تعیین کارایی فرآیند سونوالکتروفنتون در حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از محلول های آبی

صبا مجیدی[۱]، علی رضا رحمانی*[۱]، محمدتقی صمدی[۱]، رضا شکوهی[۱]

۱) گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۲/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۴/۲/۲۹

چکیده

مقدمه: از نگرانی های رو به رشد چند دهه اخیر در زمینه آلودگی محیط زیست، ایجاد مقاومت دارویی در انسان به علت مصرف آنتی بیوتیک ها می باشد. هدف از انجام این پژوهش تعیین کارایی فرآیند سونوالکتروفنتون در حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از محیط های آبی بوده است.

مواد و روش ها: پژوهش حاضر یک مطالعه تجربی بوده که با استفاده از یک راکتور به حجم یک لیتر، همراه با زوج الکترودهای آهن به عنوان کاتد و آند به مساحت $۴۰cm^2$، در داخل دستگاه اولتراسونیک در فرکانس ثابت ۴۰KHz انجام پذیرفته است. سپس تاثیر متغیرهای pH، پراکسید هیدروژن، شدت جریان و غلظت آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین مورد بررسی قرار گرفت. غلظت آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین با استفاده از دستگاه HPLC در طول موج ۲۷۵ نانومتر قرائت گردیده و با توجه به این که پژوهش انجام شده به صورت تجربی و در شرایط آزمایشگاهی انجام گرفته است، در نهایت از میانگین نتایج به دست آمده استفاده شده است و سپس کارایی فرآیند مورد محاسبه قرار گرفت. هم چنین مقدار یون فرو محاسبه گردید. به منظور اطمینان از کارآیی فرآیند از شرایط بهینه غلظت COD نیز اندازه گیری شد.

یافته های پژوهش: نتایج آزمایش نشان داد، فرآیند سونوالکتروفنتون در شرایط بهینه آزمایش شامل pH برابر ۳، غلظت پراکسید هیدروژن ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر، چگالی جریان ۱۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، غلظت اولیه آنتی بیوتیک ۱۰ میلی گرم در لیتر و زمان واکنش ۱۵ دقیقه، دارای کارایی حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین و COD به ترتیب ۹۷ و ۴۰ درصد می باشد. مقدار یون آهن محاسبه شده در این فرآیند نیز $۱۵۷g/m^3$ محاسبه گردید. در بررسی فرآیند الکتروفنتون و اولتراسونیک در این شرایط حداکثر کارایی حذف به ترتیب ۷۵ و ۳ درصد به دست آمد.

بحث و نتیجه گیری: بر اساس نتایج حاصل از این مطالعه، فرآیند الکتروفنتون کارایی نسبتاً مناسبی در حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین داشته است. این در حالی است استفاده همزمان این فرآیند همراه اولتراسونیک تحت عنوان سونوالکتروفنتون کارایی افزایش یافته است.

واژه های کلیدی: سونوالکتروفنتون، آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین، محلول های آبی

* نویسنده مسئول: گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، ایران

Email: Rahmani@umsha.ac.ir

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-07]

مقدمه

امروزه مصرف داروها به ویژه آنتی بیوتیک ها رو به افزایش می باشند. حدوداً میزان تولید داروها ۲۰۰۰۰۰-۱۰۰۰۰۰ تن در سال بوده است(۱). این میزان مصرف بالا باعث ورود باقی مانده آن ها به محیط زیست و در ادامه مشکلات بسیاری را در این باعث زمینه شده است(۲). حضور آنتی بیوتیک ها در محیط باعث مقاومت دارویی در انسان و نیز اثرگذاری بر روی پاتوژن های غیر هدف، تغییر ساختار جلبک های موجود در منابع آبی، مداخله بر فوتوسنتز گیاهان شده است(۳). مصرف آنتی بیوتیک ها در دو بخش انسانی شامل قسمت های خدماتی، بیمارستانی، صنعت، خانگی و هم چنین بخش دامی که به شکل دارو یا مکمل برای ماکیان، احشام، آبزیان مصرف شده منبع اصلی ورود این ترکیبات به محیط زیست می باشند(۴). ورود این ترکیبات از طریق منابع فوق به تصفیه خانه های آب یا فاضلاب به دلیل ناکارآمدی تکنولوژی های متداول تصفیه باعث برگشت مجدد آن ها به محیط زیست می گردد(۵). از جمله آنتی بیوتیک های مهم می توان به سیپروفلوکساسین اشاره کرد. سیپروفلوکساسین آنتی بیوتیک وسیع الطیف از گروه فلوروکینولون ها است که به طور گسترده در بیمارستان ها برای درمان عفونت های باکتریایی استفاده شده است(۶). این آنتی بیوتیک دارای انحلال پذیری بالا در آب بوده و هم چنین هنگام مصرف حدود ۲۵ درصد آن جذب بدن و ما بقی آن از بدن دفع شده و وارد سیستم فاضلاب می گردد(۶). سیپروفلوکساسین در فاضلاب و آب های سطحی در غلظت کم تر از ۱µg/L، در پساب بیمارستان غلظت بالاتر از ۱۵۰µg/l و کارخانه داروسازی حدود ۳۰ mg/l شناسایی شده است و هم چنین این آنتی بیوتیک می تواند در لجن در غلظت ۲/۴۲mg/kg جذب شود(۷). در شرایط خاص غلظت محیطی این آنتی بیوتیک می تواند ۲۰۰۰۰-۵ برابر مقادیر گزارش شده باشد(۸). در راستای حذف این آلاینده روش های مختلفی از جمله فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی مورد استفاده قرار گرفته است(۹). به طور کلی می توان گفت غالب این روش ها به دلیل عدم تجزیه کامل آلاینده، هم چنین کارایی پایین، هزینه بالای سرمایه گذاری و راهبری و نگهداری دشوار مقرون به صرفه نبوده اند(۱۰). در چند سال اخیر فرآیند اکسیداسیون پیشرفته(AOP_S) به منظور کاهش آلودگی ناشی از حضور باقی مانده دارویی در آب، مورد استفاده قرار گرفته اند(۹). یکی از روش های اکسیداسیون پیشرفته فرآیند فنتون بوده که انجام آن با واکنش فنتون اضافه نمودن توام آهن و پراکسید هیدروژن به منظور حذف آلاینده های مختلف می پذیرد(۱۱). اگر در فرآیند فنتون از روش الکتروشیمیایی استفاده شود به آن روش الکتروفنتون اطلاق می شود(۱۱،۱۲). روش الکتروفنتون در اصل یک روش اکسیداسیون غیر مستقیم آلاینده است که رادیکال های آزاد هیدروکسیل تولیدی با قدرت اکسیداسیون بالا قادر به حذف کامل ترکیبات آلی می باشند. از مزایای عمده این روش می توان به تولید پراکسید هیدروژن به صورت الکتروشیمیایی در محل اشاره نمود به طوری که دیگر نیازی به نگهداری و انبار کردن و جا به جایی این ماده وجود ندارد. عدم نیاز به اضافه نمودن آهن که یکی از مهم ترین اجزاء فرآیند فنتون می باشد و نیز کاهش میزان لجن تولیدی از سایر مزایای این روش می باشند(۱۱). طی فرآیند الکتروفنتون ابتدا در آند الکترولیز آب(رابطه ۱) و در کاتد با احیاء اکسیژن، H_2O_2 تولید شده و سپس با احیاء یون فرو به فریک و در نهایت واکنش فریک و H_2O_2 رادیکال هیدروکسیل تولید می شود(رابطه ۲-۴)(۱۳).

