

## Original article

## Investigation of the Efficiency of Coagulation Process for Ciprofloxacin Antibiotic Removal from Aqueous Solution

Zohreh Asadi<sup>1</sup>Shahin Ahmadi<sup>2\*</sup>

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

2- Environmental Science, Department of Environmental Health Engineering, Zabol University of Medical Sciences, Zabol, Iran

**\*Corresponding author:** Shahin Ahmadi, Environmental Science, Department of Environmental Health Engineering, Zabol University of Medical Sciences, Zabol, Iran

**Email:** sh.ahmadi398@gmail.com

**Received:** 25 December 2018

**Accepted:** 13 May 2019

### ABSTRACT

**Introduction and purpose:** Antibiotics are a large group of pharmaceutical compounds which are stable in the environment. When they are not being removed during refinery wastewater treatment, they enter receiving water bodies which lead to environmental pollution. This study aimed to investigate the efficiency of alum and poly aluminum chloride coagulants in the removal of ciprofloxacin antibiotic from aqueous solutions.

**Methods:** The batch experiments were conducted in this laboratory study. Optimum conditions of pH parameters, slow mixing time, initial concentration of ciprofloxacin, alum concentration, poly aluminum chloride concentration, and turbidity were determined during the process of coagulation on synthetic wastewater using the jar test.

**Results:** Maximum removal efficiency of ciprofloxacin for both coagulants with pH=6 were determined at coagulant concentration of 20 mg/l and ciprofloxacin concentration of 25 mg/L. Moreover, it was estimated at 65% and 64% for poly aluminum chloride and alum, respectively.

**Conclusion:** As the findings indicated, poly aluminum chloride was more efficient than alum for ciprofloxacin removal. Therefore, the coagulation process can be used as an efficient method to remove antibiotics from aqueous solutions.

**Keywords:** Alum, Antibiotics, Ciprofloxacin, Coagulation, Poly aluminum chloride

► **Citation:** Asadi Z, Ahmadi S. Investigation of the Efficiency of Coagulation Process for Ciprofloxacin Antibiotic Removal from Aqueous Solution. Journal of Health Research in Community. Spring 2019;5(1): 38-48.

## مقاله پژوهشی

## بررسی کارایی فرایند انعقاد شیمیایی در حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از محلول های آبی

زهره اسدی<sup>۱</sup>  
شهین احمدی<sup>۲\*</sup>

۱. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران  
۲. مربی و عضو هیأت علمی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی زابل، زابل، ایران

\* نویسنده مسئول: شهین احمدی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی زابل، زابل، ایران

Email: sh.ahmadi398@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۰/۰۴  
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۲/۲۳

## چکیده

**مقدمه و هدف:** آنتی بیوتیک ها گروه بزرگی از مواد دارویی هستند که در محیط پایدار می باشند و در صورت عدم حذف در تصفیه فاضلاب، به آب های پذیرنده وارد شده و باعث آلودگی محیط زیست می شوند. در این راستا، مطالعه حاضر با هدف بررسی کارایی منعقد کننده های آلوم و پلی آلومینیوم کلراید در حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از محلول های آبی انجام شد.

**روش کار:** در این مطالعه آزمایشات به صورت ناپیوسته و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شدند. ابتدا طی فرایند انعقاد در فاضلاب سنتتیک، شرایط بهینه پارامترهای pH، زمان اختلاط آرام، غلظت اولیه سیپروفلوکساسین، غلظت آلوم، غلظت پلی آلومینیوم کلراید و کدورت با استفاده از آزمون جار به دست آمد.

**یافته ها:** حداکثر حذف سیپروفلوکساسین برای هر دو منعقد کننده در pH=۶، غلظت منعقد کننده ۲۰ میلی گرم بر لیتر و غلظت سیپروفلوکساسین ۲۵ میلی گرم بر لیتر مشاهده شد و برای منعقد کننده پلی آلومینیوم کلراید و آلوم به ترتیب معادل ۶۵ و ۶۴ درصد به دست آمد.

**نتیجه گیری:** براساس نتایج به دست آمده می توان گفت که پلی آلومینیوم کلراید نسبت به آلوم کارایی بیشتری دارد؛ بنابراین، فرایند انعقاد می تواند به عنوان یک روش مؤثر برای حذف آنتی بیوتیک ها از محلول های آبی به کار برده شود.

**کلمات کلیدی:** آلوم، آنتی بیوتیک، انعقاد، پلی آلومینیوم کلراید، سیپروفلوکساسین

◀ **استناد:** اسدی، زهره؛ احمدی، شهین. بررسی کارایی فرایند انعقاد شیمیایی در حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از محلول های آبی. مجله تحقیقات سلامت در جامعه، بهار ۱۳۹۸؛ ۵(۱): ۴۸-۳۸.

## مقدمه

آنتی بیوتیک ها گروه بزرگی از مواد دارویی هستند که در محیط پایدار می باشند و تخلیه آن ها در آب های سطحی و

پساب تصفیه‌خانه‌های فاضلاب باعث آسیب به محیط زیست می‌گردد [۱،۲].

مواد دارویی از دو طریق فاضلاب صنایع داروسازی و مصرف‌کننده نهایی، به دو صورت متابولیکی (ادرار و مدفوع) یا غیرمتابولیکی (تخلیه باقی‌مانده دارو) وارد محیط‌های آبی می‌شوند [۳].

