

بررسی کارایی نانو ذرات آهن صفر در حضور پراکسید هیدروژن و فرایند سونولیز در حذف آنتی بیوتیک آموکسی سیلین از محیط‌های آبی

حسین وحیدی^۱، سلمان رحمانی^{۲*}

^۱ استادیار، گروه محیط زیست، پژوهشگاه علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فن آوری پیشرفته، کرمان، ایران

^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی عمران - محیط زیست، دانشکده عمران، دانشگاه صنعتی سیرجان، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۸/۲۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۱/۱۴

چکیده

زمینه و هدف: امروزه غلظت‌های بالایی از آنتی بیوتیک‌ها در محیط‌های آبی شناسایی شده که سبب کاهش کیفیت آنها شده است. این ترکیبات معمولاً سمیت بالا و قابلیت تجزیه پذیری بیولوژیکی پایینی دارند و گزارش‌هایی مبنی بر مشخصات موتاژن و یا کارسینوژن بودن آنها اعلام شده است. بیشتر به دلیل ساختار پیچیده این ترکیبات، ثابت شده است که تصفیه متداول جهت حذف موثر این مواد نا کافی بوده است. لذا نیاز است تا روش موثری جهت حذف این ترکیبات پیشنهاد گردد. هدف از این مطالعه کاربرد نانو ذرات اکسید آهن صفر در حضور پراکسید هیدروژن و فرایند سونولیز جهت حذف آنتی بیوتیک آموکسی سیلین از محیط‌های آبی است.

مواد و روش‌ها: این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی و بر روی فاضلاب سنتتیک حاوی غلظت‌های مشخصی از آنتی بیوتیک آموکسی سیلین صورت گرفت که اثر پارامترهایی از قبیل، فرکانس (۳۵ و ۱۳۰ کیلوهرتز)، زمان تماس (بین ۳۰ تا ۱۵۰ دقیقه)، غلظت پراکسید هیدروژن (۰/۵٪، ۱٪ و ۳٪)، غلظت نانو ذرات آهن صفر (۰/۶، ۰/۱، ۰/۲ g/L)، pH (۷-۱۰) و غلظت آنتی بیوتیک آموکسی سیلین (۴۵-۱۰۰ mg/L) مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: شرایط بهینه فرایند تلفیقی US/H₂O₂/nZVI در pH برابر ۳، غلظت پراکسید هیدروژن برابر ۳٪، فرکانس امواج التراسونیک برابر ۱۳۰ کیلوهرتز، غلظت نانو ذرات آهن صفر برابر ۰/۲ گرم در لیتر و غلظت آلاینده ۴۵ میلی گرم در لیتر بدست آمد. فرایند تلفیقی نانو ذرات آهن صفر و پراکسید هیدروژن در حضور امواج التراسونیک، ۹۷/۳ درصد حذف را در ۱۵۰ دقیقه در شرایط بهینه US/H₂O₂/nZVI نشان داد.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد که از روش تلفیقی کاربرد نانو ذرات آهن صفر در حضور پراکسید هیدروژن در حضور امواج سونولیز میتوان جهت حذف آلاینده‌های محیطی نظیر آنتی بیوتیک آموکسی سیلین با درصد حذف قابل قبول استفاده کرد.

کلمات کلیدی: آنتی بیوتیک آموکسی سیلین (AMX)، ترکیبات دارویی، فرآیند شبه فنتون، امواج التراسونیک (US)

* نویسنده مسئول: دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی عمران - محیط زیست، دانشکده عمران، دانشگاه صنعتی سیرجان، ایران
ایمیل: s.rahmani3922@gmail.com - تلفن تماس: ۰۹۳۵-۲۶۱۶۷۷۳

مقدمه

داروها و محصولات مرتبط با آن به عنوان یک نگرانی در سالهای اخیر توجهات را به خود معطوف کرده است. داروها برای درمان یا جلوگیری از عفونت‌های میکروبی انسان‌ها و حتی در حیوانات استفاده می‌شود. ترکیبات دارویی از قبیل آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط‌های آبی مشاهده می‌شوند. این ترکیبات در آب سطحی، زیرزمینی، پساب فاضلاب و حتی در آب آشامیدنی مشاهده می‌شود. ترکیبات دارویی می‌توانند از طرق مختلف از قبیل صنایع داروسازی پساب بیمارستانی و مدفوع‌های انسانی و حیوانی وارد محیط شوند. در انگلیس از ۳۰۰۰ نوع ماده دارویی استفاده می‌شود^۱ و تولید سالانه جهت مصارف انسانی در اتحادیه اروپا چیزی فراتر از ۱۰۰ تن به ازای هر کشور تخمین زده شده است^۲ آنتی‌بیوتیک‌ها یکی از پرمصرف‌ترین داروهای پزشکی در اتحادیه اروپا بشمار می‌رود که چیزی حدود ۱۰۰۰۰ تن در سال گزارش شده است.^۲ مقادیر بالایی از آنتی‌بیوتیک‌ها در آب‌های آشامیدنی مشاهده شده که سبب کاهش کیفیت آن‌ها شده است. از خصوصیات آن‌ها می‌توان به توانایی تجزیه‌پذیری بیولوژیکی پایین،^{۳،۴} سمیت بالا^۵ و ویژگی‌های موتاژنیک و کارسینوژیک آن‌ها اشاره کرد.^۶ علاوه بر آن با توجه به افزایش میزان این ترکیبات در فاضلاب، آنتی‌بیوتیک‌ها به عنوان چالشی در آینده مطرح خواهد بود.^۶

بیش از ۶۵ درصد از آنتی‌بیوتیک‌های مصرفی جهان را گروه بتالاکتام تشکیل می‌دهند که از این گروه آموکسی سیلین بیشترین مصرف را دارد.^۷ در ایران نیز ۳۲/۶ مصرف آنتی‌بیوتیک‌ها به گروه بتالاکتام‌ها (آمپی سیلین، آموکسی سیلین و پنی سیلین) تعلق دارد که آموکسی سیلین پرمصرف‌ترین آن‌ها می‌باشد.^۸ آموکسی سیلین یک پنی سیلین نیمه سنتزی با حلقه بتالاکتام با وزن مولکولی ۳۶۵/۴ گرم بر مول می‌باشد که

از سنتز دیواره سلولی باکتری جلوگیری می‌کند.^{۹،۱۰} که در پزشکی و دامپزشکی جهت درمان عفونت‌های باکتریایی معدی-روده ای و سیستماتیک استفاده می‌شود.^۸

