

Journal of Water and Wastewater, Vol. 33, No. 2, pp: 17-30

The Removal of Tetracycline Antibiotic by Advanced Oxidation Method of Sodium Monopersulfate Activated by Steel Industry Slag from Pharmaceutical Effluent

L. Khosravi Pour¹, N. Mehrdadi², A. Takdastan³, Gh. R. Nabi Bidhendi⁴

1. PhD. Student in Water and Wastewater Engineering, at Aras International Campus, University of Tehran, Jolfa, Iran
2. Prof., Dept. of Environmental Engineering, Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran
(Corresponding Author) mehrdadi@ut.ac.ir
3. Prof., Environmental Technologies Research Center, Ahvaz Jundishapour University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran
4. Prof., Dept. of Environmental Engineering, Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran

(Received Nov. 17, 2021 Accepted Feb. 1, 2022)

To cite this article:

Khosravi Pour, L., Mehrdadi, N., Takdastan, A., Nabi Bidhendi, Gh. R. 2022. "The removal of tetracycline antibiotic by advanced oxidation method of sodium monopersulfate activated by steel industry slag from pharmaceutical effluent" Journal of Water and Wastewater, 33(2), 17-30. Doi: 10.22093/wwj.2021.315343.3199. (In Persian)

Abstract

Today, antibiotics are known as one of the major environmental pollutants, particularly of water, due to their widespread use, toxicity, causing drug resistance and their lasting effects. This study was designed to evaluate the efficiency of the advanced oxidation process of sodium monopersulfate activated with steel industry slag in the presence of ultraviolet rays aimed at eliminating the tetracycline antibiotic from aqueous and effluent media. We examined the effect of the variables of pH, solution temperature, reaction time, initial concentration of antibiotics, sodium monopersulfate concentration, and the UV ray intensity on the process efficiency. A high-performance liquid chromatography machine was used to measure the concentration of the tetracycline antibiotic. According to the study results, under optimal and certain conditions (sodium monopersulfate: 2 mM, pH: 2, iron ions level in the steel industry slag: 0.4 g/L, UV intensity: 8 watts) and during 60 minutes, the elimination efficiency rates of tetracycline antibiotic, COD, and TOC were obtained as 98%, 61.8%, and 48.9%, respectively, with a mineralization level higher than 55%. The rate of tetracycline antibiotic removal was directly related to the concentrations of iron ions, sodium monopersulfate, UV intensity, and the temperature, while increasing the pH from 2 to 10 decreased the process efficiency from 98% to 46%; and enhancing the initial concentration of tetracycline antibiotic from 5 to 50 mg/L also reduced the removal rate of the antibiotic from 86% to 47%. The research revealed that the advanced oxidation process of sodium monopersulfate activated by steel industry slag in the presence of ultraviolet rays can be used as a proper method with effective efficiency to eliminate the high concentration of antibiotics found in a real sewage sample.

Keywords: Advanced Oxidation, Steel Industry Slag, Tetracycline Antibiotic, Hospital Effluent.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۳، شماره ۲، صفحه: ۳۰-۱۷

حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین با روش اکسیداسیون پیشرفته مونوپرسولفات سدیم فعال شده توسط سرباره صنایع فولاد از پساب دارویی

لاله خسروی پور^۱، ناصر مهرداد^۲، افشین تکدستان^۳، غلامرضا نبی بیدهندی^۴

- ۱- دانشجوی دکتری رشته مهندسی آب و فاضلاب، دانشکده محیط زیست، پردیس بین‌المللی ارس دانشگاه تهران، جلفا، ایران
 ۲- استاد، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران
 (نویسنده مسئول) mehrdadi@ut.ac.ir
 ۳- استاد، مرکز تحقیقات فناوری‌های محیط زیستی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران
 ۴- استاد، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران

(دریافت ۱۴۰۰/۸/۲۶ پذیرش ۱۴۰۰/۱۱/۱۲)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

خسروی پور، ل.، مهرداد، ن.، تکدستان، ا.، نبی بیدهندی، غ. ر.، ۱۴۰۱، "حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین با روش اکسیداسیون پیشرفته مونوپرسولفات سدیم فعال شده توسط سرباره صنایع فولاد از پساب دارویی" مجله آب و فاضلاب، ۳۳(۲)، ۳۰-۱۷. Doi: 10.22093/wwj.2021.315343.3199

چکیده

امروزه ورود آنتی بیوتیک‌ها به منابع آبی به علت گستردگی مصرف، سمی بودن، ایجاد مقاومت دارویی و اثرات پایدار به‌عنوان یکی از آلاینده‌های مهم در محیط به‌شمار می‌روند. هدف از این پژوهش کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته مونوپرسولفات سدیم فعال شده با سرباره صنایع فولاد در حضور اشعه ماورای بنفش برای حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محیط‌های آبی و پساب بود. در این پژوهش اثر متغیرهای pH، دمای محلول، مدت زمان واکنش، غلظت اولیه آنتی بیوتیک‌ها، غلظت مونوپرسولفات سدیم و شدت اشعه ماورای بنفش بر کارایی فرایند بررسی شد. غلظت آنتی بیوتیک تتراسایکلین توسط دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا اندازه‌گیری شد. در این پژوهش و در شرایط بهینه و در زمانی که غلظت مونوپرسولفات سدیم ۲ میلی مولار، pH برابر ۲، میزان یون‌های آهن موجود در سرباره صنایع فولاد ۰/۴ گرم در لیتر، شدت اشعه ماورای بنفش ۸ وات و در مدت زمان ۶۰ دقیقه کارایی حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین، COD و TOC به ترتیب برابر با ۹۸، ۹۱/۸، ۶۸/۹ درصد و مقدار معدنی‌سازی بیشتر از ۵۵ درصد به‌دست آمد. میزان حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین رابطه مستقیمی با غلظت یون‌های آهن، مونوپرسولفات سدیم، شدت اشعه ماورای بنفش و درجه حرارت داشت، در حالی که با افزایش مقدار pH از ۲ به ۱۰ میزان بازدهی فرایند از ۹۸ درصد به ۴۶ درصد و با افزایش غلظت اولیه آنتی بیوتیک تتراسایکلین از ۵ به ۵۰ میلی گرم در لیتر میزان حذف آنتی بیوتیک از ۸۶ درصد به ۴۷ درصد کاهش یافت. در این پژوهش مشخص شد فرایند اکسیداسیون پیشرفته مونوپرسولفات سدیم فعال شده با سرباره صنایع فولاد در حضور اشعه ماورای بنفش یک روش مناسب با کارایی مؤثر برای غلظت زیاد آنتی بیوتیک‌های موجود در یک نمونه فاضلاب واقعی است.

واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون پیشرفته، سرباره صنایع فولاد، آنتی بیوتیک تتراسایکلین، پساب بیمارستانی



۱- مقدمه

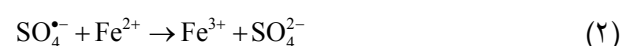
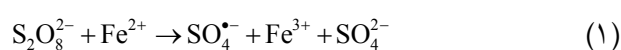
پساب حاوی ترکیبات دارویی و آنتی‌بیوتیک‌ها مانند پساب خروجی از تصفیه‌خانه فاضلاب بیمارستانی و شرکت‌های داروسازی یکی از مشکلات در رابطه با آلودگی محیط‌زیست هستند. برخی از ترکیبات دارویی به‌ویژه آنتی‌بیوتیک‌ها اثرات نامطلوبی بر انسان و محیط‌زیست حتی در غلظت‌های کم محیطی ایجاد می‌کنند (Liu et al., 2012, Liu et al., 2021). از مهم‌ترین اثرات منفی حضور آنتی‌بیوتیک‌ها، توسعه مقاومت میکروبی است، از خواص آنتی‌بیوتیک‌ها می‌توان به قابلیت تجزیه بیولوژیکی کم، سمیت بالا، خاصیت سرطان‌زایی و موتاژنی صدمه به DNA و لنفوسیت، افزایش آلرژی در انسان، گسترش باکتری‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک‌ها و ایجاد عوارض پیش‌بینی نشده بر روی انسان و حیوانات اشاره کرد (Gao et al., 2012).

