مقاله پژوهشی

ارمغان دانش، مجله علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی یاسوج
دوره ۲۷، شماره۳، مرداد و شهریور ۱۴۰۱(شماره پی در پی ۱۵۲)

تجزیه فوتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک جنتامایسین با استفاده از نانوکمپوزیت Fe_3O_4 / SiO_2 / TiO_2 سنتز شده در محلول‌های آبی در حضور نور خورشید

علیرضا رایگان شیرازی نژاد[1]، سهند جرفی[2،1]، طیبه طباطبایی[1*]، فاضل امیری[1]

[1]گروه .محیط زیست ، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد بوشهر، ایران، [2]گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی اهواز، ایران

تاریخ وصول: ۱۴۰۰/۱۲/۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۱/۱۴

چکیده

زمینه و هدف: در سال‌های اخیر، تولید فاضلاب‌ها و پساب‌های حاوی ترکیبات دارویی و به متعاقب آن ورود این ترکیبات به طبیعت، یکی از تهدیدهای عمده محیط زیست به شمار می‌رود. از جمله این ترکیبات دارویی می‌توان به آنتی‌بیوتیک‌ها اشاره کرد که گروه بزرگی از مواد دارویی هستند. جنتامایسین از جمله آمینوگلیکوزیدها می‌باشد که پس از استفاده، بخش عمده آنها بدون جذب از بدن مصرف کننده دفع و وارد محیط زیست می‌شود. لذا هدف از این مطالعه تعیین و تجزیه فوتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک جنتامایسین با استفاده از نانوکمپوزیت Fe_3O_4 / SiO_2 / TiO_2 سنتز شده در محلول‌های آبی در حضور نور خورشید بود.

روش بررسی: این یک مطالعه تجربی می‌باشد که در سال ۱۳۹۸ انجام شد، غلظت‌های اولیه آنتی‌بیوتیک جنتامایسین(۵، ۱۵،۲۵،۳۵ و ۴۵میلی‌گرم در لیتر)، اثر pH(۵،۴، ۶ ،۷ و ۸)، زمان ماند(۱۰، ۳۵، ۶۰، ۸۵ و۱۱۰دقیقه) و دوز نانو ذره(۷۵، ۱۵۰، ۲۲۵ ، ۳۰۰ و ۳۷۵ میلی گرم در لیتر) و در حضور نور خورشید بررسی شد. تعداد آزمایش‌های بر اساس روش طراحی آزمایش‌های متد طراحی مرکب مرکزی ۳۴ عدد می‌باشد برای به دست آوردن سینتیک حذف ۲۰ آزمایش در نظر گرفته شد. بنابراین جمع نمونه‌ها برابر ۵۴ نمونه گردید. کلیه آزمایش‌های در یک راکتور یک لیتری و در دمای آزمایشگاه(۲۴ درجه سلسیوس) و با سه بار تکرار انجام گرفت. شناسایی و تعیین میزان آنتی‌بیوتیک جنتامایسین به روش فاز معکوس کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا انجام شد. داده‌های جمع‌آوری شده با استفاده از آزمون‌های آماری آنالیز واریانس تجزیه و تحلیل شدند.

یافته‌ها: حذف جنتامایسین با استفاده از کاتالیست Fe_3O_4 / SiO_2 / TiO_2 در حضور نور خورشید درشرایط بهینه(pH ابتدایی برابر ۶/۹۱، جنتامایسین ۱۵/۳۰ میلی‌گرم بر لیتر، کاتالیست ۲۹۹/۸۰ میلی‌گرم و زمان برابر ۸۳/۸۶ دقیقه) در حدود ۸۱/۱۳ درصد و راندمان معدنی شدن آنتی‌بیوتیک جنتامایسین نیز ۴۲/۱ درصد نشان داده شد. نتایج مطالعه سینتیک نشان داد که داده‌ها به خوبی از مدل سینتیک شبه درجه اول پیروی می‌کند. راندمان فرآیند با کاربرد یون‌های سولفات و کلراید به عنوان رادیکال خوار کاهش یافت. هم‌چنین قابلیت استفاده مجدد فتوکاتالیست در حذف جنتامایسین به ترتیب از ۸۱/۱۳ ، در چرخه اول به ۸۰/۷ و۵۷/۸ درصد در چرخه پنجم کاهش یافت.

نتیجه‌گیری: نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که فرآیند فتوکاتالیستی Fe_3O_4 / SiO_2 / TiO_2 در معرض تابش نور طبیعی خورشید می‌تواند یک فرآیند کارآمد در زمینه حذف آنتی‌بیوتیک جنتامایسین از محلول‌های آبی باشد.

واژه‌های کلیدی: حذف آنتی‌بیوتیک جنتامایسین، معدنی‌سازی، مطالعه سینتیک، نور خورشید

***نویسنده مسئول: طیبه طباطبایی**، بوشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد بوشهر، گروه محیط زیست

Email: tabatabaie@iaubushehr.ac.ir

مقدمه

در سال‌های اخیر، تولید فاضلاب‌ها و پساب‌های حاوی ترکیبات دارویی و مراقبت‌های شخصی و به تعاقب آن ورود این ترکیبات به طبیعت، یکی از تهدیدات عمده محیط زیست و سلامت انسان به شمار می‌رود(۱). حضور ترکیبات و باقیمانده‌های دارویی در محیط به ویژه منابع آبی به دلیل پایداری و عدم تجزیه‌پذیری آنها مساله مهمی در محیط زیست است. آنتی‌بیوتیک‌ها دسته مهمی از آلاینده‌های آلی به شمار می‌روند(۲) و گروه بزرگی از مواد دارویی هستند که تقریباً معادل ۱۵ درصد مصرف کل دارو ها را به خود اختصاص داده‌اند. این ترکیبات از مسیرهای مختلفی هم‌چون تصفیه خانه های فاضلاب شهری و بیمارستانی، روان آب‌ها، نشت از لندفیل، نشت از حوض‌های پرورش ماهی، کاربرد فضولات حیوانی در زمین‌های کشاورزی و کشتارگاه‌ها به طور مستقیم یا غیرمستقیم وارد سیستم‌های آبی و خاکی می‌شوند و به دلیل تأثیر بر فرآیندهای تصفیه فاضلاب، آلوده کردن آب‌های خام، آب‌های تصفیه شده و آبیاری و تفریحی، ایجاد مقاومت در باکتری‌ها و تأثیر منفی بر روی باکتری‌های مهم خاک، به عنوان آلاینده‌های محیط زیست مورد توجه قرار گرفته‌اند(٤ و٣). گرچه میزان ورود آنتی‌بیوتیک‌ها به محیط‌های آبی در نگاه اول اندک است، اما با توجه به راهیابی همیشگی آن‌ها به محیط و بعضا اثر تجمعی و انباشته شدن آن‌ها در گذر زمان، می‌تواند خطر بالقوه‌ای برای اکوسیستم‌های آبی و میکروارگانیسم‌های موجود در آن محسوب گردد(٥). آنتی‌بیوتیک‌ها به دلیل توانایی ایجاد مقاومت آنتی‌بیوتیکی مورد توجه خاص قرار دارند(٦). وجود آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط و از جمله محیط‌های آبی باعث بروز واکنش‌های مختلفی می‌شود که می‌تواند به صورت آلرژی‌های ساده و گاهی مسمومیت ظاهر شود. دیگر مخاطرات مربوط به حضور آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط، مقاوم‌سازی میکروارگانیسم‌ها(ویروس‌ها، باکتری‌ها و قارچ‌ها)، تأثیرگذاری این مواد بر میکروارگانیسم‌های بیماری‌زای غیر هدف، تغییر در ساختار غشای جلبک‌های موجود در منابع آبی، مداخله بر فتوسنتز گیاهان، ایجاد ناهنجاری‌های مورفولوژیکی در گیاهان، تأثیر بر سیستم‌های تصفیه فاضلاب، تأثیر بر آبها، تأثیر بر رسوبات و خاک‌ها، تأثیر بر حیات وحش و زندگی جانوران زنده و پرندگان و تاثیر بر انسان است (۸ و۷).

