

Original Article



Evaluation of Tetracycline Degradation by Electro-Fenton Process with MIL-100(Fe) Catalyst and Persulfate: Role of Radicals and Performance of Scavengers

Received: 2025.05.04

Accepted: 2025.08.30

Soran Ezati, Hossein Ganjidoust, Bitā Ayati*

Department of
Environmental Engineering,
Faculty of Civil and
Environmental Engineering,
Tarbiat Modares University,
Tehran, Iran

EXTENDED ABSTRACT

Introduction: Advanced oxidation processes (AOPs) have emerged as efficient strategies for eliminating persistent organic pollutants from wastewater due to their superior capability in degrading chemically persistent organic compounds. Tetracycline, owing to its high chemical and environmental stability, is recognized as one of the most challenging pharmaceutical contaminants in aquatic systems, with its presence contributing to the proliferation of antibiotic-resistant bacteria and posing substantial ecological risks. This study aimed to investigate the role of reactive species and the effect of various scavengers in the degradation of tetracycline, utilizing an Electro-Fenton system based on MIL-100(Fe) catalyst and persulfate as the oxidant.

Material and methods: Experiments were performed in a 1-L cylindrical glass reactor equipped with four graphite electrodes spaced 5 cm apart. MIL-100(Fe) was synthesized and employed as a heterogeneous catalyst for persulfate activation. The effects of operational parameters, including tetracycline concentration, pH, catalyst dosage, persulfate concentration, and electric current, were evaluated using the one-factor-at-a-time (OFAT) method. The degradation performance was assessed through tetracycline removal, COD and TOC reduction, mineralization current efficiency (MCE), average oxidation state (AOS), and energy consumption (EC). Methanol, tert-butanol, and catalase were applied as scavengers to determine the contribution of sulfate radicals, hydroxyl radicals, and hydrogen peroxide, respectively. Kinetic analyses were conducted using pseudo-zero-order, pseudo-first-order, and pseudo-second-order models.

Results and discussion: The optimum operating conditions were obtained at tetracycline concentration of 50 mg/L, pH 5, persulfate dosage of 200 mg/L, catalyst dosage of 400 mg/L, and current intensity of 400 mA. Under these conditions, tetracycline removal reached 83.8%, while COD and TOC removals were 46.57% and 38.26%, respectively. The MCE and AOS values were determined as 67% and 0.538, indicating effective mineralization and progressive oxidation of intermediates. Radical scavenging experiments revealed that sulfate radicals, hydroxyl radicals, and hydrogen peroxide contributed 36.80%, 20.47%, and 27.89% to tetracycline degradation, respectively, highlighting the dominant role of sulfate radicals generated through persulfate activation. Kinetic investigations demonstrated that the degradation process followed a pseudo-second-order model with a rate constant of $0.0010 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. The presence of methanol, tert-butanol, and catalase significantly reduced the reaction rate constants to 0.00009, 0.00036, and $0.00028 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, respectively.

Conclusion: The Electro-Fenton/persulfate system employing MIL-100(Fe) exhibited high efficiency for tetracycline degradation through the synergistic generation of sulfate and hydroxyl radicals. Sulfate radicals were identified as the predominant reactive species, while hydroxyl radicals and hydrogen peroxide played complementary roles in the oxidation process. The results demonstrate that the MIL-100(Fe)-assisted Electro-Fenton process is a promising and sustainable approach for the treatment of antibiotic-contaminated wastewater and has considerable potential for future large-scale applications.

Keywords: Metal–Organic Framework (MOF), Radical Scavengers, Reaction Kinetics, Tetracycline.

How to cite this article:

Ezati, S., Ganjidoust, H., and Ayati, B. 2026. Evaluation of Tetracycline Degradation by Electro-Fenton Process with MIL-100(Fe) Catalyst and Persulfate: Role of Radicals and Performance of Scavengers. Adv. Environ. Sci. 24 (2): 403-426.

* Corresponding Author Email Address: ayati_bi@modares.ac.ir

DOI: 10.48308/envs.2025.239781.1506



Copyright: © 2026 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

بررسی تجزیه تتراسایکلین با استفاده از سیستم الکتروفتون با کاتالیست MIL-100(Fe) و پرسولفات: نقش رادیکال ها و عملکرد رایبنده ها

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۲/۱۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۶/۰۸

سوران عزتی، حسین گنجی دوست، بیتا آیتی *

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

چکیده مبسوط

سابقه و هدف: فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به عنوان راهکاری کارآمد برای حذف آلاینده های آلی پایدار از فاضلاب شناخته شده اند و به دلیل توانایی بالای خود در تخریب ترکیبات مقاوم، جایگاه ویژه ای در فناوری های تصفیه پیدا کرده اند. تتراسایکلین به دلیل پایداری شیمیایی و زیست محیطی بالا، یکی از آلاینده های دارویی چالش برانگیز در منابع آبی محسوب می شود که حضور آن می تواند منجر به افزایش مقاومت باکتریایی و تهدیدات زیست محیطی شود. در این مطالعه باهدف بررسی نقش گونه های رادیکالی و عملکرد رایبنده ها در تجزیه آنتی بیوتیک تتراسایکلین، به ارزیابی قابلیت سیستم الکتروفتون مبتنی بر کاتالیست MIL-100(Fe) و پرسولفات پرداخته شده است.

مواد و روش ها: آزمایش ها در یک راکتور استوانه ای شیشه ای به حجم ۱ لیتر، مجهز به چهار الکترود گرافیتی با فاصله ۵ سانتی متر، انجام شد. کاتالیست MIL-100(Fe) سنتز و برای فعال سازی پرسولفات مورد استفاده قرار گرفت. تأثیر پارامترهای عملیاتی شامل غلظت اولیه تتراسایکلین، pH، غلظت کاتالیست، غلظت پرسولفات و شدت جریان الکتریکی با روش تک فاکتوریل ارزیابی شد. عملکرد فرایند بر اساس راندمان حذف تتراسایکلین، کاهش COD و TOC، راندمان جریان معدنی سازی (MCE)، میانگین حالت اکسیداسیون (AOS) و مصرف انرژی بررسی گردید. همچنین از متانول، تربوتانول و کاتالاز به عنوان رایبنده برای تعیین سهم رادیکال های سولفات، هیدروکسیل و پراکسید هیدروژن استفاده شد. مدل های مختلف سینتیکی نیز برای توصیف رفتار فرایند مورد ارزیابی قرار گرفتند.

نتایج و بحث: شرایط بهینه فرایند شامل غلظت تتراسایکلین ۵۰ میلی گرم بر لیتر، pH برابر ۵، غلظت پرسولفات ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت کاتالیست ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر و شدت جریان ۴۰۰ میلی آمپر تعیین شد. در این شرایط، راندمان حذف تتراسایکلین به ۸/۸۳ درصد رسید. همچنین حذف COD و TOC به ترتیب ۴۶/۵۷ و ۳۸/۲۶ درصد به دست آمد. مقادیر MCE و AOS نیز به ترتیب برابر با ۶۷ درصد و ۰/۵۳۸ محاسبه شد که بیانگر معدنی سازی مؤثر و پیشرفت واکنش های اکسیداسیونی است. نتایج آزمایش های رایبنده نشان داد که رادیکال های سولفات، رادیکال های هیدروکسیل و پراکسید هیدروژن به ترتیب ۳۶/۸۰، ۲۰/۴۷ و ۲۷/۸۹ درصد در حذف تتراسایکلین سهم دارند و رادیکال های سولفات گونه غالب در فرایند اکسیداسیون محسوب می شوند. بررسی سینتیکی نیز نشان داد که تخریب تتراسایکلین از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می کند و ثابت سرعت آن در شرایط بهینه برابر با ۰/۰۰۱ لیتر بر میلی گرم بر دقیقه است. حضور متانول، تربوتانول و کاتالاز باعث کاهش قابل توجه ثابت سرعت واکنش و تأیید نقش گونه های فعال اکسیدکننده در فرایند شد.

نتیجه گیری: سیستم الکتروفتون مبتنی بر MIL-100(Fe) و پرسولفات با بهره گیری از تولید هم زمان رادیکال های سولفات و هیدروکسیل، کارایی بالایی در حذف تتراسایکلین از محیط های آبی نشان داد. نتایج بیانگر نقش غالب رادیکال های سولفات در فرایند تخریب و نقش مکمل رادیکال های هیدروکسیل و پراکسید هیدروژن در افزایش راندمان اکسیداسیون است. این فرایند می تواند به عنوان یک فناوری مؤثر و پایدار برای تصفیه فاضلاب های حاوی آنتی بیوتیک ها و سایر آلاینده های مقاوم مورد استفاده قرار گیرد.

واژه های کلیدی: چارچوب فلزی-آلی (MOF)، رایبنده های رادیکالی، سینتیک واکنش، تتراسایکلین

*استناد به این مقاله: عزتی، س،
گنجی دوست، ح، ب، آیتی، ۱۴۰۵.
بررسی تجزیه تتراسایکلین با استفاده
از سیستم الکتروفتون با کاتالیست
MIL-100(Fe) و پرسولفات: نقش
رادیکال ها و عملکرد رایبنده ها.
فصلنامه علوم محیطی نوین، ۲۴ (۲):
۴۲۶-۴۰۳*

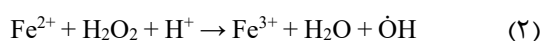
* Corresponding Author Email Address: ayati_bi@modares.ac.ir

DOI: 10.48308/envs.2025.239781.1506



مقدمه

لجن فعال و جذب از بین نمی‌روند و اغلب منجر به تولید آلاینده‌های ثانویه می‌شوند (Mukherjee *et al.*, 2023; González-González *et al.*, 2022; Yang *et al.*, 2021). از این رو، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته الکتروشیمیایی به‌عنوان راهکارهایی مؤثر و دوستدار محیط زیست معرفی شده‌اند که از نظر انعطاف‌پذیری، کارایی و تطبیق‌پذیری، کاربرد قابل توجهی دارند (Dhamorikar *et al.*, 2024). فرایند الکتروفتون به‌واسطه قابلیت بالای آن در تولید رادیکال‌های هیدروکسیل از طریق واکنش بین یون آهن دوزفریتی (Fe^{2+}) و پراکسید هیدروژن به‌عنوان یکی از کاربردی‌ترین روش‌های اکسیداسیون پیشرفته شناخته می‌شود. در این سیستم، ابتدا اکسیژن محلول در محیط الکترولیت طی واکنش کاتدی (واکنش ۱) احیاء شده و به پراکسید هیدروژن تبدیل می‌گردد. در ادامه، مطابق با واکنش (۲)، رادیکال‌های هیدروکسیل با قدرت اکسیدکنندگی بسیار بالا را تولید می‌کند (Qi *et al.*, 2023; Abe *et al.*, 2022; Kremer, 1999).



رادیکال‌های هیدروکسیل به‌عنوان عوامل اکسیدکننده غیراختصاصی، توانایی تخریب طیف گسترده‌ای از ترکیبات آلی را دارند و در نهایت منجر به معدنی‌سازی آن‌ها می‌شوند. با این حال، محدودیت‌های ذاتی این فرایند، از جمله پایداری کم رادیکال‌ها، تشکیل رسوبات آهن و محدود باریک pH عملیاتی، موجب توسعه روش‌های جایگزین برای بهبود کارایی آن شده است (Razzaq *et al.*, 2024). یکی از راهکارهای نوین برای ارتقای کارایی سیستم‌های الکتروفتون، بهره‌گیری از پرسولفات به‌عنوان منبعی برای تولید رادیکال‌های سولفات است که نیازمند فعال‌سازی پرسولفات می‌باشد (Matzek *et al.*, 2016). رادیکال‌های سولفات، به دلیل پایداری بالاتر و پتانسیل اکسیداسیونی

آلودگی منابع آبی با ترکیبات دارویی، به‌ویژه آنتی‌بیوتیک‌هایی مانند تتراسایکلین به یکی از چالش‌های مهم زیست‌محیطی در دهه‌های اخیر تبدیل شده است (Song *et al.*, 2023; Lee *et al.*, 2021). تتراسایکلین‌ها یکی از گروه‌های اصلی آنتی‌بیوتیکی یونیزه شده با فعالیت ضد میکروبی بالا هستند. تتراسایکلین از نظر زیستی فعال، پایدار و غیرقابل تجزیه بیولوژیکی است و به طور گسترده در پزشکی برای انسان و دام و همچنین در کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرد. گروه آنتی‌بیوتیک‌های تتراسایکلین، شامل تتراسایکلین، اکسی‌تتراسایکلین، کلرتتراسایکلین و داکسی‌سایکلین، از پرکاربردترین گروه‌های آنتی‌بیوتیکی در سطح جهان محسوب می‌شوند (Zhang *et al.*, 2024; Liao *et al.*, 2021). پایداری شیمیایی و زیست‌محیطی این ترکیبات موجب شده است که بقایای آن‌ها به طور گسترده در محیط‌های آبی شناسایی شود. بر اساس مطالعه Javid *et al.* (2016) میانگین غلظت این آنتی‌بیوتیک در چاه‌های آب یافت آباد ۸/۱ نانوگرم بر لیتر، در سد فشافویه ۶/۴ نانوگرم بر لیتر و در چاه‌های منطقه ورامین ۵/۴ نانوگرم بر لیتر گزارش شده است. علاوه بر این، خروجی تصفیه‌خانه فاضلاب شهری نیز حاوی سطح قابل توجهی از آلودگی با میانگین غلظت ۵۴۰ نانوگرم بر لیتر تتراسایکلین بوده است. حضور پایدار تتراسایکلین‌ها در منابع آبی، با افزایش شیوع باکتری‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک و تهدیدات جدی برای سلامت عمومی و تنوع زیستی همراه است. این ترکیبات به دلیل تمایل بالا به پیوند با مواد آلی، رسوبات و حتی فلزات سنگین، نه تنها در محیط ماندگار می‌شوند، بلکه اثرات زیان‌بارشان نیز تشدید می‌شود. از این رو، استفاده از فناوری‌های پیشرفته تخریبی برای حذف مؤثر و ایمن این آلاینده‌ها از منابع آبی، ضرورتی اجتناب‌ناپذیر است (Amangelsin *et al.*, 2023). بقایای این داروها به دلیل پایداری شیمیایی بالا و مقاومت در برابر تجزیه زیستی، به راحتی از طریق سیستم‌های متداول تصفیه فاضلاب مانند انعقاد و لخته‌سازی، اکسیداسیون بیولوژیکی،

