

بررسی فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری با کربن فعال اصلاح شده با MgO در حذف متروئیدازول از محلول‌های آبی در راکتور بستر سیال

اشکان عبدلی^۱، رضا شکوهی^۲، عبدالمطلب صید محمدی^۳، قربان عسگری^{۳*}

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان

^۲ دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان

^۳ استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان

*نشانی نویسنده مسئول: همدان، بلوار شهید فهمیده، دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط، دکتر قربان عسگری

E-mail: asgari@umsha.ac.ir

وصول: ۹۴/۷/۷، اصلاح: ۹۴/۸/۱۱، پذیرش: ۹۴/۱۰/۲۵

چکیده

زمینه و هدف: آنتی‌بیوتیک‌ها با وارد شدن به محیط زیست می‌توانند موجب مقاومت باکتریایی و تاثیر منفی بر موجودات مختلف شوند. ازن-زنی کاتالیزوری یک روش برای افزایش راندمان فرایند ازن‌زنی تنها می‌باشد. این مطالعه با هدف بررسی کارایی فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری با کربن فعال اصلاح شده با MgO در حذف متروئیدازول از محلول‌های آبی در راکتور بستر سیال انجام گرفته است.

مواد و روش‌ها: این مطالعه تجربی در آزمایشگاه شیمی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام گرفته است. آزمایشات ازن-زنی کاتالیزوری در راکتور با بستر سیال صورت گرفت. تاثیر فاکتورهای pH، زمان واکنش، دوز کاتالیزور، غلظت اولیه متروئیدازول، عوامل تخریب کننده ازن و رادیکال‌های هیدروکسیل مشخص شد. همچنین کینتیک تجزیه متروئیدازول و طیف FTIR کاتالیزور نیز تعیین شد. تغییرات غلظت متروئیدازول توسط دستگاه HPLC تعیین شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که استفاده از کاتالیزور تهیه شده سرعت تجزیه متروئیدازول را حدود ۷/۳۲ برابر نسبت به ازن‌زنی متداول افزایش می‌دهد. در این مطالعه pH بهینه برابر با ۱۰، دوز کاتالیزور بهینه برابر با ۱/۵ گرم بر لیتر و زمان بهینه برابر با ۳۰ دقیقه تعیین شد. نتایج حاصل از تاثیر عوامل مداخله‌گر نشان داد که عمده واکنش‌های تجزیه متروئیدازول در مطالعه حاضر در سطح کاتالیزور اتفاق می‌افتند.

نتیجه‌گیری: نتایج حاصل نشان دادند که با توجه به عملکرد بالای کربن فعال پوشش داده شده با MgO در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری و افزایش راندمان حذف متروئیدازول در مقایسه با ازن‌زنی تنها و دسترسی آسان به مواد اولیه، کاربرد این کاتالیزور در فرایند ازن‌زنی به منظور افزایش راندمان و تسریع واکنش تجزیه متروئیدازول و ترکیبات مشابه توصیه می‌شود.

واژه‌های کلیدی: ازن‌زنی کاتالیزوری، متروئیدازول، پوشش دهی عمقی، MgO، راکتور با بستر سیال

مقدمه

استفاده شده و حدود ۱۵ درصد از کل داروهای مصرفی دنیا را به خود اختصاص می‌دهند (۱، ۲). آنتی‌بیوتیک‌ها پس مصرف به مقدار اندکی در بدن متابولیزه شده و در

آنتی‌بیوتیک‌ها گروهی از داروهای قوی هستند که برای درمان بیماری‌های عفونی انسان‌ها و حیوانات

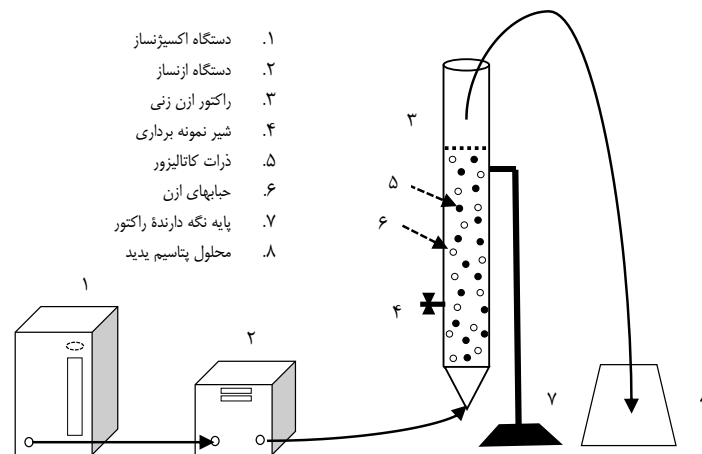
پایداری کم آن در آب و واکنش آهسته با برخی از ترکیبات آلی را از بین می‌برد (۱۴،۱۵). از دیگر عواملی که فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری را مورد توجه محققین قرار داده است می‌توان به بهره‌برداری ساده، هزینه پائین و زمان کوتاه اشاره کرد (۱۶). همچنین در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری یکی از مهمترین مشکلات ازن‌زنی تنها و سایر روش‌های اکسیداسیون پیشرفته که عبارت است از کاهش شدید راندمان ناشی از عوامل مصرف‌کننده رادیکال هیدروکسیل، کاهش یافته و این فرایند کمتر تحت تاثیر این عوامل قرار می‌گیرد (۱۷). اکسیدهای فلزی به علت سطح بالا و هزینه احیا و تولید پایین، پتانسیل بالایی برای کاربرد در تصفیه آب و فاضلاب دارند و در بین خانواده بزرگ اکسیدهای فلزی اکسید منیزیم یک ماده با کاربرد گسترده می‌باشد. علاوه بر ویژگی‌های گفته شده برای اکسیدهای فلزی، MgO دارای ویژگی‌هایی از قبیل از ضد باکتریایی و جذب و تخریب مواد سمی می‌باشد (۱۸). تا بحال در مطالعات مختلفی کاربرد این اکسیدفلزی در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری ارائه شده است که می‌توان به استفاده از نانوذرات MgO به عنوان کاتالیزور در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری در حذف مترونی‌دازول (۱۹)، استفاده از MgO همراه با آهن به عنوان کاتالیزور در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری در حذف اسید هیومیک (۲۰) و استفاده از MgO همراه با کربن فعال به عنوان کاتالیزور در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری اشاره نمود (۲۱).

