

بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر در فرایند تلفیقی اکسایش و اکسایش نوری برای حذف اکسی‌تتراسایکلین توسط نانو ذره‌های آهن

پریسا حسن‌زاده، حسین گنجی دوست*⁺، بیتا آیتی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست

چکیده: با توجه به مشکل ساز بودن دفع مستقیم پساب دارای آنتی‌بیوتیک‌ها به محیط زیست و بروز مشکل‌های جدی در محیط همانند مقاومت ژنتیکی، تصفیه پساب این صنایع از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این پژوهش افزون بر بررسی تصفیه‌پذیری یکی از پر مصرف‌ترین آنتی‌بیوتیک‌ها، اکسی‌تتراسایکلین توسط نانو ذره‌های آهن، قابلیت اکسایش و فتوکاتالیستی لایه آهن اکسید تشکیل شده بر سطح نانو ذره‌های آهن نیز بررسی شد. ابتدا پارامترهای مؤثر در حذف اکسی‌تتراسایکلین توسط فرایند تلفیقی اکسایش و اکسایش نوری بررسی و بهینه شدند که طبق نتیجه‌های به دست آمده در شرایط بهینه، از نانو ذره‌های آهن با غلظت 1000 mg/L برای حذف 155 mg/L اکسی‌تتراسایکلین در pH برابر ۳، تابش UV با توان 200 W در مدت زمان 6.5 ساعت استفاده شد که مقدارهای حذف در طول موج‌های 290 و 348 نانومتر، TOC و COD به ترتیب 87 ، 95 ، 85 و 89 درصد به دست آمدند. پس از گذشت ۱۴ ساعت، میزان همه این پارامترها بیانگر تجزیه کامل اکسی‌تتراسایکلین بود. همچنین طبق نتیجه آنالیز XRD، FeO و FeOOH ، لایه اکسید تشکیل شده بر سطح نانو ذره‌ها شناسایی شده و اثرهای مثبت فتوکاتالیستی آن در فرایند حذف توسط آزمایش‌های شاهد مورد بررسی قرار گرفت. بررسی اثر جداگانه هوادهی، پرتودهی فرابنفش و اکسایش توسط نانو ذره‌های آهن در تاریکی و مقایسه نتیجه‌ها با شرایط تلفیقی (نانو ذره‌های آهن در مجاورت تابش فرابنفش) نشان دهنده برتری فرایند تلفیقی در فرایند حذف بود.

واژه‌های کلیدی: اکسی‌تتراسایکلین، اکسایش نوری، نانو ذره‌های آهن، طول موج بیشینه.

KEY WORDS: Oxyteracycline, Photoxidation, Nano zero valent iron, Maximum wavelength.

مقدمه

به آب‌های سطحی و زیرزمینی و با آشامیدن یا مصرف میوه و سبزیجات به بدن انسان وارد می‌شود [۱]. این دارو موجب مقاومت ژنتیکی شده، با کلسیم کمپلکس پایداری تولید کرده در استخوان‌های بدن انسان رسوب می‌کند [۲]. OTC زیست تخریب‌پذیر نبوده و در واحدهای زیستی تصفیه‌خانه اختلال ایجاد می‌کند.

اکسی‌تتراسایکلین (OTC) پر مصرف‌ترین آنتی‌بیوتیک از خانواده تتراسایکلین‌ها، برای درمان انسان و نیز درمان و تحریک رشد دام و پرندگان می‌باشد. بنابر گزارش‌ها حضور این دارو در محیط زیست سمی اعلام شده است [۱]. OTC از طریق پساب خانگی، بیمارستانی و مراکز پرورش و نگهداری دام و طیور

*E-mail: h-ganji@modares.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

آنیون‌ها مانند نیترات، آفت‌کش‌ها، رنگ‌زاها و آنتی‌بیوتیک‌ها انجام شده است [۲۲-۱۳]. همچنین قابلیت اکسیدها و آهن (III) هیدرواکسید (FeOOH) در فرایندهای فتوکاتالیستی به منظور تخریب آلاینده‌های گوناگون مورد بررسی قرار گرفته‌اند. به عنوان مثال مقدار ۲۰ mg/L بیس فنل توسط ۲۰۰ mg/L α -Fe₂O₃ و UV با توان تابشی ۸W در pH برابر ۷، در مدت زمان ۶۰ min به میزان ۲۴ درصد تجزیه شده است [۱۸]. در پژوهش دیگری رنگزای راکتیو سیاه ۵ با غلظت ۱۰ mg/L توسط ۵۰۰ mg/L FeOOH و UV با توان تابشی ۳۰۰W در pH معادل ۷، در مدت زمان ۴۸۰ min به میزان ۴۵ درصد حذف شده است [۱۹]. همچنین حذف کامل ۱۰ mg/L استرادیول (داروی هورمونی) توسط ۵۰۰ mg/L FeOOH و ۵ mg/L H₂O₂ همراه با ۱۵W تابش UV در pH برابر ۷، در مدت ۱۳۲۰ min گزارش شده است [۲۰]. مقدار ۴۰۰ mg/L از Fe₂O₃ با تابش هم زمان UV (۳۰۰W) در pH معادل ۶ مقدار ۳۰ mg/L هگزاکلوروسیکلوهگزان را در مدت ۷۲۰ min به میزان ۶۰ درصد تجزیه کرده است [۲۱]. حذف کامل ۲۰ mg/L هیومیک اسید نیز توسط ۴۰۰ mg/L Fe₂O₃ و ۵ mM H₂O₂ و UV (۳۰۰W) در pH برابر ۷ در مدت ۱۸۰ min گزارش شده است [۲۲].

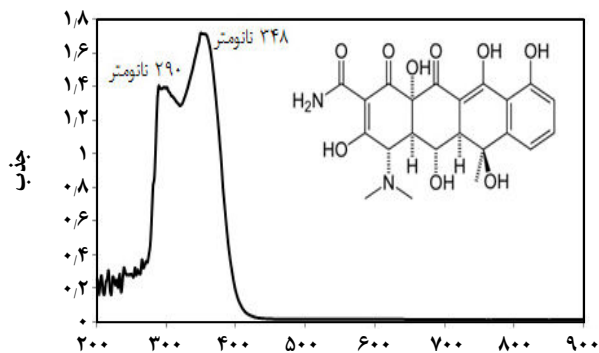
مکانیسم تولید رادیکال هیدروکسیل در فرایند فتوکاتالیستی آهن (III) هیدروکسید در واکنش‌های ۱ تا ۴ داده شده است [۲۳ و ۱۸].



