصات ساختاری نانوذرات

برای تعیین مشخصات ساختاری نانوذرات تست SEM روی این ذرات انجام شد. شکل ۳ نتایج این آنالیز را نشان می‌دهد.

شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی از نانوذرات سنتز شده

شاخص‌های رگرسیونی در سیستم حذف

* نویسنده مسئول: حلیمه الماسی

نشانی: ؟؟؟؟

تلفن: ۰۹۱۳۱۸۰۱۸۱۵، دورنگار: ؟؟؟

رایانه: h.almasi14@yahoo.com

شناسه ORCID: حلیمه الماسی 0000-0002-8014-1465، علیرضا رحمانی 0000-0001-8067-3405

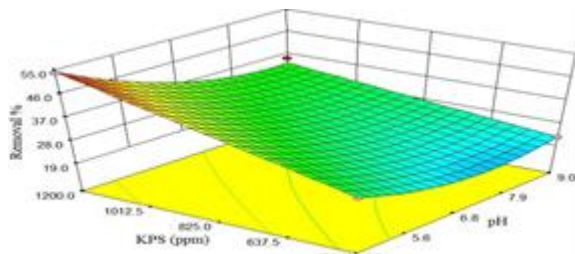
مجله علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، دوره ۲۵، شماره ۱، فروردین و اردیبهشت ۱۳۹۷، ص ۲۱-۲۹.

آدرس سایت: <http://jsums.medsab.ac.ir> رایانامه: journal@medsab.ac.ir

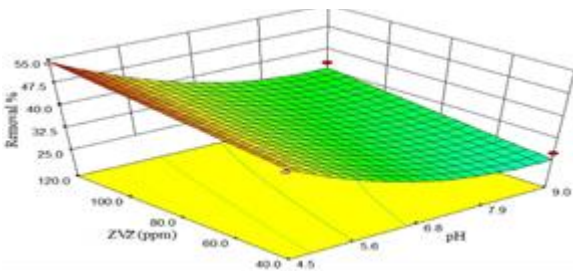
شاپای چاپی: ۱۶۰۶-۷۴۸۷

سیپروفلوکساسین

راندمان حذف در هر دو فرایند افزایش می‌یابد. تحت این شرایط در pH های کمتر از ۴/۵ و KPS بیش از ۱۲۰۰ mg/L راندمان حذف ۵۵ درصد مشاهده شد. همان طور که از نتایج پیداست، بیشترین مقدار حذف در pH های اسیدی صورت گرفته است، در صورتی که در pH های قلیایی راندمان حذف کاهش یابد و به ۲۵/۴۵ درصد رسیده است. غلظت کاتالیست Zn^۰ و pH در فرایند های اکسیداسیون بر مبنای تولید رادیکال نقش بسیار مهمی دارد. در شکل ۵ نمودار سه بعدی مربوط به تأثیر متقابل غلظت Zn^۰ و اثر pH بر راندمان حذف سیپروفلوکساسین نشان داده شده است. با توجه به این نمودارهای سه بعدی، محلول های با غلظت Zn^۰ بیش از ۱۲۰ mg/L و pH نزدیک به ۴/۵، راندمان حذف سیپروفلوکساسین به بالای ۵۵ درصد می‌رسد.



شکل ۴. نمودار سه بعدی بررسی تأثیر pH و غلظت KPS بر راندمان حذف سیپروفلوکساسین (COD₀ = ۱۷۵ mgL⁻¹ و time = ۶۰ min)



شکل ۵. نمودار سه بعدی بررسی تأثیر pH و غلظت Zn^۰ بر راندمان حذف سیپروفلوکساسین (COD₀ = ۱۷۵ mgL⁻¹ و min = ۶۰)

بررسی تأثیر هم زمان غلظت KPS و Zn^۰ بر راندمان حذف سیپروفلوکساسین

شکل ۶ نمودار سه بعدی راندمان حذف سیپروفلوکساسین را نشان می‌دهد. با توجه به شکل‌ها مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت KPS و Zn^۰ درصد حذف سیپروفلوکساسین روند افزایشی و صعودی دارد. به ترتیب در غلظت‌های ۱۲۰۰ و ۱۲۰ mg/L از KPS و Zn^۰ کارایی در حدود ۵۵ درصد

