Archive of SID

مقاله پژوهشی
مجله دانشگاه علوم پزشکی رفسنجان
دوره ۱۵، تیر ۱۳۹۵، ۳۱۸-۳۰۷

بررسی تجزیه فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین با استفاده از نانوذرات اکسید مس (CuO/UV) در محیط‌های آبی

فردوس کرد مصطفی‌پور[۱]، ادریس بذرافشان[۲]، داود بلارک[۳]، ناهید خوشنام‌وند[۴]

دریافت مقاله: ۹٤/۱۱/۱۷ ارسال مقاله به نویسنده جهت اصلاح: ۹۵/۲/۱ دریافت اصلاحیه از نویسنده: ۹۵/۲/۱۸ پذیرش مقاله: ۹۵/۲/۲٦

چکیده

زمینه و هدف: آلودگی آب در منابع سطحی و زیرزمینی می‌تواند مشکلاتی برای سلامتی انسان ایجاد نماید، در این میان، آنتی‌بیوتیک‌ها بدلیل مقاومت باکتریایی از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند، به طوری که حتی در غلظت‌های کم منجر به مقاومت دارویی می‌شوند. یکی از این آنتی‌بیوتیک‌ها سیپروفلوکساسین می‌باشد که تا کنون روش‌های مختلفی برای حذف آن بکار گرفته شده است. از این رو، هدف از این پژوهش، بررسی راندمان حذف سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی با استفاده از فرایند فتوکاتالیستی نانوذره اکسید مس بود.

مواد و روش‌ها: این مطالعه آزمایشگاهی در راکتوری با سیستم ناپیوسته انجام گرفت. تأثیر پارامترهایی مانند pH محلول (۱۱-۳)، دوز نانوذره (۰/۰۱-۰/۱گرم در لیتر)، زمان واکنش (۱۲۰-۱۵ دقیقه)، غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک (۱۰-۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر) و توان لامپ (۸ وات) مورد بررسی قرار گرفت. غلظت آنتی‌بیوتیک با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری (LUV-100A) در حداکثر طول موج ۲۷۶ نانومتر مورد سنجش قرار گرفت.

یافته‌ها: مقادیر بهینه برای pH و دوز نانوذره اکسید مس، به ترتیب ۷ و ۰/۰۷ گرم در لیتر بدست آمد. در این مطالعه با افزایش غلظت ورودی آنتی‌بیوتیک در زمان بهینه ۶۰ دقیقه راندمان حذف سیپروفلوکساسین کاهش پیدا کرد؛ به طوری که تحت شرایط بهینه غلظت، راندمان حذف برابر با ۷۳٪ بدست آمد.

نتیجه‌گیری: نتایج حاصل نشان داد که فرایند فتوکاتالیستی نانوذره اکسید مس می‌تواند به‌عنوان یک روش مؤثر و کارآمد در حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی بکار گرفته شود.

واژه‌های کلیدی: تجزیه فتوکاتالیستی، سیپروفلوکساسین، نانوذره اکسید مس، آنتی‌بیوتیک

۱- دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات ارتقا سلامت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان،زاهدان، ایران
۲- استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات ارتقا سلامت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان،زاهدان، ایران
۳- مربی گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران
۴- (نویسنده مسئول)، کارشناس ارشد گروه بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران
تلفن : ۰۵۴-۳۳۴۲۵۷۱۵۰، دورنگار :۰۵۴-۳۳۴۲۵۷۳۷، پست الکترونیکی: Nahidkhoshnam92@gmail.com

www.SID.ir

Archive of SID

مقدمه

آلودگی آب در منابع سطحی و زیرزمینی می‌تواند مشکلاتی برای سلامتی انسان ایجاد نماید. آلودگی بطور عمده از طریق فعالیت‌های انسانی و فرایندهای تولیدی در کارخانجات وارد محیط زیست می‌شوند. یکی از این آلاینده‌ها، آنتی‌بیوتیک‌ها هستند که به دلیل مصارف بالای آنها در درمان انسان و دام، جایگاه ویژه‌ای دارند [۱].

با توجه به کمبود آب و بروز مشکلات زیست‌محیطی که در نتیجه تخلیه فاضلاب‌ها و پساب‌ها به آب‌های پذیرنده ایجاد شده است، تصفیه فاضلاب و بررسی امکان استفاده مجدد از آن مورد توجه قرار گرفته است. این عملیات با استفاده از فرایندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی انجام می‌شود و تا حصول کیفیت پساب خروجی به سطح استانداردهای موجود ادامه می‌یابد [۲]. برآورد شده است که مصرف آنتی‌بیوتیک‌ها در جهان بین ۱۰۰۰۰۰ تا۳۰۰۰۰۰ تن است. آنتی‌بیوتیک‌ها پس از مصرف، به‌طور کامل در بدن متابولیزه نمی‌شوند و ۳۰ تا ۹۰٪ آن‌ها پس از دفع به‌صورت فعال باقی می‌مانند. از این رو سالانه در بهترین شرایط ۳۰۰۰ تن و در بدترین شرایط ۱۸۰۰۰۰ تن آنتی‌بیوتیک فعال وارد محیط زیست می‌شود [۳].

