Journal of North Khorasan University of Medical Sciences
No 65, Volume 17, Issue 1

Check for updates

Research Article

Investigating the Efficiency of the Sonophotocatalytic Process using Iron Magnetite Nanoparticles in the Removal of Ciprofloxacin from Aqueous Solutions

Nima Firouzeh[1], Seyedeh Nastaran Asadzadeh[2*], Mahdieh Allahverdi[3], Mohadeseh Bichranloo[3], Yaganeh Baghdar[3], Arefeh Talebzadeh[3]

[1] Assistant Professor, Vector-Borne Diseases Research Center, School of Health, North Khorasan University of Medical Sciences, Bojnord, Iran
[2] Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, North Khorasan University of Medical Sciences, Bojnord, Iran
[3] Student, Student Research Committee, Faculty of Health, North Khorasan University of Medical Sciences, Bojnord, Iran

***Corresponding author:** Seyedeh Nastaran Asadzadeh, School of Health, North Khorasan University of Medical Sciences, Bojnord, Iran. Email: snasadzadeh3@gmail.com

DOI: 10.32592/nkums.17.1.56

How to Cite this Article:
Firouzeh N, Asadzadeh SN, Allahverdi M, Bichranloo M, Baghdar Y, Talebzadeh A. Investigating the Efficiency of the Sonophotocatalytic Process using Iron Magnetite Nanoparticles in the Removal of Ciprofloxacin from Aqueous Solutions. J North Khorasan Univ Med Sci. 2024;17(1): 56-66 DOI: 10.32592/nkums.17.1.56

Received: 20 June 2024
Accepted: 16 October 2024

Keywords:
Iron Magnetite Nanoparticles, Ciprofloxacin, Sonophotocatalytic Processes

Abstract

Introduction: The presence of antibiotic residues in the environment has raised a global concern today, and the need to control their discharge is also considered an unavoidable issue. This study aimed to investigate the efficiency of a combined sonophotocatalytic process in the presence of magnetic iron nanoparticles for the degradation of the antibiotic ciprofloxacin from aqueous environments.

Method: This research was an experimental study that was carried out on a laboratory scale and at room temperature. For this purpose, the effect of changes in the concentration of peroxydisulfate and the dose of magnetic nanoparticles, contact time, initial antibiotic concentration, and pH were investigated under ultrasonic and ultraviolet waves. Finally, the concentration of antibiotic ciprofloxacin was analyzed by spectrophotometer, and the variations in chemical oxygen demand (COD) were examined. Then, the characterization of nanoparticles was carried out.

Results: According to the results obtained, the highest removal rate of the antibiotic ciprofloxacin was observed at pH=7, the amount of magnetic nanoparticles was 0.3 g/L, the concentration of persulfate was 4 mM, and the antibiotic concentration was 10 mg/L. In the aforementioned optimal conditions, the removal efficiency of ciprofloxacin was 92.5%, and the COD removal rate was 79.8%.

Conclusion: According to the experiments, the sonophotocatalyst process, along with the use of magnetic nanoparticles, is an effective method for the reduction of the antibiotic ciprofloxacin. Therefore, due to its high removal efficiency, cost-effectiveness, and simple operation, the use of this process is recommended for the removal of organic and resistant contaminants from aqueous solutions.

Copyright © 2025 The Author(s); Published by Journal of North Khorasan University of Medical Sciences. This is an open access article, distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (http://creativecommons.org/licenses /by-nc/4.0/) which permits others to copy and redistribute material just in noncommercial usages, provided the original work is properly cited.

[Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2025-08-01]

مجله دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی
دوره ۱۷، شماره ۱، بهار ۱۴۰۴

مقاله پژوهشی

بررسی کارایی فرایند سونوفتوکاتالیستی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی آهن در حذف سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی

نیما فیروزه[۱]، سیده نسترن اسدزاده[۲*]، مهدیه الله‌وردی[۳]، محدثه بیچرانلو[۳]، یگانه باغدار[۳]، عارفه طالب‌زاده[۳]

[۱] استادیار، مرکز تحقیقات بیماری‌های منتقله به وسیله ناقلین، دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، بجنورد، ایران
[۲] استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، بجنورد، ایران
[۳] دانشجوی کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، بجنورد، ایران
*نویسنده مسئول: سیده نسترن اسدزاده، گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، بجنورد، ایران. ایمیل:snasadzadeh3@gmail.com

DOI: 10.32592/nkums.17.1.56

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۳/۳۱
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۷/۲۵

واژگان کلیدی:
نانوذرات مغناطیسی آهن،
سیپروفلوکساسین،
فرایند سونوفتوکاتالیستی

چکیده

مقدمه: حضور باقی‌مانده آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط زیست امروزه یکی از نگرانی‌های جهانی، مطرح شده است و لزوم کنترل تخلیه آن‌ها نیز امری اجتناب‌ناپذیر است. این تحقیق با هدف بررسی کارایی فرایند تلفیقی سونوفتوکاتالیستی در حضور نانوذرات مغناطیسی آهن جهت تجزیه آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین از محیط‌های آبی صورت گرفته است.

روش کار: این تحقیق یک مطالعه تجربی است که در مقیاس آزمایشگاهی و در دمای محیط انجام شده است. برای این منظور تاثیر تغییرات غلظت پراکسی دی سولفات و دوز نانو ذره مغناطیسی، زمان تماس، غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک، pH، تحت امواج اولتراسونیک و امواج فرابنفش بررسی شده است. در پایان غلظت آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین را دستگاه اسپکتروفتومتر بررسی و تغییرات COD آنالیز شد. سپس مشخصه‌یابی نانوذرات انجام شد.

یافته‌ها: بر طبق نتایج به‌دست‌آمده بیشترین میزان حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین در pH = ۷، میزان نانوذرات مغناطیسی ۰/۳ گرم بر لیتر و غلظت ۴ میلی مولار پرسولفات و غلظت آنتی‌بیوتیک ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر مشاهده شد. در شرایط بهینه بیان‌شده راندمان حذف سیپروفلوکساسین ۹۲/۵ درصد و میزان حذف COD برابر ۷۹/۸ درصد بوده است.

نتیجه‌گیری: بر طبق آزمایش‌های صورت‌گرفته فرایند سونوفتوکاتالیست همراه با کاربرد نانوذرات مغناطیسی، روشی موثر در کاهش آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین است؛ بنابراین، به دلیل راندمان بالای حذف، مقرون‌به‌صرفه بودن و راهبری ساده، استفاده از این فرایند در حذف آلاینده‌های آلی و مقاوم از محلول‌های آبی توصیه می‌شود.

مقدمه

آنتی‌بیوتیک‌ها یکی از بزرگ‌ترین گروه ترکیبات دارویی هستند که در پزشکی و دامپزشکی استفاده می‌شوند [۱].آنتی‌بیوتیک‌ها، موادی پایدار و چربی‌دوست بوده و می‌توانند ساختار شیمیایی خود را به مدت طولانی در بدن حفظ کنند [۲]. از آنجایی که مقدار کمی از آنتی‌بیوتیک‌ها در بدن جذب می‌شود، بخش قابل توجهی از آن‌ها از طریق ادرار و مدفوع وارد فاضلاب‌های بیمارستانی و محیط‌های آبی می‌شود [۲]. حضور مداوم آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط، زنجیره غذایی، محیط‌های آبی و تجمع زیستی آن‌ها، ساختار ژنتیکی بعضی از میکروارگانیسم‌های غیر مقاوم را به صورت مستقیم یا غیرمستقیم تغییر می‌دهد [۳]. استاندارد قابل قبول سازمان حفاظت محیط زیست برای حضور در پساب، یک میلی‌گرم بر لیتر است [۱]

سیپروفلوکساسین آنتی‌بیوتیک وسیع‌الطیف از گروه فلورو کینولون‌ها است که به طور گسترده در بیمارستان‌ها برای درمان عفونت‌های گوناگون از قبیل عفونت پوست، برونشیت، پنومونی، عفونت‌های دستگاه ادراری، گاستروانتریت و نیز عفونت‌های کلامدیا و سوزاک به کار می‌رود [۳]. این آنتی‌بیوتیک دارای انحلال‌پذیری بالا در آب بوده و همچنین هنگام مصرف حدود ۵۲٪ آن جذب بدن و مابقی آن از بدن دفع می‌شود و وارد سیستم فاضلاب می‌شود [۴]. سیپروفلوکساسین در فاضلاب بیمارستانی با غلظت‌های بالاتر از ۱۵۰ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است [۵]. استفاده بیش از حد و نادرست ترکیب سیپروفلوکساسین به دلیل ساختار شیمیایی مقاوم و پایدار آن و ورود به محیط زیست سبب تجمع زیستی و ایجاد مقاومت کاذب می‌شود و نگرانی‌های جدی برای سلامت عمومی و محیط زیستی در پی دارد [۶].

