Modares Civil Engineering Journal

Volume 26, Issue 1, 2026, 97-110
DOI: 10.48311/mcej.2025.99151.0

Tarbiat Modares University

Treating pharmaceutical wastewater containing tetracycline using an enhanced electro-Fenton system

Soran Ezati Ezati[1], Hossein Ganjidoust [2*], Bita Ayati[3]

1. Soran Ezati, Environmental Engineering Division, Civil & Environmental Engineering Faculty, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.
2. Hossein Ganjidoust, Ph.D., Full Prof. Environmental Engineering Division, Civil & Environmental Engineering Faculty, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.
3. Bita Ayati, Assoc. Prof. Environmental Engineering Division, Civil & Environmental Engineering Faculty, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

Abstract

In this study, the application of a heterogeneous electro-Fenton system based on the metal-organic framework MIL-100(Fe) as a catalyst, combined with persulfate, was investigated for the treatment of pharmaceutical wastewater containing tetracycline. This system utilizes electrochemical advanced oxidation processes driven by sulfate radicals, taking advantage of their broader operational pH range and higher stability compared to hydroxyl radicals. Following the synthesis and structural characterization of MIL-100(Fe), the experiments were conducted in a one-liter glass reactor equipped with four graphite electrodes connected to a DC power supply. The synthetic wastewater was prepared by dissolving 50 mg/L of tetracycline, followed by the sequential addition of 400 mg/L of MIL-100(Fe) catalyst and 200 mg/L of persulfate. The treatment was carried out at room temperature, and the tetracycline concentration was measured using a UV-Vis spectrophotometer at a wavelength of 359 nm throughout the process. Experiments were performed at various tetracycline concentrations (10, 20, 50, 75, and 100 mg/L) and reaction times ranging from 0 to 120 minutes. Using a one-factor-at-a-time (OFAT) method, the optimal operational conditions, including tetracycline concentration of 50 mg/L, catalyst dosage of 400 mg/L, current intensity of 400 mA, persulfate concentration of 200 mg/L, pH of 5, electrode spacing of 5 cm, and reaction time of 90 minutes were identified. Under these conditions, the system achieved a maximum tetracycline removal efficiency of 83.8% with a minimum specific energy consumption of 178 kWh/kg. The findings of this study confirm that the simultaneous use of MIL-100(Fe) and persulfate in an advanced oxidation process provides an efficient, cost-effective, and environmentally friendly approach for the removal of tetracycline from pharmaceutical wastewater. Moreover, the system demonstrated satisfactory performance under near-neutral pH conditions, highlighting its potential for practical applications and its superiority over conventional treatment methods.

Review History

Received: Apr 21, 2025
Revised: Jul 25, 2025
Accepted: Oct 29, 2025

Keywords

Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs)
Metal-Organic Frameworks (MOFs)
Emerging Pollutants
Electro-Fenton (EF)
Sulfate Radicals

* Corresponding Author Email: h-ganji@modares.ac.ir - ORCID: 0000-0002-0539-9837

Copyright © 2025, TMU Press. This open-access article is published under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0) which permits Share (copy and redistribute the material in any medium or format) and Adapt (remix, transform, and build upon the material) under the Attribution-NonCommercial terms.

مجله علمی مهندسی عمران مدرس

دوره ۲۶، شماره ۱، سال ۱۴۰۵ - صفحات ۹۷ تا ۱۱۰

DOI: 10.48311/mcej.2025.99151.0

تصفیه فاضلاب دارویی حاوی تتراسایکلین با استفاده از سیستم بهبود یافته الکتروفنتون

سوران عزتی[۱]، حسین گنجی دوست[۲]*، بیتا آیتی[۳]

۱. دانشجو ارشد، دانشکده مهندسی عمران و محیطزیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

۲. استاد، دانشکده مهندسی عمران و محیطزیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

۳. دانشیار، دانشکده مهندسی عمران و محیطزیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

چکیده

در این تحقیق، کاربرد سیستم الکتروفنتون مبتنی بر چارچوب فلزی-آلی MIL-100(Fe) به‌عنوان کاتالیست ناهمگن به همراه پرسولفات در تصفیه فاضلاب دارویی حاوی تتراسایکلین مورد بررسی قرار گرفت. این سیستم فرایندهای الکتروشیمیایی اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر رادیکال سولفات را به کار می‌گیرد و از دامنه pH وسیع‌تر و پایداری بالاتر رادیکال‌های سولفات نسبت به هیدروکسیل بهره می‌برد. پس از سنتز و شناسایی ساختاری MIL-100(Fe)، آزمایش‌ها در یک راکتور شیشه‌ای یک لیتری با چهار الکترود گرافیتی متصل به منبع تغذیه انرژی الکتریکی انجام شد. با استفاده از روش تک‌فاکتوریل، در شرایط بهینه شامل غلظت تتراسایکلین ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت کاتالیست ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، شدت جریان ۴۰۰ میلی‌آمپر، غلظت پرسولفات ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH برابر ۵، فاصله الکترود ۵ سانتی‌متر و زمان واکنش ۹۰ دقیقه بیشترین راندمان حذف ۸۳/۸ درصد با کمترین مصرف انرژی ویژه (۱۷۸ کیلووات‌ساعت بر کیلوگرم) حاصل شد. یافته‌های این پژوهش نشان داد که استفاده همزمان از کاتالیست MIL-100(Fe) و پرسولفات در فرایند اکسیداسیون پیشرفته رویکردی کارآمد و سازگار با محیطزیست برای حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از فاضلاب‌های دارویی است.

تاریخچه داوری

دریافت: ۱۴۰۴/۰۲/۰۱

بازنگری: ۱۴۰۴/۰۵/۰۳

پذیرش: ۱۴۰۴/۰۸/۰۷

کلمات کلیدی

فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته

چارچوب‌های آلی-فلزی

آلاینده‌های نوظهور

الکتروفنتون

رادیکال‌های سولفات

۱- مقدمه

آلاینده‌های دارویی از جمله تتراسایکلین اغلب در بدنه آب‌های طبیعی، فاضلاب‌ها و همچنین آب‌های آشامیدنی ظهور پیدا می‌کنند و از آنجا که به‌آسانی تجزیه نمی‌شوند و ممکن است تا مدت‌ها عامل سمیت منابع آبی باشند، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. از این رو، توسعه روش‌های مؤثر برای حذف آنها از اهمیت بالایی برخوردار است [6، 20، 35]. روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی برای حذف آلاینده‌های آلی پایدار و میکروآلاینده‌ها بررسی شده‌اند ولی به دلیل کارایی پایین، امروزه فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته[1] به‌عنوان راهکارهای نوین و مؤثر مد نظر قرار گرفته‌اند [12].

در میان این روش‌ها، فرایند الکتروفنتون[2] به دلیل توانایی تولید مقادیر بالای رادیکال‌های فعال از طریق روش‌های الکتروشیمیایی، مورد توجه گسترده‌ای قرار گرفته است [23]. فرایند الکتروفنتون، نوعی فناوری اکسیداسیون پیشرفته الکتروشیمیایی است که در آن با اعمال جریان الکتریکی، گونه‌های فعال اکسیژن از جمله

[1] Advanced Oxidation Processes

[2] Electro-Fenton

* رایانامه نویسنده مسئول: h-ganji@modares.ac.ir – ORCID: 0000-0002-0539-9837

کپی‌رایت © ۲۰۲۵، انتشارات دانشگاه تربیت مدرس (TMU Press). این مقاله به‌صورت دسترسی آزاد منتشر شده و تحت مجوز بین‌المللی Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 قرار دارد (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0). بر اساس این مجوز، شما می‌توانید این مطلب را در هر قالب و رسانه‌ای کپی، بازنشر و بازآفرینی کنید و یا آن را ویرایش و بازسازی نمایید، به شرط آنکه نام نویسنده را ذکر کرده و از آن برای مقاصد غیرتجاری استفاده کنید.

رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌شوند و به تجزیه آلاینده‌های آلی کمک می‌کنند [29]. در رویکردهای کلاسیک الکترونفنتون، پراکسید هیدروژن به‌طور درجا روی کاتد از طریق واکنش (۱) تولید شده و سپس با یون‌های آهن (Fe^{2+}) از طریق واکنش (۲) رادیکال‌های هیدروکسیل را از طریق سازوکار فنتون متداول تولید می‌کند [4، 24].

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \quad (۱)$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O + {}^{\bullet}OH \quad (۲)$$

اما با توجه به اینکه رادیکال‌های هیدروکسیل دارای نیمه‌عمر بسیار کوتاهی (۲×۱۰^{-۸}) هستند، ایجاد محیط اسیدی برای افزایش پایداری و کارایی آنها در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته ضروری است. به منظور رفع این مشکل، فرایندهای اکسیداسیون مبتنی بر رادیکال سولفات به عنوان رویکردی جایگزین مورد بررسی قرار گرفته‌اند که کارایی بیشتری دارند. در مقایسه با رادیکال‌های هیدروکسیل، رادیکال‌های سولفات پایدارتر بوده و از نظر نگهداری و کاربرد عملی مزایای بیشتری دارند. اگرچه پتانسیل‌های اکسیداسیون- احیاء رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل تقریباً مشابه هستند، اما رادیکال‌های سولفات دارای نیمه‌عمر طولانی‌تر بوده و در محدوده وسیع‌تری از pH فعالیت دارند .

