

## *Efficiency of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Bimetallic in Removing Amoxicillin from Aqueous Solutions*

Bahador Amraei<sup>1</sup>,  
Roshanak Rezaei Kalantary<sup>2</sup>,  
Ahmad Jonidi Jafari<sup>3</sup>,  
Mitra Gholami<sup>2</sup>

<sup>1</sup> MSc Student in Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>3</sup> Professor, Research center for Environmental Health Technology, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

(Received September 24, 2016; Accepted December 4, 2016)

### **Abstract**

**Background and purpose:** Amoxicillin is one of the antibiotics that has received especial attention as it causes resistance in bacteria. This compound enters the aquatic environment through different routes including human and animal waste, sewage, and waste disposal of medical health centers, veterinary and pharmaceutical industries. The aim of this study was to remove amoxicillin from aqueous environments by advanced oxidation method using synthesized bimetallic CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles.

**Materials and methods:** For the purpose of this study, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was synthesized through the sol-gel method. The physical and structural characteristics of this catalyst were analyzed using SEM, TEM, XRD, EDX, and VSM techniques. Additionally, this study investigated the effects of pH, initial concentrations of amoxicillin and hydrogen peroxide, and catalyst dosage on the reduction of amoxicillin and Total Organic Carbon (TOC). The concentrations of amoxicillin and TOC were determined by HPLC and TOC analyzers, respectively.

**Results:** The highest efficiency in removal of amoxicillin was 99.27% obtained in optimum conditions with CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at 50 ppm, pH= 4, amoxicillin concentration of 90 ppm, hydrogen peroxide concentration of 30 mmol, 30 min contact time, and 20°C temperature. In this condition the removal of TOC was found to be 36.42%.

**Conclusion:** The process studied here has a proper efficiency in removal of amoxicillin; but higher contact time is needed for adequate removal of TOC.

**Keywords:** amoxicillin, aqueous solution, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, fenton

J Mazandaran Univ Med Sci 2017; 27(147): 259-275 (Persian).

## بررسی کارایی کاتالیست $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ جهت حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین از محیط‌های آبی

بهدار امرایی<sup>۱</sup>  
روشنک رضایی کلانتری<sup>۲</sup>  
احمد جنیدی جعفری<sup>۳</sup>  
میترا غلامی<sup>۲</sup>

### چکیده

**سابقه و هدف:** آموکسی‌سیلین از آنتی‌بیوتیک‌هایی است که به دلیل ایجاد مقاومت در باکتری‌ها، توجه خاصی به آن شده است. این ترکیب از مسیرهای گوناگونی مانند مواد دفعی انسانی و حیوانی، دفع مستقیم فاضلاب و زائدات پزشکی، دام‌پزشکی، صنعت داروسازی و ... وارد محیط‌های آبی می‌شود. هدف از این تحقیق، حذف آموکسی‌سیلین از محیط‌های آبی با استفاده از نانوذرات سنتز شده دوفلزی  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  به روش اکسیداسیون پیشرفته بوده است.

**مواد و روش‌ها:** در این مطالعه، از روش سل-ژل برای تهیه کاتالیزور  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  استفاده شد. مشخصات فیزیکی و ساختاری کاتالیست سنتز شده با تکنیک‌های SEM، TEM، XRD، EDX و VSM مورد آنالیز قرار گرفت. همچنین، تأثیر پارامترهای pH، غلظت اولیه آموکسی‌سیلین، غلظت پراکسید هیدروژن و دوز کاتالیست بر روی کاهش آموکسی‌سیلین و TOC (Total Organic Carbon) بررسی گردید. غلظت آموکسی‌سیلین نیز با دستگاه HPLC تعیین شد.

**یافته‌ها:** نتایج نشان دادند که بالاترین درصد حذف آموکسی‌سیلین در شرایط بهینه غلظت کاتالیزور  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  برابر  $50 \text{ mg/L}$  ( $\text{pH} = 4$ )، غلظت اولیه آموکسی‌سیلین برابر  $90 \text{ mg/L}$ ، غلظت پراکسید هیدروژن برابر  $30 \text{ mmol}$ ، زمان برابر  $20$  دقیقه و تحت دمای  $20$  درجه سانتی‌گراد به میزان  $99/27$  درصد بوده است. میزان حذف TOC در این شرایط برابر با  $36/42$  درصد بود.

**استنتاج:** با توجه به نتایج حاصل از پژوهش حاضر، این فرآیند، دارای کارایی مناسبی در حذف آموکسی‌سیلین است؛ اما برای حذف مناسب TOC به زمان بیشتری نیاز دارد.

**واژه‌های کلیدی:** آموکسی‌سیلین، فنتون، محیط‌های آبی،  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

### مقدمه

درصد آنتی‌بیوتیک‌ها در بدن انسان متابولیز نمی‌شوند و باقی‌مانده آن‌ها به همراه ادرار و مدفوع انسان یا حیوان دفع و وارد محیط زیست و در نهایت، وارد منابع آب می‌شوند (۳). مطالعات متعددی نشان داده که غلظت

برای درمان بیماری‌ها در بین انسان‌ها و حیوانات از داروهای گوناگونی استفاده می‌شود (۱). در بین ترکیبات دارویی گوناگون، به آنتی‌بیوتیک‌ها به دلیل ایجاد مقاومت در باکتری‌ها بیشتر توجه شده است (۲). حدود  $30-90$

Email: rezaei.r@iums.ac.ir

**مؤلف مسئول:** روشنک رضایی کلانتری - تهران: بزرگراه همت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، دانشکده بهداشت

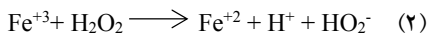
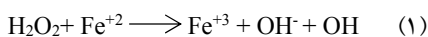
۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، دانشکده بهداشت، تهران، ایران

۲. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، دانشکده بهداشت، تهران، ایران

۳. استاد، مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، دانشکده بهداشت، تهران، ایران

© تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۷/۳ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۵/۷/۱۸ تاریخ تصویب: ۱۳۹۵/۹/۱۴

وجود دارد (۲۰). تصفیه زیستی آنتی‌بیوتیک‌ها به دلیل وجود حلقه پایدار نفتول در ساختار آن‌ها و همچنین تجزیه پذیری کم آنتی‌بیوتیک‌ها چندان مؤثر نیست (۲۱). فرآیندهای غشایی به دلیل هزینه سرمایه‌گذاری، راهبری و نگهداری بالا از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیستند (۲۲). به دلیل قدرت اکسیداسیون بالا در حذف آنتی‌بیوتیک‌ها، استفاده از فرآیند اکسیداسیون پیشرفته توجه خاصی را به خود معطوف داشته است. مکانیسم اصلی این فرآیند بر مبنای تولید رادیکال هیدروکسیل می‌باشد (۲۴،۲۳). در روش اکسیداسیون فنتون با حضور یک یون فلزی، انتقال الکترون صورت می‌گیرد. از مزایای این فرآیند می‌توان به کارایی بالا، فناوری ساده، هزینه پایین و سمیت کم واکنش‌گرها اشاره کرد. عملکرد اصلی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته با به کارگیری محلول فنتون به صورت زیر است (۲۶،۲۵):



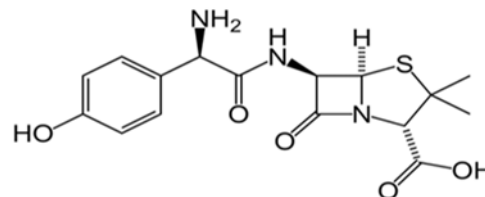
محصولات + OH  $\longrightarrow$  X + ترکیبات آلی

(۳) (e.g.; CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O) اکسیداسیون

با وجود این، نقص عمده فرآیندهای فنتون همگن، وجود مقدار زیادی املاح آهن در پساب و نیاز به یک مرحله جداگانه برای جدا کردن آهن از پساب و رنج محدود pH (۲-۳) می‌باشد. برای حل این مشکلات از کاتالیزورهای فنتون ناهمگن مانند آهن صفر ظرفیتی استفاده شده است (۲۸،۲۷). در فرآیند فنتون، حضور دیگر یون‌های فلزی مانند: مس، کبالت، روی، نیکل و ... سرعت تجزیه مولکول‌های پراکسید هیدروژن را ارتقا می‌دهند و می‌توانند نرخ واکنش فنتون را سرعت بخشند (۲۹-۳۱). استفاده از نانوذرات Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> سبب القای خاصیت مغناطیسی و جداسازی ساده، آسان و کم هزینه کاتالیست و رفع محدودیت‌های فرآیند فنتون هموژنیک،

آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط‌های آبی (آب‌های سطحی و زیرزمینی) ۱۰۰ µg/L است. از طرف دیگر، صنایع دارویی به ویژه صنایع تولید آنتی‌بیوتیک‌ها، پسابی با غلظت ۱-۱۰۰ mg/L آنتی‌بیوتیک دارند (۴). یکی از طبقه بندی‌های مهم آنتی‌بیوتیک‌ها که برحسب وجود حلقه بتالاکتام در ساختمان آنتی‌بیوتیک‌ها است، آن‌ها را به دو دسته بتالاکتام و غیربتالاکتام تقسیم می‌کند (۵). بیش از ۶۵ درصد مصرف آنتی‌بیوتیک‌ها در جهان و ۳۲/۶ درصد مصرف آن‌ها در ایران، به گروه بتالاکتام مربوط است که آموکسی‌سیلین پرمصرف‌ترین آن‌ها می‌باشد (۷،۶). وزن مولکولی آموکسی‌سیلین ۳۶۵/۴۱ g/mol و فرمول شیمیایی آن C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S می‌باشد و ساختار شیمیایی آن در تصویر شماره ۱ نشان داده شده است (۹۸).

