

Synthesis of zinc oxide nanoparticles with suitable environmental performance and optimization of the conditions for the use of these nanoparticles in pharmaceutical purification

SeyyedAmirMohammad ShafieiDarabi¹, Farhad Qaderi^{2*}, Rezvan Abedini³

1. MSc Student, Department of Environmental Engineering, Faculty of Civil Engineering, Noshirvani University of Technology, Babol, Iran.
2. Professor, Department of Environmental Engineering, Faculty of Civil Engineering, Noshirvani University of Technology, Babol, Iran.
3. Assistant Professor, Department of Manufacturing Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, Science and Technology University, Tehran, Iran.

Abstract

Environmental issues stemming from pollution have become a major concern, particularly pharmaceutical pollutants in wastewater. The widespread use and easy accessibility of antibiotics, such as ciprofloxacin, lead to their significant presence in the environment. Ciprofloxacin, a fluoroquinolone antibiotic, is difficult to degrade and is not effectively removed by conventional wastewater treatment processes, making its environmental presence harmful. This study investigated the photocatalytic degradation of ciprofloxacin using hexagonal zinc oxide nanoparticles synthesized via the sol-gel method and calcined at 275°C. The results showed a favorable removal efficiency. Analytical tests, including XRD, FESEM, BET, EDS, and FTIR, were conducted to confirm the proper synthesis of the nanoparticles. The results proved that the zinc oxide particles were in the nano-range and were suitable for the adsorption of macromolecules like ciprofloxacin. Experimental design was performed using Design-Expert software to evaluate the individual and combined effects of various factors: initial pollutant concentration, pH, nanoparticle dose, and reaction time. The results indicated that increasing the nanoparticle dose (up to a certain point) and reaction time, while decreasing the initial pollutant concentration and maintaining a basic pH, led to a high removal efficiency. The highest removal efficiency occurred with an initial pollutant concentration between 10 and 12 mg/L, a pH between 7.5 and 8.5, and a nanoparticle dose between 0.3 and 0.33 g/L. The optimized conditions demonstrated that zinc oxide nanoparticles are effective for this process, highlighting it as a green and environmentally friendly method.

Review History

Received: Jul 25, 2025

Revised: Nov 21, 2025

Accepted: Jun 6, 2026

Keywords

Zinc Oxide

Nano Particle Synthesis

Ciprofloxacin

Pharmaceutical

Wastewater Treatment

* Corresponding Author Email: f.qaderi@nit.ac.ir



Copyright © 2025, TMU Press. This open-access article is published under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>) which permits Share (copy and redistribute the material in any medium or format) and Adapt (remix, transform, and build upon the material) under the Attribution-NonCommercial terms.

سنتر نانوذرات اکسیدروی دارای کارکرد محیط زیستی مناسب و بهینه سازی شرایط بهره برداری از این نانوذرات در تصفیه فاضلاب دارویی

سیدامیر محمد شفیع داریبی^۱، فرهاد قادری^{۲*}، رضوان عابدینی^۳

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی عمران-محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی نوشیروانی، بابل، ایران.
۲. استاد گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی نوشیروانی، بابل، ایران.
۳. استادیار گروه مهندسی ساخت و تولید، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران.

چکیده

تاریخچه داوری

مسائل محیط زیستی حاصل از آلودگی های تولید شده در دوران اخیر ذهن بشر را به خود مشغول کرده است که در این میان آلاینده های دارویی حاضر در فاضلاب ها سهم قابل توجهی را دارا می باشند. آنتی بیوتیک ها با کاربرد گسترده و دسترسی آسان، میزان مصرف بالایی دارند که از راه های مختلف می توانند وارد محیط شوند. سیپروفلوکساسین به عنوان یک آنتی بیوتیک فلوروکینولون، سخت تجزیه پذیر است که حضور آن در محیط مضر است و به وسیله فرآیندهای مرسوم تصفیه خانه ای نیز از بین نمی رود. در این پژوهش توانایی نانوذرات شش ضلعی اکسیدروی سنتر شده به روش سل-ژل و کلسینه شده در دمای ۲۷۵ درجه سانتی گراد جهت انجام فرآیند فتوکاتالیستی تصفیه سیپروفلوکساسین مورد بررسی قرار گرفت که نتایج حذف مطلوبی را نیز به همراه داشت. بر اساس تست های BET، FESEM، XRD، EDS و FTIR که بر روی نانوذرات به جهت بررسی سنتر مناسب آن ها انجام شده است، اثبات شد که اندازه ذرات اکسیدروی در محدوده نانو قرار دارد و برای جذب درشت مولکول هایی مثل سیپروفلوکساسین مناسب هستند. طراحی آزمایش توسط نرم افزار Design Expert با لحاظ اثر متغیرهای مختلف شامل غلظت اولیه آلاینده، pH، مقدار نانو ذره و زمان واکنش، و اثرات توأم این متغیرها انجام شد. حسب نتایج حاصل از آزمایش، با افزایش مقدار نانوذره تا حد مشخص، افزایش زمان واکنش و در مقابل کاهش غلظت اولیه آلاینده و pH در محیط بازی راندمان حذف مطلوبی داشته است. در شرایط دوز اولیه آلاینده بین ۱۰mg/L تا ۱۲mg/L، pH بین ۷/۵ تا ۸/۵ و مقدار نانوذره مصرفی در محدوده ۰/۳ g/L تا ۰/۳۳ g/L بیشترین بازدهی حذف آلاینده رخ می دهد. در نهایت شرایط بهینه به دست آمد که نشان داد نانوذره اکسیدروی در این فرآیند کاربردی، و فرآیند آن فرآیندی سبز و حامی محیط زیست می باشد.

کلمات کلیدی

نانوکاتالیست
اکسیدروی
اکسیداسیون پیشرفته
سیپروفلوکساسین
تصفیه فاضلاب دارویی
سنتر

۱- مقدمه

دفعی از صنایع سهم قابل توجهی را دارا می باشند (Foster et al., 2021; Spina et al., 2012; Singh et al., 2017).

طی سالیان اخیر، وجود و افزایش مقدار گروهی از داروها به نام آنتی بیوتیک، به دلیل فراوانی، آسانی در دسترسی و تنوع در

تهدیدات محیط زیستی ناشی از آلودگی های تولید شده توسط انسان ها یکی از دغدغه های اصلی جامعه مدرن و صنعتی امروز است که در این بین فاضلاب و پساب های صنعتی و باقی موارد

* رایانامه نویسنده مسئول: f.qaderi@nit.ac.ir

(Ulyankina et al., 2020; Pishrafti et al., 2022; Khoureshidi and Qaderi, 2023).

