



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## استفاده از فرایند اکسیداسیون پیشرفته فنتون و شبه فنتون جهت تصفیه فاضلاب حاوی آنتی بیوتیک اسپیرامایسین

هانیه میربلوکی<sup>۱\*</sup>، مهرشاد حاجی بابایی<sup>۲</sup>

۱- گروه مهندسی محیط زیست، پژوهشکده محیط زیست، جهاد دانشگاهی، رشت، ایران

۲- گروه عمران-محیط زیست، موسسه آموزش عالی، جهاد دانشگاهی، رشت، ایران

### چکیده

زمینه و هدف: آنتی بیوتیک‌ها از جمله آلاینده‌های سخت تجزیه‌پذیر و مقاوم در محیط زیست هستند که با توجه به خاصیت ضد زیستی آنها، حذف و یا کاهش مقدار ورود این آلاینده به محیط امری ضروری است و در این راستا، هدف اصلی از این تحقیق، بررسی کارایی فرایند فنتون و شبه فنتون جهت تصفیه فاضلاب حاوی آنتی بیوتیک اسپیرامایسین است.

روش بررسی: اثرات متغیرهای مستقل شامل pH، زمان تماس و مقدار غلظت اکسند  $(H_2O_2)$  و کاتالیزور  $(Fe^{3+}$  و  $Fe^{2+})$  بر حذف شاخص COD با استفاده از دستگاه COD متر اندازه‌گیری شد و دامنه و تعداد آزمایش‌ها با نرم افزار طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ (RSM) تعیین گردید.

یافته‌ها: شرایط بهینه آزمایش در روش فنتون با راندمان تصفیه ۶۳/۳۱ درصد، در pH برابر با ۴، غلظت هیدروژن پراکسید برابر با ۵۰ mg/L، غلظت آهن  $(Fe^{2+})$  برابر با ۷۵ و زمان تماس ۵ min حاصل شد و شرایط بهینه آزمایش در روش شبه فنتون با راندمان تصفیه ۵۱/۲۱ درصد، در pH برابر با ۳، غلظت هیدروژن پراکسید برابر با ۶۰ mg/L، غلظت آهن  $(Fe^{3+})$  برابر با ۱۳۷/۵۰ mg/L و زمان تماس ۳۲/۵ min حاصل شد. براساس نتایج آنالیز واریانس ANOVA، مقدار f در روش فنتون، نشان‌دهنده معنی‌دار بودن مدل است.

نتیجه‌گیری: براساس نتایج، روش اکسیداسیون فنتون به‌عنوان روش بهینه جهت حذف COD از فاضلاب سنتزی حاوی آنتی بیوتیک اسپیرامایسین انتخاب شد که می‌تواند به عنوان روشی کارآمد در تصفیه فاضلاب‌های حاوی آنتی بیوتیک بکار گرفته شود.

### اطلاعات مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۳/۲۲  
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۰/۰۶/۱۳  
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۶/۱۶  
تاریخ انتشار: ۱۴۰۰/۰۶/۳۱

واژگان کلیدی: اکسیداسیون پیشرفته، فرایند فنتون، آنتی بیوتیک اسپیرامایسین، فاضلاب سنتزی، روش سطح پاسخ

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

[mirbolooki@acecr.ac.ir](mailto:mirbolooki@acecr.ac.ir)

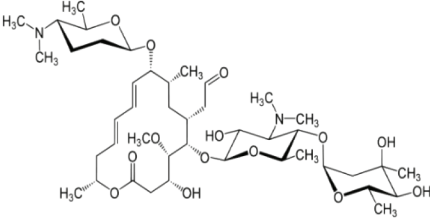
Please cite this article as: Mirbolooki H, Hajibabaei M. Use of advanced Fenton and Fenton-like oxidation methods to treat wastewater containing Spiramycin antibiotic. Iranian Journal of Health and Environment. 2021;14(2):335-50.

## مقدمه

محیط وارد شده پس از آن، وارد سیستم خاک و در اثر نشت وارد منابع آب می‌شود و با استفاده فزاینده از آنتی‌بیوتیک‌ها و گذشت زمان، مقاومت آنتی‌بیوتیک‌ها افزایش می‌یابد (۳، ۴). نکته مهم این است که آنتی‌بیوتیک‌ها در آب، خاک یا رسوبات با سرعت تجزیه نمی‌شوند (۵). مصرف آنتی‌بیوتیک در ایران ۱۶ برابر استاندارد جهانی است. مهمترین علت بالا رفتن میزان مقاومت باکتریایی نسبت به آنتی‌بیوتیک‌ها در کشور ناشی از تجویز و استفاده بی‌رویه از آنتی‌بیوتیک‌هاست (۶). بر این اساس، موارد ذکر شده لزوم انجام تحقیق حاضر است. آنتی‌بیوتیک اسپیرامایسین با مهار ساخت پروتئین، از رشد باکتری ممانعت می‌کند و به عنوان عامل جایگزین در درمان توکسوپلاسموز دوران بارداری به کار می‌رود و فرمول شیمیایی آن  $C_{43}H_{74}N_2O_{14}$  است. در جدول ۱ خصوصیات فیزیکی و شیمیایی اسپیرامایسین آورده شده است (۷).

آنتی‌بیوتیک‌ها مواد شیمیایی هستند که از رشد میکروارگانیسم‌ها (باکتری‌ها، قارچ‌ها، پروتوزوها یا ویروس‌ها) حتی در غلظت‌های بسیار پایین هم جلوگیری می‌کنند و در غلظت‌های پایین نیز اثرات سمی بر روی انسان، حیوانات و همچنین میکروارگانیسم‌ها دارند. آنها غیر قابل تجزیه هستند و قادرند برای مدت طولانی در محیط‌های آبی زنده بمانند، بنابراین می‌توانند در محیط زیست تجمع پیدا کنند. همچنین وجود آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط ممکن است به ظهور باکتری‌های مقاوم در برابر آنتی‌بیوتیک کمک کنند (۱). آنتی‌بیوتیک‌ها پس از مصرف به‌ندرت در بدن به‌طور کامل متابولیزه می‌شوند، در نتیجه پس از دفع هنوز فعال هستند و سبب آلودگی خاک و آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌گردند (۲)؛ همچنین این مواد دارویی از طریق فاضلاب بیمارستان و کارخانجات داروسازی به

جدول ۱- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آنتی‌بیوتیک اسپیرامایسین

$C_{43}H_{74}N_2O_{14}$	فرمول شیمیایی
	ساختار مولکولی
843.053 g/mol	جرم مولکولی

بهینه، به عنوان مثال زمان تماس کافی، آلاینده‌های موجود با تبدیل شدن به  $CO_2$  و  $H_2O$  که پایدارترین محصولات نهایی اکسیداسیون شیمیایی هستند، معدنی می‌شوند. فرایندهای فنتون و شبه فنتون در طبقه بندی فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته غیر فتوشیمیایی قرار می‌گیرند. در فرایند فنتون، رادیکال  $\bullet OH$  از طریق واکنش بین نمک‌های  $H_2O_2$  و  $Fe^{2+}$  به شرح زیر (واکنش ۱) تولید می‌شود (۹):

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO\cdot \quad (1)$$

تنها تفاوت فرایند فنتون و شبه فنتون استفاده از آهن صفر و یا

فرایندهای پیشرفته اکسیداسیون (AOP) یک فناوری رقابتی تصفیه آب و فاضلاب جهت حذف آلاینده‌های آلی و غیرفعال‌سازی میکروارگانیسم‌های بیماری‌زا هستند که با روش‌های معمول قابل حذف از محیط نیستند. در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، گونه‌های اکسیژن واکنش‌پذیر مانند رادیکال‌های هیدروکسیل ( $\bullet OH$ ) تولید می‌شود که دارای پتانسیل اکسایش بالا (۲/۸V) هستند و قادر به حمله به ترکیبات آلی از طریق چهار مسیر هستند: جداسازی هیدروژن، ترکیب یا افزودن رادیکال‌ها و انتقال الکترون (۸). در شرایط عملیاتی

که روش فنتون به همراه غشای MR جهت حذف ترکیبات دارویی پساب مورد بهره‌برداری قرار گرفت، علاوه بر تخریب قابل قبول مواد آلی فاضلاب (حدود ۵۰ درصد)، شار بحرانی برای رسوب برگشت ناپذیر در غشا بدون تغییر باقی ماند (۱۳).

