

Tetracycline Removal from Wastewater and Electricity Generation in Microbial Electro-Fenton System in Different Electrical Circuit Conditions

Fatemeh Soltani¹,
Nahid Navidjouy²,
Hassan Khorsandi³,
Saber Alizadeh⁴,
Mostafa Rahimnejad⁵

¹ MSc in Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Urmia University of Medical Sciences, Urmia, Iran

² Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Urmia University of Medical Sciences, Urmia, Iran

³ Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Urmia University of Medical Sciences, Urmia, Iran

⁴ PhD in Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Bu-Ali-Sina University, Hamedan, Iran

⁵ Professor, Biofuel and Renewable Energy Research Center, Department of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran

(Received September 28, 2021 ; Accepted March 12, 2022)

Abstract

Background and purpose: Microbial electro-Fenton system as a novel technology can be employed in removal of resistant organic pollutants along with generation of renewable electrical energy through the activity of anaerobic microorganisms. This study aimed at investigating the performance of this process in treatment of synthetic wastewater containing tetracycline and generation of electricity in different electrical circuit conditions.

Materials and methods: In this experimental study, a two-chambered microbial electro-Fenton reactor equipped with anodic and cathodic carbon felt electrodes and Nafion membrane, along with 2000 mg/L substrate and anaerobic sludge as inoculum in anodic chamber and 10 mg/L tetracycline in cathodic chamber was used in open, closed, and short circuit conditions. The effect of electrical circuit type on the removal efficiency of tetracycline and generation of electrical energy was investigated during the operation of the reactor.

Results: Microbial electro-Fenton system was found to be more efficient in removal of tetracycline in short circuit condition due to improved generation of current density. In this study, 260 mV and 93.13 mW/m² in current density of 695 mA/m² were obtained in short circuit conditions.

Conclusion: The study showed that the microbial electro-Fenton system can be utilized as a suitable method in removal of various pharmaceutical contaminants from wastewater while producing renewable and clean energy in open, closed, and short electrical circuits.

Keywords: microbial electro-Fenton, electricity generation, tetracycline, wastewater

J Mazandaran Univ Med Sci 2022; 32 (208): 123-134 (Persian).

* Corresponding Author: Nahid Navidjouy - School of Public Health, Urmia University of Medical Sciences, Urmia, Iran
(E-mail: n.navidjouy@gmail.com)

بررسی حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از فاضلاب و تولید الکتریسیته در سیستم الکتروفتون میکروبی در شرایط مختلف مدار الکتریکی

فاطمه سلطانی¹
 ناهید نوید جوی²
 حسن خرسندی³
 صابر علیزاده⁴
 مصطفی رحیم نژاد⁵

چکیده

سابقه و هدف: سیستم الکتروفتون میکروبی به عنوان یک تکنولوژی نوین، برای حذف آلاینده‌های آلی مقاوم همراه با تولید انرژی الکتریکی تجدیدپذیر از طریق فعالیت میکروارگانیسم‌های بی‌هوازی، می‌تواند به کار گرفته شود. بر این اساس در مطالعه حاضر، عملکرد این فرآیند برای تصفیه فاضلاب مصنوعی حاوی آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین و تولید الکتریسیته در شرایط مختلف مدار الکتریکی مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه تجربی، راکتور الکتروفتون میکروبی دو محفظه‌ای مجهز به الکترودهای آندی و کاتدی از جنس کربن فلت و غشای نافیون، همراه با 2000 میلی گرم در لیتر سوبسترا و لجن بی‌هوازی به عنوان ماده تلقیحی در محفظه آند و غلظت 10 میلی گرم در لیتر تتراسایکلین در محفظه کاتد در شرایط مدار باز، بسته و کوتاه مورد بهره‌برداری قرار گرفت. در طول راهبری راکتور، تأثیر نوع مدار الکتریکی بر راندمان حذف تتراسایکلین و تولید انرژی الکتریکی بررسی شد.

یافته‌ها: سیستم الکتروفتون میکروبی در شرایط مدار کوتاه، به دلیل بهبود تولید چگالی جریان، در حذف تتراسایکلین کارایی بیش‌تری دارد. شایان ذکر است که در شرایط مدار کوتاه، ولتاژ 260mV و دانسیته توان 93/13mW/m² در دانسیته جریان 695 mA/m² حاصل شد.

استنتاج: نتایج این مطالعه نشان داد که سیستم الکتروفتون میکروبی می‌تواند به عنوان یک روش مناسب برای حذف انواع آلاینده‌های دارویی از فاضلاب توأم با تولید انرژی تجدیدپذیر و پاک در مدار الکتریکی باز، بسته و کوتاه مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: الکتروفتون میکروبی، تولید الکتریسیته، تتراسایکلین، فاضلاب

مقدمه

امروزه نگرانی از حضور ترکیبات دارویی به عنوان بخشی از آلاینده‌های نوظهور در حال افزایش می‌باشد (1). ترکیبات دارویی و از این میان آنتی‌بیوتیک‌ها به عنوان مواد شیمیایی که به صورت بالقوه در محیط زیست از نظر

E-mail: n.navidjouy@gmail.com

مؤلف مسئول: ناهید نوید جوی - ارومیه: دانشگاه علوم پزشکی ارومیه، دانشکده بهداشت

1. کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ارومیه، ارومیه، ایران

2. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ارومیه، ارومیه، ایران

3. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ارومیه، ارومیه، ایران

4. دکتری شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

5. استاد، مرکز تحقیقات سوخت های زیستی و انرژی های تجدیدپذیر، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

تاریخ دریافت: 1400/7/6 تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: 1400/9/16 تاریخ تصویب: 1400/12/21

