

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و پنجم، شماره سوم، خرداد ماه ۱۴۰۲ (۴۷-۲۹)

بررسی فرایند ازن زنی کاتالیزوری با نانوکامپوزیت هیدروکسید لایه ای دوگانه منیزیم-آلومنیوم نشانده شده بر روی زئولیت در معدنی سازی آنتی بیوتیک سفکسیم در محیط آبی

یلدا شیخ^۱

الهام تازیکه لمسکی^{۲*}

Elham.tazikeh@gorganiau.ac.ir

یوسف دادبان شهامت^۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۲/۶

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۴/۶

چکیده

زمینه و هدف: امروزه یکی از مشکلات موجود در نظام های سلامت در دنیا، تجویز و یا مصرف بی رویه داروها است. در این میان، آنتی بیوتیک ها از اهمیت ویژه ای برخوردارند. آنتی بیوتیک ها گروهی از مواد دارویی هستند که به طور وسیعی در پزشکی و دامپزشکی مورد استفاده قرار گرفته اند. سفکسیم نیز یکی از این آنتی بیوتیک ها می باشد. هدف از این مطالعه، بررسی راندمان حذف سفکسیم از نمونه سنتتیک با استفاده از ازن زنی کاتالیزوری با هیدروکسید لایه ای دوگانه منیزیم-آلومنیوم نشانده شده بر زئولیت (MgAl-LDH/Zeolite) است.

روش بررسی: در این مطالعه تجربی و آزمایشگاهی از نانوکامپوزیت MgAl-LDH/Zeolite در راکتور آزمایشگاهی و با استفاده از ازن زنی، جهت حذف سفکسیم استفاده گردید. اثر متغیرهای pH (۵، ۶، ۷، ۸، ۹)، مقدار نانوکامپوزیت (۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۲/۵ گرم در لیتر)، غلظت اولیه سفکسیم (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ میلی گرم در لیتر) و زمان ماند (۵، ۱۸/۷۵، ۳۲/۵، ۴۶/۲۵، ۶۰ دقیقه) برای یافتن حداکثر راندمان معدنی سازی مورد بررسی قرار گرفتند و جهت طراحی آزمایش ها، تجزیه تحلیل داده ها و دستیابی به شرایط بهینه از روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی مرکب مرکزی (CCD) استفاده گردید. همچنین برای تجزیه و تحلیل داده ها از آنالیز واریانس استفاده شد. این تحقیق در سال ۱۴۰۱-۱۴۰۰ انجام گرفته است.

یافته ها: حداکثر راندمان معدنی کردن سفکسیم در شرایط بهینه (pH ۸/۷۰، مقدار نانوکامپوزیت ۱/۷۶ گرم بر لیتر، غلظت اولیه سفکسیم ۲۴/۰۶ میلی گرم بر لیتر و زمان تماس ۴۰/۷۶ دقیقه) ۷۸ درصد می باشد، که با افزایش مقدار pH و زمان تماس راندمان حذف افزایش می یابد.

۱- دانشجوی دکتری، گروه شیمی، واحد گرگان، دانشگاه آزاد اسلامی، گرگان، ایران.

۲- دانشیار، گروه شیمی، واحد گرگان، دانشگاه آزاد اسلامی، گرگان، ایران. * (مسوول مکاتبات)

۳- دانشیار، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گلستان، گرگان، ایران.

بحث و نتیجه گیری: فرایند ازن زنی کاتالیزوری با نانو کامپوزیت هیدروکسید لایه ای دوگانه منیزیم- آلومنیوم نشانده شده بر زئولیت می تواند به طور موثر و کارآمدی برای حذف سفکسیم در محیط های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه های کلیدی: آنتی بیوتیک سفکسیم- نانو کامپوزیت MgAl-LDH/Zeolite- ازن زنی کاتالیزوری- روش سطح پاسخ.

Evaluation of the Efficiency of Catalytic Ozonation Process with magnesium-aluminum double layer hydroxide nanocomposite doped on zeolite in mineralization of cefixime antibiotic in Aqueous Solution

Yalda Sheikh¹

Elham Tazikeh-Lemeski² *

Elham.tazikeh@gorganiau.ac.ir

Yousef Dadban-Shahamat³

Admission Date: April 26, 2023

Date Received: June 27, 2022

Abstract

Background and Objective: One of the problems in the health systems of the world today is the prescription or overuse of drugs. Among these, antibiotics are of particular importance. Antibiotics are a group of drugs that are widely used in medicine and veterinary medicine. Cefixime (CFX) is also one of these antibiotics. The aim of this study was to investigate the removal efficiency of cefixime from synthetic sample using catalytic ozonation with Mg-Al layered double hydroxides Doped with zeolite.

Material and Methodology: In this experimental and laboratory study MgAl-LDH/Zeolite nanocomposite was used in laboratory reactor and ozonation to remove cefixime. Effect of pH variables (5,6,7,8,9), amount of nanocomposite (0.5,1,1.5,2,2.5 g/L), initial concentration of cefixime (5,10,15,20,25 mg/L) and reaction time (5,18.75,32.5,46.25,60 min) were examined to find the maximum mineralization efficiency and response surface methodology based on central composite design (CCD) was used to design experiments, analyze data and achieve optimal conditions. Analysis of variance was also used to analyze the data. This research was done in 2021-2022.

Findings: The maximum mineralization efficiency of cefixime under optimal conditions (pH=8.70, nanocomposite value=1.76 g/L, initial concentration of cefixime=24.06 mg/L, contact time=40.76 min) is 78%, which increases the target efficiency with increasing pH and contact time.

Discussion and Conclusion: Catalytic ozonation process with Mg-Al layered double hydroxides nanocomposite Doped with zeolite can be used effectively and efficiency to remove cefixime in aqueous media.

Keywords: Cefixime antibiotic, MgAl-LDH/Zeolite nanocomposite, Catalytic ozonation, Response surface methodology.

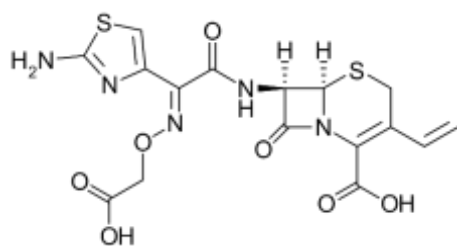
1- PhD Candidate, Department of Chemistry, Gorgan Branch, Islamic Azad University, Gorgan, Iran.

2- Associate Professor, Department of Chemistry, Gorgan Branch, Islamic Azad University, Gorgan, Iran.
*(Corresponding author)

3- Associate Professor, Environmental Health Research Center, Faculty of Public Health, Golestan University of Medical Sciences, Gorgan, Iran.

مقدمه

امروزه یکی از مشکلاتی که نظام های سلامت در دنیا با آن روبرو می باشد، تجویز و یا مصرف بی رویه داروها است. در میان آن، آنتی بیوتیک ها از اهمیت زیادی برخوردارند. اخیراً با پیشرفت در علوم داروسازی و پزشکی و همین طور به علت افزایش و شیوع بیماری ها، استفاده از داروها، افزایش یافته است. آنتی بیوتیک ها از آن جمله مواد دارویی می باشند که به طور وسیعی در پزشکی و دامپزشکی مورد استفاده قرار گرفته- اند و همچنین در مقدارهای کم به عنوان محرک رشد به غذای حیوانات نیز اضافه می گردد (۱ و ۲). در سال های گذشته، غلظت داروها در فاضلاب از میکروگرم به میلی گرم بر لیتر افزایش یافته است (۳). براساس استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست (EPA)، حداکثر مقدار آنتی بیوتیک ها در پساب ۱ میلی گرم در لیتر است (۴). در حدود ۱۵ درصد از کل داروهای مصرفی دنیا به آنتی بیوتیک ها اختصاص دارند. آنتی بیوتیک ها پس از مصرف در بدن به مقدار اندکی متابولیزه شده و در نتیجه مقدار زیادی از این ترکیبات از بدن دفع شده و وارد محیط زیست می گردند. تاکنون تحقیقات مختلفی نشان داده- اند که آنتی بیوتیک ها در محیط های طبیعی از قبیل خاک، آب آشامیدنی، آب های زیرزمینی، آب های سطحی و همچنین فاضلاب ها حضور دارند (۵). سفکسیم یک آنتی بیوتیک با فرمول شیمیایی $C_{16}H_{15}N_5O_7S_2$ با جرم مولکولی ۴۵۳/۴۵۲ و از نوع نسل سوم سفالوسپورین جذب خوراکی می باشد (۶). سفکسیم در درمان طیف گسترده ای از عفونت ها مانند عفونت های تنفسی، عفونت گوش میانی، سوزاک، برونشیت، التهاب گلو و عفونت ادراری استفاده می گردد (۷ و ۸). بخش زیادی از آنتی بیوتیک سفکسیم نیز مانند سایر ترکیبات دارویی، از بدن، بدون تغییر دفع می شود (۹). کارایی و در دسترس بودن، همچنین ایمنی بالا و ارزانی آن سبب شده تا امروزه به یکی از متداول ترین و پر مصرف ترین داروی ضد عفونی بدل شود (۱۰). ساختار شیمیایی سفکسیم در شکل ۱ آورده شده است (۱۱).



