

# فرایند ترکیبی انعقاد و اکسیداسیون پیشرفته با فنتون در حذف COD آنتی بیوتیک کلاریترومایسین

مهديه سردار<sup>۴</sup>

امير شيخ محمدی<sup>۳</sup>

محمد مشوری<sup>۲</sup>

احمد رضا یزدانبخش<sup>۱</sup>

(دریافت ۸۹/۳/۲۴ پذیرش ۹۰/۶/۲۳)

## چکیده

آنتی بیوتیک‌ها جزء آلاینده‌های مهم محیط‌های آبی به حساب می‌آیند. در این مطالعه حذف آنتی بیوتیک کلاریترومایسین از فاضلاب ساختگی از طریق فرایند تلفیقی انعقاد و اکسیداسیون پیشرفته مورد بررسی قرار گرفت. این تحقیق در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام شد. فاضلاب ساختگی از آنتی بیوتیک کلاریترومایسین با غلظت ۲۰۰ میلی گرم در لیتر ساخته شد. شاخص COD به عنوان پارامتر مورد بررسی انتخاب گردید. ابتدا فرایند انعقاد بر روی فاضلاب ساختگی انجام و پس از حصول شرایط بهینه برای منعقدکننده مناسب، پساب این مرحله وارد فرایند اکسیداسیون فنتون گردید. در فرایند فنتون تأثیر تغییرات pH، پراکسید هیدروژن و  $Fe^{2+}$  بر کارایی حذف آنتی بیوتیک کلاریترومایسین، مورد ارزیابی قرار گرفت و شرایط بهینه برای هر کدام از پارامترها تعیین شد. براساس نتایج حاصل از این تحقیق، منعقدکننده پلی آلومینیوم کلراید به عنوان بهترین منعقدکننده انتخاب گردید. برای این منعقدکننده در pH بهینه برابر ۷ و با مقدار ماده منعقدکننده برابر ۱۰۰ میلی گرم در لیتر میزان حذف کلاریترومایسین برابر ۸۴/۳۷ درصد حاصل شد. پارامترهای بهینه در فرایند فنتون، برای حذف کلاریترومایسین نیز، به ترتیب pH برابر ۷،  $Fe^{2+}$  برابر ۰/۴۵ میلی مول در لیتر، پراکسید هیدروژن ۰/۱۶ میلی مول در لیتر و زمان ماند ۱ ساعت تعیین شد. در ضمن نسبت بهینه  $H_2O_2/Fe^{2+}$  برابر ۰/۴ به دست آمد. با اعمال این شرایط، میزان حذف آنتی بیوتیک با فرایند تلفیقی انعقاد و اکسیداسیون پیشرفته با فنتون، ۹۶/۳ درصد تعیین شد.

واژه‌های کلیدی: فاضلاب، کلاریترومایسین، انعقاد، فنتون، COD

## Investigation the Efficiency of Combined Coagulation and Advanced Oxidation by Fenton Process in the Removal of Clarithromycin Antibiotic COD

Ahmad Reza Yazdanbakhsh<sup>1</sup>

Mohammad Manshouri<sup>2</sup>  
Mahdieh Sardar<sup>4</sup>

Amir Sheikhmohammadi<sup>3</sup>

(Received June 13, 2010 Accepted Sep. 13, 2011)

### Abstract

Antibiotics are considered among the major pollutants in water environments. In this study, removal of Clarithromycin antibiotic has been studied from synthetic wastewater by combined coagulation and advanced oxidation processes. This study, was done in laboratory scale. Samples of synthetic wastewater were prepared from Clarithromycin antibiotic. Concentration of samples were 200 mg/l. COD index was selected as a parameter evaluated in this study. In the first stage, coagulation process was done on synthetic wastewater and the proper condition was achieved (proper coagulant, optimum pH, dosage of coagulant). After that, Fenton oxidation process was done, on the effluent of coagulation process. In Fenton process the influence of pH,  $Fe^{2+}$  and hydrogen peroxide were studied on the removal efficiency of Clarithromycin antibiotic and the optimum values

1. Assoc. Prof. of Environmental Health Eng., Faculty of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran (Corresponding Author) (+9821)22432040, yazdanbakhsh@sbm.ac.ir
2. Assist. Prof. of Environmental Eng., Faculty of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Science
3. Instructor of Environmental Eng., Faculty of Public Health, Lorestan University of Medical Sciences
4. Instructor of Environmental Eng., Faculty of Public Health, Lorestan Uni. of Medical Sciences

- ۱- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی  
(نویسنده مسئول) ۰۲۱) ۲۲۴۳۲۰۴۰ yazdanbakhsh@sbm.ac.ir
- ۲- استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی
- ۳- هیئت علمی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی لرستان
- ۴- کارشناس ارشد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی لرستان

for each parameter were determined. According to the results of this study, Poly Aluminum Chloride (PAC) is the proper coagulant. With pH equal to 7 and 100 mg/l PAC, 84.37% removal of Claritromycin was achieved. For fenton process, optimum parameters for the removal of Claritromycin were determined. The optimum condition for fenton process were, pH= 7,  $Fe^{2+}$  equal to 0.45 mmol/l, hydrogen peroxide equal to 0.16 mmol/l, ratio of  $H_2O_2/Fe^{2+}$  equal to 0.4 and detention time of 1 hour. With Applying of optimum conditions for combined coagulation and Fenton processes, 96.3% removal of Claritromycin was obtained

**Keywords:** Wastewater, Claritromycin, Coagulation, Fenton, COD.

## ۱- مقدمه

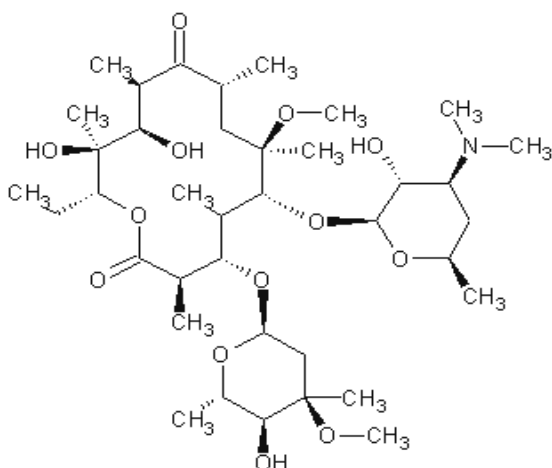
زنجیره غذایی، محیط‌های آبی و حتی تجمع زیستی آنها، سبب مقاوم شدن میکروب‌ها و باکتری‌ها می‌گردد [۶].

