

# بررسی کارایی فرآیند نانو/ پرسولفات (nZVI/PS) در حذف مترونیدازول از محیط‌های آبی

اصغر حمزه زاده<sup>۱</sup>، مهدی فضل زاده<sup>۲</sup>، کوروش رحمانی<sup>۳\*</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران

<sup>۲</sup> گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۱/۲۰، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۴/۳۱

## چکیده

**زمینه و هدف:** محصولات دارویی به‌ویژه آنتی‌بیوتیک‌ها از جمله آلاینده‌های نوظدیدی می‌باشند که به دلیل خاصیت جمعی، اثرات سوء مختلف و ایجاد مقاومت‌های دارویی، نگرانی‌های عمده‌ای را در کنترل محیط‌زیست ایجاد نموده‌اند. از این رو هدف این پژوهش، بررسی راندمان حذف مترونیدازول (MNZ) از محلول آبی با استفاده از فرآیند نانو/ پرسولفات (nZVI/PS)، تعیین گردید

**مواد و روش‌ها:** این مطالعه تجربی در مقیاس آزمایشگاهی و در سیستم بسته انجام گرفت. در این مطالعه تأثیر فاکتورهایی مثل pH محلول (۳-۱۱)، زمان واکنش (۵-۱۵ دقیقه)، دوز نانوذره (۲۵/۰-۲۰۰/۰ گرم در لیتر)، غلظت پرسولفات (۱/۰-۳/۳۳ میلی مول) و غلظت اولیه مترونیدازول (۱-۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر) بر روی راندمان حذف مورد مطالعه قرار گرفتند. سنجش میزان مترونیدازول با استفاده از دستگاه HPLC صورت گرفت.

**یافته‌ها:** نتایج این مطالعه نشان داد که در pH بهینه ۳ بیشترین راندمان حذف مترونیدازول به دست آمد. همچنین نتایج نشان داد که در زمان تماس ۳۰ دقیقه و غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک مترونیدازول ۲۵ میلی‌گرم در لیتر راندمان حذف برابر ۹۰/۳ درصد می‌باشد. دوز بهینه و اقتصادی کاتالیست برابر با ۰/۵ گرم در لیتر و پرسولفات نیز برابر با ۱/۸۵ میلی مول به دست آمد.

**نتیجه‌گیری:** نتایج حاصل از این مطالعه کارایی قابل‌قبول فرآیند نانو/پرسولفات در تجزیه آنتی‌بیوتیک مترونیدازول را نشان دادند و افزایش راندمان ۶۲/۴ درصدی تأیید کننده تأثیر خوب نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی بر فعال‌سازی پرسولفات می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، پرسولفات، نانوذره آهن صفر، مترونیدازول

\* گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران  
ایمیل: krahmanii@yahoo.com - شماره تماس: ۰۹۱۷۷۱۸۶۴۸۳

## مقدمه

کیفیت منابع آب در دسترس یکی از چالش‌های پیش روی جوامع در سراسر دنیا می‌باشد<sup>۱</sup>. در دهه اخیر حضور آلاینده‌ها در منابع آبی به‌عنوان تهدیدی جدی برای محیط‌زیست مطرح شده است و نگرانی دولت‌ها را در سراسر جهان برانگیخته که یکی از این آلاینده‌ها، آلاینده‌های دارویی می‌باشند<sup>۲</sup>. از بین این آلاینده‌های دارویی می‌توان به انواع آنتی‌بیوتیک‌ها اشاره نمود که اکثراً در طی دوره درمان به‌صورت ناقص متابولیز شده و بخش قابل توجهی از آن‌ها به شکل‌های فعال دارویی دفع می‌شوند که انتشار مداوم حتی در غلظت‌های پایین ممکن است سبب ایجاد پایداری آنتی‌باکتریال گردد<sup>۳</sup>. مترونیدازول به‌عنوان یکی از پرکاربردترین آنتی‌بیوتیک‌های جهان با خاصیت آنتی‌باکتریایی و ضدالتهابی یکی از آنتی‌بیوتیک‌های دسته نیتروایمیدازول بوده و برای درمان بیماری‌های عفونی ناشی از باکتری‌های بی‌هوازی و پروتوزواها مثل ژیاودیلا لامبلیا و تریکوموناس واژینالیس مورد استفاده قرار می‌گیرد. علاوه بر این، به‌عنوان افزودنی در غذای مرغ و ماهی نیز برای از بین بردن انگل‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد<sup>۴</sup>. مترونیدازول دارای ساختار حلقوی بوده<sup>۴</sup> و اثرات مختلفی بر روی انسان دارد که می‌توان به پتانسیل سرطان‌زایی و جهش‌زایی اشاره نمود<sup>۵</sup> چراکه این آنتی‌بیوتیک سبب آسیب به DNA در لئوسیت‌ها می‌شود<sup>۵</sup>. بر اساس گزارش آژانس بین‌المللی تحقیق بر روی سرطان (IARC) جهش‌زایی آنتی‌بیوتیک مترونیدازول (بررسی و تأیید آن در سیستم باکتریایی)، ژنوتوکسیک بودن آن برای سلول‌های انسانی و سرطان‌زایی آن برای حیوانات اثبات شده است اما سرطان‌زایی آن بر روی انسان هنوز اثبات نشده است و نیازمند مطالعات بیشتری است. به دلیل قابلیت تجزیه‌پذیری کم و حالیت بالا در آب، این آنتی‌بیوتیک با روش‌های متداول از آب حذف نمی‌شود و تجمع آن در محیط‌های آبی سبب عوارض جانبی در انسان و محیط‌زیست خواهد شد<sup>۶</sup>.

خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مترونیدازول در جدول ۱ آمده است<sup>۷</sup>.

روش‌های متعددی برای حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته است که از آن دسته می‌توان به استفاده از فوتولیز UV<sup>۸</sup>، جذب سطحی، تجزیه نوری، تجزیه بیولوژیکی<sup>۹</sup>، فتوکاتالیتیکی<sup>۱۰</sup>، اکسیداسیون شیمیایی توسط نمک‌های آهن (Ferrate)، ازن زنی، ازن زنی کاتالیزوری، ازن زنی فتوکاتالیزوری، O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، فرایندهای فوتوفتون، فوتوفتون خورشیدی، فتوکاتالیست با TiO<sub>2</sub>، فوتولیز UV و UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> اشاره نمود<sup>۹</sup>. واکنش‌های اکسیداسیون، واکنش‌هایی هستند که در طی آن‌ها یک یا چند الکترون از ماده شیمیایی موردنظر به ماده دیگر که اکسیدکننده نامیده می‌شود منتقل می‌گردد<sup>۱۱</sup>. مواردی همچون سادگی، هزینه پایین و راندمان بالا موجب می‌شوند تا فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به یکی از فناوری‌های رایج برای حذف اکثر آلاینده‌ها تبدیل شوند<sup>۱۱</sup>. حذف آلاینده‌ها در روش فرآیند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه تولید رادیکال آزاد هیدروکسیل با قدرت اکسیداسیون بالا بوده که بسیاری از ترکیبات شیمیایی آلی را به مواد معدنی تبدیل می‌کند<sup>۱۱</sup>. این رادیکال ناپایدار بوده و به‌شدت فعال است و از طریق واکنش‌های شیمیایی یا فتوشیمیایی در محل تولید می‌شود<sup>۱۲</sup>. امروزه استفاده از ماده اکسیدکننده پرسولفات به‌عنوان یک ماده اکسیدکننده رو به گسترش است. پرسولفات یک آنیون غیرانتخابی، محلول و در دمای اتاق نسبتاً پایدار بوده و قوی‌ترین اکسیدان خانواده پراکسیژن است<sup>۱۳-۱۵</sup>. پتانسیل اکسیداسیون - احیای آن ۷/۰۱۲ هست و در مقایسه با پر اکسید هیدروژن (۷/۱۸) و پرمنگنات (۷/۱۷) قوی‌تر محسوب می‌شود، ولی به مقدار ناچیزی از ازن (۷/۰۷) ضعیف‌تر است<sup>۱۶</sup>. رادیکال سولفات یکی از قوی‌ترین اکسیدکننده‌های محیط‌های آبی با پتانسیل ۷/۰۶۲ هست که مشابه رادیکال هیدروکسیل (۷/۲۷) است. در بین اکسیدکننده‌های قوی، پرسولفات و رادیکال سولفات ناشی از آن دارای ویژگی‌های

