

## بررسی استفاده از فرآیند الکتروفتون با الکترودهای آهن و گرافیت برای حذف مترونیمازول از محلول‌های آبی

بهرام کمره ئی<sup>۱</sup>، علی جعفری<sup>۱</sup>، روح الله حیدری<sup>۲</sup>، علی آب باریکی<sup>۳\*</sup>

۱- استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و تغذیه، دانشگاه علوم پزشکی لرستان، خرم‌آباد، ایران.

۲- دانشیار، مرکز تحقیقات داروهای گیاهی رازی، دانشگاه علوم پزشکی لرستان، خرم‌آباد، ایران.

۳- کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی لرستان، خرم‌آباد، ایران.

یافته / دوره بیستم / شماره ۱ / بهار ۹۷ / مسلسل ۷۵

### چکیده

دریافت مقاله: ۹۶/۱۰/۱۲ پذیرش مقاله: ۹۶/۱۱/۲۸

\* مقدمه: استفاده بی‌رویه از آنتی‌بیوتیک‌ها و تخلیه آن‌ها به محیط زیست پیامدهای جدی و خطرناکی را به دنبال دارد. از این‌رو حذف این آلاینده‌ها از محیط‌های آبی از ضرورت‌های مهم به شمار می‌آید. مترونیمازول نیز به‌عنوان یک آنتی‌بیوتیک از جمله این آلاینده‌هاست که باید از محیط حذف گردد. از این‌رو هدف از این مطالعه بررسی اثربخشی روش اکسیداسیون پیشرفته الکتروفتون در حذف مترونیمازول از محیط آبی بود.

\* مواد و روش‌ها: این مطالعه تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی بود که در آن تأثیر فاکتورهایی مانند pH محلول، زمان واکنش، غلظت اولیه مترونیمازول، جریان الکتریکی و غلظت پراکسید هیدروژن بر روی راندمان حذف مترونیمازول بررسی شد.

\* یافته‌ها: نتایج نشان داد که مقدار پراکسید هیدروژن، شدت جریان و زمان واکنش دارای اثر مثبت و افزایش غلظت اولیه مترونیمازول دارای اثر منفی بر کارایی حذف مترونیمازول بودند. در مقادیر مناسب متغیرها  $pH = 7$ ، شدت جریان ۳۰ ولت، زمان واکنش ۴۰ دقیقه، دوز پراکسید هیدروژن ۰/۰۲ مول در لیتر و غلظت اولیه مترونیمازول ۱۰ میلی‌گرم در لیتر بیش از ۹۹٪ مترونیمازول حذف گردید.

\* بحث و نتیجه‌گیری: فرآیند الکتروفتون در شرایط مناسب محیطی قادر به حذف مؤثر آنتی‌بیوتیک مترونیمازول از محیط‌های آبی بود و از این فرآیند می‌توان به‌عنوان یک روش مناسب برای حذف سایر آلاینده‌های مقاوم از محیط استفاده نمود.

\* واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون پیشرفته، الکتروفتون، مترونیمازول، رادیکال هیدروکسیل.

\*آدرس مکاتبه: خرم‌آباد، دانشگاه علوم پزشکی لرستان، دانشکده بهداشت و تغذیه، گروه مهندسی بهداشت محیط.

پست الکترونیک: Aliali2028@yahoo.com

## مقدمه

با رشد فزاینده جمعیت و گسترش صنعت و کشاورزی در سال‌های اخیر و کمبود آب سالم در جهان ضرورت تصفیه و بازیابی مجدد پساب‌ها اهمیت خاصی پیدا کرده است (۱). به‌طور کلی بخشی از داروها بعد از ورود به بدن موجود زنده جذب می‌شوند. بخش دیگر تنها با شکستن به قسمت‌های کوچک‌تر از طریق ادرار یا مدفوع از بدن خارج شده و وارد فاضلاب‌ها و محیط می‌شوند (۲). این مواد دارویی شیمیایی که وارد فاضلاب‌ها می‌شوند، برای انسان و موجودات آبی سمی هستند (۳،۴). در صورتی که پساب‌های دارویی بدون تصفیه به محیط زیست تخلیه شوند به طرق مختلف اکوسیستم آبی را تحت تأثیر قرار می‌دهند (۲). مواد دارویی و خصوصاً آنتی‌بیوتیکی، از یک طرف فتوسنتز گیاهان و متابولیسم موجودات آبی را با مشکل روبرو می‌کنند و از طرف دیگر به دلیل داشتن آرایش مستحکم، در برابر تجزیه بیولوژیکی مقاومت می‌کنند، لذا در صورت تداوم ورود آنها، محیط تحت تأثیر خود را در طولانی‌مدت به باتلاق تبدیل می‌کنند (۲،۳).

