

مقاله پژوهشی

مجله دانشگاه علوم پزشکی رفسنجان

دوره ۱۸، آذر ۱۳۹۸، ۹۰۸-۸۸۹

کاربرد فرآیند الکتروفتون واجد کاتالیست‌های هتروژن Fe^{+2} و Fe^{+3} جهت حذف سیپروفلوکسازین از محلول‌های آبی

الهام آسمان‌باشیز^۱، عباس رضایی^۲

دریافت مقاله: ۹۷/۱۱/۱ ارسال مقاله به نویسنده جهت اصلاح: ۹۷/۱۲/۲۰ دریافت اصلاحیه از نویسنده: ۹۸/۳/۱ پذیرش مقاله: ۹۸/۳/۱۳

چکیده

زمینه و هدف: سیپروفلوکسازین از جمله آلاینده‌های نوظهور و مقاوم به تجزیه بوده و فرآیندهای تصفیه متداول آب و فاضلاب قادر به حذف کارآمد آن نمی‌باشد. فرآیند الکتروفتون یکی از مؤثرترین فرآیندها برای تصفیه این ترکیبات شناخته شده است. لذا این مطالعه با هدف حذف سیپروفلوکسازین توسط روش الکتروفتون واجد کاتالیست‌های هتروژن، آهن دو و سه ظرفیتی صورت گرفت.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه آزمایشگاهی است که جهت حذف سیپروفلوکسازین از راکتوری با حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر که حاوی دو الکترو استیل مش به ابعاد (هشت در یک سانتی‌متر) با فاصله دو سانتی‌متر استفاده گردید. اثر متغیرهای مختلف از قبیل غلظت سیپروفلوکسازین، میزان جریان، غلظت کاتالیست و زمان واکنش مورد بررسی قرار گرفت. سنجش نمونه‌ها با استفاده از اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۷۵ نانومتر انجام شد. برای طراحی آزمایشات از روش One-factor استفاده شد.

یافته‌ها: بیشترین میزان حذف سیپروفلوکسازین در حضور دو منبع آهن، نانوذره مگنتیت و سولفات آهن، در شرایط بهینه غلظت اولیه سیپروفلوکسازین ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت کاتالیست ۱ گرم بر لیتر، میزان جریان ۱۲۰ میلی‌آمپر، غلظت پراکسید هیدروژن ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان تماس ۴۵ دقیقه و pH برابر ۳، به ترتیب ۹۷/۸۹ و ۹۹/۹۹ درصد می‌باشد.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد فرآیند الکتروفتون قادر به حذف سیپروفلوکسازین از محلول‌های آبی است ولی به دلیل امکان بازیافت و استفاده مجدد نانو ذرات پیشنهاد می‌گردد در این فرآیند از نانوذرات مگنتیت به عنوان منبع آهن استفاده گردد.

واژه‌های کلیدی: سیپروفلوکسازین، الکتروفتون، محلول‌های آبی

۱- دانشجوی دکتری، گروه بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۲- نویسنده مسئول) استاد، گروه بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

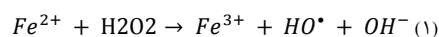
تلفن: ۰۲۱-۸۲۸۸۳۵۷۵، دورنگار: ۰۲۱-۸۲۸۸۳۵۷۵، پست الکترونیکی: rezaee@modares.ac.ir

مقدمه

در سال‌های اخیر تولید و مصرف محصولات دارویی به ویژه آنتی‌بیوتیک‌ها افزایش یافته است [۱]. این داروها به دلیل سمی بودن، قابلیت تجزیه‌پذیری پایین، حلالیت بالا در آب و دارا بودن خاصیت تجمع‌ی باعث ایجاد عوارضی در انسان و حیوان می‌شوند [۱]. سیپروفلوکسازین (Ciprofloxacin) یکی از مهم‌ترین آنتی‌بیوتیک‌های مطرح شده در خانواده فلوروکینولون‌ها می‌باشد که از مواد شیمیایی ساخته شده است که علیه گونه‌های بسیاری از پاتوژن‌های گرم منفی و مثبت عمل می‌کند و با توجه به فروش سالیانه جهانی و کاربرد درمانی، به طور گسترده برای درمان بیماری‌های عفونی باکتریایی استفاده شده و اثربخشی بسیار بالایی دارد [۲-۳]. استفاده بیش از حد و نادرست ترکیب دارویی سیپروفلوکسازین به دلیل ساختار شیمیایی مقاوم و پایدار آن و ورود به محیط زیست سبب تجمع زیستی و ایجاد مقاومت کاذب می‌شود که نگرانی‌های جدی برای سلامت عمومی در پی دارد [۲، ۴]. سیپروفلوکسازین‌ها از راه‌های مختلفی به تصفیه خانه فاضلاب منتقل می‌شوند از جمله: فاضلاب بیمارستانی، پسماندهای دارویی و کودهای حیوانی [۵]. همچنین با توجه به پایداری شیمیایی بالای آن، اکثر سیپروفلوکسازین‌ها نمی‌توانند به طور کامل در بدن متابولیزه شوند و در نهایت به تصفیه خانه فاضلاب منتقل می‌شوند [۶]. این ترکیب دارویی از جمله آلاینده‌های نوظهور محسوب می‌شود که اغلب مقاوم به تجزیه بوده و در

نتیجه فرآیندهای تصفیه متداول آب و فاضلاب قادر به حذف کارآمد آن نمی‌باشند [۵].

در میان فن‌آوری‌های نوین تصفیه آب و فاضلاب، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (Advanced Oxidation Processes) جایگزین مناسبی برای تخریب ترکیبات آلی خطرناک محسوب می‌شوند. AOPS بر اساس تولید اکسیدان‌های بسیار قوی مانند رادیکال هیدروکسیل (V) ($E^0=2/72$) و رادیکال سولفات (V) ($E^0=2/6 - 3/1$) در دما و فشار محیطی موجب از بین رفتن آلاینده‌ها می‌شوند [۷-۸]. انواع مختلفی از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته وجود دارد که از میان آنها فرآیندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی (Electrochemical Advanced Oxidation Processes) به دلیل مزایایی چون هزینه‌های عملیاتی نسبتاً کم و معدنی سازی قابل توجه ترکیبات آلی مورد توجه قرار گرفته است [۹-۱۰]. در سال‌های اخیر، مطالعات بسیاری برای بررسی EAOPs به منظور تخریب ترکیبات آلی و دارویی انجام شده است [۱۱-۱۴]. فرآیند الکتروفتون (Electro-Fenton) به عنوان یکی از مؤثرترین و سازگارترین فرآیندهای EAOPs با محیط زیست برای تصفیه ترکیبات سمی و ترکیبات با قابلیت تجزیه‌پذیری کم شناخته شده است [۱۵]. الکتروفتون یک فرآیند الکتروکاتالیستی است که در آن رادیکال‌های هیدروکسیل (OH) از واکنش یونهای آهن (Fe^{+2}) و پراکسید هیدروژن (H_2O_2) در محیط اسیدی (واکنش ۱) تولید می‌شوند [۱۶].



جهت ساختن محلول سنتتیک از آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین هیدروکلراید ($C_{17}H_{18}O_3FN_3 \cdot HCl$) با درجه خلوص ۹۸ درصد محصول شرکت دارویی تولید دارو استان تهران استفاده گردید. محلول ذخیره (Stock) سیپروفلوکساسین با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از حل کردن ۰/۰۵ گرم پودر سیپروفلوکساسین در ۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر آماده گردید و غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر از محلول استوک ساخته شد. برای جلوگیری از تغییرات غلظت، محلول استوک در یخچال نگهداری شد. pH محلول‌ها با استفاده از سود و اسیدسولفوریک ۰/۱ نرمال ساخت شرکت مرک آلمان تنظیم شد [۱۹].

