

Evaluation of the Efficiency of photocatalytic UV/ peroxymonosulfate process in the removal of cefexime antibiotic from aqueous solutions

Khazaei R¹, Rahmani A², Seidmohammadi A³, Faradmal J⁴, Leili M⁵

1. MSc Student of Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health and Research Center for Health Sciences, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran. ORCID: 0000-0001-8524-4256

2. Professor of Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health and Research Center for Health Sciences, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan.

3. Associate Professor of Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health Engineering and Social Determinants of Health Research Center, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.

4. Associate Professor of Biostatistics and Epidemiology, Department of Biostatistics and Epidemiology, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.

5. Associate Professor of Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health and Student Research Committee, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran (Corresponding Author) Tel: +988138380398, E-mail: m.leili@umsha.ac.ir, ORCID: 0000-0001-6209-0038

ABSTRACT

Background and Aim: Pharmaceuticals, especially antibiotics, are new contaminants that because of their cumulative nature, adverse effects and drug resistance; have created a major environmental concern. The aim of this study was to evaluate UV/p peroxymonosulfate (UV/PMS) process efficiency in the removal of cefexime antibiotic from aqueous solution.

Materials and Methods: This experimental laboratory study was conducted in batch mode. We assessed the effects of main operational parameters such as solution pH (3-9), reaction time (0-30 min), photocatalyst dosage (0.75-2.25 mmol/L), and initial concentration of cefexime (5-25 mg/L) on removal efficiency. Spectrophotometer (HACH DR-5000 UV-Vis) was used to measure the initial and final concentrations of cefexime.

Results: Under optimal condition (pH=7.5, irradiation time=30 min, C₀=5 mg/L, and PMS dosage=1.37 mmol/L), use of photocatalytic UV/p peroxymonosulfate led to efficient removal of cefexime (93.18%).

Conclusion: The results of this study showed the acceptable performance of peroxymonosulfate process in the removal of cefexime.

Keywords: Advanced oxidation pocesses (AOP_s), Peroxymonisulfate, Cefexime, Ultraviolet radiation (UV)

Received: April 7, 2019

Accepted: June 26, 2019

How to cite the article: Khazaei R, Rahmani A, Seidmohammadi A, Faradmal J, Leili M. Evaluation of the Efficiency of photocatalytic UV/ peroxymonosulfate process in the removal of cefexime antibiotic from aqueous solutions. SJKU 2019;24(4):22-40.

Copyright © 2019 the Author (s). Published by Kurdistan University of Medical Sciences. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-Non Commercial License 4.0 (CCBY-NC), where it is permissible to download, share, remix, transform, and buildup the work provided it is properly cited. The work cannot be used commercially without permission from the journal.

بررسی کارایی فرآیند UV/پراکسی مونوسولفات در حذف آنتی بیوتیک سفیکسیم از محلول های آبی

رقیه خزائی^۱، علیرضا رحمانی^۲، عبدالمطلب صیدمحمادی^۲، جواد فردمال^۲، مصطفی لیلی^۵

۱. دانشجوی کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران. شناسه اרקید: ۴۲۵۶-۸۵۲۴-۰۰۰۰-۰۰۰۱

۲. استاد مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.
۳. دانشیار مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات اجتماعی مؤثر بر سلامت و گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.
۴. دانشیار آمار زیستی و اپیدمیولوژی، گروه آمار زیستی و اپیدمیولوژی، دانشکده بهداشت و مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.
۵. دانشیار مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران (مؤلف مسئول)، تلفن ثابت: ۰۸۱۳۸۳۸۰۳۹۸، پست الکترونیک: mostafa.leili@gmail.com، شناسه اרקید: ۰۰۰۰-۰۰۰۱-۶۲۰۹-۰۰۳۸

چکیده

زمینه و هدف: محصولات دارویی به ویژه آنتی بیوتیک ها از جمله آلاینده های نوپدید می باشند که به دلیل خاصیت تجمع یافته اثرات سوء مختلف و ایجاد مقاوم دارویی، نگرانی عمده زیست محیطی ایجاد نموده اند. بنابراین هدف این پژوهش، بررسی کارایی فرآیند فتوکاتالیستی UV/پراکسی مونوسولفات در حذف آنتی بیوتیک سفیکسیم از محلول های آبی بود.

روش بررسی: این مطالعه تجربی آزمایشگاهی و در سیستم بسته انجام گرفت. در این مطالعه تأثیر مهمترین پارامترهای راهبری مثل pH محلول (۳-۹)، زمان واکنش (۳۰-۱۲۰ min)، دوز فتوکاتالست (۲/۲۵ - ۰/۷۵ میلی مول) غلظت اولیه سفیکسیم (۲۵-۵ میلی گرم بر لیتر) بر راندمان حذف مورد مطالعه قرار گرفتند. برای آنالیز نمونه های حاوی آنتی بیوتیک از دستگاه اسپکتروفتومتری (HACH DR-5000 UV-Vis) استفاده شد.

یافته ها: نتایج نشان داد که استفاده از فتوکاتالیست پراکسی مونوسولفات (PMS) به همراه UV راندمان خوبی در حذف آنتی بیوتیک داشته به طوری که درصد حذف آنتی بیوتیک سفیکسیم در غلظت اولیه بهینه ۵ mg/L تحت شرایط بهینه برای سایر پارامترها (زمان ۳۰ دقیقه، pH ۷/۵ و دوز کاتالیزور ۱/۳۷ میلی مول) برابر ۹۳/۱۸ درصد می باشد.

نتیجه گیری: نتایج حاصل از این مطالعه کارایی قابل قبول فرآیند فتوکاتالیستی UV/PMS در تجزیه آنتی بیوتیک سفیکسیم را نشان داد.

کلید واژه ها: اکسیداسیون پیشرفته، پراکسی مونوسولفات، سفیکسیم، اشعه ماوراء بنفش (UV)

وصول مقاله: ۹۸/۱/۱۸ اصلاحیه نهایی: ۹۸/۳/۲۵ پذیرش: ۹۸/۴/۵

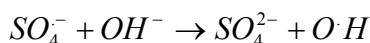
مقدمه

دسترسی به آب سالم و فراوان از نظر کمیت، کیفیت، بهداشت و اقتصاد در کشورهای جهان یک مشکل جدی است (۱). آبی که در اثر ورود ترکیبات و آلاینده‌های کشاورزی یا شیمیایی ارزش آن کم شده و غیرقابل استفاده برای مصارف مفید شده باشد را آب آلوده می‌گویند (۲). آلودگی آب با غلظت کمی از آلاینده‌هایی مانند فلزات سنگین سمی، داروها، هورمون‌ها و آفت‌کش‌ها یک مشکل جدی است (۳-۵). آنتی‌بیوتیک‌ها دسته‌ای از داروهای ضد عفونت هستند که سبب مرگ یا توقف رشد باکتری‌ها می‌شوند و از منابع طبیعی، سنتزی و یا نیمه سنتزی به دست می‌آیند. مصرف سالانه آنتی‌بیوتیک‌ها بین ۱۰۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰ تن برآورد شده است (۶). سفیکسیم یکی از مهمترین آنتی‌بیوتیک‌های مورد استفاده در درمان عفونت است. سفیکسیم را می‌توان به طور مؤثر در برابر ارگانسیم‌های مختلف باکتریایی و عفونت‌ها، از جمله استافیلوکوک، آنفولانزای هموفیلی، اشریشیاکلی، تب استرپتوکوک، ورم لوزه، عفونت‌های گلو و غیره استفاده کرد. استاندارد حضور سفیکسیم در منابع آبی، به عنوان آلاینده آلی برابر $5 \mu\text{g/L}$ است (۷). این مواد از طرق مختلف از قبیل فاضلاب صنایع داروسازی، بیمارستان‌ها، مواد دفعی انسان و حیوانات وارد محیط می‌شوند. هر چند که تاکنون روش‌های مختلفی همچون جذب با کربن فعال (۸)، اسمز معکوس (۹) و روش‌های بیولوژیکی (۱۰) را برای حذف این ترکیبات دارویی از محیط مورد بررسی قرار داده‌اند ولی فرایندهای متعارف تصفیه آب و فاضلاب قادر به تجزیه و حذف این ترکیبات نیستند. به علاوه اینکه هر کدام از این روش‌ها دارای معایبی هستند به عنوان مثال روش جذب، آلاینده را از بین نمی‌برند، بلکه صرفاً آن را از یک فاز به فاز دیگر منتقل می‌کند یا روش‌های بیولوژیکی ممکن است نسبت به سمیت این مواد دچار شوک شود. بخاطر محدودیت‌های ذکر شده، امروزه از فرایندهای اکسیداسیون