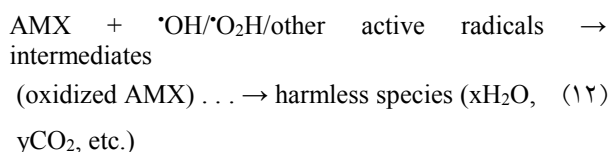
غلظت آنتی‌بیوتیک‌های این گروه در آب‌های سطحی ۴۸ نانوگرم در لیتر و غلظت آموکسی سیلین در فاضلاب‌های بیمارستانی در محدوده بین ۲۸ تا ۸۲/۷ میلی گرم در لیتر گزارش شده است.^{۱۱} با این حال احتمال وجود غلظت‌های بالایی از این آنتی‌بیوتیک در فاضلاب صنایع وجود دارد به طوری که در مطالعات اخیر غلظت‌های بین ۵۰۰-۱۰ میلی گرم در لیتر آموکسی سیلین در آب و فاضلاب توسط موسوی و همکاران و ژآو و همکاران حذف گردیده است.^{۱۲} مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که اغلب آنتی‌بیوتیک‌ها^{۱۳} غیرقابل تجزیه بیولوژیکی بوده و بدون تغییر و دست‌نخورده از تصفیه‌خانه‌های فاضلاب خارج می‌شوند.^{۱۱} لذا نیاز است تا روش تصفیه مؤثری در این زمینه ارائه شود. یکی از فرایندهایی که می‌تواند در حذف آنتی‌بیوتیک‌ها مؤثر باشد فرآیند تلفیقی نانو ذرات آهن صفر در مجاورت پراکسید هیدروژن و امواج التراسونیک می‌باشد. تلفیق نانو ذره آهن صفر با پراکسید هیدروژن و امواج التراسونیک و تولید رادیکال هیدروکسیل پرنرژژی می‌تواند نقش مؤثری در حذف آلاینده‌ها و آنتی‌بیوتیک‌ها داشته باشد.^{۱۴} این فرآیند تحت بر پایه تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسید با قدرت اکسیداسیون بالا بوده که بسیاری از ترکیبات شیمیایی آلی را به مواد معدنی تبدیل می‌کنند.^{۱۵، ۱۶} Zhou et al از فرآیند تلفیقی نانو ذرات آهن و پراکسید هیدروژن جهت حذف 4-کلروفلن استفاده کردند.^{۱۷} David H. Bremner و همکاران نیز از فرآیند تلفیقی US/H₂O₂/NZVI جهت حذف آلاینده 2,4-dichlorophenoxyacetic acid استفاده کردند.^{۱۸}

اخیراً تحقیقاتی در زمینه فعال‌سازی پراکسید هیدروژن با

(واکنش ۷) واکنش دهد. یون‌های فریک همچنین وقتی به گونه‌های فروس تبدیل می‌شوند با گونه‌های اکسیداز (واکنش ۱۰) یا آهن فلزی (واکنش ۱۱) واکنش می‌دهند و این سیکل ادامه می‌یابد.



مطالب بالا به‌وضوح نشان می‌دهد که واکنش‌های فتون محدود به وجود کاتیون‌های آهن در واکنش میانی و همچنین توانایی واکنش میانی در باز تولید و تداوم تولید گونه‌های محلول آهن است. تحقیقات نشان داده که امواج التراسونیک نقش بسزایی در انحلال ذرات آهن در محیط دارند؛ بنابراین افزودن آهن با ظرفیت صفر (جهت تولید یون‌های آهن فرو و فریک) و پراکسید هیدروژن (جهت تولید یون‌های رادیکال هیدروکسیل) با آنتی‌بیوتیک التراسونیکه کردن محلول سبب القای واکنش‌های پیچیده ردوکس می‌شود که می‌تواند سبب نابودی آنتی‌بیوتیک در محیط شود.^{۲۲}



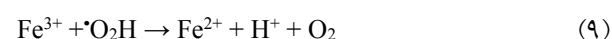
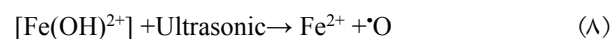
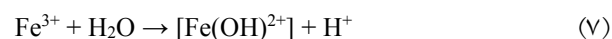
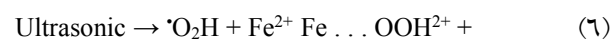
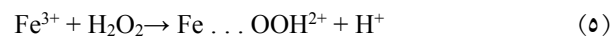
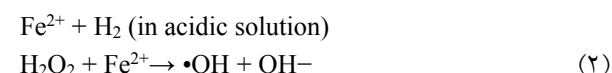
در این تحقیق کاربرد نانو ذرات آهن صفر در حضور پراکسید هیدروژن و فرایند سونولیز در حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی و معرف‌ها

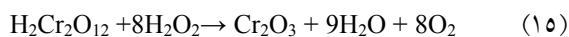
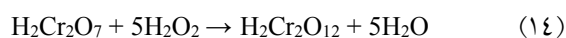
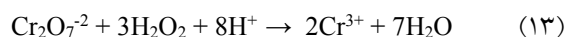
آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین و متانول از شرکت سیگما آلد ریچ (آلمان) و نانو ذرات آهن صفر از شرکت فلوکا (Fluka (Switzerland) و اسید هیدروکلرید نیز از شرکت Scharlau Chemie (Spain) تهیه گردید. پراکسید هیدروژن ۳۰٪ و اسید سولفوریک ۹۸٪ و هیدروکسید سدیم، یدید پتاسیم، تیوسولفات سدیم و نشاسته مورد نیاز از شرکت

pseudo-catalyst با استفاده از آهن پودری صورت گرفته است. در این تحقیق حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین طی فرایند تلفیقی $US/Fe^0/H_2O_2$ مورد بررسی قرار گرفته است. امواج التراسونیک سبب افزایش اکسیداسیون و تولید یون‌های فرو که دارای فضاهای توخالی بیشتر نسبت به آهن با ظرفیت صفر است، می‌شود (واکنش ۱). برعکس امواج التراسونیک با فرکانس‌های بالا نمی‌تواند سبب افزایش پدیده کاتیتاسیون و هم‌زمان همولیز آب و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل شود. یون‌های فرو تولیدشده با پراکسید هیدروژن موجود در محیط واکنش داده و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل فعال می‌کنند که قادر است که ترکیبات آلی را اکسید کند (واکنش ۴-۲). این واکنش معروف به سیستم فتون است. باین حال این واکنش‌ها یک سری محدودیت‌ها دارند و آن تولید محصولات واسطی مانند $Fe(OOH)^{2+}$ (واکنش ۵) و $Fe(OH)^{2+}$ (واکنش ۷) است. امواج التراسونیک برخلاف آهن سبب تولید گونه‌های واسط رادیکال هیدروپراکسی ($^{\bullet}OOH$) (واکنش ۶) و رادیکال هیدروکسیل ($^{\bullet}OH$) (واکنش ۸) می‌شود.^{۱۹-۲۱} بنابراین گونه‌های فعال می‌توانند در واکنش‌های ردکس شرکت کنند (واکنش‌های ۳ و ۴ و ۹).



