






Research Article

Evaluation of US/UV/SO₄²⁻- Advanced Oxidation Process on the Removal of Amoxicillin from Aqueous Solutions

Seyedeh Nastaran Asadzadeh¹, Ali Paseban² , Mahdi Ghorbanian^{2,3} , Nima Firouzeh^{3*} 

¹ Assistant Professor of Environmental Health Engineering, School of Health, North Khorasan University of Medical Sciences, Bojnurd, Iran; Scholar of Student Research Committee, Faculty of Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

² Assistant Professor of Environmental Health Engineering, School of Health, North Khorasan University of Medical Sciences, Bojnurd, Iran

³ Assistant Professor, Vector-Borne Diseases Research Center, North Khorasan University of Medical Sciences, Bojnurd, Iran

*Corresponding author: Nima Firouzeh, Vector-Borne Diseases Research Center, North Khorasan University of Medical Sciences, Bojnurd, Iran. E-mail: nimafirouzeh@gmail.com

DOI: [10.32592/nkums.15.1.70](https://doi.org/10.32592/nkums.15.1.70)

How to Cite this Article:

Asadzadeh S N, Paseban A, Ghorbanian M, Firouzeh N. Evaluation of US/UV/SO₄²⁻ Advanced Oxidation Process on the Removal of Amoxicillin from Aqueous Solutions. J North Khorasan Univ Med Sci. 2023;15(1):70-78. DOI: 10.32592/nkums.15.1.70

Received: 26 June 2022

Accepted: 06 February 2023

Keywords:

Advanced oxidation
Processes (AOPs)
Amoxicillin
Degradation pathways
Water treatment

Abstract

Introduction: Pharmaceuticals, especially antibiotics, are new contaminants that have created a major environmental concern because of their cumulative nature, adverse effects, and drug resistance. Their existence in domestic wastewater will pollute water resources. This study aimed to determine the performance of US/UV/SO₄²⁻ processes in the removal of Amoxicillin (AMX).

Method: The current experimental study used ultrasonic waves (US), ultraviolet rays (UV), and sulfate radicals (SO₄²⁻). To detect the effect of variables, including contact time (0-120 min), the antibiotic concentration (5-50 mg/l), pH (3-9), persulfate concentration (1-7 mM), and the input power (550 W), the reactor has been sampled in different intervals, and the residue concentration was detected using a spectrophotometer in 294 nm length wave.

Results: The results showed that the separate use of US and UV had no high operation with the best removal percentages of 33.3% and 13.29%, respectively. Simultaneous use of US/UV/SO₄²⁻ showed a more high reduction in AMX concentration and the best removal percentage was 94.12% that took place in pH=6, the antibiotic concentration of 5 mg/L, persulfate concentration of 5 mM, and contact time of 120 min.

Conclusion: The result showed that the US/UV/SO₄²⁻ process can be used as an operational process to remove the AMX from an aqueous environment.



بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته امواج اولتراسونیک، تابش فرابنفش و رادیکال سولفات در حذف آنتی بیوتیک آموکسی سیلین محلول های آبی

سیده نسترن اسدزاده^۱، علی پاسبان^۲، مهدی قربانیان^۳، نیما فیروزه^{۳*}

^۱استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، بجنورد، ایران؛ دانش آموخته کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

^۲استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، بجنورد، ایران

^۳استادیار، مرکز تحقیقات بیماری های منتقله به وسیله ناقلین، دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، بجنورد، ایران

*نویسنده مسئول: نیما فیروزه، مرکز تحقیقات بیماری های منتقله به وسیله ناقلین، دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، بجنورد،

ایران. ایمیل: nimafirouzeh@gmail.com

DOI: 10.32592/nkums.15.1.70

چکیده	تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۴/۰۵ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۱۷
مقدمه: محصولات دارویی به ویژه آنتی بیوتیک ها از جمله آلاینده های نوپدید هستند که به دلیل خاصیت تجمع یافته اثرات سوء مختلف و ایجاد مقاومت دارویی، نگرانی عمده زیست محیطی ایجاد کرده اند. بنابراین، هدف این پژوهش، تخمین عملکرد فرایند امواج اولتراسونیک، اشعه فرابنفش و رادیکال سولفات در حذف آنتی بیوتیک آموکسی سیلین است.	واژگان کلیدی: آموکسی سیلین تصفیه آب روش های تجزیه فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته
روش کار: در مطالعه تجربی حاضر، به منظور حذف آنتی بیوتیک آموکسی سیلین از امواج اولتراسونیک، اشعه فرابنفش و رادیکال سولفات استفاده شد. برای تشخیص اثر متغیرها، شامل زمان تماس (صفر تا ۱۲۰ دقیقه)، غلظت آنتی بیوتیک (۵ تا ۵۰ میلی گرم در لیتر)، pH (۳ تا ۹)، غلظت پرسولفات (۱ تا ۷ میلی مولار) و توان ورودی (۵۵۰ وات)، راکتور در فواصل مختلف نمونه برداری شد و برای تشخیص غلظت باقی مانده، از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۹۴ نانومتر استفاده شد.	
یافته ها: نتایج نشان داد که استفاده جداگانه از امواج اولتراسونیک و اشعه فرابنفش با بهترین درصد حذف ۳۳/۳ و ۱۲/۲۹ درصد کارایی زیادی نداشت. استفاده همزمان از امواج اولتراسونیک، اشعه فرابنفش و رادیکال سولفات کاهش شدیدی را در غلظت آموکسی سیلین به همراه داشت. بهترین بازده حذف در pH=۹، غلظت آنتی بیوتیک ۵ میلی گرم در لیتر، غلظت پرسولفات ۵ میلی مولار و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، برابر با ۹۴/۱۲ درصد بود.	
نتیجه گیری: نتایج نشان داد که از فرایند امواج اولتراسونیک، اشعه فرابنفش و رادیکال سولفات می توان به عنوان یک فرایند عملکردی برای حذف آنتی بیوتیک آموکسی سیلین از محیط آبی استفاده کرد.	