استاندارد قابل قبول سازمان حفاظت محیط زیست برای حضور آنتی‌بیوتیک‌ها در پساب ۱ میلی‌گرم برلیتر می‌باشد [۴]. فلوروکینولون‌ها دستهٔ مهمی از آنتی‌بیوتیک‌های غیر قابل تجزیه هستند که برای انسان و حیوان کاربرد دارند [۵]. سیپروفلوکساسین یکی از آنتی‌بیوتیک‌های کلاس فلورکینولون است که به صورت گسترده در درمان عفونت، مخصوصاً عفونت‌های دستگاه ادراری، تنفسی و گوارشی، با عملکردی خوب، بکار می‌روند [۶-۷]. روش‌هایی که برای حذف سیپروفلوکساسین و دیگر آنتی‌بیوتیک‌ها تاکنون بکار گرفته شده است شامل: غشاهای جداسازی [۸] ازناسیون [۹] نانوفیلتراسیون [۱۰] اکسیداسیون [۱۱] تجزیه فتوکاتالیستی [۱۲] و جذب [۱۳] می‌باشد. یکی از این روش‌های مهم جذب است [۱۴]. تحقیقات نشان می‌دهد که حذف به روش‌های فیزیکی از راندمان کافی در حذف آنتی‌بیوتیک‌ها برخوردار نمی‌باشد و تصفیه به روش‌های شیمیایی هم منجر به تولید محصولات جانبی مضر می‌شود [۱۵]. از این رو فرایندهای فتوکاتالیستی یک ابزار مناسب برای تجزیه و حذف سیپروفلوکساسین می‌باشد. مطالعات اخیر حاکی از راندمان بالای تجزیه فتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین را با نیمه‌رساناهایی مانند Tio_2-ZnO, بوده است [۱۶]. در اکسیداسیون پیشرفته با فناوری فتوکاتالیتیکی، از یک نیمه‌هادی نظیر CuO برای برانگیختگی نوری الکترون‌های باند ظرفیت به باند هدایت تحت تأثیر اشعه UV استفاده می‌شود. این الکترون‌های برانگیخته و منتقل‌شده به باند هدایت به همراه حفره‌های مثبت ایجادشده در باند ظرفیت کاتالیست، برای تولید رادیکال هیدروکسیل مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۵].

فرایندهای فتوکاتالیستی جزو فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از اکسیدهای فلزی است که در سال‌های اخیر برای حذف آلاینده‌های آلی و عوامل میکروبی، به دلیل مشکلات زیست محیطی کم آن، مورد توجه ویژه قرار گرفته است. مکانیسم این فرایند شامل تابش اشعه فرابنفش به ماده نیمه‌هادی و متعاقب آن، برانگیختگی الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت است و

www.SID.ir

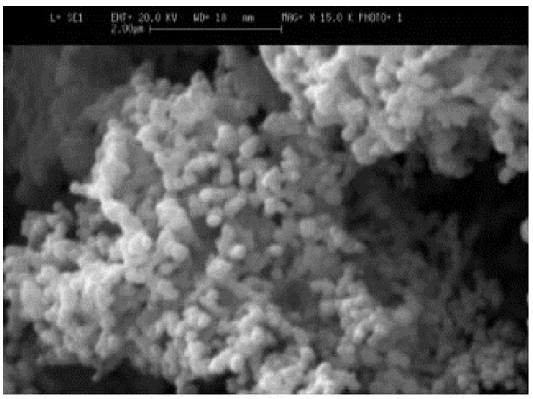
Archive of SID

این برانگیختگی الکترون باعث تولید رادیکال هیدروکسیل در محیط‌های آبی می‌شود [۱۷]. از میان اکسیدهای فلزی، استفاده از نانوذرات اکسید مس بخاطر دارا بودن سطح مؤثر وسیع و تأثیر بیشتر اندازه کوانتومی‌آن نسبت به توده‌های مس، به‌عنوان کاتالیزور با راندمان بالا از سال ۱۹۹۰ مورد توجه بوده است [۱۸]. از این‌رو، هدف از این مطالعه تعیین تجزیه فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین با استفاده از نانوذرات اکسید مس و (CuO/UV) در محیط‌های آبی بود.

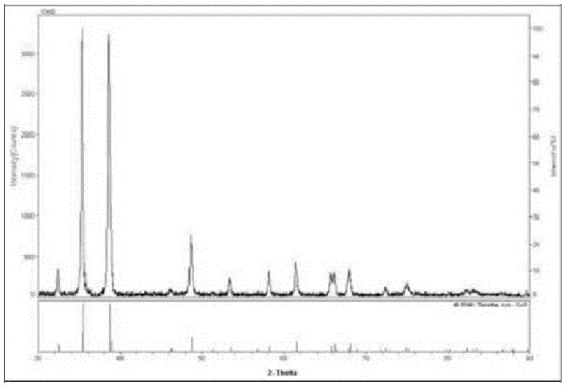
مواد و روش‌ها

این مطالعه آزمایشگاهی در یک راکتور ناپیوسته در دانشکده بهداشت زاهدان در سال ۱۳۹۴ بر روی غلظت‌های مختلفی از محلول سنتتیک حاوی آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین انجام گرفت.

