

# Laboratory-Scale Treatment of Pharmaceutical Wastewater Containing Antibiotics Using the Fenton Advanced Oxidation Process

Fariba Ostovar<sup>1\*</sup>, Mohadese Tavakoli<sup>2</sup>, Niloofar Abedinzadeh<sup>3</sup>, Sadra Yousefzadeh Lakhtaki<sup>4</sup>

1- Ph.D. in Analytical Chemistry, Researcher at Environmental Research Institute, Academic Center for Education, Culture and Research, Guilan, Iran

2- Ph.D. Student in Analytical Chemistry, Research Expert at Environmental Research Institute, Academic Center for Education, Culture and Research, Rasht, Iran

3- Ph.D. in Environmental Science, Faculty Member at Environmental Research Institute, Academic Center for Education, Culture and Research, Rasht, Iran

4-BSc, Department of Applied Chemistry, University of Guilan, Iran

## Abstract

Antibiotics are extensively used in pharmaceutical industries and hospitals, leading to the discharge of wastewater containing high levels of these pollutants. In this study, the treatability of pharmaceutical wastewater containing a mixture of three antibiotics clarithromycin, cefixime, and oxytetracycline was investigated using the Fenton advanced oxidation process. The raw wastewater had an initial chemical oxygen demand (COD) of approximately 570 mg/L and a biochemical oxygen demand (BOD) of about 305 mg/L. COD was selected as the target parameter for treatment efficiency assessment. Key operational parameters, including initial pH, hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) concentration, ferrous ion ( $Fe^{2+}$ ) dosage, and reaction time, were evaluated to determine their effects on COD removal. Optimization results showed that the best removal was achieved at pH 3,  $H_2O_2$  concentration of 250 mg/L,  $Fe^{2+}$  concentration of 500 mg/L, and a reaction time of 45 minutes, with an optimal  $Fe^{2+}/H_2O_2$  ratio of 2. Under these conditions, approximately 90% of COD was removed, reducing the final COD to about 56 mg/L. These results indicate that the Fenton process is highly effective for treating antibiotic-contaminated pharmaceutical wastewater to meet environmental discharge standards.

**Keywords:** Pharmaceutical wastewater, Fenton process, Antibiotics, COD, Hydrogen peroxide.

# تصفیه آزمایشگاهی فاضلاب دارویی حاوی آنتی بیوتیک با استفاده از فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون

فریبا استوار\*، محدثه توکلی<sup>۱</sup>، نیلوفر عابدین زاده<sup>۲</sup>، صدرا یوسفزاده لختکی<sup>۴</sup>

۱- دکتری شیمی تجزیه، پژوهشگر پژوهشکده محیط زیست جهاد دانشگاهی، رشت، ایران

۲- دانشجوی دکتری شیمی تجزیه، کارشناس پژوهشی پژوهشکده محیط زیست جهاد دانشگاهی، رشت، ایران

۳- دکتری محیط زیست، عضو هیات علمی پژوهشکده محیط زیست جهاد دانشگاهی، رشت، ایران

۴- کارشناسی شیمی کاربردی، داشگاه گیلان، رشت، ایران

عده دار مکاتبات: Fariba\_ostovar@yahoo.com

## چکیده

در صنایع دارویی و بیمارستان‌ها آنتی‌بیوتیک‌ها کاربرد زیاد دارند و فاضلاب این صنایع، دارای مقدار زیادی از این آلاینده‌ها هستند. در این پژوهش، بررسی میزان تصفیه‌پذیری فاضلاب دارویی ترکیبی از سه آنتی‌بیوتیک کلاریترومایسن، سفیکسیم و اکسی تتراسایکلین با استفاده از فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون مطالعه شد. مقدار اکسیژن‌خواهی شیمیایی (COD) نمونه‌ی فاضلاب خام حدود  $570 \text{ mg/L}$  و اکسیژن‌خواهی بیولوژیکی (BOD) آن حدود  $305 \text{ mg/L}$  آنالیز شد. شاخص COD به‌عنوان پارامتر هدف انتخاب گردید. در فرآیند فنتون پارامترهای تأثیرگذار مانند اثر pH اولیه، غلظت اکسیدکننده هیدروژن پراکسید ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )، غلظت کاتالیزور  $\text{Fe}^{2+}$  و زمان انجام واکنش در حذف COD آنتی‌بیوتیک‌ها، بررسی شد. شرایط بهینه برای هر کدام از پارامترها تعیین گردید. براساس نتایج، مقادیر بهینه فاکتورهای عملیاتی فرآیند فنتون شامل غلظت اکسیدکننده برابر با  $56 \text{ mg/L}$ ، کاتالیزور  $\text{Fe}^{2+}$  با غلظت  $500 \text{ mg/L}$ ، pH برابر با ۳ و زمان انجام واکنش ۴۵ دقیقه بود و نسبت بهینه‌ی  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  برابر با ۲ به‌دست آمد. در شرایط بهینه، مقدار حذف آلودگی COD فاضلاب دارای آنتی‌بیوتیک‌های موردنظر با فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون، حدود ۹۰ درصد با COD خروجی حدود  $56 \text{ mg/L}$  حاصل شد. نتایج بیانگر این نکته است که می‌توان با استفاده از فرآیند تصفیه‌ی اکسیداسیون پیشرفته به روش فنتون، فاضلاب صنایع دارویی حاوی آنتی‌بیوتیک را تصفیه نموده و به مقادیر بار آلودگی COD کمتر از استاندارد محیط زیستی جهت تخلیه فاضلاب تصفیه شده به آبهای سطحی دست یافت.

واژه‌های کلیدی: فاضلاب دارویی، فرآیند فنتون، آنتی‌بیوتیک‌ها، COD، هیدروژن پراکسید

\*رشت، پژوهشکده محیط زیست جهاد دانشگاهی، گروه مهندسی محیط زیست، مسئول آزمایشگاه آنالیز آب و فاضلاب