گسترش مصرف آنتی‌بیوتیک‌ها برای مصارف انسانی، کشاورزی، دام و طیور باعث افزایش حضور این آلاینده در منابع آبی شده و به علت متابولیته شدن ناقص در بدن و احتمال تخلیه بیشتر به محیط‌زیست، جایگاه ویژه‌ای دارند (Jeong et al., 2010, Liu et al., 2021). در تصفیه فاضلاب، با استفاده از فرایند اکسیداسیون پیشرفته^۱، مواد دارویی کاملاً اکسید و حذف می‌شوند و از فازی به فاز دیگر منتقل نمی‌شوند (Michael et al., 2013). آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین با معادله $C_{22}H_{24}O_8$ و وزن مولکولی $(\frac{g}{mol})$ ۴۴۴/۴۳۵ است که در درمان طیف وسیعی از عفونت‌های باکتریایی استفاده می‌شود (H Mahdi et al., 2021).

روش‌های اکسیداسیون پیشرفته بر پایه منوپرسولفات با فعال‌سازی فیزیکی و شیمیایی، اقبال بیشتری برای تصفیه فاضلاب دارند. این رویکرد به دلیل ماهیت این فرایند، در تصفیه طیف گسترده‌ای از آلاینده‌ها در محیط‌های آبی و پساب و تبدیل آلاینده‌ها به مواد غیر آلی بی‌ضرر، مانند CO_2 و H_2O است (Ahmadi et al., 2017a). فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته برای تجزیه ترکیبات آلی گزینه‌ای مناسب در مقایسه با روش‌های متداول تصفیه بوده و مزایایی مانند عدم تولید مقدار زیاد لجن در مقایسه با سایر روش‌ها را دارد. همچنین به دلیل پایداری پرسولفات و مقرون‌به‌صرفه بودن در مقایسه با سایر اکسیدکننده‌ها مانند O_3 .

H_2O_2 توجه متخصصین محیط‌زیست را برای اهداف تصفیه و پاک‌سازی جلب کرده است. در مقایسه با رادیکال‌های هیدروکسیل، رادیکال‌های سولفات، پتانسیل اکسیداسیون و نیمه‌عمر بیشتری دارند (Babaei et al., 2015, García Perdomo et al., 2022).

فعال‌سازی پرسولفات برای تولید رادیکال سولفات $SO_4^{\bullet-}$ از طریق روش‌های مختلفی مانند کاتالیز فلزی، الکتروشیمی، حرارت و تابش اشعه ماورای بنفش^۲ انجام می‌شود. در میان این تکنیک‌ها، یون آهن دو ظرفیتی به دلیل غیرسمی، ارزان‌قیمت و مؤثر بودن به‌طور گسترده‌ای برای فعال‌سازی پرسولفات استفاده می‌شوند. همچنین نور ماورای بنفش می‌تواند نقش مهمی در بهبود میزان تجزیه و تخریب مواد آلی داشته باشد (Jorfi et al., 2017). فعال‌سازی پرسولفات با استفاده از (Fe^{2+}) سرباره صنایع فولاد را می‌توان از طریق معادلات ۱، ۲، ۳ و ۴ بیان کرد (Shiraz et al., 2018)



سرباره یکی از زائدات صنعت فولاد است که برای این صنعت مزاحمت زیادی ایجاد می‌کند، اما امروزه با شناخت مصارف متعدد آن مانند کاربرد در مصالح ساختمانی و راه‌سازی، از یک ماده مزاحم به یک ماده مفید و اقتصادی تبدیل شده است (Takdastan et al., 2017).

یکی از کاربردهای سرباره استفاده به‌عنوان جاذب در حذف آلاینده‌های محیط‌زیست است. در پژوهش‌های انجام شده، کاربرد موفق سرباره به‌عنوان جاذب در حذف فسفات، آمونیوم، آلاینده‌های آلی و فلزات سنگینی مانند مس، آرسنیک و سرب گزارش شده است (Kurt et al., 2017).

در این پژوهش فرایند اکسیداسیون پیشرفته پرسولفات سدیم فعال شده توسط یون‌های آهن موجود در سرباره

² Ultra Violet (UV)

¹ Advanced Oxidation Processes (AOPs)



سولفات جیوه ($HgSO_4$)، سولفات نقره (Ag_2SO_4)، دی کرومات پتاسیم ($K_2Cr_2O_7$)، اسید سولفوریک، اسید کلریدریک (HCl)، هیدروکسید سدیم ($NaOH$)، تیوسولفات سدیم ($Na_2S_2O_3$)، پرسولفات سدیم ($Na_2S_2O_8$) و اسید نیتریک از شرکت مرک^۱ آلمان، پودر آنتی بیوتیک تتراسایکلین با خلوص بیش از ۹۸ درصد از شرکت آلدریج^۲ تهیه شد. محلول ذخیره آنتی بیوتیک با مقدار مشخصی از پودر آنتی بیوتیک در آب مقطر (DI) به دست آمده و در غلظت‌های مطلوب رقیق شد و تا زمان انجام آزمایش در دمای ۴ درجه سلسیوس نگهداری شد.

برای تهیه کلیه محلول‌های آزمایش از آب دی‌یونیزه، همچنین برای تنظیم pH محلول، از اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار استفاده شد. از سرباره صنایع فولاد به‌عنوان جاذب برای حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین استفاده شد.

۲-۲- دستگاه‌های مورد نیاز

در این پژوهش از یک راکتور به حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر، به ابعاد ۳۵۰ میلی‌متر قطر و ۱۰۰۰ میلی‌متر ارتفاع از جنس کوارتز، سرعت قابل تنظیم از ۶۰ تا ۴۵۰ دور در دقیقه، تحمل دمایی از ۴۰- تا ۲۰۰+ درجه سلسیوس استفاده شد. برای اندازه‌گیری میزان اکسیژن خواهی شیمیایی^۳ از دستگاه اسپکتروفتومتر (DR4000 HACH) و همچنین برای تنظیم و اندازه‌گیری pH از دستگاه pH متر مدل (HQ 40d HACH) استفاده شد.

اندازه‌گیری و سنجش غلظت آنتی بیوتیک تتراسایکلین توسط دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC-UV) مدل Agilent 1220 infinity Lc system، مجهز به آشکارساز اشعه ماورای بنفش با طول موج ۲۶۱ نانومتر، با استفاده از ستون C18 به ابعاد ۴/۶mm×۲۵۰mm با ذرات به قطر ۰/۵ میکرون، حجم تزریق ۲۰ میکرولیتر و دمای ستون ۲۳ درجه سلسیوس، با سرعت جریان ۲ میلی‌لیتر در دقیقه انجام شد. برای آنتی بیوتیک تتراسایکلین مخلوطی از محلول فسفات ۱۰ میلی‌مولار: متانول: استونیتریل (۸۰:۱۰:۱۰) به‌عنوان فاز متحرک استفاده شد.

صنایع فولاد در حضور اشعه ماورای بنفش با طول موج مشخص برای حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محلول‌های آبی و پساب انجام شد. همچنین میزان تجزیه‌پذیری زیستی و درجه معدنی‌سازی نیز اندازه‌گیری شد و در پایان، آزمایش‌های مشابه در نمونه واقعی فاضلاب بیمارستانی حاوی مقدار مشخصی از آنتی بیوتیک تتراسایکلین انجام شد تا کاربرد و میزان کارایی فرایند فوق در محیط طبیعی مشخص شود. این پژوهش تحت متغیرهای ورودی مانند pH محلول، غلظت یون آهن، غلظت پرسولفات سدیم، میزان دما، مدت زمان واکنش، غلظت اولیه آنتی بیوتیک و شدت اشعه ماورای بنفش انجام شد.

پژوهش‌های بسیاری در خصوص بررسی غلظت آنتی بیوتیک‌ها در پساب انجام شده اما تاکنون فرایند حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین در محلول‌های آبی و پساب دارویی توسط فرایند اکسیداسیون پیشرفته منوپرسولفات سدیم فعال شده با یون‌های آهن موجود در سرباره صنایع فولاد در حضور اشعه ماورای بنفش انجام نشده و با توجه به سابقه اندک روش فوق در تصفیه پساب دارویی، روشی نوین به نظر می‌رسد.

خزایی و همکاران در سال ۲۰۱۹ در پژوهشی در مورد کارایی فرایند اشعه ماورای بنفش / پراکسی مونوسولفات در حذف آنتی بیوتیک سفکسیم از محلول‌های آبی به این نتیجه رسیدند که استفاده از فتوکاتالیست پراکسی مونوسولفات به همراه UV کارایی خوبی در حذف آنتی بیوتیک داشته به طوری که درصد حذف آنتی بیوتیک سفکسیم در غلظت اولیه بهینه ۱۵ mg تحت شرایط بهینه برای سایر پارامترها برابر ۹۳/۱۸ درصد بود (Khazaei et al., 2019).

