

تخریب مکانیکی - شیمیایی فلوکستین در حضور پرسولفات آمونیوم و منیزیم اکسید

زینب ناصری^۱ , محسن سعدانی^{۱*} , سید نادعلی علوی بختیاروند^۱ ^۱ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و ایمنی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران.

مقاله پژوهشی

چکیده

زمینه و اهداف: فلوکستین به عنوان یک داروی پر مصرف بوده و بقایای آن در محیط زیست به صورت پسماند جامد یا محلول در فاضلاب‌ها، به دلیل ساختار شیمیایی خاص آن می‌تواند به معضل جدی تبدیل شود. در بیشتر مطالعات به حذف داروها به صورت محلول در آب پرداخته شده است. در این پژوهش کارایی فرایند مکانیکی - شیمیایی همراه با اکسیداسیون پیشرفته برای تجزیه فلوکستین به صورت جامد مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها: فلوکستین جامد در آسیاب سیاره‌ای همراه با منیزیم اکسید و پرسولفات آمونیوم تحت شرایط مختلف شامل زمان واکنش، سرعت چرخش، نسبت گوی به ماده و نسبت جرمی واکنش دهنده‌ها قرار گرفت و میزان تجزیه و معدنی‌سازی آن سنجش شد. این پژوهش با پابندی کامل به اصول و ملاحظات اخلاقی در تمام مراحل انجام شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد فرایند مکانیکی - شیمیایی ارتقا یافته توانست تجزیه تقریباً کامل فلوکستین (۹۹/۶۶ درصد) را فراهم کند. در شرایط بهینه، معدنی‌سازی دارو به ۸۰/۸۵ درصد رسید. استفاده هم‌زمان از منیزیم اکسید و پرسولفات آمونیوم موجب افزایش چشمگیر کارایی و بروز اثر هم‌افزایی جهت تجزیه و معدنی‌سازی فلوکستین شد.

نتیجه‌گیری: ویژگی‌های سطحی منیزیم اکسید و توانایی آن در تولید گونه‌های فعال رادیکال سولفات، موجب بهبود تخریب دارو گردید؛ بنابراین، فرایند تلفیقی مکانیکی - شیمیایی و اکسیداسیون پیشرفته می‌تواند به عنوان روشی نوآورانه و مؤثر برای بی‌خطر سازی پسماندهای دارویی جامد معرفی شود.

کلید واژه‌ها: پسماند دارویی؛ اکسیداسیون پیشرفته پرسولفات؛ فرایند مکانیکی - شیمیایی، فلوکستین.

Please cite this article as: Naseri Z, Sadani M, Alavi Bakhtiarvand SN. Mechanochemical destruction of fluoxetine in the presence of ammonium persulfate and magnesium oxide. Journal of Health in the Field 2025; 13(2):1-13. **Doi:** <https://doi.org/10.22037/jhf.v13i2.46145>.

*نویسنده مسئول: گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و ایمنی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران.

Email: m.sadani@sbmu.ac.ir

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۰۶/۱۵

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۴/۰۷/۲۵

مقدمه

داروها، گروهی از ترکیبات آلی نوظهور هستند که به بهبود کیفیت زندگی ما کمک کرده‌اند. در طول تولید، استفاده و دفع آنها، مواد مؤثر دارویی و سایر مواد شیمیایی در محیط‌زیست آزاد می‌شوند. ورود مقادیر زیادی آلاینده که در هوا، آب و خاک منتشر می‌شوند، در حال حاضر نگرانی رو به رشدی است که توجه بیشتری را در سراسر جهان به خود معطوف کرده است [۱] و نگرانی‌ها در مورد آلودگی محیط‌زیست آبی و خاکی به ترکیبات دارویی افزایش یافته است [۲]. مطالعات متعددی حضور گسترده ترکیبات دارویی در محیط‌زیست، زیست تجزیه‌پذیری پایین این ترکیبات و اثرات نامطلوب مواجهه با آلاینده‌های دارویی را بر اکوسیستم‌ها و سلامت انسانی گزارش کرده‌اند [۳-۵]. معمولاً به پیامدهای نامطلوب این آلاینده‌ها بر سلامت انسان و اکوسیستم‌ها توجه کافی نمی‌شود. داروهای باقی‌مانده در محیط می‌توانند موجب برهم زدن تعادل زیستی، تغییر در رفتار و فیزیولوژی موجودات آبی و حتی ایجاد مقاومت‌های میکروبی شوند. از سوی دیگر، تماس طولانی مدت انسان با مقادیر اندک این ترکیبات از طریق آب و غذا می‌تواند عوارض جدی بر سلامت عمومی داشته باشد. نادیده گرفتن این اثرات منفی در مطالعات، مانعی در مسیر ارائه راهکارهای جامع برای مدیریت پسماندهای دارویی است [۶، ۷]. از میان آلاینده‌هایی دارویی، می‌توان به داروهای ضدافسردگی اشاره نمود. بیماری افسردگی، در بین ده بیماری عمده جهانی رتبه‌بندی می‌شود [۴] و مصرف داروهای ضدافسردگی طی دهه‌های گذشته بیش از ۶۰ درصد افزایش یافته است [۸]. مهارکننده‌های انتخابی باز جذب سروتونین (SSRI) (Selective Serotonin Reuptake Inhibitors) که از اواسط دهه ۱۹۸۰ به‌طور گسترده‌ای به بازار عرضه شده [۹] از جمله موادی هستند که با افزایش میزان سروتونین در مغز، موجب حفظ تعادل روحی شده و با ایجاد احساس آرامش همراه هستند. فلوکستین یکی از معروف‌ترین SSRI ها است [۱۰] و برای درمان افسردگی، اختلال وسواسی اجباری، اختلال هواس و بی‌اشتهایی عصبی استفاده می‌شود [۱۱].

فلوکستین به دلیل ساختار مولکولی پیچیده و حضور اتم فلورین در این ساختار، زیست تجزیه‌پذیری پایین و نیمه عمر بالایی در محیط‌زیست داشته [۱۲] و از این جهت، همانند سایر آلاینده‌های آلی هالوژنه، اثرات نامطلوبی بر سلامت اکوسیستم‌ها دارد [۱۳، ۱۴]. فلوکستین و سایر داروهای مهارکننده باز جذب سروتونین به دلیل پایداری و مصرف گسترده، قابلیت تجمع زیستی در بافت‌های جانوری را داشته و می‌توانند موجب تغییرات رفتاری و فیزیولوژیکی در موجودات شوند. همچنین حضور آنها در محیط‌های آبی بر جوامع میکروبی اثرگذار بوده و ترکیب و عملکرد اکوسیستم‌های آبی را دگرگون می‌سازد. علاوه بر این، تماس مداوم میکروارگانیسم‌ها با غلظت‌های پایین این داروها، پتانسیل ایجاد مقاومت آنتی‌بیوتیکی را افزایش می‌دهد که به عنوان یک تهدید جدی

برای سلامت انسان و محیط زیست مطرح است [۱۵، ۱۶]. پسماندهای دارویی (مانند داروهای تاریخ گذشته یا پسماند کارخانه‌ها دارویی) یکی از مسیرهای ورود آلاینده‌های دارویی به محیط زیست هستند. مدیریت و توسعه روش‌های بی‌خطرسازی این پسماندها یکی از اولویت‌های حوزه محیط زیست به شمار می‌رود. مطالعات متعددی به بررسی استفاده از روش‌های تصفیه مکانیکی- شیمیایی در تخریب آلاینده‌های آلی پایدار پرداخته‌اند [۱۷-۲۱]. Liu و همکارانش (۲۰۱۵) در بررسی تخریب تتراپرومو بیسفنول آ با استفاده از فرایند مکانیکی شیمیایی همراه با اکسیداسیون پیشرفته پرسولفات و کلسیم اکسید به تخریب کامل دست پیدا کردند [۲۲]. همچنین Huang و همکارانش در تخریب کامل دکابرومو دی‌فنیل اتر با استفاده از فرایند مکانیکی- شیمیایی همراه با پرسولفات را گزارش کردند [۲۳]. با این وجود، روش‌های مکانیکی- شیمیایی با محدودیت‌هایی در مقیاس صنعتی همچون نسبت‌های بالای گوی به ماده و سرعت بالای چرخش آسیاب مواجه هستند. برخی از مطالعات گزارش کرده‌اند که تلفیق فرایندهای مکانیکی- شیمیایی با فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته می‌تواند تجزیه آلاینده را بهبود بخشد [۲۴-۲۶]. Rosian و همکاران (۲۰۲۵) و Aziz و همکاران (۲۰۲۴) در بررسی تحقیقات فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) بیان کردند که گزینه‌ای بسیار مؤثر برای تخریب ترکیبات دارویی مقاوم هستند. این روش‌ها با تولید گونه‌های فعال رادیکالی مانند OH، قادر به تخریب سریع، کامل و معدنی کردن آلاینده‌ها تا ترکیبات بی‌خطر مانند CO₂، H₂O و دیگر یون‌های معدنی هستند [۲۵، ۲۶]. بررسی‌های مروری اخیر که در سال ۲۰۲۵ منتشر شده‌اند، نقش کلیدی AOP ها جهت حذف داروها و روند‌های نوین در توسعه این فرایندها را به‌ویژه در مقیاس آزمایشگاهی و کاربردهای TiO₂ فتوکاتالیستی برجسته کرده‌اند [۲۷].

