

Evaluation of Electro-Fenton Process in Amoxicillin Removal from Aqueous Solutions

Fazlzadeh M¹, Gulshan S², Bohloul A², Rezaei M*¹

¹ Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran

² Department of Environmental Health Engineering and student Research Center, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran

* *Corresponding author.* Tel: +989127242792 Fax: +984533512004 E-mail: m.rezaei@gmail.com

Received: Apr 11, 2015 Accepted: Sep 18, 2015

ABSTRACT

Background & Objectives: Antibiotics are usually stable and biologically active. They have potential negative effects on the environment and organisms and cause drug resistance in humans. This study carried out to assess the performance of the Electro-Fenton process to remove Amoxicillin (AMX) from synthetic solution by using iron electrodes at different operating conditions.

Methods: In present experimental study a Plexiglas cell (1.95 liter in volume) with two iron electrodes of 10×3×0.1 cm was used. Experiments were carried out at different conditions i.e. pH of 3 to 9, current density of 16.6 to 50 mAcm⁻², 0.08 to 0.33 mole of H₂O₂ and initial amoxicillin concentration of 30 to 120 mg L⁻¹ at reaction time of 10 and 120 min. AMX samples and total iron were measured using direct optical spectrometer at 294 nm and phenanthroline method at 510 nm, respectively.

Results: The highest efficiency of 94% was observed at; initial pH=3, electrolyte of 2.5 g L⁻¹, current density=50 mAcm⁻², H₂O₂ concentration=0.16 M, initial amoxicillin concentration of 30 mg L⁻¹ with a retention time of 120 minutes. The highest concentration of iron in the effluent was recorded as 10.9 mg L⁻¹ for a reaction time of 80 min, current density of 41.6 mA.cm⁻², pH = 3, H₂O₂ concentration of 0.16 M and the amoxicillin concentration of 80 mg L⁻¹.

Conclusion: The Electro-Fenton method demonstrated acceptable removal efficiency using iron electrodes from synthetic effluent on a laboratory scale. However, the removal efficiency was unacceptable for amoxicillin initial concentrations higher than 50 mg L⁻¹. But, industrial effluents usually contain much lower concentrations than that of tested levels.

Keywords: Amoxicillin (AMX); Electro-Fenton; Antibiotic; Aqueous Solution.

ارزیابی کاربرد فرآیند الکتروفتون در حذف آموکسی سیلین از محلول‌های آبی

مهدی فضل زاده^۱، سیاوش گلشن^۲، ابراهیم بهلول^۲، محسن رضایی^{*۱}

۱. هیئت علمی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران
 ۲. دانشجوی کارشناسی، گروه مهندسی بهداشت محیط و کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران
 * نویسنده مسئول. تلفن: ۰۹۱۲۷۲۴۲۷۹۲. فکس: ۰۴۵۳۳۵۱۲۰۰۴. ایمیل: m.rezaei@gmail.com

چکیده

زمینه و هدف: آنتی بیوتیک‌ها معمولاً از لحاظ تجزیه بیولوژیکی پایدار و فعال هستند، بنابراین آنها علاوه بر ایجاد پتانسیل اثرات منفی بر محیط و ارگانسیم‌ها، باعث مقاومت دارویی در انسان می‌شوند. این تحقیق با هدف ارزیابی کارایی فرآیند الکتروفتون بمنظور حذف آموکسی سیلین از پساب دست ساز با استفاده از الکتروود آهن در شرایط مختلف راهبری انجام گرفت.

روش کار: مطالعه حاضر از نوع تجربی بوده و سلولی از جنس پلکسی گلاس با حجم ۱/۹۵ لیتر با دو الکتروود آهن با ابعاد ۱۰×۱۰×۰/۱ سانتی متر (طول×عرض×ضخامت) استفاده گردید. آزمایش‌ها با شرایط مختلفی از pH ۳ تا ۹، شدت جریان ۱۶/۶ تا ۵۰ mA.cm⁻²، H₂O₂ ۰/۸ تا ۰/۳۳ مول و غلظت آموکسی سیلین (AMX) ۳۰ تا ۱۲۰ میلیگرم بر لیتر در زمان‌های واکنش ۱۰ تا ۱۲۰ دقیقه انجام گرفت. سنجش نمونه‌های AMX و آهن کل، به ترتیب با استفاده از طیف سنج نوری مستقیم (۲۹۴ نانومتر) و فلانترولین (۵۱۰ نانومتر) انجام گرفت.

یافته‌ها: بالاترین سطح راندمان در pH اولیه ۳، الکتروولیت ۲/۵ g/l، شدت جریان ۵۰ mA.cm⁻²، H₂O₂ ۰/۱۶ مول، غلظت ورودی ۳۰ mg/l با زمان ماند ۱۲۰ دقیقه، در حدود ۹۴ درصد بدست آمد. بیشترین مقدار آهن خروجی در پساب فرایند ۱۰/۹ mg/l برای زمان واکنش ۸۰ دقیقه، شدت جریان ۱/۶ mA.cm⁻²، pH ۳، مقدار ۰/۱۶ مول پراکسید هیدروژن و غلظت آموکسی سیلین ۸۰ mg/l ثبت گردید.

نتیجه گیری: الکتروفتون راندمان قابل قبولی در حذف AMX با بکارگیری الکتروود آهن از پساب دست ساز در مقیاس آزمایشگاهی در شرایط مربوط به این مطالعه نشان داد. در عین حال راندمان برای غلظت‌های بالاتر از ۵۰ غیرقابل قبول بود. با این وجود پساب‌های صنعتی غلظت خیلی کمتری از مطالعه فوق دارند.

