مجله مهندسی بهداشت محیط،پاییز ۱۴۰۰، سال ۹، شماره ۱: ۲۲-۴۰

بهبود کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته فتوکاتالیستی در حضور سولفیت برای تجزیه مترونیدازول از محلولهای آبی

اسرافیل عسگری[۱]، امیر شیخ محمدی*[۱]، بایرام هاشم زاده[۱]

[۱]گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی خوی، خوی، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۰۷/۰۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۹/۰۱

چکیده

زمینه و هدف: مترونیدازول از آنتی‌بیوتیک های متعلق به خانواده نیتروایمیدازول است. تجزیه ناپذیری، حلالیت بالا در آب، سمیت، سرطان‌زایی و جهش‌زایی از نگرانی های مهم آنتی‌بیوتیک‌ها می‌باشد. لذا هدف از این پژوهش، کاربرد فرآیند اکسیداسیون پیشرفته جدید سولفیت/اکسید روی/UV برای تجزیه مترونیدازول از محلول‌های آبی می‌باشد.

مواد و روش ها: در این مطالعه، اثر متغیرهای pH، نسبت سولفیت به اکسید روی، غلظت اولیه مترونیدازول و زمان تماس بر عملکرد فرآیند سولفیت/اکسید روی/UV در تجزیه مترونیدازول مطالعه گردید. غلظت باقیمانده مترونیدازول توسط دستگاه HPLC (مدل Cecil 4900 CE) سنجش شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد تخریب بیش از ۹۰ درصدی آنتی بیوتیک در pH = ۱۲ و نسبت مولی سولفیت به اکسید روی ۱ به ۳ پس از ۵ دقیقه از واکنش رخ می‌دهد. اگرچه، میزان تخریب آنتی بیوتیک در فرآیند سولفیت/اکسید روی/UV بسیار زیاد بود، اما بر اساس تجزیه و تحلیل GC-MASS، مقدار معدنی سازی کافی نبود. چندین متابولیت در پساب فرآیند سولفیت/اکسید روی/UV شناسایی شدند و مسیر تجزیه بر اساس متابولیت های شناسایی شده پیشنهاد شد. مشاهده شد مقدار ضریب کینتیکی robs (میلی گرم بر لیتر بر دقیقه) برای تجزیه مترونیدازول بوسیله سولفیت/اکسید روی/UV به ترتیب ۶/۹۲ برابرفرایندهای اکسید روی/UV و ۱۵ برابرUV تنها بود.

نتیجه‌گیری: با توجه به نتایج بدست آمده، فرآیند سولفیت/اکسید روی/UV به دلیل مقادیر بیشتر robs و همچنین مقادیر راندمان بالا نسبت به فرآیندهای اکسید روی/UV و UV تنها، می‌تولند به عنوان یک گزینه مناسب و اقتصادی در تخریب آنتی بیوتیک مترونیدازول و ترکیبات مشابه مورد استفاده قرار گیرد.

واژگان کلیدی: مترونیدازول، سولفیت، اکسید روی، اکسیداسیون پیشرفته، محلولهای آبی

***نویسندگان مسئول:** گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی خوی، خوی، ایران،

ایمیل: a_sheikhmohammadi@khoyums.ac.ir – شماره تماس ۰۹۱۴۱۴۶۶۰۶۶

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-02]

[DOI: 10.52547/jehe.9.1.22]

مقدمه

در سالهای اخیر، وجود آلاینده های خطرناک و غیر قابل تجزیه پذیر زیستی در محیط زیست توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. این می‌تواند بر اکوسیستم های آبی، سلامت عمومی و محیط زیست تأثیر بگذارد [۱]. آنتی بیوتیک‌ها با ایجاد یک سری تغییرات در ژنوم، مقاومت میکروارگانیسم‌ها را افزایش می‌دهند. استفاده بیش از حد از آنتی بیوتیک‌ها نیز باعث مقاومت دارویی می‌شود. علاوه بر این، اثرات منفی آنتی بیوتیک‌ها بر روی انسان و حیوانات به دلیل وجود این ترکیبات در منابع آب، گزارش شده است. بنابراین، در مطالعه حاضر، آنتی بیوتیک مترونیدازول با ثبات بالا در محیط مورد بررسی قرار گرفت و روشی موثر برای کاهش اثرات این آنتی بیوتیک ارائه شد.

مترونیدازول (با نام تجاری Flagell) با فرمول شیمیایی $C_6H_9N_3O_3$، یک آنتی بیوتیک و داروی ضد انگل است. برای درمان بیماری کرم گینه، بیماری انگلی ژیاردیازیس، تریکومونیازیس و آمیبیازیس موثر است. این آنتی بیوتیک در لیست داروهای ضروری سازمان بهداشت جهانی قرار دارد، داروهایی که در سیستم سلامت به دلیل بالاترین سطح ایمنی و اثربخشی شناخته شده اند [۲]. سه ویژگی مهم مترونیدازول شامل حلالیت زیاد، تجزیه پذیری زیست محیطی پایین و پایداری بالای محیطی، حذف آن با روشهای مرسوم را دشوار می‌کند.

بنابراین، به دلیل پایداری بالای این آنتی بیوتیک در محیط و عدم تجزیه پذیری زیستی، وجود این ترکیبات به مدت طولانی می‌تواند صدمات جبران ناپذیری به محیط زیست و سلامت عمومی وارد کند. بنابراین، حذف این آنتی بیوتیک‌ها قبل از تخلیه به محیط کاملاً ضروری است.

در سالهای اخیر، استفاده از عوامل کاهنده برای افزایش توانایی فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته بسیار تقویت شده است. در صورت مناسب بودن شرایط، الکترون‌ها و رادیکال های تولید شده در فرآیند احیا می‌توانند تولید رادیکال های هیدروکسیل را در محیط واکنش افزایش دهند. در واقع، بسیاری از عوامل کاهنده به عنوان یک عامل هم افزایی عمل می‌کنند تا رادیکال های اکسید کننده تولید کنند. استفاده از این عوامل کاهنده در محیط واکنش اکسیداسیون به دلیل کاهش زمان و کاهش انرژی مصرفی برای تجزیه آلاینده‌ها می‌تواند بسیار مفید باشد. بسیاری از کاتالیزورها به دلیل نوار شکاف بالا به راحتی تحریک نمی شوند، بنابراین تحریک این کاتالیزورها زمان زیادی طول می‌کشد. از سوی دیگر، با توجه به این که محیط های کاتالیزوری ناهمگن هستند و باعث کدورت زیادی در محیط واکنش می‌شوند، جذب نور و در نتیجه تحریک و ایجاد رادیکالهای اکسید کننده در محیط واکنش بسیار دشوار است [۳، ۴]. علاوه بر این، مصرف زیاد کاتالیزورها در واکنشهای اکسیداسیون منجر به ایجاد مقدار زیادی بقایای کاتالیزوری در انتهای واکنش می‌شوند که آسیب های زیادی به محیط وارد می‌کنند. از طرف دیگر، وجود کاتالیزور در محیط واکنش برای افزایش سرعت واکنش، کاهش انرژی فعال سازی و تبادل الکترون مورد نیاز است. بنابراین، استفاده از محیطهای ناهمگن (اکسید روی) و همگن (سولفیت) در کنار هم می‌تواند در بهبود عملکرد تخریب بسیار مناسب باشد. بنابراین، استفاده از عوامل کاهنده در محیط های فوتوکاتالیستی می‌تواند برای افزایش تولید رادیکال های اکسید کننده بسیار مفید باشد [۵]. بنابراین، در مطالعه حاضر، برای غلبه بر این مشکلات، سولفیت در محیط واکنش فوتوکاتالیستی اضافه شد. وجود سولفیت در محیط واکنش فوتوکاتالیستی می‌تواند پتانسیل اکسیداسیون مترونیدازول را افزایش دهد. با توجه به واکنش های زیر (معادلات (۱) تا (۸))، با افزایش الکترونهای تولید شده در اثر تماس اشعه ماوراء بنفش به سولفیت، تولید رادیکالهای اکسیداتیو (هیدروکسیل و سولفات) نیز افزایش می‌یابد [۶-۹].

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-02]

[DOI: 10.52547/jehe.9.1.22]

$$ZnO \xrightarrow{hv} e^- + h^+ (1)$$
$$SO_3^{2-} + hv \rightarrow SO_3^{\bullet -} + e^- (2)$$
$$e^- + O_2 \rightarrow {}^{\bullet}O_2^- (3)$$
$${}^{\bullet}O_2^- + H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH + {}^-OH (4)$$
$$h^+ + {}^-OH \rightarrow {}^{\bullet}OH (5)$$
$$SO_3^{\bullet -} + O_2 \rightarrow SO_5^{\bullet -} (6)$$
$$SO_5^{\bullet -} + HSO_3^- / SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{\bullet -} + H^+ (7)$$
$$SO_5^{\bullet -} + SO_5^{\bullet -} \rightarrow 2SO_4^{\bullet -} + O_2 (8)$$

از سوی دیگر، رادیکال های هیدروکسیل (OH•) و($SO_4^{\bullet -}$) تولید شده در محیط واکنش سولفیت/اکسید روی/UV می‌توانند به راحتی به نوارهای حلقوی حمله کرده و آنها را به ترکیبات ساده تری با قابلیت تجزیه زیستی بالا تبدیل کنند [۱۰]. هر دو رادیکال هیدروکسیل و سولفات می‌توانند به طور همزمان و غیر انتخابی به ترکیب آلاینده حمله کرده و آن را به یک ترکیب بسیار ساده و غیر سمی تبدیل کنند. لازم به ذکر است که استفاده از نور مرئی برای واکنشهای شیمیایی در اولویت است، اما با توجه به اینکه نور مرئی توانایی کافی برای تحریک نوار شکاف کاتالیزور را ندارد و نمی تواند سولفیت را تحریک کند، بنابراین نمی توان برای این منظور استفاده کرد. همچنین، با توجه به اینکه رادیکال های هیدروکسیل و سولفات همزمان در محیط آزاد می‌شوند [۱۰]. بنابراین، تجزیه زیاد آنتی بیوتیک در زمان کوتاه و مصرف انرژی کم امکان پذیر است.

