

Journal of Water and Wastewater, Vol. 30, No.4, pp: 94-108

Degradation of Metronidazole Antibiotic Using a Novel Synthesized Magnetic Nanocomposite in Heterogeneous Fenton-like Catalytic Process

N. Nasseh¹, B. Barikbin², L. Taghavi³, M. A. Nasser⁴

1. Assist. Prof., Social Determinants of Health Research Center, Dept. of Environmental Health Engineering, School of Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran
2. Assoc. Prof., Social Determinants of Health Research Center, Dept. of Environmental Health Engineering, School of Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran
3. Assoc. Prof., Dept. of Science and Environmental Engineering, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic, Azad University, Tehran, Iran
(Corresponding Author) Taghavi_Lobat@yahoo.com
4. Prof., Dept. of Chemistry, Faculty of Science, University of Birjand, Iran

(Received Dec. 15, 2017 Accepted Feb. 24, 2018)

To cite this article :

Nasseh, N., Barikbin, B., Taghavi, L., Nasser, M.A., 2019, "Degradation of metronidazole antibiotic using a novel synthesized magnetic nanocomposite in heterogeneous fenton-like catalytic process." Journal of Water and Wastewater, 30(4), 94-108. Doi: 10.22093/wwj.2018.108475.2550. (In Persian)

Abstract

Antibiotics are organic pollutants that are introduced into surface water and underground water sources due to urban and industrial effluents. Due to their high stability, they do not only disrupt the common processes of sewage treatment, but also have toxic effects on humans and other living organisms, and their removal have therefore been considered. This is an experimental study in a laboratory scale with the aim of evaluating the efficiency of the new FeNi₃/SiO₂/CuS magnetic nanocomposite for the decomposition of metronidazole in the presence of H₂O₂ as a heterogeneous Fenton-like catalytic process in aqueous solutions. In present study, firstly, this nanocomposite was synthesized and characterized by FESEM, TEM, FTIR, XRD and VSM. This study, which was performed on synthetic sewage in batch system, parameters such as pH (3, 5, 7, 9 and 11), nanocomposite dose (0.005- 0.1 g/L), metronidazole concentration (10-30 mg/L) and the concentration of hydrogen peroxide (50-200 mg/L) at ambient temperature was investigated. The obtained results showed that the highest percentage of removal of metronidazole in pH =7, nanocomposite dose (0.1 g/L), hydrogen peroxide concentration of 150 mg/L for 20 mg/L contaminant concentration at time of 180 minutes, 77.92%. Also, the kinetic rate of degradation flowed pseudo-first-order equation (R²=0.95) and the degradation constant rate of this reaction is 0.0038 (1/min). Based on the results obtained from this study, it can be concluded that Heterogeneous Fenton like catalytic process has a very good effect in removing metronidazole antibiotic contamination from aqueous solutions.

Keywords: Heterogeneous Fenton-like Process, Advanced Oxidation, Metronidazole, Magnetic Nanocatalysis, Aquatic Solution.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۰، شماره ۴، صفحه: ۹۴-۱۰۸

تخریب آنتی بیوتیک مترونیدازول با استفاده از نانوکامپوزیت مغناطیسی سنتز شده جدید در سیستم شبه فنتون ناهمگن

نگین ناصح^۱، بهنام باریک‌بین^۲، لعبت تقوی^۳، محمد علی ناصری^۴

- ۱- استادیار، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران
- ۲- دانشیار، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران
- ۳- دانشیار، گروه علوم و مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
(نویسنده مسئول) Taghavi_Lobat@yahoo.com
- ۴- استاد گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه بیرجند، ایران

(دریافت ۹۶/۹/۲۴ پذیرش ۹۶/۱۲/۵)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

ناصرح، ن.، باریک‌بین، ب.، تقوی، ل.، ناصری، م. ع.، ۱۳۹۸، "تخریب آنتی‌بیوتیک مترونیدازول با استفاده از نانوکامپوزیت مغناطیسی سنتز شده جدید در سیستم شبه فنتون ناهمگن" مجله آب و فاضلاب، ۳۰(۴)، ۹۴-۱۰۸. [Doi: 10.22093/wwj.2018.108475.2550](https://doi.org/10.22093/wwj.2018.108475.2550)

چکیده

آنتی‌بیوتیک‌ها، آلاینده‌هایی با منشأ آلی هستند که به‌طور عمده از طریق پساب‌های شهری و صنعتی وارد منابع آب سطحی و زیرزمینی می‌شوند و به دلیل پایداری بالا، نه تنها باعث اختلال در فرایندهای متداول تصفیه فاضلاب می‌شوند، بلکه اثرات سمی بر انسان و دیگر موجودات زنده دارند و از اینرو حذف آنها ضروری است. این پژوهش یک مطالعه تجربی در مقیاس آزمایشگاهی است که با هدف بررسی کارایی نانوکامپوزیت مغناطیسی جدید $\text{FeNi}_3/\text{SiO}_2/\text{CuS}$ به منظور تجزیه مترونیدازول در حضور H_2O_2 به عنوان فرایند کاتالیستی شبه فنتون ناهمگن در محلول‌های آبی صورت گرفت. در این پژوهش، ابتدا نانوکامپوزیت مورد نظر سنتز و خصوصیات آن توسط دستگاه FESEM ، FTIR ، TEM ، XRD و VSM بررسی شد. این پژوهش به صورت ناپیوسته بر روی فاضلاب سنتتیک انجام شد و پارامترهایی مانند pH (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱)، دز نانوکامپوزیت (۰/۰۵ تا ۰/۱ گرم در لیتر)، غلظت مترونیدازول (۱۰ تا ۳۰ میلی‌گرم در لیتر) و غلظت پراکسید هیدروژن (۵۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر) در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به‌دست آمده نشان داد، بیشترین درصد حذف مترونیدازول در pH برابر ۷، دز نانوکامپوزیت ۰/۱ گرم در لیتر، غلظت پراکسید هیدروژن ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر برای غلظت آلاینده ۲۰ میلی‌گرم در لیتر در زمان ۱۸۰ دقیقه، ۷۷/۹۲ درصد است. همچنین سینتیک واکنش از معادله شبه درجه اول ($R^2 > 0.95$) تبعیت کرده و نرخ ثابت تخریب این واکنش 0.038 min^{-1} بود. بر اساس داده‌های حاصل از این پژوهش، می‌توان نتیجه گرفت که فرایند کاتالیستی شبه فنتون ناهمگن کارایی خوبی در حذف آلاینده آنتی‌بیوتیک مترونیدازول از محلول‌های آبی دارد.

واژه‌های کلیدی: فرایند شبه فنتون ناهمگن، اکسیداسیون پیشرفته، مترونیدازول، نانو کاتالیست مغناطیسی، محلول‌های آبی

۱- مقدمه

ارگانسیم‌های ویسنت است (Ali et al., 2014). مترونیدازول گسترده‌ترین نیتروایمیدازول مورد استفاده است. این دارو یکی از ۱۰۰ داروی تجویز شده شایع در آمریکا و یکی از ۱۰ دارو با

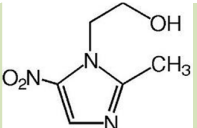
مترونیدازول مشتقی از نیتروایمیدازول‌ها و یک داروی مؤثر در درمان عفونت‌های ناشی از تک یاخته‌های بی‌هوازی، ژیاوردیازیس، آمیبیازیس، بالانتیدیازیس و همچنین در برابر



بیمارستانی و صنایع دارویی حاوی مترونیدازول و در نهایت منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شود. مترونیدازول از راه خوراکی جذب و در کبد متابولیزه می‌شود و ۶۰ تا ۸۰ درصد دارو از راه کلیه دفع می‌شود که حدود ۸۵ درصد این مقدار به صورت دست نخورده است. ۶ تا ۱۲ درصد دارو نیز به صورت متابولیت غیرفعال از مدفوع دفع می‌شود. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مترونیدازول در جدول ۱ مشاهده می‌شود (Kudo et al., 2015, Lau et al., 1992).

جدول ۱- ساختار و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مترونیدازول

Table 1. The chemical specifications of the metronidazole

Name	1beta-hydroxyethyl-2-methyl-5-nitroimidazole
Chemical formula	C ₆ H ₉ N ₃ O ₃
Molecular weight (g/mol)	171.5
Solubility in water (g/L)	9.5
pKa	2.55
Vp (Pa)	4.07 × 10 ⁻⁷
Molecular structure	

تاکنون فرایندهای فیزیکی و شیمیایی متعددی به منظور حذف آنتی‌بیوتیک‌ها استفاده شده است که از آن جمله می‌توان به فرایندهای جذب سطحی (Carrales-Alvarado et al., 2014)، فرایندهای کلریناسیون (Zhou et al., 2014) و فرایندهای غشایی (Herculano et al., 2010) اشاره نمود.

هر کدام از این فرایندها مزایا و معایبی دارند که استفاده از آنها را مشکل می‌سازد.

فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته^۳ که تولید رادیکال‌های بسیار فعال خصوصاً رادیکال‌های هیدروکسیل که دارای پتانسیل اکسیداسیون از ۲ تا ۲/۸ الکترون ولت هستند و به صورت انتخابی عمل نمی‌کنند، باعث اکسیداسیون ترکیبات شیمیایی آلی در

فرکانس تجویز بالا در دوران بارداری است (Bendesky et al., 2002).

علاوه بر این، مترونیدازول تنها نیتروامیدازول گنجانده شده در لیست داروهای ضروری سازمان بهداشت جهانی^۱ است که تجمعی از این دارو را در ارگانسیم‌های حیوانی، در آب‌های پرورش ماهی و به خصوص در پساب صنایع گوشت تولید کرده است (Kasim et al., 2004). نیتروامیدازول‌ها قابلیت حلالیت بالا، تجزیه بیولوژیکی کم، سمیت زیاد و مشخصات سرطان‌زایی و جهش‌زایی بالایی دارند. به دلیل این ویژگی‌ها و پایداری در آب، نیتروامیدازول‌ها ترکیبات بالقوه خطرناکی محسوب می‌شوند.

بر اساس آمار آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان^۲، شواهد کافی مبنی بر سرطان‌زایی مترونیدازول بر حیوانات موجود است زیرا این آنتی‌بیوتیک سبب آسیب به DNA در لنفوسیت‌ها می‌شود، اما سرطان‌زایی آن بر روی انسان علی‌رغم وجود برخی پژوهش‌ها، به دلیل ناکافی بودن حجم نمونه، کم بودن زمان مطالعه و نیز با توجه به حساسیت فردی افراد به این دارو هنوز اثبات نشده و نیازمند پژوهش‌های بیشتری است (Çelik and Aras Ateş, 2006, Bendesky et al., 2002).

به این دلایل نیتروامیدازول‌ها میکروآلاینده‌های آب نوظهور در نظر گرفته می‌شوند. نیتروامیدازول اخیراً در آب‌ها در غلظت‌های ۰/۱ تا ۹۰/۲ میکروگرم در لیتر یافت شده است (Lindberg et al., 2004). این دارو در پساب بیمارستانی در غلظت‌های بین ۱/۸ تا ۹/۴ میکروگرم در لیتر گزارش شده است. گرچه این مقدار در محیط‌های آبی کم است ولی ورود مداوم آن ممکن است در دراز مدت خطرات بالقوه‌ای را برای موجودات آبی و زمینی داشته باشد. مترونیدازول با حضور ۲۴/۵۵ درصد وزن نیتروژن در ترکیبش یکی از آنتی‌بیوتیک‌هایی است که محلول در آب و اتانول بوده و از طرق مختلف وارد محیط زیست می‌شود (Galván-Tejada et al., 2002). مترونیدازول مهارکننده فعالیت سیستم آنزیم سیتوکروم P₄₅₀ بوده و پس از ورود به فاضلاب، COD فاضلاب را تا حد زیادی افزایش می‌دهد و پس از تجزیه و متابولیسم و آزاد شدن نیتروژن منجر به ورود غلظت بالای نیترات آنیونی به فاضلاب و پساب خروجی تصفیه‌خانه فاضلاب

³ Advanced Oxidation Processes (AOPs)

¹ World Health Organization (WHO)

² International Agency for Research on Cancer (IRAC)

بیشتر کاتالیزورهای فنتون ناهمگن، مواد متخلخل در اندازه نانو و یا میکرو هستند، بنابراین با توجه به ماهیت تخلخل آنها، آلاینده‌ها ممکن است بر روی سطح کاتالیزور جذب شوند. این جذب آلاینده‌ها، باعث افزایش تخریب آنها در فرایندهای فنتون ناهمگن می‌شود. استفاده از فرایند فنتون ناهمگن در محدوده وسیعی از pH، و امکان بازیافت کاتالیزور از مهم‌ترین مزایای آن است (Nidheesh, 2015).

در حال حاضر، تمرکز فناوری نانو در زمینه حذف آلاینده‌ها، خصوصاً آنتی‌بیوتیک‌ها و آلاینده‌های آلی، بر سنتز نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی است. این روش دارای مزایایی بیش از جاذب و کاتالیزورهای معمولی است، زیرا دارای انتخاب‌گری در جذب، پاسخ‌های مغناطیسی قوی، دوست‌دار محیط‌زیست بودن، پایداری در شرایط محیطی، هزینه ساخت کم، سرعت ساخت بالا، قابلیت احیا و استفاده مجدد، کارایی بالا و جداسازی راحت این ترکیبات می‌باشد. بر این اساس، در این پژوهش اقدام به سنتز نانوکامپوزیت جدید $\text{FeNi}_3/\text{SiO}_2/\text{CuS}$ شد و سپس به‌عنوان کاتالیست در فرایند شبه فنتون ناهمگن به‌منظور حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول در حضور H_2O_2 مورد استفاده قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی

به‌منظور سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی مورد نظر، پلی اتیلن گلیکول (PEG) (1.0 g, MW 6000)، کلرید آهن دو ظرفیتی با فرمول مولکولی $\text{FeCl}_2(4\text{H}_2\text{O})$ ، کلرید نیکل $\text{NiCl}_2(6\text{H}_2\text{O})$ ، هیدرازینیوم هیدرات $(\text{N}_2\text{H}_4.\text{H}_2\text{O})$ با خلوص ۸۰ درصد، تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) با فرمول مولکولی $(\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4)$ ، سولفات مس (CuSO_4) ، اتیلن گلیکول $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)$ و تیوسولفات سدیم با فرمول مولکولی $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ، استفاده شد که همگی این مواد ساخت شرکت مرک^۲ آلمان بودند. همچنین غلظت‌های مختلف محلول‌های حاوی آلاینده با حل کردن پودر مترونیدازول ساخت شرکت سیگما آلدریج^۳ (مونیک آلمان) با درصد خلوص بیش از ۹۵ درصد تهیه شد. از آب دیونیزه نیز به‌منظور آماده‌سازی محلول‌ها در همه مراحل استفاده شد.

محلول‌های آبی می‌شود. از این فرایندها عموماً در تصفیه آلاینده‌های سمی و دیرتخریب‌پذیر که قابلیت تجزیه بیولوژیکی را ندارند، استفاده می‌شود (Wang et al., 2016).

سیستم فنتون سنتی یکی از فرایندهایی است که از زمان کشف خود تا به امروز مورد استفاده قرار گرفته است. این فرایند تجهیزات خاصی نیاز ندارد و نمک‌های آهن و پراکسید هیدروژن (H_2O_2) مورد استفاده در آن اقتصادی و دوست‌دار محیط‌زیست هستند. با این وجود معایبی نیز دارد به‌عنوان مثال فرایند کاتالیزوری فنتون همگن نیاز به ۵۰ تا ۸۰ میلی‌گرم در لیتر یون آهن در محلول دارد و این مقدار بسیار بالاتر از دستورالعمل اتحادیه اروپا (۲ میلی‌گرم در لیتر در آب تصفیه شده) است (Daud and Hameed, 2010). از طرفی کاتالیزورهای مورد استفاده در فرایند فنتون همگن به سختی جداسازی می‌شوند و رادیکال‌های هیدروکسیل به‌طور ناگهانی یون آهن را افزایش می‌دهند که به نوعی آلاینده ثانویه محسوب می‌شود و نشان از هدر رفت مواد شیمیایی دارد.

به‌منظور جلوگیری از تولید این لجن از اگزالات و EDTA^1 استفاده می‌شود (Luo et al., 2010) و یا با کمک روش‌های ترسیب و جداسازی از محلول، لجن حاصله تصفیه می‌شود که از نظر اقتصادی و نیروی انسانی مقرون به‌صرفه نیست (Liu et al., 2007).

عمده‌ترین عیب این فرایند محدود بودن آن به pH اسیدی (۳=pH) است. همچنین در بسیاری از موارد کاتالیزورهای همگن در فرایند فنتون به‌منظور سرعت بخشی به فرایند نیاز به انرژی اضافی از منابع خارجی مانند نور ماوراء بنفش (Pradhan et al., 2013)، سونیکاسیون (Shen et al., 2013) و انرژی الکتریسته (Ayoub et al., 2011) دارند و این خود از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست. به‌منظور غلبه بر معایب گفته شده از فرایند کاتالیزوری فنتون همگن، پژوهش‌ها بیشتر بر روی فرایندهای فنتون ناهمگن متمرکز شده است که در آنها کاتالیزورهای جامد با پایه فلزی از جمله هماتیت، مگنتیت، ژئوتیت و پریت به جای یون‌های آهن در فرایندهای فنتون همگن استفاده می‌شوند. با استفاده از این فرایند میزان لجن تولیدی قابل تنظیم است و نیازی به تصفیه آن نیست.

¹ Ethylenediaminetetraacetic acid

² Merck

³ Sigma Aldrick



با کمک دستگاه مغناطیس‌سنج با نمونه نوسانی^۵ مدل VSM 7400 انجام شد.