تاکنون چندین مطالعه از کاربرد MgO به عنوان کاتالیزور در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری به تنهایی و یا با آهن یا کربن فعال گزارش شده است. هدف از این مطالعه استفاده از کربن فعال پوشش داده شده با MgO به روش پوشش دهی عمقی به عنوان کاتالیزور در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری به منظور حذف آنتی‌بیوتیک مترونی‌دازول از محیط‌های آبی می‌باشد.

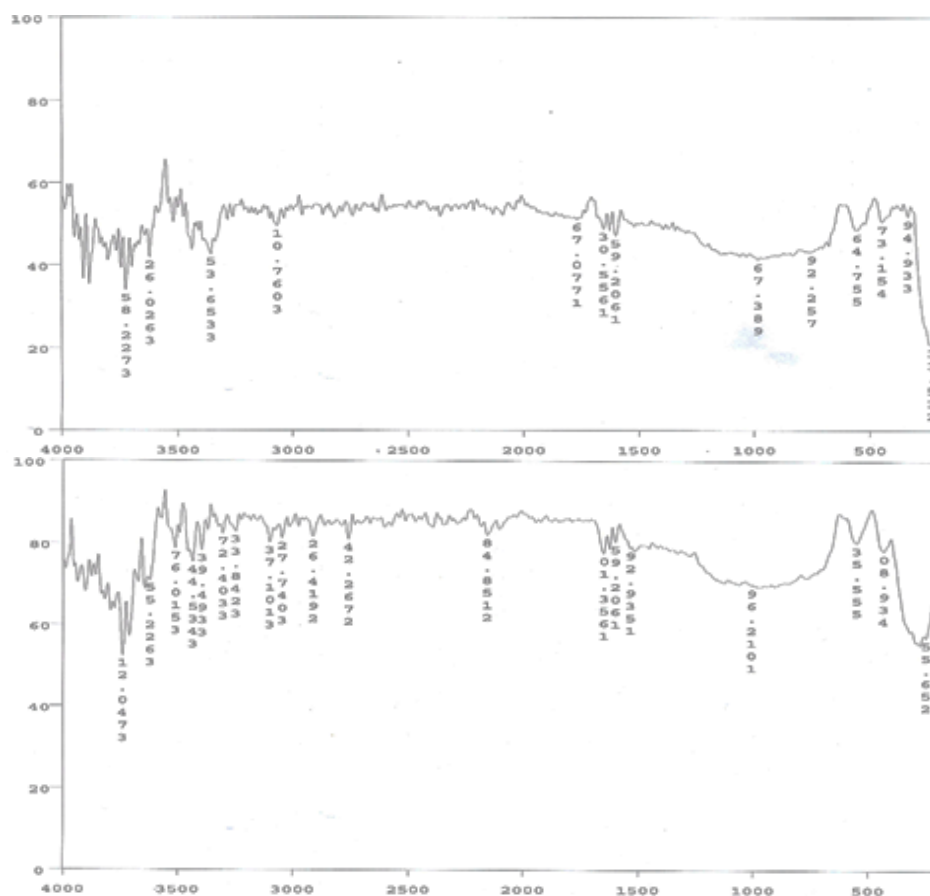
نتیجه بخش عمده‌ای از این ترکیبات از بدن دفع شده و وارد محیط زیست می‌شوند (۳). تاکنون مطالعات مختلفی نشان داده‌اند که آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط‌های طبیعی از قبیل آب‌های سطحی، آب‌های زیرزمینی، خاک و همچنین فاضلاب‌ها و آب آشامیدنی حضور دارند (۲).

آنتی‌بیوتیک‌ها از ۲ دو طریق کلی اثرات منفی بر محیط زیست می‌گذارند؛ یکی تاثیر بر جانوران غیر هدف و دیگری ایجاد مقاومت در باکتری‌ها (۴). استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا برای حضور این ترکیبات در پساب تصفیه شده ۱ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد (۱). مترونی‌دازول یکی از انواع آنتی‌بیوتیک‌های نیترومیدازول بوده که به طور گسترده‌ای برای عفونت‌های ناشی از باکتری‌های بی‌هوازی و پروتوزوآهایی مانند ژیاودیلامبلیا و تریکوموناس واژینالیس استفاده می‌شود (۵). مترونی‌دازول در مقادیر بالا به طور بالقوه سرطان‌زا و جهش‌زا می‌باشد (۶). مترونی‌دازول در آب خاصیت حلالیت بالا و قابلیت تجزیه‌پذیری کمی دارد و توسط روش‌های معمول تصفیه به خوبی حذف نمی‌شود (۷).