مقدمه

وجود این آنتی بیوتیک ها در محیط و از جمله محیط آبی، ممکن است باعث بروز واکنش های مختلف از آلرژی های ساده گرفته تا در برخی موارد، سمیت مستقیم شود. علاوه بر این، وجود این مواد دارویی در محیط زیست منجر به توسعه پاتوژن های مقاوم به آنتی بیوتیک می شود که به طور بالقوه، عملکرد اکوسیستم و سلامت انسان را تهدید می کند [۷، ۳]. استاندارد قابل قبول سازمان حفاظت محیط زیست برای حضور آنتی بیوتیک ها در پساب، ۱ میلی گرم بر لیتر است. بنابراین، نیاز به توسعه یک روش جایگزین برای حذف این ترکیب و به حداقل رساندن خطرات زیست محیطی آن احساس می شود [۸]. روش هایی مانند جذب با کربن فعال و غشاهای آلاینده را از بین نمی برد، بلکه فقط آن را از یک مرحله به مرحله دیگر منتقل می کند [۹]. فرایندهای استفاده شده برای حذف آنتی بیوتیک ها شامل

مصرف سالانه آنتی بیوتیک ها در جهان بین ۱۰۰ هزار تا ۲۰۰ هزار تن برآورد شده است [۱]. آنتی بیوتیک ها پس از مصرف، به ندرت در بدن به طور کامل متابولیزه می شوند و ۳۰ تا ۹۰ درصد از آن ها پس از دفع، به صورت فعال باقی می ماند [۲]. آنتی بیوتیک ها ترکیبات چربی دوست و پایداری هستند که ساختار شیمیایی خود را در بدن به مدت طولانی حفظ می کنند [۳]. آموکسی سیلین جزء گروه پنی سیلین ها و نیمه عمر آن ۸ ساعت است. آموکسی سیلین نوعی ترکیب فعال بیولوژیکی است که روی میکروارگانیسم ها اثر دارد [۴]. بیش از ۶۵ درصد از آنتی بیوتیک های مصرفی در جهان، به آنتی بیوتیک های گروه β -لاکتام مربوط می شود که آموکسی سیلین جزء آن است. آموکسی سیلین نوعی آنتی بیوتیک وسیع الطیف است که در پزشکی و دام پزشکی برای درمان عفونت های باکتریایی معده ای-روده ای و سیستماتیک استفاده می شود [۵-۶].

فرابنفش، امواج اولتراسونیک و اکسیدان سولفات ($UV/US/SO_4^{0-}$) به منظور حذف آموکسی سیلین استفاده شد. همچنین، اثر پارامترهای غلظت آموکسی سیلین، غلظت اکسیدان و pH اولیه بررسی شد.

روش کار

مواد مصرفی

آنتی بیوتیک آموکسی سیلین (فرمول شیمیایی $C_{16}H_{19}N_3O_5S_3$) با وزن مولکولی $365/41$ گرم بر مول و درصد خلوص $99/5$ ، همراه با سدیم سولفات (فرمول شیمیایی Na_2SO_4) با درصد خلوص 98 ، از شرکت سیگما آلد ریچ آمریکا تهیه شد.

روش کار

این مطالعه از نوع تجربی-کاربردی بود که به صورت ناپیوسته، در مقیاس آزمایشگاهی، روی غلظت‌های مختلفی از محلول سنتتیک حاوی آنتی بیوتیک آموکسی سیلین انجام شد. ابتدا، با حل کردن نمک آموکسی سیلین در آب مقطر، محلول استوک آموکسی سیلین (500 میلی گرم بر لیتر) به صورت هفتگی تهیه و در تاریکی در دمای 4 درجه سانتی گراد نگهداری شد. سپس، محلول‌هایی با غلظت‌های مدنظر، با استفاده از محلول مادر تهیه شد. برای تنظیم pH از اسید کلریدریک و سود یک نرمال استفاده شد. تمامی مواد شیمیایی ساخت شرکت مرک آلمان، با گرید آزمایشگاهی و درجه خلوص بالا بودند. بر اساس سایر پژوهش‌ها، پارامترهای مطالعه شده در این پژوهش عبارت بودند از: pH (3 تا 9)، غلظت اولیه آنتی بیوتیک (5 تا 50 میلی گرم در لیتر)، فرکانس ورودی 550 وات و زمان تماس (صفر تا 120 دقیقه).

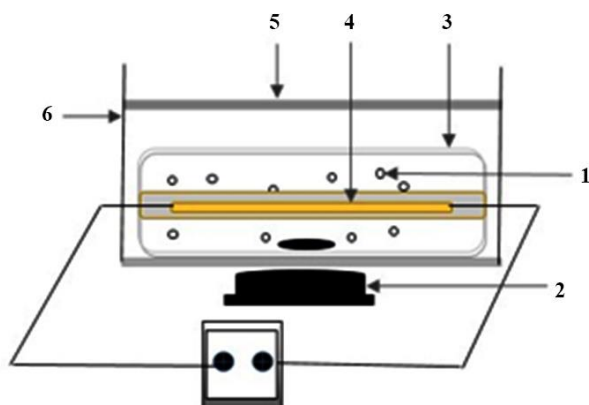
آزمایش‌ها روی نمونه‌های 100 میلی لیتری با غلظت‌های مدنظر آنتی بیوتیک انجام شد. پس از تنظیم pH، نمونه‌ها در معرض تابش امواج اولتراسوند و اشعه فرابنفش قرار گرفتند. منبع تابش اشعه فرابنفش، لامپ UV با توان اسمی 16 وات بود که با لوله کوآرتزی پوشش داده و در وسط راکتور قرار داده شد. کل این سیستم برای جلوگیری از بازتاب، داخل فویل آلومینیومی پیچیده شد (مشخصات راکتور استفاده شده در شکل ۱ آمده است).

فرایندهای لجن فعال، میکروفیلتراسیون و اسمز معکوس است که کاربرد این فرایندها مستلزم احیا یا تعویض بستر و تصفیه پساب‌های ثانویه تولیدی است [۱۰-۱۲].