حضور آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط‌های آبی به‌عنوان یک نگرانی اصلی دیگر در ارتباط با آسیب به اکوسیستم‌ها مطرح است، زیرا پتانسیل اکوسیستم را دچار دگرگونی می‌نماید. شناخت درست از حضور و سرنوشت آنتی‌بیوتیک‌ها در طبیعت و سیستم‌های مهندسی آب، برای تشخیص خطرات و مشکلات مرتبط با این ترکیبات، کاملاً الزامی است و همچنین مطالعات گوناگون نیز نشان داده‌اند که آنتی‌بیوتیک‌ها تقریباً غیرقابل تجزیه بیولوژیکی هستند. گروه‌های مختلفی از آنتی‌بیوتیک‌ها در آب‌های زیرزمینی، آب‌های سطحی، فاضلاب شهری، آب آشامیدنی و حتی در خاک یافت می‌شوند. اهمیت عمده آنها، به دلیل ایجاد مقاومت باکتریایی بوده و لذا به این ترتیب تهدیدی برای سلامتی بشر به حساب می‌آیند [۶].

مواد دارویی از طریق مصرف و دفع انسان و یا متابولیت‌های آنها وارد فاضلاب شهری شده و چون عملیات تصفیه در تصفیه‌خانه‌های فاضلاب برای حذف این مواد کافی نیستند در نتیجه این مواد بدون تصفیه ناکافی وارد آب‌های پذیرنده می‌شوند که به نوبه خود باعث آلودگی محیط زیست و در نتیجه آسیب به بهداشت عمومی می‌گردند و حتی ممکن است وارد رودخانه‌ها و دریاچه‌ها شده و سبب به خطر انداختن زندگی آبریان شوند [۷-۹]. چون در فرایندهای متداول در تصفیه‌خانه‌ها پایشی جدی در ارتباط با

آنتی‌بیوتیک‌ها گروه بزرگی از مواد دارویی هستند که حدود ۱۵ درصد مصرف کل داروها مربوط به آنها است. آنتی‌بیوتیک‌ها دارای اثرات پایدار در محیط زیست بوده و از اهمیت بالایی برخوردار هستند. ورود مواد دارویی و آنتی‌بیوتیک‌ها و همچنین متابولیت‌های حاصل از آنها در محیط‌های آبی در سال‌های اخیر نگرانی‌های زیادی را به دنبال داشته است و استاندارد قابل قبول سازمان حفاظت محیط زیست<sup>۱</sup> برای حضور در پساب، ۱ میلی‌گرم در لیتر است [۱]. یکی از طبقه‌بندی‌های مهم آنتی‌بیوتیک‌ها بر اساس وجود حلقه بتا لاکتامی<sup>۲</sup> در ساختمان آنها است. بر این اساس آنتی‌بیوتیک‌ها را به دو دسته بتا لاکتام و غیر بتا لاکتام<sup>۳</sup> تقسیم‌بندی می‌کنند [۲]. ماکرولیدین‌ها<sup>۴</sup> در گروه آنتی‌بیوتیک‌های غیر بتا لاکتام قرار می‌گیرند. ماکرولیدین‌ها در ساختمان خود دارای حلقه لاکتام ماکروسیکلیک ۱۴، ۱۵ و ۱۶ اتمی بوده که از طریق زنجیره گلیکوساید به قندها متصل می‌شوند. آنتی‌بیوتیک کلاریترومایسین<sup>۵</sup> در دسته ۱۴ اتمی قرار می‌گیرد [۳ و ۴]. ساختار کلاریترومایسین در شکل ۱ نشان داده شده است. این دارو به‌عنوان یکی از آنتی‌بیوتیک‌های بسیار مهم در پزشکی است که در درمان عفونت‌های باکتریایی بسیار مفید است.

از راه‌های انتقال مواد دارویی و ترکیبات آنها به محیط زیست می‌توان به مواردی چون انتقال از طریق پیش‌سازهای مواد دارویی به صورت عمدی و یا غیرعمدی در کارخانه تولیدکننده این مواد دارویی و انتقال از طریق مصرف و یا دفع مواد دارویی اشاره نمود [۵]. از بیمارستان‌ها نیز می‌توان به‌عنوان یکی از مهم‌ترین اماکن مصرف‌کننده آنتی‌بیوتیک‌ها نام برد. البته نباید از کاربرد بسیار زیاد آنتی‌بیوتیک‌ها در دامپزشکی نیز غافل شد. آنتی‌بیوتیک‌ها پایدار و چربی دوست بوده و می‌توانند ساختار شیمیایی خود را به مدت طولانی برای اهداف درمانی در بدن، حفظ نمایند و سپس از طریق فاضلاب انسانی و کاربرد کود و لجن فاضلاب در خاک سبب آلودگی محیطی شوند. حضور مداوم آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط،

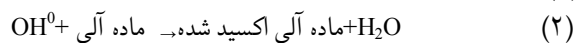
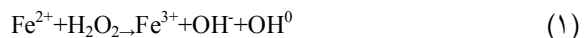


شکل ۱- ساختمان مولکولی آنتی‌بیوتیک کلاریترومایسین

- 1 Environmental Protection Agency (EPA)
- 2 Betalactam
- 3 Non betalactam
- 4 Macrolidins
- 5 Claritromycin

کنترل آنتی‌بیوتیک‌ها انجام نمی‌گیرد و آزمایش‌های روزانه مثل COD و BOD نیز پاسخگو نیست و از آنجا که شواهد و نتایج موجود، وجود این ترکیبات را در پساب تأیید می‌نماید، لذا لازم است یک روش دقیق، حساس و سریع برای تخمین آنها در نظر گرفته شود [۶]. استفاده از فرایندهای تلفیقی یکی به دلیل افزایش کارایی حذف مواد آلی و دیگری به دلیل کاهش هزینه‌های مرتبط بسیار مفید است. در سالهای اخیر فرایند اکسیداسیون پیشرفته که بر مبنای تولید رادیکال‌های آزاد و فعال به‌ویژه OH<sup>•</sup> متکی هستند، به دلیل قدرت بالای اکسایش بسیار مطرح بوده‌اند [۱۰].