روش‌های مختلفی برای تصفیه فاضلاب دارویی به کار می‌روند که شامل روش‌های فیزیکی [۷]، شیمیایی [۸]، بیولوژیکی [۹]، لخته‌سازی [۱۰]، فیلتراسیون [۱۱]، جذب سطحی [۱۲] و غیره هستند. در این روش‌ها، انتقال آلاینده از فازی به فاز دیگر به سختی صورت می‌پذیرد و به دلیل تولید آلاینده‌های ثانویه نیازمند تصفیه بعدی هستند [۹]. برخی از این

[Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2025-08-01]

روش‌ها مانند فرایندهای غشایی به دلیل هزینه سرمایه‌گذاری، راهبری و نگه‌داری، از نظر اقتصادی مقرون‌به‌صرفه نیستند[۱۳].

امروزه، فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه نانوکاتالیست‌ها که قدرت تخریب آلاینده‌های مقاوم و ناپایدار را دارند، یکی از موثرترین روش‌های تصفیه پیشنهاد شده است [۱۴]. رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی طی فرایند اکسیداسیون پیشرفته قدرت اکسیدکنندگی بالایی دارند و منجر به تخریب ترکیبات آلی به ترکیبات کم‌ضررتر می شوند [۱۵]. از مهم‌ترین روش‌های تولید رادیکال‌های هیدروکسیل، تجزیه مستقیم آب با استفاده از امواج فراصوت و فرابنفش است. کاتالیست‌ها در اثر تابش نور (امواج فرابنفش یا نور خورشید) طی فرایند فتوکاتالیستی، منجر به بروز یا سرعت بخشیدن فرایند می‌شوند؛ در حالی که خود بدون تغییر باقی می‌مانند و مستقیما در واکنش مصرف نمی‌شوند [۱۶]. امروزه استفاده از فوتوکاتالیست بر پایه نانوکاتالیست‌ها باعث حذف بالایی از آلاینده‌ها مانند مواد آلی، میکروب‌ها، رنگ‌ها و فلزات سنگین می‌شود [۱۷]. نانوذرات مغناطیسی آهن، یک کاتالیزور مناسب است که مزایایی مانند پایداری بیشتر و قابلیت استفاده دوباره را دارد و به دلیل پایداری شیمیایی و ایجاد نکردن آلودگی ثانوی، بسیار استفاده می‌شوند [۱۸]. فرایند سونوکاتالیستی بر مبنای کاویتاسیون صوتی سبب ایجاد میکروحباب‌هایی در آب می‌شود که دارای دمایی معادل ۵۰۰۰ کلوین و فشاری برابر ۱۰۰۰ اتمسفر است که در نهایت منجر به تشکیل رادیکال‌های $O^{\bullet}$ و $H^{\bullet}$، $OH^{\bullet}$، $OOH^{\bullet}$ خواهد شد [۱۹]. فرایند سونوکاتالیستی منجر به کاهش زمان واکنش، افزایش سرعت تخریب و نیاز نداشتن به افزودنی‌های شیمیایی می‌شود و همچنین به دلیل اثر هم‌افزایی کاتالیست و امواج فراصوت باعث افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود [۲۰]. استفاده از امواج فراصوت علاوه بر حذف و تجزیه آلاینده آلی، باعث ایجاد موجی در محلول‌های آبی می‌شود که از تجمع آلاینده بر روی کاتالیست جلوگیری می‌کند و موجب حذف مواد جذب‌شده روی سطح کاتالیست و افزایش سطح فعال آن می‌شود. همچنین تلاطم ایجادشده باعث بهبود انتقال جرم آلاینده‌ها و حد واسطها، بین محلول آبی و کاتالیست می‌شود [۲۱]. طی چند دهه اخیر نیز از روش اکسیداسیون وابسته به پرسولفات به دلیل ارزان بودن، حلالیت بالا، پایداری بالای رادیکال تولیدشده از آن در شرایط مختلف و وابستگی کمتر به مواد آلی جهت حذف برخی آلاینده‌های سمی و مقاوم استفاده شده است [۲۲]. نمک پرسولفات در آب حل می‌شود و آنیون $S_2O_8^{2-}$ تولید می‌کندکه قدرت اکسیداسیون اندکی دارد. از عوامل مختلفی مانند حرارت، پرتو UV و فلزات واسطه جهت فعال کردن یون پرسولفات و افزایش قدرت اکسیداسیون و تولید رادیکال سولفات استفاده می‌شود [۲۳].

بر اساس تحقیقات و مطالعات انجام‌شده، تاکنون کارایی کاتالیست بر روی تخریب سونوفوتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین مطالعه نشده است. نکته برجسته در این تحقیق سنتز کاتالیست مناسب برای دستیابی به بالاترین نرخ تخریب سیپروفلوکساسین در محلول‌های آبی است. نانوذرات مغناطیسی آهن به عنوان نانوکاتالیست جهت تخریب آنتی‌بیوتیک به روش هم ترسیبی سنتز شده است. تخریب سیپروفلوکساسین طی سه فرایند فوتوکاتالیستی، سونوکاتالیستی و سونوفوتوکاتالیستی بررسی شده است. در انتها مکانیسم واکنش‌های تخریب با استفاده از فرایندهای سونوفوتوکاتالیستی مورد مطالعه و بحث قرار گرفت.

روش کار

مواد مصرفی

آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین (فرمول شیمیایی $C_{17}H_{18}FN_3O_3.HCl$ و وزن مولکولی آن ۳۳۱/۳۴۶گرم بر مول و درصد خلوص ۹۸ درصد) از شرکت دارویی تولید دارو استان تهران تهیه شده است. سدیم پراکسی دی سولفات ۹۹ ٪ ($Na_2S_2O_8$:SPS)، سود ۹۸/۵٪ (NaOH)، اسید سولفوریک ۹۸٪ (H_2SO_4)، کلروفریک ۹۸٪ ($FeCl_3.6H_2O$) و کلرید آهن ۹۹/۹٪ ($FeCl_2.4H_2O$) از شرکت مرک (MERCK) آلمان تهیه شده‌اند.

سنتز و مشخصه‌یابی نانوذرات مغناطیسی آهن

نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 بر اساس روش هم رسوبی سنتز شده است [۲۴]. بدین صورت که ۰/۰۴ مول کلرید آهن ۶ آبه ($FeCl_3,6H_2O$) و ۰/۰۲ مول کلرید آهن چهار آبه ($FeCl_2,4H_2O$) در ۵۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۰/۵ نرمال حل شده است. به طور همزمان ۵۰۰ میلی‌لیتر محلول ۱/۵ مولار هیدروکسید سدیم در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به صورت قطره‌ای اضافه شد و با گاز نیتروژن حباب‌دهی شده‌اند. بعد از گذشت ۶۰ دقیقه، رسوب تشکیل‌شده (نانوذرات آهن) با قرار دادن یک آهنربای خارجی در لبه فلاسک جداسازی شد. در نهایت نانوذرات Fe_3O_4 مغناطیسی چند بار با آب مقطر و اتانول شست‌وشو داده شد و تحت شرایط خلأ خشک شد. نمونه‌های سنتزشده برای شناسایی و مشخصه‌یابی تحت آنالیزهای گوناگون قرار گرفت. به منظور تعیین میزان بلورینگی، فازهای تشکیل‌شده و اندازه کریستالی نمونه‌ها از آزمون پراش پرتو ایکس(X-Ray Diffraction -XRD) استفاده شد. از آنالیز اندازه‌گیری سطح ویژه (- Brunauer Emmett Teller BET)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (Transmission electron microscopy - TEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscope – SEM)برای تحلیل مورفولوژی، ساختار و اندازه ذرات استفاده شد. مقادیر جذب و تغییرات غلظت سیپروفلوکساسین با دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis در طول موج ۲۷۵ نانومتر اندازه‌گیری شد.