شکل ۱- ساختار شیمیایی سفکسیم

Figure 1. Chemical structure of cefixime

یکی از مشکلات موجود در صنایع دارویی وجود این آنتی بیوتیک ها در پساب تصفیه خانه آنها می باشد به طوری که لازم است که روش ها و تکنیک های کارآمد و موثر برای پالایش و حذف این آلاینده ها بکار گرفته شود. روش های مورد استفاده در این زمینه اغلب شامل اکسیداسیون شیمیایی، تصفیه یونی، تصفیه بیولوژیکی، فرایندهای غشایی، تجزیه فتوشیمیایی و جذب می باشد (۱۲). هر یک از روش های مورد استفاده جهت حذف، دارای معایبی همچون هزینه بالا، ظرفیت جذب پایین، تولید زیاد لجن، پیچیدگی قابلیت کاربرد در کشورهای در حال توسعه، نیاز به پیش تصفیه آب ورودی با اسید و بالا رفتن سولفات در آب تصفیه شده می باشد (۱۳). امروزه برای تجزیه ترکیبات و آلاینده های سمی و بیولوژیکی، مقاوم و غیر قابل تجزیه و سخت تجزیه در پساب، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) در مرکز توجه قرار گرفته اند (۱۴ و ۱۵). تشکیل رادیکال های آزاد و فعال، اساس این فرایندها می باشند که سبب اکسیداسیون سریع و موثر آلاینده های آلی می شوند (۱۶). ازن یک اکسید کننده قوی می باشد و به عنوان یکی از روش های موثر برای اکسید کردن آلاینده های آلی در آب مطرح می گردد ولی فرایند ازن زنی دارای مشکلاتی از قبیل قابلیت انحلال پایین ازن و پایداری کم ازن در آب و اکسیداسیون ناقص ترکیبات آلی موجود در آب می باشد (۱۷). به همین دلیل امروزه، به فرایند ازن زنی کاتالیست اضافه می شود که باعث تجزیه شدن بیشتر ازن و ایجاد رادیکال های فعال و آزاد می گردد (۱۸). فرایند ازن زنی

در طراحی آزمایش ها می توان به روش سطح-پاسخ (RSM) اشاره نمود که جهت بررسی تاثیر متغیر های مستقل بر عملکرد پاسخ و همچنین پیش بینی بهترین مقدار پاسخ استفاده می گردد (۲۷). روش سطح - پاسخ در انجام مطالعاتی در خصوص حذف آلاینده هایی نظیر آنتی بیوتیک ترا سایکلین (۲۸)، آفت کش دیازینون (۲۴)، نیترات (۲۹) و فورفورال (۳۰) از محیط های آبی استفاده شده است. در این مطالعه، با نشان دادن نانو ذرات LDH بر روی پایه متخلخل ژئولیت، نانوکامپوزیت سنتز شده در تلفیق با ازناسیون در معدنی سازی سفکسیم از نمونه سنتتیک مورد استفاده قرار گرفت. هدف اصلی این مطالعه تعیین اثر و بهینه سازی متغیر های بهره برداری pH، دوز نانو کامپوزیت، غلظت اولیه سفکسیم و زمان تماس بر روی کارایی فرایند ازن زنی با نانو کامپوزیت سنتز شده برای حذف آلاینده دارویی سفکسیم و معدنی سازی آن از نمونه سنتتیک با استفاده از روش طراحی آزمایش مرکب مرکزی (CCD) از روش های RSM است.

روش بررسی

مواد شیمیایی مورد استفاده

این تحقیق، یک مطالعه تجربی-آزمایشگاهی می باشد. که در مقیاس آزمایشگاهی و در سال ۱۴۰۱-۱۴۰۰ انجام گرفته است. برای این منظور از آنتی بیوتیک سفکسیم با درجه خلوص ۹۸٪ و ۱-۳۷-۷۹۳۵۰ CAS NO ساخت شرکت سیگما آلدریج، نیزیم کلرید هگزا هیدرات، آلومنیوم کلرید هگزا هیدرات، سدیم هیدروکسید، پتاسیم یدید، سدیم سولفیت، اسید سولفوریک و اسید کلریدریک ساخت شرکت مرک و ژئولیت طبیعی ایرانی کلینوپتیلولایت سمنان استفاده شد.

مشخصات راکتور

برای انجام این پژوهش، مطابق شکل ۲ یک دستگاه راکتور از جنس شیشه مقاوم به ماده شیمیایی و با حجم ۲۵۰ میلی لیتر مورد استفاده قرار گرفت. برای ازن زنی نمونه ها از کپسول اکسیژن ۴۰ کیلویی با درجه خلوص (۹۹/۹۶ درصد) به عنوان

کاتالیستی به دوسورت همگن یا هموزن و غیرهمگن یا هتروژن استفاده می گردد که مکانیسم های معدنی سازی آلاینده از دو روش مستقیم توسط مولکول های ازن و غیر مستقیم توسط تولید رادیکال هیدروکسیل انجام می پذیرد. فرایند ازن زنی هتروژنی به دلیل عدم تولید آلاینده ثانویه، هزینه پایین، قابلیت بازیافت مجدد کاتالیست کاربرد وسیعی یافته است (۱۹ و ۲۰). در این مطالعه نانو کامپوزیت هیدروکسید لایه ای دوگانه نیزیم-آلومنیوم نشانده شده بر ژئولیت یا MgAl-LDH/Zeolite به عنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار گرفت. هیدروکسیدهای لایه ای دوگانه یک گروه بسیار مهم از مواد لایه ای هستند که در حوزه های مختلفی نظیر تصفیه ی پس آب، حذف آنیون ها از پساب ها، مبادله کننده های آنیونی، پسماند مواد پرتوزا، کودهای شیمیایی، عبور از صافی، کاتالیست ها و جاذب ها کاربرد دارند (۲۱ و ۲۲). از رایج ترین و ارزان ترین ژئولیت های طبیعی، کلینوپتیلولایت می باشد که برخی از ویژگی های دیگر آن سازگاری با محیط زیست و پایداری حرارتی تا دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد است (۲۳). ملکوتیان و همکاران به بررسی فرایند ازن زنی کاتالیستی در حضور نانوذرات هیدروکسید لایه ای دوگانه به عنوان پیش تصفیه فرایند بیولوژیکی راکتور بیوفیلمی بسته با بستر متحرک و کارایی آن در خالص سازی آفت کش دیازینون پرداختند (۲۴). هانگ و همکاران کارایی ازناسیون با کاتالیزور هیدروکسید لایه ای دوگانه بر روی فاضلاب سنتتیک شامل بیس فنول (BPA)A و پساب ثانویه شهری را مطالعه و شرایط بهینه حذف نهایی آن ها را مورد بررسی قرار دادند (۲۵). ملکوتیان و همکاران در مطالعه دیگری بر روی بهینه سازی و مدل سازی حذف پارا نیترو آنیلین (PNA) از محلول های آبی در فرایند ازن زنی کاتالیزوری ناهمگن با استفاده از هیدروکسید لایه ای دوگانه پرداختند (۲۶). همچنین در سال های اخیر استفاده از مدل های آماری برای بهینه سازی فرایند های مختلف در بسیاری از مطالعات استفاده شده است. از مدل های آماری مورد استفاده

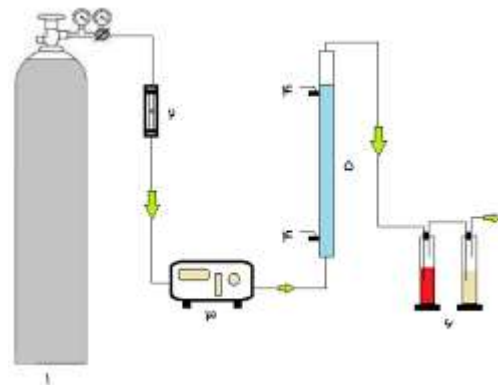
سنتز کاتالیست

برای ساخت هیدروکسید لایه ای دوگانه منیزیم-آلومینیوم/ زئولیت (MgAl-LDH/Zeolite)، ۵۰ میلی لیتر سدیم هیدروکسید ۴ مولار را قطره قطره با همزن مغناطیسی به طور ثابت به یک ارلن حاوی ۵۰ میلی لیتر محلول که حاوی ۱۰/۱۶۵ گرم منیزیم کلرید هگزا هیدرات و ۹/۶۳ گرم آلومینیوم کلرید هگزا هیدرات بود، اضافه شد در اواخر افزودن سود به نمونه ۱۰ گرم زئولیت کلینوپتیلولایت سمنان اضافه گردید و بعد از اتمام سود به مدت ۳۰ دقیقه توسط دستگاه BANDELIN با توان ۱۶۵W و فرکانس ۳۰ HZ سونوکیت گردید. سپس سوسپانسیون را به مخزن اتوکلاو منتقل و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد در آون قرار داده شد. پس از گذشت ۲۴ ساعت، ۵ مرتبه با آب دو بار تقطیر شستشو داده شد. در نهایت در آون در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار و خشک گردید (۳۳ و ۳۴).

