بهینه سازی فرایند سونوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات γ-Fe_2O_3 در حذف آنتی بیوتیک پنی سیلین به روش سطح پاسخ

حدیث همتی[۱]، ادریس بذرافشان[۱]، حسین کمانی[۱]، جعفر مسافر[۲] داود بلارک[۱]، فردوس کرد مصطفی‌پور[۱]

۱- مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران.

۲- مرکز تحقیقات نانوفنآوری، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران

چکیده

زمینه و هدف: آلودگی منابع آب به مواد دارویی موجب بروز مشکلاتی در اکوسیستم گردیده است. آنتی بیوتیک‌ها بدلیل مقاومت باکتریایی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشند. هدف این مطالعه بهینه سازی فرایند سونوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات مگ همایت در حذف آنتی بیوتیک پنی سیلین به روش سطح پاسخ می‌باشد.

روش‌ها: بر مبنای یک مطالعه تجربی- آزمایشگاهی بررسی تاثیر پارامترهای مستقل مانند pH محلول، دوز نانو ذره، زمان واکنش، غلظت اولیه آنتی بیوتیک و فرکانس امواج صوتی بر راندمان حذف آنتی بیوتیک پنی سیلین انجام شد. شاخص اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) برای بررسی کارایی حذف آنتی بیوتیک انتخاب شد. به منظور دستیابی به شرایط بهینه آزمایش، مدل آماری سطح پاسخ (RSM) طراحی و استفاده شد.

نتایج: نتایج حاصل از تحلیل داده‌ها نشان داد که دوز کاتالیست و زمان تماس بیشترین تأثیر را بر درصد حذف COD پنی سیلین داشته‌اند. شرایط بهینه حذف براساس آنالیز واریانس برای متغیرهای pH، فرکانس امواج صوتی، غلظت اولیه آنتی بیوتیک، دوز نانو ذرات اکسید آهن و زمان تماس به ترتیب ۳، ۳۵ کیلوهرتز، ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، ۰/۳ گرم در لیتر و ۵۳ دقیقه حاصل شد و راندمان حذف پنی سیلین ۹۵/۵۱ درصد حاصل گردید.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد که فرایند سونوکاتالیستی در حضور نانو ذرات اکسید آهن از کارایی بالایی در حذف آنتی بیوتیک پنی سیلین از محیط های آبی برخوردار می‌باشد.

کلیدواژه‌ها: نانو ذرات اکسید آهن، آنتی بیوتیک پنی سیلین، فرایند سونوکاتالیستی، روش سطح پاسخ (RSM)

***آدرس نویسنده مسئول: مرکز تحقیقات ارتقا سلامت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران.**

آدرس پست الکترونیک: ed_bazrafshan@yahoo.com

[Downloaded from jms.thums.ac.ir on 2024-04-25]

مقدمه

آلودگی منابع آب سطحی و زیرزمینی به مواد دارویی مانند مسکن‌ها، آنتی بیوتیک‌ها، داروهای ضدافسردگی، ضددیابت، قرص‌های ضدبارداری، تنظیم کننده‌های رشد و آرامبخش موجب بروز مشکلاتی در اکوسیستم گردیده است (۱). در سال های اخیر مصرف دارو و دسترسی مردم به انواع داروها به دلیل گسترش بیماری‌ها، پیشرفت علوم پزشکی، داروسازی و پوشش درمانی در جهان افزایش یافته است. ایران از لحاظ مصرف دارو جزء ۲۰ کشور نخست جهان به شمار می‌رود و در آسیا بعد از چین مقام دوم را در مصرف دارو دارد (۲). در این میان، آنتی بیوتیک‌ها پر مصرف‌ترین داروها می‌باشند (۳). طبق برآورد سازمان جهانی بهداشت روزانه ۷۷۰۰ کیلوگرم آنتی بیوتیک در سراسر جهان تولید می‌گردد (۴). در ایران نیز، آنتی بیوتیک‌ها پرمصرف‌ترین گروه دارویی کشور هستند به طوری که حدود ۱۵ درصد کل داروهای مصرفی کشور را تشکیل می‌دهند (۲). وجود آنتی بیوتیک‌ها در آب‌های سطحی، زیرزمینی، پساب ها و حتی در آب شرب در مقادیر نانو تا میکروگرم در لیتر تشخیص داده شده است. در ایالت متحده آمریکا باقیمانده آنتی بیوتیک‌ها به میزان ۰/۱۱ میکروگرم در لیتر در آب‌های سطحی تشخیص داده شده است؛ در حالیکه در تصفیه خانه‌های فاضلاب، غلظت های ۰/۵۲ میکروگرم در لیتر در ورودی و ۰/۱۷ میکروگرم در لیتر در برخی از پساب‌ها گزارش شده است (۵). به نظر می‌رسد حدود ۹۰ – ۳۰ درصد آنتی بیوتیک‌ها در بدن انسان و حیوانات متابولیزه نمی‌شوند و در نهایت از طریق ادرار و مدفوع به شکل ترکیبات فعال وارد محیط زیست می‌شوند (۶). بنابراین منبع عمده ورود آنتی بیوتیک‌ها در محیط زیست پساب‌های تصفیه خانه‌های فاضلاب است. از سایر منابع این آلاینده‌ها، تخلیه داروهای منقضی شده، زائدات کشاورزی و دامپزشکی، حوض-های پرورش ماهی و همچنین تخلیه‌های ناشی از فعالیت‌های آزمایشگاهی و تحقیقاتی است (۷،۸). بیش از ۶۵ درصد آنتی بیوتیک‌های مصرفی جهان را گروه بتالاکتام تشکیل می‌دهند (۹). در ایران نیز ۳۲/۶ درصد مصرف آنتی بیوتیک‌ها به گروه بتالاکتام (پنی سیلین، آموکسی سیلین و آمپی سیلین) تعلق دارد (۱۰). از جمله آنتی بیوتیک‌های پرمصرف پنی‌سیلین بوده که جزء آنتی‌بیوتیک‌های دارای حلقه بتالاکتامی تقسیم می‌گردد (۱۱–۱۳).

از جمله دلایل اصلی تصفیه آنتی بیوتیک‌ها می‌توان به ایجاد مقاومت باکتریایی اشاره کرد که تهدید مهمی برای سلامت انسان به حساب می‌آیند (۱۳). فرایندهای متعارف تصفیه آب و فاضلاب قادر به تجزیه و حذف این ترکیبات نمی‌باشند. تاکنون روش‌های مختلفی همچون جذب با کربن فعال، اسمز معکوس، جداسازی با هوا و روش‌های بیولوژیک برای حذف این ترکیبات دارویی استفاده گردیده است، اما این روش‌ها آلاینده‌ها را از بین نمی برد بلکه تنها آن را از یک فاز به فاز دیگر منتقل می‌کند (۱۴، ۱۵).

فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (Advanced Oxidation Processes) روش مناسبی برای تجزیه این ترکیبات بوده و تاکنون فرایندهای متفاوتی از آن‌ها از قبیل کاربرد فرایندهای فتوکاتالیستی (۱۶–۱۸)، فتوالکتروکاتالیزور (۱۹)، ازن/ پراکسید هیدروژن (۲۰) و واکنش‌های فنتون و فتوفنتون (۲۱، ۲۲) برای حذف آن‌ها از محیط آبی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. اساس کار فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، بر پایه تولید رادیکال هیدروکسیل (OH°) می‌باشد. پتانسیل اکسیداسیون استاندارد رادیکال هیدروکسیل ($E^{\circ}=2.8V$) بوده که بسیار بیشتر از اکسیدان‌های متداول می‌باشد (۲۳). این رادیکال با اجزاء اصلی محلول واکنش داده و تا زمانی که محصولات کاملا معدنی شوند به اکسیداسیون خود ادامه می‌دهد. رادیکال هیدروکسیل برای تخریب مواد انتخابی عمل نمی‌کند و قادر است در دما و فشار معمولی فعالیت نماید و بر خلاف سایر اکسیدان‌ها، قادر به اکسید کردن تقریبا تمام انواع ترکیبات آلی و مقاوم به تجزیه بیولوژیکی، بدون محدودیت ترکیب یا گروه خاصی باشد (۲۴). با توجه به خصوصیات فاضلاب و میزان تصفیه مورد نیاز، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته می‌تواند هرکدام به تنهایی یا به صورت ترکیبی با فرایندهای بیولوژیکی و فیزیکوشیمیایی به کار برده شوند (۲۵).

