

فرایند فوتوکاتالیستی با استفاده از نانوذرات اکسید منیزیم در حذف آنتی-

بیوتیک آموکسی سیلین از محلول‌های آبی

الهام نورآبادی^۱، فردوس کرد مصطفی‌پور^۱، حسین کمانی^{۱*}، ادريس بذرافشان^۲، سيد داود اشرفی^۳.

خدیجه پیراسته^۱، محدثه دشتی‌زاده^۱

۱. کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران
۲. مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی تربت حیدریه، تربت حیدریه، ایران
۳. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران

چکیده

زمینه و هدف: مصرف گسترده آنتی‌بیوتیک‌ها و متابولیزه ناقص آنها در انسان و حیوان و عدم توانایی حذف این آلاینده‌ها توسط فرآیندهای متداول تصفیه فاضلاب باعث حضور این آلاینده‌ها در محیط زیست عوارض نامطلوبی از جمله افزایش مقاومت باکتریایی، اختلالات گوارشی و سمیت سلول‌ها در انسان و سایر موجودات می‌شوند. این مطالعه با هدف بررسی فرایند فوتوکاتالیستی نانوذرات اکسید منیزیم در معدنی کردن آموکسی سیلین انجام شد.

روش‌ها: این مطالعه تجربی - آزمایشگاهی در راکتور آزمایشگاهی به صورت منقطع انجام شد. متغیرهای مستقل شامل pH (۱۱، ۷، ۳)، غلظت نانوذرات اکسید منیزیم (۲۵۰، ۵۰۰، ۷۵۰ میلی‌گرم در لیتر) و زمان واکنش (۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه) برای حصول حداکثر راندمان معدنی کردن مورد بررسی قرار گرفتند. به منظور دستیابی به شرایط بهینه آزمایش مدل آماری سطح پاسخ (RSM) طراحی و استفاده شد. همچنین برای تجزیه و تحلیل داده‌ها از آنالیز واریانس استفاده گردید.

نتایج: اثر پارامترهای مستقل pH و غلظت نانوذره بر روی فرایند حذف معنی دار بود ($P < 0.05$) و حداکثر راندمان معدنی کردن آموکسی سیلین در شرایط بهینه (pH ۱۱، دوز نانوذره ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر و زمان تماس ۹۰ دقیقه) ۷۹٪ بدست آمد.

نتیجه‌گیری: از فرایند فوتوکاتالیستی با استفاده از نانوذرات اکسید منیزیم می‌توان به عنوان یک روش موثر و کارآمد برای حذف آموکسی سیلین از محیط‌های آبی استفاده نمود.

کلید واژه‌ها:

آموکسی سیلین، فرایند فوتوکاتالیستی، نانوذرات، اکسید منیزیم

تمامی حقوق نشر برای دانشگاه علوم پزشکی تربت حیدریه محفوظ است.

مقدمه

تصفیه‌خانه‌های فاضلاب، فعالیت‌های آزمایشگاهی و تحقیقاتی به محیط‌های آبی وارد می‌شوند (۳، ۴). برخی از عوارض نامطلوب ورود آنتی‌بیوتیک‌ها به بدن انسان شامل: افزایش مقاومت باکتریایی، خاصیت ژنوتوکسیت و اختلالات گوارشی است که در مقالات مختلف گزارش شده است (۵، ۶). از طرفی تصفیه متعارف فاضلاب فقط ۹۰-۶۰٪ آنتی‌بیوتیک‌ها را حذف

آنتی‌بیوتیک‌ها به طور گسترده به عنوان داروهای انسانی و حیوانی برای درمان عفونت‌های میکروبی استفاده می‌شوند (۱). حدود ۹۰-۳۰٪ آنتی‌بیوتیک‌ها در بدن انسان و حیوانات تجزیه نشده و به صورت ترکیبات فعال از ادرار و مدفوع دفع و وارد محیط می‌شوند (۲). ترکیبات دارویی از منابعی مثل صنایع دارویی، پساب بیمارستان‌ها، مدفوع انسان و احشام، پساب

*آدرس نویسنده مسئول: زاهدان، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط

آدرس پست الکترونیک: hossein_kamani@yahoo.com

می‌کند (۲). بنابراین چنین عواملی سبب شده است که آنتی-بیوتیک‌ها در محیط‌های آبی از جمله آب‌های سطحی، آب‌های زیرزمینی، پساب فاضلاب‌ها، خاک، رسوبات و حتی در شبکه آب آشامیدنی مشاهده شوند (۱، ۳). آنتی‌بیوتیک‌های بتالاکتام (آمپی‌سیلین، آموکسی‌سیلین و پنی‌سیلین)، پرمصرف‌ترین گروه آنتی‌بیوتیک‌های مصرفی در دنیا (بیش از ۶۵٪) است و میزان مصرف آن در ایران ۳۲/۶٪ گزارش شده است که در بین آنها آموکسی‌سیلین پرمصرف‌ترین می‌باشد (۷). آموکسی‌سیلین یک آنتی‌بیوتیک بتالاکتام ($C_{16}H_{19}N_3O_5S_3$) با وزن مولکولی ۳۶۵/۴۱ گرم بر مول است که برای درمان عفونت‌های باکتریایی معده‌ای-روده‌ای و سیستماتیک کاربرد زیادی دارد (۸). آموکسی‌سیلین از دسته پنی‌سیلین نیمه سنتز است که به دلیل وجود حلقه بتالاکتام در ساختار آن دارای ویژگی‌های ضد میکروبی خوبی است (۵). روش‌های مورد استفاده برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از محیط آب و فاضلاب شامل فرآیندهای غشایی (۹)، جذب (۲، ۸) و فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته شامل: ازن‌زنی (۱۰)، اشعه ماوراءبنفش (۵) و روش‌های ترکیبی مثل الکتروفتون (۶)، UV/H_2O_2 ، UV/TiO_2 ، UV/ZnO ، $UV/Sn/TiO_2$ ، $UV/H_2O_2/TiO_2$ است (۳، ۵، ۱۱، ۱۲). از بین روش‌های فوق، فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، روش خوب و موثری برای تجزیه انواع آلاینده‌های خطرناک و مقاوم به تجزیه بیولوژیکی در محیط‌های آبی است (۱۳). حذف آلاینده در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته بر اساس تولید رادیکال‌های آزاد نظیر رادیکال هیدروکسیل با پتانسیل اکسیداسیون بالا است که توانایی معدنی‌سازی بسیاری از ترکیبات آلی سمی را به مواد معدنی دارا می‌باشد (۱۴). علاوه بر این، فرآیند اکسیداسیون پیشرفته دارای مزایایی از جمله سادگی فرایند، هزینه پایین، راندمان بالا و تجزیه کامل آلاینده‌ها است (۱۵، ۱۶). استفاده از کاتالیست در فرآیندهای فوتوکاتالیستی باعث افزایش سرعت واکنش، افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل، کاهش تولید فرآورده‌های سمی واسطه و افزایش راندمان می‌شود (۱۰). امروزه از مواد نیمه‌رسانای مختلف مانند: MnO_2 ، TiO_2