روش آزمایش

محلول ذخیره سیپروفلوکساسین با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از حل کردن ۰/۰۵ گرم پودر سیپروفلوکساسین در ۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر تهیه شد و غلظت‌های ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰ میلی‌گرم بر لیتر از محلول استوک ساخته شد. بر طبق مطالعات صورت‌گرفته به منظور تعیین اثر متغیرهای مستقل پراکسی دی سولفات (۲،۴،۶ و ۱ میلی مولار) و زمان تماس (۱۰،۳۰،۴۵،۶۰،۹۰ دقیقه) و دوز نانو ذره مغناطیسی (۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ و ۰/۴ گرم در لیتر) و توان امواج اولتراسونیک ۵۵۰ وات بر روی متغیر وابسته تغییرات غلظت آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین تجزیه و تحلیل شد. تمام مطالعات در مقیاس آزمایشگاهی و در یک پایلوت منقطع با حجم ۱۰۰سی سی و در دمای اتاق صورت گرفت. پس از تنظیم pH، نمونه‌ها در معرض تابش امواج فراصوت و اشعه فرابنفش قرار گرفتند. برای تنظیم pH از اسید سولفوریک و سود یک نرمال استفاده شد.pH محلول توسط pH متر (مدل HANNA ساخت کشور رومانی) اندازه‌گیری شد. منبع تابش اشعه فرابنفش، لامپ UV با توان اسمی ۱۶ وات بود که با لوله کوارتزی پوشش داده و در وسط راکتور قرار داده شد. کل این سیستم برای

[Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2025-08-01]

جلوگیری از بازتاب، داخل فویل آلومینیومی پیچیده شد (مشخصات راکتور استفاده‌شده در شکل (۱) آمده است).

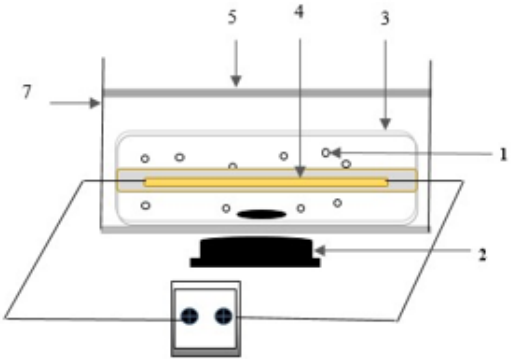
در فواصل زمانی از پیش تعیین شده، از راکتور نمونه‌برداری و پس از تعیین شرایط بهینه در هر یک از فرایندهای اولتراسونیک و فرابنفش، ادامه آزمایش‌ها به منظور تعیین بازده تلفیقی سیستم سونوفتوکاتالیستی در شرایط بهینه انجام شد. در قسمت بعدی پژوهش، به منظور سنجش تاثیر پارامترها، غلظت‌های مختلف (۱تا ۶ میلی مولار) پراکسی دی سولفات سدیم و نانوذرات مغناطیسی (۰/۱ تا ۰/۴ گرم در لیتر) به راکتور امواج فرابنفش / امواج التراسونیک (US/UV) اضافه و در زمان‌های مشخص از سیستم ترکیبی نمونه برداشته شد. به منظور تعیین معدنی‌سازی فرایند، میزان COD به روش رفلاکس باز، بر اساس روش‌های استاندارد متد آب و فاضلاب تعیین شد. غلظت اولیه و باقی‌مانده آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین توسط دستگاه اسپکتروفتومتر (UV-1800 Shimadzu, Japan) در طول موج ۲۷۵ نانومتر قرائت شد. میزان غلظت با استفاده از منحنی کالیبراسیون و رابطه (۱) به دست آمد [۵].هر نمونه‌برداری دو بار تکرار و برای تجزیه و تحلیل داده‌ها از نرم‌افزار Microsoft Excel نسخه ۲۰۱۹ استفاده شد و متوسط نتایج آن‌ها برای گزارش استفاده شد.

رابطه ۱:

درصد کارایی حذف آنتی‌بیوتیک $=(C_i-C_f/C_i)\times 100$

غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک $=C_i$

غلظت باقی‌مانده آنتی‌بیوتیک $=C_f$



۱- پرسولفات و نانوذرات آهن

۲- همزن

۳- محفظه راکتور

۴- اشعه فرابنفش

۵- فویل آلومینیومی

۶- دستگاه التراسونیک

شکل ۱. مشخصات راکتور استفاده‌شده در فرایند سونوفتوکاتالیستی

یافته‌ها

مشخصه‌یابی نانوذرات مغناطیسی آهن

در این مطالعه جهت مشخصه‌یابی نانوذرات مغناطیسی از روش‌های مختلفی استفاده شده است. آنالیز میکروسکوپ روبشی الکترونی (SEM) جهت تصویربرداری از نمونه و تعیین ویژگی‌های سطحی و مورفولوژی آن استفاده می‌شود. شکل ۲ (a) تصاویر (SEM) نانوذره با ساختار مکعبی را نشان می‌دهد که میانگین اندازه نانوذرات مغناطیسی تقریبا۲۰-۳۰ نانومتر است. شکل (۲) (b) نشان‌دهنده تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانوذرات سنتزشده Fe_3O_4 است. همان‌طور که در شکل نیز دیده می‌شود اندازه نانوذرات تقریبا یکنواخت است. آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) برای تعیین ساختار کریستالی مواد سنتزشده استفاده می‌شود. شکل (۳) (c) نتایج حاصل از آنالیز XRD را با استفاده از پرتو Cu Ka نشان می‌دهد که پیک‌های ایجادشده در زوایای Θ ۲=۲۱/۳، ۳۵/۲، ۴۱/۵، ۵۰/۷، ۶۳/۲۴، ۶۷/۴۹ و ۷۴/۵ درجه طبق استاندارد NO,JCPDS-۱۹۰۶۲۹ مربوط به کریستال‌های مکعبی Fe_3O_4 است. همه پیک‌ها بر اساس استانداردهای JCPDS جاگذاری شده‌اند و این نشان می‌دهد که سنتز نانوذرات به درستی انجام گرفته است.

به منظور اندازه‌گیری مساحت سطح، اندازه منافذ نانوذرات،آنالیز اندازه‌گیری سطح ویژه (BET) با استفاده از روش جذب نیتروژن به کار گرفته شد. آنالیز عمل‌آمده بر روی نانوذرات سنتزشده، نشان داده است که متوسط سطح ویژه ۰/۸۹ مترمربع بر گرم، و اندازه متوسط حفرات ۹/۲۵ نانومتر است. سطح بالای نانوذرات سنتزشده گواه بر بالا بودن راندمان حذف ترکیبات با آن است.

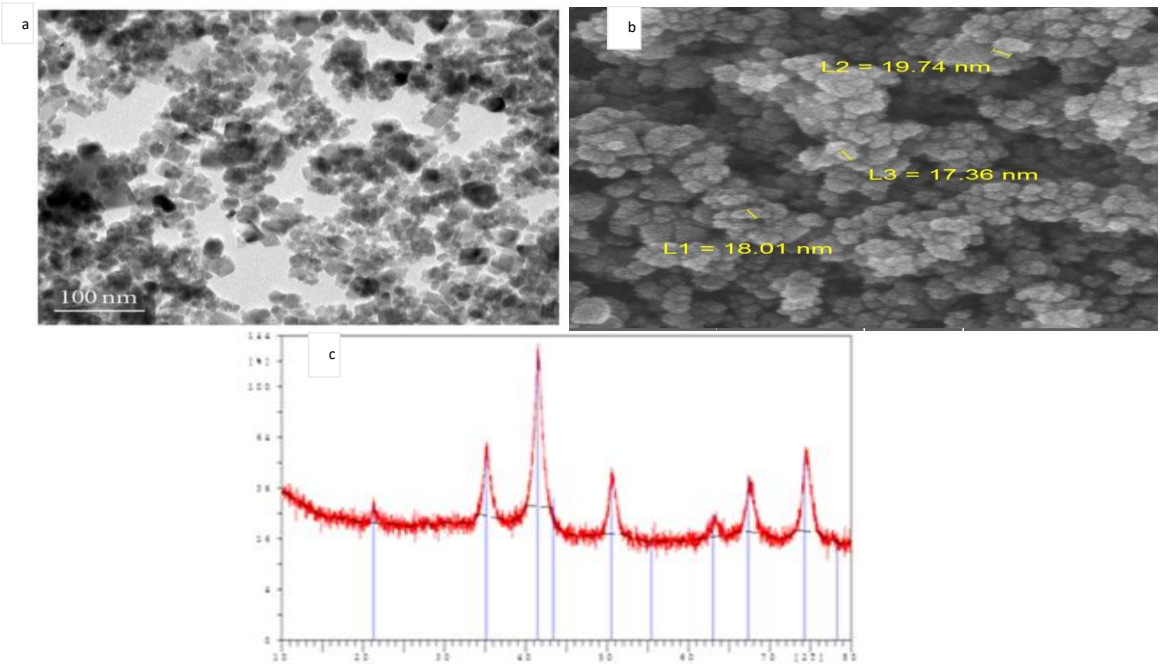
بررسی تاثیر pH بر کارایی حذف سیپروفلوکساسین در فرایند سونوفتوکاتالیستی

میانگین کارایی حذف سیپروفلوکساسین در سه سطح pH برابر۴، ۷ و ۱۰ بررسی شده است (شکل ۳). نتایج به‌دست‌آمده نشان داده است بعد از ۹۰ دقیقه واکنش، بیشترین کارایی حذف برابر با ۴۷/۵۹ درصد بوده که در pH = ۷ رخ داده است. در واقع تجزیه و حذف سیپروفلوکساسین در pH خنثی بهتر اتفاق می‌افتد. سیپروفلوکساسین در pH قلیایی و اسیدی در مقایسه با pH خنثی پایداری بیشتری دارد؛ بنابراین، شرایط خنثی و میانی به مثابه بهینه انتخاب شد و از طرفی برای تنظیم اسید و بازی بودن محیط نیازی به مصرف مواد شیمیایی کمتری است؛ بنابراین، pH = ۷ به عنوان pH بهینه انتخاب شد.