بیولوژیکی فعال هستند، توجهات بسیاری را به خود جلب نموده‌اند. این آلاینده‌ها، به‌طور مداوم وارد محیط زیست شده و در غلظت‌های اندکی وجود دارند که این مسئله می‌تواند بر روی کیفیت و مصارف بالقوه آب، اکوسیستم و سلامت بشر اثر بگذارد (2). تتراسایکلین‌ها به عنوان دومین گروه شایع آنتی‌بیوتیک‌ها ارزان و با اثر درمانی بالا هستند که به‌صورت بی‌رویه در دامپزشکی، کشاورزی و طب انسانی استفاده می‌شوند (3،4). تتراسایکلین‌ها جزء آلاینده‌های نوظهور بوده و حداکثر غلظت مجاز برای این آنتی‌بیوتیک در استانداردهای کیفیت آب آشامیدنی و استانداردهای تخلیه فاضلاب به محیط زیست تعیین نشده است (2). طبق نتایج مطالعات، غلظت تتراسایکلین در فاضلاب $0/11 - 1560 \mu\text{g/L}$ ، خاک و کودهای مایع $4 \mu\text{g/L}$ گزارش شده است (5،6). بخش عمده این آنتی‌بیوتیک‌ها، به‌دلیل جذب ضعیف، به صورت متابولیزه نشده از بدن دفع شده و به سیستم‌های فاضلاب شهری و محیط زیست راه می‌یابند و سرنوشت نهایی این آنتی‌بیوتیک‌ها به عنوان آلاینده‌های نوظهور یک مسئله مهم زیست محیطی است (7-9). به دلیل خطر بالقوه و حذف غیر مؤثر این آلاینده با روش‌های متداول تصفیه فاضلاب، بررسی و معرفی روش‌های مؤثر و سبز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است (10).

در سال‌های اخیر، فرایند الکتروفتون به عنوان یک روش اکسیداسیون پیشرفته الکتروشیمیایی پرکاربرد، براساس تولید رادیکال هیدروکسیل که حاصل واکنش پراکسید هیدروژن با کاتالیست آهن فروس می‌باشد جهت اکسیداسیون آنتی‌بیوتیک‌ها در پساب استفاده شده است (11-13). این فرآیند، با وجود مزایایی چون تولید پراکسید هیدروژن در محل و کارایی بالا در حذف طیف وسیعی از آلاینده‌ها به دلیل مصرف بالای انرژی، هزینه عملیاتی زیادی نیاز دارد که کاربرد عملی آن را محدود می‌سازد (14،15). لذا انجام مطالعات در جهت استفاده از شیمی سبز و انرژی‌های نو و تجدید شونده به

عنوان منابع انرژی و همچنین جایگزینی روش‌هایی که به همراه حذف آلاینده‌ها بدون نیاز به منبع برق خارجی بتوانند انرژی نیز تولید کنند، از اهمیت بالایی برخوردار است (16-18). از جمله این روش‌های سبز، سیستم‌های بیوالکتروشیمیایی پیل سوختی میکروبی می‌باشد که به عنوان یک روش نوین و دوستدار محیط زیست، توانایی تبدیل انرژی ذخیره شده در پیوندهای شیمیایی ترکیبات آلی را به انرژی الکتریکی از طریق واکنش کاتالستی میکروارگانیزم‌ها دارد (19-22). استفاده از پیل‌های سوختی میکروبی در ترکیب با فرایند الکتروفتون به عنوان سیستم الکتروفتون میکروبی شناخته می‌شود که در سال‌های اخیر توجه بسیاری از محققان را جلب کرده است (23،24). در سیستم الکتروفتون میکروبی، پراکسید هیدروژن از طریق احیای اکسیژن با دو الکترود، در محفظه کاتد تولید می‌شود و در ترکیب با کاتالیست آهن فروس، رادیکال هیدروکسیل جهت تجزیه آلاینده‌های آلی مقاوم تولید می‌کند (25،26). در سیستم الکتروفتون میکروبی، همزمان با اکسیداسیون مواد آلی کربنی در محفظه آند توسط باکتری‌ها برای تولید الکتروسیسته، حذف آلاینده‌ها در محفظه کاتد از طریق واکنش‌های فتون انجام می‌گیرد (27). نتایج مطالعات نشان داد که ژئوباکتر (*Geobacter*)، شوانلا (*Shewanella*)، آرکوباکتر (*Arcobacter*)، کوماموناس (*Comamonas*)، دکلوروموناس (*Dechloromonas*) و کلسترییدیوم (*Clostridium*) گونه‌های باکتریایی غالب هستند که به الکتروآند جهت تشکیل لایه بیوفیلم میکروبی متصل می‌شوند (28). ثابت شده است که سیستم الکتروفتون میکروبی می‌تواند همزمان با تولید مداوم انرژی، بدون استفاده از منبع انرژی خارجی، آلاینده‌های آلی مقاوم نوظهور در پساب را به خوبی تجزیه کند (29،30). در مطالعه Hassan و همکاران، تجزیه کامل آنتی‌بیوتیک‌های تیلوزین، سولفاکینوکسالین و تتراسایکلین در سیستم الکتروفتون میکروبی، در زمان واکنش 24 ساعت به علت انجام واکنش‌های فتون کاتدی به‌دست آمد (23). Li و همکاران

زیاد خروج الکترون‌ها در مدار محدود می‌شود (34,33). لذا هدف از این مطالعه، بررسی حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از فاضلاب و تولید الکتریسیته در سیستم الکتروفنتون میکروبی در شرایط مختلف مدار الکتریکی (مدار الکتریکی باز، بسته و کوتاه) می‌باشد.

مواد و روش‌ها

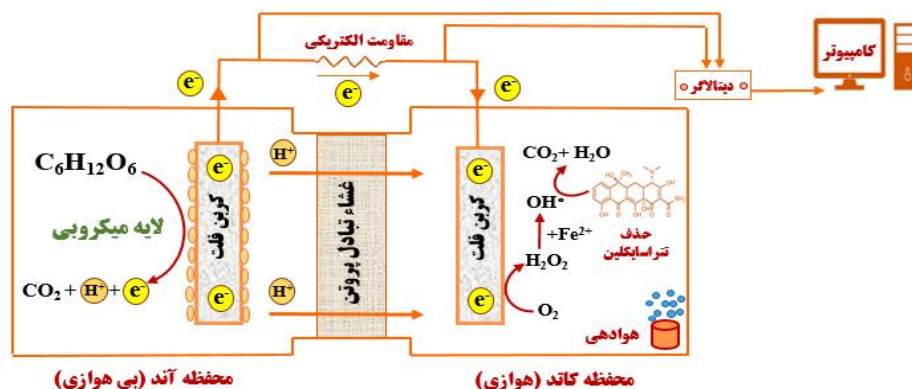
این مطالعه از نوع تجربی آزمایشگاهی می‌باشد و در مرکز پایلوت گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت ارومیه انجام شد.

