

Removal of Carbamazepine through Electrochemical Peroxidation and Optimization of Removal Conditions

M. Tizghadam Ghazani¹, M. J. Kazemi²

1. Assist. Prof. of Water and Wastewater Engineering, Faculty of Civil, Water and Environmental Engineering, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran
(Corresponding Author) m_tizghadam@sbu.ac.ir
2. PhD Student of Environmental Engineering, Faculty of Civil, Water and Environmental Engineering, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

(Received Oct. 26, 2017 Accepted Aug. 7, 2018)

To cite this article :

Tizghadam Ghazani, M., Kazemi, M. J., 2019, "Removal of carbamazepine through electrochemical peroxidation and optimization of removal conditions." Journal of Water and Wastewater, 30(3), 39-48.
Doi: 10.22093/wwj.2018.98099.2491. (In Persian)

Abstract

Pharmaceuticals and micro pollutions have been regularly flushing into water resources through municipal and industrial wastewater plants. This problem therefore, needs more attention. Conventional water and wastewater treatment plants couldn't eliminate these pollutions and it needs advanced treatment, otherwise humans and animals' health would be in danger by them. Advanced oxidation processes have the ability of removal of Pharmaceuticals like Carbamazepine. And in this study, Carbamazepine removal has been examined through Electrochemical Peroxidation process at optimum pH (e.g. pH=3), also other effective operation conditions include contact time, current density, hydrogen peroxide and proportion of iron to hydrogen peroxide have been optimized through surface response method by Design Expert software. After experiments was completed, results have been analyzed and correlation coefficient of 94 percent computed, and proportion of iron to hydrogen peroxide has been identified as the most effective parameter in Carbamazepine removal. To achieve a removal more than 90%, 13 solutions have been predicted by different operation conditions. The best scenario with 98% desirability, was 67.5 minutes contact time, 26 mM hydrogen peroxide concentration, 14.75 mA current density and 0.002 proportion of iron to hydrogen peroxide.

Keywords: Advanced Oxidation, Electrochemical Peroxidation, Carbamazepine, Emerging Pollutant.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۰، شماره ۳، صفحه: ۴۸-۳۹

حذف ماده دارویی کاربامازپین با روش پراکسیداسیون الکتروشیمیایی و بهینه‌سازی شرایط حذف

مصطفی تیزقدم غازانی^۱، محمد جواد کاظمی^۲

۱- استادیار، گروه مهندسی آب و فاضلاب، دانشکده آب و محیط زیست،

دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

(نویسنده مسئول) m_tizghadam@sbu.ac.ir

۲- دانشجوی دکترای مهندسی محیط زیست، آب و فاضلاب، گروه مهندسی آب و فاضلاب،

دانشکده آب و محیط زیست، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

پذیرش ۹۷/۵/۱۶

(دریافت ۹۶/۸/۴)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

تیزقدم غازانی، م.، کاظمی، م. ج.، ۱۳۹۸، "حذف ماده دارویی کاربامازپین با روش پراکسیداسیون الکتروشیمیایی و بهینه‌سازی شرایط حذف"

مجله آب و فاضلاب، ۳۰(۳)، ۴۸-۳۹. Doi: 10.22093/wwj.2018.98099.2491

چکیده

با گسترش صنعت و شهرنشینی، ورود آلاینده‌های نوظهور و میکروآلاینده‌ها به منابع آب از طریق فاضلاب‌های شهری و صنعتی افزایش یافته است. با توجه به این که تصفیه‌خانه‌های آب و فاضلاب کشور بیشتر از روش‌های متداول استفاده می‌کنند، امکان حذف این نوع آلاینده‌ها وجود ندارد، بنابراین انسان و دیگر موجودات زنده در معرض آلودگی قرار دارند. روش‌های تصفیه پیشرفته فاضلاب مانند اکسیداسیون پیشرفته توانایی حذف مواد دارویی مانند کاربامازپین را دارند. در این پژوهش از روش پراکسیداسیون شیمیایی در pH بهینه ۳ و شرایط مختلف آزمایشگاهی با پارامترهای موثر زمان، دانسیته جریان، پراکسید هیدروژن و نسبت آهن به پراکسید هیدروژن که از طراحی آزمایش روش پاسخ سطح حاصل شده، برای حذف کاربامازپین استفاده شد. پس از آنالیز نتایج با ضریب همبستگی ۹۴ درصد مشخص شد نسبت آهن به پراکسید هیدروژن، تأثیرگذارترین عامل مستقل است و پس از آن به ترتیب برهم‌کنش نسبت آهن به پراکسید هیدروژن با دانسیته جریان و برهم‌کنش پراکسید هیدروژن با نسبت آهن به پراکسید هیدروژن و برهم‌کنش زمان با نسبت آهن به پراکسید هیدروژن بیشترین تأثیر را بر فرایند حذف کاربامازپین دارند. در پیش‌بینی دستیابی به حذف بالای ۹۰ درصد، ۱۳ حالت با شرایط محیطی مختلف وجود دارد که با توجه به شرایط مورد نظر قابل انجام است. شرایط بهینه برای دستیابی به حذف ۹۰ درصد در زمان تماس ۶۷/۵ دقیقه و غلظت پراکسید هیدروژن ۲۶ میلی مولار و نسبت آهن به پراکسید هیدروژن ۰/۰۰۲+ و دانسیته جریان ۱۴/۷۵ میلی‌آمپر با قابلیت اعتماد ۹۸ درصد قابل دستیابی است.

واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون پیشرفته، پراکسیداسیون الکتروشیمیایی، کاربامازپین، آلاینده نوظهور

۱- مقدمه

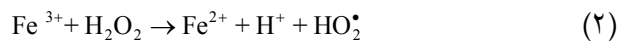
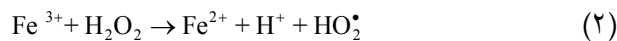
ورود آلاینده‌های دارویی به محیط‌های آبی از طریق دفع انسان، بیمارستان‌ها، کارخانه‌های داروسازی و منابع دیگر، از نگرانی‌های جدی در سال‌های اخیر است. فرایندهای متداول موجود در تصفیه‌خانه‌های آب و فاضلاب برای تصفیه این مواد مناسب نیست و بسیاری از مواد دارویی غیرقابل تجزیه بیولوژیکی هستند

(Michael et al., 2013). عدم تصفیه مناسب باعث آلودگی محیط زیست و آسیب به آن شده و پس از ورود به رودخانه‌ها و دریاچه‌ها، زندگی آبزیان را نیز به خطر می‌اندازد و به دلیل ایجاد مقاومت باکتریایی در آینده، ترکیبات دارویی را در درمان بیماری‌ها بی‌اثر می‌سازد و تهدیدی برای سلامتی بشر به حساب



می‌آیند (Mirzaei et al., 2017). گروه‌های مختلفی از داروها در آب‌های زیرزمینی، آب‌های سطحی، فاضلاب شهری، آب آشامیدنی و حتی در خاک یافت می‌شوند. با توجه به این که این آلاینده‌ها از طریق فاضلاب وارد منابع آب می‌شود، تصفیه مناسب فاضلاب از ورود آن‌ها جلوگیری خواهد کرد (Arbabi et al., 2017).

برای حذف ترکیبات دارویی روش‌های مختلفی از جمله فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، تبادل یون، جذب کربن فعال، اسمز معکوس و تصفیه بیولوژیکی وجود دارد. هر یک از روش‌ها دارای مزایا و معایبی هستند که استفاده از آن‌ها را محدود می‌کنند. تصفیه بیولوژیکی به دلیل تأثیرات مواد دارویی بر عملکرد میکروارگانیسم‌های مؤثر در تصفیه باعث از بین رفتن یا بی‌اثر شدن آن‌ها شده و چندان مؤثر نیست. در تصفیه فاضلاب، فرایند اکسیداسیون پیشرفته نسبت به سایر فرایندها کاربردی‌تر است. در فرایند اکسیداسیون پیشرفته مواد دارویی، اکسید و کاملاً حذف می‌شوند و از فازی به فاز دیگر منتقل نمی‌شود (Brillas et al., 2009, Michael et al., 2013).



پژوهش‌های زیادی در مورد حذف مواد دارویی مانند دیکلوفناک، ایبوپروفن و کاربامازپین با استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مانند الکتروفنتون، فنتون، ازن‌زنی، ازن‌زنی به همراه UV، UV/TiO₂، UV/H₂O₂/O₃ انجام شده است. در این فرایندها با تولید رادیکال‌های آزاد مختلف از جمله OH[•]، O₂^{-•}، HO₂[•] و O₃^{-•} مواد دارویی و غیرقابل تجزیه بیولوژیکی به صورت مستقیم و غیرمستقیم تجزیه و از محیط حذف می‌شود. از UV، O₃، TiO₂، H₂O₂ و یون آهن به همراه کاتالیزورهای مختلف به شکل ترکیبی و یا منفرد برای تولید رادیکال‌های آزاد استفاده می‌شود (Alalm et al., 2015, Arzate-Salgado et al., 2016, De la Cruz et al., 2013, Michael et al., 2013, Nasuhoglu et al., 2012).

لیو و همکاران با استفاده از روش پراکسیداسیون الکتروشیمیایی^۲ میزان حذف COD و NH₃-N را به ترتیب ۶۵ و ۲۶ درصد گزارش نموده‌اند (Liu et al., 2012). گوتیرز و همکاران نیز حذف ۹۹ درصدی مس و ۸۰ درصدی آرسنیک از فاضلاب را با روش ECP گزارش نموده‌اند (Gutiérrez et al., 2010).

در این پژوهش حذف ماده دارویی کاربامازپین با استفاده از فرایند پراکسیداسیون الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. فرایند پراکسیداسیون الکتروشیمیایی برگرفته شده از فرایند کلاسیک پراکسیداسیون فنتون یا فرایند شیمیایی فنتون است که در آن پراکسید هیدروژن به صورت مستقیم به محلول اضافه و یون

برای حذف ترکیبات دارویی روش‌های مختلفی از جمله فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، تبادل یون، جذب کربن فعال، اسمز معکوس و تصفیه بیولوژیکی وجود دارد. هر یک از روش‌ها دارای مزایا و معایبی هستند که استفاده از آن‌ها را محدود می‌کنند. تصفیه بیولوژیکی به دلیل تأثیرات مواد دارویی بر عملکرد میکروارگانیسم‌های مؤثر در تصفیه باعث از بین رفتن یا بی‌اثر شدن آن‌ها شده و چندان مؤثر نیست. در تصفیه فاضلاب، فرایند اکسیداسیون پیشرفته نسبت به سایر فرایندها کاربردی‌تر است. در فرایند اکسیداسیون پیشرفته مواد دارویی، اکسید و کاملاً حذف می‌شوند و از فازی به فاز دیگر منتقل نمی‌شود (Brillas et al., 2009, Michael et al., 2013).

فرایند اکسیداسیون پیشرفته برای تصفیه ترکیبات آلی تجزیه‌ناپذیر، مانند آفت‌کش‌ها، مواد رنگ‌آمیزی، مواد دارویی، ترکیبات شیمیایی آلی و پیش تصفیه مواد آلی سمی استفاده می‌شود تا از اثرات منفی آن بر فرایندهای متداول کاسته شود (Majidi et al., 2015).

