

Efficiency of Persulfate-based Advanced Oxidation Process (UV/Na₂S₂O₈) in Removal of Metronidazole from Aqueous Solutions

Fatemeh Azadbakht¹,
Ali Esrafil²,
Mojtaba Yeganeh Badi¹,
Javad Sajedifar³,
Mahnaz Amiri¹,
Mitra Gholami⁴

¹ MSc in Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

² Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

³ Instructor, Department of Occupational Health Engineering, School of Public Health, Neyshabur University of Medical Sciences, Neyshabur, Iran

⁴ Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

(Received April 19, 2017 Accepted August 21, 2017)

Abstract

Background and purpose: Antibiotics are extensively used in treatment of diseases. Metronidazole is an antimicrobial agent and is a nitroimidazole derivative, which is widely used in treatment of infectious diseases caused by bacteria and protozoa. This compound is irrefragible, toxic, carcinogenic, mutagenic, and has high solubility in water. Advanced oxidation process is an effective method for removal of metronidazole from aqueous solutions. The aim of this study was to evaluate the efficacy of advanced oxidation process based on persulfate (UV / Na₂S₂O₈) to remove metronidazole from aqueous solutions.

Materials and methods: In this research, the effect of some variables such as pH, persulfate concentration and contact time was studied by a UV-C lamp (16 watts). Also, the remaining concentration of metronidazole was measured by UV-Vis spectrophotometer Cecil model CE7400.

Results: The optimum conditions in this study were obtained at pH=9, persulfate concentration of 0.7 mmol/l, and contact time of 30 min. The removal of metronidazole by advanced oxidation process based on persulfate (UV / Na₂S₂O₈) followed the first-order kinetic model.

Conclusion: Persulfate-based advanced oxidation process (UV/Na₂S₂O₈) is an effective method for removal of metronidazole from aqueous solution. It is recommended as an effective and efficient process that could be used for purification of aqueous solutions.

Keywords: metronidazole, persulfate, UV, aqueous solutions

بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه پرسولفات [UV/Na₂S₂O₈] برای حذف مترونیدازول از محلول‌های آبی

فاطمه آزادبخت^۱علی اسرافیلی^۲مجتبی یگانه بادی^۱جواد ساجدی فر^۳مهناز امیری^۱میترا غلامی^۴

چکیده

سابقه و هدف: آنتی‌بیوتیک‌ها به‌طور گسترده‌ای برای درمان بیماری‌ها استفاده می‌شوند. مترونیدازول یک آنتی‌بیوتیک از خانواده نیتروایمیدازول می‌باشد که به‌طور گسترده‌ای برای درمان بیماری‌های عفونی ناشی از باکتری‌ها و تک‌یاخته‌ها استفاده می‌شود. این ترکیب تجزیه ناپذیر، دارای حلالیت بالا در آب، سمی، سرطان‌زا و جهش‌زا می‌باشد. فرایند اکسیداسیون پیشرفته یک روش مؤثر در حذف مترونیدازول می‌باشد. هدف از این پژوهش، بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه پرسولفات (UV/Na₂S₂O₈) برای حذف مترونیدازول از محلول‌های آبی می‌باشد.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه تجربی، اثر متغیرهای pH، غلظت پرسولفات و زمان تماس توسط یک لامپ UV-C با قدرت ۱۶ وات مطالعه گردید و غلظت باقی مانده مترونیدازول توسط دستگاه اسپکتروفتومتر مدل UV-Vis مدل Cecil CE7400 سنجش شد.

یافته‌ها: در این مطالعه، pH=۹، غلظت پرسولفات ۰/۷ میلی مول بر لیتر و زمان تماس ۳۰ دقیقه، به‌عنوان شرایط بهینه به دست آمد. نتایج نشان داد که فرایند حذف مترونیدازول توسط اکسیداسیون پیشرفته بر پایه پرسولفات (UV/Na₂S₂O₈) از مدل سینتیک درجه اول پیروی می‌نماید.

استنتاج: نتایج این بررسی نشان داد اکسیداسیون پیشرفته بر پایه پرسولفات (UV/Na₂S₂O₈) روش مؤثری جهت حذف مترونیدازول از محلول‌های آبی می‌باشد و به‌عنوان فرایندی مؤثر و کارآمد می‌تواند جهت تصفیه محلول‌های آبی مربوطه مورد استفاده قرار گیرد.

