

# تجزیه آموکسی سیلین با استفاده از فرآیند الکتروفنتون گرافیت فلت اصلاح شده و نانو کاتالیست $Fe_3O_4$

معصومه رحمتی نیا<sup>۱</sup>، روشنک رضایی کلانتری<sup>۲\*</sup>، مهدی فرزاد کیا<sup>۳</sup>، مجید کرمانی<sup>۴</sup>

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

<sup>۲</sup> استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

<sup>۳</sup> مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

<sup>۴</sup> دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۳/۲۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۶/۲۸

## چکیده

سابقه و هدف: آموکسی سیلین پرمصرف ترین آنتی بیوتیکی است که به دلیل ایجاد مقاومت در باکتری ها مورد توجه خاصی قرار گرفته است. این ترکیب از مسیرهای مختلفی مانند دفع مستقیم فاضلاب و زائدات پزشکی، دامپزشکی و صنعت می تواند، وارد محیط های آبی شود. هدف از این مطالعه، حذف آموکسی سیلین به وسیله فرآیند الکتروفنتون با استفاده از گرافیت فلت اصلاح شده و نانو ذرات  $Fe_3O_4$  از محلول های آبی بود.

مواد و روش ها: نانو ذرات  $Fe_3O_4$  به وسیله روش هم ترسیبی شیمیایی سنتز شد. گرافیت فلت نیز به منظور اجتناب از هوادهی، اصلاح شد. مشخصات ساختاری و فیزیکی نانوکاتالیست و گرافیت فلت اصلاح شده با تکنیک های SEM، EDS و BET آنالیز شد. بعد از بهینه سازی دو متغیر pH و زمان، پارامتر های شدت جریان، غلظت آموکسی سیلین، دوز کاتالیست و فاصله بین الکترودها با استفاده از نرم افزار Design Expert 7 طراحی و با استفاده از روش سطح پاسخ بهینه سازی گردید.

یافته ها: اصلاح گرافیت فلت منجر به افزایش سطح موثر آن از ۰/۸۹ به ۱/۹۲  $m^2/g$  شد. حداکثر میزان حذف آموکسی سیلین (۹۷/۱۱ درصد)، در  $pH=3$ ، زمان ۶۰ دقیقه، شدت جریان ۱۸۰ mA، غلظت آموکسی سیلین ۲۰ mg/L، غلظت کاتالیست ۱ g/L و فاصله بین الکترودها ۲ cm به دست آمد.

استنتاج: نتایج این مطالعه نشان داد، فرایند الکتروفنتون با نانو ذرات  $Fe_3O_4$  و گرافیت اصلاح شده، بدون هوادهی خارجی یک فرایند مؤثر در حذف آموکسی سیلین است.

کلمات کلیدی: آموکسی سیلین، الکتروفنتون، محلول های آبی، گرافیت اصلاح شده،  $Fe_3O_4$

## مقدمه

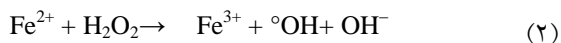
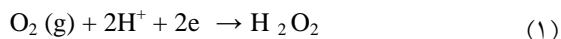
در جهان امروز با توسعه روزافزون صنایع توجهی به پیامدهای زیست محیطی آنها نمی شود و تنها بعد اقتصادی آنها مدنظر است. به موازات آن معضلاتی نظیر تولید فاضلابها و پسماندها، ایجاد آلودگی هوا، خاک و ... از جمله مواردی است که انسان همواره با آن مواجه بوده است.<sup>۱</sup> امروزه از بین آلاینده های متنوع آبی در سرتاسر دنیا داروها به عنوان آلاینده های بالقوه منابع آبی شناخته می شوند و با قرار گرفتن در دسته آلاینده های نوظهور باعث ایجاد نگرانی هایی شده اند.<sup>۲-۵</sup>

اگرچه باقیمانده آنتی بیوتیک ها در طبیعت در مقادیر کم وجود دارد، اما به علت مصرف بسیار زیاد در پزشکی و دامپزشکی جایگاه مهمی در آلودگی محیط زیست دارند و به مرور زمان ممکن است باعث ایجاد مقاومت در جمعیت های باکتریایی شده و آنتی بیوتیک ها را در درمان بیماری های مختلف بی اثر سازند.<sup>۶ و ۷</sup> بیش از ۶۵ درصد از آنتی بیوتیک های مصرفی در جهان مربوط به آنتی بیوتیک های گروه  $\beta$ -لاکتام می باشد که آموکسی سیلین نیز متعلق به همین دسته است.<sup>۸</sup> آموکسی سیلین آنتی بیوتیک وسیع الطیف  $\beta$ -لاکتام (فرمول شیمیایی:  $C_{16}H_{19}N_3O_5S_3$ ) با وزن مولکولی ۳۶۵/۴۱ گرم بر مول متعلق به گروه پنی سیلین ها می باشد که در پزشکی و دامپزشکی برای درمان عفونت های باکتریایی معده ای - روده ای و سیستماتیک استفاده می شود.<sup>۹</sup> آنتی بیوتیک های این گروه در آب های سطحی ۴۸ نانوگرم در لیتر و غلظت آموکسی سیلین در فاضلاب های بیمارستانی در محدوده بین ۲۸ تا ۸۲/۷ میلی گرم در لیتر گزارش شده است.<sup>۱۰</sup> جهت حذف آنتی بیوتیک ها از منابع آبی از فرایندهای متعددی استفاده شده اند که از آن جمله می توان به فرایندهای تبادل یون<sup>۱۱</sup>، جذب با کربن فعال<sup>۱۲</sup>، فرایندهای غشایی مثل اسمز معکوس و

نانوفیلتراسیون<sup>۱۳ و ۱۴</sup> و فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته از قبیل فتون و فوتوفنتون<sup>۱۵</sup>، الکتروشیمیایی<sup>۱۶</sup>، ازن زنی و تابش الکترونی اشاره کرد.<sup>۱۷</sup> برای حذف آنتی بیوتیک ها تصفیه بیولوژیکی چندان مؤثر نمی باشد، زیرا آنتی بیوتیک ها باعث حذف میکروارگانیسم های مؤثر در تصفیه می گردد. مطالعات انجام شده نیز نشان می دهد اغلب این آنتی بیوتیک ها غیرقابل تجزیه بیولوژیکی بوده و بدون تغییر و دست نخورده از تصفیه خانه های فاضلاب خارج می شوند.<sup>۱۸</sup> امروزه از بین فرایندهای حذف آنتی بیوتیک ها فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته برای تصفیه این گونه فاضلابها بیشتر استفاده می شود، زیرا این روشها آلاینده های دارویی را کاملاً حذف می کنند.<sup>۱۸</sup> فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مجموعه گسترده ای از فرایندهای اکسیداسیون شیمیایی بوده که با استفاده از گونه های رادیکال گذار همچون رادیکال های آزاد هیدروکسیل ( $OH^\circ$ )، پرسولفات و غیره باعث تجزیه انواع آلاینده ها می شود. این رادیکالها در فرآیند AOPs دارای ویژگی واکنش پذیری بالا و حالت غیرانتخابی بوده و باعث تجزیه آلاینده ها (R) به مواد واسطه با وزن مولکولی پایین یا معدنی سازی آنها می شود.<sup>۱۹ و ۲۰</sup> یکی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، فرآیند فتون می باشد که در تصفیه محلول های آبی آلوده به مواد آلی مقاوم یک روش مؤثر می باشد.<sup>۲۰</sup> واکنشگر فتون در مقایسه با فرایند الکتروفنتون دارای محدودیت هایی از قبیل حلالیت کم  $H_2O_2$ ، استفاده از مقادیر زیادی معرف شیمیایی، مصرف سریع یون های فروس و تولد لجن هیدروکسیدفریک می باشد، که خود مستلزم هزینه و فرایند اضافی برای جداسازی و دفع لجن، واکنش های مزاحم و راندمان معدنی سازی متوسط است.<sup>۲۱-۲۳</sup> به منظور غالب شدن بر این محدودیت ها، اصلاحات مختلفی مطرح شده است که یک نمونه ساده آن استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته الکتروشیمیایی (EAOPs) و از