این فرایند بر پایه تولید رادیکال‌های آزاد الکترون دوست واکنش‌پذیر استوار است. رادیکال هیدروکسیل OH[•] تولیدشده با پتانسیل اکسیداسیون ۲/۸ ولت بسیار واکنش‌پذیر و غیرانتخابی بوده و به سرعت با ترکیبات آلی وارد واکنش شده و آن‌ها را تخریب می‌کند.

از مهم‌ترین واکنش‌های اکسایش و کاهش که منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل می‌شوند، می‌توان به واکنش یون فرو با پراکسید هیدروژن (فنتون)، اشاره نمود. در این فرایند که یک فرایند الکتروشیمیایی است یون‌های Fe²⁺ و H₂O₂ به عنوان احیاءکننده و اکسنده هستند. در این واکنش عامل اصلی تأثیرگذار، رادیکال‌های هیدروکسیل است که سبب تجزیه ماده آلی^۱ می‌شود

² Electrochemical Peroxidation (EPC)

¹ Organic Matter (OM)



واکنش می‌دهد، باعث کاهش مقدار تولید رادیکال‌های هیدروکسیل شده و در نتیجه راندمان حذف کاهش می‌یابد. به همین دلیل pH محیط در تمام آزمایش‌ها برابر ۳ در نظر گرفته شد. پارامترهای زمان تماس (۱۰ تا ۲۴۰ دقیقه)، غلظت مولی پراکسید هیدروژن (۵ تا ۸۰) و دانسیته جریان (۳ تا ۵۰ میلی‌آمپر) به عنوان متغیرهای مستقل در ۵ سطح و راندمان حذف کاربامازپین به عنوان متغیر پاسخ به نرم‌افزار طراحی آزمایش‌ها^۱ نسخه ۱۰ داده شد و از تحلیل نرم‌افزاری (Central Composite Design (CCD استفاده شد. همچنین با شناخت ضرایب و نحوه تأثیر هر کدام از پارامترها، نسبت میزان آهن ورودی به پراکسید هیدروژن از یک پارامتر نامشخص و مجهول در روش ECP، به یک پارامتر در دسترس تبدیل شده و امکان بهره‌برداری بهتر و آگاهانه‌تر از سامانه را برآورده می‌کند. برای تحلیل آماری نتایج از آزمون واریانس یک طرفه^۲ و مقدار P (P-value) استفاده شد. مقدار P کمتر از ۰/۰۵ به عنوان معنی‌دار بودن نتایج در نظر گرفته شد.

ابتدا یک محلول استوک کاربامازپین با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر در پروپانول تهیه شد. سپس نمونه‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری با pH برابر ۳ و غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شد. ۰/۲ میلی‌لیتر محلول NaCl برای ایجاد جریان در سیستم، به محلول اضافه شد. با توجه به طراحی آزمایش، شدت جریان تنظیم و پراکسید هیدروژن به محلول اضافه شد و بر روی همزن با دور ۲۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت و پس از گذشت زمان ماند مورد نظر، نمونه از صافی‌های کاغذی واتمن ۴۲ عبور داده شد و غلظت باقیمانده قرائت شد و نتایج حاصل وارد نرم‌افزار Design Expert شد.

اندازه‌گیری کاربامازپین در آزمایشگاه مرجع آب و فاضلاب دانشگاه شهید بهشتی پردیس شهید عباسپور با دستگاه UV-Vis Spectrophotometer ساخت شرکت Shimadzu انجام شد. به منظور تعیین غلظت مواد آلی با توجه به مقدار جذب UV در طول موج ۲۸۴ نانومتر، منحنی کالیبراسیون غلظتی به ازای غلظت‌های استاندارد مختلف رسم شد و مقدار UV جذب شده توسط دستگاه ثبت و سپس با رسم رگرسیون خطی معادله غلظت-جذب، غلظت ماده آلی تعیین شد.

علاوه بر اینکه در روش طراحی آزمایش تکرارپذیری

آهن از الکتروود آند آهن قربانی شونده وارد محلول می‌شود (Brillas et al., 2009). نتایج این پژوهش نشان داد که روش پراکسیداسیون الکتروشیمیایی به میزان قابل توجهی قابلیت حذف کاربامازپین را دارد.

۲- مواد و روش‌ها

پژوهش حاضر در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. کلیه آزمایش‌ها در آزمایشگاه جامع آب و فاضلاب دانشگاه شهید بهشتی، پردیس فنی و مهندسی شهید عباسپور انجام شد. نمونه داروی کاربامازپین از شرکت جالینوس با خلوص ۹۷ درصد تهیه شد. ماده دارویی کاربامازپین با فرمول مولکولی $C_{15}H_{12}N_2O$ ، وزن مولکولی ۲۳۶/۲۷ گرم بر مول، حلالیت آن در آب ۱۷/۷ میلی‌گرم در لیتر و یک داروی ضد صرع است.

پایلوت آزمایشگاهی مورد بررسی مربعی شکل از جنس پلکسی گلس به حجم یک لیتر ابعاد ۱۳۰ mm × ۱۰۰ mm × ۱۰۰ mm و حاوی ۲۵۰ میلی‌لیتر نمونه محلول با غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر (حداکثر میزان حل ۱۷/۷ میلی‌گرم در لیتر) و دارای دو الکتروود آند و کاتد از جنس آهن انتخاب شد. الکترودهای آهن به ابعاد ۱ mm × ۶۰ mm × ۱۲۰ mm با هدف تأمین یون آهن مورد نیاز فرایند پراکسیداسیون الکتروشیمیایی برای انجام واکنش ۱ و ۲ مورد استفاده قرار گرفتند.

