

پلاسمای سرد اتمسفری روشی نوین برای حذف ترکیبات دارویی از آب

مهناز عبدالمهدی درگاه^۱، مجتبی نوحه‌خوان^۱، زهرا رفیعی سرمزده^۲، فهیمه رضازاده آذری^۱، نرگس بیگ‌محمدی^۱، مهدیه بختیاری رضانی^{۱*}
۱. پژوهشکده پلاسما و گداخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی، صندوق پستی: ۵۱۱۱۳-۱۴۳۹۹، تهران- ایران
۲. پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۳۳۹-۱۴۱۵۵، تهران- ایران

*Email: mahdiyeh.bakhtiyari@gmail.com

مقاله فنی

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۱۰/۱۴ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۹/۱۱/۳

چکیده

در این مقاله، اثر پردازش پلاسمای سرد در حذف آموکسی‌سیلین از محلول آبی آن بررسی شده است. ابتدا، سامانه‌ی پلاسمای سرد اتمسفری براساس تخلیه سد دی‌الکتریک طراحی و ساخته شد. هندسه این سامانه، استوانه‌ای است و پلاسمای هوا از تخلیه الکتریکی AC، در فشار اتمسفر ایجاد می‌شود. نحوه پردازش به این صورت است که مایع به‌صورت لایه‌ای نازک بر روی سطح الکتروود داخلی رآکتور پلاسما جاری می‌شود و در زمان‌های مختلف از ۵ تا ۱۲۰ دقیقه تحت پلاسما قرار می‌گیرد. در این‌جا برای انجام آزمایش‌ها، از ۳ لیتر محلول آموکسی‌سیلین با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر استفاده شده است. در ادامه، اثر هوادهی، با تزریق هم‌زمان گاز اکسیژن بررسی شد. در این کار، آنالیز با استفاده از HPLC انجام شد، نتایج نشان داد که پس از ۱۲۰ دقیقه پردازش، غلظت آموکسی‌سیلین حدود ۸۸ درصد کاهش یافت و هم‌افزایی گاز اکسیژن فرایند تخریب را حدود ۱۳ درصد بهبود بخشید. بنابراین، الکترون‌های پراانرژی و گونه‌های اکسنده تولید شده در سامانه پلاسمای سرد، می‌تواند به‌خوبی باعث تخریب آموکسی‌سیلین می‌شوند. پیش‌بینی می‌شود با این روش می‌توان آب را عاری از ترکیبات دارویی نمود، بدون آن‌که لازم باشد از مواد شیمیایی و یا فیلتراسیون استفاده کرد.

کلیدواژه‌ها: پلاسمای سرد اتمسفری، تخلیه سد دی‌الکتریک، آموکسی‌سیلین، HPLC

Cold atmospheric plasma a novel method for degradation of pharmaceutical compound in water

M. Abdollahi Dargah¹, M. Nohekhan¹, Z. Rafiei-Sarmazdeh², F. Rezazadeh Azari¹, N. Beigmohammadi¹, M. Bakhtiyari Ramezani^{1*}

1. Plasma and Nuclear Fusion Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O. Box: 14399-51113, Tehran, Iran
2. Radiation Applications Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 14155-1339, Tehran - Iran

Technical Paper

Received 3.1.2021, Accepted 22.1.2021

Abstract

In this paper, the effect of cold plasma treatment on the removal of amoxicillin from its aqueous solution is investigated. First, the atmospheric cold plasma system made based on the dielectric barrier discharge. The geometry of this system is cylindrical and air plasma generates with AC electrical discharge at atmospheric pressure. The treatment was performed in such a way that the liquid was flowed in a thin layer on the surface of the internal electrode of the plasma reactor and was subjected to plasma at different times from 5 to 120 minutes. For experiments, 3 liters of amoxicillin solution with an initial concentration of 100 mg/lit was used. Then, the aeration effect was investigated by simultaneous injection of oxygen gas. In this work, the analysis was performed using HPLC. The results showed that after 120 minutes of treatment, the concentration of amoxicillin decreased by about 88% and the synergy of oxygen gas improved the degradation process by about 13%. Therefore, high-energy electrons and oxidizing species produced in the cold plasma system can well degrade amoxicillin. It is predicted that with this method, water can be free of medicinal compounds, without the need to use chemicals or filtration.

Keywords: Cold plasma, Dielectric discharge barrier, Amoxicillin, HPLC



۱. مقدمه

ترکیبات دارویی دسته‌ای از آلاینده‌های آب هستند که تنوع زیادشان، مصرف بالا و نیز ماندگاری آن‌ها در محیط، سبب شده است که اثرات منفی آن توسط بسیاری از محققین یادآوری شود. داروها در سطح وسیعی، از کارخانجات تولیدکننده دارو، داروهای تاریخ گذشته و مازاد بر نیاز بیماران و همچنین داروهای مصرف شده توسط انسان و حیوانات وارد محیط زیست می‌شوند. نگرانی عمده در مواد دارویی بر آنتی‌بیوتیک‌ها متمرکز شده است. اگرچه غلظت این مواد در آب در حد نانوگرم و میکروگرم است ولی به دلیل افزایش مقاومت باکتریایی و جهش میکروارگانیسم‌ها، ذخیره شدن آن در بدن انسان، دام و طیور و حتی گیاهان و خاک تهدید محسوب می‌شود [۱]. نباید از نظر دور داشت که با افزایش تدریجی مصرف داروها، مقادیر آن در محیط و از جمله آب نیز به تدریج افزایش خواهد یافت و به این ترتیب می‌توان انتظار داشت که با یک تأخیر زمانی، که مدت آن به میزان زدایش داروها در فرایندهای تصفیه آب و فاضلاب و کارآمدی آن بستگی دارد، غلظت داروها در آب و حدود اثرگذاری آن بر سلامت فزونی یابد [۲].

