

بررسی کارایی فرایند فتوکاتالیستی نانو ذرات اکسید روی نشانده شده بر روی کربن فعال سنتتیک در حضور دی اکسیدسیریم جهت حذف آنتی بیوتیک سفازولین از محلول های آبی

محمد رضا سمرقندی^۱، عبدالله درگاهی^۲، علیرضا رحمانی^۳، قربان عسگری^۴، قباد احمدی دوست^{۴*}

^۱ مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
^۲ دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
^۳ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
^۴ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۴/۱۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۹/۲۸

چکیده

زمینه و هدف: آنتی بیوتیک ها جهت درمان بیماری یا بعنوان محرک رشد، مصرف می شوند. حضور ترکیبات دارویی به شکل اصلی یا متابولیزه شده در محیط های آبی، به دلیل ایجاد مقاومت باکتریایی باعث افزایش نگرانی شده است. روش های مختلفی جهت حذف آنتی بیوتیک ها مورد بررسی قرار گرفته است. در این میان فرایند های اکسیداسیون پیشرفته به دلیل سهولت کاربرد، اقتصادی بودن و کارایی بالا امروزه توجه زیادی را به خود معطوف داشته اند. لذا هدف از این مطالعه، بررسی نقش دی اکسید سیریم بر کارایی فرایند توام UV/AC+ZnO به عنوان یک فرایند اکسیداسیون پیشرفته در حذف سفازولین از محلول های آبی می باشد.

مواد و روش ها: این مطالعه از نوع تجربی بوده که در یک محفظه واکنش منقطع، به حجم مفید یک لیتر انجام گرفت. در این فرایند تأثیر پارامترهای pH اولیه محیط (۳-۹)، غلظت اولیه سفازولین (۲۰-۲۰۰ میلی گرم در لیتر)، غلظت فتوکاتالیزر اصلاح شده (۲۰-۱۰۰ میلی گرم در لیتر)، زمان واکنش (۱۰-۶۰ دقیقه) و دوز CeO_2 (۲۰-۲۰۰ میلی گرم در لیتر) مورد بررسی قرار گرفت. پایلوت مورد استفاده از یک لامپ کم فشار جیوه ای با توان پرتو تابی ۵۵ وات درون محفظه استیل بهره مند بود.

یافته ها: نتایج آزمایشات نشان داد که بیشترین کارایی حذف آنتی بیوتیک سفازولین در فرایند UV/AC+ZnO، در شرایط بهینه $pH=3$ ، زمان تماس ۶۰ دقیقه، غلظت اولیه سفازولین برابر با ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و غلظت فتوکاتالیزر اصلاح شده ۰/۱ گرم بر لیتر، برابر با ۹۶٪ می باشد. که با تغییر هر یک از پارامترهای دخیل از حدود بهینه، کارایی فرایند تغییر پیدا نمود. همچنین نتایج نشان داد که با افزایش غلظت CeO_2 راندمان حذف آنتی بیوتیک مورد بررسی کاهش پیدا کرد بطوریکه با افزایش غلظت CeO_2 از ۲۰ به ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر راندمان حذف آنتی بیوتیک سفازولین از ۹۱ به ۷۶ درصد کاهش پیدا کرد.

نتیجه گیری: این فرایند دارای کارایی مناسبی در حذف سفازولین می باشد و می توان از این فرایند برای کاهش بار آلودگی فاضلاب بیمارستانی و صنایع تولید کننده قبل از ورود به واحدهای تصفیه متداول یا همچنین قبل از تخلیه نهایی پساب های حاوی سفازولین استفاده نمود. این فرایند بدلیل عدم تولید مواد دفعی مانند لجن، فرایندی قابل توجه در راستای تصفیه آلاینده های آلی مقاوم و فرایند دوستدار محیط زیست می باشد.

کلمات کلیدی: تجزیه فتوکاتالیستی، آنتی بیوتیک، CeO_2 ، کربن فعال، اکسید روی، محلول های آبی

مقدمه

حضور آنتی بیوتیکها در محیط زیست به ویژه در محیط‌های آبی نگرانی عمده ای محسوب می شود. این آنتی بیوتیک ها برای بهبود سلامت انسان و دام و همچنین جهت افزایش رشد در مزارع پرورش دام و ماهی به کار می روند.^{۱-۳} این داروها معمولاً به طور ضعیفی در بدن جذب می گردند و بخش عمده این مواد بدون تغییر شکل یا با تغییری جزئی از طریق ادرار و مدفوع از بدن دفع و عمدتاً وارد شبکه های فاضلابرو و نهایتاً وارد تصفیه خانه های فاضلاب می گردند.^{۴،۵} غلظت پایین این آنتی بیوتیک ها موجب مقاومت آنتی بیوتیکی در باکتریها و ژنهای می گردد.^{۶،۷} علاوه بر این، داروها و آنتی بیوتیکهای دامی در غلظتهای کم منجر به اختلال در تولید مثل و غدد درون ریز می شوند.^۸ مطالعات انجام شده نشان می دهد که غلظت آنتی بیوتیکها در فاضلابهای بیمارستانی و شهری در محدوده ۰/۳ تا ۲۰۰ میکروگرم در لیتر و بالاتر قرار دارد.^۹ از آنتی بیوتیکهای پر مصرف، خانواده سفالوسپورینها هستند. نتایج بررسی های نشان می دهد که ۵۰ تا ۷۰ درصد از آنتی بیوتیکهای مصرفی در اکثر کشورها مربوط به این خانواده است.^{۱۰} سفازولین آنتی بیوتیک نیمه سنتز شده است که در درمان بیماریهای باکتریایی مانند درمان عفونت های ریوی؛ استخوان؛ معده؛ قلب و مجاری ادراری بکار می رود.^{۱۱} فرمول شیمیایی آنتی بیوتیک سفازولین در شکل شماره ۱ ارائه شده است.

تصفیه خانه های فاضلاب با استفاده از روشهای فیزیکی و فرآیندهای بیولوژیکی و شیمیایی نقش مهمی در تصفیه فاضلابهای شهری و صنعتی در زمینه حذف آلایندهها بر عهده دارند. اما در حال حاضر این سیستمها برای حذف میکروآلاینده ها از جمله آلاینده های دارویی همچون آنتی بیوتیک ها طراحی نشده اند. به طوری که بر اساس مطالعات مقادیر متفاوتی از درصد حذف آنتی بیوتیکها در تصفیه خانه های فاضلاب گزارش شده است؛ در حالی که در برخی

مطالعات میزان حذف آنتی بیوتیک ۰٪ گزارش شده است^{۱۳}، در برخی دیگر این میزان حذف تا ۸۰٪ و حتی به ندرت تا ۱۰۰٪ نیز گزارش شده است.^{۱۴} میزان حذف آنتی بیوتیکها در تصفیه خانه های فاضلاب بستگی به نوع سیستم تصفیه و نوع آنتی بیوتیک دارد.^{۱۵} فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته بر پایه ی تولید رادیکالهای اکسیدکننده ی قوی مانند رادیکال هیدروکسیل، رادیکال سولفات، رادیکال سوپراکسید و رادیکال هیدروپراکسیل استوار هستند که تمایل بالایی در تخریب آنتی بیوتیکها دارند.^{۱۱} طی چندین سال اخیر، از فرایندهای ترکیبی مانند استفاده توام از ازن و هیدروژن پراکساید، ازن و اشعه فرابنفش، فرایند ازن زنی توام با فرایند فنتون و فرایند ازن زنی کاتالیزوری استفاده شده است.^{۱۲، ۱۶، ۱۷}