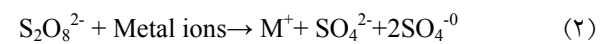
اکسیداسیون آنتی‌بیوتیک سولفادیازین استفاده کردند که در pH بهینه ۳ با افزایش نسبت PS به Fe<sup>0</sup> از ۱ به ۰/۱ تا ۱ به ۱ کارایی حذف آنتی‌بیوتیک افزایش داشت<sup>۲۴</sup>. دکتر لیلی و همکاران در سال ۲۰۱۵ به این نتیجه رسیدند که فرآیند الکترو/ آهن دو ظرفیتی / پرسولفات می‌تواند COD، TSS و رنگ را به ترتیب ۹۱/۶ و ۷۳/۵ و ۹۳/۱ درصد تحت شرایط pH=3، غلظت پرسولفات ۱ گرم در لیتر، یون آهن برابر ۰/۱ گرم در لیتر و جریان ۵ آمپر حذف نماید<sup>۲۵</sup>. هم چنین یان در سال ۲۰۱۵ در مطالعه‌ای به بررسی کارایی کامپوزیت بیوجار (BC)/ nZVI به‌عنوان فعال‌کننده S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> در حذف تری‌کلرواتیلن (TCE) پرداخت. در غلظت اولیه TCE برابر ۰/۱۵ میلی مولار، بیشترین کارایی حذف در pH برابر ۳، ۹۹/۴٪ به دست آمد، در همین شرایط کارایی فرآیند nZVI/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> برابر ۵۶/۶٪ بود<sup>۲۶</sup>. از آنجائی که تاکنون هیچ مطالعه‌ای بر روی حذف مترونیدازول توسط فعال‌سازی پرسولفات با نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده به روش نوین «سنتز سبز» گزارش نشده است، بنابراین هدف این مطالعه سنتز سبز نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی از عصاره پوست سبز گردو و کاربرد آن برای فعال‌سازی پرسولفات جهت حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول از محلول‌های آبی می‌باشد.

## مواد و روش‌ها

### مواد و وسایل

مترونیدازول از کارخانه سیگما آلدیچ، استونیتریل از کارخانه مرک با گرید HPLC، پوست سبز گردو از باغات شهرستان کوثر استان اردبیل، سولفات فرو، اسیدسولفوریک، سدیم هیدروکسید، متانول و پتاسیم پرسولفات از شرک مرک آلمان تهیه گردید. وسایل مورد استفاده شامل دستگاه pH، HPLC متر دیجیتالی ساخت هک (HACH) آلمان، دستگاه سانتیفریژ، هات پلیت، شیکر، فیلتر ۰/۲۲ میکرون و ظروف شیشه‌ای بود.

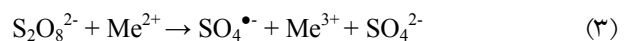
خاص و منحصر به فرد از جمله بالا بودن سرعت سینتیک، ارزان بودن، حلالیت بالا، داشتن شکل جامد و در نتیجه سهولت در جابجایی، پایداری بیشتر در مقایسه با رادیکال هیدروکسیل و وابستگی کمتر به مواد آلی طبیعی که خود سبب تأثیر بیشتر آن بر روی مواد آلی است هست<sup>۱۵، ۱۷، ۱۸</sup>. تحت شرایط اتمسفری، اکسیداسیون پرسولفات تأثیر زیادی بر آلاینده‌های آلی ندارد؛ اما چنانچه از گرما، نور و یا یون‌های فلزی خاصی به‌عنوان کاتالیزور استفاده شود، واکنش پرسولفات به‌طور چشمگیری افزایش میابد<sup>۱۹</sup> فرایندهای رخ داده در حالت استفاده از پرسولفات به‌صورت زیر است<sup>۲۰</sup>:



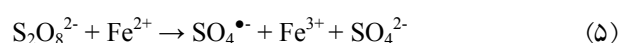
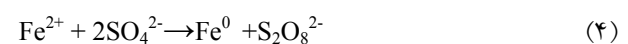
لذا یکی از راه‌های فعال‌سازی پرسولفات استفاده از یون‌های فلزی مانند آهن و کبالت است. آهن به دلیل غیر سمی بودن، ارزان قیمت بودن و مؤثر بودن مورد توجه پژوهشگران هست. واکنش‌هایی که با حضور یون آهن رخ می‌دهد شامل رابطه‌های زیر می‌باشد<sup>۲۱</sup>:

رابطه زیر فعال‌سازی شیمیایی PS با فلز واسطه را نشان

می‌دهد:

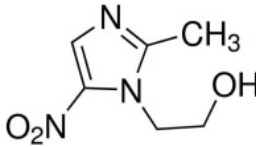


در میان فلزات بیشترین کاربرد مربوط به آهن دو ظرفیتی (Fe<sup>2+</sup>) است که نیاز به مقادیر زیاد، تولید زیاد لجن و مصرف رادیکال‌های SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> در غلظت‌های بالا از مشکلات اصلی این فعال‌ساز است<sup>۲۲</sup>. به دلیل مشکلات مرتبط با کاربرد این فعال‌کننده در این مطالعه از nZVI یا (F<sup>0</sup>) حاصل از سنتز سبز استفاده شد که قادر است، به‌عنوان منبع دائمی Fe<sup>2+</sup> عمل کند و آهن را به‌طور پیوسته وارد واکنش کند. واکنش Fe<sup>0</sup> با PS به شکل رابطه‌های زیر نشان داده شده است<sup>۲۳</sup>:



در مطالعه‌ای زآو و همکاران از فرآیند US/PS/Fe<sup>0</sup> برای

جدول ۱: مشخصات آنتی‌بیوتیک مترونیدازول

ساختار مولکولی	
ساختار شیمیایی	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
جرم مولکولی	۱۷۱/۲g/mol
حلالیت در آب	۹/۵g/L
pK <sub>a</sub>	۲/۵۵
دمای ذوب	۱۵۹-۶۳°C

TEM تعیین مشخصات گردید.

نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی به شدت در حضور اکسیژن به Fe<sup>3+</sup> اکسید می‌شود به همین خاطر سنتز و مصرف باید روزانه باشد یا از ترکیباتی نظیر نشاسته برای پوشش nZVI استفاده کرد.

### روش سنجش مترونیدازول

اندازه‌گیری مقادیر مترونیدازول به وسیله دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC)، مدل (CECIL, CE4100 England, HI-4371) انجام شد. اندازه‌گیری‌های کروماتوگرافی روی ستون HICHROM و با مشخصات 5C18-4371 (150 mm × 4.6 mm i.d. 5 μm) اندازه‌های انجام شد. تمامی نمونه‌ها پس از سانتریفوژ شدن در ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۳ دقیقه با فیلترهای سر رنگی، با قطر روزنه‌های ۰/۲۲ μm و قطر ۲۵ mm صاف شدند. برای فاز متحرک A و B نیز به ترتیب استونیتریل و آب مقطر دو بار تقطیر مخصوص HPLC، استفاده شد. دبی دستگاه HPLC، ۱ mL/min (۰/۲ میلی‌لیتر در دقیقه استونیتریل و ۰/۸ میلی‌لیتر در دقیقه آب مقطر دو بار تقطیر) و حجم تزریق نمونه ۲۰ میکرو لیتر بود. دتکتور مورد استفاده در این مطالعه نیز از نوع UV-visible بوده (CE4200 CECIL, England,)

در این مطالعه تجربی که در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی اردبیل در سال ۹۵-۹۶ انجام شد، ابتدا نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی به روش سنتز سبز با استفاده از پوست سبز گردو تهیه گردید.

### سنتز nZVI و تعیین ویژگی آن

در این تحقیق، عصاره پوست سبز گردو به وسیله جوشاندن ۲۰ گرم در لیتر از پوست سبز گردو در ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه آماده شد. بعد از ته نشین شدن به مدت ۱ ساعت، عصاره پوست سبز گردو به وسیله پمپ خلاء، فیلتر شد. سپس یک محلول ۰/۲ نرمال FeSO<sub>4</sub> به وسیله اضافه کردن ۱۳/۹ گرم FeSO<sub>4</sub> جامد در ۲۵۰ سی‌سی آب مقطر تهیه گردید. بعد از آن محلول ۰/۲ نرمال FeSO<sub>4</sub> به عصاره پوست سبز گردو در یک نسبت ۲ به ۳ اضافه شد. در مرحله بعد تنظیم PH با استفاده از اسیدسولفوریک و سود یک‌دهم نرمال صورت گرفت. در این لحظه ظهور رسوب تیره‌رنگ نشان دهنده تشکیل نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی ناشی از پوست سبز گردو هست<sup>۲۷</sup>. سپس نانو ذرات به وسیله تبخیر آب از محلول حاوی عصاره و آهن بر روی یک هات پلیت جداسازی شده و در یک آون خشک گردید. پودر حاصل از نظر اندازه ساختار و قطر ذرات با استفاده از عکس‌برداری

قبل از تزریق به مدت ۳ دقیقه با سرعت ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ و سپس از مایع رویین آن توسط فیلتر ۰/۲۲ میکرون نمونه‌برداری انجام شد.

در این مطالعه، هر آزمایش بر اساس روش طراحی یک فاکتور در هر زمان (One Factor At a Time: OFAT)، سه بار تکرار و نهایتاً میانگین نتایج حاصله گزارش شد.

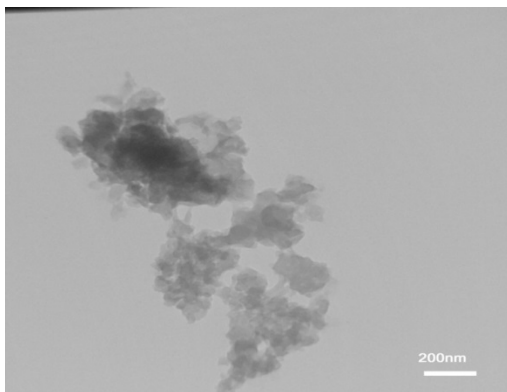
## یافته‌ها

### ویژگی‌های نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده

تصویر TEM نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده خالص در شکل ۱ قابل مشاهده است. تصویر حاصله بیانگر ساختار متراکم کروی زنجیره مانند نانو ذرات با قطر حدود ۲۰ تا ۵۰ نانومتر می‌باشد؛ که نتایج آن با مطالعه پما در رابطه با جذب آنتی موآن با نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی دارای مطابقت است.<sup>۱۴، ۲۹</sup>

### تعیین طیف FTIR برای nZVI

طیف FTIR برای نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده قبل از فرآیند و بعد از فرآیند در شکل ۲ آورده شده است.



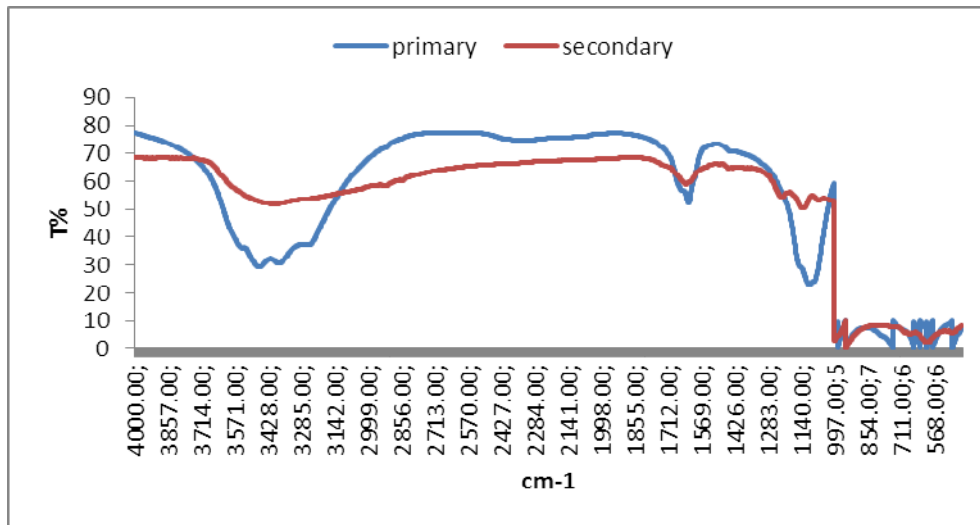
شکل ۱: تصویر TEM از nZVI

که برای اندازه‌گیری مترونیدازول در طول موج ۲۳۰ نانومتر و دمای اتاق تنظیم شد.