کیفیت مدل پیشنهاد شده با استفاده از ضریب تبیین R² ارزیابی می‌شود. ضریب تبیین عبارت است از نسبت مجموع مربعات تشریح شده به مجموع مربعات کل. مقدار عددی آن بین ۰-۱ تغییر می‌کند. هر چه مقدار R² به ۱ نزدیک تر باشد، مدل انتخابی اعتبار بیشتر دارد. وقتی R² بیش از ۰/۹ باشد، با اطمینان می‌توان مدل پیشنهاد شده را برای بهینه‌سازی پاسخ به کار برد. در این مورد R² برابر ۰/۹۴۴۸ است که نشان می‌دهد مدل دارای دقت قابل قبولی است. در نهایت، مدلی که با این نرم افزار پس از تحلیل آماری داده های تجربی برای حذف سیپروفلوکساسین در مدت زمان ۶۰ دقیقه بر حسب فاکتورهای واقعی ارائه شد در رابطه (۲) آمده است. این مدل شامل آثار یگانه، آثار متقابل فاکتورها، و آثار مربوط به انحناست.

(۲)

$$X = +49.69268 - 15.7611pH + 0.050763KPS + 0.102Zn^{*} - 3.99 \times 10^{-3}pH.KPS + 1.18231pH^2$$

با توجه به ضرایب فاکتورها در معادلات بالا می‌توان به اهمیت هر کدام از پارامترها بر راندمان حذف پی برد، به طوری که pH بیشترین اهمیت را در حذف سیپروفلوکساسین دارد و pH های اسیدی بهتر است. همچنین، آثار منفرد KPS و مقدار Zn^۰ روی حذف مثبت است.

بررسی اثر پارامترهای بهینه و تأثیر متقابل آن‌ها در سیستم حذف سیپروفلوکساسین

پس از مشخص شدن آثار منفرد پارامترها بر پاسخ سیستم باید آثار متقابل یا آثار دوگانه فاکتورها بررسی شود. بهترین روش در بیان آثار متقابل، استفاده از نمودارهای سه بعدی است. در این نمودار متغیر مورد بررسی، تغییر می‌کند، در حالی که بقیه پارامترها ثابت نگه داشته می‌شود. در تمام متن منظور از کارایی حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین، حذف اکسیژن‌خواهی شیمیایی (COD) آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین است.

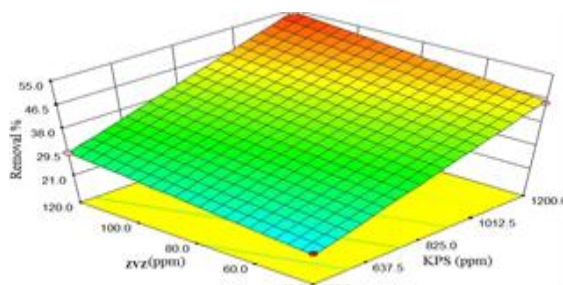
بررسی تأثیر هم‌زمان pH اولیه و غلظت KPS و غلظت Zn^۰ در حذف سیپروفلوکساسین

شکل ۴ نمودار سه بعدی راندمان حذف سیپروفلوکساسین را تابعی از pH و غلظت KPS نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که با افزایش غلظت KPS و با کاهش pH

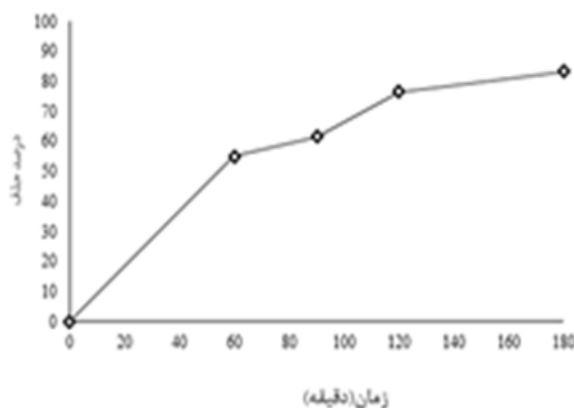
مشاهده می‌شود.

