



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

مقایسه کارایی تابش‌های فرابنفش خلاء و C در تجزیه داروی رمدسیویر موجود در آب آلوده

محبوبه مطلبی، غلامرضا موسوی*، سکینه شکوهیان

گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده

اطلاعات مقاله:

زمینه و هدف: اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر تابش فرابنفش خلاء (Vacuum Ultraviolet (VUV)) دسته جدیدی از فرآیندهای تصفیه پیشرفته بوده، لذا هدف مطالعه حاضر، مقایسه کارایی فرایندهای VUV و تابش فرابنفش C (Ultraviolet-C (UVC)) در ترکیب با پراکسید هیدروژن (H_2O_2) و پروکسی مونوسولفات (PMS) در تخریب داروی ضدویروسی رمدسیویر بوده است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۱/۲۶
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۲/۰۳/۰۶
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۳/۱۰
تاریخ انتشار: ۱۴۰۲/۰۳/۲۹

روش بررسی: مطالعه تجربی از نوع توصیفی-تحلیلی با فتوراکتور VUV و UVC در ترکیب با H_2O_2 و PMS برای تخریب رمدسیویر مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تاثیر متغیرهای pH، غلظت H_2O_2 ، غلظت رمدسیویر، حضور رادیکال‌خوارها و آنیون‌ها و همچنین زمان ماند هیدرولیکی در فرایند پیوسته در حذف رمدسیویر سنجش شد.

واژگان کلیدی: آلاینده‌های نوظهور، رمدسیویر، فرایند اکسیداسیون پیشرفته، رادیکال هیدروکسیل

یافته‌ها: نتایج نشان داد که pH بهینه در فرایند UVC و VUV و مشتقات آنها برابر با ۷ بوده و با افزودن PMS و H_2O_2 به میزان ۱ mM، راندمان تخریب رمدسیویر از $0.4 \pm 92\%$ درصد پس از ۳۰ min به ترتیب به $2/1 \pm 98/3\%$ و $0.3 \pm 100\%$ درصد افزایش یافت. همچنین در فرایند VUV ترکیب شده با H_2O_2 و PMS نیز راندمان تخریب پس از ۴۰ min به ترتیب به $1/5 \pm 77/8\%$ و $1/3 \pm 85/2\%$ درصد رسید. کینتیک تجزیه در فرآیندهای مورد بررسی به شرح $UVC > UVC/H_2O_2 > VUV > VUV/H_2O_2 > VUV/PMS > VUV/H_2O_2 > VUV/PMS > UVC$ بوده است. نتایج رادیکال‌خواری نیز نشان داد که رادیکال هیدروکسیل، اصلی‌ترین گونه فعال اکسیژن بوده که منجر به تخریب رمدسیویر می‌شود. سیستم پیوسته VUV/H_2O_2 نیز نشان داد که راندمان حذف رمدسیویر پس از ۴۰ min به $0.8 \pm 94/7\%$ درصد رسید.

نتیجه‌گیری: با توجه به نرخ بالای حذف رمدسیویر و بهبود فرآیند حذف با افزودن H_2O_2 ، می‌توان فرآیند VUV/H_2O_2 را یک تکنولوژی کارآمد برای حذف داروهای ضدویروسی معرفی کرد.

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:
moussavi@modares.ac.ir

Please cite this article as: Motalebi M, Moussavi Gh, Shekoohiyani S. Comparing the efficiency of vacuum ultraviolet and ultraviolet-C for the degradation of Remdesivir in the contaminated water. Iranian Journal of Health and Environment. 2023;16(1):129-48.



مقدمه

طبق تعریف سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا آلاینده‌های نوظهور، ترکیبات شیمیایی بدون قوانین نظارتی هستند که اثرات آنها بر سلامت بشر و محیط‌زیست کمتر شناخته شده است (۱). وقوع آلاینده‌های نوظهور در محیط‌زیست تنها در ۲۰ سال گذشته به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است، زیرا روش‌های تحلیلی حساسی وجود نداشته‌اند که بتواند مقادیر نسبتاً پایین آنها را در نمونه‌های محیطی تشخیص دهد. این آلاینده‌ها شامل مواد شیمیایی انسانی و طبیعی، داروها و محصولات مراقبت شخصی، متابولیت‌ها، داروهای غیرقانونی، نانومواد مهندسی شده و ژن‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک‌ها هستند. تاکنون برای آلاینده‌های نوظهور در منابع آب آشامیدنی قانونی تنظیم نشده است، بنابراین معمولاً در محیط پایش نمی‌شوند. با این حال، بسیاری از این آلاینده‌ها پتانسیل ایجاد اثرات نامطلوب اکولوژیکی و تاثیر بر سلامتی انسان را حتی در سطوح پایین دارند، از این رو به عنوان آلاینده‌های نگران‌کننده در حال ظهور نیز شناخته می‌شوند (۲).

ترکیبات دارویی از گسترده‌ترین آلاینده‌های نوظهور بوده که وجود پاندمی‌ها به حضور فزاینده آنها در محیط زیست دامن زده است (۳). در ابتدای سال ۲۰۲۰، ویروس SARS-CoV-2 عامل بیماری کووید-۱۹ از وهان چین شروع شد و پس از مدت کوتاهی تمام دنیا را درگیر ساخت (۴). پس از گذشت مدتی از پاندمی، برای درمان این بیماری از داروهای ضدویروسی، داروهای ضدمالاریا، عوامل شیمی‌درمانی و غیره استفاده شد. با توجه به وجود تعداد بالای مبتلایان به این بیماری، عواقب اثرات نامطلوب داروهای ضدویروسی در محیط درازمدت نگران‌کننده است (۵). یکی از داروهای که در درمان بیماران مبتلا به کووید-۱۹ استفاده شده است، رمدسیویر بوده که یک داروی پرونوکلئوتیدی تاییدشده توسط سازمان غذا و داروی آمریکا بوده که به‌طور گسترده در بسیاری از کشورهای جهان از آن استفاده شده است (۶). با توجه به

استفاده گسترده از آن، انتظار وجود مقادیر بالایی از این دارو یا متابولیت‌های آنها (ده‌ها تا صدها میکروگرم در لیتر) که عمدتاً از طریق ادرار بیماران دفع شده و وارد فاضلاب شهری یا بیمارستانی می‌شوند، دور از انتظار نیست (۷).

برای حذف ترکیبات دارویی از روش‌های فیزیکی (جذب سطحی، روش‌های غشایی و تبادل یون)، بیولوژیکی (رشد چسبیده و معلق) و شیمیایی (انعقاد و لخته‌سازی، اکسیداسیون شیمیایی و اکسیداسیون پیشرفته) استفاده شده است (۸). از معایب روش‌های فیزیکی می‌توان به صرفاً انتقال فاز آلاینده اشاره کرد که آلاینده از یک فاز به فاز دیگری منتقل شده و تخریب آلاینده صورت نمی‌گیرد. به دلیل ساختار پیچیده ترکیبات دارویی، روش‌های بیولوژیکی از راندمان بالایی برخوردار نبوده و بسیاری از محققان از روش‌های شیمیایی برای حذف این آلاینده‌ها استفاده کرده‌اند (۹). از بین روش‌های شیمیایی، فرایند اکسیداسیون پیشرفته (Advanced Oxidation Process (AOP)) به دلیل تولید گونه‌های فعال اکسیژن (Reactive Oxygen Species (ROS)) یا رادیکال‌های فعال بسیار توسعه یافته است. فرایندهای AOP بر پایه ازن، ماوراءبنفش، کاتالیست و نور تقسیم می‌شوند (۱۰). یکی از روش‌های پرکاربرد فرایندهای AOP، استفاده از پرتو UV بوده که به منظور بهبود راندمان، از بسیاری از اکسندرها مانند H_2O_2 و PMS در آن استفاده می‌شود. از پرکاربردترین امواج UV، پرتو UVC و VUV (UV خلاء) بوده که از مزایای VUV، تابش همزمان دو طول موج ۱۸۵ nm (VUV) و ۲۵۴ nm (UVC) است. در این فرآیند مولکول‌های آب، فوتون‌های VUV را جذب و همولیز و فوتواینیازسیون صورت گرفته که منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل (OH^\bullet) و الکترون هیدراته (e_{aq}^-) می‌شود (۱۱).

تاکنون از فرایند VUV و UVC برای حذف بسیاری از ترکیبات دارویی مانند متفورمین (۱۲)، سولفامتاکسازول (۱۳) و استامینوفن (۱۴) استفاده شده است. مطالعات انجام شده

آزمایشگاه به وسیله آب مقطر برای تهیه آب آلوده سنتتیک در غلظت‌های ۲۰، ۱۰ و ۵ mg/L تهیه و در فرآیند مورد استفاده قرار گرفت. برای تست‌های رادیکال‌خواری از آنیون‌هایی مانند نیترات، سولفات، فسفات، کربنات و کلراید استفاده شد که از نمک‌های سدیم نیترات، سدیم سولفات، پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات، سدیم کربنات و سدیم کلراید تهیه شدند. نمک PMS با خلوص ۹۸ درصد و H_2O_2 با خلوص ۳۰ درصد تهیه شد.

– فتوراکتور مورد استفاده و انجام آزمایشات

در این مطالعه از یک فتوراکتور استوانه‌ای شکل شیشه‌ای با ارتفاع ۴۰ cm و قطر داخلی ۳۵ mm استفاده شد که شماتیک آن در شکل ۱ نشان داده شده است. یک محفظه شیشه‌ای از جنس کوارتز و با قطر ۲۵ mm به صورت محوری در داخل راکتور نصب شده که لامپ‌های VUV و UVC در آن قرار می‌گیرد. لامپ VUV دارای قدرت ۵/۷ W بوده که هر دو نوع طول‌موج VUV (۱۰ درصد با طول‌موج ۱۸۵ nm) و UVC (۹۰ درصد با طول‌موج ۲۵۴ nm) را ساطع می‌کند. در آزمایشات مبتنی بر UVC نیز یک لامپ UV استفاده شد که تنها فوتون‌های UVC را با همان قدرت لامپ VUV ساطع می‌کند.

