

بهینه‌سازی حذف ترکیب دارویی سیپروفلوکساسین با فرایند انعقاد الکتروشیمیایی با مدل آماری رویه پاسخ از محیط‌های آبی

محمدرضا سمرقندی^۱، قباد احمدی دوست^۲، امیر شعبانلو^۳، صبا مجیدی^۴، هادی رضایی وحیدیان^۴
سعید معروفی^۵، مصطفی شاه‌مرادی^۶، جمال مهرعلی‌پور^۷

۱- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط و عضو مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی همدان، ایران
۳- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، عضو کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
۴- دانشجوی دکتری پژوهشی شیمی، دانشکده شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه مالک اشتر تهران
۵- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین
۶- کارشناس رشته بهداشت محیط، عضو کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
۷- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد رشته مهندسی بهداشت محیط، عضو کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان
(نویسنده مسئول) ۳۴۵۲۳۴۵۱ (۰۸۱) Jamalmehralipour@yahoo.com

(دریافت ۹۴/۹/۷ پذیرش ۹۴/۱۲/۲۵)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام شود:

Samarghandi, M., Ahmadi-soost, Gh., Shabanloo, A., Majidi, S., Rezaee Vahidian, H., Maroufi, S., Shahmoradi, M. & Mehralipour, J., 2017, "Optimization of electrocoagulation via response surface methodology to remove ciprofloxacin from aqueous media", *Journal of Water and Wastewater*, Vol. 28 No. 2 (108), 19-21. (In Persian)

چکیده

مدل آماری رویه پاسخ، با انجام طراحی مرکزی ترکیبی باعث بهینه‌سازی فرایندها تولید می‌شود. از طرف دیگر حذف ترکیبات دارویی قبل از تخلیه به محیط زیست امری ضروری است. هدف از این مطالعه، بهینه‌سازی حذف ترکیب دارویی سیپروفلوکساسین با فرایند انعقاد الکتروشیمیایی با مدل آماری رویه پاسخ از محیط آبی بود. در این مطالعه، از یک راکتور به همراه دو الکتروود آهن به عنوان آنود و دو الکتروود تیتانیوم به عنوان کاتد استفاده شد. الکتروودها به صورت مونوپلار به دستگاه جریان مستقیم وصل بودند. پارامترهای pH در محدوده ۴ تا ۸، جریان ۰/۵ تا ۱/۵ آمپر DC، غلظت سیپروفلوکساسین ۱۵ تا ۴۰ میلی‌گرم در لیتر و زمان واکنش ۱۵ تا ۳۰ دقیقه به عنوان پارامترهای اصلی طراحی با نرم‌افزار Design Expert لحاظ شدند. آنالیز FT-IR، تصاویر SEM، میزان حذف COD و تغییرات ایجاد شده در طیف UV-VIS در شرایط بهینه تعیین شد. نتایج مدل‌سازی، بازده ۸۵/۹۱ درصدی به ازای غلظت اولیه سیپروفلوکساسین برابر ۱۵ میلی‌گرم در لیتر در pH برابر ۷/۶۸، جریان مستقیم الکتریکی برابر ۱/۵۰ آمپر و زمان واکنش برابر ۳۰ دقیقه را به عنوان بهترین شرایط آزمایش مشخص نمود. میزان حذف COD در این شرایط ۶۴ درصد به دست آمد. نتایج به دست آمده بر اساس آنالیز FT-IR و تصاویر SEM نشان دهنده انجام تغییرات در طی فرایند است. اسکن طول موج نیز نشان دهنده کاهش غلظت و معدنی‌سازی آلاینده است. بهینه‌سازی با مدل آماری رویه پاسخ باعث کاهش تعداد آزمایش‌ها و افزایش دقت شد. فرایند انعقاد الکتروشیمیایی دارای کارایی مناسبی در حذف سیپروفلوکساسین و COD می‌باشد و می‌توان از این فرایند برای کاهش بار آلودگی فاضلاب قبل از ورود به محیط استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: بهینه‌سازی، انعقاد الکتروشیمیایی، سیپروفلوکساسین، رویه پاسخ، محیط‌های آبی

۱- مقدمه

بیوتیک‌ها به دلیل توانایی ایجاد مقاومت آنتی‌بیوتیکی^۱ مورد توجه خاص قرار گرفته‌اند (Dimitrakou Poulou et al. 2012). آمارهای موجود حاکی از استفاده سالانه یکصد تا دویست هزار تن آنتی‌بیوتیک در جهان است. در نتیجه احتمال آلودگی منابع آبی با

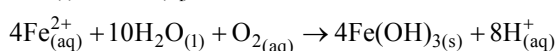
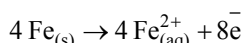
حضور آلاینده‌های مختلف به ویژه آلاینده‌های نوپدید و مقاوم در محیط‌های آبی باعث شده است که فرایندهای متداول تصفیه آب و فاضلاب قادر به حذف این آلاینده‌ها نباشند. ترکیبات دارویی، جزء مهم‌ترین آلاینده‌های نوظهور در منابع آبی تلقی می‌شوند. آنتی

¹ Antibiotic- resistance

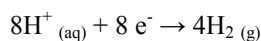
Guinea et al. 2009; Choi, Son & Kim 2007; Crisafulli et al. 2008) فرایند انعقاد الکتروشیمیایی به دلیل حجم کم لجن تولیدی، عدم نیاز به مواد شیمیایی، نیاز به فضای کوچک، هزینه سرمایه‌گذاری اندک، کاربرد ساده در بهره‌برداری و کارایی بالا مورد توجه است (Shannag et al. 2014). در فرایند انعقاد الکتروشیمیایی در صورت استفاده از الکترودهای آندی آهن، امکان رخ دادن دو مکانیسم عمده وجود دارد که در واکنش‌های زیر اشاره شده است (Farhadi et al. 2012).

