Water and Wastewater, Vol. 37, No. 2, pp: 49-70

Performance of Ti/IrO_2-RuO_2 Anode for Electrochemical Removal of Cefazolin from Aqueous Solutions

Mahmoud Zarei [1*], Alireza Gheshlaghi[2], Fatemeh Zolfalipour[3]

1. Assoc. Prof., Research Laboratory of Environmental Remediation, Dept. of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran
(Corresponding Author) mzarei@tabrizu.ac.ir
2. MSc. Graduate, Research Laboratory of Environmental Remediation, Dept. of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran
3. MSc. Student, Research Laboratory of Environmental Remediation, Dept. of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

https://doi.org/10.22093/wwj.2026.590531.3563 **Original Paper**

Abstract

The removal of pharmaceutical pollutants from water and wastewater resources has gained significant attention due to widespread environmental and public health concerns. Over recent decades, various advanced technologies have been explored for treating of pollutants from wastewater systems. Among these, electrochemical oxidation has been recognized as an effective and robust approach for treating high-strength effluents, capable of degrading persistent contaminants into simple, less hazardous mineral species such as CO_2 and H_2O. In this study, a Ti/IrO_2-RuO_2 electrode as the anode and a graphite electrode as the cathode were utilized to evaluate the electrochemical removal of cefazolin sodium in aqueous solutions. The morphological, structural and electrochemical properties of the Ti/IrO_2-RuO_2 anode were characterized via scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, and cyclic voltammetry. Response surface methodology was implemented to evaluate and optimize the influences of key operational parameters, including current intensity (mA), initial pH, initial CFZS concentration (mg/L), and reaction time (min), on CFZS removal efficiency. Under optimum operating - current intensity of 500 mA, initial pH of 5.10, initial CFZS concentration of 31.78 mg/L, and a treatment time of 150 min, maximum CFZS removal efficiency of 99.28% was achieved. Furthermore, in an independent validation experiment conducted at the optimal point, removal efficiency of 98.10% was obtained. Moreover, analysis of variance confirmed a high correlation between experimental data and the predicted second-order quadratic model, with a coefficient of determination (R^2) of 0.9210. Overall, the results of this study indicate that the synthesized Ti/IrO_2-RuO_2 electrode possesses suitable capability for the treatment of aqueous solutions containing CFZS.

Keywords:
Electrochemical Advanced Oxidation Processes, Anodic Oxidation, Response Surface Methodology, Ti/IrO_2-RuO_2, Cefazolin.

OPEN ACCESS

Received: Apr. 7, 2026
Revised: May 13, 2026
Accepted: May 30, 2026

To cite this article:
Zarei, M., Gheshlaghi, A., Zolfalipour, F., 2026. Performance of Ti/IrO_2-RuO_2 anode for electrochemical removal of Cefazolin from aqueous solutions. *Water and Wastewater*, 37(2), 49-70. https://doi.org/10.22093/wwj.2026.590531.3563.

Use your device to scan and read the article online

© The Author(s).
This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

1. Introduction

The release of persistent organic pollutants from industrial and pharmaceutical effluents into aquatic environments has emerged as a critical environmental issue due to their toxicity and resistance to conventional biological treatment processes (Da Silva et al., 2021, Torshabi et al., 2025).

Cefazolin sodium [1], a first-generation cephalosporin antibiotic widely used in human and veterinary medicine (Balevic et al., 2019), is frequently detected in wastewater and may contribute to the development of antibiotic-resistant bacteria, posing significant risks to ecosystems and public health (Brandt et al., 2015).

Electrochemical advanced oxidation processes[2], particularly anodic oxidation[3], have demonstrated high efficiency in the degradation of recalcitrant organic contaminants (Kurian, 2021) through the generation of reactive oxygen species, especially hydroxyl radicals (Brillas and Martínez-Huitle, 2015, Shah Karami et al., 2025).

These processes enable both partial degradation and complete mineralization of organic compounds via direct and indirect oxidation pathways. Considering the limited research on the electrochemical removal of CFZS using mixed metal oxide[4] electrodes, in this study, dimensionally stable anodes[5] based on titanium substrates coated with IrO_2 and RuO_2 were fabricated and evaluated. The morphology and electrochemical properties of the prepared electrode were also characterized. AO was applied for the removal of CFZS from aqueous solutions. The removal efficiency was evaluated by investigating the effects of key operational parameters, including CFZS concentration, reaction time, current intensity, and pH, using response surface methodology[6] in Design-Expert software. The findings indicate that electrochemical oxidation[7] using the engineered DSAs is an efficient and promising approach for the treatment of aqueous solutions containing CFZS.

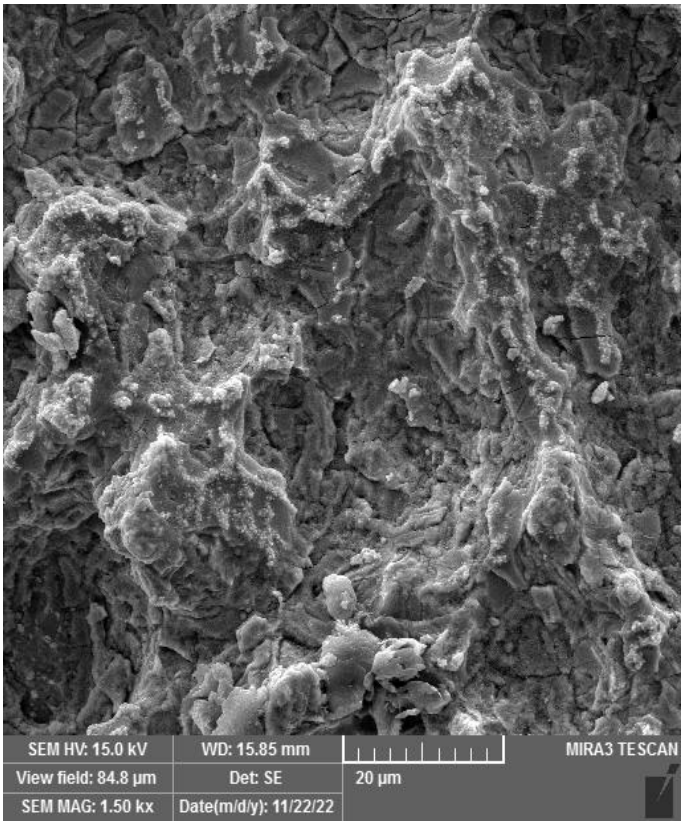
2. Materials and methods

DSAs based on titanium substrates coated with IrO_2 and RuO_2 were prepared via repeated brush-coating and thermal decomposition, involving pretreatment by degreasing and acid etching, followed by multiple coating and calcination cycles. The fabricated electrode was characterized by scanning electron microscopy[8] (SEM, MIRA3, TESCAN, Czech Republic), and its electrochemical behavior was evaluated using cyclic voltammetry[9] (Origa Flex-OGF01A, Origalys, France). CFZS degradation was monitored by UV–Vis spectrophotometry (Specord 250, Analytik Jena, Germany). Raman analysis was performed using an Andor DR316B-LD (UK) instrument. A DC power supply was used for electrochemical experiments, and solution pH was measured using a digital pH meter under continuous magnetic stirring. EO experiments were performed in a 100 mL cell containing 50 mL CFZS solution with sodium sulfate as supporting electrolyte at room temperature, using graphite as the cathode. Process optimization was conducted using a central composite design[10] within RSM. The effects of initial CFZS concentration, current intensity, initial pH, and reaction time were investigated. A total of 30 runs were designed using Design-Expert software and evaluated by analysis of variance[11].

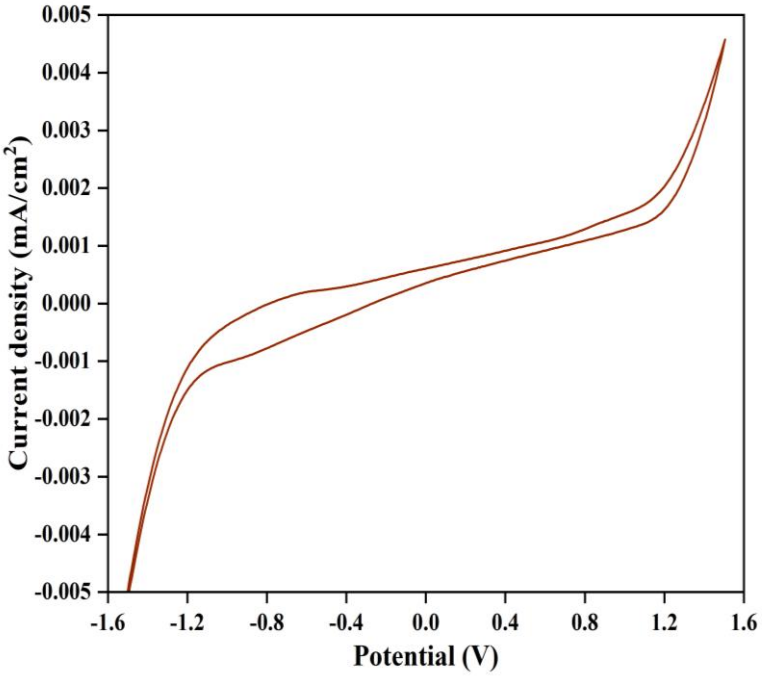
3. Results and discussion

As shown in Fig. 1a, the fabricated Ti/IrO_2-RuO_2 DSA showed a rough crack like morphology confirmed by SEM (Okur et al., 2022). These surface features can increase active surface area and improve pollutant electrode interactions. Raman results confirmed metal oxide bands indicating higher crystallinity and better conductivity, which can increase active sites and reactive species formation. Fig. 1b shows CV curve of Ti/IrO_2-RuO_2 anode in 0.1 M sodium sulfate solution and a standard three-electrode configuration was employed, including Ti/IrO_2-RuO_2 working electrode, a platinum[12] as the auxiliary electrode, and a saturated calomel electrode[13] as the reference over one cycle at room temperature (25 °C). As can be seen, results showed improved redox behavior and higher electrochemically active surface area. CV showed delayed oxygen evolution reaction onset around 1.1 V vs SCE, indicating better selectivity for organic oxidation and lower side reactions, leading to higher degradation efficiency (Zarei et al., 2024, Han et al., 2025).