## روش اجرا

به منظور بررسی راندمان حذف مترونیدازول توسط فرآیند نانو/پرسولفات، محلول استوک مترونیدازول طبق روش ارائه شده در کتاب استاندارد متد آماده شد.<sup>۲۸</sup> به این منظور مقدار ۱ گرم از آنتی بیوتیک مترونیدازول در ۱ لیتر آب مقطر حل شد و استوک ۱۰۰۰ mg/Lit به دست آمد. سپس غلظت‌های ۵، ۱۵، ۲۵، ۵۰ و ۷۵ میلی‌گرم در لیتر از مترونیدازول با رقیق‌سازی استوک به دست آمده و با تزریق در دستگاه HPLC منحنی کالیبراسیون برای مترونیدازول رسم گردید که در شکل ۱ نشان داده شده است. سپس در بالن‌های به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر غلظت ۲۵ میلی‌گرم در لیتر از مترونیدازول با استفاده از استوک تهیه و به ارلن ۱۰۰ میلی‌لیتر منتقل و به منظور تأمین اختلاط لازم توسط مگنت مغناطیسی بر روی شیکر با سرعت ۲۵۰ دور در دقیقه قرار داده شد. در مرحله بعد به منظور جلوگیری از لخته شدن آهن در نمونه‌ها ابتدا تنظیم PH با استفاده از اسیدسولفوریک ۰/۱ مولار و سود ۰/۱ نرمال صورت گرفت. سپس مقدار ۰/۰۵ گرم از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و ۱/۸۵ میلی مول پتاسیم پرسولفات با نسبت مولی ۱ به ۱ به هر بشر اضافه شده و مجدداً کنترل PH صورت پذیرفت.

بدین ترتیب طی مدت زمان انتخابی ۳۰ دقیقه مقدار PH بهینه به دست آمد. در مرحله بعد به ترتیب مقدار بهینه زمان، دوز نانو ذره و پرسولفات به دست آمد. نهایتاً تحت کلیه شرایط بهینه حاصل شده غلظت‌های مدنظر از مترونیدازول (۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۷۵۰، ۱۰۰۰، ۱۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر) تهیه و مورد آزمایش قرار گرفت. در تمام مراحل به منظور جلوگیری از اثرات سوء نانو ذرات باقی مانده در اندازه‌گیری محصولات جانبی تولیدی و نیز آسیب به ستون دستگاه HPLC، نمونه‌ها

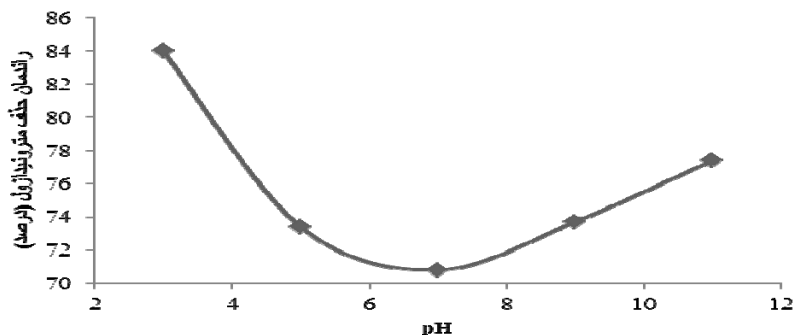


شکل ۲: طیف FTIR برای nZVI قبل و بعد از فرآیند

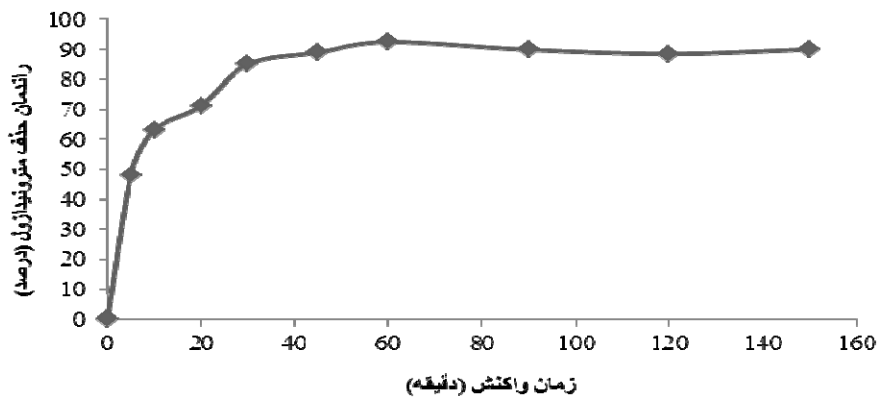
### تأثیر PH بر کارایی فرآیند

به این منظور محلولی از مترونیدازول با غلظت ۲۵ میلی‌گرم در لیتر تهیه گردید. سپس در طی ۵ آزمایش در حضور ۰/۵ گرم در لیتر نانوذره آهن صفر و ۱/۸۵ میلی‌مول پرسولفات، هر بار با تنظیم pH در مقادیر ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱، بعد از ۳۰ دقیقه اختلاط و انجام واکنش راندمان حذف مترونیدازول اندازه‌گیری شد تا pH بهینه مشخص گردد. مطابق شکل ۳ بیشترین کارایی فرآیند در حذف مترونیدازول مربوط به PH برابر با عدد ۳ می‌باشد.

بیک‌های طیف مربوط به nZVI در محدوده فرکانسی  $1000-3400\text{ cm}^{-1}$  مربوط به باندهای OH, C-O, C-F, C-N,  $\text{NH}_2$  و  $\text{C}=\text{O}$  و نیز گروه‌های عاملی فنلی، هیدروکسیل، آمیدها، آمین‌ها، اسیدکربوکسیلیک و آلکیل هالیدها (باند C-F) بوده و در فرکانس قبل از  $1000\text{ cm}^{-1}$  مربوط به آلکن‌ها، آلکین با باند C-H، آلکین‌ها و آلکیل هالید باند C-Br می‌باشد. همچنین دارای گروه‌های عاملی متفرقه‌ای با باندهایی مثل تیوکربونیل (C=S)، فسفین (P-H)، اکسید فسفین (P-O)، فسفات (P=O)، فسفرآمید (P-O)، اکسیدآمین (N-O)، سولفون (S=O)، استر (P-OR) و C=N می‌باشد.



شکل ۳: تأثیر pH اولیه بر حذف مترونیدازول (غلظت اولیه مترونیدازول ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، زمان ۳۰ دقیقه، دوز نانوذره ۰/۵ g/L، غلظت پرسولفات ۱/۸۵ میلی‌مول)



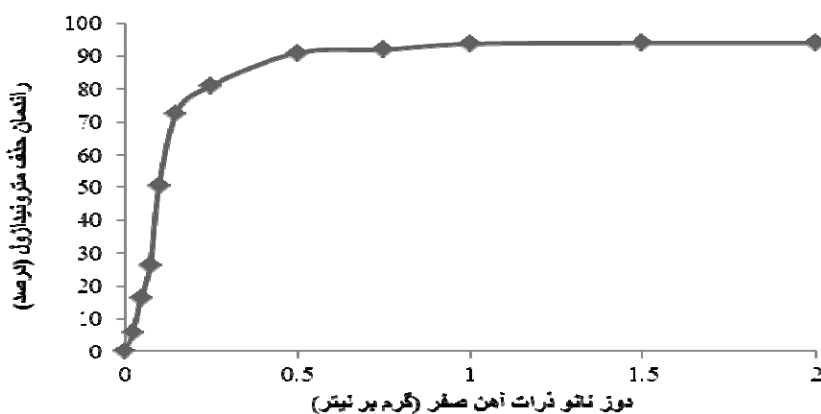
**شکل ۴:** تأثیر مدت زمان انجام واکنش بر فرآیند حذف مترونی‌دازول (غلظت اولیه مترونی‌دازول ۲۵ میلی‌گرم برلیتر،  $\text{pH}=3$ ، دوز نانوذره  $0.5 \text{ g/L}$ ، غلظت پرسولفات  $1/85 \text{ mM}$ )

