

# بررسی کارآیی نانوذرات آهن صفر در حضور پراکسید هیدروژن و فرایнд سونولیز در حذف آنتیبیوتیک آموکسی سیلین از محیطهای آبی

حسین وحیدی<sup>۱</sup>، سلمان رحمانی<sup>\*۲</sup>

<sup>۱</sup> استادیار، گروه محیط زیست، پژوهشگاه علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فن آوری پیشرفت، کرمان، ایران

<sup>۲</sup> 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 آنتیبیوتیک‌ها 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 ناکافی بوده است. لذا نیاز است تا روش موثری جهت حذف این ترکیبات پیشنهاد گردد. هدف از این مطالعه کاربرد نانوذرات اکسید آهن صفر در حضور پراکسید هیدروژن و فرایند سونولیز جهت حذف آنتیبیوتیک آموکسی سیلین از محیط‌های آبی است.

**مواد و روش‌ها:** این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی و بر روی فاضلاب سنتتیک حاوی غلظت‌های مشخصی از آنتیبیوتیک آموکسی سیلین صورت گرفت که اثر پارامترهایی از قبیل، فرکانس (۲۵ و ۳۰ کیلوهرتز)، زمان تماس (بین ۳۰ تا ۱۵۰ دقیقه)، غلظت پراکسید هیدروژن (۰/۰۵٪، ۰/۱٪ و ۰/۲٪)، غلظت نانوذرات آهن صفر (۰/۰۶ g/L، ۰/۰۱، ۰/۰۲)، pH (۷-۱۰) و غلظت آنتیبیوتیک آموکسی سیلین (۴۵-۱۰۰ mg/L) مورد بررسی قرار گرفت.

**یافته‌ها:** شرایط بهینه فرایند تلفیقی US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/nZVI در pH برابر ۳، غلظت پراکسید هیدروژن برابر ۰/۲٪، فرکانس امواج التراسونیک برابر ۳۰ کیلو هرتز، غلظت نانوذرات آهن صفر برابر ۰/۰۲ گرم در لیتر و غلظت آلاینده ۰/۵ میلی گرم در لیتر بدست آمد. فرایند تلفیقی نانوذرات آهن صفر و پراکسید هیدروژن در حضور امواج التراسونیک، ۰/۳٪ درصد حذف را در ۱۵۰ دقیقه در شرایط بهینه US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/nZVI نشان داد.

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

**کلمات کلیدی:** آنتیبیوتیک آموکسی سیلین (AMX)، ترکیبات دارویی، فرایند شبه فنتون، امواج التراسونیک (US)

\*نویسنده مسئول: دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی عمران - محیط زیست، دانشکده عمران، دانشگاه صنعتی سیرجان، ایران  
ایمیل: s.rahamani3922@gmail.com - تلفن تماس: ۰۹۳۵-۲۶۱۶۷۷۳

## مقدمه

از ستز دیواره سلولی باکتری جلوگیری می‌کند<sup>۹</sup> که در پزشکی و دامپزشکی جهت درمان عفونت‌های باکتریایی معدی-روده ای و سیستماتیک استفاده می‌شود.<sup>۸</sup>

غاظت آنتی‌بیوتیک‌های این گروه در آب‌های سطحی ۴۸ نانوگرم در لیتر و غاظت آموکسی سیلین در فاضلاب‌های بیمارستانی در محدوده بین ۲۸ تا ۸۲/۷ میلی‌گرم در لیتر گزارش شده است.<sup>۱۰</sup> با این حال احتمال وجود غاظت‌های بالایی از این آنتی‌بیوتیک در فاضلاب صنایع وجود دارد به طوری که در مطالعات اخیر غاظت‌های بین ۱۰-۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر آموکسی سیلین در آب و فاضلاب توسط موسوی و همکاران و ژاؤ و همکاران حذف گردیده است.<sup>۱۱</sup>

