

Journal of Water and Wastewater, Vol. 33, No. 4, pp: 71-81

Pharmaceutical Pollutants Removal by Using Electrochemical Oxidation Technique

E. Niknam¹, M. Ghahraman Afshar², H. Ghaseminejad³, M. Esameilpour⁴

1. MSc. of Engineering, Dept. of Chemistry and Process Research, Niroo Research Institute (NRI), Tehran, Iran
2. Assist. Prof., Dept. of Chemistry and Process Research, Niroo Research Institute (NRI), Tehran, Iran (Corresponding Author) mghahramanafshar@nri.ac.ir
3. MSc. of Engineering, Dept. of Chemistry and Process Research, Niroo Research Institute (NRI), Tehran, Iran
4. Assist. Prof., Dept. of Chemistry and Process Research, Niroo Research Institute (NRI), Tehran, Iran

(Received Jan. 3, 2022 Accepted June 22, 2022)

To cite this article:

Niknam, E., Ghahraman Afshar, M., Ghaseminejad, H., Esameilpour, M. 2022. "Pharmaceutical pollutants removal by using electrochemical oxidation technique" Journal of Water and Wastewater, 33(4), 71-81. Doi:10.22093/wwj.2022.322888.3220. (In Persian)

Abstract

Pharmaceutical industries, due to the production of a wide range of drugs, have pharmaceutical effluents and wastewater in various types of synthetic, chemical, biological drugs, etc. The entry of these substances into the cycle of the environment and human life is extremely harmful and carries serious risks. Therefore, pharmaceutical wastewater treatment is of great importance in industry. There are various methods on an industrial scale to remove contaminants and pharmaceutical effluents, among them, electrochemical and oxidation-based methods are very suitable for industrial and medical applications due to technical-economic justification. In this study, the removal of contaminants in drug effluents was investigated using the oxidation process. In order to evaluate and determine the characteristics of high-consumption drugs (aspirin, atorvastatin, metformin, metronidazole, and ibuprofen), using a potentiostat device with a three-electrode cell, a cyclic voltammetric diagram with a 100 mV/s scanning rate was performed until the initial and peak conditions were reached. Oxidation of drug samples were evaluated. Then, using the chronoamperometry process (constant potential application), the drugs were subjected to an electrochemical oxidation process (using three-electrode cells), and the drug removal process was performed for insoluble and liquid samples. At the end of the chronoamperometry method (drug removal), the samples were again subjected to cyclic voltammetry test, and the level below the oxidation peaks of the sample was calculated and compared with the level below the initial peak, thus determining the removal efficiency of the sample (removal rate). The results indicate that this method has shown about 70% efficiency for



removing selected drugs with a high removal efficiency and for the atorvastatin sample specifically, it was about 100%. It should be noted that the oxidation time of each drug varies according to the type of drug and the concentration of the drug under study. About 100 to 500 seconds seems to be enough to remove the drug in most cases. The oxidation potential of selected drugs is in the range of -0.8 V. Therefore, according to the results obtained, this method has high and sufficient accuracy (RSD about 2%).

Keywords: Wastewater, Drug Removal, Electrochemical Oxidation, Drug Pollutants, Chronoamperometry, Cyclic Voltammetry.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۳، شماره ۴، صفحه: ۸۱-۷۱

حذف آلاینده‌های دارویی با روش اکسیداسیون الکتروشیمیایی

احسان نیک‌نام^۱، مجید قهرمان افشار^۲، حسین قاسمی نژاد^۳، محسن اسماعیل پور^۴

۱- کارشناسی ارشد، گروه پژوهشی شیمی و فرایند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

۲- استادیار، گروه پژوهشی شیمی و فرایند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران
(نویسنده مسئول) mghahramanafshar@nri.ac.ir

۳- کارشناسی ارشد، گروه پژوهشی شیمی و فرایند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

۴- استادیار، گروه پژوهشی شیمی و فرایند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

(دریافت ۱۴۰۰/۱۰/۱۳ پذیرش ۱۴۰۱/۴/۱)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

نیک‌نام، ا.، قهرمان افشار، م.، قاسمی نژاد، ح.، اسماعیل پور، م.، ۱۴۰۱، "حذف آلاینده‌های دارویی با روش اکسیداسیون الکتروشیمیایی" مجله آب و فاضلاب، ۳۳(۴)، ۸۱-۷۱. Doi:10.22093/wwj.2022.322888.3220