روش انجام آزمایش ها

جهت انجام آزمایش، ابتدا محلول استوک سفکسیم با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر در آب مقطر DDW تهیه شد و غلظت های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ میلی گرم در لیتر آماده گردید. pH نمونه ها قبل از انجام اکسیداسیون در محدوده ۵، ۶، ۷، ۸، ۹ با محلول سود و اسید سولفوریک ۰/۱ N و دستگاه pH متر مدل HACH تنظیم شده و غلظت های کاتالیست ۰/۱، ۱، ۱/۵، ۲، ۲/۵ گرم در لیتر اضافه گردید و در زمان های ۵، ۱۸/۷۵، ۳۲/۵، ۴۶،۶۰/۲۵ دقیقه بر روی فرایند ازن زنی انجام گرفت. پس از گذشت زمان های تماس و در انتهای هر آزمایش در فرایند ازن زنی کاتالیزوری برای جداسازی نانو کامپوزیت از محلول، نمونه ها در سانتریفوژ ۴۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه و پس از صاف شدن با کاغذ صافی ۰/۴۵ میکرون مورد آنالیز قرار گرفتند. به منظور بررسی عملکرد و تعیین میزان معدنی سازی مقدار TOC توسط آنالیزکننده کل کربن آلی مدل ۳۱۰۰ jena ساخت کشور آلمان و روش شماره ۵۳۱۰B کتاب روش های استاندارد برای

منبع تامین کننده اکسیژن و دستگاه ازن ژنراتور شرکت سهوند ساخت کشور ایران و با ظرفیت اسمی ۶ گرم در ساعت استفاده گردید. جریان هوای حاوی گاز ازن با دبی ۱/۵ l/min و فلاسک ازن ۳۵ mg/min پس از تماس با نمونه سنتتیک از قسمت بالای راکتور خارج می گردد. بر اساس مطالعات پیشین، با توجه به محدودیت های انحلال گاز ازن در محیط های آبی و پیروی کردن آن از سینتیک واکنش های شبه درجه اول، ورود جریان بیشتر ازن، سبب انحلال بیشتر گاز نمی گردد و در ازای افزایش مقدار بیشتر ازن، حتی ممکن است از سیستم حذف گردد (۳۱ و ۳۲). در نهایت ازن مازاد، پس از عبور در گازشوی حاوی پتاسیم یدید (۲۰ درصد)، از سیستم خارج می شود. با توجه به سوسپانسیون معلق کاتالیست عامل اختلاط آن در محیط آبی راکتور حباب های جریان ازن می باشد که از کپسول اکسیژن تحت فشار ۱ اتمسفر بعنوان پیش ساز اولیه گاز ازن استفاده گردیده است.



شکل ۲- مشخصات راکتور مورد استفاده در این مطالعه

شامل اجزای:

- ۱- منبع اکسیژن ۲- فلومتر ۳- ازن ژنراتور ۴- شیر نمونه برداری ۵- راکتور تماس و ۶- گازشوی حاوی محلول یدیدپتاسیم
- Figure 2. The specifications of the reactor used in this study include components:
- 1- Oxygen source 2- Flowmeter 3- Ozone generator 4- Sampling valve 5- Contact reactor 6- Gas wash containing potassium iodide solution

متغیرهای مستقل فرایند، مقادیر آن ها و ماتریکس طراحی آزمایش را نشان می دهد.

$$N=2^k+2k+C \quad (2)$$

در این معادله، k تعداد فاکتورها و C تعداد نقاط مرکزی است. (۳۸)

از تحلیل واریانس ANOVA برای تشخیص کفایت مدل پیشنهادی، تعیین R^2 ، R^2 تنظیم شده و R^2 پیش بینی شده استفاده شد. آزمایش ها در راکتوری به حجم ۲۵۰ میلی لیتر در غلظت های اولیه سفکسیم، pH، مقدار نانو کامپوزیت و زمان ماند طراحی شده با نرم افزار Design Expert انجام شد. داده های روش CCD جهت تعیین تناسب معادلات رگرسیون مدل درجه دوم به صورت زیر می باشد.

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (3)$$

در این رابطه، Y میزان معدنی سازی سفکسیم، $X_i X_j$ متغیرهای مورد آزمایش در این تحقیق و β_0 ، β_i ، β_{ii} و ضرایب پیش بینی شده توسط نرم افزار برای متغیرها می باشد.

آزمایشات آب و فاضلاب انجام گرفت و راندمان معدنی سازی با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد.

$$\%R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که در آن C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و پایانی سفکسیم در محلول برحسب میلی گرم بر لیتر است.

لازم به ذکر است برای معدنی سازی مواد آلی مانند سفکسیم معمولاً استفاده از اکسید کننده های قوی مانند رادیکال هیدروکسیل تاثیرگذار می باشند، که در نهایت مواد آلی را تبدیل به آب و دی اکسید کربن می کنند (۳۵). در نتیجه تغییر pH هیچگونه تاثیری بر معدنی سازی سفکسیم نخواهد گذاشت. اگرچه تغییر pH بر فرایند راندمان حذف سفکسیم و روش های اکسیداسیون پیشرفته تاثیرگذار می باشد (۳۶ و ۳۷).

روش طراحی آزمایش ها و آنالیز داده ها

در این مطالعه از روش سطح پاسخ برای طراحی، تحلیل و بهینه سازی مطالعه با کمک نرم افزار Design Expert نسخه ۱۱ استفاده شد. روش CCD با چهار متغیر (pH، مقدار نانو کامپوزیت، غلظت اولیه سفکسیم، زمان ماند) در پنج سطح ($+1, +0, -1, -\alpha$) انتخاب شد. بر اساس رابطه (۲) تعداد ۳۶ آزمایش و سه بار تکرار انجام گرفت که در جدول ۱

جدول ۱- سطوح متغیرهای مستقل در طراحی آزمایش

Table 1. Levels of independent variables in the test design

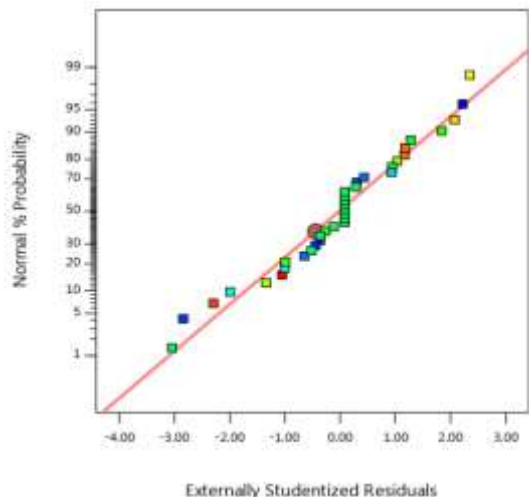
سطوح متغیرها					کد	متغیرها
+α	+۱	۰	-۱	-α		
۹	۸	۷	۶	۵	X1	pH
۲/۵	۲	۱/۵	۱	۰/۵	X2	مقدار نانو کامپوزیت (g/L)
۲۵	۲۰	۱۵	۱۰	۵	X3	غلظت های اولیه سفکسیم (mg/L)
۶۰	۴۶/۲۵	۳۲/۵	۱۸/۷۵	۵	X4	زمان تماس (min)

یافته ها

می باشد ($P < 0/05$). همچنین ضعف برازش^۱ برای مدل پیشنهادی در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی دار نمی باشد. بر

مطابق جدول ۳ راندمان معدنی سازی آنتی بیوتیک سفکسیم با استفاده از ازن زنی کاتالیزوری و مراحل مختلف آن نشان داده شده است. مدل رگرسیونی پیشنهاد شده برای میزان معدنی سازی سفکسیم از نظر آماری در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی دار