تأثیر زمان ماند بر کارایی حذف سیپروفلوکساسین در شرایط بهینه

بعد از بهینه‌کردن فاکتورهای pH، غلظت PS و غلظت Zn[•] در زمان ثابت ۶۰ min، تأثیر تغییر زمان ماند در شرایط بهینه بررسی شد. شکل ۵ نتایج این بخش را نشان می‌دهد. همان طور که مشخص است در پایان ۱۸۰ min از فرایند کارایی حذف COD از آنتی‌بیوتیک برابر ۸۳/۳۴ درصد به دست آمد.



شکل ۶. نمودار سه بعدی بررسی تأثیر غلظت Zn[•] و غلظت KPS بر راندمان حذف سیپروفلاکسین (COD₀ = ۱۷۵ mgL⁻¹) و (time = ۶۰ min)



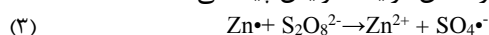
شکل ۷. تأثیر زمان ماند در حذف COD در شرایط بهینه (COD₀ = ۱۷۵ mgL⁻¹)

بحث

بررسی تأثیر هم زمان pH اولیه و غلظت KPS و غلظت Zn[•] در حذف سیپروفلاکسین

مطابق با نتایج حاصل از این مطالعه، pH اولیه محلول مهم‌ترین و تأثیرگذارترین پارامتر عملیاتی در حذف آنتی‌بیوتیک است. در مطالعه حاضر، مطابق با شکل ۳ کارایی فرایند در pHهای اسیدی دارای بیشترین مقدار و با افزایش pH به محدوده خنثی و قلیایی کارایی کاهش می‌دهد. مطابق با جدول ۲، pH بهینه ۴/۵ در تعیین شد. با توجه به ساختار مولکولی، سیپروفلاکسین تمایل به جذب به بار مثبت را دارد. به مین دلیل، وقتی که pH کم می‌شود و میزان بار مثبت محیط افزایش می‌یابد، سیپروفلاکسین با جذب بار مثبت تغییر ساختار می‌دهد و حذف می‌شود. با توجه به ضریب حلالیت سیپروفلاکسین، با کاهش pH حلالیت سیپروفلاکسین افزایش می‌یابد. در تحقیق شمس و همکاران در حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول در پساب کارخانه‌های داروسازی به روش اکسایشی پیشرفته در pH ۴ بیشترین

سرعت حذف آنتی‌بیوتیک مشاهده شد [۱۶]. مطابق معادله‌های (۳) و (۴) تجزیه روی در شرایط اسیدی بهتر از شرایط خنثی و قلیایی رخ می‌دهد. در نتیجه در این محیط‌ها راندمان فرایند افزایش پیدا می‌کند [۱۵].



همچنین، در شرایط اسیدی پرسولفات به رادیکال سولفات تبدیل شده که با سیپروفلاکسین وارد واکنش و باعث افزایش میزان تجزیه آن می‌شود [۱۷].

بررسی تأثیر غلظت Zn[•] بر کارایی فرایند در حذف آنتی‌بیوتیک

شکل ۲ و فرمول پیشنهادی مدل در معادله (۲) تأییدکننده این مطلب است که تغییر غلظت Zn[•] رو به افزایش سبب افزایش کارایی می‌شود، ولی تأثیر تغییر غلظت آن به اندازه pH نیست. با افزایش میزان نانوذره میزان حذف

بیشتری در معرض فرایند $US/PS/Zn^0$ قرار بگیرد؛ در نتیجه امکان حذف آن زیادت است. همچنین، امواج اولتراسونیک، به دلیل توانایی در تولید مستقیم رادیکال هیدروکسیل در محلول، کارایی فرایندهای ترکیبی US با فرایندهای اکسایشی دیگر را افزایش می دهد. علی رغم محاسن و کاربرد هایی که امواج US در بحث تصفیه آلاینده ها در منابع آبی دارد، نتایج مطالعات متعدد در چند سال اخیر نشان داده است که کاربرد این امواج به تنهایی و به صورت مجزا به دلیل کارایی کم، نیاز به زمان و انرژی زیاد، و محدودیت و قابلیت استفاده در مقیاس های بزرگ را ندارد. برای غلبه بر این مشکل فرایند سونوشیمیایی به صورت ترکیبی با فرایندهای دیگر نظیر US/O_3 ، US/H_2O_2 انجام می شود. در پایان نتایج حاکی از افزایش کارایی و کاهش مصرف انرژی بوده است [۲۳].

