مجله مهندسی بهداشت محیط، تابستان ۱۴۰۲، سال ۱۰، شماره ۴ : ۴۶۵-۴۷۸

ارزیابی عملکرد فرآیند الکتروفنتون هتروژنی با نانوتیوب کربنی/ $Fe@Fe_2O_3$ برای تجزیه آموکسی سیلین از محلول های آبی

نظام الدین منگلی زاده [۱*]، پریسا عبادی [۲]، نجمه غضنفری [۲]، سمیه کوهستانی [۲]

[۱] گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت اوز، دانشکده علوم پزشکی لارستان، لارستان، ایران
[۲]کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده علوم پزشکی لارستان، لارستان، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۰۶/۳۱، تاریخ پذیرش:۱۴۰۲/۰۸/۰۶

چکیده

زمینه و هدف: پساب تخلیه شده از صنایع داروسازی حاوی ترکیبات سمی و پایداری است، که دهه های اخیر باعث افزایش نگرانی دوستداران محیط زیست شده است. اخیرا روش های مختلفی برای تصفیه پساب دارویی بکار گرفته شده است، در این میان فرآیند الکترواکسیداسون با ویژگی های منحصربفرد شامل کارایی بالا، تولید آلاینده ثانویه کم و دوستدار محیط زیست بیشتر مورد توجه قرار گرفته شده است. در مطالعه حاضر کارایی فرآیند الکتروفنتون هتروژنیبرپایه نانوذرات $Fe@Fe_2O_3$ بارگذاری شده روی CNTs ($CNTs/Fe@Fe_2O_3$) در حذف آموکسی سیلین مورد ارزیابی قرار گرفت.

مواد و روش ها: در این مطالعه تجربی- آزمایشگاهی نانوذرات $CNTs/Fe@Fe_2O_3$ به عنوان الکترود ذره ای و Ti/PbO_2 به عنوان الکترود آند سنتز شده و ویژگی های آن بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی و الگوی پراکنش X-ray تعیین شد. تاثیر پارامترهای عملیاتی روی نرخ حذف آموکسی سیلین بوسیله فرآیند الکتروفنتون هتروژنی مورد ارزیابی قرار گرفت. آزمایش های مقایسه ای بین فرآیندهای جذب و اکسیداسیون در حذف آنتی بیوتیک انجام شد و در نهایت پایداری فرآیند برپایه الکترود های نو در سیکل واکنش های متوالی الکترواکسیداسیون مورد مطالعه قرار گرفت.

یافته ها: نتایج نشان داد که فرآیندهای الکتروشیمیایی و جذب بازدهی حذف پایین تری نسبت به فرآیند الکتروفنتون هتروژنی در pH نزدیک به خنثی دارد. حداکثر بازدهی حذف آموکسی سیلین در pH ۶، دوزاج الکترود ذره ای ۲۵۰ mg/L و دانسیته جریان ۲۵ mA/cm^2 و زمان الکترولیز ۱۲۰ min بدست آمد. پایداری الکترودها بوسیله سیکل واکنش های متوالی تایید شد.

نتیجه گیری: برپایه یافته ها میتوان فرآیند الکتروفنتون برپایه الکترودهای نو سنتز شده در تجزیه الکترواکسیداسیون آنتی بیوتیک پیشنهاد داد.

واژه های کلیدی: آموکسی سیلین، الکتروفنتون سه بعدی، Ti/PbO_2، پایداری، **$CNTs/Fe@Fe_2O_3$**

* استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی لارستان، لارستان، ایران
نویسنده مسئول: **Nezam_m2008@yahoo.com** ، شماره تماس: ۰۷۱۵۲۵۱۹۲۷۳

مقدمه

آنتی بیوتیک ها یک کلاس از ترکیبات دارویی هستند که به طور رایج در درمان بیماریهای انسانی و حیوانی برای جلوگیری و کنترل عفونت های باکتریایی مورد استفاده قرار می گیرند. مقدار مصرف سالیانه این ترکیبات دارویی بین ۱۰۰۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰۰ تن تخمین زده شده است. پتانسیل تاثیر آنها به عنوان آلاینده محیط زیست به دلیل ایجاد توسعه و نگهداری باکتریهای مقاوم به آنتی بیوتیک بوده و از طریق مسیرهای مختلفی همچون دفع مستقیم آنتی بیوتیک مصرف شده و بدون استفاده و پساب فرآیندهای تصفیه صنایع داروسازی وارد محیط زیست می گردد [۱]. این ترکیب دارویی به دلیل استفاده گسترده، خواص مقاومتی بالا و بازدهی ناکافی تصفیه خانه فاضلاب (۱۰٪ >) به طور مکرر در محیط های آبی شناسایی شده اند [۲،۳]. بیشتر مطالعات گزارش دادند تماس طولانی مدت با این دارو منجر به کاهش فعالیت آنزیمی، تجمع بیولوژیکی در ارگانیسم های مختلف و تغییرات مورفولوژی و محدودیت رشد ارگانیسم ها در محیط زیست می گردد [۳،۴]. بنابراین حذف این ترکیبات دارویی از محلول های آبی بسیار ضروری و مهم می باشد.

روشهای تصفیه مختلفی همچون جذب [۵]، جداسازی غشایی [۶]، اکسیداسیون شیمیایی [۷]، تجزیه فتوکاتالیستی [۸] و غیره برای حذف آنتی بیوتیک ها از محلول های آبی مورد استفاده قرار گرفته است. اما این فرآیندها فیزیکو شیمیایی برای حذف ترکیبات دارویی مناسب نیستند. برای مثال، فرآیند های جذب سطحی و جداسازی غشایی باعث انتقال آلاینده از فازی به فاز دیگر بدون تجزیه می گردد. اکسیداسیون شیمیایی بازدهی پایینی در معدنی سازی آلاینده های آلی پایدار دارد. فرآیند فتوکاتالیست TiO_2 دارای معایبی همچون بازدهی معدنی سازی پایین، هزینه بالا منبع نور و ایجاد مرحله جداسازی برای کاتالیست TiO_2 در طول فرآیند می باشد. برای غلبه بر این مشکلات فرآیندهای اکسیداسیون قوی برای بدست اوردن تجزیه کامل آلاینده های سمی و پایدار مورد نیاز می باشد [۹].

در سال های اخیر فرآیند های اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) تبدیل به یکی از تکنولوژی های امیداور کننده برای تصفیه انواع پساب های حاوی آلاینده های سمی و پایدار شده است. این فرآیندها برپایه تولید گونه های بسیار اکسید کننده همچون رادیکال هیدروکسیل بوده، که رنج وسیعی از آلاینده های غیر قابل تجزیه را به طور سریع و بدون تولید محصولات مضر تجزیه می کند [۳،۱۰،۱۱]. از میان این AOPs، فرآیند فنتون به دلیل کارایی بالایی آن، سادگی روش، کم هزینه و سمیت پایین معرف ها به عنوان یک تکنولوژی موثر و جذاب برای تجزیه تعداد زیادی آلاینده های خطرناک و پایدار مورد ملاحظه قرار گرفته است [۳،۱۲]. در این فرآیند هیدروژن پراکسید (H_2O_2) بوسیله یون فروس برای تولید رادیکال های هیدروکسیل کاتالیست می شود (معادله ۱) [۱۳]. با این حال این تکنولوژی دارای معایب مختلف همچون مصرف سریع یون های فروس و تولید لجن آهن می باشد [۱۱،۱۴]. برای حل این مشکل، برخی از محققین گزارش داده اند که اکسیداسیون الکترو فنتون مزایای قابل توجهی را بدون نیاز به تجهیزات خاص و راندمان بالا در حذف آلاینده های آلی ارائه می دهد [۱۵،۱۶]. این فرایند دارای مزایایی مختلفی همچون تولید مداوم H_2O_2 (معادله ۲)، زمان اکسیداسیون پایین و احیای Fe^{2+} بوسیله کاهش مستقیم Fe^{3+} روی کاتد (معادله ۳) می باشد [۱۱]. با این حال معایب همچون جداسازی یون های فریک باقیمانده، کارایی در pH اسیدی و هزینه بالای آند آهن در فرآیند الکتروفنتون هنوز حل نشده است. برای غلبه بر این معایب، محققین کاتالیست جامد حاوی گونه های آهن و توسعه آند پایدار برپایه تیتانیوم را پیشنهاد دادند [۱۷،۱۸].