<sup>۱۲</sup> مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که اغلب آنتی‌بیوتیک‌ها غیرقابل تجزیه بیولوژیکی بوده و بدون تغییر و دست‌نخورد از تصفیه خانه‌های فاضلاب خارج می‌شوند.<sup>۱۱</sup> لذا نیاز است تا روش تصفیه مؤثری در این زمینه ارائه شود. یکی از فرآیندهایی که می‌تواند در حذف آنتی‌بیوتیک‌ها مؤثر باشد فرآیند تلفیقی نانوذرات آهن صفر در مجاورت پراکسید هیدروژن و امواج التراسونیک می‌باشد. تلفیق نانوذره آهن صفر با پراکسید هیدروژن و امواج التراسونیک و تولید رادیکال هیدروکسیل پرانرژی می‌تواند نقش مؤثری در حذف آلانده‌ها و آنتی‌بیوتیک‌ها داشته باشد.<sup>۱۳</sup> این فرآیند تحت بر پایه تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسید باقدرت اکسیداسیون بالا بوده که بسیاری از ترکیبات شیمیایی آلی را به مواد معدنی تبدیل می‌کنند.<sup>۱۴,۱۵</sup> Zhou et al از فرآیند تلفیقی نانوذرات آهن و پراکسید هیدروژن جهت حذف ۴-کلروفنل استفاده کردند.<sup>۱۶</sup> David H. Bremner و همکاران نیز از فرآیند تلفیقی US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NZVI جهت حذف آلانده ۲,۴- dichlorophenoxyacetic acid استفاده کردند.<sup>۱۷</sup>

اخیراً تحقیقاتی در زمینه فعال‌سازی پراکسید هیدروژن با

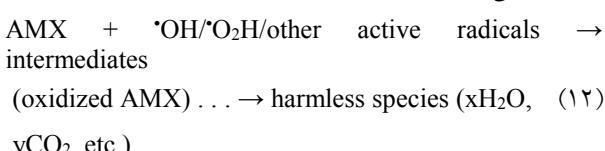
داروها و محصولات مرتبط با آن به عنوان یک نگرانی در سالهای اخیر توجهات را به خود معطوف کرده است. داروها برای درمان یا جلوگیری از عفونت‌های میکروبی انسان‌ها و حتی در حیوانات استفاده می‌شود. ترکیبات دارویی از قبیل آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط‌های آبی مشاهده می‌شوند. این ترکیبات در آب سطحی، زیرزمینی، پساب فاضلاب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

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

(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.



مطلوب 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 رادیکال فریک) و پراکسید هیدروژن (جهت تولید یون‌های رادیکال هیدروکسیل) با آنتی‌بیوتیک التراسونیکه کردن محلول سبب القای واکنش‌های پیچیده ردکس می‌شود که می‌تواند سبب نابودی آنتی‌بیوتیک در محیط شود.<sup>۲۲</sup>



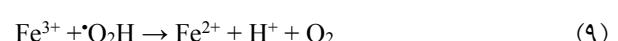
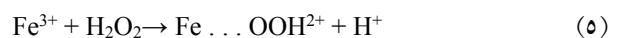
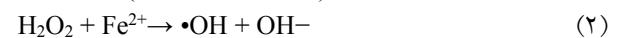
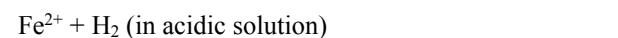
در این تحقیق کاربرد نانو ذرات آهن صفر در حضور پراکسید هیدروژن و فرایند سونولیز در حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته است.

## مواد و روش‌ها

### مواد شیمیایی و معرفه

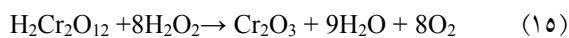
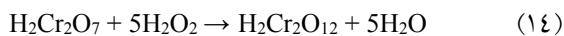
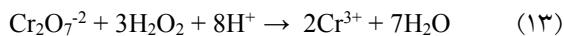
آنتری‌بیوتیک آموکسی سیلین و مтанول از شرکت سیگما آلدريچ (آلمان) و نانو ذرات آهن صفر از شرکت فلوکا Fluka (Switzerland) و اسید هیدروکلرید نیز از شرکت Scharlau Chemie (Spain) تهیه گردید. پراکسید هیدروژن ۳۰٪ و اسید سولفوریک ۹۸٪ و هیدروکسید سدیم، یدید پتاسیم، تیوسولفات سدیم و نشاسته مورد نیاز از شرکت

pseudo-catalyst با استفاده از آهن پودری صورت گرفته است. در این تحقیق حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین طی فرایند تلفیقی US/Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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). بر عکس امواج التراسونیک با فرکانس‌های بالا نمی‌تواند سبب افزایش پدیده کاویتاسیون 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 ۲-۴). این واکنش معروف به سیستم فتون است. با این حال این واکنش‌ها یک سری محدودیت‌ها دارند و آن تولید محصولات واسطی مانند(Fe(OOH)<sup>2+</sup>)<sup>۵</sup> (واکنش ۵) و (Fe(OH)<sup>2+</sup>)<sup>۷</sup> (واکنش ۷) است. امواج التراسونیک برخلاف آهن سبب تولید گونه‌های واسطه رادیکال هیدروپراکسی (OOH<sup>•</sup>) (واکنش ۶) و رادیکال هیدروکسیل (OH<sup>•</sup>) (واکنش ۸) می‌شود<sup>۲۱-۲۹</sup>. بنابراین گونه‌های فعال می‌توانند در واکنش‌های ردکس شرکت کنند(واکنش‌های ۳ و ۴ و ۹).