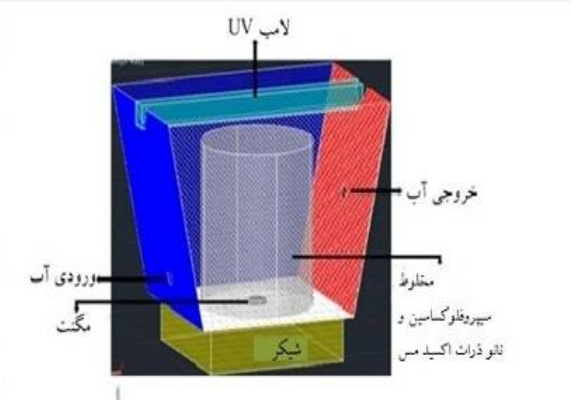
جهت ساختن محلول سنتتیک از نمک آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین ($C_{17}H_{18}FO_3N_3$) با درجه خلوص ۹۸٪ محصول شرکت سیگما آلدریچ آمریکا درون آب مقطر استفاده گردید. محلول ذخیرهٔ (stock) سیپروفلوکساسین با غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به صورت هفتگی تهیه و در تاریکی و در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری گردید. برای ساخت سایر غلظت‌ها (۱۰- ۲۵ -۵۰- ۱۰۰ -۱۵۰ - ۲۰۰ میلی گرم در لیتر) از محلول استوک، از نسبت‌های مناسب رقیق‌سازی و برای تنظیم pH از اسیدکلریدریک و سود ۰/۱ نرمال ساخت شرکت Merck آلمان استفاده شد. نانوذرات اکسید مس نیز با سایز ۸۰-۵۰ نانومتر با خلوص ۹۹ ٪ با مورفولوژی کروی و رنگ سیاه محصول شرکت سیگما به‌همراه تصاویر زیر خریداری شد.



شکل ۱- SEM نانوذره CuO



شکل ۲- طیف XRD نانوذره CuO



شکل۳- شماتیک رآکتور

جهت انجام فرایند فتوکاتالیستی و تأثیر توأمان اشعه فرابنفش و نانوذرات اکسید مس از راکتور شیشه‌ای (شکل

www.SID.ir

Archive of SID

۳)، بر اساس مطالعات مشابه [۱۹]، استفاده شد که مطابق شکل، راکتور از دو قسمت تشکیل شده است:

۱- محفظه اصلی (محفظه واکنش) که دارای حجم مفیدی برابر ۵۰۰ میلی‌لیتر بود که کل مراحل آزمایش در آن انجام گرفت.

۲- محفظه ثانویه به حجم ۳ لیتر که محفظه اصلی را در بر گرفته و برای کاهش دمای حاصل از تابش UV، جریان مداوم آب در آن برقرار بود. منبع تابش، لامپ فرابنفش (LU 100A) با پوشش کوارتزی بود که مستقیماً در بالای محفظه واکنش قرار داده شده بود. کل این سیستم برای جلوگیری از بازتابش، در داخل فویل آلومینیومی‌پیچیده شده بود.

به منظور تعیین اثر پارامترهای مؤثر بر راندمان حذف سیپروفلوکساسین مانند مدت زمان واکنش، دوز نانوذره اکسید مس و غلظت اولیه سیپروفلوکساسین، آزمایش‌ها به صورت تلفیقی (اشعه لامپ UV + اکسید مس) انجام گرفت. بررسی متغیرهای زمان تماس (۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵، ۹۰، ۱۲۰) دقیقه، غلظت نانوذرات اکسید مس (CuO) (۰/۰۱ – ۰/۰۳ – ۰/۰۵ – ۰/۰۷ - ۰/۰۹ و۰/۱) گرم و pH (۳ ، ۵ ، ۷ ، ۹ ، ۱۱)، [۲۰] و غلظت مختلف از آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین (۱۰، ۲۵ ، ۵۰ ، ۱۰۰ ، ۱۵۰ ، ۲۰۰) میلی‌گرم بر لیتر و شدت تابش (۸) وات انجام شد و در طول موج ۲۷۶ به‌عنوان حداکثر طول موج راندمان حذف مورد سنجش قرار گرفت.

جهت تعیین pH بهینه از دستگاه pH متر مدل MTT 65 ساخت کشور ایران استفاده شد. با ثابت نگهداشتن متغیرهای تأثیرگذار بر حذف از جمله دوز نانوذره، زمان تماس و غلظت آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین، نمونه ذخیره با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر از آنتی‌بیوتیک تهیه و داخل بشر ریخته شد. سپس نانوذره اکسید مس توزین و به نمونه اضافه گردید و در معرض پرتوUV در مدت زمان مشخص (۶۰ دقیقه) درون راکتور قرار گرفت. در انتهای زمان تماس، نمونه برداشته شد و پس از عبور از فیلتر سرنگی ۰/۲ میکرومتر، جذب آن در دستگاه اسپکتروفتومتر، مدل LUV – 100A ساخت کشور امریکا، قرائت گردید. و نقطه‌ای که بالاترین راندمان حذف را داشت، به‌عنوان نقطه بهینه انتخاب شد و دیگر پارامترها نیز با توجه pH بهینه سنجیده شدند.