برای طراحی آزمایشات از روش One-factor استفاده شد. مرحله اول آزمایش‌ها به منظور تعیین غلظت بهینه سیپروفلوکساسین انجام گرفت. این مرحله در غلظت‌های اولیه ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر سیپروفلوکساسین در مقادیر ثابتی از میزان جریان ۶۰ میلی‌آمپر، غلظت پراکسید هیدروژن ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار کاتالیست ۱ گرم بر لیتر، مقدار الکترولیت ۰/۵ گرم بر لیتر و زمان تماس ۳۰ دقیقه انجام گرفت. مرحله دوم آزمایش‌ها به منظور تعیین مقدار بهینه کاتالیست‌ها در غلظت‌های ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ گرم بر لیتر در غلظت بهینه سیپروفلوکساسین به‌دست آمده از مرحله قبل، غلظت پراکسید هیدروژن ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار الکترولیت ۰/۵ گرم بر لیتر و زمان تماس ۳۰ دقیقه ادامه یافت. مرحله سوم با هدف تعیین میزان جریان

به تازگی، به منظور افزایش عملکرد فرآیند الکتروفنتون، تمایل به استفاده از مواد معدنی حاوی اکسید آهن به جای نمک‌های محلول آهن افزایش یافته است [۱۷]. یکی از این مواد حاوی اکسید آهن، نانوذره مگنتیت می‌باشد. نانوذره مگنتیت به دلیل آماده سازی آسان، ویژگی‌های سازگارپذیر با محیط زیست، هزینه کم و جداسازی آسان از محلول توسط میدان مغناطیسی خارجی یک کاتالیست مناسب برای برنامه‌های کاربردی برای تصفیه فاضلاب محسوب می‌شود [۱۸].

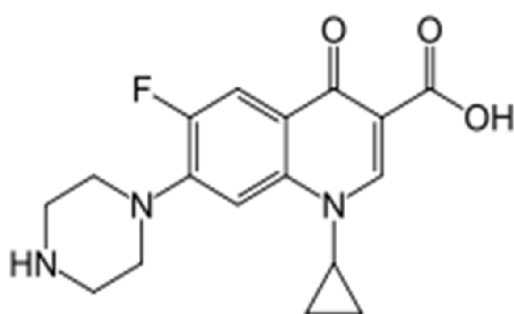
با توجه به این که سیپروفلوکساسین یک آلاینده خطرناک و پایدار در محیط زیست محسوب می‌شود [۱]، مطالعه حاضر به منظور مقایسه حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین توسط روش الکتروفنتون در حضور دو کاتالیست هتروژن، مگنتیت به عنوان ماده معدنی حاوی اکسید آهن و سولفات آهن ۷ به عنوان نمک‌های محلول آهن، انجام گرفت. به این ترتیب اثر عوامل عملیاتی نظیر غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک، نوع و دوز کاتالیزور، میزان جریان الکتريسته اعمال شده، میزان الکترولیت و مدت زمان واکنش مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

این تحقیق یک مطالعه آزمایشگاهی بود که در یک سیستم بسته، به صورت جریان ناپیوسته و در سال ۱۳۹۷ در آزمایشگاه آب و فاضلاب دانشکده پزشکی دانشگاه تربیت مدرس انجام شد.

$$\text{درصد} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

که در آن C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و نهایی آنتی‌بیوتیک بر حسب میلی‌گرم بر لیتر است.



شکل ۱- ساختار مولکولی آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین [۲۴]

به منظور سنتز نانوذره Fe_3O_4 از روش استاندارد ترسیب شیمیایی همزمان استفاده شد. بر اساس این روش ابتدا $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ۸/۴۸ گرم ساخت شرکت Sinchem کره جنوبی، به همراه ۲/۲۵ گرم $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ساخت شرکت Chem-lab بلژیک، به ۴۰۰ سی سی آب مقطر اضافه و تحت دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد با جریان N_2 (به منظور حذف اکسیژن و ایجاد شرایط خنثی) در یک ظرف ۱ لیتری و اختلاط شدید قرار گرفت. بعد از گذشت زمان یک ساعت از اختلاط، ۲۵ سی سی آمونیاک به صورت یکجا به محلول اضافه شد و بعد از ۳۰ دقیقه نانوذره Fe_3O_4 توسط آهن ربا جدا و با آب مقطر شست و شو داده شد و در نهایت در محلول اتانول و آب با نسبت ۲ به ۱ حل و نگهداری شد [۲۳].

به منظور بررسی خواص سطحی و ساختاری نانوذره مگنتیت سنتز شده از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD)

بهینه در محدوده‌های ۲۰، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ میلی‌آمپر در غلظت بهینه سیپروفلوکساسین بدست آمده از مرحله اول، مقدار بهینه کاتالیست به دست آمده از مرحله قبل، غلظت پراکسید هیدروژن ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و زمان تماس ۳۰ دقیقه انجام گرفت. در ادامه هم زمان تماس بهینه در زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه با ثابت نگهداشتن شرایط بهینه به دست آمده از آزمایشات قبل به دست آمد. سرانجام در مرحله آخر هم تأثیر غلظت الکترولیت NaCl در غلظت‌های ۰/۵، ۱ و ۱/۵ گرم بر لیتر سنجش شد. به دلیل عملکرد بهتر فرآیند الکتروفتون در pH اسیدی در تمامی آزمایشات pH به طور ثابت ۳ در نظر گرفته شد [۲۰-۲۲، ۲۶].

به منظور حذف رسوبات معلق قبل از قرائت توسط دستگاه، از سانتریفیوژ مدل Hettich ساخت کشور آلمان و کاغذ صافی غشایی واتمن با اندازه منافذ ۰/۴۵ میکرون استفاده شد. در مورد نمونه‌های حاوی مگنتیت هم قبل از قرائت و انجام کارهای فوق، نمونه‌ها در مجاورت آهنربای خارجی قرار داده شد و کاتالیست به روش مغناطیسی از محلول جدا شد و در نهایت غلظت‌های باقی‌مانده سیپروفلوکساسین مورد سنجش قرار گرفت [۲۳].

به منظور کاهش خطاهای آماری در این پژوهش، هر آزمایش سه بار تکرار شد و مقدار متوسط برای اندازه‌گیری‌ها گزارش شد.

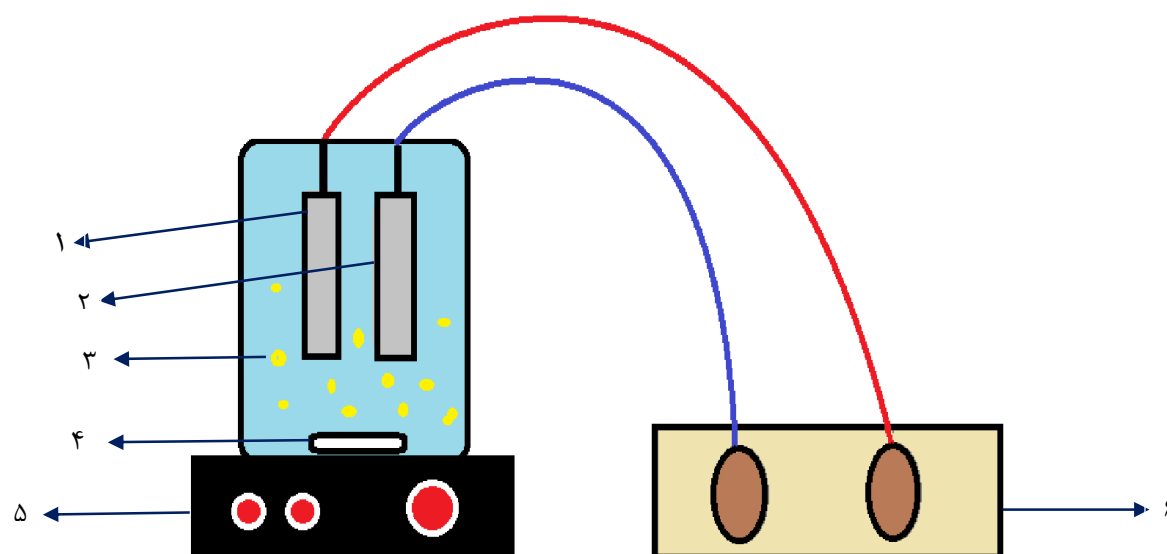
برای بررسی کارایی حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین از معادله زیر استفاده شد:

مدل XPert MPD ساخت شرکت فیلیپس هلند استفاده شد. یک ظرف مدور به حجم مفید ۲۵۰ میلی‌لیتر از جنس پلکسی گلاس به عنوان راکتور الکتروفنتون مورد استفاده قرار گرفت. علاوه بر این دو استیل مش $۳۰۴ (۱ \times ۸ \times ۱)$ سانتی‌متر) به طور مستقیم و با فاصله ۲ سانتی‌متر در داخل راکتور قرار گرفت. ارتباط این الکترودها با دستگاه تولید جریان مستقیم الکتریکی مدل PS - 305 D ساخت شرکت DAZHENG، کشور چین، به صورت تک قطبی مستقیم بود. به منظور تنظیم pH اولیه از pH متر دیجیتالی مدل

مدل XPert MPD ساخت شرکت فیلیپس هلند استفاده شد. یک ظرف مدور به حجم مفید ۲۵۰ میلی‌لیتر از جنس پلکسی گلاس به عنوان راکتور الکتروفنتون مورد استفاده قرار گرفت. علاوه بر این دو استیل مش $۳۰۴ (۱ \times ۸ \times ۱)$ سانتی‌متر) به طور مستقیم و با فاصله ۲ سانتی‌متر در داخل راکتور قرار گرفت. ارتباط این الکترودها با دستگاه تولید جریان مستقیم الکتریکی مدل PS - 305 D ساخت شرکت DAZHENG، کشور چین، به صورت تک قطبی مستقیم بود. به منظور تنظیم pH اولیه از pH متر دیجیتالی مدل

مدل XPert MPD ساخت شرکت فیلیپس هلند استفاده شد. یک ظرف مدور به حجم مفید ۲۵۰ میلی‌لیتر از جنس پلکسی گلاس به عنوان راکتور الکتروفنتون مورد استفاده قرار گرفت. علاوه بر این دو استیل مش $۳۰۴ (۱ \times ۸ \times ۱)$ سانتی‌متر) به طور مستقیم و با فاصله ۲ سانتی‌متر در داخل راکتور قرار گرفت. ارتباط این الکترودها با دستگاه تولید جریان مستقیم الکتریکی مدل PS - 305 D ساخت شرکت DAZHENG، کشور چین، به صورت تک قطبی مستقیم بود. به منظور تنظیم pH اولیه از pH متر دیجیتالی مدل

مدل XPert MPD ساخت شرکت فیلیپس هلند استفاده شد. یک ظرف مدور به حجم مفید ۲۵۰ میلی‌لیتر از جنس پلکسی گلاس به عنوان راکتور الکتروفنتون مورد استفاده قرار گرفت. علاوه بر این دو استیل مش $۳۰۴ (۱ \times ۸ \times ۱)$ سانتی‌متر) به طور مستقیم و با فاصله ۲ سانتی‌متر در داخل راکتور قرار گرفت. ارتباط این الکترودها با دستگاه تولید جریان مستقیم الکتریکی مدل PS - 305 D ساخت شرکت DAZHENG، کشور چین، به صورت تک قطبی مستقیم بود. به منظور تنظیم pH اولیه از pH متر دیجیتالی مدل

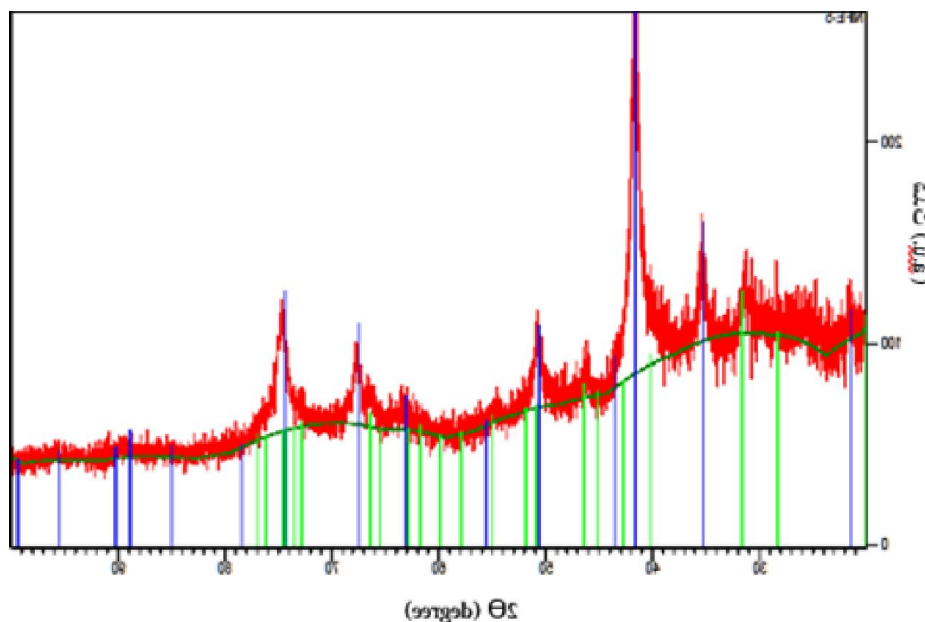


شکل ۲- راکتور مورد استفاده برای حذف سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی
۱- آند ۲- کاند ۳- کاتالیست‌های هتروژن ۴- مگنت ۵- استیرر ۶- دستگاه مولد برق جریان مستقیم

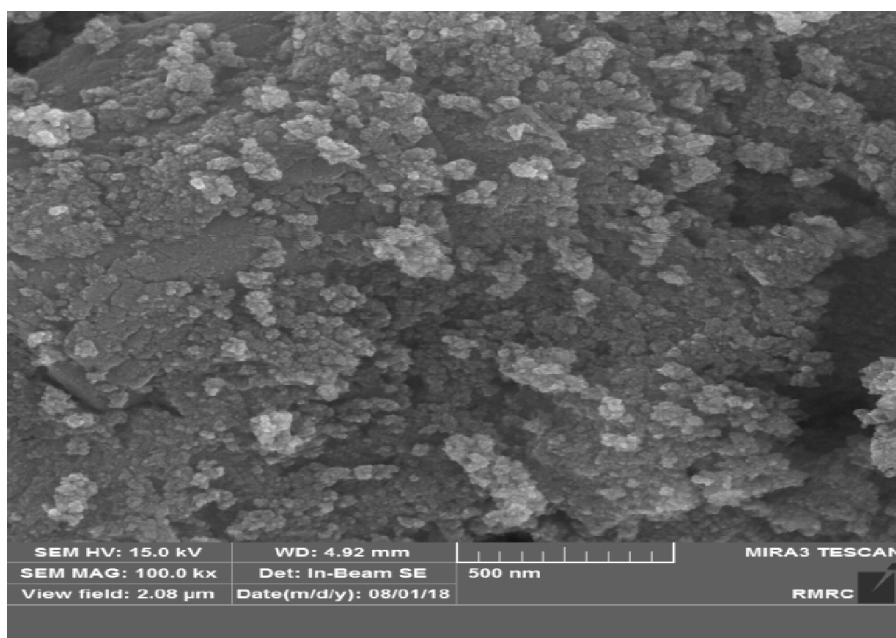
اشعه ایکس دانشکده علوم پایه دانشگاه تربیت مدرس انجام گرفت. در آنالیز XRD حداکثر پیک مربوط برای نانوذره مگنتیت سنتز شده در زاویه ۴۱ درجه و شدت $۲۵۰(a.u)$

نتایج آزمایش XRD (X-Ray Diffraction) توسط دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل XPert MPD در آزمایشگاه

بوده است. (شکل ۳). شکل ۴ نیز تصویر FESEM از نانوذره مگنتیت را نشان می‌دهد.