واژه های کلیدی: مترونیدازول، پرسولفات، UV، محلول‌های آبی

مقدمه

آنتی‌بیوتیک‌هایی که مصرف می‌شوند، بدون متالیزه شدن در بدن، به‌صورت ترکیبات فعال و آلاننده‌های نو ظهور از طریق ادرار و مدفوع وارد محیط زیست می‌شوند که نگرانی‌های قابل توجهی ایجاد نموده است (۱،۲). در کشور آلمان تحقیقاتی در رابطه با

امروزه از آنتی‌بیوتیک‌ها به‌طور گسترده‌ای برای درمان بیماری‌ها استفاده می‌شود. مطالعات انجام شده حاکی از آن است که طی سال‌های ۲۰۰۰ تا ۲۰۱۰ میلادی، مصرف آنتی‌بیوتیک‌ها به میزان ۳۶ درصد افزایش یافته است. حدود ۹۰-۳۰ درصد

Email:gholamim@iums.ac.ir

مؤلف مسئول: میترا غلامی - استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

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

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

۳. مربی، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی نیشابور، نیشابور، ایران

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

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱/۳۰ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۶/۴/۱۵ تاریخ تصویب: ۱۳۹۶/۵/۳۰

آنتی‌بیوتیک‌ها انجام شد که مشخص نمود ۷۰ درصد آنتی‌بیوتیک‌هایی که استفاده می‌شوند، بدون هیچ نوع تغییری از بدن به محیط زیست دفع می‌گردند (۳).

مترونیدازول یک آنتی‌بیوتیک از خانواده نیتروایمیدازول می‌باشد که به طور گسترده‌ای برای درمان بیماری‌های عفونی ناشی از باکتری‌ها و تک‌یاخته‌ها استفاده می‌شود (۴، ۵). این ترکیب دارای ساختار حلقوی می‌باشد (۶). هم‌چنین تجزیه‌ناپذیر، دارای حلالیت بالا در آب، سمی، سرطان‌زا و جهش‌زا می‌باشد (۷، ۸). آژانس بین‌المللی تحقیق بر روی سرطان (IARC)، اثر سرطان‌زایی این آنتی‌بیوتیک را برای حیوانات گزارش نموده است، ولی اثر سرطان‌زایی آن برای انسان اثبات نشده است (۸). آنتی‌بیوتیک‌ها به دلیل داشتن حلقه پایدار نفتول و سمیت آن‌ها، در محیط پایدار می‌باشند و بنابراین حذف آن‌ها مشکل می‌باشد (۹، ۱۰). غلظت مترونیدازول در نمونه‌های پساب ۰/۵ تا ۱۰ $\mu\text{g mL}^{-1}$ گزارش شده است (۱۱).

روش‌های متعددی جهت حذف این آنتی‌بیوتیک از محلول‌های آبی پیشنهاد شده است که عبارت‌اند از نانو فیلتراسیون (۱۲، ۱۳)، نانولوله‌های کربن (۱۴)، استفاده از پرتو فرابنفش (۱۵)، کواگولاسیون، شبه فتون و سایر روش‌های اکسیداسیون پیشرفته (۱۳)، اکسیداسیون شیمیایی توسط نمک‌های آهن (۱۶)، فتوکاتالیست (۱۷) و الکتروشیمیایی (۱۸). هر کدام از این روش‌ها دارای مزایا و معایبی می‌باشند. در فرآیند جذب، آلاینده از فاز مایع به فاز جامد انتقال می‌یابد و هیچ‌گونه فرآیند تخریبی صورت نمی‌گیرد. در روش‌های فیزیکی، آلاینده ثانویه تولید می‌گردد و در روش‌های بیولوژیکی نیاز به زمان زیاد هست، ولی راندمان حذف کم می‌باشد (۱۹، ۲۰).

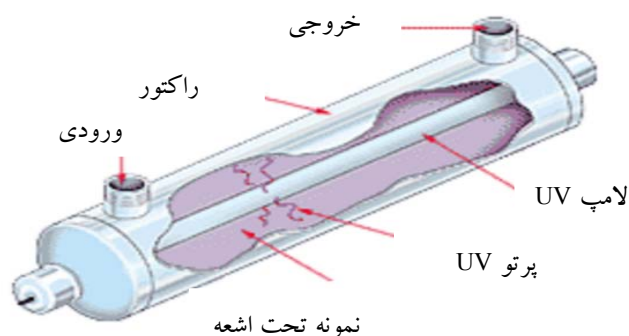
فرآیند اکسیداسیون به دلیل سادگی، هزینه پایین و راندمان بالا یکی از روش‌های رایج حذف آلاینده‌ها می‌باشد (۲۱، ۲۳). فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته بر مبنای تولید اکسیدان‌های قوی نظیر رادیکال هیدروکسیل در محلول عمل می‌کنند (۲۴).

طی چند دهه اخیر، از روش اکسیداسیون پرسولفات با پتانسیل اکسیداسیون- احیا به دلیل ارزان بودن، حلالیت بالا، پایداری بالای رادیکال تولید شده از آن در شرایط مختلف و وابستگی کم‌تر به مواد آلی جهت حذف برخی آلاینده‌های سمی و مقاوم استفاده شده است (۲۵).