روش‌های مختلفی که برای تصفیه آب و فاضلاب وجود دارد از جمله جذب توسط کربن فعال، اسمز معکوس، عریان سازی هوا و روش‌های بیولوژیکی. با این حال، آلاینده‌هایی مانند آموکسی‌سیلین با چنین روش‌هایی حذف نمی‌شوند. بلکه آن‌ها فقط از یک فاز به فاز دیگری می‌روند [۳]. از یک سو روش‌های متداول تصفیه آب قادر به تخریب ترکیبات دارویی نیستند و از سوی دیگر به طور عمده، این روش‌ها شامل مرحله فیلتراسیون هستند. پسماند حاصل از فرایند فیلتراسیون دربردارنده غلظت بالاتری از ترکیبات دارویی است که زیست‌تخریب‌پذیر نیستند و با رها شدن آن‌ها در محیط زیست، خود تشدیدکننده‌ی آلودگی‌های دارویی هستند. بنابراین، انواع روش‌های تصفیه که در نهایت به فرایند فیلتراسیون نیاز دارند برای تصفیه‌ی پساب دارویی مناسب نیستند. به همین دلیل روش‌های اکسیداسیون که منجر به تخریب و حذف مولکول‌های ترکیبات دارویی می‌شوند، در حال گسترش هستند. وجه تمایز روش اکسیداسیون پیشرفته^۱ (AOP) با سایر روش‌های تصفیه پیشرفته در تجزیه‌ی ترکیبات آلی موجود در فاضلاب به جای تغلیظ کردن یا انتقال آن‌ها به فازهای متفاوت است. روش‌های AOP مانند UV/TiO₂، UV/ZnO و UV/H₂O₂ مفید هستند. در چنین روش‌هایی از رادیکال‌های هیدروکسیل برای

اکسیداسیون ترکیبات مقاوم استفاده می‌شود و آن‌ها را به محصولات بی‌ضرر H₂O و CO₂ تبدیل می‌کند [۴]. علما و همکارانش [۵] در سال ۲۰۱۸ روش نانوفتوکاتالیست TiO₂/UV-C دوپ شده با آهن سه‌طرفیتی را برای حذف آموکسی‌سیلین از آب تحقیق کردند.

به‌طور کلی روش‌های AOP را می‌توان به ۵ گروه تقسیم کرد [۶]: (۱) برپایه ازن، (۲) برپایه UV، (۳) الکتروشیمیایی، (۴) اکسیداسیون با استفاده از کاتالیست و (۵) اکسیداسیون با روش‌های فیزیکی. در هر گروه هم روش‌های متعددی وجود دارد.

AOPها حداقل در حال حاضر، با هزینه‌های بالایی همراه هستند. بنابراین، تحقیقات فعلی بر توسعه AOPهای جدید و کارآمد متمرکز هستند. در میان آن‌ها از گروه پنجم (اکسیداسیون با روش‌های فیزیکی) روش پلاسما غیرحرارتی به دلیل سرعت واکنش بالا و مصرف انرژی کم، مزایای ویژه‌ای را داراست [۷]. مزیت اصلی فرایند اکسیداسیون پیشرفته توسط پلاسما غیرحرارتی توانایی تولید اشعه UV، ازن و رادیکال‌های هیدروکسیل، بدون افزودن مواد شیمیایی و یا استفاده از لامپ‌های UV است. اثرات فیزیکی و شیمیایی مختلف ناشی از تخلیه‌های الکتریکی در مایعات عبارتند از: ایجاد میدان‌های الکتریکی بالا، پرتوهای UV، الکترون‌های پرنرژی، و تشکیل گونه‌های فعال شیمیایی هم‌چون رادیکال‌ها (•OH، •O، •H) و مولکول‌ها (O₃، O₂، H₂، H₂O₂) که برای حذف آلاینده‌ها مؤثر هستند. برای پلاسما غیرحرارتی تولیدشده در تخلیه‌ی الکتریکی در حد واصل گاز-مایع نیز این اکسیدان‌های قوی تولید می‌شود که در مایع پخش شود.

مسأله‌ی مهمی که دانش پلاسما را متمایز کرده، نتایج مشترک حاصل از بررسی مطالعات، تحقیقات، گزارشات و نتایج فعالیت‌ها در حوزه‌ها و صنایع مختلف است که نشان داده:

اول، پلاسما غیرحرارتی قادر است، انواع گونه‌های فعال مانند رادیکال هیدروکسیل، ازن، پراکسید هیدروژن، و غیره را تولید کند.

دوم، پلاسما به‌عنوان یک فن‌آوری سبز شناخته شده است، زیرا در هر حوزه‌ای که وارد می‌شود زیست‌سازگار و دوست‌دار محیط زیست معرفی می‌گردد.

سوم آن‌که در اکثر حوزه‌ها به‌کارگیری این روش در کل فرایند، اقتصادی و مقرون به‌صرفه است. لازم به ذکر است قطعات و تجهیزات موردنیاز برای تولید چشمه‌ی پلاسما سرد در داخل کشور موجود و قابل خریداری است.

1. Advanced Oxidation Process



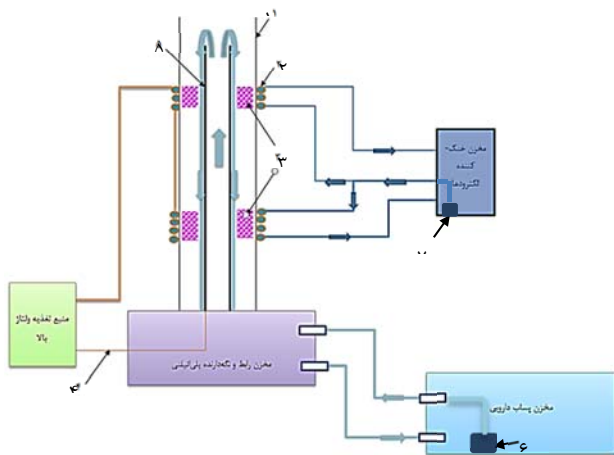
در حدود ۳ lit انتخاب شد. هم‌چنین، اثر هوادهی با گاز اکسیژن در حین پردازش نیز تحقیق شده است.

۲. طراحی و ساخت سامانه پلاسمای سرد اتمسفری برای تصفیه‌ی پساب دارویی

طراحی موردنظر ما براساس رآکتور از نوع تخلیه‌ی سد دی‌الکتریک انتخاب شده است. مزیت اصلی این نوع رآکتورها طول عمر بالای الکترودهاست که در مقیاس صنعتی اهمیت زیادی دارد. نکته‌ی قابل توجه دیگر این‌که سامانه‌ی پلاسمای سرد برای مرحله‌ی نهایی تصفیه پساب دارویی در نظر گرفته می‌شود. در واقع، مرحله‌ای که پساب فاقد مواد جامد و سوسپانسیون‌های کلوییدی باشد.

رآکتور پلاسمای متشکل از دو الکتروده است که الکتروده زمین شده‌ی آن استوانه‌ای و الکتروده ولتاژ بالا در آن لوله مسی است که به دور استوانه‌ی دی‌الکتریک پیچیده می‌شود. با عبور آب از لوله مسی امکان خنک‌سازی الکتروده ولتاژ بالا فراهم می‌شود. طرح‌واره دستگاه در شکل ۱ نشان داده شده است. از مزایای دیگر این هندسه، برش عرضی آب توسط پلاسماست، به این منظور که همه مقطع آب تحت پردازش قرار می‌گیرد.