استفاده از فرایند اولتراسونیک برای تجزیه آلاینده‌ها در آب و فاضلاب یکی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته است و به عنوان فناوری کارامد پیشرفته در زمینه‌های مختلف علوم مهندسی محیط به منظورحذف آلاینده‌ها از محیط زیست مورد توجه قرار گرفته است (۲۶). تئوری‌های مختلفی برای توضیح اینکه چگونه امواج فراصوت باعث شکستن پیوندهای شیمیایی می‌شوند ارائه شده است که همگی آنها در توافقند که اتفاق

[Downloaded from jms.thums.ac.ir on 2024-04-25]

اصلی در شیمی صوت رخ می‌دهد و شامل تشکیل، رشد و در نهایت تخریب یک حباب می‌باشد که در درون مایع تشکیل می‌شود (۲۷). این پدیده که به کاویتاسیون آکوستیک معروف است سبب ایجاد یک محیط شیمیایی با دمای بیش از ۵۰۰۰ درجه کلوین و فشاری بالغ بر $۱۰^{۸}$ پاسگال می‌گردد (۲۸،۲۹). این میزان حرارت باعث تجزیه حرارتی مولکول‌های آب و تولید رادیکال‌های آزاد مانند (H^0 ،OH^0 ،O^0) یا برخی از اکسید کننده‌ها مانند پراکسید هیدروژن شده که می‌توانند با ترکیبات آلی واکنش دهند (۳۰).

$$H_2O +))) \rightarrow OH^0 + H^0$$
$$OH^0 + OH^0 \rightarrow H_2O_2$$
$$H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^- + OH^0$$
$$OH^0 + Antibiotic \rightarrow Degradation\ Products$$

فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به تنهایی اثربخش نیستند، ولی می‌توان فرایند اکسیداسیون سونولیز را با اضافه کردن نانو ذرات انجام و کارایی فرایند و سرعت تجزیه مولکول‌های آلی را افزایش داد. نانو ذرات هسته‌های اضافی را برای کاویتاسیون فراهم می‌کنند که باعث افزایش تعداد برخوردها درکاویتاسیون می‌شود (۳۱). علاوه بر این نانو ذرات با اندازه کوچکتر از حباب-های کاویتاسیون، می‌توانند به راحتی وارد منطقه بین حباب‌ها و آب شوند و به عنوان یک حامل و انتقال‌دهنده، آلاینده را با حباب‌ها تماس دهند. این مهم به خصوص برای آلاینده‌های آبدوست و غیر فرار از اهمیت بیشتری برخوردار می‌باشد (۳۲). اندازه کوچک نانو ذرات، موجب توزیع زیر سطحی مؤثر و آسان آن‌ها شده در حالی که سطح مقطع بزرگ آنها سبب واکنش پذیری بالا و تخریب سریع آلاینده‌ها می‌شود. نانو ذرات آلاینده‌ها را به محصولات کم خطرتر احیا نموده و سپس آنها را بر روی خود جذب می‌کنند (۳۳). نانوذرات به دلیل اندازه بسیار ریزشان می‌توانند برای مدت زمان طولانی در محلول به صورت سوسپانسیون باقی مانده و با جریان آب جاری شوند و فرصت کافی برای تجزیه آلاینده را داشته باشند (۳۴).

اکسید آهن (γ-Fe_2O_3) از جمله کاتالیست‌های مورد استفاده برای اهداف مختلف می‌باشد. امروزه استفاده از آهن و اکسیدهای آن (Fe_3O_4 ،FeO،Fe_2O_3) به دلیل سمی نبودن، فراوانی، دسترسی آسان، ارزان بودن و قابلیت مناسب در حذف آلاینده‌های شیمیایی مورد توجه زیادی قرار گرفته است. خاصیت مغناطیسی، اکسایش، فتوکاتالیستی و جذب این نانو ذرات کاربرد خوبی در فرایندهای تصفیه آب و پساب داشته است. پژوهش‌هایی در زمینه خاصیت اکسایش نانو ذره‌های آهن برای حذف آلاینده‌های هالوژنی، فلزات سنگین، آنیون‌ها مانند نیترات، آفت کش‌ها، رنگزاها و آنتی بیوتیک‌ها انجام شده است (۳۵،۳۶). این مطالعه با هدف بررسی تاثیر فرایند سونوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات مگ همایت (γ-Fe_2O_3) در حذف آنتی بیوتیک پنی سیلین به روش سطح پاسخ انجام گرفت.

روش‌ها

پژوهش حاضر یک مطالعه تجربی با رویکرد کاربردی در مقیاس آزمایشگاهی بوده که در یک سیستم ناپیوسته انجام شد. در این مطالعه نانو ذرات اکسید آهن (مگ همایت) و پنی سیلین محصول شرکت سیگما آلدریچ، برای تهیه نمونه‌ها خریداری شدند و اسید کلریدریک و سود سوزآور از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. محلول استوک آنتی بیوتیک پنی سیلین ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر با استفاده از آب مقطر تهیه شد. برای ساخت غلظت‌های مورد نظر (۱۰، ۵۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) از محلول استوک به نسبت‌های مناسب رقیق سازی شد. کلیه آزمایشات بر روی حجم نمونه ۲۵۰ میلی‌لیتری صورت پذیرفت. نانو ذرات تجاری γ-Fe_2O_3 مورد استفاده در این مطالعه، با میانگین اندازه ذرات با میانگین اندازه ذرات کمتر از ۵۰nm و سطح مخصوص ۲۴۵-۵۰ متر مربع بر گرم در ۳ غلظت (۰/۰۵، ۰/۱۷۵ و ۰/۳) گرم در لیتر به عنوان کاتالیست مورد استفاده قرار گرفت. بعد از انتقال پساب سنتتیک ساخته شده به بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری، مقدار مشخصی از نانو ذره (۰/۰۵، ۰/۱۷۵ و ۰/۳ گرم) با ترازوی دیجیتالی توزین و به نمونه‌ها قبل از قرار دادن در دستگاه اولتراسونیک اضافه گردید. به منظور برقراری تعادل جذب- واجذب نانوذره با آنتی بیوتیک مقدار دوز مد نظر نانو ذره، به محلول پنی سیلین با غلظت‌های مورد نظر اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی تحت اختلاط کامل قرار گرفت.

جهت تنظیم pH در سه سطح ۳، ۷ و ۱۱ از اسید کلریدریک و سود یک مولار و pH متر مدل MTT65 استفاده شد. کلیه آزمایشات در یک راکتور ناپیوسته و در دمای آزمایشگاه (۱±۲۴ درجه سلسیوس) به انجام رسید. راکتورهای مورد استفاده مشتمل بر یک دستگاه اولتراسونیک مدل Elmasonic TI-H ساخت کشورآلمان مجهز به یک تانک از جنس فولاد ضد

[Downloaded from jms.thums.ac.ir on 2024-04-25]

زنگ به حجم مفید ۳/۵ لیتر و ابعاد ۳۰۰×۳۴۰×۳۷۰ با تولید فرکانس ۳۵ و ۱۳۰ کیلوهرتز و دیگری دستگاه اولتراسونیک مدل SONIC 3MX ساخت کشورآلمان مجهز به یک تانک از جنس فولاد ضد زنگ به حجم مفید ۳ لیتر و ابعاد ۱۰۰×۱۳۸×۲۳۸ با تولید فرکانس ۳۷ کیلوهرتز بود. بعد از اختلاط کامل، پساب سنتتیک ساخته شده در مدت زمان‌های ۱۰، ۵۰ و ۹۰ دقیقه تحت تابش امواج فراصوت با فرکانس (۳۵، ۳۷ و ۱۳۰) کیلوهرتز در دستگاه اولتراسونیک قرار داده شد. بعد از گذشت مدت زمان واکنش، نمونه‌ها با فیلتر سرنگی صاف گردید. در نهایت مقدار COD نمونه‌ها به روش رنگ سنجی و به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۶۰۰ نانومتر قرائت و اندازه‌گیری شد. همچنین محاسبات مربوطه به درصد حذف COD آنتی بیوتیک از طریق معادله زیر تعیین گردید.

$$\text{راندمان حذف COD آنتی بیوتیک} = \frac{C0-C1}{C0} \times 100$$

C_0 = COD اولیه آنتی بیوتیک

C_1 = COD باقی مانده آنتی بیوتیک

جدول ۱. متغیرها و سطوح مختلف طراحی آزمایش

متغیرهای مستقل	نماد	سطح		
		کم (−۱)	متوسط (۰)	زیاد (+۱)
pH	X_1	۳	۷	۱۱
دوز نانو ذره (gr/l)	X_2	۰/۰۵	۰/۱۷۵	۰/۳
زمان تماس (min)	X_3	۱۰	۵۰	۹۰
غلظت اولیه آنتی بیوتیک (mg/l)	X_4	۱۰	۵۵	۱۰۰
فرکانس امواج صوتی kHz	X_5	۳۵	۳۷	۱۳۰

روش طراحی نمونه و آنالیز داده‌ها

در مطالعه حاضر از روش سطح پاسخ بر مبنای مدل طرح مکعب مرکزی (Central Composite Design) جهت ارزیابی اثر متغیرهای مستقل بر عملکرد پاسخ که در این مطالعه راندمان حذف آنتی بیوتیک پنی سیلین (متغیر وابسته) می‌باشد و همچنین پیشگویی بهترین مقدار پاسخ استفاده گردید. بر مبنای اثرات متقابل فاکتورها، ۵ متغیر مستقل در این مطالعه شامل pH (X_1)، دوز نانو ذره (X_2)، زمان تماس (X_3)، غلظت اولیه آنتی بیوتیک (X_4) و فرکانس امواج صوتی (X_5) همگی در ۳ سطح در فرایند سونوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفتند (جدول۱). با ۱۲ نقطه تکرار مرکزی (که جهت تخمین درصد خطای مجموع مربعات پیش‌بینی گردید) و با در نظر گرفتن ۲ تکرار (جهت کاهش خطای خالص) تعداد ۶۴ مرحله مطابق مراحل آزمایش ارائه شده در جدول ۱ توسط نرم افزار MINITAB طراحی گردید. در این مدل آماری نحوه انجام آزمایشات به صورت کاملا تصادفی و براساس اصول آماری صورت گرفت. جهت تعیین کیفیت مدل چند جمله‌ای ارائه شده از ضریب R^2 و R^2 Adjusted استفاده شد. همچنین از آنالیز واریانس (ANOVA) به عنوان روش آماری آنالیز پاسخ‌ها استفاده شد و جهت درک بهتر اثرات متغیرها پلات‌های سه بعدی طراحی گردید. همچنین $P\leq$ ۰/۰۵ به عنوان سطح معنی‌داری استفاده گردید. علت استفاده از این مدل آماری هزینه بالای نانو ذرات، کم شدن حجم نمونه و دادن معادله خط نهایی می باشد (۳۷).