مکانیسم اول

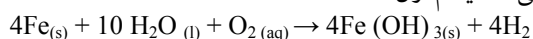
واکنش‌های آند (الکتروآهن)



واکنش کاتد (الکتروتیتانیم)

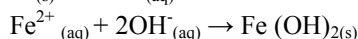
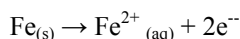


واکنش کلی مکانیسم اول

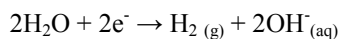


مکانیسم دوم

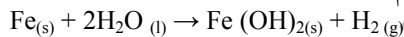
واکنش‌های آند (الکتروآهن)



واکنش کاتد (الکتروتیتانیم)



واکنش کلی مکانیسم دوم



مدل آماری رویه پاسخ^۱، برای بهینه‌سازی پارامترهای فرایند مورد استفاده قرار می‌گیرد. با به‌کارگیری این مدل آماری، امکان محاسبه روابط و تأثیرگذاری پارامترها بر روی همدیگر در طی فرایند آزمایش با تعداد آزمایش‌های کمتری امکان‌پذیر است. RSM، مجموعه‌ای از روش‌های ریاضی و آماری برای مدل‌سازی و آنالیز با استفاده از چندین متغیر دخیل در هر فرایند است که به‌طور سودمندی باعث بهینه‌سازی فرایند می‌شود (Olmez 2009). RSM، شاخه مهمی از طراحی آزمایش‌ها است که روش‌شناسی مهمی در توسعه روش‌های جدید، بهینه‌سازی کارایی فرایند و بهبود طراحی و فرمولاسیون محصولات است. Olmez et al. در سال ۲۰۰۹ بهینه‌سازی فرایند انعقاد الکتروشیمیایی در حذف کروم شش ظرفیتی با مدل آماری RSM را مورد مطالعه قرار دادند. پارامترهای

⁹ Adsorption

¹⁰ Response Surface Model (RSM)

این ترکیبات بسیار زیاد است. باقیمانده آنتی‌بیوتیک‌ها به شکل ترکیبات اصلی^۱ و یا متابولیت‌ها^۲ وارد شبکه و تصفیه‌خانه فاضلاب می‌شوند. عدم توانایی تصفیه‌خانه‌های فاضلاب در حذف آنتی‌بیوتیک‌ها باعث راهیابی این ترکیبات به آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شوند. استفاده بی‌رویه و نادرست این ترکیبات و ورود مستمر به محیط زیست باعث تجمع زیستی^۳ و ایجاد مقاومت کاذب می‌شود (Hernando et al. 2006). از خانواده‌های بزرگ آنتی‌بیوتیکی، می‌توان به خانواده فلوروکینولون^۴ اشاره نمود. از آنتی‌بیوتیک‌های مطرح در این خانواده می‌توان سیپروفلوکساسین (CIP)، افلوکسین (OFL) و نوروفلوکساسین (NOR) را نام برد. حضور اتم فلور در ترکیب این آنتی‌بیوتیک‌ها باعث ایجاد ثبات و پایداری این ترکیب‌ها شده و به همین دلیل به‌عنوان یک آلاینده در محیط مطرح هستند. سیپروفلوکساسین در فاضلاب و آب‌های سطحی در پساب بیمارستان و کارخانه‌های داروسازی شناسایی شده است. همچنین این آنتی‌بیوتیک می‌تواند در لجن جذب شود و در صورت استفاده به‌عنوان کود در خاک تجمع یافته و وارد گیاهان شود (Carabineiro et al. 2011). شکل ۱ ساختار مولکولی CIP و شکل یونی در pH های مختلف و pKa است.

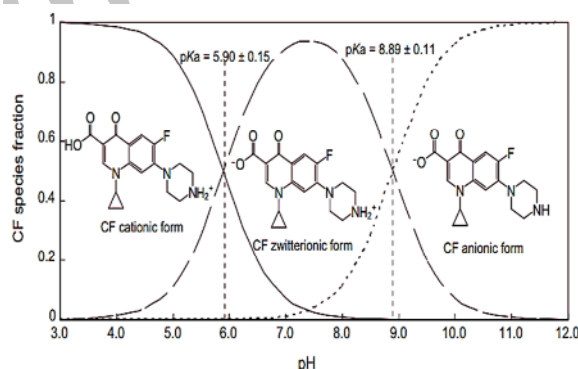


Fig. 1. Molecular structure of CIP and ionic form at different levels of pH and pKa

شکل ۱- ساختار مولکولی CIP و شکل یونی در pH های مختلف و pKa

از روش‌های حذف ترکیبات دارویی می‌توان به روش‌های فنتون و فوتوفنتون^۵، الکتروشیمیایی^۶، انعقاد شیمیایی^۷، تعویض یون^۸ و فرایند جذب سطحی^۹ اشاره کرد (Rozas et al. 2010).

¹ Parent Compound

² Metabolites

³ Bioaccumulation (FQs)

⁴ Fluor Quinolones

⁵ Fenton and Photo- Fenton

⁶ Electrochemical

⁷ Coagulation

⁸ Ion exchange

هیچ آلمان اندازه‌گیری شد. غلظت سیپروفلوکساسین بر اساس مطالعات قبلی در طول موج ۲۷۴ نانومتر و میزان COD مطابق دستورالعمل C. 5220 ذکر شده در مرجع روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب اندازه‌گیری شد (Zu et al. 2014; APHA 2012).

۲-۲- روش کار

در این مطالعه با استفاده از نرم‌افزار Design Expert 7.0.1 برای تعیین تعداد آزمایش‌ها، مقدار پارامترها و در نهایت آنالیز داده‌های به‌دست آمده پس از انجام فرایند مورد استفاده قرار گرفت (جدول ۱). میزان حذف آلاینده‌ها با طراحی استاندارد مدل آماری RSM (CCD) صورت گرفت. پارامترهای اصلی تأثیرگذار بر فرایند شامل pH اولیه محیط در محدوده ۴ تا ۸، میزان جریان الکتریکی ورودی به محفظه واکنش ۰/۵ تا ۱/۵ آمپر، غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک ۱۵ تا ۴۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان انجام واکنش (۱۵-۳۰ دقیقه) مورد بررسی قرار گرفت. پس از تعیین شرایط بهینه و مدل‌سازی فرایند، میزان حذف COD، تغییر ایجاد شده در طول موج جذبی و آنالیز طیف FT-IR سیپروفلوکساسین، لجن حاصل از فرایند و لجن بدون آنتی‌بیوتیک و تصاویر SEM از آنتی‌بیوتیک در محلول و لجن پس از فرایند مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت میزان کارایی فرایند در حذف سیپروفلوکساسین و COD با استفاده از رابطه زیر به‌دست آمد

$$E = (C_0 - C_e / C_0) \times 100 \quad (1)$$

که در این رابطه C_0 غلظت اولیه آلاینده بر حسب میلی‌گرم در لیتر، C_e غلظت باقیمانده آلاینده بر حسب میلی‌گرم در لیتر و E کارایی حذف بر حسب درصد است.