طراحی و ساخت راکتور

در این پژوهش، سیستم الکتروفنتون میکروبی دو محفظه‌ای از جنس پلاکسی گلس به صورت مکعبی شکل طراحی شد که شامل محفظه آند و محفظه کاتد بود و این دو محفظه توسط یک غشای تبادل پروتون از نوع Nafion117 از هم جدا شد (35). اتصال دو الکتروود آند و کاتد به دستگاه تست پیل توسط سیم مسی انجام گرفت (36). حجم کاری محفظه آند و کاتد هر کدام 500 میلی‌لیتر طراحی گردید. الکترودهایی از جنس کربن فلت با ابعاد یکسان (2 mm ضخامت × 40 mm عرض × 60 mm طول)، به عنوان الکترودهای آند و کاتد در سیستم الکتروفنتون میکروبی مورد استفاده قرار گرفتند. ساختار راکتور الکتروفنتون میکروبی در تصویر شماره 1 نشان داده شده است.

نشان دادند که سیستم الکتروفنتون میکروبی می‌تواند تکنولوژی مقرون به صرفه و کارآمد برای تجزیه آنتی‌بیوتیک سولفامتوکسازول و تولید جریان الکتریکی باشد (25). در مطالعه دیگری، Xu و همکاران، کارایی سیستم الکتروفنتون میکروبی را جهت حذف رنگ رودامین بی بررسی کردند، به طوری که راندمان تخریب رودامین بی به دلیل تجزیه توسط رادیکال‌های هیدروکسیل 95 درصد بود (31).

کارایی تخریب آلاینده‌های آلی و تولید انرژی در سیستم الکتروفنتون میکروبی، به پارامترهای عملکردی مانند مقاومت در مدار الکتریکی، مواد کاتدی و آندی، pH فاضلاب، مقدار کاتالیزور، دما، نوع میکروارگانیسم و سوبسترا بستگی دارد که این پارامترها برای دستیابی به بهترین بازده حذف و کم‌ترین هزینه انرژی باید بهینه‌سازی شوند (27,32). مقدار مقاومت خارجی در مدار الکتریکی یکی از عوامل مهم و تأثیرگذار بر میزان حذف آلاینده و جریان تولیدی در سیستم الکتروفنتون میکروبی می‌باشد، چرا که با کاهش مقدار مقاومت در مدار، مقدار بیوالکترون عبوری از مدار خارجی بیشتر شده و به آسانی در مدار حرکت می‌کند و در نتیجه الکترون‌های عبوری جهت تولید پراکسید هیدروژن در محفظه کاتد مورد استفاده قرار می‌گیرند. علاوه بر این، مطابق قانون اهم، کاهش مقدار مقاومت الکتریکی، مقدار جریان الکتریکی نیز را افزایش می‌دهد. هر چند در مقاومت‌های



تصویر شماره 1: شماتیک راکتور الکتروفنتون میکروبی

راه اندازی راکتور

جهت راه اندازی راکتور الکتروفتون میکروبی، اکسیژن مورد نیاز برای واکنش احیا در کاتد به طور مداوم توسط یک پمپ هوای آکواریومی تأمین گردید. برای ایجاد شرایط بی هوازی در محفظه آند، 5 دقیقه گاز نیتروژن نیز به این محفظه تزریق شد (37، 38). برای تأمین انرژی مورد نیاز برای انجام فرآیند الکتروفتون در محفظه کاتد، از انرژی تولیدی حاصل از فعالیت میکروارگانیسم های الکتروژن در محفظه آند استفاده گردید. بدین منظور، لجن بی هوازی تصفیه خانه فاضلاب شهری ارومیه به عنوان ماده تلقیحی در محفظه آند مورد استفاده قرار گرفت (28) و محفظه آند با فاضلاب سنتتیک حاوی ترکیبات گلوکز (2 gr/L)، (1/41 gr/l) NH_4Cl (0/31 gr/l)، KH_2PO_4 (0/25 gr/l)، K_2HPO_4 (0/31 gr/l)، KCl (0/1 gr/l)، CaCl_2 (0/1 gr/l)، NaCl (0/1 gr/l) و MgSO_4 (0/1 gr/l) (محلول میکرونوترینت) پر شد (جدول شماره 1) (39). راکتور با لجن بی هوازی به مدت یک هفته با زمان ماند 24 ساعت راه اندازی شد تا لایه بیوفیلم بر روی الکتروآند به خوبی تشکیل گردد و ولتاژ تولیدی به شرایط ثابت برسد. جهت تبادل بهتر پروتون بین دو محفظه و تنظیم pH=7/4 در محفظه آند از بافر فسفات 100 میلی مولار استفاده گردید (17). بعد از رسیدن به ولتاژ ثابت و تشکیل لایه ضخیم بیوفیلم بر روی الکتروآند، سیستم الکتروفتون میکروبی جهت حذف تتراسایکلین در محفظه کاتد راهبری گردید و محلول حاوی 10 میلی گرم در لیتر تتراسایکلین، 5 میلی گرم در لیتر سولفات آهن تزریقی و سولفات سدیم 0/1 مولار در هر آزمایش به محفظه کاتد تزریق شد. به علاوه، pH محلول محفظه کاتد با استفاده از pH متر دیجیتالی و افزودن اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم جهت انجام واکنش های فتون روی

3 تنظیم شد (40). در حال کلی، راکتور در حالت ناپیوسته در هر شرایط مدار الکتریکی باز (بدون اعمال مقاومت خارجی در مدار الکتریکی)، مدار بسته (با اعمال مقاومت خارجی 1000 اهم در مدار الکتریکی) و مدار کوتاه (با اعمال مقاومت خارجی صفر اهم در مدار الکتریکی) به مدت 24 ساعت راهبری گردید و تأثیر شرایط مختلف مدار الکتریکی بر راندمان حذف کاتدی تتراسایکلین و تولید انرژی الکتریکی در شرایط محیطی 30 درجه سانتیگراد و فشار اتمسفر بررسی شد. جهت تأمین و کنترل دمای ثابت، راکتور در داخل محفظه شیشه ای آکواریومی پر از آب با دمای 30 درجه سانتی گراد قرار گرفت.

