



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال هفتم، شماره‌ی ۲۷
تابستان ۱۳۹۵، صفحات ۷-۱

بررسی کارایی فرآیند ازن/پرتو فرابنفش جهت حذف آموکسی سیلین و مدل سازی فرآیند با استفاده از روش ترکیب مرکزی

بابک رستمی

گروه شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

Babakrostami58@gmail.com

مهدی احمدی سابق

گروه شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

m-ahmadi@iau-ahar.ac.ir

چکیده

آموکسی سیلین یکی از داروهای خانواده پنی سیلین ها و از دسته بتالاکتام ها است. این دارو یکی از مهم ترین و پرمصرف ترین آنتی بیوتیک های خوراکی است. با توجه به مصرف انسانی بالای آن این دارو در فاضلاب های انسانی و پساب های شرکت های داروسازی به وفور یافت می شود. روش های متداول تصفیه پساب قادر به حذف ترکیبات به طور مؤثر در جریان های پساب نمی باشند لذا نیاز به روش های جدید تصفیه پساب می باشد تا بتواند این ترکیبات را از جریان های فاضلاب حذف کند. از روش های نوین مورد استفاده در تصفیه این پساب-ها روش های اکسیداسیون پیشرفته می باشد.

کلید واژه: طراحی آزمایش، آموکسی سیلین، ازون، پرتو فرابنفش، مدل سازی، روش ترکیب مرکزی

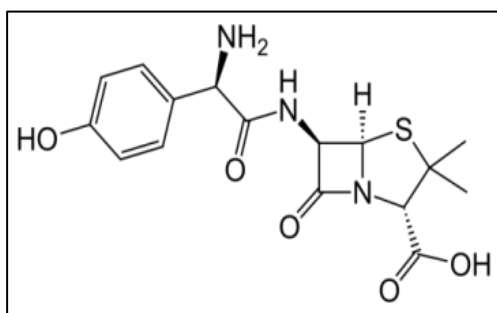
مقدمه

که شامل فلزات سنگین، خروجی کارخانه‌های نساجی، حشره‌کش‌ها و آفت‌کش‌ها و غیره می‌باشند.

۳- مواد معلق بی‌اثر یا مواد محلول در غلظت‌های بالا فرآیندهای تصفیه‌ی معمول آب و فاضلاب اغلب بر آلاینده‌های مقاوم اثر نمی‌گذارند و با توجه به وجود این ترکیبات در اغلب پساب‌های صنعتی، لزوم استفاده از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته که باعث تجزیه این آلاینده‌ها می‌گردد احساس می‌شود [۶].

۱-۱- آموکسی سیلین

یکی از داروهای خانواده پنی‌سیلین‌ها و از دسته بتالاکتام‌ها است. این دارو یکی از مهم‌ترین و پرمصرف‌ترین آنتی‌بیوتیک‌های خوراکی است [۲۰].



شکل ۱: ساختار آموکسی سیلین

مواد و روش‌ها

این بخش متشکل از دو قسمت است:

- پساب ورودی (خوراک)

- مواد اولیه مورد نیاز

برای تهیه محلول مادر ۵۰۰ mg/L از آموکسی سیلین ابتدا ۰/۵ گرم از آموکسی سیلین را در بالون حجمی ۱۰۰۰ میلی لیتری ریخته و بعد از حل شدن در مقداری آب به حجم رسانده شد. از این محلول مادر، محلول‌هایی با غلظت‌های دلخواه می‌توان تهیه نمود.

آب به‌عنوان ترکیبی هست که سه چهارم از کل سطح زمین را پوشانده و شرط وجود حیات می‌باشد افزایش جمعیت و ارتقاء سطح فرهنگ و زندگی نیاز جوامع بشری به آب را هر روز بیش‌تر می‌کند انسان با پیشرفت‌هایی که در اثر تلاش فراوان به‌دست آورده سعی در فراهم نمودن زندگی بهتر و آسایش بوده اما با حاصل آمدن این پیشرفت‌های صنعتی، کشاورزی، پزشکی و حتی علمی، آلودگی محیط‌زیست و منابع طبیعی افزایش یافته و به یکی از بزرگ‌ترین مشکلات بشر تبدیل شده است افزایش جمعیت و گسترش صنایع از یک‌سو و عدم رعایت ملاک‌های محیط‌زیست از سوی دیگر مانع از پالایش خودبه‌خودی طبیعت گردیده و نوعی بهم‌خوردن توازن میان گسترش آلوده‌کننده‌ها و طبیعت در تصفیه آب‌ها پدید آمده است [۱].