قوی‌تر نسبت به رادیکال‌های هیدروکسیل، مسیرهای تخریبی مؤثرتری را تسهیل کرده و قابلیت تجزیه آلاینده‌ها را بهبود می‌بخشد (Guerra-Rodríguez *et al.*, 2018). در سال‌های اخیر، چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs) نیز به‌عنوان کاتالیست‌های نوظهور در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مورد توجه قرار گرفته‌اند. MIL-100(Fe) به‌عنوان یک چارچوب‌های فلزی-آلی به دلیل سطح ویژه بالا و پایداری ساختاری مناسب، امکان جذب آلاینده‌ها و افزایش واکنش‌های رادیکالی را فراهم می‌کند (Li *et al.*, 2024). Tran *et al.* (2024) در مطالعه‌ای با استفاده از نانوکامپوزیت MIL-88A(Fe)/CoFe₂O₄، با بهره‌گیری از فعال‌سازی مؤثر پرسولفات توسط آهن در MIL-88A(Fe) و تسریع چرخه Fe^{3+}/Fe^{2+} توسط CoFe₂O₄، افزایش بالای تولید رادیکال‌های فعال و در نتیجه، بهبود بیش از دوبرابری نرخ تخریب تتراسایکلین را گزارش کردند؛ اما باوجود پیشرفت‌های اخیر در توسعه سیستم‌های ترکیبی الکتروفتون و پرسولفات، تعیین نقش گونه‌های اکسیدکننده مانند رادیکال‌های هیدروکسیل، سولفات و پراکسید هیدروژن و مکانیسم‌های تخریب آلاینده‌ها همچنان نیازمند بررسی‌های بیشتر است. مطالعات پیشین عمدتاً بر بهینه‌سازی شرایط عملیاتی یا ارزیابی کارایی کلی سیستم‌ها تمرکز داشته‌اند. این مطالعه با هدف بررسی نقش رادیکال‌های فعال و عملکرد رابنده‌ها در تخریب تتراسایکلین در سیستم الکتروفتون مبتنی بر کاتالیست MIL-100(Fe) و پرسولفات، از طریق تحلیل تغییرات راندمان حذف و رفتار سینتیکی انجام گرفت و با بهینه‌سازی شرایط عملیاتی و تحلیل داده‌ها، مکانیسم‌های اکسیداسیونی غالب شناسایی شدند.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی و واکنش‌گرها

در این پژوهش تتراسایکلین (C₂₂H₂₄N₂O₈، سیگما) به‌عنوان آلاینده دارویی بدون خالص‌سازی اضافی به کار

رفت. سدیم پرسولفات (Na₂S₂O₈، مرک) به‌عنوان پیش‌ماده تولید رادیکال‌های سولفات و سدیم هیدروکسید (NaOH، مرک) و اسید هیدروکلریک (HCl، مرک) برای تنظیم pH استفاده شدند. از تری‌میک اسید (H₃BTC، سیگما) و کلرید آهن (II) (FeCl₂.4H₂O، مرک)، برای سنتز نانوکاتالیست MIL-100(Fe) استفاده شد. متانول با گرید تجاری به‌عنوان رابنده رادیکال‌های هیدروکسیل و سولفات و ترت‌بوتانول (TBA، مرک) به‌منظور جذب انتخابی رادیکال‌های هیدروکسیل به کار رفتند. علاوه بر این، کاتالاز به‌عنوان رابنده اختصاصی پراکسید هیدروژن (H₂O₂، سیگما) به سیستم اضافه شدند تا نقش این گونه‌های فعال در فرایند تخریب تتراسایکلین بررسی شود.

راه‌اندازی سیستم الکتروفتون

آزمایش‌ها در یک راکتور شیشه‌ای استوانه‌ای به حجم ۱ لیتر مجهز به چهار الکتروگرافیتی با فاصله ۵ سانتی‌متر انجام شد. منبع تغذیه DC (مدل HY5030E) با قابلیت تنظیم شدت جریان برای تأمین انرژی راکتور استفاده شد. محلول پایه حاوی مقدار مشخص از تتراسایکلین پس از ۳۰ دقیقه اختلاط با همزن مغناطیسی در دمای اتاق به راکتور انتقال یافت.

مقادیر مشخصی از کاتالیست MIL-100(Fe) سنتز شده به روش بر اساس روش ارائه‌شده توسط Guesh *et al.* (2017) و سدیم پرسولفات به‌صورت جداگانه به محلول اضافه و به مدت ۵ دقیقه پیش از آغاز واکنش هم زده شدند. در هر آزمایش، رابنده مربوطه نیز به محلول اضافه می‌شد تا تأثیر آن بر مسیرهای تجزیه بررسی شود. سپس، در زمان‌های مشخص شده طی واکنش، نمونه‌برداری صورت گرفت و با استفاده از سانتیفریوژ (به مدت ۱۰ دقیقه و سرعت ۳۲۰۰ دور در دقیقه)، لجن آهن و ذرات معلق کاتالیست از محلول جدا شد. در نهایت، غلظت باقیمانده تتراسایکلین با استفاده از طیف‌سنجی UV-Vis در طول موج مشخص اندازه‌گیری گردید.

محاسبه غلظت و درصد حذف تتراسایکلین با

طیف‌سنجی

به‌منظور تعیین بیشینه جذب تتراسایکلین، ابتدا محلول‌های استاندارد با غلظت‌های متفاوت از تتراسایکلین آماده شد و طیف جذب آن‌ها با استفاده از روش اسپکتروفتومتر UV-Vis توسط اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. بیشینه جذب تتراسایکلین در طول موج ۳۵۹ نانومتر به دست شد که با مطالعات پیشین مطابقت داشت (Soltani *et al.*, 2020; Wang & Gian, 2015). برای محاسبه غلظت تتراسایکلین (C) برحسب میلی‌گرم بر لیتر، از رابطه کالیراسیون جذبی مبتنی بر قانون بیر-لامبرت، بر اساس مقادیر جذب نوری (ABS) اندازه‌گیری‌شده در طول موج بیشینه ۳۵۹ نانومتر استفاده شد (رابطه ۳) و درصد حذف تتراسایکلین با استفاده از رابطه ۴ محاسبه گردید (Ergan & Gengec, 2020).

$$ABS = 0.0303 \times C \quad (3)$$

$$R\% = \frac{C_{\text{اولیه}} - C_{\text{ثانویه}}}{C_{\text{ثانویه}}} \times 100 \quad (4)$$

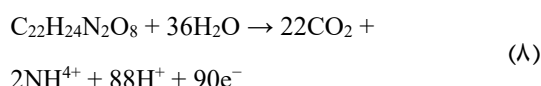
به‌منظور بررسی تأثیر پارامترهای کلیدی شامل غلظت آلاینده تتراسایکلین، مقدار pH، میزان کاتالیست، غلظت پرسولفات و شدت جریان الکتریکی بر عملکرد سیستم الکتروفتون (جدول ۱)، مجموعه‌ای از آزمایش‌ها در شرایط عملیاتی مختلف طراحی و اجرا گردید. این آزمایش‌ها با بهره‌گیری از روش تک فاکتوریل انجام شدند تا شرایط بهینه هر پارامتر برای دستیابی به بیشینه کارایی فرایند تعیین شود (Yang *et al.*, 2024). به‌منظور کاهش خطای آزمایشگاهی و اطمینان از پایایی نتایج، داده‌های حاصل از تکرارها مورد تحلیل آماری قرار گرفتند و در تمامی مراحل از میانگین‌گیری و بررسی پراکندگی داده‌ها بهره‌گیری شد.

جدول ۱- پارامترهای عملیاتی مورد بررسی
Table 1- Investigated operational parameters

مقادیر Values	پارامترها Parameters
10, 20, 50, 75, 100	غلظت اولیه آلاینده (mg/L) Initial Pollutant Concentration (mg/L)
3, 5, 7, 9	pH
200, 400, 600, 800	شدت جریان (mA) Electric current (mA)
200, 300, 400, 500	غلظت کاتالیست (mg/L) Catalyst Concentration (mg/L)
100, 200, 300	غلظت پرسولفات (mg/L) Persulfate Concentration (mg/L)

اکسیداسیون (AOS) محصولات نهایی، به‌عنوان شاخصی برای بررسی و تعیین میزان معدنی‌سازی ترکیبات آلی، با استفاده از معادله (۵) بر اساس نسبت COD به TOC محاسبه گردید. این شاخص امکان ارزیابی کیفی و مقایسه‌ای سطح اکسایش ترکیبات آلی باقی‌مانده در پساب

پس از بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی کلیدی، عملکرد سیستم از طریق تغییرات در طیف جذب UV-Vis بررسی و میزان معدنی‌سازی و بهبود زیست‌تخریب‌پذیری از طریق تغییرات میزان اکسیژن‌خواهی شیمیایی (COD) و کربن آلی کل (TOC) مورد ارزیابی قرار گرفت. میانگین حالت



به منظور تحلیل هزینه انرژی مصرفی و بررسی امکان پذیری اقتصادی، از رابطه (۹) استفاده شد (Bolton *et al.*, 2001).

$$\text{ECC} = \frac{E_r \times 1000 \times P \times t}{V \times (S_0 - S_f)} \quad (9)$$

که در آن ECC بیانگر هزینه انرژی (دلار بر کیلوگرم TOC حذف شده)، E_r نرخ برق (دلار بر کیلووات ساعت)، P توان سیستم (وات)، t زمان واکنش (ساعت)، V حجم محلول (لیتر)، $S_0 - S_f$ اختلاف غلظت اولیه و نهایی TOC برحسب میلی گرم بر لیتر می باشند.

تحلیل آماری و ارزیابی معناداری اختلاف بین گروه ها

به منظور بررسی معناداری آماری تفاوت راندمان حذف تتراسایکلین در شرایط مختلف (شامل گروه بدون رباینده، با متانول، با ترت بوتانول و با کاتالاز)، از آزمون تحلیل واریانس یک طرفه (One-Way ANOVA) استفاده شد. برای تعیین تفاوت بین گروه ها، پس آزمون Tukey HSD نیز به کار گرفته شد.

شناسایی و تحلیل سهم گونه های رادیکالی در فرایند تخریب تتراسایکلین

به منظور تشخیص و تعیین نقش رادیکال های فعال در تخریب تتراسایکلین، مجموعه ای از رباینده های رادیکالی به سیستم اضافه شد. در این آزمایش ها، از مواد مختلفی به عنوان رباینده رادیکال های آزاد برای بررسی تعیین سهم رادیکال های فعال در فرایند تخریب تتراسایکلین استفاده شد. ترت بوتانول به عنوان رباینده انتخابی رادیکال های هیدروکسیل، متانول به عنوان رباینده هم زمان رادیکال های هیدروکسیل و سولفات و همچنین برای ارزیابی نقش پراکسید هیدروژن و آنزیم کاتالاز برای تجزیه انتخابی پراکسید هیدروژن و تأثیر آن بر فرایند تخریب به سیستم اضافه شدند (Wang *et al.*, 2024; Hinojosa *et al.*, 2023).

را فراهم می سازد و مکمل اطلاعات حاصل از حذف TOC می باشد (Najafzadeh and Ayati, 2024).

$$\text{AOS} = 4 - 1.5 \times \left(\frac{\text{COD}}{\text{TOC}} \right) \quad (5)$$

همچنین به منظور تحلیل جامع تر عملکرد الکتروشیمیایی سیستم و سنجش بهره وری الکترون ها در فرآیند اکسیداسیون، از شاخص راندمان جریان معدنی سازی (MCE) استفاده شد که بیانگر درصد جریان مصرف شده در جهت اکسایش مؤثر کربن آلی است. به موازات آن، انرژی مصرفی ویژه (EC) نیز برای ارزیابی بهره وری انرژی در فرایند، برحسب کیلووات ساعت به ازای هر گرم TOC حذف شده محاسبه گردید. مقادیر این دو شاخص به ترتیب با استفاده از معادلات (۶) و (۷) و بر اساس تغییرات TOC در طول فرآیند به دست آمد. تحلیل این پارامترها امکان بررسی هم زمان کارایی الکتروشیمیایی و اقتصادی سیستم را در شرایط عملیاتی مختلف فراهم می سازد (Zwane *et al.*, 2021).

$$\text{MCE}(\%) = \frac{(\text{TOC})nFVs}{4.32e7 \times mlt} \times 100 \quad (6)$$

$$\text{EC}(\text{kWh. (g TOC)} - 1) = \frac{EIt}{Vs\Delta(\text{TOC})} \quad (7)$$

که ΔTOC بیانگر کاهش مقدار کربن آلی کل برحسب (mgC/L) در زمان مشخص است. مقدار F معرف ثابت فاراده (۹۶۴۸۷) کولن بر مول، V_s حجم محلول برحسب لیتر، t زمان (h) و عدد ثابت (۴/۳۲ eV) ضر تبدیل واحدها است. E برابر با ولتاژ اعمالی (V) و n نیز تعداد الکترون هایی است که برای اکسایش کامل هر مولکول تتراسایکلین استفاده می شود. همچنین m تعداد اتم های کربن موجود در ساختار مولکولی تتراسایکلین در واکنش (۸) است که برابر ۲۲ در نظر گرفته شد.

