

Comparing the Efficiency of UV/TiO₂ and UV/O₃ Processes in Degradation of Sulfonamide Antibiotics in Aquatic Solution

Mahsa Tahergorabi¹,
 Mohammad Malakootian²,
 Samaneh Dehghan³,
 Ali Esrafil⁴,
 Majid Kermani⁵,
 Mojtaba Yegane Badi⁶

¹ Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Jiroft University of Medical Sciences, Jiroft, Iran

² Professor, Department of Environmental Health Engineering, Environmental Health Engineering Research Center, Faculty of Public Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

³ Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

⁴ Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

⁵ Professor, Research Center for Environmental Health Technology, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

⁶ PhD Student in Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

(Received December 14, 2021 ; Accepted April 5, 2021)

Abstract

Background and purpose: Emerging pollutants such as antibiotics are resistant to biodegradation. The aim of this study was to compare the effect of photocatalytic and Ozonation photolysis on decomposition of Sulfonamide antibiotics (Sulfacetamide, Sulfathiazole, Sulfamethoxazole, and Sulfadiazine) in aquatic environments.

Materials and methods: In this study, experiments were conducted discontinuously. The effect of some parameters, including pH, initial antibiotic concentration, ozone concentration, contact time, and concentration of TiO₂ on degradation of Sulfonamide antibiotic was investigated. Characteristics of this catalyst were analyzed using FTIR, XRD, SEM, and EDX techniques. The concentrations of antibiotics were measured by an HPLC analyzer equipped with a UV detector at a wavelength of 270 nm.

Results: The highest percentage of sulfonamide removal under optimal conditions (pH 5, initial concentration of antibiotics= 10 mg/l, ozone concentration= 0.22 g/h, and catalyst concentration= 1 g/l) were obtained by photocatalytic and photolysis processes (92.1% and 100%, respectively). Intermediate products produced under these conditions included acetic acid, butyric acid, and low molecular weight products. TOC removal efficiencies of sulfonamides by photocatalytic and ozonation photolysis were 80% and 79.6%, respectively.

Conclusion: The study showed that the rate of ozonation photolysis reaction in the removal of sulfonamides was 2.6 times faster than the photocatalytic process.

Keywords: Antibiotics sulfonamides, Photocatalytic, Ozonation photolysis

J Mazandaran Univ Med Sci 2021; 31(198): 73-86 (Persian).

* Corresponding Author: Mahsa Tahergorabi - School of Health, Jiroft University of Medical Sciences, Jiroft, Iran
 (E-mail: tahergorabi.m@gmail.com)

مقایسه کارایی فرآیندهای فتوکاتالیستی و فتولیز از ناسیون در تجزیه آنتی بیوتیک های سولفانامید از محلول آبی

مهسا طاهر گورابی¹

محمد ملکوتیان²

سمانه دهقان³

علی اسرافیلی دیزجی⁴

مجید کرمانی⁵

مجتبی یگانه بادی⁶

چکیده

سابقه و هدف: مهم ترین علت بررسی آلاینده های نوظهور از جمله آنتی بیوتیک ها در مطالعه حاضر به سبب مقاومت آن ها به تجزیه بیولوژیکی است. هدف از این تحقیق، تجزیه آنتی بیوتیک های سولفانامید از محیط های آبی با مقایسه نمودن کارایی دو فرایند فوتوکاتالیستی و فتولیز از ناسیون است.

مواد و روش ها: در این مطالعه آزمایشات در فاز ناپیوسته انجام شدند. اثر پارامترهای اجرایی شامل pH، غلظت اولیه آنتی بیوتیک، غلظت ازن، زمان تماس و غلظت کاتالیست TiO_2 بر روی تجزیه آنتی بیوتیک های سولفانامید بررسی شد. مشخصات کاتالیست دی اکسید تیتانیوم با تکنیک های FTIR, XRD, SEM, EDX مورد آنالیز قرار گرفت. غلظت آنتی بیوتیک ها توسط دستگاه آنالیزور HPLC مجهز به دکتور UV در طول موج 270 نانومتر اندازه گیری شد.

یافته ها: نتایج نشان داد بالاترین درصد حذف سولفانامیدها در شرایط بهینه، $\text{pH} = 5$ ، غلظت اولیه آنتی بیوتیک ها 10 میلی گرم بر لیتر، غلظت ازن 0/22 گرم بر ساعت، غلظت کاتالیست 1 گرم بر لیتر به ترتیب در فرایندهای فتوکاتالیستی و فتولیز از ناسیون 92/1 و 100 درصد حاصل شد. محصولات واسطه تولیدی در این شرایط شامل اسیدهای استیک، بوتیریک و محصولات بی با وزن مولکولی پایین بوده است. راندمان حذف TOC سولفانامیدها 80 و 79/6 درصد به دست آمد.

استنتاج: نتایج نشان داد سرعت واکنش فتولیز از ناسیون در حذف سولفانامیدها، 2/6 برابر بیش تر از فرایند فوتوکاتالیستی است.

واژه های کلیدی: آنتی بیوتیک سولفانامید، فوتوکاتالیستی، فتولیز از ناسیون

مقدمه

آنتی بیوتیک ها برای درمان بیماری ها و جلوگیری از شیوع بیماری های عفونی استفاده می شوند (1). در کل 50-80 درصد آن ها از طریق ادرار و مدفوع، نسبتاً متابولیزه شده و از بدن انسان دفع می شود. مهم ترین علت

E-mail: tahergorabi.m@gmail.com

مؤلف مسئول: مهسا طاهر گورابی - تهران: دانشگاه علوم پزشکی ایران، دانشکده بهداشت

1. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جیرفت، جیرفت، ایران
2. استاد، گروه بهداشت محیط، مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران
3. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران
4. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
5. استاد، مرکز تحقیقات تکنولوژی مهندسی بهداشت محیط، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
6. دانشجوی دکتری گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: 1399/9/24 تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: 1399/10/8 تاریخ تصویب: 1400/1/16

بررسی آنتی بیوتیک‌ها در محیط، مقاومت آن‌ها علیه میکروارگانیسم‌ها است (1). افزایش یافتن بروز مقاومت آنتی بیوتیک‌ها در محیط سبب مستعد شدن میکروارگانیسم‌ها به آن‌ها و کاهش درمان موثر علیه آنتی بیوتیک‌ها، سلامتی بشر را تهدید خواهد کرد (2). آنتی بیوتیک‌های سولفانامید از دسته آلاینده‌های آلی مقاوم به تجزیه بیولوژیکی است (2). سولفانامیدها معمول‌ترین آنتی بیوتیک‌های مورد استفاده در درمان دام‌های حیوانی است. از اوایل دهه 1940 بیش از 150 نوع سولفانامید به عنوان داروی انسانی و حیوانی شناخته شده است (2). تمام سولفانامیدها به جزء سولفاسالازین در آب محلول و از دسته مولکول‌های قطبی با ویژگی‌های آمفوتریک هستند (3). سولفانامیدهای آلیفاتیک نسبت به سولفانامیدهای آروماتیک دارای حلالیت بیش‌تری هستند (4). ارزیابی عملکرد فرآیندهای متداول تصفیه آب در حذف آلاینده‌های نوظهور توسط Ternes و همکارانش بر روی حذف داروهای بزا فیرات، کلوفیبریک اسید، کاربامازپین و دیکلوفناک نشان داد کارایی آن در حذف آلاینده‌های نوظهور کم‌تر از 30 درصد بوده است (5).