[1] Cefazolin Sodium (CFZS)
[2] Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs)
[3] Anodic Oxidation (AO)
[4] Mixed Metal Oxide (MMO)
[5] Dimensionally Stable Anodes (DSAs)
[6] Response Surface Methodology (RSM)
[7] Electrochemical Oxidation (EO)
[8] Scanning Electron Microscopy (SEM)
[9] Cyclic Voltammetry (CV)
[10] Central Composite Design (CCD)
[11] Analysis of Variance (ANOVA)
[12] Platinum (Pt)
[13] Saturated Calomel Electrode (SCE)



a)



b)

Fig. 1. a) SEM image, and b) CV curve of Ti/IrO_2-RuO_2 anode

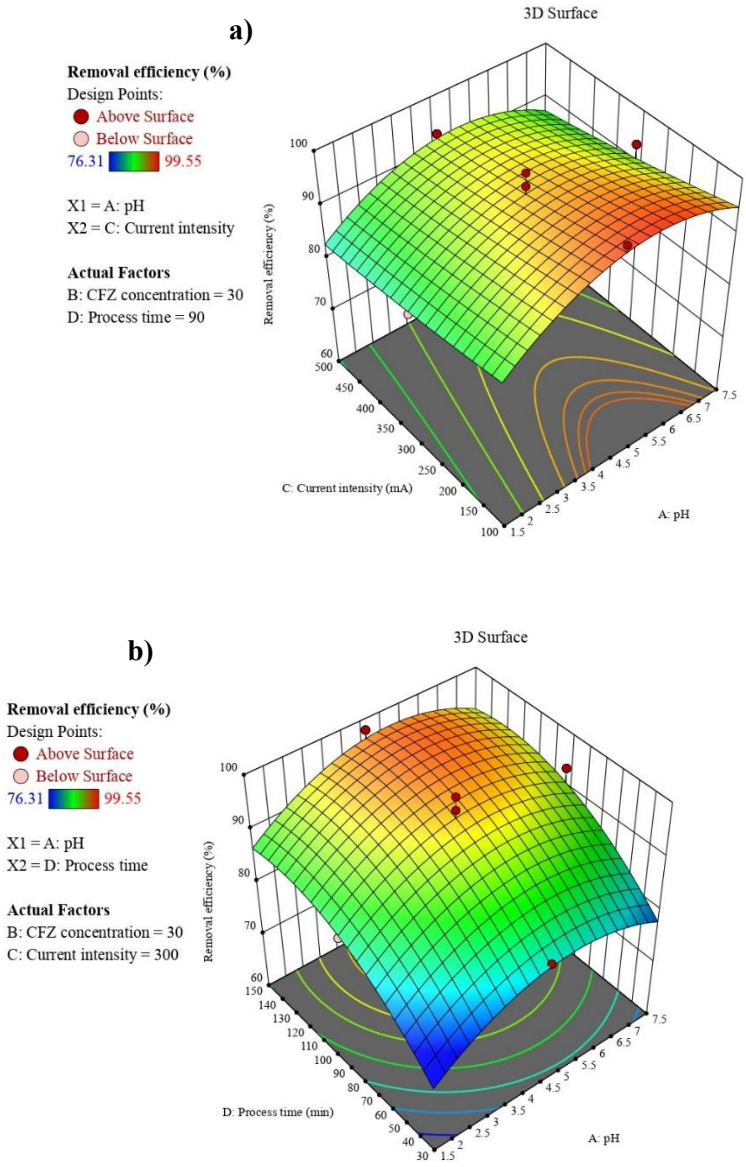


Fig. 2. The response surface and contour plots of the CFZS removal efficiency. The interaction between (a) initial pH and current intensity (mA), and (b) initial pH and time (min)

The ANOVA results confirmed the statistical significance and adequacy of the developed models. The high F-value (12.49), together with the low p-values (<0.005) indicated the statistical significance of the regression model and a negligible contribution of experimental noise (Okur et al., 2022).

The difference between adjusted ($R^2_{adj.}$ = 0.8472) and predicted ($R^2_{pred.}$= 0.6789), which was 0.1683 and lower than the statistically accepted critical value (< 0.2), indicated reasonable agreement between them. The coefficient of variation (2.25%) and adequate precision (14.24) confirmed acceptable reproducibility and an adequate signal to noise ratio. In addition, the non-significant lack of fit ($p = 0.6595$) demonstrated model adequacy, indicating that the regression models are suitable for predicting removal efficiency and optimizing process conditions. The best condition gave 99.28% removal efficiency at initial CFZS concentration = 31.76 mg/L, current intensity=500 mA, initial pH=5.10, and reaction time of 150 min. Experimental (98.10%) and predicted values (99.28%) were in good agreement, confirming model validity. In the RSM section, the corresponding three-dimensional response surface plots are presented in Fig. 2. As shown in Fig. 2a, higher removal efficiencies were obtained under mildly acidic to near-neutral pH conditions, particularly at lower current intensities.

In addition, according to Fig. 2b, the highest removal efficiencies were observed under mildly acidic to near-neutral pH conditions and at longer reaction times.

4. Conclusion

The fabricated Ti/IrO_2-RuO_2 anode was successfully used for the AO removal of CFZS in aqueous solution. Based on the experimental results, the RSM model showed good agreement between the predicted and experimental values for the Ti/IrO_2-RuO_2 electrode. The optimal conditions (initial CFZS concentration=31.76 mg/L, current intensity=500 mA, initial pH of 5.10, and reaction time of 150 min). ANOVA confirmed model reliability with a coefficient of determination (R^2) value of 0.9210. Overall, the prepared electrodes showed high efficiency and good potential for the treatment of aqueous solutions containing CFZS.

آب و فاضلاب، دوره ۳۷، شماره ۲، صفحه: ۷۰-۴۹

عملکرد آند Ti/IrO_2-RuO_2 در حذف الکتروشیمیایی سفازولین از محلول‌های آبی

محمود زارعی [۱*]، علیرضا قشلاقی [۲]، فاطمه زلفعلی‌پور [۳]

۱- دانشیار، آزمایشگاه تحقیقاتی پالایش محیطزیست، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
(نویسنده مسئول) mzarei@tabrizu.ac.ir
۲- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، آزمایشگاه تحقیقاتی پالایش محیطزیست، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، آزمایشگاه تحقیقاتی پالایش محیطزیست، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

مقاله پژوهشی
https://doi.org/10.22093/wwj.2026.590531.3563

چکیده

در حال حاضر، حذف آلاینده‌های دارویی از منابع آب و فاضلاب به دلیل ایجاد نگرانی‌های جدی و گسترده زیست‌محیطی و بهداشتی اهمیت روزافزون و قابل‌توجهی یافته است. طی دهه‌های گذشته، روش‌ها و فناوری‌های متعدد و متنوعی به‌منظور حذف آلاینده‌ها از سیستم‌های فاضلاب توسعه یافته است. در این میان، فناوری اکسایش الکتروشیمیایی به عنوان یکی از روش‌های مؤثر و قابل‌اعتماد برای تصفیه فاضلاب‌های با غلظت بالای آلاینده شناخته می‌شود، زیرا این فناوری قادر است آلاینده‌های مقاوم و پایدار را تجزیه کرده و در شرایط مناسب، به ترکیبات معدنی ساده و کم‌خطر مانند آب و دی‌اکسید کربن تبدیل کند. در این پژوهش، کارایی الکترود Ti/IrO_2-RuO_2 به‌عنوان آند در فرایند الکتروشیمیایی برای حذف سفازولین سدیم از محلول‌های آبی ارزیابی شد. به‌منظور مطالعه خصوصیات ساختاری و الکتروشیمیایی آند سنتز شده، از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی رامان و آزمون ولتامتری چرخه‌ای استفاده شد. همچنین، تأثیر پارامترهای عملیاتی مؤثر در فرایند اکسایش آندی شامل شدت‌جریان الکتریکی (mA)، pH اولیه، غلظت اولیه دارو (mg/L) و زمان انجام فرایند (min) بر کارایی حذف سفازولین سدیم با استفاده از روش‌شناسی سطح پاسخ به‌صورت جامع بررسی شد. در شرایط بهینه حاصل از مدل شامل شدت‌جریان ۵۰۰ میلی‌آمپر، pH اولیه ۵/۱۰، غلظت اولیه سفازولین سدیم ۳۱/۷۶ میلی‌گرم در لیتر و زمان فرایند ۱۵۰ دقیقه، حداکثر کارایی حذف پیش‌بینی شده برابر با ۹۹/۲۸ درصد و کارایی حذف تجربی ۹۸/۱۰ درصد به دست آمد. علاوه بر این، نتایج حاصل از تحلیل واریانس، تطابق بالای بین داده‌های تجربی و مدل درجه دوم پیش‌بینی شده را با مقدار ضریب تعیین (R^2) برابر با ۰/۹۲۱۰ تأیید کرد. در مجموع، نتایج این پژوهش بیانگر آن بود که الکترود سنتز شده Ti/IrO_2-RuO_2 قابلیت مناسبی در تصفیه محلول‌های آبی حاوی سفازولین سدیم دارد.

واژه‌های کلیدی:
فرایندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی، اکسایش آندی، اکسیدهای مخلوط فلزی، روش‌شناسی سطح پاسخ، داروها، Ti/IrO_2-RuO_2، سفازولین

دریافت: ۱۴۰۵/۱/۱۸
اصلاح: ۱۴۰۵/۲/۲۳
پذیرش: ۱۴۰۵/۳/۹

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:
زارعی، م.، قشلاقی، ع.، زلفعلی‌پور، ف.، ۱۴۰۵، عملکرد آند Ti/IrO_2-RuO_2 در حذف الکتروشیمیایی سفازولین از محلول‌های آبی. *آب و فاضلاب*. ۳۷(۲)، ۷۰-۴۹. https://doi.org/10.22093/wwj.2026.590531.3563

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید

© The Author(s).
This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

۱- مقدمه

گسترش جهانی صنایع منجر به تخلیه آلاینده‌های آلی پیچیده به محیط‌زیست از طریق پساب‌های صنعتی شده است (Torshabi et al., 2025). این آلاینده‌ها به‌دلیل ماهیت پایدار و سمّی خود، اغلب از سامانه‌های تصفیه بیولوژیکی متداول عبور کرده و خطرات قابل‌توجهی را برای سلامت عمومی و پایداری اکولوژیکی ایجاد می‌کنند (Da Silva et al., 2021, Shah Karami et al., 2025). مصرف گسترده و دفع نادرست محصولات دارویی و مراقبت‌های شخصی، این معضل را تشدید کرده است؛ به‌طوری‌که این ترکیبات به دلیل زیست تخریب‌پذیری پایین و ماندگاری در محیط، حتی پس از فرایندهای تصفیه استاندارد نیز در پساب‌ها قابل‌تشخیص هستند (Dória et al., 2023, Jiang et al., 2013, Rakshit et al., 2013).

سفازولین[1] یک آنتی‌بیوتیک از گروه سفالوسپورین‌های نسل اول[2] است. این دارو هم در پزشکی انسانی و هم در دامپزشکی کاربرد دارد و برای مصرف در کودکان بالای یک ماه نیز تأیید شده است (Balevic et al., 2019). به دلیل هزینه پایین و طیف اثر وسیع، سفازولین یکی از پرکاربردترین آنتی‌بیوتیک‌ها در پروفیلاکسی پری‌اپراتیو[3] (پیشگیری پیش از جراحی) محسوب می‌شود (Engelman et al., 2007, Antosz et al., 2023). مصرف گسترده آنتی‌بیوتیک‌های سفازولین و سفتریاکسون که در اروپا و ژاپن از آنتی‌بیوتیک‌ها و داروهای تزریقی پرمصرف بوده‌اند، با شناسایی مکرر این ترکیبات در محیط‌زیست مرتبط است. در حال حاضر، حضور داروها در محیط‌زیست به یک نگرانی رو به افزایش تبدیل شده است. سامانه‌های تصفیه فاضلاب همواره قادر به حذف مؤثر همه ترکیبات دارویی نیستند و درنتیجه این داروها وارد اکوسیستم‌های آبی می‌شوند. این آلودگی به‌طور منفی بر محیط‌زیست و موجودات آبزی تأثیر می‌گذارد و می‌تواند به انتخاب باکتری‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک منجر شود؛ امری که درنهایت تهدیدی جدی برای سلامت عمومی و گسترش مقاومت آنتی‌بیوتیکی به شمار می‌آید (Żandarek et al., 2025, Brandt et al., 2015).

روش‌های شیمیایی ازجمله روش‌های متداول برای تصفیه آب و فاضلاب و حذف آلاینده‌های آلی هستند. در این روش‌ها، به‌طورمعمول از مواد شیمیایی برای واکنش با آلاینده‌ها و تبدیل آن‌ها به ترکیبات ساده‌تر استفاده می‌شود. بااین‌حال، برخی آلاینده‌های مقاوم و پایدار ممکن است به‌طور کامل توسط روش‌های متداول شیمیایی تخریب نشوند (Torshabi et al., 2025).