در ادامه به نتایج حاصل از این مطالعه اشاره می شود:

۱. مهم ترین پارامتر مؤثر در فرایند حذف آنتی بیوتیک پارامتر pH بود.
۲. شرایط بهینه از نظر pH برای فرایند حذف آنتی بیوتیک در pH برابر ۴/۵ به دست آمد.
۳. کارایی حذف آنتی بیوتیک در شرایط اسیدی بیشترین مقدار و با افزایش pH به محدوده قلیایی کارایی کاهش یافت.
۴. غلظت بهینه پتاسیم پرسولفات برابر ۱۲۰۰ میلی گرم بر لیتر به دست آمد.
۵. رابطه بین کارایی حذف آنتی بیوتیک و غلظت پتاسیم پرسولفات رابطه ای مستقیم بود.
۶. غلظت بهینه روی صفر برابر ۱۲۰ میلی گرم بر لیتر به دست آمد.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از طرح تحقیقاتی مصوب معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی همدان در سال ۱۳۹۳ با کد ۹۳۰۱۰۲۳۵۲۹۳ است، که با حمایت معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی همدان اجرا شد.

References

- [1] Rahmani AR, Rezaei-Vahidian H, Almasi H, Donyagard F. Modeling and Optimization of Ciprofloxacin Degradation by Hybridized Potassium Persulfate/Zero Valent-Zinc/Ultrasonic Process. Environ Proces. 2017 Sep 14(3):563-72.
- [2] Muna Sh Y, et al. Oxidative degradation study on antimicrobial agent ciprofloxacin by electro-fenton process: Kinetics and oxidation products. Chem. 2014; 117: 447-454.
- [3] Hadi M, Shokoochi R, Ebrahimzadehnamvar A. Antibiotic

آنتی بیوتیک افزایش می یابد. افزایش غلظت این ذرات به ایجاد سایت های فعالی برای واکنش های اکسیداسیون می شود و سایت های فعال بیشتر به تولید رادیکال های هیدروکسیل بیشتری منجر می شود که باعث افزایش نرخ تخریب آنتی بیوتیک شده است [۱۸]. با افزایش غلظت نانوذره روی به بیش از حد بهینه به دلیل اینکه مقدار اضافی نانوذره روی با رادیکال پرسولفات وارد واکنش و موجب مصرف رادیکال سولفات می شود، راندمان فرایند کاهش پیدا می کند [۱۹]. نتایج پژوهش حاضر با مطالعه ون و همکاران در تجزیه دی ان بوتیل فتالات با استفاده از نانوذره روی مطابقت دارد [۲۰].

بررسی تأثیر غلظت پرسولفات بر کارایی فرایند در حذف آنتی بیوتیک

مطابق شکل ۴، راندمان حذف آنتی بیوتیک با افزایش غلظت پرسولفات به صورت خطی افزایش می یابد. رادیکال سولفات یکی از الکترون اکسیدان های قوی است که بسیاری از ترکیبات آلی به خصوص ترکیبات آروماتیک را تجزیه می کند [۲۱]. افزایش سریع پتانسیل اکسایش/ احیا در حضور پرسولفات نشان می دهد که یون پرسولفات غلظت اکسیدکنندگی بسیار بالایی دارد. همچنین، پرسولفات در شرایط اسیدی زودتر تجزیه می شود. زمانی که غلظت یون پرسولفات افزایش پیدا می کند، رادیکال های سولفات و هیدروکسیل بیشتری قادر به حمله به ترکیبات آروماتیک است، بنابراین بازده حذف افزایش می یابد [۲۲]. افزایش غلظت ماده اکسیدکننده به بیش از حد بهینه، به تولید آنیون های پرسولفاتی می انجامد که بدون رادیکال $SO_4^{\bullet-}$ فعال است. بنابراین، باعث کاهش بازدهی فرایند می شود [۲۳]. [۲۴]. الماسی و همکاران در بررسی توأم امواج اولتراسونیک و پرسولفات در حذف فنل به این نتیجه رسید که افزایش غلظت ماده اکسید کننده تا حد معینی سرعت واکنش را افزایش داد و با افزایش غلظت پرسولفات به بیش از ۰/۰۲ مول در لیتر روند معکوس در حذف ماده آلی مشاهده شد [۲۱].