به منظور ارزیابی دقت برازش مدل‌های سینتیکی، از شاخص‌های آماری میانگین خطای مطلق (MAE) و ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE) استفاده شد. این شاخص‌ها برای هر یک از مدل‌های شبه‌مرتبه صفر، شبه‌مرتبه اول و شبه‌مرتبه دوم محاسبه گردیدند. مدل‌هایی که دارای کمترین مقادیر RMSE و MAE بودند، به عنوان مدل بهینه انتخاب شدند. همچنین، نمودارهای باقی‌مانده و نمودار واقعی در برابر پیش‌بینی شده برای بررسی نرمال بودن خطاها رسم و تحلیل شد.

نتایج و بحث

بررسی ساختاری و ترکیب عنصری نانوذرات

سنتز شده MIL-100(Fe)

شکل ۱-الف و ۱-ب، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) را در مقیاس‌های ۲۰۰ و ۵۰۰ نانومتر، برای MIL-100(Fe) نشان می‌دهد. اندازه ذرات مشاهده شده کمتر از ۲۰۰ نانومتر بوده که این موضوع تأییدی بر ویژگی‌های نانومقیاس و یکنواختی مورفولوژیکی کاتالیست سنتز شده محسوب می‌شود.

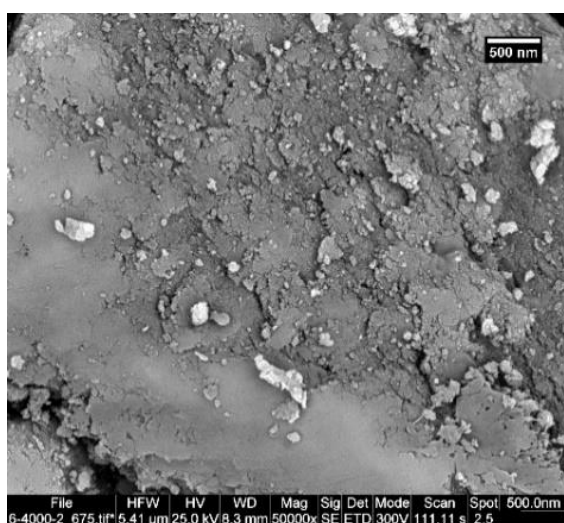
تحلیل سینتیکی تخریب تتراسایکلین

به منظور تحلیل سینتیکی تخریب تتراسایکلین تحت شرایط مختلف، داده‌های تجربی از زمان و درصد حذف تتراسایکلین برای چهار شرایط مختلف شامل بدون رباینده، با متانول، با ترت‌بوتانول و با کاتالاز جمع‌آوری شدند. این داده‌ها با استفاده از مدل‌های سینتیکی مختلف شامل مدل شبه‌مرتبه صفر، شبه‌مرتبه اول و شبه‌مرتبه دوم برازش داده شدند (Jatto et al., 2020; Qi et al., 2024). در مدل مرتبه شبه صفر (رابطه ۱۰)، نمودار غلظت تتراسایکلین برحسب زمان با ثابت سرعت واکنش K_0 به صورت خطی و ضریب همبستگی R^2 برای مدل سینتیکی شبه‌مرتبه اول (رابطه ۱۱)، نمودار $\ln \frac{C_0}{C_t}$ برحسب زمان با ضریب همبستگی R^2 و ثابت سرعت واکنش K_1 و برای مدل سینتیکی مرتبه شبه دوم (رابطه ۱۲)، نمودار $\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0}$ برحسب زمان با ضریب همبستگی R^2 و ثابت سرعت واکنش K_2 رسم شد.

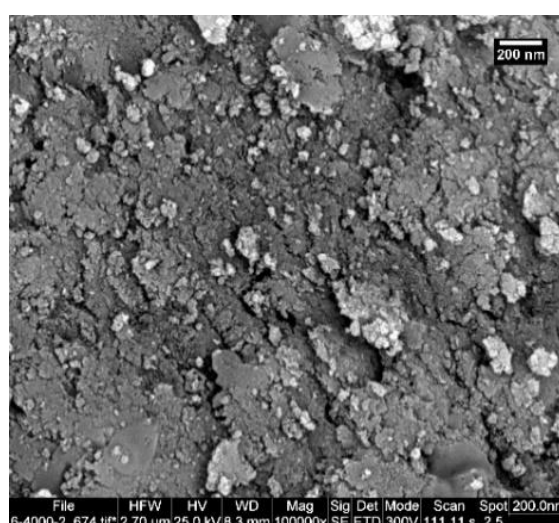
$$C_t - C_0 = K_0 t \quad (10)$$

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_t} \right) = K_1 \times t \quad (11)$$

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = K_2 t \quad (12)$$



(ب)



(الف)

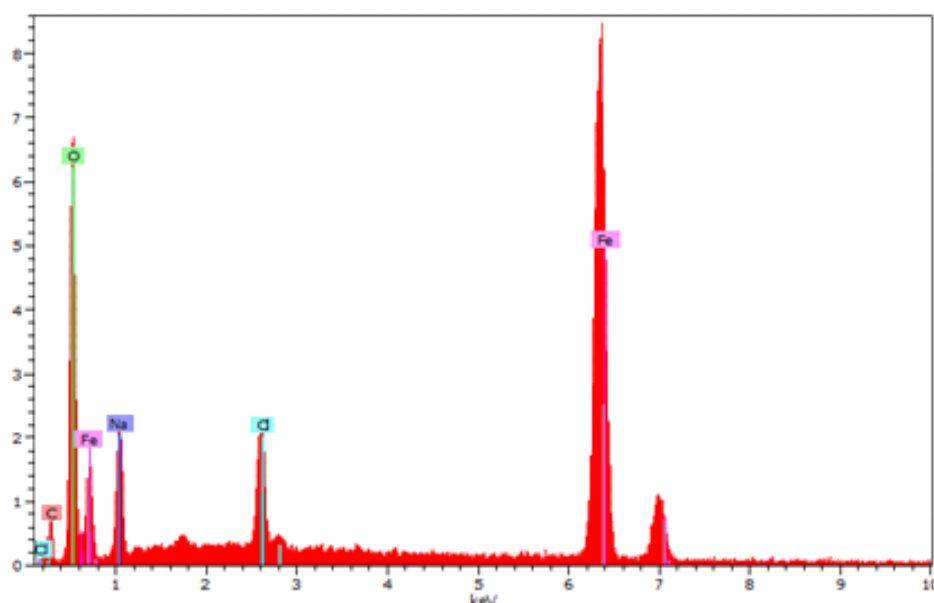
شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی MIL-100(Fe) (الف) ۲۰۰ nm و (ب) ۵۰۰ nm

Fig. 1- Scanning electron microscope (SEM) images of MIL-100(Fe): (a) 200 nm and (b) 500 nm.

طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوی ایکس (EDX)

برای تعیین ترکیب عنصری کاتالیست سنتز شده MIL-100(Fe)، آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوی ایکس (EDX) انجام شد. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، پیک‌های مشخصه‌ی عناصر Fe، C و O به‌وضوح حضور دارند که نشان‌دهنده تشکیل موفق چارچوب آلی-فلزی است. عدم مشاهده پیک‌های اضافی حاکی از خلوص

شیمیایی مطلوب نمونه است. جدول ۲ نیز سهم وزنی هر عنصر را نشان می‌دهد که شامل آهن (۳۸/۷۷٪)، اکسیژن (۳۷/۳۷٪) و کربن (۱۱/۴۲٪) است. همچنین حضور مقادیر جزئی سدیم (۸/۸۶٪) و کلر (۳/۵۸٪) که از مواد اولیه سنتز ناشی شده‌اند، مشاهده می‌شود. این نتایج بیانگر توزیع یکنواخت و استوکیومتری مناسب عناصر در کاتالیست است.



شکل ۲- طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوی ایکس (EDX) کاتالیست MIL-100(Fe)
Fig. 2- Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) spectrum of MIL-100(Fe) catalysts

جدول ۲- درصد وزنی و اتمی عناصر موجود در کاتالیست MIL-100(Fe) بر اساس آنالیز EDX
Table 2- Weight and atomic percentages of elements in MIL-100(Fe) catalyst based on EDX analysis

عناصر Elements	درصد وزنی (%) Weight (%)	درصد اتمی (%) Atomic (%)
C	11.42	21.27
O	37.37	52.22
Na	8.86	8.62
Cl	3.58	2.26
Fe	38.77	15.64
Total	100	100

بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی بر عملکرد

سیستم الکتروفتون و تعیین شرایط بهینه

نتایج تأثیر پارامترهای کلیدی شامل غلظت آلاینده تتراسایکلین، مقدار pH، میزان کاتالیست، غلظت پرسولفات

و شدت جریان الکتریکی بر عملکرد سیستم الکتروفتون بر راندمان حذف، مصرف انرژی و شرایط بهینه در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳- عملکرد سیستم و بهینه‌سازی سیستم

Table 3- System performance and optimization using the One-Factor-at-a-Time (OFAT) approach

پارامترها Parameter	مقادیر Values	مقادیر سایر پارامترها Values of Other Parameters	درصد حذف Removal Efficiency (%)	انرژی مصرفی Energy Consumption (kWh/kg)	مقدار بهینه Optimal Value
غلظت تتراسایکلین Tetracycline Concentration (mg/L)	10	pH=5, [Persulfate] =200 mg/L, [MIL-100(Fe)] =200 mg/L, I=400 mA	60.2	1293.10	50 mg/L
	20		63.4	595.23	
	50		71.8	212.22	
	75		67.9	147.49	
	100		61	122.95	
pH	3	[TC] =50 mg/L [Persulfate] =200 mg/L, [MIL-100(Fe)] =200 mg/L, I=400 mA	57.77	260	pH = 5
	5		71.85	212.22	
	7		53.64	280	
	9		51.67	290	
غلظت پرسولفات Persulfate Concentration (mg/L)	100	[TC] =50 mg/L, pH=5, [MIL-100(Fe)] =200 mg/L, I=400 mA	60.12	253.30	200 mg/L
	200		71.85	212.22	
	300		60.32	250.00	
غلظت کاتالیست MIL-100(Fe) Concentration (mg/L)	200	[TC] =50 mg/L, pH=5, [Persulfate] =200 mg/L, I=400 mA	71.85	212.20	400 mg/L
	300		72.69	206.36	
	400		75.9	197.37	
	600		65	230.77	
شدت جریان الکتریکی Electric Current (mA)	200	[TC] =50 mg/L, pH=5, [Persulfate] =200 mg/L, [MIL-100(Fe)] =400 mg/L	63.04	138	400 mA
	400		75.9	212	
	600		78.13	345.26	
	800		60.78	750.98	

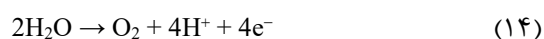
همان طور که مشاهده می شود، راندمان حذف در غلظت های مختلف ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر تتراسایکلین به ترتیب برابر ۶۰/۲، ۶۳/۴، ۷۱/۸ و ۶۱ درصد به دست آمد. همچنین، انرژی مصرفی ویژه به ترتیب برابر با ۱۲۹۳/۱۰، ۵۹۵/۲۳، ۲۱۲/۲۲، ۱۴۷/۴۹ و ۱۲۲/۹۵ کیلووات ساعت بر کیلوگرم محاسبه گردید. باتوجه به هم زمانی راندمان بالای حذف و مصرف انرژی بهینه، غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر به عنوان مقدار مناسب انتخاب شد. در غلظت های پایین تر (۱۰ و ۲۰ میلی گرم بر لیتر)، راندمان حذف به دلیل کم بودن تعداد مولکول های تتراسایکلین برای واکنش با رادیکال های فعال کاهش یافت. در غلظت های بالاتر (۷۵ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر) نیز افت راندمان مشاهده شد که به اشباع جایگاه های فعال کاتالیست و رقابت برای رادیکال ها نسبت داده می شود (Lv et al., 2020).