مزایا روش‌های تصفیه مکانیکی- شیمیایی نسبت به روش‌های دیگر حذف آلاینده‌ها، تخریب سریع و مؤثر ترکیبات مقاوم به روش‌های بیولوژیکی یا فیزیکی، حذف احتمالی محصولات جانبی سمی از طریق معدنی‌سازی کامل آلاینده‌ها، انعطاف‌پذیری بالا و امکان ترکیب با روش‌های مختلف اکسیداسیون پیشرفته مانند فتولز، فنتون، اوزون‌زنی، تجزیه فتوکاتالیستی است [۲۷-۲۵]. پسماندهای دارویی به دلیل پایداری شیمیایی، پیچیدگی ساختار و حضور در غلظت‌های پایین در محیط، با روش‌های متداول تصفیه (مانند روش‌های بیولوژیکی) به سختی تجزیه می‌شوند. روش‌های مکانیکی- شیمیایی مانند اکسیداسیون پیشرفته، فتوکاتالیست‌ها، پلاسما سرد و ترکیب روش‌های مکانیکی با اکسیدان‌ها قادر هستند پیوندهای مقاوم داروها را شکسته و آنها را به ترکیبات ساده‌تر و در نهایت معدنی تبدیل کنند. مزیت اصلی روش‌های مکانیکی- شیمیایی نسبت به روش‌های صرفاً

آزمایشات مکانوشیمیایی

در این مطالعه فرایند مکانوشیمیایی با یک آسیاب گوی دار سیاره‌ای مدل PM2400 ساخت شرکت مهندسی صنعت سرام مهر البرز، ایران انجام شد. طراحی آزمایشات با استفاده از روش فاکتوریل کامل انجام گرفت. آسیاب گوی دار سیاره‌ای مورد استفاده در این پژوهش دارای ویال‌هایی با ظرفیت ۱۰۰ میلی لیتر از جنس استیل ضدزنگ با قطر ۵۱ میلی متر و ارتفاع ۵۰ میلی متر بود. این دستگاه در محدوده سرعت ۱۰۰ تا ۴۰۰ دور بر دقیقه عمل کرده و وزنی معادل ۲۲ کیلوگرم دارد. همچنین مجهز به سیستم کنترلی لمسی است که امکان تنظیم سرعت، زمان، توقف بین سیکل‌ها و تغییر جهت چرخش را فراهم می‌کند. متغیرهای فرایند مکانیکی- شیمیایی شامل زمان فرایند (۳-۱ ساعت)، سرعت چرخش آسیاب (۳۵۰-۱۵۰ دور بر دقیقه) و نسبت جرمی گوی به ماده (۱۰-۳۰) بررسی شد. متغیرهای فرایند مکانیکی- شیمیایی ارتقا یافته با اکسیداسیون پیشرفته شامل نسبت جرمی واکنش دهنده منیزیم اکسید به دارو و نسبت جرمی اکسیدان پرسولفات آمونیوم به دارو در مقادیر ۱۵-۵ ارزیابی شد. آزمایشات با دو بار تکرار در ۴ گروه به شرح زیر انجام گرفت: ۱- گروه تصفیه بدون حضور واکنش دهنده و اکسیدان (WT)، ۲- گروه تصفیه در حضور واکنش دهنده منیزیم اکسید (RT)، ۳- گروه تصفیه در حضور اکسیدان آمونیوم پرسولفات (OT) و ۴- گروه تصفیه در حضور هم‌زمان واکنش دهنده و اکسیدان (ORT). بر اساس مطالعات پیشین، حدود ۶۰ تا ۷۰ درصد از حجم هر ویال خالی نگه داشته شد تا امکان حرکت آزادانه و چرخش مناسب گوی‌ها فراهم گردد. جهت چرخش هر ۳۰ دقیقه تغییر داده شد تا تماس بهینه میان گوی‌ها و مواد حاصل شود. در تمامی گروه‌ها، ۲ گرم از ماده شامل مخلوط دارو، منیزیم اکسید و پرسولفات آمونیوم مورد استفاده قرار گرفت. پس از اتمام فرایند مکانیکی- شیمیایی، نمونه دارویی در محلول آب و استونیتریل با نسبت حجمی ۱:۱ حل گردید و تا زمان انجام آزمایش‌های بعدی در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد.

روش‌های تحلیل

مقادیر کمی فلوکستین در نمونه‌ها توسط تکنیک طیف‌سنجی نوری فرابنفش با دستگاه اندازه‌گیری شد. میزان معدنی‌سازی داروی فلوکستین توسط آزمایش اکسیژن مورد نیاز شیمیایی با روش اندازه‌گیری D5220 کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب موردسنجش قرار گرفت [۲۱]. به منظور اندازه‌گیری میزان یون فلوراید آزادشده از ساختار فلوکستین و میزان فلوراید زدایی، از روش شماره F4500 کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب استفاده شد [۲۱]. اندازه‌گیری مقادیر فلوکستین با استفاده از کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) مجهز به آشکارساز فرابنفش پایش شد. جداسازی محصولات واسطه توسط ترکیب آب HPLC (۴۰ درصد با ۰/۱ درصد اسید فرمیک) و متانول (۶۰ درصد با

فیزیکی یا بیولوژیکی در کارایی بالا برای ترکیبات مقاوم، سرعت تخریب بیشتر، کاهش تولید محصولات جانبی سمی و قابلیت ترکیب با سایر فناوری‌ها برای افزایش بهره‌وری است. به همین دلیل این روش‌ها به عنوان گزینه‌های مناسب برای مدیریت و تخریب پسماندهای دارویی پیشنهاد می‌شوند [۳۱-۲۸]. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به عنوان روشی مطمئن برای حذف آلاینده‌های مقاوم شناخته می‌شوند. در فرایندهای اکسیداسیون، یک اکسیدکننده همراه با یک فعال‌کننده (فلزات واسطه یا حرارت یا امواج فراصوتی) مورد استفاده قرار می‌گیرد. در فرایند مکانیکی- شیمیایی، انرژی و حرارت حاصل از برخورد گوی‌ها می‌تواند به عنوان یک فعال‌کننده عمل کرده و منجر به وقوع فرایند اکسیداسیون پیشرفته شوند. این فرایند علاوه بر افزایش تجزیه آلاینده، می‌تواند باعث کاهش مصرف انرژی و رفع محدودیت فرایندهای مکانیکی- شیمیایی گردد. مطالعه حاضر به بررسی تجزیه فلوکستین توسط فرایند مکانیکی- شیمیایی ارتقاء یافته با اکسیداسیون پیشرفته پرسولفات پرداخته است. متغیرهای فرایند مکانیکی- شیمیایی همچون زمان فرایند، نسبت گوی به ماده، نسبت جرمی واکنش دهنده‌ها و سرعت چرخش آسیاب مورد بررسی قرار گرفته‌اند. تأثیر استفاده از واکنش دهنده‌های منیزیم اکسید و پرسولفات آمونیوم در ارتقای تجزیه، معدنی‌سازی و فلوراید زدایی فلوکستین نیز در نهایت مورد مطالعه قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش از پودر کپسول فلوکستین به عنوان داروی هدف استفاده شد. اکسید منیزیم (MgO) با خلوص ۹۹٪ و پرسولفات آمونیوم $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2 \text{O}_8$ با خلوص ۹۸٪ از شرکت مرک آلمان تهیه گردید و آب مقطر دو بار تقطیر به عنوان حلال مورد استفاده قرار گرفت. آزمایش‌ها با استفاده از آسیاب گوی دار سیاره‌ای (مدل PM2400، ساخت شرکت سرام مهر البرز، ایران) انجام شدند. مشخصات فنی دستگاه شامل ویال‌های استیل ضدزنگ با ظرفیت ۱۰۰ میلی لیتر، قطر ۵۱ میلی متر و ارتفاع ۵۰ میلی متر بود. محدوده سرعت چرخش دستگاه ۱۰۰ تا ۴۰۰ دور بر دقیقه بوده و امکان تنظیم سرعت، زمان، توقف‌های بین سیکل‌ها و تغییر جهت چرخش وجود داشت. وزن دستگاه ۲۲ کیلوگرم گزارش شده است. برای هر آزمایش از ۱۰ گوی استیل ضدزنگ با قطر ۱۰ میلی متر استفاده شد. نسبت‌های جرمی گوی به پودر ۱:۱۰، ۱:۱۵ و ۱:۲۰ در نظر گرفته شدند و زمان فرایند به ترتیب ۱، ۲ و ۳ ساعت تنظیم گردید. سرعت دوران دستگاه در تمام آزمایش‌ها ۳۵۰ دور بر دقیقه ثابت نگه داشته شد و آزمایش‌ها در دمای محیط (25 ± 2) درجه سانتی‌گراد انجام شدند. نسبت‌های جرمی MgO به دارو و $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2 \text{O}_8$ به دارو در دو سطح ۵:۱ و ۱۰:۱ بررسی گردید. غلظت اولیه دارو در محلول ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر تنظیم شد.

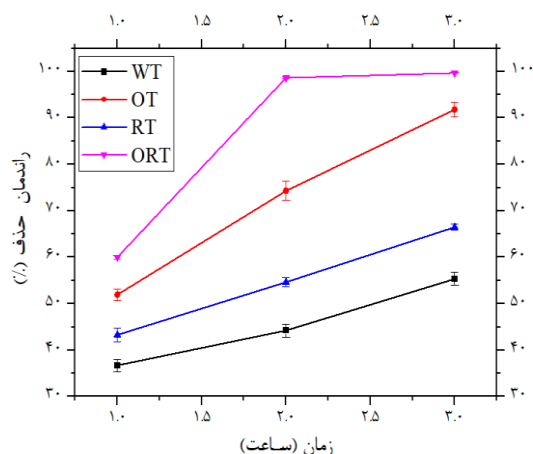
آزمایش‌های مطالعه در نرم‌افزار اکسل ثبت و ذخیره گردید و به منظور تهیه نمودارها و مصورسازی نتایج از نرم‌افزار OriginPro استفاده شد.

