

بررسی سینتیک حذف آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین در محیط آبی توسط نانو ذرات آهن

برسا حسن زاده (دانشجوی دکتری)

حسین گنجی دوست* (استاد)

بیبا آیتی (دانشیار)

دانشکده‌ی مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

مهندسی عمران شریف، زمستان ۱۳۹۳ (ص. ۱۳-۲۰)
دوری ۲ - ۳۰، شماره ۲/۴، ص. ۱۳-۲۰

تصفیه‌ی فاضلاب محتوای اکسی تتراسایکلین (OTC) به دلیل مشکلات جدی در محیط زیست اهمیت خاصی دارد. در این پژوهش، حذف کامل (mg/L) ۱۵۵ OTC توسط (mg/L) ۱۰۰۰ نانو ذرات آهن در pH برابر ۳ با توان تابشی ۲۰۰ وات در ناحیه‌ی UV-A در مدت ۱۴ ساعت انجام و با بررسی تغییرات پارامترهای pH، ORP، DO در مدت ۶/۵ ساعت، زمان شروع واکنش فتوکاتالیستی هیدروکسید اکسید آهن پس از ۳ ساعت به دست آمد. محصولات عمده‌ی ناشی از شکست مولکول OTC تعیین و ثابت‌های سینتیکی آنها به ترتیب 0.00099 ، 0.00021 ، 0.00049 و 0.00074 (min^{-1}) محاسبه شدند. اثر حضور یون‌های کلسیم، منیزیم، کربن، نیترات، سولفات و بی‌کربنات با غلظت‌های ۱۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ (ppm) در فرایند بررسی شدند. با افزایش غلظت یون‌ها به ترتیب $\text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} \approx \text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^-$ اثر منفی در حذف داشتند و یون‌های سولفات و بی‌کربنات بی‌اثر بودند. همچنین مدل سینتیکی و ثابت‌های سرعت حذف OTC در حضور یون‌های رقیب محاسبه شدند.

p.hassanzadeh@modares.ac.ir
h-ganji@modares.ac.ir
ayati_bi@modares.ac.ir

واژگان کلیدی: pH، DO، ORP، یون‌های مزاحم، سینتیک، مکانیسم.

۱. مقدمه

اکسی تتراسایکلین (OTC) از خانواده‌ی تتراسایکلین‌ها کاربرد گسترده‌ی در درمان انسان و نیز تحریک رشد دام و طیور دارد. این دارو زیست تخریب پذیر نیست و موجب مقاومت ژنتیکی، تشکیل کمپلکس پایدار با کلسیم و رسوب در استخوان‌های بدن انسان می‌شود. همچنین سبب اختلال در تصفیه‌ی بیولوژیکی و تولید محصولات سمی در تصفیه‌ی شیمیایی مانند فرایندهای ازن زنی و کلرزنی می‌شود. [۱] مقدار این دارو در فاضلاب کارخانجات در محدوده‌ی (mg/L) ۸۰-۲۰۰ و در آب‌های سطحی در محدوده‌ی (mg/L) ۲-۳۸ گزارش شده است، [۲] در حالی که غلظت مجاز آن در آب (μg/L) ۲۵ تعیین شده است. [۳]

پژوهش‌های متعددی در زمینه‌ی حذف OTC صورت گرفته است، که در آنها راندمان حذف، کاهش بار آلی، سرعت واکنش حذف و اثر یون‌های مزاحم مورد بررسی قرار گرفته‌اند. از جمله‌ی آنها می‌توان به عملیات فیزیکی مانند فتولیز و فرایندهای شیمیایی از جمله فتوکاتالیستی (UV/TiO₂)، اکسیداسیون پیشرفته (UV/H₂O₂) و فنتون اشاره کرد. برای مثال در عملیات فتولیز OTC با غلظت (mg/L) ۴۰ در pH برابر ۹ به مدت ۲۴۰ دقیقه تحت تابش UV-A با توان (W) ۵۰۰ قرار گرفته است، که ۱۳/۵٪ حذف کل کربن آلی (TOC) و ۹۰٪ حذف خود مولکول را به دنبال داشته است. نتایج آنالیز نشان دادند که ساختار اصلی OTC تخریب نشده و فقط یک گروه آمینو و یک گروه هیدروکسیل از آن حذف شده است. همچنین سینتیک تخریب OTC به طور دقیق از مدل مرتبه‌ی اول پیروی کرده و با افزایش غلظت اولیه‌ی OTC از ۱۰ به (mg/L) ۴۰، ثابت سرعت واکنش از 0.00141 (min^{-1}) به 0.00075 (min^{-1}) کاهش یافته است. در این فرایند یون‌های نیترات با غلظت (ppm) ۵۰ به دلیل ایجاد رادیکال هیدروکسیل سبب افزایش سرعت واکنش شده است و ثابت‌های سرعت را از 0.00099 به 0.00151 (min^{-1}) ارتقاء داده‌اند. [۴] همچنین OTC با غلظت (mg/L) ۱۰۰۰ در pH=۷ توسط فرایند فتوکاتالیستی UV/TiO₂، که در آن نانو ذرات TiO₂ از زئولیت با نسبت ۱۵٪ وزنی پر شده‌اند، پس از گذشت ۲۱۰ دقیقه حذف و یون‌های کلرید، سولفات و نیترات تا غلظت (mmol/L) ۱۰ هیچ مزاحمتی به دلیل جذب توسط زئولیت نداشتند. [۵] OTC با غلظت اولیه‌ی (mg/L) ۱۰۰ در فرایند فنتون با نسبت ۱ به ۱۰ آهن به پرکسید هیدروژن و pH=۲/۶، پس از ۱۲۰ دقیقه تجزیه شده است. سینتیک واکنش با ثابت سرعت 0.119 ($\text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$) مرتبه‌ی دوم و تابع غلظت آهن و H₂O₂ بوده است. [۶] در فرایند UV/H₂O₂ با استفاده از توان تابشی ۱۱ وات و مقدار (mM) ۱ پرکسید هیدروژن، نمونه‌ی حاوی (μM) ۵ از OTC با pH=۸ پس از ۲۰ دقیقه به طور کامل تخریب شده است، اما مقدار حذف TOC فقط ۱۰٪ بوده است. در

اکسی تتراسایکلین (OTC) از خانواده‌ی تتراسایکلین‌ها کاربرد گسترده‌ی در درمان انسان و نیز تحریک رشد دام و طیور دارد. این دارو زیست تخریب پذیر نیست و موجب مقاومت ژنتیکی، تشکیل کمپلکس پایدار با کلسیم و رسوب در استخوان‌های بدن انسان می‌شود. همچنین سبب اختلال در تصفیه‌ی بیولوژیکی و تولید محصولات سمی در تصفیه‌ی شیمیایی مانند فرایندهای ازن زنی و کلرزنی می‌شود. [۱] مقدار این دارو در فاضلاب کارخانجات در محدوده‌ی (mg/L) ۸۰-۲۰۰ و در آب‌های سطحی در محدوده‌ی (mg/L) ۲-۳۸ گزارش شده است، [۲] در حالی که غلظت مجاز آن در آب (μg/L) ۲۵ تعیین شده است. [۳]