پیشرفته بعنوان یک روش مناسب برای حذف انواع ترکیبات شیمیایی مورد توجه قرار گرفته است (۱۱). اساس فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته بر پایه تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل فعال (OH) است که با مواد آلی واکنش داده و موجب تخریب آنها می‌شوند. روش فتوکاتالستی نیز جزء فرایندهایی است که منجر به اکسیداسیون آلاینده‌ها و تبدیل آنها به مواد بی‌خطر می‌گردد و بر پایه استفاده از نور برای برانگیختگی الکترون‌ها و تولید رادیکال‌های اکسیدکننده، تجزیه و اکسید کردن آلاینده‌ها توسط این رادیکال‌ها استوار است. فتوکاتالست‌ها می‌توانند آلودگی‌های محیطی متعددی را در دمای اتاق از طریق اکسیداسیون با استفاده از نور خورشید یا نور مصنوعی به عنوان یک منبع انرژی از بین ببرند (۱۲). یکی از کاتالیزورهایی که در فرایندهای فتوکاتالستی استفاده می‌شود پرسولفات و پراکسی مونوسولفات می‌باشد. آنیون پرسولفات ترکیبی غیرانتخابی و نسبتاً پایدار و قوی‌ترین اکسیدان خانواده پراکسیژن است و پتانسیل اکسیداسیون احیای آن $2/1$ ولت است (۱۱) و در مقایسه با پراکسید هیدروژن با پتانسیل $1/8$ ولت و پرمنگنات با پتانسیل $1/7$ ولت، اکسید کننده‌ی قوی تری محسوب می‌شود (۱۳). واکنش‌های زیر نحوه فعالسازی پراکسی مونوسولفات را نشان می‌دهد (۱۴):



(۲)

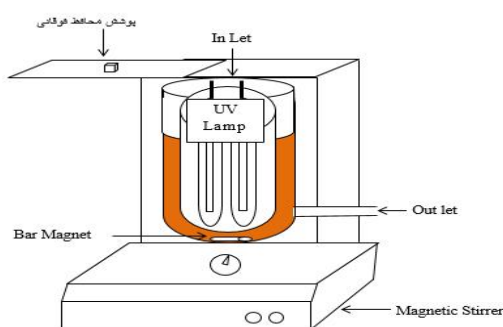


بنابراین هدف اصلی این مطالعه، بررسی کارایی فرآیند UV-پراکسی مونوسولفات در حذف آنتی‌بیوتیک سفیکسیم از محلول‌های آبی می‌باشد که مکانیسم اصلی تجزیه از طریق فعالسازی کاتالیزور پراکسی مونوسولفات با استفاده از UV می‌باشد. تأثیر مهمترین پارامترهای راهبری مثل pH، زمان پرتوتابی، دوز کاتالیزور و غلظت اولیه سفیکسیم بر کارایی تجزیه نیز مورد ارزیابی قرار گرفت.

کاتالیزور (۲/۲۵ - ۰/۷۵ میلی مول)، غلظت اولیه سفیکسیم (۲۵-۵ میلی گرم بر لیتر) و زمان تابش UV (۳۰-۰ دقیقه) بود.

مشخصات راکتور

جهت انجام آزمایشات برای بررسی تأثیر متغیرهای ذکر شده بر کارایی حذف آنتی‌بیوتیک، از یک راکتور شیشه‌ای با حجم کلی ۱۲۰ mL، قطر درونی ۲۵ mm و ارتفاع ۴۰۰ mm استفاده شد. یک لامپ UVC در آن قرار داده شده و نانوذره پراکسی مونو سولفات به عنوان فتوکاتالیست استفاده شد. سپس ۱۰۰ CC از محلول حاوی غلظت‌های مختلف آنتی‌بیوتیک در داخل راکتور ریخته و لامپ روشن می‌شود. شماتیکی از پالوت به کار برده شده در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱: شماتیک راکتور مورد استفاده در تحقیق

روش بررسی

روش انجام آزمایش‌ها

این مطالعه در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام گرفت. مواد مورد استفاده در این آزمایش شامل پراکسی مونوسولفات (PMS)، آنتی‌بیوتیک سفیکسیم، اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم بود که همگی در گرید آنالیتیکی بودند. کلیه مواد از شرکت Merck آلمان تهیه گردید. متغیرهای اصلی مطالعه شامل pH، دوز کاتالیزور PMS، غلظت اولیه و نهایی سفیکسیم، و زمان تابش UV بود. برای تهیه کلیه محلول‌های آزمایش از آب دیونیزه استفاده شد. برای تنظیم pH محلول از اسید کلریدریک ۰/۱ و هیدروکسید سدیم ۰/۱ استفاده شد.

مراحل انجام آزمایش

الف) در ابتدا محلول استاندارد ۱۰۰۰ ppm آنتی‌بیوتیک از طریق حل کردن یک گرم از آنتی‌بیوتیک گرید آزمایشگاهی تهیه شد که از شرکت داروسازی لقمان خریداری شده بود. سایر محلول‌های مورد نظر با غلظت‌های مختلف از این محلول ساخته شد. در ادامه، حداکثر طول موج جذبی سفیکسیم از طریق اسکن جذب با دستگاه اسپکتروفتومتر UV/Vis (HACH DR-5000 UV-) تعیین شد که برابر ۲۸۸ نانومتر بود که در مطالعات دیگر نیز از این طول موج برای اندازه‌گیری این آنتی‌بیوتیک استفاده شده است (۱۵). سپس منحنی کالیبراسیون ساخته شد تا با تعیین معادله خط مربوطه، غلظت‌ها از روی مقدار جذب تعیین شود.

ب) تأثیر متغیرهای مورد نظر بر کارایی حذف آنتی‌بیوتیک در فاز دوم بررسی شد. برای انجام این مرحله، طراحی آزمایش با استفاده از نرم افزار Minitab و R و با استفاده از طرح مرکب مرکزی روش منحنی پاسخ انجام گرفت. محدوده متغیرهای مورد نظر شامل pH (۳-۹)، دوز

آنالیز نتایج: بهینه سازی بیشترین درصد حذف با استفاده از طرح مرکب مرکزی روش منحنی پاسخ، آنالیز واریانس و رگرسیون انجام شد. تمام آنالیزها با استفاده از نرم افزارهای R و Minitab انجام شد.

جدول ۱ نشان می‌دهد مدل برازش شده تحت شرایط مختلف پارامترهای مورد نظر ضریب تبیین ($0/58$) مطلوبی دارد که حاکی از پیش‌بینی و توافق مطلوب بین مقادیر مشاهده شده درصد حذف و مقادیر پیش‌بینی شده درصد حذف از مدل برازش شده است.

یافته‌ها

برای بررسی کفایت مدل و اثرات در مدل، آنالیز واریانس به کار گرفته شد. نتایج تحلیل واریانس نشان داده شده در

جدول ۱: نتایج تحلیل واریانس برازش رگرسیون درجه ۲ همراه با اثرات متقابل

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	P_value
اثرات مرتبه ۱	۲۱۱/۸۸	۴	۵۲/۹۷	۱۱/۷۸	$<0/001$
اثر متقابل دوز و غلظت اولیه	۱۴/۲۰	۱	۱۴/۲۰	۳/۳۰	$0/075$
اثر متقابل pH و دوز	۶۱/۷۲	۱	۶۱/۷۲	۱۳/۷۳	$0/001$
اثر مرتبه ۲ دوز	۱۳/۳۳	۱	۱۳/۳۳	۲/۹۶	$0/092$
باقیمانده‌ها	۲۱۵/۸۴	۴۸	۴/۵۰		
عدم برازش	۱۹۴/۵۲	۱۷	۱۱/۴۵	۱۶/۶۴	$<0/001$
خطای خالص	۲۱/۳۲	۳۱	۰/۶۹		

ضریب تبیین چندگانه (R^2): $0/58$ ضریب تبیین تعدیل یافته ($R^2_{adjusted}$): $0/52$

ضرایب رگرسیونی، خطای استاندارد، نتایج آزمون ضرایب رگرسیونی حاصل از مدل برازش شده در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲: برازش رگرسیون درجه ۲ همراه با اثرات متقابل