در فرایندهای اکسیداسیون مبتنی بر رادیکال سولفات، پرسولفات[1] به عنوان پیش‌ماده‌ای برای تولید رادیکال‌های سولفات به کار می‌رود [7]. پرسولفات (PS) به عنوان یکی از قدرتمندترین اکسیدکننده‌های موجود شناخته می‌شود و مزایای متعددی از جمله پایداری بالا، حلالیت در آب و سهولت در ذخیره‌سازی و حمل‌ونقل را دارد. فعال‌سازی پرسولفات فرایندی اساسی است که با تولید رادیکال‌های سولفات ($SO_4^{\bullet-}$) به تجزیه و حذف آلاینده‌های آلی کمک می‌کند. فعال‌سازی پرسولفات می‌تواند از طریق روش‌های حرارتی، نوری، امواج فراصوت یا به واسطه کاتالیزورهای خاص انجام شود؛ به عنوان نمونه، فعال‌سازی پرسولفات طبق واکنش (۳) توسط یون آهن دوظرفیتی به صورت زیر انجام می‌شود [34].

$$Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{\bullet-} + SO_4^{2-} \quad (۳)$$

هر یک از این روش‌ها تجزیه پرسولفات را تسهیل کرده و منجر به تولید رادیکال‌های سولفات بسیار فعال می‌شوند که به طور قابل‌توجهی اکسیداسیون آلاینده‌های آلی را تسریع می‌کنند [15، 18]. در همین راستا، Wu و همکاران (۲۰۲۴) با استفاده از چارچوب فلزی-آلی[2] مبتنی بر مس (Cu-based MOFs)، پراکسی‌مونوسولفات را به شکلی مؤثر فعال کردند و به کارایی (بیش از ۹۵٪) در حذف آنتی‌بیوتیک‌ها، حتی در محیط‌های خنثی و قلیایی، دست یافتند. این یافته‌ها از پایداری برتر این سیستم نسبت به روش‌های مرسوم حکایت دارد و نقش حیاتی ترکیب رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل را در بهبود کارایی فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته نشان می‌دهد. در سیستم‌های نوین، استفاده از چارچوب‌های فلزی-آلی نیز نقش کلیدی در این فعال‌سازی ایفا کرده است. چهارچوب‌های آلی- فلزی مواد پیشرفته‌ای هستند که از پیوندهای فلزی و لیگاندهای آلی تشکیل شده‌اند و به دلیل ساختار متخلخل و ویژگی‌های منحصر به فرد در زمینه‌های مختلف شیمیایی و محیط‌زیستی کاربرد دارند [39].

چهارچوب‌های فلزی-آلی بر پایه آهن، به ویژه MIL-100(Fe)، به دلیل قابلیت جذب قوی و خواص ذاتی کاتالیزوری، از پتانسیل بسیار خوبی به عنوان کاتالیزور با قابلیت بازیابی مناسب در سیستم فنتون ناهمگن برخوردار هستند [9]. MIL-100(Fe) چندین ویژگی جالب از جمله مساحت سطح بالا، پایداری کلوئیدی مناسب، خاصیت غیرسمی بودن و طبیعت زیست‌تخریب‌پذیر نیز از خود نشان داده است که به همین دلیل گزینه بسیار مناسبی برای جذب مواد آلاینده در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به شمار می‌آید [3، 27، 22].

Zhang و همکاران (۲۰۲۲)، در مطالعه‌ای برای تجزیه تتراسایکلین به بررسی فعال‌سازی پرسولفات[3] با واسطه رادیکال سوپراکسید توسط MOF دو فلزی دارای نیتروژن (FeCo/N-MOF) که با روش هیدروترمال سنتز شد، پرداختند. نتایج نشان داد که حدود ۹۹ درصد تتراسایکلین، در غلظت ۰/۴ گرم در لیتر برای FeCo/N-MOF و غلظت ۵ میلی‌مول در لیتر برای پرسولفات در محدوده وسیع pH از ۳ تا ۹، در ۱۵۰ دقیقه تجزیه شد.

[1] Persulfate

[2] Metal Organic Frameworks
[3] Persulfate Activation

هدف این مطالعه، توسعه یک سیستم اکسیداسیون پیشرفته تلفیقی است که در آن فرایند الکتروفنتون ناهمگن با استفاده از کاتالیست MIL-100(Fe) و پرسولفات به‌طور همزمان به کار گرفته می‌شود. این رویکرد با توجه به محدودیت‌های فرایندهای متداول اکسیداسیون پیشرفته در حذف آلاینده‌های مقاومی مانند تتراسایکلین، و نیز مزایای قابل توجه چارچوب‌های فلزی-آلی به‌ویژه MIL-100(Fe) در ایجاد سایت‌های فعال کاتالیزوری و تسهیل واکنش‌های رادیکالی، طراحی شده است.

بر این اساس، اهداف اصلی پژوهش شامل سنتز و شناسایی ساختاری MIL-100(Fe)، ارزیابی نقش آن در ارتقای عملکرد فرایند الکتروفنتون، بررسی اثر پارامترهای کلیدی عملیاتی بر میزان حذف تتراسایکلین، و تحلیل بازده انرژی سیستم در شرایط بهینه می‌باشد. این مطالعه به طور خاص در پی ارائه روشی کارآمد، اقتصادی و سازگار با محیط‌زیست برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از فاضلاب‌های دارویی است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی و واکنش‌گرها

در این پژوهش تتراسایکلین ($C_{22}H_{24}N_2O_8$، سیگما) به عنوان آلاینده دارویی بدون خالص‌سازی اضافی مورد استفاده قرار گرفت. پرسولفات سدیم ($Na_2S_2O_8$، مرک) به‌عنوان الکترولیت و هیدروکسید سدیم (NaOH، مرک) و اسید هیدروکلریک (HCl، مرک) برای تنظیم pH استفاده شدند. برای سنتز MIL-100(Fe)، تری‌مزیک اسید (H_3BTC، سیگما) و کلرید آهن (II) ($FeCl_2.4H_2O$، مرک) مورد استفاده قرار گرفتند.

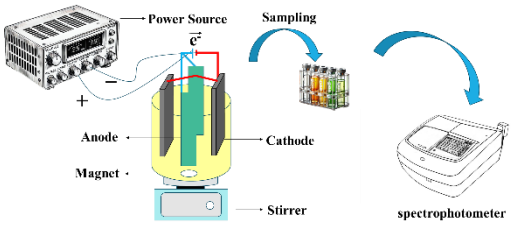
۲-۲- سنتز نانوکاتالیست

طبق تحقیقات قبلی، فرایند سنتز MIL-100(Fe) با آماده‌سازی اولیه دو محلول آغاز شد. برای محلول اول، ۰/۴۱۹ گرم (۱/۹میلی‌مول) تری‌مسیک اسید (H_3BTC) در ۵/۹۳ گرم محلول هیدروکسید سدیم ۱ مولار (۲۲/۲۸میلی‌مول) روی استیرر حل شد. pH اندازه‌گیری شده برای این محلول حدود ۱۱ بود. به طور هم‌زمان، با حل کردن ۰/۵۶۵گرم ($FeCl_2{\cdot}4H_2O$) (۲/۸ میلی‌مول) در ۲۴/۳ گرم H_2O، محلول ۲ با pH حدود ۲/۷ به دست آمد. بعد از دو ساعت که هر دو محلول شفاف شدند، محلول اول به طور قطره‌ای به محلول دوم روی استیرر اضافه شد و محلول نهایی با pH حدود ۵/۲ تشکیل شد. زمان صفر به عنوان لحظه‌ای تعریف شد که اضافه کردن محلول اول به محلول دوم تمام شد. سپس محلول نهایی به مدت ۲۴ ساعت با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه در دمای اتاق روی استیرر هم‌زده شد. برای بازیابی محصول جامد نهایی MIL-100(Fe)، محلول با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ و سه بار با آب و یک بار با اتانول شسته شد و پس از ۲۴ ساعت در دمای اتاق خشک شد [10، 13]. سپس تحلیل ساختاری ویژگی‌های ریزساختاری نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی[1] (SEM، مدل Quantum2000)، گروه‌های عاملی نانومواد سنتز شده با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه[2] (FTIR، مدل PerkinElmer Spectrum) در محدوده ۴۰۰ تا ۳۵۰۰ (cm^{-1}) به منظور حضور گروه‌های عاملی و سطح ویژه، حجم حفرات و توزیع اندازه حفرات در مواد متخلخل از تکنیک جذب و واجذب نیتروژن[3] (BET) مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۳- راه‌اندازی سیستم الکتروفنتون

آزمایش‌های الکتروشیمیایی در یک راکتور شیشه‌ای استوانه‌ای با ظرفیت ۱ لیتر مجهز به چهار الکترود گرافیتی با اندازه یکسان و مساحت مؤثر ۹۴ سانتی‌متر مربع (۳ سانتی‌متر × ۰/۵ سانتی‌متر × ۱۳ سانتی‌متر)، انجام می‌شد. الکترودهای گرافیتی به دلیل پایداری شیمیایی بالا، مقاومت مناسب در برابر خوردگی در محیط‌های اسیدی و هزینه نسبتاً پایین در مقایسه با الکترودهای فلزی استفاده شد. اگرچه الکترودهای گرافیتی مقاومت الکتریکی بالاتری نسبت به الکترودهای فلزی دارند، اما سطح ویژه بالا و توانایی آن‌ها در تسهیل واکنش‌های الکتروشیمیایی به‌ویژه در تولید پراکسید هیدروژن از طریق احیای اکسیژن محلول، آن‌ها را به گزینه‌ای مناسب برای سیستم الکتروفنتون تبدیل کرده است. علاوه بر این، گرافیت به دلیل سازگاری با شرایط اسیدی و عدم تولید محصولات جانبی مضر، انتخابی ایده‌ال برای این فرایند است [11]. منبع تغذیه DC (مدل HY5030E) برای تأمین انرژی راکتور استفاده می‌شد که امکان تنظیم دقیق ولتاژ و جریان را فراهم می‌کرد (شکل ۱).