پژوهش‌های متعددی در زمینه‌ی حذف OTC صورت گرفته است، که در آنها راندمان حذف، کاهش بار آلی، سرعت واکنش حذف و اثر یون‌های مزاحم مورد بررسی قرار گرفته‌اند. از جمله‌ی آنها می‌توان به عملیات فیزیکی مانند فتولیز و فرایندهای شیمیایی از جمله فتوکاتالیستی (UV/TiO₂)، اکسیداسیون پیشرفته (UV/H₂O₂) و فنتون اشاره کرد. برای مثال در عملیات فتولیز OTC با غلظت (mg/L) ۴۰ در pH برابر ۹ به مدت ۲۴۰ دقیقه تحت تابش UV-A با توان (W) ۵۰۰ قرار گرفته است، که ۱۳/۵٪ حذف کل کربن آلی (TOC) و ۹۰٪ حذف

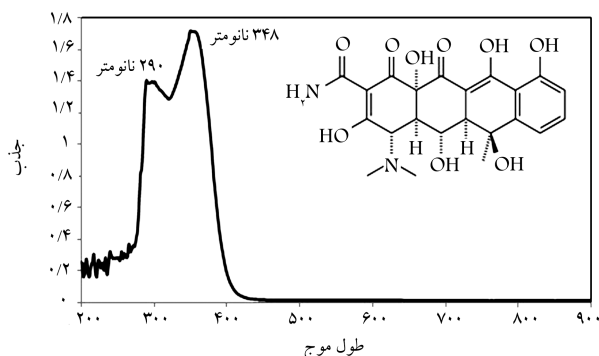
* نویسنده مسئول

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۴/۲۵، اصلاحیه ۱۳۹۱/۱۱/۲۱، پذیرش ۱۳۹۲/۳/۳۱.

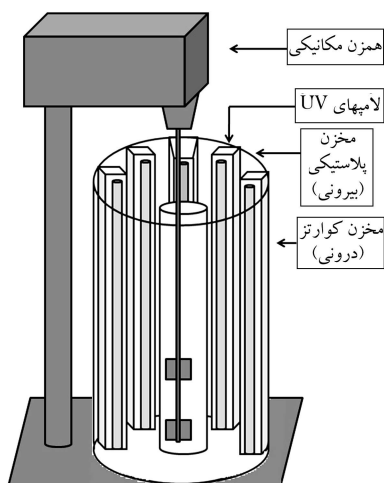
۲. مواد و روش‌ها

طی پژوهش ماده‌ی اکسی‌تراسایکلین محلول در آب با نام تجاری ترامایسین، فرمول مولکولی $C_{22}H_{24}N_2O_9 \cdot 2H_2O$ ، وزن مولکولی 496 gr/mol ، $pH = 6.5$ و طول موج‌های جذبی 290 و 348 نانومتر مورد استفاده قرار گرفته است (شکل ۱)، که دو پیک مذکور، مربوط به یک سیستم آروماتیکی و همچنین گروه‌های عاملی کربنیل ($C=O$) هستند.^[۲۰]

به همین منظور پس از تهیه و تخلیه‌ی 500 mL محلول آبی OTC در مخزن کوارتز، به طول 60 سانتی‌متر و قطر داخلی $5/5$ سانتی‌متر، pH محلول تنظیم و به وسیله‌ی یک شفت شیشه‌یی متصل به همزن مکانیکی با سرعت 300 rpm هم زده شد. سپس در اطراف راکتور، لامپ‌های UV-A با توان تابشی 20 وات شرکت پرتو نیک با فاصله‌ی 7 سانتی‌متر به صورت عمودی نصب شد. این لامپ‌ها به دیواره‌ی مخزن پلاستیکی با پوشش آلومینیومی متصل شدند، تا اتلاف نور کاهش یابد (شکل ۲). در آزمایش‌های صورت‌گرفته، نمونه‌های OTC با غلظت‌های 10 ، 94 ، 155 ، 250 و 300 میلی‌گرم بر لیتر و pH های 3 ، 4 ، 5 ، 6 ، 7 ، 8 ، 9 و 11 با مقدار نانو آهن صفر، 10 ، 500 ، 700 و 1000 میلی‌گرم بر لیتر و توان تابش 60 ، 140 ، 200 و 240 وات در زمان‌های 1 تا 14 ساعت به منظور تعیین شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت و پارامترهای جذب در دو طول موج 290 و 348 نانومتر، TOC و COD پس از جداسازی نانو ذرات آهن



شکل ۱. ساختار و طیف جذبی آنتی‌بیوتیک اکسی‌تراسایکلین.



شکل ۲. شمای کلی سیستم فرایند تالیفیکی اکسیداسیون و فتوکسیداسیون نانو ذرات آهن.

مطالعه‌ی سینتیکی مدل مرتبه‌ی دوم صادق بوده و ثابت سرعت حذف OTC برابر $(M^{-1}S^{-1}) 6.96 \times 10^9$ و تابع غلظت OTC و رادیکال هیدروکسیل بوده است. همچنین حضور یون‌های نیترات، سولفات، بی‌کربنات و کلرید با غلظت‌های به ترتیب 132 ، 300 ، 60 و 107 ppm به دلیل کاهش راندمان تولید رادیکال هیدروکسیل، سرعت واکنش حذف را به شدت کاهش دادند.^[۸] علاوه بر فرایندهای ذکر شده برای حذف OTC می‌توان از عوامل حذف دیگری نظیر آهن و اکسیدهای آن نیز استفاده کرد. امروزه آهن و اکسیدهای آن (Fe_2O_3 ، FeO ، Fe_3O_4) به دلیل خاصیت مغناطیسی، اکسیداسیون، فتوکاتالیستی و جذب، همچنین عدم سمیت، فراوانی، دسترسی آسان، قیمت ارزان و قابلیت زیاد در حذف آلاینده‌های شیمیایی سخت تجزیه‌پذیر مانند ترکیبات هالوژنه، فلزات سنگین، آنیون‌ها مانند نیترات، آفت‌کش‌ها، رنگرها و آنتی‌بیوتیک‌ها در فرایندهای تصفیه‌ی آب و فاضلاب مورد توجه قرار گرفته‌اند.^[۹-۱۵]

