





دانشکده شیمی

رساله دکتری شیمی تجزیه

کاربرد فتوکاتالیست سنتزی و نانوجاذب های طبیعی جهت تخریب و حذف برخی ترکیبات دارویی از محیط های آبی

نگارنده:

محبوبه اسکندری

استاد راهنما:

دکتر ناصر گودرزی

استاد مشاور:

دکتر غلامرضا موسوی

بهمن ۱۳۹۷

تقدیم به:

پدر و سوزم که به من آموخت تا چگونه در عرصه زندگی، ایستادگی را تجربه نمایم و از مکاشف انسانیت را آموختم،

به مادر مهربانم که وجودم برایش همه نجب بود و وجودش برایم همه مهر،

و تقدیم به خواهر و برادر عزیزم که مشوق من در طول دوران تحصیل بوده اند.

تقدیم به همسر عزیزم:

او که اسوه صبر و تحمل بوده و همواره مشکلات مسیر را برایم تسهیل نموده

تقدیم به فرزند عزیزتر از جانم: آریا

او که تولدش شیرین ترین معجزه زندگی ام بود.

تشکر و قدردانی

سپاس و ستایش **خداوند منان** که به اینجانب نعمت وجود بخشید تا بتوانم این پژوهش مختصر را تقدیم دارم. بر خود لازم می‌دانم از بزرگوارانی که مرا طی انجام این تحقیق یاری نمودند، سپاسگزاری نمایم.

عرض سپاس ویژه خود را به پیشگاه استاد راهنمای محترم، گرانقدر و فرهیخته‌ی خود جناب آقای **دکتر گودرزی** تقدیم می‌دارم. همچنین از جناب آقای **دکتر موسوی** که مشاوره این تحقیق را بر عهده داشته‌اند، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از اساتید محترم داور، جناب آقایان **دکتر اصغری**، **دکتر میرزایی** و **سرکار خانم دکتر مصدرا لامور** که زحمت داوری پایان‌نامه را بر عهده داشتند و رهنمودهای ارزشمندی برای بهبود کار ارائه دادند، تشکر و قدردانی می‌نمایم.

تعهد نامه

اینجانب محبوبه اسکندری دانشجوی دوره دکتری رشته شیمی تجزیه دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه کاربرد فتوکاتالیست سنتزی و نانوجاذب های طبیعی جهت تخریب و حذف برخی ترکیبات دارویی از محیط های آبی تحت راهنمایی دکتر ناصر گودرزی متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه شاهرود » و یا « **Shahrood University** » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده:

در بخش اول این رساله، ابتدا نانوذرات اکسید روی به روش سل ژل سنتز و مشخصه یابی شد. سپس میزان تخریب دو داروی آنتولول و سیپروفلوکساسین از محلول های آبی تک جزئی با فرآیند فتولیز با لامپ UV ۹ وات، فرآیند جذب با نانوذرات اکسید روی و فرآیند اکسیداسیون بوسیله ی اکسید روی تحت تابش امواج UV بررسی شد. جهت بهره گرفتن از بیشترین میزان تابش، لامپ درون محلول آزمایش قرار داده شد و اثر متغیرهای آزمایشگاهی مختلف مانند pH محلول، غلظت اولیه ترکیبات، غلظت فتوکاتالیست، دور هم زدن محلول، اتمسفر محلول و اثر مزاحمت یون ها مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل از مطالعات سینتیکی در شرایط بهینه، سینتیک شبه مرتبه اول را نشان دادند. در قسمت بعدی این رساله، مواد معدنی دیاتومیت و پرلیت برای حذف دو ترکیب دارویی از محلول آبی آن ها استفاده شد. روش های مشخصه یابی نشان دادند که ذرات نانودیاتومیت به صورت ریز و کروی و ذرات نانوپرلیت به صورت دانه ای و اندازه ذرات در حد نانو بوده، از نظر کاهش مساحت ویژه و تخلخل، ترتیب نانودیاتومیت، نانوپرلیت، دیاتومیت خام و پرلیت خام را می توان در نظر گرفت. بررسی تأثیر پارامترهای مختلف نشان داد که نانوجاذب های مورد بررسی، کارایی مناسب برای جذب ترکیبات مذکور را داشته و کارایی جذب نانودیاتومیت از نانوپرلیت بیشتر بود. مطالعات ترمودینامیکی، ایزوترمی و سینتیکی نشان داد که فرآیند جذب از ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می کند. در مرحله بعد تأثیر پارامترهای نسبت وزنی NH_4Cl ، درجه حرارت کوره و زمان لازم برای اصلاح نانوذرات طبیعی دیاتومیت و پرلیت به وسیله ی NH_4Cl بررسی شد. با توجه به افزایش سطح ویژه و تخلخل جاذب ها پس از اصلاح، مجدد تأثیر پارامترهای مذکور بر میزان جذب بررسی گردید و نتایج موید افزایش راندمان جذب بود.

