ORIGINAL ARTICLE

Efficiency of Photocatalytic Ozone Process Combined with Zinc Oxide in Removal of Amoxicillin from Hospital Wastewater

Mohammad Ali Zazouli[1],
Ehsan Abouee Mehrizi[2],
Jamshid Yazdani Charati[3],
Reza Ghorbanpour[4]

[1] Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran
[2] Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran
[3] Associate Professor, Department of Biostatistics, Health Sciences Research Center, Addiction Institute, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran
[4] MSc in Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

(Received May 5, 2018 ; Accepted August 23, 2018)

Abstract

Background and purpose: One of the main problems of pollution of aquatic environments is hardly biodegradable chemicals with high toxicity such as antibiotics. If they are not removed from the wastewater, particularly the hospital wastewater, many health and environmental hazards are created. Therefore, appropriate management and treatment of this type of wastewater is highly necessary. This research aimed at investigating the efficiency of advanced oxidation process by ozone photocatalytic method combined with zinc oxide in removal of amoxicillin from wastewater.

Materials and methods: The present study was conducted on laboratory scale in a pre-designed reactor. The effects of ozone concentration (5-10 mg/min), catalyst concentration (0.25-1.5mg/l), amoxicillin concentration (10-100 mg/l), and pH (3-11) were investigated on the process efficiency by HPLC. Thirty specimens were studied using central composite design method and the information was evaluated by surface response method using Design Expert7. Data analysis was done applying ANOVA and regression analysis.

Results: The removal efficiency of amoxicillin was 93% under optimal conditions (ozone dose: 3 mg/min, pH 11, catalyst dose: 0.875 mg/l, and amoxicillin concentration: 55mg/l). ANOVA and regression analysis showed that the fitted model properly matched with laboratory results.

Conclusion: This study showed that the ozone photocatalytic process along with zinc oxide could be applied as a suitable and effective method in treatment of antibiotics in aqueous environments.

Keywords: amoxicillin, advanced oxidation, hospital wastewater, central composite design

J Mazandaran Univ Med Sci 2019; 29(176): 126-139 (Persian).

*** Corresponding Author: Reza ghorbanpour -** Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran
(E-mail: ghorbanpoor.reza@gmail.com)

پژوهشی

مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران
دوره بیست و نهم شماره ۱۷۶ شهریور سال ۱۳۹۸ (۱۳۹-۱۲۶)

کارایی فرایند ازن زنی فتوکاتالیستی در ترکیب با اکسید روی در حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین از فاضلاب بیمارستانی

محمد علی ززولی[۱]
احسان ابویی مهریزی[۲]
جمشید یزدانی چراتی[۳]
رضا قربانپور[۴]

چکیده

سابقه و هدف: از مشکلات عمده آلودگی محیط‌های آبی در عصر حاضر حضور ترکیبات سخت تجزیه پذیر با سمیت بالا نظیر آنتی‌بیوتیک‌ها می‌باشد. در صورت عدم حذف این ترکیبات از فاضلاب خصوصا فاضلاب‌های بیمارستانی خطرات بهداشتی و زیست محیطی زیادی ایجاد می‌شود. لذا تصفیه این نوع فاضلاب ها ضروری است. در این مطالعه کارایی حذف آنتی بیوتیک آموکسی سیلین از فاضلاب، توسط فرایند اکسیداسیون پیشرفته به روش فتوکاتالیستی ازن در ترکیب با اکسید روی بررسی شده است.

مواد و روش‌ها: مطالعه حاضر از نوع مطالعه تجربی مقطعی در مقیاس آزمایشگاهی است که در یک راکتور انجام یافت. تاثیر عوامل موثر غلظت ازن(mg/min ۱۰-۵)، غلظت کاتالیست (mg/l ۱/۵-۰/۲۵)، غلظت آموکسی‌سیلین (mg/l ۱۰۰-۱۰) و pH (۱۱-۳) بر راندمان فرایند توسط HPLC مورد بررسی قرار گرفت. تعداد ۳۰ نمونه با استفاده از روش طراحی مرکب مرکزی در نظر گرفته شد و نتایج توسط روش سطح پاسخ و با استفاده از نرم افزار Design Expert7 و آزمون‌های آماری آنالیز واریانس و رگرسیون مورد ارزیابی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج حاکی از آن بود که در شرایط بهینه (دوز ازن۳ میلی‌گرم بر دقیقه ، pH برابر با ۱۱، دوز کاتالیست ۰/۸۷۵ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت آموکسی سیلین ۵۵ میلی‌گرم بر لیتر) راندمان حذف آموکسی‌سیلین ۹۳درصد بوده است و آزمون‌ها نشان داد مدل برازش شده تطابق خوبی با نتایج آزمایشگاهی دارد.

استنتاج: نتایج این مطالعه نشان داد که فرایند فتوکاتالیستی ازن همراه با اکسید روی می‌تواند به عنوان یک روش مناسب و موثر در تصفیه آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط‌های آبی به کار گرفته شود.

واژه های کلیدی: آموکسی سیلین، اکسیداسیون پیشرفته، فاضلاب بیمارستان، طراحی مرکب مرکزی

مقدمه

با پیشرفت صنایع و افزایش روز افزون جمعیت آلاینده‌های جدید تولید و مقادیر قابل توجهی از آن‌ها روزانه از طریق فاضلاب‌ها وارد محیط زیست و منابع آبی می‌گردند. خیلی از این آلاینده‌ها نوپدید می‌باشند چرا که قبلاً در حد قابل توجهی در محیط زیست وجود نداشتند ولی امروزه و روز به روز بر غلظت آن‌ها در

مولف مسئول: رضا قربانپور– ساری: کیلومتر ۱۷ جاده فرح آباد، مجتمع دانشگاهی پیامبر اعظم، دانشکده بهداشت E-mail:ghorbanpoor.reza@gmail.com
۱. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری،ایران
۲. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران
۳. دانشیار، گروه آمار زیستی، مرکزتحقیقات علوم بهداشتی، پژوهشکده اعتیاد، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران
۴. کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری،ایران
تاریخ دریافت : ۱۳۹۸/۲/۱۵ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات :۱۳۹۸/۲/۱۶ تاریخ تصویب : ۱۳۹۸/۵/۱