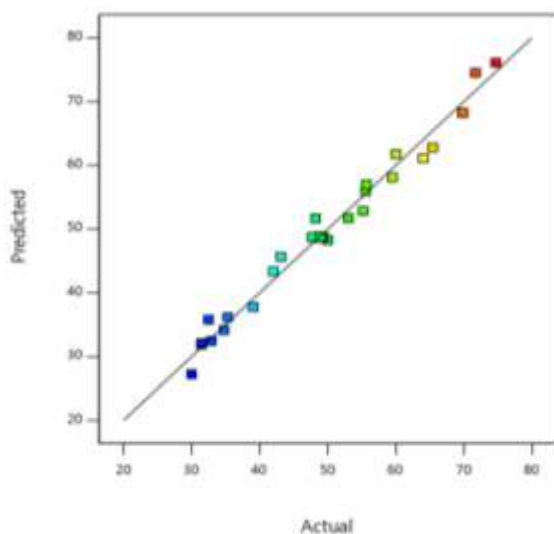
1- Lack of Fit



نمودار ۱- توزیع احتمال نرمال برای باقیمانده های معدنی

سازی سفکسیم توسط فرایند ازن زنی کاتالیزوری

Diagram 1. Normal probability distribution for cefixime mineralization residues by catalytic ozonation process



نمودار ۲- ارتباط بین درصد مقادیر تجربی و پیش بینی

شده توسط RSM معدنی سازی سفکسیم توسط فرایند

ازن زنی کاتالیزوری

Diagram 2. Correlation between percentage of experimental and predicted values by RSM of cefixime mineralization by catalytic ozonation process

اساس آزمون، ضعف برازش اختلاف بین مقادیر پیش بینی شده و مقادیر اندازه گیری شده با مقادیر خطای خالص بین تکرار های مختلف، مقدار پاسخ مقایسه می گردد. با استفاده از روش آماری سطح-پاسخ، مدل پیش بینی شده از نوع درجه دوم^۱ است و رابطه کد شده زیر (رابطه ۴) ارتباط تجربی متغیر های مورد آزمایش و راندمان معدنی سازی را بیان می کند.

رابطه (۴)

$$Y = 44.33 - 0.897X_1 - 33.03X_2 - 3.42X_3 + 1.50X_4 + 7.49X_1X_2 + 0.15X_1X_3 - 0.19X_1X_4 - 0.21X_2X_3 - 0.075X_2X_4 + 0.044X_3X_4 - 0.300X_1^2 - 1.35X_2^2 + 0.062X_3^2 + 0.002X_4^2$$

در این معادله X_1 ، X_2 ، X_3 ، X_4 و Y به ترتیب pH، غلظت نانو کامپوزیت g/L، غلظت اولیه سفکسیم mg/L، زمان min و راندمان معدنی سازی سفکسیم توسط فرایند ازن زنی کاتالیزوری می باشد. با هدف بررسی کفایت مدل پیشنهاد شده در این تحقیق، مطابق نمودار های ۱ و ۲، از نمودارهای آماری مختلف شامل نمودار توزیع احتمال نرمال و نمودار ارتباط بین درصد مقادیر تجربی و پیش بینی شده معدنی سازی سفکسیم استفاده گردیده است. با توجه به نمودار های ۱ و ۲ داده های به دست آمده نرمال بوده و از برازش خوبی برخوردار می باشند. مقادیر باقیمانده نشان می دهد که توزیع نرمال متغیرهای کاربردی در نزدیکی مقادیر میانگین، را نشان می دهد. در نتیجه مدل رگرسیون پیشنهادی می تواند برای پیش بینی مقادیر معدنی سازی آنتی بیوتیک سفکسیم در فرایند ازن زنی کاتالیزوری مورد استفاده قرار گیرد.

است مقدار R^2_{Adeq} برابر $36/132$ است که یک سیگنال مناسب را نشان می دهد. مقدار مطلوب R^2_{Adeq} بیشتر از ۴ است. به همین دلیل مدل درجه ۲ می تواند برای طراحی و بهینه سازی پارامترهای عملیاتی به عنوان یک مدل خوب مورد استفاده قرار گیرد. در نمودار ۳، اثر همزمان متغیرهای تاثیرگذار و مهم در واکنش های مربوط به معدنی سازی سفکسیم توسط فرایند ازن زنی با استفاده از نانو کامپوزیت و همچنین اثر متقابل متغیرهای مهم بهره برداری شامل pH، غلظت اولیه سفکسیم، غلظت نانو کامپوزیت و زمان تماس بر کارایی فرایند ازن زنی کاتالیزوری در قالب پلات های سه بعدی نمایش داده شده است. در جدول ۴ نیز شرایط بهینه طراحی شده با روش سطح پاسخ جهت حذف سفکسیم با فرایند ازن زنی با استفاده از نانو کامپوزیت ارائه شده است.

عوامل تاثیرگذار بر معدنی سازی آنتی بیوتیک سفکسیم در فرایند ازن زنی کاتالیزوری، مقدار تاثیر هر یک بر راندمان فرایند و راندمان معدنی سازی آنتی بیوتیک در جدول ۲ مشخص شده است. نتایج آنالیز واریانس جدول ۳ حاصل از روش سطح پاسخ برای معدنی سازی آنتی بیوتیک سفکسیم توسط فرایند ازن زنی کاتالیزوری را نشان می دهد. همان طور که در جدول مشخص شده است متغیر های زمان و غلظت نانو کامپوزیت تاثیر قابل توجهی بر مدل داشته اند. مقدار $P < 0/0001$ برای معادله درجه دوم نشان دهنده معنی دار بودن مدل از نظر آماری است. مقدار R^2 $98/14$ درصد می باشد. داده های آزمایش و پیش بینی شده می تواند با این مدل شرح داده شود. مقدار R^2 پیش بینی شده $(0/8955)$ با $R^2_{Adjusted}$ $(0/9691)$ تناسب منطقی دارد. همان طور که در جدول ۳ نشان داده شده

جدول ۲- ماتریکس طراحی آزمایش استفاده شده برای بررسی میزان حذف سفکسیم با ازن زنی کاتالیزوری

Table 2. Experimental design matrix used to evaluate the removal of cefixime by catalytic ozonation

شماره آزمایش	pH	مقدار نانو کامپوزیت (g/L)	غلظت های اولیه سفکسیم (mg/L)	زمان ماند (min)	معدنی سازی سفکسیم (%)	
					مقدار واقعی	مقدار پیش بینی شده
۱	۶	۱	۱۰	۱۸/۷۵	۳۱/۴۲	۳۱/۹۲
۲	۶	۱	۲۰	۱۸/۷۵	۳۱/۵	۳۲/۱۱
۳	۸	۱	۱۰	۱۸/۷۵	۳۲/۸۷	۳۲/۴۵
۴	۸	۱	۲۰	۱۸/۷۵	۳۲/۴۷	۳۵/۷۹
۵	۶	۲	۱۰	۱۸/۷۵	۳۵/۲۸	۳۶/۱۶
۶	۶	۲	۲۰	۱۸/۷۵	۳۴/۷۶	۳۴/۱۶
۷	۸	۲	۱۰	۱۸/۷۵	۴۸/۲	۵۱/۶۸
۸	۸	۲	۲۰	۱۸/۷۵	۵۵/۱۹	۵۲/۸۲
۹	۶	۱	۱۰	۴۶/۲۵	۵۵/۵۶	۵۵/۹۲
۱۰	۶	۱	۲۰	۴۶/۲۵	۶۹/۸۳	۶۸/۲۶
۱۱	۸	۱	۱۰	۴۶/۲۵	۴۳/۱۱	۴۵/۶۳
۱۲	۸	۱	۲۰	۴۶/۲۵	۶۴	۶۱/۱۱
۱۳	۶	۲	۱۰	۴۶/۲۵	۵۹/۵۱	۵۸/۱۰
۱۴	۶	۲	۲۰	۴۶/۲۵	۶۹/۸۳	۶۸/۲۵

