

## Evaluation of the Electro-Fenton efficiency in removal of antibiotic Metronidazole from aqueous solutions

Aliyeh Hosseinneshad<sup>1</sup>, Maryam Khodadadi<sup>2</sup>, Negin Nasseh<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Student Research Committee, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran

<sup>2</sup>**Corresponding author;** Medical Toxicology and Drug Abuse Research Center, Department of Environmental Health Engineering, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran.

Tel: +985632381661 Fax: +985631631651 Email: maryam.khodadadi@gmail.com

<sup>3</sup>Social Determinants of Health Research Center, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran.



**Citation** Hosseinneshad A, Khodadadi M, Nasseh N. [Evaluation of the Electro-Fenton efficiency in removal of antibiotic Metronidazole from aqueous solutions]. J Birjand Univ Med Sci. 2020; 27(1): 68-79. [Persian]

**DOI** <http://doi.org/10.32592/JBirjandUnivMedSci.2020.27.1.105>

**Received:** May 14, 2019

**Accepted:** September 7, 2019

### ABSTRACT

**Background and Aim:** Metronidazole is one of the antibiotics that are widely used and resistant to biodegradation, it is one of the most important pollutants in the environment. The purpose of the study was to examine the efficacy of the Electro-Fenton process for removing metronidazole from synthetic wastewater using iron electrode under operating different conditions.

**Materials and Methods:** The present study was an experimental, laboratory-scale study that was done discontinuously. The effect of soluble pH variables (11, 9, 7, 5, 3), initial concentration of metronidazole (10, 15, 20, 25 and 30 mg/L), electrode spacing (0.5, 1, 2 and 3 cm), hydrogen peroxide concentration (50, 100, 150 and 200 mg/L) and current intensity (1, 0.5, 0.3, 0.2 and 0.05 A) with the mixing rate of 100 RPM at ambient temperature was investigated. The reaction kinetics was also studied. The antibiotic concentration was read by UV / Vis T80 + spectrophotometer at 320 nm wavelength.

**Results:** The results showed that at optimum conditions (pH 7, 120 minutes, antibiotic concentration 20 mg / L, the hydrogen peroxide concentration 150 mg / L, inlet current intensity of 0.05 A and electrode spacing of 1 cm), The removal efficiency of metronidazole by Electro-Fenton process was 96.37%.

**Conclusion:** According to the results, it was found that Electro-Fenton with iron electrodes can be used as an effective method in the removal of metronidazole from aqueous solutions.

**Key Words:** Antibiotic; Aqueous Solutions; Electro-Fenton; Iron Electrode; Metronidazole

## بررسی کارآیی فرآیند الکتروفتون در حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول از محلول‌های آبی

عالیه حسین نژاد<sup>۱</sup>، مریم خدادادی<sup>۲</sup>، نگین ناصح<sup>۳</sup>

### چکیده

**زمینه و هدف:** مترونیدازول از جمله آنتی‌بیوتیک‌هایی است که به دلیل گستردگی مصرف و مقاومت در برابر تجزیه بیولوژیکی، از آلاینده‌های مهم در محیط به‌شمار می‌رود. این مطالعه با هدف بررسی کارآیی فرآیند الکتروفتون به منظور حذف مترونیدازول از فاضلاب سنتتیک با استفاده از الکتروود آهن در شرایط مختلف عملیاتی، انجام گرفت.

**روش تحقیق:** مطالعه حاضر یک تحقیق تجربی، در مقیاس آزمایشگاهی بوده که به صورت ناپیوسته انجام شد. تأثیر متغیرهای pH محلول (۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۷، ۹، ۱۱)، غلظت اولیه مترونیدازول (۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر)، فاصله الکترودها (۰/۵، ۱، ۲ و ۳ سانتی‌متر)، غلظت پراکسید هیدروژن (۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) و میزان شدت جریان (۱، ۰/۵، ۰/۳، ۰/۲ و ۰/۱ آمپر) با سرعت هم‌زدن، ۱۰۰ دور بر دقیقه در دمای محیط بررسی گردید. سینتیک واکنش نیز مورد مطالعه قرار گرفت. غلظت آنتی‌بیوتیک توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV/Vis T80+ در طول موج ۳۲۰ نانومتر خوانده شد.

**یافته‌ها:** نتایج به دست آمده نشان داد که در شرایط بهینه (pH برابر ۷، زمان ۱۲۰ دقیقه، غلظت آنتی‌بیوتیک ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت پراکسید هیدروژن ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، شدت جریان ورودی ۰/۰۵ آمپر و فاصله الکترودها یک سانتی‌متر) راندمان حذف مترونیدازول توسط فرآیند الکتروفتون ۹۶/۳۷ درصد بود.

**نتیجه‌گیری:** براساس نتایج به‌دست آمده می‌توان گفت که روش الکتروفتون با الکترودهای آهن، روشی مؤثر در حذف مترونیدازول از محلول‌های آبی است.

**واژه‌های کلیدی:** آنتی‌بیوتیک؛ محلول‌های آبی؛ الکتروفتون؛ الکتروود آهن؛ مترونیدازول

مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی بیرجند. ۱۳۹۹؛ ۲۷ (۱): ۶۸-۷۹.

دریافت: ۱۳۹۸/۰۲/۲۴ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۶/۱۶

<sup>۱</sup> کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران

<sup>۲</sup> نویسنده مسؤول؛ مرکز تحقیقات سم‌شناسی پزشکی و سوء مصرف مواد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران

آدرس: بیرجند- خیابان غفاری- دانشگاه علوم پزشکی بیرجند- دانشکده بهداشت

تلفن: +۹۸۵۶۳۳۸۱۶۶۱؛ شماره: +۹۸۵۶۳۱۶۳۱۶۵۱؛ پست الکترونیکی: maryam.Khodadadi@gmail.com