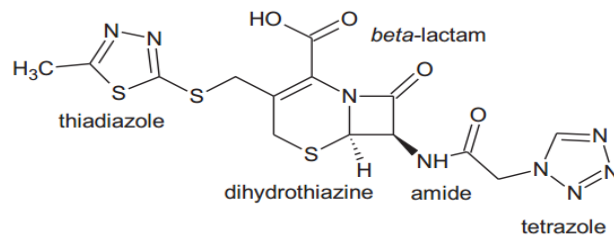
در مطالعه ای که توسط Gurkan YY و همکاران (۲۰۱۲) تحت عنوان تجزیه فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک سفازولین توسط N-doped TiO2 صورت گرفت، نتایج نشان داد که میزان تجزیه سفازولین طی فرایند UV/TiO2 در حدود ۵۶ درصد در مدت زمان ۶۰ دقیقه می باشد، این در حالی بود که میزان تجزیه سفازولین طی فرایند UV/N-doped TiO2 در مدت زمان ۵۰ دقیقه، ۷۶ درصد بود. همچنین مشاهده گردید که N-doped TiO2 با محدود کردن تابش اشعه فرابنفش باعث تجزیه سفازولین در مدت زمان ۳۰ دقیقه به مقدار ۸۰ درصد می شود.^{۱۱}

در مطالعه دیگری که توسط Shokri M و همکاران (۲۰۱۵) با عنوان بررسی مقایسه کارایی فرایند فتوکاتالیستی تجزیه سفازولین توسط نانو ذرات معلق و ثابت دی اکسید تیتانیوم صورت گرفت نتایج نشان داد که هر دو روش بیشترین راندمان را در غلظت اولیه سفازولین ۲۰ میلی گرم بر لیتر و شدت تابش امواج فرابنفش ۱۷ وات بر متر مربع و در pH=5.2 داشت به طوری که در شرایط مذکور راندمان حذف برای نوع معلق در حدود ۹۶/۴۷ درصد و در نوع ثابت تا بی تحرک در حدود ۴۶/۱۷ درصد بود.^{۱۲}

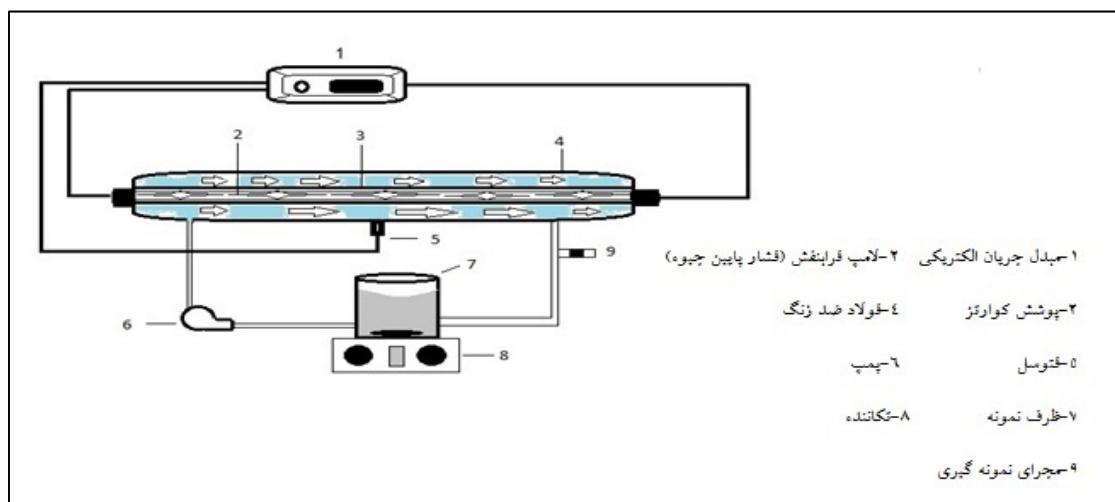
مواد و روش‌ها

این مطالعه از نوع تجربی بوده که در یک محفظه‌ی فوتوشیمیایی منقطع یا ناپیوسته (Batch Reactor) در مقیاس آزمایشگاهی انجام گردید. پایلوت مورد استفاده (شکل ۲) شامل یک محفظه واکنش فوتوشیمیایی بصورت استوانه‌ای و از جنس استیل با حجم مفید یک لیتر که حاوی یک لامپ جیوه‌ای کم فشار با توان پرتو تابی ۵۵ وات استفاده شد. محل انجام فرایند فضای بین غشای کوارتزی دور لامپ و محفظه استیل بود. نمونه‌های مورد مطالعه، پساب‌های سنتتیک ساخته شده در آزمایشگاه با غلظت‌های مختلف و مشخص سفازولین بود. مغادیر هر یک از پارامترهای مورد بررسی بر طبق مطالعات مشابه صورت گرفته انتخاب گردید.

اکسیداسیون کاتالیزور نوری تکنیک پیشرفته‌ای است که با استفاده از آن آلاینده‌های آلی بطور کامل تجزیه شده و از بین می‌روند. در این روش از یک منبع نوری (معمولاً نور فرا بنفش، UV) استفاده می‌شود. در فرایندهای کاتالیستی ناهمگن مواد واکنش در یک فاز نمی‌باشند و به راحتی در محیط واکنش حل نمی‌شوند، برای جلوگیری از کاهش بازده کلی واکنش بدلیل کاهش سطح فعال از یک بستر در نقش تکیه‌گاه کاتالیست استفاده می‌شود که در این مطالعه از بستر کربن فعال تولیدی از بذرانبه با تخلخل و سطح فعال بالا استفاده گردید. لذا هدف از این مطالعه، بررسی نقش دی اکسید سریم بر کارایی فرایند توام UV/AC+ZnO به عنوان یک فرایند اکسیداسیون پیشرفته در حذف سفازولین از محلول‌های آبی می‌باشد.



شکل ۱: فرمول شیمیایی سفازولین ($M_w=454.54 \text{ g/mol}$)^{۱۲}



شکل ۲: شماتیک راکتور آزمایش مورد بررسی

جهت تعیین مشخصات فیزیکی- شیمیایی صورت گرفت. در تمامی آزمایشات، درصد حذف سفازولین با استفاده از رابطه (۱) محاسبه گردید:

$$\text{Removal percent\%} = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \quad (1)$$

C_1 : غلظت اولیه ی سفازولین بر حسب میلی گرم بر لیتر
 C_2 : غلظت سفازولین باقی مانده بر حسب میلی گرم بر لیتر

تهیه کربن فعال به روش شیمیایی- گرمایی از بذر میوه انبه

مقدار ۵۰ گرم از بذر خشک شده انبه با حجم مشخصی از اسید فسفریک با غلظت ۹۵ درصد و با نسبت جرمی ۱ به ۱۰ مخلوط شد به نحوی که به خوبی به اسید اغشته گردد. مخلوط حاصله به داخل یک راکتور فلزی به قطر ۵۰ میلی متر و طول ۲۵۰ میلی متر انتقال و در داخل کوره الکتریکی به نحوی که دمای آن به تدریج به ۹۰۰ درجه سانتی گراد در مدت ۳ ساعت برسد منتقل گردید. بعد از رسیدن به دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد، راکتور به مدت ۱ ساعت دیگر در همین دما نگهداری و بعد از گذشت زمان ۱ ساعت، کوره خاموش و به اجازه دادیم تا دمای آن به اهنستگی به دمای محیط برسد. کربن تولید شده طی مراحل فوق توسط اب مقطر مورد شستشو قرار داده تا جایی که مقدار pH بالاتر از ۶/۵ حاصل گردید. سپس کربن تولید شده به منظور خشک شدن مجدداً در داخل اون در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد و پس از خشک شدن با استفاده از هاون آزمایشگاهی خرد و به دنبال آن از الکهای با مش ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ عبور داده شد. کربنهای الک شده باقیمانده بر روی الکهای ۳۰، ۴۰ و ۵۰ با یکدیگر مخلوط و به منظور جلوگیری از جذب رطوبت در داخل بطری شیشه‌ای در بسته نگه‌داری شد.^{۱۶}

اصلاح کربن فعال تولید شده توسط نانو ذرات ZnO

تهیه کربن فعال اصلاح شده توسط روش مکانیکی

پارامترهای pH اولیه محیط (۳-۹)، غلظت اولیه سفازولین (۲۰-۲۰۰ میلی گرم در لیتر)، غلظت فتوکاتالیزر اصلاح شده (۲۰-۱۰۰ میلی گرم در لیتر)، زمان واکنش (۱۰-۶۰ دقیقه) و دوز CeO_2 (۲۰-۲۰۰ میلی گرم در لیتر) مورد بررسی قرار گرفت. تعداد نمونه با استفاده از روش (One Factor) OFAT (at a Time Method) محاسبه و ۳۲ نمونه تهیه شد.