در پژوهش دیگری گیو و همکاران در سال ۲۰۱۷ به بررسی تجزیه اکسیداسیونی آنتی بیوتیک‌های نورفلوکساسین و انروفلوکساسین از محیط‌های آبی با استفاده از فرایند پرسولفات فعال شده با امواج UV پرداختند، مشاهده شد که کارایی فرایند با افزایش غلظت پرسولفات و کاهش غلظت اولیه آنتی بیوتیک، ارتقا می‌یابد (Guo et al., 2017).

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی

در این پژوهش تجربی آزمایشگاهی مواد شیمیایی مورد نیاز شامل

¹ Merck

² Aldrich

³ Chemical Oxygen Demand (COD)



شامل غلظت آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین ۵۰، ۳۰، ۲۰، ۱۰ و ۵ میلی‌گرم در لیتر، pH معادل ۸، ۱۰، ۶، ۴ و ۲ زمان ماند محلول واکنش درون راکتور ۶۰، ۴۵، ۳۰ و ۱۵ دقیقه، غلظت پرسولفات سدیم ۱/۲ تا ۲ میلی‌مولار، شدت اشعه ماورای بنفش ۸، ۶ و ۴ وات و دمای محلول ۴۰، ۳۰ و ۲۰ درجه سلسیوس است. برای اندازه‌گیری تأثیر پارامترها در هر مرحله فقط یکی از پارامترها به‌عنوان متغیر انتخاب و سایر پارامترها ثابت در نظر گرفته شدند. مقدار بهینه و تأثیر هر یک از متغیرها بر میزان حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین مشخص شد. تمامی آزمایش‌ها با ۳ بار تکرار و انحراف معیاری در حدود کمتر از ۵ درصد انجام شد. پس از بهینه‌سازی فرایند، سینتیک تخریب و مطالعات درجه معدنی‌سازی انجام شد. همچنین کارایی فرایند در نمونه فاضلاب واقعی بیمارستانی حاوی آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین تحت شرایط بهینه بررسی شد و در نهایت مقدار حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین (%R) و مقدار معدنی‌سازی از معادلات ۵ و ۶ محاسبه شد

$$\text{Re \%} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (5)$$

که در آن

C_0 نشان‌دهنده غلظت اولیه و C_t نشان‌دهنده غلظت نهایی آنتی‌بیوتیک برحسب میلی‌گرم در لیتر است.

$$\text{Mineralization (\%)} = \left(\frac{\text{TOC}_T}{\text{TOC}_0} \right) \times 100 \quad (6)$$

که در آن

TOC_T و TOC_0 نشان‌دهنده میزان کل کربن آلی اولیه و میزان کل کربن آلی نهایی برحسب میلی‌گرم در لیتر است.

در این پژوهش اندازه‌گیری تمام پارامترهای فیزیکوشیمیایی بر اساس آخرین روش‌های ارائه شده کتاب استاندارد متد ویرایش ۲۰ انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- عملکرد فرایند

حذف آنتی‌بیوتیک‌ها با استفاده از فرایندهای منفرد به دلیل قدرت

کل کربن آلی^۱ با استفاده از آنالیزگر کل کربن آلی VCHS/CSN برای افزایش قابلیت سربراره به‌عنوان جاذب از روش‌های اصلاحی استفاده می‌شود. از این رو سربراره ابتدا اصلاح شد و سپس به‌عنوان جاذب استفاده شد. به‌منظور اصلاح جاذب، ابتدا سربراره خرد شد و سپس توسط سرندهای مش ۵۰ و ۷۰ برای دستیابی به سربراره با اندازه‌های بین ۰/۲ تا ۰/۳ میلی‌متر الک شد. سپس سربراره با اسید هیدروکلریک ۱ مولار تصفیه شد. در مرحله آخر، سربراره چند بار با آب دیونیزه شستشو داده شد تا ناخالصی‌های آن حذف شد و سپس در فور با دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت خشک شد. مراحل شستشو در بشر ۱ لیتری انجام و برای جداسازی سربراره از فیلتر کاغذی (واتمن ۴۰) استفاده شد.

۳-۲- تهیه و آماده‌سازی سربراره

برای افزایش قابلیت سربراره به‌عنوان جاذب از روش‌های اصلاحی استفاده می‌شود. از این رو سربراره ابتدا اصلاح شد و سپس به‌عنوان جاذب استفاده شد. به‌منظور اصلاح جاذب، ابتدا سربراره خرد شد و سپس توسط سرندهای مش ۵۰ و ۷۰ برای دستیابی به سربراره با اندازه‌های بین ۰/۲ تا ۰/۳ میلی‌متر الک شد. سپس سربراره با اسید هیدروکلریک ۱ مولار تصفیه شد. در مرحله آخر، سربراره چند بار با آب دیونیزه شستشو داده شد تا ناخالصی‌های آن حذف شد و سپس در فور با دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت خشک شد. مراحل شستشو در بشر ۱ لیتری انجام و برای جداسازی سربراره از فیلتر کاغذی (واتمن ۴۰) استفاده شد.

۳-۲-۴- روش انجام آزمایش

در این پژوهش که در مقیاس آزمایشگاهی و پایلوت انجام شد، آزمایش‌های مربوطه در یک راکتور با حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر حاوی ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول واکنش انجام شد. ابتدا فاضلاب سنتتیک حاوی غلظت‌های ۵۰، ۳۰، ۲۰، ۱۰ و ۵ میلی‌گرم در لیتر آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین ساخته شد و پس از انتقال به راکتور و تنظیم pH و دما، همچنین افزودن غلظت‌های معین یون‌های آهن و پرسولفات سدیم به محلول درون راکتور و به دنبال آن استفاده از لامپ‌های UV با شدت‌های ۸، ۶ و ۴ وات، سپس اختلاط محتویات درون راکتور با شدت ۳۰۰ دور در دقیقه انجام شد. پس از گذشت زمان موردنظر ۶۰، ۴۵، ۳۰ و ۱۵ دقیقه و به‌منظور اندازه‌گیری غلظت آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین، نمونه پساب حاصل توسط دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا^۲ مجهز به آشکارساز اشعه ماورای بنفش آنالیز شد. متغیرهای این پژوهش

¹ Total Organic Carbon (TOC)

² High Performance Liquid Chromatography (HPLC)



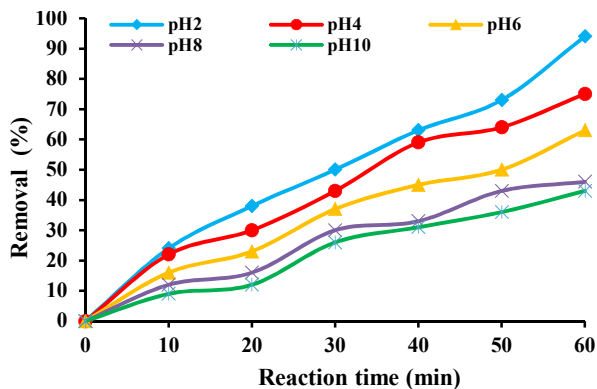


Fig. 1. The effect of different pH values on the removal efficiency of tetracycline by advanced oxidation process of sodium monopersulfate activated with steel industry slag

شکل ۱- تأثیر مقدار مختلف pH بر بازدهی حذف تتراسایکلین توسط فرایند اکسیداسیون پیشرفته مونوپرسولفات سدیم فعال شده با سرباره صنایع فولاد

ارتباط معناداری دارد. خزایی و همکاران در سال ۲۰۱۹ در پژوهشی با عنوان بررسی کارایی فرایند UV/پراکسی مونوسولفات در حذف آنتی بیوتیک سفکسیم از محلول های آبی به این نتیجه رسیدند که با افزایش pH محلول از ۳ به ۹ میزان کارایی حذف آنتی بیوتیک سفکسیم از ۹۷ درصد به ۹۳ درصد کاهش می یابد (Khazaei et al., 2019).

توسلی و همکاران در سال ۲۰۱۸ در مورد کارایی فرایند تلفیقی اولتراسونیک پرسولفات در کاهش مواد آلی فاضلاب سنتتیک لبنی، پژوهشی انجام دادند و به این نتیجه رسیدند که کارایی کلی فرایند در pH اسیدی نسبت به pH قلیایی برتری داشته، به طوری که با افزایش pH از ۵ به ۹ کارایی فرایند حذف مواد آلی از فاضلاب سنتتیک کاهش می یابد (Tavassoli et al., 2018).

