

حذف آنتی‌بیوتیک پنی‌سیلین جی از محیط‌های آبی با استفاده از راکتور ناپیوسته نانوذرات آهن صفر و فرایند ازن‌زنی

مصطفی سبحانی کیا^۱، ادريس بذرافشان^{۲*}، حسين كمانی^۳

۱. کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران
 ۲. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات ارتقای سلامت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران
 ۳. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات ارتقای سلامت دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران

چکیده

تاریخ دریافت: ۱ آذر ۱۳۹۴
 تاریخ پذیرش: ۲۶ اسفند ۱۳۹۴

اهداف آنتی‌بیوتیک‌ها به‌طور مؤثر با تصفیه متداول فاضلاب حذف نمی‌شود. آهن با ظرفیت صفر (nZVI) بازده بالا در تجزیه آلاینده‌هایی مانند فلزات سنگین، ترکیبات نیتروآروماتیک و حشره‌کش‌ها دارد. ازن‌زنی یکی از شناخته‌شده‌ترین روش‌های مؤثر در حذف مواد شیمیایی مقاوم به تجزیه مانند آنتی‌بیوتیک‌ها از آب و فاضلاب است.

مواد و روش‌ها این مطالعه از نوع تجربی است. برای حذف پنی‌سیلین جی، از نانو ذرات آهن صفر درجه و ازن‌زنی استفاده شد. در تعیین راندمان حذف پنی‌سیلین، COD و TOC، فاکتورهای pH اولیه، دوز نانو ذره، دوز اولیه پنی‌سیلین، زمان واکنش با نانو ذره و ازن بررسی شد.

یافته‌ها راندمان حذف پنی‌سیلین جی، COD و TOC در مدت زمان ۶۰ دقیقه، غلظت پنی‌سیلین ۱۰۰ mg/L، COD= ۱۴۲۹ mg/L، TOC=۵۱۰ mg/L، pH=۷، غلظت نانو ذره آهن ۰/۲۵ g/L به ترتیب ۹۶/۳۵، ۷۳/۱۳ و ۴۷/۴۵ درصد بود. راندمان حذف برای مرحله ازن‌زنی در زمان ۱۳ دقیقه، pH=۹، پنی‌سیلین جی ۲۰ mg/L، COD= ۳۵۶ mg/L، TOC=۱۳۶ mg/L، غلظت ازن L/min پنج برابر با ۹۹/۵، ۹۶/۳۵ و ۹۲/۶۵ درصد بود.

نتیجه‌گیری بهترین راندمان حذف در مرحله واکنش نانو ذره در شرایط pH=۷، غلظت اولیه نانو ذره ۰/۲۵ g/L، غلظت اولیه پنی‌سیلین ۱۰۰ mg/L و زمان واکنش حدود ۶۰ دقیقه انجام پذیرفت. در مرحله ازن‌زنی نیز بهترین شرایط حذف در pH=۹ و زمان ۹ دقیقه بود.

کلیدواژه‌ها:

ازن‌زنی، پنی‌سیلین جی، محیط‌های آبی، نانو ذرات آهن صفر.

مقدمه

آلودگی محیط‌زیست با انواع فاضلاب‌های حاصل از فعالیت‌های انسانی از جمله چالش‌های عمده و پیش‌روی بشر امروزی است. اثر فاضلاب داروسازی بر محیط‌زیست تفاوتی با دیگر مواد شیمیایی مانند آفت‌کش‌ها و علف‌کش‌ها ندارد. ورود انواع داروهای شیمیایی به محیط‌زیست، به‌ویژه به منابع آبی معمولاً در نتیجه تخلیه فاضلاب کارخانه‌های داروسازی، همچنین تخلیه‌های انسانی و حیوانی (به‌صورت متابولیسی ادرار و مدفوع انسان و حیوان یا غیرمتابولیسی نظیر تخلیه باقیمانده دارو در منابع آبی) است [۱]. تقریباً در حدود ۱۰ درصد از میزان

مصرف مواد دارویی در بدن تجزیه و بقیه بدون هیچ تغییری از بدن انسان دفع می‌شود [۲ و ۳].

میزان مصرف سالیانه آنتی‌بیوتیک‌ها در جهان حدود ۱۰۰ تا ۲۰۰ هزار تن در سال برآورد می‌شود [۴]. آنتی‌بیوتیک‌ها به‌طور مؤثر با تصفیه متداول فاضلاب، بیوفیلترکردن، جذب با کربن فعال و اسمز معکوس حذف نمی‌شود [۵ و ۶]. این روش‌ها تنها آلاینده‌ها را از فازی به فاز دیگر انتقال می‌دهد [۷ و ۸].

مطالعات اخیر نشان داده است که آنتی‌بیوتیک‌ها در آب‌های سطحی و پساب خروجی از تصفیه‌خانه‌های فاضلاب

* نویسنده مسئول: ادريس بذرافشان

نشانی: زاهدان، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، دانشکده بهداشت

تلفن: ۰۹۱۵۳۴۱۱۱۲۰

رایانه: ed-bazrafshan@yahoo.com

مجله علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، دوره ۲۴، شماره ۲، خرداد و تیر ۱۳۹۶، ص ۱۳۷-۱۴۴.