در این راستا، سازمان حفاظت محیط زیست استاندارد قابل قبول برای حضور آنتی‌بیوتیک‌ها در پساب ورودی به محیط را ۱ میلی‌گرم بر لیتر تعیین کرده است(۹) . جنتامایسین یکی از آمینوگلیکوزیدهای مهم با فرمول مولکولی: $C_{21}H_{43}N_5O_7$ و وزن مولکولی: ٤٧٧/٥٩٦ گرم بر مول و با ساختار مشابه زیر می‌باشد(۱۰).

بخش عمده‌ای از این آنتی‌بیوتیک‌ها پس از استفاده، بدون جذب از بدن مصرف کننده دفع و وارد محیط زیست می‌شود(۱۱). تصفیه متداول آب و فاضلاب قادر به حذف مؤثر این ترکیبات نیست، لذا

نیاز به روش جایگزین می‌باشد که فرآیندهای تصفیه پیشرفته برای حذف بیشتر این ترکیبات لازم است. اکثر کاتالیست‌هایی که در فرآیندهای فتوکاتالیستی ایفای نقش می‌کنند به شرایط خاصی برای عملکرد نیاز ندارند. این فرآیندها (۱۲) که با انرژی طبیعی نظیر؛ خورشید و نیمه رساناهایی(نیمه هادی) نظیر؛ TiO_2، ZnO، NiO، WO_2 و غیره اهمیت ویژه‌ای در حل مسائل زیست محیطی و انرژی جهانی دارند(۱۳).

از جمله مزایای فرآیند فتوکاتالیستی می‌توان به سادگی، کارایی، تولید محصولات بی‌ضرر جایگزین مناسب برای سیستم‌های هزینه بر متداول تصفیه، تجزیه انواع ترکیبات خطرناک موجود در انواع فاضلاب‌ها، تصفیه فازهای مایع، گازی و جامد(خاک)، زمان واکنش نسبتاً کوتاه، نیاز به مواد شیمیایی کمتر، بازیافت فلزات و یا تبدیل آن‌ها به حالت فلزی غیر سمی یا با سمیت کمتر اشاره نمود(۱۵و۱٤). قرار دادن ذرات TiO_2 تحت تابش فوتون‌هایی با تراز انرژی بالاتر از گاف انرژی آن، می‌تواند باعث جفت الکترون- حفره شود. که متعاقب آن رادیکال‌های آزاد تولید می‌کند که اکسید کننده‌های قوی برای آلاینده‌های جذب شده می‌باشد. در میان فرآیندهای مختلف اکسیداسیون پیشرفته، فرآیند فتوکاتالیستی با استفاده از TiO_2 توجه زیادی را برای تصفیه آب به خود جلب کرده است. پژوهش‌ها نشان داده است با کاربرد ساده پودر TiO_2 در یک راکتور دوغابی می‌توان به نتایج مؤثری دست یافت. یکی از موانع تجاری سازی TiO_2، بازیابی آن بعد از تصفیه و در خروجی راکتور می‌باشد(۱٦و۳).

با توجه به مصرف جهانی حدود ۳۰۰۰۰۰-۱۰۰۰۰۰ تن آنتی‌بیوتیک در سال(۱۷) و عدم حذف کامل این ترکیبات در فرآیندهای تصفیه بیولوژیکی فاضلاب (۱۸) و متعاقب آن ورود این ترکیبات به محیط زیست و ایجاد مقاومت در جمعیت باکتریایی و کمبود پژوهش‌های جامع در زمینه حذف جنتامایسین، محققان در این تحقیق تصمیم بر بهینه سازی و مدلسازی حذف آنتی بیوتیک جنتامایسین با استفاده از نانوکمپوزیت Fe_3O_4 / SiO_2 / TiO_2 در حضور نور خورشید در محلول های آبی گرفتند.

روش بررسی

این مطالعه ، یک مطالعه تجربی با رویکرد کاربردی بوده که در یک راکتور منقطع به حجم کاری یک لیتر در مقیاس آزمایشگاهی و در زیر نور خورشید صورت پذیرفت.

در این مطالعه به منظور سنتز فتوکاتالیست از، تتراکلرید آهن و دی‌کلرید آهن، تترااتیلن اورتوسیلیکات، تیتانیوم بوتاکسید، هیدروکسید سدیم، اتیل الکل ۹۹ درصد) و محلول آمونیاک(۲۵ درصد) استفاده شد که همگی از شرکت مرک آلمان تهیه گردیده و به منظور تنظیم PH از اسیدسولفوریک و هیدروکسیدسدیم ۰/۱ نرمال استفاده شد و از آب دیونیزه شده برای تهیه محلول‌ها استفاده گردید.

این تحقیق بر روی نمونه‌های سینتتیک صورت گرفت، به منظور حذف جنتامایسین با فتوکاتالیست سنتز شده از یک راکتور استوانه‌ای از جنس پیرکس به حجم یک لیتر(شکل ۱) و یک پمپ هوا از نوع Resun با ظرفیت هوادهی ۱٤ لیتر بر دقیقه که خروجی آن به وسیله ۲ عدد شیلنگ هوا به قطر ۲ میلی‌متر به داخل رآکتور پمپاژ شده، جهت پخش کردن کاتالیست استفاده می‌شود. جهت سنجش غلظت آلاینده آنتی‌بیوتیک جنتامایسین از پساب‌سنتتیک، از دستگاه HPLCمدل Agilent1260 با آشکارساز دتکتور UV- Vis در ۳۳۰ نانومتر استفاده گردید. ستون C-18 با قطر ٤/٦ نانو متر، طول ستون ۱۰ سانتی‌متر و قطر منافذ بین ستون ٥ میکرون به کار گرفته شد. نسبت حجمی موبایل فازها آب مقطر۲٥ درصد ـ اسید استیک٤/٥ درصدـ سدیم ۱ـ هپتاسولفونات ۰/٥ درصد با دبی جریان موبایل فاز ۱ میلی‌لیتر بر دقیقه بود. سنجش معدنی‌سازی با آنالیزور کربن‌آلی‌کل انجام شد.

برای سنتز کاتالیست از روش هم ترسیبی شیمیایی استفاده شد. کاتالیست مغناطیسی Fe_3O_4 / SiO_2 / TiO_2 به صورت هسته‌ـ پوسته از طریق روش هم ترسیبی(۱۹) سنتز و آماده گردید.

پس از سنتز کاتالیست مورد مطالعه، ویژگی‌های سطحی، فیزیکو شیمیایی و ساختاری آنالیز گردید. برای تعیین الگوی پراکنش اشعه ایکس و آنالیز فازهای کریستالی از دستگاه تفرق اشعه ایکس، سایز ذرات سنتز شده، با آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری آنالیز شدند، برای آنالیز عنصری کاتالیست‌ها از آنالیز و برای تعیین مساحت سطح ویژه، حجم و اندازه منافذ موجود در سطح کاتالیست از آنالیز استفاده گردید.

در این مطالعه ، از روش سطح پاسخ با متد طراحی مرکب مرکزی با استفاده از نرم‌افزار Design Expert جهت طراحی آزمایش‌ها، تعیین تعداد آزمایش‌ها، مقدار پارامترها، آنالیز داده‌های به دست آمده پس از انجام فرآیند و شرایط بهینه استفاده گردید(جدول ۱). میزان حذف آلاینده‌ها با طراحی استاندارد مدل آماری(RSM(CCD صورت پذیرفت.