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

تداخل ایجاد می‌نماید.<sup>۲۵</sup>



البته پراکسید هیدروژن خود فرار بوده اما در نمونه‌های سنتیک با افزودن برخی از مواد این قابلیت را کاهش می‌دهن. درنتیجه 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.<sup>۲۶</sup>

### آالیز نمونه‌ها

نمونه‌های ورودی و خروجی از راکتور را پس از آماده‌سازی (سانتریفیوز، عبور از فیلتر ۰/۲ میکرون)، جهت تعیین راندمان حذف آموکسی سیلین به دستگاه HPLC تزریق شد غلظت آلاینده آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین به وسیله HPLC، Shimadzu، LC10A HPLC) (HPLC) مجهرز به دتکتور 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 آلاینده 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.

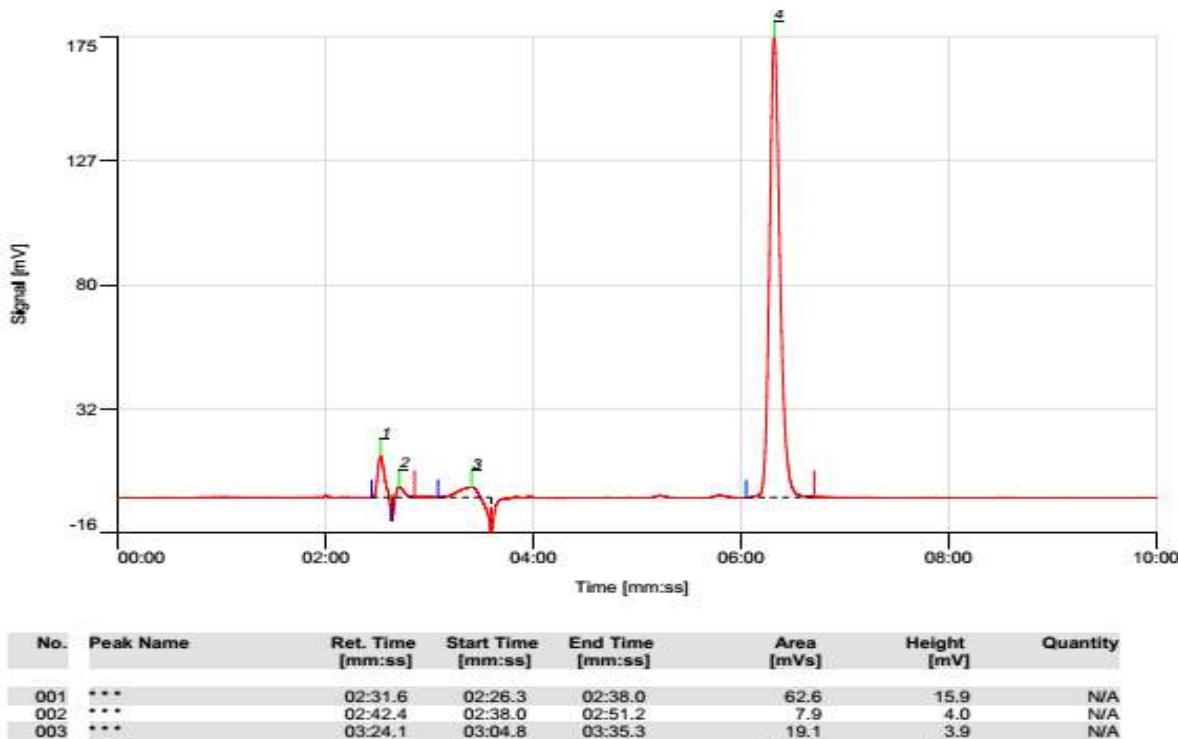
### روش انجام آزمایش

در این تحقیق دوزهای مشخصی از نانو ذرات آهن صفر (۰/۰۶ g/L، ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳٪) و غلظت معین پراکسید هیدروژن (۰/۵٪، ۱٪ و ۲٪) به راکتور اضافه شد. زمان‌های واکنش متفاوت برای هر غلظت آلاینده و نیز نانوذرات 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. نمونه‌های حاوی نانو ذرات آهن صفر پس از اتمام زمان واکنش از فیلتر ۰/۲ میکرومتر عبور داده شد. به منظور تولید امواج فرماحت از یک حمام اولتراسونیک که قابلیت تولید امواج فرماحت 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 مجھول 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.<sup>۲۷</sup>