تحت شرایط مطلوب یون‌های فریک تولیدشده (واکنش ۲) می‌تواند با پراکسید هیدروژن اضافی (واکنش ۵) یا آب

تداخل ایجاد می‌نماید.^{۲۵}



البته پراکسید هیدروژن خود فرار بوده اما در نمونه‌های سنتتیک با افزودن برخی از مواد این قابلیت را کاهش می‌دهند. در نتیجه بهترین راه حذف مزاحمت پراکسید هیدروژن اندازه‌گیری باقیمانده آن در نمونه‌های خروجی و تصحیح COD است. البته سنجش پراکسید هیدروژن در نمونه‌های خروجی نشان داد که میزان پراکسید هیدروژن باقیمانده قابل توجه نبود. جهت حذف پراکسید هیدروژن از محیط روش‌های مختلفی از جمله استفاده از تیوسولفات سدیم، سدیم بورو هیدرات، جوشاندن و قرار دادن در حمام بنمارین در دمای ۴۵ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت قابل استفاده است.^{۲۶}

آنالیز نمونه‌ها

نمونه‌های ورودی و خروجی از راکتور را پس از آماده‌سازی (سانتریفوژ، عبور از فیلتر ۰/۲ میکرون)، جهت تعیین راندمان حذف آموکسی سیلین به دستگاه HPLC تزریق شد. غلظت آلایند آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین به وسیله HPLC (HPLC, Shimadzu, LC10A HPLC) مجهز به دکتور UV (SPD-10AV) در ۴۲۰ نانومتر با نسبت فاز متحرک با درصد حجمی ۹۵ به ۵ درصد از پتاسیم دی هیدروژن فسفات و متانول تعیین گردید.

معیار ارزیابی فرآیند، اندازه‌گیری غلظت نهایی آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین خواهد بود. همچنین جهت تشخیص روند تبدیل و حذف آلایند آموکسی سیلین، پارامتر COD را در نمونه‌های ورودی و خروجی راکتور طبق آزمایش شماره ۵۲۲۰B کتاب روش‌های استاندارد مورد سنجش قرار گرفت. تمامی آزمایش‌ها طبق دستورالعمل کتاب روش‌های استاندارد

CMC (Germany) خریداری شد. فیلترهای واتمن ۰/۲ میکرون جهت فیلتر کردن نمونه‌ها از شرکت Prolabo (France) تهیه شد.

روش انجام آزمایش

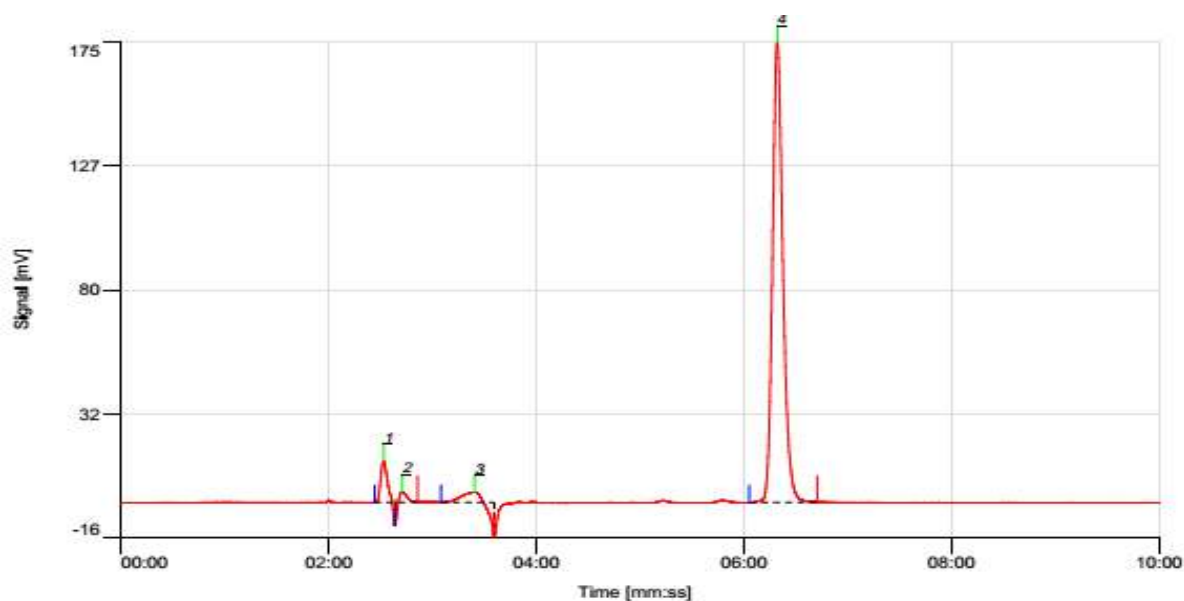
در این تحقیق دوزهای مشخصی از نانو ذرات آهن صفر (۰/۲، ۰/۱، ۰/۰۶ g/L) و غلظت معین پراکسید هیدروژن (۰/۵، ۱، ۳٪) به راکتور اضافه شد. زمان‌های واکنش متفاوت برای هر غلظت آلایند و نیز نانو ذرات آهن صفر در نظر گرفته شد. زمان‌های واکنش در محدوده زمانی ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه متغیر بوده که در طی تحقیق مشخص شد. pH مورد نظر در سه محدوده ۳، ۷ و ۱۰ در نظر گرفته شد. ۲۳ نمونه‌های حاوی نانو ذرات آهن صفر پس از اتمام زمان واکنش از فیلتر ۰/۲ میکرومتر عبور داده شد. به منظور تولید امواج فراصوت از یک حمام اولتراسونیک که قابلیت تولید امواج فراصوت در فرکانس ۳۵ و ۱۳۰ کیلو هرتز با توان ورودی ۵۰۰ وات (Elma TI-H-5 کشور آلمان) را داشته باشد، استفاده شد. برای تهیه منحنی کالیبراسیون ابتدا محلول با غلظت‌های مشخص از آموکسی سیلین را به دستگاه داده تا توسط دستگاه HPLC, Shimadzu, مورد تشخیص قرار گیرد و از طریق محاسبه سطح زیر پیک‌های حاصله اقدام به رسم منحنی جهت محاسبه غلظت‌های مجهول شد (شکل ۱). پس از آن میزان آموکسی سیلین جداسازی شده توسط دستگاه HPLC قرائت شده و پس از معین نمودن غلظت باقیمانده آموکسی سیلین در نمونه‌ها، راندمان حذف برای هر یک از حالات مختلف سنجیده شده و شرایط بهینه واکنش مشخص شد. به منظور تعیین پراکسید هیدروژن در نمونه‌های خروجی و همچنین عیار سنجی پراکسید هیدروژن بکار رفته در تحقیق از روش یدید پتاسیم استفاده شد.^{۲۴}