واژه‌های کلیدی: آموکسی سیلین (AMX)، الکتروفتون، آنتی بیوتیک، محلول‌های آبی

دریافت: ۹۴/۱/۲۲ پذیرش: ۹۴/۶/۲۷

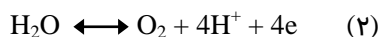
مقدمه

در میان همه ترکیبات دارویی، آنتی‌بیوتیک‌ها مکان مهمی را به علت مصرف بالا در پرورش دام و پزشکی انسانی به خود اختصاص می‌دهند (۲،۱). پسماندهای آنتی‌بیوتیک‌های دامی و انسانی در محیط زیست همچون آب‌های سطحی و زیرزمینی، خاک و رسوبات حضور دارند (۳-۵). این ترکیبات اساساً از طریق پساب‌های تصفیه‌خانه‌های فاضلاب وقتی که بطور کامل حذف نمی‌شوند و همچنین آلودگی آبراهه‌های طبیعی وارد محیط می‌شوند (۶). در

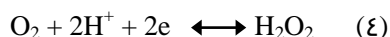
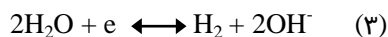
سال‌های اخیر ورود آنتی‌بیوتیک‌ها معمولاً از لحاظ تجزیه بیولوژیکی پایدار و فعال هستند. بنابراین آنها پتانسیل اثرات منفی بر محیط و ارگانسیم‌ها را دارند (۷-۹). همچنین آنتی‌بیوتیک‌ها باعث ایجاد مقاومت باکتریایی در موجودات مخصوصاً انسان شده، همچنین در صورت مواجهه طولانی مدت احتمال ایجاد اختلالات شدید گوارشی وجود دارد (۲،۱). آموکسی سیلین (AMX) جزو آنتی‌بیوتیک‌های بتالاکتام و از دسته پنی سیلین‌ها است که یکی از پرکاربردترین آنتی‌بیوتیک‌ها در سراسر دنیا است

می‌شود و معادله‌های ۳ و ۴ نیز واکنش‌های کاتدی را نشان می‌دهند (۲۱).

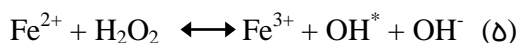
Anode:



Cathode:



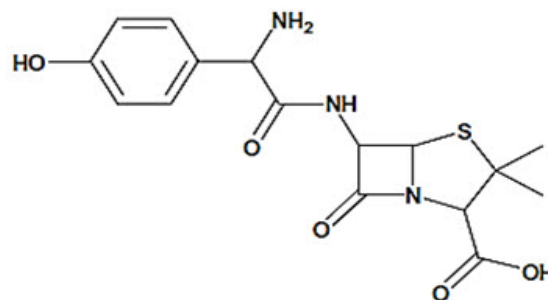
از طرف دیگر فرایند فنتون در حضور فلزاتی همچون آهن می‌تواند رخ دهد که این فرایند در معادله‌های شیمیایی ۵ و ۶ ساده‌سازی شده است. رادیکال‌های هیدروکسیل در حضور عوامل احیاکننده (در اینجا Fe^{+2}) از طریق احیای پراکسید هیدروژن تولید می‌شوند. این رادیکال‌ها بدلیل قدرت اکسیداسیون خیلی بالا (پتانسیل اکسیداسیون بالاتر از اکسیدکننده‌های دیگر به جز فلوراید) توانایی تخریب ترکیبات پیچیده همچون AMX را دارند (۲۱).



در اغلب کارهایی که قبلا در این مورد انجام شده است، مقادیر حذف AMX بصورت غیرمستقیم از طریق اکسیژن باقیمانده شیمیایی (COD) یا کل کربن آلی (TOC) اندازه‌گیری شده است. بدلیل اینکه محدوده تعیین غلظت در این روش‌ها (۱ تا ۱۰ میلی گرم بر لیتر) پایین است، لذا در مطالعه حاضر از سنجش مستقیم AMX استفاده شد (۲).

با عنایت به اینکه پارامترهای موثر بر عملکرد فرآیند الکتروفنتون شامل pH، دز اولیه آموکسی سیلین، میزان جریان الکتریسیته اعمال شده، مدت زمان واکنش، دز پراکسید هیدروژن و آهن دوزظرفیتی می‌باشد و همچنین با توجه به اینکه مطالعات انگشت‌شماری در سطح جهان در زمینه معدنی سازی AMX بوسیله AOPs منتشر شده است، لذا هدف از این تحقیق کاربرد فرایند الکتروفنتون حذف AMX

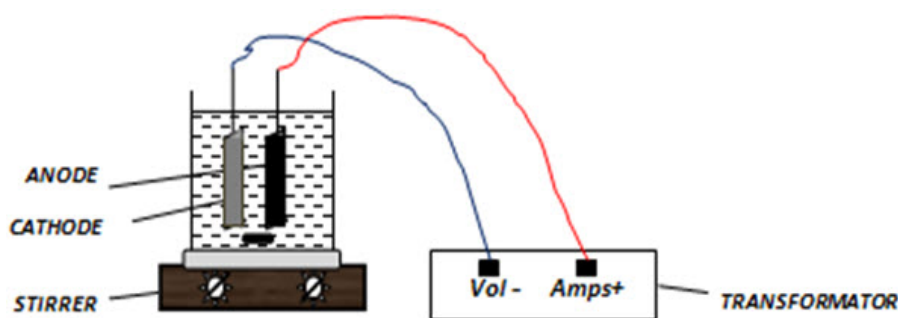
(۱۰،۵). این ترکیب در میان مواد دارویی دارای کمترین متابولیسم بوده، بطوری‌که پس از مصرف آن حدود ۱۰ تا ۲۰ درصد جذب بدن شده و ۸۰ تا ۹۰ درصد از طریق ادرار و مدفوع بصورت تغییر نیافته به محیط زیست تخلیه می‌شود (۱۱،۱). شکل ۱ ساختار AMX را نشان می‌دهد (۱۲).