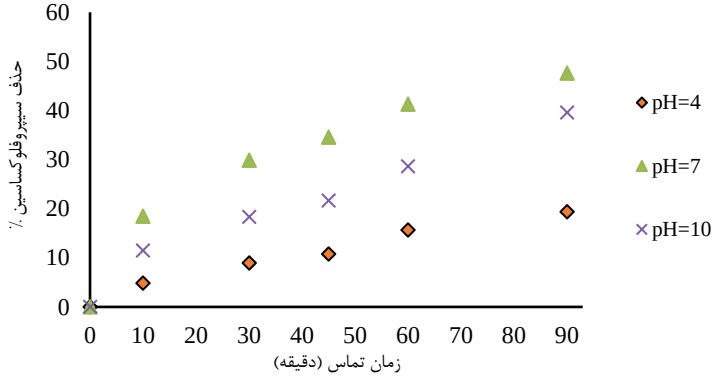
بررسی تاثیر غلظت پراکسی دی سولفات در کارایی حذف سیپروفلوکساسین در فرایند سونوفتوکاتالیستی

در فرایند سونوفتوکاتالیستی برای مشخص کردن غلظت بهینه پراکسی دی سولفات در حذف سیپروفلوکساسین، غلظت،۲،۴،۶، ۱ میلی مولار پراکسی دی سولفات آزمایش شد. همان‌طور که شکل (۴) نشان می‌دهد با افزایش غلظت پراکسی دی سولفات از ۱ به ۶ میلی مولار کارایی حذف از ۴۷/۵۹ به ۶۱/۴۵ درصد افزایش می‌یابد؛ اما به دلیل نزدیک بودن کارایی حذف در غلظت‌های ۴ و ۶ میلی مولار به منظور کاهش مصرف اکسیدان، غلظت ۴ میلی مولار به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

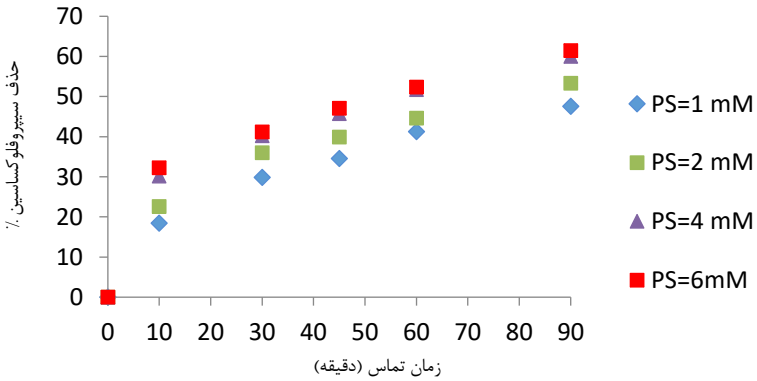
[Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2025-08-01]



شکل ۲. تصویر SEM (a)، TEM (b) و XRD (c) نانوذرات مغناطیسی آهن



شکل ۳. اثر pH بر راندمان حذف سیپروفلوکساسین در فرایند سونوفتوکاتالیستی (تحت شرایط: غلظت آنتی‌بیوتیک:۷۰ میلی‌گرم بر لیتر، دوز کاتالیست: ۰/۱گرم بر لیتر، پراکسی دی سولفات: ۱ میلی مولار، توان التراسونیک: ۵۵۰ وات، زمان واکنش: ۹۰ دقیقه)



شکل ۴. اثر غلظت اکسیدان بر راندمان حذف سیپروفلوکساسین در فرایند سونوفتوکاتالیستی (تحت شرایط: غلظت آنتی‌بیوتیک ۷۰ میلی‌گرم بر لیتر، دوز کاتالیست: ۰/۱ گرم بر لیتر، pH بهینه: ۷، توان التراسونیک: ۵۵۰ وات، زمان واکنش: ۹۰ دقیقه)

بررسی تاثیر غلظت نانوذره در کارایی حذف سیپروفلوکساسین در فرایند سونوفتوکاتالیستی

غلظت‌های مختلف نانوذره مغناطیسی آهن به منظور بررسی کارایی فرایند سونوفتوکاتالیستی تحت شرایط pH: ۷ و غلظت پراکسی دی سولفات ۴ میلی مولار، غلظت آنتی‌بیوتیک ۷۰ میلی‌گرم بر لیتر و زمان تماس ۹۰ دقیقه ارزیابی شد.

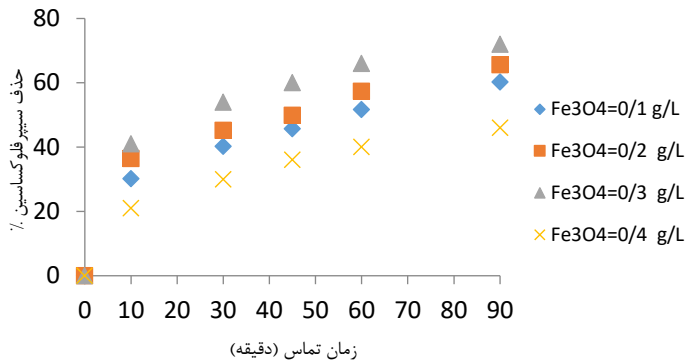
[Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2025-08-01]

در شکل (۵) نشان داده شده است که افزایش غلظت کاتالیزور تا غلظت۰/۳ گرم بر لیتر باعث افزایش تخریب سیپروفلوکساسین می‌شود؛ اما در غلظت‌های بالاتر کارایی حذف کاهش یافته است؛ بنابراین، غلظت بهینه ۰/۳ گرم بر لیتر انتخاب شده است.

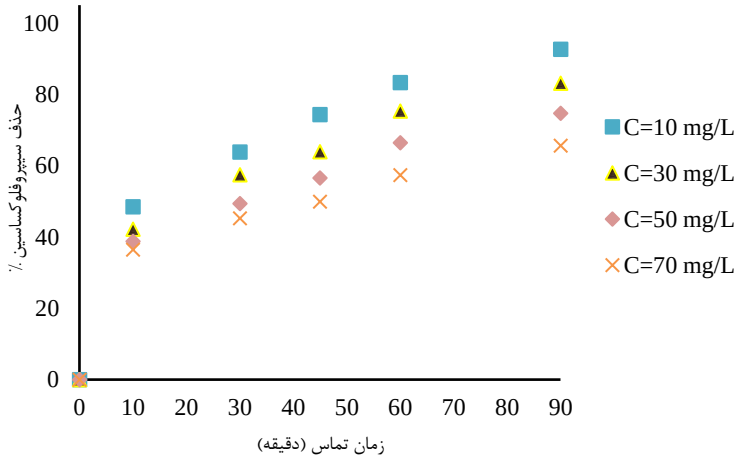
بررسی تاثیر غلظت آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین بر کارایی فرایند سونوفتوکاتالیستی

به منظور بررسی اثر غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک بر روی راندمان حذف در شرایط بهینه غلظت کاتالیست ۰/۳ گرم بر لیتر و غلظت پراکسی دی سولفات ۴ میلی مولار و pH = ۷ در غلظت‌های مختلف سیپروفلوکساسین (۷۰-۱۰ میلی گرم بر لیتر) آزمایش‌ها انجام شده است.

راندمان حذف آنتی‌بیوتیک با افزایش غلظت اولیه سیپروفلوکساسین کاهش یافته است. همان‌طور که در شکل (۶) نشان داده شده است، بیشترین کارایی مربوط به غلظت۱۰ میلی‌گرم بر لیتر سیپروفلوکساسین با ۹۲/۵۹ درصد حذف است.