فلزات یا اکسیدهای فلزی Al_2O_3 و ZnO ، CuO ، MgO ، ...، تقویت شده (Cu/TiO_2) ، (Cu/Al_2O_3) ، (Fe_2O_3/Al_2O_3) ، TiO_2/Al_2O_3 ، Co/SiO_2 ، Ru/CeO_2 ، MnO_x/ZrO_2 ، (CoO_x/Al_2O_3) و برخی از مواد متخلخل (کربن فعال گرانولی، زئولیت، سرامیک لانه‌زنبوری و غیره) به کرات برای حذف آلاینده‌ها در تصفیه آب و فاضلاب استفاده می‌شود (۱۷، ۱۸). از بین روش‌های اکسیداسیون پیشرفته، فرایندهای مبتنی بر مواد نیمه‌رسانا مانند ZnO ، TiO_2 و MgO به دلیل راندمان بالا در حذف آلاینده‌ها بیشتر مورد توجه قرار گرفته است (۱۹). منیزیم‌اکساید به عنوان یک کاتالیست غیرهمگن پتانسیل خیلی خوبی برای تجزیه آلاینده‌های آلی مختلف دارد. از طرفی دارای خصوصیتی نظیر هزینه پایین، غیرسمی بودن، حلالیت کم در آب، سایت‌های فعال، قابلیت واکنش‌پذیری بالا و سازگاری با محیط‌زیست است (۱۴، ۱۸). منیزیم‌اکساید به طور گسترده برای حذف آلاینده‌هایی مانند آنتی‌بیوتیک مترونیدازول (۱۰)، انواع رنگ‌ها (۲۰) مواد هیومیکی موجود در آب مورد استفاده قرار گرفته است. در مطالعه‌ای که بذرافشان و همکاران در سال ۲۰۱۶ بر روی تجزیه آنیلین با روش فوتوکاتالیستی با نانوذرات اکسیدمنیزیم (MgO) انجام دادند راندمان حذف ۹۰/۶۳ درصد و راندمان معدنی‌سازی ۸۷/۰۲ درصد حاصل شد (۲۰). در مطالعه‌ای برای تجزیه، معدنی کردن و حذف آموکسی‌سیلین از روش فوتوکاتالیستی $UV-A/TiO_2$ توسط Dimitrakopoulou و همکاران در سال ۲۰۱۲ انجام شد نتایج نشان داد که در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر آموکسی‌سیلین و ۲۵۰ میلی‌گرم تیتانیوم در مدت زمان ۲۵ دقیقه و ۹۰ دقیقه به ترتیب باعث تجزیه کامل آموکسی‌سیلین و ۹۳ درصد معدنی کردن گردید (۱). اخیراً از مدل‌های آماری برای بهینه‌سازی فرآیندهای مختلف در بسیاری از رشته‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. از مدل‌های آماری مورد استفاده در رشته مهندسی بهداشت محیط می‌توان به مدل آماری سطح پاسخ (RSM) اشاره کرد. روش سطح پاسخ مجموعه‌ای از روش‌های ریاضیاتی آماری مورد استفاده در توسعه و بهینه‌سازی فرآیندهاست که از

طراحی نمونه‌ها و آنالیز داده‌ها: در این مطالعه از نرم‌افزار Design Expert روش سطح-پاسخ مدل باکس-بهنکن (Box-Behnken) که یک مدل مناسب برای بهینه‌سازی است (۲۳) برای طراحی و تجزیه و تحلیل آزمایشات استفاده شد. در این مطالعه، اثر متغیرهای مستقل که شامل pH (A)، دوز نانوذره (B) و زمان واکنش (C) در سه سطح با ۵ نقطه تکرار مرکزی (مطابق جدول ۱) بر عملکرد پاسخ (متغیر وابسته) که در این مطالعه راندمان معدنی کردن آنتی‌بیوتیک می‌باشد طی ۱۷ مرحله مطابق جدول شماره ۲ مورد بررسی قرار گرفت. جهت آنالیز نتایج از آزمون آماری آنالیز واریانس (ANOVA) و سطح معنی‌داری $p\text{-value} \leq 0.05$ برای تعیین اثرات متقابل بین متغیرها استفاده شد و همینطور برای تعیین دقت و کیفیت مدل ارائه شده از ضریب R^2 و R^2_{Adjusted} استفاده شد.

