

بهینه سازی حذف سیپروفلوکساسین با فرآیند فوتوشبه فنتون به روش سطح پاسخ و تعیین سنتیک واکنش

محسن اربابی^۱، نازیلا گلشانی^{۲*}، مرتضی سدهی^۳

گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد، ایران؛ دانشجو، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد، ایران؛ گروه اپیدمیولوژی و آمار زیستی، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد، ایران.

تاریخ دریافت: ۹۵/۲/۶ تاریخ پذیرش: ۹۵/۷/۲۰

چکیده:

زمینه و هدف: ترکیبات دارویی در منابع آب آشامیدنی، علاوه بر تهدید سلامت محیط زیست باعث گسترش مقاومت باکتری ها در محیط های آبی می شوند. در این پژوهش، حذف سیپروفلوکساسین با فرآیند اکسیداسیون فوتوشبه فنتون و بهینه سازی شرایط حذف به روش سطح پاسخ مورد بررسی قرار گرفت.

روش بررسی: در این مطالعه تجربی در pH بهینه ۳، اثر غلظت اولیه سیپروفلوکساسین (۲۵۰-۵۰ میلی گرم بر لیتر)، زمان تماس (۶۰-۱۰ دقیقه)، مقدار نیترات آهن (۰/۱-۰/۵ میلی مول) و مقدار H₂O₂ (۱۲-۱ میلی مول)، نسبت مولی واکنشگرها بر راندمان حذف آنتی بیوتیک با روش طراحی مرکب مرکزی و با استفاده از نرم افزار Design Expert مورد ارزیابی قرار گرفت. برای تحلیل آماری نتایج از آزمایشات ANOVA و P-value استفاده شد. غلظت سیپروفلوکساسین با استفاده از دستگاه HPLC اندازه گیری گردید.

یافته ها: نتایج نشان داد که کارایی فرآیند با افزایش غلظت سیپروفلوکساسین، کاهش یافت و با افزایش مقدار نیترات آهن، پراکسید هیدروژن و زمان تماس افزایش یافت. در طرح مرکب مرکزی، حداکثر کارایی حذف (۸۵/۸٪) در pH=۳ غلظت سیپروفلوکساسین ۸۸/۵ میلی گرم در لیتر، نیترات آهن ۰/۳۵ میلی مول، ۱۱/۵۴ میلی مول پراکسید هیدروژن و زمان تابش ۵۷ دقیقه و نسبت مولی H₂O₂ به آهن (III) برابر [۰/۳۵] / [۱۱/۵۴] به دست آمد. بررسی روابط سینتیک نشان داد که فرآیند حذف سیپروفلوکساسین با (R²=۰/۹۵۳) از واکنش درجه دوم تبعیت کرد.

نتیجه گیری: نتایج به دست آمده از این پژوهش نشان داد که فرآیند فوتوشبه فنتون، روش موثری جهت حذف سیپروفلوکساسین از پساب است و با بهینه سازی عوامل موثر می توان از این فرآیند جهت تصفیه فاضلاب دارای آنتی بیوتیک استفاده نمود.

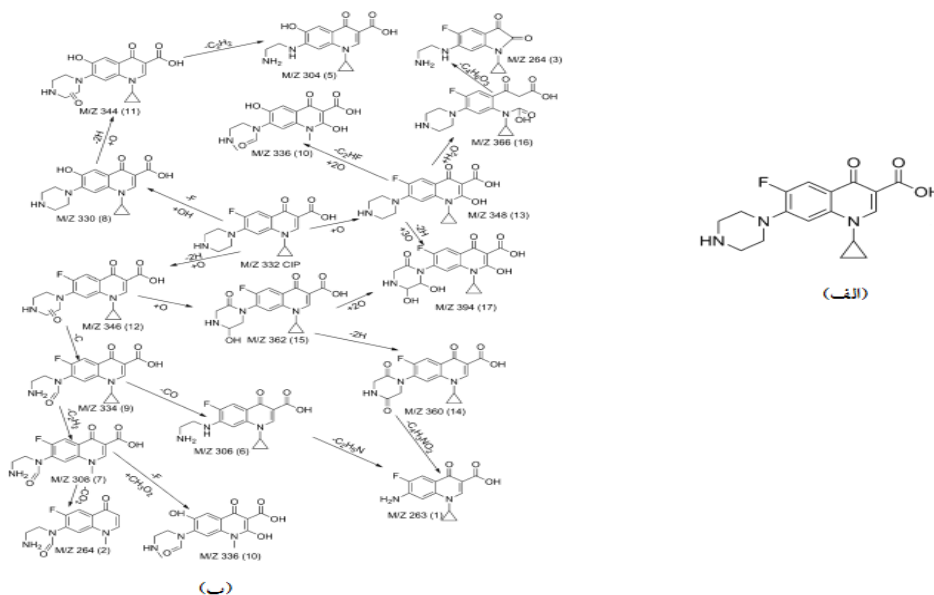
واژه های کلیدی: فوتوشبه فنتون، طرح مرکب مرکزی، سیپروفلوکساسین، آنتی بیوتیک.

مقدمه:

از منابعی که باعث آزاد شدن آنتی بیوتیک به محیط می شوند، می توان به فاضلاب های شهری، فاضلاب های صنعتی مرتبط با صنعت ساخت آنتی بیوتیک مانند داروسازی، زائادات حیوانی و شیرابه مواد زائد جامد اشاره نمود که در غلظت های مختلف در محدوده نانو گرم تا میلی گرم یافت می شوند (۲).

آنتی بیوتیک ها گروه بزرگی از مواد دارویی هستند که حدود ۱۵٪ مصرف کل داروها مربوط به آن ها است (۱). وجود آنتی بیوتیک ها در محیط زیست و از جمله آب و خاک، حتی در غلظت های کم منجر به توسعه پاتوژن های مقاوم می شود که به طور بالقوه عملکرد اکوسیستم و سلامت انسان را تهدید می نمایند.

در پساب بیمارستان بیش از ۱۵۰ میکروگرم در لیتر و در کارخانه داروسازی ۳۰ میلی گرم در لیتر شناسایی شده است (۸،۷). ساختار شیمیایی این آنتی‌بیوتیک با فرمول شیمیایی $C_{17}H_{16}FN_3O_3$ و تغییرات ایجاد شده در ساختار آن در اثر اشعه فرابنفش و پراکسید هیدروژن در تصویر شماره ۱ نشان داده شده است. ۱۷ ترکیب جانبی در اثر تجزیه سیپروفلوکساسین به وجود می‌آید که توسط دستگاه کروماتوگرافی مایع- طیف سنج جرمی متفاوت (LC-MS/MS) مشخص گردیدند (۹).



تصویر شماره ۱: الف) ساختار شیمیایی سیپروفلوکساسین

ب) ترکیبات احتمالی آن در اثر فتولیز با اشعه فرابنفش و پراکسید هیدروژن (۹)

محیط‌هایی که بار آلی داروها کم است، این روش موثر می‌باشد. فرآیند جذب قابل استفاده برای آب‌های دارای مقادیر زیاد ترکیبات آلی و یا غلظت بالای آنتی‌بیوتیک است (۱۲). کاربرد غشاها مانند نانوفیلترها در صنایع داروسازی جهت بازایی ترکیبات دارویی بسیار وسیع است (۱۳). فرآیندهای متداول تصفیه از قبیل جذب سطحی، انعقاد و لخته‌سازی در تصفیه آب و فاضلاب، به دلیل عدم تجزیه کامل آلاینده، کارایی پایین، هزینه بالای سرمایه‌گذاری و راهبری و نگهداری توانایی حذف یا تخریب آنتی‌بیوتیک‌ها را ندارند (۱۴).