شکل ۵. اثر دوز کاتالیزور بر راندمان حذف سیپروفلوکساسین در فرایند سونوفتوکاتالیستی (تحت شرایط: غلظت آنتی‌بیوتیک۷۰ میلی‌گرم بر لیتر، دوز کاتالیست ۰/۱ گرم بر لیتر، pH ۷، توان التراسونیک ۵۵۰ وات، زمان واکنش ۹۰ دقیقه)



شکل ۶. اثر غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک بر راندمان حذف سیپروفلوکساسین در فرایند سونوفتوکاتالیستی (تحت شرایط: غلظت پراکسی دی سولفات ۴ میلی مولار، دوز کاتالیست ۰/۱ گرم بر لیتر، pH = ۷، توان التراسونیک: ۵۵۰ وات، زمان واکنش: ۹۰ دقیقه)

بررسی مدل سینتیکی

مدل‌های سینتیکی شامل درجه صفر، درجه اول، درجه دوم بررسی شده است که نتیجه حاصل در شکل (۷) ارائه شده است. سینتیک تجزیه سیپروفلوکساسین از سینتیک درجه یک پیروی کرده و ثابت سرعت واکنش آن در شرایط بهینه $۰/۰۲۴۶\ min^{-1}$ است. ملاک انتخاب مناسب‌ترین و مطابق‌ترین مدل، ضریب رگرسیون خطی در نظر گرفته شده است.

جهت بررسی میزان حذف سیپروفلوکساسین در غلظت‌های مختلف و مقایسه آن‌ها با یکدیگر، سینتیک واکنش تعیین شده است. نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان‌دهنده آن است که روند حذف سیپروفلوکساسین در همه غلظت‌ها از سینتیک درجه اول پیروی می‌کند و با افزایش غلظت اولیه سیپروفلوکساسین، ثابت سرعت واکنش کاهش می‌یابد.که معادله آن به صورت زیر است:

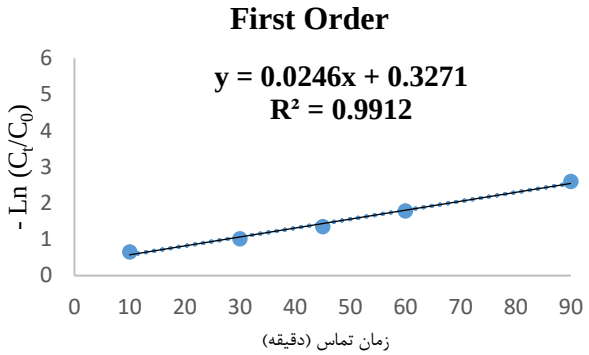
$$-dTC/dt = kTC$$

که در اینجا k ثابت سرعت سنتیک درجه اول است و از طریق شیب خط حاصل از رسم منحنی تغییرات لگاریتم غلظت باقی‌مانده سیپروفلوکساسین، به غلظت اولیه آن در مقابل زمان به دست می‌آید. مطالعه Liu و همکاران بر روی تجزیه سیپروفلوکساسین با استفاده از فرایند سونو شیمیایی انجام داده‌اند، نشان داده است که سینتیک واکنش تجزیه سیپروفلوکساسین از نوع درجه اول بوده است [۱۸]

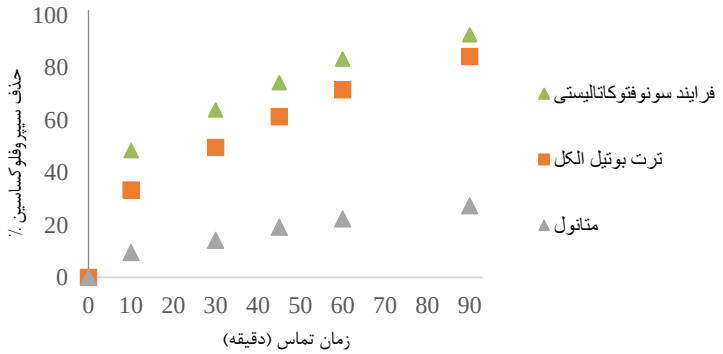
[Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2025-08-01]

بررسی تاثیر رادیکال اسکاونجر بر کارایی حذف فرایند سونوفتوکاتالیستی

جهت تشخیص تولید رادیکال سولفات و هیدروکسیل در فرایند سونوفتوکاتالیستی و تاثیر رادیکال‌های خوارهای مختلف بر این فرایند از ترت بوتیل الکل (tert-Butyl alcohol - TBA) به عنوان اسکاونجر رادیکال هیدروکسیل و متانول (Methanol – MA) به عنوان اسکاونجر سولفات و هیدروکسیل استفاده شده است. نتایج تاثیر رادیکال اسکاونجر بر میانگین کارایی حذف سیپروفلوکساسین توسط فرایند ترکیبی با غلظت اولیه سیپروفلوکساسین ۱۰میلی‌گرم در لیتر در pH بهینه ۷ در شکل (۸) نشان داده شده است. نسبت مولی ترشیاری بوتیل الکل و متانول نسبت به سیپروفلوکساسین ۱۰۰۰ به ۱ در نظر گرفته شده است. نتایج به‌دست‌آمده نشان داده است که پس از افزودن ترشیاری بوتیل الکل و متانول، کارایی حذف سیپروفلوکساسین بعد از ۹۰ دقیقه واکنش از ۹۲/۵۹ درصد در حالت بدون اسکاونجر به ترتیب به ۸۴/۳۱ و ۲۷/۳۶ درصد کاهش یافته است.



شکل ۷. مدل سینتیکی درجه اول حذف سیپروفلوکساسین در فرایند سونوفتوکاتالیستی (تحت شرایط بهینه: غلظت آنتی‌بیوتیک = ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت پراکسی دی سولفات = ۴ میلی‌مولار، دوز کاتالیست = ۰/۳ گرم بر لیتر، pH = ۷، توان اولتراسونیک = ۵۵۰ وات، زمان واکنش = ۹۰ دقیقه)



شکل ۸. اثر رادیکال‌خوارها بر راندمان حذف سیپروفلوکساسین در فرایند سونوفتوکاتالیستی در شرایط بهینه (pH = ۷؛ دوز کاتالیست = ۰/۳ گرم در لیتر؛ غلظت پراکسی دی سولفات = ۴ میلی مولار؛ غلظت سیپروفلوکساسین = ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و زمان واکنش= ۹۰ دقیقه.)

بحث

مشخصه‌یابی نانوذرات مغناطیسی آهن

نانوذرات Fe_3O_4، جاذب‌های قوی برای تصفیه آب هستند [۲۵]. نانوذره مغناطیسی آهن یک ترکیب آهنی با یک ساختار مکعبی است که خصوصیات الکتریکی و مغناطیسی آن سبب انتقال الکتریکی Fe^{+2} و Fe^{+3} در ساختار هشت‌وجهی آن می‌شود. همچنین یک ترکیب غیر سمی، آب‌دوست، از لحاظ شیمیایی پایدار و خاصیت مغناطیسی دارد [۲۶]. نانوذره مغناطیسی Fe_3O_4 به راحتی با استفاده از آهنربا جمع‌آوری می‌شود و می‌تواند بارها استفاده شود. Fe_3O_4 در مقایسه با دیگر اکسیدهای آهن به دلیل وجود Fe^{+2} در ساختارآن، یک کاتالیست موثر است که می‌تواند نرخ تولید رادیکال هیدروکسیل را افزایش دهد [۲۴].

اثر pH

pH یکی از پارامترهای مهم در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته است. pH به طور مستقیم بر مقدار و نوع رادیکال‌های تولیدی در فرایند سونوفتوکاتالیستی تاثیر می‌گذارد [۲۷]. نتایج نشان داده است که راندمان حذف سیپروفلوکساسین با تغییر pH از اسیدی به خنثی، افزایش می‌یابد ولی با افزایش pH بزرگ‌تر از ۷ راندمان حذف دوباره کاهش یافت. بالاترین راندمان ممکن در pH ۷ مشاهده شده است که نشان می‌دهد سیپروفلوکساسین در محیط خنثی بهتر حذف می‌شود. در شرایط قلیایی رادیکال سولفات با آنیون‌های هیدروکسیل موجود درآب واکنش داده و رادیکال هیدروکسیل تولید می‌کنند که قدرت اکسیداسیون کمتری نسبت به رادیکال سولفات دارد و از آنجایی که فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر اساس تولید رادیکال هیدروکسیل و رادیکال سولفات است؛ بنابراین در شرایط قلیایی، ظرفیت تخریب

[Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2025-08-01]

اکسیداتیو فرایند سونوکاتالیستی به طور قابل مشاهده‌ای کاهش می‌یابد [۲۸]. در pH های قلیایی نیز Fe^{+2} به Fe^{+3} تبدیل و به صورت $Fe(OH)_3$ رسوب و از چرخه کاتالیستی خارج می‌شود [۲۹].

از طرفی دیگر، در pH های اسیدی، تشکیل $Fe(OH)_2$ که با آب به آرامی واکنش می‌دهد، باعث کاهش مقدار رادیکال‌های هیدروکسیل شده و در نتیجه بازدهی فرایند کاهش می‌یابد [۳۰].

