

## Comparison of heterogeneous fenton process and adsorption process on magnetic nanocomposite for ciprofloxacin removal from aqueous solutions

MT. Samadi\*

R. Shokohi\*\*

R. Harati\*\*\*

\*Professor of Environmental Health Engineering, School of Public Health and Research Center for Health Sciences, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

\*\*Professor of Environmental Health Engineering, School of Public Health and Research Center for Health Sciences, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

\*\*\*M.Sc. Student of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

### \*Abstract

**Background:** Continuous input of antibiotics to the environment can cause many potential problems such as antibiotic resistance in pathogens.

**Objective:** The aim of this study was to compare heterogeneous fenton process and adsorption process on magnetic nanocomposite for ciprofloxacin removal from aqueous solutions.

**Methods:** This experimental study was conducted at the Hamadan University of Medical Science in 2014. The efficiency of magnetic nanocomposite for ciprofloxacin removal was assessed in a batch system considering 15-300 min reaction time, pH 4-10, 30-200 mg/L initial ciprofloxacin concentration, 1-3 g/L adsorbent and 5-25 mmol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Physical and structural characteristics of the synthesized adsorbent were analyzed using Fourier Transform Infrared Spectra (FTIR) techniques.

**Findings:** The maximum efficiency of heterogeneous fenton process and adsorption process was obtained at pH 4 and 7 in which the efficiency of ciprofloxacin removal was 95% and 87%, respectively. The equilibrium adsorption data was well fitted with Langmuir isotherm. The reaction rate had the best compatibility with pseudo-second-order kinetic model.

**Conclusion:** With regards to the results, magnetic nanocomposite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs) can be considered as an acceptable adsorbent in heterogeneous fenton process for ciprofloxacin removal from aqueous solutions.

**Keywords:** Nanocomposites, Ciprofloxacin, Adsorption

**Citation:** Samadi MT, Shokohi R, Harati R. Comparison of heterogeneous fenton process and adsorption process on magnetic nanocomposite for ciprofloxacin removal from aqueous solutions. J Qazvin Univ Med Sci. 2016; 20 (1): 4-13.

**Corresponding Address:** Roya Harati, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Shahid Fahmide Blvd., Hamedan, Iran

**Email:** ghaed\_mir@yahoo.com

**Tel:** +98-918-5458447

**Received:** 22 Feb 2015

**Accepted:** 6 Oct 2015

## مقایسه فرایندهای فنتون هتروژن و جذب سطحی با استفاده از نانوکامپوزیت مغناطیسی در حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از محیط‌های آبی

دکتر محمد تقی صمدی\*

دکتر رضا شکوهی\*\*

رویا هراتی\*\*\*

\* استاد مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

\*\* دانشیار مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

\*\*\* دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

آدرس نویسنده مسؤل: همدان، بلوار شهید فهمیده، دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت، تلفن ۰۹۱۸۵۴۵۸۴۴۷

Email: ghaed\_mir@yahoo.com

تاریخ پذیرش: ۹۴/۷/۱۴

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۲/۳

### \* چکیده

**زمینه:** ورود مستمر آنتی بیوتیک‌ها به محیط، عامل مشکلات بالقوه بسیاری همچون مقاومت میکروارگانیسم‌های بیماری‌زاست.

**هدف:** مطالعه به منظور مقایسه فرایندهای فنتون هتروژن و جذب سطحی با استفاده از نانوکامپوزیت مغناطیسی در حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از محیط‌های آبی انجام شد.

**مواد و روش‌ها:** این مطالعه تجربی در سال ۱۳۹۳ در دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام شد. کارایی نانوکامپوزیت مغناطیسی جهت حذف سیپروفلوکساسین در سیستم ناپیوسته با بررسی زمان تماس ۱۵ تا ۳۰۰ دقیقه، pH ۴ تا ۱۰، غلظت اولیه آنتی بیوتیک ۳۰ تا ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۱ تا ۳ گرم بر لیتر و غلظت پراکسید هیدروژن ۵ تا ۲۵ میلی مول بر لیتر بررسی شد. مشخصات فیزیکی و ساختاری جاذب ساخته شده با استفاده از طیف سنج مادون قرمز (FTIR) تحلیل شد.

**یافته‌ها:** حداکثر کارایی فرایندهای فنتون هتروژن و جذب سطحی در pH‌های برابر ۴ و ۷ حاصل شد که کارایی حذف سیپروفلوکساسین به ترتیب ۹۵٪ و ۸۷٪ بود. داده‌های تعادلی جذب با ایزوترم لانگموئر مطابقت بهتری نشان داد. سرعت واکنش بهترین سازگاری را با مدل درجه دوم کاذب داشت.

**نتیجه گیری:** با توجه به یافته‌ها، می‌توان نانوکامپوزیت مغناطیسی  $Fe_3O_4/MWCNTs$  را به عنوان جاذب قابل قبولی در فرایند فنتون هتروژن در حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از محیط‌های آبی در نظر گرفت.