۴-۲- آزمایش‌های تخریب مترونیدازول در حضور $\text{FeNi}_3/\text{SiO}_2/\text{CuS}/\text{H}_2\text{O}_2$

به‌منظور تهیه محلول استوک ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر، ۱ گرم پودر خالص مترونیدازول را درون بالن ۱ لیتری ریخته و با آب دیونیزه به حجم رسانده شد. این محلول در تاریکی در دمای ۴ درجه سلسیوس به‌صورت هفتگی نگهداری می‌شد. به‌منظور اختلاط نمونه‌ها از همزن مغناطیسی با سرعت ۳۵۰ دور در دقیقه و برای تنظیم pH از محلول‌های اسید کلریدریک و سود یک نرمال استفاده شد. متغیرهای مورد مطالعه در این پژوهش شامل، pH (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱)، مقدار نانوکامپوزیت مغناطیسی (۰/۰۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۳، ۰/۰۴، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵، ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ میلی‌گرم در لیتر)، زمان تماس (۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۸۰ دقیقه) و غلظت پراکسید هیدروژن (۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر) است.

نمونه‌ها در فواصل زمانی مشخص برداشت شده و سنجش غلظت باقیمانده مترونیدازول با دستگاه اسپکتروفتومتر (UV/Visible T80⁺) در طول موج ۳۲۰ نانومتر صورت گرفت (Carrales-Alvarado et al., 2014).

در نمونه‌های حاوی پراکسید هیدروژن بلافاصله بعد از برداشت نمونه و به منظور به حداقل رساندن اثر تداخلی H_2O_2 در نتایج، ۲۰۰ میکرولیتر محلول ۰/۲ نرمال $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ به نمونه‌ها اضافه شد و سپس غلظت آلاینده قرائت شد (Chen and Zhu, 2007).

همچنین به‌منظور محاسبه کارایی فرایند جذب از معادله زیر استفاده شد

$$R \text{ MNZ}\% = \left[\frac{\text{MNZ}_0 - \text{MNZ}_t}{\text{MNZ}_0} \right] \times 100 \quad (1)$$

MNZ_0 و MNZ_t به ترتیب عبارت‌اند از غلظت اولیه و غلظت نهایی مترونیدازول (میلی‌گرم در لیتر) و R% برابر با درصد حذف مترونیدازول است.

۲-۲- سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی $\text{FeNi}_3/\text{SiO}_2/\text{CuS}$

ابتدا بر اساس پژوهش‌های گذشته $\text{FeNi}_3/\text{SiO}_2$ سنتز شد (Nasseri and Sadeghzadeh, 2013). سپس ۰/۱۵ گرم از آن در ۲۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول (EG) به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه اولتراسونیک دیسپرس شد. در ادامه مواد دیسپرس شده درون بالن ۵۰۰ سی سی ریخته و در حمام روغن با دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. سپس ۰/۸ گرم سولفات مس CuSO_4 به سوسپانسیون بالا اضافه شد و اجازه داده شد تا کاملاً سولفات مس در محتویات درون بالن حل شود. پس از گذشت این مرحله ۱/۹ گرم تیوسولفات سدیم که از قبل به ۲۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول اضافه شده بود، به داخل سوسپانسیون حاوی $\text{FeNi}_3/\text{SiO}_2$ و سولفات مس ریخته شد و عمل رفلکس نمونه در دمای ۱۴۰ درجه سلسیوس به مدت ۹۰ دقیقه انجام شد. پس از گذشت این زمان و خنک شدن بالن، محصول به دست آمده به وسیله آهنربای مغناطیسی N_{42} جداسازی و یک بار با اتانول و چندین بار با آب دیونیزه شستشو داده شد و نهایتاً در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۵ ساعت درون آون خشک شد (Beyki et al., 2016).

۳-۲- تعیین مشخصات نانوکامپوزیت سنتز شده

از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۱ با مدل SIGMA VP- 500 ساخت ZEISS آلمان برای بررسی شکل، قطر متوسط و جزئیات سطح نانو مواد سنتز شده استفاده شد. دستگاه با مدل X, Pert Pro ساخت شرکت Panalytical برای انجام آنالیز طیف‌سنج پراش اشعه ایکس^۲ به‌کار گرفته شد تا به کمک آن ترکیب و مشخصات ساختار کریستالی نانو کامپوزیت بررسی شود. همچنین از دستگاه TEM^۳، مدل Zeiss-EM10C-100 KV ساخت کشور آلمان به‌منظور بررسی نمونه با توان تفکیک بالا و بزرگنمایی بیشتر استفاده شد. آنالیز اشعه مادون قرمز فوریه^۴ نانوکامپوزیت مورد نظر نیز با کمک دستگاه FT-IR مدل AVATAR 370 انجام شد. تعیین میزان مغناطیسی بودن نانوذره مغناطیسی سنتز شده نیز

¹ Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

² X-ray diffraction (XRD)

³ Transmission electron microscopy

⁴ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

⁵ Vibration Sampling Magnetometer (VSM)

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصات نانوکامپوزیت سنتز شده

به منظور بررسی و تأیید صحت سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی مورد نظر در این مطالعه آنالیزهای ریخت‌شناسی TEM، FESEM، XRD، FTIR و VSM انجام گرفت.

شکل ۱- a تصویر FESEM مربوط به نانوکامپوزیت مغناطیسی FeNi₃/SiO₂/CuS را نشان می‌دهد. مورفولوژی سطحی نانوکاتالیست سنتز شده به صورت هسته- پوسته- پوسته^۳ می‌باشد. در میکروگراف به دست آمده از نانوکامپوزیت مغناطیسی سنتز شده جدید به خوبی مشخص می‌شود که اندازه ذرات این نانوکاتالیست در محدوده ۲۶ تا ۶۴ نانومتر است. واضح است که ماده دارای خاصیت توده‌ای بوده و تمایل به تشکیل توده^۴ یا تجمع را دارد که این حالت خود تجمعی^۵ می‌تواند به دلیل خاصیت مغناطیسی آن باشد که تکه یا ذرات مختلف ماده همدیگر را جذب کرده و در کنار هم قرار می‌گیرند.

TEM مربوط به نانوکامپوزیت مغناطیسی سنتز شده در این پژوهش با بزرگنمایی KX ۴۶۴۶۰ در شکل ۱-b نشان داده شده است. همانطور که مشخص است نانوکامپوزیت سنتز شده آمورف بوده و ساختار منظمی برای آن پیشنهاد نمی‌شود. همچنین به دلیل وجود بافت متراکم ماده در تصویر، دانسیته ماده سنتز شده بالا است. در شکل ۱-c طیف FTIR نمونه FeNi₃/SiO₂/CuS نشان داده شده است. نوار جذبی موجود در ۴۴۰/۱۷ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات پیوندهای فلزی با هترو اتم گوگرد است که در این میان محتمل‌ترین پیوند، پیوند Cu-S است. نوار جذبی موجود در ۶۳۶/۹۶ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات پیوندهای مختلف فلزی به اشکالی مانند Fe-Ni یا Ni-Fe-Ni و یا به شکل Fe-Ni-Ni است. نوار جذبی موجود در محدوده ۸۸۷/۷۵ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات پیوند Ni-Cu و یا Fe-Cu و یا Fe-Ni-Cu است. همچنین نوار جذبی موجود در محدوده ۱۱۴۱/۰۵-۱۰۱۶/۵۸ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات پیوند Si-O و یا Fe-SiO₂ یا Ni-Fe-SiO₂ و یا به شکل Fe-Ni-SiO₂ است. نهایتاً نوار موجود در ۱۶۰۹/۵۳ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات پیوندهای C-O یا C-N یا C-H موجود در نمونه

لازم به ذکر است که در کلیه آزمایش‌ها، حجم محلول مورد استفاده، ۲۰۰ میلی‌لیتر در نظر گرفته شد و جهت اطمینان از صحت نتایج به دست آمده، هر مرحله از آزمایش با سه بار تکرار انجام شد و میانگین آنها به عنوان نتیجه نهایی اعلام شد. همچنین به منظور بررسی آماری نتایج به دست آمده در دو مرحله بهینه‌سازی pH و غلظت اولیه آلاینده مورد نظر به ترتیب از آزمون‌های t-test و رگرسیون خطی نرم افزار SPSS ورژن ۱۶ استفاده شد.

۲-۵- تعیین سینتیک سرعت واکنش

عموماً نرخ سرعت واکنش‌های کاتالیتیکی ناهمگن با مدل سینتیک شبه درجه اول توصیف می‌شود و می‌تواند با مدل سینتیک لانگمیر-هینشیلوود^۱ توضیح داده شود (Eslami et al., 2016)

$$r = k'\theta = -\frac{d_c}{d_t} = k' \left(\frac{k_c}{1+k_c} \right) \quad (2)$$

که در این معادله

r برابر است با سرعت واکنش اولیه بر حسب میلی‌گرم در لیتر دقیقه، K' معادل ثابت سرعت واکنش، C برابر است با غلظت آلاینده بر حسب میلی‌گرم در لیتر، K ضریب جذب و θ سایت واکنش دهنده است. برای محلول‌هایی با غلظت بسیار کم (مانند داروها در آب) با $K \ll 1$ ، معادله L-H ساده می‌شود و به شبه درجه اول^۲ تبدیل می‌شود

$$-\frac{d_c}{d_t} = k_{obs} C \quad (3)$$

$$\ln \left(\frac{c}{c_0} \right) = -k_{obs} t \quad (4)$$

که در این معادله

K_{obs} ثابت سرعت واکنش شبه درجه اول مشاهده شده بر حسب دقیقه، t زمان انجام واکنش بر حسب دقیقه، C غلظت باقیمانده پس از زمان t و C₀ غلظت اولیه آلاینده بر حسب میلی‌گرم در لیتر است.