Ahmadi و همکاران در سال ۲۰۲۰ تجزیه سیپروفلوکساسین در آب با استفاده از اولتراسونیک را مطالعه کرده‌اند. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داده است که بیشترین کارایی حذف سیپروفلوکساسین در pH خنثی برابر ۷ به دست آمده است [۲۵].

مطالعه karim و همکاران در سال ۲۰۲۰ بر روی تجزیه سیپروفلوکساسین با استفاده از فرایند سونوفتوکاتالیستی نشان داده است که بیشترین راندمان حذف در pH = ۷ به دست آمده است. نتایج مطالعه حاضر هم مانند سایر مطالعات نشان می‌دهد که pH خنثی نسبت به pH های اسیدی و قلیایی کارایی بیشتری در حذف سیپروفلوکساسین دارد [۲۷].

اثر غلظت پراکسی دی سولفات

همان‌طور که شکل (۳) نشان می‌دهد، با افزایش ماده اکسیدکننده سرعت واکنش و میزان حذف سیپروفلوکساسین افزایش می‌یابد. زمانی که غلظت یون پرسولفات افزایش پیدا می‌کند، رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل بیشتری قادر به حمله به ترکیب آلی هستند؛ بنابراین بازده حذف افزایش می‌یابد [۳۱]. افزایش غلظت ماده اکسیدکننده به بیش از حد بهینه، منجر به تولید آنیون‌های پرسولفاتی می‌شود که بدون رادیکال سولفات فعال هستند. همچنین واکنش‌های رادیکال - رادیکال، قبل از واکنش‌های رادیکال - ترکیبات آلی رخ می‌دهد. SO_4^{2-}به وسیله یون پرسولفات نقش رباینده رادیکال را دارد که مانع تولید رادیکال هیدروکسیل می‌شود و در نتیجه باعث کاهش بازدهی فرایند می‌شود [۳۲].

در مطالعه‌ای که zou در حذف آنتی‌بیوتیک سولفادیازین با استفاده از فرایند $US/Fe^0/PS$ انجام داده‌اند نتایج نشان داده با افزایش غلظت پرسولفات کارایی حذف آنتی‌بیوتیک افزایش یافته است [۳۳]. در مطالعات انجام‌شده Pan و همکاران در غلظت‌های بالای پرسولفات سدیم، بازده حذف آلاینده کاهش یافته است [۳۴].

اثر دوز کاتالیست

غلظت Fe_3O_4 یکی از پارامترهای مهم در کنترل فرایند است و به عنوان کاتالیزور برای تولید رادیکال سولفات عمل می‌کند که حضور آن نرخ تجزیه آلاینده‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۳۴]. همان‌طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار کاتالیست میزان حذف آنتی‌بیوتیک افزایش می‌یابد، به دلیل اینکه در غلظت‌های بالاتر Fe^{2+}به مثابه فعال‌کننده پرسولفات عمل می‌کند و باعث تولید رادیکال هیدروکسیل بیشتری می‌شود و در نتیجه نرخ تجزیه آنتی‌بیوتیک را تحت تاثیر قرار می‌دهد و باعث افزایش راندمان حذف می‌شود؛ ولی با افزایش یون‌های بیش از حد بهینه، میزان حذف آنتی‌بیوتیک کاهش یافته است. این موضوع بدین شکل قابل توجیه است که با افزایش مقدار نانوذره مقدار رادیکال‌های هیدروکسیل افزایش می‌یابد، در نتیجه میزان حذف آنتی‌بیوتیک نیز افزایش می‌یابد؛ ولی با افزایش یون‌های آهن بیش از حد بهینه درصد حذف کاهش می‌یابد، به این دلیل که این ماده در غلظت‌های بالاتر به عنوان رباینده رادیکال سولفات عمل کرده و باعث کاهش حذف آنتی‌بیوتیک شده است [۳۵].

در مطالعه‌ای که Xu و همکاران در حذف دی-n- بوتیل فتالات با استفاده از فرایند سونوفتوفنتون انجام داده‌اند، در این فرایند غلظت بهینه Fe^{+2} برابر ۱ میلی مولار به دست آمده و مشخص شده افزایش غلظت Fe^{+2} از این مقدار نه تنها کارایی را افزایش نمی‌دهد؛ بلکه سبب کاهش کارایی می‌شود [۳۶].

در مطالعه‌ای که Ghauch و همکاران در حذف سولفامتازول با استفاده از فرایند PS/ micrometric Fe انجام داده‌اند از ذرات مقیاس میکرو Fe^0 برای تولید Fe^{+2} استفاده شده است، غلظت بهینهFe^0 برابر ۲/۲۳ میلی مولار به دست آمده است، افزایش غلظتFe^0 به بیش از مقدار بهینه، سبب کاهش کارایی فرایند شد [۳۷].

اثر غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک

روند حذف سیپروفلوکساسین در غلظت‌های مختلف در شکل (۵) نشان داده است که با افزایش غلظت اولیه سیپروفلوکساسین، کارایی حذف کاهش می‌یابد در حالی که میزان سیپروفلوکساسین حذف‌شده افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت اولیه سیپروفلوکساسین، مقدار کل آنتی‌بیوتیک در محلول آبی افزایش می‌یابد؛ در حالی که شرایط کاویتاسیون و مقدار رادیکال هیدروکسیل ثابت است که این امر می‌تواند کارایی حذف و میزان تجزیه آن را کاهش دهد [۲]. افزون بر آن، افزایش غلظت سیپروفلوکساسین، می‌تواند منجر به تولید محصولات میانی بیشتر و مقاوم‌تر با میل واکنشی بالا شود؛ بنابراین کاهش کارایی حذف آنتی‌بیوتیک می‌تواند به دلیل رقابت و مداخله محصولات میانی حاصل از تجزیه سیپروفلوکساسین در واکنش با رادیکال‌های هیدروکسیل باشد که در نهایت منجر به کاهش واکنش سیپروفلوکساسین با رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود [۱۹]. با این حال، با افزایش غلظت سیپروفلوکساسین در محلول‌های آبی، مولکول‌های سیپروفلوکساسین بیشتری وارد حباب‌های کاویتاسیون و اینترفاز آب - حباب می‌شوند و در نتیجه مقدار کل سیپروفلوکساسین حذف‌شده افزایش می‌یابد [۱۸]. در تحقیق مشابه دیگری، Roy و همکاران در سال۲۰۲۳ تجزیه سیپروفلوکساسین را با استفاده از فرایند فتوکاتالیزوری بررسی کرده و به این نتیجه رسیده‌اند که سرعت فتولیز به غلظت اولیه سیپروفلوکساسین وابسته است؛ بدین صورت که با افزایش غلظت اولیه سیپروفلوکساسین، سرعت فتولیز به صورت چشمگیری کاهش می‌یابد [۱۷].

بررسی تاثیر رادیکال اسکاونجر در میانگین بازده حذف

کاهش راندمان حذف آنتی‌بیوتیک در فرایند سونوفتوکاتالیستی به وسیله ترشیاری بوتیل الکل و متانول، نشان‌دهنده این است که رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل و سولفات در این فرایند نقش مهمی در حذف سیپروفلوکساسین دارند.

نتایج نشان داده است که فعال‌سازی پرسولفات با اشعه فرابنفش و امواج اولتراسوند منجر به تشکیل رادیکال‌های سولفات می‌شود. حضور رادیکال‌های سولفات در محلول‌های آبی ممکن است منجر به واکنش‌های تبادلات رادیکالی به منظور تولید رادیکال‌های هیدروکسیل شود؛ بنابراین هر دو رادیکال سولفات و هیدروکسیل مسئول تجزیه

[Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2025-08-01]

آلاینده‌های آلی با فرایند اشعه فرابنفش، امواج اولتراسونیک و پرسولفات هستند [۳۸]. نتایج مطالعه نشان داده است که در تجزیه سیپروفلوکساسین با فرایند سونوشیمیایی، هر دو رادیکال سولفات و هیدروکسیل نقش دارند، اما رادیکال غالب در تجزیه سیپروفلوکساسین در هر سه سطح اسیدی، خنثی و قلیایی، رادیکال سولفات است.

Fang و همکاران در سال ۲۰۰۷ اکسیداسیون تری کلرو اتیلن را با استفاده از پرسولفات در دمای محیط مطالعه کرده‌اند. در مطالعه آن‌ها گونه‌های غالب فعال در تجزیه تحت شرایط اسیدی رادیکال‌های سولفات و تحت شرایط قلیایی رادیکال‌های هیدروکسیل هستند [۳۹].

معدنی‌سازی فرایند سونوفتوکاتالیستی

نتایج حاصل از آنالیز COD نشان داده است که در تجزیه آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین با استفاده از فرایند سونوفتوکاتالیستی میزان معدنی‌سازی حدود ۷۹/۸۵ درصد بوده است. معدنی‌سازی نشدن کامل سیپروفلوکساسین با این فرایند، نشان‌دهنده تشکیل فراورده‌های جانبی برآمده از تجزیه سیپروفلوکساسین طی فرایند و پایداری ساختاری بیشتر آنتی‌بیوتیک‌ها است.