Wu و همکاران به بررسی حذف رنگ اسید اورنج ۷ با پرسولفات فعال شده به روش الکتریکی پرداختند (۲۶). هم‌چنین صید محمدی و همکاران برای حذف مترونیدازول از پرسولفات فعال شده با ازن در حضور امواج فراصوت استفاده نمودند (۲۷). نمک پرسولفات در آب حل می‌شود و آنیون $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ تولید می‌کند که قدرت اکسیداسیون اندکی دارد. جهت افزایش قدرت اکسیداسیون و تولید رادیکال سولفات (SO_4) از آنیون فوق از روش‌های شیمیایی و حرارتی استفاده می‌شود تا رادیکال فعال سولفات (SO_4) تولید شود (۲۸). جهت فعال کردن یون پرسولفات و تولید رادیکال سولفات، عوامل مختلفی مانند حرارت، پرتو UV، پراکسید هیدروژن و فلزات واسطه استفاده می‌شود (۲۹، ۳۰). از سوی دیگر مطالعات ثابت کردند که یون پرسولفات سدیم در دمای اتاق و تحت تابش نور خورشید، کارایی بالایی ندارد، بنابراین برای حذف آلاینده‌ها توسط این ماده اکسیدکننده از نور UV و یا دمای بالا جهت بالا بردن راندمان حذف استفاده می‌شود (۳۱). امواج ماورای بنفش (MW: Microwave) به دلیل برخی ویژگی‌ها در صنعت، پزشکی و شیمی کاربرد زیادی پیدا کرده است (۳۲). از این امواج در تجزیه و حذف آلاینده‌های آلی به شکل رو به گسترشی استفاده می‌شود (۳۳). ویسی و همکاران در بررسی اثر نور خورشید و اشعه UV در عملکرد نانوذر TiO_2 در حذف فورفورال از محلول‌های آبی به این نتیجه رسیدند که راندمان حذف نانوذر در حضور UV بالاتر از نور خورشید است. دلیل امر، متمرکز بودن نور UV و فاصله کم‌تر UV با نانوذر ذکر شده است (۳۴).

هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار تنظیم گردید و توسط دستگاه pH سنج (HACH-Ha-USA) کنترل شد. غلظت باقی مانده (Ce) مترونیدازول با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis مدل Cecil CE7400 سنجش گردید.

برای انجام این پژوهش، راکتوری به شکل استوانه از جنس استیل با حجم یک لیتر جهت قرار دادن لامپ UV-C با قدرت ۱۶ وات طراحی گردید. راکتور فوق دارای ورودی و خروجی می باشد که نمونه از قسمت ورودی وارد راکتور می گردید و در زمان مختلف از خروجی نمونه برداری انجام می گرفت (شکل شماره ۱).



شکل شماره ۱: نمای شماتیک راکتور مورد استفاده در این مطالعه

سپس در زمان‌های تعیین شده از راکتور نمونه برداشته شد و توسط دستگاه اسپکتروفتومتر آنالیز گردید. در این مطالعه به منظور بهینه‌سازی فاکتورهای مؤثر بر فرآیند، تأثیر هر یک از فاکتورها شامل pH (۳، ۵، ۷)، غلظت پرسولفات (۰/۱-۰/۳-۰/۷-۰/۹ میلی مول بر لیتر)، غلظت اولیه مترونیدازول (۱۰، ۳۰، ۵۰ mg/l) و زمان (۹۰-۶۰-۳۰-۱۵-۵ دقیقه) مورد مطالعه قرار گرفت. به منظور افزایش صحت و دقت، تمامی آزمایشات با دو بار تکرار و در مجموع تعداد ۱۰۰ آزمایش انجام گردید.

در این مطالعه با استفاده از فرایند uv/persulfate و تأثیر پارامترهای مختلفی از قبیل pH، مقدار غلظت پرسولفات، مقدار اولیه مترونیدازول و زمان حذف مترونیدازول مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش ها

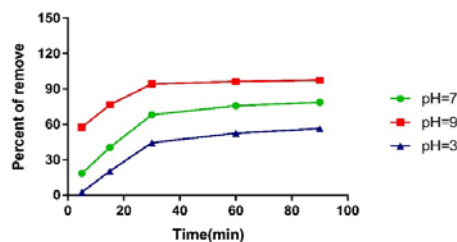
مواد مورد نیاز در این مطالعه شامل سدیم پرسولفات ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)، اسیدسولفوریک (H_2SO_4)، اسید هیدروکلریک (HCL) و مترونیدازول بود. کلیه مواد از شرکت Merck آلمان تهیه گردید. برای تهیه کلیه محلول‌های آزمایش از آب دیونیزه استفاده شد. pH محلول‌ها با اسید کلریدریک ۰/۱ مولار و

ابتدا محلول استوک مترونیدازول آماده شد، سپس غلظت‌های مختلف از استوک تهیه گردید. تمام آزمایشات در راکتور یک لیتری انجام شد و جهت تنظیم pH نمونه‌ها از اسید هیدروکلریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار استفاده شد. به منظور انجام آزمایش‌ها، مقدار مشخصی از محلول پرسولفات به ارلن حاوی ۵۰ سی سی نمونه با غلظت مشخص اضافه گردید و داخل راکتور حاوی لامپ UV ریخته شد. برای این که نمونه در طی زمان نمونه برداری همگن باقی بماند، راکتور حاوی نمونه و لامپ UV روی شیکر مکانیکی مدل Heiolph Promax 2020 قرار گرفت.