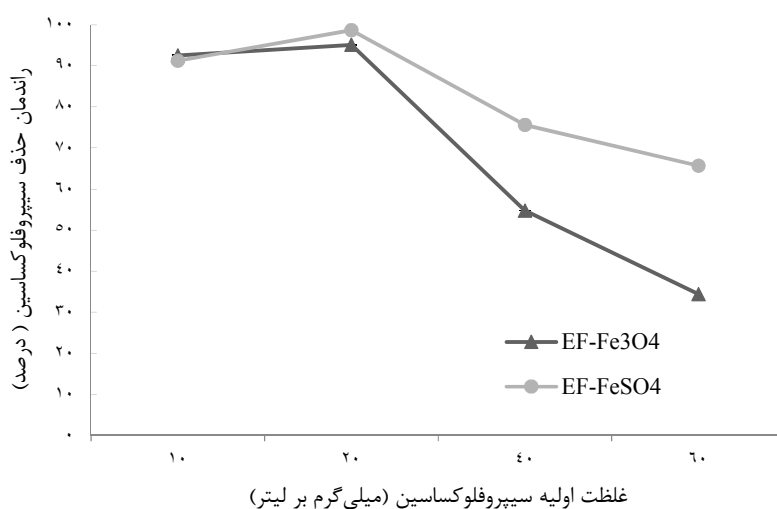
شکل ۳- طیف XRD از نمونه نانو ذره مگنتیت



شکل ۴- تصویر FESEM از نمونه نانو ذره مگنتیت

نمودار ۱ نشان می‌دهد که میزان راندمان حذف سیپروفلوکساسین در حضور سولفات آهن به عنوان منبع آهن بیش‌تر از کاتالیست مگنتیت می‌باشد.

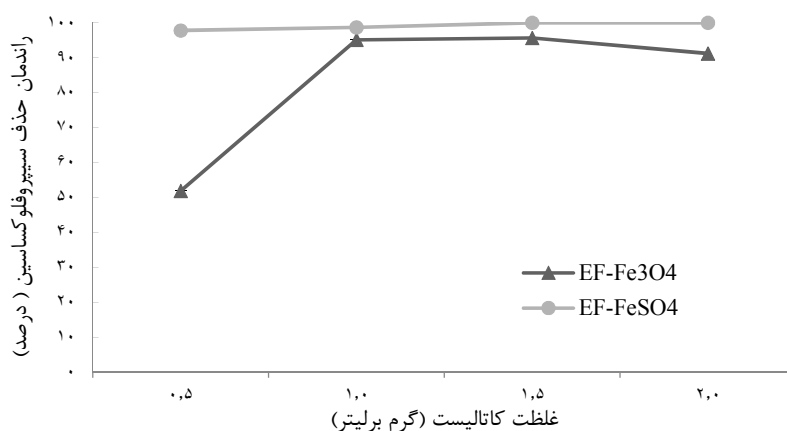
بر اساس نتایج مشخص شد که دز تزریقی سیپروفلوکساسین در غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر دارای بیش‌ترین حذف برای هر دو کاتالیست Fe_3O_4 و $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ را دارا می‌باشد.



نمودار ۱ - مقایسه درصد حذف سیپروفلوکساسین در حضور کاتالیست‌های $FeSO_4$ و Fe_3O_4 براساس غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک (جریان ۶۰ میلی‌آمپر، کاتالیست ۱ گرم بر لیتر، پراکسید هیدروژن ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت الکترولیت ۰/۵ گرم بر لیتر و زمان تماس ۳۰ دقیقه)

درصد حذف سیپروفلوکساسین برای هر دو کاتالیست تقریباً یکسان و ۹۸ درصد بود و با افزایش غلظت به ۱/۵ و ۲ گرم بر لیتر راندمان حذف افزایش و به ۹۹/۹۹ درصد رسید. با توجه به نتایج حاصله دوز بهینه سولفات آهن را نیز ۱ گرم بر لیتر در نظر گرفته شد. نتایج نشان می‌دهد که راندمان حذف سیپروفلوکساسین در حضور سولفات آهن تقریباً به صورت خطی می‌باشد.

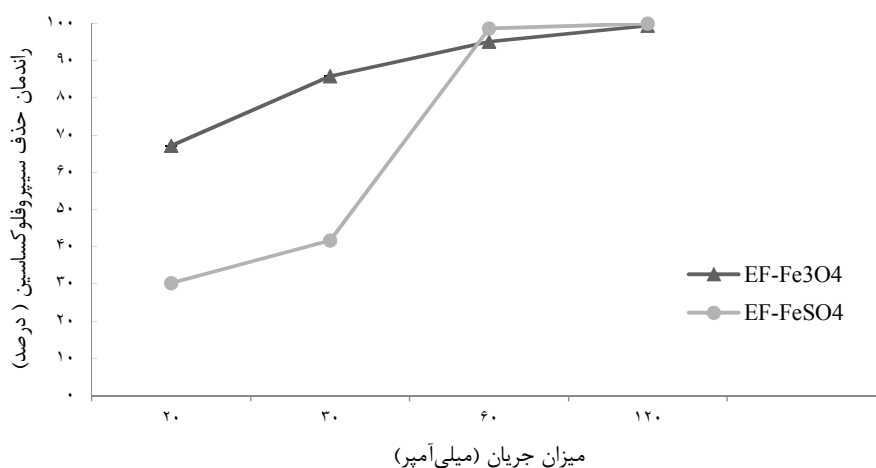
با توجه به نمودار ۲، با افزایش دوز کاتالیست مگنتیت از ۰/۵ به ۱ گرم بر لیتر، راندمان حذف ۴۳ درصد افزایش یافته است. در ادامه با افزایش غلظت مگنتیت از ۱ به ۱/۵ راندمان حذف تغییری نکرده و با افزایش غلظت مگنتیت به ۲ گرم بر لیتر راندمان تقریباً ۴ درصد کاهش یافته است. بنابراین دوز بهینه آن ۱ گرم بر لیتر در نظر گرفته شد. با افزایش غلظت سولفات آهن به عنوان کاتالیست از ۰/۵ به ۱ گرم بر لیتر



نمودار ۲- تأثیر نوع و غلظت کاتالیست بر راندمان حذف سیپروفلوکساسین (جریان ۶۰ میلی آمپر، غلظت سیپروفلوکساسین ۲۰ میلی گرم بر لیتر، پراکسید هیدروژن ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت الکتروولیت ۰/۵ گرم بر لیتر و زمان تماس ۳۰ دقیقه)

تأثیر تغییرات شدت جریان از محدوده ۲۰ تا ۱۲۰ میلی آمپر در راندمان فرآیندهای EF-Fe₃O₄ و EF-FeSO₄ در نمودار ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که با افزایش شدت جریان در هر دو فرآیند راندمان حذف سیپروفلوکساسین افزایش یافته است. در جریان های پایین (۲۰ و ۳۰ میلی آمپر) راندمان حذف سیپروفلوکساسین در حضور مگنتیت بیشتر از سولفات آهن بود ولی در جریان های بالای به کار رفته در این مطالعه (۶۰ و ۱۲۰ میلی آمپر) کارایی فرآیند الکتروفتون در حضور سولفات آهن بیشتر از مگنتیت بود.

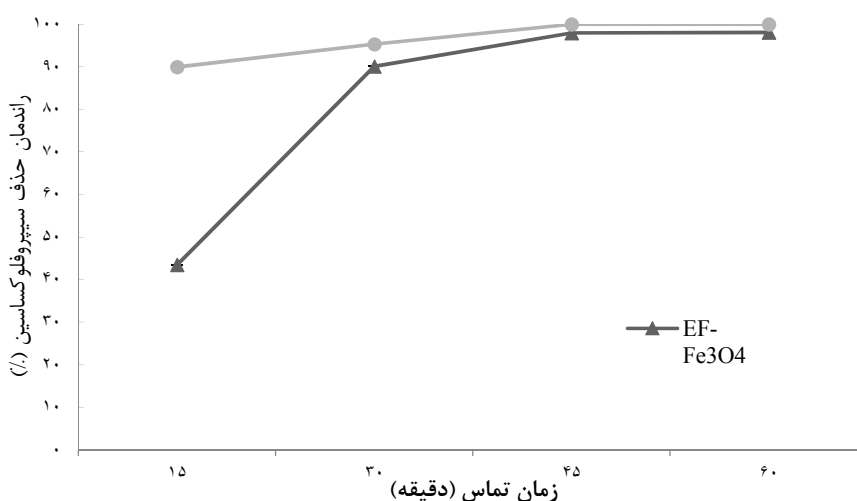
تأثیر تغییرات شدت جریان از محدوده ۲۰ تا ۱۲۰ میلی آمپر در راندمان فرآیندهای EF-Fe₃O₄ و EF-FeSO₄ در نمودار ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که با افزایش شدت جریان در هر دو فرآیند راندمان حذف سیپروفلوکساسین افزایش یافته است. در جریان های پایین



نمودار ۳- تأثیر میزان جریان بر راندمان حذف سیپروفلوکساسین (غلظت کاتالیست ۱ گرم بر لیتر، غلظت سیپروفلوکساسین ۲۰ میلی گرم بر لیتر، پراکسید هیدروژن ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت الکتروولیت ۰/۵ گرم بر لیتر و زمان تماس ۳۰ دقیقه)

زمان، راندمان حذف ۹۹/۹۹ درصد حاصل شد. در حضور کاتالیست مگنتیت در فرآیند EF-Fe₃O₄ به ازای افزایش ۱۵ دقیقه‌ای از زمان ۱۵ به ۳۰ دقیقه تقریباً ۴۷ درصد، راندمان حذف افزایش یافت. (نمودار ۴).