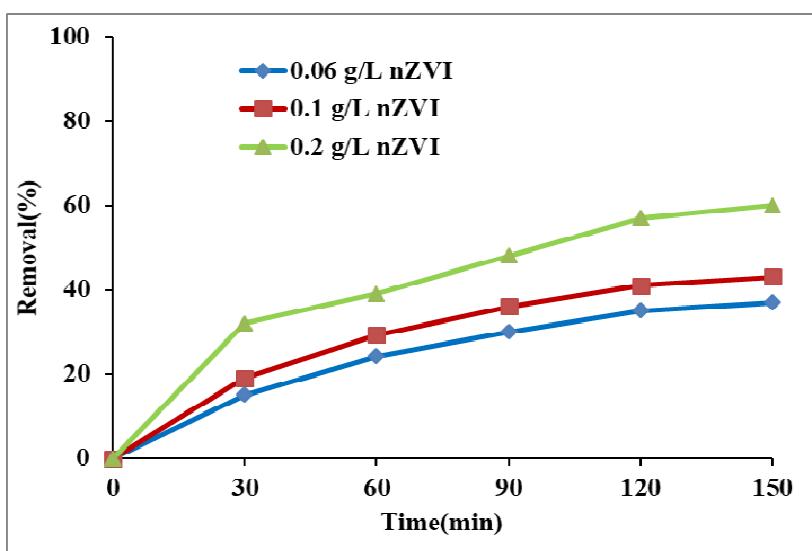
**مقابله با تداخل پراکسید هیدروژن در سنجش COD**  
پراکسید هیدروژن طبق واکنش زیر در آزمایش COD

بررسی کارآیی نانوذرات آهن صفر در حضور پراکسید هیدروژن و فرایند سونولیز در ...

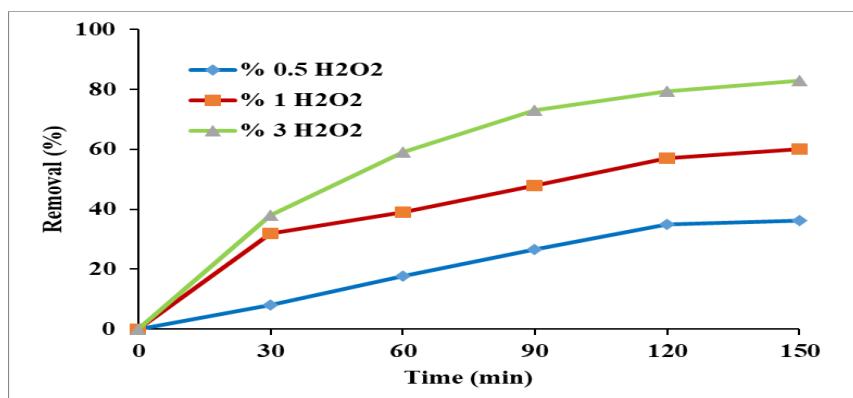
آب و فاضلاب (۲۰۰۵) انجام شد.<sup>۷۷</sup>



شکل ۱: پیک مربوط به گراف حاصل از دستگاه HPLC



شکل ۱: تأثیر غلظت‌های مختلف نانوذره آهن صفر بر کارایی حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین (در شرایط  $\text{H}_2\text{O}_2 = ۴\%$ ،  $\text{pH} = ۷$ ،  $\text{AMX} = ۴۵ \text{ ppm}$  و فرکانس  $۱۳۰ \text{ کیلوهرتز}$ )



شکل ۲: تأثیر غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن بر کارایی حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین (در شرایط  $nZVI = ۰.۲\text{ g/L}$ ،  $pH = ۷$ ،  $AMX = ۴۵\text{ ppm}$  و فرکانس  $۱۳۰\text{ کیلوهرتز}$ )