تاکنون در پژوهش‌هایی که از خاصیت اکسایش نانو ذره‌های آهن صفر برای تخریب آلاینده‌های گوناگون استفاده شده، طی انجام فرایند، آهن صفر به آهن دو یا سه اکسید شده که این لایه اکسید بر سطح نانو ذره‌های آهن صفر چسبیده و سبب غیر فعال شدن آنها می‌شود. از این رو واکنش اکسایش متوقف شده و فرایند تخریب پایان می‌یابد. در بیشتر این پژوهش‌ها حذف کامل آلاینده صورت نگرفته و در مواردی فرآورده‌های سمی‌تر نیز تولید شده‌اند. همچنین برای نانو ذره‌های آهن غیر فعال شده نیز کاربرد جدیدی پیشنهاد نشده است [۱۷-۱۳].

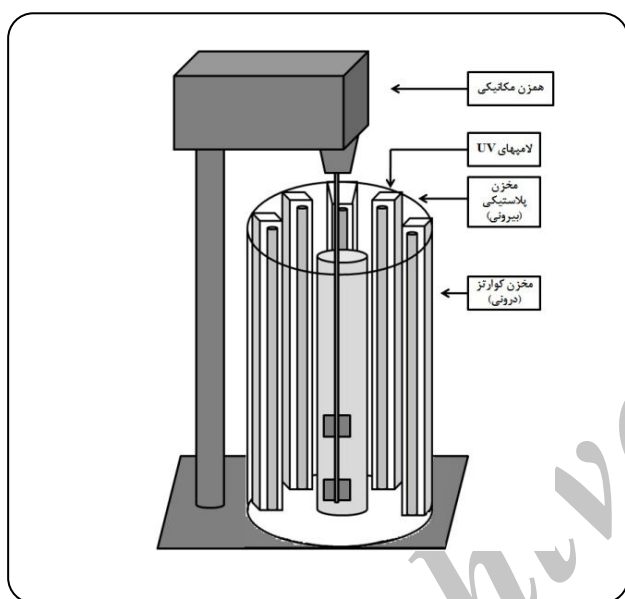
همچنین در بسیاری از فرایندهای تصفیه شیمیایی از جمله ازن‌زنی و کلرزنی فرآورده‌های سمی‌تری به وجود می‌آورد [۱]. مقدار این دارو در پساب کارخانه‌ها در بازه‌ی ۸۰۰ - ۲۰ و در آب‌های سطحی در بازه‌ی ۲-۰/۳۸ mg/L گزارش شده [۳] در حالی که غلظت مجاز آن در آب ۲۵۰ μg/L تعیین شده است [۴]. به منظور حذف OTC، از عملیات فیزیکی مانند جذب و فتولیز و فرایندهای زیستی و نیز شیمیایی مانند ازن‌زنی، فتوکاتالیستی (UV/TiO₂)، اکسایش پیشرفته (UV/H₂O₂) و فنتون استفاده شده است. در تایلند خاک آلوده به OTC که پیش‌تر برای پرورش میگو به کار می‌رفت با دانه‌های سویا به عنوان جاذب (مقدار ۱۰۵ mg/kg Soil OTC) پس از ۱۰ روز، با بازده ۸۰ درصد پاکسازی شده است [۵]. همچنین با فعال‌تر کردن سطح کربن فعال به وسیله فسفریک اسید و امواج ماکرو، در pH برابر ۲/۸ میزان جذب OTC از ۵۳۷ mg/g به ۵۶۴ mg/g بهبود یافته است [۶]. در عملیات فتولیز OTC با غلظت ۴۰ mg/L در pH برابر ۹ به مدت ۲۴۰ دقیقه در برابر تابش UV با توان ۵۰۰W، ۱۳/۵ درصد کل کربن آلی (TOC) و ۹۰ درصد OTC حذف شده است [۷]. در فرایند لجن فعال با MLSS، ۳۰۰۰ mg/L در pH معادل ۷، غلظت ۲ppb از OTC در ۱۲۰ دقیقه به میزان ۷۴ درصد [۸] و در یک هاضم بی‌هوازی با دمای ۳۵ درجه سلسیوس، pH برابر ۷، غلظت ۱۰ mg/L از OTC پس از ۶۴ روز به میزان ۶۰ درصد حذف شده است [۹]. بازده حذف OTC با غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L در فرایند ازن‌زنی با مقدار ۲۴ گرم بر ساعت در pH برابر ۱۱ پس از ۶۰ دقیقه ۹۹ درصد گزارش شده که در بازه‌ی زمانی ۵ تا ۳۰ دقیقه ازن‌زنی فرآورده‌ی تولید شده بسیار سمی‌تر از ماده اولیه بوده است [۱۰]. همچنین ۸۸ درصد OTC با غلظت ۱۰۰۰ mg/L در pH برابر ۷ توسط فرایند فتوکاتالیستی UV/TiO₂ پس از گذشت ۲۱۰ دقیقه [۱۱] و ۷۰ درصد OTC با غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L در فرایند فنتون با نسبت ۱ به ۱۰ آهن به هیدروژن پراکسید، پس از ۱۲۰ دقیقه تجزیه شده است [۱۲].

امروزه استفاده از آهن و اکسیدهای آن (FeO، Fe₂O₃) و Fe₂O₄ به دلیل سمی نبودن، فراوانی، دسترسی آسان، ارزان بودن و قابلیت خوب در حذف آلاینده‌های شیمیایی مورد توجه زیادی قرار گرفته است. به گونه‌ای که خاصیت مغناطیسی، اکسایش، فتوکاتالیستی و جذب آنها کاربرد خوبی در فرایندهای تصفیه آب و پساب داشته است. پژوهش‌هایی در زمینه خاصیت اکسایش نانو ذره‌های آهن برای حذف آلاینده‌های هالوژنی، فلزهای سنگین،



طول موج

شکل ۱- ساختار و طیف جذبی آنتی‌بیوتیک اکسی تتراسایکلین.



شکل ۲- شمای کلی سامانه فرایند تلفیقی اکسیداسیون/فتواکسیداسیون نانو ذره‌های آهن.

