

حذف آلاینده نوظهور افلوکساسین در حضور نانوماده کربنی چارکول اکتیو با اعمال جت

پلاسمای تخلیه سد دی الکتریکی در فشار اتمسفر

بادی سار، علیرضا^۱؛ قره شعبانی، اسلام^۲؛ حقیقی، محمد^۳؛ شعبانی، مریم^۴

^۱دانشجوی دکتری، دانشکده علوم پایه، رشته فیزیک-پلاسما، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

^۲دانشیار دانشکده علوم پایه، رشته فیزیک-پلاسما، دانشگاه صنعتی سهند تبریز (نویسنده مسئول: shabani@sut.ac.ir)

^۳استاد دانشکده مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیز، دانشگاه صنعتی سهند تبریز (نویسنده مسئول: haghghi@sut.ac.ir)

^۴محقق پسا دکترای مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیز، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

*علیرضا بادی سار: a_badi@sut.ac.ir

کلید واژه: جت پلاسما، فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، نانوماده کربنی

چکیده

در این تحقیق از فرآیند پلاسما در حضور نانوماده کربنی چارکول اکتیو، برای تخریب آلاینده‌ی آنتی بیوتیکی افلوکساسین استفاده شد. جت پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک فشار اتمسفری به محلول آبی ۲۰۰ mL حاوی آلاینده‌ی افلوکساسین (OFL) در حضور ۰/۰۵ g نانو ماده-کربنی چارکول (ChAc) به مدت زمان ۹۰ دقیقه اعمال شد. با بررسی آنالیز طیف سنج ماوراءبنفش مقدار آلاینده‌ی آنتی بیوتیکی در حضور هوای فشرده و با شرایط فیزیکی: $f = 14 \text{ kHz}$ ، $V_{p-p} = 15 \text{ kv}$ و در فشار ثابت و در حضور ChAc، به ۷۱٪ کاهش یافت. این در حالیست که با استفاده از پلاسما و بدون حضور چارکول درصد حذف در شرایط یکسان در حدود ۱۹٪ به دست آمد.

Elimination of Ofloxacin as Emerging Contaminant in the Presence of Activated Charcoal Carbon nanomaterial by applying a Dielectric Barrier Discharge (DBD) Plasma Jet at Atmospheric Pressure

Badi-Sar, Alireza¹; Ghara Shabani, Eslam²; Haghighi, Mohammad³; Shabani, Maryam⁴

¹PhD Student, Basic Sciences Faculty, Physics-Plasma, Sahand University of Technology

²Associate Professor in Basic Sciences Faculty, Physics-Plasma, Sahand University of Technology

³Professor in Chemical Engineering Faculty, Reactor and Catalysis Research Center (RCRC), Sahand University of Technology

⁴PostDoc Researcher in Chemical Engineering Faculty, Reactor and Catalysis Research Center (RCRC), Sahand University of Technology

*Alireza Badi Sar: a_badi@sut.ac.ir

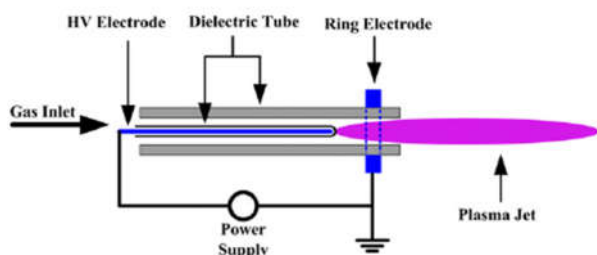
Abstract

In this research, the plasma process in the presence of active charcoal nanomaterials was used to degrade the antibiotic contaminant ofloxacin. The dielectric barrier discharge plasma jet atmospheric pressure was applied to a 200 mL aqueous solution containing ofloxacin (OFL) contaminant in the presence of 0.05 g of Charcoal carbon nanomaterial (ChAc) for 90 minutes. By analyzing UV spectroscopy, the amount of antibiotic contaminant in the appearance of compressed air and, with physical conditions: $f = 14 \text{ kHz}$, $V_{p-p} = 15 \text{ kV}$, at constant pressure and in the presence of ChAc, was reduced to 71%. However, using plasma without charcoal, the removal percentage under the same conditions was about 19%.