نتایج

مدلسازی و آنالیز آماری

راندمان معدنی کردن آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین با استفاده از فرایند فوتوکاتالیستی طی مراحل مختلف در جدول شماره ۲ ارائه شده است. مدل رگرسیونی پیشنهادی برای میزان معدنی کردن آموکسی‌سیلین از نظر آماری در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی‌دار می‌باشد ($p < 0.05$). همچنین ضعف برازش (Lack of Fit) برای مدل پیشنهادی در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی‌دار نبود. براساس آزمون، ضعف برازش اختلاف بین مقادیر پیش‌بینی شده و مقادیر مشاهداتی با مقادیر خطای خالص بین تکرارهای مختلف مقدار پاسخ مقایسه می‌شوند. با کاربرد روش آماری سطح-پاسخ، مدل پیش‌بینی شده از نوع درجه دوم (Quadratic vs 2FI) است و معادله کد شده زیر ارتباط تجربی متغیرهای مورد آزمایش و راندمان معدنی کردن را نشان می‌دهد:

$$Y = 75.36 + 1.92A + 0.54B + 0.014C + 0.16AB + 0.092AC - 0.23BC + 0.98A^2 - 0.20B^2 + 0.34AC - C^2$$

که در این معادله A، B، C و Y به ترتیب pH، دوز نانوذره، زمان و راندمان معدنی کردن آموکسی‌سیلین توسط فرآیند فوتوکاتالیستی می‌باشد. به منظور بررسی کفایت مدل

مزایایی همچون انجام حداقل آزمایشات با بهترین نتایج، صرفه‌جویی در مصرف مواد، زمان و انرژی و بررسی اثر متقابل همزمان دو پارامتر بر پاسخ اشاره کرد. همچنین این مدل قابلیت انجام آنالیز واریانس و تعیین شرایط بهینه تئوریک را دارد (۲۱، ۲۲). بنابراین مطالعه حاضر با هدف بهینه‌سازی فرآیند فوتوکاتالیستی برای معدنی کردن آموکسی‌سیلین با استفاده از نانوذرات اکسید منیزیم از محلول‌های آبی به روش آماری سطح پاسخ انجام گردید.

روش‌ها

این مطالعه تجربی - آزمایشگاهی به صورت منقطع در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین سه آبه با (CAS 61336-70-7) با وزن مولکولی ۴۱۹/۴۵ گرم در مول و نانوذره اکسید منیزیم مورد استفاده در این مطالعه به صورت پودری سفید رنگ با اندازه کمتر از ۵۰ نانومتر با سطح ویژه (مطابق آنالیز BET) برابر ۱۲۰ مترمربع در گرم از شرکت سیگما-آلد ریچ و سایر مواد شیمیایی دیگر از شرکت مرک آلمان خریداری گردید. بعد از طراحی آزمایشات، مقادیر مشخص آموکسی‌سیلین (۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) و نانوذره اکسید منیزیم به ظرف واکنش (۲۵۰ میلی‌لیتر) اضافه گردید و پس از تنظیم pH آنها با اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید ۰/۱ نرمال، ظرف حاوی نمونه روی همزن مغناطیسی در معرض تابش نور فرابنفش قرار گرفت. بعد از زمان‌های مشخص، نانوذرات با عملیات سانتریفوژ کردن (۴۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه) و صاف سازی (کاغذ صافی واتمن ۰/۴۵ میکرون) جدا شدند و درصد معدنی کردن آموکسی‌سیلین با استفاده از روش COD (طبق روش استاندارد متد بخش ۵۲۲۰) اندازه‌گیری شد و راندمان معدنی کردن با استفاده از رابطه ذیل تعیین شد:

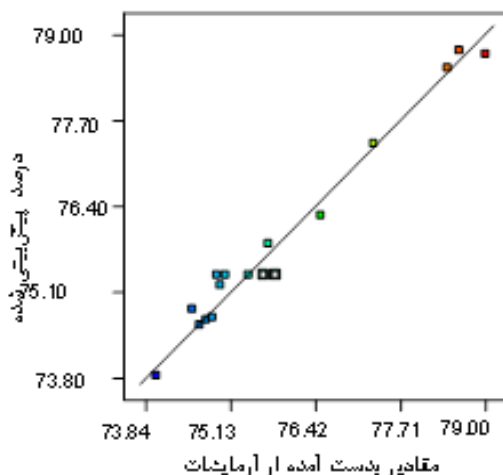
$$Y(\%) = C_0 - C_e \times 100 / C_0$$

C_0 و C_e به ترتیب غلظت COD اولیه و نهایی آنتی‌بیوتیک برحسب میلی‌گرم در لیتر می‌باشد. در این مطالعه اشعه فرابنفش با استفاده از لامپ UV اسرام (OSRAM) در محدوده UV-C با توان ۶ وات تامین شد.

جدول ANOVA را پوشش می‌دهد. مقادیر باقیمانده نشان از توزیع نرمال متغیرهای کاربردی در نزدیکی مقادیر میانگین را دارد بنابراین مدل رگرسیون می‌تواند برای پیش بینی مقادیر راندمان معدنی کردن آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین در فرآیند فوتوکاتالیستی استفاده گردد.

جدول ۱. متغیرها و سطوح مختلف طراحی آزمایشات

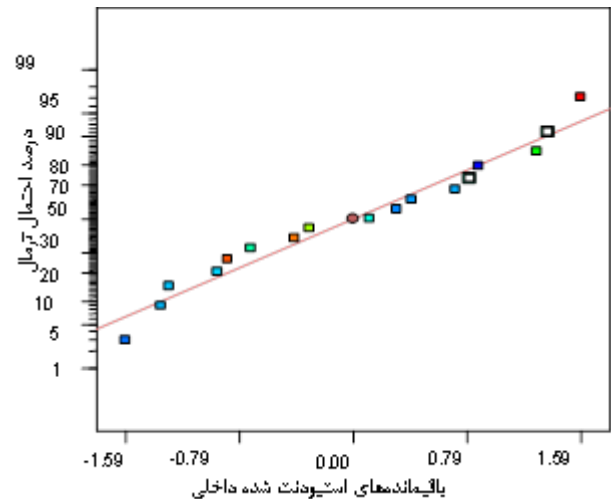
نشانه‌ها	متغیرهای مستقل	واحد	سطوح
			۱ -
A	pH	-	۷ ۱۱
B	غلظت نانوذره	میلی‌گرم در لیتر	۵۰۰ ۷۵۰
C	زمان واکنش	دقیقه	۶۰ ۹۰



نمودار ۲. ارتباط بین درصد مقادیر تجربی و پیش بینی شده (توسط RSM) معدنی کردن آموکسی‌سیلین توسط فرآیند فوتوکاتالیستی

می‌دهد. همانطور که در جدول مشخص است متغیرهای pH و دوز نانوذره تاثیر قابل توجهی بر مدل داشته‌اند. مقدار $P < 0.0001$ برای معادله درجه دوم نشان‌دهنده معنی‌دار بودن مدل از نظر آماری است. مقدار R^2 مدل ۰/۹۷۴۸ بود که نشان می‌دهد ۹۷/۴۸ درصد داده‌های آزمایش و پیش‌بینی شده می‌تواند با این مدل شرح داده شود. مقدار R^2 پیش‌بینی شده (۰/۸۱۳۲) با $R^2_{Adjusted}$ (۰/۹۴۲۴) تناسب منطقی دارد.