همچنین برای تعیین فرایند مناسب، میزان مصرف انرژی در هر یک از غلظت‌های مورد آزمایش به ازای حذف هر میلی‌گرم بر لیتر آلاینده طبق معادله (۵) محاسبه شد [۲۵].

$$\text{Energy Consumption/C} = W.t / (C_{in} - C_{out}) \quad (5)$$

که در آن، W برق مصرف شده (کیلو وات)، t زمان تابش (ساعت)، $\text{Energy Consumption/C}$ انرژی مصرف شده برای حذف هر ppm آلاینده (کیلو وات ساعت به ازای هر میلی‌گرم بر لیتر)، C_{in} غلظت اولیه و C_{out} غلظت نمونه (ppm) می‌باشد.

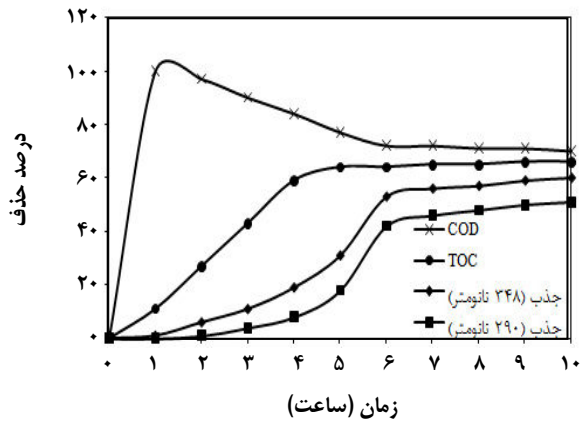
تجهیزات مورد استفاده در مراحل گوناگون آزمایش شامل اسپکتروفوتومتر (DR4000, Hach)، pH متر (Metrohm)، پمپ هواده

هدف از این پژوهش، انجام فرایند حذف با استفاده از خاصیت اکسایش نانو ذره‌های آهن صفر برای تخریب مولکول OTC و استفاده همزمان از خاصیت فتوکاتالیستی لایه آهن (III) اکسید (FeOOH) تشکیل شده بر سطح ذره‌های آهن صفر به منظور بهبود فرایند حذف با تولید رادیکال هیدروکسیل و نیز استفاده مفید از نانو ذره‌های آهن غیر فعال شده بود. در نتیجه افزون بر تعیین شرایط تخریب کامل OTC و تولید فراورده‌های جانبی غیر سمی، از ذره‌های آهن غیر فعال نیز بهره‌برداری مناسب صورت گرفته است.

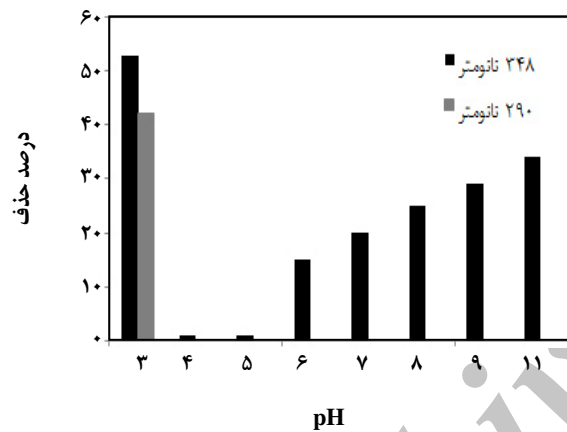
بخش تجربی

در این پژوهش از ماده اکسی تتراسایکلین محلول در آب با نام تجاری ترامایسین، فرمول مولکولی $C_{22}H_{22}N_2O_9 \cdot 2H_2O$ ، وزن مولکولی 496 g/mol ، pH برابر ۶/۵ و طول موج‌های جذبی 290 nm و 348 nm استفاده شده است (شکل ۱).

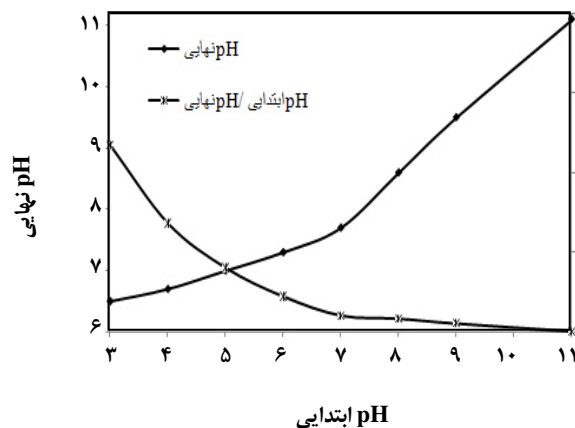
به منظور انجام فرایند پس از تهیه و افزودن ۵۰۰ mL محلول آبی OTC (اکسی تتراسایکلین خالص با آب دوبار تقطیر) با غلظت‌های مورد نظر به مخزن کوارتز به طول ۶۰ cm و قطر داخلی ۵/۵ cm، pH محلول تنظیم و توسط یک محور شیشه‌ای متصل به همزن مکانیکی با سرعت ۳۰۰ rpm هم زده شد. سپس در اطراف راکتور، لامپ‌های UV-A با توان تابشی ۲۰ W شرکت پرتو نیک با فاصله ۷ cm به صورت عمودی نصب شد. این لامپ‌ها به دیواره مخزن پلاستیکی با پوشش آلومینیومی متصل شدند تا اتلاف نور کاهش یابد (شکل ۲). در آزمایش‌های انجام شده، نمونه‌های OTC با غلظت‌های ۱۰، ۹۴، ۱۵۵، ۲۵۰ و ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH های ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹ و ۱۱ با مقدار نانو ذره‌های آهن صفر ۱۰، ۵۰۰، ۷۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و توان‌های تابش ۶۰، ۱۴۰، ۲۰۰ و ۲۴۰ وات در زمان‌های ۱ تا ۱۰ ساعت به منظور تعیین شرایط بهینه، مورد بررسی قرار گرفتند. نکته شایان گفتن این که غلظت‌های بیش از ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر OTC و ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نانو ذره‌های آهن کدروت زیادی در محلول ایجاد کردند که بازده فرایند فتوکاتالیستی کاهش چشمگیری داشته است. در ادامه در شرایط بهینه اثر هوادهی توسط پمپ اکواریوم ($DO = 6 \text{ mg/L}$) در حذف OTC مورد بررسی قرار گرفت. تمام آزمایش‌ها در دمای ۲۲-۲۴ درجه سلسیوس تا سه مرتبه براساس روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و سبب تکرار شدند [۲۴]. شایان گفتن است که مقدار انحراف نسبی (RSD) داده‌ها کمتر از ۲/۳۳ درصد بیانگر میزان تکرارپذیری بالای داده‌ها بود.



