

إزالة السيبروفلوكساسين من مياه الصرف

الصناعي بواسطة التحفيز الضوئي الامتجانس

ريم موسى⁽¹⁾، أ.د.م. فؤاد عطاالله⁽²⁾، أ.د. فرانسوا قره بيت⁽³⁾

⁽¹⁾طالبة ماجستير، قسم الهندسة الكيميائية، كلية الهندسة الكيميائية والبتروولية، جامعة البعث، سورية.

⁽²⁾أ.د، قسم الهندسة الكيميائية، كلية الهندسة الكيميائية والبتروولية، جامعة البعث، سورية.

⁽³⁾أ.د، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة دمشق، سورية.

الملخص

تم دراسة التفكيك الضوئي الحفزي للمضاد الحيوي السيبروفلوكساسين (Cip) باستعمال جهاز التفكيك الضوئي الحفزي الامتجانس بوجود ثاني أكسيد التيتانيوم Titanium Dioxide P25 Degussa المثبت على صفيحة زجاجية وبوجود مصباح UV-A. لمحاليل صناعية تم تحضيرها باستخدام الماء المقطر وأيضاً للمياه الصناعية لمعمل الأدوية الناتجة عن الغسيل الأولي لآلات تصنيع السيبروفلوكساسين. وتمت دراسة الحركية الكيميائية للتفاعل، ووجد أنه من المرتبة الأولى. وتبين أن النسبة المئوية لإزالة السيبروفلوكساسين من المياه الصناعية تصل إلى (76.86%) ودرس تأثير إضافة الماء الأكسجيني بتركيز (0.1-0.17-0.68 g/L) على نسبة الإزالة حيث أدت إضافته إلى تحسين معدل الإزالة وزيادة سرعة التفاعل وتخفيض الزمن اللازم لإتمام العملية، وتم تعيين النسبة المئوية لإزالة COD وصلت مع H_2O_2 0.17g/L إلى (78.24%). وبالنسبة للمياه الملوثة الصناعية وصلت نسبة إزالة السيبروفلوكساسين إلى (76.86%) والنسبة المئوية لإزالة COD (78%).

الكلمات المفتاحية Cip، التفكيك الضوئي الحفزي، مياه ملوثة، COD, TiO_2

Removal of ciprofloxacin from industrial wastewater by heterogeneous photocatalysis

Reem Mousa^a, Fouad Atallah^b, Franswa Karabet^c

^a Master student, Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemical and Petroleum Engineerin, ALBaath university, Syria

^b Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemical and Petroleum Engineerin, ALBaath university, Syria

^c Professor, Department of chemistry, Faculty of science, Damascus university, Syria

Abstract

The catalytic photodegradation of the antibiotic ciprofloxacin (Cip) was studied using a heterogeneous catalytic photodegradation device in the presence of titanium dioxide P25 degussa attached to a glass plate and in the presence of a UV-A lamp. For synthetic solutions prepared using distilled water and also for industrial water for pharmaceuticals from the initial washing of Ciprofloxacin manufacturing machines. The chemical kinetics of the reaction was studied, and it was found that it is of the first order. It was found that the percentage of ciprofloxacin removal from the industrial water reaches (76.86%), and the effect of adding H₂O₂ at concentrations of (0.1-0.17-0.68 g / L) on the removal rate was studied, as its addition improved the removal rate, increased the reaction speed and reduced the time required to

complete the process. And the percentage of removal of COD reached 0.17g / L H₂O₂ to (78.24%).

For industrial polluted water, the percentage of removal of ciprofloxacin reached (80%) and the percentage of removal of 78% (COD).

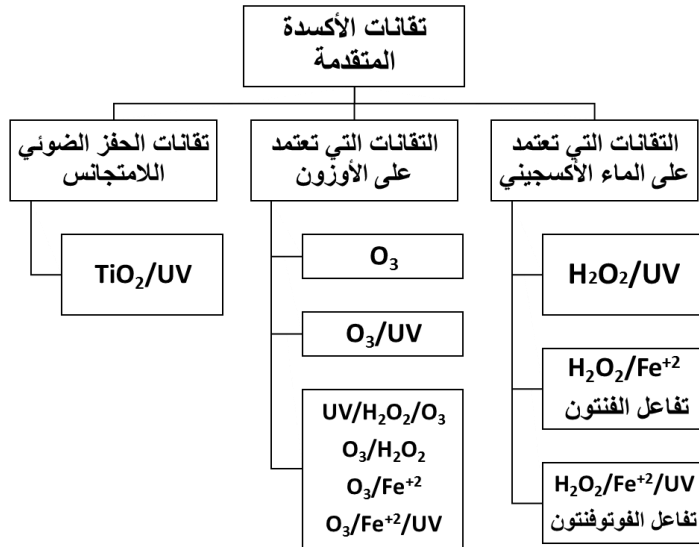
Key words: Cip, Photocatalytic degradation, wastewater, COD, TiO₂.

1- المقدمة

المخلفات الصيدلانية هي ملوثات بيئية دقيقة موجودة في كل مكان على الرغم من أن تراكيزها عادة ما تكون منخفضة جداً إلا أن آثارها الممرضة كبيرة، هي مركبات قادرة على أحداث تأثيرات سلبية خطيرة في الكائن الحي عند التعرض الخاطئ لها، لقدرتها على التداخل مع الوظائف الطبيعية للهرمونات التي تنتجها الغدد الصم، مؤدية إلى آثار سلبية على الصحة الإيجابية لدى الإنسان، بما في ذلك انخفاض الخصوبة وتشوهات خلقية وسرطانات الثدي والخصية.[1] وبيّنت الدراسات وجود تراكيز من المركبات الصيدلانية في العديد من البلدان، وذلك في المياه السطحية ومياه البحار والمياه الجوفية، وفي محطات معالجة مياه الصرف الصحي [2]. و ذلك لعدم تصميم تقنيات معالجة مياه الصرف الصحي الحالية للتعامل مع هذه الفئة المحددة من الملوثات، ويلاحظ عادة عدم إزالتها بشكل كامل من مياه الصرف بعد المعالجة البيولوجية بسبب مقاومة معظم هذه المركبات أو منتجات استقلابها للتحلل البيولوجي.[3]