امروزه، استفاده از فناوری‌های اکسیداسیون پیشرفته (Advanced Oxidation Processes: AOPs) به تولید و استفاده از رادیکال‌های هیدروکسیل ($^{\bullet}OH$, HR) و رادیکال‌های سولفات ($SO_4^{\bullet-}$, SR) بستگی دارد و باعث حذف آلاینده‌های آلی سمی و تبدیل آن‌ها به محصولات بی‌سمیت کمتر و در برخی موارد به H_2O , CO_2 و محصولات معدنی طی فرایند معدنی‌سازی می‌شود [۱۳]. رادیکال هیدروکسیل با قابلیت روداکس زیاد ($E^{\circ}=2.7$ V) تحت شرایط آزمایشگاهی) به عنوان نوعی اکسیدکننده قوی و غیرانتخابی محسوب می‌شود که با آلاینده‌های آلی واکنش می‌دهد [۱۴]. رادیکال سولفات قابلیت روداکس استاندارد $2/5$ تا $3/1$ ولت (تحت شرایط آزمایشگاهی) دارد که به صورت انتخابی با آلاینده‌های آلی واکنش می‌دهد [۱۵].

اکسیدان‌هایی مانند سولفات، در اثر فعال‌سازی با امواج فرابنفش و اولتراسونیک، رادیکال‌هایی مانند سولفات و هیدروکسیل را تولید می‌کنند [۱۵-۱۶]. از طرف دیگر، فعال‌سازی پرسولفات با اشعه فرابنفش و امواج اولتراسونیک به دلیل حمل و نقل آسان، ذخیره‌سازی، حلالیت زیاد در آب، پایداری متوسط و قابلیت روداکس زیاد ($3/1$ ولت) ترجیح داده می‌شود [۱۷]. علاوه بر این، سولفات واکنش‌پذیری کمتری با مواد آلی طبیعی (NOM) دارد. بنابراین، برای حذف آلاینده‌های آلی در محیط زیست با محتوای آلی طبیعی، کمتر مناسب است [۱۸-۱۹]. با توجه به این عوامل، واکنش‌های وابسته به رادیکال سولفات به تازگی به عنوان فناوری مؤثر برای حذف انواع آلاینده‌های آلی سمی مانند رنگ‌ها [۲۰]، آفت‌کش‌ها [۲۱] و داروها [۲۲] در آب‌های آلوده به کار می‌روند.

با توجه به وجود کارخانه‌های متعدد داروسازی و در نتیجه، تولید حجم زیادی فاضلاب حاوی آنتی بیوتیک و همچنین، نظر به مقاوم بودن این ترکیبات نسبت به روش‌های متداول تصفیه و استفاده از انرژی‌های جدید و کاهش چشم‌گیر هزینه‌های اقتصادی، به کار بردن یک فناوری نوین لازم به نظر می‌رسد. در این مطالعه، از انرژی



- ۱- پرسولفات
- ۲- همزن
- ۳- محفظه راکتور
- ۴- اشعه فرابنفش
- ۵- فویل آلومینیومی
- ۶- دستگاه اولتراسونیک

شکل ۱. مشخصات راکتور استفاده شده در فرایند اشعه فرابنفش، امواج اولتراسونیک و پرسولفات

حذف در سطوح میانی و خنثی pH، بازده بیشتری دارد. لذا، به منظور کاهش مصرف مواد شیمیایی برای تنظیم اسید و بازی بودن محیط، pH=6 به عنوان بهینه انتخاب شد.

بررسی تأثیر غلظت اولیه آموکسی سیلین در کارایی حذف آموکسی سیلین در فرایند اشعه فرابنفش، امواج اولتراسونیک و پرسولفات

روند حذف آموکسی سیلین در غلظت‌های مختلف (۵، ۱۵، ۳۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر) در نمودار ۲، نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه آموکسی سیلین، کارایی حذف کاهش می‌یابد. نتایج نشان داد بیشترین کارایی حذف در غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر به دست آمد که به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

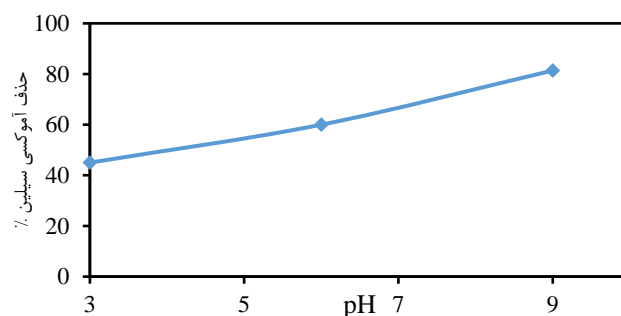
بررسی تأثیر غلظت اولیه پرسولفات در کارایی حذف آموکسی سیلین در فرایند اشعه فرابنفش، امواج اولتراسونیک و پرسولفات

نتایج حاصل از نمودار ۳ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت پرسولفات در محدوده ۱ تا ۵ میلی مول در لیتر، کارایی حذف به طور چشم‌گیری افزایش می‌یابد، ولی با افزایش بیشتر غلظت پرسولفات، تأثیر چندانی در کارایی حذف مشاهده نشد. کارایی حذف آموکسی سیلین در غلظت‌های پرسولفات ۵ و ۷ میلی مول در لیتر تقریباً مشابه هم است. بنابراین، به منظور پیشگیری از مصرف بیش از حد پرسولفات، غلظت پرسولفات ۵ میلی مول در لیتر به عنوان غلظت بهینه پرسولفات برای فرایند در نظر گرفته شد.