آدرس سایت: <http://jsums.medsab.ac.ir> رایانه: journal@medsab.ac.ir

شاپای چاپی: ۱۶۰۶-۷۴۸۷

پلی‌برومینات دی‌فنیل اتر، نیترات، حشره‌کش‌ها و رنگ‌ها در اولویت قرار دارد [۱۸]. چون واکنش‌های آهن صفر فرایندهایی است که به مقدار سطح بستگی دارد؛ هر چه اندازه ذره کوچک‌تر و در نتیجه سطح مقطع کل بزرگ‌تر می‌شود، آهنگ واکنش این ذرات نیز افزایش می‌یابد [۱۹]. تحت شرایط هوای آزاد، نانوذره آهن صفر در نقش الکترون دهنده عالی به سرعت در آب واکنش می‌دهد. هسته نانوذره آهن صفر توانایی کاهش شیمیایی آلاینده‌های محیط را دارد. از طرفی، پوسته نانوذره اثر اکسایش نانوذره آهن صفر به اکسید و هیدروکسید آهن ضخیم تبدیل می‌شود. این پوسته دارای سایت‌هایی برای جذب موادی با شکل‌های پیچیده شیمیایی و محافظت از اکسایش سریع نانوذره است [۲۰].

فرایند اکسایش شیمیایی، به‌خصوص ازن‌زنی، یکی از شناخته‌شده‌ترین روش‌های مؤثر در حذف مواد شیمیایی مقاوم به تجزیه و ترکیبات سمی، از جمله آنتی‌بیوتیک‌ها، از آب و فاضلاب است [۲۱-۲۳]. ازن‌زنی اغلب برای گندزدایی، اکسایش نهایی، سم‌زدایی و تجزیه اغلب ترکیبات آلی در پیش‌تصفیه استفاده می‌شود [۲۴]. به دلیل قدرت اکسیدکنندگی بالای ازن، این روش در تصفیه‌خانه‌های آب به‌عنوان عامل گندزدایی، حذف رنگ، کنترل طعم و بو، کاهش محصولات جانبی حاصل از گندزدایی کاربرد وسیعی دارد. در عین حال، سبب افزایش تجزیه‌پذیری بسیاری از آلاینده‌های آلی می‌شود.

ازن به دو طریق با آلاینده‌های آلی واکنش نشان می‌دهد. در حالت نخست، ازن مستقیماً با ماده آلی واکنش می‌دهد؛ و در حالت دوم، با رادیکال‌های آزاد (مانند رادیکال هیدروکسیل OH^*) واکنش می‌دهد که با تجزیه ازن تولید می‌شود. نرخ تشکیل رادیکال هیدروکسیل به خصوصیات آب مانند pH، قلیایی بودن و نوع و تماس مواد آلی طبیعی بستگی دارد [۲۵]. واکنش‌های ازن مولکولی به‌طور انتخابی با باندهای غیراشباع، ترکیبات آروماتیکی و گروه‌های آمینی است، در حالی که واکنش با رادیکال‌های هیدروکسیل سریع‌تر و غیرانتخابی است [۲۶].

در تصفیه مواد مقاوم به تجزیه طبیعی در فاضلاب‌های بهداشتی و صنعتی به روش ازن‌زنی لازم است دوز ازن و زمان تماس برای رسیدن به راندمان بالای تصفیه افزایش یابد. در پی آن مطالعه آلتون و کاگلایان روی حذف آنتی‌بیوتیک پنی‌سیلین نشان داد که در دوز اقتصادی ازن نتوانسته درصد حذف قابل توجهی در آنتی‌بیوتیک داشته باشد [۲۷]. بنابراین، برای رسیدن به استاندارد تخلیه آنتی‌بیوتیک به محیط به‌جای مدت طولانی ازن‌زنی که نیاز به مصرف برق بالایی برای تولید

وجود دارد [۹ و ۱۰]. زمانی که این آنتی‌بیوتیک‌ها به فاضلاب و منابع آب آشامیدنی وارد می‌شود، به دلیل اینکه مدت زمان زیادی بدون تغییر در محیط می‌ماند، سبب مقاومت میکروبی برخی پاتوژن‌ها یا از بین رفتن اجتماع میکروبی دخیل در تصفیه فاضلاب و برهم‌خوردن سیکل بیولوژیکی تصفیه فاضلاب می‌شود [۱۱]. باکتری‌های مقاوم‌شده به آنتی‌بیوتیک‌ها ممکن است از طریق محصولات کشاورزی (دامی، گیاهی) به انسان انتقال یابد و سبب بیماری‌هایی شود که با استفاده از آنتی‌بیوتیک‌های رایج نتوان آن‌ها را درمان کرد. در نتیجه، کاربرد و کشف آنتی‌بیوتیک‌های ضروری می‌شود که صرف هزینه و زمان را در پی دارد. به‌هرحال، حضور آنتی‌بیوتیک‌ها در سیستم‌های طبیعی باعث مقاومت‌های باکتریایی می‌شود [۹]. از این رو، حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از فاضلاب قبل از تخلیه به محیط، به‌ویژه به منابع آبی، اهمیت بسیار زیادی دارد [۱۲].

بر اساس آمارهای موجود، بیش از بیست کشور جهان سالانه در حدود ۱۱ هزار تن پنی‌سیلین تولید می‌کنند [۱۳]. ایران در ردیف بیست کشور نخست مصرف‌کننده آنتی‌بیوتیک قرار دارد. پنی‌سیلین جی یکی از این آنتی‌بیوتیک‌هاست [۱۴].

پنی‌سیلین جی (بنزیل پنی‌سیلین) آنتی‌بیوتیک رایجی است که با فرمول شیمیایی $(C_{16}H_{17}KN_2O_4S)$ و وزن مولکولی ۳۷۲/۴۸ گرم در مول برای درمان انواع مختلف بیماری‌های عفونی کاربرد دارد. این آنتی‌بیوتیک محلول در آب است. سازوکار عمل آن تخریب دیواره باکتری‌ها با جلوگیری از تولید پپتیدوگلیسین سلول است [۱۵]. پنی‌سیلین جی از ۶-آمینو پنی‌سیلین اسید در تشکیل هسته و یک زنجیره بنزیل تشکیل شده است. این آنتی‌بیوتیک شامل یک حلقه بتا-لاکتام (b-lactam) است که نسبت به pH، گرما و آنزیم بتا-لاکتام بسیار حساس است [۱۶].