در میان روش‌های تصفیه، اکسیداسیون پیشرفته جهت تصفیه آلاینده دارویی مؤثرترین واقع شده است که فرآیند فوتوکاتالیستی، یکی از فرآیندهای این روش می‌باشد که عملکرد مطلوبی جهت حذف آلاینده دارویی حاصل می‌کند (Ojobe et al., 2021).

در مطالعه‌ای توسط (Ruziwa et al., 2023) مواد دارویی در فاضلاب و تخریب فوتوکاتالیستی آن‌ها با استفاده از فوتوکاتالیست‌های نانویی بررسی شد و نتایج این‌طور حاصل شد که تخریب نوری آلاینده‌های دارویی به همراه استفاده از نانوذرات هم چنان روشی مؤثر و کاربردی است که می‌تواند با بهینه‌سازی فاکتورهای تجربی موجب بهبود فرآیند آن نیز شد.

به جهت تصفیه فاضلاب و پساب دارویی، اکسیدهای فلزی مختلفی مثل CuO , Fe_2O_3 , ZnO , TiO_2 مورد استفاده قرار گرفته‌اند. نانوذرات مواد پرکاربرد با مزایای سطح ویژه بالا، گروه‌های عاملی سطحی و بار الکتریکی مطلوب هستند که دامنه کاربردی گسترده‌ای دارند و توسط پتانسیل زتا ایجاد می‌شوند (Miranzadeh et al., 2020).

نانوکاتالیست اکسیدروی (ZnO) حسب دلایلی اعم از قابلیت فوتوکاتالیستی، اندازه کوچک، سبزی راحت با شیوه‌های متنوع، غیرسمی بودن، انرژی اتصال 6.0 meV ، خواص پیزوالکتریک و پیروالکتریک و ضدباکتریایی موجب شد تا محققان به سمت آن متمایل شوند و کارکردهای آن را بررسی کنند (Aremu et al., 2023).

ویژگی‌ها و زمینه‌های کاربرد نانوذرات اکسیدروی معمولاً به ساختار و شکل آن ارتباط دارد. سبزی این نانوذرات به روش سل-ژل، این امکان را دارد که ذراتی با ساختار و اشکال متفاوت تولید کند و موجب کنترل مورفولوژی آن شود و در نهایت به نسبت سایر روش‌ها ساده‌تر ظاهر شود (Shafiee et al., 2021; Zahra et al., 2022).

در فاز اول پژوهش حاضر سبزی نانوذره شش ضلعی اکسیدروی به روش سل-ژل انجام شده و دمای کلسیناسیون آن 275°C درجه سانتی‌گراد می‌باشد که در دیگر پژوهش‌ها به آن اشاره‌ای نشده است. در فاز دوم به بررسی بهینه‌سازی شرایط بهره‌برداری از این نانوذره در تصفیه فاضلاب دارویی، با مطالعه موردی آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین به همراه پارامترهای تأثیرگذار غلظت اولیه آلاینده، pH و مقدار نانوذره در زمان‌های ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه پرداخته شده است.

استفاده نسبت به سایر داروها به‌عنوان یکی از جدی‌ترین نگرانی‌ها برای محیط‌زیست محسوب می‌شوند (Kutuzova et al., 2021; Oluwole et al., 2020).

آنتی‌بیوتیک‌ها از طرق مختلفی اعم از فاضلاب صنایع دارویی، فاضلاب بیمارستان‌ها و مراکز درمانی، دامپزشکی‌ها و فاضلاب‌های خانگی و کشاورزی وارد منابع آبی طبیعی می‌شوند (Yang et al., 2017) که با وجود غلظت کم آن‌ها در محیط (در حد نانوگرم تا میکروگرم بر لیتر)، به دلیل ورود مستمر و تنوع آن‌ها موجب مشکلاتی مثل مقاومت باکتریایی، سمیت ژنی و اختلالات گوارشی می‌شوند (Pishrafti et al., 2022).

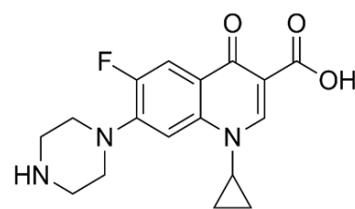
از انواع گوناگون آنتی‌بیوتیک‌ها می‌توان به گروه فلوروکینولون‌ها اشاره کرد که به خاطر وجود اتم‌های فلور در ترکیبات این نوع آنتی‌بیوتیک، موجب پایداری آن‌ها شده است. سیپروفلوکساسین با فرمول شیمیایی $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3$ یکی از اعضای این گروه است که به‌طور فراوان برای درمان عفونت‌های باکتریایی، عفونت‌های ادراری، تنفسی و دستگاه گوارش مورد استفاده قرار می‌گیرد (Firouzeh et al., 2021).

این آنتی‌بیوتیک می‌تواند پس از مصرف تا ۸۰ درصد بدون تغییر باقی بماند و در محیط دفع شود (Ulyankina et al., 2020). در آب‌های سطحی و فاضلاب‌ها، غلظت آن حدود $1 \mu\text{g/L}$ تخمین زده می‌شود که این مقدار در فاضلاب صنایع داروسازی و فاضلاب بیمارستان‌ها متفاوت و بیشتر می‌باشد. با وجود همین غلظت‌های کم، حضور آن در محیط موجب تأثیر بر پاتوژن‌های غیرهدف، تغییر در ساختار جلبک‌های آبی، تداخل با فوسستز و ناهنجاری‌های ساختاری در گیاهان می‌شود (Firouzeh et al., 2021).

روش‌های مرسوم و متداول تصفیه‌ای اعم از فیزیکی، بیولوژیکی و شیمیایی برای حذف آلاینده‌های دارویی خصوصاً در سطوح کم، ناکارآمد هستند. حذف فیزیکی فقط آلاینده‌ها را از فازی به فاز دیگر منتقل می‌کند. حذف شیمیایی پرهزینه است و می‌تواند آلودگی‌های ثانویه ایجاد کند. در حذف بیولوژیکی تولید قابل توجه لجن رخ می‌دهد که خود نیاز به پردازش مناسب دارد.

روش اکسیداسیون پیشرفته (AOP: Advance Oxidation Proces) با مزیت‌هایی شامل سادگی فرآیند، تشکیل رادیکال‌های آزاد با قدرت اکسیدکنندگی قوی، دارای روش‌های متنوع، راندمان بالا، هزینه پایین و معدنی کردن آلاینده‌ها؛ راه‌حلی مناسب می‌باشد

به ژل) دمای محلول روی ۷۰ درجه سانتی گراد ثابت نگه داشته می شود. در نهایت ماده ای ژله ای طور باقی می ماند که در ابتدا به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد در کوره قرار داده می شود و در نهایت جهت کلسینه شدن نانوذرات به مدت ۳ ساعت در دمای ۲۷۵ درجه سانتی قرار می گیرد.