در این تحقیق از فرایند انعقاد به‌همراه فرایند فنتون استفاده گردید. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته<sup>۱</sup> به فرایندهایی اطلاق می‌شود که همراه با تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل هستند. این فرایندها بیشترین کارایی را در حذف ترکیبات آلی دارند. دلیل این کارایی بالا، پتانسیل اکسیداسیون بالا و غیر انتخابی بودن آن است. از مهم‌ترین واکنش‌های اکسایش و کاهش که منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل می‌شوند می‌توان به واکنش یون فرو با پراکسید هیدروژن (فنتون)، اشاره نمود [۱۱]. در بین فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، فرایند فنتون یکی از جالب‌ترین روشهای مورد مطالعه است [۱۲]. فرایند فنتون یک سیستم الکتروشیمیایی است که در آن یون‌های Fe<sup>2+</sup> به‌عنوان احیاءکننده و مولکول‌های H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> به‌عنوان اکسنده هستند. در واکنش فنتون عامل اصلی تأثیر گذار که سبب تجزیه ماده آلی می‌شود، رادیکال‌های هیدروکسیل است که از احیای مولکول‌های پراکسید هیدروژن تولید می‌گردد (واکنش‌های ۱ و ۲). رادیکال‌های هیدروکسیل از لحاظ اکسیدکنندگی در بین اکسیدکننده‌ها، بعد از فلوئور در جایگاه دوم قرار دارند [۱۳]



تحقیقات گوناگونی در ارتباط با آنتی‌بیوتیک‌ها صورت گرفته است. آنجلا و همکاران<sup>۲</sup> تحقیقی را بر روی چهار آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکسین<sup>۳</sup>، سولفا متوگازول<sup>۴</sup>، تتراسیکلین<sup>۵</sup> و تری‌متیو پرین<sup>۶</sup> در چهار تصفیه‌خانه مختلف با روشهای تصفیه متفاوت بررسی نمودند. روشهای انجام شده در این تصفیه‌خانه‌ها به صورت تصفیه ثانویه لجن فعال دو مرحله‌ای همراه با تانک نیتریفیکاسیون،

هوادهای گسترده، تماس دهنده‌های بیولوژیکی چرخان<sup>۷</sup> و لجن فعال فعال با اکسیژن خالص انجام می‌شد. در چند مورد از این تصفیه‌خانه‌ها نیز فرایند تصفیه پیشرفته از جمله کلریناسیون و گندزدایی با اشعه UV پیش‌بینی شده بود. درصد اختلاف کلی در حذف آنتی‌بیوتیک‌ها در ورودی و خروجی چهار تصفیه‌خانه در حدود ۳۳ تا ۹۷ درصد با هم اختلاف داشت. نتایج حاکی از آن است که عمل حذف میکروآلاینده‌های آلی در فاضلاب وابسته به ترکیبی از روشهای بیولوژیکی و فیزیکی‌شیمیایی و شرایط بهره‌برداری از سیستم است [۱۴].

تسانگ و همکاران<sup>۸</sup> در تحقیق دیگری برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از فرایند بیولوژیکی با سن لجن بالا استفاده نمودند. در این تحقیق زمان ماند هیدرولیکی حدود ۱۲ ساعت و سن لجن در حدود ۲۰۰ روز در نظر گرفته شد و در پایان فرایند، راندمان حذفی در حدود ۶۳ تا ۹۳ درصد به دست آمد [۱۵].

هدف از انجام این تحقیق بررسی تأثیر فرایند ترکیبی انعقاد به‌همراه فرایند اکسیداسیون پیشرفته با فنتون در حذف COD مربوط به آنتی‌بیوتیک کلاریترومایسین بود.

## ۲- روش کار

این تحقیق در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام شد. در این تحقیق شاخص COD به‌عنوان شاخص تعیین‌کننده میزان آلودگی فاضلاب به آنتی‌بیوتیک انتخاب شد. برای اندازه‌گیری COD از دستگاه COD متر مدل هج<sup>۹</sup> و برای اندازه‌گیری pH از دستگاه pH متر مدل جن وای<sup>۱۰</sup> ۳۳۰۵ استفاده گردید. برای انجام تحقیق در هر مرحله، محلول سنتتیک از آنتی‌بیوتیک کلاریترومایسین با غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر ساخته شد. ابتدا با انجام فرایند انعقاد با استفاده از دستگاه جارتست (دور تند ۱ دقیقه، دور کند ۳۰ دقیقه، ته‌نشینی ۳۰ دقیقه، کارایی چهار منعقدکننده کلرورفریک، آلوم، سولفات فرو و پلی‌آلومینیوم کلراید در حذف آنتی‌بیوتیک با هم مقایسه شد و از بین این چهار منعقدکننده، بهترین منعقدکننده انتخاب گردید. در مرحله اول فرایند انعقاد، ابتدا pH بهینه برای هر یک از منعقدکننده‌ها تعیین شد و سپس در مرحله بعد مقدار بهینه هر یک از منعقدکننده‌ها تعیین شد و با توجه به راندمان حذف COD توسط هر یک از منعقدکننده‌ها در شرایط بهینه، بهترین منعقدکننده انتخاب شد. بر روی پساب حاصل از مرحله

<sup>1</sup> Advanced Oxidation Process (AOPs)

<sup>2</sup> Angela et al.