محیط زیست افزوده می‌شود. اهمیت آلاینده‌های نوظهور به دلیل این‌که بعضی از آن‌ها مختل‌کننده غدد درون‌ریز می‌باشند بالاست و علی‌رغم دارا بودن غلظت‌های کم، سمی و مقاوم بوده و دارای اثرات مضری برای انسان و محیط زیست می‌باشند(۱). یکی از منابع اصلی آلاینده‌های نوظهور و غیر متعارف و متنوع از لحاظ ساختار شیمیایی منابع دارویی می‌باشد. این ترکیبات دارای استانداردهای بهداشتی نبوده و خطرناک برای انسان و محیط زیست می‌باشند(۲). آنتی‌بیوتیک‌ها (زنوبیوتیک‌ها) عمدتاً از طریق فاضلاب‌ها وارد آب‌های سطحی شده‌اند و همچنین در لجن فاضلاب و رسوبات یا خاک‌های کشاورزی متعاقب کاربرد کودها یا لجن فاضلاب می‌توانند تجمع پیدا کنند(۳). در سال‌های اخیر،کنترل تخلیه آنتی‌بیوتیک‌ها، بطور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است. تخلیه آنتی‌بیوتیک‌ها در تصفیه‌خانه فاضلاب و پساب ثانویه ناشی از صنایع سازنده آنتی‌بیوتیک، منبع بسیار مهم رهاسازی آن‌ها به محیط زیست می‌باشد(۴). از پرمصرف‌ترین آنتی‌بیوتیک‌ها، آموکسی‌سیلین با فرمول شیمیایی $C_6H_{19}N_3O_5S$ می‌باشد که یک پنی‌سیلین نیمه سنتزی با حلقه بتالاکتام است و از سنتز دیواره سلولی باکتری جلوگیری می‌کند(۵). به علت مصرف بالای آن در منازل و بیمارستان‌ها غلظت آن در فاضلاب‌ها بالا می‌باشد به‌طوری‌که میزان آن در مطالعات فاضلاب بیمارستان‌های آلمان بین ۲۸ تا ۸۲/۷ میلی‌گرم بر لیتر گزارش شده است(۶). براساس آخرین آمار معاونت غذاو داروی وزارت بهداشت در لیست ۱۰ داروی پرفروش کشور آموکسی‌سیلین رتبه سوم را دارد که پراستفاده‌ترین آنتی‌بیوتیک در نسخه پزشکان است(۳). آموکسی‌سیلین‌ها به‌دلیل داشتن خواصی از جمله قابلیت تجزیه زیستی کم‌تر و سمیت بالا، موجب صدمه به DNA و لنفوسیت‌ها در انسان می‌شوند و همچنین سبب گسترش باکتری‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک می‌شود(۷). همچنین این ترکیبات می‌توانند مدت زمان زیادی بدون تغییر در محیط باقی بمانند و اثرات مخربی بر روی محیط زیست بجا بگذارند زیرا موجب ایجاد سمیت برای محیط زیست پذیرنده می‌شوند. بنابرین با توجه به اثرات نامطلوب بهداشتی و زیست محیطی این ترکیبات ضروریست که فاضلاب حاوی آن‌ها قبل از تخلیه به محیط زیست مورد تصفیه قرار گیرد(۸).

مطالعات متعددی در زمینه حذف مواد شیمیایی و دارویی از طریق فرایندهای شیمیایی و بیولوژیکی از پساب انجام شده است. هر کدام از این فرایندها مزایا و معایب منحصر به خود را دارند. مهم‌ترین مزیت فرایندهای شیمیایی برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از پساب سرعت تجزیه و تخریب ترکیبات سخت تجزیه پذیر بیولوژیکی با راندمان بالا در فضای کم می‌باشد. از بین فرایندهای شیمیایی، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به دلیل تولید رادیکال های فعال با قدرت اکسیداسیون بالاتر از فرایندهای معمول اکسیداسیون در دما و فشار معمولی مورد بررسی بیش تر قرار گرفته اند. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته یا Advance Oxidation Process (AOPs) روش خوبی برای تجزیه مواد آلی مقاوم در تجزیه و غیرقابل تجزیه بیولوژیک هستند.

در مطالعه انجام شده بر روی کارایی فرآیند ازن زنی به همراه کلسیم پراکساید در حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی مشخص شد که این فرآیند قادر است ۹۲ درصد از سیپروفلوکساسین را حذف نماید(۹). همچنین کارایی فرایندهای UV و UV/H_2O_2 در حذف آنتی بیوتیک آموکسی سیلین مورد بررسی قرار گرفت . نتایج نشان داد که میزان حذف آنتی بیوتیک آموکسی سیلین توسط فرآیند UV پس از گذشت ۶۰ دقیقه ۲۰ درصد به دست آمد در حالیکه UV/H_2O_2 توانست در زمان ۲۰دقیقه ۹۹ درصد آموکسی سیلین را حذف نماید(۱۰). با توجه به مطالعات انجام شده برای بررسی آنتی‌بیوتیک‌ها توسط فرایندهای شیمیایی حذف آموکسی‌سیلین با نانوفیلتراسیون(۱۱) تاثیر مواد آلی بر حذف سفالکسین توسط نانوفیلتراسیون(۱۲)

جذب بیسفنل(۱۳) حذف فتوکاتالیستی فورفورال(۱۴) گیاه پالایی بیسفنل(۱۵) حذف آلاینده های استروژنیک(۱۶) حذف تتراسایکلین(۱۷) حذف بیسفنل A از آب(۱۸) تاکنون مطالعه‌ای با فرآیند ازن زنی و فتوکاتالیست اکسید روی به صورت هم زمان در غلظت بالا و حداکثر (واقعی) صورت نگرفته است. ازن یکی از اکسیدکننده‌های قوی است که قدرت اکسیدکنندگی آن از رادیکال کلر کم‌تر بوده لیکن بیش از رادیکال‌های هیدروکسیل و اکسیژن اتمی است. ازن به آسانی قادر به اکسیداسیون ترکیبات بوده و سایر ترکیبات را با شدت‌های متفاوت اکسید می‌کند(۱۹). از بین کاتالیست‌های مورد بررسی به دلایلی همچون غیر سمی بودن، پایداری شیمیایی بالا و قابلیت جذب بالای بخش بزرگی از پرتوهای UV، اکسید روی در کنار UV مورد استفاده قرار گرفت. در این مطالعه برای بررسی و مدلسازی عوامل موثر بر عملکرد راکتور شیمیایی از روش سطح پاسخ (RSM) که روش آماری و ریاضی مفید برای بررسی تغییرات یک متغیر در سطوح مختلف سایر متغیرها و همچنین بهینه‌سازی پاسخ است استفاده شده است(۲۰). روش طراحی مرکب مرکزی مورد استفاده در این مطالعه متداول‌ترین روش طراحی آزمایش می‌باشد(۲۱). از روش سطح پاسخ برای ارزیابی اثر متغیرها ی مستقل بر عملکرد پاسخ (راندمان حذف آنتی‌بیوتیک) و همچنین پیشگویی بهترین مقدار پاسخ استفاده شد. با توجه به موارد فوق‌الذکر این مطالعه با هدف بررسی کارایی فرایند ازن زنی همراه با فتوکاتالیست اکسید روی در حذف آموکسی‌سیلین از فاضلاب بیمارستانی در سال ۹۷ انجام شد تا شاید بتواند راهکار مناسبی برای حل مشکل تصفیه فاضلاب‌های دارویی که در حال حاضر یکی از مهم ترین معضلات زیست محیطی می‌باشند ارائه دهد.

مواد و روش ها

۲-۱- تهیه نمونه

این مطالعه از نوع مطالعه تجربی مقطعی در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. در این مطالعه در مرحله اول نمونه سنتتیک حاوی آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین استفاده شد و در مرحله دوم انجام آزمایش بر روی نمونه فاضلاب بیمارستانی صورت پذیرفت. برای تهیه محلول سنتتیک آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین پس از توزین ۵۰۰ میلی‌گرم از آنتی‌بیوتیک و حل کردن آن در آب مقطر محصول حاصل در بالن ۱۰۰۰ سی‌سی به حجم رسانده شد. به این ترتیب محلول استوک با غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه و سپس محلول هایی مطابق با مراحل به دست آمده در نرم افزار آماری مورد استفاده در غلظت‌های متفاوت تهیه شدند.

۲-۲- مواد مصرفی

مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه شامل آنتی بیوتیک آموکسی سیلین (AMX) ($C_{16}H_{19}N_3O_5S_1$)، اکسید روی، تیوسولفات سدیم، اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم بود که همه موارد ساخت شرکت مرک آلمان می باشد.