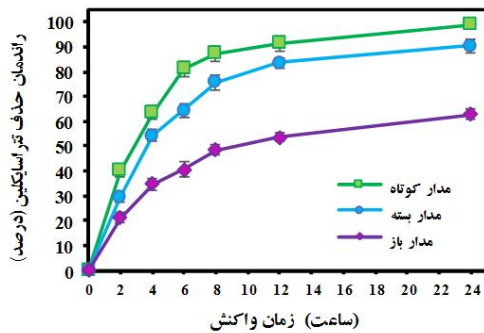
روش های آنالیز

در پایان هر آزمایش، نمونه برداری از محفظه کاتد در فواصل زمانی 2، 4، 6، 8، 12 و 24 ساعت در شرایط مدار باز، مدار بسته و مدار کوتاه انجام پذیرفت. نمونه های برداشت شده، با طول دور 4000 rpm به مدت 5 دقیقه سانتریفیوژ شدند. سپس از کاغذ صافی 0/45 میکرون جهت جداسازی بیش تر جامدات معلق و میکروارگانیسم های باقی مانده استفاده شد و محلول شفاف حاصل مورد آزمایش قرار گرفت. پس از نمونه برداری، نمونه ها به صورت مستقل با سه بار تکرار آنالیز شدند. غلظت تتراسایکلین، با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) با دکتور UV/VIS با ستون C18 به طول 10 سانتی متر در طول موج 359 نانومتر اندازه گیری شد (41). جهت تعیین راندمان حذف تتراسایکلین از معادله شماره 1 استفاده گردید، که در آن C_i غلظت اولیه تتراسایکلین و C_e غلظت نهایی تتراسایکلین بر حسب میلی گرم در لیتر می باشد.

$$\text{معادله شماره 1: } \eta = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad \eta = \text{راندمان حذف تتراسایکلین}$$

جدول شماره 1: ترکیبات مورد استفاده در ساختار محلول ذخیره میکرونوترینت

نام ترکیب	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_3BO_3	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	KI	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
غلظت g/L	1/5	0/15	0/03	0/03	0/12	0/06	0/2	0/15



نمودار شماره 1: تأثیر شرایط مختلف مدار الکتریکی بر راندمان حذف تتراسایکلین

(pH کاتدی برابر 3، غلظت تتراسایکلین برابر 10 mg/L، غلظت سولفات آهن برابر 5 mg/L و غلظت سولفات سدیم برابر 0/1 مولار)

بررسی راندمان حذف تتراسایکلین در شرایط مدار الکتریکی باز

در این مرحله از آزمایش، راندمان حذف تتراسایکلین در شرایط مدار الکتریکی باز (بدون استفاده از مقاومت خارجی در مدار الکتریکی) مورد مطالعه قرار گرفت. همان طور که در نمودار شماره 1 نشان داده شده است، در شرایط مدار الکتریکی باز، میزان حذف تتراسایکلین در محفظه کاتد سیستم الکتروفتون میکروبی پایین بود و 62/68 درصد تتراسایکلین در پایان زمان واکنش 24 ساعت حذف شد.

بررسی راندمان حذف تتراسایکلین در شرایط مدار الکتریکی بسته

علاوه بر انجام آزمایش مدار باز، راندمان حذف تتراسایکلین در شرایط مدار بسته سیستم الکتروفتون میکروبی با اعمال مقاومت خارجی 1000 اهم ارزیابی شد. نتایج نشان داد که کارایی سیستم در حذف تتراسایکلین در شرایط مدار بسته در مقایسه با شرایط مدار باز به طور واضح افزایش پیدا کرد. میزان حذف تتراسایکلین در شرایط مدار بسته نسبت به مدار باز 27/62 درصد بالاتر بود و راندمان حذف آلاینده 90/30 درصد در پایان زمان واکنش 24 ساعت (مطابق نمودار شماره 1) به دست آمد.

برای اندازه گیری پراکسید هیدروژن باقی مانده در محفظه کاتد راکتور بعد از اتمام فرایند، از روش اسپکتروفتومتری تیتانیوم اکسی سولفات مطابق با روش DIN 38402H15 استفاده گردید (42).

در این مطالعه، برای ثبت توان، ولتاژ، جریان تولیدی و همچنین رسم نمودار توان بر حسب جریان و نمودار ولتاژ بر حسب جریان از دستگاه تست پیل سوختی میکروبی جریان ثابت ساخت شرکت دانش گستر همگام با صنعت طبرستان (مدل DGHS-EL25101) استفاده شد. منحنی های پلاریزاسیون و چگالی توان پس از ثابت شدن ولتاژ، با تغییر مقاومت های خارجی از 0/1 تا 100KΩ به دست آمدند. جریان و توان تولیدی به ترتیب از طریق معادله شماره 2 و 3 به طور خودکار توسط دستگاه تست پیل محاسبه گردید (43).

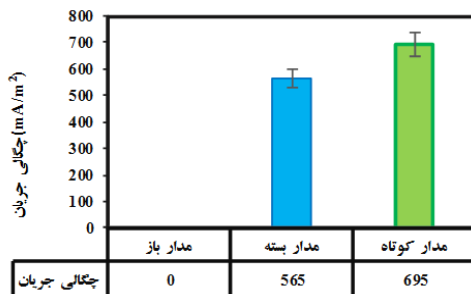
$$I = \frac{V}{R} \quad \text{(معادله شماره 2)}$$

$$P = IV \quad \text{(معادله شماره 3)}$$

که I نشان دهنده جریان، V ولتاژ، R مقاومت خارجی پیل و P توان الکتریکی تولیدی است. برای محاسبه چگالی جریان (mA/m²) و چگالی توان (mW/m²)، مقادیر حاصله بر مساحت سطح الکتروود آند تقسیم گردید (34).