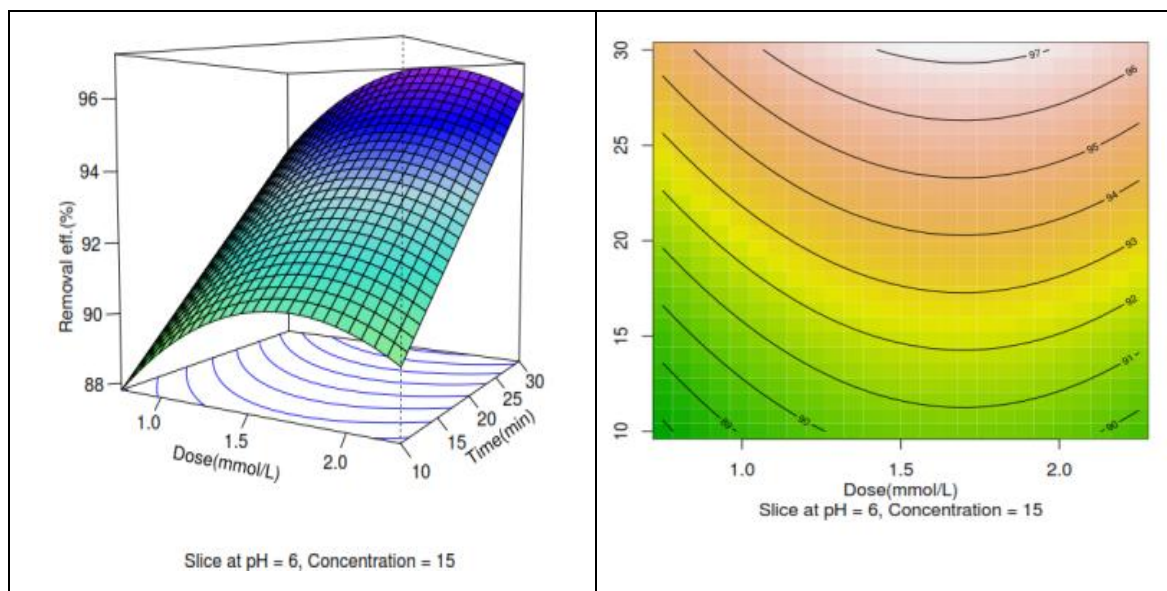
فاکتور	برآورد ضریب	خطای استاندارد	مقدار t	P_value
عرض از مبدأ	۹۴/۵۰	۷/۱۰	۱۳/۳۲	$<0/001^*$
زمان	۰/۳۳	۰/۰۶	۵/۴۳	$<0/001^*$
pH	-۳/۲۶	۰/۷۸	-۴/۲۰	$<0/001^*$
دوز	۳/۴۹	۶/۶۰	۰/۵۳	$0/600$
غلظت اولیه	۰/۲۳	۰/۲۳	۰/۹۸	$0/330$
دوز*غلظت اولیه	-۰/۲۷	۰/۱۵	-۱/۸۲	$0/075^{**}$
دوز*pH	۱/۸۵	۰/۵۰	۳/۷۰	$<0/001^*$
درجه ۲ دوز	-۳/۱۰	۱/۸۰	-۱/۷۲	$0/091^{**}$

* معنی‌دار در سطح $<0/001$

** معنی‌دار در سطح $0/001$

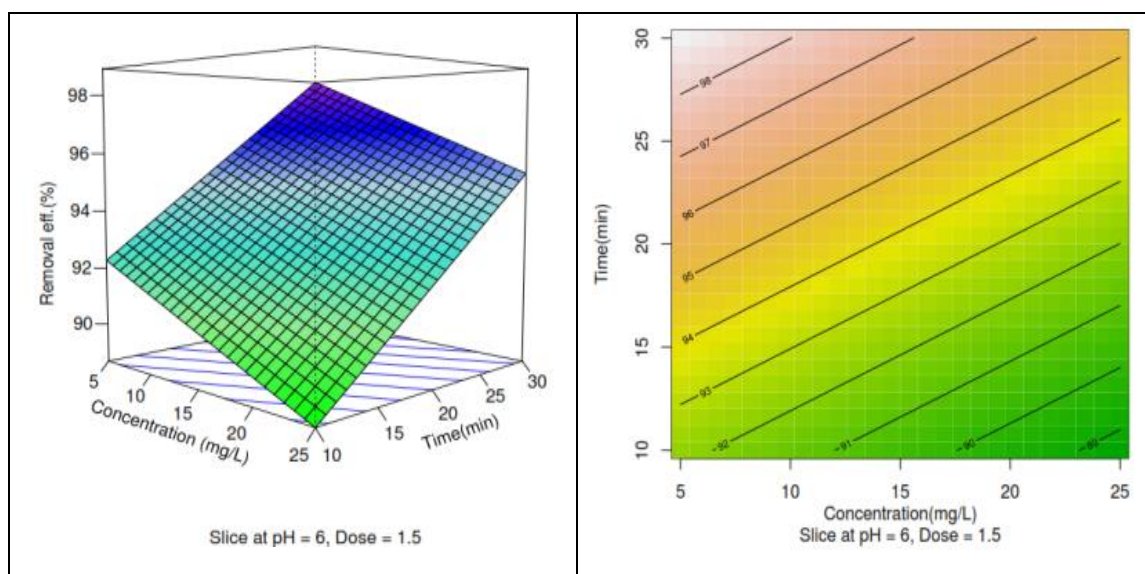
مقدار بهینه، راندمان حذف افزایش می‌یابد و زمان ۳۰ دقیقه بیشترین راندمان حذف را دارا می‌باشد.

تأثیر همزمان دوز کاتالیزور و زمان پرتوتابی UVC بر کارایی حذف سفیکسیم در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با ثابت نگهداشتن پارامتر pH و غلظت اولیه، با افزایش زمان تماس و دوز کاتالیزور تا



شکل ۲: ارتباط بین دوز کاتالیزور و زمان پرتوتابی بر کارایی حذف سفیکسیم

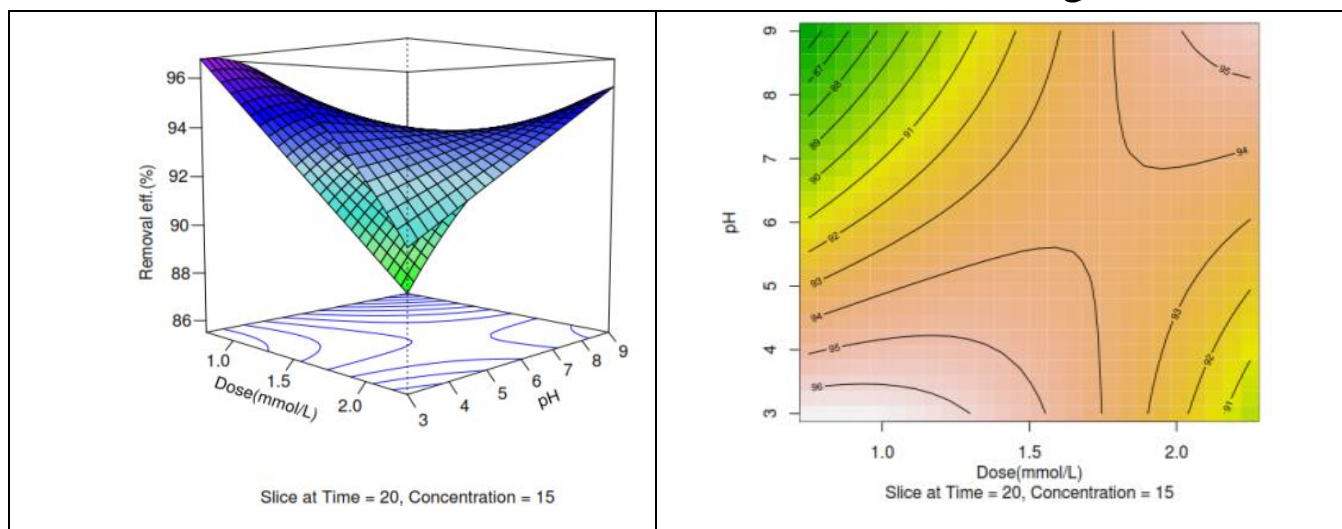
شکل دوبعدی و سه بعدی شماره ۳ تأثیر غلظت اولیه با ثابت نگهداشتن دوز کاتالیزور و pH را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اولیه در زمان ۳۰ دقیقه راندمان حذف کاهش می‌یابد و در غلظت اولیه ۵ میلی گرم بر لیتر بیشترین راندمان حذف مشاهده می‌شود ولی در غلظت‌های بالاتر نیز راندمان کاهش چشم گیری نشان نمی‌دهد.



شکل ۳: ارتباط بین غلظت اولیه سفیکسیم و زمان پرتوتابی بر کارایی حذف سفیکسیم

۹۷ و ۹۳ درصد می‌باشد. هر چند در pH برابر ۳ درصد حذف نسبت به pH برابر ۷ بیشتر می‌باشد اما با در نظر گرفتن شرایط اقتصادی و هزینه تأمین pH برابر ۷ راحت‌تر و کم هزینه‌تر می‌باشد و درصد حذف قابل قبولی دارا می‌باشد.

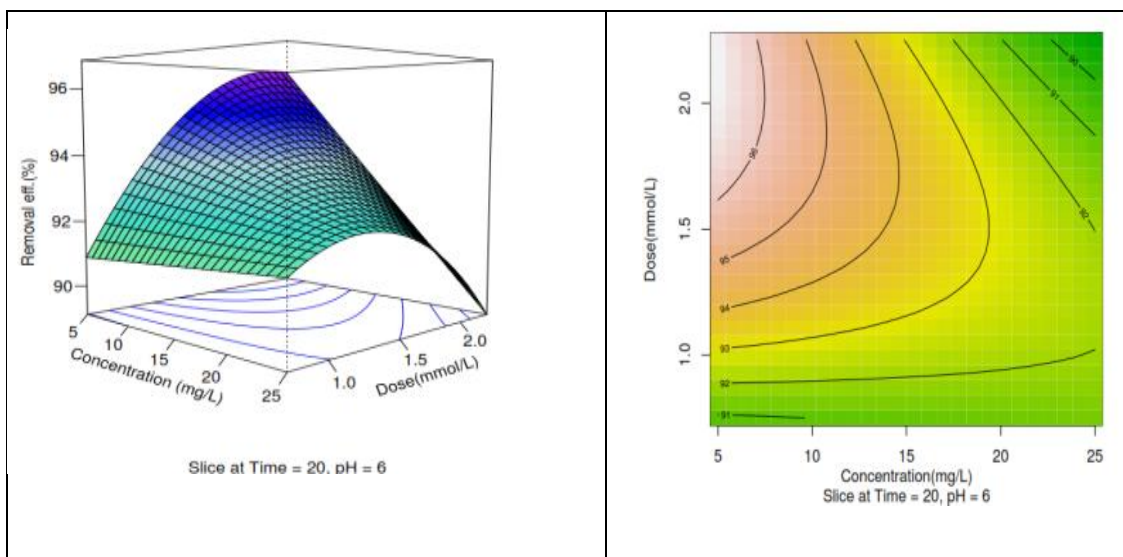
همانطور که در شکل ۴ ملاحظه می‌شود راندمان حذف تحت تأثیر پارامتر pH به دوز بستگی دارد به طوری که در سطوح ثابتی از غلظت اولیه ۱۵ میلی گرم بر لیتر و زمان ماند ۲۰ دقیقه و دوز کاتالیزور برابر ۱/۵ میلی مول بر لیتر با متغیر گرفتن pH در دو سطح برابر ۳ و ۷ درصد حذف به ترتیب



شکل ۴: تأثیر همزمان pH و دوز کاتالیزور بر کارایی حذف

افزایش دوز به سطوح مختلفی از دوز کاتالیزور بستگی دارد.