کلمات کلیدی: سیپروفلوکساسین، آنتولول، اکسید روی سنتزی، لامپ UV ۹ وات، نانودیاتومیت، نانوپرلیت، نانودیاتومیت اصلاح شده با NH_4Cl ، نانوپرلیت اصلاح شده با NH_4Cl .

فهرست مطالب:

۱- فصل اول، مقدمه.....	۱
۱-۱- کیفیت آب و آلودگی آن.....	۲
۱-۲- انواع آلاینده‌های آب.....	۳
۱-۲-۱- آلاینده‌های متداول در آب.....	۳
۱-۲-۲- آلاینده‌های نو پدید در آب	۴
۱-۳- ترکیبات دارویی.....	۵
۱-۳-۱- آنتی بیوتیک‌ها	۶
۱-۳-۲- داروهای قلبی عروقی.....	۷
۱-۳-۳- منابع ورود ترکیبات دارویی به آب.....	۸
۱-۴- آلاینده‌های مورد مطالعه.....	۹
۱-۴-۱- سیپروفلوکساسین.....	۹
۱-۴-۲- آتنولول.....	۱۱
۱-۵- لزوم تصفیه آلاینده‌های نوپدید.....	۱۲
۱-۶- انواع فرآیندهای حذف آلاینده‌ها.....	۱۳
۱-۶-۱- فرایندهای فیزیکی و شیمیایی.....	۱۳
۱-۶-۱-۱- فرایند جذب.....	۱۳
۱-۶-۱-۲- جاذب‌ها	۱۵
۱-۶-۱-۳- مدل‌های ایزوترم جذب سطحی	۱۶

۱۸.....	۴-۱-۶-۱- سینتیک جذب سطحی
۲۰.....	۵-۱-۶-۱- پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند جذب سطحی
۲۱.....	۲-۶-۱- فرایندهای بیولوژیکی
۲۱.....	۳-۶-۱- فرایندهای اکسیداسیون
۲۷.....	۷-۱- نانو ذرات
۲۷.....	۱-۷-۱- روش های تهیه نانوذرات
۲۸.....	۲-۷-۱- روش های مشخصه یابی
۲۸.....	۳-۷-۱- نانوذرات مورد مطالعه در این تحقیق
۲۸.....	۱-۳-۷-۱- اکسید روی
۲۹.....	۲-۳-۷-۱- نانوپرلیت و نانودیاتومیت
۲۹.....	۸-۱- اهداف
۲۹.....	۱-۸-۱- اهداف کلی
۳۰.....	۲-۸-۱- اهداف جزئی
۳۱.....	۹-۱- نوآوری تحقیق
۳۳.....	۲- فصل دوم-بخش تجربی
۳۴.....	۱-۲- مواد شیمیایی، دستگاه ها و محلول های مورد نیاز
۳۴.....	۱-۱-۲- مواد شیمیایی مورد استفاده
۳۴.....	۲-۱-۲- دستگاه ها