[1] Scanning Electron Microscope (SEM)
[2] Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)
[3] Brunauer–Emmett–Teller (BET)



شکل ۱. شماتیک پایلوت مورد استفاده در تحقیق

Fig. 1. Electro-Fenton setup

جدول ۱. پارامترهای مورد بررسی

Table 1. Investigated operational parameters

parameters	values
Initial TC Concentration (mg/L)	10, 20, 50, 75,100
pH	3, 5, 7, 9
Electric Current (mA)	200, 400, 600, 800
Catalyst Concentration (mg/L)	200, 300, 400, 500
Persulfate Concentration (mg/L)	100, 200, 300
Electrode Distance (cm)	5, 6.5, 8

در طی تحقیق، پساب مصنوعی با غلظت تتراسایکلین ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق کاملاً مخلوط می‌شد. کاتالیزور MIL-100(Fe) و پرسولفات سدیم هر یک به‌طور جداگانه به محلول اضافه شده و به مدت ۵ دقیقه پیش از آغاز واکنش مخلوط می‌شدند. pH محلول با افزودن محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید یا اسید هیدروکلریک به سطح مورد نظر تنظیم می‌شد. در زمان‌های مشخص‌شده در طول واکنش، نمونه‌هایی برداشت و برای جداسازی محلول قابل تجزیه، هر نمونه به صورت جداگانه سانتریفوژ می‌شد (۱۰ دقیقه، ۳۲۰۰ دور در دقیقه) تا لجن آهن و ذرات معلق حذف شوند. غلظت باقیمانده تتراسایکلین با استفاده از طیف‌سنجی UV-Vis تعیین می‌شد. پارامترهای اصلی فرایند شامل غلظت آلاینده دارویی، شدت‌جریان، pH، کاتالیست، پرسولفات سدیم و فاصله الکترودها بودند که همراه محدوده احتمالی تأثیرگذار، باتوجه‌به مطالعات گذشته در جدول (۱) انتخاب شدند [1]. لازم به ذکر است کلیه آزمایشات در دمای اتاق ۲-/+۲۰ درجه سلسیوس با استفاده از روش تک فاکتوریل[1] با ۳ بار تکرار و درصد خطای قابل قبول ۵ درصد انجام شدند.

غلظت تتراسایکلین با استفاده از روش اسپکتروفتومتری[2] اندازه‌گیری می‌شد. در ابتدا، محلول‌های استاندارد تتراسایکلین با غلظت‌های مختلف تهیه شده و طیف جذب آن‌ها با استفاده از اسپکتروفتومتر UV-Vis ثبت شد. طول موج حداکثر جذب برای تتراسایکلین برابر با ۳۵۹ نانومتر تعیین شد که با یافته‌های موجود در ادبیات قبلی سازگار است [40]. پس از رسم منحنی کالیبراسیون در ۳۵۹ نانومتر معادله (۴) برای تعیین غلظت تتراسایکلین (C) به میلی‌گرم در لیتر بر اساس جذب در طول موج شناسایی شده استخراج و راندمان حذف با استفاده از معادله (۵) تعیین شد.

$$ABS = 0.0303\ C \qquad (۴)$$

$$R\% = \frac{C_{اولیه} - C_{ثانویه}}{C_{ثانویه}} \times 100 \qquad (۵)$$

در فرایندهای الکتروشیمیایی، اندازه‌گیری میزان مصرف انرژی (رابطه ۶) نقشی مهمی در برآورد هزینه‌های اقتصادی ایفا می‌کند که در آن E مقدار مصرف انرژی برای حذف هر کیلوگرم آلاینده (kWh/kg)، U اختلاف پتانسیل (V)، V حجم راکتور(L)، I شدت‌جریان (A)، T زمان (s)، M مقدار آلاینده حذف شده (mg/L) می‌باشد [15].

$$\left(\frac{kWh}{kg}\right) = \frac{UIT}{M \times V \times 1000} \qquad (۶)$$

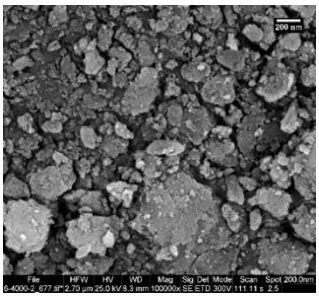
۳- نتایج

۳-۱- شناسایی و بررسی نانوذرات سنتز شده MIL-100(Fe) و تعیین ساختار آن

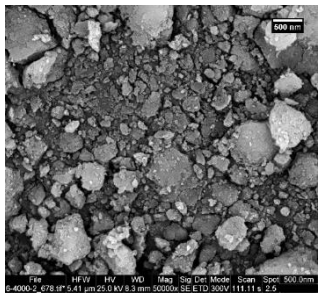
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از MIL-100(Fe) در مقیاس ۲۰۰ نانومتر و ۵۰۰ نانومتر که در شکل ۲ ارائه شده‌اند، ساختار بلوری ورقه‌ای‌مانند و با اندازه‌ای کوچکتر از ۲۰۰ نانومتر را نشان دادند که خصوصیات نانومواد متمایز MIL-100(Fe) سنتز شده را اثبات می‌کند. این نتایج با داده‌های به دست آمده از سایر تکنیک‌های تحلیلی، از جمله طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، همخوانی داشته و نشان‌دهنده موفقیت‌آمیز بودن سنتز نانوذرات MIL-100(Fe) است.

گروه‌های عاملی نانومواد سنتز شده MIL-100(Fe) با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR، مدل PerkinElmer Spectrum) در محدوده ۴۰۰ تا ۳۵۰۰ (cm^{-1}) به‌منظور حضور گروه‌های عاملی مرتبط مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. در شکل (۳)، طیف FTIR مربوطه نشان داده شده است. پیک اصلی در ۱۶۱۸/۸۸ cm^{-1} به ارتعاش کششی C=O در گروه‌های کربوکسیلیک نسبت داده می‌شود.

[1] One-Factor-at-a-Time (OFAT)
[2] Spectrophotometry



(الف)



(ب)

شکل ۲. تصاویرمیکروسکوپ الکترونی روبشی MIL-100(Fe) الف) ۲۰۰ nm و ب) ۵۰۰ nm

Fig. 2. SEM images of MIL-100(Fe): (a) 200 nm and (b) 500 nm magnification

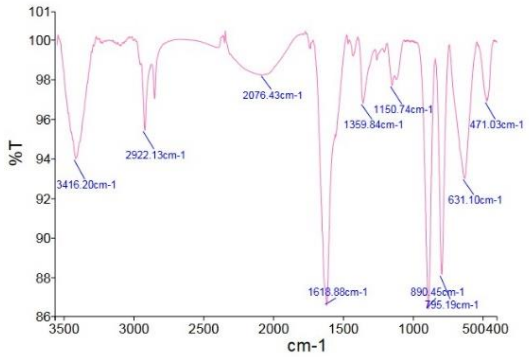


Fig. 3. FTIR spectrum of MIL-100(Fe)

شکل ۳. طیف تبدیل فوریه مادون قرمز MIL-100(Fe)

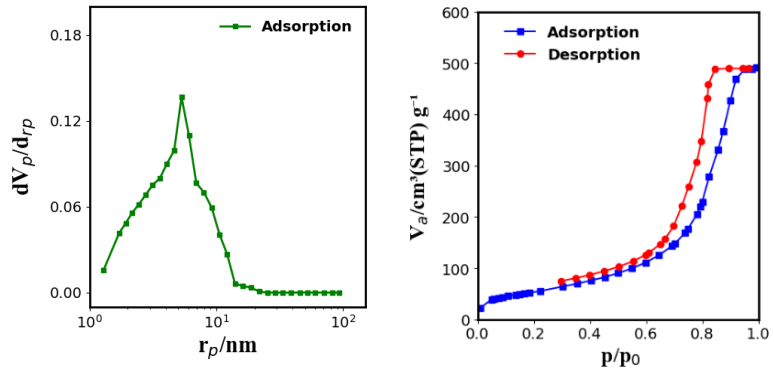
جدول ۲. پیک‌های اختصاص یافته در نمودار FTIR

Table 2. Assigned peaks in the FTIR spectrum

Functional Group	Wavenumber (cm^{-1})
Related to C=O stretching in carboxylic groups	1618.88
Related to C-H bond vibrations	1429
Related to C-O bond vibrations	1360
Related to C=O stretching in trimesic acid	1741
Related to O-H stretching vibrations	3416
Related to C-H bending in benzene rings	890
Related to C-H bending in benzene rings	759
Related to C-H bending in benzene rings	631

باندهای تیز در ۱۴۲۹ cm^{-1} و ۱۳۶۰ cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات H– و C-O مربوط می‌شوند. پیک در ۱۷۴۱ cm^{-1} نشان‌دهنده ویژگی‌های پیوند C=O است که بدون شک به ارتعاش کششی C=O در تری‌مزیک اسید باقیمانده نسبت داده می‌شود و یک باند پهن در حدود ۳۴۱۶ cm^{-1} به ارتعاشات کششی OH اختصاص دارد. دیگر پیک‌های مشخصه در ۶۳۱/۰۰، ۷۵۹ cm^{-1} و ۸۹۰ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی C-H در حلقه‌های بنزنی هستند [21، 5]. اطلاعات مربوط به پیک‌های بدست آمده در جدول (۲) نشان داده شده است. این یافته‌ها نشان‌دهنده تشکیل موفقیت‌آمیز ساختار MIL-100(Fe) و حفظ ویژگی‌های شیمیایی آن پس از سنتز در ابعاد نانومتری است.