$$H_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad (۱)$$

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2 \quad (۲)$$

$$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow 2 + Fe^{+2} \quad (۳)$$

$$Fe^{+2} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{+3} + OH^{\cdot} + OH^- \quad (۴)$$

با توجه به انجام تحقیقات گسترده و رو به پیشرفت در این زمینه(۱۴)، می توان گفت استفاده از روش های الکتروشیمیایی از جمله الکتروفنتون در تجزیه آنتی بیوتیک ها مطلوب به نظر می رسد(۱۴). از طرفی استفاده توام این فرآیند با روش های دیگر اکسیداسیون پیشرفته باعث به دست آوردن نتیجه مطلوب تر در حذف این آلاینده شده است. یکی از این فرآیندها اولتراسونیک بوده که در آن مواد سمی و آلاینده آلی مقاوم مثل ترکیبات آروماتیک و ترکیبات کلرینه آلیفاتیک، سورفاکتانت ها، رنگ های آلی، فنل،

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-07]

کلروفنل، نیتروفنل های پلی کلرینه، آفت کش ها، رنگ ها، CFC ها، ترکیبات حلقوی معطر و سورفاکتانت های نسبتاً رقیق در حد میکرو یا میلی مولار نیز به فرم های ساده تر شکسته شده است(۱۵). این فرآیند با فرآیندهای دیگر نظیر US/O_3، US/H_2O_2، فرآیندهای الکتروشیمیایی مانند الکتروفنتون، ترکیب با فرآیند فنتون، ترکیب با فرآیند های نوری و فوتوکاتالیستی استفاده شده است. مکانیسم اصلی فرآیند اولتراسونیک در اکسیداسیون آلاینده ها، مبتنی بر تجزیه فیزیکی شامل ایجاد حفره یا میکرو حباب های بسیار ریزی بوده است که حاصل پدیده کاویتاسیون صوتی در آب می باشد. حفره های ایجاد شده در آب دارای دمای ۵۰۰۰ کلوین و فشاری برابر ۱۰۰۰ اتمسفر می باشند، که در نهایت تشکیل رادیکال هیدروکسیل و رادیکال هیدروژن و نیز در ادامه واکنش رادیکال هیدروژن با اکسیژن سبب تولید رادیکال آب شده است(رابطه ۵-۶)(۱۶). با این حال مطالعات اندکی در استفاده از اولتراسونیک در حذف محصولات دارویی گزارش شده است جمله تحقیقات انجام گرفته، روی داروهای ایبوپروفن و دیکلوفناک می باشد(۱۵). ترکیب فرآیند الکتروفنتون و اولتراسونیک تحت عنوان سونوالکتروفنتون به دلیل انجام واکنش شیمیایی و فیزیکی سبب، بالا رفتن نرخ انتقال جرم بین دو الکترود، پاک سازی سطح الکترود و افزایش کارایی حذف و کاهش مصرف انرژی خواهد شد(۱۷).

$$H_2O \longrightarrow OH^{\cdot}+H^{\cdot} \quad (۵)$$

$$H^{\cdot}+O_2 \longrightarrow HO_2^{\cdot} \quad (۶)$$

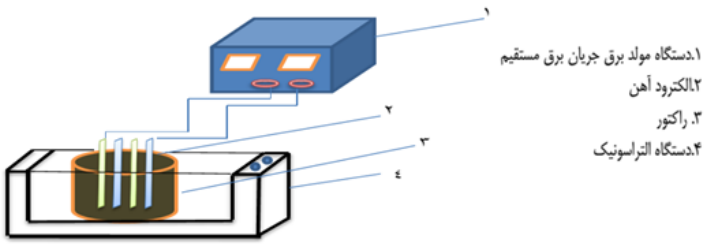
هم چنین مطالعات میهمت و همکاران که بر روی اثر تخریبی سونوالکترو فنتون در حذف ترکیبات آلی انجام شده است، نشان می دهد، استفاده از امواج اولتراسونیک باعث بالابردن کارایی حذف آلاینده شده است(۱۳). هدف از انجام این تحقیق بررسی اثر تلفیقی فرآیند الکتروفنتون و اولتراسونیک تحت عنوان سونوالکتروفنتون جهت حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از محیط های آبی بوده است.