پژوهش‌هایی در زمینه‌ی قابلیت اکسیداسیون نانو ذرات آهن در حذف آلاینده‌های موجود در آب و فاضلاب نشان داده است، که نانو ذرات آهن در شرایط مختلف، واکنش‌های متنوعی دارند.^[۱۶-۱۸] اکسیدها و اکسید هیدروکسید آهن (III) ($FeOOH$) نیز در فرایندهای فتوکاتالیستی به منظور تخریب آلاینده‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفته و مکانیسم حذف، سینتیک واکنش و عوامل مزاحم آنها نیز بررسی شده است. برای مثال مقدار 20 mg/L بیس فتل توسط 200 mg/L $\alpha - Fe_2O_3$ و UV با توان تابشی 8 وات در $pH = 7$ در مدت زمان 60 دقیقه به میزان 24% تجزیه شده و سینتیک واکنش، مرتبه‌ی اول با ثابت سرعت $(\text{min}^{-1}) 0.018$ بوده است.^[۱۲] مقدار 400 mg/L از Fe_2O_3 با تابش هم زمان UV (300 وات) در $pH = 6$ مقدار 30 mg/L هگزا کاروسیکلوهگزان را در مدت 720 دقیقه به میزان 6% تجزیه کرده و سینتیک واکنش با ثابت سرعت $(\text{min}^{-1}) 0.014$ شبه مرتبه‌ی اول بوده است.^[۱۵] همچنین در پژوهش‌های پیشین بر روی نانو ذرات آهن نظریه‌یی ارائه شده است، که بر سطح نانو ذرات آهن، اکسید آهن (II) و (III) تشکیل و مقدار اکسید آهن (III) در محیط آبی غالب است. این ساختار هسته‌ی پوسته‌دار پیامدهای مهمی در خواص شیمیایی نانو ذرات آهن دارد. چنین ساختاری بالقوه پتانسیل واکنش‌پذیری بیشتری نسبت به اکسید آهن و نانو ذرات آهن خالص دارد. نانو ذرات آهن پوسته‌دار در حذف آلاینده‌ها به دلیل خواص انتقال ترکیبی مؤثرتر هستند. در انتقال ترکیبی هسته‌ی فلزی آهن یک مشبک الکترون‌دهنده در نقش احیاءکننده است، لایه‌ی اکسید جذب آلودگی را از طریق نیروی الکتروستاتیک و تشکیل کمپلکس سطحی افزایش و به‌طور هم‌زمان اجازه‌ی عبور الکترون را از هسته به آلاینده می‌دهد. این تذکر لازم است که انتقال ترکیبی به pH و نوع آلاینده بستگی دارد. پژوهش‌هایی که تاکنون در این زمینه انجام شده است، برای حذف فلزات سنگین نظیر جیوه، روی و کروم (VI)، ترکیبات کلردار آلی و هیدروژن سولفید بوده است.^[۱۹]

در این پژوهش، طی انجام یک فرایند تالیفیکی، علاوه بر به کارگیری خاصیت اکسیداسیون نانو ذرات آهن صفر برای تخریب مولکول OTC، از فرایند فتوکاتالیستی لایه‌ی اکسید تشکیل شده بر سطح ذرات آهن نیز برای معدنی‌سازی OTC به منظور پیشگیری از تولید محصولات سمی استفاده و شرایط بهینه تعیین شده است. با اندازه‌گیری تغییرات پارامترهای DO ، ORP و pH طی انجام فرایند، زمان شروع واکنش فتوکاتالیستی و محصولات عمده‌ی میانی تعیین و پس از آن ثابت‌های سینتیکی آنها محاسبه شدند. همچنین اثر یون‌های کلسیم، منیزیم، کلر، نیترات، سولفات و بی‌کربنات در فرایند حذف OTC بررسی و ثابت‌های سینتیکی آنها نیز تعیین شده است.

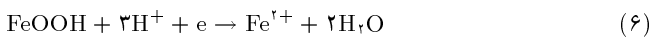
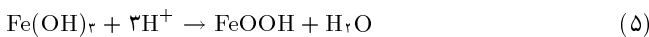
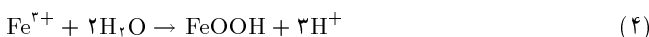
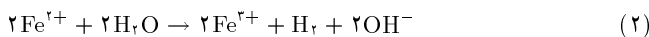
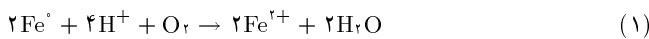
جدول ۱. تعیین شرایط بهینه و تخریب کامل در واکنش حذف OTC.

پارامترها	مقادیر مورد آزمایش		مقادیر منتخب	
	شرایط بهینه	تخریب کامل	شرایط بهینه	تخریب کامل
pH	۹، ۸، ۷، ۶، ۵، ۴، ۳	۱۱ و ۹	۳	۳
غلظت OTC (mg/L)	۱۰، ۹۴، ۱۵۵، ۲۵۰ و ۳۰۰	۱۰۰۰ و ۷۰۰	۱۵۵	۱۵۵
غلظت NZVI (mg/L)	۱۰، ۵۰۰، ۷۰۰ و ۱۰۰۰	۱۰۰۰ و ۷۰۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰
توان تابش (W)	۶۰، ۱۴۰، ۲۰۰ و ۲۴۰	۲۴۰ و ۲۰۰	۲۰۰	۲۰۰
زمان (hr)	۱-۱۴	۱-۱۴	۶/۵	۱۴

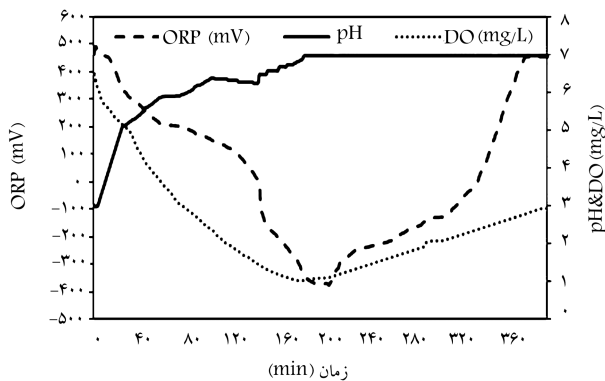
شده است. طبق نتایج حاصل در شرایط بهینه، میزان جذب در دو طول موج ۲۹۰ و ۳۴۸ نانومتر و نیز میزان حذف TOC و COD، به ترتیب ۸۷، ۹۵، ۸۵ و ۸۹ درصد به دست آمد که در تخریب کامل معادل ۱۰۰٪ بودند.

۲.۳. بررسی تغییرات pH، ORP، DO و

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



دو پارامتر DO مطابق با رابطه‌ی ۱ و ORP مطابق با روابط ۱ تا ۵ در طول واکنش تغییرات یکسان داشتند و هر دو پارامتر از ابتدای واکنش تا ۳ ساعت به ترتیب از مقادیر ۶/۴۸ (mg/L) و ۶۴/۶۴ (mV) به ۱/۰۸ (mg/L) و ۳۷۸/۸۸ (mV) کاهش یافتند، که بیانگر واکنش احیاء است. پس از آن طبق رابطه‌های ۶ و ۷ دو پارامتر DO و ORP به ترتیب به مقادیر ۲/۹۲ (mg/L) و



شکل ۳. تغییرات پارامترهای ORP، DO، pH در حذف OTC در شرایط بهینه.

اکسیدشده با چگالی 3.78 gr/cm^3 از نمونه‌ها توسط ته‌نشینی اندازه‌گیری شدند. پس از تعیین شرایط بهینه، نمونه‌های OTC با غلظت (ppm) ۱۵۵ در $\text{pH} = 3$ با مقدار (ppm) ۱۰۰۰ نانو ذرات آهن صفر با توان‌های تابش ۲۰۰ وات در زمان‌های ۶/۵ و ۱۴ ساعت برای تعیین زمان شروع واکنش فتوکاتالیستی (پارامترهای pH، ORP، DO) تحت واکنش قرار گرفتند. نکته‌ی قابل ذکر اینکه غلظت‌های بیش از (ppm) ۳۰۰ OTC و (ppm) ۱۰۰۰ نانو ذرات آهن کدورت زیادی در محلول ایجاد کردند و راندمان فرایند فتوکاتالیستی را به شدت کاهش دادند. در ادامه، محصولات عمده‌ی واکنش و ثابت‌های سینتیکی آنها توسط HPLC/ESI-MS تعیین شد. همچنین اثر غلظت اولیه‌ی OTC در سرعت واکنش حذف آن با غلظت‌های ۹۴، ۱۰ و ۱۵۵ (ppm) بررسی و ثابت‌های سینتیکی آنها محاسبه شد. علاوه بر آن، به منظور تعیین اثر مراحمت یون‌های رقیب در واکنش حذف OTC، یون‌های کلسیم، منیزیم، کلرید، نیترات، سولفات و بی‌کربنات با غلظت‌های ۱۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ (ppm) استفاده و تغییرات جذب در دو طول موج ۲۹۰ و ۳۴۸ نانومتر و پارامتر TOC بررسی شد و مدل سینتیکی حذف OTC و ثابت‌های سرعت آن در حضور یون‌های رقیب نیز مورد مطالعه قرار گرفت.

