

# بررسی فرایند ازن زنی کاتالیزوری با نانوذرات آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید در حذف مترونیدازول از محیط‌های آبی

مجتبی یگانه بادی<sup>۱</sup>، عماد دهقانی فرد<sup>۲\*</sup>

<sup>۱</sup> کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

<sup>۲</sup> استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران

<sup>۳</sup> مرکز تحقیقات بهداشت، ایمنی و محیط، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۳/۲۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۵/۸

## چکیده

**سابقه و هدف:** در چند دهه اخیر از آنتی بیوتیک‌ها به‌طور گسترده در دامپزشکی و پزشکی استفاده می‌شود که حضور این ترکیبات در محیط زیست خطرهای بالقوه‌ای را برای موجودات آبی و خاکی به وجود آورده است. مترونیدازول یکی از آنتی بیوتیک‌ها می‌باشد. هدف از این پژوهش، بررسی راندمان حذف مترونیدازول از محلول‌های آبی با استفاده از فرآیند ازن زنی کاتالیزوری با نانوذرات مغناطیسی آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید می‌باشد.

**مواد و روش‌ها:** روش سل ژل به‌منظور سنتز نانو ذرات  $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$  مورد استفاده قرار گرفت و خصوصیات آن با آنالیزهای SEM، XRD و EDX بررسی شد. تأثیر پارامترهایی مانند pH، دوز کاتالیزور، زمان واکنش، غلظت آلاینده، تعیین میزان معدنی سازی و تعیین بدام انداز رادیکال بر عملکرد فرایند مورد بررسی قرار گرفت. تغییرات غلظت مترونیدازول توسط دستگاه HPLC تعیین گردید.

**یافته‌ها:** طبق نتایج به‌دست آمده در این مطالعه  $pH=10$ ، دوز کاتالیزور ۳ گرم بر لیتر به‌عنوان شرایط بهینه به دست آمد و با افزایش زمان تماس و کاهش غلظت مترونیدازول راندمان حذف افزایش یافت. نتایج نشان داد که حذف مترونیدازول به‌وسیله این فرآیند از مدل سینتیکی درجه اول تبعیت می‌نماید. میزان TOC در شرایط بهینه بهره‌برداری ۸۶ درصد بود.

**نتیجه‌گیری:** فرآیند ازن زنی کاتالیزوری با نانوذرات آهن مغناطیسی دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید به‌طور قابل توجهی می‌تواند مترونیدازول را حذف کند و روش مناسبی برای حذف مترونیدازول می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** مترونیدازول، ازن زنی کاتالیزوری، نانوذرات مغناطیسی آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید

## مقدمه

در چند دهه اخیر از آنتی بیوتیک‌ها به‌طور گسترده در دامپزشکی و پزشکی استفاده می‌شود که حضور این ترکیبات در محیط زیست خطرات بالقوه‌ای را برای موجودات آبی و خاکی به وجود آورده است.<sup>۱</sup> در دنیا حدود ۱۵ درصد از کل داروهای مصرفی، آنتی بیوتیک‌ها می‌باشند که امروزه به دلیل تقاضای بالای استفاده از آنتی بیوتیک‌ها در صنایع دارویی و کشاورزی، نگرانی‌ها را در زمینه تصفیه، حذف و یا ورود آن‌ها به محیط زیست افزایش داده است.<sup>۲-۴</sup> مطالعات انجام گرفته نشان می‌دهد که آنتی بیوتیک‌ها در آب‌های سطحی، آب‌های زیر زمینی، خاک و فاضلاب وجود دارند و به‌عنوان بخشی از مواد شیمیایی خطرناک می‌توانند تعادل طبیعی محیط را تغییر دهند.<sup>۵</sup> مترونیدازول دارای خاصیت آنتی باکتریایی و ضد التهابی بوده که در دسته آنتی بیوتیک‌های گروه نیترومیدازول قرار دارد و برای درمان بیماری‌های عفونی ناشی از باکتری‌های بی‌هوازی و پروتوزوآها و همچنین در غذای مرغ و ماهی برای از بین بردن انگل‌ها مورد استفاده می‌گیرد که در نتیجه در حیوانات، پرورش ماهی و پساب صنعت گوشت انباشته می‌شود.<sup>۶-۸</sup> جدول شماره ۱ خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مترونیدازول را بیان نموده است. مترونیدازول در مقادیر بالا سرطان‌زا و جهش‌زا می‌باشد.<sup>۷</sup> برای حذف مترونیدازول روش‌های مختلفی از قبیل جذب، اکسیداسیون فتوشیمیایی، الکتروفتون و بیولوژیکی گزارش شده است.<sup>۹-۱۳</sup> هر کدام از این روش‌های حذف دارای مزایا و معایبی هستند که استفاده کردن از آن‌ها را محدود می‌کند. به‌طور کلی این روش‌ها دارای معایبی مثل گرانی، پیچیدگی قابلیت کاربرد در کشورهای در حال توسعه، تولید زیاد لجن، ظرفیت جذب پایین، نیاز به پیش تصفیه آب ورودی با اسید و بالا رفتن سولفات در آب تصفیه شده می‌باشد.<sup>۱۴</sup> امروزه برای تجزیه ترکیبات سمی و آلاینده مقاوم و

غیر قابل تجزیه و دیر تجزیه، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) مورد توجه قرار گرفته است.<sup>۱۵</sup> اساس این فرایندها تشکیل رادیکال‌های آزاد و فعال می‌باشد که سبب اکسیداسیون مؤثر و سریع آلاینده آلی می‌گردد و همچنین می‌توانند ترکیبات آلی را به‌طور کامل به آب و دی‌اکسید کربن تثبیت کنند.<sup>۱۶</sup> ازن به‌عنوان یک اکسید کننده قوی از روش‌های مؤثر برای اکسید کردن آلاینده‌های آلی در آب می‌باشد ولی فرایند ازن زنی دارای مشکلاتی از قبیل قابلیت انحلال پایین ازن در آب، اکسیداسیون ناقص ترکیبات آلی موجود در آب و پایداری کم آن در آب می‌باشد.<sup>۱۷</sup> به همین خاطر امروزه یک کاتالیست به فرایند ازن زنی اضافه می‌شود که باعث تجزیه شدن بیشتر ازن و ایجاد رادیکال‌های فعال می‌گردد.<sup>۱۸</sup> فرایند ازن زنی کاتالیستی به دو صورت همگن (هموزن) و غیرهمگن (هتروژن) مورد استفاده قرار گیرد که مکانیسم‌های معدنی سازی آلاینده از طریق دو روش مستقیم توسط مولکول‌های ازن و غیر مستقیم توسط تولید رادیکال هیدروکسیل صورت می‌گیرد. فرایند ازن زنی هتروژنی به دلیل عدم تولید آلاینده ثانویه، قابلیت بازیافت مجدد کاتالیست و هزینه پایین کاربرد گسترده‌ای یافته است.<sup>۱۹،۲۰</sup>