کاربرد روش‌های مختلفی از قبیل جذب (۸)، اکسیداسیون فتوشیمیایی (۹)، الکتروفنتون (۱۰) و روش‌های بیولوژیکی (۱۱) برای حذف مترونی‌دازول گزارش شده است. ازن اولین بار در قرن ۱۹ میلادی در اروپا و پس از آن در آمریکا، کانادا و سایر نقاط دنیا نیز مورد استفاده قرار گرفت (۱۲). فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به منظور تصفیه آلاینده‌های مقاوم به تجزیه بیولوژیکی مانند آنتی‌بیوتیک‌ها فرایندهای مناسبی هستند (۱۳،۱۴). یکی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری (COPs: Catalytic ozonation processes) می‌باشد که در آن یک ماده جامد که نقش کاتالیزور را دارد به فرایند ازن‌سایون افزوده شده و در نتیجه این عمل ازن تجزیه و رادیکال‌های فعال ایجاد می‌شود و در واقع استفاده از کاتالیزور، عمده‌ترین مشکلات فرایند ازن‌زنی تنها را که عبارتند از قابلیت انحلال پایین ازن در آب،



شکل ۱: شماتیک راکتور مورد استفاده در فرآیند



شکل ۲: طیف FTIR برای کربن فعال (الف) و کربن فعال اصلاح شده با MgO (ب)

مواد و روش‌ها

در این مطالعه از مترونیدازول محصول شرکت زیگما آلدریچ برای تهیه نمونه‌ها استفاده شده است. سایر مواد استفاده شده از شرکت مرک آلمان تهیه شده است. از روش پوشش دهی عمقی به منظور اصلاح کربن فعال با MgO استفاده شد که بر طبق آن ۵۲/۵۵ گرم از نیترات

منیزیم را در یک لیتر آب مقطر حل و ۳ میلی لیتر سود (۱) نرمال) به آن افزوده شد. مخلوط حاضر به مدت ۵ دقیقه هم زده شد و سپس ۵۰ گرم کربن فعال گرانوله محصول شرکت مرک (با مش ۲۰-۴۰) را در محلول ریخته و به مدت یک ساعت هم‌زده شد و یک ساعت دیگر به حالت سکون قرار گرفته

مربوط می‌شوند به گروه‌های عاملی آروماتیکی، آلکنها و کربنیل‌ها همچنین پیک‌های قبل از 1100 cm^{-1} مربوط به گروه‌های عاملی آلکنها، آروماتیک‌ها، اورگانوهالوژن‌ها و آلکیل‌ها می‌شود (۲۱، ۲۳، ۲۴). همچنین می‌توان گفت که گروه‌های عاملی فنلی و آروماتیک، اصلی‌ترین گروه‌های عاملی سطح کاتالیزور تهیه شده می‌باشند.

تأثیر pH اولیه محلول بر حذف مترونی‌دازول:

مطابق با نمودار ۱ مشاهده می‌شود که pH تأثیر قابل ملاحظه‌ای در راندمان حذف مترونی‌دازول دارد بطوریکه راندمان حذف برای ازن‌زنی کاتالیزوری از ۳۴ درصد در pH ۳ تقریباً به طور خطی افزایش یافته و به میزان ۵۱ درصد در pH ۱۲ می‌رسد. همچنین این نتایج نشان می‌دهند که در تمامی pHها، ازن‌زنی کاتالیزوری عملکرد بهتری را نسبت به ازن‌زنی تنها از خود نشان می‌دهد. با توجه به اینکه راندمان حذف در pH ۱۲ نسبت به pH ۱۰ افزایش چشمگیری نداشته است و همچنین با توجه به مسائل اقتصادی، pH بهینه را ۱۰ در نظر گرفته و ادامه آزمایشات در این pH انجام گرفت. همچنین در این مطالعه مقدار pH_{zpc} برابر با ۱۲٫۱ بدست آمد.

تأثیر زمان واکنش بر حذف مترونی‌دازول

همانطور که مشاهده می‌شود که راندمان حذف مترونی‌دازول مطابق انتظار با افزایش زمان زیاد می‌شود به طوریکه راندمان از ۳۰/۹ درصد در زمان ۵ دقیقه به ۶۴/۴ درصد در زمان ۳۰ دقیقه رسیده و پس از آن با سرعت کمی افزایش می‌یابد بطوریکه بعد از ۶۰ دقیقه راندمان به ۷۱/۳ درصد می‌رسد. باید توجه داشت که فرایند ازن‌زنی تنها در مقایسه با فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری در مدت زمان بیشتری به مقدار بهینه حذف مترونی‌دازول رسید. با توجه به اینکه در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری با افزایش زمان از ۳۰ به ۶۰ دقیقه راندمان افزایش کمی داشته است (حدود ۶ درصد) لذا زمان ۳۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای انجام آزمایش‌ها در نظر گرفته شد.

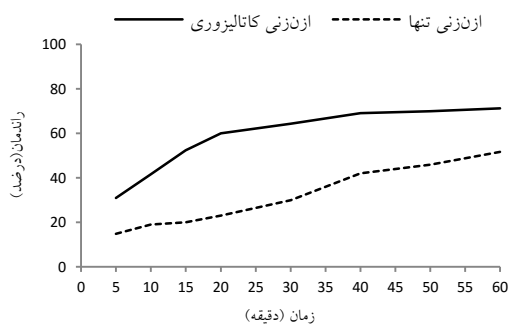
تأثیر دوز کاتالیزور بر روی حذف مترونی‌دازول

و مایع رویی آن تخلیه شد. گرانول‌های کربن فعال پوشیده شده با هیدروکسید منیزیم به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا خشک شود. سپس به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته تا کلسینه شوند (۲۱). همچنین پس از تهیه کاتالیزور، pH_{zpc} آن به عنوان یکی از مهمترین خصوصیت کاتالیزورها تعیین شد (۲۲). برای ازن‌زنی نمونه‌ها از دستگاه اکسیژن ساز شرکت پرسا مدل 7F-3 و دستگاه مولد ازن محصول شرکت آردا فرانسه مدل COG-1A با ظرفیت ۵ گرم ازن در ساعت و در یک راکتور با ظرفیت ۲۵۰ میلی‌لیتر استفاده شد. غلظت مترونی‌دازول با استفاده از کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا مجهز به (UV/VIS) و ستون C18 در طول موج ۲۳۰ نانومتر قرائت شد. فاز متحرک ترکیبی با درصد حجمی ۲۰ به ۸۰ از استونیتریل و آب با دبی ۱ میلی‌لیتر در دقیقه و حجم تزریق ۲۰ میکرولیتر می‌باشد (۱۹). در این مطالعه علاوه بر تعیین طیف FTIR به منظور تعیین گروه‌های عاملی سطحی کاتالیزور، تأثیر pH (۳، ۵، ۷ و ۱۲)، زمان واکنش (۵ تا ۶۰ دقیقه)، دوز کاتالیزور (۰/۲۵ تا ۲ گرم برلیتر) و تأثیر ترت بوتانول (۰/۳ گرم بر لیتر) و فسفات (۵ میلی‌مول) تحت تأثیر میزان ازن تولیدی ۵ گرم بر ساعت بر راندمان حذف تعیین شد.