نتایج

بهینه سازی مدل و تحلیل آماری

با توجه به ثبت مقادیر اولیه آنتی بیوتیک پنی سیلین موجود در نمونه‌ها و محاسبه آنتی بیوتیک باقیمانده، راندمان حذف در هر مرحله از آزمایش مطابق معادله زیر محاسبه گردید (داده‌های حذف در قالب جدول ارایه نشده است). با بکارگیری روش آماری سطح پاسخ، معادلات زیر که نشان دهنده ارتباط تجربی متغیرهای مورد آزمایش و راندمان حذف به صورت کدگذاری شده است، حاصل گردید:

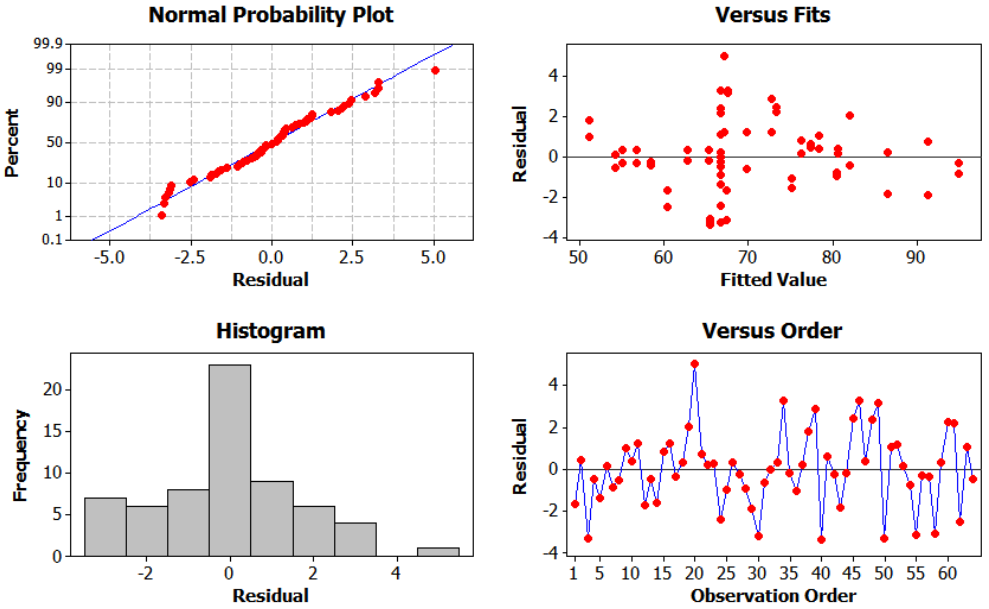
(Y) راندمان حذف COD آنتی بیوتیک پنی سیلین

$$= 66.75–1.04X_1+2.88X_2 + 0.85X_3- 6.14X_4 - 11.07X_5+3.63(X_2)^2-1.43(X_2X_4) +2.75(X_5)^2-0.84(X_5X_4)$$

در این معادله X_1 و X_2 و X_3 و X_4 و X_5 به ترتیب pH، دوز نانو ذره، زمان تماس، غلظت اولیه آنتی بیوتیک و فرکانس امواج صوتی هستند. مقایسه بین راندمان واقعی و پیش بینی شده در فرایند سونوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات اکسید آهن نشان داد که یک ارتباط خوب و منطقی بین مقادیر به دست آمده آزمایشگاهی و مقادیر پیش‌بینی شده برقرار است. همچنین نتایج حاصل از آنالیز واریانس به دست آمده از مدل سطح پاسخ نشان داد که پارامترهای pH، دوز نانو ذره اکسید آهن، غلظت اولیه آنتی بیوتیک، فرکانس امواج صوتی و زمان تماس تأثیر قابل توجهی بر مدل داشته که از بین آنها دوز کاتالیست ($P_{value}<0.001$) و زمان تماس ($P_{value}=0.023$) بیشترین

[Downloaded from jms.thums.ac.ir on 2024-04-25]

تأثیر را بر روی متغیر پاسخ (درصد حذف COD پنی سیلین) داشته‌اند. مقدار R^2 پیش بینی‌شده برای پنی سیلین معادل ۰/۹۷۰۵ شد که تناسب منطقی با R^2 adjusted (معادل ۰/۹۵۶۸) داشت. با توجه به این موضوع بین مقادیر پیش بینی‌شده توسط مدل با نتایج حاصل از آزمایش‌ها تطابق خوبی وجود داشت. در تحلیل آزمایش‌ها و استفاده از مدل‌های خطی، تمام کارها با داشتن این فرض انجام می‌شود که باقیمانده دارای توزیع نرمال با میانگین صفر، واریانس ثابت ∂^2 و مستقل باشد. نمودار شماره ۱ درستی این فرض‌ها را نشان می‌دهد. بر این اساس توجه به اینکه انحرافی در نرمال بودن باقیمانده دیده نمی‌شود فرض نرمال بودن باقیمانده‌ها اثبات می‌شود. همچنین بر اساس نتایج حاصله (نمودار ۱)، روند خاصی که بیان کننده زیاد شدن یا کم شدن واریانس باشد دیده نمی‌شود، و لذا فرض ثابت بودن واریانس نیز پذیرفته می‌شود.



نمودار ۱. ترسیم توزیعی داده های آزمایش در مقابل مقادیر پیش بینی شده راندمان حذف COD آنتی بیوتیک پنی سیلین توسط فرایند سونوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات اکسید آهن

در ادامه پلات‌های سه بعدی مربوط به اثر همزمان و متقابل متغیرهای مهم بهره‌برداری شامل pH محلول، دوز نانو ذره اکسید آهن، مدت زمان تماس، غلظت اولیه آنتی بیوتیک و فرکانس امواج صوتی بر کارایی فرایند سونوکاتالیستی در حذف آنتی بیوتیک پنی سیلین در محیطهای آبی نمایش داده شده است (نمودارهای ۵-۲).

بحث

تأثیر مقادیر pH بر کارایی حذف COD آنتی بیوتیک پنی سیلین در فرایند سونوکاتالیستی

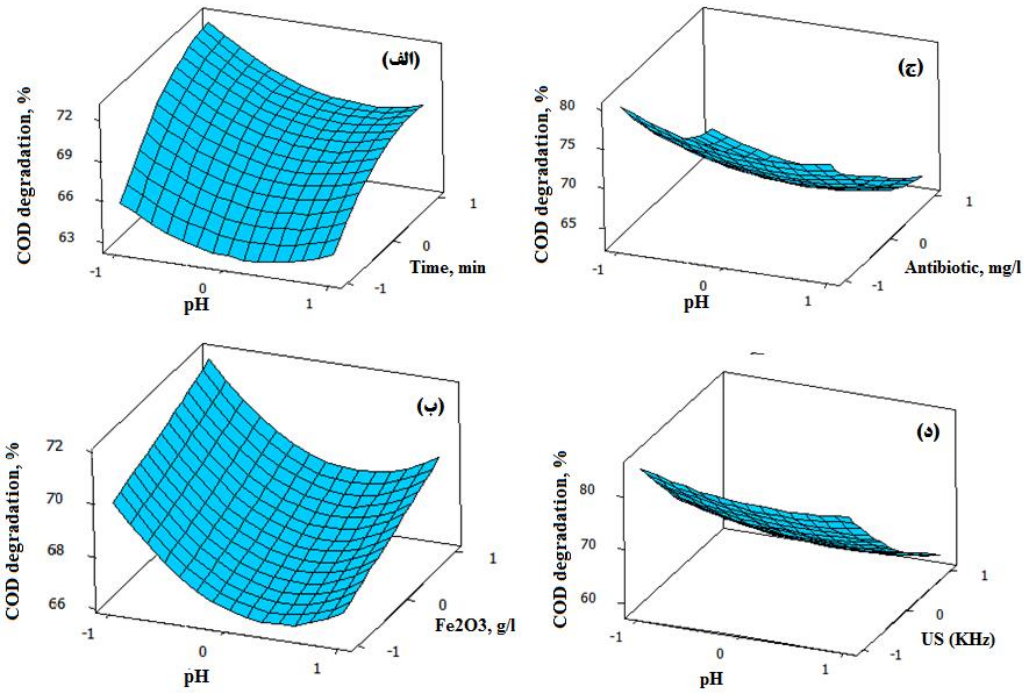
pH فرآیند تاثیر مهمی بر مولکول‌های آلاینده، شارژ سطحی کاتالیست و همچنین مکانیسم میزان تولید رادیکال هیدروکسیل دارد (۳۸). لذا به منظور بررسی اثر متقابل پارامتر pH و سایر متغیرها شامل دوز نانو ذرات اکسید آهن، فرکانس امواج صوتی، زمان تماس و غلظت اولیه آنتی بیوتیک پنی سیلین ورودی به فرایند نمودارهای سه بعدی ترسیم شد.