بر اساس آزمایش‌ها طراحی شده، محلول جنتامایسین در غلظت ابتدایی تهیه و بعد از تنظیم pH محلول، به درون راکتور منتقل و مقدار دلخواه محلول تهیه شده به راکتور اضافه گردید. نمونه‌گیری در زمان تعیین شده انجام و جهت سنجش غلظت آلاینده آنتی‌بیوتیک جنتامایسین از پساب سنتتیک، از دستگاه HPLC با مشخصات ذکر شده استفاده گردید. جهت تزریق نمونه‌ها به دستگاه، هر بار مقدار ۲۰ میلی‌لیتر از نمونه به وسیله سرنگ با حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر برداشت شده و پس از تنظیم شرایط دستگاه، به دستگاه تزریق و سنجش مقادیر آلاینده‌ها انجام گرفت.

دفع رادیکال هیدروکسیل با استفاده از یون‌های کلراید و سولفات که از یون‌های اصلی در آب و فاضلاب می‌باشند ارزیابی گردید. به این منظور در ۳ ران تأثیر سولفات و کلرور در شرایط بهینه به صورت جداگانه و همراه با هم مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار ۱/٥ میلی‌مول سولفات کلسیم و ۱/٥ میلی‌مول کلرید پتاسیم در یک لیتر فاضلاب آماده گردید، اما برای

تأثیر همزمان این مداخله‌گرها در ران مجزای دیگری، به طور همزمان ۱ میلی‌مول سولفات کلسیم و کلرید پتاسیم را در یک لیتر فاضلاب مورد بررسی قرار گرفت. برای اطمینان از نتایج آزمایش‌ها، تمام مراحل به صورت سه بار تکرار انجام و میانگین اعداد گزارش و بحث گردید.

به منظور تعیین قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست، بعد از هر آزمایش، اختلاط راکتورمتوقف شده و به نانو ذره اجازه داده می شد تا به صورت مغناطیسی با آهن ربای یک تسلا جدا شود.

کارایی فرآیند در حذف جنتامایسین با استفاده از معادله (۱) به دست آمد.

معادله (۱)

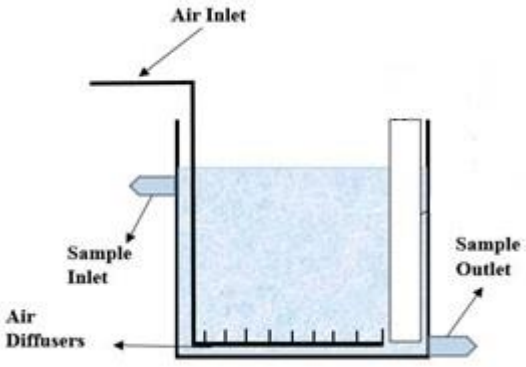
$$\text{راندمان حذف}(\%) = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100$$

که در این رابطه C0 غلظت اولیه آلاینده بر حسب میلی‌گرم در لیتر، C غلظت باقیمانده آلاینده بر حسب میلی‌گرم در لیتر و کارایی حذف بر حسب درصد است.

داده‌های جمع‌آوری شده با استفاده از نرم‌افزارهای Design Expert و SPSS و آزمون‌های آماری آنالیز واریانس تجزیه و تحلیل شدند.

جدول۱: متغیرهای مورد بررسی، واحد سنجش و سطوح مختلف مورد بررسی متغیرها

متغیرها	محدوده و سطح				
	-α	- ۱	۰	+۱	+α
غلظت جنتامایسین (میلی گرم بر لیتر)	٥	١٥	٢٥	٣٥	٤٥
pH	٤	٥	٦	٧	٨
زمان (دقیقه)	١٠	٣٥	٦٠	٨٥	١١٠
مقدار کاتالیست (میلی گرم بر لیتر)	٧٥	١٥٠	٢٢٥	٣٠٠	٣٧٥



شکل ۱: شماتیک راکتور مورد استفاده

یافته‌ها

نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی(SEM) برای نمونه کاتالیست توزیع یکنواخت نانو ذرات TiO_2 و عدم انباشتگی آنها را تأیید کرد. سایز ذرات بین ۸۰ـ۴۰ میکرومتر بوده و هر دو نوع نانو ذره Fe_3O_4 و TiO_2 حالت کروی داشتند.

نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس (X-Ray Diffraction)، حضور نانوذرات TiO_2و Fe_3O_4 را تأیید می‌کند. هم‌چنین زاویه پیک‌های نانو ذرات TiO_2 و Fe_3O_4 در کاتالیست سنتز شده بدون هیچگونه تغییری حفظ شده‌اند و این نشان دهنده این است که نانوذرات TiO_2 به خوبی بر روی Fe_3O_4 پوشش داده شده است.

طیف EDS مربوط به کاتالیست سنتز شده، نشان می‌دهد که درصد وزنی O=۴۳/۸۷، Fe=۴۴/۱۸ ، Si=۹/۴۳، Ti= ۲/۵۲ می‌باشد.

با توجه به نتایج به دست آمده آنالیزBET، حجم منافذ، مساحت سطح ویژه، کل حجم منافذ و متوسط قطر منافذ به ترتیب برابر؛ ۲۱/۷۶۹، ۹۴/۷۴۸ ، ۰/۵۳۷۲ و ۱۱/۵۴۵ نانومتر بود.

بعد از طراحی تعداد و مقادیر پارامترها، نتایج حاصل از پژوهش‌ها به دست آمد، بر اساس نتایج حاصله، راندمان حذف جنتامایسین با استفاده از کاتالیست Fe_3O_4 / SiO_2 / TiO_2 در حضور نور خورشید در شرایط بهینه در حدود ۸۱/۱۳ درصد به دست آمد. برای دستیابی بهترین مدل، بعد از بررسی و ارزیابی نقص برازش و آنالیز واریانس مربوط به مدل‌های مختلف، یک مدل درجه دوم به وسیله نرم‌افزار برای توصیف فرآیند پیشنهاد شد. مدل پیشنهادی به وسیله آنالیز واریانس مورد بررسی قرارگرفت که نتایج مربوط به آن در جدول ۲ گزارش شده است.

به منظور بررسی چگونگی اثرگذاری هر پارامتر و اثرات متقابل یا دوگانه پارامترها بر روی پاسخ تولید شده به وسیله مدل، نمودارها بر اساس تابع چند جمله‌ای مدل، با استفاده از نرم افزار طراحی آزمایش تهیه گردید. شکل‌های ۲ و۳ نمودارهای مربوط به راندمان حذف جنتامایسین به صورت تابعی از غلظت‌های اولیه آنتی‌بیوتیک جنتامایسین، pH ، زمان ماند و دوز نانو ذره را نشان می‌دهد.