مواد شیمیایی مورد نیاز شامل: سفازولین (با درجه خلوص ۹۹/۹ درصد)، هیدروکسید سدیم، اسید سولفوریک، نانو ذره ZnO و نانو ذره CeO_2 از شرکت مرک و سیگما آلدریج تهیه گردید. در این مطالعه از pH متر مدل (HACH)Senoal، دستگاه سانتریفوژ (Sigma) و دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل (HACH)DR5000 مورد استفاده قرار گرفت. آزمایشات به طور ناپیوسته و با تغییر فاکتورهای pH، زمان پرتوتابی، غلظت اولیه محلول سفازولین، غلظت کربن فعال اصلاح شده با اکسید روی و اصلاح نشده و غلظت نانو ذره دی اکسید سیریم انجام گرفت. در کلیه آزمایشات انجام شده، در هر مرحله یک فاکتور بعنوان متغیر و بقیه ثابت در نظر گرفته شد. بعد از آماده‌سازی نمونه‌ها و فعال شدن راکتور، در بازه‌های زمانی مختلف از محلول داخل راکتور نمونه‌گیری صورت گرفت. نمونه‌ها قبل از قرائت توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر جهت جلوگیری از عدم تداخل کاتالیزور در قرائت دستگاه، ابتدا سانتریفوژ گردیده و سپس از سوپرناتانت روئی جهت قرائت برداشت شد. میزان غلظت سفازولین با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ۲۶۲ نانومتر اندازه‌گیری شد.^{۱۲} بعد از اتمام آزمایشات، با استفاده از نتایج حاصله، مقادیر بهینه‌ی هر یک از پارامترهای مورد بررسی انتخاب و کارایی هر یک از فرایندها با استفاده از نرم افزار Exell مورد مقایسه قرار گرفت و بعد از جمع بندی نتایج و تجزیه و تحلیل آن‌ها، نسبت به تدوین گزارش اقدام گردید. آزمایشات تخصصی از جمله: FTIR، SEM و XRD بر روی کربن فعال تولیدی در حالت اصلاح شده و اصلاح نشده با نانو ذره اکسید روی

گرم در لیتر از محلول استوک سفازولین (۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر) تهیه شد. پس از آن میزان عدد جذبی قرایت شد و در نهایت توسط نرم افزار ماکروسافت آفیس (Excel) منحنی استاندارد سفزولین با $R^2 > 0.9991$ رسم شد.

یافته‌ها

آزمایشات تخصصی

در این مرحله، آزمایشات تخصصی از جمله: FTIR- XRD-SEM بر روی کربن فعال در حالت اصلاح شده و اصلاح نشده با نانو ذره اکسید روی صورت گرفت که نتایج آن به ترتیب در شکل های ۳، ۴ و ۵ آورده شده است.

تأثیر pH

تأثیر pH بر روی راندمان حذف، در شکل ۶ نشان داده شده است. به منظور بررسی تأثیر pH در فرایند مذکور، مقادیر pH در محدوده ۳-۹، در شرایط ثابت، غلظت کربن فعال اصلاح شده توسط اکسید روی (نسبت ۰/۴ میلی مول اکسید روی به ازای هر گرم کربن فعال) با دوز ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت اولیه سفازولین ۱۰۰ پی پی ام مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد که بیشترین کارایی فرایند در pH برابر با ۳ و کمترین کارایی فرایند در pH برابر با ۹ می باشد.

تأثیر تغییرات غلظت اولیه اکسید روی به تنهایی و

نشانه شده بر روی کربن فعال

با توجه به وابستگی کارایی فرایند به دو پارامتر توام کربن فعال و نانو ذرات اکسید روی در این مرحله به بررسی جداگانه این دو پارامتر به تنهایی پرداخته شد و نتایج حاصل در شکل ۷ ارائه شده است. همانطور که از داده های بدست آمده مشاهده شد که کارایی اکسیدروی به تنهایی در تمامی غلظت های مورد استفاده در مقایسه با حالت نشانه شده بر روی کربن فعال کمتر بود.

هیبریدی یا پیوندی صورت گرفت، به این شکل که از کربن فعال و نانو ذرات ZnO به مقدار مشخص که لازم خواهد بود (نسبت جرم نانو ذره اکسید روی به کربن فعال در محدوده ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ و ۰/۴ میلی مول بر گرم) توسط ترازوی دیجیتال وزن و با هم مخلوط گردیده شد، سپس داخل اب مقدار دوبار تقطیر ریخته و از مگنت جهت مخلوط کردن کامل ترکیب استفاده گردید، فرایند باید به مدت ۲۴ ساعت ادامه پیدا می کرد سپس بعد از فیلتر کردن مخلوط، باقیمانده روی فیلتر به مدت ۲۴ ساعت و در دمای ۹۵ درجه سانتی گراد در داخل آن قرار داده شد تا بطور کامل خشک شود. در نهایت بعد تمامی مراحل فوق کربن فعال اصلاح شده به دست آمد.^{۱۷}

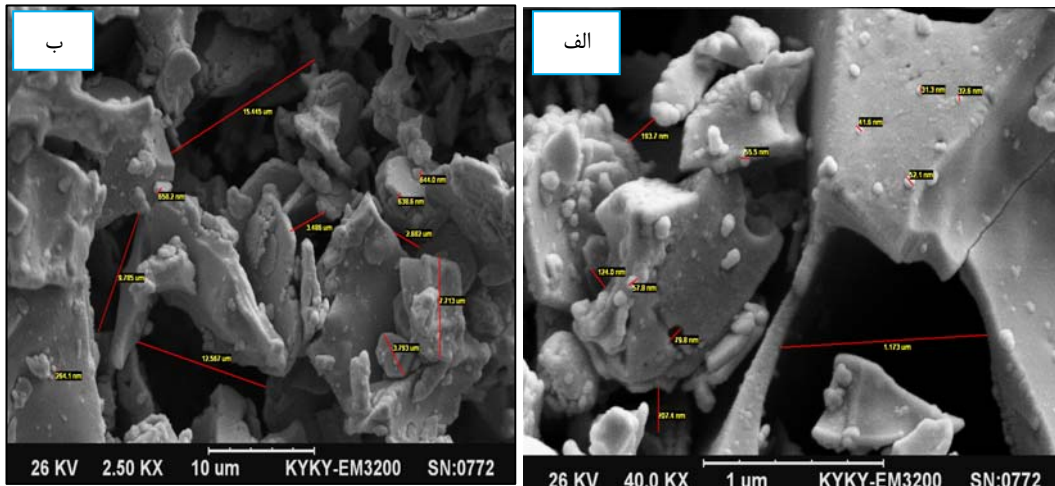
آزمایشات pH_{PZC}

از ویژگی های مهم هر جاذب تحت عنوان نقطه بار صفر (PZC یا Point of zero charge) که در این مطالعه هم برای کربن سنتز شده و هم برای نانو ذره اکسید روی اندازه گیری شد. برای تعیین pH_{PZC} از محلول نمک طعام ۰/۰۱ مولار بعنوان الکترولیت و از محلول های سود و اسید کلریدریک ۰/۱ مولار به عنوان عوامل کنترل کننده استفاده شد. مقدار ۳۰ میلی لیتر (در هر ارلن) از محلول الکترولیت در ۸ ارلن ۵۰ میلی لیتری ریخته شد و pH محلول ها در محدوده ۲ تا ۱۲ با استفاده از اسید و سود تنظیم گردید. میزان ۰/۵ گرم از کربن فعال تولیدی به هر کدام از ارلن ها اضافه شد و به مدت ۴۸ ساعت ارلن ها بر روی شیکر با سرعت ۱۲۰ دور بر دقیقه قرار داده شدند و بعد از سپری شدن زمان فوق، pH نهایی محتویات ارلن ها به عبور از صافی قرائت گردید.^{۱۸}