۰/۱ درصد اسید فرمیک) به عنوان فاز متحرک با سرعت جریان ۰/۳ میلی‌لیتر در دقیقه انجام گرفت. محصولات جانبی و ترکیبات واسطه با طیف‌سنجی UV-Vis و آزمون فلورایدزایی بررسی شدند. نتایج کمی



شکل ۱- نمای کلی طراحی آزمایشات مکانیکی- شیمیایی تجزیه فلوکستین

Figure 1- Overview of the design of the chemical mechanical experiments for the degradation of fluoxetine



شکل ۲- اثر زمان بر تجزیه فلوکستین توسط فرایند مکانیکی- شیمیایی در شرایط مختلف. نسبت گویی به ماده در شرایط بهینه: ۳۰، سرعت دوران در شرایط بهینه: ۳۵۰ دور بر دقیقه، نسبت ماده واکنش‌دهنده به دارو: ۱۰، نسبت ماده اکسیدان به

دارو: ۱۰، نسبت ماده واکنش‌دهنده و اکسیدان به دارو: ۱۵-۱۰

Figure 2- Effect of time on the degradation of fluoxetine by the mechanochemical process under different conditions. Optimal ball-to-material ratio: 30, Optimal rotation speed: 350 rpm, Reactant-to-drug ratio: 10, Oxidant-to-drug ratio: 10-15

یافته‌ها

اثر متغیرهای فرایند مکانیکی- شیمیایی بر تجزیه فلوکستین

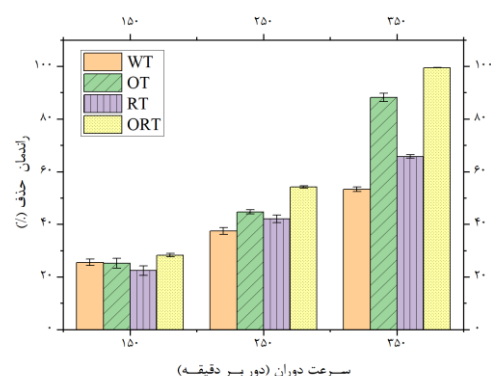
زمان فرایند مکانیکی- شیمیایی

بررسی اثر زمان فرایند در سرعت ۳۵۰ دور بر دقیقه و نسبت گویی به ماده ۳۰ انجام شد. با توجه به شکل شماره ۲ کمترین میزان کارایی تجزیه فلوکستین در زمان یک ساعت و در شرایط تصفیه‌ی داروی بدون حضور واکنش‌دهنده، یعنی گروه شاهد (۳۵/۳۷ درصد) بود؛ اما در شرایط حضور واکنش‌دهنده منیزیم اکسید (RT)، اکسیدان پرسولفات آمونیوم (OT) و همچنین در حضور هم‌زمان واکنش‌دهنده‌ها (ORT)، میزان تجزیه فلوکستین در زمان یک ساعت به ترتیب ۴۱/۸۶، ۵۰/۷۳ و ۵۹/۶۲ درصد رسید که تأثیر حضور هم‌زمان اکسیدان و واکنش‌دهنده مشهود است. در زمان ۳ ساعت با حضور هم‌زمان منیزیم اکسید و اکسیدان آمونیوم پرسولفات (ORT) بیشترین میزان کارایی حذف (۹۹/۷۱ درصد) به دست آمد.

در گروه ORT کارایی فرایند در زمان‌های ۲ ساعت و ۳ ساعت بسیار نزدیک به هم بوده و با توجه به این موضوع، زمان دو ساعت به عنوان زمان بهینه برای این شرایط انتخاب شد.

سرعت چرخش آسیاب

در تجزیه مکانوشیمیایی، سرعت چرخش آسیاب، فرکانس و شدت برخورد گوی‌های آسیاب را تعیین خواهد کرد. با توجه به داده‌های به دست آمده (شکل شماره ۳)، در سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه، میزان کارایی تجزیه کمتر از ۳۰ درصد بوده و اختلاف معنادار آماری میان گروه‌های مختلف در این سرعت وجود نداشت. در سرعت دوران ۳۵۰ دور در دقیقه، کارایی تجزیه به بالای ۵۰ درصد در گروه WT و در صورت افزودن هم‌زمان واکنش‌دهنده‌ها، کارایی حذف به ۹۹/۷ درصد رسید. در سرعت‌های مختلف، اختلاف مشهودی در میزان تجزیه فلوکستین از نمونه دارویی مشاهده گردید. نتایج نشان داد سرعت‌های کمتر به دلیل انرژی مکانیکی پائینی که به ذرات وارد می‌شود، توانایی لازم برای تجزیه آلاینده‌های آلی فلوئوره را نداشت. با افزایش سرعت دوران آسیاب گوی‌دار، گروه‌های OT و ORT افزایش کارایی بیشتری نسبت به ۲ گروه دیگر داشت. این موضوع نشان می‌دهد که فعال‌سازی رادیکال پرسولفات و سولفات و آغاز فرایند اکسیداسیون پیشرفته در سرعت‌های ۲۵۰ به بالاتر رخ داد.

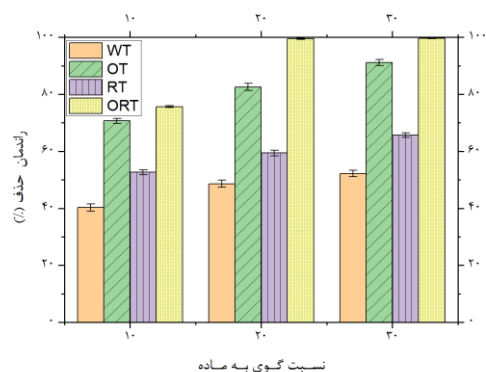


شکل ۳- نمودار اثر سرعت دوران آسیاب بر کارایی تجزیه فلوکستین توسط فرایند مکانوشیمیایی در شرایط مختلف. نسبت گوی به ماده در شرایط بهینه: ۳۰ (برای شرایط RT: ۲۰)، زمان فرایند در شرایط بهینه: ۳ ساعت (برای شرایط RT: ۲ ساعت)، نسبت ماده واکنش‌دهنده به دارو در گروه RT: ۱۰، نسبت ماده اکسیدان به دارو در گروه OT: ۱۰، نسبت ماده واکنش‌دهنده و اکسیدان به دارو در شرایط بهینه گروه ORT: ۱۰-۱۵

Figure 3- Graph of the effect of mill rotation speed on the efficiency of fluoxetine degradation by mechanochemical process under different conditions. Ball to material ratio under optimal conditions: 30 (for ORT conditions: 20), process time under optimal conditions: 3 hours (for ORT conditions: 2 hours), reactant to drug ratio in RT group: 10, oxidant to drug ratio in OT group: 10, reactant and oxidant to drug ratio under optimal conditions in ORT group: 10-15

نسبت گوی به ماده

تأثیر نسبت گوی به ماده در آسیاب گوی‌دار سیاره‌ای بر کارایی فرایند مورد بررسی قرار گرفت. این بررسی در نسبت‌های ۱۰، ۲۰ و ۳۰، در زمان بهینه ۳ ساعت آسیاب (و برای گروه ORT، ۲ ساعت) و در سرعت چرخش ۳۵۰ دور بر دقیقه انجام شد. نتایج مقایسه‌ای در شکل شماره ۴، نشان داده شده است. کمترین کارایی حذف در نسبت گوی به ماده ۱۰ در گروه WT به دست آمد (حدود ۴۰ درصد). همچنین، تحلیل شیب نمودارهای خطی نشان داد که تغییرات کارایی حذف در گروه‌های OT و ORT به‌طور قابل توجهی بیشتر از دو گروه WT و RT است. برای نمونه، با افزایش نسبت گوی به ماده از ۱۰ به ۳۰، کارایی حذف در گروه OT حدود ۲۶ درصد و در گروه ORT حدود ۳۰ درصد افزایش یافت. در حالی که این مقدار در گروه‌های WT و RT به ترتیب تنها حدود ۱۰ و ۱۵ درصد بود. این نتایج نشان می‌دهد حضور واکنش‌دهنده‌ها و ترکیب هم‌زمان آن‌ها با دارو موجب افزایش محسوس سرعت و کارایی فرایند شده است. با افزایش میزان نسبت گوی‌ها به ماده، میزان کارایی حذف افزایش پیدا کرده و در حضور توأم واکنش‌دهنده‌ها، در نسبت گوی به ماده ۲۰ و ۳۰ این میزان به ترتیب به ۹۹/۲۴ درصد و ۹۹/۷۱ درصد رسیده است و تفاوت مشهودی در نسبت‌های ۲۰ و ۳۰ در گروه ORT مشاهده نشد.

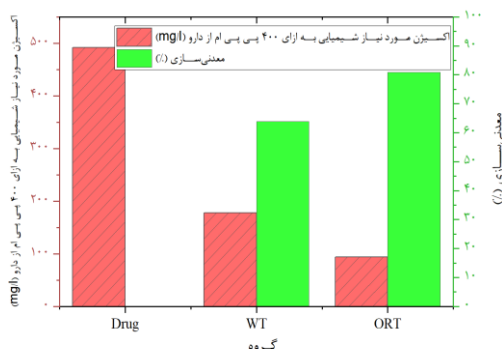


شکل ۴- نمودار اثر نسبت جرمی گوی به ماده بر کارایی تجزیه فلوکستین توسط فرایند مکانیکی- شیمیایی در شرایط مختلف. زمان فرایند در شرایط بهینه: ۳ ساعت (برای شرایط RT: ۲ ساعت)، سرعت دوران در شرایط بهینه: ۳۵۰ دور بر دقیقه، نسبت ماده واکنش‌دهنده به دارو در گروه RT: ۱۰، نسبت ماده اکسیدان به دارو در گروه OT: ۱۰، نسبت ماده واکنش‌دهنده و اکسیدان به دارو در شرایط بهینه گروه ORT: ۱۰-۱۵

Figure 4- Diagram of the effect of the mass ratio of the sphere to the material on the efficiency of the degradation of fluoxetine by the mechanochemical process under different conditions. Process time under optimal conditions: 3 hours (for ORT conditions: 2 hours), rotation speed under optimal conditions: 350 rpm, ratio of reactant to drug in the RT group: 10, ratio of oxidant to drug in the OT group: 10, ratio of reactant and oxidant to drug under optimal ORT conditions: 10-15

معدنی سازی داروی فلوکستین

شکل شماره ۶ درصد معدنی سازی مواد آلی دارویی و اکسیژن مورد نیاز شیمیایی، قبل و بعد از فرایند مکانوشیمیایی را در شرایط بهینه گروه های WT و ORT نشان داد که درصد معدنی سازی در گروه ORT (۸۴/۸۰ درصد) به شکل مشخصی بیشتر از گروه WT (۸۴/۶۳ درصد) بوده است. این نتایج نشان داد که نقش استفاده از واکنش دهنده های منیزیم اکسید و آمونیوم پرسولفات در معدنی سازی داروی فلوکستین مهم بوده و باعث افزایش کارایی معدنی سازی در فرایند مکانوشیمیایی می شوند.



