

## بررسی کارایی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته الکتروشیمیایی جهت تخریب آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در محیط‌های آبی

علیرضا رحمانی<sup>۱</sup> (Ph.D)، داود نعمت‌الهی<sup>۲</sup> (Ph.D)، کاظم گودینی<sup>۳</sup> (Ph.D)، زینب آتش‌زبان<sup>۳</sup> (M.Sc)، قاسم آذریان<sup>۱</sup> (Ph.D)

۱- گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۲- گروه شیمی تجزیه، دانشگاه بوعلی سینا همدان، همدان، ایران

۳- گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز پژوهش دانشجویان، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۳/۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۲/۳

g.azarian@umsha.ac.ir

\* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۸۳۱۱۷۷۰۷

### چکیده

هدف: با گسترش تولید و مصرف آنتی‌بیوتیک‌ها و ورود باقی‌مانده آن به محیط زیست، بروز جهش و ایجاد ژن مقاوم در باکتری‌ها باعث افزایش پاتوژن‌های مقاوم شده که تهدید جدی برای سلامت انسان‌ها و اکوسیستم‌های طبیعی می‌باشد. در این مطالعه از فرآیند نوین اکسیداسیون پیشرفته الکتروشیمیایی با استفاده از الکتروکود  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> جهت تخریب آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین استفاده شد.

مواد و روش‌ها: مطالعه تجربی-مقطعی حاضر با ایجاد یک پایلوت در مقیاس آزمایشگاهی صورت گرفت. برای تهیه الکتروکود  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> از روش الکتروشیمیایی و جهت بررسی مرفولوژی سطح الکتروکود از آزمایشات SEM و XRD استفاده گردید. برای تخریب آنتی‌بیوتیک متغیرهای pH، شدت جریان الکتریکی، زمان ماند و غلظت آنتی‌بیوتیک بهینه گردیدند و حذف COD و مصرف انرژی الکتریکی مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که پارامترهای بهره‌برداری و تشکیل لایه پایدار  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> نقش اساسی در تخریب آنتی‌بیوتیک ایفاء می‌نمایند و تعیین حالت اپتیمم و کنترل دقیق آن باعث افزایش راندمان می‌گردد. بالاترین راندمان تخریب آنتی‌بیوتیک در شدت جریان الکتریکی ۴۰mA/cm<sup>2</sup>، pH=۳ و زمان ماند ۹۰ دقیقه به دست آمد. حذف آنتی‌بیوتیک (۸۲/۹٪) بیش‌تر از حذف COD (۵۰/۱۵٪) اتفاق افتاد و در حالت بهینه مصرف انرژی الکتریکی در حدود ۳۸kWh/m<sup>3</sup> بود. استفاده از شدت جریان الکتریکی پایین جهت تخریب آنتی‌بیوتیک در زمان‌های طولانی‌تر باعث ماندگاری بیش‌تر الکتروکود می‌گردد.

نتیجه‌گیری: استفاده از فرآیند الکتروشیمیایی جهت تخریب آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین گزینه موثر و جالبی است به نحوی که برخلاف فرآیندهای متداول که اکثراً در تخریب آنتی‌بیوتیک‌ها ناتوان هستند با این روش می‌توان با حداقل هزینه سرمایه‌گذاری، کارایی بالایی در تخریب آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین به دست آورد.

واژه‌های کلیدی: فاضلاب، فرآیند الکتروشیمیایی، سیپروفلوکساسین، پالایش آب

### مقدمه

آنتی‌بیوتیک در فاضلاب منازل و بیمارستان‌ها، فضولات حیواناتی که از این داروها مصرف می‌نمایند و... اشاره نمود [۱]. باقی‌مانده آنتی‌بیوتیک‌ها باعث بروز جهش و ایجاد ژن مقاوم در باکتری‌ها شده و افزایش پاتوژن‌های مقاوم تهدیدی جدی برای سلامت انسان‌ها و اکوسیستم‌های طبیعی می‌باشد [۲]. سیپروفلوکساسین از آنتی‌بیوتیک‌های نسل دوم آنتی‌بیوتیک‌های گروه فلوکینولون است که مصرف بالایی در درمان عفونت‌های سینه، ریه، روده، مجاری ادراری و پوستی دارد. این آنتی‌بیوتیک به دلیل حلالیت بالا در pHهای مختلف و همچنین پایداری بالا برای محیط زیست بسیار مضر می‌باشد. غلظت این آنتی‌بیوتیک در فاضلاب ورودی به تصفیه‌خانه فاضلاب بین ۵۶۸-۳۱۳ نانوگرم، در فاضلاب خام

علی‌رغم فواید بسیار زیاد مواد دارویی و مصرف فراوان آن در پزشکی و دام‌پزشکی، حضور ترکیبات و باقی‌مانده‌های دارویی به‌خصوص آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط (به‌ویژه در منابع آب و خاک) به دلیل پایداری و عدم تجزیه‌پذیری آن‌ها به عنوان یک مسأله مهم زیست محیطی مطرح شده است. زیرا علاوه بر عوارض جانبی برای سایر میکروارگانیسم‌ها بر گونه‌های غیر هدف در اکوسیستم نیز تأثیرات سو زیادی ایجاد می‌نمایند. آنتی‌بیوتیک‌ها می‌توانند از منابع مختلف وارد محیط زیست شوند که می‌توان به فاضلاب کارخانجات تولیدکننده این داروها، دورریزی

الکتروُد  $PbO_2$  عمدتاً به دو صورت  $\alpha-PbO_2$  و  $\beta-PbO_2$  می‌باشد. الکتروُد  $\beta-PbO_2$  در کاربردهای مختلف زیست محیطی جهت تخریب مواد آلی به کار می‌رود. هدف از مطالعه حاضر تخریب الکتروشیمیایی آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین با استفاده از الکتروُد  $\beta-PbO_2$  می‌باشد. الکتروُد  $\beta-PbO_2$  به روش الکتروشیمیایی تهیه و جهت بررسی مرفولوژی سطح الکتروُد از آزمایشات (SEM) (scanning electron microscopy) و XRD (X-ray diffraction) استفاده شد و با استفاده از الکتروُد های آماده شده نسبت به تخریب آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین اقدام و متغیرهای pH، شدت جریان الکتریکی، زمان ماند و غلظت آنتی بیوتیک بهینه گردیدند. از حالت بهینه متغیرهای بهره برداری برای بررسی میزان حذف COD و میزان مصرف انرژی الکتریکی استفاده شد.

