

# حذف اکسی تتراسایکلین توسط نانوذرات آهن در فرایند فتواکسیداسیون و بهینه‌سازی حضور یون‌های رقیب

پریسا حسن‌زاده<sup>۱</sup>، حسین گنجی‌دوست<sup>۲</sup>، بیتا آیتی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکترای مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران  
۲- استاد، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران  
(نویسنده مسئول) ۸۲۸۸۳۳۳۲ (۰۲۱) h-ganji@modares.ac.ir  
۳- دانشیار، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

(دریافت ۹۲/۵/۲۷ پذیرش ۹۲/۷/۲۹)

## چکیده

با توجه به بروز مقاومت ژنتیکی به عنوان یکی از مشکلات جدی در مسائل محیط زیستی که ناشی از دفع مستقیم فاضلاب حاوی آنتی‌بیوتیک‌های سخت تجزیه‌پذیر به محیط زیست است، تصفیه این فاضلاب‌ها از اهمیت خاصی برخوردار است. در شرایط بهینه تحقیق، ۱۵۵ میلی‌گرم در لیتر اکسی تتراسایکلین که یکی از پرمصرف‌ترین آنتی‌بیوتیک‌ها است، توسط ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر نانوذرات آهن در pH برابر ۳ و تحت تابش UV-A با توان ۲۰۰ وات در مدت زمان ۶/۵ ساعت تصفیه شد. مقادیر حذف در طول موج‌های ۲۹۰ و ۳۴۸ نانومتر، TOC و COD به ترتیب ۸۷، ۹۵، ۸۵ و ۸۹ درصد به دست آمدند. مطابق با نتیجه آنالیز XRD، FeO و FeOOH، لایه اکسید تشکیل شده بر سطح ذرات آهن بوده که اثرات مثبت فتوکاتالیستی در فرایند حذف داشت. همچنین با توجه به حضور یون‌هایی نظیر کلسیم، منیزیم، کلرید، نیترات، بی‌کربنات و سولفات در ترکیب فاضلاب‌ها و آب‌های سطحی، بررسی مخلوط آنها در فرایند حذف اکسی تتراسایکلین ضروری بوده و مدل‌سازی آماری آن با روش سطح پاسخ به تعیین میزان اثرگذاری این یون‌ها در مجاورت یکدیگر و پیش‌بینی کارایی حذف کمک کرد. بر اساس نتایج بهینه‌سازی، داده‌ها با سطح اطمینان ۹۵ درصد با مدل مطابقت داشته و یون‌های بی‌کربنات و سولفات در فرایند حذف بی‌اثر بوده و مجموعه یون‌های کلرید و نیترات اثر منفی تری در فرایند حذف نسبت به دو یون کلسیم و منیزیم نشان دادند.

واژه‌های کلیدی: COD، TOC، کلسیم، منیزیم، کلرید، نیترات

## ۱- مقدمه

شده [۳] در حالی که غلظت مجاز آن در آب ۲۵۰ میکروگرم در لیتر تعیین شده است که ضرورت کنترل آن را روشن می‌سازد [۴]. تحقیقات متعددی در زمینه حذف OTC صورت گرفته که در آنها کارایی حذف، کاهش بار آلی و اثر یون‌های مزاحم مورد بررسی قرار گرفته‌اند. از جمله آنها می‌توان به عملیات فیزیکی مانند فتولیز و فرایندهای شیمیایی از جمله فرایند فتوکاتالیستی (UV/TiO<sub>2</sub>)، اکسیداسیون پیشرفته (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) و فنتون اشاره کرد. به عنوان مثال در عملیات فتولیز، OTC با غلظت ۴۰ میلی‌گرم در لیتر در pH برابر ۹ به مدت ۲۴۰ دقیقه تحت تابش UV-A با توان ۵۰۰ وات قرار گرفته که ۱۳/۵ درصد TOC و ۹۰ درصد حذف خود مولکول را به دنبال داشته است. در این فرایند یون‌های نیترات با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر به دلیل ایجاد رادیکال هیدروکسیل سبب افزایش

اکسی تتراسایکلین<sup>۱</sup> دارویی از خانواده تتراسایکلین‌هاست که در درمان انسان و نیز تحریک رشد دام و طیور کاربرد گسترده‌ای دارد. این ترکیب زیست تخریب‌پذیر نبوده و موجب مقاومت ژنتیکی، تشکیل کمپلکس پایدار با کلسیم و رسوب در استخوان‌های بدن انسان می‌شود. همچنین منجر به اختلال در تصفیه بیولوژیکی فاضلاب و تولید محصولات سمی در تصفیه شیمیایی مانند فرایندهای ازن‌زنی و کلرزنی می‌شود [۱ و ۲]. مقدار این دارو در فاضلاب کارخانجات در محدوده ۲۰ تا ۸۰۰ میلی‌گرم در لیتر و در آب‌های سطحی در محدوده ۰/۳۸ تا ۲ میلی‌گرم در لیتر گزارش

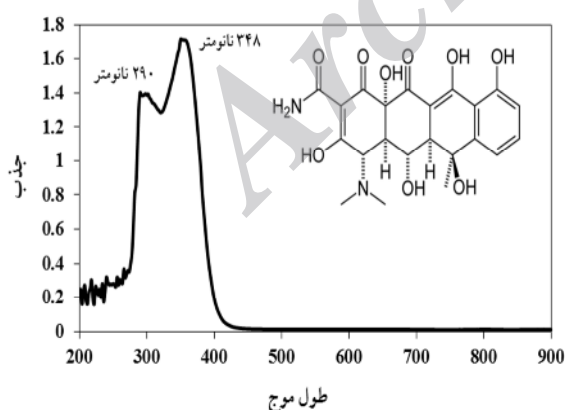
<sup>۱</sup> Oxy-tetracycline (OTC)

واکنش پذیری بیشتری نسبت به اکسید آهن و نانو ذرات آهن خالص دارد [۱۹].

علاوه بر این آنیون‌هایی نظیر نیترات، فسفات، سولفات، برومات و پرکلرات در مجاورت نانو ذرات آهن احیا و سبب اکسید شدن ذرات آهن می‌شوند لذا حضور این یون‌ها به دلیل کندتر بودن واکنش ترکیبات آلی با نانو ذرات آهن، رقابتی جدی در حذف آنها ایجاد می‌کنند. با توجه به اینکه غالب این یون‌ها در ترکیب آب‌های سطحی و فاضلاب موجود می‌باشند، لذا بررسی آنها در فرایندهای حذف، امری ضروری به نظر می‌رسد [۲۰]. به همین منظور در تحقیق حاضر علاوه بر به کارگیری خاصیت اکسیداسیون نانو ذرات آهن صفر برای تخریب مولکول OTC، از فرایند فتوکاتالیستی لایه اکسید تشکیل شده بر سطح نانو ذرات برای معدنی‌سازی آلاینده استفاده شد و شرایط بهینه و زمان شروع واکنش فتوکاتالیستی تعیین شد. همچنین به دلیل تشکیل کمپلکس پایدار یون‌های کلسیم و منیزیم با OTC و ایجاد مزاحمت در فرایند تصفیه توسط نانو ذرات آهن و نیز به جهت رقابت آنیون‌های کلر، نیترات، سولفات و بیکرینات در فرایند حذف OTC به دلیل مصرف نانو ذرات آهن، حضور مخلوط آنها در فرایند حذف بررسی و مدل آماری آنها به روش سطح پاسخ<sup>۱</sup> ارائه شد.

