

Investigating the Removal Ethidium Bromide from Aqueous Solutions using Activated Persulfate in Electrochemical Process

Mohammad Reza Samarghandi (PhD)¹, Yousef Poureshgh (MSc)², Mohammad Vanaei Tabar (MSc)³, Zahra Rahmani (MSc)², Sattar Ahmadi (MSc)^{4,5,*}

¹ Department of Environmental Health Engineering and Research Center for Health Science, School of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

² PhD Student of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

³ Student Research Center, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran. Operation Expert of ABFAR Hamadan, Iran

⁴ Student Research Center, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

⁵ Quality control experts and laboratory affairs, Ardabil Province Water and Wastewater Company, Ardabil, Iran

* **Corresponding Author:** Sattar ahmadi, Student Research Center, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran. Email: Sattarahmadi66@gmail.com

Abstract

Received: 14/01/2017

Accepted: 20/11/2017

How to Cite this Article:

Samarghandi MR, Poureshgh Y, Vanaei Tabar M, Rahmani Z, Ahmadi S. Investigating the Removal Ethidium Bromide from Aqueous Solutions using Activated Persulfate in Electrochemical Process. *Pajouhan Scientific Journal*. 2018; 16(2): 1-10. DOI: 10.18869/acadpub.psj.16.2.1

Background and Objective: Ethidium bromide is known as a Mutagenic substance that due to some of its characteristics including accumulative property in organism bodies, can cause major environmental problems. In this research, we studied the effect of activated persulfate by electrochemical method in removal of ethidium bromide in laboratory conditions.

Materials and Methods: In this experimental study, which was conducted in a laboratory pilot, used from a discontinued reactor with one liter capacity that equipped with four electrodes of iron as a monopolar connection? Entrance voltage (Amper), initial concentration of persulfate, pH, reaction time and initial concentration of Ethidium bromide was investigated. The remaining concentrations of Ethidium bromide was determined by using spectrophotometry at a wavelength of 480 nm.

Results: The results of this study showed that the initial pH, entrance voltage and the initial concentrations of persulfate have a significant effect on the removal of pollutants, also the maximum removal rate occurred in acidic pH. By increasing the concentration of persulfate and the entrance voltage, the efficiency of the process increased and by increasing the initial concentration of Ethidium bromide, the efficiency of the process decreased. So that in appropriate conditions obtained from the experiment, 93.2% of the pollutant was removed in 40 minutes and 100% in 60 minutes. Also removal efficiency for COD at optimal time was 72 %.

Conclusion: The results showed that by using activated persulfate in electrochemical process with iron electrodes can be an appropriate method to remove the pollutants in refineries and aqueous solutions.

Keywords: Aqueous Solution; Electro/Persulfate; Ethidium Bromide; Iron Electrode

بررسی حذف اتیدیوم بروماید از محیط آبی با استفاده از پرسولفات فعال شده به روش الکتروشیمیایی

محمد رضا سمرقندی^۱، یوسف پورعشق^۲، محمد ونایی تبار^۳، زهرا رحمانی^۴، ستار احمدی^{۵*}

^۱ استاد گروه مهندسی بهداشت محیط و عضو مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
^۲ دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، عضو کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
^۳ کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، مرکز پژوهش دانشجویان، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
^۴ کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، مرکز پژوهش دانشجویان، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
^۵ کارشناس کنترل کیفیت و امور آزمایشگاهی آبفای اردبیل، اردبیل، ایران

* نویسنده مسئول: ستار احمدی، مرکز پژوهش دانشجویان، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.
 ایمیل: Sattarahmadi66@gmail.com

چکیده

سابقه و هدف: اتیدیوم بروماید به عنوان ماده‌ای جهش‌زا شناخته شده است که بخاطر برخی ویژگی‌های آن از جمله خاصیت تجمع‌پذیری در بدن موجودات زنده، باعث بروز مشکلات مهم زیست‌محیطی می‌گردد. در این مطالعه تاثیر پرسولفات فعال شده به روش الکتروشیمیایی در حذف اتیدیوم بروماید تحت شرایط آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت.

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۱۰/۲۵

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۶/۰۸/۲۹

تمامی حقوق نشر برای دانشگاه علوم پزشکی همدان محفوظ است.

مواد و روش‌ها: در این تحقیق که به صورت تجربی در پایلوت آزمایشگاهی انجام گرفت، از راکتور ناپیوسته به حجم مفید ۱ لیتر مجهز به ۴ الکتروده آهنی و به صورت اتصال مونوپولار استفاده گردید. شدت جریان ورودی، غلظت اولیه پرسولفات، pH، زمان واکنش و غلظت اولیه اتیدیوم بروماید به عنوان پارامترهای مورد بررسی در تجزیه‌ی اتیدیوم بروماید مورد مطالعه قرار گرفتند. غلظت باقیمانده اتیدیوم بروماید به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۴۸۰nm تعیین گردید.

یافته‌ها: نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که pH اولیه محلول، شدت جریان ورودی و غلظت اولیه پرسولفات تاثیر قابل توجهی در حذف آلاینده داشته و همچنین حداکثر میزان حذف در pH اسیدی اتفاق افتاد. با افزایش غلظت پرسولفات و میزان شدت جریان ورودی، کارایی فرایند افزایش و با افزایش غلظت اولیه اتیدیوم بروماید کارایی فرایند کاهش یافت. به طوریکه در شرایط مناسب به دست آمده از آزمایش، ۹۳/۲٪ از آلاینده در مدت زمان ۴۰ دقیقه و ۱۰۰٪ از آن در مدت زمان ۶۰ دقیقه حذف گردید. همچنین کارایی فرایند در حذف COD نیز در مدت زمان بهینه‌ی واکنش ۷۲٪ می‌باشد.

نتیجه‌گیری: نتایج حاصل از مطالعه حاضر، نشان داد که استفاده از روش الکتروشیمیایی با الکترودهای آهنی جهت فعال‌سازی پرسولفات، به‌عنوان روشی مناسب می‌تواند جهت حذف آلاینده‌های موجود در تصفیه‌خانه‌ها و محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

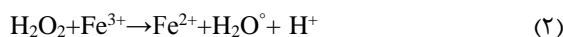
واژگان کلیدی: اتیدیوم بروماید؛ الکترو/پرسولفات؛ الکتروده آهن؛ محلول‌های آبی

مقدمه

وجود دارد که گستره‌ای از زائادات جامد و مایع را ایجاد می‌کند. این ماده به سرعت از طریق پوست جذب می‌شود، بنابراین ممانعت از تماس با این ماده شیمیایی بسیار مهم می‌باشد. این در حالی است که در اکثر نقاط کشور ما اتیدیوم بروماید وارد اکوسیستم‌های آبی شده و حیات آبریان و از جمله ماهی‌ها را تهدید می‌نماید [۳]. در گذشته این ترکیب برای درمان

اتیدیوم بروماید جزء رنگ‌های تری پانوسیدال، با ویژگی‌های خاص بیولوژیکی و ضدویروسی می‌باشد [۱]. این ماده یک موتازن قوی با خاصیت سمی متوسط است که قادر است از طریق پوست جذب شود از این رو بایستی از تماس مستقیم با آن اجتناب گردد [۲]. اتیدیوم بروماید معمولاً در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی و بیولوژیکی به شکل‌های مختلف

از این دو فرایند باعث بهبود شرایط و تسریع واکنش‌های تجزیه آلاینده می‌گردد. از جمله این تکنولوژی می‌توان به فرایند الکتروفنتون اشاره نمود. در فرایند الکتروفنتون مطابق با رابطه‌ی شماره ۱، از هیدروژن پراکساید و یون‌های آهن دو ظرفیتی که به صورت الکترونیکی از الکترودهای آهن تولید شده‌اند، استفاده می‌شود [۹].



