مجله مهندسی بهداشت محیط، زمستان ۱۳۹۶، سال ۵، شماره ۲: ۱۸۴-۱۹۶

بررسی کارآیی نانو ذرات آهن صفر در حضور پراکسید هیدروژن و فرایند سونولیز در حذف آنتی‌بیوتیک 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 آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط‌های آبی شناسایی شده که سبب کاهش کیفیت آنها شده است. این ترکیبات معمولا 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 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 (۳۵ و ۱۳۰ کیلوهرتز)، زمان تماس(بین ۳۰ تا ۱۵۰ دقیقه) ، غلظت پراکسید هیدروژن (۰/۵٪، ۱٪ و ۳ ٪) ، غلظت نانو ذرات آهن صفر (۰/۰۶ g/L، ۰/۱، ۰/۲) ، pH= (۳-۷-۱۰) و غلظت آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین (۴۵-۱۰۰ mg/L) مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: شرایط بهینه فرایند تلفیقی $US/H_2O_2/nZVI$ در pH برابر ۳ ، غلظت پراکسید هیدروژن برابر ۳٪، فرکانس امواج التراسونیک برابر ۱۳۰ کیلو هرتز، غلظت نانو ذرات آهن صفر برابر ۰/۲ گرم در لیتر و غلظت آلاینده ۴۵ میلی گرم در لیتر بدست آمد. فرآیند تلفیقی نانو ذرات آهن صفر و پراکسید هیدروژن در حضور امواج التراسونیک، ۹۷/۳٪ درصد حذف را در ۱۵۰ دقیقه در شرایط بهینه $US/H_2O_2/nZVI$ 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 آلاینده های محیطی نظیر آنتی بیوتیک آموکسی سیلین با درصد حذف قابل قبول استفاده کرد.

کلمات کلیدی: آنتی‌بیوتیک 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

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-10-30]

[DOI: 10.29252/jehe.5.2.184]

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 سالیانه جهت مصارف انسانی در اتحادیه اروپا چیزی فراتر از ۱۰۰ تن به ازای هر کشور تخمین زده‌شده است [۲] آنتی‌بیوتیک‌ها یکی از پرمصرف‌ترین داروهای پزشکی در اتحادیه اروپا بشمار می‌رود که چیزی حدود ۱۰۰۰۰ تن در سال گزارش‌شده است.[۲] مقادیر بالایی از آنتی‌بیوتیک‌ها در آب‌های آشامیدنی مشاهده‌شده 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 به‌عنوان چالشی در آینده مطرح خواهد بود.[۶]

بیش از ٦٥ درصد از آنتی‌بیوتیک‌های مصرفی جهان را گروه بتالاکتام تشکیل می‌دهند که از این گروه آموکسی سیلین بیشترین مصرف را دارد.[۷] در ایران نیز ۳۲/٦ مصرف آنتی‌بیوتیک‌ها به گروه بتالاکتام‌ها (آمپی‌سیلین، آموکسی سیلین و پنی‌سیلین) تعلق دارد که آموکسی سیلین پرمصرف‌ترین آن‌ها می‌باشد [۸]. آموکسی سیلین یک پنی‌سیلین نیمه سنتزی با حلقه بتالاکتام با وزن مولکولی ٣٦٥/٤ 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 ٤٨ نانوگرم در لیتر و غلظت آموکسی سیلین در فاضلاب‌های بیمارستانی در محدوده بین ۲۸ تا ۸۲/۷ میلی‌گرم در لیتر گزارش‌شده است.[۱۱] بااین‌حال احتمال وجود غلظت‌های بالایی از این آنتی‌بیوتیک در فاضلاب صنایع وجود دارد به‌طوری‌که در مطالعات اخیر غلظت‌های بین ۵۰۰-۱۰ میلی‌گرم در لیتر آموکسی سیلین در آب و فاضلاب توسط موسوی و همکاران و ژآو و همکاران حذف گردیده است.[۱۲،۱۳] مطالعات انجام‌شده نشان می‌دهد که اغلب آنتی‌بیوتیک‌ها 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 فرآیندهایی که می‌تواند در حذف آنتی‌بیوتیک‌ها مؤثر باشد فرآیند تلفیقی نانو ذرات 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 آلاینده‌ها و آنتی‌بیوتیک‌ها داشته باشد.[۱٤] 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.[۱٥،۱٦] Zhou et al از فرآیند تلفیقی نانو ذرات آهن و پراکسید هیدروژن جهت حذف 4-کلروفنل استفاده کردند.[۱۷] David H. Bremner و همکاران نیز از فرآیند تلفیقی $US/H_2O_2/NZVI$ جهت حذف آلاینده 2,4-dichlorophenoxyacetic acid استفاده کردند.[۱۸]