در این طرح، الکتروده داخلی استوانه‌ای از جنس استنلس‌استیل ۳۱۶ به قطر داخلی ۳۶ mm، قطر خارجی ۴۱ mm است. الکتروده ولتاژ بالا، لوله‌های مسی با قطر خارجی ۵ mm و قطر داخلی ۳ mm انتخاب شده است که به دور شیشه پیرکس، به‌عنوان دی‌الکتریک، با قطر داخلی آن ۴۷ mm و قطر خارجی ۵۲ mm پیچیده شده است. در این سامانه از دو پمپ آب با بیشینه دبی ۲۰۰۰ lit/h و ۳۰۰ lit/h استفاده شده است که اولی برای چرخش محلول از مخزن پساب به سامانه و دومی برای خنک کردن الکتروده‌های ولتاژ بالا استفاده می‌شوند.



شکل ۱. طرح‌واره سامانه‌ی پلاسمای سرد استوانه‌ای با هندسه‌ی استوانه‌ای. (۱) استوانه پیرکس، (۲) الکتروده ولتاژ بالا از جنس مس، (۳) محل تشکیل پلاسمای، (۴) اتصال زمین، (۵) الکتروده داخلی، (۶) و (۷) پمپ‌ها.

مهم‌ترین کارکرد پلاسمای سرد تاکنون تولید مقدار قابل‌توجه رادیکال آزاد با هدف تخریب دیواره میکروارگانیسم‌ها بوده است. به‌عنوان نمونه، کیم و همکارانش طرح خود را برای تصفیه‌ی آب‌های سطحی به‌منظور کنترل رشد جلبک و پیشگیری از نابودی اکوسیستم ارایه کردند [۸]. در این طرح رادیکال‌های آزاد درون یک رآکتور پلاسمایی تولید شده و به‌وسیله‌ی یک لوله‌ی رابط به درون مخزن آب فرستاده می‌شود. در این طرح چون غیرمستقیم است، الکترون‌های پرانرژی در دسترس نیستند، اگر فاصله زیاد باشد رادیکال‌ها هم از دست می‌روند و کارایی سیستم افت می‌کند. در سال‌های اخیر طرح‌های زیادی برای تصفیه‌ی آب پیشنهاد و اجراء شده است [۹-۱۲]. با مطالعه نتایج گزارش شده به این نتیجه رسیدیم که رآکتوری مناسب است که الکتروده‌های آن استوانه‌ای هم‌مرکز باشد به‌طوری‌که محلول یا آب به‌صورت لایه‌ی نازکی از جداری مابین الکتروده و دی‌الکتریک عبور کند. در این سامانه‌ها علاوه‌بر گونه‌های اکسنده و رادیکال‌ها، الکترون‌های پرانرژی هم در دسترسند. در ضمن چون صرفاً از هوا استفاده می‌شود، شرایط اولیه را برای صنعتی شدن دارند.

حدود دو دهه‌ی اخیر اثر پلاسمای غیرحرارتی برای تخریب آلاینده‌های آلی موجود در آب بررسی شده است [۱۳، ۱۴]. لوکس^۱ و همکارانش با ایجاد تخلیه الکتریکی و تولید پلاسمای غیرحرارتی در مایع و یا گاز- مایع موفق به حذف برخی آلاینده‌ها در آب شده‌اند [۱۵، ۱۶]. در سال‌های ۲۰۰۹ و ۲۰۱۰ تخریب ترکیبات دارویی با استفاده از پلاسمای غیرحرارتی ناشی از تخلیه‌ی کرونا، توسط چندین پژوهشگر مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۷-۱۹]. ماگورینو^۲ و همکارانش برای حذف آلودگی‌های ترکیبات دارویی و به‌طور خاص آنتی‌بیوتیک‌های آموکسی‌سیلین، اوکسالین و آمپی‌سیلین در آب را با استفاده از پلاسمای تخلیه سد دی‌الکتریک^۳ (DBD) تحقیقاتی انجام دادند [۲۰]. حجم محلولی که آن‌ها استفاده کردند فقط ۲۰۰ ml بود.

در این مقاله، با طراحی و ساخت سامانه‌ی پلاسمای سرد اثر پردازش آن را در حذف آلودگی‌های پساب دارویی، به‌طور خاص آموکسی‌سیلین از میان آنتی‌بیوتیک‌ها، بررسی کردیم. در این‌جا ما طراحی را به‌گونه‌ای در نظر گرفتیم که امکان خنک‌شدن الکتروده ولتاژ بالا فراهم شود و به این ترتیب سامانه قادر خواهد بود تا دائم روشن باشد و حجم بالایی را پردازش نماید. لذا حجم محلول به نحوی بین نمونه‌های کوچک صنعتی و آزمایشگاهی و

1. Lukes
2. Magureanu
3. Dielectric Barrier Discharge

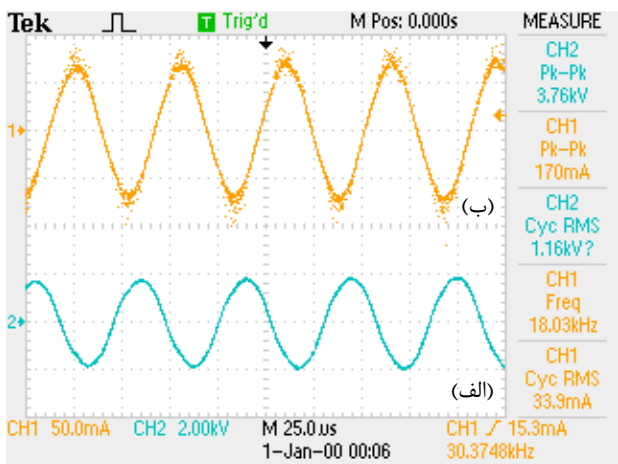


گونه‌های اکسیژن در ناحیه طول موجی ۳۸۰-۳۵۰ نانومتر در طیف مشخص است.

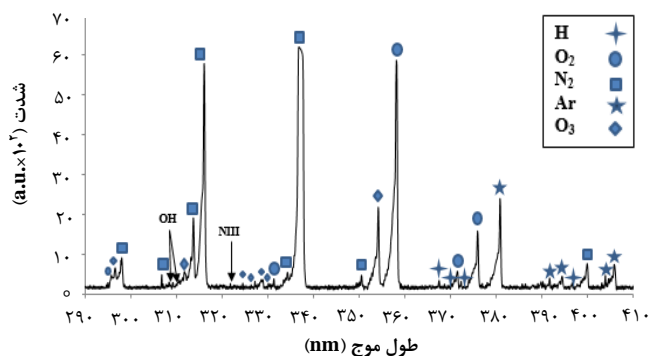
در شکل ۴ طیف نشری پلاسمای هوا در بازه طول موجی ۲۹۰ تا ۴۱۰ نانومتر نشان داده شده است که در آن انواع گونه‌های موجود در پلاسمای هوا براساس تغییر طول موج و شدت پیک‌ها مشخص است.