³ Core-Shell- Shell

⁴ Accumulation

⁵ Agglomeration

¹ Langmuir-Hinshelwood (L-H)

² Pseudo-First-Order Kinetic (PF O)



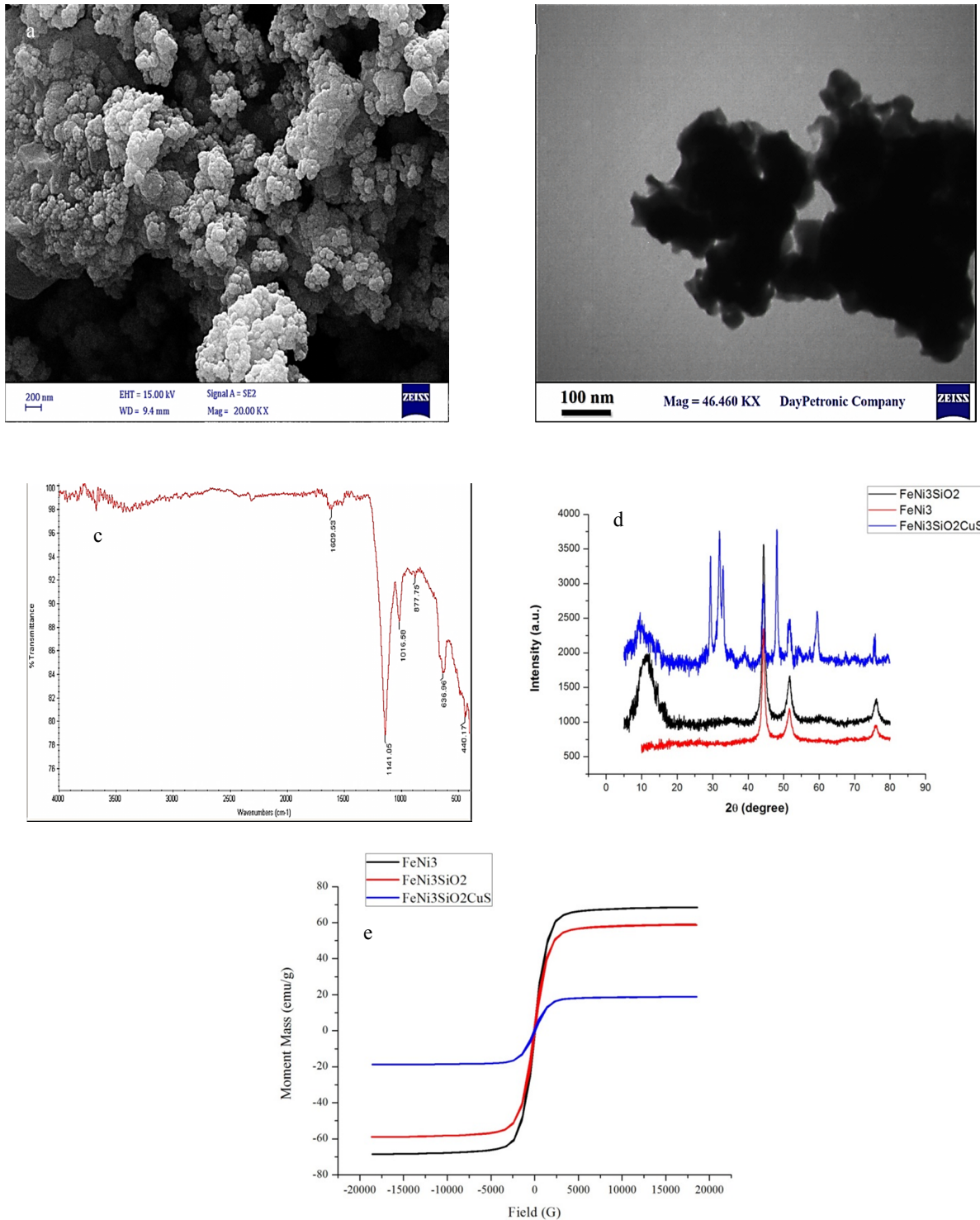


Fig. 1. The morphology and other characteristics of the magnetic nano composites FeNi₃/SiO₂/CuS
 a) FESEM b) TEM c) FTIR d) XRD e) VSM

شکل ۱- مورفولوژی و مشخصات نانوکامپوزیت مغناطیسی FeNi₃/SiO₂/CuS

VSM (e) XRD (d) FTIR (c) TEM (b) FESEM (a)



می تواند به وسیله میدان مغناطیسی خارجی در عرض چند دقیقه به راحتی جمع آوری شود و سپس به آسانی با کمی تکان دادن می تواند دوباره پراکنده شود.

۳-۲- تأثیر pH

pH محلول نقش مهمی در میزان انحلال کاتالیست و همچنین بار سطحی آن دارد و می تواند تأثیر زیادی در جذب و تخریب مترونیدازول از محلول های آبی داشته باشد. لذا اثر pH محلول در حذف مترونیدازول توسط نانوکامپوزیت مغناطیسی مورد نظر به صورت جداگانه و توأم با پراکسید هیدروژن در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که مشخص است، بالاترین میزان تخریب آلاینده مورد نظر در pH خنثی اتفاق افتاد. در حالی که در شرایط قلیایی و اسیدی میزان تجزیه و تخریب کاتالیتیکی مترونیدازول کاهش چشمگیری نشان داد. کارایی حذف مترونیدازول در pH برابر ۷ برای آلاینده با غلظت ۲۰ میلی گرم در لیتر، در کاتالیست ۰/۰۲ گرم در لیتر، در سیستم کاتالیتیکی شبه فنتون در زمان ۶۰ دقیقه، ۵۹/۶۴ درصد است در حالی که به وسیله نانوذرات مغناطیسی FeNi₃/SiO₂/CuS به تنهایی در همین شرایط درصد جذب برابر ۴۰/۵۲ درصد بود. بر اساس نتایج بر خلاف فرایند فنتون معمولی (Fe²⁺/H₂O₂) که در pH های اسیدی ۲ تا ۳ بهتر انجام می شود، نانوذرات مغناطیسی FeNi₃/SiO₂/CuS در سیستم شبه فنتون در حضور پراکسید هیدروژن در pH برابر ۳ نسبت به خنثی فعالیت کمتری را نشان می دهد. در شرایط pH قلیایی (pH=۱۱) درصد حذف مترونیدازول در فرایند FeNi₃/SiO₂/CuS و FeNi₃/SiO₂/CuS/H₂O₂ به ترتیب ۱۹/۱۹ و ۳۴/۲۶ درصد و در pH برابر ۳ به ترتیب ۲۴/۰۹ و ۴۱/۱۸ درصد بود. علاوه بر این pH محلول می تواند بر خواص سطح کاتالیزور تأثیر گذارد. این pH_{ZPC} نانوکامپوزیت مغناطیسی FeNi₃/SiO₂/CuS برابر ۶/۱۸ است. در pH بالاتر از آن سطح نانو ذره منفیست و گروه های هیدروکسیل موجود بر روی CuS دپروتنه شده و تولید OH⁻ می نمایند. آهن یونیزه شده در این ساختار ممکن است با گروه های OH⁻ ترکیب شود و رسوب هیدروکسید آهن را ایجاد نماید و در نتیجه مانع از جذب سایت ها شود. همچنین قابلیت کاتالیزوری نانوکامپوزیت سنتز شده در این پژوهش نیز به دلیل کاهش رادیکال هیدروکسیل در pH های قلیایی، کم می شود. بنابراین میزان درصد

به علت وجود مقداری ناخالصی مواد اولیه پلی اتیلن گلیکول و یا هیدرازین باشد.