**کلیدواژه‌ها:** نانوکامپوزیت‌ها، سیپروفلوکساسین، جذب سطحی

### \* مقدمه

جهان حدود ۱۰۰ تا ۲۰۰ هزار تن تخمین زده شده است.<sup>(۳)</sup> این داروها به دلیل قابلیت تجزیه پذیری پایین و حلالیت بالا در آب و همچنین خاصیت تجمع‌ی که دارند باعث ایجاد عوارضی در انسان و حیوان می‌شوند.<sup>(۴)</sup>

مصرف آنتی بیوتیک علاوه بر پزشکی در کشاورزی هم افزایش چشمگیری داشته است.<sup>(۵)</sup> در دامداری‌ها به عنوان محرک رشد و مکمل غذایی به خوراک دامی افزوده می‌شود. در پرورش مرغ، طیور، ماهی و آبزیان و در تولید محصولات کشاورزی استفاده می‌شود.<sup>(۶)</sup>

سیپروفلوکساسین آنتی بیوتیکی از گروه فلوروکینولون‌ها

در سال‌های اخیر به دلیل افزایش مصرف آنتی بیوتیک‌ها و ورود مداوم آن‌ها به محیط زیست، تحقیق‌های گسترده‌ای در زمینه تأثیر آن‌ها بر سلامت انسان‌ها و آلودگی منابع آبی انجام شده است. زمانی که اولین بار آنتی بیوتیک‌ها (طبیعی یا مصنوعی) شناخته شدند؛ گمان می‌شد استفاده از آن‌ها به ریشه‌کنی و نابودی انواع عفونت‌ها منجر شود.<sup>(۱)</sup> اما به زودی مشخص شد که برخی از باکتری‌ها به طور ذاتی نسبت به گروهی از آنتی بیوتیک‌ها مقاوم هستند یا به علت مصرف بی‌رویه به آن‌ها مقاوم می‌شوند.<sup>(۲)</sup> مصرف سالانه آنتی بیوتیک در

فتوکاتالیستی و اولتراسونیک به عنوان یکی از فن‌آوری‌های رایج و روش‌های بهینه تصفیه فاضلاب‌های حاوی مواد غیرقابل تجزیه زیستی به کار گرفته شده‌اند.<sup>(۲۱)</sup> در این میان فرایند فنتون به دلیل داشتن مزیت‌هایی همچون کاربرد ساده و کاهش مصرف انرژی، یکی از مؤثرترین فرایندها برای حذف آلاینده‌های آلی به شمار می‌رود.<sup>(۲۳،۲۲)</sup> با توجه به این که مطالعه‌ای بر روی حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین با استفاده از نانوکامپوزیت مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs گزارش نشده است، این مطالعه با هدف مقایسه فرایندهای فنتون هتروژن و جذب سطحی، با استفاده از نانوکامپوزیت مغناطیسی در حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین از محیط‌های آبی انجام شد.

#### \* مواد و روش‌ها:

این مطالعه تجربی، در سال ۱۳۹۳ در آزمایشگاه تحقیقات شیمی محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام شد. نانولوله کربنه چند دیواره (MWCNTs) دارای درصد خلوص بیش از ۹۵ درصد و قطر خارجی ۲۰ تا ۳۰ نانومتر از شرکت نوترنو تهران و آنتی‌بیوتیک هیدروکلراید سیپروفلوکساسین با درجه خلوص بالا از شرکت سیگما-آلدریج تهیه شدند. استونیتریل و متانول (HPLC grade) و سایر مواد شیمیایی مورد نیاز، از شرکت مرک آلمان خریداری شدند.

جهت تعیین گروه‌های عاملی موجود بر سطح نانولوله کربنه چند دیواره و نانوکامپوزیت مغناطیسی ساخته شده، از طیف‌سنج مادون قرمز (FTIR) استفاده شد.

برای ساخت نانوکامپوزیت مغناطیسی برای Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs از روش هیو ایکس و همکاران استفاده شد.<sup>(۲۳)</sup> بدین منظور، ۱۰۰ میلی‌گرم نانولوله کربنه چند دیواره، داخل ارلن حاوی ۱۲۰ میلی‌لیتر مخلوط اسید سولفوریک/ اسید نیتریک اضافه گردید و به مدت ۳ ساعت در دستگاه اولتراسونیک با بسامد ۵۰ هرتز و توان

است که به طور گسترده در بیمارستان‌ها برای درمان عفونت‌های باکتریایی استفاده می‌شود. به منظور تأثیر در درمان به صورت مقاوم و پایدار طراحی شده است و می‌تواند ساختار شیمیایی خود را حفظ کند و پس از دفع وارد طبیعت شود و به مدت طولانی بدون هیچ تغییری باقی بماند.<sup>(۷-۹)</sup> تحقیق‌ها نشان داده‌اند غلظت آنتی‌بیوتیک در کارخانه‌های داروسازی ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر و میزان جذب آن در لجن ۲/۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم بوده است که در صورت استفاده به عنوان کود، در خاک تجمع می‌یابد و در گیاهانی مانند کاهو و خیار وارد می‌شود.<sup>(۱۱،۱۰)</sup>