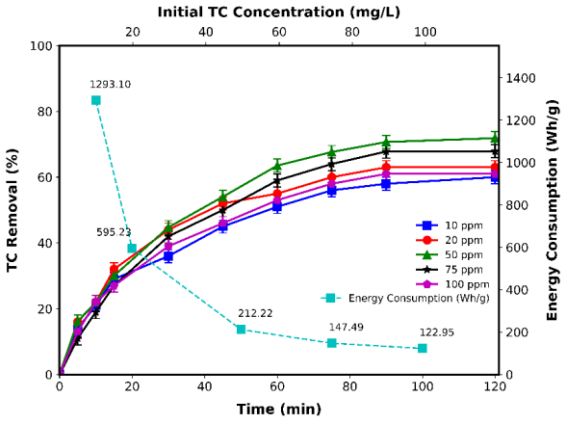
شکل (۴) ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن را برای MIL-100(Fe) نشان می‌دهد که در دمای ۷۷ درجه کلوین بدست آمد. این منحنی با نوع ۴ از طیف‌های شش گانه و همچنین منحنی H1از منحنی‌های هیسترسیس انطباق داشت. مقادیر سطح ویژه ماده(As, BET) ، حجم حفرات کل و قطر میانگین حفرات به‌ترتیب برابر ۱۹۰/۷۲ متر مربع بر گرم، ۰/۷۵۸۵ سانتی‌متر مکعب بر گرم و ۱۵/۹۰۸ نانومتر اندازه‌گیری شد. سطح ویژه بالای به دست‌آمده از آزمایش BET نشان‌دهنده ساختار متخلخل و باز بودن منافذ در نانوذرات MIL-100(Fe) است که این ویژگی‌ها از جمله خصوصیات برجسته چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs) محسوب می‌شود. همچنین، منحنی توزیع اندازه منافذ نشان‌دهنده فراوانی ذرات در محدوده ۲ تا ۵۰ نانومتر است که نشانگر رفتار مزو حفره‌ای آن‌ها است. این نتایج با ساختار مورد انتظار برای MIL-100(Fe) مطابقت داشته و کارایی روش سنتز در ایجاد نانوذرات با ساختار متخلخل و سطح ویژه بالا را تأیید می‌کند [30، 17].



(الف) (ب)

شکل ۴. الف) نمودار ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن ب) توزیع اندازه منافذ

Fig. 4. (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherm and (b) pore size distribution



شکل ۵. درصد حذف تتراسایکلین در غلظت‌های مختلف آلاینده (pH=۵، غلظت پرسولفات=۲۰۰mg/L، غلظت کاتالیست=۲۰۰ mg/L، شدت‌جریان=۴۰۰mA، فاصله الکترودها=۶cm)

Fig. 5. Tetracycline removal efficiency at different initial concentrations (pH= 5, [Persulfate]= 200 mg/L, [Catalyst]= 200 mg/L, Current= 400 mA, D= 6 cm)

۳-۲- تعیین شرایط بهینه در سیستم الکتروفنتون

۳-۲-۱- تعیین غلظت بهینه تتراسایکلین

آزمایش‌هایی با پنج غلظت مختلف آلاینده در شرایط ثابت سایر پارامترها انجام شد تا به‌طور هم‌زمان مناسب‌ترین غلظت آلاینده و زمان واکنش برای دستیابی به بیشترین راندمان حذف و کمترین مصرف انرژی تعیین شود. آزمایش‌هایی با پنج غلظت مختلف آلاینده انجام شد تا به‌طور هم‌زمان مناسب‌ترین غلظت آلاینده و زمان واکنش مشخص شود (شکل ۵). در غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، حذف تتراسایکلین به‌ترتیب ۶۰/۲، ۶۳/۴، ۷۱/۸، ۶۷/۹ و ۶۱ درصد حاصل شد. این روند نشان‌دهنده یک تعادل میان تعداد سایت‌های فعال و میزان دسترسی گونه‌های واکنش‌پذیر برای دستیابی به بهترین عملکرد فرایند است [25].

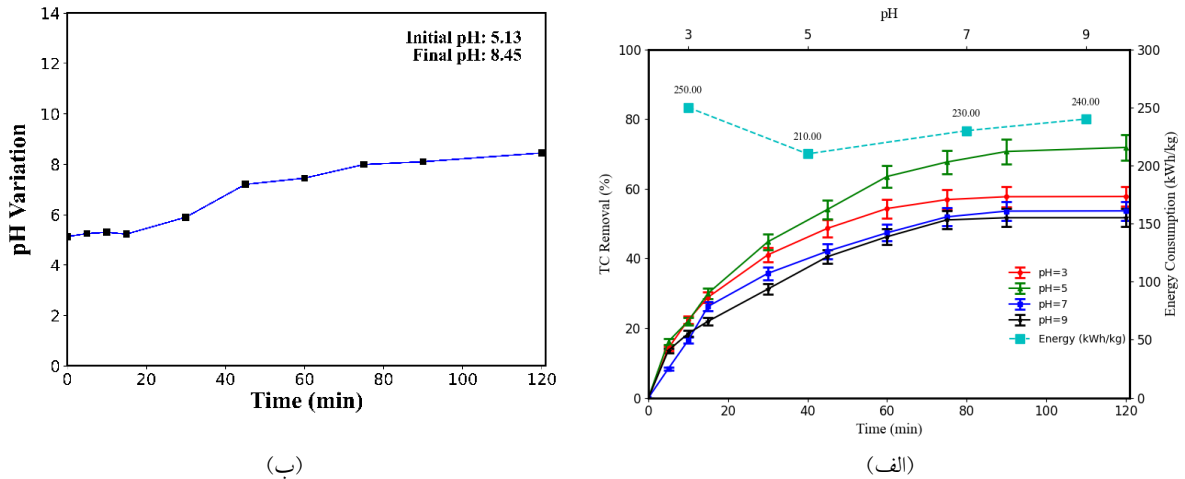
در غلظت‌های بالاتر (۷۵ میلی‌گرم بر لیتر با راندمان ۶۷/۹ درصد و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با راندمان ۶۱ درصد)، کارایی حذف کاهش یافت که این امر به اثر اشباع در محلول و کاهش تعداد گونه‌های فعال نسبت به هر مولکول آلاینده نسبت داده می‌شود. برای غلظت‌های ۱۰ و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، راندمان حذف به‌ترتیب ۶۰/۲ ٪ و ۶۳/۴ ٪ به دست آمد که نشان می‌دهد در غلظت‌های پایین‌تر، تعامل کافی بین آلاینده و گونه‌های فعال رخ نمی‌دهد. مصرف انرژی یکی دیگر از عوامل حیاتی در سیستم الکتروفنتون است، چرا که به‌طور مستقیم بر کارایی فرایند و مقرون‌به‌صرفه بودن آن تأثیر می‌گذارد. تحلیل مصرف انرژی شکل (۵) نشان داد که در غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر تتراسایکلین و زمان واکنش ۹۰ دقیقه، مصرف انرژی ویژه به پایین‌ترین مقدار خود یعنی ۲۱۲/۲۲ کیلووات‌ساعت بر کیلوگرم رسید، در حالی که راندمان حذف همچنان در سطح بالایی باقی ماند. غلظت‌های پایین‌تر آلاینده (۱۰ و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر) مصرف انرژی کمتری داشتند (به ترتیب ۱۲۹۳/۱۰ و ۵۹۵/۲۳ کیلووات‌ساعت بر کیلوگرم)، اما با کاهش کارایی تخریب همراه بودند. در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر تتراسایکلین، مصرف انرژی به‌طور چشم‌گیری بالا بود که این امر نشان‌دهنده کاهش کارایی فرایند در این شرایط است. در غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر تتراسایکلین نیز، مصرف انرژی کمتر از حالتی بود که غلظت تتراسایکلین ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر بود، اما راندمان حذف نسبت به شرایط ایده‌آل کاهش یافت. از سوی دیگر، افزایش غلظت آلاینده به ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر موجب افزایش نیاز به انرژی شد، به طوری‌که مصرف انرژی در این غلظت‌ها به ترتیب به ۱۴۷/۴۹ و ۱۲۲/۹۵ کیلووات‌ساعت بر کیلوگرم رسید. این افزایش مصرف انرژی به آثار حذف رادیکال‌ها و محدودیت‌های انتقال جرم

نسبت داده می‌شود که موجب کاهش کارایی فرایند می‌شود. بر این اساس، با در نظر گرفتن هم‌زمان راندمان تخریب و مصرف انرژی، شرایط بهینه برای فرایند الکتروفنتون شامل غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر آلاینده و زمان واکنش ۹۰ دقیقه تعیین شد که در این شرایط، بالاترین عملکرد با حداقل مصرف انرژی حاصل شد. علاوه بر این، راندمان حذف تتراسایکلین پس از ۹۰ دقیقه به یک حالت پایدار رسید و پس از این زمان تغییرات محسوسی در میزان حذف مشاهده نشد که نشان‌دهنده رسیدن به حالت اشباع سایت‌های فعال یا پایداری تولید گونه‌های اکسیژن فعال است. بنابراین، ۹۰ دقیقه به‌عنوان زمان واکنش بهینه در نظر گرفته شد.