میان آن‌ها فرآیند الکترو-فتون می‌باشد.<sup>۲۴</sup>

مکانیسم واکنش‌هایی که در فرایند الکتروفنتون رخ می‌دهد به صورت زیر می‌باشد:<sup>۲۵</sup>



پراکسید هیدروژن طبق واکنش ۱ از طریق کاهش دو الکترون اکسیژن روی کاتدی از جنس کربن به دست می‌آید و رادیکال هیدروکسیل از طریق واکنش فتون بر اساس رابطه ۲ تولید می‌شود.  $\text{Fe}^{2+}$  نیز از کاهش  $\text{Fe}^{3+}$  در سطح کاتد دوباره بازسازی می‌شود.<sup>۲۵</sup> به طور کلی از مزایای این فرآیند می‌توان به تجزیه بالای مواد آلاینده با حداکثر مدیریت منابع انرژی، کنترل آسان بر روی فرآیند الکتروشیمیایی، دقت بالا و همچنین اندازه کوچک راکتور، مساحت کم زمین مورد نیاز و سهولت اجرا اشاره کرد.<sup>۲۶</sup> و <sup>۲۷</sup> Panizza و همکاران در سال ۲۰۱۴ عملکرد فرآیند الکتروفنتون با آندهای پلاتین و BDD و کاتد گرافیت فلت را در معدنی سازی کامل آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین در محیط‌های آبی را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج این تحقیق نشان داد که معدنی سازی با BDD در مقایسه با پلاتین سریع‌تر صورت می‌گیرد.<sup>۲۸</sup> Ozcan و همکاران در سال ۲۰۱۶ با استفاده از فرایند الکتروفنتون به بررسی معدنی سازی و کینتیک تجزیه آنتی‌بیوتیک نورفلوکساسین پرداختند. نتایج این تحقیق راندمان معدنی سازی بالایی (۹۷٪) را طی مدت زمان ۵ ساعت نشان داد.<sup>۲۹</sup> Yahya و همکاران در سال ۲۰۱۴ به بررسی تجزیه سیپروفلوکساسین با استفاده از فرایند الکتروفنتون پرداختند. نتایج نشان‌دهنده راندمان قابل توجه بالای ۹۴ درصد طی مدت زمان ۶ ساعت بود.<sup>۳۰</sup> از جمله معایب فرایندهای معمول الکتروفنتون نیاز به هوادهی است تا اکسیژن مورد نیاز در کاتد را برای تولید بیشتر  $\text{H}_2\text{O}_2$  فراهم گردد، با این وجود راندمان بهره‌وری از اکسیژن در این فرایندها بسیار پایین بوده و حتی کمتر از ۰/۱ درصد است.<sup>۳۱</sup> بنابراین در این تحقیق به منظور

حذف آموکسی سیلین از محلول‌های آبی، از یک فرآیند الکتروفنتون هزینه-اثربخش استفاده شده است. از نوآوری‌های این روش نسبت به فرایندهای معمول الکتروفنتون تولید بیشتر پراکسید هیدروژن بدون هوادهی است، بوی این منظور از گرافیت فلت اصلاح شده (با استفاده از کربن بلک و پلی‌تترافلوئورواتیلن) به عنوان کاتد استفاده شده است. اصلاح کاتد با افزایش آب‌گریزی آن باعث تسهیل توزیع اکسیژن در سطح شده و علاوه بر آن محل‌های مؤثر برای واکنش‌های الکتروشیمیایی را افزایش می‌دهد.<sup>۳۲</sup> از دیگر مزایای فرایند الکتروفنتون مورد مطالعه، استفاده از نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  به جای ترکیبات معمول آهن به عنوان یک کاتالیزور مناسب می‌باشد که مزایای از قبیل امکان تولید بیشتر پراکسید هیدروژن، پایداری بیشتر و قابلیت استفاده مجدد را دارد. نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  دارای خاصیت پارامغناطیسی فوق‌العاده‌ای می‌باشند و به آسانی، با اعمال یک جریان مغناطیسی کم از محلول جدا می‌شوند.<sup>۳۳</sup> متغیرهای مورد بررسی در این تحقیق شامل شدت جریان الکتریکی، دوز کاتالیست، زمان تماس، pH، غلظت آموکسی سیلین و فاصله بین الکترودها است. هدف از این مطالعه، ارزیابی فرآیند الکتروفنتون با گرافیت فلت اصلاح شده و نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  در حذف آموکسی سیلین از محیط‌های آبی است.

## مواد و روش‌ها

مطالعه حاضر یک مطالعه تجربی - آزمایشگاهی بوده که در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران انجام گرفت. به منظور مطالعه فرآیند الکتروفنتون از یک سل استوانه‌ای به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر استفاده شد. الکترود آند پلاتین (۱ × ۲ cm) در مرکز سل به وسیله الکترود کاتد (۹ × ۹ cm) احاطه شده است. برای تأمین جریان الکتریکی از منبع تغذیه جریان مستقیم (DC POWER) استفاده شد، که هر دو الکترود توسط سرهم‌های رابط به منبع جریان برق متصل شدند. گرافیت فلت با ضخامت ۳/۲ میلی‌متر)

محلول کربنی غوطه‌ور گردیده و سپس به ترتیب در اون به مدت ۲۴ ساعت و به مدت یک ساعت در کوره در دمای ۳۶۰ درجه سلسیوس جهت خشک شدن گذاشته شد.<sup>۳۲</sup>

### آزمایش‌های الکتروفنتون

ابتدا محلول  $mg/L$  ۱۰۰۰ از آلاینده موردبررسی به وسیله حل کردن مقدار مناسبی از آموکسی سیلین ( $C_{16}H_{19}N_3O_5S$ ) خالص خریداری شده از سیگما آلدردیج در آب دی یونیزه تهیه شد. در این مطالعه ابتدا برای بررسی تأثیر، pH اولیه و زمان با ثابت نگه داشتن دیگر فاکتورها آزمایش‌های الکتروفنتون در شرایط غلظت اولیه آموکسی سیلین ۷۰ میلی‌گرم بر لیتر، شدت جریان ۱۸۰ میلی‌آمپر، دوز کاتالیست ۰/۶ گرم بر لیتر و فاصله بین الکترودها ۲ سانتی‌متر انجام گردید. پس از تعیین pH و زمان بهینه، برای تعیین تأثیر فاکتورهای دوز نانوذره، شدت جریان، غلظت اولیه آموکسی سیلین و فاصله بین

الکترودها بر روی حذف آموکسی سیلین، طراحی آزمایش‌ها با روش Box- Behnken توسط نرم‌افزار Design Expert انجام گردید (جدول ۱). سدیم سولفات ( $Na_2SO_4$ ) ۰/۰۵ مولار به‌عنوان الکترولیت حامی در فرآیند الکتروفنتون مورد استفاده قرار گرفت.<sup>۲۹</sup> پس از قرار دادن الکترودهای موردنظر در راکتور جهت اعمال شدت جریان موردنظر هر آزمایش، از طریق سرهم‌های رابط، الکتروود آند به قطب مثبت منبع تغذیه و الکتروود کاتد به قطب منفی آن متصل گردید. آزمایش‌ها برحسب فاکتورهای تعریف شده در جدول ۱ انجام شده و پس از اتمام زمان هر آزمایش، نمونه‌های موردنظر به‌وسیله فیلتری از جنس پلی تترافلورواتیلن (۰/۴۵ میکرومتر) صاف شده و جهت آنالیز توسط دستگاه HPLC در طول موج ۲۳۵ nm خوانده شد. در این مطالعه همچنین تمامی آزمایش‌ها ۳ بار تکرار بود.