نتایج آنالیز واریانس مدل پیشنهادی و هم‌چنین برهمکنش بین متغیرها در جدول ۳ نمایش داده شده است. مقدار تست فیشر برابر ۵۷/۰۸ و سطح معنی‌داری کوچک‌تر از ۰/۰۰۰۱ برای مدل نشان می‌دهد که مدل پیشنهادی برای شبیه‌سازی مقدار حذف جنتامایسین با استفاده از کاتالیست Fe_3O_4 / SiO_2 / TiO_2 دارای اهمیت است. مدل ارایه شده برای سیستم شامل چهار ترم اثرات تک جزیی یا خطی، شش ترم مربوط به اثرات دوگانه یا برهمکنشی و چهار ترم مربوط به اثرات انحنا یا درجه دوم است. لیکن برخی پارامترها(AB و AC) در مدل تأثیر معنی‌دار و مهم ندارند. هم‌چنین مقدار تست فیشر ۱/۷۸ برای پارامتر فقدان انطباق، نشانگر این است که نقص در برازش داده‌ها به وسیله مدل، نسبت به خطای خالص دارای اهمیت است. یکی از روش‌های تأیید کننده مدل، بررسی فاکتور $Pred\ R^2$ =۰/۹۰۱۵، $Adj R^2$ =۰/۹۵۹۷ ، R^2=۰/۹۷۶۸ می‌باشد. پارامتر R^2 میزان همبستگی داده‌ها را نشان می‌دهد. R^2های به دست آمده نشان دهنده همبستگی خوب داده‌ها و نزدیک بودن آن به

مقدار پیش‌بینی شده، نشان دهنده خوب بودن مدل است. مقدار مجموع مربعات R^2 برابر ۰/۹۷۶۸ نشان می‌دهد که مدل دارای دقت قابل قبولی است، یعنی بیش از ۹۷ درصد تغییرات داده‌ها را می‌توان با این مدل توضیح داد. هم‌چنین مقدار پارامتر مجذور مربعات فواصل پیش‌بینی شده($Pred\ R^2$) برابر ۰/۹۰۱۵در توافق منطقی با مقدار پارامتر مجذور مربعات فواصل تنظیم شده($Adj\ R^2$) برابر با ۰/۹۵۹۷ می باشد. پارامتر دقت مناسب (Adequate Precision) نشان دهنده نسبت سیگنال به نویز بوده که نسبت بزرگ‌تر از ٤ قابل قبول می‌باشد که در این مورد، این پارامتر برابر ۲۹ /۲۸۱ می‌باشد که مقدار مطلوبی است، طبق برنامه این مدل برای هدایت فضای طراحی مورد قبول است

مدل به دست آمده از طراحی آزمایش پاسخ سطح ارتباط بین پارامترها، برهمکنش‌ها، نوع و میزان آثار هریک از پارامترها را نشان می‌دهد. با اطلاع از مقدار و علامت ضرایب در مدل می‌توان به اطلاعات ارزشمندی دست یافت. مثبت بودن ضرایب pH، زمان تماس و مقدار کاتالیست نشان می‌دهد که با افزایش پارامترهای pH، زمان تماس، دما و مقدار کاتالیست میزان حذف جنتامایسین افزایش می‌یابد. با توجه به منفی بودن ضریب غلظت جنتامایسین با افزایش غلظت، میزان حذف کاهش می‌یابد. برهمکنش‌های دوتایی جنتامایسین با pH، جنتامایسین با زمان، جنتامایسین با مقدار کاتالیست، pH با زمان و pH با مقدار کاتالیست رابطه مستقیم دارند. هم‌چنین بر همکنش‌های دوتایی جنتامایسین با جنتامایسین، زمان با جنتامایسین، pH با pH ، زمان با زمان و مقدار کاتالیست با مقدار کاتالیست رابطه عکس دارند. با توجه به ضرایب فاکتورها بیشترین تأثیرگذاری مربوط به مقدار کاتالیست با ضریب ۹/٦۷ و کمترین تأثیرگذاری مربوط به فاکتور جنتامایسین با ضریب منفی ۱۲/۳۹ است. پس از تحلیل‌های آماری، مدل پیشنهادی به صورت یک معادله درجه دوم بر حسب پارامترهای واقعی به وسیله نرم‌افزار ارایه شد که در رابطه(۲) نشان داده شده است.

$$\text{Removal Efficiency} = 56.21 - 12.39\,[\text{Gent}] + 8.50\,\text{pH} + 8.12\,\text{Time} + 9.67\,\text{Cat} + 0.44\,[\text{Gent}]\,\text{pH} + 1.38\,[\text{Gent}]\,\text{Time} + 3.97\,[\text{Gent}]\,\text{Cat} + 4.19\,\text{pH Time} + 5.39\,\text{pH Cat} - 2.23\,\text{Time Cat} - 1.60\,[\text{Gent}]^2 - 7.92\,\text{pH}^2 - 5.09\,\text{Time}^2 - 0.44\,\text{Cat}^2$$

در این تحقیق دفع رادیکال هیدروکسیل با استفاده از یون‌های کلراید و سولفات که از یون‌های اصلی در آب و فاضلاب می‌باشند ارزیابی گردید. نتایج نشان داد با کاربرد کلراید، راندمان حذف از ۸۱/۱۳ درصد به ۷۲/٦ درصد، با استفاده از یون سولفات به ۷۰/۱ درصد و با کاربرد هم‌زمان مداخله‌گرها به ٥۹/٤ درصد کاهش می‌یابد.

هم‌چنین قابلیت استفاده مجدد فتوکاتالیست در حذف جنتامایسین تحت شرایط بهینه برای پنج چرخه متوالی مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج مربوط به آن در شکل ٤ نمایش داده شده است.

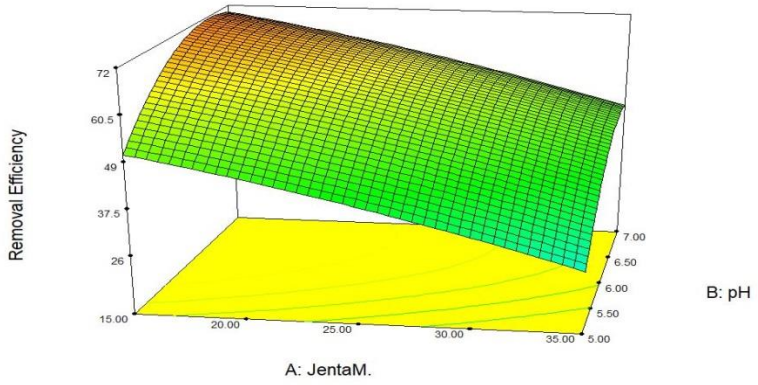
در این پژوهش به منظور بررسی سینتیک فرآیندهای جذب جنتامایسین بر روی آزمایش‌های جذب تحت شرایط بهینه برای یک دوره ۱۲۰ دقیقه‌ای مورد ارزیابی قرار گرفتند. برای این منظور تغییرات میزان ظرفیت جذب با افزایش زمان تماس برای آنتی‌بیوتیک بررسی گردید و نتایج آن در شکل ٥ ارایه شده است.

بهینه‌سازی مدل و دستیابی به مقدار بهینه متغییرها در فرآیند حذف جنتامایسین بر اساس تابع مطلوبیت به وسیله نرم‌افزار صورت پذیرفت. بدین منظور در نرم‌افزار شرایط بهینه‌سازی مربوط به هر متغییر و پاسخ‌ها و میزان اهمیت هر یک از آنها تعیین گردید. همه پارامترها در محدوده مربوط به طراحی تنظیم گردیدند و شرایط بهینه به وسیله نرم‌افزار به صورت زیر تعریف شد.

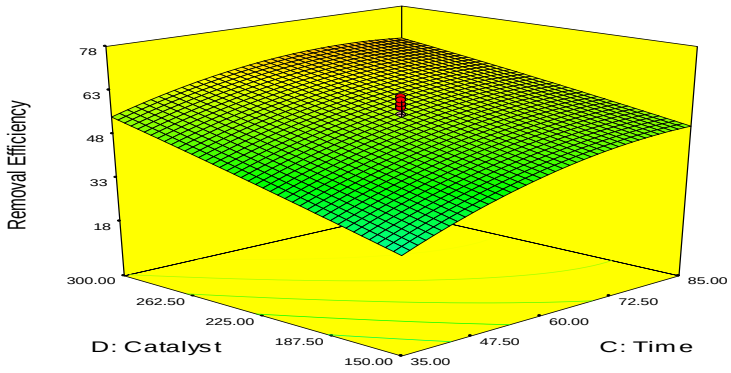
حذف جنتامایسین با استفاده از کاتالیست Fe_3O_4 / SiO_2 / TiO_2 در حضور نور خورشید در شرایط بهینه(pH ابتدایی برابر ٦/٩١، جنتامایسین ١٥/٣٠ میلی‌گرم بر لیتر، کاتالیست ٢٩٩/٨٠ میلی‌گرم و زمان برابر ٨٣/٨٦ دقیقه) در حدود ٨١/١٣ درصد نشان داده شد. راندمان معدنی شدن آنتی‌بیوتیک جنتامایسین در شرایط بهینه ٤٢/١ درصد بوده است.