## ۱. مقدمه

آنتی‌بیوتیک‌ها مبتنی بر اهداف درمانی انسانی، حیوانی و بهبود رشد در کشاورزی، تولید و به‌صورت وسیع مورد استفاده قرار می‌گیرند. علیرغم تأثیرات مثبت، مقاومت آنتی‌بیوتیکی به یکی از چالش‌های مهم قرن حاضر تبدیل شده است. مقاومت آنتی‌بیوتیکی کلیه‌ی بخش‌های محیط زیست را درگیر می‌کند و با فشار بر روی گروه‌های میکروبی منجر به انتشار مقاومت آنتی‌بیوتیکی و در نهایت تغییر اکولوژیکی در منابع زیست محیطی می‌شود [۱]. معمولاً قسمت‌های باقیمانده‌ی این مواد دارویی پس از استفاده و بعد از هضم و متابولیسم در بدن، همراه با متابولیت‌های آن‌ها، توسط ادرار و مدفوع انسان به محیط وارد می‌شوند [۲]. همچنین آنتی‌بیوتیک‌ها از طریق پساب‌های صنایع داروسازی و کارخانه‌های سازنده‌ی آنتی‌بیوتیک و بیمارستان‌ها به محیط‌زیست و عمدتاً محیط‌های آبی وارد می‌شوند. این ترکیبات اثرات زیست‌محیطی جدی دارند. آن‌ها در خاک رسوب می‌کنند و با جاری شدن روان‌آب‌ها وارد آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شوند. در نهایت، ممکن است به آب آشامیدنی برسند [۳]. در سال‌های اخیر، این داروها به‌طور مداوم به محیط تخلیه شده‌اند. اگرچه مقدار ورود آن‌ها ممکن است کم باشد، اما انباشت مداوم می‌تواند تهدیدی بالقوه برای اکوسیستم‌های آبی و میکروارگانیسم‌ها باشد [۴]. وجود این آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط زیست و از جمله محیط آبی می‌تواند باعث بروز واکنش‌های مختلف از آلرژی‌های ساده گرفته تا در برخی موارد، سمیت مستقیم شود؛ علاوه‌براین، وجود این مواد دارویی در محیط‌زیست منجر به توسعه‌ی پاتوژن‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک می‌شود که به‌طور بالقوه عملکرد اکوسیستم و سلامت انسان را تهدید می‌کنند [۵]. بیشتر مطالعات پیشین تنها به بررسی حذف یک آنتی‌بیوتیک منفرد پرداخته‌اند، در حالی که در پساب واقعی دارویی، ترکیبی از چندین آنتی‌بیوتیک حضور دارد. وجود همزمان این ترکیبات می‌تواند بر رفتار تجزیه، مکانیسم واکنش‌های فنتون و راندمان حذف تأثیر بگذارد. از این‌رو، بررسی کارایی فرآیند فنتون در حذف ترکیب سه‌گانه آنتی‌بیوتیک‌ها می‌تواند تصویر واقع‌بینانه‌تری از عملکرد این فناوری در شرایط واقعی ارائه دهد. براین اساس، نیاز به یک سیستم کارآمد برای حذف این ترکیبات از محیط آبی احساس می‌شود. فرایندهای متعارف تصفیه‌ی آب و فاضلاب قادر به تجزیه و حذف این ترکیبات نیستند [۶]. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (روش مناسبی برای تجزیه‌ی این ترکیبات بوده و تاکنون فرایندهای متفاوتی از آن‌ها از قبیل کاربرد فرایندهای فتوکاتالیستی [۷-۹]، فتوالکترولیز [۱۰]، ازن/ هیدروژن پراکسید [۱۱] و واکنش‌های فنتون و فتوفنتون [۱ و ۱۲] برای حذف آنتی‌بیوتیک و ترکیبات آلی از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته است. این فرایندها براساس تولید رادیکال‌های هیدروکسیل کار می‌کنند و این رادیکال‌ها تقریباً قادرند، تمامی ترکیبات آلی را اکسید کنند [۱۳]. فرایند فنتون یکی از رایج‌ترین فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته برای تصفیه فاضلاب است که به دلیل سهولت اجرا و مدت زمان واکنش کم، بهره‌گیری از فرایند انعقاد و لخته‌سازی و غیرسمی بودن ترکیبات آن و هزینه‌های اقتصادی پایین نسبت به بقیه‌ی روش‌های اکسیداسیون امکان‌به‌کارگیری آن در مقیاس‌های مختلف وجود دارد [۱۴ و ۱۵]. در بین فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، فرایند فنتون یکی از جالب‌ترین روش‌های مورد مطالعه است [۱۶ و

<sup>1</sup> Advanced Oxidation Processes

۱۷]. فرآیند فنتون یک سیستم الکتروشیمیایی است. در این سیستم، یون‌های  $Fe^{2+}$  نقش احیاکننده و مولکول‌های  $H_2O_2$  نقش اکسنده دارند. عامل اصلی تجزیه مواد آلی، رادیکال‌های هیدروکسیل هستند که از احیای  $H_2O_2$  تولید می‌شوند (واکنش‌های (۲۰). رادیکال‌های هیدروکسیل از لحاظ اکسیدکنندگی در بین اکسید کننده‌ها، بعد از فلوئور، در جایگاه دوم قرار دارند [۱۸].



این فن آوری به عنوان یکی از فن آوری‌های امیدوارکننده در زمینه آلودگی محیط‌زیست محسوب می‌شود [۱۹]. فوریا<sup>۱</sup> و همکاران در سال ۲۰۲۱، حذف فاضلاب حاوی آنتی‌بیوتیک‌های بیمارستانی را به‌وسیله‌ی فرآیند فنتون مبتنی بر آهن صفر ظرفیتی (ZVI-Fenton)<sup>۲</sup> بررسی کردند. نهایتاً این نتیجه حاصل شد که کاربرد تکنیک ZVI-Fenton در تصفیه‌ی فاضلاب می‌تواند احتمال ایجاد مقاومت در باکتری‌ها توسط آنتی‌بیوتیک‌ها را به میزان قابل توجهی کاهش دهد [۲۰]. حسین‌پناهی و همکاران در سال ۱۳۹۶، کارایی فرآیند اولتراسونیک/ فنتون در حذف آنتی‌بیوتیک پنی‌سیلین جی از محیط‌های آبی روش طراحی آزمایش سطح پاسخ را بررسی کردند. اثر متغیرهای مستقل از جمله pH، پراکسید هیدروژن، سولفات آهن، زمان تماس و غلظت اولیه پنی‌سیلین جی بر عملکرد پاسخ (راندمان حذف پنی‌سیلین جی) با روش سطح-پاسخ بر مبنای طراحی طرح مرکب مرکزی مورد ارزیابی قرار گرفت. مدل پیشنهادی برای میزان راندمان حذف پنی‌سیلین جی از نظر آماری در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی‌دار بود و همچنین راندمان حذف پنی‌سیلین جی در شرایط بهینه برابر با ۹۲/۷۴ تعیین شد [۲۱]. همچنین، اخیل<sup>۳</sup> و همکارانش در سال ۲۰۲۱ به بررسی فرآیندهای ترکیبی بهبود یافته انعقاد الکتریکی، فوتوکاتالیز، فرآیند فنتون، سونوکاتالیز، ازن‌زنی، فیلتراسیون غشایی، جذب و تابش یونیزه‌کننده جهت حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از فاضلاب صنعتی پرداختند. آنها نتیجه گرفتند که نانوفیلترها و اسمز معکوس با میانگین ۹۵٪، بالاترین حذف آنتی‌بیوتیک‌ها را در یک بیوراکتور داشته و روش‌های اخیراً توسعه‌یافته مانند فوتوکاتالیز، سونوکاتالیز و اکسیداسیون ازن، راندمان حذف حدود ۹۸٪ را نشان می‌دهند [۲۲]. مطالعات پیشین نشان داده‌اند که فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته از جمله فوتوکاتالیز، ازناسیون و فنتون در حذف آنتی‌بیوتیک‌ها مؤثر هستند، اما اغلب پژوهش‌ها محدود به سیستم‌های تک‌ماده‌ای یا پساب مصنوعی بوده‌اند. همچنین، کمتر مطالعه‌ای به بررسی شرایط بهینه و مقایسه نتایج با استانداردهای تخلیه زیست‌محیطی در مقیاس آزمایشگاهی پرداخته است. در این تحقیق تلاش شده است با تمرکز بر ترکیب واقعی‌تر شامل سه آنتی‌بیوتیک رایج در فاضلاب دارویی، کارایی فرآیند فنتون به‌صورت جامع ارزیابی شود.