مقایسه با تداخل پراکسید هیدروژن در سنجش COD

پراکسید هیدروژن طبق واکنش زیر در آزمایش COD

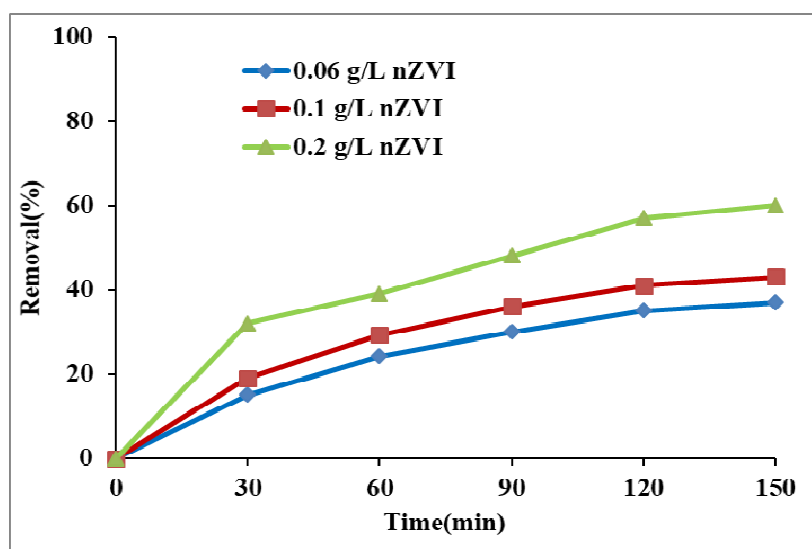
بررسی کارایی نانو ذرات آهن صفر در حضور پراکسید هیدروژن و فرایند سونولیز در ...

آب و فاضلاب (۲۰۰۵) انجام شد.^{۲۷}

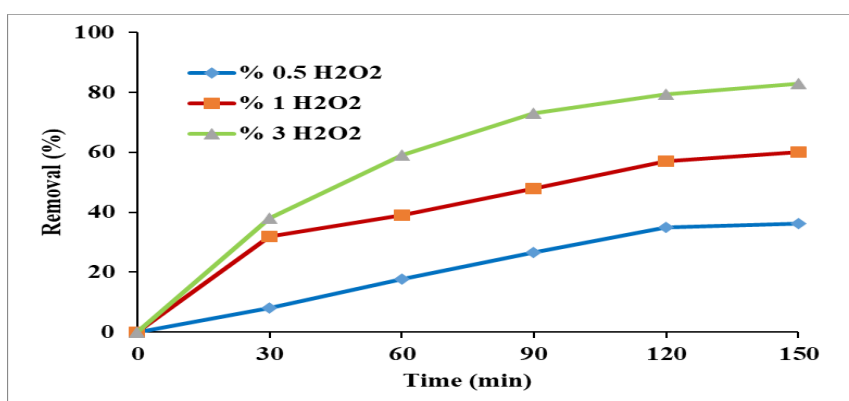


No.	Peak Name	Ret. Time [mm:ss]	Start Time [mm:ss]	End Time [mm:ss]	Area [mVs]	Height [mV]	Quantity
001	***	02:31.6	02:26.3	02:38.0	62.6	15.9	N/A
002	***	02:42.4	02:38.0	02:51.2	7.9	4.0	N/A
003	***	03:24.1	03:04.8	03:35.3	19.1	3.9	N/A
004	***	06:19.0	06:03.0	06:42.2	1236.6	176.8	N/A

شکل ۱: پیک مربوط به گراف حاصل از دستگاه HPLC



شکل ۲: تأثیر غلظت‌های مختلف نانوذره آهن صفر بر کارایی حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین (در شرایط AMX=۴۵ ppm، pH=۷، $\text{H}_2\text{O}_2=1\%$ و فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز)



شکل ۲: تأثیر غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن بر کارایی حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین (در شرایط $nZVI = 0.2 \text{ g/L}$ ، $pH = 7$ ، $AMX = 45 \text{ ppm}$ و فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز)

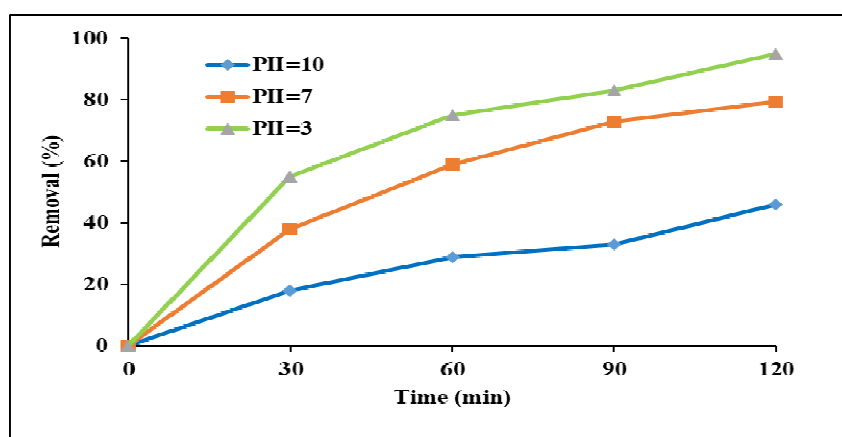
نتایج

بررسی تأثیر غلظت‌های مختلف نانو ذرات آهن

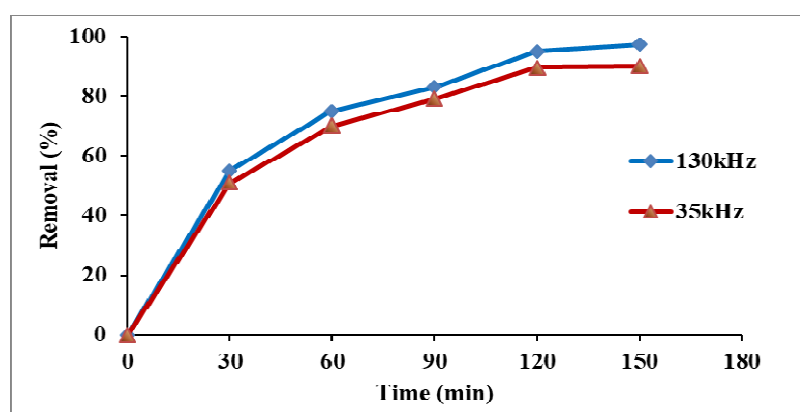
در این مطالعه جهت بررسی تأثیر غلظت نانو ذرات آهن صفر سه غلظت ۰/۶، ۰/۱ و ۰/۲ g/L انتخاب شد. نتایج حاصل از آن در نمودار ۱ آورده شده است. در این شرایط غلظت آموکسی سیلین 45 mg/L ، غلظت پراکسید هیدروژن ۱٪، فرکانس ۱۳۰ kHz و pH برابر ۷ انتخاب شد. نتایج حاصل نشان داد که با افزایش دوز نانو ذرات آهن راندمان حذف افزایش یافت به طوری که در غلظت 0.2 g/L بالاترین کارایی را مشاهده شد.