فرمولاسیون فاضلاب تولیدی حاوی آنتی‌بیوتیک‌ها شامل pH طبیعی (۶-۸)، COD (Chemical Oxygen Demand) متوسط (۲۰۰-۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، BOD (Biological Oxygen Demand) پایین (۱۰۰-۱۰ میلی‌گرم بر لیتر) و جامدات معلق فرار (VSS: Volatile Suspended Solids) پایین (۴۰۰-۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) می‌باشد [۴]. استاندارد قابل قبول سازمان حفاظت محیط زیست (EPA: Environmental Protection Agency) برای حضور آنتی‌بیوتیک‌ها در پساب، ۱ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد [۵].

فلوروکینولون‌ها شامل یک دسته مهم از آنتی‌بیوتیک‌های غیرقابل تجزیه هستند که در بدن انسان و حیوان مصرف می‌شوند [۶]. سیپروفلوکساسین یکی از آنتی‌بیوتیک‌های کلاس فلوروکینولون می‌باشد که به صورت گسترده در درمان عفونت به‌ویژه عفونت‌های دستگاه ادراری، تنفسی و گوارشی با عملکرد خوب به کار می‌رود [۷،۸]. راه‌های ورود سیپروفلوکساسین در تخلیه فاضلاب تصفیه‌نشده به محیط زیست، کودهای مصرفی در کشاورزی، روان‌آب‌های سطحی و به مقدار محدود به عنوان محرک رشد در غذای حیوانات به محیط زیست وارد می‌شود [۹،۱۰]. توجه به اهمیت و مخاطره آمیز بودن آنتی‌بیوتیک‌ها به‌ویژه سیپروفلوکساسین باید قبل از دفع به محیط زیست و اکوسیستم‌های آبی به سطح مجاز قابل تخلیه برسد [۱۱]. روش‌هایی که تاکنون برای حذف سیپروفلوکساسین و دیگر آنتی‌بیوتیک‌ها به کار گرفته شده‌اند، عبارت هستند از: غشاهای جداسازی، از ناسیون، نانوفیلتراسیون، اکسیداسیون، تجزیه فتوکاتالیستی و جذب [۱۷-۹،۱۲]. مطالعات نشان داده‌اند که حذف به روش‌های فیزیکی از

راندمان کافی در حذف آنتی‌بیوتیک‌ها برخوردار نمی‌باشد [۱۸]. منعقدکننده‌ها در فرایندهای بیولوژیکی و شیمیایی باعث حذف ذرات معلق، کف، ذرات با جسم مولکولی بالا، رنگ و کدورت می‌شوند. شایان ذکر است که پرمصرف‌ترین منعقدکننده‌ها، نمک‌های آهن و آلومینیوم هستند که در دوزهای بالا، لخته‌های سنگین و کم‌خطری را تشکیل می‌دهند [۱۹،۲۰].

در فرایند انعقاد با افزودن مواد منعقدکننده، ذرات کلوئیدی ناپایدار می‌شوند. سپس، لخته‌های درشتی در مرحله لخته‌سازی تشکیل می‌گردند که طی عملیات ته‌نشینی حذف می‌شوند. پلی آلومینیوم کلراید یکی از منعقدکننده‌های جدیدی است که راندمان بالایی دارد و در بیشتر نقاط دنیا به‌ویژه در کشورهای اروپای غربی از آن استفاده می‌شود. نمک‌های پلیمری فلزی نظیر پلی آلومینیوم کلراید و آلوم از طریق پل‌سازی بین ذرات و فشرده‌نمودن لایه دوگانه الکتریکی باعث ناپایدار شدن ذرات کلوئیدی می‌شوند. پلی آلومینیوم کلراید پس از هیدرولیز شدن در آب، بار مثبت بیشتری را نسبت به آلوم تولید می‌کند؛ بنابراین، انتظار می‌رود که تأثیر بیشتری بر خنثی‌سازی بار منفی ذرات کلوئیدی و مواد آلی موجود در آب داشته باشد [۲۱،۲۲].

استفاده از مواد منعقدکننده علاوه بر افزایش میزان لجن جامدات، پساب را نیز افزایش می‌دهد [۲۳]. در این راستا، بذرافشان و همکاران در مطالعه‌ای به بررسی ترکیبی فرایند انعقاد و جذب در تصفیه شیرابه در سال ۲۰۱۷ پرداختند و نشان دادند که بیشترین حذف شیرابه با استفاده از پلی آلومینیوم کلراید رخ داده است [۲۴]. همچنین، در مطالعه دیگری احمدی به بررسی حذف آنتی‌بیوتیک پنی‌سیلین جی از طریق فرایند انعقاد و شناورسازی پرداخت و گزارش نمود که بیشترین راندمان حذف با استفاده از پلی آلومینیوم کلراید در غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر اتفاق افتاده است [۲۲]. با توجه به موارد بیان‌شده، پژوهش حاضر با هدف بررسی کارایی منعقدکننده‌های آلوم و پلی آلومینیوم کلراید در حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین از

محلول‌های آبی انجام شد.

## روش کار

در مطالعه تجربی- کاربردی حاضر، کارایی منعقدکننده‌های آلوم و پلی آلومینیوم کلراید در حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته است. کلیه مواد شیمیایی مورد نیاز در این مطالعه شامل: پلی آلومینیوم کلراید (با فرمول مولکولی  $m\text{Al}(\text{OH})\text{mCl}_{3-n}$ )، آلوم، اسید کلریدریک (HCL: Hydrochloric Acid) (خلوص ۳۳-۳۰ درصد) و هیدروکسید سدیم (NaOH) از شرکت Merck آلمان تهیه شدند. آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین با خلوص ۹۸ درصد نیز از شرکت سیگما آلد ریچ خریداری گردید. شایان ذکر است که به منظور انجام آزمایشات از آزمون جار بهره گرفته شد.