Sobhanikia و همکاران در سال ۲۰۱۷ با استفاده از راکتور ناپیوسته نانوذرات آهن صفر و فرایند ازن زنی، جهت حذف آنتی‌بیوتیک پنی‌سیلین جی از محیط‌های آبی، فاکتورهای عملیاتی از قبیل pH اولیه، دوز نانوذره، راندمان حذف پنی‌سیلین، زمان واکنش با نانوذره و ازن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایشات نشان داد که شرایط بهینه راندمان حذف پنی‌سیلین در مرحله واکنش نانوذره در شرایط pH=۷، غلظت اولیه نانوذره ۰/۲۵ g/L و در مرحله ازن زنی بهترین شرایط حذف پنی‌سیلین در pH=۹ و زمان ۹ min انجام گرفت (۱۴).

در سال ۲۰۱۵، Belghadr و همکاران در پژوهشی، حذف آنتی‌بیوتیک سفیکسیم از محلول آبی با استفاده از فرایند اکسیداسیون پیشرفته (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) را مورد ارزیابی قرار دادند. براساس نتایج، کارایی کل فرایند با مقایسه غلظت آنتی‌بیوتیک در پساب‌های نهایی، با در نظر گرفتن عواملی مانند غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک (۹، ۱۸ و ۲۷ mg/L)، pH (۳، ۵، ۷ و ۹)، زمان ماند (۱۸۰-۰۰ min)، ولتاژهای مختلف لامپ (۳۶-۱۲ W) و غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (۵-۲۰ mg/L) مورد بررسی قرار گرفت؛ نتایج این مطالعه نشان داد که فرایند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> توانست ۱۰۰ درصد غلظت ۹ mg/L سفیکسیم را از محلول آبی در ۳ h حذف کند. pH اسیدی (۳)، غلظت‌های پایین سفیکسیم (۹ mg/L)، غلظت‌های پایین H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (۵ mg/L)، و سطوح تشعشع بالاتر (۳۶ W) منجر به میزان حذف بالاتری شد (۱۵).

Golbaz و همکاران در سال ۲۰۱۳ از فرایند فنتون جهت بررسی حذف سیانید از محیط‌های آبی استفاده کردند؛ در طی انجام فرایند اکسیداسیون فنتون، اثر pH، نسبت مولی H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>، زمان تماس و تاثیر غلظت اولیه سیانید بر راندمان حذف این آلاینده از محیط‌های آبی، مورد مطالعه قرار گرفت. سیانید با غلظت اولیه ۰/۴ mmol/L در شرایط بهینه pH برابر با ۴ با نسبت مولی ۰/۴۶ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>،

سه ظرفیتی در روش شبه فنتون به جای آهن دو ظرفیتی در روش فنتون است که واکنش آن به شرح زیر است (واکنش ۲) (۱۰):



دامنه و تعداد آزمایش‌ها با استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمایش (Design Expert)، با روش سطح پاسخ (Response Surface Methodology (RSM)) و با استفاده از طرح مرکب مرکزی (Central Composite Design (CCD)) انجام شد؛ سپس، نتایج خروجی با استفاده از آزمون آماری ANOVA مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. Design Expert یک نرم افزار آماری برای طراحی آزمایش است که تعیین مدل‌های آماری و تنظیم فرایند ایده آل با کارایی بالا و فرمولاسیون بهینه یک محلول را کشف می‌کند (۱۱). روش شناسی سطح پاسخ یکی از روش‌های ریاضی است که رابطه بین یک یا چند متغیر پاسخ را با چندین متغیر مستقل تعیین می‌کند و یک مجموعه از تکنیک‌های آماری و ریاضیات کاربردی برای ساخت مدل‌های تجربی است هدف در طرح‌های سطح پاسخ، بهینه سازی پاسخ (متغیر خروجی) است که متاثر از چندین متغیر مستقل (متغیرهای ورودی) است و متداول‌ترین زیر مجموعه‌های RSM، CCD و Box-Behnken Design (BBD) است؛ تعداد آزمایش‌ها در روش CDD به طور معمول از روش BBD بیشتر است. در روش BBD هر فاکتور سه سطح متفاوت دارد اما در روش CCD هر فاکتور پنج سطح متفاوت دارد (دلیل انتخاب روش CDD) (۱۱).

در بررسی که توسط Cuerda-Correa و همکاران در سال ۲۰۲۰ انجام شد، از روش فنتون جهت حذف آنتی‌بیوتیک کلتراسایکلین از فاضلاب بهره گرفته شد، (در pH برابر با ۷، Fe<sup>2+</sup> برابر با mM بوده است. همچنین میزان حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین به روش شبه فنتون (در شرایط عملیاتی pH برابر با ۳-۸ و H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> برابر با ۳-۲۰ mM) درصد گزارش شده است (۱۲).

در سال ۲۰۲۰، Taghizadeh و همکاران از فرایند AOP بصورت ترکیبی با سیستم‌های MR/MBR برای تصفیه فاضلاب‌های مختلف از جمله فاضلاب‌های دارویی استفاده کردند. در آزمایشی

انجام فرایند شبه فنتون، ابتدا محلول‌های مورد نیاز این فرایند که شامل محلول اکسند هیدروژن پراکسید ( $H_2O_2$ ) و کاتالیست یون آهن سه ظرفیتی ( $Fe^{3+}$ ) هستند، به ترتیب با استفاده از حجم مناسب از محلول هیدروژن پراکسید و مقدار مناسبی از نمک کلرور فریک ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) تهیه شدند. سپس بررسی پارامترهای عملیاتی موثر بر فرایندهای فنتون و شبه فنتون جهت تصفیه فاضلاب سنتزی حاوی آنتی‌بیوتیک اسپیرامایسین مورد ارزیابی قرار گرفت. در این مطالعه تاثیر پارامترهای عملیاتی شامل غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک، غلظت اکسند ( $H_2O_2$ )، غلظت کاتالیزور (یون  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$ )، اثر pH اولیه و اثر مدت زمان واکنش بررسی گردید. کلیه آزمایش‌ها براساس دستورالعمل‌های کتاب استاندارد متد به انجام رسید (۱۹).

#### دستگاه‌ها و مواد مورد استفاده

کیت‌های COD ساخت شرکت Aqualitic آلمان و مواد شیمیایی مورد استفاده شامل سولفات آهن (II) (فرو سولفات)، هیدروژن پراکسید، اسید سولفوریک، سدیم هیدروکسید، اسید هیدروکلریک، کلرور فریک، سولفات نقره، سولفات جیوه، پتاسیم دی کرومات هستند. فاضلاب سنتزی حاوی آنتی‌بیوتیک اسپیرامایسین، با غلظت  $700 \text{ mg/L}$  تهیه شد و جهت انجام مراحل تصفیه از دستگاه جارتست استفاده شد و تمامی آزمایش‌ها در دمای محیط انجام پذیرفت. با توجه به آنکه pH مطلوب جهت انجام واکنش شبه فنتون محدوده‌های اسیدی ۲-۴ است، بازه اسیدی مذکور جهت بررسی اثر pH، مورد مطالعه قرار گرفت که برای تنظیم آن از اسید هیدروکلریک  $0.1 \text{ M (HCl)}$  استفاده گردید. همچنین، در پایان واکنش، سدیم هیدروکسید  $0.1 \text{ M (NaOH)}$  جهت افزایش pH (رساندن به میزان استاندارد تخلیه به محیط پذیرنده) و تشکیل رسوب هیدروکسید و همچنین کاهش بار آلی فاضلاب به سیستم تصفیه افزوده شد. جهت انجام فرایند فنتون و شبه فنتون و یکنواختی واکنش طی فرایند تصفیه، از دستگاه جارتست استفاده گردید؛ به این ترتیب که ابتدا دور دستگاه بر روی  $150 \text{ rpm}$  تنظیم شد و سپس محلول‌های ساخته شده از فرو سولفات (حاوی یون‌های  $Fe^{2+}$ ) جهت فرایند فنتون و کلرور فریک (حاوی یون‌های  $Fe^{3+}$ ) و همچنین محلول هیدروژن پراکسید با غلظت‌های تعیین شده، به فاضلاب جهت انجام فرایند