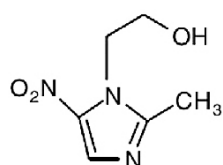
نانو ذرات به دلیل مساحت سطح بالا و وجود سایت‌های فعال بیشتر جهت فعل و انفعالات شیمیایی به‌عنوان کاتالیست استفاده می‌شوند که از آن جمله می‌توان به نانوذرات دی اکسید تیتانیوم اشاره کرد. مشاهده شده است که استفاده از دی اکسید تیتانیوم به همراه ازن زنی می‌تواند سبب تسریع حذف دی متیل فتالات از محلول‌های آبی شود.<sup>۲۱</sup> کاتالیست‌ها به دلیل اندازه کوچک، از محلول‌های آبی به سختی جدا می‌شوند که در سال‌های اخیر برای غلبه بر این مشکل از مغناطیسی کردن کاتالیست‌ها استفاده می‌کنند.<sup>۲۲</sup> هدف از این مطالعه استفاده از نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید به‌عنوان کاتالیست در فرایند ازن

مترونیدازول بر کارایی فرایند بررسی گردید.

زنی کاتالیزوری غیر همگن در یک راکتور Semi batch جهت حذف مترونیدازول از فاضلاب سنتتیک می‌باشد. در این راستا، تأثیر pH، زمان، دز کاتالیست و غلظت‌های مختلف

جدول ۱: خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مترونیدازول<sup>۲۳</sup>

۱۷۱/۲	وزن مولکولی (g mol <sup>-1</sup> )
۹/۵	حلالیت در آب (g/l)
۲/۵۵	pK <sub>a</sub>



ساختار مولکولی

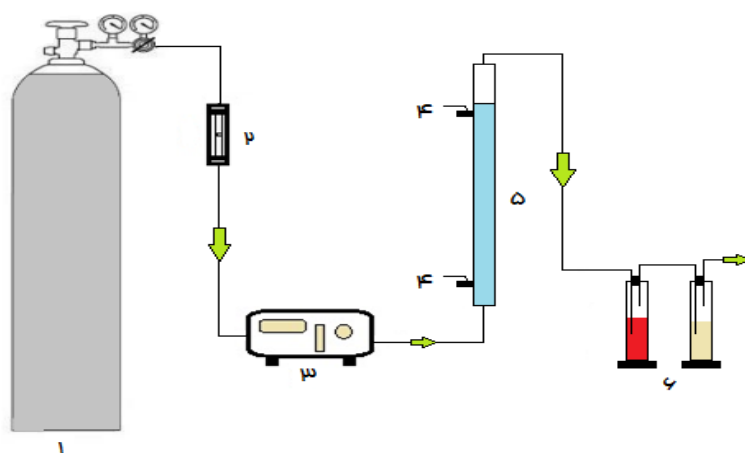
## مواد و روش‌ها

این مطالعه از نوع بنیادی - کاربردی می‌باشد که در مقیاس پایلوت انجام گردید.

## مواد و تجهیزات

مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. برای انجام این پژوهش، یک دستگاه راکتور از جنس شیشه مقاوم به ماده شیمیایی و با حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر مورد استفاده قرار گرفت (تصویر شماره ۱). برای ازن زنی نمونه‌ها از دستگاه اکسیژن ساز شرکت پاسارگاد و دستگاه

ازن ژنراتور مدل Danali ساخت کشور ایران و با ظرفیت اسمی ۶ گرم در ساعت استفاده گردید. به منظور تعیین غلظت‌های باقی مانده مترونیدازول از دستگاه HPLC مدل Agilent 1260، مجهز به دکتور (UV/VIS 4200 model) ساخت کشور آمریکا با ستون C<sub>18</sub> و در طول موج ۲۳۰ نانومتر قرائت شد. فاز متحرک ترکیبی از استونیتریل و آب با درصد حجمی ۲۰ به ۸۰ با دبی ۱ میلی لیتر در دقیقه بود. برای تعیین pH محلول‌ها از pH متر مدل HACH-HQ-USA استفاده گردید.



### شکل ۱: مشخصات راکتور مورد استفاده در این تحقیق

- ۱- منبع اکسیژن ۲- فلومتر ۳- ازن ژنراتور ۴- شیر نمونه‌برداری
- ۵- راکتور تماس ۶- گازشوی های حاوی محلول یدید پتاسیم

درجه دو جهت بررسی سنتیک واکنش استفاده گردید. به منظور تعیین تطبیق بهترین مدل با داده‌های حاصل، از ضریب رگرسیون همبستگی ( $R^2$ ) استفاده شد. به این معنی که بالاترین ضریب رگرسیون نشان‌دهنده بهترین مدل می‌باشد.

### یافته‌ها

#### ویژگی‌های نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن

##### دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید

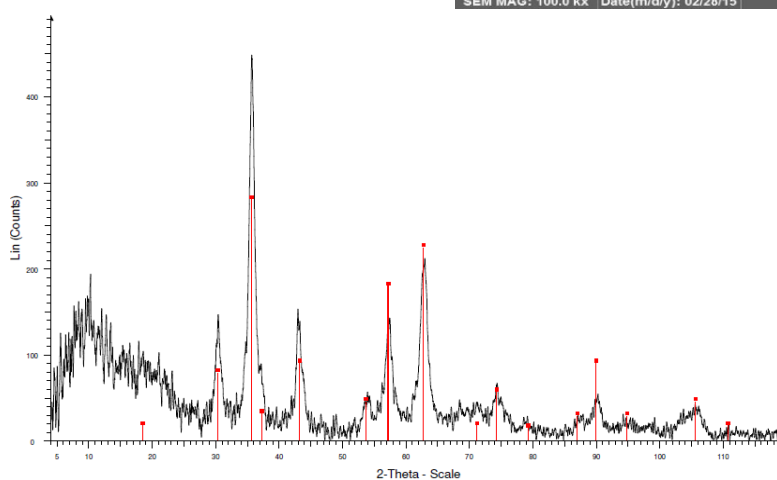
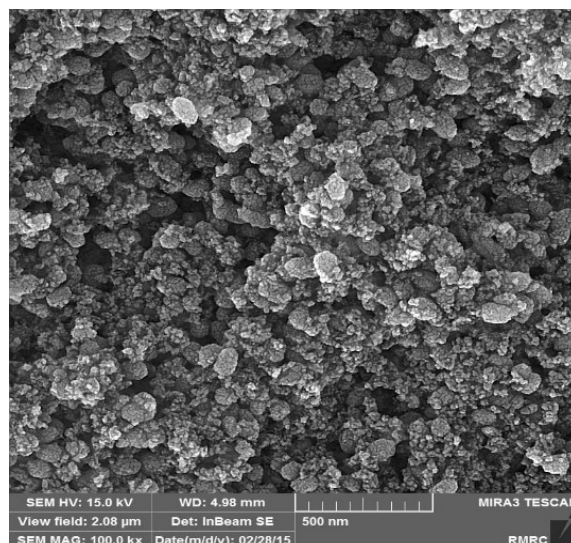
مقدار pH<sub>ZPC</sub> برای نانوذرات دی اکسید تیتانیوم مغناطیسی شده برابر با ۶/۱۸ به دست آمد. این خصوصیت بر روی تجزیه ازن و راندمان فرایند تأثیر می‌گذارد. شکل شماره ۲ الگوی SEM نانوذرات دی اکسید تیتانیوم را نشان می‌دهد که به شکل کروی مگنتیت می‌باشند. EDX (Energy Dispersive X-ray) نشان دهنده ذرات  $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$  در شکل شماره ۳ حاکی از تأیید وجود عناصر Fe و Si، O، Ti در ساختار نانوذرات می‌باشد. در شکل شماره ۴، XRD (X-ray diffraction) نانوذرات آورده شده است که پیک‌های پراش نشان‌دهنده فاز مگنتیت ( $Fe_3O_4$ ) و لایه  $TiO_2$  که به عنوان پوشش نانوذره به کار رفته است، می‌باشد. بر اساس معادله شرر نیز متوسط اندازه نانوذرات ۱۰۰ نانومتر می‌باشد.