احمدی و اسدی در سال 1398 با حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی توسط فرایند انعقاد شیمیایی نشان دادند حذف آن با استفاده از ماده منعقد کننده آلوم قادر به تامین حد استاندارد حفاظت محیط زیست نبوده است (6). محمدی کلهری و همکارانش در سال 1395 نشان دادند درصد جذب متریئیدازول با پامیس کربنه دارای کم‌ترین مقدار بوده است (7). غلامی و همکارانش در سال 1399 مشاهده کردند حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین و سیپروفلوکساسین با آنزیم هورس رادیش پراکسیداز از فاضلاب با افزایش زمان واکنش فعالیت آنزیم به تدریج کاهش می‌یابد و پس از 2 ساعت اکثر آنزیم‌ها فعالیت خود را از دست می‌دهند. بنابراین بازده حذف آنتی بیوتیک‌ها به ترتیب 40 و 95 درصد به دست آمد (8). بنابراین فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته با تولید رادیکال هیدروکسیل با قدرت

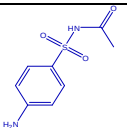
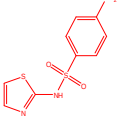
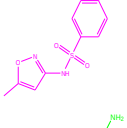
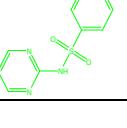
اکسیداسیون بالا قادر به حذف ترکیبات آلی مقاوم به تجزیه بیولوژیکی است (9). در فرآیند فوتوکاتالیستی، دی اکسید تیتانیوم یک نیمه هادی می‌باشد که قادر است نور UV در طول موج کم‌تر از 385 نانومتر را جذب کند و سبب انتقال الکترون از باند والانس به باند هدایت می‌شود (9). $hole^+$ در باند والانس عامل اکسید کننده قوی است که در حضور آب و مولکول اکسیژن به عنوان پذیرنده الکترون تولید رادیکال هیدروکسیل می‌کند (10). Abellan و همکارانش با بررسی سینتتیک تجزیه سولفامتاکسازول در فرایند فوتوکاتالیستی با غلظت اولیه 10 میلی گرم بر لیتر و دوزاژ کاتالیست 250 میلی گرم بر لیتر نشان دادند کارایی حذف سولفامتاکسازول بعد از 30 دقیقه زمان تماس برابر با 90 درصد حاصل شد (11). حضور بدام اندازهای رادیکال مانند اگزالات آمونیوم، ترت بوتانل، متانول و اتانول تولید گونه های اکسیداتیو در محلول را کاهش و جذب رادیکال خوارها بر سطح نانو کاتالیست TiO_2 سبب بازدارندگی در تولید جفت الکترون/ $hole^+$ و کاهش فعالیت اکسیداسیون می‌شود (12). هدف از این مطالعه، بررسی پارامترهای موثر اجرایی و تعیین نوع محصولات واسطه تولیدی توسط GC-MS بر روی کارایی حذف آنتی بیوتیک‌های سولفانامید در محلول آبی با مقایسه کارایی فرآیندهای فوتوکاتالیستی و فتولیز از ناسیون است.

مواد و روش ها

مواد مصرفی

آنتی بیوتیک‌های سولفانامید و مواد شیمیایی از شرکت سیگما آلدریج و نانو کاتالیست دی اکسید تیتانیوم دگوسا P25 از شرکت دگوسا خریداری شد. همه سولفانامیدها دارای گروه‌های عامل اسیدی و بازی هستند و حالت یونیزاسیون آن‌ها با ثابت انحلال اسیدی (PK_{a1} , PK_{a2}) بیان می‌شود (13). ساختار شیمیایی آنتی بیوتیک‌های سولفانامید در جدول شماره 1 نشان داده شده است (13).

جدول شماره 1: ساختار شیمیایی و خصوصیات آنتی بیوتیک های

ترکیب	ساختار شیمیایی	فرمول شیمیایی	وزن مولی (g/mole)	PK _{at}	PK _{at2}	حلالیت در آب (g/L)
سولفانامید		C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	214.243	2.5	5.27	12.5
سولفایازول		C ₉ H ₇ N ₃ O ₂ S ₂	255.3	2	7.1	0.48
سولفامکسازول		C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	253.3	1.7	5.6	0.281
سولفادیازین		C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ S	250.3	2	6.4	0.13

مشخصات نانوکاتالیست TiO₂

تعیین مورفولوژی، گروه های عامل سطحی و کریستاله بودن نانوکاتالیست TiO₂ توسط آنالیزهای XRD، FTIR، FE-SEM و پد EDX مشخص شد. ویژگی بار سطحی کاتالیست نقطه زتا پتانسیل (pH_{PZC}) طبق روش دیگر محققین اندازه گیری شد (14).

خصوصیات پایلوت

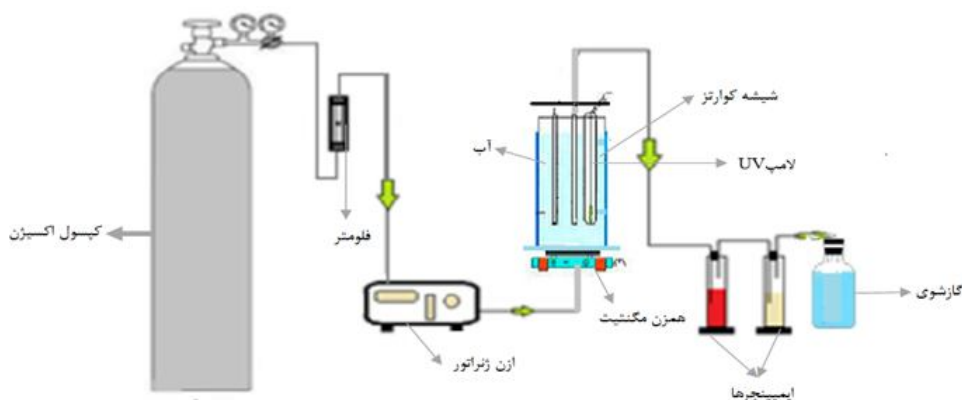
راکتور مورد استفاده در این مطالعه شامل کپسول

اکسیژن، ژنراتور ازن، ظرف واکنش به حجم 1 لیتر و لامپ UVC فشار بالا 150 وات با طول موج کمتر از 280 نانومتر طراحی شده است. شماتیک راکتور در تصویر شماره 1 نشان داده شده است. برای تعیین غلظت ازن تولیدی از روش یدومتریکی و تیتراسیون استفاده شد. سپس با استفاده از معادله شماره 1 غلظت ازن تولیدی تعیین شد.