شکل ۱: ساختار شیمیایی سیپروفلوکساسین (Golzadeh et al., 2020)

جدول ۱: پارامترهای طراحی در دیزاین اکسپرت

ردیف	پارامتر (واحد)	+α	-α	سطح +۱	سطح -۱
۱	غلظت آلاینده (mg/L)	۲۵	۵	۲۰/۹۴۶	۹/۰۵۳۹۶
۲	مقدار نانوذره (g/L)	۰/۴	۰/۱	۰/۳۳۹۱۹۱	۰/۱۶۰۸۰۹
۳	pH	۹	۳	۷/۷۸۳۸۱	۴/۲۱۶۱۹

۲-۲- آلاینده دارویی

پودر آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین (CIP) با درجه خلوص ۹۹ درصد (شرکت مواد دارویی تمارد ایران) که ساختار آن در شکل ۱ نمایش داده شده است، هیدروکلریک اسید (HCl) ۳۷ درصد (شرکت مرک آلمان)، سدیم هیدروکسید (NaOH) (شرکت مرک آلمان) جهت تهیه محلول ها خریداری شد.

همچنین از دستگاه pH متر، اسپکتروفتومتر، لامپ UV، همزن مغناطیسی، سانتریفیوژ، کوره و ترازوی دیجیتال استفاده شد.

۲-۳- طراحی آزمایش

برای طراحی بهینه و قابل استناد آزمایشات این تحقیق، از نرم افزار Design Expert (نسخه ۷.۰.۰) استفاده شد و بازه های مختلفی بر اساس پیش تست های از قبل انجام شده برای متغیرهایی شامل غلظت اولیه آلاینده (از ۵ تا ۲۵ میلی گرم بر لیتر)، مقدار نانوذره اکسیدروی (از ۰/۱۶ تا ۰/۴ گرم بر لیتر) و pH (از ۳ تا ۹) در دمای محیط تعیین شد و در نهایت طراحی آزمایش انجام شد. پارامترهای طراحی و نقاط مرکب مرکزی در جدول ۱ ارائه شده است. مطابق شرایط آزمایش طراحی شده، فرایندها انجام و نمونه ها در زمان های ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه توسط دستگاه اسپکتروفتومتر خوانده شدند.

۲-۴- روش های تحلیلی

پس از انجام تست ها، نمونه ها جهت جداسازی ذرات جامد نانوذره از قسمت مایع سانتریفیوژ شدند. سپس عدد جذب UV-vis آن ها در طول موج حداکثر ۲۷۶nm توسط دستگاه اسپکتروفتومتر قرائت شد.

میزان تخریب آلاینده سیپروفلوکساسین بر اساس درصد، مطابق رابطه ذیل ارائه شد:

$$\text{Removal efficiency (\%)} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

در رابطه (۱)، C_0 غلظت اولیه آلاینده، C_t غلظت آلاینده پس از طی فرآیند تصفیه است. C_t بر اساس عدد جذب و منحنی استاندارد تولید شده از محلول CIP به دست آمده است.

برای بررسی اثر پارامترها، تغییرات آن ها اغلب به صورت جداگانه آزمایش می شوند که این امر باعث ازدیاد تعداد آزمایش ها می شود (Rabieian and Qaderi, 2023). RSM (روش سطح پاسخ)، روشی است که برای مدل سازی رگرسیون و بررسی تعاملات پارامترها، گسترش و بهینه سازی فرایندها استفاده می شود. این روش می تواند بیشترین عامل یا عوامل اثرگذار بر فرآیند را مشخص کند و علاوه بر آن شرایط بهینه فرآیند را نیز تعیین کند (Yaseri et al., 2023) که نرم افزار استفاده شده Design Expert به جهت طراحی آزمایشات، بر این اساس عمل می کند و نتایج قابل استناد با ضریب بالا ارائه می دهد (Yaseri et al., 2023; Akbari et al., 2023). برای مثال در پژوهشی توسط (Ahmadi et al., 2023) از روش سطح پاسخ برای تعیین پارامترهای مؤثر بر حذف فنل از آب های زیرزمینی استفاده کردند.

۲-۲- روش تحقیق

۲-۱- سنتز نانوذره

روی استات دوآبه $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ (شرکت مرک آلمان)، پلی وینیل پیرولیدون (PVP) (شرکت سیگما آلد ریچ آمریکا) و آب مقطر جهت سنتز نانوذره خریداری شد. نانوذره اکسیدروی به روش سل-ژل (Sol-Gel) سنتز شد که برای این کار، ۳/۶۹۳g روی استات دوآبه در ۱۱mL آب مقطر و ۰/۱۱g پی وی پی در ۱۱mL آب مقطر حل شدند و دو محلول جداگانه به دست آمد. پس از آن دو محلول را در یک بشر ریخته می شوند و بشر روی همزن مغناطیسی قرار داده می شود و تا پایان فرآیند (تبدیل

شکل ۲ نمایش داده شده است. باند مشخصه ارتعاشی نانوذرات روی اکسید معمولاً در محدوده $400-600\text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود که به دلیل محدودیت دستگاه FTIR که بازه پیک $4000-650\text{ cm}^{-1}$ را نمایش می‌دهد، مقادیر آن ثبت نشده است که اثبات سنتز مناسب نانوذرات ZnO، با انجام تست‌های دیگر تکمیل گردید.

۳-۱-۲- تست EDS

تست EDS برای شناسایی ترکیبات عنصری مواد موجود در نانوذرات انجام شده است که نتایج آن در شکل ۳ عرضه شده است. بر اساس آن واضح است که عناصر Zn و O در این نانوذرات حضور دارند که نشان دهنده تشکیل ZnO می‌باشد و درصد وزنی و درصد اتمی آن نیز تقریباً نزدیک استوکیومتری ZnO می‌باشد. علاوه بر پیک‌های روی و اکسیژن، پیک‌های مربوط به طلا، کربن، نیتروژن و سایر عناصر نیز در آن مشاهده می‌شود. پیک مربوط به طلا به دلیل آماده‌سازی نمونه برای قرارگیری در دستگاه می‌باشد و پیک کربن، نیتروژن و سایر عناصر نیز به دلیل آلودگی سطحی دستگاه می‌باشد که مقادیر آن‌ها کم می‌باشد.