جدول ٢: متغیرهای اصلی و سطوح مورد بررسی در حذف جنتامایسین با فرآیند فتوکاتالیسیتی با نور خورشید

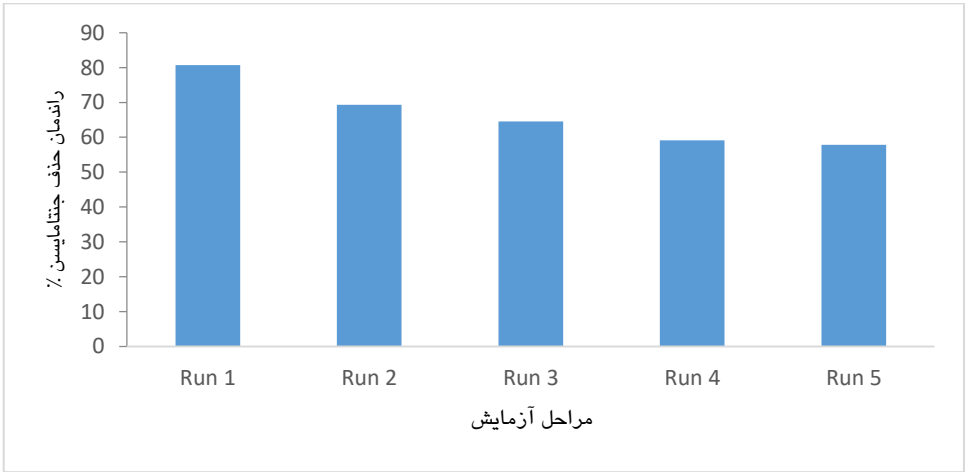
انحراف معیار	شماره آزمایش	فاکتور١ جنتامایسین میلی گرم بر لیتر	فاکتور٢ pH	فاکتور٣ زمان دقیقه	فاکتور٤ کاتالیست میلی گرم بر لیتر	مقدار واقعی درصد	پاسخ مقدار پیش بینی شده درصد
١	٥	١٥	٥	٣٥	١٥٠	٣٩/٥٧	٤٠/٤
٢	٦	٣٥	٥	٣٥	١٥٠	٢/٢٣	٤/٠٣
٣	١٤	١٥	٧	٣٥	١٥٠	٣٦/٨٧	٣٧/٣٨
٤	٣٣	٣٥	٧	٣٥	١٥٠	٨/٦٢	٢/٧٤
٥	٢٦	١٥	٥	٨٥	١٥٠	٤٨/٢٧	٤٩/٩٦
٦	١١	٣٥	٥	٨٥	١٥٠	١٧/١٩	١٩/١٣
٧	٧	١٥	٧	٨٥	١٥٠	٦٥/٥	٦٣/٦٩
٨	١	٣٥	٧	٨٥	١٥٠	٣٣/٧٧	٣٤/٦
٩	٢٣	١٥	٥	٣٥	٣٠٠	٤٤/٦٤	٤٥/٤٩
١٠	٣١	٣٥	٥	٣٥	٣٠٠	٢٢/٧١	٢٥/٠١
١١	٣٢	١٥	٧	٣٥	٣٠٠	٦٤/٨٤	٦٤/٠٢
١٢	٢٩	٣٥	٧	٣٥	٣٠٠	٤٥/٣	٤٥/٢٨
١٣	١٠	١٥	٥	٨٥	٣٠٠	٣٩/٧٤	٤٦/١١
١٤	١٥	٣٥	٥	٨٥	٣٠٠	٣٠	٣١/١٧
١٥	٢٤	١٥	٧	٨٥	٣٠٠	٨١/٥٢	٨١/٤
١٦	٢١	٣٥	٧	٨٥	٣٠٠	٦٨/٥٤	٦٨/٢
١٧	٨	٥	٦	٦٠	٢٢٥	٧٧/٢٨	٧٤/٦١
١٨	٢٧	٤٥	٦	٦٠	٢٢٥	٢٤/٥٣	٢٥/٠٣
١٩	٢٠	٢٥	٤	٦٠	٢٢٥	١٤/٥٩	٧/٥١
٢٠	٣	٢٥	٨	٦٠	٢٢٥	٣٦/٦	٤١/٥١
٢١	١٦	٢٥	٦	١٠	٢٢٥	١٨/٣٢	١٩/٦٢
٢٢	٢٨	٢٥	٦	١١٠	٢٢٥	٥٥/٥٧	٥٢/١
٢٣	٤	٢٥	٦	٦٠	٧٥	٢٣/٦٧	٣٥/١١
٢٤	٢	٢٥	٦	٦٠	٣٧٥	٧٧/٣٩	٧٣/٧٩
٢٥	٢٢	٢٥	٦	٦٠	٢٢٥	٥٢/٩٥	٥٦/٢١
٢٦	١٨	٢٥	٦	٦٠	٢٢٥	٥٧/٩٤	٥٦/٢١
٢٧	١٩	٢٥	٦	٦٠	٢٢٥	٥٥/٠١	٥٦/٢١
٢٨	١٧	٢٥	٦	٦٠	٢٢٥	٥٤/٢٩	٥٦/٢١
٢٩	١٢	٢٥	٦	٦٠	٢٢٥	٦١/١٧	٥٦/٢١
٣٠	٢٥	٢٥	٦	٦٠	٢٢٥	٥٧/٤١	٥٦/٢١
٣١	٣٠	٢٥	٦	٦٠	٢٢٥	٥٠/٣٩	٥٦/٢١
٣٢	١٣	٢٥	٦	٦٠	٢٢٥	٥٤/١١	٥٦/٢١
٣٣	٣٤	٢٥	٦	٦٠	٢٢٥	٥٨/٧٤	٥٦/٢١
٣٤	٩	٢٥	٦	٦٠	٢٢٥	٦٠/٠٧	٥٦/٢١



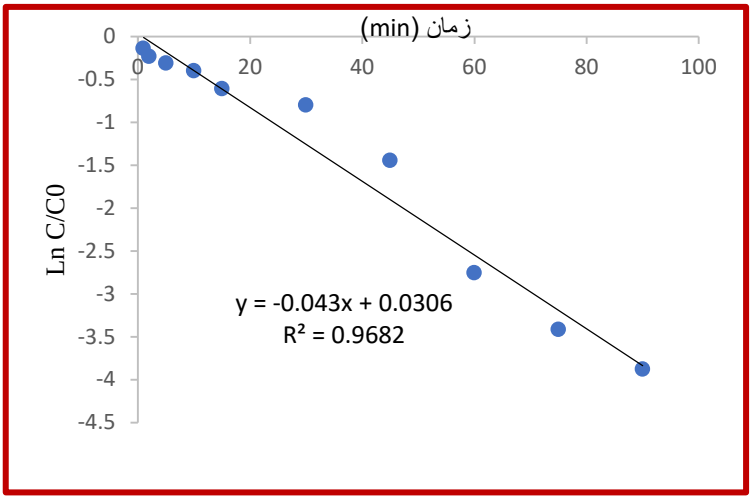
شکل ۲: تأثیر هم‌زمان متغییرهای PH و غلظت اولیه جنتامایسین بر راندمان حذف جنتامایسین در فرآیند



شکل ۳ : تأثیر هم‌زمان متغییرهای زمان و مقدار کاتالیست بر راندمان حذف جنتامایسین در فرآیند