روش‌های بسیاری جهت حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از محیط‌های آبی پیشنهاد شده است که می‌توان به روش‌هایی همچون ازن‌زنی، نانوفیلتراسیون، تابش الکترون، تعویض یون و کواگولاسیون اشاره کرد.<sup>(۱۱-۱۵)</sup> این روش‌ها از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیستند و هزینه‌های عملیاتی و بهره‌برداری بالایی دارند. فرایند جذب به عنوان روشی مؤثر جهت حذف آلاینده‌های مقاوم از آب و فاضلاب در نظر گرفته می‌شود.<sup>(۱۶)</sup> علی‌رغم استفاده گسترده از کربن فعال در فرایند جذب، مشکلات احیای مجدد آن محققین را به یافتن جاذب‌هایی با قابلیت احیای آسان ترغیب کرده است. نانولوله‌های کربنه به صورت ورقه‌های گرافیتی، سطح ویژه بالا و نفوذپذیری بسیار بالایی دارند.<sup>(۱۷)</sup> مشکل عمده استفاده از نانولوله کربنه با اندازه نانو، جداسازی آن‌ها پس از فرایند جذب است. از راهکارهای مورد استفاده می‌توان به ایجاد یا القای خاصیت مغناطیسی در جاذب و جداسازی آن توسط آهن‌ربا اشاره کرد.<sup>(۱۸)</sup> جداسازی مغناطیسی به دلیل سادگی و سرعت بالا در سال‌های اخیر مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته؛ به طوری که از کربن فعال مغناطیسی و نانولوله‌های کربنه مغناطیسی جهت حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آبی به روش جداسازی مغناطیسی استفاده شده است.<sup>(۱۸-۲۰)</sup>

در چند سال اخیر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP) مانند اکسیداسیون شیمیایی، فرایندهای

و سرعت واکنش فرایند جذب در شرایط بهینه مطالعه و مقادیر هر یک از متغیرهای مربوط به آن‌ها محاسبه شد. برای بررسی کارایی حذف از معادله زیر استفاده گردید:

$$R = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100$$

$C_i$  و  $C_e$  = به ترتیب غلظت اولیه و نهایی آنتی‌بیوتیک (میلی‌گرم بر لیتر)

غلظت آنتی‌بیوتیک موجود در نمونه‌های مورد آزمایش با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارکرد بالا (ساخت شرکت کنیبر آلمان)، مجهز به آشکارساز طیف فرابنفش در طول موج ۲۷۰ نانومتر، مرحله متحرک ۵۰ درصد استونیتریل، ۵۰ درصد اسید فرمیک و ستون ۵ میکرون ( $4/6 \times 250$  میلی‌متر) اندازه‌گیری شد.

در مطالعات ایزوترم جذب محلول‌هایی از آنتی‌بیوتیک، در pH بهینه ۷ حاصل از فرایند جذب سطحی تهیه شد. تعداد ۷ نمونه با حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر و مقدار نانو کامپوزیت مغناطیسی ۲ گرم بر لیتر داخل ارلن ریخته شد. پس از طی زمان تعادل، همزن خاموش و نمونه‌ها به منظور جداسازی نانو کامپوزیت مغناطیسی با سرعت ۲۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ شدند. در نهایت غلظت باقی‌مانده سیپروفلوکساسین توسط دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارکرد بالا قرائت گردید. <sup>(۳۴)</sup> داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل‌های ایزوترم لانگموئر و فروندلیچ و میزان جذب آنتی‌بیوتیک با معادله زیر محاسبه شد:

$$q_e = (C_0 - C_e)V / w$$

$q_e$  = غلظت ماده جذب‌شونده (میلی‌گرم بر گرم)،  $C_0$  = غلظت اولیه سیپروفلوکساسین (میلی‌گرم بر لیتر)،  $C_e$  = غلظت تعادلی نهایی سیپروفلوکساسین بعد از تعادل (میلی‌گرم بر لیتر)،  $V$  = حجم راکتور (لیتر)،  $w$  = جرم جاذب (گرم).

مطالعه‌های تعادلی سرعت واکنش جذب در ارلن به حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر با غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک برابر ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر و مقدار pH برابر ۷ در زمان‌های (۲۴۰، ۱۸۰، ۱۲۰، ۳۰، ۶۰، ۱۵ دقیقه) انجام شد. سپس نمونه‌ها جداسازی و ظرفیت جذب تعیین گردید.

۳۵۰ وات قرار داده شد. پس از فیلتراسیون و شستشوی مکرر، نانولوله کربنه چند دیواره اصلاح شده در ۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر قرار گرفت و جهت حذف اکسیژن محلول گاز نیتروژن، به مدت ۱۵ دقیقه به محلول دمیده شد و سپس ۲ گرم سولفات آهن ۷ آبه اضافه گردید. در مرحله بعد ۴۰ میلی‌لیتر محلول (حاوی ۱/۸ گرم هیدروکسید سدیم) و ۰/۹ گرم نیترات سدیم، قطره قطره به محلول داغ نانولوله‌های کربنه چند دیواره فلزی اصلاح شده، اضافه شد. محلول نهایی به مدت ۲ ساعت در دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و پس از آن رسوب تشکیل شده توسط یک میدان مغناطیسی از محلول جدا گردید.