در سال‌های اخیر استفاده از ماده اکسیدکننده پرسولفات به‌عنوان یک ماده اکسیدکننده رو به گسترش است. پرسولفات آنیون غیرانتخابی، محلول و در دمای اتاق نسبتاً پایدار بوده و قوی‌ترین اکسیدان خانواده پراکسیژن است. در بین اکسیدکننده‌های قوی، پرسولفات و رادیکال سولفات ناشی از آن دارای ویژگی‌های خاص و منحصر به فرد از جمله بالا بودن سرعت سینتیک، پایداری بیشتر در مقایسه با رادیکال هیدروکسیل و وابستگی کمتر به مواد آلی طبیعی که خود سبب تاثیر بیشتر آن بر روی مواد آلی است می‌باشد [۶]. تحت شرایط اتمسفری، اکسیداسیون پرسولفات تاثیر زیادی بر آلاینده‌های آلی ندارد، اما چنانچه از گرما، نور و یا یون‌های فلزی خاصی به‌عنوان کاتالیزور برای فعال‌سازی پرسولفات استفاده شود، فعالیت اکسیداسیون پرسولفات به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد [۱۰]. در بین موارد فوق استفاده از آهن جهت فعال‌سازی پرسولفات به دلیل مزایایی مانند ارزان بودن غیرسمی بودن و اثرگذاری بالا، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. با اضافه کردن آهن دوظرفیتی به واکنش در چند دقیقه ابتدایی کارایی فرایند افزایش می‌یابد ولی پس از گذشت چند دقیقه به دلیل تبدیل آهن دوظرفیتی به آهن سه ظرفیتی از سرعت و کارایی فرایند کاسته می‌شود؛ علاوه بر آن این کار منجر به تولید لجن زیادی خواهد شد [۱۱] در صورتی که با ایجاد جریان الکترونیکی می‌توان در بخش کاتد آهن سه ظرفیتی را بطور مستمر به آهن دو ظرفیتی جهت فعال‌سازی پرسولفات تبدیل نمود [۱۲]. Wu و همکاران در

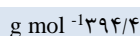
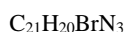
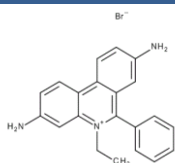
تریپانوزومویس توسط دامپزشکان مورد استفاده قرار می‌گرفت؛ اما به دلیل مقاومت آنتی‌بیوتیکی بالای آن، رفته‌رفته کاربرد فارماکولوژیکی اتیدیوم بروماید محدود گردید. اتیدیوم بروماید به‌عنوان یک ترکیب موتاژن سبب ایجاد اختلال در تکثیر و نسخه‌برداری DNA می‌شود [۴]. نتایج حاصل از بررسی‌ها و آزمایش‌های مختلف نشان داده‌اند که متابولیت‌های حاصل از این ترکیب نیز از خاصیت سمی برخوردار هستند به طوری که اضافه کردن اتیدیوم بروماید به محیط کشت لئوسیت‌های انسانی سبب ایجاد تغییر در ساختار کروموزومی آن‌ها شده همچنین قادر است بخش NADH-Ubiquinone در زنجیره تنفسی را در میتوکندری مهار نماید [۵].

مشخصات فیزیکی و شیمیایی اتیدیوم بروماید مورد مطالعه در جدول ۱ نشان داده شده است.

تاکنون روش‌های مختلفی برای حذف اتیدیوم بروماید از فاضلاب مورد بررسی قرار گرفته است. فرایندهایی مانند جذب، روش‌های بیولوژیکی و فرایندهای فتوشیمیایی از جمله این فرایندها محسوب می‌شوند که هر کدام دارای معایب و مزایایی هستند [۱، ۵، ۶]. از معایب آن‌ها می‌توان به تولید آلاینده‌های ثانویه، انتقال آلاینده از یک فاز به فاز دیگر، هزینه بالا و صرف زمان‌های بالا جهت حذف اتیدیوم بروماید از محیط نام برد. امروزه استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP) به دلیل کارایی بسیار بالای آن‌ها و همچنین عدم ایجاد آلودگی ثانویه جهت حذف بسیاری از آلاینده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۷]. واکنش‌های اکسیداسیون، واکنش‌هایی هستند که در طی آن‌ها یک یا چند الکترون از ماده شیمیایی موردنظر به ماده دیگر که اکسیدکننده نامیده می‌شود، منتقل می‌گردد. حذف آلاینده‌ها در روش فرآیند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه تولید رادیکال آزاد هیدروکسیل با قدرت اکسیداسیون بالا بوده که بسیاری از ترکیبات شیمیایی آلی را به مواد معدنی تبدیل می‌کند. این رادیکال ناپایدار بوده و به شدت فعال است و از طریق واکنش‌های شیمیایی یا فتوشیمیایی در محل تولید می‌شود [۸]. از سایر روش‌ها می‌توان به فرایندهای اکسیداسیون الکترونیکی اشاره نمود. استفاده توأم

جدول ۱: مشخصات فیزیکی و شیمیایی اتیدیوم بروماید [۱]

مشخصات فیزیکی	مقدار	مشخصات شیمیایی
شکل طبیعی	ارغوانی رنگ و به شکل جامد قرمز	ساختار شیمیایی
دمای ذوب	۲۶۲ - ۲۶۰ °C	ترکیب شیمیایی
انحلال در آب	۴۰ g/l	وزن مولکولی
نقطه گذارش	۱۰۰ °C	



مواد مورد نیاز برای انجام این مطالعه از جمله اتیدیوم بروماید با خلوص ۹۵٪ از نمایندگی شرکت سیگما آلدریچ و همچنین پتاسیم پرسولفات، هیدروکسید سدیم، اسیدسولفوریک و سولفات فروس از نمایندگی شرکت مرک آلمان خریداری شدند. دستگاه‌های مورد استفاده نیز شامل دستگاه دیجیتالی همسو کننده جریان برق مدل PS-405 pH متر دیجیتالی (HACK) و اسپکتروفتومتر DR5000 ساخت کشور آمریکا بودند.