تأثیر زمان ماند بر کارایی حذف سیپروفلوکساسین در شرایط بهینه یافته ها نشان داد که هر چه زمان واکنش طولانی تر باشد، باعث می شود که آنتی بیوتیک برای مدت

resistance of isolated bacteris from municipal and hospital wastewater in Hamadan. Health Environm J. 2011; 4(1): 1-10. [in Persian]

- [4] Dimitrakopoulou D, Rethemiotaki I, Frontistis Z, Xekoukoulotakis NP, Venieri D, Mantzavinos D. Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/TiO₂ photocatalysis. J Environ Manage. 2012; 98: 168-74.
- [5] Lindberg R, Jarnheimer PÅ, Olsen B, Johansson M, Tysklind M. Determination of antibiotic substances in

- hospital sewage water using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry and group analogue internal standards. *Chem.* 2004; 57(10): 1479-88 .
- [6] Samadi MT, Shokoochi R, Araghcheyan M, Tarlani M. Amoxicillin removal from aquatic solutions using multi-walled carbon nanotubes. *J Mazand Univ Med Sci.* 2014; 24(117): 1-13.
- [7] Bailón-Pérez M, Garcia-Campana A, Cruces-Blanco C, del Olmo Iruela M. Trace determination of β -lactam antibiotics in environmental aqueous samples using off-line and on-line preconcentration in capillary electrophoresis. *J Chromato.* 2008; 1185(2): 273-80.
- [8] Putra EK, Pranowo R, Sunarso J, Indraswati N, Ismadji S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Res.* 2009; 43(9): 2419-30
- [9] Rahmani AR, Masoumi Z, Shabanlo A, Akbari S, Almasi H. Investigation of sonochemical oxidation process in the presence of SiO_2 , CuSO_4 and Na_2SO_4 in removal of acid black 1 azo dye from aqueous solution. *J Rafsan Univ Med Sci.* 2015; 13(12): 1115-1128. [in Persian]
- [10] Rahmani AR, Akbari S, Shabanlo A, Almasi H, Investigation of phenol removal from aqueous solutions by electro/fenton and electro/persulfate processes 2016; 27(5): 38-45.
- [11] Seidmohammadi A, Asgari G, Almasi H. Removal of 2,4 di-chlorophenol using persulfate activated with ultrasound from aqueous solutions. *Journal Alborz University of Medical Science.* 2013; 3(1): 259-269.
- [12] Yazdani M., Bahrami H, Arami M. Preparation and characterization of chitosan/feldspar biohybrid as an adsorbent: optimization of adsorption process via response surface modeling. *The Sci Wor J.* 2014; 1-13.
- [13] Li H, Guo J, Yang L, Lan Y. Degradation of methyl orange by sodium persulfate activated with zero-valent zinc. *Separa Puri Technol.* 2014; 132: 168-173.
- [14] Li H, Zhang D, Han X, Xing B. Adsorption of antibiotic ciprofloxacin on carbon nanotubes: pH dependence and thermodynamics. *Chem.* 2014; 95: 150-155.
- [15] Chia-Chang L, Min-Shan W. Degradation of ciprofloxacin by UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ process in a large photoreactor. *J Photochem Photobio A: Chemistry.* 2014; 285: 1-6
- [16] Shams GH, AH, Belghadr E, Godini H. Remove the antibiotic metronidazole in pharmaceutical plant using advanced oxidation. *Journal of Lorestan University of Medical Sciences.* 2013; 1(16): 24-31. [in Persian]
- [17] Romero A, Santos A, Vicente F, González C. Diuron abatement using activated persulphate: Effect of pH, Fe(II) and oxidant dosage. *Chem Engin J.* 2010; 162(1): 257-65.
- [18] Rodriguez S, Vasquez L, Costa D, Romero A, Santos A. Oxidation of orange G by persulfate activated by Fe(II), Fe(III) and zero valent iron (ZVI). *Chem.* 2014; 101: 86-92.
- [19] Rahmani AR, Poormohammadi A, Zamani F, Birgani YT, Jorfi S, Gholizadeh S, Mohammadi MJ, Almasi H. Activated persulfate by chelating agent Fe-/complex for in situ degradation of phenol: intermediate identification and optimization study. *Res Chem Intermediat.* 2018; 1-9.
- [20] Wen G, Wang SJ, Ma J, Huang TL, Liu ZQ, Zhao L. Enhanced ozonation degradation of di-n-butyl phthalate by zero-valent zinc in aqueous solution: Performance and mechanism. *J Hazard Mater.* 2014; 265: 69-78.
- [21] Almasi H, Asgari G, Leili M, Sharifi Z و Seid-Mohammadi A. the study of phenol removal from aqueous solution using oxidizing agent of peroxide hydrogen, persulfate and periodate activated by ultrasound. *J Rafsan Univ Med Sci.* 2016; 15(9): 835-848. [in Persian]
- [22] Huang YH, Huang YF, Chang PS, Chen CY. Comparative study of oxidation of dye-Reactive Black B by different advanced oxidation processes: Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton. *J Hazard Mater.* 2008; 154(1-3): 655-62.
- [23] M. Sadrnourmohamadi, A. Poormohammadi, H. Almasi, G. Asgari, A. Ahmadzadeh, A. Seid-Mohammadi, *Desalin. Water Treat.* 2017. 75, 189-194
- [24] Rahmani AR, Zamani F, Shabanloo A, Almasi H. Effect of silica on the ultrasonic/persulfate process for degradation of Acid Black 1 in aqueous solutions. *Avicenna J. Environ. Health Eng:* 2016; 3(2), 1-6.