### تأثیر تغییرات زمان بر کارایی فرآیند

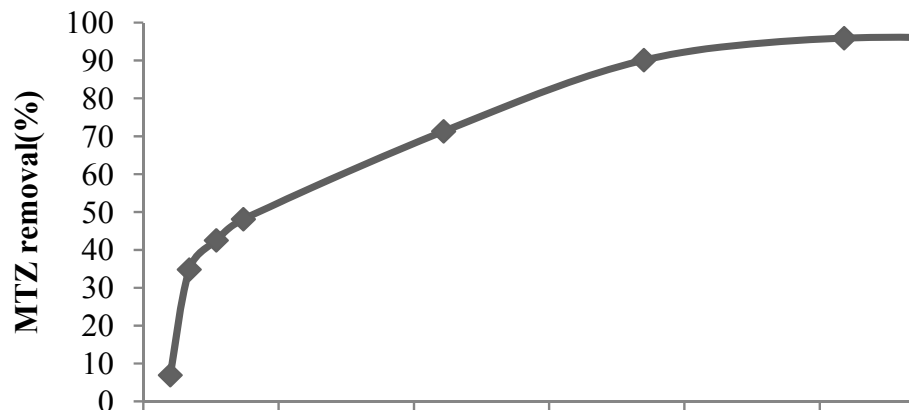
ابتدا محلولی از مترونی‌دازول با غلظت ۲۵ میلی‌گرم در لیتر تهیه شده و  $\text{pH}$  آن مطابق با  $\text{pH}$  بهینه به دست آمده تنظیم گردید. سپس در حضور مقدار پیش فرض انتخابی برای کاتالیست ( $0.5$  گرم در لیتر) و پرسولفات ( $1/85$  میلی مول) بر اساس مطالعات قبلی  $30^{\circ}\text{C}$ ، راندمان حذف مترونی‌دازول بعد از اختلاط و انجام واکنش در مدت زمان‌های  $5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150$  دقیقه حاصل شد. مطابق شکل ۴ بیشترین کارایی فرآیند در حذف مترونی‌دازول مربوط به زمان ۳۰ دقیقه با راندمان ۸۵ درصد می‌باشد.

### بررسی تأثیر دوز نانوذره nZVI

در این مرحله با تنظیم  $\text{pH}$  در  $\text{pH}$  بهینه به دست آمده، محلولی از مترونی‌دازول با غلظت ۲۵ میلی‌گرم در لیتر تهیه نموده و در طی ۱۱ آزمایش در حضور  $1/85$  میلی مول پرسولفات با افزودن مقادیر  $0.01, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2$  گرم در لیتر نانوذره، بعد از ۳۰ دقیقه اختلاط راندمان حذف به ترتیب  $16/5, 5/8, 94/3, 26/3, 50/43, 72/5, 81, 91, 92, 94, 94/02, 94/07$  حاصل شد و دوز بهینه نانوذره  $0.5 \text{ g/L}$  با راندمان ۹۱ درصد تعیین گردید (شکل ۵).



**شکل ۵:** تأثیر دوز نانو ذرات بر فرآیند حذف مترونی‌دازول (غلظت اولیه مترونی‌دازول ۲۵ میلی‌گرم برلیتر،  $\text{pH}=3$ ، زمان ۳۰ دقیقه، غلظت پرسولفات  $1/85 \text{ mM}$ )



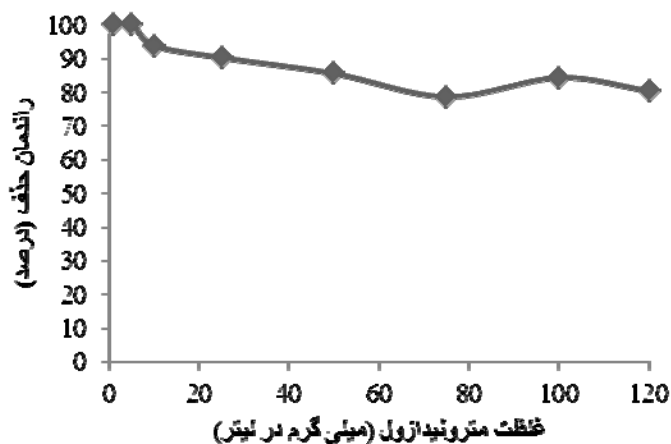
شکل ۶: تأثیر غلظت آنیون پرسولفات بر فرآیند حذف مترونیدازول (غلظت اولیه مترونیدازول ۲۵ میلی‌گرم برلیتر،  $\text{PH}=3$ ، زمان ۳۰ دقیقه، دوز نانوذره ۰/۵ g/L)

### بررسی تأثیر غلظت پرسولفات

در این مرحله از مطالعه، تأثیر غلظت‌های مختلف آنیون پرسولفات بر کارایی فرآیند تحت شرایط بهینه به دست آمده در مراحل قبل، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصله در شکل ۶ آورده شده است. تأثیر غلظت‌های ۰/۱، ۰/۱۷، ۰/۲۷، ۰/۳۷، ۱/۱۱، ۱/۸۵، ۲/۵۹، ۳/۳۳ میلی مول از پرسولفات در حذف مترونیدازول تحت شرایط بهینه به ترتیب ۶/۹، ۳۴/۸، ۴۲/۵، ۴۸/۱، ۷۱/۳، ۹۰/۱، ۹۵/۹، ۹۵/۱ درصد حاصل شد.

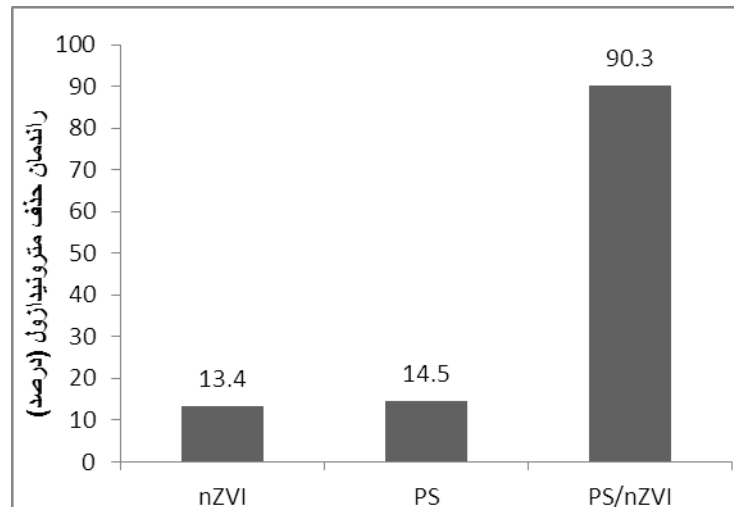
### بررسی تأثیر غلظت اولیه مترونیدازول

در شرایط بهینه به دست آمده طی آزمایش‌های مراحل قبل، توسط ۸ آزمایش و با تهیه محلول‌هایی از مترونیدازول با غلظت‌های ۱، ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر راندمان حذف مترونیدازول بعد از انجام واکنش محاسبه گردید (شکل ۷).