الگوی XRD نانوکامپوزیت (FNCS) در شکل ۱-d ارائه شده است. بر این اساس ساختار کریستالی در ۲θ برابر ۷۵/۴۷ و ۵۱/۱۹ و ۴۴/۲۲ نشان گر وجود ساختار FeNi₃ است. همچنین پیک پهن ۲۵-۱۰=۲θ مربوط به سیلیکای آمورف است که وجود لایه سیلیکا را در کاتالیزور تأیید می کند. در ناحیه ۲θ برابر °۲۹/۳۵، °۳۱/۸۵، °۳۲/۱۳، °۴۸/۰۴، °۵۲/۶۹ و °۵۹/۳۸ پیک های مربوط به CuS نمایان می باشد. سایز نانوکامپوزیت سنتز شده با استفاده از معادله شرر^۱، با توجه به FWHM^۲ شدیدترین پیک پراش محاسبه شد و ۴۸ نانومتر به دست آمد. اما از آنجا که در آنالیز FESEM مشخص است و گفته شد، نانوکامپوزیت به دست آمده به دلیل خاصیت مغناطیسی تمایل به تجمع دارند در نتیجه سایز نانوکامپوزیت بیش از اندازه به دست آمده از معادله شرر می باشد و حدود ۶۴ نانومتر تعیین شده است (Eslami et al., 2016)

$$D = \frac{0.98\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

که در این معادله

D قطر ذرات، β پهنای پیک در نیمه ارتفاع، θ زاویه پراش در محل پیک و λ طول موج پرتو X دستگاه است (λ=۰/۱۵۴۰ نانومتر).

برای بررسی خواص مغناطیسی، نانوذرات به وسیله مگنتومتر، ارتعاش نمونه (VSM) در دمای اتاق، مورد مطالعه قرار گرفتند. ممان مغناطیسی در مقابل میدان مغناطیسی (حلقه M-H) در دمای ۳۰۰ K برای نانوکامپوزیت FeNi₃/SiO₂/CuS در شکل ۱-e آمده است. منحنی های مغناطش نشان می دهند که نانوذرات نانوکامپوزیت مغناطیسی سنتز شده از ابتدا تا انتهای سنتز از مقدار اشباع مغناطیسی آنها کاسته می شود به طوری که این مقدار برای FeNi₃/SiO₂ و FeNi₃/SiO₂/CuS به ترتیب ۶۸/۵۲emu/gr، ۵۸/۹۹ و ۱۸/۴۲ می باشد. با وجود این کاهش بازهم ماده نهایی مورد نظر در این پژوهش دارای خاصیت مغناطیسی قابل قبولی است. بر این اساس می توان نتیجه گرفت که نانوکامپوزیت مورد مطالعه در آب به صورت دیسپرس است و

¹ Scherrer Equation

² Full Width at Half Maximum (FWHM)



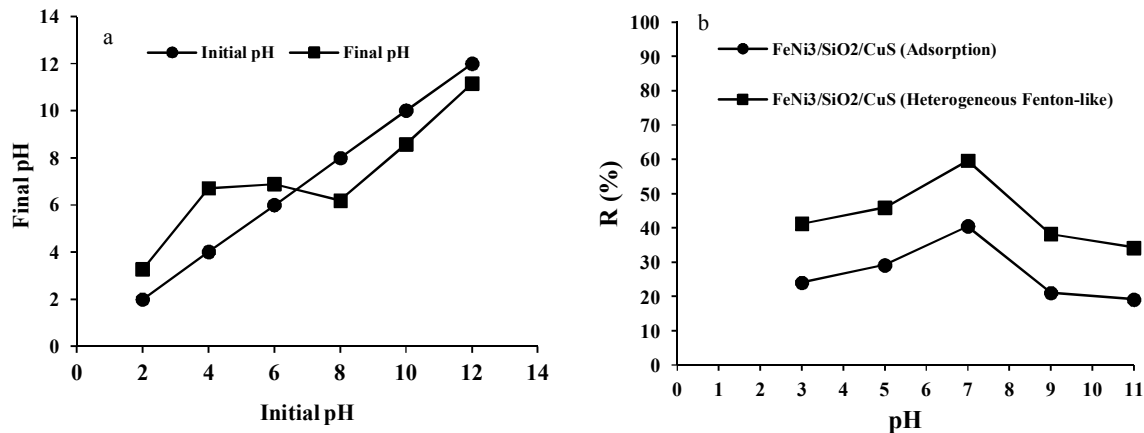


Fig. 2. a) Zeta potential of FeNi₃/SiO₂/CuS at different pH values b) Comparison of adsorption of metronidazole by FeNi₃/SiO₂/CuS and its degradation in the heterogeneous Fenton-like process with FeNi₃/SiO₂/CuS /H₂O₂

شکل ۲-ا) تعیین بار سطح کاتالیست (FeNi₃/SiO₂/CuS) در pHهای مختلف (ب) مقایسه تاثیر pH اولیه محلول در میزان جذب و حذف

مترونیدازول توسط FeNi₃/SiO₂/CuS در سیستم شبه فنتون هتروژنوس در حضور H₂O₂

کاتالیزوری H₂O₂ بر روی سطح کاتالیست اتفاق می افتد و محصول این تخریب رادیکال OH[•] است که توانایی بسیار خوبی در اکسید کردن آلاینده دارد (Shen et al., 2013). در سیستم کاتالیزوری شبه فنتون ناهمگن نسبت به همگن نقش pH در حذف آلاینده‌ها مواد آلی بسیار پیچیده است. زیرا مقدار pH می تواند بر تخریب پراکسید هیدروژن تأثیر بگذارد به طوری که منجر به تولید H₂O و O₂ می شود. سرعت تولید این موارد با خود تخریبی H₂O₂ در شرایط قلیایی بسیار بیشتر است. بر این اساس غلظت رادیکال OH[•] کاهش می یابد و در نتیجه میزان اکسیداسیون آلاینده نیز کم می شود (Huang et al., 2012).

هدف اصلی برای ایجاد کاتالیزور جدید ناهمگن در سیستم شبه فنتون، گسترش محدوده pH و جلوگیری از محدود شدن برای pH اسیدی است. همان طور که مشاهده می شود بیشترین درصد اکسیداسیون مترونیدازول در این پژوهش در pH برابر ۷ اتفاق افتاد و این خود یک نقطه قوت بسیار خوبی است زیرا نیازی به افزودن مواد جهت کاهش pH محلول و هزینه اضافی برای انجام عملیات پیش تصفیه نیست. این امر ممکن است مربوط به مکانیسم ساختاری کاتالیست باشد که تغییر کرده است. همچنین این طیف وسیع pH را می توان به ویژگی جامد اسیدی FeNi₃/SiO₂/CuS نسبت داد که به عنوان یک سیستم بافر اسیدی در این فرایند عمل می کند.

حذف در این pH بیشتر به دلیل جذب آلاینده بر روی سطح کاتالیست است و کمبود پروتون باعث توقف واکنش شبه فنتون می شود. همچنین در pH کمتر از pH_{ZPC} بار سطح کاتالیست مثبت است (Carrales-Alvarado et al., 2014)

در این شرایط H⁺ ترکیب شده در آب باعث افزایش گروه های هیدروکسیل سطح کاتالیست می شوند و در نتیجه هیدراته شدن سطح کاتالیست را ارتقا می دهند. علاوه بر این، کاهش pH موجب تولید OH₂⁺ و مثبت شدن بار سطحی می شود و در نتیجه نیروی دافعه ایجاد می گردد. هنگامی که pH محلول به pH_{ZPC} کاتالیزور FeNi₃/SiO₂/CuS نزدیک است بار سطح کاتالیست به طور کامل صفر است. این به آن معناست که جذب و یا تخریب آلاینده روی سطح کاتالیست از طریق نیروهای الکترواستاتیک صورت نمی گیرد. تحت این شرایط فعالیت گروه های هیدروکسیل پایدارتر است و در نتیجه حذف و تخریب مواد آلی ارتقا می یابد. این مکانیسم می تواند دلیل خوبی برای توضیح ارتقا میزان درصد حذف مترونیدازول در pHهای خنثی باشد. لازم به ذکر است که در pH بهینه، نزدیک به pH_{ZPC} نانوکامپوزیت FeNi₃/SiO₂/CuS، گروه های هیدروکسیل OH می تواند باعث ایجاد کیلاته شوند.

در سیستم کاتالیستی ناهمگن شبه فنتون، نانوکامپوزیت FeNi₃/SiO₂/CuS با H₂O₂ یک سطح تماس جامد-مایع را ایجاد می کند که باعث جذب بالا می شود. لازم به ذکر است که تجزیه



جدول ۲- آنالیز آماری مربوط به مقایسه تاثیر pH در دو فرایند جذب و شبه فنتون ناهمگن پژوهش حاضر

Table 2. Statistical analysis of the effect of pH in two absorption processes and heterogeneous fenton in the present study

pH	Process	Mean	T	(P Value)
3	Adsorption	0.44508 ± 24.0900	51.038	P<0.0001
	Heterogeneous fenton-like	0.37166 ± 41.767		
5	Adsorption	1.46687 ± 29.1961	16.112	P<0.0001
	Heterogeneous fenton-like	1.04006 ± 45.9233		
5	Adsorption	0.35218 ± 40.5233	20/168	P<0.0001
	Heterogeneous fenton-like e	1.60382 ± 59.6433		
9	Adsorption	0.36074 ± 21.1767	68/789	P<0.0001
	Heterogeneous fenton-like	0.23459 ± 38.2667		
11	Adsorption	0.49803 ± 19.1933	46/591	P<0.0001
	Heterogeneous fenton-like	0.25632 ± 34.2600		