مترونیدازول یک نوع آنتی‌بیوتیک، نیترومیدازول است که خصوصیات آنتی‌باکتریال و ضد اشتعال دارد. مترونیدازول به طور وسیعی برای درمان بیماری‌های عفونی با عاملیت باکتری و پروتوزوا کاربرد دارد. مترونیدازول از یک طرف به علت عدم قابلیت تجزیه بیولوژیکی، سمیت، پتانسیل جهش‌زایی و سرطان، فاضلاب‌های حاصل از تولید آن در فعالیتهای صنعتی، یک خطر جدی برای اکوسیستم و سلامت انسان می‌باشند (۴،۵). از طرف دیگر به دلیل مصرف بالا، غلظت آنها در منابع آب افزایش یافته و سبب کاهش کیفیت آب می‌گردد، به طوری که در مطالعات متعدد غلظت آنتی‌بیوتیک‌ها را در محیط‌های آبی سطحی و زیرزمینی از ۱-۱۰۰ میکروگرم در لیتر تأیید کرده‌اند. قابل ذکر است که صنایع دارویی به ویژه صنایع تولید آنتی‌بیوتیک‌ها،

فاضلابی با غلظت بالایی از آنتی‌بیوتیک‌ها (۱۰۰-۱۰ میلی‌گرم در لیتر) تولید می‌کنند (۶). با توجه به موارد ذکر شده، برای حفظ سلامت انسان و محیط، حذف این آلاینده‌ها از محیط آبی ضرورت دارد.

از فرآیندهای متعددی می‌توان برای حذف فاضلاب‌های دارویی استفاده کرد. از جمله این فرآیندها می‌توان به فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، تبادل یونی، جذب کربن فعال، اسمز معکوس و تصفیه بیولوژیکی و ... اشاره کرد (۳،۵،۷). از بین دیگر فرآیندها، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته برای تصفیه فاضلاب حاوی ترکیبات دارویی کاربردی‌تر می‌باشند، زیرا این روش‌ها با تولید رادیکال‌های اکسنده بسیار قوی باعث تجزیه و حذف آلاینده‌های مقاوم و دارویی از آب می‌شوند (۳،۶).

تاکنون روش‌های مختلفی برای حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول از محیط‌های آبی در مقیاس آزمایشگاهی بررسی شده است که می‌توان به استفاده از پرتو گاما (۷)، جذب سطحی (۸)، تجزیه نوری (۹)، تجزیه بیولوژیکی (۶)، کواگولاسیون و سانتریفوژ (۹) و روش‌های اکسیداسیون پیشرفته اشاره نمود (۱۰). در حذف به روش جذب سطحی، مترونیدازول تغلیظ شده و از آب جدا می‌شود؛ اما بایستی توجه کرد که در این روش، آلاینده فقط از یک فاز به فاز دیگر منتقل می‌شود و بدون هیچ تجزیه و یا تخریبی تنها آلاینده تغلیظ می‌گردد و مشکلات دفع بعدی را به دنبال دارد (۶). همچنین در روش‌های فیزیکی مانند کواگولاسیون محدودیت تولید آلاینده‌های جانبی و دفع نهایی لجن (۹)، در روش‌های بیولوژیکی محدودیت‌های زمان بسیار طولانی و راندمان بسیار کم را داشتند. در مقابل فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به علت، هزینه پایین، راندمان بالا و معدنی سازی به‌عنوان یکی از تکنولوژی‌های رایج راندمان مناسبی در حذف اکثر آلاینده‌های مقاوم داشته‌اند (۱۱،۱۲).

به‌عنوان آند استفاده شد و کارایی حذف مترونیڈازول از محلول آبی در شرایط مختلف ارزیابی شد.

### مواد و روش‌ها

این مطالعه تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی بود. در این تحقیق، از مترونیڈازول ساخت شرکت Merck آلمان و مواد شیمیایی با درجه خلوص آزمایشگاهی استفاده شد. از یک راکتور استوانه‌ای به حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر، مجهز به دو الکتروُد آند از جنس آهن با ابعاد (۲×۵×۱۲۰ میلی‌متر) و کاتد از جنس گرافیت با ابعاد (۳×۱۲۰×۱۵ میلی‌متر) و با فاصله ۵ سانتی‌متر از یکدیگر و یک سانتی‌متر تا دیوار راکتور که متصل به دستگاه تولید الکتروسیسته (Dc Power) بودند، برای انجام فرایند استفاده شد. در شکل ۱ شماتیک راکتور الکتروشیمیایی فرایند الکتروفنتون نشان داده شده است. غلظت مترونیڈازول با استفاده از کروماتوگرافی مایع با فشار بالا (HPLC) مجهز به دتکتور ماوراءبنفش (UV/VIS SCL-10 AVP) با ستون C18EC (۵ میکرومتر، ۲۵۰ در ۴/۶ میلی‌متر) در طول موج ۲۳۰ نانومتر سنجش شد. فاز متحرک از ترکیب استونیتریل و آب با درصد حجمی ۶۰ به ۴۰ تشکیل و با دبی ۱ میلی‌لیتر در دقیقه و حجم تزریق ۱۰ میکرولیتر، وارد راکتور می‌شد. سنجش pH نمونه‌ها توسط pH متر (50-pp-sartorius) انجام شد. برای تنظیم pH نمونه‌ها از H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> و NaOH با غلظت ۰/۱ مولار استفاده گردید. همچنین مقدار مورد نیاز پراکسید هیدروژن مطابق طرح آزمایش به صورت دستی و منقطع به راکتور اضافه می‌شد.