برای حذف ترکیبات دارویی از آب فرایندهای گوناگونی مانند اسمز معکوس، جذب روی کربن فعال، ازن‌زنی، سیستم‌های اکسایش پیشرفته مانند فنتون یا فتو فنتون، اولتراسونیک، پیش‌اکسایش همراه با لامپ ماورای بنفش و کاتالیز نوری همراه با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم به‌کار گرفته شده است [۱۷].

امروزه، عمدتاً فناوری‌های نانو در تصفیه آب و فاضلاب با استفاده از مواد و فرایندهایی مانند نانوذرات آهن صفر درجه، زئولیت‌ها، نانوفیلتر کردن و نانومواد مغناطیسی توسعه یافته است. آهن با ظرفیت صفر (nZVI) به دلیل فراوانی، ارزانی و غیرسمی بودن، واکنش سریع و توانایی و بازده بالا در تجزیه آلاینده‌هایی مانند مواد آلی کلرینه شد. ترکیبات نیتروآروماتیک

آزرن دارد، از این روش ترکیبی استفاده کرده‌ایم تا مدت زمان آزن‌زنی کاهش یابد. هزینه تولید نانو ذره آهن صفر کم است. گواچ و همکاران کارایی نانو ذره آهن را در حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین و آمپی‌سیلین از محیط‌های آبی بررسی کردند [۱۷]. همچنین، یانگ و همکاران حذف مترونیدازول را با استفاده از نانوذره آهن صفر درجه انجام دادند [۲۸]. واسکونسولوز و همکاران نیز کارایی آزن‌زنی را در حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین بررسی کردند [۲۹]. یاری و همکاران نیز در روشی ترکیبی از هیدروژن پراکسید-نانوذرات آهن صفر برای حذف رنگ استفاده کردند [۳۰].

مطالعه حاضر با هدف بررسی کارایی نانو ذرات آهن صفر (nZVI) و فرایند آزن‌زنی در حذف پنی‌سیلین جی از محیط‌های آبی طراحی و انجام شد.

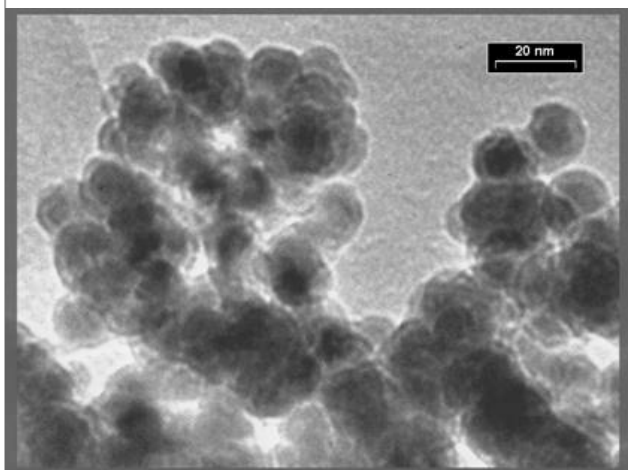
مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی مصرفی

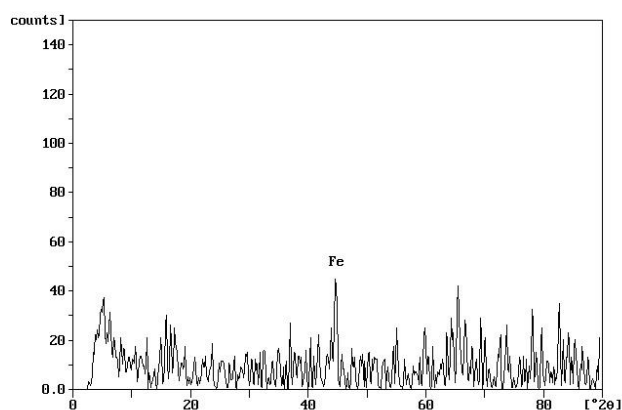
در این مطالعه از آنتی‌بیوتیک پنی‌سیلین جی نمک سدیم با فرمول شیمیایی $(C_{16}H_{17}KN_2O_4S)$ ، و جرم مولکولی $372/48$ گرم بر مول محصول شرکت سیگما آلدریج در تهیه محلول استوک استفاده شد. سپس، محلول‌های استاندارد با استفاده از آب مقطر دیونیزه تهیه و محلول‌های حاصل در تاریکی و دمای $4^\circ C$ نگهداری شد. سایر ترکیبات شیمیایی مورد استفاده نظیر دی‌کرومات پتاسیم، سولفات جیوه، اسید سولفوریک غلیظ و پتاسیم هیدروژن فتالات از محصولات شرکت مرک آلمان بود.

نانو ذره آهن صفر درجه در پژوهشگاه صنعت نفت سنتز و تهیه شد. نانو ذرات بیشتر به شکل کروی و به رنگ سیاه به صورت زنجیره‌ای پیوسته است. میانگین اندازه قطر این ذرات ۸ تا ۱۸ نانومتر و درجه خلوص آن ۶۵ درصد است. سطح ویژه نانوذرات فاکتوری تأثیرگذار بر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی است. نانوذره آهن صفر درجه سطح ویژه نسبتاً بزرگی در حدود ۵۹ تا ۷۹ مترمربع در هر گرم دارد. در شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) (Electron Microscopy) مدل BrukerAT-210 از نانو ذره آهن صفر درجه است.