۳۶	۳-۱-۲- تهیه محلول ها.....
۳۷	۴-۱-۲- سنتز اکسید روی.....
۳۷	۵-۱-۲- تهیه و اصلاح نانودیاتومیت و نانوپرلیت.....
۳۸	۶-۱-۲- مشخصه یابی نانوذرات.....
۴۶	۷-۱-۲- pH نقطه بار صفر جاذب (pH_{zpc}).....
۴۸	۲-۲- روش کار در بررسی کارایی فتوکاتالیست سنتزی اکسید روی تحت تابش امواج فرابنفش جهت حذف ترکیبات دارویی از محلول های تک جزئی.....
۵۲	۳-۲- روش کار در بررسی کارایی جاذب های طبیعی دیاتومیت و پرلیت جهت حذف ترکیبات دارویی از محلول های تک جزئی.....
۵۶	۴-۲- روش کار در بررسی کارایی جاذب های طبیعی اصلاح شده با NH_4Cl و بهینه سازی پارامترهای اصلاح جهت حذف ترکیبات دارویی از محلول های تک جزئی.....
۵۹	۳- فصل سوم- بحث و نتیجه گیری
۶۰	۱-۳- بهینه سازی پارامترهای موثر بر فرایند تخریب فتوکاتالیستی داروی آنتولول و سیپروفلوکساسین در محلول های آبی تک جزئی با استفاده از لامپ UV نه وات و نانوذرات اکسید روی سنتز شده.....
۶۰	۳-۱-۱- بررسی تاثیر pH بر میزان درصد تخریب داروها.....
۶۴	۳-۱-۲- بررسی مقدار فتوکاتالیست.....
۶۷	۳-۱-۳- بررسی غلظت اولیه داروها.....

۷۰.....	۳-۱-۴- بررسی اثر اتمسفر.....
۷۲.....	۳-۱-۵- شرایط بهینه تخریب فتوکاتالیستی
۷۲.....	۳-۱-۶- اثر رادیکال خواری آنیون های مختلف.....
۷۳.....	۳-۱-۷- بررسی سینتیک واکنش تخریب فتوکاتالیستی
۷۶.....	۳-۱-۸- تخریب فتوکاتالیستی نمونه حقیقی.....
۷۶.....	۳-۱-۹- نتیجه گیری.....
۸۰.....	۳-۲- بهینه سازی پارامترهای موثر در فرایند حذف آنتولول و سیپروفلوکساسین از محلول های تک جزئی به وسیله ی جاذب های طبیعی نانودیاتومیت و نانوپرلیت.....
۸۰.....	۳-۲-۱- بررسی تاثیر pH بر میزان درصد حذف داروها.....
۸۲.....	۳-۲-۲- بررسی و بهینه سازی مقدار جاذب.....
۸۷.....	۳-۲-۳- بررسی غلظت اولیه داروها.....
۹۰.....	۳-۲-۴- بررسی اثر مدت زمان تماس.....
۹۰.....	۳-۲-۵- اثر دما.....
۹۵.....	۳-۲-۶- بررسی ایزوترم و سینتیک جذب سطحی آنتولول و سیپروفلوکساسین بر روی نانودیاتومیت و نانوپرلیت.....
۹۹.....	۳-۲-۷- بررسی پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب
۱۰۲.....	۳-۲-۸- بازیابی جاذب ها و استفاده مجدد از آن ها.....

- ۹-۲-۳- استفاده از نانودیاتومیت و نانوپرلیت در حذف آتنولول و سیپروفلوکساسین از نمونه حقیقی..... ۱۰۴
- ۱۰-۲-۳- نتیجه گیری..... ۱۰۵
- ۳-۳- بهینه سازی پارامترهای موثر در فرایند اصلاح نانوذرات دیاتومیت و پرلیت به وسیله ی NH_4Cl ۱۰۵
- ۱-۳-۳- اثر نسبت وزنی NH_4Cl ۱۰۶
- ۲-۳-۳- اثر درجه حرارت..... ۱۰۸
- ۳-۳-۳- اثر زمان لازم برای اصلاح جاذب-ها..... ۱۱۰
- ۴-۳- بهینه سازی پارامترهای موثر در فرایند حذف آتنولول و سیپروفلوکساسین به وسیله ی جاذب های طبیعی (نانوپرلیت و نانودیاتومیت) اصلاح شده با NH_4Cl ۱۱۱
- ۱-۴-۳- بررسی تاثیر pH بر میزان درصد حذف داروها..... ۱۱۱
- ۲-۴-۳- بررسی و بهینه سازی مقدار جاذب اصلاح..... ۱۱۴
- ۳-۴-۳- بررسی غلظت اولیه داروها..... ۱۱۷
- ۴-۴-۳- بررسی اثر مدت زمان تماس..... ۱۱۹
- ۵-۴-۳- اثر دما..... ۱۲۰
- ۶-۴-۳- بررسی ایزوترم و سینتیک جذب سطحی آتنولول و سیپروفلوکساسین بر روی نانودیاتومیت و نانوپرلیت اصلاحی..... ۱۲۳
- ۷-۴-۳- بررسی پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب..... ۱۲۷