شکل ۳- اثر زمان در حذف OTC ($\text{pH}=3$, $P_{UV}=60\text{W}$, $[\text{OTC}]=10\text{ppm}$, $[\text{NZVI}]=10\text{ppm}$).



شکل ۴- اثر pH بر بازده حذف OTC ($[\text{NZVI}]=10\text{ppm}$, $[\text{OTC}]=10\text{ppm}$, $P_{UV}=60\text{W}$, $t=6.5\text{h}$).



شکل ۵- تغییر pH ورودی و خروجی در فرایند ($[\text{NZVI}]=10\text{ppm}$, $[\text{OTC}]=10\text{ppm}$, $P_{UV}=60\text{W}$, $t=6.5\text{h}$).

ترازوی دیجیتالی Kern مدل PLS360-3 و مواد مورد استفاده اکسی تراسایکلین ساخت شرکت Sigma Aldrich با خلوص ۹۹ درصد، گاز ازت با خلوص ۹۹/۹۹ درصد از شرکت سبلان، هیدروکلریک اسید (Merck) و سدیم هیدروکسید (Merck) برای تنظیم pH و نیز نانو ذره‌های آهن در اندازه ذره‌های ۸۰-۲۰ نانومتر با ساختار بی‌شکل و خلوص ۹۰ درصد تولید پژوهشگاه صنعت نفت بودند.

مقدار جذب نمونه‌ها پس از جداسازی نانو ذره‌های آهن با سانتریفوژ، توسط اسپکتروفتومتر در دو طول موج ۳۴۸ و ۲۹۰ نانومتر (به ترتیب دو پیک مربوط به ماده آروماتیکی و گروه‌های عاملی کربنیل (-C=O-) اندازه‌گیری شده [۱] و برای تعیین مقدار COD از روش رفلکس بسته طبق دستورالعمل شماره B-۵۲۲۰ و برای TOC از روش احتراق در دمای بالا طبق دستورالعمل شماره B-۵۳۱۰ روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و پساب استفاده شد.

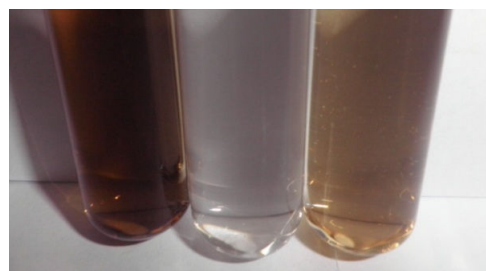
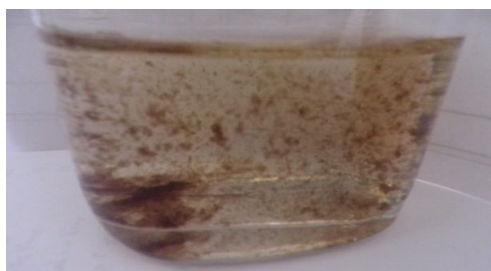
نتیجه‌ها و بحث

بررسی اثر زمان انجام فرایند

در این مرحله افزون بر جذب، پارامترهای COD و TOC نیز اندازه‌گیری شدند. OTC به غلظت ۱۰ ppm دارای COD و TOC به ترتیب ۴/۵ و ۱۲ میلی گرم بر لیتر می‌باشد. همان‌گونه که در شکل ۳ دیده می‌شود، بازده حذف OTC در طول موج‌های ۲۹۰ و ۳۴۸ نانومتر، TOC و COD در ۱۰ ساعت به ترتیب برابر ۵۱، ۶۰، ۶۶ و ۷۰ درصد بوده است. مطابق شکل، شیب منحنی‌های مربوط به حذف در طول موج‌های ۳۴۸ و ۲۹۰ نانومتر تا ۴ ساعت اول به کندی تغییر کرده و از ۴ تا ۷ ساعت، افزایش شدید داشته و پس از آن به تقریب ثابت مانده است. منحنی مربوط به حذف TOC از ابتدا روند افزایشی داشته و پس از ۷ ساعت دارای تغییر جزئی بوده است. نمودار مربوط به COD دارای پیک بود که نشان دهنده شکسته شدن مولکول OTC به مولکول‌های ساده‌تر می‌باشد. در این آزمایش با توجه به تغییر جزئی بازده حذف OTC در طول موج‌های ۲۹۰ و ۳۴۸ نانومتر، TOC و COD پس از ۶/۵ ساعت که به ترتیب برابر ۴۲، ۵۳، ۶۴ و ۷۲ درصد بوده، این زمان از لحاظ مصرف مناسب و بهینه انرژی مد نظر قرار گرفت.

بررسی اثر pH

همان‌گونه که در شکل‌های ۴ و ۵ دیده می‌شود، در pH اسیدی برابر ۳ به دلیل اثر بیشتر آهن در تجزیه گروه‌های عاملی هیدروکسیل



شکل ۶ - الف: شماره ۱، محلول اولیه OTC، شماره ۲، فرآورده‌ی فرایند در pH اسیدی و شماره ۳ فرآورده‌ی در pH های قلیایی و خنثی ب: لخته‌های کمپلکس آهن با OTC در فرایند تصفیه با pH های قلیایی و خنثی پس از افزودن هیدروکلریک اسید غلیظ شرایط آزمایش ([NZVI]=10 ppm, [OTC]=10 ppm, $P_{UV}=60W$, $t=6.5$ h).