شکل ۲. سامانه‌ی پلاسمای سرد برای تصفیه‌ی پساب دارویی.



شکل ۳. الف) خروجی ولتاژ منبع تغذیه، ب) خروجی جریان.



شکل ۴. طیف خطوط نشری پلاسمای هوا در بازه طول موجی ۲۹۰ تا ۴۱۰ نانومتر.

الکتروود بیرونی به برق ولتاژ قوی متصل، و الکتروود درونی اتصال به زمین است. زمانی که محلول از بیرون الکتروود درونی عبور می‌کند، از الکتروود بیرونی تخلیه‌های ریز زیادی در لحظه، به جای جای الکتروود درونی زده می‌شود. که در این بین، محلول پیوسته در حال عبور است، و به طور مرتب به آن پلاسمای زده می‌شود (میکرو-تخلیه‌هایی روی آن زده می‌شود).

در شکل ۲ سامانه‌ی پلاسمای سرد اتمسفری نشان داده شده است که برای تصفیه‌ی پساب دارویی ساخته شده است. مخزن رابط، استوانه‌ای به قطر ۲۰ cm است که روی آن دو شیر آب یکی برای ورود آب از مخزن پساب به داخل استوانه الکتروود داخلی و دیگری برای خروجی آب پردازش شده و برگرداندن آن به مخزن تعبیه شده است.

۱۰۲ مشخصه‌های تخلیه الکتریکی و طیف‌سنجی پلاسمای سامانه‌ی پلاسمای براساس تخلیه‌ی سد دی‌الکتریک ساخته و راه‌اندازی شد که مشخصه‌های الکتریکی منبع تغذیه‌ی آن عبارت است از: برق ورودی: ۲۲۰ ولت، توان مصرفی: ۱۳۰ وات، ولتاژ: ۱۵ کیلوولت، جریان الکتریکی: ۳۰ میلی آمپر، نوع جریان: سینوسی با فرکانس ۲۰ کیلوهرتز.

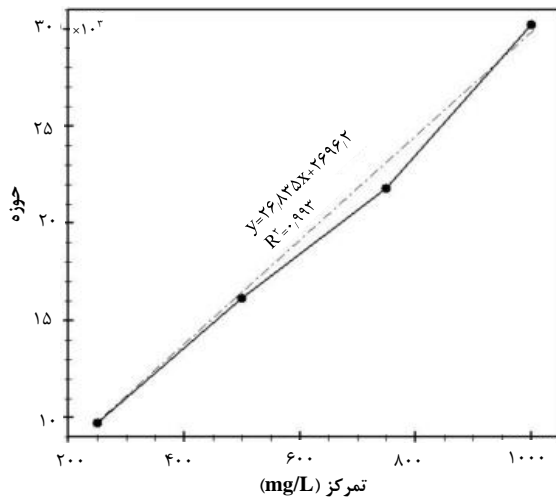
در شکل ۳ الف) و ب) خروجی ولتاژ و جریان که با استفاده از اسیلوسکوپ Tektronix ۱۰۰ مگاهرتز به دست آمده، نشان داده شده است. ریشه میانگین مربعی ولتاژ و جریان به ترتیب، $V_{RMS} = 1.16 \text{ kV}$ و $I_{RMS} = 33.9 \text{ mA}$ است. فرکانس موج حدود ۱۸ kHz است؛ میانگین توان مصرفی ۳۹/۳ W برآورد می‌شود.

در پلاسمای غیرحرارتی، انرژی متوسط الکترون از ۱ تا ۵ الکترون‌ولت است. ابتدا الکترون‌ها انرژی را از میدان الکتریکی دریافت می‌کنند و سپس آن را بین دیگر اجزای پلاسمای و درجه آزادی ویژه سیستم توزیع می‌کنند. طیف‌سنج نشروری یک روش مناسب برای مشخصه‌یابی پلاسمای با صرف هزینه کم است، به طوری که در آنالیز کیفی شناسایی گونه‌های پلاسمای از طیف نشری قابل مشاهده است [۲۱]. برای مشخصه‌یابی پلاسمای طیف‌سنج نوری، محصول شرکت دانش‌بنیان فن‌آوران فیزیک نور، با قدرت تفکیک ۰.۷ nm و فاصله شکاف ۲۵ μm، استفاده شده است. برای پلاسمای هوا خطوط نشری مشاهده شده در طیف‌ها عمدتاً شامل نمونه‌های اصلی فعال شامل ازن، گونه‌های اکسیژن و نیتروژن، رادیکال‌های OH و هیدروژن است. از طیف مشخص است که نشر بیشتر در ناحیه نزدیک فرابنفش، ۴۲۰-۲۸۰ نانومتر اتفاق می‌افتد. نشر از گونه‌های N₂ دارای پیک‌هایی نزدیک به این ناحیه است. تشخیص نیتروژن در طیف‌ها به دلیل پخش هوای محیط داخل پلاسمای است. نشر

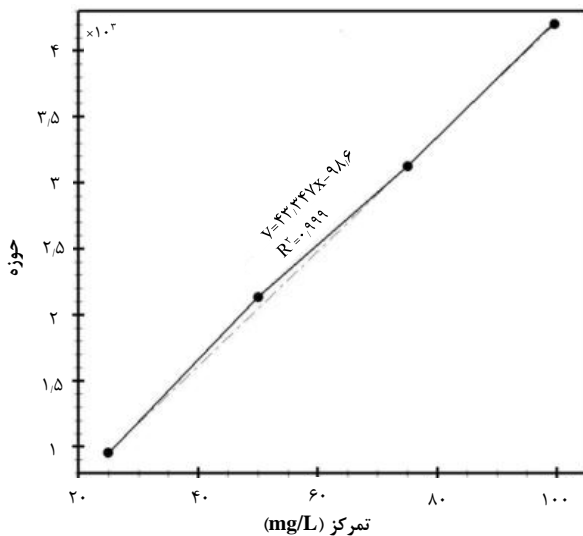


جدول ۱. برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آموکسی‌سیلین [۲۳]

| | |
|---|---------------|
| $C_{16}H_{19}N_2O_5S$ | فرمول شیمیایی |
| ۳۶۵٫۴ g/mol | جرم مولی |
| $1,54 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$ | چگالی جرمی |
| $743,2 \pm 60,0 \text{ }^\circ\text{C}$ | دمای جوش |
| جامد- پودری | حالت |
| ۳۴۳۰ mg/lit | حلالیت در آب |



شکل ۵. نمودار کالیبراسیون غلظتی آموکسی‌سیلین در محدوده‌ی غلظتی بالا (۲۵۰-۱۰۰۰ ppm).