اخیراً تحقیقاتی درزمینه فعال‌سازی پراکسید هیدروژن با

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-10-30]

[DOI: 10.29252/jehe.5.2.184]

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 قرارگرفته 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 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 ٤-۲). این واکنش معروف به سیستم فنتون است. بااین‌حال 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 ٦) و رادیکال هیدروکسیل ($^{\bullet}OH$) (واکنش۸) می‌شود [۱۹-۲۱]. بنابراین گونه‌های فعال می‌توانند در واکنش‌های ردکس شرکت کنند(واکنش‌های ۳و٤ و ۹).

$$Fe^0 + 2H^+ + \text{Ultrasonic} \rightarrow Fe^{2+} + H_2 \text{ (in acidic solution)} \quad (۱)$$

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow \bullet OH + OH^- \quad (۲)$$

$$Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \quad (۳)$$

$$OH + RH \rightarrow R^{\bullet} + H_2 \quad (٤)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe\ldots OOH^{2+} + H^+ \quad (۵)$$

$$\text{Ultrasonic} \rightarrow {}^{\bullet}O_2H + Fe^{2+}\ Fe\ldots OOH^{2+} + \quad (٦)$$

$$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow [Fe(OH)^{2+}] + H^+ \quad (۷)$$

$$[Fe(OH)^{2+}] + \text{Ultrasonic} \rightarrow Fe^{2+} + {}^{\bullet}O \quad (۸)$$

$$Fe^{3+} + {}^{\bullet}O_2H \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2 \quad (۹)$$

تحت شرایط مطلوب یون‌های فریک تولیدشده (واکنش ۲) می‌توانند با پراکسید هیدروژن اضافی (واکنش ۵) یا آب (واکنش۷) واکنش دهد. یون‌های فریک همچنین وقتی به گونه‌های فروس تبدیل می‌شوند با گونه‌های اکسیداز (واکنش۱۰) یا آهن فلزی (واکنش ۱۱) واکنش می‌دهند و این سیکل ادامه می‌یابد.

$$R^{\bullet} + Fe^{3+} \rightarrow R^+ + Fe^{2+} \quad (۱۰)$$

$$\rightarrow 3Fe^{2+}\ Fe_0 + 2Fe^{3+} \quad (۱۱)$$

مطالب بالا به‌وضوح نشان می‌دهد که واکنش‌های فنتون 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]

$$AMX + {}^{\bullet}OH/{}^{\bullet}O_2H/\text{other active radicals} \rightarrow \text{intermediates (oxidized AMX)} \ldots \rightarrow \text{harmless species } (xH_2O,\ yCO_2, \text{etc.}) \quad (۱۲)$$

در این تحقیق کاربرد نانو ذرات آهن صفر در حضور پراکسید هیدروژن و فرایند سونولیز در حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین از محیط‌های آبی موردبررسی قرارگرفته است.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی و معرف‌ها

آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین و متانول از شرکت سیگما آلدریچ (آلمان) و نانو ذرات آهن صفر از شرکت فلوکا (Switzerland) Fluka 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

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-10-30]

[DOI: 10.29252/jehe.5.2.184]