- ۳-۴-۸- بازیابی جاذب‌ها و استفاده مجدد از آن‌ها.....۱۲۹
- ۳-۴-۹- استفاده از نانودیاتومیت و نانوپرلیت اصلاح شده با NH_4Cl در حذف آتنولول و سیپروفلوکساسین از نمونه حقیقی.....۱۳۱
- ۳-۴-۱۰- نتیجه گیری.....۱۳۱
- ۳-۵- جمع بندی.....۱۳۳
- ۳-۶- نوآوری تحقیق.....۱۳۴
- ۳-۷- پیشنهادات.....۱۳۵
- مراجع.....۱۳۶

فهرست جداول

- جدول (۱-۱) - مدل های ایزوترم ، شکل خطی آن ها و نحوه رسم نمودار آن ۱۸
- جدول (۲-۱) - معادلات مدل های سینیتکی، شکل خطی آن ها و نحوه رسم نمودار مربوط ۲۰
- جدول (۱-۲) مواد شیمیایی مورد استفاده ۳۵
- جدول (۲-۲) - میانگین تخمینی اندازه ذرات نانوجاذب های مورد مطالعه بر مبنای طیف XRD. ۴۱
- جدول (۳-۲) - نتایج حاصل از BET برای نانوجاذب های مورد مطالعه ۴۵
- جدول (۴-۲) - نتایج حاصل از بررسی pH نقطه بار صفر..... ۴۷
- جدول (۵-۲) - pH_{zpc} به دست آمده برای نانوذرات مورد مطالعه ۴۸
- جدول (۶-۲) - اطلاعات مربوط به منحنی کالیراسیون الف) سیپروفلوکساسین در طول موج ۲۷۳ نانومتر، ب) آنتولول در طول موج ۲۲۴ نانومتر ۵۵
- جدول (۱-۳) - نتایج حاصل از بررسی اثر pH بر راندمان تخریب آنتولول و سیپروفلوکساسین..... ۶۲
- جدول (۲-۳) - نتایج بررسی مقدار فتوکاتالیست بر راندمان تخریب آنتولول و سیپروفلوکساسین ۶۵
- جدول (۳-۳) - نتایج حاصل از بررسی غلظت اولیه ترکیبات دارویی بر راندمان تخریب آن ها ۶۸
- جدول (۴-۳) - نتایج حاصل از بررسی سینتیک واکنش تخریب فوتوکاتالیستی داروها ۷۴
- جدول (۵-۳) - مقایسه سایر تحقیقات انجام شده بر روی سیپروفلوکساسین..... ۷۸
- جدول (۶-۳) - نتایج حاصل از بررسی اثر pH بر درصد حذف ترکیبات دارویی به وسیله ی نانوذرات پرلیت و دیاتومیت..... ۸۳
- جدول (۷-۳) - نتایج حاصل از بررسی مقدار جاذب بر درصد حذف ترکیبات دارویی به وسیله ی نانوذرات دیاتومیت و پرلیت ۸۵
- جدول (۸-۳) - نتایج حاصل از بررسی غلظت اولیه ترکیبات دارویی بر درصد حذف آن ها به وسیله ی نانوذرات دیاتومیت و پرلیت ۸۸
- جدول (۹-۳) - بررسی اثر مدت زمان تماس بر درصد حذف ترکیبات دارویی تبه وسیله ی نانوذرات دیاتومیت و پرلیت ۹۱