۳-۲-۲- تعیین pH بهینه

به منظور بررسی تأثیر pH اولیه بر درصد حذف تتراسایکلین، فرایند الکتروفنتون در pHهای مختلف ۳، ۵، ۷ و ۹ در غلظت بهینه آلاینده حاصل از مرحله قبل (۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) و شرایط ثابت سایر پارامترها مورد بررسی قرار گرفت که نتایج به‌دست‌آمده در شکل (۶ الف) نشان داده شده است. راندمان حذف در pHهای مذکوربه ترتیب برابر ۵۷/۷۷، ۷۱/۸۵، ۵۳/۶۴ و ۵۱/۶۷ درصد بدست آمد. همان‌طور که انتظار می‌رفت،pH اولیه محلول عامل بسیار مهمی محسوب می‌شود، زیرا تأثیر مستقیمی بر تولید الکتروشیمیایی پراکسید هیدروژن و نیز بر میزان تولید و پایداری رادیکال‌های اکسیدکننده دارد [28]. طبق نتایج، بالاترین میزان تخریب در pH=۵ مشاهده شد. در pHهای اسیدی (۳ و ۵)، واکنش فنتون بیشترین کارایی را دارد، زیرا پایداری و حلالیت بالای یون‌های آهن دوظرفیتی و سه‌ظرفیتی باعث افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود که عامل اصلی تخریب آلاینده‌ها هستند [31]. با این حال، در pH=۵، غلظت بالای یون‌های هیدروژن (H^+) ممکن است فعالیت رادیکال‌های هیدروکسیل را کاهش دهد، زیرا این یون‌ها می‌توانند از طریق واکنش‌های مهاری، رادیکال‌های فعال را از بین ببرند که منجر به کاهش جزئی راندمان حذف نسبت به pH=۵ می‌شود [38]. در pHهای خنثی و قلیایی (۷ و ۹)، راندمان تخریب به‌طور محسوسی کاهش می‌یابد. این کاهش به دلیل رسوب یون‌های آهن به‌صورت هیدروکسیدهای نامحلول (مانند) که باعث کاهش دسترسی به یون‌های آهن دوظرفیتی فعال می‌شود. همچنین، واکنش رادیکال‌های هیدروکسیل با یون‌های هیدروکسید (OH^-)، که منجر به تولید گونه‌های حدواسط با واکنش‌پذیری کمتر شده و در نتیجه، کارایی فرایند کاهش می‌یابد [19].

برای میزان مصرف انرژی در این شرایط مقادیر ۲۶۰، ۲۱۲/۲۲، ۲۸۰ و ۲۹۰ کیلووات‌ساعت بر کیلوگرم به‌ترتیب برای pH برابر با ۳، ۵، ۷ و ۹ به‌دست آمد (شکل ۶ الف). کمترین مصرف انرژی در pH برابر با ۵ مشاهده شد (۲۱۲/۲۲ کیلووات‌ساعت بر کیلوگرم)، که با بیشترین راندمان تخریب در این شرایط هم‌راستا است و نشان‌دهنده تعادلی بهینه میان تولید رادیکال‌های فعال و بهره‌وری انرژی می‌باشد. درpH های بالاتر (۷ و ۹)، مصرف انرژی افزایش یافت که می‌توان آن را به کاهش فعالیت کاتالیزوری و کاهش اثربخشی رادیکال‌های هیدروکسیل نسبت داد. بنابراین با توجه به اینکه بالاترین درصد تخریب و کمترین میزان مصرف انرژی در pH=۵ مشاهده شد این مقدار به‌عنوان pH بهینه برای فرایند الکترو فنتون تعیین شد.



(الف) (ب)

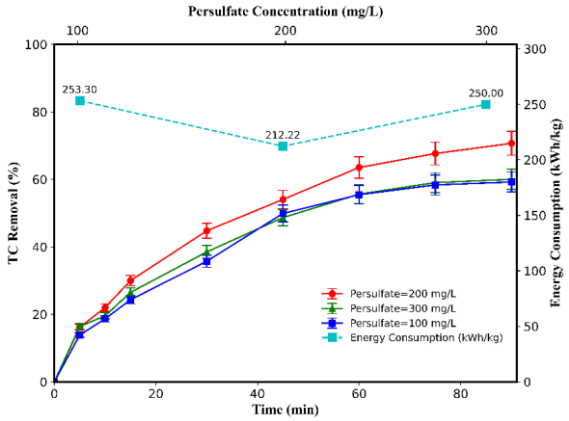
شکل ۶ الف) درصد حذف تتراسایکلین در pH های مختلف ب) منحنی تغییرات pH بر حسب زمان
(غلظت آلاینده=۵۰mg/L، غلظت پرسولفات= ۲۰۰ mg/L، غلظت کاتالیست= ۲۰۰ mg/L، شدت‌جریان =۴۰۰mA، فاصله الکترودها=۶cm)

Fig. 6. (a) Tetracycline removal efficiency at various pH values (b) pH variation versus reaction time
([TC]= 50 mg/L, [Persulfate]= 200 mg/L, [Catalyst]= 200 mg/L, Current= 400 mA, D= 6 cm)

در شکل (۶ ب)، منحنی تغییرات pH بر حسب زمان طی فرایند تصفیه نمایش داده شده است. این نمودار نشان می‌دهد که pH محلول با گذشت زمان به تدریج افزایش یافته و به مقدار نهایی ۸/۴۵ در پایان ۱۲۰ دقیقه رسیده است. این تغییرات pH به صورت پیوسته و حاکی از یک روند افزایش پایدار است. افزایش pH به تدریج نشان‌دهنده بهبود شرایط فرآیند و تثبیت سیستم در حالتی نزدیک به خنثی است که مطابق با استانداردهای زیست‌محیطی برای تخلیه فاضلاب است. این ویژگی نشان‌دهنده موفقیت سیستم در کنترل و تعدیل pH به گونه‌ای است که می‌تواند به راحتی و بدون ایجاد مشکل برای محیط زیست، به سیستم‌های تصفیه و تخلیه منتقل شود [31].

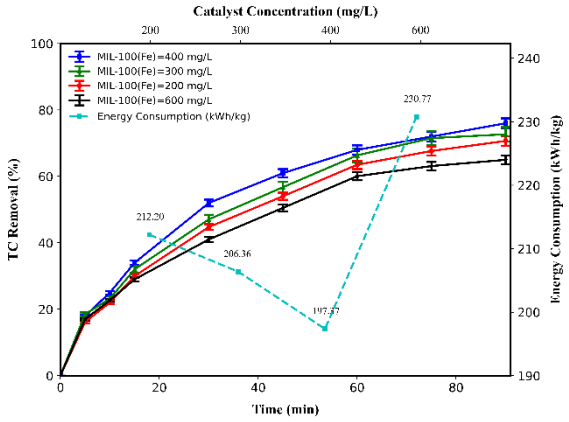
۳-۲-۳- تعیین غلظت پرسولفات بهینه

به منظور بررسی تأثیر غلظت الکترولیت، سه سطح مختلف ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از غلظت پرسولفات در غلظت بهینه آلاینده و pH حاصل از مراحل قبل و شرایط ثابت سایر پارامترها مورد بررسی قرار گرفت. طبق نتایج (شکل ۷)، بالاترین راندمان حذف آلاینده در غلظت ۲۰۰ mg/L مشاهده شد، در حالی که غلظت‌های ۱۰۰ و ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر راندمان کمتری داشتند و مشابه یکدیگر بودند. این نتایج نشان می‌دهند که غلظت بهینه پرسولفات نقش اساسی در کارایی سیستم الکتروفتون دارد. افزایش غلظت پرسولفات تا حد معین (۲۰۰ mg/L) به افزایش تولید رادیکال‌های آزاد و در نتیجه بهبود فرایند اکسیداسیون و حذف آلاینده منجر می‌شود. با این حال، در غلظت‌های بالاتر، اثرات منفی مانند رقابت بین رادیکال‌ها و ایجاد محصولات جانبی غیرمطلوب می‌تواند کارایی سیستم را کاهش دهد. همچنین، جذب بیش از حد یون‌های سولفات روی سطح کاتالیزور می‌تواند مولکول‌های تتراسایکلین را از سطح کاتالیزور جدا کند و تخریب آلاینده را کاهش دهد [9]. از طرفی، تحلیل مصرف انرژی (شکل ۷) نشان داد که در غلظت ۲۰۰ mg/L پرسولفات، مصرف ویژه انرژی به کمترین مقدار ۲۱۲/۲۲ KWh/Kg رسید. در حالی‌که در غلظت پایین‌تر، یعنی ۱۰۰ mg/L مقدار آن برابر با ۲۵۳/۳۰ کیلووات‌ساعت بر کیلوگرم ثبت شد. در غلظت ۳۰۰mg/L نیز، با وجود افزایش مقدار پرسولفات، مصرف انرژی به ۲۵۰ KWh/Kg افزایش یافت. این افزایش می‌تواند ناشی از بازترکیب رادیکال‌ها و انباشت بیش از حد پرسولفات در محیط واکنش باشد که منجر به کاهش بازدهی در تولید گونه‌های فعال و در نتیجه افزایش هزینه مصرف انرژی ویژه شده است. بنابراین، با توجه به ترکیب نتایج مربوط به راندمان تخریب و انرژی مصرفی، غلظت بهینه پرسولفات برای فرایند الکتروفتون ۲۰۰ mg/L تعیین شد؛ شرایطی که در آن بالاترین کارایی حذف همراه با کمترین مصرف انرژی به‌دست آمد.