تمام آزمایش‌ها در دمای ۲۲-۲۴ درجه‌ی سلسیوس تا ۳ مرتبه بر اساس روش‌های اندازه‌گیری کتاب روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب تکرار شدند. [۱۶] این تذکر لازم است که مقدار انحراف نسبی (RSD) داده‌ها کمتر از ۲/۳۳٪ بیانگر میزان تکرارپذیری بالای داده‌ها بود.

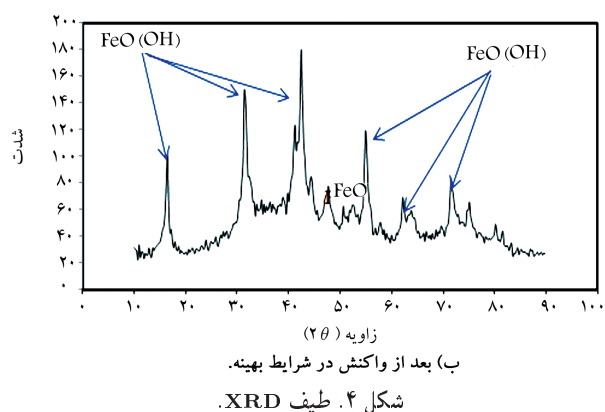
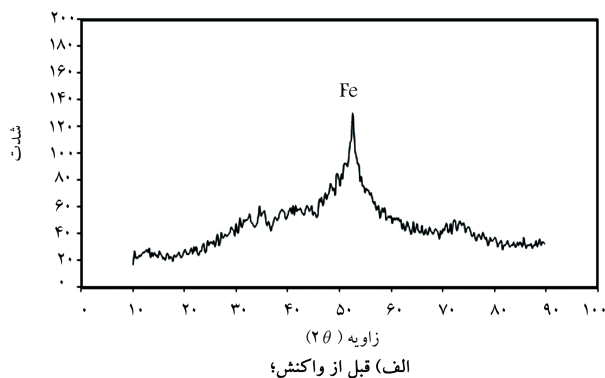
دستگاه‌های عمده‌ی مورد استفاده در مراحل مختلف آزمایش شامل اسپکتروفوتومتر (HACH، DR۴۰۰۰)، جهت بررسی تغییرات جذب و پارامترهای TOC و COD، XRD (Philips) به منظور بررسی لایه‌ی اکسید سطحی نانو ذرات آهن، pH متر (Metrohm) برای تعیین pH، DO و ORP متر (HACH، HQ۳۰d)، جهت تعیین زمان شروع واکنش فتوکاتالیستی، آنالیزگر گاز CO₂ (EXTECH، CO₂۵۰) و HPLC/ESI-MS مدل (Agilent ۶۴۱۰-QQQ) (شرایط آنالیز توسط HPLC/ESI-MS شامل ستون (۳/۵ × ۴/۶ × ۱۰۰ × C₁₈، mL/min) ۰/۲، مقدار تزریق (μL) ۲۰، فاز متحرک دارای نسبت جرمی ۷۰۰-۱۰۰ گرم بر مول و قطعه‌ساز با بسامد ۱۸۰ بوده است)، به منظور مطالعه‌ی سینتیکی و تعیین محصولات عمده‌ی میانی و ترازوی دیجیتال Kern مدل ۳-۳۶۰-PLS جهت توزین مواد بودند.

اکسی‌تراسایکلین ساخت شرکت Sigma Aldrich با خلوص ۹۹٪ به‌عنوان ماده‌ی اصلی، نانو ذرات آهن در اندازه‌ی ذرات ۸۰-۲۰ نانومتر با ساختار آمورف و خلوص ۹۵٪ از پژوهشگاه صنعت نفت به‌عنوان عامل حذف، کلرید کلسیم، کلرید منیزیم، نیترات سدیم، سولفات سدیم، کلرید سدیم و کربنات سدیم با خلوص ۹۹٪ (Merck) برای بررسی اثر یون مزاحم، گازازت با خلوص ۹۹/۹۹٪ از شرکت واریان گاز جهت ایجاد اتمسفر خنثی هنگام توزین نانو ذرات آهن، اسیدکلریدریک (Merck) و هیدروکسید سدیم (Merck) برای تنظیم pH از جمله مواد مورد استفاده بودند.

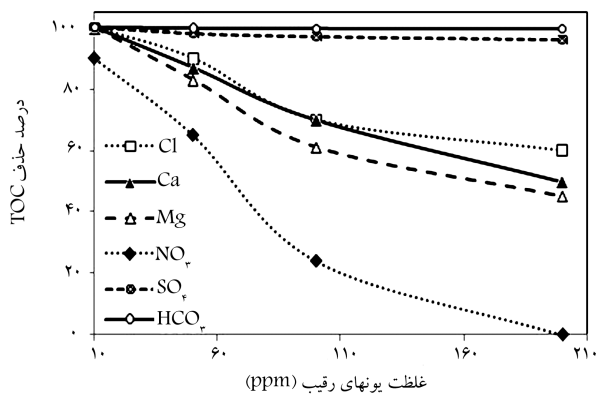
۳. بحث و نتایج

۳.۱. تعیین شرایط بهینه‌ی واکنش حذف

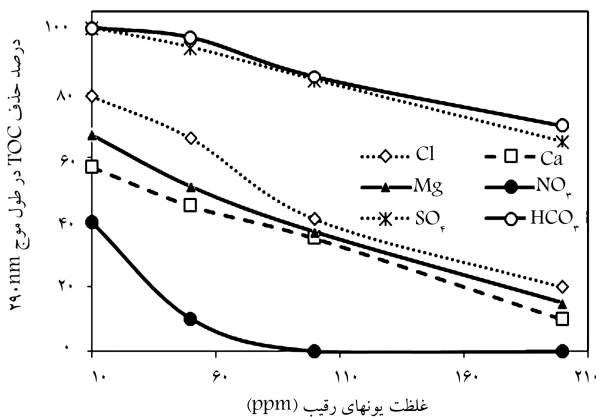
در جدول ۱، مقادیر بررسی‌شده‌ی پارامترهای مؤثر در واکنش حذف OTC شامل pH، غلظت OTC، غلظت نانو ذرات آهن، توان تابش و زمان انجام فرایند ارائه



شکل ۳. طیف XRD. (ب) بعد از واکنش در شرایط بهینه. (الف) قبل از واکنش؛



شکل ۴. تغییرات حذف TOC در حضور یونهای رقیب (ppm) غلظت یونهای رقیب



شکل ۵. تغییرات حذف در طول موج (nm) ۲۹۰ در حضور یونهای رقیب در شرایط تخریب کامل.