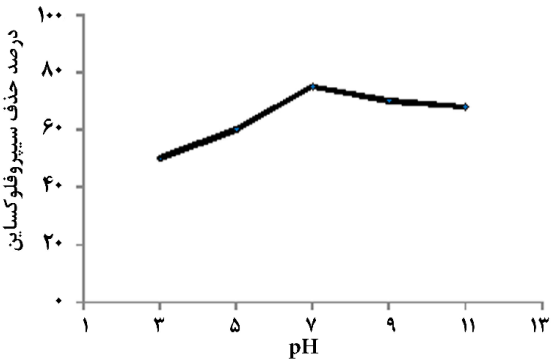
به منظور بررسی سینتیک تجزیه فتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین در فرایند UV/ CuO، آزمایش‌ها در شرایط بهینه (غلظت ۰/۰۵ گرم در لیتر CuO، زمان تماس ۶۰ دقیقه و pH معادل ۷) انجام شد. تمام داده‌های آزمایش با استفاده از نرم افزار Excel نسخه ۲۰۱۰ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

نتایج

نتایج حاصل از تأثیر pH بر میزان حذف سیپروفلوکساسین در نمودار ۱ نشان داده شده است. با افزایش pH از ۳ تا ۷، میزان حذف سیپروفلوکساسین افزایش یافت؛ درحالی‌که در pHهای بالاتر از ۷، از راندمان حذف سیپروفلوکساسین کاسته شد. بنابراین pH برابر ۷ به‌عنوان pH بهینه انتخاب شد که در این pH میزان حذف سیپروفلوکساسین ۷۳٪ بود.

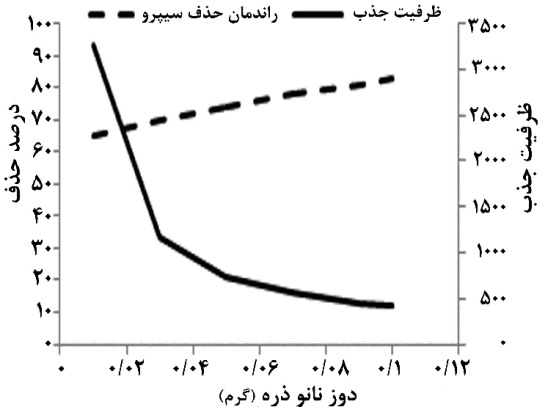
www.SID.ir

Archive of SID



نمودار ۱- اثرpHهای مختلف بر حذف سیپروفلوکساسین (لامپ ۸ وات، غلظت سیپروفلوکساسین ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، دوز نانوذره ۰/۰۵ گرم، زمان تماس ۶۰ دقیقه)

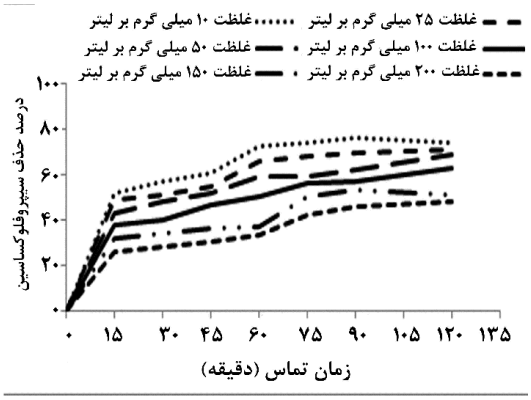
پس از تعیین pH بهینه، غلظت دوز بهینه نانوذره مورد سنجش قرار گرفت که نتایج آن در نمودار ۲ آمده است که مشاهده شد با افزایش دوز نانوذره از ۰/۰۱ تا ۰/۰۷ گرم، بالاترین راندمان حذف سیپروفلوکساسین اتفاق افتاد و افزایش بیشتر از دوز ۰/۰۷ گرم تأثیر چندانی بر حذف آنتی‌بیوتیک نداشت.



نمودار ۲- تأثیر غلظت‌های مختلف دوز نانوذره اکسید مس بر حذف سیپروفلوکساسین (لامپ ۸ وات، pH ۷، غلظت ثابت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر سیپروفلوکساسین و زمان تماس ثابت ۶۰ دقیقه)

با استفاده از pH بهینه و نانوذره بهینه بدست آمده از مراحل قبل، و متغیر گرفتن زمان تماس، مشاهده شد که در زمان تماس ۶۰ دقیقه، بالاترین راندمان حذف آنتی‌بیوتیک اتفاق می‌افتد و افزایش زمان تماس به بیش از آن، تأثیر چندانی بر حذف آنتی‌بیوتیک ندارد و در نتیجه زمان تماس ۶۰ دقیقه به‌عنوان زمان بهینه واکنش انتخاب شد.

در مرحله پایانی نیز با ثابت در نظرگرفتن متغیرهای pH، دوز نانوذره و زمان تماس بهینه تعیین‌شده در مراحل قبل، میزان غلظت بهینه آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین به‌دست آمد که نتایج آن در نمودار ۳ خلاصه شده است. مطابق نمودار، بالاترین راندمان حذف در غلظت ۱۰ و کمترین راندمان حذف در غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر بدست آمد؛ یعنی با افزایش غلظت ورودی آنتی‌بیوتیک، راندمان حذف آن کاهش پیدا می‌کرد.