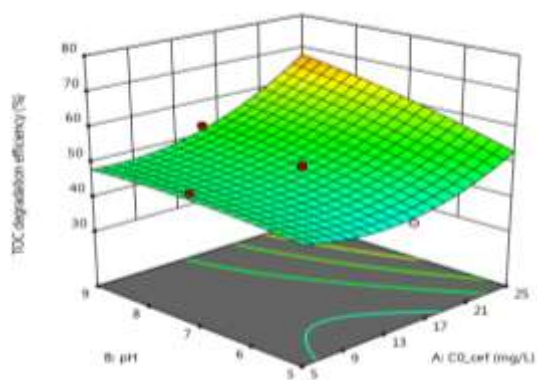
۱۵	۸	۲	۱۰	۴۶/۲۵	۶۵/۴۱	۶۲/۸۰
۱۶	۸	۲	۲۰	۴۶/۲۵	۷۴/۶۷	۷۶/۰۹
۱۷	۷	۱/۵	۵	۳۲/۵	۵۰	۴۸/۲۹
۱۸	۷	۱/۵	۲۵	۳۲/۵	۶۰	۶۱/۷۷
۱۹	۵	۱/۵	۱۵	۳۲/۵	۴۲	۴۳/۳۵
۲۰	۹	۱/۵	۱۵	۳۲/۵	۵۳	۵۱/۷۲
۲۱	۷	۰/۵	۱۵	۳۲/۵	۳۹/۰۴	۳۷/۷۷
۲۲	۷	۲/۵	۱۵	۳۲/۵	۵۵/۶۵	۵۶/۹۹
۲۳	۷	۱/۵	۱۵	۵	۳۰	۲۷/۲۴
۲۴	۷	۱/۵	۱۵	۶۰	۷۱/۶۸	۷۴/۵۰
۲۵	۷	۱/۵	۱۵	۳۲/۵	۴۸	۴۸/۷۴
۲۶	۷	۱/۵	۱۵	۳۲/۵	۴۸/۵۱	۴۸/۷۴
۲۷	۷	۱/۵	۱۵	۳۲/۵	۴۹/۳۳	۴۸/۷۴
۲۸	۷	۱/۵	۱۵	۳۲/۵	۴۷/۶۸	۴۸/۷۴
۲۹	۷	۱/۵	۱۵	۳۲/۵	۴۸/۹۲	۴۸/۷۴
۳۰	۷	۱/۵	۱۵	۳۲/۵	۴۸/۹۲	۴۸/۷۴
۳۱	۷	۱/۵	۱۵	۳۲/۵	۴۸/۹۲	۴۸/۷۴
۳۲	۷	۱/۵	۱۵	۳۲/۵	۴۸/۹۲	۴۸/۷۴
۳۳	۷	۱/۵	۱۵	۳۲/۵	۴۸/۹۲	۴۸/۷۴
۳۴	۷	۱/۵	۱۵	۳۲/۵	۴۸/۹۲	۴۸/۷۴
۳۵	۷	۱/۵	۱۵	۳۲/۵	۴۸/۹۲	۴۸/۷۴
۳۶	۷	۱/۵	۱۵	۳۲/۵	۴۸/۹۲	۴۸/۷۴

جدول ۳- نتایج آنالیز واریانس (ANOVA) برای مدل درجه دو معدنی سازی سفکسیم

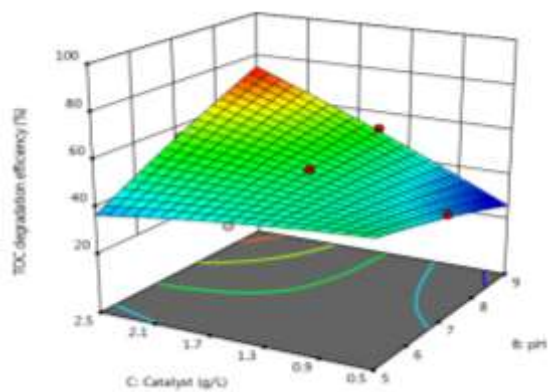
Table 3. Results of analysis of variance (ANOVA) for the second degree model of cefixime mineralization

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P	منبع
Model	۴۸۸۶/۱۶	۱۴	۳۴۹/۰۱	۷۹/۵۷	P<۰/۰۰۰۱	significant
A-CO_cef	۲۷۲/۶۳	۱	۲۷۲/۶۳	۶۲/۱۵	P<۰/۰۰۰۱	
B-pH	۱۰۵/۱۲	۱	۱۰۵/۱۲	۲۳/۹۶	P<۰/۰۰۰۱	
C-Catalyst	۵۵۴/۰۱	۱	۵۵۴/۰۱	۱۲۶/۳۱	P<۰/۰۰۰۱	
D-time	۳۳۵۰/۹۷	۱	۳۳۵۰/۹۷	۷۶۳/۹۹	P<۰/۰۰۰۱	
AB	۹/۹۰۶	۱	۹/۹۰۶	۲/۲۵۸	۰/۱۴۷	
AC	۴/۸۲۹	۱	۴/۸۲۹	۱/۱۰۱	۰/۳۰۵	

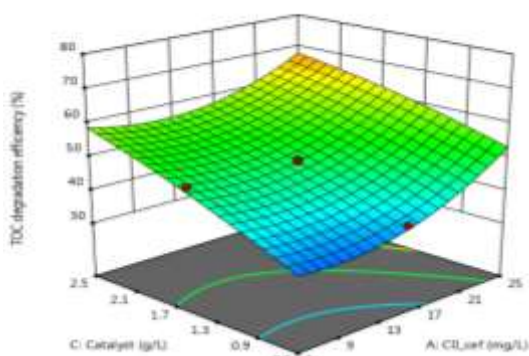
	$P < .0001$	۳۳/۶۴	۱۴۷/۵۶	۱	۱۴۷/۵۶	AD
	$P < .0001$	۵۱/۲۱	۲۲۴/۶۲	۱	۲۲۴/۶۲	BC
	$P < .0001$	۲۶/۷۲	۱۱۷/۲۳	۱	۱۱۷/۲۳	BD
	۰/۳۳۵	۰/۹۶۹	۴/۲۵۳	۱	۴/۲۵۳	CD
	۰/۰۰۰۳	۱۸/۰۷	۷۹/۲۸	۱	۷۹/۲۸	A ²
	۰/۴۲۵	۰/۶۶۰	۲/۸۹۸	۱	۲/۸۹۸	B ²
	۰/۳۶۹	۰/۸۴۱	۳/۶۹۲	۱	۳/۶۹۲	C ²
	۰/۱۶۳	۲/۰۸۱	۹/۱۲۷	۱	۹/۱۲۷	D ²
			۴/۳۸۶	۲۱	۹۲/۱۰۸	باقیمانده
not significant	۰/۲۴۹	۴۲/۳۵	۸/۹۷۷	۱۰	۸۹/۷۷	فقدان برازش
			۰/۲۱۱	۱۱	۲/۳۳۱	خطای خالص
				۳۵	۴۹۷۸/۲۶	Cor Total
		۰/۹۸۱۴				² R
		۰/۹۶۹۱				² AdjR
		۰/۸۹۵۵				² PredR
		۳۶/۱۳۲				Adeq Precision



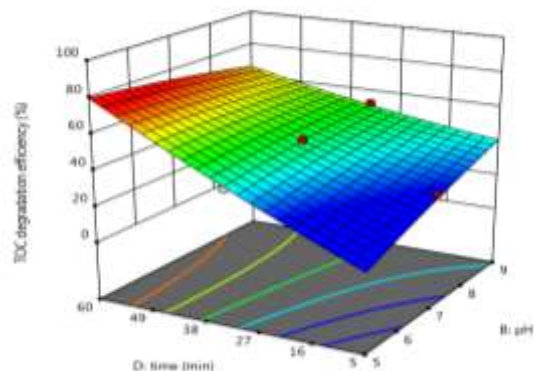
(ب)



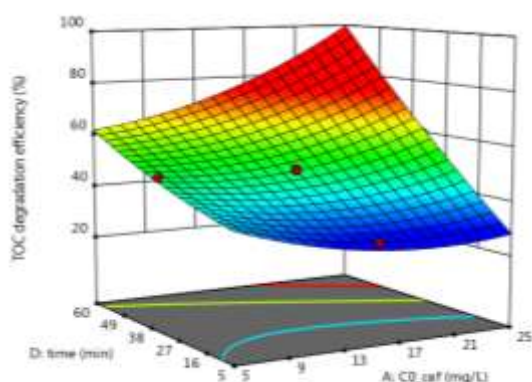
(الف)



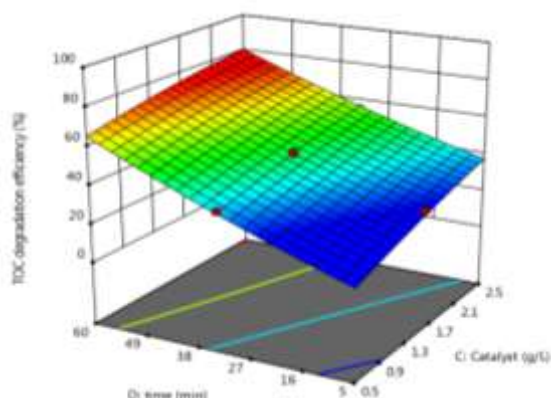
(د)



(ج)



(و)



(ه)

نمودار ۳- ترسیم توزیع داده های آزمایش در مقابل مقادیر پیش بینی شده به صورت سه بعدی

Diagram 3. Plot the distribution of test data against the predicted values in three dimensions

جدول ۴- شرایط بهینه طراحی شده با روش سطح پاسخ برای معدنی سازی سفکسیم

Table 4. Optimal conditions selected by CCD method for cefixime mineralization

غلظت اولیه سفکسیم (mg/L)	pH	کاتالیست (g/L)	زمان (Min)	راندمان کاهش سفکسیم	راندمان کاهش TOC
۲۴/۰۶	۸/۷۰	۱/۷۶	۴۰/۷۶	۹۵/۹۲	۷۸

مطلوبی با مقدار حذف پیش بینی شده توسط مدل مذکور در شرایط بهینه بوده است (۳۷).