بعد از مدت زمان  $1 \text{ h}$ ، به علت عامل اکسیدکننده رادیکال‌های هیدروکسیل، حدود ۹۲ درصد حذف شد و با افزایش زمان واکنش، تغییر محسوسی در راندمان حذف مشاهده نشد. راندمان فرایند فنتون با افزایش غلظت اولیه سیانید از  $0.4 \text{ mmol/L}$  به  $0.6 \text{ mmol/L}$  از ۹۲ به ۶۰ درصد کاهش یافت. نتایج این مطالعه نشان داد، روش اکسیداسیون فنتون می‌تواند به عنوان گزینه‌ای مناسب به هنگام طراحی و انتخاب روش حذف سیانید جهت دستیابی به استانداردهای زیست محیطی مد نظر قرار گیرد (۱۶). Karimi و همکاران در سال ۲۰۱۱ از روش اکسیداسیون مرطوب با هوا (WAO) که یکی از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته برای کاهش غلظت ترکیبات آلی و سمی و غیر قابل تجزیه بیولوژیکی در فاضلاب‌های صنعتی است، در حذف مواد آلی از شیرابه زباله شهری اصفهان استفاده کردند؛ در این تحقیق از اکسیژن خالص و پراکسید هیدروژن ۳۰ درصد به عنوان عامل اکسیداسیون نمونه شیرابه در سه زمان ماند ۳۰، ۶۰ و ۹۰ min استفاده شد که حداکثر راندمان حذف COD ۴۸ درصد و حداکثر راندمان حذف BOD ۳۱ درصد بدست آمد. بر اساس نتایج، استفاده از این روش به همراه تصفیه بیولوژیکی می‌تواند گزینه مناسبی برای تصفیه شیرابه کمپوست باشد (۱۷). Elmolla و همکار در سال ۲۰۱۰ با استفاده از فرایند فتوکاتالیستی در حذف آنتی‌بیوتیک‌های آموکسی‌سیلین، آمپی‌سیلین و کلوگسالیلین با غلظت‌های  $103$ ،  $104$  و  $105 \text{ mg/L}$  در مدت زمان  $30 \text{ min}$  و  $\text{pH}=5$  به راندمان ۱۰۰ درصدی حذف این آلاینده‌ها رسیدند (۱۸).

این تحقیق، در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد و هدف از این مطالعه بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته فنتون و شبه فنتون در تصفیه فاضلاب سنتزی حاوی آنتی‌بیوتیک اسپیرامایسین بوده است.

#### مواد و روش‌ها

جهت انجام فرایند فنتون، ابتدا محلول‌های مورد نیاز این فرایند که شامل محلول اکسند هیدروژن پراکسید ( $H_2O_2$ ) و کاتالیست یون آهن دو ظرفیتی ( $Fe^{2+}$ ) هستند، به ترتیب با استفاده از حجم مناسب از محلول هیدروژن پراکسید و مقدار مناسبی از نمک سولفات آهن (II) ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) تهیه شدند. جهت

نرم افزار Design Expert، با روش سطح پاسخ (RSM) و با استفاده از طرح مرکب مرکزی (CCD) به کار گرفته شد. حدود کمینه و بیشینه متغیرهای مستقل (پایین (-1) و بالا (+1)) جهت ورودی اولیه به نرم افزار، در آزمایشگاه براساس آزمایش های اولیه در غلظت های مختلف از کاتالیزور و اکسنده (در دامنه ۵-۲۰۰) تعیین گردید. فاکتورهای آزمایشی مورد مطالعه شامل غلظت کاتالیزور، اثر pH، غلظت اکسنده و زمان تماس بودند که اثر آنها بر کارایی حذف COD مورد بررسی قرار گرفت. در طرح مرکب مرکزی، به جهت مقایسه دو روش فنتون و شبه فنتون در حذف COD از فاضلاب سنتزی حاوی آنتی بیوتیک، ۲۱ واحد آزمایشی یکسان برای هر یک از ۲ روش فنتون و شبه فنتون لحاظ گردید. سپس، نتایج خروجی با استفاده از آزمون آماری ANOVA مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. جدول طراحی آزمایش شامل فاکتورهای مورد مطالعه در فرایندهای فنتون و شبه فنتون در جدول ۲ آورده شده است.

تصفیه اضافه گردید. سپس محدوده زمانی لازم (۶۰-۵ min) با توجه به طراحی آزمایش برای انجام واکنش توسط دستگاه جارتست تنظیم شد. پس از گذشت زمان اصلی واکنش، pH محلول را به ۸ تا ۸/۵ رسانده تا ذرات بار آلی موجود به همراه ذرات آهن موجود در فاضلاب بصورت لخته تبدیل گردد؛ سپس، نمونه قلیایی شده با دور ۵۰ rpm حدود ۵-۱۰ min همزده شد تا واکنش تشکیل رسوب هیدروکسید آهن (III) کامل شود. پس از اتمام فرایند جارتست، به فاضلاب تصفیه شده حدود ۳۰ min زمان داده شد تا رسوبات به طور کامل ته نشین شوند. پس از این مرحله، فاضلاب تصفیه شده با استفاده از صافی واتمن با منافذ ۰/۴۵ میکرون صاف گردید و جهت بررسی پارامتر COD به روش رفلکس بسته آماده سازی شد (۱۹).

#### طراحی آزمایش

در تحقیق حاضر، جهت تعیین دامنه و تعداد آزمایش ها و همچنین ارزیابی پارامترهای چندگانه و روابط متقابل آنها،

جدول ۲- دامنه تجربی متغیرهای مستقل واکنش فنتون و شبه فنتون در دو سطح (پایین (-1) و بالا (+1))

سطوح فاکتور		واحد	متغیر
-۱	+۱		
۲	۴	-	pH
۳۰	۲۰۰	mg/L	Fe <sup>2+</sup> / Fe <sup>3+</sup>
۵	۶۰	mg/L	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
۵	۶۰	min	زمان انجام واکنش

در جدول ۴ طراحی آزمایش ها و مقادیر COD بعد از تصفیه فاضلاب سنتزی در آزمایشگاه با استفاده از فرایندهای فنتون (الف) و شبه فنتون (ب) نشان داده شده است.