Table 1. Design parameters together with the values and regions selected

جدول ۱- پارامترهای مورد استفاده در طراحی به همراه مقادیر و محدوده در نظر گرفته شده

Parameters	Scope and level of parameters				
	- α	-1	0	+1	+ α
A: pH	2	4	6	8	10
B: Electrical current	0.1	0.5	1	1.9	1.34
C: CIP (mg/L)	2.5	15	27.5	40	52.5
D: Reaction time (min)	7.5	15	22.5	30	37.5

تأثیرگذار بر حذف کروم شش ظرفیتی با این فرایند شامل جریان الکتریکی ورودی به محفظه واکنش، میزان غلظت الکترولیت مورد استفاده طی فرایند و زمان واکنش در حذف این آلاینده بود. طراحی مراحل آزمایش بر اساس طراحی ترکیبی مرکزی^۱ به‌منظور بهینه‌سازی فرایند و بررسی تأثیر رابطه بین متغیرهای فرایند صورت گرفت. شرایط بهینه به‌دست آمده شامل شدت جریان الکتریکی برابر ۷/۴ ولت و میزان غلظت الکترولیت برابر ۳۳/۶ میلی‌مول در مدت زمان ۷۰ دقیقه بود (Olmaz 2009).

هدف از این مطالعه، بهینه‌سازی فرایند انعقاد الکتروشیمیایی با مدل آماری رویه پاسخ در حذف ترکیب دارویی سیپروفلوکساسین از محیط‌های آبی بود.

۲- مواد و روش‌ها

این مطالعه، یک مطالعه تجربی با رویکرد کاربردی بود که در یک راکتور منقطع الکتروشیمیایی به حجم مفید ۱ لیتر انجام پذیرفت.

۲-۱- مواد و وسایل

در این مطالعه از ترکیب سیپروفلوکساسین هیدروکلراید با درجه خلوص ۹۹/۸ درصد محصول شرکت البرز داروی قزوین، هیدروکسید سدیم، اسید سولفوریک، وینال سنجش COD و سولفات سدیم ساخت شرکت‌های مرک^۲ و سیگما-آلدریج^۳ استفاده شد. این پژوهش بر روی نمونه‌های سنتتیک انجام گرفت. به این منظور یک واحد پایلوت شامل یک راکتور با جریان منقطع در مقیاس آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفت. پایلوت مورد نظر شامل یک سلول الکتروشیمیایی از جنس پلکسی گلاس به حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر مجهز به ۴ الکترود از جنس آهن و تیتانیم با ابعاد ۲۰۰×۲۰×۲ میلی‌متر با مساحت فعال آندی ۱۶۰ سانتی‌متر مربع با فاصله ۲ سانتی‌متر از هم که ۲ الکترود آهن به‌عنوان آند و ۲ الکترود تیتانیم به‌عنوان کاتد یک در میان به‌صورت شناور داخل سلول الکتریکی تعبیه شدند. ارتباط این الکترودها با دستگاه تولید جریان مستقیم الکتریکی مدل P405 S ساخت شرکت ADAK به‌صورت تک قطبی مستقیم بود. به‌منظور تنظیم pH اولیه از pH متر دیجیتالی مدل Sensoal ساخت شرکت هیچ^۴ آلمان استفاده شد. مقادیر جذب، تغییرات ایجاد شده بر روی طول موج جذب و میزان حذف COD با دستگاه اسپکتروفوتومتر DR5000 ساخت شرکت

¹ Center Composit Design (CCD)

² Merck

³ Sigma Aldrich

⁴ HACH

Table 2. Results of analysis of variance for a second order model of the electrocoagulation Ciprofloxacin removal process

جدول ۲- نتایج آنالیز واریانس برای مدل درجه دوم در فرایند انعقاد الکتروشیمیایی در حذف سیپروفلوکساسین

SOURCE	SUM OF SQUARES	DF	MEAN SQUARE	F – VFEUE	P-VFEUE PROB > F	
MODEL	9269.15	14	662.08	6.27	0.0005	Significant
A:PH	2480.67	1	2480.67	23.51	0.0002	
B: CURRENT	724.29	1	724.29	6.86	0.0193	
C: CIP	1066.67	1	1066.67	10.11	0.0062	
D: TIME	1066.67	1	1066.67	10.11	0.0062	
AB	56.25	1	56.25	0.53	0.4766	
AC	90.25	1	90.25	0.86	0.3697	
AD	121.00	1	121.00	1.15	0.3012	
BC	25.00	1	25.00	0.24	0.6335	
BD	42.25	1	42.25	0.40	0.5364	
CD	90.25	1	90.25	0.86	0.3697	
A^2	2927.61	1	2927.61	27.75	0.0001	
B^2	93.85	1	93.85	0.89	0.3606	
C^2	36.27	1	36.27	0.34	0.5664	
D^2	448.27	1	448.27	4.25	0.0571	
RESIDUFE	1582.71	15	105.51			
LACK OF FIT	1317.00	9	146.33	3.30	0.0797	not significant
PURE ERROR	265.71	6	44.29			
COR TOTFE	10851.87	29				

انطباق^۱، نشانگر این است که نقص در برازش داده‌ها توسط مدل، نسبت به خطای خالص دارای اهمیت است. مقدار مجموع مربعات از $R^2=0/93$ نشان می‌دهد که مدل دارای دقت قابل قبولی است. از طرف دیگر مقدار پارامتر مجذور مربعات فواصل پیش‌بینی شده^۲ برابر با $0/79$ ، در توافق منطقی با مقدار پارامتر مجذور مربعات فواصل تنظیم شده برابر با $0/89$ است. همچنین پارامتر دقت مناسب^۳ نشان‌دهنده نسبت سیگنال به نویز است که نسبت بزرگ‌تر از 4 قابل قبول است که در این مورد این پارامتر برابر $18/94$ بوده که مقدار مطلوبی است. پس از تحلیل‌های آماری مدل پیشنهادی به صورت یک معادله درجه دوم بر حسب پارامترهای واقعی توسط نرم افزار ارائه شد که در رابطه زیر نشان داده شده است.

$$R1 = 55.57 + (10.17 \times \text{pH}) + (6.50 \times I) - (6.67 \times \text{CIP}) \quad (2)$$

$$+ (6.67 \times \text{Time}) + (1.88 \times \text{pH} \times I) - (2.38 \times \text{pH} \times \text{CIP}) + (2.75 \times \text{pH} \times \text{Time}) - (1.25 \times I \times \text{CIP}) + (1.63 \times I \times \text{Time}) + (2.38 \times \text{CIP} \times \text{Time}) - (10.27 \times \text{pH}^2) - (2.39 \times I^2) - (1.14 \times \text{CIP}^2) - (4.02 \times \text{Time}^2)$$

۳-۲- نحوه اثر متغیرها در فرایند

به منظور بررسی چگونگی اثرگذاری هر متغیر و اثرات متقابل یا اثرات دوگانه متغیرها بر روی پاسخ تولید شده توسط مدل،

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آزمایش‌های طراحی شده با روش CCD

پس از طراحی تعداد و مقادیر پارامترها، نتایج حاصل از مطالعات به دست آمد. بر اساس نتایج به دست آمده، بازده فرایند انعقاد الکتروشیمیایی در حذف سیپروفلوکساسین از 7 تا 83 درصد متغیر است. به منظور یافتن بهترین مدل، پس از بررسی و ارزیابی نقص برازش و آنالیز واریانس مربوط به مدل‌های مختلف، یک مدل درجه دوم توسط نرم‌افزار برای توصیف فرایند پیشنهاد شد. مدل پیشنهادی توسط آنالیز واریانس مورد بررسی قرار گرفت که نتایج مربوطه در جدول ۲ نشان داده شده است.

