

The survey of Ultrasound – Electrocoagulation process in removal of Ciprofloxacin from aqueous through central composite design

Mohammad Reza Samarghandi¹, Zahra Shahbazi², Roghyeh Bahadori³, Jamal Mehralipour^{4*}, Zahra Azad Miveh⁵

1- Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

2- Graduates, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

3- M.sc student, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

4- PhD candidate, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

5- School of Medicine, Saveh, Markazi, Iran

Abstract

Background and aims: Presence of antibiotics as emerging pollutants have aroused increasing concerns. The modelling of electrocoagulation process with ultrasound in the removal of Ciprofloxacin in aqueous solutions was aimed in the present study.

Materials and Methods: In this study a reactor with 1000 mL volume was used. Copper and iron electrodes were exploited as cathode and anode electrodes. Electrodes were connected to a direct electrical current supply as monopolar. The optimization of pH, current density, initial concentration of CIP and reaction time were conducted by CCD and finally suitable model was presented. In optimized conditions, the amount of electrode corrosion, COD and TOC removal, changes in the UV-Vis adsorption and FT-IR spectrum was measured. All procedures in study were conducted ethically.

Results: Optimum conditions were found to occur at pH, current density, and reaction time of 7. 4, 1.5 In this situation the predicted and A and 30 min, respectively in 15 mg CIP /L as an initial concentration actual efficiencies were 88.21 and 86.37 %, respectively. Also, a moderate COD and TOC removal, about 64 and 51 percent was achieved, respectively. Result of FT-IR analysis showed considerable changes in functional groups during removal process. Synergist effect of US in electrocoagulation process was estimated to be only 14 percent.

Conclusion: The results indicate that the proposed process have a good efficiency in CIP removal. It is possible to decrease the concentrations of similar pollutants before their discharge to the environment by the use of this method.

Keywords: Ultrasound – Electrocoagulation process, modelling, Ciprofloxacin, Central composite design, aqueous

Corresponding Author: School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Email: jamalmehralipour@yahoo.com

Received: 13. Dec. 2017

Accepted: 19. May. 2018

بررسی فرایند سونو-الکتروکواگولاسیون در حذف سیپروفلوکساسین از محیط های آبی با طراحی ترکیبی مرکزی

محمد رضا سمرقندی^۱، زهرا شهبازی^۲، رقیه بهادری^۳، جمال مهرعلی پور^{۴*}، زهرا آزاد میوه^۵

- ۱- استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط و عضو مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
- ۲- کارشناس، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
- ۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
- ۴- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
- ۵- کارشناس، دانشگاه علوم پزشکی ساوه، ساوه، ایران

چکیده

زمینه و اهداف: حضور ترکیبات آنتی بیوتیک بعنوان آلاینده های نوظهور باعث افزایش نگرانی شده است. هدف از این مطالعه، مدل سازی فرایند الکتروکواگولاسیون در حضور امواج التراسوند در حذف سیپروفلوکساسین از محیط آبی است.

مواد و روش ها: در این مطالعه، یک راکتور به حجم یک لیتر مورد استفاده قرار گرفت. الکتروود مس بعنوان کاتد و الکتروود آهن بعنوان آنود استفاده شد. اتصال الکتروودها به دستگاه تامین کننده جریان الکتریکی مستقیم بصورت تک قطبی پیوسته بود. بهینه سازی پارامترهای pH، جریان الکتریکی، غلظت اولیه سیپروفلوکساسین و زمان واکنش با استفاده از طراحی ترکیبی مرکزی انجام شد و مدل مناسب ارائه شد. در شرایط بهینه فرایند، میزان خوردگی الکتروودها، میزان کاهش COD و TOC، تغییرات ایجاد شده در منحنی طیف UV-Vis و طیف سنجی FT-IR اندازه گیری شد. در کلیه مراحل انجام پژوهش، موازین اخلاقی، مراعات گردید.

یافته ها: شرایط مناسب فرایند برای حذف آنتی بیوتیک شامل pH برابر ۷/۴، جریان الکتریکی ۱/۵ آمپر، زمان واکنش برابر ۳۰ دقیقه در غلظت اولیه ۱۵ میلی گرم در لیتر بدست آمد. در این حالت بازده تئوریک و عملی به ترتیب برابر ۸۸/۲۱ و ۸۶/۳۷ درصد بدست آمد. کاهش COD و TOC به ترتیب برابر ۶۴ و ۵۱ درصد بود. نتایج FT-IR نشان دهنده تغییرات گسترده گروه های عاملی در طی فرایند بود. خاصیت هم افزایی حضور امواج التراسوند با توان ۳۵۰ وات و ۴۰ کیلوهرتز در فرایند الکتروکواگولاسیون ۱۴ درصد تعیین شد.

نتیجه گیری: نتایج بیانگر کارایی نسبتا مناسب فرایند سونوالکتروکواگولاسیون در کاهش میزان سیپروفلوکساسین بود. با استفاده از این روش می توان پساب حاوی این آلاینده را پس از کاهش غلظت، به محیط دفع نمود.

کلید واژه ها: فرایند سونوالکتروکواگولاسیون، مدل سازی، سیپروفلوکساسین، طراحی ترکیبی مرکزی، محیط های آبی

*نویسنده مسئول: ایران، تهران، اتوبان شهید همت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط

مقدمه

مکانیسم دوم

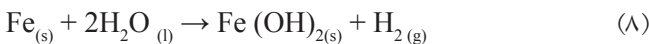
واکنش‌های قسمت آند



واکنش قسمت کاتد



واکنش کلی مکانیسم دوم



سونولیز یک روش مؤثر برای تخریب مواد آلاینده‌های مقاوم است [۹]. تلفیق فرایند التراسوند و الکتروکواگولاسیون تحت عنوان سونو الکتروکواگولاسیون (US-EC) شناخته شده است [۱۰]. دو مکانیسم عمده مسئول تخریب آلاینده‌ها در خلال التراسوند عبارتند از واکنش پیرولیز در حباب‌های کاویتاسیون و واکنش‌های رادیکالی توسط رادیکال‌های هیدروکسیل که از طریق سونولیز آب شکل گرفته است (روابط ۹ تا ۱۱) [۱۱]. یکی از پارامترهای مهم بهره‌برداری که بر هزینه فرایند تاثیرگذار است، زمان واکنش فرایند می‌باشد [۱۲]. بنابراین با ادغام دو فرایند می‌توان با اثر هم‌افزایی که دارند، باعث کاهش این زمان شد.