#### یافته ها

مشخصات محلول آبی سنتزی حاوی آنتی بیوتیک اسپیرامایسین در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۳- نتایج آنالیز محلول آبی حاوی آنتی بیوتیک قبل از تصفیه

پارامتر	pH	EC (mS/cm)	COD (mg/L)
مقادیر	۷	۹	۷۰۰

جدول ۴- ماتریکس طراحی آزمایشات و نتایج COD فاضلاب تصفیه شده به روش فنتون (الف)، شبه فنتون (ب)  
(الف)

پاسخ: COD (mg/L)	متغیرهای مستقل			
	۴: pH	۳: Time (min)	۲: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	۱: Fe <sup>2+</sup> (mg/L)
۵۱۱/۰۲	۳	۶۰	۲۷/۵۰	۱۳۷/۵۰
۴۰۹/۳۲	۴	۵	۵	۲۰۰
۶۰۱/۵۲	۳	۳۲/۵۰	۲۷/۵۰	۳۰
۵۰۸/۳	۴	۵	۵۰	۲۰۰
۲۵۶/۷۸	۴	۵	۵۰	۷۵
۳۲۱/۱۹	۳	۵	۵	۷۵
۵۷۳/۵۶	۳	۳۲/۵۰	۲۷/۵۰	۲۵۰
۵۰۱/۲	۲	۳۲/۵۰	۲۷/۵۰	۱۳۷/۵۰
۵۲۲/۷۱	۳	۳۲/۵۰	۶۰	۱۳۷/۵۰
۴۲۶/۲۷	۲	۶۰	۵۰	۲۰۰
۵۳۵/۴۲	۳	۳۲/۵۰	۱۰	۱۳۷/۵۰
۵۳۵/۴۲	۳	۳۲/۵۰	۲۷/۵۰	۱۰۰
۵۳۴/۰۵	۴	۳۲/۵۰	۲۷/۵۰	۱۰۰
۲۹۶/۶	۴	۶۰	۵۰	۷۵
۴۴۷/۴۶	۲	۵	۵۰	۲۰۰
۵۶۵/۹۳	۳	۳۲/۵۰	۲۷/۵۰	۱۳۷/۵۰
۵۰۷/۴۶	۳	۳۲/۵۰	۲۷/۵۰	۱۵۰
۵۲۳/۱۳	۳	۱۵	۲۷/۵۰	۱۰۰
۵۲۱/۲	۴	۳۲/۵۰	۲۷/۵۰	۱۵۰
۲۵۳/۲۳	۲	۶۰	۵	۷۵
۵۲۸/۲	۲	۳۲/۵۰	۲۷/۵۰	۱۰۰

ادامه جدول ۴- ماتریکس طراحی آزمایشات و نتایج COD فاضلاب تصفیه شده به روش فنتون (الف)، شبه فنتون (ب)

پاسخ: COD (mg/L)	متغیرهای مستقل			
	۴: pH	۳: Time (min)	۲: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	۱: Fe <sup>3+</sup> (mg/L)
۴۴۷/۴۵	۳	۶۰	۲۷/۵۰	۱۳۷/۵۰
۷۰۵/۹۳	۴	۵	۵	۲۰۰
۳۶۶/۹۵	۳	۳۲/۵۰	۲۷/۵۰	۳۰
۴۸۹/۸۳	۴	۵	۵۰	۲۰۰
۴۲۲/۰۳	۴	۵	۵۰	۷۵
۴۵۵/۹۳	۳	۵	۵	۷۵
۴۰۰	۳	۳۲/۵۰	۲۷/۵۰	۲۵۰
۳۶۰/۲	۲	۳۲/۵۰	۲۷/۵۰	۱۳۷/۵۰
۳۴۱/۵	۳	۳۲/۵۰	۶۰	۱۳۷/۵۰
۶۷۷/۱۲	۲	۶۰	۵۰	۲۰۰
۴۷۲/۸	۳	۳۲/۵۰	۱۰	۱۳۷/۵۰
۴۳۹	۳	۳۲/۵۰	۲۷/۵۰	۱۰۰
۵۰۲/۵	۴	۳۲/۵۰	۲۷/۵۰	۱۰۰
۶۳۸/۱۴	۴	۶۰	۵۰	۷۵
۴۹۴/۰۷	۲	۵	۵۰	۲۰۰
۴۲۲/۰۳	۳	۳۲/۵۰	۲۷/۵۰	۱۳۷/۵۰
۴۱۳/۵	۳	۳۲/۵۰	۲۷/۵۰	۱۵۰
۶۷۶/۲۷	۳	۱۵	۲۷/۵۰	۱۰۰
۶۴۷/۲	۴	۳۲/۵۰	۲۷/۵۰	۱۵۰
۶۴۲/۳۷	۲	۶۰	۵	۷۵
۴۶۸/۲	۲	۳۲/۵۰	۲۷/۵۰	۱۰۰

شده حاوی آنتی بیوتیک اسپیرامایسین در فرایند فنتون نشان داده شده است.

در نمودار ۲، تاثیر غلظت‌های مختلف زمان و pH بر میزان حذف آنتی بیوتیک اسپیرامایسین در فرایند فنتون نشان داده شده است.

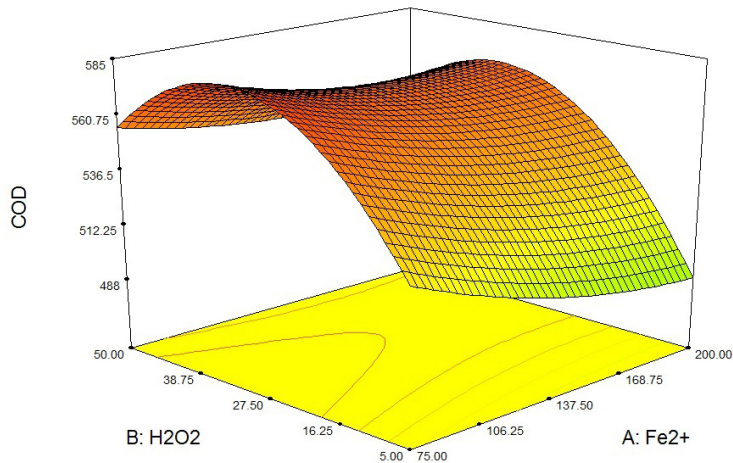
– بررسی تاثیر پارامترهای عملیاتی فرایند فنتون و شبه فنتون در تصفیه فاضلاب حاوی آنتی بیوتیک اسپیرامایسین در نمودار ۱، تاثیر غلظت‌های مختلف سولفات آهن ( $Fe^{2+}$ ) و هیدروژن پراکسید ( $H_2O_2$ ) بر میزان COD فاضلاب تصفیه

Design-Expert® Software

COD  
601.52  
254.23

X1 = A: Fe2+  
X2 = B: H2O2

Actual Factors  
C: Time = 32.50  
D: pH = 3.00



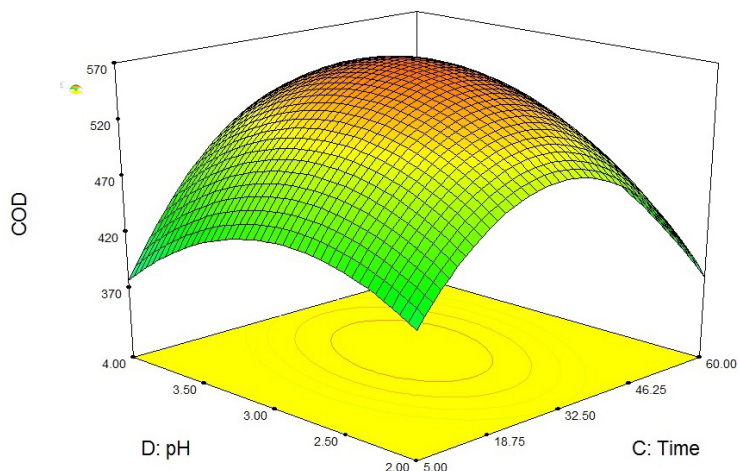
نمودار ۱- تاثیر متقابل غلظت یون آهن (II) و غلظت  $H_2O_2$  (فرایند فنتون)

Design-Expert® Software

COD  
601.52  
254.23

X1 = C: Time  
X2 = D: pH

Actual Factors  
A: Fe2+ = 137.50  
B: H2O2 = 27.50



نمودار ۲- تاثیر متقابل زمان و pH (فرایند فنتون)



در نمودار ۴، تاثیر غلظت‌های مختلف زمان و pH بر میزان حذف آنتی بیوتیک اسپیرامایسین نشان داده شده است.