چکیده

صنایع دارویی به دلیل تولید طیف گسترده‌ای از داروها، دارای پساب و فاضلاب دارویی در انواع مختلف سنتزی، شیمیایی، بیولوژیکی هستند. ورود این مواد به چرخه محیط زیست و زندگی انسان به شدت مضر بوده و خطرات جدی را به همراه خواهد داشت. از این رو، تصفیه فاضلاب دارویی در صنایع، اهمیت زیادی دارد. روش‌های گوناگونی در مقیاس صنعتی به منظور حذف آلاینده‌ها و پساب‌های دارویی وجود دارند که مابین این روش‌ها، روش‌های بر پایه الکتروشیمی و اکسیداسیون به دلیل توجیهات فنی-اقتصادی برای کاربردهای صنعتی و پزشکی بسیار مناسب هستند. در این پژوهش، با استفاده از فرایند اکسیداسیون، حذف آلاینده‌های موجود در پساب‌های دارویی، بررسی شد. به منظور بررسی و تعیین مشخصه داروهای پرمصرف (آسپرین، اتورواستاتین، متفورمین، مترونیدازول و ایبوپروفن) بر اساس آمارنامه رسمی پرفروش‌ترین داروها در سطح کشور در سال ۹۵، با استفاده از دستگاه پتانسیواستات و با سل سه الکترودی، نمودار ولتامتری چرخه‌ای با نرخ روبش 100 mV/s انجام شده است تا شرایط اولیه و پیک‌های اکسیداسیون نمونه‌های دارویی، ارزیابی شود. سپس با استفاده از فرایند کروئوامپرومتری (اعمال پتانسیل ثابت) داروهای مورد نظر تحت فرایند اکسیداسیون الکتروشیمیایی (استفاده از سل سه الکترودی) قرار گرفتند و فرایند حذف دارو در نمونه‌های محلول و مایع انجام شد. در پایان روش کروئوامپرومتری (حذف دارو)، نمونه دوباره تحت آزمون ولتامتری چرخه‌ای قرار گرفتند و سطح زیر پیک‌های اکسیداسیون نمونه محاسبه و با سطح زیر پیک اولیه قیاس شدند و به این ترتیب کارایی حذف دارو از نمونه‌ها (میزان حذف) تعیین شد. نتایج حاکی از آن است که این روش برای حذف داروهای منتخب دارای کارایی حذف بالا در حدود ۷۰ درصد و به طور خاص برای نمونه اتورواستاتین، کارایی در حدود ۱۰۰ درصد را از خود نشان داده است. لازم به ذکر است که زمان اکسیداسیون هر دارو با توجه به نوع دارو و غلظت داروی بررسی شده متفاوت است. در بیشتر موارد زمانی در حدود ۱۰۰ تا ۵۰۰ ثانیه برای حذف دارو کافی به نظر می‌رسد. پتانسیل اکسایش داروهای منتخب در گستره حدود 0.8 V قرار می‌گیرد. بنابراین این با توجه به نتایج به دست آمده این روش، صحت بالا و دقت کافی (RSD در حدود ۲ درصد) دارد.

واژه‌های کلیدی: پساب، حذف دارو، اکسیداسیون الکتروشیمیایی، آلاینده‌های دارویی، کروئوامپرومتری، ولتامتری



۱- مقدمه

(Fatemi et al., 2007, Akpor and Muchie, 2011).

مسئولان حوزه سلامت در سراسر جهان نیز نیازمند روشی هستند تا به وسیله آن بفهمند که آیا تلاش آنها برای کاهش مقاومت دارویی در بیماری‌های جدید غیرقابل درمان برای مقابله با آن، مؤثر خواهد بود یا خیر. یکی از شیوه‌های بررسی شده در این زمینه می‌تواند حذف داروها از مواد خوراکی و آشامیدنی باشد. از بین بردن پساب‌های دارویی کمک زیادی در این زمینه به منظور جلوگیری از ورود به چرخه مصرف خواهد کرد (Møller et al., 2018).

با روش‌های تصفیه فیزیکی و شیمیایی فاضلاب صنایع دارویی می‌توان تا حدودی آلاینده‌های آن را کاهش و برای مراحل بعدی تصفیه آماده کرد. تصفیه فیزیکی صنایع دارویی شامل آشغال‌گیری و متعادل‌سازی است. به دلیل میزان تنوع زیاد آلاینده‌ها و میزان جریان متفاوت استفاده از حوض متعادل‌ساز برای یکنواخت‌سازی جریان و جلوگیری از ایجاد شوک به سیستم الزامی است (Deegan et al., 2011, Gadipelly et al., 2014, Abdollahzadeh et al., 2021).

در تصفیه شیمیایی با توجه به کیفیت فاضلاب ورودی از مراحل خنثی‌سازی، تنظیم pH، انعقاد و لخته‌سازی و همچنین استفاده از ازن، پراکسید هیدروژن و UV برای غیرفعال‌سازی و شکستن ترکیبات سمی به کار گرفته می‌شود. تنظیم pH و خنثی‌سازی به دلیل نوسانات pH فاضلاب دارویی که با توجه به خط تولید ممکن است اسیدی و یا قلیایی باشد، برای مراحل بعدی تصفیه امری ضروری است (Mahvi and Mosafiri, 2005, Droste and Gehr, 2018).

روش الکتروشیمیایی روش نوین در تصفیه فاضلاب صنایع دارویی است. روش‌های گوناگونی به منظور از بین بردن پساب‌ها با استفاده از الکتروشیمی وجود دارد که یکی از این روش‌ها استفاده از یون‌های فلزی به منظور حذف آلاینده‌ها است (Murphy et al., 1992, Legzdins, 2019).

در این تکنولوژی، با استفاده از الکتروده‌های آهن و آلومینیم و ایجاد یک جریان الکتریکی، یون‌های آهن و آلومینیم در فاضلاب ایجاد می‌شوند که با آلاینده‌های موجود در فاضلاب ایجاد پیوند می‌کنند و سبب حذف آلاینده‌ها می‌شوند. در این روش عملیات، تصفیه فاضلاب بدون اضافه کردن مواد شیمیایی انجام می‌شود و

فاضلاب‌های کارخانجات دارویی و صنایع پزشکی به دلیل گستردگی بالا در تولید محصولات مختلف دارویی و بیولوژیکی یکی از فاضلاب‌های صنعتی خاص و سمی هستند که باید نسبت به تصفیه آن اقدام کرد و از تخلیه آن بدون تصفیه در طبیعت و محیط‌زیست به طور جدی جلوگیری کرد (Guo et al., 2017). این فاضلاب‌ها دارای مواد شیمیایی و سمی بالا، میزان BOD¹ و COD² (اکسیژن نامحلول بیولوژیکی و شیمیایی) در فاضلاب، انواع هورمون‌ها، آنتی‌بیوتیک‌ها و سایر ترکیبات آلی خاص هستند که سبب صدمات گسترده‌ای به محیط‌زیست می‌شود (Ellis, 2004, Lee and Nikraz, 2015).