یافته ها

تأثیر pH محلول

یکی از پارامترهایی که بر میزان و نوع رادیکال‌ها در فرایند اکسیداسیون پیشرفته اثرگذار می‌باشد، pH می‌باشد. نتایج اثر pH های ۳، ۷ و ۹ در غلظت ۱۰ mg/l مترونیدازول بر کارایی فرایند UV/Na₂S₂O₈ در زمان های مختلف در نمودار شماره ۱ نشان داد شده است. آزمایشات به این صورت انجام شد که ابتدا غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر مترونیدازول در راکتور به حجم یک لیتر آماده گردید، سپس pH محلول تنظیم گردید و ۰/۱ میلی مول بر لیتر پرسولفات به نمونه اضافه شد و داخل راکتور حاوی لامپ UV ریخته شد و سپس در زمان‌های تعیین شده نمونه‌گیری انجام شد و نمونه جهت تعیین مترونیدازول باقی‌مانده توسط اسپکتروفتومتری سنجش شد. نتایج نشان داد که راندمان حذف مترونیدازول با افزایش pH از ۳ تا ۹ افزایش می‌یابد. در مطالعه حاضر، بیشترین راندمان حذف در pH=۹ مشاهده شد.



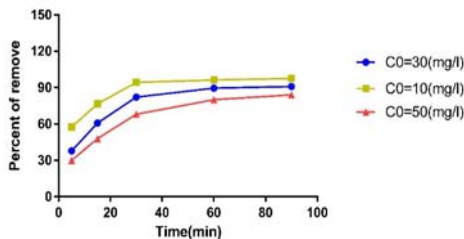
نمودار شماره ۱: تأثیر pH روی راندمان حذف مترونیدازول (غلظت پرسولفات ۰/۱ میلی مول بر لیتر) (pH=۹)

تأثیر غلظت اولیه مترونیدازول بر کارایی فرایند

UV/Na₂S₂O₈

جهت بررسی تأثیر غلظت اولیه بر راندمان حذف مترونیدازول توسط UV/Na₂S₂O₈، غلظت‌های ۱۰، ۳۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر در pH برابر ۹ و ۰/۱ میلی مول بر لیتر پرسولفات بررسی گردید. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت، راندمان حذف کاهش می‌یابد. نتایج در

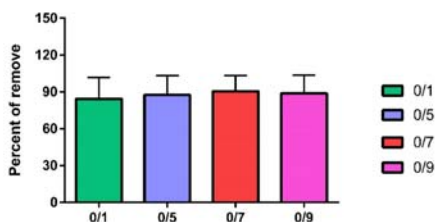
نمودار شماره ۲ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت مترونیدازول، راندمان حذف کاهش می‌یابد.



نمودار شماره ۲: تأثیر غلظت مترونیدازول روی راندمان حذف مترونیدازول (pH=۹، غلظت پرسولفات ۰/۱ میلی مول بر لیتر)

تأثیر غلظت پرسولفات

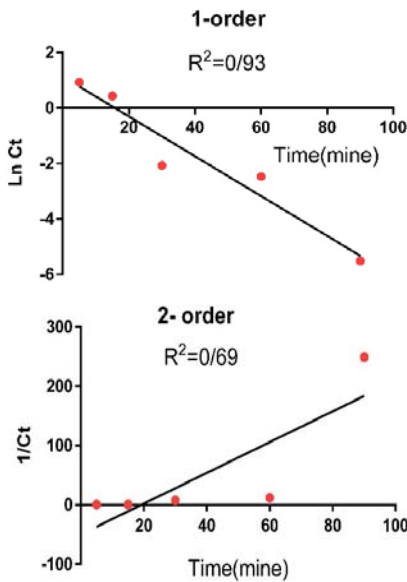
نمودار شماره ۳، اثر افزایش غلظت پرسولفات بر راندمان حذف را نشان می‌دهد. برای مطالعه اثر پرسولفات، آزمایش‌ها در غلظت‌های ۰/۱، ۰/۳، ۰/۷ و ۰/۹ میلی مول بر لیتر پرسولفات، pH برابر ۹ و غلظت اولیه مترونیدازول ۱۰ میلی گرم بر لیتر انجام شد. نتایج حاکی از آن بود که با افزایش میزان پرسولفات، راندمان حذف افزایش می‌یافت.