خوبی نداشته و کدورت زیادی ایجاد می‌کند. مطابق شکل ۷ در pH اسیدی ۳ و زمان ۶/۵ ساعت در غلظت ۱۵۵ ppm بازده حذف برای طول موج‌های ۲۹۰ و ۳۴۸ نانومتر، TOC و COD به ترتیب برابر ۳۰، ۳۸، ۴۳ و ۵۳ درصد بوده است. کدورت در نمونه‌ها از غلظت ۲۵۰ ppm نمایان شده در نتیجه بازده حذف OTC کاهش یافت به طوری که بازده حذف برای غلظت ۳۰۰ ppm در طول موج‌های ۲۹۰ و ۳۴۸ نانومتر، TOC و COD به ترتیب برابر ۴، ۱۰، ۱۳ و ۲۰ درصد دیده شد. با توجه به شفاف بودن نمونه‌ها در بیشترین غلظت ممکن و مناسب بودن بازده حذف، غلظت ۱۵۵ ppm به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

بررسی اثر غلظت نانو ذره‌های آهن

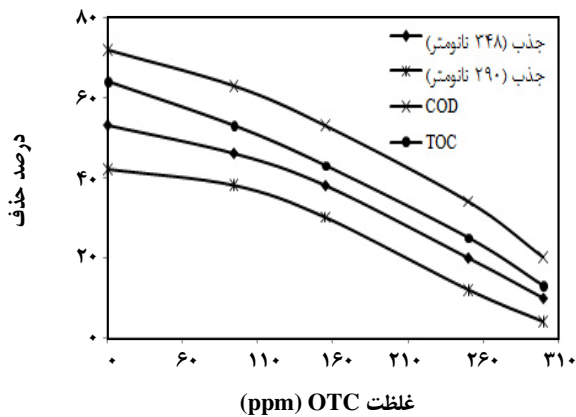
در این آزمایش نانو ذره‌های آهن در جو گاز نیتروژن (کاهش اکسید شدن در هوا) توزین و بی‌درنگ وارد راکتور شده و واکنش صورت می‌گرفت. در شکل ۸ آزمایش‌ها در شرایط یکسان، pH اسیدی ۳، غلظت ۱۵۵ mg/L OTC و زمان ۶/۵ ساعت نشان دادند که با افزایش غلظت نانو ذره‌های آهن بازده حذف افزایش می‌یابد. غلظت ۱۰۰۰ ppm از آهن، بیشترین بازده حذف را برای طول موج‌های ۲۹۰ و ۳۴۸ نانومتر، TOC و COD به ترتیب ۶۰، ۷۵، ۷۹ و ۸۰ درصد نشان داد. همچنین با افزایش غلظت آهن مقدار حذف پارامتر TOC افزایش چشمگیری تا مقدار ۷۹ درصد داشت که نشان دهنده حذف بیشتر فرآورده‌های جانبی واکنش تخریب OTC می‌باشد. غلظت‌های بیشتر از ۱۰۰۰ ppm آهن به حدی کدورت را در محلول افزایش دادند که فرایند فتوکاتالیستی صورت نگرفت. در نتیجه این غلظت بهینه انتخاب شد و در ادامه پژوهش مورد استفاده قرار گرفت.

و آمینی در ساختار OTC [۲۶]، بازده حذف برای طول موج‌های ۲۹۰ و ۳۴۸ نانومتر در شرایط آزمایش اولیه به ترتیب ۴۲ و ۵۳ درصد و pH خروجی برابر ۶/۵ بوده است. در سایر pH ها برای طول موج ۲۹۰ نانومتر حذفی دیده نشد و مطابق شکل ۵ در pH های خنثی و قلیایی با افزایش pH تفکیک در طول موج ۳۴۸ نانومتر نیز کاهش یافته و در نتیجه تغییری در pH خروجی نیز دیده نمی‌شود. همچنین نمونه‌هایی تهیه شده در pH های قلیایی و خنثی در شکل ۶- الف به دلیل تشکیل کمپلکس آهن با OTC [۲۶] دارای رنگ تیره‌تری نسبت به ماده اولیه بوده و نانو ذره‌های آهن به طور کامل حل شده و غیر قابل استفاده دوباره می‌باشند. با افزودن یک میلی لیتر هیدروکلریک اسید، غلیظ این کمپلکس رنگی در مدت زمان ۱۲ ساعت به صورت رسوب‌های لخته‌ای ته‌نشین شد. حجم رسوب تشکیل شده ۱۰ درصد حجم کل مطابق شکل ۶- ب بوده است.

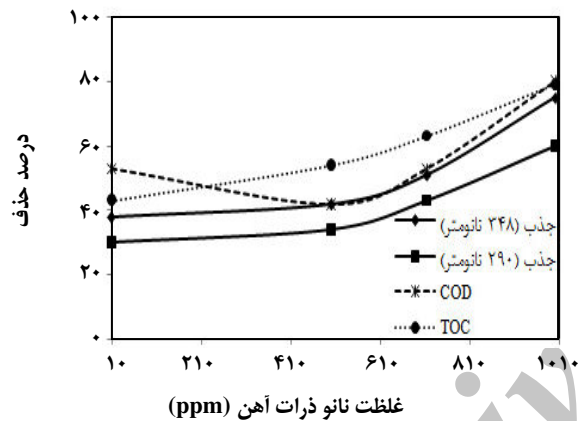
با توجه به اینکه بیشترین بازده حذف در pH برابر ۳ معادل ۵۳ درصد اتفاق افتاد و فقط در این pH هر دو پیک جذب ۲۹۰ و ۳۴۸ نانومتر دستخوش تغییر شدند، این pH به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. در این pH نانو ذره‌های آهن به صورت اکسید، نامحلول باقی ماندند که جداسازی آنها از طریق ته‌نشینی با سانتریفیوژ با دور ۳۰۰۰ rpm در مدت ۱۰ min و در نتیجه بازیابی و استفاده دوباره از آن قابل انجام بود (شکل ۱۰- ب).

بررسی اثر غلظت اولیه اکسی‌تراسایکلین

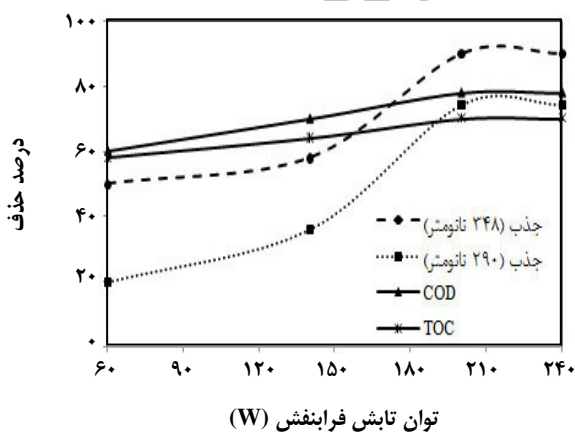
ماده OTC در آب به خوبی حل شده و محلول زرد کم رنگ شفاف به وجود می‌آورد اما غلظت ۳۰۰ ppm به بالای آن انحلال



شکل ۷- اثر غلظت اولیه OTC در فرایند حذف ([NZVI]=10 ppm,)
 $(P_{UV}=60W, pH=3, t=6.5 h)$.