رمدسیور در غلظت مورد نیاز تهیه و به راکتور با حجم حدود ۲۲۰ mL تزریق شد. در هر مرحله لامپ و سیستم هوادهی روشن شد. نحوه راهبری آزمایشات در جدول ۱ ارائه شده است. در زمان‌های مختلف از راکتور نمونه‌برداری شده و پارامترهای مختلف مورد نظر در نمونه سنجش شد. نمونه‌های تصفیه شده برای تعیین غلظت رمدسیور و pH آنالیز شدند. آزمایشات در فتوراکتور در دو حالت جریان پیوسته و مقطعی انجام شد که در جریان مقطعی آنالیزهای مرتبط با کینتیک و در جریان‌های مداوم تاثیر زمان ماند هیدرولیکی جهت اجرای کاربرد در فیلد بررسی شد. لازم به ذکر است همه آزمایشات حداقل دو مرتبه تکرار و میانگین نتایج به همراه انحراف معیار گزارش شده است.

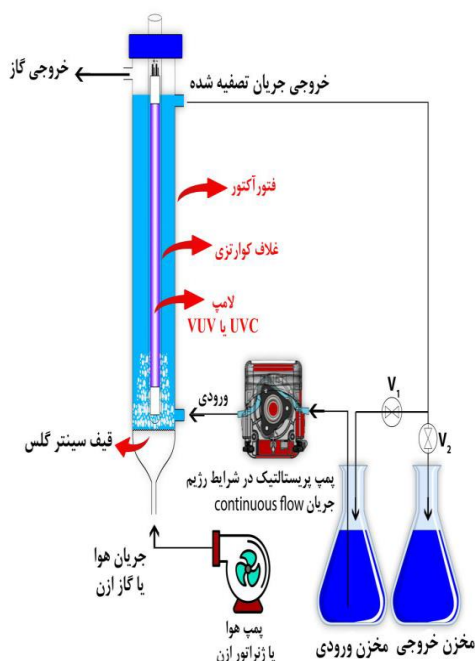
نشان داد که استفاده از فرآیند VUV به عنوان یک روش جدید برای تجزیه و حذف میکروآلاینده‌ها موثر بوده، که در مطالعه Mohammadi و همکاران (۱۵) عملکرد فرآیند VUV در یک راکتور بافل‌دار ماریپچ (VUV@HBR) را در تخریب رمدسیور مورد بررسی قرار دادند و نتایج نشان داد که با گذشت زمان ۱۰ min، این فرآیند قادر است ۶۷/۹ درصد از رمدسیور را تخریب نماید و در حضور اکسیدان‌های PMS و H_2O_2 ، سرعت تخریب رمدسیور از $0/124 \text{ min}^{-1}$ به ترتیب به $0/35 \text{ min}^{-1}$ و $0/572$ افزایش یافت. بدلیل مصرف گسترده این دارو در دوران کرونا و همچنین ناشناخته بودن مکانیسم حذف داروی رمدسیور از آب‌های آلوده، هدف از این مطالعه، بررسی و مقایسه فرآیندهای مبتنی بر VUV و UVC به عنوان یک فرآیند موثر در حذف آلاینده رمدسیور از آب آلوده بوده است. عملکرد فرآیندهای UVC/H₂O₂، UVC، VUV/PMS، UVV/H₂O₂، VUV و UVC/PMS در حذف رمدسیور با تاثیر متغیرهای مختلفی مانند pH، غلظت پراکسید هیدروژن، غلظت رمدسیور، زمان واکنش، حضور آنیون‌های آب و رادیکال‌خوارها نیز ارزیابی شد. همچنین کینتیک واکنش تخریب رمدسیور در فرآیندهای مذکور نیز مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

این پژوهش، یک مطالعه تجربی از نوع توصیفی-تحلیلی بوده که مبتنی بر هدف بر روی نمونه‌های آب سنتتیک آلوده به داروی رمدسیور انجام شده است. از مهمترین محدودیت‌های این مطالعه، دسترسی به داروی رمدسیور در بحبوه پاندمی کووید-۱۹ بود که با مکاتبات این دارو تهیه و در اختیار پژوهشگران قرار گرفت.

– مواد شیمیایی مصرفی

داروی رمدسیور به صورت ویال ۲۰ mL با غلظت ۲۰ mg/L از داروخانه‌های سطح شهر تهران تهیه شد. سپس در



شکل ۱- شماتیک فتوراکتور مورد استفاده در این مطالعه

جدول ۱- شرایط راهبری تخریب رمدسیور در مطالعه

متغیرها	pH محلول	غلظت رمدسیور (mg/L)	غلظت H_2O_2 (mM)	غلظت رادیکال‌خوارها (mM)	غلظت آنیون‌ها (mM)	زمان واکنش (min)
pH محلول	۵-۹	۲۰	۱	۰	۰	۳۰
غلظت رمدسیور (mg/L)	بهینه	۵-۲۰	۱	۰	۰	۳۰
غلظت H_2O_2 (mM)	بهینه	بهینه	۰-۱/۵	۰	۰	۳۰
غلظت رادیکال‌خوارها (M)	بهینه	بهینه	بهینه	۰/۰۱-۱	۰	۳۰
غلظت آنیون‌ها (mM)	بهینه	بهینه	بهینه	۰	۱	۳۰
زمان واکنش (min)	بهینه	بهینه	بهینه	۰	۰	۰-۴۰
شرایط بهینه	بهینه	بهینه	بهینه	۰	۰	بهینه

_ سنجش رمدسیور

برای سنجش رمدسیور از دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) استفاده شد. برای این کار، غلظت‌های $10-0.2$ mg/L از داروی رمدسیور تهیه و به HPLC با شرایط ذکر شده تزریق شد. ضریب همبستگی معادله خط

منحنی کالیبراسیون 0.9999 بدست آمد. جداسازی توسط ستون C18 (مشخصات $250 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$ ، $3.5 \mu\text{m}$)، فاز متحرک استونیتریل: آب برابر با $60:40$ درصد با دبی 1 mL/min و طول موج 240 nm انجام شد. زمان بازداری دستگاه کمتر از 15 min بوده است.

یافته‌ها

بررسی اثر pH بر کارایی فرآیندهای VUV و VUV/H₂O₂ در تجزیه رمدسیویر در مدت زمان ۳۰ min بر تجزیه رمدسیویر در محدوده pH از مطالعه Mohammadi و همکاران (۱۵) استفاده شد و اثر pH اولیه محلول در محدوده ۵-۹ در مدت زمان ۳۰ min بر تجزیه ۲۰ mg/L رمدسیویر در فرآیندهای VUV و VUV/H₂O₂ مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در نمودار ۱ نشان داده شده است. با مشاهده نمودار مشخص می‌شود که در تمامی pHهای مورد بررسی، راندمان حذف در فرآیند VUV/H₂O₂ بالاتر از فرآیند VUV تنها است. از طرفی هم با افزایش pH از ۵ به ۷ راندمان افزایشی بوده و از ۷ به ۹ راندمان حذف رمدسیویر تغییری نداشته است. به عبارت دیگر، در فرآیند VUV در pHهای برابر با ۵، ۶، ۷، ۸ و ۹ به ترتیب راندمان حذف برابر با ۱/۳ ± ۵۳، ۱/۵ ± ۶۹، ۱/۱ ± ۹۱/۲، ۲/۳ ± ۸۸/۱ و ۱/۲ ± ۸۷/۳ درصد بوده است. در حالیکه در pHهای ذکر شده در فرآیند VUV/H₂O₂ راندمان‌های حذف به ترتیب برابر با ۱/۵ ± ۷۹/۶، ۱/۱ ± ۸۵/۷، ۱/۲ ± ۹۸/۳، ۱/۱ ± ۹۷/۱ و ۱/۱ ± ۹۷/۶ درصد بوده است. با توجه به اینکه در pH خنثی راندمان حذف بالاتر بوده است، در ادامه این pH به عنوان بهینه انتخاب شد.

بررسی عملکردهای فرایند

راندمان حذف رمدسیویر

برای تعیین عملکرد فرآیندها در حذف رمدسیویر، از راندمان حذف استفاده شد که در معادله ۱ ارائه شده است.

$$\text{راندمان حذف رمدسیویر} = \frac{(C_{in} - C_{out})}{C_{in}} \times 100 \quad (1)$$

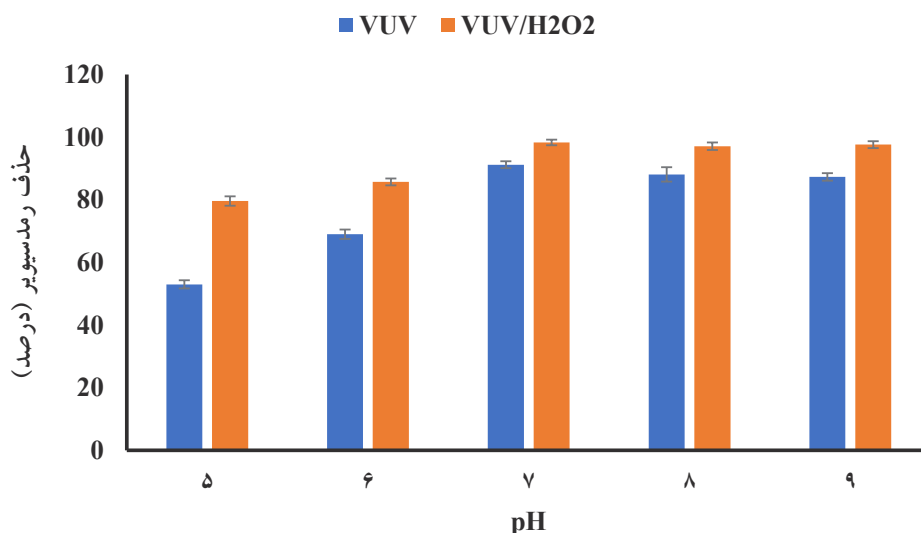
در این معادله، C_{in} و C_{out} برابر با غلظت اولیه و خروجی رمدسیویر برحسب mg/L بوده است.

کینتیک فرآیند تجزیه رمدسیویر

کینتیک تجزیه ترکیبات آلی در فرآیندهای AOPs از طریق معادله کینتیکی شبه درجه اول لانگمویر-هینشلوود محاسبه شده که در معادله ۲ ارائه شده است.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_1 t \quad (2)$$

که در این معادله C₀ و C_t بترتیب غلظت اولیه و نهایی رمدسیویر و k₁ ثابت سرعت شبه درجه اول برای تجزیه رمدسیویر و t زمان واکنش بوده است.