<sup>۳</sup> مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران

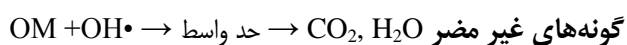
## مقدمه

در دهه‌های اخیر، حضور آلاینده‌های با منشأ آلی در منابع آبی، تهدیدی جدی برای محیط زیست و سلامتی انسان محسوب می‌شوند. ترکیبات دارویی، یکی از انواع این آلاینده‌ها به‌شمار می‌روند که به‌طور عمده از طریق فاضلاب و پساب‌های شهری و صنعتی وارد منابع آب سطحی و زیرزمینی می‌شوند. حضور مواد دارویی در محیط، به‌دلیل پایداری بالا، نه‌تنها باعث اختلال در فرآیندهای متداول تصفیه فاضلاب در سیستم‌های تصفیه می‌شوند، بلکه اثرات سمی بر انسان و دیگر موجودات زنده داشته و به‌همین دلیل حذف آنها مورد توجه محققین قرار گرفته است (۱). از میان طیف گسترده آلاینده‌های دارویی، آنتی‌بیوتیک‌ها به‌دلیل اثرات ضد میکروبی، به‌طور گسترده در پزشکی و دامپزشکی مورد استفاده قرار گرفته و به‌همین دلیل از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند. این ترکیبات آلی نه‌تنها از طریق پساب خروجی از صنایع داروسازی بلکه به‌دلیل ناقص‌بودن مکانیسم متابولیسم در طی دوره درمان، به محیط وارد می‌شوند (۲). حضور مداوم آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط، زنجیره غذایی، محیط‌های آبی و حتی تجمع زیستی آنها، سبب مقاوم‌شدن میکروب‌ها و باکتری‌ها می‌گردد (۳). استاندارد قابل قبول سازمان حفاظت محیط زیست برای حضور آنها در پساب، یک میلی‌گرم در لیتر است (۴).

مترونیدازول از انواع آنتی‌بیوتیک‌ها و مشتقی از نیتروآمیدازول‌هاست که خصوصیات آنتی‌باکتریال و ضد اشتعال دارد. مترونیدازول به‌طور وسیعی برای درمان بیماری‌های عفونی با عاملیت باکتری و پروتوزوا کاربرد دارد. این دارو به‌علت عدم قابلیت تجزیه بیولوژیکی، سمیت و داشتن پتانسیل جهش‌زایی و سرطان، فاضلاب‌های حاصل از تولید آن در فعالیت‌های صنعتی، یک خطر جدی برای اکوسیستم و سلامت انسان است (۵). کاربرد روش‌های مختلفی از قبیل: جذب (۶)، اکسیداسیون فتوشیمیایی (۷)، روش‌های بیولوژیکی (۸)، کوآگولاسیون و سانتریفوژ (۷) برای

حذف مترونیدازول گزارش شده است؛ اما این روش‌ها در کنار بسیاری از مزایا، دارای یک سری معایب نیز می‌باشند. به‌عنوان مثال، در روش‌های فیزیکی کوآگولاسیون، محدودیت تولید آلاینده‌های جانبی و دفع نهایی لجن وجود دارد (۷)؛ در فرآیند جذب سطحی، آلاینده تخریب نمی‌شود، فقط از یک فاز به فاز دیگر منتقل می‌گردد و یا روش‌های بیولوژیکی، زمان‌بر بوده و استفاده از آنها مشکل است. به این ترتیب با توجه به مطالعات بسیار، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به‌منظور تصفیه آلاینده‌های مقاوم به تجزیه بیولوژیکی مانند آنتی‌بیوتیک‌ها، فرآیندهای مناسبی هستند (۹، ۱۰).

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs)، به‌طور مرتب در حال پیشرفت هستند و به‌عنوان یک تکنولوژی کارآمد برای تصفیه آب و فاضلاب استفاده می‌شوند. یکی از مهمترین مزیت‌های این تکنولوژی‌ها این است که آلودگی را به‌طور کامل می‌توانند از بین ببرند. ترکیبات آلی در درجه حرارت محیط، به واسطه‌های بی‌ضرر و فرآورده‌هایی مانند: اسید کربوکسیلیک، کربن‌دی‌اکسید و یون‌های هالید تبدیل می‌شوند. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs)، بر اساس تولید گونه‌های فعال از جمله رادیکال‌های هیدروکسیل  $\text{OH}^\bullet$  می‌باشند که محدوده وسیعی از آلاینده‌های آلی مقاوم و سمی با هر دو ترکیب آروماتیکی و آلیفاتیکی را به‌طور سریع و بدون انتخابگری تخریب می‌کنند. اگرچه گونه‌های دیگری نیز وجود دارند، اما گونه‌های فعال مسئول تخریب آلاینده‌ها در بسیاری از موارد به نظر می‌رسد که رادیکال‌های هیدروکسیل  $\text{OH}^\bullet$  ناپایدار و بسیار فعال می‌باشند. به‌دلیل ناپایداری، رادیکال‌های  $\text{OH}^\bullet$  باید از طریق واکنش‌های شیمیایی یا فوتوشیمیایی به‌طور پیوسته ایجاد شوند. مواد آلی (OMs) توسط رادیکال هیدروکسیل و به محض تولید  $\text{OH}^\bullet$  مورد حمله قرار می‌گیرند:



<sup>1</sup> Advance Oxidation Process

**تهیه محلول استوک:**

محلول استوک مترونیدازول، با حل نمودن داروی مترونیدازول در محلول DMSO و سپس در آب مقطر تهیه شد. مقدار داروها با توجه به جرم مولکولی و درصد خلوص آن، محاسبه و محلول استوک با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر تهیه گردید.

**راکتور به کار رفته در مطالعه حاضر:**

راکتور الکتروفنتون به کار رفته در مطالعه، شامل یک بشر ۱۰۰۰ میلی لیتری با دو الکتروود آهن با ابعاد  $3 \times 17$  سانتی متر و ضخامت یک میلی متر بود. الکتروود مورد استفاده، به وسیله سیم‌های رابط به صورت متناوب به دستگاه دیجیتالی همسوکننده جریان الکتروسیسته<sup>۱</sup> با شدت جریان‌های مختلف، متصل شد و یک الکتروود به عنوان کاتد و یک الکتروود به عنوان آند مورد استفاده قرار گرفت.