از جمله روش‌های اکسیداسیون پیشرفته می‌توان به فرآیندهای UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>، فنتون، الکتروفنتون و فوتوالکتروفنتون و ... اشاره کرد (۱۳). روش فنتون یکی از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته است که از ترکیب پراکسید هیدروژن و یون فرو در محیط اسیدی حاصل می‌شود (۱۳).

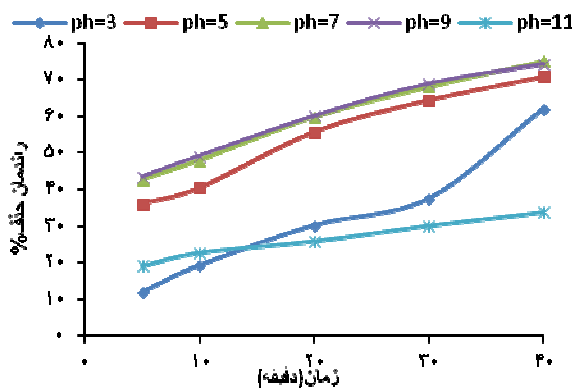


فرآیند فنتون کارایی بالایی در تجزیه و تخریب آلاینده‌های آلی مقاوم دارد (۱۴، ۱۵). به علت مصرف مقادیر زیاد مواد شیمیایی، تشکیل مقادیر زیاد لجن آهن سه ظرفیتی و همچنین مشکلات ذخیره و حمل و نقل H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> غلیظ، کاربرد این روش با محدودیت مواجه شده است (۱۶). به منظور حل این مشکل، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفتند که فرایند الکتروفنتون متداول‌ترین این فرایندها است (۱۶، ۱۷). دلیل ترکیب نمودن فرایند الکتروشیمیایی H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و فرآیند فنتون، افزایش ظرفیت اکسیداسیون هر کدام از این دو فرایند در یک سیستم (راکتور) با اثر تشدیدکنندگی بر روی همدیگر و همچنین رفع مشکلات فرایند فنتون متداول است (۱۸، ۱۹). مزیت‌های اصلی فرایند الکتروفنتون در مقایسه با سایر روش‌ها عبارتند از:

- ۱- تولید در محل H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و جلوگیری از خطرات مربوط به حمل و نقل، ذخیره‌سازی و مدیریت آن
- ۲- تطبیق پذیری، راندمان انرژی بالا، کنترل الکتریکی و ایمنی سیستم به دلیل راهبری تحت شرایط کنترل شده.

۳- امکان کنترل کینتیک تجزیه

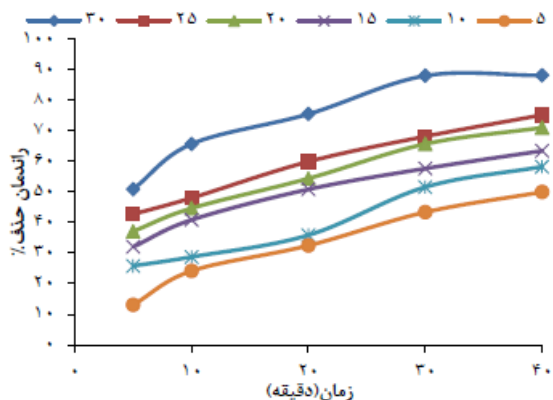
- ۴- نرخ تجزیه بالاتر آلاینده‌های آلی به علت احیا مداوم Fe<sup>2+</sup> در کاتد و نیز به حداقل رساندن تولید لجن
  - ۵- امکان معدنی‌سازی کامل آلاینده‌های آلی با کمترین هزینه در صورت بهینه‌سازی پارامترها (۲۰، ۲۱)
- در این مطالعه به منظور افزایش کارایی فرایند الکتروفنتون از الکتروُد گرافیت به‌عنوان کاتد و از آهن



شکل ۲. اثر pH بر حذف مترونیدازول در فرایند الکتروفنتون (غلظت مترونیدازول ۵۰ میلی گرم در لیتر، دوز پراکسید هیدروژن ۰/۰۱ مول در لیتر، شدت جریان ۲۵ ولت)

### اثر جریان الکتریکی

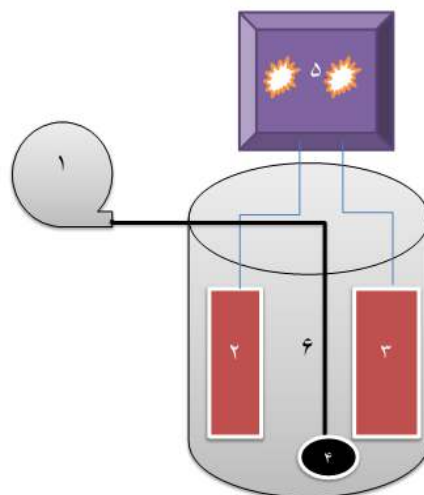
در شکل ۳ نتایج حاصل از تأثیر تغییرات شدت ولتاژ جریان (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰) روی حذف مترونیدازول در فرآیند الکتروفنتون و pH برابر ۷ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش شدت ولتاژ راندمان حذف افزایش می یابد، به طوری که با گذشت ۴۰ دقیقه راندمان حذف در ولتاژ ۳۰ ولت ۸۸٪ و در ولتاژ ۵ ولت ۵۱٪ شد.