شکل ۷: تأثیر غلظت اولیه مترونیدازول بر انجام فرآیند (غلظت پرسولفات ۱/۸۵ میلی مول،  $\text{PH}=3$ ، زمان ۳۰ دقیقه، دوز نانوذره ۰/۵g/L)





**شکل ۸:** کارایی حذف پارامترهای مؤثر در فرآیند به صورت مجزا و ترکیبی در شرایط بهینه (غلظت اولیه مترونیدازول ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت پرسولفات ۱/۸۵ میلی مول، pH=۳، زمان ۳۰ دقیقه، دوز نانوذره ۰/۵g/L)

### هم‌افزایی تجزیه در فرآیند PS/nZVI

در این بخش باهدف تعیین تأثیر نسبی هرکدام از پارامترهای مورد مطالعه بر کارایی فرآیند و اثر سینرژیستی آن‌ها نمونه‌های مختلفی از آنتی‌بیوتیک با غلظت اولیه mg/L ۲۵ تهیه شد. در هرکدام از این نمونه‌ها به مدت ۳۰ min اجزاء شرکت‌کننده در فرآیند به صورت مجزا و ترکیبی در شرایط بهینه خود انجام شد. نتایج در شکل ۸ به صورت مقایسه‌ای نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است در کاربرد مجزا PS راندمان مربوطه به میزان ۱۴/۵٪ می‌باشد و در کاربرد مجزا nZVI راندمان مربوطه به میزان ۱۳/۴٪ می‌باشد توأم کردن اجزا تصفیه باهم سبب افزایش کارایی شده به گونه‌ای که کاربرد ترکیبی فرآیند PS/ nZVI برابر با ۹۰/۳٪ به دست آمد. لذا میزان هم‌افزایی در این مورد به صورت: کارایی فرآیند PS/ nZVI منهای (مجموع کارایی PS و nZVI به صورت مجزا) محاسبه می‌شود که در این حالت برابر ۶۲/۴٪ هم‌افزایی تجزیه در حذف مترونیدازول است.

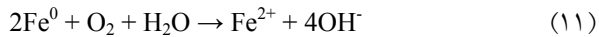
### بحث

تصویر TEM از nZVI سنتز شده ساختار متراکم کروی زنجیره مانند با قطر حدود ۲۰ تا ۵۰ نانومتر را نشان می‌دهد.<sup>۲۹</sup> pH محلول تأثیرگذارترین پارامتر در کارایی فرآیندهای شیمیایی هست<sup>۳۲-۳۴</sup>، در فرآیند فعال‌سازی PS با آهن، pH هم دارای تأثیر مستقیم بر گونه و حالت آهن مورد نیاز PS دارد و هم بر تعیین گونه غالب رادیکال تولیدی مؤثر است، در pH های بالای ۴ یون‌های Fe<sup>۲+</sup> به گونه Fe<sup>۳+</sup> تبدیل می‌شود که توانایی کمی در فعال‌سازی PS و تولید رادیکال SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> دارد، با افزایش بیشتر pH، یون‌های Fe<sup>۳+</sup> به صورت هیدروکسید فریک درمی‌آید و تولید لجن را افزایش می‌دهد، همچنین با افزایش pH آهن به فرم جامد و کلونیدی (FeOH<sup>+</sup>) درمی‌آید که توانایی شرکت در فرآیند فعال‌سازی را ندارد، چراکه یون‌های آهن تنها در حالت محلول قادر به فعال‌سازی PS هستند<sup>۳۵</sup>. (رابطه ۶)

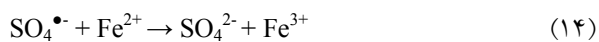


با افزایش بیشتر pH به بالای ۹، گونه‌های اوکسی هیدروکسیدهای فریک (FeOH<sup>۳+</sup>، Fe(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>، Fe(OH)<sub>3</sub><sup>•</sup>) و

حدود ۳ انجام می‌شود، مزیت دیگر nZVI این است که قادر است توسط رابطه ۱۳  $Fe^{3+}$  را به  $Fe^{2+}$  احیاء و دوباره وارد چرخه فعال‌سازی کند و مصرف آهن را کم کند<sup>۳۹، ۴۰</sup>.



در مطالعه‌ای که قوآچ (Ghauch) به بررسی کارایی فرآیند PS/ micrometric  $Fe^0$  در حذف سولفامتازول پرداخت، غلظت بهینه  $Fe^0$  برابر ۲/۲۳ mM به دست آمد، افزایش غلظت  $Fe^0$  به ۴/۴۶، ۸/۹۲ و ۱۸/۸۵ mM سبب کاهش کارایی فرآیند گردید<sup>۳۷</sup>. دلیل این کاهش کارایی با افزایش غلظت  $Fe^{2+}$  از مقادیر مشخص وقوع پدیده خود فرورنشانی و جذب رادیکال‌های  $SO_4^{\bullet-}$  با  $Fe^{2+}$  توسط رابطه ۱۴ اشاره کرد<sup>۳۳، ۴۱</sup>. همچنین مشخص شده است که افزایش دوز کاتالیزور باعث افزایش سطوح و سایت‌های فعال روی نانو ذرات به تبع آن باعث افزایش واکنش‌های سطحی و تولید بیشتر رادیکال هم در سطح کاتالیزور و هم در حجم مایع داخل راکتور می‌شود<sup>۴۲-۴۴</sup>.

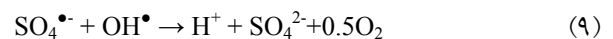
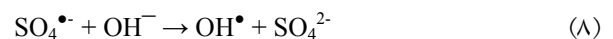
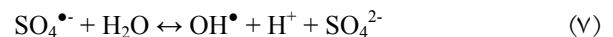


افزایش غلظت PS به‌عنوان منبع اصلی تولید رادیکال  $SO_4^{\bullet-}$  سبب افزایش کارایی خواهد شد. البته در رابطه با غلظت مصرفی PS افزایش غلظت این ماده از حد خاصی نه تنها کارایی حذف آلاینده موردنظر را افزایش نمی‌دهد بلکه به عاملی برای ربایش و مصرف رادیکال‌های  $SO_4^{\bullet-}$  موجود در محلول آبی شده که باعث کاهش کارایی فرآیند خواهد شد رابطه ۱۵ این پدیده را نشان می‌دهد<sup>۴۵، ۴۶</sup>.