السيبروفلوكساسين (Cip) هو مضاد حيوي يستخدم لعلاج حالات الإصابة بالعدوى البكتيرية يشمل عدوى المفاصل وبعض أنواع الإسهال المعدي و عدوى المسالك التنفسية وأنواع أخرى من العدوى. وهو مضاد حيوي يثبط الكائنات الحية الدقيقة النشطة والمتنامية، وبالتالي يمكن أن يمثل خطراً على البيئة، خاصة بالنسبة للإيكولوجيا الميكروبية في التربة وخدمات النظام البيئي الميكروبي [4]. وهو فعال ضد طيف واسع من البكتيريا سالبة الجرام وموجبة الجرام[4] .. الكمية التي تطرح من Cip في البشر 45-62% تفرز دون استقلاب عن طريق البول و15-25% عن طريق البراز [4]. وبالتالي، يمكن لـ Cip الوصول إلى البيئة عن طريق الصرف الصحي المنزلي والزراعي، الرشح من مدافن النفايات، ومخلفات الصناعات الدوائية وأنشطة الثروة الحيوانية [4]. تتراوح تراكيز Cip في البيئة من $1\mu\text{g}/\text{L}$ إلى $1\text{mg}/\text{L}$. تم الإبلاغ عن تراكيز تصل إلى $31\text{mg}/\text{L}$ في النفايات السائلة لمحطة معالجة مياه الصرف الصحي (WWTP) للصناعات الدوائية في الهند [4]. تم إدراج السيبروفلوكساسين في قائمة المواد المرابفة في المجاري المائية في التقرير البيئي لمركز الأبحاث المشترك للاتحاد الأوروبي [5]

في الآونة الأخيرة تم تطوير طرائق مختلفة لمعالجة المياه بما في ذلك العمليات الكيميائية والكهروكيميائية والكيميائية الضوئية وغيرها ومن بين هذه العمليات أظهرت تقانات الأكسدة المتقدمة إمكانيات كبيرة في معالجة المخلفات الصيدلانية. ترتكز هذه التقانات على إنتاج جذور الهيدروكسيل (HO^*) والتي تتصف بأنها جذور غير انتقائية وغير مستقرة وذات قدرة مؤكسدة كبيرة، تهاجم معظم المركبات العضوية [6] في المحلول وتحولها لمنتجات أقل ضرراً. يمكن تصنيف تقانات الأكسدة المتقدمة وفقاً لآلية إنتاجها لجذور الهيدروكسيل إلى ثلاث أصناف رئيسية كما يوضح الشكل (1)

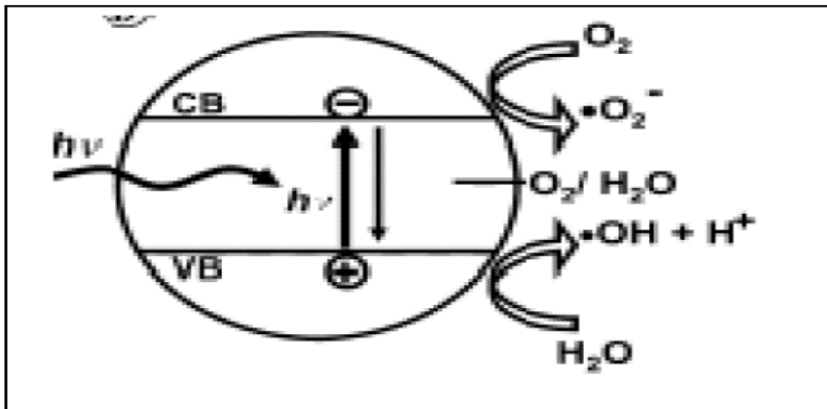


الشكل (1) تصنيف تقانات الأكسدة المتقدمة

تتميز تقانة الأكسدة الضوئية الحفزية اللامتجانسة بوجود أنصاف النواقل بقابلية أكثر للتطبيق من الناحية العملية وذلك لأن أشعة الشمس قادرة على تزويدها بالطاقة اللازمة [7]. وبالتالي تجاوز مشكلة التكلفة المادية المرتفعة لمصابيح الأشعة فوق البنفسجية [8]. تعتمد هذه التقانة على إنتاج جذور الهيدروكسيل بواسطة إثارة أنصاف النواقل بالإشعاع فوق البنفسجي، ومن أشهر أنصاف النواقل المستعملة ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) والذي يتصف بثباته الضوئي وخموله الكيميائي والحيوي وأدائه الحفزي المتميز ورخص ثمنه. [9]

عند إثارة سطح ثاني أكسيد التيتانيوم بإشعاع فوق بنفسجي مناسب (UV-A) ستنتقل الإلكترونات من عصابة التكافؤ (Valence band) إلى عصابة الناقلية (Conducting band) متجاوزة الفجوة الطاقية (Energy gap) ومخلفة وراءها ثقب موجبة (h^+) يمكن للثقب الموجب أن يتفاعل مع الماء الممتز أو أيونات الهيدروكسيل، لتتولد جذور الهيدروكسيل، كما يمكن أن تتشكل أنصاف مؤكسدة أخرى مثل أيون السوبر أكسيد الجذري ($O_2^{\cdot-}$) وجذر الهيدروبيروكسيل (HOO^{\cdot}) والتي من الممكن أن تتحول لاحقاً إلى جذور الهيدروكسيل التي تقوم بأكسدة وتفكيك الملوثات العضوية الموجودة في الوسط.

يبين الشكل (2) مخططاً لآلية التفكيك الحفزي الضوئي للملوثات العضوية بواسطة ثاني أكسيد التيتانيوم [10]



الشكل (2) آلية التفكيك الحفزي الضوئي على سطح ثاني أكسيد التيتانيوم

وعلى اعتبار أن ثاني أكسيد التيتانيوم غير منحل في الماء، يمكن أن يستعمل في معالجة المياه على شكل معلق (Suspension) [11] ، كما يمكن استعماله بشكل ثابت [12] Immobilized بتضيده على سطح حامل، وفي كلتا الحالتين فإن استعمال ثاني أكسيد التيتانيوم في تقانة التفكيك الحفزي الضوئي (TiO_2/UV) قد أظهر فعالية كبيرة في تخليص البيئة المائية من طيف واسع من الملوثات العضوية السامة والثابتة، بأكسدة هذه الملوثات وتفكيكها تفكيكاً كاملاً حتى الوصول للماء وثنائي أكسيد الكربون.

2- الهدف من البحث

هدف هذا البحث معالجة مياه الصرف الصناعية لمعامل الأدوية باستخدام تقانة الأكسدة الضوئية الحفزية اللامتجانسة ($TiO_2/UV, TiO_2/H_2O_2/UV$) من خلال دراسة قابلية تفكيك المضاد الحيوي سيبروفلوكساسين في عينات مائية ملوثة صناعياً، وفي المياه الملوثة الصناعية لمعمل الأدوية، وتقييم كفاءة هذه التقانة في معالجة هذا التلوث، ودراسة تأثير إضافة H_2O_2 على النسبة المئوية لإزالة الملوث. وتخفيض قيم COD للمياه المعالجة، والاستفادة من الأشعة الشمسية في المعالجة وتخفيض تكاليف مصادر الطاقة.