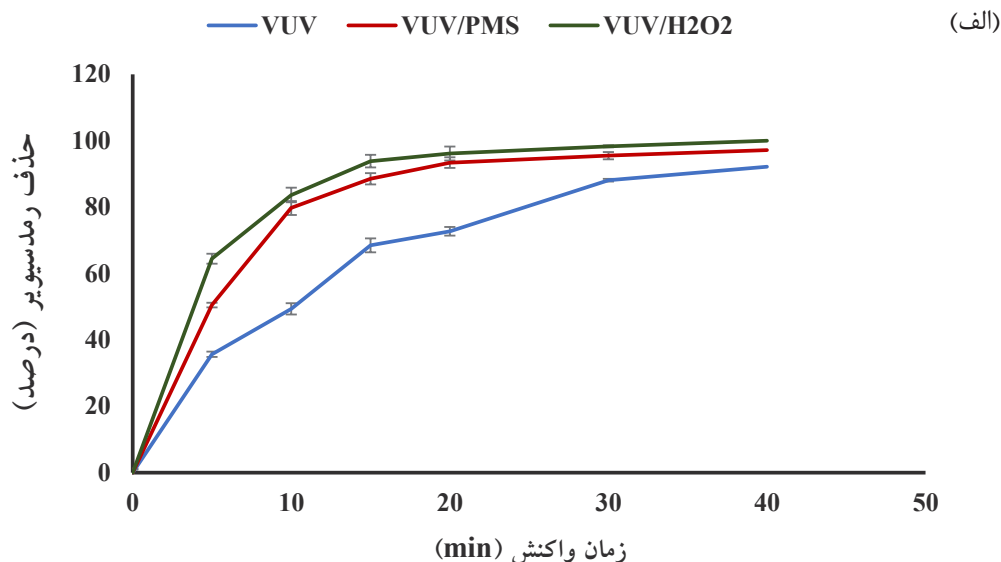


نمودار ۱- اثر pH بر کارایی فرآیندهای VUV و VUV/H₂O₂ در تجزیه رمدسیویر (۲۰ mg/L و زمان ۳۰ min)

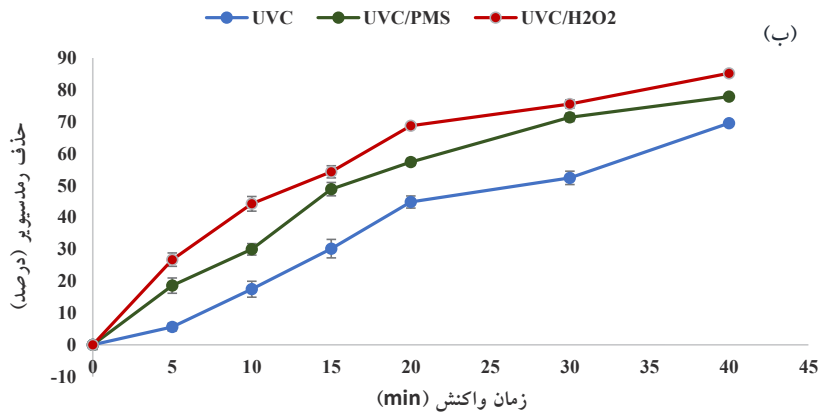
۴۰ min راندمان همچنان افزایشی است و در نهایت در زمان ۴۰ min به راندمان حذف $0.4 \pm 92/2$ درصد می‌رسد. در این زمان، راندمان حذف رمدسیویر در فرآیندهای VUV/PMS و VUV/H₂O₂ به ترتیب برابر با $2/1 \pm 98/3$ و 0.3 ± 100 درصد بوده است. همچنین ترتیب فرآیندها از لحاظ حذف رمدسیویر به این صورت بوده است $VUV/H_2O_2 > VUV/PMS > VUV$.

علاوه بر لامپ VUV، مقایسه راندمان حذف فرآیندهای فوق با لامپ UVC نیز در فرآیندهای مذکور مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در نمودار ۲ (ب) نمایش داده شده است. راندمان حذف در مقایسه با لامپ VUV پایین‌تر است ولی ترتیب فرآیندها در حذف آلاینده رمدسیویر به شکل $UVC < UVC/PMS < UVC/H_2O_2$ است. بعد از گذشت ۵ min از زمان واکنش، راندمان حذف UVC، UVC/PMS و UVC/H₂O₂ به ترتیب برابر با $0.7 \pm 5/6$ ، $1/4 \pm 18/6$ و $1/5 \pm 26/7$ درصد بوده است که در نهایت در زمان ۴۰ min، راندمان حذف در این فرآیندها به ترتیب به $2/1 \pm 69/5$ ، $1/3 \pm 77/8$ و $1/3 \pm 85/2$ درصد رسید.

– بررسی و مقایسه راندمان فرآیندهای VUV و UVC و مشتقات آنها در حضور H₂O₂ و PMS در حذف رمدسیویر حذف ۲۰ mg/L از رمدسیویر در فرآیندهای VUV/H₂O₂، UVC/H₂O₂، VUV/PMS، UVC/PMS و همچنین UVC/H₂O₂ با غلظت H₂O₂ برابر با ۱ mM و همچنین PMS برابر با ۱ mM (بهینه‌شده در مطالعات قبلی) مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در نمودار ۲ نمایش داده شده است. برطبق نمودار ۲ (الف و ب)، در فرآیندهای مبتنی بر VUV و UVC با افزایش زمان، میزان تخریب رمدسیویر در ابتدا روند صعودی داشته و سپس به مقدار ثابتی می‌رسد. با گذشت ۵ min از زمان واکنش راندمان حذف رمدسیویر در فرآیندهای VUV/H₂O₂، VUV/PMS، VUV و UVC/H₂O₂ به ترتیب برابر با $1/2 \pm 35/6$ ، $1/1 \pm 50/5$ و $0/9 \pm 64/4$ درصد بوده است و فرآیند VUV/H₂O₂ و VUV/PMS به راندمان $1/7 \pm 93/4$ و $1/9 \pm 96/2$ درصد بعد از گذشت زمان ۲۰ min می‌رسند. در فرآیندهای VUV/PMS و VUV/H₂O₂ پس از ۲۰ min تغییرات اندکی در راندمان حذف مشاهده می‌شود، در حالیکه در فرآیند VUV از ۲۰ تا



نمودار ۲- تجزیه رمدسیویر در طی زمان: (الف) در فرآیند VUV و (ب) در فرآیند UVC (غلظت رمدسیویر ۲۰ mg/L، غلظت H₂O₂ و PMS برابر با ۱ mM و pH برابر با ۷)



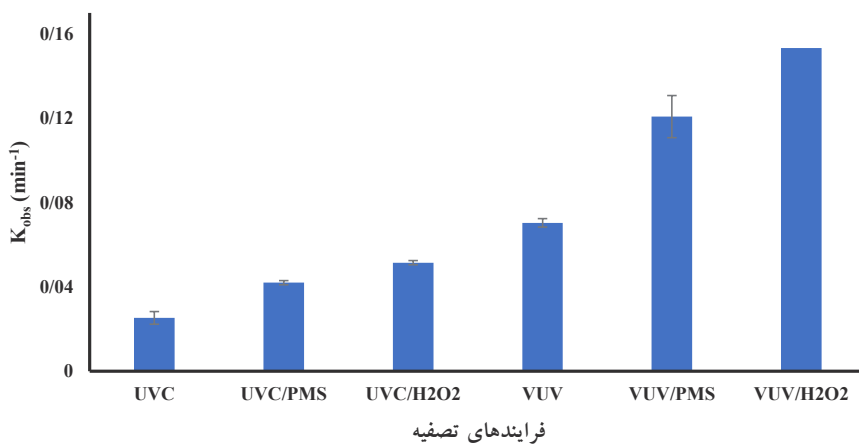
ادامه نمودار ۲- تجزیه رمدسیویر در طی زمان: الف) در فرآیند VUV و ب) در فرآیند UVC (غلظت رمدسیویر ۲۰ mg/L، غلظت H₂O₂ و PMS برابر با ۱ mM و pH برابر با ۷)

بررسی کینتیک تجزیه رمدسیویر در فرآیندهای مختلف مبتنی بر VUV و UVC کینتیک تجزیه به درک بهتر فرآیند کمک کرده و امکان مقایسه فرآیندهای مختلف را راحت تر می سازد، به همین دلیل بر طبق کینتیک تجزیه شبه درجه اول، ضریب K_{obs} یا ثابت تجزیه برای فرآیندهای مختلف مبتنی بر VUV و UVC محاسبه و در نمودار ۳ ارائه شد. بر طبق نمودار ۳، مقادیر K_{obs} فرآیندهای مبتنی بر VUV بسیار بالاتر از فرآیندهای مبتنی بر UVC است. همچنین در واکنش های در حضور H₂O₂ نیز در هر دو فرآیند، میزان K_{obs} بالاتر از PMS است. به عبارت دیگر ترتیب

کینتیک تجزیه در فرآیندهای مورد بررسی به شرح زیر است:
 $VUV > UVC/H_2O_2 > UVC/PMS > UVC$
 $VUV/H_2O_2 > VUV/PMS$
 به ترتیب برابر با 0.1533 ± 0.001 ، 0.1208 ± 0.002 و 0.0704 ± 0.001 ، 0.0515 ± 0.001 ، 0.042 ± 0.003 و $0.0253 \pm 0.001 \text{ min}^{-1}$ است. مقایسه VUV/H₂O₂ و UVC/H₂O₂ که دارای بالاترین راندمان حذف هستند، نشان می دهد که ثابت تجزیه در فرآیند VUV/H₂O₂ در حدود ۲/۹ برابر فرآیند UVC/H₂O₂ بوده است که نشان دهنده سرعت تخریب بالاتر رمدسیویر در این فرآیند است.