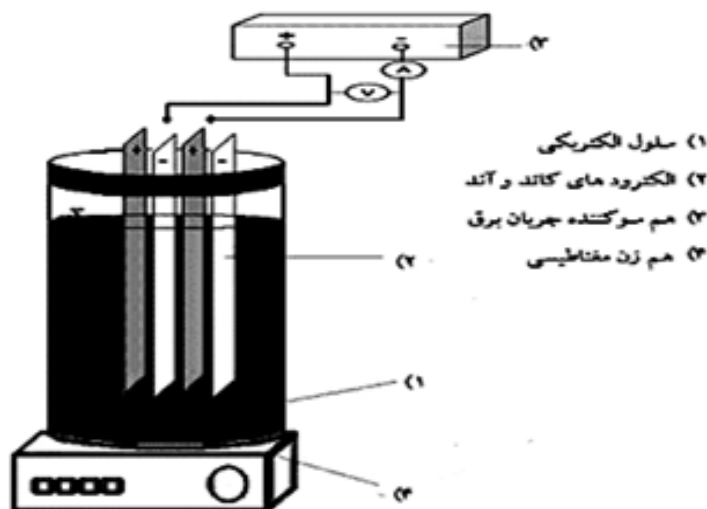
مطالعه حاضر در راکتور شیشه ای با جریان ناپیوسته انجام شد. پیلوت مورد نظر با تعداد ۴ عدد الکتروود از جنس آهن هرکدام به ابعاد $200 \times 20 \times 2$ میلی‌متر با فاصله ۲ سانتی‌متر از هم، به صورت شناور در راکتور قرار داده شدند. الکتروودها برای اینکه تعداد ۲ الکتروود به عنوان کاتد و دو الکتروود نقش آن‌د را ایفا نمایند به صورت دو به دو به مولد جریان الکتریسیته از نوع مستقیم متصل شدند. دستگاه مولد انرژی مورد استفاده قابلیت تولید جریان الکتریسیته در جریان‌های ۵-۱ آمپر را داشته و متناسب با این تحقیق انتخاب شد. نمونه‌های مورد مطالعه، در آزمایشگاه با غلظت‌های مختلف و مشخص از اتیدیوم بروماید به صورت سنتتیک تهیه شده بود. در این فرآیند از الکتروودهای از جنس آهن جهت فعال سازی پرسولفات استفاده گردید. در طی تمام مراحل آزمایش برای تنظیم pH از اسیدسولفوریک و سود ۱ نرمال و همچنین از سولفات سدیم به مقدار ۰/۵ گرم در لیتر جهت بهبود خاصیت یونی محلول استفاده شد. در شکل ۱ شمایی از راکتور مورد استفاده آورده شده است. این مطالعه در شرایط آزمایشگاهی و در دمای اتاق با میانگین آزمایش ۲ بار در هر مرحله و در طی ۴ مرحله انجام شد که به ترتیب pH و شدت جریان مناسب تعیین و به دنبال آن نیز مقدار مناسب پرسولفات مصرفی به عنوان اکسیدکننده مشخص گردید و در نهایت اثر غلظت‌های

سال ۲۰۱۲ طی مطالعه‌ای جهت حذف رنگ اسید نارنجی با فرایند الکتروپرسولفات توام با آهن دو ظرفیتی، به این نتیجه رسیدند که کارایی فرایندهای الکتروشیمیایی با افزایش آهن دو ظرفیتی و آنیون پرسولفات به محیط افزایش می‌باید [۱۳]. رحمانی و همکارانش طی مطالعه‌ای در سال ۲۰۱۴ به بررسی میزان کارایی فرایند الکتروفتون در تجزیه ترکیبات فنلی از محیط‌های آبی پرداختند. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که با افزایش pH کارایی فرایند کاهش می‌یابد. در پایان این مطالعه، در شرایط مناسب به دست آمده، یعنی پس از گذشت ۳۰ دقیقه از شروع واکنش و در pH برابر ۳، $H_2O_2 = 100 \text{ mg/l}$ و غلظت اولیه 50 mg/l فنل، این فرایند توانست ۱۰۰ درصد از فنل موجود در محیط را حذف نماید [۱۴]. Oh و همکاران در سال ۲۰۱۱، در تجزیه ۴و۲ دی‌نیتروتولون به وسیله فعال سازی پرسولفات توسط سولفید آهن، به این نتیجه دست یافتند که فعال سازی سولفات توسط Fes بر تجزیه مستمر و کامل ۴و۲ دی‌نیتروتولون مؤثر است [۱۲].

علیرغم انجام مطالعات گسترده در زمینه حذف آلاینده‌ها توسط فرایندهای الکتروشیمیایی، تاکنون در زمینه تصفیه فاضلاب‌ها و پساب‌های آلوده به اتیدیوم بروماید، با استفاده از فرایند الکترو شیمیایی انجام نپذیرفته است. از این رو مطالعه حاضر به منظور بررسی کارایی روش الکتروپرسولفات در حذف اتیدیوم بروماید انجام گرفت و تاثیر فاکتورهای pH، شدت جریان، غلظت پرسولفات و غلظت‌های مختلف آلاینده انجام شده است.

مواد و روش‌ها

این پژوهش، یک پژوهش تجربی-آزمایشگاهی جهت حذف اتیدیوم بروماید از پساب سنتتیک با روش الکتروشیمیایی می‌باشد.



شکل ۱: شماتیک راکتور آزمایش

در این فرمول $X(\%)$ راندمان حذف، C_0 غلظت اتیدیوم بروماید ورودی و C غلظت اتیدیوم بروماید باقیمانده در زمان نمونه برداری است. برای رسم نمودار از نرم افزار Excel استفاده گردید.

یافته‌ها

تأثیر تغییرات pH بر کارایی فرایند

در این مرحله از آزمایش pH اولیه ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ در شرایطی که غلظت اولیه اتیدیوم بروماید ۵۰ میلی گرم بر لیتر، شدت جریان 1 mA/cm^2 و مقدار پرسولفات ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر بود، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این آزمایش نشان داد که راندمان حذف اتیدیوم بروماید در pH برابر ۲ بیشترین مقدار است و حدود ۹۴٪ راندمان حذف دارد ولی به دلیل اینکه تفاوت زیادی در راندمان حذف در این pH با $\text{pH}=4$ (راندمان برابر با ۹۳٪) مشاهده نمی‌شود، $\text{pH}=4$ به عنوان pH مناسب انتخاب شد. کارایی فرایند با افزایش pH محیط کاهش پیدا می‌کند، همان طور که در نمودار ۱ نشان داده شده است. کارایی فرایند در pH های ۶، ۸ و ۱۰ به ترتیب به ۷۸٪، ۷۶٪، ۶۸٪ کاهش می‌یابد. زمان واکنش مناسب طی این فرایند ۴۰ دقیقه تعیین شد.