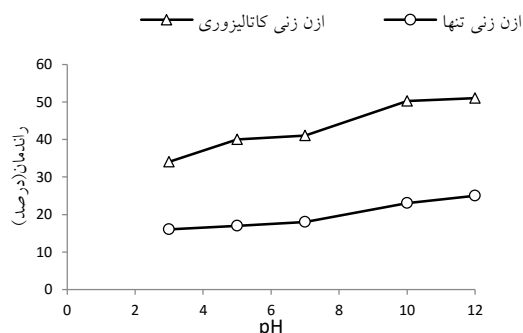
یافته‌ها

تعیین طیف FTIR کربن فعال و کربن فعال اصلاح شده

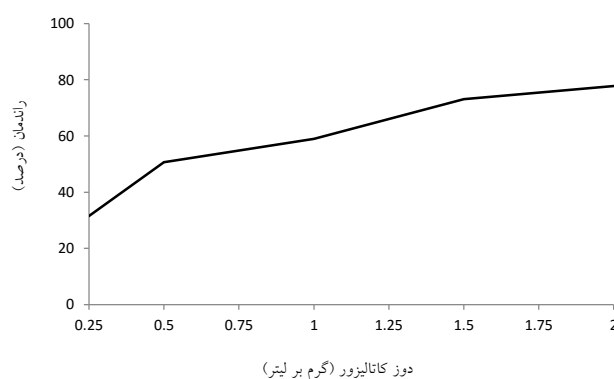
طیف FTIR برای کربن فعال (شکل ۱-الف) و کربن اصلاح شده با MgO (شکل ۱-ب) نشان داده شده است. این طیف‌ها نشان می‌دهند که مهمترین پیک‌ها در فرکانس‌های 3620 cm^{-1} و نشان دهندهٔ باند O-H و گروه عاملی فنلی، چندین پیک در محدودهٔ 3000 تا 3500 cm^{-1} که مربوط می‌شوند به گروه‌های هیدروکسیل آزاد و باند شده، چند پیک در محدودهٔ 1600 تا 1800 cm^{-1} که



نمودار ۲: تاثیر زمان واکنش در حذف مترونیدازول در فرایند ازن زنی کاتالیزوری و ازن زنی تنها (غلظت مترونیدازول ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر، دوز کاتالیزور ۱ گرم بر لیتر برای فرایند ازن زنی کاتالیزوری و pH برابر با ۱۰)



نمودار ۱: تاثیر pH اولیه محلول در حذف مترونیدازول در فرایند ازن زنی کاتالیزوری و ازن زنی تنها (غلظت اولیه مترونیدازول ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر، دوز کاتالیزور ۱ گرم بر لیتر و زمان تماس ۲۰ دقیقه)



نمودار ۳: تاثیر دوز کاتالیزور در حذف مترونیدازول در فرایند ازن زنی کاتالیزوری (غلظت مترونیدازول ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان واکنش ۳۰ دقیقه و pH برابر با ۱۰)

غلظت ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر رسید. همچنین در ازن زنی کاتالیزوری و بعد از ۳۰ دقیقه راندمان از ۱۰۰ درصد در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر به ۷۳/۱ درصد در غلظت ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر کاهش یافت.

تأثیر ترت بوتانول و فسفات بر روی حذف مترونیدازول

جهت بررسی تاثیر این ترکیبات بر روی حذف مترونیدازول توسط فرایند ازن زنی کاتالیزوری، ۰/۳ گرم ترت بوتانول و ۵ میلی‌مول فسفات به نمونه‌های مورد آزمایش اضافه شد. نتایج حاصل در نمودار ۵ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهند که ترت بوتیل الکل بعد از زمان ۳۰ دقیقه حدود ۱۴ درصد و فسفات حدود ۲۹ درصد راندمان حذف مترونیدازول را بعد از ۳۰ دقیقه کاهش دادند.

کیتیک تجزیه مترونیدازول در فرایند ازن زنی تنها و

به منظور بررسی تاثیر این عامل، دوز کاتالیزور از ۰/۲۵ تا ۲ گرم بر لیتر تغییر داده و نتایج آن در نمودار ۳ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود با افزایش دوز کاتالیزور، راندمان از ۳۱،۵ درصد در دوز کاتالیزور ۰/۲۵ گرم بر لیتر افزایش یافته و به ۷۷،۸ درصد در دوز کاتالیزور ۲ گرم بر لیتر می‌رسد. به دلیل مسائل اقتصادی و افزایش کم راندمان (حدود ۵ درصد) در دوز ۲ گرم بر لیتر نسبت به ۱/۵ گرم بر لیتر، دوز کاتالیزور ۱/۵ گرم بر لیتر به عنوان دوز کاتالیزور بهینه انتخاب شد.