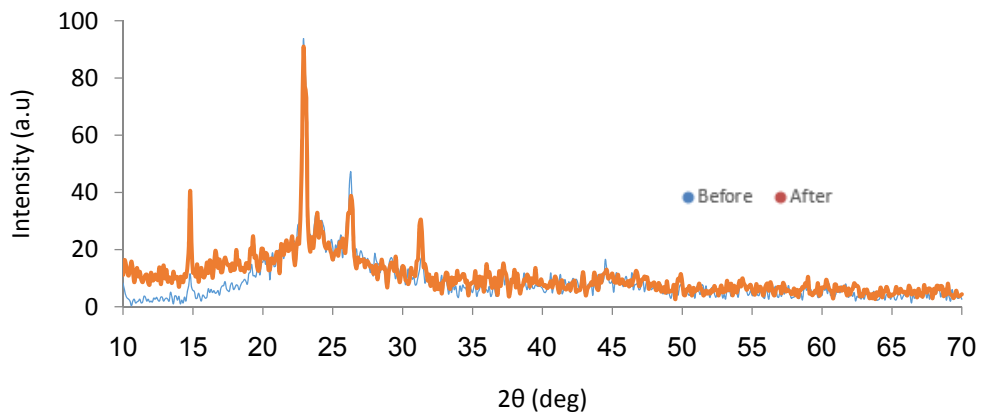
رسم منحنی استاندارد سفازولین

جهت رسم منحنی استاندارد سفازولین، ابتدا غلظت های مختلفی از آنتی بیوتیک سفازولین در محدوده ۵-۷۰ میلی

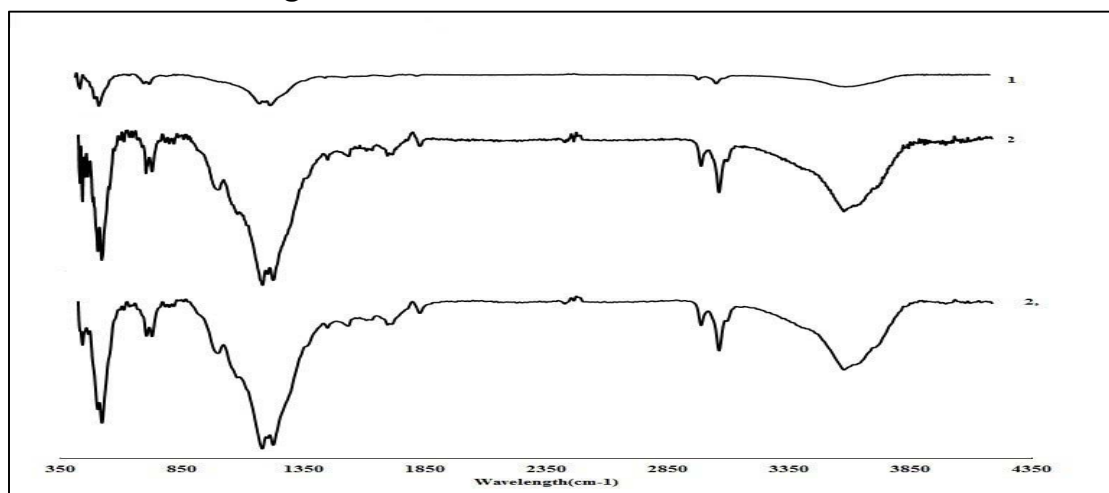
بررسی کارایی فرایند فتوکاتالیستی نانو ذرات اکسید روی نشانده شده بر روی کربن فعال سنتتیک در حضور دی اکسیدسیریم جهت ...



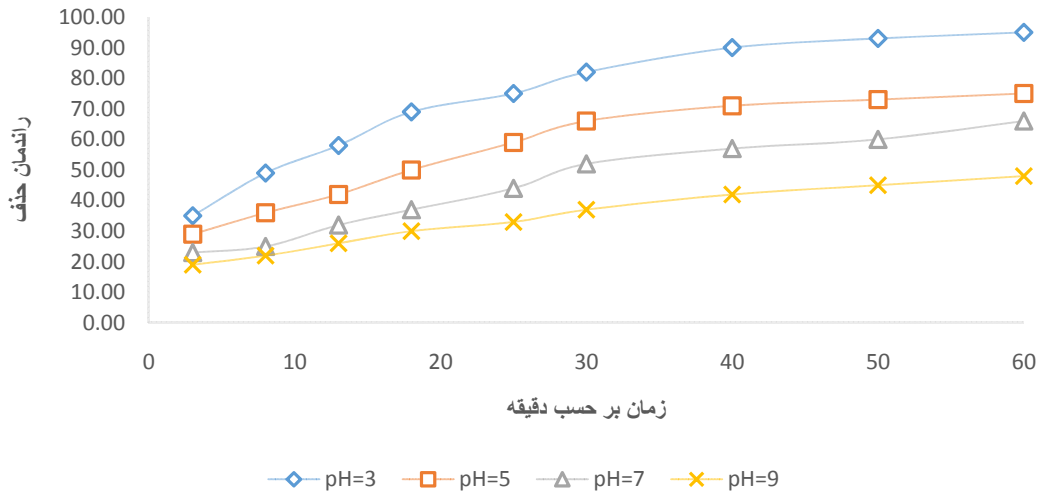
شکل ۳: تصویر آزمایش SEM از کربن فعال (الف- اصلاح شده با ZnO ب- اصلاح نشده)



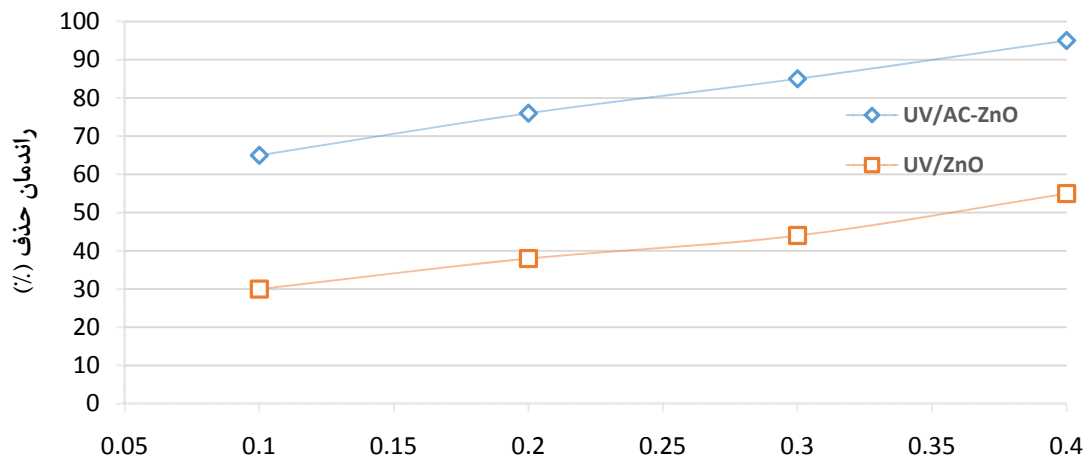
شکل ۴: تصویر آزمایش XRD از کربن فعال قبل و بعد از اصلاح