رادیکال های هیدروکسیل، بیشتر می توانند در محیط های قلیایی تشکیل شوند در حالی که غلظت رادیکال سولفات ($SO_4^{\cdot-}$) در شرایط اسیدی بیشتر است (Rao et al., 2014, Xu and Li, 2010, García Perdomo et al., 2022).

از آنجایی که رادیکال های سولفات پتانسیل اکسیداسیون بیشتری نسبت به هیدروکسیل دارند حذف بیشتر آلاینده ها در مقدار pH اسیدی است (Avetta et al., 2015, Kim et al., 2015).

اکسیداسیون ناچیز پرسولفات سدیم و اشعه ماورای بنفش، کارایی کمی دارد، همچنین می تواند ناشی از عدم وجود رادیکال های اکسیدکننده برای تخریب کارآمد آلاینده ها باشد (Norzaee et al., 2017, Takdastan et al., 2018).

عملکرد مولکول های پرسولفات سدیم به همراه اشعه ماورای بنفش توانایی بیشتری در حذف آنتی بیوتیک نسبت به یون آهن موجود، در سرباره دارد، در نتیجه می توان تولید بیشتر رادیکال های سولفات در واکنش بین پرسولفات سدیم و اشعه ماورای بنفش نسبت به یون آهن را توصیف کرد (Jafari et al., 2017, Jorfi et al., 2017). اما اتصال Fe^{+2} موجود در سرباره، پرسولفات سدیم و اشعه ماورای بنفش با یکدیگر باعث افزایش حذف آنتی بیوتیک می شود که این امر به دلیل وجود فعال کننده های مختلف که منجر به تجزیه مؤثر پرسولفات سدیم و تولید رادیکال های OH^{\cdot} و $SO_4^{\cdot-}$ است (Jorfi et al., 2016, Shiraz et al., 2018).

۳-۲- تأثیر pH محلول

pH محلول به دلیل تأثیر در تغییر درجه یونیزاسیون آلاینده ها و اکسیدان ها ویژگی های سطح و حلالیت عوامل واکنش، یکی از مؤثرترین پارامترها در سیستم های اکسیداسیون است (Kermani et al., 2018b, Rezaei Kalantriy et al., 2016).

اثر pH در محدوده ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ بر بازدهی حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین در حضور ۰/۲ گرم بر لیتر یون آهن و ۳ میلی مولار پرسولفات سدیم برای غلظت ۲۰ میلی گرم در لیتر آنتی بیوتیک تتراسایکلین طی زمان واکنش ۶۰ دقیقه و در حضور لامپ UV با شدت اشعه ۸ وات انجام شد. در این آزمایش با افزایش pH از ۲ به ۱۰ بازدهی فرایند در حذف تتراسایکلین در مدت زمان ۶۰ دقیقه از ۹۴ درصد به ۴۳ درصد کاهش یافت. به عبارتی دیگر این فرایند برای حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین در محیط های اسیدی عملکرد بهتری در مقایسه با محیط های خنثی و قلیایی دارد. بنابراین مقدار pH بهینه را برای انجام مراحل بعدی آزمایش، معادل ۲ در نظر گرفته شد. نتایج توضیحات بیان شده در شکل ۱ نشان داده شده است. نتایج به دست آمده از این پژوهش با نتایج سایر پژوهشگران



2020)

بنزوتریازول انجام شد، مشاهده شد که افزایش بیش از حد یون‌های آهن در محیط واکنش اثر نامطلوبی بر روی عملکرد فرایند دارد. آنها دو دلیل عمده را برای این پدیده گزارش کردند الف) واکنش یون‌های اضافی فروس با رادیکال‌های آزاد و ممانعت از واکنش آنها با ترکیبات آلی، ب) تولید مقدار مازاد رادیکال‌های آزاد در محلول واکنش که طی واکنش با یکدیگر منجر به تولید مجدد $S_2O_8^{2-}$ می‌شوند (Ahmadi et al., 2017b).

۳-۴- تأثیر غلظت پرسولفات سدیم

غلظت پرسولفات سدیم به دلیل تولید رادیکال‌های اکسیدکننده سولفات تأثیر قابل توجهی در اکسیداسیون آنتی‌بیوتیک دارد. در این مرحله تأثیر مقدار مختلف اکسیدان پرسولفات سدیم در ۷ سطح (۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۱/۵، ۲) میلی‌مولار در حذف تتراسایکلین در حضور ۰/۴ گرم در لیتر یون فروس، pH برابر ۲، در مدت زمان ۶۰ دقیقه و در حضور اشعه ماورای بنفش با شدت ۸ وات انجام شد. طی نتایج به دست آمده و مطابق شکل ۲ مشاهده شد که بازدهی حذف آنتی‌بیوتیک با افزایش مقدار پرسولفات سدیم از ۰/۱ به ۲ میلی‌مولار، افزایش می‌یابد.

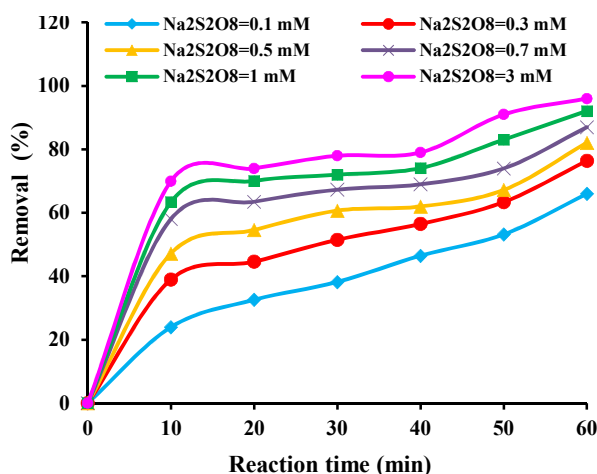


Fig. 2. The effect of different concentrations of sodium persulfate on the removal efficiency of tetracycline by the advanced oxidation process of sodium monopersulfate activated with steel industry slag

شکل ۲- تأثیر مقدار مختلف پرسولفات سدیم بر بازدهی حذف

تتراسایکلین توسط فرایند اکسیداسیون پیشرفته مونوپرسولفات سدیم فعال شده با سرباره صنایع فولاد و یون‌های فلزی

در شرایط بسیار اسیدی فراوانی یون‌های هیدروژن (H^+) ممکن است منجر به تجزیه مولکول‌های پرسولفات سدیم و مهار هر دو رادیکال هیدروکسیل و سولفات شوند (Kermani et al., 2018a, Li et al., 2017, Tavassoli et al., 2018).

کاهش حذف آنتی‌بیوتیک در شرایط قلیایی می‌تواند ناشی از رسوب هم‌زمان آهن و تشکیل کمپلکس هیدروکسید، تبدیل رادیکال‌های سولفات به رادیکال‌های هیدروکسید باشد که گونه‌هایی با پتانسیل اکسیداسیون کمتر تولید می‌کند (Rao et al., 2014, Shiraz et al., 2018).

۳-۳- تأثیر غلظت‌های مختلف آهن موجود در سرباره صنایع فولاد

در این مرحله تأثیر غلظت‌های مختلف یون فروس موجود در سرباره صنایع فولاد را بر حذف تتراسایکلین در pH بهینه برابر با ۲ و در حضور ۲ میلی‌مولار پرسولفات سدیم طی زمان ۶۰ دقیقه در حضور لامپ UV با شدت ۸ وات و دمای ۲۰ درجه سلسیوس اندازه‌گیری شد. بعد از ۶۰ دقیقه واکنش با افزایش غلظت یون آهن از ۰/۱ به ۰/۴ گرم در لیتر بازدهی حذف برای تتراسایکلین از ۶۴/۱ درصد به ۹۱/۵ درصد افزایش یافته و سپس با افزایش مقدار یون فروس به ۰/۵ گرم در لیتر، بازدهی آنها به ۸۲/۴ درصد کاهش یافت. نتایج نشان داد که افزایش مقدار یون فروس تا یک حد مشخصی می‌تواند بازدهی فرایند در حذف آنتی‌بیوتیک را ارتقا دهد و افزایش بیشتر غلظت یون فروس تأثیر قابل توجهی بر روی بازدهی فرایند ندارد. این پدیده را می‌توان به تأثیر $SO_4^{\cdot-}$ با وجود یون‌های آهن اضافی و خود اتصالی ذرات آهن که باعث کاهش تعداد مکان‌های واکنش‌دهنده کاتالیزور در غلظت‌های بیشتر می‌شود نسبت داد (Babaei et al., 2015).