با توجه به شکل ۵، میانگین درصد حذف در سطوح ثابتی از زمان پرتوتابی برابر ۲۰ دقیقه و pH برابر ۶، درصد حذف با

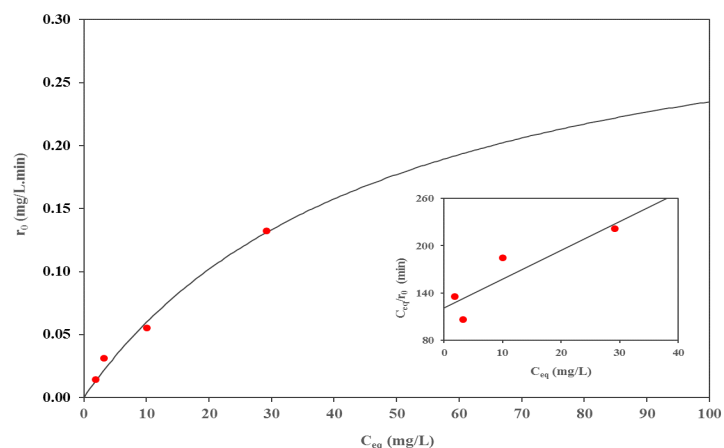


شکل ۵: تاثیر دوز کاتالیزور پراکسی مونوسولفات بر راندمان حذف

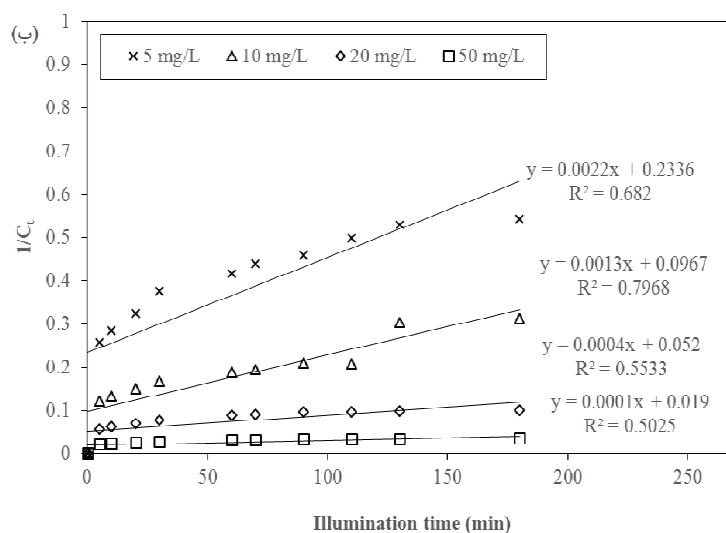
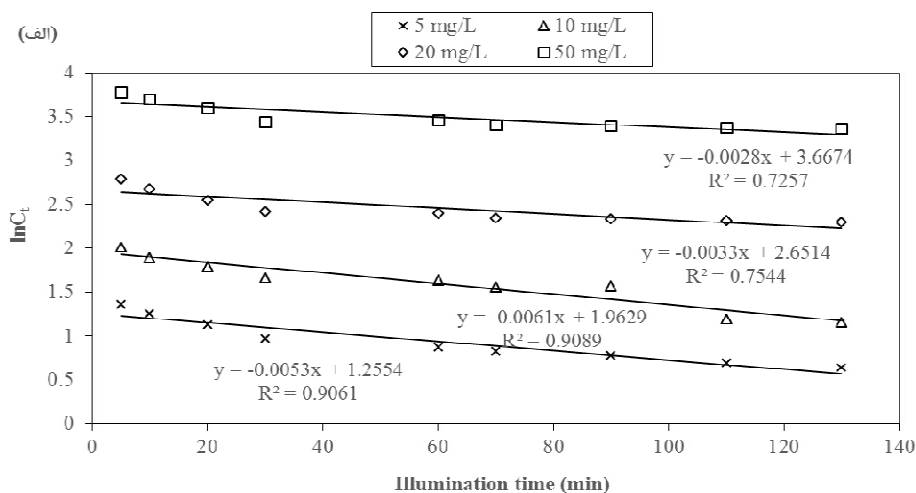
ترتیب برای مدل سنتیکی درجه یک و دو و در غلظت‌های بالاتر سفیکسیم (۵۰ میلی گرم در لیتر) ضریب R^2 بیشتر شده و به میزان ۰/۹۸ و ۰/۸۳ به ترتیب برای مدل سنتیکی درجه یک و دو بدست آمد. برای فرآیند UV/PMS ضریب رگرسیون (R^2) برای سینتیک لانگ‌موئر هینشلود برابر ۰/۹۸ می‌باشد. لذا سینتیک حذف آنتی‌بیوتیک مورد مطالعه بیشتر از مدل سینتیک لانگ‌موئر هینشلود پیروی می‌نماید. بنابراین سینتیک حذف آنتی‌بیوتیک مورد مطالعه بیشتر از مدل سینتیک لانگ‌موئر هینشلود پیروی می‌نماید. و در ادامه جدول‌های ۳ و ۴ به ترتیب پارامترهای سینتیک مدل لانگ‌موئر هینشلود برای تجزیه سفیکسیم و پارامترهای سینتیک درجه اول و دوم را برای تجزیه سفیکسیم را نشان می‌دهد.

بر اساس مدل برازش شده و نتایج به دست آمده مقادیر بهینه برای پارامترهای زمان، pH، دوز پراکسی مونوسولفات و غلظت اولیه در ماکزیمم سازی درصد حذف به ترتیب ۳۰ دقیقه، ۷/۵، ۱/۳۷ میلی مول بر لیتر و ۵ میلی گرم بر لیتر به دست آمد که مقدار ماکزیمم برازش شده در این مقادیر ۹۶/۸۱ پیش‌بینی شد و با استفاده از آزمایش عملی مورد بررسی مجدد قرار گرفت که نتیجه آن ۹۳/۱۸ مشاهده شد که از نظر میزان حذف، راندمان قابل قبولی محسوب می‌شود.

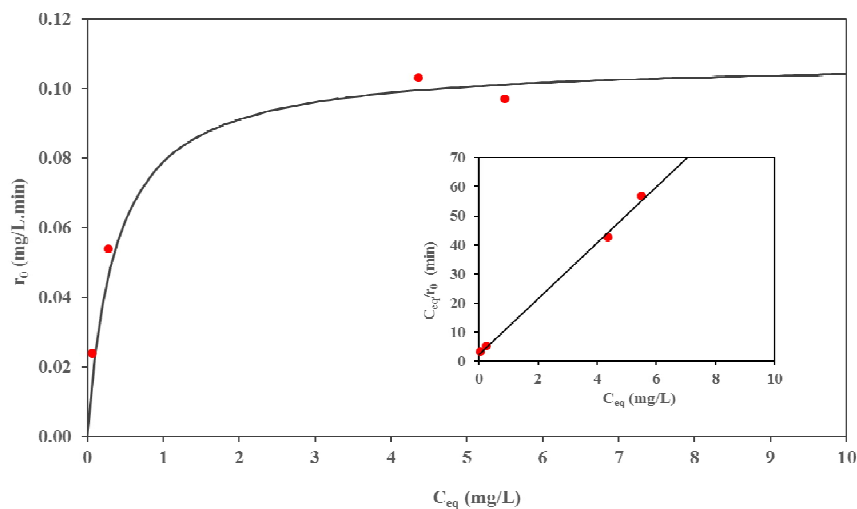
سینتیک فرآیندهای مختلف حذف آنتی‌بیوتیک سفیکسیم با استفاده از سینتیک‌های لانگ‌موئر هینشلود^۱، سینتیک درجه یک و درجه دو مورد بررسی قرار گرفت که نتایج مربوط فرآیند UV تنها در شکل‌های ۶ تا ۷ و نتایج مربوط به فرآیند UV/PMS نیز در شکل‌های ۸ تا ۹ نشان داده شده است. در غلظت‌های بیشتر سفیکسیم روند حذف سفیکسیم با مدل‌های سنتیکی درجه یک و دو، برازش بهتری داشت. برای فرآیند UV/PMS در غلظت پایین (۵ میلی گرم در لیتر) ضریب R^2 کم و به میزان ۰/۹۷ و ۰/۹۴ به