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 غلظت معین پراکسید هیدروژن (۰/۵٪، ۱٪ و ۳٪) 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. pH موردنظر در سه محدوده ۳، ۷ و ۱۰ در نظر گرفته شد.[۲۳] نمونه‌های حاوی نانو ذرات آهن صفر پس از اتمام زمان واکنش از فیلتر۰/۲ میکرومتر عبور داده شد. به منظور تولید امواج فراصوت از یک حمام اولتراسونیک که قابلیت تولید امواج فراصوت در فرکانس ۳۵ و۱۳۰ 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). پس‌از 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. به‌منظور تعیین پراکسید هیدروژن در نمونه‌های خروجی و همچنین عیار سنجی پراکسید هیدروژن بکار رفته در تحقیق از روش یدید پتاسیم استفاده شد.[۲۴]

مقابله با تداخل پراکسید هیدروژن در سنجش COD

پراکسید هیدروژن طبق واکنش زیر در آزمایش COD تداخل ایجاد می‌نماید [۲۵].

$$Cr_2O_7^{-2} + 3H_2O_2 + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad (۱۳)$$

$$H_2Cr_2O_7 + 5H_2O_2 \rightarrow H_2Cr_2O_{12} + 5H_2O \quad (۱۴)$$

$$H_2Cr_2O_{12} + 8H_2O_2 \rightarrow Cr_2O_3 + 9H_2O + 8O_2 \quad (۱۵)$$

البته پراکسید هیدروژن خود فرار بوده اما در نمونه‌های سنتتیک با افزودن برخی از مواد این قابلیت را کاهش می‌دهند. 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 قابل‌توجه نبود. جهت حذف پراکسید هیدروژن از محیط روش‌های مختلفی ازجمله استفاده از تیوسولفات سدیم، سدیم بورو هیدرات، جوشاندن و قرار دادن در حمام بنمارین در دمای ٤٥ درجه سانتی گراد به مدت ٢٤ ساعت قابل‌استفاده است.[۲۶]

آنالیز نمونه‌ها

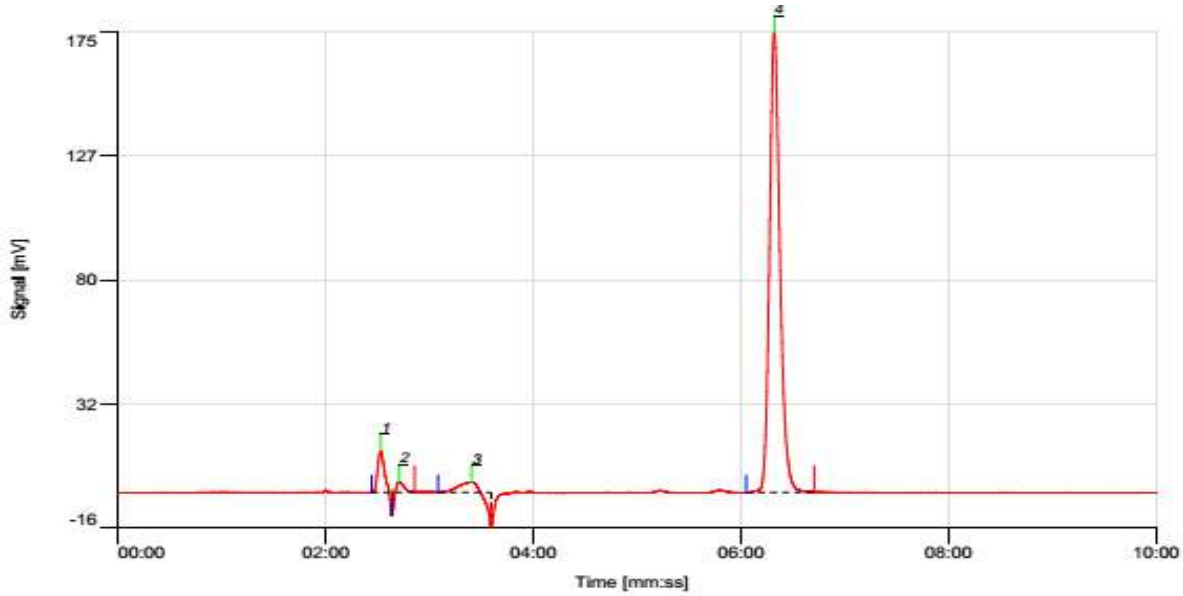
نمونه‌های ورودی و خروجی از راکتور را پس از آماده‌سازی (سانتریفوژ، عبور از فیلتر ۰/۲ میکرون)، جهت تعیین راندمان حذف آموکسی سیلین به دستگاه HPLC تزریق شد غلظت آلاینده آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین به‌وسیله HPLC (HPLC, Shimadzu, LC10A HPLC) مجهز به دتکتور UV (SPD-10AV) در ٤٢٠ نانومتر با نسبت فاز متحرک با درصد 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