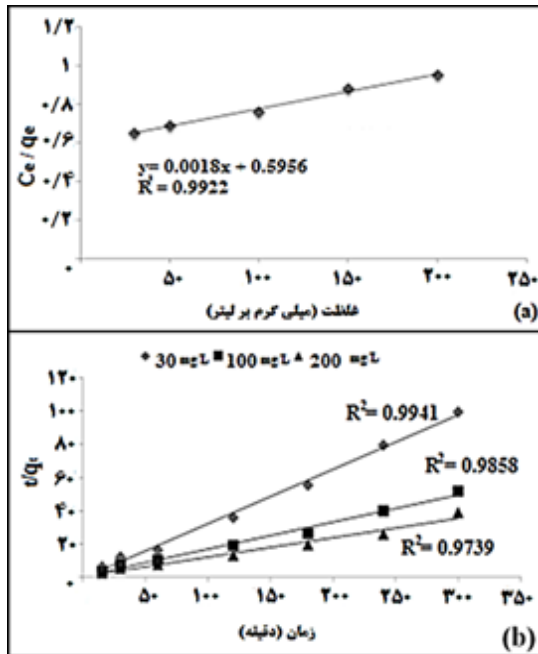
تمامی آزمایش‌های جذب به صورت تجربی - کاربرد در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت جریان ناپیوسته انجام شد. برای تهیه نمونه‌ها، ابتدا محلول استوک سیپروفلوکساسین با غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از حل کردن ۰/۵ گرم پودر سیپروفلوکساسین در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر آماده گردید. pH محلول توسط pH متر دیجیتال (ساخت شرکت هک آلمان)، با استفاده از سود و اسید سولفوریک ۰/۱ نرمال تنظیم گردید. متغیرهای مورد بررسی در این پژوهش شامل pH (۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰)، مقدار جاذب (۱، ۲ و ۳ گرم بر لیتر)، زمان تماس (۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰، ۳۰۰ دقیقه)، غلظت پراکسید هیدروژن (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ میلی‌مول بر لیتر)، غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک (۳۰، ۵۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) استفاده شد. نمونه‌ها با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه بر روی دستگاه لرزاننده (مدل سیگما ۳۰۱) قرار گرفتند.

در تمامی مراحل آزمایش‌ها، نمونه‌ها پس از مدت زمان معین در مجاورت آهن‌ربای خارجی قرار داده شدند و جاذب به روش مغناطیسی از محلول جدا شد و در نهایت غلظت‌های باقی‌مانده آنتی‌بیوتیک مورد سنجش قرار گرفت. برای اطمینان از تکرارپذیری نتایج، هر آزمایش دو بار تکرار و میانگین اعداد گزارش شد و در نهایت ایزوترم

### شکل ۱- طیف مادون قرمز نانوکامپوزیت مغناطیسی

$Fe_3O_4/MWCNT$  قبل (a) و بعد (b) از جذب

ایزوترم جذب آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از مدل لانگموئر ( $R^2=0.9922$ ) و سرعت واکنش جذب از مدل درجه دو کاذب تبعیت کرد (شکل شماره ۲).



### شکل ۲- مدل ایزوترمی لانگموئر (a)، مدل سینتیک

درجه دو کاذب (b) (غلظت نانوکامپوزیت مغناطیسی: ۲

گرم بر لیتر، غلظت اولیه آنتی بیوتیک: ۳۰ تا ۲۰۰

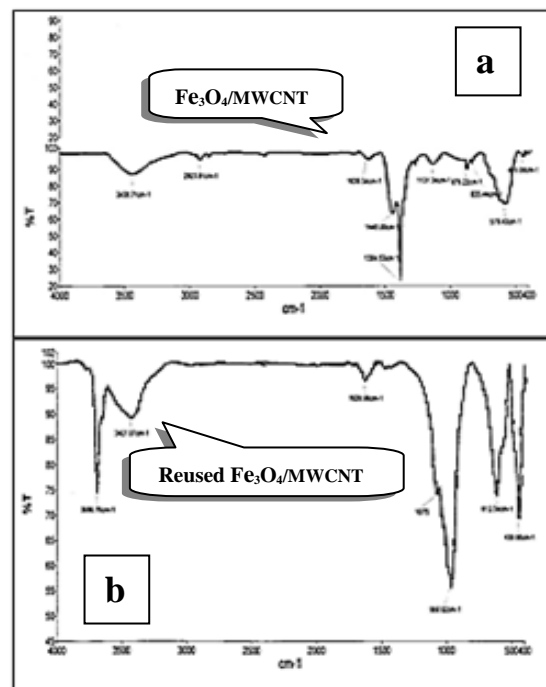
میلی گرم بر لیتر،  $pH=7$ )