## ۲- مواد و روش‌ها

در این پژوهش ماده اکسی‌تتراسایکلین محلول در آب با نام تجاری ترامایسین، فرمول مولکولی  $C_{22}H_{24}N_2O_9 \cdot 2H_2O$ ، وزن مولکولی ۴۹۶ گرم بر مول، pH برابر ۶/۵، دارای دو طول موج جذبی ۲۹۰ نانومتر مربوط به حلقه‌های آروماتیکی و ۳۴۸ نانومتر مربوط به گروه‌های عاملی کربنیل مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۱) [۲۱].



شکل ۱- ساختار و طیف جذبی آنتی‌بیوتیک اکسی‌تتراسایکلین

<sup>۱</sup> Response Surface Methodology (RSM)

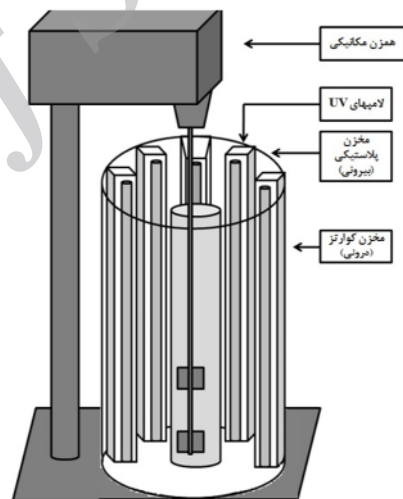
سرعت واکنش شده و ثابت سرعت را از ۰/۰۰۹۹ به ۰/۰۱۵۱ بر دقیقه ارتقا دادند [۵]. همچنین ۸۸ درصد OTC با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر در pH برابر ۷ توسط فرایند فتوکاتالیستی  $UV/TiO_2$  که در حضور زئولیت با نسبت ۱۵ درصد وزنی، پس از گذشت ۲۱۰ دقیقه حذف شدند و یون‌های کلرید، سولفات و نیترات تا غلظت ۱۰ میلی‌مول در لیتر هیچ مزاحمتی به دلیل جذب توسط زئولیت نداشتند [۶]. ۷۰ درصد OTC با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در فرایند فنتون با نسبت ۱ به ۱۰ آهن به پرکسید هیدروژن و pH برابر ۲/۶، پس از ۱۲۰ دقیقه تجزیه شده است [۷]. در فرایند  $UV/H_2O_2$  با استفاده از توان تابشی ۱۱ وات و مقدار ۱ میلی‌مول پرکسید هیدروژن، نمونه حاوی ۵ میکرومول از OTC با pH برابر ۸ پس از ۲۰ دقیقه به‌طور کامل تخریب شده اما مقدار حذف TOC فقط ۱۰ درصد بوده است که حضور یون‌های نیترات، سولفات، بی‌کربنات و کلرید با غلظت‌های به ترتیب ۱۳۲، ۶۰، ۳۰۰ و ۱۰۷ میلی‌گرم در لیتر به دلیل کاهش میزان تولید رادیکال هیدروکسیل، کارایی واکنش حذف را به شدت کاهش دادند [۸].

امروزه آهن و اکسیدهای آن ( $Fe_3O_4$  و  $Fe_2O_3$ , FeO) به دلیل خاصیت مغناطیسی، اکسیداسیون، فتوکاتالیستی و جذب، همچنین عدم سمیت، فراوانی، دسترسی آسان، قیمت ارزان و قابلیت زیاد در حذف آلاینده‌های شیمیایی سخت تجزیه‌پذیر مانند ترکیبات هالوژنه، فلزات سنگین، آنیون‌های نیترات، آفت‌کش‌ها، رنگرها و آنتی‌بیوتیک‌ها، در فرایندهای تصفیه آب و فاضلاب مورد توجه قرار گرفته‌اند [۹-۱۵]. تحقیقاتی در زمینه قابلیت اکسیداسیون نانو ذرات آهن در حذف آلاینده‌های موجود در آب و فاضلاب نشان داده که نانو ذرات آهن در شرایط مختلف دارای واکنش‌های متنوعی می‌باشند [۱۶، ۱۷ و ۱۸].

اکسیدها و اکسید هیدروکسید آهن (سه ظرفیتی) ( $FeOOH$ ) نیز در فرایندهای فتوکاتالیستی به منظور تخریب آلاینده‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفته و مکانیسم حذف و عوامل مزاحم آنها نیز بررسی شده‌اند. به عنوان مثال مقدار ۲۰ میلی‌گرم در لیتر بیس‌فنل توسط ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر  $\alpha-Fe_2O_3$  و UV با توان تابشی ۸ وات در pH برابر ۷، در مدت زمان ۶۰ دقیقه به میزان ۲۴ درصد و ۳۰ میلی‌گرم در لیتر هگزا کلرو سیکلو هگزان توسط ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر از  $Fe_3O_4$  با تابش هم‌زمان UV (۳۰۰ وات) در pH معادل ۶ در مدت ۷۲۰ دقیقه به میزان ۶۰ درصد تجزیه شده است [۱۴ و ۱۵].

همچنین در تحقیقات اخیر بر روی نانو ذرات آهن نظریه‌ای ارائه شده که بر سطح نانو ذرات آهن، اکسیدهای آهن دو و سه ظرفیتی تشکیل و مقدار اکسید آهن سه ظرفیتی در محیط آبی غالب می‌باشد. این ساختار هسته پوسته‌دار پیامدهای مهمی در خواص شیمیایی نانو ذرات آهن دارد. چنین ساختاری بالقوه پتانسیل

به منظور تصفیه OTC، ۵۰۰ میلی لیتر محلول آبی آن در مخزن کوارتز به طول ۶۰ و قطر داخلی ۵/۵ سانتی متر مجهز به یک شیشه‌ای متصل به همزن مکانیکی با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه وارد شد. با نصب لامپ‌های UV-A با توان تابشی ۲۰ وات از شرکت پرتونیک با فاصله ۷ سانتی متر به صورت عمودی در اطراف راکتور کوارتز، پرتوهی در طول واکنش انجام شد. این لامپ‌ها به دیواره مخزن پلاستیکی با پوشش آلومینیومی متصل بودند تا اتلاف نور کاهش یابد (شکل ۲). به منظور تعیین شرایط بهینه فرایند حذف نمونه‌ها در غلظت‌های مختلفی از OTC و نانو ذرات آهن و نیز مقادیر متفاوت pH و توان‌های تابش UV تهیه و بررسی شدند. پارامترهای جذب در دو طول موج ۲۹۰ و ۳۴۸ نانومتر، TOC و COD (پس از جداسازی نانو ذرات آهن اکسید شده با دانسیته ۳/۸ گرم بر سانتی متر مکعب از نمونه‌ها توسط ته‌نشینی)، توسط اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شدند. پس از تعیین شرایط بهینه، نمونه‌ها از لحاظ زمان شروع واکنش فتوکاتالیستی (پارامترهای pH، DO، ORP) تحت واکنش قرار گرفتند.