شکل ۱. ساختار شیمیایی AMX

در سال‌های اخیر مطالعات متنوعی در زمینه تجزیه گزنوبیوتیک‌هایی همچون AMX از طریق روش‌های اکسیداسیون پیشرفته مانند فنتون، الکتروفنتون، فوتوفنتون، الکترواکسیداسیون، $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ ، $\text{H}_2\text{O}_2\text{-UV}$ ، TiO_2 به انجام رسیده است (۱۳،۹،۷،۱-۱۶). این روش‌ها جزء فناوری‌های جدید مطرح بوده و به عنوان یک جایگزین و تکمیل‌کننده برای روش‌های متعارف هستند (۱۷). در این میان فناوری الکتروفنتون علیرغم محدودیت‌هایی نظیر خوردگی فلزات مورد استفاده بعنوان آنود، مصرف برق در مقیاس بالاتر و همچنین ایجاد رسوبات رنگی در محلول، بدلیل نیاز به هزینه کلی کمتر، راندمان بالای حذف و سمیت پایین معرف‌ها بیشترین کاربرد را دارد (۱۸،۱۹). یکی از دیگر مزایای فرایند الکتروفنتون حذف ترکیبات آلی همچون AMX و محصولات ساده حاصل از تجزیه آن از طریق جذب به رسوبات هیدروکسید تشکیل شده در طی فرایند می‌باشد (۲۰). در این فرایند، رادیکال‌های هیدروکسیل مطابق با واکنش ۱ تولید می‌شود. در اینجا MO_x اکسید فلزی است. طبق واکنش ۲ آب در آنود اکسید

جریان متناوب به جریان مستقیم)، سنجش pH نمونه‌ها از طریق pH متر (مدل 1500-Cyberscan (Co. سنجش AMX بصورت قرائت مستقیم (بدون نیاز به تشکیل کمپکس رنگی) با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتری (DR5000-HACH LANGE Co.) در طول موج ۲۹۴ (۲۲) و سنجش آهن کل باقیمانده مطابق با کتاب استاندارد متد (فنانترولین-۳۵۰۰) با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتری (DR5000-HACH LANGE Co.) در طول موج ۵۱۰ نانومتر (۲۳)، جلوگیری از ته نشینی سوسپانسیون از طریق همزن مگنتیک با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه و حذف رسوبات معلق نمونه‌ها بوسیله صافی غشایی ۰/۴۵ میکرون، انجام گرفت. شماتیک فرآیند در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲. شماتیک سلول الکتروشیمیایی

مراحل آزمایش‌ها

مرحله اول آزمایش‌ها بمنظور تعیین pH بینه انجام گرفت. این مرحله در pHهای اولیه ۳، ۵، ۷ و ۹ در زمان‌های ماند ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۸۰ و ۱۲۰ دقیقه در مقادیر ثابتی از شدت جریان 2 mA.cm^{-2} ، غلظت پراکسید هیدروژن ۰/۱۶ مول و غلظت اولیه آموکی سیلین 50 mg.L^{-1} انجام گرفت. مرحله دوم آزمایش‌ها بمنظور تعیین شدت جریان بینه، در شدت‌های ۱۶/۶، ۲۶/۶، ۳۳/۳، ۴۱/۶ و ۵۰ میلی آمپر بر سانتیمترمربع، در pH بینه ۳ (بدست آمده از مرحله قبل)، غلظت پراکسید هیدروژن ۰/۱۶ مول و

از پساب مصنوعی در مقادیر مختلف پارامترهای ذکر شده می‌باشد.

روش کار

این تحقیق یک مطالعه تجربی در مقیاس آزمایشگاهی بود که در یک سیستم بسته بصورت طرح پیلوت به انجام رسید.

ابزار و معرف‌ها

سلولی با ابعاد $13 \times 10 \times 15$ سانتیمتر (طول \times عرض \times ارتفاع) با حجم ۱/۹۵ لیتر از جنس پلکسی گلاس و الکترودهایی از جنس آهن (آند و کاتد) با ابعاد $10 \times 3 \times 1$ سانتیمتر (ارتفاع \times عرض \times ضخامت) با مساحت مستغرق ۳۰ سانتیمتر مربع و حجم مفید ۱/۳ لیتر مورد استفاده قرار گرفت. اعمال جریان برق بوسیله یک منبع تغذیه ترانسفورماتور (مبدل

اسید سولفوریک ۱۰٪ و هیدروکسید سدیم ۰/۱ نرمال جهت تنظیم و سنجش pH نمونه‌ها، سدیم کلراید بعنوان الکترولیت تقویت کننده جریان برق استفاده گردید. جهت تعیین مقادیر آهن کل در پساب خروجی از فرایند پس از هر زمان واکنش، معرف‌های فنانترولین، آمونیوم استات، اسید کلریدریک غلیظ، هیدروکسیل آمین هیدروکلراید استفاده گردیدند. تمامی مواد شیمیایی ذکر شده به همراه H_2O_2 ۳۵٪ و آموکی سیلین ۹۹٪ از شرکت مرک آلمان خریداری شدند.

در مرحله دوم با اعمال شدت‌های جریان مختلف، ایده‌آل‌ترین اعداد برای شدت جریان ۵۰ میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع ثبت گردید. اما بدلیل یکسان بودن تقریبی راندمان‌های حذف در ۴۱/۶ و ۵۰ میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع، ۴۱/۶ بعنوان شدت جریان بهینه برای ادامه آزمایش‌ها انتخاب گردید. بالاترین راندمان‌های مربوط به این مرحله بترتیب در شدت‌های ۱۶/۶، ۲۶/۶، ۳۳/۳، ۴۱/۶ و ۵۰ میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع در حدود ۷۴، ۸۳، ۸۴، ۹۴ و ۹۶ درصد بترتیب در زمان‌های ماند ۵۰، ۵۰، ۱۲۰، ۱۲۰ و ۱۲۰ دقیقه بدست آمد. پایین‌ترین راندمان و محدودترین گستره راندمان در این مرحله برای شدت جریان ۱۶ میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع در حدود ۶۸٪ بود.

تعیین پراکسید هیدروژن بهینه

در مرحله سوم با تغییرات انجام گرفته بر روی مقادیر تزریقی پراکسید هیدروژن، مناسبترین حجم تزریقی ۰/۲۴ مول بود. با این وجود بدلیل مقادیر حذف نزدیک به مقدار تزریقی ۰/۱۶ مول، لذا ۰/۱۶ مول پراکسید هیدروژن بعنوان میزان بهینه برای ادامه فرایندها انتخاب شد. حد بیشینه راندمان‌های مربوط به این مرحله بترتیب از کمترین به بیشترین حجم تزریقی در حدود ۵۳/۴، ۹۴، ۹۵ و ۹۱ درصد بترتیب در زمان‌های ماند ۵۰، ۱۲۰، ۱۲۰ و ۱۲۰ دقیقه بدست آمد.