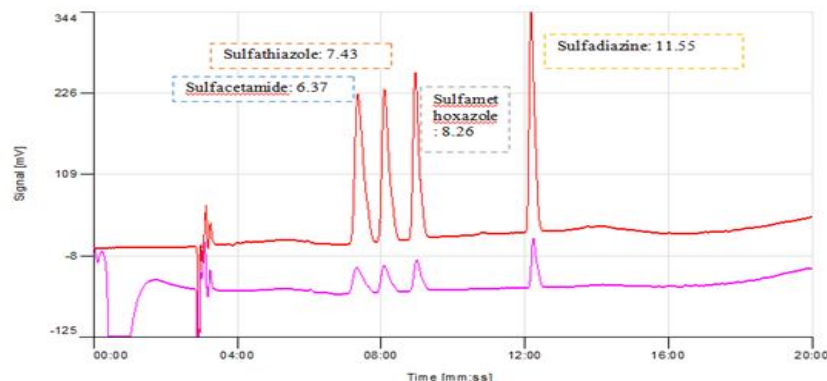
$$O_3 = \frac{(A+B) \times N \times 24}{T} \quad \text{معادله شماره 1:}$$

دستگاه های مورد استفاده

برای تعیین غلظت آنتی بیوتیک ها از دستگاه HPLC مدل Cecil CE4200 و ستون C18 با قطر داخلی 4/6 میلی متر در طول موج 270 نانومتر با فاز حامل متانول و بافر تری کلرواستیک اسید تعدیل شده در pH=3 با اسیدسولفوریک به نسبت حجمی (v/v) 80:20 با دبی 1/5 ml/min استفاده شد (15). مواد واسطه تشکیل شده حاصل از تجزیه آنتی بیوتیک های سولفانامید با استفاده از GC-MS و جهت معدنی سازی آن ها از آنالیز کننده کل کربن آلی (TOC) مدل Multi N/C, 3100 استفاده گردید. کروماتوگرام آنالیز سولفانامیدها در نمودار شماره 1 و کروماتوگرام محصولات واسطه تولیدی در نمودار شماره 2 نشان داده شده است.



تصویر شماره 1: نمای شماتیک راکتور مورد استفاده در این مطالعه



نمودار شماره 1: کروماتوگرام حاصل از آنالیز سولفانامیدها توسط HPLC

یک از نمونه‌ها اندازه‌گیری و pH_{zpc} تعیین شد. در کلیه آزمایشات تمام متغیرها ثابت بوده و با تغییر در یک متغیر، مقدار پارامتر بهینه تعیین و در آزمایشات مراحل بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

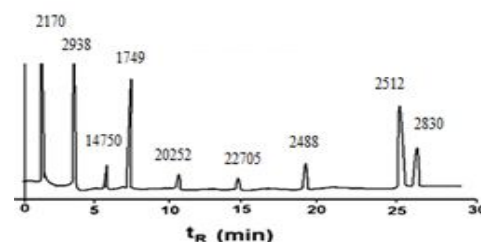
یافته‌ها

مشخصات نانوذرات کاتالیست TiO_2

آنالیز FTIR، XRD، SEM و EDX

آنالیز FTIR بر روی نانو کاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم در دامنه $4000-400\text{cm}^{-1}$ انجام شد. در نمودار شماره 3، طیف مشاهده شده بین $451-850\text{cm}^{-1}$ مربوط به باند $Ti-O-Ti$ ، طیف 1620cm^{-1} و $3370-3400\text{cm}^{-1}$ به ترتیب مربوط به باند $C=O$ و $O-H$ از گروه هیدروکسیل است. نمودار شماره 4، پیک‌های مشاهده شده برای نانو کاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم در زوایای 2θ برابر با 25/5، 38، 48، 54، 55، 70/5 و 75 نشان‌دهنده نوع آناتاز دی‌اکسید تیتانیوم و در زوایای 27، 37، 42 و 62 نشان‌دهنده نوع روتایل دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشد. با استفاده از رابطه دبی-شرر اندازه تقریبی ذرات نانو کاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم برابر با 21 نانومتر تعیین گردید (14). آنالیز SEM دی‌اکسید تیتانیوم در تصویر شماره 2 و آنالیز EDX در نمودار شماره 5 نشان می‌دهد ذرات نانو کاتالیست تجمع فراوانی دارند و نانوذرات TiO_2 دارای عناصر $Ti-O-Ti$ است.

$$D = k \frac{\delta}{\beta \cos \theta} \quad \text{معادله شماره 2}$$



نمودار شماره 2: کروماتوگرام محصولات واسطه تولیدی توسط GC/MS

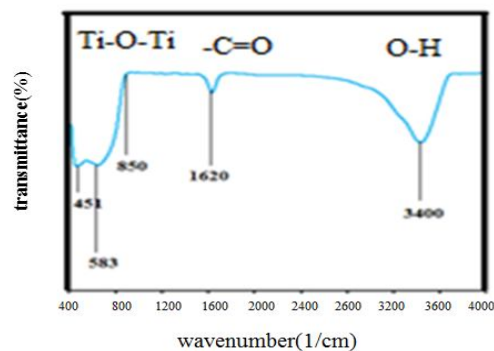
روش آزمایش

مطالعه حاضر در مقیاس آزمایشگاهی به صورت ناپیوسته انجام گرفت. نمونه‌برداری بر اساس روش یک فاکتور در زمان صورت گرفت. اثر پارامترهایی مانند غلظت کاتالیست (0/1، 0/5 و 1 گرم بر لیتر)، pH (3، 5، 7، 9 و 11)، غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک (10، 20 و 40 میلی گرم بر لیتر)، زمان تماس (5-60 دقیقه)، غلظت ازن (0/1، 0/15، 0/22 گرم بر ساعت)، نوع بدمان اندازه رادیکال (ترت بوتانل، اگزالات آمونیوم و بنزو کوئینون) و مطالعات سینتیکی بر روی تجزیه فتولیز از ناسیون و فوتو کاتالیستی آنتی‌بیوتیک‌ها بررسی شد. برای تعیین وضعیت پراکندگی بار الکتریکی در سطح کاتالیست مقدار pH_{zpc} سنجش گردید. در این روش محلول نیترات سدیم 0/1 نرمال به حجم 40 میلی لیتر تهیه شد. pH محلول تهیه شده با اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم 0/1 نرمال در رنج 2 تا 12 تنظیم شد. سپس با افزودن 0/2 گرم نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم در هریک از نمونه‌ها بعد از 48 ساعت pH هر

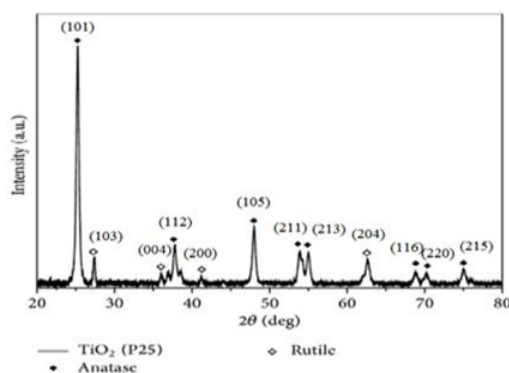
بررسی تاثیر pH بر کارایی فرایند فوتوکاتالیستی و فتولیزازناسیون

اثر pH اولیه بر روی تجزیه آنتی بیوتیک های سولفانامید با متغیر بودن pH از 3 تا 11 در غلظت اولیه آنتی بیوتیک ها 10 میلی گرم بر لیتر، غلظت ازن ورودی 0/22 گرم بر ساعت و غلظت کاتالیست 1 گرم بر لیتر در زمان تماس بهینه بررسی شد. نمودار شماره 6 نشان می دهد کارایی تجزیه از 83/1 به 92/1 درصد از 82/7 به 90/1 درصد، از 81/7 به 91/2 درصد و از 81/4 به 92/3 درصد برای سولفاستامید، سولفاتiazول، سولفاتمکسازول و سولفادیازین به ترتیب از pH 3 به 5 افزایش یافت. کارایی تجزیه به 54/6 درصد برای سولفاستامید، 53/4 درصد برای سولفاتiazول، 52/1 درصد برای سولفاتمکسازول و 50/1 درصد برای سولفادیازین در pH برابر با 11 کاهش یافت. همچنین کارایی تجزیه فتولیزازناسیون از 93/7 به 100 درصد، از 92/1 به 100 درصد، از 93/2 به 100 درصد و از 92/1 به 100 درصد برای سولفاستامید، سولفاتiazول، سولفاتمکسازول و سولفادیازین به ترتیب از pH 3 به 5 افزایش یافت. کارایی تجزیه به 54/3 درصد برای سولفاستامید، 55/2 درصد برای سولفاتiazول، 52/1 درصد برای سولفاتمکسازول و 53/1 درصد برای سولفادیازین در pH برابر با 11 کاهش یافت. در مطالعه حاضر، بیش ترین راندمان حذف در pH برابر با 5 مشاهده شد.