مواد و روش ها

این مطالعه در آزمایشگاه تحقیقات شیمی محیط دانشگاه علوم پزشکی همدان درسال ۱۳۹۳ انجام شده است. راکتور مورد استفاده مدور به حجم مفید یک لیتر از جنس پلکسی بوده است. الکترودهای از جنس آهن، به تعداد چهار با ابعاد ۲۰۰×۲۰×۲ میلی متر و مساحت ۴۰ سانتی متر مربع و به فاصله ۲ سانتی متر به صورت زوج به مولد جریان الکتریسیته از نوع DC(مدل PS-405) متصل بوده، به طوری که تعداد ۲ الکترود به عنوان کاتد و دو الکترود نقش آند را ایفا نمودند. جهت ایجاد فرکانس از دستگاه امواج اولتراسونیک(مدل LUC-40) استفاده گردید. شماتیک راکتور مورد استفاده در این پژوهش در شکل شماره ۱ نشان داده شده است. روش کار در این پژوهش به این صورت می باشد که ابتدا به صورت روزانه غلظت ۱ گرم در لیتر از آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین بعنوان محلول مادر از حل نمودن مقدار مشخصی از پودر آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین تهیه شده است. در این آزمایشات از روش آماری یک متغییر در هر لحظه استفاده گردید. به طوری که ابتدا با تنظیم pH در دامنه ۳ تا ۱۱ با افزودن اسید سولفوریک ۱ نرمال و سود ۱ مولار و غلظت ثابت پراکسید هیدروژن(۴۵۰ میلی گرم بر لیتر)، غلظت ثابت آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین(۶۰ میلی گرم بر لیتر) در شدت جریان ثابت(۲۷ میلی آمپر بر سانتی متر مربع) و فرکانس ثابت ۴۰ KHz و با انجام نمونه برداری در زمان های مختلف(۵ تا۲۰ دقیقه) به فاصله زمانی ۵ دقیقه، غلظت حذف شده و سپس کارایی حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین انجام گردید. در ادامه آزمایشات، پس از مشخص شدن pH بهینه در شدت جریان ثابت(۲۷ میلی آمپر بر سانتی متر مربع) و غلظت ثابت آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین(۶۰ میلی گرم بر لیتر) تاثیر تغییرات مقدار پراکسید هیدروژن در دامنه(۱۰۰ تا ۴۵۰ میلی گرم بر لیتر) مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله بعد اقدام به بررسی تغییرات شدت جریان در دامنه(۷ تا ۲۷ میلی آمپر بر سانتی مترمربع) شد. در نهایت با به دست آوردن pH، پراکسید هیدروژن و شدت جریان بهینه اقدام به بررسی تغییرات غلظت آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در دامنه(۱۰ تا ۱۵۰میلی گرم بر لیتر) شد.کلیه مراحل انجام آزمایش در دمای اتاق انجام شد و میانگین ۳ بار در هر مرحله گزارش گردید. هم چنین در این مطالعه

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-07]

آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین هیدروکلراید، هیدروژن کلرید، سدیم هیدروکسید با درجه خلوص ۹۹/۸ درصد و پراکسید هیدروژن مایع خریداری شده از شرکت های مرک و سیگما آلدریچ و نیز جهت تنظیم pH از pH متر مدل Sensoal(شرکت HACH) مورد استفاده قرار گرفت.



شکل شماره ۱. شماتیک راکتور مورد استفاده

اندازه گیری آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین: در تحقیق حاضر، تعیین غلظت آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین با استفاده توسط دستگاه HPLC، ستون استیل C-18، فاز متحرک استو نیتریل و متانول، اسید استیک و آب دیونیزه ، زمان ماند ۷/۶۱ min، pH برابر ۸/۷، سرعت جریان فاز متحرک ۰/۷ $mlmin^{-1}$ انجام پذیرفت(۶). هم چنین اندازه گیری COD نمونه های ورودی و خروجی از اسپکتروفوتومتر DR5000 ساخت هک(HACH) آلمان طبق دستورالعمل استاندارد متد آلمان انجام شده است(۱۸). طبق رابطه ۷ کارایی فرآیند به دست می آید:

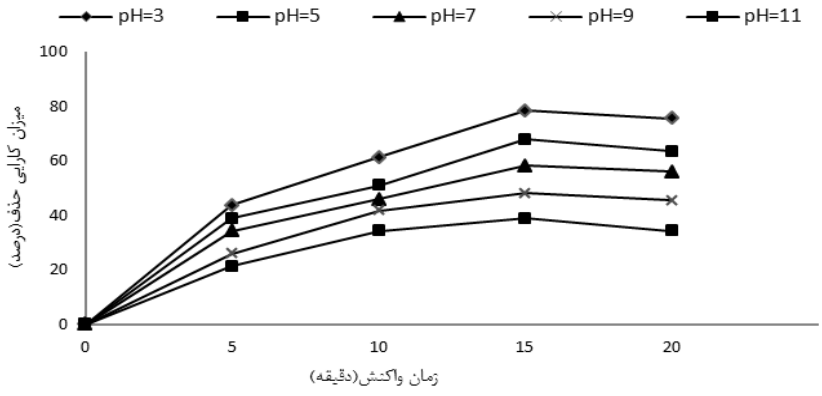
کارایی حذف (%)=$(C_i - C_f / C_i) \times 100$ (۷)