لذا هدف از این پژوهش، کاربرد فرآیند اکسیداسیون پیشرفته جدید سولفیت/اکسید روی/UV برای تجزیه مترونیدازول از محلول‌های آبی می‌باشد. اثر متغیرهای pH، نسبت سولفیت به اکسید روی، غلظت اولیه مترونیدازول و زمان تماس توسط یک لامپ UV-C با قدرت ۱۱ وات مطالعه گردید. همچنین تاثیر اسکاونجرهای رادیکال هیدروکسیل، سولفیت، الکترون، آنیون های موجود در منابع آبی، کینتیک و محصولات جانبی بررسی شد.

مواد و روش ها

مواد مصرفی

سولفیت سدیم (Na_2SO_3) و سایر مواد شیمیایی از شرکت مرک آلمان خریداری شده است. آنتی بیوتیک مترونیدازول از شرکت داروسازی فارابی در ایران تهیه شد. نانوذرات اکسید روی مورد استفاده در این تحقیق، از نانومواد تحقیقاتی ایالات متحده (US-Nano) تهیه شد. همه مواد در درجه آزمایشگاهی و بدون تصفیه بیشتر تهیه شدند. محلولهای مترونیدازول روزانه تهیه و مورد استفاده قرار می‌گرفت. تمام محلولها با آب دیونیزه آماده می‌شد و در تاریکی در دمای ٤ درجه سانتی گراد نگهداری می‌شدند.

روش آزمایش

این مطالعه از نوع تجربی – کاربردی می‌باشد که در آزمایشگاه دانشکده علوم پزشکی خوی انجام شد. تمام آزمایشات در راکتور ۵۰۰ میلی لیتری انجام شد. آزمایشات بر اساس روش متداول (تغییر یک متغیر و ثابت نگه داشتن بقیه متغیرها) انجام شد. انتخاب محدوده مناسب برای متغیرها بر اساس پیش تستهای انجام شده صورت گرفت. در ابتدا ۳۰۰ میلی لیتر از محلول آنتی بیوتیک با یک غلظت مشخص (۱ تا ۵ میلی گرم در لیتر) به ظرف فتوراکتور اضافه شد. پس از افزودن محلول آنتی بیوتیک در ظرف، pH محلول در رنج مشخص (۳ تا ۱۲) تنظیم شد. سپس اکسید روی و سولفیت با نسبت مولی مشخص (متناسب با غلظت آنتی بیوتیک) (نسبت سولفیت به اکسید روی: ۱به ۱، ۱به۲، ۱ به ۳، ۲ به ۱ و ۳ به ۱) در ظرف اضافه شدند. راکتور روی میکسر قرار داده شد. سپس میکسر روشن شد (۱۵۰ دور در دقیقه) و تمام محتویات ظرف بوسیله میکسر وتوسط یک مگنت مخلوط شدند. با روشن کردن منبع انرژی لامپ، محتویات راکتور در معرض لامپ UVC قرار گرفتند. پس از یک زمان مشخص شده (۱ تا ۵

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-02]

[DOI: 10.52547/jehe.9.1.22]

دقیقه)، نمونه از ظرف گرفته شد [٤]. نمونه گرفته شده در دستگاه سانتریفوژ با دور ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱ دقیقه قرار گرفت. سپس غلظت باقی مانده مترونیدازول توسط HPLC مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت [٤، ١١]. در ادامه، آزمایش های مقایسه ای (تحت شرایط انتخاب شده و شرایط بهینه از متغیرها) به منظور ارزیابی کارایی فرآیندهای مختلف (UV به تنهایی، UV/ZnO (UZ) و UV/ZnO/sulfite (UZS)) در تجزیه مترونیدازول انجام شدند. چهار معیار ارزیابی برای مقایسه کارایی فرآیندهای مختلف شامل: نرخ تخریب (میزان تجزیه)، میزان مشاهده تخریب آنتی بیوتیک (r_{obs})، مصرف انرژی و هزینه کل سیستم بودند. در ادامه، برای بررسی مکانیسم واکنش، آزمایشهای اسکاونجینگ (بررسی خورندگی رادیکالها) انجام شدند و کارایی فرآیند در حضور و عدم حضور اسکاونجرها مورد ارزیابی قرار گرفت. برای این منظور، تأثیر نیتریت، دی سولفید کربن و تتراکلرید کربن (به عنوان اسکاونجرهای e_{aq}^- و $SO_3^{\bullet -}$) و همچنین متانول، اتانول و ۲-پروپانول (به عنوان اسکاونجرهای رادیکال $^{\bullet}OH$) بر عملکرد UZS مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، تاثیر آنیونهای موجود در منابع آب بر عملکرد سیستم مورد بررسی قرار گرفت، به طوری که کارایی فرآیند در حضور و عدم وجود آنیونها در محلول با یکدیگر مقایسه شدند [١١، ١٢]. لازم به ذکر است که آزمایشات با سه بار تکرار انجام شدند. اطلاعات متناسب با متغیرهای مورد مطالعه به همرا محدوده های مورد آزمایش در جدول ۱ ارایه شدند

.

جدول ۱: جدول متناسب با متغیرهای مورد مطالعه به همراه محدوده های مورد آزمایش

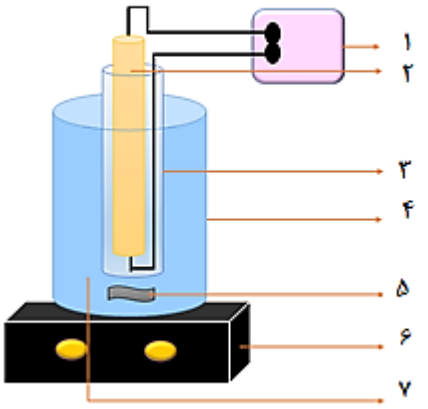
مرحله	هدف	غلظت اولیه مترونیدازول (میلی گرم بر لیتر)	نسبت سولفیت به اکسید روی	pH	زمان (دقیقه)
۱	تاثیرpH محلول	۱	۱:۳	۳-۱۲	۱-۵
۲	تاثیرنسبت مولی سولفیت به اکسید روی	۱	۱:۱ تا ۳:۱	۱۲	۱-۵
۳	تاثیر غلظت اولیه مترونیدازول	۱-۵	۱:۳	۱۲	۱-۵
٤	بررسی مکانیسم تجزیه	۱	۱:۳	۱۲	۵
۵	تاثیر آنیونهای موجود در آب	۱	۱:۳	۱۲	۵
٦	مقایسه فرایندهای مختلف	۱	۱:۳	۱۲	۵

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-02]

[DOI: 10.52547/jehe.9.1.22]

راکتور فوتو اکسیداسیون

تمام آزمایشات فتوشیمیایی در داخل یک راکتور شیشه ای مجهز به لامپ جیوه ای با فشار کم (اشعه UV در طول موج ۲۵٤ نانومتر، فیلیپس) انجام شدند. لامپ UVC (۱۱ وات) در داخل یک کوارتز شیشه ای قرار داده شد. این کوارتز شیشه ای برای محافظت از لامپ در برابر آسیب استفاده شد. شدت نور ۸۷ میکرو وات بر سانتی متر مربع بود. قبل از شروع آزمایشات، راکتور روشن شد تا شدت لامپ به شار فوتون ثابت برسد. فاصله لامپ از دیوار راکتور ۱ سانتی متر بود. یک سیستم گردش آب در اطراف راکتور برای جلوگیری از تأثیر دما بر بازده فرآیند نصب شد. راکتور با آلومینیوم پوشانده شده بود تا از آسیب به محیط جلوگیری شود. راکتور روی میکسر قرار داده شد. برای مخلوط کردن محتویات راکتور از مگنت استفاده شد. لامپ به منبع تغذیه وصل شد. واکنش با روشن کردن منبع تغذیه و تابش نور به محلول آغاز شد (شکل ۱).