- جدول (۳-۱۰) - مقادیر C_e و q_e در غلظت های مختلف برای سیپروفلوکساسین و آتنولول ۹۶
- جدول (۳-۱۱) - معادله فرم خطی ایزوترم های جذب و ضریب همبستگی برای جاذب های مورد استفاده ۹۷
- جدول (۳-۱۲) - ضرایب ایزوترم های جذب برای جذب سطحی سیپروفلوکساسین و آتنولول به وسیله ی نانودیاتومیت و نانوپرلیت ۹۷
- جدول (۳-۱۳) - معادله برازش خطی مدل های سینتیکی ۹۹
- جدول (۳-۱۴) - ثابت های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم ۱۰۰
- جدول (۳-۱۵) - پارامترهای ترمودینامیکی آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس ۱۰۲
- جدول (۳-۱۶) - خواص آب زیرزمینی به عنوان نمونه حقیقی ۱۰۴
- جدول (۳-۱۷) - نتایج حاصل از بررسی اثر نسبت وزنی NH_4Cl به نانوجاذب ها ۱۰۷
- جدول (۳-۱۸) - نتایج حاصل از بررسی اثر درجه حرارت اصلاح نانوجاذب ها بر درصد حذف آتنولول ۱۰۹
- جدول (۳-۱۹) - نتیجه حاصل از بررسی اثر زمان اصلاح بر کارایی نانوجاذب ها در حذف آتنولول ... ۱۱۰
- جدول (۳-۲۰) - نتایج حاصل از بررسی اثر pH در راندمان حذف آتنولول ۱۱۲
- جدول (۳-۲۱) - نتایج حاصل از مقدار جاذب اصلاحی بر میزان درصد حذف ترکیبات دارویی ۱۱۵
- جدول (۳-۲۲) - نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت اولیه داروها بر راندمان حذف آن ها به وسیله ی نانوجاذب های اصلاحی ۱۱۸
- جدول (۳-۲۳) - مقادیر C_e و q_e در غلظت های مختلف سیپروفلوکساسین ۱۲۴
- ادامه جدول (۳-۲۳) - مقادیر C_e و q_e در غلظت های مختلف آتنولول ۱۲۴
- جدول (۳-۲۴) : معادله برازش خطی ایزوترم های جذب و ضریب همبستگی برازش برای جاذب های مورد استفاده ۱۲۵
- جدول (۳-۲۵) - ضرایب ایزوترم های جذب برای سیپروفلوکساسین و آتنولول به وسیله ی نانودیاتومیت و نانوپرلیت اصلاحی ۱۲۶
- جدول (۳-۲۶) - معادله برازش خطی مدل های سینتیکی ۱۲۷

- جدول (۳-۲۷) - ثابت‌های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم ۱۲۸
- جدول (۳-۲۸) - پارامترهای ترمودینامیکی آنتالپی ، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس ۱۲۹
- جدول (۳-۲۹) - مقایسه درصدهای حذف آتنولول و سیپروفلوکساسین در آب مقطر و آب زیرزمینی به وسیله ی نانوجاذب های اصلاح شده و معمولی..... ۱۳۲

فهرست اشکال

- شکل (۱-۱) - سرنوشت عمومی داروها پس از ورود به محیط..... ۹
- شکل (۲-۱) - ساختار شیمیایی سیپروفلوکساسین..... ۱۰
- شکل (۳-۱) - ساختار شیمیایی آتنولول..... ۱۲
- شکل (۴-۱) - مراحل جذب سطحی به صورت شماتیک..... ۱۵
- شکل (۵-۱) - مکانیسم پیشنهادی برای تولید جفت الکترون-حفره..... ۲۵
- شکل (۱-۲) - الگوی XRD نانو ذرات سنتزی اکسید روی و کارت استاندارد ۳۹
- شکل (۲-۲) - الگوی XRD نانوذرات دیاتومیت و نانوذرات پرلیت..... ۴۰
- شکل (۳-۲) - الگوی XRD نانوذرات دیاتومیت اصلاح شده با NH_4Cl و نانوذرات پرلیت اصلاح شده با NH_4Cl ۴۰
- شکل (۴-۲) - تصویر SEM از نانوذرات اکسیدروی (مقیاس $1\ \mu\text{m}$)..... ۴۲
- شکل (۵-۲) - تصاویر SEM با مقیاس ($100\ \text{nm}$) نانودیاتومیت و نانوپرلیت..... ۴۳
- شکل (۶-۲) - تصاویر SEM با مقیاس ($100\ \text{nm}$) نانودیاتومیت اصلاح شده با NH_4Cl نانوپرلیت اصلاح شده با NH_4Cl ۴۴
- شکل (۷-۲) - تعیین بار نقطه صفر (pH_{zpc}) اکسیدروی و نانوجاذب های طبیعی ۴۸
- شکل (۸-۲) - بررسی اثر فتولیز، جذب سطحی و تخریب فتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین..... ۵۰
- شکل (۹-۲) - بررسی اثر فتولیز، جذب سطحی و تخریب فتوکاتالیستی آتنولول..... ۵۱
- شکل (۱۰-۲) - الف) لوله کوارتزی ب) لامپ فرابنفش ج) set up آزمایش..... ۵۲
- شکل (۱۱-۲) - رسم طیف جذبی ترکیبات دارویی بر حسب طول موج..... ۵۴
- شکل (۱۲-۲) - منحنی کالیبراسیون سیپروفلوکساسین در طول موج ۲۷۳ نانومتر و آتنولول در طول موج ۲۲۴ نانومتر ۵۶
- شکل (۱-۳) - اثر pH محلول بر روی میزان تخریب فتوکاتالیستی الف) $100/0$ میلی لیتر محلول $20/00$ میلی گرم بر لیتر آتنولول با $0/0100$ گرم اکسیدروی ب) $100/0$ میلی لیتر محلول $10/00$ میلی گرم بر لیتر سیپروفلوکساسین با $0/0100$ گرم اکسید روی..... ۶۳