در این تحقیق، نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده با روش نوین «سنتز سبز» به‌عنوان یک کاتالیزور جدید جهت حذف مترونیدازول به‌وسیله فرآیند اکسیداسیون پیشرفته

$(Fe_2(OH)_3)^{4+}$  تولید می‌گردد که این‌گونه از آهن توانایی بسیار اندکی در فعال‌سازی PS دارند<sup>۴۰</sup>. همچنین با تغییر pH به سمت قلیایی، محصول فعال‌سازی PS با  $Fe^{2+}$  که به تولید رادیکال  $SO_4^{\bullet-}$  منجر می‌شود، می‌تواند تغییر کرده و واکنش را به سمت تولید رادیکال هیدروکسیل ( $OH^{\bullet}$ ) سوق دهد به همین دلیل کارایی فرآیند در شرایط اسیدی بیشتر می‌باشد. طبق رابطه ۵ در pH های زیر ۷ به‌خصوص ۳ تا ۵ برتری با واکنش تولید رادیکال  $SO_4^{\bullet-}$  است، مطابق رابطه ۷ هنگامی که pH بین ۷ تا ۹ باشد هر دورادیکال در سیستم حضور دارند و در شرایط قلیایی به‌خصوص pH های بالای ۱۲ همان‌طور که رابطه ۸ نشان می‌دهد رادیکال  $SO_4^{\bullet-}$  با یون‌های هیدروکسیل ( $OH^-$ ) واکنش می‌دهد و  $OH^{\bullet}$  تولید می‌گردد، لذا حضور رادیکال  $OH^{\bullet}$  برتری خواهد داشت و از آنجایی که در شرایط قلیایی پتانسیل اکسیداسیون  $OH^{\bullet}$  به‌شدت کاهش پیدا می‌کند کارایی فرآیند حتی در حضور غالب این رادیکال کم خواهد بود<sup>۳۶</sup>. همچنین در PH های بالاتر، رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل باهم واکنش ربایشی (رابطه ۹) دارند که در این صورت کارایی فرآیند به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد به‌گونه‌ای که سیستم اکسیداسیون خالی از رادیکال می‌شود<sup>۳۳</sup>.



pH بهینه (۳) به‌دست آمده در این تحقیق مطابق با سایر مطالعات مشابه بوده و گزارش شده است. به‌عنوان مثال راتو و همکاران<sup>۳۸</sup> در تجزیه کاربامازپین توسط فرآیند PS/ $Fe^{2+}$  مقدار بهینه pH برابر با ۳ به دست آورده‌اند.

در واکنش بین nZVI، PS/nZVI، قادر است به‌عنوان منبعی برای تولید آهسته و پیوسته یون‌های  $Fe^{2+}$  عمل کند، رابطه‌های ۱۰ تا ۱۳ تولید  $Fe^{2+}$  از nZVI را نشان می‌دهد، در بین این واکنش‌ها، رابطه ۱۱ تنها در شرایط اسیدی با pH

## تشکر و قدردانی

مقاله حاضر حاصل پایان‌نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی بهداشت محیط مصوب معاونت آموزشی و دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی اردبیل با کد طرح ۲/۹۵۰۷ است که با حمایت آن معاونت محترم اجرا شده است که بدین‌وسیله قدردانی می‌گردد.

استفاده شد. نتایج نشان داد که فرآیند PS/nZVI تحت شرایط بهینه یعنی pH برابر ۳، غلظت پرسولفات و دوز نانوذره برابر با ۰٫۵ گرم در لیتر و مدت‌زمان ۳۰ دقیقه دارای کارایی قابل‌توجهی در حذف مترونیدازول (۳/۹۰٪) می‌باشد. همچنین مشخص شد که فرآیند PS/nZVI نسبت به nZVI و PS تنها، عملکرد بسیار بهتری در حذف مترونیدازول (افزایش ۶۲/۴ درصدی) دارد<sup>۴۸، ۴۷</sup>. لذا فرآیند PS/nZVI می‌تواند به‌عنوان یک فناوری مؤثر در حذف مترونیدازول از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

## References

- Rivas J, Gimeno O, Beltrán F. Wastewater recycling: Application of ozone based treatments to secondary effluents. *Chemosphere* 2009;74(6): 854-9.
- Fang Z, Chen J, Qiu X, et al. Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles. *Desalination* 2011;268(1): 60-7.
- Sui M, Xing S, Sheng L, et al. Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst. *J Hazard Mater* 2012;227: 227-36.
- Shemer H, Kunukcu YK, Linden KG. Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere* 2006;63(2): 269-76.
- Bendesky A, Menéndez D, Ostrosky-Wegman P. Is metronidazole carcinogenic?. *Rev Mut Res* 2002;511(2): 133-44.
- 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.
- Dantas RF, Rossiter O, Teixeira AKR, et al. Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution. *Chem Eng J* 2010;158(2): 143-7.
- Wang H, Zhang G, Gao Y. Photocatalytic degradation of metronidazole in aqueous solution by niobate K<sub>6</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>30</sub>. *Wuhan Univ J Nat Sci* 2010;15(4): 345-9.
- Gonçalves AG, Órfão JJ, Pereira MFR. Catalytic ozonation of sulphamethoxazole in the presence of carbon materials: catalytic performance and reaction pathways. *J Hazard Mater* 2012;239: 167-74.
- Serpone N, Maruthamuthu P, Pichat P, et al. Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors. *J Photochem Photobiol A: Chem* 1995;85(3): 247-55.
- Andreozzi R, Caprio V, Insola A, Marotta R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal Today* 1999;53(1): 51-9.
- Abouzlam M, Ouvrard R, Mehdi D, et al. An optimal control of a wastewater treatment reactor by catalytic ozonation. *Control Eng Pract* 2013;21(1): 105-12.
- Rahmani AR, Rezaeivahidian H, Almasi M, et al. A comparative study on the removal of phenol from aqueous solutions by electro-Fenton and electro-persulfate processes using iron electrodes. *Res Chem Intermed* 2016;42(2): 1441-50.
- Shokouhi R, Poureshgh Y, Almasi H, Shabanloo A. Sonochemical Oxidation of Phenol using Persulfate Activated by Zerovalent Iron Nanoparticles in Aqueous Environments. *J Occup Environ Health* 2016;2(1): 7-17 [In Persian].