یافته‌های در مطالعه حاضر نشان داد که در هر دو فرآیند با افزایش زمان تماس راندمان حذف افزایش یافته است. در حضور سولفات آهن در زمان‌های ۱۵ دقیقه میزان حذف آنتی‌بیوتیک ۸۹/۹۳ درصد مشاهده شد و در ادامه با افزایش



نمودار ۴- تأثیر زمان تماس بر راندمان حذف سیپروفلوکساسین (غلظت کاتالیست ۱ گرم بر لیتر، غلظت سیپروفلوکساسین ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، پراکسید هیدروژن ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت الکترولیت ۰/۵ گرم بر لیتر و جریان ۱۲۰ میلی‌آمپر)

مولکولی آهن (گرم بر مول)، Z ظرفیت یون فرو که برابر ۲ می‌باشد، F ثابت فارادی (۹۶۴۸۵ کولن بر مول) می‌باشد [۲۶].

در این بخش از کار راندمان حذف سیپروفلوکساسین در غلظت‌های مختلف NaCl (۰/۵، ۱، ۱/۵ گرم بر لیتر) با مقادیر ثابت بهره برداری که شامل غلظت سیپروفلوکساسین ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت کاتالیست ۱ گرم بر لیتر، غلظت پراکسید هیدروژن ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، میزان جریان ۲۰ میلی‌آمپر، زمان تماس ۴۵ دقیقه و pH برابر ۳ مورد بررسی

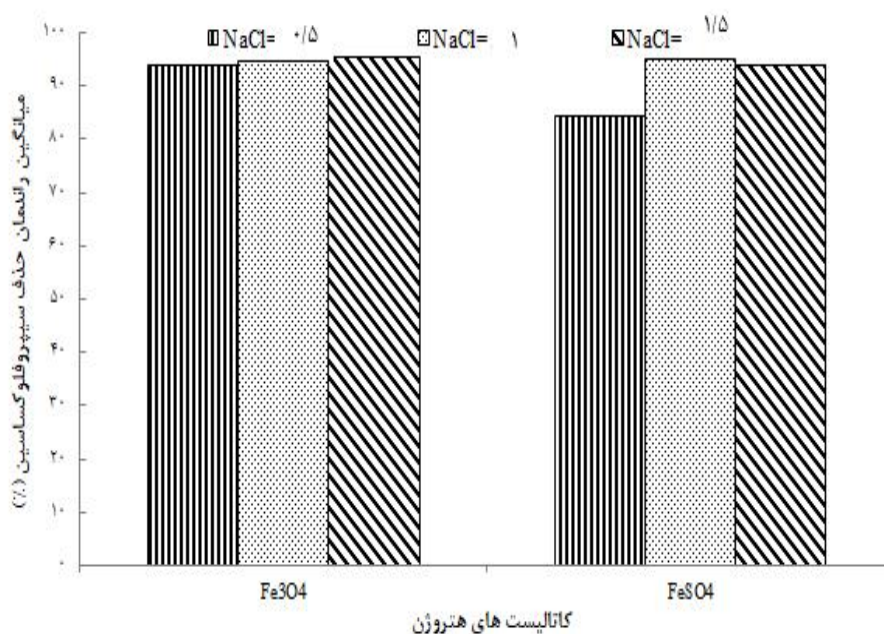
در شرایط بهینه انجام آزمایش که شامل pH = ۳، غلظت پراکسید هیدروژن ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، مدت زمان واکنش ۴۵ دقیقه، شدت جریان ۱۲۰ میلی‌آمپر و غلظت آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، میزان تولید یون فرو از لحاظ تئوری طبق معادله (۱) برابر ۰/۱۸۶ گرم بر لیتر بود.

$$W = \frac{I \times t \times m}{Z \times F} \quad \text{معادله ۱}$$

در این رابطه W غلظت یون فرو (گرم بر لیتر)، I شدت جریان اعمالی (آمپر)، t زمان واکنش (ثانیه)، m جرم

افزایش غلظت NaCl از ۰/۵ به ۱ گرم بر لیتر راندمان حذف ۱۰ درصد افزایش یافته و در ادامه با افزایش غلظت NaCl از ۱ به ۱/۵ گرم بر لیتر راندمان حذف تقریباً ۳ درصد کاهش یافته است. (نمودار ۵)

قرار گرفت. نتایج حاصل از این بخش نشان می‌دهد که با افزایش غلظت الکتروولیت NaCl در فرآیند الکتروفنتون مگنتیت به میزان جزئی راندمان حذف افزایش یافته است ولی در فرآیند الکتروفنتون با منبع آهن سولفات آهن، با



نمودار ۵- تأثیر غلظت های NaCl بر میانگین راندمان حذف سیروفلوکساسین (غلظت کاتالیست ۱ گرم بر لیتر، غلظت سیروفلوکساسین ۲۰ میلی گرم بر لیتر، پراکسید هیدروژن ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، $pH=3$ و جریان ۲۰ میلی آمپر)

(حجم نمونه داخل راکتور) بر حسب لیتر و میزان انرژی مصرفی بر حسب کیلووات ساعت بر مترمکعب می‌باشد. (جدول ۱)

بر اساس نتایج بدست آمده از این بخش، با افزایش میزان غلظت الکتروولیت ولتاژ دستگاه کاهش و در نتیجه میزان انرژی مصرفی نیز کاهش یافته است.

در این مطالعه میزان انرژی مصرفی به واسطه ولتاژ و آمپراژ مصرفی توسط معادله ۲ تعیین شد [۲۷].

$$\frac{EE}{v} = \frac{U \times I \times t}{Vr} \quad \text{معادله ۲}$$

در این رابطه U میزان ولتاژ مصرفی بر حسب ولت، I شدت جریان الکتریکی کاربردی بر حسب آمپراژ، t زمان واکنش در داخل راکتور بر حسب دقیقه، Vr حجم راکتور

جدول ۱- تأثیر غلظت‌های مختلف الکترولیت کاربردی بر میزان انرژی مصرفی در فرآیند الکتروفتون

| انرژی کاربردی (کیلووات ساعت بر مترمکعب) | ولتاژ کاربردی (ولت) | غلظت الکترولیت (گرم بر لیتر) | نوع کاتالیست |
|--|------------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| ۱۱۳/۴ | ۱۲/۶ | ۰/۵ | Fe ₃ O ₄ |
| ۸۱ | ۹ | ۱ | |
| ۳۸/۷ | ۴/۳ | ۱/۵ | |
| ۸۴/۶ | ۹/۴ | ۰/۵ | FeSO ₄ .7H ₂ O |
| ۴۷/۷ | ۵/۳ | ۱ | |
| ۳۷/۸ | ۴/۲ | ۱/۵ | |

بحث

می‌دهد باعث کاهش مقدار رادیکال‌های OH⁻ شده و در نتیجه بازدهی فرآیند کاهش می‌یابد. در pHهای قلیایی نیز Fe⁺² به Fe⁺³ تبدیل شده و به صورت Fe(OH)₃ رسوب نموده و از چرخه کاتالیستی خارج می‌شود [۲۶]. بنابراین در آزمایشات انجام گرفته در این پژوهش، مقدار pH به طور ثابت ۳ در نظر گرفته شده است. در اغلب مطالعات نیز pH برابر ۳ گزارش شده است [۳۰، ۱۶، ۲].