استاندارد قابل قبول سازمان حفاظت محیط زیست برای آنتی‌بیوتیک‌ها در پساب حدود ۱ mg/L است (۱۰)؛ بنابراین، حذف این آلاینده‌ها از آب و پساب ضروری به نظر می‌رسد. روش‌های متداول حذف آنتی‌بیوتیک‌ها و باقی‌مانده‌های دارویی از آب و فاضلاب، شامل: ازن زنی (۱۱)، فنتون و فوتوفنتون (۱۲)، الکتروشیمیایی (۱۳)، تابش الکترونی (۱۴)، نانوفیلتراسیون (۱۵،۱۶)، انعقاد شیمیایی (۱۷) و فرآیندهای جذب سطحی (۱۸) می‌باشند. نگرانی اصلی در ارتباط با کاربرد فرآیند ازناسیون به منظور اکسیداسیون آنتی‌بیوتیک‌ها، امکان تبدیل آن‌ها به ترکیبات واسطه و ترکیبات مقاوم به تجزیه است (۱۹). با وجود استفاده از کربن فعال در جذب سطحی، مشکلاتی مانند جداسازی و احیای مجدد در این سیستم‌ها



تصویر شماره ۱: ساختار شیمیایی آموکسی‌سیلین (۹۸)

از جمله تولید لجن فلزی می‌شود (۳، ۳۰، ۳۲). تاکنون مطالعات گوناگونی در ارتباط با کاربرد فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته در حذف آنتی‌بیوتیک‌های مختلف صورت گرفته است. سمرقندی و همکاران از فرآیند ازن‌زنی کاتالیزوری با نانوذرات Fe/MgO در تخریب آنتی‌بیوتیک سفازولین از محیط‌های آبی استفاده کردند که به بازده ۹۲/۰۱ درصد برای حذف سفازولین و ۴۲ درصد برای کل کربن آلی دست یافتند (۲۹). دهقانی و همکاران با استفاده از فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون در شرایط  $\text{pH}=3/5$  نسبت مولی  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$  برابر با ۱/۵، زمان تماس ۱۵ دقیقه و غلظت سولفادیازین برابر ۰/۱۹ mmol، ۹۷/۹۷ درصد حذف سولفادیازین به دست آوردند (۳۰). Homem و همکاران حذف آموکسی‌سیلین را با استفاده از اکسیداسیون فنتون بررسی کردند که در شرایط بهینه (غلظت پراکسید هیدروژن ۴/۲۸-۳/۵ mg/L، غلظت یون فرو ۲۵۴-۳۵۰  $\mu\text{g/L}$ ، زمان ۲۰ دقیقه و دمای ۲۰-۳۰ درجه سانتی‌گراد) به حذف کامل آموکسی‌سیلین دست یافتند (۲۵). با توجه به مطالعات انجام‌شده در ارتباط با تأثیرات مضر آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط زیست و مزایای روش فنتون ناهمگن و تجربه‌های موفق در زمینه استفاده از این روش در حذف آنتی‌بیوتیک‌ها، در مطالعه حاضر، کارایی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از نانوذرات  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  در حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین از محیط‌های آبی بررسی شد.

## مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی مورد نیاز برای سنتز کاتالیزور  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  شامل: نترات آهن ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )، نترات مس ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) و اسیدسیتریک است که از نمایندگی شرکت Merck (کشور آلمان) در شهر تهران تهیه شد. پودر آموکسی‌سیلین با درجه خلوص ۹۹/۵

درصد از شرکت Sigma-Aldrich (آمریکا) و متانول (HPLC grade) و دیگر مواد شیمیایی مصرفی با درجه خلوص آزمایشگاهی، از نمایندگی شرکت Merck (کشور آلمان) در شهر تهران خریداری گردید. به منظور تعیین غلظت‌های باقی‌مانده آموکسی‌سیلین، از دستگاه HPLC مدل Cecil CE49000 و برای تعیین pH محلول، از pH متر مدل HACH-HQ-USA استفاده شد. برای تعیین مقدار کل کربن آلی (Total organic carbon: TOC) از دستگاه مولتی آنالایزر AG Jena Analytik) 3100 TOC/TN Corporation) و برای جداسازی مغناطیسی جاذب از محلول نیز از یک آهنربا با شدت مغناطیسی ۱/۳ T استفاده شد. همچنین، ثبات دما با کمک شیکر انکوباتور مدل n-BioTEK NB-250 صورت گرفت.

کاتالیزور  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  با استفاده از روش سل-ژل، مطابق روش ارائه‌شده توسط Xiao و همکاران در سال ۲۰۱۴ سنتز گردید (۳۲).  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  با نرخ مولی ۲ به ۱ در ۱۰۰ mL آب مقطر حل و به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در شیکر هم زده شدند. در مرحله بعد، اسیدسیتریک به محلول اضافه گردید و دوباره به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در شیکر هم زده شد. سپس، آن را در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده و پس از بخارشدن آب و تشکیل فرم ژلی در فور، در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت (در طول شب) خشک شد. در مرحله بعد، نمونه تحت نیتروژن اتمسفر در کوره در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد (با نرخ افزایش دما  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ) به مدت ۲ ساعت حرارت داده شد. پس از خاموش شدن کوره به محلول اجازه داده شد تا تحت جریان مشابه، نیتروژن سرد شود. محلول پس از سرد شدن تا زمان استفاده در داخل دسیکاتور نگهداری گردید.

در این مطالعه، مشخصه‌های نانوذرات سنتز شده شامل: سطح کاتالیزور، شکل و اندازه آن‌ها با استفاده از

ابتدا بهینه‌سازی pH صورت گرفت. سپس، در شرایط pH بهینه، زمان تماس نیز بهینه گردید و در نهایت، تأثیر دیگر متغیرها در این شرایط بررسی شد. در این آزمایش‌ها برای متغیر غلظت  $H_2O_2$  چهار سطح (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ mM)، متغیر غلظت اولیه آلاینده پنج سطح (۲۵، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۱۰۰ mg/L)، متغیر غلظت کاتالیست چهار سطح (۲۵، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ mg/L) و دما نیز در این آزمایش‌ها ثابت و برابر دمای محیط (۲۰ درجه سانتی‌گراد) در نظر گرفته شد. pH محلول‌ها نیز با استفاده از اسید کلریدریک (HCl) و ۰/۱ M (NaOH) تنظیم گردید. هر مرحله از آزمایش‌ها سه‌بار تکرار شد و میانگین آن‌ها به‌عنوان نتیجه نهایی گزارش گردید. در نهایت، کارایی حذف آموکسی با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

در این رابطه، درصد R: بازده حذف آموکسی سیلین (درصد)  $C_0$ : غلظت اولیه آموکسی سیلین (میلی‌گرم بر لیتر) و  $C_e$ : غلظت باقی‌مانده آموکسی سیلین پس از انجام آزمایش (میلی‌گرم بر لیتر) است.

بررسی ظرفیت برگشت‌پذیری کاتالیزور با استفاده از جمع‌آوری کاتالیزور به‌وسیله آهن‌ربا، شستن آن با متانول، سپس خشک کردن کاتالیزور استفاده‌شده با هوای خشک و استفاده دوباره آن برای واکنش بعدی در شرایط آزمایش مشابه صورت گرفت (۳۳).

