

کارآیی فرایند اکسیداسیون پیشرفته H_2O_2/MgO در حذف مترونیدازول از محلول‌های آبی

سمیه رهدار^۱، شهین احمدی^۱، اعظم کریم^۲، زهره هاشمی^۲، مسعود علیصوفی^۲

چکیده

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۲/۵

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۲/۲۴

تاریخ چاپ: ۱۳۹۸/۴/۱۵

مقدمه: داروها، در درمان بیماری‌های انسانی و دام‌پزشکی اهمیت ویژه‌ای دارند و ورود انواع مختلف آنتی‌بیوتیک‌ها به فاضلاب و همچنین پساب، به عنوان مهم‌ترین منابع ورود آنتی‌بیوتیک به محیط زیست شناخته شده‌اند. هدف از این مطالعه، بررسی اثربخشی پارامترهای مختلف بر حذف مترونیدازول توسط فرایند اکسیداسیون پیشرفته (H_2O_2/MgO) از محیط‌های آبی بود.

شیوه مطالعه: این مطالعه‌ی تجربی، در سیستم بسته انجام گرفت و تأثیر پارامترهایی مثل pH (۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱)، نسبت مولی H_2O_2/MgO (۱/۵، ۳، ۵)، غلظت اولیه‌ی مترونیدازول (۲۰، ۴۰، ۸۰، ۱۰۰، ۲۰۰) mg/L و زمان واکنش (۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰) دقیقه بر روی راندمان حذف مترونیدازول توسط فرایند اکسیداسیون پیشرفته، مورد بررسی قرار گرفتند.

یافته‌ها: نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که فرایند اکسیداسیون پیشرفته (H_2O_2/MgO) قادر به حذف ۸۴/۹۸ درصد مترونیدازول از محیط‌های آبی در pH بهینه برابر با ۳، زمان واکنش ۴۰ دقیقه، غلظت مترونیدازول ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر و نسبت مولی H_2O_2/MgO معادل ۳ می‌باشد و حذف مترونیدازول از سنتیک درجه‌ی اول ($R^2 = 0.958$) پیروی می‌کند.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد که استفاده از فرایندهای تصفیه‌ی پیشرفته به صورت تلفیقی (نانو ذرات اکسید منیزیم در حضور پراکسید هیدروژن) می‌تواند کارآیی مؤثری در حذف مترونیدازول از محلول‌های آبی داشته باشد و بازده حذف توسط این روش با pH، غلظت مترونیدازول رابطه‌ی معکوس و با زمان تماس و نسبت مولی، رابطه‌ی مستقیم دارد.

کلمات کلیدی: فرایند اکسیداسیون پیشرفته، مترونیدازول، پراکسید هیدروژن، نانو ذرات اکسید منیزیم

ارجاع: رهدار س، احمدی شهین، کریم اعظم، هاشمی زهره، علیصوفی مسعود. کارآیی فرایند اکسیداسیون پیشرفته H_2O_2/MgO در حذف مترونیدازول از محلول‌های آبی. مجله دانشکده پزشکی زابل ۱۳۹۸؛ ۲(۲): ۶۳-۵۵.

مقدمه

و عملکردی متفاوت دارند (۵). علاوه بر این، بسیاری از این ترکیبات، در محیط زیست مقاوم و غیر قابل تجزیه‌پذیری بیولوژیکی هستند (۶). مترونیدازول، از دسته‌ی نیترومیدازول و دارای ساختار حلقوی است و خاصیت آنتی‌باکتریایی و ضد التهابی داشته و یکی از مهم‌ترین آنتی‌بیوتیک‌های جهان به شمار می‌آید (۷، ۸) و برای درمان بیماری‌های عفونی ناشی از باکتری‌های بی‌هوازی و پروتوزوآها مانند ژیاودیلا لامبلیا و تریکوموناس واژینالیس مورد استفاده قرار می‌گیرد (۷). ساختار مترونیدازول، حلقوی بوده و اثرات متنوعی از جمله پتانسیل سرطان‌زایی و جهش‌زایی بر روی انسان دارد و سبب آسیب به DNA در لنفوسیت‌ها می‌شود. ژنوتوکسیک بودن آن برای سلول‌های انسانی و

داروها و محصولات، بیش از هزاران ترکیب مختلف دارند که برای حفظ سلامت عمومی، ضروری هستند و مقادیر زیادی از آنها برای درمان و یا پیشگیری از بیماری‌ها در انسان‌ها و حیوانات استفاده می‌شود. داروها به عنوان میکروآلاینده مطرح بوده و از معضلات زیست‌محیطی در حال رشد در سال‌های اخیر می‌باشد (۱-۳). داروهای مورد استفاده شامل آنتی‌بیوتیک‌ها، مسکن‌ها، داروهای روان‌پزشکی و هورمون‌ها هستند (۴). آنتی‌بیوتیک‌ها، مولکول‌های پیچیده‌ای هستند و بر اساس مکانیسم عمل به گروه‌های مهارکننده‌ی سنتز دیواره‌ی سلولی، تغییر غشای سلولی، مهار سنتز پروتئین، مهارکننده‌ی سنتزهای اسیدهای نوکلئیک و متابولیسم یا ضد رقابتی تقسیم شده

۱- مربی، گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی زابل، زابل، ایران

۲- دانشجوی کارشناسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی زابل، زابل، ایران

نویسنده مسؤول: سمیه رهدار

۹۰ دقیقه و نسبت مولی H_2O_2/ZnO برابر با ۱/۵ کارآیی حذف ۹۲ درصد می‌باشد. کارآیی فرایند اکسیداسیون پیشرفته‌ی فنتون در کاهش آنتی بیوتیک سولفادیازین از محیط آبی، توسط دهقانی و همکاران (۲۵) در سال ۲۰۱۱ مورد بررسی قرار گرفت و بیش‌ترین حذف در زمان تماس، ۱۵ دقیقه، pH برابر ۳/۵ و نسبت مولی $[H_2O_2]/[Fe^{+3}]$ برابر ۱/۵ حاصل گردید.