مقدار "F-value" برابر $6/27$ و مقدار "P-value" کوچک‌تر از $0/001$ برای مدل نشان می‌دهد که مدل پیشنهادی برای شبیه‌سازی مقدار حذف سیپروفلوکساسین توسط فرایند انعقاد الکتروشیمیایی دارای اهمیت است. مدل ارائه شده برای سیستم شامل چهار ترم اثرات تک جزیبی یا خطی (pH، جریان الکتریکی مستقیم، غلظت اولیه سیپروفلوکساسین، مدت زمان واکنش)، شش ترم مربوط به اثرات دوگانه یا برهمکنشی و چهار ترم مربوط به اثرات انحنا یا درجه دوم است. اما همه این پارامترها در مدل تأثیر معنی‌دار و مهم نداشته و با حذف برخی از این پارامترها مدل ساده‌تر می‌شود. همچنین میزان "F-value" برابر $3/30$ برای پارامتر "فقدان

¹ Lack-of-fit

² Predicted R-squared

³ Adequate Precision

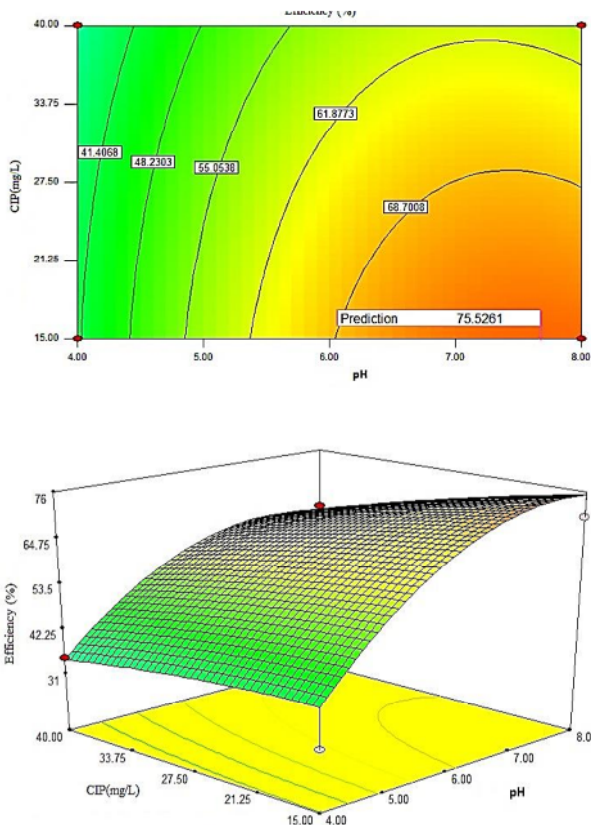


Fig. 3. Simultaneous impacts of initial levels of pH and ciprofloxacin concentration on the efficiency of ciprofloxacin removal in the electrochemical coagulation process

شکل ۳- تأثیر همزمان متغیرهای pH اولیه محیط و غلظت اولیه سیپروفلوکساسین بر بازده حذف سیپروفلوکساسین در فرایند انعقاد الکتروشیمیایی

در شکل ۴ pH محیط و زمان واکنش، پارامترهای انتخابی هستند که pH محیط پارامتر تأثیرگذارتری نسبت به پارامتر زمان واکنش است. همچنین بالاترین کارایی فرایند در زمان واکنش حداکثری به دست آمده است.

۳-۳- بهینه‌سازی مدل

بهینه‌سازی مدل و یافتن مقدار بهینه متغیرها در فرایند حذف سیپروفلوکساسین بر اساس تابع مطلوبیت توسط نرم‌افزار انجام شد. به این منظور در نرم‌افزار شرایط بهینه‌سازی مربوط به هر متغیر و پاسخها و میزان اهمیت هر یک از آنها تعیین شد. همه پارامترها در رنج مربوط به طراحی تنظیم شدند. همچنین بازده حذف در مقدار مطلوب ۸۵/۹۱ درصد حذف تنظیم شد. در این شرایط بازده به ازای غلظت اولیه سیپروفلوکساسین برابر ۱۵ میلی‌گرم در لیتر، pH

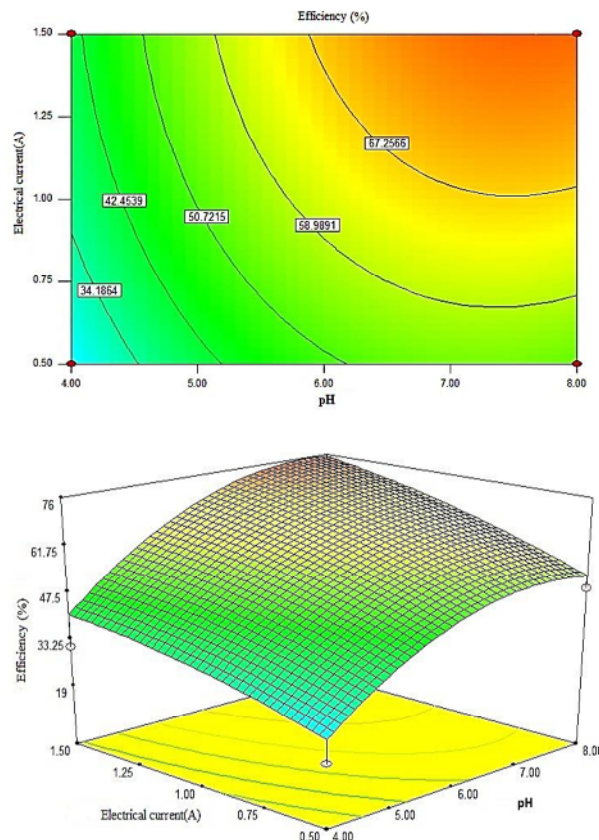


Fig. 2. Simultaneous impacts of initial pH levels and direct electric currents on efficiency of ciprofloxacin removal in the electrochemical coagulation process

شکل ۲- تأثیر همزمان متغیرهای pH اولیه محیط و جریان الکتریکی مستقیم بر بازده حذف سیپروفلوکساسین در فرایند انعقاد الکتروشیمیایی

نمودارها بر اساس تابع چند جمله‌ای مدل، با استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمایش تهیه شدند. شکل‌های ۲ تا ۵ نمودارهای مربوط به بازده حذف سیپروفلوکساسین به صورت تابعی از pH اولیه محیط، جریان الکتریکی مستقیم، غلظت اولیه سیپروفلوکساسین و زمان واکنش را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، دو پارامتر pH محیط و جریان الکتریکی مستقیم به‌عنوان پارامترهای انتخابی هستند که در محدوده پارامترهای تعریف شده، تأثیر pH محیط نسبت به زمان واکنش بیشتر است و با تغییر pH محیط فرایند بیشتر دستخوش تغییرات قرار می‌گیرد و پارامتر جریان الکتریکی تأثیر گذاری نسبی کمتری دارد.