به منظور اندازه‌گیری میزان آهن وارد شده به محلول، جرم الکترودها قبل و بعد از آزمایش اندازه‌گیری شد. برای تنظیم شدت جریان الکتریکی و بررسی ولتاژ مصرفی سامانه از منبع تغذیه دیجیتال DAZHENG, DC Power ps-305 d, 0-5 (A), 0-30 (V) استفاده شد. عمق قرارگیری هر الکتروود در محلول و سطح تماس هر الکتروود با محلول به ترتیب برابر ۲۵ میلی‌متر و ۶۰ mm × ۲۵ mm بود. pH محلول با اسید کلریک و هیدروکسید سدیم ساخت شرکت مرک تنظیم شد. در pH‌های قلیایی H_2O_2 به سرعت تجزیه شده و راندمان حذف به دلیل خروج آن از فرایند به شدت کاهش می‌یابد، از طرفی تبدیل آهن دو ظرفیتی به سه ظرفیتی با سرعت بیشتری اتفاق می‌افتد و با تشکیل رسوب $Fe(OH)_3$ و خروج آهن از محیط راندمان حذف کاهش یافته و فرایند متوقف می‌شود. در pH‌های پایین نیز تشکیل $Fe(OH)^{2+}$ که با هیدروژن پراکسید

¹ Design Expert Software

² ANOVA

۰/۰۰۰۲ نشان می‌دهد که کمتر از ۰/۰۲ درصد احتمال وجود دارد که معنی‌دار بودن متغیرها ناشی از اختلال 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. ضریب تعیین R^2 برابر ۹۴/۴ درصد و ضریب تعیین تعدیل شده برابر ۸۸/۳ درصد حاصل شد. بنابراین مدل طرح ترکیبی مرکزی (CCD) برای پیش‌بینی میزان حذف قابل استفاده است.

معادله ۴، معادله چند فرمولی حاصل از عملکرد متغیرها برای پیش‌بینی راندمان را نشان می‌دهد.

(۴)

$$R^{0.5} = 0.54 + 0.145(\text{time}) + 0.1(\text{H}_2\text{O}_2) - 372.3(\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2) + 0.1(\text{density}) + 0.001(\text{time} \times \text{H}_2\text{O}_2) + 3.06(\text{time} \times \text{Fe}/(\text{H}_2\text{O}_2)) - 3.45(\text{H}_2\text{O}_2 \times \text{Fe}/(\text{H}_2\text{O}_2)) - 0.005(\text{H}_2\text{O}_2 \times \text{density}) + 4.37(\text{Fe}/(\text{H}_2\text{O}_2) \times \text{density}) - 0.001(\text{time}^2)$$

عوامل مؤثر و میزان تأثیرگذاری مستقیم هر یک و برهم‌کنش آن‌ها بر حذف از معادله ۴ قابل استخراج است. هرچه ضرایب بزرگ‌تر باشد، تأثیرگذاری بیشتر است. در شکل ۱ اثر مستقیم عوامل مؤثر و در شکل‌های ۲ تا ۶ اثر برهم‌کنش فاکتورهای مؤثر نشان داده شده است. با افزایش زمان ماند تا ۱۵۰ دقیقه میزان

آزمایش‌ها به صورت پیش فرض بررسی می‌شود، در این پژوهش به منظور بررسی تکرارپذیری آزمایش‌ها، سه نمونه از آزمایش‌ها سه بار تکرار شد؛ دوبار با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری صورت گرفت و یک بار هم به منظور بررسی و صحت اندازه‌گیری با دستگاه، این سه نمونه با دستگاه HPLC-UV ساخت شرکت Agilent اندازه‌گیری شدند. درصد خطا در این سه نمونه کمتر از ۴ درصد به دست آمد که می‌تواند ناشی از خطای انسانی و خلوص ماده دارویی باشد.

۳- نتایج و بحث

در این پژوهش اثر غلظت هیدروژن پراکسید، زمان تماس، دانسیته جریان و نسبت آهن آزاد شده از الکتروده به هیدروژن پراکسید در حذف ماده دارویی کاربامازپین به روش پراکسیداسیون الکتروشیمیایی بررسی شد.

ضرایب با استفاده از آزمون آنالیز واریانس، تحلیل شد. از نرم‌افزار Design expert برای بررسی قابلیت مدل نهایی استفاده گردید (Alalm et al., 2015).

میزان معنی‌دار بودن هر ضریب با استفاده از P-values و F-values در جدول ۱ 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. مقدار P مدل (کمتر از

جدول ۱- آنالیز واریانس حذف کاربامازپین

Table 1. Analysis of variance for carbamazepine removal

Source	Sum of squares	df	Mean square	F value	p-value Prob > F
Model	38.06	10	3.81	15.31	0.0002
A-time	5.18	1	5.18	20.82	0.0014
B-h202	4.85	1	4.85	19.52	0.0017
C-Fe/H ₂ O ₂	0.58	1	0.58	2.34	0.1607
D-density	3.63	1	3.63	14.58	0.0041
AB	2.73	1	2.73	10.99	0.0090
AC	5.17	1	5.17	20.81	0.0014
BC	4.85	1	4.85	19.52	0.0017
BD	4.82	1	4.82	19.39	0.0017
CD	3.62	1	3.62	14.58	0.0041
A ²	7.72	1	7.72	31.05	0.0003