تعیین دوز بهینه پراکسید هیدروژن

پراکسید هیدروژن به عنوان یک عامل تأثیر گذار بر فرایند فتون می‌باشد. در این تحقیق به بررسی تأثیر پراکسید هیدروژن در اکسیداسیون آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین پرداخته شد. به منظور دستیابی به بهترین عملکرد فرایند، آلاینده در تماس با دوزهای مختلف پراکسید هیدروژن (۰/۵، ۰/۱ و ۳٪) قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود در غلظت ۳٪ و طی حداکثر زمان تعیین شده بیشترین راندمان حذف به میزان ۸۳ درصد بود.



شکل ۳: تأثیر pH بر کارایی حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین (در شرایط $nZVI = 0.2 \text{ g/L}$ ، $AMX = 45 \text{ ppm}$ و $H_2O_2 = 3\%$ و فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز)



شکل ۴: تأثیر فرکانس بر کارایی سیستم در حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین (در شرایط $\text{pH}=3$ ، $\text{H}_2\text{O}_2=3\%$ ، $\text{nZVI}=0.2 \text{ g/L}$ ، $\text{AMX}=45 \text{ ppm}$)

تعیین تأثیر تغییرات pH

تأثیر pH‌های اولیه ۳، ۷ و ۱۰ در زمانی که غلظت آموکسی سیلین 45 mg/L ، غلظت پراکسید هیدروژن ۳٪، امواج اولتراسونیک 130 kHz و دژاژ نانوذره آهن 0.2 g/L بود، مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است با افزایش pH، کارایی فرایند نانوفتوتون کاهش یافت به طوری که بیشترین راندمان حذف در $\text{pH}=3$ مشاهده شد.

تعیین تأثیر تغییرات فرکانس بر کارایی سیستم

شکل ۴ راندمان حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین در دو فرکانس اولتراسونیک (35 kHz و 130 kHz) در شرایطی که غلظت اولیه آموکسی سیلین 45 mg/L ، $\text{pH}=3$ ، غلظت پراکسید هیدروژن ۳٪ و دژاژ نانوذره آهن صفر 0.2 g/L بود را نشان می‌دهد. محدوده زمانی در این شرایط از ۱۵۰-۰ دقیقه بود و نتایج نشان داد که در فرکانس 130 kHz فرایند کارایی بیشتری از خود نشان داد.

تأثیر غلظت‌های مختلف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین

از دیگر پارامترهایی که در این مطالعه مورد بررسی قرار

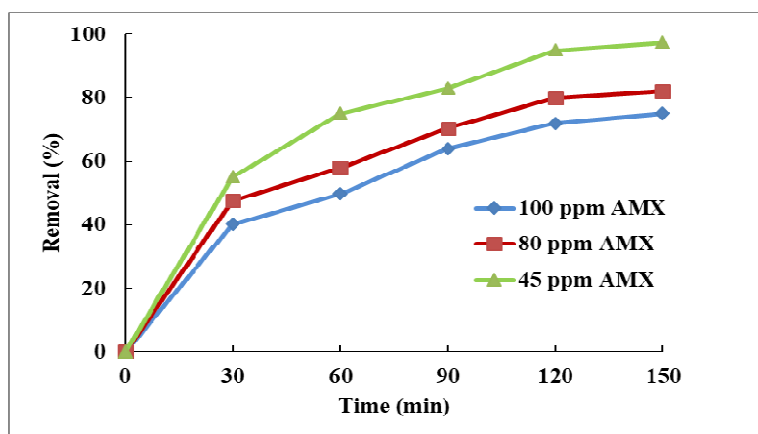
گرفت تأثیر غلظت‌های مختلف آموکسی سیلین بود که در شرایط $\text{pH}=3$ ، $\text{H}_2\text{O}_2=3\%$ ، $\text{nZVI}=0.2 \text{ g/L}$ و فرکانس 130 kHz انجام شد که نتایج حاصل از آن در شکل ۵ نشان داده شده است.

تعیین کارایی فرآیند در غیاب یکی از عوامل

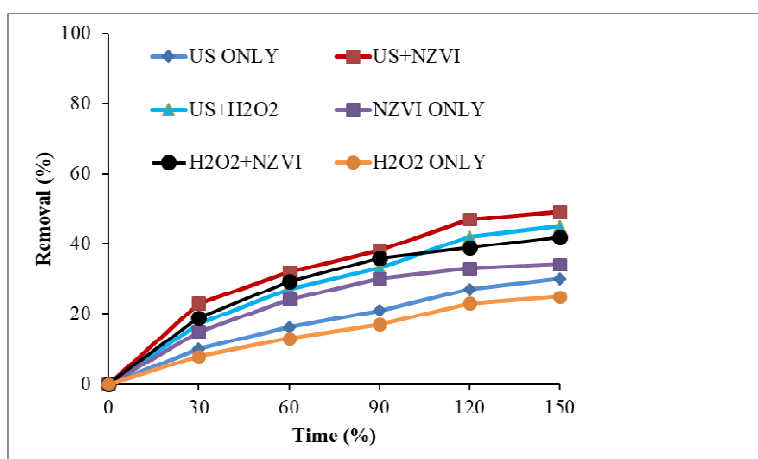
در این مطالعه به بررسی کارایی فرایند $\text{US/nZVI/H}_2\text{O}_2$ پرداخته شد. برای اینکه تأثیر ترکیب این فرایندها در حذف آموکسی سیلین مشاهده شود، کارایی هر یک از این عوامل هم به صورت مجزا مورد بررسی قرار گرفت و با فرایند تلفیقی مقایسه شدند که نتایج این آزمایشات در شکل ۶ آورده شده است. همانطور که در شکل هم مشاهده می‌شود این آزمایشات به صورت US ، nZVI و H_2O_2 تنهایی و ترکیب هریک از آنها با هم انجام شد و با روش تلفیقی مقایسه شدند.