<sup>1</sup> Furia

<sup>2</sup> ZVI: Zero-Valent Iron

<sup>3</sup> Akhil

در پژوهش پیش‌رو، تأثیر فرایند فنتون در حذف اکسیژن خواهی شیمیایی<sup>۱</sup> فاضلاب حاوی سه آنتی‌بیوتیک اکسی‌تتراسایکلین<sup>۲</sup>، سفکسیم<sup>۳</sup> و کلاریترومایسین<sup>۴</sup> بررسی شده است. پارامترهای تأثیرگذار مانند pH اولیه فاضلاب، تغییرات غلظت هیدروژن پراکسید<sup>۵</sup> و غلظت یون آهن (II) (به اختصار فرو) و همچنین تأثیر زمان انجام واکنش در حذف COD آنتی‌بیوتیک‌ها، مورد ارزیابی قرار گرفت و شرایط بهینه برای هر کدام از پارامترها تعیین شد. در نهایت، مقایسه نتایج بدست آمده با استانداردهای محیط‌زیست جهت تخلیه‌ی فاضلاب تصفیه شده به محیط پذیرنده انجام شد. بنابراین، هدف این پژوهش بررسی کارایی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون در مقیاس آزمایشگاهی برای تصفیه فاضلاب دارویی حاوی ترکیب سه‌گانه آنتی‌بیوتیک‌های کلاریترومایسین، سفکسیم و اکسی‌تتراسایکلین و مقایسه نتایج با استانداردهای تخلیه محیط زیستی است.

## ۲. مواد و روش‌ها

مطالعه‌ی حاضر در مقیاس آزمایشگاهی و به‌صورت ناپیوسته انجام شد. در این مطالعه‌ی پژوهشی، از فاضلاب صنایع دارویی سنتزی حاوی مخلوطی از سه آنتی‌بیوتیک سفکسیم (شرکت پارس دارو)، کلاریترومایسین (شرکت درسا دارو) و اکسی‌تتراسایکلین (شرکت زاگرس) استفاده شد. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده شامل سولفات آهن ۷ آب (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)، هیدروژن پراکسید (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)، سدیم هیدروکسید (NaOH) و اسید سولفوریک (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) بودند. تمامی این مواد از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. برای انجام آزمایش‌ها، از دستگاه جارتست مدل JTR90 کمپانی ZAG CHEMIE ایران استفاده شد. این دستگاه امکان بررسی همزمان شش نمونه را فراهم می‌کرد. COD باقیمانده در نمونه‌ها توسط راکتور COD مدل AL125 و COD متر مدل AL250 (AQUA LYTIC آلمان) اندازه‌گیری شد. BOD فاضلاب ورودی و خروجی با استفاده از BOD متر کمپانی AQUA LYTIC آلمان تعیین شد. pH نمونه‌ها نیز با pH متر مدل AL15 تنظیم و کنترل گردید. جهت تنظیم pH نمونه‌ها از محلولهای ۰/۱ و ۱ مولار سدیم هیدروکسید و سولفوریک اسید استفاده شد. تمامی محلول‌های شیمیایی در آب مقطر تهیه شدند. همچنین از کاغذ صافی واتمن با قطر ۰/۴۵ میکرون جهت فیلتراسیون نمونه‌های مورد بررسی استفاده گردید. تمام دستگاه‌های مورد استفاده، قبل از انجام آزمایش‌ها، مطابق با کاتالوگ مربوطه، کالیبره شدند و منحنی کالیبراسیون آن‌ها رسم شد.

برای تهیه فاضلاب سنتزی، ۰/۱۰ گرم از هر یک از آنتی‌بیوتیک‌های کلاریترومایسین، سفکسیم و اکسی‌تتراسایکلین مخلوط و حجم نهایی محلول به ۱ لیتر رسانده شد. مقادیر COD و BOD<sub>5</sub> این محلول مورد آنالیز قرار گرفت تا بار آلی اولیه مشخص شود. نتایج آنالیز به ترتیب ۵۷۰ و ۳۰۷ mg/L گزارش شد. جهت بررسی

<sup>1</sup> Chemical Oxygen Demand: COD

<sup>2</sup> Oxytetracycline

<sup>3</sup> Cefixime

<sup>4</sup> Clarithromycin

<sup>5</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

تصفیه‌پذیری پساب مخلوط آنتی‌بیوتیک‌ها، آزمایش‌های مربوط به فرایند اکسیداسیون پیشرفته فنتون، آزمایش‌های اکسیداسیون فنتون در ظروف واکنش ۲۵۰ میلی‌لیتری شامل ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول انجام شد. pH نمونه‌ها در محدوده ۳-۶ با محلول‌های رقیق NaOH و H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> تنظیم شد. سپس، دور دستگاه جارتست روی ۱۵۰ rpm قرار گرفت و پس از ۵ دقیقه، محلول Fe<sup>2+</sup> در غلظت‌های ۱۰۰-۱۰۰۰ mg/L به نمونه‌ها اضافه شد و ۵ دقیقه هم زده شدند. هیدروژن پراکسید در غلظت‌های ۱۰۰-۱۰۰۰ mg/L اضافه شد. واکنش‌ها در مدت ۱۰-۹۰ دقیقه و با ۱۵۰ rpm انجام شد. پس از پایان واکنش، pH نمونه‌ها به محدوده قلیایی ۸-۸٫۵ تنظیم شد. محلول‌ها به مدت ۱۰ دقیقه با ۱۵۰ rpm و سپس ۵ دقیقه با ۵۰ rpm هم زده شدند و نهایتاً ۳۰ دقیقه برای ته‌نشینی رها شدند. در نهایت، نمونه‌ها با استفاده از کیف و کاغذ صافی صاف و برای آنالیز COD آماده شدند. کلیه آزمایش‌ها شامل تعیین مقادیر بهینه Fe<sup>2+</sup> و H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> به صورت مرحله‌ای و در شرایط دمایی محیط انجام شدند. تمامی متغیرها ثابت نگه داشته شد و تنها یک متغیر تغییر داده شد تا اثر آن بر راندمان بررسی شود. نتایج با نرم‌افزار Excel رسم و تحلیل شدند.