آنالیز کمی آموکسی سیلین در طول واکنش‌ها با استفاده از دستگاه HPLC انجام شد. میزان شسته‌شدن یا ازدست‌رفتن یون آهن براساس روش ۱۰-۱ فنانترولین اندازه‌گیری گردید (۳۴). مقدار کل کربن آلی (TOC) با مولتی آنالایزر 3100 TOC/TN (Corporation Analytik Jena AG) اندازه‌گیری شد. تمام نمونه‌ها با استفاده از معرف‌های تمیزکننده آزمایشگاهی (۰/۱ M  $Na_2SO_3$ ، ۰/۱ M  $KH_2PO_4$ ،

میکروسکوپ الکترونی رومی (SEM) مدل S360، Mv2300 و میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM) مدل فیلیپس EM 280 صورت گرفت. همچنین، برای آنالیز فاز کریستالی کاتالیزور تولیدی از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل (Quantachrome NOVA، 2000) و برای تعیین حضور عناصر مس و آهن در ساختار کاتالیزور سنتز شده، از دستگاه EDX مدل PHILIPS-30 XL استفاده گردید. ویژگی‌های مغناطیسی کاتالیزور نیز با استفاده از دستگاه مغناطیس‌سنج لرزشی (Sample Magnetometer Vibrating) مدل Lakeshare USA7400، Company، آنالیز شد.

مقدار ۱ g پودر آموکسی سیلین در ۱ L آب دیونیزه برای تهیه محلول ذخیره ۱۰۰۰ mg/L حل شد. سپس، برای رسم منحنی کالیبراسیون، محلول مذکور رقیق‌شده و محلول‌های استاندارد با غلظت‌های ۲۰۰-۵ mg/L تهیه گردید. همه آزمایش‌های اکسیداسیون در محیط بسته و در داخل ارلن‌های با حجم ۲۰۰ mL و حاوی ۱۰۰ mL از غلظت‌های مشخص آموکسی سیلین و نانوذرات  $CuFe_2O_4$  به‌عنوان کاتالیزور در pHها، غلظت‌های گوناگون پراکسید هیدروژن ( $H_2O_2$ ) و زمان‌های تماس گوناگون صورت گرفت. نمونه‌ها به‌منظور اختلاط مناسب کاتالیزور و ماده آلاینده در داخل شیکر با دور ۲۴۰ rpm قرار داده شدند و پس از زمان مشخص با استفاده از تماس آهنربای خارجی، کاتالیزور از محلول جدا گردید. غلظت باقی‌مانده آموکسی سیلین با کمک دستگاه HPLC (Cecil CE49000) (ستون C18  $4/6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$ )، حجم تزریق ۲۰  $\mu\text{l}$  و فازهای حامل متانول و آب دیونیزه با نرخ جریان (۳ ml/min) در سه مرحله الف) ۰ تا ۱ دقیقه: ۱۰ درصد متانول و ۹۰ درصد آب دیونیزه، ب) ۱ تا ۱۱ دقیقه: ۷۵ درصد متانول و ۲۵ درصد آب دیونیزه و ج) ۱۱ تا ۱۳ دقیقه: ۱۰ درصد متانول و ۹۰ درصد آب دیونیزه در طول موج ۲۳۵ nm سنجش شد. در این مطالعه،

آن، نانوذرات  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  ساختار مکعبی دارد. آنالیز XRD برای کاتالیست سنتز شده در محدوده زاویه  $2\theta = 10-80$  و با استفاده از پرتو  $\text{Cu } k\alpha$  در تصویر شماره ۳ (ج) نشان داده شده است که بزرگ‌ترین پیک مربوط به زاویه  $35/5$  درجه می‌باشد. متوسط اندازه نانوذرات با کمک معادله شرر  $80 \text{ nm}$  به دست آمد.

ترکیب نانوذرات  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  با استفاده از آنالیز EDX به دست آمده و در تصویر شماره ۳ (د) نشان داده شده است. آنالیز EDX حضور آهن، مس و اکسیژن را در ساختار نهایی  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  تأیید کرده که حداکثر شدت برای Fe و پس از آن به ترتیب برای O و Cu مشاهده می‌شود. جدول شماره ۱، درصد وزنی و اتمی متناظر با هر یک از عناصر Fe، O، Cu در ساختار  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  را نشان می‌دهد. منحنی مغناطیسی شدن کاتالیزور با استفاده از انجام آنالیز VSM بر روی نمونه در محدوده میدان مغناطیسی (کیلو اورستد)  $20 \text{ KOe} \pm$  دمای  $25$  درجه سانتی‌گراد و محدوده اشباع مغناطیسی (magnetization saturation)

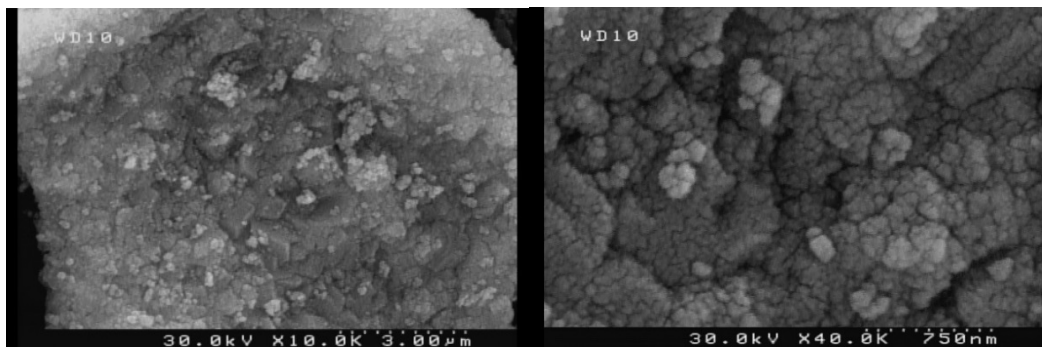
برای  $0/1 \text{ M KI}$  و  $0/5 \text{ M NaOH}$  به دست آوردن مقدار دقیق TOC قبل از آنالیز TOC تصفیه شدند.

## یافته‌ها

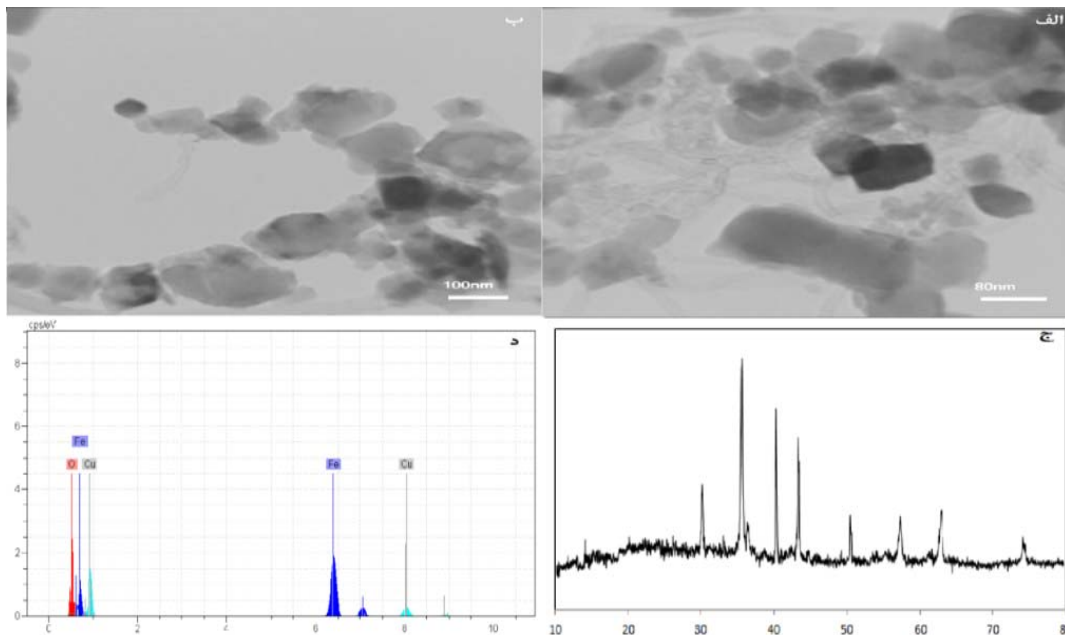
الف: تعیین ساختار و خواص فیزیکوشیمیایی

کاتالیست سنتز شده

تعیین ساختار و خواص فیزیکوشیمیایی کاتالیست سنتز شده، ویژگی‌های سطحی نانوذرات کاتالیزور سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در ولتاژ  $30 \text{ KeV}$ ، در فاصله کاری  $10 \text{ mm}$  و در مقیاس‌های  $750 \text{ nm}$  و  $3 \mu\text{m}$  در تصویر شماره ۲ نشان داده شده است. تصویر مذکور، قرار گرفتن عناصر گوناگون در ساختار کاتالیست و تخلخل و فرج سطح کاتالیست را با اندازه‌های مختلف نشان می‌دهد. در این تصویر، نانوذرات  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  به صورت کریستال‌های کروی متحدالشکل و با پراکندگی اندازه محدود مشاهده می‌شوند. برای بررسی بیشتر مشخصات نانوذرات سنتز شده از تصویرهای TEM استفاده گردید. تصویر میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM) در تصویر شماره ۳ (الف و ب) نشان داده شده است که مطابق



تصویر شماره ۲: تصویرهای SEM کاتالیست  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$



تصویر شماره ۳: تصویر TEM کاتالیست  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (الف و ب)، تصویر XRD کاتالیست  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (ج) و تصویر EDX کاتالیست  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (د)

برابر با  $1 \text{ emug} - 0.29$ ،  $1 \text{ emug} - 0.94$  و  $37/73 \text{ Oe}$  به دست آمد.