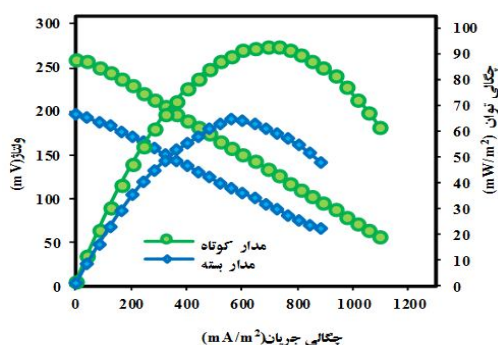
یافته ها

در این مطالعه، راندمان حذف تتراسایکلین در محفظه کاتد سیستم الکتروفتون میکروبی، تحت شرایط مدار الکتریکی باز، مدار الکتریکی بسته و مدار الکتریکی کوتاه در زمان واکنش 24 ساعت بررسی گردید و pH محفظه کاتد برابر 3، غلظت تتراسایکلین برابر 10 mg/L، غلظت سولفات آهن برابر 5 mg/L و غلظت سولفات سدیم برابر 0/1 مولار در نظر گرفته شد. نتایج حاصله در نمودار شماره 1 نشان داده شده است.



شرایط مدار الکتریکی مختلف

نمودار شماره 2: مقادیر چگالی جریان تولیدی در شرایط مدار الکتریکی بسته و کوتاه



نمودار شماره 3: منحنی پلاریزاسیون و چگالی توان بر حسب چگالی جریان در مدار الکتریکی بسته و کوتاه

بحث

مقدار مقاومت الکتریکی یکی از فاکتورهای مهم و مؤثر در سیستم الکتروفتون میکروبی می باشد، زیرا در تولید پراکسید هیدروژن و در نتیجه اکسیداسیون آلایندة در محفظه کاتد اثر می گذارد. نتایج تحقیقات صورت گرفته در این زمینه نشان می دهد که تأثیر مقدار مقاومت در مدار الکتریکی در حذف آلایندة و تولیدی انرژی بسیار متفاوت است (44). در این مطالعه، راندمان حذف ترانسایکلین در شرایط مدار باز بررسی شد و در این شرایط که مدار الکتریکی در سیستم وصل نبود، راندمان حذف ترانسایکلین نسبت به شرایط مدار بسته و مدار کوتاه پایین بود (نمودار شماره 1). جذب بر روی سطح محفظه کاتد، سطح غشاء و جذب توسط الکتروکاتدی کربن فلت با سطح ویژه بالا، دلایل حذف

بررسی راندمان حذف ترانسایکلین در شرایط مدار الکتریکی کوتاه

به منظور رسیدن به حداکثر راندمان حذف کاتدی آلایندة، حذف ترانسایکلین در شرایط مدار کوتاه (اعمال مقاومت خارجی صفر اهم) در سیستم الکتروفتون میکروبی بررسی شد (مطابق نمودار شماره 1). در شرایط راه اندازی سیستم با شرایط مدار کوتاه، کارایی عملکرد سیستم در حذف ترانسایکلین نسبت به شرایط مدار باز و بسته افزایش یافت و راندمان حذف ترانسایکلین در شرایط مدار کوتاه به 99/04 درصد در پایان زمان واکنش 24 ساعت رسید.

بررسی تولید انرژی الکتریسته در شرایط مختلف مدار الکتریکی

جهت بررسی تولید انرژی الکتریسته در سیستم الکتروفتون میکروبی، راکتور مورد نظر در حالت ناپیوسته و در هر شرایط مدار الکتریکی باز، مدار الکتریکی بسته و مدار الکتریکی کوتاه به مدت 24 ساعت راه اندازی شد. داده های آزمایش در نمودارهای شماره 2 و 3 نشان داده شده است. طبق نتایج، اعمال مدار الکتریکی کوتاه تأثیر مثبتی بر عملکرد سیستم در تولید جریان الکتریکی داشت و مقدار چگالی جریان در شرایط مدار کوتاه با اعمال مقاومت صفر اهم در مدار الکتریکی، در مقایسه با مدار باز (بدون اعمال مقاومت در مدار) و مدار بسته که مقاومت 1000 اهم در مدار اعمال شده بود، ارتقا پیدا کرد. به طوری که میزان چگالی جریان در سیستم راه اندازی شده با مدار بسته 565 mA/m^2 به دست آمد و با ارتقای تولید جریان در حالت مدار کوتاه، حداکثر چگالی جریان برابر 695 mA/m^2 تعیین شد (نمودار شماره 2). به علاوه، مطابق نمودار شماره 3، با ارزیابی منحنی پلاریزاسیون و چگالی توان که به ترتیب تغییرات ولتاژ و چگالی توان را با تغییرات چگالی جریان نشان می دهند، حداکثر ولتاژ و چگالی توان در شرایط مدار کوتاه به ترتیب برابر 260 mV و $93/13 \text{ mW/m}^2$ به دست آمد، اما حداکثر ولتاژ و چگالی توان در شرایط مدار بسته به ترتیب برابر 197 mV و $64/8 \text{ mW/m}^2$ تعیین شد.

تتراسایکلین در شرایط مدار باز تعیین شد (45). در مطالعه‌ای توسط Xu و همکاران، حذف استروژن 17β -estradiol در حالت مدار باز سیستم بیوالکتروفتون بررسی گردید و سهم جذب توسط الکترود کاتدی، سطح محفظه و غشاء در شرایط مدار باز فقط 60 درصد در حذف پایین آلایندگی استروژن گزارش شد (46). در مطالعه مشابه دیگر توسط Feng و همکاران مشاهده شد که غلظت رنگ Orange II تنها 3 درصد در شرایط مدار باز کاهش پیدا کرد و علت کاهش غلظت رنگ تنها جذب روی الکترود معرفی شد (14).

در مقایسه با شرایط مدار باز، حذف تتراسایکلین در شرایط مدار الکتریکی بسته به‌طور واضح افزایش پیدا کرد (نمودار شماره 2) و حذف تتراسایکلین به علت: 1) جذب توسط الکترود کاتدی کربن فلت، 2) سطح راکتور و غشاء و 3) تولید پراکسید هیدروژن در محل محفظه کاتد انجام شد (46,45). بنابراین تولید قابل توجه رادیکال‌های هیدروکسیل از طریق انجام واکنش فنتون در نتیجه تجزیه پراکسید هیدروژن در شرایط اسیدی، میزان حذف آلایندگی را افزایش داده است. نتایج این مطالعه با یافته‌های مطالعه Wang و همکاران مطابقت دارد. طبق نتایج مطالعه آنان، حذف 73 درصد بیسفنول A، 100 درصد استرون، 100 درصد سولفامتازین و 99 درصد تریکلروکربن در سیستم پیل سوختی میکروبی بر اساس فرایند فنتون با اعمال شرایط مدار بسته به دست آمد و جذب روی الکترود و راکتور و هم‌چنین انجام واکنش فنتون بین آهن و پراکسید هیدروژن تولیدی، دلایل حذف این آلایندگی‌ها گزارش شد (47). در مطالعه مشابه دیگر، Xu و همکاران گزارش کردند که تجزیه آلایندگی‌های آلی مقاوم به علت حضور اکسیدکننده‌های قوی حاصل واکنش فنتون انجام شد (48). نتایج این مطالعه بیانگر آن است که فرایند فنتون به‌طور قابل توجهی میزان حذف تتراسایکلین را افزایش می‌دهد و با تولید پراکسید هیدروژن در محل منجر به اکسیداسیون بالای تتراسایکلین می‌شود (26).