شکل ۳. اثر جریان الکتریکی (V) بر حذف مترونیدازول در فرایند الکتروفنتون (غلظت مترونیدازول ۵۰ میلی گرم در لیتر، دوز پراکسید هیدروژن ۰/۰۱ مول در لیتر، pH=۷)

### اثر دوز پراکسید هیدروژن

در شکل ۴ تأثیر غلظت پراکسید هیدروژن در محدوده ۰ تا ۰/۰۲ مول بر کارایی فرآیند بررسی شد. مطابق نتایج



شکل ۱. طرح شماتیک راکتور الکتروشیمیایی فرآیند الکتروفنتون (۱- دمنده هوا، ۲- آند، ۳- کاتد، ۴- پخش کننده سرامیکی هوا، ۵- منبع برق مستقیم ۶- راکتور)

در این فرایند متغیرهای pH در ۵ محدوده (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱)، اختلاف پتانسیل الکتریکی در شش محدوده (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ ولت)، میزان دوز پراکسید هیدروژن در پنج محدوده (۰، ۰/۰۰۲۵، ۰/۰۰۵، ۰/۰۱ و ۰/۰۲ مول) و مقدار اولیه مترونیدازول در پنج غلظت متفاوت (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی گرم در لیتر) با طرح آزمایش اثر یک متغیر در یک زمان مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله پایانی اثر زمان بر سرعت (کینتیک) فرایند با حضور مقادیر مناسب متغیرها بررسی شد.

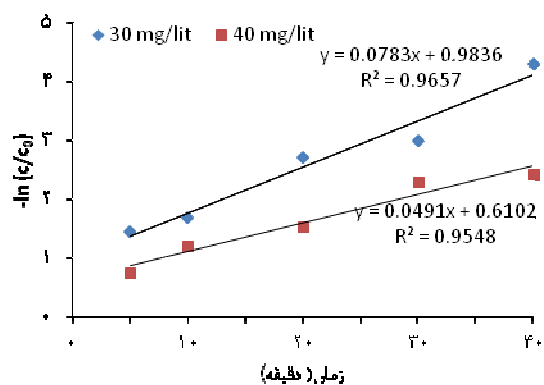
### یافته‌ها

#### اثر pH

مطابق شکل ۲ راندمان حذف مترونیدازول در pHهای ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ به ترتیب ۶۲، ۷۰، ۷۵، ۷۴ و ۳۳ درصد بود. بالاترین راندمان حذف مترونیدازول در pH=۷ و pH=۹ به دست آمد. با توجه به اینکه میزان اختلاف راندمان حذف در pH=۷ و pH=۹ ناچیز بود و pH طبیعی در محدوده ۷ است، لذا جهت انجام مراحل بعدی آزمایش، pH=۷ انتخاب شد.

### اثر زمان و کینتیک حذف

بررسی نتایج به دست آمده از تأثیر زمان بر راندمان حذف مترونیدازول در فرآیند الکتروفنتون با حضور مقادیر مناسب متغیرها در شکل ۶ نشان می‌دهد که ثابت سرعت حذف در غلظت‌های ۳۰ و ۴۰ میلی‌گرم در لیتر بیشتر از مدل کینتیک شبه درجه اول تبعیت می‌کند.



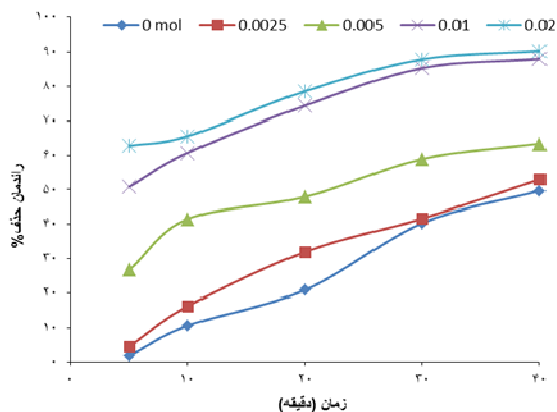
شکل ۶. کینتیک سرعت حذف مترونیدازول در فرایند الکتروفنتون (غلظت پراکسید هیدروژن ۰/۰۲ مول در لیتر، دانسیته جریان ۳۰ ولت، pH=۷)