آلاینده‌هایی وجود دارند که می‌توانند اکسیژن را مصرف و منجر به جلوگیری یا تخریب فعالیت‌های زیستی در آب شوند که این مواد سمی بوده و به‌صورت بیوشیمیایی اکسایش یا کاهش می‌یابند. آلاینده‌های آب را می‌توان به سه دسته تقسیم کرد [۵]:

۱- عواملی که در موازنه اکسیژن آب اثر می‌گذارند، شامل: الف) موادی که اکسیژن مصرف می‌کنند. موادی چون مواد آلی بوده و به‌صورت بیوشیمیایی اکسایش یا کاهش می‌یابند.

ب) موادی که باعث آلودگی حرارتی می‌شوند به دلیل غلظت اکسیژن کم باعث افزایش دما شده و موازنه اکسیژن را با مختل همراه می‌سازد.

۲- مواد سمی که منجر به جلوگیری یا تخریب فعالیت زیستی در آب می‌شوند. منشاء آن پساب‌های صنعتی بوده

- تهیه محلول های ۵ mg/L تا ۲۰ mg/L از محلول مادر:

در این مرحله، محلول های ۳، ۵، ۷، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ از محلول مادر آموکسی سیلین تهیه شد: به این صورت که برای تهیه ۲۵ میلی لیتر از هر یک از محلول های ۵ تا ۲۰ mg/L، با استفاده از فرمول (۱) به اندازه ی میلی لیتری که از محاسبات به دست آمده از محلول مادر برداشته و آن ها را در بالن های ۲۵ میلی لیتری توسط آب مقطر به حجم رسانده شد تا محلول های مورد نظر به دست آید:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \quad \text{فرمول (۱)}$$

بعد از تهیه محلول ها ابتدا ماکزیمم طول موج آلایندة را توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر تعیین گردید که ۲۲۴ نانومتر به دست آمد. سپس میزان جذب نمونه ها توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر خوانده شده و از روی نتایج حاصله نمودار جذب بر حسب غلظت را رسم کرده تا در ادامه ی کار از روی جذب نمونه ها به غلظت آن ها پی برد.

- مواد اولیه مورد استفاده:

جدول (۱-۲) - مواد اولیه به کار رفته در انجام این پایان نامه

نوع ماده	فرمول شیمیایی	کاربرد	تولید کننده
آموکسی سیلین	$C_{16}H_{19}N_5O_5S_1$	در ساخت پساب سنتزی	سیگما-آلدریج آمریکا
اسید کلریدریک (۰/۱ مولار)	HCl	در تنظیم pH پساب اولیه	مرک آلمان
سدیم هیدروکسید (۰/۱ مولار)	NaOH	در تنظیم pH پساب اولیه	مرک آلمان

- تجهیزات مورد استفاده

- دستگاه ازن ژنراتور و اکسیژن ساز
از این دستگاه برای تولید ازن مورد نیاز جهت حذف و تخریب آلایندة آموکسی سیلین استفاده می شود.



شکل ۲: دستگاه اکسیژن ساز



شکل ۳: دستگاه ازن ژنراتور

- دستگاه اندازه گیری میزان جذب نمونه ها:

میزان جذب نمونه ها با دستگاه اسپکتروفوتومتر HACH-DR-5000 مورد آنالیز قرار گرفت. در ابتدا دستگاه را در طول موج مابین ۲۰۰ nm تا ۸۰۰ nm قرار داده شد و با آب مقطر صفر گردید و در طول موج ۲۲۴ nm پیک مورد نظر مشاهده شد در ادامه در یک طول موج ۲۲۴ nm تنظیم کرده سپس دستگاه را با آب مقطر صفر کرده و به ترتیب نمونه ها را از رقیق به غلیظ داخل سل کوارتزی ۱ cm ریخته و جذب آن ها اندازه گیری شد.