تعیین کارایی سیستم در حذف COD

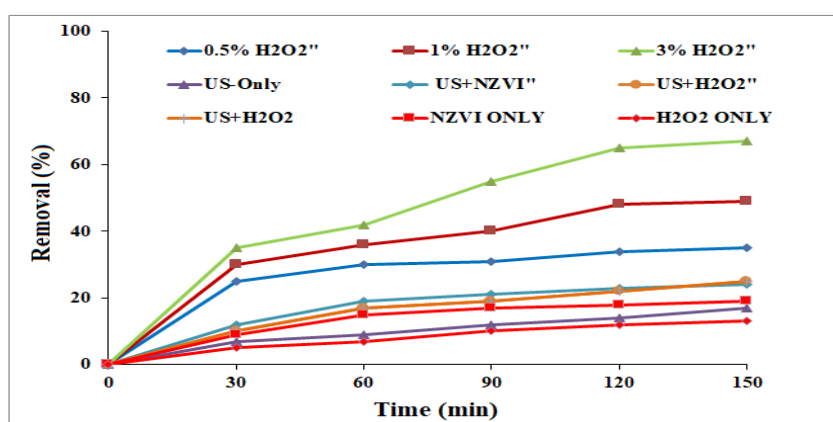
در این تحقیق همچنین کارایی فرایند نانوفتوتون در حذف COD حاصل از آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین پرداخته شد. در ارتباط با سنجش COD، از روش رفلکس باز طبق آزمایش شماره B 5220 کتاب روش‌های استاندارد استفاده گردید.^{۲۷} نتایج حاصل از این آزمایش در شکل ۷ ارائه شده است.



شکل ۵: تأثیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک آموکسی سیلین بر کارایی سیستم (در شرایط $\text{pH}=3$ ، $\text{H}_2\text{O}_2=0.3\%$ ، $\text{nZVI}=0.2 \text{ g/L}$ و فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز)



شکل ۶: تأثیر عوامل حذف در غیاب یک یا دو عامل (در شرایط $\text{AMX}=45 \text{ ppm}$ ، $\text{pH}=3$ ، $\text{H}_2\text{O}_2=0.3\%$ ، $\text{nZVI}=0.2 \text{ g/L}$ و فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز)



شکل ۷: کارایی سیستم در حذف COD (در شرایط $\text{AMX}=45 \text{ ppm}$ ، $\text{pH}=3$ ، $\text{H}_2\text{O}_2=0.3\%$ ، $\text{nZVI}=0.2 \text{ g/L}$ و فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز)

بحث

بررسی تأثیر غلظت‌های مختلف نانو ذرات آهن

تأثیر تغییرات غلظت نانو ذرات آهن صفر بر کارایی حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین در غلظت‌های مشخص آلاینده (45 ppm)، غلظت ثابت پراکسید هیدروژن (1٪)، $\text{pH} = 7$ و فرکانس ثابت 130 کیلوهرتز تعیین گردید. شواهد نشان داد که در $\text{pH} = 7$ ، غلظت پراکسید هیدروژن 1٪ و فرکانس 130 کیلوهرتز بیشترین حذف از بین سه غلظت (0/1، 0/6، 0/1 g/L)، در دوز 0/2 گرم بر لیتر نانو ذره آهن صفر و به میزان 60 درصد به دست آمد. در پژوهشی که Antoine Ghauch و همکاران به منظور حذف carbamazepine با فرایند تلفیقی ultrasonic/ $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ نیز این نتایج به دست آمد. 13 همچنین در تحقیقی که Zhang و همکاران انجام دادند مشخص شد که با افزایش میزان نانو ذرات آهن صفر کارایی سیستم نیز افزایش یافت. 28

تعیین دوز بهینه پراکسید هیدروژن

جهت تعیین دوز بهینه پراکسید هیدروژن، به منظور دستیابی به بهترین عملکرد در حذف آلاینده آموکسی سیلین، آلاینده در تماس با دوزهای مختلف پراکسید هیدروژن (0/5، 1٪ و 3٪) قرار گرفت. همان‌طور که نمودار مربوطه نشان می‌دهد در غلظت 3٪ و طی حداکثر زمان تعیین شده بیشترین حذف مشاهده شد که به میزان 83 درصد بود (نمودار 2). بررسی‌ها نشان داده است که اگر پراکسید هیدروژن اضافی در محیط باقی بماند، خود پراکسید هیدروژن با رادیکال‌های هیدروکسیل واکنش داده که این امر سبب کاهش کارایی سیستم در حذف آلاینده از محیط می‌شود. 29-32 پس با توجه به افزایش کارایی سیستم در غلظت 3٪ پراکسید هیدروژن می‌توان دریافت که پراکسید هیدروژن اضافی در محیط وجود نداشته است. یافته‌های Antoine Ghauch و همکاران نیز نشان

داد که افزایش پراکسید هیدروژن تا غلظت بهینه سبب افزایش کارایی سیستم خواهد شد. 13

تعیین تأثیر تغییرات pH

همان‌طور که نمودار و منحنی‌ها نشان می‌دهند میزان حذف آلاینده در $\text{pH} = 3$ به‌طور چشمگیری افزایش یافته است که این میزان برابر با 97/3 درصد می‌باشد و این در حالی است که در $\text{pH} = 10$ برخلاف $\text{pH} = 3$ میزان حذف و کارایی سیستم به شدت کاهش یافت. این نتایج نشان می‌دهد که pH نقش اساسی را در کارایی سیستم ایفا می‌کند (نمودار 3). نانو ذرات آهن صفر در محیط اسیدی قابلیت انحلال بهتری در مقایسه با شرایط قلیایی دارند. در شرایط قلیایی نانو ذرات آهن صفر به صورت کلوخه و لخته درمی‌آیند که کارایی سیستم و تماس ذرات با پراکسید هیدروژن را به طرز قابل توجهی کاهش می‌دهد. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته در محیط‌های اسیدی عملکرد بهتری نسبت به محیط‌های قلیایی خواهند داشت. 28، 33 تحقیقات Catalkaya و Sengul نیز نتایج به دست آمده در این پژوهش را تأیید می‌کند. 34

تعیین تأثیر تغییرات فرکانس بر کارایی سیستم

کارایی سیستم در فرکانس 35 کیلوهرتز مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که در فرکانس 35 کیلوهرتز میزان حذف سیستم 90 درصد بود (نمودار 4). یافته‌ها نشان داد که تغییر در فرکانس از 130 kHz به 350 kHz در توان ثابت 500 W، تأثیر چشمگیری در کارایی سیستم نداشته است؛ اما با این وجود کارایی سیستم کاهش یافت. نتایج به دست آمده با نتایج تحقیقات Manousaki و همکارانش مطابقت داشت. 35

تعیین کارایی سیستم در غلظت‌های مختلف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین

در بررسی کارایی فرایند نانوفتوتون در غلظت‌های مختلف آموکسی سیلین نتایج نشان داد که در غلظت‌های ۱۰۰ ppm، ۸۰ ppm، ۴۵ ppm به ترتیب ۷۵٪ و ۸۲٪ و ۹۷٪ حذف توسط سیستم انجام شد (نمودار ۵). از آنجایی که در شرایط ثابت مقدار تولید رادیکال هیدروکسیل نیز ثابت باقی خواهد ماند لذا با افزایش مقدار آلاینده در محیط رادیکال موجود مصرف خواهند شد و بنابراین با افزایش غلظت آلاینده کارایی فرآیند کاهش خواهد یافت.^{۳۶}