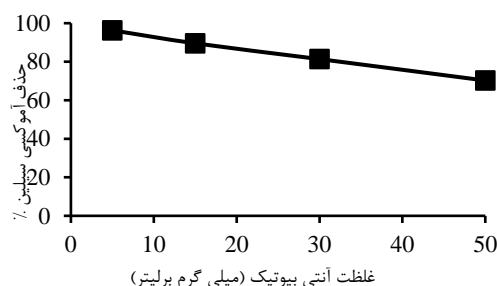
در فواصل زمانی از پیش تعیین شده، از راکتور نمونه برداری و غلظت آنتی بیوتیک با دستگاه اسپکتروفتومتر UV/Vis مدل T80+ PG⁻ (ساخت شرکت PG انگلیس) در طول موج ۲۹۴ نانومتر قرائت شد. پس از تعیین شرایط بهینه در هر یک از فرایندهای اولتراسونیک و فرابنفش، ادامه آزمایش‌ها به منظور تعیین بازده تلفیقی سیستم اولتراسونیک، فرابنفش و رادیکال سولفات، در شرایط بهینه انجام شد. در قسمت پایانی پژوهش، به منظور سنجش تأثیر PS، غلظت‌های مختلف (۱ تا ۷ میلی مولار) از پرسولفات سدیم به راکتور US/UV اضافه و در زمان‌های مشخص از سیستم ترکیبی نمونه برداشته و با دستگاه اسپکتروفتومتر قرائت شد. به منظور تعیین معدنی سازی فرایند، میزان حذف کل کربن آلی (Total Organic Carbon: TOC) پس از ۱۵ دقیقه و پایان زمان واکنش (۶۰ دقیقه)، در شرایط بهینه به دست آمد و طبق روش شماره ۵۳۱۰B کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب، سنجیده شد. آزمایش‌ها با دوبار تکرار انجام شد. برای تجزیه و تحلیل داده‌ها از نرم افزار Microsoft Excel نسخه ۲۰۱۹ استفاده شد.

یافته‌ها

بررسی تأثیر pH در کارایی حذف آموکسی سیلین در فرایند اشعه فرابنفش، امواج اولتراسونیک و پرسولفات
میانگین کارایی حذف آموکسی سیلین در سه سطح pH برابر ۳، ۶ و ۹ در نمودار ۱ نشان داده شده است. مقایسه نتایج نشان داد که کارایی



نمودار ۱. تأثیر pH اسیدی، خنثی و بازی در بازده حذف آموکسی سیلین (غلظت آموکسی سیلین = ۵ میلی گرم بر لیتر، غلظت پرسولفات = ۵ میلی مولار، زمان تماس = ۱۲۰ دقیقه) در فرایند اشعه فرابنفش، امواج اولتراسونیک و پرسولفات



نمودار ۲. تغییرات کارایی حذف آموکسی سیلین نسبت به تغییرات غلظت اولیه آن در شرایط بهینه (غلظت پرسولفات = ۵ میلی مولار، زمان تماس = ۱۲۰ دقیقه و pH=6)



نمودار ۳. تأثیر غلظت اولیه پرسولفات در بازده حذف آموکسی سیلین (غلظت آموکسی سیلین = ۵ میلی گرم بر لیتر، pH بهینه = ۶ و زمان واکنش = ۱۲۰ دقیقه) در فرایند اشعه فرابنفش، امواج اولتراسونیک و پرسولفات

بررسی تأثیر سینرژیستی فرایند تلفیقی امواج اولتراسونیک، اشعه فرابنفش و پرسولفات در مقایسه با فرایند امواج اولتراسونیک، اشعه فرابنفش و پرسولفات به تنهایی

به منظور تعیین اثربخشی فرایند تلفیقی امواج اولتراسونیک، اشعه فرابنفش و پرسولفات در مقایسه با فرایند امواج اولتراسونیک، اشعه فرابنفش و پرسولفات به تنهایی، شاخص سینرژیستی بررسی شد.

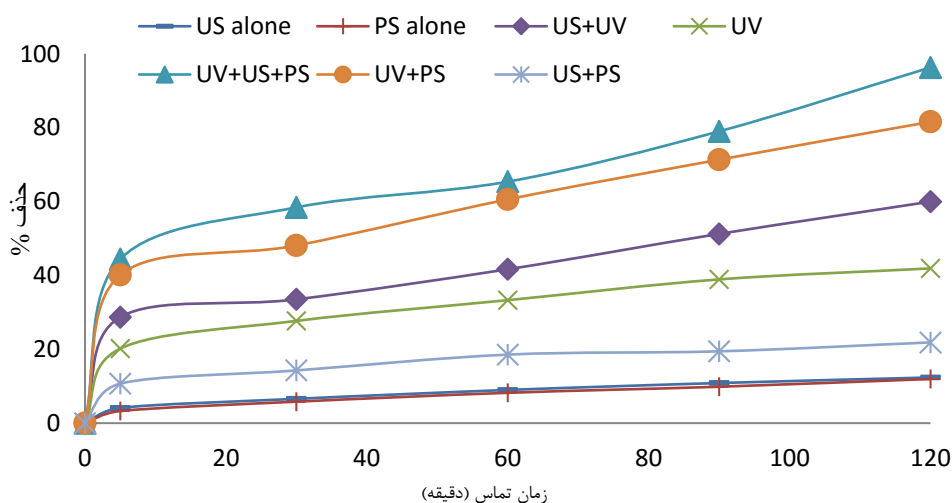
نتایج به دست آمده حاکی از آن بود که فرایند اشعه فرابنفش، امواج اولتراسونیک و پرسولفات در مقایسه با فرایند اشعه فرابنفش، امواج اولتراسونیک و پرسولفات تنها، اثر سینرژیستی یکسانی در همه غلظت‌های اولیه آموکسی سیلین دارد و فرایند اشعه فرابنفش، امواج اولتراسونیک و پرسولفات در مقایسه با فرایند اشعه فرابنفش، امواج اولتراسونیک و پرسولفات تنها، اثر سینرژیستی بیشتر از ۵ دارد که این اثر سینرژیستی چشمگیر فرایند ترکیبی، نشان دهنده توانایی بسیار زیاد این فرایند در فعال سازی پرسولفات و تولید بیشتر رادیکال‌های آزاد فعال است (نمودار ۴).