با حاصل ضرب این دو مقدار، میزان دبی جرمی ازون ورودی به سیستم در هر لحظه محاسبه گردید. عملیات ازوناسیون در مدت زمان ۶۰ دقیقه صورت گرفت. در بازه‌های زمانی مربوطه از شیر تعبیه شده در قسمت خروجی راکتور، نمونه‌گیری انجام شد و آنالیزهای مربوطه به‌منظور اندازه‌گیری میزان غلظت آموکسی‌سیلین و pH انجام گردید.



شکل ۴: دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis

- پیلوت ازون‌زنی و اجزاء آن

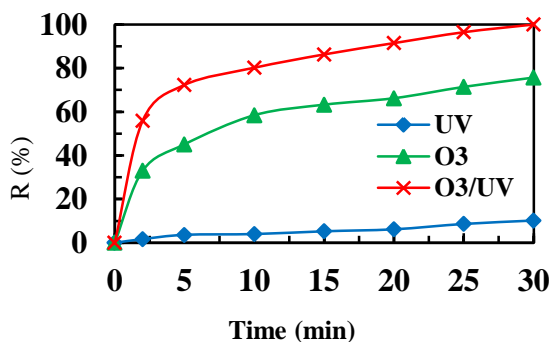
در این پیلوت از یک ژنراتور ازون با مدل Ozomatic LAB802 که قابلیت تولید بیش از ۱۲ گرم بر ساعت ازون را دارا است، جهت تولید ازون استفاده شد. گاز ورودی به‌عنوان خوراک، اکسیژن خالص است که توسط یک کپسول اکسیژن تأمین می‌شود.

یافته‌ها و بحث

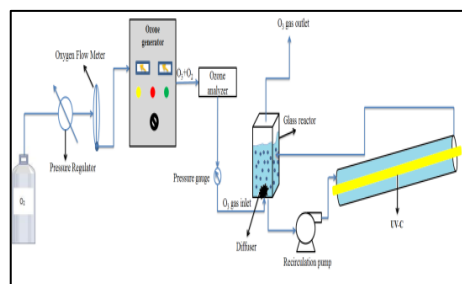
- بررسی و تحلیل تأثیر پارامترها بر روی مقدار حذف آموکسی‌سیلین:

- بررسی تأثیر نوع فرآیند بر روی درصد حذف:

در این قسمت، انواع فرآیند تحت شرایط آزمایش قرار گرفتند. مقدار متوسط pH اولیه نمونه‌های مزبور در حدود ۱۰ بوده است. غلظت آموکسی‌سیلین، ۵mg/L انتخاب شد. جریان گاز حاوی ازون با دبی ۵L/min، به سیستم تزریق شد. مدت زمان فرآیند ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شد که در طول این مدت، طی بازه‌های زمانی مختلف نمونه‌برداری انجام گرفت.



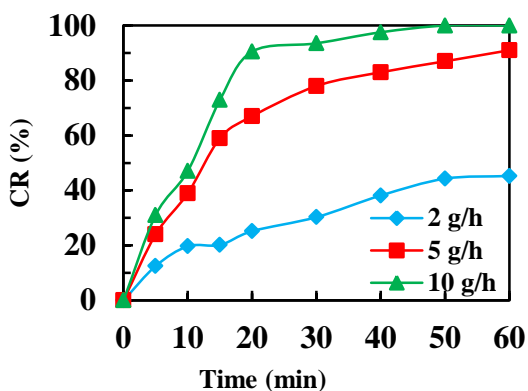
شکل ۶: تغییرات انواع فرآیندها به‌صورت تابعی از زمان واکنش بر حسب درصد حذف. مقدار pH اولیه در حدود ۱۰، غلظت آموکسی‌سیلین، ۵mg/L، جریان گاز حاوی ازون با دبی ۵L/min، مدت زمان فرآیند ۳۰ دقیقه