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow HO^{\circ} + OH^- + Fe^{3+} \quad (۱)$$

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \quad (۲)$$

$$Fe^{2+} + e^- \rightarrow Fe^{3+} \quad (۳)$$

در فرآیند الکتروفنتون ویژگی های الکترود آند یکی از فاکتور اصلی موثر می باشد. اخیرا انواع مختلف اندها همچون SnO_2، PbO_2، RuO_2، IrO_2، TiO_2-RuO_2-IrO_2، Pt و BDD مورد ارزیابی قرار گرفته است [۱۹]. از میان آنها، PbO_2 یک ماده الکترود ارزان قیمت، نسبتا پایدار در دانسیته جریان بالا، دارای پتانسیل بالا برای تکامل اکسیژن می باشد [۱۹، ۲۰]. در طی فرآیند اکسیداسیون محلول های حاوی آلاینده، رادیکال OH روی سطح الکترود PbO_2 تولید شده و سپس بدون واکنش با سطح آند مستقیما باعث تجزیه آلاینده می گردد. در مطالعات مختلف به معدنی سازی بالای انواع مختلف آلاینده ها توسط الکترود Ti/PbO_2 اشاره شده است [۲۱].

برای سیستم های ناهمگن الکتروفنتون، وجود محدود pH کاری وسیع، قابلیت استفاده مجدد معرف آهن و کارایی بالای اکسیداسیون در pH> 4 بسیار رضایت بخش می باشد. از اینرو توجه ویژه ای به گسترش معرف های آهن با بازدهی اکسیداسیون بالا و قابلیت بازیافت شده است [۱۸، ۲۲، ۲۳]. در سال های اخیر نانووایر پوسته هسته ای $Fe@Fe_2O_3$ به عنوان یک نوع آهن صفر ظرفیتی نانومقیاس برای تجزیه آلاینده های مختلف گسترش یافته است. این نانو وایرها از طریق فعال سازی اکسیژن مولکولی تک الکترون و دو الکترون باعث تولید گونه های اکسیژن واکنش پذیر همچون سوپراکساید ($O_2^{\cdot-}$) و هیدروژن پراکسید (H_2O_2) می شوند. تولید این اکسیدان ها با فعال سازی اکسیژن مولکولی در فرآیندهای فنتون، نه تنها مقدار گونه های اکسیژن واکنش پذیر را افزایش می دهد، بلکه همچنین باعث تسریع کاهش یون های فریک به یون های فروس می شود. از اینرو جایگزینی نانووایر $Fe@Fe_2O_3$ به جای Fe^{2+}، ضمنا غلبه بر مشکلات الکتروفنتون متداول، باعث کارایی بالای آن در pH> 4 می گردد [۲۴-۲۶]. با اینحال در کاربرد های واقعی برای کاتالیست ها برپایه آهن هنوز مشکلاتی همچون از دست رفتن فلز در حین فعالیت، کاهش پراکندگی فلزات و جداسازی و بازیابی سخت وجود دارد [۲۷].

برای غلبه بر این مشکلات استفاده از مواد حامی همچون بنتونیت [۲۸]، کربن فعال [۲۹]، کائولین [۳۰]، سیلیکا [۳۱]، نانولوله های کربنی [۳۲] و غیره گسترش یافته است.

از میان مواد حامی مختلف ذکر شده، اخیرا نانولوله های کربنی (CNTs) به دلیل داشتن مزیت های همچون سطح ویژه بالا، قابلیت چلاته شدن مناسب با فلزات، پایداری مکانیکی و شیمیایی بالا به عنوان کاتالیست و مواد حامی امیدوار کننده در رشته های زیست محیطی مختلف مورد توجه قرار گرفته است [۳۲]. Garcia و همکاران [۳۳] گزارش دادند که نانولوله های کربنی ماده حامی مناسبی برای روتینیوم برای اکسیداسیون هوای مرطوب فاضلاب حاوی آنیلین می باشد. Zhang و همکاران [۳۴] با بررسی خوشه پلادیوم قرار گرفته روی نانولوله های کربنی چند دیواره ای به این نتیجه رسیدند که نانولوله کربنی دارای فعالیت بیشتری به عنوان مواد حامی نسبت به زئولیت و کربن فعال می باشد. Serp و همکاران [۳۵] در مطالعه خود نشان دادند که نانولوله های کربنی به دلیل پایداری و ظرفیت جذب بالا ماده حامی عالی برای کاتالیست های مختلف نسبت به دیگر مواد کربنی می باشد.

با وجود کارایی خوب گزارش شده برای فرآیندهای فوق الذکر و خطر قابل توجه حضور آنتی بیوتیک ها در محیط های طبیعی، حذف آنتی بیوتیک آموکسی سیلین از محلول های آبی توسط فرآیند الکتروفنتون برپایه کاتالیست نانولوله کربنی حاوی $Fe@Fe_2O_3$ کم مطالعه شده است. مطالعه حاضر بررسی کارایی فرآیند الکتروفنتون هتروژنی با نانوتیوب کربنی $CNTs/Fe@Fe_2O_3$ برای تجزیه آموکسی سیلین از محلول های آبی بود.

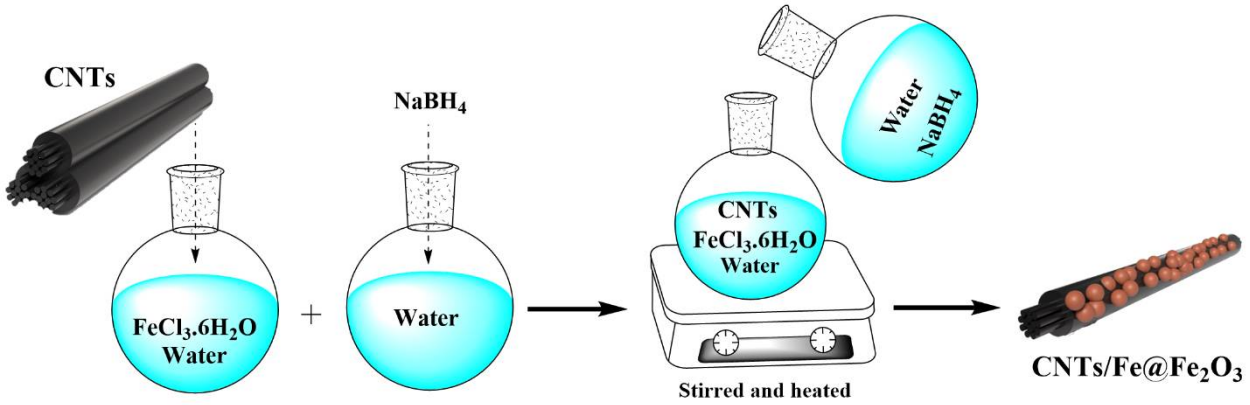
مواد و روش ها

مواد شیمیایی

این پژوهش یک مطالعه مداخله ای- تجربی در خصوص ارزیابی کارایی فرآیند الکتروفنتون هتروژنی برپایه $CNTs/Fe@Fe_2O_3$ در حذف آموکسی سیلین می باشد که در آزمایشگاه شیمی محیط دانشکده بهداشت انجام شد. در این پژوهش صفحه تیتانیوم و گرافیت فلت از یک شرکت ایرانی خریداری شد. نیترات سرب ($Pb(NO_3)_2$، ≥99.0%)، سدیم فلورا ید (NaF، ≥ 99.99 %)، سدیم سولفات (Na_2SO_4، ≥99.0%) و سدیم بورهیدر ید ($NaBH_4$)، کلرا ید فر یک ($FeCl_3.6H_2O$) و اسید نیتریک (HNO_3، 70%) از سیگما آلدریچ خریداری شد. نانوتیوب کربنی از یک شرکت ایرانی فراهم شد و به عنوان یک ماده حامی و بستر نانووایر مورد استفاده قرار گرفت. محلول استوک ۱۰ mg/l آموکسی سیلین خریداری شده از یک شرکت دارویی از طریق حل کردن آنها در آب مقطر تهیه شد.