C_i: غلظت اولیه آنتی بیوتیک

C_f: غلظت باقی مانده آنتی بیوتیک

یافته های پژوهش

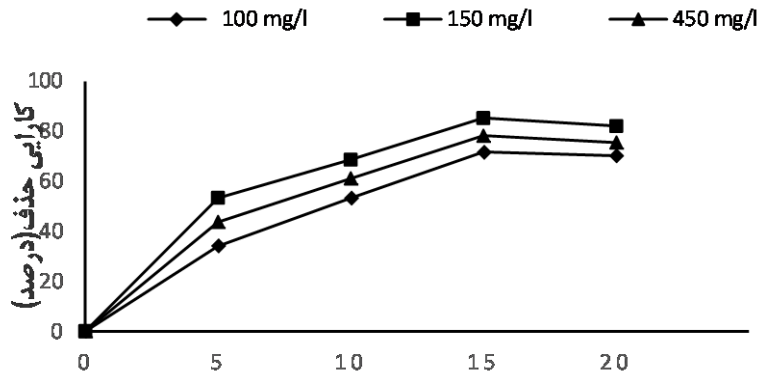
بررسی تاثیر pH برکارایی سونو الکتروفنتون: نتایج حاصل از تغییرات pH بر میزان حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در نمودار شماره ۱ نشان داده شده است. نتایج حاصل از آزمایش های انجام شده، نشان داد pH بر کارایی فرآیند تاثیرگذار می باشد. با توجه به نمودار با افزایش pH کاهش کارایی حذف مشاهده می شود. به طوری که حداکثر کارایی حذف در pH=۳ در مدت زمان ۱۵ دقیقه برابر با ۷۶ درصد می باشد.



نمودار شماره ۱. تاثیر pH محیط بر کارایی فرآیند سونوالکتروفنتون(غلظت اولیه آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین ۶۰ میلی گرم بر لیتر؛ میزان پراکسید هیدروژن ۴۵۰ میلی گرم بر لیتر، شدت جریان ۲۷ میلی آمپر بر سانتی متر مربع)

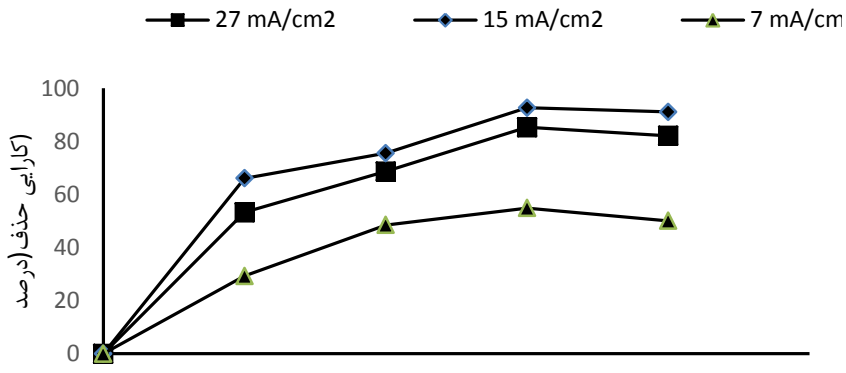
[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-07]

تاثیر غلظت پراکسید هیدروژن بر کارایی فرآیند: نتایج حاصل از تغییرات غلظت پراکسید هیدروژن بر میزان حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در نمودار شماره ۲ نشان داده شده است. در این مرحله پس از تعیین pH و زمان بهینه تاثیر تغییرات پراکسید هیدروژن مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به نمودار بالاترین کارایی حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین توسط فرآیند مورد استفاده در زمان ۱۵ دقیقه با غلظت پراکسید هیدروژن ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر است که قادر است ۸۲ درصد از آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین اولیه را حذف نماید. با افزایش دوز پراکسید هیدروژن بیش از ۴۵۰ میلی گرم بر لیتر کارایی فرآیند کاهش یافته است. نتایج نشان دهنده تاثیرگذار بودن میزان دوز پراکسید هیدروژن در کارایی حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین می باشد.



نمودار شماره ۲. تاثیر غلظت پراکسید هیدروژن بر کارایی فرآیند سونوالکتروفنتون(pH برابر ۳ ، غلظت اولیه آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین ۶۰ میلی گرم بر لیتر، شدت جریان ۲۷ میلی آمپر بر سانتی متر مربع و زمان واکنش ۱۵دقیقه)

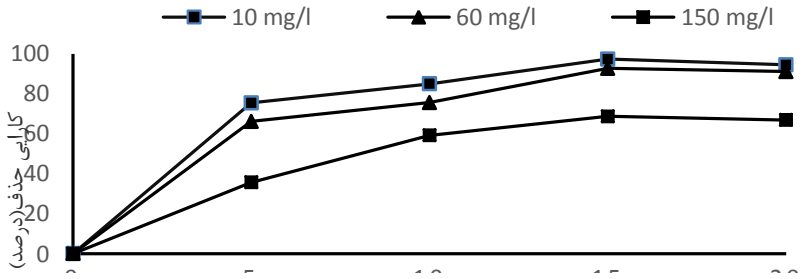
تاثیر شدت جریان بر کارایی فرآیند: نتایج حاصل از تغییرات شدت جریان بر میزان حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در نمودار شماره ۳ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، با افزایش شدت جریان تا ۱۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع میزان کارایی حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین افزایش یافته و حداکثر کارایی حذف در مدت زمان ۱۵ دقیقه برابر با ۹۲ درصد بوده است، ولی در ادامه با افزایش شدت جریان کارایی حذف به ۸۳ درصد کاهش یافته است.



نمودار شماره ۳. تاثیر شدت جریان بر کارایی فرآیند سونوالکتروفنتون(pH برابر ۳ ، غلظت اولیه آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین ۶۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت پراکساید هیدروژن ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر و زمان واکنش ۱۵دقیقه)

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-07]

تاثیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین بر کارایی فرآیند: نتایج حاصل از تغییرات غلظت اولیه آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در نمودار شماره ۴ نشان داده شده است. در این مرحله از آزمایش غلظت های مختلف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین(۱۰، ۶۰، ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر) را وارد محیط نموده و کارایی حذف فرآیند بررسی شد. همان طور که در نمودار مشاهده می شود، با افزایش غلظت آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین کارایی حذف کاهش می یابد، به طوری که در غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین حداکثر کارایی حذف در مدت زمان ۱۵ دقیقه برابر ۹۷ درصد بوده است و با افزایش غلظت آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین به ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر کارایی حذف فرآیند به ۶۹ درصد کاهش یافته است.