بررسی سینتتیک واکنش حذف آموکسی سیلین در فرایند اشعه فرابنفش، امواج اولتراسونیک و پرسولفات

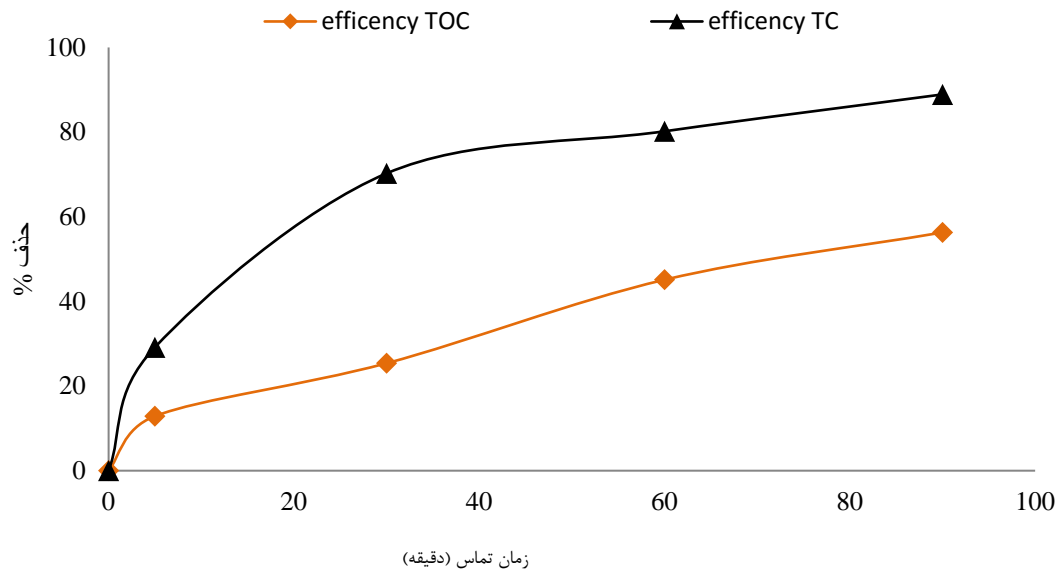
به منظور بررسی میزان حذف آموکسی سیلین در غلظت‌های مختلف و مقایسه آن‌ها با یکدیگر، سینتتیک واکنش تعیین شد. مدل‌های سینتتیکی شامل درجه صفر، درجه اول و درجه دوم بررسی و مناسب‌ترین مدل با توجه به ضریب R^2 انتخاب شد. نتایج حاصل از آزمایش‌ها حاکی از آن بود که روند حذف آموکسی سیلین در همه غلظت‌ها، از سینتتیک درجه اول پیروی می‌کند (جدول ۱). با افزایش غلظت اولیه آموکسی سیلین، ثابت سرعت واکنش کاهش می‌یابد.

جدول ۱. نتایج بررسی سینتتیک تجزیه آموکسی سیلین در فرایند اشعه فرابنفش، امواج اولتراسونیک و پرسولفات در شرایط بهینه (غلظت آموکسی سیلین = ۵ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۶، غلظت بهینه پرسولفات = ۵ میلی‌مولار)

مدل سینتتیک	معادله	پارامتر
درجه صفر	$r_c = \frac{dC}{dt} = k_0$	K_0 R^2
درجه یک	$r_c = \frac{dC}{dt} = k_1 C$	K_1 R^2
درجه دو	$r_c = \frac{dC}{dt} = k_2 C^2$	K_2 R^2



نمودار ۴. مقایسه کارایی فرایندهای مختلف در شرایط بهینه



نمودار ۵. بازده حذف TOC در شرایط بهینه (غلظت آموکسی سیلین = ۵ میلی گرم بر لیتر، غلظت بهینه پرسولفات = ۵ میلی مولار و زمان تماس = ۱۲۰ دقیقه)

هیدروکسیل است. رادیکال آزاد هیدروکسیل سریعاً به رادیکال آزاد اکسیژن تبدیل می شود که در مقایسه با رادیکال آزاد سولفات، بسیار ضعیف تر است [۲۳]. نتایج حاصل از مطالعه رضایی و همکاران (۱۴۰۰) در زمینه حذف آموکسی سیلین طی فرایند فتوکاتالیستی نشان داد که pH برابر ۵، بیشترین بازده حذف را دارد [۲۴].

مولکول های آموکسی سیلین طبیعی آمفوتریک دارند و نقطه ایزوالکتریک آن برابر با ۵/۲ است. بنابراین، pH فاز محلول، تعیین کننده حالت یونیزاسیون مولکول های آموکسی سیلین است و بسته به مقادیر pH، ممکن است بار مثبت، منفی یا خنثی داشته باشد. همان طور که نمودار ۱ نشان می دهد، بیشترین بازده حذف آموکسی سیلین در pH برابر ۶ رخ داده که نزدیک نقطه ایزوالکتریک است.

این نتایج مشابه با نتایج لشکریانی و همکاران است که تجزیه آموکسی سیلین را با استفاده از فرایند PMS/CoFe₂O₄/G در pH های مختلف بررسی کردند [۲۵].

بررسی تأثیر غلظت اولیه آموکسی سیلین در کارایی حذف در فرایند اشعه فرابنفش، امواج اولتراسونیک و پرسولفات

نتایج حاصل از نمودار ۲ نشان داد که با افزایش غلظت اولیه آموکسی سیلین، مقدار کل آموکسی سیلین در محلول آبی افزایش می یابد. در حالی که، شرایط کاویتاسیون و مقدار رادیکال HO^۰ ثابت است که این موضوع ممکن است کارایی حذف و میزان تجزیه آموکسی سیلین را کاهش دهد. در غلظت های بیشتر آموکسی سیلین، احتمال برخورد و واکنش بین مولکول های آموکسی سیلین و رادیکال هیدروکسیل و سولفات کاهش می یابد [۲۶].

علاوه بر این، افزایش غلظت آموکسی سیلین ممکن است منجر به تولید محصولات میانی بیشتر و مقاوم تر با میل واکنشی بیشتر شود. بنابراین، کاهش کارایی حذف آموکسی سیلین ممکن است به دلیل رقابت و

بررسی کارایی فرایند اشعه فرابنفش، امواج اولتراسونیک و پرسولفات در معدنی سازی آموکسی سیلین

فرایندهای فتوسونوشیمیایی، توانایی تجزیه ساختاری آلاینده های آلی و در نهایت، معدنی سازی کامل به CO₂ را دارند. معدنی سازی کامل اثر آنتی بیوتیک ها به دلیل پایداری زیاد آن ها بسیار مشکل است. نتایج به دست آمده نشان می دهد که حذف TOC از سینتتیک درجه اول پیروی می کند (نمودار ۵).