نتایج به‌دست‌آمده نشان داده است که فرایند سونوفتوکاتالیستی توانایی معدنی‌سازی کامل سیپروفلوکساسین را ندارد؛ به طوری که بعد از ۹۰ دقیقه واکنش کارایی حذف CIP و COD به ترتیب ۹۲/۵۹ و ۷۹/۸۵ درصد است.

هرچه میزان معدنی‌سازی آلاینده بیشتر باشد، میزان خطرات زیست‌محیطی ناشی از تخلیه پساب کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج حاصل از این مطالعه می‌توان گفت پراکسی دی سولفات یک اکسیدکننده قوی است. به دلیل هزینه کم و کارایی بالا می‌تواند برای تجزیه و معدنی‌سازی پساب‌های حاوی بالای آنتی‌بیوتیک مانند سیپروفلوکساسین استفاده شود [۹].

بررسی تاثیر سینرژیستی فرایند سونوفتوکاتالیستی در مقایسه با فرایند فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی

کاتالیست Fe_3O_4 بعد از تابش همزمان امواج فرابنفش و فراصوت ۹۲/۵ درصد تخریب را به وجود آورد؛ در حالی که روش‌های فوتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی به طور جداگانه طی همین مدت به ترتیب ۶۱ و ۷۸ درصد تخریب را نشان داده‌اند. نتایج به‌دست‌آمده نشان‌دهنده آن است که فرایند سونوفتوکاتالیستی (امواج التراسونیک / امواج فرابنفش / نانوذرات مغناطیسی آهن و پرسولفات)، در مقایسه با فرایند سونوکاتالیستی به تنهایی (امواج التراسونیک / نانوذرات مغناطیسی آهن و پرسولفات) و فرایند فتوکاتالیستی به تنهایی (امواج فرابنفش / نانوذرات مغناطیسی آهن و پرسولفات) اثر سینرژیستی بیشتری دارد، که این اثر سینرژیستی چشمگیر فرایند ترکیبی نشان‌دهنده توانایی بسیار زیاد این فرایند در فعال‌سازی پرسولفات و تولید بیشتر رادیکال‌های آزاد فعال است [۴۰]. نتایج حاصل با مطالعه Wang و همکاران در سال ۲۰۲۲ در زمینه تجزیه سولفامتوکسازول با فرایند پرسولفات / اشعه فرابنفش مطابقت دارد [۳۵]. تنها منبع تولید رادیکال آزاد هیدروکسیل در حضور امواج اولتراسونیک، سونولیز آب است. میزان رادیکال تولیدشده طی این فرایند ناچیز است و قدرت تخریب و حذف سیپروفلوکساسین تحت این شرایط، چشمگیر نیست؛ بنابراین، فرایند سونوفتوکاتالیستی به دلیل شکل‌گیری بیشتر رادیکال‌های واکنشی و همچنین افزایش سطح فعال فوتوکاتالیست عملکرد بهتری نسبت به فرایندهای جداگانه فوتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی دارد. اثرات مثبت ترکیب فوتوکاتالیست و سونوکاتالیست به دلایل مختلفی از جمله افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در مخلوط واکنش، افزایش انتقال جرم بین فاز مایع و سطح کاتالیست، تحریک کاتالیست با امواج التراسونیک و افزایش تلاطم در مایع از طریق رشد و فروپاشی میکروحباب ها صورت می‌پذیرد.

نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که فرایند سونوفتوکاتالیستی در حضور نانوذرات مغناطیسی آهن توانایی بالایی در تخریب سیپروفلوکساسین دارد. آنالیزهای مختلف نشان داده است که نانوذرات سنتزشده به صورت متخلخل و سطح بالایی است. بیشترین راندمان اقتصادی حذف این آنتی‌بیوتیک در pH = ۷، غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر سیپروفلوکساسین با استفاده از۴ میلی مولار پرسولفات، دوز نانوذرات مغناطیسی ۰/۳ گرم بر لیتر همراه با امواج اولتراسونیک با فرکانس ۵۵۰ وات و امواج فرابنفش ۱۶ وات بوده که ۹۲/۵ درصد حاصل شده است؛ همچنین نتایج نشان داده است که فرایند تلفیقی سونوفتوکاتالیستی نسبت به فرایند سونوکاتالیستی و فتوکاتالیستی به تنهایی از اثر سینرژیستی زیادی برخوردار است. همچنین در مطالعات سینتیکی آشکار شده است که تخریب سونوفوتوکاتالیستی از سینتیک معادله مرتبه اول پیروی می‌کند. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده و با در نظر داشتن اهداف تصفیه و استانداردهای موجود برای تخلیه پساب و کم بودن هزینه عملیاتی، از این فرایند می‌توان به عنوان تصفیه نهایی پساب یا پیش‌تصفیه در مقیاس وسیع‌تر نیز استفاده کرد.

سپاسگزاری

نویسندگان از همه کسانی که برای انجام این پژوهش آنان را یاری کرده‌اند، تقدیر و تشکر می‌کنند. این مقاله حاصل طرح مصوب دانشگاه علوم پزشکی *خراسان* شمالی با کد.اخلاق IR.NKUMS.REC.1402.154 و کد طرح ۴۰۲۰۱۳۴ است.

تعارض منافع

تعارض منافعی وجود ندارد.

References

1. Al-Buriahi AK, Al-shaibani MM, Mohamed RMSR, Al-Gheethi AA, Sharma A, Ismail N. Ciprofloxacin removal from non-clinical environment: A critical review of current methods and future trend prospects. J Water Process Eng. 2022;**47**(6):102725. [DOI:10.1016/j.jwpe.2022.102725]
2. Mondal SK, Saha AK, Sinha A. Removal of ciprofloxacin using modified advanced oxidation processes: kinetics, pathways and process optimization. J Clean Prod. 2018;**171**:1203–1214. [DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.10.091]
3. Jiang WT, Chang PH, Wang YS, Tsai Y, Jean JS, Li Z, et al. Removal of ciprofloxacin from water by birnessite. J Hazard Mater. 2013;**250**:362–369. [DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.02.015] [PMID: 23474410]
4. Moreno-Switt AI, Rivera D, Caipo ML, Nowell DC, Adell AD. Antimicrobial resistance in water in Latin America and the caribbean: available research and gaps. Front Vet Sci. 2020;**7**:546.

[Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2025-08-01]