نمودار شماره ۳: تأثیر غلظت پرسولفات روی راندمان حذف (pH=۹، غلظت مترونیدازول ۱۰ میلی گرم بر لیتر)

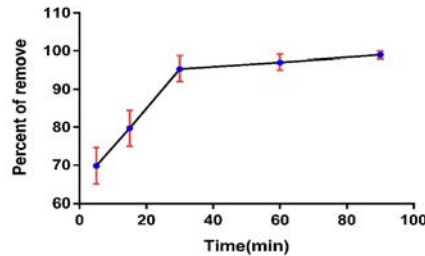
تأثیر زمان تماس

مطالعه اثر زمان بر راندمان حذف مترونیدازول توسط فرایند UV/Na₂S₂O₈ در بازه زمانی ۵ تا ۹۰ دقیقه بررسی گردید. نتایج در نمودار شماره ۴ آورده شده است. نتایج نشان داد با گذشت زمان، راندمان حذف



نمودار شماره ۵: سرعت واکنش تجزیه مترونیدازول با استفاده از فرایند UV/Na₂S₂O₈ در شرایط بهینه (pH=۹، غلظت مترونیدازول ۱۰ میلی گرم بر لیتر)

افزایش می یابد و از زمان ۳۰ دقیقه به بعد، افزایش حذف اندکی رخ می دهد و در زمان ۹۰ دقیقه، راندمان حذف به حالت تعادل می رسد. در این مطالعه، زمان ۳۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه به دست آمد.



نمودار شماره ۴: تأثیر زمان تماس بر راندمان حذف (pH=۹، غلظت مترونیدازول ۱۰ میلی گرم بر لیتر)

سینتیک فرایند UV/Na₂S₂O₈

در این مطالعه از دو مدل سینتیک درجه اول و دوم جهت بررسی نتایج در شرایط بهینه استفاده شد که نتایج در نمودار شماره ۵ آورده شده است. در جدول شماره ۱، معادلات مربوط به سینتیک درجه اول و دوم آورده شده است که در این معادلات، A غلظت در زمان، K ثابت سرعت بر حسب A₀ min⁻¹ غلظت در زمان صفر و T زمان بر حسب دقیقه می باشد.

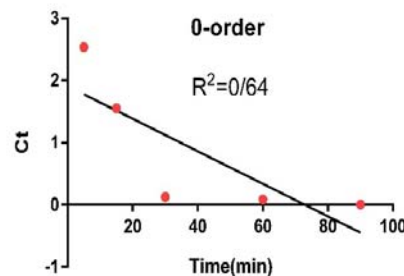
جدول شماره ۱: معادلات سینتیک

معادله	نام مدل
$A = -Kt + A_0$	درجه صفر
$\ln(A) = -Kt + \ln(A_0)$	درجه اول
$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_0} + Kt$	درجه دوم

بحث

اثر pH محلول

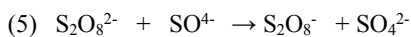
نتایج نمودار شماره ۱، نشان می دهد که حذف مترونیدازول در محیط قلیایی بهتر انجام می شود. دلیل این امر تأثیر متغیر pH بر میزان و نوع رادیکال های یون OH²⁻ می باشد که باعث تولید بیش تر رادیکال های OH(O⁻) و SO⁻ می باشد (۳۵). بهرامی اصل و همکاران در پژوهشی به بررسی راندمان حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول از محلول های آبی با استفاده از ازن زنی پرداختند و pH قلیایی (۱۰) را به عنوان pH بهینه اعلام نمودند (۳۶). فرزاد کیا و همکاران در مطالعه تجزیه مترونیدازول از محلول های آبی توسط ZnO/UV به



آب و یون‌های هیدروکسیل واکنش می‌دهد و رادیکال هیدروکسیل تولید می‌نماید که قادر به تجزیه مواد آلی می‌باشد (۳۹، ۴۰).

- (1) $S_2O_8^{2-} \rightarrow 2S_4^{4-}$
- (2) $SO_4^{4-} + M \rightarrow \text{Product}$
- (3) $SO_4^{4-} + H_2O \rightarrow HO^{\cdot}$
- (4) $HO^{\cdot} + M \rightarrow \text{Product}$

با ادامه افزایش غلظت پرسولفات، مطابق واکنش زیر، رادیکال سولفات به عنوان رادیکال اسکاوانجر عمل نموده و رادیکال پرسولفات را تبدیل به سولفات می‌نماید (۴۱).