Keywords: Plasma Jet, Advanced Oxidation Processes, Carbon Nanomaterial

مقدمه

خاصیت آلاینده‌گی ندارد [۴]. در بین فرآیندهای AOPs فرآیند تولید جت پلاسمای سد دی الکتریک (DBD) در فشار اتمسفر به عنوان یک فناوری جدید نسبت به سایر روش‌ها به دلیل تولید اوزون، رادیکال‌های آزاد مانند پراکسید، هیدروکسیل، سوپراکسید و همچنین سازگاری بهتر با محیط کارایی بهتری داشته است. در شکل ۱ که اولین بار توسط Teschke [۵] و همکارانش گزارش شد، جت پلاسمای DBD متشکل از یک استوانه‌ی دی الکتریک با دو الکترود حلقوی فلزی در قسمت خارجی استوانه است. هنگامی که گاز مورد نظر (He و Ar) از میان استوانه‌ی دی الکتریک شارش می‌یابد و یک منبع تغذیه‌ی ولتاژ بالا در محدوده کیلوولت اعمال می‌شود، یک جت پلاسمای سرد در محیط تولید می‌شود. در این نوع جت پلاسمایی که توانی از مرتبه‌ی چند وات مصرف می‌کند، دمای گاز پلاسما نزدیک به دمای اتاق است [۶].



شکل ۱: طرح جت پلاسمای DBD

برای افزایش بازدهی حذف آلاینده‌ها در فرآیند جت پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک می‌توان از حضور نانومواد کربنی استفاده کرد. این مواد با تأثیر بر روی رادیکال‌ها و اکسند‌های تولیدی از جت پلاسما باعث افزایش طول عمر آنها شده و سبب جذب بهتر مولکول‌های آلاینده می‌شوند.

مواد و روش‌ها

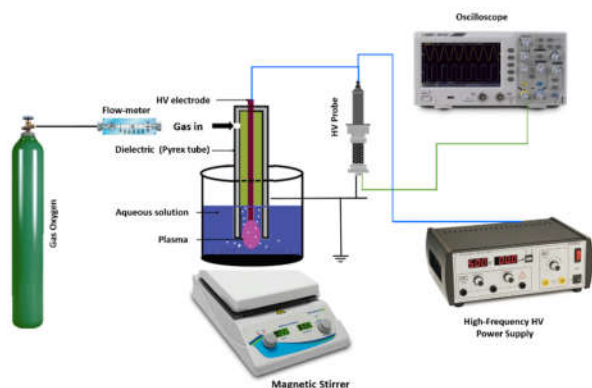
در جدول ۱ مشخصات دارویی که در تهیه آلاینده‌ی مدل بکار گرفته شده، ارائه گردیده است. همچنین برای بهبود فرآیند پلاسما از کربن‌اکتیو چارکول (ChAC) استفاده شد.

در سال‌های اخیر استفاده از آنتی بیوتیک‌ها به طور گسترده‌ای افزایش یافته است. آنتی بیوتیک‌ها برای کنترل عفونت‌های باکتریایی به انسان و جانوران تجویز می‌شوند، اما در کنار آن در درمان سرطان نیز به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند. با تجویز این داروها ارگانیزم‌های محیطی غیر هدف تحت تأثیر قرار می‌گیرند و در نتیجه خطرات تخریب اکوسیستم ایجاد می‌شود [۱]. به دلیل تهدید گسترده میکروارگانیسم‌های مقاوم در برابر عوامل میکروبی، انتشار محیط‌های آبیحاوی آنتی بیوتیک یا باقی مانده آنها نگران کننده است. همچنین، تخریب ضعیف در تصفیه خانه‌های فاضلاب باعث می‌شود این آنتی بیوتیک‌ها اغلب به منابع آب راه پیدا کنند [۲]. افلوکساسین (OFL) یکی از آنتی‌بیوتیک‌هایی است که به طور گسترده برای عفونت‌های تنفسی و باکتریایی استفاده می‌شوند و در انواع مختلف پساب‌ها، به ویژه پساب‌های بیمارستانی یافت می‌شوند. قرار گرفتن طولانی مدت در معرض آنتی بیوتیک‌ها می‌تواند منجر به ظهور و تکامل مقاومت ضد باکتری شود. بعلاوه، این آنتی بیوتیک‌ها و بقایای آنها می‌تواند یک تهدید جدی برای موجودات آبرزی باشد [۳].