### بحث و نتیجه‌گیری

#### اثر pH

یکی از مهم‌ترین پارامترهای مؤثر در فرآیند الکتروفنتون pH است (۲۲). در مطالعات گذشته راندمان بالای حذف ترکیبات آلی از طریق فرآیند الکتروفنتون هم در pH اسیدی و هم در pH قلیایی و خنثی گزارش شده است (۲۳، ۲۴). در این مطالعه بر اساس نتایج به دست آمده کارایی فرآیند در pH خنثی و کمی قلیایی بیشتر از سایر pHها بود. مقدار pH محلول مستقیماً بر روی غلظت هیدروژن مثبت و یون هیدروکسیل تأثیر می‌گذارد و یونیزاسیون و نقل و انتقال الکترون و به تبع آن تولید رادیکال‌های اکسنده را تحت تأثیر خود قرار می‌دهد و بر حسب نوع فرایند و مشخصات محلول داخل راکتور شدت نقل و انتقال و تولید رادیکال در pHهای مختلف اتفاق می‌افتد (۲۵). در این مطالعه به احتمال زیاد، در pH نسبتاً قلیایی تعداد یون هیدروکسیل بالا رفته

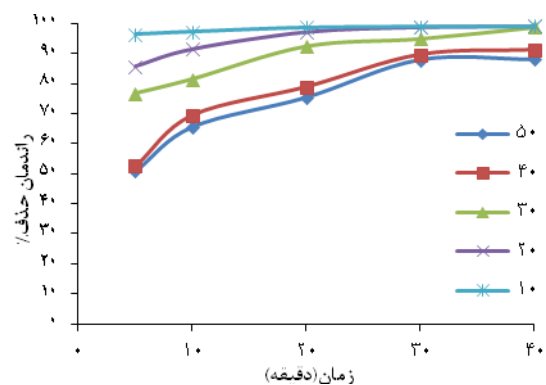
به دست آمده با افزایش غلظت اولیه پراکسید هیدروژن راندمان حذف افزایش می‌یافت. به طوری که حداکثر راندمان حذف ۹۰٪ در غلظت ۰/۰۲ مول در لیتر پراکسید هیدروژن به دست آمد.



شکل ۴. اثر دوز پراکسید هیدروژن (mol/l) بر حذف مترونیدازول در فرایند الکتروفنتون (غلظت مترونیدازول ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، شدت جریان ۳۰ ولت، pH=۷)

#### اثر غلظت آنتی‌بیوتیک

در شکل ۵ تأثیر میزان غلظت آلاینده بر حذف مترونیدازول در فرایند الکتروفنتون مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد با افزایش غلظت از ۵ تا ۴۰ میلی‌گرم در لیتر راندمان حذف کاهش می‌یابد.



شکل ۵. اثر غلظت اولیه مترونیدازول (mg/l) بر حذف مترونیدازول در فرایند الکتروفنتون (دوز پراکسید هیدروژن ۰/۰۲ مول در لیتر، شدت جریان ۳۰ ولت، pH=۷)

راندمان حذف مترونیدازول ۸۸ درصد شد. نتایج این تحقیق با نتایج به دست آمده از مطالعه وانگ و همکاران (۲۹) در حذف رنگ از فاضلاب رنگرزی و مطالعه مارتینز و همکاران برای حذف علف کش chobromuron همخوانی داشت (۳۰).

#### اثر میزان دوز پراکسید هیدروژن

کارایی سیستم الکتروفنتون با اضافه کردن منقطع پراکسید هیدروژن و پیرو آن، تولید مداوم رادیکال‌های هیدروکسیل افزایش داشت. اضافه کردن منقطع پراکسید هیدروژن به راکتور در طول فرایند نسبت به افزایش یک‌باره آن تأثیر مثبت بیشتری در راندمان حذف داشت، زیرا رادیکال‌های تولید شده در طول زمان دسترسی بیشتری به آلاینده داشتند (۳۱). در این مطالعه بیشترین راندمان حذف در حداکثر میزان دوز پراکسید هیدروژن به دست آمد. در مطالعات یائو و همکاران (۳۲)، ورا و همکاران (۳۳) و ایلهو و همکاران (۳۴) همگی به نقش مهم پراکسید هیدروژن در اکسیداسیون پیشرفته آنتی‌بیوتیک‌ها تأکید کردند به طوری که افزایش آن باعث بالا رفتن راندمان حذف می‌شد.