طراحی ترکیبی مرکزی (CCD)، مجموعه‌ای از تکنیک‌های ریاضی و آماری برای مدلسازی و آنالیز، با استفاده از چندین متغیر دخیل در فرایند است که باعث بهینه‌سازی فرایند می‌شود [۱۳]. CCD، برای بهینه‌سازی پارامترهای فرایند، با رویکرد افزایش کارایی سیستم‌ها است. با بکارگیری این روش، امکان محاسبه روابط و تاثیرگذاری پارامترها بر روی همدیگر در طی فرایند با تعداد آزمایشات کمتری امکان پذیر است. در مطالعه‌ای توسط توگبا الم و همکارانش در سال ۲۰۰۹ بهینه‌سازی فرایند الکتروکواگولاسیون در احیا و حذف کروم شش ظرفیتی با CCD مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. شرایط بهینه بدست آمده شامل شدت جریان الکتریکی برابر ۷/۴ ولت، میزان غلظت الکترولیت برابر ۳۳/۶ میلی‌مول در مدت زمان ۷۰ دقیقه بود [۱۳]. طی مطالعه مانوال رودریگز در سال ۲۰۱۴، کارایی

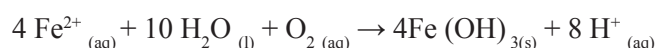
آنتی‌بیوتیک‌ها به شکل ترکیب اصلی (Parent Compound) و یا متابولیت (Metabolite) وارد محیط زیست می‌شوند [۱]. ورود مستمر، باعث تجمع زیستی و ایجاد مقاومت در میکروارگانیسم‌ها در برابر آنتی‌بیوتیک‌ها می‌شوند [۲]. سیپروفلوکساسین در فاضلاب بیمارستان‌ها و کارخانه‌های داروسازی شناسایی شده است [۳]. این آنتی‌بیوتیک در لجن جذب شده و در صورت استفاده بعنوان کود، در خاک تجمع و در نهایت وارد گیاهان می‌شود [۴]. فرایندهای مختلف برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از آب و فاضلاب استفاده شده است که هر کدام دارای مزایا و معایب خود هستند. فرایندهای جذب سطحی، بیولوژیک هوازی و بی‌هوازی، ازن‌زنی کاتالیزوری، فرایندهای حاوی اشعه ماورابنفش از جمله این فرایندها هستند [۵، ۶]. فرایند الکتروکواگولاسیون، فرایند جایگزین فرایند کواگولاسیون شیمیایی است. در این فرایند بجای اضافه کرده دستی ترکیبات شیمیایی حاوی نمک‌های آهن و آلومینیوم، از جریان الکتریکی مستقیم اعمال شده به الکترودهایی از جنس آهن و آلومینیوم در راستای تولید یون‌های Fe^{2+} و Al^{3+} استفاده می‌شود. در این فرایند در بخش الکتروود آند که بعنوان الکتروود قربانی است، یون‌های اشاره شده تولید شده و در بخش الکتروود کاتد یون‌های هیدروژن آزاد می‌گردد (روابط ۱ تا ۸) [۷]. این فرایند به دلیل لجن تولیدی نسبتاً کم، عدم استفاده مواد شیمیایی، فضای کم، هزینه سرمایه گذاری اندک، بهره‌برداری ساده و کارایی بالا، یک فرایند مناسب برای حذف آلاینده‌ها است. در این فرایند با الکترودهای آندی آهن، امکان رخ دادن دو سری واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی وجود دارد (روابط ۱ تا ۸) [۸].

مکانیسم اول

واکنش‌های قسمت آند



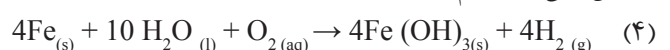
(۲)



واکنش قسمت کاتد



واکنش کلی مکانیسم اول



دستگاه اسپکتروفوتومتر DR5000 ساخت شرکت HACH آمریکا اندازه‌گیری شد. میزان غلظت آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین بر اساس مطالعات قبلی در طول موج ۲۷۴ نانومتر (۱۴) توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر (DR5000) و میزان COD و TOC مطابق دستورالعمل ذکر شده در مرجع روش‌های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب اندازه‌گیری شد [۱۵]. در این مطالعه با استفاده از نرم افزار Design Expert 10.0.5.0 و طراحی ترکیبی مرکزی (CCD)، تعیین تعداد آزمایشات، مقادیر پارامترها و در نهایت آنالیز داده‌های بدست آمده پس از انجام فرایند صورت گرفت. پارامترهای اصلی تاثیرگذار بر فرایند، مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۱). پس از تعیین شرایط بهینه و مدلسازی فرایند، میزان خوردگی الکترودها در بخش آند بصورت تئوریک و واقعی، میزان کارایی حذف COD و TOC، تغییر ایجاد شده در طول موج جذبی و آنالیز طیف FT-IR از لجن فرایند در حضور و عدم حضور سیپروفلوکساسین مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت میزان کارایی فرایند در حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین، COD و TOC با استفاده از فرمول ۱ بدست آمد.

$$E = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \quad \text{فرمول (۱)}$$

در این رابطه C_0 : غلظت اولیه در شروع فرایند (mg/lit)، C_t : غلظت باقی مانده پس از اتمام زمان فرایند (mg/lit)، E: کارایی حذف (%) می‌باشد.

جدول ۱- محدوده پارامترهای مورد استفاده در طراحی

محدوده و سطح پارامترها					پارامترهای مورد مطالعه
$+\alpha$	+۱	0	-۱	$-\alpha$	
۱۰	۸	۶	۴	۲	pH : A
۱/۷۵	۱/۵	۱	۰/۵	۰/۲۵	B : جریان الکتریکی (A)
۵۲/۵	۴۰	۲۷/۵	۱۵	۲/۵	C : غلظت سیپروفلوکساسین (mg/L)
۳۷/۵	۳۰	۲۲/۵	۱۵	۷/۵	D : زمان واکنش (min)

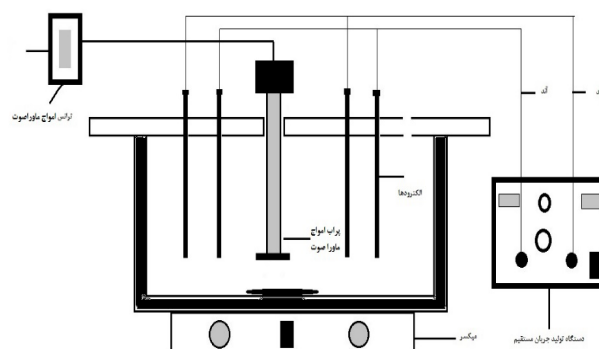
یافته‌ها

بر اساس طراحی انجام شده، نتایج حاصل از مطالعات در جدول ۲ ارائه شده است.

فرایند سونو الکتروکواگولاسیون در حذف آلاینده رودامین ۶ جی از محیط‌های آبی را مورد بررسی قرار دادند. نتایج بیانگر افزایش کارایی از ۶۰ به بیش از ۹۵ درصد در شرایط مشابه در حضور امواج التراسونیک بود [۱۲]. بر اساس توضیحات ارائه شده و لزوم تصفیه پساب‌های حاوی این آلاینده قبل از تخلیه به منابع آبی و حفظ محیط زیست، هدف از این مطالعه، بهینه‌سازی فرایند سونو-الکتروکواگولاسیون در تجزیه ترکیب دارویی سیپروفلوکساسین از محیط‌های آبی با طراحی ترکیبی مرکزی بود.