همان‌طور که در نمودار۲ به طور واضح نشان داده شده است با کاهش pH و افزایش مدت زمان فرایند سونوکاتالیستی راندمان حذف آنتی بیوتیک پنی سیلین افزایش می‌یابد.

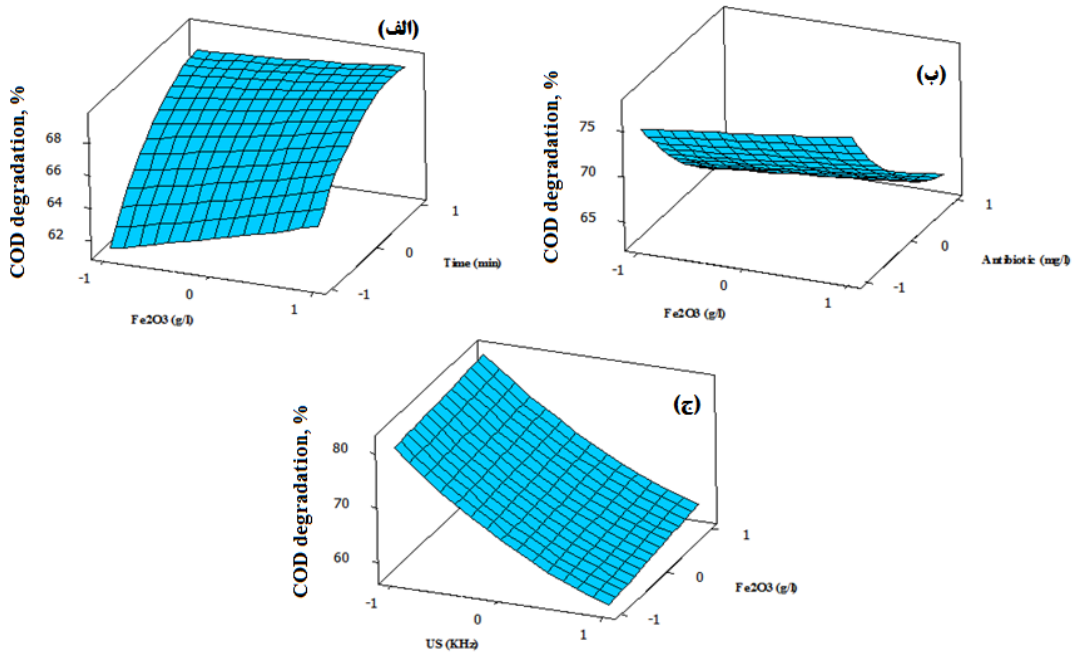
در مقادیر pH برابر ۳ و زمان ۹۰ دقیقه راندمان حذف به بیش از ۷۲٪ رسید. علاوه بر این نمودار۲ نشان می‌دهد با کاهش همزمان غلظت آلاینده و pH راندمان حذف آنتی بیوتیک پنی سیلین افزایش یافته است. حداکثر حذف آنتی بیوتیک در pH برابر۳ و در حداقل غلظت اولیه آنتی بیوتیک برابر ۱۰ میلی گرم در لیتر حاصل شده است. همچنین همان‌طور که در نمودار ۲ نشان داده شده است با کاهش pH و افزایش دوز نانو ذرات اکسید آهن راندمان حذف آنتی بیوتیک پنی سیلین افزایش می-یابد. زیرا تحت شرایط اسیدی، تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش می‌یابد. در این فرایند تحت شرایط اسیدی و دوزهای بالاتر اکسید آهن شرایط بهتری برای حذف آنتی بیوتیک پنی سیلین فراهم گردید، به نحوی که در مقادیر pH معادل ۳، با

[Downloaded from jms.thums.ac.ir on 2024-04-25]

مصرف ۰/۳ گرم نانو ذره اکسید آهن بیش از ۷۴٪ راندمان حذف حاصل شد.

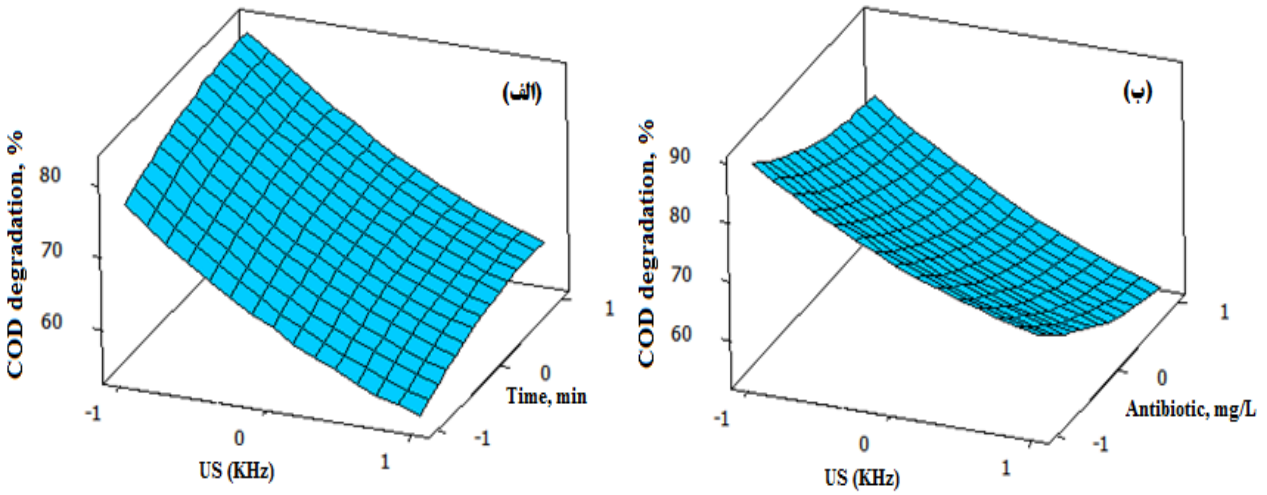


نمودار ۲. پلات سه بعدی اثر متقابل پارامتر های pH و زمان تماس (الف)، pH و غلظت اولیه آنتی بیوتیک پنی سیلین (ب)، pH و دوز نانو ذرات اکسید آهن (ج) و pH و فرکانس امواج صوتی (د)

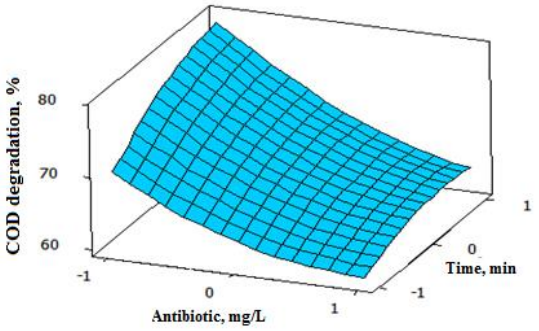


نمودار ۳. پلات سه بعدی تأثیر متقابل دوز نانو ذرات اکسید آهن و زمان تماس (الف)، دوز نانو ذرات اکسید آهن و غلظت اولیه آنتی بیوتیک پنی سیلین (ب) و دوز نانو ذرات اکسید آهن و فرکانس امواج اولتراسونیک (ج)

[Downloaded from jms.thums.ac.ir on 2024-04-25]



نمودار ۴. پلات سه بعدی تأثیر متقابل فرکانس امواج صوتی و زمان تماس (الف)، و فرکانس امواج صوتی و غلظت اولیه آنتی بیوتیک پنی سیلین (ب)