فرایندهای اکسایش پیشرفته[4] به‌عنوان یکی از روش‌های مؤثر برای حذف آلاینده‌های مقاوم شناخته می‌شوند و بر تولید گونه‌های اکسیدکننده قوی، به‌ویژه رادیکال‌های هیدروکسیل ($^{\bullet}OH$)، برای تخریب آلاینده‌ها متکی هستند (Shah Karami et al., 2025). در میان AOPs، فرایندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی[5] به‌دلیل قابلیت تولید درجا گونه‌های اکسیدکننده و امکان کنترل مناسب شرایط عملیاتی، موردتوجه ویژه قرار گرفته‌اند. EAOPs در مقایسه با روش‌های دیگر تصفیه، مزایای قابل‌توجهی نشان داده‌اند (Kurian, 2021)؛ به‌ویژه به دلیل قابلیت تولید درون سازگار رادیکال هیدروکسیل ($^{\bullet}OH$) که آن را به یک فناوری پاک تبدیل می‌کند (Brillas and Martínez-Huitle, 2015).

کاربرد فرایندهای اکسایش الکتروشیمیایی برای حذف باقیمانده‌های آلاینده‌های آلی می‌تواند باعث تخریب جزئی یا حتی معدنی‌سازی کامل آن‌ها از طریق فرایندهای اکسایش مستقیم یا غیرمستقیم شود (Bravo-Yumi et al., 2022). تصفیه‌های الکتروشیمیایی عموماً بر حذف آلاینده‌های آلی استوارند؛ این حذف به دو صورت مستقیم بر روی سطح آند و یا به‌صورت غیرمستقیم از طریق تولید رادیکال هیدروکسیل و یا سایر اکسیدکننده‌های قوی مانند کلر، پرسولفات و موارد مشابه انجام می‌شود (Sales Monteiro et al., 2021).

نوع ماده‌ای که آند از آن ساخته می‌شود، نقش بسیار تعیین‌کننده‌ای در فرایند تخریب الکتروشیمیایی ترکیبات آلی دارد. آندهای پایدار ازنظر ابعادی[6] عمدتاً از یک زیرلایه فلزی مبتنی بر تیتانیوم (Ti) ساخته شده‌اند که با لایه‌های نازک اکسیدهای مخلوط رسانا[7] پوشش داده می‌شود. یکی از مزایای آندهای پایدار ازنظر ابعادی این است که پایداری شیمیایی و الکتروشیمیایی بالایی را حتی در چگالی‌های جریان بالا فراهم می‌کند و درنتیجه طول عمر مفید بیشتری دارد. مهم‌تر از همه، هزینه تولید این آندها نسبتاً پایین

[1] Cefazolin
[2] First-Generation Cephalosporin
[3] Perioperative Prophylaxis
[4] Advanced Oxidation Processes (AOPs)
[5] Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs)
[6] Dimensionally Stable Anode (DSA)
[7] Mixed Metal Oxides (MMOs)

است. در مطالعات جدید، زیرلایه‌های Ti با اکسیدهای فلزات نجیب بسیار پایدار و مقاوم به خوردگی مانند روتنیوم اکسید (RuO_2) یا ایریدیوم اکسید (IrO_2) دوپ شده‌اند تا طول عمر و عملکرد الکترودها افزایش یابد (Bravo-Yumi et al., 2022).

پژوهش‌های محدودی برای حذف و تخریب سفازولین از محیط‌های آبی گزارش شده است. به‌عنوان نمونه آرمان و همکاران، با سنتز یک نانو کامپوزیت پلی‌آنیلین-پلی‌اتیلن گلیکول اصلاح شده با سورفکتانت، حذف سفازولین از محلول‌های آبی را از طریق فرایند جذب سطحی بررسی کردند و در شرایط بهینه، کارایی حذف خوبی را به دست آوردند (Arman et al., 2025).

همچنین زاندارک و همکاران فوتوتخریب سفازولین را بررسی کرده و نشان دادند که این فرایند منجر به تشکیل چهار محصول اصلی می‌شود (Żandarek et al., 2025). با توجه به مطالعات محدود انجام شده درباره حذف الکتروشیمیایی سفازولین سدیم با استفاده از الکترودهای اکسید فلزی مخلوط، در این پژوهش، کارایی فرایند اکسایش آندی[1] برای تصفیه محلول‌های آبی حاوی سفازولین سدیم بررسی شد. اهداف اصلی شامل توسعه الکترود فعال الکتروشیمیایی از نوع Ti/IrO_2-RuO_2 مناسب برای حذف سفازولین سدیم از طریق فرایند اکسایش آندی و همچنین ارزیابی میزان حذف با بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی مهم بر کارایی حذف سفازولین سدیم از قبیل غلظت آلاینده، زمان، شدت‌جریان و pH، با استفاده از روش طراحی آزمایش بود. علاوه بر این، مورفولوژی[2] و رفتار الکتروشیمیایی الکترودهای سنتز شده نیز بررسی شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- سنتز آند Ti/IrO_2-RuO_2

ساخت آند با مساحت هر الکترود ۹ سانتی‌متر مربع و مساحت مؤثر هر الکترود ۶ سانتی‌متر مربع مطابق روش (Hosseini and Hosseini, 2018) انجام شد. زیرلایه‌های تیتانیومی به ابعاد ۱ سانتی‌متر مربع، ابتدا با استون چربی‌زدایی شده و سپس به مدت ۲ ساعت در محلول اسید اگزالیک ۱۸۰ گرم بر لیتر اچ شدند. محلول‌های پوشش‌دهی کلرید روتنیوم و کلرید ایریدیوم در n-بوتانول تهیه شد؛ همچنین کلرید ایریدیوم در اسید کلریدریک غلیظ حل شده و حدود ۲۵ میلی‌لیتر n-بوتانول به آن افزوده شد. پس از هم زدن ۱ ساعته، محلول روتنیم طی ۳۰ دقیقه به آن اضافه و مخلوط ۲ ساعت در دمای محیط هم زده شد. پوشش‌دهی روی تیتانیوم به روش برس‌زنی انجام شد و سپس الکترودها در ۹۰ °C به مدت ۱۵ دقیقه حرارت داده و در ۴۵۰ °C به مدت ۳۰ دقیقه در محیط غنی از اکسیژن کلسینه شدند. این چرخه در مجموع ۱۶ بار تکرار شد تا لایه‌ای یکنواخت و پایدار حاصل شود.

۲-۲- مشخصه‌یابی الکترود سنتز شده

رفتار الکتروشیمیایی الکترودها شامل ولتامتری چرخه‌ای[3] با پتانسیواستات/گالوانواستات (Origalys, Origa Flex OGF01A France) و در سیستم سه‌الکترودی (Ti/IrO_2-RuO_2) به عنوان الکترود کاری، پلاتین به‌عنوان الکترود کمکی و الکترود کالومل اشباع[4] به‌عنوان الکترود مرجع) بررسی شد. مورفولوژی و ساختار سطح با SEM (MIRA3, TESCAN) ارزیابی شد. آنالیز رامان توسط دستگاه Andor DR316B-LD (United kingdom) انجام شد.

۲-۳- نحوه آماده‌سازی نمونه و فرایند الکتروشیمیایی

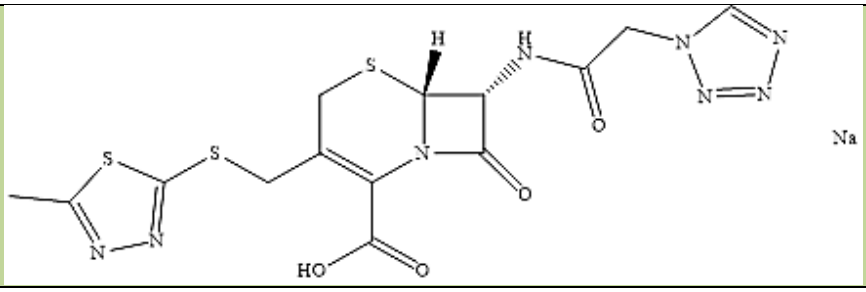
آزمایش‌ها در یک سلول غیرتقسیم‌شده ۱۰۰ میلی‌لیتر و در دمای ۲۵ °C تحت هم زدن مغناطیسی توسط همزن مغناطیسی Philler (Taiwan) انجام شد. در هر آزمایش ۵۰ میلی‌لیتر محلول شامل آب مقطر، سفازولین سدیم و ۰/۱ مولار سدیم سولفات (به‌عنوان الکترولیت پشتیبان) استفاده شد. داروی سفازولین سدیم مورداستفاده در این پژوهش از شرکت داروسازی دانا[5] (ایران) تأمین شد و ویژگی‌های شیمیایی و ساختاری آن در جدول ۱ (Viswanath and Santhakumar, 2020) خلاصه شده است:

pH اولیه محلول توسط pHمتر 86502AZ (Taiwan) تنظیم شد. آند سنتز شده و الکترود گرافیتی به‌عنوان کاتد به کار رفتند و جریان فرایند با منبع تغذیه مستقیم Adak PS-808 اعمال شد. فاصله بین آند و کاتد حدود ۲ سانتی‌متر در نظر گرفته شد. الکترودها دارای

[1] Anodic Oxidation (AO)
[2] Morphology
[3] Cyclic Voltammetry (CV)
[4] Saturated Calomel Electrode (SCE)
[5] Daana Pharmaceutical Co.

جدول ۱- مشخصات فیزیکی و شیمیایی داروی سفازولین سدیم

Table 1. Physicochemical characteristics of Cefazolin Sodium (CFZS)

Chemical structure	
Molecular weight (g/mol)	476.49 g/mol
Chemical formula	$C_{14}H_{13}N_8O_4S_3Na$
Physical state	Crystalline solid
λ_{max} (nm)	273

هندسه مکعب مستطیلی با ضخامت کم بودند، به‌طوری که به دلیل ناچیز بودن ضخامت در مقایسه با طول و عرض الکترود، در محاسبات، هر الکترود به‌صورت یک صفحه مربعی در نظر گرفته شد و اثر ضخامت آن صرف‌نظر شد. آند و کاتد به‌صورت دو صفحه موازی و روبه روی یکدیگر درون راکتور قرار داده شدند و در محلول غوطه‌ور بودند. پس از اعمال جریان، در بازه‌های زمانی مشخص از محلول نمونه‌برداری شد و نمونه‌ها برای تعیین غلظت باقیمانده سفازولین سدیم مورد تجزیه‌وتحلیل قرار گرفتند.

۲-۴- محاسبه درصد حذف سفازولین سدیم

بررسی مقدار حذف و کاهش غلظت سفازولین سدیم با نمونه‌برداری در مراحل مختلف فرایند اکسایش آندی ارزیابی شد. با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی UV-Vis (Specord 250, Analytik Jena, Germany)، میزان جذب در طول‌موج ۲۷۳ نانومتر اندازه‌گیری شد. درنهایت، کارایی حذف[1] بر اساس معادله ۱ محاسبه شد که در آن، A_0 نشان‌دهنده جذب اولیه و A_t نشان‌دهنده جذب نهایی محلول است.

$$RE(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \qquad (۱)$$

همان‌طور که در منحنی کالیبراسیون (شکل ۱) قابل‌مشاهده است، نتایج نشان داد که جذب در طول‌موج ۲۷۳ نانومتر از قانون بیر-لامبرت با ضریب هم‌بستگی عالی ($R^2 = 0.9943$) و عرض از مبدأ نزدیک به صفر پیروی می‌کند. بر این اساس و با تکیه بر برقراری کامل رابطه خطی میان جذب و غلظت ($A = \varepsilon bC$)، کارایی حذف بر پایه نسبت جذب‌های اولیه (A_0) و باقیمانده (A_t) طبق معادله ۱ محاسبه شد.