کارآیی فرایند اکسیداسیون را در حذف مولکول‌های آنتی‌بیوتیک با افزودن نانوذرات، می‌توان افزایش داد. نانوذرات با سائری که دارند، نقش حامل و انتقال دهنده‌ی آلاینده به حباب‌های کاویتاسیون را دارا هستند (۲۶). با توجه به نسبت سطح به حجم بالا و سائز، مدت زمان طولانی تری در محلول به صورت سوسپانسیون باقی مانده و واکنش‌پذیری بالایی دارند که باعث تجزیه‌ی سریع آلاینده‌ها می‌شود (۲۷). هدف از این مطالعه، بررسی پارامترهای مؤثر همچون pH، نسبت مولی H_2O_2/MgO ، زمان واکنش و غلظت متریندازول بر روی حذف آن توسط فرایند اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از نانو ذره‌ی اکسید منیزیم و پراکسید هیدروژن بود.

مواد و روش‌ها

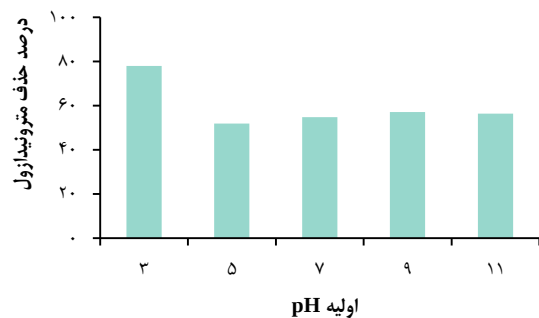
این مطالعه به صورت ناپیوسته و در مقیاس آزمایشگاهی انجام گردید. متریندازول با جرم مولکولی $(171/2 \text{ g/mol})$ فرمول مولکولی $C_6H_9N_3O_3$ و $pKa = 2/55$ می‌باشد که در شکل (۱) نشان داده شده است و از شرکت سیگما الدریج و سایر مواد شیمیایی از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. محلول سنتتیک متریندازول ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر از طریق انحلال ۰/۱ گرم متریندازول در ۱۰۰ ml آب مقطر تهیه و غلظت‌های مختلف متریندازول $(20, 40, 60, 80 \text{ mg/L})$ با رقیق‌سازی محلول استوک حاصل شد. اثر pH بر روی حذف متریندازول در گستره‌ی pH معادل (۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱)، حاوی غلظت اولیه‌ی متریندازول (20 mg/l) و نسبت مولی (H_2O_2/MgO) برابر ۱/۵ برای مدت زمان ۴۵ دقیقه بررسی شده است. اثر پارامترهای دیگر مانند زمان واکنش $(20, 40, 60, 80, 100)$ ، نسبت مولی H_2O_2/MgO $(1/5, 3/5, 5)$ و غلظت اولیه‌ی متریندازول $(20, 40, 60, 80 \text{ mg/L})$ بر روی حذف متریندازول با متغیر بودن پارامتر مورد بررسی و ثابت بودن پارامترهای دیگر انجام گرفت. در تمام مراحل pH نمونه‌ها با استفاده

سرطان‌زایی آن برای حیوانات، بر اساس گزارش آژانس بین‌المللی تحقیق بر روی سرطان IARC (International Agency for Research on Cancer) ثابت شده است، اما سرطان‌زایی آن بر روی انسان هنوز به اثبات نرسیده و به مطالعات بیشتری نیاز می‌باشد (۹). همچنین، غلظت بالایی در فاضلاب بیمارستان‌ها قبل از تصفیه دارد که بیش از ۳۶/۵ میکروگرم بر لیتر است (۱۰) و به علت قابلیت تجزیه‌پذیری کم و حلالیت بالای متریندازول در آب و تجمع آن در محیط‌های آبی، منجر به عوارض جانبی در انسان و محیط زیست می‌شود (۷). با توجه به مسائل مطرح شده، ضروری است که روش‌های حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از محیط‌های آبی را گسترش بدهیم و از روش‌هایی همچون جذب، تجزیه‌ی فتوکاتالیستی، تبادل یون از ناسیون و فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته برای حذف آلاینده‌ها استفاده شود. روش‌های تصفیه‌ی بیولوژیکی، انعقاد و لخته‌سازی، جذب و فرایند غشایی به دلیل معایبی چون زمان طولانی تجزیه، راندمان پایین، حلالیت بالای آلاینده‌ها، هزینه‌ی بالا و نیاز به پیش تصفیه، کاربرد محدود داشته است (۱۱-۱۴). اما امروزه کاربرد فرایند اکسیداسیون پیشرفته AOPs به عنوان یک انتخاب جایگزین و مؤثر برای تصفیه به دلیل تولید رادیکال‌های بسیار فعال هیدروکسیل می‌باشد (۱۵، ۱۶) و در زمینه‌ی حذف اسیدهیومیک، فنل تری کلرواتیلن و آفت‌کش‌ها از محیط‌های آبی انجام و گزارش شده است (۱۶-۱۹).