سنتز کاتالیست: به منظور آماده سازی کاتالیست (نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم) از روش سل-ژل استفاده گردید. به این طریق که ابتدا نانو مگنت به روش هم‌رسوبی به کمک ماده اولیه Fe(II) و Fe(III) به عنوان هسته نانو ذره ساخته شد و تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) به صورت قطره‌ای به مخلوط نانوذرات مگنتیک اضافه گردید و سپس با استفاده از فرآیند شیمیایی سل ژل لایه‌ای از  $TiO_2$  به عنوان روکش روی نانو ذرات مغناطیسی سنتز شده، کشیده شد<sup>۲۴ و ۲۵</sup>. برای محاسبه pH<sub>ZPC</sub> نانوذرات مغناطیسی شده از روش pH drift استفاده شد<sup>۲۶</sup>. با استفاده از عکس اسکن میکروسکوپی الکترونی (SEM) و روش پراش اشعه ایکس (XRD) مورفولوژی و الگوی نانوذرات ساخته شده مورد بررسی قرار گرفت.

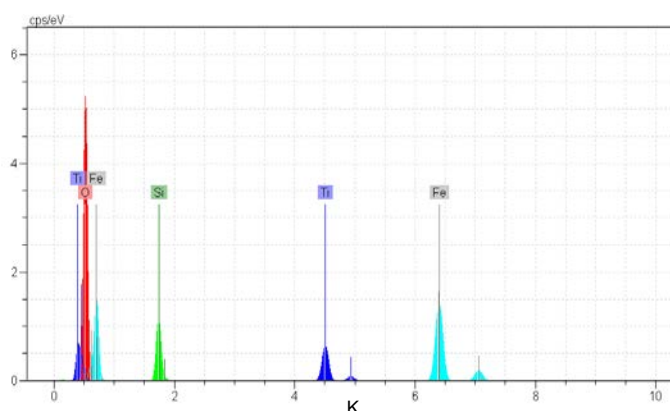
### روش انجام کار

جهت انجام آزمایشات از روش one factor at the time استفاده گردید. ابتدا محلول استوک مترونیدازول با غلظت ۱۰۰۰ mg/l تهیه شده و غلظت‌های مورد نظر در آزمایش (۳، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی گرم در لیتر) تهیه گردید، سپس با استفاده از مواد و تجهیزات مربوطه و با تغییر pH، غلظت کاتالیست و غلظت مترونیدازول، نمونه‌های لازم در فواصل زمانی مشخص برداشت و پس از جمع‌آوری کاتالیست با آهنربا مورد آنالیز قرار گرفت. اندازه‌گیری TOC توسط آنالیز کننده کل کربن آلی (Shimsduz, TOC-VCSH) و روش شماره B 5310 کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب انجام گرفت<sup>۲۷</sup>. برای تعیین کاهش راندمان به واسطه حضور عوامل به دام انداز رادیکال هیدروکسیل از تری بوتانول استفاده شد<sup>۲۸</sup>. مدل‌های درجه صفر، درجه یک و

**شکل ۲:** عکس SEM نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید



**شکل ۳:** الگوی XRD نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید



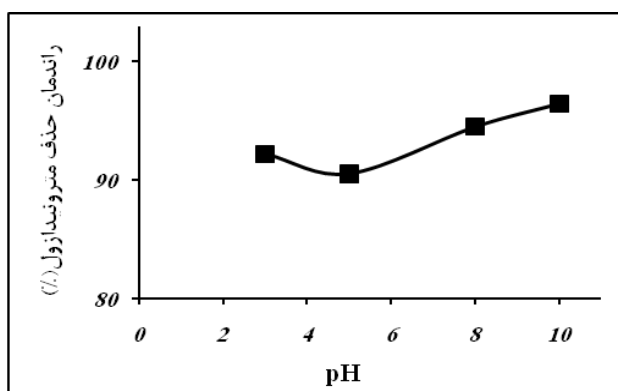
**شکل ۴:** الگوی EDX نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید

## بررسی تأثیر pH بر کارایی حذف مترونیدازول

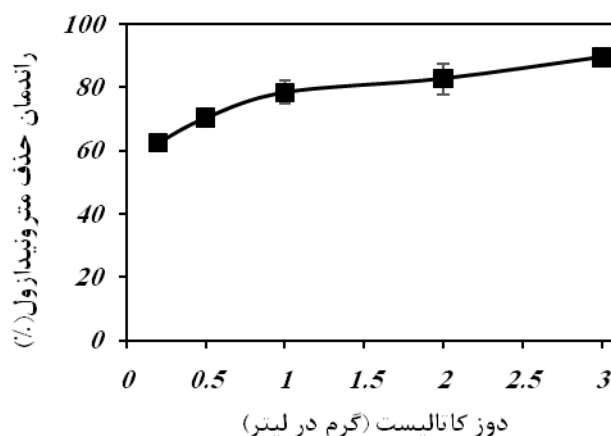
جهت بررسی تأثیر pH، دامنه‌ی در نظر گرفته شده تحت

بررسی فرایند ازن زنی کاتالیزوری با نانوذرات آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید در حذف مترونیدازول از محیط‌های آبی

شرایط ثابت سایر عوامل تأثیرگذار، ۳ تا ۱۰ تعیین گردید. محیط‌های قلیایی ( $\text{pH}=10$ ) راندمان حذف بیشتر می‌باشد. همان‌طوری که در نمودار شماره ۱ مشاهده می‌شود، در



**نمودار ۱:** تأثیر pH اولیه محلول بر راندمان فرایند (۴۰ میلی‌گرم در لیتر مترونیدازول، ۰/۵ گرم در لیتر کاتالیست، ۴۵ دقیقه ازن زنی).