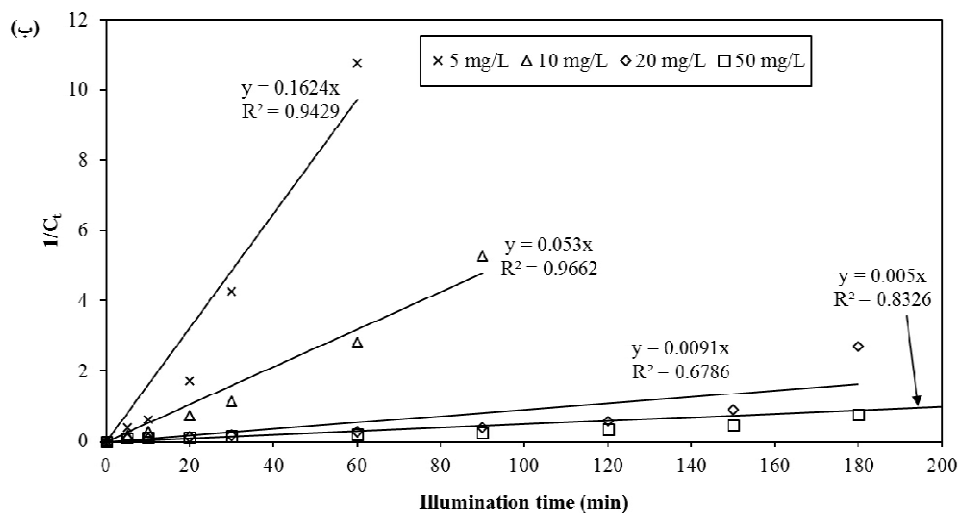
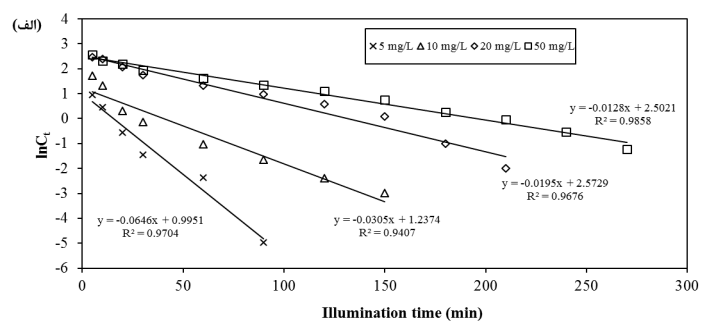
شکل ۶: سینتیک مدل لانگموئر- هیشلوود حذف آنتی بیوتیک سفیکسیم در فرآیند UV تحت شرایط بهینه حذف



شکل ۷: (الف) سینتیک درجه یک و (ب) درجه دو حذف آنتی بیوتیک سفیکسیم در فرآیند فتولیزی تحت شرایط بهینه حذف



شکل ۸: سینتیک مدل لانگموئر هینشلوود حذف آنتی بیوتیک سفیکسیم در فرآیند UV/PMS تحت شرایط بهینه حذف



شکل ۹: (الف) سینتیک درجه یک و (ب) درجه دو حذف آنتی بیوتیک سفیکسیم در فرآیند UV/PMS تحت شرایط بهینه حذف

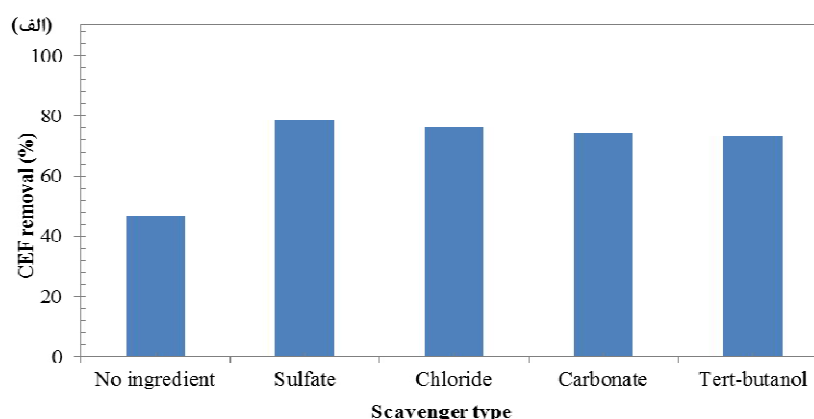
جدول ۳: پارامترهای سینتیکی مدل لانگموئر هینشلوود برای تجزیه فتوکاتالیستی سفیکسیم

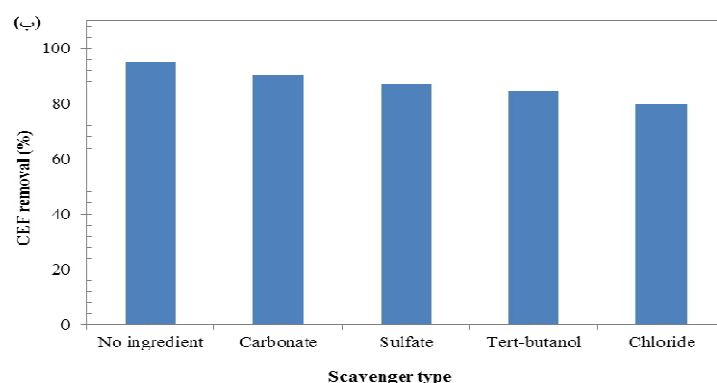
فرآیند	k_{LH} (mg/L-min)	K (L/mg)	R^2
فتولیز	۰/۳۴۸	۰/۰۲۱	۰/۹۸۷
پراکسی مونوسولفات	۰/۱۰۸	۲/۷۱۷	۰/۹۸۲

جدول ۴: پارامترهای سینتیکی درجه اول و دوم برای تجزیه فتوکاتالیستی سفیکسیم

درجه اول کاذب		درجه دوم کاذب		غلظت سفیکسیم (mg/L)	فرآیند
R^2	K_1 (min ⁻¹)	R^2	K_2 (mg/L.min)		
۰/۹۰۶	۰/۰۰۵۳	۰/۶۸۲	۰/۰۰۲۲	۵	فتولیز
۰/۹۰۹	۰/۰۰۶۱	۰/۷۹۷	۰/۰۰۱۳	۱۰	
۰/۷۵۴	۰/۰۰۳۳	۰/۵۵۳	۰/۰۰۰۴	۲۰	
۰/۷۲۶	۰/۰۰۲۸	۰/۵۰۲	۰/۰۰۰۱	۵۰	
۰/۹۷۰	۰/۰۰۶۵۱	۰/۹۴۳	۰/۱۶۲۱	۵	UVC/PMS
۰/۹۴۱	۰/۳۰۵۲	۰/۹۶۶	۰/۰۵۳۲	۱۰	
۰/۹۶۸	۰/۰۱۹۵	۰/۶۷۸	۰/۰۰۹۱	۲۰	
۰/۹۸۵	۰/۰۱۲۸	۰/۸۳۳	۰/۰۰۵۳	۵۰	

تأثیر رادیکال اسکاونجرها بر کارایی حذف سفیکسیم در فرآیندهای مورد مطالعه: با توجه به اینکه وجود مداخله گرها در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته مثل فرآیند استفاده شده در این مطالعه می تواند بر کارایی حذف آلاینده‌ی مورد نظر تأثیر داشته باشد این بخش از مطالعه، طراحی و انجام شد که نتایج آن در شکل ۱۰ نشان داده شده است.





شکل ۱۰: تأثیر حضور رادیکال اسکاوانجرهای مختلف بر کارایی حذف سفیکسیم در فرآیندهای الف) فوتولیز، ب) UV/PMS

جدول ۵: محصولات تولیدی تجزیه فتوکاتالیستی سفیکسیم توسط دستگاه GC/MS

ترکیب	زمان ماند	Majorms ESI ⁺ fragment
Acetamide	۴/۱۵	۷۵/۶
2Amino-5-methyl benzoic acid	۴/۷۳	۱۳۲/۸
Methyl perapentyol	۵/۴۸	۲۰۷/۳
Etanimide acid	۷/۱۹۳	۲۸۱/۶
N,N-Dimethyl (trimethylsilyl) aniline	۸/۶۰	۷۲/۵

کمترین راندمان مربوط به کلراید که حدود ۷۵ درصد می باشد.

تعیین محصولات حاصل از تجزیه توسط دستگاه کروماتوگرافی جرمی:

در جدول ۵ محصولات تولیدی در زمانهای مختلف تجزیه فتوکاتالیستی سفیکسیم توسط دستگاه GC/MS ارائه شده است.