سنتز الکترود ذره ای CNTs/ Fe@Fe2O3

سنتز نانووایرهای $CNTs/ Fe@Fe_2O_3$ با کمی اصلاح طبق مطالعه Zhu و همکاران (۲۰۱۳) سنتز شد و شماتیک در شکل ۱ ارائه داده شد [۳۶]. در این روش، ۱ گرم نانو لوله کربنی چند دیواره ا ی (MWCNTs) و ۰/۱۵ گرم $FeCl_3.6H_2O$ در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر(محلول شماره ۱) و ۰/۳ گرم $NaBH_4$ در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر (محلول شماره ۲) حل گردید. سپس محلول شماره ۲ در دمای اتاق و به صورت قطره به قطره به داخل محلول شماره ۱ برای سنتز نانووایرها اضافه شد. در طی افزودن محلول، اختلاط بو سیله ا ستیرر انجام شد. در طی این آز مایش م قدار ز یادی از گاز یا ح باب با افزودن محلول $NaBH_4$، همراه با رسوب سیاه و سفید کرکی در سطح نانولوله کربنی و محلول ظاهر شد. در نهایت این کاتالیست با آب مقطر و اتانول شستشو داده شده و سپس تحت جریان نیتروژن خشک گردید.



شکل ۱- شماتیک سنتز نانوذره $CNTs/Fe@Fe_2O_3$

تهیه الکترود Ti/PbO2

در این مطالعه صفحه تیتانیوم با خلوص بالا (< ۹۹٪) با ضخامت ۱ mm جهت تهیه الکترود آند Ti/PbO_2 مورد استفاده قرار گرفت. قبل از فرآیند تهیه الکترود، صفحه تیتانیوم با اندازه ۵ cm×۱۰ cm به طور مکانیکی با ورقه سمباده-320 grit برای حذف لایه سطحی TiO_2 و افزایش زبری سطح صیقل داده شد. سپس صفحه در محلول غلیظ اسید کلریدریک برای حذف باقیمانده های آلی روی سطح به مدت ۱۵ تا ۲۰ دقیقه غوطه ور شده و سپس محصول به طور کامل با آب دیونیزه شده شستشو داده شد. در نهایت ، صفحه تیتانیوم تمیز

شده به یک سل ترسیب الکتروشیمیایی حاوی ۰/۵ مولار $Pb(NO_3)$، ۰/۰۵ مولار NaF و ۰/۱ مولار HNO_3 انتقال داده شد. فرآیند ترسیب الکتریکی با قرار دادن صفحه Ti به عنوان آند و گرافیت میله ای به عنوان کاتد انجام شد. همچنین ترسیب الکتریکی PbO_2 در یک دانسیته جریان ثابت ۲۰ mA/cm^2 برای ۳۰ دقیقه با اختلاط مداوم انجام شد.

تعیین مشخصات $CNTs/Fe@Fe_2O_3$ و Ti/PbO_2 بعد از تهیه نانووایر $CNTs/Fe@Fe_2O_3$ و الکترود آند Ti/PbO_2 مشخصات فیزیکی و ساختاری آنها با استفاده از روش های استاندارد میکروسکوپ الکترونی (SEM) جفت شده با طیف سنجی X-ray (EDX) برای تهیه مورفولوژی و تعیین عناصر، دستگاه پراکنش X-Ray برای تعیین کریستالین و تشکیل PbO_2 در آزمایشگاه مرجع مشخص گردید.

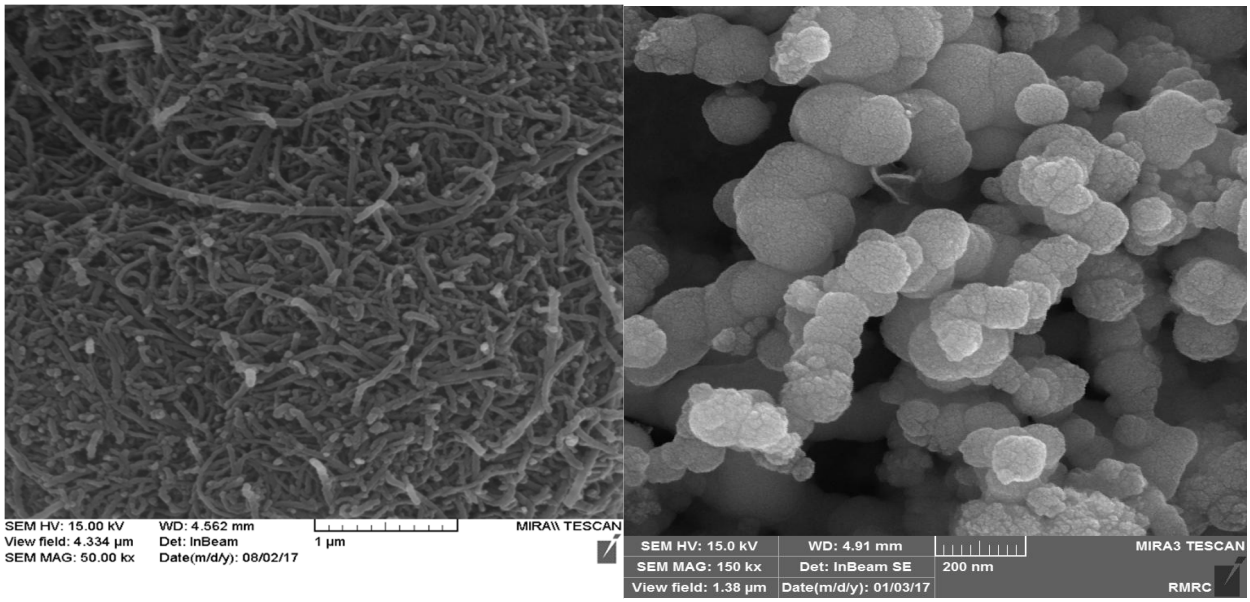
روش آزمایش اکسیداسیون

آزمایشات الکترواکسیداسیون در یک سلول L ۰/۵ ساخته شده از پلگسی گلاس انجام شد. گرافیت فلت و Ti/PbO_2 به ترتیب به عنوان الکترود کاتد و آند مورد استفاده قرار گرفته و فاصله یک سانتی متر از آنها بوسیله نانوذرات $CNTs/Fe@Fe_2O_3$ پر شد. محلول در ۳۰۰ rpm با استفاده از مگنتیک بار برای بهبود انتقال جرم و هموژن کردن هوادهی استیرر شد. آموکسی سیلین با غلظت های بین ۵ تا ۲۵ میلی گرم بر لیتر به عنوان آلاینده های هدف مورد استفاده قرار گرفته و pH محلول در رنج ۳ تا ۱۱ بوسیله H_2SO_4 یا NaOH تنظیم شد. الکترواکسیداسیون همچنین با استفاده از M ۰/۰۵ Na_2SO_4 با مقدار الکترود ذره ای بین ۰/۰۲۵ تا ۰/۲۵ گرم بر لیتر در دمای اتاق انجام شده و جریان ثابت بین ۵ mA/cm^2 تا ۴۰ با استفاده یک منبع تغذیه برای محلول واکنش فراهم شد. در زمان واکنش های مختلف (۱۲۰ min–۵) ۵ ml برداشته شده و فورا فیلتر شده و غلظت بایقیمانده آموکسی سیلین بوسیله دستگاه کروماتوگرافی با کارایی بالا اندازه گیری شد.