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-10-30]

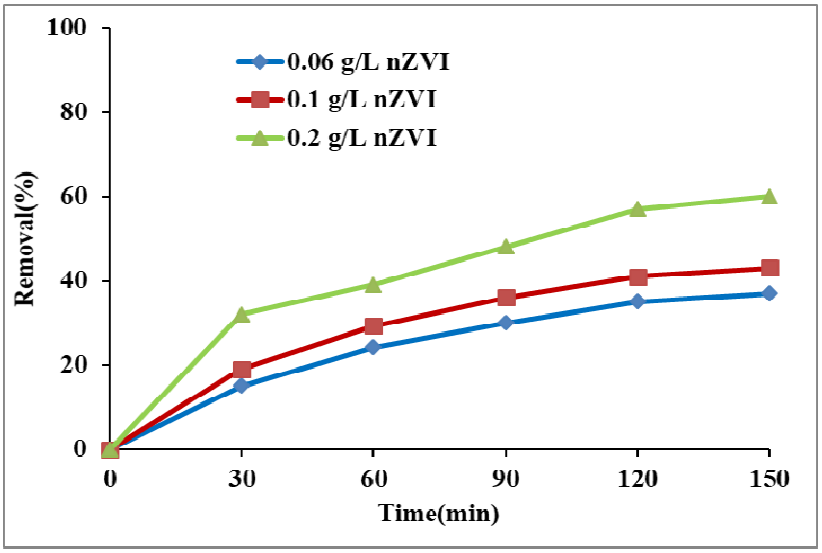
[DOI: 10.29252/jehe.5.2.184]

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

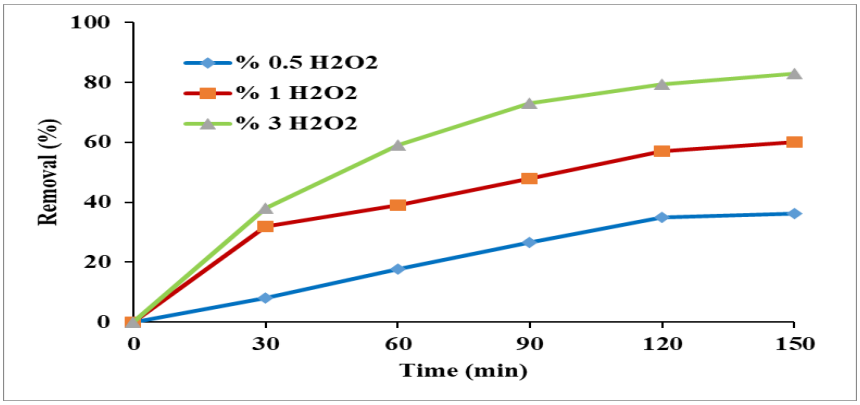
شکل ۱: پیک مربوط به گراف حاصل از دستگاه HPLC



شکل ۱: تأثیر غلظت‌های مختلف نانوذره آهن صفر بر کارایی حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین (در شرایط AMX=٤٥ ppm ، pH= ٧ ، H_2O_2= ٪١ و فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز)

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-10-30]

[DOI: 10.29252/jehe.5.2.184]



شکل ۲: تأثیر غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن بر کارایی حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین (در شرایط AMX=٤٥ ppm ، pH= ٧ ، nZVI= ٠/٢ g/L و فرکانس ١٣٠ کیلوهرتز)