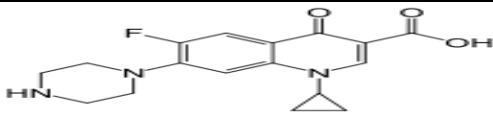
3- مواد البحث وطرقه:

3-1- المواد والأجهزة المستعملة:

استخدم المضاد الحيوي:

سيبروفلوكساسين Ciprofloxacin HCL (Cip) من شركة يونيفارما للصناعات الدوائية Unipharma. ويبين الجدول (1) الخصائص الفيزيائية والكيميائية لسيبروفلوكساسين.

الجدول (1) الخصائص الفيزيائية والكيميائية لسيبروفلوكساسين

Parameter	Ciprofloxacin(Cip)
Molecular formula	$C_{17}H_{18}FN_3O_3.HCL$
Structure	
Molecular weight [gmol ⁻¹]	367.84
$\lambda_{max}(nm)$	275

كما استخدم الماء الأكسجيني (W/W) 35% من شركة Flaka. وتم قياس pH الوسط بمقياس pH من شركة Sartorius. واستخدم جهاز HAMILTON لتقطير الماء المستخدم في تحضير المحاليل. استخدم ثاني أكسيد التيتانيوم Titanium Dioxide P25 Degussa والحاوي على 70% من الشكل anatase وفقاً للشركة الصانعة [13]. تأخذ الجسيمات البدائية في المسحوق الجاف تقريباً شكلاً كروياً يبلغ قطرها بحدود 20nm، وأجري عليها قياساً لمساحة السطح النوعي بواسطة امتزاز N_2 عند درجة الحرارة 77K على جهاز Gemini2375 V5 Instrument ID 1476 وبلغت مساحة السطح النوعي $48.3m^2g^{-1}$ ، وهذه النتيجة تتفق مع النتائج العالمية [14].

3-2- تحضير الحفاز الضوئي:

تم معالجة صفيحة زجاجية ذات أبعاد (50 cm × 3 cm) بالرمل من أجل الحصول على سطح خشن مما يزيد من سطح التماس ويزيد من التصاق الحفاز على سطح الصفيحة الزجاجية، ثم غسلت بالماء المقطر وبمحلول قلوي (NaOH 5M) وذلك

بهدف زيادة مجموعات OH^- الحرة على سطح الصفيحة الزجاجية. حضر معلق من ثاني أكسيد التيتانيوم Titanium Dioxide P25 Degussa في الماء المقطر بتركيز 7.5g/L، وضبطت قيمة الحموضة لهذا المعلق إلى (pH=3) باستخدام (HCl 0.1M). حرك المعلق باستمرار باستخدام محرك ميكانيكي بالأمواف فوق الصوتية لمدة ساعتين وصُب حجم محدد من المعلق على الصفيحة الزجاجية، ثم تركت الصفيحة الزجاجية لتجف عند درجة حرارة الغرفة، وأدخلت إلى فرن مبرمج حرارياً بحيث يتم التجفيف عند الدرجة 100°C لمدة ساعة واحدة، ثم المعالجة الحرارية عند الدرجة 450°C لمدة أربع ساعات. يحدث خلال المعالجة الحرارية تفاعل ما بين مجموعة OH^- من طبقة الحفاز السطحية والداعم الزجاجي ينتج عنه خسارة جزيء ماء وتتشكل جسور أكسجينية، وهكذا تزداد درجة التصاق الحفاز على الصفيحة الزجاجية [15]. وزنت الصفيحة الزجاجية قبل وبعد عملية تنضيد الحفاز وحسب وزن الحفاز المنضد على الصفيحة. إذ وُجد أن الوزن الفعلي للحفاز حوالي 380 mg.

3-3- وصف عملية التفكيك الحفزي الضوئي:

استعمل في عملية التفكيك الحفزي الضوئي جهاز من تصميم وطني الشكل (3) هو عبارة عن مفاعل زجاجي (Pyrex) أسطواني الشكل مزود بجدار زجاجي مزدوج للحفاظ على درجة حرارة ثابتة أثناء التفاعل، يزود بالأشعة اللازمة من مصباح (Nissan Black Light 18 W, UV Ray 1.5 W) يصدر إشعاعات في مجال UV-A بطول موجة 365 nm يوضع داخل المفاعل بشكل محوري بواسطة كم زجاجي شفاف لطول الموجة المطلوب، ويعين متوسط التدفق الضوئي فوق الحفاز بقرابة $2.10^{-3}\text{E.min}^{-1}\text{m}^{-2}$ ووضع أسفل منه الصفيحة الزجاجية المنضد على سطحها الحفاز الضوئي، يدور 1L من محلول المضاد الحيوي داخل الجهاز باستمرار بواسطة مضخة إعادة تدوير ويتدفق بحرية فوق سطح الحفاز ويحرك في حوالة زجاجية سعة 1.2 L ويحصل من خلال الحوالة توازن مع الهواء، يبلغ تدفق المضخة 300 mL.min^{-1} .



الشكل (3) جهاز التفكيك الضوئي الحفزي

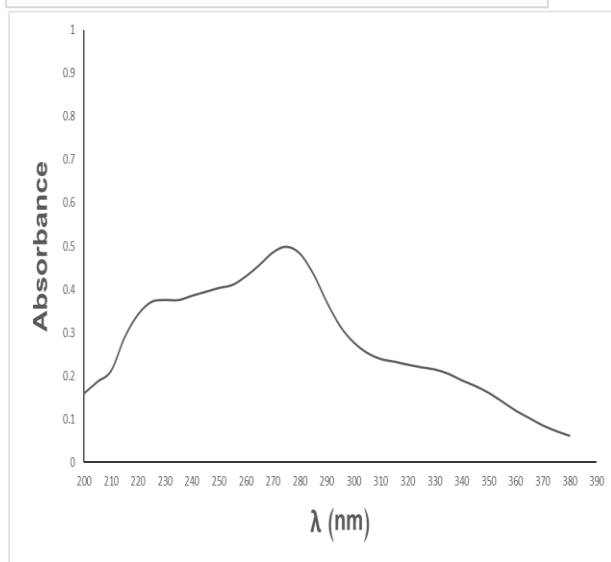
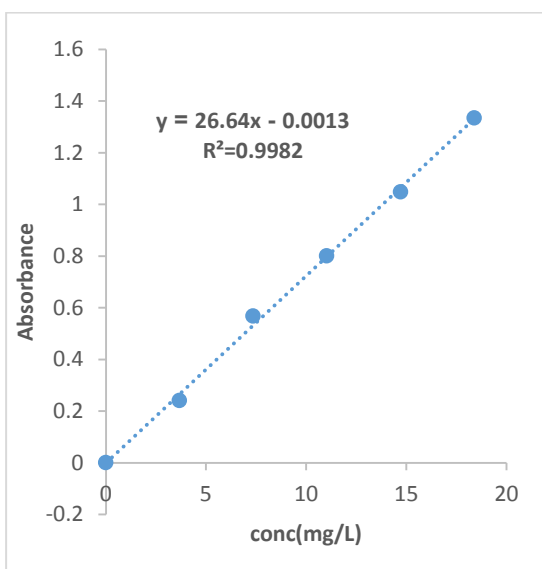
- 1-مصباح UV-A. 2-الصفحة الزجاجية. 3-حجلة زجاجية. 4-مضخة. 5-زر UV-A. 6-زر تشغيل مضخة الهواء. 7- زر تشغيل مضخة المياه