اثر تغییرات شدت جریان بر کارایی فرایند

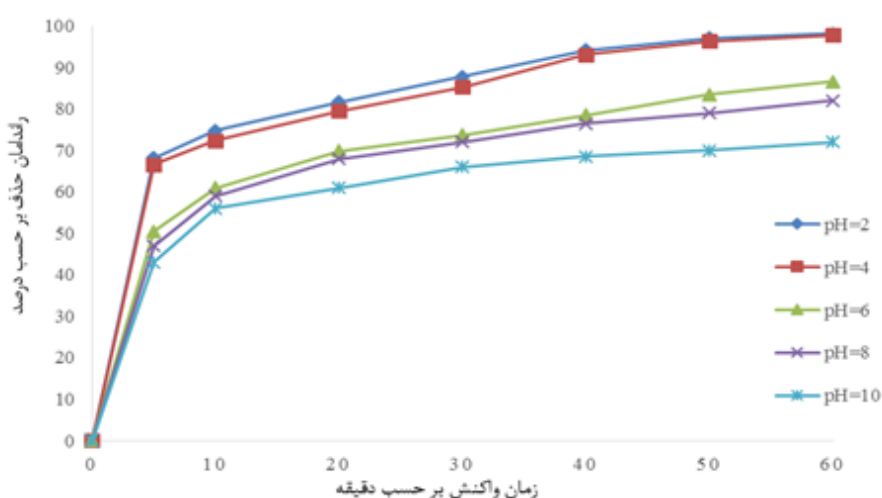
همان طور که در نمودار ۲ نشان داده شده است، زمانی که غلظت اولیه اتیدیوم بروماید ۵۰ میلی گرم بر لیتر و مقدار پرسولفات ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر می‌باشد، در $\text{pH}=4$ بالاترین راندمان حذف اتیدیوم بروماید در شدت جریان ۱ آمپر (ولتاژ ۱۲ ولت) صورت می‌گیرد که طی این شرایط حدود ۹۳٪ از غلظت اولیه اتیدیوم بروماید حذف می‌گردد و همچنین کمترین

مختلف اتیدیوم بروماید ورودی در شرایط مناسبی به دست آمده مورد آزمایش قرار گرفت. نمونه‌های مورد آزمایش با غلظت‌های مختلف اتیدیوم بروماید (۱-۱۰ میلی گرم بر لیتر) از محلول مادر با غلظت 1000 ppm با استفاده از آب مقطر تهیه گردید. غلظت‌های مورد نیاز پرسولفات (۱/۱ - ۱ گرم بر لیتر) همراه با ۰/۵ گرم از سدیم سولفات در محدوده‌ی شدت جریان ورودی ($0.1 \text{ mA/cm}^2 - 2$) به صورت جریان منقطع وارد راکتور شد. پس از تهیه محلول مورد نظر با غلظت‌های مختلف آلاینده و ماده اکسیدکننده راکتور مورد نظر بر روی همزن همراه با مگنت مغناطیسی قرار داده شد و با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه هم زده شد. در حین انجام واکنش در بازه‌های زمانی مختلف (۶۰-۰ دقیقه) نمونه برداری به وسیله پیپت مدرج ۱۰ میلی لیتری انجام شد. در این آزمایش جهت حذف لخته‌های تشکیل شده در حین فرآیند و همچنین جلوگیری از تداخل مواد معلق در قرائت آلاینده توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر، نمونه‌ها قبل از قرائت به مدت ۲ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفوژ شدند.

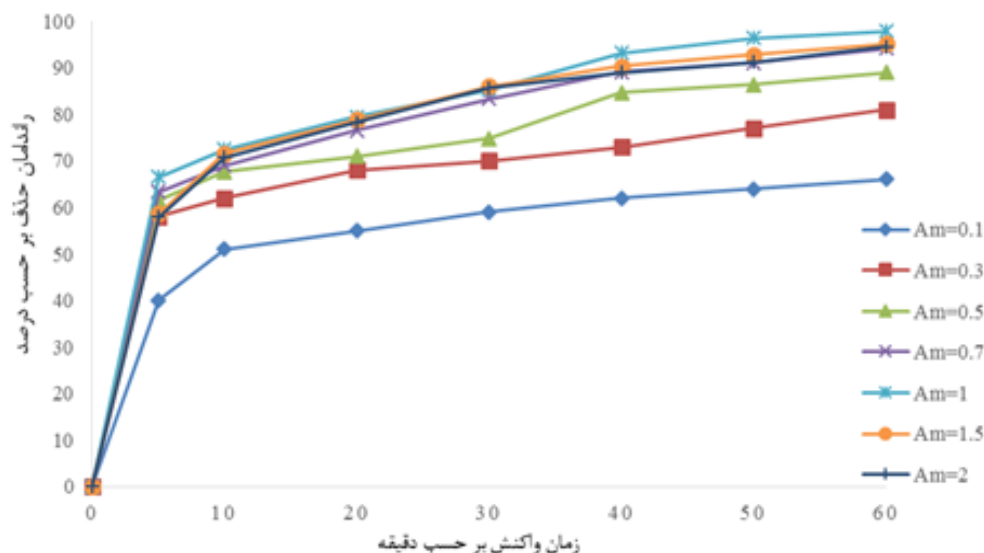
برای قرائت غلظت‌های مختلف اتیدیوم بروماید، غلظت‌های استاندارد از آن را تهیه و در طول موج ۴۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر اسکن شد و طول موج ۴۸۰ نانومتر به عنوان ماکزیمم طول موج انتخاب گردید [۶]. مقادیر جذب ثبت شده و مقدار غلظت‌های استاندارد برای هر نمونه بر روی نمودار اکسل برده و منحنی استاندارد آن رسم گردید.

برای محاسبه راندمان حذف در هر مرحله از فرمول زیر استفاده گردید:

$$X(\%) = \frac{(C_0 - C)}{C_0} * 100$$



نمودار ۱: بررسی تأثیر تغییرات pH محیط در میزان حذف اتیدیوم بروماید طی فرایند الکتروشیمیایی (غلظت اتیدیوم بروماید 50 mg/L ، پرسولفات سدیم 0.5 g/L ، جریان الکتریکی 1 mA/cm^2 ، سولفات سدیم 0.5 g/L)



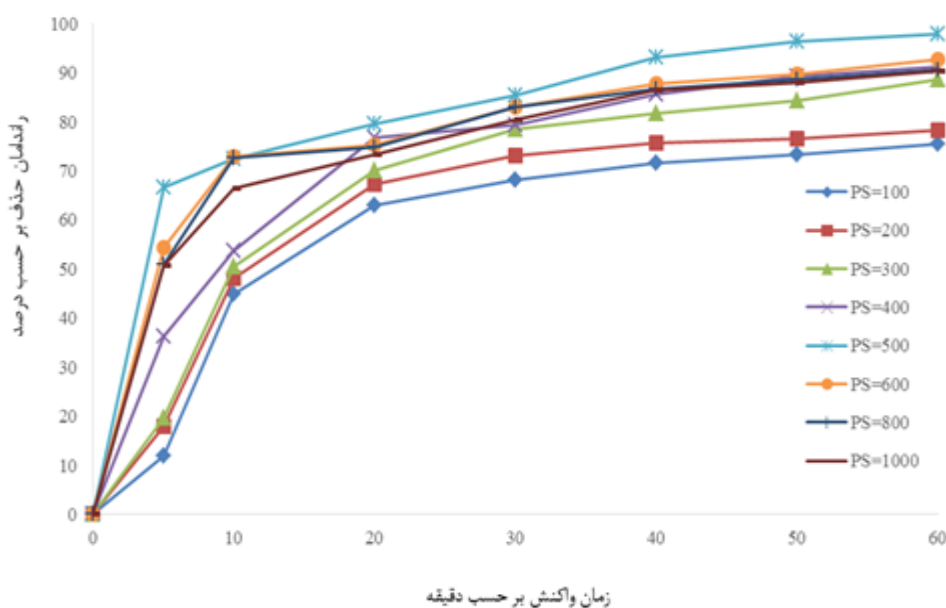
نمودار ۲: بررسی تاثیر تغییرات شدت جریان در میزان حذف اتیدیوم بروماید طی فرایند الکتروشیمیایی (غلظت اتیدیوم بروماید ۵۰ mg/L، پرسولفات سدیم ۰/۵ g/L، pH=۴،۰/۵ g/L سولفات سدیم ۰/۵)