#### اثر غلظت آنتی‌بیوتیک

مطابق شکل ۵ افزایش غلظت مترونیدازول باعث افزایش مصرف بیشتر رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شد و متناسب با آن راندمان حذف کاهش می‌یافت. افزایش غلظت اولیه مترونیدازول در شرایط ثابت عملیاتی، به دو دلیل کارایی فرآیند را کاهش می‌دهد: ۱- در مقادیر ثابت رادیکال هیدروکسیل، با افزایش غلظت آلاینده میزان تماس و مواجهه کاهش می‌یابد. ۲- افزایش غلظت آلاینده، باعث تولید بیشتر محصولات جانبی ناشی از اکسیداسیون می‌شود که این ترکیبات مصرف کننده مقادیر بیشتری از رادیکال هیدروکسیل خواهند بود (۳۷-۳۵). این یافته‌ها با نتایج حاصل از مطالعه بهروزی و

و افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل اکسند در پی داشته که راندمان حذف بالاست. در تحقیق بهروزی بر روی حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول از پساب کارخانه‌های داروسازی به روش اکسیداسیون پیشرفته UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در pH برابر ۴ بیشترین سرعت حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول اتفاق افتاد (۲۶). در حالی که در تحقیقی که توسط باقری و همکاران با استفاده از روش الکتروفنتون در حذف فرمالدهید انجام شد، pH بهینه ۱۰ به دست آمد. طبق مطالعات انجام شده راندمان حذف ترکیبات آلدیدی با روش الکتروفنتون در صورت استفاده از پراکسید هیدروژن به عنوان عامل اکسیداسیون، در pH های قلیایی بالاتر است (۲۷). در pH های خیلی قلیایی به علت غلظت زیاد هیدروکسیل و به تبع آن رادیکال هیدروکسیل، این رادیکال‌ها با هم ترکیب شده و خنثی می‌شوند لذا راندمان حذف کاهش می‌یابد (۲۶، ۲۵).

#### اثر جریان الکتریکی

یکی از فاکتورهای مهم دیگری که بر کارایی فرآیند الکتروفنتون اثر داشت، مقدار جریان الکتریکی بود. به طور کلی با افزایش مقدار جریان الکتریکی مقدار حذف COD و TOC افزایش می‌یابد، اما این افزایش در نقطه‌ای از سیستم به حداکثر ظرفیت خود می‌رسد و همواره خطی نیست (۲۱). علت راندمان بالای حذف آلاینده‌ها با افزایش شدت ولتاژ جریان را می‌توان به افزایش مقدار آهن اکسید شده در فرآیند الکتروشیمیایی و تولید مقادیر زیاد لخته‌های ته نشین شونده هیدروکسید Fe(OH)<sub>3</sub> نسبت داد (۱۸، ۲۸). همچنین با افزایش دانسیته جریان میزان تولید و قدرت اکسیدکنندگی به علت افزایش مقدار پراکسید هیدروژن تولید شده در کاتد افزایش می‌یابد (۲۹). نتایج حاصل از آزمایش در pH=۷ و زمان ماند تا ۴۰ دقیقه و غلظت اولیه مترونیدازول ۵۰ میلی‌گرم در لیتر بیانگر آن است که شدت جریان تأثیر زیادی بر راندمان داشته است به طوری که در شدت جریان ۳۰ وات،

در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته الکتروفنتون افزایش مقدار پراکسید هیدروژن، دانسیته جریان و زمان باعث افزایش راندمان حذف و افزایش غلظت اولیه مترونیدازول باعث کاهش راندمان حذف مترونیدازول شد. همچنین راندمان حذف در محیط اسیدی تا pH برابر ۷ سیر صعودی داشت ولی با افزایش pH راندمان حذف سیر نزولی داشت. تلفیق متغیرها بیشتر از کاربرد به تنهایی هر یک از آنها بر روی راندمان حذف تأثیر داشت. با توجه به راندمان حذف بالای حاصل شده از این مطالعه، استفاده از این فرآیند می‌تواند کارایی مناسبی در حذف پساب‌های دارویی از فاضلاب‌های صنایع داروسازی داشته باشد.

### تشکر و قدردانی

این پژوهش حاصل از طرح تحقیقاتی مصوب شورای پژوهشی دانشکده بهداشت و تغذیه دانشگاه علوم پزشکی لرستان بود. از این‌رو نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از حمایت‌های مالی و آزمایشگاهی این دانشگاه تشکر و قدردانی نمایند.

همکاران در استفاده از اکسیداسیون پیشرفته UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> برای حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول مطابقت دارد (۳۸).

### اثر زمان و کینتیک

همان‌طور که در بخش یافته‌ها ذکر شد بررسی کارایی حذف نسبت به زمان نشان داد که سرعت واکنش از کینتیک شبه درجه اول تبعیت می‌کند و واکنش تجزیه مترونیدازول مطابق با معادله‌های ۱ و ۲ است:

$$1) -r_{\text{metronidazol}} = k_{\text{overall}}[\text{metronidazol}]$$

$$2) -\ln(C_t/C_0) = k_{\text{overall}} \cdot t$$

در معادلات فوق،  $C_t$  غلظت مترونیدازول در زمان  $t$  بر حسب میلی‌گرم در لیتر،  $C_0$  غلظت اولیه مترونیدازول بر حسب میلی‌گرم در لیتر و  $k_{\text{overall}}$  ثابت سرعت واکنش شبه درجه اول بر حسب L/min که شیب نمودار  $-\ln(C_t/C_0)$  مقابل زمان است.

