

# ارزیابی فرایند اکسیداسیون پیشرفته، فنتون هتروژن با نانو کامپوزیت مگنتیت سنتز شده $Fe_3O_4/MWCNTs$ برای حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از پساب‌های صنعتی

محمد تقی صمدی<sup>۱</sup>، رضا شکوهی<sup>۲</sup>، رویا هراتی<sup>۳</sup>

۱- استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

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

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

(نویسنده مسئول) ۲۲۶۲۴۸۱۲ (۰۸۱) ghaed\_mir@yahoo.com

(دریافت ۹۳/۱۱/۱۱ پذیرش ۹۴/۴/۶)

## چکیده

سیپروفلوکساسین آنتی بیوتیکی پر مصرف در درمان عفونت‌ها است که تقریباً بخش عمده آن به صورت غیر متابولیزه دفع می‌شود و در نهایت از طریق تخلیه فاضلاب‌ها و پساب‌ها به منابع آبی وارد می‌شود. نانولوله‌های کربنه در سطح وسیعی برای حذف آلاینده‌ها استفاده شده است اما مشکلات ناشی از جداسازی آن مطرح است. هدف از این پژوهش، سنتز نانو کامپوزیت مگنتیت  $Fe_3O_4/MWCNTs$  و ارزیابی عملکرد آن در حذف سیپروفلوکساسین توسط فرایند فنتون هتروژن بود. نانو کامپوزیت مگنتیت سنتز شد و در شرایط آزمایشگاهی، با تأکید بر اثرات انواع پارامترهای مؤثر از جمله pH بین ۴ تا ۱۰، مقدار جاذب، یک تا ۳ گرم در لیتر، غلظت اولیه آنتی بیوتیک ۳۰ تا ۲۰۰ گرم در لیتر، زمان تماس ۱۵ تا ۳۰ دقیقه و غلظت پراکسید هیدروژن ۵ تا ۲۵ میلی مول در لیتر انجام شد. برای تعیین ویژگی‌های نانو کامپوزیت مگنتیت سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی عبوری، دستگاه پراش نگار اشعه ایکس و طیف‌سنج مادون قرمز استفاده شد. نتایج نشان داد که کارایی حذف سیپروفلوکساسین با غلظت ۳۰ گرم در لیتر، در فرایند فنتون هتروژن ۹۵ درصد بعد از زمان حدود ۱۸۰ دقیقه با نسبت مولی یک میلی لیتر پراکسید هیدروژن در ۲ گرم آهن بود. بر مبنای نتایج می‌توان اظهار نمود که نانو کامپوزیت مگنتیت  $Fe_3O_4/MWCNTs$  قابلیت خوبی برای حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از محیط‌های آبی دارد.

**واژه‌های کلیدی:** نانو کامپوزیت مگنتیت، آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین، فنتون هتروژن

## ۱- مقدمه

فاضلاب خانگی، پساب صنایع دارویی، فاضلاب بیمارستان‌ها و درمانگاه‌های دامپزشکی حیوانات اهلی، محصولات کشاورزی و حوض‌های پرورش ماهی و همچنین تخلیه‌های ناشی از فعالیت‌های آزمایشگاهی و پژوهشی به‌طور قابل توجهی وارد منابع آب و محیط زیست می‌شوند. از جمله دلایل اصلی تصفیه آنتی بیوتیک‌ها می‌توان به قطبیت بالا و ماهیت مقاوم آن‌ها اشاره کرد که تهدیدی مهم برای سلامت انسان به حساب می‌آیند [۵ و ۶]. سیپروفلوکساسین<sup>۱</sup> آنتی بیوتیکی از گروه فلوروکینولون‌ها<sup>۲</sup> است که به‌طور گسترده در درمان عفونت‌های باکتریایی استفاده می‌شود. حضور سیپروفلوکساسین حتی در غلظت‌های کم خطرناک است و منجر به گسترش مقاومت آنتی بیوتیکی، تأثیرگذاری این مواد بر

آنتی بیوتیک‌ها به‌طور گسترده در پزشکی، دامپزشکی و پرورش آبزیان، برای جلوگیری و درمان عفونت‌های میکروبی، مورد استفاده قرار می‌گیرند. حضور ترکیبات و باقیمانده‌های دارویی در محیط به ویژه منابع آبی به دلیل پایداری و عدم تجزیه پذیری آن‌ها به‌عنوان یک مسئله مهم در محیط زیست مطرح است [۱]. ترکیبات دارویی به‌طور مداوم با افزایش مقدار مصرف کنندگان، با سیر صعودی در حجم وسیع تولید و مصرف می‌شوند. بعضی از داروهای پر مصرف به‌خاطر نیمه عمر طولانی، در محیط زیست تجمع می‌یابند [۲ و ۳]. داروهایی که به مصرف انسان و حیوانات می‌رسند، اگر چه ممکن است غلظت بالایی نداشته باشند، اما چون در مناطق بسیار وسیع و غیرقابل کنترلی پراکنده می‌شوند و نیمه عمر بالایی دارند، تجمع می‌یابند و در نتیجه خطرناک‌اند [۴]. آنتی بیوتیک‌ها به‌همراه

<sup>1</sup> Ciprofloxacin,  $C_{17}H_{18}FN_3O_3$  (CIP)

<sup>2</sup> Fluoroquinolone

شکل کریستالی و نظم شبکه‌ای منحصربه فرد و واکنش پذیری بسیار زیاد و پایداری مکانیکی و حرارتی خوبی هستند [۱۸]. مشکل عمده استفاده از نانولوله‌های کربنه و اندازه جاذب‌هایی با سایز نانو، جداسازی این مواد پس از فرایند جذب و مشکلات احیای مجدد آن و آلودگی ثانویه ناشی از آن‌ها به دلیل اندازه کوچک‌شان است. بنابراین ایجاد شرایطی برای سهولت جداسازی این جاذب‌ها از محیط آبی، امری ضروری محسوب می‌شود. از راهکارهای مورد استفاده برای جداسازی نانولوله‌های کربنه از محلول‌های آبی ایجاد و یا القای خاصیت مغناطیسی در آن‌ها و جداسازی به وسیله آهنربا است [۱۸ و ۱۹ و ۲۰]. روش جداسازی مغناطیسی به دلیل سادگی، سرعت بالا و ارزان بودن در سال‌های اخیر به شکل گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته‌اند؛ به طوری که کاکاوندی و همکاران، زائو و همکاران از کربن فعال مگنتیک، و مورالس و همکاران نیز از نانولوله‌های کربنه مغناطیسی برای حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آبی به روش جداسازی مغناطیسی استفاده کرده‌اند [۲۰، ۲۱ و ۲۲]. پژوهش‌های متعددی در زمینه حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکسازین توسط فرایند ازن‌زنی/پرسولفات، جذب سطحی با نتایج مطلوب وجود دارد ولی تاکنون هیچ پژوهشی بر روی حذف سیپروفلوکسازین به روش اکسیداسیون پیشرفته فنتون هتروژن، گزارش نشده است. با توجه به پژوهش‌های انجام شده در ارتباط با اثرات مضر آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط‌زیست و تأثیر آن بر سلامتی انسان و نیز با توجه به مزایای روش فنتون هتروژن به کمک نانوکامپوزیت مگنتیت  $Fe_3O_4/MWCNTs$  وجود تجربه‌های موفق در این زمینه، در این پژوهش امکان توسعه این روش در کاهش آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکسازین مورد توجه قرار گرفت. هدف پژوهش ارزیابی فرایند اکسیداسیون پیشرفته فنتون هتروژن با نانوکامپوزیت مگنتیت سنتز شده  $Fe_3O_4/MWCNTs$  برای حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکسازین از محیط‌های آبی و تأثیر عوامل مختلف مانند pH، زمان تماس، غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک، غلظت پراکسید هیدروژن و مقدار نانوکامپوزیت مگنتیت بود.