## روش انجام آزمایشات

به منظور انجام این پژوهش، سیپروفلوکساسین برای تهیه غلظت‌های مورد نیاز با آب مقطر (با هدایت الکتریکی ۰/۹ میکروزیمنس بر سانتی‌متر) فراهم گردید. ابتدا محلول استوک با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر سیپروفلوکساسین در آب مقطر تهیه شد و سپس منحنی استاندارد سیپروفلوکساسین رسم گردید.

برای تنظیم pH از اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم ۰/۰۱ نرمال استفاده شد. باید خاطر نشان ساخت که در این مطالعه، سوسپانسیون کدورت با استفاده از پودر کائولین به روش Smith و Cohen تهیه شد [۲۷-۲۵]. در راستای انجام این پژوهش، عوامل مختلف اثرگذار بر حذف سیپروفلوکساسین شامل: پارامترهای pH (۶-۹)، غلظت پلی آلومینیوم کلراید و آلوم (۲۰-۱۲۵ میلی گرم بر لیتر)، غلظت سیپروفلوکساسین (۲۵-۲۰۰ میلی گرم بر لیتر)،

کدورت (۶۰-۱۰ NTU) و زمان اختلاط (۴۰-۱۰ دقیقه) مورد بررسی قرار گرفتند. علاوه بر این، تمامی آزمایشات جذب در محیط بسته و در داخل ارلن با حجم ۱۰۰ سی سی حاوی ۵۰ میلی لیتر از غلظت‌های مختلف سیپروفلوکساسین به همراه مقادیر معینی از پلی آلومینیوم کلراید و آلوم در pH و زمان‌های مختلف انجام شد. برای تنظیم pH محلول‌ها نیز از  $\text{H}_2\text{SO}_4$  و  $\text{NaOH}$  ۰/۱ نرمال استفاده شد. از سوی دیگر، اثر غلظت سیپروفلوکساسین در فرایند انعقاد با استفاده از ثابت بودن متغیرها در آزمون جار تعیین گردید. به منظور سنجش کدورت نیز از کدورت‌سنج (مدل wtw.TURB355.IR، ساخت آمریکا) و برای سنجش pH از دستگاه pH متر (65MIT، ساخت ایران) استفاده شد. علاوه بر این، غلظت باقی‌مانده سیپروفلوکساسین با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری SPECTROMETER-80 T (مدل ۷۵۲، ساخت ژاپن) در طول موج حداکثر ۲۷۶ نانومتر قرائت گردید [۲۸]. پس از انجام آزمایشات (یک بار تکرار) و به دست آمدن نتایج، میزان حذف پارامتر سیپروفلوکساسین از طریق فرمول زیر محاسبه شد [۳۱-۲۹]:

$$\text{درصد حذف} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100$$

در این فرمول،  $C_i$  = غلظت اولیه (میلی گرم بر لیتر) و  $C_f$  = غلظت نهایی (میلی گرم بر لیتر) می‌باشند.

## یافته‌ها

### اثر pH

بررسی نمودار ۱ نشان می‌دهد که با افزایش pH از ۶ به ۹، راندمان حذف سیپروفلوکساسین با استفاده از پلی آلومینیوم کلراید از ۷۸ به ۵۵ درصد کاهش یافته است. راندمان حذف منعقدکننده آلوم نیز از ۷۴ به ۵۳ درصد کاهش یافته است. این نمودار حاکی از آن می‌باشد که pH=۶ دارای بیشترین راندمان

حذف است. این نمودار حاکی از آن می‌باشد که بیشترین راندمان حذف در

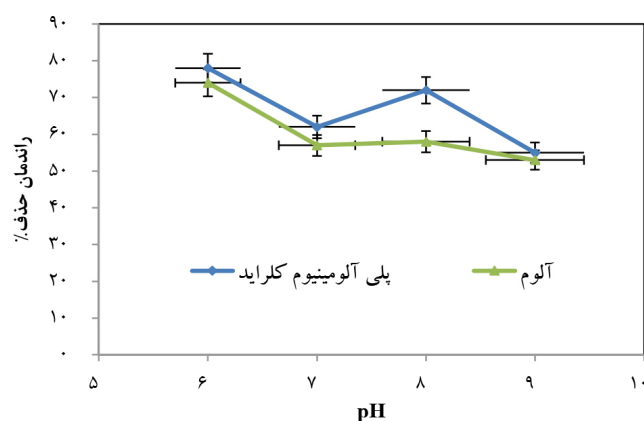
منعقدکننده با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر وجود دارد.