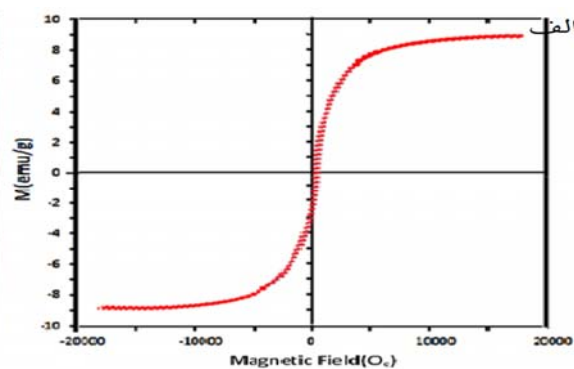
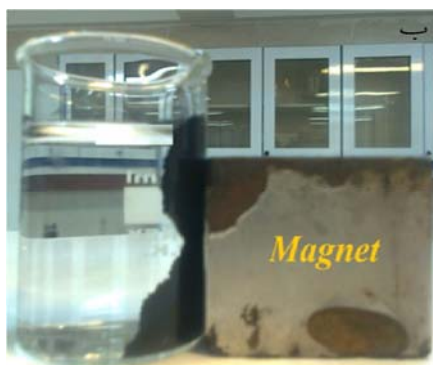
نتایج آنالیز VSM نشان داد حداکثر مقدار اشباع مغناطیسی که برای کاتالیزور به دست آمده، برابر با  $1 \text{ emug} - 0.94$  است که نشان دهنده‌ی خاصیت مغناطیسی بسیار خوب کاتالیزور به منظور جداسازی مغناطیسی می‌باشد. روش جداسازی مغناطیسی کاتالیزور از محلول با استفاده از آهنربای خارجی در تصویر شماره ۴ (ب) نشان داده شده است.

جدول شماره ۱: درصد وزنی و اتمی متناظر با هریک از عناصر

$\text{CuFe}_2\text{O}_4$  در Cu و O, Fe

[at.-%]	[wt.-%]	Series	Element
۴۸/۹۱	۱۹/۶۹	K series	Oxygen
۳۲/۲۶	۵۰/۳۳	K series	Iron
۱۸/۸۳	۲۹/۹۸	K series	Copper

$10 \text{ emu/g} \pm$  به دست آمده که در تصویر شماره ۴ (الف) نشان داده شده است. پارامترهای مغناطیسی برای کاتالیزور شامل: اثر مغناطیسی (Mr)، اشباع مغناطیسی (MS) و مغناطیسی‌زدایی (HC) به ترتیب



تصویر شماره ۴: تصویر VSM کاتالیست  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (الف)، روش جداسازی مغناطیسی کاتالیست  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  از محلول (ب)

ثابت شدن کارایی فرآیند، در بازه‌های زمانی مشخص نمونه‌برداری صورت گرفت و غلظت باقی‌مانده آموکسی‌سیلین سنجش شد و با ثابت شدن کارایی فرآیند، نمونه‌برداری متوقف گردید. نتایج نشان دادند که pH بر کارایی فرآیند بسیار مؤثر است و حداکثر حذف آموکسی‌سیلین در  $\text{pH}=4$  و در زمان ۲۰ دقیقه به دست آمده و برابر  $94/74$  درصد بوده است. پس از گذشت ۲۰ دقیقه، بازده حذف آموکسی تقریباً ثابت شده و این زمان به‌عنوان زمان بهینه در نظر گرفته شد. در نمودار شماره ۱، نتایج آزمایش‌ها و تأثیر pH اولیه بر بازده حذف آموکسی‌سیلین نشان داده شده است. با تغییر pH اولیه از ۴ به pHهای بالاتر و پایین‌تر، کارایی فرآیند به‌طور چشمگیری تغییر می‌کند؛ به‌طوری‌که، کارایی فرآیند برای  $\text{pH}=2$  و  $\text{pH}=10$  به‌ترتیب برابر  $62/28$  و  $43/72$  درصد به دست آمده است؛ بنابراین،  $\text{pH}=4$  و زمان واکنش ۲۰ دقیقه به‌عنوان pH و زمان بهینه انتخاب و برای ادامه آزمایش‌ها استفاده شد.

## ۲. بررسی تأثیر غلظت اولیه کاتالیزور $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ بر کارایی فرآیند

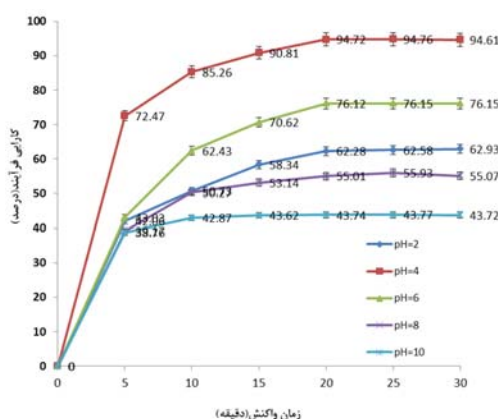
پس از تعیین pH و زمان بهینه در مرحله قبل، تأثیر غلظت‌های گوناگون  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و  $150 \text{ mg/L}$ ) بر کارایی حذف آموکسی‌سیلین در  $\text{pH}=4$ ، غلظت پراکسید هیدروژن  $20 \text{ mmol}$  و زمان واکنش ۲۰ دقیقه سنجش شدند (نمودار شماره ۲). همان‌طور که، در نمودار شماره ۲ مشخص است، در همه غلظت‌های اولیه آموکسی‌سیلین، با افزایش دوز کاتالیست تا  $50 \text{ mg/L}$ ، حذف آموکسی‌سیلین افزایش و پس از آن، با افزایش بیشتر دوز کاتالیست، بازده حذف آموکسی‌سیلین کاهش می‌یابد؛ بنابراین، دوز بهینه کاتالیست برابر  $50 \text{ mg/L}$  در نظر گرفته شد.

## ب. بررسی تأثیر متغیرهای گوناگون بر فرآیند حذف آموکسی‌سیلین

در واکنش‌های فتون تولید رادیکال‌های هیدروکسیل به چندین برگ خرید مانند: pH، غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$ ، غلظت یون  $\text{Fe}^{2+}$ ، دما و زمان واکنش بستگی دارد. اجرای آزمایش‌های طراحی شده در بیش از چهار پارامتر سبب زیاد شدن تعداد آزمایش‌ها می‌شود؛ بنابراین، در مرحله اول به بهینه‌سازی پارامترهای pH و زمان اقدام شد. در ادامه‌ی آزمایش‌ها، این دو پارامتر ثابت در نظر گرفته شدند.

## ۱. بررسی تأثیر pH محیط و زمان واکنش بر کارایی فرآیند

در نمودار شماره ۱ تأثیر متغیر pH در محدوده ۲-۱۰ (غلظت اولیه آموکسی‌سیلین  $90 \text{ mg/L}$ ، غلظت  $20 \text{ mmol}$  پراکسید هیدروژن، غلظت کاتالیست  $50 \text{ mg/L}$  و دما  $20$  درجه سانتی‌گراد) بر فرآیند حذف بررسی شد. در این مرحله از آزمایش‌ها، از زمان صفر تا



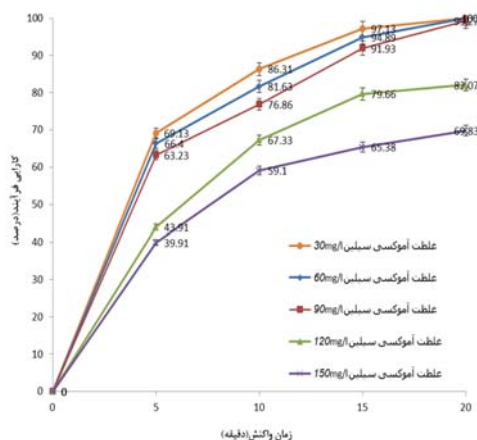
**نمودار شماره ۱:** تأثیر pH اولیه بر کارایی فرآیند (غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین  $90 \text{ mg/L}$ ، غلظت پراکسید هیدروژن  $20 \text{ mmol}$ ، غلظت کاتالیست  $50 \text{ mg/L}$  و دما برابر  $20$  درجه سانتی‌گراد)