حضور اتم فلور در ترکیب آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین باعث ایجاد ثبات و پایداری آن‌ها می‌شود و به همین دلیل به عنوان یک آلاینده در محیط مطرح هستند (۱۰). روش‌های متداول حذف مانند انعقاد/لخته‌سازی/ته‌نشینی با استفاده از مواد شیمیایی باعث ارتقاء ته‌نشینی جامدات، ترسیب جامدات و تشکیل کلونیدها می‌شوند (۱۱). فرآیندهای اکسیداسیون مانند کلرزنی آب حاوی آنتی‌بیوتیک قبل از تصفیه بیولوژیکی به منظور اکسیداسیون ترکیبات آلی و تجزیه آن‌ها به ترکیبات ساده‌تر و کم سمیت است. در

در چند سال اخیر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به منظور کاهش آلودگی ناشی از باقیمانده دارویی در آب استفاده شده است. به طور کلی فرآیندهای اکسایش پیشرفته دربرگیرنده کلیه فرآیندهایی هستند که در آنها با روش‌های مختلف، رادیکال‌های فعال هیدروکسیل (OH) تولید می‌شوند (۱۵). اکسیداسیون فوتوشبه‌فتون یکی از جالب‌ترین روش‌های مورد مطالعه بوده که در آن با حضور یک یون فلزی، انتقال الکترون صورت می‌گیرد. در این روش، اشعه فرابنفش در عمل اکسید نمودن ترکیبات آلی، نقش کاتالیستی دارد و ترکیبات آلی را برای اکسیداسیون شیمیایی آماده می‌کند (۱۶). از مزایای این فرآیند می‌توان به اقتصادی بودن، کارآیی آن، روش حمل آسان، سرمایه‌گذاری و مصرف کم انرژی و تولید محصولات فرآیندی بی‌ضرر مانند آب و دی‌اکسید کربن اشاره نمود (۱۷). تاکنون مطالعات مختلفی در ارتباط با کاربرد فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته در حذف باقیمانده‌های دارویی مختلف صورت گرفته است. نتایج به دست آمده توسط Arslan-Alaton و Dogruel در مورد استفاده از روش‌های مختلف اکسیداسیون مانند ازن‌زنی، فتولیز مستقیم و غیرمستقیم، فتون، شبه‌فتون، فوتوشبه‌فتون و فوتوفتون جهت پیش‌تصفیه فاضلاب صنایع داروسازی تحقیق و مشاهده نمودند که فرآیندهای مختلف فتون و شبه‌فتون با pH=۳، ۲۰ میلی‌مول پراکسید هیدروژن و ۱ میلی‌مول آهن (III)، بیشترین درصد حذف میزان حذف اکسیژن مورد نیاز شیمیایی و کل کربن آلی به ترتیب ۴۶٪ و ۶۱٪ به دست آورد. این روش‌ها نسبت به سایر روش‌ها موثرتر بودند (۱۸). Sirtori و همکاران در مطالعه خود بر روی آنتی‌بیوتیک نالیداکسیک اسید در پساب کارخانه داروسازی، به این نتیجه رسیدند که فرآیندهای تلفیقی فوتوفتون-خورشیدی و تصفیه بیولوژیکی لجن فعال، در محیط اسیدی (pH=۲/۸) دارای ۹۵٪ راندمان حذف است و مدت زمان لازم ۱۹۰ دقیقه و ۶۱ میلی‌مول پراکسید هیدروژن جهت تجزیه بیولوژیکی پساب توسط فرآیند فوتوفتون مورد نیاز است. کاهش کربن آلی

محلول به مقدار کمتر از ۳۵ میلی‌گرم بر لیتر نیز به دست آمد (۱۹). Bobu و همکاران در بررسی خود در مورد آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین با فرآیند فوتوفتون در حضور کاتالیست ناهمگن (کامپوزیت آهن-لاپونیت)، مقادیر مختلفی از pH، پراکسید هیدروژن و آهن را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت H₂O₂ به ۶۰ میلی‌گرم در لیتر، افزایش مقدار کاتالیست به ۱ گرم در لیتر و کاهش pH به ۳، بیش از ۵۷٪ از میران کل کربن آلی پس از ۳۰ دقیقه تجزیه شد (۲۰). روش‌های متعددی برای بهینه‌سازی پارامترهای موثر در فرآیندها وجود دارد، یکی از این روش‌ها، روش سطح پاسخ (RSM) است. روش سطح پاسخ مجموعه‌ای از روش‌های ریاضی و آماری برای مدل‌سازی و آنالیز مسئله است. از این روش زمانی استفاده می‌شود که پاسخ مسئله (هدف) تحت تأثیر چندین متغیر مستقل (ورودی) قرار دارد و هدف بهینه‌سازی این پاسخ است. در روش مذکور، روابط بین یک یا چند متغیر پاسخ با استفاده از تأثیر متغیرهای مستقل اندازه‌گیری می‌شود. یکی از پرکاربردترین روش‌های سطح پاسخ، طرح مرکب مرکزی (Central Composite Design= CCD) است که تعداد ۵ سطح را اعمال می‌کند (۲۱، ۲۲). با توجه به اثرات مضر آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط زیست، آلودگی آب‌های زیرزمینی و سطحی، گسترش انواع مختلف بیماری‌ها به دلیل افزایش مقاومت باکتری‌ها، عدم وجود راندمان رضایت‌بخش در روش‌های متداول تصفیه و امکان توسعه این روش در کاهش مواد دارویی، استفاده از روش‌های کاربردی حائز اهمیت است. مطالعات قبلی نشان داده که فرآیند اکسیداسیون پیشرفته در تصفیه آنتی‌بیوتیک‌ها موثر بوده، اما تاکنون مطالعه‌ای در مورد حذف سیپروفلوکساسین با استفاده از فرآیند فوتوشبه‌فتون انجام نشده است. همچنین گرچه این پارامترها قبلاً به عنوان متغیر مورد بررسی قرار گرفته‌اند، اما به طور کلی در پژوهش حاضر، طراحی فرآیند با متغیرهای تعیین شده با سایر مقالات متفاوت می‌باشد. طراحی

P کمتر از ۰/۰۵ به عنوان معنی‌دار بودن نتایج در نظر گرفته شد (۲۵). نمودارهای مربوط به نتایج به دست آمده با استفاده از نرم افزار Excel رسم گردید.

آزمایش‌های مربوط به فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فتوشبه‌فنتون در یک راکتور ناپیوسته شیشه‌ای پیرکس ۲۵۰ میلی‌لیتری حاوی ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول واکنش، در مراحل مجزا و دمای محیط انجام گرفت. این راکتور دارای لامپ اشعه فرابنفش، با رتبه اسمی ۶ وات از نوع کم فشار با شدت تابش ۲۲۰۰ میکرووات بر سانتی متر مربع و با طول موج بیش از ۲۵۴ نانومتر ساخت شرکت (آسرام ایتالیا) و دارای لوله شیشه‌ای کوارتز بود (۲۶). لامپ مذکور در وسط راکتور شیشه‌ای قرار گرفت. کل سیستم جهت جلوگیری از تابش، داخل فویل آلومینیمی پوشانده شد (۲۷، ۲۸). جهت انجام هر آزمایش، از محلول استوک ۱ گرم بر لیتر استاندارد آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین غلظت‌های مورد نظر ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر ساخته شد (۲۹، ۳۰). در این پژوهش، مقدار pH ثابت و برابر ۳ در نظر گرفته شد. علت ثابت بودن pH در این پژوهش این است که در pH کمتر از ۳، Fe(III) محلول می‌باشد. در pH بین ۳ تا ۵ آهن فریک به صورت کلوئید است. به دلیل تشکیل رسوب هیدروکسید فریک به دلیل حضور یون‌های آهن آزاد کمتر و ایجاد کدورت و کاهش انتقال تابش پرتو فرابنفش، رادیکال‌های هیدروکسیل کمتری تولید می‌شوند. همچنین با افزایش pH ($pH > 5$) رسوب $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ ایجاد می‌گردد (۳۱)، بنابراین به عنوان متغیر در نظر گرفته نشد. پس از تنظیم pH محلول‌های سنتتیک با اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم ۱ نرمال و انتقال محلول‌ها به ظرف واکنش، مقادیر مختلف از غلظت یون آهن (III) با غلظت‌های ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵ میلی‌مول در لیتر به محیط واکنش اضافه و مخلوط گردید (۲۸). سپس پراکسید هیدروژن مورد نیاز در غلظت‌های ۱، ۳/۷۵، ۶/۵، ۹/۲۵، ۱۲ میلی‌مول در لیتر افزوده شد (۳۲). پراکسید هیدروژن ماده اکسیدکننده و

مرکب مرکزی (CCD) با استفاده از روش سطح پاسخ برای تعیین شرایط بهینه، بیان میزان تأثیر هر متغیر مستقل مورد استفاده گرفت و این امر یکی از مزایای کاربرد روش‌های آماری است. در واقع هدف این مطالعه استفاده از فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فتوشبه‌فنتون برای حذف سیپروفلوکساسین با pH بهینه ۳ و بررسی تأثیر عوامل موثر مانند زمان تماس، غلظت اولیه سیپروفلوکساسین، غلظت پراکسید هیدروژن و غلظت یون آهن (III) بر راندمان حذف می‌باشد.