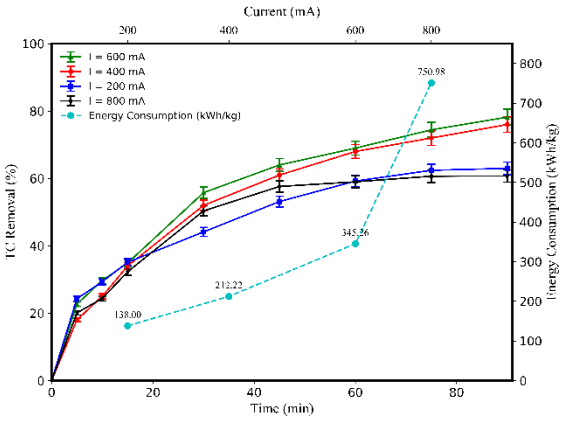
شکل ۷. درصد حذف تتراسایکلین در غلظت‌های مختلف پرسولفات (pH=۵، غلظت آلاینده=۵۰mg/L، غلظت کاتالیست=۲۰۰ mg/L، شدت‌جریان=۴۰۰mA، فاصله الکترودها=۶cm)

Fig. 7. Tetracycline removal efficiency at different persulfate concentrations (pH= 5, [TC]= 50 mg/L, [Persulfate]= 200 mg/L, [Catalyst]= 200 mg/L, Current= 400 mA, D = 6 cm)



شکل ۸. درصد حذف تتراسایکلین در غلظت‌های مختلف کاتالیست (pH=۵، غلظت آلاینده=۵۰mg/L، غلظت پرسولفات=۲۰۰ mg/L، شدت‌جریان=۴۰۰mA، فاصله الکترودها=۶cm)

Fig. 8. Tetracycline removal efficiency at different catalyst dosages (pH= 5, [TC]= 50 mg/L, [Persulfate]= 200 mg/L, Current= 400 mA, D= 6 cm)



شکل ۹. درصد حذف تتراسایکلین در شدت جریان‌های مختلف (pH=۵، غلظت آلاینده=۵۰mg/L، غلظت پرسولفات=mg/L ۲۰۰، غلظت کاتالیست=mg/L ۴۰۰، فاصله الکترودها=۶cm)

Fig. 9. Tetracycline removal efficiency at different current intensities (pH= 5, [TC]= 50 mg/L, [Persulfate]= 200 mg/L, [Catalyst]= 400 mg/L, D= 6 cm)

۳-۲-۴- تعیین غلظت کاتالیست بهینه

شکل (۸)، نمودار تأثیر غلظت چارچوب آلی فلزی MIL-100(Fe) به عنوان کاتالیست بر عملکرد سیستم الکتروفتون در حذف آلاینده دارویی را در غلظت‌های بهینه آلاینده و الکترولیت و pH حاصل از مراحل قبل و شرایط ثابت سایر پارامترها نشان می‌دهد. طبق نتایج، میزان حذف تتراسایکلین در حضور ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کاتالیست به‌ترتیب برابر ۷۱/۸۵، ۷۲/۶۹، ۷۵/۹ و ۶۵ درصد بدست آمد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت از ۲۰۰ تا ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، میزان حذف آلاینده‌ها به طور پیوسته افزایش یافته است. این افزایش کارایی ناشی از حضور بیشتر مراکز فعال کاتالیستی است که منجر به تولید بیشتر رادیکال‌های هیدروکسیل و سولفات شده و در نتیجه تخریب آلاینده‌ها را تسریع می‌کند [34]. اما در غلظت ۶۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، راندمان حذف کاهش یافته است. کاهش کارایی در غلظت‌های بالاتر می‌تواند به علت تراکم زیاد کاتالیست و ایجاد پدیده‌های جانبی مانند انسداد سایت‌های فعال و پراکندگی نادرست رادیکال‌ها باشد [32، 16]. علاوه بر این، در غلظت‌های بالای کاتالیزور، واکنش‌های مهاری میان رادیکال‌های هیدروکسیل با یون‌های آهن و پراکسید هیدروژن (واکنش‌های ۷ و ۸) نیز می‌تواند رخ دهد که منجر به کاهش تولید رادیکال‌های فعال می‌شود [8].

$$Fe^{2+} + \dot{O}H \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \quad (۷)$$

$$\dot{O}H + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO^{2-} \quad (۸)$$

بنابراین نتایج نشان می‌دهد که اگرچه افزایش غلظت کاتالیست در ابتدا به بهبود حذف آلاینده‌ها منجر می‌شود، اما از یک حد فراتر رفتن می‌تواند تأثیر منفی بر عملکرد سیستم داشته باشد.

علاوه بر دستیابی به راندمان تخریب بالا، غلظت ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کاتالیزگر با مصرف انرژی معادل ۱۹۷/۳۷ کیلووات‌ساعت بر کیلوگرم همراه بود که در مقایسه با دوز ۶۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (۲۳۰/۷۷ کیلووات‌ساعت بر کیلوگرم)، کارایی بالاتری از نظر بهره‌وری انرژی نشان می‌دهد.

هرچند افزایش غلظت کاتالیزگر تا حدودی موجب بهبود حذف تتراسایکلین شد اما استفاده از دوزهای بالاتر منجر به افزایش مصرف انرژی ویژه به‌ازای هر واحد جرم آلاینده شد؛ پدیده‌ای که می‌توان آن را به اشباع سطح کاتالیزگر و کاهش بازدهی در تولید گونه‌های فعال نسبت داد. بررسی داده‌ها نشان داد که مصرف انرژی ویژه در غلظت‌های ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به‌ترتیب برابر با ۲۱۲/۲۰، ۲۰۶/۳۶، ۱۹۷/۳۷ و ۲۳۰/۷۷ کیلووات‌ساعت بر کیلوگرم بوده است. در این میان، غلظت ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با دستیابی هم‌زمان به بیشترین راندمان تخریب و کمترین میزان انرژی مصرفی، نقطه بهینه‌ای از نظر عملکرد فرایند الکتروفنتون محسوب می‌شود. این شرایط تعادلی مطلوب میان اثربخشی حذف آلاینده و صرفه‌جویی انرژی برقرار می‌سازد و فرایند را از منظر فنی و اقتصادی قابل قبول می‌نماید.

۳-۲-۵- تعیین شدت‌جریان الکتریکی بهینه

در ادامه به‌منظور بررسی اثر شدت‌جریان بر راندمان حذف تتراسایکلین، شدت‌جریان‌های متفاوت ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ میلی آمپر در چهار پارامتر بهینه شده از مراحل قبل بر سیستم اعمال شد که مطابق شکل (۹) راندمان حذف به ترتیب برابر ۶۳/۰۴، ۷۵/۹، ۷۸/۱۳ و ۶۰/۷۸ بدست آمد. پس همانطور که انتظار می‌رفت، جریان الکتریکی تأثیر مهمی بر نرخ واکنش در سیستم الکتروفنتون دارد، زیرا میزان تولید رادیکال‌های هیدروکسیل را در واکنش‌های (۱ و ۲) تنظیم می‌کند [2]. همان‌طور که مشاهده می‌شود افزایش شدت‌جریان از ۲۰۰ به ۶۰۰ میلی‌آمپر منجر به افزایش قابل توجهی در میزان حذف تتراسایکلین می‌شود. این

بهبود عملکرد را می‌توان به افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل نسبت داد. رادیکال‌های هیدروکسیل به عنوان عامل‌های اکسیدکننده قوی در فرایند الکتروفنتون نقش اساسی ایفا می‌کنند. بیشینه میزان حذف تتراسایکلین (۷۸/۱۳٪) در جریان ۶۰۰ میلی‌آمپر مشاهده شد با این حال، افزایش شدت جریان به ۸۰۰ میلی‌آمپر موجب کاهش راندمان حذف به ۶۰/۷۸ درصد شد. این کاهش احتمالا به دلیل واکنش‌های جانبی ناخواسته در سطح کاتد و آند رخ داده که موجب مصرف الکترون‌های موردنیاز برای واکنش‌های فنتون شده است. یکی از واکنش‌های جانبی مهم، واکنش تولید هیدروژن در سطح کاتد (واکنش ۹) است.

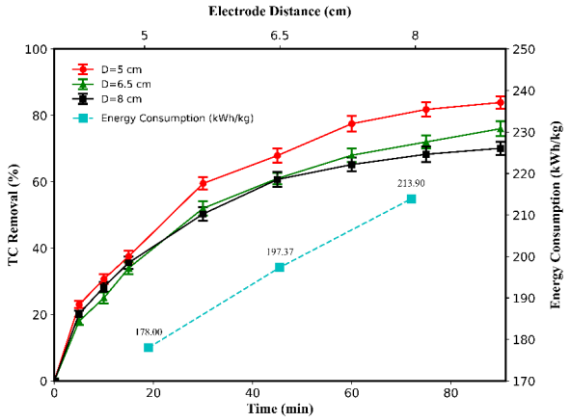
$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad (۹)$$

این واکنش موجب کاهش الکترون‌های در دسترس برای تولید پراکسید هیدروژن و رادیکال‌های هیدروکسیل و در نتیجه کاهش کارایی حذف تتراسایکلین می‌گردد [37].

همانطور که در شکل (۹) مشاهده می‌شود، مصرف انرژی ویژه با افزایش شدت جریان افزایش یافته است. در شدت جریان ۲۰۰ میلی‌آمپر، مصرف انرژی ویژه به مقدار معینی رسید که با افزایش شدت جریان به ۴۰۰ میلی‌آمپر، به ۲۱۲ و در ۶۰۰ میلی‌آمپر به ۳۴۵/۲۶ کیلووات‌ساعت بر کیلوگرم افزایش یافت. بیشترین مصرف انرژی در شدت جریان ۸۰۰ میلی‌آمپر به میزان ۷۵۰/۹۸ کیلووات‌ساعت بر کیلوگرم رسید. اگرچه افزایش شدت جریان از ۲۰۰ میلی‌آمپر به ۶۰۰ میلی‌آمپر منجر به بهبود راندمان حذف تتراسایکلین شد، اما تقاضای انرژی زیاد در جریان‌های بالاتر یک مشکل عمده به‌حساب می‌آید. به ویژه در شدت جریان ۸۰۰ میلی‌آمپر، با وجود افزایش ورودی انرژی، راندمان حذف کاهش یافت؛ چرا که واکنش‌های فرعی مانند تولید هیدروژن در کاتد و واکنش‌های اکسیداسیون رقابتی در آند، الکترون‌ها و گونه‌های واکنش‌پذیر مورد نیاز برای واکنش فنتون را مصرف کرده و در نتیجه کارایی کلی فرایند را کاهش می‌دهند. با توجه به اهمیت راندمان حذف تتراسایکلین و مصرف انرژی ویژه، شدت جریان بهینه برای فرایند الکتروفنتون برابر با ۴۰۰ میلی‌آمپر با راندمان تخریب بالای ۷۵/۹ درصد و مصرف انرژی نسبتاً پایین ۲۱۲ کیلووات‌ساعت بر کیلوگرم نسبت به جریان‌های بالاتر انتخاب شد.