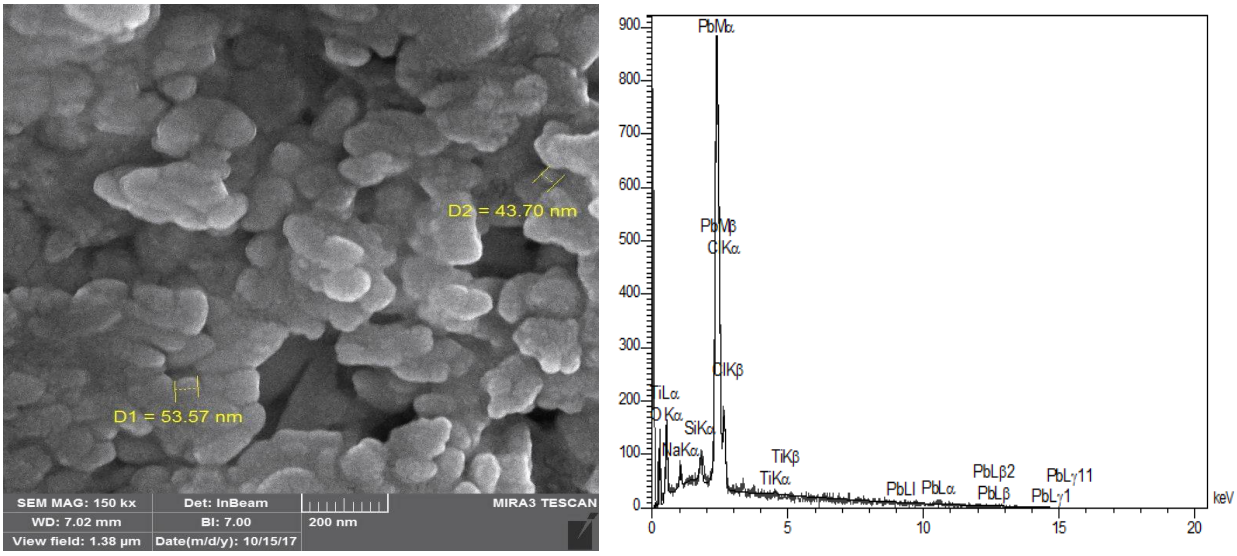
نتایج

ویژگی های الکترود ذره ای و آند

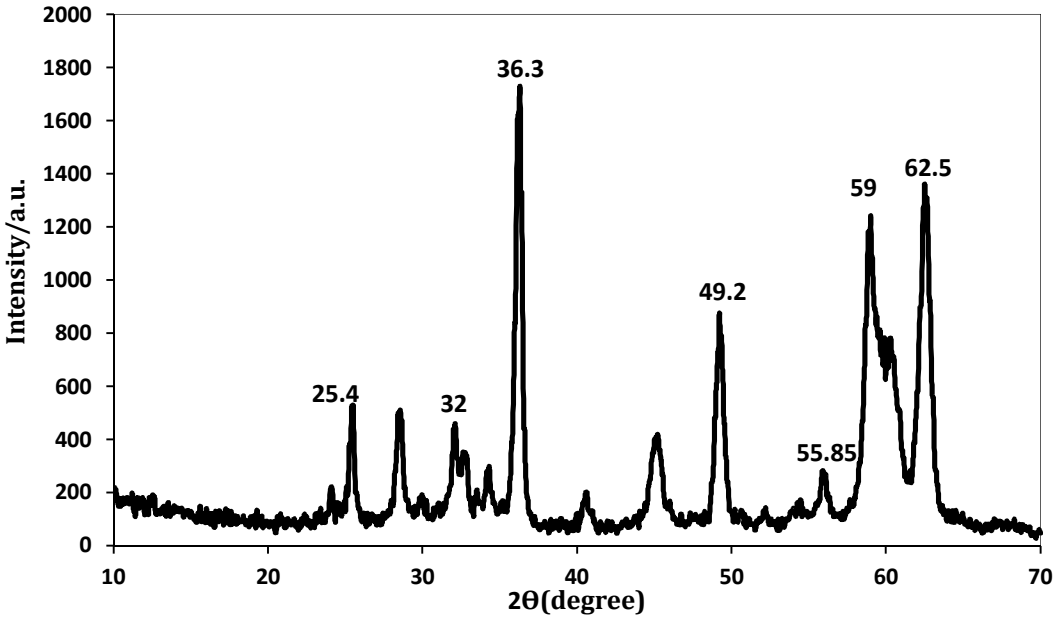
مورفولوژی و ترکیبات نانووایر $CNTs/Fe@Fe_2O_3$ تهیه شده بوسیله SEM مورد بررسی قرار گرفت و یافته ها در شکل ۲ نمایش داده شد. مورفولوژی CNTs و $Fe@Fe_2O_3$ به شکل نانولوله و نانووایر در سایز بین nm ۸۰– ۴۰ بوده و خوشه های زنجیره ای از طریق فعل و انفعالات شیمیایی شکل گرفته است. شکل ۳ میکروگراف SEM-EDX الکترود آند Ti/PbO_2 سنتز شده بوسیله فرآیند الکترودی پوزیشن را نشان می دهد. طبق این شکل یک لایه متراکم از دی اکسید سرب روی صفحه تیتانیوم کوت شده است. آنالیز طیف سنجی X-ray انرژی پراکنده (EDS) حضور سرب و اتم های اکسیژن روی سطح الکترود Ti/PbO_2 را تایید کرد. الگوی XRD در شکل ۴ پیک های پراکنشی °۲۵/۴، °۳۲، °۳۶/۳۰، °۴۹/۲۰، °۵۵/۸۵، °۵۹ و ° ۶۲/۵۰ نشان می دهد، که این می تواند به پیک های مشخصی از فاز β-PbO_2 مربوط باشد.