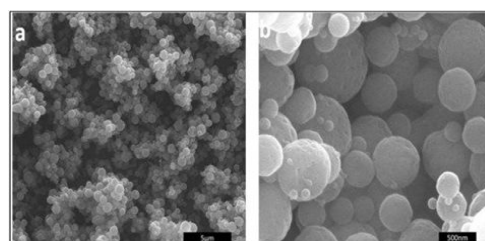
بررسی تاثیر دوزاز کاتالیست بر کارایی فرایند فوتوکاتالیستی اثر دوزاز کاتالیست بر روی تجزیه آنتی بیوتیک های سولفانامید با متغیر بودن دوزاز کاتالیست (0/1، 0/5 و 1 گرم بر لیتر) در شرایط بهینه و مدت زمان تماس 60 دقیقه بررسی شد. نمودار شماره 7 نشان می دهد با افزایش غلظت اولیه نانوکاتالیست ها، کارایی حذف افزایش یافت. کارایی تجزیه فوتوکاتالیستی از 73/4 به 92/1 درصد برای سولفاستامید، از 72/9 به 90/1 درصد برای سولفاتiazول، از 71/4 به 91/2 درصد برای سولفاتمکسازول، از 71/4 به 92/3 درصد برای سولفادیازین است. دوزاز 1 گرم بر لیتر به عنوان دوز بهینه کاتالیست در نظر گرفته شد.



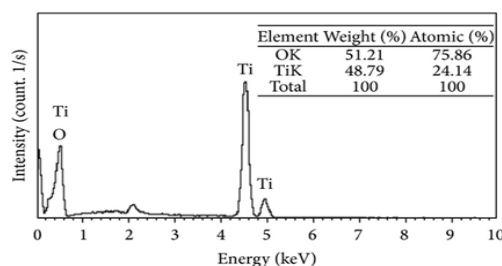
نمودار شماره 3: تصویر FTIR از نانوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم



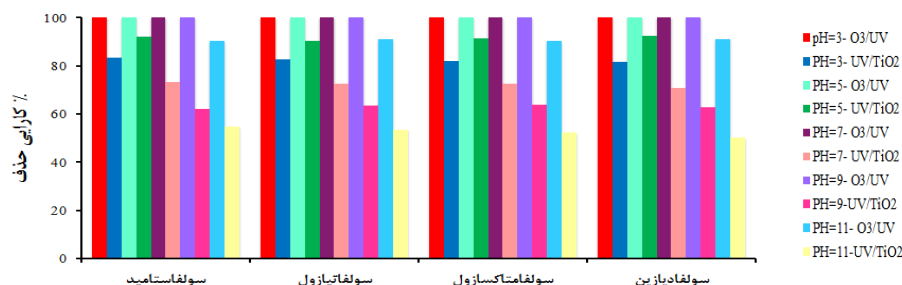
نمودار شماره 4: تصویر XRD از دی اکسید تیتانیوم



تصویر شماره 2: تصویر SEM از دی اکسید تیتانیوم



نمودار شماره 5: تصویر EDX از دی اکسید تیتانیوم



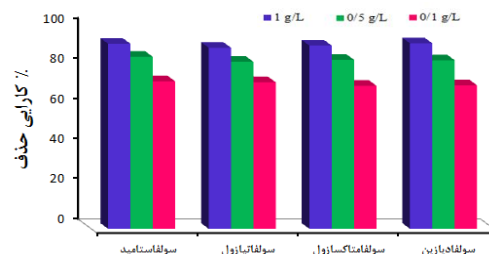
نمودار شماره 6: اثر pH بر تجزیه آنتی بیوتیک های سولفانامید

بررسی تاثیر غلظت آنتی بیوتیک ها بر کارایی فرایند فتولیز از ناسیون و فتوکاتالیز

اثر غلظت اولیه آنتی بیوتیک ها (۱۰، ۲۰، ۴۰ میلی گرم بر لیتر) بر روی تجزیه آن ها تحت شرایط بهینه بررسی شد. نمودار شماره ۷ نشان می دهد تجزیه فوتوکاتالیز آنتی بیوتیک ها از ۹۲/۱ به ۶۳/۱ درصد برای سولفاستامید، از ۹۰/۱ به ۶۲/۴ درصد برای سولفاتتيازول، از ۹۱/۲ به ۶۱/۸ درصد برای سولفامتاکسازول، از ۹۲/۳ به ۶۲/۷ درصد برای سولفادیازین و برای فتولیز از ناسیون کارایی حذف آنتی بیوتیک های سولفانامید از ۸۰/۷ به ۵۷/۶ درصد برای سولفاستامید، از ۷۹/۸ به ۵۷/۱ درصد برای سولفاتتيازول، از ۸۰/۱ به ۵۸/۲ درصد برای سولفامتاکسازول، از ۸۱/۲ به ۵۷/۳ درصد برای سولفادیازین با افزایش غلظت اولیه آنتی بیوتیک ها از ۱۰ به ۴۰ میلی گرم بر لیتر کاهش یافت. حداکثر راندمان در غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر حاصل شد.

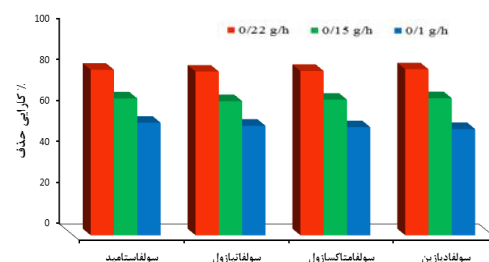
مطالعات سینتیکی و مصرف انرژی در فرایندهای تجزیه فوتوکاتالیز و فتولیز از ناسیون

نتایج حاصل از بررسی مدل های سینتیک درجه صفر، اول و دوم در زمان واکنش های مختلف قابل تعیین است. برای به دست آوردن پارامترهای سینتیک تجزیه آنتی بیوتیک های سولفانامید معادلات و پارامترهای مذکور در جدول شماره ۲ آورده شده است. پارامترهای سینتیک واکنش های درجه صفر، اول و دوم برای تجزیه آنتی بیوتیک های سولفانامید در جدول شماره ۳ و ۴ به ترتیب نشان داده شده است. تجزیه آنتی بیوتیک های سولفانامید از مدل سینتیک درجه اول تبعیت می کند.