در نتیجه با افزایش غلظت، میزان بهینه راندمان حذف کاهش می‌یابد. نتایج مطالعه رحمانی و همکاران در بررسی کارایی فرایند ازن/پرسولفات در حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از پساب صنایع دارویی نشان داد که با افزایش غلظت پرسولفات از ۵ تا ۱۰ میلی مول بر لیتر، راندمان حذف افزایش می‌یابد و در ادامه با افزایش غلظت تا ۱۵ میلی مول بر لیتر، راندمان کاهش می‌یابد (۴۲). اسرافیلی و همکاران در بررسی حذف دی اتیل فتالات از محلول‌های آبی توسط فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه پرسولفات، غلظت‌های ۰/۱، ۰/۴ و ۰/۷ میلی مول بر لیتر را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که بالاترین راندمان حذف در غلظت ۰/۴ میلی مول بر لیتر پرسولفات بوده است (۲۸). در مطالعه Wu و همکاران در بررسی حذف رنگ اسید اورنج ۷ با پرسولفات فعال شده به روش الکتریکی، نتایج نشان داد که با افزایش غلظت پرسولفات از ۲ به ۱۲ میلی مول بر لیتر، راندمان افزایش و سپس ثابت می‌شود (۲۶).

بررسی تأثیر pH معادل ۳، ۷ و ۱۰ در حذف مترونیدازول پرداختند. نتایج نشان داد که در pH های ۳، ۷ و ۱۰ به ترتیب ۹۵/۲۱، ۶۵/۷۸ و ۹۶/۵۵ درصد مترونیدازول حذف شد. بنابراین بیشترین راندمان حذف در pH = ۱۰ گزارش شد (۳۷).

تأثیر غلظت اولیه مترونیدازول

همان‌گونه که نمودار شماره ۲ نشان می‌دهد، با افزایش غلظت مترونیدازول از ۱۰ تا ۳۰ mg/l راندمان حذف کاهش می‌یابد. علت آن تولید محصولات فرعی با افزایش غلظت اولیه می‌باشد که باعث جذب اشعه UV می‌شود. در نتیجه راندمان حذف کاهش می‌یابد (۳۸). در پژوهشی که Dai و همکاران در حذف مترونیدازول توسط اکسیداسیون الکتروشیمیایی توسط CO و PbO₂ پرداختند، نتایج نشان داد که با افزایش غلظت مترونیدازول از ۵۰ mg/l تا ۱۰۰۰ mg/l، راندمان حذف از ۱۰۰ درصد به ۸۸/۹۹ درصد کاهش می‌یابد. کمترین غلظت را به عنوان غلظت بهینه اعلام نمودند (۳۸). در مطالعه صید محمدی و همکاران، برای حذف مترونیدازول با استفاده از پرسولفات فعال شده با ازن در حضور امواج فراصوت در محیط‌های آبی، نتایج حاکی از آن بود که با افزایش غلظت مترونیدازول از ۵ تا ۳۰ میلی گرم بر لیتر، راندمان حذف کاهش می‌یافت (۲۷).

تأثیر غلظت پرسولفات

همان‌طور که در نمودار شماره ۳ مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت پرسولفات از ۰/۳ تا ۰/۷ mmol/l، راندمان حذف افزایش می‌یابد و سپس با افزایش غلظت پرسولفات، راندمان کاهش می‌یابد. در ابتدا ماده اکسیدکننده پرسولفات به رادیکال سولفات تبدیل می‌شود که این رادیکال یکی از قوی‌ترین اکسیدکننده‌ها است و قادر به تجزیه ترکیبات آلی مقاوم و تبدیل آن‌ها به آب، دی اکسیدکربن و اسیدهای معدنی می‌باشد. رادیکال پرسولفات به‌طور غیرمستقیم با

۰/۶۴، درجه اول برابر ۰/۹۳۳ و درجه دوم برابر ۰/۶۹ بوده است. در نتیجه فرایند حذف مترونیدازول از محلول‌های آبی توسط روش اکسیداسیون پیشرفته بر پایه پرسولفات ($UV/Na_2S_2O_8$) از مدل سینتیکی درجه اول تبعیت می‌کند و سرعت حذف مترونیدازول تابع زمان بوده است.

در پایان می‌توان نتیجه گرفت که بیش‌ترین راندمان حذف مترونیدازول توسط روش اکسیداسیون پیشرفته بر پایه پرسولفات ($UV/Na_2S_2O_8$) در شرایط بهینه (pH=۹، غلظت پرسولفات ۰/۷ میلی مول بر لیتر و زمان تماس ۳۰ دقیقه)، ۹۸/۷۳ درصد بود. با توجه به نتایج، روش اکسیداسیون پیشرفته بر پایه پرسولفات ($UV/Na_2S_2O_8$) روش مناسبی جهت حذف مترونیدازول می‌باشد.

سپاسگزاری

بدین وسیله از تمامی نویسندگان این مقاله و مسئول محترم آزمایشگاه بهداشت محیط تقدیر و تشکر می‌شود.