در شکل ۳ پارامترهای pH محیط و غلظت سیپروفلوکساسین پارامترهای انتخابی هستند که در این تصویر نیز تأثیر pH محیط بیشتر از غلظت سیپروفلوکساسین در محدوده انتخابی پارامترها است و با افزایش غلظت سیپروفلوکساسین، کارایی فرایند کاهش می‌یابد.

توسط آنالیز واریانس آنوا^۱ و مدل‌سازی و ارائه یک شبیه‌سازی و پیش‌بینی دقیق نیز از جمله مزایای این مدل آماری است. در مطالعه حاضر چهار پارامتر زمان واکنش، غلظت اولیه سیپروفلوکساسین، جریان الکتریکی مستقیم و pH اولیه محیط به‌عنوان پارامترهای اصلی تأثیرگذار بر فرایند تشخیص داده شد. بنابراین بهینه‌سازی پارامترها بر اساس این چهار پارامتر صورت گرفت و در نهایت اطلاعات مربوط به بهینه‌سازی حذف سیپروفلوکساسین در فرایند انعقاد الکتروشیمیایی ارائه شد. در این مطالعه طراحی ترکیبی مرکزی به منظور طراحی آزمایش‌های مورد استفاده قرار گرفت. این روش به شکل خطی معادله درجه دوم فاکتورهای تأثیرگذار بر فرایند، مورد مطالعه قرار گرفت (AbuHasan et al. 2011). Zeng et al. در سال ۲۰۱۲ طی مطالعه‌ای بهینه‌سازی پارامترهای دخیل در فرایند را انجام دادند. در این مطالعه پارامترهای سرعت بازگردش، سرعت ورود پساب به راکتور، دز ذرات آهن و جریان دبی ورودی از آن مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که کارایی فرایند در شرایط بهینه تحت تأثیر پارامترهاست. pH محیط تأثیرگذارترین فاکتور در حذف سیپروفلوکساسین با استفاده از فرایند انعقاد الکتروشیمیایی است. تغییر در راندمان فرایند مذکور در اثر تغییرات pH محیط به ماهیت واکنش بین یون‌های آزاد شده از سطح آند و هیدروکسیدهای مربوطه بستگی دارد. هنگامی که pH در محدوده ۴ تا ۹ باشد، یون‌های Fe^{3+} و هیدروکسید OH^- منومریک‌های مختلف از جمله $(Fe(H_2O)_6)^{3+}$ ، $(Fe(OH)(H_2O)_5)^{2+}$ ، $(Fe(OH)_2)^+$ ، $(Fe(OH)_3)$ ، $(Fe(OH)_4)^-$ و $(Fe(OH)_5)^{2-}$ و حتی پلیمرهای هیدروکسالی مانند $(Fe_13(OH)_32)^{7+}$ آزاد می‌شود. در نهایت، در این محدوده pH مقادیر زیادی از کمپلکس آهن به‌عنوان کواگولانت تولید می‌شود که در نهایت منجر به تولید فلوک‌های $Fe_3(OH)_3$ می‌شوند که از طریق مکانیسم ترسیب و پلیمریزاسیون تغییر شکل می‌دهند و مولکول‌های بزرگ را از طریق کمپلکس‌سازی و جاذبه الکترواستاتیکی حذف می‌کند (Robya et al. 2005). این لخته‌های تولید شده دارای مساحت سطحی بالایی هستند که برای جذب آلاینده بسیار ایده‌آل می‌باشند. نتایج مطالعه حاضر با نتایج مطالعه دانشور و همکاران همخوانی دارد. در مطالعه یاد شده کارایی فرایند انعقاد الکتروشیمیایی در حذف رنگ‌های C. I. Basic Red 46 و C. I. Basic Blue 3 در محدوده pH ۵/۵ تا ۷ تعیین شده است (Daneshvar et al. 2006). میزان جریان الکتریکی مستقیم اعمال شده به سلول الکتریکی یکی دیگر از پارامترهای اساسی در

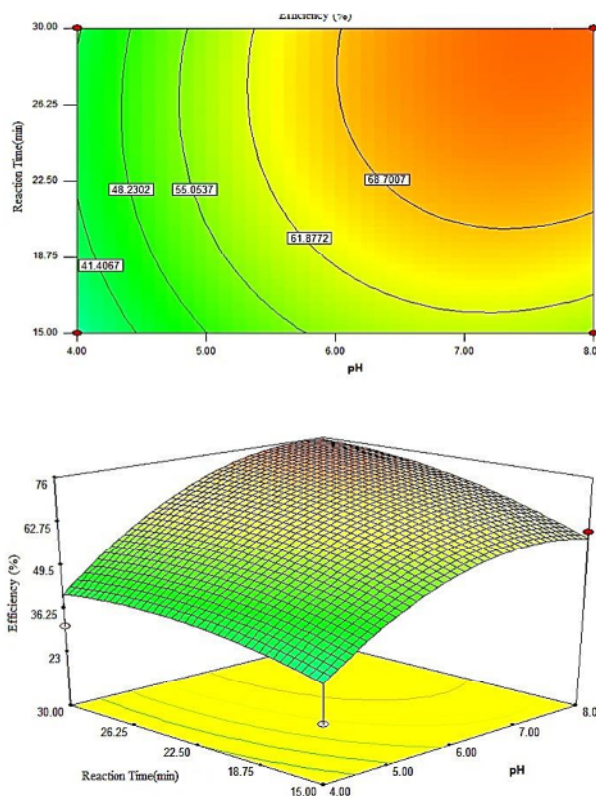


Fig. 4. Simultaneous impacts of initial levels of pH and reaction time on the efficiency of ciprofloxacin removal in the electrochemical coagulation process