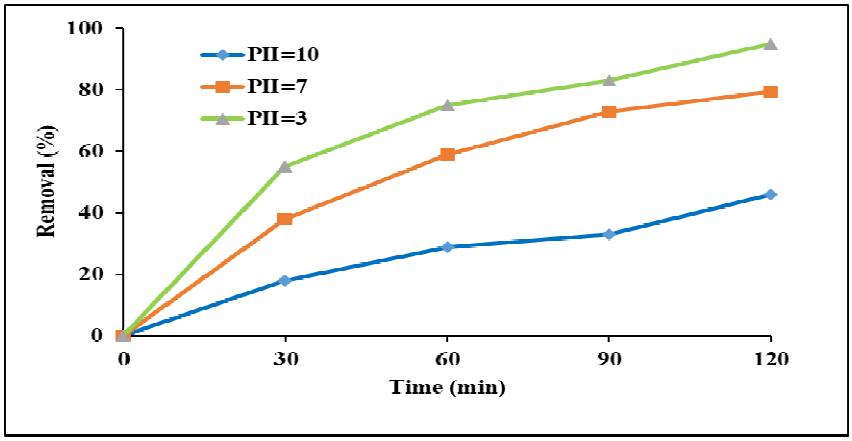
نتایج

بررسی تأثیر غلظت‌های مختلف نانو ذرات آهن

در این مطالعه جهت بررسی تأثیر غلظت نانوذرات آهن صفر سه غلظت ٠/٠٦، ٠/١ و ٠/٢ g/L انتخاب شد. نتایج حاصل از آن در نمودار ١ آورده شده است. در این شرایط غلظت آموکسی سیلین ٤٥ mg/L، غلظت پراکسید هیدروژن ١٪، فرکانس ١٣٠ kHz و pH برابر ٧ انتخاب شد. نتایج حاصل نشان داد که با افزایش دزاژ نانوذرات آهن راندمان حذف افزایش یافت به طوری که در غلظت ٠/٢ g/L بالاترین کارایی را مشاهده شد.

تعیین دوز بهینه پراکسید هیدروژن

پراکسید هیدروژن به عنوان یک عامل تأثیر گذار بر فرایند فنتون 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 (٠/٥٪، ١٪ و ٣٪) قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ٢ مشاهده می‌شود در غلظت ٣٪ و طی حداکثر زمان تعیین شده بیشترین راندمان حذف به میزان ٨٣ درصد بود.

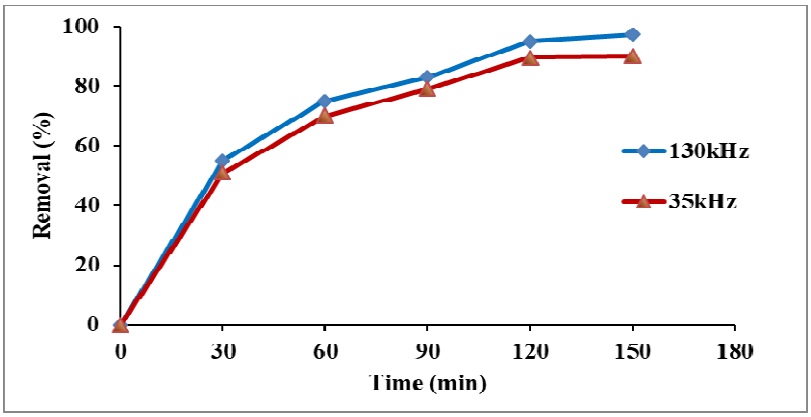


شکل ٣: تأثیر pH بر کارایی حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین

(در شرایط AMX=٤٥ ppm ، nZVI= ٠/٢ g/L ، H_2O_2= ٣٪ و فرکانس ١٣٠ کیلوهرتز)

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-10-30]

[DOI: 10.29252/jehe.5.2.184]



شکل٤: تأثیر فرکانس بر کارایی سیستم در حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین
(در شرایط AMX=٤٥ ppm ، nZVI= ٠/٢ g/L ، H_2O_2= ٪٣ و pH= ٣)

تعیین تاثیر تغییرات pH

تـأثیر pHهـای اولیـه ٣، ٧ و ١٠ در زمـانی کـه غلظـت آموکسی سیلین ٤٥ mg/L، غلظت پراکسیدهیدروژن ٪٣، امواج اولتراسـونیک ١٣٠ kHz و دزاژ نـانوذره آهـن ٠/٢ g/L بـود، مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شـکل ٣ نشـان داده شده است با افزایش pH، کارایی فرایند نانوفنتون کاهش یافت به طوری که بیشترین راندمان حذف در pH=٣ مشاهده شد.