H_2O_2 به دلیل قدرت اکسیدکنندگی بالا، به عنوان یک اکسیدان قوی جهت تجزیه‌ی آلاینده‌ها استفاده شده که باعث عدم تولید لجن و کاهش تولید بو می‌شود. دو رادیکال OH به ازای هر مولکول H_2O_2 در محیط‌های آبی تولید شده است. رادیکال هیدروکسیل (OH) ترکیباتی که به وسیله‌ی اکسیدکننده‌هایی متداول از قبیل ازن و کلر اکسید نمی‌شوند، از بین می‌روند (۲۰-۲۲). این رادیکال، ناپایدار بوده و به شدت فعال است و از طریق واکنش‌های شیمیایی یا فتوشیمیایی در محل تولید می‌شود (۲۳). یکی از این فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، استفاده از نانو ذرات به همراه پراکسید هیدروژن می‌باشد (۲۰).

مطالعات مختلفی در رابطه با عملکرد فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته در حذف آنتی‌بیوتیک‌های مختلف انجام گرفته است. در سال ۲۰۱۷ تحقیقی بر روی حذف سیپروفلوکساسین توسط نوروزی چلچله و همکاران (۲۴) انجام و مشاهده شد که در pH بهینه برابر ۳، زمان تماس

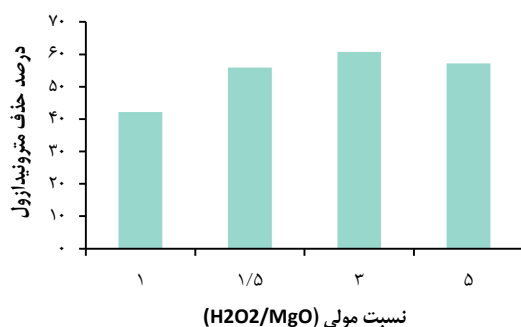
برای مدت زمان واکنش ۴۵ دقیقه در دمای (2 ± 22) بررسی و در نمودار (۱) نمایش داده شده است. حداکثر حذف مترونیدازول توسط فرایند اکسیداسیون پیشرفته (H_2O_2/MgO) با افزایش مقدار pH از ۳ به ۱۱ کاهش یافته است که (به ترتیب ۷۸/۰۵ و ۵۶/۴۱ درصد) است. pH بهینه ۳ در نظر گرفته شد و لذا مراحل بعدی آزمایش در این میزان pH بهینه ۳ تنظیم گردید.



نمودار ۱: اثر pH بر روی حذف مترونیدازول توسط فرایند اکسیداسیون پیشرفته (H_2O_2/MgO)

(زمان واکنش ۴۵ دقیقه، غلظت اولیه مترونیدازول ۲۰ میلی گرم بر لیتر و نسبت مولی (H_2O_2/MgO) برابر ۱/۵)

تأثیر نسبت مولی (H_2O_2/MgO) : اثر نسبت مولی (H_2O_2/MgO) بر روی حذف مترونیدازول توسط فرایند اکسیداسیون پیشرفته با نسبت مولی H_2O_2/MgO (۱، ۱/۵، ۳، ۵) در مقدار pH بهینه ۳، غلظت اولیه مترونیدازول (۲۰ mg/l) و درجه حرارت آزمایشگاه (2 ± 22) برای مدت زمان ۴۵ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت که نتایج حاصل در نمودار (۲) ارائه گردیده که نشان می‌دهد بیش‌ترین درصد حذف در نسبت مولی (H_2O_2/MgO) برابر ۳ معادل ۶۰/۷۵ درصد مشاهده شده است و با افزایش نسبت مولی، راندمان حذف به ۵۷/۱۸ درصد کاهش می‌یابد.

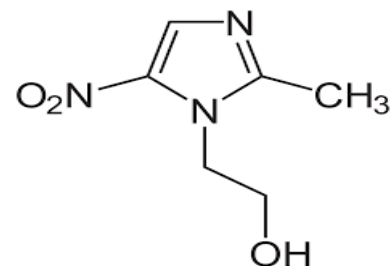


نمودار ۲: اثر نسبت مولی H_2O_2/MgO بر حذف مترونیدازول توسط فرایند اکسیداسیون پیشرفته (H_2O_2/MgO)

از اسید سولفوریک و سود ۰/۱ نرمال تنظیم و بر روی شیکر با دور ۱۲۰ rpm انجام شد. نمونه‌های مورد بررسی جهت سنجش غلظت نهایی مترونیدازول بعد از هر مرحله آزمایش، از کاغذ صافی واتمن ۰/۴۵ میکرونی عبور داده و میزان جذب محلول عبوری با دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۳۴۰ nm قرائت شد (۲۹).

$$\% = \frac{(C_0 - C_F)}{C_0} \cdot 100$$

که در این معادله C_0 و C_F به ترتیب غلظت‌های اولیه و نهایی مترونیدازول پس از فرایند می‌باشند. تمامی آزمایشات دوبار تکرار و مقادیر به صورت میانگین و در غالب نمودار با استفاده از نمودار اکسل رسم گردید.