شکل ۴- تأثیر هم‌زمان متغیرهای pH اولیه محیط و زمان واکنش بر بازده حذف سیپروفلوکساسین در فرایند انعقاد الکتروشیمیایی

برابر $7/68$ ، جریان مستقیم الکتریکی برابر $1/50$ آمپر و زمان واکنش برابر 30 دقیقه توسط مدل پیش‌بینی شد. در بسیاری از مطالعات صورت گرفته با استفاده از فرایندهای مختلف به دلیل انجام مطالعه کلاسیک و عدم بهره‌گیری از مدل آماری یک شکاف در مطالعات به وجود می‌آید و آن عدم تعیین رابطه و اثرات متقابل متغیرهای مورد بررسی است. به منظور پرکردن این شکاف از مدل آماری و محاسبات ریاضی استفاده می‌شود. همچنین استفاده از مدل آماری در فرایندهای تصفیه، روشی مناسب در راستای جلوگیری از بروز اشتباهات انسانی و به حداقل رساندن این خطاهاست. از ویژگی‌های برتر این مدل آماری می‌توان به کاهش بسیار زیاد در تعداد نمونه‌های آزمایشگاهی که منجر به کاهش هزینه‌های اقتصادی و زمانی می‌شود، اشاره نمود. از ویژگی‌های کار با این مدل آماری ارائه نمودن گراف‌های سه بعدی، منحنی‌های برجسته و طیف گسترده‌ای از تصاویر گرافیکی است. یافتن شرایط بهینه آزمایش

¹ ANOVA

هیدروکسیل‌های فلزی در فرایندهای انعقاد الکتروشیمیایی است، ثابت هستند بنابراین بدیهی است که ظرفیت حذف با افزایش غلظت آلاینده ورودی کاهش یابد. همچنین با افزایش غلظت آلاینده‌ها در راکتور واکنش تولید مواد حد واسط افزایش یافته و باعث مصرف منعقدکننده‌های تولیدی در راستای این مواد حد واسط می‌شود. نتایج به دست آمده در این مطالعه با نتایج مطالعه Imran et al. در سال ۲۰۱۲ مطابقت دارد. در این مطالعه نیز با افزایش میزان غلظت اولیه آرسنات در محیط کارایی فرایند انعقاد الکتروشیمیایی کاهش یافته است (Imran et al. 2012). همچنین در این فرایند، اکسیداسیون الکتروشیمیایی عوامل اکسید کننده مانند رادیکال هیدروکسید توسط جریان الکتریکی در سطح الکتروود کاتد تولید می‌شود (Aoudj et al. 2010)

۳-۴- میزان کاهش COD در شرایط بهینه و تغییرات ایجاد شده در طیف UV-VIS

به منظور مشخص شدن توانایی این فرایند در کاهش COD حاصل از سیپروفلوکسازین، شرایط بهینه این فرایند لحاظ شد و COD اندازه‌گیری شد. نتایج حاکی از تأثیرگذاری فرایند انعقاد الکتروشیمیایی در حذف COD است. غلظت اولیه COD با غلظت اولیه ۱۵ میلی‌گرم در لیتر سیپروفلوکسازین برابر ۸۵/۱۰ میلی‌گرم در لیتر تعیین شد. در پایان زمان واکنش ۶۴ درصد از COD اولیه حذف شد. همچنین شکل ۵ تغییرات ایجاد شده در طیف UV-VIS در شرایط بهینه مطالعه را نشان می‌دهد. اسکن دستگاه اسپکتروفتومتر مدل DR5000 نشان می‌دهد که بالاترین پیک موجود در نمونه اولیه سیپروفلوکسازین در طول موج ۲۷۴ نانومتر است. این پیک با گذشت زمان واکنش کاهش می‌یابد که بیانگر تجزیه و حذف آلاینده به ترکیبات دیگر است. در همین حال، پیک

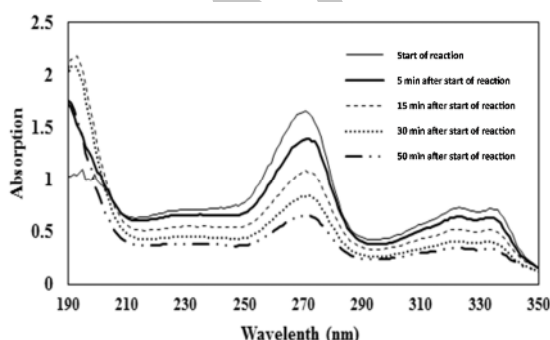


Fig. 5. Changes in wavelength scans under optimum condition

شکل ۵- تغییرات ایجاد شده در اسکن طول موج در شرایط بهینه فرایند

بهره‌برداری فرایندهای الکتروشیمیایی است. در این فرایند جریان الکتریکی اعمال شده به راکتور، در تعیین نرخ تولید مواد منعقدکننده و نرخ تولید و اندازه حباب‌های هیدروژن تأثیرگذار است، با افزایش میزان جریان اعمال شده به راکتور میزان مواد منعقد کننده و همچنین تولید حباب افزایش می‌یابد. مقدار این دو ماده با افزایش کارایی فرایند انعقاد الکتروشیمیایی تأثیر مستقیم دارد. این فاکتور از طریق تأثیر بر واکنش‌های سطح الکتروود و میزان یون‌هایی که از سطح الکتروود آزاد می‌شوند بر سرعت واکنش‌های الکتروشیمیایی تأثیرگذار است. بنابراین تعیین میزان جریان بهینه در فرایندهای الکتریکی امری ضروری است. با افزایش میزان جریان اعمال شده بر فرایند، راندمان حذف سیپروفلوکسازین افزایش یافته است که تحت تأثیر واکنش‌هایی است که ضمن انجام فرایند در کاتد و آنود به وقوع می‌پیوندد.

در فرایند انعقاد الکتروشیمیایی در حالت احیاء آب یون‌های هیدروکسید تولید شده در کاتد در واکنش با یون‌های آهن تولیدی در آنود، تولید سوسپانسیون هیدروکسید آهن می‌کنند که می‌تواند از طریق مکانیسم‌های جذب سطحی یا ضمن ته‌نشینی لخته‌ها، سیپروفلوکسازین توسط مکانیسم فیزیکی جاروب کردن حذف شود. همچنین سطح لخته‌های هیدروکسیدهای تولیدی با جذب ترکیبات محلول و کلوییدی سبب به دام انداختن این ترکیبات و حذف آن‌ها از محیط‌های آبی به طریق رسوبدهی می‌شود (Garcia et al. 2014; Can 2014).