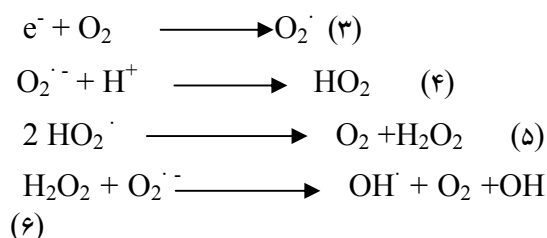
همانگونه که ملاحظه می شود مداخله گرها در فرآیند UV تنها علاوه بر اینکه باعث کاهش کارایی حذف نشده بلکه باعث افزایش راندمان نیز شده است که سولفات بیشترین تأثیر در افزایش راندمان و ترت بوتانل کمترین تأثیر در افزایش راندمان را داشته است. در مورد فرآیند UV/PMS همانگونه که ملاحظه می شود حضور مداخله کننده ها باعث کاهش کارایی راندمان حذف شده است به طوری که در شرایط بهینه بدون مداخله کننده ها بیشترین راندمان حذف حدود ۹۵ درصد می باشد و در حضور مداخله کننده ها بیشترین راندمان نسبت به سایر مداخله کننده ها مربوط به کربنات که راندمان حدود ۸۵ درصد و

بحث

با توجه به اینکه pH محلول یکی از پارامترهای بسیار مهم در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته محسوب می شود لذا تأثیر تغییرات pH در این مرحله بررسی شد. مکانیسم اثر pH در فرآیندهای فتوکاتالیستی به نوع آلاینده و همچنین بار نقطه‌ی صفر (Z^0) مورد استفاده در فرآیند اکسایش فتوکاتالیستی و برهم کنش الکتروستاتیکی بین سطح کاتالیست و آلاینده بستگی دارد. برای آلاینده‌هایی که قدرت اسیدی کمی دارند عمدتاً تجزیه آلاینده در نتیجه جذب و تخریب در نزدیکی pH_{pzc} کاتالیست‌ها به میزان خود می رسد. افزایش سرعت واکنش فتوکاتالیستی در pH های پایین به دلیل افزایش مقدار سطحی بار مثبت در شرایط اسیدی است. به علاوه اینکه، سرعت تجزیه بعضی از آلاینده‌ها که در محیط‌های اسیدی آبکافت می شود ممکن است با افزایش pH، افزایش یابد. با توجه به اینکه pH را نمی توان از یک سیستم به سیستم دیگر تعمیم داد بنابراین بهینه سازی pH عملیاتی باید در هر مطالعه ای انجام گیرد (۱۶). نتایج نشان داد کارایی حذف سفیکسیم در $pH=7/5$ و $pH=3/5$ بیشترین مقدار بوده است. راندمان حذف در این pH ها در حدود به ترتیب $96/81$ و $93/18$ درصد می باشد. هرچند که در pH اسیدی نسبت به pH خنثی راندمان حذف بیشتر است ولی با توجه به اینکه تأمین شرایط لازم از نظر اقتصادی و اینکه دستیابی به شرایط خنثی نسبت به اسیدی راحت تر می باشد لذا $pH=7/5$ به عنوان pH بهینه در نظر گرفته می شود. به علاوه اینکه کارایی حذف $93/18$ درصد در شرایط خنثی با راندمان برابر $96/81$ درصد اختلاف خیلی زیادی ندارد و راندمان مطلوبی محسوب می باشد. در اینجا نیز افزایش سرعت واکنش فتوکاتالیستی در pH های پایین به دلیل افزایش مقدار سطحی بار مثبت در شرایط اسیدی است (۱۷). صفری و همکاران در سال ۱۳۹۴

^۱corresponding to the point of zero charge

تجزیه ی فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از فرآیندهای UV/TiO_2 و $UV/TiO_2/H_2O_2$ را مورد بررسی قرار دادند (۱۸). در این مطالعه محدوده ی pH ۵ تا ۱۱ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که pH نقش مهمی در تجزیه و حذف آنتی بیوتیک ایفا می کند که در آن با افزایش pH راندمان فرآیند به دلیل کاهش رادیکال های هیدروکسیل کاهش می یابد که نتایج این مطالعه نیز با آن همخوانی دارد. علت کارایی بالای فرآیندهای بررسی شده در pH اسیدی را می توان به واکنش های (۳) تا (۶) نسبت داد:



علاوه بر این گزارش شده است که تجمع ذرات فتوکاتالیستی در شرایط اسیدی در مقایسه با شرایط خنثی کاهش می یابد. در نتیجه مساحت سطحی مؤثر کاتالیست افزایش می یابد؛ که این شرایط منجر به افزایش تجزیه فتوکاتالیستی در شرایط اسیدی می شود (۶). که با نتایج این مطالعه نیز همخوانی دارد.

زمان پرتوتابی نیز یک پارامتر تأثیرگذار در تعیین بازده حذف آلاینده توسط فرآیندهای فتوکاتالیستی محسوب می شود. نتایج نشان داد با افزایش زمان تماس در محدوده ۵ تا ۶۰ دقیقه، راندمان حذف سفیکسیم نیز افزایش می یابد ولی با توجه به روند تغییرات و لحاظ نمودن محدودیت های مربوط به زمان ماند و حجم راکتور، زمان تابش ۳۰ دقیقه بعنوان زمان بهینه جهت ادامه آزمایشات در نظر گرفته شد. بهینه سازی زمان واکنش در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، باعث صرفه جویی در هزینه های بهره برداری و انرژی مصرفی می شود با افزایش زمان ماند، روند واکنش اکسایشی - کاهشی و تولید رادیکال های آزاد هیدروکسیل

۲۰ میلی گرم را مورد بررسی قرار دادند. نتایج این مطالعه نشان داد که تجزیه فتوکاتالستی استامینوفن در غلظت‌های کمتر به زمان واکنش کمتری نیاز داشته در حالی که هرچه غلظت استامینوفن بیشتر شود به همان نسبت زمان مورد نیاز برای تجزیه بیشتر می‌شود که با نتایج حاصل همخوانی دارد. ضمن اینکه مطالعات سینتیک واکنش نشان داد که سرعت واکنش حذف از معادلات درجه‌ی صفر پیروی می‌کند (۲۰).

Safari و همکاران در سال ۲۰۱۳ موفق شدند با استفاده از فرآیند فتوکاتالستی آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین را بعد از ۳۰ دقیقه به طور کامل تجزیه نمایند. در این تحقیق با افزایش غلظت آلاینده، کارایی تجزیه کاهش یافت. آنها دلیل این امر را نرسیدن نور به همه‌ی ذرات کاتالیست بیان کردند و در نتیجه عدم تحرک همه ذرات کاتالیست، مقدار تجزیه تا میزان قابل توجهی کاهش یافت (۱۸).

نتایج مربوط به بررسی تأثیر دوز کاتالیزور بر کارایی حذف نشان داد در غلظت‌های ۰/۷۵، ۰/۷۸، ۲/۱، ۲/۲۵، ۱/۳۷ میلی مول PMS درصد حذف آنتی‌بیوتیک به ترتیب ۹۱/۰۶، ۹۱/۰۶، ۹۱/۰۶، ۹۶/۱۴، ۹۴/۶۶ و ۹۳/۸۸ می‌باشد و شرایط پیش‌بینی طبق مدل در غلظت‌های بالا به ترتیب برابر ۹۹/۱۵، ۹۸/۸۷، ۹۸، ۱۰۰ و ۹۶/۱۸ درصد می‌باشد. با افزایش غلظت فتوکاتالیست تا حد مشخص (بهینه)، راندمان حذف سفیکسیم افزایش می‌یابد، ولی بعد از نقطه بهینه، میزان افزایش حذف با شیب کمتری اتفاق می‌افتد؛ این امر به دلیل آن است که با افزایش فتوکاتالیست تا حد مشخص، سایت‌های فعال جهت واکنش افزایش می‌یابد. Dimitrakopoulou و همکاران در سال ۲۰۱۲ تجزیه و معدنی سازی آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین را با استفاده از فرآیند UV-A/TiO₂ مورد بررسی قرار دادند (۲۱). در این مطالعه مشاهده شد که با افزایش غلظت فتوکاتالیست تا ۱۰۰ mg/L، کارایی حذف نیز افزایش پیدا می‌کند ولی با افزایش بیشتر غلظت از ۱۰۰ به ۲۵۰ mg/L و بیشتر، کارایی

ادامه داشته و رادیکال‌های آزاد تولید شده، صرف تجزیه آلاینده و ترکیبات به دست آمده می‌شود. در غلظت‌های کم سفیکسیم، افزایش زمان واکنش باعث ادامه تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و تماس بیشتر این رادیکال‌ها با آنتی‌بیوتیک و در نهایت تجزیه بیشتر سفیکسیم می‌شود. با گذشت زمان، جایگاه‌های فعال برای حذف آنتی‌بیوتیک تغییر می‌کند و تعداد محصولات حاصل از واکنش پراکسی مونو سولفات در محیط آبی افزایش می‌یابد. نتایج مطالعه‌ای که اسرافیلی و همکاران در سال ۱۳۹۶ در بررسی کارایی اکسیداسیون پیشرفته بر پایه پرسولفات برای حذف مترونیدازول از محلول‌های آبی انجام دادند، نشان داد که با گذشت زمان، راندمان حذف افزایش می‌یابد و از زمان ۳۰ دقیقه به بعد، افزایش حذف اندکی رخ می‌دهد و در این مطالعه نیز زمان واکنش بهینه برابر ۳۰ دقیقه بدست آمد (۱۹).