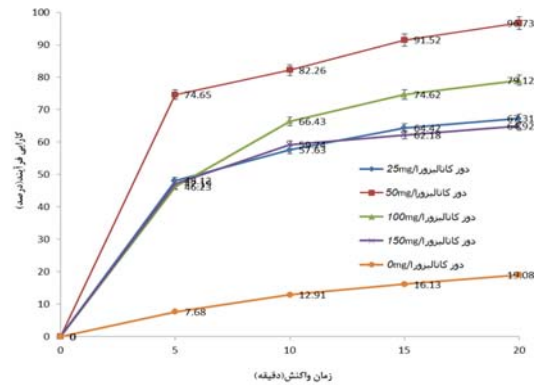
پراکسید هیدروژن را بر کارایی فرآیند حذف آموکسی سیلین نشان می‌دهد. بازده حذف آموکسی سیلین با افزایش غلظت هیدروژن پراکسید تا غلظت ۳۰ mmol بیشتر و در غلظت‌های بالاتر  $H_2O_2$  کاهش یافته است؛ بنابراین، غلظت ۳۰ mmol پراکسید هیدروژن به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

#### ۴. بررسی تأثیر غلظت اولیه آموکسی سیلین بر کارایی فرآیند

در این مرحله، تأثیر غلظت‌های گوناگون آموکسی سیلین (۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ mg/L) بر فرآیند حذف آموکسی سیلین در شرایط بهینه ( $pH=4$ )، غلظت ۵۰ mg/L کاتالیزور  $CuFe_2O_4$ ، غلظت ۳۰ mmol پراکسید هیدروژن و زمان ۲۰ دقیقه) سنجش و نتایج در نمودار شماره ۴ نشان داده شدند. بر اساس نمودار، بازده حذف آموکسی سیلین تا غلظت ۹۰ mg/L بیشتر شده و با افزایش بیشتر غلظت آموکسی سیلین، بازده حذف کاهش یافته است؛ بنابراین، در این مرحله غلظت ۹۰ mg/L آموکسی سیلین به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.



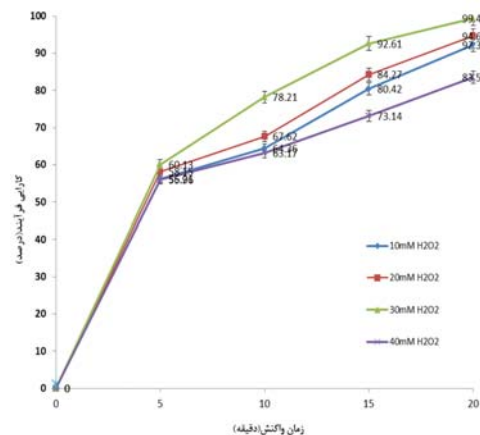
**نمودار شماره ۴:** تأثیر غلظت اولیه آموکسی سیلین بر کارایی فرآیند (غلظت کاتالیزور  $CuFe_2O_4$ : ۵۰ mg/L،  $pH=4$ ، غلظت ۲۰ mmol پراکسید هیدروژن، زمان ۲۰ دقیقه و دما ۲۰ درجه سانتی‌گراد)



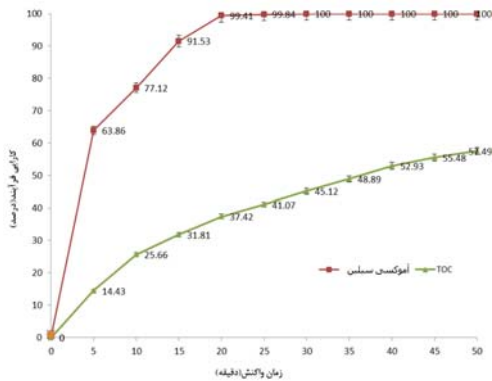
**نمودار شماره ۲:** تأثیر غلظت اولیه کاتالیزور  $CuFe_2O_4$  بر کارایی فرآیند (غلظت اولیه آموکسی سیلین ۹۰ mg/L،  $pH=4$ ، غلظت ۲۰ mmol پراکسید هیدروژن، زمان ۲۰ دقیقه و دما ۲۰ درجه سانتی‌گراد)

#### ۳. بررسی تأثیر غلظت اولیه هیدروژن پراکسید بر کارایی فرآیند

در این مرحله، تأثیر غلظت‌های گوناگون پراکسید هیدروژن (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ mg/L) بر کارایی حذف آموکسی سیلین ( $pH=4$ )، غلظت کاتالیزور  $CuFe_2O_4$  ۵۰ mg/L و زمان ۲۰ دقیقه) سنجش شد. نمودار شماره ۳ تأثیر غلظت اولیه



**نمودار شماره ۳:** تأثیر غلظت اولیه هیدروژن پراکسید بر کارایی فرآیند (غلظت اولیه آموکسی سیلین ۹۰ mg/L،  $pH=4$ ، غلظت کاتالیزور  $CuFe_2O_4$  ۵۰ mg/L، زمان ۲۰ دقیقه و دما ۲۰ درجه سانتی‌گراد)



**نمودار شماره ۶:** بازده حذف TOC و آموکسی‌سیلین در شرایط بهینه (غلظت کاتالیزور  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ : ۵۰ mg/L، pH= ۴، غلظت اولیه آموکسی‌سیلین: ۹۰ mg/L، غلظت پراکسید هیدروژن: ۲۰ mmol و دما ۲۰ درجه سانتی‌گراد)

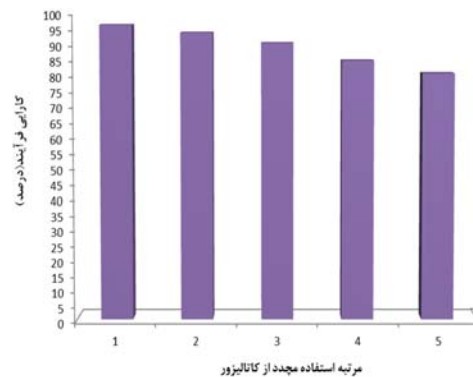
د: بررسی میزان حذف TOC در شرایط بهینه  
میزان حذف TOC در شرایط بهینه (غلظت کاتالیزور  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ : ۵۰ mg/L، pH= ۴، غلظت اولیه آموکسی‌سیلین: ۹۰ mg/L، غلظت پراکسید هیدروژن ۲۰ mmol، زمان ۲۰ دقیقه و دما ۲۰ درجه سانتی‌گراد) که آموکسی‌سیلین تقریباً به‌طور کامل حذف شده، ۳۶/۴۲ درصد به‌دست آمده و با افزایش زمان میزان حذف TOC افزایش یافته است. نمودار شماره ۶ بازده حذف TOC و آموکسی‌سیلین را در شرایط بهینه نشان می‌دهد.

## بحث

**تأثیر pH محیط بر فرآیند حذف آموکسی‌سیلین**  
همان‌طور که نتایج ارائه شده نشان می‌دهند، تأثیر pH بر عملکرد فرآیند در مدت‌زمان واکنش بهینه بسیار قابل توجه است و بیشترین میزان حذف آموکسی‌سیلین (۹۴/۷۴ درصد) توسط فرآیند در pH= ۴ است (نمودار شماره ۱). مولکول‌های آموکسی‌سیلین، سه ثابت تجزیه مربوط به گروه‌های عاملی کربوکسیل ( $\text{pKa} = ۴/۲$ )، آمین ( $\text{pKa} = ۷/۴$ ) و فنل ( $\text{pKa} = ۹/۶$ ) دارند؛ بنابراین، می‌توانند در pHهای گوناگون به شکل‌های کاتیونی، خنثی

ج: بررسی پایداری و بازده حذف کاتالیزور بازیافت شده همان‌گونه که پیش‌تر بیان شد، نقص عمده فرآیندهای فتون همگن، وجود مقدار زیادی املاح آهن در پساب و نیاز به یک مرحله جداگانه برای جداکردن آهن از پساب است؛ بنابراین، میزان شسته‌شدن یا از دست رفتن یون آهن براساس روش ۱-۱۰ فنانتروالین اندازه‌گیری شد. کل غلظت حل‌شده آهن پس از ۲۰ دقیقه زمان واکنش برابر  $۰/۶۳ \text{ mg/L}$  به‌دست آمد که بسیار پایین‌تر از حد قانونی تعیین شده توسط رهنمود اتحادیه اروپا ( $۲ \text{ mg/L}$ ) است (۳۵).