نمودار ۵. پلات سه بعدی تأثیر متقابل غلظت اولیه آنتی بیوتیک پنی سیلین و زمان تماس

دلیل بالا بودن راندمان حذف در pH های اسیدی را می‌توان این گونه بیان کرد که در pH های کم، سایت‌های فعال موجود در سطح جاذب (فنولی، کربوکسیل و هیدروکسیل) پروتونه شده و دانسیته بار موجود در سطح جاذب افزایش می‌یابد. نقطه‌ای که در آن مقدار بارهای مثبت و منفی با یکدیگر برابرند نقطه ایزوالکتریک (pH_{zpc}) نام دارد. در بالای pH_{zpc} پتانسیل بار منفی و در کمتر از pH_{zpc} پتانسیل بار روی جاذب مثبت است (۳۹). با توجه به اینکه pH_{zpc} برای نانو ذرات اکسید آهن برابر ۶/۳ است (۴۰)، بنابراین در کمتر از این مقدار pH، پتانسیل بار بر روی سطح جاذب مثبت است و آنیون‌های پنی سیلین (کربوکسیل $COOH^-$) به واسطه نیروی الکتروستاتیک، جذب بارهای مثبت تولیدی بر روی جاذب می‌شوند و از طرفی در pH بالای ۶/۳ سایت‌های فعال بر روی سطح جاذب به شکل فنولی (pho^-) و هیدروکسید (OH^-) در می‌آیند و در نتیجه دافعه الکتروستاتیکی بین یون‌های منفی موجود در سطح جاذب و آنتی بیوتیک ایجاد می‌شود و راندمان کاهش می‌یابد (۳۹). در واقع غلظت بالای یون H^+ در محلول‌های اسیدی سبب تشکیل رادیکال هیدروکسیل OH^0 می‌گردد (که از طریق اکسیژن‌های موجود در محلول، رادیکال سوپراکساید را تشکیل می‌دهند و در نهایت تبدیل به رادیکال هیدروکسیل می‌شود) که خود می‌تواند علت کارایی بالای این فرایند در pHهای اسیدی باشد (۴۱). در مطالعه محمدی و همکاران بر روی حذف پنی سیلین از محیط‌های آبی با استفاده از پوست میوه بلوط انجام شد، بهترین راندمان حذف پنی سیلین در pH برابر ۳ حاصل گردید (۴۲).

تأثیر دوز نانوکاتالیست اکسید آهن بر کارایی حذف COD آنتی بیوتیک پنی سیلین در فرایند سونوکاتالیستی

یکی از مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار بر کارایی و عملکرد مطلوب فرایندهای هیبریدی، جذبی و اکسیداسیون کاتالیستی، دوز نانو ذره یا جاذب مورد استفاده در فرایند می‌باشد (۴۳). نمودارهای سه بعدی ترسیم شده اثر متقابل پارامتر دوز نانو ذرات اکسید آهن و سایر متغیرها را نشان می‌دهند که تجزیه آنتی بیوتیک پنی سیلین با افزایش دوز نانو ذره از ۰/۰۵ به ۰/۳ گرم افزایش می‌یابد. همان‌گونه که نمودار ۳ نشان می‌دهد در بالاترین مقدار دوز نانو ذرات اکسید آهن و حداقل غلظت اولیه آنتی بیوتیک پنی سیلین راندمان افزایش یافته است. به عبارت دیگر در مقدار متوسط pH، زمان تماس و فرکانس امواج

[Downloaded from jms.thums.ac.ir on 2024-04-25]

صوتی، وقتی دوز نانو ذره افزایش و غلظت اولیه آنتی بیوتیک پنی سیلین ورودی به فرایند کاهش پیدا کرده راندمان حذف به بیش از ۸۰٪ رسیده است.

نمودار ۳ نشان می‌دهد با افزایش همزمان دوز نانو ذرات اکسید آهن و زمان فرایند سونوکاتالیستی راندمان حذف آنتی بیوتیک پنی سیلین افزایش یافته است. مطابق آنالیز این مدل آماری، با افزایش دوز نانو ذره راندمان افزایش یافت و دوز نانو ذره بهینه در حذف آنتی بیوتیک پنی سیلین برابر ۰/۳ گرم تعیین گردید. حضور نانو ذرات اکسید آهن در فرایند سونوکاتالیستی، هسته‌ها و سطوح اضافی برای کاویتاسیون فراهم می‌آورند که متعاقب آن تعداد حباب‌ها و رادیکال‌ها افزایش خواهند یافت (۴۴). به عبارت دیگر حضور نانو ذرات باعث افزایش واکنش تجزیه‌ای H_2O_2 تشکیل شده در پدیده کاویتاسیون و در نتیجه افزایش رادیکال‌های آزاد تولید شده در محیط‌های آبی می‌شود (۴۵).

$$Fe^{+3} + H_2O_2 \rightarrow Fe(OOH)^{+2} + H^+$$
$$Fe(OOH)^{+2} \rightarrow Fe^{+2} + HO_2^0$$
$$2HO_2^0 \rightarrow O_2^0 + H_2O_2$$
$$H_2O_2 + O_2^0 \rightarrow OH^0 + OH^- + O_2$$

از دلایل دیگر افزایش حذف با افزایش دوز نانو ذرات، طول فاز تاخیری است که به میزان دوز نانو ذرات اکسید آهن بستگی دارد. دوزهای پایین نانو ذرات، باعث طولانی شدن فاز تاخیری می‌شود و علاوه بر آن سبب تجمع کمتر یون فروس و درنتیجه حذف کمتر آنتی بیوتیک پنی سیلین می‌شود. افزایش راندمان حذف با افزایش دوز نانو ذرات، احتمالا مربوط به حضور جایگاه های فعال بیشتر در سطح کاتالیست و امکان برخورد بیشتر بین آنتی بیوتیک با نانو ذرات اکسید آهن و اثر بیشتر فرکانس امواج صوتی در دوزهای بیشتر می‌باشد (۴۶).

یافته‌های مشابهی توسط ساقی و ماهان پور در خصوص تجزیه فتوکاتالیستی تتراسایکلین توسط نانوذرات آهن (۴۷)، زرولی و همکاران با عنوان حذف نیترات از آب با استفاده از نانو ذرات آهن در حضور و عدم اشعه فرابنفش (۴۸) و همچنین بهرامی و همکاران با عنوان سنتز نانو ذرات آهن و بررسی کارایی آن در حذف کادمیوم با استفاده از نانو ذره آهن (۰/۱ تا ۰/۴ گرم در لیتر) نشان داد که با افزایش دوز نانو ذره راندمان افزایش می-یابد (۴۹).

تأثیر زمان تماس بر کارایی حذف COD آنتی بیوتیک پنی سیلین در فرایند سونوکاتالیستی

زمان واکنش یکی از مهمترین متغیرهای تأثیرگذار بر طراحی و عملکرد هر فرایند شیمیایی و از جمله فرایند اکسیداسیون است. در واقع زمان واکنش، زمان مورد نیاز برای رسیدن به اهداف تصفیه مورد نظر است (۵۱،۵۰). همان‌طور که در نمودارهای ۲، ۴ و ۵ نشان داده شده است، با افزایش زمان تماس راندمان افزایش یافته است. بهینه سازی زمان در واکنش‌های حذف، باعث صرفه‌جویی در هزینه‌های بهره‌برداری و انرژی مصرفی می‌شود. در غلظت‌های کم پنی سیلین، افزایش زمان واکنش باعث ادامه تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و تماس بیشتر این رادیکال‌ها با آنتی بیوتیک و در نهایت تجزیه بیشتر پنی سیلین می‌شود (۵۳،۵۲). از طرف دیگر با گذشت زمان حفره و خوردگی در سطح آهن افزایش یافته و در نتیجه باعث افزایش سطح مقطع جذب و کارایی حذف می‌شود. ضمنا با گذشت زمان جایگاه‌های فعال برای جذب آنتی بیوتیک تغییر می‌کند و تعداد محصولات حاصل از واکنش آهن در محیط آبی افزایش می یابد که این موضوع نیز سبب افزایش کارایی حذف با افزایش زمان ماند می شود (۵۴). در مطالعه کاکاوندی و همکاران که پیرامون بررسی کارایی پودر کربن فعال مغناطیسی شده با نانو ذرات اکسید آهن جهت حذف آموکسی سیلین از محیطهای آبی انجام شد، بهترین راندمان حذف آموکسی سیلین در زمان تماس ۹۰ دقیقه گزارش شد (۵۵). همچنین مطالعه Ghauch و همکاران که بر روی حذف آموکسی سیلین و آمپی سیلین با استفاده از نانو ذرات آهن انجام دادند نیز با نتایج مطالعه حاضر همخوانی داشته است (۵۶).

تأثیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک پنی سیلین در فرایند سونوکاتالیستی

بر اساس نمودارهای ۵-۲، با افزایش غلظت اولیه آنتی بیوتیک پنی سیلین از ۱۰ به ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر راندمان کاهش یافته است. از این رو نقطه بهینه برای غلظت اولیه آنتی بیوتیک پنی سیلین برابر ۱۰ میلی‌گرم در لیتر در نظر گرفته شد. کاهش سرعت تجزیه در اثر افزایش غلظت را می‌توان به علت رقابت برای واکنش با رادیکال هیدروکسیل در غلظت‌های بالا دانست. با افزایش غلظت، فشار جزئی در حباب‌های کاویتاسیون افزایش یافته و در نتیجه دمای تخریب حباب‌ها کاهش می‌یابد که خود می‌تواند بر تجزیه برخی مواد مؤثر باشد (۵۷). همچنین می‌توان گفت در فرآیند سونوکاتالیستی، غلظت رادیکال‌های تولید شده

[Downloaded from jms.thums.ac.ir on 2024-04-25]

در تمام نمونه‌ها یکسان است. بنابراین نمونه‌هایی با غلظت کمتر آنتی بیوتیک پنی سیلین با همان مقدار رادیکال هیدروکسیل، امکان میزان تجزیه بیشتری نسبت به نمونه‌های با غلظت بالای آنتی بیوتیک خواهند داشت (۵۸). در غلظت-های اولیه کمتر پنی سیلین، نسبت تعداد اولیه مولکول‌های ماده جذب شونده نسبت به جایگاه فعال در دسترس کم است و در نتیجه مقدار جذب مستقل از غلظت اولیه خواهد بود (۵۹). از سویی در غلظت‌های بالا آنتی بیوتیک میزان جذب به وسیله اکسید آهن افزایش یافته که منجر به متراکم شدن پنی سیلین بر روی نانو ذره می‌شود. بنابراین سبب انسداد و کاهش تماس و در نهایت کاهش سرعت واکنش خواهد شد (۶۰).

نتایج مطالعات قبلی، نشان داده بود که افزایش غلظت آنتی بیوتیک سبب کاهش حذف آنتی بیوتیک شده است (۶۱،۵۹،۵۶،۵۰). در مطالعه اله آبادی و همکاران در سال۱۳۹۲، پتانسیل جذب کربن فعال گرانولی در حذف آنتی بیوتیک آموکسی سیلین از آب آلوده بررسی گردید و مشخص شد که افزایش غلظت آنتی بیوتیک سبب کاهش میزان حذف آنتی بیوتیک شده است (۶۲).

تأثیر فرکانس امواج صوتی بر کارایی حذف COD آنتی بیوتیک پنی سیلین در فرایند سونوکاتالیستی

همان‌طور که در نمودارهای ۳ و ۴ نشان داده شده است با کاهش همزمان غلظت آلاینده و فرکانس امواج صوتی راندمان حذف آنتی بیوتیک افزایش یافته است. در مقادیر فرکانس برابر ۳۵ کیلوهرتز و زمان غلظت اولیه آنتی بیوتیک پنی سیلین برابر ۱۰ میلی‌گرم در لیتر راندمان حذف به بیش از ۸۵٪ رسید. همچنین با کاهش فرکانس امواج صوتی و افزایش دوز نانو ذرات اکسید آهن راندمان حذف آنتی بیوتیک پنی سیلین افزایش یافت. به نحوی که در فرکانس ۳۵ کیلوهرتز، با مصرف ۰/۳ گرم نانو ذره اکسید آهن بیش از ۸۵٪ راندمان حذف حاصل گردید. یافته‌های حاضر بیانگر آن است که با کاهش فرکانس امواج صوتی و افزایش مدت زمان فرایند سونوکاتالیستی راندمان حذف آنتی بیوتیک افزایش یافته است. در مقادیر فرکانس برابر ۳۵ کیلوهرتز و زمان ۹۰ دقیقه راندمان حذف به بیش از ۸۰٪ رسید. نتایج این مطالعه بیانگر آن است که با کاهش فرکانس امواج صوتی راندمان حذف به صورت معنی‌داری افزایش می-یابد. بالاترین میزان حذف COD آنتی بیوتیک پنی سیلین در فرکانس ۳۵ KHz به دست آمد.

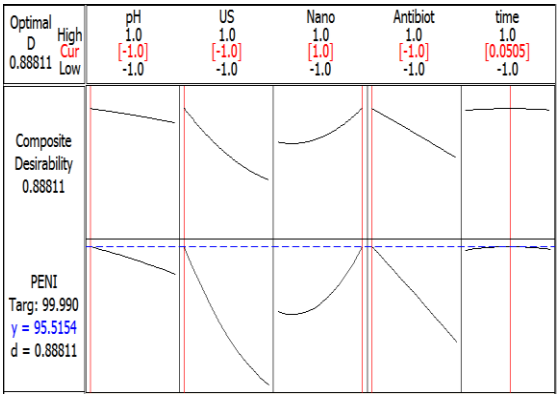
فرکانس امواج صوتی پارامتر مهم تأثیرگذار بر اندازه، تعداد و ترکیدن حباب‌ها، تولید رادیکال هیدروکسیل و در نهایت بر عملکرد فرایند سونوکاتالیستی است (۶۳). فرکانس بهینه با توجه به میزان تولید انرژی توسط حباب‌ها تعیین می‌شود که بستگی به تعداد، اندازه و طول عمر حباب دارد و برای ترکیبات و شرایط آزمایشگاهی مختلف متفاوت است (۶۵،۶۴). در فرکانس‌های پایین نوسانات حباب‌ها کم و در نتیجه طول عمر آنها طولانی‌تر است. در این شرایط ترکیدن حباب فشار و دمای زیادی در محیط ایجاد می‌کند. بنابراین احتمال تشکیل رادیکال هیدروکسیل بیشتر است. علاوه بر این طول عمر طولانی حباب، احتمال به هم پیوستن رادیکال‌های هیدروکسیل و تشکیل هیدروژن پروکسید و انتشار آنها به بیرون حباب را افزایش می-دهد. در فرکانس‌های بالا تعداد حباب‌های تولید شده افزایش می‌یابد، اما طول عمر آنها کوتاه است و مانع از به هم پیوستن رادیکال‌های هیدروکسیل و تشکیل هیدروژن پروکسید و انتشار این رادیکال‌ها از حباب می‌شود (۶۶). علاوه بر این حباب‌های تشکیل شده در فرکانس‌های بالا اندازه کوچکتری نسبت به حباب‌های فرکانس‌های پایین دارند و در نتیجه انرژی کمتری تولید می‌کنند (۶۷). نتایج مشابه توسط Kim و همکاران با عنوان حذف سونوالکتروشیمیایی فنل (۶۸) و همچنین Kang و همکاران با عنوان تجزیه سونوکاتالیستی ایپوپروفن با استفاده از نانوذرات TiO_2 گزارش شده است (۶۹). در مطالعه دیگری که توسط Tang و همکاران با عنوان تجزیه سونوکاتالیستی رودامین B با استفاده از نانوذرات کربن فعال پوشش داده شده با TiO_2 از محیط‌های آبی انجام شد، بیانگر آن بود که با افزایش فرکانس امواج اولتراسونیک از ۳۰ به ۱۵۰ کیلوهرتز راندمان حذف رودامین B کاهش می‌یابد (۷۰).

بهینه سازی فرایند سونوکاتالیستی در حذف COD آنتی بیوتیک پنی سیلین

به منظور به دست آوردن شرایط بهینه برای حذف COD آنتی بیوتیک پنی سیلین با استفاده از فرایند سونوکاتالیستی، فرایند بهینه سازی در جستجوی ترکیبی از سطوح متغیرهاست که حداکثر حذف آنتی بیوتیک در آن رخ دهد. نرم افزار سطح پاسخ طی مراحلی بهترین شرایط عملیاتی را در محدوده متغیرهای

[Downloaded from jms.thums.ac.ir on 2024-04-25]

کاربردی pH، دوز نانو ذرات اکسید آهن، زمان تماس، فرکانس امواج صوتی و غلظت اولیه آنتی بیوتیک ورودی به فرایند را انتخاب و پیش بینی می‌نماید (که به عنوان بهترین شرایط قابل دستیابی فرایند مطرح می‌باشد). این برنامه شرایط مطلوب برای هر متغیر را به صورت ویژه جستجو کرده و سپس بر پایه هدف، پاسخ مورد نظر را بهینه سازی می‌کند. ۹۵/۵۱ درصد حذف آنتی بیوتیک پنی سیلین به وسیله مدل تحت شرایط بهینه پیش بینی شد. ضریب مطلوبیت در شرایط بهینه طراحی شده با روش سطح پاسخ جهت حذف COD آنتی بیوتیک پنی سیلین توسط فرایند سونوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات اکسید آهن (نمودار ۶)، برای آنتی بیوتیک پنی سیلین ۰/۸۸۸۱۱ بیان شده است.



نمودار ۶. شرایط بهینه طراحی شده با روش سطح پاسخ جهت حذف COD آنتی بیوتیک پنی سیلین توسط فرایند سونوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات اکسید آهن

بعد از تائید آزمون‌های تجربی با مقادیر پیش‌بینی‌شده، نتایج نشان داد که حداکثر راندمان زمانی به دست می‌آید که هر متغیر در مقدار بهینه خود قرار داشته باشد. این شرایط برای پارامتر-های pH معادل ۳، دوز نانو ذره ۰/۳ گرم در لیتر، زمان تماس ۳۵ دقیقه، غلظت آنتی بیوتیک ۵۳ میلی‌گرم در لیتر و فرکانس ۱۰ کیلوهرتز تعیین گردید.