**آزمایش‌های حذف مترونیدازول با استفاده از فرآیند****الکتروفنتون:**

این پژوهش، یک مطالعه تجربی آزمایشگاهی (کد اخلاق Ir.bums.REC.1396.270) بود که به صورت جریان مستقیم توسط روش الکتروفنتون در حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول از محیط‌های آبی در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفت. مراحل انجام این مطالعه به شرح زیر بود:

برای انجام آزمایش‌ها ابتدا مقدار ۱۰۰۰ سی سی نمونه با غلظت مشخص توسط بالون ژوژه برداشته و داخل راکتور ریخته شد و برای تنظیم pH، از HCL و NaOH یک نرمال، استفاده شد؛ سپس میزان  $H_2O_2$  مشخص و به نمونه داخل ارلن اضافه گردید و بر روی شیکر در زمان‌ها و سرعت‌های مختلف، عمل اختلاط صورت گرفت؛

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته‌ای که در سال‌های اخیر در تصفیه آب و انواع فاضلاب‌ها استفاده شده‌اند شامل: ازن و اشعه فرا بنفش، ازن همراه با  $UV/O_3$ ،  $H_2O_2/UV$ ،  $O_3/H_2O_2$ ، UV و فرآیند فنتون هستند (۱۱). روش‌های الکتروشیمیایی به طور مؤثری برای تصفیه فاضلاب‌های آلوده شده به مواد آلی پایدار و سمی توسعه یافته‌اند. استفاده از فرآیند اکسیداسیون الکتروفنتون به دلیل سهولت اجرا و امکان به کارگیری در مقیاس‌های مختلف و ملاحظات اقتصادی، مناسب به نظر می‌رسد (۱۲). فرآیند الکتروفنتون، فرآیندی است که در آن تأمین یون‌های آهن از طریق فرآیند الکتروشیمیایی امکان پذیر است. در این فرآیند، یون‌های آهن به صورت الکتریکی و از طریق الکتروود آهن تولید می‌شود (۱۳).

در فرآیند الکتروفنتون در حضور آهن دوظرفیتی که از الکتروودهای کاتدی تولید می‌شود، پراکسید هیدروژن تحت تأثیر قرار می‌گیرد و رادیکال‌های پر قدرت هیدروکسیل تولید می‌شود که توانایی اکسیداسیون آلاینده‌های مختلف را به اجزای بی خطر دارد (۱۳). فرآیند الکتروفنتون برای حذف آلاینده‌های آلی از جمله: فنول (۱۴)، نیترات (۱۳) و آلاینده‌های دارویی مانند: آموکسی‌سیلین (۱۵) و رنگ (۱۶) استفاده شده است. این مطالعه با هدف بررسی کارایی فرآیند الکتروفنتون با دو الکتروود آهن در حذف مترونیدازول از محیط‌های آبی انجام شد.

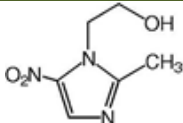
**روش تحقیق**

مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه شامل: پودر خالص مترونیدازول و محلول DMSO (ساخت شرکت (Sigma Aldrich)، HCL و NaOH ۰/۱ نرمال و NaCl (ساخت شرکت Merck آلمان) بود.

خصوصیات مترونیدازول در جدول ۱ گزارش شده است.

<sup>1</sup> DC Supply Power

جدول ۱- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مترونیدازول

فرمول	وزن مولکولی (gr/mol)	حلالیت در آب (g/L)	ساختار مولکولی	نام تجاری
C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	۱۷۱/۵	۹/۵		۱ بتا هیدروکسی اتیل دو متیل -۵- نیترومیدازول

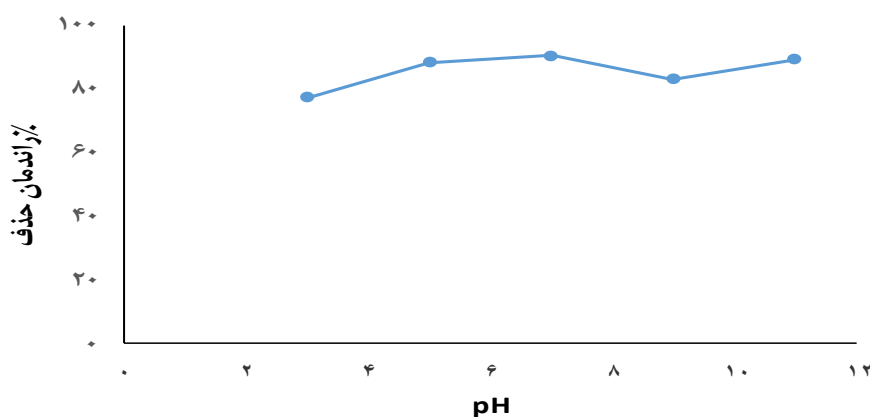
مترونیدازول

مترونیدازول و غلظت باقیمانده آلاینده، بر اساس مقالات مشابه و با کمک دستگاه اسپکتروفتومتر UV/Vis T80+ در طول موج ۳۲۰ نانومتر (۱۷) بود. سینتیک سرعت واکنش نیز محاسبه شد.

### یافته‌ها

#### بررسی اثر pH:

با توجه به نتایج حاصل از آزمایش‌ها، راندمان حذف مترونیدازول در pHهای ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ به ترتیب برابر با: ۷۷/۳۴، ۸۸/۳۶، ۸۹/۹۴، ۸۲/۹۳ و ۸۹/۳۲ درصد در ۱۲۰ دقیقه بود. با توجه به اینکه تغییرات pH تأثیر خاصی بر روی راندمان حذف آنتی بیوتیک نداشت، بنابراین pH طبیعی برابر با ۷ به عنوان pH بهینه انتخاب شد (نمودار ۱).

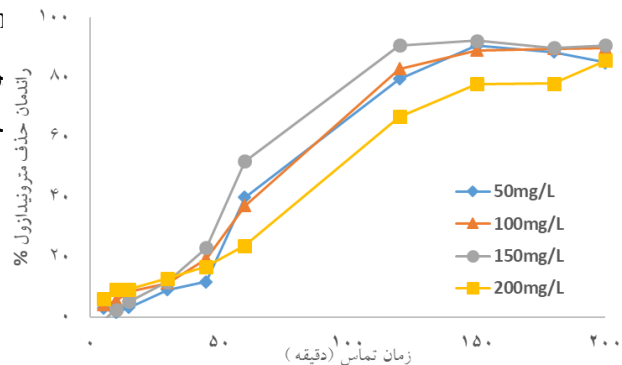


نمودار ۱- بررسی تغییرات pH در کارآیی حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول توسط فرآیند الکتروفنتون (فاصله الکترود = ۱ سانتی متر، میزان الکترولیت = ۰/۵ گرم کلرید سدیم، ولتاژ = ۰/۰۵ آمپر، غلظت اولیه مترونیدازول = ۲۰ mgL<sup>-1</sup>، غلظت پراکسید هیدروژن = ۱۰۰ mgL<sup>-1</sup>، t = ۱-۲۰ min، v = ۱۰۰ rpm).