برای بررسی قابلیت استفاده دوباره از کاتالیزور، پس از هربار استفاده از آن در شرایط بهینه و پایان واکنش، میزان حذف آلاینده اندازه‌گیری و سپس، کاتالیزور با استفاده از یک آهنربا از محلول جدا شد. پس از شست‌وشو، دوباره از آن استفاده نموده که بازده حذف پس از پنج‌بار استفاده مجدد از کاتالیزور از ۹۶/۷۸ درصد به ۸۰/۹۸ درصد کاهش یافت. نمودار شماره ۵ تغییرات بازده حذف آموکسی‌سیلین را در شرایط بهینه پس از پنج‌بار استفاده مجدد از کاتالیزور نشان می‌دهد.



**نمودار شماره ۵:** تغییرات بازده کاتالیزور پس از استفاده مجدد (غلظت اولیه آموکسی‌سیلین ۹۰ mg/L، غلظت کاتالیزور  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ : ۵۰ mg/L، pH= ۴، غلظت پراکسید هیدروژن: ۲۰ mmol، زمان ۲۰ دقیقه و دما ۲۰ درجه سانتی‌گراد)

شده است (۱۲).

#### تأثیر غلظت اولیه کاتالیزور $CuFe_2O_4$

در فرآیندهای کاتالیزوری، نوع و دوز کاتالیزور از عوامل مهم و مؤثر بر کارایی فرآیند هستند. میزان حذف آموکسی سیلین در طی ۱۰ دقیقه اول واکنش، بسیار بیشتر و سریع‌تر از دیگر زمان‌ها بوده است. همان‌طور که در نمودار شماره ۲ مشاهده می‌شود، طی ۱۰ دقیقه اول منحنی شیب تندتری داشته و بعد از آن شیب منحنی کندتر شده و در نهایت ثابت می‌شود. از سوی دیگر، بازده فرآیند به وسیله پراکسید هیدروژن به تنهایی و بدون حضور کاتالیزور بسیار پایین است. پراکسید هیدروژن در حضور فلزات واسطه مانند آهن و مس به رادیکال‌های هیدروکسیل تبدیل می‌شود و افزایش غلظت کاتالیزور سبب افزایش مساحت سطحی و جایگاه‌های فعال می‌گردد که خود جذب پراکسید هیدروژن بیشتر را در پی دارد. در نتیجه، رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری تولید می‌شود (۳۹، ۴۰، ۴۲). با افزایش دوز کاتالیزور از یک حد مشخص به دلیل کمبود مقدار پراکسید هیدروژن، یون‌های مس و آهن (کاتالیزور) به عنوان اسکاونجر وارد عمل می‌شوند و رادیکال‌های هیدروکسیل را مصرف می‌کنند. در نتیجه، مانع از تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شوند که این امر سبب کاهش بازده حذف آلاینده می‌گردد (۱۲، ۴۳). این یافته‌ها با نتیجه مشاهده شده توسط سمرقندی و همکاران (۲۹)، Wang و همکاران (۳۱)، یگانه و همکاران (۴۴)، Ay و همکاران (۱۲) سازگار بوده است.

روند تولید رادیکال‌های هیدروکسیل به وسیله این کاتالیزور به این صورت است که ابتدا فلزات آهن و مس با کمک واکنش‌های سطحی، الکترون از دست می‌دهند و با دادن الکترون به  $H_2O_2$  به  $Fe^{2+}$  تبدیل می‌شوند. سپس،  $Fe^{2+}$  به وسیله مکانیسم هابر-ویس،  $H_2O_2$  را به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌کند (معادله ۷). به‌طور همزمان احیا

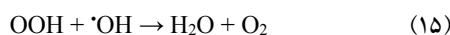
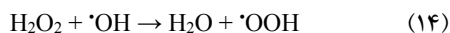
(غیریونی) و آنیونی وجود داشته باشند (۳۶، ۹). قراردادن  $pka$  آموکسی سیلین در رنج  $pH$  اسیدی را می‌توان یکی از دلایل حذف بیشتر آن در  $pH$ ‌های اسیدی دانست. از طرفی، مقدار  $pH$  بر تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و به تبع آن، بر کارایی فرآیند اکسیداسیون مؤثر است. در  $pH$ ‌های کمتر از ۴ به دلیل کاهش رادیکال‌های هیدروکسیل در محلول، واکنش‌های فنتون به سختی تحت تأثیر قرار گرفته و پراکسید هیدروژن در  $pH$ ‌های پایین به دلیل تشکیل یون‌های  $H_3O_2^+$  پایدارتر بوده است که همین موضوع، سبب تقلیل فعالیت دوباره یون فرو می‌شود (۳۷). بعضی از نویسندگان نیز اظهار می‌کنند که پایین بودن  $pH$  کاهش میزان  $Fe^{3+}$  محلول را در بر دارد و در نتیجه، سبب جلوگیری از تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل ( $OH^\circ$ ) می‌شود. در  $pH$ ‌های ۱ الی ۲، وجود یون  $H^+$  مانع به وجود آمدن رادیکال‌های هیدروکسیل ( $OH^\circ$ ) می‌شود (۳۸، ۳۹).



در  $pH$ ‌های بالا،  $H_2O_2$  به سرعت به مولکول‌های اکسیژن و آب تبدیل می‌شود که این خود سبب کاهش تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود (۴۰). در  $pH$ ‌های بالاتر از ۴، تنشینی هیدروکسیدهای آهن مانع از احیای یون فرو ( $Fe^{2+}$ ) و تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود (۴۱). مطالعه Wang و همکاران در سال ۲۰۱۴ بر روی حذف ایمیداکلوپرید به وسیله واکنش‌های فنتون، نشان داد که بالاترین بازده حذف در  $pH=3$  رخ می‌دهد (۳۱). دهقانی و همکاران در مطالعه‌ای که بر روی حذف آنتی‌بیوتیک سولفادیازین با استفاده از اکسیداسیون پیشرفته فنتون انجام دادند، بالاترین بازده حذف را در  $pH=3/5$  گزارش کردند (۳۰). در مطالعه‌ای که Ay و Fikret بر روی حذف آموکسی سیلین به وسیله واکنش‌های فنتون انجام دادند، بالاترین بازده حذف در  $pH=3/5$  گزارش

$\text{Fe}^{2+}$  از  $\text{Fe}^{3+}$  می‌تواند به‌وسیله معادله ۱۰ نیز انجام شود.

بازده فرآیند می‌شود (۱۲، ۳۲، ۳۵، ۴۵).

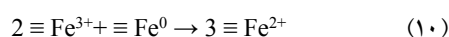
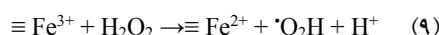
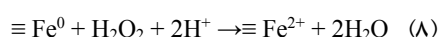
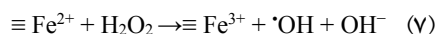
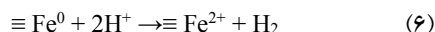


#### تأثیر غلظت اولیه آموکسی‌سیلین

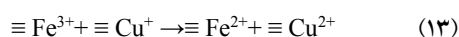
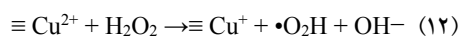
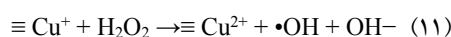
با توجه به نمودار شماره ۴، با افزایش غلظت آموکسی‌سیلین کارایی حذف آن کاهش می‌یابد؛ به‌طوری‌که بازده حذف آموکسی‌سیلین با غلظت  $90 \text{ mg/L}$  در مدت‌زمان ۲۰ دقیقه، برابر با  $99/27$  درصد بوده و در همین مدت‌زمان برای غلظت‌های  $120$  و  $150 \text{ mg/L}$  آموکسی‌سیلین، بازده حذف به‌ترتیب به  $82/07$  و  $69/83$  درصد کاهش یافته است. کاهش بازده حذف با افزایش غلظت آموکسی‌سیلین را می‌توان این‌گونه تفسیر نمود که در شرایطی که همه پارامترها از قبیل غلظت کاتالیزور، غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$ ، زمان واکنش و pH یکسان هستند، میزان تولید اکسیدکننده‌ها نیز یکسان است. در غلظت‌های بالاتر، حذف کامل آلاینده صورت نمی‌گیرد و این خود سبب کاهش بازده فرآیند می‌گردد (۲۹، ۳۷، ۴۶).

#### پایداری و بازده حذف کاتالیزور بازیافت شده

کاتالیزورهای موجود در محلول را به‌دلیل داشتن خاصیت مغناطیسی می‌توان با استفاده از آهنربا از محلول جدا کرد. در این پژوهش، به‌دلیل اینکه کاتالیزور مورد استفاده از نوع ناهمگن است، نسبت به کاتالیزورهای همگن پایداری بیشتری دارد. از طرفی، به‌علت اینکه سنتز کاتالیزور به روش دمایی بالا انجام شده، پایداری آن بسیار بیشتر از کاتالیزورهای سنتز شده به روش هم‌ترسیبی است (۴۷). به‌علاوه، نانوذرات کاتالیزور خاصیت احیا و استفاده مجدد نیز دارند. wang و همکاران پس از پنج‌بار استفاده از کاتالیزور CuFe-MC کاهش بازدهی کمتر از ۱۰ درصد را گزارش کردند (۳۵).