4- النتائج والمناقشة

4-1- دراسة التفكيك الحفزي الضوئي للسيبروفلوكساسين في مياه ملوثة صناعياً

حضر محلول من السيبروفلوكساسين بتركيز ابتدائي ($C_{cip} = 21. \text{ mg/L}$). تم إجراء مسح طيفي للسيبروفلوكساسين ضمن المجال فوق البنفسجي (200–380 nm) باستعمال جهاز الطيف المرئي وفوق البنفسجي سبيكتروفوتومتر UV-VIS، لمعرفة طول

الموجة الأعظمي الشكل (4). حُضرت سلسلة من تراكيز السيبروفلوكساسين وتم قياس الامتصاصية لهذه السلسلة عند $\lambda_{max}=275$ nm ورسمت العلاقة بين التراكيز والامتصاصية لنحصل على المنحني العياري للسيبروفلوكساسين الشكل (5)



الشكل (5) العلاقة بين التركيز والامتصاصية لـCip

الشكل (4) طيف

الامتصاص UV لـCip

ويدور 1L من هذا المحلول في جهاز التفكيك الحفزي الضوئي في الظلام دون تشغيل مصباح UV-A، أخذت عينات من هذا المحلول عند فواصل زمنية متساوية (10-15 min) حتى الوصول للتوازن امتزاز-انتزاز استغرق مدة 60 min. ثم تم تشغيل مصباح UV-A لمدة أربع ساعات متواصلة. وأخذت عينات من المحلول كل 30 min وتم قياس تركيزها.

وجد أن تفاعلات التفكيك الحفزي الضوئي كانت من المرتبة الأولى بالنسبة لسيبروفلوكساسين

تم حساب النسبة المئوية لامتزاز A% والنسبة المئوية للإزالة X% من العلاقتين:

$$A\% = [(C_i - C_0)/C_i] \times 100$$

$$X_{240}\% = [(C_0 - C_{240})/C_0] \times 100$$

حيث

C_i : التركيز الابتدائي للمضاد الحيوي المدروس.

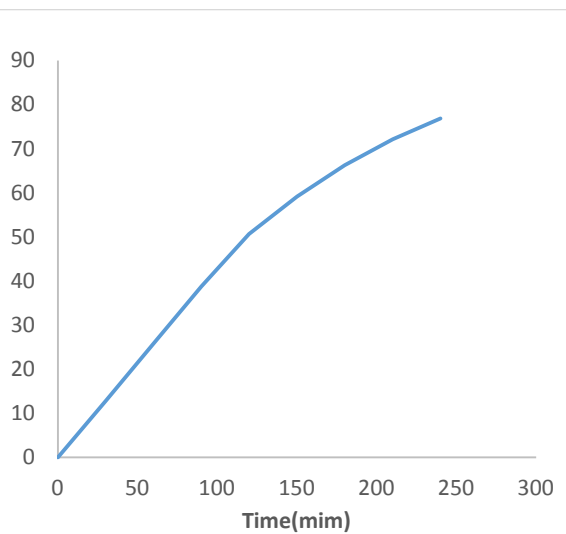
C_0 : التركيز التوازني للمضاد الحيوي المدروس بعد بلوغ توازن الامتزاز.

C_{240} : التركيز بعد زمن تشيع مقداره (t=240 min).

يوضح الجدول (2) النسبة المئوية لإزالة السيبروفلوكساسين من المياه الملوثة الصناعية بالتفكيك الضوئي الحفزي. ويوضح الشكل (6) نسبة إزالة سيبروفلوكساسين كتابع للزمن أثناء التفكيك الضوئي الحفزي زمن البقاء 4 h.

الجدول (2) النسبة المئوية لإزالة

Cip% مع الزمن



t (min)	C _{Cip} (mg)	نسبة الإزالة%
0	20.19	0
30	17.62	12.75
60	14.97	25.86
90	12.36	38.79
120	9.97	50.64
150	8.24	59.19
180	6.81	66.3
210	5.63	72.13
240	4.67	76.86

الشكل (6) نسبة إزالة Cip مع الزمن

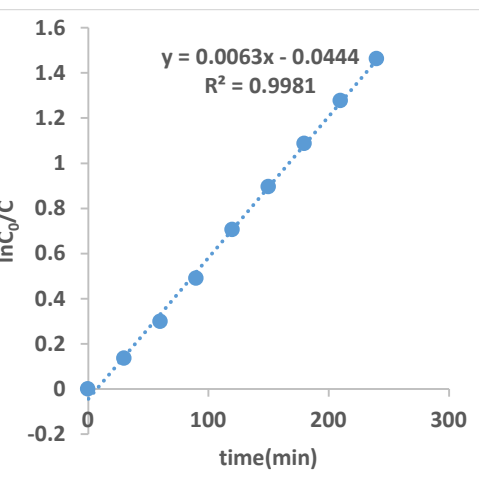
نلاحظ ازدياد نسبة إزالة السيبروفلوكساسين من المياه الملوثة مع الزمن حيث وصلت نسبة الإزالة بعد المعالجة مدة أربع ساعات إلى 76.86%.

4-1-1-1-دراسة الحركية لتفكيك السيبروفلوكساسين بالحفز الضوئي

يوضح الشكل (7) حركية التفكيك الضوئي الحفزي للسيبروفلوكساسين والجدول (3) نتائج الدراسة الحركية لتفاعل التفكيك الحفزي الضوئي لـ Cip

الجدول (3) نتائج الدراسة الحركية للتفكيك الحفزي الضوئي لـ Cip

Parameter	without H ₂ O ₂
C _i (m mole/L)	21
C ₀ (m mole/L)	20.19
مرتبة التفاعل	1
A=[(C _i - C ₀)/C _i].100	5.35%
k(min ⁻¹)	0.0063
r(m g.L ⁻¹ min ⁻¹)x10 ⁴	3.458
نسبة الإزالة %	76.86%



الشكل (7) حركية تفاعل التفكيك الضوئي الحفزي لـ Cip

يعد الامتزاز على سطح الحفاز أحد أهم العوامل المؤثرة في تفاعلات التفكيك الضوئي الحفزي، حيث يلعب دوراً مهماً في زيادة أو نقصان سرعة التفاعل. وقد ذكر العديد من الباحثين أن الامتزاز هو مرحلة أولية ضرورية في تفاعل التفكيك الضوئي المحفز بوجود TiO₂ وتعتبر المرحلة المحددة لسرعة التفكيك [16].