نتایج حاصل از تأثیر  $pH$  در میزان حذف آنتی بیوتیک بیان گر بیشترین کارایی فرایندهای فنتون هتروژن و جذب سطحی به ترتیب، در  $pH$ های برابر ۴ و ۷ بود. در این  $pH$  بعد از ۱۸۰ دقیقه از زمان واکنش، کارایی فرایند حذف سیپروفلوکساسین به ترتیب برابر ۹۵ و ۸۷ درصد به دست آمد، با افزایش  $pH$  نمونه‌های مورد مطالعه در فرایند فنتون هتروژن، کارایی حذف به طور چشم‌گیری کاهش پیدا کرد؛ به طوری که در فرایند جذب سطحی در  $pH$ های برابر ۷ و ۱۰ به ترتیب ۵۲ و ۳۶ درصد و در  $pH$ های برابر ۴ و ۱۰ در فرایند فنتون هتروژن به ترتیب

در این مطالعه از روش یک عامل در هر مرحله (OFAT) و (One Factor At Time) جهت تحلیل آماری استفاده شد. در این روش متغیرهای دخیل در مطالعه به غیر از یک متغیر، ثابت در نظر گرفته شده و تأثیر آن متغیر بر فرایند، با تغییر مقدار در محدوده مورد نظر بررسی می‌شود و همین‌طور مراحل آزمایش پیش برده می‌شود تا تأثیر تمامی متغیرها تعیین گردد.

### \* یافته‌ها:

در طیف مادون قرمز مربوط به نانوکامپوزیت مغناطیسی  $Fe_3O_4/MWCNTs$ ، جایگاه‌های مشخص شده قبل از جذب شامل گروه‌های عاملی به مقدار  $34338/21$ ،  $1384/53$  و  $579/40$  عکس سانتی‌متر بود. در طیف  $579/40$  حضور نانوذرات آهن در ساختار نانوکامپوزیت مغناطیسی تأیید شد. همچنین جایگاه‌های مشخص شده بعد از جذب شامل  $3686$ ،  $958/82$  عکس سانتی‌متر به ترتیب به ارتعاش‌های کششی گروه هیدروکسیل و گروه کربوکسیلات در ساختار نانوکامپوزیت مغناطیسی مربوط می‌شد (شکل شماره ۱).



مرحله بیش‌ترین کارایی فرایند مربوط به غلظت ۲۰ میلی‌مول بر لیتر با مقدار حذف ۹۵ درصد بود.

### \*بحث و نتیجه‌گیری:

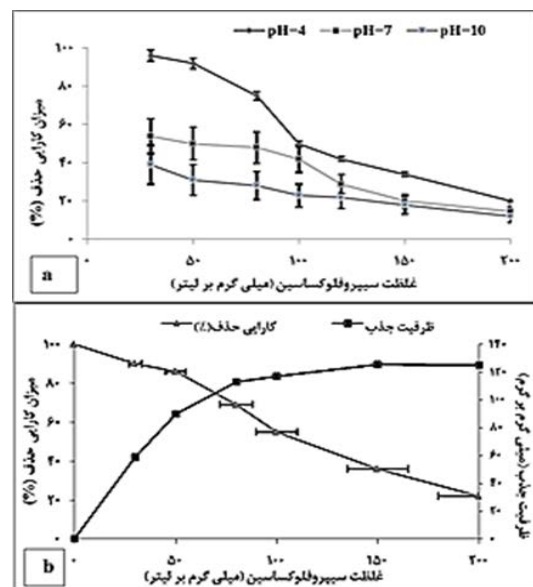
این مطالعه نشان داد فرایند فنتون هتروژن در مقایسه با روش جذب سطحی با استفاده از نانوکامپوزیت مغناطیسی، روشی مناسب برای حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین است؛ به طوری که پس از گذشت مدت زمان ۱۸۰ دقیقه در شرایط بهینه (pH برابر ۴، جاذب بهینه ۲ گرم بر لیتر و غلظت ۲۰ میلی‌مول بر لیتر از پراکسید هیدروژن) میزان تجزیه سیپروفلوکساسین به مقدار ۹۵ درصد در مقایسه با فرایند جذب سطحی با کارایی ۸۷ درصد بود.

در مطالعه حاضر در طیف مادون قرمز نانوکامپوزیت مغناطیسی  $Fe_3O_4/MWCNTs$  قبل از جذب، ارتعاش‌های موجود در جایگاه مربوط به گروه‌های نیتروژنه و سولفات نسبت به طیف نانولوله کربنه چند دیواره عمیق‌تر شد که می‌توان این تغییرات را به دلیل استفاده از ترکیب‌های نیتروژنه و سولفات در ساخت نانوکامپوزیت مغناطیسی نسبت داد. همچنین در نانوکامپوزیت مغناطیسی بعد از جذب، با افزایش غلظت آنتی‌بیوتیک، شدت ارتعاش‌های اصلی افزایش یافت که نشان‌دهنده هیدراته شدن گروه‌های آمین در ساختار آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین بود.