- شکل (۲-۳)- بررسی اثر مقدار فتوکاتالیست الف) ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر آنتولول ب) ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر سیپروفلوکساسین ۶۶
- شکل (۳-۳)- بررسی اثر غلظت اولیه دارو الف) ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آنتولول ب) ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول سیپروفلوکساسین ۶۹
- شکل (۴-۳)- بررسی اثر اتمسفر الف) ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر آنتولول ب) ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر سیپروفلوکساسین ۷۱
- شکل (۵-۳)- بررسی سینتیک واکنش تخریب داروها الف) ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر آنتولول ب) ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر سیپروفلوکساسین ۷۵
- شکل (۶-۳)- ساختار سیپروفلوکساسین در محیط های الف) اسیدی ب) خنثی ج) قلیایی ۸۲
- شکل (۷-۳)- بررسی اثر pH بر راندمان حذف محلول آنتولول ۸۴
- شکل (۸-۳)- بررسی اثر pH بر راندمان حذف محلول آنتولول ۸۴
- شکل (۹-۳)- بررسی اثر مقدار نانوجاذب بر راندمان حذف محلول آنتولول ۸۶
- شکل (۱۰-۳)- بررسی اثر مقدار نانوجاذب بر راندمان حذف محلول سیپروفلوکساسین ۸۶
- شکل (۱۱-۳)- بررسی اثر مقدار غلظت اولیه آنتولول بر راندمان حذف محلول آنتولول ۸۹
- شکل (۱۲-۳)- بررسی اثر مقدار غلظت اولیه سیپروفلوکساسین بر راندمان حذف محلول سیپروفلوکساسین ۸۹
- شکل (۱۳-۳)- بررسی اثر مدت زمان تماس بر راندمان حذف محلول آنتولول ۹۲
- شکل (۱۴-۳)- بررسی اثر مدت زمان تماس بر راندمان حذف محلول سیپروفلوکساسین ۹۲
- شکل (۱۵-۳)- بررسی اثر دما بر راندمان حذف ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آنتولول الف) pH=۷/۰ در حضور ۱۰/۰ میلی گرم نانودیاتومیت ب) pH=۷/۰ در حضور ۱۰/۰ میلی گرم نانوپرلیت ۹۳
- شکل (۱۶-۳)- بررسی اثر دما بر راندمان حذف ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول سیپروفلوکساسین الف) pH=۶/۰ در حضور ۱۵/۰ میلی گرم نانودیاتومیت ب) pH=۶/۰ در حضور ۱۵/۰ میلی گرم نانوپرلیت ۹۴
- شکل (۱۷-۳)- نتایج استفاده مجدد از نانوجاذب ها برای حذف آنتولول ۱۰۳