اعتمد تناقص تركيز المضاد الحيوي خلال زمن التفاعل بوصفه معياراً لمعدل سرعة تفكيكه بتفاعل التفكيك الضوئي الحفزي، وضحت الدراسة الحركية أن مرتبة التفاعل هي من المرتبة الأولى الجدول (3) وذلك عند رسم $\ln C_0/C$ بدلالة الزمن ويوضح الشكل (7) صحة مرتبة التفاعل وهذا الأمر يتفق مع المرجعيات [17].

يظهر المذاب من وجهة نظر الحركية الكيميائية علاقة خطية واضحة مع زمن التشيع ويمكن اعتبار هذا السلوك متوافقاً مع الشكل المعدل لمعادلة لانغمور-هينشلوود Langmuir- Hinshelwood حيث استخدمت هذه المعادلة بنجاح لوصف تفاعلات الحفز اللامتجانس [18].

أي أن سرعة تفاعل أحادي الجزيء على سطح الحفاز تتناسب مع سطح التغطية، مع الافتراض بأن المادة المتفاعلة تمتاز بقوة على سطح TiO_2 أكثر من المنتجات.

$$r = -dC/dt = kKC/(1+KC)$$

حيث: C تركيز المضاد الحيوي المدروس عند الزمن t ، k : ثابت سرعة التفكك، K : ثابت الامتزاز. وتصبح المعادلة السابقة بعد إجراء التكامل من الشكل:

$$t = [\ln(C_0/C)]/Kk + (C_0-C)/k$$

ونظراً لكون تركيز الملوثات صغير جداً، يصبح الحد الثاني من المعادلة السابقة صغيراً جداً بالمقارنة مع الحد الأول، ويهمل عند هذه الشروط وتصبح العلاقة:

$$\ln(C_0/C) = kKt = k^t$$

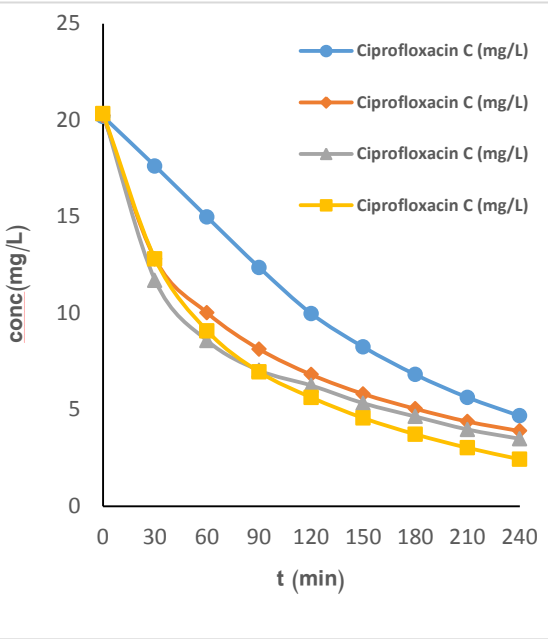
وعندما تكون درجة الامتزاز ضئيلة يصبح معدل سرعة التفاعل Γ مساوياً kKC والتفاعل من المرتبة الأولى.

وعندما تكون درجة الامتزاز كبيرة يصبح معدل سرعة التفاعل Γ مساوياً k والتفاعل من المرتبة صفر.

4-1-2- تأثير الماء الأكسجيني

تم تكرار تجارب التفكيك الحفزي الضوئي لمحلول السيروفولوكساسين مع إضافة تراكيز من الماء الأكسجيني (0.1-0.17-0.68 g/L) للمحلول كما يوضح الجدول (4) والشكل (8).

الجدول (4) تأثير إضافة H_2O_2 على تركيز C_{ip} مع الزمن



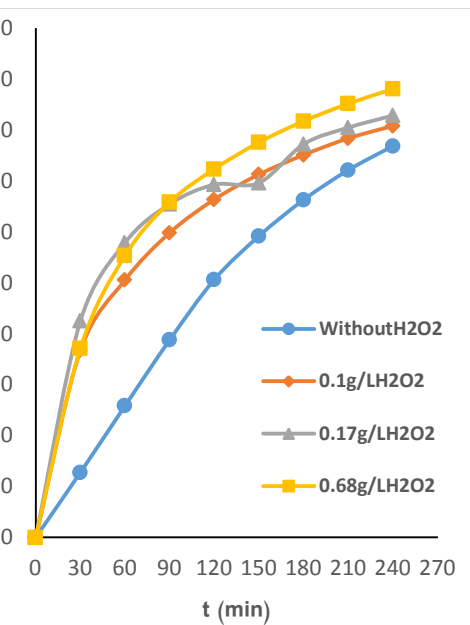
Ciprofloxacin C (mg/L)				
t(min)	without H ₂ O ₂	0.1g/L H ₂ O ₂	0.17g/L H ₂ O ₂	0.68g/L H ₂ O ₂
0	20.19	20.23	20.34	20.34
30	17.62	12.8	11.69	12.8
60	14.97	10.01	8.57	9.08
90	12.36	8.13	7.03	6.95
120	9.97	6.81	6.25	5.63
150	8.24	5.81	5.33	4.56
180	6.81	5.04	4.64	3.72
210	5.63	4.38	3.97	3.02
240	4.67	3.89	3.49	2.43

الشكل (8) تأثير إضافة H₂O₂ على تركيز Cip مع الزمن

يبين الجدول (4) والشكل (8) أن تركيز (Cip) يتناقص بازدياد الزمن وتركيز الماء الأكسجيني المضاف.

كما يوضح الجدول (5) والشكل (9) تأثير الماء الأكسجيني على نسبة إزالة السيبروفلوكساسين من المياه الملوثة.