تعیین غلظت آموکسی سیلین بهینه

همانطور که از شکل ۳ مشهود است، دز تزریقی آموکسی سیلین دارای بیشترین حذف در پایینترین غلظت می‌باشد. مقادیر حذف آموکسی سیلین برای دزهای ۳۰، ۵۰، ۸۰ و ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر بترتیب ۹۴، ۸۲/۶، ۶۸ و ۵۶ درصد در زمان ماند ۱۲۰ دقیقه برای هر دز تزریقی بود.

مقادیر افزایش pH در مطالعه حاضر در تمامی آزمایش‌هایی که در شرایط ثابتی از غلظت ورودی آموکسی سیلین، شدت جریان و میزان

غلظت اولیه آموکسی سیلین 50 mg.L^{-1} در همان زمان‌های ماند مرحله قبل ادامه یافت. مرحله سوم با هدف تعیین غلظت بهینه پراکسید هیدروژن با غلظت‌های ۰/۰۸ تا ۰/۳۳ مول در شدت جریان بهینه $41/6 \text{ mA.cm}^{-2}$ (حاصل از مرحله قبل)، pH بهینه ۳ (بدست آمده از مرحله اول)، غلظت اولیه آموکسی سیلین 50 mg.L^{-1} در همان زمان‌های ماند مراحل قبل به انجام رسید. سرانجام مرحله آخر آزمایش‌ها به منظور تعیین مناسبترین غلظت آموکسی سیلین برای حذف در شرایط تعریف شده برای این مطالعه در غلظت‌های پایین تر و بالاتر از 50 mg.L^{-1} (۳۰ تا 120 mg.L^{-1}) نیز انجام گرفت. این مرحله با شدت جریان بهینه 40 mA.cm^{-2} ، pH بهینه ۳ و غلظت بهینه پراکسید هیدروژن ۰/۱۶ مول در زمان‌های ماند مختلف تعریف شده همانند مراحل قبل به پایان رسید. برای محاسبه راندمان حذف (X) از معادله زیر استفاده گردید:

$$X (\%) = (C_0 - C) / C_0 \times 100$$

در این فرمول C_0 غلظت اولیه آموکسی سیلین و C غلظت آموکسی سیلین در زمان t است.

یافته‌ها

تمامی نتایج در شکل ۳ و جدول ۱ خلاصه شده است.

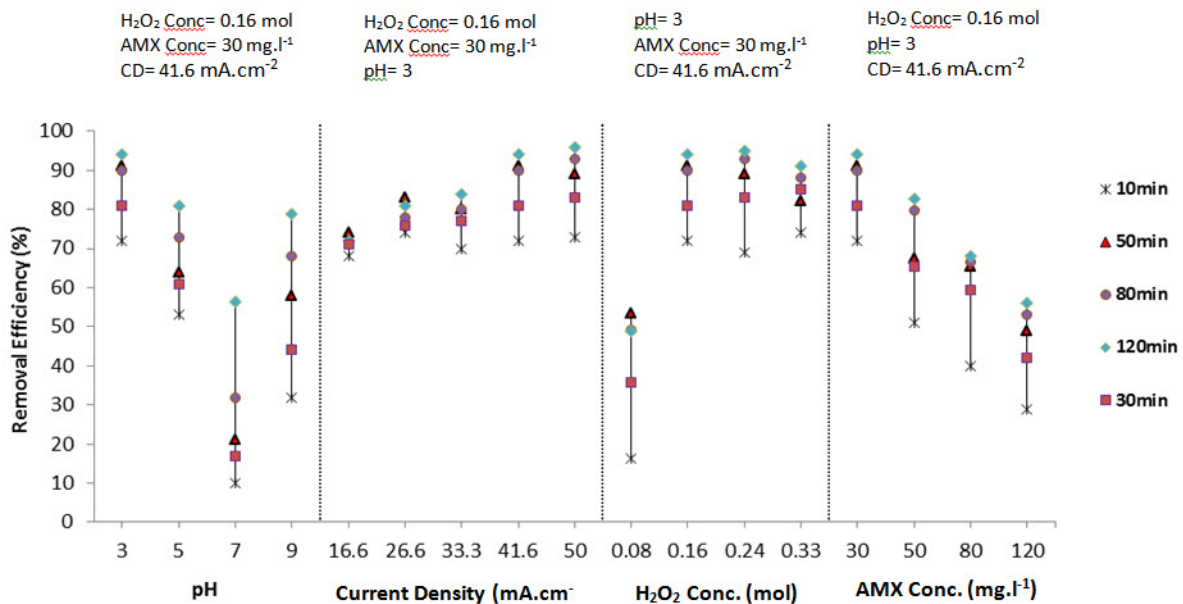
تعیین pH بهینه

ایده‌آل‌ترین راندمان حذف در مرحله اول در pH اولیه ۳ پس از ۱۲۰ دقیقه در حدود ۹۴٪ و کمترین میزان حذف در pH اولیه ۹ در زمان واکنش ۱۰ دقیقه در حدود ۱۰٪ بدست آمد. بنابراین pH ۳ بعنوان مناسبترین pH برای ادامه مراحل انتخاب گردید. بیشترین مقادیر راندمان حذف مربوط به این مرحله بترتیب در pH های ۳، ۵، ۷ و ۹ در حدود ۹۴، ۸۱، ۵۶/۵ و ۷۹ درصد برای زمان‌های ماند ۱۲۰ دقیقه برای هر چهار pH بدست آمد.

تعیین شدت جریان بهینه

تقریباً پس از ۱۰ دقیقه شروع شد. در pH اولیه ۹ بیشترین میزان رسوب مشاهده شد و افزایش pH برای تا حدود ۱۱/۵ امکانپذیر شد. مقادیر آهن ورودی به محلول در طی تمامی آزمایش‌ها در جدول ۱ درج شده است. این آهن بشکل آهن کل سنجش شده است. بالاترین سطح آهن در پساب فرایند بترتیب در حدود ۱۰/۹ میلیگرم بر لیتر برای زمان واکنش ۸۰ دقیقه، شدت جریان 41.6 mA.cm^{-2} ، pH ۳، مقدار 0.16 mol پراکسید هیدروژن و غلظت آموکسی سیلین 0.3 mg.L^{-1} میلیگرم بر لیتر پایین‌ترین سطح در حدود 0.3 mg.L^{-1} میلیگرم بر لیتر برای زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه، شدت جریان 50 mA.cm^{-2} ، pH ۹، مقدار 0.16 mol پراکسید هیدروژن و غلظت آموکسی سیلین 0.3 mg.L^{-1} میلیگرم بر لیتر ثبت گردید.