شکل ۱: ساختار شیمیایی مترونیدازول

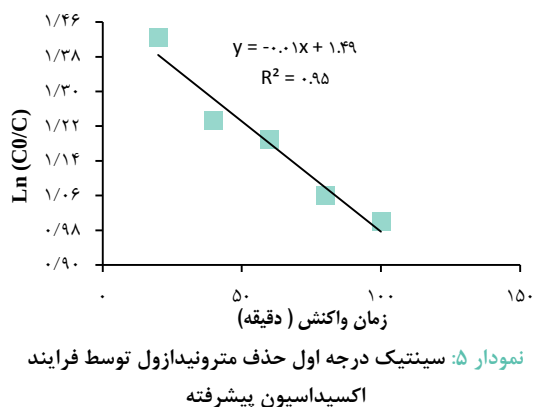
سینتیک‌های جذب به منظور درک بهتر دینامیک حذف مترونیدازول توسط فرایند اکسیداسیون پیشرفته (H_2O_2/MgO) تهیه شده و این مدل پیش‌بینی کننده مقدار مترونیدازول حذف شده در طول زمان فرایند و متغیرهای مؤثر بر سرعت واکنش را مهیا می‌کند. سرعت واکنش حذف مترونیدازول با سینتیک درجه‌ی اول محاسبه می‌گردد که معادله سینتیک در زیر ارائه شده است.

$$\ln(C_0/C) = kt$$

C_0 و C به ترتیب غلظت مترونیدازول در ابتدای فرایند و غلظت در زمان مشخص است و K مقدار ثابت و شیب خط است که از رسم $\ln(C_0/C)$ در مقابل t به دست می‌آید (۳۰).

یافته‌ها

تأثیر pH: اثر pH بر روی حذف مترونیدازول توسط فرایند اکسیداسیون پیشرفته (H_2O_2/MgO) در گستره‌ی pH معادل (۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱) حاوی غلظت اولیه مترونیدازول (۲۰ mg/l) و نسبت مولی H_2O_2/MgO (۱/۵)



بحث و نتیجه‌گیری

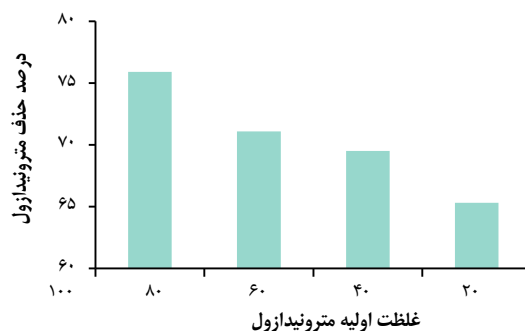
مقدار pH محلول، از جمله پارامتر بسیار مهم بر انجام واکنش‌های شیمیایی است که در سیستم‌های کاتالیستی pH می‌تواند بر خواص سطحی اکسیدهای فلزی که توسط گروه هیدروکسیل در حضور آب تولید می‌شوند و بر خواص سطحی نانو ذره و ساختار آلاینده اثر بگذارد و همچنین در حالت طبیعی بار الکتریکی سطحی مؤثر در سطح انواع مختلف کاتالیزورها ممکن است به صورت مثبت یا منفی باشد که به گروه‌های عامل سطحی و اجزای تشکیل دهنده بستگی دارد.

مطالعات گوناگون نشان داد که pH محلول بر سرعت‌های اکسیداسیون پیشرفته مؤثر بوده و به نوع آلاینده، نقطه‌ی شارژ صفر کاتالیست (pH_{ZPC})، بار سطحی کاتالیست و مقدار ثابت اسیدی (pK_a) و در واقع برهم کنش الکترواستاتیک بین سطح کاتالیست و آلاینده بستگی دارد (۳۱). در نتیجه افزایش راندمان در pH‌های اسیدی را می‌توان به دو پارامتر pK_a و pH_{ZPC} نسبت داد. میزان pH_{ZPC} به دست آمده برای نانو ذرات اکسید منیزیم، برابر با ۱۲/۴ می‌باشد. می‌توان گفت نانو ذرات اکسید منیزیم در pH کمتر از ۱۲/۴ دارای بار مثبت و بالاتر از این مقادیر، دارای بار منفی و در نزدیکی و خود این مقادیر، بدون بار می‌باشند (۳۲) و چون pK_a مترونیدازول ۲/۵۵ است، بنابراین در مقادیر بالاتر از آن، منفی و کمتر، مثبت می‌باشد. بنابراین در pH معادل ۳، بیش‌ترین حذف را دارد. به دلیل غیر هم بار بودن سطح کاتالیست و مترونیدازول، بیشتر راندمان حذف می‌باشد.