#### اثر منعقدکننده‌ها

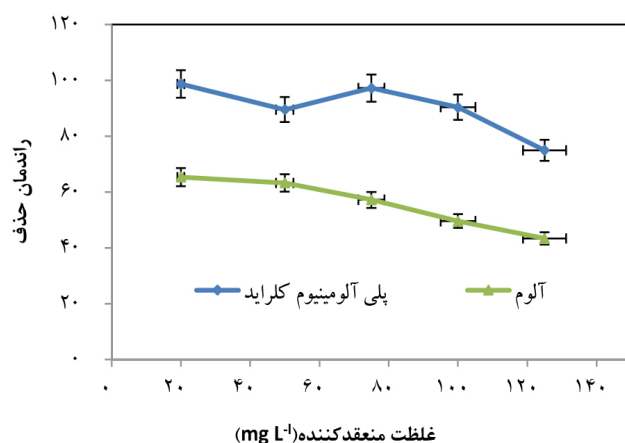
##### اثر زمان اختلاط آرام

نمودار ۳ نشان می‌دهد که با افزایش زمان از ۱۰ به ۴۰ دقیقه با استفاده از آلوم، راندمان حذف از ۷۱ به ۹۵ درصد افزایش یافته است. همچنین با افزایش زمان از ۲۰ به ۳۰ دقیقه با استفاده از پلی آلومینیوم کلراید، راندمان حذف از ۶۵/۴ به ۸۳ درصد افزایش

نمودار ۲ نشان می‌دهد که با افزایش منعقدکننده پلی آلومینیوم کلراید از ۲۰ به ۱۲۵ میلی گرم بر لیتر، راندمان حذف سیپروفلوکساسین از ۹۸/۷۸ به ۷۵ درصد کاهش یافته است. همچنین با افزایش غلظت منعقدکننده آلوم از ۲۰ به ۱۲۵ میلی گرم بر لیتر، راندمان حذف از ۶۵/۴ به ۴۳/۴ درصد کاهش یافته است.



نمودار ۱: بررسی تأثیر pH مختلف در حذف سیپروفلوکساسین با استفاده از منعقدکننده پلی آلومینیوم کلراید و آلوم (غلظت سیپروفلوکساسین = ۵۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت منعقدکننده = ۵۰ میلی گرم بر لیتر، زمان اختلاط آرام = ۳۰ دقیقه، کدورت صفر NTU)



نمودار ۲: بررسی تأثیر غلظت‌های مختلف منعقدکننده پلی آلومینیوم کلراید و آلوم بر حذف سیپروفلوکساسین (pH=۶، غلظت سیپروفلوکساسین = ۵۰ میلی گرم بر لیتر، زمان اختلاط آرام = ۳۰ دقیقه، کدورت صفر NTU)

یافته است.

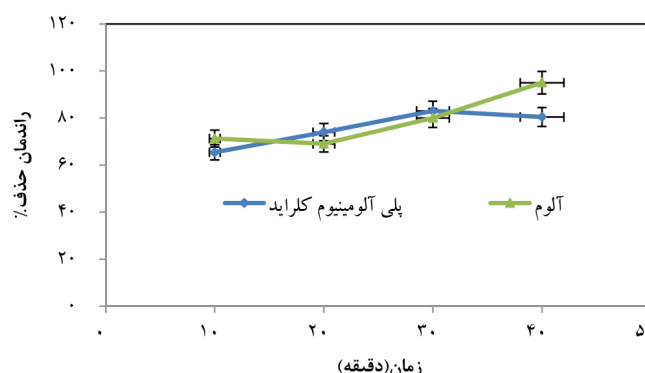
بر لیتر آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین، بیشترین راندمان حذف وجود دارد.

### اثر غلظت اولیه آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین

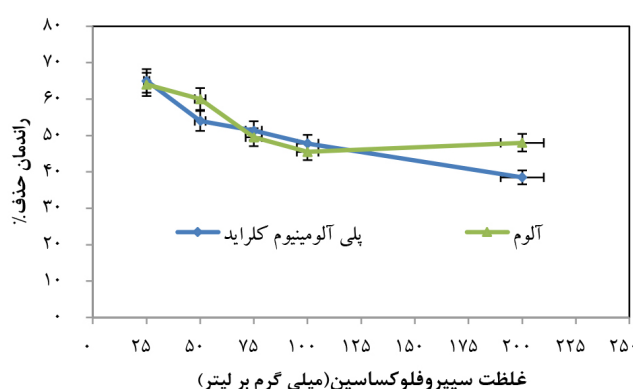
همان گونه که در نمودار ۴ مشاهده می شود، با افزایش غلظت سیپروفلوکساسین از ۲۵ به ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر، راندمان حذف سیپروفلوکساسین با استفاده از پلی آلومینیوم کلراید از ۶۵ به ۳۸/۵ درصد کاهش یافته است. همچنین در غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر، بیشترین راندمان با استفاده از آلوم معادل ۶۴ درصد می باشد. این نمودار حاکی از آن است که در غلظت ۲۵ میلی گرم

### اثر کدورت

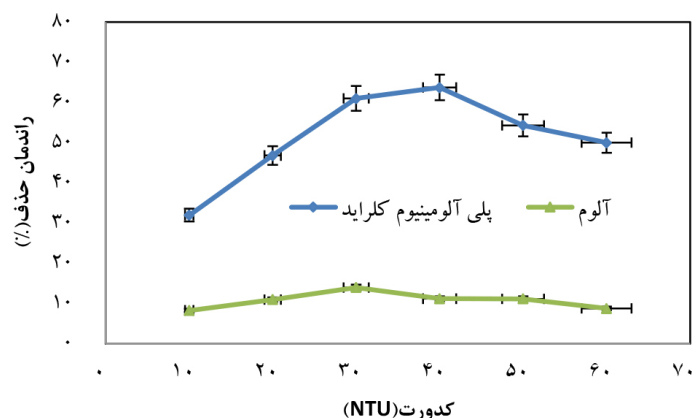
نمودار ۵ نشان می دهد که با افزایش کدورت از ۱۰ به ۴۰ NTU، راندمان حذف سیپروفلوکساسین با استفاده از پلی آلومینیوم کلراید از ۳۲ به ۶۳ درصد افزایش یافته است؛ اما در ادامه راندمان حذف کاهش داشته است. در مورد آلوم نیز با افزایش کدورت از ۱۰ به ۴۰ NTU، راندمان حذف افزایش یافته است.