۳-۱-۳- تست BET

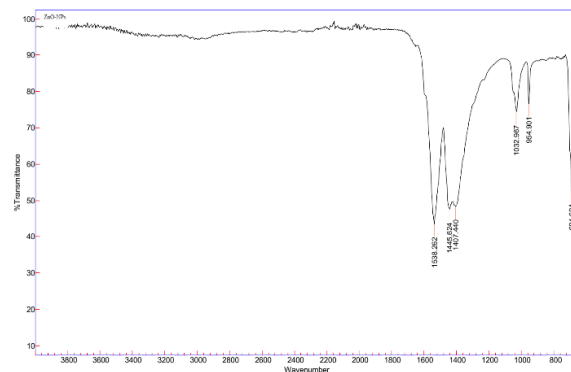
به جهت تعیین مساحت سطح ویژه، حجم تخلخل و اندازه منافذ نانوذرات، از آن‌ها تست BET گرفته شده است. بر اساس این تست که نتایج آن در شکل ۴ عرضه شده است، نانوذرات سنتز شده دارای سطح ویژه بیش از $55\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ می‌باشند. بیشتر تخلخل و قطر منافذ آن‌ها از نوع ماکروپور بوده و میکروحفره‌های کمی دارند که این امر برای جذب مولکول‌های بزرگ مانند مولکول سیپروفلوکساسین مناسب می‌باشد.

۳-۱-۴- تست XRD

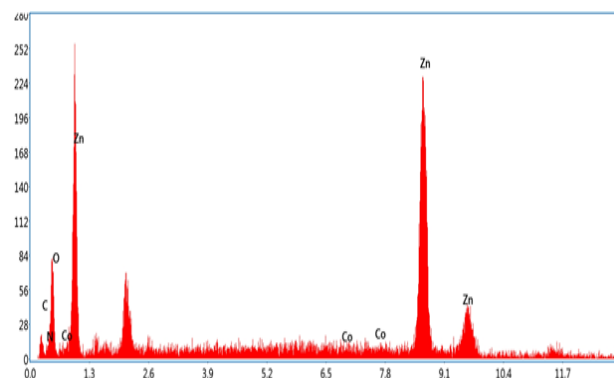
تست XRD برای تعیین ساختار بلوری و فازهای تشکیل شده نانوذرات انجام شده است که در شکل ۵ نمودار نتایج آن ارائه شده است. بر اساس آن فاز اصلی ساختاری شناخته شده روی اکسید می‌باشد که با نمودار استاندارد تطابق داشته است و نانوذرات اکسیدروی به خوبی تشکیل شده‌اند.

۳-۱-۵- تست FESEM

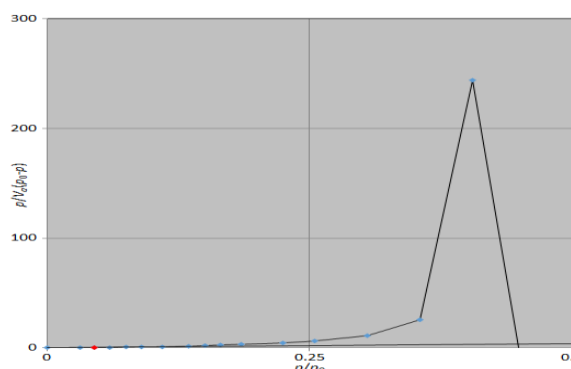
تست FESEM برای تصویربرداری پیشرفته جهت مشاهده مورفولوژی سطح نانوذرات، شکل و توزیع اندازه ذرات روی



شکل ۲: نتایج تست FTIR نانوذرات سنتز شده روی اکسید



شکل ۳: نتایج تست EDS نانوذرات سنتز شده روی اکسید



شکل ۴: نتایج تست BET نانوذرات سنتز شده روی اکسید

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه یابی نانوذرات سنتز شده

به جهت بررسی صحت سنتز مناسب نانوذرات اکسید روی، تست‌های EDS، BET، FTIR، XRD و FESEM از آن‌ها گرفته شده است.

۳-۱-۱- تست FTIR

برای شناسایی گروه‌های عاملی و پیوندهای شیمیایی نانوذرات سنتز شده، تست FTIR انجام شده است که نتایج آن در نمودار

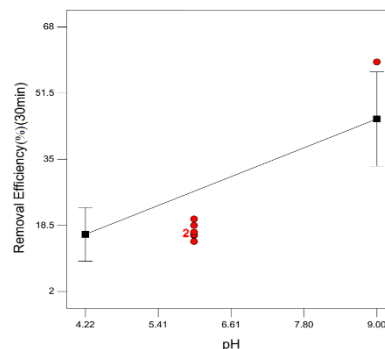
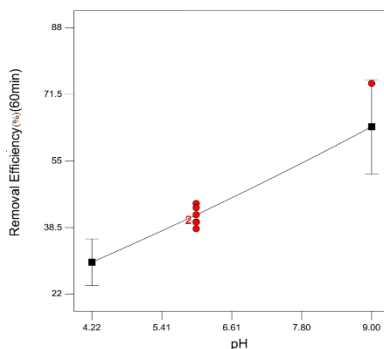
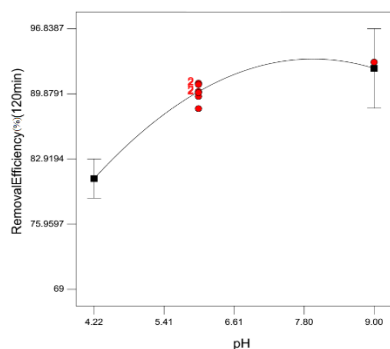
آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین با غلظت 15 mg/L و مقدار $g/$ 0.25 L نانوذره روی اکسید در زمان های ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه در شکل ۷ ارائه شده است که مطابق آن راندمان تخریب در محیط بازی بیشتر از محیط اسیدی می باشد و بیشترین تخریب نهایی در محدوده pH برابر ۸ است.

در محیط قلیایی، به دلیل افزایش غلظت یون های OH^- و تولید بیشتر رادیکال های هیدروکسیل، و همچنین افزایش یونیزاسیون سیپروفلوکساسین، بازدهی حذف آن نیز افزایش می یابد و مولکول های آلاینده راحت تر تجزیه می شوند.