References

- 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(2-3):1528-1535.
- Thiele-Bruhn S, Beck I-C. Effects of sulfonamide and tetracycline antibiotics on soil microbial activity and microbial biomass. *Chemosphere.* 2005;59(4):457-465.
- Sui M, Xing S, Sheng L, Huang S, Guo H. Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst. *J Hazard Mater.* 2012;227:227-236.
- Fang Z, Chen J, Qiu X, Qiu X, Cheng W, Zhu L. Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles. *Desalination.* 2011;268(1-3):60-67.
- Chen J, Qiu X, Fang Z, Yang M, Pokeung T, Gu F, et al. Removal mechanism of antibiotic metronidazole

اثر زمان تماس

در نمودار شماره ۴ مشاهده می‌شود که با افزایش زمان تماس، راندمان حذف مترونیدازول افزایش می‌یابد. در این مطالعه زمان راندمان حذف تا ۳۰ دقیقه افزایش می‌یافت و سپس افزایش حذف به صورت اندک انجام می‌شد و در زمان ۹۰ دقیقه به تعادل می‌رسید. در پژوهشی که عبدلی و همکاران در بررسی فرایند ازن زنی کاتالیزوری با کربن فعال اصلاح شده با MgO در حذف مترونیدازول از محلول‌های آبی از محلول‌های آبی در راکتورها بسترسیال انجام دادند، نتایج نشان داد که با افزایش زمان، راندمان حذف افزایش می‌یافت، به طوری که راندمان حذف در زمان ۵ دقیقه، ۳۰/۵ درصد و در زمان ۳۰ دقیقه به ۶۴/۶ درصد افزایش یافت و در ادامه راندمان حذف به کندی افزایش یافت. لذا زمان بهینه را ۳۰ دقیقه اعلام نمودند (۴۳).

سینتیک فرایند $UV/Na_2S_2O_8$

نتایج این مرحله در نمودار شماره ۵ نشان داد مقدار ضریب همبستگی (R^2) مدل سینتیک درجه صفر برابر

- from aquatic solutions by using nanoscale zero-valent iron particles. *Chemical Engineering Journal*. 2012;181-182:113-119.
6. Shemer H, Kunukcu YK, Linden KG. Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere*. 2006;63(2):269-276.
 7. Bendesky A, Menéndez D, Ostrosky-Wegman P. Is metronidazole carcinogenic? *Mutat Res Rev Mutat Res*. 2002;511(2):133-144.
 8. Cheng W, Yang M, Xie Y, Liang B, Fang Z, Tsang EP. Enhancement of mineralization of metronidazole by the electro-Fenton process with a Ce/SnO₂-Sb coated titanium anode. *Chem Eng J*. 2013;220:214-220.
 9. Li K, Yediler A, Yang M, Schulte-Hostede S, Wong MH. Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products. *Chemosphere*. 2008;72(3):473-478.
 10. Trovo AG, Nogueira RFP, Agüera A, Fernandez-Alba AR, Malato S. Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process—chemical and toxicological assessment. *Water Res*. 2011;45(3):1394-1402.
 11. Albalghini M. Tracing of Residues of Some Pharmaceutical preparation in water. *CU Theses*. Egypt Giza. Cairo University;2015.
 12. 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.
 13. Zazouli M, Ulbricht M, Nasser S, Susanto H. Effect of hydrophilic and hydrophobic organic matter on amoxicillin and cephalexin residuals rejection from water by nanofiltration. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 2010;7(1):15-24 (persian)
 14. Samadi MT, Shokoohi 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)
 15. Dantas RF, Rossiter O, Teixeira AKR, Simões AS, da Silva VL. Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution. *Chem Eng J*. 2010;158(2):143-147.
 16. Gonçalves AG, Órfão JJ, Pereira MFR. Catalytic ozonation of sulphamethoxazole in the presence of carbon materials: catalytic performance and reaction pathways. *J Hazard Mater*. 2012;239:167-174.
 17. Wang H, Zhang G, Gao Y. Photocatalytic degradation of metronidazole in aqueous solution by niobate K₆Nb₁₀O₃₀. *Wuhan Univ J Nat Sci*. 2010;15(4):345-349.
 18. Chianeh FN, Parsa JB. Electrochemical degradation of metronidazole from aqueous solutions using stainless steel anode coated with SnO₂ nanoparticles: experimental design. *J Taiwan Inst Chem Eng*. 2016;59:424-432.
 19. Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review. *J Environ Manage*. 2011;92(10):2304-2347.