در همه آزمایش‌ها pH محلول قبل و بعد از انجام فرایند الکتروفنتون به صورت  $pH_{in}$  و  $pH_{out}$  به‌وسیله دستگاه pH متر ثبت گردید. مقدار آموکسی سیلین تجزیه شده توسط رابطه زیر محاسبه گردید:

مقدار کربن ۰/۹۹٪، مقدار خاکستر کمتر از ۰/۲ و دانسیته ۰/۰۸ گرم بر مترمکعب) به‌عنوان الکتروود کاتد مورد استفاده قرار گرفت. اصلاح الکتروود کاتد و همچنین سنتز نانو ذرات مگنتیک در این مطالعه جهت افزایش میزان تولید  $H_2O_2$  (از طریق کاهش بیشتر  $O_2$  روی سطح کاتد) و جداسازی آسان کاتالیست بدون ایجاد آلودگی ثانویه و آزادسازی آهن انجام گردید.<sup>۳۴</sup>

### سنتز نانو ذرات مگنتیک ( $Fe_3O_4$ )

در این مطالعه نانو ذرات مگنتیک به وسیله روش هم ترسیبی شیمیایی سنتز شد. ابتدا مقدار ۱۱ گرم از ترکیب  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  با ۴ گرم از ترکیب  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  در ۵۰ میلی‌لیتر اسیدکلریدریک ۰/۵ نرمال حل شد. به‌طور هم زمان ۵۰۰ میلی‌لیتر محلول ۱/۵ مولار هیدروکسید سدیم در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به‌صورت قطره‌ای تحت جریان نیتروژن اضافه گردید. بعد از گذشت ۶۰ دقیقه، نانو ذرات سنتز شده به‌وسیله مگنت جداسازی شده و چندین بار با آب مقطر تا رسیدن به pH خنثی شستشو داده شده و سپس تحت شرایط خلأ خشک گردید.<sup>۳۴</sup> بعد از تهیه نانو ذرات، مشخصات فیزیکی و ساختاری این نانو ذرات با استفاده از روش‌های استاندارد میکروسکوپ الکترونی SEM-EDS مشخص گردید.

### اصلاح الکتروود کاتد گرافیتی

گرافیت فلت به ترتیب با استن و آب دیونیزه به مدت نیم ساعت شستشو داده شده و سپس در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت در اون خشک گردید. سپس مقدار مناسبی از کربن بلک (۱/۲ گرم)، پلی تترافلورواتیلن و اتیلن (۶ گرم)، آب مقطر (۵۰ میلی‌لیتر) و n- بوتانول (۳ درصد) توسط همزن با یکدیگر مخلوط شدند. این جوهر کربنی به جهت دسترسی شدن مناسب به مدت نیم ساعت در حمام اولتراسونیک گذاشته شد. در نهایت، گرافیت فلت خشک شده در

می‌دهد. طبق این شکل بیشترین درصد این ترکیبات را نانو ذرات مگنتیک  $Fe_3O_4$  ( $< 48\%$ ) تشکیل داده است. شکل ۲ تصویر SEM گرافیت فلت قبل و بعد از اصلاح نشان می‌دهد. طبق این شکل سطح BET و حجم منافذ گرافیت فلت به ترتیب از  $0.82 \text{ m}^2/\text{g}$ ،  $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ ، به  $1.92 \text{ m}^2/\text{g}$ ،  $0.36 \text{ cm}^3/\text{g}$  بعد از فرآیند اصلاح افزایش یافته است. تأثیر فرآیند اصلاح روی میزان تولید  $H_2O_2$  توسط گرافیت فلت (الکترو کاتد) در نمودار ۱ نشان داد که میزان  $H_2O_2$  تولیدی در شرایط  $pH=3$ ، شدت جریان  $300 \text{ mA}$  و زمان واکنش  $90$  دقیقه،  $38 \text{ mg/L}$  بود که بعد از اصلاح گرافیت فلت به  $197/6$  افزایش یافت. نمودار ۲ تأثیر  $pH$  در زمان واکنش‌ها ی مختلف در حذف آموکسی سیلین به‌وسیله فرآیند الکتروفتون را نشان می‌دهد. طبق این نمودار با کاهش  $pH$  و افزایش زمان واکنش میزان حذف آموکسی سیلین افزایش می‌یابد. از آنجایی که تفاوت زمان‌های  $60$  و  $90$  دقیقه چشمگیر نبود از زمان تماس  $60$  دقیقه برای بهینه‌سازی سایر متغیرها در نرم‌افزار Design Expert استفاده گردید.

$$X = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

در این معادله  $X$  میزان تجزیه،  $C_0$  و  $C_t$  به ترتیب غلظت اولیه و نهایی آموکسی سیلین ( $\text{mg/L}$ ) می‌باشد.

## آنالیز نمونه‌ها

جهت سنجش غلظت آموکسی سیلین از یک دستگاه HPLC (CE4200-cecil, England) مجهز به ستون C18 ( $200 \text{ mm} \times 4/6 \text{ mm} \times 5 \mu\text{m}$ ) استفاده گردید. دکتور مورد استفاده در این مطالعه از نوع UV-visible، در طول موج  $235 \text{ nm}$  جهت شناسایی پیک آموکسی سیلین مورد استفاده قرار گرفت. فاز متحرک A و B به ترتیب آب مقطر و متانول بود. دبی دستگاه  $1 \text{ mL/min}$  و حجم تزریق نمونه  $20 \mu\text{L}$  بود. غلظت  $H_2O_2$  تولیدی در فرآیند الکتروفتون به وسیله روش یدومتری و با استفاده از ماده پتاسیم یدید تعیین گردید.<sup>۳۵</sup>

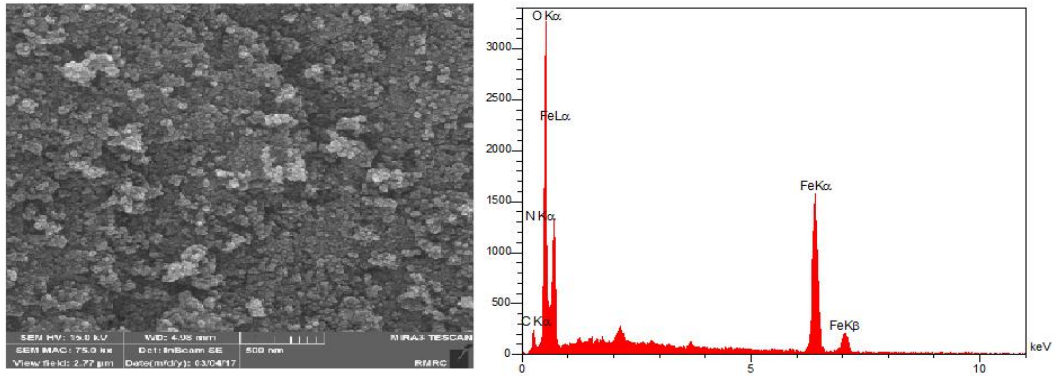
## تلفته‌ها

شکل ۱ تصویر SEM-EDS نانو ذرات مگنتیک را نشان

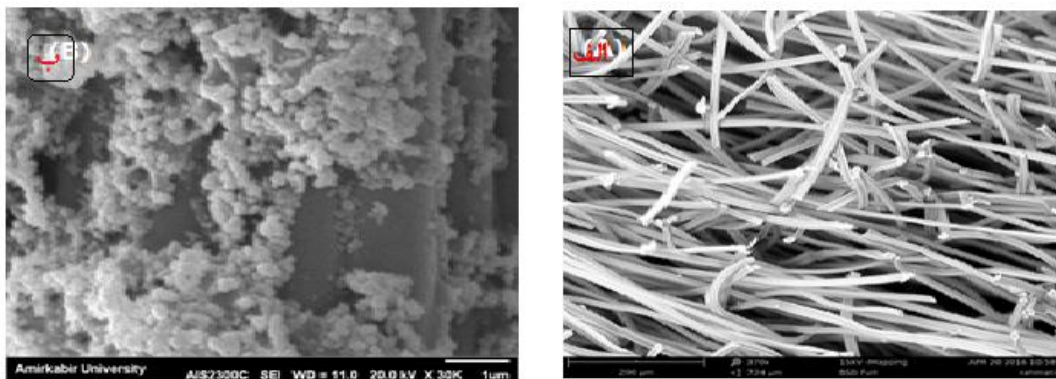
جدول ۱: فاکتورها و سطوح مربوط به آزمایش حذف آموکسی سیلین