الکترولیت به منظور تعیین pH بهینه انجام گردیدند، مقادیر مختلفی را نشان دادند. در آزمایش‌هایی که در pH اولیه ۳ انجام شدند پس از ۶۰ دقیقه از فرآیند، میزان افزایش pH بطور کلی حداکثر تا حدود ۶ بود. در این مرحله از آزمایش‌ها رویت رسوبات هیدروکسید آهن نسبتاً کمتر از آزمایش‌های دیگری بود که با pH اولیه بالاتر از ۳ انجام گرفت و این رسوبات تقریباً پس از ۳۰ دقیقه از فرآیند مشاهده شدند. حداکثر افزایش pH در pH اولیه ۵، در آزمایش‌هایی که در این pH به انجام رسیدند معمولاً تا حدود ۸ بود. تشکیل هیدروکسیدهای آهن در این pH حدوداً پس از ۲۰ دقیقه شروع شد. در آزمایش‌هایی که در pH اولیه ۷ ادامه یافتند، pH حداکثر تا $10/3$ افزایش یافت و رویت رسوبات هیدروکسید آهن در این مرحله



شکل ۳. نتایج حذف آموکسی سیلین برای زمان‌های واکنش معین در شرایط مختلف آزمایش شامل pHهای اولیه ۳ تا ۹، شدت‌های جریان 16.6 تا 41.6 میلی آمپر بر سانتیمتر مربع، غلظت پراکسید هیدروژن تزریقی 0.08 تا 0.33 مول و غلظت ورودی آموکسی سیلین 30 تا 120 mg.L^{-1}

جدول ۱. میانگین غلظت آهن کل در پساب خروجی در زمان‌های ماند مختلف و شرایط فرآیندی مختلف.

شرایط آزمایش	آهن کل در زمان واکنش (دقیقه)				
	۱۰	۳۰	۵۰	۸۰	۱۲۰
pH	۳	۱/۴	-/۹	۹/۹	۱۰/۲
	۵	۱	-/۶	۶/۶	۷/۱
	۷	-/۶	-/۶	۹/۲	۷/۹
	۹	-/۵	-/۶	۳/۶	۲/۲
شدت جریان (mA/cm ²)	۱۶/۶	-/۹	۱	۱	-/۹
	۲۶/۶	-/۹	۱/۱	۱/۱	۵/۴
	۳۳/۳	۱	-/۹	۱/۸	۸/۹
	۴۱/۶	۱	-/۹	۵	۸/۵
H ₂ O ₂ (mol)	-/۰.۸	۱/۳	۱/۴	۱/۷	۳
	-/۱۶	۱/۴	-/۹	۹/۹	۱۰/۲
	-/۲۴	۱/۱	-/۹	۳/۳	۱۰/۲
	-/۳۳	۱/۷	-/۹	۲/۵	۹/۷
AMX (mg.l ⁻¹)	۳۰	۱/۴	-/۹	۹/۹	۱۰/۲
	۵۰	-/۹	۱	۸/۹	۵/۵
	۸۰	۱/۳	۱/۱	۵/۵	۱۰/۹
	۱۲۰	۱	۱	۸/۹	۸/۶

بحث

اثر زمان واکنش

نرخ حذف از شروع تا انتهای آزمایش‌ها در شکل ۳ کاملاً مشهود است. شکل ۳ یک همبستگی کامل بین زمان ماند و راندمان حذف را نشان می‌دهد. با افزایش زمان واکنش راندمان حذف در اغلب آزمایش‌ها افزایش یافته است. با این حال با افزایش زمان واکنش، نرخ و شیب حذف AMX کمتر شده است. این قضیه مربوط به واکنش سریع فنتون در مدت زمان کمتری از ابتدای فرایند است (۲۰، ۱۱، ۲، ۱). افزایش زمان ماند احتمالاً واکنش‌های غالب در تجزیه و حذف AMX مربوط به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل طی واکنش ۱ را ترغیب نموده که بدون تولید القایی اکسیژن فعال در طی فرایند، واکنش فنتون کند و کمتر اتفاق می‌افتد. همچنین تولید بیشتر رسوبات Fe(OH)₃ و افزایش جذب سطحی ناشی از افزایش pH محلول در زمان‌های ماند بالاتر علت احتمالی دیگری می‌باشد (۲۰). این روند در مطالعات دیگر نیز مشاهده

می‌شود (۱۴، ۱۱). آهن محلول بدلیل اکسیداسیون آهن فلزی به آهن دو ظرفیتی طی فرآیند الکتروشیمیایی، طبق واکنش ۱ تولید می‌شود. آهن دو ظرفیتی در مقادیر pH بالاتر تبدیل به آهن سه ظرفیتی شده و بصورت رسوب هیدروکسید آهن (Fe(OH)₃) از پساب خروجی جدا شده و رسوب می‌کند (۲۴). طبق جدول ۱ در تمامی آزمایش‌ها مقادیر آهن کل با افزایش زمان واکنش از ۱۰ تا ۸۰ دقیقه افزایش و پس از ۸۰ دقیقه دوباره به صورت خفیفی کاهش یافت. همانطور که در مطالعات دیگر نیز قابل مشاهده است، تزریق مداوم آهن محلول از طریق الکترود آند (قربانی) با سپری شدن زمان حالت تجمعی به خود گرفته و بیشتر می‌گردد که مقداری از آن در ادامه فرایند با افزایش pH مطابق واکنش ۱ بصورت رسوب از محلول جدا می‌شود. همچنین اندازه‌گیری pH در تمامی زمان‌های ماند (نتایج نشان داده نشده است) نشان می‌دهد که این رسوبات پس از ۸۰ دقیقه با افزایش بیشتر pH تبدیل به رسوبات هیدروکسید آهن می‌شوند که احتمالاً

دلیل افت خفیف آهن در زمان ۱۲۰ دقیقه نسبت به ۸۰ دقیقه می‌باشد.