تأثیر غلظت اولیه مترونیدازول

همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد با افزایش غلظت مترونیدازول از ۱۰ به ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر راندمان حذف در هر دو فرایند کاهش یافت. به طور مثال در ازن زنی ساده و بعد از زمان ۳۰ دقیقه راندمان از ۵۰/۳ درصد در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر به حدود ۳۰ درصد در

ازن‌زنی کاتالیزوری با کربن فعال اصلاح شده با MgO

به منظور بهتر نشان دادن تاثیر کاتالیزور تهیه شده در مقایسه با ازن‌زنی تنها، مدل‌های درجه صفر، یک و دو مورد بررسی قرار گرفته و نتایج آن نشان داد که هر دو فرایند ازن‌زنی تنها و ازن‌زنی کاتالیزوری از مدل درجه یک پیروی کردند. مدل درجه یک تجزیه مترونیدازول را می‌توان به صورت زیر بیان کرد (۲۱).

$$-\ln(C/C_0) = K_{\text{overall}} \cdot t$$

که در این فرمول K_{overall} عبارت است از ثابت سرعت واکنش درجه یک که واحد آن لیتر بر دقیقه می‌باشد که بر اساس رسم شیب $-\ln(C/C_0)$ نسبت به زمان (t) بدست می‌آید.

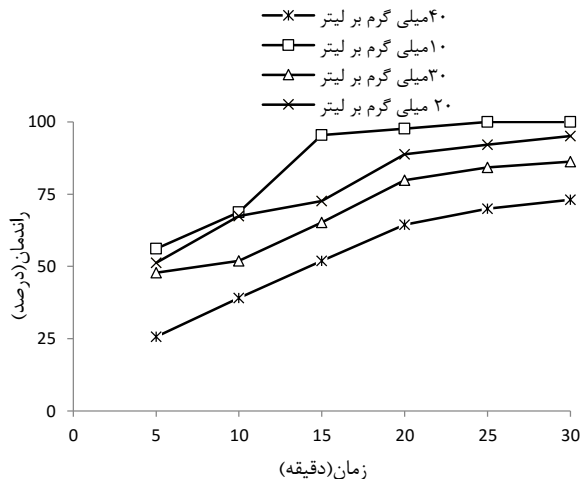
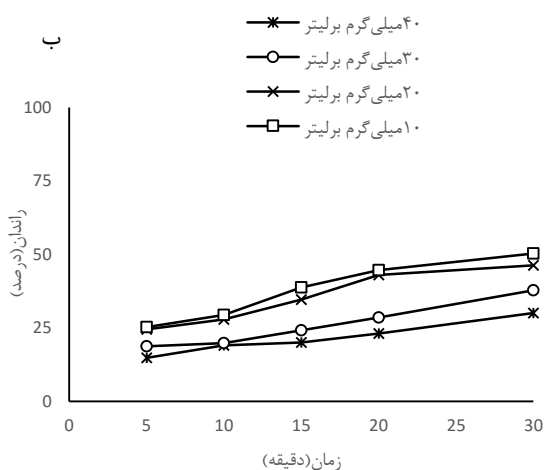
بحث

pH از جمله مهمترین پارامترهای شیمی ازن در محیط‌های آبی بوده و در مسیری که باعث تجزیه آلاینده‌های آلی می‌شود تأثیر قابل توجهی دارد (۲۵، ۲۶). pH از دو طریق می‌تواند تأثیرگذار باشد؛ یکی انتقال ازن از فاز گازی به فاز مایع (تأثیر مستقیم) و دیگری از طریق تجزیه ازن به رادیکال‌های مختلف (تأثیر غیرمستقیم) (۱۷، ۲۷). در pH های اسیدی راندمان پایین‌تری مشاهده گردید که می‌توان دلیل آن را این گونه بیان کرد که در pH اسیدی، ازن به صورت مستقیم ترکیبات آلی را اکسید کرده (۲۳) و از آنجایی که مقدار ازن در محلول مورد آزمایش کم بوده است در نتیجه راندمان نیز پایین می‌باشد. اما مشاهده شد که با افزایش pH راندمان نیز افزایش یافت که علت، این می‌باشد که تحت شرایط قلیایی تجزیه ازن به رادیکال‌های هیدروکسیل افزایش یافته و چون آنها نسبت به ازن پتانسیل اکسیداسیون بیشتری دارند در نتیجه راندمان حذف مترونیدازول با افزایش pH بیشتر شد (۱۷) البته علت تغییر بسیار کم راندمان از pH برابر با ۱۰ به ۱۲ را می‌توان به pH_{zpc} نسبت داد که با توجه به اینکه مقدار آن ۱۲/۱ بدست آمد می‌توان گفت که در حدود pH ۱۲

بارسطحی کاتالیزور خنثی می‌باشد، در نتیجه تمایل مترونیدازول و کاتالیزور کم بوده (۱۹) و در نتیجه راندمان حذف مترونیدازول افزایش قابل توجهی نداشته است. ژائو و همکارانش در سال ۲۰۰۸ مطالعه‌ای بر روی حذف نیتروبنزن با استفاده از فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری انجام و مشاهده کردند که با افزایش pH از ۳ به ۱۱ راندمان حذف افزایش می‌یابد (۲۸). در مطالعه دیگری که توسط موسوی و محمودی در سال ۲۰۰۹ انجام گرفت، مشاهده شد که در pH بهینه برابر با ۸، راندمان حذف رنگ قرمز راکتیو ۱۹۸ در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری با استفاده از نانو ذرات MgO به عنوان کاتالیزور بیشترین مقدار می‌باشد (۲۹).