## References

1. Fang Z, Chen J, Qiu X, Qiu X, Cheng W, Zhu L. Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles. *Desalination*. 2011; 268(3): 60-67.
2. Carballa M, Omil F, MLeima J, Llombart M, Jares C, Rodríguez I, et al. Behavior of pharmaceutical, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Res*. 2004; 3: 2918-2926.
3. Kermani M, Bahrami-Asl F, Farzadkia M, Esrafilia A, Salahshur-Arian S, Arfaenia H, et al. Degradation efficiency and kinetic study of metronidazole by catalytic ozonation process in presence of MgO nanoparticles. *Urmia Med J*. 2013; 24(10): 839-850.
4. Ammar HB, Brahim MB, Abdelhedi R, Samet Y. Green electrochemical process for metronidazole degradation at BDD anode in aqueous solutions via direct and indirect oxidation. *Sep Purif Technol*. 2016; 157: 9-16.
5. Balarak D, Mostafapour FK. Canola Residual as a Biosorbent for Antibiotic Metronidazole Removal. *The Pharma Chem J*. 2016; 3(2): 12-17.
6. Shemer H, Kunukcu YK, Linden KG. Degradation of the pharmaceutical Metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere*. 2006; 63(2): 269-276.
7. Alahabadi A, Moussavi G, Yaghmaeian K, Karemisany H. Adsorption potential of the granular activated carbon for the removal of amoxicillin from water. *Quarterly J Sabzevar Univ Med Sci*. 2014; 20(4): 35-52.
8. Dantas RF, Rossiter O, Teixeira AKR, Simoes ASM, da Silva VL. Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution. *Chem Eng J*. 2010; 158(2): 143-147.
9. Huiyan W, Gaoke Z, Yuanyuan G. Photocatalytic Degradation of Metronidazole in Aqueous Solution by Niobate K6Nb10.8O30. *J Natural Sci*. 2010; 15: 4-8.
10. Goncalves AG, Orfao JJM, Pereira MFR. Catalytic ozonation of sulphamethoxazole in the presence of carbon materials: catalytic performance and reaction pathways. *J Hazard Mater*. 2012; 239(40): 167-174.
11. Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour Technol*. 2001; 77(3): 247-255.
12. Hammad-Khan M, Jung JY. Ozonation catalyzed by homogeneous and heterogeneous catalysts for degradation of DEHP in aqueous phase. *Chemosphere*. 2008; 72(4): 690-696.
13. Eslami A, Massoudinejad MR, Ghanbari F, Moradi M. Study on Treatability of Real Textile Wastewater by Electrochemically Generated Fenton Reagent using Graphite Felt Cathode. *Iran J Health Environ*. 2012; 5(3): 273-282.
14. Martínez SS, Bahena CL. Chlorbromuron urea herbicide removal by electro-Fenton reaction in aqueous effluents. *Water Res*. 2009; 43(1): 33-40.
15. Wang CT, Hu JL, Chou WL, Kuo YM. Removal of color from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode. *J Hazard Mater*. 2008; 152(2): 601-606.



16. Ozcan A, Sahin Y, Koparal AS, Oturan MA. A comparative study on the efficiency of electro-Fenton process in the removal of protham from water. *Appl Catal B: Environ.* 2009; 89(3): 620-626.
17. Malakootian M, Asadi M, Mahvi AH. Evaluation of Electro-Fenton Process Performance for COD and Reactive Blue 19 Removal from Aqueous Solution. *Iran J Health Environ.* 2013; 5(4): 433-444.
18. Cruz-Gonzalez K, Torres-Lopez O, Garcia-Leon A, Guzman-Mar JL, Reyes LH, Hernandez-Ramirez A, et al. Determination of optimum operating parameters for Acid Yellow 36 decolorization by electro-Fenton process using BDD cathode. *Chem Eng J.* 2010; 160(1): 199-206.
19. Zhou M, Yu Q, Lei L, Barton G. Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system. *Sep Purif Technol.* 2007; 57(2): 380-387.
20. Bagheri A, Moussavi G, Khavanin A. Investigating the Electro-Fenton (EF) Process Performance in Treating Highly Formaldehyde-Polluted Industrial Wastewater. *Iran J Health Environ.* 2012; 5(2): 143-156.
21. Mossavi Gh, Jafari J. Advanced oxidation processes in the water and wastewater treatment. Tehran: Fani Hosainian Pub. 1th ed. 2013; 50-100. (In Persian)
22. Andreozzi R, D'Apuzzo A, Marotta R. A kinetic model for the degradation of benzothiazole by Fe<sup>3+</sup>-photo-assisted Fenton process in a completely mixed batch reactor. *J Hazard Mater.* 2000; 80(3): 241-257.
23. Do JS, Yeh WC. Paired electrooxidative degradation of phenol with in situ electrogenerated hydrogen peroxide and hypochlorite. *J Appl Electrochem.* 1996; 26(6): 673-678.
24. Boye B, Brillas E, Buso A, Farnia G, Flox C, Giomo M, et al. Electrochemical removal of gallic acid from aqueous solutions. *Electrochimica Acta.* 2006; 52(1): 256-262.
25. Astereki S, Jafari A, Kamarehie B. 2-Chlorophenol Removal of Aqueous Solution Using Advanced Oxidation Processes Resulting from Iron/ Persulfate and Ultra Violet/ Persulfate. *J Hazard Mater.* 2016; 10(4): 1-8.
26. Behrozinavid M. Removal of antibiotic metronidazole pharmaceutical plant effluent by advanced oxidation UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Islamic Azad Univ Tehran North Branch J.* 2011. (In Persian)
27. Bagheri A, Mossavi Gh, Khavanin A. Investigating the Electro-Fenton (EF) process performance in treating highly formaldehyde-polluted industrial wastewater. *Iran J Health Environ.* 2012; 5(2): 144-154. (In Persian)
28. Seid-Mohammadi A, Mehralipour J, Shabanlo A. Comparing the Electrocoagulation and Electro-fenton processes for removing nitrate in aqueous solution for Fe electrodes. *J Mazandaran Univ Med Sci.* 2013; 23(104): 57-67. (In Persian)
29. Wang C, Hu JL, Chou WL, Kuo YM. Removal of color from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode. *J Hazard Mater.* 2008; 152(2): 601-606.
30. Martinez SS, Bahena CL. Chlorbromuron urea herbicide by electro-Fenton reaction in aqueous effluents. *Water Res.* 2009; 43(1): 33-40.