۸/۳، ۱۰/۵ و ۱۱/۵ در زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه بود. در محیط قلیایی pH نهایی از تغییرات چندانی در طی زمان‌های ماند سپری شده مشاهده نگردید. بنابراین به احتمال زیاد بدلیل تولید رسوبات بیشتر در pH ۹ نسبت به pH ۷ راندمان حذف در pH قلیایی بیشتر از خنثی بود. در آزمایش‌هایی که با pH بالاتر از ۳ انجام شده‌اند غلظت آهن محلول در پساب نسبت به pH ۳ کمتر بودند، علت آن تشکیل نامناسب رسوبات $Fe(OH)_3$ در pH اولیه و نهایی پایین در این مرحله از آزمایش‌ها بود.

اثر شدت جریان الکتریکی

در همه فرایندهای ربوط به اکسیداسیون و انعقاد الکتریکی، شدت جریان مهمترین پارامتر کلیدی در کنترل نرخ واکنش‌ها است (۲۰). تجزیه AMX با اعمال جریان‌های بالاتر بیشتر شد که این قضیه مربوط به تولید بیشتر رادیکال‌های هیدروکسیل در جریان‌های بالاتر می‌باشد (واکنش‌های ۵ و ۱۱). در شدت جریان ۱۶/۶ تا ۵۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع، در غلظت AMX ۳۰ میلی گرم بر لیتر، الکتروولت ۲/۵ گرم بر لیتر و pH ۳، جریان ۴۱/۶ و ۵۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع دارای بالاترین راندمان حذف بودند که با اعمال میزان جریان پایین‌تر میزان حذف کاهش یافت. روند افزایش راندمان با افزایش جریان الکتریکی در مطالعات دیگر نیز مشاهده می‌شود (۲۰، ۱۱).

کاترجی و همکاران بمنظور حذف آموکسی سیلین از طریق فرایند الکتروکواگولاسیون با الکترودهای آلومینیوم در شدت جریان ۰/۱ تا ۰/۸ آمپر، بالاترین میزان حذف را در شدت جریان بالا گزارش نمودند (۲۰). با توجه به نتایج بدست آمده در مطالعه حاضر و اغلب مطالعات دیگر، مشاهده گردید که با افزایش شدت جریان، زمان مورد نیاز جهت تصفیه نیز کاهش می‌یابد (۲۱، ۲۰، ۱۱). در مطالعه حاضر بالاترین راندمان در دانسیته جریان $۱۶/۶ \text{ mA/cm}^2$ در حدود ۷۴٪ در زمان واکنش ۵۰ دقیقه بدست آمده است

دلیل افت خفیف آهن در زمان ۱۲۰ دقیقه نسبت به ۸۰ دقیقه می‌باشد.

اثر pH

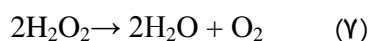
بالاترین میزان حذف AMX در مطالعه حاضر در حدود ۹۴٪ ثبت گردید که این مقدار در pH اولیه برابر ۳ اتفاق افتاد. ظاهراً علت حذف بالای AMX در این pH رخداد کامل فرایند فتون طبق معادله ۵ و ۶ است. همانطور که pH اولیه در ادامه آزمایش‌ها افزایش داده شد، راندمان حذف نیز افت کرد تا اینکه در pH برابر ۷ راندمان در ۱۲۰ دقیقه از فرایند از ۹۴ به ۵۶/۵٪ رسید. با افزایش pH اولیه به سمت قلیایی راندمان حذف دوباره بیشتر شده است که علت آن را می‌توان به تشکیل بهتر رسوبات هیدروکسید آهن در این pH نسبت داد. مولکول‌های AMX به سطح رسوبات چسبیده و از محلول جدا می‌شوند (۲۰). pH در طول فرآیند الکتروشیمیایی افزایش می‌یابد. افزایش pH بطور کلی بدلیل تولید OH در الکتروود کاتد و حضور هیدروکسیدهای فلزی تشکیل شده در آند که بطور کامل ترسیب نیافته‌اند رخ می‌دهد (۱۱). همچنین افزایش در مقدار pH نهایی حاصل شده می‌تواند نتیجه متصاعد شدن گاز هیدروژن در کاتد باشد (واکنش ۳). که این حباب‌های گاز در طول آزمایش‌ها مشاهده گردیدند. مقادیر افزایش pH در مطالعه حاضر در تمامی آزمایش‌هایی که در شرایط ثابتی از غلظت ورودی آموکسی سیلین، شدت جریان و میزان الکتروولت به منظور تعیین pH بهینه انجام گردیدند، مقادیر مختلفی را نشان دادند. در آزمایش‌های مربوط به pH اولیه ۳، میزان افزایش pH بطور کلی در زمان ۱۲۰ دقیقه حداکثر و تا حدود ۶/۵ بود. افزایش pH در شرایط اسیدی به مراتب کمتر از شرایط قلیایی اتفاق افتاد. به این علت رسوبات قهوه‌ای رنگ هیدروکسید آهن $(Fe(OH)_3)$ در شرایط قلیایی نسبت به شرایط اسیدی بیشتر مشاهده شد. در pH اولیه ۵، ۷ و ۹ بترتیب تا حدود