مختلف نانوکاتالیست نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است، افزایش دز نانوکامپوزیت در فرایند مورد نظر، منجر به افزایش درصد حذف آلاینده می‌شود، به طوری که در دز ۰/۰۰۵ و ۰/۱ گرم در لیتر نانوکامپوزیت مورد نظر، به ترتیب راندمان حذف ۳۹/۲۶ و ۷۷/۹۹ درصد به دست آمد. این در حالی است که حضور پراکسید هیدروژن به تنهایی در غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر در محلول مترونیدازول درصد حذف آلاینده را در زمان ۱۸۰ دقیقه، حداکثر به ۳۳/۱۴ درصد رساند. شکل ۳-b به خوبی تأثیر کاربرد توأم نانوکامپوزیت مغناطیسی و H_2O_2 در سیستم شبه فنتون را نشان می‌دهد. دلیل این افزایش قابل توجه را می‌توان این‌گونه توجیه نمود که با افزایش دز نانوکاتالیست، میزان سایت‌های فعال جهت تجزیه پراکسید هیدروژن افزایش می‌یابد و این امر باعث افزایش اکسیدان‌های واکنش مانند رادیکال هیدروکسیل می‌شود (Tian et al., 2013). نتایج پژوهش‌های بسیاری در زمینه حذف آلاینده‌های مختلف با استفاده از فرایند شبه فنتون ناهمگن مؤید نتایج این بخش از مطالعه حاضر است. به‌عنوان مثال لیو و همکاران در سال ۲۰۱۶ اقدام به حذف رنگ از محیط‌های آبی با استفاده از فرایند مورد نظر نمودند. نتایج نشان داد که با افزایش دز نانوکاتالیست درصد حذف رنگ افزایش می‌یابد (Liu et al., 2016). همچنین پژوهش وانگ و همکاران نیز در سال ۲۰۱۶ بر روی حذف متیلن بلو با استفاده از نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/C$ در سیستم شبه فنتون ناهمگن نشان داد که افزایش دز نانوکاتالیست موجب افزایش کارایی حذف و تخریب آلاینده می‌شود (Wang et al., 2016).

نتایج به دست آمده با مطالعات هوآنگ و همکاران در مورد حذف بیس فل توسط نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 در فرایند کاتالیزوری ناهمگن سونوفنتون (Huang et al., 2012) و یانگ و همکاران که با نانوذرات Fe_3O_4/SiO_2 در سیستم شبه فنتون کار نموده‌اند (Yang et al., 2015) و لیو و همکاران در مورد حذف رنگ توسط نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4/TiO_2/C$ در سیستم کاتالیستی شبه فنتون (Liu et al., 2016) مطابقت دارد. همچنین پژوهش وانگ و همکاران در مورد کاربرد نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/C$ در حذف متیلن بلو نیز نشان داد که شرایط بهینه جهت کارایی مناسب این نانوکامپوزیت به همراه H_2O_2 (شبه فنتون کاتالیتیکی) در شرایط خنثی می‌باشد (Wang et al., 2016).

لازم به ذکر است که در برخی از پژوهش‌ها در زمینه حذف مترونیدازول اعلام شده است که pH نقش بسیار مهمی در حذف مترونیدازول ندارد و در این آلاینده تاثیر pHهای اسیدی و قلیایی تفاوت چندانی را نشان نمی‌دهد. لذا pH خنثی برای این آلاینده مناسب است (Farzadkia et al., 2014).

با توجه به نتایج آنالیز t-test نرم‌افزار SPSS به منظور مقایسه معنی‌دار بودن تفاوت تأثیر pH بین فرایند جذب و تخریب کاتالیستی در جدول ۲، مشخص شد که این تفاوت معنی‌دار است.

۳-۳- تأثیر دز نانوکامپوزیت مغناطیسی و زمان تماس

شکل ۳-۳ میزان تخریب کاتالیتیکی مترونیدازول در سیستم شبه فنتون ناهمگن $FeNi_3/SiO_2/CuS$ در حضور H_2O_2 را در دزهای



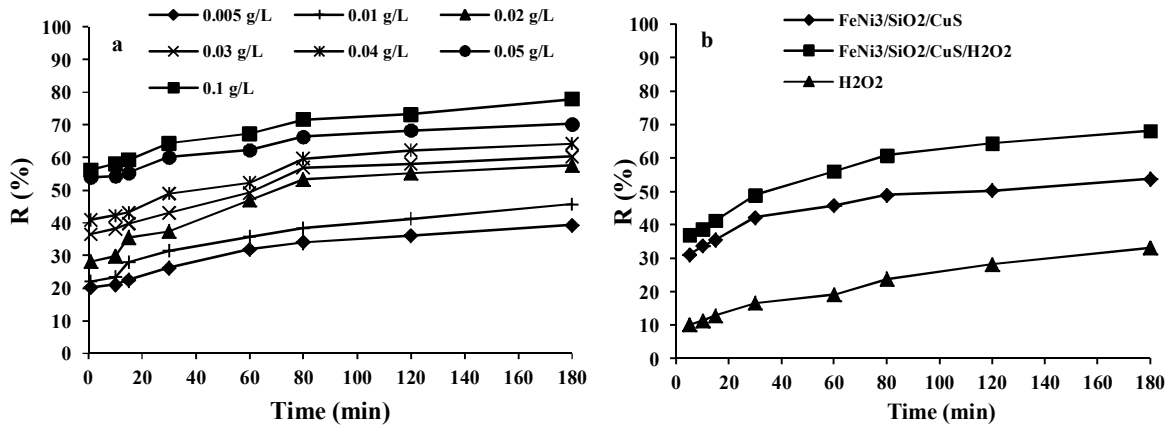


Fig. 3. a) Effect of the dose of FeNi₃/SiO₂/CuS/H₂O₂ nanoparticles in the degradation of metronidazole at different times (pH=7, metronidazole concentration 20 mg / L, hydrogen peroxide concentration 150 mg / L) b) Comparing metronidazole removal by various processes

شکل ۳-ا) تأثیر دز نانوکامپوزیت FeNi₃/SiO₂/CuS/H₂O₂ در حذف مترونیدازول در زمان‌های مختلف (pH=7، غلظت مترونیدازول ۲۰ میلی‌گرم در لیتر، غلظت پراکسید هیدروژن ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر) مقایسه حذف مترونیدازول با استفاده از فرایندهای مختلف

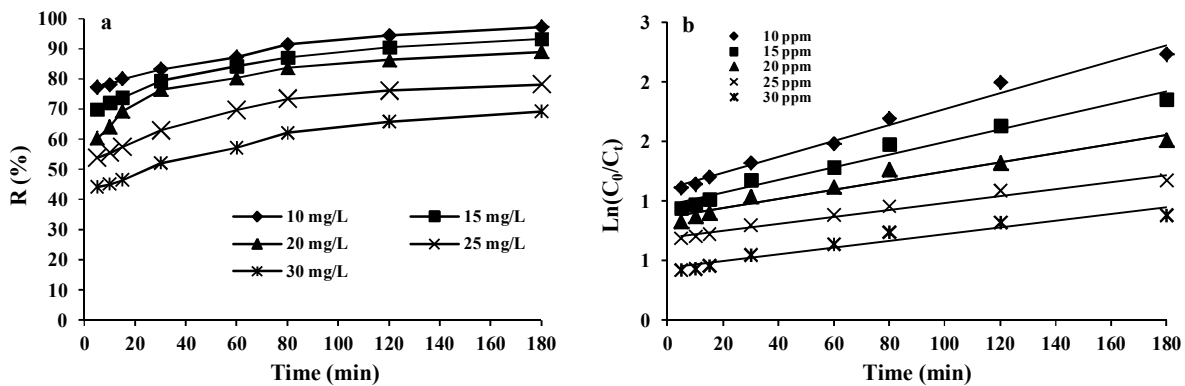


Fig. 4. a) Effect of the initial concentration of metronidazole in the degradation process at different times (pH=7, nanoparticle dose 0.1 g/L, concentration of hydrogen peroxide is 150 mg/L) b) The kinetic curve of the pseudo-first-order equation of metronidazole degradation at different concentrations

شکل ۴-ا) تأثیر غلظت اولیه مترونیدازول در فرایند حذف در زمان‌های مختلف (pH=7، مقدار نانوکامپوزیت ۰/۱ گرم در لیتر، غلظت پراکسید هیدروژن ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر) منحنی سینتیک معادله شبه درجه اول برای تجزیه مترونیدازول در غلظت‌های مختلف

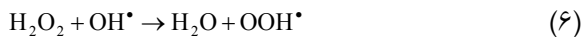
هیدروکسیل تولید شده به‌منظور تخریب آلاینده نیز در هر ۵ غلظت یکسان است، بنابراین حذف مترونیدازول در نمونه‌های با غلظت کمتر، بیشتر خواهد بود. همچنین در غلظت‌های بالا مولکول‌های مترونیدازول بیشتری بر روی سطح نانوکاتالیست جذب می‌شوند و افزایش مقدار جذب مترونیدازول اثر بازدارنده در واکنش با رادیکال‌های هیدروکسیل دارد و این به‌دلیل کاهش زمان تماس بین آنها است (Safari et al., 2014). نتایج به‌دست آمده در این قسمت با نتایج بسیاری از پژوهش‌ها در زمینه حذف آلاینده‌ها با استفاده از

۴-۳- تأثیر غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک مترونیدازول

در شکل ۴ نشان داده شده است که با افزایش غلظت اولیه دارو درصد حذف کاهش می‌یابد به‌طوری که در غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر و ۳۰ میلی‌گرم در لیتر به ترتیب درصد حذف ۵۹/۱۸ و ۸۹/۲۶ بوده است. کاهش میزان درصد حذف در اثر افزایش غلظت مترونیدازول را می‌توان این‌گونه توجیه نمود که در تمامی غلظت‌ها مقدار کاتالیست FeNi₃/SiO₂/CuS، زمان تماس، pH و غلظت H₂O₂ یکسان است در نتیجه مقدار رادیکال



میلی‌گرم در لیتر درصد حذف کاهش می‌یابد (Sánchez-Polo et al., 2012).