۲-۳- مشخصات سیستم آزمایشی مورد استفاده

راکتور مورد استفاده در این مطالعه یک راکتور استوانه‌ای از جنس پلکسی گلاس با ارتفاع ۲۰و قطر ۱۰ سانتی‌متر بود(۲۲). با توجه به قرار گرفتن پوشش کوارتزی و لامپ UV (مدل philips) در داخل راکتور حجم مفید راکتور ۱۵۰۰ سی سی در نظر گرفته شد. در قسمت مرکز درب استوانه پوشش کوارتزی برای قرار گرفتن لامپ UV ایجاد شد . همچنین دو عدد لوله یکی برای ورودی گاز ازن و دیگری برای خروجی ازن تعبیه گردید. لامپ UV مورد استفاده (UV_C) ۶ وات با طول موج ۲۵۴ نانومتر بود که در داخل یک غلاف استوانه‌ای شکل به قطر ۱/۵ سانتی‌متر که در مرکز استوانه قرار داشت قرار می‌گرفت.گاز ازن خروجی از راکتور وارد ۲ ایمپنجر که در داخل آن‌ها محلول یدید پتاسیم جهت ازن زدایی قرار داشت وارد می‌شد و سپس پس از ازن زدایی به محیط بیرون منتقل می‌گردید.

همچنین در این مطالعه از پودر سفید رنگ اکسید روی با جرم مولکولی۸۱/۴ گرم بر مول با چگالی ۵/۶ گرم در سانتی متر مکعب با ساختار کریستالی و سطح ویژه بیش‌تر از m^2/g ۸۰ و همچنین دارای نقطه ذوب ۲۲۵۰ درجه کلوین استفاده شد. در آزمایشات مطابق با مراحل آزمون مقدار ۰/۲۵ میلی‌گرم بر لیتر تا ۱/۵ میلی‌گرم بر لیتر اکسید روی به داخل راکتور اضافه شد.

۲-۴- روش طراحی نمونه و آنالیز داده ها

از روش سطح پاسخ جهت ارزیابی اثر متغیرهای مستقل بر عملکرد پاسخ (راندمان حذف آنتی بیوتیک) و همچنین پیشگویی بهترین مقدار پاسخ استفاده شد. روش سطح پاسخ مورد استفاده در این مطالعه طراحی مرکب مرکزی بود که یکی از مهم‌ترین طرح‌های تجربی مورد استفاده در بهینه‌سازی فرایند محسوب می‌شود. در این روش همه عوامل در پنج سطح (+ α، + ۱، ۰، -۱، -α) مورد مطالعه قرار گرفتند (جدول شماره ۱). متغیرهای مستقل در این مطالعه شامل غلظت ازن(mg/min)، pH ، غلظت آنتی بیوتیک (mg/l) و غلظت کاتالیست (mg/l) بود. همچنین متغیر وابسته در این مطالعه راندمان حذف آنتی‌بیوتیک بود. بر مبنای اثرات متقابل فاکتورها در ۴ سطح با ۴فاکتور و تعداد ۶ تکرار در نقطه مرکزی، ۳۰ آزمایش به دست آمد. جهت تعیین محدوه غلظتی مورد پژوهش برای پارامتر های موثر در عملکرد فرایند قبل از استفاده از نرم افزار طراحی مرکب مرکزی از نرم افزار ریاضی سیمپلکس استفاده شد.

جدول شماره ۱: مقادیر واقعی و کد گذاری شده متغیرهای مستقل مورد استفاده در طراحی آزمایش

متغیر	کد مربوط به متغیر	بازه تغییرات مقادیر واقعی متغیرها در سطوح کد گذاری شده				
		+α	-۱	۰	+۱	+α
pH	A	۳	۵	۷	۹	۱۱
غلظت ازن(mg/min)	B	۱	۲	۳	۴	۵
غلظت آموکسی سیلین (mg/l)	C	۱۰	۳۲/۵	۵۵	۷۷/۵	۱۰۰
غلظت کاتالیست (mg/l)	D	۰/۲۵	۰/۵۶	۰/۸۷۵	۱/۱۸	۱/۵

رویکردی که در این مطالعه برای طراحی و انجام آزمایش‌ها اتخاذ گردید، روش سطح پاسخ از نوع طراحی مرکب مرکزی یا Centeral Composite Design (CCD) بود. در هر مرحله از آزمایش مقدار ۱۵۰۰ میلی لیتر از نمونه سنتتیک در راکتور مورد نظر وارد می شد. بر اساس طراحی مدل تجربی ارائه شده در جدول شماره ۲، بعد از تعدیل PH (مدل jenway) مورد نظر و غلظت‌های مشخص از آنتی‌بیوتیک و کاتالیست، برای مدت زمان تعریف شده ازن زنی انجام می‌گرفت و در پایان راندمان حذف آنتی بیوتیک در هر مرحله توسط دستگاه HPLC (مدل shimadzu) مشخص گردید. اولین گام در استفاده از روش سطح پاسخ یافتن یک رابطه تقریبی مناسب بین پاسخ و مجموعه متغیرهای مستقل می‌باشد از داده‌های روش طراحی مرکب مرکزی جهت تعیین تناسب معادلات رگرسیون چند جمله به صورت زیر استفاده شد.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_1 X_1 + \sum_{i=1}^{K} \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{K} \sum_{j=1}^{K} \beta_{jj} X_i X_j + \epsilon$$

که در آن yمقدار پاسخ، β_0 عدد ثابت، β_i ضریب رگرسیون خطی، β_{ii} ضریب رگرسیون درجه دوم، β_{ij} ضریب رگرسیون برهم کنشی و ϵ میزان خطا را نشان می‌دهد.

۲-۵- سینتیک تخریب AMX بعد از فرآیند شیمیایی

به منظور تعیین سینتیک واکنش تخریب AMX در فرایند ازن زنی فتوکاتالیستی همراه با اکسید روی در شرایط بهینه، منحنی‌های معادلات خطی واکنش‌های درجه صفر ، درجه یک و درجه دو ترسیم شد و با توجه به معادله رگرسیون منحنی خطی ترسیم شده، ضرایب مربوطه شامل ثابت سرعت واکنش (k)، ضریب تعیین (R^2) و سرعت واکنش (r) محاسبه گردید.

۲-۶- آنالیز

از روش پیشرفته HPLC جهت سنجش آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین در محلول استفاده شد. سیستم مجهز به ستون C18 OSD با طول ۱۵۰ میلی‌متر، قطر خارجی ۴/۶ میلی‌متر و قطر داخلی ۵ میکرومتر، طول موج

۲۳۰نـانومتر و زمـان بـازداری ۴/۲۴۸ دقیقـه بـود. فـاز متحـرک مخلـوطی از ۹۵ درصـد پتاسـیم دی هیـدروژن فسفات (۰/۰۲۵ مولار) و ۵ درصد متانول با میزان تزریق ۰/۵ میلـی‌لیتـر در دقیقـه در نظـر گرفتـه شـد(۲۳ . جهـت استخراج آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین، نمونه با فیلتر سـر سرنگی ۰/۴۵ میکرون فیلتر می‌شد و اسید کلریدریک ۶ مولار pH محلول تا ۳ تنظیم شد و سپس بـرای بـرای بـه حداقل رساندن تجزیه Na_2EDTA بـا غلظـت ۰/۲ گـرم در لیتر به محلـول اضـافه مـی‌شـد(۲۴). ظرفیـت ازن زنـی دستگاه ازن ژنراتور و همچنین تعیین مقدار ازن محلول با اسـتفاده از روش E2350 و روش ایـنـدیگو مطـابق بـا استاندارد متد اندازه گیری شد(۲۵).

یافته ها

بر اساس روش سطح پاسخ ماتریکس طراحـی مربـوط به آزمایش‌های روش سطح پاسخ جهت مشخص نمودن اثـر چهـار متغیـر مسـتقل روی حـذف آنتـی‌بیوتیـک در جدول شماره ۲ بیان گردیده است.