Sonochemical degradation of ciprofloxacin Antibiotic by ultrasonic/persulfate in persence of synthesized zero valent zinc nanoparticles

Ali Reza Rahmani¹, Amir Shabanlo¹, Somaye Akbari², Hadi Rezaeivahidian³, Monire Tarlani Azar¹, Zahra Daraee¹, Halime Almasi^{4*}

- 1- Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health and Research Center for Health Sciences, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran
- 2- Ph.D. student of Environmental Health Engineering, University of tarbiat modares
- 3- Department of Chemistry and Chemical Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran
- 4- Department of Environmental Health Engineering, Student Research Committee, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

Abstract

Background: Pharmaceutical products, particularly antibiotics such pollutants are evolving due to the cumulative effects, adverse effects and drug resistance is a major concern in the control environment. The purpose of this work is to investigate the feasibility and potential of iron nanoparticles in the aqueous solution being removed antibiotics.

Materials and Methods: In this study, the performance activated persulfate with zero-valent Zinc nanoparticles in the presence of ultrasound in the analysis of antibiotics was investigated. The effect of process parameters such as pH of the solution (2.97-10.53), concentration Potassium persulfate (194.33-1200mg/l) and the zero-valent zinc (12.73-147.27mg/l) in reaction time 0-180 min using a batch chamber ultrasonic were studied. A statistical procedure was used to optimize the parameters of the RSM model. Antibiotics are measured based on COD vials and DR-5000 spectrophotometer was used.

Results: The results showed that the initial pH of the solution is the most important influential parameters. The addition of potassium persulfate and zero valent zinc in the samples was enhanced performance. Optimum efficiency achieved in 50 mg/l concentration antibiotics, potassium persulfate 1200 mg/l, the zero- zinc 120 mg /l, pH 4.5.

Conclusion: The results of this study demonstrate acceptable performance persulfate activated process with zero-valent iron and zinc nanoparticles on ultrasound in the presence of antibiotic.

Received: 2017/05/21
Accepted: 2017/07/25

Keyword: aquatic solutions, ciprofloxacin antibiotic, persulfate, zero valent-zinc.