<sup>3</sup> Ciproflaxine

<sup>4</sup> Sulphametogezazole

<sup>5</sup> Tetracycline

<sup>6</sup> Trymetioprine

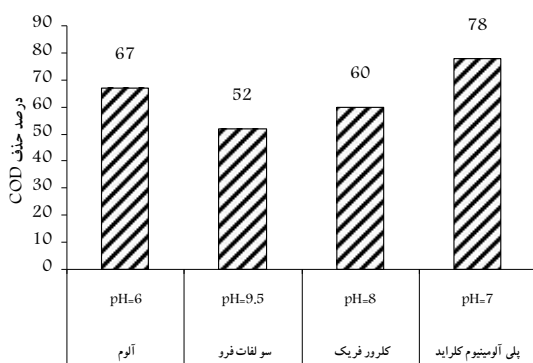
<sup>7</sup> Rotating Biological Contactor (RBC)

<sup>8</sup> Tsung et al.

<sup>9</sup> HACH

<sup>10</sup> Jenway

نمودن لایه دوگانه الکتریکی باعث ناپایدار نمودن ذرات کلئیدی می‌گردد، این امر منجر به بهبود و پیشرفت عمل ناپایدار سازی می‌شود. لازم به ذکر است که منعقد کننده آلوم نیز نسبت به دو منعقد کننده کلرورفریک و سولفات فرو در pH بهینه خود و مقدار یکسان ماده منعقد کننده مصرفی غالب است. ولی نسبت به پلی آلومینیوم کلراید از قدرت کمتری در حذف COD برخوردار است. شاید دلیل این امر را بتوان این گونه توجیه نمود که پلی آلومینیوم کلراید بعد از هیدرولیز شدن در آب بار مثبت بیشتری نسبت به آلوم تولید می‌کند بنابراین انتظار می‌رود در خنثی سازی بار منفی ذرات کلئیدی و مواد آلی موجود در آب مؤثر باشد. تحقیقات انجام شده توسط سایر محققان نیز محدوده pH خنثی را تأیید می‌نماید که با یافته‌های به دست آمده در این تحقیق تطابق دارد [۱۸ و ۱۹].



شکل ۲- راندمان حذف COD در بهینه pH مربوط به هر یک از منعقد کننده‌ها (مقدار منعقد کننده برابر ۵۰ میلی‌گرم در لیتر و غلظت آنتی بیوتیک برابر ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان برابر ۶۰ دقیقه)

### ۳-۱-۲- تعیین تأثیر میزان ماده منعقد کننده بر کارایی حذف آنتی بیوتیک

در این مرحله بعد از اعمال pH های بهینه به دست آمده از مرحله قبل، تأثیر میزان ماده منعقد کننده بر راندمان حذف در محدوده ۲۰ تا ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. در این مرحله با تغییر دادن مقدار منعقد کننده مصرفی و اعمال pH های بهینه مربوط به هر منعقد کننده، مقدار بهینه آن منعقد کننده تعیین شد (شکل ۳). همان‌طور که در شکل نیز مشخص است پلی آلومینیوم کلراید در بین منعقد کننده‌های مورد استفاده در این تحقیق در pH بهینه برابر ۷ و مقدار منعقد کننده برابر ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر با داشتن راندمان ۸۴/۳۷ درصد دارای بالاترین راندمان بود، بنابراین منعقد کننده پلی آلومینیوم کلراید به عنوان منعقد کننده مناسب انتخاب شد.

انعقاد، COD پساب تعیین گردید. پساب فرایند انعقاد با بالاترین کارایی، وارد فرایند اکسیداسیون پیشرفته با فنتون شد. در این فرایند نیز تأثیر هر یک از پارامترهای pH،  $Fe^{2+}$  و  $H_2O_2$  بر فرایند فنتون تعیین گردید. به این ترتیب که ابتدا با ثابت نگه داشتن مقدار  $Fe^{2+}$  و  $H_2O_2$  مصرفی و تغییر دادن pH، میزان بهینه pH تعیین شد و سپس در مرحله دوم با تنظیم pH بهینه در تمامی ظروف و ثابت نگه داشتن  $Fe^{2+}$  در تمامی ظروف و تغییر میزان  $H_2O_2$ ، مقدار بهینه  $H_2O_2$  تعیین گردید و سپس در مرحله سوم با ثابت نگه داشتن مقادیر  $H_2O_2$  و pH در تمامی ظروف و تغییر دادن میزان  $Fe^{2+}$  در ظروف، مقدار بهینه  $Fe^{2+}$  نیز تعیین گردید. در این تحقیق در هر مرحله از اطلاعات مربوط به مرحله قبل استفاده شد. بعد از انجام فرایند فنتون بر روی پساب خروجی از فرایند انعقاد، COD خروجی از فرایند فنتون نیز تعیین شد و سپس از روی اختلاف میان COD ورودی به فرایند انعقاد و COD خروجی از فرایند فنتون، راندمان حذف فرایند تلفیقی انعقاد و اکسیداسیون پیشرفته به دست آمد.