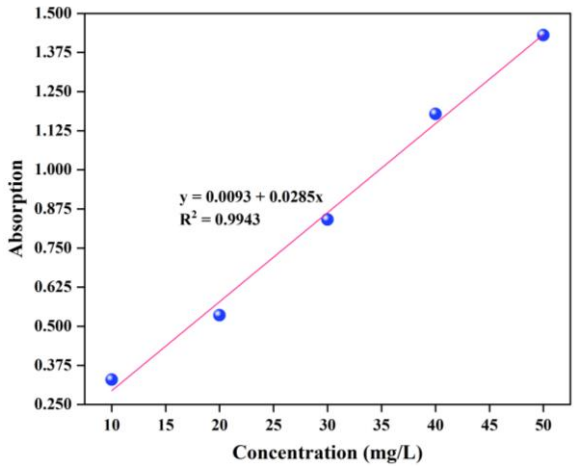


Fig. 1. UV-Vis calibration curve of CFZS

شکل ۱- منحنی کالیبراسیون UV-Vis سفازولین سدیم

۲-۵- طراحی آزمایش با استفاده از روش‌شناسی سطح پاسخ[2]

بهینه‌سازی فرایند با استفاده از روش طراحی مرکب مرکزی[3] در

[1] Removal Efficiency (RE)

[2] Response Surface Methodology (RSM)

[3] Central Composite Design (CCD)

جدول ۲- مقدار و دامنه پارامترهای مورداستفاده در فرایند اکسایش آندی

Table 2. Values and ranges of used factors in the AO process

Values	Factors	Ranges and levels				
		-2	-1	0	+1	+2
pH (X_1)	A	1.5	3	4.5	6	7.5
CFZS concentration (mg/L) (X_2)	B	10	20	30	40	50
Current intensity (mA) (X_3)	C	100	200	300	400	500
Process time (min) (X_4)	D	30	60	90	120	150

چارچوب RSM انجام شد. متغیرهای مستقل شامل غلظت اولیه دارو، شدت‌جریان، pH اولیه و زمان واکنش و پاسخ، کارایی حذف در نظر گرفته شد. مدل درجه دوم (معادله۲) (Shokoohi et al., 2020) برای توصیف سیستم استفاده شد و معنی‌داری متغیرها با تحلیل واریانس[1] بررسی شد.

(۲)

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i<j}^{k} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon$$

که در آن

Y بیانگر پاسخ پیش‌بینی شده شامل کارایی حذف سفازولین سدیم است و ضرایب β_0، β_i، β_{ii} و β_{ij} به‌ترتیب نشان‌دهنده عرض از مبدأ، اثرات خطی متغیر X_i، اثرات درجه دوم متغیر X_i و اثرات برهم‌کنش بین متغیرهای X_i و X_j هستند و ε نشان‌دهنده خطا است. در مجموع ۳۰ آزمایش با استفاده از نرم‌افزار Design expert 13 طراحی شد که شامل ۱۶ نقطه مکعبی، ۶ نقطه مرکزی و ۸ نقطه محوری بود. متغیرهای عملیاتی موردبررسی و سطوح متناظر آن‌ها در جدول ۲ ارائه شده‌اند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تکنیک‌های شناسایی و مطالعه ساختار سطحی

مورفولوژی سطحی الکترود Ti/IrO_2-RuO_2 از طریق میکروسکوپ الکترونی روبشی[2] بررسی شد. هدف اصلی این پژوهش بررسی مورفولوژی سطح الکترود و ارزیابی ویژگی‌های سطحی آن به‌منظور تأیید کارایی آن در فرایند موردمطالعه بود. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، این الکترود دارای سطحی متراکم، زبر و دارای ساختار مورفولوژیکی گل ترک‌خورده[3] است. این ترک‌ها که احتمالاً می‌توانند ناشی از عدم تطابق ضرایب انبساط حرارتی بین پوشش و زیرلایه تیتانیوم باشند (Okur et al., 2022)، می‌توانند به‌طور مؤثری سطح ویژه الکترود را افزایش دهند (Zhu et al., 2025). هم‌رسوبی IrO_2 و RuO_2 بر روی زیرلایه تیتانیوم، سطح ویژه الکترود را افزایش داده و موجب بهبود احتمالی تراکم سایت‌های فعال می‌شود. درنتیجه، معماری ارتقایافته الکترود، می‌تواند تماس میان آلاینده‌های آلی و سطح واسط الکترود را تسهیل کرده و از این طریق کارایی فرایند تجزیه مواد آلی را افزایش دهد (Han et al., 2025).

طیف‌سنجی رامان[4] ابزاری ارزشمند برای بررسی ویژگی‌های سطحی گونه‌های اکسید فلزی در کاتالیزورهای پشتیبانی شده است (Wachs, 1996). این روش، به عنوان یک تکنیک قابل‌اعتماد و پرکاربرد، یک اثرانگشت ارتعاشی منحصربه‌فرد ایجاد می‌کند که امکان شناسایی و مشخصه‌یابی دقیق مواد را فراهم می‌سازد (Moriau et al., 2024). همان‌گونه که در شکل ۳ نشان داده شده است، طیف رامان الکترود Ti/IrO_2-RuO_2 دو باند شاخص را در ۵۶۹/۱۰ و ۷۲۲/۲۳ cm^{-1} نشان می‌دهد که به ترتیب به مُدهای ارتعاشی E_g و B_{2g} نسبت داده می‌شوند. این نتایج با گزارش‌های پیشین مشابه است (Moriau et al., 2024, Lee et al., 2018). این مدها با ارتعاشات اکسیژن درون و خارج از صفحه مرتبط هستند (Li et al., 2021). پیک‌های مشاهده شده در ناحیه عدد موجی پایین

[1] Analysis of Variance (ANOVA)
[2] Scanning Electron Microscopy (SEM)
[3] Mud Cracked
[4] Raman Spectroscopy

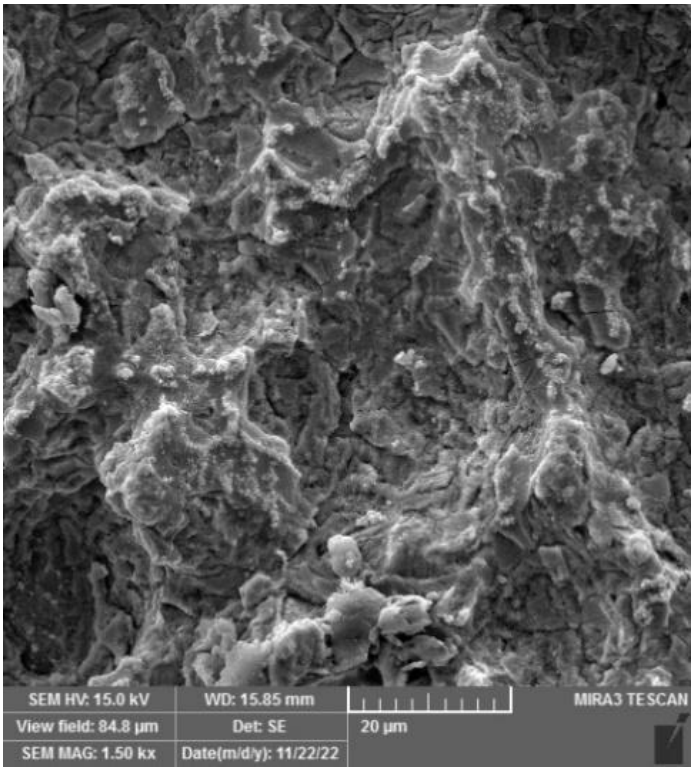


Fig. 2. SEM image of Ti/IrO_2-RuO_2 anode

شکل ۲- تصویر SEM آند Ti/IrO_2-RuO_2

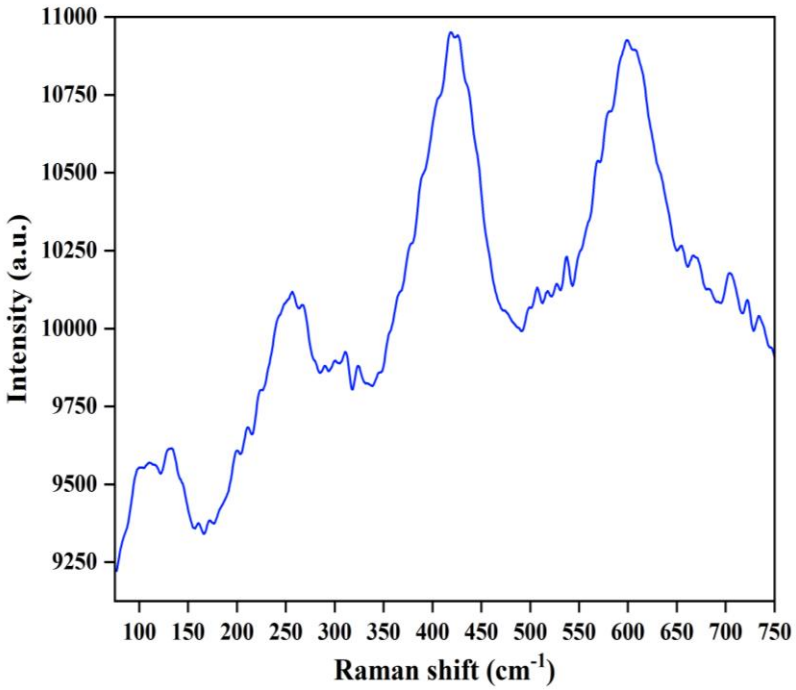


Fig. 3. Raman spectrum of Ti/IrO_2-RuO_2 anode

شکل ۳- طیف رامان آند Ti/IrO_2-RuO_2

($133/19\ cm^{-1}$ و ۲۵۶/۸۲) به مدهای ارتعاشی شبکه‌ای کم فرکانس در اکسیدهای با ساختار روتایل نسبت داده می‌شوند. این رفتار پیش‌تر در مطالعات رامان اکسیدهای روتایلی مانند RuO_2 و IrO_2 گزارش شده است (Huang and Pollak, 1982, Huang et al., 1989).

افزایش شدت پیک‌ها می‌تواند نشان‌دهنده بهبود بلورینگی و افزایش رسانایی الکتریکی باشد؛ عواملی که به‌نوبه‌خود می‌توانند تراکم سایت‌های کاتالیستی را افزایش داده و انتقال بار را تسهیل کنند (Näslund et al., 2013). در مجموع، ارتباط میان تغییرات طیف رامان و کارایی حذف تأیید می‌کند که بهبود ویژگی‌های انتقال الکترون در الکترود Ti/IrO_2-RuO_2، می‌تواند باعث افزایش احتمال عملکرد مؤثر آن در فرایندهای تصفیه آب باشد (Solakidou et al., 2024).

افزایش شدت پیک‌ها می‌تواند نشان‌دهنده بهبود بلورینگی و افزایش رسانایی الکتریکی باشد؛ عواملی که به‌نوبه‌خود می‌توانند تراکم سایت‌های کاتالیستی را افزایش داده و انتقال بار را تسهیل کنند (Näslund et al., 2013). در مجموع، ارتباط میان تغییرات طیف رامان و کارایی حذف تأیید می‌کند که بهبود ویژگی‌های انتقال الکترون در الکترود Ti/IrO_2-RuO_2، می‌تواند باعث افزایش احتمال عملکرد مؤثر آن در فرایندهای تصفیه آب باشد (Solakidou et al., 2024).