جدول ۱: محدوده پارامترها و مقدار بهینه بدست آمده

پارامترها	محدود متغیر	مقدار بهینه بدست آمده
pH	۱۱-۱	۳
شدت جریان الکتریکی (میلی آمپر بر سانتی متر مکعب)	۱۰۰-۲۰	۴۰
زمان ماند (دقیقه)	۱۲۰-۲۰	۹۰
غلظت آنتی بیوتیک (میلی گرم در لیتر)	۵۰-۱	۱۰
مقدار شار عبوری (کولن بر سانتی متر مربع)	۷۲۰-۲۴	۲۱۶

### مواد و روش‌ها

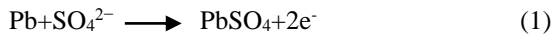
مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق شامل سیپروفلوکساسین ۹۹/۵٪ ( $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ ) (شکل ۱ الف)، اسیدسولفوریک ۹۷٪، اسید اگزالیک ۹۹٪، اسید نیتریک ۹۹٪، سدیم فلوراید ۹۹٪، سدیم کلراید ۹۹٪، هیدروکسید سدیم ۹۹٪ بود که عمدتاً از شرکت مرک آلمان تهیه گردید. مطالعه حذف آنتی بیوتیک بر روی نمونه‌های سنتتیک انجام گردید. در این راستا نمونه‌ها در غلظت‌های مختلف تهیه و آزمایشات مورد نظر بر روی آن انجام شد. برای تهیه محلول استوک سیپروفلوکساسین و ترسیم منحنی کالیبراسیون، مقدار ۵۰ میلی گرم از آنتی بیوتیک را در بالن ژوژه ۱ لیتر ریخته و با آب مقطر به حجم ۱ لیتر رسانده و سپس بر روی هم‌زن قرار داده تا به صورت یکنواخت حل گردد. برای ترسیم منحنی استاندارد مقدار جذب غلظت‌های مختلف از محلول آماده شده را در طول موج ۲۷۵ نانومتر توسط دستگاه

بیمارستانی تا ۱۲۴/۵ گرم، در پساب بیمارستان بیش از ۱۵۰ میکروگرم در لیتر و در کارخانه داروسازی ۳۰ میلی گرم در لیتر شناسایی شده است [۳،۴].

فرآیندهای مختلف تصفیه هم‌چون اکسیداسیون پیشرفته، تبادل یون، جذب کربن فعال، اسمز معکوس و تصفیه بیولوژیکی برای حذف آنتی بیوتیک‌ها به کار گرفته شده است. روش‌های زیستی متداول جهت حذف آنتی بیوتیک‌ها کارایی بسیار پایینی دارند به گونه‌ای که فقط ۲۰-۱۰٪ راندمان حذف در بهترین شرایط گزارش شده است [۵]. آنتی بیوتیک‌ها عمدتاً باعث حذف میکروارگانیسم‌های مسئول تصفیه می‌گردند. فاضلاب اکثر شرکت‌های داروسازی شامل طیف وسیعی از حلال‌ها و مواد سمی می‌باشد که باعث گردیده است که انواع روش‌های سنتی تصفیه فاضلاب در تصفیه و تخریب این آلاینده‌ها از توانایی بسیار پایینی برخوردار باشند و هر کدام از روش‌های فیزیکی و شیمیایی نیز جهت تصفیه فاضلاب این آنتی بیوتیک‌ها و تخریب آن دارای محدودیت خاص خود باشند [۶].

استفاده از روش‌های اکسیداسیون مانند فرآیندهای سونولیز، فتوکاتالیزی، پرسولفات، از نرنی، اکسیداسیون با آهن صفر ظرفیتی و فنتون برای حذف انواع آنتی بیوتیک مورد استفاده قرار گرفته است. هر کدام از روش‌های مذکور دارای مزایا و معایبی می‌باشند. راندمان پایین و استفاده از مواد شیمیایی از عیوب اصلی این روش‌ها است [۷]. در سال‌های اخیر استفاده از روش‌های سبز و دوست‌دار محیط زیست مانند روش الکتروشیمیایی در حذف و تخریب آلاینده‌های مقاوم رو به فزونی داشته است [۸]. واکنش تخریب الکتروشیمیایی عمدتاً توسط انتقال الکترون و بدون استفاده از مواد شیمیایی صورت می‌گیرد، هم‌چنین این روش نسبت به سایر روش‌ها دارای مزایایی چون نیاز به تجهیزات ساده، راه‌بری آسان، سرعت بالا و زمان ماند کوتاه جهت حذف آلاینده‌ها بوده و در نتیجه نیاز به هزینه سرمایه‌گذاری اولیه آن پایین است. تخریب الکتروشیمیایی آندی عمدتاً با استفاده از آندهای فعال و غیر فعال صورت می‌گیرد که دلیل این امر ساختار شیمیایی الکتروُد مورد نظر می‌باشد. در آندهای فعال ترکیبات آلی بر روی جایگاه‌های اکسیداسیون فلزی ( $MO_{x+1}$ ) با خاصیت اکسیدکنندگی بالا اکسید می‌شوند (مانند  $RuO_2$  و  $IrO_2$ ). که به‌طور انتخابی مواد آلی را اکسید می‌نمایند. آندهای غیرفعال جایگاه‌های اکسیداسیون با خاصیت اکسیدکنندگی بالا ندارند اما مواد آلی توسط رادیکال هیدروکسیلی که بر روی آند تشکیل شده است اکسید می‌شوند (مانند  $PbO_2$  و  $SnO_2$ ) [۹]. رادیکال هیدروکسیل با پتانسیل اکسیداسیون بالا ( $E^\circ=2.8$  v/SHE) مواد آلی را به‌طور غیر انتخابی تخریب می‌نماید [۱۰].

سولفوریک ۱۰٪ قرار گرفته و شدت جریان الکتریکی ۱۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع اعمال گردید. لایه دی‌اکسید سرب طبق واکنش‌های ذیل بر روی آن تشکیل گردید [۱۱].



$\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \beta\text{-PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  (2)  
برای بررسی متغیرهای این طرح و جهت رسیدن به اهداف فرعی طبق مراحل ذیل و بر اساس روش آماری یک متغیر در هر لحظه بهینه سازی متغیرها (One at a time) صورت گرفت [۱۲]. متغیرهای بهینه شده در این مطالعه شامل pH اولیه بین ۱-۱۱، شدت جریان الکتریکی بین ۱۰۰-۲۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع، زمان ماند بین ۱۲۰-۲۰ دقیقه، غلظت‌های مختلف آنتی‌بیوتیک سیروفلوکساسین بین ۵۰-۱ میلی‌گرم در لیتر بود (جدول ۱). انرژی مصرفی با توجه به مقادیر بهینه شده کلیه متغیرها محاسبه گردید. جهت بررسی کارایی فرآیند علاوه بر تعیین مقدار حذف آنتی‌بیوتیک، شاخص COD بر اساس کتاب استاندارد متد مورد اندازه‌گیری قرار گرفت [۱۳]. جهت اندازه‌گیری غلظت سیروفلوکساسین از دستگاه اسپکتروفتومتر DR5000 و برای اندازه‌گیری pH از pH متر پرتابل شرکت هک آلمان استفاده شد. مرفولوژی سطح الکترود با استفاده از آزمایشات SEM و XRD مورد بررسی قرار گرفت.