(mV) ۴۵۶٫۰۰ افزایش یافتند که بیانگر واکنش اکسید است.^[۲۲] همچنین پارامتر pH مطابق رابطه‌ی ۱ و نیز به دلیل جدا شدن گروه‌های هیدروکسیل از مولکول OTC، با گذشت زمان افزایش می‌یابد و با توجه به رابطه‌ی ۲ تا انتهای واکنش ثابت باقی می‌ماند. علاوه بر تغییرات مقادیر pH، ORP و DO، نوع محصولات حاصل از شکست OTC و رابطه‌های ۱ تا ۷ می‌توان آغاز واکنش فتوکاتالیستی را از ۳ ساعت پس از شروع واکنش تخمین زد.

۳.۳. بررسی لایه‌ی اکسید آهن

درواکنش اکسیداسیون نانو ذرات آهن با OTC، از همان ابتدا لایه‌ی اکسید بر سطح آهن تشکیل و با گذشت زمان مقدار این لایه بیشتر و با به کارگیری هم‌زمان تابش UV فرایند فتوکاتالیستی لایه‌ی اکسید نیز افزایش یافت. اکسید و اکسید هیدروکسید آهن مطابق رابطه‌های ۸ تا ۱۱ دارای واکنش فتوکاتالیستی است و تولید رادیکال هیدروکسیل می‌کند.^[۲۳،۱۴]



در شرایط آزمایشی یکسان (شرایط بهینه) رنگ سیاه اولیه‌ی نانو ذرات آهن پس از واکنش در pH اسیدی ۳ به رنگ قهوه‌یی (اکسید آهن) و در pH های خنثی و قلیایی به رنگ قهوه‌یی سوخته تغییر کرد.

همچنین از نانو ذرات آهن قبل و بعد از واکنش، طیف XRD گرفته شد که نتیجه‌ی حاصل در شکل ۴ الف، حضور نانو ذرات آهن صفر با ساختار آمورف را قبل از واکنش تأیید می‌کند. در شکل ۴ ب نیز تشکیل اکسید و اکسید هیدروکسید آهن (FeOOH و FeO) در pH معادل ۳ نشان داده شده است.

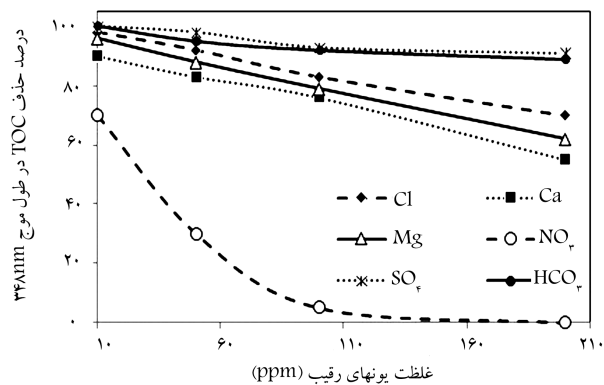
۴.۳. بررسی اثر یون‌های رقیب در واکنش حذف OTC

مطابق نتایج به‌دست‌آمده در شکل‌های ۵ تا ۷ که به ترتیب مربوط به حذف TOC، جذب در طول موج (nm) ۲۹۰ و (nm) ۳۴۸ مولکول OTC در مجاورت یون‌های رقیب است، یون‌های سولفات و بی‌کربنات در غلظت‌های ۱۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، اثر قابل ملاحظه‌ی در حذف TOC و جذب در طول موج ۲۹۰ و ۳۴۸ نانومتر نداشته است.

در غلظت‌های (ppm) ۱۰ از کلسیم و منیزیم، مقادیر TOC ثابت است و جذب در دو طول موج (nm) ۲۹۰ از ۱۰۰ به ترتیب برای کلسیم و منیزیم به ۵۷ و ۶۷ درصد و در طول موج (nm) ۳۴۸ به ۹۰ و ۹۶ درصد کاهش یافته‌اند. زیرا یون‌های کلسیم و منیزیم با OTC، تشکیل کمپلکس می‌دهند.^[۲] با افزایش غلظت کلسیم و منیزیم، مقادیر حذف OTC به دلیل تشکیل کمپلکس پایدار کاهش می‌یابد، به طوری که در غلظت (ppm) ۲۰۰ از کلسیم و منیزیم مقدار حذف TOC از ۱۰۰ به ۵۰ و ۴۵ درصد جذب در طول موج (nm) ۲۹۰ از ۱۰۰ به ۱۰ و ۱۵ درصد و در طول موج (nm) ۳۴۸ از ۱۰۰ به ۵۵ و ۶۲ درصد کاهش یافته است. غلظت (ppm) ۱۰ از یون‌های نیترات مقدار حذف TOC را از ۱۰۰ به ۹۰ درصد و جذب در دو طول موج (nm) ۲۹۰ و (nm) ۳۴۸ را از ۱۰۰ به ۴۰ و ۷۰ درصد کاهش دادند. در غلظت (ppm) ۲۰۰ از یون‌های نیترات مقادیر حذف برای TOC و دو طول موج (nm) ۲۹۰ و (nm) ۳۴۸، صفر درصد شدند. یون‌های

(رابطه ی ۱۴) با کمترین مقدار ($0.70010 \text{ (min}^{-1})$) در طول انجام فرایند است، که دلیل آن شکسته شدن حلقه های کربنی است. [۸] تبدیل P_3 به P_2 با ثابت سرعت K_4 (رابطه ی ۱۵) ($0.70049 \text{ (min}^{-1})$) سرعت بیشتری نسبت به مرحله ی قبل داشته است، که به دلیل ساده تر شدن ساختار P_2 است و ثابت سرعت K_5 (رابطه های ۱۶ و ۱۷) مربوط به تولید گاز CO_2 برابر ($0.70074 \text{ (min}^{-1})$) است.

در شکل ۹، تغییرات غلظت ماده ی اولیه و محصولات میانی همراه با گاز دی اکسید کربن نسبت به زمان ارائه شده است. محصولات P_1 و P_2 ، ۱۵ دقیقه پس از شروع واکنش مشاهده شد و به ترتیب پس از ۴۶° و ۵۸° دقیقه به غلظت ۵ (ppm) رسیدند. در حالی که محصولات P_2 و P_3 پس از ۱۵۰ دقیقه از شروع



شکل ۷. تغییرات حذف در طول موج ۳۴۸ (nm) در حضور یون های مزاحم در شرایط تخریب کامل.

کلرید نیز در غلظت ۱۰ (ppm) تغییری در حذف TOC نداشتند و جذب در دو طول موج ۲۹۰ و ۳۴۸ (nm) را از ۱۰۰ به ۷۹ و ۹۸ درصد کاهش دادند و در غلظت ۲۰۰ (ppm) مقدار جذب TOC را از ۱۰۰ به ۶۰ درصد حذف و در دو طول موج ۲۹۰ و ۳۴۸ (nm) از ۱۰۰ به ۲۰ و ۷۰ درصد کاهش دادند. در پژوهش های پیشین نیز نتایج مشابهی در خصوص اثر منفی یون های نیترات و کلرید به دلیل واکنش با نانو ذرات آهن گزارش شده است. [۱۱، ۱۲] به طور کلی قابلیت ممانعت کنندگی یون ها در حذف OTC توسط نانو ذرات آهن را می توان به صورت $\text{NO}_3^- > \text{Ca}^{2+} \approx \text{Mg}^{2+} > \text{Cl}^-$ بیان کرد.