نمودار ۳- اثر تغییرات زمان تماس و غلظت‌های مختلف آنتی‌بیوتیک بر درصد حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین (شدت لامپ۸ وات و دوز نانوذره بهینه ۰/۰۷ گرم وpH بهینه ۷)

بر اساس مطالعات انجام شده، معمولا برای توصیف تجزیه فتوکاتالیستی ترکیبات آلی مختلف به ویژه آنتی‌بیوتیک‌ها از سینتیک تجزیه استفاده می‌شود [۲۱]. در این مطالعه نیز از مدل فوق برای توصیف تجزیه فتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین استفاده شد و نشان داد

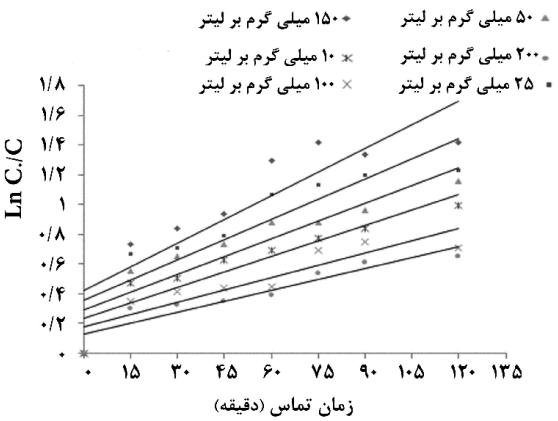
www.SID.ir

Archive of SID

که از سنتیک معادله درجه اول کاذب پیروی می‌کند. نتایج محاسبات در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- پارامترهای سینتیک درجه اول تجزیه سیپروفلوکساسین

R^2	شیب خط K	غلظت ورودی mg/l
R=۰/۷۶۵۸	۱/۰۶×۱۰$^{-۲}$	۱۰
R=۰/۷۸۶۵	۰/۹۱×۱۰$^{-۲}$	۲۵
R=۰/۸۲۷۳	۰/۷۹×۱۰$^{-۲}$	۵۰
R=۰/۸۵۷۱	۰/۷×۱۰$^{-۲}$	۱۰۰
R=۰/۸۱۱۷	۰/۵۵×۱۰$^{-۲}$	۱۵۰
R=۰/۸۷۸۲	۰/۴۹×۱۰$^{-۲}$	۲۰۰



نمودار ٤- منحنی سینتیک تجزیه سیپروفلوکساسین

بحث

یکی از عوامل تأثیرگذار بر فرایندهای شیمیایی، به‌ویژه فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، pH محلول می‌باشد. سرعت واکنش‌های شیمیایی وابسته به pH بوده و به‌صورت مستقیم یا غیرمستقیم بر روند فرایند تأثیرگذار است. در فرایند اکسیداسیون پیشرفته (AOP)، تغییرات pH از طریق تولید رادیکال‌های متنوع بر میزان اکسیداسیون تأثیر می‌گذارد [۲۲]. تغییرات pH محلول منجر به شارژ مثبت یا منفی نانوذرات شده و در نتیجه، بر عملکرد تجزیه‌ای نانوذرات تأثیر می‌گذارد [۲۳]. ماهیت آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین در محیط، تحت تأثیر pH می‌باشد: در pHهای اسیدی کمتر از ۵/۵ سیپروفلوکساسین به‌صورت پروتونه می‌باشد و بنابراین فرم غالب کاتیون‌ها هستند؛ در pHهای نسبتاً خنثی بین ۵/۵ تا ۷/۷، هیدروژن از گروه کربوکسیل جدا می‌شود و فرم زویترونیک (یون دو قطبی) غالب می‌شود؛ در محلول‌های با pH بیشتر از ۷/۷، پروتون را از دست می‌دهد و شکل آنیونیک سیپروفلوکساسین غالب می‌شود [۲۴]. حضور اتم فلوئور در ترکیب این آنتی‌بیوتیک‌ها باعث ثبات و پایداری آنها شده است [۲۵]. مطالعات نشان داده است که کاهش و افزایش راندمان حذف سیپروفلوکساسین در pHهای اسیدی و قلیایی را می‌توان به دو پارامتر pK_a و pH_{ZPC} نسبت داد. میزان pKa برای سیپروفلوکساسین ۵/۷ و میزان pH_{ZPC} نانوذرات اکسید مس برابر با ۹/۴ می‌باشد [۲۶- ۲۴]؛ به عبارتی می‌توان گفت سیپروفلوکساسین در pH کمتر از ۵/۷ و نانوذرات اکسید مس در pH کمتر از ۹/۴ دارای بار مثبت و در بالاتر از این مقادیر دارای بار منفی و در نزدیکی و خود این مقادیر بدون بار می‌باشند. از این‌رو، در pHهای کمتر از۵/۷ و بالاتر از ۹/۴ و در نزدیکی‌های آن‌ها، از تمایل دو ماده سیپروفلوکساسین و نانوذرات اکسید مس به دلیل خنثی بودن بار سطحی یکی از این دو ماده نسبت به یکدیگر کاسته شده که باعث کاهش راندمان حذف می‌گردد. هم‌چنین، بین این دو pH، راندمان حذف افزایش می‌یابد [۲۷].

Bobu و همکاران به این نتیجه رسیدند که افزایش بیش از اندازهٔ pH هم باعث افزایش تشکیل یون‌های HO_2^-

www.SID.ir

Archive of SID

و مصرف رادیکال‌های OH به‌وسیلهٔ یون‌های کربنات و بیکربنات می‌شود [۲۸].

Rahmani و همکاران در مطالعهٔ فرایند ازن‌زنی به همراه کلسیم پراکساید در حذف سیپروفلوکساسین از محیط‌های آبی، pH بهینه را ۳ به دست آوردند که دلیل pH ۳ را ثبات و انحلال‌پذیری بیشتر کلسیم پراکساید در pH پایین بیان کردند. در pH پایین، کلسیم پراکساید با یون‌های هیدروژن واکنش می‌دهد و باعث تولید هیدروژن پراکساید می‌شود و لذا منجر به راندمان بالای حذف آنتی‌بیوتیک می‌شود [۲۰].