شکل ۶. نمودار کالیبراسیون غلظتی آموکسی‌سیلین در محدوده‌ی غلظتی پایین (۲۵-۱۰۰ ppm).

۴. آزمایش و نتایج

۳ لیتر محلول حاوی آموکسی‌سیلین، با غلظت ۱۰۰ ppm در آب مقطر خالص تهیه شد و فاز متحرک جهت آنالیز HPLC، شامل مخلوط بافر فسفات: متانول به نسبت ۹۰:۱۰ در

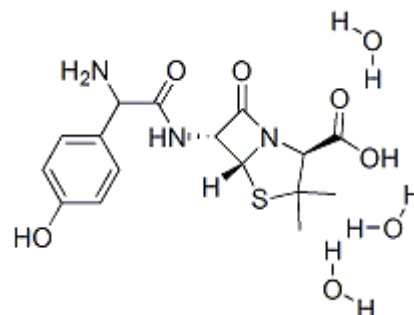
۳. مواد و روش آنالیز

ترکیب دارویی مورد نظر آموکسی‌سیلین سه‌آبه با فرمول شیمیایی $C_{16}H_{19}N_2O_5S$ و جرم مولی $419,46 \text{ g/mol}$ است که از شرکت آنتی‌بیوتیک‌سازی ساری تهیه شده است. ساختار شیمیایی آن در شکل ۵ و برخی از خصوصیات شیمیایی و فیزیکی آموکسی‌سیلین در جدول ۱ آورده شده است.

۱.۳ انتخاب روش آنالیز و کالیبراسیون

آنالیز با استفاده از دستگاه HPLC^۱ مجهز به آشکارساز UV-Vis انجام شد که محصول شرکت Agilent مدل ۱۱۰۰ از کشور آمریکا است. ستون این دستگاه، Eclipse plus C₁₈ از شرکت Zorbax با مشخصات $5 \mu\text{m}$ ، $250 \text{ mm} \times 4,6 \text{ mm}$ است. همه مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده دارای گرید A.R. و HPLC بوده است. به دلیل آن که دستگاه موجود قابلیت تنظیم چندین طول موج را برای آشکارساز UV-Vis دارد، از طول موج‌های ۲۷۲ و ۲۲۹ nm که به ترتیب دارای بیش‌ترین مقدار جذب هستند [۲۴]، برای تنظیم آشکارساز استفاده شد.

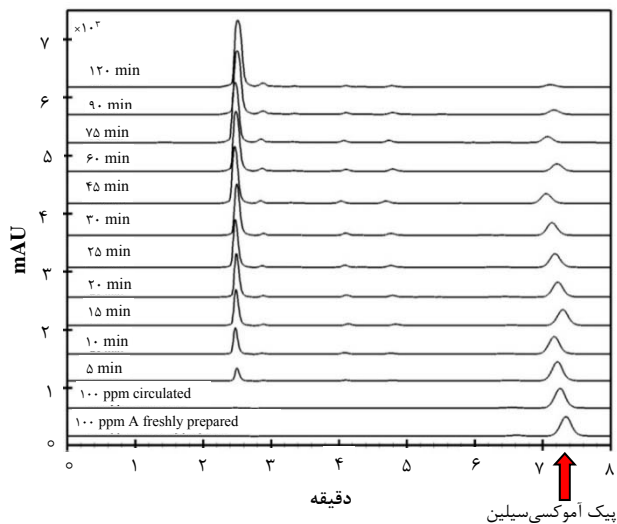
برای رسم نمودار کالیبراسیون، آنالیز محلول آموکسی‌سیلین در بازه‌ی غلظت‌های بالا (۲۵۰، ۵۰۰ و ۷۵۰ و ۱۰۰۰ گرم بر لیتر) و محدوده غلظتی پایین (۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ گرم بر لیتر) انجام و نمودار سطح زیر پیک در برابر غلظت رسم شد تا با استفاده از آن غلظت مجهول را بتوان به‌دست آورد. شکل‌های ۶ و ۷ نمودار کالیبراسیون را در محدوده‌ی غلظت‌های بالا و پایین با ضریب همبستگی (R^2) مناسب (به ترتیب ۰٫۹۹۳ و ۰٫۹۹۹) نشان می‌دهند. از این نمودار برای تعیین غلظت ترکیب آموکسی‌سیلین در زمان‌های مختلف پردازش پلاسمایی استفاده شده است.



شکل ۵. آموکسی‌سیلین سه‌آبه [۲۲].

1. High-Performance Liquid Chromatography





شکل ۹. کروماتوگرام محلول اولیه آموکسی‌سیلین با غلظت اولیه ۱۰۰ ppm و محلول تحت پردازش پلاسما در مدت زمان‌های مختلف ۵ تا ۱۲۰ دقیقه.

با استفاده از تکنیک HPLC-UV امکان شناسایی گونه‌های حاصل از تخریب وجود ندارد و برای شناسایی این گونه‌ها بایستی از تکنیک HPLC-MS استفاده کرد. براساس مسیر تخریبی که در شکل ۱۰ پیش‌بینی می‌شود، بر اثر تخریب اکسایشی آموکسی‌سیلین ساختار حلقه‌ی بتالاکتام به‌عنوان حلقه‌ی تحت فشار، باز شده و ساختارهای محتمل تشکیل شده دارای تنها حلقه‌های پنج‌تایی و شش‌تایی هستند. از آنجایی‌که این حلقه‌ها دارای پایداری نسبی بالاتری نسبت به حلقه بتالاکتام هستند می‌توان انتظار داشت برای تخریب این ساختارها نیاز به غلظت بالاتری از گونه‌های اکسندتر باشد.

با توجه به نتایج به‌دست آمده از آنالیز در شکل ۹، منحنی کاهش غلظت آموکسی‌سیلین برحسب تابعی از زمان پردازش در شکل ۱۱ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد بعد از ۱۲۰ min پردازش پلاسمایی، حدود ۸۸ درصد از آموکسی‌سیلین تخریب شده است. همان‌گونه که روند منحنی نشان می‌دهد میزان تخریب در زمان‌های ابتدایی با شدت بیش تری رخ می‌دهد و با گذشت زمان سرعت تخریب کاهش می‌یابد.