## ۳- نتایج و بحث

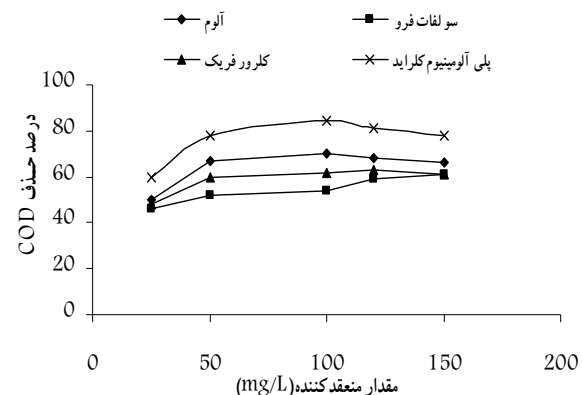
### ۳-۱-۳- انعقاد

#### ۳-۱-۳-۱- تعیین pH بهینه برای هر یک از منعقد کننده‌ها

در این تحقیق COD اولیه مربوط به فاضلاب سنتتیک کلاریترومایسین با غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر برابر ۳۵۰ میلی‌گرم در لیتر تعیین شد. فاضلاب با این COD وارد فرایند انعقاد شد. در مرحله اول pH بهینه مربوط به هر منعقد کننده تعیین گردید. به این صورت که ابتدا برای هر کدام از منعقد کننده‌های مورد نظر محدوده pH بهینه ذکر شده در اغلب مقالات و رفرنس‌ها اعمال شد که این مقدار برای کلرورفریک برابر ۳/۵ تا ۱۰، سولفات آلومینیوم برابر ۴ تا ۷، پلی آلومینیوم کلراید برابر ۶ تا ۹ و برای سولفات فرو بالای ۸/۵ بود. سپس pH ای که در آن بالاترین درصد حذف مشاهده شد به عنوان pH بهینه انتخاب شد. مقدار ماده منعقد کننده مصرفی در این مرحله ثابت و برابر ۵۰ میلی‌گرم در لیتر بود. در شکل ۲ نتایج مربوط به تأثیر pH بر کارایی انعقاد برای منعقد کننده‌های مورد استفاده در این تحقیق ارائه شد. با توجه به شکل، همان‌طور که مشخص است منعقد کننده پلی آلومینیوم کلراید در pH بهینه برابر ۷، دارای راندمان حذف COD بالاتر نسبت به سایر منعقد کننده‌ها در pH بهینه مربوط به هر کدام است. پلی آلومینیوم کلراید جزء منعقد کننده‌های جدید و با راندمان بالا است که در اکثر نقاط دنیا و به خصوص در کشورهای اروپای غربی از آن استفاده بیشتری شده است [۱۶ و ۱۷]. نمکهای پلیمری فلزی نظیر پلی آلومینیوم کلراید از طریق پل سازی بین ذرات و فشردن

کون جوچوی و همکاران<sup>۱</sup> در حذف آنتی‌بیوتیک‌هایی از گروه تتراسیکلین از آب خام از ترکیب فرایند انعقاد و کربن فعال گرانوله استفاده نمودند غلظت آنتی‌بیوتیک‌ها در آب خام رودخانه ۰/۱ میلی‌گرم در لیتر بود. ایشان منعقدکننده پلی‌آلومینیوم‌کلراید را به‌عنوان منعقدکننده مناسب انتخاب نمودند. مقدار منعقدکننده پلی‌آلومینیوم‌کلراید مصرفی آنها در محدوده ۵ تا ۶۰ میلی‌گرم در لیتر بود که در نهایت مقدار بهینه منعقدکننده مصرفی در محدوده ۳۰ تا ۵۰ میلی‌گرم در لیتر انتخاب شد [۱۹].

در تحقیقی مارتا کاربالا و همکاران<sup>۲</sup> از فرایند انعقاد و لخته‌سازی در کنار فرایند شناورسازی برای حذف داروها از فاضلاب استفاده نمودند. میزان COD این فاضلاب ۳۰۰ تا ۸۰۰ میلی‌گرم در لیتر بود. منعقدکننده‌های مورد استفاده در این تحقیق شامل کلریدفریک، آلوم و پلی‌آلومینیوم کلراید بود. مقدار پلی‌آلومینیوم کلراید اولیه مورد استفاده برابر ۲۵۰ تا ۱۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر بود که محدوده ۷۰۰ تا ۹۵۰ میلی‌گرم در لیتر کارایی بالایی را در حذف مواد دارویی داشت. در حذف دو داروی گالاکسولید<sup>۳</sup> و تونالید<sup>۴</sup> کارایی حذف دو منعقدکننده آلوم و کلریدفریک به‌صورت مشابه و برابر ۵۰ درصد بود در حالی که کارایی حذف پلی‌آلومینیوم کلراید برای حذف گالاکسولید ۶۳ درصد و برای تونالید ۷۱ درصد بود که نشان‌دهنده کارایی بالای این منعقدکننده بود [۱۸].



شکل ۳- تأثیر مقدار منعقدکننده بر کارایی فرایند انعقاد (pH های بهینه مربوط به هر منعقدکننده، مقدار منعقدکننده ۲۰ تا ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر و غلظت آنتی‌بیوتیک برابر ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر و زمان برابر ۶۰ دقیقه)

نکته قابل توجه این است که فرایند انعقاد، تأثیر خوبی بر حذف کلاریترومایسین دارد و در نتیجه سبب می‌گردد تا فاضلابی با

COD پایین، وارد فرایند اکسیداسیون پیشرفته گردد. این عمل هم از لحاظ اقتصادی و هم از لحاظ کارایی حذف آنتی‌بیوتیک به نفع سیستم است. COD خروجی از فرایند انعقاد، برای آنتی‌بیوتیک کلاریترومایسین، برابر ۶۰ میلی‌گرم در لیتر تعیین شد و فاضلاب با COD ۶۰ میلی‌گرم در لیتر وارد فرایند فنتون شد. همان‌طور که مشخص است این مقدار COD بسیار پایین بوده و برای تصفیه با فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مناسب است.

### ۳-۲- فرایند فنتون

#### ۳-۲-۱- تأثیر pH بر فرایند فنتون

شکل ۴ تأثیر pH بر راندمان حذف را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج حاصله در pH برابر ۷ و زمان ماند بهینه ۶۰ دقیقه بالاترین راندمان حاصل شد. لازم به ذکر است که در pH های قلیایی H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> سریعاً تجزیه شد و از چرخه فرایند خارج گردید و به این دلیل راندمان حذف به شدت کاهش یافت، در عین حال تبدیل آهن دوظرفیتی به آهن سه ظرفیتی به سرعت اتفاق افتاد و در نتیجه آهن به سرعت به شکل Fe(OH)<sub>3</sub> رسوب کرد و کارایی فرایند کاهش یافت. در pH های پایین نیز تشکیل Fe(OH)<sup>2+</sup> که با هیدروژن پراکسید به آرامی واکنش می‌دهد، باعث کاهش مقدار تولید رادیکال‌های هیدروکسیل شد و در نتیجه بازدهی فرایند کاهش می‌یابد [۲۰].