## بررسی اثر زمان تماس و غلظت اولیه آنتی بیوتیک

## مترونیدازول:

در مطالعه حاضر برای بررسی غلظت آنتی بیوتیک، از غلظت‌های ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ میلی گرم بر لیتر مترونیدازول استفاده شد. بر اساس نتایج نشان داده شده در نمودار ۲، مشخص گردید که با افزایش غلظت آنتی بیوتیک تا ۲۰ میلی گرم بر لیتر، راندمان حذف افزایش داشت و با افزایش غلظت از ۲۰ تا ۳۰ میلی گرم بر لیتر، راندمان حذف کاهش پیدا نمود که برای ادامه روند آزمایش‌ها، غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد. با افزایش غلظت آنتی بیوتیک از ۱۰ میلی گرم بر لیتر تا ۱۵ و ۲۰ میلی گرم بر لیتر، راندمان حذف به ترتیب از: ۶۹/۸۸ به ۷۱/۶۲ و ۸۸/۸۶ درصد افزایش یافت و با افزایش غلظت آنتی بیوتیک به ۲۵ و ۳۰ میلی گرم بر لیتر، راندمان حذف به ۸۷/۷۹ و ۷۵/۶۲ درصد کاهش یافت. متغیر زمان تماس در تمامی مراحل سنجش شد و مشخص شد که با افزایش زمان تماس، راندمان حذف افزایش یافته و در زمان ۱۲۰ دقیقه به بعد، روند حذف تقریباً ثابت گردید.



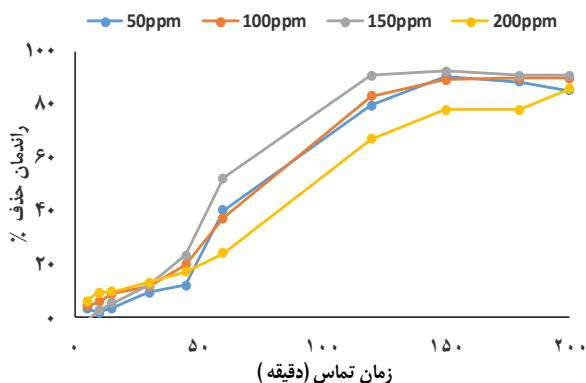
نمودار ۲- بررسی اثر غلظت آنتی بیوتیک در کارایی حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول توسط فرآیند الکتروفتون. (فاصله الکترودها=۱ سانتی متر، ولتاژ=۰/۰۵ آمپر، غلظت پراکسید هیدروژن =  $100 \text{ mgL}^{-1}$ ،  $\text{pH}=7$ ،  $(v=100 \text{ rpm}, t=1-20 \text{ min})$ )

## بررسی اثر سرعت اختلاط:

نمودار ۳ نشان می دهد که هم زدن محلول، تأثیر مستقیم روی راندمان حذف دارد؛ با توجه به اینکه سرعت اختلاط باعث افزایش سطح تماس بین الکترودها و محلول می شود، در نتیجه منجر به افزایش کارایی فرآیند حذف می گردد. در مطالعه حاضر نیز مشخص شد که با افزایش سرعت هم زدن، میزان حذف مترونیدازول افزایش می یابد؛ به طوری که راندمان حذف در سرعت اختلاط ۵۰ دور بر دقیقه در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه ۶۶/۹۵ درصد و در سرعت بهینه ۱۰۰ دور بر دقیقه در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه راندمان حذف ۸۸/۸۶ درصد بود و سرعت اختلاط ۱۰۰ دور بر دقیقه برای فرآیند الکتروفتون، بهینه گردید.

بررسی اثر زمان تماس و غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

بر اساس نتایج نشان داده شده در نمودار ۳، مشخص می گردد که با افزایش میزان  $\text{H}_2\text{O}_2$  به اندازه ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه راندمان حذف به ترتیب به: ۷۹/۵۵، ۸۲/۹۷ و ۹۵/۸۴ درصد افزایش یافت و با افزایش غلظت بالاتر از ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر (۲۰۰ ppm)، راندمان حذف به ۶۶/۹۵ درصد کاهش یافت. در مرحله غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر  $\text{H}_2\text{O}_2$  به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.



نمودار ۳- بررسی اثر غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$  در کارایی حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول توسط فرآیند الکتروفتون (غلظت اولیه مترونیدازول =  $20 \text{ mgL}^{-1}$ ، فاصله الکترودها=۱ سانتی متر، ولتاژ=۰/۰۵ آمپر،  $\text{pH}=7$ ،  $(v=100 \text{ rpm}, t=1-20 \text{ min})$ )

### بررسی اثر فاصله الکترودها:

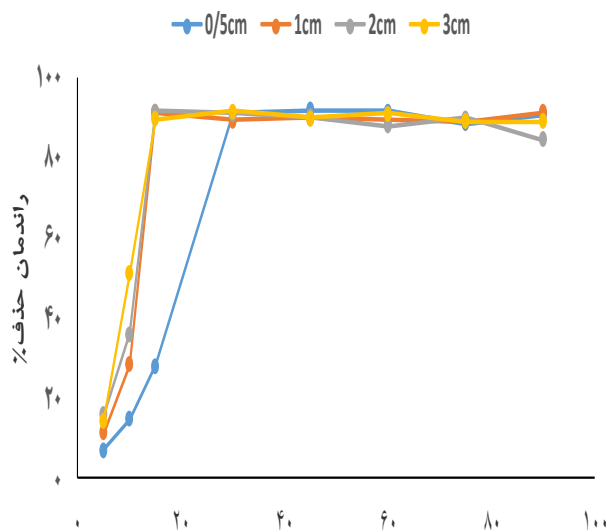
بر اساس نتایج نشان داده شده در نمودار ۵، مشخص می‌گردد که تغییرات فاصله الکترودها تأثیر خاصی بر راندمان حذف مترونیدازول توسط فرآیند الکتروفنتون نداشت؛ به این صورت که راندمان حذف در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه در فواصل ۰/۵، ۱، ۲ و ۳ سانتی‌متر به ترتیب: ۹۳/۲۳، ۹۵/۱۸، ۹۲/۳۶ و ۹۴/۲۷ درصد بود (نمودار ۵).