## ۲- مواد و روش‌ها

آنتی‌بیوتیک هیدروکلراید سیپروفلوکسازین با درجه خلوص ۹۹/۵ درصد از شرکت سیگما-آلدردیج<sup>۱</sup> آلمان، استونیتریل و متانول (HPLC grade)<sup>۲</sup> و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در این آزمایش با درجه خلوص آزمایشگاهی، از شرکت مرک<sup>۳</sup> آلمان

روی پاتوژن‌های غیر هدف، تغییر ساختار جلبک‌های آبی، مداخله بر فتوسنتز گیاهان و ایجاد ناهنجاری‌های ظاهری در گیاهان می‌شود [۷]. بیش از ۶۵ درصد از آنتی‌بیوتیک‌های مصرفی در جهان مربوط به آنتی‌بیوتیک‌های گروه  $\beta$ -لاکتام است. بررسی‌ها نشان می‌دهد غلظت آنتی‌بیوتیک‌های این گروه در آب‌های سطحی ۴۸ نانوگرم در لیتر و غلظت سیپروفلوکسازین در کارخانه‌های داروسازی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر شناسایی شده است، همچنین این آنتی‌بیوتیک می‌تواند در لجن  $2/4$  میلی‌گرم در کیلوگرم جذب شود و در صورت استفاده به عنوان کود در خاک تجمع یابد و در گیاهانی مانند کاهو، خیار و جو وارد شود [۷ و ۸]. با این حال احتمال وجود غلظت‌های بالایی از این آنتی‌بیوتیک‌ها در فاضلاب صنایع داروسازی وجود دارد، به طوری که در مطالعات اخیر، غلظت‌های بین ۱۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر در آب و فاضلاب، توسط موسوی و همکاران با کربن فعال حاصل از پوست انار اصلاح شده با  $NH_4OH$ ، و همچنین ژا و همکاران با بنتونیت اصلاح شده با هگزا دیسیل تری متیل آمونیوم با استفاده از مکانیسم جذب سطحی حذف شده است [۹ و ۱۰].

از مهم‌ترین روش‌های متداولی که برای حذف و جداسازی ترکیبات دارویی از آب و فاضلاب استفاده می‌شوند، می‌توان به روش‌های ازن‌زنی، نانوفیلتراسیون، تابش الکترون، تعویض یون، انعقاد شیمیایی و اکسیداسیون فتوکاتالیستی اشاره کرد که این روش‌ها در مقیاس وسیع از نظر اقتصادی بسیار پرهزینه‌اند و هزینه‌های عملیاتی و بهره‌برداری بالایی دارند [۱۱-۱۶]. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مانند ازن‌زنی، اولتراسونیک، اکسیداسیون فتوفنتون، به منظور کاهش آلودگی ناشی از حضور باقیمانده دارویی در آب به کار گرفته شده است و در سال‌های اخیر به عنوان مرسوم‌ترین روش‌های تصفیه فاضلاب‌های حاوی مواد غیرقابل تجزیه بیولوژیکی بوده‌اند. در این میان فرایند فنتون به دلیل مزیت‌هایی از جمله کاربرد ساده، کوتاه بودن زمان واکنش، قدرت بالای اکسیداسیون، کاهش مصرف انرژی به دلیل خاصیت کاتالیزوری و سادگی کنترل، قابلیت معدنی‌سازی بخش اصلی بار آلودگی و ایجاد پساب با سمیت کمتر، سهولت تصفیه بیولوژیکی نهایی و بنابراین تنظیم آسان شرایط کاری موجب شده که این فرایند به راحتی در تصفیه ریز آلاینده‌ها به کار رود. دیگر این که فرایند مذکور ترکیبی از اکسیداسیون و فرایند انعقاد است که منجر به تولید لجن کمتری نسبت به فرایندهای انعقاد و لخته‌سازی می‌شود [۱۷].

نانولوله‌های کربنه ساختارهای استوانه‌ای شکل و تو خالی از ورقه‌های گرافیتی هستند که دارای سطح ویژه بالا، اندازه کوچک،

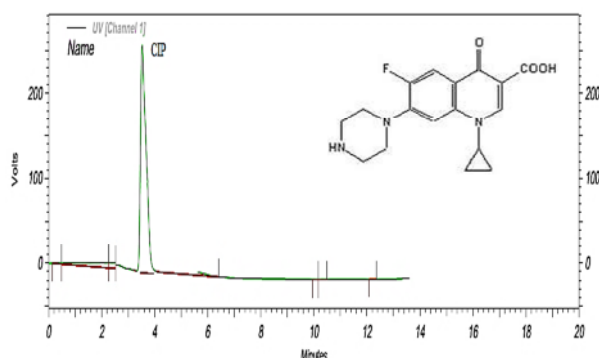
<sup>1</sup> Sigma-Aldrich

<sup>2</sup> High-Performance Liquid Chromatography Grade

<sup>3</sup> Merck

## ۱-۲- نحوه تعیین غلظت آنتی بیوتیک CIP

غلظت آنتی بیوتیک موجود در نمونه‌های مورد آزمایش با استفاده از دستگاه HPLC محصول کشور آلمان مجهز به آشکارساز UV مدل K2600 محصول کشور آلمان در طول موج ۲۷۰ نانومتر، فاز متحرک ۵۰ درصد استونیتریل، ۵۰ درصد اسید فرمیک و ستون ۱۸، ۵µm C-۱۸ (۴/۶mm × ۲۵۰mm) مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. کروماتوگراف HPLC-UV مربوط به سیپروفلوکساسین در شکل ۱ نشان داده شده است. زمان ماند سیپروفلوکساسین  $1/7 \pm 0/1$  دقیقه تعیین شد.