نمودار ۳: بررسی تأثیر زمان های مختلف بر حذف سیپروفلوکساسین با استفاده از منعقدکننده پلی آلومینیوم کلراید و آلوم (pH=۶، غلظت سیپروفلوکساسین = ۵۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت منعقدکننده = ۲۰ میلی گرم بر لیتر، کدورت صفر NTU)



نمودار ۴: بررسی تأثیر غلظت های مختلف سیپروفلوکساسین بر حذف سیپروفلوکساسین با استفاده از منعقدکننده آلوم و پلی آلومینیوم کلراید (pH=۶، غلظت منعقدکننده = ۲۵ میلی گرم بر لیتر، زمان اختلاط آرام = ۳۰ دقیقه، کدورت صفر NTU)



نمودار ۵: بررسی تأثیر کدورت‌های مختلف بر راندمان حذف سیپروفلوکساسین با استفاده از منعقدکننده آلوم و پلی آلومینیوم کلراید (pH=۶، غلظت منعقدکننده= ۲۵ میلی گرم بر لیتر، زمان اختلاط آرام= ۳۰ دقیقه، کدورت صفر NTU)

پروتونه می‌باشد؛ بنابراین فرم غالب کاتیون‌ها هستند. در pH نسبتاً خنثی بین ۵/۵ تا ۷/۷ هیدروژن از گروه کربوکسیل جدا می‌شود و فرم زوئتریونیک غالب می‌گردد. در محلول‌های با pH بیشتر از ۷/۷ نیز هیدروژن به گروه آمین متصل می‌شود؛ بنابراین پروتون را از دست می‌دهد و شکل آنیونیک سیپروفلوکساسین غالب می‌شود [۳۳]. شایان ذکر است که pH=۶ دارای بیشترین کارایی می‌باشد. شاید بتوان این مهم را این‌گونه توجیه کرد که در pH بالاتر به دلیل افزایش یون هیدروکسیل ( $\text{OH}^-$ )، احتمال تشکیل کمپلکس بین یون‌های آنیونیک سیپروفلوکساسین و  $\text{Al}^{+3}$  در آلوم و پلی آلومینیوم کلراید کاهش می‌یابد. در مطالعه‌ای که یزدان‌بخش و همکاران در ارتباط با حذف COD آنتی‌بیوتیک کلاریترومایسین انجام دادند، pH=۶ بهترین کارایی را داشت [۳۴]. همچنین در پژوهشی که حسنی و همکاران در ارتباط با حذف کدورت با استفاده از پلی آلومینیوم کلراید انجام دادند، pH=۶ دارای بیشترین کارایی بود [۳۵]. منعقدکننده نقش مهمی را در خنثی‌سازی بار کلئیدها بر عهده دارد. لازم به ذکر است که منعقدکننده در روش انعقاد می‌تواند راندمان بهتری داشته باشد و هنگام انعقاد و لخته‌سازی، لخته‌ای با اندازه و دانسیته خاص ایجاد نمایند. در پژوهش حاضر راندمان حذف سیپروفلوکساسین در

باید توجه داشت که اثر کدورت با استفاده از آلوم در ۴۰ NTU برابر با ۲۲/۱۱ درصد می‌باشد.

## بحث و نتیجه‌گیری

یکی از عوامل تأثیرگذار بر فرایندهای شیمیایی به‌ویژه فرایندهای انعقاد شیمیایی، pH محیط است؛ به‌طوری که سرعت واکنش‌های شیمیایی وابسته به pH محیط بوده و به‌صورت مستقیم یا غیرمستقیم بر روند فرایند حذف آنتی‌بیوتیک با انعقاد شیمیایی تأثیرگذار است [۳۲]. در این مطالعه pH متغیری است که می‌تواند تأثیر به‌سزایی بر راندمان حذف داشته باشد. گزارش شده است که افزایش pH از ۶ به ۹ موجب تغییر راندمان حذف سیپروفلوکساسین می‌شود. راندمان حذف سیپروفلوکساسین برای منعقدکننده پلی آلومینیوم کلراید و آلوم در pH=۶ به ترتیب ۷۸ و ۷۴ درصد می‌باشد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، پلی آلومینیوم کلراید کارایی بیشتری در حذف سیپروفلوکساسین دارد.