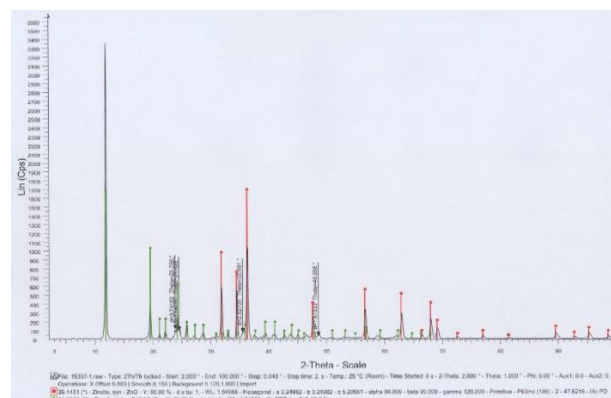
بنابر پژوهشی توسط (Batterjee et al., 2022) که سنتز هیدروترمال سبز نانوذره روی اکسید برای حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین با استفاده از اشعه فرابنفش در آن بررسی شد، این نتیجه حاصل آمد که مقادیر پایین تر pH ($\text{pH} < 6$) باعث کاهش اثربخشی تخریب فرآیند فوتوکاتالیستی شد و برعکس آن، مقادیر بالاتر pH میزان تخریب را زیاد کرده و بهترین عملکرد آن در pH برابر ۸ بوده است.

۳-۳- اثر نانوذره

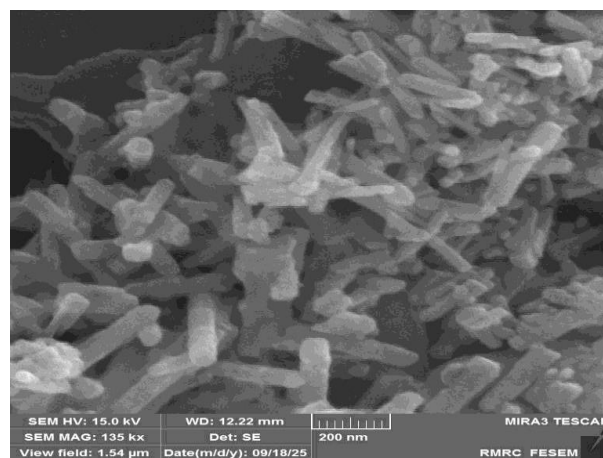
اثر نانوذره روی اکسید و مقادیر مختلف آن بر میزان تخریب سیپروفلوکساسین با غلظت 15 mg/L و pH ثابت ۶ در زمان های ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه در شکل ۸ ارائه شده است. حسب این شکل که از نتایج حاصل از آزمایش ها به دست آمده است، یکی از عوامل مؤثر بر حذف سیپروفلوکساسین استفاده از نانوذرات می باشند و مقادیر مختلف نانوذرات نیز با بازدهی تخریب رابطه دارند، به طوری که با افزایش مقدار آن تا اندازه ای مشخص موجب می شود تا عملکرد نهایی حذف بهبود یابد.



شکل ۷: اثر pH بر میزان حذف آلاینده در زمان های ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه



شکل ۵: نتایج تست XRD نانوذرات سنتز شده روی اکسید

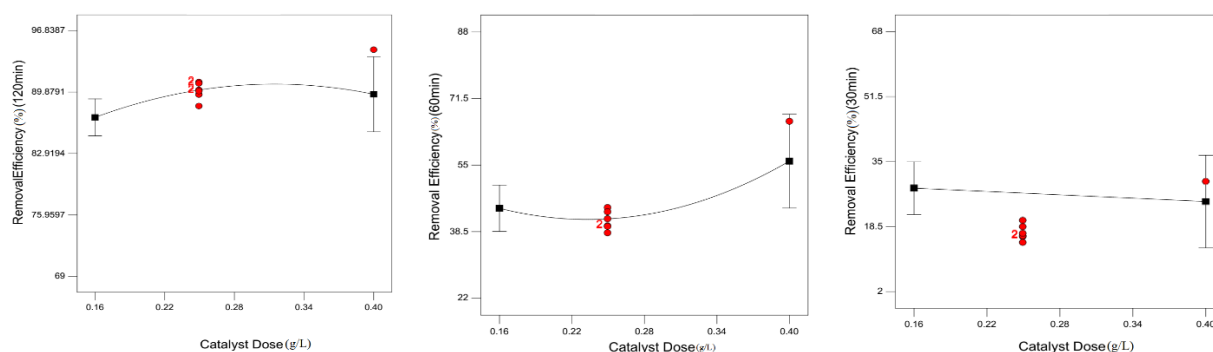


شکل ۶: نتایج تست FESEM نانوذرات سنتز شده روی اکسید

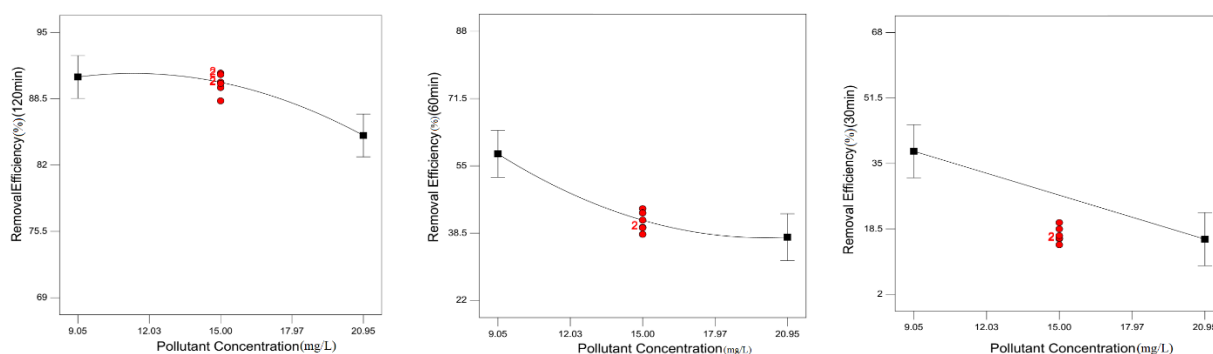
اکسید انجام شده است. نتایج این تست در شکل ۶ عرضه شده است که بر اساس آن ذرات شکل wire دارند و قطر اندازه آن ها در محدوده نانو می باشد.

۳-۲- اثر pH

یکی از متغیرهای مؤثر بر حذف فتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین، pH می باشد. نتایج تغییرات pH بر میزان حذف



شکل ۸: اثر مقدار نانوذره اکسیدروی بر میزان حذف آلاینده در زمان ۱۲۰، ۶۰ و ۳۰ دقیقه



شکل ۹: اثر غلظت اولیه آلاینده سیپروفلوکساسین بر میزان حذف آن در زمان‌های ۱۲۰، ۶۰ و ۳۰ دقیقه

هرچه غلظت CIP از 5mg/L به 25mg/L افزایش می‌یابد، درصد تخریب نزولی می‌شود.