شکل ۱- کروماتوگراف و ساختار مولکولی آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین

## ۲-۲- سنتز نانو کامپوزیت مگنتیت $Fe_3O_4/MWCNTs$

برای سنتز نانو کامپوزیت مگنتیت ابتدا ۱۰۰ میلی گرم نانولوله‌های کربنه چند دیواره، داخل ارلنی که حاوی ۱۲۰ میلی لیتر مخلوط  $HNO_3/H_2SO_4$  با نسبت حجمی ۳ به ۱ بود، اضافه شد و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس، به مدت ۳ ساعت در سونوکیت (حمام اولتراسونیک)<sup>۷</sup> قرار داده شد. پس از فیلتراسیون و شستشوی مکرر مکرر با آب مقطر، MWCNTs اصلاح شده در دمای ۸۰ درجه سلسیوس، تحت شرایط خلاء به مدت ۸ ساعت خشک شد و در ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر قرار گرفت. در مرحله بعد، ۳۰ میلی لیتر از محلول MWCNTs اصلاح شده به صورت قطره قطره به ارلن ۲۵۰ میلی لیتر که حاوی ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر بود اضافه شد و سپس برای حذف اکسیژن محلول، گاز نیتروژن به مدت ۱۵ دقیقه به محلول دمیده شد. سپس در بن ماری در دمای ۹۵ درجه سلسیوس قرار گرفت و مقدار ۲ گرم  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  به ارلن ۲۵۰ میلی لیتر اضافه شد. سپس ۴۰ میلی لیتر محلول که حاوی ۱/۸ گرم NaOH و

خریداری شد. نانولوله‌های کربنه چند دیواره<sup>۱</sup> مورد استفاده در این پژوهش دارای درصد خلوص بیش از ۹۵ درصد، قطر خارجی ۲۰ تا ۳۰ نانومتر، طول ۳۰ میکرومتر، مساحت سطحی ویژه ۱۱۰ مترمربع بر گرم و چگالی واقعی ۲/۱ گرم بر سانتی مترمکعب از شرکت نوترنو تهران، خریداری شد. مشخصات کلی آنتی بیوتیک CIP در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و ساختار مولکولی آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین

فرمول شیمیایی	$C_{17}H_{18}FN_3O_3$
ساختار مولکولی	
جرم مولی	۳۳۱/۳۴۶ گرم بر مول
حالت	پودری شیری رنگ
نام دیگر	Neofloxin (هیدروکلراید سیپروفلوکساسین)
C.I. number	۸۵۷۲۱-۳۳-۱

برای تهیه نمونه سنتتیک، ابتدا محلول استوک سیپروفلوکساسین با غلظت ۵۰۰ میلی گرم در لیتر از حل کردن ۰/۵ گرم پودر سیپروفلوکساسین در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر تهیه شد و غلظت‌های ۳۰ تا ۲۰۰ میلی گرم در لیتر از محلول استوک تهیه شد. برای جلوگیری از تغییرات غلظت، محلول استوک در یخچال نگهداری شد. pH محلول توسط pH متر دیجیتالی محصول کمپانی هیچ<sup>۲</sup> با استفاده از سود و اسیدسولفوریک ۰/۱ نرمال تنظیم شد. برای انجام آزمایش از ظروف شیشه‌ای با حجم مشخص استفاده شد. نمونه‌ها با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه بر روی دستگاه لرزاننده (مدل ۳۰۱ Sigma) قرار داده شد.

برای تعیین خصوصیات مورفولوژی، سطح نانولوله کربنه چند دیواره و نانوکامپوزیت مگنتیت سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی انتقالی<sup>۳</sup> (TEM)، و برای تعیین الگوی پراکنش اشعه X مربوط به نانولوله کربنه چند دیواره و نانو کامپوزیت مگنتیت در محدوده زاویه  $2\theta = 15-65$  از دستگاه پراش اشعه ایکس<sup>۴</sup>، و از طیف‌سنج مادون قرمز<sup>۵</sup> برای تعیین گروه‌های عاملی موجود بر سطح کاتالیزور استفاده شد.

<sup>1</sup> Multiwall Carbon Nanotubes (MWCNTs)

<sup>2</sup> HACH

<sup>3</sup> Transmission Electron Microscope (TEM)

<sup>4</sup> X-ray Diffraction (XRD)

<sup>5</sup> Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

<sup>6</sup> K2600, Knauer, Germany

<sup>7</sup> Ultrasound Wave Cleaner

که در آن  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و نهایی آنتی بیوتیک بر حسب میلی گرم در لیتر است.

### ۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین مشخصات نانوکامپوزیت مگنتیت سنتز شده  $Fe_3O_4/MWCNTs$   
برای بررسی خواص سطحی و ساختاری نانوکامپوزیت مگنتیت سنتز شده  $Fe_3O_4/MWCNTs$  آزمایش‌های متعددی انجام شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی انتقالی، با استفاده از دستگاه مدل LEO912-AB، ساخت شرکت لئو کشور چین گرفته شد. بر اساس شکل ۲، ذرات آهن ساختار مکعبی شکل داشته و دارای متوسط قطر ۳۰ تا ۸۰ نانومتر است و توزیع اندازه ذرات از توزیع نرمال تبعیت می‌کند.

آزمایش XRD در آزمایشگاه فیزیک دانشکده فیزیک علوم پایه دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام شد. در آنالیز XRD، نانوکامپوزیت مگنتیت اصلاح شده به دلیل آرایش تناوبی فاز کریستالی و درصد بالای آهن معادل سولفات آهن ۷ به نسبت به نانولوله کربنه چند دیواره، عمیق تر و خاصیت مغناطیسی بالایی برای استفاده به عنوان کاتالیزور آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین دارد (شکل ۳). در آنالیز XRD حداکثر پیک مربوطه برای نانوکامپوزیت مگنتیت سنتز شده در زاویه ۲۷ درجه با شدت ۲۰۳/۰۹۶۵ و مربوط به بلورهای مکعبی شکل سولفات آهن ۷ بوده که این آنالیز در واقع وجود آهن را در ساختار نانوکامپوزیت مگنتیت به عنوان کاتالیزور به صورت کریستال‌های مکعبی شکل ذرات آهن با توجه به استاندارد (JCPDS NO-0866-088-01) تأیید می‌کند [۲۳].

با استفاده از دستگاه FTIR مدل VERTEX-70 شرکت بروکر<sup>۲</sup> آلمان، گروه‌های موجود بر روی کاتالیزور مورد نظر شناسایی شد. آزمایش FTIR در آزمایشگاه شیمی دانشکده شیمی علوم پایه دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام شد. شکل ۴ طیف FTIR نانولوله‌های کربنه چند دیواره و نانوکامپوزیت مگنتیت سنتز شده را نشان می‌دهد. دامنه این تغییرات در فاصله  $4000$  تا  $400$   $cm^{-1}$  تعیین شده است. جایگاه‌های مشخص شده در طیف نانولوله کربنه شامل  $2919/57$ ،  $3434$   $cm^{-1}$  است که به ترتیب به ارتعاشات کششی O-H، -COO- (کربوکسیلات) در گروه‌های هیدروکسیل مربوط می‌شود، که می‌توان آن را به حضور کربن در ساختار نانولوله‌های کربنه نسبت داد [۲۳].

۰/۹ گرم  $NaNO_3$  بود در دمای بیش از ۹۵ درجه سلسیوس حرارت دید و بر روی دستگاه لرزاننده، قطره قطره ۲ میلی لیتر در دقیقه به محلول گرم نانولوله‌های کربنه چند دیواره فلزی اصلاح شده، اضافه شد. جریان  $N_2$  در طول واکنش پایدار بود. محلول نهایی به مدت ۲ ساعت در دمای ۹۵ درجه سلسیوس قرار گرفت و پس از آن رسوب تشکیل شده در ارلن توسط یک میدان مغناطیسی از محلول جدا شد و پس از شستشوی مکرر با آب مقطر، تحت امواج فراصوت<sup>۱</sup> به مدت ۵ دقیقه قرار گرفت و در نهایت نانوکامپوزیت مگنتیت تشکیل شده تحت شرایط خلاء در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. تهیه رسوبات نانوکامپوزیت مگنتیت مطابق با پژوهش هیو ایکس و همکاران انجام شد [۲۳].