ماهیت آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین در محیط تحت تأثیر pH بوده و با توجه به pH محیط، اشکال حضور سیپروفلوکساسین متفاوت می‌باشد. در pH اسیدی، سیپروفلوکساسین به‌صورت

غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر برای پلی آلومینیوم کلراید معادل ۹۸ درصد و برای آلوم برابر با ۶۵ درصد به دست آمد. منعقدکننده‌ها معمولاً در غلظتی اثرگذار هستند که بتوانند بار منفی را تا حدی کاهش دهند که جذب سطحی و خنثی سازی بار ایجاد شود و سپس ته نشینی صورت گیرد. باید بیان نمود که افزایش بیش از این مقدار باعث افزایش بار مواد کلوئیدی شده و پایداری مجدد کلوئیدها به وجود می آید. در این راستا در مطالعه‌ای که حسنی و همکاران انجام دادند، غلظت بهینه منعقدکننده پلی آلومینیوم کلراید و کلرید فریک در pH برابر با ۷/۴۷ در حداکثر مقدار خود یعنی ۸۰ میلی گرم بر لیتر بود [۳۶]. همچنین در مطالعه‌ای که مصداقی‌نیا و همکاران انجام دادند، مشاهده شد که دوز بهینه منعقدکننده مصرفی آلوم و کلرور فریک در pH=۶/۷ در حداکثر مقدار خود یعنی ۸۰ میلی گرم بر لیتر بوده است که در پایان آزمون جار، مقدار pH کاهش یافته و به ۶ رسیده است [۳۷]. با توجه به اینکه در pH قلیایی به دلیل افزایش یون  $\text{OH}^-$ ، یون‌های آلومینیوم بیشتر بوده و در نتیجه منعقدکننده بیشتری لازم است، شاید بتوان نتایج این مطالعه را این گونه توجیه کرد که به دلیل pH اسیدی تر نسبت به سایر مطالعات، غلظت منعقدکننده ۲۰ میلی گرم بر لیتر کارایی بیشتری داشته و به عنوان منعقدکننده بهینه انتخاب شده است.

هنگامی که بار کلوئیدها به حدی خنثی شود که نیروی واندروالس بر نیروی دافعه غلبه کند، تجمع کلوئیدها آغاز می شود. زمان اختلاط آرام یک فاکتور مهم در تجمع کلوئیدها می باشد؛ زیرا می تواند کلوئیدها را آنقدر به یکدیگر نزدیک نماید تا قطر آن‌ها افزایش یافته و از طریق ثقلی ته نشین شوند. در پژوهش حاضر زمان بهینه اختلاط آرام برای منعقدکننده پلی آلومینیوم کلراید ۳۰ دقیقه و برای منعقدکننده آلوم ۴۰ دقیقه به دست آمد.

بر مبنای نتایج، راندمان حذف پلی آلومینیوم کلراید در زمان اختلاط آرام ۳۰ دقیقه، ۸۳ درصد و راندمان حذف آلوم در ۴۰ دقیقه، ۹۵ درصد بوده است. با توجه به اینکه زمان اختلاط آرام

آلوم بیشتر از زمان اختلاط آرام پلی آلومینیوم کلراید می باشد، بدیهی است که راندمان حذف آلوم بیشتر باشد؛ اما اینکه چرا مدت زمان اختلاط آرام در آلوم بیشتر از پلی آلومینیوم کلراید است را شاید بتوان این گونه توجیه کرد که یون  $\text{SO}_4^{2-}$  موجود در آلوم نسبت به یون‌های  $\text{Cl}^-$  موجود در پلی آلومینیوم کلراید، آنیون قوی تری است؛ بدین معنا که دارای دانسیته بار منفی بزرگتری است و هرچه آنیون قوی تر باشد، کاتیون مربوطه یعنی  $\text{Al}^{+3}$  قوی تر خواهد بود؛ در نتیجه یون  $\text{Al}^{+3}$  در سیطره بیشتری از آنیون‌های قوی  $\text{SO}_4^{2-}$  قرار می گیرد؛ بنابراین بدیهی است که زمان اختلاط آرام در آلوم بیشتر باشد. در این ارتباط در مطالعه یزدان بخش و همکاران، بیشترین راندمان حذف کلاریترومایسین در زمان ۶۰ دقیقه مشاهده شد [۳۸، ۳۹].

لازم به ذکر است که غلظت سیپروفلوکساسین برابر با ۲۵ میلی گرم بر لیتر به عنوان غلظت بهینه برای هر دو منعقدکننده پلی آلومینیوم کلراید و آلوم می باشد. علاوه بر این راندمان حذف پلی آلومینیوم کلراید، ۶۵ درصد و راندمان حذف آلوم، ۶۴ درصد می باشد. در مطالعه پوراعتدال و همکاران برای هر چهار آنتی بیوتیک آموکسی سیلین، پنی سیلین G، سفالکسین و تتراسایکلین از میان غلظت‌های ۲۰۰-۲۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد [۳۸].

کدورت نیز عاملی است که بر تسریع عمل انعقاد و لخته سازی اثرگذار می باشد. هنگامی که مواد منعقدکننده به حد کافی به محلول‌ها تزریق شوند، در یک محدوده خاص باعث افزایش عمل انعقاد و لخته سازی می گردند؛ بدین معنا که کدورت می تواند لخته‌هایی را در این فرایند ایجاد کند که ضمن ته نشینی خویش، مواد دیگری را نیز با خود ته نشین سازد. در مطالعه‌ای که مصداقی‌نیا و همکاران در ارتباط با فرایند انعقاد در حذف مواد آلی طبیعی انجام دادند، به این نتیجه دست یافتند که برای حذف مواد آلی طبیعی در کدورت سنتتیک NTU، منعقدکننده کمتری نسبت به کدورت طبیعی نمونه که برابر با ۷/۳ NTU است، لازم

می‌باشد [۳۱].