الجدول (5) تأثير إضافة H₂O₂ على نسبة إزالة Cip



t (min)	Without H ₂ O ₂	0.1g/L H ₂ O ₂	0.17g/L H ₂ O ₂	0.68g/L H ₂ O ₂
0	0	0	0	0
30	12.75	36.73	42.49	37.1
60	25.86	50.54	57.87	55.33
90	38.79	59.82	65.46	65.82
120	50.64	66.36	69.26	72.33
150	59.19	71.27	69.62	77.57
180	66.3	75.1	77.21	81.74
210	72.13	78.36	80.47	85.17
240	76.86	80.81	82.84	88.05

الشكل (9) تأثير إضافة H₂O₂ على نسبة إزالة Cip

أدت إضافة الماء الأكسجيني إلى زيادة نسبة إزالة السيبروفلوكساسين من المياه الملوثة حيث وصلت نسبة الإزالة إلى 88%

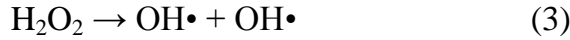
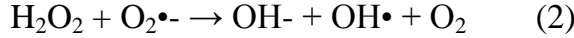
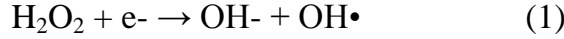
بينت الدراسات [19] أن إضافة الماء الأكسجيني تؤدي إلى زيادة نسبة التفكك الحفزي الضوئي، وذلك لعدة أسباب وهي:

- زيادة تركيز جذور الهيدروكسيل.

- تشكل أصناف مؤكسدة إضافية.

- إضعاف إعادة اتحاد الإلكترونات مع الثقوب الموجبة وبالتالي زيادة تركيز الثقوب الموجبة، حيث تجدر الإشارة إلى أن إعادة اتحاد الإلكترونات مع الثقوب الموجبة يعد السبب الرئيس في إضعاف فعل الحفز الضوئي لـ TiO₂

وتبين التفاعلات التالية الدور الذي يلعبه الماء الأكسجيني في تحسين عملية التفكك الحفزي الضوئي:



4-1-3- تحديد COD

للتأكد من تفكيك السيبروفلوكساسين بتقانة التفكيك الضوئي الحفزي، وتحوله إلى غاز ثنائي أكسيد الكربون والماء تم تعيين النسبة المئوية لإزالة COD% من المياه الملوثة قبل وبعد تفاعل التفكيك الضوئي الحفزي، وأيضاً بعد استعمال H_2O_2 الجدول (6)، وأُعتد في تحديد تركيز COD طريقة أكسدة الملوثات الموجودة في عينة مائية (المزيج الكرومي) مزيج من حمض الكبريت المركز وثاني كرومات البوتاسيوم $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0.04167M) في حالة الغليان. تكتف العينة ارتدادياً في محلول حمضي قوي مع كمية زائدة معلومة من ثاني كرومات البوتاسيوم ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) بعد انتهاء التهضيم، تعابير بواسطة ملح مور (كبريتات الحديدي النشادرية سداسية الماء $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$) $6\text{H}_2\text{O}$ (0.25M) لتحديد كمية ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) المستهلكة باستعمال مشعر فينيل ثنائي أمين وتحسب كمية المادة المتأكسدة على أساس المكافئ الأكسجيني. وتحسب قيمة COD من العلاقة: [20]

$$\text{COD as mg O}_2/\text{L} = (\text{A}-\text{B}) \times \text{M} \times 8000/\text{ml sample}$$

حيث:

A: حجم ملح مور اللازم للشاهد.

B: حجم ملح مور اللازم للعينة.

M: مولية محلول ملح مور.

8000: الميلي مكافئات الوزنية للأكسجين X (1000ml/L)

جدول (6) النسبة المئوية لإزالة الـ COD

النسبة المئوية لإزالة %COD		
Without H ₂ O ₂	0.1g/L H ₂ O ₂	0.17g/L H ₂ O ₂
33.56	60.52	78.24

تشير نتائج تحليل الـ COD إلى انخفاض في قيمتها بعد المعالجة بطريقة الحفز الضوئي ويكون قيمة الانخفاض أكبر بازدياد تركيز الماء الأكسجيني وهذا دليل على كفاءة هذه التقنية في تفكيك الملوثات الصيدلانية في المياه الملوثة صناعياً.

4-2- دراسة التفكيك الحفزي الضوئي للسيبروفلوكساسين في المياه الملوثة الصناعية لمعمل الأدوية:

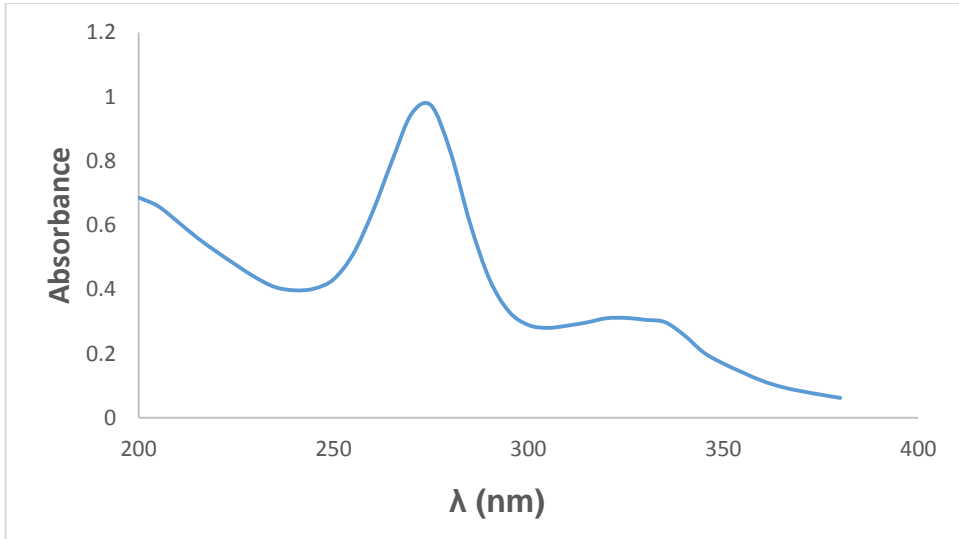
أخذت المياه الملوثة الصناعية من معمل يونيفارما وهي المياه الناتجة عن الغسيل الأولي للآلات بعد تحضير مركب السيبروفلوكساسين. يوضح الجدول (7) مواصفات المياه الملوثة الصناعية.

الجدول (7) مواصفات المياه الناتجة عن الغسيل الأولي لآلات تصنيع Cip

Parameter	wastewater
(L) حجم مياه الغسيل	600
C _{Cip} (mg/L)	662.1

COD(mg.L ⁻¹)	7840
λ_{max} (nm)	275

تم إجراء مسح طيفي لهذه المياه الصناعية ضمن المجال فوق البنفسجي كما يوضح الشكل (10)



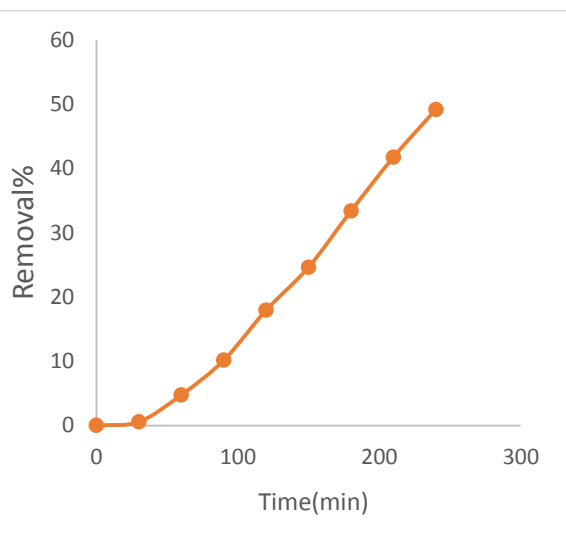
الشكل (10) طيف الامتصاص UV لـ Cip في المياه الملوثة الصناعية

كما هو واضح من الشكل (10) أن قمة الامتصاص عند طول الموجة $\lambda=275$ nm التي توافق طول الموجة الأعظمي للسيبروفلوكساسين.