بحث و نتیجه گیری

بررسی تأثیر pH بر کارایی حذف

pH محیط از متغیرهای مهم در فرایند ازن زنی کاتالیزوری می باشد. pH از دو روش می تواند موثر باشد، یکی از طریق تجزیه ازن به رادیکال های متنوع و دیگری انتقال ازن از فاز گاز

برای انجام تأییدیه، شرایط بهینه بر اساس نتایج به دست آمده، مجدداً در آزمایشگاه مورد ارزیابی قرار گرفت و راندمان های ۷۹٪، ۷۸٪ و ۷۶٪ به دست آمد که پس از قرار دادن در نرم افزار، راندمان کارایی میزان معدنی سازی ۷۸٪ تخمین که در توافق با شرایط بهینه در آزمایشگاه بوده است. قدرت این مدل در مطالعات مشابهی از جمله حذف آنتی بیوتیک سفکسیم نشان داده که مقادیر حذف به روش آزمایشگاهی در توافق

بررسی تاثیر غلظت اولیه سفکسیم بر کارایی حذف

در این تحقیق غلظت اولیه سفکسیم در محدوده ۵ تا ۲۵ میلی گرم در لیتر بررسی گردید و مشاهده شد که مطابق جدول ۳ ANOVA تاثیر غلظت اولیه سفکسیم بر راندمان معدنی سازی معنی دار می باشد. به طوریکه مطابق نمودار ۳(ب) و ۳(د) و ۳(و)، افزایش غلظت سبب کاهش معدنی سازی نمی شود. در بسیاری از مقالات افزایش غلظت سبب کاهش راندمان فرایند می گردد. در مطالعه ای که عبدلی و همکاران بر روی حذف مترونیدازول با فرایند ازن زنی کاتالیزوری انجام دادند به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت اولیه بازده حذف کاهش می یابد(۴۳). ولی با توجه به اینکه در این سیستم فرایند اکسیداسیون با قدرت و شدت انجام می گردد، افزایش غلظت تاثیری بر کاهش راندمان ندارد.

بررسی تاثیر غلظت نانو کامپوزیت-MgAl

LDH/Zeolite بر کارایی حذف

یکی از مهمترین پارامترهای تاثیرگذار بر کارایی و عملکرد مطلوب فرایندهای اکسیداسیون کاتالیستی، مقدار نانو کامپوزیت یا کاتالیست مورد استفاده در فرایند می باشد(۴۴). به طوری که با افزایش مقدار دوز کاتالیست راندمان حذف نیز، افزایش می یابد. افزایش مقدار کاتالیست سبب افزایش سطح و سایت های فعال شده و این افزایش باعث افزایش جذب ازن می گردد و در نتیجه واکنش های سطحی و تولید رادیکال بر روی سطح کاتالیست افزایش می یابد(۴۶و۴۵). در این بخش تاثیر مقادیر مختلف نانو کامپوزیت MgAl-LDH/Zeolite به عنوان کاتالیست بر معدنی سازی سفکسیم با فرایند ازن زنی مورد بررسی قرار گرفت. مطابق جدول ۳ ANOVA تاثیر غلظت کاتالیست بر افزایش معدنی سازی معنی دار می باشد. نمودار ۳(د)، تاثیر مقادیر کاتالیست و غلظت اولیه سفکسیم را بر راندمان معدنی سازی را نشان می دهد که با افزایش غلظت نانو کامپوزیت معدنی سازی سفکسیم از مقدار ۵۶ درصد به ۶۹ درصد افزایش می یابد. کرمانی و همکاران در مطالعه ای که بر روی حذف کاکتول توسط ازن زنی کاتالیزوری با نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی

به فاز مایع می باشد(۳۹و۴۰). pH در محیط های اسیدی به دلیل این که ازن با اکسیداسیون مستقیم ترکیبات آلی را تجزیه می کند و از آنجایی که میزان ازن در محلول مورد آزمایش پایین می باشد، بازده حذف کم است (۴۱). ازن در محیط قلیایی نسبت به محیط اسیدی با سهولت بیشتری به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می گردد و از آنجایی که رادیکال های هیدروکسیل پتانسیل اکسیداسیون بیشتری در مقایسه با ازن دارند، به همین دلیل راندمان حذف افزایش می یابد (۳۹). Zhao و همکارانش دریافتند که در فرایند ازن زنی کاتالیزوری با کریستال منگنز، با افزایش pH از ۳ به ۱۱، راندمان حذف نیتروبنزن افزایش می یابد(۴۲). مطالعه کرمانی و همکاران با عنوان ازن زنی کاتالیزوری کاتکول با استفاده از $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$ نشان داد، حداکثر مقدار حذف کاتکول در فاضلاب، در pH های قلیایی حاصل می گردد(۲۰). به منظور نمایش تاثیر متقابل pH و سایر متغیرها شامل مقدار نانو کامپوزیت MgAl-LDH/Zeolite و غلظت آنتی بیوتیک سفکسیم و مدت زمان ازن زنی، نمودار های سه بعدی ترسیم گردید (نمودارهای شماره ۳). مطابق جدول ۳ ANOVA تاثیر pH بر افزایش معدنی سازی معنی دار می باشد. مطابق نمودار ۳ (الف) با افزایش pH مخصوصاً در دوز کاتالیست بالا راندمان معدنی سازی از ۳۵ درصد به ۷۵ درصد افزایش می یابد، که البته این رابطه مستقیم در نمودار ۳ (ب) نیز قابل مشاهده است. افزایش راندمان در غلظت پایین سفکسیم افزایش محسوس ندارد اما در غلظت های بالا این افزایش راندمان محسوس تر است به طوری که از ۵۲ درصد به ۶۸ درصد افزایش می یابد. در نمودار ۳ (ج) افزایش راندمان محسوس تر می باشد و نشان می دهد که با افزایش pH مخصوصاً در زمان های اولیه آزمایش اکسیداسیون بالا و مستقیم می باشد و معدنی سازی بیشتر است و رابطه آن با افزایش pH مستقیم است در صورتی که در زمان های بالاتر این رابطه معکوس می گردد. در این فرایند تحت شرایط pH قلیایی شرایط بهتری برای معدنی سازی فراهم گردیده است.

این نتیجه دست یافتند که با افزایش زمان تماس راندمان حذف مترونیدازول افزایش می یابد (۴۳).

بهبود یابی فرایند معدنی سازی

مطابق جدول ۴ در این مطالعه میزان معدنی سازی آنتی بیوتیک سفکسیم با فرایند ازن زنی کاتالیزوری با غلظت اولیه $24/06 \text{ mg/L}$ به مقدار ۷۸ درصد می باشد، به طوری که TOC را از مقدار $250/6 \text{ mg/L}$ به $55/21 \text{ mg/L}$ در شرایط مقدار کاتالیست $1/76 \text{ g/L}$ ، pH ۸/۷۰ و زمان تماس $40/76 \text{ min}$ رسانید. این در حالی است که مطابق جدول ۵ راندمان معدنی سازی روش های اکسیداسیون پیشرفته مانند فوتوکاتالیزوری کمتر گزارش شده است. نتایج تحقیقات مشابه نشان داده است که روش ازن زنی مترونیدازول میزان معدنی سازی بالاتر گزارش شده است. همچنین در روش فوتو کاتالیستی سفتریاکسون با غلظت اولیه 10 mg/L از آلاینده مقدار بالاتری گزارش شده است که می تواند به دلیل غلظت اولیه پایین تر و مدت زمان تماس بیشتر آن باشد.

اکسید بیان می کند که راندمان حذف، با افزایش دوز کاتالیست افزایش می یابد (۲۰).