توجه به اینکه استاندارد قابل قبول سازمان حفاظت محیط زیست برای حضور آنتی‌بیوتیک‌ها در پساب معادل ۱ میلی گرم بر لیتر است، حذف سیپروفلوکساسین توسط این دو منعقدکننده به‌طور مؤثری کاهش می‌یابد؛ اما در ارتباط با استفاده از آلوم، کاهش سیپروفلوکساسین به حد استاندارد نمی‌رسد؛ اما با استفاده از پلی آلومینیوم کلراید به کمتر از حد استاندارد می‌رسد؛ بنابراین، پلی آلومینیوم کلراید کارایی مؤثری در حذف سیپروفلوکساسین دارد.

### قدردانی

بدین وسیله از مسئولان محترم آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب همدان و زابل به دلیل همکاری در راستای به ثمر رسیدن این پروژه، تشکر و قدردانی می‌گردد.

در پژوهش حاضر راندمان حذف پلی آلومینیوم کلراید در کدورت ۴۰ NTU برابر با ۶۳ درصد و راندمان حذف آلوم در کدورت ۳۰ NTU معادل ۱۴ درصد به دست آمد. از آنجایی که در کدورت‌های بالاتر از مقادیر بهینه، منعقدکننده‌ها به دلیل برهم‌کنش با عوامل ایجاد کدورت از دسترس سیپروفلوکساسین خارج شده و یا برهم‌کنشی با آن نخواهند داشت، از محیط خارج شده و راندمان حذف سیپروفلوکساسین کاهش می‌یابد.

در مجموع، نتایج نشان دادند که منعقدکننده پلی آلومینیوم کلراید و آلوم در حذف آلاینده سیپروفلوکساسین از پساب سنتتیک در مقادیر مختلف  $\text{pH}=6$ ، غلظت پلی آلومینیوم کلراید و آلوم برابر با ۲۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب در زمان‌های ۳۰ و ۴۰ دقیقه اثرگذار بود که شرایط بهینه حذف در غلظت اولیه سیپروفلوکساسین معادل ۲۵ میلی گرم بر لیتر می‌باشد. همچنین با

## References

- Vieno NM, Tuhkanen T, Kronberg L. Analysis of neutral and basic pharmaceuticals in sewage treatment plants and in recipient rivers using solid phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry detection. *J Chromatogr* 2006; 1134(1-2):101-11.
- Lin AY, Lin CF, Chiou JM, Hong PK. O3 and O3/H2O2 treatment of sulfonamide and macrolide antibiotics in wastewater. *J Hazard Mater* 2009; 171(1-3):452-8.
- Aksu Z, Tunc O. Application of biosorption for Penicillin G removal: comparison with activated carbon. *Proc Biochem* 2005; 40(2):831-47.
- Arsalan-Alaton I, Gurses F. Photo-fenton-like and photo-fenton-like oxidation of procaine penicillin G formulation effluent. *J Photochem Photobiol A Chem* 2014; 165(1-3):165-75.
- Brown KD, Kulis J, Thomson B, Chapman TH, Mawhinney DB. Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. *Sci Total Environ* 2006; 366(2):772-83.
- Andreozzi R, Canterino M, Marotta R, Paxeus N. Antibiotic removal from wastewaters: the ozonation of amoxicillin. *J Hazard Mater* 2005; 122(3):243-50.
- Ji Y, Ferronato C, Salvador A, Yang X, Chovelon JM. Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics. *Sci Total Environ* 2014; 472:800-8.
- Wu S, Zhao X, Li Y, Zhao C, Du Q, Sun J, et al. Adsorption of ciprofloxacin onto biocomposite fibers of graphene oxide/calcium alginate. *Chem Eng J* 2013; 230:389-95.
- De Witte B, Van Langenhove H, Demeestere K, Saerens K, De Wispelaere P, Dewulf J. Ciprofloxacin ozonation in hospital wastewater treatment plant effluent: effect of pH and H2O2. *Chemosphere* 2010; 78(9):1142-7.
- Rahdar S, Igwegbe CA, Rahdar A, Ahmadi S. Efficiency of sono-nano-catalytic process of magnesium oxide nano particle in removal of