- شکل (۳-۱۸) - نتایج استفاده مجدد از نانوجاذب ها برای حذف سیپروفلوکساسین..... ۱۰۳
- شکل (۳-۱۹) - بررسی اثر نسبت وزنی NH_4Cl به نانو جاذب بر راندمان حذف آنتولول..... ۱۰۸
- شکل (۳-۲۰) - بررسی اثر دمای اصلاح بر راندمان حذف آنتولول ۱۰۹
- شکل (۳-۲۱) - اثر زمان فعال سازی بر راندمان حذف آنتولول..... ۱۱۱
- شکل (۳-۲۲) - بررسی اثر pH بر راندمان حذف آنتولول..... ۱۱۳
- شکل (۳-۲۳) - بررسی اثر pH بر راندمان حذف سیپروفلوکساسین..... ۱۱۴
- شکل (۳-۲۴) - بررسی اثر مقدار جاذب اصلاحی بر راندمان حذف آنتولول..... ۱۱۶
- شکل (۳-۲۵) - بررسی اثر مقدار جاذب اصلاحی بر راندمان حذف سیپروفلوکساسین..... ۱۱۶
- شکل (۳-۲۶) - بررسی اثر غلظت اولیه آنتولول بر راندمان حذف آن..... ۱۱۸
- شکل (۳-۲۷) - بررسی اثر غلظت اولیه سیپروفلوکساسین بر راندمان حذف آن..... ۱۱۹
- شکل (۳-۲۸) - بررسی اثر زمان بر راندمان حذف آنتولول ۱۲۰
- شکل (۳-۲۹) - بررسی اثر زمان بر راندمان حذف سیپروفلوکساسین..... ۱۲۰
- شکل (۳-۳۰) - بررسی اثر دما بر راندمان حذف آنتولول به وسیله‌ی نانودیاتومیت ۱۲۲
- شکل (۳-۳۰) - بررسی اثر دما بر راندمان حذف آنتولول به وسیله‌ی نانوپرلیت..... ۱۲۲
- شکل (۳-۳۱) - بررسی اثر دما بر راندمان حذف سیپروفلوکساسین به وسیله‌ی نانو دیاتومیت ۱۲۳
- شکل (۳-۳۱) - بررسی اثر دما بر راندمان حذف سیپروفلوکساسین به وسیله‌ی نانوپرلیت..... ۱۲۳
- شکل (۳-۳۲) - نتایج استفاده مجدد از نانوجاذب ها برای حذف آنتولول..... ۱۳۰
- شکل (۳-۳۳) - نتایج استفاده مجدد از نانوجاذب ها برای حذف سیپروفلوکساسین ۱۳۰

فصل اول

مقدمه

۱-۱- کیفیت آب و آلودگی آن

امروزه صنایع دارویی و بهداشتی سبب ورود آلاینده‌های متنوعی به محیط زیست و منابع آب، و باعث تهدید سلامت مردم و محیط زیست شده اند، لذا حذف آلاینده‌ها از منابع آب و محیط زیست ضروری است. از جمله آلاینده‌هایی که امروزه بیش از پیش توجه محققین را متوجه خود نموده است، داروهایی از قبیل آنتی بیوتیک ها و داروهای قلبی هستند که به همراه فاضلاب‌های خانگی، پساب صنایع دارویی، فاضلاب بیمارستان‌ها و کلینیک‌های دامپزشکی به مقدار قابل توجهی وارد منابع آب و محیط زیست می‌شوند. با توجه به مصرف خودسرانه این داروها و همچنین فروش بدون نسخه پزشک امروزه فاضلاب‌های خانگی نیز محتوی مقادیر زیادی باقی مانده این داروهای مصرفی به وسیله ی انسان می‌باشند. معمولاً این داروها می‌توانند با عبور از فرایندهای متداول تصفیه فاضلاب به همراه پساب، وارد خاک و یا منابع آب‌های سطحی، زیرزمینی و شرب شوند. افزایش مقدار و تنوع داروهای مصرفی، سبب ورود بیشتر آن‌ها از طرق مختلف به محیط شده است [۱-۲]. با تأسف امروزه اطلاعات موجود در خصوص سرنوشت و خطرات ناشی از داروها در محیط بسیار کم است. کومرر^۱ در مطالعه خود گزارش نموده ۷۰ درصد آنتی بیوتیک تولید شده در آمریکا که معادل ۱۵۰ تن می‌شود، به وسیله ی بخش دامپروری و برای درمان حیوانات مصرف می‌گردد و بخش زیادی از آن وارد محیط زیست می‌گردد. در حال حاضر قوانین موجود برای کنترل داروها در منابع آب‌های سطحی، زیر زمینی و آشامیدنی کافی نیست، چون فرض می‌شود مقادیر آن‌ها در آب بسیار کم و در ارزیابی خطرات زیست محیطی، اثرات ثابت شده و معنی داری روی انسان و محیط زیست نشان نداده اند. در حال حاضر به سبب تولید و مصرف هزاران ترکیب شیمیایی در جوامع مختلف علاوه بر آلودگی‌های بیولوژیکی، آلودگی‌های شیمیایی نیز به منابع آب راه یافته و نگرانی‌های بسیاری را به وجود آورده است. به طوری که سازمان بهداشت جهانی مهم‌ترین نارسایی قرن بیستم را عدم دسترسی همگان به آب آشامیدنی سالم و کافی