کارایی حذف آنتی‌بیوتیک با اندازه‌گیری غلظت آن قبل از فرآیند و بعد از آن و طبق فرمول ذیل به دست آمد.

$$\text{کارایی حذف (\%)} = ((C_i - C_f) / C_i) \times 100 \quad (3)$$

در این جا  $C_i$  و  $C_f$  به ترتیب غلظت آنتی‌بیوتیک در قبل و بعد از انجام فرآیند می‌باشد. شدت جریان الکتریکی با فرمول زیر محاسبه گردید:

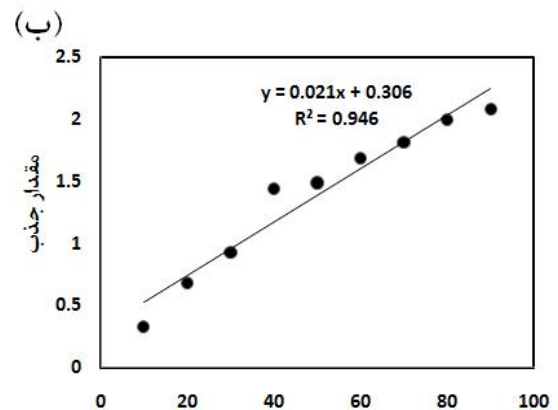
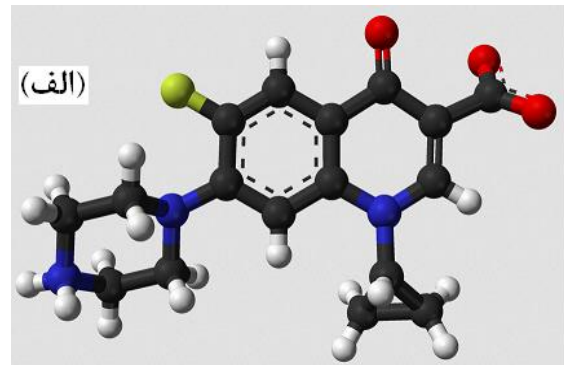
$$\text{CD} = I/S \quad (4)$$

در این جا CD شدت جریان الکتریکی (آمپر بر سانتی‌متر مربع)، I جریان الکتریکی ورودی به سل (آمپر)، S سطح کل آند (سانتی‌متر مربع) می‌باشد. هزینه انرژی توسط معادله زیر محاسبه گردید [۱۴].

$$E = VI t / V_R \quad (5)$$

در این جا V متوسط ولتاژ ورودی (V) به سل الکتروشیمیایی و  $V_R$  حجم موثر سل الکتروشیمیایی ( $\text{m}^3$ ) می‌باشد.

اسپکتروفتومتری قرائت و منحنی استاندارد ترسیم گردید (شکل ۱). (الف).



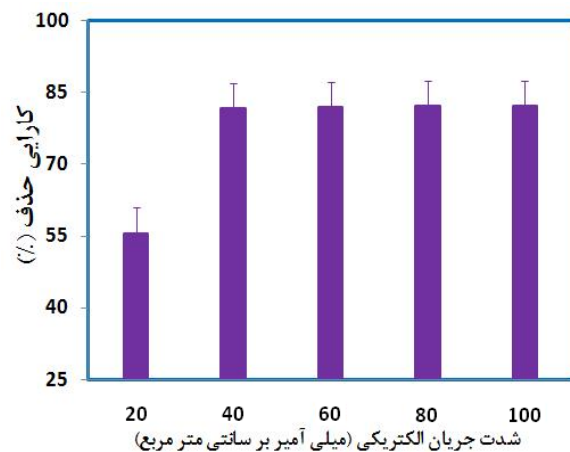
شکل ۱. (الف) فرمول شیمیایی و (ب) منحنی استاندارد آنتی‌بیوتیک سیروفلوکساسین

مطالعه حاضر یک مطالعه تجربی است که در یک پایلوت در مقیاس آزمایشگاهی، در آزمایشگاه شیمی محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام گردید. بدین منظور از یک راکتور به حجم یک لیتر از جنس پلکسی‌گلاس استفاده شد. از الکترود  $\beta\text{-PbO}_2$  برای تخریب الکتروشیمیایی آنتی‌بیوتیک مورد نظر استفاده گردید. پایلوت مورد استفاده شامل راکتور الکتروشیمیایی، دستگاه منبع تغذیه جریان الکتریکی مستقیم (DC)، هم‌زن مغناطیسی و اتصالات مربوطه بود. در این مطالعه از ۲ عدد الکترود آند با سطح موثر ۲۵۰ سانتی‌متر مربع با جنس‌های  $\beta\text{-PbO}_2$  و از دو الکترود کاتد از جنس استیل زنگ‌نزن استفاده گردید. الکترودها به صورت مونوپلار مستقیم (تک قطبی) به مولد جریان الکتریسیته متصل شدند.

برای آماده‌سازی الکترود آند، ابتدا الکترود سرب به خوبی توسط سمباده و محلول آلومینا صیقلی و صاف گردید. سپس این الکترودها با محلول ۴۰٪ سود و آب مقطر شستشو داده شد و در ادامه در محلول ۱۵٪ اسید اگزالیک قرار داده شد و به خوبی شستشو گردید تا از هر گونه آلودگی از جمله اکسیدهای فلزی پاک شود. برای تهیه الکتروشیمیایی الکترود  $\beta\text{-PbO}_2$  الکترود سرب تمیز شده به مدت ۹۰ دقیقه در دمای آزمایشگاهی در اسید

نتایج

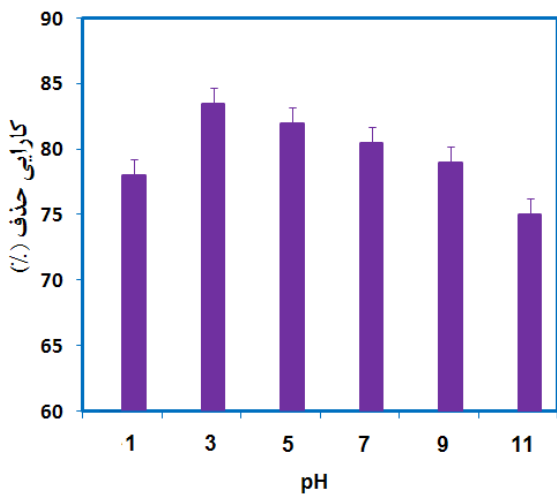
**تعیین pH بهینه.** نتایج مطالعات تاثیر pH اولیه بر میزان تخریب آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در محدوده pH بین ۱ تا ۱۱ در شکل ۲ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که در زمان ماند ۹۰ دقیقه و در شرایط ثابت غلظت اولیه آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین برابر ۵۰ میلی گرم در لیتر علی رغم تخریب موثر این آنتی بیوتیک در کلیه pHها بهترین راندمان در pH=۳ به دست می آید به طوری که با افزایش pH از اسیدی به قلیایی راندمان تخریب کاهش می یابد. در حالت بهینه و در pH برابر ۳ راندمان تخریب به ۸۳/۵٪ رسید.



شکل ۲. تاثیر pH اولیه در حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین طی فرآیند اکسیداسیون آندی با استفاده از الکتروکد β-PbO<sub>2</sub> در شرایط ثابت (شدت جریان الکتریکی ۴۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، غلظت اولیه آنتی-بیوتیک سیپروفلوکساسین برابر ۵۰ میلی گرم در لیتر و در زمان ماند ۹۰ دقیقه).