شکل ۵: تصویر آزمایش FTIR از کربن فعال قبل و بعد از اصلاح



شکل ۶: نمودار تأثیر تغییرات pH بر کارایی فرایند UV/AC+ZnO در حذف سفازولین (غلظت کربن فعال اصلاح شده ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت اولیه سفازولین ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر)



نسبت UV/AC-ZnO و UV/ZnO به کربن فعال اصلاح شده (میلی مول بر گرم)

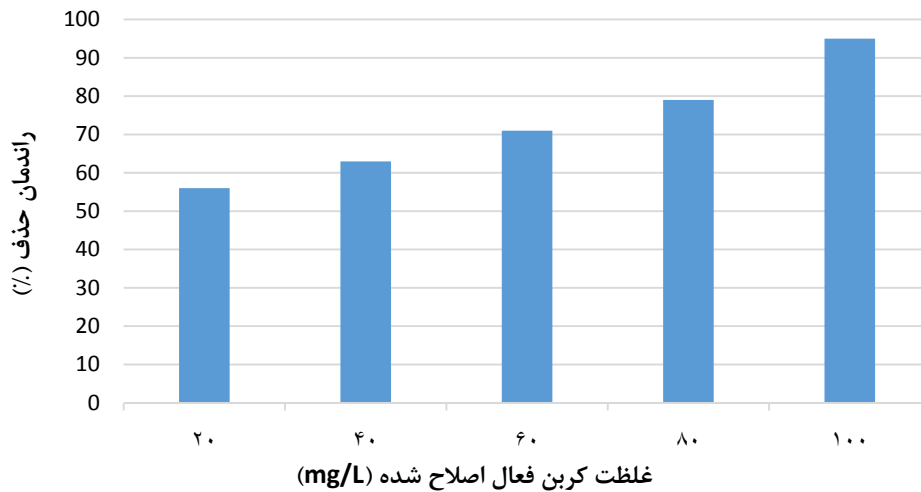
شکل ۷: نمودار تأثیر تغییرات اکسیدروی به تنهایی و نشانده شده بر روی کربن فعال جهت حذف سفازولین (pH=3، غلظت اولیه سفازولین ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، زمان ۶۰ دقیقه)

تأثیر غلظت کربن فعال اصلاح شده

وابستگی حذف سفازولین به غلظت فتوکاتالیزر اصلاح شده در غلظت های ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۸ نشان داده شده است. همانند مرحله قبل، یک پارامتر به صورت متغیر و

سایر پارامترها به صورت ثابت (زمان، pH و غلظت سفازولین بهینه) در نظر گرفته شد. نتایج حاصل از این مرحله نشان داد که بیشترین کارایی فرایند در بالاترین غلظت کربن فعال اصلاح شده می باشد، بطوریکه در غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر کربن فعال اصلاح شده راندمان ۹۵ درصد مشاهده شد.

بررسی کارایی فرایند فتوکاتالیستی نانو ذرات اکسید روی نشانده شده بر روی کربن فعال سنتتیک در حضور دی اکسیدسیریم جهت ...

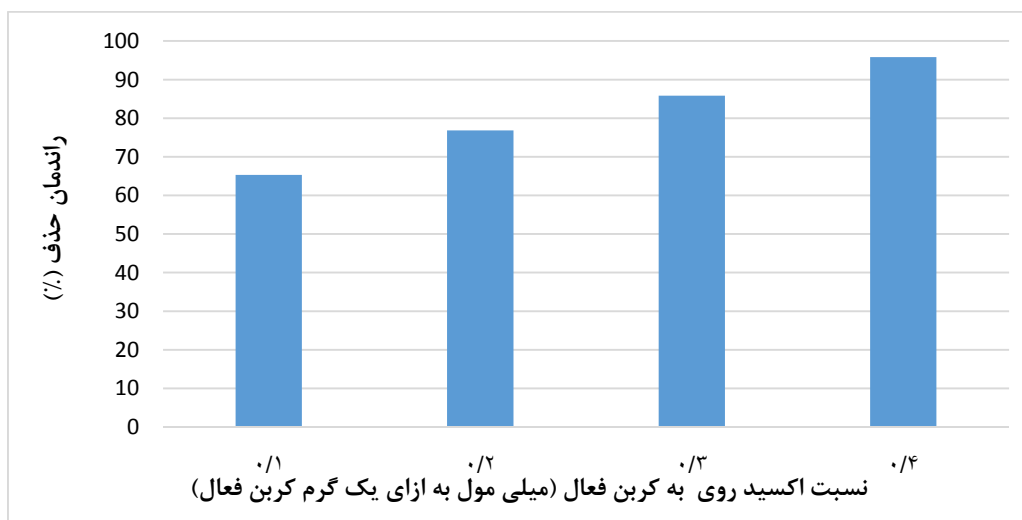


شکل ۸: نمودار تأثیر تغییرات کربن فعال اصلاح شده بر کارایی فرایند UV/AC+ZnO در حذف سفازولین (pH=۳، غلظت اولیه سفازولین ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، زمان ۶۰ دقیقه)

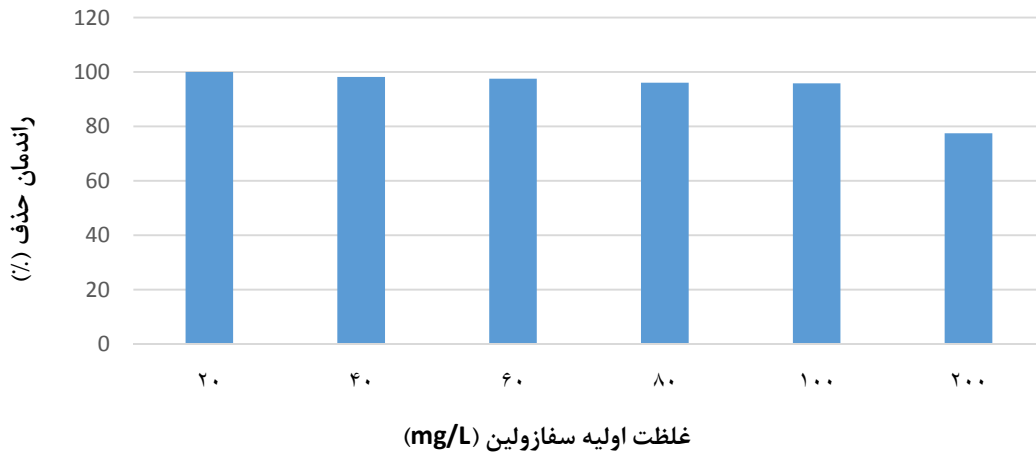
میزان نسبت اکسید روی به کربن فعال کارایی فرایند بالاتر می رود و راندمان ۹۵ درصد در غلظت ۰/۴ میلی مول بر گرم از اکسیدروی مشاهده شد.