فاکتورها	اسم متغیرها	سطح پایین	متوسط	سطح بالا
A	غلظت اولیه دارو ( $\text{mg/L}$ )	۲۰	۷۰	۱۲۰
B	دوز کاتالیست ( $\text{g/L}$ )	۰/۲	۰/۶	۱
C	دانسته جریان ( $\text{mA}$ )	۶۰	۱۸۰	۳۰۰
D	فاصله بین الکترودها ( $\text{cm}$ )	۱	۲	۳

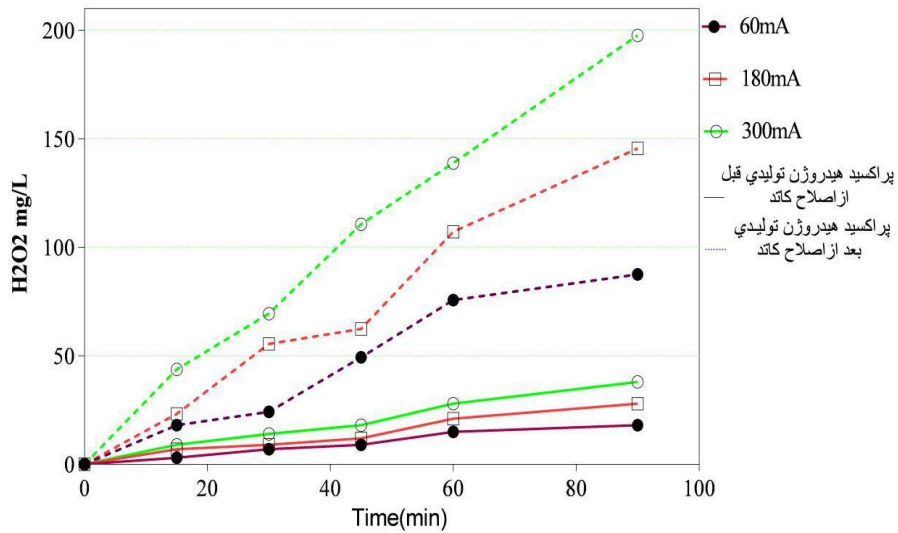
تجزیه آموکسی سیلین با استفاده از فرآیند الکتروفنتون گرافیت فلت اصلاح شده و نانو کاتالیست  $Fe_3O_4$



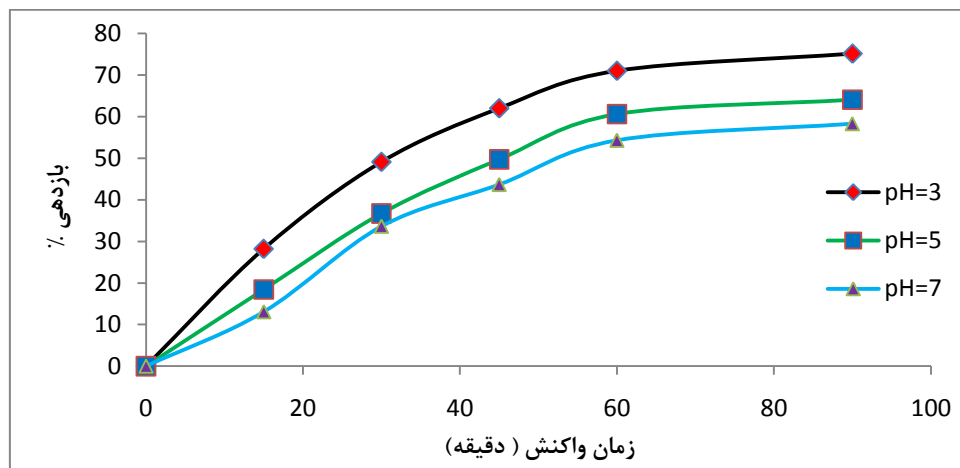
شکل ۱: عکس SEM-EDS نانو ذرات مغنتیک سنتز شده



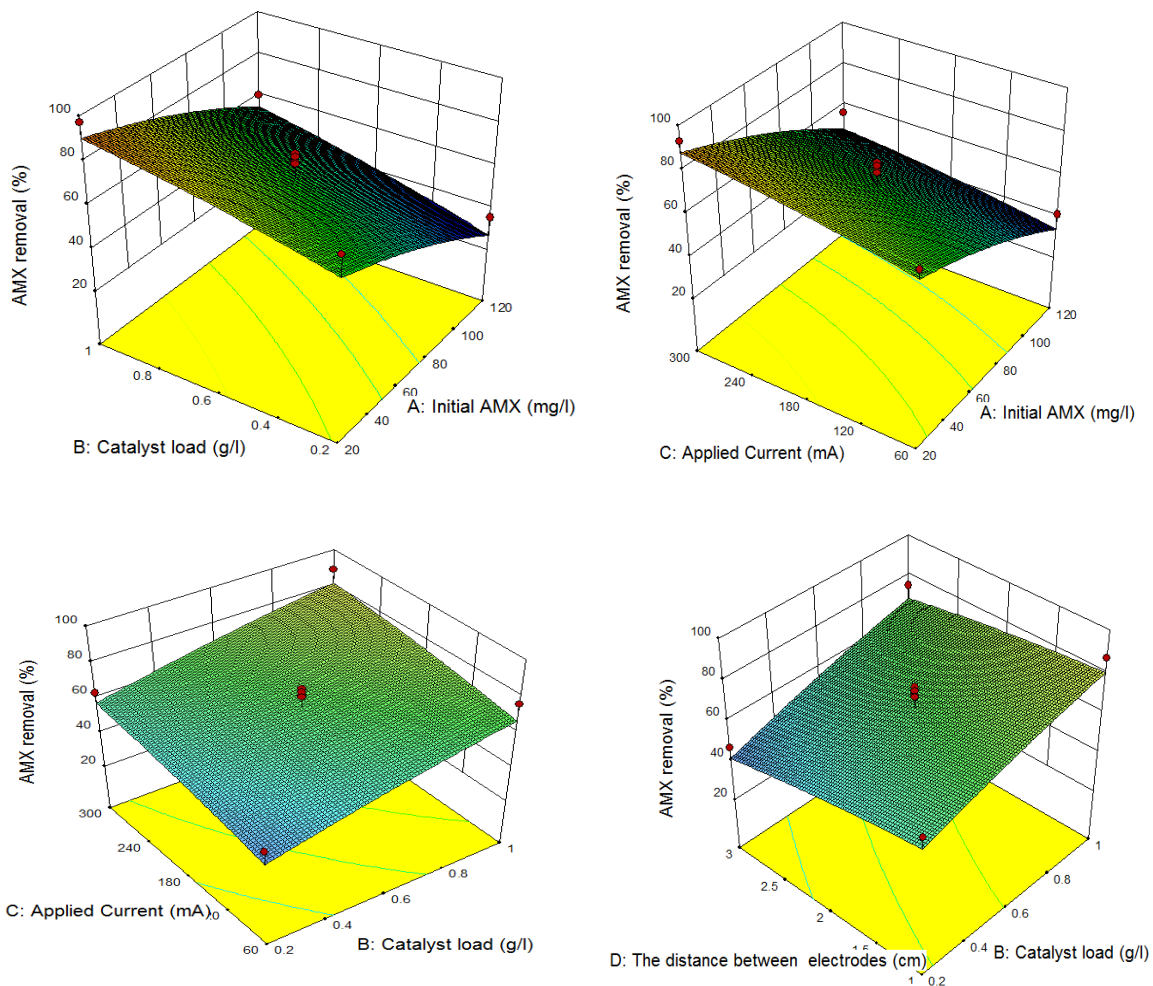
شکل ۲: عکس SEM گرافیت فلت قبل (الف) و بعد از اصلاح (ب)



نمودار ۱: میزان تولید  $H_2O_2$  قبل و بعد از اصلاح گرافیت فلت



نمودار ۲: تأثیر pH در زمان‌های مختلف واکنش بر روی حذف آموکسی سیلین



نمودار ۳: تأثیر فاکتورهای مختلف در حذف آموکسی سیلین به وسیله فرآیند الکتروفتون

توسط فرآیند الکتروفنتون افزایش یافت. علاوه بر این جدول ۳ نشان می‌دهد که چهار فاکتور مؤثر در حذف آموکسی سیلین دارای اثر قابل توجهی هستند، که در این بین بیشترین اثر را غلظت اولیه آموکسی سیلین با سه م.  $59/5$  (F=705/54) در حذف آن توسط الکتروفنتون دارد.