پیشنهادی در این مطالعه، مطابق نمودارهای شماره ۱ و ۲، از نمودارهای آماری مختلف شامل نمودار توزیع احتمال نرمال و نمودار ارتباط بین درصد مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده معدنی کردن آموکسی‌سیلین استفاده شد. مطابق نتایج منحنی‌های احتمال نرمال، باقیمانده استیودنت شده و باقیمانده استیودنت خارجی (نمودار شماره ۱) مدل به شیوه قابل قبولی داده‌های



نمودار ۱. توزیع احتمال نرمال برای باقیمانده‌های معدنی کردن آموکسی‌سیلین توسط فرآیند فوتوکاتالیستی

نمودار شماره ۲ نیز تناسب و توافق خوبی بین مقادیر تجربی و مقادیر پیش‌بینی شده را نشان می‌دهد. عوامل تاثیرگذار بر معدنی کردن آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین با استفاده از فرآیند فوتوکاتالیستی، مقدار تاثیر هر یک بر راندمان فرآیند و راندمان معدنی کردن آنتی‌بیوتیک در جدول ۲ مشخص شده است. نتایج آنالیز واریانس (جدول شماره ۳) حاصل از روش سطح پاسخ برای معدنی کردن فوتوکاتالیستی آموکسی‌سیلین را نشان

اکسیدمنیزیم و همچنین اثر متقابل متغیرهای مهم بهره برداری شامل pH محلول، دوز نانوذره اکسید منیزیم و زمان واکنش بر کارایی فرآیند فوتوکاتالیستی در قالب پلات های سه بعدی نمایش داده شده است. در نمودار شماره ۴ نیز شرایط بهینه طراحی شده با روش سطح پاسخ جهت حذف آموکسی سیلین با فرآیند فوتوکاتالیستی با استفاده از نانوذرات اکسید منیزیم ارائه شده است.

همانطور که در جدول شماره ۳ نشان داده شده مقدار R^2_{Adeq} برابر ۱۷/۳۹۰ است که یک سیگنال مناسب را نشان می دهد (مقدار مطلوب R^2_{Adeq} بیشتر از ۴ است بنابراین مدل درجه دو می تواند برای طراحی و بهینه سازی پارامترهای عملیاتی به عنوان یک مدل خوب به کار برده شود. در نمودار شماره ۳، اثر همزمان متغیرهای حائز اهمیت در واکنش های مربوط به معدنی کردن فوتوکاتالیستی آموکسی سیلین با استفاده از نانوذرات

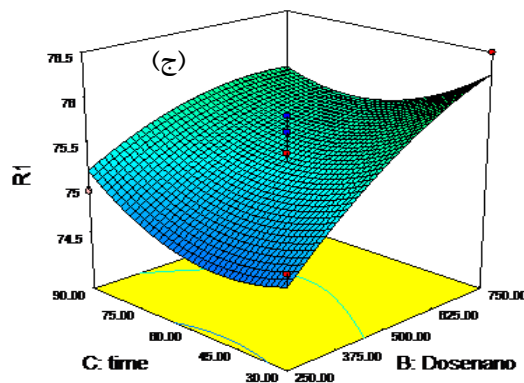
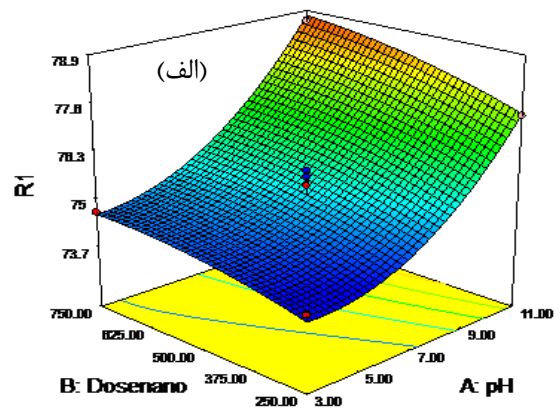
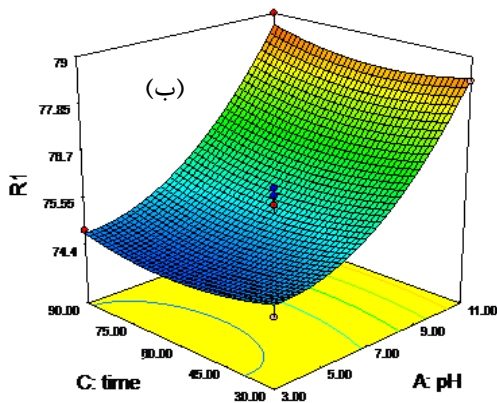
جدول شماره ۲. ماتریس طراحی آزمایشات و راندمان معدنی کردن آموکسی سیلین

مرحل آزمایش	pH	دوز نانوذره (mg/l)	زمان واکنش (دقیقه)	راندمان معدنی کردن (درصد)
۱	۱۱	۲۵۰	۶۰	۷۷/۳
۲	۳	۵۰۰	۳۰	۷۴/۵۵
۳	۷	۵۰۰	۶۰	۷۵/۰۵
۴	۱۱	۵۰۰	۳۰	۷۸/۴۲
۵	۳	۵۰۰	۹۰	۷۴/۷۶
۶	۷	۲۵۰	۳۰	۷۴/۸۵
۷	۳	۲۵۰	۶۰	۷۴
۸	۳	۷۵۰	۶۰	۷۴/۶۶
۹	۷	۷۵۰	۳۰	۷۶/۵
۱۰	۷	۵۰۰	۶۰	۷۴/۹۲
۱۱	۷	۵۰۰	۶۰	۷۵/۴
۱۲	۷	۵۰۰	۶۰	۷۵/۶۳
۱۳	۷	۷۵۰	۹۰	۷۵/۷
۱۴	۷	۲۵۰	۹۰	۷۴/۹۷
۱۵	۱۱	۷۵۰	۶۰	۷۸/۶
۱۶	۱۱	۵۰۰	۹۰	۷۹
۱۷	۷	۵۰۰	۶۰	۷۵/۸۱