برای بررسی اثر pH، مقادیر ۳، ۵، ۷ و ۹ بررسی شدند. نتایج راندمان حذف به ترتیب، برابر با ۵۷/۷۷، ۷۱/۸۵، ۵۳/۶۴ و ۵۱/۶۷ و انرژی مصرفی به ترتیب ۲۶۰، ۲۱۲/۲۲، ۲۸۰ و ۲۹۰ کیلووات ساعت بر کیلوگرم محاسبه شد. مقدار pH به عنوان یکی از عوامل کلیدی، بر فعالیت کاتالیست MIL-100(Fe)، تولید رادیکال های هیدروکسیل و سولفات و پایداری پراکسید هیدروژن تأثیر می گذارد. در pH=۳، محیط بیش از حد اسیدی باعث تسریع تجزیه پراکسید هیدروژن به آب و اکسیژن شد که تولید رادیکال های هیدروکسیل را کاهش داد و به افت راندمان حذف منجر گردید. در pH برابر با ۵، شرایط اسیدی ملایم تعادل بهینه ای بین تولید رادیکال های هیدروکسیل و سولفات، پایداری کاتالیست و فعالیت پرسولفات ایجاد کرد که بالاترین راندمان حذف (۷۱/۸۵) و کمترین مصرف انرژی (۲۱۲/۲۲ کیلووات ساعت بر کیلوگرم) را به دنبال داشت. در pH های قلیایی (۷ و ۹)، تشکیل رسوبات هیدروکسید آهن و کاهش فعالیت کاتالیست، همراه با تجزیه خود به خود پرسولفات، سبب کاهش راندمان حذف و افزایش مصرف

انرژی شد (Zhou et al., 2022). براین اساس، pH برابر با ۵ نه تنها بالاترین راندمان حذف را ایجاد کرد، بلکه کمترین میزان انرژی مصرفی را نیز به همراه داشت که به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

در ادامه، غلظت های مختلفی از پرسولفات شامل ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. راندمان حذف به ترتیب برابر با ۶۰/۱۲، ۷۱/۸۵ و ۶۰/۳۲ و انرژی مصرفی معادل ۲۵۳/۳۰، ۲۱۲/۲۲ و ۲۵۰ کیلووات ساعت بر کیلوگرم به دست آمد. پرسولفات به عنوان پیش ماده تولید رادیکال های سولفات، نقش اساسی در فرایند اکسیداسیون تتراسایکلین ایفا می کند. در غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، تولید ناکافی رادیکال های سولفات به دلیل مقدار محدود پرسولفات، راندمان حذف را کاهش داد. در غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر، تولید رادیکال های سولفات به سطح بهینه رسید که منجر به راندمان حذف ۷۱/۸۵ و مصرف انرژی پایین (۲۱۲/۲۲ کیلووات ساعت بر کیلوگرم) شد. در حالی که افزایش غلظت ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر، باعث کاهش راندمان حذف و افزایش مصرف انرژی الکتریکی شد؛ لذا غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد (Lee et al., 2021). تأثیر غلظت های مختلف کاتالیست MIL-100(Fe) نیز در مقادیر ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر بررسی گردید. راندمان های حذف به ترتیب برابر با ۷۱/۸۵، ۷۲/۶۹، ۷۵/۹ و ۶۵ درصد و مقادیر انرژی مصرفی معادل ۲۱۲/۲۰، ۲۰۶/۳۶، ۱۹۷/۳۷ و ۲۳۰/۷۷ کیلووات ساعت بر کیلوگرم به دست آمد. کاتالیست MIL-100(Fe) با افزایش مراکز واکنش پذیر، فعال سازی مؤثر پرسولفات و تولید رادیکال های سولفات و هیدروکسیل را تسهیل می کند. در غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر، به دلیل محدودیت مراکز فعال، راندمان حذف ۷۱/۸۵ درصد به دست آمد. افزایش غلظت به ۳۰۰ و ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر، موجب بهبود راندمان حذف به ۷۲/۶۹ و ۷۵/۹ درصد و کاهش مصرف انرژی شد. با این حال، در غلظت ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر، تجمع ذرات کاتالیست باعث افت راندمان

به ۶۵ درصد و افزایش مصرف انرژی گردید؛ بنابراین، غلظت ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد (Khezerlou *et al.*, 2025). در نتیجه، مقدار ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید. شدت جریان الکتریکی در چهار سطح ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ میلی‌آمپر بررسی شد. نتایج راندمان حذف به ترتیب ۶۳/۰۴، ۷۵/۹، ۷۸/۱۳ و ۶۰/۷۸ و انرژی مصرفی معادل به ترتیب ۱۳۸، ۲۱۲، ۳۴۵/۲۶ و ۷۵۰/۹۸ کیلووات ساعت بر کیلوگرم ثبت شد. همان‌طور که نتایج نشان داد، با افزایش شدت جریان، اگرچه نرخ حذف آلاینده در ابتدا افزایش پیدا کرد، اما راندمان کلی سیستم، کاهش و مصرف ویژه انرژی افزایش یافت. این پدیده را می‌توان به واکنش‌های جانبی نسبت داد. در شدت جریان‌های بالا، واکنش‌های الکترولیز آب در سطح الکترودها (معادلات ۱۳ و ۱۴) شدت می‌گیرند و منجر به تولید گازهای O_2 و H_2 می‌شوند. این واکنش‌ها الکترود مصرف می‌کنند، بدون آنکه در تخریب آلاینده نقشی داشته باشند و در نتیجه موجب کاهش راندمان جریان و افزایش انرژی مصرفی می‌گردند (Oturan & Aaron, 2014؛ Zhou *et al.*, 2022). هرچند شدت جریان ۶۰۰ میلی‌آمپر بیشترین میزان حذف را نشان داد، اما به دلیل مصرف بالای انرژی، شدت جریان ۴۰۰ میلی‌آمپر با کارایی مناسب و مصرف انرژی بهینه، به عنوان مقدار مطلوب انتخاب شد.



در این مطالعه، عملکرد سیستم پیشنهادی در حذف تتراسایکلین بررسی شد. نتایج نشان داد که علی‌رغم استفاده از غلظت اولیه بالای تتراسایکلین (۵۰ میلی‌گرم بر لیتر)، فرایند الکتروفتون حاضر ظرف مدت ۹۰ دقیقه به راندمان حذف ۷۸/۱۳ درصدی رسیده است. این در حالی است که در بسیاری از مطالعات مشابه، یا از غلظت‌های بسیار پایین‌تری از آلاینده استفاده شده، یا برای

دستیابی به راندمان‌های بالا، به زمان واکنش طولانی‌تر، تجهیزات پرهزینه‌تر همچون منابع تابش UV، یا شرایط عملیاتی دقیق‌تری نیاز بوده است. برای نمونه، Luo و همکاران (۲۰۲۰) با بهره‌گیری از نانوذرات $Fe@Fe_2O_3$ دوپ شده با مس در یک سیستم الکتروفتون ناهمگن، توانستند تتراسایکلین را با راندمان ۹۸ درصد حذف کنند، در صورتی که غلظت اولیه آلاینده در این مطالعه ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر بوده و مدت زمان واکنش نیز مشابه با تحقیق حاضر، ۱۲۰ دقیقه گزارش شده است. همچنین، Jabbari و همکاران (۲۰۲۰) از ترکیب فرایند ازن‌زنی، UV و پرسولفات برای حذف دیکلوفناک بهره گرفتند که اگرچه با راندمان ۸۹ درصدی همراه بود، اما نیازمند تابش UV و شرایط پیچیده‌تر عملیاتی بود. در مطالعه‌ای دیگر توسط Ramos و همکاران (۲۰۲۳)، استفاده از فرایند فتوفنتون برای حذف استامینوفن تحت تابش نور و در حضور پرسولفات منجر به راندمان ۹۴٪ در مدت ۱۲۰ دقیقه شد. با این حال، کارایی بالای آن وابسته به تابش نوری و کنترل دقیق pH در محدوده نسبتاً محدود خنثی بود. نکته حائز اهمیت در سیستم حاضر، عدم نیاز به نور برای فعال‌سازی فرایند و اتکای کامل آن بر فعال‌سازی شیمیایی پرسولفات در حضور کاتالیست ناهمگن MIL-100(Fe) است. افزون بر این، فرایند در شرایط pH برابر با ۵ انجام شده است که بیانگر پایداری عملکرد آن در بازه وسیع‌تری از pH می‌باشد. این در حالی است که بسیاری از فرایندهای مشابه تنها در محیط‌های اسیدی کارایی مطلوب دارند.

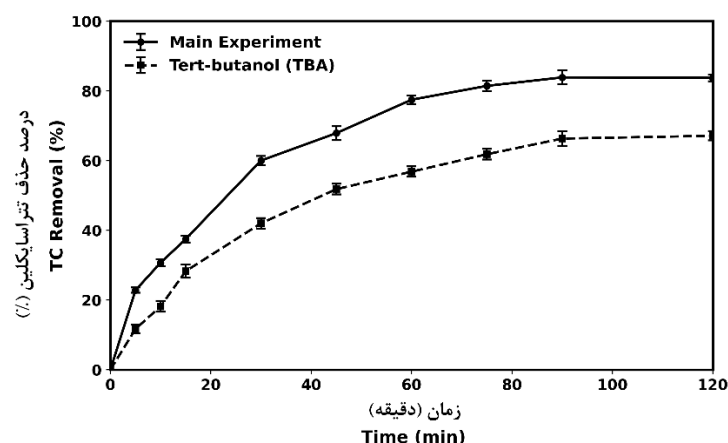
تعیین نقش گونه‌های رادیکالی در فرایند تخریب

بررسی نقش رادیکال‌های هیدروکسیل

در شرایط بهینه شامل غلظت تتراسایکلین ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۵، غلظت پرسولفات ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت MIL-100(Fe) برابر با ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، جریان الکتریکی ۶۰۰ میلی‌آمپر، غلظت‌های ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌لیتر از رباینده ترت بوتانول مورد آزمایش قرار گرفت که به ترتیب درصد حذف‌های

رادیکال‌های ناپایدار و واکنش‌پذیر هیدروکسیل به دام می‌افتند. ترت‌بوتانول، به‌عنوان یک رباینده مؤثر، با رادیکال‌های هیدروکسیل واکنش داده و از واکنش رادیکال‌های هیدروکسیل با تتراسایکلین جلوگیری می‌کند که این امر منجر به کاهش قابل‌توجه فعالیت رادیکال‌ها و درنتیجه، کاهش کارایی فرایند می‌شود (Eltaweil *et al.*, 2024).

۷۱/۲۳، ۶۹/۴۷ و ۶۶/۶۴ به دست آمد (شکل ۳). در فرایند فنتون، رادیکال‌های هیدروکسیل که یک اکسیدکننده قوی به شمار می‌آیند از طریق واکنش (۱) ایجاد می‌شوند. این رادیکال‌ها به‌سرعت با آلاینده‌ها واکنش داده و باعث تجزیه سریع آن‌ها می‌شوند. در تخریب تتراسایکلین، استفاده از ترت‌بوتانول تأثیر قابل‌توجهی بر کارایی تخریب این ترکیب دارد چرا که در حضور ترت‌بوتانول،



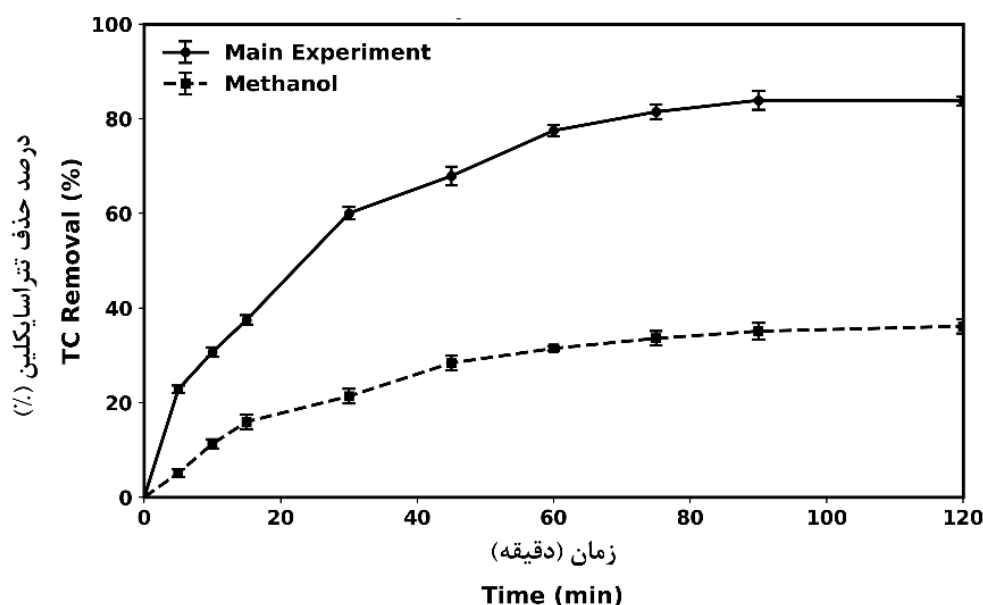
شکل ۳- تحلیل تأثیر ترت‌بوتانول در مهار تولید رادیکال‌های هیدروکسیل
Fig. 3- Analysis of the effect of tert-butanol on inhibiting hydroxyl radical production

با داده‌های حاصل از سایر رباینده‌های رادیکال‌ها نشان می‌دهد که تأثیر مهار بر کاهش راندمان تخریب نسبتاً محدود بوده و رادیکال‌های سولفات یا مسیره‌های غیررادیکالی احتمالاً سهم غالب‌تری در تخریب تتراسایکلین دارند. این یافته‌ها با توجه به ساختار پایدارتر رادیکال‌های سولفات و دامنه وسیع‌تر فعالیت آن‌ها در مقایسه با رادیکال‌های هیدروکسیل منطقی به نظر می‌رسد. بر اساس این نتایج، در ادامه این پژوهش غلظت ۲۰ میلی‌لیتر رباینده ترت‌بوتانول مبنای تحلیل آزمایشات قرار گرفت.

بررسی نقش رادیکال‌های سولفات

در این پژوهش غلظت‌های ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌لیتر متانول تحت شرایط بهینه مورد ارزیابی قرار گرفت و به ترتیب درصد حذف‌های ۴۳/۶۶، ۳۸/۱۹ و ۸۱/۳۵ مشاهده شد (شکل ۴).