شکل ۶- میزان معدنی سازی و اکسیژن مورد نیاز شیمیایی داروی فلوکستین در شرایط بهینه گروه های WT و ORT

Figure 6- Mineralization rate and chemical oxygen demand of fluoxetine in optimal conditions of WT and ORT groups

بحث

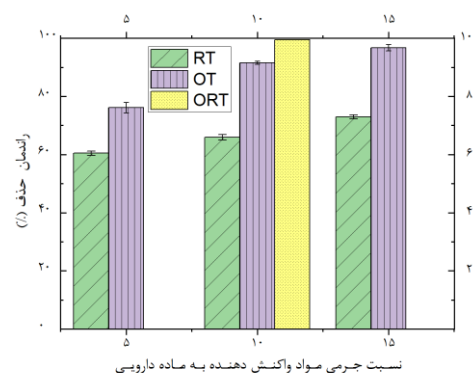
اثر متغیرهای فرایند مکانیکی- شیمیایی بر تجزیه فلوکستین

زمان فرایند مکانیکی- شیمیایی

مطالعات گذشته زمان را به عنوان یکی از متغیرهای اصلی در فرایند مکانیکی- شیمیایی بررسی نمود. در مطالعه حاضر با استفاده همزمان منیزیم اکسید و اکسیدان آمونیوم پرسولفات (ORT) بیشترین میزان کارایی حذف فلوکستین (۹۹/۷۱ درصد) در زمان ۳ ساعت به دست آمد. Zhang و همکارانش (۲۰۲۲) در بررسی تخریب لیندان توسط فرایند مکانیکی- شیمیایی همراه با اکسیداسیون پرسولفات- سدیم هیدروکسید، در زمان ۴ ساعت، نسبت گوی به ماده ۳۰، سرعت دوران ۵۵۰ دور بر دقیقه به تخریب نهایی لیندان دست پیدا کردند [۲۱]. Turner و همکارانش (۲۰۲۰) در بررسی تخریب ترکیبات فلوئوره PFAS و PFAO با استفاده از فرایند مکانیکی- شیمیایی در حضور پتاسیم هیدروکسید و ذرات شن، تخریب کامل این آلاینده ها را در زمان ۴ ساعت و با سرعت دوران ۲۷۵ دور بر دقیقه مشاهده کرد [۲۰]. Liu و همکارانش (۲۰۱۵) در بررسی تخریب تتراپروموبیسفنول آ با استفاده از فرایند مکانیکی شیمیایی همراه با اکسیداسیون پیشرفته پرسولفات و کلسیم اکسید، در زمان ۲ ساعت تا ۴ ساعت، با سرعت ۵۵۰ دور بر دقیقه و نسبت گوی به ماده ۳۰ به تخریب کامل دست پیدا کرد. این در

نسبت جرمی واکنش دهنده ها

به منظور بررسی فرضیه اثر هم افزایی و بهبود کارایی تجزیه در حضور همزمان هر دو واکنش دهنده، داروی فلوکستین همراه با هر دو واکنش دهنده مورد تصفیه قرار گرفت. همان طور که در شکل شماره ۵ نشان داده شده است، در صورت حضور هر یک از واکنش دهنده ها با نسبت جرمی ۱:۵، کارایی تجزیه بیش از ۶۰ درصد گزارش شد. با افزایش نسبت جرمی واکنش دهنده ها، چه در حضور منیزیم اکسید و چه در حضور پرسولفات آمونیوم، کارایی تجزیه تا ۶۶/۹۹ درصد افزایش یافت. در نسبت های جرمی بالاتر (۱:۱۰ و ۱:۱۵)، افزایش مقدار اکسیدان منجر به افزایش قابل توجه کارایی تجزیه نشد و تفاوت آنها زیاد نبود. این نتایج نشان می دهد که در طی فرایند مکانیکی- شیمیایی، نقش ماده اکسیدان در تجزیه فلوکستین بیش از نقش ماده واکنش دهنده منیزیم اکسید است و کارایی فرایند عمده توسط میزان اکسیدان کنترل می شود. نکته قابل توجه این است که حضور همزمان واکنش دهنده ها، کارایی حذف را در نسبت گوی به ماده ۱:۲۰ به ۹۹/۲ درصد می رساند. این در حالی است که نسبت بهینه گوی به ماده و زمان بهینه فرایند در گروه های دیگر به ترتیب برابر با ۱:۳۰ و ۳ ساعت بود. در نتیجه حضور همزمان واکنش دهنده ها، سبب کاهش زمان تصفیه به کمک دستگاه آسیاب گلوله ای شده و استفاده از جرم کمتر گوی ها برای انجام عملیات مکانیکی- شیمیایی را فراهم ساخت.



شکل ۵- نمودار اثر نسبت جرمی واکنش دهنده ها به ماده بر کارایی تجزیه فلوکستین توسط فرایند مکانیکی- شیمیایی در شرایط مختلف. زمان فرایند در شرایط بهینه: ۳ ساعت (برای شرایط ORT: ۲ ساعت)، سرعت دوران در شرایط بهینه: ۳۵۰ دور بر دقیقه، نسبت گوی به ماده در شرایط بهینه: ۳۰ (برای شرایط ORT: ۲۰)

Figure 5- Diagram of the effect of mass ratio of reactants to material on the efficiency of fluoxetine degradation by the mechanochemical process under different conditions. Process time under optimal conditions: 3 hours (for ORT conditions: 2 hours), rotation speed under optimal conditions: 350 rpm, ball to material ratio under optimal conditions: 30 (for ORT conditions: 20)

حالی است که در این مطالعه حداکثر تجزیه آلاینده در استفاده به تنهایی از فرایند مکانیکی - شیمیایی و اکسیدان پرسولفات تقریباً برابر با ۶۰ درصد بود [۲۲]. نتایج مطالعه ما نیز با مطالعات پیشین مطابقت داشته و نشان‌دهنده اثر مثبت زمان واکنش در فرایند تجزیه فلوکستین است. همچنین نتایج نشان داد که استفاده از فرایند مکانیکی - شیمیایی به تنهایی قادر به تخریب کامل آلاینده‌های هالوژنه دیرتجزیه‌پذیر نخواهد بود؛ اما تفاوت مطالعه حاضر با مطالعات پیشین در دامنه متغیر زمان واکنش و نسبت گوی به ماده مورد استفاده است. همان طور که بیان گردید اکثر مطالعات پیشین در بازه‌های زمانی بالا به کارایی تجزیه کامل آلاینده‌های پایدار کلره و فلورینه رسیده‌اند. این در حالی است که نتایج ما نشان داد که در شرایط استفاده از فرایند اکسیداسیون پیشرفته پرسولفات ارتقا یافته با منیزیم اکسید، تجزیه کامل فلوکستین در زمان ۲ ساعت (سرعت ۳۵۰ دور بر دقیقه و نسبت گوی به ماده ۲۰) رخ داد. با وجود عدم قطعیتی که در خصوص تفاوت ویژگی‌های شیمیایی و ساختاری آلاینده‌های مورد بررسی وجود دارد؛ می‌توان استفاده از فرایند تلفیقی مکانیکی - شیمیایی و اکسیداسیون پیشرفته پرسولفات آمونیوم و منیزیم اکسید را یک گام رو به جلو در کاهش مصرف انرژی در زمینه بی‌خطر سازی پسماندهای خطرناک دانست. نتایج این مطالعه نشان داد که افزایش زمان واکنش موجب افزایش برخورد های گوی‌ها با ذرات ماده و همچنین افزایش تماس واکنش‌دهنده‌ها با آلاینده‌ها می‌شود که به افزایش فرصت انتقال انرژی مکانیکی و تولید رادیکال‌های آزاد بیشتر منجر شده و کارایی تخریب را بالا می‌برد. علاوه بر زمان، پارامترهای دیگر مانند نسبت گوی به ماده و سرعت چرخش آسیاب نیز نقش مهمی در دینامیک برخوردها و شدت خردایش دارند و افزایش آن‌ها باعث افزایش سطح تماس و انرژی مکانیکی وارد شده به ذرات می‌شود. همچنین غلظت واکنش‌دهنده‌ها و دما می‌توانند سرعت تولید رادیکال‌ها و نرخ واکنش‌های اکسیداسیون را تحت تأثیر قرار دهند. در مطالعه حاضر، استفاده از منیزیم اکسید به عنوان ماده ارتقاءدهنده در فرایند اکسیداسیون پیشرفته پرسولفات، نقش کلیدی در تولید و فعال سازی رادیکال‌های آزاد ایفا کرد. منیزیم اکسید به عنوان کاتالیزور سطحی عمل کرده و با افزایش تعداد مراکز فعال بر روی ذرات پرسولفات آمونیوم، سرعت تجزیه آن به رادیکال‌های سولفات و هیدروکسی را افزایش می‌دهد. این رادیکال‌ها با فعالیت بالای خود، مولکول‌های آلاینده یا ترکیبات آلی موجود در محیط را سریع‌تر اکسید کرده و باعث افزایش کارایی تخریب می‌شوند. بنابراین، ترکیب مکانیکی - شیمیایی و اکسیداسیون پیشرفته پرسولفات آمونیوم با منیزیم اکسید منجر به تجزیه کامل فلوکستین در زمان کوتاه ۲ ساعت (سرعت ۳۵۰ دور بر دقیقه و نسبت گوی به ماده ۲۰) شد. با وجود تفاوت‌های شیمیایی و ساختاری آلاینده‌ها، نتایج نشان داد که استفاده از این فرایند تلفیقی می‌تواند به کاهش زمان واکنش و مصرف انرژی در بی‌خطر سازی پسماندهای

خطرناک منجر شود. افزایش زمان فرایند مکانیکی - شیمیایی منجر به کاهش بیشتر اندازه ذرات شد و در نتیجه مساحت سطحی ذرات فلوکستین را افزایش داد [۲۲،۳۲]. مساحت سطحی بالاتر برهمکنش بین مولکول‌های فلوکستین و گونه‌های فعال تولید شده در طول فرایند اکسیداسیون پیشرفته را افزایش خواهد داد. همچنین افزایش زمان، فعال سازی مکانیکی گسترده‌تری را ایجاد می‌کند که ساختار مولکولی فلوکستین را دچار اختلال می‌کند. این اختلال برای حساس‌تر کردن پیوندهای شیمیایی به گونه‌های فعال اکسیداسیون و در نتیجه تخریب بسیار مهم است [۳۳]. در نهایت، در طول فرایند مکانیکی شیمیایی گونه‌های مختلف واکنشی از جمله رادیکال‌های آزاد تولید می‌شوند. زمان‌های آسیاب طولانی‌تر می‌تواند منجر به غلظت‌های بالاتر این گونه‌های واکنش‌دهنده شود که برای تخریب اکسیداتیو فلوکستین هنگام فرایند AOP ضروری هستند [۳۴]. درحالی‌که یافته‌های ما نشان داد که زمان‌های واکنش طولانی‌تر به‌طور کلی تجزیه فلوکستین را افزایش داده، شناسایی زمان واکنش بهینه از منظر مصرف انرژی ضروری است. آسیاب طولانی مدت می‌تواند منجر به مصرف بیش از حد انرژی شود و این فرایند را از نظر اقتصادی دچار مشکل می‌کند. برای اطمینان از یک روش تصفیه مقرون به صرفه، تعادل زمان واکنش با مصرف انرژی ورودی بسیار مهم است. از سوی دیگر، زمان واکنش طولانی‌تر ممکن است باعث تخریب گونه‌های فعال واکنشی شود که این مسئله نیز ممکن است تجزیه آلاینده را دچار اختلال کند. با وجود نتایج امیدوارکننده، این مطالعه محدودیت‌هایی دارد که باید در تفسیر نتایج در نظر گرفته شود. نخست آنکه آزمایش‌ها در مقیاس آزمایشگاهی و تحت شرایط کنترل شده انجام شدند و تعمیم‌پذیری آن‌ها به مقیاس پایلوت یا صنعتی نیازمند بررسی بیشتر است. علاوه بر این، اگرچه ترکیبات میانی تجزیه با HPLC-MS شناسایی شدند، اما سمیت زیست‌محیطی این محصولات به طور کامل ارزیابی نگردید. مصرف انرژی در فرایند آسیاب مکانیکی نیز یکی از چالش‌های مهم است که باید در مقایسه با سایر روش‌های تصفیه بررسی شود. همچنین، این تحقیق تنها بر فلوکستین به عنوان یک آلاینده مدل متمرکز بود و ارزیابی روش حاضر برای سایر داروهای پایدار و ترکیبات مختلط دارویی - شیمیایی می‌تواند اعتبار بیشتری به یافته‌ها ببخشد.