با به کارگیری روش آمـاری سـطح پاسـخ ، معادلـه زیر که نشان دهنده ارتباط تجربی متغیرهـای آزمـایش و درصد راندمان به صورت کـد گـذاری شـده اسـت، بـه دست آمد:

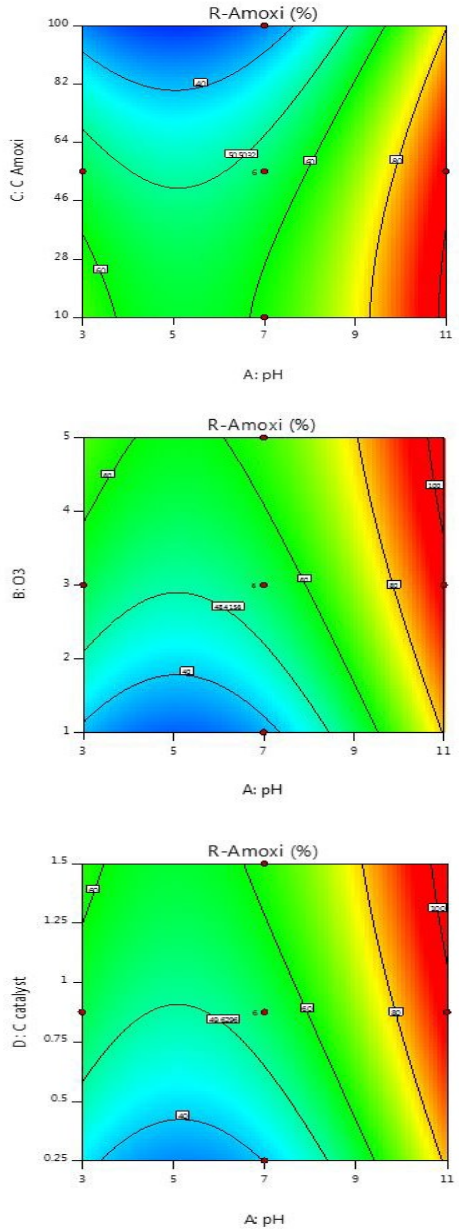
Efficiency (%) = 54.0257 + 10.3667 A + 6.38328 B- 6.36672 C + 5.50561 D - 0.0773333 AB + 0.297667 AC + 0.231167 AD - 0.672667 BC + 0.643833 BD - 0.231167 CD + 5.42314 A^2 - 0.826861 B^2 - 1.32686 C^2 - 0.701861 D^2

با این توصیف کـه A برابـر بـا pH، B برابـر بـا دوز ازن برحســب (mg/min)، C برابــر بــا فــاکتور غلظــت آموکسی‌سیلین بر حسب (mg/l)و D غلظـت کاتالیسـت برحسب (mg/l) است. پس از مدلسازی آماری و آنـالیز رگرسیون، جهت تعیین میزان تاثیر و اهمیت هر یـک از پارامترهــای ورودی فراینــد از روش آنــالیز واریــانس (ANOVA) استفاده گردید. در ایـن آنـالیز (ANOVA) برای تایید مدل ارائه شـده و میـزان دقـت آن در بـرازش داده‌ها از سـه پـارامتر F-Value، P-Valueو R^2 اسـتفاده گردید. جهت درک بهتـر اثـرات منفـرد و بـر همکـنش متغیرها از پلات‌های دو بعدی (2D) اسـتفاده شـد (نمـودار شماره ۱). در نمودار ۱a یک پلات ۲ بعدی جهت تعیین مقـدار حـذف آنتـی بیوتیـک بـا افـزایش غلظـت ازن و تغییرات pH نشان داده شـده اسـت. در نمـودار ۱b یـک پلات دو بعدی جهت تعین مقدار حذف آنتی‌بیوتیک بـا افزایش غلظت آنتـی‌بیوتیـک و تغییـرات pH نشـان داده شده است. در نمودار ۱c حذف آنتی‌بیوتیک بـا افـزایش غلظت کاتالیست و تغییرات pH نشان داده شده است.

نحوه تاثیر اثرات متغیرهای اصلی بر پاسخ‌های مورد مطالعه در نمودار شماره ۲ آورده شده است. این نمـودار تغییرات پاسخ‌ها را در شرایطی نشـان مـی‌دهـد کـه بجـز فاکتور مورد نظـر سـایر فاکتورهـا در سـطح صـفر خـود ثابت می‌باشند.

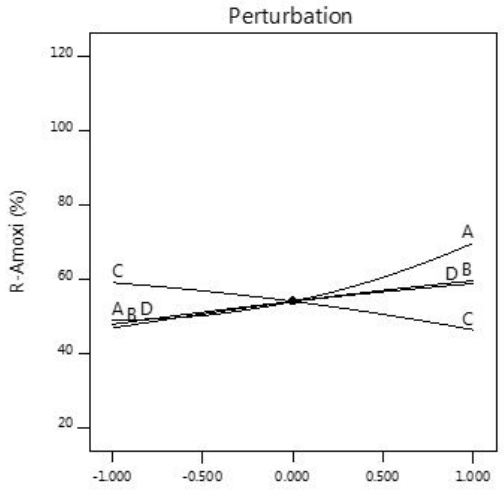
جدول شماره ۲: طراحی آزمایش و نتایج

مرحله ازمایش	فاکتور ۱ A:pH	فاکتور ۲ B:O_3	فاکتور ۳ C:C Amoxi	فاکتور ۴ D:C catalyst	راندمان حذف R-Amoxi%
۱	۷	۳	۵۵	۰/۸۷۵	۵۰/۳۸
۲	۹	۲	۳۲/۵	۰/۵۶۲	۶۲/۵۵
۳	۷	۳	۵۵	۰/۸۷۵	۵۲/۳۸
۴	۵	۴	۷۷/۵	۱/۱۸۷	۴۵/۲۲
۵	۷	۳	۵۵	۰/۸۷۵	۵۹/۳۸
۶	۹	۲	۷۷/۵	۱/۱۸۷	۶۰
۷	۷	۳	۵۵	۰/۸۷۵	۵۱
۸	۷	۳	۱۰۰	۰/۸۷۵	۴۰
۹	۵	۴	۳۲/۵	۱/۱۸۷	۶۴
۱۰	۵	۲	۷۷/۵	۰/۵۶۲	۲۷
۱۱	۵	۲	۳۲/۵	۱/۱۸۷	۴۷
۱۲	۷	۳	۱۰	۰/۸۷۵	۶۴
۱۳	۹	۲	۳۲/۵	۱/۱۸۷	۷۱/۴۷
۱۴	۹	۴	۷۷/۵	۰/۵۶۲	۶۰
۱۵	۱۱	۳	۵۵	۰/۸۷۵	۹۳
۱۶	۹	۲	۷۷/۵	۰/۵۶۲	۵۰
۱۷	۵	۴	۷۷/۵	۰/۵۶۲	۳۷
۱۸	۷	۳	۵۵	۰/۸۷۵	۵۵
۱۹	۹	۴	۷۷/۵	۱/۱۸۷	۷۳
۲۰	۷	۳	۵۵	۱/۵	۶۷
۲۱	۵	۴	۳۲/۵	۰/۵۶۲	۵۰
۲۲	۹	۴	۳۲/۵	۱/۱۸۷	۸۵
۲۳	۹	۴	۳۲/۵	۰/۵۶۲	۷۴
۲۴	۳	۳	۵۵	۰/۸۷۵	۶۵
۲۵	۵	۲	۷۷/۵	۱/۱۸۷	۳۵
۲۶	۵	۲	۳۲/۵	۰/۵۶۲	۳۸
۲۷	۷	۳	۵۵	۰/۲۵	۴۲
۲۸	۷	۱	۵۵	۰/۸۷۵	۴۰
۲۹	۷	۵	۵۵	۰/۸۷۵	۶۸
۳۰	۷	۳	۵۵	۰/۸۷۵	۵۵