نتایج به دست آمده در این مطالعه، با نتایج مطالعه بر روی کارایی فرایند انعقاد الکتروشیمیایی در حذف رنگ راکتیو بلک ۵ از محیط‌های آبی مطابقت دارد (Sengil & Ozacar 2009). از دیگر پارامترهای تأثیرگذار بر تمامی فرایندها به ویژه فرایندهای الکتروشیمیایی، غلظت اولیه آلاینده ورودی به راکتور است که در اکثر مطالعات الکتروشیمیایی بین غلظت اولیه آلاینده، میزان انرژی مصرفی و کارایی فرایند در حذف آلاینده ارتباطی وجود دارد. اکسیداسیون الکترودهای آهن باعث آزاد شدن یون‌های سه ظرفیتی آهن در اثر هیدرولیز یون‌ها موجب تولید هیدروکسیل‌های مختلف می‌شود. تمامی هیدروکسیل و پلیمرهای هیدروکسیلی تولیدی، توانایی بالایی در حذف آلاینده‌های یونی مانند آنتی‌بیوتیک را دارند و آن را به لخته تبدیل می‌کنند (Zhang et al. 2013). در غلظت‌های پایین آلاینده، هیدروکسیل‌های تولیدی به راحتی قادراند با درصد بالایی از آلاینده موجود، واکنش داده و آن‌ها را به لخته تبدیل کنند و در نهایت با ته‌نشینی از محیط‌های آبی جدا شوند. با افزایش میزان غلظت آلاینده در محیط، از آنجایی که سایر پارامترها مانند جریان الکتریکی که عامل اصلی تولید کننده

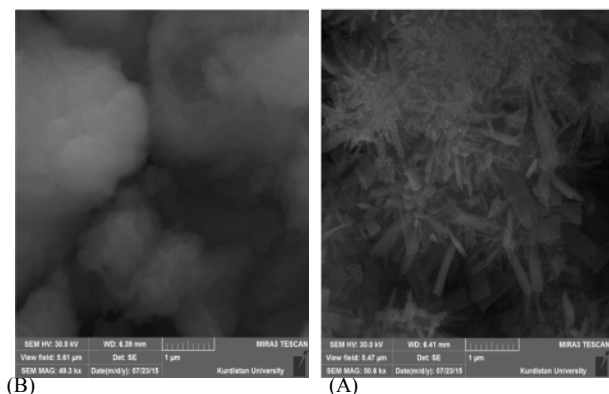


Fig. 7. SEM images of : A) before the process when ciprofloxacin is present, and B) sludge after process completion

شکل ۷- تصاویر مربوط به SEM (A) SEM قبل از انجام فرایند که شامل سیپروفلوکساسین است و B: SEM از لجن بعد فرایند)

مانده‌اند (Ahmed et al. 2009). در بحث به‌کارگیری فرایندها در مقیاس محیطی علاوه بر حذف آلاینده مد نظر، کارایی فرایند در کاهش میزان بار آلودگی آلی نیز مطرح است. آزمایش‌های مختلفی در این راستا وجود دارد که تعیین کننده میزان معدنی‌سازی فرایند است. از آزمایش‌های سریع، ارزان و نسبتاً دقیق تعیین میزان معدنی‌سازی، آزمایش COD و تعیین تغییرات ایجاد شده در اسکن طول موج است. بر اساس نتایج ارائه شده در بخش نتایج، مشخص است که کارایی فرایند در معدنی‌سازی آلاینده‌های آلی چشمگیر است. در مطالعات صورت گرفته توسط Zhang et al. در سال ۲۰۱۳ نیز از اسکن طول موج در راستای بررسی میزان حذف آلاینده و میزان تولید مواد حد واسط و میزان معدنی‌سازی استفاده شده است.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که استفاده از مدل‌های آماری در طراحی، اجرا و آنالیز فرایند، دارای نتایج بسیار مطلوبی است و بهره‌گیری از این روش باعث کاهش خطاهای انسانی و دستگامی در تمامی سطوح و کاهش تعداد نمونه‌ها می‌شود. همچنین نتایج ارائه شده مشخص نمود که کارایی فرایند انعقاد الکتروشیمیایی در حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین و COD حاصل از این آلاینده بسیار مناسب است و می‌توان با استفاده از این روش نسبتاً مقرون به‌صرفه، با کارایی بالایی آلاینده‌های آنتی‌بیوتیکی را حذف نمود. این فرایند بدون استفاده از مواد شیمیایی و تولید لجن اندک به‌عنوان فرایندی پاک و دوستدار محیط شناخته شده است.

موجود در محدوده ۱۹۰-۲۲۰ نانومتر که بیانگر حضور مواد آلی است نیز به مرور زمان در کاهش می‌یابد. در پایان زمان واکنش مقدار زیادی از سیپروفلوکساسین و مواد آلی موجود در نمونه اولیه معدنی‌سازی شدند.

میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ از جمله روش‌های میکروسکوپی به‌منظور بزرگنمایی و مشاهده مورفولوژی سطح مواد است. در این مطالعه، تصاویر SEM از سیپروفلوکساسین و لجن بعد فرایند تهیه شد. مطابق شکل ۷ تغییرات محسوسی قابل مشاهده است و اصلی‌ترین تغییر تولید لخته‌های آهن و حذف سیپروفلوکساسین است. نتایج حاصل از پراش طیف FT-IR مربوط به سیپروفلوکساسین، لجن حاصل از فرایند در شکل ۶ آمده است.

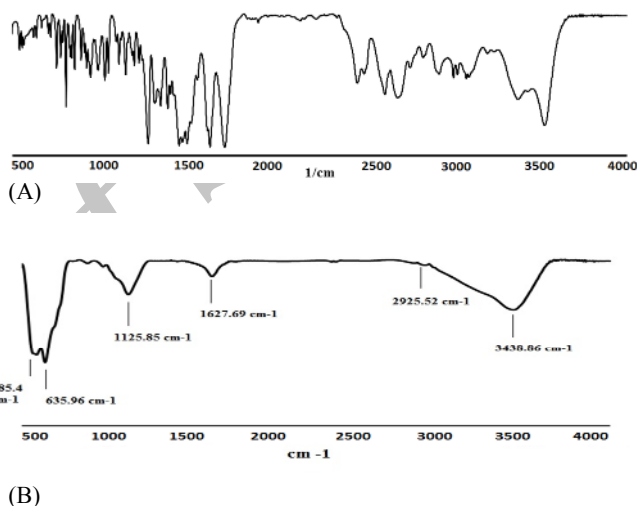


Fig. 6. Results of FT-IR analysis: (A) ciprofloxacin, (B) sludge in the presence of ciprofloxacin

شکل ۶- نتایج مربوط به آنالیز FT-IR: A) FT-IR مربوط به ترکیب سیپروفلوکساسین، B: FT-IR مربوط به لجن فرایند با حضور سیپروفلوکساسین)