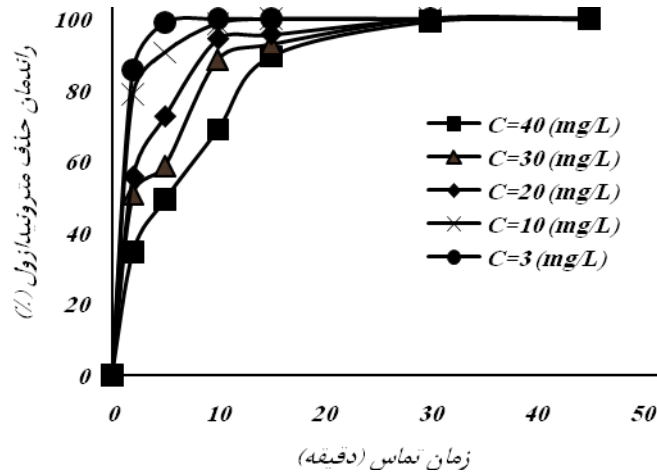
**نمودار ۲:** تأثیر دوز کاتالیست بر راندمان حذف (۴۰ میلی‌گرم در لیتر مترونیدازول، pH برابر با ۱۰ و ۴۵ دقیقه ازن زنی).

### بررسی تأثیر غلظت اولیه مترونیدازول بر کارایی حذف

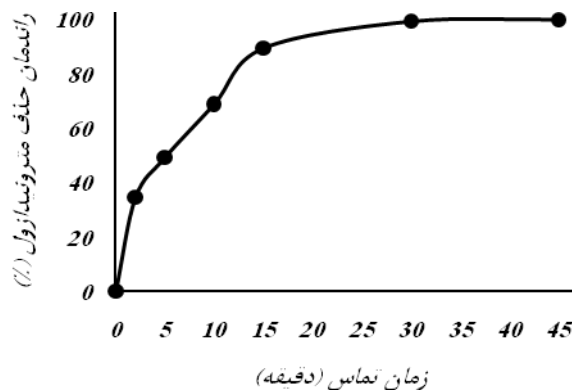
نمودار ۳، نتایج حاصل از تأثیر غلظت اولیه مترونیدازول بر روی کارایی فرایند ازن زنی کاتالیزوری را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج، غلظت اولیه مترونیدازول تأثیر بسزایی بر راندمان حذف با فرایند ازن زنی کاتالیزوری دارد. همان‌طور که نمودار نشان می‌دهد در زمان تماس ۱۰ دقیقه، با افزایش غلظت اولیه مترونیدازول از ۳ به ۴۰ میلی‌گرم در لیتر، کارایی فرایند از ۱۰۰ درصد به ۶۸/۹۸ درصد کاهش می‌یابد.

### بررسی تأثیر دوز کاتالیست بر کارایی حذف مترونیدازول

برای مشخص کردن غلظت بهینه کاتالیست در حذف مترونیدازول، غلظت‌های ۰/۲، ۰/۵، ۱، ۲ و ۳ گرم در لیتر کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این بخش از مطالعه در نمودار شماره ۲ نمایش داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش دوز کاتالیست از ۰/۲ به ۳ گرم در لیتر، راندمان حذف مترونیدازول افزایش می‌یابد.



نمودار ۳: تأثیر غلظت اولیه مترونیدازول بر راندمان (pH=۱۰، دوز کاتالیست ۳ gr/L)



نمودار ۴: تأثیر زمان واکنش بر روی راندمان حذف (۴۰ میلی گرم در لیتر مترونیدازول، pH برابر با ۱۰ و ۳ گرم در لیتر کاتالیست).

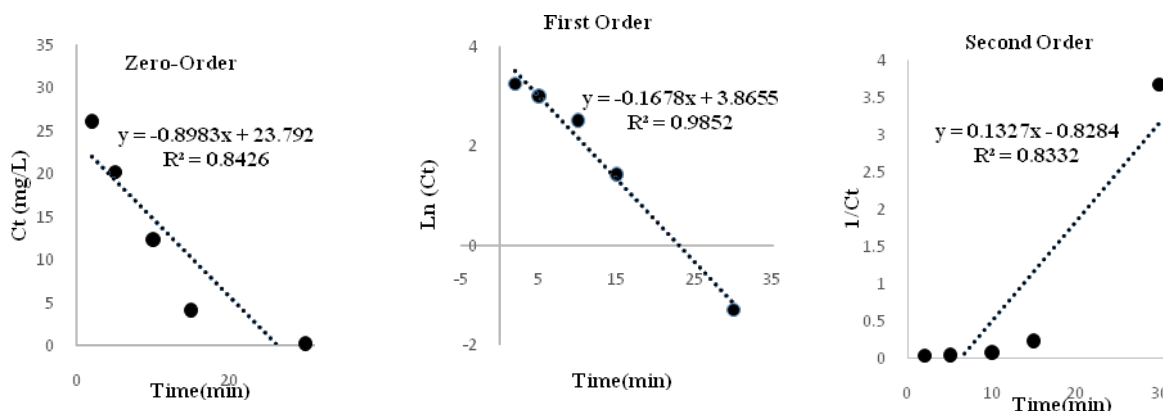
## بررسی تأثیر زمان تماس بر کارایی حذف مترونیدازول

تأثیر زمان تماس در فرایند حذف مترونیدازول در بازه زمانی ۲ تا ۴۵ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج ارائه شده در نمودار شماره ۴ تأثیرگذار بودن زمان واکنش را در طی این فرایند نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود راندمان حذف مترونیدازول با افزایش زمان زیاد می شود.