### ۳. نتایج و بحث

پساب دارویی شامل آنتی‌بیوتیک‌های کلاریترومایسین، سفکسیم و اکسی‌تتراسایکلین تهیه شد. تجزیه و تحلیل‌های مختلف جهت تعیین ویژگی‌ها و ترکیبات موجود در فاضلاب انجام شد. پارامترهای مهم شامل BOD<sub>5</sub>، COD، pH، EC، آمونیاک، نیترات و فسفات در آزمایشگاه مورد بررسی قرار گرفتند. در این پژوهش، شاخص COD به‌عنوان معیار اصلی ارزیابی انتخاب شد. دلیل این انتخاب آن است که هدف نهایی فرایند تصفیه، امکان تخلیه پساب به محیط پذیرنده بر اساس استانداردهای سازمان حفاظت محیط زیست ایران است. در میان ۵۴ پارامتر مورد نظر این سازمان، COD به‌عنوان مهم‌ترین شاخص شناخته می‌شود؛ زیرا بیانگر بار آلی موجود در پساب است. در پساب‌های حاوی آنتی‌بیوتیک نیز بیشترین آلودگی ناشی از همین ترکیبات آلی است. از این‌رو، تمرکز بر COD این امکان را فراهم می‌سازد که دستیابی به استاندارد تخلیه و همچنین قابلیت استفاده مجدد پساب در مصارف کشاورزی مانند آبیاری مزارع مورد بررسی قرار گیرد. هر آزمایش سه بار تکرار شد و میانگین آن گزارش گردید (جدول ۱).

جدول ۱. شناسایی و آنالیز پساب حاوی آنتی‌بیوتیک

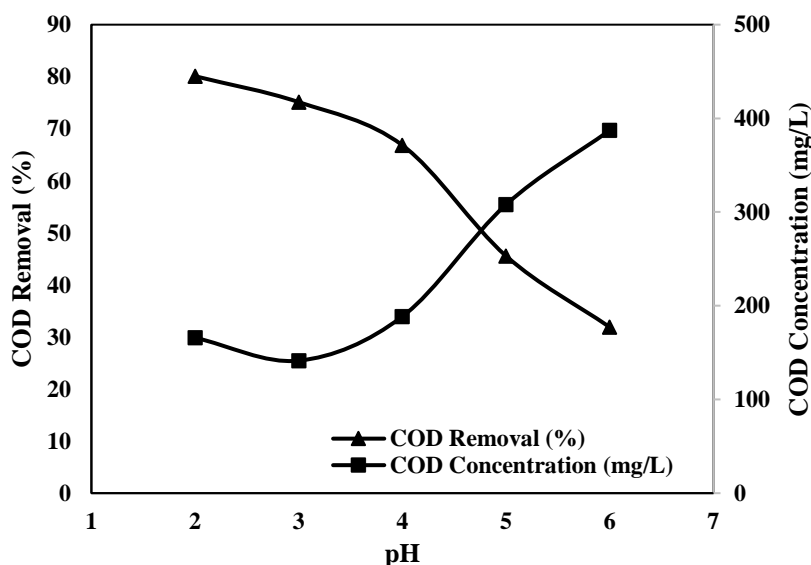
Table 1. Identification and analysis of wastewater containing antibiotics

Parameter	pH	EC	COD	BOD <sub>5</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>
Average	6.20	137.80	568.51	305.32	15.28	17.35	12.78
Unit	-	μS/cm	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L

## ۳-۱ بررسی عوامل تأثیرگذار بر فرایند فنتون و کاهش COD از فاضلاب حاوی آنتی بیوتیک

### ۳-۱-۱ بررسی تأثیر پارامتر pH

pH یکی از پارامترهای مهم در فرآیند فنتون است؛ زیرا تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و اکسیداسیون ترکیبات آلی را کنترل می‌کند. در حالت کلی، فنتون در pH اسیدی بهترین راندمان را دارد. این موضوع به دلیل واکنش هیدروژن پراکسید و یون آهن (II) در شرایط اسیدی است. در این مطالعه، محدوده pH مورد بررسی ۳-۶ بود. غلظت‌های هیدروژن پراکسید و  $Fe^{2+}$  به ترتیب ۱۰۰ و ۵۰۰ mg/L ثابت نگه داشته شدند. زمان تماس اولیه ۳۰ دقیقه انتخاب شد. نتایج حاصل در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. بررسی اثر pH در فرایند تصفیه‌ی پساب حاوی آنتی‌بیوتیک به روش فنتون (pH: ۲-۶، غلظت  $H_2O_2$ : ۱۰۰ mg/L، غلظت یون آهن (II): ۵۰۰ mg/L و زمان انجام واکنش: ۳۰ دقیقه)

**Figure 1. Investigation of the pH effect in the treatment process of antibiotic-containing wastewater using the Fenton method (pH: 2-6,  $H_2O_2$  concentration: 100 mg/L, iron (II) ion concentration: 500 mg/L, and reaction time: 30 minutes)**

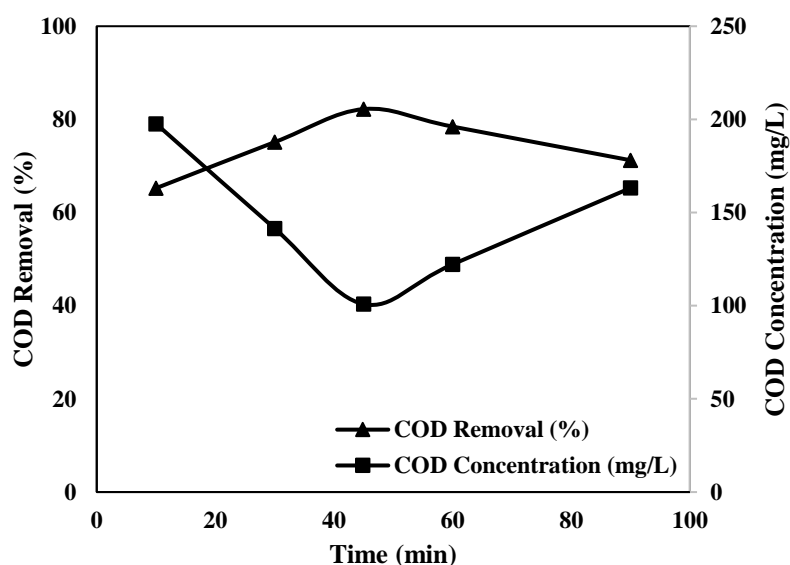
نتایج نشان داد که با افزایش pH، راندمان حذف COD کاهش یافت. راندمان حذف از ۸۰٪ در pH ۲ به حدود ۳۲٪ در pH ۶ رسید. این اثر را اینگونه می‌توان توجیه کرد که در pH بالاتر، سرعت تخریب به‌علت بارندگی آهن و همچنین، تشکیل یک مشتق هیدروکسید به شدت کاهش می‌یابد و علاوه‌براین، تجزیه و تخریب خودبه‌خودی  $H_2O_2$ ، سرعت واکنش را کاهش می‌دهد [۲۳ و ۲۴]. تونی<sup>۱</sup> و همکارانش از اکسیداسیون پیشرفته در جهت تصفیه‌ی فاضلاب صنعتی استفاده کردند و مشاهده کردند، در pHهای بالا، به علت کاهش سرعت تخریب آهن و تشکیل