### مطالعه سینتیک حذف:

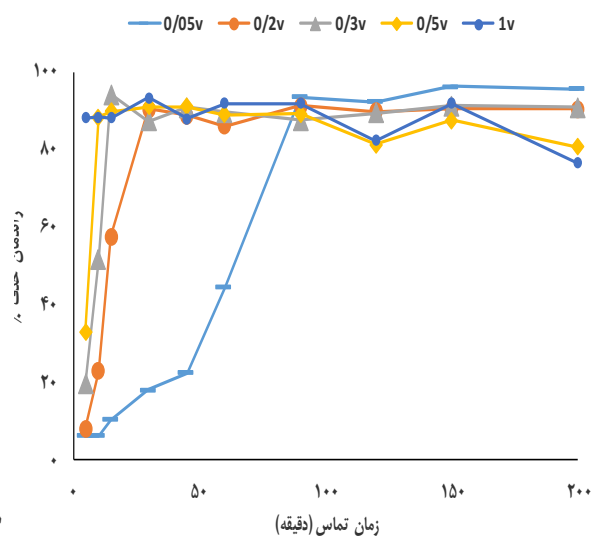
سینتیک‌های شیمیایی نشان‌دهنده سرعت واکنش‌های شیمیایی می‌باشند. بررسی نتایج به دست آمده از تأثیر زمان بر راندمان حذف مترونیدازول در فرآیند الکتروفنتون با حضور مقادیر مناسب متغیرها مطابق جدول ۲ و نمودار ۶ نشان داد که ثابت سرعت حذف در غلظت‌های ۱۰ تا ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر، بیشتر از مدل سینتیک شبه درجه اول تبعیت نمود.

### بررسی اثر اختلاف پتانسیل الکتریکی:

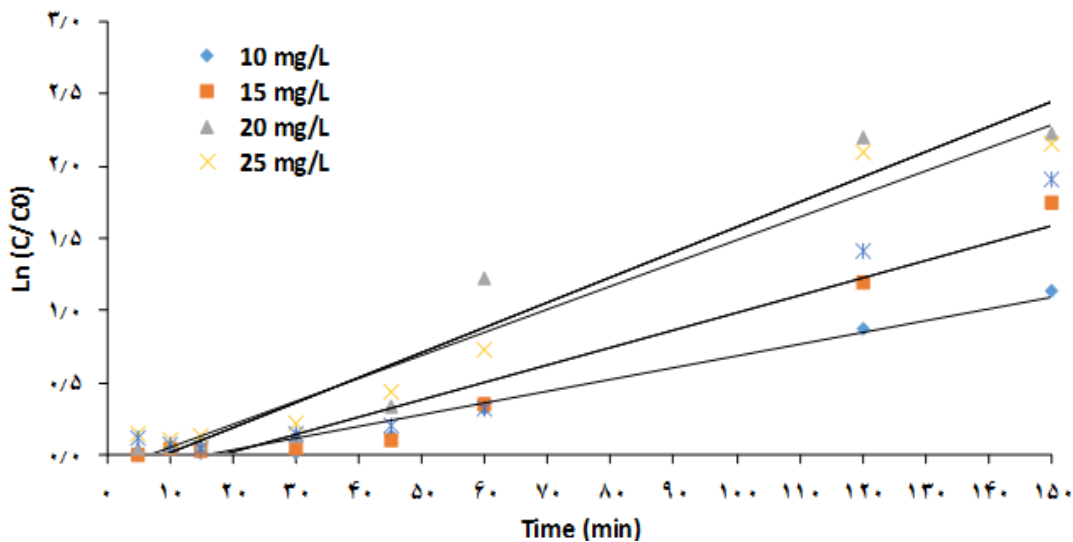
همانطور که در نمودار ۴ نشان داده شده است، افزایش اختلاف پتانسیل الکترودها باعث افزایش راندمان حذف در زمان کوتاه‌تر شد؛ به طوری که راندمان حذف در ولتاژهای ۰/۰۵، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۵ و ۱ آمپر به ترتیب: ۶/۲۸، ۸/۱۷، ۱۹/۵۷، ۳۳/۰۹ و ۸۸/۳۳۶ درصد گردید که با افزایش زمان تماس راندمان حذف افزایش یافت و راندمان حذف به ترتیب در زمان‌های ۹۰، ۳۰، ۱۵، ۱۰ و ۵ دقیقه به تعادل رسید. همچنین با افزایش زمان تماس، افزایش ولتاژ تأثیر خاصی در راندمان حذف نداشت؛ به همین دلیل برای صرفه‌جویی در مصرف برق و کاهش تولید لجن، ولتاژ ۰/۰۵ آمپر به عنوان ولتاژ بهینه انتخاب گردید (نمودار ۴).



نمودار ۵- بررسی اثر فاصله الکترودها در کارایی حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول توسط فرآیند الکتروفنتون (غلظت اولیه مترونیدازول =  $20 \text{ mgL}^{-1}$ ،  $\text{pH}=7$ ،  $200 \text{ min}$ - $\text{H}_2\text{O}_2$  و ولتاژ ۰/۰۵ آمپر).  
 $V=100 \text{ rpm}$ ،  $t=1-200 \text{ min}$ ،  $\text{pH}=7$ ،  $\text{H}_2\text{O}_2$  غلظت =  $150 \text{ ppm}$



نمودار ۴- بررسی اختلاف پتانسیل در کارایی حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول توسط فرآیند الکتروفنتون (غلظت اولیه مترونیدازول =  $20 \text{ mgL}^{-1}$ ، فاصله الکترودها =  $1 \text{ cm}$ ،  $V=100 \text{ rpm}$ ،  $t=1-200 \text{ min}$ ،  $\text{pH}=7$ ،  $\text{H}_2\text{O}_2$  غلظت =  $150 \text{ ppm}$ )



نمودار ۶- سینتیک حذف مترونیدازول در فرآیند الکتروفنتون (فاصله الکترودها=۱ سانتی متر، ولتاژ=۰/۰۵ آمپر، غلظت مترونیدازول=۲۰ mgL<sup>-1</sup> و غلظت پراکسید هیدروژن=۱۵۰ mgL<sup>-1</sup>, pH=۷, t=۱-۱۵۰ min, V=۱۰۰ rpm)

جدول ۲- نتایج حاصل از برازش داده‌های تعادلی برای تعیین سینتیک فرآیند الکتروفنتون در حذف مترونیدازول

Concentration (mg/L)	Equation	K <sub>0</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	t <sub>1/2</sub> (min)
۱۰	Y=۰/۰۰۸۲x-۱۳/۰۱	۸/۲×۱۰ <sup>-۳</sup>	۰/۹۷۱	۸۴/۵۱
۱۵	Y=۰/۰۱۲x-۰/۲۱۵۳	۱۲×۱۰ <sup>-۳</sup>	۰/۹۴۶۴	۵۷/۷۵
۲۰	Y=۰/۰۱۷۴x-۰/۱۶۲۹	۱۷/۴×۱۰ <sup>-۳</sup>	۰/۹۴۰۱	۳۹/۸۲
۲۵	Y=۰/۰۱۶x-۰/۱۱۷۳	۱۶×۱۰ <sup>-۳</sup>	۰/۹۶۱۸	۴۳/۳۱
۳۰	Y=۰/۰۱۲۹x-۰/۱۱۸۶	۱۲/۹×۱۰ <sup>-۳</sup>	۰/۹۳۹۵	۵۳/۷۲