شکل ۲- شمای کلی سیستم فرایند تلفیقی اکسیداسیون و فتوآکسیداسیون نانو ذرات آهن

در این پژوهش به منظور مدل‌سازی آماری فرایند حذف از روش سطح پاسخ (RSM) استفاده شد. این روش به بررسی روابط بین یک سری متغیر با هم و با یک یا چند متغیر پاسخ می‌پردازد. همچنین با استفاده از این روش، شرایط برای بهترین پاسخ نیز به دست می‌آید. اصول تئوری RSM و مراحل کاربرد آن با روش آماری چند متغیره توصیف می‌شوند که بر اساس سازگاری مدل‌های تجربی با داده‌های تجربی در رابطه با طراحی تجربی می‌باشد. برای رسیدن به این هدف توابع خطی یا مربعی (با توان ۲) چند جمله‌ای برای توصیف سیستم مورد مطالعه و نیز تحلیل (مدل‌سازی و

جابجایی) شرایط تجربی و بهینه‌سازی آن به کار گرفته می‌شود. از جمله روش‌های مطرح، فاکتوریل سه سطحی، باکس-بهنکن، طراحی‌های دو هلرت و مرکب مرکزی است که در این تحقیق روش مرکب مرکزی مورد استفاده قرار گرفت و معایب بهینه‌سازی به روش سنتی رفع شد [۲۲]. زیرا در بهینه‌سازی سنتی تاثیر یک فاکتور به‌طور مجزا روی پاسخ تجربی بررسی شده در حالی که تنها یک پارامتر تغییر کرده و سایر پارامترها در مقدار ثابت حفظ می‌شوند. مهم‌ترین عیب این روش عدم بررسی اثرات متقابل متغیرها و نیز افزایش تعداد آزمایش‌های لازم برای هدایت تحقیق است که منجر به افزایش زمان و هزینه‌ها می‌شود [۲۳].

در مدل‌سازی آماری به روش سطح پاسخ، فرایند حذف TOC در شرایط بهینه و غلظت یون‌های کلسیم، منیزیم، کلرید، نیترات، بیکرینات و سولفات در محدوده ۱۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر در نظر گرفته شدند. سپس کارایی حذف پارامترهای جذب در دو طول موج ۲۹۰ و ۳۴۸ نانومتر و TOC به عنوان پاسخ انتخاب شدند. تمام آزمایش‌ها در دمای ۲۲ تا ۲۴ درجه سلسیوس تا سه مرتبه بر اساس روش‌های اندازه‌گیری کتاب روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب تکرار شدند [۲۴]. همچنین لازم به ذکر است که مقدار انحراف نسبی<sup>۱</sup> داده‌ها کمتر از ۲/۳۳ درصد بیانگر میزان تکرارپذیری بالای داده‌ها بود.

دستگاه‌های عمده مورد استفاده در مراحل مختلف آزمایش شامل اسپکتروفتومتر (DR4000) محصول شرکت هچ<sup>۲</sup> برای بررسی میزان جذب و پارامترهای TOC با روش احتراق در دمای بالا (دستورالعمل B-۵۳۱۰) و COD با روش رفلکس بسته (دستورالعمل B-۵۲۲۰) استفاده شد [۲۴]. دستگاه XRD مدل فیلیپس<sup>۳</sup> به منظور بررسی لایه اکسید سطحی نانو ذرات آهن، pH متر مدل متراهم<sup>۴</sup> برای تعیین pH، DO و ORP متر مدل HQ30d محصول شرکت هچ برای تعیین زمان شروع واکنش فتوکاتالیستی، آنالیزگر گاز CO<sub>2</sub> (Extech، CO250) و ترازوی دیجیتال کرن<sup>۵</sup> مدل OTC-3 PLS360 برای توزین مواد استفاده شدند. غلظت باقیمانده OTC توسط اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد.

اکسی‌تتراسایکلین با خلوص ۹۹ درصد ساخت شرکت سیگما آلدریج<sup>۶</sup> به عنوان ماده اصلی، نانو ذرات آهن با اندازه ذرات ۲۰ تا ۸۰ نانومتر، ساختار آمورف و خلوص ۹۵ درصد از پژوهشگاه صنعت نفت به عنوان عامل حذف، کلرید کلسیم، کلرید منیزیم، نیترات سدیم، سولفات سدیم، کلرید سدیم و کربنات سدیم

<sup>1</sup> Relative Standard Deviation (RSD)

<sup>2</sup> Heach

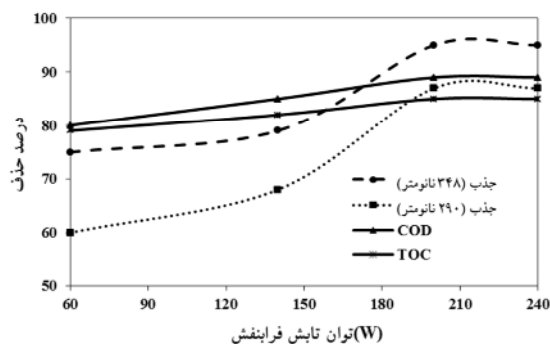
<sup>3</sup> Philips

<sup>4</sup> Metrohm

<sup>5</sup> Kern

<sup>6</sup> Sigma Aldrich

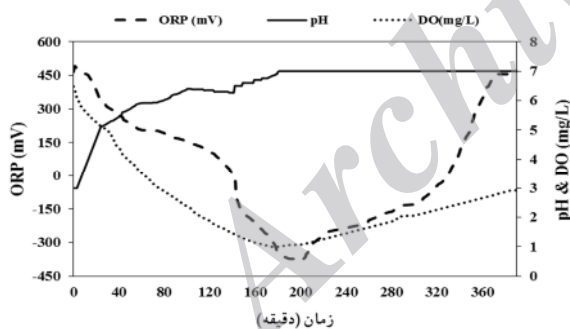
TOC و COD با افزایش توان تابش با شیب ملایم تری افزایش یافته است. این امر نشان داد که UV نقش مؤثرتری در تخریب مولکول OTC نسبت به محصولات جانبی واکنش حذف داشته است. با توجه به نتایج یکسان در دو توان تابشی ۲۰۰ و ۲۴۰ وات و با در نظر گرفتن کاهش مصرف انرژی، توان ۲۰۰ وات به عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته شد.