در نتیجه غلظت بهینه یون فروس برای حذف حداکثری تتراسایکلین برابر با ۰/۴ گرم در لیتر انتخاب شد. در بسیاری از پژوهش‌های مشابه پیرامون حذف آلاینده‌ها توسط فرایند اکسیداسیون پیشرفته مونوپرسولفات یافته‌های مشابهی توسط پژوهشگران گزارش شده است.

در پژوهشی که توسط احمدی و همکاران در سال ۲۰۱۷ با هدف ارزیابی فرایند فوتوفنتون در حذف آلاینده‌های آنیلین و



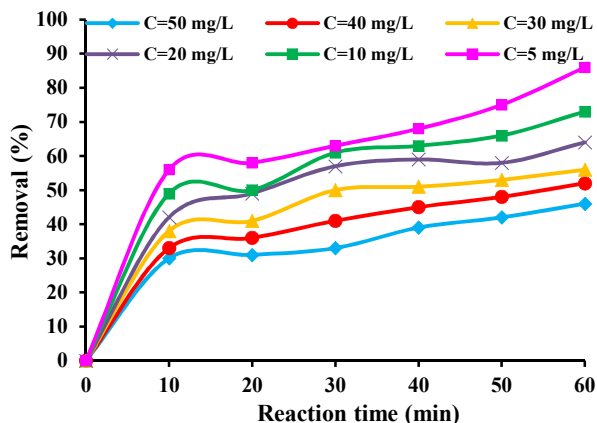


Fig. 3. The effect of different concentrations of tetracycline antibiotic on its removal efficiency by advanced oxidation process of sodium monopersulfate activated with steel industry slag

شکل ۳- تاثیر غلظت‌های مختلف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین بر بازدهی

حذف آن توسط فرایند اکسیداسیون پیشرفته مونوپرسولفات سدیم فعال شده با سرباره صنایع فولاد

در پژوهشی که خزایی در سال ۲۰۱۹ با عنوان بررسی کارایی فرایند UV/پراکسی مونوسولفات در حذف آنتی‌بیوتیک سفکسیم از محلول‌های آبی انجام دادند به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک از ۵ به ۲۰ میلی‌گرم در لیتر کارایی حذف آنتی‌بیوتیک سفکسیم از ۱۸/۹۳ به ۳۷/۹۱ درصد کاهش پیدا می‌کند یعنی میزان غلظت آنتی‌بیوتیک با میزان کارایی فرایند حذف رابطه معکوس دارد (Khazaei et al., 2019).

در پژوهشی که حمزه‌زاده و همکاران در سال ۲۰۱۷ با عنوان بررسی فرایند نانو/پرسولفات در حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول از محیط‌های آبی انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که در شرایط بهینه بیشترین کارایی حذف مربوط به زمانی است که مترونیدازول در کمترین غلظت خود است (Hamzehzadeh et al., 2017).

۳-۶- تاثیر شدت اشعه ماورای بنفش

در فرایند اکسیداسیون پیشرفته شدت اشعه ماورای بنفش، عامل مهمی در حذف آلاینده‌ها است. در این مرحله از آزمایش، آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین در غلظت ۵ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر ۲، دمای ۲۰ درجه سلسیوس، زمان واکنش ۶۰ دقیقه، غلظت پرسولفات سدیم ۲ میلی‌مولار و میزان شدت اشعه ماورای بنفش

بازدهی حذف برای مقدار ۱/۰ و ۲ میلی‌مولار پرسولفات سدیم برای تتراسایکلین برابر با ۶۶ و ۹۶ درصد است و حداکثر کارایی حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین در غلظت ۲ میلی‌مولار پرسولفات سدیم بدست آمد، بنابراین مقدار پرسولفات سدیم بهینه در این آزمایش ۲ میلی‌مولار در نظر گرفته شد. با استفاده از غلظت‌های بیشتر پرسولفات سدیم، تعداد بیشتری رادیکال سولفات تولید می‌شود که حذف آلاینده‌ها را تسریع می‌کند (Ahmadi et al., 2017b, Babaei et al., 2017).

در واقع با افزایش نسبت مولی پرسولفات سدیم نسبت به آلاینده، مولکول‌های اکسیدان بیشتری برای حذف مواد آلی تشکیل می‌شود که کارایی حذف را بهبود می‌بخشد (Jafari et al., 2017, Kermani et al., 2018b).

حمزه‌زاده و همکاران در سال ۲۰۱۷ پژوهشی به عنوان بررسی کارایی فرایند نانو/پرسولفات در حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول انجام دادند و به این نتیجه رسیدند که هر چه میزان غلظت پرسولفات بیشتر باشد میزان حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول بیشتر است (Hamzehzadeh et al., 2017).

۳-۵- تاثیر غلظت آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین

برای انجام این مرحله از آزمایش آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین در غلظت‌های ۵۰، ۴۰، ۳۰، ۲۰، ۱۰ و ۵ میلی‌گرم در لیتر و pH برابر ۲، سطح دمایی ۲۰ درجه سلسیوس، زمان واکنش ۶۰ دقیقه و غلظت پرسولفات سدیم ۲ میلی‌مولار بررسی شدند. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده، وقتی غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک از ۵ میلی‌گرم در لیتر به ۵۰ میلی‌گرم در لیتر افزایش می‌یابد، بازدهی حذف تتراسایکلین به ترتیب از ۸۶ درصد به ۴۶ درصد کاهش می‌یابد.

حذف آنتی‌بیوتیک با غلظت اولیه آن رابطه مستقیم دارد (Ferkous et al., 2017). به‌طور کلی در غلظت‌های کم، مولکول‌های آلاینده می‌توانند به‌طور عمده حذف شوند زیرا تعداد گونه‌های واکنش‌پذیر کافی است در حالی که در غلظت‌های بیشتر آلاینده کمبود رادیکال‌های اکسیدکننده باعث رقابت بین واسطه‌ها و مولکول‌های آلاینده برای گونه‌های واکنش‌پذیر می‌شود (Esrafil et al., 2016, Ghauch et al., 2017, Jafari et al., 2017).



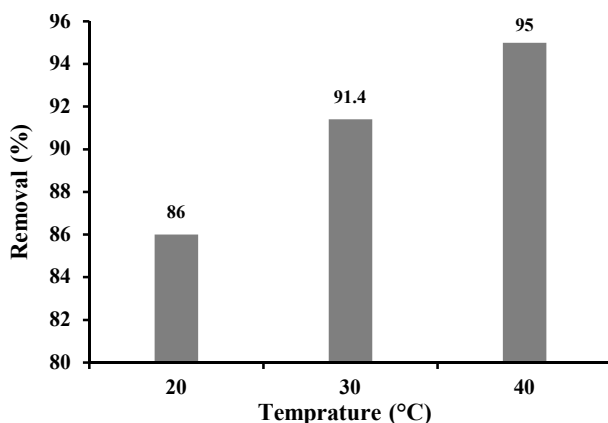


Fig. 4. Effect of solution temperature on tetracycline removal efficiency by advanced oxidation process of sodium monopersulfate activated with steel industry slag in the range of 20, 30 and 40 °C

شکل ۴- تأثیر دمای محلول بر روی بازدهی حذف تتراسایکلین توسط فرایند اکسیداسیون پیشرفته مونوپرسولفات سدیم فعال شده با سرباره صنایع فولاد در محدوده ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سلسیوس

ماورای بنفش ۸ وات و غلظت پرسولفات سدیم ۲ میلی مولار بررسی شد و نتایج آن در شکل ۴ نمایش داده شده است.

نتایج نشانگر آن است که بعد از ۶۰ دقیقه واکنش، افزایش دمای محلول تأثیر مطلوبی بر روی عملکرد فرایند بیان شده در حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین داشته است، به گونه‌ای که با افزایش دمای محلول از ۲۰ به ۴۰ درجه سلسیوس کارایی حذف تتراسایکلین از ۸۶ درصد به ۹۵ درصد افزایش یافت. در نتیجه دمای ۴۰ درجه سلسیوس به عنوان دمای بهینه برای حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین توسط فرایند اکسیداسیون پیشرفته پرسولفات سدیم فعال شده با سرباره صنایع فولاد انتخاب شد. علت احتمالی این افزایش را می‌توان به افزایش درصد تجزیه پرسولفات سدیم و تشکیل بیشتر رادیکال‌های سولفات ($SO_4^{\cdot-}$) در دمای بیشتر نسبت داد (Ji et al., 2015, Tan et al., 2012). نتایج این پژوهش با پژوهش‌های انجام شده توسط سایر پژوهشگران کاملاً مطابقت دارد.