نتیجه‌گیری

نتایج مطالعه حاضر نشان داد که مدل درجه دوم در حذف COD آنتی بیوتیک پنی سیلین توسط فرایند تلفیقی مناسب بوده و طراحی سطح پاسخ برای ارزیابی اثر تعداد زیادی از متغیرها با کمترین تعداد آزمایش‌ها قابل بررسی می‌باشد. با کاهش pH، فرکانس امواج صوتی، غلظت اولیه آنتی بیوتیک و افزایش دوز نانو ذرات اکسید آهن و زمان تماس راندمان حذف COD افزایش یافت. با توجه به این موضوع بین مقادیر پیش بینی شده توسط مدل با نتایج حاصل از آزمایش‌ها تطابق خوبی وجود دارد. پارامترهای شرکت کننده در فرایند دارای اثر هم-افزایی تجزیه بودند. نتایج حاصل از این مطالعه بیانگر این موضوع است که می‌توان با استفاده از مدل آماری سطح پاسخ، در تعداد معینی از آزمایش‌ها در مرحله نهایی و بهینه شده، فرایند تلفیقی در حذف آنتی بیوتیک پنی سیلین را بهینه سازی نمود. همچنین فرایند تلفیقی دارای قابلیت بالا در تامین استانداردهای زیست محیطی است و این روش می‌تواند به عنوان یک روش نوین جهت تصفیه منابع آلوده به فاضلاب دارویی مورد استفاده قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل نتایج پایان‌نامه دانشجویی خانم حدیث همتی برای اخذ درجه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی بهداشت محیط است (۷۷۰۷). بدین وسیله نویسندگان مقاله از معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی زاهدان برای حمایت مالی این پژوهش تشکر و قدردانی می‌نمایند.

References

1. Robinson I, Junqua G, Van Coillie R, Thomas O. Trends in the detection of pharmaceutical products, and their impact and mitigation in water and wastewater in North America. Analytical and bioanalytical chemistry. 2007; 387(4):1143-51.

2. Shyan F. Pattern of Drug prescription in clinical ward of Motahari an Peimaneie Hospital in kordad 1385. Journal of Jahrom University of medical Sciences.2006;5(2):48-8.

3. Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. Environ Int, 2009, 35(2): 402-17.

[Downloaded from jms.thums.ac.ir on 2024-04-25]

4. Musey, M. Evaluation of the Fate of Ciprofloxacin and Amoxicillin in Simulated Domestic Wastewater. 2006;43(8): 2149-58.

5. Emad SE, Chaudhur M. The feasibility of using combined TiO2 photocatalysis-SBR process for antibiotic wastewater treatment, Desalination. 2011; 272,218-224.

6. Liu H, Liu W, Zhang J, Zhang C, Ren L, Li Y. Removal of cephalexin from aqueous solutions by original and Cu (II)/Fe (III) impregnated activated carbons developed from lotus stalks Kinetics and equilibrium studies. Journal of Hazardous Materials. 2011;185(2):1528-35.

7. Andreozzi R, Canterino M, Marotta R, Paxeus N. Antibiotic removal from wastewaters: the ozonation of amoxicillin. Journal of Hazardous Materials. 2005;122(3):243-50.

8. Heberer T. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. Journal of Hydrology. 2002;266(3):175-89.

9. Bendesky A, D. Menéndez, and P. Ostrosky-Wegman, Is metronidazole carcinogenic? Mutation Research/Reviews in Mutation Research.2002,511(2):133-44.

10. 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.

11. Chambers HF. Other β- lactam antibiotics. In: principles and practice of Infectious diseases. 6th ed. Philadelphia: Elsevier Churchill Livingstone. 2005:311-317.

12. Norzaee, S., Bazrafshan, E., Djahed, B., Kord Mostafapour, F., Khaksefidi, R. UV activation of Persulfate for removal of Penicillin G antibiotics in aqueous solution, Scientific World Journal, 2017, 3519487.

13. Lin AY, Lin CF, Chiou JM, Hong PK. O3 and O3/H2O2 treatment of sulfonamide and macrolide antibiotics in wastewater. J. Hazard. Mater. 2009 15; 171 (1-3):452-8.

14. Emad SE, Chaudhuri M. Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution, Desalination. 2010; 256: 43-47.

15. Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment– A review – Part I, Chemosphere 2009; 75(4):41.7-34.

16. Gad-Allah TA, Ali ME, Badawy MI. Photocatalytic oxidation of ciprofloxacin under simulated sunlight, Haz Mat 2011; 186:751-755.

17. Xiong P, Hu J. Degradation of acetaminophen by UVA/LED/TiO2 process, Sep Purif Technol 2012; 91:89-95.

18. Hapeshi E, Achilleos A, Vasquez MI, Michael C, Xekoukoulotakis NP, Mantzavinos D, Kassinos D. Drugs degrading photocatalytically: Kinetics and mechanisms of ofloxacin and atenolol removal on titania suspensions, wat res 2010; 4:1737-1746.

19. Daghrir R, Drogui P, Ibrahim K, Khakani AE. Photoelectrocatalytic degradation of chlortetracycline using Ti/TiO2 nanostructured electrodes deposited by means of a Pulsed Laser Deposition process, Haz Mat 2010; 199-200:15-24.

[Downloaded from jms.thums.ac.ir on 2024-04-25]

20. BalcIoglu A, Ötker M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O3 and O3/H2O2 processes, Chemosphere. 2003; 50(1): 85-95.

21. Bautitz IR, Nogueira RF. Degradation of tetracycline by photo-Fenton process—Solar irradiation and matrix effects, J. Photochem. Photobiol. A 2007; 187(1):33-39.

22. Elmolla E, Chaudhuri M. Improvement of Biodegradability of Synthetic Amoxicillin Wastewater by Photo-Fenton Process. World Appl Sci J 2009; 5:53-58.

23. Tekin H, Bilkay O, Ataberk SS, Balta TH, Ceribasi IH, Sanin FD, et al. Use of Fenton oxidation to improve biodegradability of a pharmaceutical wastewater. J. Hazard. Mater. 2006;136(2):258-65.

24. Burton F, Stensel H, Tchobanoglous G. Wastewater Engineering Treatment and Reuse, Metcalf and Eddy. McGraw Hill, New York City, NY; 2002.

25. Comninellis C, Kapalka A, Malato S, Parsons SA, Poulios I, Mantzavinos D. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2008;83(6):769-76.

26. Lifka J, Ondruschka B, Hofmann J. The use of ultrasound for the degradation of pollutants in water: aquasonolysis–a review. Engineering in life sciences. 2003 4;3(6):253-62.

27. Rahmani H. Gholami M. Mahvi A. H. Ali-Mohammadi M. Rahmani K. Tinidazol antibiotic degradation in aqueous solution by zero valent iron nanoparticles and hydrogen peroxide in the presence of ultrasound radiation, Journal of Water Chemistry and Technology, 2014, 36(6): 317–324.

28. Feng X, Deng J, Lei H, Bai T, Fan Q, Li Z. Dewaterability of waste activated sludge with ultrasound conditioning. Bioresour technol. 2009;100(3):1074-81.

29. Chu C, Chang B-V, Liao G, Jean D, Lee D. Observations on changes in ultrasonically treated waste activated sludge. Water Research. 2001;35(4):1038-46.

30. Ghodbane H, Hamdaoui O. Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700kHz ultrasonic irradiation: ultrasound/Fe (II) and ultrasound/H2O2 combinations. Journal of Ultrason sonochem. 2009; 16(5): 593-8.

31. Ghodke S, Sonawane S, Gaikawad R, Mohite K. TIO2/Nanoclay nanocomposite for phenol degradation in sonophotocatalytic reactor. Can J Chem Eng 2012; 90(5): 1153-9.

32. Pang YL, Abdullah AZ, Bhatia S. Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater. Desalination. 2011; 277(1): 1-14.

33. Li X-q, Elliott DW, Zhang W-x. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. Critical reviews in solid state and materials sciences. 2006;31(4):111-22.

34. Zhang W, Li L, Lin K, Xiong B, Li B, Lu S, Guo M, Cui X. Synergetic degradation of Fe/Cu/C for groundwater polluted by

[Downloaded from jms.thums.ac.ir on 2024-04-25]

trichloroethylene. Water Science and Technology. 2012;65(12):2258-64.

35. Gupta H, Gupta B. Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon benzo [a] pyrene by iron oxides and identification of degradation products. Chemosphere. 2015 30;138:924-31.

36. Nie Y, Hu C, Zhou L, Qu J, Wei Q, Wang D. Degradation characteristics of humic acid over iron oxides/Fe 0 core–shell nanoparticles with UVA/H 2 O 2. Journal of hazardous materials. 2010 15;173(1):474-9.

37. Zazouli MA, Veisi F, Veisi A. Modeling Bisphenol A removal from aqueous solution by activated carbon and eggshell. J Mazandaran Univ Med Sci. 2013; 22 (2), 129-138. [Persian]

38. Saien J, Shahrezaei F. Organic pollutants removal from petroleum refinery wastewater with nanotitania photocatalyst and UV light emission. International Journal of Photoenergy. 2012; 1-5.

39. Darezereshki E., M., Ranjbar, F., Bakhtiari. One-step synthesis of maghemite (γ-Fe2O3) nano-particles by wet chemical Method, Journal of Alloys and Compounds, 2010, 502(1), 257-260.