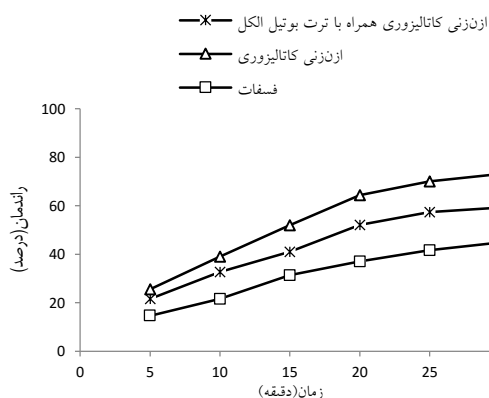
همانگونه که مشاهده شد با افزایش زمان واکنش، راندمان هر دو فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری و ازن‌زنی تنها افزایش یافت. نکته دیگر اینکه فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری در مقایسه با ازن‌زنی تنها با سرعت بیشتر و با راندمان بالاتری انجام گرفته است. همچنین مشاهده شد که در زمان‌های کوتاه، راندمان حذف مترونیدازول در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری بسیار بیشتر از فرایند ازن‌زنی تنها بود. این یافته‌ها را می‌توان به خاصیت سینرژیستی فرایند ازن-زنی کاتالیزوری نسبت داد (۲۶). در مطالعات دیگر نیز این خاصیت سینرژیستی کاتالیزورها در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری مشاهده شده است (۳۰، ۳۱). واکنش‌هایی که در حضور کاتالیزور اتفاق افتاده و منجر به خاصیت سینرژیستی فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری می‌شود را می‌توان به صورت زیر بیان کرد (۲۱):

مشخص شده است که افزایش دوز کاتالیزور باعث افزایش سطح و سایت‌های فعال شده و این افزایش منجر به افزایش جذب ازن می‌شود و در نتیجه آن واکنش‌های سطحی و تولید رادیکال هم در سطح کاتالیزور و هم در حجم مایع افزایش می‌یابد (۳۱-۳۳). دلیل احتمالی دیگری که می‌تواند صورت بپذیرد این است که با افزایش دوز کاتالیزور، سرعت تجزیه ازن به



الف

نمودار ۴: تاثیر غلظت اولیه مترونیدازول بر فرایند ازن زنی کاتالیزوری (الف) و ازن زنی تنها (ب) (pH برابر با ۱۰، زمان واکنش ۳۰ دقیقه و دوز کاتالیزور ۱/۵ گرم بر لیتر)



نمودار ۵: تاثیر ترت بوتیل الکل فسفات بر حذف مترونیدازول در فرایند ازن زنی کاتالیزوری (غلظت مترونیدازول ۴۰ میلی گرم بر لیتر، pH برابر با ۱۰ و دوز کاتالیزور ۱/۵ گرم بر لیتر)

راندمان حذف فنل از ۵۰ درصد به ۹۷ درصد افزایش یافته است (۳۰).

مشاهده شد که مطابق انتظار، با افزایش غلظت مترونیدازول راندمان هر دو فرایند کاهش یافت که علت را می توان اینگونه بیان کرد که با افزایش غلظت آلاینده، آلاینده در محیط واکنش افزایش می یابد و از طرفی به علت ثابت بودن میزان رادیکال های هیدروکسیل و ازن تجزیه آلاینده در غلظت های بالاتر به کندی صورت می گیرد (۲۹). این مشکل با افزایش دبی ازن ورودی و یا زمان ازن زنی جبران می گردد (۱۹). در مطالعات دیگر نیز نتایج مشابهی مشاهده شده است (۱۹).

ثابت شده است که یکی از مشکلات فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، اثر منفی عوامل مداخله گر از طریق

گونه‌های رادیکال هیدروکسیل نیز افزایش می‌یابد (۲۶). مطالعه کرمانی و همکاران در سال ۱۳۹۲ با عنوان مطالعه و کارایی تجزیه مترونیدازول توسط فرایند ازن زنی کاتالیزوری در حضور نانو ذرات اکسید منیزیم نشان می‌دهد که با افزایش دوز کاتالیزور تا ۰/۲۵ گرم در لیتر راندمان حذف به سرعت افزایش یافته و پس از این مقدار، افزایش دوز کاتالیزور تاثیر چشمگیری در راندمان حذف مترونیدازول ندارد (۱۹). در مطالعه دیگری که موسوی و همکاران در زمینه مقایسه ازن زنی کاتالیزوری با استفاده از کربن فعال با ترکیب این فرایند با فرایند بیولوژیکی جهت حذف فنل از فاضلاب‌های شور در سال ۲۰۰۹ انجام دادند، مشاهده کردند که در مدت زمان ۵ دقیقه و در حضور ۲/۵ تا ۲۰ گرم در لیتر کربن فعال،

فرایند ازن‌زنی تنها، حدود ۷/۳۲ برابر کرد. چنین نتایجی توسط موسوی و همکاران در سال ۲۰۱۴ نیز تایید شده است (۲۱).

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، MgO بر روی کربن فعال پوشش داده شد و از آن به عنوان یک کاتالیزور جدید جهت حذف مترونی‌دازول بوسیله فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری استفاده شد. نتایج نشان داد که با افزایش pH، زمان تماس و دوز کاتالیزور راندمان حذف مترونی‌دازول افزایش می‌یابد. همچنین مشخص شد که فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری نسبت به فرایند ازن‌زنی تنها عملکرد بسیار بهتری در راندمان حذف مترونی‌دازول دارد. به طور خلاصه نتایج حاصل نشان می‌دهند که فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری با استفاده از کاتالیزور به کاربرده شده در این مطالعه می‌تواند به عنوان یک فناوری موثر برای حذف مترونی‌دازول از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار بگیرد.

تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از طرح تحقیقاتی با عنوان بررسی عملکرد فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری با استفاده از کربن اصلاح شده با MgO به روش پوشش دهی عمقی در حذف مترونی‌دازول از محیط‌های آبی مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی استان همدان در سال ۱۳۹۳ به کد ۴۱۱۳۶۹ می‌باشد که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی همدان اجرا شده است.