که در مقابل همین مقدار راندمان در همان شرایط بعنوان پایین‌ترین راندمان حذف در دانسیته جریان 50 mA/cm^2 برای زمان واکنش ۱۰ دقیقه حاصل شده است. بنابراین این نتیجه نشانگر این موضوع می‌باشد که تجهیزات و حجم راکتور در دانسیته جریان 50 یا $41/6$ آمپر می‌تواند ۵ بار کمتر باشد. حجم در شرایط ثابت آزمایش جهت تعیین شدت جریان بهینه، غلظت AMX در پساب در شدت جریان 50 میلی‌آمپر بر سانتیمترمربع عدد پایینتری نسبت به شدت جریان پایین‌تر از آن نشان داد. این نتیجه نشان داد که احتمالاً در شدت جریان پایین بدلیل هیدرولیز و اکسایش کمتر آب بترتیب در کاتد و آند، متعاقباً عدم پیشرفت بهتر واکنش تولید پراکسید هیدروژن و آزادسازی کمتر یون‌های آهن و رادیکال هیدروکسیل در آند، بنابراین میزان حذف AMX نیز پایین بود. تغییرات شدت جریان بر روی تولید حباب‌های هیدروژن و اندازه و رشد لخته‌های تولیدی نیز تأثیر گذار بود. با افزایش شدت جریان حباب‌ها افزایش می‌یافت که احتمالاً نشان‌دهنده هیدرولیز سریع‌تر و بیشتر آب در کاتد بوده است، که این امر به نوبه خود می‌تواند نشانه تولید بیشتر هیدروکسیل نیز باشد. همچنین با توجه به این نکته که تولید H_2 مطابق با واکنش ۳ فرایند شناورسازی لخته‌ها را بهبود می‌بخشد که این فرایند باعث تقویت شناورسازی جداسازی لخته‌ها از محلول بوسیله حباب‌ها می‌شود. همانطور که در بالا بیان شد، در شدت جریان‌های بالا فرض بر این است که بدلیل تولید یون‌ها و رادیکال‌های هیدروکسیل مقدار تجزیه AMX توسط رادیکال هیدروکسیل و همچنین تولید آهن اکسید شده در حضور یون هیدروکسیل افزایش یافته که باعث تولید مقادیر بیشتر رسوبات و لخته‌های هیدروکسیدی جهت جذب AMX و ترکیبات حاصل از تجزیه آن می‌شود. با توجه به مقادیر حذف بدست آمده برای دانسیته‌های جریان مطابق شکل ۳، راندمان حذف AMX در $41/6$ و

که در مقابل همین مقدار راندمان در همان شرایط بعنوان پایین‌ترین راندمان حذف در دانسیته جریان 50 mA/cm^2 تقریباً نزدیک به همدیگر هستند بنابراین بهینه‌ترین دانسیته جریان در این مطالعه، $41/6 \text{ mA/cm}^2$ می‌باشد. جدول ۱ نشان می‌دهد مقادیر آهن خروجی در پساب حاصل از فرایند با افزایش دانسیته جریان بیشتر شده است که دلیل این افزایش احتمال تولید بیشتر آهن دوظرفیتی از الکتروود آند در اثر اعمال شدت جریان بالاتر مطابق واکنش ۱ می‌باشد.

اثر H_2O_2

همانطور که از شکل ۳ مشخص است با افزایش پراکسید هیدروژن تزریقی به فرایند راندمان حذف از $0/08$ تا $0/24$ مول افزایش یافت ولی از $0/24$ تا $0/33$ با افت خفیفی نسبت به $0/16$ و $0/24$ مواجه شد. با توجه به اینکه بالاترین راندمان در غلظت تزریقی $0/16$ و $0/24$ مول حاصل گردید و مقادیر نزدیک به همدیگر بودند، بنابراین $0/16$ مول بعنوان مقدار تزریقی کافی و بهینه انتخاب گردید. طبق مطالعه المولا و همکاران همیشه رابطه خطی بین غلظت تزریقی H_2O_2 و میزان معدنی‌سازی آموکسی سیلین یا ترکیبات آلی دیگر وجود ندارد. با تزریق H_2O_2 مقداری از آن به طور سریعی تجزیه شده و مطابق واکنش ۷ تبدیل به آب و اکسیژن می‌شود. مطابق واکنش ۵ بخشی از H_2O_2 نیز با آهن فرس و وارد واکنش شده و رادیکال هیدروکسیل تشکیل می‌دهد. مقداری از رادیکال تشکیل شده توسط خود H_2O_2 مطابق واکنش ۸ به هیدروپراکسی و آب تبدیل می‌شود (۱). بنابراین با توجه به دلیل ذکر شده میزان تجزیه و حذف AMX با افزایش تزریق H_2O_2 بیش از $0/16$ مول، با افزایش مواجه نبوده و تقریباً ثابت بوده است.



آهن خروجی در پساب برای تمامی آزمایش‌های مربوط به مقادیر مختلف تزریقی H_2O_2 تقریباً مقادیر مشابهی را نشان می‌دهد.

اثر غلظت ورودی

اثر غلظت ورودی AMX در غلظت‌های ورودی ۳۰ تا ۱۲۰ میلی گرم بر لیتر در غلظت الکتروولت ورودی ثابت ۲/۵ گرم بر لیتر، جریان ثابت ۴۱/۶ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع و pH ثابت ۳ مطالعه شد. شکل ۳ بطور واضح نشان می‌دهد که در غلظت‌های ورودی پایینتر، راندمان حذف AMX در مقدار ماکزیمم خود قرار دارد. همچنین شکل نشان می‌دهد که زمان زیادی برای تجزیه و حذف آموکسی سیلین در غلظت‌های بالاتر مورد نیاز است. نتایج حاصل در مطالعه حاضر با مطالعاتی که توسط محققین دیگر انجام گرفته مطابقت دارد (۲۱،۲۰،۱۱). لازم به ذکر است که اگرچه مقادیر راندمان حذف در مطالعات مختلف به دلیل شرایط متفاوت آزمایش با هم تفاوت دارد. ولی علیرغم این تفاوت در راندمان، راندمان نهایی حذف در مطالعه حاضر تقریباً مشابه مطالعات دیگر می‌باشد. مطالعه حاضر و همچنین مطالعه پانیزا که در حیطه معدنی‌سازی AMX از طریق فرآیند الکتروفتون با الکترودهای کربن با روکش الماس انجام گرفته، نشان داد که برای غلظت‌های بالاتر شدت جریان‌های بالا و زمان واکنش طولانی‌تر نیاز است (۱۱). میزان آهن کل (که بیشتر معرف Fe^{+2} می‌باشد) موجود در پساب با افزایش غلظت AMX ورودی نسبت به غلظت‌های ورودی پایین و شرایط ثابت آزمایش، روند منظمی را نشان نداد، در عین حال مقادیر آن در غلظت ورودی پایین AMX، بیشتر بود. بنظر می‌رسد دلیل احتمالی آن تولید اسیدهای چرب کوتاه زنجیر مانند

اسیدهای کربوکسیلیک (مطابق با مطالعه پانیزا و همکاران) ناشی از تجزیه AMX بوسیله فرآیند فتون بوده باشد که نتیجه این کار افزایش کمتر در pH و در نتیجه اکسایش کمتر آهن دو ظرفیتی به حالت سه ظرفیتی آن می‌باشد، بنابراین آهن بیشتری در پساب بصورت آهن محلول (Fe^{2+}) ظاهر خواهد شد (۱۱).