برای حذف این آلاینده‌های راهکارهای متفاوتی ارائه شده است که از جمله آنها می‌توان به فرآیند اکسیداسیون پیشرفته (AOPs)، فرآیند اوزون سازی و فوتوکاتالیست اشاره کرد. فرآیندهای AOPs، در کاهش سطح COD آب، پساب و حذف ترکیبات آلی و معدنی قابل اکسید مؤثر می‌باشد و به منظور تصفیه پساب‌های صنعتی، آب‌های زیرزمینی و خاک مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این فرآیند رادیکال‌های آزاد مانند هیدروکسیل ($\text{OH}^\bullet$) و سوپراکسید ($\text{O}_2^\bullet$) تولید می‌شود که منجر به شکسته شدن ساختار شیمیایی آلاینده شده و آن را به ترکیباتی تجزیه می‌کند که

بیانگر درصد راندمان حذف، مقدار اولیه آلاینده قبل از اعمال پلاسما و مقدار آلاینده در زمان t می باشد.

$$\eta\% = (1 - \frac{C_t}{C_0}) \times 100$$

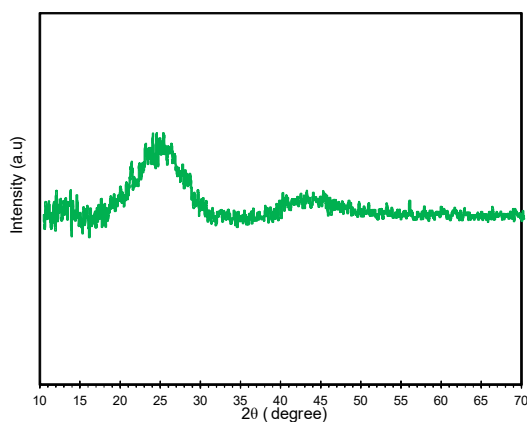


شکل ۲: طرح واره بکار گرفته شده جهت ارزیابی عملکرد فرآیند پلاسمای DBD بهبود یافته با چارکول در حذف آلاینده افلوکسازین

نتایج و بحث

۱- بررسی خصوصیات نانوماده کربنی:

- آنالیز XRD و FESEM



شکل ۳: آنالیز XRD چارکول

شکل ۳ نتایج آنالیز XRD چارکول را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود برای نمونه ChAc پیک شاخص در $2\theta = 24^\circ$

جدول ۱: خصوصیات فیزیکی- شیمیایی آنتی بیوتیک افلوکسازین.

آنتی بیوتیک	فرمول شیمیایی	وزن مولکولی (g/mol)	حلالیت در آب (mg/mL)	طول موج ماکزیمم (λ_{max} , nm)
افلوکسازین	$C_{18}H_{20}FN_3O_4$	۳۶۱/۳۶۸	محلول در آب	۲۸۷

- خصوصیت سنجی نانوماده کربنی:

برای بررسی مشخصات چارکول از آنالیز XRD، به منظور تعیین ترکیب مواد و ساختار فازی آنها، و از آنالیز FESEM، جهت بررسی ویژگی های سطحی و مورفولوژی استفاده شد.

- چگونگی ارزیابی عملکرد پلاسمای بهبود یافته با نانوماده- کربنی:

طرح واره شماتیک جت پلاسمای بکار گرفته شده برای حذف آلاینده در شکل ۲ ارائه شده است. در هر آزمایش ۲۰۰ mL محلول آبی حاوی آلاینده های آنتی بیوتیکی با غلظت ۵۰ mg/L در حضور ۰/۰۵ g نانوماده به عنوان کاتالیست، تحت تأثیر پلاسما قرار گرفت. همچنین، از هوای فشرده برای تولید پلاسما در فشار ثابت استفاده شد. پس از آماده کردن محلول حاوی آلاینده و اضافه کردن نانو مواد، جت پلاسما به مدت ۹۰ دقیقه با پارامترهای فیزیکی $f = 15 \text{ kHz}$ ولتاژ بالای $V_{pp} = 14 \text{ kV}$ روی آلاینده اعمال شد. در حین انجام آزمایش، جهت همگن سازی محلول از همزن مغناطیسی استفاده گردید. برای بررسی اثر جت پلاسمای DBD فشار اتمسفر، نمونه برداری از محلول در بازه های زمانی ۱۰ دقیقه ای صورت گرفت و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis ماده انجام گرفت و در انتها از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis 1800 جهت آنالیز غلظت آلاینده استفاده شد.