[DOI:10.3389/fvets.2020.00546]
5. Rizzi V, Gubitosa J, Signorile R, Fini P, Cecone C, Matencio A, et al. Cyclodextrin nanosponges as adsorbent material to remove hazardous pollutants from water: the case of ciprofloxacin. Chem Eng J. 2021;**411**(6):128514. [DOI:10.1016/j.cej.2021.128514]
6. Halling-Sørensen B, Lützhøft HCH, Andersen HR, Ingerslev F. Environmental risk assessment of antibiotics: comparison of mecillinam, trimethoprim and ciprofloxacin. J Antimicrob Chemother. 2000;**46**(suppl_1):53–58. [PMID: 11051625]
7. Huang S, Yu J, Li C, Zhu Q, Zhang Y, Lichtfouse E, et al. The effect review of various biological, physical and chemical methods on the removal of antibiotics. Water. 2022;14(19):3138.
8. Lucas MS, Peres JA. Removal of emerging contaminants by fenton and UV-driven advanced oxidation processes. Water, Air, Soil Pollut. 2015;**226**(8). [DOI:10.1007/s11270-015-2534-z]
9. Guney G, Sponza DT. Comparison of biological and advanced treatment processes for ciprofloxacin removal in a raw hospital wastewater. Environ Technol. 2016;**37**(24):3151–3167. [DOI: 10.1080/09593330.2016.1179348] [PMID: 27087394]
10. Zhao R, Wang Y, An Y, Yang L, Sun Q, Ma J, et al. Chitin-biocalcium as a novel superior composite for ciprofloxacin removal: Synergism of adsorption and flocculation. J Hazard Mater. 2022;**423**(PtA):126917. [DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126917] [PMID: 34464865]
11. Doğan EC. Investigation of ciprofloxacin removal from aqueous solution by nanofiltration process. Glob NEST J. 2016;**18**(2):291–308. [DOI:10.30955/gnj.001895]
12. Yan Y, Deng Y, Li W, Du W, Gu Y, Li J, et al. Phytoremediation of antibiotic-contaminated wastewater: Insight into the comparison of ciprofloxacin absorption, migration, and transformation process at different growth stages of E. crassipes. Chemosphere. 2021;**283**:131192. [DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131192] [PMID: 34144294]
13. Mekhamer W, Al-Tamimi S. Removal of ciprofloxacin from simulated wastewater by pomegranate peels. Environ Sci Pollut Res. 2019;**26**(3):2297–2304. [DOI: 10.1007/s11356-018-3639-x]
14. Pourshaban-Mazandarani M, Ahmadian M, Nasiri A, Poormohammadi A. $CuCoFe_2O_4$@ AC magnetic nanocomposite as a novel heterogeneous fenton-like nanocatalyst for ciprofloxacin degradation from aqueous solutions. Appl Water Sci. 2023;**13**(9):179. [DOI: 10.1007/s13201-023-02002-4]
15. Shah NS, Khan JA, Sayed M, Khan ZUH, Ali HS, Murtaza B, et al. Hydroxyl and sulfate radical mediated degradation of ciprofloxacin using nano zerovalent manganese catalyzed $S2O8^{2-}$. Chem Eng J. 2019;**356**:199–209. [DOI:10.1016/j.cej.2018.09.009]
16. Li Y, Chen L, Tian X, Lin L, Ding R, Yan W, et al. Functional role of mixed-culture microbe in photocatalysis coupled with biodegradation: total organic carbon removal of ciprofloxacin. Sci Total Environ. 2021;**784**:147049. [DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.147049] [PMID: 34088071]
17. Roy N, Kannabiran K, Mukherjee A. Integrated adsorption and photocatalytic degradation based removal of ciprofloxacin and sulfamethoxazole antibiotics using Fc@ rGO-ZnO nanocomposite in aqueous systems. Chemosphere. 2023;**333**:138912. [DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.138912] [PMID: 37182714]
18. Sheikhmohammadi A, Asgari E, Nourmoradi H, Fazli MM, Yeganeh M. Ultrasound-assisted decomposition of metronidazole by synthesized TiO2/Fe3O4 nanocatalyst: Influencing factors and mechanisms. J Environ Chem Eng. 2021;**9**(5):105844. [DOI:10.1016/j.jece.2021.105844]
19. Liu SL, Liu B, Xiang Z, Xu L, Wang XF, Liu Y, et al. Fabrication of $CaWO_4$ microspheres with enhanced sonocatalytic performance for ciprofloxacin removal in aqueous solution. Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp. 2021;**628**:127206. [DOI:10.1016/j.colsurfa.2021.127206]
20. Mostafapour FK, Radmehr M, Siddiqui SH, Balarak D. Evaluation of sono-photocatalytic removal of ciprofloxacin antibiotic using magnesium oxide nanoparticles from aqueous solutions. Int J Pharm Investig. 2023;**13**(2). [Link]
21. Al-Musawi TJ, Mengelizadeh N, Sathishkumar K, Mohebi S, Balarak D. Preparation of CuFe2O4/montmorillonite nanocomposite and explaining its performance in the sonophotocatalytic degradation process for ciprofloxacin. Colloid Interface Sci Commun. 2021;**45**(3):100532. [DOI:10.1016/j.colcom.2021.100532]
22. Ma X, Wang Z. Removal of ciprofloxacin from wastewater by ultrasound/electric field/sodium persulfate (US/E/PS). Processes. 2022;**10**(1):124. [DOI:10.3390/pr10010124]
23. Hu SB, Li L, Luo MY, Yun YF, Chang CT. Aqueous norfloxacin sonocatalytic degradation with multilayer flower-like ZnO in the presence of peroxydisulfate. Ultrason Sonochem. 2017;**38**:446–454. [DOI: 10.1016/j.ultsonch.2017.03.044] [PMID: 28633846]
24. Shabani N, Javadi A, Jafarizadeh-Malmiri H, Mirzaei H, Sadeghi J. Antibacterial effect of iron oxide nanoparticles (Fe_3O_4) in water treatment. Food Hygiene. 2021;**40**:61-71. [DOI:10.30495/jfh.2021.1916571.1298]
25. Ahmadi S, Osagie C, Rahdar S, Khan NA, Ahmed S, Hajini H. Efficacy of persulfate-based advanced oxidation process (US/PS/Fe_3O_4) for ciprofloxacin removal from aqueous solutions. Appl Water Sci. 2020;**10**(8). [DOI:10.1007/s13201-020-01271-7]
26. Zahoor M, Ullah A, Alam S, Muhammad M, Hendroko Setyobudi R, Zekker I, et al. Novel magnetite nanocomposites (Fe_3O_4/C) for efficient immobilization of ciprofloxacin from aqueous solutions through adsorption pretreatment and membrane processes. Water. 2022;**14**(5):724. [DOI:10.3390/w14050724]
27. Karim A V, Shriwastav A. Degradation of ciprofloxacin using photo, sono, and sonophotocatalytic oxidation with visible light and low-frequency ultrasound: degradation kinetics and pathways. Chem Eng J. 2020;**392**(9):124853. [DOI:10.1016/j.cej.2020.124853]
28. Aseev DG, Batoeva AA, Sizykh MR. Sono-photocatalytic degradation of 4-Clorophenol in aqueous solutions. Russ J Phys Chem A. 2018;92(9):1813–1819. [DOI: 10.1134/S0036024418090030]
29. Kristianto Y, Taufik A, Saleh R. Photo-, sono-and sonophotocatalytic degradation of methylene blue using Fe_3O_4/ZrO_2 composites catalysts. AIP Conf Proc. 2017; **1862**(1):030017. [DOI:10.1063/1.4991121]
30. El-Sawy AM, Salem MA, Salem IA, Hydara MM, Zaki AB. Sonophotocatalytic degradation of malachite green in aqueous solution using six competitive metal oxides as a benchmark. Photochem Photobiol Sci. 2023;**22**(3):579–594. [DOI: 10.1007/s43630-022-00336-7] [PMID: 36434430]
31. Shah J, Jan MR, Khitab F. Sonophotocatalytic degradation of textile dyes over Cu impregnated ZnO catalyst in aqueous solution. Process Saf Environ Prot. 2018;**116**:149–158. [DOI:10.1016/j.psep.2018.01.008]
32. Bahrami H, Eslami A, Nabizadeh R, Mohseni-Bandpi A, Asadi A, Sillanpää M. Degradation of trichloroethylene by sonophotolytic-activated persulfate processes: optimization using response surface methodology. J Clean Prod. 2018;**198**:1210–1218. [DOI:10.1016/j.jclepro.2018.07.100]
33. Pan Y, Zhang Y, Zhou M, Cai J, Li Xi, Tian Y. Synergistic degradation of antibiotic sulfamethazine by novel pre-magnetized Fe0/PS process enhanced by ultrasound. Chem Eng J. 2018; **354**:777-789. [DOI:10.1016/j.cej.2018.08.084]
34. Pan Y, Zhang Y, Zhou M, Cai J, Tian Y. Enhanced removal of emerging contaminants using persulfate activated by UV and pre-magnetized Fe^0. Chem Eng J. 2019; **361**:908-918.
35. Wang S, Wang J. Synergistic effect of PMS activation by Fe0@

[Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2025-08-01]

Fe3O4 anchored on N, S, O co-doped carbon composite for degradation of sulfamethoxazole. Chem Eng J. 2022;**427**(21):131960. [DOI:10.1016/j.cej.2021.131960]

36. Xu LJ, Chu W, Graham N. Degradation of di-n-butyl phthalate by a homogeneous sono–photo–Fenton process with in situ generated hydrogen peroxide. Chem Eng J. 2014;**240**:541–547. [DOI:10.1016/j.cej.2013.10.087]
37. Ghauch A, Ayoub G, Naim S. Degradation of sulfamethoxazole by persulfate assisted micrometric Fe0 in aqueous solution. Chem Eng J. 2013;**228**:1168–1181. [DOI:10.1016/j.cej.2013.05.045]
38. Hasanzadeh M, Jorfi S, Ahmadi M, Jaafarzadeh N. Hybrid sono-photocatalytic degradation of Acid Brown 14 using persulphate and ZnO nanoparticles: feasibility and kinetic study. Int J Environ Anal Chem. 2022;**102**(16):4882–4895. [DOI:10.1080/03067319.2020.1790543]
39. Fang G, Gao J, Dionysiou DD, Liu C, Zhou D. Activation of persulfate by quinones: free radical reactions and implication for the degradation of PCBs. Environ Sci Technol. 2013;**47**(9):4605–4611. [DOI: 10.1021/es400262n] [PMID: 23586773]
40. Yap HC, Pang YL, Lim S, Abdullah AZ, Ong HC, Wu CH. A comprehensive review on state-of-the-art photo-, sono-, and sonophotocatalytic treatments to degrade emerging contaminants. Int J Environ Sci Technol. 2019;**16**:601–628. [DOI:10.1007/s13762-018-1961-y]

[Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2025-08-01]