در مطالعه‌ای توسط (Khataei et al., 2024) با بررسی اثر غلظت آلاینده رنگی متیلن بلو در فرآیند فتوکاتالیستی حذف رنگ توسط نانوذرات اکسیدروی، همین نتیجه حاصل شد که با افزایش غلظت آلاینده راندمان حذف کاهش یافته است. این کاهش بازدهی حذف به این دلیل است که تعداد مولکول‌های بیشتری از آلاینده روی سطح محدود کاتالیست قرار می‌گیرد که موجب کاهش تماس و نفوذ نور، و در نهایت کاهش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود.

۳-۵- زمان واکنش

بر اساس آزمایش‌های انجام شده و نمونه‌برداری از محلول‌ها طی تست‌های مختلف در زمان‌های ۱۲۰، ۶۰ و ۳۰ دقیقه، معین شد که زمان واکنش نیز عامل مؤثر دیگری است و با افزایش زمان واکنش بازدهی حذف نیز افزایش پیدا می‌کند. در شکل ۱۰ چند نمونه از نتایج عنوان شده است.

در پژوهشی توسط (Navidpour et al., 2024) این نتیجه حاصل شد که غلظت آلاینده‌های پروپرانولول، مبورین و کاربامازپین در فرآیند فتوکاتالیستی با نانوذره TiO_2 با گذشت زمان

افزایش مقدار نانوذره مصرفی تا محدوده بهینه، موجب افزایش نقاط فعال فتوکاتالیستی و افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود که این امر باعث بهبود فرآیند حذف آلاینده می‌شود. اما در مقابل افزودن بیش از حد نانوذره، باعث افزایش کدورت محلول، کاهش نفوذ نور و تجمع ذرات نانو می‌شود که نهایتاً از بازدهی حذف کاسته می‌شود.

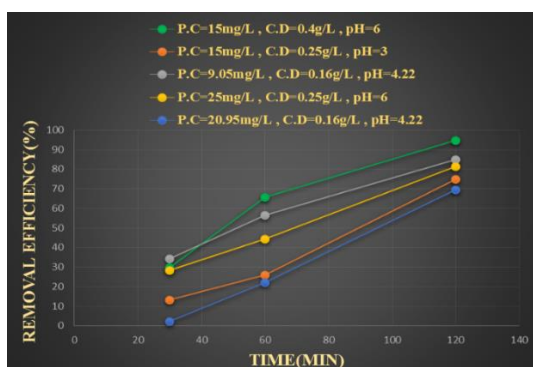
در پژوهشی توسط (Firouzeh et al., 2021) عنوان شده که با افزایش مقدار نانوذره روی اکسید از 0.5g/L به 1.5g/L ، راندمان حذف از $58/5$ درصد به $94/96$ درصد توسعه یافت که این امر می‌تواند به افزایش مکان‌های فعال روی کاتالیزور و سپس افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل منجر شود.

۳-۴- اثر غلظت اولیه آلاینده

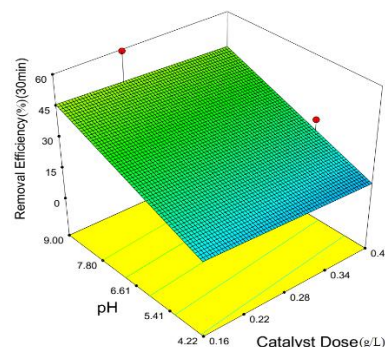
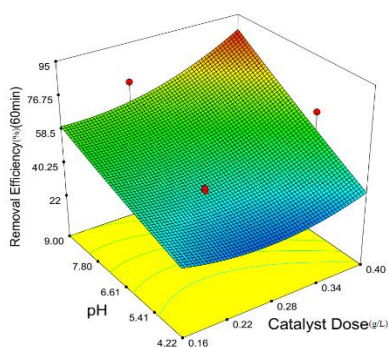
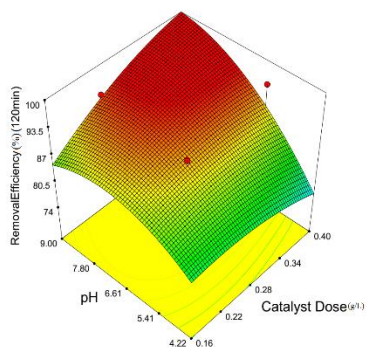
بر اساس نتایجی که از آزمایش در pH ثابت ۶ و مقدار نانوذره 0.25g/L به دست آمد، مشخص شد که عامل دیگر مؤثر بر حذف سیپروفلوکساسین، غلظت اولیه آن به عنوان آلاینده می‌باشد که مقدار آن با راندمان حذف رابطه عکس دارد. هرچه غلظت آلاینده بیشتر باشد، بازدهی حذف کم‌تر است که نمودار آن در زمان‌های ۱۲۰، ۶۰ و ۳۰ دقیقه در شکل ۹ نمایش داده شد. بر این اساس

اولیه آلاینده در محدوده ۱۰ تا ۱۵ میلی گرم بر لیتر و pH ۷ به بالا، به بازدهی تخریب فراتر از ۸۹٪ منجر می شود که این شرایط، شرایط بهینه می باشد.

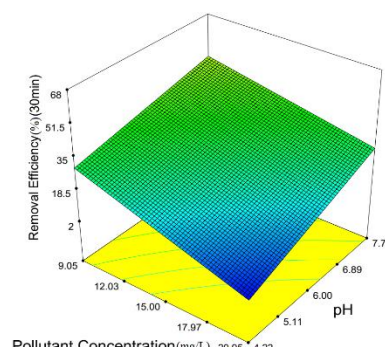
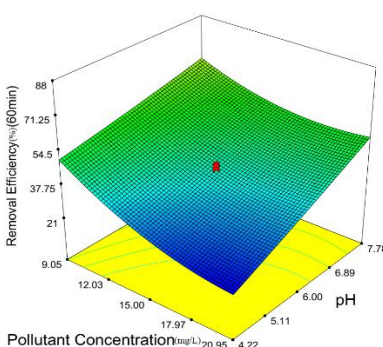
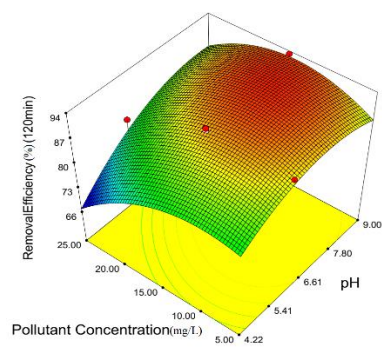
همچنین آن گراف مبین آن است که افزایش غلظت اولیه آلاینده، به طور واضح موجب کاهش بازدهی تخریب می شود که این مورد درباره pH محیط خنثی به سمت اسیدی نیز صادق است. با افزایش غلظت اولیه آلاینده، ظرفیت سطوح فعال بدنه نانوذرات از دست رفته فرایند جذب با مشکل مواجه شده و در نهایت باعث کاهش تخریب آلاینده می شود.