بررسی تأثیر رادیکال اسکاونجر در میانگین بازده حذف

به منظور بررسی تأثیر رادیکال اسکاونجر در کارایی حذف و تعیین گونه های غالب اکسیدکننده، از دو نوع رادیکال اسکاونجر ترشیری بوتیل الکل (TBA) به عنوان اسکاونجر رادیکال هیدروکسیل و متانول به عنوان اسکاونجر هر دو رادیکال سولفات و هیدروکسیل استفاده شد. نتایج مطالعه نشان داد که با افزودن رادیکال خوارهای ترت بوتانول و متانول، بازده از ۹۶ درصد به ترتیب به ۴۸/۳۴ و ۳۴/۵۵ درصد کاهش یافت. این یافته ها بیانگر این بود که هر دو رادیکال سولفات و هیدروکسیل در تجزیه آموکسی سیلین با فرایند سونوشیمیایی نقش دارند، اما رادیکال غالب در تجزیه آموکسی سیلین، در هر سه سطح pH رادیکال سولفات است.

بحث

بررسی تأثیر pH در کارایی حذف آموکسی سیلین در فرایند اشعه فرابنفش، امواج اولتراسونیک و پرسولفات

نمودار ۱ نشان داد که بیشترین بازده حذف در pH خنثی حاصل شد. علت کاهش بازده در pH اسیدی، عدم فعال سازی مؤثر پرسولفات و علت کاهش بازده حذف آموکسی سیلین در pH قلیایی، واکنش رادیکال آزاد سولفات با یون هیدروکسیل و تولید یون سولفات و رادیکال آزاد

مطالعه Zhang و همکاران روی تجزیه آموکسی سیلین با استفاده از فرایند فتوشیمیایی نشان داد که سینتیک واکنش تجزیه آموکسی سیلین از نوع درجه اول بوده است [۳۰].

بررسی تأثیر سینرژیستی فرایند اشعه فرابنفش، امواج اولتراسونیک و پرسولفات در مقایسه با فرایند اشعه فرابنفش،

امواج اولتراسونیک و پرسولفات

نتایج به دست آمده حاکی از آن است که فرایند اشعه فرابنفش، امواج اولتراسونیک و پرسولفات در مقایسه با هر فرایند به تنهایی، اثر سینرژیستی بیشتری دارد که این اثر سینرژیستی چشمگیر فرایند ترکیبی نشان دهنده توانایی بسیار زیاد این فرایند در فعال سازی پرسولفات و تولید بیشتر رادیکال های آزاد فعال است. با توجه به نتایج، کارایی فرایند UV قابل ملاحظه نیست. این میزان حذف، هر چند ناچیز است، ناشی از فتولیز مستقیم یا هیدرولیز آنتی بیوتیک تحت این شرایط است. نتایج حاصل با مطالعه Wang و همکاران در سال ۲۰۲۱ در زمینه تجزیه PFBA با فرایند پرسولفات/اشعه فرابنفش مطابقت دارد [۳۱].

تنها منبع تولید رادیکال آزاد OH° در حضور امواج اولتراسونیک، سونولیز آب است. میزان رادیکال تولید شده طی این فرایند ناچیز است و قدرت تخریب و حذف آموکسی سیلین تحت این شرایط، چشمگیر نیست. Olushola و همکاران مشخص کردند که اولتراسونیک به تنهایی تأثیر ناچیزی در حذف آنتی بیوتیک آموکسی سیلین داشته است [۳۲].

بررسی کارایی فرایند اشعه فرابنفش، امواج اولتراسونیک و

پرسولفات در معدنی سازی آموکسی سیلین

فرایندهای فتوسونوشیمیایی توانایی تجزیه ساختاری آلاینده های آلی و در نهایت معدنی سازی کامل به CO_2 را دارند. معدنی سازی کامل اثر آنتی بیوتیک ها به دلیل پایداری زیاد آن ها بسیار مشکل است. نتایج نشان می دهد که حذف TOC از سینتیک درجه اول پیروی می کند. اگرچه فرایند اشعه فرابنفش، امواج اولتراسونیک و پرسولفات کارایی قابل ملاحظه ای در حذف TOC دارد، عدم معدنی سازی کامل آموکسی سیلین توسط این فرایند نشان دهنده تشکیل فرآورده های جانبی ناشی از تجزیه آموکسی سیلین طی فرایند است [۳۳].

بررسی تأثیر رادیکال اسکاونجر در میانگین بازده حذف

نتایج نشان داد که فعال سازی پرسولفات توسط اشعه فرابنفش و امواج اولتراسوند منجر به تشکیل رادیکال های سولفات می شود. حضور رادیکال های سولفات در محلول های آبی ممکن است منجر به واکنش های تبدلات رادیکالی به منظور تولید رادیکال های هیدروکسیل شود. بنابراین، هر دو رادیکال سولفات و هیدروکسیل مسئول تجزیه آلاینده های آلی توسط فرایند اشعه فرابنفش، امواج اولتراسونیک و پرسولفات هستند. نتایج مطالعه نشان داد که در تجزیه آموکسی سیلین با فرایند سونوشیمیایی، هر دو رادیکال سولفات و هیدروکسیل نقش دارند، اما رادیکال غالب در تجزیه آموکسی سیلین در هر سه سطح اسیدی، خنثی و قلیایی، رادیکال سولفات است [۱۴-۱۵].

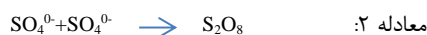
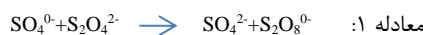
مداخله محصولات میانی حاصل از تجزیه آموکسی سیلین در واکنش با رادیکال های هیدروکسیل باشد که در نهایت منجر به کاهش واکنش آموکسی سیلین با رادیکال های هیدروکسیل می شود. با این حال، با افزایش غلظت آموکسی سیلین در محلول های آبی، مولکول های آموکسی سیلین بیشتری وارد حباب های کایوتاسیون و اینترفاز آب-حباب می شوند و در نتیجه مقدار کل آموکسی سیلین حذف شده افزایش می یابد [۲۷]. نتایج این پژوهش مشابه با نتایج محققان دیگر از جمله Dulova و همکاران (۲۰۲۰) و Kattel و همکاران (۲۰۲۰) است [۲۸-۲۹].