نمودار شماره ۱: بـر همکـنش متغیرهـا (a) نمـای دو بعـدی از تغییـرات غلظت ازن و pH (غلظت آموکسی سیلین ۵۵ میلیگـرم در لیتـر، غلظـت کاتالیست ۰/۸۷۵) ، (b) نمای دو بعدی از غلظـت آنتـی بیوتیـک و pH (غلظت ازن ۳ میلیگرم در دقیقه ، غلظـت کاتالیسـت ۰/۸۷۵)، (c) نمـای دو بعدی از تغییرات pH و غلظت کاتالیست (غلظـت ازن ۳ میلیگـرم در دقیقـه، غلظـت آنتـی بیوتیـک ۵۵ میلیگـرم در دقیقـه) در حـذف آنتـی بیوتیک با فرایند ازن زنی هم‌زمان با فتوکاتالیستی اکسید روی

نتایج مربوط به آزمون تحلیل واریانس برای بررسی تأثیر پارامترهای مورد بررسی بر کـارایی حـذف AMX در جدول شماره ۴-۲ ارایه شده است.



نمودار شماره ۲: تاثیر فاکتورهای مستقل بر کارایی حـذف آنتـی‌بیوتیـک از فاضلاب با فرایند ازن زنی هم‌زمان بـا فتوکاتالیسـتی اکسـید روی (A: PH برابر با ۷، B: دوز ازن برابر ۳ میلی گرم بر دقیقه، C: غلظـت آنتی بیوتیک برابر با ۵۵ میلی گرم بـر لیتـر و D : غلظـت کاتالیسـت ۰/۸۷۵ میلی گرم بر لیتر)

جدول شماره ۳: آنالیز واریانس برای مدل حذف آنتی بیوتیک

منبع	مجموع مربعات	df	Mean Square	مقدار F	Prob > F	
مدل	۶۲۸۸/۶۰	۱۴	۴۴۹/۱۹	۱۹/۶۲	۰/۰۰۰۱>	معنی دار
باقیمانده	۳۴۳/۴۶	۱۵	۲۲/۹			
فقدان برازش	۲۹۰/۰۲	۱۰	۲۹	۲/۷۱	۰/۱۴۱۰	بی معنی
خطای خالص	۵۳/۴۴	۵	۱۰/۶۹			
Cor Total	۶۶۳۲/۰۷	۲۹				

جـدول شـماره ۴: خلاصـه نتیجـه بررسـی کـارایی فراینـد ازن زنـی فتوکاتالیستی همراه با اکسید روی در حذف آموکسی‌سیلین از فاضلاب

پاسخ	حداقل		حداکثر		میانگین	انحراف معیار
	مقدار	Run	مقدار	Run		
راندمان حذف آموکسی سیلین ٪	۳۵درصد	۲۵	۹۳درصد	۱۵	۵۵/۸۳درصد	۱۶/۳۹

با توجه به یافته ها در راندمان حـذف از بـین چهـار متغیر مستقل در حالت کلی pH، غلظت ازن و کاتالیست دارای اثـر مثبـت و غلظـت آموکسـی‌سـیلین دارای اثـر معکوس بر راندمان حـذف مـی‌باشـد. میـزان دو پـارامتر sum of squares و F-value به ترتیب برای عوامل مـوثر بـه صـورت pH> میـزان ازن > غلظـت آلاینـده > دوز کاتالیست است که نشان دهنده این است که pH بیش‌تـرین و دوز کاتالیست کم‌ترین تاثیر را در حـذف AMX دارنـد. در جدول شماره ۳ خلاصه‌ای از نتـایج بررسـی کـارایی

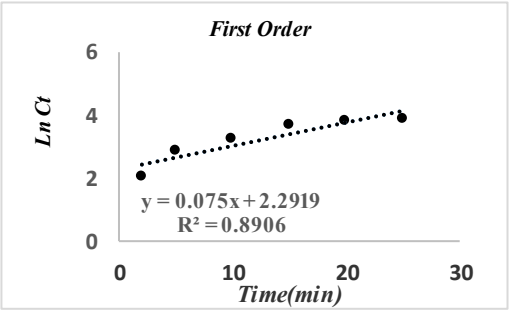
فرایند ازن زنی فتوکاتالیستی همراه با اکسید روی در حذف آموکسی‌سیلین از فاضلاب ذکر شد. در این جدول مهم‌ترین شاخص‌های توصیفی شامل حداقل، حداکثر، میانگین و انحراف معیار حاصل از ۳۰ مشاهده برای هریک از پاسخ‌ها به صورت مجزا ملاحظه می گردد.

۳-۱- تعیین سینتیک تخریب AMX بعد از فرآیند شیمیایی

توجه به معادله رگرسیون منحنی خطی ترسیم شده در نمودار شماره ۳، همچنین ضرایب مربوطه شامل ثابت سرعت واکنش (k)، ضریب تعیین (R^2) و سرعت واکنش (r) واکنش تخریب AMX بعد از فرآیند شیمیایی محاسبه و به‌طور خلاصه در جدول شماره ۵ نمایش داده شده است.

جدول شماره ۵: مدل‌های سینتیکی و ضرایب مربوطه در تخریب AMX بعد از فرآیند شیمیایی

درجه واکنش	K	r	R^2
C_t= - Kt+C_0(Zero order)	۰/۰۷۳	۰/۰۷۳	۰/۸۴۰۶
INC_t=-Kt+inC_0(First order)	۰/۰۷۵	۳/۷۵	۰/۸۹۰۶
$1/C_t$= kt+1/C_0(Second order)	۰/۰۰۴	۱۰	۰/۶۴۸۲



نموادر شماره ۳: گراف مربوط به تعیین سینتیک درجه یک تخریب AMX بعد از فرآیند شیمیایی

بحث

حضور ترکیبات غیر متعارف در فاضلاب شهری، کیفیت پساب ثانویه را تحت تاثیر قرار می دهد و دلیل آن این است که اغلب فرایندهای تصفیه فاضلاب زیستی بوده و حضور آلاینده‌ای غیر متعارف باعث از بین بردن میکرو ارگانیسم های موثر در فرایند در نتیجه عدم حذف کامل آن ها می گردد که به این دلایل کیفیت پساب برای استفاده مجدد را تحت تاثیر قرار می‌دهد(۲۶). یکی از شایع ترین و مهم ترین آلاینده های غیر متعارف و متنوع از لحاظ ساختار شیمیایی، دارو ها می باشند(۲). در میان همه داروها که موجب آلودگی محیط زیست می‌شوند، آنتی بیوتیک‌ها به دلیل میزان مصرف بالا در پزشکی و دامپزشکی، نقش مهمی را در این زمینه ایفا می کنند. اما حضور این آلاینده‌ها می‌تواند با آلوده نمودن خاک و منابع آبی مشکلات بهداشتی و محیط زیستی عدیده‌ای را ایجاد نماید(۲۷). نظر به اهمیت موضوع، این مطالعه با هدف فرایند فتوکاتالیستی ازن زنی بهمراه اکسید روی برای اعمال گزینه مدیریت فاضلاب بیمارستانی حاوی آنتی بیوتیک‌ها انجام یافت.