– بررسی کینتیک تجزیه رمدسیویر در فرآیندهای مختلف مبتنی بر VUV و UVC

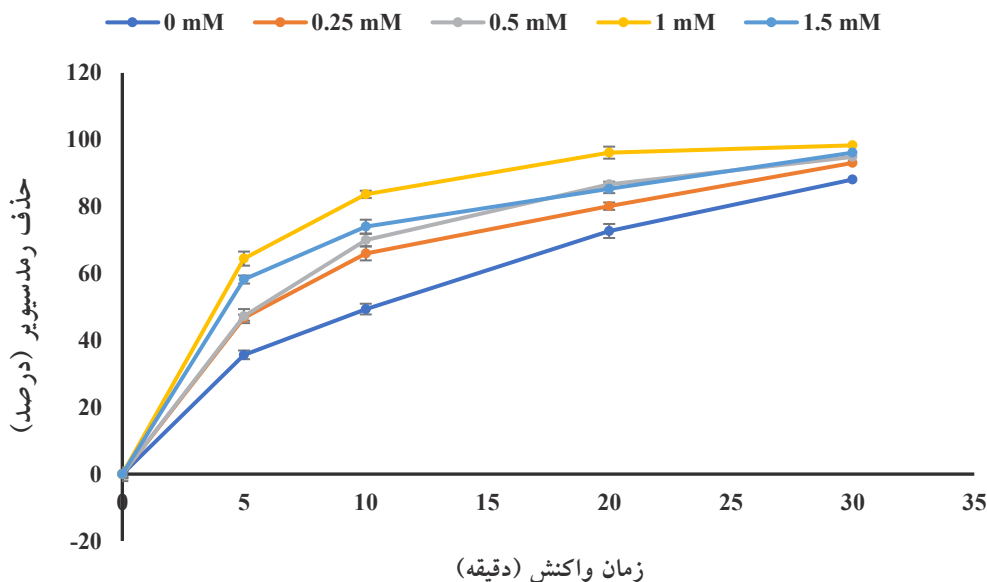
کینتیک تجزیه به درک بهتر فرآیند کمک کرده و امکان مقایسه فرآیندهای مختلف را راحت تر می سازد، به همین دلیل بر طبق کینتیک تجزیه شبه درجه اول، ضریب K_{obs} یا ثابت تجزیه برای فرآیندهای مختلف مبتنی بر VUV و UVC محاسبه و در نمودار ۳ ارائه شد. بر طبق نمودار ۳، مقادیر K_{obs} فرآیندهای مبتنی بر VUV بسیار بالاتر از فرآیندهای مبتنی بر UVC است. همچنین در واکنش های در حضور H₂O₂ نیز در هر دو فرآیند، میزان K_{obs} بالاتر از PMS است. به عبارت دیگر ترتیب



نمودار ۳- کینتیک تجزیه رمدسیویر ۲۰ mg/L در فرآیندهای مختلف مبتنی بر VUV و UVC (غلظت H₂O₂ و PMS برابر با ۱ mM، pH برابر با ۷ و زمان واکنش ۳۰ min)

حضور H_2O_2 ، راندمان حذف از $0.6 \pm 35/6$ درصد در زمان 5 min به $2/1 \pm 88/1$ درصد در 30 min می‌رسد. با افزایش غلظت H_2O_2 به ترتیب به 0.25، 0.5، 1، 1.5 mM راندمان حذف در 5 min به ترتیب برابر با $1/3 \pm 46/8$ ، $2/1 \pm 47/2$ ، $1/2 \pm 64/5$ و $0/8 \pm 58/2$ درصد بوده که پس از گذشت زمان 30 min به $1/1 \pm 93/1$ ، $0/8 \pm 94/8$ ، $1/8 \pm 98/3$ و $1/3 \pm 96/2$ درصد می‌رسد. بنابراین، بهینه مقدار H_2O_2 در فرآیند VUV/H_2O_2 برابر با 1 mM بوده و سایر آزمایشات نیز با این مقدار صورت پذیرفت.

– بررسی اثر غلظت H_2O_2 بر کارایی فرآیند VUV در تجزیه رمدسیویر
با توجه به بالاتر بودن راندمان حذف VUV/H_2O_2 نسبت به UVC/H_2O_2 ، در این بخش به تاثیر غلظت‌های 0.25، 0.5، 1، 1.5 mM از H_2O_2 بر فرآیند تجزیه رمدسیویر در فرآیند VUV/H_2O_2 پرداخته شد و نتایج در نمودار 4 نشان داده شده است. با افزایش غلظت H_2O_2 از 0 به 1 mM، روند حذف رمدسیویر صعودی بوده ولی در غلظت 1.5 mM H_2O_2 ، راندمان حذف کاهش داشته است. طبق نمودار 4، در عدم



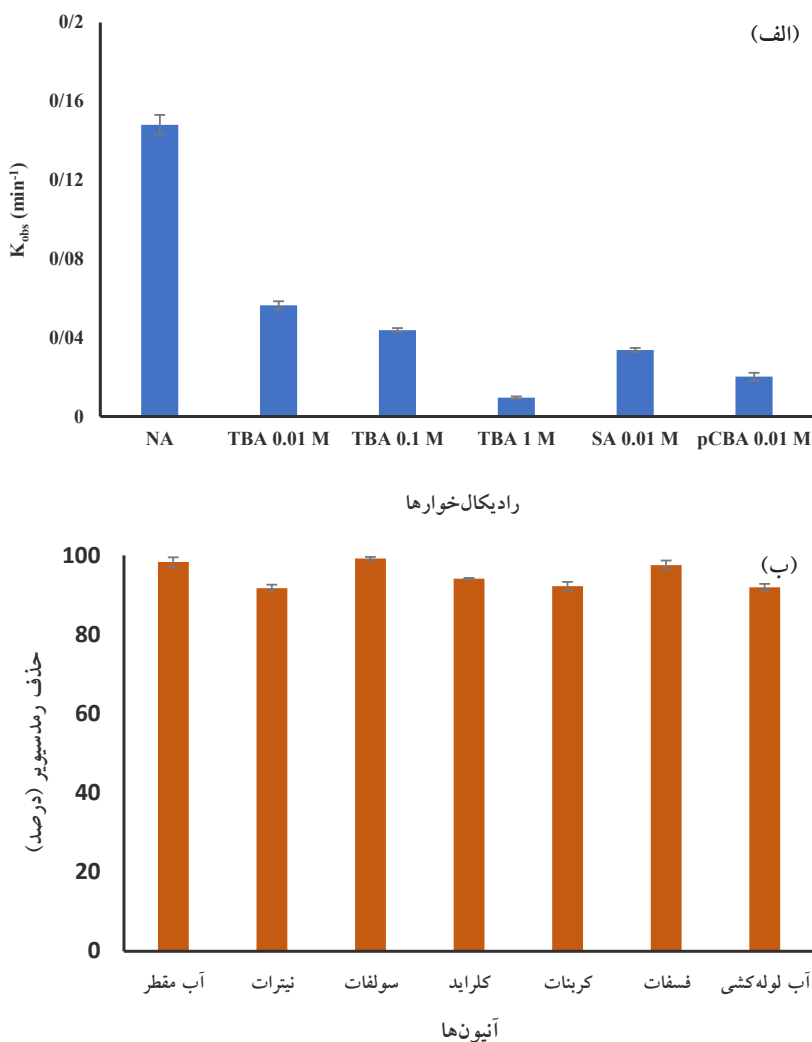
نمودار 4- اثر غلظت H_2O_2 بر کارایی فرآیند VUV در تجزیه رمدسیویر 20 mg/L و زمان 30 min و pH برابر با 7

مختلفی نظیر ترت‌بوتانول (TBA)، سدیم آزاید (SA) و پاراکلروبنزواتیک اسید (pCBA) مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در نمودار 5 (الف) ارائه شده است. برطبق نمودار 5 (الف)، مقادیر K_{obs} در عدم حضور رادیکال‌خوار، غلظت‌های 1 M، 0.1 M، 0.01 M، 0.001 M، 0.0001 M، 0.00001 M و 0.000001 M pCBA به ترتیب برابر با $0.005 \pm 0.0005 \text{ min}^{-1}$ ، 0.049 ± 0.001 ، 0.0096 ± 0.0006 ، 0.1481 ± 0.0002 ، 0.349 ± 0.001 ، 0.0096 ± 0.0006 ، 0.0565 ± 0.0001 ، 0.338 ± 0.001 و 0.202 ± 0.002 بوده

– بررسی اثر رادیکال‌خوارها و آنیون‌ها بر فرآیند VUV/H_2O_2 در تجزیه رمدسیویر
با توجه به اینکه در فرآیندهای AOPs، رادیکال‌های فعال تولید شده نقش اصلی را در پیشبرد تجزیه برعهده دارند، به همین دلیل، برای مشخص شدن رادیکال غالب از تست‌های رادیکال‌خواری استفاده شد. برای درک بهتر سهم نسبی مکانیسم‌های تخریب رمدسیویر در فرآیند VUV/H_2O_2 ، ضرایب کینتیکی تخریب رمدسیویر در حضور رادیکال‌خوارهای

آنیون‌ها، راندمان حذف در حدود $2/1 \pm 98/3$ درصد بوده است. بیشترین کاهش راندمان در مقایسه با آب مقطر به ترتیب در حضور آنیون‌های نیترات < کربنات < کلراید < فسفات مشاهده شد که راندمان حذف از $2/1 \pm 98/3$ درصد به ترتیب به $0/9 \pm 91/7$ ، $1/1 \pm 92/2$ ، $0/2 \pm 94/1$ و $1/2 \pm 97/5$ درصد کاهش یافت. راندمان حذف رمدسیور در حضور سولفات دارای راندمان بالاتر ($0/4 \pm 99/2$ درصد) در مقایسه با آب مقطر بود. آب لوله‌کشی را هم به عنوان شرایطی که همه آنیون‌ها حضور داشتند نیز مورد بررسی قرار گرفت و راندمان حذف رمدسیور به $0/9 \pm 91/9$ درصد کاهش یافت.