بررسی تاثیر زمان تماس بر کارایی حذف

زمان تماس نقش موثر در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری دارد. وقتی زمان واکنش افزایش می یابد، ماده اکسید کننده ازن و رادیکال هیدروکسیل تولید شده توسط کاتالیست افزایش یافته و بنابراین مولکول ازن با قدرت و سرعت بیشتری تجزیه می شود و در نتیجه می تواند مقدار بیشتری از سفکسیم را حذف کند و بازده حذف افزایش می یابد. مطابق جدول ۳ ANOVA تاثیر زمان تماس بر افزایش معدنی سازی معنی دار می باشد. همان طور که در نمودار ۳ (ه) نشان داده شده است تاثیر زمان و مقادیر کاتالیست را بر راندمان معدنی سازی را نشان می دهد. با افزایش زمان معدنی سازی سفکسیم از مقدار ۳۸ درصد به ۷۹ درصد افزایش می یابد. عبدلی و همکاران در مطالعه ای بر روی حذف مترونیدازول با فرایند ازن زنی کاتالیزوری با کربن فعال اصلاح شده با منیزیم اکسید، به

جدول ۵- مقایسه فرایند های مختلف در معدنی سازی آنتی بیوتیک ها

Table 5. Comparison of different processes in mineralization of antibiotics

فرایند	آلاینده	غلظت اولیه آلاینده (mg/L)	غلظت کاتالیست (g/L)	pH	زمان (min)	راندمان کاهش TOC	رفرنس
MgAl-LDH/Zeolite ازن زنی/	سفکسیم	۲۴/۰۶	۱/۷۶	۸/۷۰	۴۰/۷۶	۷۸	در این تحقیق
فوتوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات اکسید منیزیم	آموکسی سیلین	۱۰۰	۰/۵	۱۱	۹۰	۷۹	(۴۷)
ازن زنی / با نانو ذرات آهن نشانه شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید	مترونیدازول	۴۰	۳	۱۰	۳۰	۸۶	(۴۸)
فوتوکاتالیستی با استفاده از نانو کاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$	سفتریاکسون	۱۰	۲	۳	۱۲۰	۹۶/۷	(۴۹)
فوتوکاتالیستی با استفاده از نانو کاتالیست $\text{TiO}_2/\text{N/S}$	تتراسایکلین	۱۳	۱/۲	۶	۵۶	۴۷	(۵۰)

- wastewater. *Water, Air, & Soil Pollution*, Vol. 219, pp. 191-201.
- Shemer, H., Kunukcu, YK., Linden, KG., 2006. Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere*, Vol. 63, pp. 269-276
 - Mackul'ak, T., Mosný, M., Grabic, R., Golovko, O., Koba, O., Birošová, L., 2015. Fenton-like reaction: a possible way to efficiently remove illicit drugs and pharmaceuticals from wastewater. *Environ Toxicol Pharmacol*, Vol. 39, pp. 483-488.
 - Asadi, Z., Ahmadi, S., 2019. Investigation of the efficiency of coagulation process for ciprofloxacin antibiotic removal from aqueous solution. *J Health Res Community*, Vol. 5, pp. 38-48.
 - Nasseh, N., Barikbin, B., Nasser, M.A., 2016. Antibiotics Pollution Damaging Effects on Environment and Review of Efficiency of Different Methods for Removing them. *Nurse and Physician within War*, Vol. 4, pp. 50-62. (In Persian)
 - Mostafaloo, R., Mahmoudian, MH., Asadi-Ghallhari, M., 2019. BiFeO₃/Magnetic nanocomposites for the photocatalytic degradation of cefixime from aqueous solutions under visible light. *Photochem Photobiol A Chem*, Vol. 382, pp. 1119-126.
 - Khan, MN., Qayum, A., Rehman, UU., Gulab, H., Idrees, M., 2015. Spectrophotometric method for quantitative determination of cefixime in buik and pharmaceutical preparation using ferriox complex. *Appl Spectrosc*, Vol. 82, pp. 705-711.
 - Maheshwari, M., Memon, A., Memon, S., Mughal, UU., Dayo, A., Memon,

نتایج این پژوهش نشان داد که روش سطح-پاسخ یکی از روش های مناسب در زمینه بهینه سازی شرایط آزمایش و بررسی تاثیر متغیرها با کمترین تعداد آزمایش برای معدنی سازی سفکسیم می باشد. طبق نتایج این تحقیق، مدل درجه دوم پیشنهاد شده در معدنی کردن سفکسیم توسط ازن زنی کاتالیزوری مناسب بوده و نتایج آنالیز واریانس ضریب تبیین خوبی را برای معدنی سازی سفکسیم نشان می دهد. $(R^2=0/9814)$. در این تحقیق با افزایش pH و زمان واکنش و دوز کاتالیست راندمان معدنی سازی افزایش یافت. شرایط بهینه به روش سطح-پاسخ جهت حداکثر معدنی سازی آنتی بیوتیک سفکسیم، مقادیر پارامترهای زمان واکنش، pH، غلظت اولیه آنتی بیوتیک و غلظت نانو کامپوزیت به ترتیب ۴۰/۷۶ دقیقه، ۸/۷۰، ۲۴/۰۶ میلی گرم در لیتر، ۱/۷۶ گرم در لیتر بدست آمد؛ که در این شرایط کارایی میزان معدنی سازی سفکسیم ۷۸٪ می باشد. همچنین کمترین راندمان معدنی سازی آنتی بیوتیک سفکسیم به مقدار ۲۷/۲۴ درصد در شرایط مقادیر پارامترهای زمان واکنش، pH، غلظت اولیه آنتی بیوتیک و غلظت نانو کامپوزیت به ترتیب ۵ دقیقه، ۷، ۱۵ میلی گرم در لیتر و ۱/۵ گرم در لیتر به دست آمد. با توجه به نتایج به دست آمده، فرایند ازن زنی کاتالیزوری با استفاده از نانو کامپوزیت هیدروکسید لایه ای دوگانه منیزیم-آلومنیوم نشانده شده بر ژئولیت به دلیل کارایی بالا می تواند روش مناسبی برای معدنی سازی پساب دارویی حاوی سفکسیم باشد.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از حمایت های دانشگاه آزاد اسلامی واحد گرگان و دانشکده بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی گلستان برای انجام این تحقیق تشکر و قدردانی به عمل می آید.

References

- Githinji, LJ., Musey, MK., Ankumah, RO., 2011. Evaluation of the fate of ciprofloxacin and amoxicillin in domestic

- Godini, H., 2017. Aniline Degradation Using Advanced Oxidation Process by UV/Peroxy Disulfate from Aqueous Solution. *International Journal of Engineering*, Vol. 30, pp.684-690
16. Harrelkas, F., Paulo, A., Alves, MM., El Khadir, L., Zahraa, O., Pons, MN., 2008. Photocatalytic and combined anaerobic-photocatalytic treatment of textile dyes. *Chemosphere*, Vol.72, pp.1816-1822.
 17. Moussavi, G., Khosravi, R., Omran, NR., 2012. Development of an efficient catalyst from magnetite ore: characterization and catalytic potential in the ozonation of water toxic contaminants. *Appl CatalA*, Vol.445, pp.42-49.
 18. Kermani, M., Bahrami Asl, F., Farzadkia, M., Esrafil, A., Salahshour Arian, S., Khazaei, M., 2015. Heterogeneous catalytic ozonation by Nano-MgO is better than sole ozonation for metronidazole degradation, toxicity reduction, and biodegradability improvement. *Desalination Water Treat*, Vol. 57, pp. 1-10.
 19. Nawrocki, J., Kasprzyk-Hordern, B., 2010. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Appl Catal B Environ*, Vol.99, pp.27-42.
 20. Kermani, M., Farzadkia, M., Esrafil, A., Fallah Jokandan, S., Yeganeh Badi, M., 2016. Removal of catechol from aqueous solutions using catalytic ozonation by magnetic nanoparticles of iron oxide doped with silica and titanium dioxide: a kinetic study. *Mazandaran U Med Sci*, Vol.26, pp.139-154. (In Persian)
 21. Tao, Q., Reddy, B.J., He, H., Frost, R.L., Yuan, P., Zhu, J., 2008. N., 2015. Optimization of HPLC method for determination of cefixime using 2-thiophenecarboxaldehyde as derivatizing reagent. *Saudi Pharm*, Vol. 23, pp.444-452.
 9. Kemper, N., 2008. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. *Ecol Indic*, Vol.8, pp.1-13.
 10. Radjenović, J., 2008. Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. *Water Research*, Vol. 45, pp. 3601-3610
 11. Belghadr, I., Shams Khorramabadi, G., Godinib, H., Almasian, M., 2014. The removal of the cefixime antibiotic from aqueous solution using an advanced oxidation process (UV/H₂O₂). *Desalination Water Treat*, Vol.55, pp.1068-1075.
 12. Li, D., Guo, X., Song, H., 2018. Preparation of RuO₂-TiO₂/Nano-graphite composite anode for electrochemical degradation of ceftriaxone sodium. *Hazard Mater*, Vol.351, pp. 250-259.
 13. Onyango, MS., Kojima, Y., Aoyi, O., 2004. Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9. *Colloid Interf Sci*, Vol.279, pp.341-350.
 14. Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J., 2011. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination a review. *Sci Total Environ*, Vol.409, pp.4141-4166.
 15. Mohamadiyan, J., Shams Khoramabadi, G., Mussavi, S.A., Kamarehie, B., Dadban Shahamat, Y.,