داروها حاوی طیف وسیعی از مواد شیمیایی هستند که برای پیشگیری و یا درمان بیماری‌ها استفاده می‌شوند. اکثر داروها در کارخانجات با استفاده از فرمولاسیون‌های خاص و از مواد شیمیایی ساخته شده و شامل محصولات بسیار متنوع مانند مسکن‌ها، هورمون‌ها، واکسن‌ها و مواد ضد عفونی‌کننده هستند (Scherer, 2000).

صنایع دارویی از صنایعی هستند که پساب تولیدی آنها حاوی آلاینده‌های زیادی است که باعث خطرات محیط‌زیستی می‌شوند، بنابراین قبل از تخلیه پساب صنایع دارویی به محیط‌زیست باید این آلاینده‌ها از فاضلاب به صورت کامل حذف شوند و پس‌آبی که عاری از آلاینده‌ها است به محیط‌زیست تخلیه شود (Gadipelly et al., 2014).

یکی از دلایل اصلی به منظور حذف آلاینده‌های دارویی، از بین بردن مقاومت دارویی است. در مواد خوراکی و آشامیدنی استفاده شده در طول روز، میزان بسیار اندکی از داروها وجود دارد و به مرور زمان سبب مقاوم شدن بدن در برابر عملکرد داروهای موردنیاز می‌شوند (Moulding et al., 1995, Longley and Johnston, 2005).

سازمان بهداشت جهانی اعلام کرده است که بحران مقاومت در برابر داروها در حال تبدیل شدن به یک مشکل جدی است و قبل از اینکه نشانه‌هایی از مقاومت دارویی در مناطق خاص جهان دیده شود، باید تدابیری برای پیش‌بینی این موضوع در نظر گرفته شود

¹ Biological Oxygen Demand (BOD)² Chemical Oxygen Demand (COD)

تهیه شده از سدیم سولفات، محصول کمپانی مرک^۱ ساخت کشور آلمان و داروهای بررسی شده تمامی تولید کارخانجات ایران است. با توجه پژوهش‌های پیشین و رایج بودن استفاده از الکترولیت‌های آبی خنثی به‌عنوان هادی، دو الکترولیت سدیم سولفات و همچنین سدیم کلرید به غلظت ۰/۱M، بررسی شد که پس از بررسی سدیم سولفات ۰/۱M به عنوان الکترولیت موردنظر با توجه به نتایج بهتر استفاده شد.

۲-۲- تجهیزات

به‌منظور انجام آزمایش ولتامتری چرخه‌ای از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات مدل palmsens4 ساخت کشور هلند استفاده شد. به منظور انجام آزمون، سل سه الکترودی متشکل از الکترود مرجع (Ag/AgCl)، الکترود شمارنده از جنس پلاتین سوزنی و الکترودکار نیز از جنس پلاتین سوزنی تهیه شد (Afshar et al., 2014). دلیل استفاده از الکترود پلاتینی به‌منظور الکترودکار، بی‌اثر بودن و همچنین در دسترس بودن نسبت به سایر الکترودهای استفاده شده برای اکسیداسیون داروها بود. لازم به ذکر است اندازه الکترود پلاتینی در نقش شمارنده بزرگتر از الکترودکار است. حجم سل استفاده شده برای انجام آزمون‌ها ۳۰ میلی‌لیتر بوده و مدت زمان انجام واکنش اکسیداسیون (کرونوآمپرومتری) با توجه به عملکرد داروها در طی فرایند تعیین شد که با یکسان شدن روند اکسیداسیون و رسیدن به حالت پایدار متوقف شد.

۲-۳- روش انجام کار

طی پژوهش‌های انجام شده بر روی الکترولیت، بازه پتانسیلی ۱/۴V تا ۱/۷V به‌منظور بررسی داروها استفاده شد. به‌منظور بررسی داروهای استفاده شده، در ابتدا به‌منظور مشاهده شرایط اولیه نمونه‌ها، نمودار ولتامتری چرخه‌ای با نرخ روبش ۱۰۰ mV/s انجام شد تا شرایط اولیه و پیک‌های اکسیداسیون نمونه‌های دارویی ارزیابی شود. با استفاده از فرایند کرونوآمپرومتری، با استفاده از اعمال پتانسیل ثابت، داروهای موردنظر تحت فرایند الکتروشیمیایی اکسیداسیون قرار گرفتند (شکل ۱). در انتها، نمونه‌های بررسی شده مجدداً تحت آزمون ولتامتری چرخه‌ای قرار

یک روش مقرون‌به‌صرفه است (Ricci and Legzdins, 2020, Cottrell, 2018).

از سوی دیگر، آزمون‌هایی به‌منظور بررسی رفتار سینتیکی و ترمودینامیکی داروها وجود دارد که برخی از آنها نیاز به اعمال ولتاژ و بررسی عملکرد نمونه موردنظر دارد (Jansod et al., 2016, Soleimani et al., 2012, Soleimani et al., 2013). آزمون‌های رایج در الکتروشیمیایی به‌منظور بررسی شرایط اکسیداسیون و عملکرد جریان متناسب با ولتاژ اعمالی، ولتامتری چرخه‌ای و کرونوآمپرومتری است (Cuartero et al., 2014, Ghazani and Kazemi, 2007, Jarolimova et al., 2014).