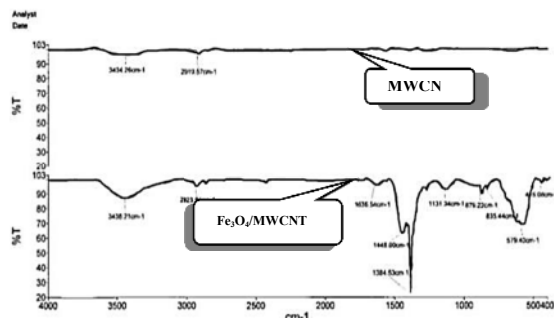
### ۳-۲- روش انجام آزمایش‌ها

تمامی آزمایش‌ها در این پژوهش به صورت تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی، به صورت جریان ناپیوسته انجام گرفت. پارامترهای مورد بررسی در این پژوهش شامل pH برابر ۱۰، ۹، ۸، ۷، ۶، ۵، ۴، ۳، مقدار دز جاذب برابر ۲/۳، ۵، ۲، ۱/۵، ۱ گرم در لیتر، زمان تماس برابر ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰، ۳۰۰ دقیقه، غلظت پراکسید هیدروژن برابر ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ میلی مول در لیتر و غلظت اولیه آنتی بیوتیک ۳۰، ۵۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۲۰۰ میلی گرم در لیتر استفاده شد. کلیه آزمایش‌ها شامل تعیین مقدار pH، نسبت مولی  $[Fe]/[H_2O_2]$ ، زمان واکنش، غلظت پراکسید هیدروژن و نانوکامپوزیت مگنتیت  $Fe_3O_4/MWCNTs$  در محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. برای انجام آزمایش‌ها، نمونه‌ها با غلظت ثابت ۳۰ میلی گرم در لیتر به منظور تعیین مقدار بهینه نانوکامپوزیت مگنتیت با مقدار ۱ تا ۳ گرم در لیتر به نمونه‌ها اضافه شد. پس از تعیین مقدار بهینه نانوکامپوزیت مگنتیت آزمایش‌ها با ثابت نگه داشتن سه متغیر و تغییر دادن یک متغیر انجام شد. در تمامی مراحل آزمایش‌ها، نمونه‌ها پس از مدت زمان معین در مجاورت آهنربای خارجی قرار داده شد و جاذب به روش مغناطیسی از محلول جدا شد و در نهایت غلظت‌های باقیمانده سیپروفلوکساسین مورد سنجش قرار گرفت. برای اطمینان از تکرارپذیری نتایج، هر آزمایش ۲ بار تکرار و میانگین اعداد گزارش شد. برای بررسی کارایی حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از معادله زیر استفاده شد:

$$\text{Antibiotic Removal Efficiency \%} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

<sup>۱</sup> Ultrasonication

<sup>۲</sup> Bruker

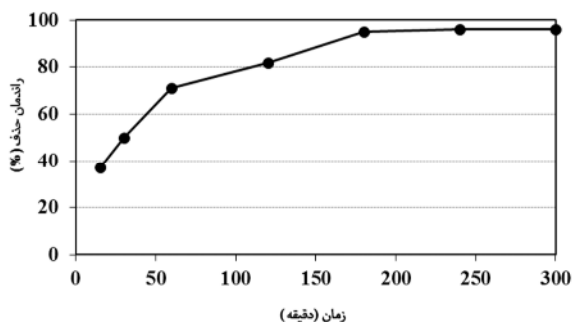


شکل ۴- طیف FTIR نانولوله کربنه چند دیواره و نانوکامپوزیت مگنتیت  $Fe_3O_4/MWCNT$

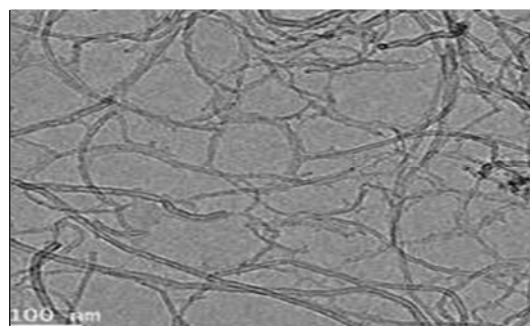
همچنین جایگاه‌های مشخص شده در طیف نانوکامپوزیت مگنتیت  $Fe_3O_4/MWCNTs$  شامل گروه‌های عاملی به مقدار  $cm^{-1}$  ۵۷۹/۴۰، ۱۳۸۴/۵۳، ۳۴۳۸/۲۱ مگنتیت پیک موجود در جایگاه  $N=O$  و  $S=O$  نسبت به طیف نانولوله کربنه چند دیواره عمیق‌تر شده است که می‌توان این تغییرات را به دلیل استفاده از ترکیبات نیتروژنه و ترکیبات سولفات که در سنتز نانوکامپوزیت مگنتیت استفاده شده، نسبت داد و همچنین در طیف ۵۷۹/۴۰ حضور  $Fe_3O_4$  در ساختار نانوکامپوزیت مگنتیت تأیید می‌شود [۲۳].

### ۳-۲- تأثیر زمان واکنش و غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک

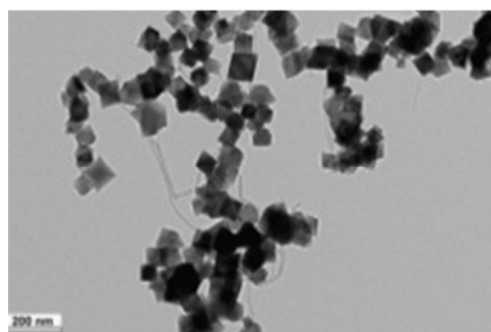
نتایج حاصل از تأثیر تغییرات زمان تماس در محدوده ۱۵ تا ۳۰۰ دقیقه و در غلظت یک میلی‌لیتر  $H_2O_2/2g Fe$  بر کارایی فرایند حذف سیپروفلوکساسین در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به مقدار آنتی‌بیوتیک با غلظت اولیه برابر ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، در pHهای مورد نظر و مقدار کاتالیزور ۲ گرم در لیتر، با افزایش زمان تماس، راندمان حذف به‌طور چشمگیری افزایش پیدا کرد، به‌طوری‌که در پایان ۱۸۰ دقیقه از واکنش، ۹۵ درصد آنتی‌بیوتیک حذف شد و در زمان تماس بعد از ۱۸۰ دقیقه مقدار آن ثابت شد. از این رو زمان ۱۸۰ دقیقه به‌عنوان زمان بهینه برای ادامه آزمایش‌ها انتخاب شد. همچنین با توجه به نتایج حاصل از تأثیر غلظت آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین بر کارایی حذف که در شکل ۶ نشان داده شده است، کارایی حذف با افزایش غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک کاهش یافت و بیشترین حذف در غلظت ۳۰ میلی‌گرم در لیتر حاصل شد. در نتیجه غلظت ۳۰ میلی‌گرم در لیتر از آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین به‌عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.