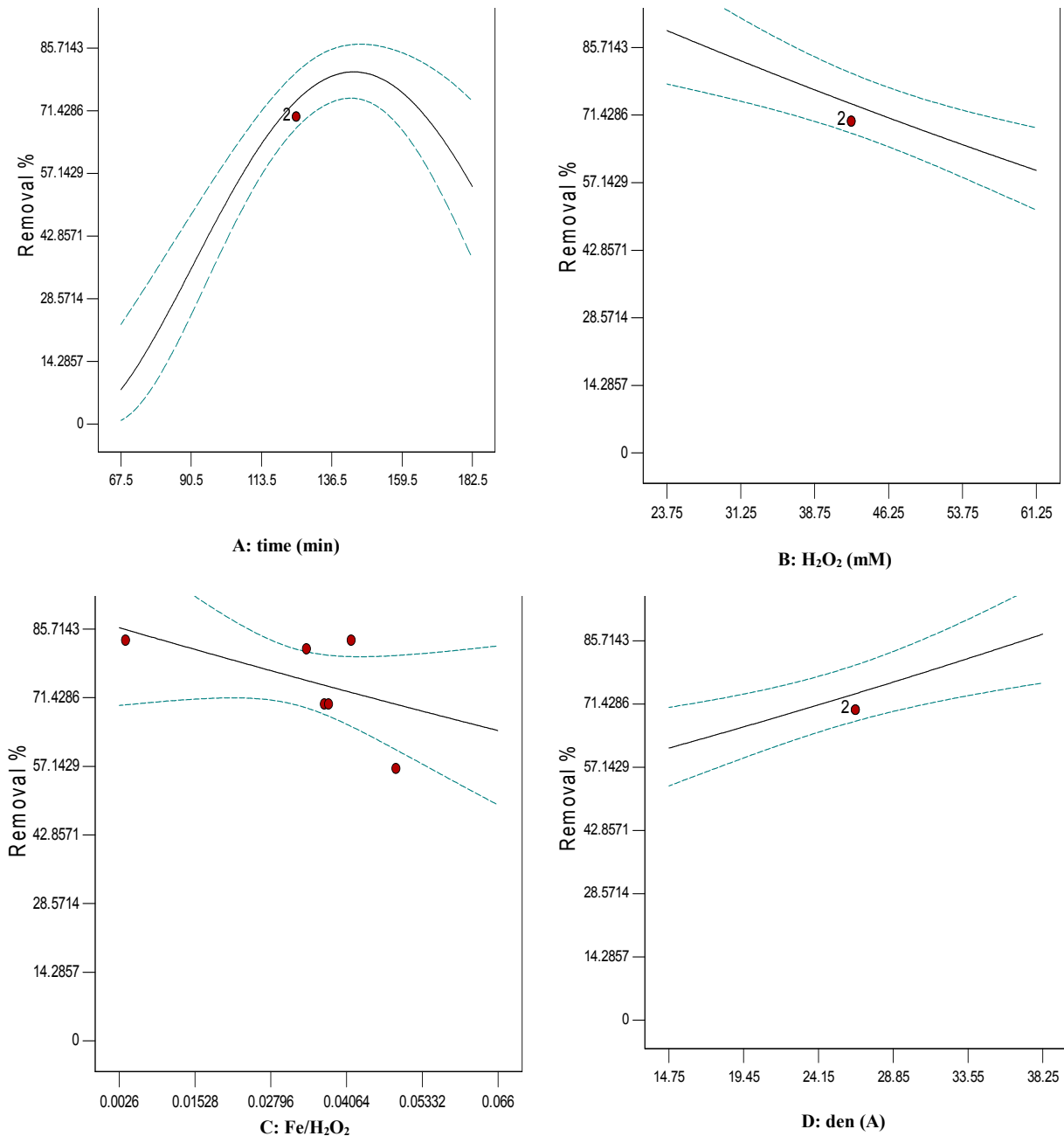


Fig. 1. Effect of A) contact time, B) hydrogen peroxide concentration, C) proportion of iron to hydrogen peroxide, D) current density on removal of carbamazepine
(A: time = 125 ,B: H₂O₂ = 42.5, C: Fe/H₂O₂ = 0.0377, ,D: den = 25.5)

شکل ۱- اثر زمان (A) ، پراکسید هیدروژن (B) ، نسبت آهن به پراکسید هیدروژن (C) ، دانسیته جریان بر میزان حذف کاربامازپین (D) بر میزان حذف کاربامازپین (زمان ۱۲۵ دقیقه، غلظت H₂O₂: ۴۲/۵، دانسیته جریان: Fe/H₂O₂: ۰/۰۳۷۷۷ و ۲۵/۵)

افزایش غلظت هیدروژن پراکسید، رادیکال‌های اسکاونجر^۱ HO₂[•] تولید می‌شود که در غلظت‌های بالا به دلیل اینکه با OH[•]

حذف افزایش و سپس کاهش یافت و با افزایش دانسیته جریان میزان حذف افزایش یافت ولی با افزایش پراکسید هیدروژن و نسبت آهن به پراکسید هیدروژن، میزان حذف کاهش یافت. با

¹ Scavenger



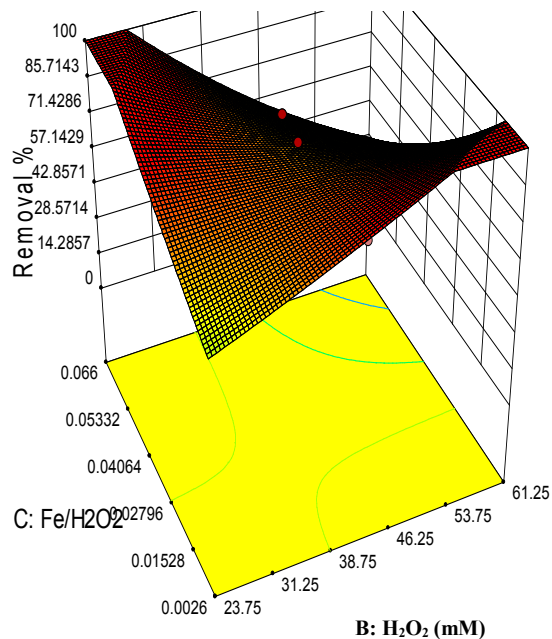


Fig. 4. Effect of hydrogen peroxide concentration and proportion of iron to hydrogen peroxide reaction on carbamazepine removal