در مطالعه حاضر ظرفیت جذب سیپروفلوکساسین با استفاده از نانوکامپوزیت مغناطیسی  $Fe_3O_4/MWCNT$ ، ۱۲۵/۵۶ میلی‌گرم بر گرم بود و جذب آنتی‌بیوتیک بر روی نانوکامپوزیت مغناطیسی از ایزوترم جذب لانگموئر تبعیت می‌کرد. ابتدا جذب آنتی‌بیوتیک به سرعت افزایش یافت، اما با افزایش غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک، سرعت جذب کاهش یافت. با استناد به تبعیت واکنش جذب آنتی‌بیوتیک بر روی نانوکامپوزیت مغناطیسی از سینتیک درجه دو کاذب، هر چه غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک در محیط بیش‌تر می‌شود، زمان کم‌تری برای نصف شدن واکنش‌های مورد نیاز مشاهده می‌شود. در واقع

۳۸ و ۷۵ درصد از آنتی‌بیوتیک حذف شد. با افزایش زمان ماند، کارایی حذف در تمامی نمونه‌ها افزایش یافت. بنابراین برای ادامه آزمایش‌ها از pH برابر ۷ برای فرایند جذب و در فرایند فنتون هتروژن pH برابر ۴ به عنوان pH بهینه استفاده شد.

با توجه به نتایج حاصل از تأثیر غلظت آنتی‌بیوتیک بر کارایی حذف در هر دو فرایند فنتون هتروژن و جذب سطحی، بیش‌ترین کارایی حذف در غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر حاصل شد (شکل شماره ۳).



شکل ۳- تأثیر غلظت سیپروفلوکساسین بر کارایی فرایند فنتون هتروژن (a) (زمان ماند ۱۸۰ دقیقه، مقدار جاذب ۲ گرم بر لیتر، پراکسید هیدروژن برابر ۲۰ میلی‌مول بر لیتر) و جذب سطحی (b) (زمان ماند ۱۸۰ دقیقه، مقدار جاذب ۲ گرم بر لیتر، pH=۷)

با توجه به تأثیر تغییرات غلظت پراکسید هیدروژن بر کارایی فرایند فنتون هتروژن، با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن، کارایی حذف افزایش یافت. اما افزایش بیش از ۲۰ میلی‌مول بر لیتر، میزان کارایی فرایند را کاهش داد و در غلظت ۲۵ میلی‌مول بر لیتر در بازده حذف سیپروفلوکساسین تفاوت چشمگیری مشاهده نشد. در این

غالب آن در pH کمتر از ۶/۱ به شکل کاتیونی و در pH بزرگتر از ۸/۷ به شکل آنیونی و در محدوده pH=۶/۱-۸/۷ بدون یون و خنثی است. از طرفی در مقادیر pH کمتر از ۵، شکل غالب سیپروفلوکسازین کاتیونی است، بنابراین نیروی دافعه الکترواستاتیک (مثبت- مثبت) باعث کاهش میزان جذب سیپروفلوکسازین خواهد شد.<sup>(۳۰)</sup> در محدوده pH ۵ تا ۶ جذب الکترواستاتیک القایی ناشی از بارهای مخالف مولکول‌های سیپروفلوکسازین و سطح نانوکامپوزیت میزان جذب را افزایش می‌دهد. در محدوده pH ۶/۱ تا ۸/۷ واکنش الکترواستاتیک بین بار مثبت گروه آمین در سیپروفلوکسازین و بار منفی گروه کربونیل در سطح نانوکامپوزیت ایجاد می‌شود. اگرچه احتمالاً درجه‌ای از دفع بین بار منفی کربوکسیلات در سیپروفلوکسازین و بار منفی سطح، به کاهش در میزان جذب منجر می‌شود. در pH بیش از ۸/۷ سطح نانوکامپوزیت و مولکول سیپروفلوکسازین بار منفی دارند و این باعث کاهش بیش‌تر میزان جذب خواهد شد. پیوند هیدروژنی و واکنش‌های الکترواستاتیک بین مولکول‌های سیپروفلوکسازین و گروه‌های عاملی کربن-اکسیژن موجود در سطح نانوکامپوزیت باعث جذب سیپروفلوکسازین بر روی جذب می‌شود.<sup>(۳۱)</sup>

در این مطالعه با توجه به تأثیر غلظت آنتی‌بیوتیک بر کارایی فرایند، با افزایش بار سطحی (ماده جذب‌شونده) روی جذب، به سرعت مکان‌های جذب روی سطح جذب اشباع شد و کارایی حذف کاهش یافت. علت افزایش ظرفیت جذب جذب با افزایش غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک می‌تواند به خاطر افزایش احتمال برخورد و تماس بین جذب و ماده جذب‌شونده باشد.<sup>(۳۲)</sup> کارایی حذف آنتی‌بیوتیک با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن تا مقدار ۲۰ میلی‌مول بر لیتر افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن به ۲۵ میلی‌مول بر لیتر، این ماده به اکسیژن و آب تجزیه می‌شود و رادیکال‌های هیدروکسیل نیز با یکدیگر ترکیب می‌شوند؛ بنابراین حضور بیش از حد پراکسید هیدروژن به دلیل خاصیت جمع‌کنندگی