هان و همکاران در پژوهشی پیرامون تجزیه آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین توسط فرایند فوتون‌تولید در یافتند تأثیر دمای محلول بر روی عملکرد فرایند تجزیه آنتی‌بیوتیک به دلیل تجزیه بیشتر مولکول‌های پراکسید هیدروژن افزایش یافته است و با افزایش

جدول ۱- تأثیر شدت اشعه ماورای بنفش بر بازدهی حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین

Table 1. The effect of ultraviolet (UV) intensity on the removal efficiency of tetracycline antibiotics

UV(Watt)	4	6	8
Tetracycline Removal (%)	86.3%	91.4%	98.2%

۴، ۶، ۸ وات در نظر گرفته شد. طبق نتایج به دست آمده که در جدول ۱ نشان داده شده است، میزان حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین رابطه مستقیمی با شدت اشعه ماورای بنفش دارد. بازدهی حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین در هنگامی که شدت اشعه ماورای بنفش برابر ۴، ۶ و ۸ وات باشد به ترتیب برابر با ۸۶/۳، ۹۱/۴ و ۹۸/۲ درصد به دست آمد. بنابراین حداکثر کارایی حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین در این آزمایش در شدت ۸ وات اشعه ماورای بنفش حاصل شده است و لامپ UV با شدت ۸ وات برای ادامه آزمایش‌ها انتخاب و استفاده شد. این پدیده را می‌توان به تأثیر مهار ($SO_4^{\cdot-}$) به علت تولید یون‌های آهن اضافی از سنگ‌دانه‌ها و متصل شدن ذرات آهن که تعداد مکان‌های واکنش دهنده کاتالیزور را در غلظت‌های زیاد کاهش می‌دهد، نسبت داد (Jorfi et al., 2017).

جرفی و همکاران در سال ۲۰۱۷ در بررسی بازدهی فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته بر روی تجزیه مواد آلی نشان دادند که با افزایش شدت امواج UV میزان تجزیه مواد آلی به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد و حداکثر بازدهی معدنی سازی فرایند در بیشترین شدت لامپ UV حاصل شده است (Jorfi et al., 2017).

۳-۷- تأثیر دمای محلول

دما در تجزیه مولکول‌های پرسولفات سدیم و تولید رادیکال‌های سولفات در سیستم اکسیداسیون پیشرفته نقش انکارناپذیری دارد. در این مرحله عملکرد فرایند اکسیداسیون پیشرفته پرسولفات سدیم فعال شده با سرباره صنایع فولاد در حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین با غلظت اولیه ۵mg/L و در محدوده دمایی ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سلسیوس، pH برابر ۲، زمان واکنش ۶۰ دقیقه، میزان اشعه



افزایش زمان فرایند تا ۹۰ دقیقه، کارایی حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محلول‌های آبی افزایش می‌یابد. همچنین در بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته UV/H_2O_2 در حذف آنتی بیوتیک سفتریاکسون از محیط‌های آبی به این نتیجه رسید که هر چه زمان واکنش بیشتر باشد درصد حذف آنتی بیوتیک بیشتر است و در بیشترین زمان ماند (۳ ساعت) بیشترین میزان کارایی حذف آنتی بیوتیک سفتریاکسون (۷۵ درصد) به دست آمد (Amlashi, 2014).

۳-۹- مطالعات معدنی سازی و تجزیه بیولوژیکی

میزان معدنی سازی توسط فرایند اکسیداسیون پیشرفته پرسولفات سدیم فعال شده با سرباره صنایع فولاد با استفاده از دو شاخص COD و TOC ارزیابی شد. در این مرحله آزمایش‌ها اکسیداسیون تحت شرایط بهینه طی مدت زمان ۶۰ دقیقه انجام شدند و سپس غلظت‌های COD و TOC سنجش شد. نتایج نشان داد که فرایند اکسیداسیون پیشرفته پرسولفات سدیم فعال شده با سرباره صنایع فولاد تحت شرایط بهینه قادر است ۶۱/۸ درصد از COD و ۴۸/۹ درصد از TOC را برای آنتی بیوتیک تتراسایکلین حذف کند. عدم تخریب کامل COD و TOC به دلیل واسطه‌های مختلف است که به راحتی در مقایسه با ترکیبات اصلی اکسید نمی‌شوند (Kermani et al., 2018b).

در سایر مطالعات پیرامون فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته حذف کامل COD حاصل نشده که با نتایج به دست آمده در این پژوهش هم‌خوانی دارند. تکدستان و همکاران در سال ۲۰۱۸ در بررسی عملکرد فرایند فوتوفنتون در حذف تتراسایکلین از محیط‌های آبی بازدهی معدنی سازی را بر مبنای شاخص TOC برابر با ۴۳/۷ درصد گزارش کردند (Takdastan et al., 2018).

در پایان تست Zahn-Wellens (تجزیه پذیری زیستی) نمونه‌های حاوی آنتی بیوتیک تتراسایکلین قبل و بعد از تصفیه توسط فرایند اکسیداسیون پیشرفته پرسولفات سدیم فعال شده با یون‌های آهن موجود در سرباره صنایع فولاد به همراه یک نمونه شاهد ارزیابی شد. در طول دوره ۲۸ روزه مقدار COD باقیمانده هر سه نمونه سنجش شد، نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که مقدار باقیمانده COD آنتی بیوتیک تتراسایکلین برای هر دو نمونه خام و

دمای محلول نرخ تجزیه مولکول‌های پراکسید هیدروژن و تبدیل آنها به رادیکال‌های هیدروکسیل به سرعت افزایش می‌یابد و سینتیک تجزیه تتراسایکلین در دماهای بیشتر محلول سریع تر از دماهای کمتر است (Han et al., 2020).

جیانگ و همکاران در سال ۲۰۱۸ گزارش کردند که نرخ تجزیه مواد آلی و میزان تولید رادیکال‌های اکسنده با افزایش دما افزایش می‌یابد (Jiang et al., 2018).

۳-۸- بررسی تأثیر اثر زمان

در این مرحله با استفاده از سطح بهینه دما، pH، پرسولفات سدیم و غلظت بهینه آنتی بیوتیک و در سطوح زمانی ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۱۵ دقیقه آزمایش انجام شد. میزان دمای بهینه ۴۰ درجه سلسیوس، pH برابر ۲، ۲ میلی مولار پرسولفات سدیم و میزان آنتی بیوتیک ۵ میلی گرم در لیتر بود. طبق نتایج به دست آمده که در شکل ۵ نشان داده شده است، در سطوح بهینه پارامترها، بهترین زمان واکنش برای حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین ۶۰ دقیقه است.

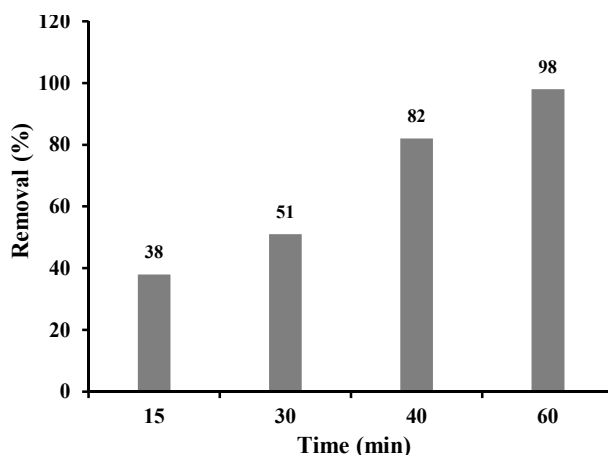


Fig. 5. The effect of different values of reaction time on the removal efficiency of tetracycline at time levels 15-60 min

شکل ۵- تأثیر مقدار مختلف زمان واکنش بر بازدهی حذف تتراسایکلین در سطوح زمانی ۱۵ تا ۶۰ دقیقه

املشی در پژوهشی در سال ۲۰۱۴ تحت عنوان تجزیه فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محلول‌های آبی با استفاده از فرایند UV/TiO_2 و $UV/TiO_2/H_2O_2$ دریافت که با



آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از نمونه فاضلاب واقعی بیمارستان نفت اهواز