شکل٤: بازیابی و استفاده مجدد از فتوکاتالیست مغناطیسی



شکل۵: پوشش داده‌های نشان داده شده به وسیله مدل سینتیکی شبه درجه اول

جدول ۳: آنالیز ANOVA برای مدل درجه دوم تخریب فتوکاتالیستی جنتامایسین با نور خورشید

فاکتور	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	آماره آزمون	مقدار معنی‌داری
مدل	۱۳۰۷۱/٤	١٤	۹۳۳/٦۷	۵۷/۰۸	۰/۰۰۰۱
جنتامایسین-A	۳٦۸۷/۰۲	۱	۳٦۸۷/۰۲	۲۲۵/٤۲	۰/۰۰۰۱
B-pH	۱۷۳٤/۱۷	۱	۱۷۳٤/۱۷	۱۰٦/۰۳	۰/۰۰۰۱
زمان-C	۱۵۸۲/۲٦	۱	۱۵۸۲/۲٦	۹٦/۷٤	۰/۰۰۰۱
کاتالیست-D	۲۲٤٤/٤۱	۱	۲۲٤٤/٤۱	۱۳۷/۲۲	۰/۰۰۰۱
AB	۳/۰٤	۱	۳/۰٤	۰/۱۹	۰/٦۷۱٤
AC	۳۰/٦٦	۱	۳۰/٦٦	۱/۸۷	۰/۱۸٦۹
AD	۲۵۲/۷۳	۱	۲۵۲/۷۳	۱۵/٤۵	۰/۰۰۰۹
BC	۲۸۰/۸۱	۱	۲۸۰/۸۱	۱۷/۱۷	۰/۰۰۰٦
BD	٤٦٤/۷۳	۱	٤٦٤/۷۳	۲۸/٤۱	۰/۰۰۰۱
CD	۷۹/۸۸	۱	۷۹/۸۸	٤/۸۸	۰/۹۷٦٤
A^2	۷۸/۹۱	۱	۷۸/۹۱	٤/۸۲	۰/۰٤۰۷
B^2	۱۹٤٤/۳۵	۱	۱۹٤٤/۳۵	۱۱۸/۸۸	۰/۰۰۰۱
C^2	۸۰۱/۱٤	۱	۸۰۱/۱٤	٤۸/۹۸	۰/۰۰۰۱
D^2	٦	۱	٦	۰/۳۷	۰/۵۵۲
باقیمانده ها	۳۱۰/۷٦	۱۹	۱٦/۳٦		
Lack of Fit	۲۰٦/۳۹	۱۰	۲۰/٦٤	۱/۷۸	۰/۱۹۹۷

R^2=۰/۹۷٦۸ ،Adj R^2=۰/۹۵۹۷ ،Pred R^2 =۰/۹۰۱۵

R^2= 0.9768 , Adj R^2= 0.9597 , Pred R^2= ۰/۹۰۱۵

بحث

در سال‌های اخیر، تولید فاضلاب‌ها و پساب‌های حاوی ترکیبات دارویی و مراقبت‌های شخصی و به تعاقب آن ورود این ترکیبات به طبیعت، یکی از تهدیدات عمده محیط زیست و سلامت انسان به شمار می‌رود و نیاز به یک سیستم کارآمد برای حذف

این ترکیبات از محیط‌های آبی احساس می‌شود. لذا هدف از این مطالعه تعیین و تجزیه فوتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک جنتامایسین با استفاده از نانوکمپوزیت Fe_3O_4 / SiO_2 / TiO_2 سنتز شده در محلول‌های آبی در حضور نور خورشید بود.

در این بخش، نتایج حاصل از حذف آنتی‌بیوتیک جنتامایسین از محلول‌های آبی با فرآیند فتوکاتالیستی $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ با نور خورشید به تفکیک متغیرهای مؤثر و تأثیر عوامل مداخله‌گر در شرایط بهینه مورد بحث قرار گرفته است. همان گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، دو پارامتر pH محلول و غلظت جنتامایسین به عنوان پارامترهای انتخابی هستند که در محدوده پارامترهای تعریف شده، راندمان حذف با افزایش pH از ۵ به ۷ و هم‌چنین کاهش غلظت جنتامایسین از ۳۵ به ۱۵ افزایش می‌یابد. به طوری که مشاهده می‌شود تأثیر pH بیشتر از غلظت جنتامایسین در محدوده انتخابی پارامترها است و با افزایش غلظت جنتامایسین، کارایی فرآیند کاهش می‌یابد. اعتمادی و همکاران در مطالعه حذف آلاینده آنتی‌بیوتیکی تتراسیکلین با استفاده از فرآیند نوین فتوکاتالیستی نانو ذرات TiO_2 و میکروذرات ZnO در حضور نور خورشید، به این نتیجه دست یافتند که با افزایش pH (۵ تا ۱۱)، راندمان فرآیند به دلیل افزایش تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل افزایش می‌یابد. در این مطالعه مشاهده گردید که هر چه به سمت pHهای بازی پیش می‌رویم به تدریج از افزایش راندمان حذف کاسته می‌شود(۲۰). در حالی که در مطالعه یگانه بادی و همکاران بیشترین کارایی حذف سفتازید در شرایط قلیایی رخ داده و رابطه مستقیمی بین راندمان حذف و pH برقرار است(۲۱) .

اثر مقدار کاتالیست و زمان در حذف جنتامایسین در شکل۳ نشان داده شده است، به طوری که با افزایش مقدار کاتالیست و زمان فرآیند، راندمان حذف افزایش می‌یابد. در این شکل مقدار کاتالیست و زمان واکنش، پارامترهای انتخابی هستند، به طوری که با افزایش مقدار کاتالیست و زمان فرآیند، راندمان حذف افزایش می‌یابد و بالاترین کارایی فرآیند در زمان واکنش حداکثری اتفاق افتاده است. زمان و مقدار کاتالیست در سطح بهینه(زمان ۳۵ دقیقه و مقدار کاتالیست ۲۲۵ میلی‌گرم) می‌باشد. در مطالعه یگانه بادی و همکاران دوز کاتالیست ۲ گرم بر لیتر به عنوان شرایط بهینه به دست آمد و با افزایش زمان تماس و کاهش غلظت سفتازید راندمان حذف افزایش یافت(۲۱).

فاضلاب معمولاً حاوی مقادیری ترکیبات آلی و معدنی است که ممکن است بر روی راندمان فرآیند اکسیداسیون پیشرفته اثر گذارد. در این تحقیق دفع رادیکال هیدروکسیل با استفاده از یون‌های کلراید و سولفات که از یون‌های اصلی در آب و فاضلاب می‌باشند ارزیابی گردید. نتایج نشان داد که با کاربرد یون‌های کلراید و سولفات و هم‌زمان مداخله‌گرها راندمان کاهش می‌یابد. در مطالعه محمدی و همکاران، نتایج نشان داد وجود آنیون‌هایی از قبیل؛ کربنات،

سولفات و بیکربنات منجر به کاهش معدنی‌سازی می‌گردد(۲۲).

همان گونه که در شکل٤ نشان داده شده است بازدهی حذف جنتامایسین به ترتیب از۸۱/۱۳ ، در چرخه اول به ۸۰/۷ و۵۷/۸ درصد در چرخه پنجم کاهش یافت که این تغییرات در چرخه اول خیلی قابل ملاحظه نمی‌باشند، ولی در چرخه پنجم افت ۲۳/۷ درصدی دارد و قابل ملاحظه می‌باشد. به عبارت دیگر در مرحله پنجم راندمان کاتالیست بازیابی شده ۷۱ درصد کاتالیست اصلی خواهد بود. برمبنای این نتایج می‌توان گفت که بازدهی بالای ۷۰ درصد برای حذف آنتی‌بیوتیک بعد ٥ مرتبه استفاده متوالی و بدون هیچ گونه اصلاح شیمایی قابل دستیابی است. در مطالعه اسرافیلی و همکاران، کاتالیست قابلیت بازیابی و استفاده مجدد در ٦ چرخه را داشت و راندمان تجزیه بعد از ٦ چرخه تنها ۸/٤٥ درصد کاهش را نشان داد و راندمان در چرخه ٦ همچنان بالای ۹۰ درصد است(١٦). در مطالعه پینگ و همکاران کاتالیستTSF قابلیت بازیابی و استفاده مجدد در ۳ چرخه را داشت(۲۳). در مطالعه‌ای دیگر نشان داد که کاتالیست TSF قابلیت بازیابی و استفاده مجدد در چندین چرخه، تقریباً با همان کارایی را داشته و استفاده مجدد می‌تواند بخش قابل توجهی از هزینه نهایی فرآیند تصفیه را کاهش دهد(٢٤).