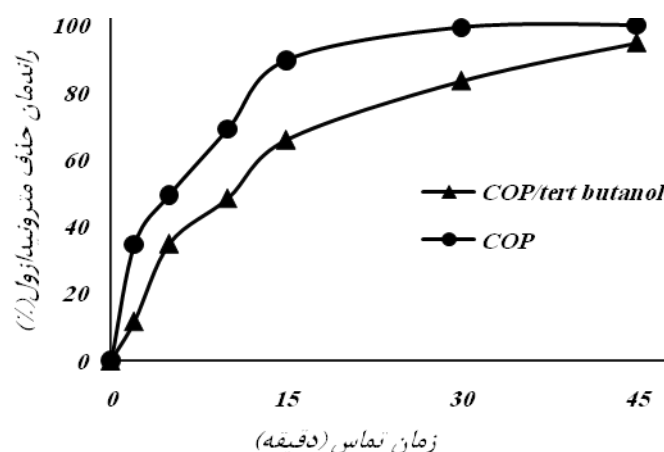
## بررسی سینتیک تجزیه مترونیدازول

در این مطالعه، از معادلات سینتیک درجه صفر، درجه اول و درجه دوم برای آنالیز داده ها استفاده گردید. در نمودار شماره ۵ سینتیک واکنش حذف مترونیدازول نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود واکنش با ضریب رگرسیون ۰/۹۸۹۵ از سینتیک درجه ۱ پیروی می کند.

بررسی فرایند ازن زنی کاتالیزوری با نانوذرات آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید در حذف مترونیدازول از محیط‌های آبی



**نمودار ۵:** بررسی مدل سینتیکی درجه صفر، درجه اول و درجه دوم در فرایند ازن زنی کاتالیزوری (غلظت مترونیدازول اولیه ۴۰ mg/l، pH=۱۰، دوز کاتالیست ۳ gr/L، زمان ۲-۳۰ دقیقه)



**نمودار ۶:** بررسی تأثیر ترت بوتانول بر راندمان حذف مترونیدازول در فرایند ازن زنی کاتالیزوری (غلظت مترونیدازول اولیه ۴۰ mg/l، pH=۱۰، دوز کاتالیست ۳ gr/L)

گرم در لیتر)، پس از پایان واکنش ۵/۲۱ درصد می‌باشد.

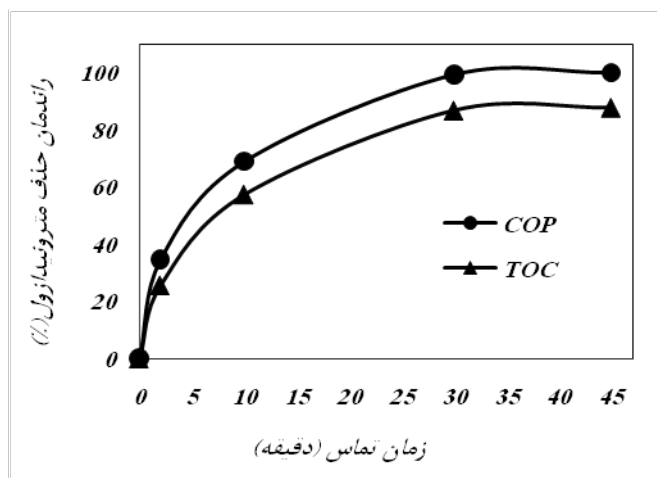
### بررسی میزان TOC

میزان حذف TOC فرایند ازن زنی کاتالیزوری در زمان‌های ۵، ۱۵ و ۴۵ دقیقه مورد سنجش قرار گرفت. نتایج حاصل از آن در نمودار ۷ نشان داده شده است. میزان TOC در شرایط بهینه بعد از گذشت ۴۵ دقیقه از زمان واکنش ۸۷/۶۸ درصد کاهش می‌یابد.

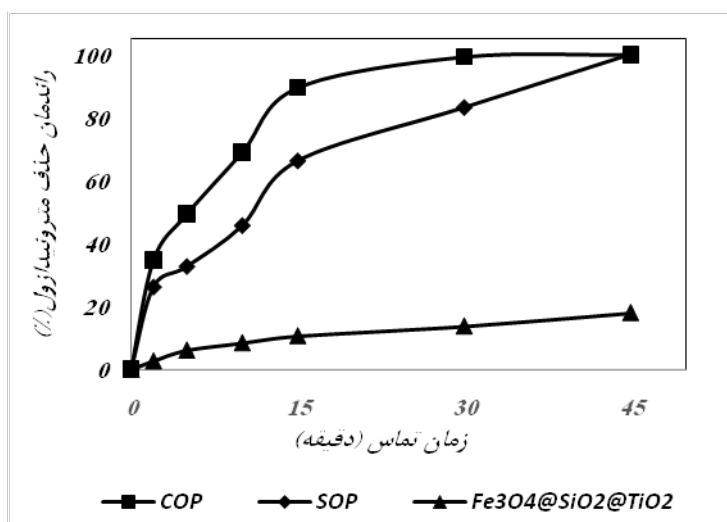
### بررسی تأثیر بدام انداز رادیکال بر کارایی حذف مترونیدازول

برای تشخیص تولید رادیکال هیدروکسیل در فرایند ازن زنی کاتالیزوری از بدام انداز رادیکال ترت بوتانول استفاده گردید. نتایج بررسی تأثیر بدام انداز رادیکال در نمودار ۶ آورده شده است. ملاحظه گردید که کاهش راندمان حذف مترونیدازول در فرایند ازن زنی کاتالیزوری با ترت بوتانول (۱)





نمودار ۷: میزان حذف TOC (غلظت مترونیدازول ۴۰ mg/l، pH=۱۰ اولیه، دوز کاتالیست ۳ gr/L)



نمودار ۸: بررسی تأثیر فرآیندها به تنهایی بر راندمان حذف مترونیدازول (غلظت مترونیدازول اولیه ۴۰ mg/l، pH=۱۰، دوز کاتالیست ۳ gr/L)

## بحث

### بررسی تأثیر pH بر کارایی حذف مترونیدازول

pH محیط یکی از متغیرهای مهم در فرایند ازن زنی کاتالیزوری می باشد. pH از دو طریق می تواند تأثیرگذار باشد، یکی انتقال ازن از فاز گازی به مایع و دیگری از طریق تجزیه ی ازن به رادیکال های مختلف<sup>۲۹،۳۰</sup>. در pH های اسیدی بخاطر اینکه ازن به صورت مستقیم ترکیبات آلی را اکسید می کند و از آنجایی که مقدار ازن در محلول مورد آزمایش کم

## تأثیر مجزای فرآیندها

تأثیر هر یک از فرآیندها به تنهایی در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری در شرایط بهینه، مورد آزمایش قرار گرفتند که نتایج مربوط به آن را در نمودار شماره ۸ ملاحظه می شود. همانطور که نمودار نشان می دهد در زمان تماس ۳۰ دقیقه، راندمان حذف در فرآیند COP، SOP و کاتالیست به تنهایی به ترتیب ۹۹/۳۲، ۸۳/۱۵ و ۱۳/۷ می باشد.