20. Shahmoradi B, Maleki A, Byrappa K. Photocatalytic degradation of Amaranth and Brilliant Blue FCF dyes using in situ modified tungsten doped TiO₂ hybrid nanoparticles. *Catal Sci Technol*. 2011;1(7):1216-1223.
21. Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour Technol*. 2001;77(3):247-255.
22. Khan MH, Jung JY. Ozonation catalyzed by homogeneous and heterogeneous catalysts for degradation of DEHP in aqueous phase. *Chemosphere*. 2008;72(4):690-696.
23. Ahmadi M, Rahmani H, Takdastan A, Jaafarzadeh N, Mostoufi A. A novel catalytic process for degradation of bisphenol A from aqueous solutions: a synergistic effect of nano-Fe₃O₄@Alg-Fe on O₃/H₂O₂. *Process Saf Environ Prot*. 2016;104:413-421.
24. Lindberg R, Jarnheimer PA, Olsen B, Johansson M, Tysklind M. Determination of antibiotic substances in hospital sewage water using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry and group analogue internal standards. *Chemosphere*. 2004;57(10):1479-1488.
25. Usman M, Faure P, Ruby C, Hanna K. Application of magnetite-activated persulfate oxidation for the degradation of PAHs in contaminated soils. *Chemosphere*. 2012;87(3):234-240.
26. Wu J, Zhang H, Qiu J. Degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe²⁺/peroxydisulfate process. *J Hazard Mater*. 2012;215:138-145.
27. Seidmohammadi A, Asgari G, Torabi L. Removal of Metronidazole Using Ozone Activated Persulfate from Aqua Solutions in Presence of Ultrasound. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2016;26(143):160-173. (persian)
28. Esrafil A, Rezaei Kalantary R, Azari A, Ahmadi E, Gholami M. Removal of diethyl phthalate from aqueous solution using persulfate-based (UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺) advanced oxidation process. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2016;25(132):122-135. (persian)
29. Tsitonaki A, Petri B, Crimi M, Mosbæk H, Siegrist RL, Bjerg PL. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review. *Crit Rev Environ Sci Technol*. 2010;40(1):55-91.
30. Samarghandi MR, Leili M, Harati R, Tarlani Azar M. Efficiency of electro/persulfate process by iron electrode in removing furfural from aqueous solution. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2014;24(119):95-108. (persian)
31. Veisi F, Veisi A. Modeling bisphenol a removal from aqueous solution by activated carbon and eggshell. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2013;22(2):129-138.
32. Qi C, Liu X, Lin C, Zhang X, Ma J, Tan H, et al. Degradation of sulfamethoxazole by microwave-activated persulfate: kinetics, mechanism and acute toxicity. *Chem Eng J*. 2014;249:6-14.
33. Pozar DM. *Microwave engineering*. 4th ed. Michigan, Wiley ; 2009.

34. Veisi F, Zazouli MA, Ebrahimzadeh MA, Charati JY, Dezfoli AS. Photocatalytic degradation of furfural in aqueous solution by N-doped titanium dioxide nanoparticles. *Environ Sci Pollut Res Int*. 2016;23(21):21846-21860.
35. Guo Y, Zhou J, Lou X, Liu R, Xiao D, Fang C, et al. Enhanced degradation of Tetrabromobisphenol A in water by a UV/base/persulfate system: Kinetics and intermediates. *Chem Eng J*. 2014;254:538-544.
36. Bahrami Asl F, Kermani M, Farzadkia M, Esrafil A, Salahshour Arian S, Zeynalzadeh D, et al. Removal of Metronidazole from Aqueous Solution Using Ozonation Process. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2015;24(121):131-140. (persian)
37. Farzadkia M, Esrafil A, Baghapour MA, Shahamat YD, Okhovat N. Degradation of metronidazole in aqueous solution by nano-ZnO/UV photocatalytic process. *Desalination Water Treat*. 2014;52(25-27):4947-4952.
38. Dai Q, Zhou J, Weng M, Luo X, Feng D, Chen J. Electrochemical oxidation metronidazole with Co modified PbO₂ electrode: Degradation and mechanism. *Sep. Purif. Technol*. 2016;166:109-116.
39. Ta N, Hong J, Liu T, Sun C. Degradation of atrazine by microwave-assisted electrodeless discharge mercury lamp in aqueous solution. *J Hazard Mater*. 2006;138(1):187-194.
40. Shiyong Y, Ping W, Xin Y, Guang W, Zhang W, Liang S. A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: Microwave-activated persulfate oxidation. *J Environ Sci (China)*. 2009;21(9):1175-1180.
41. Li Z, Hong H, Liao L, Ackley CJ, Schulz LA, MacDonald RA, et al. A mechanistic study of ciprofloxacin removal by kaolinite. *Colloids Surf B Biointerfaces*. 2011;88(1):339-344.
42. Rahmani A, Shabanlo A, Majidi S, Tarlani-Azar M, Mehralipour J. Efficiency of Ciprofloxacin (CIP) Removal from Pharmaceutical Effluents Using the Ozone/Persulfate(O₃/PS) Process. *J Water & Waste Water*. 2016;27(1):40-48. (persian)
43. Abdoli A, Shokuhi R, Seid Mohammadi A, Asgari G. Survey of Catalytic Ozonation Process with MgO-Modified Activated Carbon for the Removal of Metronidazole from Aqueous Solutions through a Fluidized Bed Reactor. *J Sabzevar Uni Med Sci*. 2016;23(1):84-94(persian)