نمودار شماره ٤. تاثیر غلظت آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین بر کارایی فرآیند سونوالکتروفنتون(pH برابر ۳، غلظت پراکسید هیدروژن ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر، شدت جریان ۱۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع و زمان واکنش ۱۵دقیقه)

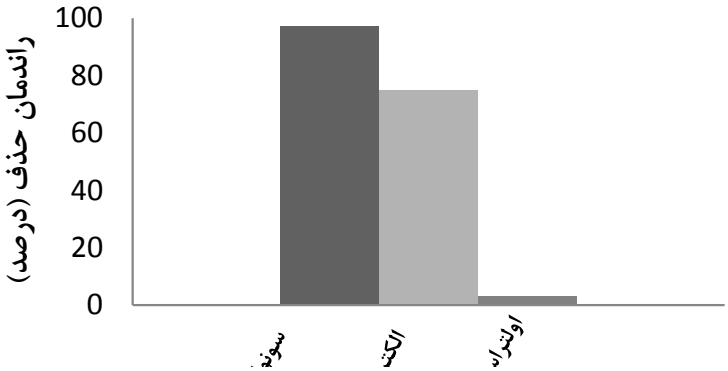
مقدار یون فرو تولیدی در فرآیند الکتروشیمیایی: در شرایط بهینه انجام آزمایش شامل pH= ۳ محیط و غلظت پراکسید هیدروژن ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر و در مدت زمان واکنش ۱۵ دقیقه، شدت جریان ۱۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع و غلظت آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین ۱۰ میلی گرم بر لیتر میزان تولید یون فرو از لحاظ تئوری طبق رابطه(۸) برابر gr/m^3 ۱۵۷ می باشد.

$$W=Itm/zFV \qquad (۸)$$

در این رابطه w غلظت یون فرو(g/l)، I شدت جریان اعمالی(A)، t زمان واکنش(s)، m جرم مولکولی آهن(g/mol)، z ظرفیت یون فرو برابر با ۲، ثابت فارادی برابر با ۹۶/۴۸۵(c/mol)، V حجم الکترولیت(l)(۱۹).

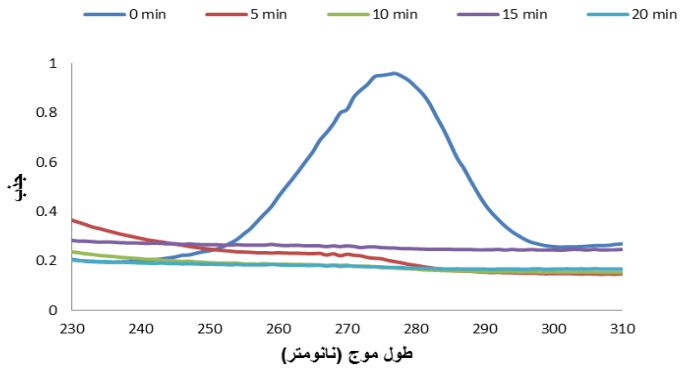
تعیین کارایی حذف در فرآیند الکتروفنتون و اولتراسونیک: در این گام از مطالعه کارایی فرآیند اولتراسونیک و الکتروفنتون به طور جداگانه در شرایط بهینه آزمایش مورد مطالعه قرار گرفته است. همان طورکه در نمودار شماره ۵ مشخص می باشد در حالت ترکیبی سونوالکتروفنتون بالاترین کارایی حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین و COD به ترتیب ۹۷ و ۴۰ درصد بوده است. این در حالی است که الکتروفنتون و اولتراسونیک به طور جدا دارای حداکثر کارایی حذف به ترتیب ۷۵ و ۳ درصد بوده است.

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-07]



نمودار شماره ۵. تعیین تاثیر پارامترهای مورد مطالعه بر کارایی حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در شرایط بهینه (pH برابر ۳ ، غلظت پراکسید هیدروژن ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر، شدت جریان ۱۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، غلظت آنتی بیوتیک ۱۰میلی گرم بر لیتر)

تغییرات ایجاد شده در طیف UV-VIS و تعیین تغییرات آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین: نمودار شماره ۶ تغییرات ایجاد شده در طیف UV-VIS در شرایط بهینه مطالعه را نشان می دهد. همان گونه که مشخص است بالاترین پیک موجود در نمونه اولیه آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در طول موج ۲۷۵ نانومتر مشاهده شد و این پیک با گذشت زمان واکنش کاهش می یابد که بیانگر تجزیه و حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین است. در همین حال، یک افزایش ناگهانی در جذب در منطقه UV بعد از شروع واکنش، مشاهده شد.



نمودار شماره ٦. اسکن طول موج آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در شرایط بهینه آزمایش

بحث و نتیجه گیری

همان طور که مشاهده شد در فرآیند سونوالکتروفنتون بالاترین کارایی حذف در pH اسیدی ۳ بوده است. در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته از جمله روش های الکتروشیمیایی pH نقش مهمی را داشته است(۲۰). هنگامی که pH محیط اسیدی می باشد بخش محلول یون فرو بیشتر می باشد که این امر باعث تجزیه پراکسید هیدروژن و به دنبال آن تشکیل رادیکال هیدروکسیل شده است و هم چنین قدرت اکسیدکنندگی رادیکال هیدروکسیل در حالت اسیدی افزایش یافته است. با افزایش pH محیط و ایجاد شرایط قلیایی محلولیت یون فرو کاهش یافته و آهن به شکل کلوییدی تشکیل شده که این امر باعث تولید گونه های فریک شده که خود باعث تجزیه سریع

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-07]