شرایط مدار الکتریکی کوتاه، تأثیر بالایی بر راندمان حذف تتراسایکلین داشت و حذف حداکثری آلایندگی در این شرایط به‌دست آمد (نمودار شماره 1). طبق گزارش مطالعات قبلی، در شرایط مدار کوتاه نسبت به شرایط مدار بسته، تولید چگالی جریان کاتدی افزایش پیدا می‌کند و از آنجایی که افزایش چگالی جریان ارتباط مستقیمی با افزایش تولید پراکسید هیدروژن تولیدی در کاتد دارد، در نتیجه با ارتقای تولید پراکسید هیدروژن، تولید رادیکال هیدروکسیل حاصل واکنش فنتون (واکنش پراکسید هیدروژن با آهن تزریقی) جهت حذف آلایندگی‌ها بیش‌تر می‌شود (23,47,49). از آنجایی که در این آزمایش چگالی جریان (مطابق نمودار شماره 2) در حالت مدار کوتاه بیش‌تر از شرایط مدار بسته می‌باشد، غلظت پراکسید هیدروژن تولیدی در این حالت در مرحله ثابت به $3/27 \text{ mg/L}$ رسید که بالاتر از غلظت پراکسید هیدروژن اندازه‌گیری شده $2/16 \text{ mg/L}$ در شرایط مدار بسته بود که این شرایط با ارتقای تولید رادیکال هیدروکسیل به‌عنوان یک اکسیدکننده قوی، راندمان حذف آلایندگی را در حالت مدار کوتاه افزایش داد (48). بنابراین، تولید رادیکال هیدروکسیل حاصل واکنش فنتون بین پراکسید هیدروژن تولیدی در محفظه کاتد با یون‌های آهن فروس منجر به تجزیه حداکثری آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین شد. Zhuang و همکاران در مطالعه‌ای به بررسی تجزیه کاتدی رنگ رودامین بی با فرایند نوین بیوالکتروفتون پرداختند و نشان دادند که میزان رنگ زدایی رودامین بی به چگالی جریان کاتدی وابسته بوده و با افزایش چگالی جریان در شرایط مدار کوتاه، میزان حذف بالاتر از شرایط مدار بسته به دست آمد و حدود 95 درصد رنگ رودامین بی در حالت مدار کوتاه حذف شد (49). به‌طور مشابه، نتایج مطالعه Fu و همکاران نشان داد که اعمال مقاومت خارجی پایین در مدار الکتریکی بر میزان تولید پراکسید هیدروژن در محفظه کاتد تأثیر مثبت دارد (50).

شرایط مختلف مدار الکتریکی می‌تواند بر میزان

تولید انرژی الکتریسته بهبود پیدا کرد و مدار کوتاه به عنوان شرایط مدار الکتریکی بهینه انتخاب شد. به طوری که در حالت مدار کوتاه، 99/04 درصد تتراسایکلین حذف شد و میزان چگالی جریان تولیدی 695 mA/m^2 تعیین شد. در این شرایط، علاوه بر تأثیر جذب بر روی سطح الکترود و راکتور بر میزان حذف آلاینده، فرایند فنتون نیز به طور قابل توجه میزان حذف تتراسایکلین را ارتقا داد و با تولید رادیکال هیدروکسیل با پتانسیل اکسیداسیون بالا منجر به اکسیداسیون بالای تتراسایکلین شد. این نتایج نشان داد که سیستم الکتروفنتون میکروبی می تواند به عنوان یک تکنولوژی نوین و سبز برای حذف آلاینده های آلی مقاوم و نوظهور در فاضلاب و تولید همزمان جریان الکتریسته تجدیدپذیر مورد استفاده قرار بگیرد.

سپاسگزاری

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه مقطع کارشناسی ارشد رشته مهندسی بهداشت محیط در سال 1399 با کد طرح 10230 و کد اخلاق IR.UMSU.REC.1399.218 می باشد که با حمایت مالی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهر ارومیه، در آزمایشگاه پایلوت دانشکده بهداشت ارومیه اجرا شده است. بدین وسیله، نویسندگان این مقاله از کلیه کسانی که ما را در اجرای این پژوهش یاری نمودند، تشکر و قدردانی می نمایند.

References

1. Liu X, Lee J, Ji K, Takeda S, Choi K. Potentials and mechanisms of genotoxicity of six pharmaceuticals frequently detected in freshwater environment. *Toxicol lett* 2012; 211(1): 70-76.
2. Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Ferro-García MÁ, Prados-Joya G, Ocampo-Pérez R. Pharmaceuticals as emerging contaminants

تولید ولتاژ، جریان و توان الکتریکی تأثیرگذار باشد (نمودارهای شماره 2 و 3). در حالت مدار باز، به دلیل اینکه مقاومت خارجی در مدار الکتریکی وجود ندارد، جریانی تولیدی نمی شود. مطابق قانون اهم و فرمول $I=V/R$ ، با کاهش مقاومت الکتریکی در مدار، مقدار تولید جریان الکتریکی در سیستم افزایش می یابد (33،34)، در نتیجه مقدار تولید جریان در مدار کوتاه با مقاومت صفر اهم، نسبت به مدار بسته با مقاومت 1000 اهم افزایش یافت. نتایج مشابه در مطالعه Xu و همکاران گزارش شد که طبق آن، مقدار چگالی جریان الکتریکی در شرایط مدار کوتاه نسبت به شرایط مدار بسته دو برابر افزایش یافته بود و در شرایط مدار کوتاه و مدار بسته به ترتیب برابر $2/6 \text{ A/m}^2$ و $1/0 \text{ A/m}^2$ به دست آمد که نشان داد سیستم بیوالکتروفنتون در شرایط مدار کوتاه عملکرد بهتری در تولید جریان الکتریکی داشت (48). به طور مشابه، در مطالعه Zhuang و همکاران نیز افزایش چگالی جریان تولیدی در شرایط مدار کوتاه نسبت به شرایط مدار بسته گزارش گردید (49).