شکل ۱: شماتیکی از راکتور مورد استفاده در این مطالعه (۱: منبع انرژی، ۲: لامپ UV، ۳: پوشش کوارتزی، ٤: ظرف شیشه ای، ۵: مگنت، ٦: میکسر، ۷: محلول آنتی بیوتیک)

روشهای تحلیلی و شاخصهای عملکرد

غلظت مترونیدازول در محلول توسط دستگاه HPLC (مدل Knauer) حاوی آشکارساز (diode array detector UV-visible (4900 CE) اندازه گیری شد که در ۳۱۷ نانومتر تنظیم شد. یک ستون C18 (۵ میکرومتر، ۲۵۰ میلی متر × ٤/٦ میلی متر) برای این منظور استفاده شد. فاز متحرک شامل مخلوطی از استونیتریل و آب مقطر (نسبت حجم ۳۰:۷۰) بود. میزان جریان تقریباً ۱ میلی لیتر در دقیقه و حجم تزریق ۲۰ میکرولیتر بود[۱۳]. پس از جداسازی اکسید روی و در شرایط مطلوب، محصولات میانی حاصل از تخریب مترونیدازول توسط UZS از طریق دستگاه کروماتوگرافی گازی-طیف سنجی جرمی (Agilent Technologies 7890A) تشخیص داده شد. ابتدا، نمونه‌ها با استخراج مایع-مایع آماده شدند. سپس ۲ میلی لیتر هگزان به ۵ میلی لیتر نمونه در لوله آزمایش اضافه شد و به مدت ۵ دقیقه اختلاط انجام شد. پس از قرار گرفتن در لوله به مدت ۱۵ دقیقه، ۱۰ میکرولیتر از نمونه حلال برداشته شد و سپس به دستگاه GC (7890A Agilent Technologies) تزریق شد. در نهایت، محصولات جانبی توسط دستگاه شناسایی شدند[۱٤،۱۵].

مدل مرتبه دوم یک گزینه مفید برای ارزیابی عملکرد فرآیند تخریب شیمیایی است، اما تعیین گونه های اکسیداتیو تولید شده در محلول غیرممکن است. بنابراین، داده های تجربی با مدل شبه مرتبه اول (معادله (۹) و (۱۰)) تطابق داده شدند[۱۲،۱۶،۱۷]. بدین منظور، داده های بدست آمده از آزمایشات در نرم افزار Solver وارد شده و نزدیکی داده های تجربی با مدل شبه درجه اول غیر خطی بررسی شدند. همچنین مقادیر ثابت واکنش (K_{obs} (min^{-1})) و میزان مشاهده شده تخریب مترو نیدازول (r_{obs} (میلی گرم بر لیتر بر دقیقه)) با رسم غلظت مترونیدازول در مقابل زمان واکنش محاسبه شد[۱۰،۱۲،۱۶].

$$C_t = C_0 \times e^{-k_{obs} \times t} \quad (9)$$

$$r_{obs} = -k_{obs} C_{antibiotic} \quad (10)$$

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-02]

[DOI: 10.52547/jehe.9.1.22]

در اینجا، C_0 (mg L^{-1}) و C_t (mg L^{-1}) به ترتیب غلظت اولیه و نهایی مترونیدازول در محلول هستند.

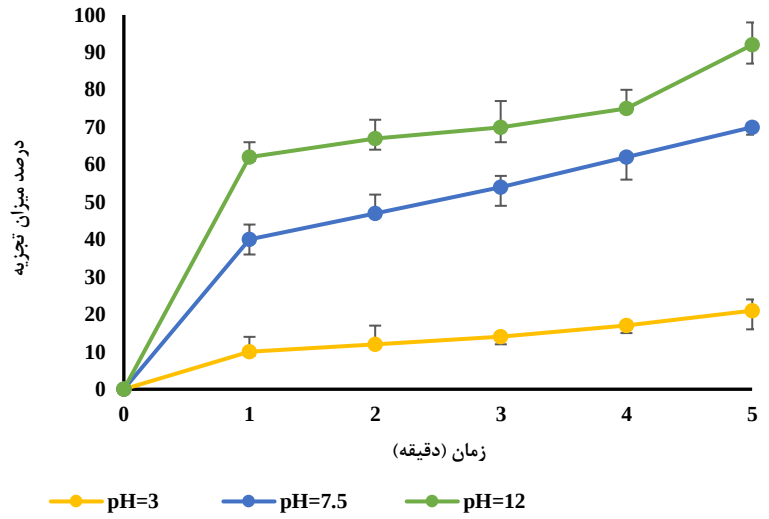
یافته ها

تاثیر pH اولیه محلول بر عملکرد تجزیه مترونیدازول بوسیله UZS

به عنوان یک عامل موثر، تأثیر pH بر عملکرد UZS در تجزیه آنتی بیوتیک مترونیدازول در محدوده ۳ تا ۱۲ مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج در شکل ۲ ارائه شد. همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، افزایش pH از ۳ به ۱۲ منجر به افزایش قابل توجهی در تجزیه آنتی بیوتیک توسط فرآیند UZS شد. با افزایش pH از ۳ به ۱۲، میزان تخریب مترونیدازول بهبود یافت و از ۲۱ درصد به ۹۲ درصد رسید. همچنین، با افزایش pH از ۳ به ۱۲، شیب تندی در ثابت سرعت واکنش (K_{obs}) از ۰/۰۱ بر دقیقه تا ۰/۵۲ بر دقیقه مشاهده شد.

تاثیر نسبت مولی اکسید روی/سولفیت بر عملکرد تجزیه مترونیدازول بوسیله UZS

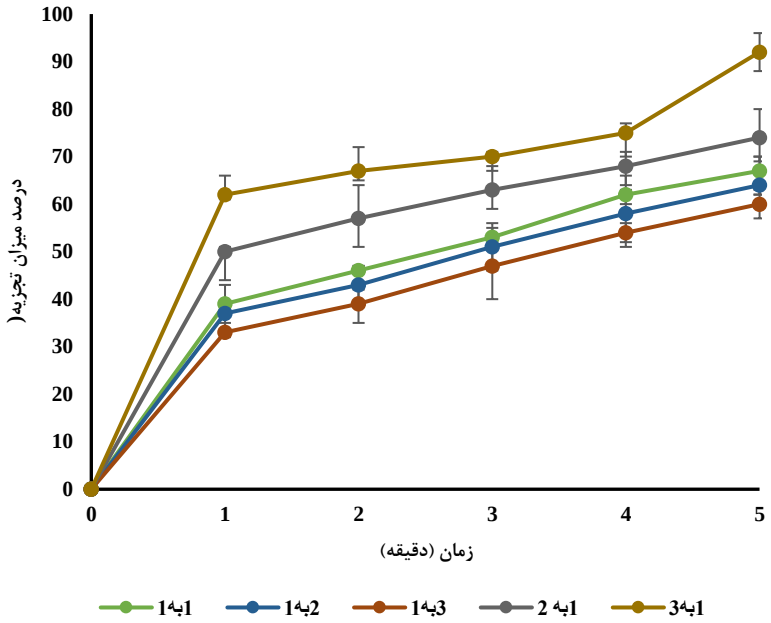
در مطالعه حاضر، تغییرات نسبت مولی اکسید روی/سولفیت در محدوده ۳:۱ تا ۱:۳ مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار گرفت. با توجه به شکل ۳، بالاترین بازده حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول در نسبت مولی اکسید روی به سولفیت ۱:۳ مشاهده شد. علاوه بر این، بالاترین مقادیر K_{obs} در نسبت مولی سولفیت به اکسید روی ۱:۳ بدست آمد (۰/۵۲ بر دقیقه). بنابراین، می‌توان انتظار داشت که نسبت مولی سولفیت به اکسید روی ۱:۳در بهبود عملکرد حذف مترونیدازول موثر باشد. بنابراین، نسبت مولی سولفیت به اکسید روی در نسبت مولی ۱:۳به عنوان نسبت مولی مطلوب در آزمایش های بعدی استفاده شد.



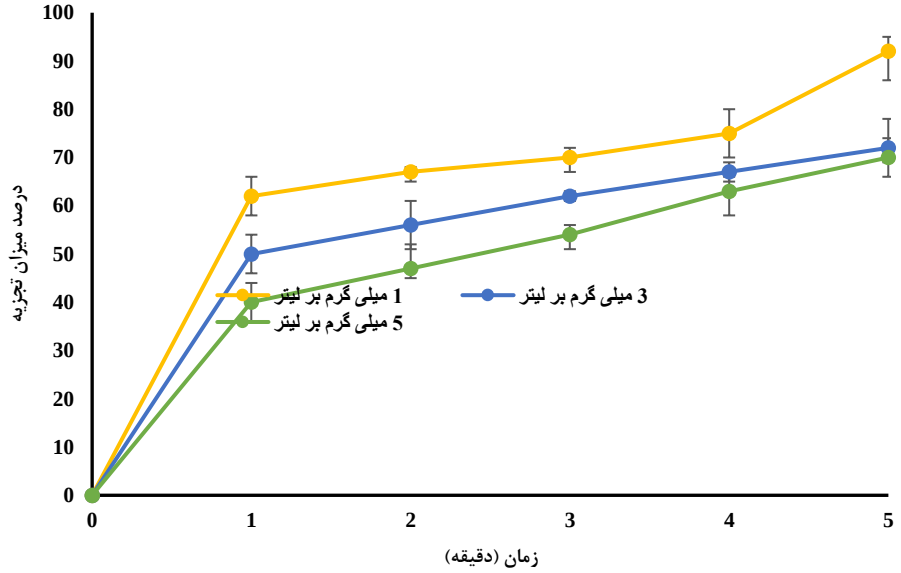
شکل ۲: تأثیر pH بر تخریب مترونیدازول در فرآیند UZS (نسبت مولی اکسید روی/سولفیت ۱:۳، زمان تماس ۵ دقیقه، غلظت مترونیدازول ۱ میلی گرم بر لیتر)

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-02]

[DOI: 10.52547/jehe.9.1.22]