روش بررسی:

در این تحقیق تجربی آزمایشگاهی ناپیوسته از نمونه سنتتیک ۱ گرم بر لیتر آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین استفاده گردید. در این مطالعه از استاندارد آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین ساخت شرکت زیگما-آلدریچ، متانول (CH_4O)، استون نیتریل (CH_3CN)، نیترات آهن $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ، اسید فرمیک (CH_2O_2)، پراکسید هیدروژن (H_2O_2)، هیدروکسید سدیم $Na(OH)$ و اسید سولفوریک (H_2SO_4) (برای تنظیم pH) ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد.

برای انجام آزمایشات ابتدا در pH بهینه ۳ پارامترهای زمان تماس، غلظت اولیه سیپروفلوکساسین، غلظت مولی آهن و غلظت مولی پراکسید هیدروژن به عنوان متغیرهای مستقل در ۴ سطح و راندمان حذف سیپروفلوکساسین به عنوان متغیر پاسخ به نرم افزار طراحی آزمایش‌ها (Design Expert Software) نسخه ۷ جهت طراحی سطوح آزمایش داده شد.

به دلیل زیاد بودن تعداد نمونه‌های آزمایش برای کاهش تعداد و حجم نمونه‌ها و در نتیجه صرفه‌جویی در هزینه و زمان از روش سطح پاسخ مدل CCD برای طراحی داده‌ها استفاده شد و در مجموع ۳۰ آزمایش طراحی گردید (۲۴، ۲۳). جهت جلوگیری از خطای سیستمیک، آزمایشات به صورت تصادفی انجام شد. برای تحلیل آماری نتایج از آزمون واریانس یک طرفه (ANOVA) و مقدار P (P-value) استفاده گردید. مقدار

$$r_c = d_c/d_i = K \quad (1)$$

سرعت واکنش در سنتیک درجه یک، مستقیماً متناسب با غلظت یکی از مواد اولیه است (رابطه ۲).

$$r_c = d_c/d_i = KC \quad (2)$$

طبق رابطه ۳، سرعت واکنش در سنتیک درجه دو متناسب با توان دوم ماده اولیه پیش می‌رود (۳۶).

$$r_c = d_c/d_i = KC^2 \quad (3)$$

در این معادلات، r_c سرعت واکنش، C_0 غلظت در زمان صفر و C_t غلظت در زمان t و k ثابت سرعت واکنش است.

در واکنش درجه صفر، معادله خطی به وسیله ترسیم مقادیر C_t غلظت در زمان t به دست می‌آید. در واکنش درجه یک، از ترسیم $\ln C_t/C_0$ در زمان t و در واکنش مرتبه دوم از مقادیر $1/C_t$ در زمان t معادله خطی حاصل می‌شود. پس از ترسیم نمودارهای مرتبه‌های مختلف، شیب منحنی نمودار یا مقدار ثابت سرعت واکنش (k) قابل محاسبه است. ابعاد ضریب سرعت به مرتبه واکنش بستگی دارد. سرعت واکنش دارای آحاد غلظت^{-۱} (زمان) است. در واکنش درجه صفر ثابت سرعت واکنش بر حسب $\frac{mg}{L \cdot min}$ و در واکنش‌های درجه یک و دو به ترتیب بر حسب $\frac{1}{min}$ و $\frac{L}{mg \cdot min}$ بیان می‌گردد (۳۶). در این مطالعه برای مطالعه سینتیک واکنش از ۳ مدل سینتیک درجه صفر، درجه یک و درجه دو استفاده شد.

یافته‌ها:

در فرآیند فتوفتوتون اثر غلظت اولیه آلاینده، مقدار H_2O_2 ، نیترات آهن ۹ آب و زمان تابش مورد بررسی قرار گرفت. برای پیش بینی شرایط بهینه از رابطه (۴) استفاده شد:

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_j \cdot X_i + \sum \beta_{jj} X_j^2 + \sum \beta_{jk} \cdot X_j \cdot X_k \quad (4)$$

که در آن Y : راندمان پاسخ پیش بینی شده، β_0 : نقطه تقاطع، β_j : ضریب خطی، β_{jj} : مجذور ضریب، β_{jk} :

نیترات آهن به عنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار گرفت. جهت اختلاط از همزن مغناطیسی با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه استفاده شد. محلول‌ها در معرض تابش اشعه فرابنفش در زمان‌های مورد نظر ۱۰، ۲۲/۵، ۳۵، ۴۷/۵، ۶۰ دقیقه قرار گرفتند (۲۸). پس از طی مدت زمان مورد نظر، محلول‌ها با استفاده از صافی استات سلولز ۰/۴۵ میکرون صاف گردید. در مرحله بعد، جهت حذف عوامل مزاحم و استخراج نمونه به وسیله کارتریج از روش فاز جامد SPE استفاده گردید. ابتدا آماده سازی هر کارتریج با عبور ۳ میلی لیتر متانول و سپس ۵ میلی لیتر آب دیونیزه صورت گرفت. در مرحله بعد، نمونه صاف شده و سپس ۲ میلی لیتر مخلوط متانول/آب با درصد حجمی (۵۰/۵۰) از هر کارتریج عبور داده شد. در پایان ۱ میلی لیتر از محلول استونیتریل/متانول/اسید فرمیک با درصد حجمی (۲/۴۹/۴۹) از کارتریج توسط دستگاه مکش عبور داده شد و نمونه به دست آمده در لوله جمع آوری گردید (۳۳). نمونه نهایی به دستگاه کرماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) مجهز به یک ستون C_{18} فاز معکوس و آشکارساز فلورسانس در طول موج ۲۷۸ نانومتر تزریق شد (۳۴). با توجه به معادلات به دست آمده از نمودار کالیبراسیون غلظت آنتی‌بیوتیک اندازه گیری شد (۲۷). بر اساس فرمول راندمان، میزان حذف محاسبه گردید. در این پژوهش، سنتیک واکنش نیز مورد بررسی قرار گرفت. بررسی سینتیک واکنش‌ها اطلاعاتی در مورد سرعت واکنش و مکانیسم تبدیل واکنشگرها به محصولات در اختیار ما می‌گذارد. رابطه ریاضی بین سرعت واکنش و غلظت مواد واکنش دهنده را معادله سرعت می‌نامند. معادلات سرعت را می‌توان به صورت عبارت‌هایی که غلظت را به زمان ارتباط می‌دهند در آورد (۳۵). سرعت واکنش در سنتیک درجه صفر، مستقل از غلظت ماده اولیه است و طبق رابطه زیر تعیین می‌گردد:

آنالیز واریانس در جدول شماره ۱ آورده شده است. میزان معنی دار بودن هر ضریب با استفاده از P-values و F-values در جدول مذکور نشان داده شده است. مقادیر P کمتر از ۰/۰۵ نشان می‌دهد که چه متغیرهایی ارتباط معنی‌داری با مدل دارند و در صورتی که این مقدار بیش از ۰/۱ باشد، نشان‌دهنده غیر معنی‌دار بودن جملات مدل است (۳۷). مقدار P مدل ($P < 0.001$) نشان می‌دهد که کمتر از ۰/۱ احتمال وجود دارد که معنی دار بودن متغیرها ناشی از اختلال (noise) و خطا باشد. مقادیر مربوط به آماره F، برای مقایسه واریانس مدل و جملات آن با واریانس خطا به کار می‌رود. در صورتی که واریانس‌ها به هم نزدیک باشند، مقدار آن به سمت عدد یک میل می‌کند که نشان‌دهنده غیر معنی‌دار بودن مدل و یا جملات آن است (۳۷). ضریب تعیین (R^2) با مقدار ۸۶/۷۱٪ و ضریب تعیین تعدیل شده (R^2_{adj}) برابر ۷۴/۳٪ به دست آمد. این بدان معنی است که مدل طرح مرکب مرکزی (CCD) می‌تواند راندمان حذف را پیش‌بینی نماید.