می‌باشد، راندمان حذف پایین است.<sup>۳۱</sup> همان‌طور که در نمودار شماره ۱ ملاحظه می‌شود با افزایش pH راندمان حذف نیز افزایش می‌یابد که علت آن افزایش تجزیه ازن به رادیکال‌های هیدروکسیل می‌باشد و از آنجایی که رادیکال‌های هیدروکسیل پتانسیل اکسیداسیون بیشتری نسبت به ازن دارند، در نتیجه راندمان حذف افزایش می‌یابد.<sup>۲۹</sup>

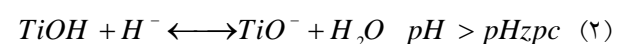
در حالت طبیعی بار الکتریکی سطحی غالب در سطح مختلف کاتالیزور ها ممکن است به صورت مثبت یا منفی باشد که به خصوصیات سطحی به ویژه گروه‌های عامل سطحی و اجزای تشکیل دهنده کاتالیزور بستگی دارد. با افزایش pH به بالاتر از pH<sub>zpc</sub> بار غالب در سطح کاتالیزور منفی شده و با کاهش pH به پایین تر از pH<sub>zpc</sub> بار الکتریکی غالب در تحت کاتالیزور مثبت می‌گردد.<sup>۳۲</sup> این پدیده در بررسی و تعیین مکانیزم حضور زنی کاتالیزوری بسیار مهم می‌باشد. میزان pH<sub>zpc</sub> برای نانوذرات دی اکسید تیتانیوم مغناطیسی شده برابر با ۶/۱۵ می‌باشد که می‌توان گفت، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم مغناطیسی شده در pH کمتر از ۶/۱۵ دارای بار مثبت و بالاتر از این مقادیر دارای بار منفی و در نزدیکی های آنها بدون بار می‌باشد. با توجه به pH محیط واکنش‌های زیر در سطح نانوذره رخ می‌دهد:<sup>۳۰</sup>

بررسی تأثیر غلظت اولیه مترونیدازول بر کارایی حذف

### بررسی تأثیر غلظت اولیه مترونیدازول بر کارایی حذف

بررسی تغییرات غلظت اولیه مترونیدازول نشان داد که با افزایش غلظت آلاینده، راندمان حذف کاهش می‌یابد. به‌طوری‌که در غلظت ۳ میلی‌گرم بر لیتر مترونیدازول در زمان ۱۰ دقیقه، راندمان حذف به ۱۰۰ می‌رسد. این در حالی است که در غلظت ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر، در زمان ۱۰ دقیقه راندمان حذف ۶۸/۹۸ درصدی برای مترونیدازول به دست می‌آید (شکل شماره ۴). با افزایش غلظت آلاینده، در شرایطی که همه پارامترهای دیگر مانند میزان ازن ورودی، دوز کاتالیزور و زمان واکنش ثابت است و میزان یکسانی از اکسید کننده تولید می‌شود که با افزایش غلظت آلاینده تجزیه به‌صورت کامل انجام نمی‌گیرد و تجزیه آلاینده در غلظت‌های بالاتر به‌کندی صورت می‌گیرد.<sup>۳۶</sup> نتایج به‌دست‌آمده از این مطالعه با نتایج مطالعه عبدلی و همکاران و کیوفنگ ژوآ و همکاران که به ترتیب بر روی حذف مترونیدازول و حذف رنگ متیل بلو با فرآیند ازن زنی کاتالیزوری انجام دادند هم‌خوانی دارد.<sup>۳۷،۳۸</sup>

در حالت طبیعی بار الکتریکی سطحی غالب در سطح مختلف کاتالیزور ها ممکن است به صورت مثبت یا منفی باشد که به خصوصیات سطحی به ویژه گروه‌های عامل سطحی و اجزای تشکیل دهنده کاتالیزور بستگی دارد. با افزایش pH به بالاتر از pH<sub>zpc</sub> بار غالب در سطح کاتالیزور منفی شده و با کاهش pH به پایین تر از pH<sub>zpc</sub> بار الکتریکی غالب در تحت کاتالیزور مثبت می‌گردد.<sup>۳۲</sup> این پدیده در بررسی و تعیین مکانیزم حضور زنی کاتالیزوری بسیار مهم می‌باشد. میزان pH<sub>zpc</sub> برای نانوذرات دی اکسید تیتانیوم مغناطیسی شده برابر با ۶/۱۵ می‌باشد که می‌توان گفت، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم مغناطیسی شده در pH کمتر از ۶/۱۵ دارای بار مثبت و بالاتر از این مقادیر دارای بار منفی و در نزدیکی های آنها بدون بار می‌باشد. با توجه به pH محیط واکنش‌های زیر در سطح نانوذره رخ می‌دهد:<sup>۳۰</sup>



Zhao و همکارانش دریافتند که با افزایش pH از ۳ به ۱۱، در فرایند ازن زنی کاتالیزوری با کریستال‌های منگنز، راندمان حذف نیتروبنزن افزایش می‌یابد.<sup>۳۳</sup>

در مطالعه‌ای که کرمانی و همکاران با عنوان ازن زنی کاتالیزوری کاتکول با استفاده از  $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$  انجام دادند به این نتیجه رسیدند که، حداکثر میزان حذف کاتکول در فاضلاب نیز، در pH قلیایی بدست می‌آید.<sup>۲۰</sup>

بررسی تأثیر دوز کاتالیزور بر کارایی حذف مترونیدازول یکی از مهم‌ترین پارامترهای بهره‌برداری در فرایند ازن

زنی کاتالیزوری داشت. علت تأثیر کم ترت بوتانول در واکنش را می‌توان این‌گونه بیان کرد که این ترکیب در واکنش با رادیکال هیدروکسیل سرعت بالاتری نسبت به مولکول ازن داشته و به‌طور مستقیم تأثیر خود را بر کاهش راندمان می‌گذارد در نتیجه، رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل در این فرایند نقش مهمی در حذف کاتکول دارند.<sup>۲۸</sup> نتایج مشابه در مطالعه ازن زنی کاتالیزوری ۶، ۴، ۲-تری‌کلروآیزول که توسط Qi و همکاران انجام شد گزارش شده است که فرایند اکسیداسیون در آن‌ها کمتر تحت تأثیر بدام انداز رادیکال قرار گرفته است، و علت این است که تولید رادیکال و اکسیداسیون در سطح کاتالیست انجام می‌شود.<sup>۲۹</sup>

### نتیجه‌گیری

در این مطالعه، کارایی حذف مترونیدازول توسط فرآیند ازن زنی کاتالیزوری در شرایط آزمایشی گوناگون (اثرات تنظیم pH و دوز کاتالیست، غلظت آلاینده و زمان) مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج بدست آمده در این مطالعه می‌توان گفت که با افزایش pH، دوز کاتالیست، زمان تماس و کاهش غلظت آلاینده راندمان حذف مترونیدازول افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج بدست آمده فرآیند ازن زنی کاتالیزوری با استفاده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم به دلیل هزینه‌ی کم و کارایی بالا می‌تواند روش مناسبی برای حذف مترونیدازول باشد.