در این پژوهش، با استفاده از روش الکتروشیمیایی که یکی از روش‌های سریع و آسان نسبت به سایر روش‌ها است، فرایند حذف آلاینده‌های دارویی انجام شد. از طرفی با توجه به آمارنامه رسمی پرفروش‌ترین داروها در سطح کشور در سال ۹۵، پنج داروی پرکاربرد و پرمصرف (آسپرین، اتوراستاتین، متفورمین، مترونیدازول و ایبوپروفن) بررسی شد. به‌منظور بررسی شرایط حذف آلاینده‌ها، آزمون ولتامتری چرخه‌ای قبل و بعد از فرایند اکسیداسیون استفاده شد. به‌منظور انجام اکسیداسیون، از کرونوآمپرومتری استفاده شد که تحت پتانسیل ثابت، اجزای موجود در دارو اکسید شدند. در انتها با توجه به تغییرات قبل و بعد از اکسیداسیون با توجه به نمودار ولتامتری چرخه‌ای، کارایی حذف محاسبه شد.

۲-۲- روش کار و تجهیزات

در این پژوهش، برای بررسی میزان حذف آلاینده‌ها مانند نیترات حاصل از پساب دارویی از روش الکتروشیمیایی استفاده شد. به این منظور روش انجام کار در ۳ بخش اصلی مواد، دستگاه و روش آزمون ارائه شد. داروهای استفاده شده در این روش معرفی شده و سپس نتایج حاصل از آزمون بر روی هر دارو ارائه شد.

۲-۱- مواد

ابتدا برخی داروهای پرمصرف در کشور شامل آسپرین، اتوراستاتین، متفورمین، مترونیدازول و ایبوپروفن تولید شده توسط شرکت‌های داروسازی داخلی انتخاب شد. در ادامه شرایط انجام آزمون الکتروشیمیایی در نظر گرفته شده محیا شد که الکترولیت

¹ Merck



آسپرین به‌عنوان جلوگیری از لخته شدن خون در رگ‌ها است. غلظت این دارو در طول انجام تست ۸۰ ppm بود. با توجه به نمودار ولتامتری چرخه‌ای اولیه نمونه، در بخش اکسایش نمودار یک پیک در ۰/۷۵۷- مشاهده شد و مطابق شکل ۲-ا سطح محاسبه شده زیر نمودار (میزان جذب) برابر ۸۰/۸۲ بود. با توجه به آزمون کروماتوگرافی انجام شده مانند شکل ۲-ب، نمونه پس از گذشت مدت زمان تقریبی ۳۵۰۰ ثانیه به شرایط پایداری رسید و اکسیداسیون، پیشرفت چشمگیری نداشت. پس از این آزمون به بررسی دوباره منحنی حاصل شده از نمودار ولتامتری چرخه‌ای پرداخته شد. با توجه به نمودار حالت نهایی که در شکل ۲-ج قابل مشاهده است، سطح زیر نمودار به میزان ۲۶/۵۰ رسید و همچنین شدت پیک بررسی شده به‌طور محسوسی کاهش یافت. با توجه به مقدار محاسبه شده میزان کارایی حذف در این نمونه برابر با ۶۷/۲۲ درصد بود.

۳-۲- اتورواستاتین^۱

آتورواستاتین دارویی از دسته استاتین‌ها است که کلسترول خون را با مهار کردن آنزیم‌های سازنده کلسترول کاهش می‌دهد. کلسترول، ریسک بیماری‌های قلبی و عروقی را کاهش می‌دهد. غلظت استفاده شده از این دارو ۴۰ ppm بود. در نمودار ولتامتری اولیه همان‌طور که در شکل ۲-ا مشاهده می‌شود، پیک

¹ Atorvastatin

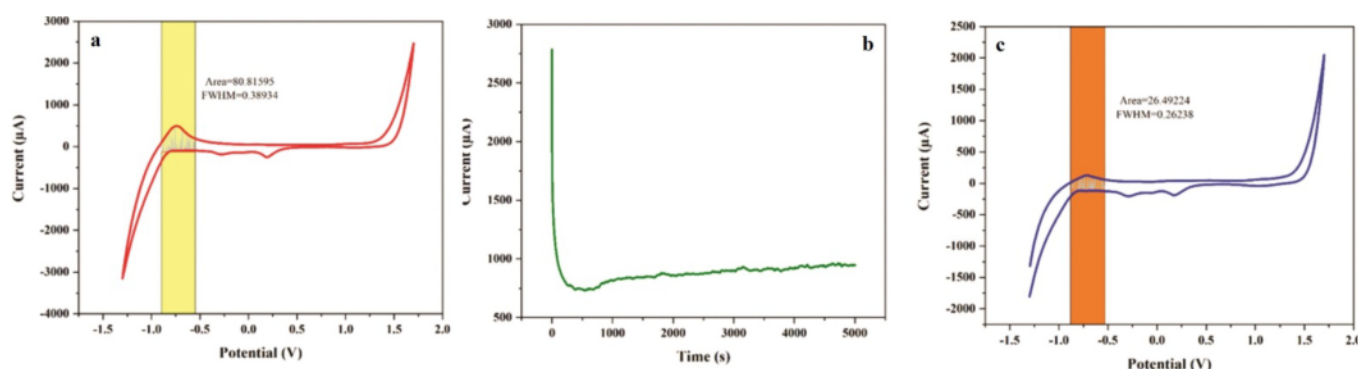


Fig. 2. a) Voltammogram curve of initial concentration for Aspirin, b) chronoamperometry curve of Aspirin removal and c) voltammogram curve of final concentration for Aspirin

شکل ۲- نمودار (a) ولتامتری غلظت اولیه آسپرین، (b) کروماتوگرافی به منظور حذف داروی آسپرین و (c) ولتامتری غلظت نهایی آسپرین