تأثیر تغییرات غلظت نسبت اکسید روی به کربن فعال

نتایج حاصل از این مرحله ی در شکل ۹ نشان داده شده است. نتایج بدست آمده از این مرحله نشان داد که با افزایش



شکل ۹: نمودار تأثیر تغییرات اکسید روی به کربن فعال بر کارایی فرایند UV/AC+ZnO در حذف سفازولین (pH=۳، غلظت کربن فعال اصلاح شده ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت اولیه سفازولین ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، زمان ۶۰ دقیقه)



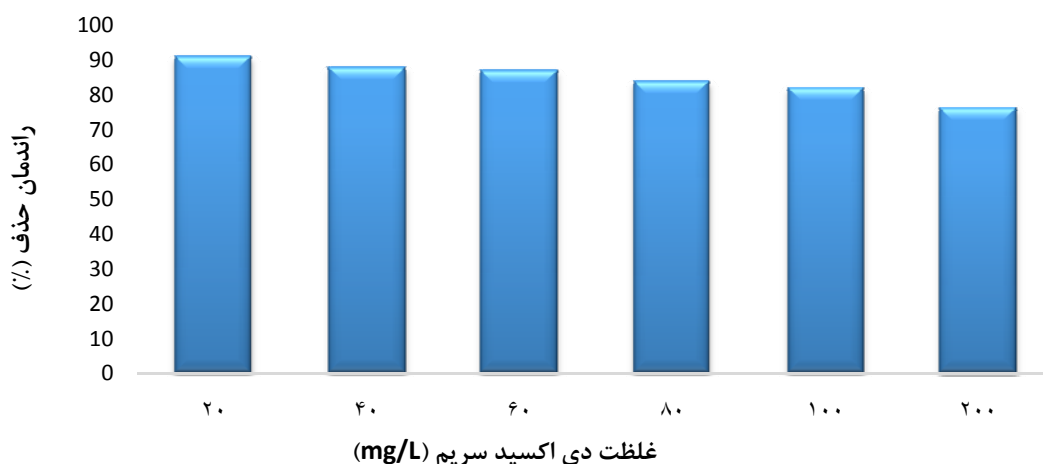
شکل ۱۰: نمودار تاثیر تغییرات غلظت اولیه سفازولین بر کارایی فرایند حذف سفازولین (pH = ۳، غلظت کربن فعال اصلاح شده ۱۰۰ گرم بر لیتر، زمان ۶۰ دقیقه)

تأثیر غلظت اولیه سفازولین

در این مرحله به بررسی تاثیر تغییرات غلظت آنتی بیوتیک سفازولین پرداخته شد و نتایج حاصل در شکل ۱۰ ارائه شده است. آنچه از نتایج این مرحله استنباط گردید، کاهش کارایی فرایند تلفیقی با افزایش غلظت اولیه آنتی بیوتیک سفازولین بود، بطوریکه در غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر سفازولین بیشترین راندمان (کمترین میزان جذب به مقدار ۰/۰۱) و در غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر کمترین راندمان (بیشترین میزان جذب به مقدار ۱/۱۶۵) مشاهده شد.

تأثیر تغییرات غلظت اولیه دی اکسید سریم

در این مرحله به بررسی تاثیر تغییرات غلظت دی اکسید سریم پرداخته شد و نتایج حاصل در شکل ۱۱ نشان داده شده است. آنچه از نتایج این مرحله استنباط گردید، کاهش کارایی فرایند تلفیقی با افزایش در میزان غلظت اولیه دی اکسید سریم بود، بطوریکه در غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر دی اکسید سریم راندمان اصلی فرایند ۹۱ درصد و در غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر راندمان ۷۶ درصد مشاهده شد.



شکل ۱۱: نمودار تاثیر تغییرات غلظت اولیه دی اکسید سریم بر کارایی فرایند حذف سفازولین (pH = ۳، غلظت کربن فعال اصلاح شده ۱۰۰ گرم بر لیتر، زمان ۶۰ دقیقه)

بحث

آنالیز آزمایشات تخصصی

در این مطالعه کارایی پارامترهای مختلف و مقدار بهینه هر کدام از پارامترها مورد بررسی قرار گرفت. تعیین ترکیبات موجود در ساختار کربن فعال تولیدی از بذرنانه یکی از نکات قابل توجه در کارایی فرایند است. نتایج آزمایش SEM (شکل ۳-الف) اصلاح شده و ب) اصلاح نشده) بیانگر آن بود که کربن تولیدی دارای خلل و فرج و سطوح مناسب برای افزایش کارایی فرایند در حذف سفازولین می باشد. نتایج آزمایش تخصصی XRD (شکل ۴) که بر روی نانوکامپوزیت AC-ZnO جهت بررسی صحت قرارگیری اکسید روی صورت گرفت، حاکی از پیک‌هایی در محدوده 31.6° , 34.2° , 36.2° , 47.4° که متعلق به اکسید روی می باشد. همچنین نتایج آزمایش FTIR (شکل ۵) حاکی از دو عدد پیک در طول موج های $620/93 \text{ cm}^{-1}$ و 1634 cm^{-1} که مربوط به ZnO می باشد. مطالعات FTIR نشان داد که کربن تولیدی دارای گروه های متفاوتی مانند: آمین، هیدروکسیل و گروه های کربونیل و... که تحت تاثیر pH محیط قرار می گیرند.^{۱۹و۱۸}

آزمایش نقطه بار صفر (PZC یا Point of zero charge)

در این مطالعه هم برای کربن سنتز شده و هم برای نانو ذره اکسید روی اندازه گیری شد و مقدار آن برای کربن فعال تولیدی برابر با ۶ و برای نانو ذره اکسید روی برابر با ۶/۲۵ تعیین گردید. در pH های پایین تر از نقطه بار صفر بدلیل وجود یونهای H^+ سطح مولکول بار مثبت خواهد داشت که در نتیجه سبب جذب بیشتر سفازولین می شود. در pH های بالاتر هم بار الکتریکی روی سطح اکسید روی بدلیل وجود یونهای منفی OH^- ، منفی خواهد بود.^{۱۹و۲۰}

تأثیر تغییرات pH

در فرآیندهای فوتوشیمیایی و فرایندهای تلفیقی pH یکی از تأثیرگذارترین پارامترها در تعیین کارایی فرآیند می باشد.

دلیل افزایش کارایی حذف در pH های اسیدی آن است که در شرایط اسیدی، سطح نانو ذره اکسید روی دارای بار مثبت شده و باعث جذب بیشتر سفازولین می شود که در نتیجه کارایی جذب بیشتر سفازولین میزان تجزیه بالاتر و در نتیجه کارایی حذف افزایش می یابد. کاهش راندمان در شرایط بازی به این دلیل است که سطح نانو ذره دارای بار منفی شده و باعث کاهش جذب سفازولین می شود که در نتیجه باعث کاهش میزان تجزیه و کارایی حذف می یابد.^{۱۹و۲۰} سفازولین یک اسید قوی، که pKa (pH) که در آن نصف گروههای عملکردی ترکیب در محلول دارای بار و نصف دیگر خنثی می باشند) آن برابر با ۳/۰۳ می باشد. ساختار شیمیایی آنتی‌بوتیک سفازولین شامل حلقه‌های آروماتیک غنی از الکترون می باشد که بطور کاملاً مطلوبی جذب سطح فتوکاتالیزور اکسید روی با شارژ مثبت شده و باعث افزایش کارایی فرایند می گردد. کاهش کارایی فرایند در شرایط قلیایی (pH های بالاتر از ۳)، به ساختار شیمیایی سفازولین مربوط می باشد. مطالعه‌ای که توسط Shokri و همکاران (۲۰۱۵) با عنوان بررسی مقایسه کارایی فرایند فتوکاتالیستی تجزیه سفازولین توسط نانو ذرات معلق و ثابت دی اکسید تیتانیوم صورت گرفت نتایج نشان داد که هر دو روش بیشترین راندمان را در غلظت اولیه سفازولین ۲۰ میلی گرم بر لیتر و pH=5.2 داشت به طوری که در شرایط مذکور راندمان حذف برای نوع معلق در حدود ۹۶/۴۷ درصد و در نوع ثابت تا بی تحرک در حدود ۴۶/۱۷ درصد بود.^{۱۲} مطالعه ای که توسط Gurkan و همکاران (۲۰۱۲) تحت عنوان تجزیه فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک سفازولین توسط N-doped TiO₂ صورت گرفت، نتایج حاکی از آن بود که میزان تجزیه سفازولین طی فرایند UV/TiO₂ در حدود ۵۶ درصد در مدت زمان ۶۰ دقیقه می باشد، این در حالی بود که میزان تجزیه سفازولین طی فرایند UV/N-doped TiO₂ در مدت زمان ۵۰ دقیقه، ۷۶ درصد می باشد. همچنین مشاهده گردید که N-doped TiO₂ با محدود کردن تابش اشعه فرابنفش باعث