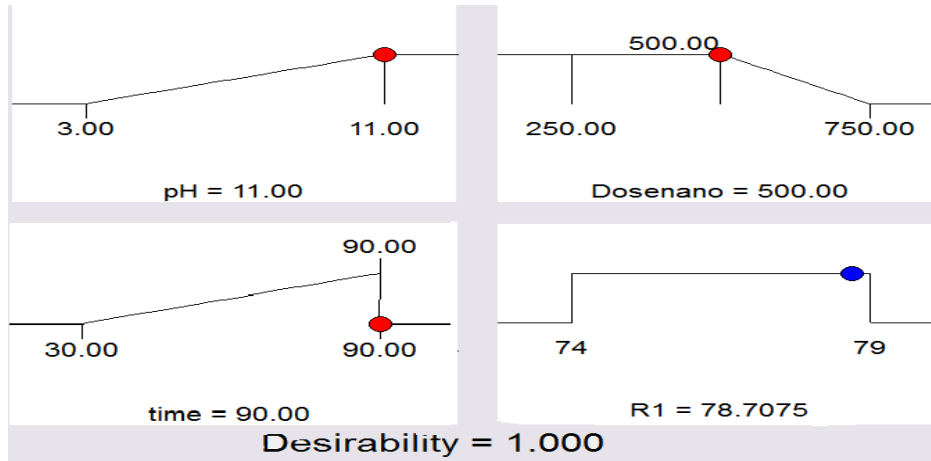
جدول ۳. نتایج آنالیز واریانس برای مدل درجه دو معدنی کردن آموکسی سیلین

متغیر	مجموع مربعات	درجه آزادی (df)	میانگین مربعات	مقدار F	سطح معناداری
مدل	۳۶/۹۱	۹	۴/۱۰	۳۰/۱۱	<۰/۰۰۰۱
pH	۲۹/۴۵	۱	۲۹/۴۵	۲۱۶/۲۳	<۰/۰۰۰۱
دوز نانوذره	۲/۳۵	۱	۲/۳۵	۱۷/۲۹	<۰/۰۰۴۳
زمان	۱/۵۱۲E-۰/۰۰۳	۱	۱/۵۱۲E-۰/۰۰۳	۰/۰۱۱	۰/۹۱۹۰
باقیمانده	۰/۹۵	۷	۰/۱۴	-	-
فقدان برآزش	۰/۳۹	۳	۰/۱۳	۰/۹۱	۰/۵۱۱۳
خطای خالص	۰/۵۷	۴	۰/۱۴	-	-
Cor Total	۳۷/۸۶	۱۶	-	-	-

Adeq Precision = ۱۷/۳۹۰, $R^2_{Pred} = ۰/۸۱۳۲$, $R^2 = ۰/۹۷۴۸$, $R^2_{Adjusted} = ۰/۹۴۲۴$



نمودار ۳. ترسیم توزیعی داده های آزمایش در مقابل مقادیر پیش بینی شده به صورت سه بعدی



نمودار ۴. شرایط بهینه طراحی شده با روش سطح-پاسخ برای معدنی کردن آموکسی سیلین.

بحث

نانوذره محسوس تر است. در این فرآیند تحت شرایط pH قلیایی شرایط بهتری برای معدنی کردن فراهم گردید به نحوی که در مقادیر pH معادل ۱۱، ۷۹ درصد راندمان حاصل گردید. علاوه بر این همانگونه که در نمودار شماره ۳ (ب)، به طور واضح نشان داده شده است با افزایش همزمان متغیر pH و مدت زمان فرآیند فوتوکاتالیستی نیز معدنی کردن آموکسی سیلین افزایش می یابد. در مقادیر pH ۱۱ و زمان فوتوکاتالیستی ۹۰ دقیقه، افزایش هر یک از این دو متغیرها به تنهایی میزان معدنی کردن را افزایش داد. نتیجه این مطالعه با پژوهش های دیمیتراکوپولو و همکاران در تجزیه فوتوکاتالیستی آموکسی سیلین با نانوذرات دی اکسید تیتانیوم که با افزایش pH راندمان حذف افزایش یافت و همچنین المولا و همکاران در تجزیه فوتوکاتالیستی آنتی-بیوتیک های آمپی سیلین، آموکسی سیلین و کلوکساسیلین pH بهینه ۱۱ بدست آمد، مطابقت دارد (۱، ۳، ۱۱). دلیل این افزایش راندمان در pH های قلیایی را می توان این طور بیان نمود که مقدار pH_{zpc} برای نانوذرات اکسید منیزیم برابر ۱۲/۴ و مقدار pK_a برای آموکسی سیلین ۹/۶، ۷/۴ و ۲/۴ می باشد (۱۱، ۲۰). در pH های اسیدی و خنثی هردو نانوذره و آموکسی سیلین دارای بار مثبت اند در نتیجه جذب در سطح نانوذره محدود است. بنابراین حذف آنتی بیوتیک در pH بالا را می توان به دلیل افزایش رادیکال هیدروکسیل و ناپایداری حلقه بتالاکتام آنتی-بیوتیک ها و در نتیجه راندمان معدنی کردن بالاتر دانست (۱۱).