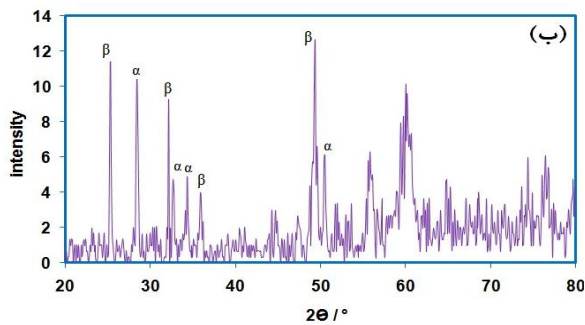
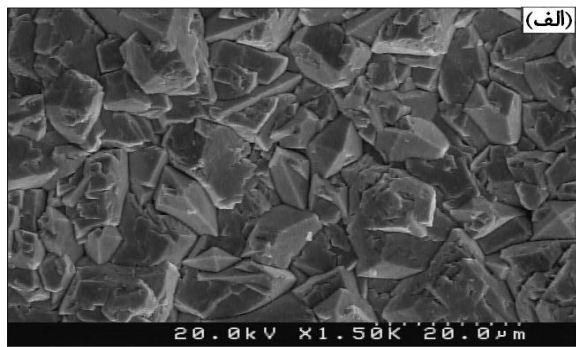
**جریان الکتریکی بهینه.** نتایج مطالعات تاثیر شدت جریان الکتریکی بر میزان حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در محدوده بین ۲۰ تا ۱۰۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که در شرایط ثابت غلظت اولیه آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین برابر ۵۰ میلی گرم در لیتر، pH برابر ۳ و زمان ماند ۹۰ دقیقه (شار عبوری ثابت ۲۱۶ کولن بر سانتی متر مربع) افزایش شدت جریان الکتریکی باعث افزایش راندمان حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین می گردد به گونه ای که بیشترین راندمان در شدت جریان الکتریکی ۴۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع به دست آمده و افزایش آن به بیش تر از این مقدار افزایشی در راندمان حذف ایجاد نمی نماید. لذا برای بهینه سازی متغیرهای دیگر از شدت جریان الکتریکی ۴۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع استفاده شد. راندمان تخریب آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین برای شدت جریان الکتریکی ۲۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع در حدود ۵۵/۵٪ بود که با افزایش شدت جریان الکتریکی تا ۱۰۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع به ۸۳٪ رسید. این در حالی است که در حالت بهینه شدت جریان

الکتریکی (۴۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع) راندمان تخریب به مقدار ۸۱/۵٪ به دست آمد.



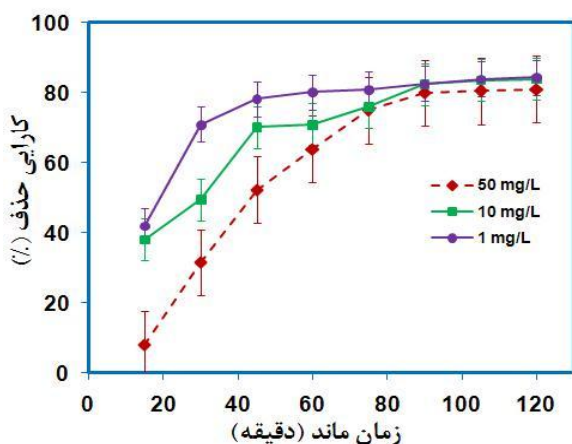
شکل ۳. تاثیر شدت جریان الکتریکی در حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین طی فرآیند اکسیداسیون آندی با استفاده از الکتروکد β-PbO<sub>2</sub> در شرایط ثابت (غلظت اولیه آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین برابر ۵۰ میلی گرم در لیتر، pH=۳ و در زمان ماند ۹۰ دقیقه)

**تعیین زمان ماند بهینه.** از نقطه بهینه شدت جریان الکتریکی (۴۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع) و pH=۳ برای بهینه نمودن زمان ماند استفاده شد. بررسی تاثیر زمان ماند در تخریب آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین نشان می دهد (شکل ۴ الف) که افزایش زمان ماند باعث افزایش تخریب می گردد و در ۶۰ دقیقه اول واکنش بیشترین مقدار تخریب حاصل شد به گونه ای که با افزایش زمان ماند به بیش تر از این مقدار باعث افزایش راندمان تخریب نمی گردد. میزان راندمان تخریب آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در زمان ماند بهینه ۹۰ دقیقه به میزان ۸۲/۹٪ به دست آمد. بعد از این زمان روند تخریب بسیار کند بوده به نحوی که راندمان تخریب در زمان ماند ۱۲۰ دقیقه به میزان ۸۴/۲٪ به دست آمد. بررسی میزان حذف COD توسط الکتروکد β-PbO<sub>2</sub> نشان می دهد که عملکرد حذف COD کم تر از میزان تخریب آنتی بیوتیک می باشد. در حالی که در زمان ماند بهینه تخریب آنتی بیوتیک که بالای ۸۰٪ می باشد فقط ۳۱/۸٪ از COD حذف می شود و ادامه الکترولیز تا ۱۲۰ دقیقه حذف کاملی از آن به دست نمی آورد و در این زمان ماند مقدار تخریب آنتی بیوتیک به مقدار ۵۴٪ حاصل می گردد. همان گونه که در شکل ۴ الف نیز مشاهده می شود زمان ماند بهینه حذف COD در زمان ماند ۱۰۵ دقیقه حاصل می شود و ادامه زمان ماند به طور جزئی باعث حذف COD می گردد. انرژی مصرفی از معادله ۵ محاسبه و نتایج آن در شکل (ب) ارائه گردید. همان طوری که ملاحظه می شود افزایش انرژی مصرفی با شدت



شکل ۵: (الف) SEM و (ب) XRD الکتروود  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>