عنوان عامل اصلی تولید رادیکال پرسولفات، تاثیر زیادی در کارایی حذف آلاینده داشت، به طوری که در غلظت‌های آنیون پرسولفات برابر ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر کارایی فرایند بعد از ۴۰ دقیقه به ترتیب $۷۱/۵۶\%$ ، $۷۵/۶۵\%$ ، $۸۱/۶۶\%$ ، $۸۵/۶\%$ ، $۹۳/۲\%$ ، $۸۷/۷۵\%$ ، $۸۶/۶\%$ و $۸۶/۴۷\%$ به دست آمد و مشاهده گردید که با افزایش غلظت پرسولفات تا ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر کارایی فرایند افزایش و سپس به تدریج تا $۷۱/۵۶\%$ در غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر کاهش می‌یابد. در این مرحله نیز غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر پرسولفات را به

راندمان حذف اتیدیوم بروماید در این فرایند مربوط به شدت جریان ۰/۱ آمپر می‌باشد که حدود ۶۲% راندمان حذف نشان می‌دهد.

تاثیر تغییرات غلظت آنیون پرسولفات بر کارایی فرآیند

در این بخش از مطالعه، تاثیر غلظت‌های مختلف آنیون پرسولفات در محدوده ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر در کارایی فرایند الکتروپرسولفات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این مرحله از مطالعات در قالب نمودار ۳ ارائه شده است، همان‌طور که مشاهده می‌شود تغییرات غلظت این ترکیب به



نمودار ۳: بررسی تاثیر تغییرات PS در میزان حذف اتیدیوم بروماید طی فرایند الکتروشیمیایی (غلظت اتیدیوم بروماید ۵۰ mg/L، جریان الکتریکی ۱ mA/cm²، pH=۴، سولفات سدیم ۰/۵)

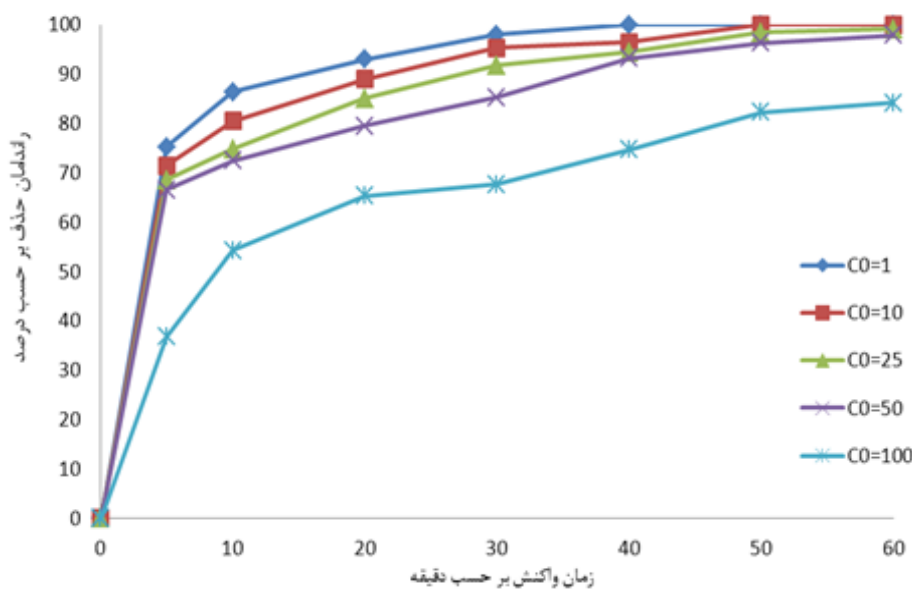
عنوان غلظت مناسب در نظر می‌گیریم.

بررسی تاثیر جداگانه‌ی پرسولفات و فرایند الکتروشیمیایی در حذف اتیدیوم بروماید

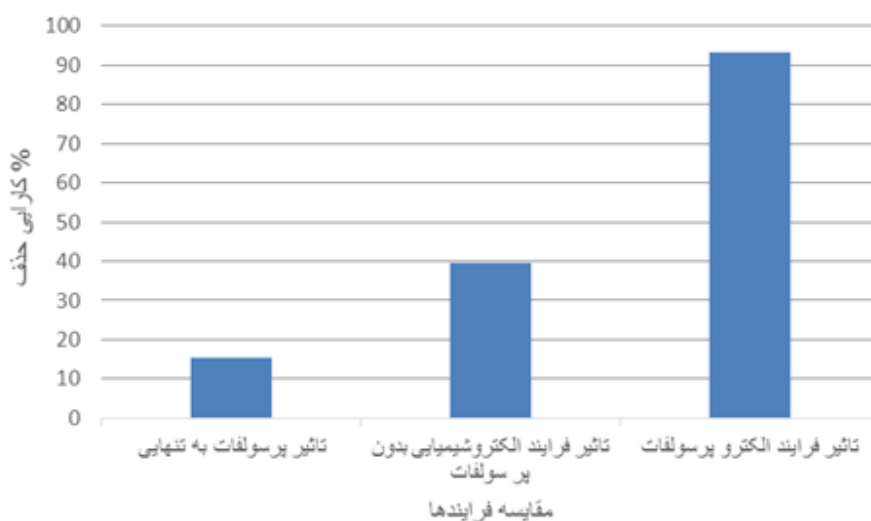
به منظور بررسی و مشخص کردن تاثیر هم‌زمان پرسولفات و فرایند الکتروشیمیایی با الکتروود آهن در حذف اتیدیوم بروماید، نمونه‌هایی با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر از اتیدیوم بروماید تهیه و در شرایط مناسب تعیین شده در مراحل قبل، تاثیر هرکدام از موارد بالا به صورت مجزا مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در نمودار شماره ۵ نشان داده شده است، کمترین راندمان مربوط به استفاده‌ی مجزا از پرسولفات و بیش‌ترین راندمان نیز مربوط به استفاده هم‌زمان از فرایند الکتروپرسولفات می‌باشد. مطابق با نمودار زیر، پرسولفات به تنهایی پس از ۴۵ دقیقه ۱۵/۵٪ از اتیدیوم بروماید را حذف

اثر تغییرات غلظت اولیه اتیدیوم بروماید بر کارایی فرایند

در این بخش از مطالعه، تمامی پارامترها در شرایط مناسب تنظیم شد و تاثیر غلظت اولیه اتیدیوم بروماید بر کارایی فرایند الکتروپرسولفات سنجیده شد. تاثیر تغییرات غلظت اولیه اتیدیوم بروماید بر کارایی فرایند الکتروپرسولفات در نمودار ۴ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اتیدیوم بروماید کارایی راندمان کاهش می‌یابد به طوری که با افزایش غلظت اولیه اتیدیوم بروماید از ۱ mg/L به ۱۰۰ mg/L در پایان ۴۰ دقیقه از فرایند، کارایی از ۱۰۰ به ۷۴/۶۶٪ کاهش پیدا کرد.