برای تعیین خصوصیات ترکیب ذره از تکنیک تفرق پرتو ایکس ((X-Ray Diffraction (XRD)) مدل PW1840Philips استفاده شد (شکل ۲). آگاهی از جزئیات خصوصیات سطح نانوذره برای درک سازوکار واکنش‌ها و سینتیک مربوط بسیار مهم و ضروری است. انتقال، توزیع و سرنوشت نانوذره در محیط به خصوصیات سطح آن وابسته است. از آنجا که نمونه نانوذرات مورد استفاده در این تحقیق با روش مایعی ساخته شده است،



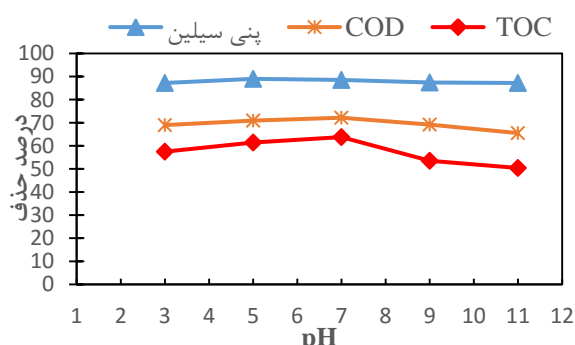
شکل ۱. تصویر TEM نانوذره آهن سنتتیک



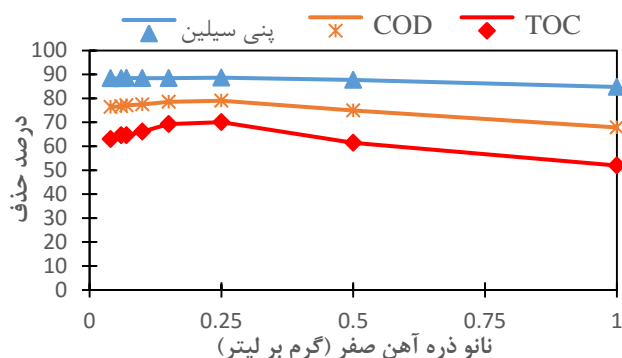
شکل ۲. طیف XRD نانو ذره آهن سنتتیک

روش آزمایش

در این مطالعه، نخست محلول ذخیره مادر با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر از پنی‌سیلین جی تهیه شد. سپس، برای تهیه غلظت‌های مورد نیاز نمونه‌ها، محلول مادر با استفاده از آب مقطر دوبار تقطیر رقیق‌سازی شد. برای اندازه‌گیری مقدار پنی‌سیلین جی از روش اسپکتروفتومتری (در طول موج ماکزیم جذب معادل ۲۹۰ نانومتر) و از دستگاه اسپکتروفتومتر DR5000 استفاده شد. همچنین، برای تعیین مقادیر پارامترهای COD و TOC تولیدشده از محلول حاوی پنی‌سیلین جی مطابق روش ذکر شده در کتاب استاندارد متد، از دستگاه اسپکتروفتومتر DR5000 و دستگاه ANA TOC ساخت شرکت SGE استرالیا استفاده شد.



شکل ۳. اثر pH های اولیه مختلف بر راندمان حذف پنی سیلین جی، COD و TOC توسط نانو ذره آهن صفر، پنی سیلین جی ۰/۲۵ mg/L، $TOC = 127 \text{ mg/L}$ ، $COD = 467 \text{ mg/L}$ ، غلظت نانو ذره آهن صفر ۰/۱، زمان ۶۰ دقیقه



شکل ۴. اثر غلظت های مختلف نانو ذره آهن صفر (g/L) بر راندمان حذف پنی سیلین جی، COD و TOC در $pH = 7$ ، پنی سیلین ۰/۲۵ mg/L، $TOC = 127 \text{ mg/L}$ ، $COD = 467 \text{ mg/L}$ ، زمان ۶۰ دقیقه

اثر غلظت پنی سیلین ورودی

با توجه به شکل ۵، راندمان حذف پنی سیلین جی و COD و TOC با افزایش غلظت پنی سیلین ورودی افزایش یافته است، به طوری که بیشترین راندمان حذف برای هر سه فاکتور در غلظت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر پنی سیلین ورودی مشاهده شده است. راندمان حذف پنی سیلین ۹۷ درصد و برای COD و TOC به ترتیب ۷۱/۴۵ و ۴۸/۸۲ درصد به دست آمد.

اثر زمان واکنش

همان طور که در شکل ۶ مشاهده می شود، با افزایش زمان واکنش نانوذرات آهن، راندمان حذف افزایش می یابد، اما راندمان حذف تا زمان ۶۰ دقیقه دارای شیبی تند است و از آن به بعد تقریباً ثابت می شود. همان طور که گفتیم، بعد از طی ۶۰ دقیقه از زمان آغاز واکنش درصد حذف پنی سیلین، COD و TOC به ترتیب به حدود ۹۶/۳۵ درصد، ۷۳/۱۳ درصد و ۴۷/۴۵ درصد رسید که با درصد حذف در پایان ۲۴۰ دقیقه تفاوت چندانی نداشت.

در مرحله نخست، واکنش نانو ذره آهن با پنی سیلین بود که بهینه پارامترهایی مانند pH (۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱)، غلظت نانوذره (۰/۱، ۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۲/۵)، غلظت اولیه پنی سیلین (۱، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰) و زمان واکنش (۱۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰ دقیقه) به دست آمد. در هر مرحله، با تغییر یک پارامتر و ثابت نگه داشتن سایر پارامترها راندمان حذف پنی سیلین جی، COD و TOC بررسی شد.