شکل ۵- تأثیر زمان واکنش بر کارایی فرایند (غلظت آنتی‌بیوتیک ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، مقدار جاذب ۲ گرم در لیتر)

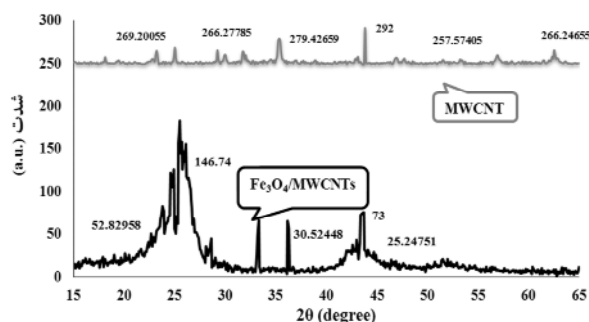


(الف)



(ب)

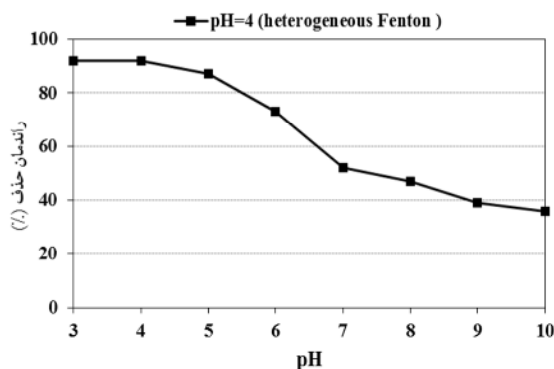
شکل ۲- TEM از (الف) نانولوله کربنه چند دیواره و (ب) نانوکامپوزیت مگنتیت  $Fe_3O_4/MWCNT$



شکل ۳- XRD از نانولوله کربنه چند دیواره و نانوکامپوزیت مگنتیت  $Fe_3O_4/MWCNT$

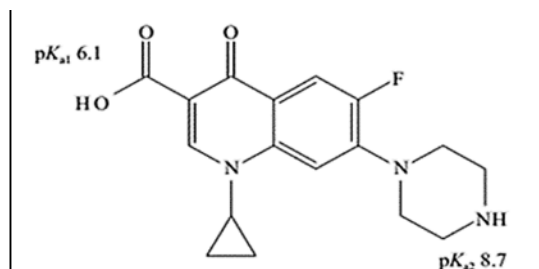


فرایند در حذف CIP برابر ۹۲ درصد به دست آمد. با افزایش pH، در فرایند فنتون هتروژن کارایی حذف به طور چشمگیری کاهش پیدا کرد، به طوری که در pH های برابر ۵، ۷، ۹ و ۱۰ به ترتیب ۸۱ درصد، ۵۲ درصد، ۳۷ درصد و ۳۶ درصد از سیپروفلوکساسین حذف شد. با افزایش زمان ماند در تمامی نمونه‌ها، کارایی حذف سیپروفلوکساسین افزایش یافت. بنابراین برای ادامه آزمایش‌ها در فرایند فنتون هتروژن pH برابر ۴ به عنوان pH بهینه استفاده شد.

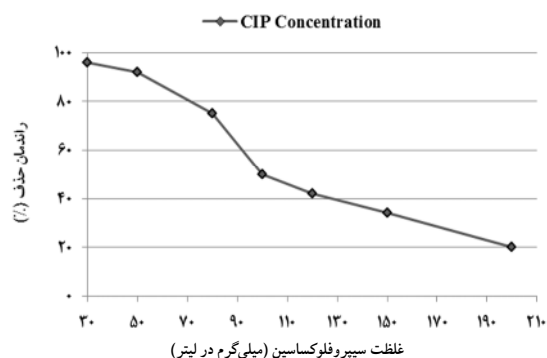


شکل ۷- تأثیر pH بر کارایی فرایند (غلظت آنتی‌بیوتیک ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، مقدار جاذب ۲ گرم در لیتر)

مولکول یونیزان سیپروفلوکساسین دارای دو محل اتصال پروتون شامل گروه کربوکسیلیک اسید ( $pK_a=6.1$ ) و آمین ( $pK_a=8.7$ ) است، بنابراین شکل غالب آن در pH کمتر از ۶/۱ به شکل کاتیونی ( $CIP^+$ ) به دلیل پروتونه شدن گروه آمین، در pH بزرگ‌تر از ۸/۷ به شکل آنیونی ( $CIP^-$ ) به خاطر از دست دادن پروتون از گروه کربوکسیلیک و در محدوده pH برابر ۶/۱ تا ۸/۷ بدون یون و خنثی ( $CIP^0/CIP^0$ ) است. شکل‌های ۸ و ۹ ساختار مولکولی، ثابت‌های تجزیه و اشکال یونی مختلف سیپروفلوکساسین را نشان می‌دهد [۸].



شکل ۸- ساختار شیمیایی و مقادیر  $pK_a$  سیپروفلوکساسین [۸]



شکل ۶- تأثیر غلظت آنتی‌بیوتیک بر کارایی فرایند (زمان ماند ۱۸۰ دقیقه، مقدار جاذب ۲ گرم در لیتر،  $H_2O_2$  برابر ۲۰ میلی‌مول در لیتر)

کاهش میزان کارایی حذف در اثر افزایش غلظت سیپروفلوکساسین ممکن است به این دلیل باشد که در تمامی غلظت‌ها، مقدار نانوکامپوزیت مگنتیت، زمان تماس و pH یکسان بوده و در نتیجه مقدار رادیکال‌های تولید شده در همه غلظت‌ها نیز یکسان است، بنابراین حذف سیپروفلوکساسین در نمونه‌هایی با غلظت بیشتر، کمتر است. در نتیجه فرایند تجزیه سیپروفلوکساسین در غلظت‌های بالا به صورت کامل صورت نمی‌گیرد و باعث کاهش کارایی فرایند می‌شود. دلیل دوم برای توجیه این پدیده این است که با افزایش غلظت سیپروفلوکساسین مقدار  $H_2O_2$  به وسیله سیپروفلوکساسین جذب می‌شود و به سطح کلیه ذرات نانوکامپوزیت مگنتیت سنتز شده نمی‌رسد و در نتیجه عدم تحریک همه ذرات نانوکامپوزیت مگنتیت، مقدار تجزیه تا مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد. ژا و همکاران در سال ۲۰۱۳ به بررسی حذف آموکسی‌سیلین توسط بنتونیت اصلاح شده با هگزا دسیل تری‌متیل‌آمونیم بروماید پرداختند. غلظت‌های مورد بررسی در این پژوهش ۱۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر بود. نتایج حاکی از آن بود که با افزایش غلظت آنتی‌بیوتیک، در ابتدا افزایش آرامی در کارایی فرایند حذف مشاهده شد، اما بعد از تعیین مقدار غلظت بهینه، روند تغییرات محسوس نبود [۹].