<sup>۱</sup> Tony

ترکیب هیدروکسید، راندمان حذف و تصفیه کاهش یافته و به همین علت، انجام فرایند تصفیه در pH های پایین ترجیح داده می‌شود [۲۴]. بر اساس مقایسه راندمان و هزینه عملیاتی، pH ۳ به عنوان pH بهینه انتخاب شد.

## بررسی اثر زمان انجام واکنش

اثر زمان تماس بر راندمان حذف COD در محدوده ۱۰-۹۰ دقیقه بررسی شد. سایر پارامترها مانند غلظت هیدروژن پراکسید و  $Fe^{2+}$  به ترتیب در غلظت ۱۰۰ mg/L و ۵۰۰ mg/L ثابت نگه داشته شدند تا تنها اثر زمان بررسی شود. همچنین، pH نمونه‌ی اولیه بر روی pH برابر با ۳ که pH بهینه بود؛ تنظیم شد. نتایج حاصل از این بررسی در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲. اثر زمان انجام واکنش در فرایند تصفیه پساب حاوی آنتی‌بیوتیک به روش فنتون (pH: ۳، غلظت  $H_2O_2$ : ۱۰۰ mg/L، غلظت یون آهن (II): ۵۰۰ mg/L و زمان انجام واکنش: ۱۰-۹۰ دقیقه)

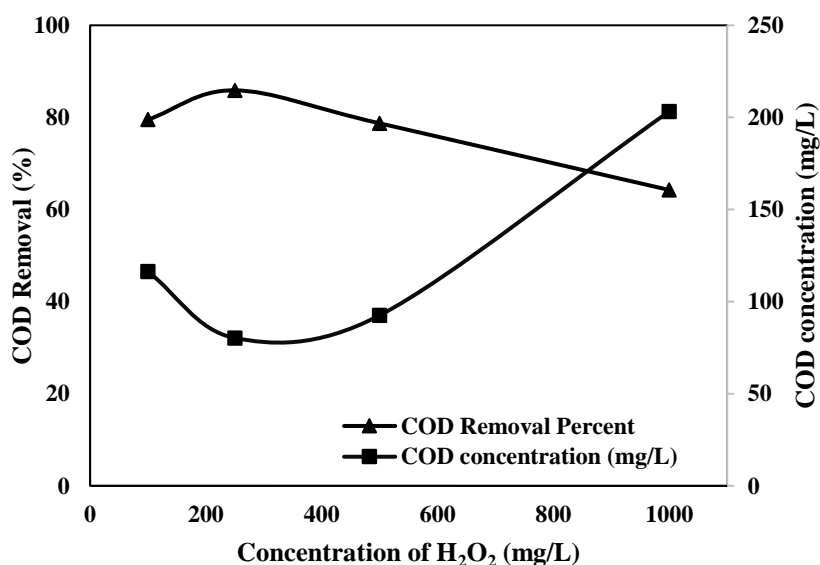
**Figure 2. Effect of reaction time in the treatment process of antibiotic-containing wastewater using the Fenton method (pH: 3,  $H_2O_2$  concentration: 100 mg/L, iron (II) ion (concentration: 500 mg/L, and reaction time: 10-90 minutes)**

نتایج شکل ۲ نشان داد که با افزایش زمان تماس تا ۴۵ دقیقه، راندمان حذف COD افزایش می‌یابد. پس از ۴۵ دقیقه، افزایش زمان باعث کاهش راندمان شد. علت این کاهش، تجزیه بیش از حد  $H_2O_2$  به آب و اکسیژن و کاهش غلظت رادیکال‌های هیدروکسیل، به دلیل مقدار زیاد تولید هیدروژن پراکسید است. علاوه بر این، ترکیبات رادیکال‌های هیدروکسیل ( $OH^\circ$ ) تولیدی در واکنش، باعث کاهش غلظت هیدروکسیل رادیکال‌ها می‌شود و راندمان تصفیه را کم می‌کند [۲۵]. داورنژاد و همکاران با بررسی زمان تماس در تصفیه‌ی فاضلاب به روش الکتروفنتون به این نتیجه رسیدند که با افزایش زمان انجام واکنش، راندمان تصفیه کاهش می‌یابد. تا زمان مشخصی، زمان تماس نتیجه‌ی مطلوب داشت و پس از آن، افزایش زمان انجام واکنش، نتیجه نامطلوبی بر راندمان تصفیه‌ی

فاضلاب دارد [۲۳]. بنابراین، زمان تماس ۴۵ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب شد و در بررسی پارامترهای دیگر استفاده گردید.

### تأثیر غلظت اکسنده هیدروژن پراکسید

یکی از عوامل مهم در فرآیند فنتون، غلظت اکسنده است که بر راندمان حذف COD تأثیر مستقیم دارد. شکل ۳ تأثیر غلظت‌های مختلف هیدروژن پراکسید (۱۰۰ تا ۱۰۰۰ mg/L) را بر حذف فاضلاب حاوی آنتی‌بیوتیک‌های کلاریترومایسین، سفکسیم و تتراکسی سایکلین نشان می‌دهد. در این آزمایش، pH روی ۳، زمان تماس روی ۴۵ دقیقه و غلظت  $\text{Fe}^{2+}$  روی ۵۰۰ mg/L ثابت نگه داشته شد.