نتیجه گیری

شرایط بهینه آزمایش در مطالعه حاضر شامل زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه، دانسیته جریان ۴۱/۶ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع، H_2O_2 تزریقی ۰/۱۶ مول، pH ۳ و غلظت AMX ورودی ۳۰ میلیگرم بر لیتر بود و راندمان بهینه در این شرایط در حدود ۹۴٪ بدست آمد. در حالت کلی می‌توان نتیجه گرفت فرآیند جذب و تجزیه الکتریکال AMX در شرایط ذکر شده، به میزان قابل قبولی قابل انجام است و در عین حال با در نظر گرفتن تمهیدات لازم و مناسب برای کاهش هزینه بالای مصرف برق در این گونه فرایندها، می‌تواند بعنوان روش مناسب در پاکسازی پساب‌های حاوی AMX در مقیاس کامل و صنعتی کاربرد داشته باشد.

تشکر و قدردانی

این پژوهش در آزمایشگاه دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی اردبیل با شماره قرارداد ۲۲۹۵ انجام گرفت و نویسندگان مقاله از حمایت مالی و معنوی این دانشکده تقدیر و تشکر می‌نمایند.

References

- 1-Elmolla E, Chaudhuri M. Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution. *Journal of hazardous materials*. 2009;170 (2):666-72.
- 2-Homem V, Alves A, Santos L. Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments. *Science of the total environment*. 2010;408 (24):6272-80.
- 3-Batt AL, Kim S, Aga DS. Comparison of the occurrence of antibiotics in four full-scale wastewater treatment plants with varying designs and operations. *Chemosphere*. 2007;68 (3):428-35.

- 4-Benito-Peña E, Partal-Rodera A, León-González M, Moreno-Bondi M. Evaluation of mixed mode solid phase extraction cartridges for the preconcentration of beta-lactam antibiotics in wastewater using liquid chromatography with UV-DAD detection. *Analytica chimica acta*. 2006;556 (2):415-22.
- 5-Watkinson A, Murby E, Kolpin D, Costanzo S. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: from wastewater to drinking water. *Science of the total environment*. ۲۳-۲۷۱۱:(۸) ۴۰۷;۲۰۰۹ .
- 6-Hernando MD, Mezcuca M, Fernández-Alba A, Barceló D. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*. 2006;69 (2):334-42.
- 7-Andreozzi R, Canterino M, Marotta R ,Paxeus N. Antibiotic removal from wastewaters: the ozonation of amoxicillin. *Journal of hazardous Materials*. 2005;122 (3):243-50.
- 8-Foti M, Giacobello C, Bottari T, Fisichella V, Rinaldo D, Mammina C. Antibiotic Resistance of Gram Negatives isolates from loggerhead sea turtles (*Caretta caretta*) in the central Mediterranean Sea. *Marine pollution bulletin*. 2009;58 (9):1363-6.
- 9-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 research*. 2011;45 (3):1394-402.
- 10-Audra M, Andrew J. Fate of a representative pharmaceutical in the environment. Final Report Submitted to Texas Water Resources Institute. 2003.
- 11-Panizza M, Dirany A, Sirés I ,Haidar M, Oturan N, Oturan MA. Complete mineralization of the antibiotic amoxicillin by electro-Fenton with a BDD anode. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2014;44 (12):1327-35.
- 12-Sopaj F, Rodrigo MA, Oturan N, Podvorica FI, Pinson J, Oturan MA. Influence of the anode materials on the electrochemical oxidation efficiency. Application to oxidative degradation of the pharmaceutical amoxicillin. *Chemical Engineering Journal*. 2015;262:286-94.
- 13-Ay F, Kargi F. Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment. *Journal of hazardous Materials*. 2010;179 (1):622-7.
- 14-Li X, Shen T, Wang D, Yue X, Liu X, Yang Q, et al. Photodegradation of amoxicillin by catalyzed Fe³⁺/H₂O₂ process. *Journal of Environmental Sciences*. 2012;24 (2):269-75.
- 15-Mavronikola C, Demetriou M, Hapeshi E, Partassides D, Michael C, Mantzavinos D, et al. Mineralisation of the antibiotic amoxicillin in pure and surface waters by artificial UVA-and sunlight-induced Fenton oxidation. *Journal of chemical technology and biotechnology*. 2009;84 (8):1211-7.
- 16-Jung YJ, Kim WG, Yoon Y, Kang J-W, Hong YM, Kim HW. Removal of amoxicillin by UV and UV/H₂O₂ processes. *Science of the Total Environment*. 2012;420:160-7.
- 17-Trovó AG, Melo SAS, Nogueira RFP. Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process—application to sewage treatment plant effluent. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2008;198 (2):215-20.
- 18-Lee H, Shoda M. Removal of COD and color from livestock wastewater by the Fenton method. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;153 (3):1314-9.
- 19-Wang S. A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes and Pigments*. 2008;76 (3):714-20.
- 20-Chatterjee J, Rai N, k Sar S. Kinetic Isotherm of Amoxicillin Antibiotic through Adsorption and its Removal by Electrocoagulation. *Oriental Journal of Chemistry*. 2014;30 (2).
- 21-Padilla-Robles B, Alonso A, Martínez-Delgado S, González-Brambila M, Jaúregui-Haza U, Ramírez-Muñoz J. Electrochemical degradation of amoxicillin in aqueous media. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2014.
- 22-Weng X, Sun Q, Lin S, Chen Z, Megharaj M, Naidu R. Enhancement of catalytic degradation of amoxicillin in aqueous solution using clay supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles. *Chemosphere*. 2014;103:80-5.
- 23-Association APH. Water Environment Federation. Standard methods for the examination of water and wastewater. 1995;19.

24-Hajizadeh Y, Rezaei M, Poureshgh Y, Vahid Dastjerdi M. Heavy metals in industrial wastewater especially chromium (VI) are considered as the main environmental pollutants. J Health Syst Res. 2014;10 (2):362-75.