گاریدو و همکاران<sup>۵</sup> در تحقیقی با استفاده از فرایند اکسیداسیون اکسیداسیون پیشرفته الکتروشیمیایی<sup>۶</sup>، کاربرد کاتالیست Fe<sup>2+</sup> را در حضور H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و ازن در حذف دو داروی پاراستامول<sup>۷</sup> و ایبوپروفن<sup>۸</sup> مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاکی از آن بود که بیشترین حذف این فرایند در ارتباط با داروی پاراستامول و ایبوپروفن به ترتیب در pH برابر ۳ و ۶ بود که نشان می‌دهد حذف داروی ایبوپروفن توسط فرایند اکسیداسیون پیشرفته الکتروشیمیایی در نزدیک pH خنثی انجام می‌گیرد [۲۱]. ویوی بن و همکاران<sup>۹</sup> مطالعه‌ای را در ارتباط با حذف آنتی‌بیوتیک‌های حیوانی انجام دادند. آنها بعد از انجام عمل پیش تصفیه با راکتور ناپیوسته متوالی<sup>۱۰</sup> پس‌آب حاصله را وارد فرایند فنتون نمودند [۲۲]. در این تحقیق چهار آنتی‌بیوتیک گروه سولفانامیدها و یک آنتی‌بیوتیک از گروه ماکرولیدین‌ها بررسی شد. تأثیر pH اولیه، COD، SS و TOC پس‌آب خروجی از SBR بر روی تجزیه آنتی‌بیوتیک‌ها بررسی شد. pH اولیه برابر ۵ اعمال شد. در نهایت

<sup>5</sup> Garrido et al

<sup>6</sup> Electrochemical Advanced Oxidation Process (EAOPs)

<sup>7</sup> Paracetamol

<sup>8</sup> Paracetamol

<sup>9</sup> Paracetamol

<sup>9</sup> Weiwei Ben et al.

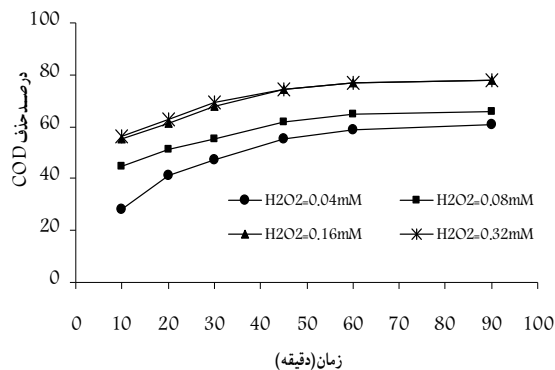
<sup>10</sup> Sequence Batch Reactor (SBR)

<sup>1</sup> Keun-Joo Choi et al

<sup>2</sup> Marta Carballa et al

<sup>3</sup> Galaxolide

<sup>4</sup> Tonalide



شکل ۵- نمودار تغییرات میزان  $\text{H}_2\text{O}_2$  بر راندمان حذف COD در زمان‌های مختلف ( $\text{Fe}^{2+}$  برابر  $1/1$  میلی مول بر لیتر،  $\text{pH}=7$ ، زمان ۱۰ تا ۹۰ دقیقه و پراکسید هیدروژن  $0.04$  تا  $0.32$  میلی مول در لیتر)

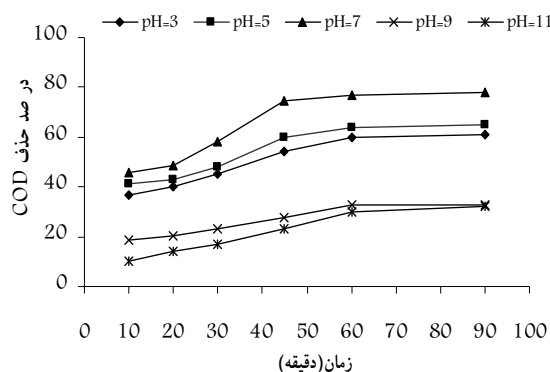
### ۳-۲-۳- تأثیر میزان آهن بر فرایند فنتون

با توجه به نقش بارز آهن در واکنش با پراکسید هیدروژن که سبب افزایش تولید  $\text{HO}^{\bullet}$  می‌گردد، تعیین مقدار بهینه آن بسیار حائز اهمیت است. در شکل ۶ تأثیر مقادیر متفاوت آهن بر فرایند فنتون مشخص شده است. همان‌طور که شکل گویا است افزایش آهن تا  $0.45$  میلی مول در لیتر سبب افزایش کارایی فرایند شد و افزایش بیش از این مقدار تأثیری بر فرایند نخواهد داشت. لذا مقدار بهینه  $\text{Fe}^{2+}$  برای کلاریترومایسین برابر  $0.45$  میلی مول در لیتر است (شکل ۶). با در نظر گرفتن تمامی شرایط بهینه برای فرایند فنتون راندمان حذف کلاریترومایسین توسط این فرایند ۷۶ درصد به دست آمد. ارسلان آلاتون و گورسس کارایی فرایند فوتو شبه فنتون ( $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ ) را در اکسیداسیون پنی‌سیلین نوع G با  $600$  میلی‌گرم در لیتر COD مورد بررسی قرار دادند و مقدار بهینه آهن را،  $1/5$  میلی مول در لیتر تعیین نمودند [۲۵]. زی و همکاران<sup>۵</sup> کارایی فرایند تلفیقی انعقاد، اکسیداسیون توسط فنتون و ته‌نشینی را در حذف آنتی‌بیوتیک‌های غیر قابل تجزیه از فاضلاب صنایع مورد بررسی قرار دادند که مقدار بهینه سولفات آهن  $120$  میلی‌گرم در لیتر تعیین شد [۲۶].

در نهایت با توجه به مقادیر بهینه به دست آمده برای فرایند فنتون نسبت مولی بهینه  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  برابر  $0.4$  به دست آمد. لازم به ذکر است که با توجه به راندمان حذف آنتی‌بیوتیک کلاریترومایسین توسط فرایند انعقاد و فرایند فنتون که به ترتیب برابر  $84/37$  و  $76$  درصد حاصل شد، راندمان حذف تلفیقی دو

<sup>5</sup> Zi et al.

فرایند فنتون توانست به‌طور مؤثری تمامی COD با غلظت اولیه  $250$  میلی‌گرم در لیتر را حذف نماید [۲۳].