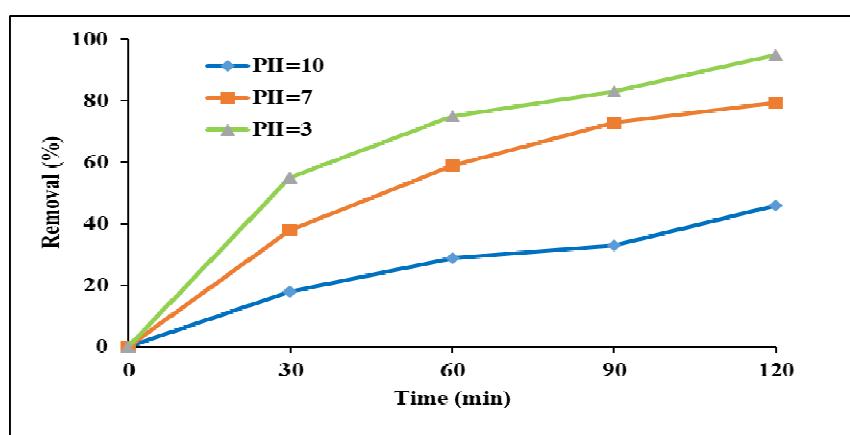
### تعیین دوز بهینه پراکسید هیدروژن

پراکسید هیدروژن به عنوان یک عامل تأثیرگذار بر فرایند فتوکن می‌باشد. در این تحقیق به بررسی تأثیر پراکسید هیدروژن در اکسیداسیون آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین پرداخته شد. به منظور دستیابی به بهترین عملکرد فرایند، آلینده در تماس با دوزهای مختلف پراکسید هیدروژن ( $۰.۵\text{ / }۰.۱\%$  و  $۰.۲\text{ / }۰.۰۶\%$ ) قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود در غلظت  $۰.۲\%$  و طی حداقل زمان تعیین شده بیشترین راندمان حذف به میزان  $۸۳\%$  درصد بود.

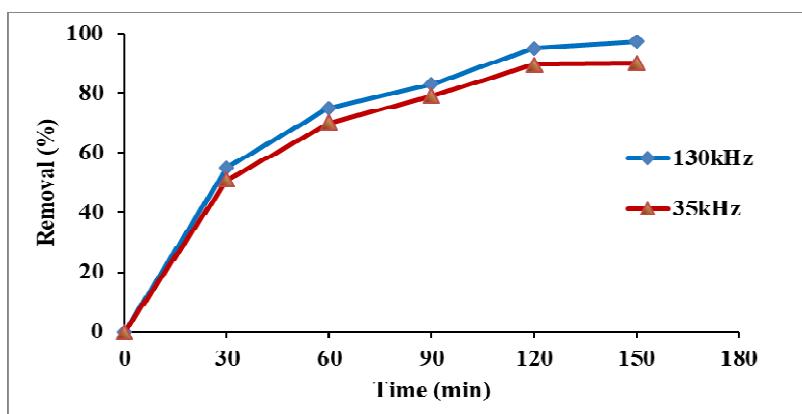
### نتایج

#### بررسی تأثیر غلظت‌های مختلف نانوذرات آهن

در این مطالعه جهت بررسی تأثیر غلظت نانوذرات آهن صفر سه غلظت  $۰.۰۶\text{ / }۰.۱\text{ / }۰.۲\text{ g/L}$  انتخاب شد. نتایج حاصل از آن در نمودار ۱ آورده شده است. در این شرایط غلظت آموکسی سیلین  $۴۵\text{ mg/L}$ ، غلظت پراکسید هیدروژن  $۱\%$ ، فرکانس  $۱۳۰\text{ kHz}$  و  $pH = ۷$  انتخاب شد. نتایج حاصل نشان داد که با افزایش دماز نانوذرات آهن راندمان حذف افزایش یافت به طوری که در غلظت  $۰.۲\text{ g/L}$  بالاترین کارایی را مشاهده شد.



شکل ۳: تأثیر pH بر کارایی حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین (در شرایط  $nZVI = ۰.۲\text{ g/L}$ ،  $H_2O_2 = ۰.۲\%$ ،  $AMX = ۴۵\text{ ppm}$  و فرکانس  $۱۳۰\text{ کیلوهرتز}$ )



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

گرفت تأثیر غلظت‌های مختلف آموکسی سیلین بود که در شرایط  $\text{pH}=3$ ،  $\text{nZVI}=45 \text{ ppm}$  و  $\text{H}_2\text{O}_2=0.2 \text{ g/L}$  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 جداگانه بررسی قرار گرفت و با فرایندهای مقایسه شدند که نتایج این آزمایشات در شکل ۶ آورده شده است. همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود این آزمایشات به صورت  $\text{US}$ ,  $\text{nZVI}$  و  $\text{H}_2\text{O}_2$  تنها یا 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 نانو فتون 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.<sup>۲۷</sup> نتایج حاصل از این آزمایش در شکل ۷ ارائه شده است.