ضریب برهم‌کنش، X_i, X_j^2, X_k, X_l : سطح متغیرهای مستقل می‌باشد.

ضرایب با استفاده از آزمون آنالیز واریانس (ANOVA) قابلیت مدل نهایی با استفاده از نرم افزار Design expert مورد بررسی قرار گرفت (۳۷). معادله چند فرمولی درجه دوم (رابطه ۵) برای پیش‌بینی راندمان به عنوان یک عملکردی از متغیرهای گوناگون به کار گرفته شد.

$$Y = 69.39 - 3.38 \text{ Cipro} + 1.81 \text{ Fe} + 3.97 \text{ H}_2\text{O}_2 + 3.39 \text{ Time} - 0.9 \text{ Cipro} \times \text{Fe} - 0.37 \text{ Cipro} \times \text{H}_2\text{O}_2 - 0.96 \text{ Cipro} \times \text{Time} - 0.41 \text{ Fe} \times \text{H}_2\text{O}_2 - 1.63 \text{ Fe} \times \text{Time} - 0.72 \text{ H}_2\text{O}_2 \times \text{Time} + 1.53 \text{ Cipro}^2 - 2.74 \text{ Fe}^2 + 8.12 \times 10^{-3} \text{ H}_2\text{O}_2^2 + 0.72 \text{ Time}^2$$

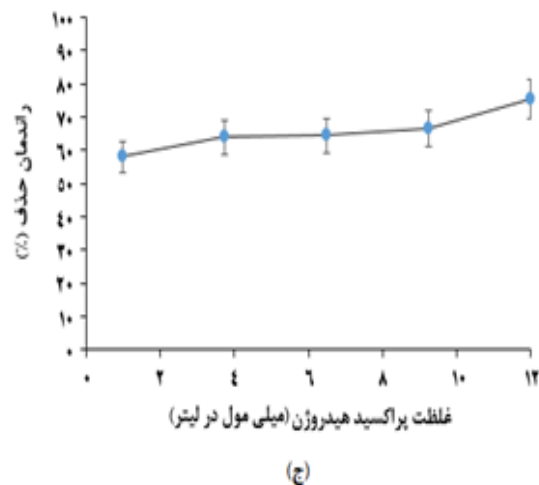
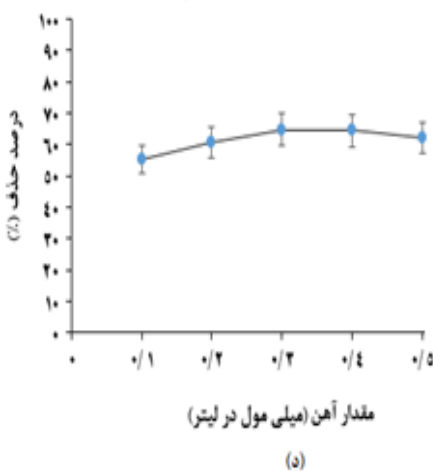
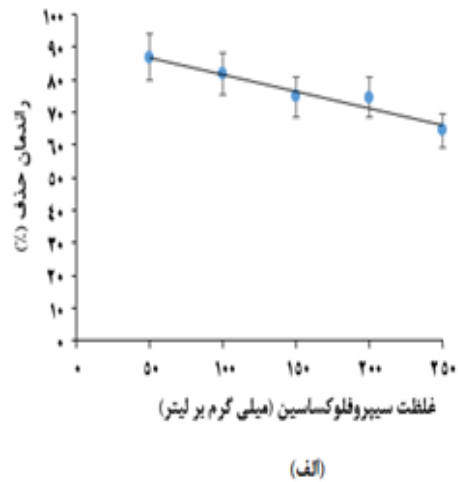
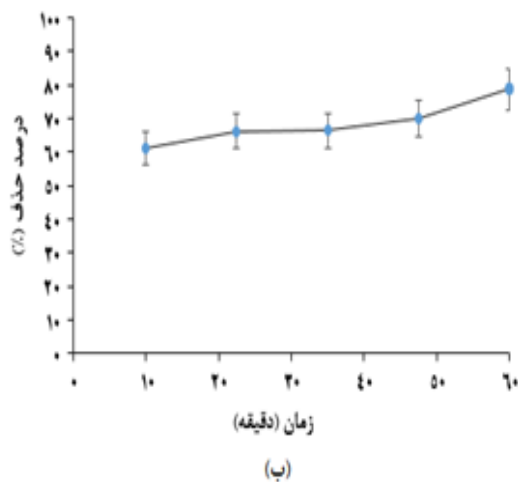
با توجه به این که ضریب مربوط به مقدار پراکسید هیدروژن در معادله بزرگ تر از سایر ضرایب است، بنابراین این متغیر بیشترین تأثیر را در مقدار پاسخ دارد. نتایج

جدول شماره ۱: نتایج آنالیز واریانس داده‌های مورد آزمایش جهت حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین

مقدار P	مقدار F	میانگین مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات ترتیبی	متغیرها
<0/001	9/97	251/7	4	1006/84	مدل
0/003	10/85	273/92	1	273/92	Cipro (میلی گرم بر لیتر)
0/09	11/3	78/55	1	78/55	Fe ³⁺ (میلی مولار)
0/034	98/14	378/42	1	378/42	H ₂ O ₂ (میلی مولار)
0/0029	93/10	275/95	1	275/95	Time (دقیقه)
0/361	0/89	12/89	1	12/89	Cipro (میلی گرم بر لیتر) × Fe ³⁺ (میلی مولار)
0/7	0/15	2/24	1	2/24	Cipro (میلی گرم بر لیتر) × H ₂ O ₂ (میلی مولار)
0/32	1/02	14/86	1	14/86	Cipro (میلی گرم بر لیتر) × Time (دقیقه)
0/67	0/19	2/72	1	2/72	Fe ³⁺ (میلی مولار) × H ₂ O ₂ (میلی مولار)
0/11	2/94	42/64	1	42/64	Fe ³⁺ (میلی مولار) × Time (دقیقه)
0/46	0/57	8/21	1	8/21	H ₂ O ₂ (میلی مولار) × Time (دقیقه)
0/053	4/42	64/16	1	64/16	Cipro ² (میلی گرم بر لیتر) ²
0/73	14/14	205/27	1	205/27	(Fe ³⁺) ² (میلی مولار) ²
0/99	1/24 × 10 ⁻⁴	1/81 × 10 ⁻³	1	1/81 × 10 ⁻³	(H ₂ O ₂) ² (میلی مولار) ²
0/33	0/97	14/15	1	14/15	Time ² (دقیقه) ²

زمان تماس و پراکسید هیدروژن نیز باعث افزایش راندمان گردید. مقدار آهن نیز بر کارایی فرآیند تأثیرگذار بود، به طوری که تا مقدار معینی راندمان حذف افزایش و سپس کاهش یافت. در نمودار شماره ۱ تأثیر متغیرهای مورد مطالعه بر روی کارایی فرآیند نشان داده شده است.

در بررسی تأثیر متغیرهای مستقل غلظت اولیه آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین، زمان تماس، غلظت پراکسید هیدروژن و آهن (III) بر متغیر راندمان حذف مشخص شد که افزایش غلظت اولیه سیپروفلوکساسین باعث کاهش راندمان حذف سیپروفلوکساسین شد. افزایش



نمودار شماره ۱: الف) تأثیر غلظت اولیه سیپروفلوکساسین بر راندمان حذف سیپروفلوکساسین؛ **ب)** اثر زمان تابش راندمان حذف سیپروفلوکساسین؛ **ج)** تأثیر مقدار پراکسید هیدروژن بر راندمان حذف سیپروفلوکساسین؛ **د)** تأثیر مقدار آهن (III) بر راندمان حذف سیپروفلوکساسین

مقیاس کاربردی کمک به سزایی می‌نماید. پس از بررسی مرتبه‌های مختلف سنتیک واکنش، نتایج ذیل به دست آمد.