شکل ۲- میکروگراف SEM نانوذرات CNTs و $Fe@Fe_2O_3$



شکل ۳- میکروگراف SEM-EDS آند Ti/PbO_2 تهیه شده به روش الکترودی پوزیشن



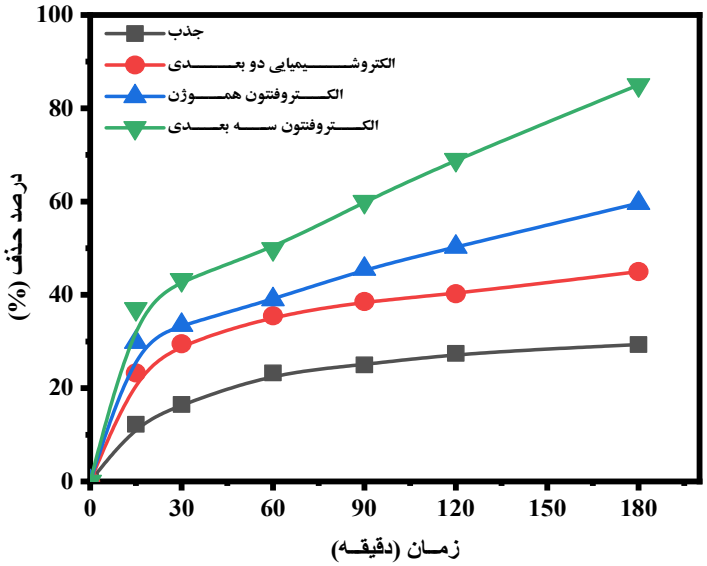
شکل ۴- الگوی پراکنش X-Ray آند Ti/PbO_2 تهیه شده به روش الکترودی پوزیشن

آزمایشات مقایسه ای و تاثیر پارامترها

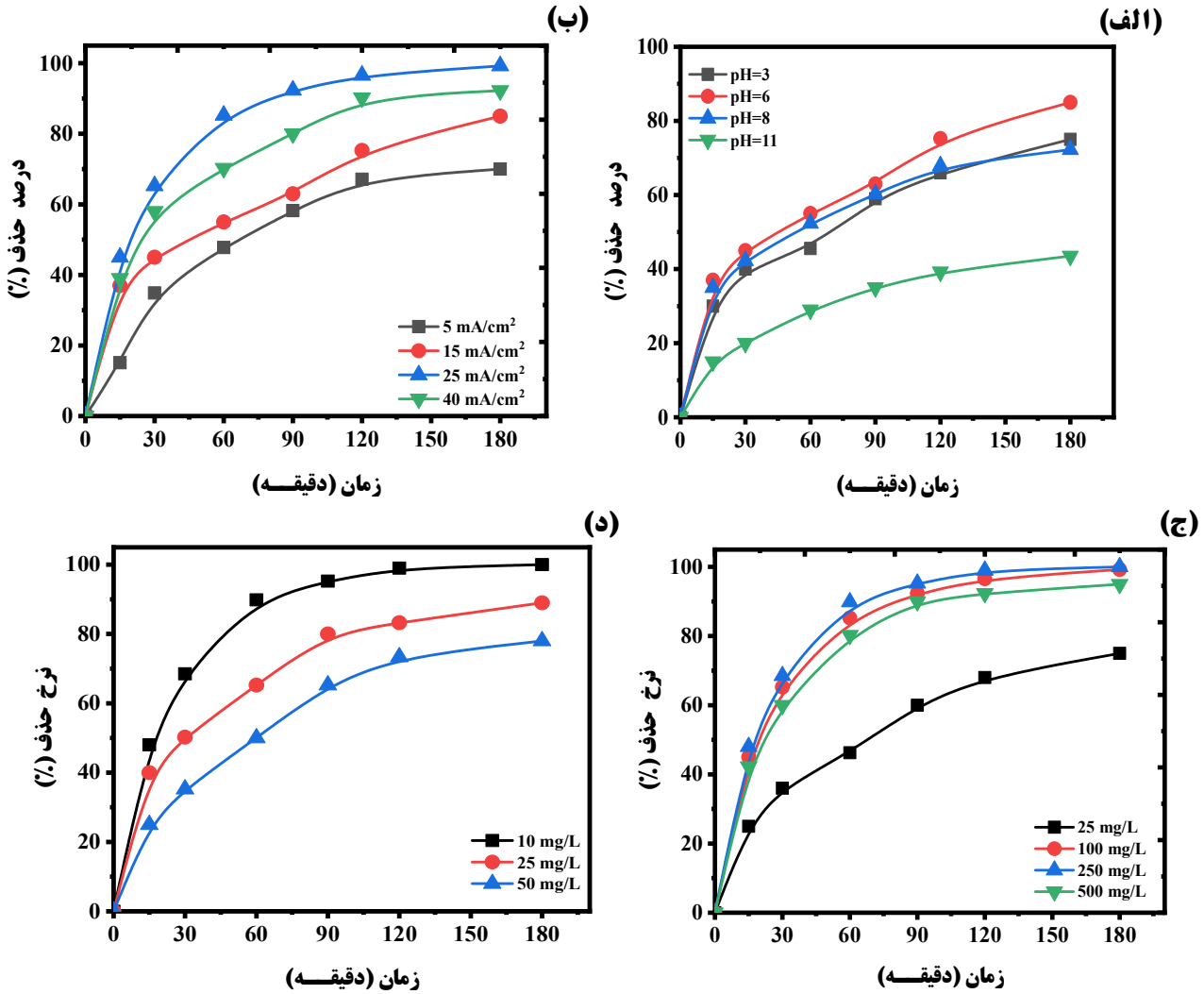
حذف آموکسی سیلین در سیستم های مختلف الکترواکسیداسیون برای درک بهتر تاثیر الکترود ذره ای CNTs/ $Fe@Fe_2O_3$ مورد بررسی قرار گرفته و نتایج آن در شکل ۵ نشان داده شده است. همان طور که می توان مشاهده کرد بازدهی فرآیند جذب برای آنتی بیوتیک کمتر از ۳۰٪ می باشد. در سیستم الکترو شیمیایی دو بعدی نرخ حذف دارو به طور قابل توجهی با افزایش زمان افزایش یافته و حداکثر نرخ حذف آموکسی سیلین در زمان واکنش ۱۸۰، ۴۵٪ بدست آمد. در مقایسه با این فرآیند نرخ حذف آنتی بیوتیک بوسیله فرآیند الکتروفنتون هموژن به طور قابل توجهی افزایش یافت. در مقایسه با سیستم های الکتروشیمیایی دو بعدی و الکتروفنتون هموژن، نرخ حذف آموکسی سیلین بوسیله فرآیند الکتروفنتون هتروژنی در زمان واکنش min ۱۸۰، ۸۵/۵٪ بود.

تاثیر pH اولیه روی بازدهی حذف آموکسی سیلین در شکل ۶ الف نشان داده شده است. آزمایشات در شرایط غلظت آلاینده mg/L ۱۰، دانسیته جریان mA/cm^2 ۱۰ و دوزاج ذرات mg/L ۱۰۰ انجام شد. طبق این شکل نرخ حذف آموکسی سیلین در محیط اسیدی و قلیایی نسبت به شرایط خنثی پایین بود. نرخ حذف آلاینده بوسیله فرآیند مورد مطالعه در pH ۳، ۶، ۸ و ۱۱ به ترتیب ۷۵٪، ۸۵/۵۰ ٪، ۷۲/۲۵ ٪ و ۴۳/۵۲ ٪ بود. شکل ۶ب تاثیر دانسیته جریان بین ۵ تا mA/cm^2 ۴۰ روی نرخ حذف آموکسی سیلین در شرایط pH ۶، غلظت آلاینده mg/L ۱۰ و دوزاج ذرات mg/L ۱۰۰ بوسیله فرآیند الکتروفنتون هتروژنی نشان می دهد. همان طور که میتوان مشاهده کرد با افزایش اولیه دانسیته تا mA/cm^2 ۲۵ نرخ حذف از ۷۰٪ به ۹۹/۲۵ ٪ در زمان واکنش min ۱۸۰ افزایش می یابد. این در حالی که با افزایش بیشتر دانسیته جریان (mA/cm^2 ۴۰) نرخ حذف آموکسی سیلین به آرامی به ۹۲/۲۵ ٪ کاهش می یابد.