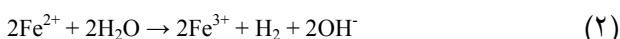
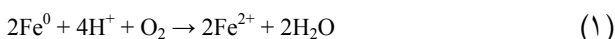
شکل ۳- اثر توان‌های مختلف تابش در حذف OTC در شرایط بهینه

### ۳-۲- بررسی تغییرات pH, ORP و DO

سه پارامتر pH, ORP و DO به صورت لحظه‌ای در فرایند حذف OTC در شرایط بهینه اندازه‌گیری شدند. مطابق شکل ۴، مقدار pH از ابتدا تا زمان ۱۸۰ دقیقه از مقدار ۳ به ۶/۵ افزایش یافته و پس از آن ثابت ماند. نوسانات و تثبیت به وجود آمده با روابط ۱ تا ۷ قابل توجیه می‌باشند [۱۶، ۱۷، ۱۸].



شکل ۴- تغییرات پارامترهای ORP, DO و pH در حذف OTC در شرایط بهینه



با خلوص ۹۹ درصد محصول شرکت مرک<sup>۱</sup> برای بررسی اثر یون مزاحم، گاز ازت با خلوص ۹۹/۹۹ درصد از شرکت واریان گاز برای ایجاد اتمسفر خنثی هنگام توزین نانو ذرات آهن، اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم محصول شرکت مرک برای تنظیم pH از جمله مواد مورد استفاده بودند.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تعیین شرایط بهینه واکنش حذف

در جدول ۱ نتایج پارامترهای مؤثر بر فرایند شامل pH، غلظت OTC، غلظت نانو ذرات آهن، توان تابش و زمان، همراه با مقادیر مورد آزمایش آنها ارائه شده است. بر اساس نتایج حاصل در شرایط بهینه، درصد حذف در دو طول موج ۲۹۰ و ۳۴۸ نانومتر، TOC و COD به ترتیب ۸۷، ۹۵، ۸۵ و ۸۹ به دست آمد که در تخریب کامل معادل ۱۰۰ درصد بودند. نکته قابل ذکر این که غلظت‌های بیش از ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر OTC و ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر نانو ذرات آهن کدورت زیادی در محلول ایجاد کرده و کارایی فرایند فتوکاتالیستی را به شدت کاهش می‌دادند.

جدول ۱- تعیین شرایط بهینه و تخریب کامل در واکنش حذف

پارامترها	مقادیر مورد آزمایش	مقادیر منتخب	تخریب کامل	شرایط بهینه
pH	۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۱	۳	۳	۳
غلظت OTC (mg/L)	۱۰، ۱۵، ۲۵، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰، ۱۰۰، ۱۵۵	۱۵۵	۱۵۵	۱۵۵
غلظت NZVI (mg/L)	۱۰، ۵۰، ۷۰، ۱۰۰، ۲۵۰، ۳۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
توان تابش (W)	۶۰، ۱۴۰، ۲۰۰، ۲۴۰	۲۰۰	۲۰۰	۲۰۰
زمان (hr)	۱-۱۴	۶/۵	۱۴	۱۴

همچنین در شکل ۳ نمودار مربوط به بهینه‌سازی توان تابش اشعه فرابنفش ارائه شده است. مطابق نتایج، در توان‌های تابشی ۲۰۰ و ۲۴۰ وات در pH اسیدی ۳، غلظت ۱۵۵ میلی‌گرم در لیتر OTC و ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر آهن در مدت ۶/۵ ساعت، بیشترین کارایی حذف در طول موج‌های ۲۹۰ و ۳۴۸ نانومتر، COD و TOC به ترتیب ۸۷، ۹۵، ۸۵ و ۸۹ درصد بودند. در توان‌های تابشی ۶۰ و ۱۴۰ وات، کارایی حذف 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 کارایی حذف

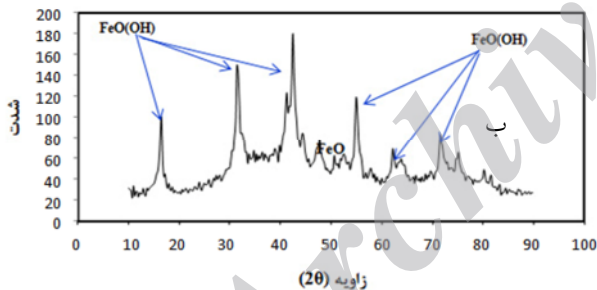
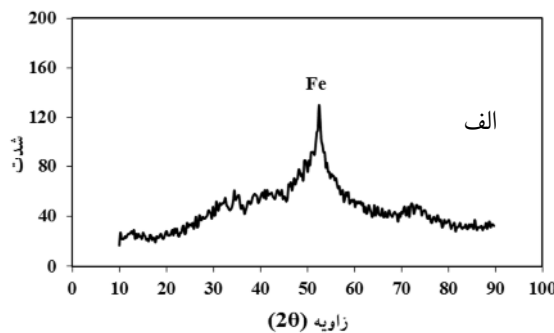
<sup>1</sup> Merck

آهن) و در pH های خنثی و قلیایی به رنگ قهوه‌ای سوخته تغییر کرد.

همچنین از نانو ذرات آهن قبل و بعد از واکنش طیف XRD گرفته شد که نتیجه حاصل در شکل ۵-الف حضور نانو ذرات آهن صفر با ساختار آمورف را قبل از واکنش تأیید می‌کند. در شکل ۵-ب نیز تشکیل اکسید و اکسید هیدروکسید آهن (FeO و Fe(OH)<sub>2</sub>) در pH معادل ۳ نشان داده شده است.

### ۳-۴- مدل‌سازی آماری اثر یون‌های رقیب

در جدول ۲ پارامترهای متغیر که غلظت یون‌های مزاحم بوده همراه با سطوح (±۱) و محدوده غلظتی (±α) بین ۱۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر برای طراحی آزمایش ارائه شده است. مطابق با آزمایش‌های اولیه یون‌های بی‌کربنات و سولفات اثری بر کارایی حذف نداشته و از طراحی حذف شدند.

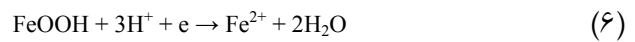
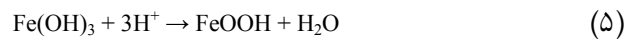
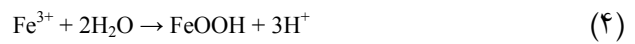


شکل ۵- طیف XRD الف- قبل از واکنش و ب- بعد از واکنش

جدول ۲- پارامترهای متغیر همراه با محدوده و سطوح آنها برای طراحی آزمایش (mg/L)

نام یون	سطح ۱-	سطح ۱+	-α	+α
کلسیم	۵۷/۵	۱۵۲/۵	۱۰	۲۰۰
منیزیم	۵۷/۵	۱۵۲/۵	۱۰	۲۰۰
نیترات	۵۷/۵	۱۵۲/۵	۱۰	۲۰۰
کلرید	۵۷/۵	۱۵۲/۵	۱۰	۲۰۰

در جدول ۳ طراحی آزمایش به همراه نتایج آنها که در بر دارنده سه سطح پاسخ شامل کارایی حذف OTC در دو طول موج ۲۹۰ و