تعیین تاثیر تغییرات فرکانس بر کارایی سیستم

شکل ٤ راندمان حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی سـیلین در دو فرکانس اولتراسونیک (٣٥ kHz و ١٣٠) در شرایطی که غلظت اولیـه آموکسـی سـیلین ٤٥ mg/L، pH=٣، غلظـت پراکسیدهیدروژن ٪٣ و دزاژ نانوذره آهن صفر ٠/٢ g/L بود را نشان می‌دهد. محدوده زمانی در این شـرایط از ١٥٠-٠ دقیقـه بود و نتایج نشان داد که در فرکانس ١٣٠ kHz فرایـند کـارایی بیشتری از خود نشان داد.

تـأثیر غلظـت‌هـای مختلـف آنتـی‌بیوتیـک آموکسی‌سیلین

از دیگر پارامترهایی که در این مطالعه مورد بررسـی قـرار گرفت تأثیر غلظت‌های مختلف آموکسـی سـیلین بـود کـه در شـرایط nZVI= ٠/٢ g/L ، H_2O_2= ٪٣ ، pH= ٣ و فرکـانس ١٣٠ kHz انجام شد که نتایج حاصل از آن در شـکل ٥ نشـان داده شده است.

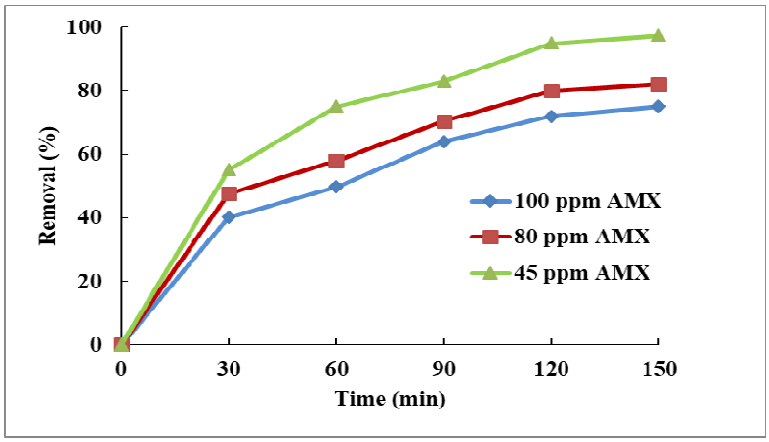
تعیین کارایی فرآیند در غیاب یکی از عوامل

در این مطالعه به بررسی کـارایی فرایـند US/nZVI/H_2O_2 پرداخته شد. برای اینکه تأثیر ترکیب ایـن فراینـدها در حـذف آموکسی سیلین مشاهده شود، کارایی هر یک از این عوامل هم به صورت مجزا مورد بررسی قرار گرفت و بـا فراینـد تلفیقـی مقایسه شدند که نتایج این آزمایشات در شـکل ٦ آورده شـده اسـت. همـانطور کـه در شـکل هـم مشـاهده مـی‌شـود ایـن آزمایشات به صـورت US، nZVI و H_2O_2 تنهـایی و ترکیـب هریک از آنها با هم انجام شد و با روش تلفیقی مقایسه شدند.