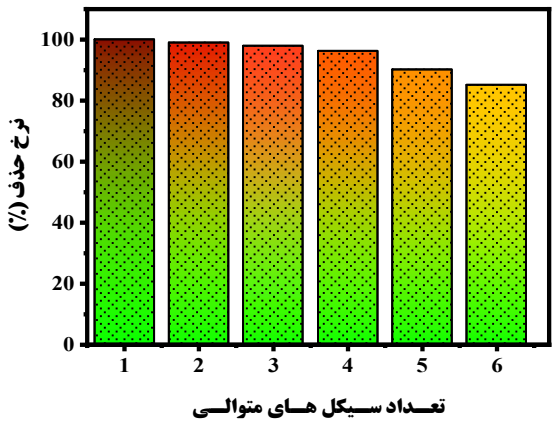
شکل ۶ ج تاثیر دوزاج $CNTs/Fe@Fe_2O_3$ روی بازدهی حذف آموکسی سیلین در شرایط آزمایشگاهی شامل pH ۶، غلظت آلاینده ۱۰ mg/L و دانسیته جریان ۲۵ mA/cm^2 نشان می دهد. نرخ حذف آموکسی سیلین بوسیله فرآیند الکتروفنتون برپاهی $CNTs/Fe@Fe_2O_3$ در مقادیر مختلف ذرات شامل ۲۵، ۱۰۰، ۲۵۰ و ۵۰۰ mg/L به ترتیب ۷۵٪ ، ۹۹/۲۵ ٪، ۱۰۰٪ و ۹۵٪ بود. تاثیر غلظت اولیه آموکسی سیلین روی نرخ بازدهی فرآیند الکتروفنتون هتروژنی در شرایط آزمایشگاهی شامل pH ۶، دوزاج ذرات ۲۵۰ mg/L و دانسیته جریان ۲۵ mA/cm^2 در شکل ۶ د نشان داده شده است. همان که انتظار می رفت با افزایش غلظت اولیه آموکسی سیلین از ۱۰ به ۵۰ mg/L نرخ حذف از ۱۰۰٪ به ۷۸٪ کاهش یافت. پایداری الکترود آند و ذره ای در تصفیه طولانی مدت آموکسی سیلین در یک شرایط بهینه بدست آمده از تاثیر پارامترها مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل ۷ پایداری عالی (< ۸۰٪) هر دو الکترود در حذف آموکسی سیلین نشان داد.



شکل ۵- حذف آموکسی سیلین در سیستم های مختلف



شکل ۶- تاثیر pH اولیه (الف)، مقدار CNTs/Fe@Fe_2O_3 (ب)، دانسیته جریان (ج) و غلظت اولیه آموکسی سیلین روی نرخ حذف آنتی بیوتیک آموکسی سیلین بوسیله فرآیند الکتروفنتون هتروژنی



شکل ۷- پایداری الکترود ها در سیکل واکنش های متوالی

بحث

یافته های آزمایش مقایسه ای بین سیستم های مختلف (جذب، الکتروشیمیایی دوبعدی، الکتروفنتون هموژن و هتروژنی) در شکل ۵ نشان میدهد که ترتیب اثر فرآیند در حذف آموکسی سیلین به این صورت است: جذب< الکتروشیمیایی دوبعدی< الکتروفنتون هموژن< الکتروفنتون هتروژنی. بهبود بازدهی در فرآیند الکتروفنتون هموژن (حاوی آهن بصورت یونی Fe^{2+}) میتواند به دلیل تجزیه بیشتر H_2O_2 بوسیله یون آهن حاضر در محلول باشد. نتایج مشابهی بوسیله Pourzamani و همکاران برای تجزیه CFX از محلول های آبی گزارش شد[۳۷]. بازدهی بالای در فرآیند الکتروفنتون هتروژنی می تواند به اثر الکترود ذره ای $CNTs/Fe@Fe_2O_3$ در جذب و تجزیه بیشتر H_2O_2 به •OH مربوط باشد. این نتایج با مطالعات Iranpour و همکاران[۳۸]، Zhang و همکاران[۳۹] برای تجزیه آلاینده های مختلف موافق بود.

تاثیر pH اولیه روی بازدهی حذف آموکسی سیلین در شکل ۶ الف نشان داده شده است. همان طور که می توان مشاهده کرد با افزایش pH اولیه از ۳ به ۶ بازدهی حذف داروها به آرامی در زمان واکنش های مختلف افزایش می یابد. این درحالی که با افزایش pH به بالای ۶ بازدهی بطور قابل توجهی کاهش می یابد. کاهش بازدهی در pH قلیایی می تواند به دلیل ته نشست گونه های آهن به صورت هیدروکسید فریک باشد، که این در ادامه واکنش پایداری سیستم رودکس بین H_2O_2 و Fe^{2+}/Fe^{3+} مشکل می کند. علاوه بر این در pH قلیایی به دلیل ناپایداری H_2O_2، این اکسیدان سریعا به H_2O و O_2 تجزیه می گردد. در pH های پایین (pH کمتر از ۶) فرم گونه های پایدار آهن با H_2O_2 منجر به غیرفعال سازی کاتالیست و تثبیت پراکسید هیدروژن بوسیله تشکیل یون اکسونیم خواهد شد. نتایج مشابهی بوسیله Iranpour و همکاران برای تجزیه رنگ از محلول های آبی بدست آمد[۳۸]. شکل ۶ب تاثیر دانسیته جریان روی نرخ حذف آموکسی سیلین را نشان می دهد. طبق این شکل با افزایش اولیه دانسیته جریان از ۵ تا mA/cm^2 ۲۵ بازدهی حذف افزایش یافته و سپس با افزایش بیشتر به mA/cm^2 ۴۰ نرخ حذف به آرامی کاهش می یابد. این افزایش میزان اکسیداسیون می تواند به تولید بیشتر H_2O_2 از طریق واکنش ۲ (معادله ۲) که منجر به تولید بیشتر رادیکال هیدروکسیل از واکنش فنتون (معادله ۱) میشود، مرتبط باشد[۴۰]. علاوه براین تولید الکتریکی Fe^{2+} از Fe^{3+} با افزایش دانسیته جریان، افزایش می یابد[۴۱]. همچنین با افزایش دانسیته جریان میزان تولید مستقیم رادیکال هیدروکسیل از طریق سطح آند افزایش می یابد (معادله ۴). نتایج مشابه ای بوسیله Hou و همکاران[۲۲] برای حذف کل کربن آلی (TOC) از محلول های آبی مشاهده شد. کاهش بازدهی در دانسیته جریان بالا می تواند به تسریع مداوم واکنش های پارازیتیک همچون کاهش O_2 به فرم H_2O به جای H_2O_2 روی کاتد و تخریب خود بخودی M(•OH) در آند مرتبط باشد.

$$M + H_2O \rightarrow M(\bullet OH) + H^+ + e^- \qquad (۴)$$

تاثیر دوزاج $CNTs/Fe@Fe_2O_3$ روی بازدهی حذف آموکسی سیلین در شکل ۶ج نشان داده شده است. آزمایشات در شرایط pH ۶، غلظت آلاینده mg/L ۱۰و دانسیته جریان mA/cm^2 ۲۵ انجام شد. طبق این شکل، بازدهی حذف دارو به طور قابل توجهی با افزودن $CNTs/Fe@Fe_2O_3$ تا دوزاج mg/L ۲۵۰ بهبود می یابد. این می تواند باشد به دلیل افزایش مقدار یون Fe^{2+} روی سطح الکترود ذره ای که منجر به افزایش تولید •OH از طریق واکنش ۱ می گردد. با افزایش بیشتر $CNTs/Fe@Fe_2O_3$ نرخ حذف داروها به دلیل مصرف •OH به وسیله یون فروس اضافی کاهش می یابد. علاوه بر این، یونهای اضافی آهن روی سایت های فعال کاتد

نفود کرده و در پی آن باعث کاهش تعداد آنها برای تولید H_2O_2 می گردد. نتایج مشابهی بوسیله Nidheesh و همکاران برای تجزیه Rhodamine B از محلول های آبی گزارش دادند [۴۱]. شکل ۶د تاثیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک در شرایط pH ۶، دوزاج ذرات mg/L ۲۵۰ و دانسیته جریان mA/cm^2 ۲۵ نشان می دهد. یک کاهش قابل ملاحظه ای در نرخ حذف آموکسی سیلین با افزایش غلظت اولیه داروها از ۱۰ تا mg/l ۵۰ مشاهده شد. این مشاهدات را می توان برپایه ناکافی بودن مقدار •OH و تولید بالا محصولات جانبی آلاینده توضیح داد. Ozcan و همکاران همین نتایج برای تجزیه enoxacin بوسیله الکتروفنتون جفت شده با کائولین/Fe_2O_3 پیدا کردند [۴۲].