سرعت چرخش آسیاب

نتایج مطالعه نشان می‌دهد که فعال سازی رادیکال پرسولفات و سولفات و آغاز فرایند اکسیداسیون پیشرفته در سرعت‌های ۲۵۰ به بالاتر رخ می‌دهد. در شرایط آزمایشی این مطالعه، کارایی تجزیه فلوکستین در سرعت دوران ۳۵۰ دور در دقیقه، بالای ۵۰ درصد در گروه WT و در صورت افزودن هم‌زمان واکنش‌دهنده‌ها، کارایی حذف به ۹۹/۷ درصد بوده‌است. اکثر مطالعات پیشین در سرعت‌های بالاتر از ۳۵۰ دور بر دقیقه به بررسی تجزیه آلاینده‌های آلی پرداخته‌اند. Huang و

همکارانش در بررسی تخریب دکابرومودی فنیل اتر با استفاده از فرایند مکانیکی- شیمیایی همراه با پرسولفات، در سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه و در زمان ۳ ساعت به تخریب کامل آلایندہ دست پیدا کرد. این در حالی است که استفاده از واکنش دهنده کلسیم اکسید در همین مطالعه تنها ۵۱/۷ درصد تخریب را حاصل کرده است [۲۳]. Nomura و همکارانش در بررسی تخریب پلی کلروفتالن با استفاده از فرایند مکانیکی- شیمیایی به همراه کلسیم اکسید، در سرعت ۷۰۰ دور در دقیقه به تخریب کامل آلایندہ در زمان ۱ ساعت دست پیدا کرد [۳۵]. بررسی سرعت‌های پایین‌تر در مطالعه حاضر از نظر اقتصادی و فنی یک نکته مثبت در استفاده از فرایندهای مکانیکی- شیمیایی برای بی‌خطر سازی پسماندهای خطرناک محسوب می‌گردد. سرعت دوران آسیاب گوی‌دار سیاره‌ای به‌طور مستقیم با انرژی جنبشی وارد شده به ذرات ارتباط مستقیم دارد. سرعت‌های بالاتر، برخورد شدیدتر بین گوی‌ها و پودر را تسهیل می‌کند و منجر به کاهش اندازه ذرات و افزایش سطح می‌شود که برای تخریب مؤثر بسیار مهم است [۳۶]. در مقابل باید به این نکته اشاره کرد که سرعت‌های بیش از حد بالا ممکن است به دلیل عواملی مانند افزایش سایش تجهیزات آسیاب و گرمای بیش‌ازحد احتمالی سیستم، منجر به افزایش استهلاک آسیاب شود.

نسبت گوی به ماده

اهمیت نسبت وزنی گوی به مواد در بسیاری از مطالعات مورد بررسی قرار گرفته است. ادبی و همکارانش گزارش کردند که نه تنها نسبت وزنی گوی به مواد بر کارایی تجزیه ترکیبات کلره پایدار تأثیر دارد؛ بلکه ارتباط مستقیمی با سرعت چرخش آسیاب دارد به نحوی که با افزایش سرعت چرخش آسیاب تأثیر نسبت گوی به مواد نیز بیشتر می‌شود [۳۷]. Hu و همکارانش (۲۰۲۳) در بررسی تخریب PFOS در فرآیند مکانیکی- شیمیایی به کمک اکسید آهن گزارش کردند که در شرایط سرعت ۶۰۰ دور بر دقیقه، نسبت گوی به ماده ۳۵ و زمان ۴ ساعت تخریب کامل آلایندہ حاصل شد [۱۸]. مکانیسم این فرآیند بدین صورت است که انرژی مکانیکی حاصل از آسیاب منجر به فعال شدن سطح Fe_2O_3 و ایجاد جایگاه‌های واکنش‌پذیر می‌شود. این سایت‌ها در تعامل با پیوندهای C-F بسیار پایدار موجود در PFOS عمل کرده و از طریق چرخه ردوکس $Fe(II)/Fe(III)$ انتقال الکترون را تسهیل می‌کنند. این انتقال الکترونی به شکستن پیوندهای C-F و تشکیل محصولات دفلورینه شده منجر می‌شود. بنابراین نقش اصلی اکسید آهن نه تنها فراهم کردن سطح فعال برای واکنش، بلکه تسریع فرآیند تخریب از طریق چرخه ردوکس و کاتالیز واکنش‌های سطحی است. همان‌طور که نتایج بیان کردند دو فاکتور اصلی مکانیکی شامل نسبت گوی به مواد و سرعت چرخش در عملیات آسیاب گوی‌دار سیاره‌ای بر کارایی فرآیند مکانوشیمیایی جهت تخریب آلایندہ دارویی بسیار تأثیرگذار هستند. با

افزایش سرعت چرخش آسیاب از ۱۵۰ به ۲۰۰ و ۳۰۰ دور در دقیقه و استفاده از گوی‌هایی با قطر ۱۰ میلی‌متر، نرخ تجزیه آلایندہ‌ها به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد؛ به گونه‌ای که میانگین اندازه ذرات (d50) در ۷ دقیقه کاهش چشمگیری نشان می‌دهد. با افزایش نسبت گوی به ماده و سرعت چرخش آسیاب، انرژی مکانیکی وارد شده به سیستم افزایش می‌یابد. افزایش نسبت گوی به ماده باعث افزایش تعداد برخوردهای بین گوی‌ها و ذرات ماده می‌شود، در نتیجه احتمال شکست ذرات و افزایش سطح تماس آن‌ها افزایش می‌یابد. از سوی دیگر، افزایش سرعت چرخش آسیاب، انرژی جنبشی گوی‌ها را بالا برده و شدت برخوردها را افزایش می‌دهد. این برخوردهای شدیدتر باعث خردایش بهتر و فعال شدن بیشتر واکنش دهنده‌ها می‌شوند و در نتیجه سرعت و کارایی فرآیند افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، افزایش هر دو پارامتر (نسبت گوی به ماده و سرعت چرخش) باعث تغییر در دینامیک برخوردها، افزایش انرژی مکانیکی انتقال یافته به ذرات و در نهایت بهبود کارایی حذف آلایندہ‌ها می‌شود. افزایش نسبت وزنی گوی به ماده‌ی نمونه، تأثیر مستقیمی بر افزایش انرژی مکانیکی وارد شده به ذرات دارد که با افزایش سطح ویژه ذرات (S) و کاهش اندازه ذرات d50 و d90/d10 قابل مشاهده است. داده‌ها نشان می‌دهد که بالاترین نرخ آسیاب کاری (kp) برای سرعت ۲۰۰ rpm و گوی ۱۰ میلی‌متری به دست آمده است و این مقدار با افزایش زمان آسیاب تا ۶۰ دقیقه باعث رسیدن d50 به کمتر از ۱۰ میکرومتر می‌شود. بنابراین، انرژی مکانیکی تولید شده در آسیاب گوی‌دار سیاره‌ای به طور کمی تحت تأثیر سرعت چرخش و نسبت وزنی گوی به مواد است و افزایش هر دو پارامتر، باعث کاهش d50، افزایش سطح ویژه S و افزایش نرخ خردایش می‌شود. در آسیاب گوی‌دار سیاره‌ای انرژی ایجاد شده باعث شکسته شدن و خرد شدن پیوندهای شیمیایی می‌شود. در واقع سرعت چرخش با انرژی جنبشی تولید شده ارتباط داشته و نسبت گوی به مواد بر تعداد برخوردها تعیین کننده است که سبب شکستن پیوندها و توزیع مناسب برخوردها در سیستم می‌شود [۲۵]. از این رو، تأثیر این دو فاکتور در توزیع نیرو و در نهایت افزایش تجزیه آلایندہ بسیار اهمیت دارد.