شکل ۳: تأثیر نسبت اکسید روی به سولفیت بر تخریب مترونیدازول در فرآیند UZS (pH=۱۲، زمان تماس ۵ دقیقه، غلظت مترونیدازول ۱ میلی گرم بر لیتر)



شکل ٤: تاثیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک بر تخریب مترونیدازول در فرآیند UZS (pH=۱۲، زمان تماس ۵ دقیقه، نسبت مولی اکسید روی/سولفیت ۱:۳)

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-02]

[DOI: 10.52547/jehe.9.1.22]

تاثیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک بر عملکرد تجزیه مترونیدازول بوسیله UZS

غلظت اولیه آنتی بیوتیک در محلول بر سینتیک تخریب و میزان حذف آنتی بیوتیک تأثیر می‌گذارد. برای این منظور، تأثیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک در محدوده ۱ تا ۵ میلی گرم بر لیتر بر عملکرد حذف و سینتیک تخریب مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل ٤ ارائه شد. مطابق شکل ٤، تفاوت معنی داری بین میزان تخریب آنتی بیوتیک در غلظت های مختلف مشاهده نشد. درصد تفاوت در بازده حذف بین غلظت ۱ میلی گرم بر لیتر و ۵ میلی گرم بر لیتر برای مترونیدازول ۲۲ درصد بود. همچنین شیب کمی در مقدار K_{obs} برای غلظت های مختلف آنتی بیوتیک وجود داشت (جدول ۲). مطابق با جدول ۲، با افزایش غلظت آنتی بیوتیک از ۱ میلی گرم بر لیتر به ۵ میلی گرم بر لیتر، میزان مشاهده شده از تخریب مترونیدازول (r_{obs}) افزایش یافت.

جدول ۲: اطلاعات کینتیکی برای تخریب مترونیدازول توسط فرآیند UZSدرغلظتهای مختلف

r_{obs} (mg L^{-1}. min)	K_{obs} (min^{-1})	غلظت (میلی گرم بر لیتر)
۰/٥٤	۰/٥٤	۱
۰/۹	۰/۳	۳
۱/۳٥	۰/۲۷	۵

بررسی مکانیسم تجزیه مترونیدازول بوسیله فرآیند UZS

همانطور که در بالا ذکر شد، یکی از گونه های فعال در تجزیه آنتی بیوتیک مترونیدازول توسط فرآیند UZS رادیکالهای هیدروکسیل هستند. بنابراین، برای بررسی مکانیسم واکنش، اثرات متانول، اتانول و ۲-پروپانول (به عنوان عوامل خنثی کننده رادیکال هیدروکسیل) بر عملکرد UZS مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۵ (الف) نشان داده شده است، افزودن هر یک از این اسکاونجرها (خاموش کننده ها) به طور قابل توجهی کارایی حذف UZS را کاهش می‌دهد. پس از افزودن متانول در محیط واکنش حاوی آنتیبیوتیک های مترونیدازول ۳۲ درصد عملکرد حذف مترونیدازول کاهش یافت.

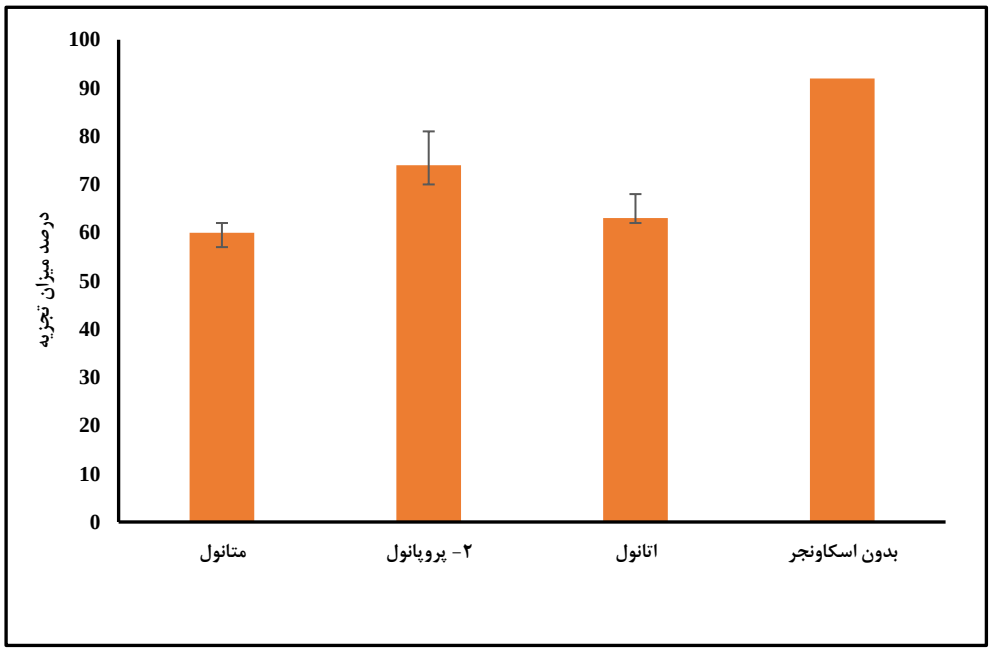
همانطور که در شکل ۵ (ب) نشان داده شده است، رادیکالها و الکترونها در تخریب مترونیدازول نقش دارند. برای بررسی اهمیت الکترون و رادیکال سولفیت در تخریب آنتی بیوتیک مترونیدازول، اسکاونجرهای الکترون و رادیکال سولفیت (نیتریت، دی سولفید کربن و تتراکلرید کربن) به محیط واکنش وارد شده و نتایج در شکل ۵ (ب) ارائه شدند. مشاهده شده است که کارایی سیستم تحت تأثیر اسکاونجرهای رادیکال سولفیت و الکترون به محیط واکنش قرار می‌گیرد. با افزودن نیتریت در محلول، عملکرد حذف آنتی بیوتیک توسط UZS کاهش یافت و از۹۲ درصد تا ۷۸ درصد رسید.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-02]

[DOI: 10.52547/jehe.9.1.22]



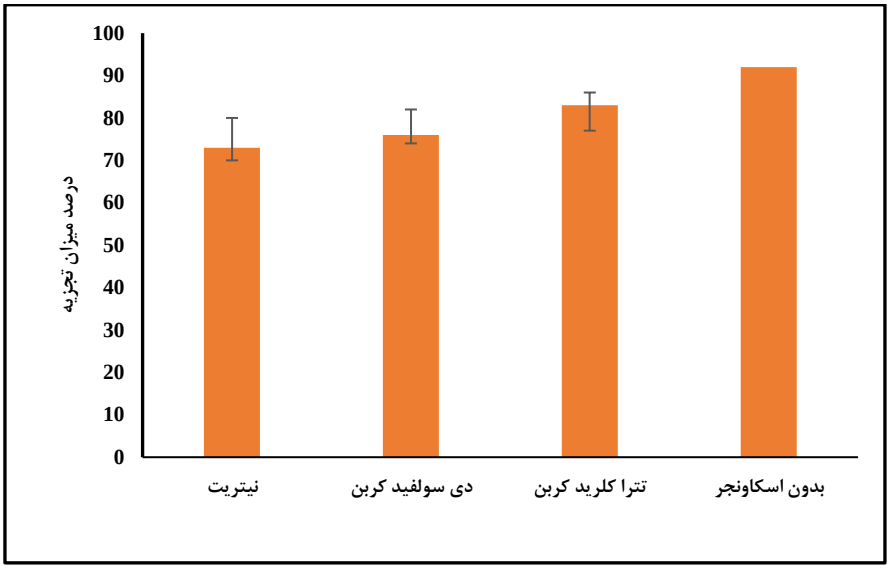
شکل ۵ الف: تأثیر اسکاونجرهای رادیکال OH در تخریب مترونیدازول توسط UZS (نسبت مولی اکسید روی/سولفیت ۱:۳، زمان تماس ۵ دقیقه، غلظت مترونیدازول ۱ میلی گرم بر لیتر، غلظت اسکاونجر ۱ میلی مولار برلیتر).



شکل ۵ ب: تأثیر اسکاونجرهای رادیکال سولفیت و الکترون در تخریب مترونیدازول توسط UZS (نسبت مولی اکسید روی/سولفیت ۱:۳، زمان تماس ۵ دقیقه، غلظت مترونیدازول ۱ میلی گرم بر لیتر، غلظت اسکاونجر ۱ میلی مولار برلیتر).

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-02]

[DOI: 10.52547/jehe.9.1.22]



شکل ۶: تأثیر یونهای آبی موجود بر عملکرد UZS (نسبت مولی اکسید روی/سولفیت ۱:۳، زمان تماس ۵ دقیقه، غلظت مترونیدازول ۱ میلی گرم بر لیتر، غلظت اسکاونجر ۱ میلی مولار برلیتر).

تاثیر آنیونهای موجود در منابع آبی بر عملکرد UZS

عملکرد فرآیند UZS در حضور یونهای آبی موجود در منابع آبی مورد ارزیابی قرار گرفت. به این منظور، عملکرد فرآیند UZS در حضور و عدم وجود یونهای آبی موجود مورد بررسی قرار گرفت و با یکدیگر مقایسه شدند. همانطور که در شکل ٦ نشان داده شده است، عملکرد حذف مترونیدازول در حضور آنیون های نیترات، بی کربنات، کلرید و سولفات به ترتیب ۱۰، ۲۰، ۱۳ و ۱۷ درصد کاهش یافت.