نتایج مطالعه نشان داد با افزایش غلظت اولیه از ۵ به ۲۰ میلی گرم در لیتر، کارایی حذف از ۹۳/۱۸ درصد به ۹۱/۳۷ درصد کاهش پیدا می‌کند یعنی میزان غلظت و کارایی رابطه معکوس با یکدیگر دارند. البته همانگونه که مشاهده می‌شود تغییر غلظت تأثیر چشم‌گیری بر کاهش کارایی ندارد. با توجه به نتایج، غلظت ۵ mg/L بعنوان غلظت بهینه جهت انجام ادامه آزمایشات در نظر گرفته شد که در این غلظت و شرایط بهینه سایر پارامترها (pH=۷/۵، زمان تماس ۳۰ دقیقه) کارایی حذف برابر ۹۳/۱۸ درصد بدست آمد. چون در تمام محدوده غلظت‌های بررسی شده، زمان تماس و pH یکسان بوده است و از مقدار مشخصی دوز کاتالیزور استفاده شده، لذا مقدار رادیکال‌های تولید شده (OH[•]) در این شرایط یکسان بوده و به همین خاطر هرچه غلظت آلاینده کمتر باشد نسبت مولکول‌های آلاینده به رادیکال‌های تولیدی نیز کمتر بوده و بنابراین راندمان حذف بیشتر خواهد بود (۱۱). Aguilar و همکاران در سال ۲۰۱۱ تجزیه‌ی فتوکاتالستی استامینوفن در محدوده غلظت ۲۰۰-

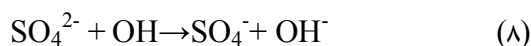
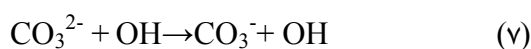
فرآیند کاهش پیدا می کند زیرا به جای تولید آب و دی اکسید کربن، موادی با قابلیت تجزیه ی سخت تر از ماده ی اولیه (آموکسی سیلین) تولید شدند. دلیل این امر چنین بیان شده که با افزایش غلظت فتوکاتالیست، تعداد مولکول های کاتالیزور تحت تأثیر UV و نیز تعداد مولکول های آلاینده جذب شده روی سطح کاتالیست افزایش پیدا کرده و متناسب با آن واکنش فتوکاتالیستی بهتر انجام می شود. اما در دوزهای بالاتر از حد بهینه غلظت فتوکاتالیست، تعداد مولکول های آلاینده با تعداد ذرات کاتالیزور تناسب نداشته و همچنین در غلظت های بالاتر به علت خوشه ای شدن و تراکم ذرات تعداد مکانهای قابل دسترس در سطح کاتالیست کاهش می یابد و در نتیجه کارایی کاهش پیدا می کند (۲۲). بنابراین تعیین مقدار بهینه کاتالیست برای کارآمدی سیستم فتوکالیستی ضروری است. این مقدار به نوع و غلظت آلاینده، نوع و ابعاد رآکتور نیز بستگی دارد. به علاوه، هر چند انتظار می رود که مصرف مقادیر بیشتری از کاتالیست، سطح تماس بیشتری را برای آلاینده فراهم نماید و سرعت واکنش نیز بالاتر رود، اما مصرف بیش از حد کاتالیست مقدار اشعه ی تابیده شده را به خاطر کدورت تولید شده توسط خود ذرات کاتالیست، کاهش می دهد که از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیست (۱۶). همچنین، مقدار بهینه کاتالیست بستگی زیادی به هندسه سیستم، نحوه ی تابش، شرایط عملیاتی، شدت نور دریافتی، غلظت آلاینده و نوع آلاینده دارد (۲۳).

به طور کلی نتایج نشان داد که استفاده از فتوکاتالیست پراکسی مونو سولفات (PMS) همراه UV راندمان خوبی در حذف آنتی بیوتیک داشته به طوری که درصد حذف آنتی بیوتیک سفیکسیم در غلظت اولیه بهینه ۵mg/L تحت شرایط بهینه برای سایر پارامترها (زمان ۳۰ دقیقه، pH برابر ۷/۵ و دوز کاتالیزور ۱/۳۷ میلی مول) برابر ۹۳/۱۸ درصد می باشد. با توجه به اینکه این آنتی بیوتیک سفیکسیم ساختار حلقوی داشته که توسط روشهای تصفیه بیولوژیکی معمول

که در تصفیه خانه های فاضلاب شهری استفاده می شود نمی تواند به شکل مناسب و قابل قبولی حذف شود لذا از فرآیند پیشنهادی این مطالعه می توان جهت پیش تصفیه غلظت های بالا و شکستن حلقه ذکر شده استفاده و به دنبال آن از روشهای بیولوژیکی جهت رسیدن به استانداردهای مورد نظر استفاده کرد. ضمن اینکه راندمان بدست آمده در محدوده مقادیر بدست آمده در سایر مطالعات می باشد (۲۴).

بررسی تاثیر مداخله کننده ها بر کارایی حذف :

نتایج نشان داد با اضافه کردن مداخله کننده ها همراه فتوکاتالیست پراکسی مونو سولفات راندمان حذف نسبت به حالتی که مداخله کننده ها اضافه نشده، کاهش پیدا می کند. دلایل مختلفی باعث می شود که راندمان حذف کاهش یابد یکی از دلایل این است که ترکیبات اضافه شده با آنیون هیدروکسیل واکنش داده و تولید رادیکال های آنیونی می کند و رادیکال های آنیونی قدرت اکسیداسیون بسیار کمتری از رادیکال های هیدروکسیل دارد (۱۸):



دلیل دیگر اینکه، آنیون های اضافه شده منجر به جذب بخشی از تابش های اشعه فرابنفش می شود و بنابراین مانع همولیز و فتوشیمیایی شدن مولکول های آب و محدود شدن تولید OH می شود بنابراین، به دلیل کاهش قابل ملاحظه رادیکال هیدروکسید در حضور این آنیون ها، کارایی حذف آلاینده نیز کاهش پیدا می کند (۲۵) که نتایج این مطالعه نیز این روند را نشان داد کاهش حذف آلاینده می شود.

Hoseini و همکاران در سال ۲۰۱۵، حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محلول های آبی با استفاده از فرآیند نانوسونوشیمیایی را مورد بررسی قرار دادند. نتایج این مطالعه نیز نشان داد که غلظت های بالای یون های مداخله کننده کربنات و کلراید به عنوان عوامل ربا بنده رادیکال های هیدروکسیل عمل می کند بنابراین منجر به کاهش راندمان حذف تتراسایکلین می شود (۶). از طرف

ثابت سرعت در شرایط بهینه برابر 0.2 min^{-1} تعیین شد که نتایج این مطالعه نیز با آن همخوانی دارد (۲۹). در کروماتوگرام حاصل از آنالیز نمونه در زمان ۵/۴۸ دقیقه یک پیک مشخص مشاهده می‌گردد که احتمالاً ناشی از وجود آلایندۀ آمین متیل ایزوکسازول در داخل نمونه است (۳۰). این پیک با مساحت کمتری نسبت به نمونه اولیه در نمونه بعد از واکنش هم وجود داشت که بیانگر حضور مقادیری از حضور آنتی‌بیوتیک بعد از واکنش می‌باشد. همچنین در زمان ۴/۷۳ دقیقه یک پیک با ارتفاع نسبتاً کوتاه در مقایسه ترکیب اصلی آنتی‌بیوتیک مشاهده که این پیک در نمونه قبل از واکنش مشاهده نشد که این ماده با مطابقت با لایبرری ترکیب 2-Amino-5- methylbenzoic acid را نشان می‌دهد که می‌تواند به عنوان ترکیب واسطه حین اکسیداسیون سفیکسیم تولید شده باشد. دومین پیک نسبتاً بلندی که قبل و بعد از واکنش مشاهده شد، در زمان ۸/۶۰ دقیقه است که با عنوان ترکیب N,N-Dimethyl (trimethylsilyl) aniline شناسایی می‌شود که موید حضور آنتی‌بیوتیک در محلول می‌باشد.