طبق نتایج جدول ۲ بیشترین حذف آموکسی سیلین طی فرآیند الکتروفنتون (97/11 درصد) در غلظت اولیه آموکسی سیلین 20 mg/L، غلظت کاتالیست 1 mg/L، شدت جریان 1 mA، فاصله بین الکترودها 2 cm اتفاق افتاد. نمودار ۳ تداخل اثر متغیرهای مختلف را بر میزان حذف آموکسی سیلین نشان می‌دهد. طبق این نمودار با کاهش غلظت آموکسی سیلین، افزایش غلظت کاتالیست ( $Fe_3O_4$ )، افزایش شدت جریان و کاهش فاصله بین الکترودها میزان حذف آموکسی سیلین

**جدول ۲:** حذف آموکسی سیلین توسط الکتروفنتون در شرایط مختلف

آزمایش	غلظت دارو (mg/l)	غلظت کاتالیست (g/l)	شدت جریان (mA)	فاصله بین الکترودها (cm)	بازدهی (%)
۱	۱۲۰	۰/۶	۱۸۰	۱	۵۵/۴۸
۲	۱۲۰	۰/۶	۶۰	۲	۴۱/۳۲
۳	۷۰	۰/۲	۱۸۰	۱	۶۴/۲۳
۴	۱۲۰	۰/۶	۳۰۰	۲	۵۶/۳۶
۵	۲۰	۰/۶	۱۸۰	۱	۹۱/۲۱
۶	۷۰	۱	۳۰۰	۲	۸۹/۲۱
۷	۷۰	۱	۱۸۰	۱	۸۷/۱۵
۸	۷۰	۰/۶	۶۰	۳	۵۳/۹۴
۹	۲۰	۱	۱۸۰	۲	۹۷/۱۱
۱۰	۲۰	۰/۶	۱۸۰	۳	۸۶/۱۱
۱۱	۷۰	۰/۶	۳۰۰	۱	۸۷/۲۱
۱۲	۷۰	۰/۲	۶۰	۲	۴۹/۵۴
۱۳	۱۲۰	۱	۱۸۰	۲	۶۰/۲۹
۱۴	۷۰	۱	۶۰	۲	۷۶/۲
۱۵	۱۲۰	۰/۲	۱۸۰	۲	۳۵/۷۲
۱۶	۷۰	۰/۶	۱۸۰	۲	۷۳/۳۲
۱۸	۷۰	۰/۶	۱۸۰	۲	۷۰/۶
۱۸	۱۲۰	۰/۶	۱۸۰	۳	۴۰/۱۷
۱۹	۷۰	۰/۶	۶۰	۱	۷۰/۶۹
۲۰	۷۰	۰/۲	۱۸۰	۳	۴۷/۱۳
۲۱	۲۰	۰/۶	۳۰۰	۲	۹۳
۲۲	۲۰	۰/۲	۱۸۰	۲	۷۹/۳۴

معصومه رحمتی‌نیا و همکاران

۷۶/۰۶	۲	۶۰	۰/۶	۲۰	۲۳
۷۵/۱۸	۳	۱۸۰	۱	۷۰	۲۴
۶۳/۴۵	۲	۳۰۰	۰/۲	۷۰	۲۵
۷۰/۳۸	۲	۱۸۰	۰/۶	۷۰	۲۶
۷۱/۲۸	۲	۱۸۰	۰/۶	۷۰	۲۷
۷۵/۱۸	۲	۱۸۰	۰/۶	۷۰	۲۸
۶۹/۰۸	۳	۳۰۰	۰/۶	۷۰	۲۹

**بحث**

بیش از ۴۸٪) تشکیل می‌دهد. این نتایج با یافته‌های مطالعات Shen و همکاران که بر روی تهیه  $Fe_3O_4$  از طریق روش هم ترسیبی شیمیایی انجام داده‌اند، مطابقت می‌کند<sup>۳۶،۳۷</sup>.

آنالیز SEM-EDS در مورد نانو ذرات مگنتیک نشان می‌دهد که تهیه  $Fe_3O_4$  به روش هم ترسیبی شیمیایی به طور مؤثری انجام شده و بیشترین درصد ترکیبات را نانو ذرات  $Fe_3O_4$  )

**جدول ۳:** آنالیز واریانس برای مدل درجه دو حذف آموکسی سیلین توسط فرآیند الکتروفتون

Contribution %	Prob>F	F value	Mean squares	DF	Sum of squares	فاکتور - برهمکنش
۱۰۰	<۰/۰۰۰۱	۸۵/۵۰	۵۵۰/۵۴	۱۴	۷۷۰۷/۵۴	مدل
۵۹/۵۰	<۰/۰۰۰۱	۷۰۵/۵۴	۴۵۴۳/۱۳	۱	۴۵۴۳/۱۳	A: غلظت اولیه دارو (mg/L)
۲۳/۱۸	<۰/۰۰۰۱	۲۷۴/۸۴	۱۷۶۹/۷۷	۱	۱۷۶۹/۷۷	B: غلظت کاتالیست (g/L)
۸/۹۵	<۰/۰۰۰۱	۱۰۳/۱۳	۶۸۳/۴۳	۱	۶۸۳/۴۳	C: شدت جریان (mA)
۷/۷۷	<۰/۰۰۰۱	۹۲/۱۰	۵۹۳/۰۵	۱	۵۹۳/۰۵	D: فاصله بین الکترودها (cm)
۰/۰۰۱	۰/۲۰۱۶	۱/۸۰	۱۱/۵۶	۱	۱۱/۵۶	AB
۰/۰۰۰۱	۰/۷۱۳۷	۰/۱۴	۰/۹۰	۱	۰/۹۰	AC
۰/۰۰۳	۰/۰۶۳۹	۴/۰۵	۲۶/۰۶	۱	۲۶/۰۶	AD
۰	۰/۸۶۱۸	۰/۰۳۱	۰/۲	۱	۰/۲	BC
۰/۰۰۰۸	۰/۳۲۹۳	۱/۰۲	۶/۵۸	۱	۶/۵۸	BD
۰	۰/۷۸۹۷	۰/۰۷۴	۰/۴۸	۱	۰/۴۸	CD
۰/۰۰۸	۰/۰۰۷۶	۹/۷۱	۶۲/۴۹	۱	۶۲/۴۹	A <sup>2</sup>
			۶/۴۴	۱۴	۹۰/۱۵	Residuals
	۰/۳۱۲۳	۱/۷۴	۷/۳۳	۱۰	۷۳/۳۱	Lack of fit
			۴/۲۱	۴	۱۶/۸۴	Pure Error
				۲۸	۷۷۹۷/۶۹	core total
					۰/۹۸۸۴	R-squared
					۰/۹۷۶۹	Adj R-squared
					۰/۹۴۲۵	Pred R-squared
					۳۴/۶۳۲	Adequate precision