در مرحله دوم، پس از حاصل از مرحله قبل را وارد راکتور از نرزی کردیم. بهینه پارامترهای pH (۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱) و زمان تماس (دقیقه ۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱، ۱۳، ۱۵، ۱۷، ۱۹) نیز برای مرحله از نرزی به دست آمد.

در مرحله از نرزی از دستگاه از نرزی ساز ساخت شرکت از نرزی ساز پاسارگاد با دبی تولیدی از نرزی ۵ گرم در ساعت (۰/۸ گرم در دقیقه) استفاده شد. مقدار از نرزی ورودی و خروجی (واکنش نداده با محلول که از بالای راکتور جمع آوری می شود) با استفاده از روش یدومتری (آزمایش شماره E2350 کتاب استاندارد متد) محاسبه شد.

نانوذره آهن صفر در معرض هوا به سرعت اکسید می شود. برای جلوگیری از این اتفاق، تمام واکنش های نانوذره آهن صفر درجه در دستگاه دستکش باکس (گلاوباکس) صورت پذیرفت که درون آن از گاز بی اثر نیتروژن پر شده بود.

یافته ها

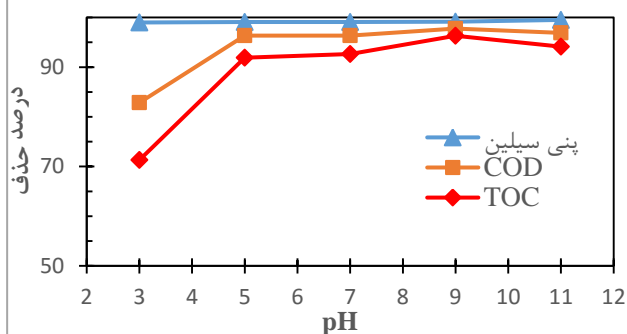
نتایج به دست آمده در مرحله واکنش نانوذره آهن برای متغیرهای pH ، غلظت نانوذرات آهن، غلظت پنی سیلین ورودی و اثر زمان تماس به شرح زیر است.

اثر pH در مرحله واکنش نانو ذرات

همان طور که از نتایج به دست می آید، در pH معادل ۷ بالاترین درصد حذف تحقق می یابد. راندمان حذف حدود ۸۸/۴۸ درصد برای پنی سیلین، ۷۲/۱۶ درصد برای COD و ۶۳/۷۸ درصد برای TOC بود.

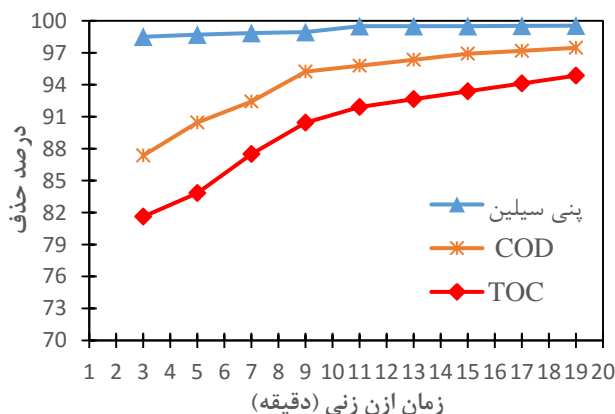
اثر غلظت نانو ذرات آهن

مطابق شکل ۴، با افزایش دوز نانوذره تا غلظت ۰/۲۵ گرم بر لیتر راندمان حذف پنی سیلین، COD و TOC افزایش یافت. در عین حال، با وجود افزایش بیشتر دوز نانوذرات مقدار راندمان حذف تا حدودی ثابت ماند و سپس روند کاهشی نشان داد. درصد حذف پنی سیلین جی بعد از یک ساعت واکنش با نانوذرات آهن در ۰/۲۵ گرم در لیتر در حدود ۸۸/۶۴ درصد، برای COD معادل ۷۹/۰۱ درصد و در نهایت برای TOC معادل ۷۰/۰۸ درصد حاصل شد.



شکل ۷. اثر pH‌های اولیه مختلف (۳ تا ۱۱) بر راندمان حذف پنی سیلین جی، COD و TOC در مرحله ازن زنی، پنی سیلین جی 20 mg/L ، $\text{COD}=356 \text{ mg/L}$ ، $\text{TOC}=136 \text{ mg/L}$ دبی ازن 5 L/min ، زمان ۱۰ دقیقه

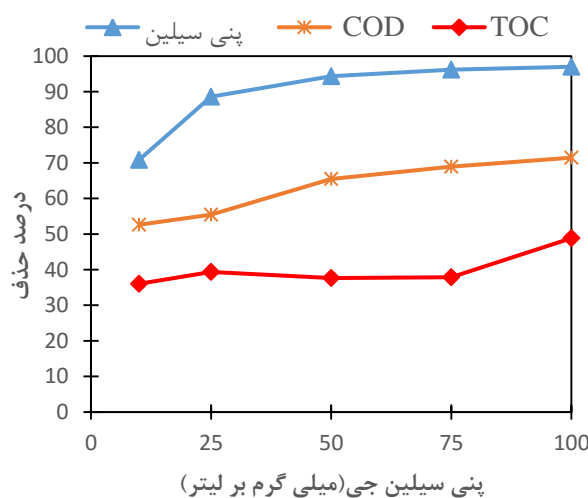
اثر زمان تماس در فرایند ازن زنی بر راندمان حذف در شکل ۸، راندمان حذف پنی سیلین جی، COD و TOC طی ۱۹ دقیقه ازن زنی نشان داده شده است. با افزایش زمان، درصد حذف سه متغیر نیز افزایش می‌یابد. شیب راندمان حذف تا ۱۳ دقیقه کمی تند بود و درصد حذف رو به افزایش گذاشت، اما از این زمان به بعد شیب ملایم‌تری دارد. راندمان حذف در زمان ۱۳ دقیقه برای پنی سیلین جی، COD و TOC برابر با ۹۹/۵، ۹۶/۳۵ و ۹۲/۶۵ درصد است.