نمودار شماره ۷: اثر غلظت کاتالیز بر تجزیه آنتی بیوتیک های سولفانامید

بررسی تاثیر غلظت گاز ازن بر کارایی فرایند فتولیز از ناسیون
اثر غلظت گاز ازن ورودی بر روی تجزیه آنتی بیوتیک های سولفانامید با متغیر بودن غلظت گاز ازن (۰/۱، ۰/۱۵، ۰/۲۲) گرم بر ساعت در شرایط بهینه بررسی شد. نمودار شماره ۸ نشان می دهد تجزیه آنتی بیوتیک ها از ۵۴/۹ به ۸۰/۷ درصد برای سولفاستامید، از ۵۳/۴ به ۷۹/۸ درصد برای سولفاتتيازول، از ۵۲/۷ به ۸۰/۱ درصد برای سولفامتاکسازول، از ۵۱/۸ به ۸۰/۹ درصد برای سولفادیازین با افزایش غلظت ازن در مدت زمان ۱۵ دقیقه افزایش یافت. بنابراین غلظت بهینه ازن ۰/۲۲ گرم بر ساعت در نظر گرفته شد.

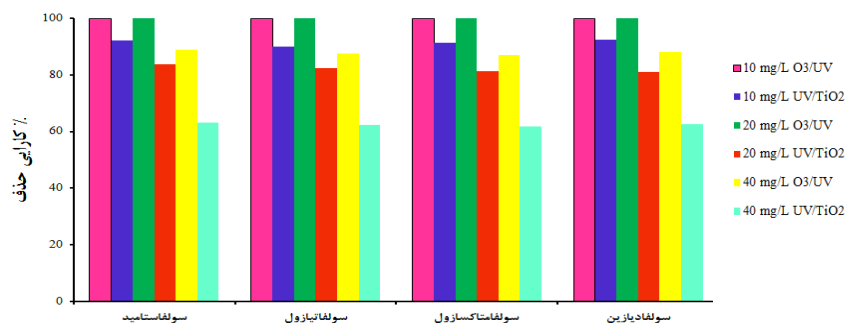


نمودار شماره ۸: اثر غلظت گاز ازن ورودی بر تجزیه آنتی بیوتیک های سولفانامید

مقایسه سرعت واکنش حذف سولفانامیدها در فرایندهای
فوتوکاتالیستی و فتولیز ازناسیون

مقادیر نرخ واکنش معادله سینتیک درجه اول تحت
شرایط بهینه در نمودار شماره 10 نشان داده شده است.

نرخ واکنش فتولیز ازناسیون 2/5 برابر برای سولفاستامید،
2/49 برابر برای سولفاتiazول، 2/68 برابر برای
سولفامتاکسازول و 2/8 برابر برای سولفادیازین بیشتر از
نرخ واکنش فرایند فتوکاتالیستی در شرایط بهینه است.



نمودار شماره 9: اثر غلظت اولیه آنتی بیوتیک بر تجزیه آنتی بیوتیک های سولفانامید

جدول شماره 2: مدل ها، پارامترها، معادلات سینتیک و مصرف انرژی

مدل های کینتیک	میزان انرژی مصرفی	پارامترها
Zero-order $C_0 - C_t = k_d t$	$E_{EO} = \frac{38.4 \times V}{V \times k_{obs}}$	C_0 (mg/L), C_t (mg/L), k_d (mol L ⁻¹ min ⁻¹), k_{obs} (1/min), k_d (L mol ⁻¹ min ⁻¹), $(C)_0$ (mg/L), k_c (mg L ⁻¹ min ⁻¹), K_c (L mg ⁻¹), P (kW), V (L), E_{EO} (kWh /m ³)
First-order $\ln \frac{C_0}{C_t} = k_{obs} t$	$E_{EO} = \frac{P \times 1000}{V \times k_{obs} \ln(C_0/C_t)}$	
Second-order $\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = k_c t$		
Langmuir-Hinshelwood $\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k_c K_c} + \frac{[C]}{k_c}$	$-\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_c K_c [C]}{1 + K_c [C]} = k_{obs} [C]$	

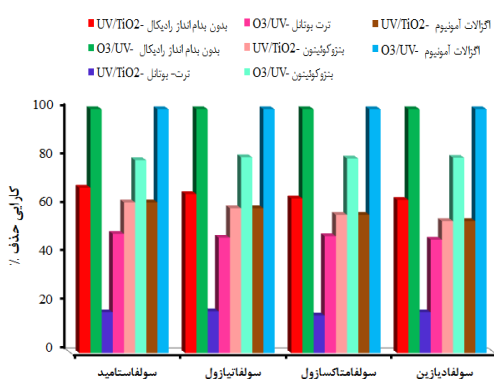
جدول شماره 3: پارامترهای سینتیکی در تجزیه فوتوکاتالیستی آنتی بیوتیک ها

سولفاستامید							
درجه اول				درجه صفر			
R ²	k ₂ (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	E _{EO} (kWh/ m ³)	R ²	1/k _{obs} (min)	k _{obs} (1/min)	R ²	k ₀ (mol L ⁻¹ min ⁻¹)
0/8681	0/0180	115/6	0/988	24	0/0415	0/2372	0/0741
0/8868	0/0043	163/2	0/69/95	34	0/0294	0/149	0/1239
0/8294	0/0008	313/7	0/9262	65/3	0/0153	0/0185	0/0846
سولفاتiazول							
درجه اول				درجه صفر			
R ²	k ₂ (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	E _{EO} (kWh/ m ³)	R ²	1/k _{obs} (min)	k _{obs} (1/min)	R ²	k ₀ (mol L ⁻¹ min ⁻¹)
0/9142	0/014	125	0/9927	26	0/0384	0/2227	0/0711
0/9154	0/004	166/6	0/9646	34/7	0/028	0/1464	0/1222
0/8253	0/0008	320	0/9306	66/6	0/015	0/0165	0/0795
سولفامتاکسازول							
درجه اول				درجه صفر			
R ²	k ₂ (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	E _{EO} (kWh/ m ³)	R ²	1/k _{obs} (min)	k _{obs} (1/min)	R ²	k ₀ (mol L ⁻¹ min ⁻¹)
0/863	0/0161	121/8	0/9854	25/3	0/0394	0/2255	0/0722
0/9244	0/0038	171/4	0/972	35/7	0/02	0/1414	0/1192
0/8159	0/0008	328/7	0/9262	68/4	0/0146	0/0137	0/0723
سولفادیازین							
درجه اول				درجه صفر			
R ²	k ₂ (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	E _{EO} (kWh/ m ³)	R ²	1/k _{obs} (min)	k _{obs} (1/min)	R ²	k ₀ (mol L ⁻¹ min ⁻¹)
0/8046	0/017	118/8	0/9698	24/7	0/0404	0/2252	0/072
0/9248	0/0037	173/9	0/9719	36/2	0/027	0/387	0/11
0/8104	0/0008	324/3	0/9108	67/5	0/0148	0/0138	0/072