مواد و روش‌ها

در این مطالعه تجربی از آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین سدیم با درجه خلوص ۹۹/۵٪ محصول شرکت البرز دارو، هیدروکسید سدیم، سولفوریک اسید، ویال COD و سولفات سدیم ساخت شرکت‌های مرک و سیگما - آلدردیج استفاده شد. این پژوهش بر روی نمونه‌های سنتتیک انجام گرفت، بدین منظور یک راکتور سونوالکتروشیمیایی جریان ناپیوسته از جنس پلکسی گلاس به حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر مجهز به ۴ الکتروود از جنس آهن (بعنوان آند) و مس (بعنوان کاتد) با ابعاد $200 \times 20 \times 20$ میلی‌متر با فاصله ۲ سانتی‌متر از هم به صورت شناور مورد استفاده قرار گرفت. ارتباط الکترودها با دستگاه تولید جریان مستقیم الکتریکی مدل P405 S ساخت شرکت ADAK بصورت تک قطبی مستقیم بود. همچنین از یک پراب امواج التراسوند مدل LUC-405 ساخت کشور کره با توان ۴ وات بر سانتی‌متر مربع و فرکانس صوت ۴۰ کیلوهرتز جهت امواج دهی نمونه استفاده شد (شکل ۱).



شکل ۱- طرح شماتیک پایلوت مورد استفاده

تنظیم pH نمونه‌ها، با استفاده از اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید ۱ نرمال و pH متر دیجیتالی مدل Sensoal ساخت شرکت HACH آلمان صورت گرفت. مقادیر حذف سیپروفلوکساسین، تغییرات ایجاد شده بر روی طول موج جذب و میزان حذف COD با

جدول ۲- آزمایشات طراحی شده با روش CCD و نتایج حاصل از آن

کارایی فرایند (%)	پارامترها			pH	مراحل آزمایش
	زمان واکنش (min)	غلظت سیپروفلوکساسین (mg/L)	جریان الکتریکی مستقیم برحسب آمپر (A)		
۸۵	۲۲/۵	۲۷/۵	۲	۶	۱
۴۵	۳۰	۱۵	۰/۵	۴	۲
۶۰	۲۲/۵	۲۷/۵	۱	۶	۳
۹۶	۲۲/۵	۲/۵	۱	۶	۴
۶۳	۲۲/۵	۲۷/۵	۱	۶	۵
۶۵	۲۲/۵	۲۷/۵	۱	۶	۶
۳۷	۳۰	۴۰	۰/۵	۴	۷
۶۳	۲۲/۵	۲۷/۵	۱	۶	۸
۳۸	۷/۵	۲۷/۵	۱	۶	۹
۷۰	۱۵	۱۵	۱/۵	۸	۱۰
۵۷	۱۵	۱۵	۱/۵	۴	۱۱
۲۰	۲۲/۵	۲۷/۵	۱	۲	۱۲
۶۵	۲۲/۵	۲۷/۵	۱	۶	۱۳
۷۹	۳۰	۱۵	۱/۵	۸	۱۴
۵۰	۲۲/۵	۲۷/۵	۱	۱۰	۱۵
۸۸	۳۷/۵	۲۷/۵	۱	۶	۱۶
۴۲	۱۵	۴۰	۱/۵	۸	۱۷
۶۴	۲۲/۵	۲۷/۵	۱	۶	۱۸
۴۰	۲۲/۵	۵۲/۵	۱	۶	۱۹
۵۷	۳۰	۴۰	۰/۵	۸	۲۰
۳۵	۱۵	۴۰	۱/۵	۴	۲۱
۵۵	۳۰	۴۰	۱/۵	۴	۲۲
۳۹	۱۵	۴۰	۰/۵	۸	۲۳
۶۵	۲۲/۵	۲۷/۵	۱	۶	۲۴
۵۵	۳۰	۱۵	۱/۵	۴	۲۵
۴۵	۱۵	۱۵	۰/۵	۸	۲۶
۶۰	۳۰	۱۵	۰/۵	۸	۲۷
۲۹	۱۵	۴۰	۰/۵	۴	۲۸
۴۵	۱۵	۱۵	۰/۵	۴	۲۹
۶۵	۳۰	۴۰	۱/۵	۸	۳۰

درجه‌ی دوم (Quadratic) توسط نرم افزار برای توصیف فرآیند ارایه شد. مدل پیشنهادی توسط آنالیز واریانس مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در جدول ۳ نشان داده شده است.

بر اساس نتایج ارایه شده، کارایی فرایند سونوالکتروکواگولاسیون در حذف سیپروفلوکساسین، در شرایط آزمایشگاهی از ۲۰ تا ۹۶ درصد متغیر است. پس از بررسی و ارزیابی نقص برازش (Lack of fit) و آنالیز واریانس (ANOVA) مربوط به مدل‌های مختلف، مدل

جدول ۳- نتایج آنالیز واریانس برای مدل درجه دوم در فرایند سونو-الکتروکواگولاسیون در حذف سیپروفلوکساسین

	P-VFEUE PROB > F	VFEUE-F	MEAN SQUARE	DF	SUM OF SQUARES	SOURCE
significant	۰/۰۰۰۱	۷/۹۷	۵۶۶/۸۷	۱۴	۷۹۳۶/۲۴	MODEL
	۰/۰۰۱۶	۱۴/۸۲	۱۰۵۳/۳۷	۱	۱۰۵۳/۳۷	pH :A
	۰/۰۰۲۳	۱۳/۴۴	۹۵۵/۷۳	۱	۹۵۵/۷۳	B: جریان الکتریکی
	۰/۰۰۰۱	۲۵/۶	۱۸۲۰/۰۴	۱	۱۸۲۰/۰۴	C : غلظت سیپروفلوکساسین
	۰/۰۰۰۳	۲۱/۳۸	۱۵۲۰/۰۴	۱	۱۵۲۰/۰۴	D : زمان واکنش
	۰/۷۹۳۲	۰/۰۷۱	۵/۰۶	۱	۵/۰۶	AB
	۰/۸۸۴۱	۰/۰۲۲	۱/۵۶	۱	۱/۵۶	AC
	۰/۲۶۵۶	۱/۳۴	۹۵/۰۶	۱	۹۵/۰۶	AD
	۰/۳۷۲۶	۰/۸۴	۶۰/۰۶	۱	۶۰/۰۶	BC
	۰/۷۹۳۲	۰/۰۷۱	۵/۰۶	۱	۵/۰۶	BD
	۰/۱۸۳۸	۱/۹۴	۱۳۸/۰۶	۱	۱۳۸/۰۶	CD
	۰/۰۰۰۱	۲۶/۸۹	۱۹۱۱/۶۱	۱	۱۹۱۱/۶۱	A^2
	۰/۷۴۷۰	۰/۱۱	۷/۶۸	۱	۷/۶۸	B^2
	۰/۹۷۹۶	۰/۰۰۰۰۸	۰/۰۶۱	۱	۰/۰۶۱	C^2
	۰/۴۳۰۳	۰/۶۶	۴۶/۷۱	۱	۴۶/۷۱	D^2
			۷۱/۱	۱۴	۱۰۶۶/۴۶	RESIDUFE
Not significant	۰/۰۲	۳۵/۴	۱۱۶/۳۱	۹	۱۰۴۶/۷۵	LACK OF FIT
			۳/۲۹	۶	۱۹/۷۱	PURE ERROR
				۲۹	۹۰۰۲/۷	COR TOTFE

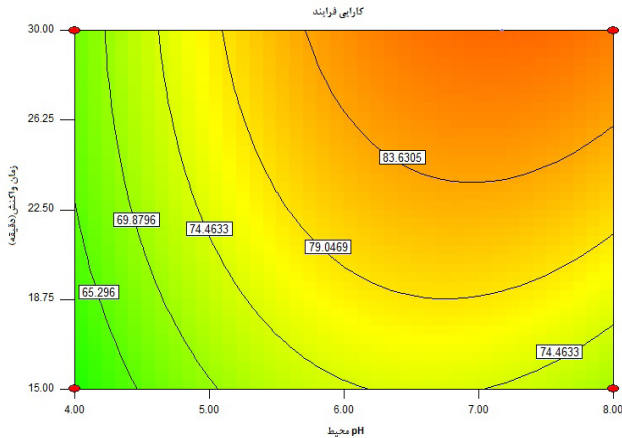
از تحلیل آماری، مدل پیشنهادی به صورت یک معادله درجه دوم توسط نرم افزار ارائه شد که در رابطه ۱۲ نشان داده شده است. این معادله ریاضی میزان حذف سیپروفلوکساسین در اثر عملکرد فرآیند سونوالکتروکواگولاسیون در مدت زمان ۳۰ دقیقه، ارائه می‌کند.