شکل ۸- اثر غلظت آهن در حذف OTC ([OTC]= 155 ppm,)
 $(P_{UV}=60W, pH=3, t=6.5 h)$.



شکل ۹- اثر توان تابش در حذف OTC ([NZVI]=1000 ppm,)
 $([OTC]= 155 ppm, pH=3, t=6.5 h)$.

بررسی اثر توان تابش

با توجه به شکل ۹ در توان‌های تابشی ۲۰۰ و ۲۴۰ وات در pH اسیدی ۳، غلظت ۱۵۵ mg/L OTC و ۱۰۰۰ mg/L آهن در مدت ۶٫۵ ساعت، بیشترین بازده حذف را در طول موج‌های ۲۹۰ و ۳۴۸ نانومتر، TOC و COD به ترتیب ۸۷، ۹۵، ۸۵ و ۸۹ درصد نشان داد. در توان‌های تابشی ۶۰ و ۱۴۰ وات بازده حذف جذب در طول موج‌های ۲۹۰ و ۳۴۸ کمتر از ۸۰ درصد بوده که با افزایش توان تابش با شدت زیادی به ۹۵ درصد رسیده است. در حالی که بازده حذف TOC و COD با افزایش توان تابش با شیب ملایم‌تری افزایش یافته است. این امر نشان داد که UV نقش مؤثرتری در تخریب مولکول OTC نسبت به فرآورده‌های جانبی واکنش حذف دارد. با توجه به اینکه مطابق معادله (۵) مصرف انرژی برای حذف ۱ mg/L اکسی‌تتراسایکلین، برابر ۸۸۲ W در هر ساعت است، به منظور کاهش هزینه برق، توان تابشی ۲۰۰ W به عنوان توان تابشی بهینه در نظر گرفته شد. همچنین در شرایط بهینه حذف کامل ۱۵۵ mg/L OTC توسط ۱۰۰۰ mg/L آهن در pH اسیدی ۳ و توان تابش ۲۰۰ وات پس از گذشت ۱۴ ساعت برای هر چهار پارامتر دیده شد. شایان گفتن است به منظور تخلیه استاندارد پساب دارای OTC به محیط، شرایط بهینه به مدت ۱۲ ساعت می‌بایست اعمال شود.

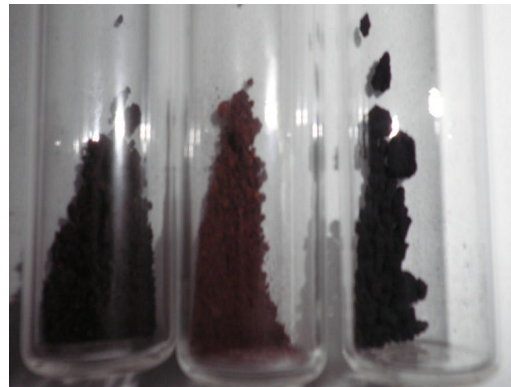
بررسی اثر فتوکاتالیستی آهن

در واکنش اکسایش نانو ذره‌های آهن با OTC، از همان آغاز لایه اکسید بر سطح آهن تشکیل و با گذشت زمان، مقدار این لایه بیشتر و با به کارگیری هم زمان تابش UV، فرایند فتوکاتالیستی آهن نیز بهبود می‌یابد. به منظور اثبات این فرضیه در شکل ۱۰ تغییر رنگ ذره‌های آهن، قبل (شکل ۱۰ - الف) و بعد از واکنش در pH‌های اسیدی، خنثی و قلیایی (شکل ۱۰ - ب و ج) ارایه شده است. در شرایط آزمایشی یکسان (شرایط بهینه) رنگ سیاه اولیه نانو ذره‌های آهن پس از واکنش در pH اسیدی ۳ به رنگ قهوه‌ای (اکسید آهن) و در pH‌های خنثی و قلیایی به رنگ قهوه‌ای سوخته تغییر کرده است. همچنین طیف XRD گرفته شده در شکل ۱۱ - الف نتیجه طیف، نانو ذره‌های آهن صفر را با ساختار آمورف تأیید می‌کند. در شکل ۱۱ - ب تشکیل اکسید و آهن هیدروکسید (FeO و FeOOH) در pH اسیدی ۳ و شرایط بهینه نشان داده که هر دو ترکیب مطابق روابط ۱ تا ۴ خاصیت فتوکاتالیستی دارند [۲۲-۱۸].