طبق نتایج حاصل از شکل ۲ قبل از اصلاح، گرافیت فلت دارای شکل منظم با اندازه‌های یکنواخت بوده، درحالی که بعد از اصلاح ذرات به هم پیوسته روی فیبرهای گرافیت فلت مشاهده شده که به طور کلی تغییر خصوصیات سطح کاتد را نشان می‌دهد. علاوه بر این اصلاح کاتد به ترتیب باعث افزایش ۲ و ۱۲ برابری سطح ویژه و حجم منافذ شده است. همچنین نتایج حاصل از میزان  $H_2O_2$  تولیدی قبل و بعد از اصلاح گرافیت فلت در نمودار ۱ نشان می‌دهد که با افزایش زمان واکنش و شدت جریان میزان تولید  $H_2O_2$  بعد از اصلاح به بیش از ۵ برابر نسبت به گرافیت فلت اصلاح نشده می‌رسد. این افزایش  $H_2O_2$  تولیدی در فرآیند الکتروفنتون به دلیل اصلاح گرافیت فلت با پلی تترافلورواتیلن و کربن بلک می‌باشد. Yu و همکاران با بررسی اصلاح گرافیت فلت با ماده پلی تترافلورواتیلن جهت افزایش تولید الکتروشیمیایی  $H_2O_2$  به این نتیجه رسیدند که حضور این ماده باعث افزایش ساحت‌های مؤثر برای انجام واکنش الکتروشیمیایی می‌شود.<sup>۳۲</sup> Zhou و همکاران نیز با بررسی روش الکتروفنتون در حذف رنگ متیل رد نشان دادند که کربن بلک به دلیل فعالیت کاتالیتیکی، احیاء اکسیژن را افزایش داده و این باعث تولید بیشتر  $H_2O_2$  می‌شود.<sup>۳۸</sup>

در مطالعه تجزیه آموکسی سیلین، تأثیر pH بر روی کنترل تغییرات آهن و میزان اکسیدان‌های تولیدی همچون  $H_2O_2$  و رادیکال  $OH^\cdot$  یک عامل مهم می‌باشد. نتایج حاصل از نمودار ۱ نشان می‌دهد که بازدهی تجزیه آموکسی سیلین به طور قابل توجهی با افزایش pH محلول و کاهش زمان تماس کاهش می‌یابد، به طوری که بالاترین نرخ تجزیه در حالت اسیدی و زمان تماس ۹۰ دقیقه اتفاق می‌افتد. از آنجایی که تفاوت زمان‌های ۶۰ و ۹۰ دقیقه بسیار چشمگیر نبود از زمان تماس ۶۰ دقیقه برای بهینه‌سازی سایر متغیرها استفاده شد. کاهش بازدهی تجزیه آموکسی سیلین با افزایش pH به دلیل مهار روند همگن فنتون به همراه کاهش غلظت  $H_2O_2$  و غلظت آهن محلول مربوط می‌باشد. علاوه بر این، کاهش مقدار رادیکال

هیدروکسیل کاتالیز شده روی سطح  $Fe_3O_4$  و تجزیه خود به خودی  $H_2O_2$  می‌تواند یکی دیگر از فاکتورهای احتمالی در کاهش حذف آموکسی سیلین در pH بالا باشد.<sup>۳۹</sup> افزایش میزان تجزیه آموکسی سیلین در pH اسیدی را می‌توان به افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل و  $H_2O_2$  در فرآیند الکتروفنتون مرتبط دانست. He و همکاران با مطالعه نانو ذرات مگنتیک  $Fe_3O_4$  به عنوان کاتالیست در فرآیند الکتروفنتون در تجزیه رنگ راکتیو بلو ۱۹ به این نتیجه رسیدند که بیشترین میزان معدنی سازی رنگ در pH برابر ۳ اتفاق می‌افتد.<sup>۴۰</sup>

جدول ۳ نشان می‌دهد که بیشترین حذف آموکسی سیلین (۹۷/۱۱ درصد) توسط فرآیند الکتروفنتون در شرایط شدت جریان ۱۸۰ mA، غلظت اولیه آموکسی سیلین ۲۰ mg/L، غلظت کاتالیست ۱ g/L و فاصله بین الکترود ۲ cm اتفاق می‌افتد که با یافته‌های George و همکاران مطابقت می‌کند.<sup>۴۱</sup> همان طور که در جدول ۳ نشان داده شده، ارتباط آماری معنی‌دار بین پارامترها به وسیله مقایسه میانگین مربع در برابر خطای آزمایش انجام شد. در این مورد ۵ فاکتور دارای  $Prob > F$  کمتر از ۰/۰۵ می‌باشند، که بیانگر ارتباط معناداری این متغیرها در سطح اطمینان ۹۵٪ می‌باشد. مقدار F حاصل در جدول ۳ نشان داد که غلظت اولیه آموکسی سیلین تأثیر قابل توجهی در فرآیند الکتروفنتون دارد. از طرفی فاصله بین الکترودها و برهمکنش بین فاکتورها به دلیل داشتن F پایین دارای اثر کم در فرآیند الکتروفنتون می‌باشند. همان طور که انتظار می‌رود، غلظت اولیه آموکسی سیلین (۵۹/۵٪) به طور عمده در فرآیند حذف آموکسی سیلین توسط الکتروفنتون مؤثر بوده و به عنوان یکی از پارامترهای مهم برای تعیین ظرفیت تجزیه آموکسی سیلین از محلول‌های آبی باشد. همان گونه که در نمودار ۳ نیز مشاهده می‌شود با افزایش غلظت آموکسی سیلین از ۲۰ تا ۱۲۰ میلی گرم بر لیتر، کارایی حذف کاهش یافته است. کاهش بازده حذف با افزایش غلظت آموکسی سیلین را می‌توان این گونه تفسیر نمود که در شرایطی که همه پارامترها از قبیل زمان واکنش، pH، غلظت  $H_2O_2$

استفاده کرده‌اند نتایج مشابهی گزارش کرده‌اند، بدین صورت که با افزایش غلظت کاتالیست  $Fe_3O_4$ ، بازده حذف کاتکول نیز افزایش می‌یابد.<sup>۴۵</sup> در مطالعه Zha و همکاران نیز از فرایند فنتون برای حذف آموکسی سیلین استفاده شد و با افزایش غلظت کاتالیست آهن صفر ظرفیتی، راندمان حذف افزایش یافته است. که علت آن را افزایش محل های فعال و تجزیه بیشتر  $H_2O_2$  و بنابراین افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل معرفی کرده‌اند.<sup>۴۶</sup>

فاکتورهای حائز اهمیت دیگر در فرآیند الکتروفنتون فاصله بین الکترودها است. همان طور که در نمودار ۳ نشان داده شده است با افزایش فاصله راندمان حذف آموکسی سیلین کاهش یافته است که علت این امر کاهش تولید  $H_2O_2$  در فاصله‌های بیشتر می‌باشد.<sup>۴۷</sup> به طور کلی افزایش فاصله بین الکترودها در شدت جریان ثابت، ولتاژ اولیه را به دلیل افزایش مقاومت بین الکترودها افزایش می‌دهد. در نتیجه رسانایی محلول کم می‌شود و میزان جریان مصرفی کاهش می‌یابد که این کاهش جریان سبب عدم تولید یونهای آهن و رادیکالهای هیدروکسیل می‌گردد.<sup>۴۸</sup> در سایر مطالعات انجام شده در زمینه ی استفاده از فرآیندهای الکتروشیمیایی نیز، از تأثیر فاصله بین الکترودها به عنوان یک عامل مهم در انجام واکنش‌ها بحث شده است. به طور مثال، Heidari و همکاران در کاربرد فرایند الکتروفنتون برای حذف پنتاکلروفنل از محلول‌های آبی به نتایج مشابهی دست یافتند.<sup>۴۹</sup>

### نتیجه گیری

نانو کاتالیست  $Fe_3O_4$  به عنوان یک کاتالیست فعال برای حذف آموکسی سیلین از محلول‌های آبی توسط فرآیند هم ترسیبی شیمیایی فراهم گردید. علاوه بر این، گرافیت فلت به عنوان الکترو کاتدی جهت تولید بیشتر  $H_2O_2$  و حذف فرآیند هوادهی خارجی با استفاده از کربن بلک و پلی تترافلورواتیلن اصلاح گردید. روش سطح پاسخ (RSM) برای طراحی آزمایش‌ها استفاده شد. در این طراحی فاکتورهای