نسبت جرمی واکنش دهنده‌ها

استفاده از واکنش دهنده‌های قلیایی مانند MgO به دلایل متعددی می‌تواند سودمند باشد. ابتدا آنکه منیزیم اکسید به عنوان یک کاتالیست در فرآیند مکانیکی شیمیایی عمل کرده و تجزیه ساختار مولکولی فلوکستین را تسهیل می‌کند [۲۷]. اثر بخشی MgO همچنین وابسته به خواص سطحی آن و وجود سایت‌های فعالی است که باعث افزایش واکنش‌های شیمیایی می‌شوند. مطالعات پیشین نشان داده‌اند که اندازه ذرات کوچک‌تر MgO به دلیل تعدد سایت‌های فعال موجود برای برهمکنش با فلوکستین و گونه‌های فعال، کارایی تخریب را افزایش می‌دهد [۳۸]. همچنین یافته‌های پیشین نشان می‌دهند عملکرد

کاتالیزوری MgO با کاهش اندازه ذرات بهبود می‌یابد [۳۹] و این امر، تخریب مکانیکی - شیمیایی را افزایش می‌دهد. با توجه به نقش زمان، سرعت و نسبت گوی به ماده در کاهش اندازه ذرات، با افزایش هر یک از این پارامترها شاهد افزایش کارایی منیزیم اکسید و در نتیجه افزایش تجزیه فلوکستین خواهیم بود که نتایج مطالعه نیز این موضوع را تأیید می‌کند. تحقیقات نشان داده است که اکسیدهای مختلف فلزات قلیایی و قلیایی خاکی، مانند اکسید کلسیم (CaO) و هیدروکسید سدیم (NaOH) نیز می‌توانند تخریب آلاینده‌های آلی را در فرایند مکانیکی - شیمیایی افزایش دهند [۲۱،۴۰،۴۱]. تحقیقات پیشین نشان داده‌اند که ترکیبات قلیایی و قلیایی خاکی هر کدام به شیوه‌ای متفاوت می‌توانند بر فرایند مکانیکی - شیمیایی اثرگذار باشند. به عنوان مثال، اکسیدهای قلیایی خاکی مانند MgO و CaO از طریق فراهم کردن سایت‌های فعال سطحی و افزایش واکنش‌های سطحی، به‌ویژه در شرایط آسیاب سولفات و اکسیژن فعال) و تسریع تخریب آلاینده‌ها می‌شوند. در مقابل، ترکیبات قلیایی قوی مانند NaOH بیشتر از طریق افزایش pH و فراهم کردن محیط قلیایی مناسب برای فعال سازی پرسولفات یا تسریع تجزیه آلاینده‌ها عمل می‌کنند. بنابراین، اگرچه هر دو گروه می‌توانند کارایی فرایند را بهبود دهند، مکانیزم اثرگذاری آن‌ها متفاوت است؛ مواد قلیایی خاکی بیشتر نقش کاتالیستی و فعال سازی سطحی دارند؛ در حالی که مواد قلیایی قوی، بیشتر نقش تنظیم‌کننده محیط و تسهیل تجزیه شیمیایی را ایفا می‌کنند. نتایج مطالعه نشان داد استفاده از فرایند تلفیقی مکانیکی - شیمیایی و اکسیداسیون پیشرفته سولفات باعث افزایش قابل توجه تجزیه فلوکستین نسبت به گروه WT می‌شود (۹۶/۷۱ درصد در مقابل ۵۵/۳۲ درصد). آمونیوم پرسولفات در حضور گرما، شرایط قلیایی، امواج فراصوت و یا کاتالیست‌ها تجزیه می‌شود و رادیکال‌های سولفات تولید می‌کند. در فرایند مکانیکی - شیمیایی، انرژی مکانیکی ایجاد شده توسط آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای، فعال شدن آمونیوم پرسولفات را تسهیل می‌کند و باعث تجزیه آن و تولید متعاقب رادیکال‌های سولفات و پرسولفات می‌شود [۲۱،۲۲]. این اثر هم‌افزایی بین فعال سازی مکانیکی - شیمیایی و اکسیداسیون شیمیایی برای به حداکثر رساندن کارایی تخریب فلوکستین بسیار مهم است. مطالعات نشان داده‌اند که ترکیب فرایندهای مکانیکی - شیمیایی و اکسیداسیون پیشرفته می‌تواند منجر به بهبود قابل توجهی در میزان حذف آلاینده‌های آلی شود [۲۱،۲۳]. Huang و همکارانش در بررسی تخریب دکابرومو دی‌فنیل اتر با استفاده از فرایند مکانیکی - شیمیایی گزارش کردند که در شرایط استفاده از پرسولفات، در سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه و در زمان ۳ ساعت به تخریب کامل آلاینده حاصل خواهد شد [۲۳]. Liu و همکارانش (۲۰۱۵) در بررسی تخریب تتراپرومو بیسفنول آ با استفاده از فرایند مکانیکی شیمیایی همراه با اکسیداسیون پیشرفته پرسولفات و

کلسیم اکسید، در زمان ۲ ساعت تا ۴ ساعت (سرعت ۵۵۰ دور بر دقیقه و نسبت گوی به ماده ۳۰) به تخریب کامل دست پیدا کردند [۲۲]. نتایج مطالعه حاضر نشان می‌دهد تخریب کامل فلوکستین با استفاده از مخلوط فعال‌کننده منیزیم اکسید و اکسیدکننده پرسولفات آمونیوم حاصل می‌گردد (۹۹/۶۶ درصد). این تجزیه کامل در زمان کوتاه‌تر (۲ ساعت) و نسبت گوی به ماده پایین‌تر (۲۰) رخ می‌دهد که در مقایسه با سایر گروه‌ها، مزیت بسیار قابل توجهی از نظر اقتصادی ارائه می‌دهد. در واقع با رخداد اثر هم‌افزایی مخلوط منیزیم اکسید و آمونیوم پرسولفات می‌توان با استفاده از انرژی مصرفی پایین‌تری به تجزیه کامل دست یافت. مطالعات پیشین نیز به بررسی اثر هم‌افزایی اکسیدهای قلیایی و قلیایی خاکی در واکنش‌های مکانیکی - شیمیایی تلفیقی با اکسیداسیون پیشرفته پرداخته‌اند [۷،۱۷،۲۱،۲۴]. Yu و همکارانش در بررسی تخریب سولفات‌ها در فرایند مکانیکی - شیمیایی، اثر کاتالیستی میکروذرات آهن صفر ظرفیتی را در فعال سازی پرسولفات مشاهده کردند [۲۴]. Wang و همکارانش نیز اثر هم‌افزایی آلومینا و پرسولفات را در تخریب مکانیکی شیمیایی پرفلوئوروآکتانویک اسید گزارش کردند [۴۲]. Zhang و همکارانش نیز گزارش کردند حضور سدیم هیدروکسید با ایجاد شرایط قلیایی و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل به تخریب مکانیکی - شیمیایی لیندان در خاک‌های آلوده به کمک پرسولفات کمک می‌کند [۱۲]. علاوه بر این، نتایج کمی نیز به وضوح وجود اثر هم‌افزایی میان MgO و پرسولفات را نشان می‌دهند. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، مقدار COD از حدود ۴۸۰ mg/L در نمونه خام دارو به ۱۲۰ mg/L در تیمار WT کاهش یافت، در حالی که در تیمار ترکیبی ORT مقدار COD به حدود ۷۰ mg/L رسید. همچنین میزان معدنی سازی در گروه WT حدود ۵۵٪ بوده، در حالی که در گروه ORT به حدود ۹۰٪ افزایش یافته است. این اختلاف قابل توجه نشان می‌دهد که حضور هم‌زمان MgO و پرسولفات نه تنها موجب کاهش بیشتر بار آلودگی می‌شود، بلکه سرعت و عمق معدنی سازی ترکیب دارویی را نیز به طور معنی داری افزایش داده و بیانگر وقوع یک اثر هم‌افزایی واقعی میان این دو عامل است. از دیدگاه مکانیسم واکنش‌ها، اثرات کاتالیزوری MgO در تخریب آلاینده‌های آلی مختلف در محیط‌های آبی مشاهده شده است. به عنوان مثال، سیستم PMS/MgO به طور مؤثری برای تجزیه متیلن بلو (MB) و سایر رنگ‌ها در تصفیه فاضلاب‌ها استفاده شده است که تطبیق پذیری MgO را به عنوان یک کاتالیزور در AOPs نشان می‌دهد [۴۳]. به طور مشابه، مطالعات در مورد تجزیه فتوکاتالیستی فلوکستین در محیط‌های آبی، اهمیت استفاده از کاتالیست‌ها برای افزایش تخریب را نشان می‌دهد [۴۴]. با این وجود بررسی واکنش‌ها و نقش فعال سازی منیزیم اکسید در محیط‌های خشک به کمک فرایند مکانیکی - شیمیایی یکی از خلاهای تحقیقاتی حاضر بوده است. در فرایند مکانیکی - شیمیایی، منیزیم اکسید می‌تواند با تولید رادیکال‌های

معدنی‌سازی بالا برای اطمینان از ایمنی پسماندهای تصفیه شده رها شده در محیط ضروری است. معدنی‌سازی موثر بار زیست محیطی این گونه آلاینده‌ها را کاهش می‌دهد و به سیستم‌های آب پاک و ارتقای تعادل اکولوژیکی کمک می‌کند. همچنین معدنی‌سازی آلاینده‌های آلی اغلب منجر به تولید ترکیبات ساده تر می‌شود که می‌توانند به راحتی توسط میکروارگانیسم‌ها تجزیه شوند [۴۷].

همانطور که مشخص است استفاده از مخلوط واکنش‌دهنده‌های منیزیم اکسید و پرسولفات آمونیوم باعث افزایش معدنی‌سازی داروی فلوکستین می‌شود (۸۰/۸۴ درصد). مطالعات پیشین اهمیت معدنی‌سازی را در تجزیه آلاینده‌های آلی هالوژنه نشان داده اند. Huang و همکارانش در بررسی تخریب دکابرومو دی‌فنیل اتر با استفاده از فرایند مکانیکی-شیمیایی همراه با پرسولفات، در سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه و در زمان ۳ ساعت به معدنی‌سازی ۹۹ درصدی آلاینده دست پیدا کردند [۲۳]. Wang و همکارانش در بررسی تخریب پرفلوئوراکتانونیک اسید در فرایند مکانیکی-شیمیایی به کمک پرسولفات و آلومینا، به معدنی‌سازی ۹۸ درصدی آلاینده در سرعت ۳۵۰ دور بر دقیقه و نسبت گوی به ماده ۵۰ در زمان ۲ ساعت رسیدند [۴۲]. Chai و همکارانش در بررسی تخریب دکابرومو دی‌فنیل اتر به کمک فرایند مکانیکی-شیمیایی به همراه پرسولفات مکانیسم‌های معدنی‌سازی را در زمان ۲ ساعت مشاهده کردند [۳۳]. نتایج ما نشان می‌دهد که تلفیق فرایند فعال‌سازی مکانیکی-شیمیایی و اکسیداسیون پیشرفته به طور قابل توجهی نرخ معدنی‌سازی را افزایش می‌دهد و از توسعه استراتژی‌های موثر تر تصفیه پسماندهای خطرناک حمایت می‌کند. این تحقیق به درک گسترده‌تر این که چگونه روش‌های تصفیه نوآورانه می‌توانند چالش‌های ناشی از آلاینده‌های پایدار را برطرف کنند، کمک می‌کند و شیوه‌های پایدار در مدیریت زیست محیطی را ترویج می‌کند. مطالعات آینده باید به کشف مکانیسم‌های معدنی‌سازی و پیامدهای آن برای تصفیه آلاینده‌های آلی مختلف در پسماند ادامه دهند.