در تحقیقی که Hung-Yee Shu و همکارانش انجام داده‌اند مشخص شد که با افزایش غلظت آلاینده، کارایی فرآیند کاهش می‌یابد.^{۳۳}

تعیین کارایی فرآیند در غیاب یکی از عوامل

به منظور تأثیر هر یک از عوامل بکار رفته در سیستم تلفیقی، در شرایط بهینه، ۴۵ ppm از آلاینده را در تماس با امواج التراسونیک تنها، نانو ذرات آهن صفر به تنهایی، پراکسید هیدروژن تنها و به صورت دو عامل به صورت تلفیقی و در غیاب یکی از سه عامل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در غیاب هر یک از امواج التراسونیک، پراکسید هیدروژن یا نانو ذرات آهن صفر، حتی در شرایط اسیدی کارایی سیستم به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافت (نمودار ۶). این اختلاف در کارایی سیستم را می‌توان با مقایسه نمودار مربوط به $H_2O_2/nZVI$ و $US/H_2O_2/nZVI$ به وضوح دید که اهمیت حضور امواج التراسونیک در افزایش راندمان سیستم را نشان می‌دهد. امواج التراسونیک سبب اختلاط بهتر نانو ذرات آهن صفر و تماس بیشتر آن با پراکسید هیدروژن می‌شود. همچنین امواج التراسونیک با ایجاد حباب‌های ریز (کاویتاسیون) سبب افزایش سطح تماس نانو ذرات آهن صفر

با پراکسید هیدروژن می‌گردد. از طرفی عدم حضور پراکسید هیدروژن در محیط سبب حذف منبع تولید رادیکال هیدروکسیل می‌شود (علی رغم اینکه امواج التراسونیک تا حدی قادر به تولید رادیکال هیدروکسیل از مولکول‌های آب هستند اما این میزان رادیکال هیدروکسیل تولیدشده کافی نخواهد بود). عدم حضور نانو ذرات آهن صفر که منبع عظیم دهنده الکترون به پراکسید هیدروژن و تولید رادیکال هیدروکسیل محسوب می‌شوند سبب اختلال در سیستم و کاهش راندمان حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین می‌گردد. از نتایج به دست آمده می‌توان به لزوم حضور هر یک از عوامل بکار رفته در فرایند (امواج التراسونیک، پراکسید هیدروژن و نانو ذرات آهن صفر) پی برد.

تعیین کارایی سیستم در حذف COD

آزمایش COD بمنظور بررسی کارایی سیستم در تبدیل آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین به آب و دی اکسید کربن انجام می‌گیرد که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفت. در ارتباط با سنجش COD، از روش رفلکس باز طبق آزمایش شماره B 5220 کتاب روش‌های استاندارد استفاده گردید.^{۲۷} همان‌طور که در نمودار مربوطه نشان داده شده است کارایی سیستم در حذف COD در حضور سه عامل بکار رفته در سیستم به طور چشم‌گیری افزایش یافت (نمودار ۷). همچنین یافته‌ها نشان داد که سیستم بکار رفته در این تحقیق قادر به حذف کامل COD از محیط نیست که این موضوع نشان دهنده آن است که آلاینده ما ممکن است به ترکیبات دیگری تبدیل شده باشد که نیاز به بررسی بیشتر دارد.

در تحقیقی که Emad S. Elmolla و همکارانشان در خصوص حذف COD انجام دادند نیز نتایج مشابهی به دست آمد.^{۲۸}

نتیجه گیری

نتایج نشان داد که در غلظت‌های پایین‌تر آلاینده و در شرایط اسیدی و غلظت‌های ۰/۲ گرم در لیتر نانو ذرات آهن صفر و ۳٪ پراکسید هیدروژن و حداکثر زمان تماس، سیستم دارای بیشترین کارایی بود. نتایج تحقیق همچنین نشان داد که pH محیط بطور چشمگیری بر افزایش کارایی سیستم در حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین موثر می‌باشد. حضور امواج التراسونیک نیز تأثیر چشمگیری بر کارایی سیستم داشت بنابراین با توجه به نتایج بدست آمده از این پژوهش، استفاده

از فرایند تلفیقی $US/nZVI/H_2O_2$ در حذف آنتی‌بیوتیک‌ها پیشنهاد می‌گردد.

تشکر و قدردانی

مقاله حاضر حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی عمران-گرایش محیط زیست مصوب معاونت آموزشی و دانشکده عمران دانشگاه صنعتی سیرجان است که با حمایت آن معاونت محترم اجرا شده است که بدین وسیله قدردانی می‌گردد.

References

9. Aksu Z, Tunc O. Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon. *Process Biochem* 2005;40(2): 831-47.
10. Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Prados-Joya G, et al. Removal of tinidazole from waters by using ozone and activated carbon in dynamic regime. *J Hazard Mater* 2010;174(1): 880-6.
11. Githinji LJ, Musey MK, Ankumah RO. Evaluation of the fate of ciprofloxacin and amoxicillin in domestic wastewater. *Water, Air, Soil Pollut* 2011;219(1-4): 191-201.
12. xing Zha S, Zhou Y, Jin X, Chen Z. The removal of amoxicillin from wastewater using organobentonite. *J Environ Manag* 2013;129: 569-76.
13. Ghauch A, Baydoun H, Dermesropian P. Degradation of aqueous carbamazepine in ultrasonic/Fe 0/H 2 O 2 systems. *Chem Eng J* 2011;172(1): 18-27.
14. Ghafoori S, Mowla A, Jahani R, et al. Sonophotolytic degradation of synthetic pharmaceutical wastewater: Statistical experimental design and modeling. *J Environ Manage* 2015;150: 128-37.
15. Shirazi E, Torabian A, Nabi-Bidhendi G. Carbamazepine Removal from Groundwater: Effectiveness of the TiO_2/UV , Nanoparticulate Zero-Valent Iron, and Fenton ($NZVI/H_2O_2$) Processes. *Clean- Soil, Air, Water*;41(11): 1062-72.
16. Zhang W, Gao H, He J, et al. Removal of norfloxacin using coupled synthesized nanoscale zero-valent iron (nZVI) with H_2O_2 system: Optimization of operating conditions and degradation pathway. *Sep Purif Technol*;172: 158-67.
17. Hernando M, Mezcuca M, Fernández-Alba A, Barceló D.
1. Hao C, Zhao X, Yang P. GC-MS and HPLC-MS analysis of bioactive pharmaceuticals and personal-care products in environmental matrices. *TrAC, Trends Anal Chem* 2007;26(6): 569-80.
2. Zhang Y, Geißen S-U, Gal C. Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere* 2008;73(8): 1151-61.
3. Ternes TA. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res* 1998;32(11): 3245-60.
4. Tixier C, Singer HP, Oellers S, Müller SR. Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. *Environ Sci Technol* 2003;37(6): 1061-8.
5. Clara M, Strenn B, Kreuzinger N. Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *Water Res* 2004;38(4): 947-54.
6. Miao X-S, Metcalfe CD. Determination of carbamazepine and its metabolites in aqueous samples using liquid chromatography– electrospray tandem mass spectrometry. *Anal Chem* 2003;75(15): 3731-8.
7. Ashtarinezhad A, Panahyab A, Mohamadzadehasl B, Shirazi FH. Characterization of miconazole effects on mice fetus liver tissue using FTIR-MSP. *Iran J Pharm Res* 2017;16(2): 677.
8. Kümmerer K, Al-Ahmad A, Mersch-Sundermann V. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test. *Chemosphere* 2000;40(7): 701-10.