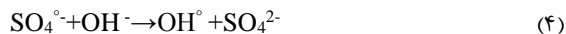


نمودار ۴: بررسی تاثیر تغییرات غلظت اولیه اتیدیوم بروماید در فرایند الکتروشیمیایی (پرسولفات سدیم ۰/۵ g/L، جریان الکتریکی ۱ mA/cm²، pH=۴، سولفات سدیم ۰/۵ g/L)



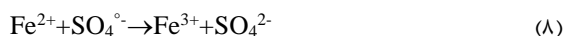
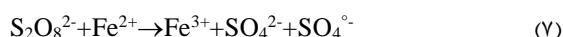
نمودار ۵: بررسی تاثیر مجزای پرسولفات، الکتروشیمیایی بدون پرسولفات و فرایند الکتروپرسولفات در حذف اتیدیوم بروماید (غلظت اتیدیوم بروماید ۵۰ mg/L، پرسولفات سدیم ۰/۵ g/L، جریان الکتریکی ۱ mA/cm²، سولفات سدیم ۰/۵ g/L، pH=۴)

رادیکال‌های آزاد می‌توان اشاره کرد (رابطه شماره ۵) [۱۸].



همان‌گونه که اشاره شد در طول فرایند، برخی واکنش‌ها منجر به کاهش pH محیط می‌گردند، از جمله دلایل کاهش pH محیط می‌توان به تمایل رادیکال پرسولفات تولیدی به تولید H^{\oplus} و مصرف OH^{\ominus} طبق روابط شماره ۳ و ۴ اشاره کرد که خود باعث کاهش pH محیط می‌شود. سمرقندی و همکاران در مطالعه‌ای تحت عنوان بررسی کارایی فرایند الکتروپرسولفات در حذف فورفورال در محیط‌های آبی، به این نتیجه رسیدند که بهترین راندمان، در محیط اسیدی به دست می‌آید [۱۹]. همچنین Wu و همکاران طی مطالعه‌ای به بررسی تجزیه رنگ اسید نارنجی با فرایند الکتروپرسولفات توأم با آهن دو ظرفیتی پرداختند. نتیجه این تحقیق نشان داد که در $\text{pH}=3$ بیش از ۹۰٪ از آلایند موردنظر حذف گردید، به طوری که با افزایش pH کارایی فرایند نیز کاهش یافت [۱۳]. نتایج حاصل از دو مطالعه قبلی و سایر مطالعات با مطالعه حاضر مطابقت داشته و نشان می‌دهند که بیش‌ترین کارایی این فرایند در pH اسیدی اتفاق می‌افتد.

یکی از راه‌های فعال‌سازی پرسولفات استفاده از یون‌های فلزی مانند آهن و کبالت است. به دلیل غیر سمی بودن، ارزان‌قیمت بودن و مؤثر بودن آهن در فعال‌سازی پرسولفات، امروزه استفاده از آن رو به گسترش بوده و مورد توجه پژوهشگران و محققان قرار گرفته است. واکنش‌های فعال‌سازی پرسولفات در حضور یون آهن در واکنش‌های زیر نشان داده شده است [۲۰]:



طبق موارد اشاره شده در بالا، یکی از روش‌های فعال‌سازی پرسولفات اضافه کردن یون‌های فلزی مانند آهن به محلول است؛ روش فعال‌سازی با یون آهن دو ظرفیتی دارای دو ایراد اساسی است؛ ابتدا اینکه با اضافه کردن آهن دو ظرفیتی به راکتور واکنش، فرایند در چند دقیقه ابتدایی دارای کارایی خواهد بود و در ادامه با تبدیل آهن دو ظرفیتی به سه ظرفیتی کارایی فرایند متوقف خواهد شد، بنابراین باید غلظت بالایی از آهن دو ظرفیتی را به محیط اضافه نمود که با این اقدام باعث تولید حجم بالایی از لجن خواهد می‌شود. دومین ایراد اضافه کردن بیش‌ازحد آهن دو ظرفیتی این است که آهن دو ظرفیتی به عنوان رباینده رادیکال سولفات عمل نموده و طبق رابطه‌ی شماره‌ی ۸

کرده است. همچنین فرایند الکتروشیمیایی بدون آنیون پرسولفات، توانسته است در مدت زمان و شرایط مشابه ۳۹٪ از آلایند مذکور را حذف نماید.

میزان کارایی فرایند در کاهش COD در شرایط مناسب

در این مرحله جهت مشخص کردن میزان حذف ترکیبات آلی توسط فرایند مذکور، میزان کاهش COD مورد مطالعه قرار گرفت. پس از تهیه نمونه مورد نظر و تنظیم متغیرها با توجه به شرایط مناسب به دست آمده در مراحل قبل، جهت تعیین COD نمونه‌ها از روش رفلکس بسته به روش رنگ سنجی استفاده گردید. نتایج نشان داد که در شرایط مناسب و مدت زمان ۴۰ دقیقه در غلظت اتیدیوم بروماید ۵۰ میلی‌گرم در لیتر میزان COD از ۱۱۵ میلی‌گرم در لیتر به ۳۲/۲ میلی‌گرم در لیتر کاهش یافته و در نتیجه این فرایند توانست ۷۲٪ از محلول COD مورد نظر را حذف نماید.

بحث

این مطالعه به منظور بررسی کارایی روش الکتروپرسولفات در حذف اتیدیوم بروماید و شناسایی تاثیر پارامترهای مختلف بر روی واکنش انجام گرفت. از پارامترهای تاثیرگذار بر فرایندهای الکتروشیمیایی می‌توان به pH محلول اشاره کرد، مطابق با نتایج به دست آمده، با کاهش pH کارایی فرایند الکتروپرسولفات افزایش می‌یابد که از دلایل آن می‌توان به تاثیر pH بر نوع آهن تولیدی و همچنین واکنش آنیون‌های پرسولفات با آلایند موجود در محلول در شرایط اسیدی اشاره کرد [۱۵]. همچنین با افزایش pH میزان یون‌های دو ظرفیتی موجود در محلول به دلیل کاهش حلالیت آن، کاهش یافته و Fe^{3+} بیشتری تولید می‌شود (رابطه ۸) که این Fe^{3+} تولیدی، توانایی بسیار ناچیزی در فعال‌سازی آنیون پرسولفات موجود در محیط دارد. در نتیجه با کاهش تولید یون‌های آهن دو ظرفیتی، رادیکال‌های پرسولفات تولیدی نیز کاهش می‌یابد و این کار به نوبه‌ی خود باعث کاهش راندمان و کارایی فرایند، با افزایش pH می‌شود [۱۶]. در pH های پایین‌تر از ۷ به خصوص بین ۳ تا ۵ رادیکال پرسولفات رادیکال غالب محسوب می‌شود (رابطه شماره ۶)، در $\text{pH}=7-9$ هر دو رادیکال حضور داشته (رابطه شماره ۳) و در pH های بالای ۹ رادیکال‌های هیدروکسیل غالب هستند (رابطه‌ی شماره ۴). از آنجا که با افزایش pH رادیکال‌های هیدروکسیل بر رادیکال‌های پرسولفات غالب شده و به دلیل اینکه در شرایط قلیایی پتانسیل اکسیداسیون رادیکال‌های هیدروکسیل به شدت کاهش می‌یابد، حتی با وجود ازدیاد این رادیکال‌ها، کارایی فرایند به شدت کاهش پیدا می‌کند [۱۷]. از دیگر دلایل کاهش کارایی فرایند در pH های بالا واکنش رادیکال‌های پرسولفات و هیدروکسیل با یکدیگر و در نتیجه کاهش

باعث تولید گونه‌های دیگر سولفات می‌شود که قدرت اکسیداسیون کمتری دارند [۲۱].