دو پارامتر DO مطابق با رابطه ۱ و ORP مطابق با روابط ۱ تا ۵ در طول واکنش تغییرات یکسان داشته و هر دو پارامتر از ابتدای واکنش تا ۳ ساعت به ترتیب از مقادیر ۶/۴۸ میلی‌گرم در لیتر و ۴۶۵/۶۴ میلی‌ولت به ۱/۰۸ میلی‌گرم در لیتر و ۳۷۸/۸۸- میلی‌ولت کاهش یافتند که بیانگر واکنش احیا است. پس از آن طبق رابطه ۶ و ۷ دو پارامتر DO و ORP به ترتیب به مقادیر ۲/۹۲ میلی‌گرم در لیتر و ۴۵۶/۰۰ میلی‌ولت افزایش یافتند که بیانگر واکنش اکسید است [۲۵]. همچنین پارامتر pH مطابق رابطه ۱ و نیز به دلیل جدا شدن گروه‌های هیدروکسیل از مولکول OTC. با گذشت زمان افزایش یافته و با توجه به رابطه ۲ تا انتهای واکنش ثابت باقی می‌ماند. علاوه بر تغییرات مقادیر ORP، pH و DO، نوع محصولات حاصل از شکست OTC و روابط ۱ تا ۷ می‌توان آغاز واکنش فتوکاتالیستی را از سه ساعت پس از شروع واکنش تخمین زد.

### ۳-۳- بررسی لایه اکسید آهن

در واکنش اکسیداسیون نانو ذرات آهن با OTC، از همان ابتدا لایه اکسید بر سطح آهن تشکیل و با گذشت زمان مقدار این لایه بیشتر شد و با به کارگیری هم‌زمان تابش UV فرایند فتوکاتالیستی لایه اکسید نیز افزایش یافت. اکسید و اکسید هیدروکسید آهن مطابق روابط ۸ تا ۱۱ دارای واکنش فتوکاتالیستی بوده و تولید رادیکال هیدروکسیل می‌نماید [۱۴ و ۲۶].



در شرایط آزمایشی یکسان (شرایط بهینه)، رنگ سیاه اولیه نانو ذرات آهن پس از واکنش در pH اسیدی ۳ به رنگ قهوه‌ای (اکسید

ارائه شده که غلظت یون‌ها بر حسب میلی‌گرم در لیتر است. A و B به ترتیب معادل درصد حذف OTC در طول موج‌های ۲۹۰ و ۳۴۸ نانومتر و C معادل درصد حذف TOC است.

$$A = -0.106[Mg^{2+}] - 0.167 [NO_3^-] - 0.085[Cl^-] - 0.122[Ca^{2+}] + 4.986 \cdot 10^{-4}[Mg^{2+}][Ca^{2+}] + 46.271 + 6.402 \cdot 10^{-4}[NO_3^-]^2 \quad (12)$$

$$B = -0.037[Mg^{2+}] - 0.271 [NO_3^-] - 0.039[Cl^-] - 0.050[Ca^{2+}] + 71.504 + 9.202 \cdot 10^{-4}[NO_3^-] \quad (13)$$

$$C = -0.064[Mg^{2+}] - 0.289 [NO_3^-] - 0.062[Cl^-] - 0.081[Ca^{2+}] + 82.899 + 7.479 \cdot 10^{-4}[NO_3^-]^2 \quad (14)$$

مطابق با نتایج مدل، در شرایطی که غلظت یون‌های نیترات و کلرید برابر ۵۸ میلی‌گرم در لیتر بود، پاسخ درصد حذف در دو طول موج ۲۹۰ و ۳۴۸ نانومتر و TOC در شکل‌های ۵، ۶ و ۷ نشان داده

۳۴۸ نانومتر و TOC بوده، ارائه شده است. در جدول ۴ تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) ارائه شده که مطابق با نتایج برای هر سه پاسخ، احتمال مقادیر P کمتر از ۰/۰۵ (Probability > F-Values) بوده لذا داده‌ها با مدل کاهش یافته درجه دوم (Quadratic) با سطح اطمینان بیش از ۹۵ درصد تابعیت مطلوب داشته‌اند.

ضریب تعیین ( $R^2$ ) برای هر سه پاسخ جذب در طول موج nm ۲۹۰ و ۳۴۸ نانومتر و TOC به ترتیب ۰/۹۴، ۰/۹۴ و ۰/۸۳ بوده و ضریب تعیین تنظیم شده ( $Adj. R^2$ ) به ترتیب برابر ۰/۹۲، ۰/۹۲ و ۰/۸۰ بود که به دلیل عدم تفاوت زیاد با ضریب تعیین، مدل قابل قبول است. نقص برازش نیز برای هر سه پاسخ با توجه به مقادیر P-Values نامطلوب بوده که نشان دهنده تطابق بیشتر مدل با داده‌ها است.

بر اساس نتایج، مدل مربوط به سه پاسخ در روابط ۱۲ تا ۱۴

<sup>1</sup> Analysis of Variance

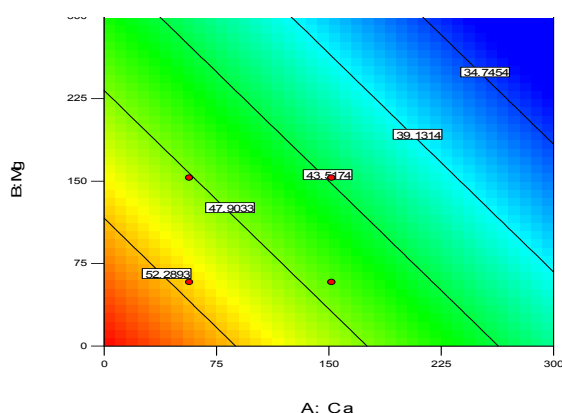
جدول ۳- طراحی آزمایش به همراه نتایج آنها برای سه سطح پاسخ