تاثیر مقادیر pH محلول بر معدنی کردن آموکسی سیلین در فرآیند فوتوکاتالیستی: مقدار pH از فاکتورهای مهم و اصلی تاثیرگذار بر راندمان فرایند، ویژگی های سطحی کاتالیست، درجه یونیزان آلاینده و اکسیدان و همچنین فعالیت و حالیت گونه های واکنش پذیر است (۲۴). بار الکتریکی سطحی غالب انواع مختلف کاتالیزورها در حالت طبیعی ممکن است مثبت یا منفی باشد که به خصوصیات سطحی بویژه گروه های عامل سطحی و اجزاء تشکیل دهنده کاتالیزور بستگی دارد. در فرایندهای فوتوکاتالیستی pH_{zpc} نقش مهمی را ایفا می کند چرا که در pH_{zpc} بارهای الکتریکی مثبت و منفی موجود در سطح کاتالیزور به تعادل می رسد. با افزایش pH به مقدار بالاتر از pH_{zpc} بار الکتریکی غالب در سطح کاتالیزور منفی شده و با کاهش pH به پایین تر از این نقطه بار الکتریکی غالب در سطح کاتالیزور مثبت می شود (۱۵). مطالعه کمانی و همکاران نشان داد که pH محلول نقش مهمی در راندمان فرآیند فوتوکاتالیستی دارد و با افزایش pH راندمان حذف آنتی بیوتیک اریترومایسین و مترونیدازول در محلول کاهش می یابد (۲۵). به منظور نمایش اثر متقابل پارامتر pH و سایر متغیرها شامل دوز نانوذره اکسید منیزیم و مدت زمان فوتوکاتالیستی نمودارهای سه بعدی ترسیم شد (نمودارهای شماره ۳). مطابق نمودار ۳ (الف) با افزایش pH و دوز نانوذره راندمان حذف افزایش یافته است. مطابق با این نمودار تاثیر pH در افزایش راندمان نسبت به

این مقدار کم نانوذرات اکسیدمنیزیم را می‌توان با توجه به سطح ویژه بالای نانوذرات توجیه کرد (۱۰).

اثر زمان تماس: زمان واکنش یکی از مهمترین متغیرهای تاثیر گذار بر طراحی و عملکرد هر فرآیند شیمیایی بویژه اکسیداسیون پیشرفته است. در واقع زمان واکنش، زمان مورد نیاز برای رسیدن به اهداف تصفیه موردنظر است (۱۴). همان گونه که در نمودار ۳ (ج) نشان داده شده است با افزایش زمان تماس و نیز افزایش غلظت نانوذرات، تجزیه آموکسی سیلین از ۷۴/۵۵٪ به ۷۹٪ افزایش می‌یابد که این نتایج با نتایج مطالعه‌ی ملکوئیان و همکاران برای حذف نیکل در فرآیند فوتوکاتالیستی نانوذرات سیلیکا و زیرکونیا مطابقت دارد. همچنین نتایج این پژوهش با مطالعات انجام شده توسط سایر محققین در زمینه تجزیه فوتوکاتالیستی دی‌کلروفلوئوکسی‌استیک اسید و حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین که بهترین راندمان را در زمان تماس ۹۰ دقیقه گزارش کرده اند، همخوانی دارد (۲۷-۲۹). افزایش زمان واکنش باعث افزایش تولید جفت الکترون-حفره و رادیکال هیدروکسیل شده و در نتیجه باعث افزایش راندمان می‌گردد اما زمان واکنش زیاد باعث مصرف انرژی و بالا رفتن هزینه‌های تصفیه می‌گردد بنابراین بهینه‌سازی زمان برای فرایند، باعث صرفه‌جویی در هزینه‌های بهره‌برداری می‌شود (۲۷).

بهینه‌سازی حذف فوتوکاتالیستی آموکسی سیلین با استفاده از نانوذرات اکسیدمنیزیم: به منظور بدست آوردن شرایط بهینه برای معدنی کردن آموکسی سیلین با استفاده از فرآیند فوتوکاتالیستی توسط نانوذرات اکسیدمنیزیم، فرآیند بهینه سازی در جستجوی ترکیبی از سطوح متغیرهاست که حداکثر راندمان در آن شرایط صورت پذیرد. روش سطح-پاسخ طی مراحل بهترین حالت عملیاتی در محدوده متغیرهای کاربردی pH، زمان واکنش و دوز نانوذره را انتخاب و پیش-بینی می‌نماید که به عنوان بهترین شرایط قابل جهت دست‌یابی به راندمان مورد نظر مطرح می‌باشد. این برنامه شرایط مطلوب

تاثیر دوز نانو کاتالیست اکسید منیزیم بر معدنی کردن آموکسی سیلین در فرآیند فوتوکاتالیستی: یکی از مهمترین پارامترهای تاثیرگذار بر کارایی و عملکرد مطلوب فرآیندهای هیبریدی و اکسیداسیون کاتالیستی، دوز نانوذره یا کاتالیست مورد استفاده در فرآیند می‌باشد (۱۴). در این بخش تاثیر مقادیر مختلف نانوذره اکسیدمنیزیم به عنوان کاتالیست بر معدنی کردن فوتوکاتالیستی آموکسی سیلین مورد بررسی قرار گرفت. نمودار سه‌بعدی شماره ۳ (ج)، تاثیر مقادیر نانوذره اکسیدمنیزیم و زمان تماس بر راندمان معدنی کردن را نشان می‌دهد که با افزایش دوز نانوذره راندمان فرآیند فوتوکاتالیستی آموکسی سیلین افزایش می‌یابد و با افزایش بیشتر دوز نانوذره کاهش ناچیزی در معدنی کردن مشاهده می‌گردد. مطابق با نمودار فوق با مصرف ۰/۵ گرم در لیتر نانوذره اکسیدمنیزیم و زمان تماس ۹۰ دقیقه، راندمان آموکسی سیلین به ۷۹٪ رسید و با افزایش بیشتر مقدار نانوذرات تا ۰/۷۵ گرم در لیتر راندمان معدنی کردن آموکسی-سیلین اندکی کاهش یافت و به ۷۸/۶٪ رسید. این کاهش راندمان می‌تواند به دلیل نقش ربایندگی نانوذرات در فرایند باشد که مقادیر بیشتر از غلظت بهینه نانوذرات در فرایند از تولید رادیکال هیدروکسیل جلوگیری می‌کند و همچنین باعث مصرف رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی می‌گردد. چنین نتایجی مشابه مطالعه سمرقندی و همکاران برای تجزیه آنتی‌بیوتیک سفازولین با استفاده از فرآیند ازن‌زنی کاتالیزوری با نانوذرات Fe/MgO از محیط‌های آبی است (۲۶). همچنین مطالعه المولا و همکاران در تجزیه فوتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک با نانوذرات اکسیدتیتانیوم و هیدروژن‌پراکسید نشان داد که راندمان فرایند با افزایش دوز نانوذرات اکسیدتیتانیوم بالاتر از مقدار بهینه کاهش می‌یابد که این کاهش می‌تواند به دلیل کاهش نفوذ نور، افزایش پراکندگی نور، تجمع و رسوب نانوذره در غلظت‌های بالا باشد (۳). بنابراین مقدار بهینه دوز نانوذره اکسیدمنیزیم (۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر) بعنوان غلظت مناسب کاتالیست جهت افزایش راندمان معدنی کردن آموکسی سیلین کافی ضروری به نظر می‌رسد و