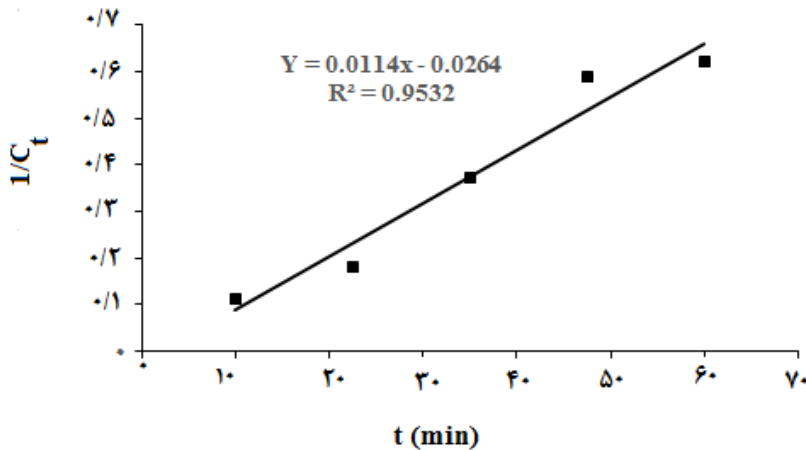
در کلیه فرآیندها جهت اطلاع از نحوه انجام واکنش حذف آلاینده، مطالعه سنتیک واکنش انجام می‌شود. این امر به مدل‌سازی و اجرای بهتر فرآیند در

جدول شماره ۱: نتایج مطالعات سنتیک واکنش ها

مرتبه	معادله خطی	ضریب تعیین (R^2)	ثابت سرعت (K)
صفر	$Y = -0.1548x + 9.6$	0.863	$\frac{mg}{0.1548 L \cdot min}$
اول	$Y = 0.1264x - 3.244$	0.77	$\frac{1}{0.1264 min}$
دوم	$Y = 0.0114x - 0.0264$	0.953	$\frac{L}{0.0114 mg \cdot min}$

همان طور که در جدول شماره ۲ مشاهده می گردد، این فرآیند از واکنش درجه دو با بیشترین ضریب تعیین ($R^2 = 0.953$) تبعیت می نماید. مقدار ضریب سرعت واکنش نیز $\frac{L}{0.0114 mg \cdot min}$ تعیین گردید. مدل خطی سنتیک واکنش درجه دو نیز ترسیم شد.

همان طور که در جدول شماره ۲ مشاهده می گردد، این فرآیند از واکنش درجه دو با بیشترین ضریب تعیین ($R^2 = 0.953$) تبعیت می نماید. مقدار



نمودار شماره ۲: سنتیک درجه دوم حذف سیپروفلوکساسین با فرآیند فتوشبه فنتون

بحث:

در این مطالعه پارامترهای مورد مطالعه برای فرآیند فتوفنتون، غلظت سیپروفلوکساسین، مقدار پراکسید هیدروژن، نترات آهن و زمان تابش در نظر گرفته شد. نتایج تجزیه و تحلیل واریانس درصد حذف سیپروفلوکساسین مطابق جدول شماره ۱، نشان می دهد که مدل برازش شده سطح پاسخ از نظر آماری ($P < 0.05$) محاسبه گردید (۳۷).

معنی دار است؛ بنابراین می توان گفت مدل خطی جهت حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین معنی دار می باشد. مقدار آماره F نیز بیانگر معنی دار بودن مدل مورد مطالعه است. این پارامتر در مطالعه کنونی برابر با ۹/۹۷ است. مقدار میزان دقت (Adeq Precision) طبق فرمول ذیل محاسبه گردید (۳۷).

$$\text{Adeq Precision} = \frac{\text{حداکثر مقدار پیش بینی شده} - \text{حداقل مقدار پیش بینی شده}}{6} \quad (6)$$

میانگین انحراف معیار کلیه مقادیر پیش بینی شده

(آنتی بیوتیک سیروفلوکساسین)، شاید رقابت ترکیبات جانبی ناشی از تجزیه آنتی بیوتیک با ترکیبات اولیه در مصرف این رادیکال‌ها افزایش یابد. بنابراین نیاز به مقدار بیشتری از پراکسید هیدروژن و آهن است. بنابراین به دلیل تولید کمتر رادیکال‌های هیدروکسیل و عدم تجزیه کامل آلانینده، راندمان حذف آنتی بیوتیک کاهش یافت. رحمانی و همکاران در بررسی کارآیی فرآیند ازن/ پرسولفات در حذف آنتی بیوتیک سیروفلوکساسین از پساب صنایع دارویی مشاهده نمودند که با افزایش غلظت آلانینده از ۱۰ میلی گرم بر لیتر به ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، کارآیی فرآیند از ۹۶/۳۶٪ به ۳۸/۷۸٪ کاهش یافت (۴۰).

Elmolla و Chaudhuri در مورد تأثیر فرآیند فتوفتون بر روی راندمان حذف آنتی بیوتیک‌های آموکسی سیلین، آمپی سیلین و کلواکسی سیلین مطالعه نمودند. نتیجه تحقیقات نشان داد که با افزایش غلظت اولیه آنتی بیوتیک درصد حذف اکسیژن مورد نیاز شیمیایی نیز کاهش یافت و در غلظت حداقل (۱۰۰ میلی گرم بر لیتر) بیشترین درصد حذف آنتی بیوتیک‌های آموکسی سیلین، آمپی سیلین و کلواکسی سیلین به ترتیب ۸۰/۸٪، ۷۴/۹٪ و ۷۲/۳٪ بود (۲۶). دهقانی و همکاران در مطالعه فرآیند فتون بر روی آنتی بیوتیک سولفونامید مشاهده نمودند که افزایش غلظت آنتی بیوتیک تأثیر منفی بر راندمان حذف دارد و در حداقل غلظت (۰/۰۷۹ میلی مول) حداکثر درصد حذف معادل ۹۹٪ به دست آمد (۲۷).

یکی از فاکتورهایی که در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفت، زمان تماس بود. بازه زمانی ۶۰-۱۰ دقیقه برای بررسی تأثیر پارامترهای موثر در فرآیند حذف سیروفلوکساسین در نظر گرفته شد. این فاکتور بر اساس نتایج آنالیز واریانس رابطه معنی داری با راندمان حذف دارد (P=۰/۰۰۲۹). نتایج آزمایش‌ها نشان داد که افزایش

اگر این نسبت بیش از ۴ باشد، مناسب بودن مدل را نشان می‌دهد که در یافته‌های حاصل مقدار آن ۱۲/۲۳ است. آذری و همکاران در بررسی جذب رنگ بازیک بنفش ۱۶ از محلول آبی توسط نانوکامپوزیت مغناطیسی کربن فعال- آهن صفر به روش سطح پاسخ، مقدار آماره F و مقدار میزان دقت را به ترتیب ۲۷/۱۲ و ۲۰/۶۴ به دست آوردند (۳۸).

به منظور کنترل برازش مدل و اطمینان از فراهم‌سازی تقریب مناسب داده‌ها در سیستم واقعی، ارزیابی مدل یا مقبولیت آن ضروری است. معیارهای نیکویی برازش به صورت عددی به عنوان یک ابزار اولیه برای ارزیابی مدل در راستای تعمیم مقبولیت آن به سیستم‌های واقعی، استفاده می‌شود (۳۹). مقدار عدم برازش ۰/۴۲۹۱ به دست آمد. بر اساس نتایج آنالیز واریانس با اطمینان ۹۵٪ غلظت اولیه سیروفلوکساسین یکی از فاکتورهای معنی دار بر بازده حذف سیروفلوکساسین است؛ بنابراین نتایج نشان می‌دهند که با افزایش غلظت سیروفلوکساسین، کارآیی فرآیند کاهش یافت. بر اساس نمودار شماره ۱- الف، حداکثر درصد حذف ۸۶/۹۸٪ در حداقل غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر به دست آمد و این غلظت به عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید. غلظت اولیه آنتی بیوتیک بر انتخاب مقدار پراکسید هیدروژن و آهن تأثیر مستقیم دارد. کارآیی فرآیند فوتوشبه فتون به تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل بستگی دارد. در غلظت‌های پایین با افزایش مقدار فتولیز پراکسید هیدروژن، مقدار رادیکال‌های هیدروکسیل نیز افزایش یافت؛ اما با افزایش غلظت اولیه آنتی بیوتیک سیروفلوکساسین، مقدار مصرف پراکسید هیدروژن و آهن (III) نیز افزایش و مقدار رادیکال‌های هیدروکسیل اسکاونجر (Scavenger) کمتر می‌شود. همچنین در حضور مقادیر بیشتر ترکیبات آلی

(۷۵/۴۵٪) در غلظت ۱۲ میلی مول در لیتر به دست آمد. Gonzalez و همکاران در مطالعه خود در مورد حذف آنتی بیوتیک سولفامتاکسازول با فرآیند فتوفنتون بر آن به این نتیجه رسیدند که با افزایش میزان پراکسید هیدروژن (بیش از ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر) درصد حذف کل کربن آلیاز ۲/۴٪ به ۸۰٪ افزایش یافت. این امر می تواند به دلیل تشکیل ترکیبات مختلف و جانبی در هنگام واکنش باشد. مقادیر زیاد پراکسید هیدروژن با تولید رادیکال های هیدروکسیل بیشتر، ترکیبات هدف و میانی را حذف می کنند. به همین کارایی فرآیند افزایش یافت (۲۹).