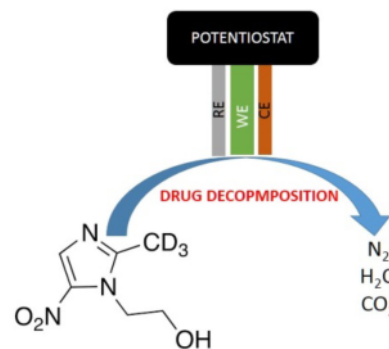


Fig. 1. Scheme of electrochemical oxidation of drug on the electrode surface

شکل ۱- شمایی از چگونگی اکسیداسیون الکتروشیمیایی دارو بر روی سطح الکتروود

گرفتند تا شرایط پیک‌های اکسیداسیون نمونه و همچنین کارایی حذف نمونه‌ها با استفاده از بررسی سطح زیر نمودار ولتامتری اولیه و نهایی مشخص و بررسی شود (Hajjizadeh et al., 2007, Siedlecka et al., 2018)

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آسپرین

آسپرین یا استیل سالیسیلیک اسید جزء اولین داروهای شیمیایی ساخت بشر است و کاربردهای مختلفی دارد. بیش از یک قرن به عنوان مسکن و تب‌بر استفاده شده است، ولی امروزه مصرف اصلی



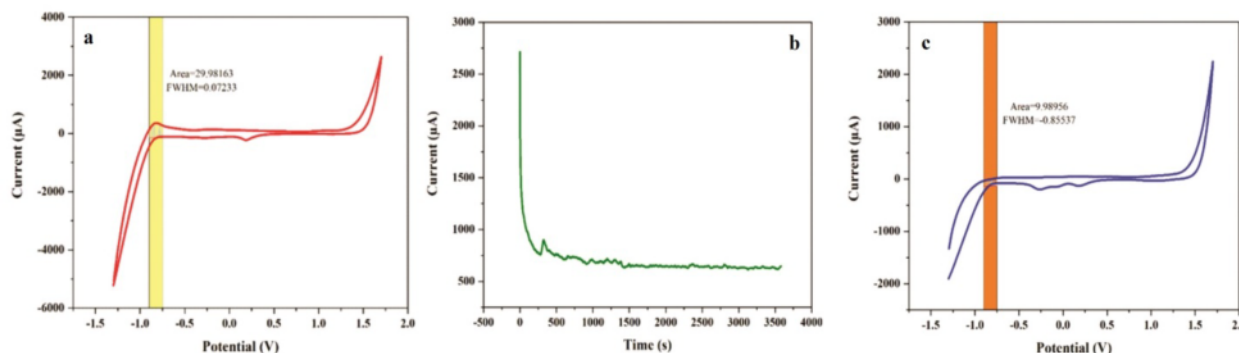


Fig. 3. a) Voltammetry curve of initial concentration for Atorvastatin, b) chronoamperometry curve of Atorvastatin removal and c) voltammetry curve of final concentration for Atorvastatin
 شکل ۳- نمودار (a) ولتامتری غلظت اولیه آتورواستاتین، (b) کروئوآمپرومتری به منظور حذف داروی آتورواستاتین،
 (c) ولتامتری غلظت نهایی آتورواستاتین

۳-۴- مترونیدازول^۲

مترونیدازول یک آنتی‌بیوتیک پرمصرف است که در درمان و پیشگیری از عفونت‌های متنوعی که عامل بیماری‌زای آنها یک باکتری بی‌هوازی یا پروتوزوا باشد تجویز می‌شود.

غلظت استفاده شده این نمونه برابر ۲۵۰ ppm بود. پیک اکسایش موجود در نمودار ولتامتری چرخه‌ای غلظت اولیه مترونیدازول مطابق شکل ۵-ا در مقدار ۰/۸۱ V - مشاهده شد. در شکل ۵-ب، زمان تقریبی به منظور رسیدن به حالت اکسیداسیون با جریان حاصل شده تقریباً ثابت، در بازه تقریبی ۱۵۰۰ ثانیه بود. در نمودار ولتامتری پس از اکسیداسیون پیکی مشاهده نشد و با بررسی شکل ۵-ج مشخص شد که سطح زیر نمودار کاهش فاحش داشته است. با بررسی کارایی این حذف این نمونه ۷۳/۸۸ درصد محاسبه شد.

۳-۵- ایبوپروفن

داروهای تسکین‌دهنده درد ضد التهاب مانند ایبوپروفن به ضد درد‌های NSAIDs معروف هستند. این دارو در تسکین دردهایی مانند آرتروز (التهاب مفاصل)، رگ به رگ شدن عضلات یا ضرب‌دیدگی استخوان، کمردرد، دندان‌درد، سردردهای میگرنی، دردهای پس از عمل جراحی و دردهای قاعدگی کاربرد دارد. به نظر

در میزان تقریبی ۰/۸۳ V - مشاهده شد و سطح زیر پیک به میزان ۲۹/۹۹ محاسبه شد. پس از اکسیداسیون در پتانسیل ثابت شکل ۳-ب، در نمودار ولتامتری نهایی مطابق شکل ۳-ج هیچ پیکی در محدوده مدنظر مشاهده نشد و می‌توان نتیجه گرفت که کارایی حذف در این نمونه برابر ۱۰۰ درصد بوده است.

۳-۳- متفورمین^۱

بر اساس اطلاعات مندرج در خبرگزاری ایمناب به کد خبری ۵۵۳۸۹۳، متفورمین به‌عنوان کاهنده قند خون در درمان دیابت نوع دو (دیابت غیر وابسته به انسولین) به‌کار می‌رود. متفورمین در اختلال متابولیسم کربوهیدرات و درمان سندرم تخمدان پلی‌کیستیک نیز تجویز می‌شود. افرادی که دیابت نوع دوم دارند، سطح قند خونشان بیش از حد نرمال است.