ویژگی‌های ساختاری منحصربه‌فرد ترت‌بوتانول، به‌ویژه عدم وجود اتم هیدروژن در مجاورت گروه هیدروکسیل، موجب مقاومت آن در برابر اکسیداسیون شده و آن را به یک معرف مفید در واکنش‌های مبتنی بر رادیکال تبدیل می‌کند (Li *et al.*, 2016). با توجه به شکل ۱، افزودن ترت‌بوتانول به‌عنوان یک رباینده انتخابی برای رادیکال‌های هیدروکسیل موجب کاهش کارایی حذف تتراسایکلین از ۸۳/۸ درصد (در شرایط فاقد رباینده) به ۶۶/۶۴ درصد (در شرایط ۲۰ میلی‌لیتر از ترت‌بوتانول) شده است. این نتایج بیانگر مشارکت ۲۰/۴۷ درصدی رادیکال‌های هیدروکسیل در این سیستم است، اما از آنجایی که حذف تتراسایکلین پس از مهار این رادیکال‌ها همچنان در سطح بالایی باقی مانده است، می‌توان نتیجه گرفت که مکانیسم‌های اکسیداسیونی دیگری نیز نقش قابل‌توجهی در این فرایند ایفا می‌کنند. مقایسه این نتایج



شکل ۴- تحلیل تأثیر متانول در مهار تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و سولفات
Fig. 4- Analysis of the effect of methanol on inhibiting hydroxyl and sulfate radical

در شرایط بدون رباینده) به ۳۵/۸۱ درصد مشاهده شد. این کاهش معنادار که ۳۶/۸ درصد آن به سرکوب رادیکال‌های سولفات نسبت داده می‌شود، نشان‌دهنده نقش محوری رادیکال‌های سولفات در فرایند اکسیداسیون است (Petruleviciene *et al.*, 2025). مقایسه این نتایج با داده‌های حاصل از مهار رادیکال‌های هیدروکسیل توسط تربوتانول نشان می‌دهد که حذف تتراسایکلین در حضور متانول به میزان بیشتری کاهش یافته است که نشان می‌دهد رادیکال‌های سولفات در مقایسه با رادیکال‌های هیدروکسیل تأثیر قوی‌تری در فرایند تخریب تتراسایکلین دارند. این یافته‌ها را می‌توان با ویژگی‌های شیمیایی رادیکال‌های سولفات، از جمله پایداری بالاتر و توانایی اکسیداسیونی قوی‌تر در محدوده وسیع‌تری از pH، تفسیر کرد. براین اساس، نتایج به‌وضوح نشان می‌دهند که در سیستم حاضر، رادیکال‌های سولفات که از فعال‌سازی پرسولفات تولید می‌شوند، مسیر اکسیداسیونی غالب را تشکیل داده و سهم بسزایی در تخریب تتراسایکلین دارند. طبق نتایج، در ادامه غلظت ۲۰ میلی‌لیتر رباینده متانول مبنای آزمایش قرار گرفت.

در سیستم الکتروفتون، رادیکال‌های سولفات از طریق رابطه (۱۵) تولید می‌شوند که نقش کلیدی در فرایند تخریب دارند (Lu *et al.*, 2022).



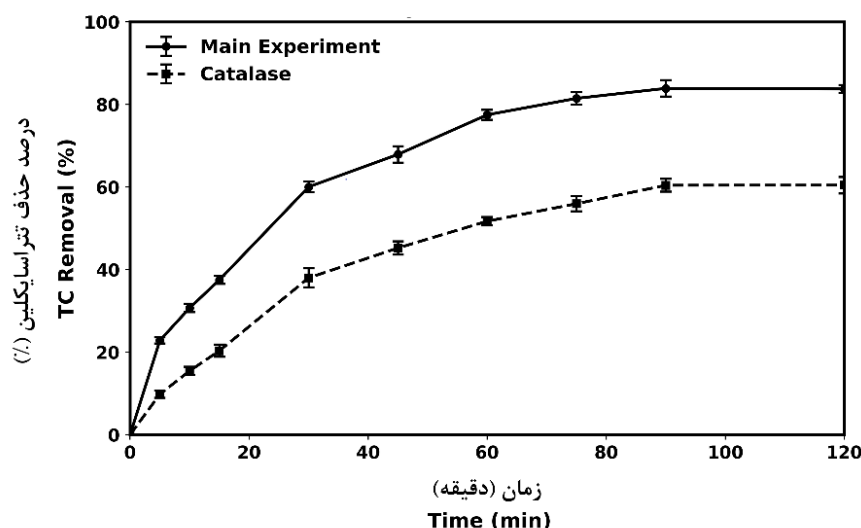
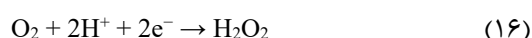
متانول به‌عنوان یک رباینده رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل در سیستم الکتروفتون عمل کرده و عملکردی دوگانه در تنظیم و کنترل محیط واکنش ایفا می‌کند (Liu *et al.*, 2024). شواهد تجربی نشان می‌دهد که حضور متانول تأثیر قابل‌توجهی بر تشکیل و پایداری رادیکال‌های واکنش‌پذیر کلیدی سولفات و هیدروکسیل دارد. متانول با تتراسایکلین برای جذب این گونه‌های رادیکالی رقابت کرده و با کاهش غلظت رادیکال‌های آزاد در محیط واکنش، موجب تعدیل کارایی فرایند تخریب می‌گردد. این مکانیسم رقابتی نه تنها بر سینتیک واکنش تأثیر می‌گذارد بلکه می‌تواند راندمان کلی تخریب را نیز به طور معناداری تحت تأثیر قرار دهد (Schneider *et al.*, 2020; Ganiyu *et al.*, 2018). باتوجه به شکل ۲، در غلظت ۲۰ میلی‌لیتر متانول به‌عنوان رباینده هم‌زمان رادیکال‌های هیدروکسیل و سولفات، کاهش کارایی حذف تتراسایکلین از ۸۳/۸۸ درصد

بررسی نقش پراکسید هیدروژن

در این تحقیق، سه غلظت ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌لیتر از رباینده کاتالاز در شرایط بهینه به سیستم اضافه شد. درصد حذف تتراسایکلین برای هر یک از غلظت‌ها به ترتیب برابر با ۶۹/۷۱، ۶۳/۱۲ و ۶۰/۴۳ به دست آمد. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، در غلظت ۲۰ میلی‌لیتر کاتالاز، مهار پراکسید هیدروژن منجر به کاهش ۲۳/۳۷ درصدی راندمان حذف تتراسایکلین شده است، به‌طوری‌که میزان تجزیه از ۸۳/۸ درصد (در شرایط فاقد رباینده) به ۶۰/۴۳ درصد کاهش یافته است.

سهم ۲۷/۸۹ درصدی پراکسید هیدروژن نشان می‌دهد که

پراکسید هیدروژن نه تنها به عنوان یک اکسیدکننده مستقل عمل می‌کند، بلکه منبع اصلی تولید رادیکال‌های هیدروکسیل نیز محسوب می‌شود. مقایسه این نتایج با داده‌های حاصل از مهار رادیکال‌های هیدروکسیل توسط ترت‌بوتانول نشان می‌دهد که کاهش راندمان در اثر حذف مستقیم هیدروژن پراکسید به میزان بیشتری رخ داده است که این امر تأیید می‌کند پراکسید هیدروژن تأثیر غیرمستقیم و مستقیمی بر فرایند تتراسایکلین دارد (رابطه ۱۶).



شکل ۵- تحلیل تأثیر کاتالاز در مهار تولید رادیکال‌های پراکسید هیدروژن
Fig. 5- Analysis of the effect of catalase on inhibiting hydrogen peroxide radical

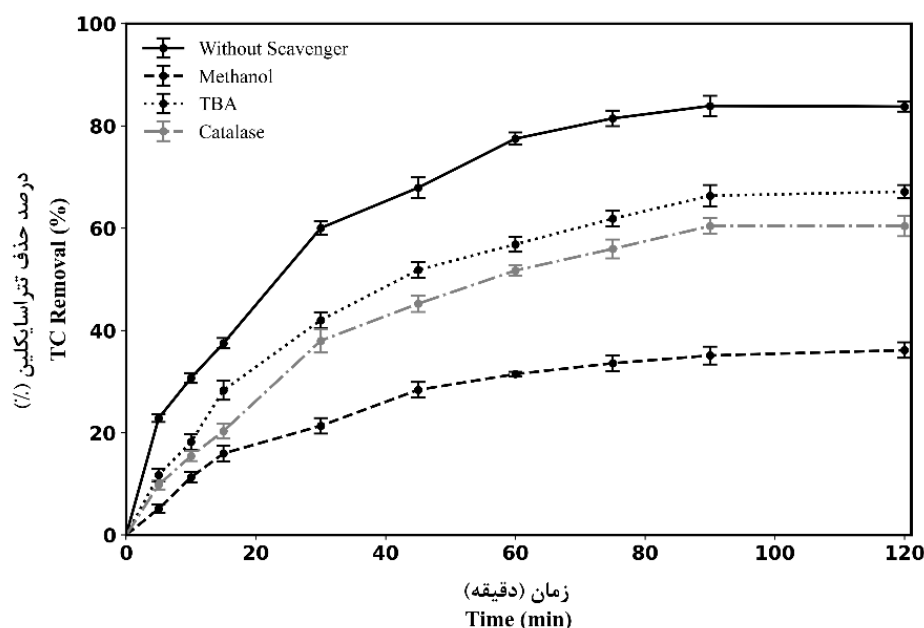
تحلیل مقایسه‌ای اثر رباینده‌ها بر کارایی حذف تتراسایکلین

باتوجه به نتایج شکل ۶، در شرایط بدون رباینده، راندمان حذف تتراسایکلین پس از ۱۲۰ دقیقه برابر با ۸۳/۸ درصد بود. در حضور متانول، ترت‌بوتانول و کاتالاز، میزان حذف به ترتیب به ۳۵/۸، ۶۶/۶ و ۶۰/۴ درصد کاهش یافت. بر اساس داده‌های جدول ۴، درصد کاهش راندمان حذف نسبت به شرایط بدون رباینده، در حضور متانول ۴۸/۰۷ درصد، در حضور ترت‌بوتانول ۱۷/۱۶ درصد و در حضور کاتالاز ۲۳/۳۷ درصد

در فرایند الکتروفتون، پراکسید هیدروژن به صورت درجا از طریق کاهش دوالکترونی اکسیژن در واکنش (۴)، معمولاً در محیط اسیدی، تولید می‌شود. کارایی فرایند الکتروفتون تحت تأثیر چندین عامل از جمله غلظت H_2O_2 ، نسبت Fe^{2+}/H_2O_2 ، قرار دارد. Afolabi et al. (2022) در مطالعه‌ای نشان داده‌اند که تغییرات غلظت هیدروژن پراکسید می‌تواند به طور قابل توجهی راندمان تخریب آلاینده‌های آلی در سیستم الکتروفتون را تحت تأثیر قرار دهد.

برآورد شده است. همچنین کاهش مشاهده شده در حضور کاتالاز اهمیت پراکسید هیدروژن را به عنوان یک پیش ماده مؤثر با سهم تقریبی ۲۷/۸۹ درصد در تولید گونه های واکنش گر فعال و تسهیل فرایند تخریب تتراسایکلین نشان می دهد. در مجموع این نتایج بیانگر آن است که رادیکال های سولفات گونه واکنش گر غالب در این سیستم هستند، در حالی که رادیکال های هیدروکسیل و پراکسید هیدروژن نقش های تکمیلی در افزایش کارایی فرایند دارند.

درصد محاسبه گردید. بیشترین افت راندمان در حضور متانول مشاهده شد که نشان دهنده نقش غالب رادیکال های سولفات در فرایند تخریب تتراسایکلین می باشد. رادیکال های سولفات با سهمی در حدود ۳۶/۸ درصد به عنوان گونه های اکسیدکننده اصلی در این سامانه شناخته شدند. کاهش کمتر راندمان در حضور ترت بوتانول بیانگر مشارکت محدودتر رادیکال های هیدروکسیل در فرایند اکسیداسیون است که سهم آن ها حدود ۲۰/۴۷ درصد



شکل ۶- مقایسه اثر انواع رباینده ها بر راندمان حذف تتراسایکلین و ارزیابی نقش رادیکال های فعال

Fig. 6- Comparative graph of the effect of different scavengers on tetracycline removal efficiency and evaluation of the role of active radicals

جدول ۴- مقایسه نوع و تأثیر رباینده ها بر راندمان حذف تتراسایکلین و سهم هر رادیکال در فرایند تخریب

Table 4- Comparison of the type and effect of scavengers on the efficiency of tetracycline removal and the contribution of each radical in the degradation process

نوع رباینده Type of Scavenger	کاهش راندمان حذف Reduction in Removal Efficiency (%)	سهم گونه های رادیکالی در فرایند تخریب Contribution of Radicals in Degradation
متانول Methanol	48.07	رادیکال های سولفات با سهم ۳۶/۸۰٪ Sulfate radicals with a contribution of 36.80%
ترت بوتانول Tert-butanol (TBA)	17.16	رادیکال های هیدروکسیل با سهم ۲۰/۴۷٪ Hydroxyl radicals with a contribution of 20.47%
کاتالاز Catalase	23.37	پراکسید هیدروژن با سهم ۲۷/۸۹٪ Hydrogen peroxide with a contribution of 27.89%