در پایان می توان نتیجه گرفت که مقدار مقاومت خارجی در مدار الکتریکی، یک پارامتر تأثیرگذار در فرایند الکتروفنتون میکروبی می باشد و می تواند بر عملکرد سیستم در حذف آلاینده در محفظه کاتد و تولید همزمان جریان الکتریسته نقش داشته باشد. بنابراین یافته های کلی این مطالعه نشان داد که عملکرد سیستم الکتروفنتون میکروبی در شرایط مدار کوتاه در حذف تتراسایکلین و

and their removal from water. A review. *Chemosphere* 2013; 93(7): 1268-1287.

3. Ghaffari Y, Mahvi A, Alimohammadi M, Nabizadeh R, Mesdaghinia A, Kazemiza L. Evaluation of fenton process efficiency in removal of tetracycline from synthetic wastewater. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2017; 27(147): 291-305 (Persian).

4. Wang J, He MF, Zhang D, Ren Z, Song TS, Xie J. Simultaneous degradation of tetracycline by a microbial fuel cell and its toxicity evaluation by zebrafish. *RSC Adv* 2017; 7(70): 44226-44233.
5. Javan F, Zazouli MA, Babanezhad E, Gholami-Borujeni F. Removal efficiency of Enzyme Horseradish Peroxidase in Removal of Tetracycline and Ciprofloxacin from Synthetic Wastewater. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2020; 30(189): 95-106 (Persian).
6. Babaei AA, Ahmadi K, Kazeminezhad I, Alavi SN, Takdastan A. Synthesis and application of magnetic hydroxyapatite for removal of tetracycline from aqueous solutions. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2016; 26(136): 146-159 (Persian).
7. Rathod M, Haldar S, Basha S. Nanocrystalline cellulose for removal of tetracycline hydrochloride from water via biosorption: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Ecol Eng* 2015; 84: 240-249.
8. Zhang D, Yin J, Zhao J, Zhu H, Wang C. Adsorption and removal of tetracycline from water by petroleum coke-derived highly porous activated carbon. *J Environ Chem Eng* 2015; 3(3): 1504-1512.
9. Zhu X-D, Wang Y-J, Sun R-J, Zhou D-M. Photocatalytic degradation of tetracycline in aqueous solution by nanosized TiO₂. *Chemosphere* 2013; 92(8): 925-932.
10. Zhu X, Liu Y, Qian F, Zhou C, Zhang S, Chen J. Preparation of magnetic porous carbon from waste hydrochar by simultaneous activation and magnetization for tetracycline removal. *Bioresour Technol* 2014; 154: 209-214.
11. Brillas E, Sirés I, Oturan MA. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chem Rev* 2009; 109(12): 6570-6631.
12. Annabi C, Fourcade F, Soutrel I, Geneste F, Floner D, Bellakhal N, et al. Degradation of enoxacin antibiotic by the electro-Fenton process: optimization, biodegradability improvement and degradation mechanism. *J Environ Manage* 2016; 165: 96-105.
13. Barhoumi N, Olvera-Vargas H, Oturan N, Huguenot D, Gadri A, Ammar S, et al. Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the antibiotic tetracycline by the novel heterogeneous electro-Fenton process with solid catalyst chalcopyrite. *Appl Catalys B: Environ* 2017; 209: 637-647.
14. Feng C-H, Li F-B, Mai H-J, Li X-Z. Bio-electro-Fenton process driven by microbial fuel cell for wastewater treatment. *Environ Sci Technol* 2010; 44(5): 1875-1880.
15. Jiang C-C, Zhang J-f. Progress and prospect in electro-Fenton process for wastewater treatment. *J Zhejiang Univ Sci A: Appl Phys Eng* 2007; 8(7): 1118-1125.
16. Chaturvedi V, Verma P. Microbial fuel cell: a green approach for the utilization of waste for the generation of bioelectricity. *Bioresour Bioproc* 2016; 3(1): 1-14.
17. Rahmani AR, Navidjoudy N, Rahimnejad M, Nematollahi D, Leili M, Samarghandi MR, et al. Application of the eco-friendly bio-anode for ammonium removal and power generation from wastewater in bio-electrochemical systems. *J Clean Product* 2020; 243: 118589.
18. Mashkour M, Rahimnejad M, Raouf F, Navidjoudy N. A review on the application of nanomaterials in improving microbial fuel cells. *Biofuel Res J* 2021; 8(2): 1400-1416.
19. Rozendal RA, Hamelers HV, Rabaey K, Keller J, Buisman CJ. Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment. *Trends Biotechnol* 2008; 26(8): 450-459.