غلظت کاتالیزور یکسان هستند، میزان تولید اکسیدکننده ها یی همچون رادیکال هیدروکسیل نیز ثابت است؛ لذا در غلظت‌های بالاتر آموکسی سیلین، حذف کامل آلاینده صورت نمی‌گیرد و این خود سبب کاهش بازده فرآیند می‌گردد.<sup>۴۲ و ۴۳</sup> در مطالعه‌ای که توسط امرایی و همکاران در خصوص استفاده از روش فنتون در حذف آموکسی سیلین صورت گرفت نیز با افزایش غلظت آموکسی سیلین راندمان حذف کاهش یافت<sup>۴۴</sup>. ترتیب فاکتورهای در نظر گرفته در تجزیه آموکسی سیلین توسط فرآیند الکتروفنتون بر اساس شدت آن‌ها به صورت زیر است:

برهمکنش بین متغیرها > فاصله بین الکترودها > شدت جریان > غلظت  $Fe_3O_4$  > غلظت اولیه آموکسی سیلین بنابراین تجزیه آموکسی سیلین به وسیله فرآیند الکتروفنتون را می‌توان به صورت معادله ۳ بیان کرد:

$$(3) \quad AMX \text{ removal} = 72.15 - 19.46A + 12.14B + 7.55C - 7.03D + 1.7AB - 0.47AC - 2.55AD - 0.23BC + 1.28BD - 0.34CD - 0.34CD$$

شدت جریان در فرایندهای الکتروشیمیایی از جمله الکتروفنتون نقش به سزایی دارد و همان طور که در نمودار شماره ۳ مشاهده می‌شود با افزایش شدت جریان از ۶۰ به ۳۰۰ mA راندمان حذف آموکسی سیلین افزایش یافته است، که دلیل آن افزایش تولید  $H_2O_2$  در محیط است.<sup>۲۹</sup> از آنجاکه با افزایش شدت جریان میزان انرژی مصرفی نیز افزایش می‌یابد، شدت جریان بهینه برای فرایند از اهمیت ویژه ای برخوردار است لذا استفاده از گرافیت فلت اصلاح شده در این مطالعه تا حد زیادی در مصرف انرژی صرفه جویی کرده است زیرا میزان تولید  $H_2O_2$  بدون نیاز به هوادهی خارجی چشمگیر می‌باشد.<sup>۳۲</sup>

غلظت کاتالیست از دیگر پارامترهای مهم در فرایند الکتروفنتون می‌باشد. همان گونه که در نمودار ۳ نیز مشاهده می‌شود با افزایش غلظت کاتالیست از ۰/۲ تا ۱ گرم بر لیتر راندمان حذف آموکسی سیلین نیز افزایش می‌یابد که علت این پدیده می‌تواند افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل در غلظت های بالاتر نانو کاتالیست  $Fe_3O_4$  باشد.<sup>۴۵</sup> Hou و همکاران نیز که از فرایند الکتروفنتون برای حذف کاتکول

شدت جریان ۱۸۰ mA، غلظت دارو ۲۰ mg/L، غلظت کاتالیست ۱ g/L و فاصله بین الکتروود ۲ cm اتفاق افتاد. فرآیند الکتروفنتون با اصلاح کاتد ضمن افزایش  $H_2O_2$  تولیدی بدون هوادهی خارجی، می تواند از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه باشد.

### سپاسگزاری

این مقاله بخشی از پایان نامه و طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی ایران در سال ۱۳۹۴ با عنوان ارزیابی کارایی فرایند الکتروفنتون با استفاده از گرافیت فلت اصلاح شده و کاتالیست  $Fe_3O_4$  در حذف آموکسی سیلین از محلول های آبی و به کد ۲۷۵۵۹ می باشد که نویسندگان نهایت تقدیر و تشکر را از حمایت های دانشگاه دارند.

غلظت اولیه آموکسی سیلین، شدت جریان، غلظت کاتالیست و فاصله بین الکتروودها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد نانو کاتالیست  $Fe_3O_4$  با غلظت بیش از ۰.۴۸٪ تولید شده و مشخصات گرافیت فلت همچون سطح ویژه و حجم منافذ بعد از اصلاح با ماده کربن بلک و تترا فلئوئورو اتیلن به طور قابل توجهی افزایش یافته است. علاوه بر این، نتایج حاصل نشان داد که میزان تولید  $H_2O_2$  توسط گرافیت فلت اصلاح شده در زمان تماس ۹۰ و شدت جریان ۳۰۰ mA به بیش از ۵ برابر گرافیت فلت اصلاح نشده می رسد. طبق نتایج طراحی سطح پاسخ با افزایش غلظت کاتالیست، افزایش شدت جریان، کاهش فاصله بین الکتروودها و غلظت اولیه آموکسی سیلین، میزان بازدهی تجزیه آموکسی سیلین توسط فرآیند الکتروفنتون به طور قابل توجهی افزایش می یابد. شرایط بهینه بهره برداری در فرایند الکتروفنتون جهت دستیابی به حداکثر میزان حذف آموکسی سیلین (بیش از ۹۰٪) در  $pH=3$ ، زمان ۶۰ دقیقه،

### References

- Kümmerer K. Pharmaceuticals in the environment: sources, fate, effects and risks: SSBM; 2008.
- Kümmerer K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use—present knowledge and future challenges. *J Environ Manage.* 2009;90(8):2354-66.
- Sirés I, Brillas E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review. *Environ Int.* 2012;40:212-29.
- Kolpin DW, Furlong ET, Meyer MT, Thurman EM, Zaugg SD, Barber LB, et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999–2000: A national reconnaissance. *Environ Sci Technol.* 2002;36(6):1202-11.
- Kaur A, Umar A, Kansal SK. Heterogeneous photocatalytic studies of analgesic and non-steroidal anti-inflammatory drugs. *Appl Catal A Gen.* 2016;510:134-55.
- Elmolla ES, Chaudhuri M. Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution. *Chem Eng J.* 2010;256(1):43-7.
- Meng L-W, Li X-k, Wang K, Ma K-L, Zhang J. Influence of the amoxicillin concentration on organics removal and microbial community structure in an anaerobic EGSB reactor treating with antibiotic wastewater. *Chem Eng J.* 2015;274:94-101.
- Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review. *J Environ Manage.* 2011;92(10):2304-47.
- Mohammadi A, Kazemipour M, Ranjbar H, Walker RB, Ansari M. Amoxicillin removal from aqueous media using multi-walled carbon nanotubes. *FULLER NANOTUB CAR N.* 2015;23(2):165-9.
- 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.
- Choi K-J, Son H-J, Kim S-H. Ionic treatment for removal of sulfonamide and tetracycline classes of antibiotic. *Sci Total Environ.* 2007;387(1):247-56.
- Martins AC, Pezoti O, Cazetta AL, Bedin KC, Yamazaki DA, Bandoch GF, et al. Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: kinetic and equilibrium studies. *Chem Eng J.* 2015;260::291-9.
- Koyuncu I, Arıkan OA, Wiesner MR, Rice C. Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes. *J Memb Sci.* 2008;309(1):94-101.
- Nguyen T-T, Bui X-T, Luu V-P, Nguyen P-D, Guo W, Ngo H-H. Removal of antibiotics in sponge membrane bioreactors treating hospital wastewater: Comparison between hollow fiber and flat sheet membrane systems. *Bioresour Technol.* 2017.
- de Souza Santos LV, Meireles AM, Lange LC.