نتایج این مطالعه نشان داد که با افزایش دوز نانوذره راندمان حذف کاهش می‌یابد. شاید این کاهش کارایی، در پی افزایش بیش از حد مناسب دوز نانوذره، به دلیل کدورت ایجادشده در محلول توسط خوشه‌های کاتالیست باشد که موجب کاهش نفوذ پرتو و افزایش اثر پراکنندگی UV و همچنین افزایش مسیر طی شده توسط فوتون‌های نوری و کاهش سطح کل قابل تحریک می‌باشد [۲۹]. Kermani و همکاران در مطالعه و کینتیک تجزیه مترونیدازول توسط فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری در حضور نانوذرات اکسید منیزیم به این نتیجه رسیدند که با افزایش کاتالیست تا حدود ۳ گرم در لیتر راندمان حذف به حدود ۹۸ درصد می‌رسد و افزایش بیشتر کاتالیست تا حدود ۴ گرم در لیتر تأثیر چندانی در راندمان حذف نمی‌گذارد [۳۰].

کوتاه بودن زمان فاکتوری است که از نظر هزینه و انرژی تأثیر قابل ملاحظه‌ای روی عملکرد فرایند دارد. لذا انتخاب زمان تماس ۶۰ دقیقه به‌عنوان زمان تماس بهینه معقول به‌نظر می‌رسد. همچنین زمان تماس کافی برای تولید رادیکال فعال هیدروکسیل و ایجاد فرصت کافی برای واکنش و حمله رادیکال هیدروکسیل به مولکول‌های آنتی‌بیوتیک را فراهم می‌نماید. نتایج مطالعه حاضر نشان داد که با افزایش زمان تماس، راندمان حذف سیپروفلوکساسین نیز افزایش چشمگیری می‌یابد. دلیل افزایش در راندمان حذف در زمان‌های اولیه واکنش، ایجاد حفره و خوردگی بیشتر در سطح نانوذره و در نتیجه افزایش سطح مقطع جذب و کارایی حذف است [۳۱]. با افزایش میزان دوز کاتالیزور، خود کاتالیزور باعث جلوگیری از تولید رادیکال هیدروکسیل و حتی مصرف رادیکال هیدروکسیل‌های تولیدی می‌شود؛ یعنی با افزایش میزان دوز کاتالیزور، کاتالیزور به‌عنوان جاذب عمل می‌کند و باعث افزایش میزان جذب فیزیکی آنتی‌بیوتیک بر روی سطح کاتالیزور می‌گردد [۳۲].

با افزایش غلظت آنتی‌بیوتیک، راندمان حذف کاهش می‌یابد. دلیل این کار شاید این باشد که افزایش غلظت آنتی‌بیوتیک به معنی افزایش ماده تحت تابش است که اولاً نیاز به زمان بیشتری برای انجام فرایند تجزیه دارد و ثانیاً ماده به‌عنوان فیلتر عمل می‌کند و باعث کاهش نفوذ تابش اشعه UV می‌شود. در نتیجه، روند افزایش سرعت فرایند با روند افزایش غلظت آنتی‌بیوتیک دو نقطهٔ مقابل هم قرار می‌گیرند [۳۳].

با توجه به یکسان بودن سایر پارامترها، کاهش راندمان در مقابل افزایش غلظت را می‌توان بدین صورت توجیه کرد که نظر به اینکه در تمامی‌غلظت‌ها، سایر پارامترهای مورد نظر یکسان می‌باشند، بنابراین حذف آنتی‌بیوتیک در غلظت‌های کمتر، بیشتر خواهد بود. دلیل دیگر برای توجیه این پدیده این است که با افزایش غلظت

www.SID.ir

Archive of SID

آنتی‌بیوتیک، پرتو تابیده‌شده به‌وسیله مولکول‌های آنتی‌بیوتیک جذب می‌شود و به سطح کاتالیست نمی‌رسد و در نتیجهٔ عدم تحریک همه ذرات کاتالیست، راندمان نیز تا حد قابل‌توجهی کاهش می‌یابد [۳]. El Sayed و همکاران در تجزیه فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک مترونیدازول با نانوذرات اکسید مس به این مهم دست یافتند که با افزایش غلظت اولیه آلاینده، راندمان حذف کاهش می‌یابد [۱۹]. در پایان پیشنهاد می‌شود برای به دست آوردن راندمان بالاتر حذف آنتی‌بیوتیک، از زمان ماند بیشتر و دوزهای بالاتر نانوذره استفاده کرد. همچنین بکارگیری نانوذرات اکسید مس در حذف دیگر آنتی‌بیوتیک‌ها و بکارگیری جاذب‌های طبیعی در حذف سیپروفلوکساسین نیز پیشنهاد می‌شود.

نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که فرایند فتوکاتالیستی و نانوذره اکسید مس، در مدت زمان پایین می‌تواند سیپروفلوکساسین را حذف کند؛ به‌طوری که در بهترین شرایط بهینه، میزان حذف سیپروفلوکساسین به ۷۳ درصد رسید. همچنین با افزایش زمان تماس و غلظت نانوذره اکسید مس، کارایی حذف افزایش می‌یابد. لذا این روش می‌تواند به‌عنوان روشی نوین و باصرفه جهت تصفیه محیط‌های آلوده به فاضلاب دارویی مورد استفاده قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

این مقاله برگرفته از نتایج پایان‌نامه دانشجویی ناهید خوشنام‌وند به راهنمایی دکتر فردوس کرد مصطفی‌پور جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد می‌باشد. از دانشگاه علوم پزشکی زاهدان جهت تأمین منابع مالی، و از همه عزیزانی که در نگارش این مقاله همکاری کرده‌اند، تشکر و قدردانی می‌گردد.