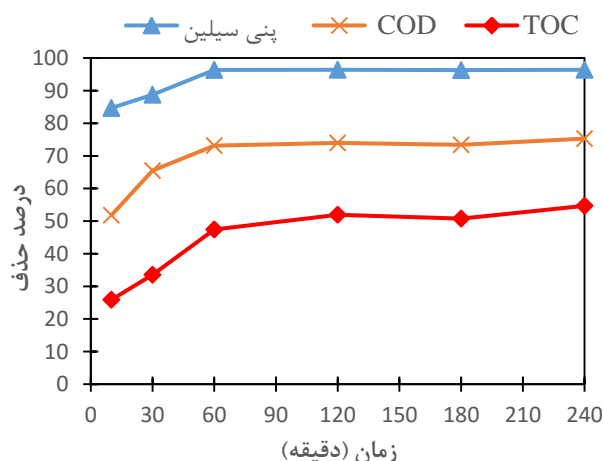
شکل ۸. اثر زمان‌های مختلف (دقیقه ۳ تا ۱۹) بر راندمان حذف پنی سیلین جی، COD و TOC در مرحله ازن زنی، $\text{pH}=9$ ، پنی سیلین جی 20 mg/L ، $\text{COD}=356 \text{ mg/L}$ ، $\text{TOC}=136 \text{ mg/L}$ ، غلظت ازن 5 L/min

بحث

همان‌طور که در شکل ۳ مشخص است، راندمان حذف با کاهش pH از ۱۱ به ۷ افزایش نشان داد، اما با کاهش pH تا حدود ۳ در محلول‌های آبی کاهش نداشته است. از طرف دیگر، کاهش pH اولیه محلول و انجام واکنش خوردگی آهن صفر درجه در اثر تماس با آب مؤثر بوده است، زیرا جزیهای فعال



شکل ۵. اثر غلظت‌های مختلف پنی سیلین جی ($10-100 \text{ mg/L}$) بر راندمان حذف پنی سیلین جی، COD و TOC با نانو ذره آهن صفر، نانو ذره آهن صفر 0.25 g/L ، زمان ۶۰ دقیقه



شکل ۶. اثر زمان‌های مختلف (۱۰-۲۴۰ دقیقه) بر راندمان حذف پنی سیلین جی، COD و TOC توسط نانو ذره آهن صفر درجه، غلظت پنی سیلین جی 100 mg/L ، $\text{COD}=1429 \text{ mg/L}$ ، $\text{TOC}=510 \text{ mg/L}$ ، $\text{pH}=7$ ، غلظت نانو ذره آهن صفر 0.25 g/L

مرحله دوم فرایند ازن زنی اثر pH در مرحله ازن زنی

مشخصات پساب خروجی از مرحله واکنش نانو ذره آهن ثابت و سپس pH‌های مختلف (۳ تا ۱۱) تهیه و پساب وارد راکتور ازن زنی شد. در شکل ۷، همان‌طور که مشخص است، در مرحله ازن زنی با افزایش pH راندمان حذف هم افزایش یافت، به طوری که راندمان در pH خنثی بیش از اسیدی و در pH قلیایی بیش از خنثی است.

افزایش نشان داد [۳۴].

با توجه به شکل ۶، با افزایش زمان واکنش، راندمان حذف پنی‌سیلین جی، COD و TOC هم رو به افزایش گذاشت. اما افزایش راندمان حذف در ۶۰ دقیقه نخست شیب بیشتری داشت. علت آن ممکن است اشباع سریع سطوح فعال روی لایه اکسید نانو ذره آهن صفر باشد [۱۷]. نتایج مطالعه گواچ و همکاران روی حذف آموکسی‌سیلین و آمپی‌سیلین با استفاده از نانوذرات آهن صفر انجام شد [۱۷] که با نتایج تحقیق ما همخوانی داشته است.

در شکل ۷، نتایج تأثیر pH در مرحله ازن‌زنی نشان می‌دهد که بیشترین راندمان حذف در شرایط قلیایی است و روند آن با افزایش pH افزایش می‌یابد. سرعت تجزیه ازن در آب با افزایش pH افزایش می‌یابد که از مهم‌ترین عوامل تجزیه خودبه‌خودی ازن در آب‌های خالص رادیکال هیدروکساید (OH^{\cdot}) است. با افزایش pH و افزایش یون هیدروکساید، مقدار تولید رادیکال‌های هیدروکساید در اثر ازن‌زنی افزایش و در نتیجه تجزیه ازن نیز افزایش یافت [۳۵]. در این زمینه، در سایر مطالعات نیز نتایج مشابهی به دست آمد. برای مثال ژائو و همکاران نشان دادند که با افزایش pH از ۳ به ۱۱ در فرایند ازن‌زنی، راندمان حذف نیتروبنزن افزایش داشت [۳۶].