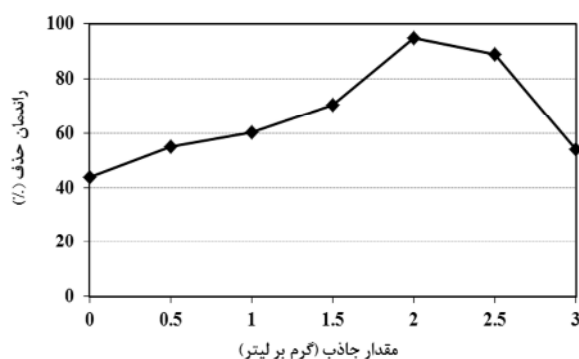
### ۳-۳- تأثیر pH بر کارایی حذف آنتی‌بیوتیک در فرایند فنتون هتروژن<sup>۱</sup>

نتایج حاصل از تأثیر pH در میزان حذف سیپروفلوکساسین در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است، بیشترین کارایی فرایند فنتون هتروژن برای حذف سیپروفلوکساسین در pH برابر ۴ است. در این pH بعد از ۱۸۰ دقیقه از زمان واکنش، کارایی

<sup>۱</sup> Heterogeneous Fenton

۳-۴- تأثیر دز نانوکامپوزیت مگنتیت  $Fe_3O_4/MWCNT$ 

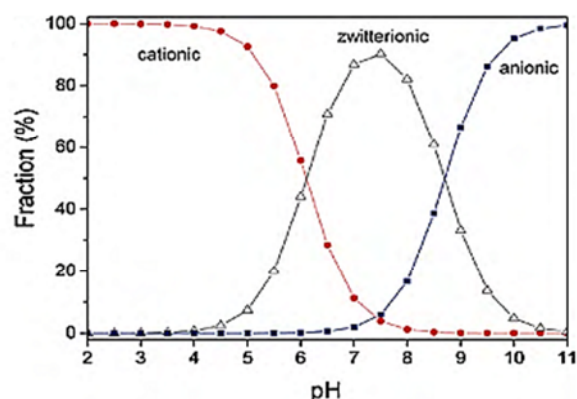
تأثیر مقدار مختلف جاذب سنتز شده در این مرحله از آزمایش‌ها، بر میزان حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین، با غلظت‌های ۲/۳، ۵، ۱۰، ۱۱/۵، ۱۲ لیتر مورد مطالعه قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار جاذب از ۱ به ۲ گرم در لیتر، بازدهی حذف سیپروفلوکساسین از ۴۲/۶۰ درصد به ۹۲ درصد در فرایند فنتون هتروژن افزایش یافته است. در واقع افزایش کارایی همراه با افزایش مقدار نانوکامپوزیت مگنتیت تا مقدار ۲ گرم در لیتر با یک شیب تند همراه بود و بعد از این نقطه، افزایش کارایی با سرعت کمتری اتفاق افتاد به طوری که با افزایش مقدار جاذب، افزایش قابل توجهی در راندمان حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین صورت نگرفت.



شکل ۱۰- تأثیر دز جاذب بر کارایی فرایند (غلظت آنتی‌بیوتیک ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، pH برابر ۴)

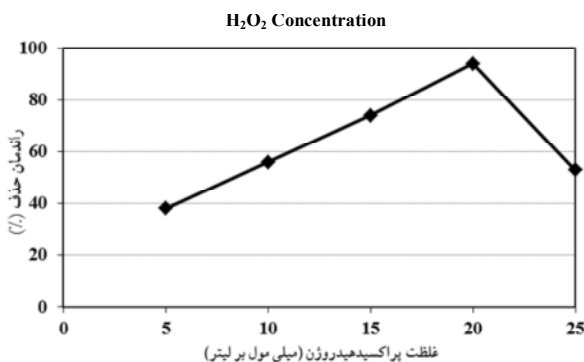
افزایش کارایی فرایند همزمان با افزایش دز کاتالیزور را می‌توان به تولید سریع رادیکال‌های هیدروکسیل نسبت داد که به سرعت با آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین وارد واکنش شده و باعث حذف آنتی‌بیوتیک می‌شوند. بنابراین مقدار ۲ گرم در لیتر نانوکامپوزیت مگنتیت به عنوان دز بهینه انتخاب شد. در حالت کلی فرایند حذف در فرایند فنتون هتروژن در دو مرحله انجام می‌شود. مرحله اول فرایند حذف، بسیار سریع بوده و مرحله دوم فرایند کند است. حضور نانوکامپوزیت مگنتیت در کنار پراکسید هیدروژن باعث کاهش سریع و ناگهانی سیپروفلوکساسین می‌شود (مرحله اول). این پدیده سبب می‌شود تا مقدار زیادی رادیکال هیدروکسیل تولید شود (رابطه ۱)، اما با افزایش غلظت نانوکامپوزیت از مقدار بهینه، کارایی به دلیل ایجاد واکنش‌های رقابتی و نامطلوب نانوکامپوزیت با رادیکال‌های هیدروکسیل در محیط کاهش می‌یابد (مرحله دوم). به نظر می‌رسد حضور بیش از حد نانوکامپوزیت در

از طرفی در مقدار pH کمتر از ۵، شکل غالب سیپروفلوکساسین کاتیونی است. بنابراین نیروی دافعه الکترواستاتیک مثبت-مثبت باعث کاهش میزان جذب آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین خواهد شد [۲۴]. در محدوده pH برابر ۵ تا ۶ جذب الکترواستاتیک القایی ناشی از بارهای مخالف مولکول‌های سیپروفلوکساسین و سطح نانولوله‌ها، میزان جذب را افزایش می‌دهد. در محدوده pH برابر ۶/۱ تا ۸/۷ واکنش الکترواستاتیک بین بار مثبت گروه آمین در سیپروفلوکساسین و زوئتریونی و بار منفی گروه  $C=O$  در سطح نانولوله و همچنین واکنش آبگریزی به دلیل آبگریزی  $CIP^0$  ایجاد می‌شود. اگرچه احتمالاً درجه‌ای از دفع بین بار منفی کربوکسیلات در سیپروفلوکساسین و زوئتریونی و بار منفی سطح منجر به کاهش کمی در میزان جذب می‌شود. در pH بیش از ۸/۷ سطح نانولوله و مولکول سیپروفلوکساسین بار منفی دارند و این باعث کاهش بیشتر میزان جذب خواهد شد. پیوند هیدروژنی و واکنش‌های الکترواستاتیک بین مولکول‌های سیپروفلوکساسین و گروه‌های عاملی کربن-اکسیژن موجود در سطح نانولوله‌های کربنه باعث جذب سیپروفلوکساسین بر روی جاذب می‌شود [۲۵]. pH برابر ۴ به این دلیل انتخاب می‌شود که پایین بودن pH در فرایند فنتون و در تمامی واکنش‌های اکسیداسیون پیشرفته یک امر ضروری است. رادیکال‌های هیدروکسیل که عامل اصلی در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته هستند، در محیط اسیدی بیشتر تولید می‌شوند. با قلیایی شدن محیط  $Fe^{2+}$  آزاد شده به  $Fe^{3+}$  تبدیل و  $Fe(OH)_3$  رسوب خواهد کرد و در واکنش فنتون با پراکسید هیدروژن شرکت نخواهد کرد [۱۱]. زهنگ و همکاران دریافتند کارایی حذف تتراسایکلین توسط نانولوله‌های کربنه چند دیواره در محدوده pH برابر ۴ تا ۶ کارایی بالا و تقریباً ثابتی دارد و در مقادیر کوچک‌تر از ۴ و بزرگ‌تر از ۶ کاهش می‌یابد [۲۶].