پراکسید هیدروژن به اکسیژن و آب شده، در نتیجه عدم تشکیل رادیکال هیدروکسیل مورد نظر کاهش کارایی حذف را به دنبال خواهد داشت(۲۱،۲۲). نتایج حاصل از بررسی pH در این پژوهش مطالب فوق را تایید نموده است. هم چنین طی مطالعات انجام گرفته توسط سمرقندی و همکاران نشان داد کارایی حذف آلاینده های مورد مطالعه طی فرآیند الکتروفنتون در pH اسیدی نسبت به سایر pH ها بالاتر بوده است(۲۳). هم چنین مطالعات آزونان و همکاران در فرآیند سونو الکتروفنتون حاکی از بالا بودن کارایی حذف آلاینده مورد مطالعه در pH اسیدی بوده است(۲۴). همان طور که مشاهده شد تا میزان ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر رادیکال هیدروکسیل تولیدی نیز افزایش یافته و به دنبال آن کارایی حذف افزایش یافته است و پس از این میزان با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن به ۴۵۰ میلی گرم بر لیتر کارایی حذف کاهش یافته است. از جمله پارامترهای دیگر تاثیرگذار در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به رادیکال های اکسیدکننده تشکیل شده می توان اشاره نمود(۲۵). طبق رابطه ۴ با افزایش میزان پراکسید هیدروژن رادیکال های اکسیدکننده تشکیل شده افزایش در نتیجه تجزیه آلاینده افزایش یافته اما در ادامه طبق رابطه ۹، با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن، به دلیل غلظت بالای ماده اکسیدکننده به عنوان رادیکال مداخل گر عمل نموده است و منجر به حذف رادیکال هیدروکسیل شده است (۲۶).

$$H_2O_2+OH^{\cdot} \rightarrow OH_2^{\cdot}+H_2O \qquad (۹)$$

در مطالعات آزونان و همکاران(۲۴) در حذف فنل نشان داد ابتدا با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن کارایی حذف افزایش یافته اما در ادامه با افزایش بیشتر پراکسید هیدروژن کاهش کارایی مشاهده شد که دلیل آن طبق نتایج حاصل از پژوهش تولید بیش از حد رادیکال هیدروکسیل توسط این محققین اعلام شده است. هم چنین در مطالعه اسلامی و همکاران(۲۷) در حذف رنگ از فاضلاب واقعی نشان داد با افزایش پراکسید هیدروژن از ۲۹ تا ۵۸ میلی مولار افزایش کارایی حذف و در ادامه با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن به ۷۳ میلی مولار کاهش کارایی حذف مشاهده گردید. طبق نتایج به دست آمده در ابتدا شدت جریان تا میزان ۱۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع با کارایی حذف رابطه مستقیم داشته اما در ادامه با افزایش به ۲۷ میلی آمپر بر سانتی متر مربع رابطه عکس شده است. شدت جریان از مهم ترین عامل کنترل سرعت واکنش در فرآیند های الکتروشیمیایی بوده است(۲۸). طبق رابطه ۴-۱ ابتدا با افزایش شدت جریان واکنش یون فریک و پراکسید هیدروژن افزایش یافته که در نهایت باعث تشکیل رادیکال هیدروکسیل خواهد شد(۱۷). اما در ادامه کاهش کارایی حذف با افزایش شدت جریان به دلیل واکنش های مداخل گر ایجاد شده از جمله واکنش های پارازیتی، تجزیه رادیکال هیدروکسیل طبق رابطه(۱۰)، تبدیل رادیکال هیدروکسیل به پراکسید هیدروژن و رابطه(۱۱)، تخریب رادیکال هیدروکسیل طی واکنش با پراکسید هیدروژن و Fe^{+3} رابطه(۱۲،۱۳) بوده است(۲۹،۳۰).

$$OH^{\cdot} \rightarrow O_2\,(g) + 2H^+ + 2e^- \qquad (۱۰)$$

$$2OH^{\cdot} \rightarrow H_2O_2 \qquad (۱۱)$$

$$H_2O_2+OH^{\cdot} \rightarrow OH_2^{\cdot}+H_2O \qquad (۱۲)$$

$$Fe^{3+}+OH^- \rightarrow Fe^{2+}+OH^{\cdot} \qquad (۱۳)$$

در مطالعه انجام گرفته توسط گونیم و همکـاران در حذف رنگ(۳۰) و هم چنین در بخش دیگر مطالعات اسلامی و همکاران(۲۷) نشان داد میزان کارایی حذف آلاینده با افزایش شدت جریان ابتدا رابطه مستقیم داشته است ولی در ادامه کاهش کارایی حذف مشاهده شده است. طبق نتایج به دست آمده کارایی حذف در کم ترین غلظت آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین مشاهد شده است. همان گونه که بدیهی است غلظت آنتی بیوتیک ها در محیط به منبع تخلیه کننده بستگی داشته است و در دامنه میکروگرم تا میلی گرم بر لیتر یافت می شوند. بنا بر این تعیین تاثیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک بر کارایی فرآیندها از جمله فرآیند مورد مطالعه و انتخاب روش مناسب بر اساس غلظت اولیه و کارایی فرآیند امری ضروری بوده است. در توضیح این امر می توان گفت با افزایش مقدار آلاینده میزان مصرف رقابتی رادیکال های هیدروکسیل به وسیله محصولات میانی افزایش یافته و این امر کاهش کارایی حذف را به دنبال داشته است. در تارک و همکاران که بر روی

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-07]

حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین انجام شد نشان داد بالاترین کارایی فرآیندها در پایین ترین مقدار آلاینده بوده است(۳۱). در فرآیندهای الکتروشیمیایی از جمله الکتروفنتون که یون فرو تولید شده به منظور تولید بهینه رادیکال هیدروکسیل، غلظت پراکسید هیدروژن باید با یون فرو تولیدی تناسب داشته باشد. طبق رابطه(۸) این مقدار متناسب با شدت جریان و زمان می باشد. مطالعه خطایی و همکاران که بر روی حذف رنگ اسید بلو ۹ توسط فرآیند الکتروفنتون انجام شد نشان داد تولید آهن باید متناسب با میزان پراکسید هیدروژن در محیط باشد(۳۲). مطالعه تاثیر پارامترهای دخیل در مطالعه می تواند به خوبی رابطه هم افزایی بین دو فرآیند را بر کارایی حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین مشخص می کند. همان طور که نتایج نشان داد ترکیب دو فرآیند الکتروفنتون و اولتراسونیک تحت عنوان سونوالکتروفنتون دارای کارایی حذف بالاتری نسبت به کاربرد فرآیند الکتروفنتون و اولتراسونیک به طور جدا در حذف آلاینده مورد نظر داشته است. در فرآیند سونوالکتروفنتون به دلیل کاربرد هم زمان امواج اولتراسونیک با فرآیند الکتروشیمیایی تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش یافته که به دنبال آن کارایی حذف نیز افزایش یافته است. در طی مطالعه ارجونان و همکاران مقایسه فرآیند فنتون، الکتروفنتون، سونو الکتروفنتون و فتوالکتروفنتون درحذف فنل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد سونوالکتروفنتون و فتوفنتون دارای کارایی بالاتری با پراکسید هیدروژن مصرفی کم تری بوده است(۲۴). هم چنین در مقایسه کاهش کارایی حذف COD نسبت به آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین می توان بیان نمود که شکسته شدن ترکیب آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین و حذف آن در محیط بار آلی را به همان میزان دنبال نخواهد داشـــت، در مطالعه ایی که محققین در رابطه با میزان حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در پساب بیمارستانی انجام دادند؛ نتایج حاصل نشان داد میزان کارایی در حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در مقایسه با میزان حذف COD بالاتر می باشد(۳۳). بررسی تغییرات ایجاد شده در طیف نورفرابنفش-نورمرئی افزایش ناگهانی در جذب آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین منعکس کننده شکل گیری محصولات حد واسطه با حلقه های آروماتیک هستند. که بیانگر مقاوم بودن این حلقه ها می باشد و این مطلب که معدنی سازی بصورت کامل در مدت زمان ۱۵ دقیقه صورت نمی گیرد و می توان با افزایش زمان واکنش درصد بالاتری معدنی سازی صورت گیرد. در مطالعات صورت گرفته توسط یاجی و همکاران نیز از اسکن طول موج در راستای بررسی میزان حذف آلاینده و میزان تولید مواد حد واسط و میزان معدنی سازی استفاده شده است(۳۴). به طور کلی می توان گفت در شرایط بهینه انجام آزمایش شامل pH=۳، غلظت پراکسید هیدروژن ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر، در مدت زمان واکنش ۱۵ دقیقه، شدت جریان ۱۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع و غلظت آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین ۱۰ میلی گرم بر لیتر فرآیند اولتراسونیک، الکتروفنتون و سونوالکتروفنتون مقایسه و نتایج حاصل نشان داد در حالت ترکیبی تحت عنوان سونوالکتروفنتون کارایی حذف بالاتری به دست آمده است.

سپاسگزاری

پژوهش حاضر در قالب پایان نامه مصوب با شماره طرح ۹۳۰۸۰۶۳۷۷۲ با همکاری منابع مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان به انجام رسیده است که نویسندگان مقاله از همکاری آن معاونت کمال تشکر را دارند.

References

1.Bajpai S, Chand N, Mahendra M. The adsorptive removal of a cationic drug from aqueous solution using poly (methacrylic acid) hydrogels.Water Sa2014;40:49-56.

2.Gagnon C, Lajeunesse A, Cejka P, Gagne F, Hausler R. Degadation of selected acidic and neutral pharmaceutical products in a primary-treated wastewater by disinfection processes. Ozone Sci Eng2008;30:387-92.

3.Wei R. Occurrence of veterinary antibiotics in animal wastewater and

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-07]

surface water around farms in Jiangsu Province. Chemosphere2011; 82: 1408-14.
4.Xu WH, Zhang G, Zou SC, Li XD, Liu YC. Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high-performance liquid chromatogaphy-electrospray ionization tandem mass spectrometry. Environ Pollut2007;145:672-9.
5.Dirany A, Sires I, Oturan N, Oturan MA. Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water. Chemosphere2010;81:594-602.
6.Githinji LJ, Musey MK, Ankumah RO. Evaluation of the fate of ciprofloxacin and amoxicillin in domestic wastewater]. Water Air Soil Pollut2011;219:191-201.
7. Sun SP, Guo HQ, Ke Q, Sun JH, Shi SH, Zhang ML, et al. Degadation of antibiotic ciprofloxacin hydrochloride by photo-fenton oxidation process. Sci Eng 2009;26:753-9.
8.Vasconcelos TG, Henriques DM, Konig A, Martins AF, Kummerer K. Photo-degadation of the antimicrobial ciprofloxacin at high pH identification and biodegadability assessment of the primary by-products. Chemosphere 2009;76:487-93.
9.Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. Environ Int2009;35:402-17.
10.Garoma T, Umamaheshwar SK, Mumper A. Removal of sulfadiazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, and sulfathiazole from aqueous solution by ozonation. Chemosphere 2010;79:814-20.
11.Wang CT, Chou WL, Chung MH, Kuo YM. COD removal from real dyeing wastewater by electro-fenton technology using an activated carbon fiber cathode. Desalin2010;253:129-34.
12.Rahmani AR, Nematollahi D, Godini K, Azarian G. [Continuous thickening of activated sludge by electro-flotation]. Sep Purif Technol2013;107:166-71.(Persian)
13.Oturan N, Trajkovska S, Oturan MA, Couderchet M, Aaron JJ. Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process electro-fenton. Chemosphere2008;73:1550-6.
14.Salles NA, Fourcade F, Geneste F, Floner D, Amrane A. Relevance of an electrochemical process prior to a biological treatment for the removal of an organophosphorous pesticide, phosmet. J HazardMater2010;181:617-23.
15.Adewuyi YG. Sonochemistry: environmental science and engineering applications. Ind Eng Chem Res 2001;40:4681-715.
16.Li Y, Hsieh WP, Mahmudov R, Wei X, Huang C. Combined ultrasound and Fenton (US-Fenton) process for the treatment of ammunition wastewater. J Hazard Mater2013;244:403-11.
17.Ranjit PJD, Palanivelu K, Lee CS . Degadation of 2, 4-dichlorophenol in aqueous solution by sono-Fenton method. Korean J Chem Eng 2008;25:112-7.
18. Young JC, Clesceri LS, Kamhawy SM. Changes in the biochemical oxygen demand procedure in the 21st edition of standard methods for the examination of water and wastewater. Water Environ Res2005; 77:404-10.
19.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;129:116-22.
20.Rastogi A, Alabed SR, Dionysiou DD. Sulfate radical-based ferrous–peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degadation in aqueous and sediment systems. Appl Catal B Environ2009;85:171-9.
21.Seid Ma, Movahedian Ah. P-chlorophenol oxidation in industrial effluent by ultrasonic fenton technology. Water And Wastewater 2011;2:111-8.
22.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]. Ind Eng Chem Res2014;53:4902-12.(Persian)
23.Songhu Y, Xiaohua L. Comparison treatment of various chlorophenols by electro-Fenton method: relationship between chlorine content and degradation. J Hazard Mater2005;118:85-92.
24.Babuponnusami A, Muthukumar K. Advanced oxidation of phenol a