۴-۱- تبیین نتایج بررسی تأثیر pH بر کارایی حذف آموکسی سیلین

بدون شک مهم‌ترین پارامتر مؤثر بر فرآیندهای شیمیایی محیط pH می‌باشد. در این مطالعه به منظور تعیین اثرpH بر متغیرهای پاسخ (میزان راندمان حذف آموکسی سیلین) pH های ۳تا ۱۱ مورد بررسی قرار گرفت. pH محلول به دلیل تأثیر بر ساختار ماده تخریب شونده و کاتالیست از مهم‌ترین فاکتورهای مورد مطالعه در فرآیند تخریب می‌باشد. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود در pH برابر ۱۱ غلظت AMX کاهش قابل ملاحظه‌ای نشان می‌دهد، این در حالی است که در سایر pHهای مورد بررسی کاهش چشم گیری در غلظت آلاینده رخ داده نشده است. در واقع می‌توان دریافت که راندمان حذف با افزایش pH تا ۱۱ سبب افزایش قابل ملاحظه‌ای شده است. کارایی مناسب سیستم ازن زنی کاتالیزوری مورد مطالعه در شرایط قلیایی زیاد می‌تواند شامل دلایل گوناگونی باشد. در شرایط اسیدی، بار موجود برای AMX مثبت است، این در حالی است که به دلیل تولید پروتون‌های +H و القای آن (اتصال آن) به سطح کاتالیزور، کاتالیست نیز بار مثبت به خود می‌گیرد. نیروی دافعه ایجاد شده بین بار مثبت کاتالیزور

و بار مثبت آلاینده سبب ایجاد دافعه الکترواستاتیک و متعاقباً کاهش راندمان خواهد شد. در شرایط قلیایی تولید یون هیدروکسیل (OH−) افزایش چشمگیری به خود خواهد دید. تماس و برخورد یون هیدروکسیل به سطح کاتالیزور سبب تولید رادیکال‌های هیدروکسیل (OH°) شده که این امر توانایی تخریب آلاینده مورد مطالعه را افزایش می‌دهد. از سوی دیگر، در ساختار آنتی‌بیوتیک AMX حلقه‌ای تحت عنوان بتا-لاکتام (β-lactam ring) موجود است که این حلقه در شرایط قلیایی ناپایدار می‌گردد و این امر سبب تخریب راحت‌تر و بیش‌تر آلاینده شده است. Zhao و همکاران در سال ۲۰۰۸ نیز دریافتند که با افزایش pH از ۳به ۱۱در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری راندمان حذف نیترو بنزن افزایش می‌یافت(۲۸).

۴-۲- تبیین نتایج بررسی تأثیر دوز کاتالیست بر کارایی حذف آموکسی سیلین

تخریب کاتالیستی آلاینده AMX در محدوده غلظت اولیه ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و دوز کاتالیست ۰/۲۵ تا ۱/۵ گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. افزایش معنی‌داری در میزان تخریب آنتی‌بیوتیک با افزاش دوزاژ کاتالیست مشاهده شد. افزایش دوز کاتالیست منجر به افزایش جایگاه‌های فعال و متعاقباً بهبود حفره‌های سطحی شده که این موضوع موجب بهبود تولید رادیکال‌های فعال آزاد می‌شود. همچنین با افزایش کاتالیزور احتمال برخورد آلاینده و با عامل تخریب نیز به صورت قابل ملاحظه‌ای افزایش خواهد یافت. اما در عین حال، افزایش غلظت‌های > ۰/۸۵۵ گرم به ازای هر لیتر سبب می‌شود نانو کامپوزیت سنتز شده به حالت گلوله‌ای (لخته) تبدیل شده و سطح فعالی که توانایی تولید رادیکال‌های آزاد را دارند کاهش یابد. به عبارت ساده‌تر، گلوله‌ای شدن یا همان تجمع کاتالیست، سطوح فعالی که مسئول تولید رادیکال‌های آزاد گوناگون هستند را غیر فعال می‌سازد. مطالعه بر روی دیازینون با نانوکاتالیست نشان داد که با افزایش غلظت کاتالیست کارایی فرآیند افزایش و پس از آن کاهش می یابد(۲۹). در مطالعه Zha و همکاران در بررسی استفاده از فنتون در حذف آموکسی سیلین با افزایش غلظت کاتالیست آهن صفر ظرفیتی راندمان حذف افزایش می‌یابد که علت آن را افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل معرفی کرده‌اند(۳۰).

۴-۳- تبیین نتایج بررسی تأثیر غلظت آموکسی سیلین بر کارایی حذف آموکسی سیلین

بررسی یافته‌های تأثیر غلظت آلاینده بر میزان تخریب نشان داد که راندمان حذف به‌طور معکوس متناسب با غلظت اولیه AMX است. به گونه ای که با افزایش غلظت از ۱۰ به ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر راندمان تخریب حدود ۶۰ درصد کاهش یافته است .توضیح این رفتار می‌تواند به این دلیل باشد که با افزایش غلظت اولیه آلاینده، تعداد مولکول‌های AMX که بر روی سطح کاتالیست جذب می‌شوند افزایش می‌یابد. بنابراین تعداد بیش‌تری از رادیکال‌های هیدروکسیل برای تخریب مولکول‌های آلاینده مورد نیاز است. با توجه به این موضوع که مقدار رادیکال‌های هیدروکسیل، توان انتشار ازن و دوزکاتالیزور در مقابل افزایش آلاینده میزان ثابتی است، راندمان با کاهش مواجه شد. از سوی دیگر در اثر تخریب AMX، تولید محصولات جانبی قابل پیش‌بینی است. هر مقدار غلظت آلاینده بیش‌تر باشد تولید فراورده‌های جانبی حاصل از تخریب نیز افزایش خواهد یافت. افزایش محصولات جانبی نیز به نوبه خود با رادیکال‌های آزاد موجود در محیط واکنش داده و آن‌ها را مصرف می‌کنند که این امر نیز تأثیر منفی بر راندمان خواهد داشت. در مطالعه‌ای که موسوی و همکاران در حذف فنل از فاضلاب با ازن زنی داشتند به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت آلاینده راندمان فرآیند ازن زنی کاهش می‌یابد(۳۱). همچنین مطالعه de Oliveira و همکاران با افزایش غلظت آلاینده‌ها کاهش راندمان ازن زنی رابیان نموده‌اند(۳۲) و همچنین می‌توان این گونه تفسیر کرد که در شرایطی که

همه پارامترها یکسان هستند میزان تولید اکسیدکننده‌ها ثابت می‌باشد لذا حذف کامل آموکسی‌سیلین صورت نمی‌گیرد.

۴-۴- تبیین نتایج بررسی تأثیر غلظت ازن بر کارایی حذف آموکسی سیلین

افزایش غلظت ازن از دیگر فاکتورهای مهم در فرآیند تخریب AMX می‌باشد. همان‌گونه که در شکل شماره ۳ مشهود است با افزایش غلظت ازن راندمان به میزان قابل توجهی افزایش داشته است. بالاترین بازده تخریب در غلظت ۴/۲۴۹ میلی‌گرم در لیتر از ازن حاصل شد. با افزایش ازن تا ۵ میلی گرم در لیتر، تفاوت بسیار ناچیزی در افزایش راندمان مشاهده شد. افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل، افزایش انتشار و انتقال جرم و نیز بهبود مواردی مانند حفره‌زایی در راکتور، برخی از دلایل افزایش بهره‌وری سیستم مورد بررسی در غلظت‌های بالاتر ازن می‌باشد.

دهولی و همکاران با بررسی راندمان فرایند ازن‌زنی کاتالیزروری در تصفیه فاضلاب به این نتیجه رسیدند که با افزایش تزریق ازن راندمان بالاتر می‌رود(۳۳). آقا پور و همکاران با مطالعه‌ای که در حذف کتکول انجام دادند دریافتند که با افزایش دوز ازن از ۲/۱به ۳/۱ میلی‌گرم بر دقیقه راندمان حذف به ۷۰ درصد افزایش می‌یابد(۳۴).