شکل ۹- گونه‌های یونی سیپروفلوکساسین در pHهای مختلف [۲۷]

به دست نیامد. بر اساس پژوهش‌های متعددی، مقدار نسبت مولی مناسب به غلظت اولیه و غلظت آهن بستگی دارد. یوهانگ و همکاران گزارش کردند که مقادیر بهینه  $H_2O_2/Fe$  به pH اولیه بستگی دارد [۲۹]. در این پژوهش مشاهده شد که با افزایش نسبت مولی  $H_2O_2/Fe$  از ۲:۱ به ۵:۱ راندمان حذف آنتی‌بیوتیک کاهش می‌یابد. این بدان معنی است که پراکسید هیدروژن در نسبت‌های بالاتر از حد بهینه  $1ml H_2O_2/2gFe$  به عنوان رایانده رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی عمل کرده و موجب کاهش بازدهی فرایند می‌شود. نسبت مولی بهینه نه تنها به لحاظ دستیابی به تجزیه موثر آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین بلکه به منظور به حداقل رساندن مقدار مصرف پراکسید هیدروژن و نانوکامپوزیت مگنتیت و به حداقل رساندن باقیمانده‌های ناشی از تکمیل واکنش اهمیت دارد؛ از این رو، با توجه به نتایج به دست آمده و به منظور دستیابی به راندمان حذف بالاتر آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین در تمام غلظت‌های مورد بررسی، نسبت مولی  $1ml H_2O_2/2gFe$  انتخاب شد. در پژوهش انجام شده توسط هیو ایکس و همکاران در زمینه حذف متیل تستسترون- $17\alpha$  در محیط‌های آبی به کمک واکنش فنتون با استفاده از نانوکامپوزیت مگنتیت نیز نسبت مشابهی گزارش شد. در فرایند اکسیداسیون فنتون توجه به مقدار آهن و پراکسید هیدروژن افزوده شده به محیط واکنش دارای اهمیت است [۲۳].

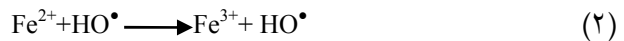
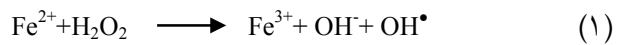


شکل ۱۱- تأثیر غلظت  $H_2O_2$  بر کارایی فرایند (غلظت آنتی‌بیوتیک ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان ماند ۱۸۰ دقیقه، مقدار جاذب ۲ گرم در لیتر، pH برابر ۴)

#### ۴- نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از پژوهش نشان داد فرایند فنتون هتروژن قادر به حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین است به طوری که در مدت ۱۸۰ دقیقه، در شرایط بهینه شامل pH برابر ۴، جاذب بهینه ۲ گرم در لیتر و غلظت ۲۰ میلی‌مول در لیتر از پراکسید هیدروژن، ۹۵ درصد آنتی‌بیوتیک حذف شد که این عمل در اثر تولید عامل

محیط با رادیکال‌های هیدروکسیل ترکیب شده و آن‌ها را مطابق رابطه ۲ از محیط خارج می‌کند [۲۳].



همچنین افزایش بیش از حد نانوکامپوزیت مگنتیت به دلیل تشکیل هیدروکسید آهن  $Fe(OH)_3$ ، میزان کدورت را افزایش می‌دهد [۲۳]. هیو ایکس و همکاران اثرات pH و مقدار جاذب سنتز شده را بر روی میزان حذف متیل تستسترون- $17\alpha$  در محیط‌های آبی با استفاده از نانوکامپوزیت مگنتیت  $Fe_3O_4/MWCNT$  در فرایند فنتون هتروژن بررسی کردند و نشان دادند مقدار جاذب بهینه ۲ گرم در لیتر است و کاهش مقدار pH از ۸ به ۳، کارایی حذف متیل تستسترون- $17\alpha$  را افزایش می‌دهد [۲۳]. در پژوهش ژا و همکاران دز بهینه بنتونیت اصلاح شده برابر ۴ گرم در لیتر با بیش از ۹۹ درصد حذف آموکسی‌سیلین در نظر گرفته شد [۲۸]. همچنین در پژوهش ژانگ و همکاران در حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین توسط نانولوله‌های کربنه چند دیواره، مقدار دز بهینه نانولوله‌های کربنه چند دیواره ۲ گرم در لیتر با کارایی حذف بیش از ۹۹ درصد انتخاب شد [۲۶].

#### ۳-۵- تأثیر غلظت $H_2O_2$ و نسبت مولی $[H_2O_2]/[Fe]$ برای حذف آنتی‌بیوتیک

پراکسید هیدروژن در پنج غلظت ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ میلی‌مول در لیتر مورد آزمایش قرار گرفت. بر این اساس، همانطور که در شکل ۱۱ نیز مشخص شده است، با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن، راندمان حذف افزایش یافت. اما افزایش غلظت بیش از ۲۰ میلی‌مول در لیتر، میزان کارایی فرایند را کاهش داد و در غلظت ۲۵ میلی‌مول در لیتر در کارایی حذف سیپروفلوکساسین تفاوت چشمگیری مشاهده نشد. در این مرحله بیشترین بازدهی مربوط به غلظت ۲۰ میلی‌مول در لیتر پراکسید هیدروژن با بازدهی حذف ۹۲ درصد بود. با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن، این ماده به اکسیژن و آب تجزیه شده و رادیکال‌های هیدروکسیل نیز با یکدیگر ترکیب می‌شوند. بنابراین حضور بیش از حد پراکسید هیدروژن نقش بازدارندگی از تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل را در پی دارد و موجب کاهش بازدهی فرایند می‌شود [۲۳]. به منظور بررسی مقدار بهینه  $H_2O_2/Fe$ ، شش نسبت مولی ۰/۵، ۱/۵، ۲/۵، ۳/۵، ۴/۵، ۵/۵ تا ۳۰۰ دقیقه و در pH برابر ۴ بررسی شد. لازم به ذکر است که در نسبت‌های مولی کمتر از ۰/۵، نتایج مشخصی



به‌عنوان کاتالیزوری مناسب با کارایی بالا برای حذف یا کاهش ترکیبات آلی مقاوم در نظر گرفت. در پایان می‌توان نتیجه‌گیری کرد که نانوکامپوزیت مگنتیت قادر به حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین است.

#### ۵- قدردانی

این مقاله برگرفته از پایان‌نامه دوره کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط مصوب دانشگاه علوم پزشکی همدان است. نویسندگان از حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه که این طرح را از لحاظ مالی حمایت نموده‌اند، تشکر و قدردانی می‌نمایند.