واکنش می‌شود.^{۲۰،۲۱} نتایج مطالعه ی سمرقندی و همکارانش تحت عنوان کارایی فرآیند فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم در حذف رنگ Black Reactive 5 و سیانید از محلول های آبی نشان داد که هر چه میزان فتوکاتالیزور دی اکسید تیتانیوم افزایش یافت کارایی فرایند بالایی رفت بطوریکه بیشترین راندمان در غلظت ۱ گرم بر لیتر فتوکاتالیزور حاصل شد.^{۲۱} نتایج بدست آمده نشان داد که اکسید روی به تنهایی به مراتب کارایی پایین تری در مقایسه با حالت نشانده شده بر روی کربن فعال داشت. آنچه که واضح بود نقش کربن فعال به عنوان یک عامل مهم و کمک کننده در فرایند مذکور جهت افزایش کارایی حذف آنتی بیوتیک سفازولین می باشد. کربن فعال بعنوان یک فاکتور ثانویه در کنار اکسید روی سبب جذب بیشتر آلاینده در فرایند شده است. نتایج مطالعه ای که توسط Muthirulan و همکاران (۲۰۱۲) تحت عنوان نقش فتوکاتالیستی کربن خالص پوشش داده شده با اکسید روی در حذف رنگ آلیزارین سیانین سبز از محلول های آبی صورت گرفت نشان داد که بیشترین کارایی تجزیه آلاینده توسط اکسید روی به تنهایی ۵۵ درصد و در مدت زمان ۹۰ دقیقه بود در حالی که در حضور کربن فعال و در همین مدت زمان کارایی فرایند به ۹۵ درصد افزایش پیدا کرد.^{۱۹}

تأثیر تغییرات غلظت اولیه سفازولین

نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که با افزایش غلظت آنتی بیوتیک سفازولین راندمان حذف آن توسط سیستم مورد بررسی کاهش پیدا کرد. دلیل کاهش کارایی حذف سفازولین با افزایش غلظت اولیه آن این بود که با افزایش غلظت اولیه، مولکول های سفازولین بیشتری روی سطح فتوکاتالیزور جذب می شود و از واکنش مولکول های سفازولین با حفره های فوتونی تولید شده و رادیکال هیدروکسیل به دلیل عدم تماس مستقیم بین آن ها جلوگیری می کند.^{۱۵} علاوه بر این بالا بودن غلظت سفازولین در محیط

تجزیه سفازولین در مدت زمان ۳۰ دقیقه به مقدار ۸۰ درصد می شود.^{۱۱}

تأثیر تغییرات غلظت فتوکاتالیزور

نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه فتوکاتالیزور، راندمان حذف آنتی بیوتیک سفازولین افزایش یافت. افزایش راندمان با افزایش غلظت اولیه فتوکاتالیزور اصلاحی را می توان بدلیل افزایش جایگاه های فعال موجود در سطح کربن فعال نسبت داد، چرا که افزایش غلظت اولیه کاتالیزور باعث افزایش تعداد جایگاه های فعال و نیز جذب بیشتر آلاینده سفازولین صورت گرفته و در نتیجه افزایش راندمان را در پی داشت. نتایج مطالعه ای که توسط Muthirulan و همکاران (۲۰۱۲) تحت عنوان نقش فتوکاتالیستی کربن خالص پوشش داده شده با اکسید روی در حذف رنگ آلیزارین سیانین سبز از محلول های آبی صورت گرفت نشان داد که هر چه میزان کاتالیزور اصلاحی افزایش یافت راندمان فرایند هم افزایش پیدا کرد بطوریکه با افزایش کاتالیزور به مقدار ۲۸۰ میلی گرم بر لیتر راندمان فرایند به ۹۵ درصد رسید.^{۱۹} که با مطالعه حاضر مطابقت دارد.

تأثیر تغییرات غلظت نانو ذره اکسید روی

افزایش در غلظت نانو ذره اکسید روی نشانده شده بر روی کربن باعث افزایش کارایی سیستم گردید. در این فرایند نانو ذرات در نقش کاتالیست، فتون های پراکنده طیف فرابنفش را جذب نموده و متعاقباً مواد شیمیایی فعال مانند رادیکال های هیدروکسیل شکل می گیرند.^{۱۹،۲۰} هنگامی که فتوکاتالیست ها تحت تابش پرتو فرابنفش قرار می گیرند، سبب تحریک و برانگیختگی و فعال شدن الکترون باند ظرفیت و رفتن الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت می شوند. الکترون فعالی که به باند هدایت رفته نیز، با تشکیل رادیکال های مختلف مثل سوپراکسید و یا هیدروکسیل، با مواد آلی وارد

با نتایج مطالعه‌ی آقای Li Z و همکاران (۲۰۱۵) با عنوان نقش CeO_2 بعنوان ارتقا دهنده اکسیژن در تجزیه فتوکاتالیستی فنل بر روی نوع معدنی دی اکسید تیتانیوم صورت گرفت همخوانی ندارد.^{۲۲}

نتیجه گیری

نتایج حاصل از این پژوهش نشان می دهد که هر چه دوز فتوکاتالیزور اصلاحی و زمان تماس افزایش پیدا کند میزان کارایی سیستم در حذف سفازولین افزایش می یابد. همچنین کارایی فرایند مذکور بشدت تحت تاثیر اثر pH بوده به طوری که در شرایط اسیدی بیشترین کارایی داشت. نتایج تفاوت عمده کارایی بالای اکسید روی در حالت نشانده شده بر کربن فعال در مقایسه با حالت تنها را نشان داد.

تشکر و سپاسگزاری

این مطالعه حاصل طرح تحقیقاتی در قالب پایان نامه مصوب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان با کد طرح ۹۸۰۴۰۸۱۸۱۰ است که نویسندگان بدین طریق مراتب تقدیر و تشکر خود را از معاونت تحقیقات و فناوری به عمل می آورند.

موجب مصرف بیشتر ماده اکسیدان و افزایش زمان انجام تصفیه کامل می شود. نتایج مطالعه ای Muthirulan و همکاران (۲۰۱۲) نشان داد که هر چه میزان غلظت اولیه رنگ افزایش پیدا میکرد کارایی فرایند نیز کاهش یافته به طوری که در غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر راندمان تقریباً ۱۰۰ درصد بود در حالیکه در کلیه شرایط مشابه و غلظت اولیه ۸۰ میلی گرم بر لیتر راندمان به ۹۷ درصد کاهش یافت.^{۱۹}

تاثیر تغییرات غلظت دی اکسید سیریم

بر اساس نتایج مربوط به تاثیر غلظت اولیه دی اکسید سیریم مشاهده گردید که حضور دی اکسید سیریم بر کارایی فرایند فتوکاتالیستی نانو ذرات اکسید روی نشانده شده بر روی کربن فعال نقش افزایشی نداشته بلکه باعث کاهش کارایی فرایند اصلی نیز می شود. دلیل این امر می تواند این باشد که دی اکسید سیریم در فرایند نقش مداخله گر منفی را ایفا و بعنوان رادیکال خوار عمل کرده و سبب ربایش الکترون می شود. همانطور که از نتایج مشخص است در کمترین و بیشترین غلظت دی اکسید سیریم ۲۰ و ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب راندمان اصلی فرایند به ۹۱ و ۷۶ درصد کاهش پیدا کرد. پر واضح است که استفاده همزمان از دو اکسیدان نه تنها کارایی سیستم را بالا نمی برد بلکه حتی ممکن است سبب کاهش راندمان اصلی سیستم شود. نتایج حاصل از این مرحله