(۱۲)

$$\text{Efficiency} = 63.57 + (6.62 \times A) + (7.47 \times B) - (8.71 \times C) + (7.96 \times D) + (0.56 \times A \times B) - (0.31 \times A \times C) + (2.44 \times A \times D) - (1.94 \times BC) + (0.56 \times B \times D) + (2.94 \times C \times D) - (8.30 \times A^2) - (0.68 \times B^2) - (0.047 \times C^2) - (1.30 \times D^2)$$

به منظور بررسی چگونگی اثرگذاری هر متغیر و اثرات متقابل یا اثرات دوگانه متغیرها بر روی پاسخ تولید شده توسط مدل، نمودارهای دوبعدی بر اساس تابع چند جمله‌ای مدل، با استفاده از نرم افزار طراحی آزمایش تهیه گردیدند. شکل ۲ تا ۴ نمودارهای دوبعدی مربوط به کارایی حذف سیپروفلوکساسین به صورت تابعی از pH اولیه محیط، جریان الکتریکی مستقیم، غلظت اولیه سیپروفلوکساسین

برای مدل ارائه شده، مقدار شاخص «F-value» برابر ۷/۹۷ و مقدار شاخص «P-value» کمتر از ۰/۰۰۱ به دست آمد که نشان دهنده مناسب (Significant) بودن مدل برای شبیه‌سازی فرایند در حذف سیپروفلوکساسین است. مدل مذکور برای سیستم شامل چهار عامل اثرات تک جزئی یا خطی (پارامترهای pH، جریان الکتریکی مستقیم، غلظت اولیه سیپروفلوکساسین، مدت زمان واکنش)، شش عامل مربوط به اثرات دوگانه یا برهمکنشی و چهار عامل مربوط به اثرات انحنای درجه دوم است. اما همه این عوامل در مدل تاثیر معنی دار نداشته و با حذف برخی از این عوامل مدل ساده تر می‌شود. همچنین میزان شاخص «F-value» برابر ۳۵/۴۰ برای پارامتر «فقدان انطباق»، بیانگر این است که نقص در برازش داده‌ها توسط مدل، نسبت به خطای خالص معنادار است. مجموع مربعات ($R^2=0/88$) نشان می‌دهد، مدل دارای دقت قابل قبولی است. از سوی دیگر مقدار پارامتر مجذور مربعات فواصل پیش‌بینی شده برابر با ۰/۸۱، در رابطه با مقدار پارامتر مجذور مربعات فواصل تنظیم شده برابر با ۰/۸۹ می‌باشد. همچنین پارامتر دقت مناسب که نشان‌دهنده نسبت سیگنال به نویز است و نسبت بزرگتر از ۴ قابل قبول است، در این مطالعه برابر ۱۱/۹۴ است و مقدار مطلوبی محسوب می‌شود. پس



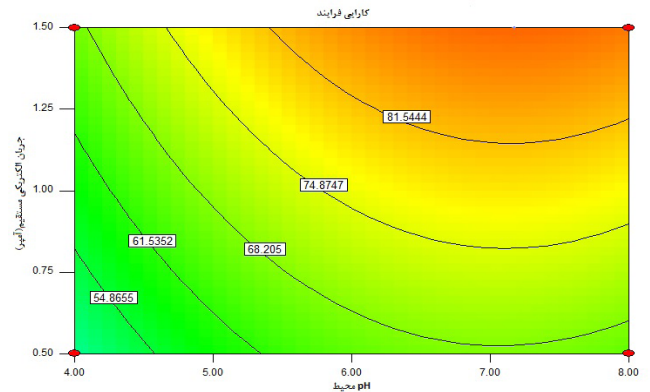
شکل ۴- کانتور بررسی حذف سیپروفلوکساسین به عنوان تابعی از pH محیط و زمان واکنش

بهینه‌سازی مدل و یافتن مقدار بهینه متغیرها در فرآیند حذف سیپروفلوکساسین بر اساس تابع مطلوبیت، توسط نرم افزار انجام شد. به این منظور در نرم افزار شرایط بهینه سازی مربوط به هر متغیر و پاسخ‌ها و میزان اهمیت هر یک از آنها تعیین شد. همه پارامترها در رنج مربوط به طراحی تنظیم شدند. همچنین بازده حذف در مقدار مطلوب ۸۸/۲۱ درصد حذف تنظیم شد. در این شرایط بازده ۸۸/۲۱ درصد به ازای غلظت اولیه سیپروفلوکساسین برابر ۱۵ میلی گرم در لیتر، $pH = 7/14$ ، جریان مستقیم الکتریکی برابر ۱/۵۰ آمپر و زمان واکنش برابر ۳۰ دقیقه توسط مدل پیش بینی شد که در شرایط آزمایشگاهی ۸۶/۳۷ درصد کارایی حذف بدست آمد که تنها ۲ درصد اختلاف بین شرایط پیش بینی و واقعی وجود دارد.

میزان کاهش COD و TOC در شرایط بهینه، تغییرات ایجاد شده در طیف UV-VIS و تعیین تاثیر هم افزایی:

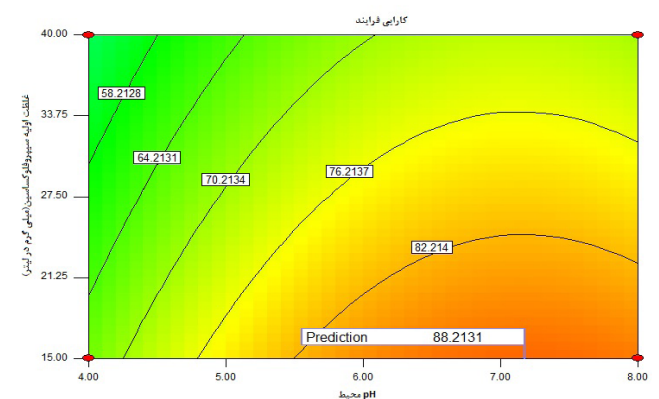
در شرایط بهینه فرآیند، جهت تعیین میزان معدنی سازی، شاخص‌های COD و TOC مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. نتایج بدست آمده، حاکی از تاثیرگذاری فرآیند سونوالکتروکواگولاسیون بر کاهش COD و TOC است. در پایان مدت زمان بهینه فرآیند، ۶۴ درصد COD اولیه و ۵۱ درصد TOC کاهش پیدا کرد. همچنین شکل شماره ۵ تغییرات ایجاد شده در طیف جذبی UV-VIS در شرایط بهینه مطالعه را نشان می‌دهد. پس از اسکن طول موج توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل DR5000، بالاترین پیک موجود در نمونه اولیه سیپروفلوکساسین در طول موج ۲۷۴ نانومتر مشاهده شد. این پیک، با گذشت زمان انجام واکنش بتدریج کاهش می‌یابد که بیانگر تجزیه آلاینده به ترکیبات حد واسط است. در همین حال، پیک موجود در محدوده ۱۹۰-۲۲۰ نانومتر که بیانگر حضور مواد آلی است، نیز به مرور زمان کاهش یافت. در زمان بهینه تعیین شده، قسمت اعظمی از سیپروفلوکساسین و مواد آلی موجود در نمونه اولیه حذف شدند.