References

[1] Jeong J, Song W, Cooper WJ, Jung J, Greaves J. Degradation of tetracycline antibiotics: mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes. *Chemosphere* 2010; 78(5): 533-40.

[2] Hemmati Borji S. Naseri S, Nabizadeh R, Mahvi AH, Javadi AH. Photocatalytic degradation of phenol in Aqueous Solutions by Fe(III)-doped TiO_2/UV Process. *Iran J Health & Environ* 2011; 3(4): 369-80. [Farsi]

[3] Kummerer K. Significance of Antibiotics in environment. *J Antimicro Chemother* 2003; 52(1): 5-7.

[4] FDA, Guidance for Industry for the Submission of an Environmental Assessment in Human Drug Applications and Supplements, Food and Drug Administration, Rockville, USA. 1995.

www.SID.ir

Archive of SID

[5] Andreozzi R, Canterino M, Marotta R, Paxeus N. Antibiotic removal from wastewaters: the ozonation of amoxicillin. *J hazard Mater* 2005; 122(3): 243-50.

[6] 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 Tota Environ* 2014; 472: 800-8.

[7] Wu S, Zhao X, Li Y, Zhao C, Du Q, Sun J, et al. Adsorption of ciprofloxacin onto biocomposite fibers of graphene oxide/calcium alginate. *Chemi Engine J* 2013; 230: 389-95.

[8] Avella A, Delgado LF, Görner T, Albasi C, Galmiche M, De Donato P. Effect of cytostatic drug presence on extracellular polymeric substances formation in municipal wastewater treated by membrane bioreactor. *Bioreso techno* 2010; 101(2): 518-26.

[9] De Witte B, Van Langenhove H, Demeestere K, Saerens K, De Wispelaere P, Dewulf J. Ciprofloxacin ozonation in hospital wastewater treatment plant effluent: Effect of pH and H_2O_2 *Chemosphere* 2010; 78(9):1142-6

[10] Sun SP, Hatton TA, Chung T-S. Hyperbranched polyethyleneimine induced cross-linking of polyamide– imide nanofiltration hollow fiber membranes for effective removal of ciprofloxacin. *Environ Sci Techno* 2011; 45(9): 4003-9

[11] Liao R, Yu Z, Gao N, Peng P. Oxidative transformation of ciprofloxacin in the presence of manganese oxide. *Eco Enviro Sci* 2011; 20(6-7): 1143-6.

[12] Van Doorslaer X, Demeestere K, Heynderickx PM, Van Langenhove H, Dewulf J. UV-A and UV-C induced photolytic and photocatalytic degradation of aqueous ciprofloxacin and moxifloxacin: reaction kinetics and role of adsorption. *Applied Catalysis B: Environmental* 2011; 101(3): 540-7.

[13] Carabineiro S, Thavorn-Amornsri T, Pereira M, Serp P, Figueiredo J. Comparison between activated carbon, carbon xerogel and carbon nanotubes for the adsorption of the antibiotic ciprofloxacin. *Catalysis Today* 2012; 186(1): 29-34.

[14] Zhang C-L, Qiao G-L, Zhao F, Wang Y. Thermodynamic and kinetic parameters of ciprofloxacin adsorption onto modified coal fly ash from aqueous solution. *Molecul Liqu* 2011; 163(1): 53-6.

[15] Shi W, Yan Y, Yan X. Microwave-assisted synthesis of nano-scale BiVO4 photocatalysts and their excellent visible-light-driven photocatalytic activity for the degradation of ciprofloxacin. *Chemi Engine J* 2013; 215: 740-6.

[16] Skoumal M, Cabot P-L, Centellas F, Arias C, Rodríguez RM, Garrido JA, et al. Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe 2+, Cu 2+ and UVA light. *Applied Catalysis B: Environmental* 2006; 66(3): 228-40.

www.SID.ir

Archive of SID

[17] Rezaei A, Masoum Bh, Khataei A, Hashemian S. Effect of UV radiation intensity on photocatalytic removal of E. coli using immobilized ZnO nanoparticles. *Kowsar Medi J* 2009; 14(3); 42-5149-156. [Farsi]

[18] Han W-K, Choi J-W, Hwang G-H, Hong S-J, Lee J-S, Kang S-G. Fabrication of Cu nano particles by direct electrochemical reduction from CuO nano particles. *Applied Surface Science* 2006; 252(8): 2832-8

[19] El-Sayed G, Dessouki H, Jahin H, Ibrahiem S. Photocatalytic Degradation of Metronidazole in Aqueous Solutions by Copper oxide nanoparticles. *J Basic Environ* Sci 2014; 1: 102-10.

[20] Rahmani A, MehrallPour J, SHabanlooA, MajidiS. efficency of ciprofloxacin removal by ozonation process with calcium peroxide from aqueous solutions. *JQUMS* 2015; 19(2): 55-64

[21] Elmolla ES, Chaudhuri M. Photo catalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillinAntibiotics in aqueous solution using UV/TiO_2 and UV/H_2O_2/TiO_2. *Photocatalysis Desalination* 2010; 252(1): 46-52.

[22] Pouran SR, Raman AAA, Daud WMAW. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *J Clean Produc* 2014; 64: 24-35.