- Degradation of antibiotics norfloxacin by Fenton, UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *J Environ Manage*. 2015;154:8-12.
16. Zhu L, Santiago-Schübel B, Xiao H, Hollert H, Kueppers S. Electrochemical oxidation of fluoroquinolone antibiotics: Mechanism, residual antibacterial activity and toxicity change. *Water Res*. 2016;102:52-62.
  17. Kim T-H, Kim SD, Kim HY, Lim SJ, Lee M, Yu S. Degradation and toxicity assessment of sulfamethoxazole and chlortetracycline using electron beam, ozone and UV. *J Hazard Mater*. 2012;227:237-42.
  18. Yuan F, Hu C, Hu X, Qu J, Yang M. Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water Res*. 2009;43(6):1766-74.
  19. Munter R. Advanced oxidation processes—current status and prospects. *Proc Estonian Acad Sci Chem*. 2001;50(2):59-80.
  20. Gulkaya I, Surucu GA, Dilek FB. Importance of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *J Hazard Mater*. 2006;136(3):763-9.
  21. Özcan A, Şahin Y, Koparal AS, Oturan MA. A comparative study on the efficiency of electro-Fenton process in the removal of prophan from water. *Appl Catal B: Environmental*. 2009;89(3):620-6.
  22. Pimentel M, Oturan N, Dezotti M, Oturan MA. Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008;83(1):140-9.
  23. Zhang H, Zhang D, Zhou J. Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method. *J Hazard Mater*. 2006;135(1):106-11.
  24. Bocos E, Iglesias O, Pazos M, Sanromán MÁ. Nickel foam a suitable alternative to increase the generation of Fenton's reagents. *Process Saf. Environ. Prot.*. 2015.
  25. Bocos E, González-Romero E, Pazos M, Sanromán MA. Application of electro-Fenton treatment for the elimination of 1-Butyl-3-methylimidazolium triflate from polluted water. *Chem Eng J*. 2017;318:19-28.
  26. Del Río A, Molina J, Bonastre J, Cases F. Influence of electrochemical reduction and oxidation processes on the decolourisation and degradation of CI Reactive Orange 4 solutions. *Chemosphere*. 2009;75(10):1329-37.
  27. LI D, QU J. The progress of catalytic technologies in water purification: A review. *Journal of Environmental Sciences*. 2009;21(6):713-9.
  28. Panizza M, Dirany A, Sirés I, Haidar M, Oturan N, Oturan MA. Complete mineralization of the antibiotic amoxicillin by electro-Fenton with a BDD anode. *J Appl Electrochem*. 2014;44(12):1327-35.
  29. Özcan A, Özcan AA, Demirci Y. Evaluation of mineralization kinetics and pathway of norfloxacin removal from water by electro-Fenton treatment. *Chem Eng J*. 2016;304:518-26.
  30. Yahya MS, Oturan N, El Kacemi K, El Karbane M, Aravindakumar C, Oturan MA. Oxidative degradation study on antimicrobial agent ciprofloxacin by electro-fenton process: Kinetics and oxidation products. *Chemosphere*. 2014;117:447-54.
  31. Yu F, Zhou M, Zhou L, Peng R. A novel electro-Fenton process with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generation in a rotating disk reactor for organic pollutant degradation. *Electrochim Acta*. 2014;1(7):320-4.
  32. Yu F, Zhou M, Yu X. Cost-effective electro-Fenton using modified graphite felt that dramatically enhanced on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electro-generation without external aeration. *Electrochimica Acta*. 2015;163:182-9.
  33. Zhang S, Zhao X, Niu H, Shi Y, Cai Y, Jiang G. Superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as 2009;167(1):560-6.
  34. Wang J, Zheng S, Shao Y, Liu J, Xu Z, Zhu D. Amino-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010;349(1):293-9.
  35. Vogel A. *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis* (Revised by J. Mendham, pp. 920–945) Harlow. England: Prentice Hall. 2000.
  36. Shen Y, Tang J, Nie Z, Wang Y, Ren Y, Zuo L. Preparation and application of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for wastewater purification. *Sep. Purif. Technol.*. 2009;68(3):312-9.
  37. Yuanbi Z, Zumin Q, Huang J. Preparation and Analysis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles Used as Targeted-drug Carriers Supported by the Technology Project of Jiangxi Provincial Education Department and Jiangxi Provincial Science Department. *Chin. J. Chem. Eng*. 2008;16(3):451-5.
  38. Zhou M, Yu Q, Lei L, Barton G. Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system. *Sep. Purif. Technol.*. 2007;57(2):380-7.
  39. Jiang H, Sun Y, Feng J, Wang J. Heterogeneous electro-Fenton oxidation of azo dye methyl orange catalyzed by magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Water Sci Technol*. 2016;74(5):1116-26.
  40. He Z, Gao C, Qian M, Shi Y, Chen J, Song S. Electro-Fenton process catalyzed by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles for degradation of CI Reactive Blue 19 in aqueous solution: operating conditions, influence, and mechanism. *Ind Eng Chem Res*. 2014;53(9):3435-47.
  41. Jacqueline George S, Gandhimathi R, Nidheesh PV, Ramesh ST. Optimization of salicylic acid removal by electro Fenton process in a continuous stirred tank reactor using response surface methodology. *Desalination and Water Treatment*. 2016;57(9):4234-44.
  42. Samarghandi M, Asgari G, Chavoshi S, Ghavami Z, Mehralipour J. Performance of Catalytic Ozonation by Fe/MgO Nanoparticle for Degradation of Cefazolin from

- Aqueous Environments. J Mazandaran Univ Med Sci. 2015;25(128):77-90.[in persian].
43. Elmolla E, Chaudhuri M. Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution. J Hazard Mater. 2009;170(2):666-72.
44. Amraei B, Rezaei Kalantary R, Jonidi Jafari A, Gholami M. Efficiency of  $CuFe_2O_4$  Bimetallic in Removing Amoxicillin from Aqueous Solutions. J Mazandaran Univ Med Sci. 2016;27(147):259-75. [ in persian].
45. Hou B, Han H, Jia S, Zhuang H, Xu P, Wang D. Heterogeneous electro-Fenton oxidation of catechol catalyzed by nano- $Fe_3O_4$ : kinetics with the Fermi's equation. J Taiwan Inst Chem Eng. 2015;56:138-47.
46. Zha S, Cheng Y, Gao Y, Chen Z, Megharaj M, Naidu R. Nanoscale zero-valent iron as a catalyst for heterogeneous Fenton oxidation of amoxicillin. Chem Eng J. 2014;255:141-8.
47. Su CC, Pagaling ED, Peralta GL, Lu MC. Comparison of Aniline Degradation by Fenton and Electro-Fenton Reactors Using Plate and Rod Electrodes. Environ Prog Sustain Energy. 2013;32(4):1111-7.
48. Malakootian M, Nabavian M. The study of the performance of electrocoagulation in comparison to electro-fenton processes at decoloration of methylene blue dye from aqueous solutions using Iron electrode. J. Rafsanjan Univ. Med. Sci. 2015.
49. Heidari Z, Motevasel M, Jaafarzadeh NA. Application of Electro-Fenton (EF) Process to the Removal of Pentachlorophenol from Aqueous Solutions. IJOGST. 2015;4(4):76-87.

## Degradation of Amoxicillin Using Modified Graphite Felt and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocatalyst As Electro-Fenton Process

Masume Rahmatinia<sup>1</sup>, Roshanak Rezaei Kalantari<sup>2,3\*</sup>, Mehdi Farzadkia<sup>2,3</sup>, Majid Kermani<sup>3,4</sup>

1- MSc Student in Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

2-Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

3-Research Center for Environmental Health Technology, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

4-Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

\* E-mail: rezaei.r@iums.ac.ir

Received: 16 Jun 2017 ; Accepted: 19 Sep 2017

### ABSTRACT

**Background:** Amoxicillin is the most commonly used antibiotics that draws more attractions due to induce bacterial resistance.

This compound can enter the aquatic environment through different routes including sewage and waste disposal of medical health centers, veterinary and industries. The aim of this study was removal of amoxicillin from aqueous environments by Electro-Fenton process using modified graphite felt and synthesized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles.

**Methods:** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles were synthesized by co-precipitation method. Graphite felt also modified due to avoid aeration. The structural and physical characteristics of nanocatalyst and also modified graphite felt were analyzed by SEM, EDS and BET techniques. After optimization of pH and time variables, the parameters of applied current, amoxicillin concentration, catalyst load and the distance between electrodes were designed using Design Expert 7.0 software and optimized by the response surface method.

**Results:** The graphite felt modification resulted in increase in surface area from 0.89 to 1.92 m<sup>2</sup>/g. The maximum removal of amoxicillin (97.11%) was obtained in optimal operational conditions (pH=3, time=60 min, applied current =180 mA, amoxicillin concentration=20 mg/L, catalyst load 1 g/L, the distance between electrodes =2 cm)

**Conclusion:** The result of this study indicated that electro-Fenton process using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and modified Graphite felt without external aeration is an effective method for amoxicillin removal.

**Keywords:** Amoxicillin, Electro-Fenton, modified graphite felt, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>