شکل ۵: شمای کلی از پیلوت ازون‌زنی

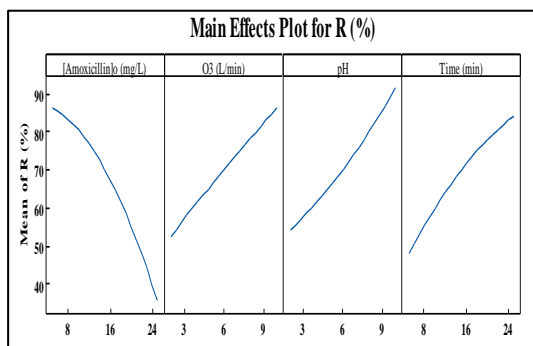
در این پیلوت در ابتدا، پساب وارد راکتوری که گنجایش تقریباً ۵ لیتر پساب را دارد، می‌شود. ازون تولید شده توسط ژنراتور پس از عبور از یک آنالیزکننده غلظت ازون، به‌وسیله دیفیوزر به داخل این راکتور وارد می‌شود. پساب موجود در داخل این راکتور، از پایین برج خارج و دوباره توسط پمپ به داخل راکتور برگشت داده می‌شود. میزان ازون ورودی از طریق اندازه‌گیری میزان دبی گاز ورودی (مخلوط اکسیژن و ازون) به سیستم توسط فلومتر موجود روی ژنراتور و نمایشگر غلظت ازون تولیدی به‌دست آمد.

- تاثیر میزان ازن ورودی بر روی درصد حذف: در دبی ازون ورودی ۲ و ۵ و ۱۰ تحت شرایط آزمایش قرار گرفت. مقدار pH در حدود ۱۰ بوده است و فرآیند مورد استفاده O₃/UV بود. مدت زمان فرآیند ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شد که در طول این مدت طی بازه های زمانی مختلف نمونه برداری انجام گرفت.



شکل ۹: تاثیر اوزن ورودی

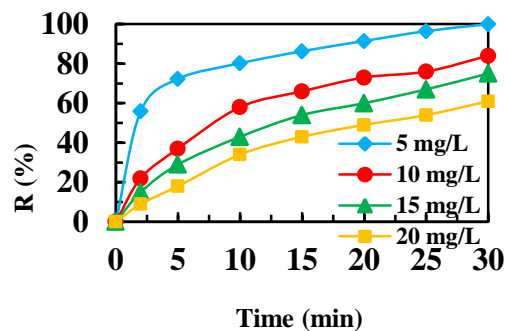
- بررسی و تحلیل تأثیر انفرادی و متقابل پارامترها بر روی درصد حذف، بر اساس مدل RSM در این بخش، راندمان حذف آموکسی سیلین فرآیند به عنوان پاسخ، وارد محاسبات می شود؛ سپس با به کارگیری روند مطرح شده در بخش قبل، نتایج به دست آمده تحلیل خواهد شد.



شکل ۱۰: تاثیر انفرادی پارامترها

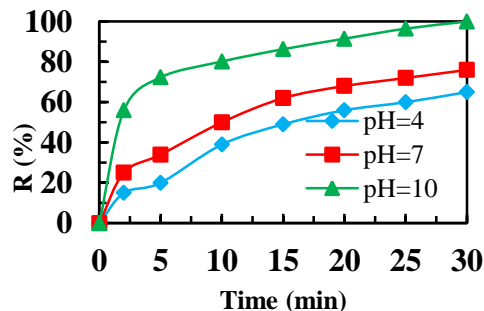
چنان که مشاهده می شود با افزایش مواد اکسنده در فرآیند (ازن و پرتو فرابنفش)، میزان تخریب آموکسی سیلین افزایش یافته و راندمان حذف افزایش پیدا می کند.

- بررسی اثر غلظت اولیه بر روی درصد حذف نهایی در این قسمت، پساب هایی با آموکسی سیلین اولیه ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم بر لیتر تحت شرایط آزمایش قرار گرفتند.