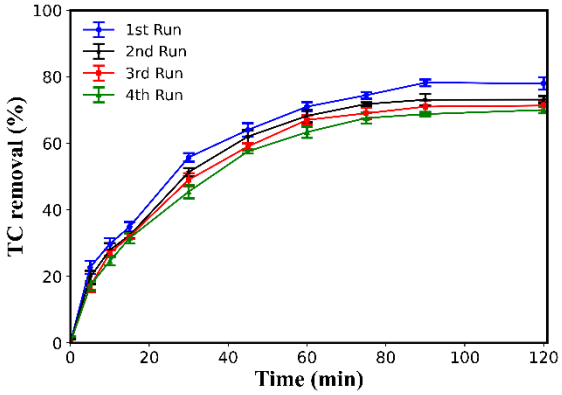
۳-۲-۶- تعیین فاصله بهینه بین الکترودها

برای بررسی تأثیر فاصله بین الکترودها بر کارایی حذف تتراسایکلین، آزمایش‌هایی با سه فاصله الکترود مختلف ۵، ۶/۵ و ۸ سانتی‌متر در پارامترهای بهینه شده مراحل قبل انجام شد (شکل ۱۰). راندمان حذف تتراسایکلین در این فاصله‌ها به‌ترتیب ۸۳/۸، ۷۵/۹ و ۷۱ درصد به دست آمد. نتایج نشان داد که با افزایش فاصله بین الکترودها از ۵ سانتی‌متر به ۸ سانتی‌متر، راندمان حذف کاهش می‌یابد. این کاهش احتمالاً به دلیل کاهش شدت میدان الکتریکی در فواصل بیشتر است. رادیکال‌های هیدروکسیل، که عامل اصلی اکسیداسیون قوی در فرایند الکتروفنتون هستند، در فواصل الکترودی بزرگ‌تر به میزان کمتری تولید می‌شوند. تحلیل مصرف انرژی (شکل ۱۰) نیز نشان داد که در فاصله الکترود ۵ سانتی‌متر، مصرف انرژی ویژه کمترین مقدار خود (۱۷۸ کیلووات‌ساعت بر کیلوگرم) را داشت، در حالی که بالاترین راندمان حذف تتراسایکلین نیز حفظ شد. در فاصله ۶/۵ سانتی‌متر، مصرف انرژی به‌طور متوسط افزایش و راندمان تخریب کاهش یافت. در فاصله ۸ سانتی‌متر، با وجود افزایش ورودی انرژی (۲۱۳/۹ کیلووات‌ساعت بر کیلوگرم)، راندمان حذف تتراسایکلین کاهش یافت که این امر به دلیل کاهش تولید رادیکال‌ها بود. بنابراین انتخاب فاصله مناسب الکترودها برای بهینه‌سازی فرایند از اهمیت بالایی برخوردار است [31]. پس فاصله ۵ سانتی‌متر با بیشترین تخریب آلاینده و حداقل مصرف انرژی، به عنوان فاصله بهینه الکترودها انتخاب شد.



شکل ۱۰. درصد حذف تتراسایکلین در فاصله الکترودهای مختلف (pH=۵، غلظت آلاینده=۵۰mg/L، غلظت پرسولفات=۲۰۰ mg/L، غلظت کاتالیست=۴۰۰mg/L، شدت‌جریان=۴۰۰mA)

Fig. 10. Tetracycline removal efficiency at different electrode distances (pH = 5, [TC]= 50 mg/L, [Persulfate]= 200 mg/L, [Catalyst]= 400 mg/L, Current= 400 mA)



شکل ۱۱. بررسی خاصیت بازیابی کاتالیست
(pH=۵، غلظت آلاینده=۵۰mg/L، غلظت پرسولفات=۲۰۰ mg/L، غلظت کاتالیست=۴۰۰ mg/L، شدت‌جریان=۴۰۰mA، فاصله الکترودها=۵cm)

Fig. 11. Catalyst reusability performance
(pH = 5, [TC]= 50 mg/L, [Persulfate]= 200 mg/L, [Catalyst]= 400 mg/L, Current = 400 mA, D= 5 cm)

۳-۳- بررسی قابلیت بازیابی MIL-100(Fe)

در سیستم الکتروفنتون با استفاده از کاتالیست MIL-100(Fe) به همراه پرسولفات برای تجزیه تتراسایکلین، قابلیت بازیابی کاتالیست در چهار سیکل متوالی در شرایط بهینه مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۱۱). نتایج نشان می‌دهد که بازده حذف تتراسایکلین پس از هر چرخه کاهش بسیار کمی داشته است. کاهش جزئی در بازده کاتالیزور پس از هر چرخه احتمالاً به دلیل تجمع آلودگی‌های سطحی روی کاتالیزور است، اما ساختار متخلخل و پایدار MIL-100(Fe) باعث می‌شود که کارایی آن تا حد زیادی حفظ شود و بتواند در چرخه‌های بیشتری بدون نیاز به جایگزینی مورد استفاده قرار گیرد. این امر نشان می‌دهد که کاتالیزور MIL-100(Fe) توانایی بازیابی بالایی دارد به ویژه در حضور پرسولفات که به عنوان یک اکسیدکننده قوی، رادیکال‌های سولفات تولید و به‌طور مداوم آلاینده‌ها را تجزیه می‌کند [42]. این ویژگی، MIL-100(Fe) را به گزینه‌ای مناسب برای تصفیه طولانی‌مدت در سیستم‌های الکتروفنتون تبدیل می‌کند و امکان حذف پایدار آلاینده‌های مقاوم مانند تتراسایکلین را در مقیاس‌های صنعتی که هزینه‌های مرتبط با جایگزینی کاتالیزورها بالاست، فراهم می‌سازد.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، کاربرد سیستم الکتروفنتون مبتنی بر چارچوب فلزی-آلی MIL-100(Fe) به‌عنوان کاتالیست ناهمگن همراه با پرسولفات در تصفیه فاضلاب دارویی حاوی تتراسایکلین به روش تک‌فاکتوریل بررسی شد. پس از سنتز و شناسایی ساختاری MIL-100(Fe)، تأثیر پارامترهای عملیاتی به‌طور جداگانه ارزیابی و شرایط بهینه با در نظر گرفتن راندمان بالا و مصرف انرژی کمتر تعیین گردید. نتایج نشان داد که غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر تتراسایکلین، زمان واکنش ۹۰ دقیقه و pH برابر ۵ بهینه‌ترین شرایط را فراهم می‌کنند، زیرا در این حالت تولید و فعالیت رادیکال‌های هیدروکسیل و پایداری ترکیبات آهن در بالاترین سطح قرار داشت. غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر پرسولفات به عنوان مقدار بهینه برای تخریب آلاینده‌ها تعیین شد، زیرا مقادیر بیشتر یا کمتر کارایی مشابهی داشتند. همچنین، غلظت کاتالیست ۴۰۰ mg/L بیشترین راندمان حذف را به همراه داشت، در حالی که مقادیر بالاتر به دلیل انسداد سایت‌های فعال عملکرد را کاهش داد. هرچند که در شدت جریان الکتریکی ۶۰۰ میلی‌آمپر راندمان حذف بهتر نسبت به ۴۰۰ میلی‌آمپر بدست آمد اما با توجه به انرژی مصرفی بسیار بالاتر همان شدت جریان ۴۰۰ میلی‌آمپر به عنوان بهینه انتخاب شد. بررسی فاصله الکترودها نشان داد که فاصله ۵ سانتی‌متر با راندمان ۸۳/۸ درصد و کمترین مصرف انرژی (۱۷۸ KWh/Kg) بهینه است. علاوه بر این، قابلیت بازیابی MIL-100(Fe) در چهار چرخه متوالی تأیید شد و کاهش جزئی راندمان به دلیل آلودگی سطحی بود، اما پایداری ساختاری آن کارایی را حفظ کرد. این نتایج نشان می‌دهد که ترکیب فرایندهای الکتروفنتون و فعال‌سازی پرسولفات نه‌تنها پایداری سیستم و راندمان تخریب آلاینده‌ها را افزایش داده، بلکه آثار محدودکننده pH را نیز کاهش داده است. یافته‌های این پژوهش می‌تواند مبنایی برای توسعه فناوری‌های نوین و سازگار با محیط‌زیست در تصفیه فاضلاب‌های حاوی تتراسایکلین باشد.

قدردانی نویسندگان

در انجام این پژوهش حمایت خاصی از شخص یا نهادی صورت نگرفته است.

تعارض منافع

نویسندگان هیچ‌گونه تعارض منافعی ندارند.

سهم نویسندگان

سهم هر یک از نویسندگان با هم برابر است.

منابع مالی

در انجام این پژوهش از منابع معالی هیچ نهاد یا شخص دیگری استفاده نشده است.

References

[1] Ayati, B. and Ghorbani, Z., 2021. Enhancement of the electro-activated persulfate process in dye removal using graphene oxide nanoparticle. *Water Science and Technology*, 83(9), pp.2169–2182.

[2] Barhoumi, N., Olvera-Vargas, H., Oturan, N., Huguenot, D. et al., 2017. Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the antibiotic tetracycline by the novel heterogeneous electro-Fenton process with solid catalyst chalcopyrite. *Applied Catalysis B: Environmental*, 209, pp.637–647.

[3] Barjasteh, M., Vossoughi, M., Bagherzadeh, M. and Bagheri, K.P., 2023. MIL-100 (Fe) a potent adsorbent of Dacarbazine: experimental and molecular docking simulation. *Chemical Engineering Journal*, 452, p.138987.

[4] Chang, C., Zang, H., Yao, M., Li, C. et al., 2025. Rapid iron-mediated aqueous-phase reactions of organic peroxides from monoterpene-derived Criegee intermediates and implications for aerosol and cloud chemistry. *Environmental Science & Technology*, 59(1), pp.120–135.

[5] Chávez, A.M., Rey, A., López, J., Álvarez, P.M. and Beltrán, F.J., 2021. Critical aspects of the stability and catalytic activity of MIL-100 (Fe) in different advanced oxidation processes. *Separation and Purification Technology*, 255, p.117660.