بررسی تأثیر غلظت اولیه پرسولفات در کارایی حذف

آموکسی سیلین در فرایند اشعه فرابنفش، امواج اولتراسونیک و پرسولفات

نتایج مطالعات متعددی نشان داده است که افزایش غلظت پرسولفات فراتر از یک عدد مشخص، منجر به افزایش بسیار جزئی و حتی کاهش در نرخ تجزیه مواد آلی می شود [۱۸]. منبع تولید رادیکال های سولفات در فرایند اشعه فرابنفش، امواج اولتراسونیک و پرسولفات، پرسولفات است. بنابراین، در غلظت های زیاد پرسولفات، رادیکال های سولفات بیشتری برای تجزیه آموکسی سیلین تولید می شود. در مطالعه Sun و همکاران که به بررسی روند کاهش سمیت آموکسی سیلین با استفاده از US/PS/Fe پرداختند، به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت پرسولفات، بازده حذف آموکسی سیلین به طور قابل توجهی افزایش می یابد [۱۸].

افزایش غلظت عامل اکسیدکننده تا مقدار معینی سرعت واکنش را افزایش می دهد. به طوری که، با افزایش غلظت پرسولفات بیش از ۵ میلی مولار، روند کاهشی و معکوس در حذف آموکسی سیلین مشاهده شد. با افزایش دز پرسولفات، رادیکال $SO_4^{\cdot-}$ بیش از حد تولید می شود که به عنوان رادیکال اسکاونجر عمل می کند و طبق معادلات ۱ و ۲، عاملی برای تبدیل رادیکال سولفات به پرسولفات است. از طرف دیگر، رادیکال پرسولفات با پرسولفات واکنش می دهد و آنیون سولفات تولید می کند که این موارد باعث از بین رفتن رادیکال پرسولفات می شود و کارایی حذف را کاهش می دهد [۱۸].



بررسی سینتیک واکنش حذف آموکسی سیلین در فرایند اشعه فرابنفش، امواج اولتراسونیک و پرسولفات

نتایج حاصل از آزمایش ها حاکی از آن بود که با افزایش غلظت اولیه آموکسی سیلین، ثابت سرعت واکنش کاهش می یابد (معادله ۳).

$$-dTC/dt = kTC \quad \text{معادله ۳:}$$

در معادله ۳، k ثابت سرعت سنتیک درجه اول است و از طریق شیب خط حاصل از رسم منحنی تغییرات لگاریتم، غلظت باقی مانده آموکسی سیلین به غلظت اولیه آن در مقابل زمان به دست می آید.

مشابه یا افزایش زیست‌تخریبی آن‌ها استفاده کرد.

سپاسگزاری

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از تمام کسانی که در انجام این پژوهش آنان را یاری کردند، تقدیر و تشکر کنند. این مقاله حاصل طرح مصوب دانشکده علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی کرمان با کد اخلاق IR.KMU.1398.528 است.

تعارض منافع

در پژوهش حاضر، هیچ‌گونه تضاد منفعی وجود ندارد.