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-07]

comparison between fenton electro-fenton, sono-electro-fenton and photo-electro-fenton processes. Chem Eng J 2012;183:1-9.
25.Panizza M, Cerisola G. Electrochemical generation of H2O2in low ionic strength media on gas diffusion cathode fed with air. Electrochim Acta 2008;54:876-8.
26.Daneshvar N, Vatanpour SV, Khataei A, Rasoulifard M, Rastgar M. Decolorization of mixture of dyes containing malachite geen and orange II by fenton-like reagent. J Color Sci Technol2008; 6:23-7.
27.Eslami A, Massoudinejad MR, Ghanbari F, Veisi F, Moradi M, Mehdipour F. [Decolorization and Mineralization of Real Textile Wastewater Using Electrogenerated Hydrogen Peroxide in the Presence of Copper Ion]. J Mazandaran Univ Med Sci 2013; 23:103-11.(Persian)
28.Ghosh D ,Solanki H, Purkait M. Removal of Fe (II) from tap water by electrocoagulation technique. J Hazard Mater 2008;155:135-43.
29.Pletcher D. Indirect oxidations using electrogenerated hydrogen peroxide. Acta Chem Scand 1999;53:745-50.
30. Ghoneim MM, Desoky HS, Zidan NM . Electro-fenton oxidation of sunset yellow FCF azo-dye in aqueous solutions. Desalin 2011;274:22-30.
31.Gadallah TA, Badawy MI. Photocatalytic oxidation of ciprofloxacin under simulated sunlight. J Hazard Mater 2011;186:751-5.
32.Khataee A, Vatanpour V, Amani Ghadim A. Decolorization of CI acid blue 9 solution by UV/Nano-TiO2 fenton, fenton-like, electro-fenton and electrocoagulation processes: A comparative study. J Hazard Mater2009;161:1225-33.
33.Vasconcelos TG, Henriques DM, Konig A, Martins AF, Kummerer K. Photo-degradation of the antimicrobial ciprofloxacin at high pH identification and biodegradability assessment of the primary by-products. Chemosphere 2009;76:487-93.
34.Qian Y, Zhou X, Zhang Y, Zhang W, Chen J. Performance and properties of nanoscale calcium peroxide for toluene removal. Chemosphere 2013;91:717-23.

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-07]

Determination of Sono-Electrofenton Effeciency in Removal of Ciprofloxacin Antibiotic from Aqueous Solutions

Majidi S[1], RahmaniA[1], Samadi M[1], Shokoohi R[1]*

(Received: March 8, 2015 Accepted: May 19, 2015)

Abstract

Introduction: Among the growing concerns over recent decades in the field of environmental pollution, is the use of antibiotics increase bacterial resistance to antibiotics used in human body. The aim of this study was to determine the effectiveness of the Ciprofloxacin antibiotic removal from the aquatic environment.

Material & methods: This empirical study was performed at useful volume of one liter, using 4-electrode reactor made of iron with area of 40 cm2 , in the ultrasonic device with fixed frequency 40 KHz. The effect of variables such as pH, antibiotic concentrations, the amount of hydrogen peroxide, current density were studied. was studied concentration of ciprofloxacin antibiotic was determined using HPLC wavelength of 275 nm, and due to the experimental and in laboratory condition, studies have been conducted, finally the average of the results were used. The concentration of COD was measured to ensure optimal efficacy of the process.

Findings: The results showed that all variables can be effective on ciprofloxacin removal. The removal efficiency in the optimal conditions of pH=3, H2O2 concentration 150 mg/L, current density of 15 mA/cm2, the initial concentration of antibiotics 10 mg/L and a reaction time of 15 minutes was 97% and COD removal of 40 percent. Evaluated ion concentration was about 157 g/m3. In these conditions, the removal efficiency of electrofenton and ultrasonic was 75 and 3 percent respectively.

Discussion & Conclusion: Based on the results of this study, the electrofenton is a suitable process for the removal of the antibiotic ciprofloxacin. The simultaneous use of this process with ultrasonic , namely sono-electrofenton, has enhanced its efficiency.

Keywords: Ciprofloxacin antibiotic, Sono-electrofenton, Aqueous solution

1.Dept of Environmental Health Engineering, Facutly of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran
** Correspondin author Email: Rahmani@umsha.ac.ir*

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-07]