واکنش‌های درجه دو با سرعتی متناسب با توان دوم یک ماده اولیه پیش می‌روند.<sup>(۳۶)</sup> یانگ و همکاران میزان جذب آنتی‌بیوتیک نوروفلوکسازین بر روی سه نوع رزین و نانولوله کربنه چند دیواره را بررسی کردند. در مطالعه آن‌ها سینتیک واکنش در هر چهار جاذب از واکنش درجه دو کاذب پیروی می‌کرد و مدل جذب با مدل ایزوترمی لانگموئر تطابق بهتری داشت.<sup>(۳۷)</sup> در سینتیک درجه دو کاذب فرض می‌شود که دو واکنش اتفاق می‌افتد. یکی از این واکنش‌ها سریع به تعادل می‌رسد و دیگری به کندی اتفاق می‌افتد و می‌تواند برای دوره‌های زمانی طولانی مدت ادامه یابد. این واکنش‌ها هم می‌توانند به صورت سری و هم به صورت موازی رخ دهند.<sup>(۳۸)</sup> حداکثر ظرفیت جذب در مطالعه کیو و همکاران برای جذب رنگ‌های متیلن بلو و قرمز با استفاده از نانولوله کربنه مغناطیسی شده با نانوذرات آهن به ترتیب ۴۲/۳ و ۷۷/۵ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد که هر دو این مقادیر از مقادیر حاصل شده در این مطالعه کم‌تر بود<sup>(۳۹)</sup> این تفاوت در ظرفیت جذب، می‌تواند به دلیل متفاوت بودن ساختار جاذب‌ها باشد.

با توجه به تأثیر pH و زمان تماس بهینه بر کارایی فرایند، یکی از متغیرهای تأثیرگذار بر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، pH محیط است. نانوکامپوزیت مغناطیسی در فرایند فنتون هتروژن، در pH پایین انحلال‌پذیری بسیار بالایی دارد و با تولید پراکسید هیدروژن، سرعت تجزیه آنتی‌بیوتیک را افزایش می‌دهد. نتایج به دست آمده در این مطالعه با نتایج مطالعه هیو ایکس و همکاران همخوانی داشت. آن‌ها حذف متیل تستسترون را با استفاده از نانوکامپوزیت مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT در فرایند فنتون هتروژن بررسی کردند و نشان دادند که مقدار جذب بهینه ۲ گرم بر لیتر بود و کاهش مقدار pH از ۸ به ۳، کارایی حذف را افزایش می‌داد.<sup>(۳۳)</sup> مولکول یونیزه شده سیپروفلوکسازین دو محل اتصال پروتون شامل گروه کربوکسیلیک اسید (pKa=۶/۱) و آمین (pKa=۸/۷) دارد؛ بنابراین اشکال

4. Jeong J, Song W, Cooper WJ, Jung J, Greaves J. Degradation of tetracycline antibiotics: mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes. *Chemosphere* 2010 Jan; 78 (5): 533-40.
5. Gulkowska A, Leung HW, So MK, Taniyasu S, Yamashita N, Yeung LW, et al. Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China. *Water Res* 2008 Jan; 42 (1-2): 395-403.
6. Xian Q, Hu L, Chen H, Chang Z, Zou H. Removal of nutrients and veterinary antibiotics from swine wastewater by a constructed macrophyte floating bed system. *J Environ Manage* 2010 Dec; 91 (12): 2657-61.
7. Githinji LJ, Musey MK, Ankumah RO. Evaluation of the fate of ciprofloxacin and amoxicillin in domestic wastewater. *Water Air Soil Pollut* 2011; 219 (1-4): 191-201.
8. Jiang JQ, Zhou Z, Pahl O. Preliminary study of ciprofloxacin (cip) removal by potassium ferrate (VI). *Sep Purif Technol* 2012 Mar 22; 88: 95-8.
9. Zha SX, Zhou Y, Jin X, Chen Z. The removal of amoxicillin from wastewater using organobentonite. *J Environ Manage* 2013 Nov 15; 129: 569-76.
10. Moussavi Gh, Alahabadi A, Yaghmaeian K, Eskandari M. Preparation, characterization and adsorption potential of the NHCl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. *Chem Eng J* 2013 February; 217: 119-28.
11. Lin AY, Lin CF, Chiou JM, Hong PK. O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of sulfonamide and macrolide antibiotics in wastewater. *J Hazard Mater* 2009 Nov 15; 171 (1-3): 452-8.

رادیکال‌های هیدروکسیل، در تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل نقش بازدارندگی دارد و موجب کاهش کارایی فرایند می‌شود.<sup>(۲۵)</sup>

با توجه به نتایج به دست آمده از این مطالعه و کارایی بسیار بالای جاذب ساخته شده، امکان استفاده از روش مذکور در حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین وجود دارد، اما با توجه به محدودیت‌ها و عوامل مداخله‌گری که در نمونه‌های واقعی آب و فاضلاب موجود است، اظهارنظر در خصوص استفاده از این روش در مقیاس وسیع به تحقیق بیشتر نیاز دارد. با توجه به برآزش داده‌های به دست آمده با ایزوترم لانگموئر که بیان‌گر شدت جذب مطلوب برای جاذب بود، نانوکامپوزیت مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs جاذبی کارا و مناسب جهت حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین از محیط‌های آبی است.

#### \* سپاس‌گزاری:

این مقاله برگرفته از پایان‌نامه دوره کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط مصوب دانشگاه علوم پزشکی همدان است که با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه انجام شده است.