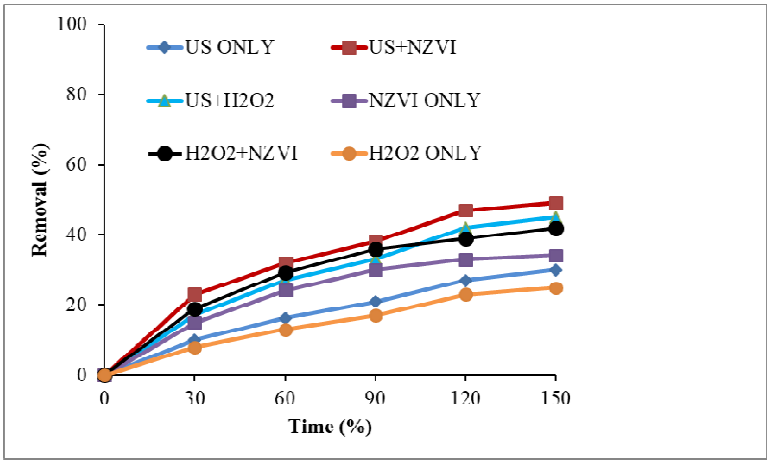
تعیین کارایی سیستم در حذف COD

در این تحقیق همچنین کارایی فرایند نانو فنتون در حـذف COD حاصل از آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین پرداخته شـد. در ارتباط با سنجش COD، از روش رفلکس بـاز طبـق آزمـایش شماره 5220 B کتاب روش‌های استاندارد اسـتفاده گردیـد.[٢٧] نتایج حاصل از این آزمایش در شکل ٧ ارائه شده است.

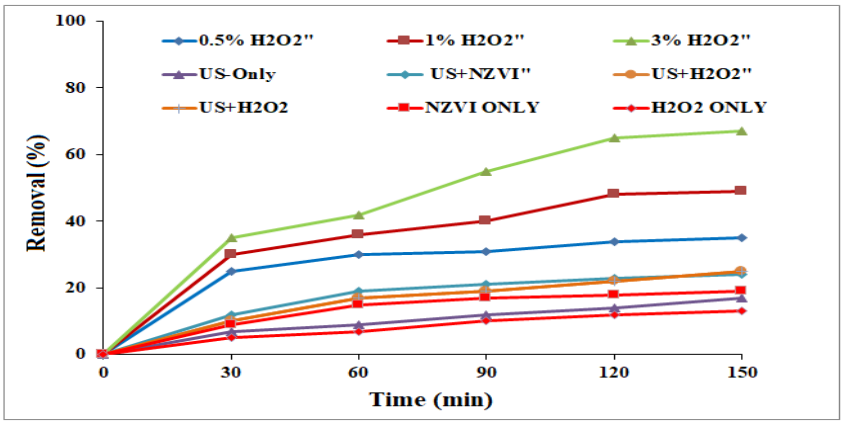
[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-10-30]
[DOI: 10.29252/jehe.5.2.184]



شکل ۵: تأثیر غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین بر کارایی سیستم
(در شرایط nZVI= ۰/۲ g/L ، H_2O_2= ٪۳ ، pH= ۳ و فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز)



شکل ۶: تأثیر عوامل حذف در غیاب یک یا دو عامل (در شرایط AMX=٤٥ ppm ،
nZVI= ۰/۲ g/L ، H2O2= ٪۳ ، pH= ۳ و فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز)



شکل ۷: کارایی سیستم در حذف COD (در شرایط AMX=٤٥ ppm ، nZVI= ۰/۲ g/L ، H_2O_2= ٪۳ ، pH= ۳ و فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز)

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-10-30]

[DOI: 10.29252/jehe.5.2.184]

بحث

بررسی تأثیر غلظت‌های مختلف نانو ذرات آهن

تاثیر تغییرات غلظت نانو ذرات آهن صفر بر کارایی حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین در غلظت‌های مشخص آلاینده (٤٥ ppm)، غلظت ثابت پراکسید هیدروژن (۱٪)، ۷ =pH 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 (g/L ۰/۰٦، ۰/۱، ۰/۲)، در دوزاژ ۰/۲ گرم بر لیتر نانو ذره آهن صفر و به میزان ٦۰ درصد به دست آمد. در پژوهشی که Antoine Ghauch و همکاران به‌منظور حذف carbamazepine با فرایند تلفیقی $ultrasonic/Fe^0/H_2O_2$ نیز این نتایج به دست آمد.[۱۳] همچنین در تحقیقی که Zhang و همکاران انجام دادند مشخص شد که با افزایش میزان نانو ذرات آهن صفر کارایی سیستم نیز افزایش یافت.[۲۸]