شکل ۳. اثر غلظت اکسنده در فرایند تصفیه‌ی پساب حاوی آنتی‌بیوتیک به روش فنتون (pH: ۳، غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$ : ۱۰۰-۱۰۰۰ mg/L، غلظت یون آهن (II): ۵۰۰ mg/L، زمان انجام واکنش: ۴۵ دقیقه)

**Figure 3. Effect of oxidant concentration in the treatment process of antibiotic-containing wastewater using the Fenton method (pH: 3,  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration: 100-1000 mg/L, iron (II) ion concentration: 500 mg/L, and reaction time: 45 minutes)**

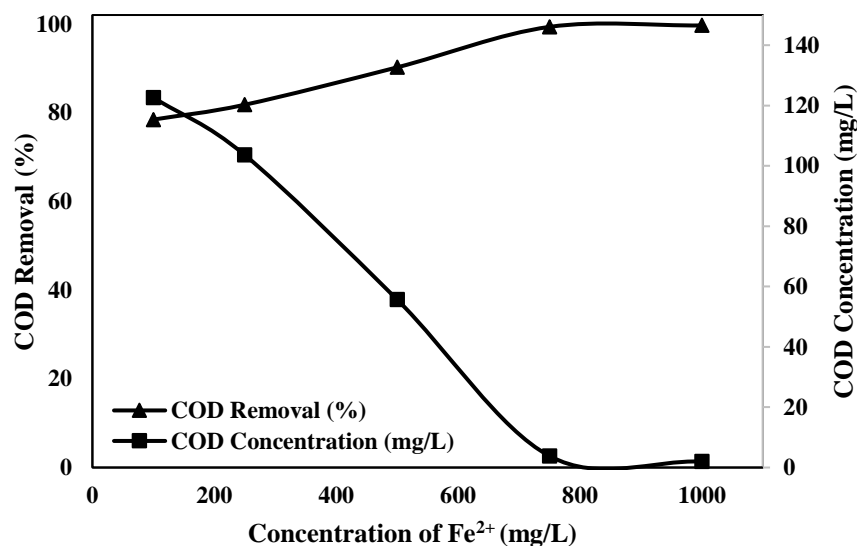
نتایج شکل ۳ نشان داد که با افزایش غلظت هیدروژن پراکسید تا یک مقدار مشخص، راندمان تصفیه افزایش می‌یابد؛ اما در غلظت‌های بالاتر راندمان کاهش پیدا می‌کند. علت این کاهش، تجزیه اضافی  $\text{H}_2\text{O}_2$  به آب و اکسیژن و همچنین واکنش رادیکال‌های هیدروکسیل با یکدیگر است. این واکنش‌ها باعث تولید رادیکال هیدروپروکسیل می‌شوند که قدرت اکسیدکنندگی کمتری دارد [۱۸]. بنابراین، حضور بیش از حد هیدروژن پراکسید، مانع تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود و به این ترتیب راندمان حذف کاهش می‌یابد. این نتیجه، در مقاله‌ی پوار<sup>۱</sup> و

<sup>1</sup> Pawar

گاواند<sup>۱</sup> که در زمینه‌ی تصفیه‌پذیری فاضلاب صنعتی به روش اکسیداسیون پیشرفته انجام گرفت نیز، تکرار شد و غلظت هیدروژن پراکسید تا مقدار مشخصی، سبب افزایش راندمان تصفیه و پس از آن، به علت تبدیل شدن به رادیکال هیدروپروکسیل، سبب کاهش راندمان تصفیه شد [۲۵]. در نهایت، غلظت ۲۵۰ mg/L به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد؛ چون با افزایش بیشتر غلظت اکسنده، راندمان تصفیه‌ی فاضلاب حاوی آنتی بیوتیک کاهش یافت.

## تأثیر کاتالیزور آهن (II)

کاتالیزور نیز نقش مهمی در سرعت و راندمان فرآیند فنتون دارد. در این پژوهش از یون آهن (II) استفاده شد و محدوده غلظتی ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ mg/L بررسی گردید. شرایط دیگر (غلظت اکسنده، pH و زمان تماس) در مقادیر بهینه خود یعنی ۲۵۰، ۳ و ۴۵ دقیقه نگه داشته شد. نتایج حاصل در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴. اثر غلظت کاتالیزور آهن (II) در فرآیند تصفیه‌ی پساب حاوی آنتی‌بیوتیک به روش فنتون (pH: ۳، غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: ۲۵۰ mg/L، غلظت یون آهن (II): ۱۰۰-۱۰۰۰ mg/L و زمان انجام واکنش: ۴۵ دقیقه)

**Figure 4. Effect of iron (II) catalyst concentration in the treatment process of antibiotic-containing wastewater by Fenton method (pH: 3, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration: 250 mg/L, iron (II) ion concentration: 100-1000 mg/L, and reaction time: 45 minutes)**

طبق نتایج شکل ۴، افزایش غلظت Fe<sup>2+</sup> باعث بهبود راندمان حذف COD شد. راندمان در غلظت ۷۵۰ mg/L به حدود ۹۹٪ رسید که بیشترین میزان بود. علت این موضوع افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل است. با این حال، در غلظت‌های بیش‌ازحد، مقدار نمک‌های آهن موجود در محلول زیاد خواهند شد که این امر علاوه بر اینکه

<sup>1</sup> Gawande

موجب افزایش مقدار جامدات محلول می‌شود، سبب واکنش رادیکال‌های هیدروکسیل با یون‌های آهن باقی‌مانده نیز خواهد شد (با توجه به واکنش اصلی فنتون)؛ که متعاقب این امر تعداد رادیکال‌های آزاد در دسترس کم می‌شود و در نتیجه راندمان فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون کاهش می‌یابد [۲۶-۲۸]. بررسی اثر یون آهن (II) در مقاله‌ای تحت عنوان بررسی تصفیه‌پذیری فاضلاب صنعتی با استفاده از روش فوتو- فنتون توسط اکسپوزیتا<sup>۱</sup> و همکارانش انجام شد و آنها مشاهده کردند که افزایش غلظت  $Fe^{2+}$ ، سبب افزایش راندمان تصفیه می‌شود. البته تا غلظت مشخصی، افزایش راندمان حذف COD زیاد بوده و پس از آن، حذف COD با شیب ملایم افزایش می‌یابد [۲۹]. در غلظت ۷۵۰ mg/L کاتالیزور آهن (II)، هرچند راندمان حذف کمی بالاتر است، اما مقدار جامدات محلول و لجن افزایش می‌یابد؛ هزینه مواد شیمیایی بیشتر می‌شود و راندمان اقتصادی و زیست‌محیطی کاهش می‌یابد. بنابراین غلظت ۵۰۰ mg/L کاتالیزور آهن (II) به دلیل توازن بین راندمان بالا و ملاحظات عملی/اقتصادی به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. همچنین، با توجه به مقدار استاندارد COD فاضلاب تصفیه شده جهت تخلیه به محیط پذیرنده که غلظت COD زیر ۶۰ mg/L است و در غلظت کاتالیزور ۵۰۰ mg/L، غلظت مجاز حاصل شده است؛ مطابق با مشاهدات حاصل از بررسی غلظت  $Fe^{2+}$  در تصفیه‌پذیری فاضلاب حاوی آنتی‌بیوتیک، بالاترین راندمان در غلظت ۵۰۰ mg/L از  $Fe^{2+}$  به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید.