#### تعیین تأثیر تغییرات pH

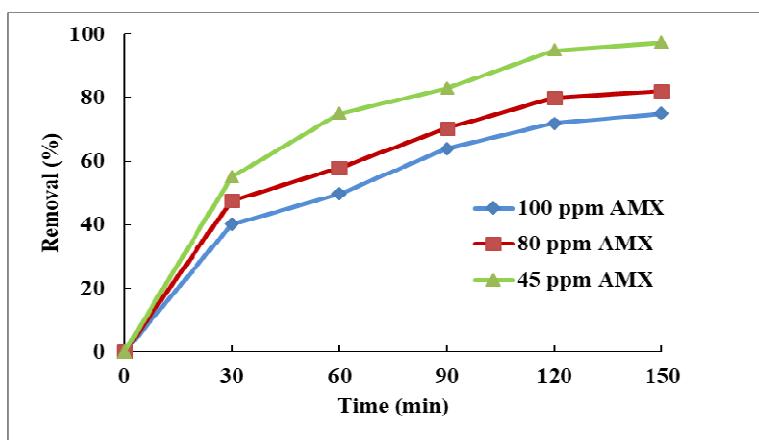
تأثیر pH‌های اولیه ۳، ۷ و ۱۰ در زمانی که غلظت آموکسی سیلین  $45 \text{ mg/L}$ ، غلظت پراکسیدهیدروژن ۳٪، امواج اولتراسونیک ۱۳۰ kHz و دماز نانوذره آهن  $0.2 \text{ g/L}$  بود، مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است با افزایش pH، کارایی فرایند نانوفتون کاهش یافت به طوری که بیشترین راندمان حذف در  $\text{pH}=3$  مشاهده شد.

#### تعیین تأثیر تغییرات فرکانس بر کارایی سیستم

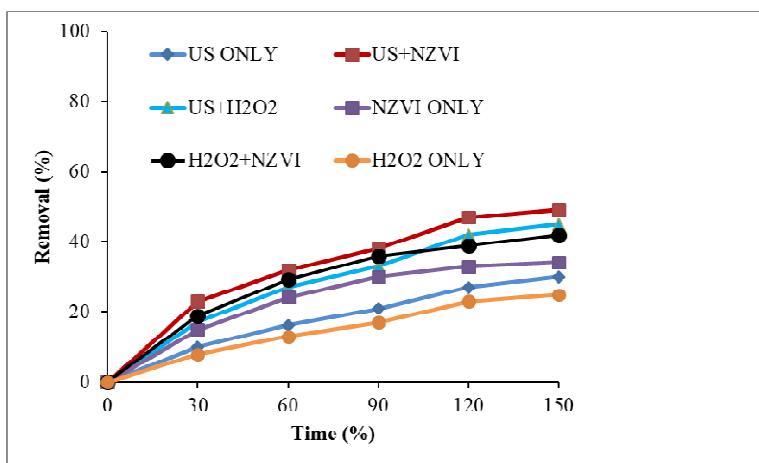
شکل ۴ راندمان حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین در دو فرکانس اولتراسونیک (۳۵ و ۱۳۰ kHz) در شرایطی که غلظت اولیه آموکسی سیلین  $45 \text{ mg/L}$ ،  $\text{pH}=3$ ،  $\text{H}_2\text{O}_2=0.2 \text{ g/L}$  بود را نشان می‌دهد. محدوده زمانی در این شرایط از ۰–۱۵۰ دقیقه بود و نتایج نشان داد که در فرکانس ۱۳۰ kHz فرایند کارایی بیشتری از خود نشان داد.

#### تأثیر غلظت‌های مختلف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین

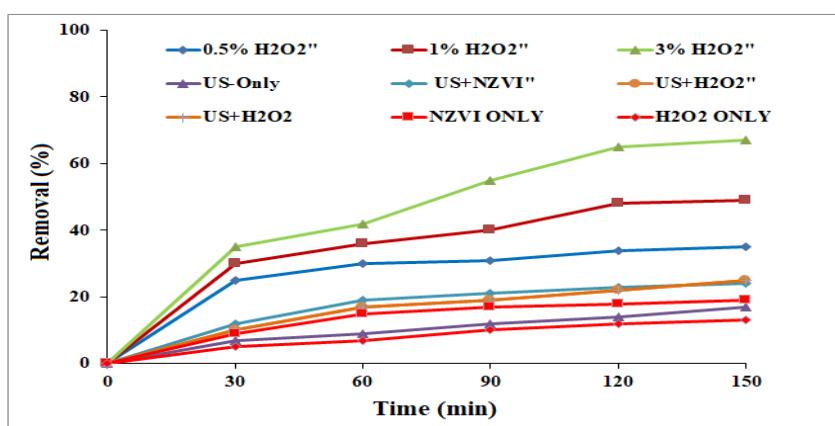
از دیگر پارامترهایی که در این مطالعه مورد بررسی قرار