همان‌طور که شکل ۸ نشان می‌دهد، راندمان حذف در دقایق نخست مرحله ازن‌زنی با شیب زیادی صورت گرفت و بعد از آن با شیب کمی تا پایان واکنش ادامه یافت. تحقیقات نشان می‌دهد که در فرایند ازن‌زنی، بیشترین مقدار مصرف ازن و تجزیه آلاینده در دقایق نخست واکنش است، به‌طوری که میزان مصرفی در آن کمتر از حد استوکیومتری است و با پیشرفت واکنش مقدار ازن مصرفی از حد استوکیومتری آن بیشتر می‌شود [۳۷]. در مطالعه فرزادکیا و همکاران روی حذف فنل مشخص شد که راندمان حذف فنل در فرایند ازن‌زنی در دقایق نخست واکنش بالا بود [۳۸].

تشکر و قدردانی

این مقاله منتج از نتایج پایان‌نامه دانشجویی مصطفی سبحانی کیا جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد است (شماره طرح ۷۱۷۸). بدین وسیله از دانشگاه علوم پزشکی زاهدان به‌دلیل حمایت مالی این پژوهش تشکر و قدردانی می‌شود.

مانند H^* ایجاد می‌شود. از طرفی، تشکیل اکسیدها و هیدروکسیدهای غیرفعال آهن را کاهش می‌دهد. لذا، واکنش‌دهنده‌های مورد نیاز (مانند هیدروژن فعال) و جایگاه‌های فعال برای تجزیه پنی‌سیلین جی تأمین می‌شود. در نهایت، درصد حذف افزایش پیدا می‌کند. در شرایط اسیدی (pHهای پایین) در مدت کوتاهی مقدار زیادی H^* اضافی در سطح نانوذره آهن صفر تولید خواهد شد که به اندازه کافی طی تجزیه پنی‌سیلین جی، COD و TOC مصرف و منجر به کاهش درصد حذف می‌شود [۲۸]. یانگ و همکاران نیز در بررسی حذف مترونیدازول با استفاده از نانوذره آهن صفر به نتایج مشابهی دست‌یافتند: میزان راندمان حذف در pH خنثی بالاتر از اسیدی و در اسیدی بالاتر از بازی است [۲۸].

در شکل ۴، تأثیر غلظت نانوذره آهن بر راندمان حذف مشخص می‌کند که با افزایش دوز نانوذرات آهن از ۰/۰۱ گرم در لیتر تا ۰/۲۵ گرم در لیتر، راندمان حذف پنی‌سیلین جی، COD و TOC افزایش داشته است که ممکن است به علت افزایش جایگاه‌های فعال روی سطح نانو ذره با افزایش دوز نانوذره باشد [۲۸]. این اثر با مطالعه گواچ و همکاران روی حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین و آمپی‌سیلین با استفاده از نانو ذرات آهن مطابقت داشت [۱۷].

اما، با افزایش دوز نانوذرات از ۰/۲۵ گرم در لیتر به بالا راندمان حذف با شیب ملایمی کاهش می‌یابد. این کاهش راندمان ممکن است به دلیل ازدست‌رفتن جایگاه‌های فعال با افزایش اندازه ذره به علت تجمع و به هم چسبیدگی نانوذرات آهن صفر درجه در دوزهای بالا باشد. هسو و همکاران در حذف نیترات با استفاده از نانو ذره آهن نشان دادند که با افزایش دوز نانوذره آهن صفر راندمان کاهش پیدا کرد که با مطالعه ما همخوانی داشت [۳۲].

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌کنید، راندمان حذف پنی‌سیلین جی با افزایش غلظت پنی‌سیلین افزایش یافت. علت آن را می‌توان دسترسی بیشتر جاذب به جذب‌شونده دانست که به راحتی با هم در تماس‌اند [۳۳]. در مطالعه بذرافشان و همکاران نیز میزان راندمان حذف کادمیم از محلول‌های آبی با افزایش غلظت کادمیم ورودی افزایش داشت، به‌طوری که با افزایش دوز کادمیم ورودی از ۲۵ به ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر، راندمان حذف از ۶۸ درصد به ۷۹ درصد

References

- [1] Aksu Z, Tunç Ö. Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon. *Process Biochemistry*, 2005; 40(2): 831-47.
- [2] Kulik N, Trapido M, Goi A, Veressinina Y, Munter R. Combined chemical treatment of pharmaceutical effluents from medical ointment production. *Chemosphere*, 2008; 70(8): 1525-31.
- [3] Arslan-Alaton I, Gurses F. Photo-fenton-like and photo-