27. Sohrabi, MR., Moghri, M., Masoumi, HRF., Amiri, S., Moosavi, N., 2016. Optimization of Reactive Blue 21 removal by nanoscale zerovalent iron using response surface methodology. *Arabian Journal of Chemistry*, Vol.9, pp.518-525.
28. Wu, J., Zhang, H., Oturan, N., Wang, Y., Chen, L., Oturan, MA., 2012. Application of response surface methodol -ogy to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon felt cathode and DSA (Ti/RuO₂-IrO₂)anode. *Chemosphere*, Vol.87, pp.6 14-620.
29. Dianatitilaki, R., Safarpour, M., 2014. Nitrate removal from water by nano zero valent iron in the presence and absence of ultraviolet light. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, Vol.24, pp.151-161.(In Persian)
30. Zazouli, M., Ebrahimzadeh, MA., Yazdani Charati, J., Shiralizadeh Dezfoli, A., Rostamali, E., Veisi, F., 2013. Effect of sunlight and ultraviolet radiation in the titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles for removal of furfu - ral from water. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, Vol.23, pp.126-138. (In Persian)
31. Khani, MR., Kuhestani, H., Kalankesh, Laleh R., Kamarehei, B., Rodríguez-Couto, S., Baneshi, MM., Dadban Shahamat, Y., 2019. Rapid and high purification of olive mill wastewater (OMV) with the combination electrocoagulation-catalytic sonoprozone processes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol.97, pp.47-53.
- Synthesis and infrared spectroscopic characterization of selected layered double hydroxides containing divalent Ni and Co. *Materials Chemistry and Physics*, Vol.112, pp.869-875.
22. Lv, L., He, J., Wei, M., Evans, D., Duan, X., 2006. Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides. *Journal of Hazardous Materials*, Vol 133, pp. 119-128.
23. Wang, C., Shi, H., Li, Y., 2012. Synthesis and characterization of natural zeolite supported Cr-doped TiO₂ photocatalysts. *Applied Surface Science*, Vol.258, pp.4328-4333.
24. Malakootian, M., Dadban shahamat, Y., Mahdizadeh, H. 2020. Purification of diazinon pesticide by sequencing batch moving-bed biofilm reactor after ozonation/Mg-Al layered double hydroxides pre-treated effluent. *Separation and Purification Technology*, Vol.242, pp.116754.
25. Huang, Y., Yang, T., Liang, M., Wang, Y., Xu, Z., Zhang, D., Li, L., 2019. Ni-Fe layered double hydroxides catalized ozonation of synthetic wastewater containing Bisphenol A and municipal secondary effluent. *Chemosphere*, Vol. 235, pp. 143-152.
26. Malakootian, M., Dadban shahamat, Y., Mahdizadeh, H., 2021. Optimization and modeling of p-nitroaniline removal from aqueous solutions in heterogeneous catalytic ozonation process using MgAl-layered double hydroxides (MgAl-LDH COP). *Desalination and Water Treatment*, Vol. 223, pp.114-127.

- Membrane Using Response Surface Methodology. *J. Polym. Sci. Technol*, Vol.35, pp.139-149.
38. Mostafaloo, R., Asadi-Ghalhari, M., 2020. Modeling and optimization of the electrochemical process for cefixime removal from water. *Analyt Bioanalyt Electrochem*, Vol. 12, pp.36-47.
39. Valdés, H., Farfán, VJ., Manoli, JA., Zaror, CA., 2009. Catalytic ozone aqueous decomposition promoted by natural zeolite and volcanic sand. *Hazard Mater*, Vol.165, pp.915-922.
40. Leitner, NKV., Fu, H., 2005. pH effects on catalytic ozonation of carboxylic acids with metal on metal oxides catalysts. *Top Catal*, Vol.33, pp.249-256.
41. Moussavi, G., Khosravi, R., 2012. Preparation and characterization of a biochar from pistachio hull biomass and its catalytic potential for ozonation of water recalcitrant contaminants. *Bioresource Technol*, Vol.119, pp.66-71.
42. Zhao, L., Ma, J., Sun, Z-z., Zhai, X-d., 2008. Catalytic ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb-supported manganese. *Appl Catal B Environ*, Vol.83, pp.256-264.
43. Abdoli, A., Shokuhi, R., Seid, MA., Asgari, G., 2016. Survey of catalytic ozonation process with mgo-modified activated carbon for the removal of metronidazole from aqueous solutions through a fluidized bed reactor. *Sabzevar U Med Sci*, Vol. 23, pp.84-94. (In Persian)
44. Mohamadi, L., Bazrafshan, E., Noroozifar, M., Ansari-Moghaddam, 32. Zazouli, M.A., Dadban Shahamat, Y., Yazdani Charati, J., Roohafzaee, M., 2017. Humic Substances in Water Treatment Plants in Sari and Gorgan and Efficacy of Catalytic Ozonation in their Removal and Mineralization. *J Mazandaran Univ Med Sci*, Vol. 27, pp. 112- 127. (In Persian)
33. Xu, ZP., Lu, GQ., 2005. Hydrothermal synthesis of layered double hydroxides (LDHs) from(mixed MgO and Al₂O₃: LDH formation mechanism. *Chem Mater*, Vol.17, pp.1055–1062.
34. Mrozek, O., Ecorchard, P., Vomacka, P., Ederer, J., Smrzova, D., Slusna, MS., Machalkova, A., Nevoralova, M., Benes, H., 2019. Mg-Al-La LDH-MnFe₂ O₄ hybrid material for facile removal of anionic dyes from aqueous solutions. *Appl Clay Sci*, Vol.169, pp.1–9.
35. Malik, S.N., Ghosh, P.C., Vaidya, A.N., Waindeskar, V., Das, S., Mudliar, S.N., 2017. Comparison of coagulation, ozone and ferrate treatment processes for color, COD and toxicity removal from complex textile wastewater. *Water Science and Technology*, Vol.76, pp. 1001-1010.
36. Tabatabaei, FS., Asadi-Ghalhari, M., Aali, R., Mostafaloo, R., Safari, Z., Kamal, F., Esmaili, R., 2020. Modeling and Optimization of Cefixime Removal from Aqueous Solutions by Potato Starch Using Response Surface Methodology (RSM) . *Journal of Health Research in Community*, Vol.6, pp.27-37.
37. Hasanzade, P., Gharbani, P., Derakhshanfard, F., Memar Maher, B., 2022. Modeling and Optimization of Cefixime Removal from Aqueous Solutions by PVDF/G-C₃N₄/Chitosan

48. Yegane Badi, M., Dehghanifard, E., 2018. Study of the Efficiency of Non-Homogeneous Catalytic Ozonation Process using a Catalyst of Magnetic Nanoparticles of Iron Oxide Doped with Silica and Titanium Dioxide in Removal of Metronidazole from Synthetic Wastewater. *Journal of Environmental Health Engineering*, Vol.5, pp.323-336.
49. Sobhi, HR., Yegane Badi, M., Esrafil, A., Ghambarian, M., 2020. Evaluation of the efficiency of a photocatalytic process using the magnetic nanocatalyst ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$) in the removal of ceftriaxone from aqueous solutions. *Journal of Environmental Health Engineering*, Vol.7, pp.229-243
50. Sadat, S A., Salimi, L., Ghafourian, H., Yadegarian Hadji Abadi, L., Taghi Sadatipour, S M., 2022. Optimization and modeling of tetracycline antibiotic removal using $\text{TiO}_2/\text{N}/\text{S}$ nanocatalyst in the presence of visible light in aqueous solutions. *Armaghan danesh*, Vol.27, pp.241-256. (In Persian)
- A., 2016. Ethyl benzene removal from aqueous environments by catalytic ozonation process using MgO nanoparticles. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, Vol. 26, pp.129-144. (In Persian)
45. Rahmani, A., Asgar, G., Samiee, F., 2013. Evaluation of Performance Catalytic Ozonation with Activated Alumina in the Removal of Pentachlorophenol from Aqueous Solutions and Study of the Intermediates. *Sci J Hamadan U Med Sci*, Vol.20, pp.77-85. (In Persian)
46. Valdes, H., Murillo, F., Manoli, J., Zaror, C., 2008. Heterogeneous catalytic ozonation of benzothiazole aqueous solution promoted by volcanic sand. *Hazard Mater*, Vol.153, pp.1036-1042.
47. Norabadi, E., Kord Mostafapour, F., Kamani, H., Bazrafshan, E., Ashrafi, SD., pirasteh, K., Dashtizadeh, m., 2018. Photocatalytic process using magnesium oxide nanoparticles for amoxicillin removal from aqueous solution. *Journal of Torbat Heydariyeh University of Medical Sciences*, Vol.6, pp.1-12. (In Persian)