۳-۲- آنالیز الکتروشیمیایی

روش ولتامتری چرخه‌ای[1] برای الکترود سنتز شده Ti/IrO_2-RuO_2 به‌منظور تخمین سطح فعال الکتروشیمیایی و بررسی توان حذف و کاهش غلظت سفازولین سدیم انجام شد. شکل ۴ نمودار ولتامتری چرخه‌ای الکترود Ti/IrO_2-RuO_2 را در محلول ۰/۱ مولار سدیم سولفات و سیستم سه‌الکترودی (Ti/IrO_2-RuO_2 به عنوان الکترود کاری، پلاتین به عنوان الکترود کمکی و الکترود کالومل اشباع به عنوان الکترود مرجع) در دمای اتاق ۲۵ °C نشان می‌دهد این نمودار در بازه پتانسیل ۱/۶- تا ۱/۶ (نسبت به SCE) با سرعت اسکن ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ثبت شده است. افزایش شیب پیک اکسایش آب، عملکرد بهتر الکترودهای حاوی IrO_2 و RuO_2 را نشان می‌دهد (Zarei et al., 2024).

مشابه با کار پژوهشی گنزاگا و همکاران، پیک خفیف در محدوده ۰/۶ تا ۱/۲ ولت (نسبت به SCE) به انتقال ردوکس[2] Ru(VI)/Ru(VIII) مرتبط است (Gonzaga et al., 2022). برای تکامل اکسیژن[3]، الکترود Ti/IrO_2-RuO_2 پتانسیل شروع در حدود ۱/۱ ولت (نسبت به SCE) را نشان داد که احتمالاً نشان‌دهنده مقاومت بیشتر در برابر این واکنش است. این الکترود احتمالاً با مهار واکنش تکامل اکسیژن، اثرات مخرب آن بر فرایند کاهش غلظت ترکیبات آلی را به حداقل رسانده و درنهایت منجر به بهبود کارایی اکسایش کاتالیزوری الکترود برای تجزیه ترکیبات آلی می‌شود.

همچنین سطح زیرمنحنی الکترود Ti/IrO_2-RuO_2، می‌تواند حاکی از سطح فعال الکتروشیمیایی وسیع‌تر و تراکم بیشتر سایت‌های فعال در این الکترود باشد (Han et al., 2025).

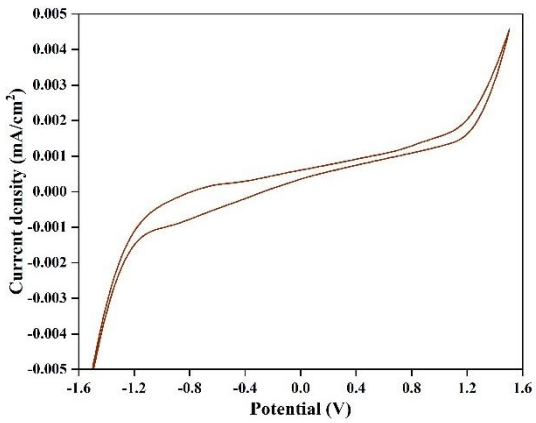


Fig. 4. CV curve of Ti/IrO_2-RuO_2

شکل ۴- منحنی ولتامتری چرخه‌ای آند Ti/IrO_2-RuO_2

۳-۳- RSM

ماتریس طرح آزمایشی فرایند اکسایش الکتروشیمیایی در جدول ۳ ارائه شده است. نتایج مربوط به کارایی حذف دارو از طریق معادله ۱، محاسبه و بیان شدند.

معادله چندجمله‌ای مرتبه دوم توسعه‌یافته (معادله ۳)، کارایی حذف دارو را به‌عنوان تابعی از شدت‌جریان، زمان واکنش، pH اولیه و غلظت اولیه برحسب عوامل کدگذاری شده بیان می‌کند و به‌گونه‌ای طراحی شده است که اثر متغیرهای منفرد و برهم کنش‌های دوتایی

[1] Cyclic Voltammetry (CV)
[2] Redox Transition
[3] Oxygen Evolution

جدول ۳- ماتریس آزمایشی CCD چهار عاملی و مقدار متناظر تابع پاسخ برای کارایی حذف (درصد) سفازولین سدیم

Table 3. The four-factor CCD matrix and the value of response function RE (%) of CFZS

RUN	pH	CFZ concentration (mg/L)	Current intensity (mA)	Time (min)	Removal efficiency (%)	
					Experimental	Predicted
1	4.5	30	300	90	94.40	94.92
2	4.5	30	300	90	96.26	94.92
3	6	40	400	60	81.74	83.05
4	3	40	200	120	90.84	91.71
5	4.5	30	300	30	82.97	82.42
6	3	20	400	120	95.31	95.29
7	4.5	30	300	90	98.54	94.92
8	4.5	50	300	90	87.40	85.97
9	1.5	30	300	90	84.86	85.33
10	6	40	200	60	89.10	90.11
11	3	20	200	120	94.51	94.21
12	6	40	400	120	96.45	95.70
13	4.5	30	300	90	94.92	94.92
14	3	40	400	60	76.31	77.55
15	6	20	400	60	88.33	88.46
16	4.5	10	300	90	94.45	93.88
17	3	20	400	60	90.05	88.73
18	4.5	30	300	90	92.47	94.92
19	4.5	30	300	150	98.03	96.58
20	6	20	200	60	92.46	93.03
21	4.5	30	500	90	93.17	92.37
22	6	40	200	120	95.38	97.71
23	3	40	400	120	89.86	90.30
24	6	20	200	120	94.68	94.44
25	4.5	30	100	90	99.55	98.35
26	3	40	200	60	85.58	84.01
27	6	20	400	120	92.35	94.93
28	4.5	30	300	90	92.94	94.92
29	3	20	200	60	90.94	92.69
30	7.5	30	300	90	93.54	91.07

آن‌ها را به طور هم‌زمان توصیف می‌کند. پارامترهای خطی pH اولیه و زمان واکنش، دارای ضرایب مثبت و پارامترهای خطی غلظت و جریان دارای ضرایب منفی بودند. از بین پارامترهای مربعی، فقط پارامتر مربعی غلظت دارو ضریب مثبت داشت

(۳)

$$Y = +94.92 + 1.44\,x_1 - 1.98\,x_2 - 1.49\,x_3 + 3.54\,x_4 + 1.44\,X_1X_2 - 0.1506\,X_1X_3 - 0.0256\,X_1X_4 - 0.6244\,X_2X_3 + 1.55\,X_2X_4 + 1.26\,X_3X_4 - 1.68\,x_1^2 - 1.25\,x_2^2 + 0.1091\,x_3^2 - 1.36\,x_4^2$$

نتایج ANOVA مدل به‌کاررفته در جدول ۴ ارائه شده است. مقدار بالاتر F و پایین‌تر P نشان‌دهنده معنی‌داری بیشتر جمله مربوطه هستند (Okur et al., 2022). همان‌گونه که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، مقدار F مدل برابر با ۱۲/۴۹ و مقدار P آن کمتر از

۰/۰۰۰۱ به‌دست آمد که نشان‌دهنده معنی‌داری آماری مدل رگرسیون و سهم ناچیز نویز تجربی در تغییرات پاسخ است. در میان عامل‌های اصلی، زمان فرایند (D, P < 0.0001)، غلظت CFZS (B, P = 0.0003)، شدت‌جریان (C, P = 0.0029) و pH (D, P = 0.0039) به‌ترتیب بیشترین تأثیر معنادار را بر کارایی حذف داشتند. برای ارزیابی کفایت مدل، از ضریب تعیین پیش‌بینی شده[1] ($R^2_{pred.}$) و ضریب تعیین تعدیل شده[2] ($R^2_{adj.}$) نیز استفاده شد. مطابق جدول ۴، مقدار $R^2_{pred.}$ و $R^2_{adj.}$ به ترتیب ۰/۶۷۸۹ و ۰/۸۴۷۲ بودند. این مقدار بالا نشان می‌دهند که مدل‌ها قادرند بخش عمده‌ای از تغییرات داده‌ها را توضیح دهند و نزدیکی مقدار ضریب تعیین تعدیل شده به ضریب تعیین (۰/۹۲۱۰) نیز نشان‌دهنده معنی‌داری مدل‌ها است.

ضریب تغییرات[3] و شاخص دقت کافی[4] نیز از دیگر شاخص‌های مهم برای بررسی کفایت مدل به شمار می‌روند. ضریب تغییرات بیانگر قابلیت تکرارپذیری مدل است و مقدار کمتر از ۱۰ درصد نشان می‌دهد مدل تکرارپذیری قابل‌قبولی دارد (Nam et al., 2018). شاخص دقت کافی نیز نسبت سیگنال به نویز را نشان می‌دهد و مقدار آن باید برای کفایت مدل بیش از ۴ باشد (Basturk et al., 2021).

همان‌طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، مدل دارای مقدار ضریب تغییرات در حدود ۲/۲۵ درصد و شاخص دقت کافی ۱۴/۲۴۷۸ برای حذف دارو است. اختلاف $R^2_{pred.}$ و $R^2_{adj.}$ که برابر با ۰/۱۶۸۳ بوده و کمتر از حد بحرانی پذیرفته شده آماری (۰/۲ >) است به‌همراه

جدول ۴- نتایج ANOVA حذف سفازولین سدیم از طریق فرایند اکسایش آندی

Table 4. The results of ANOVA for the removal of CFZS by the AO process

Source	Degree of freedom	Sum of squares	Mean square	F-Value	P-Value	
Model	14	745.25	53.23	12.49	< 0.0001	**Significant**
A (pH)	1	49.45	49.45	11.60	0.0039	
B (CFZS concentration)	1	93.89	93.89	22.03	0.0003	
C (Current intensity)	1	53.55	53.55	12.56	0.0029	
D (Process time)	1	300.97	300.97	70.61	< 0.0001	
AB	1	33.26	33.26	7.80	0.0136	
AC	1	0.3630	0.3630	0.0852	0.7744	
AD	1	0.0105	0.0105	0.0025	0.9611	
BC	1	6.24	6.24	1.46	0.2451	
BD	1	38.22	38.22	8.97	0.0091	
CD	1	25.53	25.53	5.99	0.0272	
A^2	1	77.50	77.50	18.18	0.0007	
B^2	1	42.84	42.84	10.05	0.0063	
C^2	1	0.3263	0.3263	0.0765	0.7858	
D^2	1	50.43	50.43	11.83	0.0036	
Residual	15	63.93	4.26			
Lack of fit	10	38.84	3.88	0.7739	0.6595	Not significant
Pure error	5	25.09	5.02			
Cor total	29	809.19				

Predicted R^2 = 0.6789, adjusted R^2 = 0.8472, adequate precision = 14.2478, coefficient of variation (CV) = 2.25%

[1] Predicted Coefficient of Determination
[2] Adjusted Coefficient of Determination
[3] Coefficient of Variation (CV)
[4] Adequate Precision (AP)

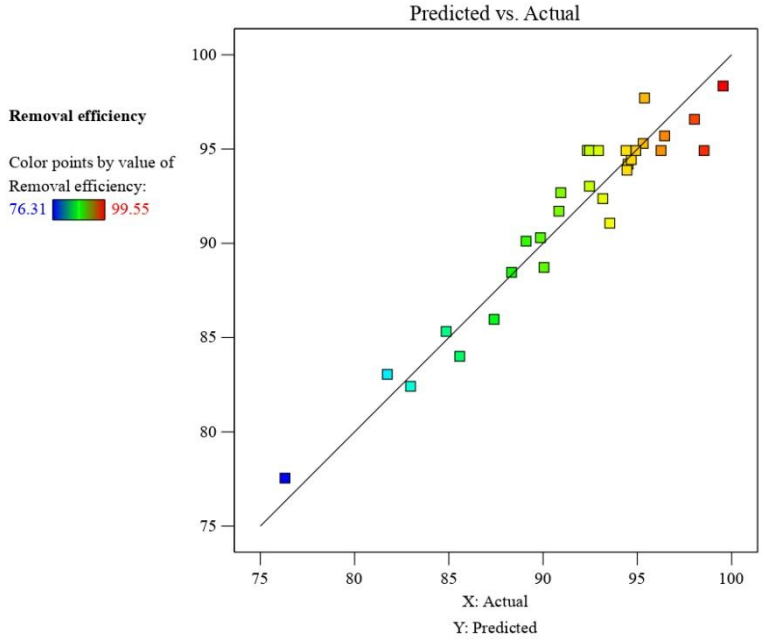


Fig. 5. Comparison of the experimental and predicted results

شکل ۵- مقایسه بین نتایج تجربی و پیش‌بینی شده

شاخص دقت کافی که باید بیشتر از ۴ باشد، نشان می‌دهد مدل سیگنال کافی برای هدایت فرایند بهینه دارد. بنابراین، مدل‌های رگرسیون درجه دوم را می‌توان برای پیش‌بینی کارایی حذف دارو و همچنین تعیین شرایط بهینه فرایند حذف به‌کار برد (شکل ۵). همچنین مقدار P مربوط به Lack of Fit برابر با ۰/۶۵۹۵ (غیر معنی‌دار) بود که بیانگر برازش مطلوب مدل با داده‌های تجربی است.