نتیجه‌گیری

مدیریت پسماندهای دارویی همواره یکی از نگرانی‌های جوامع بشری در دنیای مدرن بوده است. ورود مواد موثره دارویی به محیط زیست باعث آلودگی منابع آبی و خاکی به این آلاینده‌ها شده و سلامت انسان و اکوسیستم را تهدید کند. مطالعه حاضر کاربرد فرایند مکانیکی-شیمیایی ارتقا یافته با اکسیداسیون پیشرفته را در تجزیه و معدنی‌سازی داروی فلوکستین نشان داد. فلوکستین به عنوان یک آلاینده فلوئوره در محیط زیست دیر تجزیه‌پذیر بوده و از دیدگاه مهندسی محیط زیست می‌تواند یک الگوی مناسب برای سایر آلاینده‌های دارویی پایدار باشد. پارامترهای متفاوت آسیاب گوی‌دار سیاره‌ای مانند سرعت دوران، نسبت گوی به ماده و نسبت‌های جرمی واکنش‌دهنده‌ها مورد بررسی قرار

هیدروکسیل باعث فعال‌سازی آمونیوم پرسولفات و تولید رادیکال‌های آزاد شود. گروه‌های هیدروکسیل روی سطح MgO می‌توانند با آمونیوم پرسولفات واکنش داده و گونه‌های فعال تولید کنند و در نتیجه کارایی تخریب را افزایش دهند [۴۳]. در اصل، مکانیسم فعال‌سازی پرسولفات توسط MgO توضیح داده شده است. مطالعات نشان می‌دهند که حضور MgO در کاتالیست‌هایی مانند CuO-MgO/Fe₂O₃ منجر به تغییر مسیر فعال‌سازی پرسولفات از فرایند رادیکالی به مسیر غیررادیکالی می‌شود. در این زمینه، DFT و QSAR نشان می‌دهند که ساختار MgO باعث ایجاد مراکز فلزی مس با اکسیداسیون بالاتر می‌شود، که نهایتاً از طریق انتقال الکترون، اول سوپراکسی (O₂⁻) و سپس O₂¹ به‌عنوان گونه واکنشی اصلی تولید می‌گردد [۴۵]. این مکانیسم غیررادیکالی بر خلاف تصور اولیه از تولید رادیکال‌های هیدروکسیل نشان می‌دهد که فرایند احتمالاً از مسیر انتقال الکترون و تشکیل اکسیژن واکنشی تک حالت (O₂¹) انجام می‌شود. این اثر کاتالیزوری به ویژه در زمینه AOP ها مهم است، چرا که تولید گونه‌های فعال برای تجزیه آلاینده‌های آلی پایدار ضروری است.

به طور کلی، نسبت‌های جرمی گوی به مواد بالا در فرایندهای مکانیکی-شیمیایی یکی از معضلات و چالش‌های اصلی کاربرد این فرایندها در مقیاس صنعتی است. کاهش نسبت گوی به ماده با استفاده از تلفیق فرایند مکانیکی-شیمیایی با اکسیداسیون پیشرفته پرسولفات باعث کاهش جرم در حال دوران آسیاب شده و در نهایت باعث امکان صنعتی و بهبود جنبه‌های فنی و اقتصادی این فرایندها گردید. در واقع استفاده از مخلوط واکنش‌دهنده‌های منیزیم اکسید و پرسولفات آمونیوم منجر به تولید و فعال‌سازی گسترده رادیکال‌های آزاد می‌شود. در این فرایند، منیزیم اکسید به عنوان کاتالیزور عمل کرده و پرسولفات آمونیوم با تجزیه حرارتی یا واکنش با سطح اکسید منیزیم، رادیکال‌های سولفات و هیدروکسی را تولید می‌کند. این رادیکال‌ها به دلیل فعالیت بالای خود، مولکول‌های آلاینده یا ترکیبات آلی موجود در محیط را با سرعت بیشتری اکسید می‌کنند. در نتیجه، فرایند اکسیداسیون پیشرفته به طور مؤثرتری انجام شده و کارایی حذف آلاینده‌ها افزایش می‌یابد. بدین ترتیب، ترکیب منیزیم اکسید و پرسولفات آمونیوم نقش کلیدی در فعال‌سازی رادیکال‌های آزاد و تسهیل واکنش‌های اکسیداسیون پیشرفته ایفا می‌کند.

معدنی‌سازی داروی فلوکستین

معدنی‌سازی به تبدیل کامل آلاینده‌های آلی به مواد معدنی، عمدتاً دی اکسید کربن، آب و نمک‌های معدنی اشاره دارد. معدنی‌سازی فلوکستین به این معنا است که این ترکیب نه تنها تجزیه شده است؛ بلکه به طور کامل به محصولات جانبی غیر سمی تبدیل گردیده است. تجزیه ناقص می‌تواند منجر به تشکیل محصولات واسطه شود که ممکن است سمی‌تر از ترکیب اصلی باشند [۴۶]؛ بنابراین، دستیابی به نرخ

تامین مالی مقاله

مطالعه فوق تحت حمایت مالی دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی با شماره طرح (43008717) انجام پذیرفته است.

ملاحظات اخلاقی

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه مقطع کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط با کد اخلاق شماره (IR.SBMU.PHSNS.REC.1402.150) مصوب دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، دانشکده بهداشت و ایمنی است.

مشارکت مولفین

ایده و طراحی مطالعه: محسن سعدانی

نظارت بر مطالعه: محسن سعدانی

جمع‌آوری داده‌ها: زینب ناصری

تحلیل و تفسیر داده‌ها: زینب ناصری، محسن سعدانی

نگارش پیش‌نویس مقاله: زینب ناصری

بازبینی مقاله از نظر محتوای علمی: محسن سعدانی، سید نادعلی علوی
بختیاروند

استفاده از هوش مصنوعی

بدین وسیله اعلام می‌شود در تدوین مقاله از هوش مصنوعی استفاده نشده‌است.

References

- 1-Carballa M, Omil F, Lema JM, Llompart M, García-Jares C, Rodríguez I, et al. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research* 2004; 38(12):2918-26.
- 2-Changotra R, Rajput H, Dhir A. Natural soil mediated photo Fenton-like processes in treatment of pharmaceuticals: Batch and continuous approach. *Chemosphere* 2017; 188:345-53.
- 3-Kashi G, Nourieh N. Survey of acetaminophen removal from aqueous solution using peroxy electrochemical method. *Journal of Health in the Field* 2023; 10(3):1-10 (In Persian).
- 4-Lopez AD, Mathers CD, Ezzati M, Jamison DT, Murray CJL. Global and regional burden of disease and risk factors, 2001: Systematic analysis of population health data. *The Lancet* 2006; 367(9524):1747-57.
- 5-Yazdanbakhsh AR, Massoudinejad M, Eliasi S. An experimental investigation of proxy electrocoagulation process efficiency for COD removal from Azithromycin contaminated aqueous solution. *Journal of Health in the Field* 2014; 2(2):7-11 (In Persian).
- 6-Lei M, Zhang L, Lei J, Zong L, Li J, Wu Z, et al. Overview of emerging contaminants and associated

گرفت. نتایج نشان داد بهره‌مندی همزمان از فرایند اکسیداسیون پیشرفته سولفات در فرایند مکانیکی- شیمیایی باعث ارتقای کارایی تجزیه و معدنی‌سازی آلاینده‌های پایدار می‌گردد. همچنین برای اولین بار، استفاده همزمان از دو واکنش‌دهنده منیزیم اکسید و پرسولفات آمونیوم در تخریب مکانیکی- شیمیایی باعث بهبود متغیرهای نسبت جرمی گوی به ماده و زمان واکنش گردید که در نتیجه باعث کاهش مصرف انرژی در فرایند مکانیکی- شیمیایی می‌گردند. این نتایج نشان می‌دهند که استفاده از فرایند تلفیقی مکانیکی- شیمیایی و اکسیداسیون پیشرفته پرسولفات آمونیوم و منیزیم اکسید را می‌توان به عنوان یک گام رو به جلو در کاهش مصرف انرژی در زمینه بی‌خطر سازی پسماندهای خطرناک دانست.

تشکر و قدردانی

پژوهشگران این مطالعه از گروه مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی که در اجرای مطالعه حاضر همکاری داشته‌اند؛ صمیمانه سپاسگزاری می‌نمایند.

تضاد منافع

نویسندگان اعلام می‌دارند هیچ‌گونه تضاد یا تعارض منافی در مراحل اجرا و انتشار مطالعه حاضر ندارند.

human health effects. *BioMed Research International* 2015; 2015(1):404796.

7-Pereira LC, De Souza AO, Bernardes MFF, Pazin M, Tasso MJ, Pereira PH, Dorta DJ. A perspective on the potential risks of emerging contaminants to human and environmental health. *Environmental Science and Pollution Research* 2015; 22(18):13800-23.

8-Silva LJG, Lino CM, Meisel LM, Pena A. Selective serotonin re-uptake inhibitors (SSRIs) in the aquatic environment: An ecopharmacovigilance approach. *Science of the Total Environment* 2012; 437:185-95.

9-Schultz MM, Furlong ET. Trace analysis of antidepressant pharmaceuticals and their select degradates in aquatic matrices by LC/ESI/MS/MS. *Analytical Chemistry* 2008; 80(5):1756-62.

10-Mennigen JA, Harris EA, Chang JP, Moon TW, Trudeau VL. Fluoxetine affects weight gain and expression of feeding peptides in the female goldfish brain. *Regulatory Peptides* 2009; 155(1):99-104.

11-Wong DT, Perry KW, Bymaster FP. The discovery of fluoxetine hydrochloride (Prozac). *Nature Reviews Drug Discovery* 2005; 4(9):764-74.