- penicillin G from aqueous solution. *Desalination Water Treat* 2018; 106:330-5.
11. Rakshit S, Sarkar D, Elzinga EJ, Punamiya P, Datta R. Mechanisms of ciprofloxacin removal by nano-sized magnetite. *J Hazard Mater* 2013; 246:221-6.
  12. Avella AC, Delgado LF, Görner T, Albasi C, Galmiche M, de Donato P. Effect of cytostatic drug presence on extracellular polymeric substances formation in municipal wastewater treated by membrane bioreactor. *Bioresour Technol* 2010; 101(2):518-26.
  13. Sun SP, Hatton TA, Chung TS. Hyperbranched polyethyleneimine induced cross-linking of polyamide-imide nanofiltration hollow fiber membranes for effective removal of ciprofloxacin. *Environ Sci Technol* 2011; 45(9):400-9.
  14. Liao R, Yu Z, Gao N, Peng P. Oxidative transformation of ciprofloxacin in the presence of manganese oxide. *Ecol Environ Sci* 2011; 20(6-7):1143-6.
  15. Van Doorslaer X, Demeestere K, Heynderickx PM, Van Langenhove H, Dewulf J. UV-A and UV-C induced photolytic and photocatalytic degradation of aqueous ciprofloxacin and moxifloxacin: reaction kinetics and role of adsorption. *Appl Catalysis B Environ* 2011; 101(3):540-7.
  16. Carabineiro S, Thavorn-Amornsri T, Pereira M, Serp P, Figueiredo JL. Comparison between activated carbon, carbon xerogel and carbon nanotubes for the adsorption of the antibiotic ciprofloxacin. *Catalysis Today* 2012; 186(1):29-34.
  17. Ahmadi S, Igwegbe CA. Adsorptive removal of phenol and aniline by modified bentonite: adsorption isotherm and kinetics study. *Appl Water Sci* 2018; 8(6):170.
  18. Shi W, Yan Y, Yan X. Microwave-assisted synthesis of nano-scale BiVO<sub>4</sub> photocatalysts and their excellent visible-light-driven photocatalytic activity for the degradation of ciprofloxacin. *Chem Eng J* 2013; 215:740-6.
  19. Xing ZP, Sun DZ. Treatment of antibiotic fermentation wastewater by combined polyferric sulfate coagulation, Fenton and sedimentation process. *J Hazard Mater* 2009; 168(2-3):1264-8.
  20. Ahmadi S, Mostafapour FK, Bazrafshan E. Removal of aniline and from aqueous solutions by coagulation/flocculation-flotation. *Chem Sci Int J* 2017; 18(3):1-10.
  21. Hassani A, Hazrati M, Alighadri M. Determining the best coagulants before and after ozonation to pretreatment of the hospital wastewater (Case study: Sabalan Hospitals in Ardabil). *J Health* 2011; 2(2):61-8 (Persian).
  22. Ahmadi S, Mostafapour FK. Survey of efficiency of dissolved air flotation in removal penicillin G potassium from aqueous solutions. *Br J Pharm Res* 2017; 15(3):1-11.
  23. Babu RR, Bhadrinarayana NS, Begum KM, Anantharaman N. Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation. *J Univ Chem Technol Metallurgy* 2007; 42(2):201-6.
  24. Bazrafshan E, Ahmadi S. Removal COD of landfill leachate using a coagulation and activated tea waste (ZnCL<sub>2</sub>) adsorption. *Int J Innovat Sci Eng Technol* 2017; 4(4):339-47.
  25. Adams Jr CE, Stein RM, Joseph JJ, Walsh T. Design and performance of physical-chemical and activated sludge treatment for an edible oil plant. In *Proceedings Industrial Wastes Conference*, Purdue University, Indiana; 1977.
  26. Kord Mostafapoor F, Ahmadi S, Balarak DA, Rahdar SO. Comparison of dissolved air flotation process for aniline and penicillin g removal from aqueous solutions. *Avicenna J Clin Med* 2017; 23(4):360-9 (Persian).
  27. Ahmadi S, Kord Mostafapour F, Bazrafshan E, Kashitarash EZ, Rakhsh KA. Investigating the efficiency of dissolved air flotation process for aniline removal from aquatic environments. *J Water Waste* 2017; 28(3):64-73 (Persian).
  28. Ahmadi S, Banach A, Mostafapour FK, Balarak D. Study survey of cupric oxide nanoparticles in removal efficiency of ciprofloxacin antibiotic from aqueous solution: adsorption isotherm study. *Desal Water Treat* 2017; 89:297-303.
  29. Kord Mostafapour F, Bazrafshan E, Kamani H. Survey of arsenic removal from water by coagulation and dissolved air floatation method. *Iran J Health Environ* 2010; 3(3):309-18.
  30. Rahdar S, Ahmadi S. Removal of phenol and aniline from aqueous solutions by using adsorption on to Pistacia terebinthus: study of adsorption isotherm and kinetics. *J Health Res Community* 2017; 2(4):35-45.
  31. Khoshnamvand N, Ahmadi S, Mostafapour FK. Kinetic and isotherm studies on ciprofloxacin an adsorption using magnesium oxide nanoparticles. *J Appl Pharm Sci* 2017; 7(11):79-83.
  32. Ahmadi S, Bazrafshan E, Kord Mostafapoor F. Treatment of landfill leachate using a combined Coagulation and modify bentonite adsorption processes. *J Sci Eng Res* 2017; 4(2):58-64.
  33. Avisar D, Lester Y, Mamane H. PH induced

- polychromatic UV treatment for the removal of a mixture of SMX, OTC and CIP from water. *J Hazard Mater* 2010; 175(1):1068-74.
34. Yazdanbakhsh A, Sheikhmohammadi A, Sardar M, Manshori M. Investigation of combined coagulation and advanced oxidation process efficiency for the removal of Clarithromycin from wastewater. *Yafteh* 2011; 13(1):7-16 (Persian).
  35. Hasani AH, Torabian A, Abdollahzade M. Comparison of coagulants performance with enhanced coagulation in turbidity and organic matter removal in Karaj River. *J Environ Stud* 2010; 36(55):111-8 (Persian).
  36. Ahmadi S, Kord Mostafapoor F. Adsorptive removal of Bisphenol A from aqueous solutions by Pistacia Atlantica: isotherm and kinetic Studies. *Pharm Chem J* 2017; 4(2):1-8
  37. Mesdaghinia A, Mohammad Tayefeh-Rafiee AH, Vaezi F. Using coagulation process in optimizing natural organic matter removal from low turbidity waters. *J Water Waste* 2006; 57:1-7 (Persian).
  38. Pouretedal HR, Sadegh N. Effective removal of amoxicillin, cephalixin, tetracycline and penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. *J Water Proc Eng* 2014; 1:64-73.
  39. Bazrafshan E, Ahmadi S. Efficiency of combined processes of coagulation and modified activated bentonite with sodium hydroxide as a biosorbent in the final treatment of leachate. *J Health Res Community* 2017; 3(3):58-69.