و زمان واکنش را نشان می‌دهد. در شکل ۲ پارامترهای pH محیط و جریان الکتریکی مستقیم بعنوان پارامترهای انتخابی هستند که در محدوده پارامترهای تعریف شده، تاثیر pH محیط نسبت به جریان الکتریکی مستقیم بیشتر است و با تغییر pH محیط فرآیند بیشتر دستخوش تغییرات قرار می‌گیرد و پارامتر جریان الکتریکی تاثیر گذاری نسبی کمتری دارد.



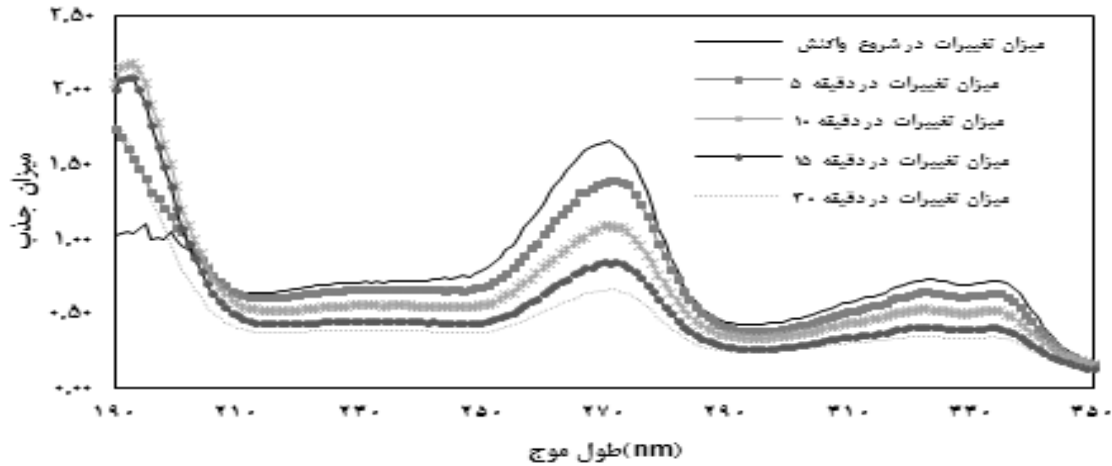
شکل ۲- کانتور بررسی حذف سیپروفلوکساسین به عنوان تابعی از pH اولیه محیط و جریان الکتریکی مستقیم

در شکل ۳، پارامترهای pH محیط و غلظت اولیه سیپروفلوکساسین پارامترهای انتخابی هستند که در این تصویر نیز تاثیر pH محیط بیشتر از غلظت اولیه سیپروفلوکساسین در محدوده انتخابی پارامترها می‌باشد و با افزایش غلظت سیپروفلوکساسین، کارایی فرآیند کاهش می‌یابد.



شکل ۳- کانتور بررسی حذف سیپروفلوکساسین به عنوان تابعی از pH اولیه و غلظت اولیه سیپروفلوکساسین

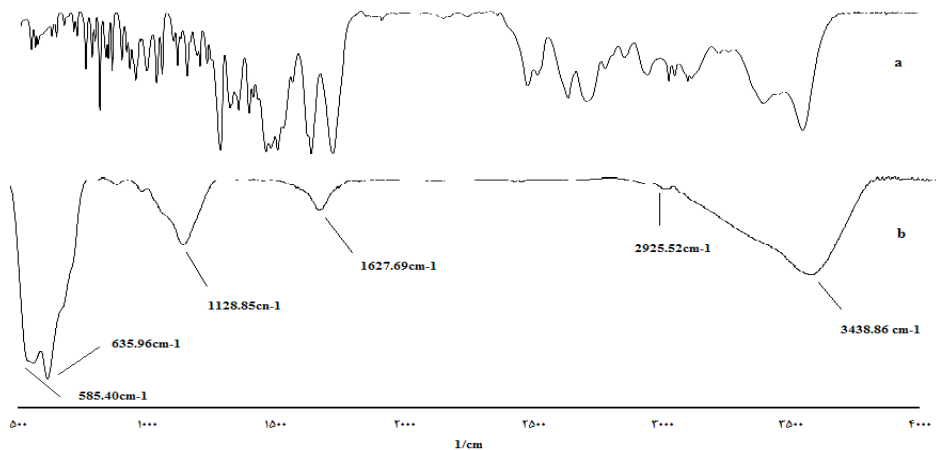
در شکل ۴، pH محیط و زمان واکنش، پارامترهای انتخابی هستند که pH محیط، پارامتر تاثیر گذارتری نسبت به پارامتر زمان واکنش می‌باشد.



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

شرایط بهینه است. بنابراین ۱۴ درصد تاثیر هم افزایی حضور امواج فراصوت در کنار فرایند الکتروکواگولاسیون می باشد. **آنالیز FT-IR:** نتایج حاصل از طیف سنجی آنالیز FT-IR مربوط به تغییرات گروه های عاملی آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در شکل ۶ آمده است. در این بخش دو نمونه از لجن ته نشین شده در راکتور مورد آنالیز قرار گرفت. یک نمونه حاوی سیپروفلوکساسین و نمونه دیگر بدون حضور این آلاینده بود که تفاوت ملموس تر باشد.

جهت تعیین تاثیر هر یک از فرایندهای الکتروکواگولاسیون و التراسوند به تنهایی بر کارایی حذف سیپروفلوکساسین، در شرایط بهینه تعیین شده، این فرایندها برای حذف سیپروفلوکساسین مورد استفاده قرار گرفتند. براساس نتایج بدست آمده فرایند الکتروکواگولاسیون به تنهایی ۶۸ درصد و امواج فراصوت بصورت مجزا تنها ۵ درصد قادر به حذف سیپروفلوکساسین بودند. این در حالی است که فرایند تلفیقی سونو الکتروکواگولاسیون دارای ۸۶ درصد کارایی حذف در



شکل ۶- نتایج مربوط به آنالیز FT-IR

در این رابطه، $\Delta M =$ میزان خوردگی تئوریک الکترودها در بخش آند بر حسب (g)، $M =$ جرم مولکولی آهن برابر ۵۶ گرم بر مول، $I =$ آمپر بر حسب (A)، $T \Delta =$ زمان واکنش بر حسب (min)، $N =$ تعداد الکترودها در بخش آند، $F =$ ثابت فارادی برابر ۹۶۴۸۷ می باشد. با استفاده از رابطه و شرایط بهینه بدست آمده مطالعه میزان خوردگی تئوریک الکترودهای آهن بصورت زیر قابل محاسبه خواهد بود.