31. Pratap K, Lemley AT. Fenton electrochemical treatment of aqueous atrazine and metolachlor. *J Agricul Food Chem.* 1998; 46(8): 3285-3291.
32. Yao H, Sun P, Minakata D, Crittenden JC, Huang CH. Kinetics and modeling of degradation of ionophore antibiotics by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Environ Sci Technol.* 2013; 47: 4581-4589.
33. Vera H, Lucia S. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices A review. *J Environ Manage.* 2011; 92: 2304-2347.
34. Ilho K, Naoyuki Y, Hiroaki T. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products during UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatments. *Chemosphere.* 2009; 77: 518-525.
35. Zazouli MA, Taghavi M. Phenol removal from aqueous solutions by electrocoagulation technology using iron electrodes: Effect of some variables. *J Water Resource Protec.* 2012; 4(11): 980-985.
36. Zhou M, Yu Q, Lei L, Barton G. Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system. *Separ Purifi Technol.* 2007; 57(2): 380-387.
37. Asteraki S, Jafari A, Kamarehie B. 2-chlorophenol removal from aqueous solutions using electro/persulfate process. *Yafte.* 2016; 65(3): 45-53. (In Persian)
38. Behrouzi-Navid M, Olya ME, Monakchian K. Removal of Metronidazole in pharmaceutical industrial effluents by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The 5th national conference and exhibition on environmental engineering, Tehran, Iran. 2011. (In Persian)

## Study of the removal of metronidazole from aqueous solutions using Electro/ Fenton process and graphite and iron electrodes

**Kamarehie B<sup>1</sup>, Jafari A<sup>1</sup>, Heydari R<sup>2</sup>, Abbariki A<sup>\*3</sup>**

1. Asistant, Department of Enviromental Health Engineering, School of Health and Nutrition, Lorestan university of Medical Science, Khorramabad, Iran.

2. Asistance, Razi Herbal Medicines Research Center, Lorestan university of Medical Science, Khorramabad, Iran.

3.MA, Student Research Comitte, university of Medical Science, Khorramabad, Iran, aliali2028@yahoo.com.

**Received:** 7 Jun 2018    **Accepted:** 7 Feb 2018

### Abstract

**Background:** The indiscriminate consumption of antibiotics and their discharge into the environment have created serious complications. Therefore, it is necessary to remove these contaminants from the aquatic environment. The antibiotic Metronidazole is a contaminant that should be eliminated from the environment. The aim of this study was to evaluate the use of the Electro-Fenton advanced oxidation process for the removal of metronidazole from aqueous solution.

**Materials and Methods:** This research method was experimental and bench scale. The influence of factors such as solution pH, reaction time, the initial concentration of metronidazole, electric current, and hydrogen peroxide concentration on the removal efficiency were investigated.

**Results:** In this study, the dose of hydrogen peroxide, electric current, and reaction time had a positive effect on metronidazole removal efficiency, while the initial concentration of metronidazole had a negative effect. The optimal values of variable for the removal of more than 99% metronidazole were: pH =7, current 30v, reaction time 40min, dose of hydrogen peroxide 0.02 mol/l and the initial concentration of metronidazole 10mg/l.

**Conclusion:** The Electro-Fenton process can effectively remove metronidazole from aquatic solutions in environmentally convenient conditions. This process can be used as an efficient method for removing other persistent pollutants from the environment.

**Keywords:** Advance oxidation, Metronidazol, Electro/Fenton, Antibiotic, Hydroxyl radical.

**\*Citation:** Kamarehie B, Jafari A, Heydari R, Abbariki A. Study of the removal of metronidazole from aqueous solutions using Electro/ Fenton process and graphite and iron electrodes. Yafte. 2018; 20(1): 41-51.