شکل ۴- اثر برهم کنش پراکسید هیدروژن و نسبت آهن به پراکسید هیدروژن بر میزان حذف کاربامازپین

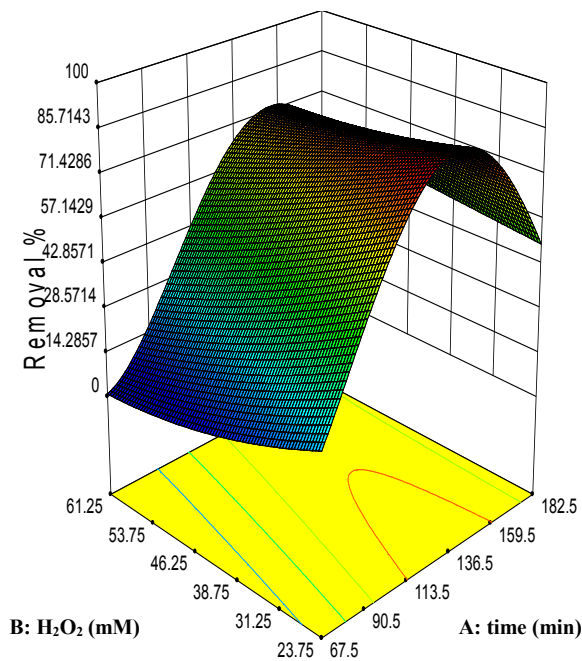


Fig. 2. Effect of time and hydrogen peroxide reaction on carbamazepine removal

شکل ۲- اثر برهم کنش زمان و پراکسید هیدروژن بر میزان حذف کاربامازپین

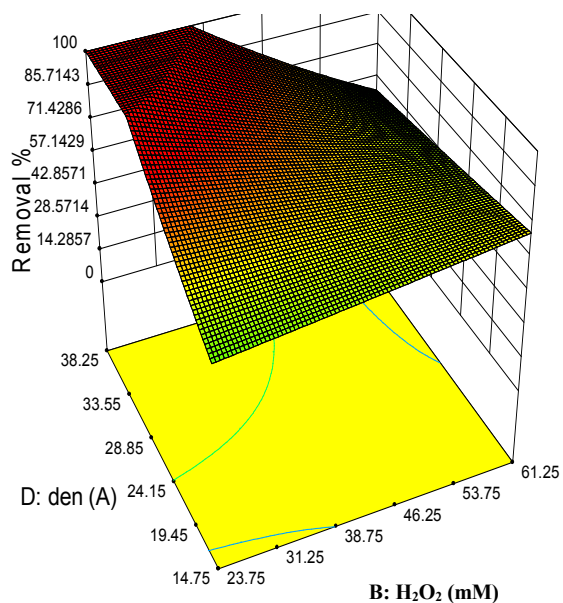


Fig. 5. Effect of hydrogen peroxide concentration and current density reaction on carbamazepine removal

شکل ۵- اثر برهم کنش پراکسید هیدروژن و دانسیته جریان بر میزان حذف کاربامازپین

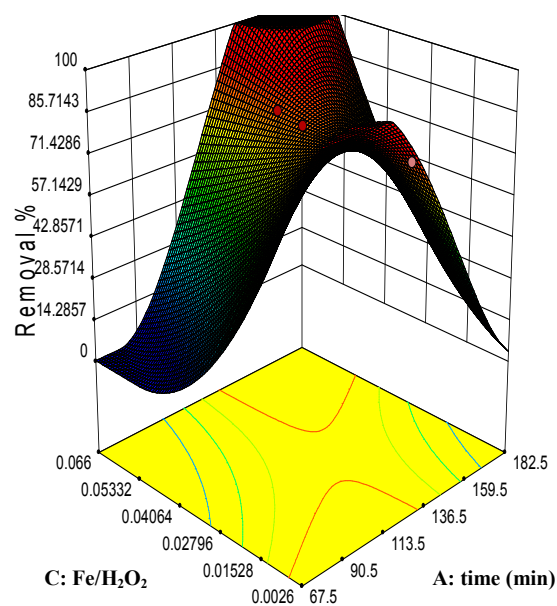


Fig. 3. Effect of time and proportion of iron to hydrogen peroxide reaction on carbamazepine removal

شکل ۳- اثر برهم کنش زمان و نسبت آهن به پراکسید هیدروژن بر میزان حذف کاربامازپین



همچنین ممکن است در الکتروکاتد مقداری پراکسید هیدروژن تولید شود. هیدروکسیل با کاربامازپین واکنش داده (واکنش ۳) و با اکسید کردن، آن را از محیط حذف می‌کند.

در پژوهشی بر روی حذف کاربامازپین در فاضلاب واقعی با غلظت‌های بالای ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر با روش فنتون، میزان حذف در شرایط مختلف اولیه، بررسی و بین ۱۰ تا ۵۰ درصد گزارش شده است.

همچنین میزان حذف با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن و کاهش pH (پراکسید هیدروژن برابر ۱۱/۵ و pH برابر ۳/۵) افزایش یافته است (Dwivedi et al., 2016).