معادله (۱) درصد حذف آلاینده توسط جت پلاسما در حضور نانوماده کربنی را نشان می دهد که در آن η ، C_0 و C_t به ترتیب

نتیجه گیری

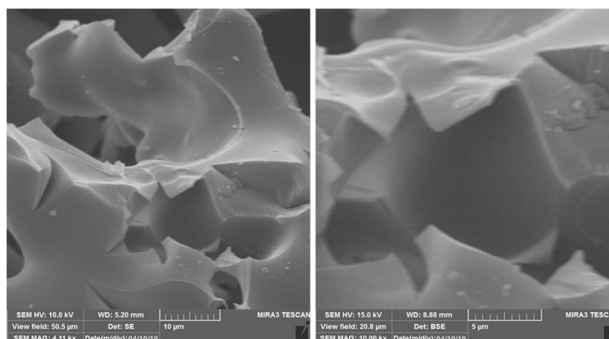
همانطور که مشاهده شد حضور نانوماده کربنی چارکول باعث کارکرد بهتر حذف آلاینده نوظهور افلوکسازین از محیط آبی گردید. برای بررسی علل آن می توان به این موارد اشاره داشت:

- ۱- مولکول های آلاینده جذب سطح چارکول می شوند.
- ۲- نانوماده کربنی به دلیل داشتن ظرفیت جذب سطحی مناسب، بستری را فراهم می کند تا سیتیک واکنش بهبود یابد و دسترسی به مولکول های آلاینده افزایش پیدا کند.
- ۳- چارکول ممکن است باعث افزایش طول عمر رادیکال ها و دیگر اکسنده های تولیدی توسط جت می شوند.

مرجع ها

- [1] Brain, R. A., Hanson, M. L., Solomon, K. R. & Brooks, B. W. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. 192 (2008).
- [2] Fatta-Kassinos, D., Meric, S. & Nikolaou, A. Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: Current state of knowledge and future research. *Anal. Bioanal. Chem.* **399**, 251–275 (2011).
- [3] Sukul, P. & Spiteller, M. Fluoroquinolone antibiotics in the environment. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **191**, 131–162 (2007)
- [4] J. Ding, Z. Dai, F. Qin, H. Zhao, S. Zhao, and R. Chen, “Z-scheme $\text{BiO}_{1-x}\text{Br}/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ photocatalyst with rich oxygen vacancy as electron mediator for highly efficient degradation of antibiotics,” *Applied catalysis B: Environmental*, Vol.205, pp. 281-291, 2017.
- [5] Teschke M, Kedzierski J, Finantu-Dinu E G, Korzec D and Engemann J 2005 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **33** 310
- [۶] Li Q, Li J T, Zhu W C, Zhu X M and Pu Y K 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 141502

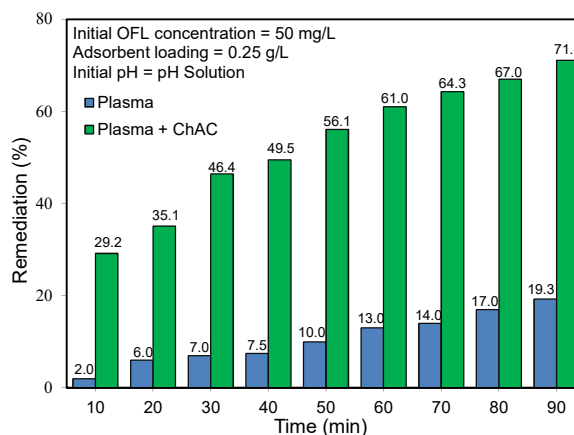
مشاهده شد که این نتایج ساختار گرافیتی مورد نظر را تأیید می کند. علاوه، نتایج آنالیز FESEM در شکل ۴ ارائه شده که مطابق آن نانوماده ChAC از صفحات نامنظم در ابعاد بزرگ تشکیل شده می باشد.



شکل ۴: آنالیز FESEM چارکول

۲- ارزیابی عملکرد پلاسمای DBD بهبود یافته با نانوماده کربنی:

شکل ۵ عملکرد حذف آلاینده OFL از محلول آبی آلوده را برحسب زمان، با استفاده از پلاسما خالص و همچنین پلاسمای بهبود یافته با ChAC برای بازه های زمانی ۱۰ دقیقه را نشان می دهد. مشاهده می شود پلاسما در حضور ChAC بیشترین مقدار حذف را داراست (۷۱/۱٪). برای پلاسمای خالص نیز پس از ۹۰ دقیقه ۱۹/۳٪ حذف آلاینده از محلول آبی مشاهده شد.



شکل ۵: عملکرد حذف آنتی بیوتیک افلوکسازین از محلول آبی آلوده با استفاده از پلاسمای DBD بهبود یافته با چارکول.