تخریب مترونیدازول توسط UV تنها، UZ و UZS، بررسی میزان معدنی سازی مترونیدازول و ترکیبات واسطه تولیدی

همانطور که در شکل ۷ نشان داده شده است، ۱۵ درصد مترونیدازول در ۵ دقیقه در سیستم UV تنها تجزیه شد. این نشان می‌دهد که آنتی بیوتیک مترونیدازول مستعد جذب UV هست. هنگامی که راکتور در حضور اکسید روی کار می‌کرد، عملکرد حذف آنتی بیوتیک بهبود یافت، اگرچه بازده حذف آنتی بیوتیک‌ها پایین بود. هنگامی که سولفیت به محیط UV/ZnO وارد شد، عملکرد حذف بهبود چشمگیری را نشان داد و به ۹۲ درصد رسید.

یک مطالعه کینتیکی برای درک بهتر کارایی سیستم های مختلف در تخریب آنتی بیوتیک مترونیدازول انجام شد. بر اساس مطالعه کینتیکی (شکل ۸ و جدول ۳)، مقدار r_{obs} (میلی گرم بر لیتر در دقیقه) در تخریب مترونیدازول توسط UZS به ترتیب ۱۵ و ٦/۹۲ برابر فرآیند UV و UZ بود.

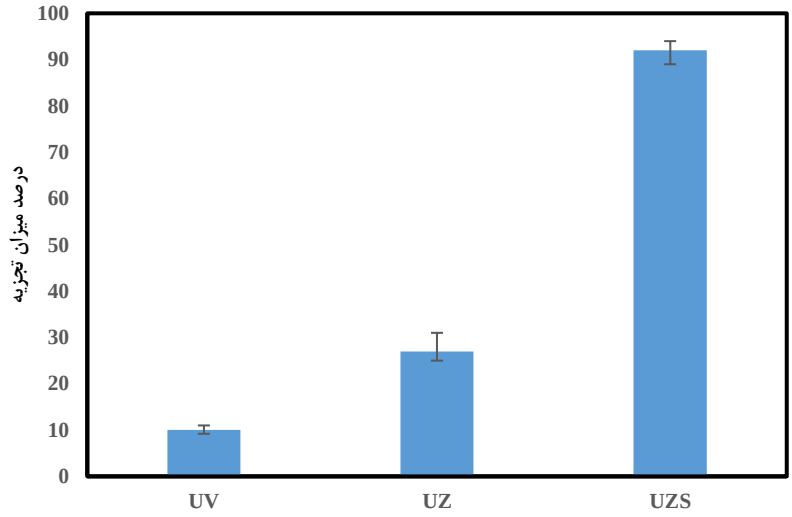
مطابق شکل ۸ مسیر تخریب آنتی بیوتیک مترونیدازول توسط UV، UZ و UZS از مدل غیر خطی شبه درجه اول با ثابت های سرعت به ترتیب ۰/۰۳٦ بر دقیقه، ۰/۰۷۸ بر دقیقه و ۰/٥٤ بر دقیقه پیروی می‌کند.

تمام محصولات جانبی شناسایی شده در تخریب مترونیدازول توسط فرایند UZS در جدول ٤ نشان داده شده اند. اصطلاح معدنی سازی، تبدیل ترکیبات آلی به ترکیبات معدنی پایدار مانند دی اکسید کربن، آب و نمک است. برای

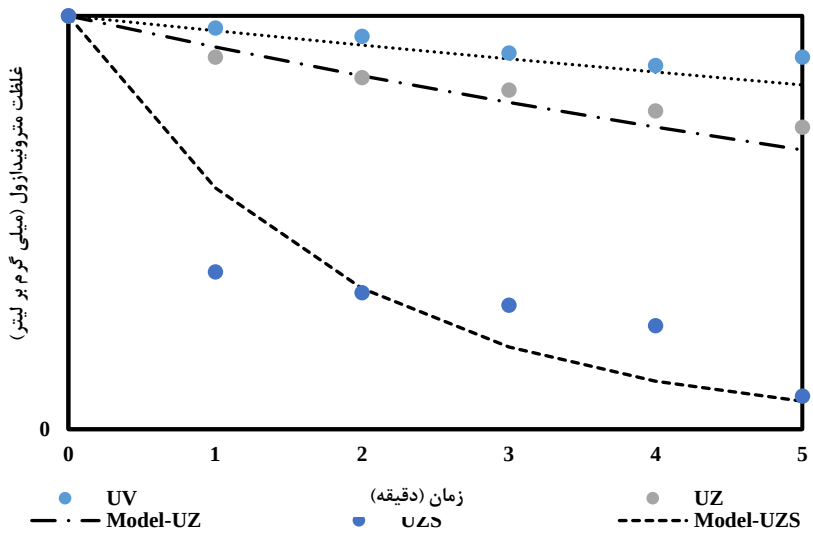
[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-02]

[DOI: 10.52547/jehe.9.1.22]

این منظور، معدنی سازی مترونیدازول در نسبت سولفیت به اکسید روی ۱ به ۳، غلظت مترونیدازول ۱ میلی گرم بر لیتر و pH برابر۷ در مدت ۱ تا ۵ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. برای تعیین میزان معدنی سازی، TOC پساب UZS در مدت ۱ تا ۵ دقیقه اندازه گیری شد. روند تغییرات TOC در شکل ۹ نشان داده شده است. طبق شکل ۹، پس از ۵ دقیقه واکنش، ۵۲/۸ درصد کاهش در TOC اولیه مشاهده شد.



شکل ۷: تخریب مترونیدازول توسط فرآیندهای مختلف



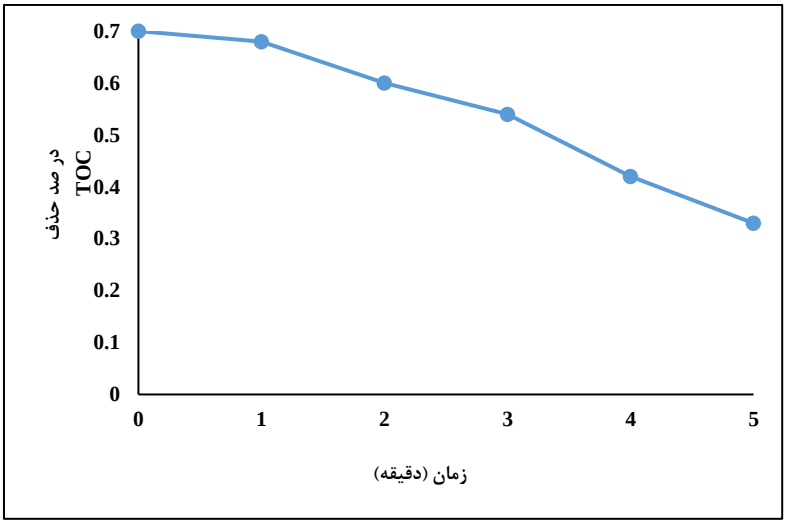
شکل ۸: کینتیک تجزیه مترونیدازول توسط فرآیندهای مختلف

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-02]

[DOI: 10.52547/jehe.9.1.22]

جدول ۳: اطلاعات کینتیکی برای تخریب مترونیدازول توسط فرآیند های مختلف

Process	Kobs (min-1)	R2	robs (mg L-1. min)	Ratio of robs
UV (A)	۰/۰۳٦	۰/۹۲۸	۰/۰۳٦	۱۵C/A=
UZ (B)	۰/۰۷۸	۰/۹۸۵	۰/۰۷۸	٦/۹۲C/B=
UZS (C)	۰/۵٤	۰/۹۹۹	۰/۵٤	-

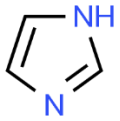
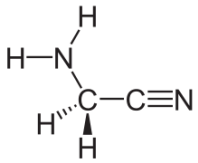
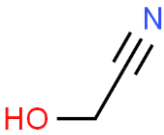
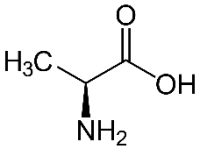
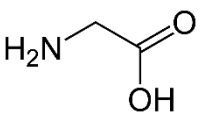
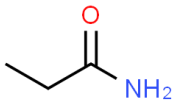
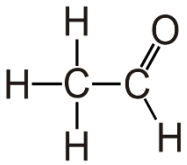
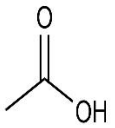


شکل ۹: میزان کاهش TOC در تجزیه مترونیدازول بوسیله فرآیند UZS (pH=۱۲، زمان تماس ۵ دقیقه، نسبت مولی اکسید روی/سولفیت ۱:۳ و غلظت مترونیدازول ۱ میلی گرم بر لیتر)

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-02]

[DOI: 10.52547/jehe.9.1.22]

جدول ٤: **خلاصه واسطه های شناسایی شده پس از تخریب مترونیدازول**

نام مولکولی	ساختار مولکولی	جرم مولی	فرمول شیمیایی
1H-imidazole		68.08	$C_3H_4N_2$
Aminoacetonitrile		56.07	$C_2H_4N_2$
Hydroxyacetonitrile		57.05	C_2H_3NO
Alanine		89.09	$C_3H_7NO_2$
glycine		75.07	$C_2H_5NO_2$
Benzyl isoamyl ether		73.05	C_3H_7NO
acetaldehyde		44.05	C_2H_4O
acetic acid		60.05	$C_2H_4O_2$

استفاده مجدد از کاتالیست

یکی از فاکتورهای مهم کاربرد یک کاتالیست در صنعت، حفظ قابلیت کاتالیستی بعد از استفاده در چرخه های پی در پی

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-02]

[DOI: 10.52547/jehe.9.1.22]

می‌باشد. بدین جهت، آزمایش استفاده مجدد از کاتالیست در شرایط بهینه انجام شد و کاتالیست در طول ۸ دوره بهره برداری مورد استفاده قرار گرفت. بدین صورت که بعد از هر چرخه کاتالیست با سانتریفوژ با دور بالا (۱۰۰۰۰ دور در دقیقه) به مدت ۱۰ دقیقه جداسازی و بدون پیش تصفیه و احیا در چرخه بعد مورد استفاده قرار می‌گرفت. نتایج این آزمایش در شکل ۱۰ مشخص شده است. راندمان تجزیه بعد از هشت چرخه استفاده مجدد در حدود ۹ درصد کاهش نشان داد و راندمان در چرخه آخر به ۸۳ درصد رسید.