کاهش بازده حذف با افزایش غلظت سیپروفلوکسازین را می‌توان اینگونه تفسیر نمود که در شرایطی که همه پارامترها از قبیل زمان واکنش، pH، غلظت H₂O₂، غلظت کاتالیزور یکسان هستند میزان تولید اکسیدکنندهایی هم‌چون رادیکال هیدروکسیل نیز ثابت است لذا در غلظت‌های بالاتر سیپروفلوکسازین حذف کامل آلاینده صورت نمی‌گیرد و این خود سبب کاهش بازده فرآیند می‌گردد [۳۱-۳۲]. Malakootian و همکاران [۳۳] نیز در مطالعه خود به کاهش کارایی فرآیند الکتروفتون در برابر افزایش غلظت آلاینده رنگ راکتیو بلو ۱۹ اشاره داشتند.

در مطالعه حاضر مشخص شد که هر دو فرآیند الکتروفتون با کاتالیست مگنتیت و سولفات آهن در شرایط بهینه عملیاتی، راندمان مناسب به ترتیب ۹۷/۸۹ درصد و ۹۹/۹۹ درصد داشتند. Es' haghzade و همکاران در مطالعه خود در مورد حذف Acid Red 14 و Acid Blue 92 توسط فرآیند الکتروفتون در حضور کاتالیست مگنتیت میزان حذف را به ترتیب ۹۹/۳۹ درصد و ۹۲/۸۴ درصد گزارش کردند [۱۸].

مقدار pH در اکسیداسیون ترکیبات آلی و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل به طور مستقیم و غیرمستقیم اثر می‌گذارد و کارایی اکسیداسیون را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در فرآیندهای الکتروفتون رادیکال‌های هیدروکسی و کمپلکس‌های هیدروکسی فربیک به مقدار زیادی در محیط اسیدی تشکیل می‌شوند [۲۸]. بنابراین پایین بودن pH در فرآیند الکتروفتون امری ضروری است. در pHهای پایین‌تر از ۲/۵، تشکیل Fe(OH)₂⁺ که با H₂O₂ به آرامی واکنش

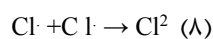
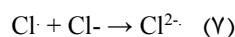
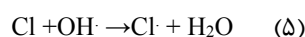
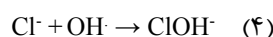
در فرآیند الکتروفنتون میزان تولید $\text{OH}\cdot$ با توجه به واکنش (۱) به دسترس بودن یون Fe^{+2} به عنوان کاتالیست بستگی دارد [۱۶]. بر اساس نتایج مطالعه حاضر، افزایش غلظت کاتالیست‌ها به عنوان منبع آهن راندمان حذف سیپروفلوکساسین افزایش یافته است که علت این پدیده می‌تواند افزایش تولید $\text{OH}\cdot$ در غلظت‌های بالاتر نانو کاتالیست Fe_3O_4 و سولفات آهن باشد. HOU و همکاران که از فرآیند الکتروفنتون در حضور کاتالیست مگنتیت برای حذف کاتکول استفاده کرده اند نتایج مشابهی گزارش کرده اند، به این صورت که با افزایش غلظت کاتالیست Fe_3O_4 حذف کاتکول نیز افزایش می‌یابد [۳۴]. در این پژوهش به غیر از سولفات آهن و مگنتیت به عنوان منبع آهن هتروژن، الکتروود آند نیز به عنوان منبع یون‌های Fe^{+2} هموزن برای انجام واکنش EF در نظر گرفته شد که با تغییر جریان در سطح الکتروود آند، یون‌های آهن فرو در فرآیند الکتروفنتون از آند آزاد می‌شد. در مورد منبع آهن هموزن، تعیین میزان و غلظت یون‌های آهن آزاد شده از الکتروود آند، انجام فرآیند بازسازی یون‌های Fe^{+2} از طریق احیاء مداوم یون‌های Fe^{+3} در سطح کاتد و در نهایت میزان غلظت تولیدی رادیکال هیدروکسیل با جریان اعمال شده به سلول الکتریکی کنترل می‌شود [۳۵].

از دیگر پارامترهای مؤثر در فرآیندهای الکتروشیمیایی، شدت جریان می‌باشد. مهم‌ترین دلیل حذف بیشتر آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین با افزایش جریان به افزایش میزان آهن اکسیده شده، تولید رسوبات و لخته‌های

هیدروکسید فریک و تولید بیش‌تر رادیکال‌های هیدروکسیل برای حذف آلاینده‌ها مربوط است [۳۶]. روند افزایش راندمان با افزایش جریان الکتریکی در مطالعات دیگران نیز مشاهده می‌شود [۳۷-۳۹، ۱۷]. نتایج حاصل از مطالعه Kamarehie و همکاران در مورد حذف مترونیدازول توسط فرآیند الکتروفنتون نشان داد که در $\text{pH}=7$ و زمان ماند ۴۰ دقیقه و غلظت اولیه مترونیدازول ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر تغییرات شدت جریان تأثیر بسیاری بر راندمان حذف داشت به طوری که در شدت جریان ۵ ولت راندمان حذف ۵۱ درصد و با افزایش جریان به ۳۰ وات راندمان حذف ۸۸ درصد گزارش شد [۴۰].

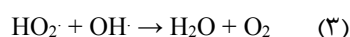
زمان واکنش یکی دیگر از عوامل مؤثر در فرآیند الکتروفنتون می‌باشد. با گذشت زمان میزان محصولات حدواسط ناشی از تجزیه هیدروژن پراکسید بیش‌تر شده و از طرفی با ایجاد اختلاط در محیط آزمایش شانس تماس یون‌های آهن با محصولات حدواسط تجزیه هیدروژن پراکسید افزایش می‌یابد و در نهایت روند تولید رادیکال هیدروکسیل در محیط افزایش و راندمان فرآیند بهبود می‌یابد [۴۱]. با افزایش زمان واکنش راندمان حذف در آزمایش‌ها افزایش یافته است با این وجود با افزایش زمان از ۳۰ به ۴۵ دقیقه، شیب حذف سیپروفلوکساسین کم‌تر شده است که این قضیه مربوط به واکنش‌های سریع فنتون است که در مدت زمان کم‌تری از شروع فرآیند رخ داده است [۴۲-۴۴].

۸ یون‌های کلرور موجود در NaCl باعث به دام انداختن رادیکال هیدروکسیل می‌شوند. لذا واکنش رادیکال‌های هیدروکسیل با یون‌های کلرور باعث تولید رادیکال‌های کلرور می‌شود. رادیکال‌های کلرور با پراکسید هیدروژن واکنش داده و تولید رادیکال هیدروپراکسید ($\text{HO}_2\cdot$) می‌کند. این رادیکال ($1/65$ الکترون ولت) واکنش پذیری کم‌تری نسبت به رادیکال هیدروکسیل ($2/8$ الکترون ولت) دارد. از طرف دیگر یون‌های کلرور با یون‌های آهن فرو ترکیب شده و مانع از ترکیب هیدروژن پراکسید با یون‌های آهن می‌شوند که باعث کاهش کارایی فرآیند می‌گردد [۴۸].