### مقایسه‌ی فاضلاب تصفیه شده با استاندارد محیط زیستی

نتایج نشان داد که در شرایط بهینه (۲۵۰ mg/L هیدروژن پراکسید، ۵۰۰ mg/L  $Fe^{2+}$ ، pH=۳ و زمان واکنش ۴۵ دقیقه)، پساب خام با COD اولیه حدود ۶۰۰ mg/L، با راندمان ۹۰٪ تصفیه شد و COD خروجی به حدود ۵۶ mg/L رسید. براساس استانداردهای سازمان حفاظت محیط زیست ایران، COD مجاز برای تخلیه به محیط پذیرنده باید کمتر از ۶۰ mg/L باشد [۳۰]. در این پژوهش، COD خروجی در محدوده مجاز تخلیه به محیط پذیرنده قرار گرفت؛ بنابراین پساب تصفیه‌شده قابلیت تخلیه به آب‌های سطحی را دارد.

### نتیجه گیری

در این پژوهش، کارایی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون به‌عنوان یک روش نوین تصفیه مورد بررسی قرار گرفت. هدف اصلی کاهش بار آلی (COD) از پساب حاوی آنتی‌بیوتیک بود. آنتی‌بیوتیک‌های موجود در فاضلاب شامل کلاریترومایسین، سفکسیم و اکسی‌تتراسایکلین بودند. جهت بررسی تصفیه‌پذیری پساب حاوی آنتی‌بیوتیک، میزان اکسیژن‌خواهی شیمیایی که مقدار مواد آلی قابل تجزیه با استفاده از اکسندها (COD) را نشان می‌دهد؛ اندازه‌گیری شد. در این روش، با تعیین محدوده‌ی مشخص برای هر پارامتر و پس از انجام آزمایش‌های تجربی و آزمایشگاهی، نتایج روش حاصل با استانداردهای محیط زیستی و با مقدار مجاز و استاندارد COD تعیین شده توسط اداره محیط زیست جهت تخلیه فاضلاب تصفیه شده به محیط پذیرنده آب‌های سطحی مقایسه شد. تأثیر پارامترهای مؤثر مانند غلظت کاتالیزور  $Fe^{2+}$ ، غلظت اکسنده  $H_2O_2$ ، اثر pH و زمان انجام واکنش، مطالعه شد و

<sup>1</sup> Expósito

مقادیر بهینه بدست آمد. pH یکی از مهمترین عوامل تأثیرگذار در فرایند فنتون است. چون این واکنش در شرایط اسیدی امکان پذیر است و واکنش بین رادیکال های هیدروکسیل و یون های آهن (II)، در محیط اسیدی انجام می شود. در نتیجه، pH در محدوده ی ۳ تا ۶ بررسی شد. نتایج این تحقیق نشان داد که فرآیند فنتون می تواند به طور مؤثر بار آلی فاضلاب دارویی حاوی ترکیب سه گانه آنتی بیوتیک ها را کاهش دهد و COD خروجی را به کمتر از حدود مجاز استانداردهای زیست محیطی برساند. اهمیت این یافته در آن است که بیشتر پژوهش های پیشین تنها بر یک آنتی بیوتیک منفرد تمرکز داشته اند، در حالی که مطالعه حاضر شرایطی نزدیک تر به واقعیت صنعتی را بررسی کرده است. این نتایج بیانگر قابلیت بالای فرآیند فنتون برای استفاده در شرایط واقعی تصفیه خانه های فاضلاب دارویی است. در پایان، پارامترهای بهینه در فرایند فنتون با غلظت های بهینه برای هیدروژن پراکسید و آهن (II) به ترتیب مقادیر ۲۵۰ mg/L و ۵۰۰ mg/L در زمان انجام واکنش ۴۵ دقیقه و در pH برابر با ۳ حاصل شد که دارای راندمان حذف COD حدود ۹۰ درصد با COD خروجی فاضلاب تصفیه شده، حدود ۵۶ mg/L بود. در پایان، نتایج نشان داد که با توجه به محدوده ی مجاز COD فرایند برای تخلیه ی فاضلاب تصفیه شده به محیط پذیرنده که مقدار غلظتی ۶۰ mg/L و ۱۰۰ mg/L لحظه ای است؛ فرایند فنتون کارایی خیلی خوبی داشته و راندمان بالایی در حذف COD از فاضلاب مذکور دارد و می توان این فاضلاب را به آب های سطحی تخلیه نمود. با این حال، پژوهش حاضر دارای محدودیت هایی است؛ از جمله استفاده از فاضلاب سنتزی به جای نمونه واقعی و تمرکز بر شاخص COD بدون آنالیز تفکیکی غلظت تک تک آنتی بیوتیک ها. پیشنهاد می شود در تحقیقات آینده، کارایی فرآیند فنتون در مقیاس پایلوت و بر روی پساب واقعی داروسازی بررسی شود و ترکیب آن با سایر فناوری ها مانند فوتوفنتون، غشایی یا بیولوژیک نیز ارزیابی گردد. همچنین، مطالعات بعدی می تواند شامل اندازه گیری غلظت مستقیم آنتی بیوتیک ها با استفاده از HPLC یا LC-MS و یا آزمون های سمیت زیستی باشد تا تأیید شود که پساب پس از تصفیه، از نظر محیط زیستی بی خطر است.

## مراجع

- [۱] Ali, Foladifard, Yeganeh, Jaber, Hashemzadeh, Bayram, and Fanai. (۲۰۱۹). Antibiotics and Antibiotic Resistance in Water and Wastewater Resources. *Water and Wastewater Science and Engineering*, ۴(۴), ۵-۱۵. (In Persian)
- [۲] Samrot, A. V., Wilson, S., Sanjay Preeth, R. S., Prakash, P., Sathiyasree, M., Saigeetha, S., ... & Rajesh, V. V. (2023). Sources of antibiotic contamination in wastewater and approaches to their removal—An overview. *Sustainability*, 15(16), 12639.
- [۳] Hubeny, J., Harnisz, M., Korzeniewska, E., Buta, M., Zieliński, W., Rolbiecki, D., ... & Płaza, G. (2021). Industrialization as a source of heavy metals and antibiotics which can enhance the antibiotic resistance in wastewater, sewage sludge and river water. *PloS one*, 16(6), e0252691.
- [۴] Cuerda-Correa, E. M., Alexandre-Franco, M. F., & Fernández-González, C. (2019). Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An overview. *Water*, 12(1), 102.