مطالعه‌ی کمانی و همکاران (۳۳) هم نشان داد که با افزایش میزان pH، راندمان حذف مترونیدازول کاهش می‌یابد و در pH معادل بیش‌ترین حذف مشاهده شده است. گایر و اینک (۳۴) هم در تحقیق خود مشاهده

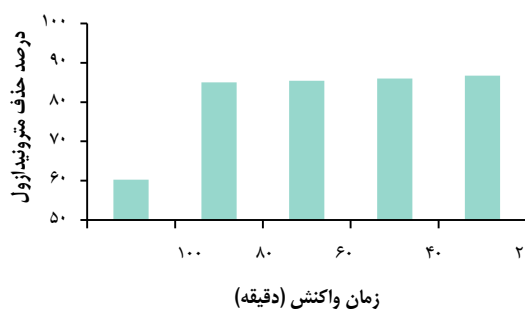
تأثیر غلظت مترونیدازول: غلظت مترونیدازول، یکی

دیگر از پارامترهای مهم و مورد بررسی در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته است. محلول‌هایی با غلظت متغیر H_2O_2/MgO بهینه ۳ تهیه شدند. نتایج نمودار (۳) نشان داد که با افزایش غلظت مترونیدازول در محلول از ۲۰ mg/L به ۸۰ mg/L، راندمان حذف از ۷۵/۹۱ درصد به ۶۵/۳۲ درصد کاهش می‌یابد.



تأثیر زمان واکنش: اثر زمان واکنش در گستره‌ی

زمانی (۱۰۰-۲۰) دقیقه بررسی شد و همان‌طور که از نمودار (۴) مشخص است، با افزایش زمان تماس از ۲۰ تا ۴۰ دقیقه، راندمان حذف، شیب تندی داشته و درصد حذف ۶۰/۲۴ درصد به ۸۴/۹۸ درصد می‌رسد و پس از آن با شیب کم‌تری اتفاق می‌افتد.



سینتیک حذف مترونیدازول: سینتیک حذف

مترونیدازول در شرایط بهینه‌ی pH برابر ۳ و نسبت مولی H_2O_2/MgO معادل ۳ و در زمان‌های مختلف (۱۰۰، ۸۰، ۶۰، ۴۰، ۲۰) دقیقه، در نمودار (۵) ارائه گردید.

تنها مقادیر معینی رادیکال فعال OH تولید می‌شود که قادر به حذف مقادیر مشخصی از آلاینده‌ها می‌باشد (۳۹). دلیل دیگر آن را می‌توان اشباع شدن سطح پوششی کاتالیست توسط ترکیبات موجود در محیط واکنش دانست. بر اساس نتایج به دست آمده برای افزایش کارایی در غلظت‌های بالاتر نیاز به افزایش نانوذره‌ی اکسید منیزیم و H_2O_2 در محیط واکنش است (۴۲) که با مطالعه‌ی قالی و همکاران (۴۳) در سال ۲۰۱۳، حذف رنگ اسید رد ۱۲۰ مطابقت داشت.

تأثیر زمان واکنش بر حذف مترونیدازول: زمان واکنش، یکی از مهم‌ترین متغیرهای تأثیرگذار بر طراحی فرایند اکسیداسیون است. در واقع زمان واکنش، زمان مورد نیاز برای رسیدن به اهداف تصفیه‌ی مورد نظر است (۴۴) و همان‌طور که از نمودار ۴ مشاهده می‌شود از طرفی راندمان حذف در زمان‌های ابتدایی فرایند، بیش‌ترین افزایش را داشت و با گذشت زمان روند افزایشی حذف، کاهش یافت و تقریباً ثابت ماند. دلیل این امر تجزیه‌ی سریع مترونیدازول در ابتدای زمان فرایند توسط رادیکال‌های OH است (۴۵). با افزایش زمان تماس، کارایی حذف مترونیدازول افزایش می‌یابد. علت این امر، افزایش زمان کافی برای تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل برای انجام واکنش می‌باشد و همچنین رادیکال‌های فعال هیدروکسیل، زمان کافی را برای انجام واکنش با ترکیبات آلی دارند (۴۴، ۴۶) و حذف مترونیدازول از سینتیک درجه اول ($R^2 = 0.953$) پیروی می‌کند.

نتایج این مطالعه نشان داد که سرعت تجزیه‌ی مترونیدازول به وسیله‌ی فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، شدیداً افزایش می‌یابد. سرعت اکسیداسیون به عوامل زیادی همچون غلظت پراکسید هیدروژن، نسبت مولی H_2O_2/MgO و غلظت اولیه‌ی مترونیدازول بستگی دارد. شرایط بهینه‌ی حذف مترونیدازول pH برابر ۳، نسبت مولی H_2O_2/MgO معادل ۳، غلظت اولیه‌ی مترونیدازول ۲۰ mg/L و زمان تماس ۴۰ دقیقه می‌باشد. این روش با داشتن مزیت‌هایی مانند کاهش هزینه‌ها، عدم نیاز به دستگاه‌ها، وسایل آزمایشگاهی گران قیمت، سادگی روش و همچنین به کارگیری این روش در مناطق مختلف جهت جلوگیری از آلودگی محیط زیست، می‌تواند به عنوان فرایند تصفیه‌ی نهایی یا تصفیه‌ی تکمیلی در زمان واکنش طولانی‌تر یا تلفیق با سایر روش‌های تصفیه مانند روش بیولوژیکی به کار برده شود.