شکل ۴- نمودار تغییرات pH و راندمان حذف COD برای فرایند فنتون در زمان‌های مختلف ( $\text{Fe}^{2+}$  برابر  $1/1$  میلی مول در لیتر،  $\text{H}_2\text{O}_2$  برابر  $1/1$  میلی مول در لیتر، pH برابر  $3$  تا  $11$  و زمان  $10$  تا  $90$  دقیقه)

### ۳-۲-۲- تأثیر میزان پراکسید هیدروژن بر فرایند فنتون

نمودار شکل ۵ تأثیر مقادیر متفاوت پراکسید هیدروژن را بر فرایند فنتون نشان می‌دهد. نتایج حاصله نشان داد که افزایش پراکسید هیدروژن تا  $0.16$  میلی مول در لیتر سبب افزایش راندمان حذف می‌گردد ولی افزایش آن به  $0.32$  میلی مول در لیتر تأثیر چندانی در کارایی حذف کلاریترومایسین ندارد. بنابراین مقدار بهینه پراکسید هیدروژن در فرایند فنتون  $0.16$  میلی مول در لیتر انتخاب شد (شکل ۵). شاید علت این امر را بتوان این‌گونه توجیه نمود که در مقادیر بالاتر از مقدار بهینه پراکسید هیدروژن، رادیکال‌های اسکاونجر ( $\text{HO}_2^{\bullet}$ ) تولید می‌گردند که راندمان حذف را کاهش می‌دهد. در حقیقت مازاد پراکسید هیدروژن موجود به‌عنوان مصرف کننده رادیکال‌های هیدروکسیل موجود در محلول عمل می‌کنند و در نتیجه سرعت واکنش را پایین می‌آورند [۲۳].

یانگ و همکاران<sup>۲</sup> در استفاده از یک روش نو به نام شبه فنتون به همراه امواج مایکروویو برای تصفیه فاضلاب دارو سازی با COD اولیه  $49912/5$  میلی‌گرم در لیتر، مقدار پراکسید هیدروژن بهینه مصرفی را  $1300$  میلی‌گرم در لیتر تعیین نمود. ارسلان آلاتون<sup>۳</sup> و گورسس<sup>۴</sup> کارایی فرایند فوتو شبه فنتون ( $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ ) را در اکسیداسیون پنی‌سیلین نوع G با  $600$  میلی‌گرم در لیتر COD مورد بررسی قرار دادند و مقدار بهینه پراکسید هیدروژن را  $25$  میلی مول در لیتر تعیین نمودند [۲۴].

<sup>1</sup> Scavenger

<sup>2</sup> Yang et al

<sup>3</sup> Arslan-Alaton

<sup>4</sup> Gurses

اندازه‌گیری شد. راندمان حذف رنگ و COD با فرایند انعقاد به ترتیب ۶۶/۶ و ۷۲/۴ درصد و برای فرایند تلفیقی انعقاد و فنتون، راندمان حذف رنگ و COD به ترتیب ۹۷/۳، ۹۶/۹ و ۸۶/۷ درصد به دست آمد [۲۶].

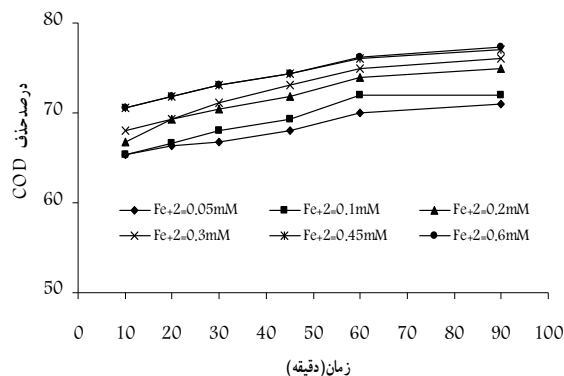
#### ۴- نتیجه‌گیری

امروزه اکثر محققان در تلاش هستند تا روشهای مؤثر و در عین حال مناسب از لحاظ اقتصادی را به منظور تصفیه فاضلابهای صنعتی ارائه دهند. لذا با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان به این موضوع اشاره نمود که در ارتباط با فاضلابهایی که دارای مواد معلق و کلوئیدی بالا هستند استفاده از فرایند انعقاد به عنوان یک پیش تصفیه برای فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته بسیار مفید خواهد بود و سبب می‌گردد که بار آلی کمی وارد این فرایندها گردد که هم از لحاظ راندمان و هم از لحاظ اقتصادی قابل توجه باشد. بنابراین این روش می‌تواند به عنوان روشی مؤثر در حذف آنتی بیوتیک‌هایی با ساختار مشابه مورد استفاده قرار گیرد.

#### ۵- قدردانی

به این وسیله از همکاری صمیمانه کارشناسان محترم آزمایشگاه آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، سرکار خانم میرشفیعیان و خانم کاشانی که در انجام آزمایش‌ها نهایت همکاری را داشته‌اند، تشکر و قدردانی می‌گردد.

فرایند برابر ۹۶/۲ درصد به دست آمد. در تحقیقی که زی و همکاران کارایی فرایند تلفیقی انعقاد، اکسیداسیون توسط فنتون و ته‌نشینی



شکل ۶- نمودار تغییرات  $Fe^{2+}$  و راندمان حذف COD برای فرایند فنتون در زمان‌های مختلف (مختلف  $H_2O_2$  برابر ۰/۱ میلی مول در لیتر، pH=۷، زمان ۱۰ تا ۹۰ دقیقه و  $Fe^{2+}$  برابر ۰/۰۵ تا ۰/۶ میلی مول در لیتر)

را در حذف آنتی بیوتیک‌های غیر قابل تجزیه از فاضلاب صنایع مورد بررسی قرار دادند، ماده منعقدکننده مناسب پلی سولفات فریک انتخاب شد. pH بهینه برای ماده منعقدکننده برابر ۴ و مقدار بهینه ماده منعقدکننده، ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر انتخاب شد. در ضمن مقدار بهینه سولفات آهن ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر، پراکسید هیدروژن ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر و مدت زمان تماس بهینه ۱ ساعت انتخاب شد. در نهایت میزان حذف رنگ و درصد COD حذف شده با فرایند انعقاد تنها و فرایند تلفیقی انعقاد، فنتون و ته‌نشینی