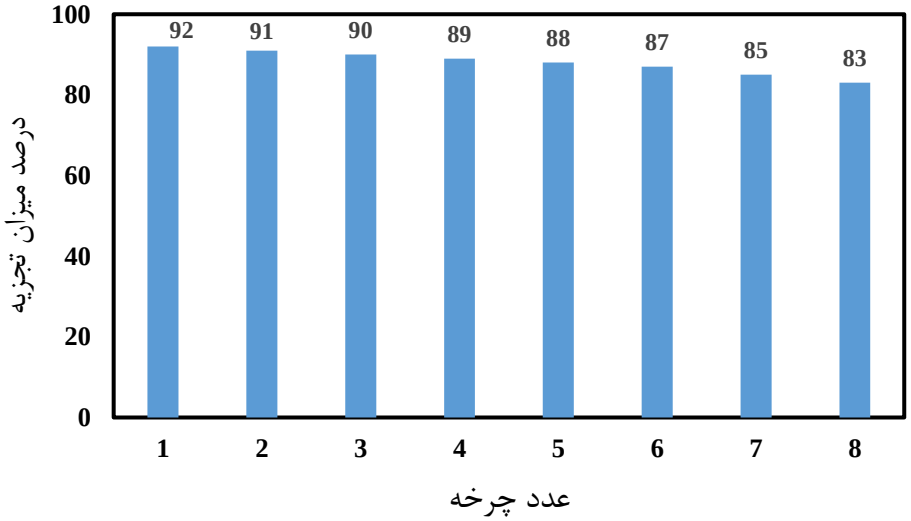
بحث

تاثیر pH اولیه محلول بر عملکرد تجزیه مترونیدازول بوسیله UZS

تغییرات کارایی حذف مترونیدازول در pH های مختلف می‌تواند به علت ویژگیهای اکسید کننده و احیا کننده در pH های متفاوت باشد. در pH های اسیدی، یون های هیدروژن می‌توانند به عنوان خورنده الکترون عمل کرده و تولید رادیکالهای هیدروکسیل را در محیط واکنش به شدت کاهش دهند (در واکنشهای ۳ و ٤ اختلال ایجاد می‌شود) [۱۸].

همچنین پتانسیل بالای جذب UVC (۲۵٤ نانومتر) در شرایط قلیایی می‌تواند دلیل دیگری برای این پدیده باشد، زیرا با افزایش جذب اشعه ماوراء بنفش توسط سولفیت و اکسید روی در محیط واکنش، توانایی تولید رادیکالهای هیدروکسیل در محلول افزایش می‌یابد. علاوه بر این، گونه های مختلف تشکیل شده تحت pH های مختلف می‌توانند دلیل دیگری برای این پدیده باشند. در شرایط اسیدی و قلیایی، گونه های بی سولفیت و سولفیت به ترتیب در محلول وجود خواهند داشت. بی سولفیت توانایی جذب اشعه ماوراء بنفش با طول موج ۲۵٤ نانومتر را ندارد، در حالی که سولفیت به راحتی قادر به جذب این طول موج است [۱۹، ۲۰].

تحت pH های قلیایی، تولید سولفیت در محلول افزایش می‌یابد، و تولید رادیکالهای سولفات والکترون را مطابق واکنش های ۲، ٦، ۷ و ۸ بهبود می‌بخشد. همچنین طبق واکنش ۵، وجود یونهای هیدروکسیل در این محلول توانایی اکسیداسیون سیستم را افزایش می‌دهند. علاوه بر این، در شرایط اسیدی، یون های بی سولفیت به عنوان مداخله گر در جذب نور مستقیم توسط آنتی بیوتیک‌ها عمل می‌کنند که به نوبه خود بر عملکرد سیستم تأثیر می‌گذارد [۱۲، ۲۱، ۲۲].



شکل ۱۰: تاثیر استفاده مجدد کاتالیست بر تجزیه مترونیدازول

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-02]

[DOI: 10.52547/jehe.9.1.22]

تاثیر نسبت مولی اکسید روی/سولفیت بر عملکرد تجزیه مترونیدازول بوسیله UZS

تعیین نسبت مولی سولفیت به اکسید روی می‌تواند یک عامل اساسی و عملیاتی باشد. با توجه به اینکه مطابق با مطالعات انجام شده توسط برخی از محققان، در غلظتهای مولی مختلف از سولفیت به اکسیدروی، نتایج بدست آمده متفاوت بوده و کارایی فرایند تحت تاثیر قرار می‌گیرد بنابراین تنظیم این نسبت بسیار موضوع حیاتی است [۲۱].

در غلظتهای نامناسب از سولفیت و اکسید روی دو عامل واکنش دهنده (سولفیت و اکسید روی) می‌توانند به عنوان عامل خورنده رادیکالهای موجود در محیط واکنش عمل نمایند و کارایی واکنش را کاهش دهند. از طرفی تنظیم نسبت مولی برای غلظتهای مختلف از آلاینده ضروری است [۱۶].

نسبت مولی سولفیت به اکسید روی با غلظت اعمال شده در آزمایشات تنظیم شد به طوری که برای غلظتهای مولی پایین مقادیر کمتر و برای غلظتهای مولی بالا مقادیر بیشتری از سولفیت و اکسید روی در محلول اضافه شد. در غلظت های مختلف آنتی بیوتیک، نسبت های مولی سولفیت به اکسید روی متفاوت نیاز خواهد بود. از سوی دیگر، در یک غلظت مشخص شده از آنتی بیوتیک، نیاز به رادیکال های اکسید کننده متفاوت است، بنابراین نیاز به اکسید روی و سولفیت متفاوت خواهد بود. در نسبت مولی نا مناسب از سولفیت به اکسید روی، عوامل کاهش دهنده و اکسیدان تولید شده در محیط واکنش می‌توانند در عملکرد یکدیگر اختلال ایجاد کرده و منجر به کاهش در عملکرد سیستم شوند [۱۸].

تاثیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک بر عملکرد تجزیه مترونیدازول بوسیله UZS

درصد تفاوت بین راندمان حذف غلظت های مختلف از آنتی بیوتیک می‌تواند به زمان واکنش بین UZS و آنتی بیوتیک مربوط باشد. تنظیم نسبت مولی سولفیت به اکسید روی و زمان واکنش مناسب بین UZS و آنتی بیوتیک یک ضرورت اساسی برای تخریب آنتی بیوتیک به ویژه در غلظتهای بالا می‌باشد. دلایل این پدیده را می‌توان در دو موضوع جستجو کرد: ۱- عدم تولید رادیکالهای کافی بوسیله فوتولیز عوامل واکنش دهنده (سولفیت و اکسید روی) در غلظتهای بالا و در نتیجه محدود کردن رادیکالهای مورد نیاز برای تجزیه مترونیدازول ۲- زمان مورد نیاز ناکافی در جهت تولید رادیکالهای اکسید کننده برای تجزیه مترونیدازول [۱۸].

لازم به ذکر است با توجه به موارد ذکر شده در بالا، تابش UV به تنهایی در محیط واکنش کارایی لازم برای تجزیه کامل مترونیدازول را ندارد و حضور مقادیر مناسب از عوامل واکنشی با نسبت مولی مناسب بسیار حائز اهمیت است. در غلظت های مختلف آنتی بیوتیک، علاوه بر زمان واکنش کافی بین UZS و آنتی بیوتیک، برای تولید مقادیر کافی رادیکال های اکسید کننده در محیط واکنش به مقادیر مختلف سولفیت و اکسید روی نیاز است. از طرف دیگر، طبق جدول ۲، با افزایش غلظت آنتی بیوتیک میزان r_{obs} افزایش یافت، این می‌تواند به دلیل افزایش تعداد مولکول های آنتی بیوتیک در محلول با افزایش غلظت آنتی بیوتیک‌ها باشد [۲۳].

بطوریکه که با افزایش غلظت اولیه آنتی بیوتیک در محلول (افزایش تعداد مولکولهای آنتی بیوتیک)، مولکولهای بیشتری با رادیکال های اکسید کننده در تماس هستند. بنابراین میزان تجزیه آنتی بیوتیک در یک دقیقه (r_{obs}) افزایش می‌یابد. لازم به ذکر است. نسبت مولی سولفیت به اکسید روی با غلظت اعمال شده در آزمایشات تنظیم شد به طوری که برای غلظتهای مولی پایین مقادیر کمتر و برای غلظتهای مولی بالا مقادیر بیشتری از سولفیت و اکسید روی در محلول اضافه شدند [۲۴].