از آنجایی که در فرآیندهای الکتروپرسولفات تنها راه فعال‌سازی پرسولفات در محیط، آهن تولید شده توسط الکترودهای آندی می‌باشد، می‌توان با استفاده از جریان الکتریکی غلظت کمی از آهن دو ظرفیتی را تولید نمود و به صورت مستمر در بخش کاتد آهن سه ظرفیتی را به دو ظرفیتی احیا نمود (رابطه شماره ۹ و ۱۰) و همچنین در بخش آند، رادیکال هیدروکسیل تولید نمود که به عنوان دیگر اکسیدکننده قوی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۲] در این روش آهن به طور مداوم از طریق الکترودهای آند تولید و بعد از اکسید شدن به آهن فریک از طریق احیاء کاتدی در سطح الکتروکاتد به فرم آهن دو ظرفیتی تبدیل می‌شود. این احیاء در شرایط اسیدی بهترین کارایی را دارد [۲۳].



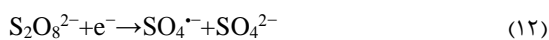
پرسولفات به‌عنوان منبع تولیدکننده‌ی رادیکال‌های سولفات در سیستم عمل می‌کند و در غلظت‌های بالای آن، رادیکال‌های بیشتری جهت حذف آلاینده‌ی موردنظر در محیط آبی تولید می‌شود. از طرف دیگر با افزایش غلظت پرسولفات، میزان واکنش بین آنیون پرسولفات و رادیکال‌های سولفات افزایش پیدا می‌کند که این واکنش‌ها طبق رابطه‌ی شماره‌ی ۱۱، خود منجر به مصرف و ربایش رادیکال‌های سولفات و آنیون پرسولفات اضافه شده به محیط می‌گردد که این کار موجب کاهش رادیکال‌های موجود در محیط گشته و در نتیجه باعث کاهش راندمان فرایند می‌گردد [۲۴].



در مطالعه حاضر نیز با افزایش غلظت اولیه پرسولفات به بیش از ۰/۵ گرم بر لیتر، با کاهش راندمان مواجه می‌گردیم. در نتیجه در این مطالعه ۰/۵ گرم در لیتر به عنوان دوز مناسب پرسولفات انتخاب گردید.

در بیشتر مطالعات انجام‌گرفته، با افزایش غلظت آلاینده‌های آلی، کارایی فرایند کاهش می‌یابد که می‌توان دلیل آن را ثابت بودن میزان رادیکال‌های تولیدشده دانست، لذا این مقادیر مشخص رادیکال‌های تولید شده قادر به حذف و اکسیداسیون مقادیر مشخصی از آلاینده می‌باشند و با افزایش غلظت آلاینده سرعت حذف آلاینده در غلظت‌های بالا نیز کاهش می‌یابد که نتایج مطالعات مشابه، با نتیجه حاصل از مطالعه حاضر مطابقت دارد [۱۹]. در رابطه با شدت جریان، با افزایش آن میزان تجزیه‌ی مواد آلی افزایش پیدا می‌کند؛ افزایش شدت جریان طبق رابطه‌ی شماره ۱۰ باعث افزایش

تولید یون‌های فروس در محیط می‌شود که یون‌های فروس تولیدی تبدیل آنیون پرسولفات به رادیکال‌های سولفات را تسریع می‌کنند (رابطه‌ی ۷) و علاوه بر آن آنیون پرسولفات می‌تواند در رابطه با واکنش‌های انتقال الکترون، رادیکال‌های جدید سولفات را ایجاد کند (رابطه‌ی شماره‌ی ۱۲) [۲۵].



تلفیق فرآیند پرسولفات با فرآیند الکتروشیمیایی، به منظور تولید الکتریکی آهن و فعال‌سازی پرسولفات، توان بیشتری در مقایسه با استفاده مجزا از این فرآیندها داشته است که از دلایل آن می‌توان به فعال‌سازی آنیون پرسولفات توسط آهن دو ظرفیتی در فرآیند الکتروپرسولفات اشاره کرد که در صورت عدم فعال‌سازی آنیون پرسولفات، تولید رادیکال‌های سولفات نیز به کندی صورت گرفته و کارایی فابند به شدت کاهش می‌یابد [۲۰، ۲۶].

نتایج این مطالعه نشان داد که در شرایط مناسب، یعنی در pH=۴، شدت جریان ۱ آمپر؛ غلظت پرسولفات برابر ۵۰۰ mg/l و غلظت اولیه اتیدیموم بروماید ۵۰ mg/l، فرایند مذکور قادر است در مدت‌زمان ۴۰ دقیقه، بیش از ۹۳٪ آلاینده‌ی موردنظر را حذف نماید. در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، زمان واکنش از عوامل موثر محسوب می‌شود. در این رابطه، نتایج نشان داد که با افزایش زمان واکنش از ۱۰ دقیقه به ۶۰ دقیقه، میزان حذف در شرایط مناسب از ۶۷٪ به ۹۷/۸٪ افزایش می‌یابد؛ که می‌توان از دلایل آن به افزایش تولید ترکیبات آهن و واکنش آن با رادیکال‌های هیدروکسیل و پرسولفات موجود در محیط و فعال‌سازی آن‌ها اشاره کرد. در مطالعه‌ی ای که ملکوتیان و همکاران جهت حذف رنگ از فاضلاب رنگرزی توسط فرایند الکتروفنتون انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که با افزایش زمان واکنش میزان حذف آلاینده بیشتر شده و حداکثر میزان حذف در مدت زمان ۶۰ دقیقه اتفاق می‌افتد. نتایج حاصل از مطالعه مذکور نیز نتایج مطالعه ما را تایید می‌کند.

نتیجه‌گیری

نتایج به دست آمده از این تحقیق نشان داد که با افزایش pH، راندمان فرایند کاهش می‌یابد، کارایی راندمان نسبت به میزان پرسولفات واکنش دوگانه دارد و با افزایش دوز آن تا ۰/۵ g/L، میزان حذف افزایش و با افزایش دوز پرسولفات از ۰/۵ g/L تا ۱ g/L، نتیجه عکس بر واکنش داشته و کارایی فرایند کاهش یافت. همچنین ترکیب فرایند پرسولفات با واکنش‌های الکتروشیمیایی به منظور تولید الکتریکی یون‌های آهن جهت فعال‌سازی پرسولفات، راندمان فرایند را نسبت به حالت استفاده مجزا از آن‌ها به‌شدت افزایش

فناوری دانشگاه علوم پزشکی همدان با کد طرح ۹۴۰۲۰۱۳۰۴ می‌باشد. نویسندگان این مقاله از معاونت محترم، جهت حمایت مالی و همکاری در انجام این پژوهش، سپاسگزاری می‌نمایند.