Bobu و همکاران کارایی فرآیند فتوفنتون را در اکسیداسیون سیپروفلوکساسین در حضور کاتالیست های ناهمگون را مورد بررسی قرار دادند و دریافتند که میزان تجزیه در محیط اسیدی با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن و کاتالیست، افزایش یافت. مقدار بهینه پراکسید هیدروژن ۶۰ میلی مول تعیین شد و میزان تجزیه ۵۷٪ بود (۲۰). Fan و همکاران تجزیه آنتی بیوتیک سولفاسالازین با فرآیند شبه فنتون مورد بررسی و تأثیر فاکتورهایی مانند غلظت آهن و پراکسید هیدروژن را مطالعه نمودند. آن ها دریافتند که با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن از ۱ میلی مول به ۱۶ میلی مول درصد حذف آنتی بیوتیک به ۹۹/۵٪ افزایش یافت (۳۲). بر اساس نتایج به دست آمده، مشخص گردید که افزایش غلظت آهن (III) از ۰/۱ تا ۰/۳ میلی مول در لیتر باعث افزایش کارایی حذف از ۵۵/۱۶٪ به ۶۴/۷٪ شد، اما پس از آن با افزایش مقدار آهن راندمان حذف کاهش یافت و در غلظت ۰/۵ میلی مول در لیتر راندمان به ۶۲/۲۸٪ کاهش یافت (نمودار شماره ۱- د). بنابراین غلظت بهینه ۰/۳ میلی مول در لیتر بود. در فرآیند فتوشبه فنتون، یون های آهن در مقادیر کم نقش کاتالیزور را در فرآیند دارند. مقادیر زیاد آهن (III) منجر به تولید سریع تر رادیکال های هیدروکسیل OH[•] و HO₂ و تولید مجدد یون های فرس در طی واکنش می شود و در نتیجه کارایی فرآیند بیشتر می گردد.

زمان تماس اثر مثبتی بر راندمان حذف دارد. در نمودار شماره ۱- ب نیز مشاهده می شود که با افزایش زمان تماس از ۱۰ به ۶۰ دقیقه، راندمان حذف نیز افزایش یافت (۷۸/۶۶٪). زمان تماس بهینه ۶۰ دقیقه بیان شد. این امر می تواند به این دلیل باشد که با افزایش زمان واکنش، مقدار بیشتری از پراکسید هیدروژن در اثر تابش اشعه فرابنفش مورد تجزیه قرار می گیرد و بنابراین مقدار بیشتری رادیکال هیدروکسیل تولید شده و ترکیب های آلی مقاوم در مدت زمان تماس بیشتر توسط این رادیکال ها تجزیه می گردند و مقدار حذف آنتی بیوتیک نیز افزایش یافت. مطالعه انجام شده توسط Gurses و Arslan-Alaton بر روی اکسیداسیون آنتی بیوتیک پنی سیلین جی توسط فرآیند فتوشبه فنتون نشان داد که در شرایط بهینه مقدار زمان لازم جهت حذف ۳۰ دقیقه است (۱۶). Elmolla و Chaudhuri در بررسی کارایی مطالعه خود بر روی آنتی بیوتیک های آموکسی سیلین، آمپی سیلین و کلواکسی سیلین با فرآیند فتوفنتون مدت زمان مورد نیاز جهت حذف ۸۰/۸٪ COD و ۵۸/۴٪ کربن آلی محلول را ۵۰ دقیقه بیان کردند. البته تجزیه کامل آنتی بیوتیک در شرایط بهینه در مدت ۲ دقیقه اتفاق افتاد (۲۶). در مطالعه ای که توسط Homem و همکاران در مورد حذف آموکسی سیلین با فرآیند فتون صورت گرفت مدت زمان بهینه نیز ۳۰ دقیقه بیان گردید (۴۱).

در این مطالعه، با افزایش غلظت اولیه پراکسید هیدروژن، مقدار رادیکال های هیدروکسیل تولیدی همراه با جذب بیشتر پرتو فرابنفش نیز افزایش یافت (نمودار شماره ۱- ج). پراکسید هیدروژن نقش موثری در این فرآیند به عنوان منبع تولید رادیکال های هیدروکسیل (OH₂ و OH) دارد. این پارامتر رابطه معنی داری با راندمان حذف دارد (P<۰/۰۵). افزایش غلظت اولیه پراکسید هیدروژن در فرآیند باعث می شود که سرعت تولید انواع اکسیژن فعال و رادیکال های هیدروکسیل نیز سیر صعودی داشته باشد و در نتیجه کارایی فرآیند افزایش یافت. حداکثر کارایی حذف

افزایش بیش از اندازه مقادیر یون فریک و ترکیب این یون با رادیکال هیدروکسیل، مانع افزایش راندمان حذف سیروفلوکساسین می‌شود. بنابراین کارآیی فرآیند کاهش یافت (۳۲). Fan و همکاران در مطالعه خود بر کارآیی فرآیند شبه‌فتون بر حذف سولفاسالازین، مشاهده نمودند که با افزایش مقدار آهن (III) تا ۰/۲ میلی‌مول راندمان افزایش و سپس در مقادیر بالاتر آهن، مقدار سولفاسالازین کاهش یافت (۳۲).

Shemer و همکاران تأثیر روش‌های فتولیز مستقیم و غیرمستقیم، فتون و فتوفتون را بر روی آنتی‌بیوتیک مترونیدازول بررسی نمودند. مشاهده شد که در فرآیند فتون غلظت آهن بسیار تأثیرگذار است و در غلظت‌های زیاد باعث افزایش بازده حذف آنتی‌بیوتیک می‌گردد (۴۲). Perez-Moya و همکاران در بررسی خود در مورد تأثیر فرآیند فتوفتون بر حذف آنتی‌بیوتیک سولفامتازین مشاهده نمودند که حداکثر درصد حذف کل کربن آلی (TOC) ۶۰٪ و تجزیه کامل سولفامتازین با استفاده از ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر یون آهن (II) به دست می‌آید و افزایش میزان آهن مصرفی نقش مثبتی در فرآیند دارد (۴۳).

پس از ثبت نتایج داده‌های آزمایشگاهی در نرم افزار طراحی داده‌ها، به منظور تعیین شرایط بهینه فرآیند فتوشبه فتون و حداکثر درصد حذف آنتی‌بیوتیک سیروفلوکساسین از محلول آبی، راندمان حذف (متغیر پاسخ) حداکثر (maximize) و متغیرهای مستقل در محدوده (in range) در نرم‌افزار تعریف شدند و شرایط بهینه برای دستیابی به حداکثر درصد به دست آمد. شرایط بهینه پیش‌بینی شده حداکثر کارآیی حذف سیروفلوکساسین ۸۵/۸٪ با غلظت اولیه سیروفلوکساسین ۸۸/۵ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت آهن ۰/۳۵ میلی‌مول در لیتر، زمان تابش ۵۷ دقیقه و غلظت پراکسید هیدروژن ۱۱/۵۴ میلی‌مول در لیتر به دست آمد که به نتایج به دست آمده از نمونه‌های شرایط آزمایشگاهی بسیار نزدیک بود. بنابراین مدل مورد استفاده طرح مرکب مرکزی دارای

مقبولیت و مناسب است.