همانند  $\text{Cu}^+$ ،  $\text{Fe}^{2+}$  نیز می‌تواند با تجزیه  $\text{H}_2\text{O}_2$  و تبدیل آن به رادیکال‌های هیدروکسیل ( $\text{OH}^\circ$ ) در واکنش‌های اکسیداسیون مؤثر باشد (۳۵).



#### تأثیر غلظت اولیه هیدروژن پراکسید ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )

همان‌طور که در نمودار شماره ۳ نشان داده شده، بازده حذف آموکسی‌سیلین با افزایش غلظت هیدروژن پراکسید (تا حد  $30 \text{ mmol}$ ) افزایش یافته است. پس از آن، بازده حذف با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن کاهش می‌یابد. در غلظت‌های پایین‌تر به‌دلیل کم‌بودن مقدار تئوریک پراکسید هیدروژن ( $10 \text{ mM}$ ) برای تولید رادیکال‌های هیدروکسیل، بازده حذف ۱۰۰ درصد نیست. با افزایش پراکسید هیدروژن تا  $30 \text{ mM}$ ، بازده به‌سرعت افزایش؛ اما در غلظت بالاتر از  $30 \text{ mM}$  بازده فرآیند به‌طور فراوانی کاهش می‌یابد و این به‌دلیل کمبود کاتالیزور در محیط است؛ زیرا به‌منظور تبدیل غلظت‌های بالاتر پراکسید هیدروژن موجود در محیط به رادیکال‌های هیدروکسیل، به دوزهای بیشتری از کاتالیزور نیاز است. ازسوی‌دیگر، مصرف  $\text{H}_2\text{O}_2$  غیرقابل استفاده به‌منظور پاک‌سازی  $\text{H}_2\text{O}_2$  که به‌وسیله معادلات زیر توصیف شده است، سبب کاهش

Dandia و همکاران پس از چهاربار استفاده از کاتالیزور  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  کاهش بازده قابل توجهی مشاهده نکردند (۴۸).

#### حذف TOC در شرایط بهینه

میزان حذف TOC در شرایط بهینه (غلظت کاتالیزور  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ : ۵۰ mg/L، pH= ۴، غلظت اولیه آموکسی سیلین: ۹۰ mg/L، غلظت پراکسید هیدروژن ۲۰ mmol، زمان واکنش ۲۰ دقیقه و دما ۲۰ درجه سانتیگراد) که تقریباً حذف کامل آموکسی سیلین انجام شده برابر ۳۶/۴۲ درصد به دست آمده و با افزایش زمان افزایش یافته است. نتایج ارائه شده در این قسمت، نشان می‌دهند که فرآیند مذکور در حذف TOC و معدنی‌سازی قابلیت مناسبی دارد؛ ولی برای حذف کامل TOC به مدت زمان بیشتری نیاز است (۴۹).

Andreozi و همکاران از ازن برای حذف آموکسی سیلین استفاده کردند که در مدت زمان ۲۰ دقیقه، به حدود ۹۰ درصد حذف آموکسی سیلین و ۱۸ درصد حذف TOC دست یافتند (۵).

Rizzo و همکاران از  $\text{TiO}_2$  و UV برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از فاضلاب استفاده کردند که نتایج حذف بیش از ۹۰ درصد آنتی‌بیوتیک‌ها را در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه نشان دادند (۵۰).

در این مطالعه، حذف آموکسی سیلین با استفاده از نانوذرات سنتز شده دوفلزی  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  با تعیین تأثیر فاکتورهای محیطی گوناگون بررسی شد. نتایج به دست آمده از این مطالعه به شرح زیر است:

کارایی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از کاتالیزور  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  در حذف آموکسی سیلین از

محیط‌های آبی، به عوامل محیطی و پارامترهای بهره‌برداری از جمله pH، زمان تماس، غلظت اولیه  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ، غلظت اولیه هیدروژن پراکسید و غلظت اولیه آموکسی سیلین بستگی دارد. در شرایط بهینه بهره‌برداری (pH= ۴، زمان واکنش ۲۰ دقیقه، غلظت اولیه کاتالیزور ۵۰ mg/L، غلظت اولیه هیدروژن پراکسید ۳۰ mmol و غلظت اولیه آموکسی سیلین ۹۰ mg/L) بازده حذف آموکسی سیلین ۹۹ درصد به دست آمد. بازده این فرآیند در شرایط بهینه برای TOC برابر با ۳۶/۴۲ درصد به دست آمده و با افزایش زمان، درصد حذف TOC افزایش یافته است. از نقاط قوت این فرآیند، سادگی فرآیند، کارایی بالا در حذف آنتی‌بیوتیک‌های مانند آموکسی سیلین، نبود تولید لجن و امکان احیای مجدد کاتالیزور می‌باشد. از معایب این فرآیند نیاز به سنتز نانوذرات و نیاز به زمان و مقادیر بیشتر پراکسید هیدروژن و کاتالیزور برای حذف کامل TOC نسبت به آموکسی سیلین است. با وجود این، سرمایه‌گذاری در این زمینه به دلایل بازده بالا در حذف آموکسی سیلین، قابلیت استفاده مجدد، نبود تولید لجن در فرآیند و تأثیرات زیان‌بار حضور آلایندگی‌های آنتی‌بیوتیکی در محیط زیست، مقرون‌به‌صرفه خواهد بود.

### سپاسگزاری

این پژوهش برگرفته از پایان‌نامه کارشناسی ارشد در قالب طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی ایران با شماره ۹۴۰۱۲۷۲۵۷۷۴ است. نویسندگان مقاله بدین وسیله از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی ایران به دلیل حمایت‌های مالی دانشکده بهداشت و فراهم نمودن امکانات لازم، کمال تشکر و قدردانی را دارند.

### References

- Sayadi MH, Trivedy RK, Pathak RK. Pollution of pharmaceutical in environment. Journal of Industrial Pollution Control. 2010; 26(1):89-94 (Persian).
- Dimitrakopoulou D, Rethemiotaki I, Frontistis Z, Xekoukoulotakis NP, Venieri D, Mant-

- zavinos D. Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/ $\text{TiO}_2$  photocatalysis. *J Environ Manage.* 2012; 98:168-174.
3. Liu H, Liu W, Zhang J, Zhang C, Ren L, Li Y. Removal of cephalexin from aqueous solutions by original and Cu (II)/Fe (III) impregnated activated carbons developed from lotus stalks Kinetics and equilibrium studies. *J Hazard Mater.* 2011; 185 (2):1528-1535.
  4. Elmolla ES, Chaudhuri M. Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-Fenton process. *J Hazard Mater.* 2009. 172(2-3): 1476-1481.
  5. Andreozzi R, Canterino M, Marotta R, Paxeus N. Antibiotic removal from wastewaters: the ozonation of amoxicillin. *J Hazard Mater.* 2005; 122(3):243-250.
  6. Githinji LJM, Musey MK, Ankumah RO. Evaluation of the Fate of Ciprofloxacin and Amoxicillin in Domestic Wastewater. *Water Air Soil Pollut.* 2010; 219(1-4): 191-201.
  7. Kümmerer, K, Al-Ahmad A, Mersch-Sundermann V. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test. *Chemosphere.* 2000. 40(7): 701-710.
  8. Putra EK, Pranowo R, Sunarso J, Indraswati N, Ismadji S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Res.* 2013; 43(9): 2419-2430.
  9. Zazouli MA, Ulbricht M, Nasser S, Susanto H. Effect of hydrophilic and hydrophobic organic matter on amoxicillin and cephalexin residuals rejection from water by nano-filtration. *Iran J Environ Health Sci Eng.* 2010;7(1):15-24 (Persian).
  10. Yazdanbakhsh AR, Manshuri M, Sheikh mohammadi A, Sardar M. Investigation the Efficiency of Combined Coagulation and Advanced Oxidation by Fenton Process in the Removal of Clarithromycin Antibiotic COD. *Yafte.* 2011; 13(1):7-16.
  11. Yu-ChenLin A, Lin CF, Chiou JM, Hong APK.  $\text{O}_3$  and  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  treatment of sulfonamide and macrolide antibiotics in wastewater. *J Hazard Mater.* 2009; 171 (1-3):452-458.
  12. Ay F, Kargi F. Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment. *J Hazard Mater.* 2010; 179(1-3):622-627.
  13. Rozas O, Contreras D, Mondaca MA, Pérez-Moya M, Mansilla HD. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions. *J Hazard Mater.* 2010; 177(1-3): 1025-1030.
  14. Kim TH, Kim SD, Kim HY, Lim SJ, Lee M, Yu S. Degradation and toxicity assessment of sulfamethoxazole and chlortetracycline using electron beam, ozone and UV. *J Hazard Mater.* 2012; 227-228: 237-242.
  15. Koyuncu I, Arıkan OA, Wiesner MR, Rice C. Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes. *J Memb Sci.* 2008; 309(1-2): 94-101.
  16. Zazouli MA, Susanto H, Nasser S, Ulbricht M. Influences of solution chemistry and polymeric natural organic matter on the removal of aquatic pharmaceutical residuals by nanofiltration. *Water Res.* 2009;43 (13):3270-3280.
  17. Choi KJ, Kim SG, Kim SH. Removal of antibiotics by coagulation and granular