در شکل ٥ به منظور بررسی سینتیک فرآیندهای جذب جنتامایسین، مشاهده می‌شود که در زمان ٦٠ دقیقه اول شدت تغییرات برای آلاینده زیاد بوده و روند سریعی داشته و پس از زمان ٦٠ دقیقه روند تغییرات میزان جذب ناچیز بوده است. افزایش سریع ظرفیت جذب در مراحل ابتدایی فرآیند ممکن است به دلیل بالا بودن امکان دسترسی مولکول‌های جنتامایسین به جایگاه‌های اشباع باشد. سپس با ادامه فرآیند میزان دسترسی مولکول‌ها به این جایگاه‌ها کمتر شده و در نهایت جذب در زمان خاصی به تعادل خواهد رسید. در زمان‌های پس از این تعادل ممکن است تغییرات میزان جذب خیلی کم و یا حتی ممکن است در برخی موارد عمل واجذب از سطح جاذب اتفاق افتد. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان بیان نمود که فرآیند جذب جنتامایسین بر روی کاتالیست در زمان ٦٠ دقیقه تقریباً به نقطه تعادل رسیده است و بعد از آن تغییرات قابل ملاحظه‌ای مشاهده نشده است. این امر می‌تواند به دلیل پر شدن مکان‌های فعال روی سطح جاذب و یا کامل شدن ظرفیت جاذب باشد. بنابراین در این تحقیق زمان تعادل را برای فرآیند جذب آلاینده ٦٠ دقیقه می‌توان در نظر گرفت. نتایج مطالعه سینتیکی نشان می‌دهد که داده‌ها به خوبی مدل سینتیکی شبه درجه اول را پوشش می‌دهد. در مطالعه اسرافیلی و همکاران، مطالعه سینتیکی نشان داد که حذف فوتوکاتالیستی MNZ از واکنش شبه درجه اول پیروی می‌کند(١٦). اعتمادی و همکاران در مطالعه حذف آلاینده آنتی‌بیوتیکی تتراسیکلین با استفاده از فرآیند نوین فتوکاتالیستی نانو ذرات TiO_2 و میکروذرات ZnO در حضور نور خورشید، به این نتیجه دست یافتند که سینتیک فرآیند از معادله شبه

درجه اول تابعیت می‌کند(۲۰). در مطالعه یگانه بادی و همکاران نتایج نشان داد که حذف سفتازید به وسیله فرآیند ازن زنی کاتالیزوری با نانو ذرات مغناطیسی TiO_2/Fe_3O_4 از مدل درجه اول تبعیت می‌کند(۲۱). از محدودیت‌های موجود می‌توان به تهیه مواد شیمیایی و تجهیزات مورد نیاز اشاره نمود. ضمناً پیشنهاد می‌گردد این نانو ذرات را در مقیاس صنعتی تولید و در حذف آلاینده‌های آلی و معدنی از جمله سایر آنتی‌بیوتیک‌ها در شرایط واقعی استفاده گردد.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه حذف جنتامایسین به وسیله فرآیند فتوکاتالیستی با استفاده از فتوکاتالیست تیتانیوم مغناطیسی شده مطالعه شد. نانوفتوکاتالیست مغناطیسی شده با ساختار هسته – پوسته با قطر ٤٠ نانومتر سنتز شد. فرآیند به وسیله یک مدل پلی‌نومیال درجه دوم با استفاده ازنرم‌افزار Design Expert مدل سازی و بهینه‌سازی شد . براساس نتایج، راندمان حذف جنتامایسین با استفاده از کاتالیست $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ در حضور نور خورشید در حدود ۸۱/۱۳ درصد در شرایط بهینه pH ابتدایی برابر ٦/٩١ ، جنتامایسین ۱۵/۳۰ میلی‌گرم بر لیتر، کاتالیست ۲۹۹,۸۰ میلی‌گرم ، و زمان برابر ۸۳/۸٦ دقیقه بود. راندمان معدنی شدن آنتی‌بیوتیک جنتامایسین در شرایط بهینه ٤٢/١ درصد نشان داده شد. نتایج مطالعه سینتیک نشان داد که داده‌ها به خوبی از مدل سینتیک شبه درجه اول پیروی می‌کند. هم‌چنین اثر یون‌های سولفات و کلراید به عنوان رادیکال خوار مورد ارزیابی قرار گرفت و راندمان فرآیند با کاربرد این یون‌ها کاهش یافت. بازیابی و استفاده مجدد از فتوکاتالیست مغناطیسی سنتز شده در ٥ مرحله در شرایط بهینه انجام شد. که در اولین مرحله بازیافت کاتالیست، راندمان حذف به حدود ۸۰/۷ درصد و در نهایت در مرحله پنجم به ۵۷/۸ درصد رسید. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که فرآیند فتوکاتالیستی Fe_3O_4 / SiO_2 / TiO_2 در معرض تابش نور طبیعی خورشید می‌تواند یک فرآیند کارآمد در زمینه حذف آنتی‌بیوتیک جنتامایسین از محلول‌های آبی باشد.

تقدیر و تشکر

این مقاله حاصل پایان نامه مقطع دکتری تخصصی رشته محیط زیست با کد ١٦٢٤٥١١٣٧دانشگاه آزاد اسلامی واحد بوشهر می‌باشد که با حمایت مالی و معنوی این دانشگاه صورت گرفته است. نویسنده مقاله بر خود لازم می‌داند از کلیه افرادی که در انجام این پایان نامه مرا یاری نموده‌اند قدردانی و تشکر نماید.