تعیین میزان خوردگی الکترودها و تعیین سینتیک فرایند در شرایط بهینه

در این مطالعه جهت تعیین میزان خوردگی تئوریک الکترودها از قانون فارادی که بصورت زیر ارایه شده است، بدست آمد [۱۶].

$$\Delta M.theo = \frac{M \times I \times \Delta t}{N \times F} \quad (13)$$

$$\Delta M_{theo} = \frac{56 \times 1.5 \times 7}{2 \times 96.487} = 3.04 \text{ g}$$

بر اساس این معادله در طول مدت زمان بهینه واکنش میزان ۳/۰۴ گرم فلز آهن در بخش الکتروود آند خورده می‌شود. اما در واقعیت و وزن نمودن الکتروودها در قبل و بعد از فرایند، مقدار ۱/۷۵ گرم از وزن الکتروودها کاسته شد. بنابراین بر اساس رابطه زیر میزان ضریب فی ۰/۵۷ بدست آمد.

$$\Phi = \frac{[\Delta M_{exp}]}{[\Delta M_{theo}]} \quad (14)$$

بحث

در بسیاری از مطالعات صورت گرفته با استفاده از فرایندهای مختلف به دلیل انجام مطالعه کلاسیک و عدم بهره‌گیری از طراحی مناسب مراحل آزمایش، یک شکاف در مطالعات به وجود می‌آید و آن عدم تعیین رابطه و اثرات متقابل متغیرهای مورد بررسی است. جهت پر کردن این شکاف از طراحی‌های مختلف و محاسبات ریاضی استفاده می‌شود. همچنین استفاده از طراحی آزمایش در فرایندهای تصفیه، روشی مناسب در راستای جلوگیری از بروز اشتباهات انسانی و به حداقل رساندن این خطاها می‌باشد. از ویژگی‌های برتر طراحی ترکیبی مرکزی می‌توان به کاهش بسیار زیاد در تعداد نمونه‌های آزمایشگاهی که منجر به کاهش هزینه‌های اقتصادی و زمانی می‌شود، اشاره نمود. از ویژگی‌های جذاب کار با این طراحی و مدل، ارایه نمودن گراف‌های سه بعدی، منحنی‌های برجسته و طیف گسترده‌ای از تصاویر گرافیکی می‌باشد. یافتن شرایط بهینه آزمایش توسط آنالیز واریانس ANOVA و مدل‌سازی و ارایه یک شبیه‌سازی و پیش‌بینی دقیق نیز از جمله مزایای این مدل آماری می‌باشد. در مطالعه حاضر چهار پارامتر زمان واکنش، غلظت اولیه سیپروفلوکساسین، جریان الکتریکی مستقیم و pH اولیه محیط بعنوان پارامترهای اصلی تاثیر گذار بر فرایند تشخیص داده شد و در نهایت اطلاعات مربوط به بهینه‌سازی ارایه شد. طراحی ترکیبی مرکزی، به شکل خطی معادله درجه دوم فاکتورهای تاثیر گذار بر فرایند، مورد مطالعه قرار داد [۱۷]. شاوو و همکارانش در سال ۲۰۱۲ طی مطالعه‌ای تحت عنوان بهینه‌سازی حذف آلایندگی فنل از محیط‌های آبی با استفاده از طراحی ترکیبی مرکزی در راکتور چرخشی، بهینه‌سازی پارامترهای فرایند را انجام دادند. در این مطالعه پارامترهای سرعت بازگردش، سرعت ورود پساب به راکتور، دوز ذرات آهن و جریان دبی ورودی ازن مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج مطالعه آن‌ها نشان داد که کارایی فرایند در شرایط بهینه تحت تاثیر پارامترها هستند [۱۸].

تاثیر امواج التراسوند: حضور امواج فراصوت در محیط از چند جهت باعث بهبود کارایی فرایند می‌شود. وجود امواج فراصوت طبق فرایند سونولیز باعث تجزیه مولکول‌های آب شده و باعث تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل می‌گردد که بصورت مستقیم وارد واکنش با سیپروفلوکساسین می‌گردد. حضور امواج فراصوت باعث تاثیر هم‌افزایی بر کارایی فرایند الکتروکواگولاسیون می‌شود، به نحوی که در صورت تلفیق امواج فراصوت با فرایند الکتروکواگولاسیون باعث تاثیر تشدید کنندگی ۱۴ درصدی مشاهده شده است. این افزایش کارایی را می‌توان به افزایش لخته‌سازی توسط امواج فراصوت و کمک به کنده شدن لخته‌های چسبیده به سطح الکتروود در بخش آند و همچنین افزایش میزان جریان الکتریکی مستقیم به واسطه تمیز کردن سطح الکتروودها دانست [۱۰]. طی مطالعه وانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۳ از تلفیق فرایند الکتروکواگولاسیون با امواج فراصوت در حذف فسفات از پساب‌های سنتتیک استفاده کرده‌اند. نتایج بدست آمده در این مطالعه مشخص نمود که تلفیق دو فرایند قادر است، ۹۹/۶ درصد از فسفات اولیه را حذف نموده و غلظت آن را از ۸۶ میلی گرم در لیتر به ۰/۰۴ میلی گرم در لیتر کاهش دهد. در غیاب امواج فراصوت، فرایند الکتروکواگولاسیون قادر بود ۸۱ درصد از فسفات اولیه را حذف نماید [۱۰].

تاثیر pH اولیه: pH تاثیرگذارترین فاکتور در حذف سیپروفلوکساسین با استفاده از فرایند الکتروکواگولاسیون است. تغییر در راندمان فرایند مذکور در اثر تغییرات pH محیط به ماهیت واکنش بین یون‌های آزاد شده از سطح آند و هیدروکسیدهای مربوطه دارد. هنگامی که pH در محدوده ۴-۹ باشد، یون‌های Fe^{3+} و هیدروکسید OH^- منومریک‌های مختلف از جمله $(Fe(H_2O)_6)^{3+}$ ، $(Fe(OH)(H_2O)_5)^{2+}$ ، $(Fe(OH)_2)^{+}$ ، $(Fe(OH)_3)$ ، $(Fe(OH)_4)^{-}$ و $(Fe(OH)_5)^{2-}$ و حتی پلیمرهای هیدروکسلی مانند $(Fe_{13}(OH)_{32})^{7+}$ آزاد می‌شود. در نهایت، در این محدوده pH مقادیر زیادی از کمپلکس آهن به‌عنوان کواگولانت تولید می‌شود. در نهایت منجر به تولید فلوک‌های $Fe_3(OH)_3$ می‌شوند که از طریق مکانیسم ترسیب و پلیمریزاسیون تغییر شکل می‌دهند و مولکول‌های بزرگ رنگ را از طریق کمپلکس‌سازی و جاذبه الکترواستاتیکی حذف می‌کند [۱۹]. این لخته‌های تولید شده دارای مساحت سطحی بالایی می‌باشند که جهت جذب آلایندگی بسیار ایده‌آل می‌باشند. نتایج مطالعه حاضر با نتایج مطالعه دانشور و همکاران همخوانی دارد که کارایی فرایند الکتروکواگولاسیون را در حذف رنگ‌های C. I. Basic Red 46 و C. I. Basic Blue 3 در محدوده pH برابر ۵/۵ تا ۷ تعیین نموده‌اند [۲۰].