اکسیدکننده نظیر رادیکال‌های هیدروکسیل اتفاق می‌افتد. همچنین نتایج نشان داد غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک تأثیر مستقیم در انتخاب غلظت پراکسید هیدروژن و نانوکامپوزیت مگنتیت دارد. نانوکامپوزیت مگنتیت بعد از تعیین مشخصات به‌عنوان کاتالیزور مناسب برای حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین به کار گرفته شد. کارایی حذف آنتی‌بیوتیک با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن تا مقدار ۲۰ میلی‌مول در لیتر افزایش و پس از آن به دلیل خاصیت جمع‌کنندگی رادیکال‌های هیدروکسیل توسط پراکسید هیدروژن، کارایی حذف آنتی‌بیوتیک کاهش یافت. نکته قابل توجه در این پژوهش، مواد اولیه ارزان و در دسترس و همچنین سنتز نسبتاً ساده نانوکامپوزیت مگنتیت  $Fe_3O_4/MWCNTs$  است که می‌توان آن را

#### ۶- مراجع

1. Dirany, A., Sirés, I., Oturan, N., and Oturan, M.A. (2010). "Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water." *Chemosphere*, 81(5), 594-602.
2. Gulkowska, A., Leung, H.W., So, M.K., Taniyasu, S., Yamashita, N., and Yeung, L.W.Y. (2008). "Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China." *Water Research*, 42(1), 395-403.
3. Xian, Q., HuL., Chen, H., Chang, Z., and Zou, H. (2010). "Removal of nutrients and veterinary antibiotics from swine wastewater by a constructed macrophyte floating bed system." *Journal of Environmental Management*, 91(12), 2657-2661.
4. Andreozzi, R., Canterino, M., Marotta, R., and Paxeus, N. (2005). Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin." *Journal of Hazardous Materials*, 122(3), 243-250.
5. Boyd, G.R., Reemtsma, H., Grimm, D.A., and Mitra, S. (2003). "Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada." *Science of the Total Environment*, 311(1), 135-149.
6. Heberer, T. (2002). "Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water." *Journal of Hydrology*, 266(3), 175-189.
7. Wei, R. (2011). "Occurrence of veterinary antibiotics in animal wastewater and surface water around farms in Jiangsu Province." *Chemosphere*, 82(10), 1408-14147.
8. El-Shafey, E-SI., Al-Lawati, H., and Al-Sumri, AS. (2012). "Ciprofloxacin adsorption from aqueous solution onto chemically prepared carbon from date palm leaflets." *Journal of Environmental Sciences*, 24(9), 1579-1586.
9. Zha, S.X., Zhou, Y., Jin, X., and Chen, Z. (2013). "The removal of amoxicillin from wastewater using organobentonite." *J. Environ. Manag.*, 129, 569-576.
10. Moussavi, Gh., Alahabadi, A., Yaghmaeian, K., and Eskandari, M. (2013). "Preparati on, characterization and adsorption potential of the NHCl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water." *Chem. Eng. J.*, 217, 119-128
11. Yu-Chen, A.L., Lin, C.F. L., Line, J.M., and Andy Hong, P.K. (2009). "O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of sulfonamide and macrolide antibiotics in wastewater." *J. of Hazardous Materials*, 171, 452-458.
12. Koyuncu, I., Arıkan, O.A., Wiesner, M.R., and Rice, C. (2008). "Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes." *Journal of Membrane Science*, 309(1), 94-101.

13. Kim, T-H., Kim, S.D., Kim, H.Y., Lim, S.J, Lee, M., and Yu, S. (2012). "Degradation and toxicity assessment of sulfamethoxazole and chlortetracycline using electron beam, ozone and UV." *J. of Hazardous Materials*, 227, 237-242.
14. Choi, K-J., Son H-J., and Kim S-H. (2007). "Ionic treatment for removal of sulfonamide and tetracycline classes of antibiotic." *Science of the Total Environment*, 387(1), 247-256.
15. Choi, K-J., Kim, S-G., and Kim, S-H. (2008). "Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration." *J. of Hazardous Materials*, 151(1), 38-43.
16. Elmolla, E.S., and Chaudhuri, M. (2010). "Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process." *J. of Hazardous Materials*, 173(1), 445-449.
17. Deng, Y., and Englehardt, J.D. (2006). "Treatment of landfill leachate by the Fenton process." *Water Research*, 40(20), 3683-3694.
18. Carabineiro, S., Thavorn-Amornsri, T., Pereira, M., and Figueiredo, J. (2011). Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials." *Water Research*, 45(15), 4583-4591.
19. Jafari, M., Aghamiri, S.F., and Khaghanic, G. (2011). "Batch adsorption of cephalosporins antibiotics from aqueous solution by means of multi-walled carbon nanotubes." *World Applied Sciences Journal*, 14(11), 1642-1650.
20. Kakavandi, B., Jonidi, A.J., Rezaei, R.K., Nasserli, S. Ameri, A., and Esrafiy, A. (2013). "Synthesis and properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies." *Iranian J. Environ. Health. Sci. Eng.*, 10(1), 19.
21. Zhao, X., Wang, J., Wu, F., Wang, T., Cai, Y., Shi, Y., Jiang, J. (2010). "Removal of fluoride from aqueous media by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Al(OH)<sub>3</sub> magnetic nanoparticles." *J. Hazard. Mater.*, 173(1-3), 102-109.
22. Morales-Cid, G., Fekete, A., Simonet, B.M., Lehmann, R., Cardenas, S., and Zhang, X., Valcarcel, M., and Schmitkopplin, (2010). "In situ synthesis of magnetic multiwall carbon nanotube composites for the clean-up of (fluoro) quinolones from human plasma prior to ultrahigh pressure liquid chromatography analysis." *Anal. Chem.*, 82(7), 2743-2752.
23. Hu, X., Liu, B., Deng, Y., Chen, H., Luo, S., Sun, C, Yang, P., and Yang, Sh. (2011). "Adsorption and heterogeneous fenton degradation of 17 $\alpha$ -methyltestosterone on nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs in aqueous solution." *Applied Catalysis B: Environmental*, 107(3), 274-283.
24. Chen, W-R., and Huang, C-H. (2014). "Adsorption and transformation of tetracycline antibiotics with aluminum oxide." *Chemosphere*, 79(8), 779-785.
25. Li, H., Zhang, D., Han, X., and Xing, B. (2014). "Adsorption of antibiotic ciprofloxacin on carbon nanotubes: pH dependence and thermodynamics." *Chemosphere*, 95, 150-155.
26. Zhang, L., Song, X., Liu, X., Yang, L., Pan, F., Lv, J. (2011). "Studies on the removal of tetracycline by multi-walled carbon nanotubes." *Chem. Engin. J.*, 178, 26-33.
27. Wang, C-J., Li, Z., Jiang, W-T., Jean, J-S., Liu, C-C. (2010). "Cation exchange interaction between antibiotic ciprofloxacin and montmorillonite." *J. of Hazardous Materials*, 183(1), 309-314.
28. Zhou, Y., Jin, X., and Chen, Z. (2013). "The removal of amoxicillin from wastewater using organobentonite." *J. of Environmental Management*, 129, 569-576.
29. Huang, Y.H., and Zhang, T.C. (2004). "Effects of low pH on nitrate reduction by iron powder." *Water Research*, 38(11), 2631-2642.