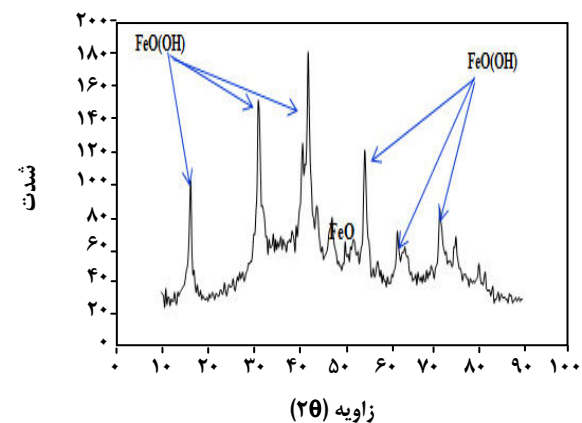
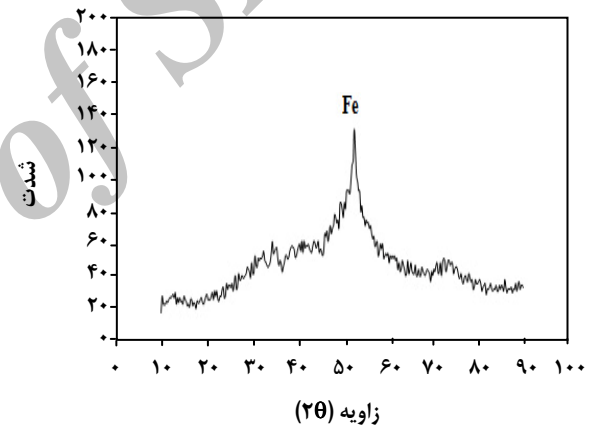
افزون بر تغییر رنگ نانو ذره‌های آهن و آنالیز پرتوی XRD، مطابق با نتیجه‌های آورده شده در جدول ۱ طی چند آزمایش اثر هوادهی، پرتودهی UV، اکسایش ذره‌های آهن و تلفیق فرایند اکسایش / اکسایش نوری ذره‌های آهن به تنهایی بر روی حذف OTC در شرایط بهینه صورت گرفت. در عملیات هوادهی مقدار OTC ۱۵۵ mg/L با pH اسیدی ۳ طی ۶٫۵ ساعت توسط پمپ اکواریوم (DO = ۶ mg/L) هوادهی شد. در طول موج‌های ۲۹۰ و ۳۴۸ نانومتر تجزیه مولکول رخ نداد. همچنین کاهش در مقدار پارامترهای TOC و COD دیده نشد. در عملیات پرتودهی در شرایط بهینه حذف در دو طول موج ۲۹۰ و ۳۴۸ نانومتر به ترتیب صفر و ۲ درصد و کاهش مقادیر TOC و COD به ترتیب ۰٫۵ و یک درصد بودند. در فرایند اکسایش نانو ذره‌های آهن محلول OTC در شرایط بهینه مطابق نتیجه‌های جدول ۱، پارامترهای TOC و COD به ترتیب ۱۲ و ۲۰ درصد و جذب در دو طول موج ۲۹۰ و ۳۴۸ نانومتر به ترتیب ۳۲ و ۴۱ درصد حذف داشتند. طبق نتیجه‌های به دست آمده، برتری فرایند تلفیقی آهن در حذف مولکول OTC نسبت به سه عملیات قبلی روشن است. در نتیجه در واکنش اکسایش نانو ذره‌های آهن با OTC، از همان آغاز طی اکسید شدن آهن و تخریب OTC، لایه اکسید بر سطح آهن تشکیل و با گذشت زمان، مقدار این لایه بیشتر می‌شود. با به کارگیری هم زمان تابش UV، فرایند فتوکاتالیستی آهن نیز افزایش یافته و فرایند حذف کامل می‌شود.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش عامل‌های مؤثر بر حذف مولکول سخت و پایدار اکسی‌تتراسایکلین (OTC) توسط نانو ذره‌های آهن صفر بهینه شد و تأثیر مثبت خاصیت فتوکاتالیستی لایه آهن اکسید (FeOOH) در افزایش بازده حذف مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان دادند که این فرایند در pH برابر ۳، تابش UV ۲۰۰ وات و غلظت‌های ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر آهن و ۱۵۵ میلی‌گرم بر لیتر مولکول OTC، در زمان ۶٫۵ ساعت بازده حذف معادل به ترتیب ۸۷، ۹۵ و ۸۹ درصد برای طول‌موج‌های ۲۹۰ و ۳۴۸ نانومتر، COD و TOC داشته و پس از ۱۴ ساعت بازده حذف ۱۰۰ درصد برای همه این پارامترها صورت گرفته است البته برای رسیدن کیفیت خروجی به استاندارد تخلیه مدت ۱۲ ساعت کفایت می‌کند. در ضمن در شرایط حذف کامل، لجن یا مواد سمی محلول تولید نمی‌شود. تنها لجن تولید شده در حذف کامل، آهن اکسید بوده که قابل استفاده دوباره



شکل ۱۰- الف: نانوذره‌های آهن قبل از واکنش ب: فرآورده‌ی نهایی آهن در pH اسیدی ج: فرآورده‌ی نهایی آهن در pH های قلیایی و خنثی در شرایط بهینه.



شکل ۱۱- طیف XRD الف: قبل از واکنش ب: بعد از واکنش در شرایط بهینه.

جدول ۱- بازده حذف OTC در فرایندهای گوناگون در شرایط بهینه (درصد).

COD	TOC	۳۴۸ nm	۲۹۰ nm	فرایندها
۰	۰	۱	۰	هوادهی
۱	۰٫۵	۲	۰	پرتودهی UV
۲۰	۱۲	۴۱	۳۲	اکسیداسیون
۸۹	۸۵	۹۵	۸۷	تلفیقی

مولکول OTC تشکیل شده و هزینه‌ها در فرایند فتولیز و ازن‌زنی به دلیل مصرف انرژی الکتریکی زیاد بسیار بیشتر از فرایند پیشنهادی می‌باشند. در فرایندهای زیستی نیز افزون بر جذب سطحی OTC به لجن و ایجاد مشکل در دفع لجن، مقادارهای جزئی از آن (۲ ppb) با بازده ۷۴ درصد قابل حذف بوده [۸] و یا اینکه زمان ماند طولانی ۶۴ روز برای حذف ۶۰ درصد OTC با غلظت ۱۰ ppm گزارش شده است [۹].

و بازیافت است. همچنین میزان مصرف انرژی ۸٫۸۲ وات در هر ساعت برای حذف ۱ mg/L اکسی‌تتراسایکلین از نظر اقتصادی مناسب بود در حالی که در سایر پژوهش‌هایی که تاکنون برای حذف OTC انجام شده چنین نتیجه‌های مثبتی دیده نشده است. به عنوان مثال در فرایند جذب توسط کربن فعال بازده حذف ۸۰ درصد در مدت زمان ۱۰ روز به دست آمد و دور ریز جامد دارای OTC نیز ایجاد شد. این فرایند افزون بر زمان‌بر بودن، شکستن مولکول OTC را به همراه نداشت و فقط عمل جداسازی صورت گرفته است [۵]. همچنین در فرایندهای فتولیز [۶]، ازن‌زنی [۱۰] و فتوکاتالیستی UV/TiO_۲ [۱۱] فرآورده‌های سمی محلول به علت شکست

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۱۲/۸ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۱/۲

مراجع

- [1] Chun Zhao, Huiping Deng, Yuan Li, Zhenzhong Liu, Photodegradation of Oxytetracycline in Aqueous by 5A and 13X Loaded with TiO₂ under UV Irradiation, *Journal of Hazardous Materials*, **176**, p. 884 (2010).
- [2] Lama Sameeh Mohammad Awartani, "Fate of Oxytetracycline & Doxycycline in Soil & Underground Water", Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Chemistry, Faculty of Graduate Studies, at An-Najah National University, Nablus, Palestine (2010).
- [3] Kuixiao Li, Ayfer Yediler, Min Yang, Sigurd Schulte-Hostede, Ming Hung Wong, Ozonation of Oxytetracycline and Toxicological Assessment of Its Oxidation by-Products, *Chemosphere*, **72**, p. 473 (2008).
- [4] Dong Li, Min Yang, Jianying Hu, Liren Ren, Yu Zhang, Kuiziao Li, Determination and Fate of Oxytetractcline and Related Compounds in Oxytetracycline Production Waste Water and the Receiving Rever, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **27**, p. 80 (2008).
- [5] Boonsaner M., Hawker D.W., Accumulation of Oxytetracycline and Norfloxacin from Saline Soil by Soybeans, *Science of the Total Environment*, **408**, p. 1731 (2010).