#### \* مراجع:

1. Dirany A, Sirés I, Oturan N, Oturan MA. Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Chemosphere* 2010 Oct; 81(5): 594-602.
2. Valverde RS, García MDG, Galera MM, Goicoechea HC. Determination of tetracyclines in surface water by partial least squares using multivariate calibration transfer to correct the effect of solid phase preconcentration in photochemically induced fluorescence signals. *Anal Chim Acta* 2006 Mar 9; 562 (1): 85-93.
3. Cho JY. Evaluation of degradation of antibiotic tetracycline in pig manure by electron beam irradiation. *Bull Environ Contam Toxicol* 2010 Apr; 84 (4): 450-3.



12. Koyuncu I, Arikan OA, Wiesner MR, Rice C. Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes. *J Membrane Sci* 2008; 309 (1): 94-101.
13. Kim TH, Kim SD, Kim HY, Lim SJ, Lee M, Yu S. Degradation and toxicity assessment of sulfamethoxazole and chlortetracycline using electron beam, ozone and UV. *J Hazard Mater* 2012 Aug 15; 227-228: 237-42.
14. Choi KJ, Son HJ, Kim SH. Ionic treatment for removal of sulfonamide and tetracycline classes of antibiotic. *Sci Total Environ* 2007 Nov 15; 387 (13): 247-56.
15. Choi KJ, Kim SG, Kim SH. Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. *J Hazard Mater* 2008 Feb 28; 151 (1): 38-43.
16. Elmolla ES, Chaudhuri M. Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process. *J Hazard Mater* 2010 Jan 15; 173 (1-3): 445-9.
17. Jafari M, Aghamiri SF, Khaghanic G. Batch adsorption of cephalosporins antibiotics from aqueous solution by means of multi-walled carbon nanotubes. *World Appl Sci J* 2011; 14 (11): 1642-50.
18. Kakavandi B, Jonidi A Jafari, Rezaei R Kalantary, Nasser S, Ameri A, et al. Synthesis and properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Iranian J Environ Health Sci Eng* 2013 Feb 17; 10 (1): 10-9.
19. Zhao X, Wang J, Wu F, Wang T, Cai Y, Shi Y, et al. Removal of fluoride from aqueous media by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Al(OH)<sub>3</sub> magnetic nanoparticles. *J Hazard Mater* 2010 Jan 15; 173 (1-3): 102-9.
20. Morales-Cid G, Fekete A, Simonet BM, Lehmann R, Cárdenas S, Zhang X, et al. In situ synthesis of magnetic multiwalled carbon nanotube composites for the clean-up of (fluoro) quinolones from human plasma prior to ultrahigh pressure liquid chromatography analysis. *Anal Chem* 2010 Apr 1; 82 (7): 2743-52.
21. Elmolla ES, Chaudhuri M, Eltoukhy MM. The use of artificial neural network (ANN) for modeling of COD removal from antibiotic aqueous solution by the Fenton process. *J Hazard Mater* 2010 Jul 15; 179 (1-3): 127-34.
22. Elmolla ES, Chaudhuri M. Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-Fenton process. *J Hazard Mater* 2009 Dec 30; 172 (2-3): 1476-81.
23. Hu X, Liu B, Deng Y, Chen H, Luo S, Sun C, et al. Adsorption and heterogeneous Fenton degradation of 17 $\alpha$ -methyltestosterone on nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs in aqueous solution. *Appl Catal B-Environ* 2011; 107 (3): 274-83.
24. Putra EK, Pranowo R, Sunarso J, Indraswati N, Ismadji S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Res* 2009 May; 43 (9): 2419-30.
25. Shiyong Y, Ping W, Xin Y, Guang W, ZHANG W, Liang S. A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: Microwave-activated persulfate oxidation. *J environ sci.* 2009 Dec 18; 21 (9): 1175-80.
26. Vilhunen S, Sillanpää M. Recent developments in photochemical and chemical AOPs in water treatment: a mini-review. *Rev Environ Sci Bio Technol* 2010; 9 (4): 323-30.

27. Yang W, Lu Y, Zheng F, Xue X, Li N, Liu D. Adsorption behavior and mechanisms of norfloxacin onto porous resins and carbon nanotube. *Chem Eng J* 2012; 179: 112-8.
28. Covelo EF, Andrade ML, Vega FA. Heavy metal adsorption by humic umbrisol: selectivity sequences and competitive sorption kinetics. *J Colloid Interface Sci* 2004 Dec 1; 280 (1): 1-8.
29. Qu S, Huang F, Yu S, Chen G, Kong J. Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes filled with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. *J Hazard Mater* 2008 Dec 30; 160 (2-3): 643-7.
30. Chen WR, Huang CH. Adsorption and transformation of tetracycline antibiotics with aluminum oxide. *Chemosphere* 2010 May; 79 (8): 779-85.
31. Li H, Zhang D, Han X, Xing B. Adsorption of antibiotic ciprofloxacin on carbon nanotubes: pH dependence and thermodynamics. *Chemosphere*. 2014 Jan; 95: 150-5.