20. Wang A-J, Liang B, Li Z-L, Cheng H-Y. Bioelectrochemistry Stimulated Environmental Remediation: From Bioelectrorespiration to Bioelectrodegradation. New York: Springer; 2019.
21. Wu Q, Jiao S, Ma M, Peng S. Microbial fuel cell system: a promising technology for pollutant removal and environmental remediation. Environ Sci Poll Res 2020; 27(7): 6749-6764.
22. Rashadi F, Navidjouy N, Aghapour AA, Rahimnejad M. Application of dual chamber microbial fuel cell with aeration cathode for bioelectricity generation and simultaneous industrial wastewater treatment. Iran J Health Environ 2021; 14(3): 473-486 (Persian).
23. Hassan M, Ashraf GA, Zhang B, He Y, Shen G, Hu S. Energy-efficient degradation of antibiotics in microbial electro-Fenton system catalysed by M-type strontium hexaferrite nanoparticles. Chem Eng J 2020; 380: 122483.
24. Wang W, Lu Y, Luo H, Liu G, Zhang R, Jin S. A microbial electro-fenton cell for removing carbamazepine in wastewater with electricity output. Water Res 2018; 139: 58-65.
25. Li S, Hua T, Yuan C-S, Li B, Zhu X, Li F. Degradation pathways, microbial community and electricity properties analysis of antibiotic sulfamethoxazole by bio-electro-Fenton system. Bioresource Technol 2020; 298: 122501.
26. Soltani F, Navidjouy N, Rahimnejad M. A review on bio-electro-Fenton systems as environmentally friendly methods for degradation of environmental organic pollutants in wastewater. RSC Adv 2022; 12(9): 5184-5213.
27. Li X, Chen S, Angelidaki I, Zhang Y. Bio-electro-Fenton processes for wastewater treatment: Advances and prospects. Chem Eng Sci 2018; 354: 492-506.
28. Soltani F, Navidjouy N, Khorsandi H, Rahimnejad M, Alizadeh S. A novel bio-electro-Fenton system with dual application for the catalytic degradation of tetracycline antibiotic in wastewater and bioelectricity generation. RSC Advances 2021; 11(44): 27160-27173.
29. Zhu X, Ni J. Simultaneous processes of electricity generation and p-nitrophenol degradation in a microbial fuel cell. Electrochem Commun 2009; 11(2): 274-277.
30. Xu N, Zhou S, Yuan Y, Qin H, Zheng Y, Shu C. Coupling of anodic biooxidation and cathodic bioelectro-Fenton for enhanced swine wastewater treatment. Bioresour Technol 2011; 102(17): 7777-7783.
31. Xu P, Zheng D, Xie Z, Ma J, Yu J, Hou B. The mechanism and oxidation efficiency of bio-electro-Fenton system with Fe@Fe₂O₃/ACF composite cathode. Sep Purif Technol 2020; 234: 116103.
32. Hassan M, Olvera-Vargas H, Zhu X, Zhang B, He Y. Microbial electro-Fenton: an emerging and energy-efficient platform for environmental remediation. J Power Sources 2019; 424: 220-244.
33. Zhang L, Yin X, Li SFY. Bio-electrochemical degradation of paracetamol in a microbial fuel cell-Fenton system. Chem Eng Sci 2015; 276: 185-192.
34. Yavari Z, Tashauoei H, Naddafi K, Izanloo H, Khazae M, Mahmoodian M. Electricity generation from synthetic wastewater treatment in microbial fuel cell. Qom Univ Med Sci J 2013; 6(4): 96-103 (Persian).
35. Birjandi N, Younesi H, Ghoreyshi AA, Rahimnejad M. Electricity generation through degradation of organic matters in medicinal herbs wastewater using bio-electro-Fenton

- system. *J Environ Manage* 2016; 180: 390-400.
36. Birjandi N, Younesi H, Ghoreyshi AA, Rahimnejad M. Enhanced medicinal herbs wastewater treatment in continuous flow bio-electro-Fenton operations along with power generation. *Renew Energy* 2020; 155: 1079-1090.
 37. Rahmani AR, Navidjouy N, Rahimnejad M, Alizadeh S, Samarghandi MR, Nematollahi D. Effect of different concentrations of substrate in microbial fuel cells toward bioenergy recovery and simultaneous wastewater treatment. *Environ Technol* 2020; 43(1): 1-9.
 38. Ghalenoei M, Eslamifar M. Removal of High Concentrations of Phenol in Dual Chamber Microbial Fuel Cell. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2020; 30(185): 149-153 (Persian).
 39. Khorsandi H, Movahedyan H, Bina B, Farrokhzadeh H. Innovative anaerobic upflow sludge blanket filtration combined bioreactor for nitrogen removal from municipal wastewater. *Int J Environ Sci Technol* 2011; 8(2): 417-424.
 40. Chen S, Tang L, Feng H, Zhou Y, Zeng G, Lu Y, et al. Carbon felt cathodes for electro-Fenton process to remove tetracycline via synergistic adsorption and degradation. *Sci Total Environ* 2019; 670: 921-931.
 41. Xu M, Deng J, Cai A, Ma X, Li J, Li Q, et al. Comparison of UVC and UVC/persulfate processes for tetracycline removal in water. *Chem Eng Sci* 2020; 384: 123320.
 42. Teymori M, Khorsandi H, Aghapour AA, Jafari SJ, Maleki R. Electro-Fenton method for the removal of Malachite Green: effect of operational parameters. *Appl Water Sci* 2020; 10(1): 1-14.
 43. Logan BE. *Microbial fuel cells*. New Jersey: John Wiley & Sons; 2008.
 44. Li S, Hua T, Li F, Zhou Q. Bio-electro-Fenton systems for sustainable wastewater treatment: mechanisms, novel configurations, recent advances, LCA and challenges. An updated review. *J Chem Technol Biotechnol* 2020; 95(8): 2083-2097.
 45. Xu N, Zhang Y, Tao H, Zhou S, Zeng Y. Bio-electro-Fenton system for enhanced estrogens degradation. *Bioresour Technol* 2013; 138: 136-140.
 46. Xu N, Zeng Y, Li J, Zhang Y, Sun W. Removal of 17 β -estradiol in a bio-electro-Fenton system: contribution of oxidation and generation of hydroxyl radicals with the Fenton reaction and carbon felt cathode. *RSC Advances* 2015; 5(70): 56832-56840.
 47. Wang Y, Feng C, Li Y, Gao J, Yu C-P. Enhancement of emerging contaminants removal using Fenton reaction driven by H₂O₂-producing microbial fuel cells. *Chem Eng Sci* 2017; 307: 679-686.
 48. Xu P, Xu H, Shi Z. A novel bio-electro-Fenton process with FeVO₄/CF cathode on advanced treatment of coal gasification wastewater. *Sep Purif Technol* 2018; 194: 457-461.
 49. Zhuang L, Zhou S, Yuan Y, Liu M, Wang Y. A novel bioelectro-Fenton system for coupling anodic COD removal with cathodic dye degradation. *Chem Eng Sci* 2010; 163(1-2): 160-163.
 50. Fu L, You S-J, Yang F-I, Gao M-m, Fang X-h, Zhang G-q. Synthesis of hydrogen peroxide in microbial fuel cell. *J Chem Technol Biotechnol* 2010; 85(5): 715-719.