جدول شماره 4: پارامترهای سینتیکی در تجزیه فوتولیز ازناسیون آنتی بیوتیک ها

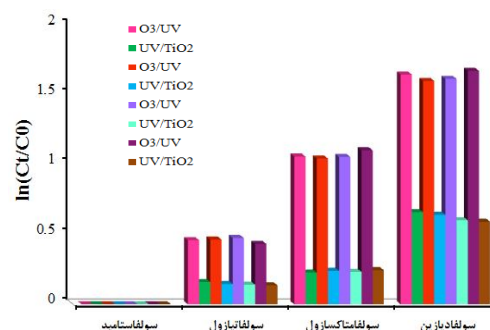
سولفاستامید								
درجه دوم			درجه اول			درجه صفر		
R ²	k ₂ (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	E _{EO} (kWh/ m ³)	R ²	1/k _{obs} (min)	k _{obs} (1/min)	R ²	k ₀ (mol L ⁻¹ min ⁻¹)	(C) ₀ (mg L ⁻¹)
0/9854	0/0337	43/3	0/9966	9/03	0/1107	0/0202	0/058	10
0/9724	0/0037	63/9	0/9715	13/3	0/075	0/088	0/299	20
0/9459	0/0037	86/1	0/9662	17/9	0/055	0/1711	0/896	40
سولفاتازول								
درجه دوم			درجه اول			درجه صفر		
R ²	k ₂ (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	E _{EO} (kWh/ m ³)	R ²	1/k _{obs} (min)	k _{obs} (1/min)	R ²	k ₀ (mol L ⁻¹ min ⁻¹)	(C) ₀ (mg L ⁻¹)
0/9894	0/0322	44/6	0/9979	9/29	0/107	0/0257	0/0568	10
0/9463	0/00871	172/9	0/9861	15/1	0/065	0/171	0/378	20
0/9464	0/0036	87/2	0/9601	18/1	0/05	0/1694	0/906	40
سولفاتاکسازول								
درجه دوم			درجه اول			درجه صفر		
R ²	k ₂ (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	E _{EO} (kWh/ m ³)	R ²	1/k _{obs} (min)	k _{obs} (1/min)	R ²	k ₀ (mol L ⁻¹ min ⁻¹)	(C) ₀ (mg L ⁻¹)
0/9889	0/032	44/2	0/9982	9/21	0/108	0/0253	0/064	10
0/9553	0/009	70	0/9884	14/5	0/06	0/1523	0/35	20
0/9433	0/003	58/8	0/9466	17/8	0/05	0/1669	0/89	40
سولفادیازین								
درجه دوم			درجه اول			درجه صفر		
R ²	k ₂ (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	E _{EO} (kWh/ m ³)	R ²	1/k _{obs} (min)	k _{obs} (1/min)	R ²	k ₀ (mol L ⁻¹ min ⁻¹)	(C) ₀ (mg L ⁻¹)
0/9878	0/03	42/2	0/96/99	8/7	0/11	0/0135	0/04	10
0/9574	0/009	70/7	0/9859	14/7	0/06	0/1513	0/36	20
0/9379	/003	79/9	0/9579	18/3	0/05	0/1821	0/922	40

نتایج نشان می دهد رادیکال هیدروکسیل گونه واکنش پذیر اصلی در هر دو فرایند است.



نمودار شماره 11: اثر بدام اندازه های رادیکال مختلف بر تجزیه آنتی بیوتیک سولفانامید

تعیین محصولات واسطه تولیدی حاصل از تجزیه آنتی بیوتیک های سولفانامید و میزان معدنی سازی در این مطالعه محصولات واسطه تولیدی از تجزیه آنتی بیوتیک های سولفانامید توسط فرایندهای فوتوکاتالیستی و فوتولیز ازناسیون توسط GC-MS تحت

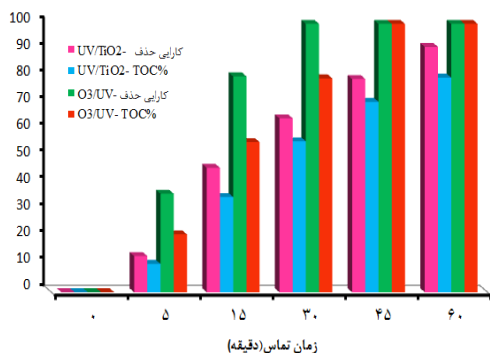


نمودار شماره 10: مقایسه سرعت واکنش تجزیه آنتی بیوتیک سولفانامید

مکانیسم فرایندهای فوتولیز ازناسیون و فوتوکاتالیستی با اثر بدام اندازه رادیکال

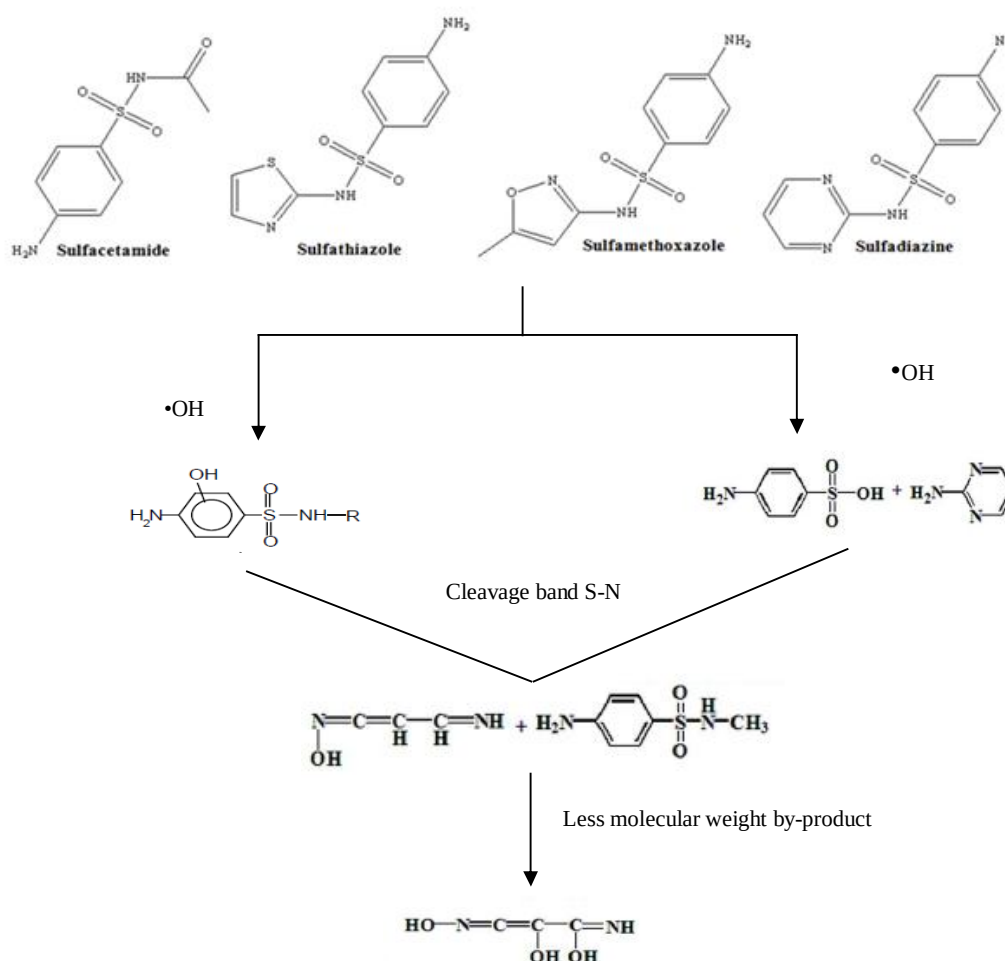
برای تعیین نمودن کارایی گونه های واکنش پذیر در تجزیه آنتی بیوتیک های سولفانامید، آزمایش اسکونجرهای مختلف مانند اگزالات آمونیوم، بنزو کوئینون و ترت- بوتانل تحت شرایط بهینه انجام شد. نمودار شماره 11 نشان می دهد زمانی که اسکونجرها برای بدام انداختن گونه های واکنش پذیر مورد استفاده قرار نگرفته است کارایی حذف حداکثر بوده است. با اضافه نمودن اسکونجرها میزان حذف آنتی بیوتیک ها کاهش یافت.