۳-۳-۱- تأثیر متغیرهای مستقل بر کارایی حذف سفازولین سدیم

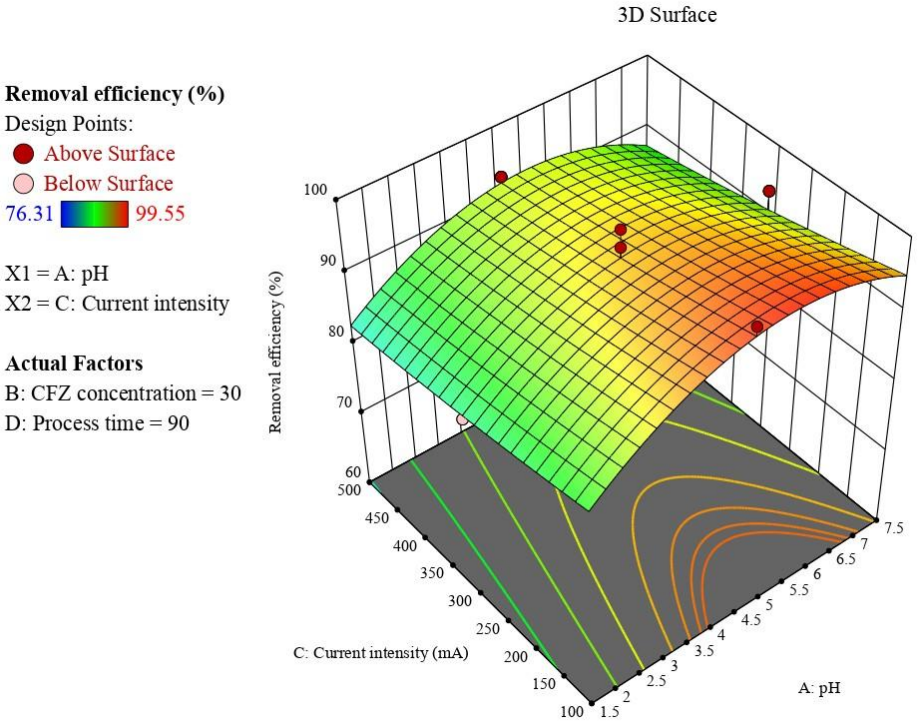
تأثیر متغیرهای مستقل شامل شدت‌جریان، زمان واکنش، pH اولیه و غلظت اولیه دارو بر کارایی حذف آلاینده برای الکترود Ti/IrO_2-RuO_2 استخراج شده است. همچنین، نمودارهای سه‌بعدی مربوطه در شکل ۶ ارائه شده است.

۳-۳-۱-۱- اثر pH اولیه و شدت‌جریان

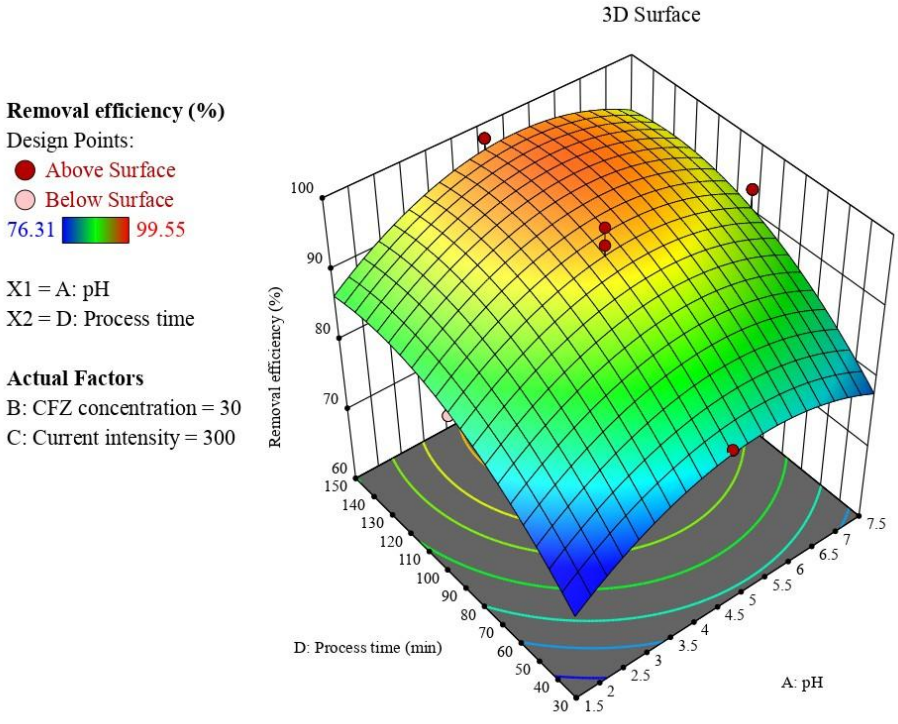
مطابق با شکل ۶-a، برهم‌کنش pH اولیه و شدت‌جریان تأثیر مناسبی بر کارایی حذف آلاینده داشت. نتایج نشان داد که با افزایش pH از ۴/۵ به ۷/۵ کارایی حذف افزایش یافت. در مقابل، با افزایش شدت‌جریان از ۱۰۰ به ۵۰۰ میلی‌آمپر، کارایی حذف به‌تدریج کاهش یافت و در برخی شرایط به ۸۵ درصد رسید. این رفتار را می‌توان احتمالاً به تشدید واکنش‌های جانبی به‌ویژه واکنش تکامل اکسیژن و محدودیت‌های انتقال جرم در شدت‌جریان‌های بالا نسبت داد که می‌تواند موجب کاهش بهره‌وری جریان در فرایند اکسایش آندی شود. علاوه بر این، در محیط‌های قلیایی‌تر نیز کارایی حذف کاهش یافت که می‌تواند به دلیل کاهش پایداری گونه‌های اکسیدکننده فعال و افزایش واکنش‌های رقابتی باشد (Xie et al., 2022). بنابراین، نتایج نشان داد که محیط اسیدی ملایم (Okur et al., 2022) تا نزدیک خنثی همراه با شدت‌جریان پایین‌تر، شرایط مناسب‌تری برای تولید گونه‌های اکسیدکننده فعال و دستیابی به حداکثر کارایی حذف فراهم می‌کند.

۳-۳-۱-۲- اثر pH اولیه و زمان واکنش

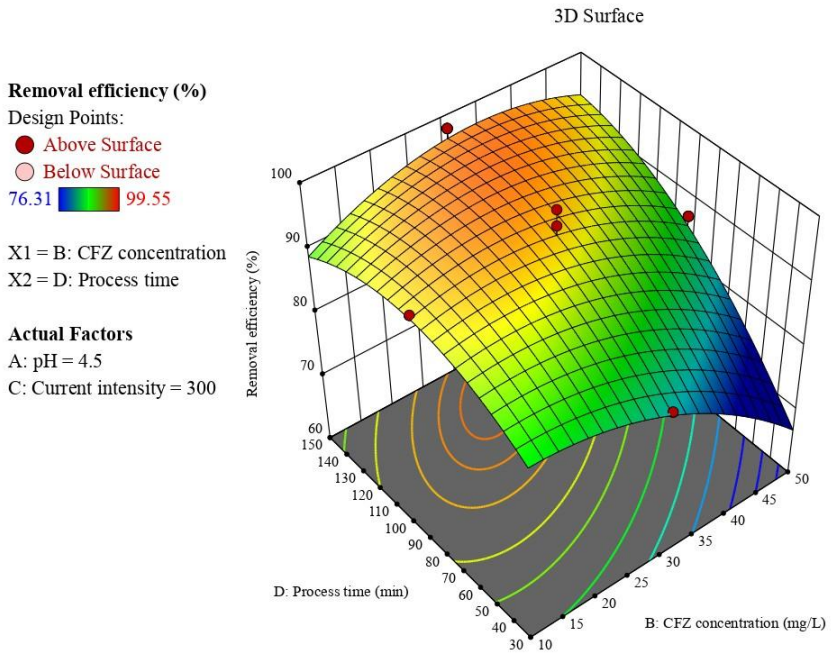
مطابق با شکل ۶-b، برهم‌کنش pH اولیه و زمان واکنش تأثیر مناسبی بر کارایی حذف آلاینده داشت؛ به‌گونه‌ای که کارایی حذف با افزایش زمان واکنش در تمامی مقدار pH روند افزایشی نشان داد. بیشترین کارایی حذف در محدوده اسیدی ملایم تا نزدیک خنثی و در زمان‌های واکنش طولانی‌تر مشاهده شد. این رفتار را می‌توان به افزایش تولید گونه‌های اکسیدکننده فعال، به‌ویژه رادیکال‌های


3D Surface
Removal efficiency (%)
Design Points:
Above Surface
Below Surface
76.31
99.55
X1 = A: pH
X2 = C: Current intensity
Actual Factors
B: CFZ concentration = 30
D: Process time = 90
Removal efficiency (%)
C: Current intensity (mA)
A: pH

a)


3D Surface
Removal efficiency (%)
Design Points:
Above Surface
Below Surface
76.31
99.55
X1 = A: pH
X2 = D: Process time
Actual Factors
B: CFZ concentration = 30
C: Current intensity = 300
Removal efficiency (%)
D: Process time (min)
A: pH

b)



c)

Fig. 6. The response surface and contour plots of the CFZS removal efficiency. The interaction between (a) initial pH and current intensity (mA), (b) initial pH and time (min) and (c) CFZS concentration and time (min)

شکل ۶- پاسخ سطح و نمودارهای سه‌بعدی کارایی حذف CFZS، برهم‌کنش‌های (a) pH اولیه و شدت‌جریان (mA)، (b) pH اولیه و مدت‌زمان (min) و (c) غلظت CFZS و مدت‌زمان (min)

هیدروکسیل (•OH)، همچنین افزایش زمان تماس میان آلاینده و گونه‌های اکسیدکننده نسبت داد (Brillas et al., 2009). در مقابل، در pHهای قلیایی‌تر، کارایی حذف کاهش یافت که احتمالاً ناشی از کاهش پایداری گونه‌های فعال و افزایش واکنش‌های رقابتی در محیط‌های غیر بهینه است (Xie et al., 2022). بنابراین، نتایج نشان داد که محیط اسیدی ملایم همراه (Okur et al., 2022) با زمان واکنش کافی، شرایط مناسب‌تری برای تقویت فرایند اکسایش آندی و دستیابی به حداکثر کارایی حذف فراهم می‌کند.