نتایج آنالیز FT-IR (قسمت A شکل ۶) بیانگر حضور پیک و دره بسیاری در ترکیب سیپروفلوکساسین است که هر یک نشانگر گروه‌های عاملی خاص است. پس از انجام فرایند انعقاد الکتروشیمیایی نتایج آنالیز لجن حاصل (قسمت B شکل ۶) نشان می‌دهد که بسیاری از این ترکیبات در طی فرایند از بین رفته‌اند و تنها چند گروه عاملی مانند آلدهیدها (585 cm^{-1} و 635 cm^{-1}), اترها (1125 cm^{-1}), آمیدها و آلکنها (1627 cm^{-1}), کربوکسیلیک اسید و آلکانها (2925 cm^{-1}) و الکلها و آمید (3438 cm^{-1}) باقی

¹ Scanning Electron Microscopy (SEM)

۵- قدردانی

پژوهش اخیر با استفاده از منابع مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان به‌عنوان طرح تحقیقاتی دانشجویی مصوب سال ۱۳۹۳ به شماره ۹۳۱۰۳۰۲۵۴۱۱ به انجام رسید که نویسندگان مقاله از همکاری آن معاونت کمال تشکر را دارند.

۶- مراجع

- Abu Hasan, H., Rozaimah Sheikh Abdullah, S., Kartom Kamarudin, S. & Tan Kofli, N., 2011, "Response surface methodology for optimization of simultaneous COD, NH_4^+ -N and Mn^{2+} removal from drinking water by biological aerated filter", *Desalination*, 275(1), 50-61.
- Ahmed, M.G., Harish, N.M., Charyulu, R.N. & Prabhu, P., 2009, "Formulation of chitosan-based ciprofloxacin and diclofenac film for periodontitis therapy", *Tropical Journal of Pharamaceutical*, 8(1), 33-41.
- Aoudj, S., Khelifa, A., Drouiche, N., Hecini, M. & Hamitouche, H., 2010, "Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry", *Chemical Engineering Research Design*, 49(11), 1176-1182.
- APHA., AWWA., WEF., 2012, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 22nd Ed., USA.
- Can, O., 2014, "COD removal from fruit-juice production wastewater by electrooxidation electrocoagulation and electro-Fenton processes", *Desalination Water Treatment*, 52(1-3), 65-73.
- Carabineiro, S., Thavorn-Amornsri, T., Pereira, M. & Figueiredo, J., 2011, "Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbonmaterials", *Water Research*, 45, 4583-4591.
- Choi, K.J., Kim, S.G. & Kim, S.H., 2008, "Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration", *J. Hazardous Materials*, 151(1), 38-43.
- Choi, K.J., Son, H.J. & Kim, S.H., 2007, "Ionic treatment for removal of sulfonamide and tetracycline classes of antibiotic", *Science Total Environmental*, 387(1), 247-256.
- Crisafully, R., Aparecida, M., Cavalcante, R.M., Silveira, E.R., Keukeleire, D.D. & Nascimento, R.F., 2008. "Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin." *Bioresource Technology*, 99(10), 4515-4519.
- Daneshvar, N., Oladegaragoze, A., and Djafarzadeh, N., 2006, "Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters", *Journal Hazardous Materials*, 129(1), 116-22.
- Dimitrakopoulou, D., Rethemiotaki, I., Frontistis, Z., Xekoukoulotakis, N., Venieri, D. & Mantzavinos, D., 2012, "Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/ TiO_2 photocatalysis", *Journal Environmenal Management*, 98,168-170.
- Farhadi, S., Aminzadeh, B., Torabian, A., Khatibikamal, V. & Alizadeh Fard, M., 2012, "Comparison of COD removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation, photoelectrocoagulation, peroxi-electrocoagulation and peroxi-photoelectrocoagulation processes", *Journal Hazardous Materials*, 219, 35-42.
- Garcia-Garcia, A., Martinez-Miranda, V., Ivan, G., Cienfuegos, M., Tatiana, P., Sanchez, A., et al., 2014, "Industrial wastewater treatment by electrocoagulation–electrooxidation processes powered by solar cells", *Fuel*, 149, 46-54.
- Guinea, E., Brillas, E., Centellas, F., Canizares, P., Rodrigo, M. & Saez, C., 2009, "Oxidation of enrofloxacin with conductive-diamond electrochemical oxidation, ozonation and fenton oxidation", *Water Reserach*, 43(8), 2131-2138.

- Hernando, M.D., Mezcua, M., Fernández-Alba, A.R. & Barcelo, D., 2006, "Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments", *Talanta*, 69(2), 334-342.
- Imran, A., Vinod, K., Tabrez, A. & Asim, M., 2012, "Removal of arsenate from aqueous solution by electrocoagulation method using Al-Fe electrodes", *International Journal Electrochemical Sciences*, 7, 1898-1907.
- Kobyas, M., Demirbas, E., Can, O.T. & Bayramoglu, M., 2006, "Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation", *Journal Hazardous Materials*, 132(2), 183-188.
- Ölmez, T., 2009, "The optimization of Cr(VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology", *Journal Hazardous Materials*, 162, 1371-1378.
- Rozas, O., Contreras, D., Mondaca, M., Pérez-Moya, M. & Héctor, D., 2010, "Experimental design of fenton and photo-fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions", *Journal Hazardous Materials*, 177(1), 1025-1030.
- Şengil, İ.A. & Özacar, M., 2009, "The decolorization of CI Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes", *Journal Hazardous Materials*, 161(2), 1369-1376.
- Shannag, M., Al-Qodah, Z., Bani-Melhem, Kh., Rasool Qtaishat, M. & Alkasrawi, M., 2014, "Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance", *Chemical Engineering Journal*, 260, 749-756.
- Xu, H., Yang, Zh., Zeng, G, Luo, Y., Huang, J., Wang, Li., Song, P. & Mo, X., 2014, "Investigation of pH evolution with Cr (VI) removal in electrocoagulation process: Proposing a real-time control strategy", *Chemical Engineering Journal*, 239, 132-140.
- Zeng, Z., Zou, H., Li, X., Sun, B., Chen, J. & Shao, L., 2012, "Ozonation of acidic phenol wastewater with O₃/Fe (II) in a rotating packed bed reactor: Optimization by response surface methodology", *Chemical Engineering Research and Design*, 60, 1-8.
- Zhang, X., Zhang, Y., Zhao, H., He, Y., Li, X. & Yuan, Zh., 2013, "Highly sensitive and selective colorimetric sensing of antibiotics in milk", *Analytical Chemical Acta*, 778, 63-69.