پایداری الکترود ذره ای و آند

قابلیت بازیافت الکترود ذره ای و آند یکی از پارامترهای حیاتی در توسعه تصفیه الکترواکسیداسیون می باشد. قابلیت کاربرد نانوذرات $CNTs/Fe@Fe_2O_3$ برای حذف آموکسی سیلین بوسیله آزمایشات تکرار شده بوسیله همان الکترود ذره ای در مطالعه حاضر مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که از شکل ۷ می توان مشاهده کرد نرخ حذف آلاینده بیش از ۹۵٪ بعد از ۴ سیکل تجزیه الکتروکاتالیتیک باقی ماند. این نشان می دهد که الکترود مورد استفاده در فرآیند الکتروفنتون هتروژنی پایداری قابل ملاحظه دارد. کاهش نسبتا کم بازدهی در طی سیکل های مختلف می تواند به دلیل جذب محصولات آلاینده روی سطح الکترود آند و ذره ای و کاهش فعالیت الکتروکاتالیتیک آن باشد.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه تصفیه الکتروفنتون هتروژنی آنتی بیوتیک آموکسی سیلین با آند Ti/PbO_2 و الکترود ذره ای $CNTs/Fe@Fe_2O_3$ مورد ارزیابی قرار گرفت. تاثیر پارامترهای الکتروشیمیایی همچون pH، دانسیته جریان، غلظت اولیه دارو، مقدار $CNTs/Fe@Fe_2O_3$ و زمان واکنش روی حذف آموکسی سیلین مورد بررسی قرار گرفت. بهترین وضعیت اپراتوری برای حذف آنتی بیوتیک در pH ۶، دانسیته جریان mA/cm^2 ۲۵، غلظت آنتی بیوتیک mg/l ۱۰ و دوز mg/L ۲۵۰ $CNTs/Fe@Fe_2O_3$ و زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه بدست آمد. آنالیز پایداری، قابلیت بازیافت الکترودها برای تجزیه طولانی مدت آلاینده ها نشان داد. الکترودهای Ti/pbO_2 و $CNTs/Fe@Fe_2O_3$ به ترتیب به وسیله فرآیند الکترودی پوزیشن و هم ترسیبی تهیه شد. نتایج حاصل از آنالیز XRD و SEM-EDS نشان داد که الکترودها طبق گزارش مطالعات به طور مناسبی سنتز شده است. در نهایت نتایج آزمایشات ما توضیح داد که فرآیند الکتروفنتون کاتالیست شده با نانووایر $CNTs/Fe@Fe_2O_3$ می تواند برای تجزیه آنتی بیوتیک آموکسی سیلین از محلول های آبی مورد استفاده قرار بگیرد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله بر خود لازم میدانند از کمیته تحقیقات دانشجویی دانشکده علوم پزشکی لارستان برای حمایت مالی از پژوهش حاضر تشکر نمایند.

References

1. Sun S-P, Guo H-Q, Ke Q, et al. Degradation of antibiotic ciprofloxacin hydrochloride by photo-Fenton oxidation process. Environmental Engineering Science 2009;26(4): 753-9.
2. Zhang Y, Geißen S-U, Gal C. Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. Chemosphere 2008;73(8): 1151-61.
3. Domínguez JR, González T, Palo P, Cuerda-Correa EM. Fenton+ Fenton-like integrated process for carbamazepine degradation: optimizing the system. Industrial & Engineering Chemistry Research 2012;51(6): 2531-8.
4. Braeutigam P, Franke M, Schneider RJ, et al. Degradation of carbamazepine in environmentally relevant concentrations in water by Hydrodynamic-Acoustic-Cavitation (HAC). Water research 2012;46(7): 2469-77.
5. Oleszczuk P, Pan B, Xing B. Adsorption and desorption of oxytetracycline and carbamazepine by multiwalled carbon nanotubes. Environmental science & technology 2009;43(24): 9167-73.
6. Vergili I. Application of nanofiltration for the removal of carbamazepine, diclofenac and ibuprofen from drinking water sources. Journal of environmental management 2013;127: 177-87.
7. Hu L, Martin HM, Arce-Bulted O, et al. Oxidation of carbamazepine by Mn (VII) and Fe (VI): reaction kinetics and mechanism. Environmental Science & Technology 2008;43(2): 509-15.
8. Carabin A, Drogui P, Robert D. Photocatalytic oxidation of carbamazepine: application of an experimental design methodology. Water, Air, & Soil Pollution 2016;227(4): 122.
9. Özcan A, Şahin Y, Koparal AS, Oturan MA .A comparative study on the efficiency of electro-Fenton process in the removal of propham from water. Applied Catalysis B: Environmental 2009;89(3): 620-6.
10. Ahmed MM, Chiron S. Solar photo-Fenton like using persulphate for carbamazepine removal from domestic wastewater. water research 2014;48: 229-36.
11. Bocos E, Iglesias O, Pazos M, Sanromán MÁ. Nickel foam a suitable alternative to increase the generation of Fenton's reagents. Process Safety and Environmental Protection 2016;101: 34-44.
12. Nidheesh P, Gandhimathi R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview. Desalination 2012;299: 1-15.
13. Ting W-P, Lu M-C, Huang Y-H. Kinetics of 2, 6-dimethylaniline degradation by electro-Fenton process. Journal of Hazardous Materials 2009;161(2): 1484-90.
14. Anotai J, Singhadech S, Su C-C, Lu M-C. Comparison of o-toluidine degradation by Fenton, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. Journal of hazardous materials 2011;196: 395-401.
15. Rosales E, Iglesias O ,Pazos M, Sanromán M. Decolourisation of dyes under electro-Fenton process using Fe alginate gel beads. Journal of hazardous materials 2012;213: 369-77.
16. Rosales E, Pazos M, Longo M, Sanromán M. Electro-Fenton decoloration of dyes in a continuous reactor: a promising technology in colored wastewater treatment. Chemical Engineering Journal 2009;155(1): 62-7.
17. Hou B, Han H, Jia S, et al. Heterogeneous electro-Fenton oxidation of catechol catalyzed by nano-Fe 3 O 4: kinetics with the Fermi's equation. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 2015;56: 138-47.
18. Shen L, Yan P, Guo X, et al. Three-Dimensional Electro-Fenton Degradation of Methyleneblue Based on the Composite Particle Electrodes of Carbon Nanotubes and Nano-FeO. Arabian Journal for Science & Engineering (Springer Science & Business Media BV) 2014;39.(٩)
19. Bonyadinejad G, Sarafraz M, Khosravi M, et al. Electrochemical degradation of the Acid Orange 10 dye on a Ti/PbO2 anode assessed by response surface methodology. Korean Journal of Chemical Engineering 2016;33(1): 189-96.
20. Polcaro A, Palmas S, Renoldi F, Mascia M. On the performance of Ti/SnO2 and Ti/PbO2 anodesin electrochemical degradation of 2-chlorophenolfor wastewater treatment. Journal of Applied Electrochemistry 1.٥١-١٤٧ :(٢)٢٩;٩٩٩
21. Barrera-Díaz C, Cañizares P, Fernández F, et al. Electrochemical advanced oxidation processes: an overview of the current applications to actual industrial effluents. Journal of the Mexican Chemical Society 2014;58(3): 256-75.
22. Hou B, Han H, Zhuang H, et al. A novel integration of three-dimensional electro-Fenton and biological activated carbon and its application in the advanced treatment of biologically pretreated Lurgi coal gasification wastewater. Bioresource technology 2015.٥-٧٢١ :١٩٦;
23. Hou B, Ren B, Deng R, et al. Three-dimensional electro-Fenton oxidation of N-heterocyclic compounds with a novel catalytic particle electrode: high activity, wide pH range and catalytic mechanism. RSC Advances 2017;7(25): 15455-62.
24. Shi J, Ai Z, Zhang L. Fe@ Fe 2 O 3 core-shell nanowires enhanced Fenton oxidation by accelerating the Fe (III)/Fe (II) cycles. Water research 2014;59: 145-53.
25. Shen W, Lin F, Jiang X, et al. Efficient removal of bromate with core-shell Fe@ Fe 2 O 3 nanowires. Chemical Engineering Journal 2017;308: 880-8.