در این مرحله از آزمایش پس از تهیه نمونه فاضلاب از تصفیه‌خانه فاضلاب بیمارستان بزرگ نفت اهواز و اندازه‌گیری برخی مشخصات شیمیایی که شامل، COD برابر ۵۹۰ میلی‌گرم در لیتر، BOD برابر ۳۵۰ میلی‌گرم در لیتر و مقدار pH برابر ۶/۷ است و سنجش میزان آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین مشاهده شد که در بعضی از روزها نمونه فاضلاب حاوی غلظت‌های بسیار پایین (کمتر از ۲۰ میکروگرم در لیتر) آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین و در زمان‌هایی هم نمونه‌ها حاوی ۲۰ تا ۲۱ میلی‌گرم در لیتر آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین بود. در نهایت به منظور ارزیابی بازدهی فرایند، غلظت آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین در نمونه فاضلاب واقعی ۲۰ میلی‌گرم در لیتر در نظر گرفته شد، پس از شناسایی ویژگی‌های پساب، عملکرد فرایند اکسیداسیون پیشرفته مونوپرسولفات سدیم فعال شده با سرباره صنایع فولاد تحت شرایط بهینه در حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از نمونه فاضلاب واقعی ارزیابی و با بازدهی فرایند برای نمونه‌های سنتتیک مقایسه شد. تحت این شرایط بازدهی حذف تتراسایکلین برای نمونه‌های سنتتیک ۹۸ درصد و برای نمونه‌های واقعی فاضلاب ۸۰ درصد به دست آمد.

کارایی حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین برای نمونه‌های واقعی تا حدودی کمتر از نمونه سنتتیک بوده است. کاهش بازدهی فرایند در نمونه واقعی ممکن است به دلیل حضور عوامل مزاحم مانند کاتیون‌ها و آنیون و یا دیگر مواد آلی باشد. حضور کاتیون‌ها و آنیون‌ها در اینجا می‌توانند در نقش اسکاوجرهای معدنی وارد واکنش شود و رادیکال‌های آزاد موجود در سیستم را مصرف کنند، بنابراین از این طریق مانع واکنش بین رادیکال‌های آزاد و ماده آلی می‌شوند. در فاضلاب بیمارستانی طیف گسترده‌ای از ترکیبات دارویی و آلی حضور داشته که می‌توانند با رادیکال‌های آزاد واکنش دهند و آنها را مصرف کنند، از این رو بازدهی حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین کاهش می‌یابد.

۴- نتیجه‌گیری

بر اساس یافته‌های به دست آمده، فرایند اعمال شده وابستگی زیادی به pH محلول داشته و با pH محلول رابطه غیرمستقیم دارد. استفاده

تصفیه شده، روند کاهشی داشته و مقدار COD نمونه فاضلاب خام از ۳۸/۵ به ۲۳/۵ میلی‌گرم بر لیتر و برای نمونه تصفیه شده از ۱۶/۵ به ۵/۸ میلی‌گرم بر لیتر کاهش یافت. همچنین با افزایش زمان تصفیه بیولوژیکی درصد تجزیه زیستی هر دو نمونه خام و تصفیه شده افزایش پیدا کرده و درصد تجزیه‌پذیری زیستی برای نمونه‌های تصفیه شده به مراتب بیشتر از نمونه‌های خام بود. به گونه‌ای که میزان تجزیه‌پذیری زیستی آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین ۴۳/۸ درصد برای نمونه خام و ۸۰/۶ درصد برای نمونه تصفیه شده حاصل شد.

۳-۱۰- سینتیک واکنش اکسیداسیون پرسولفات سدیم فعال شده با سرباره صنایع فولاد

در این پژوهش، سینتیک شبه‌درجه اول برای فرایند اکسیداسیون پرسولفات سدیم فعال شده با سرباره صنایع فولاد، تحت شرایط بهینه بررسی شد. مقدار پارامترهای سینتیک شبه‌درجه اول برای حذف ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین توسط فرایند بیان شده در جدول ۲ ارائه شده است. همان طوری که در این جدول مشاهده می‌شود ضرایب ثابت سرعت واکنش فرایند بیان شده برای تتراسایکلین برابر با $6/4 \text{ min}^{-1}$ و مقدار ضریب تعیین نیز بیش از ۰/۹۵ به دست آمد.

جدول ۲- پارامترهای مدل سینتیک شبه‌درجه اول برای تجزیه

تتراسایکلین توسط فرایند اکسیداسیون پیشرفته مونوپرسولفات سدیم

فعال شده با سرباره صنایع فولاد

Table 2. Parameters of a quasi-first-order kinetic model for the decomposition of tetracycline by the advanced oxidation process of sodium monopresulfate activated with steel industry slag

Antibiotic	Kinetic equation	Constant speed $10^{-3} \cdot (k_{obs})$ (1/min)	The correlation coefficient (R^2)
Tetracycline	$Y=0.064X+0.42$	64	0.972

۳-۱۱- بررسی بازدهی فرایند اکسیداسیون پیشرفته پرسولفات سدیم فعال شده با سرباره صنایع فولاد در حذف



سخت تجزیه پذیر و قبل از فرایندهای بیولوژیکی استفاده شود. در نهایت، سیستم اکسیداسیون پیشرفته بر پایه رادیکال سولفات با اکسیداسیون بالا برای تخریب مواد آلی مقاوم به تجزیه از جمله آنتی بیوتیک‌ها با استفاده از اکسید آهن موجود در پسماند دور ریز سرباره صنایع فولاد به عنوان روشی جدید، کارآمد و بدون تولید آلودگی ثانویه در محلول‌های آبی است.

۵- قدردانی

از تمامی متخصصین و افرادی که در این پژوهش ما را یاری کردند قدردانی می‌شود.

از دوزهای بالای آهن تا حدی معین منجر به حذف بیشتر آنتی بیوتیک شد، همچنین با افزایش غلظت اولیه آنتی بیوتیک تتراسایکلین، میزان حذف کاهش یافت، در حالی که با افزودن دوزهای بیشتر منوپرسولفات سدیم به داخل محلول، سیستم توانایی بیشتری در حذف آنتی بیوتیک از محلول آبی نشان داد. علاوه بر این، عملکرد خوبی برای سیستم اکسیداسیون پیشرفته منوپرسولفات سدیم فعال شده با سرباره صنایع فولاد برای حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین در یک نمونه فاضلاب واقعی مشاهده شد. این فرایند عملکرد مؤثری در افزایش قابلیت تجزیه پذیری زیستی آلاینده‌های آلی داشته و می‌تواند به عنوان یک روش مؤثر در پیش تصفیه فاضلاب‌های حاوی آنتی بیوتیک و یا مواد آلی

References

- Ahmadi, M., Kakavandi, B., Jaafarzadeh, N. & Babaei, A. A. 2017a. Catalytic ozonation of high saline petrochemical wastewater using PAC@ FeIIFe₂IIIIO₄: optimization, mechanisms and biodegradability studies. *Separation and Purification Technology*, 177, 293-303.
- Ahmadi, M., Kakavandi, B., Jorfi, S. & Azizi, M. 2017b. Oxidative degradation of aniline and benzotriazole over PAC@ FeIIFe₂IIIIO₄: a recyclable catalyst in a heterogeneous photo-fenton-like system. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 336, 42-53.
- Avetta, P., Pensato, A., Minella, M., Malandrino, M., Maurino, V., Minero, C., et al., 2015. Activation of persulfate by irradiated magnetite: implications for the degradation of phenol under heterogeneous photo-fenton-like conditions. *Environmental Science and Technology*, 49, 1043-1050.
- Amlashi, A. N. 2014. The study of advanced oxidation process (UV/H₂O₂) performance in removal of the ceftriaxone antibiotic from aqueous solution. *Yafteh*, 16, 23-31. (In Persian)
- Babaei, A. A., Azari, A., Kalantary, R. R. & Kakavandi, B. 2015. Enhanced removal of nitrate from water using nZVI@ MWCNTs composite: synthesis, kinetics and mechanism of reduction. *Water Science and Technology*, 72, 1988-1999.
- Babaei, A. A., Kakavandi, B., Rafiee, M., Kalantarhormizi, F., Purkaram, I., Ahmadi, E., et al., 2017. Comparative treatment of textile wastewater by adsorption, fenton, UV-fenton and US-fenton using magnetic nanoparticles-functionalized carbon (MNPs@ C). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 56, 163-174.
- Esfarili, A., Rezaei Kalantary, R., Azari, A., Ahmadi, E. & Gholami, M. 2016. Removal of diethyl phthalate from aqueous solution using persulfate-based (UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺) advanced oxidation process. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 25, 122-135. (In Persian)
- Ferkous, H., Merouani, S., Hamdaoui, O. & Pétrier, C. 2017. Persulfate-enhanced sonochemical degradation of naphthol blue black in water: evidence of sulfate radical formation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34, 580-587.
- Gao, L., Shi, Y., Li, W., Niu, H., Liu, J. & Cai, Y. 2012. Occurrence of antibiotics in eight sewage treatment plants in Beijing, China. *Chemosphere*, 86, 665-671.
- García Perdomo, C. M., Ramírez Minota, P. A., Zúñiga-Benítez, H. & Peñuela, G. A. 2022. Cephalixin removal by persulfate activation using simulated sunlight and ferrous ions. *Water Science and Technology*, 85, 52-62.