- [6] Lihui Huang, Yuanyuan Sun, Weiliang Wang, Qinyan Yue, Tao Yang, Comparative Study on Characterization of Activated Carbons Prepared by Microwave and Conventional Heating Methods and Application in Removal of Oxytetracycline (OTC), *Chemical Engineering Journal*, **171**, p. 1446 (2011).
- [7] Jiao Shaojun, Zheng Shourong, Yin Daqiang, Wang Lianhong, Chen Liangyan, Aqueous Oxytetracycline Degradation and the Toxicity Change of Degradation Compounds in Photoirradiation Process, *Journal of Environmental Sciences*, **20**, p. 806 (2008).
- [8] Man-hong Huang, Yu-dong Yang, Dong-hui Chen, Liang Chen, Hui-dong Guo, Removal Mechanism of Trace Oxytetracycline by Aerobic Sludge, Process Safety and Environmental Protection, doi:10.1016/j.psep.2011.08.008 (2011).
- [9] Osman A. Arkan, Lawrence J. Sikora, Walter Mulbry, Shahamat U. Khan, Clifford Rice, Gregory D. Foster, The Fate and Effect of Oxytetracycline During the Anaerobic Digestion of Manure from Therapeutically Treated Calves, *Process Biochemistry*, **41**, p. 1637 (2006).
- [10] Kuixiao Li, Ayfer Yediler Min Yang, Sigurd Schulte-Hostede, Ming Hung Wong, Ozonation of Oxytetracycline and Toxicological Assessment of Its Oxidation By-Products, *Chemosphere*, **72**, p. 473 (2008).
- [11] Chun Zhao, Huiping Deng, Yuan Li, Zhenzhong Liu, Photodegradation of Oxytetracycline in Aqueous by 5A and 13X Loaded with TiO₂ under UV Irradiation, *Journal of Hazardous Materials*, **176**, p. 884 (2010).
- [12] Merih Ötoker Uslu, Işıl Akmehtmet Balcıoğlu, Comparison of the Ozonation and Fenton Process Performances for the Treatment of Antibiotic Containing Manure, *Science of the Total Environment*, **407**, p. 3450 (2009).
- [۱۳] علی زاده، رضا؛ عابدینی، سوده؛ نبی بیدهندی، غلام رضا؛ عموعابدینی، قاسم؛ حذف فلز سرب از پساب صنایع باتری سازی با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی آهن، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۱) ۳۰، بهار (۱۳۹۰).
- [14] Kassaee M.Z., Motamedi E., Mikhak A., Rahnemaie R., Nitrate Removal from Water Using Iron Nanoparticles Produced by Arc Discharge vs. Reduction, *Chemical Engineering Journal*, **166**, p. 490 (2011).
- [15] Nowack B., Bucheli T. D., Occurrence, Behavior and Effects of Nanoparticles in the Environment, *Environmental Pollution*, **150**, p. 5 (2007).
- [16] Shan Z.Z., Fu L.J., Chao T., Fang Z.Q., Tian H.J., Bin J.G., Rapid Decolorization of Water Soluble Azo-Dyes by Nanosized Zero-Valent Iron Immobilized on the Exchange Resin, *Sci. China B-Chem*, **51**, p. 186 (2008).
- [17] Ghauch A., Tuqan A., Assi H.A., Antibiotic Removal from Water: Elimination of Amoxicillin and Ampicillin by Microscale and Nanoscale Iron Particles, *Environmental Pollution*, **157**, p. 1626 (2009).

- [18] Li F.B., Li X.Z., Liu C.S., Liu T.X., Effect of Alumina on Photocatalytic Activity of Iron Oxides for Bisphenol A Degradation, *Journal of Hazardous Materials*, **149**, p. 199 (2007).
- [19] Chan-Li Hsueh, Yao-Hui Huang, Cheng-Chien Wang, Chuh-Yung Chen, Photoassisted Fenton Degradation of Nonbiodegradable Azo-Dye (Reactive Black 5) over a Novel Supported Iron Oxide Catalyst at Neutral pH, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **245**, p. 78 (2006).
- [20] Zhao Yaping, Hu Jiangyong, Chen Hongbin, Elimination of Estrogen and Its Estrogenicity by Heterogeneous Photo-Fenton Catalyst-FeOOH/Resin, **212**, p. 94 (2010).
- [21] Hongbo Fu, Xie Quan, Huimin Zhao, Photodegradation of α -HCH by α -Fe₂O₃ and the Influence of Fulvic Acid, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **173**, p. 143 (2005).
- [22] Yulun Nie, Chun Hu, Lei Zhou, Jiuhui Qu, Qunshan Wei, Dongsheng Wang, Degradation Characteristics of Humic Acid over Iron Oxides/FeO Core-Shell Nanoparticles with UVA/H₂O₂, *Journal of Hazardous Materials*, **173**, p. 474 (2010).
- [23] Roberto Androozzi, Vincenzo Caprio, Raffaele Marotta, Iron(III) (hydr)Oxide-Mediated Photooxidation of 2-Aminophenol in Aqueous Solution: a Kinetic Study, *Water Research*, **37**, p. 3682 (2003).
- [24] Greenberg A.E., Eaton A.D., Mary Ann H. Franson, "Standard Methods for the Examination of Water & Waste Water", APHA, AWWA, WPCF, Washington, DC, USA (2005).
- [25] Anousha M., Samadi M., Samarghandi M., Hoseini N., Khodadi M., Comprision of Advanced Oxidation Processes "Ozonation" with TiO₂/UV to Remove Acidic Dyes, Acid Black 10B, Acid Cyanin 5R, 12th Conference of Health, Tehran, Iran (2009).
- [26] Hua Chen, Hanjin Luo, Yuecun Lan, Tingting Dong, Bingjie Hu, Yiping Wang, Removal of Tetracycline from Aqueous Solutions Using Polyvinylpyrrolidone (PVP-K30) Modified Nanoscale Zero Valent Iron, *Journal of Hazardous Materials*, **192**, p. 44 (2011).