شکل ۱۰: اثر زمان واکنش بر میزان حذف



شکل ۱۱: گراف سه بعدی اثر هم زمان pH و مقدار نانوذره بر میزان حذف سیروفلوکساسین در زمان های ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه



شکل ۱۲: گراف سه بعدی اثر هم زمان pH و غلظت اولیه آلاینده بر میزان حذف سیروفلوکساسین در زمان های ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه

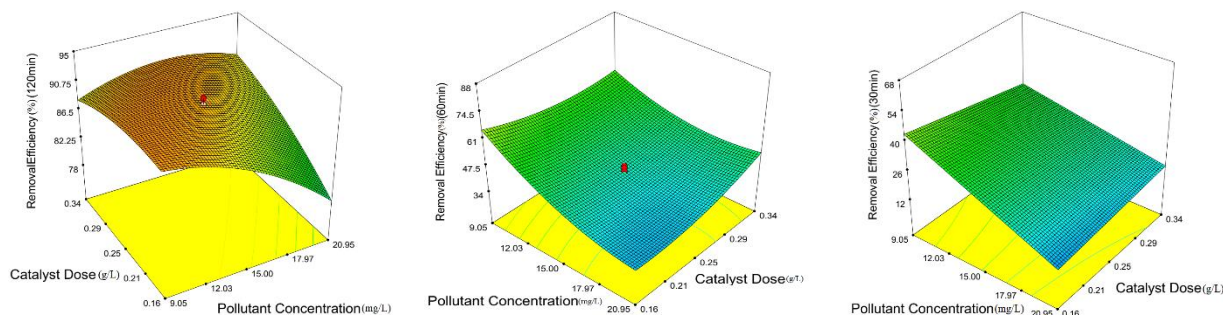
به سرعت کاهش یافت. پس از ۳۰ دقیقه تابش، تقریباً ۷۶٪ از پروپرانولول، ۶۷٪ از مبورین و ۶۷٪ از کاربامازپین تخریب شدند. در پایان ۲ ساعت تابش، ۹۹٪ از پروپرانولول، مبورین و کاربامازپین تخریب شدند که نشان دهنده فرایند تخریب سریع است که این امر با یافته های این پژوهش همخوانی دارد.

۳-۶- اثر هم زمان pH و مقدار نانوذره

تأثیر توأم دو پارامتر pH و مقدار نانوذره در گراف سه بعدی شکل ۱۱ در زمان های ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ نشان داده شده است. بر این اساس جهت دستیابی به راندمان نهایی حذف بیش از ۹۰ درصد (محدوده قرمز رنگ) با شرایط بهینه (در زمان ۱۲۰ دقیقه)، میزان pH محیط در بازه خنثی به سمت قلیائیت و مقدار نانوذرات نیز در بازه ۰/۳ تا ۰/۴ گرم بر لیتر معرفی شده است. لذا مقادیر کمتر pH (محیط خنثی به سمت اسیدی) و یا مقادیر کمتر نانوذرات به جهت بازدهی بالای تخریب مناسب نیستند.

۳-۷- اثر هم زمان pH و غلظت اولیه آلاینده

تأثیر توأم دو پارامتر مهم pH محیط و غلظت اولیه آلاینده در گراف سه بعدی شکل ۱۲ ارائه شده است. مطابق آن غلظت



شکل ۱۳: اثر هم‌زمان غلظت اولیه آلاینده و مقدار نانوذره اکسیدروی در زمان‌های ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه

عوامل و متغیرهایی شامل غلظت اولیه آلاینده، pH، مقدار نانوذره و زمان واکنش بر میزان بازدهی حذف مؤثر هستند. طبق بهینه‌سازی نرم‌افزار Design Expert، در شرایط غلظت آلاینده برابر $15/41 \text{ mg/L}$ ، مقدار نانوذره $0/34 \text{ g/L}$ و pH برابر $8/2$ راندمان حذفی برابر $97/64\%$ با مطلوبیت ۱ حاصل می‌شود.

همچنین با توجه به یافته‌های مطلوب این پژوهش، نانوذرات اکسیدروی که به روش سل-ژل سنتز شده بودند و در دمای جدید 275°C درجه سانتی‌گراد عمل کلسیناسیون آن‌ها انجام شده بود، با موفقیت باعث تصفیه و حذف آلاینده دارویی سخت تجزیه‌پذیر (سیپروفلوکساسین) شدند. این پژوهش به وضوح می‌تواند جهت پیشرفت و توسعه در باب فرآیندهای تصفیه فاضلاب دارویی و همچنین نانوکاتالیست‌ها مؤثر واقع شود.

۳-۸- اثر هم‌زمان غلظت اولیه آلاینده و مقدار نانوذره

اثر متقابل دو متغیر غلظت اولیه آلاینده و مقدار نانوذره در گراف سه بعدی شکل ۱۳ ارائه شده است. مطابق آن کسب راندمان حذف مطلوب (بالای 87% ، منطقه نارنجی‌رنگ)، در شرایط بهینه غلظت اولیه آلاینده در محدوده ۹ تا 12 mg/L میلی‌گرم بر لیتر و مقدار نانوذره در محدوده $0/16$ تا $0/34$ گرم بر لیتر حاصل می‌شود.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش این نتیجه حاصل شد که فرآیند فتوکاتالیستی به‌عنوان یکی از فرآیندهای AOP، جهت تصفیه فاضلاب دارویی مناسب می‌باشد که راندمان حذف مطلوبی نیز در آن حاصل شد. بر این اساس نانوذرات اکسیدروی و اشعه UV توانایی تصفیه و حذف آلاینده دارویی آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین را دارند.