تاثیر جریان الکتریکی مستقیم: میزان جریان الکتریکی مستقیم

ثابت هستند؛ بنابراین بدیهی است که ظرفیت حذف با افزایش غلظت آلاینده ورودی کاهش یابد. همچنین با افزایش غلظت آلاینده‌ها در راکتور واکنش تولید مواد حدواسط افزایش یافته و باعث مصرف کواگولانت‌های تولیدی در راستای این مواد حد واسط می‌گردد؛ بنابراین کاهش کارایی فرایند اینگونه قابل توجه خواهد بود. نتایج بدست آمده در مطالعه علی عمران با نتایج این مطالعه مطابقت دارد در این مطالعه نیز با افزایش میزان غلظت اولیه آرسنات در محیط کارایی فرایند الکتروکواگولاسیون کاهش می‌یابد [۲۵]. همچنین در این فرایند، اکسیداسیون الکتروشیمیایی عوامل اکسید کننده مانند رادیکال هیدروکسید توسط جریان الکتریکی در سطح الکتروود کاتد تولید می‌شود [۲۶].

طیف سنجی FT-IR: طیف سنجی مادون قرمز بر اساس جذب تابش و بررسی جهش‌های ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چند اتمی صورت می‌گیرد. این روش به عنوان روشی پر قدرت و توسعه یافته برای تعیین ساختار و اندازه‌گیری گونه‌های شیمیایی به کار می‌رود. همچنین این روش عمدتاً برای شناسایی ترکیبات آلی به کار می‌رود، زیرا طیف‌های این ترکیبات معمولاً پیچیده هستند و تعداد زیادی پیک‌های ماکسیمم و مینیمم دارند که می‌توانند برای اهداف مقایسه‌ای به کار گرفته شوند. نتایج آنالیز FT-IR (قسمت a تصویر ۵) بیانگر حضور پیک بسیاری در ترکیب آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین می‌باشد که هر یک نشانگر گروه‌های عاملی خاص می‌باشد. پس از انجام فرایند الکتروکواگولاسیون نتایج آنالیز لجن حاصل (قسمت b تصویر ۵) نشان می‌دهد که بسیاری از این ترکیبات در طی فرایند از بین رفته‌اند و تنها چند گروه عاملی مانند آلدییدها (585 cm^{-1} و 635 cm^{-1})، اترها (1128 cm^{-1})، آمیدها و آلکن‌ها (1627 cm^{-1})، کربوکسیلیک اسید و آلکانها (2925 cm^{-1}) و الکل‌ها، آمید (3438 cm^{-1}) باقی مانده‌اند [۲۷].

میزان حذف COD و TOC: در بحث بکارگیری فرایندها در مقیاس محیطی علاوه بر حذف آلاینده مدنظر، کارایی فرایند در کاهش میزان بار آلودگی آلی نیز مطرح است. آزمایشات مختلفی در این راستا وجود دارد که تعیین کننده میزان معدنی‌سازی فرایند می‌باشد. از آزمایشات سریع، ارزان و نسبتاً دقیق تعیین میزان معدنی سازی، آزمایش COD، TOC و تعیین تغییرات ایجاد شده در اسکن طول موج می‌باشد. بر اساس نتایج ارائه شده در بخش نتایج مشخص شده است که کارایی فرایند در معدنی‌سازی آلاینده‌های آلی چشمگیر می‌باشد. در مطالعات صورت گرفته توسط ژانگ نیز از اسکن طول موج در راستای بررسی میزان حذف آلاینده و میزان تولید مواد حد واسط و میزان معدنی‌سازی استفاده شده است [۲۴].

اعمال شده به سلول الکتریکی یکی دیگر از پارامترهای اساسی در بهره‌برداری فرایندهای الکتروشیمیایی می‌باشد. در این فرآیند جریان الکتریکی اعمال شده به راکتور، در تعیین نرخ تولید کواگولانت و نرخ تولید و اندازه حباب‌های هیدروژن تأثیر گذار است، با افزایش آمپراژ اعمال شده به راکتور میزان کواگولانت افزایش و همچنین تولید حباب افزایش می‌یابد، افزایش مقدار این دو ماده با افزایش کارایی فرآیند الکتروکواگولاسیون تأثیر مستقیم دارد. این فاکتور از طریق تأثیر بر واکنش‌های سطح الکتروود و میزان یون‌هایی که از سطح الکتروود آزاد می‌شوند بر سرعت واکنش‌های الکتروشیمیایی تأثیر گذار است. بنابراین تعیین آمپراژ بهینه در فرایندهای الکتریکی امری ضروری است. با افزایش آمپراژ جریان اعمال شده بر فرایند، راندمان حذف سیپروفلوکساسین افزایش یافته است که دلیل افزایش راندمان را می‌توان تحت تأثیر واکنش‌هایی که ضمن انجام فرایند در کاتد و آند به وقوع می‌پیوندد، تفسیر نمود. در فرایند الکتروکواگولاسیون در حالت احیاء آب یون‌های هیدروکسید تولید شده در کاتد در واکنش با یون‌های آهن تولیدی در آند، تولید سوسپانسیون هیدروکسید آهن نموده که می‌تواند از طریق مکانیسم‌های جذب سطحی یا ضمن ته نشینی لخته‌ها، سیپروفلوکساسین توسط مکانیسم فیزیکی جاروب کردن حذف می‌شود و همچنین سطح لخته‌های هیدروکسیدهای تولیدی با جذب ترکیبات محلول و کلوییدی سبب به دام انداختن این ترکیبات و حذف آن‌ها از محیط‌های آبی به طریق رسوبدهی می‌شود [۲۱، ۲۲]. نتایج بدست آمده در این مطالعه، با نتایج حاصل از مطالعه سنگلی و همکاران بر روی کارایی فرایند الکتروکواگولاسیون در حذف رنگ راکتیو بلک ۵ از محیط‌های آبی مطابقت دارد [۲۳].