افزایش و سپس کاهش یافت. شرایط بهینه به روش سطح-پاسخ جهت حداکثر معدنی کردن آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین، با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر آموکسی‌سیلین مقادیر پارامترهای pH، دوز کاتالیست و زمان واکنش به ترتیب برابر ۱۱، ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و ۹۰ دقیقه بدست آمد و تحت این شرایط راندمان ۷۸/۷۰٪ قابل‌دستیابی است. بنابراین از روش فوتوکاتالیستی برای معدنی کردن آموکسی‌سیلین از پساب خروجی تصفیه‌ها و تامین استاندارد های زیست محیطی میتوان استفاده نمود.

تشکر و قدردانی

این پژوهش حاصل بخشی از نتایج پروژه کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط به شماره طرح ۸۳۰۱ و کد اخلاق IR.ZAUMS.REC.1396.143 می‌باشد بدین وسیله از دانشگاه علوم پزشکی زاهدان جهت حمایت مالی این پژوهش تشکر و قدردانی می‌گردد.

تضاد منافع

در این پژوهش هیچ گونه تعارض منافی توسط نویسندگان گزارش نشده است.

References

1. Dimitrakopoulou D, Rethemiotaki I, Frontistis Z, Xekoukoulotakis NP, Venieri D, Mantzavinos D. Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/TiO₂ photocatalysis. *Journal of Environmental Management*. 2012;98:168-74.
2. Liu H, Liu W, Zhang J, Zhang C, Ren L, Li Y. Removal of cephalexin from aqueous solutions by original and Cu (II)/Fe (III) impregnated activated carbons developed from lotus stalks Kinetics and equilibrium studies. *Journal of hazardous materials*. 2011;185:1528-35.
3. Elmolla ES, Chaudhuri M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and

برای هر متغیر را به صورت ویژه جستجو کرده و عملیات را بر پایه هدف و پاسخ موردنظر بهینه‌سازی می‌کند.

براساس تحلیل‌های آماری حداکثر معدنی کردن آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین تحت شرایط بهینه برای متغیرهای pH، دوز نانوذرات اکسید منیزیم و زمان تماس به ترتیب در حدود ۱۱، ۰/۵ گرم در لیتر و ۹۰ دقیقه بدست آمد. حدود ۷۸/۷۰٪ راندمان معدنی کردن فوتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین به وسیله مدل تحت شرایط بهینه پیش بینی شد. همچنین ضریب مطلوبیت در این شرایط برای آموکسی‌سیلین ۱ بیان شده است.

نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که روش سطح-پاسخ یکی از روش‌های مناسب برای بهینه‌سازی شرایط آزمایش و بررسی اثر متغیرها با کمترین تعداد آزمایشات برای معدنی کردن آموکسی‌سیلین می‌باشد و طبق نتایج این مطالعه، مدل درجه دوم پیشنهاد شده در معدنی کردن آموکسی‌سیلین توسط فرآیند فوتوکاتالیستی مناسب بوده و نتایج آنالیز واریانس ضریب تبیین خوبی را برای معدنی کردن آموکسی‌سیلین نشان می‌دهد ($R^2=0/9748$). در غلظت ثابت آموکسی‌سیلین (۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) با افزایش pH و زمان واکنش راندمان معدنی کردن افزایش یافت و با افزایش دوز نانوذره راندمان ابتدا

cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. *Desalination*. 2010;252(1-3):46-52.

4. Kakavandi B, Rezaei Kalantary R, Jonidi Jafari A, Esrafiy A, Gholizadeh A, Azari A. Efficiency of powder activated carbon magnetized by Fe₃O₄ nanoparticles for amoxicillin removal from aqueous solutions: Equilibrium and kinetic studies of adsorption process. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2014;7(1):21-34.

5. Jung YJ, Kim WG, Yoon Y, Kang J-W, Hong YM, Kim HW. Removal of amoxicillin by UV and UV/H₂O₂ processes. *Science of the Total Environment*. 2012;420:160-7.