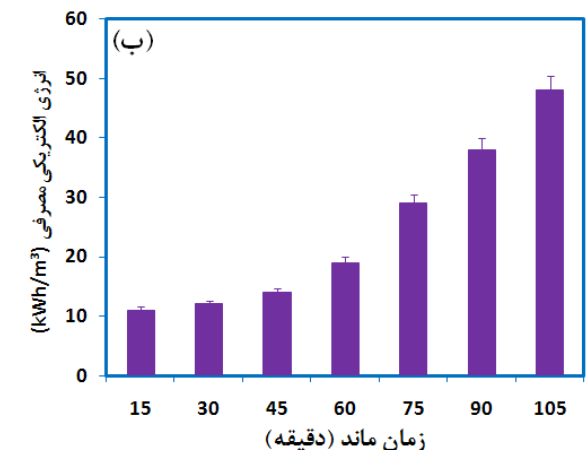
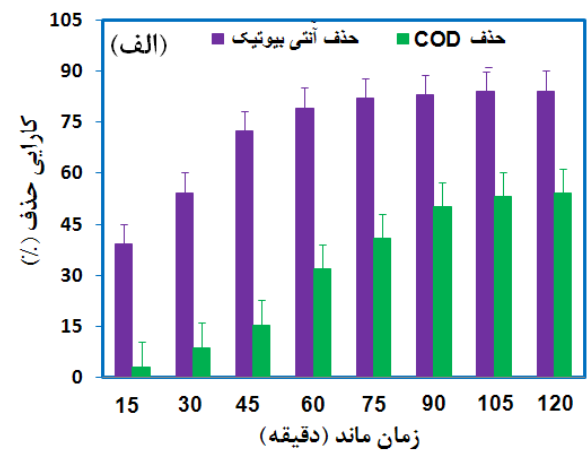
تعیین غلظت بهینه. بررسی تاثیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در کارایی فرآیند اکسیداسیون آندی نشان می دهد افزایش غلظت اولیه آنتی بیوتیک باعث کاهش کارایی تخریب می شود. به طوری که طبق شکل ۶ تحت شرایط ثابت pH=۳ و شدت جریان الکتریکی ۴۰ میلی آمپر بر سانتی مترمربع، استفاده از غلظت های اولیه ورودی ۱، ۱۰ و ۵۰ میلی گرم در لیتر از آنتی بیوتیک، در زمان ماند بهینه ۹۰ دقیقه به ترتیب باعث تخریب ۸۲/۶، ۸۲/۵ و ۸۰٪ آنتی بیوتیک می گردد و ادامه الکترولیز تا زمان ماند ۱۰۵ دقیقه افزایش جزئی در راندمان تخریب داشته و به ترتیب میزان تخریب ۸۴/۵، ۸۴ و ۸۱/۲٪ به دست می آید.



شکل ۶: تاثیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در تخریب آن طی فرآیند اکسیداسیون آندی با استفاده از الکتروود  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> در شرایط ثابت (غلظت اولیه آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین برابر ۵۰ میلی گرم در لیتر، pH=۳ و شدت جریان الکتریکی ۴۰ میلی آمپر بر سانتی مترمربع).

جریان الکتریکی ورودی و متوسط ولتاژ عبوری ارتباط مستقیمی داشته و برای شدت جریان الکتریکی بهینه ۴۰ میلی آمپر بر سانتی مترمربع این مقادیر بین ۴۸-۱۱ kWh/m<sup>3</sup> در مدت زمان بین ۱۵ تا ۱۰۵ دقیقه متغیر می باشد در مدت زمان بهینه ۹۰ دقیقه میزان انرژی الکتریکی مصرفی برای اکسیداسیون آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین به میزان ۳۸ kWh/m<sup>3</sup> می باشد. این در حالی است که با کاربرد زمان های ماند بالاتر تا ۱۰۵ دقیقه علی رغم عدم بهبود در راندمان انرژی بیشتری در حدود ۴۸ kWh/m<sup>3</sup> مصرف می شود.

بررسی تصویر SEM و نمودار XRD الکتروود  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> طبق شکل ۵ نشان داد که دی اکسید سرب بتا به طور یکنواخت بر روی الکتروود سرب تشکیل می گردد، به طوری اگر تخریب الکتروشیمیایی آنتی بیوتیک در شدت جریان های الکتریکی پایین انجام گیرد مدت زمان طولانی قابل استفاده است و لایه تشکیل شده از ماندگاری مناسبی برخوردار است.



شکل ۴: (الف) تاثیر زمان ماند در تخریب آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین و COD. (ب) میزان انرژی الکتریکی مصرفی طی فرآیند اکسیداسیون آندی با استفاده از الکتروود  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> در شرایط ثابت (غلظت اولیه آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین برابر ۵۰ میلی گرم در لیتر، pH=۳ و شدت جریان الکتریکی ۴۰ میلی آمپر بر سانتی مترمربع).

## بحث و نتیجه گیری

تعیین pH بهینه، یکی از مهم ترین پارامترهای تأثیرگذار بر فرآیندهای تخریب الکتروشیمیایی مواد آلی، pH اولیه الکتروولیت می باشد. تأثیر pH در کارایی فرآیند اکسیداسیون آندی از طریق اثرگذاری آن بر روی میزان تولید گونه های اکسیدکننده مانند رادیکال های هیدروکسیل می باشد. نتایج بررسی تأثیر pH اولیه محلول در طول فرآیند اکسیداسیون آندی توسط الکتروُد  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> در تخریب آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین (شکل ۲) نشان داد که راندمان تخریب با افزایش pH رابطه ای عکس دارد و بهترین راندمان در pH های اسیدی به خصوص ۳pH اتفاق می افتد. با کاهش pH محلول، تعداد رادیکال های هیدروکسیل تولیدی افزایش یافته که این رادیکال ها در محیط اسیدی از توانایی تخریب بالاتری برخوردار بوده و بنابراین اکسیداسیون مواد آلی با سرعت بالاتری صورت می گیرد. تحقیقات اخیر در خصوص استفاده از فرآیند الکتروشیمیایی نشان داد که با افزایش pH سرعت تجزیه به طور چشم گیری کاهش می یابد. عملکرد رادیکال هیدروکسیل در pH اسیدی بهتر بوده و در این pH ها ملکول های آلی به خوبی تخریب می شوند [۱۵]. در pH های بالا رادیکال هیدروکسیل به باز O<sup>-</sup> تبدیل شده و خاصیت اکسیدکنندگی آن پایین می آید. به علاوه در pH پایین تر از ۲ رادیکال هیدروکسیل با یون هیدروژن واکنش داده و یون هیدروژن به عنوان اسکاوتجر رادیکال هیدروکسیل عمل می کند [۷]. نتایج این تحقیق با نتایج مطالعه رحمانی و همکاران مطابقت داشته و نشان می دهد طی فرآیند اکسیداسیون الکتروشیمیایی عملکرد رادیکال هیدروکسیل برای تخریب آلاینده های آلی در pH اسیدی مناسب تر است [۱۵].

تعیین شدت جریان الکتریکی بهینه، از دیگر پارامترهای مؤثر در فرآیند اکسیداسیون آندی تغییرات شدت جریان الکتریکی ورودی به راکتور می باشد. شدت جریان الکتریکی جزو مهم ترین متغیرها در فرآیندهای الکتروشیمیایی است که با استفاده از آن نرخ واکنش های الکتروشیمیایی و گونه های اکسیدکننده (مانند رادیکال هیدروکسیل، ازن، هیدروژن پراکسید و...) کنترل می گردد [۱۶، ۱۷]. هم چنین کارایی و ماندگاری الکتروُد به شدت جریان الکتریکی کاربردی وابسته است. با افزایش شدت جریان الکتریکی راندمان تخریب آنتی بیوتیک توسط الکتروُد  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> نیز افزایش می یابد که دلیل افزایش راندمان را می توان به تولید مقدار بیش تر عوامل اکسیدکننده (مانند رادیکال هیدروکسیل) که به طریق الکتروشیمیایی تولید می شود نسبت داد [۹]. همان طوری که از شکل ۳ نیز مشخص است افزایش شدت جریان الکتریکی به دلیل افزایش نرخ تخریب آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین به وسیله اکسیداسیون مستقیم (در

سطح الکتروُد) و غیر مستقیم (توسط رادیکال هیدروکسیل تولیدی) باعث افزایش کارایی فرآیند می گردد. افزایش شدت جریان الکتریکی با افزایش انرژی الکتریکی مصرفی همراه بوده و افزایش آن از مقدار بهینه باعث به هدر رفتن انرژی می گردد. به علاوه این که استفاده از شدت جریان های الکتریکی بالاتر از مقادیر بهینه به دلیل افزایش الکتروولیز H<sub>2</sub>O و تولید اکسیژن به جای تولید رادیکال هیدروکسیل مطلوب به نظر نمی رسد [۱۸]. لذا در شدت جریان های الکتریکی بالا افزایشی در راندمان مشاهده نشده و در شدت جریان های خیلی بالا ممکن است حتی نتیجه معکوس شود و راندمان تخریب افت نماید.