در پژوهش (Domínguez et al., 2012) حذف کاربامازپین در pH برابر ۳ و غلظت اولیه ۵ میلی‌گرم در لیتر در زمان ۱۲۰ دقیقه به روش فنتون انجام شده است که میزان حذف در شرایط بهینه، به‌طور کامل گزارش شده است.

در مطالعه حاضر نیز pH محیط ۳ در نظر گرفته شد که نشان می‌دهد فرض درست بوده است و میزان حذف به دلیل زمان ماند بیشتر و تفاوت در فرایند، با توجه به شرایط به بیش از ۹۰ درصد نیز رسید.

۳-۱- بهینه‌سازی شرایط حذف

فرض‌های بهینه‌سازی شامل کمینه‌سازی زمان در بازه زمانی ۶۷/۵ تا ۱۸۲/۵ دقیقه با اهمیت ۵، کمینه‌سازی پراکسید هیدروژن در بازه ۲۳/۷۵ تا ۶۱/۲۵ و با اهمیت ۳، نسبت آهن به پراکسید هیدروژن در بازه بین ۰ تا ۵۰ با اهمیت ۳، کمینه‌سازی دانسیته جریان در بازه ۱۴/۷۵ تا ۳۸/۲۵ با اهمیت ۵ و در نهایت میزان حذف بین ۹۰ تا ۹۹ با اهمیت ۵ می‌باشد. نتایج حاصل از محاسبات عددی در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج برای شرایط با قابلیت اعتماد بالاتر از ۷۰ درصد ارائه شده است.

در زمان ماند ۶۷ دقیقه، پراکسید هیدروژن ۲۶ میلی‌مولار، نسبت آهن به پراکسید هیدروژن ۰/۰۰۲ و شدت جریان ۱۴/۷۵ میلی‌آمپر، میزان حذف ۹۰ درصد با اطمینان ۹۸ درصد قابل پیش‌بینی است. با انجام آزمایش فوق با سه بار تکرار متوسط حذف ۸۷ درصد به دست آمد. سایر شرایط دستیابی به حذف بالای ۹۰ درصد در جدول ۲ ارائه شده است.

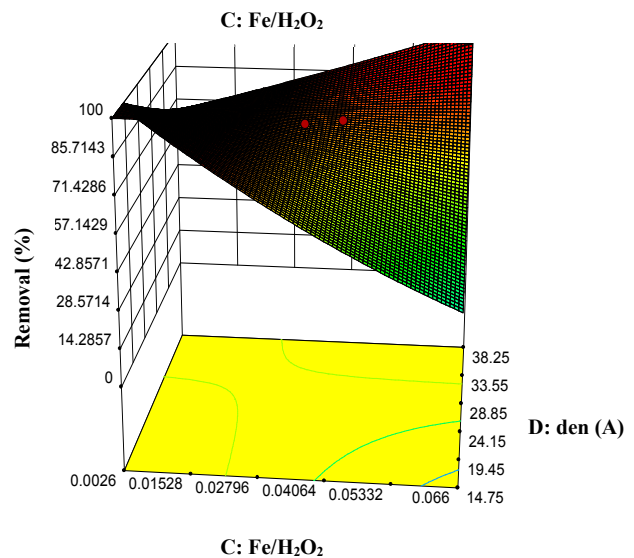


Fig. 6. Effect of proportion of iron to hydrogen peroxide and current density reaction on carbamazepine removal

شکل ۶- اثر برهم کنش نسبت آهن به پراکسید هیدروژن و دانسیته

جریان بر میزان حذف کاربامازپین

واکنش می‌دهد، باعث کاهش راندمان حذف می‌شود. در واقع پراکسید هیدروژن مازاد به‌عنوان مصرف‌کننده رادیکال‌های هیدروکسیل عمل کرده و سرعت واکنش را کاهش می‌دهد (Arbabi et al., 2017, Bautista et al., 2008). آهن در واکنش با پراکسید هیدروژن سبب افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل می‌شود. با افزایش میزان آهن در واکنش، راندمان حذف افزایش می‌یابد و پس از رسیدن به یک نسبت مشخص با پراکسید هیدروژن تغییری در راندمان حذف ایجاد نخواهد شد. تعیین نسبت آهن به پراکسید هیدروژن از مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار در بهینه‌نمودن فرایند است.

همانطور که از شکل‌های ۲ تا ۶ مشخص است، اثرات برهم کنشی پارامترها بر یکدیگر پیچیده بوده و با کاهش و افزایش هر کدام در شرایط محیطی مختلف، میزان حذف، تغییرات چشمگیری خواهد داشت. بنابراین نمی‌توان صرفاً گفت که افزایش یا کاهش کدام پارامتر میزان حذف را افزایش می‌دهد بلکه باید اثر بهم کنش آنها را نیز مورد توجه قرار داد.

در این فرایند Fe^{2+} به‌عنوان آهن قربانی شونده از الکتروکاتد آهن به‌صورت الکتروشیمیایی وارد محیط شده و با پراکسید هیدروژن اضافه شده به محیط، مطابق فرایند فنتون واکنش داده و رادیکال هیدروکسیل تولید می‌کند.