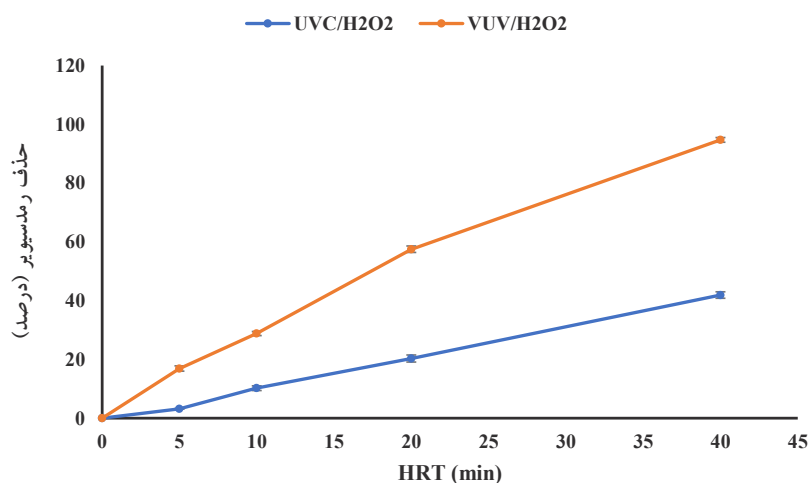
است. در غلظت‌های برابر هر سه رادیکال‌خوار، پایین‌ترین مقدار K_{obs} مربوط به pCBA بوده که می‌توان به نقش بیشتر این ماده در اسکونج کردن رادیکال‌های اثرگذار اشاره کرد. به منظور مشخص شدن اثر رادیکال‌خواری آنیون‌های آب نیز تاثیر آنیون‌های کلراید، نیترات، کربنات، سولفات و فسفات بر عملکرد فرآیند VUV/H_2O_2 در تخریب رمدسیور ارزیابی شد و نتایج در نمودار ۵ (ب) نشان داده شده است. بر طبق نمودار ۵ (ب)، با افزودن غلظت ۱ mM از آنیون‌های مختلف به آب آلوده به رمدسیور وارد شده به فرآیند VUV/H_2O_2 ، تغییراتی در راندمان‌های حذف مشاهده شد. در عدم حضور



نمودار ۵- اثر رادیکال‌خوارها بر فرآیند تجزیه VUV/H_2O_2 (الف) ثابت سرعت تجزیه فرآیند VUV/H_2O_2 و (ب) اثر غلظت ۱ mM آنیون‌ها بر راندمان حذف رمدسیور (غلظت رمدسیور ۲۰ mg/L و pH برابر با ۷)

۴۰ min در فرآیند UVC/H_2O_2 راندمان حذف رمدسیویر به ترتیب برابر با ۰، ۰/۱ ± ۰/۳، ۰/۸ ± ۱۰/۲، ۱/۲ ± ۲۰/۳ و VUV/H_2O_2 در حالیکه در فرآیند VUV/H_2O_2 به ترتیب برابر با ۰، ۰/۹ ± ۱۶/۹، ۰/۷ ± ۲۸/۸، ۱/۱ ± ۵۷/۵ و UVC/H_2O_2 ۹۴/۷ ± ۰/۸ درصد بوده است که گویای بالاتر بودن راندمان حذف فرآیند پیوسته VUV/H_2O_2 بوده است. این امر بیانگر قابلیت استفاده داشتن این فرآیند در شرایط فیلد بوده است.

بررسی اثر زمان ماند بر کارایی فرآیندهای پیوسته UVC/H_2O_2 و VUV/H_2O_2 در تجزیه رمدسیویر با توجه به اینکه تمامی آزمایشات گذشته در سیستم ناپیوسته صورت گرفته بود، در این بخش از سیستم پیوسته برای مقایسه حذف ۵ mg/L رمدسیویر در سیستم‌های VUV/H_2O_2 و UVC/H_2O_2 استفاده شد و نتایج در نمودار ۶ ارائه شده است. در سیستم پیوسته در طی HRT های ۰، ۵، ۱۰، ۲۰ و



نمودار ۶- اثر زمان ماند بر کارایی فرآیندهای UVC/H_2O_2 و VUV/H_2O_2 در تجزیه رمدسیویر ۵ mg/L، pH برابر با ۷ و غلظت H_2O_2 برابر با ۱ mM

ایجاد می‌کند که ممکن است بر فرآیند حذف تاثیر مثبت یا منفی داشته باشد. در این مطالعه، pH خنثی بهترین نتیجه را در حذف رمدسیویر در دو فرآیند مبتنی بر VUV و UVC داشته است. رمدسیویر دارای pKa برابر با ۳/۷۶ و ۱۰/۹ بوده که در pH خنثی، کمتر یونیزه شده و همین امر سرعت تجزیه را افزایش می‌دهد، زیرا رادیکال هیدروکسیل با مولکول‌های خنثی بهتر واکنش می‌دهد. علاوه بر این، کارایی احیای گونه‌های H^+ و e_{aq}^- ناشی از VUV برای حمله به مولکول‌های رمدسیویر با افزایش pH محلول از سطح اسیدی به سطح خنثی بهبود

بحث

با توجه به اهمیت حذف آلاینده‌های نوظهور، در این مطالعه کارایی فرآیندهای مبتنی بر VUV و UVC در حذف داروی رمدسیویر مقایسه و در زیر بحث آن ارائه شده است.

اثر pH محلول بر کارایی فرآیندهای مبتنی بر UVC و VUV

pH محلول به عنوان یکی از پارامترهای اثرگذار و مهم در فرآیندهای تجزیه آلاینده‌ها است. تغییر pH بر تولید رادیکال فعال و همچنین در ساختار مولکولی آلاینده رمدسیویر تغییراتی

می‌یابد. افزایش pH سبب افزایش تخریب رمدسیویر نشد زیرا رمدسیویر یک مولکول آفوتوتیک بوده است، بنابراین بخش آنیونی آن با افزایش pH محلول در محدوده قلیایی افزایش می‌یابد و منجر به کاهش سرعت تخریب می‌شود. با توجه به اینکه رادیکال $^{\bullet}\text{OH}$ با مولکول‌های واکنش‌دهنده خنثی بهتر از مولکول‌های یونی واکنش نشان می‌دهد، کاهش تخریب در pH قلیایی منطقی است. کاهش تخریب رمدسیویر در شرایط قلیایی را می‌توان به واکنش آنیون‌های هیدروکسیل با H_2O_2 نسبت داد که منجر به تشکیل گونه‌های اکسیژن فعال کمتر مؤثر شد (۱۶). اثر pH در مطالعه Mohammadi و همکاران (۱۵) بر فرآیند VUV/HBR نشان داد که در pH برابر با ۷، بالاترین میزان تخریب رمدسیویر رخ داده است. Huang و همکاران (۱۷) تخریب داروهای ضدویروسی استفاده شده در دوران کووید-۱۹ بخصوص رمدسیویر با استفاده از فرآیند UV پرداختند. نتایج آنها نشان داد که pH بهینه برای تخریب رمدسیویر ۶ و در نسبت رمدسیویر به H_2O_2 برابر با ۱ به ۲۰۰ بوده است. دلیل آنها برای بالا بودن راندمان تخریب رمدسیویر در pH نزدیک به خنثی این بوده است که در حضور H_2O_2 با افزایش pH نرخ هیدرولیزی افزایش یافته و همین امر منجر به کاهش راندمان تخریب رمدسیویر با افزایش pH می‌گردد.

واکنش ۱

$$\text{H}_2\text{O} + \text{UV}_{185} \rightarrow \text{HO}^{\bullet} + \text{H}^{\bullet}$$

$$\Phi = 0.33$$

واکنش ۲

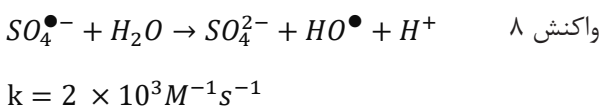
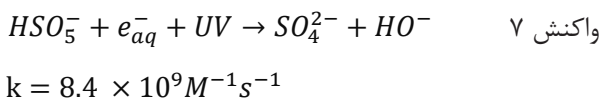
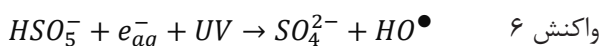
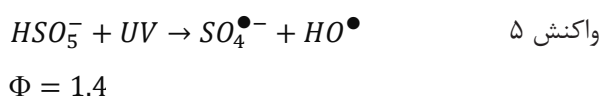
$$\text{H}_2\text{O} + \text{UV}_{185} \rightarrow \text{HO}^{\bullet} + \text{H}^{\bullet} + e_{aq}^{-}$$

$$\Phi = 0.045$$

لامپ VUV به صورت سریع مولکول‌های آب را به وسیله همولیز و یونیزاسیون به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌نماید. حضور اکسیدکننده‌ها در فرآیندهای AOP به دلیل تسریع فرآیند بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است. اکسیدکننده‌هایی مانند H_2O_2 ، PMS، کلر، ازن و ... استفاده شده است. به دلیل کاربرد راحت‌تر H_2O_2 و PMS، از این دو ترکیب نسبت به سایر ترکیبات بیشتر استفاده شده است. نتایج این مطالعه نشان داد که در هر دو فرآیند VUV و UVC حضور هر دو اکسنده سبب افزایش راندمان تخریب رمدسیویر در مقایسه با VUV و UVC تنها شده است. از بین این دو اکسنده، راندمان تخریبی هر دو فرآیند در حضور H_2O_2 بیشتر از PMS بوده است. غلظت بهینه هر دو اکسنده mM ۱ انتخاب شد. این اکسیدان‌ها به این دلیل به محیط واکنش اضافه می‌شوند که گونه‌های واکنش‌پذیر و عمدتاً رادیکال $^{\bullet}\text{OH}$ بیشتری تولید کنند. مشاهده می‌شود که میزان تخریب رمدسیویر در فرآیندهای VUV، VUV/PMS و VUV/

تاثیر اکسنده‌ها بر کارایی فرآیندهای مبتنی بر UVC و VUV در این مطالعه از دو لامپ VUV و UVC به صورت تنها و در ترکیب با اکسنده‌هایی مانند H_2O_2 و PMS استفاده شد. نتایج بررسی‌ها نشان داد که لامپ VUV تنها در مقایسه با لامپ UVC از راندمان تخریبی بالاتری برخوردار است. این واقعیت که تخریب رمدسیویر توسط فرآیند VUV بیشتر از UVC است، می‌تواند به ضریب جذب مولی رمدسیویر در طول موج‌های VUV و UVC و انواع واکنش‌های درگیر مربوط باشد (۱۵). در فرآیند UVC، مولکول‌های رمدسیویر عمدتاً از طریق فتولیز مستقیم توسط فوتون‌های UVC با طول موج