شکل ۷: تاثیر غلظت بر فرآیند

- بررسی تأثیر pH اولیه بر روی درصد حذف: در این قسمت، پسایی با غلظت اولیه ۵ میلی گرم بر لیتر، در pH های ۴، ۷، ۱۰ تحت شرایط آزمایش قرار گرفت. جریان گاز حاوی ازن با دبی ۵ L/min، به سیستم تزریق شد. فرآیندی که برای بررسی این پارامتر استفاده شده است، فرآیند تلفیقی O₃/UV بوده است. مدت زمان فرآیند ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شد که در طول این مدت، طی بازه های زمانی مختلف نمونه برداری انجام گرفت.



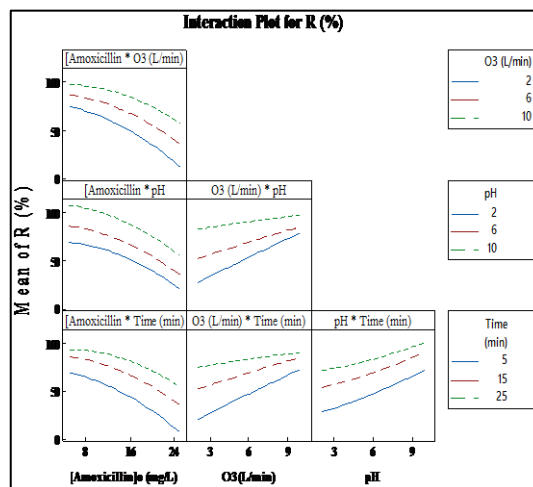
شکل ۸: تاثیر PH بر فرآیند

نسبت به دی‌های پایین، از راندمان حذف مطلوب‌تری برخوردار خواهد بود.

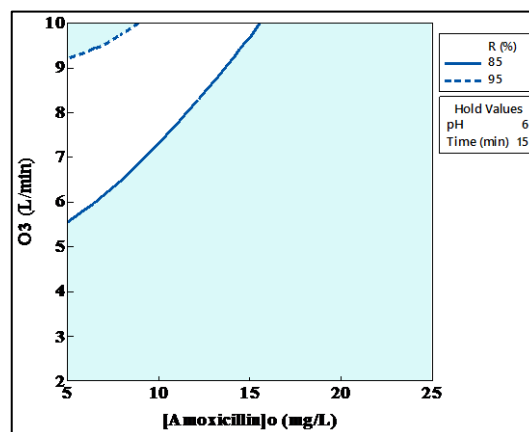
- غلظت آموکسی سیلین و زمان واکنش، بیش‌ترین تأثیر را بر روی مقدار درصد حذف آموکسی سیلین دارد.

منابع

- [1] Mitchell, J., Jollow, D., Potter, W., Davis, D., Gillette, J., Brodie, B., 1973, Amoxicillin-induced hepatic necrosis. I. Role of drug metabolism, *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 187: 185-194.
- [2] Dinis, T.C., Madeira, V.M., Almeida, L.M., 1994, Action of phenolic derivatives (Amoxicillin, salicylate, and 5-aminosalicylate) as inhibitors of membrane lipid peroxidation and as peroxy radical scavengers, *Archives of biochemistry and biophysics*, 315: 161-169.
- [3] Clements, J., Heading, R., Nimmo, W., Prescott, L., 1978, Kinetics of Amoxicillin absorption and gastric emptying in man, *Clinical pharmacology and therapeutics*, 24: 420-431.
- [4] Davis, D. C., Potter, W. Z., Jollow, D. J., Mitchell, J. R., (1974), Species differences in hepatic glutathione depletion, covalent binding and hepatic necrosis after Amoxicillin, *Life Sciences*, 14: 2099-2109.
- [5] Martinez-Huitle C. A., Brillas, E., 2009, Decontamination of wastewaters containing synthetic Amoxicillin by electrochemical methods: A general review, *Appl. Catal. B-Environ*, 87: 105-145.
- [6] Rangnekar D. W., Tagdiwala P. V., 1987, Synthesis of Amoxicillin from 6-amino-2-methoxy-quinoxaline and their use as disperse dyes for polyester fibres, *Dyes Pigments*, 8: 151-156.
- [7] <http://chemicaland21.com/specialtychem/finechem/METANIL%20YELLOW.htm>, 2011/12/10.
- [8] Alves de Lima R. O., Bazo A. P., Salvadori D. M. F., Rech C. M., de Palma Oliveira D., de Aragao Umbuzeiro G., 2007, Mutagenic and carcinogenic potential of a textile Amoxicillin processing plant effluent that impacts a drinking water source, *Mutat. Res. Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.*, 626: 53-60.
- [9] Daneshvar, N., Sorkhabi, H. A., Kasiri M. B., 2004, Degradation of Amoxicillin by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections, *J. Hazard. Mater*, 112: 55-62.
- [10] Aleboyeh, A., Daneshvar, N., Kasiri, M. B., 2008, Optimization of Amoxicillin removal by electrocoagulation batch process with response surface methodology, *Chem. Eng. Process.*, 47: 827-832.
- [11] Turabik, M., 2008, Adsorption of Amoxicillin from single and binary component systems onto bentonite: Simultaneous analysis of Amoxicillin by first order derivative spectrophotometric analysis method, *J. Hazard. Mater.*, 158: 52-64.
- [12] Gozmen, B., Turabik, M., Hesenov, A., 2009, Photocatalytic degradation of Amoxicillin in single and binary mixture by UV/TiO₂/periodate system, *J. Hazard. Mater.*, 164: 1487-1495.