### سپاسگزاری

بدین وسیله از حمایت‌های مالی و معنوی دانشگاه علوم پزشکی البرز برای انجام طرح تحقیقاتی با کد ۳۲۱۲۴۳۴ تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

### References

1. Balarak D, Mostafapour FK. Canola Residual as a

## بررسی تأثیر زمان تماس بر کارایی حذف مترونیدازول

در تصویر شماره ۴ مشاهده می‌شود که با افزایش زمان تماس راندمان حذف افزایش می‌یابد. وقتی زمان واکنش افزایش می‌یابد ماده اکسید کننده مانند ازن و رادیکال هیدروکسیل تولید شده ناشی از نانوذرات افزایش می‌یابد و بنابراین مولکول ازن با قدرت و سرعت بیشتری تجزیه می‌گردد در نتیجه درصد بالاتری از آلاینده را می‌تواند حذف کند و راندمان حذف افزایش می‌یابد. در مطالعه‌ای که عبدلی و همکاران بر روی حذف مترونیدازول با فرایند ازن زنی کاتالیزوری با کربن فعال اصلاح شده با Mgo انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که با افزایش زمان تماس راندمان حذف مترونیدازول افزایش می‌یابد.<sup>۳۷</sup>

## بررسی سینتیک تجزیه مترونیدازول

به‌منظور بررسی سینتیک حذف مترونیدازول، بر اساس ثابت‌های سرعت واکنش‌های بدست آمده در فرایند، نتایج تفسیر گردید. نتایج این مرحله از آزمایش نشان داد که سرعت کاهش غلظت مترونیدازول تابع زمان واکنش بوده و از واکنش درجه ۱ پیروی می‌کند. در مطالعه‌ای که توسط دادبان و همکاران بر روی حذف فنل با فرایند ازن زنی کاتالیزوری ناهمگن، با استفاده از نانوذرات  $Fe_3O_4$  تثبیت شده روی بستر کربن فعال انجام دادند، نشان دادند که مدل کینتیکی از معادله درجه یک پیروی می‌کند.<sup>۳۹</sup>

## بررسی تأثیر بدام انداز رادیکال بر کارایی حذف مترونیدازول

همان‌طور که در نمودار ۶ نشان داده شده است، افزودن ترت بوتانول به فرایند COP، کمترین تأثیر را در فرایند ازن

Biosorbent for Antibiotic Metronidazole Removal. Pharm Chemical Journal 2016;3(2):12-7.

- Putra EK, Pranowo R, Sunarso J, Indraswati N, Ismadji S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Res* 2009;43(9):2419-30.
- Huang L, Sun Y, Wang W, Yue Q, Yang T. Comparative study on characterization of activated carbons prepared by microwave and conventional heating methods and application in removal of oxytetracycline (OTC). *Chem Eng J* 2011;171(3):1446-53.
- Zhang H, Liu P, Feng Y, Yang F. Fate of antibiotics during wastewater treatment and antibiotic distribution in the effluent-receiving waters of the Yellow Sea, northern China. *Mar Pollut Bul* 2013;73(1):282-90.
- Zhu X-D, Wang Y-J, Sun R-J, Zhou D-M. Photocatalytic degradation of tetracycline in aqueous solution by nanosized TiO<sub>2</sub>. *Chemosphere* 2013;92(8):925-32.
- Ben W, Qiang Z, Pan X, Chen M. Removal of veterinary antibiotics from sequencing batch reactor (SBR) pretreated swine wastewater by Fenton's reagent. *Water Res* 2009;43(17):4392-402.
- Fang Z, Chen J, Qiu X, Qiu X, Cheng W, Zhu L. Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles. *Desalination* 2011;268(1):60-7.
- Johnson MB, Mehrvar M. Aqueous metronidazole degradation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process in single-and multi-lamp tubular photoreactors: kinetics and reactor design. *Ind Eng Chem Res* 2008;47(17):6525-37.
- Méndez-Díaz J, Prados-Joya G, Rivera-Utrilla J, Leyva-Ramos R, Sánchez-Polo M, Ferro-García M, et al. Kinetic study of the adsorption of nitroimidazole antibiotics on activated carbons in aqueous phase. *J Colloid Interf Sci* 2010;345(2):481-90.
- Shemer H, Kunukcu YK, Linden KG. Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere* 2006;63(2):269-76.
- Cheng W, Yang M, Xie Y, Liang B, Fang Z, Tsang EP. Enhancement of mineralization of metronidazole by the electro-Fenton process with a Ce/SnO<sub>2</sub>-Sb coated titanium anode. *Chem Eng J* 2013;220:214-20.
- Ingerslev F, Toräng L, Loke M-L, Halling-Sørensen B, Nyholm N. Primary biodegradation of veterinary antibiotics in aerobic and anaerobic surface water simulation systems. *Chemosphere* 2001;44(4):865-72.
- Azadbakht F, Esrafil A, Yeganeh Badi M, Sajedifar J, Amiri M, Gholami M. Efficiency of Persulfate-based Advanced Oxidation Process (UV/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) in Removal of Metronidazole from Aqueous Solutions. *J Mazandaran U Med Sci* 2017;27(154):119-29. (In Persian)
- Onyango MS, Kojima Y, Aoyi O, Bernardo EC, Matsuda H. Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9. *J Colloid Interf Sci* 2004;279(2):341-50.
- Oller I, Malato S, Sánchez-Pérez J. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. *Sci Total Environ* 2011;409(20):4141-66.
- Harrelkas F, Paulo A, Alves MM, El Khadir L, Zahraa O, Pons MN, et al. Photocatalytic and combined anaerobic-photocatalytic treatment of textile dyes. *Chemosphere* 2008; 72(11): 1816-22.
- Moussavi G, Khosravi R, Omran NR. Development of an efficient catalyst from magnetite ore: characterization and catalytic potential in the ozonation of water toxic contaminants. *Appl Catal A* 2012;445:42-9.
- Kermani M, Bahrami Asl F, Farzadkia M, Esrafil A, Salahshour Arian S, Khazaei M, et al. Heterogeneous catalytic ozonation by Nano-MgO is better than sole ozonation for metronidazole degradation, toxicity reduction, and biodegradability improvement. *Desalination Water Treat* 2015:1-10.
- Nawrocki J, Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Appl Catal B Environ* 2010;99(1):27-42.
- Kermani M, Farzadkia M, Esrafil A, Fallah Jokandan S, Yeganeh Badi M. Removal of catechol from aqueous solutions using catalytic ozonation by magnetic nanoparticles of iron oxide doped with silica and titanium dioxide: a kinetic study. *J Mazandaran U Med Sci* 2016;26(142):139-54. (In Persian)
- Chen Y-H, Hsieh D-C, Shang N-C. Efficient mineralization of dimethyl phthalate by catalytic ozonation using TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *J Hazard Mater* 2011;192(3):1017-25.
- Zhao X, Shi Y, Cai Y, Mou S. Cetyltrimethylammonium bromide-coated magnetic nanoparticles for the preconcentration of phenolic compounds from environmental water samples. *Environ Sci Technol* 2008;42(4):1201-6.
- Seidmohammadi A, Asgari G, Torabi L. Removal of Metronidazole Using Ozone Activated Persulfate from Aqua Solutions in Presence of Ultrasound. *J Mazandaran U Med Sci*. 2016;26(143):160-73. (In Persian)
- Tian H, Liu F, He J. Multifunctional Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nSiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub>-Fe core-shell microspheres for highly efficient removal of 1, 1, 1-trichloro-2, 2-bis (4-chlorophenyl) ethane (DDT) from aqueous media. *J Colloid Interf Sci* 2014;431:90-6.
- Kurtan U, Baykal A. Fabrication and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@APTES@PAMAM-Ag highly active and recyclable magnetic nanocatalyst: Catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Mater Res Bul* 2014;60:79-87.
- Lopez-Ramon M, Stoekli F, Moreno-Castilla C, Carrasco-Marin F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques.