#### ۶- مراجع

- 1- Rosario, S., Valverde, A., Dolores Gil Garc, A., Maria Mart'inez, G., H'ector, C., and Goicoechea, B. (2006). "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." *Analytica Chimica Acta*, 562, 85-93.
- 2- Botsoglou, N. A., and Fletouris, D.J. (2000). *Drugs residues in foods: Pharmacology, Food Safety, and Analysis*, Marcel Dekker, Inc., New York.
- 3- Elks, J., and Ganellin, C.R. (1991). *Dictionary of drugs*, Chapman and Hall, Pub., London.
- 4-Reynolds, J.E.F., and Martindale. (1993). *The extra pharmacopoeia*, 30<sup>th</sup> Ed., The Pharmaceutical Press., London.
- 5-Gulkowskaa, A., Leunga, H.W., Soa, M.K., Taniyasub, S., Yamashitab, Leo., Richardsona, J.A.P., Leic, J.P., Giesya, D.E., and Paul Lama, K.S. (2008). "Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China." *Water Research*, 42, 395-403.
- 6- Seifrtov, M., Novov, L., Linob, C., Penab, A., and Solicha, P. (2009). "An overview of analytical methodologies for the determination of antibiotics in environmental waters." *Analytica Chimica Acta*, 649, 158-179.
- 7- Yu-Chen, A. L., Lin, C. F., L., Line, J. M., and Andy Hong, P.K. (2009). " $O_3$  and  $O_3/H_2O_2$  treatment of sulfonamide and macrolide antibiotics in wastewater." *J. of Hazardous Materials*, 171, 452-458.

- 8- Niina, M., Vieno, A.B., Tuula Tuhkanen, B., and Leif, K. (2006). "Analysis of neutral and basic pharmaceuticals in sewage treatment plants and in recipient rivers using solid phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry detection." *J. of Chromatography*, 1134, 101-111.
- 9- Virender, K.S. (2008). "Oxidative transformations of environmental pharmaceuticals by Cl<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, and Fe(VI): Kinetics assessment." *Chemosphere*, 73, 1379-1386.
- 10- Arsene, D., Petronela Musteret, C., Catrinescu, C., Apopei, P., Brajoveanu, G., and Teodosiu, C. (2011). "Combined oxidation and ultrafiltration processes for the removal of priority organic pollutants from wastewaters." *J. of Environmental Eng. And Management*, 10, 1967-1976.
- 11- Kestioslu, K., Yonar, T., and Azbar, N. (2005). "Feasibility of physico-chemical treatment and advanced oxidation processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent." *J. Process Biochemistry*, 40, 2409-2416.
- 12- Pude, K., Munu, S., and Ayyas, K. (2007). "Two-stage removal of nitrate from groundwater using biological and chemical treatments." *J. Biotech and Bioeny*, 104, 129-134.
- 13- Pignatello, J. J. (1992). "Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup>-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide." *Environ. Sci. Technol.*, 26, 944-951.
- 14- Angela, L., Batt, A., Ian, B., Bruce, B., Diana, S., and Aga, A. (2006). "Evaluating the vulnerability of surface waters to antibiotic contamination from varying wastewater treatment plant discharges." *Environmental Pollution*, 142, 295-302.
- 15- Yu, T.H., Lin., T.C. Lateef, S.K., Lin., C.F., and Yang., P. Y. (2009). "Removal of antibiotics and non-steroidal anti-inflammatory drugs by extended sludge age biological process." *Chemosphere*, 77, 175-181.
- 16- Wang, D., Sun, W., Xu, Y., Tang, H., and Gregory, J. (2004). "Speciation stability of inorganic polymer flocculant-PACl." *Colloids and Surfaces*, 243, 1-10.
- 17- Parker, D. R., and Bersch, P. M. (1992). "Formation of the "Al13" tridecameric polycation under diverse synthesis conditions." *Environ. Sci. Technol.*, 26, 914-921.
- 18- Carballa, M., Omil, F., and Lema., J. M. (2005). "Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment." *Water Research*, 39, 4790-4796.
- 19- Choi, K. J., Kim, S.G., and Kim, S.H. (2007). "Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration." *Chemosfer*, 249, 117-129.
- 20- Farrokhi, M., Mesdaghinia, A.R., Naseri, S., and Yazdanbakhsh, A.R. (2003). "Oxidation of pentachlorophenol by fenton's reagent." *Iranian J. Pub. Health*, 32, 6-10.
- 21- Garrido, J. A., Brillas, E., Cabot, P. L., Centellas, F., Arias, C., and Rodríguez, R.M. (2007). "Mineralization of drugs in aqueous medium by advanced oxidation processes portugaliae." *Electrochimica Acta.*, 25, 19-41.
- 22- Ben, W., Qiang, Z., Pan, X., and Chen, M. (2009). "Removal of veterinary antibiotics from sequencing batch reactor (SBR) pretreated swine wastewater by Fenton's reagent." *Water Research*, 43, 4392-4402.
- 23- Dutta, K., Mukhopadhyay, S., Bhattacharjee, S., and Chaudhuri, B. (2001). "Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction." *J. Hazard. Mater.*, 84, 57-71.
- 24- Yang, Y., Wang, P., Shi, Sh., and Liu, Y. (2009). "Microwave enhanced Fenton-like process for the treatment of high concentration pharmaceutical wastewater." *J. of Hazardous Materials*, 168, 238-245.
- 25- Alaton, A., and Gurses, F. (2004). "Photo-fenton-like and photo-fenton-like oxidation of procaine penicillin G formulation effluent." *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 165 (1-3), 165-175.
- 26- Xing, Z. P., and Sun, D.Z. (2009). "Treatment of antibiotic fermentation wastewater by combined polyferric sulfate coagulation, Fenton and sedimentation process." *J. of Hazardous Materials*, 168, 1264-1268