References

- Ahmadi, K., Qaderi, F., Rahmaninezhad, S.M., Shidpour, R. 2023. Investigation of the effective parameters on the removing phenol from the groundwater by response surface method, *Journal of Applied Research in Water and Wastewater*, 10 (2), 2023, 141-149. <https://doi.org/10.22126/arww.2024.9824.1314>.
- Akbari, S., Qaderi, F., Amini Rad, H. 2023. Use of response surface method for modeling and optimization of harvesting of *Chlorella sorokiniana* pa.91 with $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PACl}$ from municipal wastewater. *Amirkabir Journal of Civil Engineering*, 2024; 56(2): 181-202. <https://doi.org/10.22060/ceej.2023.22600.8002>.
- Anna. Ulyankina, 2020. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin in water at nano-ZnO prepared by pulse alternating current electrochemical synthesis. *Journal of Water Process Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101809>.
- Aremu, O. H., Akintayo, C. O., AYANDA, O. S., 2023. Chemical synthesis, characterization and application of nanosized ZnO in the treatment of ciprofloxacin formulated aquaculture effluent: COD, kinetics and mechanism. *Advances in Environmental Technology 1* (2023) 1-16.
- Batterjee, M.G., Nabi, A., Kamli, M. R., Alzahrani, K. A., Danish, E. Y., Malik, M. A. 2022. Green Hydrothermal Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles for UV Light Induced Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin Antibiotic in an Aqueous Environment. *Catalysts* 2022, 12, 1347. <https://doi.org/10.3390/catal12111347>.
- Firouzeh, N., Malakootian, M., Asadzadeh, S. N., Khatami, M., Makarem, Z. 2021. Degradation of Ciprofloxacin Using Ultrasound/ ZnO /Ozone Process from Aqueous Solution Lab-Scale Analysis and Optimization. *Journal of BioNanoScience*. <https://doi.org/10.1007/s12668-021-00838-1>.
- Foster, W., Azimov, U., Gauthier Maradei, P., Molano, L.C., Combrinck, M., Munoz, J., Esteves, J. J., Patino, L. 2021. Waste-to-energy conversion technologies in the UK: Processes and barriers. A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2021, 135, 110–226.

- Goladeh M, Kardel F, Taghizade Firozjaee T. 2020. Removal of Ciprofloxacin Antibiotic by Potassium Ferrate with Ultrasound Waves (Fe(VI)-US). *J Health Syst Res* 2020. 16(2): 116-22. (In Persian).
- Khataei, B., Qaderi, F., Mosavat, F. 2024. Photocatalytic Treatment and Kinetic Study of Dye Wastewater by Synthesized ZnO Nanoparticles. *Journal of Mining and Environment (JME) Vol. 16, No. 1, 2025*, 353-369. <https://doi.org/10.22044/jme.2024.4461.2717>
- Khourshidi, A.H., Qaderi, F. 2023. Optimization of p-nitrophenol contaminated water by non-thermal plasma technology and ozonation by response surface method, *Modares Civil Engineering journal* 23 (5):179-193, <https://doi.org/10.22034/23.5.13>.
- Kutuzova, A., Dontsova, T., Kwapinski, W. 2021. Application of TiO₂-Based Photocatalysts to Antibiotics Degradation: Cases of Sulfamethoxazole, Trimethoprim and Ciprofloxacin. *Catalysts*. 2021; 11(6):728. <https://doi.org/10.3390/catal1106028>.
- Miranzadeh, M., Afshari, F., Khataei, B., Kassae, M. 2020. Adsorption and photocatalytic removal of arsenic from water by a porous and magnetic nanocomposite: Ag/TiO₂/Fe₃O₄@ GO. *Adv. J. Chem. A*, 3(4), 408-421. <https://doi.org/10.33945/SAMI/AJCA.2020.4.3>.
- Navidpour, A.H., Ahmed, M.B., Zhou, J.L. 2024. Photocatalytic Degradation of Pharmaceutical Residues from Water and Sewage Effluent Using Different TiO₂ Nanomaterials. *Nanomaterials* 2024, 14,135. <https://doi.org/10.3390/nano14020135>.
- Ojobe, B., Zouzelka, R., Satkova, B., VAGNEROVA, M., NEMESKALOVA, A., KUCHAR, M., BARTACEK, J., RATHOUSKY, J. 2021. Photocatalytic Removal of Pharmaceuticals from Greywater. *Catalysts* 2021, 11, 1125. <https://doi.org/10.3390/catal11091125>.
- Oluwole, A. O., Omotola, Olatunji, O. S. 2020. Pharmaceuticals and personal care products in water and wastewater: a review of treatment processes and use of photocatalyst immobilized on functionalized carbon in AOP degradation. *BMC chemistry*. 2020; 14(1): 1-29. <https://doi.org/10.1186/s13065-020-007141>.
- Pishrafi, H., Kamani, H., Mansouri, N., Hassani, A. H., Ahmadpanahi, H., Photocatalytic removal of the antibiotic Ciprofloxacin from aqueous solutions using FedopedTiO₂@Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. *Journal of Torbat Heydariyeh University of Medical Sciences*. 2022; 9(4):12 -24 (In Persian).
- Rabieian, M., Qaderi, F. 2023. Optimizing Hybrid Photocatalytic ozonation for Offshore Produced Water Treatment. *Journal of Mining and Environment*, 2024; 15(1): 239 259. <https://doi.org/10.22044/jme.2023.13081.2376>.
- Ruziwa, D.T., Oluwalana, A.E., Mupa, M., Meili, L., Selvasembian, R., Nindi, M.M., Sillanpaa, M., Gwenzi, W., Chaukura, N. 2023. Pharmaceuticals in wastewater and their photocatalytic degradation using nano-enabled photocatalysts, *Journal of Water Process Engineering, Volume 54*, 2023, 103880, ISSN 2214-7144, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103880>.
- Shafiee, P., Reisi Nafchi, M., Eskandarinezhad, S., Mahmoudi, S., & Ahmadi, E. 2021. Sol-gel zinc oxide nanoparticles: advances in synthesis and applications. *Synthesis and Sintering*, 1(4), 242-254. <https://doi.org/10.53063/synsint.201.1477>.
- Singh, R., Prashant, R. 2017. A review on characterization and bioremediation of pharmaceutical industries wastewater : an Indian perspective. *Applied Water Science*, 1–12. <https://doi.org/10.1007/s13201-014-0225-3>.
- Spina, F., Anastasi, A., Prigione, V., TIGINI, V., VARESE, G. C. 2012. Biological treatment of industrial wastewaters: A fungal approach. *Chemical Engineering Transactions*, 27, 175–180. <https://doi.org/10.3303/CET122700>.
- Yang, J., Lin, Y., Yang, X., NG, T. B., YE, X., LIN, J. 2017. Degradation of tetracycline by immobilized laccase and the proposed transformation pathway. *J Hazard Mater* 2017; 322(Pt B):525-531.
- Yaseri, A. M., Qaderi, F., Khataei, B. 2023. Treatment of Wastewater Containing Persistent Organic Pollutants Through the Advanced Oxidation Process (Ozonation). *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2024; 54(116): 15-24. <https://doi.org/10.22034/jcee.2023.53797.2192>.
- Zahra, S., Bukhari, H., Qaisar, S., Sheikh. A., Amin. A., 2022. Synthesis of nanosize zinc oxide through aqueous sol-gel route in polyol medium. *BMC Chemistry* 16, 104. <https://doi.org/10.1186/s13065-022-00900-3>.