با توجه به اینکه فرآیند الکتروفنتون قادر به تجزیه ترکیبات آلی مقاوم در برابر تجزیه زیستی می‌باشد و لازمه انجام آن حضور یک کاتالیست نظیر منبع آهن می‌باشد لذا پیشنهاد می‌گردد در خصوص سایر کاتالیست‌ها نیز مطالعاتی انجام شود و در نهایت این فرآیند به عنوان یک مرحله پیش تصفیه قبل از تجزیه زیستی و یا یک مرحله جداگانه به منظور تصفیه فاضلاب استفاده شود. همچنین از محدودیت‌های این طرح میتوان به این مطلب اشاره کرد که به علت وجود مواد مداخله گر در فاضلاب واقعی، از فاضلاب

در مورد تأثیر H_2O_2 بر فرآیند، این نکته حائز اهمیت است که تنها منبع تولید رادیکال هیدروکسیل در فرآیند فنتون و الکتروفنتون H_2O_2 است که این ماده یا به صورت دستی و یا از طریق انتشار اکسیژن در سطح کاند تولید می‌شود. افزایش این ماده تا حد معینی باعث افزایش غلظت رادیکال‌های هیدروکسیل و در نتیجه افزایش کارایی فرآیند می‌شود [۴۵]. اما افزایش بیش از حد این ماده موجب کاهش کارایی فرآیند می‌شود که علت را مطابق با واکنش‌های ۲ و ۳ می‌توان این‌گونه بیان کرد که H_2O_2 در غلظت‌های بالا نقش رایبند رادیکال (Radical Scavenger) را دارد و این خاصیت موجب مصرف رادیکال‌ها می‌شود. واکنش ۲، اثر مستقیم افزایش H_2O_2 است که محصول آن تولید رادیکال هیدروپراکسید ($\text{HO}_2\cdot$) است. این رادیکال به طور غیر مستقیم در واکنش ۳ مصرف کننده OH^- خواهد بود که در نتیجه کارایی فرآیند کاهش خواهد یافت [۴۶].



در مطالعه حاضر در هر دو فرآیند با افزایش غلظت الکترولیت NaCl راندمان تقریباً افزایش یافته است که دلیل آن وجود اتم‌های بیش‌تر کلر با افزایش غلظت الکترولیت NaCl بوده که خود هدایت الکتریکی مطلوب‌تر و قدرت اکسیدکنندگی بسیار بالایی برای ترکیبات آلی دارد [۴۷]. همچنین مطالعات نشان می‌دهد که روند افزایش NaCl منجر به کاهش راندمان حذف می‌شود، علت این امر را این‌گونه می‌توان توجیه کرد که با توجه به واکنش‌های ۴ تا

چون مگنتیت قابل بازیافت و استفاده مجدد می‌باشد. به همین دلیل بهتر است از مگنتیت در آزمایشات به عنوان منبع آهن استفاده شود.

تشکر و قدردانی

اطلاعات ارائه شده در این مقاله نتایج پروژه دکتری انجام شده در گروه بهداشت محیط دانشکده پزشکی دانشگاه تربیت مدرس می‌باشد و به این وسیله نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند از دانشگاه تربیت مدرس به دلیل کمک‌های مادی و معنوی برای انجام این مطالعه کمال تشکر و قدردانی را به عمل آورند.

سنتیتیک استفاده شد بنابراین اظهار نظر در خصوص استفاده از این روش در مقیاس وسیع به تحقیق بیش‌تری نیاز دارد.

نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد فرایند الکتروفنتون قادر به حذف سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی است. با وجود آن‌که در حضور سولفات آهن ۷ آبه به عنوان منبع آهن در فرآیند الکتروفنتون راندمان حذف تقریباً بیش‌تر از زمانی است که از نانوذره مگنتیت به عنوان منبع آهن استفاده می‌شود، ولی

References

- [1] Patiño Y, Pilehvar S, Díaz E, Ordóñez S, De Wael K. Electrochemical reduction of nalidixic acid at glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes. *J Hazard Mater* 2017; 323: 621-31.
- [2] Yahya MS, Oturan N, El Kacemi K, El Karbane M, Aravindakumar C, Oturan MA. Oxidative degradation study on antimicrobial agent ciprofloxacin by electro-Fenton process: kinetics and oxidation products. *Chemosphere* 2014; 117: 447-54.
- [3] Carabineiro S, Thavorn-Amornsri T, Pereira M, Figueiredo J. Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials. *Water Res* 2011; 45(15): 4583-91.
- [4] Hernando M, Mezcuca M, Fernández-Alba A, Barceló D. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta* 2006; 69(2): 334-42.

- [5] Singh GD, Gupta K. Photo and UV degradation of Ciprofloxacin Antibiotic. *Int J Curr Microbiol App Sci* 2014; 3(6): 641-8.
- [6] Chen Y, Wang A, Zhang Y, Bao R, Tian X, Li J. Electro-Fenton degradation of antibiotic ciprofloxacin (CIP): Formation of Fe³⁺-CIP chelate and its effect on catalytic behavior of Fe²⁺/Fe³⁺ and CIP mineralization. *Electrochim Acta* 2017; 256: 185-95.
- [7] Dewil R, Mantzavinos D, Poullos I, Rodrigo MA. New perspectives for advanced oxidation processes. *J Environ Manage* 2017; 195: 93-9.
- [8] Yuan S, Gou N, Alshwabkeh AN, Gu AZ. Efficient degradation of contaminants of emerging concerns by a new electro-Fenton process with Ti/MMO cathode. *Chemosphere* 2013; 93(11): 2796-804.
- [9] Chaplin BP. Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. *Environ Sci Processes Impact* 2014; 16(6): 1182-203.
- [10] Ganzenko O, Huguenot D, Van Hullebusch ED, Esposito G, Oturan MA. Electrochemical advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment: a review of the combined approaches. *Environ Sci Pollut Res* 2014; 21(14): 8493-524.
- [11] Luo H, Li C, Wu C, Zheng W, Dong X. Electrochemical degradation of phenol by in situ electro-generated and electro-activated hydrogen peroxide using an improved gas diffusion cathode. *Electrochim Acta* 2015; 186: 486-93.
- [12] Balci B, Oturan N, Cherrier R, Oturan MA. Degradation of atrazine in aqueous medium by electrocatalytically generated hydroxyl radicals. A kinetic and mechanistic study. *Water Res* 2009; 43(7): 1924-34.
- [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 Catal B* 2017; 209: 637-47.
- [14] Deng D, Deng F, Tang B, Zhang J, Liu J. Electrocatalytic reduction of low-concentration

- thiamphenicol and florfenicol in wastewater with multi-walled carbon nanotubes modified electrode. *J Hazard Mater* 2017; 332: 168-75.
- [15] Oturan MA, Aaron J-J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. *Environ Sci Technol* 2014; 44(23): 2577-641.
- [16] Barhoumi N, Oturan N, Olvera-Vargas H, Brillas E, Gadri A, Ammar S, et al. Pyrite as a sustainable catalyst in electro-Fenton process for improving oxidation of sulfamethazine. Kinetics, mechanism and toxicity assessment. *Water Res* 2016; 94: 52-61.
- [17] Poza-Nogueiras V, Rosales E, Pazos M, Sanromán MÁ. Current advances and trends in electro-Fenton process using heterogeneous catalysts—a review. *Chemosphere* 2018; 201: 399-416.
- [18] Es' haghzade Z, Pajootan E, Bahrami H, Arami M. Facile synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles via aqueous based electro chemical route for heterogeneous electro-Fenton removal of azo dyes. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2017; 71: 91-105.
- [19] Samadi MT, Shokooh R, Harati R. Evaluation of Synthesized Fe₃O₄/MWCNTs Nanocomposite Used in the Heterogeneous Fenton Process for the Removal of Ciprofloxacin Antibiotic. *J Water Wastewater* 2016; 27(5): 80-9. [Farsi]
- [20] Yang W, Zhou M, Oturan N, Li Y, Oturan MA. Electrocatalytic destruction of pharmaceutical imatinib by electro-Fenton process with graphene-based cathode. *Electrochim Acta* 2019; 305:285-94.
- [21] Zhang C, Ren G, Wang W, Yu X, Yu F, Zhang Q, et al. A new type of continuous-flow heterogeneous electro-Fenton reactor for Tartrazine degradation. *Sep Purif Technol* 2019; 208; 76-82.
- [22] Asgari G, Feradmal J, Poormohammadi A, Sadrnourmohamadi M, Akbari S. Taguchi optimization for the removal of high concentrations of phenol from saline wastewater using electro-Fenton process. *Desalin Water Treat* 2016; 57(56): 27331-8.
- [23] Akbari-Jonoush Z, Naseri S, Farzadkia M, Mohajerani H-R, Shirzad-Siboni M, Yang J-K.