سنتیک واکنش‌ها بیان‌کننده سرعت واکنش هستند. از نظر تئوری، سرعت واکنش، سرعت کاهش واکنشگرها یا سرعت افزایش محصولات را بیان می‌کند و با غلظت مواد واکنش دهنده که به توان‌های گوناگونی رسیده باشد تناسب مستقیم دارد. سرعت واکنش اصولاً با اندازه‌گیری غلظت ماده‌ی اولیه و یا یک محصول در مدت زمان تکمیل فرآیند تعیین می‌شود. درجه واکنش‌های مختلفی در فرآیند تصفیه فاضلاب وجود دارد. در واکنش مرتبه صفر، سرعت واکنش مستقل از غلظت ماده واکنش دهنده است. در این حالت با گذشت زمان و کاهش غلظت ماده اولیه، سرعت واکنش تغییر نمی‌نماید و واکنش تا پایان زمان واکنش با مقدار ثابتی پیش می‌رود. بنابراین تغییر غلظت واکنش دهنده در بازه‌های زمانی مساوی با یکدیگر مساوی است.

واکنش‌های درجه یک به واکنش‌هایی گویند که سرعت واکنش فقط تابع غلظت یک ماده است. در واکنش مرتبه دو، سرعت واکنش با توان دوم یک ماده اولیه پیش می‌رود (۳۶). در این مطالعه سنتیک واکنش در مرتبه‌های مختلف صفر، یک و دو مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس ضرایب تعیین به دست آمده از جدول شماره ۲، مشخص گردید که فرآیند حذف آنتی‌بیوتیک با ضریب تعیین $R^2=0/953$ از نوع درجه دو، دارای ضریب ثابت واکنش سرعت $\frac{L}{mg \cdot min}$ ۰/۱۱۴ است. نمودار شماره ۲ تأیید کننده این امر است.

رحمانی و همکاران در بررسی کارآیی فرآیند ازن/ پرسولفات در حذف آنتی‌بیوتیک سیروفلوکساسین از پساب صنایع دارویی مشاهده نمودند که سنتیک واکنش مورد نظر با $R^2=0/99$ از نوع درجه دو است (۴۰). Shemer و همکاران تأثیر اشعه فرابنفش، UV/H_2O_2 ، فتون و فتوفتون را بر روی آنتی‌بیوتیک مترونیدازول بررسی نمودند.

مشاهده شد که اشعه فرابنفش و UV/H_2O_2 سینتیک درجه یک و فرآیندهای فنتون و فتوفنتون از سینتیک درجه دو پیروی می کنند (۴۲).

سینتیک درجه دو پیروی می کنند (۴۲).

پیش می رود. ضریب ثابت سرعت واکنش $\frac{L}{mg \cdot min}$ ۰/۰۱۱۴ تعیین گردید. با توجه به نتایج حاصل از این پژوهش و کارآیی موثر فرآیند فتوشبه فنتون در کاهش مقدار آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین، می توان از تلفیق این روش همراه با فرآیند تصفیه بیولوژیکی به منظور حذف و یا افزایش تجزیه پذیری آنتی بیوتیک های مقاوم به تجزیه بیولوژیکی در مقیاس واقعی استفاده نمود.

تشکر و قدردانی:

این مقاله بخشی از طرح مصوب دانشگاه با شماره ۲۲۷۳-۷۳-۰۱-۱۳۹۳ می باشد که نویسندگان مراتب تقدیر خود را از معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد و همکاری کارشناسان محترم آزمایشگاه آب و فاضلاب گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت و آقای رضانی (مدیریت محترم بیمارستان هاجر)، به خاطر ارسال نمونه های پساب بیمارستان قدردانی و امتنان خود را اعلام می کند.

در این پژوهش جهت حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از محلول های آبی از فرآیند فتوشبه فنتون استفاده گردید. نتایج آزمایش نشان داد که سرعت حذف به وسیله این فرآیند به عوامل زیادی مانند غلظت پراکسید هیدروژن، غلظت آهن (III)، مدت زمان تابش و همچنین غلظت اولیه سیپروفلوکساسین بستگی دارد. افزایش مقدار پراکسید هیدروژن، مقدار نترات آهن و زمان تابش و کاهش غلظت اولیه سیپروفلوکساسین راندمان حذف را افزایش داد. در طرح مرکب مرکزی (CCD) حداکثر کارآیی (۰/۸۵/۸) با غلظت ۸۸/۵ میلی گرم بر لیتر سیپروفلوکساسین، ۰/۳۵ میلی مولار نترات آهن، ۱۱/۵۴ میلی مولار پراکسید هیدروژن و زمان تابش ۵۷ دقیقه و نسبت مولی H_2O_2 به آهن (III) برابر $[0/35] / [11/54]$ به دست آمد. مطالعه سینتیک واکنش ها نشان داد که فرآیند حذف

نتیجه گیری:

در این پژوهش جهت حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از محلول های آبی از فرآیند فتوشبه فنتون استفاده گردید. نتایج آزمایش نشان داد که سرعت حذف به عوامل زیادی مانند غلظت پراکسید هیدروژن، غلظت آهن (III)، مدت زمان تابش و همچنین غلظت اولیه سیپروفلوکساسین بستگی دارد. افزایش مقدار پراکسید هیدروژن، مقدار نترات آهن و زمان تابش و کاهش غلظت اولیه سیپروفلوکساسین راندمان حذف را افزایش داد. در طرح مرکب مرکزی (CCD) حداکثر کارآیی (۰/۸۵/۸) با غلظت ۸۸/۵ میلی گرم بر لیتر سیپروفلوکساسین، ۰/۳۵ میلی مولار نترات آهن، ۱۱/۵۴ میلی مولار پراکسید هیدروژن و زمان تابش ۵۷ دقیقه و نسبت مولی H_2O_2 به آهن (III) برابر $[0/35] / [11/54]$ به دست آمد. مطالعه سینتیک واکنش ها نشان داد که فرآیند حذف

منابع:

1. Valverde RS, Garcia MDG, Galera MM, Goicoechea HC. Determination of tetracyclines in surface water by partial least squares using multivariate calibration transfer to correct the effect of solid phase preconcentration in photochemically induced fluorescence signals. *Anal Chim Acta*. 2006; 562(1): 85-93.
2. LaPara TM, Burch TR, McNamara PJ, Tan DT, Yan M, Eichmiller JJ. Tertiary-treated municipal wastewater is a significant point source of antibiotic resistance genes into Duluth-Superior Harbor. *Environ Sci Technol*. 2011; 45(22): 9543-9.
3. Elmolla ES, Chaudhuri M. Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution. *Desalination*. 2010; 256(1): 43-7.
4. Kummerer K. Antibiotics in the aquatic environment: A review--part I. *Chemosphere*. 2009; 75(4): 417-34.
5. Krishna JR, Naga B, Sandhya SH, Prasad V. Development and Validation of RP-HPLC method for the Simultaneous estimation of Ciprofloxacin Hydrochloride and Ornidazole in Combined Pharmaceutical Dosage Form. *J Adv Pharm Tech Res*. 2014; 4(4): 440-3.
6. Zotou A, Miltiadiou N. Sensitive LC determination of ciprofloxacin in pharmaceutical preparations and biological fluids with fluorescence detection. *J Pharm Biomed Anal*. 2002; 28(3): 559-68.