در نمودار ۳، تاثیر متقابل  $\text{H}_2\text{O}_2$  و  $\text{Fe}^{3+}$  بر میزان COD فاضلاب تصفیه شده حاوی آنتی‌بیوتیک اسپیرامایسین در فرایند شبه فنتون آورده شده است.

Design-Expert® Software

COD

677.12

341.5

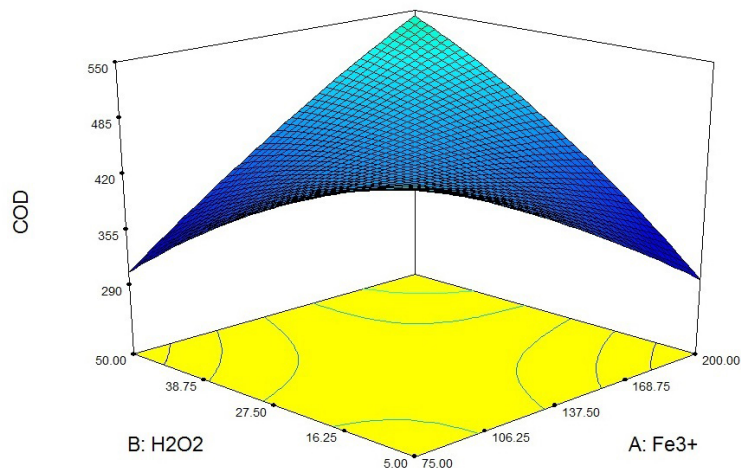
X1 = A: Fe3+

X2 = B: H2O2

Actual Factors

C: Time = 32.50

D: pH = 3.00



نمودار ۳- تاثیر متقابل  $\text{H}_2\text{O}_2$  و  $\text{Fe}^{3+}$  (فرایند شبه فنتون)

Design-Expert® Software

COD

677.12

341.5

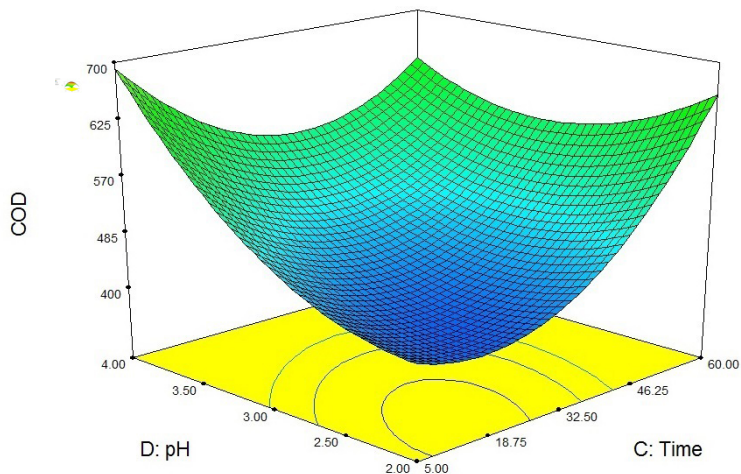
X1 = C: Time

X2 = D: pH

Actual Factors

A: Fe3+ = 137.50

B: H2O2 = 27.50



نمودار ۴- تاثیر متقابل زمان و pH (فرایند شبه فنتون)

رگرسیون‌های مربوط به روش فنتون و شبه فنتون، در پایین جدول ۵- الف و ۵- ب ذکر گردیده است.

آنالیز واریانس مربوط به ANOVA در جدول ۵ برای روش فنتون (الف) و شبه فنتون (ب) آورده شده است. شاخص‌های

جدول ۵- ANOVA ارائه شده توسط نرم افزار برای روش فنتون (الف)، شبه فنتون (ب) (الف)

p	f	میانگین مربع (Mean Square)	درجه آزادی (df)	مجموع مربعات (Sum of Squares)	منبع (Source)
*.۰/۰.۰۳۰	۱۱/۹۲	۱۵۰۷۴/۸۴	۱۴	۲/۱۱۰E+۰۰۵	مدل
۰/۴۸۲۵	۰/۵۶	۷۰۸/۲۳	۱	۷۰۸/۲۳	A-Fe <sup>3+</sup>
۰/۴۳۲۵	۰/۷۱	۸۹۴/۸۲	۱	۸۹۴/۸۲	B-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
۰/۳۶۱۴	۰/۹۸	۱۲۳۳/۶۱	۱	۱۲۳۳/۸۱	C-Time
۰/۶۴۲۸	۰/۲۴	۳۰۱/۱۷	۱	۳۰۱/۱۷	D-pH
۰/۷۸۲۹	۰/۰۸۳	۱۰۵/۰۱	۱	۱۰۵/۰۱	AB
۰/۳۶۱۴	۰/۹۸	۱۲۳۳/۹۰	۱	۱۲۳۳/۹۰	AC
۰/۳۳۶۷	۱/۰۹	۱۳۷۸/۴۳	۱	۱۳۷۸/۴۳	AD
۰/۸۵۲۸	۰/۰۳۸	۴۷/۴۶	۱	۴۷/۴۶	BC
۰/۰۰۲۵	۲۴/۸۰	۳۱۳۶۴/۷۵	۱	۳۱۳۶۴/۷۵	BD
۰/۰۶۵۰	۵/۰۸	۶۴۲۹/۳۳	۱	۶۴۲۹/۳۳	CD
۰/۴۸۲۱	۰/۵۶	۷۰۹/۵۰	۱	۷۰۹/۵۰	A <sup>2</sup>
۰/۰۸۷۹	۴/۱۵	۵۲۴۴/۰۹	۱	۵۲۴۴/۰۹	B <sup>2</sup>
۰/۰۰۴۶	۱۹/۲۸	۲۴۳۷۵/۸۷	۱	۲۴۳۷۵/۸۷	C <sup>2</sup>
۰/۰۲۶۸	۸/۵۰	۱۰۷۵۲/۴۴	۱	۱۰۷۵۲/۴۴	D <sup>2</sup>
		۱۲۶۴/۴۶	۶	۷۵۸۶/۷۶	باقیمانده (Residual)
			۲۰	۲/۱۸۶E+۰۰۵	مجموع (Cor Total)

\* مدل معنی دار است ( $p > 0.05$ )

- شاخص‌های رگرسیونی ارائه شده توسط نرم افزار برای روش فنتون:

Pred R- Squared (پیش بینی شده) = ۰.۶۰۸۸ - Adeq Precision = ۱۱/۴۳۷ - میانگین = ۴۷۰/۹۸ - انحراف استاندارد = ۳۵/۵۶

ادامه جدول ۵- ANOVA ارائه شده توسط نرم افزار برای روش فنتون (الف)، شبه فنتون (ب)  
(ب)

p	f	میانگین مربع (Mean Square)	درجه آزادی (df)	مجموع مربعات (Sum of Squares)	منبع (Source)
*.۳۳۹۲	۱/۴۵	۲۵۳۸۵/۹۵	۱۴	۳/۵۵۴E+۰۰۵	مدل
.۰/۸۵۰۷	.۰/۰۳۹	۶۷۷/۵۴	۱	۶۷۷/۵۴	A-Fe <sup>3+</sup>
.۰/۸۹۲۸	.۰/۰۲۰	۳۴۷/۰۲	۱	۳۴۷/۰۲	B-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
.۰/۳۰۴۷	۱/۲۶	۲۲۰۸۶/۹۰	۱	۲۲۰۸۶/۹۰	C-Time
.۰/۳۹۹۷	.۰/۸۲	۱۴۴۰۸/۶۵	۱	۱۴۴۰۸/۶۵	D-pH
.۰/۲۷۰۲	۱/۴۸	۲۵۸۷۸/۵۰	۱	۲۵۸۷۸/۵۰	AB
.۰/۹۰۸۶	.۰/۰۱۴	۲۵۱/۷۴	۱	۲۵۱/۷۴	AC
.۰/۹۶۶۵	۱/۹۱۱	۳۳/۵۳	۱	۳۳/۵۳	AD
.۰/۰۸۶۲	۴/۲۰	۷۳۷۶۲/۸۹	۱	۷۳۷۶۲/۸۹	BC
.۰/۴۷۲۲	.۰/۵۹	۱۰۳۱۶/۸۶	۱	۱۰۳۱۶/۸۶	BD
.۰/۱۲۴۶	۳/۱۸	۵۵۸۵۸/۴۱	۱	۵۵۸۵۸/۴۱	CD
.۰/۷۵۹۲	.۰/۱۰	۱۸۰۵/۵۲	۱	۱۸۰۵/۵۲	A <sup>2</sup>
.۰/۷۹۲۰	.۰/۰۷۶	۱۳۳۴/۰۱	۱	۱۳۳۴/۰۱	B <sup>2</sup>
.۰/۲۵۰۱	۱/۶۲	۲۸۴۲۴/۷۸	۱	۲۸۴۲۴/۷۸	C <sup>2</sup>
.۰/۳۳۱۹	۱/۱۱	۱۹۵۴۱/۶۵	۱	۱۹۵۴۱/۶۵	D <sup>2</sup>
		۱۷۵۴۲/۳۲	۶	۱/۰۵۳E+۰۰۵	باقیمانده (Residual)
			۲۰	۴/۶۰۷E+۰۰۵	مجموع (Cor Total)