۴-۵- بررسی آماری تأثیر پارامترهای فرآیند تخریب

روش سطح پاسخ (RSM) مجموعه‌ای از روش‌های آماری و ریاضی مفید برای مدل سازی و آنالیز مسائلی است که در آن پاسخ مورد نظر تحت تاثیر متغیرهای مختلف قرار گرفته است و هدف بررسی تغییرات یک متغیر در سطوح مختلف سایر متغیرها و همچنین بهینه‌سازی پاسخ می‌باشد. روش طراحی مرکب مرکزی مورد استفاده در این مطالعه متداول‌ترین روش طراحی آزمایش می‌باشد. در چند سال اخیر، استفاده از روش RSM در فرایندهای متعدد شیمیایی، بیوشیمیایی و محیط زیست جهت آنالیز رو به گسترش بوده است(۳۶،۳۵). مقدار دو پارامتر R-squared= ۰/۹۴۸۲ و Adj R-Squared = ۰/۸۹۹۹ که از این مطالعه بدست آمده موید این مطلب بود که تخریب AMX توسط فرآیند ازن زنی کاتالیزوری می‌تواند به خوبی توسط مدل مورد بررسی توصیف شود. میزان پارامتر F-value در مطالعه حاضر با ۱۹/۶۲ بیانگر توانایی تحلیل مناسب مدل انتخاب شده در تحلیل داده‌ها بود. پایین بودن CV (ضریب تغییرات کم‌تر از ۸/۵۳) نیز موید مناسب بودن مدل برای تفسیر فرآیند مورد مطالعه می‌باشد. Adequate precision پارامتری است که نسبت سیگنال به نویز را بیان می‌کند. در صورتی که مقدار آن بیش تر از ۴ باشد ارتباط مناسب بین نتایج آزمایشگاهی و محاسبه شده (مطلوبیت) را نمایان می‌سازد. در این مطالعه پارامتر مذکور ۱۹/۸۲ به دست آمد. در ادامه تأثیر متغیرهای مؤثر بر فرآیند تخریب به کمک آنالیز واریانس مطالعه شد. نتایج نشان داد که پارامترهای A, B, C, D و A2 اثرات معنی‌داری بر تخریب AMX دارند. میزان دو پارامتر sum of squares و F-value به ترتیب به صورت pH> میزان ازن > غلظت آلاینده > دوز کاتالیست است که نشان دهنده این است که pH بیش ترین و دوز کاتالیست کم ترین تأثیر را در حذف AMX دارند. پارامتر عدم تطابق (lack of fit)، از دیگر دیتاهای خروجی مدل مورد بررسی است. معنی‌دار نشدن این پارامتر از دیگر شواهد کارایی مناسب مدل انتخاب شده برای تفسیر داده‌ها و دلیل خوبی بر صحت آن است.

۴-۶- حذف AMX از فاضلاب بیمارستانی

پس از بررسی و بهینه‌سازی شرایط مورد بررسی در مطالعه حاضر، نتایج نشان داد در شرایط بهینه ۹۳ درصد راندمان در حذف AMX حاصل می‌شود. به منظور بررسی توانایی حذف سیستم مورد بررسی در شرایط واقعی، نمونه‌ای از فاضلاب بیمارستان امام رضا (ع) در شهر بجنود آماده و تمام شرایط در حالت بهینه قرار داده

شد. راندمان حذف ۴۳ درصد کاهش پیدا کرد. علت این کاهش را می‌توان به حضور یون‌هایی دیگر که توانایی رقابت با AMX را دارند، عوامل ایجاد کننده COD، BOD و pH متفاوت با حالت بهینه مرتبط دانست.

۴-۷- سینتیک واکنش

به منظور تعیین سینتیک واکنش تخریب AMX بعد از فرآیند شیمیایی، منحنی معادلات خطی درجه صفر، واکنش درجه اول و دوم، بر اساس معادله رگرسیون خطی منحنی خطی طراحی و رسم شد. ضرایب مربوطه شامل سرعت واکنش (k)، ضریب تعیین (R^2) و سرعت واکنش (r) محاسبه گردید. با توجه به داده‌های به‌دست آمده واکنش تخریب AMX با واکنش های شبه درجه اول با ضریب بیش از ۸۹ درصد سازگار بود. تخریب AMX بعد از فرآیند شیمیایی می‌تواند با معادله ذیل نشان داده شود.

AMX+ OH- Oxidation products

بنابراین، میزان تخریب AMX بعد از فرآیند شیمیایی می‌تواند به صورت معادله ذیل نوشته شود. بنابراین، سرعت واکنش همچنین عملکرد غلظت هیدروکسیل رادیکال است و انتظار می‌رود که از یک نوع درجه دوم باشد، اما از آن جا که هیدروکسیل رادیکال یک گونه بسیار فعال و واکنشی است، در محلول انباشته نمی‌شود. بنابراین غلظت آن در طی تجزیه ثابت در نظر گرفته می‌شود.

D[AMX]dt=-Kabs[oh][AmX]

با توجه به غلظت ثابت OH معادله بعدی را می‌توان با جایگزینی Kapp به جای KABS OH به دست آورد. در آن، KAPP ضریب واکنش ظاهری است. با توجه به این رابطه، تخریب AMX بعد از فرآیند شیمیایی یک واکنش درجه اول است، به دلیل ثابت شدن ضریب، آن واکنش‌های شبه درجه اول است.

D[AMX] DT=- K_{app}[AMX]

In (AMX)t[AMX]=-k_{app}t-in(AMX)0 [AMX[t]=+k_{app}t

موسوی و همکاران (۲۰۱۲) با استفاده از فرآیند الکتروفنتون فرمالدئید را حذف نمودند و اعلام کردند تجزیه فرمالدهید از سینتیک درجه اول کاذب تبعیت می‌کرد(۳۷).

در این مطالعه حذف آنتی‌بیوتیک از فاضلاب بیمارستانی با استفاده از فرایند اکسیداسیون پیشرفته فتو کاتالیستی ازن به همراه اکسید روی مورد مطالعه قرار گرفت. روش سطح پاسخ برای طراحی آزمایش‌ها استفاده شد. در این فرآیند غلظت اولیه آموکسی سیلین،دوز کاتالیست، ازن تزریقی و pH در حذف آنتی‌بیوتیک مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج مطالعه نشان داد که راندمان فرآیند در غلظت‌های کم آموکسی سیلین، pH بالا و دوز بالای ازن نسبت به حالت های دیگر بیش‌تر بود. در ادامه تأثیر متغیرهای مؤثر بر فرآیند تخریب به کمک آنالیز واریانس مطالعه شد. نتایج نشان داد که میزان دو پارامتر sum of squares وF-value به ترتیب به صورت pH> میزان ازن > غلظت آلاینده > دوز کاتالیست است که نشان دهنده این است که pH بیش‌ترین و دوز کاتالیست کم ترین تأثیر را در حذف AMX داشتند. نتایج مطالعه نشان دهنده آن بود که فرآیند ازن زنی همراه فتوکاتالیست اکسید روی به‌عنوان یک فناوری مؤثر برای تجزیه پساب‌ها و آب‌های حاوی غلظت بالای آموکسی‌سیلین محسوب می شود.

سپاسگزاری

این مطالعه حاصل طرح تحقیقاتی مورد مصوب معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی مازندران با کد اخلاق IR.MAZUMS.REC.96-2782 می باشد. محققان پژوهش از حمایت های مادی و معنوی آن معاونت کمال تشکر را دارند.