27. Association APH, Association AWW, Federation WPC, Federation WE. Standard methods for the examination of water and wastewater: American Public Health Association.; 1915.
28. Elmolla ES, Chaudhuri M, Eltoukhy MM. The use of artificial neural network (ANN) for modeling of COD removal from antibiotic aqueous solution by the Fenton process. *J Hazard Mater* 2010;179(1): 127-34.
29. Bali U, Çatalkaya E, Şengül F. Photodegradation of reactive black 5, direct red 28 and direct yellow 12 using UV, UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe²⁺: a comparative study. *J Hazard Mater* 2004;114(1): 159-66.
30. Mason TJ, Lorimer JP. Applied sonochemistry: the uses of power ultrasound in chemistry and processing. 2002.
31. Zare M-R, Amin M-M, Nikaeen M, et al. Acute toxicity of Hg, Cd, and Pb towards dominant bacterial strains of sequencing batch reactor (SBR). *Environ Monit Assess* 2015;187(5): 263.
32. Alvani V, Nabizadeh R, Ansarizadeh M, et al. Predicting TOC removal efficiency in hybrid biological aerated filter using artificial neural network. *Desalin Water Treat* 2016;57(43): 20283-91.
33. Shu H-Y, Chang M-C. Decolorization and mineralization of a phthalocyanine dye CI Direct Blue 199 using UV/H₂O₂ process. *J Hazard Mater* 2005;125(1): 96-101.
34. Çatalkaya EÇ, Şengül F. Application of Box–Wilson experimental design method for the photodegradation of bakery's yeast industry with UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe (II) process. *J Hazard Mater* 2006;128(2): 201-7.
35. Manousaki E, Psillakis E, Kalogerakis N, Mantzavinos D. Degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate in water by ultrasonic irradiation. *Water Res* 2004;38(17): 3751-9.
36. Kavitha V, Palanivelu K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere* 2004;55(9): 1235-43.
- Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta* 2006;69(2): 334-42.
18. Bremner DH, Di Carlo S, Chakinala AG, Cravotto G. Mineralisation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by acoustic or hydrodynamic cavitation in conjunction with the advanced Fenton process. *Ultrason sonochem* 2008;15(4): 416-9.
19. Fazlzadeh M, Rahmani A, Nasehinia HR, et al. Degradation of sulfathiazole antibiotics in aqueous solutions by using zero valent iron nanoparticles and hydrogen peroxide. *Koomesh* 2016: 350-6.
20. Valentine RL, Wang HA. Iron oxide surface catalyzed oxidation of quinoline by hydrogen peroxide. *J Environ Eng* 1998;124(1): 31-8.
21. Gholami M, Rahmani K, Rahmani A, et al. Oxidative degradation of clindamycin in aqueous solution using nanoscale zero-valent iron/H₂O₂/US. *Desalin Water Treat* 2016;57(30): 13878-86.
22. Molina R, Martínez F, Melero JA, et al. Mineralization of phenol by a heterogeneous ultrasound/Fe-SBA-15/H₂O₂ process: multivariate study by factorial design of experiments. *Appl Catal, B* 2006;66(3): 198-207.
23. Fang Z, Chen J, Qiu X, et al. Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles. *Desalination* 2011;268(1): 60-7.
24. Reichert J, McNeight S, Rudel H. Determination of hydrogen peroxide and some related peroxygen compounds. *Ind Eng Chemistry Anal Ed* 1939;11(4): 194-7.
25. Talinli I, Anderson G. Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test. *Water Res* 1992;26(1): 107-10.
26. Wu T, Englehardt JD. A new method for removal of hydrogen peroxide interference in the analysis of chemical oxygen demand. *Environ Sci Technol* 2012;46(4): 2291-8.

Amoxicillin Removal from Aqueous Solutions Using US / H₂O₂ / NZVI process

Hossein Vahidi¹, Salman Rahmani^{2*}

¹ Assistant Professor, Department of Environment, Institute of Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran

² M.S student, Department of Civil Engineering, Faculty of Civil Engineering, Sirjan University of Technology, Iran

* E-mail: s.rahmani3922@gmail.com

Received: 11 Nov 2017 ; Accepted: 3 Feb 2018

ABSTRACT

Background and Aim: High concentrations of antibiotics are now detected in aquatic environments, reducing their quality. These compounds generally have a high toxicity and low biodegradability, and some are reported to have mutagenic and/or carcinogenic characteristics. Conventional treatment systems have proven inadequate to effectively remove this type of organic compound, largely due to its complex molecular structure. Therefore, it is necessary to remove an effective method for the removal of these compounds is suggested. The purpose of this study was to apply zero-valent iron nanoparticles in the presence of hydrogen peroxide and the process of sonolysis in the removal of antibiotic amoxicillin from aquatic environments.

Materials and Methods: This research was carried out on a laboratory scale on a synthetic wastewater containing amoxicillin antibiotic that the effects of some parameters, such as ultrasound (35 and 130 kHz), contact time (30–150 min), concentration of hydrogen peroxide (0.5–3 %), concentrations of nZVI (0.06–0.2 g/L), pH (3–10), and concentration of AMX (45–100 mg/L) were investigated.

Results: Optimum removal conditions were pH = 3, H₂O₂ concentration= 1%, ultrasonic frequency= 130 kHz and nZVI concentration= 0.2 g/L. so that 97.3% of amoxicillin antibiotic after 150 min of reaction at pH=3, nZVI= 0.1 g/L, ultrasonic frequency= 130 kHz, H₂O₂ =1% and 45 mg/L concentration of AMX was removed.

Conclusion: The experiments showed the efficient removal of amoxicillin antibiotic in wastewater by Fenton's oxidation process. The efficiency of this method can also be considered in eliminating other antibiotics resistant to biological treatment.

Keywords: Amoxicillin antibiotic, Pharmaceutical compounds, Fenton-like process, Ultrasonic waves (US)