[23] Lizama C, Freer J, Baeza J, Mansilla HD. Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO_2 and ZnO suspensions. *Catalysis Today* 2002; 76(2): 235-46.

[24] Avisar D, Lester Y, Mamane H. pH induced polychromatic UV treatment for the removal of a mixture of SMX, OTC and CIP from water. *J Hazard Mater* 2010; 175(1): 1068-74.

[25] Peng H, Pan B, Wu M, Liu Y, Zhang D, Xing B. Adsorption of ofloxacin and norfloxacin on carbon nanotubes: hydrophobicity-and structure-controlled process. *J Hazard Mater* 2012; 233: 89-96.

[26] Mahdavi S, Jalali M, Afkhami A. Removal of heavy metals from aqueous solutions using Fe3O4, ZnO, and CuO nanoparticles. *J Nanopart Res* 2012; 14(8): 1-18. [Farsi]

[27].El-Kemary M, El-Shamy H, El-Mehasseb I. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin drug in water using ZnO nanoparticles. *J Luminesc* 2010; 130; 2331-37.

[28] Bobu M, Yediler A, Siminiceanu I, Schulte-Hostede S. Degradation studies of ciprofloxacin on a pillared iron catalyst. *Applied Catalysis B: Environental* 2008; 83(1): 15-23.

[29] Alimoradzadeh R, Assadi A, Nasseri S, Mehrasbi MR. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol by UV/H_2O_2/NiO process in aqueous solution. *Iranian j environ heal sci & engine* 2012; 9(1): 1-8. [Farsi]

[30] Kermani M, Bahrami Asl F, Farzadkia M, Esrafili A, Salahshur Arian S, Arfaeinia H, et al. degradation efficiency and kinetic studyof metronidazole by catalytic ozonation process in presence of MGO nanoparticles. *Urmia Med J* 2013; 24(10): 839-50. [Farsi]

www.SID.ir

Archive of SID

[31] Tyrovola K, Peroulaki E, Nikolaidis NP. Modeling of arsenic immobilization by zero valent iron. Eur *J Soil Bio*. 2007;43(5):356-67.

[32] Molinari R, Pirillo F ,Loddo V, Palmisano L. Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO_2 and a nanofiltration membrane reactor. *Catalysis Today* 2006; 118(1): 205-13.

[33] Behrouzi-Navid M, Olya M, Monakchian K, editors. Removal of Metronidazole in pharmaceutical industrial effluents by UV/H_2O_2. The 5th national conference and exhibition on environ engine, Tehran, Iran; 2011. [Farsi]

www.SID.ir

Archive of SID

Survey of Photo-catalytic Degradation of Ciprofloxacin Antibiotic Using Copper Oxide Nanoparticles (UV / CuO) in Aqueous Environment

F. Kord Mostafapour[1], E. Bazrafshan[۲], D. Belarak[3], N. Khoshnamvand[4]

Received: 27/01/2016 Sent for Revision: 20/04/2016 Received Revised Manuscript: 07/05/2016 Accepted: 15/05/2016

Background and Objectives: Surface water and groundwater pollution can cause health problems for human. Antibiotics have special importance due to inducing bacterial resistance in a way that even in low concentrations can cause drug resistance. Ciprofloxacin is one of the antibiotics that various remediation methods have been, up to now, applied for. The objective of this study was to investigate ciprofloxacin removal efficiency from aqueous solutions by using CuO nanoparticles photocatalytic process.

Materials and Methods: In this laboratory study, the effects of pH (3-11), nanoparticle dose (0.1-0.01 g/L), reaction time (15-120 minutes), initial antibiotic concentration (10-200 mg/L) and lamp power (8 watts) were assessed on ciprofloxacin removal efficiency in a batch photocatalytic reactor. Antibiotic concentration in output was measured by the spectrophotometer (LUV-100A) at the maximum wave length of 276 nm.

Results: the optimum obtained pH and CuO nanoparticle dose were 7 and 0.7 g/lit respectively. In this study, at the optimum reaction time of 60 min, by increasing the concentration of ciprofloxacin the removal efficiency decreased. Under optimal conditions of concentration, the removal efficiency was 73%.

Conclusion: On the basis of the obtained results, it can be concluded that CuO nanoparticles photocatalytic process can efficiently remove ciprofloxacin from aqueous solutions.

Key word: photocatalytic degradation, ciprofloxacin, CuO nanoparticle, antibiotic

Funding: This research was funded by Research Committee of Zahedan University of Medical Sciences

Conflict of interest: None declared.

Ethical approval: The Ethics Committee of Zahedan University of Medical Sciences approved the study

How to cite this article: F. Kord Mostafapour, E. Bazrafshan, D. Belarak, N. Khoshnamvand. Survey of Photo Catalytic Degradation of Ciprofloxacin Antibiotic Using Copper Oxide Nano Particle (UV / CuO) in Aqueous Environment. *J Rafsanjan Univ Med Sci* 2016; 15(4): 307-18. [Farsi]

1- Associated Prof., Dept. of Environmental Health, Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

2- Prof,. Dept. of Environmental Health, Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

3-Instructor , Dept. of Environmental Health, Health Promotion Research Center, School of Public Health, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

4- MSc in Environmental Health, Student Research Committee, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

(Corresponding Author) Tel: (054) 33425715, Fax: (054) 33425737, E-mail: Nahidkhoshnam92@gmail.com

www.SID.ir