شماره آزمایش	مقادیر پاسخ‌های حقیقی (درصد حذف)			متغیرها (غلظت یون‌ها بر حسب mg/L)			
	جذب در ۳۴۸ نانومتر	جذب در ۲۹۰ نانومتر	TOC	کلرید	نیترات	منیزیم	کلسیم
۱	۴۸	۱۴	۵۵	۱۵۳	۵۸	۵۸	۵۸
۲	۳۷	۰	۳۳	۲۰۰	۱۰۵	۱۰۵	۱۰۵
۳	۴۰	۷	۳۵	۱۰۵	۱۰۵	۱۰۵	۱۰۵
۴	۴۱	۱۱	۴۰	۱۵۳	۱۵۳	۵۸	۵۸
۵	۴۴	۱۳	۴۳	۱۰۵	۱۰۵	۱۰۵	۱۰
۶	۴۵	۱۵	۵۳	۵۸	۵۸	۱۵۳	۵۸
۷	۴۸	۱۵	۵۴	۵۸	۵۸	۵۸	۱۵۳
۸	۴۴	۱۵	۴۳	۱۰	۱۰۵	۱۰۵	۱۰۵
۹	۴۰	۲	۴۰	۱۵۳	۵۸	۱۵۳	۱۵۳
۱۰	۴۴	۱۱	۴۷	۵۸	۵۸	۱۵۳	۱۵۳
۱۱	۵۳	۲۳	۶۱	۵۸	۵۸	۵۸	۵۸
۱۲	۴۰	۸	۳۶	۱۰۵	۱۰۵	۱۰۵	۱۰۵
۱۳	۳۷	۵	۳۴	۱۵۳	۱۵۳	۱۵۳	۵۸
۱۴	۵۷	۱۸	۵۲	۱۰۵	۱۰	۱۰۵	۱۰۵
۱۵	۴۴	۷	۴۷	۱۵۳	۵۸	۱۵۳	۵۸
۱۶	۳۷	۵	۳۵	۱۵۳	۱۵۳	۵۸	۱۵۳
۱۷	۴۶	۲۰	۴۸	۵۸	۱۵۳	۵۸	۵۸
۱۸	۴۳	۱۵	۴۶	۱۰۵	۱۰۵	۱۰	۱۰۵
۱۹	۳۷	۸	۳۳	۵۸	۱۵۳	۱۵۳	۱۵۳
۲۰	۴۰	۸	۳۶	۱۰۵	۱۰۵	۱۰۵	۱۰۵
۲۱	۴۰	۸	۳۸	۱۰۵	۱۰۵	۱۰۵	۱۰۵
۲۲	۳۳	۰	۲۷	۱۵۳	۱۵۳	۱۵۳	۱۵۳
۲۳	۳۹	۸	۳۰	۱۰۵	۲۰۰	۱۰۵	۱۰۵
۲۴	۳۵	۲	۳۱	۱۰۵	۱۰۵	۱۰۵	۲۰۰
۲۵	۳۷	۸	۳۳	۵۸	۱۵۳	۵۸	۱۵۳
۲۶	۴۰	۲	۴۰	۱۵۳	۵۸	۵۸	۱۵۳
۲۷	۳۸	۶	۳۰	۱۰۵	۱۰۵	۱۰۵	۱۰۵
۲۸	۴۱	۱۴	۴۰	۵۸	۱۵۳	۱۵۳	۵۸
۲۹	۴۰	۸	۳۸	۱۰۵	۱۰۵	۱۰۵	۱۰۵
۳۰	۳۶	۲	۳۲	۱۰۵	۱۰۵	۲۰۰	۱۰۵



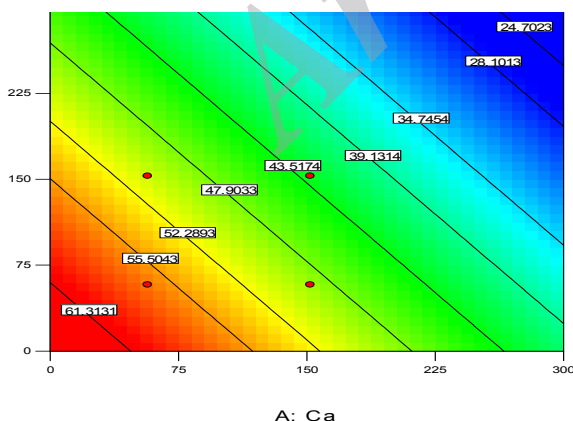
جدول ۴- تجزیه و تحلیل واریانس

P-Value >F	F مقادیر	متوسط حسابی	درجه آزادی	مجموع مربعات	جمله	پاسخ (درصد حذف)
<./.....	۶۱/۴۴	۱۶۱/۲۵	۶	۹۶۷/۵۱	مدل	جذب در ۲۹۰ نانومتر
-	-	۲/۶۲	۲۳	۶۰/۳۶	مانده	
./.....	۴/۵۱	۳/۱۶	۱۸	۵۶/۸۶	نقص برازش	
-	-	۰/۷	۵	۳/۵	خطای خالص	
<./.....	۷۷/۵۸	۱۵۰/۲۰	۵	۷۵۱/۰۰	مدل	جذب در ۳۴۸ نانومتر
-	-	۱/۹۴	۲۴	۴۶/۴۷	مانده	
./.....	۳/۴۱	۲/۲۷	۱۹	۴۳/۱۳	نقص برازش	
-	-	۰/۶۷	۵	۳/۳۳	خطای خالص	
<./.....	۲۴/۱۰	۳۶۴/۹۰	۵	۱۸۲۴/۵۱	مدل	TOC
-	-	۱۵/۱۴	۲۴	۳۶۳/۳۵	مانده	
./.....	۲/۳۳	۱۷/۱۹	۱۹	۳۲۶/۵۲	نقص برازش	
-	-	۷/۳۷	۵	۳۶/۸۳	خطای خالص	



شکل ۷- تغییرات درصد حذف OTC در حضور یونهای [Ca]: A و [Mg]: B در طول موج ۳۴۸ نانومتر

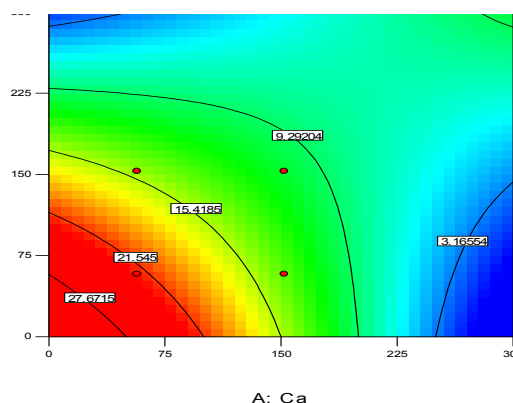
بنزنی در غلظت‌های زیاد کلسیم و منیزیم است. در تمامی موارد اگر غلظت نیترات و کلرید نیز افزایش یابند، کارایی حذف کاهش قابل ملاحظه‌ای خواهد داشت.



شکل ۸- تغییرات حذف ماده TOC در حضور یونهای [Ca]: A و [Mg]: B

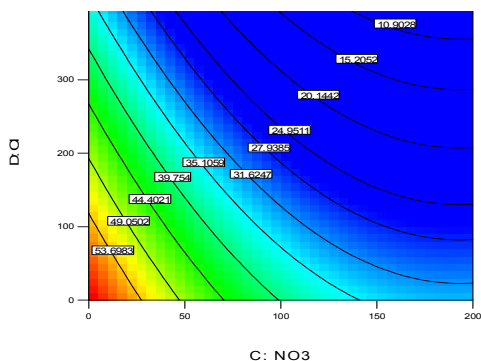
شده که با افزایش غلظت یونهای کلسیم و منیزیم، درصد حذف کاهش می‌یابد. مطابق شکل ۶ اگر غلظت کلسیم و منیزیم هر کدام به تنهایی به ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر برسد، کارایی حذف در طول موج ۲۹۰ نانومتر به ۳ درصد کاهش می‌یابد. زیرا کمپلکس تشکیل شده مانع از شکسته شدن حلقه‌های بنزنی می‌شود و با کاهش غلظت یونهای کلسیم و منیزیم به ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، کارایی حذف به ۳۲ درصد افزایش می‌یابد. در شکل ۷ با افزایش هم‌زمان یونهای کلسیم و منیزیم به ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر، کارایی حذف در طول موج ۳۴۸ نانومتر به ۳۴ درصد کاهش یافته زیرا حضور هر دو یون باعث ممانعت فضایی بیشتر و کاهش کارایی حذف گروه‌های عاملی روی حلقه‌ها می‌شوند. با کاهش غلظت به ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، کارایی حذف به ۵۶ درصد رسید.