\* مدل معنی دار نیست ( $p < 0.05$ )

- شاخص های رگرسیونی ارائه شده توسط نرم افزار برای روش شبه فنتون:

Pred R- Squared (پیش بینی شده) = ۰.۹۰۸ - Adeq Precision = ۱۲/۰۵ = میانگین = ۵۱۳/۴۸ انحراف استاندارد = ۱۳۲/۴۵

\_ مدل ارائه شده

مدل ارائه شده توسط نرم افزار برای روش بهینه حذف آنتی بیوتیک از محلول آبی بصورت زیر است.

$$\text{COD} = +565.39 - 10.24 * A + 23.19 * B + 11.70 * C + 9.89 * D + 6.94 * A * B + 12.34 * A * C + 30.20 * A * D - 2.43 * B * C - 93.09 * B * D + 28.35 * C * D + 6.90 * A^2 - 43.20 * B^2 - 104.76 * C^2 - 54.23 * D^2$$

## بحث

در این بخش، به تجزیه و تحلیل نتایج بدست آمده از نرم افزار Design Expert و انجام آزمایشات پرداخته شده است؛ تحلیل نتایج، براساس داده‌های آماری ANOVA حاصل از نرم افزار ارائه شده است و در نهایت دو روش فنتون و شبه فنتون با هم مقایسه شدند.

همانطور که در نمودار ۱ (مربوط به فرایند فنتون) مشاهده می‌شود، مقدار pH و زمان ثابت نگهداشته شد. براساس آزمایشات اولیه، به منظور تعیین ورودی‌های اولیه به نرم افزار، مقادیر هیدروژن پراکسید، در محدوده ۵-۵۰ mg/L و مقادیر  $\text{Fe}^{2+}$  در محدوده ۲۰۰-۷۵ mg/L تعیین گردید. با توجه به نمودار، با افزایش غلظت  $\text{Fe}^{2+}$  از ۳۰ mg/L به ۷۵ mg/L، کاهش قابل توجه میزان COD قابل مشاهده بود، این کاهش COD بخصوص با افزایش غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$ ، مشهودتر است. علت این است که با افزایش غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$  در حضور یون‌های آهن، میزان تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل ( $\bullet\text{OH}$ ) افزایش پیدا می‌کند و ترکیبات آلی بیشتری از سیستم در حال تصفیه، حذف می‌شود؛ زیرا روش‌های اکسیداسیون پیشرفته بر مبنای تولید رادیکال، که بالاترین اکسیداسیون را در بین گندزداها به خود اختصاص داده است، مبنای تجزیه مواد آلی است (۱۰)؛ ولی با افزایش غلظت  $\text{Fe}^{2+}$  به ۱۰۰ mg/L و بالاتر، راندمان تصفیه کاهش پیدا می‌کند. در نتیجه، نسبت بهینه  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  در این مطالعه، ۷۵/۵۰ در نظر گرفته شده است. بر این اساس، نتایج تحقیقی که در سال ۲۰۱۲ توسط Dehghani و همکاران جهت حذف آنتی بیوتیک سولفادیازین از محلول‌های آبی به روش فنتون صورت گرفت، نشان داد که در تمام غلظت‌های مورد بررسی آنتی بیوتیک، ابتدا با افزایش مقادیر  $\text{H}_2\text{O}_2$  و  $\text{Fe}^{2+}$

میزان حذف آنتی بیوتیک از ۸۴ درصد به ۹۶/۱ درصد افزایش یافت اما با افزایش بیشتر غلظت واکنش‌گرها، راندمان حذف به میزان کمتری (زیر ۲ درصد) افزایش نشان داد علت این است که در فرایند اکسیداسیون فنتون، توجه به مقادیر آهن و پراکسید هیدروژن افزوده شده به محیط واکنش دارای اهمیت است. اگرچه آهن در واکنش با پراکسید هیدروژن سبب افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل می‌گردد اما در صورت حضور در مقادیر بالا، به دلیل مصرف رادیکال‌های تولیدی سبب کاهش راندمان فرایند می‌شود که به این ترتیب باید غلظت و نسبت بهینه این دو واکنش‌گر تعیین شود (۲۰).

همچنین، در بررسی مشابهی که Mirzaei و همکاران در سال ۲۰۱۷ با عنوان حذف پاراکوات (نوعی علف‌کش سمی) از محیط آبی با استفاده از فرایند فنتون و شبه فنتون انجام دادند، براساس نتایج، فرایندهای شبه فنتون و فنتون به ترتیب توانستند ۸۶/۴۴ درصد و ۸۴/۵۳ درصد از پاراکوات را در شرایط بهینه (pH برابر با ۳،  $\text{H}_2\text{O}_2$  برابر با ۲۹/۴ mM، Fe برابر با ۰/۹ mM، PQ برابر با ۰/۱۹۴ mM) در ۱۲۰ min حذف کنند (۱۰).

براساس نمودار ۲، با کاهش میزان pH و کاهش زمان واکنش، بهترین راندمان تصفیه حاصل می‌شود؛ به این صورت که در شرایطی که غلظت کاتالیزورها و زمان ثابت است، با کاهش میزان pH، میزان COD هم کاهش پیدا می‌کند. همچنین، با افزایش زمان واکنش، در شرایطی که pH ثابت و یکسان باشد، راندمان تصفیه پایین می‌آید؛ که دلیل آن تولید ترکیبات واسطه و واکنش آنها با رادیکال‌های هیدروکسیل است (۲۱). در تحقیقی که توسط Farokhi و همکاران با استفاده از روش الکتروفنتون در حذف فرمالدهید انجام شد، دریافتند که در صورت استفاده از پراکسید هیدروژن به عنوان عامل اکسیداسیون، در pH های قلیایی به علت غلظت زیاد هیدروکسیل و به تبع آن رادیکال هیدروکسیل، این رادیکال‌ها با هم ترکیب شده و خنثی می‌شوند و لذا راندمان حذف COD کاهش می‌یابد. همچنین، در pH های اسیدی‌تر، هیدروژن پراکسید ثابت‌تر است. در pH های قلیایی، پراکسید سریع تجزیه شده و از چرخه فرایند خارج می‌شود، که منجر به کاهش راندمان حذف می‌گردد (۲۲).

در نمودار ۳، همانطور که در ماتریکس طراحی آزمایش فرایند شبه

مطابقت خوبی دارد. در این مدل، تنها ۰/۳ درصد احتمال خطا در رخ دادن فراوانی‌ها وجود دارد. مقادیر "p" کمتر از ۰/۰۵ بر معنی‌دار بودن شرایط مدل تاکید دارد.