- 12-Correia D, Domingues I, Faria M, Oliveira M. Effects of fluoxetine on fish: What do we know and where should we focus our efforts in the future? *Science of the Total Environment* 2023; 857:159486.
- 13-Xie J, Tu S, Hayat K, Lan R, Chen C, Leng T, et al. Trophodynamics of halogenated organic pollutants (HOPs) in aquatic food webs. *Science of the Total Environment* 2023; 899:166426.
- 14-Naghipour D, Ashrafi S, Aghilifar F, Taghavi K. Efficacy of combined chemical and biological methods for the removal of 2,4-dichlorophenol from wastewater. *Journal of Health in the Field* 2024; 12(2):45-52 (In Persian).
- 15-Hazelton PD, Du B, Haddad SP, Fritts AK, Chambliss CK, Brooks BW, Bringolf RB. Chronic fluoxetine exposure alters movement and burrowing in adult freshwater mussels. *Aquatic Toxicology* 2014; 151:27-35.
- 16-Martin JM, Bertram MG, Saaristo M, Ecker TE, Hannington SL, Tanner JL, et al. Impact of the widespread pharmaceutical pollutant fluoxetine on behaviour and sperm traits in a freshwater fish. *Science of the Total Environment* 2019; 650:1771-8.
- 17-Fan G, Liu X, Li X, Lin C, He M, Ouyang W. Mechanochemical treatment with CaO-activated PDS of HCB contaminated soils. *Chemosphere* 2020; 257:127207.
- 18-Hu J, Qiu Y, Gu B, Yao N, Lou Z, Cheng Z, et al. Enhancement mechanism of magnetite on the ball-milling destruction of perfluorooctane sulfonate by iron. *Environmental Pollution* 2023; 319:121014.
- 19-Kang YG, Birch QT, Nadagouda MN, Dionysiou DD. Advanced destruction technologies for PFAS in soils: Progress and challenges. *Current Opinion in Environmental Science & Health* 2023; 33:100459.
- 20-Turner LP, Kueper BH, Jaansalu KM, Patch DJ, Battye N, El-Sharnouby O, et al. Mechanochemical remediation of perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) amended sand and aqueous film-forming foam (AFFF) impacted soil by planetary ball milling. *Science of the Total Environment* 2021; 765:142722.
- 21- Zhang X, Liu X, Zhao J, Sun W, Li X, Li J, et al. NaOH-activated persulfate-assisted mechanochemical mechanism and removal of lindane from contaminated soil. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2021; 9(4):105391.
- 22-Liu X, Zhang X, Zhang K, Qi C. Sodium persulfate-assisted mechanochemical degradation of tetrabromobisphenol A: Efficacy, products and pathway. *Chemosphere* 2016; 150:551-58.
- 23-Huang A, Zhang Z, Wang N, Zhu L, Zou J. Green mechanochemical oxidative decomposition of powdery decabromodiphenyl ether with persulfate. *Journal of Hazardous Materials* 2016; 302:158-65.
- 24-Yu M, Mao X, He X, Zheng M, Zhang X, Su J, et al. Efficient degradation of sulfamethazine in a silicified microscale zero-valent iron activated persulfate process. *Applied Catalysis B: Environmental* 2022; 312:121418.
- 25-Aziz KHH, Mustafa FS, Karim MA, Hama S. Pharmaceutical pollution in the aquatic environment: Advanced oxidation processes as efficient treatment approaches: A review. *Materials Advances* 2025.
- 26-Roslan NN, Lau HLH, Suhaimi NAA, Shahri NNM, Verinda SB, Nur M, et al. Recent advances in advanced oxidation processes for degrading pharmaceuticals in wastewater—a review. *Catalysts* 2024; 14(3):189.
- 27-Kanakaraju D, Glass BD, Goh PS. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review of recent advances. *Environmental Science and Pollution Research* 2025; 32(24):14316-50.
- 28-Arfelis S, Martín-Perales AI, Nguyen R, Pérez A, Cherubin I, Len C, et al. Linking mechanochemistry with the green chemistry principles: Review article. *Heliyon* 2024; 10(14):e34655.
- 29-Basoccu F. Mechanochemistry in organic synthesis: An overview. *Persistent Organic Pollutants -Monitoring, Treatment Technologies, and Health Effects [Working Title]*. Intech Open; 2025. Available from: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.1009854>.
- 30-Chetry AB. Mechanochemistry: A new frontier in chemical synthesis. *Journal of Chemical Research* 2025; 49(3):17475198251339299.
- 31-Shen F, Xiong X, Fu J, Yang J, Qiu M, Qi X, et al. Recent advances in mechanochemical production of chemicals and carbon materials from sustainable biomass resources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2020; 130:109944.
- 32-Deng S, Bao Y, Cagnetta G, Huang J, Yu G. Mechanochemical degradation of perfluorohexane sulfonate: Synergistic effect of ferrate(VI) and zero-valent iron. *Environmental Pollution* 2020; 264:114789.
- 33-Chai H, Zhang Z, Zhou Y, Zhu L, Lv H, Wang N. Roles of intrinsic Mn³⁺ sites and lattice oxygen in mechanochemical debromination and mineralization of decabromodiphenyl ether with manganese dioxide. *Chemosphere* 2018; 207:41-49.
- 34-Yan X, Liu X, Qi C, Wang D, Lin C. Mechanochemical destruction of a chlorinated polyfluorinated ether sulfonate (F-53B, a PFOS alternative) assisted by sodium persulfate. *RSC Advances* 2015; 5(104):85785-90.
- 35-Nomura Y, Aono S, Arino T, Yamamoto T, Terada A, Noma Y, et al. Degradation of polychlorinated

naphthalene by mechanochemical treatment. *Chemosphere* 2013; 93(11):2657-61.

36-Parker N, Rahman M, Bilgili E. Impact of media material and process parameters on breakage kinetics-energy consumption during wet media milling of drugs. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 2020; 153:52-67.

37-Alavi N, Adabi S, Sadani M, Eslami A, Amini MM. Dechlorination of persistent organic pollutants in petrochemical wastewater sludge through a planetary ball mill using synthesized nanocomposite. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 2024; 104(7):1580-94.

38-Ren Y, Kang S, Zhu J. Mechanochemical degradation of hexachlorobenzene using Mg/Al 2 O₃ as additive. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 2015; 17:607-15.

39-Chen H, Liu P, Liu J, Feng X, Zhou S. Mechanochemical in-situ incorporation of Ni on MgO/MgH₂ surface for the selective O-/C-terminal catalytic hydrogenation of CO₂ to CH₄. *Journal of Catalysis* 2021; 394:397-405.

40-Mitoma Y, Miyata H, Egashira N, Simion AM, Kakeda M, Simion C. Mechanochemical degradation of chlorinated contaminants in fly ash with a calcium-based degradation reagent. *Chemosphere* 2011; 83(10):1326-30.

41-Zhang W, Huang J, Yu G, Deng S, Zhu W. Mechanochemical destruction of dechlorane plus with calcium oxide. *Chemosphere* 2010; 81(3):345-50.

42-Wang N, Lv H, Zhou Y, Zhu L, Hu Y, Majima T, et al. Complete defluorination and mineralization of perfluorooctanoic acid by a mechanochemical method using alumina and persulfate. *Environmental Science & Technology* 2019; 53(14):8302-13.

43-Peng Q, Tang X, Liu K, Luo X, He D, Dai Y, et al. High-efficiency catalysis of peroxy monosulfate by MgO for the degradation of organic pollutants. *Minerals* 2020; 10(1). Doi: 10.3390/min10010002.

44-Méndez-Arriaga F, Otsu T, Oyama T, Gimenez J, Esplugas S, Hidaka H, et al. Photooxidation of the antidepressant drug Fluoxetine (Prozac®) in aqueous media by hybrid catalytic/ozonation processes. *Water Research* 2011; 45(9):2782-94.

45-Jawad A, Zhan K, Wang H, Shahzad A, Zeng Z, Wang J, et al. Tuning of persulfate activation from a free radical to a nonradical pathway through the incorporation of non-redox magnesium Oxide. *Environmental Science & Technology* 2020; 54(4):2476-88.

46-Michael I, Vasquez MI, Hapeshi E, Haddad T, Baginska E, Kümmerer K, et al. Metabolites and transformation products of pharmaceuticals in the aquatic environment as contaminants of emerging concern. *Transformation Products of Emerging Contaminants in the Environment* 2014:413-58.

47-Ganzenko O, Trelu C, Oturan N, Huguenot D, Péchaud Y, Van Hullebusch ED, et al. Electro-fenton treatment of a complex pharmaceutical mixture: Mineralization efficiency and biodegradability enhancement. *Chemosphere* 2020; 253:126659.



Journal homepage: <https://journals.sbmu.ac.ir/jhf>

**Journal of
Behdasht dar Arseh
(i.e., Health in the Field)**



Shahid Beheshti University of Medical Sciences
School of Public Health and Safety

Vol.13, No.2, Summer 2025

Mechanochemical destruction of fluoxetine in the presence of ammonium persulfate and magnesium oxide

Zeinab Naseri¹ , Mohsen Sadani^{1*} , Seyed Nadali Alavi Bakhtiarvand¹ 

¹ Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health and Safety, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Abstract

Background and Aims: Fluoxetine is widely used as a pharmaceutical agent, and its residues, whether present as solid waste or dissolved in wastewater, pose a significant environmental concern due to its distinct chemical structure. While most studies have focused on the removal of pharmaceuticals in their dissolved form, this study investigates the effectiveness of a combined mechanochemical process integrated with an advanced oxidation to degrade fluoxetine in its solid state.

Materials and Methods: Powdered fluoxetine was subjected to planetary ball milling in the presence of magnesium oxide and ammonium persulfate under various experimental conditions, including reaction time, rotational speed, ball-to-material ratio, and mass ratios of the reactants. The extent of fluoxetine degradation and mineralization was subsequently quantified. All procedures adhered strictly to relevant ethical guidelines.

Results: The results demonstrated that the enhanced mechanochemical process achieved near-complete (99.66%) degradation of fluoxetine. Under optimized conditions, mineralization reached 80.85%. The simultaneous use of magnesium oxide and ammonium persulfate significantly improved the process efficiency, exhibiting a pronounced synergistic effect in both the degradation and mineralization of fluoxetine.

Conclusion: The surface characteristics of magnesium oxide and its ability to generate reactive sulfate radicals contributed substantially to the enhanced degradation of the drug. Therefore, the integrated mechanochemical and advanced oxidation process can be considered an innovative and effective approach for the safe treatment of solid pharmaceutical waste.

Keywords: Pharmaceutical waste, Advanced persulfate oxidation, Mechanochemical process, Fluoxetine.

Please cite this article as: Naseri Z, Sadani M, Alavi Bakhtiarvand SN. Mechanochemical destruction of fluoxetine in the presence of ammonium persulfate and magnesium oxide. *Journal of Health in the Field* 2025; 13(2):1-13.

Doi: <https://doi.org/10.22037/jhf.v13i2.46145>.

Corresponding Author: Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health and Safety, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Corresponding Author: Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health and Safety, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Email: m.sadani@sbmu.ac.ir

Received: 5 September 2024

Accepted: 17 October 2025