در شکل ۸ غلظت یونهای کلسیم و منیزیم به ترتیب ۳۰۰ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر بوده که کارایی حذف TOC به ترتیب ۲۴ و ۶۱ درصد به دست آمده است. این امر به دلیل عدم شکست حلقه‌های



شکل ۶- تغییرات درصد حذف OTC در حضور یونهای [Ca]: A و [Mg]: B در طول موج ۲۹۰ نانومتر

منفی تری در حذف OTC دارند. همچنین حضور این یون‌ها در ممانعت از شکسته شدن حلقه‌های آروماتیکی مؤثرتر از حذف گروه‌های عاملی هیدروکسیل، کربنیل و آمینی می‌باشد.



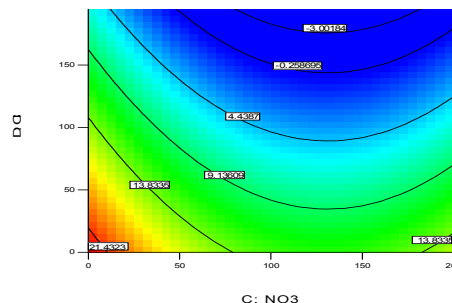
شکل ۱۱- تغییرات حذف TOC ماده OTC در حضور یون‌های  $[Cl^-]$  و  $[NO_3^-]$

در سایر فرایندهایی که تاکنون برای حذف OTC استفاده شده مانند فتولیز، مقدار ۴۰ میلی‌گرم در لیتر از OTC حذف شده و حضور یون‌های نیترات اثر مثبت در حذف داشته است [۵]. فرایند UV/TiO<sub>2</sub> برای حذف ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر از OTC یون‌های نیترات، سولفات و کلرید به ترتیب با غلظت‌های ۶۲۰، ۹۶۰ و ۳۵۵ میلی‌گرم در لیتر مزاحمتی نشان ندادند [۶]. فرایندهای فنتون و UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> یون‌های نیترات (۱۳۲ میلی‌گرم در لیتر)، سولفات (۶۰ میلی‌گرم در لیتر)، بی‌کربنات (۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر) و کلرید (۱۰۷ میلی‌گرم در لیتر) سبب مصرف هیدروژن پراکسید (۳۴ میلی‌گرم در لیتر) شده و کارایی حذف OTC با غلظت ۳ میلی‌گرم در لیتر را کاهش دادند [۷ و ۸]. به منظور سنجش اعتبار مدل ارائه شده، دو سری آزمایش با شرایط متفاوت انتخاب و نتایج حاصل از آنها با نتایج پیش‌بینی شده از مدل در جدول ۵ مقایسه شده است. با توجه به اینکه نتایج اختلاف جزئی دارند می‌توان گفت که مدل با سطح اطمینان بیش از ۹۵ درصد با داده‌های آزمایشگاهی تطابق داشت.

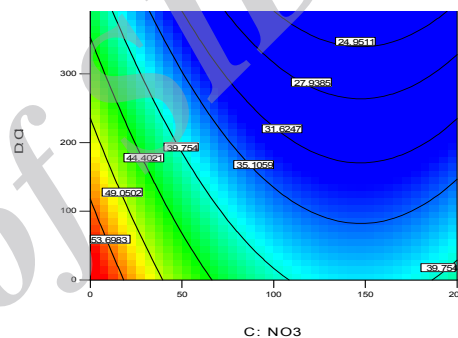
جدول ۵- سنجش اعتبار مدل ارائه شده

ردیف	شرایط آزمایش	پاسخ‌های مورد بررسی	نتایج مدل (درصد حذف)	نتایج آزمایش (درصد حذف)
۱	غلظت (mg/L)	جذب در ۲۹۰ nm	۲۷/۶۳	۲۷/۹۸
	Ca <sup>++</sup>	جذب در ۳۴۸ nm	۵۴/۴۹	۵۴/۵۶
	مغذی کلرید	TOC	۶۱/۴۴	۶۱/۵۱
۲	غلظت (mg/L)	جذب در ۲۹۰ nm	۲۷/۳۴	۲۷/۵۴
	Ca <sup>++</sup>	جذب در ۳۴۸ nm	۵۴/۳۵	۵۴/۴۶
	مغذی کلرید	TOC	۶۱/۲۲	۶۱/۲۴

اگر غلظت کلسیم و منیزیم ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر ثابت در نظر گرفته شود، با افزایش غلظت نیترات و کلرید به ترتیب به ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر، کارایی حذف در طول موج ۲۹۰ نانومتر به ۴ درصد می‌رسد (شکل ۹).



شکل ۹- تغییرات درصد حذف OTC در حضور یون‌های  $[Cl^-]$  و  $[NO_3^-]$  در طول موج ۲۹۰ نانومتر



شکل ۱۰- تغییرات درصد حذف OTC در حضور یون‌های  $[Cl^-]$  و  $[NO_3^-]$  در طول موج ۳۴۸ نانومتر

در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ کانکورهای مربوط به درصد حذف در طول موج ۳۴۸ نانومتر و TOC ارائه شده‌اند. طبق نتایج در غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر از یون‌های کلسیم و منیزیم، افزایش نیترات نسبت به کلرید اثر منفی تری در کارایی حذف دارد به طوری که غلظت ۲۵ میلی‌گرم در لیتر از نیترات درصد حذف یکسان با غلظت ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر کلرید نشان می‌دهد. به طور کلی در غلظت‌های یکسان از هر چهار یون مزاحم، نیترات و کلرید اثر



#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق با توجه به شرایط بهینه به دست آمده (pH برابر ۳، تابش UV ۲۰۰ وات و غلظت‌های ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر آهن و ۱۵۵ میلی‌گرم در لیتر مولکول سخت و پایدار OTC) در زمان ۶/۵ ساعت، کارایی حذف برای طول‌موج‌های ۲۹۰ و ۳۴۸ نانومتر، COD و TOC به ترتیب ۸۷، ۹۵، ۸۹ و ۸۵ درصد به دست آمد و پس از ۱۴ ساعت، کارایی حذف ۱۰۰ درصد برای جذب در دو طول موج ۲۹۰ و ۳۴۸ نانومتر، TOC و COD حاصل شد. همچنین با اندازه‌گیری پارامترهای DO، pH و ORP، زمان شروع واکنش فتوکاتالیستی پس از سه ساعت از شروع واکنش تخمین زده شد.