أجريت تجارب التفكيك الضوئي الحفزي على المياه الملوثة الصناعية

يوضح الجدول (8) نتائج دراسة التفكيك الضوئي الحفزي لسيبروفلوكساسين في المياه الصناعية يوضح الشكل (11) نسبة إزالة السيبروفلوكساسين في المياه الصناعية مع الزمن.

الجدول (8) تركيز ونسبة إزالة Cip مع الزمن

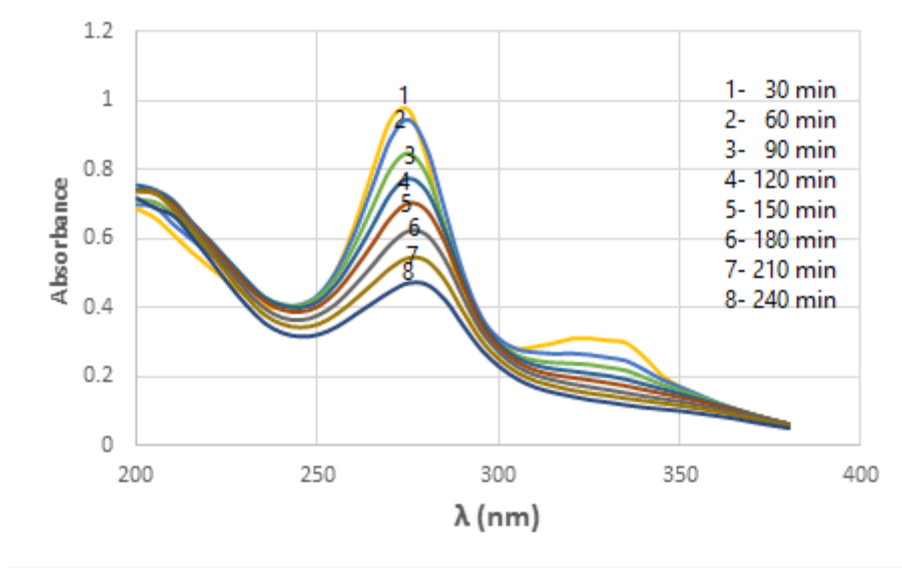


t (min)	C _{Cip} (mg/L)	كفاءة الإزالة%
0	525.3	0
30	522.3	0.57
60	500.3	4.76
90	472	10.15
120	435.5	17.95
150	395.8	24.63
180	350	33.37
210	306	41.75
240	267	49.17

الشكل (11): نسبة إزالة Cip في المياه الصناعية مع الزمن

يبين الشكل (11) والجدول (8) ازدياد في نسبة إزالة السيبروفلوكساسين من المياه الملوثة مع الزمن حيث وصلت نسبة الإزالة بعد المعالجة لمدة أربع ساعات إلى 49.17%.

يوضح الشكل (12) مسح طيفي للمياه الملوثة خلال مراحل المعالجة.



الشكل (12) طيف امتصاص UV ل Cip في المياه الملوثة أثناء المعالجة.

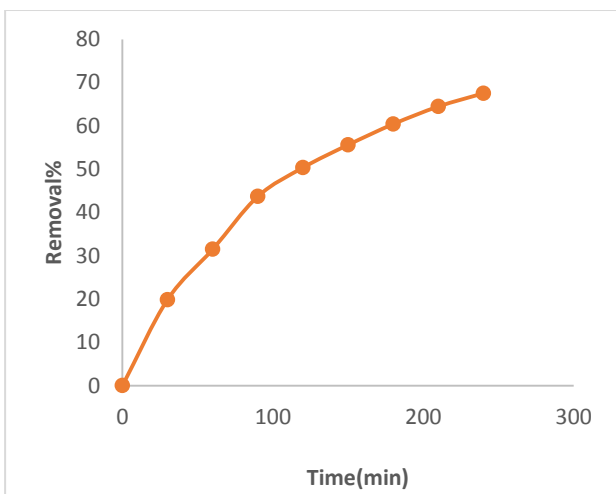
يتضح من الشكل (12) أن أعلى قمة امتصاص هي عند 275 nm لمركب السيبروفلوكساسين وتتنخفض هذه القمة مع الزمن حيث قيست الامتصاصية خلال فواصل زمنية 30 min من الأعلى إلى الأسفل أثناء المعالجة التي استمرت أربع ساعات. وهذا يؤكد انخفاض تركيز السيبروفلوكساسين مع الزمن أثناء التفكيك الضوئي الحفزي.

4-2-1- تأثير الماء الأكسجيني

تم إضافة الماء الأكسجيني بتركيز (0.1g/L) إلى المياه الملوثة الصناعية لدراسة تأثيره على نسبة الإزالة للسيبروفلوكساسين. كما هو موضح في الجدول (9) والشكل (13)

الجدول (9) تأثير H_2O_2 على تركيز وكفاءة إزالة Cip مع الزمن

t (min)	C_{Cip} (mg/L)	الإزالة %
0	6165	0
30	494	19.8
60	422.3	31.5
90	347	43.7



120	306	50.3
150	273.6	55.6
180	244	60.4
210	219	64.4
240	200.1	67.5

الشكل (13) تأثير H_2O_2 على كفاءة إزالة Cip مع الزمن

إضافة كمية قليلة من الماء الأكسجيني $0.1g/L$ إلى المياه الصناعية خلال عملية المعالجة أدت إلى زيادة سرعة التفكيك الضوئي الحفزي حيث بلغت نسبة إزالة السيبروفلوكساسين في المياه الملوثة (67.54%) لأن الماء الأكسجيني يعزز تركيز جذور الهيدروكسيل الحرة المتشكلة كما ذكرنا سابقاً.