همانگونه که در شکل مشخص است، درصد حذف مترونیدازول در حضور مقدار بهینه H_2O_2 به تنهایی $۳۳/۱۴$ درصد، در سیستم نانوکامپوزیت مغناطیسی $\text{FeNi}_3/\text{SiO}_2/\text{CuS}$ $۶۲/۱۸$ درصد و در سیستم شبه فنتون کاتالیتیکی $\text{FeNi}_3/\text{SiO}_2/\text{CuS}/\text{H}_2\text{O}_2$ $۷۷/۹۲$ درصد بود که نشان دهنده افزایش فعالیت کاتالیستی نانوکامپوزیت مغناطیسی در حضور H_2O_2 است. یکی از دلایل عمده این افزایش به دلیل تولید رادیکال‌های آزاد بیشتر در غلظت‌های بالاتر اکسیدان‌ها می‌باشد.

لازم به ذکر است که تعیین مقدار بهینه پراکسید هیدروژن در فرایند شبه فنتون کاتالیتیکی ناهمگن به دلیل افزایش هزینه‌ها در نتیجه افزایش میزان مصرف پراکسید هیدروژن و نیز افزایش COD نمونه به دلیل حضور H_2O_2 باقیمانده بسیار مهم است. در پژوهش هوانگ و همکاران در مورد تخریب کاتالیستی بیس فنل، و لیو و همکاران در زمینه حذف رنگ، نتایج مشابهی به دست آمده است (Huang et al., 2012, Liu et al., 2016).

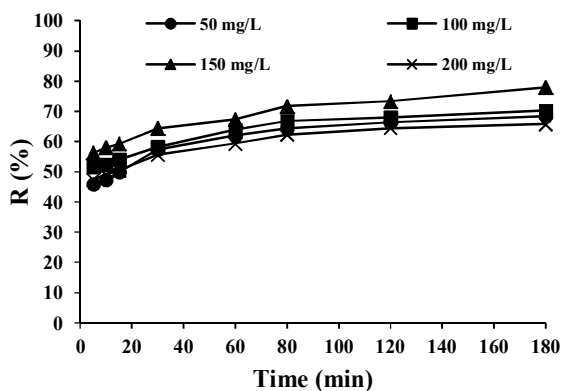


Fig. 5. Effect of H_2O_2 in the catalytic process of metronidazole degradation (Metronidazole concentration: 20 mg/L, nanocatalyst dose of 0.1 g/L and pH=7)

شکل ۵- تأثیر H_2O_2 در فرایند کاتالیستی حذف مترونیدازول (غلظت مترونیدازول: ۲۰ میلی‌گرم در لیتر، دز نانوکاتالیست $۰/۱$ گرم در لیتر و $\text{pH}=۷$)

فرایندهای شبه‌فنتون ناهمگن همخوانی دارد. یانگ و همکاران در سال ۲۰۱۴، لیو و همکاران در سال ۲۰۱۴ و وانگ و همکاران در سال ۲۰۱۶ نمونه‌ای از پژوهش‌های مشابه می‌باشند (Yang et al., 2015, Liu et al., 2016, Wang et al., 2016)

شکل ۴ و جدول ۳ نیز نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه مترونیدازول، ثابت سرعت واکنش از $۰/۰۰۶۷$ (1/min) به $۰/۰۰۲۸$ (1/min) کاهش می‌یابد که این امر می‌تواند در نتیجه تغییر شرایط در مورد رژیم کنترل سینتیک در غلظت‌های پایین تا محدودیت‌های انتقال جرم در غلظت‌های بالا باشد. در همه موارد ضریب همبستگی (R^2) بیشتر از $۰/۹۳$ بود که نشان می‌دهد نتایج به دست آمده از آزمایش‌ها با مدل سینتیک شبه درجه اول مطابقت دارد. لازم به ذکر است که با توجه به نتایج به دست آمده از آزمون تحلیلی رگرسیون خطی در این مرحله (جدول ۴)، مشخص شد که با گذشت هر پنج دقیقه حذف آلاینده $۰/۶۵$ درصد افزایش می‌یابد و از نظر آماری معنی‌دار است ($P<0.0001$). همچنین با افزایش هر ۵ میلی‌گرم در لیتر از مترونیدازول، درصد حذف آلاینده $۷/۵$ درصد کاهش می‌یابد و از نظر آماری معنی‌دار است ($P<0.0001$).

۳-۵- تأثیر غلظت H_2O_2 بر فرایند حذف

افزودن پراکسید هیدروژن به فرایند کاتالیستی شبه فنتون ناهمگن در اکثر موارد منجر به افزایش نرخ اکسیداسیون می‌شود. به منظور حفظ کارایی H_2O_2 اضافه شده، انتخاب غلظت H_2O_2 متناسب با نوع و غلظت آلاینده ضرورت دارد. به منظور بررسی اثر پراکسید هیدروژن در سیستم کاتالیستی شبه فنتون $\text{FeNi}_3/\text{SiO}_2/\text{CuS}/\text{H}_2\text{O}_2$ برای حذف آلاینده‌ی مترونیدازول شرایط به این گونه انتخاب شد: دز $۰/۱$ گرم در لیتر نانوکامپوزیت $\text{FeNi}_3/\text{SiO}_2/\text{CuS}$ ، $\text{pH}=۷$ ، غلظت اولیه آلاینده ۲۰ میلی‌گرم در لیتر و غلظت H_2O_2 (۲۰۰، ۱۵۰، ۱۰۰، ۵۰ میلی‌گرم در لیتر). همانگونه که شکل ۵ نشان می‌دهد، با افزایش غلظت H_2O_2 کارایی حذف ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت (Shen et al., 2013) و بهترین دز H_2O_2 ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر به دست آمد. دلیل این امر را می‌توان این گونه توجیه نمود که با افزایش غلظت H_2O_2 از ۵۰ به ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر، غلظت رادیکال‌های هیدروکسیل افزایش می‌یابد و درصد حذف مترونیدازول هم افزایش می‌یابد. اما به دلیل مهار رادیکال هیدروکسیل با افزایش غلظت H_2O_2 به ۲۰۰



جدول ۳- پارامترهای سینتیک درجه اول کاذب برای تخریب مترونیدازول

Table 3. Kinetics parameters of pseudo-first-order for degradation of metronidazole

Concentration (mg/L)	Equation	K_0 (min^{-1})	R^2	$t_{1/2}$ (min)
10	$Y=0.0067x+1.103$	6.7×10^{-3}	0.985	103.43
15	$Y=0.0053x+0.9607$	5.3×10^{-3}	0.9723	130.75
20	$Y=0.0038x+0.8631$	3.8×10^{-3}	0.956	182.37
25	$Y=0.0029x+0.6933$	2.9×10^{-3}	0.9742	238.97
30	$Y=0.0028x+0.4383$	2.8×10^{-3}	0.9315	247.5

سودمند به منظور حذف این آلاینده نوظهور و سخت تجزیه پذیر از آب و فاضلاب به کار گرفت. بر اساس نتایج به دست آمده مشخص شد که این سیستم توانایی تخریب مترونیدازول را داراست. بهترین شرایط حذف مترونیدازول در این سیستم pH برابر ۷، دز نانوکامپوزیت ۰/۱ گرم در لیتر، غلظت H_2O_2 ۱۵۰ میلی گرم در لیتر و زمان تماس ۱۸۰ دقیقه بود. همچنین سینتیک سرعت حذف مترونیدازول در این پژوهش از معادله شبه درجه اول تبعیت می نماید. لذا این نانوکامپوزیت می تواند به همراه H_2O_2 بدون تنظیم pH به عنوان یک روش اقتصادی و با کارایی بالا مورد استفاده قرار گیرد.