7. 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(1-2): 101-11.
8. Wei R, Ge F, Huang S, Chen M, Wang R. Occurrence of veterinary antibiotics in animal wastewater and surface water around farms in Jiangsu Province, China. *Chemosphere*. 2011; 82(10): 1408-14.
9. Guo H-G, Gao N-Y, Chu W-H, Li L, Zhang Y-J, Gu J-S, et al. Photochemical degradation of ciprofloxacin in UV and UV/H₂O₂ process: Kinetics, parameters, and products. *Ecol Sci Pollut Res*. 2013; 20(3): 3202-13.
10. Peng H, Pan B, Wu M, Liu Y, Zhang D, Xing B. Adsorption of ofloxacin and norfloxacin on carbon nanotubes: Hydrophobicity- and structure-controlled process. *J Hazard Mater*. 2012; 233-234: 89-96.
11. Eckenfelder WW. *Wastewater treatment*. USA: John Wiley and Sons; 2007.
12. Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices: A review. *J Environ Manage* 2011; 92: 2304-47.
13. Oatley DL, Cassey B, Jones P, Bowen WR. Modelling the performance of membrane nanofiltration- recovery of a high-value product from a process waste stream. *Chem Eng Sci*. 2005; 60(7): 1953-64.
14. El-Shafey el SI, Al-Lawati H, Al-Sumri AS. Ciprofloxacin adsorption from aqueous solution onto chemically prepared carbon from date palm leaflets. *J Environ Sci*. 2012; 24(9): 1579-86.
15. Babuponnusami A, Muthukumar K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *J Env Chem Eng*. 2014; 2(1): 557-72.
16. Arslan-Alaton I, Gurses F. Photo-Fenton-like and photo-fenton-like oxidation of Procaine Penicillin G formulation effluent. *J Photochem Photo Chem*. 2004; 165(1): 165-75.
17. Ghaly MY, Hartel G, Mayer R, Haseneder R. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study. *Waste Manag*. 2001; 21(1): 41-7.
18. Arslan-Alaton I, Dogruel S. Pre-treatment of penicillin formulation effluent by advanced oxidation processes. *J Hazard Mater*. 2004; 112(1-2): 105-13.
19. Sirtori C, Zapata A, Oller I, Gernjak W, Aguera A, Malato S. Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment. *Water Res*. 2009; 43(3): 661-8.
20. Bobu M, Yediler A, Siminiceanu I, Schulte-Hostede S. Degradation studies of ciprofloxacin on a pillared iron catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008; 83(1): 15-23.
21. Aggarwal A, Singh H, Kumar P, Singh M. Optimizing power consumption for CNC turned parts using response surface methodology and Taguchi's technique: A comparative analysis. *J Mater Process Tech*. 2008; 200(1): 373-84.
22. Tan I, Ahmad A, Hameed B. Optimization of preparation conditions for activated carbons from coconut husk using response surface methodology. *Chem Eng J*. 2008; 137(3): 462-70.
23. Kamali H, Jalilvand MR, Aminimoghadamfarouj N. Pressurized fluid extraction of essential oil from *Lavandula hybrida* using a modified supercritical fluid extractor and a central composite design for optimization. *J Sep Sci*. 2012; 35(12): 1479-85.
24. Khataee AR, Kasirib MB, Alidokht L. Application of response surface methodology in the optimization of photocatalytic removal of environmental pollutants using nanocatalysts. *Environmental Technology*. 2011; 33(15-16): 1669-84.
25. Mourabet M, El Rhilassi A, El Boujaady H, Bennani-Ziatni M, El Hamri R, Taitai A. Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on Apatitic tricalcium phosphate using Box-Behnken design and desirability function. *Appl Surf Sci* 2012; 258(10): 4402-10.
26. Elmolla ES, Chaudhuri M. Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-Fenton process. *J Hazard Mater*. 2009; 172(2-3): 1476-81.
27. Dehghani S, Jonidi Jafari A, Farzadkia M, Gholami M. Sulfonamide antibiotic reduction in aquatic environment by application of fenton oxidation process. *Iranian J Environ Health Sci Eng*. 2013; 10(29): 5-1.

28. Mohammadi AS, Yazdanbakhsh AR, Sardar M. Chemical oxygen demand removal from synthetic wastewater containing non-beta lactam antibiotics using advanced oxidation processes: A comparative study. *Arch Hyg Sci Vol.* 2013; 2(1): 23-30.
29. Gonzalez O, Sans C, Esplugas S. Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates. *J Hazard Mater.* 2007; 146(3): 459-64.
30. Fan X, Hao H, Wang Y, Chen F, Zhang J. Fenton-like degradation of nalidixic acid with Fe^{3+} / H_2O_2 . *Environ Sci Pollut Res Int.* 2013; 20(6): 3649-56.
32. Fan X, Hao H, Shen X, Chen F, Zhang J. Removal and degradation pathway study of sulfasalazine with Fenton-like reaction. *J Hazard Mater.* 2011; 190(1-3): 493-500.
33. Zhou Z, Jiang JQ. Detection of ibuprofen and ciprofloxacin by solid-phase extraction and UV/Vis spectroscopy. *J Appl Spectrosc.* 2012; 79(3): 459-64.
34. De Lima Perini JA, Perez-Moya M, Nogueira RFP. Photo-Fenton degradation kinetics of low ciprofloxacin concentration using different iron sources and pH. *J Photochem Photo Chem.* 2013; 259: 53-8.
35. Bhattacharyya KG, Gupta SS. Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu (II) from aqueous solution. *Separ Sci Technol.* 2006; 50(3): 388-97.
36. Wang Q, Snyder S, Kim J, Choi H. Aqueous ethanol modified nanoscale zerovalent iron in bromate reduction: Synthesis, characterization, and reactivity. *Environ Sci Technol.* 2009; 43(9): 3292-9.
37. Montgomery D. Design and analysis of experiments. USA: John Wiley and Sons. New York; 1991.
38. Azari A, Gholami M, Torkshavand Z, Yari A, Ahmadi E, Kakavandi B. Evaluation of Basic Violet 16 Adsorption from Aqueous Solution by Magnetic Zero Valent Iron-activated Carbon Nanocomposite using Response Surface Method: Isotherm and Kinetic Studies. *J Res Med Sci.* 2015; 24(121): 333-47.
39. Rand M, Greenberg AE, Taras MJ. Standard methods for the examination of water and wastewater USA: Washington, DC: American Public Health Association; 1976.
40. Rahmani AR, Shabanlo A, Majidi S, Tarlani Azar M, Mehralipour J. Efficiency of Ciprofloxacin removal from Pharmaceutical effluents using the Ozone/Persulfate (O_3/PS) process. *J water wastewater.* 2016; 1(101): 40-8.
41. 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.
42. Shemer H, Kunukcu YK, Linden KG. Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere.* 2006; 63(2): 269-76.
43. Perez-Moya M, Graells M, Castells G, Amigo J, Ortega E, Buhigas G, et al. Characterization of the degradation performance of the sulfamethazine antibiotic by photo-Fenton process. *Water Res.* 2010; 44(8): 2533-40.

Optimization removal of ciprofloxacin with photo Fenton process using response surface methodology and determination the kinetics of the reaction

Arbabi M¹, Golshani N^{2*}, Sedehi M³

¹Environmental Health Engineering Dept., Shahrekord University of Medical Sciences, Shahrekord, I.R. Iran; ²Student, Environmental Health Engineering Dept., Shahrekord University of Medical Sciences, Shahrekord, I.R. Iran; ³Biological Statistics and Epidemiological Dept., Shahrekord University of Medical Sciences, Shahrekord, I.R. Iran.

Received: 25/Apr/2016 Accepted: 11/Oct/2016

Background and aims: Pharmaceutical compounds in drinking water resources, in addition to the threat for environmental health, spread of bacterial resistance in aqueous environments. In this study, ciprofloxacin removal by photo Fenton oxidation process and optimization of the removal conditions was evaluated using response surface methodology.

Methods: In this experimental study, in optimum pH=3, the effect of initial concentration of ciprofloxacin (50-250 mg/L), contact time (10-60 min), the amount of iron nitrate (0.1-0.5 mM) and the amount of H₂O₂ (1-12 mM), mole ratio of reactants of the antibiotic removal per central composite design by Design Expert software was evaluated. For statistical analysis of data, ANOVA test and P-value was used. Ciprofloxacin concentrations were measured using HPLC.

Results: The results showed that removal efficiency by increasing concentrations of ciprofloxacin decreased and with increasing the amount of ferric nitrate, hydrogen peroxide and exposure time increased. In central composite design method, maximum removal efficiency (85.8%) in pH= 3, was obtained with concentration 88.5 mg/l ciprofloxacin, 0.35 mM iron nitrate, 11.54 mM H₂O₂ and exposure time of 57 min and molar ratio of H₂O₂ to Fe (III) were [11.54]/ [0.35]. Investigation revealed kinetics terms showed that the removal of ciprofloxacin with (R²= 0.953) was followed second order rate.

Conclusions: The results obtained from this research indicated that photo Fenton- like process is effective way to remove ciprofloxacin from wastewater and with optimization affecting factors; this method can be used for wastewater treatment with antibiotic.

Keywords: Photo Fenton-like, Central composite design, Ciprofloxacin, Antibiotic.

Cite this article as: Arbabi M, Golshani N, Sedehi M. Optimization removal of ciprofloxacin with photo Fenton process using response surface methodology and determination the kinetics of the reaction. J Shahrekord Univ Med Sci. 2017; 19(2): 17-31.

***Corresponding author:**

Student, Environmental Health Engineering Dept., Shahrekord University of Medical Sciences, Shahrekord, I.R. Iran. Tel: 00989131864484, E-mail: nazi_golshani@yahoo.com