غلظت استفاده شده از این دارو در محلول ۵۰۰ ppm بود. با توجه به نمودارهای حاصل شده از آزمون ولتامتری چرخه‌ای برای غلظت اولیه بر اساس شکل ۴-ا، پیک در مقدار تقریبی ۰/۸۲ - مشاهده شد و مطابق شکل ۴-ب در زمان حدوداً ۱۰۰۰ ثانیه اکسیداسیون به‌صورت کامل انجام شد. در نمودار ولتامتری نهایی شکل ۴-ج، پیک به‌صورت شاخص در بخش اکسیداسیون مشاهده نشد و سطح به‌صورت محسوسی کاهش یافت. کارایی حذف در این نمونه برابر با ۵۸/۸۸ درصد بود.

² Metronidazole

¹ Metformin



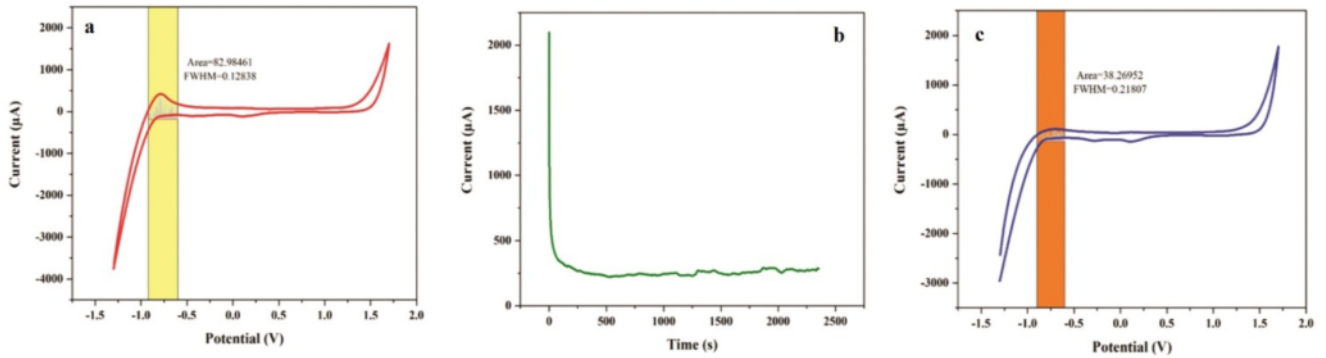


Fig. 4. a) Voltammetry curve of initial concentration for Metformin, b) chronoamperometry curve of Metformin removal and c) voltammetry curve of final concentration for Metformin

شکل ۴- نمودار (a) ولتامتری غلظت اولیه متفورمین، (b) کروئوآمپرومتری به منظور حذف داروی متفورمین و (c) ولتامتری غلظت نهایی متفورمین

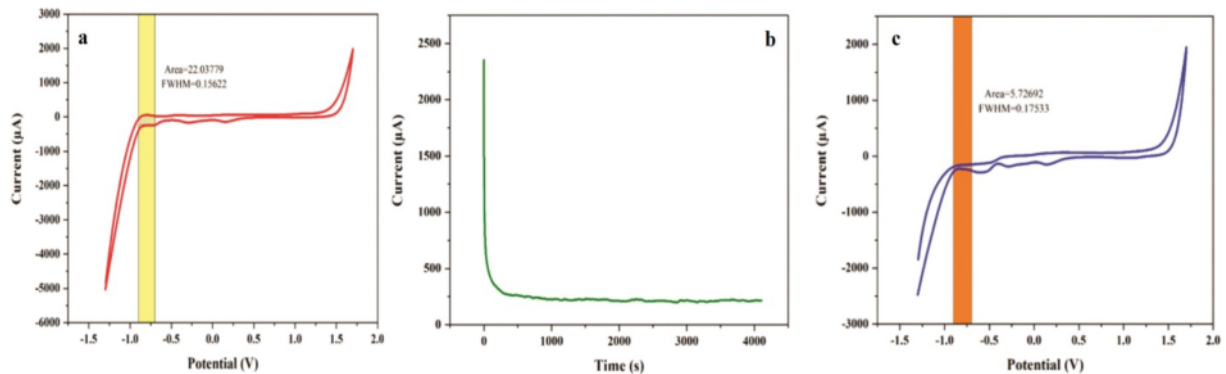


Fig. 5. a) Voltammetry curve of initial concentration for Metronidazole, b) chronoamperometry curve of Metronidazole removal and c) voltammetry curve of initial concentration for Metronidazole

شکل ۵- نمودار (a) ولتامتری غلظت اولیه مترونیدازول، (b) کروئوآمپرومتری به منظور حذف داروی مترونیدازول و (c) ولتامتری غلظت نهایی مترونیدازول

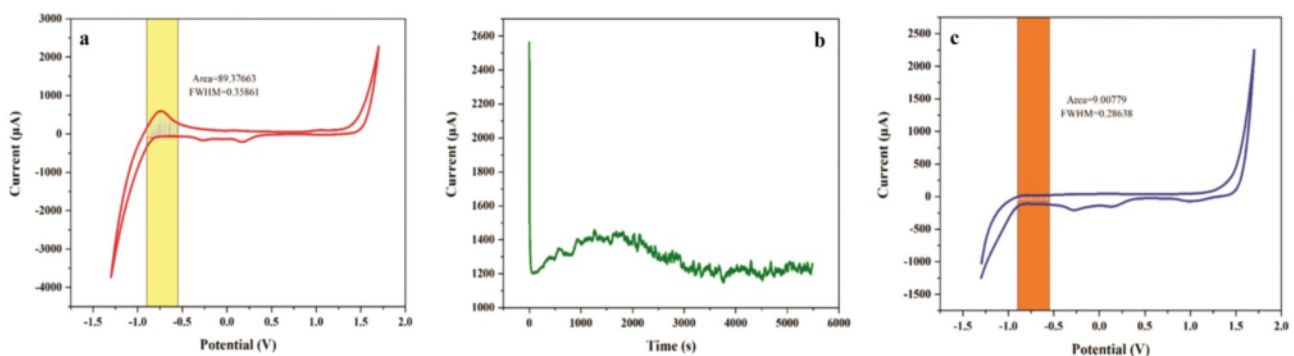


Fig. 6. a) Voltammetry curve of initial concentration for Ibuprofen, b) chronoamperometry curve of Ibuprofen removal and c) voltammetry curve of final concentration for Ibuprofen