وتم تعيين النسبة المئوية لإزالة COD من المياه الملوثة الصناعية كما يبين الجدول (10)

الجدول (10) النسبة المئوية لإزالة COD% من المياه الملوثة الصناعية

النسبة المئوية لإزالة COD% من المياه الملوثة الصناعية		
Without H_2O_2	$0.1 g/L H_2O_2$	$0.17 g/L H_2O_2$
33	60	78

توضح النتائج في الجدول (10) ازدياد كبير في نسبة إزالة COD% حيث وصلت إلى (78%). ويظهر تأثير الماء الأكسجيني واضحاً في عملية التفكيك الحفزي الضوئي بوجود TiO_2 ، إذ أدى إلى زيادة كبيرة في نسبة التفكيك ونسبة إزالة COD%.

وتمنح هذه الدراسة أملاً كبيراً في تخليص مياه معامل الأدوية من المضادات الحيوية بواسطة الحفز الضوئي بوجود TiO_2 قبل طرحها إلى الصرف الصحي أو يمكن أن تكون معالجة لاحقة للمعالجة البيولوجية.

5- الاستنتاجات والمقترحات:

تبين من خلال دراسة مرحلتي الامتزاز والتشيع أن الامتزاز يلعب دوراً مهماً في زيادة أو إنقاص سرعة تفاعل التفكك الضوئي الحفزي وبينت الدراسة الحركية أن تفاعل التفكك الضوئي الحفزي اللامتجانس هو من المرتبة الأولى. وأن إضافة الماء الأكسجيني بنسبة محددة تزيد كل من سرعة التفكيك ونسبة الإزالة%. وأشارت نتائج COD إلى الإزالة العالية للملوثات من المياه الملوثة.

وأخيراً يجب ملاحظة أن الإشعاع يقع ضمن المجال فوق البنفسجي القريب والمتاح من أشعة الشمس، نقتراح إجراء تقانة الحفز الضوئي بواسطة المفاعل نصف الصناعي والذي يعمل بالطاقة الشمسية المتاحة في سوريا. مما يجعل هذه التقانة ذات أفضلية للتطبيق كمرحلة لاحقة في محطات معالجة المياه العادمة وخاصة في معامل الأدوية، وذلك من الناحية الاقتصادية بالنسبة للاستهلاك المنخفض نسبياً للوسيط وتوفر الأشعة الشمسية.

6-المراجع

- [1] NIKOLAOU,A, MERIC,S, & FATTA,D 2007- **Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments.** Analytical and bioanalytical chemistry, 387(4), 1225-1234.
- [2] HALLING-SØRENSEN,B, NIELSEN, S, N, LANZKY, P, F, INGERSLEV, F, LÜTZHØFT, H, H, & JØRGENSEN, S, E 1998- **Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-A review.** Chemosphere, 36(2), 357-393.
- [3] TROUSIL,V. PALARČIK,J. SMOLNY,M. BLAŽKOVA,Z. MACHALICKY,O. and CAKL,J 2019 - **Diclofenac removal from waste water by UV-ALED-based heterogeneous photocatalysis.** Faculty of Chemical Technology 101-116
- [4] GIRARDI,C, GREVE,J, LAMSHOFT,M , FETZER,I, MILTNER,A, SCHAFFER,A , KASTNER,M 2011 - **"Biodegradation of ciprofloxacin in water and soil and its effects on themicrobial communities.** Journal of Hazardous Materials 198 ,22- 30.
- [5] LOFRANOA,G, PEDRAZZANIB,R, LIBRALATOC,G and CAROTENUTOA,M 2017 -**Advanced Oxidation Processes for Antibiotics Removal: A Review.** *Current Organic Chemistry*, 21, 1-14

- [6] ANDREOZZI, R, CAPRIO, V, INSOLA, A, & MAROTTA, R 1999 – **Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery.** Catalysis today, 53(1), 51–59.
- [7] M,R ,HOFFMAN, S,T, MARTIN, W, CHOI, D, BAHNEMANN 1995 – **"Environmental Application Of Semiconductor Photocatalysis.** Chem. Rev., 69–96.
- [8] M, RODRÍGUEZ, S, MIRANDA 2003 – **"Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment.** Degradation, mineralization and biodegradability enhancement", PhD thesis, Universidad De Barcelona, Spain.
- [9] KU, Y, LEU, R, M, & LEE, K, C 1996 – **Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide.** Water Research, 30(11), 2569–2578.
- [10] NICKHESLAT, A, AMIN, M, M , IZANLOO, H , FATEHIZADEH, A , & MOUSAVI, S, M 2013 – **Phenol photocatalytic degradation by advanced oxidation process under ultraviolet radiation using titanium dioxide.** Journal of environmental and public health, 2013, Volume 2013, Article ID 815310, 9 pages.

[11] HABIBI, M, H, & VOSOOGHIAN, H 2005 – **Photocatalytic degradation of some organic sulfides as environmental pollutants using titanium dioxide suspension.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 174(1), 45–52.

[12] SHEPHARD, G, S, STOCKENSTRÖM, S, DE VILLIERS, D, ENGELBRECHT, W, J, & WESSELS, G, F 2002 – **Degradation of microcystin toxins in a falling film photocatalytic reactor with immobilized titanium dioxide catalyst.** Water Research, 36(1), 140–146.

[13] Degussa Corp.(1990) Technical bulletin pigments, No. 56.5 thed. Degussa AG, Frankfurt.

[14] Hy. CHEN, O, ZAHRAA, M, BOUCHY 1997 – **Inhibition by inorganic ions of the adsorption and the photocatalytic degradation of organic contaminants in TiO₂ aqueous suspension.** J.photo chem.photobiol A:Chem. 108:37–44.

[15] RW, MATTHEWS, SR, MCEVOY 1992 – **Comparison of 254 nm and 35 nm. Excitation of TiO₂ in simple photocatalytic reactors.** J. photochem. Phptobiol A;chem.66:355–66.

[16] M,R ,HOFFMAN, S,T, MARTIN, W, CHOI, D, BAHNEMANN 1995 –

"Environmental Application Of Simiconductor Photocatalysis.
Chem, Rev., 69–96.

- [17] A, HAKKI, M,C, HASHEM, A, MONAJED, F, KARABET 2004 – **Photocatalytic degradation of phenolic acids In olive mills wastewater.** Damascus unv.j. for basic sciences, 20(2): 155–174.
- [18] D, SHHADEH, F, KARABET, M,C. HACHEM 2012 – "**The degradation of some Pharmaceutical compounds in water by Advanced Oxidation Processes.** Master Thesis, Damascus universityfaculty of science.
- [19] A, ACHILLEOS, E, HAPESHI, N ,XEKOUKOULOTAKIS , D ,MANTZAVINOS , And D,KASSINOS 2009 – "**Factors affecting diclofenac decomposition in water byUVA/TiO2 photocatalysis.** International Conference On Xenobiotics In The Urban Water Cycle, 11th – 13th March 2009, Cyprus.
- [20] R,W ,MATTHEWS 1987 – **photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide,** J,phys, chem.91: 3328–33.