REFERENCES

1.Sarkar S, Sondhi K, Das R, Chakraborty S, Choi H. & Bhattacharjee C. Development of a mathematical model to predict different parameters during pharmaceutical wastewater treatment using TiO 2 coated membrane. Ecotoxicology and Environmental Safety 2015. 121: 193-8.
2.Seidmohammadi A, Asgari G,Torabi l. Removal of metronidazole using ozone activated persulfate from aqua solutions in presence of ultrasound. J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 26(143): 160-73.
3.Rahmani A, Shabanlo A, Majidi S, Tarlani Azar M, Mehralipour J. Efficiency of ciprofloxacin removal by ozonation process with calcium peroxide from aqueous solutions. J Qazvin Univ Med Sci 2015; 19(2): 55-64.
4.Emad S. Elmolla E.S , Chaudhuri M. Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution. Desalination 2010; 256: 43-7.
5.Klavarioti MD, Mantzavinos D. Kassinos, removal of residual pharmaceuticals from 417. Aqueous systems by advanced oxidation processes. Environment International 2009; 35(2): 402.
6.Samarghandi M. Optimization of electrocoagulation via response surface methodology to remove ciprofloxacin from aqueous media. Journal of Water and Wastewater 2017; 28(108): 19-21.
7.Rahmani AR, Shabanlo A, Majidi S, Tarlani Azar M, Mehralipour J. Efficiency of Ciprofloxacin (CIP) removal from pharmaceutical effluents using the ozone/persulfate(O_3/PS) process. Journal of water & Wastewater 2015;: 1-11.
8.Auguet O,Pijuan M,Borrego CM. Sewers as potential reservoirs of antibiotic resistance. Journal of Science of the Total Environment 2017; 605-606: 1047-54.
9.Yazdanbakhsh AR, Manshuri M, Sheikhmohammadi A, Sardar M. Investigation the efficiency of combined coagulation and advanced oxidation by fenton process in the removal of clarithromycin antibiotic cod.Water & Wastewater 2011; 2: 22-9.
10.Stoob K,Singer HP,Goetz CW,Ruff M. Fully automated online solid phase extraction coupled directly to liquid chromatography–tandem mass spectrometry: Quantification of sulfonamide antibiotics, neutral and acidic pesticides at low concentrations in surface waters. Journal of Chromatography A 2005; 1097(1): 138-47.
11.Abdelghany S. M, Quinn D. J, Ingram R. J, Gilmore B. F, Donnelly R. F, Taggart C. C. & Scott C. J. Gentamicin-loaded nanoparticles show improved antimicrobial effects towards Pseudomonas aeruginosa infection. Int J Nanomedicine 2012; 7: 4053-63.
12.Masoumbeigi H, Rezaee A, Khataee A. & Hashemian S. Effect of UV radiation intensity on photocatalytic removal of E. coli using immobilized ZnO nanoparticles. Trauma Monthly 2009; 03: 149-56.
13.Sharma A, Sharma A, Sharma R. Semiconductor nanoparticles in photocatalysis : emerging art and perspectives. NSTI-Nanotech 2010; 2: 978-1-4398-3402-.
14.Devipriya S, Yesodharan s. Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water. Solar Energy Materials and Solar Cells 2005; 86(3): 309-48..
15.Heidari A, Jafari M, Safar Telvari A. Synthesis and characterization of nanocrystalline composites with high surface area zinc oxide deposited on alumina cilica - sol-gel method. Novin Material 2013; 4(1): 1-12.
16.Esrafili A. Khosravi S, Gholami M, Farzadkia M, Abdorahimi GH. 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.
17.Safari G, Hosseini M, Kamali H, Moradirad R. & Mahvi A.. Photocatalytic Degradation of Tetracycline Antibiotic from Aqueous Solutions Using UV/TiO2 and UV/H2O2/TiO2. Journal of Health 2014; 5(3): 203-13.
18.Hassani AH, Torabian A, Rahimi K. Performance of Iron-Zero (nZVI) nanno particles in removal of cephalexin from synthetic wastewater. Journal of Water and Wastewater(parallel title); Ab va Fazilab 2014; 25(2): 85-92.
19.Lu J, Deng C, Zhang X, Yang P. Synthesis of Fe3o4/graphene/TiO2 composites for the highly selective enrichment of phosphopeptides from biological samples. ACS Applied Materials and Interfaces 2013; 5(15): 7330-4.
20.Etemadi M. Removal of tetracycline antibiotic contaminant using a new photocatalytic process of titanium dioxide nanoparticles and zinc oxide microparticles in the presence of sunlight, Master Science Thesis, Chemical Engineering Department, Ferdowsi University, 2014.

21.Yegane Badi M, Esrafili A, Pasalari H, Fallah Jokandan S, Farzadkia M. Evaluation the efficiency of catalytic ozonation by magnetic nanoparticles tio2/fe3o4 in removal of ceftazide antibiotic from aqueous solutions. Journal of Environmental Health Engineering , February 2019; 7(2): 119-34.
22.Mohammadi R. Massoumi B, Rahbani M. Photocatalytic decomposition of amoxicillin trihydrate antibiotic in aqueous solutions under uv irradiationusing Sn/TiO2 nanoparticles. Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photoenergy 2012; 11.
23.Peng Z, Tang Y, Yao K. The preparation of recyclable photocatalysts and its application in oily wastewater treatment. Rev Tec Ing Univ Zulia 2014; 37(3): 30-4.
24.Gad-Allah TA, Kato S, Satokawa S, Kojima T. Treatment of synthetic deys wastewater utilizing a magnetically separable photocatalyst (TiO2/SiO2/Fe3O4): parametric and kinetic studies. Journal of Desalination 2009; 244: 1-11.

Armaghane-danesh, Yasuj University of Medical Sciences Journal (YUMSJ)

Original Article

Photocatalytic Degradation of Gentamicin Antibiotics Using $Fe3O_4$ / SiO_2 / TiO_2 Nanocomposites Synthesized in Aqueous Solutions in the Presence of Sunlight

Raygan Shirazi Nejad AR[1], Jorfi S[1, 2], Tabatabaei T[1*], Amiri F[1]

[1]Department of Environment, Bushehr Branch, Islamic Azad University, Bushehr, Iran,[2]Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

Received: 20 Feb 2022 Accepted: 03 Apr 2022

Abstract:

Background & aim: In recent years, the production of sewage and effluents containing pharmaceutical compounds and the subsequent entry of these compounds into nature is one of the major threats to the environment. Among these medicinal compounds, we can mention antibiotics, which are a large group of medicinal substances. Gentamicin is one of the aminoglycosides, after use, most of them are excreted from the user's body without absorption and enter the environment. Therefore, the purpose of this study was to determine and photocatalytically degrade the antibiotic gentamicin using Fe3O4 / SiO2 / TiO2 nanocomposite synthesized in aqueous solutions in the presence of sunlight.

Methods: The present experimental study was conducted in 2018. The initial concentrations of the antibiotic gentamicin (5, 15, 25, 35 and 45 mg/liter), the effect of pH (5, 4, 6, 7 and 8), retention time (10, 35, 60, 85 and 110 minutes) and nano-particle dose (75, 150, 225, 300 and 375 mg/liter) and in the presence of sunlight were investigated. The number of experiments based on the design method of the central compound design method was 34. In order to obtain the removal kinetics, 20 experiments were considered. Therefore, the total number of samples was equal to 54 samples. All experiments were performed in a one-liter reactor at laboratory temperature (24 degrees Celsius) with three repetitions. Identification and determination of the amount of gentamicin antibiotic was done by reverse phase high performance liquid chromatography method. The collected data were analyzed using Design Expert and SPSS software and statistical tests of analysis of variance and Excel 2019.

Results: Removal of gentamicin using Fe3O4 / SiO2 / TiO2 catalyst in the presence of sunlight under optimal conditions (initial pH equal to 6.91, gentamicin 15.30 mg/L, catalyst 299.80 mg and time equal to 83.86 minutes) in about 13 81.0% and the mineralization efficiency of gentamicin antibiotic was also shown as 42.1%. The results of the kinetic study showed that the data follow the pseudo-first-order kinetic model well. The efficiency of the process decreased with the use of sulfate and chloride ions as radical scavengers. Also, the reusability of the photocatalyst in removing gentamicin decreased from 81.13 in the first cycle to 80.7 and 57.8% in the fifth cycle, respectively.

Conclusion: The results of the present study indicated that the photocatalytic process of Fe3O4 / SiO2 / TiO2 exposed to natural sunlight can be an efficient process in the field of removing the antibiotic gentamicin from aqueous solutions.

Keywords: Gentamicin antibiotic removal, Mineralization, Kinetic study, Sunlight

[*]**Corresponding author**: **Tabatabaei T,** Department of Environment, Bushehr Branch, Islamic Azad University, Bushehr, Iran

Email: tabatabaie@iaubushehr.ac.ir

Please cite this article as follows: Raygan Shirazi Nejad AR, Jorfi S, Tabatabaei T, Amiri F. Photocatalytic Degradation of Gentamicin Antibiotics Using $Fe3O_4$ / SiO_2 / TiO_2 Nanocomposites Synthesized in Aqueous Solutions in the Presence of Sunlight. Armaghane-danesh 2022; 27(3): 349-364.

(