تحلیل آماری داده‌ها

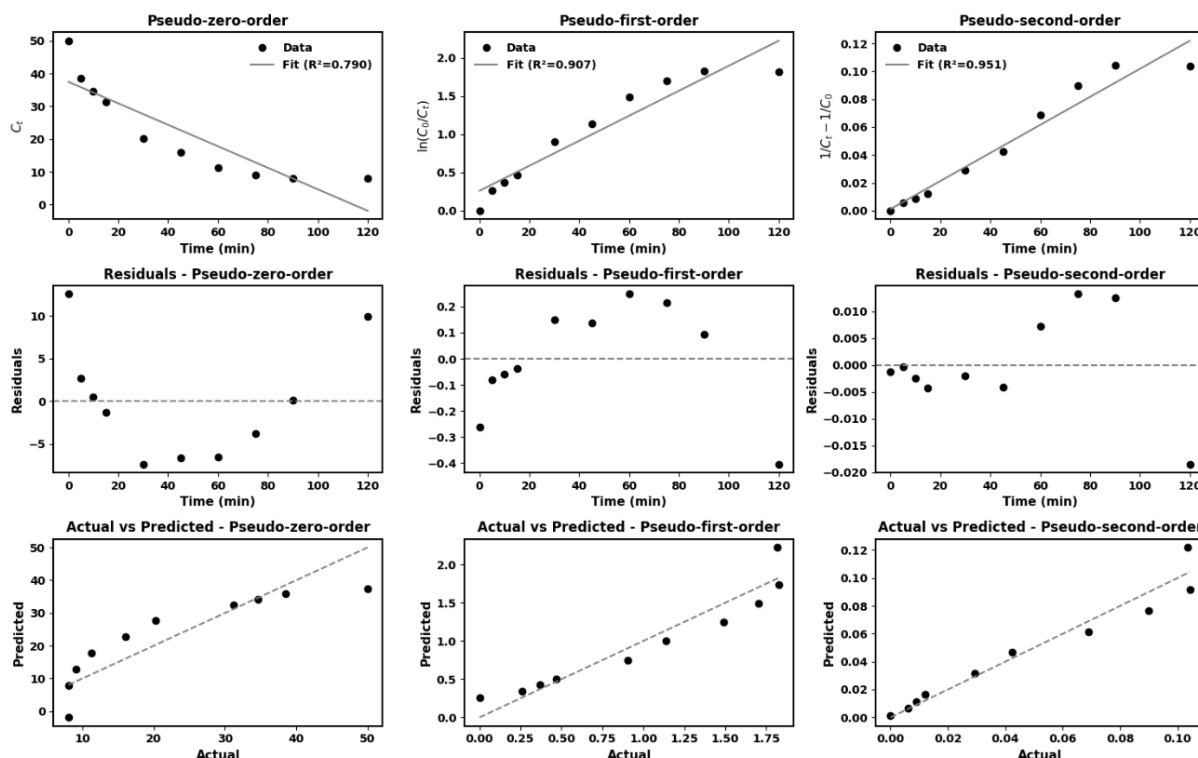
به منظور بررسی معناداری آماری اختلاف بین گروه‌های آزمایشی، تحلیل‌های آماری تکمیلی شامل آزمون آنالیز واریانس یک طرفه (One-Way ANOVA) و آزمون پس‌آزمون Tukey HSD بر اساس داده‌های حاصل از سه بار تکرار آزمایش‌ها در دقیقه ۶۰ انجام شد. نتایج ANOVA نشان داد که تفاوت معناداری بین راندمان حذف تتراسایکلین در شرایط مختلف (بدون رباینده، با متانول، با ترت‌بوتانول، با کاتالاز) وجود دارد ($10^{-1} \times 2 = P$, $F=88.0$).

آزمون Tukey نیز نشان داد که تمامی گروه‌ها از نظر آماری با یکدیگر تفاوت معنادار دارند ($P < 0.05$). بیشترین اختلاف مربوط به مقایسه بین گروه دارای متانول و سایر گروه‌ها بود؛ به‌ویژه متانول نسبت به گروه بدون رباینده، اختلافی برابر با ۴۶/۰۴ درصد نشان داد که بسیار معنادار بود. همچنین تفاوت بین TBA و کاتالاز نیز با مقدار میانگین، تفاوت حدود ۵/۱۳ درصد معنی‌دار داشت.

بررسی سینتیک واکنش تخریب تتراسایکلین

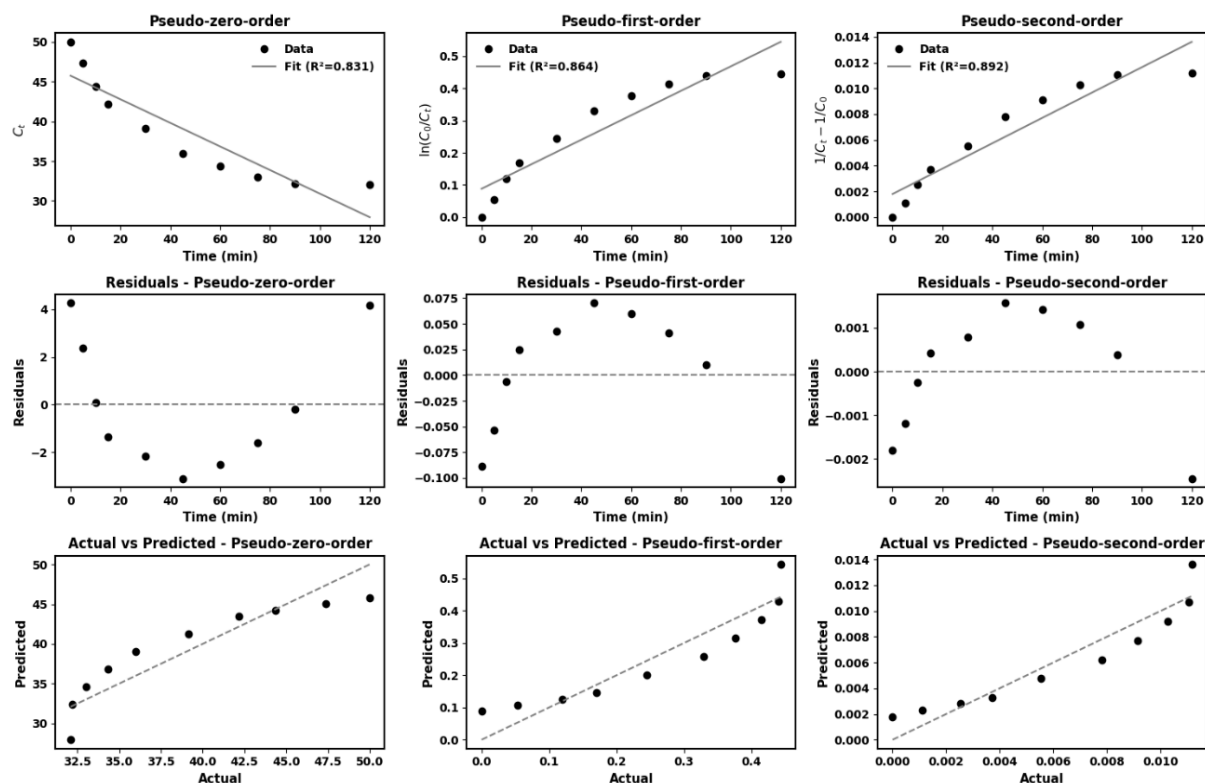
در حضور رباینده‌های مختلف

نتایج برازش مدل‌های سینتیکی و خطاها در شکل‌های ۷، ۸، ۹ و ۱۰ و نتایج ضریب همبستگی (R^2) و ثابت نرخ (k) برای هر یک از مدل‌ها در جدول ۵ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مدل شبه‌مرتبه دوم بهترین تطابق را با داده‌های تجربی داشت، به‌طوری‌که ضریب همبستگی (R^2) برای این مدل در تمامی شرایط بیشتر از ۰/۸۹ بود که نشان‌دهنده انطباق بسیار خوب داده‌ها با مدل سینتیکی مرتبه دوم است. همچنین، نمودارهای برازش مدل‌ها نشان دادند که مدل شبه‌مرتبه دوم نه تنها بالاترین دقت را دارد، بلکه کمترین مقادیر خطای میانگین مربعات (RMSE) و میانگین خطای مطلق (MAE) نیز به این مدل اختصاص دارد. این موضوع با الگوی پراکندگی تصادفی باقی‌مانده‌ها پیرامون محور صفر و نزدیکی داده‌ها به خط ۴۵ درجه در نمودارهای واقعی در برابر پیش‌بینی‌شده (Actual vs Predicted) به خوبی تأیید شد.



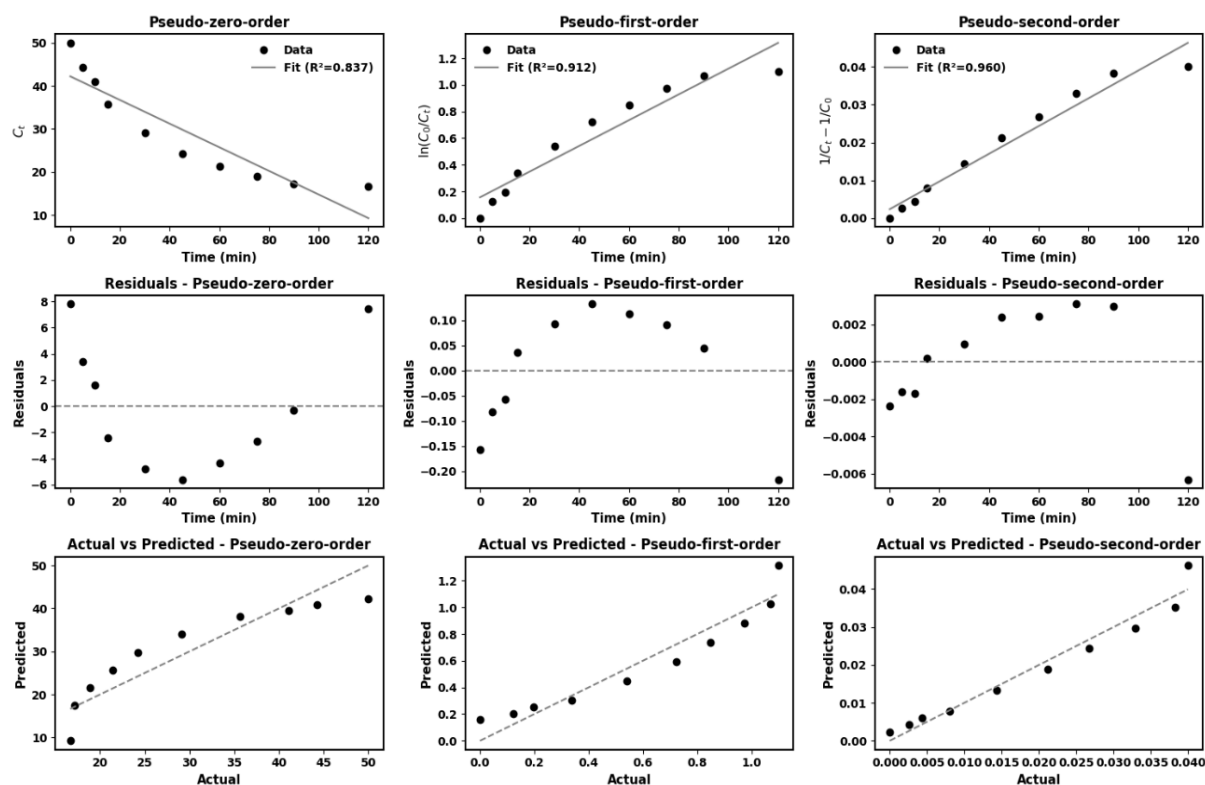
شکل ۷- برازش مدل‌های سینتیکی و تحلیل خطاها در تخریب تتراسایکلین برای آزمایش اصلی

Fig. 7- Kinetic model fitting and residual analysis of tetracycline degradation for Main Experiment



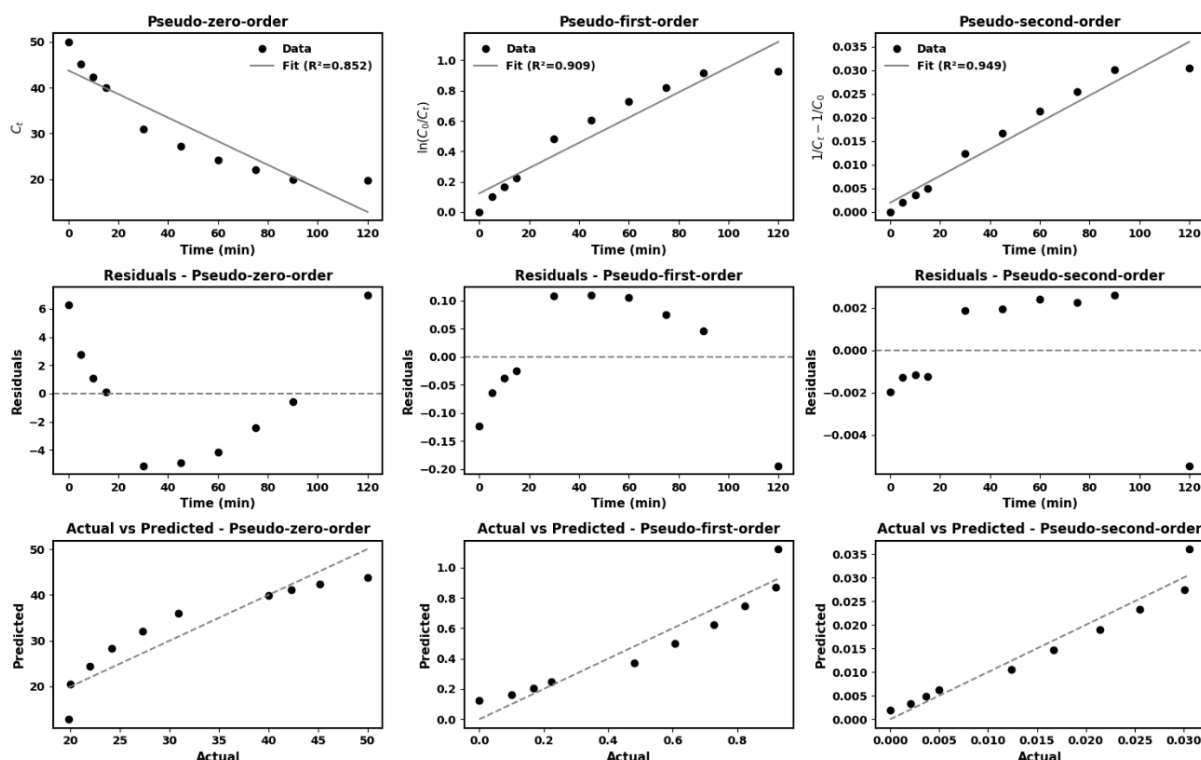
شکل ۸- برازش مدل‌های سینتیکی و تحلیل خطاها در تخریب تتراسایکلین در حضور متانول