می‌کند. از این رو اگرچه واکنش‌دهنده اصلی برای تولید رادیکال OH^\bullet ، آب است، اما گونه‌های تازه تشکیل شده نیز به طور فعال در افزایش تخریب رمدسیور نقش دارند (۱۵). تخریب رمدسیور در فرآیند $\text{VUV}/\text{H}_2\text{O}_2$ از طریق فتولیز مستقیم رمدسیور توسط فوتون‌های UV و واکنش غیرمستقیم با رادیکال OH^\bullet به عنوان گونه‌های واکنش‌پذیر اصلی که معمولاً در فرآیند تشکیل می‌شوند، رخ می‌دهد. PMS و پرسولفات (PS) به عنوان پیش‌سازهای رادیکال سولفات ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) هستند که نسبت به بسیاری از اکسندها ارزان‌تر بوده و پایداری بیشتری در حمل‌ونقل دارند و همچنین محصولات نهایی بی‌خطری مانند سولفات تولید می‌کنند. از فرآیندهای AOP برپایه رادیکال سولفات، برای غیرفعال‌سازی باکتری‌ها و حذف ترکیبات آلی وسیعی استفاده شده است. PS و PMS نیز در ترکیب با فرآیندهای VU و VUV به منظور تولید رادیکال سولفات استفاده شده است که این رادیکال پتانسیل ردوکس بالایی در حدود $2/5 - 3/1 \text{ V}$ دارد و نسبت به پتانسیل ردوکس OH^\bullet که در محدوده $2/7 - 1/9 \text{ V}$ است، بیشتر است. واکنش PMS و PS در حضور نور UV در محیط‌های آبی در واکنش‌های ۵-۱۶ نشان داده شده است (۲۱):



H_2O_2 بسیار بیشتر است که نشان‌دهنده نقش مهم فوتون‌های VUV 185 nm است. همچنین بالاترین سرعت حذف رمدسیور مربوط به فرآیند $\text{VUV}/\text{H}_2\text{O}_2$ است. لذا یکی از موثرترین و کاربردی‌ترین گزینه‌ها، افزودن H_2O_2 برای القای تولید بیشتر رادیکال OH^\bullet است که منجر به بهبود عملکرد فرآیند در حذف آلاینده می‌شود. از طرفی مولکول‌های H_2O_2 به دلیل اینکه ضریب جذب بالاتری در طول موج 185 nm دارند، فوتون‌های VUV را به طور موثرتری نسبت به فوتون‌های UVC برای تولید رادیکال OH^\bullet جذب می‌کنند. با توجه به اینکه لامپ VUV هر دو طول موج را ساطع می‌کند، فعال‌سازی مولکول‌های H_2O_2 بهتر صورت می‌گیرد و در نتیجه منجر به تولید رادیکال OH^\bullet بیشتری از طریق واکنش‌های ۳ و ۴ می‌شود (۲۰).



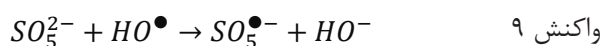
افزودن H_2O_2 به فرآیند VUV باعث افزایش سرعت تخریب شد که در آن بیش از ۹۹ درصد تخریب رمدسیور در زمان واکنش 30 min در حضور 1 mM H_2O_2 به دست آمد. افزایش بیشتر در غلظت H_2O_2 اضافه شده به فرآیند (غلظت $1/5 \text{ mM}$) منجر به کاهش تخریب رمدسیور تا حدود $96/2$ درصد شد. بنابراین سطح بهینه H_2O_2 در آزمایشات که در آن میزان تخریب رمدسیور بسیار بیشتر از زمانی بود که فرآیند بدون H_2O_2 اضافه شده اجرا شد، 1 mM بوده است. دلیل کاهش راندمان حذف رمدسیور با افزودن غلظت بیش از 1 mM H_2O_2 به نقش رادیکال‌خواری H_2O_2 برمی‌گردد. افزایش تخریب رمدسیور در فرآیند VUV با افزودن H_2O_2 به تشکیل اضافی رادیکال OH^\bullet از طریق همولیز آن نسبت داده می‌شود. افزودن H_2O_2 و تشکیل آن از طریق فتولیز آب از شرایط محدودیت واکنش‌دهنده‌های احتمالی جلوگیری

مقایسه با UV/PS است که دلیل تولید بیشتر ROS، فتولیز آب و PS توسط VUV است (۲۳). Giri و همکاران (۲۴) کارایی فرآیند UVC و VUV برای حذف چهار ترکیب دارویی انتخاب شده در محلول آبی را مورد آزمایش قرار دادند. فرآیند UVC قادر به حذف ترکیبات دارویی متوسط و مقاوم نبود، در حالیکه فرآیند VUV، این ترکیبات را تقریباً به طور کامل در یک دوره واکنش کوتاه صرف نظر از ماهیت آنها حذف کرد. افزایش راندمان حذف در فرآیند VUV به واکنش‌های فتولیز مستقیم و غیرمستقیم نسبت داده شد.

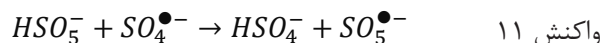
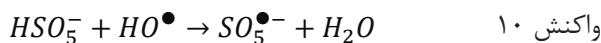
همچنین کینتیک تجزیه نشان داد که فرآیندهای مبتنی بر VUV در مقایسه با UVC دارای بالاترین ثابت تخریب هستند. همچنین در فرآیندهایی که از H_2O_2 استفاده شده است، ثابت تخریب بالاتر است. دلیل بالاتر بودن ثابت تخریب در فرآیندهای مبتنی بر VUV را می‌توان به نقش پرتو UV و طول موج ۱۸۵ nm در فتولیز مستقیم مولکول آب و تولید رادیکال هیدروکسیل مربوط دانست. در فرآیندهای مبتنی بر VUV، لامپ UV فوتون‌هایی با طول موج ۱۸۵ nm و ۲۵۴ nm ساطع می‌کند. این فرآیند به دلیل فوتون‌های بسیار پرانرژی ساطع شده، به طور موثر آلاینده‌های آلی را از بین می‌برد. همچنین، علاوه بر تاثیر مستقیم فوتون‌های UV، واسطه‌های واکنش‌پذیری نیز تولید می‌شوند که هم ماهیت اکسیدکننده و هم ماهیت احیاکننده دارند. تشکیل گونه‌های فعال اکسیژن در یک فرآیند اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر VUV بدون نیاز به افزودن اکسیدان خارجی، این فرآیند را مقرون به صرفه می‌کند. این گونه‌های واکنش‌پذیر به صورت غیرانتخابی به آلاینده‌های آلی حمله می‌کنند و منجر به تخریب آنها می‌شوند (۲۰).

تاثیر رادیکال‌خوارها بر کارایی فرآیندهای مبتنی بر UVC و VUV

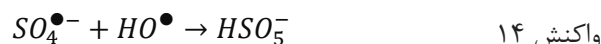
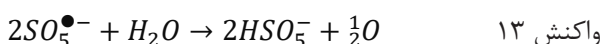
در فرآیندهای AOPs یکی از مهمترین فعالیت‌ها بررسی تاثیر ماتریکس آب و رادیکال‌خوارها در سرعت تخریب آلاینده است. هدف از تست‌های رادیکال‌خواری، مشخص کردن رادیکال غالب



$$pH > pka \quad k = 2.1 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$$



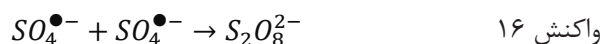
$$k = 1 \times 10^6 M^{-1} s^{-1}$$



$$k = 1 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$$



$$k = 5.5 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$$

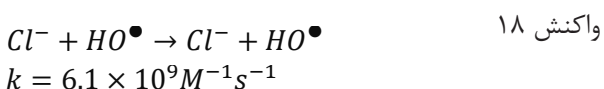
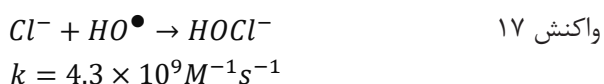


$$k = 8.1 \times 10^8 M^{-1} s^{-1}$$

واکنش‌های جانبی اثبات شده‌اند که تولید H_2O_2 ، پروکسی دی‌سولفات و اکسیژن نوزاد می‌کنند. بنابراین، غلظت‌های پایدار مورد انتظار بسیار کمتر در مقایسه با PMS بوده و بایستی H_2O_2 به صورت خارجی اضافه نمود (۲۲). مطالعات نشان داده‌اند که توانایی VUV در تخریب آلاینده‌ها از فرآیند UVC به دلیل تشکیل بیشتر رادیکال هیدروکسیل بیشتر است (۱۵). بنابراین ترکیب VUV با اکسندها در تخریب آلاینده‌ها بسیار اثرگذارتر بوده و در مدت زمان کوتاه‌تر و با صرف انرژی و هزینه کمتر تخریب آلاینده‌ها صورت می‌گیرد. همچنین مطالعات نشان داده‌اند که فرآیند VUV/PS دارای توانایی ۳/۲ برابر بیشتر در تولید گونه‌های فعال اکسیژن در

شد (واکنش‌های ۱۷-۲۳). همچنین به منظور نگاه جامع‌تر، از آب لوله‌کشی هم به عنوان ماتریکسی که تمامی آنیون‌ها را داشته نیز در فرآیندهای AOPs استفاده شده است. در مطالعه حاضر آنیون‌های کلراید، نیترات، کربنات و فسفات تا حدودی مانع حذف رمدسیور شده، در حالی که آنیون سولفات موجب تسریع حذف رمدسیور شده است. در اینجا لازم است ضریب جذب مولی آنیون‌ها در ۱۸۵ nm و ثابت سرعت واکنش آنها با رادیکال OH^\bullet بررسی شود که به ترتیب توانایی جذب فوتون‌های VUV و توانایی حذف رادیکال OH^\bullet را نشان می‌دهد. ضرایب جذب مولی کلراید، نیترات و سولفات در ۱۸۵ nm به ترتیب 164 ± 3307 ، 216 ± 4736 و $29 \pm 396 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ است (۱۸).