## بحث

مترونیدازول را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج آزمایش‌های مختلف و بررسی پارامترهای گوناگون در مطالعه حاضر، نتایج نشان داد که تغییرات pH، تأثیر خاصی بر روی راندمان حذف مترونیدازول نداشت؛ بنابراین pH=۷ به عنوان pH بهینه انتخاب شد. نتایج مطالعه‌ای در این زمینه نشان داد مقدار pH محلول، به‌طور مستقیم بر روی غلظت هیدروژن مثبت و یون هیدروکسیل تأثیر می‌گذارد و یونیزاسیون و نقل و انتقال الکترون و به دنبال آن تولید رادیکال‌های اکسند را تحت تأثیر خود قرار می‌دهد و بر حسب نوع فرآیند و مشخصات محلول داخل راکتور، شدت نقل و انتقال و تولید رادیکال در pHهای مختلف اتفاق می‌افتد (۱۸).

فرآیند الکتروفنتون به دلیل سادگی، عدم نیاز به تجهیزات ویژه و کارایی بالا در حذف آلاینده‌های آلی، به عنوان یک جایگزین عالی برای تخریب و تجزیه آلاینده‌های مقاوم و سمی موجود در فاضلاب‌ها مطرح است. در فرآیند الکتروفنتون، کنترل مقدار تولید رادیکال‌های هیدروکسیل بهتر صورت می‌گیرد؛ در این فرآیند، محصولات نهایی ناشی از تجزیه آلاینده‌ها تنها آب و اکسیژن است و به دلیل عدم استفاده از ماده شیمیایی خطرناک، این فرآیند به عنوان یک عامل سبز و دوست‌دار محیط زیست شناخته شده است (۱۶). نمودار یک، مقایسه تغییرات pH در راندمان حذف



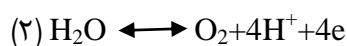
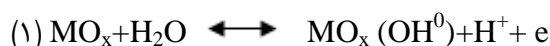
هیدروکسیل در محیط افزایش و بنابراین بازده فرآیند، بهبود می‌یابد.

نرخ حذف از شروع تا انتهای آزمایش‌ها در نمودار ۳ نشان داده شده است که نشان‌دهنده افزایش راندمان حذف با افزایش زمان واکنش است. با این حال با افزایش زمان واکنش، نرخ و شیب حذف مترونیدازول کمتر شده است.

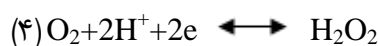
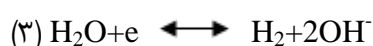
افزایش زمان ماند، احتمالاً واکنش‌های غالب در تجزیه و حذف مترونیدازول مربوط به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل طی واکنش یک را ترغیب نموده که بدون تولید القایی اکسیژن فعال در طی فرآیند، واکنش فتون کند و کمتر اتفاق می‌افتد؛ همچنین تولید بیشتر رسوبات  $Fe(OH)_3$  در محلول در زمان‌های ماند بالاتر، علت احتمالی دیگری می‌باشد (۱۵).

در فرآیند الکتروفنتون، رادیکال‌های هیدروکسیل مطابق با واکنش یک تولید می‌شود. در اینجا  $MO_x$  اکسید فلزی است. طبق واکنش ۲، آب در آند اکسید می‌شود. معادله‌های ۳ و ۴ نیز واکنش‌های کاتدی را نشان می‌دهند.

#### Anode:



#### Cathode:



در این آزمایش غلظت ۵۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر  $H_2O_2$  به سیستم تزریق می‌شود. نمودار ۳ تأثیر تغییرات غلظت  $H_2O_2$  در محدوده ۵۰ تا ۲۰۰ ppm را نشان می‌دهد. بیشترین راندمان فرآیند الکتروفنتون، در غلظت ۱۵۰ ppm ماده اکسیدکننده پراکسید هیدروژن به دست آمد. در محدوده کمتر و بیشتر از این، مقدار راندمان حذف کاهش پیدا کرد. در مورد تأثیر پراکسید هیدروژن باید گفت که تنها منبع تولید  $OH^0$  در فرآیند فتون و الکتروفنتون، پراکسید هیدروژن است. این ماده یا به صورت دستی به راکتور اضافه می‌شود و

در مطالعات انجام شده، حذف آنتی بیوتیک‌ها و آلاینده‌های آلی توسط فرآیند الکتروفنتون، در تمامی pH‌های اسیدی، قلیایی و خنثی گزارش شده است (۵، ۱۵). در مطالعه کمره‌ای و همکاران با موضوع حذف مترونیدازول توسط فرآیند الکتروفنتون با استفاده از الکترودهای آهن و گرافیت، مشابه مطالعه حاضر، pH برابر با ۷ به عنوان pH بهینه به دست آمد (۵).

نمودار ۲، مقایسه تغییرات غلظت مترونیدازول در راندمان الکتروفنتون را نشان می‌دهد. در این فرآیند، با افزایش غلظت آنتی بیوتیک راندمان فرآیند کاهش یافت که علت آن بالابودن غلظت ماده آلی در محیط است که موجب مصرف بیشتر ماده اکسیدان و افزایش زمان انجام تصفیه کامل می‌شود؛ بنابراین با افزایش غلظت، راندمان حذف کاهش می‌یابد. از طرفی پایین بودن غلظت ماده آلی در محیط نیز باعث کاهش بازده فرآیند می‌شود. در این حالت وجود مقدار بیشتر ماده اکسیدکننده در محیط تأثیر منفی بر بازده فرآیند دارد؛ به این صورت که هنگامی که غلظت یون‌های پراکسید هیدروژن در محیط نسبت به غلظت فنل افزایش یابد، با رادیکال‌های هیدروکسیل، کمپلکس پایداری را تشکیل می‌دهد و بنابراین مقدار رادیکال‌های آزاد محیط کاهش یافته و در نتیجه بازده فرآیند کاهش می‌یابد (۱۹)؛ به عبارت دیگر افزایش غلظت آلاینده در شرایط ثابت عملیاتی، به دو دلیل عمده، کارایی را کاهش می‌دهد و در مقدار ثابت  $OH^0$  با افزایش غلظت آلاینده، میزان تماس و مواجهه کاهش می‌یابد (۲۰). در مطالعه فضل‌زاده و همکاران نیز به کاهش راندمان حذف در اثر افزایش غلظت آموکسی‌سیلین اشاره شده است (۱۵).