۱.۴ بررسی اثر گازدهی هم‌زمان با پردازش پلاسمایی

در گام بعدی به‌منظور بررسی تأثیر گازدهی بر تشکیل گونه‌های فعال و تخریب آموکسی‌سیلین از گاز اکسیژن در طول پردازش استفاده شد. در این‌جا شرایط اولیه مانند آزمایش قبل است. با این تفاوت که پردازش پلاسما با گازدهی اکسیژن همراه است. ابتدا به بازه زمانی ۵ دقیقه صرفاً با تزریق گاز اکسیژن، محلول در سامانه به گردش در می‌آید. کروماتوگرام‌های ثبت شده برای آموکسی‌سیلین، پیکی را در حوالی دقیقه‌ی ۷ نشان می‌دهد. با

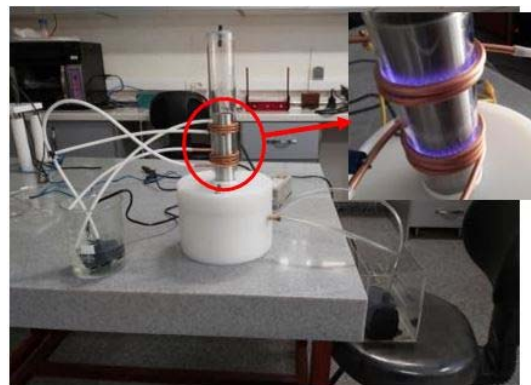
pH=۴/۸، غلظت بافر ۰/۰۱ M بوده است. لازم به ذکر است که سرعت جریان شویش ستون به وسیله فاز متحرک ۱ ml/min بوده است.

به دلیل دشواری انحلال آموکسی‌سیلین در آب مقطر، از حمام اولتراسونیک (۲ ساعت) و دمای ۶۰ درجه برای بهینه سازی انحلال نمونه استفاده شد و درنهایت به‌منظور انحلال کامل و یکنواخت، نمونه در دستگاه سونیک هموژنایزر قرار داده شد. سیگنال‌های مورد بررسی در طول موج‌های ۲۲۹ nm و ۲۷۲ nm تنظیم شده است.

در شکل ۸ نمایی از سامانه‌ی پلاسمای سرد مورد استفاده در پردازش محلول آموکسی‌سیلین نشان داده شده است. در آزمایش‌ها دبی محلول روی ۲ lit/min تنظیم شده است. ابتدا محلول به مدت ۵ دقیقه در دستگاه در حالت خاموش، به گردش درمی‌آید. سپس منبع تغذیه روشن و پردازش پلاسمایی در بازه‌های زمانی مختلف از ۵ تا ۱۲۰ دقیقه بر روی محلول انجام می‌شود.

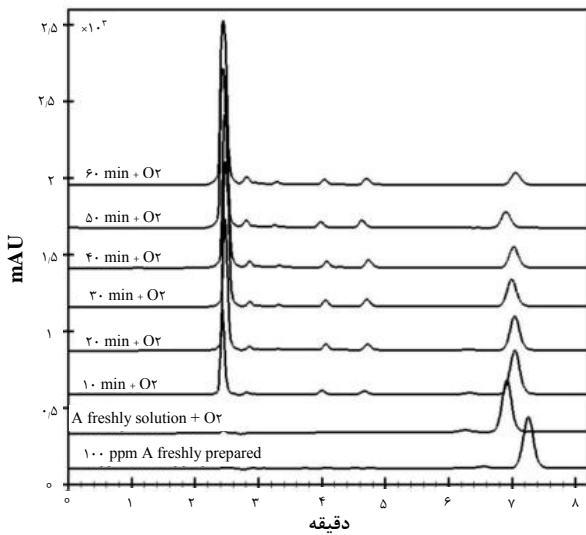
نتایج حاصل از پردازش پلاسمایی آن در مدت زمان‌های مختلف در شکل ۹ نشان داده شده است. محور Y کروماتوگرام، اندازه شدت جذب (در واحدهای mAU یا واحد جذب‌کننده (milli-Absorbance) است. محور X در واحد زمان برحسب دقیقه است. در این آنالیز زمان خروج پیک مربوط به آموکسی‌سیلین حدود ۷/۳ دقیقه است. با قرار گرفتن محلول آموکسی‌سیلین در برابر پلاسما به تدریج این پیک حذف شده و پیک جدیدی در دقیقه‌ی ۲/۴ خارج می‌شود و با افزایش زمان پردازش، سطح زیر پیک مربوط به آن افزایش می‌یابد. این نشان می‌دهد ماکرومولکول آموکسی‌سیلین مسیر تخریب را طی می‌کند و پیک جدید ماده حاصل از تخریب است.

همان‌طور که در شکل مشخص است اندکی جابه‌جایی در زمان خروج مشاهده می‌شود. علت اصلی آن مربوط به خطای پمپ است. ثابت نبودن پمپ باعث می‌شود که شار مورد نظر تأمین نشده و زمان خروج قله جابه‌جایی اندکی داشته باشد.

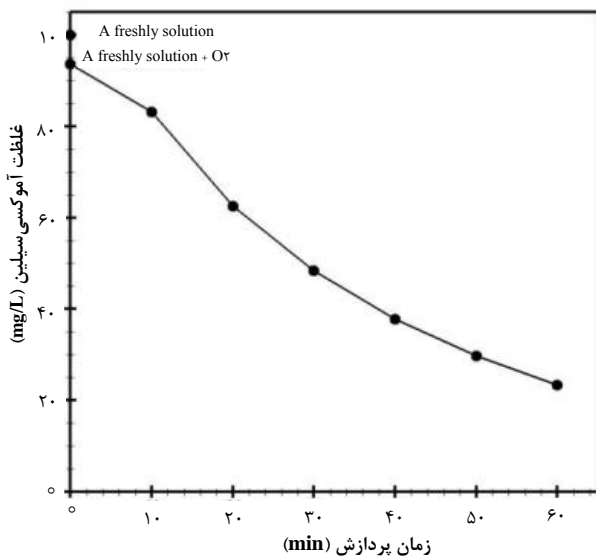


شکل ۸. نمایی از سامانه‌ی پلاسمای سرد.





شکل ۱۲. کروماتوگرام محلول اولیه آموکسی سیلین و محلول تحت پردازش پلازما همراه با گاز اکسیژن.



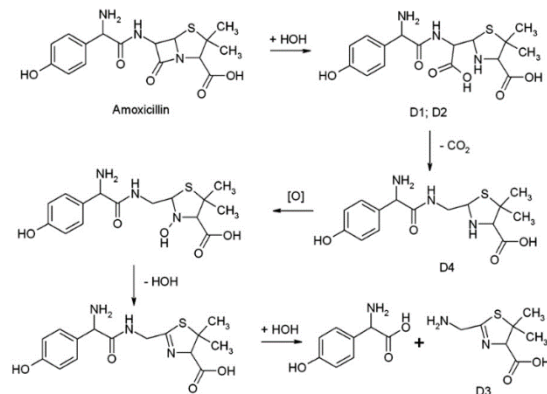
شکل ۱۳. کاهش غلظت آموکسی سیلین (با غلظت اولیه ۱۰۰ ppm) بر حسب تابعی از مدت زمان پردازش پلازما به همراه گازدهی اکسیژن.