جدول ۴- نتایج رگرسیون خطی عوامل پیش بینی کننده بر درصد تخریب کاتالیستی مترونیدازول با در نظر گرفتن تغییرات غلظت آلاینده با استفاده از فرایند شبه فنتون ناهمگن

Table 4. Linear regression analysis of predictors of the catalytic degradation of metronidazole with regard to the concentration of pollutants in the process of heterogeneous fenton-like

Variable	(B)	Std. Error	T	(P)
Constant	85.430	1.884	45.337	$P < 0.0001$
Time (min)	0.652	0.051	12.770	$P < 0.0001$
Concentration (mg/L)	-7.485	0.418	-17.910	$P < 0.0001$

۴- نتیجه گیری

نتایج این مطالعه نشان داد که پراکسید هیدروژن به تنهایی نمی تواند به عنوان روشی کارآمد برای حذف مترونیدازول استفاده شود. اما افزودن نانوکامپوزیت مغناطیسی سنتز شده در این مطالعه به همراه H_2O_2 درصد حذف آلاینده را به طور قابل ملاحظه ای افزایش می دهد. از این رو می توان این فرایند ترکیبی را به عنوان روشی

۵- قدردانی

این مقاله با حمایت مالی شرکت میراب و شرکت آب و فاضلاب استان خراسان جنوبی انجام شده است. نویسندگان مقاله قدردانی خود را از دانشگاه علوم و تحقیقات تهران، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند و شرکت های نامبرده ابراز می دارند.

References

- Ali, A. A., Abdelrahim, M. E., Elmoslami, N. A., Said, A. S. & Meabed, M. H. 2014. Comparison between nitazoxanide and metronidazole in the treatment of protozoal diarrhea in Children. *Medicine Science*, 3, 1162-1173.
- Ayoub, K., Nélieu, S., Van Hullebusch, E. D., Labanowski, J., Schmitz-Afonso, I., Bermond, A., et al. 2011. Electro-Fenton removal of TNT: evidences of the electro-chemical reduction contribution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104, 169-176.
- Bendesky, A., Menéndez, D. & Ostrosky-Wegman, P. 2002. Is metronidazole carcinogenic? *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 511, 133-144.
- Beyki, M. H., Shirkhodaie, M. & Shemirani, F. 2016. Polyol route synthesis of a $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CuS}$ nanohybrid for fast preconcentration of gold ions. *Analytical Methods*, 8, 1351-1358.



- Carrales-Alvarado, D., Ocampo-Pérez, R., Leyva-Ramos, R. & Rivera-Utrilla, J. 2014. Removal of the antibiotic metronidazole by adsorption on various carbon materials from aqueous phase. *Journal of Colloid and Interface Science*, 436, 276-285.
- Catrinescu, C., Teodosiu, C., Macoveanu, M., Mieh-Brendlé, J. & Le Dred, R. 2003. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite. *Water Research*, 37, 1154-1160.
- Çelik, A. & Aras Ateş, N. 2006. The frequency of sister chromatid exchanges in cultured human peripheral blood lymphocyte treated with metronidazole in vitro. *Drug and Chemical Toxicology*, 29, 85-94.
- Chen, J. & Zhu, L. 2007. UV-Fenton discolouration and mineralization of Orange II over hydroxyl-Fe-pillared bentonite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 188, 56-64.
- Daud, N. & Hameed, B. 2010. Decolorization of Acid Red 1 by Fenton-like process using rice husk ash-based catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 176, 938-944.
- Djeffal, L., Abderrahmane, S., Benzina, M., Fourmentin, M., Siffert, S. & Fourmentin, S. 2014. Efficient degradation of phenol using natural clay as heterogeneous Fenton-like catalyst. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 3331-3338.
- Eslami, A., Amini, M. M., Yazdanbakhsh, A. R., Mohseni-Bandpei, A., Safari, A. A. & Asadi, A. 2016. N, S co-doped TiO₂ nanoparticles and nanosheets in simulated solar light for photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs in water: a comparative study. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 91, 2693-2704.
- Farzadkia, M., Esrafil, A., Baghapour, M. A., Shahamat, Y. D. & Okhovat, N. 2014. Degradation of metronidazole in aqueous solution by nano-ZnO/UV photocatalytic process. *Desalination and Water Treatment*, 52, 4947-4952.
- Galván-Tejada, N., Bernès, S., Castillo-Blum, S. E., Nöth, H., Vicente, R. & Barba-Behrens, N. 2002. Supramolecular structures of metronidazole and its copper (II), cobalt (II) and zinc (II) coordination compounds. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 91, 339-348.
- Herculano, R. D., Guimarães, S. A. C., Belmonte, G. C., Duarte, M. a. H., Oliveira Júnior, O. N. D., Kinoshita, A., et al. 2010. Metronidazole release using natural rubber latex as matrix. *Materials Research*, 13, 57-61.
- Huang, R., Fang, Z., Yan, X. & Cheng, W. 2012. Heterogeneous sono-fenton catalytic degradation of bisphenol A by Fe₃O₄ magnetic nanoparticles under neutral condition. *Chemical Engineering Journal*, 197, 242-249.
- Kasim, N. A., Whitehouse, M., Ramachandran, C., Bermejo, M., Lennernäs, H., Hussain, A. S., et al. 2004. Molecular properties of WHO essential drugs and provisional biopharmaceutical classification. *Molecular Pharmaceutics*, 1, 85-96.
- Kudo, T., Endo, Y., Taguchi, R., Yatsu, M. & Ito, K. 2015. Metronidazole reduces the expression of cytochrome P450 enzymes in HepaRG cells and cryopreserved human hepatocytes. *Xenobiotica*, 45, 413-419.
- Lau, A. H., Lam, N. P., Piscitelli, S. C., Wilkes, L. & Danziger, L. H. 1992. Clinical pharmacokinetics of metronidazole and other nitroimidazole anti-infectives. *Clinical Pharmacokinetics*, 23, 328-364.
- Lindberg, R., Jarnheimer, P.-Å., Olsen, B., Johansson, M. & Tysklind, M. 2004. Determination of antibiotic substances in hospital sewage water using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry and group analogue internal standards. *Chemosphere*, 57, 1479-1488.
- Liu, R., Chiu, H., Shiau, C.-S., Yeh, R. Y.-L. & Hung, Y.-T. 2007. Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments*, 73, 1-6.
- Liu, X., Wang, F., Chen, Z., Megharaj, M. & Naidu, R. 2014. Heterogeneous fenton oxidation of Direct Black G in dye effluent using functional kaolin-supported nanoscale zero iron. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 1936-1943.



- Liu, X., Zhang, Q., Yu, B., Wu, R., Mai, J., Wang, R., et al. 2016. Preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{C}$ nanocomposites and their application in Fenton-like catalysis for dye decoloration. *Catalysts*, 6 (9), Article No. 146.
- Luo, W., Zhu, L., Wang, N., Tang, H., Cao, M. & She, Y. 2010. Efficient removal of organic pollutants with magnetic nanoscaled BiFeO_3 as a reusable heterogeneous fenton-like catalyst. *Environmental Science and Technology*, 44, 1786-1791.
- Nasseri, M. A. & Sadeghzadeh, S. M. 2013. A highly active $\text{FeNi}_3\text{-SiO}_2$ magnetic nanoparticles catalyst for the preparation of 4H-benzo [b] pyrans and Spirooxindoles under mild conditions. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 10, 1047-1056.
- Nidheesh, P. 2015. Heterogeneous fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review. *RSC Advances*, 5, 40552-40577.
- Pradhan, A. C., Nanda, B., Parida, K. & Das, M. 2013. Quick photo-fenton degradation of phenolic compounds by $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MCM-41}$ under visible light irradiation: small particle size, stabilization of copper, easy reducibility of Cu and visible light active material. *Dalton Transactions*, 42, 558-566.
- Safari, G., Hoseini, M., Kamali, H., Moradirad, R. & Mahvi, A. 2014. Photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic from aqueous solutions using UV/TiO_2 and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$. *Journal of Health*, 5(3), 203-213. (In Persian)
- Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Prados-Joya, G. & Ocampo-Pérez, R. 2012. Metronidazole photodegradation in aqueous solution by using photosensitizers and hydrogen peroxide. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 87, 1202-1208.
- Shen, J., Zhu, J., Kong, Y., Li, T. & Chen, Z. 2013. Synthesized heterogeneous Fenton-like goethite (FeOOH) catalyst for degradation of p-chloronitrobenzene. *Water Science and Technology*, 68, Article No. 1614.
- Tian, S., Zhang, J., Chen, J., Kong, L., Lu, J., Ding, F., et al. 2013. $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ as an effective photo-fenton-like catalyst for the degradation of anionic and cationic dyes in a wide pH range. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52, 13333-13341.
- Wang, R., Liu, X., Wu, R., Yu, B., Li, H., Zhang, X., et al. 2016. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{C}$ nanocomposite as a high-performance fenton-like catalyst in a neutral environment. *RSC Advances*, 6, 8594-8600.
- Yang, S.-T., Zhang, W., Xie, J., Liao, R., Zhang, X., Yu, B., et al. 2015. $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ nanoparticles as a high-performance Fenton-like catalyst in a neutral environment. *RSC Advances*, 5, 5458-5463.
- Zhou, S., Shao, Y., Gao, N., Zhu, S., Ma, Y. & Deng, J. 2014. Chlorination and chloramination of tetracycline antibiotics: disinfection by-products formation and influential factors. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 107, 30-35.