به دلیل حضور همزمان یون‌های کلسیم، منیزیم، کلرید، نیترات، بی‌کربنات و سولفات در ترکیب آب‌های سطحی و فاضلاب‌ها، مدلسازی آماری صورت گرفته که طی آن پیش‌بینی حذف OTC در مجاورت همزمان این یون‌ها با غلظت‌های مختلف امکان‌پذیر باشد، یون‌های بی‌کربنات و سولفات در فرایند حذف بی‌اثر بوده و مجموعه یون‌های کلرید و نیترات به دلیل ممانعت از شکسته شدن حلقه‌های آروماتیکی اثر منفی‌تری در فرایند حذف نسبت به دو یون کلسیم و منیزیم نشان دادند. همچنین در هیچ یک از تحقیقات پیشین حضور همزمان یون‌های مختلف در فرایند حذف OTC بررسی نشده است.

#### ۵- مراجع

1. Zhao, C., Deng, H., Li, Y., and Liu, Z. (2010). "Photo-degradation of oxy-tetracycline in aqueous by 5A and 13X loaded with TiO<sub>2</sub> under UV irradiation". *Journal of Hazardous Materials*, 176 (1-3), 884-892.
2. Awartani, L. S. M., (2010). "Fate of Oxy-tetracycline & D-oxycycline 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.
3. Li, K., Yediler, A., Yang, M., Schulte-Hostede, S., and Hung Wong, M. (2008). "Ozonation of oxy-tetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products." *Chemosphere*, 72 (3), 473-478.
4. Li, D., Yang, M., Hu, J., Ren, L., Zhang, Y., and Li, K. (2008). "Determination and fate of Oxy-tetracycline and related compounds in Oxy-tetracycline production wastewater and the receiving river." *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(1), 80-86.
5. Shaojun, J., Shourong, Z., Daqiang, Y., Lianhong, W., and Liangyan, C. (2008). "Aqueous oxy-tetracycline degradation and the toxicity change of degradation compounds in photo-irradiation process." *Journal of Environmental Sciences*, 20(7), 806-813.
6. Zhao, C., Deng, H., Li, Y., and Liu, Z. (2010). "Photo-degradation of oxy-tetracycline in aqueous by 5A and 13X loaded with TiO<sub>2</sub> under UV irradiation." *Journal of Hazardous Materials*, 176 (1-3), 884-892.
7. Ötöker Uslu, M., and Akmehtmet Balcioglu, I. (2009). "Comparison of the ozonation and Fenton process performances for the treatment of antibiotic containing manure." *Science of the Total Environment*, 407 (11), 3450-3458.
8. Yuan, F., Hu, C., Hu, X., Wei, D., Chen, Y., and Qu, J. (2011). "Photo-degradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process." *Journal of Hazardous Materials*, 185 (2), 1256-1263.
9. Junyapoon, S. (2005). "Use of zero valent Iron for wastewater treatment." *KMITL Sci. Tech. J.*, 5(3), 587-595.
10. Kassaee, M.Z., Motamedi, E., Mikhak, A., and Rahnemaie, R. (2011). "Nitrate removal from water using iron nano-particles produced by arc discharge vs. reduction." *Chemical Engineering Journal*, 166(2), 490-495.
11. Nowack, B., and Bucheli, T. D. (2007). "Occurrence behavior and effects of nano-particles in the environment." *Environmental Pollution*, 150 (1), 5-22.
12. Shan, Z. Z., Fu, L. J., Chao, T., Fang, Z. Q., Tian, H. J., and Bin, J. G. (2008). "Rapid decolorization of water soluble azo-dyes by nano sized zero-valent iron immobilized on the exchange resin." *Sci. China B-Chem*, 51(2), 186-192.
13. Ghauch, A., Tuqan, A., and Assi, H.A. (2009). "Antibiotic removal from water: Elimination of amoxicillin and ampicillin by micro-scale and nanoscale iron particles." *Environmental Pollution*, 157(7), 1626-1635.

14. Li, F.B., Li, X.Z., Liu, C.S., and Liu, T.X. (2007). "Effect of alumina on photocatalytic activity of iron oxides for bisphenol A degradation." *Journal of Hazardous Materials*, 149 (1), 199-207.
15. Fu, H., Quan, X., and Zhao, H. (2005). "Photo-degradation of  $\gamma$ -HCH by  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the influence of fulvic acid." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 173(1), 143-149.
16. Crane, R.A., and Scott, T.B. (2012). "Nano-scale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology." *Journal of Hazardous Materials*, (211-212), 112-125.
17. Chen, J., Qiu, X., Fang, Z., Yang, M., Pokeung, T., Gu, F., Cheng, W., and Lan, B. (2012). "Removal mechanism of antibiotic metronidazole from aquatic solutions by using nano-scale zero-valent iron particles." *Chemical Engineering Journal*, (181– 182), 113-119.
18. Ghauch, A., Abou Assi, H., and Tuqan, A. (2010). "Investigating the mechanism of clofibric acid removal in Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O systems." *Journal of Hazardous Materials*, 176 (1-3), 48-55.
19. Yan, W., Herzing, A. A., Kiely, C. J., and Zhang, W. (2010). "Nano-scale zero-valent iron (nZVI): Aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water." *Journal of Contaminant Hydrology*, 118 (3-4), 96-104.
20. Yin, W., Wu, J., Li, P., Wang, X., Zhu, N., Wu, P., and Yang, B. (2012). "Experimental study of zero-valent iron induced nitrobenzene reduction in groundwater: The effects of pH, iron dosage, oxygen and common dissolved anions." *Chemical Engineering Journal*, 184 (1), 198-204.
21. Pavia, D. L. (1987). *Introduction to spectroscopy*, Department of Chemistry Western, Washington University, Bellingham, Washington by W. B. Saunders Company.
22. Granato, D., Branco, G. F., and Araújo Calado, V. M. D. (2011). "Experimental design and application of response surface methodology for process modelling and optimization: A review." *Food Research International*, DOI: 10.1016/j. Foodres. 2010. 12. 008.
23. Habib, M.S. Alavi Moghaddam, S.M.R., Arami, M., and Hashemi, S. H. (2012). "Optimization of the electrocoagulation process for removal of Cr(VI) using Taguchi method." *J. of Water and Wastewater*, 22-4(80), 2-8. (In Persian)
24. Greenberg, A.E., Eaton, A.D., Mary, A., and Franson, H. (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, APHA, AWWA, WPCF, Washington, DC, USA.
25. Hsieh, W., Ruhsing Pan, J., Huang, C., Su, Y., and Juang, Y. (2010). "Enhance the photocatalytic activity for the degradation of organic contaminants in water by incorporating TiO<sub>2</sub> with zero-valent iron." *Science of the Total Environment*, 408 (3), 672-679.
26. Andreozzi, R., Caprio, V., and Marotta, R. (2003). "Iron (III) (hydro) oxide-mediated photo-oxidation of 2-aminophenol in aqueous solution: A kinetic study." *Water Research*, 37 (15), 3682-3688.