۵. نتیجه گیری

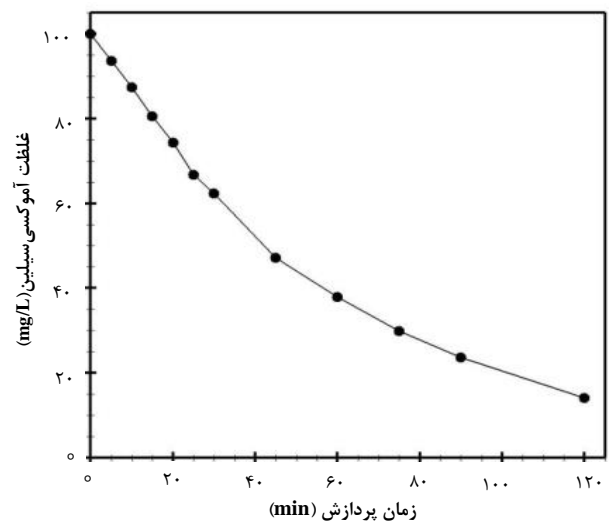
پلاسمای سرد در فشار اتمسفر که با استفاده از تخیله سد دی الکتریک تولید شده بود، برای تخریب ترکیب دارویی آموکسی سیلین از محلول آبی آن بررسی شد. ۳ لیتر محلول آبی حاوی آموکسی سیلین با غلظت ۱۰۰ ppm تهیه و به مدت ۵ تا ۱۲۰ دقیقه تحت پردازش پلازما قرار داده شد. نتایج آنالیز که به روش HPLC انجام شد، نشان داد که در مدت ۴۵ دقیقه پردازش، غلظت آموکسی سیلین به نصف غلظت اولیه کاهش یافته است. همین آزمایش را با گازدهی اکسیژن تکرار کردیم. به این ترتیب که هم زمان با پردازش پلاسمایی گاز اکسیژن را به سامانه تزریق کردیم. در این شرایط، به ازای مدت زمان کم تر از

آغاز پردازش پلاسمایی، علاوه بر پیک اصلی مربوط به ترکیب آموکسی سیلین، یک قلهی کروماتوگرافی تیز در دقیقه ۲/۴ و چندین قلهی کوچک دیگر نیز که مربوط به حدواسطها است، مشاهده می شوند (شکل ۱۲).

شکل ۱۳ میزان کاهش غلظت آموکسی سیلین را بر حسب مدت زمان پردازش پلازما نشان می دهد. همان گونه که مشخص است در مدت ۶۰ دقیقه، ۷۶/۹ درصد از آموکسی سیلین تخریب شده است. این در حالی است که در آزمایش قبل به ازای همین مدت پردازش، میزان کاهش غلظت ۶۳/۲ درصد بوده است. این نتیجه نشان دهنده آن است که استفاده از روش ترکیبی همراه با پلازما و در واقع حضور گونه اکسنده دیگری می تواند در مدت زمان کوتاه تری نتیجهی قابل قبولی را فراهم کرده و بازدهی را افزایش دهد.



شکل ۱۰. مسیر تخریب آموکسی سیلین با استفاده از پلاسمای غیر حرارتی [۲۰].



شکل ۱۱. کاهش غلظت آموکسی سیلین (با غلظت اولیه ۱۰۰ ppm) بر حسب زمان پردازش با پلازما.



۱۰۰ ppm در زمان ۲ ساعت، ۸۸ درصد کاهش غلظت داشتیم. حجم اولیه محلول ۳ لیتر بود. بنابراین، بازده انرژی $1,67 \text{ g/kWh}$ محاسبه می‌شود.

عزیز و همکارانش [۲۶] بازده انرژی را برای حذف داروی ایبوپروفن با غلظت اولیه 50 ppm با استفاده از تخلیه DBD هوا برای حجم اولیه $0,2$ لیتر، $0,1 \text{ g/kWh}$ گزارش کردند. در جدول ۲ نتایج گزارش شده از کارهای دیگران آورده شده است. می‌توان امیدوار بود با این روش آب را عاری از ترکیبات دارویی نمود، بدون آن‌که لازم باشد از مواد شیمیایی و یا فیلتراسیون استفاده شود.

تشکر و قدردانی

این کار براساس نتایج پروژه با عنوان "طراحی و ساخت سامانه پلاسمای سرد اتمسفری برای تصفیه پساب دارویی"، مصوب پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای با کد PRI-F5-98-002 نوشته شده است.

۳۰ دقیقه غلظت آموکسی‌سیلین به نیمه رسید. بنابراین، استفاده از گازدهی حین پردازش پلاسما شرایط اکسیداسیون را ۱۳ درصد بهبود بخشید.

کارایی تخریب معمولاً با بازده انرژی آشکار می‌شود و به‌عنوان مقدار ترکیب حذف شده در واحد انرژی مصرف شده تعیین می‌شود [۲۵]. نرخ حذف، R ، عبارت است از:

$$R = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

که در آن C_0 غلظت اولیه و C غلظت نهایی برحسب g/L هستند. کارایی حذف از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$Y = \frac{C_0 VR}{100 Pt} \quad (2)$$

V حجم محلول برحسب لیتر، R درصد نرخ حذف، P توان تخلیه برحسب کیلووات، t زمان پردازش برحسب ساعت است. با استفاده از دو منبع تغذیه با مجموع توان مصرفی $78,6$ وات برای محلول آموکسی‌سیلین با غلظت اولیه

جدول ۲. نتایج گزارش شده از پردازش پلاسمایی روی داروهای مختلف

| نام دارو | نوع تخلیه و ویژگی منبع تغذیه | حجم محلول (ml) | غلظت اولیه (mg/l) | زمان تیمار (min) | بازده انرژی (g/kWh) |
|------------------|------------------------------|----------------|-------------------|------------------|-----------------------|
| کاربامازپین [۲۷] | .DBD ۱۴,۲ kV | ۱۰۰ | ۲۰ | ۶۰ | ۰,۱۵ |
| دیکلوفناک [۲۸] | کرونا، پالسی | ۵۰ | ۱۵ | ۱۰۰ | ۰,۷۶ |
| سولفادیازین [۲۹] | کرونا، پالسی ولتاژ بالا | ۱۰۰ | ۱۰ | ۲۷ | 22×10^{-3} |
| سولفادیازین [۳۰] | .DBD پالسی ولتاژ بالا | ۱۰۰ | ۱۰ | ۱۵ | $34,8 \times 10^{-3}$ |
| ایبوپروفن [۳۱] | کرونا، پالسی ۳۲ kV | ۵۰۰ | ۶۰ | ۸۰ | ۰,۶۹ |
| ایبوپروفن [۲۶] | .DBD هوا ۲۱ kV | ۲۰۰ | ۱۰ | ۲۴۰ | ۰,۱ |