26. Liu W, Ai Z, Cao M, Zhang L. Ferrous ions promoted aerobic simazine degradation with Fe@ Fe 2 O 3 core–shell nanowires. Applied Catalysis B: Environmental 2014;150: 1-11.

27. Liao Q, Sun J, Gao L. Degradation of phenol by heterogeneous Fenton reaction using multi-walled carbon nanotube supported Fe2O3 catalysts. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2009;345(1-3): 95-100.

28. Danish M, Gu X, Lu S, et al. Efficient transformation of trichloroethylene activated through sodium percarbonate using heterogeneous zeolite supported nano zero valent iron-copper bimetallic composite. Chemical Engineering Journal 2017;308: 396-407.

29. Choi H, Al-Abed SR, Agarwal S, Dionysiou DD. Synthesis of reactive nano-Fe/Pd bimetallic system-impregnated activated carbon for the simultaneous adsorption and dechlorination of PCBs. Chemistry of Materials 2008;20(11): 3649-55.

30. Liu X, Chen Z, Chen Z, et al. Remediation of Direct Black G in wastewater using kaolin-supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles. Chemical engineering journal 2013;223: 764-71.

31. Lingaiah N, Prasad PS, Rao PK, et al. Structure and activity of microwave irradiated silica supported Pd–Fe bimetallic catalysts in the hydrodechlorination of chlorobenzene. Catalysis Communications 2002;3(9): 391-7.

32. Pourzamani H, Hajizadeh Y, Mengelizadeh N. Application of three-dimensional electrofenton process using MWCNTs-Fe3O4 nanocomposite for removal of diclofenac. Process Safety and Environmental Protection 2018;119: 271-84.

33. Garcia J, Gomes H, Serp P, et al. Carbon nanotube supported ruthenium catalysts for the treatment of high strength wastewater with aniline using wet air oxidation. Carbon 2006;44(12): 2384-91.

34. Zhang A, Dong J, Xu Q, et al. Palladium cluster filled in inner of carbon nanotubes and their catalytic properties in liquid phase benzene hydrogenation. Catalysis today 2004;93: 347-52.

35. Serp P, Corrias M, Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. Applied Catalysis A: General 2003;253(2): 337-58.

36. Zhu L, Ai Z, Ho W, Zhang L. Core–shell Fe–Fe2O3 nanostructures as effective persulfate activator for degradation of methyl orange. Separation and Purification Technology 2013;108: 159-65.

37. Pourzamani H ,Mengelizadeh N, Mohammadi H, et al. Comparison of electrochemical advanced oxidation processes for removal of ciprofloxacin from aqueous solutions. Desalination and Water Treatment 2018;113: 307-18.

38. Iranpour F, Pourzamani H, Mengelizadeh N, et al. Application of response surface methodology for optimization of reactive black 5 removal by three dimensional electro-Fenton process. Journal of Environmental Chemical Engineering 2018;6(2): 3418-35.

39. Zhang B, Hou Y, Yu Z, et al. Three-dimensional electro-Fenton degradation of Rhodamine B with efficient Fe-Cu/kaolin particle electrodes: Electrodes optimization, kinetics, influencing factors and mechanism. Separation and Purification Technology 2019;210: 60-8.

40. Panizza M, Cerisola G. Electro-Fenton degradation of synthetic dyes. Water research 2009;43(2): 339-44.

41. Nidheesh P, Gandhimathi R, Velmathi S, Sanjini N. Magnetite as a heterogeneous electro Fenton catalyst for the removal of Rhodamine B from aqueous solution. Rsc Advances 2014;4(11): 5698-7.۰۸

42. Özcan A, Özcan AA, Demirci Y, Şener E. Preparation of Fe2O3 modified kaolin and application in heterogeneous electro-catalytic oxidation of enoxacin. Applied Catalysis B: Environmental 2017;200: 361-71.

Journal of Environmental Health Engineering, August 2023; Vol.10, No. 4: 465 - 478

Evaluation of the performance of heterogeneous electroFenton process with carbon nanotube/Fe@Fe_2O_3 for the degradation of amoxicillin from aqueous solutions

Nezamaddin Mengelizadeh [1*], Parisa Ebadi [2], Najmeh Ghazanfari [2], Somayeh Kohestani [2]

1.Department of Environmental Health Engineering, Health Faculty, Larestan University of Medical Sciences, Larestan, Iran

2.Student Research Committee, Larestan Faculty of Medical Sciences, Larestan, Iran

Email: Nezam_m2008@yahoo.com

Received: 22 September 2023 , Accepted: 28 October 2023

ABSTRACT

Background: Effluents discharged from pharmaceutical industries contain toxic and persistent compounds, which have raised concerns among environmentalists in recent decades. Recently, various methods have been used to treat pharmaceutical wastewater, among which the electrooxidation process with its unique features, including high efficiency, low secondary pollutant production, and environmental friendliness, has received more attention. In the present study, the efficiency of heterogeneous electro-Fenton process based on Fe@Fe_2O_3 nanoparticles loaded on CNTs (CNTs/Fe@Fe_2O_3) in amoxicillin removal was evaluated.

Methods: In this experimental-laboratory study, CNTs/Fe@Fe_2O_3 nanoparticles were synthesized as particle electrode and Ti/PbO_2 as anode electrode, and their characteristics were determined by scanning electron microscope and X-ray scattering pattern. The effect of operating parameters on the amoxicillin removal rate was evaluated by the heterogeneous electro-Fenton process. Comparative tests were conducted between the adsorption and oxidation processes in antibiotic removal, and finally, the stability of the process based on new electrodes was studied in the cycle of successive electrooxidation reactions

Results: The results showed that the electrochemical and adsorption processes have a lower removal efficiency than the heterogeneous electro-Fenton process at pH close to neutral. The maximum removal efficiency of amoxicillin was obtained at pH of 6, particle electrode dosage of 250 mg/L, current density of 25 mA/cm^2, and electrolysis time of 120 min. The stability of the electrodes was confirmed by the cycle of successive reactions.

Conclusion: Based on the findings, the electro-Fenton process based on newly synthesized electrodes can be suggested in the electrooxidation analysis of antibiotics.

Keywords: Amoxicillin, heterogeneous electro-Fenton, Ti/PbO_2, stability, CNTs/Fe@Fe_2O_3