شکل ۶- نمودار (a) ولتامتری غلظت اولیه ایبوپروفن، (b) کروئوآمپرومتری به منظور حذف داروی ایبوپروفن و (c) ولتامتری غلظت نهایی ایبوپروفن



جدول ۱- جمع‌بندی نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی حذف داروها

Table 1. Summation results of removal drug by electrochemical investigations

Drug	Oxidation potential (V)	Oxidation time (T)	Efficiency (%)
Aspirin	-0.75	3500	67.22
Atorvastatin	-0.83	1500	100
Ibuprofen	-0.78	3000	89.92
Metformin	-0.082	1000	58.88
Metronidazole	-0.081	1500	73.88

با توجه به کاهش محسوس مساحت‌ها در نمودار ولتامتری ثانویه مشهود است. این موضوع بیانگر توانایی روش بیان شده برای اکسید کردن مواد دارویی در پسماند بوده که موجب سهولت در حذف دارو خواهد شد. یکی از موارد مهم که در طی این فرایند مورد توجه است، غلظت داروی استفاده شده در آزمون است. با افزایش غلظت دارو، شدت پیک موجود در نمودار اکسایش بیشتر بوده و در پی آن، نیاز به صرف مدت زمان بیشتری برای حذف بخش مورد نظر بود. بنابراین به منظور فهم بهتر نتایج به صورت خلاصه در جدول ۱ ارائه شده است. لازم به ذکر است که زمان اکسیداسیون هر دارو با توجه به نوع داروی بررسی شده متفاوت است، اما پتانسیل اکسایش دارو به صورت حدودی در مقدار V $0/8-$ قرار می‌گیرد. با توجه به نتایج به دست آمده و ویژگی‌های بیان شده برای این روش، می‌توان به درستی آینده‌ای روشن برای این راه‌حل حذف دارو از پسماندها و فاضلاب دارویی در صنایع تولید دارو و همچنین بیمارستان‌ها و مراکز مصرف‌کننده دارو متصور شد. بنابراین، بررسی فنی و اقتصادی این روش در مقیاس صنعتی و بالاتر نیز بسیار مهم بوده و در ادامه حتماً خبرگان این امر را وادار به پژوهش‌های میدانی در مورد این روش کارآمد خواهند کرد.

۵- قدردانی

نویسندگان این اثر علمی، به این وسیله از حمایت‌های مالی و علمی پژوهشگاه نیرو در راستای انجام این پژوهش، کمال تشکر و قدردانی خود را اعلام می‌کنند.

می‌رسد ایوپورفن بر روی دردهای مخاطی بهتر از سایر مسکن‌ها اثرگذار است.

غلظت استفاده شده به منظور بررسی این دارو 400 ppm بود و در بررسی نمودار ولتامتری اولیه در شکل ۶- a پیک شاخص در V $0/78-$ مشاهده شد. مدت زمان تقریبی رسیدن به جریان ثابت طی فرایند اکسیداسیون در حدود 3000 ثانیه بود (شکل ۶- b). در بررسی ولتامتری نهایی پیک به صورت تقریباً کامل از بین رفت و پس از مشاهده شکل ۶- c، مساحت زیر نمودار نیز به شدت کاهش یافت. کارایی حذف این نمونه در طی آزمون $89/92$ درصد محاسبه شد.

۴- نتیجه‌گیری

روش‌های گوناگونی به منظور حذف آلاینده‌ها و پساب‌های دارویی وجود دارند که هر کدام، معایب و مزایای گوناگونی دارند. روش‌های مبتنی بر علم الکتروشیمیایی و اکسیداسیون، به دلیل عدم نیاز به تجهیزات پیچیده و همچنین قیمت کم و کارایی حذف قابل قبول می‌تواند گزینه مناسبی به این منظور باشد. در نتیجه این کار، آزمون ولتامتری اولیه به منظور شناسایی شاخص دارو در محیط، کروآمپرومتری برای اعمال پتانسیل ثابت تا رسیدن به حالت اکسیداسیون تقریباً کامل و در نهایت ولتامتری ثانویه به منظور بررسی کارایی حذف توسط روش کروآمپرومتری انجام شد. نتایج نشان داد روش کروآمپرومتری با اعمال پتانسیل ثابت و بررسی رفتار جریان بر حسب زمان تا رسیدن به جریان ثابت کارایی حذف مطلوبی (در برخی موارد تا 100 درصد) دارد که این مطلب

References

- Abdollahzadeh Sharghi, E., Yadegari, F. & Davarpanah, L. 2021. Evaluation of the treatment of pharmaceutical industry wastewater using chemical and biological methods (case study: treatment of wastewater produced by production of Methadone and Capecitabine). *Journal of Health*, 12 (1), 7-24. (In Persian)