40. Hu,J., G.,Chen, I.M.C.,Lo .2005. Removal and recovery of Cr (VI) from wastewater by maghemite nanoparticles, Water Research, 4528-4536.

41. Tamimi M, Qourzal S, Barka N, Assabbane A, Ait-Ichou Y. Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system. Separation and Purification Technology. 2008;61(1),103-8.

42. Mohammadi A S, Sardar M. The Removal of Penicillin G from Aqueous Solutions using Chestnut Shell Modified with H2SO4: Isotherm and Kinetic Study. IJHE. 2013; 5 (4):497-508.

43. Bazrafshan E, Zarei AA, Nadi H, Zazouli MA. Adsorptive removal of methyl orange and reactive red 198 by Moringa Peregrina ash. Indian J Chem Technol. 2014; 21, 105-113.

44. Mason T, and Lorimer J. P. Applied sonochemistry: Uses in chemistry and processing, Wiley-VCH Verlag GmbH, Federal Republic of Germany. 2002.

45. Haddadi S, Naseri S, Vaezi F, Mahvi A.H., Nabizadeh R, Determining the effects of various factors on the effectiveness of ultrasonic treatment of secondary effluent, Journal of Water and Wastewater, 2007, 18(3): 31-38.

46. Liao C-H, Kang S-F, Hsu Y-W. Zero-valent iron reduction of nitrate in the presence of ultraviolet light, organic matter and hydrogen peroxide. Journal of Water Research. 2003;37(17):4109-18.

47. Photocatalytic degradation of tetracycline aqueous solutions by nanospherical α-Fe2O3 supported on 12-tungstosilicic acid as catalyst: using full factorial experimental design, International Journal of Industrial Chemistry 2017 8(3): 297-313.

48. Zazouli M A, Dianati Tilaki R A, Safarpour M. Nitrate Removal from Water by Nano zero Valent Iron in the Presence and

[Downloaded from jms.thums.ac.ir on 2024-04-25]

Absence of Ultraviolet Light. J Mazandaran Univ Med Sci. 2014; 24(113): 151-161.

49. Bahrami M, Boroomandnasab S, Kashkooli HA, Farrokhian Firoozi A, Babaei AA. Synthesis of Magnetite Nanoparticles (Fe3O4) and its Efficiency in Cadmium Removal from Aqueous Solutions, Journal of Water and Wastewater; 2012, 24(3): 54-62.

50. Fang Z, Chen J, Qiu X, Qiu X, Cheng W, Zhu L. Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles. Desalination. 2011; 268(1):60-7.

51. Bazrafshan E, Kord Mostafapour F, Hosseini AR, Rakhsh Khorshid A, Mahvi AH. Decolorisation of reactive red (120) dye by using single-walled carbon nanotubes in aqueous solutions. J Chem. 2013: 1-8.

52. Bazrafshan E, Mohammadi L, Kord Mostafapour F, Zazouli MA. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions onto low-cost ZnCl2 treated pistachio-nut shell ash. Wulfenia 2013; 20(11): 149-63.

53. Jung YJ, Kim WG, Yoon Y, Kang JW, Hong YM, Kim HW. Removal of amoxicillin by UV and UV/H 2 O 2 processes. Science of the Total Environment. 2012 Mar 15;420:160-7.

54. Fang Y, Chun H, Xuexiang H, Dongbin W, Yong C, Jiuhui Q. Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/H2O2 process. Hazard Mater 2011; 185, 1256-63.

55. Konstantina T, Elpida P, and Nikolaos P.N. "Modeling of arsenic immobilization by zero valent iron." European J. of Soil Biology. 2007; 43, 356-367.

56. Kakavandi B, Rezaei Kalantary R, Jonidi Jafari A, Esrafily A, Gholizadeh A, Azari A. Efficiency of powder activated carbon magnetized by Fe3O4 nanoparticles for amoxicillin removal from aqueous solutions: Equilibrium and kinetic studies of adsorption process. IJHE. 2014; 7 (1):21-34.

57. Ghauch A, Tuqan A, Assi HA. Antibiotic removal from water: elimination of amoxicillin and ampicillin by microscale and nanoscale iron particles. Environmental pollution. 2009;157(5):1626-35.

58. Jiang Y, Petrier C.H, and Waite T. D. "Effect of pH on the ultrasonic degradation of ionic aromatic compounds in aqueos solution." Ultrasonics Sonochemistry. 2002;9(3) ,163-168.

59. Safari GH HM, Kamali H, Moradirad R, Mahvi AH. Photocatalytic Degradation of Tetracycline Antibiotic from Aqueous Solutions Using UV/TiO2 and UV/H2O2/TiO2. Iran J Health & Environ. 2014;5(3),203-2013.

60. Karagozoglu B, Tasdemir M, Demirbas E, Kobya M. The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. Journal of hazardous materials. 2007;147(1),297-306.

61. Elmolla ES, Chaudhuri M. Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-

[Downloaded from jms.thums.ac.ir on 2024-04-25]

Fenton process. Journal of hazardous materials. 2009;172(2),1476-81.

62. Yaghmaiyan K; Mousavi Gh, Karimi HR; Allahabadi A, Adsorption potential of the granular activated carbon for the removal of amoxicillin from water, Journal of Sabzevar University of Medical Sciences, 2014, 20(4) 573-582.

63. Petrier C, Jeunet A, Luche J.L, Reverdy G. Unexpected frequency – effects on the rate of oxidative process induced by ultrasound. J. Am. Chem. Soc. 1992;114:3148–3150.

64. Ziylan A, KoltypinY, Gedanken A, Ince N.H. More on sonolytic and sonocatalytic decomposition of Diclofenac using zero-valent iron. Journal of Ultrason Sonochem. 2013;20,580–586.

65. Kidak R, Dogan S. Degradation of trace concentrations of alachlor by medium frequency ultrasound, Chem. Eng. Process. 2015;89,19–27.

66. Thompson L.H, Doraiswamy L.K. Sonochemistry: science and engineering Ind. Eng. Chem. Res. 1999;38,1215–1249.

67. Petrier C, Francony A. Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation. Journal of Ultrason Sonochem. 1997;4,295–300.

68. Kim K, Cho E, Thokchom B, Cui M, Jang M, Khim J. Synergistic sonoelectrochemical removal of substituted phenol: Implications of ultrasonic parameters and physicochemical properties. Journal of Ultrasonics Sonochemistry. 2015;24,172-177.

69. Kang K, Lang M, Cui M, Qiu P, Na S, Son Y, Khim J. Enhanced sonocatalytic treatment of ibuprofen by mechanical mixing and reusable magnetic core titanium dioxide. Journal of Chemical Engineering. 2015;522-530.

70. Tang SA, Teng T T, Alkarkhi A, Li Z. Sonocatalytic Degradation of Rhodamine B in Aqueous Solution in the Presence of TiO2 Coated Activated Carbon. Journal of Environmental Science. 2012;1:110-115.

[Downloaded from jms.thums.ac.ir on 2024-04-25]

Optimization of sono-nanocatalytic process using γ-Fe_2O_3 for Penicilin antibiotic removal by response surface methodology

Hadis Hemati[1], Edris Bazrafshan*[1], Hossein kamani[1], Jafar Mosafer[2], Davoud Balarak[1], Ferdos Kord Mostafapour[1]

1- Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

2- Nanotechnology Research Center, School of Pharmacy, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran

***Corresponding Address: Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran**

Email address: ed_bazrafshan@yahoo.com

Abstract

Background & Aim*:* The pollution of water with pharmaceutical compounds can cause problems in the ecosystem. Antibiotics have special importance due to their inducing bacterial resistance. The aim of this study was to optimize the sono-nanocatalytic process using Fe_2O_3 for removal of Penicilin antibiotic by response surface methodology.

Methods**:** The study was based on the practical laboratory method in order to evaluate the effect of independent parameters such as pH, the dose of nanoparticles, reaction time, the initial concentration of the antibiotic and Frequency sound waves on the rate of penicillin removal. Chemical oxygen demand (COD) was selected to follow the performance for Penicilin antibiotic removal. In order to achieve the optimal experimental conditions, response surface methodology (RSM) model was designed and used.

Results**:** The results of data analysis showed that the catalyst dose and reaction time had greatest impact on the COD removal efficiency of Penicilin. Also, optimum removal conditions based on the analysis of variance (ANOVA) and model was achieved at pH, frequency of sono waves, initial concentration of the antibiotic, catalyst dose and reaction time equal 3, 35 KHz, 10 mg/l, 0.3 g/L and 53 min, respectively. Under these conditions, a COD removal efficiency equal to 95.51% was achieved.

Conclusion**:** The results of this study showed that the sono-nanocatalytic process in the presence γ- Fe_2O_3 nanoparticles has a high efficiency on the COD removal (Penicilin antibiotic) from aqueous environments.

Keywords**:** Fe_2O_3 nanoparticles, Penicilin antibiotic, Sonocatalytic process, Response Surface Methodology (RSM)

[Downloaded from jms.thums.ac.ir on 2024-04-25]