- [Δ] Safari, G. H., Nasserli, S., Mahvi, A. H., Yaghmaeian, K., Nabizadeh, R., & Alimohammadi, M. (2015). Optimization of sonochemical degradation of tetracycline in aqueous solution using sono-activated persulfate process. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 13, 1-15.
- [Ϙ] Das, A., & Adak, M. K. (2022). Photo-catalyst for wastewater treatment: A review of modified Fenton, and their reaction kinetics. *Applied Surface Science Advances*, 11, 100282.
- [Υ] Mishra, S., & Sundaram, B. (2023). A review of the photocatalysis process used for wastewater treatment. *Materials Today: Proceedings*.
- [Λ] Taghilou, Asghar and Larimi, Afsaneh Sadat. (۱۴۰۲). A review on photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> using modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Iranian Chemical Engineering*, ۲۲(۱۲۸), ۱۳۴-۱۲۱. (In Persian)
- [۹] Abedi, Fatemeh, Allahyari, Somayeh and Rahemi, Nader. (۲۰۱۳). Treatment of pharmaceutical wastewater using low-cost photocatalysts of copper oxide-clinoptilolite ion-exchanged under visible light. *Iranian Chemical Engineering*, ۲۲(۱۲۸), ۱۴۴-۱۳۵. (In Persian)
- [۱۰] Liu, M., Wan, Y., Wang, Y., Xu, J., & Li, X. (2024). Robust photoelectrocatalytic degradation of antibiotics by organic-inorganic PDISA/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> S-scheme heterojunction membrane. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(2), 112328.
- [۱۱] Bing, J., Hu, C., & Zhang, L. (2017). Enhanced mineralization of pharmaceuticals by surface oxidation over mesoporous  $\gamma$ -Ti-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspension with ozone. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 118-126.
- [۱۲] Kargar, Fatemeh, Bemani, Akram, Sayadi, Mohammad Hossein, & Ahmadpour, Najmeh. (۱۴۰۳). Antibiotics, their distribution routes and new methods for their removal from aquatic environments. *Quarterly Journal of Water Resources Engineering*, ۱۷(۶۰), ۵۲-۶۷. (In Persian)
- [۱۳] Pourbaba, Mohammad and Soleimani, Mansoureh. (1402). A review on the application of hydrodynamic cavitation method in combination with other advanced oxidation processes for color removal. *Iranian Chemical Engineering*, 22(130), 71-89. (In Persian)
- [۱۴] Kanaani, F., Tavakoli, B., Pendashteh, A. R., Chaibakhsh, N., & Ostovar, F. (2021). Coagulation/Fenton oxidation combined treatment of compost leachate using quince seed mucilage as an effective biocoagulant. *Environmental Technology*, 42(4), 521-530.
- [۱۵] Abedinzadeh, Niloufar, Monouri, & Shariat. (2017). Optimization of pulp and paper wastewater treatment using advanced Fenton oxidation method. *Environment*, 83(43), 365-377. (In Persian)
- [۱۶] Ostovar, F., Abedinzadeh, N., Pourkarim, S., Mirblooki, H., & Yazdi, M. (2021). Combination of coagulation and oxidation processes for treatment of real fish canning wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 211, 131-140.
- [۱۷] Mokhbi, Y., Korichi, M., & Akchiche, Z. (2019). Combined photocatalytic and Fenton oxidation for oily wastewater treatment. *Applied Water Science*, 9(2), 35.

- [۱۸] Ostovar, F., Samadi, N., & Ansari, Reza. (2021). Using the advanced Fenton oxidation method to treat wastewater containing petroleum pollutants. *Applied Chemistry of the Day*, 16(61), 85-100. (In Persian)
- [۱۹] Molamahmood, H. V., Geng, W., Wei, Y., Miao, J., Yu, S., Shahi, A., ... & Long, M. (2022). Catalyzed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition over iron oxides and oxyhydroxides: Insights from oxygen production and organic degradation. *Chemosphere*, 291, 133037.
- [۲۰] Furia, F., Minella, M., Gosetti, F., Turci, F., Sabatino, R., Di Cesare, A., ... & Vione, D. (2021). Elimination from wastewater of antibiotics reserved for hospital settings, with a Fenton process based on zero-valent iron. *Chemosphere*, 283, 131170.
- [۲۱] Hossein Panahi, Ait, Kamani, Hossein, Senchouli, Fatemeh, & Hawangi, Mohammad (2017). Investigating the efficiency of ultrasonic/Fenton process in removing penicillin G antibiotic from aqueous environments by response surface method. *Journal of Environmental Health Engineering*, 5(1), 83-98. (In Persian)
- [۲۲] Akhil, D., Lakshmi, D., Senthil Kumar, P., Vo, D. V. N., & Kartik, A. (2021). Occurrence and removal of antibiotics from industrial wastewater. *Environmental chemistry letters*, 19, 1477-1507.
- [۲۳] Davarnejad, R., & Nasiri, S. (2017). Slaughterhouse wastewater treatment using an advanced oxidation process: Optimization study. *Environmental Pollution*, 223, 1-10.
- [۲۴] Tony, M. A., Mansour, S. A., Tayeb, A. M., & Purcell, P. J. (2018). Use of a fenton-like process based on nano-haematite to treat synthetic wastewater contaminated by phenol: Process investigation and statistical optimization. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 43, 2227-2235.
- [۲۵] Pawar, V., Gawande, S. (2015). An overview of the Fenton Process for Industrial Wastewater. *Journal of Mechanical and Civil Engineering*, 127-36.
- [۲۶] Ghaffari, Yasman, Mahoui, Amirhossein, Alimohammadi, Mahmoud, Nabizadeh, Ramin, Mesdaghinia, Alireza, & Kazemizad, Leila (2017). Study of the efficiency of the Fenton process in removing tetracycline from synthetic wastewater. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 27(147), 305-291. (In Persian)
- [۲۷] Jiang, Y., Ran, J., Mao, K., Yang, X., Zhong, L., Yang, C., ... & Zhang, H. (2022). Recent progress in Fenton/Fenton-like reactions for the removal of antibiotics in aqueous environments. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 236, 113464.
- [۲۸] Pan, Y., Zhang, Y., Zhou, M., Cai, J., & Tian, Y. (2019). Enhanced removal of antibiotics from secondary wastewater effluents by novel UV/pre-magnetized Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *Water research*, 153, 144-159.
- [۲۹] Expósito, A. J., Monteagudo, J. M., Díaz, I., & Durán, A. (2016). Photo-Fenton degradation of a beverage industrial effluent: intensification with persulfate and the study of radicals. *Chemical Engineering Journal*, 306, 1203-1211.
- [۳۰] Environmental regulations and standards, Iranian Environmental Protection Organization, 2004. (In Persian)