بررسی مکانیسم تجزیه مترونیدازول بوسیله فرآیند UZS

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-02]

[DOI: 10.52547/jehe.9.1.22]

همانطور که در بالا ذکر شد، یکی از گونه های فعال در تجزیه آنتی بیوتیک مترونیدازول توسط فرآیند UZS، رادیکالهای هیدروکسیل هستند. بنابراین، برای بررسی مکانیسم واکنش، اثرات متانول، اتانول و ۲-پروپانول (به عنوان عوامل خنثی کننده رادیکال هیدروکسیل) بر عملکرد UZS مورد بررسی قرار گرفتند. این پدیده نشان می‌دهد که رادیکال های هیدروکسیل نقش مهمی در تخریب آنتی بیوتیک مترونیدازول ایفا می‌کنند [۲۰].

برای بررسی اهمیت الکترون و رادیکال سولفیت در تخریب آنتی بیوتیک مترونیدازول، اسکاونجرهای الکترون و رادیکال سولفیت (نیتریت، دی سولفید کربن و تتراکلرید کربن) به محیط واکنش وارد شده نتایج نشان داد که کارایی سیستم تحت تأثیر اسکاونجرهای رادیکال سولفیت و الکترون به محیط واکنش قرار می‌گیرد [۱۷].

این پدیده نشان می‌دهد که الکترون‌ها و رادیکال های سولفیت نقش اصلی را در تجزیه هر دو آنتی بیوتیک دارند (معادلات (۳)، (٦)، (۷) و (۸)). با این حال، نباید از توانایی کاهش الکترون‌ها و رادیکال های سولفیت غافل شد. با توجه به اینکه کاهش رادیکال های کاهش دهنده الکترون و سولفیت توسط اسکاونجرها باعث کاهش عملکرد سیستم می‌شود. بنابراین ممکن است با وجود اکسیژن در محیط و عدم اکسیژن زدایی محیط، واکنش کاهش در محلول صورت گیرد [۲۵].

تاثیر آنیونهای موجود در منابع آبی بر عملکرد UZS

عملکرد فرآیند UZS در حضور یونهای آبی موجود مورد ارزیابی قرار گرفت. به این منظور، عملکرد فرایند UZS در حضور و عدم وجود آنیونهای موجود در آب موجود مورد بررسی قرار گرفت و با یکدیگر مقایسه شدند. کاهش عملکرد در حضور یونهای آبی موجود

$$HCO_3^- + HO^\bullet \rightarrow CO_3^{\bullet-} + H_2O \quad (11)$$
$$Cl^- + HO^\bullet \rightarrow ClOH^{\bullet-} \quad (12)$$
$$NO_3^- + HO^\bullet \rightarrow NO_3^\bullet + OH^- \quad (13)$$
$$SO_4^{-2} + HO^\bullet \rightarrow SO_4^{\bullet-} + OH^- \quad (14)$$

می‌تواند به دلیل جذب اشعه ماوراء بنفش تابش شده به محلول توسط آنیونها و در نتیجه کاهش تولید رادیکالهای اکسیداتیو در محیط واکنش باشد [۲۶]. علاوه بر این، با توجه به واکنشهای ۱۱ تا ١٤، آنیونهای محلول می‌توانند با رادیکالهای هیدروکسیل موجود در محلول واکنش نشان داده و توانایی اکسیداسیون محلول را کاهش دهند [۱۰،۲۶،۲۷].

تخریب مترونیدازول توسط UV تنها، UZ و UZS، بررسی میزان معدنی سازی مترونیدازول و ترکیبات واسطه تولیدی

محیط ایجاد شده توسط اکسید روی ناهمگن است و دارای کدورت زیادی است. بنابراین، جذب اشعه ماوراء بنفش توسط کاتالیزور و آلاینده دشوار است (در واقع، از جذب اشعه ماوراء بنفش توسط آلاینده جلوگیری می‌شود). از طرف دیگر، به دلیل وجود فاصله تحریک زیاد اکسید روی، تحریک کاتالیزور دشوار است و زمان زیادی طول می‌کشد [۲۸،۲۹].

از طرف دیگر، وجود کاتالیزور اکسید روی در فرآیند تخریب ضروری است، زیرا در حضور کاتالیزور اکسید روی در محلول، علاوه بر تولید رادیکالهای هیدروکسیل، میزان انرژی فعال سازی واکنش کاهش می‌یابد و در نتیجه سرعت واکنش تخریب و تولید متابولیتها افزایش می‌یابد همچنین، با توجه به اینکه نانوساختار اکسید روی نسبت سطح به حجم بالایی دارد، بنابراین می‌تواند آلاینده های بیشتری را تحت تأثیر قرار دهد. علاوه بر این، با توجه به خواص الکترونیکی نانوکاتالیست‌ها نسبت به سایر مواد، می‌توان قدرت تبادل الکترون را در محیط واکنش افزایش داد و در نتیجه تولید رادیکال های هیدروکسیل افزایش می‌یابد [۳۰،۳۱].

به نظر می‌رسد که واسطه‌ها از حمله الکترون و حفره های تولید شده توسط نور منشأ گرفته اند. به طور خلاصه، مترونیدازول به H-imidazole، Aminoacetonitrile، Hydroxy acetonitrile، Alanine، Glycine، Isoamyl benzyl

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-02]

[DOI: 10.52547/jehe.9.1.22]

ether، Acetaldehyde و Acetic Acid تبدیل می‌شود. این ترکیبات میانی مشابه سایر مطالعات قبلی است [۱۴، ۳۲]. همانطور که در شکل ۹ نشان داده شده است، سیستم انرژی کافی برای معدنی سازی کامل مترونیدازول در پنج دقیقه را ندارد (نمی تواند مترونیدازول را به طور کامل به دی اکسید کربن و آب تبدیل کند). اما معدنی سازی نیمی از ترکیب مترونیدازول نشان داد که ترکیب مترونیدازول تا حد زیادی به ترکیبات خطی با میزان معدنی سازی بالا تبدیل شده است (جدول ٤). به عبارت دیگر، زمان کافی برای معدنی سازی ترکیبات تولید شده در طول واکنش وجود ندارد [۳۳، ۳٤].

نتیجه گیری

با توجه به تخریب بیش از ۹۰ درصدی آنتی بیوتیک مترونیدازول بوسیله فرایندUZS در ۵ دقیقه، همچنین مقادیر بالاتر K_{obs}، r_{obs} نسبت به سایر فرآیندها (UV به تنهایی و UZ) و همچنین تبدیل ترکیب پیچیده مترونیدازول به ترکیبات ساده تر،فرآیند UZS می‌تواند به عنوان یک جایگزین اقتصادی و برتر در تخریب مترونیدازول و آلاینده های مشابه مورد استفاده قرار گیرد. اگرچه باید توجه داشت که این فرایند کارایی لازم برای معدنی سازی کامل آنتی بیوتیک مترونیدازول را ندارد و برای معدنی سازی کامل این آنتی بیوتیک باید این فرایند به عنوان فرایند پیش تصفیه برای فرایندهای بیولوژیکی مورد استفاده قرار گیرد.

تقدیر و تشکر

این مقاله حاصل بخشی از طرح تحقیقاتی با عنوان "بررسی کارایی فرآیند فتو اکسیداسیون – احیا پیشرفته در حضور نانو اکسید روی و سولفیت سدیم در حذف آنتی بیوتیکهای مترونیدازول و سیپرو فلاکسین از محلول های آبی" مصوب دانشکده علوم پزشکی خوی با کد طرح ۹۸۰۰۰۰۱۳ می‌باشد. نویسندگان مایلند از دانشکده علوم پزشکی خوی به دلیل حمایت مالی از این مقاله قدردانی کنند (کد اخلاق: IR.KHOY.REC.1399.003).

References

1. Sheikhmohammadi A, Mohseni SM, Hashemzadeh B, et al. Fabrication of magnetic graphene oxide nanocomposites functionalized with a novel chelating ligand for the removal of Cr (VI): modeling, optimization, and adsorption studies. Desalin Water Treat 2019;160: 297-307.
2. Asgari E, Esrafili A, Jafari AJ, et al. Synthesis of TiO2/polyaniline photocatalytic nanocomposite and its effects on degradation of metronidazole in aqueous solutions under UV and visible light radiation. Desalin Water Treat 2019;161: 228-42.
3. Zarei S, Farhadian N, Akbarzadeh R, et al. Fabrication of novel 2D Ag-TiO2/γ-Al2O3/Chitosan nano-composite photocatalyst toward enhanced photocatalytic reduction of nitrate. Int J Biol Macromol 2020;145: 926-35.
4. Sheikhmohammadi A, Nourmoradi H, Manshouri M, Asgari E. Performance intensification of BzP photo-catalytic degradation through adding exogenous oxidant. Optik 2020;202: 163571.
5. Nasseh N, Panahi AH, Esmati M, et al. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline from aqueous solution by a novel magnetically separable FeNi3/SiO2/ZnO nano-composite under simulated sunlight: Efficiency, stability, and kinetic studies. J Mol Liq 2020;301: 112434.
6. Saleh TA, Gupta VK. Photo-catalyzed degradation of hazardous dye methyl orange by use of a composite catalyst consisting of multi-walled carbon nanotubes and titanium dioxide. J Colloid Interface Sci 2012;371(1): 101-6.
7. Saravanan R, Gupta V, Mosquera E, Gracia F. Preparation and characterization of V2O5/ZnO nanocomposite system for photocatalytic application. J Mol Liq 2014;198: 409-12.
8. Saravanan R, Sacari E, Gracia F, et al. Conducting PANI stimulated ZnO system for visible light photocatalytic degradation of coloured dyes. J Mol Liq 2016;221: 1029-33.
9. Eslami A, Bahrami H, Asadi A, Alinejad A. Enhanced sonochemical degradation of tetracycline by sulfate radicals. Water Sci Technol 2016;73(6): 1293-300.
10. Azizi S, Alidadi H, Maaza M, Sarkhosh M. Degradation of Ofloxacin Using the UV/ZnO/Iodide Process in an Integrated Photocatalytic-Biological Reactor Containing Baffles. Ind Eng Chem Res 2020;59(52): 22440-50.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-02]

[DOI: 10.52547/jehe.9.1.22]

11. Zhao G, Ding J, Zhou F, et al. Construction of a visible-light-driven magnetic dual Z-scheme BiVO4/g-C3N4/NiFe2O4 photocatalyst for effective removal of ofloxacin: Mechanisms and degradation pathway. Chem Eng J 2021;405: 126704.