6. Fazlzadeh M, Gulshan S, Bohloul A, Rezaei M. Evaluation of Electro-Fenton Process in Amoxicillin Removal from Aqueous Solutions. *Journal of Health*. 2016;7(3):276-87.
7. Alahabadi A, Moussavi G, Yaghmaeian K, Karemisyany H. Adsorption potential of the granular activated carbon for the removal of amoxicillin from water. 2014.
8. Samadi MT, Shokoohi R, Araghchian M, Tarlani Azar M. Amoxicillin Removal from Aquatic Solutions Using Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2014;24(117):103-15.
9. Javier Benitez F, Acero JL, Real FJ, Roldán G, Rodriguez E. Ultrafiltration and nanofiltration membranes applied to the removal of the pharmaceuticals amoxicillin, naproxen, metoprolol and phenacetin from water. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2011;86(6):858-66.
10. Kermani M, Bahrami Asl F, Farzadkia M, Esrafil A, Salahshur Arian S, Arfaeinia H, et al. Degradation efficiency and kinetic study of metronidazole by catalytic ozonation process in presence of mgo nanoparticles. *The Journal of Urmia University of Medical Sciences*. 2013;24(10):839-50.
11. Elmolla ES, Chaudhuri M. Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process. *Journal of hazardous materials*. 2010;173(1-3):445-9.
12. Mohammadi R, Massoumi B, Rabani M. Photocatalytic decomposition of amoxicillin trihydrate antibiotic in aqueous solutions under UV irradiation using Sn/TiO₂ nanoparticles. *International Journal of Photoenergy*. 2012;2012.
13. Su S, Guo W, Yi C, Leng Y, Ma Z. Degradation of amoxicillin in aqueous solution using sulphate radicals under ultrasound irradiation. *Ultrasonics sonochemistry*. 2012;19(3):469-74.
14. Mohamadi L, Bazrafshan E, Noroozifar M, Ansari-Moghaddam A. Ethyl benzene removal from aqueous environments by catalytic ozonation process using MgO nanoparticles. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2016;26(143):129-44.
15. Bahrami-asl F, Kermani M, Salahshour-Arian S, Mollamahmoudi-Abadi M, Zeynalzadeh D. Catalytic ozonation of azo dye Reactive Red 120 in the presence of MgO nanoparticles. *Journal of Health in the Field*. 2017;2(2).
16. Kıdak R, Doğan Ş. Medium-high frequency ultrasound and ozone based advanced oxidation for amoxicillin removal in water. *Ultrasonics sonochemistry*. 2018;40:131-9.
17. Sui M, Xing S, Sheng L, Huang S, Guo H. Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst. *Journal of hazardous materials*. 2012;227:227-36.
18. Mohammadi L, Bazrafshan E, Noroozifar M, Ansari-Moghaddam A. Application of heterogeneous catalytic ozonation process with magnesium oxide nanoparticles for Toluene degradation in aqueous environments. *Health Scope*. 2016;5(4).
19. Kamani H, Nasser S, Khoobi M, Nabizadeh Nodehi R, Mahvi AH. Sonocatalytic degradation of humic acid by N-doped TiO₂ nano-particle in aqueous solution. *Journal of environmental health science & engineering*. 2016;14:3-.
20. Bazrafshan E, Noorzai S, KordMostafapour F. Photocatalytic degradation of aniline in aqueous solutions using magnesium oxide nanoparticles. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2016;26(139):126-36.
21. Dehghani MH, Faraji M, Mohammadi A, Kamani H. Optimization of fluoride adsorption onto natural and modified pumice using response surface methodology: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2017;34(2):454-62.
22. Jaafari J, Seyedsalehi M, Safari GH, Ebrahimi Arjestan M, Barzanouni H, Ghadimi S, et al. Simultaneous biological organic matter and nutrient removal in an

anaerobic/anoxic/oxic (A2O) moving bed biofilm reactor (MBBR) integrated system. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2017;14(2):291-304.

23. Xie Y, Chen L, Liu R. Oxidation of AOX and organic compounds in pharmaceutical wastewater in RSM-optimized-Fenton system. *Chemosphere*. 2016;155:217-24.

24. Xiao J, Xie Y, Cao H. Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation. *Chemosphere*. 2015;121:1-17.

25. Kamani H, Bazrafshan E, Ashrafi SD, Sancholi F. Efficiency of Sono-nano-catalytic Process of Tio₂ Nano-particle in Removal of Erythromycin and Metronidazole from Aqueous Solution. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2017;27(151):140-54.

26. Samarghandi M, Asgari G, Chavoshi S, Ghavami Z, Mehralipour J. Performance of Catalytic Ozonation by Fe/MgO Nanoparticle

for Degradation of Cefazolin from Aqueous Environments. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2015;25(128):77-90.

27. Malakootian M, Hashemi Cholicheh M. Efficacy of Photocatalytic Processes Using Silica and Zirconia Nanoparticles in the Bivalent Nickel Removal of Aqueous Solutions and Determining the Optimum Removal Conditions. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2012;22(93):87-96.

28. Safari G, Hoseini M, Kamali H, Moradirad R, Mahvi A. Photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic from aqueous solutions using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂. 2014.

29. Taghi Ghaneian M, Ebrahimi A, Salimi J, Khosravi R, Fallahzadeh RA, Amrollahi M, et al. Photocatalytic Degradation of 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid from Aqueous Solutions Using In₂O₃ Nanoparticles. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2016;26(137):159-70.

Photocatalytic process using magnesium oxide nanoparticles for amoxicillin removal from aqueous solution

Elham Norabadi¹, Ferdous Kord Mostafapour¹, Hossein Kamani^{1*}, Edris Bazrafshan², Seyed Davoud Ashrafi³, khadijeh pirasteh¹, Mohadeseh Dashtizadeh¹

1. Student Research Committee, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran
2. Health Sciences Research Center, Torbat Heydariyeh University of Medical Sciences, Torbat Heydariyeh, Iran
3. Department of Environmental Health, School of Health, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran

Corresponding author: hossein_kamani@yahoo.com

Abstract

Background & Aim: Excessive consumption of antibiotics and their incomplete metabolization in human and animals, as well as inadequate removal by conventional waste water system leads to the release of these chemicals into the environment. Antibiotics have adverse effects including bacterial resistance, digestive disorders and genotoxic. Therefore the aim of this study was to survey amoxicillin removal by photocatalytic process using magnesium oxide nanoparticles.

Methods: This experimental study was carried in the form of batch in the laboratory. In this study, independent parameters including pH (3, 7, 11), magnesium oxide nanoparticles concentration (250, 500, 750 ml/L) and reaction time (30, 60, 90) were evaluated for getting high mineralization efficiency. In order to achieve the optimal experimental conditions, response surface methodology (RSM) model was designed and applied. Analysis of variance was used for data analysis.

Results: According to the obtained results, the effect of independent parameters including pH and nanoparticles on removal process was significant (p -value<0.05) and the highest efficiency for mineralization of amoxicillin was achieved 79.0% in optimum condition pH: 11, nanoparticle concentration: 500 mg/L and reaction time: 90 min.

Conclusion: Photocatalytic process using magnesium oxide can be considered as an effective method for amoxicillin removal from aqueous solution.

Keywords:

Amoxicillin,
photocatalytic process,
nanoparticles,
magnesium oxide

©2018 Torbat Heydariyeh
University of Medical Sciences.
All rights reserved.

How to Cite this Article: Norabadi E, Kord Mostafapour F, Kamani H, Bazrafshan E, Ashrafi SD, pirasteh K, Dashtizadeh m. Photocatalytic process using magnesium oxide nanoparticles for amoxicillin removal from aqueous solution. Journal of Torbat Heydariyeh University of Medical Sciences. 2018;6(3):1-12.