جدول ۲- نتایج بهینه‌سازی حذف کاربامازپین

Table 2. Optimization results of carbamazepie removal

Number	Solutions						Desirability
	Time (min)	H ₂ O ₂ (mM)	Fe/H ₂ O ₂ (g/mM)	Density (A)	R1		
1	67.500	26.363	0.002	14.750	90.002	0.983	Selected
2	67.500	24.553	0.002	21.692	90.000	0.870	
3	127.126	23.784	9.681	14.750	98.995	0.755	
4	127.459	23.937	3.329	14.750	98.999	0.752	
5	127.573	24.171	6.910	14.750	90.002	0.751	
6	125.834	23.750	2.712	15.730	90.003	0.749	
7	127.277	23.750	0.643	15.281	90.004	0.748	
8	128.521	23.750	0.532	14.803	98.514	0.747	
9	124.132	23.750	4.639	16.850	90.103	0.743	
10	126.117	23.757	0.297	16.847	90.000	0.733	
11	130.975	23.750	0.187	14.922	90.001	0.732	
12	125.466	23.772	0.247	17.545	90.000	0.727	
13	134.311	23.750	0.101	15.931	90.000	0.702	

۴- نتیجه‌گیری

برهم‌کنش زمان با نسبت آهن به پراکسید هیدروژن به ترتیب بیشترین تأثیر مثبت را دارند و هر چه اثر برهم‌کنش آن‌ها بیشتر باشد، میزان حذف بیشتر خواهد بود و همچنین برهم‌کنش پراکسید هیدروژن با نسبت آهن به پراکسید هیدروژن تأثیر منفی بر میزان حذف داشته و هر چه مقدار این برهم‌کنش پایین‌تر باشد، میزان حذف بیشتر خواهد بود. تأثیرگذاری سایر پارامترها کمتر بوده و قابل توجه نمی‌باشد.

نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد که روش پراکسیداسیون شیمیایی، یک روش قابل اعتماد با قابلیت حذف بالای ۹۰ درصد کاربامازپین است. مؤثرترین عامل حذف، نسبت آهن به پراکسید هیدروژن است که هر چه این نسبت پایین‌تر باشد، میزان حذف افزایش خواهد یافت و سایر پارامترها به صورت مستقیم تأثیر زیادی بر روی حذف ندارند. اما اثر برهم‌کنش نسبت آهن به پراکسید هیدروژن با دانسیته جریان و نسبت آهن به پراکسید هیدروژن و

References

- Alalm, M. G., Tawfik, A. & Ookawara, S. 2015. Degradation of four pharmaceuticals by solar Photo-Fenton process: kinetics and costs estimation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 46-51.
- Arbabi, M., Golshani, N. & Sedehi, M. 2017. Optimization removal of ciprofloxacin with photo fenton process using Response Surface. *Journal of Shahrekord University of Medical Sciences*, 19, 17-31. (In Persian)
- Arzate-Salgado, S.-Y., Morales-Perez, A.-A., Solís-López, M. & Ramírez-Zamora, R.-M. 2016. Evaluation of metallurgical slag as a fenton-type photocatalyst for the degradation of an emerging pollutant: diclofenac. *Catalysis Today*, 266, 126-135.
- Bautista, P., Mohedano, A., Casas, J., Zazo, J. & Rodriguez, J. 2008. An overview of the application of fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology: International Research in Process, Environmental and Clean Technology*, 83, 1323-1338.
- Brillas, E., Sires, I. & Oturan, M. A. 2009. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*, 109, 6570-6631.



- De la cruz, N., Esquius, L., Grandjean, D., Magnet, A., Tungler, A., De alencastro, L. et al., 2013. Degradation of emergent contaminants by UV, UV/H₂O₂ and neutral Photo-Fenton at pilot scale in a domestic wastewater treatment plant. *Water Research*, 47, 5836-5845.
- Domínguez, J. R., González, T., Palo, P. & Cuerda-Correa, E. M. 2012. Fenton+ Fenton-like integrated process for carbamazepine degradation: optimizing the system. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51, 2531-2538.
- Dwivedi, K., Morone, A., Chakrabarti, T. & Pandey, R. 2016. Evaluation and optimization of Fenton pretreatment integrated with granulated activated carbon (GAC) filtration for carbamazepine removal from complex wastewater of pharmaceutical industry. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(3), 3681-3689.
- Gutierrez, C., Hansen, H. K., Nuñez, P., Jensen, P. E. & Ottosen, L. M. 2010. Electrochemical peroxidation as a tool to remove arsenic and copper from smelter wastewater. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40, 1031-1038.
- Liu, W.-W., TU, X.-Y., Wang, X.-P., Wang, F.-Q. & Li, W. 2012. Pretreatment of coking wastewater by acid out, micro-electrolysis process with in situ electrochemical peroxidation reaction. *Chemical Engineering Journal*, 200, 720-728.
- Majidi, S., Rahmani, A., Samadi, M. & Shokoohi, R. 2015. Determination of sono-electrofenton efficiency in removal of ciprofloxacin antibiotic from aqueous solutions. *Scientific Journal of Ilam University of Medical Sciences*, 23(6), 85-96. (In Persian)
- Michael, I., Frontistis, Z. & Fatta-kassinou, D. 2013. Removal of pharmaceuticals from environmentally relevant matrices by advanced oxidation processes (AOPs). *Comprehensive Analytical Chemistry*, 62, 245-407.
- Mirzaei, A., Chen, Z., Haghghat, F. & Yerushalmi, L. 2017. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogenous Fenton-type processes—A review. *Chemosphere*, 174, 665-688.
- Nasuhoglu, D., Rodayan, A., Berk, D. & Yargeau, V. 2012. Removal of the antibiotic levofloxacin (LEVO) in water by ozonation and TiO₂ photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, 189, 41-48.
- Yazdanbakhsh, A. R., Manshouri, M., Sheikhmohammadi, A. & Sardar, M. 2012. Investigation the efficiency of combined coagulation and advanced oxidation by Fenton process in the removal of clarithromycin antibiotic COD. *Journal of Water and Wastewater*, 23(2), 22-29. (In Persian)