با توجه به ضریب جذب مولی بالا و جذب قوی فوتون‌های ۱۸۵ nm توسط کلراید و نیترات مانع همولیز آب برای تولید رادیکال OH^\bullet شد. آنیون‌های کلراید و نیترات می‌توانند با رادیکال OH^\bullet واکنش دهند و رادیکال‌های ثانویه با اکسیدپذیری ضعیف‌تر را تشکیل دهند. اگرچه ثابت سرعت واکنش نیترات ($10^5 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$) با رادیکال OH^\bullet کمتر از ثابت سرعت واکنش کلراید است ($10^9 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$)، اما نیترات می‌تواند با سرعت بالایی با e_{aq}^- واکنش دهد و تولید رادیکال OH^\bullet را تحت تأثیر قرار دهد و در نتیجه مانع حذف بیشتر آلاینده گردد. آنیون سولفات به آرامی با رادیکال OH^\bullet واکنش نشان می‌دهد، بنابراین رقابت سولفات با رادیکال OH^\bullet برای حذف آلاینده ناچیز است. علاوه بر این، رادیکال سولفات که تحت تابش VUV تشکیل شده است، نیز ممکن است باعث تخریب بیشتر آلاینده شود، بنابراین شتاب جزئی حذف آلاینده در حضور آنیون سولفات مشاهده می‌شود (۲۷).



در فرآیند تخریب است که توسط رادیکال‌های متفاوتی تست می‌شود. مطالعات نشان داده‌اند که ترکیباتی مانند TBA، SA، pCBA، متانول و اتانول می‌توانند به عنوان رادیکال‌خوارهای متفاوتی مطرح باشند که هر کدام از آنها توانایی واکنش با یک یا چند نوع رادیکال را دارند. بررسی نتایج مربوط به آنالیز رادیکال‌خوارها نشان داد که TBA به طور موثری با رادیکال OH^\bullet واکنش می‌دهد، اما دارای واکنش ناچیزی با رادیکال‌های سوپراکسید ($\text{O}_2^{\bullet-}$) و اکسیژن نوزاد ($^1\text{O}_2$) است. بنابراین کاهش حذف آلاینده در حضور TBA می‌تواند به واکنش با OH^\bullet نسبت داده شود. به همین ترتیب هنگامی که pCBA به محیط واکنش اضافه می‌شود، به خوبی با OH^\bullet و $\text{O}_2^{\bullet-}$ وارد واکنش شده و آنها را مهار می‌کند. لذا کاهش حذف آلاینده در شرایط حضور pCBA می‌تواند به واکنش آن با هر دو رادیکال OH^\bullet و $\text{O}_2^{\bullet-}$ نسبت داده شود (۲۵). همین‌طور وقتی SA به محیط واکنش اضافه می‌شود، میزان تخریب رمدسیور کاهش می‌یابد که می‌توان این کاهش را به واکنش SA با رادیکال OH^\bullet و $^1\text{O}_2$ نسبت داد. در مجموع تخریب رمدسیور را می‌توان عمدتاً به فوتولیز در محدوده VUV و UVC و تولید رادیکال OH^\bullet توسط فوتولیز آب نسبت داد. مقدار K_{obs} در شرایط حضور pCBA برابر با 0.202 min^{-1} است. اگرچه که pCBA با رادیکال OH^\bullet و $\text{O}_2^{\bullet-}$ واکنش می‌دهد، اما با مقایسه مقدار K_{obs} مربوط به pCBA با K_{obs} مربوط به TBA و SA مشخص می‌شود که رادیکال $\text{O}_2^{\bullet-}$ گونه موثری در حذف رمدسیور تحت فرآیند VUV/ H_2O_2 نیست. براین اساس می‌توان از نتایج آزمایش رادیکال‌خوارها نتیجه گرفت که گونه اصلی ROS در فرآیند VUV/ H_2O_2 رادیکال OH^\bullet است (۲۶).

آنیون‌های موجود در آب می‌توانند نقش متفاوتی در فرآیند تجزیه آلاینده در فرآیندهای AOPs ایفا کنند. در بیشتر مطالعات تأثیر آنیون‌هایی مانند کلراید، نیترات، کربنات، فسفات و سولفات بر راندمان فرآیندهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته است که به نقش رادیکال‌خواری برخی از آنها اشاره

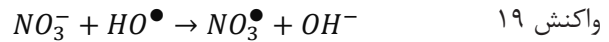
آنیون‌ها، حتی در غلظت‌های بالا هیچ اثر بازدارنده قابل توجهی در تخریب سیپروفلوکسازین نداشت این امر نشان می‌دهد که یون‌ها در غلظت‌های آب آشامیدنی اثر قابل توجهی بر عملکرد فرآیند در حذف آلاینده‌های نوظهور نداشته‌اند.

– تاثیر زمان ماند هیدرولیکی بر کارایی فرایندهای مبتنی بر UV

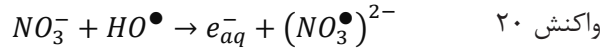
با توجه به اهمیت جریان پیوسته در کاربرد فرایندهای مورد بررسی در مقیاس فیلد، تخریب رمدسیور در این شرایط نیز بررسی شد. نتایج نشان داد که کارایی سیستم VUV/H₂O₂ در سیستم پیوسته در حدود ۲/۳ برابر بیشتر از سیستم UVC/H₂O₂ است و این امر بیانگر کارایی این سیستم در شرایط فیلد است. Mohammadi و همکاران (۱۵) نیز در سیستم VUV/HBR نشان دادند که در حالت پیوسته این فرایند قادر است که تخریب ۱ mg/L رمدسیور را در زمان کوتاه ۵ min انجام دهد و با تزریق H₂O₂ به این سیستم زمان مورد نیاز به کمتر از ۱ min کاهش یافت. نتایج موثر بودن جریان پیوسته بر تخریب رمدسیور با سایر مطالعات صورت گرفته بر روی آفت‌کش‌ها (۲۸) و ترکیبات دارویی (۲۹) مطابقت داشت. Yan و همکاران (۲۹) تجزیه اکسی‌تتراسایکلین در حضور VUV/UV و تحت جریان پیوسته بررسی کردند و نتایج نشان داد که افزایش HRT به وضوح کارایی تخریب اکسی‌تتراسایکلین را بهبود می‌بخشد. عبارت دیگر با افزایش HRT از ۱۰ به ۱۲۰ s، نسبت حذف اکسی‌تتراسایکلین از ۱۲/۴ به ۵۶ درصد افزایش یافت.

نتیجه‌گیری

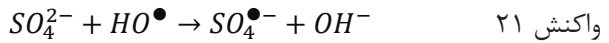
در این مطالعه تصفیه داروی رمدسیور از آب به روش اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر VUV و UVC مورد بررسی قرار گرفت. اجرای فرآیند VUV در مقایسه با UVC به طور قابل توجهی نرخ تخریب رمدسیور را افزایش داد که اشاره به نقش موثر فوتون‌های VUV ۱۸۵ nm در فوتولیز آب و تولید رادیکال‌های •OH دارد. همچنین مشخص گردید که با افزودن



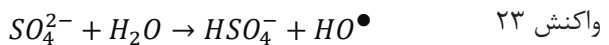
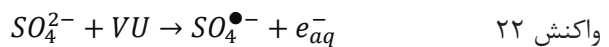
$$k = 5 \times 10^5 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$$



$$k = 9.7 \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$$



$$k = 1.5 \times 10^6 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$$



Wen و همکاران (۲۳) در مطالعه خود به بررسی راندمان حذف متیلن‌بلو در حضور آنیون‌های مختلف در سیستم VUV/UV/PS پرداختند. نتایج نشان داد که نقش بازدارندگی به صورت هالواستیک اسید < کلراید < نیترات < بی‌کربنات < سولفات < آهن سه ظرفیتی < آهن دو ظرفیتی بوده است. نتایج آنها نشان داد که هر ۴ آنیون بی‌کربنات، کلراید، نیترات و سولفات دارای نقش بازدارندگی در حذف متیلن‌بلو داشته است. زیرا تمامی آنیون‌های اضافه شده و اشکال تغییر شکل یافته آنها مانند اسید بی‌کربنیک، کربنات و نیتريت به سرعت با رادیکال هیدروکسیل و سولفات با سرعت‌های واکنش در محدوده $10^6 \times 2/2$ تا $10^{10} \times 1/4$ M⁻¹S⁻¹ وارد واکنش می‌شوند و تولید رادیکال‌های فعال ثانویه مانند CO₃^{•-}، Cl₂^{•-} و NO₃^{•-} با واکنش‌پذیری پایین تری می‌کنند که سرعت تخریب را کاهش می‌دهند. همچنین آنیون‌ها و محصولات تولیدی آنها نیز می‌توانند با دیگر اجزای محلول مانند آب برای جذب فوتون‌های UV رقابت داشته باشند که منجر به تولید ROSهای ضعیف‌تر به علت فتولیز مستقیم می‌شوند. Mohammadi و همکاران (۲۰) در مطالعه خود در حذف سیپروفلوکسازین در فرایند VUV مشخص شد که افزودن

ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند. کد اخلاق IR.MODARES.REC.1401.114 است.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل پایان‌نامه کارشناسی ارشد گروه بهداشت محیط دانشگاه تربیت مدرس با عنوان "مطالعه کارایی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر VUV در حذف آلاینده رمدسیور از آب آلوده" بوده که در سال ۱۳۹۸ تصویب شده است. همچنین نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از حمایت‌های دانشگاه تربیت مدرس جهت تامین تجهیزات و هزینه‌ها تشکر نمایند.

PMS یا H_2O_2 به عنوان اکسیدان‌های اضافی به فرآیند VUV و UVC می‌توان پیشرفت قابل‌توجهی را در حذف رمدسیور به دست آورد. بین دو اکسیدان PMS و H_2O_2 با توجه به شرایط و نوع داروی مورد مطالعه، H_2O_2 منجر به نرخ‌های تخریب رمدسیور بالاتری در مقایسه با PMS شد. در خاتمه، با توجه به نرخ بالای حذف رمدسیور و بهبود فرآیند حذف با افزودن H_2O_2 ، فرآیند VUV/H_2O_2 به عنوان یک تکنولوژی کارآمد برای حذف داروهای ضدویروسی از آب آلوده استفاده گردد.

ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی مانند عدم سرقت

References

1. US EPA, 2002. Clean Water Act, Section 502(19) (definition of pollution) (web site). Federal Water Pollution Control Act, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC. Available at: <http://www.epa.gov/region5/water/pdf/ecwa.pdf> [accessed 26 June 2005].
2. Vargas-Berrones K, Bernal-Jácome L, Díaz de León-Martínez L, Flores-Ramírez R. Emerging pollutants (EPs) in Latin América: A critical review of understudied EPs, case of study -Nonylphenol. *Science of The Total Environment*. 2020;726:138493.
3. Kalaji HM, Rastogi A. Pharmaceutical compounds: an emerging pollutant (a review on plant-pharmaceuticals interaction). *Chiang Mai Journal of Science* 2017;44:287-97.
4. Martellucci CA, Flacco ME, Cappadona R, Bravi F, Mantovani L, Manzoli L. SARS-CoV-2 pandemic: An overview. *Advances in Biological Regulation*. 2020;77:100736.
5. Lee VS, Chong WL, Sukumaran SD, Nimmanpipug P, Letchumanan V, Goh BH, et al. Computational screening and identifying binding interaction of anti-viral and anti-malarial drugs: Toward the potential cure for SARS-CoV-2. *Progress in Drug Discovery & Biomedical Science*. 2020;3(1).
6. Kokic G, Hillen HS, Tegunov D, Dienemann C, Seitz F, Schmitzova J, et al. Mechanism of SARS-CoV-2 polymerase stalling by remdesivir. *Nature Communications*. 2021;12(1):279.
7. Hayden KR, Jones M, Elkin KR, Shreve MJ,

- Clees WI, Clark S, et al. Impacts of the COVID-19 pandemic on pharmaceuticals in wastewater treated for beneficial reuse: Two case studies in central Pennsylvania. Wiley Online Library, 2022 0047-2425.
8. Wang J, Wang S. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: a review. *Journal of Environmental Management*. 2016;182:620-40.
9. Ahmed S, Mofijur M, Nuzhat S, Chowdhury AT, Rafa N, Uddin MA, et al. Recent developments in physical, biological, chemical, and hybrid treatment techniques for removing emerging contaminants from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 2021;416:125912.
10. Liu L, Chen Z, Zhang J, Shan D, Wu Y, Bai L, et al. Treatment of industrial dye wastewater and pharmaceutical residue wastewater by advanced oxidation processes and its combination with nanocatalysts: A review. *Journal of Water Process Engineering*. 2021;42:102122.
11. Sgroi M, Anumol T, Vagliasindi FG, Snyder SA, Roccaro P. Comparison of the new Cl₂/O₃/UV process with different ozone-and UV-based AOPs for wastewater treatment at pilot scale: Removal of pharmaceuticals and changes in fluorescing organic matter. *Science of The Total Environment*. 2021;765:142720.
12. Karimian S, Moussavi G, Fanaei F, Mohammadi S, Shekoohiyan S, Giannakis S. Shedding light on the catalytic synergies between Fe (II) and PMS in vacuum UV (VUV/Fe/PMS) photoreactors for accelerated elimination of pharmaceuticals: The case of metformin. *Chemical Engineering Journal*. 2020;400:125896.
13. Kohantorabi M, Moussavi G, Oulego P, Giannakis S. Radical-based degradation of sulfamethoxazole via UVA/PMS-assisted photocatalysis, driven by magnetically separable Fe₃O₄@ CeO₂@ BiOI nanospheres. *Separation and Purification Technology*. 2021;267:118665.
14. Moussavi G, Momeninejad H, Shekoohiyan S, Baratpour P. Oxidation of acetaminophen in the contaminated water using UVC/S₂O₈²⁻ process in a cylindrical photoreactor: efficiency and kinetics of degradation and mineralization. *Separation and Purification Technology*. 2017;181:132-38.
15. Mohammadi S, Moussavi G, Kiyaneh K, Shekoohiyan S, Heidari M, Naddafi K, et al. Degradation of the antiviral remdesivir by a novel, continuous-flow, helical-baffle incorporating VUV/UVC photoreactor: Performance assessment and enhancement by inorganic peroxides. *Separation and Purification Technology*. 2022;298:121665.
16. Eshghi F, Mehrabadi Z, Farsadrooh M, Hayati P, Javadian H, Karimi M, et al. Photocatalytic degradation of remdesivir nucleotide pro-drug using [Cu(1-methylimidazole)₄(SCN)₂] nanocomplex synthesized by sonochemical process: Theoretical, hirshfeld surface analysis, degradation kinetic, and thermodynamic studies. *Environmental Research*. 2023;222:115321.
17. Huang T, Guo J, Lu G. Ultraviolet-coupled advanced oxidation processes for anti-COVID-19

- drugs treatment: Degradation mechanisms, transformation products and toxicity evolution. *Chemosphere*. 2022;303:134968.
18. Moussavi G, Rezaei M. Exploring the advanced oxidation/reduction processes in the VUV photoreactor for dechlorination and mineralization of trichloroacetic acid: parametric experiments, degradation pathway and bioassessment. *Chemical Engineering Journal*. 2017;328:331-42.
19. Wang C, Zhao Z, Deng X, Chen R, Liang J, Shi W, et al. Ultrafast oxidation of emerging contaminants by novel VUV/Fe²⁺/PS process at wide pH range: performance and mechanism. *Chemical Engineering Journal*. 2021;426:131921.
20. Mohammadi S, Moussavi G, Yaghmaeian K, Giannakis S. Development of a percarbonate-enhanced Vacuum UV process for simultaneous fluoroquinolone antibiotics removal and fecal bacteria inactivation under a continuous flow mode of operation. *Chemical Engineering Journal*. 2022;431:134064.
21. Lee M-Y, Wang W-L, Du Y, Jeon T-W, Shin S-K, Wu Q-Y, et al. Applications of UV/H₂O₂, UV/persulfate, and UV/persulfate/Cu²⁺ for the elimination of reverse osmosis concentrate generated from municipal wastewater reclamation treatment plant: Toxicity, transformation products, and disinfection byproducts. *Science of The Total Environment*. 2021;762:144161.
22. Moussavi G, Pourakbar M, Aghayani E, Mahdavianpour M, Shekoohyian S. Comparing the efficacy of VUV and UVC/S₂O₈²⁻-advanced oxidation processes for degradation and mineralization of cyanide in wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 2016;294:273-80.
23. Wen D, Li W, Lv J, Qiang Z, Li M. Methylene blue degradation by the VUV/UV/persulfate process: effect of pH on the roles of photolysis and oxidation. *Journal of Hazardous Materials*. 2020;391:121855.
24. Giri RR, Ozaki H, Guo X, Takanami R, Taniguchi S. Efficacies of UVC and VUV photolysis for mineralization of pharmaceutical compounds in mixed aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*. 2015;54(13):3625-31.
25. Pelaez M, de la Cruz AA, O'Shea K, Falaras P, Dionysiou DD. Effects of water parameters on the degradation of microcystin-LR under visible light-activated TiO₂ photocatalyst. *Water Research*. 2011;45(12):3787-96.
26. Yu G, Wang Y, Cao H, Zhao H, Xie Y. Reactive oxygen species and catalytic active sites in heterogeneous catalytic ozonation for water purification. *Environmental Science & Technology*. 2020;54(10):5931-46.
27. Chen Y, Ye J, Chen Y, Hu H, Zhang H, Ou H. Degradation kinetics, mechanism and toxicology of tris (2-chloroethyl) phosphate with 185 nm vacuum ultraviolet. *Chemical Engineering Journal*. 2019;356:98-106.
28. Yang L, Li M, Li W, Jiang Y, Qiang Z. Bench- and pilot-scale studies on the removal of pesticides from water by VUV/UV process. *Chemical Engineering Journal*. 2018;342:155-62.

29. Yan H, Luo M, Chen Q, Jeong T, Zhang J, Wang L. Efficacy and mechanism of chemical-free VUV/UV process for oxytetracycline degradation: Continuous-flow experiment and CFD modeling. *Chemical Engineering Journal Advances*. 2020;4:100059.



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>
Original Article



Comparing the efficiency of vacuum ultraviolet and ultraviolet-C for the degradation of Remdesivir in the contaminated water

Mahboobeh Motalebi, Gholamreza Moussavi*, Sakine Shekoohiyan

Department of Environmental Health Engineering, Medical Faculty, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

ARTICLE INFORMATION:

Received: 15 April 2023

Revised: 27 May 2023

Accepted: 31 May 2023

Published: 19 June 2023

Keywords: Emerging contaminants, Remdesivir, Advanced oxidation process, Hydroxyl radical

***Corresponding Author:**
moussavi@modares.ac.ir

ABSTRACT

Background and Objective: Vacuum Ultraviolet (VUV)-based advanced oxidation is a new category of advanced purification processes, so this study aimed to compare the efficiency of VUV and Ultraviolet-C (UVC) processes in combination with H₂O₂ and PMS in degrading Remdesivir.

Materials and Methods: The photoreactor was investigated with VUV and UVC lamps in combination with H₂O₂ and PMS for Remdesivir degradation. Also, the effect of variables such as solution pH, H₂O₂ dose, Remdesivir concentration, the presence of radical scavengers and anions, as well as hydraulic retention time was considered in the continuous process of Remdesivir removal.

Results: The findings showed that the optimal pH in the processes of VUV, UVC, and their derivatives was equal to 7. By adding 1 mM of PMS and H₂O₂ to the VUV process, the degradation efficiency of Remdesivir was increased from 92.2 ± 0.4% to 98.3 ± 2.1% and 100 ± 0.3%, respectively, after 30 min. Also, in the UVC process combined with H₂O₂ and PMS, the degradation efficiency reached 77.8 ± 1.5 and 85.2 ± 1.3% after 40 min, respectively. The degradation kinetics in the examined processes were as follows: VUV/H₂O₂ > VUV/PMS > VUV > UVC/H₂O₂ > UVC/PMS > UVC. The hydroxyl radical was the main reactive oxygen species that led to the decomposition of Remdesivir. The continuous operation of VUV/H₂O₂ showed that the removal efficiency of Remdesivir reached 94.7 ± 0.8% after 40 min.

Conclusion: Considering the high rate of Remdesivir degradation by adding H₂O₂, the VUV/H₂O₂ process can be introduced as an efficient technology for the removal of antiviral drugs.

Please cite this article as: Motalebi M, Moussavi Gh, Shekoohiyan S. Comparing the efficiency of vacuum ultraviolet and ultraviolet-C for the degradation of Remdesivir in the contaminated water. Iranian Journal of Health and Environment. 2023;16(1):129-48.