تعیین زمان ماند بهینه، یافته های به دست آمده نشان می دهد که افزایش زمان ماند تأثیر مستقیمی بر راندمان تخریب آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین دارد زیرا با افزایش زمان ماند، مقدار عوامل اکسیدکننده تولید شده بیشتر بوده و در نتیجه کارایی تخریب آنتی بیوتیک افزایش می یابد. در ابتدای واکنش به دلیل حضور غلظت بالایی از آنتی بیوتیک در محلول تعداد ملکول های که به سطح الکتروُد می رسند بیشتر بوده لذا در ۹۰ دقیقه اول واکنش تخریب آنتی بیوتیک با سرعت بیشتری رخ داده و با افزایش زمان ماند و کاهش ملکول های آنتی بیوتیک بعد از زمان ماند ۹۰ دقیقه در محلول واکنش تخریب با سرعت کمتری به پیش می رود (شکل ۴ الف). با توجه به این که علاوه بر تخریب آنتی بیوتیک، کاهش شاخص COD از نظر استانداردهای ثانویه دفع پساب مهم می باشد ارزیابی این شاخص طبق شکل ۴ الف نشان داد که معدنی سازی آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین و کاهش COD نیازمند زمان ماند طولانی الکتروولیز است، زیرا میزان کاهش COD نسبت به تخریب آنتی بیوتیک کم تر است و حداکثر میزان تخریب COD به میزان ۵۴٪ به دست می آید. از طرف دیگر افزایش زمان ماند (در شدت جریان های الکتریکی کاربردی بالا) با مصرف سرسام آور انرژی الکتریکی همراه بوده و اقتصادی به نظر نمی رسد لذا استفاده از فرآیند اکسیداسیون آندی به عنوان واحدهای پیش تصفیه و کاهش سمیت پساب جهت ورود به واحدهای دیگر بسیار مناسب به نظر می رسد.

مقدار مصرف انرژی الکتریکی طبق شکل ۴ ب نشان می دهد در ابتدای واکنش و در ۶۰ دقیقه اول واکنش مقدار انرژی الکتریکی مصرفی بسیار پایین می باشد و مصرف انرژی الکتریکی مستقیماً در جهت تخریب ملکول های آنتی بیوتیک مصرف می گردد و به دلیل حضور تعداد ملکول های بیش تر آنتی بیوتیک، مصرف انرژی الکتریکی کاملاً برای تخریب این مولکول ها مورد استفاده قرار می گیرد. این در حالی است که با افزایش زمان ماند و کاهش ملکول های آنتی بیوتیک در محلول انرژی الکتریکی مصرفی به جای تخریب ملکول های آنتی بیوتیک صرف واکنش های جانبی هم چون

## تعیین غلظت بهینه

تأثیر غلظت آنتی بیوتیک در کارایی فرآیند اکسیداسیون آندی توسط الکتروکترود  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> در شکل ۶ نمایش داده شده است، با یک نگاه کلی مشخص می‌گردد که کارایی فرآیند، دارای رابطه غیرمستقیم با غلظت آنتی بیوتیک می‌باشد. نتایج سایر مطالعات انجام شده علاوه بر تایید نتایج مطالعه حاضر نشان می‌دهند که در فرآیند الکتروشیمیایی در شرایط ثابت از نظر شدت جریان الکتریکی و مدت زمان واکنش، زمانی که غلظت اولیه آلاینده افزایش می‌یابد راندمان تخریب آن کاهش یافته است که دلیل آن این گونه قابل تفسیر است که با ثابت بودن زمان ماند و مقدار شدت جریان الکتریکی که عامل اصلی تولیدکننده عوامل اکسیدکننده در فرآیند الکتروشیمیایی می‌باشند [۲۱]، در غلظت‌های پایین آنتی بیوتیک عوامل اکسیدکننده به راحتی قادرند درصد بالایی از آلاینده موجود در محفظه واکنش را حذف نمایند. اما با افزایش غلظت آلاینده مقدار عوامل اکسیدکننده برای تخریب کامل آنتی بیوتیک کافی نمی‌باشد. Song و همکارانش مکانیسم تخریب و حذف مواد آلی توسط PbO<sub>2</sub> را به وسیله مکانیسم انتقال جرم و واکنش‌های الکتروشیمیایی تفسیر کرده‌اند [۲۳]. به طوری که با افزایش مقدار آنتی بیوتیک مقدار ماده‌ای که به سطح الکتروکترود می‌رسد و حذف می‌گردد بیش تر است. نتایج مطالعه Gao و همکارانش این یافته‌ها را تایید می‌نماید [۲۴].

مطالعه الکتروشیمیایی حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین بسیار محدود می‌باشد. در یک مطالعه اخیر تخریب آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین با استفاده از فرآیندهای الکتروفنتون، فوتوالکتروفنتون و الکترواکسیداسیون با استفاده از آند BDD صورت گرفته است. راندمان فرآیندهای الکتروفنتون، فوتوالکتروفنتون پایین ولی راندمان الکترواکسیداسیون با استفاده از آند BDD بسیار خوب است [۲۵]. به دلیل گران بودن الکتروکترود BDD استفاده عملی آن محدود بوده و مزیت مطالعه حاضر این است که می‌توان الکتروکترود  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> را برای کاربردهای عملی تجاری نمود. در مطالعه دیگر از روش ازن الکترولیز برای تخریب و حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین استفاده شد. در این روش علاوه بر استفاده از روش الکترواکسیداسیون الکتروشیمیایی، برای بالا بردن راندمان حذف محلول ازن زنی گردید لذا علاوه بر افزایش راندمان، انرژی الکتریکی مصرفی کاهش یافت [۷]. علی‌رغم راندمان بالای ۸۰٪ تخریب این آنتی بیوتیک، محدودیت مطالعه حاضر تخریب الکتروکترود دی‌اکسید سرب در شدت جریان‌های الکتریکی بالا می‌باشد، در این شدت جریان‌های الکتریکی احتمال ورود سرب به محلول وجود دارد لذا باید الکترولیز در شدت جریان کم اما در زمان ماند طولانی صورت گیرد. در روش‌های بیولوژیکی تصفیه فاضلاب‌های حاوی مواد

تولید گرما، الکترولیز مولکول آب ... می‌گردد و تا مقدار ۴۸ کیلووات ساعت به ازای تصفیه هر مترمکعب فاضلاب می‌رسد که مقرون به صرفه نمی‌باشد. این در حالی است که در حالت بهینه مصرف انرژی الکتریکی بسیار پایین و در حدود ۳۸ کیلووات ساعت به ازای تصفیه هر متر مکعب فاضلاب است.