مصرف رادیکال‌ها و کاهش راندمان این فرایندها می‌باشد (۳۴-۳۶). نتایج نشان داد در حالت استفاده از ترت بوتیل الکل، راندمان حذف مترونی‌دازول بعد از ۳۰ دقیقه، حدود ۱۴ درصد کم شده است در حالی که کاهش راندمان برای حالتی که از فسفات استفاده شده است حدود ۳۰ درصد بود. علت تاثیر نسبتاً پایین ترت بوتیل الکل در کاهش راندمان حذف مترونی‌دازول را می‌توان اینگونه بیان کرد که این ترکیب در واکنش با رادیکال هیدروکسیل سرعت بالاتری نسبت به مولکول ازن داشته (۲۱) و به طور غیر مستقیم (از بین بردن رادیکال‌های هیدروکسیل) تاثیر خود را بر کاهش راندمان می‌گذارد. همچنین تاثیر بالای ناشی از فسفات را می‌توان به تمایل بسیار بالای این یون به ترکیب با گروه‌های عاملی سطح کاتالیزور و در نتیجه غیرفعال و معیوب کردن این جایگاه‌ها نسبت داد (۱۵). لذا می‌توان نتیجه گرفت که واکنش‌های تجزیه مترونی‌دازول در مطالعه حاضر بیشتر در سطح کاتالیزور اتفاق افتاد. در مطالعه ای که موسوی و خسروی در سال ۲۰۱۲ در زمینه ازن‌زنی کاتالیزوری ترکیبات مقاوم با بیوجار تهیه شده از پوست پسته انجام دادند مشاهده کردند که ترت بوتانول تاثیر کم و یون فسفات تاثیر زیادی در کاهش راندمان داشته است (۲۳).

همانطوریکه نتایج حاصل از بررسی کیتیک و واکنش‌ها نشان داد، ثابت سرعت واکنش در فرایند ازن‌زنی تنها از ۰/۰۰۷۲ در دقیقه به ۰/۰۵۲۷ در دقیقه در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری افزایش یافت که می‌توان نتیجه گرفت که افزودن کاتالیزور تهیه شده سرعت تجزیه مترونی‌دازول را در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری نسبت به

References

1. Yazdanbakhsh A, Sheikhmohammadi A, Sardar M, Manshuri M. Investigation of combined coagulation and advanced oxidation process efficiency for the removal of Clarithromycin from wastewater. *Yafteh*. 2011; 13 (1) :7-16. [Persian]
2. Zhang H, Liu P, Feng Y, Yang F. Fate of antibiotics during wastewater treatment and antibiotic distribution in the effluent-receiving waters of the Yellow Sea, northern China. *Mar Pollut Bull*. 2013;73(1):282-90.
3. Nasuhoglu D, Rodayan A, Berk D, Yargeau V. Removal of the antibiotic levofloxacin (LEVO) in water by ozonation and TiO₂ photocatalysis. *Chem Eng J*. 2012;189-190:41-8.
4. Liu P, Zhang H, Feng Y, Yang F, Zhang J. Removal of trace antibiotics from wastewater: A systematic

- study of nanofiltration combined with ozone-based advanced oxidation processes. *Chem Eng J.* 2014;240:211-20.
5. Ben W, Qiang Z, Pan X, Chen M. Removal of veterinary antibiotics from sequencing batch reactor (SBR) pretreated swine wastewater by Fenton's reagent. *Water Res.* 2009;43(17):4392-402.
 6. 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(1-3):60-7.
 7. 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.
 8. Méndez-Díaz J, Prados-Joya G, Rivera-Utrilla J, Leyva-Ramos R, Sánchez-Polo M, Ferro-García M, et al. Kinetic study of the adsorption of nitroimidazole antibiotics on activated carbons in aqueous phase. *J Colloid Interf Sci.* 2010;345(2):481-90.
 9. Shemer H, Kunukcu YK, Linden KG. Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere.* 2006;63(2):269-76.
 10. Cheng W, Yang M, Xie Y, Liang B, Fang Z, Tsang EP. Enhancement of mineralization of metronidazole by the electro-Fenton process with a Ce/SnO₂-Sb coated titanium anode. *Chem Eng J.* 2013;220: 214-20.
 11. Ingerslev F, Toräng L, Loke M-L, Halling-Sørensen B, Nyholm N. Primary biodegradation of veterinary antibiotics in aerobic and anaerobic surface water simulation systems. *Chemosphere.* 2001;44(4):865-72.
 12. Metcalf I, Eddy H. *Wastewater engineering; treatment and reuse.* 2003.
 13. Michael I, Hapeshi E, Michael C, Varela AR, Kyriakou S, Manaia CM, et al. Solar photo-Fenton process on the abatement of antibiotics at a pilot scale: Degradation kinetics, ecotoxicity and phytotoxicity assessment and removal of antibiotic resistant enterococci. *Water Res.* 2012;46(17):5621-34.
 14. Lv A, Hu C, Nie Y, Qu J. Catalytic ozonation of toxic pollutants over magnetic cobalt and manganese co-doped γ -Fe₂O₃. *Applied Catalysis B: Environmental.* 2010;100(1):62-7.
 15. Moussavi G, Khosravi R, Omran NR. Development of an efficient catalyst from magnetite ore: Characterization and catalytic potential in the ozonation of water toxic contaminants. *Appl Catal A- Gen.* 2012;445-446:42-9.
 16. Nawrocki J, Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Appl Catal B- Environ.* 2010;99(1-2):27-42.
 17. Valdés H, Farfán VJ, Manoli JA, Zaror CA. Catalytic ozone aqueous decomposition promoted by natural zeolite and volcanic sand. *J Hazard Mater.* 2009;165(1-3):915-22.
 18. Haldorai Y, Shim J-J. An efficient removal of methyl orange dye from aqueous solution by adsorption onto chitosan/MgO composite: A novel reusable adsorbent. *Appl Surf Sci.* 2014; 292: 447-53.
 19. Kermani M, Bahrami Asl F, Farzadkia M, Esrafil A, Salahshur Arian S, Arfaeinia H, et al. Degradation efficiency and kinetic study of metronidazole by catalytic ozonation process in presence of MgO nanoparticles. *Urmia Med J.* 2013;24(10):839-50.
 20. Lee J-E, Jin B-S, Cho S-H, Han S-H, Joo O-S, Jung K-D. Catalytic ozonation of humic acids with Fe/MgO. *Korean J Chem Eng.* 2005;22(4):536-40.
 21. Moussavi G, Aghapour AA, Yaghmaei K. The degradation and mineralization of catechol using ozonation catalyzed with MgO/GAC composite in a fluidized bed reactor. *Chem Eng J.* 2014;249:302-10.
 22. Dastgheib SA, Karanfil T, Chen W. Tailoring activated carbons for enhanced removal of natural organic matter from natural waters. *Carbon.* 2004;42(3):547-57.
 23. Moussavi G, Khosravi R. Preparation and characterization of a biochar from pistachio hull biomass and its catalytic potential for ozonation of water recalcitrant contaminants. *Bioresour Technol.* 2012;119:66-71.
 24. Socrates G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts.* John Wiley & Sons; 2004.
 25. Alvarez P, Garcia-Araya J, Beltran F, Giráldez I, Jaramillo J, Gómez-Serrano V. The influence of various factors on aqueous ozone decomposition by granular activated carbons and the development of a mechanistic approach. *Carbon.* 2006;44(14):3102-12.
 26. Leili M, Moussavi G, Nadafi K, Ghaffari M. The investigation of single ozonation process, catalytic ozonation process and single adsorption on activated carbon efficiencies for removal of furfural from aqueous solution. *J Sabzevar Univ Med Sci.* 2013;20(1):51-61. [Persian]
 27. Leitner NKV, Fu H. pH effects on catalytic ozonation of carboxylic acids with metal on metal oxides catalysts. *Topics in catalysis.* 2005;33(1-4):249-56.
 28. Zhao L, Ma J, Zhi S, Zhai X-d. Catalytic ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb-supported manganese. *Appl Catal B- Environ.* 2008;83(3-4):256-64.
 29. Moussavi G, Mahmoudi M. Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals. *Chem Eng J.* 2009;152(1):1-7.
 30. Moussavi G, Khavanin A, Alizadeh R. The investigation of catalytic ozonation and integrated catalytic