کردند که کاهش pH، باعث افزایش راندمان حذف مترونیدازول می‌شود که با نتایج این مطالعه هم‌خوانی داشت. دلیل افزایش راندمان حذف مترونیدازول در pH اسیدی، غلظت بالای یون هیدروژن باعث افزایش در تشکیل رادیکال OH می‌شود که از طریق اکسیژن‌های موجود در محلول، رادیکال سوپر اکساید را تشکیل می‌دهند که در نهایت تبدیل به رادیکال OH می‌شود که باعث افزایش سرعت تجزیه و اکسیداسیون شده است و در pH بالاتر، سریع پراکسید هیدروژن به اکسیژن مولکولی و H_2O تبدیل می‌شود و رادیکال فعال هیدروکسید در pH‌های قلیایی کاهش می‌یابد (۳۵).

تأثیر نسبت مولی H_2O_2/MgO بر حذف

مترونیدازول: H_2O_2 به تنهایی اکسیدانت قوی برای بسیاری از آلودگی‌ها نمی‌باشد و با نانوذرات یا امواج ترکیب شده و نتایج مطلوب‌تری حاصل می‌شود (۳۶). رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته عامل بسیار مهمی در بین بردن ترکیبات مقاوم می‌باشد و نانوذرات به صورت تلفیقی با H_2O_2 تأثیر قابل توجهی دارد. یافتن دوز بهینه‌ی نانوذرات بسیار مهم است زیرا در غلظت‌های بالای H_2O_2 رادیکال‌های خورنده‌ی HO_2 تولید شده که مانع از فرایندهای اکسیداسیون می‌شود (۳۷).

در نمودار ۲ به وضوح می‌توان مشاهده کرد که با افزایش نسبت مولی، درصد حذف مترونیدازول افزایش یافته و نسبت مولی مناسب برای حذف مترونیدازول ۳ انتخاب شد و کاربرد نسبت‌های مولی بالا H_2O_2/MgO سبب افزایش کارایی حذف نمی‌شود، زیرا در نسبت‌های مولی بالاتر، رادیکال‌های هیدروکسیل موجود در محیط واکنش با H_2O_2 ترکیب شده و رادیکال HO_2 را تشکیل می‌دهند که ضعیف‌تر بوده و در کاهش راندمان نقش دارد (۳۸) و به دلیل تولید رادیکال‌های هیدرو پراکسیل است که در غلظت‌های بالا تولید می‌شود و واکنش‌پذیری پایینی در تخریب مواد آلی دارد (۳۹) که با مطالعه‌ی میرزایی و قربانی (۴۰) در حذف تتراسایکلین و مدیر شهلا و همکاران (۴۱) در خصوص حذف نیتروفتول هم‌خوانی داشت.

تأثیر غلظت‌های مختلف مترونیدازول: بررسی

غلظت‌های متفاوت مترونیدازول ۱۰-۱۰۰ mg/L در حذف آن، توسط فرایند اکسیداسیون پیشرفته در نمودار ۳ نشان داد که با افزایش غلظت مترونیدازول منجر به کاهش راندمان شده است. در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته،

تشکر و قدردانی

زایل بوده است. لذا نویسندگان بر خود لازم دانسته‌اند از حمایت مالی معاونت محترم تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی زایل برای پروژه، نهایت تشکر را داشته باشند.

این مقاله حاصل بخشی از نتایج به دست آمده از طرح تحقیقاتی شماره‌ی Zbmu.REC.1396.192 در قالب پروژه‌ی کارشناسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی

References

1. Rahdar S, Igwegbe CA, Rahdar A, Ahmadi S. Efficiency of sono-nano-catalytic process of magnesium oxide nano particle in removal of penicillin G from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment* 2018; 1(106): 330-5.
2. Rahdar S, Rahdar A, Igwegbe CA, Moghaddam F, Ahmadi S. Synthesis and physical characterization of nickel oxide nanoparticles and its application study in the removal of ciprofloxacin from contaminated water by adsorption: Equilibrium and kinetic studies. *Desalination and Water Treatment* 2019; 141: 386-93.
3. Pawlowski AC, Wang W, Koteva K, Barton HA, McArthur AG, Wright GD. A diverse intrinsic antibiotic resistome from a cave bacterium. *Nature communications* 2016; 7: 13803.
4. Grenni P, Ancona V, Caracciolo AB. Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: a review. *Microchemical Journal* 2018; 136: 25-39.
5. Elsaïm MH, Abde Iraheem MA, Mohammed Hussein R, Elsaïm MH. Removal of ciprofloxacin hydrochloride from aqueous solution by pomegranate peel grown in Alziedab agricultural scheme-River Nile State, Sudan. *Biochemistry* 2017; 5(5): 89-96.
6. Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment--a review--part I. *Chemosphere* 2009; 75(4): 417-34.
7. Fang Z, Chen J, Oiu 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): 60-7.
8. Shemer H, Kunukcu YK, Linden KG. Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere* 2006; 63(2): 269-76.
9. Hamzehzadeh A, Fazlzadeh M, Rahmani K. Efficiency of nano/persulfate process (nzvi/ps) in removing metronidazole from aqueous solution. *Journal of Environmental Health Engineering* 2017; 4(4): 307-20. [In Persian].
10. Lien LT, Hoa NQ, Chuc NT, Thoa NT, Phuc HD, Diwan V, et al. Antibiotics in wastewater of a rural and an urban hospital before and after wastewater treatment, and the relationship with antibiotic use-a one year study from Vietnam. *Int J Environ Res Public Health* 2016; 13(6): pii: E588.
11. Kermani M, Bahrami Asl F, Farzadkia M, Esrafil A, Salahshur Arian S, Arfaeinia H, et al. Degradation efficiency and kinetic study of metronidazole by catalytic ozonation process in presence of MgO nanoparticles. *J Urmia Univ Med Sci* 2013; 24(10): 839-50. [In Persian].
12. Tyagi VK, Lo SL. Application of physico-chemical pretreatment methods to enhance the sludge disintegration and subsequent anaerobic digestion: an up to date review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 2011; 10: 215.
13. Daneshvar N, Khataee A. Removal of azo dye CI acid red 14 from contaminated water using Fenton, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe (II), UV/H₂O₂/Fe (III) and UV/H₂O₂/Fe (III)/oxalate processes: a comparative study. *Journal of Environmental Science and Health Part A* 2006; 41(3): 315-28.
14. Azari A, Salari M, Dehghani MH, Alimohammadi M, Ghaffari H, Sharafi K, et al. Efficiency of magnetized graphene oxide nanoparticles in removal of 2, 4-dichlorophenol from aqueous solution. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2017; 26(144): 265-81. [In Persian].
15. Saputra E, Muhammad S, Sun H, Ang H-M, Tadé MO, Wang S. A comparative study of spinel structured Mn₃O₄, Co₃O₄ and Fe₃O₄ nanoparticles in catalytic oxidation of phenolic contaminants in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* 2013; 407: 467-73.
16. Sun SP, Zeng X, Lemley AT. Nano-magnetite catalyzed heterogeneous Fenton-like degradation of emerging contaminants carbamazepine and ibuprofen in aqueous suspensions and montmorillonite clay slurries at neutral pH. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2013; 371: 94-103.
17. Mahvi A, Maleki A, Rezaee R, Safari M. Reduction of humic substances in water by application of ultrasound waves and ultraviolet irradiation. *Iran J Environ Health Sci Eng* 2009; 6(4): 233-40.
18. Shayeghi M, Dehghani MH, Mahvi AH, Azam K. Application of acoustical processor reactors for degradation of diazinon from surface water. *Journal of Arthropod-Borne Diseases* 2010; 4(2): 11.
19. Kidak R, Ince NH. Catalysis of advanced oxidation reactions by ultrasound: A case study with phenol. *J Hazard Mater* 2007; 146(3): 630-5.
20. Shirzad Siboni M, Samadi MT, Rahmani AR, Khataee AR, Bordbar M, Samarghandi MR. Photocatalytic removal of hexavalent chromium and divalent nickel from aqueous solution by UV

- irradiation in the presence of titanium dioxide vanoparticles. *Iranian Journal of Health and Environment* 2010; 3(3): 261-70. [In Persian].
21. Mohammadi AS, Asgari G, Ebrahimi A, Attar HM, Sharifi Z. Application of several advanced oxidation processes for degradation of 4-chlorophenol from aqueous solution. *Int J Env Health Eng* 2013; 2(1): 38.
 22. Amin H, Amer A, El Fecky A, Ibrahim I. Treatment of textile waste water using H₂O₂/UV system. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 2008; 42: 17-28.
 23. Abouzlam M, Ouvrard R, Mehdi D, Pontlevoy F, Gombert B, Vel Leitner NK, et al. An optimal control of a wastewater treatment reactor by catalytic ozonation. *Control Engineering Practice* 2013; 21(1): 105-12.
 24. Noroozi Cholchek M, Fadaei A, Mohammadi-Moghadam F, Goshtasb Mardani G. Efficiency of advanced H₂O₂/ZnO oxidation process in ceftriaxone antibiotic removal from aqueous solutions. *Journal of Water and Wastewater* 2016; 28(5): 39-47. [In Persian].
 25. 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. [In Persian].
 26. Ghodke S, Sonawane S, Gaikawad R, Mohite KC. TiO₂/Nanoclay nanocomposite for phenol degradation in sonophotocatalytic reactor. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 2012; 90(5): 1153-9.
 27. Pang YL, Abdullah AZ, Bhatia S. Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater. *Desalination* 2011; 277(1-3): 1-14.
 28. Li XQ, Elliott DW, Zhang WX. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 2006; 31(4): 111-22.
 29. Naveed S, Qamar F. Simple UV spectrophotometric assay of Metronidazole. *Open Access Library Journal* 2014; 1(06): 1.
 30. Rahdar S, Ahmadi S. The removal of amoxicillin with ZnO nanoparticles in combination with US-H₂O₂ advanced oxidation processes from aqueous solutions. *Iran J Health Sci* 2019; 7(1): 36-45.
 31. Dehghani Fard E, Jonidi Jafari A, Rezae Kalantari R, Gholami M, Esrafil A. Photocatalytic Removal of Aniline from Synthetic Wastewater using ZnO Nanoparticle under Ultraviolet Irradiation. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2012; 5(2): 167-78. [In Persian].
 32. Venkatesha TG, Nayaka YA, Chethana BK. Adsorption of Ponceau S from aqueous solution by MgO nanoparticles. *Applied Surface Science* 2013; 276: 620-7.
 33. Kamani H, Bazrafshan E, Ashrafi SD, Sancholi F. Efficiency of Sono-nano-catalytic Process of TiO₂ Nano-particle in Removal of Erythromycin and Metronidazole from Aqueous Solution. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2017; 27(151): 140-54. [In Persian].
 34. Guyer GT, Ince NH. Degradation of diclofenac in water by homogeneous and heterogeneous sonolysis. *Ultrason Sonochem* 2009; 18(1): 11-9.
 35. Elmolla E, 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.
 36. Peratitus M, Garciamolina V, Banos MA, Gimenez J, Esplugas S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Appl Cat B: Environ* 2004; 47(4): 219-56.
 37. Oh BT, Seo YS, Sudhakar D, Choe JH, Lee SM, Park YJ. Oxidative degradation of endotoxin by advanced oxidation process. *J Hazard Mater* 2014; 279: 105-10.
 38. Parastar S, Poureshg Y, Nasser S, Vosoughi M, Golestanifar H, Hemmati S, et al. Photocatalytic removal of nitrate from aqueous solutions by ZnO/UV process. *Journal of Health* 2012; 3(3): 54-61. [In Persian].
 39. Gol Mirzaei K. Study on the efficiency of proxone method as advanced oxidation process to remove 4-chlorophenol from aqueous solution [Thesis]. Kerman, Iran: School of Health, Kerman University of Medical Sciences; 2016. [In Persian].
 40. Mirzaee A, Gharbani P. Degradation of aqueous solution of 4-Chloro-2-Nitrophenol in nano-TiO₂/H₂O₂ system. *International Journal of Nano Dimension* 2014; 5(1): 77-81.
 41. Modirshahla N, Behnajady MA, Jangi Oskui MR. Investigation of the efficiency of ZnO photocatalyst in the removal of p-Nitrophenol from contaminated water. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCE)*. 2009; 28(1): 49-55.
 42. Mahmoodi NM, Arami M, Limaee NY, Tabrizi NS. Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst. *Chemical Engineering Journal* 2005; 112(1-3): 191-6.
 43. Ghaly MY, Ali ME, Österlund L, Khattab IA, Badawy MI, Farah JY, et al. ZnO/spiral-shaped glass for solar photocatalytic oxidation of Reactive Red 120. *Arabian Journal of Chemistry* 2017; 1(10): S3501-S357.
 44. Javid A, Nasser S, Mesdaghinia AR, Mahvi AH, Alimohammadi M, Mehdinavaz Aghdam R, et al. Performance of photocatalytic oxidation of tetracycline in aqueous solution by TiO₂ nanofibers. *J Environ Health Sci Eng* 2013; 11: 24.
 45. Li Y, Wang F, Zhou G, Ni Y. Aniline