15. Hou L, Zhang H, Xue X. Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water. *Sep Purif Technol* 2012;84: 147-52.
16. Rahmani AR, Shabanloo A, Fazlzadeh M, et al. Degradation of Acid Blue 113 in aqueous solutions by the electrochemical advanced oxidation in the presence of persulfate. *Desalination Water Treat* 2017;59: 202-9.
17. Waldemer RH, Tratnyek PG, Johnson RL, Nurmi JT. Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: kinetics and products. *Environ Sci Technol* 2007;41(3): 1010-5.
18. Rodriguez S, Santos A, Romero A, Vicente F. Kinetic of oxidation and mineralization of priority and emerging pollutants by activated persulfate. *Chem Eng J* 2012;213: 225-34.
19. Wang WH, Hoag GE, Collins JB, Naidu R. Evaluation of surfactant-enhanced in situ chemical oxidation (S-ISCO) in contaminated soil. *Water, Air, Soil Pollut* 2013;224(12): 1713.
20. Zhou L, Zheng W, Ji Y, et al. Ferrous-activated persulfate oxidation of arsenic (III) and diuron in aquatic system. *J Hazard Mater* 2013;263: 422-30.
21. Ahmad M, Teel AL, Watts RJ. Mechanism of persulfate activation by phenols. *Environ Sci Technol* 2013;47(11): 5864-71.
22. Oh S-Y, Kang S-G, Chiu PC. Degradation of 2, 4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron. *Sci Total Environ* 2010;408(16): 3464-8.
23. Rodriguez S, Vasquez L, Costa D, et al. Oxidation of Orange G by persulfate activated by Fe (II), Fe (III) and zero valent iron (ZVI). *Chemosphere* 2014;101: 86-92.
24. Zou X, Zhou T, Mao J, Wu X. Synergistic degradation of antibiotic sulfadiazine in a heterogeneous ultrasound-enhanced Fe 0/persulfate Fenton-like system. *Chem Eng J* 2014;257: 36-44.
25. Mehralipour J, Leili M, ZolghadrNasab H, et al. Efficiency of Electro/Fe<sup>2+</sup>/Persulfate Process in Industrial Wastewater Treatment. *Majallahi Danishgahi Ulumi Pizishkii Mazandaran* 2015;25(123): 137-48[In Persian].
26. Yan J, Han L, Gao W, et al. Biochar supported nanoscale zerovalent iron composite used as persulfate activator for removing trichloroethylene. *Bioresour Technol* 2015;175: 269-74.
27. Ghauch A, Ayoub G, Naim S. Degradation of sulfamethoxazole by persulfate assisted micrometric Fe 0 in aqueous solution. *Chem Eng J* 2013;228: 1168-81.
28. Eaton AD, Clesceri LS, Greenberg AE. *Standard Methods for the Examination of Water And Wastewater*. 1995.
29. Dorjee P, Amarasiriwardena D, Xing B. Antimony adsorption by zero-valent iron nanoparticles (nZVI): Ion chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry (IC–ICP-MS) study. *Microchem J* 2014;116: 15-23.
30. Bahrami Asl F, Kermani M, Farzadkia M, et al. Removal of Metronidazole from Aqueous Solution Using Ozonation Process. *Majallahi Danishgahi Ulumi Pizishkii Mazandaran* 2015;24(121): 131-40[In Persian].
31. Prieto A, Möder M, Rodil R, et al. Degradation of the antibiotics norfloxacin and ciprofloxacin by a white-rot fungus and identification of degradation products. *Bioresour Technol* 2011;102(23): 10987-95.
32. Galbičková B, Blinová L, Soldán M, editors. *Using of AOP Process for Phenol Removal from Wastewater*. *Adv Mat Res*; 2014: Trans Tech Publ.
33. Leili M, Moussavi G, Naddafi K. Degradation and mineralization of furfural in aqueous solutions using heterogeneous catalytic ozonation. *Desalination Water Treat* 2013;51(34-36): 6789-97.
34. Lin H, Wu J, Zhang H. Degradation of clofibric acid in aqueous solution by an EC/Fe<sup>3+</sup>/PMS process. *Chem Eng J* 2014;244: 514-21.
35. Li Y, Hsieh W-P, Mahmudov R, et al. Combined ultrasound and Fenton (US-Fenton) process for the treatment of ammunition wastewater. *J Hazard Mater* 2013;244: 403-11.
36. Romero A, Santos A, Vicente F, González C. Diuron abatement using activated persulphate: effect of pH, Fe (II) and oxidant dosage. *Chem Eng J* 2010;162(1): 257-65.
37. Wang Y, Chu W. Degradation of 2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic acid by a novel Electro-Fe (II)/Oxone process using iron sheet as the sacrificial anode. *Water Res* 2011;45(13): 3883-9.

38. Rao Y, Qu L, Yang H, Chu W. Degradation of carbamazepine by Fe (II)-activated persulfate process. *J Hazard Mater* 2014;268: 23-32.
39. Taha MR, Ibrahim A. Characterization of nano zero-valent iron (nZVI) and its application in sono-Fenton process to remove COD in palm oil mill effluent. *J Environ Chem Eng* 2014;2(1): 1-8.
40. Deng J, Shao Y, Gao N, et al. Zero-valent iron/persulfate (Fe<sup>0</sup>/PS) oxidation acetaminophen in water. *Int J Environ Sci Technol* 2014;11(4): 881-90.
41. Ji Y, Ferronato C, Salvador A, et al. Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics. *Sci Total Environ* 2014;472: 800-8.
42. Rahmani A, Asgar G, Samiee F. Evaluation of Performance Catalytic Ozonation with Activated Alumina in the Removal of Pentachlorophenol from Aqueous Solutions and Study of the Intermediates. *Scientific Journal of Hamadan University of Medical Sciences* 2013;20(1): 77-85 [In Persian].
43. Mortazavi S, Asgari G, Hashemian S, Moussavi G. Degradation of humic acids through heterogeneous catalytic ozonation with bone charcoal. *React Kin, Mech, Catal* 2010;100(2): 471-85.
44. 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.
45. Liang C, Wang Z-S, Bruell CJ. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. *Chemosphere* 2007;66(1): 106-13.
46. Yang S, Yang X, Shao X, et al. Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of Azo dye acid orange 7 at ambient temperature. *J Hazard Mater* 2011;186(1): 659-66.
47. Wang X, Wang L, Li J, et al. Degradation of Acid Orange 7 by persulfate activated with zero valent iron in the presence of ultrasonic irradiation. *Sep Purif Technol* 2014;122: 41-6.
48. Liu T, He FW, Zhang YQ, editors. Synergistic degradation of acid scarlet dyeing wastewater by the ultrasound/fenton method. *Applied Mechanics and Materials*; 2014: Trans Tech Publ.

## Efficiency of Nano/Persulfate Process (nZVI / PS) in Removing Metronidazole from Aqueous Solution

Asgar Hamzehzadeh<sup>1</sup>, Mehdi Fazlzadeh<sup>2</sup>, Kourosh Rahmani<sup>2\*</sup>

1. M.Sc. Student of Environmental Health Engineering, School of Health, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran

2. Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran

\* E-mail: krahmani@yahoo.com

Received: 9 Apr. 2017; Accepted: 22 Jul. 2017

### ABSTRACT

**Background& Objective:** Pharmaceuticals, especially antibiotics, are newborn contaminants Due to its cumulative nature, adverse effects and drug resistance; it has created a major concern for environmental control. An example of these antibiotics is metronidazole (MNZ). Therefore, the purpose of this study was to determine the efficiency of removal of MNZ from aqueous solution using the nano/persulfate process (nZVI/PS).

**Materials and Methods:** This experimental study was conducted on a laboratory scale and in a batched system. The effects of factors such as pH of solution (3-11), reaction time (5-150 min), dose of nanoparticle (0.025-2 g/L), the concentration of persulfate (0.1-3.33 mmol), and the initial concentration of metronidazole (1-120 mg/L) were studied on the removal efficiency. Metronidazole was measured by HPLC device.

**Results:** The results of this study showed that at the optimal pH 3, the highest removal efficiency of metronidazole was obtained. With a 30 minute contact time and 25 mg/L initial concentration of metronidazole, the removal efficiency was 90.3%. The optimal and economical dose of nZVI was also obtained at 0.5 g/L and persulfate was 1.85 mM.

**Conclusion:** The results of this study showed the acceptable performance of nano/persulfate process in the removal of metronidazole. And an increase of 62.4%, confirms the good effect of zero valent-iron nanoparticles on persulfate activation.

**Keywords:** Advanced Oxidation Processes (AOPS), Persulfate, Nano Zero-Valent Iron Particle, Metronidazole.