۳-۳-۱-۳- اثر غلظت دارو و زمان

مطابق با شکل ۶-c، برهم‌کنش غلظت اولیه سفازولین سدیم و زمان واکنش تأثیر قابل‌توجهی بر کارایی حذف آلاینده داشت. نتایج نشان داد که با افزایش زمان واکنش از ۳۰ به ۹۰ دقیقه، کارایی حذف به‌طور محسوسی افزایش یافت. همچنین در غلظت‌های اولیه متوسط کارایی حذف بالاتری حاصل شد (Najafinejad et al., 2023)؛ به‌گونه‌ای که بیشترین کارایی حذف، در غلظت اولیه حدود ۳۰ میلی‌گرم در لیتر مشاهده شد. در مقابل، در غلظت‌های بالاتر آلاینده، کارایی حذف کمی کاهش نشان داد. این رفتار را می‌توان به افزایش تعداد مولکول‌های آلاینده نسبت به مقدار گونه‌های اکسیدکننده فعال موجود نسبت داد؛ به‌طوری‌که در غلظت‌های اولیه بالاتر، مقدار رادیکال‌های تولید شده برای اکسایش کامل آلاینده کافی نبوده و رقابت میان مولکول‌های آلاینده برای واکنش با گونه‌های فعال افزایش می‌یابد. علاوه بر این، افزایش زمان واکنش موجب افزایش زمان تماس میان آلاینده و گونه‌های اکسیدکننده فعال شده و درنتیجه فرصت بیشتری برای کاهش غلظت ترکیبات آلی فراهم می‌کند. بر اساس نمودار سه‌بعدی، ناحیه بهینه فرایند در محدوده غلظت اولیه متوسط و زمان واکنش نسبتاً بالا قرار داشت. این نتایج نشان داد که زمان واکنش و غلظت اولیه آلاینده از عوامل کلیدی در کنترل عملکرد فرایند اکسایش آندی و دستیابی به حداکثر کارایی حذف هستند و با بررسی و کنترل دقیق پارامترهای مؤثر بر فرایند، می‌توان

به کارایی حذف بالاتری دست یافت.

۳-۳-۲- تعیین شرایط بهینه حذف سفازولین سدیم

شرایط بهینه حذف سفازولین سدیم به‌منظور دستیابی به بالاترین کارایی حذف مؤثر دارویی، توسط نرم‌افزار بهینه‌سازی و تعیین شد. شرایط بهینه تست برای هر متغیر در جدول ۵ بیان شده است. حداکثر کارایی حذف سفازولین سدیم به‌دست آمده توسط مدل ۹۹/۲۸ درصد با مقدار مطلوبیت ۰/۹۸ در شدت‌جریان ۵۰۰ میلی‌آمپر، pH اولیه ۵/۱۰، غلظت اولیه سفازولین سدیم ۳۱/۷۶ میلی‌گرم در لیتر و زمان فرایند ۱۵۰ دقیقه بود. در شرایط بهینه به دست آمده، آزمون مستقلی برای اعتبارسنجی مدل انجام شد و کارایی حذف حاصل در شرایط تجربی برابر با ۹۸/۱۰ درصد بود که هم‌بستگی مناسبی را با خطای ۱/۱۹ درصد نشان داد که می‌تواند دستیابی مدل پیشنهادی RSM در بهینه‌سازی حذف سفازولین سدیم از طریق فرایند اکسایش آندی را تأیید کند.

۳-۳-۳- اعتبارسنجی روش و شواهد طیفی فرایند حذف سفازولین

نتایج کارایی حذف در آزمایش‌های تکراری برای اعتبارسنجی روش در نقطه مرکزی طرح (شدت‌جریان ۳۰۰ میلی‌آمپر، pH اولیه ۴/۵، غلظت اولیه سفازولین سدیم ۳۰ میلی‌گرم در لیتر و زمان فرایند ۹۰ دقیقه) برابر با ٪۲/۲۴ ± ۹۴/۹۲ بود که در آن ۲/۲۴ انحراف معیار تکرارها (n=۶) و ضریب تغییرات ۲/۳۶ درصد است. این مقدار کم، تکرارپذیری مطلوب روش را نشان می‌دهد. قابل‌ذکر است مجموع مربعات خطای این تکرارها (۲۵/۰۹) دقیقاً با مقدار Pure Error در جدول ANOVA انطباق دارد که بیانگر سازگاری درونی داده‌ها است (جداول ۶ و ۷ و شکل ۷- a).

همان‌طور که در شکل ۷-b مشاهده می‌شود، طیف‌های UV-Vis در زمان‌های مختلف نشان داد که با پیشرفت فرایند، پیک جذبی مشخصه سفازولین سدیم در حدود ۲۷۳ نانومتر به‌تدریج کاهش یافته و پس از ۱۵۰ دقیقه به‌طور کامل حذف می‌شود. در ناحیه ۲۵۰ تا ۶۰۰ نانومتر هیچ پیک جذبی جدیدی ظاهر نشده است؛ بنابراین تداخلی میان محصولات جانبی و پیک آنالیتی هدف در طول‌موج اندازه‌گیری وجود ندارد و محاسبه کارایی حذف بر اساس جذب در ۲۷۳ نانومتر معتبر است. باند جذبی کوچک باقیمانده در محدوده ۲۱۰ تا ۲۳۰ نانومتر می‌تواند ناشی از حد واسطهای آلی قطبی با جرم مولی کمتر (نظیر اسیدهای کربوکسیلیک زنجیره کوتاه) باشد که با ادامه فرایند اکسایش (از ۹۰ به ۱۵۰ دقیقه) نیز کاهش می‌یابد و می‌تواند بیانگر معدنی‌سازی تدریجی باشد. این حد واسطها در طول‌موج ۲۷۳ نانومتر جذب معناداری نداشته و در محاسبات دخالتی ندارند.

جدول ۵- مشخصات نقطه بهینه حذف سفازولین سدیم

Table 5. Characteristics of the optimal point for CFZS removal

Variable	Optimal amount
pH of solution (A)	5.10
Initial CFZ concentration (mg/L) (B)	31.78
Current intensity (mA) (C)	500
Process time (min) (D)	150
Predicted removal efficiency (%)	99.28
Experimental removal efficiency (%)	98.10
Relative error (%)	1.19
Desirability	0.98

جدول ۶- مقایسه اعداد تجربی و پیش‌بینی شده آزمایش‌های تکرار

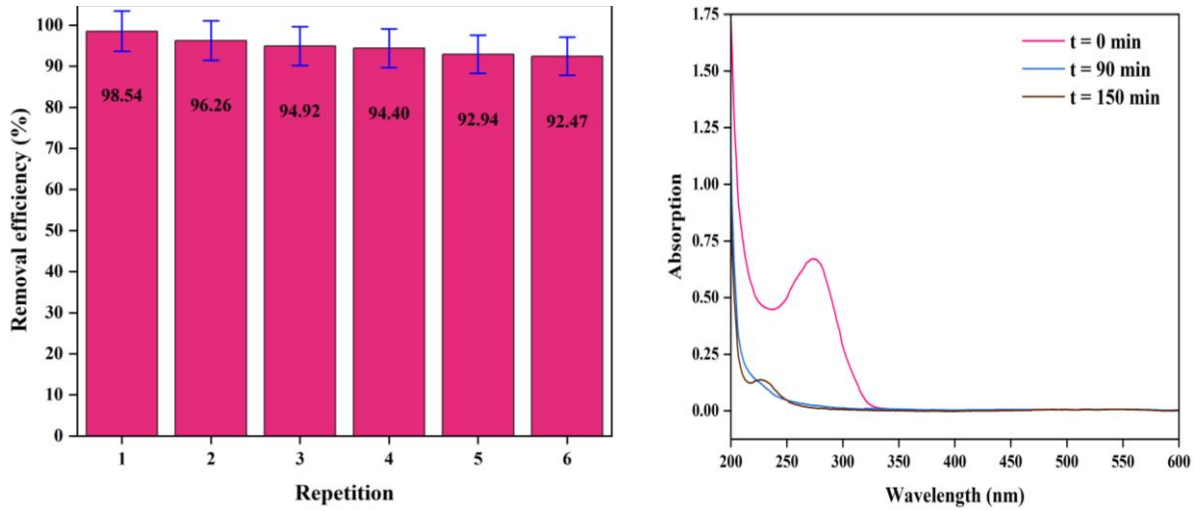
Table 6. Comparison of the experimental and predicted values for the replicate point experiments

Actual value	Predicted value
94.40	94.92
96.26	94.92
98.54	94.92
94.92	94.92
92.47	94.92
92.94	94.92

جدول ۷- نتایج اعتبارسنجی آزمایش‌های تکرار

Table 7. Validation results for the selected point for the replicate point experiments

Parameter	Value (%)
Mean	94.92
Sample standard deviation (SD)	2.24
Mean ± SD	94.92 ± 2.24
Coefficient of variation (CV)	2.36



a) b)

Fig. 7. (a) Replicate experiment results at the central point of RSM, (b) comparison of UV-Vis spectra during the AO process at different times under identical conditions

شکل ۷- (a) ارزیابی تکرارپذیری فرایند در نقطه مرکزی مدل طراحی آزمایش و (b) مقایسه طیف‌های جذبی UV-Vis در طول فرایند اکسایش آندی در زمان‌های مختلف تحت شرایط یکسان

۴- نتیجه‌گیری

آند Ti/IrO_2-RuO_2 ساخته شده به همراه کاتد گرافیت برای حذف و کاهش غلظت آلاینده‌های دارویی محلول‌های آبی در فرایند اکسایش آندی استفاده شدند. آند Ti/IrO_2-RuO_2 با استفاده از روش‌های SEM، طیف‌سنجی رامان و ولتامتری چرخه‌ای، شناسایی و مشخصه‌یابی شد. نتایج حاصل، سنتز موفق آند را برای حذف سفازولین سدیم در سامانه اکسایش آندی تأیید کردند. به‌منظور بررسی اثر پارامترهای عملیاتی، از RSM استفاده شد و شرایط بهینه فرایند تعیین شد. نتایج تجربی تطابق مناسبی با مدل درجه دوم نشان داد که بیانگر کارایی RSM در بهینه‌سازی فرایندهای تصفیه الکتروشیمیایی است. شرایط بهینه شامل شدت‌جریان ۵۰۰ میلی‌آمپر، pH اولیه ۵/۱۰، غلظت اولیه سفازولین سدیم معادل ۳۱/۷۶ میلی‌گرم در لیتر و زمان فرایند ۱۵۰ دقیقه تعیین شد. در این شرایط، آند Ti/IrO_2-RuO_2 بالاترین کارایی حذف سفازولین سدیم را معادل ۹۹/۲۸ درصد نشان داد. ضرایب تعیین به‌دست‌آمده از ANOVA نیز بیانگر برازش مناسب مدل بودند؛ به‌طوری‌که مقدار R^2 برابر با ۰/۹۲۱۰ به‌دست آمد. در مجموع، نتایج این پژوهش بیانگر آن بود که الکترود سنتز شده Ti/IrO_2-RuO_2 قابلیت مناسبی در تصفیه محلول‌های آبی حاوی سفازولین سدیم دارد.