Fig. 8- Kinetic model fitting and residual analysis of tetracycline degradation in the presence of methanol



شکل ۹- برازش مدل‌های سینتیکی و تحلیل خطاها در تخریب تتراسایکلین در حضور ترت‌بوتانول

Fig. 9- Kinetic model fitting and residual analysis of tetracycline degradation in the presence of tert-butanol (TBA)



شکل ۱۰- برازش مدل‌های سینتیکی و تحلیل خطاها در تخریب تتراسایکلین در حضور کاتالاز

Fig. 10- Kinetic model fitting and residual analysis of tetracycline degradation in the presence of catalase

جدول ۵- مقایسه مدل‌های سینتیکی برای تخریب تتراسایکلین در شرایط مختلف

Table 5- Comparison of kinetic models for tetracycline degradation under different conditions

شرایط آزمایش Experimental Condition	مدل شبه مرتبه دوم Pseudo-Second-Order and	مدل شبه مرتبه اول Pseudo-First-Order	مدل شبه مرتبه صفر Pseudo-Zero-Order
آزمایش اصلی Main Experiment	ثابت سرعت Rate Constant	0.0010	0.01635
	ضریب همبستگی R^2	0.95	0.78
متانول Methanol	ثابت سرعت Rate Constant	0.00009	0.00379
	ضریب همبستگی R^2	0.89	0.86
ترت بوتانول Tert-butanol (TBA)	ثابت سرعت Rate Constant	0.00036	0.00965
	ضریب همبستگی R^2	0.96	0.91
کاتالاز Catalase	ثابت سرعت Rate Constant	0.00028	0.00831
	ضریب همبستگی R^2	0.94	0.90

شده‌اند که مناسب بودن مدل شبه‌مرتبه دوم را در تمامی شرایط آزمایشی نشان می‌دهند؛ بنابراین، مدل سینتیک مرتبه دوم حذف تتراسایکلین به‌عنوان مدل بهینه انتخاب شد.

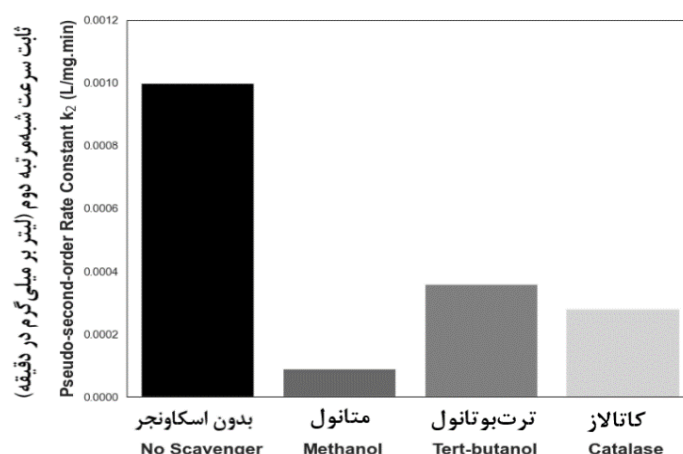
در شرایط بدون رباينده، مدل شبه‌مرتبه دوم با RMSE برابر با ۰/۰۰۸۷۹ و MAE برابر با ۰/۰۰۶۶۰ عملکردی بسیار دقیق‌تر نسبت به سایر مدل‌ها از خود نشان داده است. داده‌های عددی مربوط به این مقایسه در جدول ۶ ارائه

جدول ۶- مقادیر خطاهای آماری (RMSE) و (MAE) برای مدل‌های سینتیک در شرایط مختلف
Table 6- Statistical error values (RMSE and MAE) of kinetic models under different conditions

شرایط آزمایش Experimental Condition	مدل شبه‌مرتبه صفر Pseudo-Zero-Order	مدل شبه‌مرتبه اول Pseudo-First-Order	مدل شبه‌مرتبه دوم Pseudo-Second-Order
آزمایش اصلی Main Experiment	MAE: 5.140000 RMSE: 6.493404	MAE: 0.169043 RMSE: 0.200590	MAE: 0.006605 RMSE: 0.008791
متانول Methanol	MAE: 2.173886 RMSE: 2.565698	MAE: 0.049719 RMSE: 0.057907	MAE: 0.001137 RMSE: 0.001317
ترت‌بوتانول Tert-butanol (TBA)	MAE: 4.039597 RMSE: 4.652046	MAE: 0.102323 RMSE: 0.114990	MAE: 0.002394 RMSE: 0.002857
کاتالاز Catalase	MAE: 3.441432 RMSE: 4.122193	MAE: 0.089050 RMSE: 0.100869	MAE: 0.002220 RMSE: 0.002515

هیدروکسیل است، این نتیجه نشان می‌دهد که این رادیکال‌ها نقش مهم اما کمتری نسبت به سولفات در تخریب تتراسایکلین دارد و احتمالاً مسیر اصلی اکسیداسیون از طریق رادیکال‌های سولفات انجام می‌شود. در حضور کاتالاز، مقدار k برابر با ۰/۰۰۰۲۸ به دست آمد که کاهش ۷۲ درصدی سرعت واکنش را نشان می‌دهد. این یافته حاکی از نقش پراکسید هیدروژن در تولید رادیکال‌های اکسیدکننده است. کاهش راندمان واکنش در حضور کاتالاز نشان می‌دهد که پراکسید هیدروژن علاوه بر تأمین رادیکال‌های هیدروکسیل در تولید رادیکال‌های سولفات نیز نقش دارد که این امر اهمیت ترکیبی مسیرهای اکسیداسیونی در سیستم را تأیید می‌کند (Wang et al., 2023).

نتایج به‌طور خلاصه در شکل ۱۱ مقایسه شده است. براین‌اساس، در غیاب رباينده، ثابت سرعت (k) برابر با ۰/۰۰۱۰ لیتر بر میلی‌گرم بر دقیقه به دست آمد. در حضور متانول، مقدار ثابت سرعت به ۰/۰۰۰۰۹ کاهش یافته که نشان‌دهنده کاهش ۹۱ درصدی سرعت واکنش نسبت به شرایط اصلی است. این افت شدید به دلیل سرکوب هم‌زمان رادیکال‌های هیدروکسیل و سولفات توسط متانول رخ می‌دهد که در نتیجه آن، میزان در دسترس بودن این رادیکال‌ها برای اکسیداسیون تتراسایکلین به‌شدت کاهش می‌یابد. در حضور ترت‌بوتانول، مقدار ثابت سرعت به ۰/۰۰۰۳۶ رسیده که نشان‌دهنده کاهش ۶۴ درصدی سرعت واکنش نسبت به شرایط اصلی است. از آنجایی‌که ترت‌بوتانول یک رباينده اختصاصی رادیکال‌های



شکل ۱۱- مقایسه ثابت‌های سرعت شبه مرتبه دوم تخریب تتراسایکلین تحت تأثیر رابنده‌های مختلف

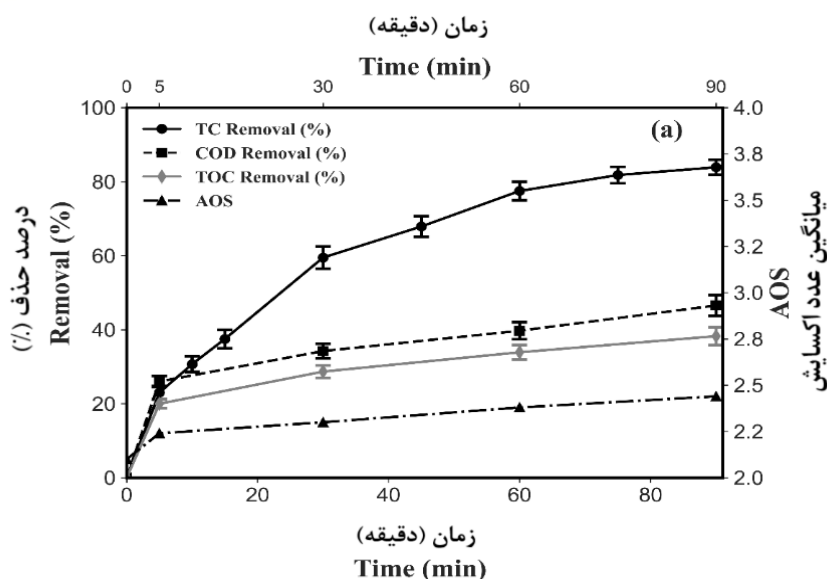
Fig. 11- Comparison of pseudo-second-order rate constants for tetracycline degradation under the influence of different scavengers

پیوسته معدنی‌سازی ترکیبات آلی به دی‌اکسید کربن و دیگر محصولات نهایی اکسیداسیون است. برای ارزیابی عملکرد فرایند اکسیداسیون، شاخص راندمان جریان معدنی‌سازی (MCE) با استفاده از کاهش مقدار TOC در مدت زمان ۹۰ دقیقه برابر با ۶۷ درصد به دست آمد که نشان‌دهنده تبدیل قابل توجه تتراسایکلین به محصولات معدنی نهایی نظیر CO_2 و NH_4^+ است. همچنین، میزان مصرف ویژه انرژی الکتریکی (EC) در این شرایط برابر با ۱۷۰ کیلووات‌ساعت به ازای هر کیلوگرم TOC حذف شده برآورد گردید. با استفاده از داده‌های تجربی در شرایط بهینه (شدت جریان ۴۰۰ میلی‌آمپر، ولتاژ ۱۲/۲۵ ولت، زمان واکنش ۹۰ دقیقه، حجم محلول ۱ لیتر و کاهش TOC از ۶۲ به ۲۳/۷۴ میلی‌گرم بر لیتر)، هزینه انرژی مصرفی ویژه به‌ازای حذف هر کیلوگرم TOC برابر با ۲/۶۶ دلار محاسبه شد. این مقدار در مقایسه با برخی فرایندهای مشابه نظیر فتوکاتالیست و ازن‌زنی در محدوده رقابتی قرار دارد و بیانگر پتانسیل مناسب فرایند حاضر برای توسعه در مقیاس نیمه‌صنعتی و صنعتی می‌باشد.

باتوجه به محاسبات AOS در شکل ۱۲ در طی ۹۰ دقیقه، مقدار AOS به تدریج افزایش یافته و به ۰/۵۳۸ رسید که بیانگر آن است که ترکیبات آلی تحت فرایند اکسیداسیون قرار گرفته و به واسطه‌هایی با اکسیژنه شدن بیشتر و زیست‌تخریب‌پذیری بالاتر تبدیل شده‌اند (TaheriAshtiani & Ayati, 2022).

ارزیابی معدنی‌سازی آلی و کارایی اکسیداسیون

برای ارزیابی راندمان فرایند معدنی‌سازی در تخریب تتراسایکلین از طریق فرایند الکتروفتون با کاتالیست MIL-100(Fe) و پرسولفات، مقادیر کربن آلی کل، اکسیژن‌خواهی شیمیایی و میانگین حالت اکسیداسیون در طول زمان مورد بررسی قرار گرفتند (Zwane *et al.*, 2021). همان‌طور که در شکل ۱۲ نشان داده شده است، حذف COD در ۵ دقیقه ابتدایی به سرعت افزایش یافت و به ۲۶/۰۲ درصد رسید که نشان‌دهنده تشکیل سریع گونه‌های فعال اکسیژن و اثر اکسیدکننده قوی آن‌ها بر مولکول‌های تتراسایکلین است. در ادامه و طی ۳۰ دقیقه بعدی، حذف COD به تدریج افزایش یافته و به ۳۴/۲۴ درصد رسید که نشان‌دهنده ادامه فرایند اکسیداسیون تتراسایکلین و ترکیبات واسطه آن است. پس از ۹۰ دقیقه، میزان حذف COD به ۴۶/۵۷ درصد رسید که کارایی مداوم کاتالیزور MIL-100(Fe) در تسهیل تخریب آلاینده‌ها از طریق مکانیسم رادیکال‌های هیدروکسیل و سولفات را تأیید می‌کند. به طور مشابه، روند حذف TOC در شکل ۱۲ روندی افزایشی و نسبتاً یکنواخت را نشان می‌دهد. درصد حذف TOC در عرض ۵ دقیقه به ۲۰ درصد رسید که بیانگر اکسیداسیون اولیه تتراسایکلین است. نرخ حذف سپس به آرامی افزایش یافت و در ۳۰ دقیقه به ۲۸/۶۹ درصد رسید و پس از ۹۰ دقیقه به ۳۸/۲۶ درصد رسید که نشان‌دهنده روند



شکل ۱۲- تغییرات COD, TOC و AOS در طی فرایند تخریب
Fig. 12 - Variation of COD, TOC and AOS during degradation process

نتیجه گیری

۳۶/۸۰ درصدی، رادیکال‌های هیدروکسیل با سهم ۲۰/۴۷ درصدی و پراکسید هیدروژن با سهم ۲۷/۸۹ درصدی در فرایند تخریب مشارکت دارند. مدل‌سازی سینتیکی داده‌ها نشان داد که واکنش تخریب تتراسایکلین از مدل شبه‌مرتبه دوم تبعیت می‌کند و ثابت نرخ آن در شرایط بهینه برابر با ۰/۰۰۱۰ لیتر بر میلی‌گرم بر دقیقه به دست آمد. در مجموع، یافته‌های این پژوهش نشان می‌دهد که استفاده هم‌زمان از MIL-100(Fe) و پرسولفات در سیستم الکتروفنتون، با فعال‌سازی دو مسیر رادیکالی مؤثر، می‌تواند راهکار قابل‌اتکایی برای تخریب آلاینده‌های مقاوم نظیر تتراسایکلین در منابع آبی باشد.