تعیین دوز بهینه پراکسید هیدروژن

جهت تعیین دوز بهینه پراکسید هیدروژن، به‌منظور 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 حداکثر زمان تعیین‌شده 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 کارایی سیستم در حذف آلاینده از محیط می‌شود.[۲۹-۳۲] پس با توجه به افزایش کارایی 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 کارایی سیستم خواهد شد.[۱۳]

تعیین تاثیر تغییرات pH

همان‌طور که نمودار و منحنی‌ها نشان می‌دهند میزان حذف آلاینده در pH= ۳ به‌طور چشمگیری افزایش‌یافته 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 کارایی سیستم به‌شدت کاهش یافت. این نتایج نشان می‌دهد که pH، نقش اساسی را در کارایی سیستم ایفا می‌کند (نمودار۳). نانو ذرات آهن صفر در محیط اسیدی قابلیت انحلال بهتری در مقایسه با شرایط قلیایی دارند. در شرایط قلیایی نانو ذرات آهن صفر به‌صورت کلوخه و لخته درمی‌آیند که کارایی سیستم و تماس ذرات با پراکسید هیدروژن را به طرز قابل‌توجهی کاهش می‌دهد. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته در محیط‌های اسیدی عملکرد بهتری نسبت به محیط‌های قلیایی خواهند داشت.[۲۸،۳۳] تحقیقات Catalkaya و Sengul نیز نتایج به‌دست‌آمده در این پژوهش را تأیید می‌کند.[۳٤]

تعیین تاثیر تغییرات فرکانس بر کارایی سیستم

کارایی سیستم در فرکانس ۳۵ کیلوهرتز مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که در فرکانس ۳۵ کیلوهرتز میزان حذف سیستم ۹۰ درصد بود (نمودار٤). یافته‌ها نشان داد که تغییر در فرکانس از ۱۳۰kHz به ۳۵kHz در توان ثابت ۵۰۰w، تأثیر چشمگیری در کارایی سیستم نداشته است؛ اما با این‌وجود کارایی سیستم کاهش یافت. نتایج به‌دست‌آمده با نتایج تحقیقات Manousaki و همکارانش مطابقت داشت.[۳۵]

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-10-30]

[DOI: 10.29252/jehe.5.2.184]

تعیین کارایی سیستم در غلظت‌های مختلف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین

در بررسی کارایی فرایند نانوفنتون در غلظت‌های مختلف آموکسی سیلین نتایج نشان داد که در غلظت‌های ۱۰۰ppm، ۸۰ppm، ۴۵ppm به ترتیب ۷۵٪ و ۸۲٪ و ۹۷/۳٪ حذف توسط سیستم انجام شد (نمودار ۵). ازآنجایی‌که 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، ۴۵ppm از آلاینده را در تماس با امواج التراسونیک تنها، نانو ذرات آهن صفر به تنهایی، پراکسید هیدروژن تنها و به‌صورت 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 ٦). این اختلاف در کارایی سیستم را می‌توان با مقایسه نمودار مربوط به $H_2O_2/nZVI$ و $US/H_2O_2/nZVI$ 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 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 5220 B 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 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 تبدیل‌شده 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]

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-10-30]

[DOI: 10.29252/jehe.5.2.184]

نتیجه‌گیری

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 می گردد.

References

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.
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 TiO2/UV, Nanoparticulate Zero-Valent Iron, and Fenton (NZVI/H2O2) 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 H2O2 system: Optimization of operating conditions and degradation pathway. Sep Purif Technol;172: 158-67.
17. Hernando M, Mezcua M, Fernández-Alba A, Barceló D.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-10-30]

[DOI: 10.29252/jehe.5.2.184]

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 2 O 2 and UV/H 2 O 2/Fe 2+: 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 2 O 2 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 2 O 2 and UV/H 2 O 2/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/H 2 O 2 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.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-10-30]

[DOI: 10.29252/jehe.5.2.184]

Journal of Environmental Health Engineering, February 2018; Vol. 5, No. 2: 184-196

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

Hossein Vahidi[1], 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, H_2O_2 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 kH, H_2O_2 =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)

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-10-30]

[DOI: 10.29252/jehe.5.2.184]