۵- قدردانی

نویسندگان این پژوهش مراتب قدردانی خود را از دانشگاه تبریز به خاطر حمایت‌های مادی و معنوی این پژوهش اعلام می‌دارند.

۶- میزان مشارکت نویسندگان

در فرایند تهیه این پژوهش، نویسنده اول به‌عنوان نویسنده مسئول، در هدایت پژوهش، نظارت بر روند انجام کار و بررسی و تأیید نهایی پژوهش مشارکت داشته‌اند. نویسندگان دوم و سوم در انجام آزمایش‌های عملی، تحلیل داده‌ها، نگارش و ویرایش پژوهش میزان

مشارکت برابر داشته‌اند.

۷- میزان استفاده از هوش مصنوعی

در تهیه این پژوهش از ابزارهای هوش مصنوعی برای بررسی و اصلاح نکات گرامری در متن انگلیسی، بهبود نگارش و ویرایش زبانی متن استفاده شد. تمامی مطالب، داده‌ها، تحلیل‌ها و نتایج توسط نویسندگان بررسی و تأیید شده‌اند و نویسندگان مسئولیت کامل صحت، دقت و محتوای علمی پژوهش را بر عهده دارند.

References

Antosz, K., Battle, S., Chang, J., Scheetz, M. H., Al-Hasan, M. and Bookstaver, P. B., 2023. Cefazolin in the treatment of central nervous system infections: a narrative review and recommendation. *Pharmacotherapy: The Journal of Human Pharmacology and Drug Therapy*, 43, 85-95. https://doi.org/10.1002/phar.2750.

Arman, M., Borghei, S., Hassani, A. and Ehsani, M., 2025. Effects of polyaniline-polyethylene glycol modified with surfactants for Cefazolin removal in aqueous media. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 22, 191-204. https://doi.org/10.1007/s13762-024-05767-6.

Balevic, S. J., Smith, P. B., Testoni, D., Wu, H., Brouwer, K. L., Zimmerman, K. O. et al., 2019. Cefazolin pharmacokinetics in premature infants. *Journal of Perinatology*, 39, 1213-1218. https://doi.org/10.1038/s41372-019-0368-z.

Basturk, I., Varank, G., Murat-Hocaoglu, S., Yazici-Guvenc, S., Can-Güven, E., Oktem-Olgun, E. E. et al., 2021. Simultaneous degradation of cephalexin, ciprofloxacin, and clarithromycin from medical laboratory wastewater by Electro-Fenton process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 104666. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104666.

Brandt, K. K., Amézquita, A., Backhaus, T., Boxall, A., Coors, A., Heberer, T. et al., 2015. Ecotoxicological assessment of antibiotics: a call for improved consideration of microorganisms. *Environment International*, 85, 189-205. http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2015.09.013.

Bravo-Yumi, N., Pacheco-Álvarez, M., Bandala, E. R., Brillas, E. and Peralta-Hernández, J. M., 2022. Studying the influence of different parameters on the electrochemical oxidation of tannery dyes using a Ti/IrO_2-SnO_2-Sb_2O_5 anode. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 181, 109173. https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.109173.

Brillas, E. and Martínez-Huitle, C. A., 2015. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166-167, 603-643. http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016.

Brillas, E., Sirés, I. and Oturan, M. A., 2009. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*, 109, 6570-6631. https://doi.org/10.1021/cr900136g.

Da Silva, S. W., Welter, J. B., Albornoz, L. L., Heberle, A. N. A., Ferreira, J. Z. and Bernardes, A. M., 2021. Advanced electrochemical oxidation processes in the treatment of pharmaceutical containing water and wastewater: a review. *Current Pollution Reports*, 7, 146-159. https://doi.org/10.1007/s40726-021-00176-6.

Dória, A. R., Gonzaga, I. M. D., Santos, G. O. S., Almeida, C. V. S., Silva, D. C., Silva, R. S. et al., 2023. Strong influence of the heating method on Ti/RuO_2-TiO_2 anode electrochemical and photoassisted electrochemical performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 339, 123092. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123092.

Engelman, R., Shahian, D., Shemin, R., Guy, T. S., Bratzler, D., Edwards, F. et al., 2007. The society of thoracic surgeons practice guideline series: antibiotic prophylaxis in cardiac surgery, part II: antibiotic choice. *The Annals of Thoracic Surgery*, 83, 1569-1576. https://doi.org/10.1016/j.athoracsur.2006.09.046.

Gonzaga, I. M., Dória, A. R., Castro, R. S., Souza, M. R., Rodrigo, M. A., Eguiluz, K. I. et al., 2022. Microwave-prepared Ti/RuO_2-IrO_2 anodes: influence of IrO_2 content on atrazine removal. *Electrochimica Acta*, 426, 140782. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140782.

Han, Y., Zhao, Q., Liu, T., Liu, L., Ma, X. and Wang, N., 2025. Preparation of Ti/RuO_2-IrO_2 electrodes and their application in broad-spectrum electrochemical detection of COD. *Journal of Environmental Management*, 377, 124699. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2025.124699.

Hosseini, M. G. and Hosseini, M. M., 2018. Evaluation of the electrochemical activity and stability of Ti/IrO_2–Ta_2O_5 electrode as anode in the cathodic protection systems via impressed current. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 54, 700-708. https://doi.org/10.1134/S2070205118040196.

Huang, Y., Lin, S., Huang, C., Lee, M., Dann, T. and Chien, F., 1989. Raman spectrum of IrO_2. *Solid State Communications*, 70, 517-522. https://doi.org/10.1016/0038-1098(89)90942-3.

Huang, Y. and Pollak, F. H., 1982. Raman investigation of rutile RuO_2. *Solid State Communications*, 43, 921-924. https://doi.org/10.1016/0038-1098(82)90930-9.

Jiang, W. T., Chang, P. H., Wang, Y. S., Tsai, Y., Jean, J. S., Li, Z. et al., 2013. Removal of ciprofloxacin from water by birnessite. *Journal of Hazardous Materials*, 250-251, 362-369. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.015.

Kurian, M., 2021. Advanced oxidation processes and nanomaterials-a review. *Cleaner Engineering and Technology*, 2, 100090. https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100090.

Lee, H., Kim, J. Y., Lee, S. Y., Hong, J. A., Kim, N., Baik, J. et al., 2018. Comparative study of catalytic activities among transition metal-doped IrO_2 nanoparticles. *Scientific Reports*, 8, 16777. https://doi.org/10.1038/s41598-018-35116-w.

Li, W. Q., Zhou, R. Y., Wang, X. T., Hu, L. Y., Chen, X., Guan, P. C. et al., 2021. Identification of the molecular pathways of RuO_2 electroreduction by in-situ electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy. *Journal of Catalysis*, 400, 367-371. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.06.017.

Moriau, L., Nazrulla, M. A., Logar, A., Pavko, L., Bele, M., Hodnik, N. et al., 2024. Ir metal nanoparticles and IrO_2 for acidic oxygen evolution reaction: insight from Raman spectroscopy. *Sustainable Materials and Technologies*, 40, e00901. https://doi.org/10.1016/j.susmat.2024.e00901.

Najafinejad, M. S., Chianese, S., Fenti, A., Iovino, P. and Musmarra, D., 2023. Application of electrochemical oxidation for water and wastewater treatment: an overview. *Molecules*, 28, 4208. https://doi.org/10.3390/molecules28104208.

Nam, S. N., Cho, H., Han, J., Her, N. and Yoon, J., 2018. Photocatalytic degradation of acesulfame K: optimization using the Box–Behnken design (BBD). *Process Safety and Environmental Protection*, 113, 10-21. https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.09.002.

Näslund, L. Å., Sánchez-Sánchez, C. M., Ingason, Á. S., Bäckström, J., Herrero, E., Rosen, J. et al., 2013. The role of TiO_2 doping on RuO_2-coated electrodes for the water oxidation reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117, 6126-6135. https://doi.org/10.1021/jp308941g.

Okur, M. C., Akyol, A., Nayir, T. Y., Kara, S., Ozturk, D. and Civas, A., 2022. Performance of Ti/RuO_2-IrO_2 electrodes and comparison with BDD electrodes in the treatment of textile wastewater by electro-oxidation process. *Chemical Engineering Research and Design*, 183, 398-410. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.05.016.

Rakshit, S., Sarkar, D., Elzinga, E. J., Punamiya, P. and Datta, R., 2013. Mechanisms of ciprofloxacin removal by nano-sized magnetite. *Journal of Hazardous Materials*, 246-247, 221-226. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.12.032.

Sales Monteiro, M. K., Sales Monteiro, M. M., De Melo Henrique, A .M., Llanos, J., Saez, C., Dos Santos, E. V. et al., 2021. A review on the electrochemical production of chlorine dioxide from chlorates and hydrogen peroxide. *Current Opinion in Electrochemistry*, 27, 100685. https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100685.

Shah Karami, S. M. A., Sobhan Ardakani, S., Cheraghi, M., Lorestani, B. and Chamani, A., 2025. Photocatalytic removal of doxorubicin from aqueous solution using a covalent organic triazine polymer under visible light. *Journal of Water and Wastewater*, 36(1), 58-73. (In Persian). https://doi.org/10.22093/wwj.2025.521130.3490.

Shokoohi, R., Nematollahi, D., Samarghandi, M. R., Azarian, G. and Latifi, Z., 2020. Optimization of three-dimensional electrochemical process for degradation of methylene blue from aqueous environments using central composite design. *Environmental Technology and Innovation*, 18, 100711. https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100711.

Solakidou, M., Zindrou, A., Smykała, S. and Deligiannakis, Y., 2024. Industrial-scale engineering of nano {RuO_2/TiO_2} for photocatalytic water splitting: the distinct role of {(Rutile) TiO_2–(Rutile) RuO_2} interfacing. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 63, 5773-5786. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c04548.

Torshabi, E., Bahramifar, N. and Esmaili Sari, A., 2025. Evaluation of the photocatalytic performance of g-C_3N_4/TiO_2 nanocomposite in the removal of Eosin Y Dye from aqueous solutions under visible light irradiation. *Journal of Water and Wastewater*, 36(4), 61-78. (In Persian). https://doi.org/10.22093/wwj.2026.558528.3529.

Viswanath, V. and Santhakumar, K., 2020. Synthesis, characterization and biological activity of cefazolin sodium dendrimer complexes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 116, 11-25. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.10.033.

Wachs, I. E., 1996. Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: supported metal oxide catalysts. *Catalysis Today*, 27, 437-455. https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00203-0.

Xie, J., Zhang, C. and Waite, T. D., 2022. Hydroxyl radicals in anodic oxidation systems: generation, identification and quantification. *Water Research*, 217, 118425. https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118425.

Żandarek, J., Żmudzki, P., Obradović, D., Lazović, S., Bogojević, A., Płazińska, A. et al., 2025. Cefazolin and its photodegradation products–prediction of pharmacokinetic profile and ecotoxicological potential. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13, 115084. https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.115084.

Zarei, M., Ranjbar, A., Dorigh, B. H., Babaei, T., Rostamzadeh, P., Gheshlaghi, A. et al., 2024. Toward combined photo-electrochemical system for degradation of ceftriaxone contaminated water over Ti-based mixed metal oxide photoanodes performance evaluation and mechanism insights. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 165, 105787. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2024.105787.

Zhu, Y., Dong, G., Wan, X., Ji, M., Zhang, L. and Wang, H., 2025. Electrocatalytic oxidation of nanofiltration concentrated landfill leachate with high-efficiency Ti/RuO_2-IrO_2-Pt 8% anode. *ChemistrySelect*, 10, e202405054. https://doi.org/10.1002/slct.202405054.