- Application of C14/SiO₂-Fe₃O₄ and AC-Fe₃O₄ nanocomposite for U (VI) removal. *Desalin Water Treat* 2016; 57(47): 22519-32.
- [24] Abdollahi F, Pirisedigh A, Abbasinazari M, Mohammad-Alizadeh A, Azizian H. Synthesis of novel amino-coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticle functionalized with ciprofloxacin (AF-Fe₃O₄-NP@ cpf) and study of its effect on Cu (II) and Ni (II) adsorption. *IJPT* 2016; 14(2): 50-0.
- [25] Kord Mostafapour F, Bazrafshan E, Belarak D, Khoshnamvand N. Survey of Photo-catalytic Degradation of Ciprofloxacin Antibiotic Using Copper Oxide Nanoparticles (UV / CuO) in Aqueous Environment. *J Rafsanjan Univ Med Sci* 2016; 15(4):307-18. [Farsi]
- [26] Daneshvar N, Oladegaragoze A, Djafarzadeh N. Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters. *J Hazard Mater* 2006; 129(1-3): 116-22.
- [27] Ni'am MF, Othman F, Sohaili J, Fauzia Z. Removal of COD and turbidity to improve wastewater quality using electrocoagulation technique. *Malays J Anal Sci* 2007; 11(1): 198-205.
- [28] Bellakhal N, Dachraoui M, Oturan N, Oturan M. Degradation of tartrazine in water by electro-Fenton process. *J SCT* 2006; 8(2): 223.
- [29] Liu C-c, Li Y-s. Decoloration of reactive Black 5 in aqueous solution by electro-Fenton reaction. *Environ Eng Manage J* 2006; 16(4): 243-8.
- [30] Barhoumi N, Labiadh L, Oturan MA, Oturan N, Gadri A, Ammar S, et al. Electrochemical mineralization of the antibiotic levofloxacin by electro-Fenton-pyrite process. *Chemosphere* 2015; 141: 250-7.
- [31] Samarghandi M, Asgari G, Chavoshi S, Ghavami Z, Mehralipour J. Performance of catalytic ozonation by Fe/MgO nanoparticle for degradation of cefazolin from aqueous environments. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2015; 25(128): 77-90. [Farsi]
- [32] Elmolla E, Chaudhuri M. Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous

- solution. *J Hazard Mater* 2009; 170(2-3): 666-72.
- [33] Malakootian M, Asadi M, Mahvi AH. Evaluation of Electro-Fenton process performance for COD and Reactive Blue 19 removal from aqueous solution. *Iran J Health & Environ* 2013; 5(4): 433-44. [Farsi]
- [34] Hou B, Han H, Jia S, Zhuang H, Xu P, Wang D. Heterogeneous electro-Fenton oxidation of catechol catalyzed by nano-Fe₃O₄: kinetics with the Fermi's equation. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2015; 56: 138-47.
- [35] Rahmani AR, Shabanloo A, Mehralipour J, Fazlzadeh M, Poureshgh Y. Degradation of phenol in aqueous solutions using electro-fenton process. *Res J Environ Sci* 2015; 9(7): 332-42.
- [36] Zhou M, Yu Q, Lei L, Barton G. Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system. *Sep Purif Technol* 2007; 57(2): 380-7.
- [37] Fazlzadeh M, Gulshan S, Bohloul A, Rezaei M. Evaluation of Electro-Fenton Process in Amoxicillin Removal from Aqueous Solutions. *J Health* 2016; 7(3): 276-87.[Farsi]
- [38] Özcan A, Özcan AA, Demirci Y. Evaluation of mineralization kinetics and pathway of norfloxacin removal from water by electro-Fenton treatment. *Chem Eng J* 2016; 304: 518-26.
- [39] Buftia G, Rosales E, Pazos M, Lazar G, Sanromán MA. Electro-Fenton process for implementation of acid black liquor waste treatment. *Sci Total Environ* 2018; 635: 397-404.
- [40] Kamarehie B, Jafari A, Heydari R, Abbariki A. Study of the removal of metronidazole from aqueous solutions using Electro/ Fenton process and graphite and iron electrodes. *Yafte* 2018; 20(1): 41-51. [Farsi]
- [41] Kos L, Perkowski J. Decolouration of real textile wastewater with advanced oxidation processes. *Fibres Text East Eur* 2003;11(4):81-5.
- [42] Homem V, Alves A, Santos L. Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation

- using design of experiments. *Sci Total Environ* 2010; 408(24): 6272-80.
- [43] Panizza M, Dirany A, Sirés I, Haidar M, Oturan N, Oturan MA. Complete mineralization of the antibiotic amoxicillin by electro-Fenton with a BDD anode. *J Appl Electrochem* 2014; 44(12): 1327-35.
- [44] Chatterjee J, Rai N, k Sar S. Kinetic isotherm of amoxicillin antibiotic through adsorption and its removal by electrocoagulation. *Orient J Chem* 2014; 30(2): 775-84.
- [45] Ting W-P, Lu M-C, Huang Y-H. Kinetics of 2, 6-dimethylaniline degradation by electro-Fenton process. *J Hazard Mater* 2009; 161(2-3): 1484-90.
- [46] Masomboon N, Ratanatamskul C, Lu M-C. Chemical oxidation of 2, 6-dimethylaniline by electrochemically generated Fenton's reagent. *J Hazard Mater* 2010; 176(1-3): 92-8.
- [47] Zhou M, Tan Q, Wang Q, Jiao Y, Oturan N, Oturan MA. Degradation of organics in reverse osmosis concentrate by electro-Fenton process. *J Hazard Mater* 2012; 215: 287-93.
- [48] Costa CR, Olivi P. Effect of chloride concentration on the electrochemical treatment of a synthetic tannery wastewater. *Electrochim Acta* 2009; 54(7): 2046-52.

Application of the Electro-Fenton Process Including Fe⁺² and Fe⁺³ Heterogeneous Catalysts to Remove Ciprofloxacin from Aqueous Solutions

E. Aseman-Bashiz¹, A. Rezaee²

Received: 21/01/2019 Sent for Revision: 11/03/2019 Received Revised Manuscript: 22/05/2019 Accepted: 03/06/2019

Background and Objectives: Ciprofloxacin is an emerging and degradable pollutant that cannot be efficiently removed by common water and wastewater treatment processes. Electro-Fenton process is one of the most effective processes for the treatment of these compounds. Hence, the present study aimed to remove ciprofloxacin by Electro-Fenton method with heterogeneous catalysts, Fe⁺² and Fe⁺³.

Materials and Methods: In this laboratory study, a reactor with 250 ml capacity, containing two mesh stainless steel (1×8cm) with a spacing of 2 centimeters, was used to remove ciprofloxacin. The effect of different factors such as ciprofloxacin concentration, current density, catalyst concentration and reaction time were investigated. Sampling was performed using spectrophotometer at 275 nm. One-factor method was used to design the experiments.

Results: The highest removal rate of ciprofloxacin in the presence of two iron sources, magnetite nanoparticles and iron sulfate, under optimal initial concentration of ciprofloxacin 20 mg/L, catalyst concentration=1 g/L, current density=120 mA, hydrogen peroxide concentration=100 mg/L, contact time= 45 minutes and pH=3 were 97.89 % and 99.99%, respectively.

Conclusion: The results showed that Electro-Fenton process can remove ciprofloxacin from aqueous solutions, but it is recommended to use magnetite nanoparticles as iron sources due to recycling and reuse possibility of nanoparticles.

Key words: Ciprofloxacin (CIP), Electro-Fenton, Aqueous solutions

Funding: This study was funded by Tarbiat Modares University.

Conflict of interest: None declared.

Ethical approval: The Ethics Committee of Tarbiat Modares University approved the study (IR.NIMAD.REC.1397.200).

How to cite this article: Aseman-Bashiz E, Rezaee A. Application of the Electro-Fenton Process Including Fe⁺² and Fe⁺³ Heterogeneous Catalysts to Remove Ciprofloxacin from Aqueous Solutions. *J Rafsanjan Univ Med Sci* 2019; 18(9): 889-908. [Farsi]

1- PhD Student, Dept. of Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

ORCID: 0000-0003-4275-5877

2- Prof., Dept. of Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

ORCID: 0000-0001-5042-2963

(Corresponding Author) Tel: (021) 82883575, Fax: (021) 82883575, E-mail: rezaee@modares.ac.ir