degradation by electrocatalytic oxidation. Chemosphere 2003; 53(10): 1229-34.
46. Kermani M, Asadzadeh SN, Farzadkia M, Gholami M. Using H_2O_2 -Based photochemical

Oxidation (UV/ H_2O_2) in eliminating paraquat from aqueous solutions. Journal of North Khorasan University of Medical Sciences 2018; 10(1): 36-45.

Evaluation of Advanced Oxidation Process (H_2O_2/MgO) in Metronidazole Removal from Aqueous Solutions

Somayeh Rahdar¹, Shahin Ahmadi¹, Azam Karim², Zohre Hashemi², Masood Alisofi²

Received: 24.02.2019

Accepted: 14.05.2019

Published: 06.07.2019

Abstract

Background: Medications are of special importance in the treatment of human and veterinary diseases and the introduction of various types of antibiotics into sewage as well as wastewater has been known as the most important source of antibiotic entry into the environment. The purpose of this study was to evaluate the effectiveness of various parameters on the removal of metronidazole by the advanced oxidation process (H_2O_2 / MgO) from aqueous media.

Methods: This experimental study was carried out in a closed system and the effects of parameters such as pH (11, 9, 7, 5, 3), molar ratios of H_2O_2 / MgO (5, 3, 1.5, 1), initial concentration of metronidazole mg / L (80, 60, 40, 20), and reaction time (100, 80, 60, 40, 20 minutes) were investigated on the efficiency of metronidazole removal by advanced oxidation process.

Results: The results of this study indicated that the advanced oxidation process (H_2O_2 / MgO) could remove 84.98% of metronidazole from aqueous media at an optimum pH of 3, a reaction time of 40 minutes, a metronidazole concentration of 20 mg per liter, and a molar ratio of H_2O_2 / MgO equivalent to 3, while the removal of metronidazole followed first-order kinetics ($R^2 = 0.958$).

Conclusion: The results have shown that the use of advanced refining processes in combination (magnesium oxide nanoparticles in the presence of hydrogen peroxide) can be effective in the removal of metronidazole from aqueous solutions, and the efficiency of removal by this method is inversely correlated with pH and metronidazole concentration, while it shows a direct relationship with exposure time and molar ratio.

Keywords: Advanced oxidation process, Metronidazole, Hydrogen peroxide, MgO NPs

Citation: Rahdar S, Ahmadi S, Karim A, Hashemi Z, Alisofi M. **Evaluation of Advanced Oxidation Process (H_2O_2/MgO) in Metronidazole Removal from Aqueous Solutions.** J Zabol Med Sch 2019; 2(2): 55-63.

1- Instructor, Department of Environmental Health, School of Health, Zabol University of Medical Sciences, Zabol, Iran

2- Student, Department of Nutrition, School of Health, Zabol University of Medical Sciences, Zabol, Iran

Corresponding Author: Somayeh Rahdar, **Email:** rahdar89@gmail.com