[6] Dargahi, A., Moradi, M., Hasani, K. and Vosoughi, M., 2023. Improved degradation of tetracycline antibiotic in electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs): bioassay using bacteria and identification of intermediate compounds. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 21(2), pp.205–223.

[7] Divyapriya, G. and Nidheesh, P.V., 2021. Electrochemically generated sulfate radicals by boron doped diamond and its environmental applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 25(3), p.100921.

[8] Droguett, C., Salazar, R., Brillas, E., Sirés, I. et al., 2020. Treatment of antibiotic cephalexin by heterogeneous electrochemical Fenton-based processes using chalcopyrite as sustainable catalyst. *Science of the Total Environment*, 740, p.140154.

[9] El Asmar, R., Baalbaki, A., Abou Khalil, Z., Naim, S. et al., 2021. Iron-based metal organic framework MIL-88-A for the degradation of naproxen in water through persulfate activation. *Chemical Engineering Journal*, 405, p.126701.

[10] Fang, Y., Yang, Z., Li, H. and Liu, X., 2020. MIL-100 (Fe) and its derivatives: from synthesis to application for wastewater decontamination. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, pp.4703–4724.

[11] Ganiyu, S.O., Zhou, M. and Martínez-Huitle, C.A., 2018. Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: a critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 235, pp.103–129.

[12] Ge, M., Hu, Z., Wei, J., He, Q. and He, Z., 2021. Recent advances in persulfate-assisted TiO2-based photocatalysis for wastewater treatment: performances, mechanism and perspectives. *Journal of Alloys and Compounds*, 888, p.161625.

[13] Guesh, K., Caiuby, C.A., Mayoral, A., Díaz-García, M. et al., 2017. Sustainable preparation of MIL-100 (Fe) and its photocatalytic behavior in the degradation of methyl orange in water. *Crystal Growth & Design*, 17(4), pp.1806–1813.

[14] Ismail, S.A., Ang, W.L. and Mohammad, A.W., 2021. Electro-Fenton technology for wastewater treatment: a bibliometric analysis of current research trends, future perspectives and energy consumption analysis. *Journal of Water Process Engineering*, 40, p.101952.

[15] Johnson, R.L., Tratnyek, P.G. and Johnson, R.O.B., 2008. Persulfate persistence under thermal activation conditions. *Environmental Science & Technology*, 42(24), pp.9350–9356.

[16] Ke, Q., Shi, Y., Liu, Y., Chen, F. et al., 2019. Enhanced catalytic degradation of bisphenol A by hemin-MOFs supported on boron nitride via the photo-assisted heterogeneous activation of persulfate. *Separation and Purification Technology*, 229, p.115822.

[17] Le, B.T., La, D.D. and Nguyen, P.T.H., 2022. Ultrasonic-assisted fabrication of MIL-100 (Fe) metal–organic frameworks as a carrier for the controlled delivery of the chloroquine drug. *ACS Omega*, 8(1), pp.1262–1270.

[18] Li, Y., Xiang, W., Zhou, T., Huang, M. et al., 2020. Visible light induced efficient activation of persulfate by a carbon quantum dots (CQDs) modified γ-Fe2O3 catalyst. *Chinese Chemical Letters*, 31(10), pp.2757–2761.

[19] Lin, Z.R., Zhao, L. and Dong, Y.H., 2015. Quantitative characterization of hydroxyl radical generation in a goethite-catalyzed Fenton-like reaction. *Chemosphere*, 141, pp.7–12.

[20] Liu, L., Chen, M., Wei, X., Hu, N. et al., 2025. Regulating Fe(III) spin state by anchoring iron on titanium dioxide for enhancing photo-Fenton treatment of tetracycline wastewater. *Separation and Purification Technology*, 353, p.128537.

[21] Lv, H., Zhao, H., Cao, T., Qian, L. et al., 2015. Efficient degradation of high concentration azo-dye wastewater by heterogeneous Fenton process with iron-based metal-organic framework. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 400, pp.81–89.

[22] Mahmoodi, N.M., Abdi, J., Oveisi, M., Asli, M.A. and Vossoughi, M., 2018. Metal-organic framework (MIL-100 (Fe)): synthesis, detailed photocatalytic dye degradation ability in colored textile wastewater and recycling. *Materials Research Bulletin*, 100, pp.357–366.

[23] Mahmud, F., Banhi, T.S., Roy, H., Dihan, M.R. et al., 2024. Antibiotic-contaminated wastewater treatment and remediation by electro-advanced oxidation processes (EAOPs). *Groundwater for Sustainable Development*, 25, p.101181.

[24] Meijide, J., Dunlop, P.S., Pazos, M. and Sanromán,

M.A., 2021. Heterogeneous electro-Fenton as “green” technology for pharmaceutical removal: a review. *Catalysts*, 11(1), p.85.

[25] Najafzadeh, A. and Ayati, B., 2024. Improvement of electro-Fenton process by using heterogeneous Fe-MIL-88B nanocatalyst and simultaneous rotation of cathode and anode for dye removal. *Scientific Reports*, 14(1), p.24038.

[26] Nidheesh, P.V. and Gandhimathi, R., 2012. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview. *Desalination*, 299, pp.1–15.

[27] Nehra, M., Dilbaghi, N., Singhal, N.K., Hassan, A.A. et al., 2019. Metal organic frameworks MIL-100 (Fe) as an efficient adsorptive material for phosphate management. *Environmental Research*, 169, pp.229–236.

[28] Nguyen, D.D.D., Quang, H.H.P., Nguyen, X.H. and Nguyen, T.P., 2021. The treatment of real dyeing wastewater by the electro-Fenton process using drinking water treatment sludge as a catalyst. *RSC Advances*, 11(44), pp.27443–27452.

[29] Shokri, A., Nasernejad, B. and Sanavi Fard, M., 2023. Challenges and future roadmaps in heterogeneous electro-Fenton process for wastewater treatment. *Water, Air, & Soil Pollution*, 234(3), p.153.

[30] Simon, M.A., Anggraeni, E., Soetaredjo, F.E., Santoso, S.P. et al., 2019. Hydrothermal synthesize of HF-free MIL-100 (Fe) for isoniazid-drug delivery. *Scientific Reports*, 9(1), p.16907.

[31] Thor, S.H., Ho, L.N., Ong, S.A., Abidin, C.Z.A. et al., 2021. Discovering the roles of electrode distance and configuration in dye degradation and electricity generation in photocatalytic fuel cell integrated electro-Fenton process. *Separation and Purification Technology*, 278, p.119652.

[32] Tolba, A., Alalm, M.G., Elsamadony, M., Mostafa, A. et al., 2019. Modeling and optimization of heterogeneous Fenton-like and photo-Fenton processes using reusable Fe3O4-MWCNTs. *Process Safety and Environmental Protection*, 128, pp.273–283.

[33] Wang, C.T., Chou, W.L., Chung, M.H. and Kuo, Y.M., 2010. COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode. *Desalination*, 253(1–3), pp.129–134.

[34] Wang, X., Wang, Y., Chen, N., Shi, Y. and Zhang, L., 2020. Pyrite enables persulfate activation for efficient atrazine degradation. *Chemosphere*, 244, p.125568.

[35] Wu, C.J., Maggay, I.V., Chiang, C.H., Chen, W. et al., 2023. Removal of tetracycline by a photocatalytic membrane reactor with MIL-53 (Fe)/PVDF mixed-matrix membrane. *Chemical Engineering Journal*, 451, p.138990.

[36] Wu, Y., Liang, G., Li, W.B., Zhong, X.F. et al., 2024. Boosting the degradation of antibiotics via peroxymonosulfate activation with a Cu-based metal–organic framework. *Chemical Science*, 15(25), pp.9733–9741.

[37] Xia, C. and Shen, X., 2024. Analysis of factors influencing on electro-Fenton and research on combination technology (II): a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 31(34), pp.46100–46125.

[38] Xiaochao, G., Xuebin, L., Jin, T., Xiaoyun, L. et al., 2018. Degradation of folic acid wastewater by electro-Fenton with three-dimensional electrode and its kinetic study. *Royal Society Open Science*, 5(1), p.170926.

[39] You, Z., Wang, Z., Tian, K. and Yao, X., 2023. Activation of persulfate by MIL-100 (Fe) coated with perylene diimide heterojunction photocatalyst for efficient removal of Bisphenol A in visible light. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(3), p.110159.

[40] Zahrani, A.A. and Ayati, B., 2020. Using heterogeneous Fe-ZSM-5 nanocatalyst to improve the electro Fenton process for acid blue 25 removal in a novel reactor with orbiting electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 873, p.114456.

[41] Zeng, H., Zhang, G., Ji, Q., Liu, H. et al., 2020. pH-independent production of hydroxyl radical from atomic H*-mediated electrocatalytic H2O2 reduction: a green Fenton process without byproducts. *Environmental Science & Technology*, 54(22), pp.14725–14731.

[42] Zhang, Y., Zhou, J., Chen, J., Feng, X. and Cai, W., 2020. Rapid degradation of tetracycline hydrochloride by heterogeneous photocatalysis coupling persulfate oxidation with MIL-53 (Fe) under visible light irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 392, p.122315.

[43] Zhang, Y., Wei, J., Xing, L., Li, J. et al., 2022. Superoxide radical mediated persulfate activation by nitrogen doped bimetallic MOF (FeCo/N-MOF) for efficient tetracycline degradation. *Separation and Purification Technology*, 282, p.120124.

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم؟

Ezati, S., Ganjidoust, H. and Ayati, B., 2026. Treating pharmaceutical wastewater containing tetracycline using an enhanced electro-Fenton system, *Modares Civil Engineering journal*, 26(1). doi: 10.48311/mcej.2025.99151.0