مراجع

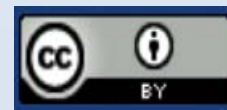
- M.C. Danner, et al., *Antibiotic Pollution in Surface Fresh Waters: Occurrence and Effects*, *Sci. Total Environ*, **664**, 793-804 (2019).
- M. Ghannadi, *Drugs in Water: Environmental Concerns, an Alarming Truth*, *Journal of Water & Wastewater, Science and Engineering*, **3(3)**, 3 (2018) (In Persian).
- P.E. Stackelberg, et al., *Efficiency of Conventional Drinking-Water-Treatment Processes in Removal of Pharmaceuticals and Other Organic Compounds*, *Sci. Total Environ*, **377(2-3)**, 255 (2007).
- M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, *Removal of Residual Pharmaceuticals from Aqueous Systems by Advanced Oxidation Processes*, *Environ Int.* **35**, 402 (2009).
- N. Olama, M. Dehghani, M. Malakootian, *The Removal of Amoxicillin from Aquatic Solutions Using the Tio 2/UV-C Nanophotocatalytic Method Doped with Trivalent Iron*, *Appl. Water Sci.*, **8**, 97 (2018).
- D.B. Miklos, et al., *Evaluation of Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment—a Critical Review*, *Water Res.*, **139**, 118 (2018).
- M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, *Removal of Residual Pharmaceuticals from Aqueous Systems by Advanced Oxidation Processes*, *Environ Int.*, **35(2)**, 402 (2009).
- H.J. Kim, et al., *Cold Plasma Treatment for Efficient Control over Algal Bloom Products in Surface Water*, *Water*, **11(7)**, 1513 (2019).
- J. Zheng, *Inactivation of Staphylococcus Aureus in Water by Pulsed Spark Discharge*, *Sci. Rep.*, **7(1)**, 1 (2017).



10. P. Jamroz, A. Dzimitrowicz, P. Pohl, *Decolorization of organic dyes solution by atmospheric pressure glow discharge system working in a liquid flow-through mode*, *Plasma Processes and Polymers*, **15(1)**, 170083 (2017).
11. H. Krause, et al., *Degradation of persistent pharmaceuticals in aqueous solutions by a positive dielectric barrier discharge treatment*, *J. Electrostat.*, **69(4)**, 333 (2011).
12. M. Magureanu, et al., *Decomposition of methylene blue in water using a dielectric barrier discharge: optimization of the operating parameters*, *J. Appl. Phys.*, **104**, 103306 (2008).
13. M. Tezuka, M. Iwasaki, *Plasma Induced Degradation of Chlorophenols in an Aqueous Solution*, *Thin Solid Films*, **316(1-2)**, 123 (1998).
14. M. Tezuka, M. Iwasaki, *Plasma-Induced Degradation of Aniline in Aqueous Solution*, *Thin Solid Films*, **386(2)**, 204 (2001).
15. P. Lukes, A.T. Appleton, B.R. Locke, *Hydrogen Peroxide and Ozone Formation in Hybrid Gas-Liquid Electrical Discharge Reactors*, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **40(1)**, 60 (2004).
16. P. Lukes, et al., *Generation of Ozone by Pulsed Corona Discharge Over Water Surface in Hybrid Gas-Liquid Electrical Discharge Reactor*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **38(3)**, 409 (2005).
17. D. Gerrity, et al., *An Evaluation of a Pilot-Scale Nonthermal Plasma Advanced Oxidation Process for Trace Organic Compound Degradation*, *Water Res.*, **44(2)**, 493 (2010).
18. H. Krause, et al., *Degradation of The Endocrine Disrupting Chemicals (Edcs) Carbamazepine, Clofibric Acid, and Iopromide by Corona Discharge Over Water*, *Chemosphere*, **75(2)**, 163 (2009).
19. M. Magureanu, et al., *Degradation of Pharmaceutical Compound Pentoxifylline in Water by Non-Thermal Plasma Treatment*, *Water Res.*, **44(11)**, 3445 (2010).
20. M. Magureanu, et al., *Degradation of Antibiotics in Water by Non-Thermal Plasma Treatment*, *Water Res.*, **45(11)**, 3407 (2011).
21. M. Bashir, J. M. Rees, S. Bashir, *Characterization of Atmospheric Pressure Microplasma produced from Argon and Mixture of Argon-Ethylenediamine*, *Phy. Let., A*, **378**, 2395 (2014).
22. Chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_cb6690306.html.
23. Pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Amoxicillin.
24. L.R.P.d. Abreu, et al., *HPLC Determination of Amoxicillin Comparative Bioavailability in Healthy Volunteers after a Single Dose Administration*, *J. Pharm. Pharm. Sci.*, **6(2)**, 223 (2003).
25. M. Magureanu, N.B. Mandache, V.I. Parvulescu, *Degradation of pharmaceutical compounds in water by non-thermal plasma treatment*, *Water Res.*, **81**, 124 (2015).
26. K.H.H. Aziz, et al., *Degradation of pharmaceutical diclofenac and ibuprofen in aqueous solution, a direct comparison of ozonation, photocatalysis, and non-thermal plasma*, *Chem. Eng. J.*, **313**, 1033 (2017).
27. Y. Liu, et al., *Carbamazepine removal from water by dielectric barrier discharge: comparison of ex situ and in situ discharge on water*, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **56**, 10 (2012).
28. D. Dobrin, et al., *Degradation of methylparaben in water by corona plasma coupled with ozonation*, *Environmental Science and Pollution Research*, **21(21)**, 12190 (2014).
29. S. Rong, Y. Sun, *Wetted-wall corona discharge induced degradation of sulfadiazine antibiotics in aqueous solution*, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **89(9)**, 1351 (2013).
30. S.-P. Rong, Y.-B. Sun, Z.-H. Zhao, *Degradation of sulfadiazine antibiotics by water falling film dielectric barrier discharge*, *Chin. Chem. Lett.*, **25**, 187e192 (2014).
31. J. Zeng, et al., *Degradation of pharmaceutical contaminant ibuprofen in aqueous solution by cylindrical wetted-wall corona discharge*, *Chemical Engineering Journal*, **267**, 282 (2015).

COPYRIGHTS

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.



استناد به این مقاله

مهناز عبدالمی درگاه، مجتبی نوحه‌خون، زهرا رفیعی سرمزده، فهیمه رضازاده آذری، نرگس بیگ‌محمدی، مهدیه بختیاری رضانی (۱۴۰۱)، پلاسمای سرد اتمسفری روشی نوین برای حذف ترکیبات دارویی از آب، ۱۰۰، ۱۵۸-۱۶۶

DOR: 20.1001.1.17351871.1401.43.2.18.3

Url: https://jonsat.nstri.ir/article_1395.html