۵.۳. بررسی سینتیک واکنش و محاسبه ی ثابت های سرعت

در این پژوهش، سینتیک حذف OTC از واکنش های سری مرتبه ی اول $(\text{OTC} \rightarrow P_1 \rightarrow P_2 \rightarrow P_3 \rightarrow P_4 \rightarrow P_5)$ پیروی می کند، که ثابت های سینتیکی از حل معادلات روابط ۱۲ تا ۱۷ به روش تخمین عددی مرکزی محاسبه شدند. [۲۴]

$$d[\text{OTC}]/dt = -K_1[\text{OTC}] \quad (12)$$

$$d[P_1]/dt = K_1[\text{OTC}] - K_2[P_1] \quad (13)$$

$$d[P_2]/dt = K_2[P_1] - K_3[P_2] \quad (14)$$

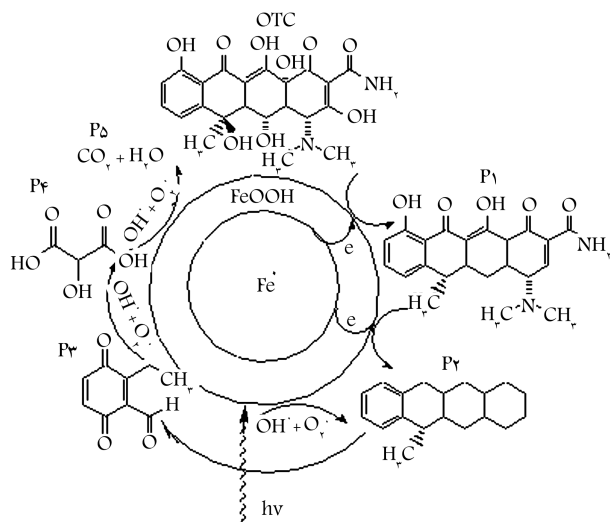
$$d[P_3]/dt = K_3[P_2] - K_4[P_3] \quad (15)$$

$$d[P_4]/dt = K_4[P_3] - K_5[P_4] \quad (16)$$

$$d[P_5]/dt = K_5[P_4] \quad (17)$$

در شکل ۸، مدل شکست مولکول OTC توسط فرایند هم زمان اکسیداسیون و فتوکاتالیستی نانو ذرات آهن و مشخصات عمده ی محصولات تشکیل شده در جدول ۲ ارائه شده است.

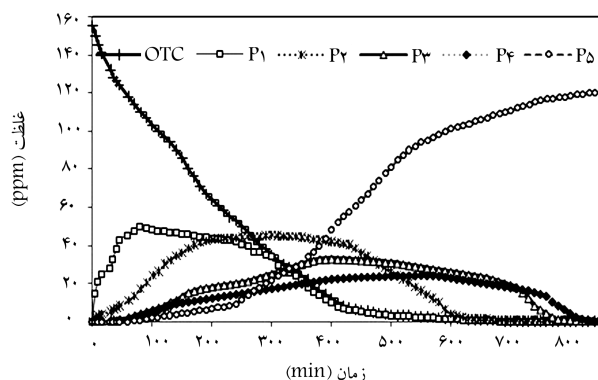
مطابق شکل در واکنش احیاء، گروه های عاملی هیدروکسیل، آمین و کربنیل از OTC جدا و عمده ی محصولات P_1 و P_2 تشکیل می شوند. مطابق رابطه های ۱۲ و ۱۳، ثابت های سرعت در حذف OTC (K_1) و P_1 (K_2) به ترتیب برابر $0.70099 \text{ (min}^{-1})$ و $0.70021 \text{ (min}^{-1})$ هستند. کاهش سرعت تبدیل P_2 به P_1 نسبت به OTC به P_1 به دلیل پیوند قوی تر گروه های عاملی کربنیل نسبت به آمین و هیدروکسیل است. [۲۵] و ترکیبات P_2 و P_3 عمده ی محصولات واکنش اکسید هستند. در مرحله ی تبدیل محصول احیاء (P_2) به اکسید (P_3) ثابت سرعت K_3



شکل ۸. مدل پیشنهادی شکست مولکول OTC در فرایند حذف در شرایط تخریب کامل.

جدول ۲. مشخصات عمده ی محصولات تشکیل شده.

محصولات	فرمول مولکولی	جرم مولکولی (gr/mol)
P_1	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5$	۳۹۵
P_2	$\text{C}_{19}\text{H}_{26}$	۲۵۴
P_3	$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_7$	۱۶۴
P_4	$\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_5$	۱۲۰
P_5	CO_2	۴۴



شکل ۹. تغییرات غلظت OTC و محصولات عمده ی میانی در فرایند در شرایط تخریب کامل.

جدول ۳. ثابت‌های سرعت حذف حضور OTC در غلظت‌های مختلف از یون‌های رقیب.

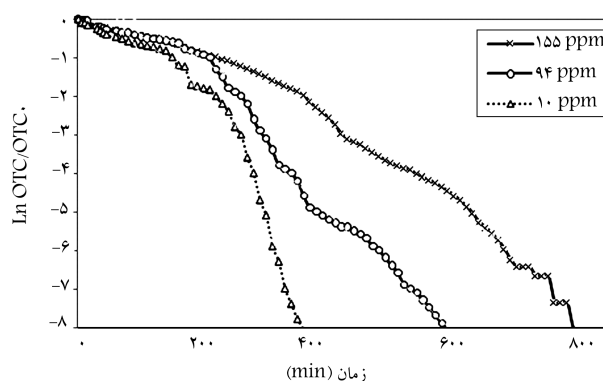
یون‌های رقیب	اطلاعات سینتیکی	غلظت‌های یون‌های رقیب (ppm)				
		۲۰۰	۱۰۰	۵۰	۱۰	۰
Cl ⁻	مرتب‌ی واکنش ثابت سرعت (min ⁻¹)	۰٫۰۰۵۶	۰٫۰۰۷۳	۰٫۰۰۹۰	۰٫۰۰۹۷	۰٫۰۰۹۹
Ca ²⁺	مرتب‌ی واکنش ثابت سرعت (min ⁻¹)	۰٫۰۰۴۱	۰٫۰۰۵۷	۰٫۰۰۷۹	۰٫۰۰۹۳	۰٫۰۰۹۹
Mg ²⁺	مرتب‌ی واکنش ثابت سرعت (min ⁻¹)	۰٫۰۰۳۵	۰٫۰۰۵۱	۰٫۰۰۸۳	۰٫۰۰۹۰	۰٫۰۰۹۹
NO _۳ ⁻	مرتب‌ی واکنش ثابت سرعت (min ⁻¹)	۰٫۰۰۰۱	۰٫۰۰۰۵	۰٫۰۰۱۸	۰٫۰۰۴۹	۰٫۰۰۹۹
SO _۴ ²⁻	مرتب‌ی واکنش ثابت سرعت (min ⁻¹)	۰٫۰۰۹۸	۰٫۰۰۹۸	۰٫۰۰۹۹	۰٫۰۰۹۹	۰٫۰۰۹۹
HCO _۳ ⁻	مرتب‌ی واکنش ثابت سرعت (min ⁻¹)	۰٫۰۰۹۷	۰٫۰۰۹۷	۰٫۰۰۹۹	۰٫۰۰۹۹	۰٫۰۰۹۹

داده است. مدل سینتیکی در غلظت (ppm) ۱۰ از یون‌های کلسیم و منیزیم شبه مرتبه‌ی اول است، ولی با افزایش غلظت آنها، اثر غلظت OTC کاهش یافته و سینتیک مرتبه‌ی اول شده است. زیرا در غلظت کم کلسیم و منیزیم، غلظت زیاد OTC در معادله‌ی سرعت نقش دارد، که با افزایش غلظت دو یون مذکور اثر غلظت OTC در معادله‌ی سرعت کاهش می‌یابد و مدل سینتیکی مرتبه‌ی اول مناسب‌تر می‌شود.