شماره 3 نشان داد کارایی معدنی سازی آنتی بیوتیک های سولفانامید برابر با 80 و 79/68 درصد است.



نمودار شماره 12: میزان معدنی سازی آنتی بیوتیک های سولفانامید

شرایط بهینه بررسی شد. مسیر تجزیه احتمالی آنتی بیوتیک ها در طی فرایندهای مذکور در نمودار شماره 12 به صورت زیر است: تغییر شکل سولفانامیدها با حمله رادیکال هیدروکسیل به حلقه آروماتیک و تشکیل هیدروکسی سولفانامید در اثر هیدروکسیلاسیون حلقه آروماتیک سبب شکاف باند S-N می شود. باز شدن حلقه پیریمیدین در اثر فتولیز ازناسیون سولفادیازین سبب تولید محصولات واسطه ای مانند 4 آمینو -N- متیل بنزوسولفانامید و 3 آمینو- پروپن اگزیم شد. در سولفاتiazول با حمله رادیکال هیدروکسیل به حلقه هترواتم گروه متوکسی مولکول RNH2 تخریب و تولید محصول واسطه با وزن مولکولی پایین تر می شود. نتایج آنالیز TOC در تصویر



تصویر شماره 3: تعیین محصولات واسطه حاصل از تجزیه آنتی بیوتیک های سولفانامید

بحث

اثر pH

بالاترین میزان حذف آنتی بیوتیک های سولفانامید توسط فرایندهای فوتوکاتالیستی و فتولیز از ناسیون در pH=5 است. با توجه به این که نقطه زتا پتانسیل کاتالیست دی اکسید تیتانیوم برابر با 4 به دست آمد. بنابراین زمانی که pH محلول بیش تر از نقطه زتا پتانسیل کاتالیست باشد سطح TiO_2 دارای بار منفی و قادر به جذب آلاینده با بار مثبت است (16).

در این مطالعه pH محلول بیش تر از pka_1 (گروه آمین) است در نتیجه گروه آمین پروتون خود را از دست داده به شکل غیر پروتونه و بار منفی می گیرد و میزان جذب سولفانامیدها بر روی کاتالیست کاهش می یابد (17). نتایج مطالعه با نتایج Beltran و همکارانش در سال 2009 مطابقت دارد (18).

اثر دوز ازن کاتالیست TiO_2

بالاترین راندمان فوتوکاتالیستی آنتی بیوتیک های سولفانامید در دوز ازن 1 گرم بر لیتر بوده است. بالا بودن غلظت نانو کاتالیست دی اکسید تیتانیوم بیش از حد بهینه باعث اثر سایه گذاری و مانع جذب نور UV و انتشار آن به درون محلول می شود (19). همچنین در غلظت بالای نانو کاتالیست اشباع شدن لایه های داخلی TiO_2 از آلاینده و باز ترکیبی جفت الکترون/ hole^+ افزایش پیدا می کند و کاهش کارایی کوانتوم سازی نور می شود (20). نتایج مطالعه با نتایج Behera و همکارانش مطابقت دارد (21).

اثر غلظت گاز ازن

با افزایش غلظت گاز ازن ورودی، غلظت ازن محلول در آب و کارایی حذف فوتولیز از ناسیون آنتی بیوتیک های سولفانامید افزایش می یابد (22). بنابراین فتولیز ازن در آب باعث تولید H_2O_2 به عنوان محصول واسطه تولیدی از انجام واکنش و سبب افزایش تشکیل گونه های واکنش پذیر تر مانند $\text{OH}^\bullet$ خواهد شد (23). نتایج این مطالعه با نتایج Muller و همکارانش مطابقت دارد (24).

اثر غلظت آنتی بیوتیک های سولفانامید

با افزایش غلظت آنتی بیوتیک ها طبق قانون بیر لامبرت جذب نور UV در مسیر کوتاهیتری انجام می شود و میزان دسترسی آلاینده ها به گونه های اکسیداتیو تولیدی کم تر و تجزیه آلاینده کاهش می یابد (25). نتایج این مطالعه با نتایج Dantas و همکارانش مطابقت دارد (26).

سرعت واکنش فرایندهای فوتوکاتالیستی و فتولیز از ناسیون در حذف سولفانامیدها

سرعت واکنش فوتولیز از ناسیون نسبت به فرایند فوتوکاتالیستی 2/6 برابر بالاتر است. تشکیل پراکسید هیدروژن در طی فرایند فتولیز از ناسیون و تجزیه آن توسط نور UV سبب افزایش بالاتر اکسیداسیون در فتولیز از ناسیون نسبت به فرایند فوتوکاتالیستی می شود (27). کارایی حذف آنتی بیوتیک های سولفانامید در زمان تعادل 30 دقیقه توسط فرایند فوتوکاتالیستی و فتولیز از ناسیون به ترتیب برابر 67/8، 65/2، 63/4 و 62/8 و 100 درصد بوده است. بنابراین بالاترین راندمان حذف مربوط به فرایند فتولیز از ناسیون است (28). نتایج این تحقیق با نتایج Benotti و همکارانش در حذف ترکیبات دارویی مطابقت دارد (29).

اثر بدام انداز رادیکال

کارایی حذف آنتی بیوتیک های سولفانامید در حضور رادیکال خوارها نسبت به عدم حضور رادیکال خوارها کاهش می یابد. رادیکال هیدروکسیل با داشتن پتانسیل اکسیداسیون و احیاء 2/8 ولت دارای قدرت اکسیداسیون بالاتری نسبت به رادیکال سوپراکساید و حفره می باشد (30).

تعیین محصولات جانبی و حذف TOC در شرایط بهینه با تولید گونه های اکسیداتیو، آنتی بیوتیک های سولفانامید به محصولات واسطه ای با وزن مولی پایین تر مانند اسید سولفانلیک، اسید بوتیریک، اسید استیک و اسید والریک تجزیه شدند. همچنین راندمان حذف آنتی بیوتیک ها در شرایط بهینه برابر با 91/42 و 100 درصد بوده است. در صورتی که میزان کارایی

سپاسگزاری

این پژوهش در قالب طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی ایران با کد اخلاق IR.IUMS.REC 1395.9221150201 تحت حمایت مالی معاونت تحقیقات و فناوری آن دانشگاه به انجام رسیده است.

معدنی سازی آنتی بیوتیک ها برابر با 80 و 79/68 درصد حاصل شد. میزان TOC نشان می دهد هنوز این محصولات واسطه نیاز به تجزیه بیش تری دارند. در پایان می توان نتیجه گرفت فرایندهای فوتوکاتالیستی و فتولیزازناسیون می تواند روش مناسبی جهت حذف آنتی بیوتیک های سولفانامید از محیط آبی باشد.