شکل ۵: تأثیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک آموکسی سیلین بر کارایی سیستم  
در شرایط  $\text{pH} = ۷/۳$ ،  $\text{H}_2\text{O}_2 = ۰/۲ \text{ g/L}$  و فرکانس  $۱۳۰$  کیلوهرتز



شکل ۶: تأثیر عوامل حذف در غیاب یک یا دو عامل (در شرایط  $\text{pH} = ۷/۳$ ،  $\text{H}_2\text{O}_2 = ۰/۲ \text{ g/L}$  و فرکانس  $۱۳۰$  کیلوهرتز)  
 $\text{AMX} = ۴۵ \text{ ppm}$



شکل ۷: کارایی سیستم در حذف COD (در شرایط  $\text{pH} = ۷/۳$ ،  $\text{H}_2\text{O}_2 = ۰/۲ \text{ g/L}$ ،  $\text{nZVI} = ۰/۲ \text{ g/L}$ ،  $\text{AMX} = ۴۵ \text{ ppm}$  و فرکانس  $۱۳۰$  کیلوهرتز)

## بحث

### بررسی تأثیر غلظت‌های مختلف نانو ذرات آهن

تأثیر تغییرات غلظت نانو ذرات آهن صفر بر کارآبی حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین در غلظت‌های مشخص آلاینده (۴۵ ppm)، غلظت ثابت پراکسید هیدروژن (٪/۱)، pH=۷ و فرکانس ثابت ۱۳۰ کیلوهرتز تعیین گردید. شواهد نشان داد که در pH=۷، غلظت پراکسید هیدروژن ۱٪ و فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز بیشترین حذف از بین سه غلظت (L/g, ۰/۰۶, ۰/۱, ۰/۲)، در دوزاژ ۰/۲ گرم بر لیتر نانو ذره آهن صفر و به میزان ۶۰ درصد به دست آمد. در پژوهشی که Antoine Ghauch و همکاران به منظور حذف از بین سه غلظت carbamazepine با فرایند تلیقی ultrasonic/Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> نیز این نتایج به دست آمد.<sup>۱۳</sup> همچنین در تحقیقی که Zhang و همکاران انجام دادند مشخص شد که با افزایش میزان نانو ذرات آهن صفر کارآبی سیستم نیز افزایش یافت.<sup>۲۸</sup>

### 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 (٪/۰.۵, ٪/۱ و ٪/۳) قرار گرفت. همان‌طور که نمودار مربوطه نشان می‌دهد در غلظت ٪/۳ و طی حداقل زمان تعیین شده بیشترین حذف مشاهده شد که به میزان ۸۳ درصد بود (نمودار ۲). 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 کارآبی سیستم در حذف آلاینده از محیط می‌شود.<sup>۲۹-۳۲</sup> پس با توجه به افزایش کارآبی سیستم در غلظت ٪/۳ 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 کارآبی سیستم خواهد شد.<sup>۱۳</sup>

### تعیین تأثیر تغییرات pH

همان‌طور که نمودار و منحنی‌ها نشان می‌دهند میزان حذف آلاینده در pH=۳ به طور چشمگیری افزایش یافته است که این میزان برابر با ۹۷/۳ درصد می‌باشد و این در حالی است که در pH=۱۰ برخلاف pH=۳ میزان حذف و کارآبی سیستم به شدت کاهش یافته. این نتایج نشان می‌دهد که pH نقش اساسی را در کارآبی سیستم ایفا می‌کند (نمودار ۳). 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 کارآبی سیستم و تماس ذرات با پراکسید هیدروژن را به طرز قابل توجهی کاهش می‌دهد. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفت‌های در محیط‌های اسیدی عملکرد بهتری نسبت به محیط‌های قلیایی خواهند داشت.<sup>۲۸, ۳۳</sup> تحقیقات Catalkaya و Sengul نیز نتایج به دست آمده در این پژوهش را تأیید می‌کنند.<sup>۳۴</sup>