References

- Ghauch A, Tuqan A, Abou Assi H. Antibiotic removal from water: elimination of amoxicillin and ampicillin by microscale and nanoscale iron particles. *Environ Pollut.* 2009;157(5):1626-1635. DOI: 10.1016/j.envpol.2008.12.024 PMID: 19168269
- Diório A, Díaz-Angulo J, Castellanos RM, Gomes AI, Bergamasco R, Vieira MF, et al. A tubular ceramic membrane coated with TiO₂-P25 for radial addition of H₂O₂ towards AMX removal from synthetic solutions and secondary urban wastewater. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2022;29(28):42120-42129. DOI: 10.1007/s11356-021-14297-4 PMID: 33983609
- Belaissa Y, Nibou D, Assadi AA, Bellal B, Trari M. A new hetero-junction p-CuO/n-ZnO for the removal of amoxicillin by photocatalysis under solar irradiation. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2016;68:254-265. DOI: 10.1016/j.jtice.2016.09.002
- Jin X, Zha S, Li S, Chen Z. Simultaneous removal of mixed contaminants by organoclays—amoxicillin and Cu (II) from aqueous solution. *Appl Clay Sci.* 2014;102:196-201. DOI: 10.1016/j.clay.2014.09.040
- Moarefian A, Golestani HA, Bahmanpour H. Removal of amoxicillin from wastewater by self-made Polyethersulfone membrane using nanofiltration. *J Environ Health Sci Eng.* 2014;12(1):127. DOI: 10.1186/s40201-014-0127-1 PMID: 25379184
- Tran ML, Fu CC, Juang RS. Removal of metronidazole and amoxicillin mixtures by UV/TiO₂ photocatalysis: an insight into degradation pathways and performance improvement. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2019;26(12):11846-11855. DOI: 10.1007/s11356-019-04683-4 PMID: 30820920
- Pham TD, Bui TT, Nguyen VT, Bui TK, Tran TT, Phan QC, et al. Adsorption of polyelectrolyte onto nanosilica synthesized from rice husk: characteristics, mechanisms, and application for antibiotic removal. *Polymers (Basel).* 2018;10(2):220. DOI: 10.3390/polym10020220 PMID: 30966256
- Yaghmaeian K, Moussavi G, Alahabadi A. Removal of amoxicillin from contaminated water using NH₄Cl-activated carbon: Continuous flow fixed-bed adsorption and catalytic ozonation regeneration. *Chem Eng J Adv.* 2014;236:538-544. DOI: 10.1016/j.cej.2013.08.118
- Ighalo JO, Igwegbe CA, Aniagor CO, Oba SN. A review of methods for the removal of penicillins from water. *J Water Process Eng.* 2021;39:101886. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101886
- Oberoi AS, Jia Y, Zhang H, Khanal SK, Lu H. Insights into the fate and removal of antibiotics in engineered biological treatment systems: a critical review. *Environ Sci Technol.* 2019;53(13):7234-7264. DOI: 10.1021/acs.est.9b01131 PMID: 31244081
- Eniola JO, Kumar R, Barakat MA. Adsorptive removal of antibiotics from water over natural and modified adsorbents. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2019;26(34):34775-34788. DOI: 10.1007/s11356-019-06641-6 PMID: 31713137
- Oliveira JT, de Sousa MC, Martins IA, de Sena LM, Nogueira TR, Vidal CB, et al. Electrocoagulation/oxidation/flotation by direct pulsed current applied to the removal of antibiotics from Brazilian WWTP effluents. *Electrochim Acta.* 2021;388:138499. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.138499
- Mirzaei A, Chen Z, Haghghat F, Yerushalmi L. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes—A review. *Chemosphere.* 2017;174:665-688. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.02.019 PMID: 28199944
- Pirsaheb M, Hossaini H, Janjani H. Reclamation of hospital secondary treatment effluent by sulfate radicals based-advanced oxidation processes (SR-AOPs) for removal of antibiotics. *Microchem J.* 2020;153:104430. DOI: 10.1016/j.microc.2019.104430
- Behnami A, Aghayani E, Benis KZ, Sattari M, Pourakbar M. Comparing the efficacy of various methods for sulfate radical generation for antibiotics degradation in synthetic wastewater: degradation mechanism, kinetics study, and toxicity assessment. *RSC Adv.* 2022;12(23):14945-14956. DOI: 10.1039/d2ra01618d PMID: 35702226
- Kalantary RR, Rahmatinia M, Moradi M. Data on modeling of UV/Na₂S₂O₈/FeS₂ process in amoxicillin removal using Box-Behnken methodology. *Data Brief.* 2018;19:1810-1815. DOI: 10.1016/j.dib.2018.06.109 PMID: 30246081
- Eslami A, Asadi A, Meserghani M, Bahrami H. Optimization of sonochemical degradation of amoxicillin by sulfate radicals in aqueous solution using response surface methodology (RSM). *J Mol Liq.* 2016;222:739-744. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.07.096
- Sun X, Qin Y, Zhou W. Degradation of amoxicillin from water by ultrasound-zero-valent iron activated sodium persulfate. *Sep Purif Technol.* 2021;275(1):119080. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.119080
- Yang Q, Ma Y, Chen F, Yao F, Sun J, Wang S, et al. Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water. *Chem Eng J.* 2019;378:122149. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122149
- Javadi R, Qazi UY. Catalytic oxidation process for the degradation of synthetic dyes: an overview. *Int J Environ Res Public Health.* 2019;16(11):2066. DOI: 10.3390/ijerph16112066 PMID: 31212717
- Liu P, Wu Z, Abramova AV, Cravotto G. Sonochemical processes for the degradation of antibiotics in aqueous solutions: A review. *Ultrason Sonochem.* 2021;74:105566. DOI: 10.1016/j.ulsonch.2021.105566 PMID: 33975189
- Lian L, Yao B, Hou S, Fang J, Yan S, Song W. Kinetic study of hydroxyl and sulfate radical-mediated oxidation of pharmaceuticals in wastewater effluents. *Environ Sci Technol.* 2017;51(5):2954-2962. DOI: 10.1021/acs.est.6b05536 PMID: 28151652
- Dehghan S, Kakavandi B, Kalantary RR. Heterogeneous sonocatalytic degradation of amoxicillin using ZnO@ Fe₃O₄ magnetic nanocomposite: influential factors, reusability and mechanisms. *J Mol Liq.* 2018;264:98-109. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.05.020
- Kakavandi B, Esrafilii A, Mohseni-Bandpi A, Jonidi Jafari A, Rezaei Kalantary R. Magnetic Fe₃O₄@ C nanoparticles as adsorbents for removal of amoxicillin from aqueous solution. *Water Sci Technol.* 2014;69(1):147-155. DOI: 10.2166/wst.2013.568

- PMID: 24434981
25. Lashkaryani EB, Kakavandi B, Kalantary RR, Jafari AJ, Gholami M. Activation of peroxymonosulfate into amoxicillin degradation using cobalt ferrite nanoparticles anchored on graphene (CoFe₂O₄@ Gr). *Toxin Rev.* 2021;**40**(2):215-224. DOI: 10.1080/15569543.2019.1582066
 26. Zhang Y, Xiao Y, Zhong Y, Lim TT. Comparison of amoxicillin photodegradation in the UV/H₂O₂ and UV/persulfate systems: Reaction kinetics, degradation pathways, and antibacterial activity. *Chem Eng J.* 2019;**372**:420-428. DOI: 10.1016/j.cej.2019.04.160
 27. Soltani RD, Mashayekhi M, Khataee A, Ghanadzadeh MJ, Sillanpää M. Hybrid sonocatalysis/electrolysis process for intensified decomposition of amoxicillin in aqueous solution in the presence of magnesium oxide nanocatalyst. *J Ind Eng Chem.* 2018;**64**:373-382.
 28. Dulova N, Kattel E, Kaur B, Trapido M. UV-induced persulfate oxidation of organic micropollutants in water matrices. *Ozone Sci Eng.* 2020;**42**(1):13-23. DOI: 10.1080/01919512.2019.1599711
 29. Kattel E, Kaur B, Trapido M, Dulova N. Persulfate-based photodegradation of a beta-lactam antibiotic amoxicillin in various water matrices. *Environ Technol.* 2020;**41**(2):202-210. DOI: 10.1080/09593330.2018.1493149 PMID: 29932810
 30. Kumar A, Rana A, Sharma G, Naushad M, Dhiman P, Kumari A, et al. Recent advances in nano-Fenton catalytic degradation of emerging pharmaceutical contaminants. *J Mol Liq.* 2019;**290**:111177. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111177
 31. Wang M, Wang Q, Cai Y, Yuan R, Wang F, Qian Y, et al. Efficient degradation and defluorination of perfluorobutyric acid under UV irradiation in the presence of persulfate. *J Clean Prod.* 2021;**327**:129472. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.129472
 32. Ayanda OS, Aremu OH, Akintayo CO, Sodeinde KO, Igboama WN, Oseghe EO, et al. Sonocatalytic degradation of amoxicillin from aquaculture effluent by zinc oxide nanoparticles. *Environ Nanotechnol Monit Manag.* 2021;**16**:100513. DOI: 10.1016/j.enmm.2021.100513
 33. Pourakbar M, Moussavi G, Shekoohiyan S. Homogenous VUV advanced oxidation process for enhanced degradation and mineralization of antibiotics in contaminated water. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2016;**125**:72-77. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2015.11.040 PMID: 26669695