زمان واکنش، یکی از عوامل مؤثر در انجام فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته است. با گذشت زمان، میزان محصولات حد واسط ناشی از تجزیه هیدروژن پراکسید بیشتر شده و از طرفی با ایجاد اختلاط در محیط آزمایش، شانس تماس یون‌های آهن با محصولات حد واسط تجزیه هیدروژن پراکسید افزایش می‌یابد و در نهایت روند تولید رادیکال

افزایش جریان الکتریکی، راندمان حذف افزایش و با افزایش شدت جریان زمان مورد نیاز برای تصفیه کاهش یافت. روند افزایش راندمان با افزایش جریان الکتریکی، در مطالعه کمره‌ای و همکاران با موضوع حذف مترونی‌دازول توسط فرآیند الکتروفنتون (۵) و مطالعه Chatterjee و همکاران با موضوع حذف آموکسی‌سیلین نیز مشاهده گردید (۲۳).

همانطور که در نمودار ۵ نشان داده شده است، تغییرات فاصله الکترودها تأثیر خاصی بر راندمان حذف نداشت. در زمان تماس‌های پایین، روند خاصی برای راندمان حذف در فواصل مختلف وجود نداشت اما پس از گذشت ۳۰ دقیقه، راندمان حذف در تمامی فواصل ثابت و برابر شد؛ به دلیل اینکه در تمامی مراحل اختلاط صورت می‌گیرد، سطح تماس محلول و الکترودها در تمامی فواصل یکسان می‌باشد.

نتایج بررسی مدل‌های سینتیک نشان داد که مدل سینتیک درجه اول کاذب، مدل مناسبی برای توصیف سرعت واکنش است و برای تمامی غلظت‌های مختلف مترونی‌دازول این مدل به خوبی نتایج را پوشش می‌دهد؛ به طوری که مقادیر ضرایب تبیین ( $R^2$ ) نزدیک به یک است و ثابت سرعت واکنش با افزایش غلظت آنتی‌بیوتیک کاهش می‌یابد. در غلظت‌های بالا به دلیل افزایش غلظت محصولات حد واسط، تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل فعال در واکنش، محدود شده و در نتیجه ثابت سرعت تجزیه کاهش می‌یابد. مدل درجه یک تجزیه مترونی‌دازول را می‌توان به صورت زیر معادله یک بیان کرد (۲۴).

$$-\ln(C/C_0) = K_{\text{overall}} \cdot t \quad \text{معادله (۱)}$$

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

همانطور که نتایج حاصل از بررسی کینتیک واکنش‌ها در نمودار ۶ نشان داد، ثابت سرعت واکنش در فرآیند

یا از طریق انتشار اکسیژن در سطح کاتد تولید می‌شود. افزایش مقدار این ماده تا حد خاصی، باعث افزایش غلظت OH و در نتیجه افزایش راندمان فرآیند می‌گردد. افزایش بیش از حد این ماده کارایی را کاهش می‌دهد؛ زیرا در غلظت‌های بالا نقش رباینده رادیکال دارد. این ویژگی باعث مصرف رادیکال‌ها و در نتیجه کاهش کارایی می‌شود (۱۴). نتایج این مطالعه با نتایج مطالعه رحمانی و همکاران با موضوع حذف فنول توسط فرآیند الکتروفنتون همخوانی دارد (۱۴). در مطالعه Homem و همکاران (۲۱) نیز به نقش پراکسید هیدروژن در حذف آنتی‌بیوتیک اشاره شده که با مطالعه حاضر مطابقت دارد. در مطالعه ناصح و همکاران با موضوع حذف مترونی‌دازول توسط فرآیند شبه فنتون توسط جاذب  $\text{FeNi}_3\text{SiO}_2$ ، نتایج مشابه مطالعه حاضر حاصل شد؛ بدین صورت که با افزایش غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$  از  $50 \text{ mgL}^{-1}$  تا  $150 \text{ mgL}^{-1}$ ، درصد تخریب مترونی‌دازول از  $64/73\%$  به  $80/29\%$  افزایش یافت؛ بنابراین، با افزایش غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$  از  $50 \text{ mgL}^{-1}$  تا  $150 \text{ mgL}^{-1}$ ، غلظت رادیکال‌های هیدروکسیل همچون درصد حذف مترونی‌دازول افزایش می‌یابد. با توجه به ریزش هیدروکسیل رادیکال و بازسازی ردیف هیدروکسیل، با افزایش غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$  به  $200 \text{ mg/L}$ ، درصد حذف کاهش یافت (۲۲).

یکی از فاکتورهای مهم دیگری که بر کارایی فرآیند الکتروفنتون اثر داشت، مقدار جریان الکتریکی بود. همانطور که در نمودار ۵ نشان داده شده است، مشخص گردید که با افزایش مقدار جریان الکتریکی، مقدار حذف مترونی‌دازول افزایش یافت. علت راندمان بالای حذف آلاینده‌ها با افزایش شدت ولتاژ جریان را می‌توان به افزایش مقدار آهن اکسید شده در فرآیند الکتروشیمیایی و تولید مقادیر زیاد لخته‌های ته‌نشین‌شونده هیدروکسید  $\text{Fe(OH)}_3$  نسبت داد (۵). همچنین با افزایش دانسیته جریان، میزان تولید و قدرت اکسیدکنندگی به علت افزایش مقدار پراکسید هیدروژن تولید شده در کاتد افزایش می‌یابد (۵). در مطالعه حاضر با

گفت که روش الکتروفنتون با الکترودهای آهن به‌عنوان یک روش مؤثر در حذف مترونیدازول از محلول‌های آبی می‌تواند مورد استفاده قرارگیرد.

الکتروفنتون با افزایش غلظت از ۱۰ تا ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر به  $10^{-3} \text{ min}^{-1}$  تا  $17/4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  افزایش و با افزایش غلظت به ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر، ثابت سرعت واکنش به  $12/9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  کاهش یافت.

### تقدیر و تشکر

این مطالعه، با حمایت مالی معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی بیرجند با کد پایان‌نامه به شماره ۴۵۵۳۹۰ انجام شده است. بدین‌وسیله، نویسندگان مقاله از همکاری آن معاونت کمال تشکر را دارند.

### تضاد منافع

نویسندگان مقاله اعلام می‌دارند که هیچ‌گونه تضاد منافی در پژوهش حاضر وجود ندارد.

### نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از مطالعه حاضر نشان داد که فرآیند الکتروفنتون، قادر به حذف مقادیر بالایی از آنتی‌بیوتیک مترونیدازول است. طبق نتایج آزمایش‌ها، راندمان حذف مترونیدازول در pH برابر با ۷ با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر توسط فرآیند الکتروفنتون ۹۶/۳۷ درصد در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و غلظت پراکسید هیدروژن ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و شدت جریان ورودی ۰/۰۵ آمپر است. به طور کلی می‌توان

### منابع:

- 1- Dong H, Yuan X, Wang W, Qiang Z. Occurrence and removal of antibiotics in ecological and conventional wastewater treatment processes: A field study. *J Environ Manage*. 2016; 178: 11-9. doi: 10.1016/j.jenvman.2016.04.037
- 2- Seid Mohammadi A, Asgari Gh, Torabi L. Removal of Metronidazole using ozone activated persulfate from aqua solutions in presence of ultrasound. *J Mazandaran Univ Med Sci*, 2016; 26(143): 160-73. [Persian]
- 3- Seifrtov M, Novov L, Linob C, Penab A, Solicha P. An overview of analytical methodologies for the determination of antibiotics in environmental waters. *Anal Chim Acta*. 2009; 649(2): 58-79.
- 4- Vieno NM, Tuhkanen T, Kronberg L. Analysis of neutral and basic pharmaceuticals in sewage treatment plants and in recipient rivers using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry detection. *J Chromatogr A*. 2006; 1134(1-2): 101-11. doi: 10.1016/j.chroma.2006.08.077
- 5- Kamarehie B, Jafari A, Heydari R, Abbariki Ali. Study of the removal of metronidazole from aqueous solutions using Electro/Fenton process and graphite and iron electrodes. *Yafte*. 2018; 20(1): 41-51. [Persian]
- 6- Dantasa RF, Rossiterb O, RibeiroTeixeiraa AK, S.M.Simões A, Linsda da Silva VL. Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution. *Chem Eng J*. 2010; 158(2): 143-7. doi: doi.org/10.1016/j.cej.2009.12.017
- 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 University Journal of Natural Sciences*. 2010; 15(4): 345-9. doi: 10.1007/s11859-010-0664-0
- 8- Ingersleva F, Torängb L, Lokea ML, Halling-Sørensen B, Nyholmb N. Primary biodegradation of veterinary antibiotics in aerobic and anaerobic surface water simulation systems. *Chemosphere*. 2001; 44(4): 865-72. doi: 10.1016/S0045-6535(00)00479-3
- 9- 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. doi: 10.1016/j.watres.2012.07.049.
- 10- Yazdanbakhsh AR, Manshouri M, Sheikhmohammadi A, Sardar M investigation the efficiency of combined coagulation and advanced oxidation by Fenton process in the removal of Clarithromycin antibiotic cod. *Water and Wastewater*. 2012; 23(2): 22-9. [Persian]

- 11- Murray CA, Parsons SA. Advanced oxidation processes: flowsheet options for bulk natural organic matter removal. *Water Sci Technol Water Supply*. 2004; 4(4): 113-9. doi: 10.2166/ws.2004.0068
- 12- Hu CY, Lo SL, Kuan WH. High concentration of arsenate removal by electrocoagulation with calcium. *Sep Purif Technol*. 2014; 126: 7-14.
- 13- Seid Mohammadi A, Mehralipour J, Shabanlo A, Roshanaie G, Barafrashtepour M, Asgari G. Comparing the Electrocoagulation and Electro-Fenton Processes for Removing Nitrate in Aqueous Solution for Fe Electrodes. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2013; 23(104): 57-67. [Persian]
- 14- Rahmani AR, Rezaeivahidian H, Almasi M, Shabanlo A Almasi H. A comparative study on the removal of phenol from aqueous solutions by electro-Fenton and electro-persulfate processes using iron electrodes. *Res Chem Intermediat*. 2016; 42(2): 1441-50.
- 15- Fazlzadeh M, Gulshan S, Bohloul A, Rezaei M. Evaluation of Electro-Fenton Process in Amoxicillin Removal from Aqueous Solutions. *J Health*. 2016; 7(3): 276-87. [Persian]
- 16- Malakootian M, Asadi M, Mahvi AH. Evaluation of Electro-Fenton Process Performance for COD and Reactive Blue 19 Removal from Aqueous Solution. *Iran J Health Environ*. 2013; 5(4): 433-44. [Persian]
- 17- Ammar HB, Brahim MB, Abdelhédi R, Samet Y. Enhanced degradation of metronidazole by sunlight via photo-Fenton process under gradual addition of hydrogen peroxide. *J Mol Catal A Chem*. 2016; 420: 222-7. doi: 10.1016/j.molcata.2016.04.029
- 18- Astereki S, Kamarehie B, Jafari A. 2-Chlorophenol removal of aqueous solution using advanced oxidation processes resulting from Iron/Persulfate and ultra Violet/Persulfate. *Iran J Toxicol*. 2016; 10(4): 1-8.
- 19- Boukari SO, Pellizzari F, Karpel Vel Leitner N. Influence of persulfate ions on the removal of phenol in aqueous solution using electron beam irradiation. *J Hazard Mater*. 2011; 185(2-3): 844-51. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.09.097.
- 20- Zazouli MA, Taghavi M. Phenol removal from aqueous solutions by electrocoagulation technology using iron electrodes: Effect of some variables. *J Water Resour Prot*. 2012; 4(11): 980-3. doi: 10.4236/jwarp.2012.411113
- 21- Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review. *J Environ Manage*. 2011; 92(10): 2304-47. doi: 10.1016/j.jenvman.2011.05.023.
- 22- Nasseh N, Taghavi L, Barikbin B, Nasser MA, Allahresani A. FeNi<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> magnetic nanocomposite as an efficient and recyclable heterogeneous fenton-like catalyst for the oxidation of metronidazole in neutral environments: Adsorption and degradation studies. *Compos B Eng*. 2019; 166: 328-40. doi: 10.1016/j.compositesb.2018.11.112
- 23- Chatterjee J, Rai N, Sar SK. Kinetic isotherm of amoxicillin antibiotic through adsorption and its removal by electrocoagulation. *Orient J Chem*. 2014; 30(2): 775-84. doi: 10.13005/ojc/300251
- 24- Moussavi G, Aghapour AA, Yaghmaeian 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. doi: 10.1016/j.cej.2014.03.059