با افزایش غلظت دو یون مذکور به ۲۰۰ (ppm) ثابت‌های سرعت به ترتیب از (min⁻¹) ۰٫۰۰۹۹ به (min⁻¹) ۰٫۰۰۴۱ و (min⁻¹) ۰٫۰۰۳۵ کاهش می‌یابد. سینتیک حذف OTC در حضور ۱۰ (ppm) یون نیترات به دلیل دخالت غلظت هر دو یون OTC و نیترات در معادله‌ی سرعت و بیشتر بودن غلظت OTC نسبت به نیترات شبه مرتبه‌ی اول و برابر (min⁻¹) ۰٫۰۰۴۹ است. با افزایش غلظت نیترات، اثر غلظت OTC در سرعت واکنش کاهش می‌یابد و معادله‌ی سرعت مرتبه‌ی اول می‌شود. همچنین به دلیل واکنش نیترات با نانو ذرات آهن، غلظت (ppm) ۲۰۰ آن ثابت سرعت حذف را به (min⁻¹) ۰٫۰۰۰۱ کاهش می‌دهد. نکته‌ی قابل ذکر این است که در پژوهش‌های مشابهی که برای حذف OTC صورت گرفته است، سینتیک یون‌های مانع‌کننده بررسی نشده‌اند.

۴. نتیجه‌گیری

اکسی‌تراسایکلین از جمله آنتی‌بیوتیک‌های سخت تجزیه‌پذیر است، که حضور آن در آب‌های سطحی و خاک مشکلات زیست‌محیطی متعددی به وجود می‌آورد. آهن و اکسیدهای آن نیز به دلیل عدم سمیت، فرلوانی، در دسترس و ارزان بودن و همچنین استفاده از خاصیت جذب، مغناطیسی، اکسیداسیون و فتواکسیداسیون آنها می‌توانند انتخاب مناسبی جهت تصفیه‌ی آلاینده‌های سخت تجزیه‌پذیری مانند OTC باشند. در این پژوهش، با توجه به شرایط بهینه‌ی به دست آمده (pH= ۳، تابش UV ۲۰۰ وات و غلظت‌های (ppm) ۱۰۰ آهن و (ppm) ۱۵۵ مولکول سخت و پایدار OTC) در زمان ۶٫۷ ساعت راندمان حذف برای طول موج‌های ۲۹۰ و ۳۴۸ نانومتر، COD و TOC به ترتیب ۸۷، ۹۵، ۸۹ و ۸۵ درصد است و پس



شکل ۱۰. تغییرات سرعت واکنش حذف در غلظت‌های مختلف OTC در شرایط تخریب کامل.

واکنش تولید و به ترتیب پس از ۷۴ و ۷۹ دقیقه به غلظت (ppm) ۵ رسیدند. همچنین گاز CO₂ پس از ۱۶ دقیقه از شروع واکنش تولید شد. همچنین مطابق شکل ۱۰، غلظت‌های (ppm) ۹۴، ۱۵۵ و ۱۵۵ از OTC در شرایط بهینه حذف شدند و ثابت‌های سرعت آنها به ترتیب ۰٫۰۲۳۴، ۰٫۰۱۵۵ و (min⁻¹) ۰٫۰۰۹۸ به دست آمد. نتایج نشان می‌دهد که با کاهش غلظت OTC سرعت حذف آن توسط نانو ذرات آهن کاهش چشمگیری داشته است.

۶.۳. محاسبه‌ی ثابت‌های سینتیکی حذف OTC در حضور

یون‌های رقیب

در جدول ۳، نتایج مربوط به محاسبه‌ی ثابت‌های سینتیکی حذف OTC ارائه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، با وجود حضور یون‌های کلرید، سولفات و بی‌کربنات در فرایند، سینتیک واکنش حذف OTC مرتبه‌ی اول است و ثابت سرعت واکنش حذف OTC در حضور یون‌های سولفات و بی‌کربنات تفاوت قابل توجهی با زمان عدم حضور آنها (min⁻¹) ۰٫۰۰۹۹ نداشته است. یون‌های کلرید فقط در غلظت‌های ۱۰ و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر ثابت سرعت حذف OTC را به دلیل واکنش کار با آهن به مقادیر به ترتیب ۰٫۰۰۷۳ و (min⁻¹) ۰٫۰۰۵۶ کاهش

سرعت $0.75 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ حذف شده است، در حالی که حضور یون‌های نیترات اثر مثبت در حذف داشته است.^[5] در فرایند UV/TiO_2 با توجه به تولید محصولات نهایی سمی، سینتیک حذف بررسی نشده و برای 1000 (ppm) از OTC یون‌های نیترات، سولفات و کلرید به ترتیب با غلظت‌های 620 ، 960 و 355 میلی‌گرم بر لیتر مزاحمتی نشان نداده است.^[6] در فرایندهای فنتون و $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ سینتیک حذف مرتبه‌ی دوم است و یون‌های نیترات (132 ppm)، سولفات (60 ppm)، بی‌کربنات (300 ppm) و کلرید (107 ppm) سبب مصرف هیدروژن پراکسید (34 ppm) شده و راندمان حذف OTC با غلظت 3 (ppm) را به شدت کاهش داده‌اند.^[7] نانو ذرات آهن نیز در حذف بیس فنل با ثابت سرعت $0.18 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ سینتیک مرتبه‌ی اول و در حذف هگزاکاروسیکلوهگزان با ثابت سرعت $0.14 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ سینتیک شبه مرتبه‌ی اول داشته‌اند.^[14] در حالی که در این پژوهش حذف کامل OTC با سرعت بیشتری (0.99 min^{-1}) توسط نانو ذرات آهن انجام شده است.

از ۱۴ ساعت راندمان حذف 100% برای جذب در دو طول موج 290 و 348 نانومتر، TOC و COD به دست آمد. با اندازه‌گیری پارامترهای DO، pH و ORP زمان شروع واکنش فتوکاتالیستی پس از ۳ ساعت از شروع واکنش تخمین زده شد. همچنین لایه‌ی اکسید تشکیل شده بر سطح نانو ذرات آهن، اکسید هیدروکسید آهن تعیین شد، که خاصیت فتوکاتالیستی نیز دارد. محصولات عمده‌ی میانی نیز پیشنهاد شدند و ثابت‌های سینتیکی آنها با توجه به مرتبه‌ی اول بودن واکنش‌ها به ترتیب 0.009 ، 0.021 ، 0.049 و $0.074 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ محاسبه شدند.