12. Rasolevandi T, Naseri S, Azarpira H, Mahvi A. Photo-degradation of dexamethasone phosphate using UV/Iodide process: Kinetics, intermediates, and transformation pathways. J Mol Liq 2019;295: 111703.

13. Farzadkia M, Esrafili A, Baghapour MA, et al. Degradation of metronidazole in aqueous solution by nano-ZnO/UV photocatalytic process. Desalin Water Treat 2014;52(25-27): 4947-52.

14. Tran ML, Fu C-C, Juang R-S. Effects of water matrix components on degradation efficiency and pathways of antibiotic metronidazole by UV/TiO2 photocatalysis. J Mol Liq 2019;276: 32-8.

15. Pan Y, Li X, Fu K, et al. Degradation of metronidazole by UV/chlorine treatment: Efficiency, mechanism, pathways and DBPs formation. Chemosphere 2019;224: 228-36.

16. Azarpira H, Abtahi M, Sadani M, et al. Photo-catalytic degradation of Trichlorophenol with UV/sulfite/ZnO process, simultaneous usage of homogeneous reductive and heterogeneous oxidative agents generator as a new approach of Advanced Oxidation/Reduction Processes (AO/RPs). J Photochem Photobiol, A 2019;374: 43-51.

17. Yazdanbakhsh A, Aliyari A, Sheikhmohammadi A, Aghayani E. Application of the enhanced sono-photo-Fenton-like process in the presence of persulfate for the simultaneous removal of chromium and phenol from the aqueous solution. J Water Process Eng 2020;34: 101080.

18. Entezari M, Godini H, Sheikhmohammadi A, Esrafili A. Enhanced degradation of polychlorinated biphenyls with simultaneous usage of reductive and oxidative agents over UV/sulfite/TiO2 process as a new approach of advanced oxidation/reduction processes. J Water Process Eng 2019;32: 100983.

19. Sarkhosh M, Sadani M, Abtahi M, et al. Photo-biological degradation of Bisphenol A, UV/ZnO/Iodide process at the center of biological reactor. J Photochem Photobiol, A 2019;374: 115-24.

20. Yazdanbakhsh A, Eslami A, Moussavi G, et al. Photo-assisted degradation of 2, 4, 6-trichlorophenol by an advanced reduction process based on sulfite anion radical: Degradation, dechlorination and mineralization. Chemosphere 2018;191: 156-65.

21. Azarpira H, Sadani M, Abtahi M, et al. Photo-catalytic degradation of triclosan with UV/iodide/ZnO process: Performance, kinetic, degradation pathway, energy consumption and toxicology. J Photochem Photobiol, A 2019;371: 423-32.

22. Botlaguduru VSV, Batchelor B, Abdel-Wahab A. Application of UV–sulfite advanced reduction process to bromate removal. J Water Process Eng 2015;5: 76-82.

23. Jung B, Nicola R, Batchelor B, Abdel-Wahab A. Effect of low-and medium-pressure Hg UV irradiation on bromate removal in advanced reduction process. Chemosphere 2014;117: 663-72.

24. Valari M, Antoniadis A, Mantzavinos D, Poulios I. Photocatalytic reduction of Cr(VI) over titania suspensions. Catal Today 2015;252: 190-4.

25. Sarkhosh M, Sadani M, Abtahi M, et al. Enhancing photo-degradation of ciprofloxacin using simultaneous usage of eaq− and OH over UV/ZnO/I- process: Efficiency, kinetics, pathways, and mechanisms. J Hazard Mater 2019;377: 418-26.

26. Rahmah A, Harimurti S, Murugesan T. Experimental investigation on the effect of wastewater matrix on oxytetracycline mineralization using UV/H 2 O 2 system. Int J Environ Sci Technol 2017;14(6): 1225-33.

27. Murcia-López S, Villa K, Andreu T, Morante JR. Improved selectivity for partial oxidation of methane to methanol in the presence of nitrite ions and BiVO 4 photocatalyst. Chem comm 2015;51(33): 7249-52.

28. Sheydaei M, Zangouei M, Vatanpour V. Coupling visible light sono-photocatalysis and sono-enhanced ultrafiltration processes for continuous flow degradation of dyestuff using N-doped titania nanoparticles. Chem Eng Process 2019;143: 107631.

29. Godini H, Sheikhmohammadi A, Abbaspour L, et al. Energy consumption and photochemical degradation of Imipenem/Cilastatin antibiotic by process of UVC/ Fe2+/ H2O2 through response surface methodology. Optik 2019;182: 1194-203.

30. Panda D, Manickam S. Hydrodynamic cavitation assisted degradation of persistent endocrine-disrupting organochlorine pesticide Dicofol: Optimization of operating parameters and investigations on the mechanism of intensification. Ultrason Sonochem 2019;51: 526-32.

31. Panda D, Sethu V, Manickam S. Kinetics and mechanism of low-frequency ultrasound driven elimination of trace level aqueous perfluorooctanesulfonic acid and perfluorooctanoic acid. Chem Eng Process 2019;142: 107542.

32. Cao J, Li J, Chu W, Cen W. Facile synthesis of Mn-doped BiOCl for metronidazole photodegradation: Optimization, degradation pathway, and mechanism. Chem Eng J 2020;400: 125813.

33. Asgari E, Esrafili A, Jafari AJ, et al. The comparison of ZnO/polyaniline nanocomposite under UV and visible radiations for decomposition of metronidazole: degradation rate, mechanism and mineralization. Process Saf Environ Prot 2019;128: 65-76.

34. Asgari E, Esrafili A, Rostami R, Farzadkia M. O3, O3/UV and O3/UV/ZnO for abatement of parabens in aqueous solutions: Effect of operational parameters and mineralization/biodegradability improvement. Process Saf Environ Prot 2019;125: 238-50.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-02]

[DOI: 10.52547/jehe.9.1.22]

Journal of Environmental Health Engineering, December 2021; Vol. 9, No. 1: 22-40

Improving the efficiency of advanced photocatalytic oxidation process in the presence of sulfite for decomposition of metronidazole from aqueous solutions

Esrafil Asgari[1], Amir Sheikhmohammadi[*1], Bayram Hashemzadeh[1]

[1]Department of Environmental Health Engineering, Khoy University of Medical Sciences, Khoy, Iran.

E-mail: a_sheikhmohammadi@khoyums.ac.ir

Received: 28 September. 2021; Accepted: 22 November. 2021

ABSTRACT

Background & Objectives: Metronidazole antibiotic is belong to the nitroimidazole family. Non degradability, high solubility in water, toxicity, carcinogenicity and mutagenicity are important concerns related to antibiotics. Therefore, the aim of this study is to apply the new advanced oxidation process of UV/zinc oxide/sulfite (UZS) to degrade metronidazole from aqueous solutions.

Methods: In this study, the effect of pH, sulfite to zinc oxide ratio, initial metronidazole concentration and contact time on the performance of the UV/sulfite/zinc oxide process in the degradation of metronidazole was studied. The residual concentration of metronidazole was measured by HPLC (Cecil model 4900 CE).

Results: The results showed more than 90 % antibiotic is degraded at pH = 12 and the molar ratio of sulfite to zinc oxide 1 to 3 after 5 min of the reaction. Although the antibiotic degradation rate in the UZS process was very high, based on the GC-MASS analysis, the mineralization rate was not sufficient. The several metabolites were detected in the UZS process effluent and the degradation pathway was proposed based on the identified metabolites. It was observed the kinetic coefficient of r_{obs} (mg/L. min) to degrade the metronidazole by UZS was 6.92 time and 15 time of UV/zinc oxide and UV alone processes, respectively.

Conclusion: According to the results, the UV/zinc oxide/sulfite process, due to the higher r_{obs} value as well as the higher efficiency value than those of the UV/zinc oxide and UV alone processes, can be considered as a suitable and economical option in the degradation of metronidazole antibiotic and the similar compounds.

Keywords: Metronidazole, Sulfite, Zinc oxide, Advanced oxidation, Aqueous solutions.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-02]

[DOI: 10.52547/jehe.9.1.22]