References

1. Baeza AC. Removal of Pharmaceutical and Endocrine Disrupting Chemicals by Sequential Photochemical and Biological Oxidation Processes. PhD Dissertations. University libraries Carolina (NC) 2008.
2. Magi E, Di Carro M, Mirasole C, Benedetti B. Combining passive sampling and tandem mass spectrometry for the determination of pharmaceuticals and other emerging pollutants in drinking water. Microchemical Journal. 2018; 136: 56-60.
3. Locatelli MAF, Sodré FF, Jardim WF. Determination of antibiotics in Brazilian surface waters using liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. Arch Environ Contam Toxicol 2011; 60 (3): 385-393.
4. Zheng S, Cui C, Liang Q, Xia X, Yang F. Ozonation performance of WWTP secondary effluent of antibiotic manufacturing wastewater. Chemosphere 2010; 81(9): 1159-1163.
5. Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Prados-Joya G, Ferro-García M, Bautista-Toledo I. Removal of tinidazole from waters by using ozone and activated carbon in dynamic regime. J Hazard Mater 2010; 174(1-3): 880-886.
6. Henninger E, Herrel M, Strehl E, Kummer K. Emission of pharmaceuticals, contrast media, disinfectants, and AOX from hospitals, in pharmaceuticals in the environment. Sources, fate, effects and risks. Berlin: Springer; 2001. p. 29-41
7. Ahmadi H, Mohseni S, Akmal AS. Electromagnetic fields near transmission lines–problems and solutions. Iran J Environ Health Sci Eng 2010; 7(2): 181-188.
8. Elmolla ES, Chaudhuri M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO2 and UV/H2O2/TiO2 photocatalysis. Desalination. 2010; 252(1-3): 46-52.
9. Rahmani A, Mehralipour J, Shabanlo A, Majidi S. Efficiency of ciprofloxacin removal by ozonation process with calcium peroxide from aqueous solutions. J Qazvin Univ Med Sci 2015, 19(2): 55-64 (Persian).
10. Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Ferro-García MÁ, Prados-Joya G, Ocampo-Pérez R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. Chemosphere 2013; 93(7): 1268-1287.
11. Zazouli MA, Susanto H, Nasseri 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.
12. Zazouli M, Ulbricht M, Nasseri 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.
13. Ashrafi D, Naghipour D, Heydari S, R Kalankesh L, Zazouli MA. Optimization of Bisphenol A Removal from Aqueous Solutions by Activated Carbon Produced from Almond Shell Using Response Surface Methodology. J Mazandaran Univ Med Sci 2019; 28(168): 150-159 (Persian)
14. 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.

15. Zazouli MA, Mahdavi Y, Bazrafshan E, Balarak D. Phytodegradation potential of bisphenolA from aqueous solution by Azolla Filiculoides. J Environ Health Sci Eng 2014; 12(1): 66.
16. Sobhanardakani S, Zandipak R. Cerium dioxide nanoparticles decorated on CuFe2O4 nanofibers as an effective adsorbent for removal of estrogenic contaminants (bisphenol A and 17-α ethinylestradiol) from water. Separation Science and Technology 2018; 53(15): 2339-2351.
17. Zandipak R, Sobhanardakani S. Novel mesoporous Fe 3 O 4/SiO 2/CTAB–siO 2 as an effective adsorbent for the removal of amoxicillin and tetracycline from water. Clean Technol Envir Policy 2018; 20(4): 871-885.
18. Ahsan MA, Jabbari V, Islam MT, Turley RS, Dominguez N, Kim H, et al. Sustainable synthesis and remarkable adsorption capacity of MOF/graphene oxide and MOF/CNT based hybrid nanocomposites for the removal of Bisphenol A from water. Sci Total Environ 2019; 673: 306-317.
19. Leyva-Díaz J, López-López C, Martín-Pascual J, Muñío M, Poyatos J. Kinetic study of the combined processes of a membrane bioreactor and a hybrid moving bed biofilm reactor-membrane bioreactor with advanced oxidation processes as a post-treatment stage for wastewater treatment. Chem Eng Process 2015; 91: 57-66.
20. Bezerra MA, Santelli RE, Oliveira EP, Villar LS, Escaleira LA. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. Talanta 2008; 76(5): 965-977.
21. Zazouli M A,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 (Persian).
22. Nasuhoglu D, Rodayan A, Berk D, Yargeau V. Removal of the antibiotic levofloxacin (LEVO) in water by ozonation and TiO2 photocatalysis. Chem Eng J 2012; 189: 41-48.
23. Tavakoli N, Varshosaz J, Dorkoosh F, Zargarzadeh MR. Development and validation of a simple HPLC method for simultaneous in vitro determination of amoxicillin and metronidazole at single wavelength. J Pharm Biomed Anal 2007; 43(1): 325-329.
24. Wang Q, Wang P, Yang Q. Occurrence and diversity of antibiotic resistance in untreated hospital wastewater. Sci Total Environ 2018; 621: 990-999.
25. Zazouli MA, Yousefi M, Dianati RA, Roohafzaee M, Marganpour AM. Disinfection of water contaminated with fecal coliform using ozone: Effect of Some Variables. J Health Res Commun 2015; 1(2): 55-62.
26. Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices–a review. J Environ Manage 2011; 92(10): 2304-2347.
27. Haidar M, Dirany A, Sirés I, Oturan N, Oturan MA. Electrochemical degradation of the antibiotic sulfachloropyridazine by hydroxyl radicals generated at a BDD anode. Chemosphere 2013; 91(9): 1304-1309.
28. Zhao L, MA J, Sun ZZ, Zhai XD. Catalytic ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb-supported manganese. Applied Catalysis B: Environmental 2008; 83(3-4): 256-264.
29. Darbandi Z, Zazouli MA, Shokrzadeh M, Mousavi Nasab N, Rostamali E. Photocatalytic degradation of diazinon using Zno/TiO2 nano-photocatalysts. Koomesh 2016; 18(3): 343-349 (Persian).

30. 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.
31. Moussavi G, Alizadeh R. The integration of ozonation catalyzed with MgO nanocrystals and the biodegradation for the removal of phenol from saline wastewater. Appl Catal B: Environ 2010; 97(1-2): 160-167.
32. de Oliveira TF, Chedeville O, Fauduet H, Cagnon B. Use of ozone/activated carbon coupling to remove diethyl phthalate from water: Influence of activated carbon textural and chemical properties. Desalination 2011; 276(1-3): 359-365.
33. Dehouli H, Chedeville O, Cagnon B, Caqueret V, Porte C. Influences of pH, temperature and activated carbon properties on the interaction ozone/activated carbon for a wastewater treatment process. Desalination 2010; 254(1-3): 12-16.
34. Aghapour AA, Moussavi SG, Yaghmaeian K. Application of ozone for the removal of catechol fromaquatic environment. Urmia Med J 2015; 26(7): 561-570 (Persian).
35. Wu J, Zhang H, Oturan N, Wang Y, Chen L, Oturan MA. Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO2–IrO2) anode. Chemosphere 2012; 87(6): 614-620.
36. Chen Z-B, Cui M-H, Ren N-Q, Chen Z-Q, Wang H-C, Nie S-K. Improving the simultaneous removal efficiency of COD and color in a combined HABMR–CFASR system based MPDW. Part 1: Optimization of operational parameters for HABMR by using response surface methodology. Bioresour Technol 2011; 102(19): 8839-8847.
37. Moussavi G, Bagheri A, Khavanin A. The investigation of degradation and mineralization of high concentrations of formaldehyde in an electro-Fenton process combined with the biodegradation. J Hazard Mater 2012; 237: 147-152.