- fenton-like oxidation of Procaine Penicillin G formulation effluent. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004; 165(1): 165-75.
- [4] Dehghani M, Nasser S, Ahmadi M, Samaei MR, Anushiravani A. Removal of penicillin G from aqueous phase by Fe-TiO₂/UV-A process. *Journal of Environmental Health*, 2014; 12:56.
- [5] Daghri R, Drogui P, Ka I, El Khakani MA. Photoelectrocatalytic degradation of chlortetracycline using Ti/TiO₂ nanostructured electrodes deposited by means of a Pulsed Laser Deposition process. *Journal of Hazardous Materials*, 2012; 199: 15-24.
- [6] Snyder SA, Wert EC, Rexing DJ, Zegers RE, Drury DD. Ozone oxidation of endocrine disruptors and pharmaceuticals in surface water and wastewater. *Ozone: Science and Engineering*, 2006; 28(6): 445-60.
- [7] Nasuhoglu D, Rodayan A, Berk D, Yargeau V. Removal of the antibiotic levofloxacin (LEVO) in water by ozonation and TiO₂ photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, 2012; 189: 41-8.
- [8] Ikehata K, Gamal El-Din M, Snyder SA. Ozonation and advanced oxidation treatment of emerging organic pollutants in water and wastewater. *Ozone: Science and Engineering*, 2008; 30(1): 21-6.
- [9] Hirsch R, Ternes T, Haberer K, Kratz KL. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of The Total Environment*, 1999; 225(1-2): 109-18.
- [10] Kümmerer K. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources—a review. *Chemosphere*, 2001; 45(6): 957-69.
- [11] Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment—a review—part I. *Chemosphere*, 2009; 75(4): 417-34.
- [12] Balcioglu IA, Ötoker M. Pre-treatment of antibiotic formulation wastewater by O₃/H₂O₂ and O₃/UV processes. *Turkish Journal of Engineering & Environmental Sciences*, 2004; 28(5).
- [13] Yang C, Cussler E. Reactive extraction of penicillin G in hollow-fiber and hollow-fiber fabric modules. *Biotechnology and Bioengineering*, 2000; 69(1): 66-73.
- [14] Brown KD, Kulis J, Thomson B, Chapman TH, Mawhinney DB. Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. *Science of the Total Environment*, 2006; 366(2): 772-83.
- [15] Peterson JW, Petrasky LJ, Seymour MD, Burkhart RS, Schuiling AB. Adsorption and breakdown of penicillin antibiotic in the presence of titanium oxide nanoparticles in water. *Chemosphere*, 2012; 87(8): 911-7.
- [16] Bush K. Metallo-β-lactamases: a class apart. *Clinical Infectious Diseases*, 1998; 27(Supplement 1): S48-S53.
- [17] 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.
- [18] Mueller NC, Braun J, Bruns J, Černík M, Rissing P, Rickerby D, et al. Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012; 19(2): 550-8.
- [19] Xiong Z, Zhao D, Pan G. Rapid and complete destruction of perchlorate in water and ion-exchange brine using stabilized zero-valent iron nanoparticles. *Water Research*, 2007; 41(15): 3497-505.
- [20] Cheng J. Carbon-nZVI nanocomposites for dechlorination of halogenated hydrocarbons. 2013.
- [21] Alvares A, Diaper C, Parsons S. Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters—a review. *Environmental Technology*, 2001; 22(4): 409-27.
- [22] Gagnon C, Lajeunesse A, Cejka P, Gagne F, Hausler R. Degradation of selected acidic and neutral pharmaceutical products in a primary-treated wastewater by disinfection processes. *Ozone: Science and Engineering*, 2008; 30(5): 387-92.
- [23] Vieno NM, Härkki H, Tuhkanen T, Kronberg L. Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant. *Environmental Science & Technology*, 2007; 41(14): 5077-84.
- [24] Arslan-Alaton I, Caglayan AE. Toxicity and biodegradability assessment of raw and ozonated procaine penicillin G formulation effluent. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2006; 63(1): 131-40.
- [25] Von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, 2003; 37(7): 1443-67.
- [26] Broséus R, Vincent S, Aboufadel K, Daneshvar A, Sauvé S, Barbeau B, et al. Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. *Water Research*, 2009; 43(18): 4707-17.
- [27] Arslan-Alaton I, Caglayan AE. Ozonation of procaine penicillin G formulation effluent Part I: Process optimization and kinetics. *Chemosphere*, 2005; 59(1): 31-9.
- [28] Yang J, Wang X, Zhu M, Liu H, Ma J. Investigation of PAA/PVDF-NZVI hybrids for metronidazole removal: Synthesis, characterization, and reactivity characteristics. *Journal of Hazardous Materials*, 2014; 264: 269-77.
- [29] Vasconcelos TG, Kümmerer K, Henriques DM, Martins AF. Ciprofloxacin in hospital effluent: degradation by ozone and photoprocesses. *Journal of Hazardous Materials*, 2009; 169(1): 1154-8.
- [30] Yari AR, Nazari S, Majidi G, Alizadeh Matboo S, Asghari E, Rastegar A, et al. Nanoparticles Zero Valent Iron (NZVI) synthesis and application of H₂O₂/Fe⁰ and H₂O₂ in the treatment of dye solution containing acid red 18 from aqueous environments. *Journal of Sabzevar University of Medical Sciences*, 2015; 22(6): 982-91.
- [31] Hwang YH, Kim DG, Shin HS. Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 2011; 185(2): 1513-21.
- [32] Hsu JC, Liao CH, Wei YL. Nitrate removal by synthetic nanoscale zero-valent iron in aqueous recirculated reactor. *Sustain Environ Res*, 2011; 21(6): 353-9.
- [33] Tewari N, Vasudevan P, Guha B. Study on biosorption of Cr (VI) by *Mucor hiemalis*. *Biochemical Engineering Journal*, 2005; 23(2): 185-92.
- [34] Bazrafshan E, Zarei AA, Mostafapour FK. Biosorption of cadmium from aqueous solutions by *Trichoderma fungus*: kinetic, thermodynamic, and equilibrium study. *Desalination and Water Treatment*, 2015: 1-11.
- [35] Guzman Perez CA. Application of heterogeneous catalysts

- in ozonation of model compounds in water. 2011.
- [36] Zhao L, Ma J, Sun ZZ, Zhai XD. Catalytic ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb-supported manganese. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008; 83(3): 256-64.
- [37] Ning B, Graham NJ, Zhang Y. Degradation of octylphenol and nonylphenol by ozone-Part I: Direct reaction. *Chemosphere*, 2007; 68(6): 1163-72.
- [38] Farzadkia M, Dadban Shahamat Y, Nasseri S, Mahvi AH, Gholami M, Shahryari A. Catalytic ozonation of phenolic wastewater: Identification and toxicity of intermediates. *Journal of Engineering*, 2014; 2014.