تأثیر غلظت اولیه سیپروفلوکساسین: از دیگر پارامتر تأثیر گذار بر تمامی فرایندها به ویژه فرایندهای الکتروشیمیایی غلظت اولیه آلاینده ورودی به راکتور است که در اکثر مطالعات الکتروشیمیایی بین غلظت اولیه آلاینده، میزان انرژی مصرفی و کارایی فرایند در حذف آلاینده اشاره شده است. اکسیداسیون الکتروده‌های آهن باعث آزاد شدن یون‌های سه ظرفیتی آهن در اثر هیدرولیز یون‌ها باعث تولید هیدروکسیدهای مختلف می‌شود. تمامی هیدروکسید و پلیمرهای هیدروکسیدی تولیدی، توانایی بالایی در حذف آلاینده‌های یونی مانند آنتی‌بیوتیک را دارند و آن را به لخته تبدیل می‌کنند [۲۴]. در غلظت‌های پایین آلاینده، هیدروکسیدهای تولیدی به راحتی قادرند با درصد بالایی از آلاینده موجود، واکنش داده و آن‌ها را به لخته تبدیل کنند و در نهایت با ته‌نشینی از محیط‌های آبی جدا شوند. با افزایش میزان غلظت آلاینده در محیط، از آنجایی که سایر پارامترها مانند آمپراژ جریان که عامل اصلی تولید کننده هیدروکسیدهای فلزی در فرایندهای الکتروکواگولاسیون می‌باشد،

نتیجه گیری

شده است. امواج مافوق صوت به تاثیر گذاری واضحی بر فرایند هیبریدی داشت. با استفاده از این فرایند در خروجی پساب‌های حاوی این آلاینده بویژه پساب صنایع داروسازی می‌توان قبل از تخلیه به محیط، غلظت آن را کاهش داد و سمیت کمتری برای محیط زیست ایجاد نمود.

تشکر و قدردانی

این پژوهش با استفاده از منابع مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان به انجام رسیده است که نویسندگان مقاله از همکاری آن معاونت کمال تشکر را دارند.

نتایج ارایه شده در این مطالعه بیانگر این موضوع می‌باشد که استفاده از طراحی ترکیبی مرکزی در طراحی، اجرا و آنالیز فرایند، دارای نتایج مطلوب می‌باشد و بهره‌گیری از این روش باعث کاهش خطاهای انسانی و دستگاهی در تمامی سطوح می‌گردد. همچنین نتایج ارایه شده مشخص نمود که کارایی فرایند سونوالکتروکواگولاسیون در حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین بسیار مناسب است و می‌توان با استفاده از این روش نسبتاً مقرون بصرفه، با کارایی بالایی آلاینده‌های آنتی بیوتیکی را حذف نمود. این فرایند بدون استفاده از مواد شیمیایی و تولید لجن اندک بعنوان فرایندی پاک و دوستدار محیط شناخته

References

1. Rahmani A, Mehralipour J, Shabanlo A, Majidi S. Efficiency of ciprofloxacin removal by ozonation process with calcium peroxide from aqueous solutions. *The Journal of Qazvin University of Medical Sciences* 2015; 19(2):55-64 (In Persian).
2. Hernando M, Mezcua 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.
3. Kümmerer K. Resistance in the environment. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* 2004; 54(2):311-20.
4. Carabineiro S, Thavorn-Amornsri T, Pereira M, Figueiredo J. Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials. *Water Research* 2011; 45(15):4583-91.
5. Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review. *Journal of Environmental Management* 2011; 92(10):2304-47.
6. Michael I, Rizzo L, McArdell C, Manaia C, Merlin C, Schwartz T, et al. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review. *Water Research* 2013; 47(3):957-95.
7. Mehralipour J, Shabanlo A, Samarghandi M, Zolghadr H. Optimization of affecting parameters on performance of the electrocoagulation/electroflotation process by combine electrodes (Ti-Al) in Acid Black 1 Dye decolonization in aqueous. *Journal of Color Science and Technology* 2015; 8(4):325-32 (In Persian).
8. Farhadi S, Aminzadeh B, Torabian A, Khatibikamal V, Fard MA. Comparison of COD removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation, photoelectrocoagulation, peroxi-electrocoagulation and peroxi-photoelectrocoagulation processes. *Journal of Hazardous Materials* 2012; 219:35-42.
9. Wang S, Wu X, Wang Y, Li Q, Tao M. Removal of organic matter and ammonia nitrogen from landfill leachate by ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry* 2008; 15(6):933-37.
10. Li J, Song C, Su Y, Long H, Huang T, Yeabah TO, et al. A study on influential factors of high-phosphorus wastewater treated by electrocoagulation-ultrasound. *Environmental Science and Pollution Research* 2013; 20(8):5397-404.
11. Seidmohamadi M, Asgari G, Mehralipour J, Shabanlo A, Almasi H, Zaheri F. Sonochemical oxidation of Acid Blue 113 by Fe (II)-activated hydrogen peroxide and persulfate in aqueous environments. *Water and Wastewater* 2016; 27(2): 2-13 (In Persian).
12. Raschitor A, Fernandez CM, Cretescu I, Rodrigo MA, Cañizares P. Sono-electrocoagulation of wastewater polluted with Rhodamine 6G. *Separation and Purification Technology* 2014; 135:110-16.
13. Ölmez T. The optimization of Cr (VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 162(2-3):1371-78.

14. Li H, Zhang D, Han X, Xing B. Adsorption of antibiotic ciprofloxacin on carbon nanotubes: pH dependence and thermodynamics. *Chemosphere* 2014; 95:150-55.
15. APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22nd ed. Washington DC: American Public Health Association; 2012.
16. Xu H-y, Yang Z-h, Zeng G-m, Luo Y-l, Huang J, Wang L-k, et al. Investigation of pH evolution with Cr (VI) removal in electrocoagulation process: Proposing a real-time control strategy. *Chemical Engineering Journal* 2014; 239:132-40.
17. Hasan HA, Abdullah SRS, Kamarudin SK, Kofli NT. Response surface methodology for optimization of simultaneous COD, NH_4^+ -N and Mn^{2+} removal from drinking water by biological aerated filter. *Desalination* 2011; 275(1-3):50-61.
18. Zeng Z, Zou H, Li X, Sun B, Chen J, Shao L. Ozonation of acidic phenol wastewater with $\text{O}_3/\text{Fe}(\text{II})$ in a rotating packed bed reactor: Optimization by response surface methodology. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 2012; 60:1-8.
19. Kobya M, Demirbas E, Can O, Bayramoglu M. Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials* 2006; 132(2-3):183-88.
20. Daneshvar N, Oladegaragoze A, Djafarzadeh N. Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials* 2006; 129(1-3):116-22.
21. García-García A, Martínez-Miranda V, Martínez-Cienfuegos IG, Almazán-Sánchez PT, Castañeda-Juárez M, Linares-Hernández I. Industrial wastewater treatment by electrocoagulation–electrooxidation processes powered by solar cells. *Fuel* 2015; 149:46-54.
22. Can O. COD removal from fruit-juice production wastewater by electrooxidation electrocoagulation and electro-Fenton processes. *Desalination and Water Treatment* 2014; 52(1-3):65-73.
23. Şengil İA, Özacar M. The decolorization of CI Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 161(2-3):1369-76.
24. Zhang X, Zhang Y, Zhao H, He Y, Li X, Yuan Z. Highly sensitive and selective colorimetric sensing of antibiotics in milk. *Analytica Chimica Acta* 2013; 778:63-69.
25. Ali I, Gupta VK, Khan TA, Asim M. Removal of arsenate from aqueous solution by electro-coagulation method using Al-Fe electrodes. *International Journal of Electrochemical Science*. 2012; 7:1898-907.
26. Aoudj S, Khelifa A, Drouiche N, Hecini M, Hamitouche H. Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 2010; 49(11):1176-82.
27. Ahmed MG, Harish N, Charyulu RN, Prabhu P. Formulation of chitosan-based ciprofloxacin and diclofenac film for periodontitis therapy. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research* 2009; 8(1):33-41.