- ozonation/biological processes for the removal of phenol from saline wastewaters. *J Hazard Mater.* 2009;171(1): 75-81.
31. Rahmani A, Asgari G, Samiee F. Evaluation of Performance Catalytic Ozonation with Activated Alumina in the Removal of Pentachlorophenol from Aqueous Solutions and Study of the Intermediates. *Sci J Hamedan Univ Med Sci.* 2013; 20(10): 77-85. [Persian]
 32. Mortazavi S, Asgari G, Hashemian S, Moussavi G. Degradation of humic acids through heterogeneous catalytic ozonation with bone charcoal. *React Kinet, Mechanisms Catal.* 2010;100(2):471-85.
 33. Valdes H, Murillo F, Manoli J, Zaror C. Heterogeneous catalytic ozonation of benzothiazole aqueous solution promoted by volcanic sand. *J Hazard Mater.* 2008;153(3):1036-42.
 34. Faria P, Órfão J, Pereira M. Activated carbon catalytic ozonation of oxamic and oxalic acids. *Applied Catalysis B-Environ.* 2008;79(3):237-43.
 35. Kasprzyk-Hordern B, Ziólek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B-Environ.* 2003;46(4):639-69.
 36. Valdés H, Zaror CA. Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: Kinetic approach. *Chemosphere.* 2006;65(7):1131-6.

Survey of Catalytic Ozonation Process with MgO-Modified Activated Carbon for the Removal of Metronidazole from Aqueous Solutions through a Fluidized Bed Reactor

Ashkan Abdoli

MSc Student of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, I.R.IRAN

Reza Shokuhi

Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health and Research Center for Health sciences, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

Abdol Motaleb Seid Mohammadi

Social Determinants of Health Research Center, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

**Ghorban Asgari*

Social Determinants of Health Research Center, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

Received:29/09/2015, Revised:02/11/2015, Accepted:15/01/2016

Corresponding author:

Ghorban Asgari,
Department of Environmental
Health Engineering, Faculty of
Public Health, Hamadan
University of Medical Sciences,
Hamadan, Iran
E-mail: asgari@umsha.ac.ir

Abstract

Background & Objectives: Antibiotics can cause negative impacts on animals and bacterial resistance by entering to the environment. Catalytic ozonation process is a method for increasing the efficiency of the simple ozonation. This study evaluated the efficiency of catalytic ozonation process with activated carbon modified with MgO to remove metronidazole from aqueous solutions in a fluidized bed reactor.

Materials & Methods: Catalytic ozonation experiments were performed in a fluidized bed reactor. Impact of pH, reaction time, catalyst dosage, initial concentration, radical scavengers and hydroxyl radicals was found. The degradation kinetic of metronidazole was determined as well as FTIR spectra of the catalysts. The concentration change of metronidazole was determined by HPLC.

Results: The results showed that the catalyst prepared increases metronidazole decomposition rate as high as 7.32 times, compared to conventional ozonation. The optimum pH of 10, the optimal dose of 1.5 g/L of catalyst and the optimum time of 30 min were determined. The results of radical scavengers' effect showed the main reactions of metronidazole decomposition are on the catalyst surface.

Conclusions: The results showed that, due to the high performance activated carbon coated with MgO in catalytic ozonation process, increased removal of metronidazole, compared with simple ozonation, and easy access to raw materials, the use of these catalysts in ozonation process are recommended to increase efficiency and accelerate the metronidazole decomposition reaction and similar compounds.

Keywords: *Catalytic ozonation, Metronidazole, Deep coating, MgO, Fluidized bed reactor*