دیگر، اثر مداخله کننده‌ها بدون حضور فتوکاتالیست (در حضور UV تنها) باعث افزایش راندمان حذف می‌شود زیرا UVC باعث می‌شود تا آنیون‌های اضافه شده به محلول به رادیکال این ترکیبات تبدیل شده بنابراین پتانسیل اکسیداسیون در مقایسه با UV تنها افزایش پیدا کند (۲۶). تعیین سینتیک فرآیند در حذف آنتی‌بیوتیک سفیکسیم: در تمام فرآیندها، مطالعه سینتیک واکنش برای پی بردن به نحوه انجام واکنش حذف آلایندۀ انجام می‌شود. این مطالعات به اجرای بهتر فرآیند در مقیاس کاربردی کمک خواهد کرد. با توجه به تأثیر غلظت آلایندۀ بر سرعت واکنش‌ها، یک واکنش می‌تواند درجه ی اول، دوم و یا سوم باشد. با توجه به نتایج حاصل از بررسی سینتیک حذف سفیکسیم توسط فرآیند UV/PMS می‌توان نتیجه گرفت سینتیک حذف آنتی‌بیوتیک مورد مطالعه بیشتر از مدل سینتیک لانگموئر-هینشلود پیروی می‌نماید. مدل سینتیک لانگموئر-هینشلود یکی از مدل‌های سینتیک متداول است که برای بررسی سینتیک سیستم‌های هتروژن مورد استفاده قرار گرفته است. نتایج مطالعه‌ای که توسط علیدادی و همکاران در سال ۱۳۹۶ بر روی تجزیه هتروژنی و هموزنی آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین با استفاده از کامپوزیت کیتوزان/زئولیت انجام شد نشان داد که سینتیک فرآیند از مدل سینتیک لانگموئر پیروی می‌کند (۲۷) که نتایج این مطالعه نیز با آن همخوانی دارد. در مطالعه‌ای که توسط Sheydaei و همکاران در سال ۲۰۱۸ بر روی آمادۀ سازی ورق نانو N-TiO_2 گرافن اکسید تیتان بر اثر فتوکاتالیستی اوزناسیون سفیکسیم انجام شد مشاهده شد که سینتیک فرآیند از مدل لانگموئر-هینشلود پیروی می‌کند (۲۸). در مطالعه دیگری که اسرافیلی و همکاران در سال ۱۳۹۷ در حذف فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک مترونیدازول انجام دادند مشاهده شد که سینتیک فرآیند و مطالعه درجه واکنش از مدل لانگموئر-هینشلود پیروی می‌کند و مقدار

نتیجه گیری

به طور کلی نتایج مطالعه نشان داد که فرآیند فتوکاتالیستی UV/پراکسی مونو سولفات قابلیت بالایی در حذف آنتی بیوتیک سفیکسیم دارد. بهترین شرایط به دست آمده در حذف آنتی بیوتیک مورد مطالعه، شامل pH ۷/۵، غلظت آلاینده ۵ میلی گرم بر لیتر، دوز کاتالیست ۱/۳۷ میلی مول بر لیتر و زمان برابر ۳۰ دقیقه می باشد. سینتیک حذف سفیکسیم نیز از مدل سینتیک لانگموئر هیشنلوود پیروی می کند. بالاخره اینکه وجود مداخله کننده ها در شرایط بهینه

فتوکاتالیستی UV/پراکسی مونو سولفات باعث کاهش راندمان حذف می شود.

تشکر و قدردانی

پژوهش حاضر بخشی از پایان نامه دانشجوی کارشناسی ارشد خانم رقیه خزائی با شماره طرح ۹۶۰۴۲۷۲۶۶۵ و با کد اخلاق IR.UMSHA.REC.1396.298 می باشد. بنابراین نویسندگان این مقاله از دانشگاه علوم پزشکی همدان به خاطر حمایت های مادی و معنوی تشکر و قدردانی می نمایند.

References

1. Ma J, Liu W. Effectiveness of ferrate (VI) preoxidation in enhancing the coagulation of surface waters. *Water Res* 2002;36:4959-62.
2. Aguilar C, Montalvo C, Ceron J, Moctezuma E. Photocatalytic degradation of acetaminophen. *Int J Environ Res* 2011;5:1071-78.
3. Khodadadi M, Saghi MH, Azadi NA, Sadeghi S. Adsorption of chromium VI from aqueous solutions onto nanoparticle sorbent: chitozan-Fe-Zr. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2016;26:70-82. [In Persian]
4. Leili M, Pirmoghani A, Samadi MT, Shokoohi R, Roshanaei G, Poormohammadi A. Determination of pesticides residues in cucumbers grown in greenhouse and the effect of some procedures on their residues. *Iran J Public Health* 2016;45:1481-90.
5. Rahbar A, Farjadfard S, Leili M, Kafaei R, Haghshenas V, Ramavandi B. Experimental data of biomaterial derived from Malva sylvestris and charcoal tablet powder for Hg^{2+} removal from aqueous solutions. *Data Brief* 2016;8:132-5.
6. Hoseini M, Safari GH, Kamani H, Jaafari J, Mahvi A. Survey on Removal of Tetracycline Antibiotic from Aqueous Solutions by Nano-Sonochemical Process and Evaluation of the Influencing Parameters. *IJHE* 2015;8:141-52. [In Persian]
7. Environmental Protection Agency (EPA). National primary drinking water regulations: Long Term 1 Enhanced Surface Water Treatment Rule. Final rule. *Federal Register* 2002;67:1811.
8. Leili M, Fazlzadeh M, Bhatnagar A. Green synthesis of nano-zero-valent iron from Nettle and Thyme leaf extracts and their application for the removal of cephalexin antibiotic from aqueous solutions. *Environ Technol* 2018;39:1158-72.
9. Košutić K, Dolar D, Ašperger D, Kunst B. Removal of antibiotics from a model wastewater by RO/NF membranes. *Sep Purif Technol* 2007;53:244-9.
10. Yazdanbakhsh A, Paseban A, Ghorbanpoor R. Inhibitory Effects of the Amoxicillin on Treatment Efficiency of Synthetic Wastewater in A Sequencing Batch Reactor. *JNKUMS* 2015;7:669-82. [In Persian]
11. Samarghandi MR, Leili M, Harati R, Tarlani Azar M, Maleki S. Efficiency of Electro/persulfate Process by Iron Electrode in Removing Furfural from Aqueous Solution. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014;24:95-108. [In Persian]

12. Yari K, Seidmohammadi A, Khazaei M, Bhatnagar A, Leili M. *J Environ Health Sci Engineer* 2019;17:337-51.
13. Yukselen-Aksoy Y, Khodadoust AP, Reddy KR. Destruction of PCB 44 in Spiked Subsurface Soils Using Activated Persulfate Oxidation. *Water Air Soil Poll* 2010;209:419-27.
14. Liu X, Zhang T, Zhou Y, Fang L, Shao Y. Degradation of atenolol by UV/peroxymonosulfate: kinetics, effect of operational parameters and mechanism. *Chemosphere* 2013;93:2717-24.
15. Shooshtari NM, Ghazi MM. An investigation of the photocatalytic activity of nano α -Fe₂O₃/ZnO on the photodegradation of cefixime trihydrate. *Chem Eng J* 2017;315:527-36.
16. Cardona P, Patricia S. Coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects [dissertation]. EPFL, Swiss Federal Institute of Technology: Lausanne; 2001.
17. Esmaeili S, Dehvari M, Babaei AA. Degradation of Acid Orange 7 Dye with PMS and H₂O₂ Activated by CoFe₂O₄/PAC Nanocomposite. *Arch Hyg Sci* 2019;8:35-45.
18. Safari GH, Hoseini M, Kamali H, Moradirad R, Mahvi AH. Photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic from aqueous solutions using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂. *IJHE* 2014;5:203-13. [In Persian]
19. Azadbakht F, Esrafil A, Yeganeh Badi M, Sajedifar J, Amiri M. Efficiency of persulfate-based advanced oxidation process (UV/Na²S₂O₈) in removal of metronidazole from aqueous solutions. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2017;27:119-29. [In Persian]
20. Aguilar C, Montalvo C, Ceron J, Moctezuma E. Photocatalytic degradation of acetaminophen. *Int J Environ Res* 2011;5:1071-8.
21. Dimitrakopoulou D, Rethemiotaki I, Frontistis Z, Xekoukoulotakis NP, Venieri D, Mantzavinos D. Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/TiO₂ photocatalysis. *J Environ Manage* 2012;98:168-74.
22. Verma A, Dixit D. Photocatalytic degradability of insecticide chlorpyrifos over UV irradiated titanium dioxide in aqueous phase. *Int J Environ Sci* 2012;3:743.
23. Wang K-H, Hsieh Y-H, Chou M-Y, Chang C-Y. Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution. *Appl Catal B: Environmental* 1999;21:1-8.
24. Wang LK, Hung Y-T, Lo HH, Yapijakis C. Waste treatment in the food processing industry: CRC Press; 2005.
25. Moussavi G, Hossaini H, Jafari SJ, Farokhi M. Comparing the efficacy of UVC, UVC/ZnO and VUV processes for oxidation of organophosphate pesticides in water. *J Photochem Photobiol A Chem* 2014;290:86-93.
26. Jafari SJ, Moussavi G, Hossaini H. Degradation and mineralization of diazinon pesticide in UVC and UVC/TiO₂ process. *Desalination Water Treat* 2016;57:3782-90.
27. Alidadi H, Dolatabadi M, Mehrabpour M, Dehghan A. The efficacy of ciprofloxacin removal by Chitosan/Zelite composite from aqueous solution: Response surface methodology, kinetic and isotherm studies. *Journal of Health in the Field* 2017;5:1-12. [In Persian]
28. Sheydaei M, Shiadeh HRK, Ayoubi-Feiz B, Ezzati R. Preparation of nano N-TiO₂/graphene oxide/titan grid sheets for visible light assisted photocatalytic ozonation of cefixime. *Chem Eng J* 2018;353:138-46.
29. Esrafil 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;27:97-115. [In Persian]

30. Ji Y, Ferronato C, Salvador A, Yang X, Chovelon J-M. Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics. Sci Total Environ 2014;472:800-8.