گرچه عمل‌کرد فرآیند الکتروشیمیایی در این مطالعه برای تخریب آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین بسیار خوب می‌باشد اما عمل‌کرد مطلوب فرآیند و ادامه واکنش در زمان‌های طولانی تر نیازمند تهیه و سنتز لایه یکنواخت و پایدار  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> بر روی سطح الکتروکترود می‌باشد. در غیر این صورت هم عمل‌کرد سیستم در معدنی‌سازی آلاینده پایین می‌آید و هم این‌که تخریب لایه  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> تشکیل شده بر روی سطح باعث آزاد شدن سرب فلزی به داخل محلول می‌گردد، این در صورتی است که وجود یک لایه یکنواخت  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> و عاری از هر گونه خلل و فرج مانع از ورود سرب فلزی به داخل محلول می‌گردد. به خاطر این‌که با مصرف رادیکال‌های هیدروکسیل تشکیل شده بر روی لایه  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> مجدداً PbO<sub>2</sub>(OH) تولید شده بدون این‌که به لایه  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> آسیبی وارد گردد. لایه  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> به خصوص در شدت جریان‌های پایین بسیار پایدار می‌باشد [۱۹].

بررسی تصویر SEM و نمودار XRD نشان داد (شکل ۵) که  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> تشکیل شده بر روی الکتروکترود Pb به طور یکنواخت تشکیل شده است به طوری که اگر واکنش تخریب الکتروشیمیایی در شدت جریان‌های پایین به کار گرفته شود مدت زمان طولانی قابل استفاده است. استفاده از شدت جریان‌های الکتریکی بالا باعث تخریب الکتروکترود شده اما استفاده از شدت جریان‌های الکتریکی پایین در مدت زمان‌های طولانی باعث ماندگاری بیش تر لایه  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> می‌شود. برای نشان دادن  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> بر روی سطح الکتروکترود سطح باید تمیز و عاری از هر گونه چربی و مواد زائد دیگر باشد. پایداری الکتروکترودها بستگی کامل به آماده‌سازی آن قبل از نشان دادن لایه  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> بر روی آن دارد. در بین الکتروکترودهای فعال مانند استیل و تیتانیوم به دلیل واکنش قوی بین الکتروکترود و رادیکال هیدروکسیل انتقال اکسیژن از رادیکال هیدروکسیل به سطح آند به راحتی صورت گرفته لذا به جای مصرف رادیکال هیدروکسیل جهت تخریب مواد آلی ترکیبات دیگری از آن تولید می‌شود [۲۰]. این در حالی است که در الکتروکترودهای غیر فعال مانند SnO<sub>2</sub> یا PbO<sub>2</sub> به دلیل واکنش ضعیف بین رادیکال هیدروکسیل و آند، رادیکال‌های هیدروکسیل به سرعت می‌توانند با ترکیبات آلی وارد واکنش گردد. در مقایسه با الکتروکترود BDD گرچه کارایی PbO<sub>2</sub> در تخریب آلاینده‌ها کم تر از الکتروکترود BDD است اما به دلیل ارزان بودن و قابلیت شکل‌پذیری آن بر این الکتروکترود ارجحیت دارد [۲۲، ۱۹-۲۰].

[6] Ghaneian MT, Jamshidi B, Amrollahi M, Dehvari M, Taghavi M. Application of biosorption process by pomegranate seed powder in the removal of hexavalent chromium from aqueous environment. *Koomesh* 2014; 15: 350-356. (Persian)

[7] Efficiency of electrocoagulation process coupled with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to remove the orange reactive dye 122 from wastewater of textile industries. *Koomesh* 2016; 18: 408-415. (Persian)

[8] Rahmani AR, Nematollahi D, Samarghandi MR, Samadi MT, Azarian G. A combined advanced oxidation process: Electrooxidation-ozonation for antibiotic ciprofloxacin removal from aqueous solution. *J Electroan Chem* 2018; 808: 82-89.

[9] Curteanu S, Godini K, Piuleac CG, Azarian G, Rahmani AR, Butnariu C. Electro-oxidation method applied for activated sludge treatment: experiment and simulation based on supervised machine learning methods. *Indust Engin Chem Res* 2014; 53: 4902-4912.

[10] Rahmani H, Gholami M, Mahvi AH, Alimohammadi M, Azarian G, Esrafilii A, et al. Tinidazole removal from aqueous solution by sonolysis in the presence of hydrogen peroxide. *Bull Environ Contaminat Toxicol* 2014; 92: 341-346.

[11] Godini K, Azarian G, Rahmani AR, Zolghadrasab H. Treatment of waste sludge: a comparison between anodic oxidation and electro-Fenton processes. *J Res Health Sci* 2013; 13: 188-193.

[12] Azarian G, Rahmani AR, Atashzaban Z, Nematollahi D. New batch electro-coagulation process for treatment and recovery of high organic load and low volume egg processing industry wastewater. *Process Safety Environ Protec* 2018; 119: 96-103.

[13] Federation WE, Association APH. Standard methods for the examination of water and wastewater. Am Public Health Assoc 2005.

[14] Dehghani S, Rezaee A, Moghiseh Z, Mohebrad B. Performance of bioelectrochemical process using steel wool and carbon cloth electrodes to remove phenol in the aquatic environment. *Koomesh* 2016; 18: 380-387. (Persian)

[15] Rahmani AR, Nematollahi D, Azarian G, Godini K, Berizi Z. Activated sludge treatment by electro-Fenton process: Parameter optimization and degradation mechanism. *Korean J Chem Engin* 2015; 32: 1570-1577.

[16] Sirés I, Brillas E, Cerisola G, Panizza M. Comparative depollution of mecoprop aqueous solutions by electrochemical incineration using BDD and PbO<sub>2</sub> as high oxidation power anodes. *J Electroanal Chem* 2008; 613: 151-159.

[17] Rahmani AR, Nematollahi D, Samarghandi MR, Samadi MT, Azarian G. A central composite design to optimize in-situ electrochemically produced ozone for removal of reactive red 198. *J Electrochem Soc* 2018; 165: E121-128.

[18] Mook WT, Aroua MK, Chakrabarti MH, Low CTJ, Aravind PV, Brandon NP. The application of nano-crystalline PbO<sub>2</sub> as an anode for the simultaneous bio-electrochemical denitrification and organic matter removal in an up-flow undivided reactor. *Electrochim Acta* 2013; 94: 327-335.

[19] Martínez-Huitle CA, De Battisti A, Ferro S, Reyna S, Cerro-López Mn, Quiro MA. Removal of the pesticide methamidophos from aqueous solutions by electrooxidation using Pb/PbO<sub>2</sub>, Ti/SnO<sub>2</sub>, and Si/BDD electrodes. *Environ Sci Technol* 2008; 42: 6929-6935.