### تعیین تأثیر تغییرات فرکانس بر کارآبی سیستم

کارآبی سیستم در فرکانس ۳۵ کیلوهرتز مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که در فرکانس ۳۵ کیلوهرتز میزان حذف سیستم ۹۰ درصد بود (نمودار ۴). یافته‌ها نشان داد که تغییر در فرکانس از ۱۳۰ kHz به ۳۵ kHz در توان ثابت ۵۰۰ W، تأثیر چشمگیری در کارآبی سیستم نداشته است؛ اما با این وجود کارآبی سیستم کاهش یافته. نتایج به دست آمده با نتایج تحقیقات Manousaki و همکارانش مطابقت داشت.<sup>۳۵</sup>

با پراکسید هیدروژن می‌گردد. از طرفی عدم حضور پراکسید هیدروژن در محیط سبب حذف منبع تولید رادیکال هیدروکسیل می‌شود (علی‌رغم اینکه امواج التراسونیک تا حدی قادر به تولید رادیکال هیدروکسیل از مولکول‌های آب هستند اما این میزان رادیکال هیدروکسیل تولید شده 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) پی‌برد.

### تعیین کارایی سیستم در حذف COD

آزمایش COD بمنظور بررسی کارایی سیستم در تبدیل آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین به آب و دی‌اکسید کربن انجام می‌گیرد که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفت. در ارتباط با سنجش COD<sup>۲۷</sup>، از روش رفلکس باز طبق آزمایش شماره ۵۲۲۰ B کتاب روش‌های استاندارد استفاده گردید.<sup>۲۸</sup> همان‌طور که در نمودار مربوطه نشان داده شده است کارایی سیستم در حذف COD در حضور سه عامل بکار رفته در سیستم به‌طور چشم گیری 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.<sup>۲۹</sup>

### تعیین کارایی سیستم در غلظت‌های مختلف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین

در بررسی کارایی فرایند نانوفتون در غلظت‌های مختلف آموکسی سیلین نتایج نشان داد که در غلظت‌های ۱۰۰ ppm، ۸۰ ppm و ۴۵ ppm به ترتیب ۹۷٪ / ۸۲٪ / ۷۵٪ 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 خواهد شد و بنابراین با افزایش غلظت آلاینده کارایی فرآیند کاهش خواهد یافت.<sup>۳۰</sup>

در تحقیقی که Hung-Yee Shu و همکارانش انجام داده‌اند مشخص شد که با افزایش غلظت آلاینده، کارایی فرآیند کاهش می‌یابد.<sup>۳۱</sup>

### 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 US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/nZVI و H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/nZVI به‌وضوح 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

از فرایند تلفیقی  $\text{US/nZVI/H}_2\text{O}_2$  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.

## نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد که در غلظت‌های پایین‌تر آلینده و در شرایط اسیدی و غلظت‌های  $0.2 \text{ g/l}$  در لیتر نانو ذرات آهن صفر و  $0.3\%$  پراکسید هیدروژن و حداکثر زمان تماس، سیستم دارای بیشترین کارایی بود. نتایج تحقیق همچنین نشان داد که  $\text{pH}$  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

## 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 timidazole 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<sub>2</sub>/UV, Nanoparticulate Zero-Valent Iron, and Fenton (NZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system: Optimization of operating conditions and degradation pathway. *Sep Purif Technol*;172: 158-67.
17. Hernando M, Mezcua 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/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>: 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/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/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.
- 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.
- 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.
- Valentine RL, Wang HA. Iron oxide surface catalyzed oxidation of quinoline by hydrogen peroxide. *J Environ Eng* 1998;124(1): 31-8.
- Gholami M, Rahmani K, Rahmani A, et al. Oxidative degradation of clindamycin in aqueous solution using nanoscale zero-valent iron/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/US. *Desalin Water Treat* 2016;57(30): 13878-86.
- Molina R, Martínez F, Melero JA, et al. Mineralization of phenol by a heterogeneous ultrasound/Fe-SBA-15/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: multivariate study by factorial design of experiments. *Appl Catal, B* 2006;66(3): 198-207.
- 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.
- 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.
- Talinli I, Anderson G. Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test. *Water Res* 1992;26(1): 107-10.
- 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 / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / nZVI process**

Hossein Vahidi<sup>1</sup>, Salman Rahmani<sup>2\*</sup>

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

<sup>2</sup>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, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> =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)