- Carbon 1999;37(8):1215-21.
27. Pawlowski L. Standard methods for the examination of water and wastewater: Arnold E. Greenberd, Lenore S. Clesceri, Andrew D. Eaton (Editors) Water Environment Federation, Alexandria, USA, 1992; 1025 pp; US \$120 (Hardcover); ISBN 0-87553-207-1. Elsevier; 1994.
  28. Moussavi G, Aghapour AA, Yaghmaeian K. The degradation and mineralization of catechol using ozonation catalyzed with MgO/GAC composite in a fluidized bed reactor. *Chem Eng J* 2014;249:302-10.
  29. Valdés H, Farfán VJ, Manoli JA, Zaror CA. Catalytic ozone aqueous decomposition promoted by natural zeolite and volcanic sand. *J Hazard Mater* 2009;165(1):915-22.
  30. Leitner NKV, Fu H. pH effects on catalytic ozonation of carboxylic acids with metal on metal oxides catalysts. *Top Catal* 2005;33(1-4):249-56.
  31. Moussavi G, Khosravi R. Preparation and characterization of a biochar from pistachio hull biomass and its catalytic potential for ozonation of water recalcitrant contaminants. *Bioresource Technol* 2012;119:66-71.
  32. Yegane badi M, Azari A, Esrafil A, Ahmadi E, Gholami M. Performance Evaluation of Magnetized Multiwall Carbon Nanotubes by Iron Oxide Nanoparticles in Removing Fluoride from Aqueous Solution. *J Mazandaran U Med Sci* 2015;25(124):128-42. (In Persian)
  33. Zhao L, Ma J, Sun Z-z, Zhai X-d. Catalytic ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb-supported manganese. *Appl Catal B Environ* 2008;83(3):256-64.
  34. Rahmani A, Asgar G, Samiee F. Evaluation of Performance Catalytic Ozonation with Activated Alumina in the Removal of Pentachlorophenol from Aqueous Solutions and Study of the Intermediates. *Sci J Hamadan U Med Sci* 2013;20(1):77-85. (In Persian)
  35. Valdes H, Murillo F, Manoli J, Zaror C. Heterogeneous catalytic ozonation of benzothiazole aqueous solution promoted by volcanic sand. *J Hazard Mater* 2008;153(3):1036-42.
  36. He K, Dong YM, Li Z, Yin L, Zhang AM, Zheng YC. Catalytic ozonation of phenol in water with natural brucite and magnesia. *J Hazard Mater* 2008;159(2):587-92.
  37. Abdoli a, shokuhi r, seid ma, asgari g. Survey of catalytic ozonation process with mgo-modified activated carbon for the removal of metronidazole from aqueous solutions through a fluidized bed reactor. *J Sabzevar U Med Sci* 2016; 23(1):84-94. (In Persian)
  38. Zhuo Q, Ma H, Wang B, Fan F. Degradation of methylene blue: Optimization of operating condition through a statistical technique and environmental estimate of the treated wastewater. *J Hazard Mater* 2008;153(1):44-51.
  39. Shahamat YD, Farzadkia M, Nasseri S, Mahvi AH, Gholami M, Esrafil A. Magnetic heterogeneous catalytic ozonation: a new removal method for phenol in industrial wastewater. *J Environ Health Sci Eng* 2014;12(1):1.
  40. Qi F, Xu B, Chen Z, Ma J, Sun D, Zhang L. Influence of aluminum oxides surface properties on catalyzed ozonation of 2, 4, 6-trichloroanisole. *Sep Purif Technol* 2009;66(2):405-10.

# Study of the Efficiency of Non-Homogeneous Catalytic Ozonation Process using a Catalyst of Magnetic Nanoparticles of Iron Oxide Doped with Silica and Titanium Dioxide in Removal of Metronidazole from Synthetic Wastewater

Mojtaba Yegane Badi<sup>1</sup>, Emad Dehghanifard<sup>2,3\*</sup>

1. M.Sc. of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

2. Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

3. Research Center for Health, Safety and Environment, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

\* E-mail: [dehghanifard@yahoo.com](mailto:dehghanifard@yahoo.com)

Received: 17 Jun 2018 ; Accepted: 30 Jul 2018

## ABSTRACT

**Background and Objective:** Antibiotics are widely used in veterinary and medicine in the last few decades which presence of these compounds has made potential risks for aquatic and terrestrial organisms in the environment. Metronidazole is one of these antibiotics. The purpose of this study was investigation of the efficiency of metronidazole removal from aqueous solutions using a catalytic ozonation process with magnetic nanoparticles of iron oxide doped with silica and titanium dioxide.

**Materials and Methods:** The sol gel method was used to synthesize  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  nanoparticles and its properties were investigated by SEM, XRD and EDX analyzes. The effect of parameters such as pH, catalyst dose, reaction time, contaminant concentration, determining the mineralization and scavenger effect were investigated on the process performance. Changes in metronidazole concentration were determined by HPLC.

**Results:** According to the results of this study, pH =10 and catalyst dose of 3 g /l were obtained as optimum conditions and the removal efficiency increased with increasing of contact time and decreasing in the concentration of metronidazole. Results showed that the removal of metronidazole followed first degree model by this process. Rate of TOC was 86% under optimal operating conditions.

**Conclusion:** Catalytic ozonation process with magnetic nanoparticles of iron oxide doped with silica and titanium dioxide can significantly remove metronidazole and it is an appropriate method for removal of metronidazole.

**Keywords:** Metronidazole, Catalytic ozonation, Magnetic nanoparticles of iron oxide doped with silica and titanium dioxide