- Ghauch, A., Baalbaki, A., Amasha, M., El Asmar, R. & Tantawi, O. 2017. Contribution of persulfate in UV-254 nm activated systems for complete degradation of chloramphenicol antibiotic in water. *Chemical Engineering Journal*, 317, 1012-1025.
- Guo, H., Ke, T., Gao, N., Liu, Y. & Cheng, X. 2017. Enhanced degradation of aqueous norfloxacin and enrofloxacin by UV-activated persulfate: kinetics, pathways and deactivation. *Chemical Engineering Journal*, 316, 471-480.
- H Mahdi, M. J., Mohammed, T. & A. Al-Najar, J. 2021. Removal of tetracycline antibiotic from wastewater by Fenton oxidation process. *Engineering and Technology Journal*, 39, 260-267.
- Han, C. H., Park, H. D., Kim, S. B., Yargeau, V., Choi, J. W., Lee, S. H. et al., 2020. Oxidation of tetracycline and oxytetracycline for the photo-Fenton process: their transformation products and toxicity assessment. *Water Research*, 172, 115514.
- Hamzehzadeh, A., Fazlzadeh, M. & Rahmani, K. 2017. Efficiency of nano/persulfate process (nzvi/ps) in removing metronidazole from aqueous solution. *Journal of Environmental Health Engineering*, 4, 307-320. (In Persian)
- Jafari, A. J., Kakavandi, B., Jaafarzadeh, N., Kalantary, R. R., Ahmadi, M. & Babaei, A. A. 2017. Fenton-like catalytic oxidation of tetracycline by AC@ Fe₃O₄ as a heterogeneous persulfate activator: adsorption and degradation studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 45, 323-333.
- Jeong, J., Song, W., Cooper, W. J., Jung, J. & Greaves, J. 2010. Degradation of tetracycline antibiotics: mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes. *Chemosphere*, 78, 533-540.
- Ji, Y., Fan, Y., Liu, K., Kong, D. & Lu, J. 2015. Thermo activated persulfate oxidation of antibiotic sulfamethoxazole and structurally related compounds. *Water Research*, 87, 1-9.
- Jorfi, S., Barzegar, G., Ahmadi, M., Soltani, R. D. C., Takdastan, A., Saeedi, R., et al., 2016. Enhanced coagulation-photocatalytic treatment of acid red 73 dye and real textile wastewater using UVA/synthesized MgO nanoparticles. *Journal of Environmental Management*, 177, 111-118.
- Jorfi, S., Kakavandi, B., Motlagh, H. R., Ahmadi, M. & Jaafarzadeh, N. 2017. A novel combination of oxidative degradation for benzotriazole removal using TiO₂ loaded on FeIIFe₂IIIIO₄@ C as an efficient activator of peroxymonosulfate. *Applied Catalysis B: Environmental*, 219, 216-230.
- Jiang, L., Zhang, Y., Zhou, M., Liang, L. & Li, K. 2018. Oxidation of Rhodamine B by persulfate activated with porous carbon aerogel through a non-radical mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 358, 53-61.
- Kermani, M., Kakavandi, B., Farzadkia, M., Esrafil, A., Jokandan, S. F. & Shahsavani, A. 2018a. Catalytic ozonation of high concentrations of catechol over TiO₂@ Fe₃O₄ magnetic core-shell nanocatalyst: optimization, toxicity and degradation pathway studies. *Journal of Cleaner Production*, 192, 597-607.
- Kermani, M., Mohammadi, F., Kakavandi, B., Esrafil, A. & Rostamifasih, Z. 2018b. Simultaneous catalytic degradation of 2, 4-D and MCPA herbicides using sulfate radical-based heterogeneous oxidation over persulfate activated by natural hematite (α -Fe₂O₃/PS). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 117, 49-59.
- Kim, T., Kim, S., Tak, H., Kim, K., Chung, C. W. & Lee, M. 2020. Mechanisms at different pH for stabilization of arsenic in mine tailings using steelmaking slag. *Minerals*, 10, 900.
- Kurt, A., Mert, B. K., Özen, N., Sivrioğlu, Ö. & Yonar, T. 2017. Treatment of antibiotics in wastewater using advanced oxidation processes (AOPs). *Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery*, 175.
- Khazaei, R., Rahmani, A., Seidmohammadi, A., Faradmal, J. & Leili, M. 2019. Evaluation of the efficiency of photocatalytic UV/p peroxymonosulfate process in the removal of cefexime antibiotic from aqueous solutions. *Scientific Journal of Kurdistan University of Medical Sciences*, 24, 22-40. (In Persian)



- Li, R., Kong, J., Liu, H., Chen, P., Liu, G., Li, F., et al., 2017. A sulfate radical based ferrous–peroxydisulfate oxidative system for indomethacin degradation in aqueous solutions. *RSC Advances*, 7, 22802-22809.
- Liu, P., Wu, Z., Abramova, A. V. & Cravotto, G. 2021. Sonochemical processes for the degradation of antibiotics in aqueous solutions: a review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 105566.
- Liu, X., Lee, J., Ji, K., Takeda, S. & Choi, K. 2012. Potentials and mechanisms of genotoxicity of six pharmaceuticals frequently detected in freshwater environment. *Toxicology Letters*, 211, 70-76.
- Michael, I., Rizzo, L., Mcardell, C., Manaia, C., Merlin, C., Schwartz, T., et al., 2013. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: a review. *Water Research*, 47, 957-995.
- Norzaee, S., Bazrafshan, E., Djahed, B., Kord Mostafapour, F. & Khaksefidi, R. 2017. UV activation of persulfate for removal of penicillin G antibiotics in aqueous solution. *The Scientific World Journal*, 2017, 3519487.
- Rao, Y., Qu, L., Yang, H. & Chu, W. 2014. Degradation of carbamazepine by Fe (II)-activated persulfate process. *Journal of Hazardous Materials*, 268, 23-32.
- Rezaei Kalantry, R., Jonidi Jafari, A., Esrafil, A., Kakavandi, B., Gholizadeh, A. & Azari, A. 2016. Optimization and evaluation of reactive dye adsorption on magnetic composite of activated carbon and iron oxide. *Desalination and Water Treatment*, 57, 6411-6422.
- Shiraz, A. D., Takdastan, A. & Borghei, S. M. 2018. Photo-fenton like degradation of catechol using persulfate activated by UV and ferrous ions: influencing operational parameters and feasibility studies. *Journal of Molecular Liquids*, 249, 463-469.
- Takdastan, A., Abtahi, M., Sarshir, A., Bazafkan, M. & Saeidi, R. 2017. Investigation of Khuzestan steel company's modified slag in removal of aluminum from aqueous solutions: adsorption isotherm and kinetic studies. *Journal of Health Research in Community*, 3, 78-85. (In Persian)
- Takdastan, A., Kakavandi, B., Azizi, M. & Golshan, M. 2018. Efficient activation of peroxymonosulfate by using ferroferric oxide supported on carbon/UV/US system: a new approach into catalytic degradation of bisphenol A. *Chemical Engineering Journal*, 331, 729-743.
- Tan, C., Gao, N., Deng, Y., An, N. & Deng, J. 2012. Heat-activated persulfate oxidation of diuron in water. *Chemical Engineering Journal*, 203, 294-300.
- Tavassoli, P., Bazrafshan, E., Kord Mostafapour, F., Maghsoodi, Z., Balarak, D., et al., 2018. Efficiency of UV activated persulfate in removal of ofloxacin from aqueous solutions. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 28, 116-129.
- Xu, X. R. & Li, X. Z. 2010. Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion. *Separation and Purification Technology*, 72, 105-111.



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