References

1. Shokoohi R, Leili M, Dargahi A, Vaziri Y, Khamutian R. Common Antibiotics in Wastewater of Sina and Besat Hospitals, Hamadan, Iran. Arch Hyg Sci. 2017; 6 (2):152-159
2. Rahmani K, Rahmani A, Rahmani H, Zare M R. Tetracycline Removal from Aqueous Solution by Nano Zero Valent Iron/UV/H2O2 Process. jehe. 2015; 2 (4):294-304 [In Persian].
3. Noori Sepehr M, Mohebi S, Abdollahi Vahed S, Zarrabi M. Removal of Tetracycline from Synthetic Solution by Natural LECA. jehe. 2014; 1 (4):301-311 [In Persian].
4. Rahmatinia M, Rezaei Kalantari R, Farzadkia M, Kermani M. Degradation of Amoxicillin Using Modified Graphite Felt and Fe3 O4 Nanocatalyst As Electro-Fenton Process. jehe. 2017; 4 (4):335-348 [In Persian].
5. Hamzehzadeh A, Fazlzadeh M, Rahmani K. Efficiency of Nano/Persulfate Process (nZVI/PS) in Removing Metronidazole from Aqueous Solution. jehe. 2017; 4 (4):307-320 [In Persian].
6. Shokoohi R, Dargahi A, Khamutian R, Vaziri Y. Evaluation of the Efficiency of Wastewater Treatment Plants in the Removal of Common Antibiotics from Municipal Wastewater in Hamadan, Iran, Avicenna J Environ Health Eng. 2017 ;4(1):e10921.

7. Rizzo L, Manaia C, Merlin C, Schwartz T, Dagot C, Ploy M, et al. Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment: a review. *Science of the total environment*. 2013;447:345-60.
8. Luo Y, Guo W, Ngo HH, Nghiem LD, Hai FI, Zhang J, et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment*. 2014;473:619-41.
9. Kasprzyk-Hordern B, Dinsdale RM, Guwy AJ. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water research*. 2009;43(2):363-80.
10. Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. *Chemosphere*. 2009;75(4):417-34.
11. Gurkan YY, Turkten N, Hatipoglu A, Cinar Z. Photocatalytic degradation of cefazolin over N-doped TiO₂ under UV and sunlight irradiation: Prediction of the reaction paths via conceptual DFT. *Chemical Engineering Journal*. 2012;184:113-24.
12. Shokri M, Isapour G, Behnajady MA, Dorosti S. A comparative study of photocatalytic degradation of the antibiotic cefazolin by suspended and immobilized TiO₂nanoparticles. *Desalination and Water Treatment*. 2015;57(27):12874-81.
13. Almasi A, Dargahi A, Mohamadi M, Biglari H, Amirian F, Raei M. Removal of Penicillin G by combination of sonolysis and Photocatalytic (sonophotocatalytic) process from aqueous solution: process optimization using RSM (Response Surface Methodology). *Electron Physician*. 2016; 8(9): 2878–2887.
14. Li B, Zhang T. Mass flows and removal of antibiotics in two municipal wastewater treatment plants. *Chemosphere*. 2011;83(9):1284-9.
15. Göbel A, McArdell CS, Joss A, Siegrist H, Giger W. Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Science of the Total Environment*. 2007;372(2):361-71.
16. De Bel E, Dewulf J, Witte BD, Van Langenhove H, Janssen C. Influence of pH on the sonolysis of ciprofloxacin: Biodegradability, ecotoxicity and antibiotic activity of its degradation products. *Chemosphere*. 2009;77(2):291-5.
17. Zhang J, Meng J, Li Y, Hu C. Investigation of the Toxic Functional Group of Cephalosporins by Zebrafish Embryo Toxicity Test. *Archiv der Pharmazie*. 2010;343(10):553-60.
18. Zazouli M, Balarak D. The Survey on Adsorption of Bisphenol A by Modified Azolla from Aqueous Solutions: Adsorption Isotherm and Kinetics Study. *Journal of health*. 2016;7(1):71-86.
19. Muthirulan P, Meenakshisundaram M, Kannan N. Beneficial role of ZnO photocatalyst supported with porous activated carbon for the mineralization of alizarin cyanin green dye in aqueous solution. *Journal of Advanced Research*. 2013;4(6):479-84.
20. Matthews RW. Photooxidative degradation of coloured organics in water using supported catalysts. TiO₂ on sand. *Water Research*. 1991;25(10):1169-76.
21. Samarghandi M, Siboni M, Maleki A, Jafari S, Nazemi F. Kinetic Determination and Efficiency of Titanium Dioxide Photocatalytic Process in Removal of Reactive Black 5 (RB5) Dye and Cyanide from Aquatic Solution. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2011; 21 (81) :44-52
22. Li Z, Sheng J, Zhang Y, Li X, Xu Y. Role of CeO₂ as oxygen promoter in the accelerated photocatalytic degradation of phenol over rutile TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015;166-167:313-9.

Abstract The Efficiency of Photocatalytic Process ZnO Nanoparticles Embedded on the Synthetic Activated Carbon in Presence of CeO₂ for the Removal of Cefazolin Antibiotic from Aqueous Solutions

Mohammad Reza Samarghandi¹, Abdollah Dargahi², Alireza Rahmani³,
Ghorban Asgari³, Ghobad Ahmadidoust^{4*}

1. Research Center for Health Sciences and Dep. Environmental Engineering School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran
2. PhD Student in Environmental Health Engineering, Public Health of School, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran
3. Department of Environmental Health Engineering, Public Health of School, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran
4. MSc of Environmental Health Engineering, Public Health of School, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran

* E-mail: ahmadidoust@yahoo.com

Received: 6 Jul. 2017 ; Accepted: 19 Dec. 2017

ABSTRACT

Background: Antibiotics to treat an illness or as a growth promoter, to be consumed. A pharmaceutical composition in the form of original or metabolized in the aquatic environment, due to increased bacterial resistance is a concern. Various methods have been used to remove it. The advanced oxidation process due to the ease of use, economical and high performance have attracted a lot of attention. The purpose of this study was to investigate the role of cerium dioxide on process efficiency combined UV/AC+ZnO as an advanced oxidation process is the removal of cefazolin in the aquatic environment.

Methods: This experimental study was done in batch reactor that has a one Liter volume. In this study effect of parameters such as initial pH (3-9), initial concentration of Cefazolin (20-200 mg/L), Modified photocatalyst concentration (20-100 mg/L), reaction time (10-60 min) and CeO₂ dose (20-200 mg/L) was investigated. In this study use of low-pressure mercury lamp with a power of 55 watts in stainless case. The kinetic of process according to zero order, first order and second order kinetic was evaluated.

Results: The results showed that the highest removal efficiency of antibiotics cefazolin in the process at the pH = 3, concentration 0.1 mg/L of Modified photocatalyst, Retention time of 60 min and Cefazolin concentrations of 100 mg/L was 96%. When you change any of the parameters of about optimization, process efficiency was renamed. The results also showed that by increasing the concentration of CeO₂, the antibiotic removal efficiency decreased, so that by increasing the concentration of CeO₂ from 20 to 200 mg/L, the antibiotic removal efficiency of cefazolin decreased from 91 to 76%.

Conclusion: This process has shown high efficiency in removal cefazolin and the ability of this process to reduce the burden on hospital sewage and pollution-producing industries before entering the units and final discharge effluent also contains conventional treatment or used for cefazolin. This process, because of the lack of production waste such as sludge, a process persistent organic pollutants and significant in the treatment process is environmentally friendly.

Keywords: Photocatalytic Degradation, Antibiotic, CeO₂, Activated Carbon, Zinc Oxide, Aqueous Solutions.