تضاد منافع

این مطالعه برای نویسندگان هیچ گونه تضاد منافی نداشته است.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی مصوب معاونت تحقیقات و

می‌دهد. بنابراین استفاده از فرایندها پرسولفات فعال شده به روش الکتروشیمیایی را می‌توان به عنوان روشی مناسب و کارا جهت حذف اتیدیوم بروماید و سایر آلاینده‌های مشابه از محیط‌های آبی معرفی کرد.

REFERENCES

- Moradi O, Fakhri A, Adami S, Adami S. Isotherm, thermodynamic, kinetics, and adsorption mechanism studies of Ethidium bromide by single-walled carbon nanotube and carboxylate group functionalized single-walled carbon nanotube. *J Colloid And Interface Sci.* 2013;395:224-9. PMID: 23261335 DOI: 10.1016/j.jcis.2012.11.013
- Huang Q, Fu WL. Comparative analysis of the DNA staining efficiencies of different fluorescent dyes in preparative agarose gel electrophoresis. *Clin Chem Lab Med.* 2005;43(8):841-2. PMID: 16201894 DOI:10.1515/CCLM.2005.141
- Hatami H, Sieyahchehreh M. Investigating the effects of ethidium bromide on some hematological parameters in *Cyprinus carpio*. *J Veterinary Med.* 2012;6(1):1-9.
- Svoboda M, Luskova V, Drastichova J, Žlabek V. The effect of diazinon on haematological indices of common carp (*Cyprinus carpio* L.). *Acta Veterinaria Brno.* 2001;70(4):457-65.
- Sukhumungoon P, Rattanachuy P, Hayeebilan F, Kantachote D. Biodegradation of ethidium bromide by *Bacillus thuringiensis* isolated from soil. *Afr J Microbiol Res.* 2013;7(6):471-6. DOI:10.5897/AJMR12.1642
- Adán C, Bahamonde A, Martínez-Arias A, Fernández-García M, Pérez-Estrada L, Malato S. Solar light assisted photodegradation of ethidium bromide over titania-based catalysts. *Catalysis Today.* 2007;129(1):79-85. DOI:10.1016/j.cattod.2007.06.051
- Rahmani AR, Shabanloo A, Fazlzadeh M, Poureshgh Y. Investigation of operational parameters influencing in treatment of dye from water by electro-Fenton process. *Desalination Water Treat.* 2016;57(51):24387-94. DOI:10.1080/19443994.2016.1146918
- Samarghandi MR, Shabanloo A, Shamsi K, Mehralipour J, Poureshgh Y. Performance of electro-fenton process to remove cyanide from aquatic environments in presence of interfering humic acids. *J Health.* 2014;4(4):293-303. (Persian)
- Duffy JE, Carlson EA, Li Y, Prophete C, Zelikoff JT. Age-related differences in the sensitivity of the fish immune response to a coplanar PCB. *Ecotoxicology.* 2003;12(1-4):251-9. PMID: 12739872
- Tran LH, Drogui P, Mercier G, Blais JF. Coupling extraction-flotation with surfactant and electrochemical degradation for the treatment of PAH contaminated hazardous wastes. *J Hazard Mater.* 2009;170(2):1218-26. PMID: 19525064 DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.104
- Mehralipour J, Leili M, ZolghadrNasab H, Seyed Mohammadi A, Shabanloo A. Efficiency of electro/Fe²⁺/persulfate process in industrial wastewater treatment. *J Mazandaran Univ Med Sci.* 2015;25(123):137-48. (Persian)
- Oh SY, Kang SG, Chiu PC. Degradation of 2, 4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron. *Sci Total Environ.* 2010;408(16):3464-8. PMID: 20471066 DOI:10.1016/j.scitotenv.2010.04.032
- Wu J, Zhang H, Qiu J. Degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe²⁺/peroxydisulfate process. *J Hazard Mater.* 2012;215-216:138-45. PMID: 22421343 DOI:10.1016/j.jhazmat.2012.02.047
- Rahmani AR, Shabanloo A, Mehralipour J, Fazlzadeh M, Poureshgh Y. Degradation of phenol in aqueous solutions using electro-fenton process. *Res J Environ Sci.* 2015;9(7):332. DOI: 10.3923/rjes.2015.332.341
- Waldemer RH, Tratnyek PG, Johnson RL, Nurmi JT. Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: kinetics and products. *Environ Sci Technol.* 2007;41(3):1010-5. PMID: 17328217
- Ghaedi M, Sadeghian B, Pebdani AA, Sahraei R, Daneshfar A, Duran C. Kinetics, thermodynamics and equilibrium evaluation of direct yellow 12 removal by adsorption onto silver nanoparticles loaded activated carbon. *Chem Engin J.* 2012;187:133-41. DOI:10.1016/j.cej.2012.01.111
- ITRC I. Technical and regulatory guidance for in situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater. New York: Council TITaR; 2005.
- Esplugas S, Gimenez J, Contreras S, Pascual E, Rodríguez M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Res.* 2002;36(4):1034-42. PMID: 11848342
- Samarghandi MR, Leili M, Harati R, Tarlani Azar M. Efficiency of electro/persulfate process by iron electrode in removing furfural from aqueous solution. *J Mazandaran Univ Med Sci.* 2014;24(119):95-108. (Persian)
- Ahmad M, Teel AL, Watts RJ. Mechanism of persulfate activation by phenols. *Environ Sci Technol.* 2013;47(11):5864-71. PMID: 23663058 DOI: 10.1021/es400728c
- Hussain I, Zhang Y, Huang S, Du X. Degradation of p-chloroaniline by persulfate activated with zero-valent iron. *Chem Engin J.* 2012;203:269-76. DOI:10.1016/j.cej.2012.06.120
- Zhou L, Zheng W, Ji Y, Zhang J, Zeng C, Zhang Y, et al. Ferrous-activated persulfate oxidation of arsenic (III) and diuron in aquatic system. *J Hazard Mater.* 2013;263:422-30. PMID: 24220194 Doi:10.1016/j.jhazmat.2013.09.056
- Lin H, Wu J, Zhang H. Degradation of clofibric acid in aqueous solution by an EC/Fe³⁺/PMS process. *Chem Engin J.* 2014;244:514-21. DOI:10.1016/j.cej.2014.01.099
- Liang C, Wang ZS, Bruell CJ. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. *Chemosphere.* 2007;66(1):106-13. PMID: 16814844 Doi:10.1016/j.chemosphere.2006.05.026
- Zhao J, Zhang Y, Quan X, Chen S. Enhanced oxidation of 4-chlorophenol using sulfate radicals generated from zero-valent iron and peroxydisulfate at ambient temperature. *Separat Purificat Technol.* 2010;71(3):302-7. DOI:10.1016/j.seppur.2009.12.010
- Rahmani A, Mehralipour J, Shabanloo N, Zaheri F, Poureshgh Y, Shabanloo A. Performance evaluation of advanced electrochemical process with the using persulfate in degradation of acid blue 113 from aqueous solutions. *J Sabzevar Univ Med Sci.* 2014;21(5):797-807.