براساس نتایج آنالیز واریانس ANOVA در جدول ۵-ب، برای روش شبه فنتون، مقدار ۱/۴۵ در مدل نشان‌دهنده این است که مدل ارائه شده معنی‌دار نیست. در این مدل، ۳۳/۹۲ درصد احتمال خطا در رخ دادن فراوانی‌ها وجود دارد. مقادیر p کمتر از ۰/۰۵ بر معنی‌دار بودن شرایط مدل و بیش از آن بر معنی‌دار نبودن دلالت دارد که در اینجا، شرایط مدل معنی‌دار نیست.

با توجه به شاخص رگرسیونی به‌دست آمده از روش فنتون، مقدار منفی "Pred R-Squared" بیانگر این است که میانگین کلی مدل، نتایج را بهتر پیش‌بینی می‌کند. Adeq Precision نسبت سیگنال به نویز را اندازه‌گیری می‌کند. نسبت بیش از ۴ مطلوب است که نسبت ۱۱/۴۳۷ در مدل ارائه شده برای واکنش‌های فنتون بیانگر سیگنال مناسب و کافی است؛ این مدل می‌تواند برای انجام فضای طراحی استفاده شود.

با توجه به شاخص رگرسیونی به‌دست آمده از روش شبه فنتون، مقدار منفی "Pred R-Squared" بیانگر این است که میانگین کلی مدل، نتایج را بهتر پیش‌بینی می‌کند. Adeq Precision نسبت سیگنال به نویز را اندازه‌گیری می‌کند. نسبت بیش از ۴ مطلوب است که نسبت ۵/۰۱۲ در مدل ارائه شده برای واکنش‌های شبه فنتون بیانگر سیگنال مناسب و کافی است؛ این مدل می‌تواند برای انجام فضای طراحی به کار رود.

براساس نتایج بدست آمده از نرم‌افزار طراحی برنامه، بهترین راندمان حذف COD در روش فنتون، ۶۳/۳ درصد، با میزان COD برابر با ۲۵۶/۸ mg/L، pH برابر با ۴، غلظت  $Fe^{2+}$  برابر با ۷۵ mg/L در مدت زمان ۵ min و بهترین راندمان حذف COD در روش شبه فنتون، ۵۱/۲۱ درصد، با میزان COD برابر با ۳۴۱/۵ mg/L، pH برابر با ۳، غلظت  $Fe^{3+}$  برابر با ۱۳۷/۵۰ mg/L در مدت زمان ۳۲/۵۰ min گزارش شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود، علاوه بر راندمان نهایی تصفیه بهتر در روش فنتون، شرایط آزمایشی که منتج به راندمان مذکور در این روش شده است نیز در مورد تمام

فنتون نیز آورده شده است، غلظت  $Fe^{3+}$  در محدوده ۷۵-۲۰۰ و غلظت  $H_2O_2$  در محدوده ۵-۵۰ mg/L جهت بررسی اثر متقابل این دو پارامتر بر فرایند تصفیه تعیین گردید. در مجموع، با افزایش غلظت  $Fe^{3+}$ ، شاهد افزایش میزان COD هستیم و همانند فرایند فنتون، با کاهش همزمان میزان  $H_2O_2$ ، به دلیل کاهش میزان رادیکال‌های هیدروکسیل، افزایش COD مشهودتر است؛ بطوری‌که براساس نمودار ۳ بهترین راندمان تصفیه، در بالاترین غلظت کاتالیزور هیدروژن پراکسید ملاحظه می‌شود. زیرا تولید رادیکال هیدروکسیل (و ممانعت از ایجاد حفره الکترونی) موجب تجزیه بیشتر ترکیبات آلی می‌شود، به این ترتیب که الکترون‌های رها شده از پراکسید هیدروژن جذب اکسیژن می‌گردد که خود در برخورد با سایر مولکول‌های  $H_2O_2$  رادیکال پراکسید و هیدروکسیل بیشتر تولید می‌نماید (۲۳). این نتایج، با نتیجه‌ای که Yazdanbakhsh و همکاران به‌دست آوردند، مشابه است که با افزایش غلظت کاتالیزور  $Fe^{3+}$  در حضور هیدروژن پراکسید، راندمان حذف COD فاضلاب حاوی آنتی بیوتیک کلاریترومایسین کاهش می‌یابد (۲۳).

همانطور که در نمودار ۴ ملاحظه می‌گردد، مقدار کاتالیزورها ثابت نگهداشته شد. در بررسی اثر متقابل پارامترهای مورد نظر، پایین‌ترین راندمان تصفیه در اکثر آزمایش‌های مورد بررسی به روش شبه فنتون در بالاترین میزان pH و پایین‌ترین زمان واکنش رخ داده است که نقطه عطف آن در غلظت ۲۰۰ mg/L از کاتالیزور  $Fe^{3+}$  بوده که دارای بالاترین pH مورد بررسی و کمترین زمان واکنش (۵ min) بوده است (۲۱). علت این امر در پژوهش Elmolla و همکار گزارش شده است: در pH های بالاتر به علت تشکیل یون‌های اکسونیوم، هیدروژن پراکسید پایدارتر است، برخلاف pH قلیایی که پراکسید سریع تجزیه شده و از چرخه فرایند خارج می‌گردد. این اثر زمانی که مدت انجام واکنش کوتاه‌تر باشد، تشدید شده و منجر به کاهش راندمان حذف COD می‌گردد بهترین نتایج در این روش، در ۳۲/۵۰ min و pH برابر با ۳ حاصل شده است (۱۸).

براساس نتایج آنالیز واریانس ANOVA در جدول ۵-الف، برای روش فنتون، مقدار ۱۱/۹۲ در مدل نشان‌دهنده معنی‌دار بودن مدل است و به این معنی است که این مدل با نتایج آزمایشگاهی،

پارامترها، بر روش شبه فنتون ارجحیت دارد.

شرایط بهینه گزارش شده برای فاضلاب خام با COD برابر با ۵۰۰ mg/L نیز بررسی گردید که در شرایط بهینه مشابه، حذف ۷۵ درصدی COD حاصل شده است؛ بنابراین، هرچقدر غلظت اولیه آنتی بیوتیک بالاتر رود، میزان پارامتر COD افزایش پیدا می کند و راندمان تصفیه پایین می آید. علت این است که در اثر افزایش غلظت آلاینده، تعداد ذرات آلاینده ای که با رادیکال هیدروکسیل برخورد نمی کنند، زیاد شده و راندمان حذف COD کاهش می یابد (۲۰).

در مدل ارائه شده مربوط به فرایند فنتون توسط نرم افزار A, B, C و D نشان دهنده اثر اصلی متغیرهای مستقل به ترتیب شامل غلظت آهن (II)، غلظت هیدروژن پراکسید، مدت زمان واکنش و pH است. متغیر A\*B نشان دهنده اثر متقابل غلظت آهن (II) (فاکتور A) و غلظت پراکسید هیدروژن (فاکتور B)، متغیر A\*C نشان دهنده اثر متقابل غلظت آهن (II) و مدت زمان واکنش (فاکتور C)، متغیر A\*D نشان دهنده اثر متقابل غلظت آهن (II) و pH، متغیر C\*D نشان دهنده اثر متقابل مدت زمان واکنش و pH و متغیرهای A<sub>۲</sub>، B<sub>۲</sub>، C<sub>۲</sub> و D<sub>۲</sub> نشان دهنده اثر مربعی فاکتورهای A، B، C و D بر روی پاسخ مورد نظر است.

## نتیجه گیری

در تحقیق حاضر، روش فنتون بعنوان روش بهینه حذف آنتی بیوتیک اسپیرامایسین از محلول آبی شناخته شده است که با توجه به نتایج، با افزایش غلظت هیدروژن پراکسید و pH راندمان حذف COD افزایش یافت و در مقابل، با افزایش غلظت یون آهن (II) و زمان واکنش، راندمان حذف COD کاهش پیدا کرد که در نهایت می توان به این نتیجه رسید که از روش فنتون می توان بعنوان روش تصفیه کمکی جهت حذف آلاینده های سخت تجزیه پذیر در تصفیه خانه ها بهره جست.

## ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده ها و داده سازی را در این مقاله رعایت کرده اند.

## تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل (بخشی از) پایان نامه با عنوان "بررسی فرایند فنتون و شبه فنتون به منظور تصفیه فاضلاب حاوی آنتی بیوتیک اسپیرامایسین" در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۱۳۹۷ است که با حمایت موسسه آموزش عالی جهاد دانشگاهی گیلان و پژوهشکده محیط زیست جهاد دانشگاهی گیلان اجرا شده است.

## References

- Kurt A, Mert BK, Özengin N, Sivrioğlu Ö, Yonar T. Treatment of antibiotics in wastewater using advanced oxidation processes (AOPs). In: Farooq R, Ahmad Z. Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery. Rijeka, Croatia: IntechOpen; 2017.
- Kümmerer K. Significance of antibiotics in the environment. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*. 2003;52(1):5-7.
- Daghrir R, Drogui P. Tetracycline antibiotics in the environment: a review. *Environmental Chemistry Letters*. 2013;11(3):209-27.
- Davies J, Davies D. Origins and evolution of antibiotic resistance. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*. 2010;74(3):417-33.
- Méndez-Díaz J, Prados-Joya G, Rivera-Utrilla J, Leyva-Ramos R, Sánchez-Polo M, Ferro-García M, et al. Kinetic study of the adsorption of nitroimidazole antibiotics on activated carbons in aqueous phase. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010;345(2):481-90.
- Bahl MI, Hansen LH, Goesmann A, Sørensen SJ. The multiple antibiotic resistance IncP-1 plasmid pJKK5 isolated from a soil environment is phylogenetically divergent from members of the previously established  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\delta$  sub-groups. *Plasmid*. 2007;58(1):31-43.
- Wang G, Wang P, Liu H, Wang J, Dai X, Xin Y. Degradation of spiramycin by thermally activated peroxydisulfate: Kinetics study, oxidation products

- and acute toxicity. *Chemical Engineering Journal*. 2021;408:127255.
8. Garrido-Cardenas JA, Esteban-García B, Agüera A, Sánchez-Pérez JA, Manzano-Agugliaro F. Wastewater treatment by advanced oxidation process and their worldwide research trends. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2020;17(1):170.
9. Ötker HM, Akmeahmet-Balcioğlu I. Adsorption and degradation of enrofloxacin, a veterinary antibiotic on natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*. 2005;122(3):251-58.
10. Mirzaei S, Farzadkia M, Jonidi Jafari A, Esrafil A. Removal of paraquat from aqueous solution using fenton and fenton-like processes. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2017;27(149):151-56 (in Persian).
11. Anju G, Subha B, Muthukumar M, Sangeetha T. Application of response surface methodology for sago wastewater treatment by Ozonation. *Iranian (Iranica) Journal of Energy & Environment*. 2019;10(2):96-103.
12. Cuerda-Correa EM, Alexandre-Franco MF, Fernández-González C. Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An overview. *Water*. 2020;12(1):102.
13. Rostam AB, Taghizadeh M. Advanced oxidation processes integrated by membrane reactors and bioreactors for various wastewater treatments: A critical review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020:104566.
14. Sobhanikia M, Bazrafshan E, Kamani H. Removal of penicillin g from aqueous environments by batch reactor nanoparticles zero valent iron and ozonation process. *Journal of Sabzevar University of Medical Sciences*. 2017;24(2):137-44 (in Persian).
15. Belghadr I, Shams Khorramabadi G, Godini H, Almasian M. The removal of the cefixime antibiotic from aqueous solution using an advanced oxidation process (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). *Desalination and Water Treatment*. 2015;55(4):1068-75.
16. Golbaz S, Jonidi Jafari A, Rezaei Kalantari R. The study of Fenton performance in removal of cyanide from aqueous solution. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2013;5(4):423-32 (in Persian).
17. Karimi B, Ehrampoush MH, Mokhtari M, Ebrahimi A. Comparisons of three advanced oxidation processes in organic matter removal from esfahan composting factory leachate. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2011;4(2):149-58 (in Persian).
18. Elmolla E, Chaudhuri M. Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;170(2-3):666-72.
19. APHA, AWWA, WPCF, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water And Wastewater*. Washington DC: American Public Health Association; 1912.
20. Dehghani S, Jonidi Jafari A, Farzadkia M, Gholami MJJoAUoMS. Investigation of the efficiency of Fenton's advanced oxidation process in sulfadiazine antibiotic removal from aqueous solutions. *Journal of Arak University of Medical Sciences*. 2012;15(7):19-29 (in Persian).
21. Rozas O, Contreras D, Mondaca MA, Pérez-Moya M, Mansilla HD. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;177(1-3):1025-30.
22. Farrokhi M, Mesdaghinia A, Naseri S, Yazdanbakhsh AJJoPH. Oxidation of pentachlorophenol by fenton's reagent. *Iranian Journal of Public Health*. 2003;32(1):6-10.
23. Yazdanbakhsh AR, Manshouri M, Sheikhmohammadi A, Sardar M. Investigation the efficiency of combined coagulation and advanced oxidation by Fenton process in the removal of clarithromycin antibiotic COD. *Journal of Water and Wastewater*. 2012;23(2):22-29 (in Persian).



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Use of advanced Fenton and Fenton-like oxidation methods to treat wastewater containing Spiramycin antibiotic

Hanieh Mirbolooki<sup>1\*</sup>, Mehrshad Hajibabaei<sup>2</sup>

1- Department of Environmental Engineering, Environmental Institute, The Academic Center for Education, Culture and Research, Rasht, Iran

2- Department of Civil Engineering–Environment, The Institute of Higher Education, The Academic Center for Education, Culture and Research, Rasht, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 12 July 2021

**Revised:** 04 September 2021

**Accepted:** 07 September 2021

**Published:** 22 September 2021

**Keywords:** Advanced oxidation, Fenton process, Spiramycin antibiotic, Synthetic wastewater, Response surface methodology

### \*Corresponding Author:

mirbolooki@acecr.ac.ir

### ABSTRACT

**Background and Objective:** Antibiotics are hardly decomposable and resistant contaminants in the environment that according to their anti-biological properties, it is necessary to eliminate or reduce the amount of them before entering the environment. Therefore, the main goal of this research is to investigate the Fenton and Fenton-like process efficiency for the treatment of wastewater containing Spiramycin antibiotic.

**Materials and Methods:** The effect of independent variables including pH, contact time, oxidant concentration ( $H_2O_2$ ), and catalyst concentration ( $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$ ) on the COD removal efficiency were measured using COD meter. The ranges and number of experiments were assigned by RSM (Response surface method) using design expert software.

**Results:** The optimum conditions of Fenton process with treatment efficiency of 63.31% were obtained at pH 4, hydrogen peroxide concentration of 50 mg/L,  $Fe^{2+}$  concentration of 75 mg/L and contact time of 5 min. The optimum conditions of Fenton-like process with treatment efficiency of 51.21% were obtained at pH 3, hydrogen peroxide concentration of 60 mg/L,  $Fe^{3+}$  concentration of 137.5 mg/L and contact time of 32.5 min. Based on the ANOVA analysis results, the f value in Fenton method indicates that the model is significant.

**Conclusion:** According to the results, Fenton oxidation process was selected as the optimum method to remove COD from synthetic wastewater containing Spiramycin antibiotic which may be applied as an efficient method for the treatment of wastewaters containing antibiotic.

Please cite this article as: Mirbolooki H, Hajibabaei M. Use of advanced Fenton and Fenton-like oxidation methods to treat wastewater containing Spiramycin antibiotic. Iranian Journal of Health and Environment. 2021;14(2):335-50.