سپاسگزاری

بدین‌وسیله از دانشگاه تربیت مدرس برای حمایت معنوی از این پژوهش قدردانی می‌شود.

در این پژوهش، باهدف بررسی نقش رادیکال‌های مؤثر در تخریب آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین، سیستم الکتروفنتون مبتنی بر کاتالیست MIL-100(Fe) و پرسولفات ارزیابی شد. شرایط بهینه شامل غلظت تتراسایکلین ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH برابر با ۵، غلظت پرسولفات ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت کاتالیست MIL-100(Fe) برابر با ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و شدت جریان ۴۰۰ میلی‌آمپر راندمان حذف ۸۳/۸ درصدی به دست آمد. علاوه بر این، بررسی شاخص‌های COD، TOC و MCE نشان داد که این فرایند توان معدنی‌سازی مناسبی داشته و این قابلیت را دارد که ترکیبات آلی پایدار را به محصولات نهایی بی‌خطر تبدیل می‌نماید. در تحلیل نقش گونه‌های رادیکالی، استفاده از رابنده‌های متانول، ترت‌بوتانول و کاتالاز مشخص کرد که رادیکال‌های سولفات با سهم

References

- Abe, C., Miyazawa, T., & Miyazawa, T. 2022. Current use of Fenton reaction in drugs and food. *Molecules*, 27(17), 5451.
- Afolabi, O. A., Adekalu, K. O., & Okunade, D. A.

2022. Electro-Fenton treatment process for brewery wastewater: effects of oxidant concentration and reaction time on BOD and COD removal efficiency. *Journal of Engineering and Applied Science*, 69(1), 42.

- Amangelsin, Y., Semenova, Y., Dadar, M., Aljofan, M., & Bjørklund, G. 2023. The impact of tetracycline pollution on the aquatic environment and removal strategies. *Antibiotics*, 12(3), 440.
- Bolton, J. R., Bircher, K. G., Tumas, W., & Tolman, C. A. 2001. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric-and solar-driven systems (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 73(4), 627-637.
- Dhamorikar, R. S., Lade, V. G., Kewalramani, P. V., & Bindwal, A. B. 2024. Review on integrated advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.
- Eltaweil, A. S., Galal, A. M., Abd El-Monaem, E. M., Al Harby, N., & El Batouti, M. 2024. Enhanced fenton degradation of tetracycline over cerium-doped MIL88-A/g-C3N4: Catalytic performance and mechanism. *Nanomaterials*, 14(15), 1282.
- Ergan, B. T., & Gengec, E. 2020. Dye degradation and kinetics of online Electro-Fenton system with thermally activated carbon fiber cathodes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104217.
- Soltani, F., Navidjouy, N., Khorsandi, H., Alizadeh, S., & Rahimnejad, M. 2022. Tetracycline removal from wastewater and electricity generation in microbial electro-Fenton system in different electrical circuit conditions. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 32(208), 123-134.
- Ganiyu, S. O., Martínez-Huitle, C. A., & Oturan, M. A. 2021. Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: Advances in formation and detection of reactive species and mechanisms. *Current Opinion in Electrochemistry*, 27, 100678.
- González-González, R. B., Sharma, A., Parra-Saldívar, R., Ramirez-Mendoza, R. A., Bilal, M., & Iqbal, H. M. 2022. Decontamination of emerging pharmaceutical pollutants using carbon-dots as robust materials. *Journal of Hazardous Materials*, 423, 127145.
- Guerra-Rodríguez, S., Rodríguez, E., Singh, D. N., & Rodríguez-Chueca, J. 2018. Assessment of sulfate radical-based advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: a review. *Water*, 10(12), 1828.
- Guesh, K., Caiuby, C. A., Mayoral, A., Díaz-García, M., Díaz, I., & Sanchez-Sanchez, M. 2017. Sustainable preparation of MIL-100 (Fe) and its photocatalytic behavior in the degradation of methyl orange in water. *Crystal Growth & Design*, 17(4), 1806-1813.
- Hinojosa, M., Oller, I., Quiroga, J. M., Malato, S., Egea-Corbacho, A., & Acevedo-Merino, A. 2023. Solar photo-Fenton optimization at neutral pH for microcontaminant removal at pilot plant scale. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(42), 96208-96218.
- Jatto, E. O., Asia, I. O., Egharevba, F., & Ewansiha, C. J. 2020. Kinetics studies of the treatment of wastewater from brewery industry, using powdered snail shell. *Water-Energy Nexus*, 3, 95-102.
- Javid, A., Mesdaghinia, A., Nasser, S., Mahvi, A. H., Alimohammadi, M., & Gharibi, H. 2016. Assessment of tetracycline contamination in surface and groundwater resources proximal to animal farming houses in Tehran, Iran. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 14, 1-5.
- Jabbari, F., Eslami, A., & Mahmoudian, J. 2020. Degradation of diclofenac in water using the O3/UV/S2O8 advanced oxidation process. *Health Scope*, 9(2), e99436.
- 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(5), 533-540.
- Khezerlou, A., Tavassoli, M., Abedi-Firoozjah, R., Alizadeh Sani, M., Ehsani, A., & Varma, R. S. 2025. MOFs-based adsorbents for the removal of tetracycline from water and food samples. *Scientific Reports*, 15(1), 502.
- Kremer, M. 1999. Mechanism of the Fenton reaction. Evidence for a new intermediate. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(15), 3595-3605.
- Lee, D., Kim, S., Tang, K., De Volder, M., & Hwang, Y. 2021. Oxidative degradation of tetracycline by magnetite and persulfate: performance, water matrix effect, and reaction mechanism. *Nanomaterials*, 11(9), 2292.
- Li, X., Li, J., Bai, J., Dong, Y., Li, L., & Zhou, B. 2016. The inhibition effect of tert-butyl alcohol on the TiO2 nano assays photoelectrocatalytic degradation of different organics and its mechanism. *Nano-Micro Letters*, 8, 221-231.
- Li, H., Liu, W., Han, Z., Bingwa, N., Wang, T., Li, H. ... & Sun, C. 2024. Microwave absorbing alkaline catalyst for biodiesel production via MIL-100 (Fe): Catalytic optimization, characterizations, kinetics, and distillation simulation. *Chemical Engineering Journal*, 495, 153559.
- Liao, Q., Rong, H., Zhao, M., Luo, H., Chu, Z., & Wang, R. 2021. Interaction between tetracycline and microorganisms during wastewater treatment: A review. *Science of the Total Environment*, 757, 143981.
- Liu, Y., Guo, X., Zhao, L., Duan, W., Huang, Y., & Wang, X. 2024. Synergistic removal mechanism of tetracycline by ethylenediamine modified magnetic

- chitosan based Fenton-like catalyst. RSC advances, 14(49), 36507-36516.
- Lv, C., Shi, J., Tang, Q., & Hu, Q. 2020. Tetracycline removal by activating persulfate with diatomite loading of Fe and Ce. *Molecules*, 25(23), 5531.
- Lu, X., Wang, J., Han, Y., Zhou, Y., Song, Y., Dong, K., & Zhen, G. 2022. Unrevealing the role of in-situ Fe (II)/S2O8²⁻-oxidation in sludge solid-liquid separation and membrane fouling behaviors of membrane bioreactor (MBR). *Chemical Engineering Journal*, 434, 134666.
- Luo, T., Feng, H., Tang, L., Lu, Y., Tang, W., Chen, S. ... & Chen, Z. 2020. Efficient degradation of tetracycline by heterogeneous electro-Fenton process using Cu-doped Fe@ Fe2O3: Mechanism and degradation pathway. *Chemical Engineering Journal*, 382, 122970.
- Matzek, L. W., & Carter, K. E. 2016. Activated persulfate for organic chemical degradation: a review. *Chemosphere*, 151, 178-188.
- Mukherjee, J., Lodh, B. K., Sharma, R., Mahata, N., Shah, M. P., Mandal, S., ... & Bhunia, B. 2023. Advanced oxidation process for the treatment of industrial wastewater: A review on strategies, mechanisms, bottlenecks and prospects. *Chemosphere*, 345, 140473.
- Najafzadeh, A., & 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), 24038.
- Oturan, M. A., & Aaron, J. J. 2014. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. *Critical reviews in environmental science and technology*, 44(23), 2577-2641.
- Petruleviciene, M., Savickaja, I., Kovger-Jarosevic, J., Juodkazyte, J., Padaraskas, A., Griguzeviciene, A., & Ramanavicius, A. 2025. Photoelectrochemical Degradation of Diclofenac, Tetracycline, and Amoxicillin in an Aqueous Sulfate Medium: Analysis of Reactive Species. *ACS omega*, 10(8), 8538-8550.
- Qi, J., Jiang, G., Wan, Y., Liu, J., & Pi, F. 2023. Nanomaterials-modulated Fenton reactions: Strategies, chemodynamic therapy and future trends. *Chemical Engineering Journal*, 466, 142960.
- Qi, J., Li, M., Yin, E., Zhang, H., Wang, H., & Li, X. 2024. Degradation of tetracycline under a wide pH range in a heterogeneous photo bio-electro-fenton system using FeMn-LDH/g-C3N4 cathode: Performance and mechanism. *Journal of Environmental Management*, 360, 121111.
- Naseri, S., & Ayati, B. 2024. Using green nanocomposite containing eggshell in the electroperoxone process in a baffled reactor to remove the emerging tetracycline pollutant. *Environmental Research*, 262, 119969.
- Song, J., Yuan, X., Sun, M., Wang, Z., Cao, G., Gao, K. ... & Wang, W. 2023. Oxidation of tetracycline hydrochloride with a photoenhanced MIL-101 (Fe)/g-C3N4/PMS system: synergetic effects and radical/nonradical pathways. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 251, 114524.
- Ramos, B., Ferreira, L. B., Palharim, P. H., Metolina, P., de Araújo Gusmao, C., & Teixeira, A. C. S. C. 2023. A continuous photo-Fenton-like process using persulfate salts for the degradation of acetaminophen under solar irradiation at circumneutral pH. *Chemical Engineering Journal Advances*, 14, 100473.
- Razzaq, U., Nguyen, T. B., Saleem, M. U., Le, V. R., Chen, C. W., Bui, X. T., & Dong, C. D. 2024. Recent progress in electro-Fenton technology for the remediation of pharmaceutical compounds in aqueous environments. *Science of the Total Environment*, 174253.
- TaheriAshtiani, N., & Ayati, B. 2022. Using chitosan-based heterogeneous catalyst for degradation of Acid Blue 25 in the effective electro-Fenton process with rotating cathodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 905, 115983.
- Tran, D. T., Phan, A. T., & Pham, T. B. 2024. Boosting tetracycline degradation by integrating MIL-88A (Fe) with CoFe2O4 persulfate activators. *Environmental Technology & Innovation*, 33, 103502.
- Yang, W., Liu, G., Chen, Y., Miao, D., Wei, Q., Li, H., ... & Yu, Z. 2020. Persulfate enhanced electrochemical oxidation of highly toxic cyanide-containing organic wastewater using boron-doped diamond anode. *Chemosphere*, 252, 126499.
- Yang, M., He, J., He, J., & Cao, J. 2024. Removal of tetracycline and ciprofloxacin from aqueous solutions using magnetic copper ferrite nanoparticles. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 9(2), 100717.
- Wang, C., & Jian, J. J. 2015. Degradation and detoxicity of tetracycline by an enhanced sonolysis. *Journal of Water and Environment Technology*, 13(4), 325-334.
- Wang, L., Li, R., Zhang, Y., Gao, Y., Xiao, X., Zhang, Z. ... & Zhao, Y. 2023. Tetracycline degradation mechanism of peroxymonosulfate activated by oxygen-doped carbon nitride. *RSC advances*, 13(10), 6368-6377.
- Wang, M., Li, X., Su, Y., Wu, J., Sun, T., Xu, X., ... & Gao, W. 2024. Satisfactory degradation of tetracycline by a pH-universal CoFe-LDH/MoS2 heterojunction catalyst in Fenton process. *Iscience*, 27(2).

Zhang, X., Cai, T., Zhang, S., Hou, J., Cheng, L., Chen, W., & Zhang, Q. 2024. Contamination distribution and non-biological removal pathways of typical tetracycline antibiotics in the environment: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 463, 132862.

Zhang, X., Liu, Y., & Yuan, J. 2025. Amino-functionalized Fe/Co bimetallic MOFs for accelerated Fe (III)/Fe (II) cycling and efficient degradation of sulfamethoxazole in Fenton-like system. *Frontiers in Chemistry*, 13, 1579108.

Zhou, Y., Hu, B., Zhuang, X., Qiu, J., Xu, T., Zeng, M. ... & Yu, G. 2022. Investigation on Mechanism of Tetracycline Removal from Wastewater by

Sinusoidal Alternating Electro-Fenton Technique. *Sustainability*, 14(4), 2328.

Zwane, B. N., Orimolade, B. O., Koiki, B. A., Mabuba, N., Gomri, C., Petit, E.,... & Arotiba, O. A. 2021. Combined electro-fenton and anodic oxidation processes at a sub-stoichiometric titanium oxide (Ti4O7) ceramic electrode for the degradation of tetracycline in water. *Water*, 13(19), 2772.