همچنین اثر مزاحمت یون‌های نیترات، کلرید، بی‌کربنات، سولفات، کلسیم و منیزیم بررسی و تأثیر منفی آنها در واکنش حذف به ترتیب $\text{NO}_3^- > \text{Ca}^{2+} \approx \text{Mg}^{2+} > \text{Cl}^-$ مشخص و مدل سینتیکی یون‌های رقیب به همراه ثابت‌های سرعت بررسی شدند. در سایر فرایندهایی که تاکنون برای حذف OTC استفاده شده‌اند، مانند فتولیز مقدار 40 (ppm) از OTC که با سینتیک مرتبه‌ی اول حذف شده است، فقط یکی از گروه عاملی‌های هیدروکسیل و آمین با ثابت

پانویس‌ها

1. Oxy Tetra Cycline
2. relative standard deviation

منابع (References)

1. Zhao, C., Deng, H., Li, Y. and Liu, Z. "Photo-degradation of Oxy-TetraCycline in aqueous by 5A and 13X loaded with TiO_2 under UV irradiation", *Journal of Hazardous Materials*, **176**(1-3), pp. 884-892 (2010).
2. Awartani, L.S.M. "Fate of Oxy-tetracycline & Doxycycline in soil & underground water", Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Chemistry, Faculty of Graduate Studies, at An-Najah National University, Nablus, Palestine (2010).
3. Li, K., Yediler, A., Yang, M., Schulte-Hostede, S. and Hung Wong, M. "Ozonation of Oxy-TetraCycline and toxicological assessment of its oxidation by-products", *Chemosphere*, **72**(3), pp. 473-478 (2008).
4. Li, D., Yang, M., Hu, J., Ren, L., Zhang, Y. and Li, K. "Determination and fate of Oxy-tetracycline and related compounds in Oxy-tetracycline production wastewater and the receiving river", *Environmental Toxicology and Chemistry*, **27**(1), pp. 80-86 (2008).
5. Shaojun, J., Shourong, Z., Daqiang, Y., Lianhong, W. and Liangyan, C. "Aqueous Oxy-tetracycline degradation and the toxicity change of degradation compounds in photo-irradiation process", *Journal of Environmental Sciences*, **20**(7), pp. 806-813 (2008).
6. Zhao, C., Deng, H., Li, Y. and Liu, Z. "Photo-degradation of Oxy-TetraCycline in aqueous by 5A and 13X loaded with TiO_2 under UV irradiation", *Journal of Hazardous Materials*, **176**(1-3), pp. 884-892 (2010).
7. Ötoker Uslu, M. and Akmehtmet Balcioglu, I. "Comparison of the ozonation and Fenton process performances for the treatment of antibiotic containing manure", *Science of the Total Environment*, **407**(11), pp. 3450-3458 (2009).
8. Yuan, F., Hu, C., Hu, X., Wei, D., Chen, Y. and Qu, J. "Photo-degradation and toxicity changes of antibiotics in UV and $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ process", *Journal of Hazardous Materials*, **185**(2), pp. 1256-1263 (2011).
9. Junyapoon, S. "Use of zero valent iron for wastewater treatment", *KMITL Sci. Tech. J.*, **5**(3), pp. 587-595 (2005).
10. Kassaei, M.Z., Motamedi, E., Mikhak, A. and Rahnamaie, R. "Nitrate removal from water using iron nano-particles produced by arc discharge vs. reduction", *Chemical Engineering Journal*, **166**(2), pp. 490-495 (2011).
11. Nowack, B. and Bucheli, T.D. "Occurrence behavior and effects of nano-particles in the environment", *Environmental Pollution*, **150**(1), pp. 5-22 (2007).
12. Shan, Z.Z., Fu, L.J., Chao, T., Fang, Z.Q., Tian, H.J. and Bin, J.G. "Rapid decolorization of water soluble azo-dyes by nano sized zero-valent iron immobilized on the exchange resin", *Sci. China B-Chem.*, **51**(2), pp. 186-192 (2008).
13. Ghauch, A., Tuqan, A. and Assi, H.A. "Antibiotic removal from water: Elimination of amoxicillin and ampicillin by micro-scale and nanoscale iron particles", *Environmental Pollution*, **157**(7), pp. 1626-1635 (2009).
14. Li, F.B., Li, X.Z., Liu, C.S. and Liu, T.X. "Effect of alumina on photocatalytic activity of iron oxides for bisphenol a degradation", *Journal of Hazardous Materials*, **149**(1), pp. 199-207 (2007).
15. Fu, H., Quan, X. and Zhao, H. "Photo-degradation of γ -HCH by α - Fe_2O_3 and the influence of fulvic acid",

- Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **173**(1), pp. 143-149 (2005).
16. Crane, R.A. and Scott, T.B. "Nano-scale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology", *Journal of Hazardous Materials*, **211-212**, pp. 112-125 (2012).
 17. Chen, J., Qiu, X., Fang, Z., Yang, M., Pukeung, T., Gu, F., Cheng, W. and Lan, B. "Removal mechanism of antibiotic metronidazole from aquatic solutions by using nano-scale zero-valent iron particles", *Chemical Engineering Journal*, **181-182**, pp. 113-119 (2012).
 18. Ghauch, A., Abou Assi, H. and Tuqan, A. "Investigating the mechanism of clofibrilic acid removal in Fe⁰/H²O systems", *Journal of Hazardous Materials*, **176**(1-3), pp. 48-55 (2010).
 19. Yan, W., Herzing, A.A., Kiely, C.J. and Zhang, W. "Nano-scale zero-valent iron (nZVI): Aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water", *Journal of Contaminant Hydrology*, **118**(3-4), pp. 96-104 (2010).
 20. Pavia, D.L., *Introduction to Spectroscopy*, Department of Chemistry Western Washington University, Bellingham, Washington by W. B. Saunders Company (1987).
 21. Greenberg, A.E., Eaton, A.D., Mary, A. and Franson, H., *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater*, APHA, AWWA, WPCF, Washington, DC, USA (2005).
 22. Hsieh, W., Ruhsing Pan, J., Huang, C., Su, Y. and Juang, Y. "Enhance the photocatalytic activity for the degradation of organic contaminants in water by incorporating TiO₂ with zero-valent iron", *Science of the Total Environment*, **408**(3), pp. 672-679 (2010).
 23. Andreozzi, R., Caprio, V. and Marotta, R. "Iron (III) (hydro) oxide-mediated photo-oxidation of 2-aminophenol in aqueous solution: A kinetic study", *Water Research*, **37**(15), pp. 3682-3688 (2003).
 24. House, J.E., *Principles of Chemical Kinetics*, Academic Press is an Imprint of Elsevier, San Diego, CA 92101-4495, USA (2007).
 25. Chen, H., Luo, H., Lan, Y., Dong, T., Hu, B. and Wang, Y. "Removal of tetracycline from aqueous solutions using poly vinyl pyrrolidone (PVP-K30) modified nano-scale zero valent iron", *Journal of Hazardous Materials*, **192**(1), pp. 44-53 (2011).