شکل ۱۱: تأثیر متقابل پارامترها



شکل ۱۲: شرایط بهینه آزمایش ارائه شده توسط نرم افزار MINITAB

نتیجه‌گیری

- ماده آلاینده با روش پرتو فرابنفش نیز تخریب شد، ولی سرعت تخریب خیلی کم‌تر از فرآیند ازن بود.
- نتایج حاصل از ارزیابی pH اولیه پساب، بر روی مقدار حذف آموکسی سیلین، نشان می‌دهد فرآیند O₃/UV در pH های قلبایی درصد حذف بالاتری نسبت به pH های اسیدی دارد.
- نتایج حاصل از ارزیابی میزان ازن ورودی، بر روی مقدار حذف آموکسی سیلین، نشان می‌دهد که ازن با دی‌ی بالا

- [13] Dionne, R. A., Snyder, J., Hargreaves, K. M., 1994, Analgesic efficacy of flurbiprofen in comparison with Amoxicillin, Amoxicillin plus codeine, and placebo after impacted third molar removal, *Journal of oral and maxillofacial surgery*, 52: 919-924.
- [14] Lew, A. H., 1991, Quintanilha, Effects of endurance training and exercise on tissue antioxidative capacity and Amoxicillin detoxification, *European journal of drug metabolism and pharmacokinetics*, 16: 59-68.
- [15] Lu, J., Huang, Q., Mao, L., 2009, Removal of Amoxicillin using enzyme-mediated oxidative coupling processes: I. Reaction rates and pathways, *Environmental science & technology*, 43: 7062-7067.
- [16] Mitchell, J., Jollow, D., Potter, W., Gillette, J., Brodie, B., 1973, Amoxicillin-induced hepatic necrosis. IV. Protective role of glutathione, *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 187: 211-217.
- [17] Nakamura, T., Oida, Y., Matsumoto, K., Kawasaki, N., Tanada, S., 2002, Inhibitory effect of sorbitol on Amoxicillin adsorption by activated carbon, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 37: 905-912.
- [18] Schenker, S., Speeg, K., Jr, Perez, A., Finch, J., 2001, The effects of food restriction in man on hepatic metabolism of Amoxicillin, *Clinical Nutrition*, 20: 145-150.
- [19] Shariati, F. P., Mehrnia, M. R., Salmasi, B. M., Heran, M., 2010, Wisniewski, C., Sarrafzadeh, M.H., Membrane bioreactor for treatment of pharmaceutical wastewater containing Amoxicillin, *Desalination*, 250: 798-800.
- [20] Jan, D., Raghavan, S., 1994, Adsorption of Metanil Yellow on a positively charge-modified nylon 66 membrane. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects*, 92: 1-7.
- [21] Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., 2010, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Hazard. Mater.*, 177: 70-80.