References

- Rivera-Utrilla J, Polo MS, Ferro-Garcia MA, Joya GP, Perez RO. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere* 2013; 93(7): 1268-1287.
- Gomes J, Costa R, Quinta-Ferreira RM, Martins RC. Application of ozonation for pharmaceuticals and personal care products removal from water. *Sci Total Environ* 2017; 586: 265-283.
- Rey A, Carbajo J, AdánC, Faraldos M, Bahamond A, Casas JA, et al. Improved mineralization by combined advanced oxidation processes. *Chem Eng J* 2011; 174(1): 134-142.
- Serpone N, Artemev YM, Ryabchuk VK, Emeline AV, Horikoshid S. Light-driven advanced oxidation processes in the disposal of emerging pharmaceutical contaminants in aqueous media: A brief review. *Curr Opin Green Sustain Chem* 2017; 6: 18-33.
- Ternes TA, Stüber J, Herrmann N, McDowell D, Ried A, Kampmann M, et al. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Research* 2003; 37(8): 1976-1982.
- Asadi Z, Ahmadi S, Investigation of the Efficiency of Coagulation Process for Ciprofloxacin Antibiotic Removal from Aqueous Solution. *J Health Res Commun* 2019; 5(1): 38-48.
- Kalhor EM, Al-Musawit T, Ghahraman E, Kazemian H, Zarrabi M. Enhancement of the adsorption capacity of the light-weight expanded clay aggregate surface for the metronidazole antibiotic by coating with MgO nanoparticles: Studies on the kinetic, isotherm, and effects of environmental parameters. *Chemosphere* 2017; 175: 8-20.
- Javan F, Zazouli MA, Babanezhad E, Gholami-Borujeni F. Removal efficiency of Enzyme Horseradish Peroxidase in Removal of Tetracycline and Ciprofloxacin from Synthetic Wastewater. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2020; 30(189): 95-106 (Persian).
- Esfarili A, Khosravi S, Gholami M, Farzadkia M, Abdorahimi G. Photocatalytic Removal of Metronidazole Using Magnetic TiO₂ Nanocatalyst(Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂): Synthesis, Characterization, and Operational Parameters. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2018; 28(159): 97-115 (Persian).
- Azadbakht F, Esfarili A, Yeganeh Badi M, Sajedifar J, Amiri M, Gholami M. Efficiency of Persulfate-based Advanced Oxidation Process (UV/Na₂S₂O₈) in Removal of Metronidazole from Aqueous Solutions. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2017; 27(154): 119-129 (Persian).

11. Abellán MN, Gebhardt W, Schröder HF. Detection and identification of degradation products of sulfamethoxazole by means of LC/MS and -MSn after ozone treatment. *Water Sci Technol* 2008; 58(9): 1803-1812.
12. Lucas MS, Tavares PB, Peres JA, Faria LJ, Rocha M, Pereira C, et al. Photocatalytic degradation of Reactive Black 5 with TiO₂-coated magnetic nanoparticles. *Catal Today* 2013; 209: 116-121.
13. Ismail L, Rifai A, Ferronato C, Fine L, Jaber F, Chovelona JM. Towards a better understanding of the reactive species involved in the photocatalytic degradation of sulfaclozine. *Appl Catal B* 2016; 185: 88-99.
14. Godini K, Tahergorabi M, Naimi-Joubani M, Shirzad-Siboni M, Yang JK. Application of ZnO nanorods doped with Cu for enhanced sonocatalytic removal of Cr (VI) from aqueous solutions. *Environ Sci Pollut Res Int* 2020; 27(3): 2691-2706.
15. Challis JK, Carlson JC, Friesen KJ, Hanson ML, Wong CS. Aquatic photochemistry of the sulfonamide antibiotic sulfapyridine. *J Photochem Photobiol A* 2013; 262: 14-21.
16. Dehghan S, Tahergorabi M, Norzaee S, Boorboor Azimi E, Hasham Firooz M, Dadban Shahamat Y. Preparation and photocatalytic performance of reduced graphene oxide/ZnO nanocatalyst for degradation of metalaxyl from aqueous solution: effect of operational parameters, mineralisation and toxicity bioassay. *Int J Environ An Ch* 2020: 1-23.
17. Remko M. Molecular structure, pKa, lipophilicity, solubility and absorption of biologically active aromatic and heterocyclic sulfonamides. *J Mol Struc* 2010; 944(1-3): 34-42.
18. Beltrán FJ, Aguinaco A, García-Araya JF. Mechanism and kinetics of sulfamethoxazole photocatalytic ozonation in water. *Water Res* 2009; 43(5): 1359-1369.
19. Wang F, Chen P, Feng Y, Xie Z, Liu Y, Su Y, et al. Facile synthesis of N-doped carbon dots/g-C₃N₄ photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of indomethacin. *Appl Catal B* 2017; 207: 103-113.
20. Liu W, Li Y, Liu F, Jiang W, Zhang D, Liang J. Visible-light-driven photocatalytic degradation of diclofenac by carbon quantum dots modified porous g-C₃N₄: Mechanisms, degradation pathway and DFT calculation. *Water Res* 2019; 150: 431-441.
21. Behera SK, Kim HW, Oh JE, Park HS. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Sci Total Environ* 2011; 409(20): 4351-4360.
22. Wang F, Wang Y, Feng Y, Zeng Y, Xie Z, Su Y, et al. Novel ternary photocatalyst of single atom-dispersed silver and carbon quantum dots co-loaded with ultrathin g-C₃N₄ for broad spectrum photocatalytic degradation of naproxen. *Appl Catal B* 2018; 221: 510-520.
23. Amraei B, Rezaei Kalantary R, Jonidi Jafari A, Gholami M. Efficiency of CuFe₂O₄ Bimetallic in Removing Amoxicillin from Aqueous Solutions. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2017; 27(147): 259-275.
24. Balmer ME, Buser HR, Müller MD, Poiger Th. Occurrence of Some Organic UV Filters in Wastewater, in Surface Waters, and in Fish from Swiss Lakes. *Environ Sci Technol* 2005; 39(4): 953-962.
25. Zhu Z, Fan W, Liu Z, Dog H, Huo P, Yan Y, et al. Fabrication of the metal-free biochar-based graphitic carbon nitride for improved

- 2-Mercaptobenzothiazole degradation activity. J Photoch Photobio A 2018; 358: 284-293.
26. De Luca A, Danats RF, Simoes ASM, Toscano IAS, Lofrano A. Atrazine Removal in Municipal Secondary Effluents by Fenton and Photo-Fenton Treatments. Chem Eng Technol 2013; 36(12): 2155-2162.
27. Katal R, Abadi Farahani MHD, Jiangyong H. Degradation of acetaminophen in a photocatalytic (batch and continuous system) and photoelectrocatalytic process by application of faceted-TiO₂. Sep Purif Technol 2020; 230: 115859.
28. Ling Y, Liao G, Xu P, Li L. Fast mineralization of acetaminophen by highly dispersed Ag-g-C₃N₄ hybrid assisted photocatalytic ozonation. Sep Purif Technol 2019; 216: 1-8.
29. Benotti MJ, Trenholm RA, Vanderford BJ, Holady JC, Stanford BD, Snyder SA. Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in U.S. Drinking Water. Environ Sci Technol 2009; 43(3): 597-603.
30. Sano T, Koike K, Hori T, Hirakawa T, Ohko K, Takeuchi K. Removal of methyl mercaptan with highly-mobile silver on graphitic carbon-nitride (g-C₃N₄) photocatalyst. Appl Catal B 2016; 198: 133-141.