[20] Rahmani AR, Godini K, Nematollahi D, Azarian G, Maleki S. Degradation of azo dye CI Acid Red 18 using an eco-friendly and continuous electrochemical process. *Korean J Chem Engin* 2015; 1-7.

[21] Ruiz EJ, Arias C, Brillas E, Hernández-Ramírez A, Peralta-Hernández J. Mineralization of Acid Yellow 36 azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode. *Chemosphere* 2011; 82: 495-501.

[22] Zhou M, He J. Degradation of cationic red X-GRL by electrochemical oxidation on modified PbO<sub>2</sub> electrode. *J Hazardous Mat* 2008; 153: 357-363.

[23] Song S, Zhan L, He Z, Lin L, Tu J, Zhang Z, Chen J, Xu, L. Mechanism of the anodic oxidation of 4-chloro-3-methyl phenol in aqueous solution using Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb/PbO<sub>2</sub> electrodes. *J Hazardous Mat* 2010; 175: 614-621.

[24] Cao J, Zhao H, Cao F, Zhang J, Cao C. Electrocatalytic degradation of 4-chlorophenol on F-doped PbO<sub>2</sub> anodes. *Electrochimica Acta* 2009; 54: 2595-2602.

[25] Antonin VS, Santos MC, Garcia-Segura S, Brillas E. Electrochemical incineration of the antibiotic ciprofloxacin in sulfate medium and synthetic urine matrix. *Water Res* 2015; 83: 31-41.

سمی برای میکروارگانیسم‌های مسئول تصفیه فاضلاب این روش می‌تواند در تخریب این آلاینده‌ها قبل از ورود به واحدهای بیولوژیکی مورد استفاده قرار گیرد.

نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که پارامترهای بهره‌برداری نقش اساسی در تخریب الکتروشیمیایی آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین توسط فرآیند اکسیداسیون آندی با استفاده از الکتروکد β-PbO<sub>2</sub> ایفاء می‌نمایند و تعیین حالت بهینه و کنترل دقیق آن‌ها باعث افزایش راندمان می‌گردد. در این مطالعه برای تخریب آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین حالت بهینه شدت جریان الکتریکی ۴۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، pH=۳ و زمان ماند ۹۰ دقیقه به دست آمد. تخریب آنتی بیوتیک سریع‌تر از حذف COD اتفاق می‌افتد به نحوی که با ادامه واکنش در زمان ماندهای طولانی‌تر علی‌رغم تخریب درصد بالای از آنتی بیوتیک، COD حداکثر تا ۵۴٪ کاهش یافته و برای تکمیل حذف COD نیازمند فرآیند ترکیبی وجود دارد. استفاده از فرآیند تخریب الکتروشیمیایی جهت حذف ترکیبات دارویی گزینه موثر و جالبی است به نحوی که برخلاف فرآیندهای متداول (انعقاد شیمیایی، ترسیب و روش‌های بیولوژیکی و...) با این روش می‌توان با حداقل هزینه سرمایه‌گذاری، کارایی بالایی در حذف و یا تخریب ترکیب دارویی به دست آورد اما برای معدنی‌سازی کامل و حذف کامل COD نیاز به روش‌های تکمیلی وجود دارد.

## تشکر و قدردانی

این مقاله برگرفته از طرح تحقیقاتی معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی همدان به شماره ۹۴۰۲۲۲۷۷۶ می‌باشد. نویسندگان علاوه بر تشکر و قدردانی از این معاونت، اعلام می‌نمایند این مطالعه برای نویسندگان هیچ‌گونه تضاد منافی نداشته است.

## منابع

[1] Elmolla ES, Chaudhuri M. The feasibility of using combined TiO<sub>2</sub> photocatalysis-SBR process for antibiotic wastewater treatment. *Desalination* 2011; 272: 218-224.

[2] Shams Khorramabadi G, Belghadr I, Godini H, Ale-Nabi Amlashi SF, Hatami S, Godarzi A, et al. The study of advanced oxidation process (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) performance in removal of the ceftriaxone antibiotic from aqueous solution. *Yafteh* 2014; 16: 23-31. (Persian).

[3] Shabani AA, Mahsoomi N, Ale-Agha S. Evaluation of the ciprofloxacin effect on resistant isolates of *Pseudomonas aeruginosa* In-vitro and In-vivo. *Koomesh* 2000; 1: 39-46. (Persian)

[4] Vieno NM, Tuhkanen T, Kronberg L. Analysis of neutral and basic pharmaceuticals in sewage treatment plants and in recipient rivers using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry detection. *J Chromatogr A* 2006; 1134: 101-111.

[5] Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ Int* 2009; 35: 402-417.



## Efficiency of electrochemical advanced oxidation process for degradation of antibiotic ciprofloxacin in aqueous solutions

Ali Reza Rahmani (Ph.D)<sup>1</sup>, Davood Nematollahi (Ph.D)<sup>2</sup>, Kazem Godini (Ph.D)<sup>3</sup>, Zeinab Atashzaban (M.Sc)<sup>3</sup>, Ghasem Azarian (Ph.D)<sup>\*1</sup>

1-Dept. of Environmental Health Engineering, Faculty of Health and Research Center for Health Sciences, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

2-Faculty of Chemistry, Bu-Ali-Sina University, Hamadan, Zip Code 65174, Iran

3-Dept. of Environmental Health Engineering, Students Research Center, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.

\* Corresponding author. +98 9183117757

g.azarian@umsha.ac.ir

Received: 27 May 2017; Accepted: 23 Apr 2019

**Introduction:** Since the use of antibiotics and the release of their residuals to the environment have extensively been growing, it is expected to see mutagenated and resistant bacteria, which are a serious threat to the human health and natural ecosystems. In this study, a novel electrochemical advanced oxidation process by means of the  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> was employed in order to decompose ciprofloxacin.

**Materials and Methods:** This experimental cross-sectional study was performed by a pilot-scale reactor. In order to prepare the  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> electrode, the electrochemical method was applied and SEM and XRD analyses were used to survey the morphology of the electrode's surface. Operating parameters of pH, current density (CD), temperature, and antibiotics content were optimized. Moreover, COD removal and electrical energy consumption were studied.

**Results:** The findings illustrated that the parameters and the formation of the stable layer of  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> had a basic role in ciprofloxacin destruction and the maximum removal efficiency happened under optimum conditions as follows: CD 40 mA/cm<sup>2</sup>, pH 3 and contact time 90 min. Additionally, the antibiotic was treated better than COD and energy consumption was 38 kWh/m<sup>3</sup> in these conditions. Also, a lower CD can be utilized for ciprofloxacin degradation, which this makes the electrode more stable in longer contact times.

**Conclusion:** This employed method in this present study could remove the antibiotic better than conventional processes. Generally, this method has high removal efficiency in ciprofloxacin destruction with minimum investments

**Keywords:** Waste water, Electrochemical Process, Ciprofloxacin, Water purification.