- Afshar, M. G., Crespo, G. A. & Bakker, E. 2014. Counter electrode based on an ion-exchanger Donnan exclusion membrane for bioelectroanalysis. *Biosensors and Bioelectronics*, 61, 64-69.
- Akpor, O. & Muchie, B. 2011. Environmental and public health implications of wastewater quality. *African Journal of Biotechnology*, 10, 2379-2387.
- Cottrell, P. M. 2018. Reactor design for electrochemical oxidation of the persistent organic pollutant 1, 4-dioxane in groundwater. MSc Thesis, Colorado State University, USA.
- Cuartero, M., Crespo, G. N. A., Ghahraman Afshar, M. & Bakker, E. 2014. Exhaustive thin-layer cyclic voltammetry for absolute multianalyte halide detection. *Analytical Chemistry*, 86, 11387-11395.
- Deegan, A., Shaik, B., Nolan, K., Urell, K., Oelgemöller, M., Tobin, J., et al. 2011. Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 8, 649-666.
- Droste, R. L. & Gehr, R. L. 2018. *Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment*, John Wiley & Sons, Inc. Montreal, Canada.
- Ellis, T. G. 2004. Chemistry of wastewater. *Encyclopedia of Life Support System (EOLSS)*, 2, 1-10.
- Fatemi, F., Dadkhah, A., Honardoost, M., Ebrahimi, M., Hedayati, M., Shadnoosh, M., et al. 2007. Mechanism of drug resistance in cancer. *Research in Medicine*, 31, 91-97. (In Persian)
- Gadipelly, C., Pérez-gonzález, A., Yadav, G. D., Ortiz, I., Ibáñez, R., Rathod, V. K., et al. 2014. Pharmaceutical industry wastewater: review of the technologies for water treatment and reuse. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53, 11571-11592.
- Guo, Y., Qi, P. & Liu, Y. 2017. A review on advanced treatment of pharmaceutical wastewater. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, IOP Publishing, China. 63(1), 012025.
- Hajjizadeh, M., Jabbari, A., Heli, H., Moosavi-Movahedi, A. & Haghgoo, S. 2007. Electrocatalytic oxidation of some anti-inflammatory drugs on a nickel hydroxide-modified nickel electrode. *Electrochimica Acta*, 53(4), 1766-1774.
- Jansod, S., Ghahraman Afshar, M., Crespo, G. A. & Bakker, E. 2016. Phenytoin speciation with potentiometric and chronopotentiometric ion-selective membrane electrodes. *Biosensors and Bioelectronics*, 79, 114-120.
- Jarolimova, Z., Crespo, G. N. A., Xie, X., Ghahraman Afshar, M., Pawlak, M. & Bakker, E. 2014. Chronopotentiometric carbonate detection with all-solid-state ionophore-based electrodes. *Analytical Chemistry*, 86, 6307-6314.
- Lee, A. H. & Nikraz, H. 2015. BOD: COD ratio as an indicator for river pollution. *International Proceedings of Chemical, Biological and Environmental Engineering*, 88, 89-94.
- Legzdins, C. 2019. *Efficient Treatment of Wastewater Using Electrochemical Cell*. Google Patents. USA.
- Longley, D. & Johnston, P. 2005. Molecular mechanisms of drug resistance. *The Journal of Pathology: A Journal of the Pathological Society of Great Britain and Ireland*, 205, 275-292.
- Mahvi, A. & Mosaferi, M. 2005. Quantitative and qualitative study of wastewater in food and pharmaceutical industries of Greater Tehran. *Journal of Environmental Science and Technology*, 6(4), 87-100. (In Persian)
- Møller, K. K., Jensen, N. M., Møller, T., Sund, C., Sundmark, K., Prühls, M., et al. 2018. *Environmentally Friendly Treatment of Highly Potent Pharmaceuticals in Hospital Wastewater-Mermiss*. Danish Environmental Protection Agency Pub., København, Denmark.



- Moulding, T., Dutt, A. K. & Reichman, L. B. 1995. Fixed-dose combinations of antituberculous medications to prevent drug resistance. *Annals of Internal Medicine*, 122, 951-954.
- Murphy, O. J., Hitchens, G. D., Kaba, L. & Verostko, C. E. 1992. Direct electrochemical oxidation of organics for wastewater treatment. *Water Research*, 26, 443-451.
- Ricci, E. D. & Legzdins, C. 2020. *Method and Apparatus for Electrochemical Purification of Wastewater*. Google Patents. USA.
- Scherer, F. M. 2000. *The Pharmaceutical Industry*. In: Culyer, A. J. & New house, J. P. 2000. *Handbook of Health Economics*, 1, 1297-1336.
- Siedlecka, E. M., Ofiarska, A., Borzyszkowska, A. F., Białk-bielińska, A., Stepnowski, P. & Pieczyńska, A. 2018. Cytostatic drug removal using electrochemical oxidation with BDD electrode: degradation pathway and toxicity. *Water Research*, 144, 235-245.
- Soleimani, M., Ghahraman Afshar, M., Shafaat, A. & Crespo, G. A. 2013. High-selective tramadol sensor based on modified molecularly imprinted polymer carbon paste electrode with multiwalled carbon nanotubes. *Electroanalysis*, 25, 1159-1168.
- Soleimani, M., Ghaderi, S., Ghahraman Afshar, M. & Soleimani, S. 2012. Synthesis of molecularly imprinted polymer as a sorbent for solid phase extraction of bovine albumin from whey, milk, urine and serum. *Microchemical Journal*, 100, 1-7.
- Tizghadam Ghazani, M. & Kazemi, M. J. 2019. Removal of carbamazepine by electrochemical peroxidation method and optimization of removal conditions. *Journal of Water and Wastewater*, 30(3), 39-48. (In Persian)



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