- activated carbon filtration. *J Hazard Mater* . 2008; 151(1): 38-43.
18. Choi KJ, Son HJ, Kim SH. Ionic treatment for removal of sulfonamide and tetracycline classes of antibiotic. *Sci Total Environ*. 2007; 387(1-3): 247-256.
  19. Le-Minh N, Khan SJ, Drewes JE, Stuetz RM. Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. *Water Res*. 2010; 44 (15): 4295-4323.
  20. Crisafully R, Milhome MA, Cavalcante RM, Silveira ER, De Keukeleire D, Nascimento RF. Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin. *Bioresource Technol*. 2008; 99(10): 4515-4519.
  21. Shen S, Ren J, Chen J, Lu X, Deng C, Jiang X. Development of magnetic multiwalled carbon nanotubes combined with near-infrared radiation-assisted desorption for the determination of tissue distribution of doxorubicin liposome injects in rats. *J Chromatogr A*. 2011; 1218(29):4619-4626.
  22. Garoma T, Umamaheshwar SK, Mumper A. Removal of sulfadiazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, and sulfathiazole from aqueous solution by ozonation. *Chemosphere*. 2010; 79(8): 814-820.
  23. Adriano W, Veredas V, Santana C, Gonçalves L. Adsorption of amoxicillin on chitosan beads: Kinetics, equilibrium and validation of finite bath models. *Biochem Eng J*. 2005; 27(2):132-137.
  24. Dianati-Tilaki RA, Zazoli MA, Yazdani J, Alamgholilu M, Rostamali E. Degradation of 4-chlorophenol by sunlight using catalyst of zinc oxide. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2014;23(2):196-201.
  25. Homem V, Alves A, Santos L. Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments. *Sci Total Environ*. 2010; 408(24):6272-6280.
  26. Zazouli MA, Dianati TR, SAFARPOUR M. Nitrate Removal from Water by Nano zero Valent Iron in the Presence and Absence of ultraviolet light. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2014; 24(113): 151-161.
  27. Zhang YL, Zhang K, Dai C, Zhou X, Si H. An enhanced Fenton reaction catalyzed by natural heterogeneous pyrite for nitrobenzene degradation in an aqueous solution. *Chem Eng J*. 2014; 244: 438-445.
  28. Kümmerer K. Pharmaceuticals in the environment scope of the book and introduction. In *Pharmaceuticals in the Environment*. Berlin: Springer Heidelberg; 2004. P. 3-11.
  29. Samarghandi M, Asgari G, Chavoshi S, Ghavami Z, Mehralipour J. Performance of Catalytic Ozonation by Fe/MgO Nanoparticle for Degradation of Cefazolin from Aqueous Environments. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2015; 25 (128):77-90 (Persian).
  30. Dehghani S, Jonidi Jafari A, Farzadkia M, Gholami M. Investigation of the efficiency of Fenton's advanced oxidation process in sulfadiazine antibiotic removal from aqueous solutions. *J Arak Univ Med Sci*. 2012; 15(7):19-29 (Persian).
  31. Wang Y, Zhao H, Li M, Fan J, Zhao G. Magnetic ordered mesoporous copper ferrite as a heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of imidacloprid. *Appl Catal B-Environmental*. 2014; 147:534-545.
  32. Xiao J, Fang X, Yang S, He H, Sun C.

- Microwave-assisted heterogeneous catalytic oxidation of high-concentration Reactive yellow 3 with  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PAC}$ . *J Chem Technol Biot.* 2015; 90(10):1861-1868.
33. Chauhan S, Ojha C, Shrivastava AK. Synthesis and characterization of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. *International Journal of Theoretical & Applied Sciences.* 2009; 1:9-11.
34. Xu L, Wang J. Fenton-like degradation of 2, 4-dichlorophenol using  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles. *Appl Catal B- Environ.* 2012; 123-124:117-126.
35. Wang Y, Zhao H, Zhao G. Iron-copper bimetallic nanoparticles embedded within ordered mesoporous carbon as effective and stable heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of organic contaminants. *Appl Catal B-Environ.* 2015; 164:396-406.
36. Samadi MT, Shokoochi R, Araghchian M, Tarlani Azar M. Amoxicillin Removal from Aquatic Solutions Using Multi-Walled Carbon Nanotubes. *J Mazandaran Univ Med Sci.* 2014;24(117):103-115 (Persian).
37. Elmolla E, Chaudhuri M. Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution. *J Hazard Mater.* 2009; 170(2):666-672.
38. Martín MB, Pérez JS, López JC, Oller I, Rodríguez SM. Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation. *Water Res.* 2009; 43(3):653-660.
39. Wen G, Wang SJ, Ma J, Huang TL, Liu ZQ, Zhao L, et al. Oxidative degradation of organic pollutants in aqueous solution using zero valent copper under aerobic atmosphere condition. *J Hazard Mater.* 2014; 275:193-199.
40. Zha S, Cheng Y, Gao Y, Chen Z, Megharaj M, Naidu R. Nanoscale zero-valent iron as a catalyst for heterogeneous Fenton oxidation of amoxicillin. *Chem Eng J.* 2014; 255:141-148.
41. El-Desoky HS, Ghoneim MM, El-Sheikh R, Zidan NM. Oxidation of Levafix CA reactive azo-dyes in industrial wastewater of textile dyeing by electro-generated Fenton's reagent. *J Hazard Mater.* 2010; 175(1):858-865.
42. Kermani M, Farzadkia M, Esrafil A, Jokandan SF, Badi MY. Removal of Catechol from Aqueous Solutions Using Catalytic Ozonation by Magnetic Nanoparticles of Iron Oxide Doped with Silica and Titanium Dioxide: A Kinetic Study. *J Mazandaran Univ Med Sci.* 2016; 26(142): 139-154 (Persian).
43. Eslami A, Massoudinejad MR, Ghanbari F, Veisi F, Moradi M, Mehdipour F. Decolorization and mineralization of real textile wastewater using electrogenerated hydrogen peroxide in the presence of copper ion. *J Mazandaran Univ Med Sci.* 2013; 23(106):103-111 (Persian).
44. Esrafil A, Rezaei Kalantary R, Azari A, Ahmadi E, Gholami M. Removal of Diethyl phthalate from Aqueous Solution Using Persulfate-based (UV/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$ ) Advanced Oxidation Process. *J Mazandaran Univ Med Sci.* 2016; 25(132):122-135 (Persian).
45. Zhang X, Ding Y, Tang H, Han X, Zhu L, Wang N. Degradation of bisphenol A by hydrogen peroxide activated with  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  microparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst: efficiency, stability and mechanism. *Chem Eng J.* 2014; 236:251-262.
46. Prieto A, Möder M, Rodil R, Adrian L, Marco-Urrea E. Degradation of the



- antibiotics norfloxacin and ciprofloxacin by a white-rot fungus and identification of degradation products. *Bioresou Technol.* 2011; 102(23):10987-10995.
47. Weng X, Chen Z, Chen Z, Megharaj M, Naidu R. Clay supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles used for reductive degradation of amoxicillin in aqueous solution: Characterization and kinetics. *Colloid Surfaces A.* 2014; 443:404-409.
48. Dandia A, Jain AK, Sharma S.  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles as a highly efficient and magnetically recoverable catalyst for the synthesis of medicinally privileged spiropyrimidine scaffolds. *RSC Advances.* 2013; 3(9):2924-2934.
49. Duarte F, Maldonado-Hódar FJ, Madeira LM. Influence of the characteristics of carbon materials on their behaviour as heterogeneous Fenton catalysts for the elimination of the azo dye Orange II from aqueous solutions. *Appl Catal B-Environ.* 2011; 103(1-2):109-115.
50. Rizzo L, Meric S, Guida M, Kassinos D, Belgiorno V. Heterogenous photocatalytic degradation kinetics and detoxification of an urban wastewater treatment plant effluent contaminated with pharmaceuticals. *Water Res.* 2009; 43(16):4070-4078.