¹Kumerer

عنوان کرده، لذا اهمیت این موضوع به گونه ای است که مجمع عمومی سازمان ملل رسماً فاصله ی سال‌های ۲۰۰۵ تا ۲۰۱۵ را دهه ی بین‌المللی، آب برای زندگی نامگذاری کرده است [۴-۳].

از آنجا که روش‌های متعارف تصفیه به ویژه روش‌های زیستی برای تصفیه پساب‌های حاوی مولکول‌های جدید و مقاوم پاسخگو نمی‌باشد، لذا لازم به نظر می‌رسد روش‌های تصفیه‌ای جدیدی ابداع و به کار گرفته شود [۴].

۱-۲- انواع آلاینده‌های آب

به طور کلی آلاینده‌ها به دو دسته شامل آلاینده‌های متداول و آلاینده‌های نوپدید در آب تقسیم می‌شوند:

۱-۲-۱- آلاینده‌های متداول در آب

آب‌های طبیعی ممکن است دارای میکروارگانیسم‌های مختلف، ترکیبات آلی و غیر آلی محلول و معلق باشند. این ترکیبات ممکن است از منابع طبیعی و فروشویی مواد زاید شهری در آب ایجاد شوند. ترکیبات غیر آلی از فرسایش و فروشویی سنگ‌ها، خاک‌ها و رسوبات منشاء می‌گیرند. آلاینده‌های غیر آلی اصلی و متداول آب شامل بی‌کربنات، کلراید، سولفات، نیتрат، فسفات، کلسیم، منیزیم، سدیم، پتاسیم و تا حدودی آهن و منگنز در آب می‌باشد. ترکیبات آلی متداول موجود در آب‌های طبیعی از تجزیه مواد گیاهی و حیوانی منشاء می‌گیرند که بیشتر در اثر تخلیه فاضلاب‌ها و رواناب‌های شهری و کشاورزی به آب‌های سطحی راه می‌یابند. این ترکیبات عمداً پروتئینی، کربوهیدرات و چربی هستند و مهمترین مشکلات آن‌ها شامل ایجاد رنگ و کدورت، کاهش اکسیژن محلول، ایجاد طعم و بو و ایجاد ترکیبات هالوژنه به هنگام کلرزنی می‌باشند [۳].

از دیگر آلاینده های متداول مهم آب آلودگی میکروبی است که بیشتر در اثر ورود فاضلاب های خانگی در آب وارد شده و شامل باکتری ها، ویروس ها، قارچ ها و مخمرها، جلبک ها، تک یاخته ها و کرم های انگلی می باشند که در انتقال بیماری های عفونی به وسیله ی آب آلوده نقش دارند [۳].

۱-۲-۲-آلاینده های نو پدید در آب

با پیشرفت صنایع و افزایش جمعیت آلاینده های شیمیایی جدیدی کشف و مورد استفاده قرار گرفتند که مقادیر زیادی از آن ها روزانه از طریق جریان های فاضلاب وارد محیط زیست و منابع آب های طبیعی می شوند. فعالیت های کشاورزی و صنعتی شامل نفت و پتروشیمی، صنایع ساخت و تولید ترکیبات شیمیایی، صنایع دارویی و فعالیت های بیمارستانی، صنایع ساخت کاغذ و صنایع غذایی از منابع مهم این آلاینده ها می باشند. این آلاینده ها به دو دسته اند:

الف - مواد غیر آلی جزیی در آب که شامل آرسینک، آزبست، کروم، کادمیوم، مس، سرب، جیوه و سایر فلزات سنگین می باشند، که وجود آن ها در آب غیر ضروری و سمی است [۳].

ب - مواد آلی

از سال ۱۹۴۰ تاکنون بیش از صد هزار نوع ترکیب آلی ساخته شده است، بسیاری از این ترکیبات به طور بی رویه استفاده می شوند و پساب حاصل از صناعی که از آن ها استفاده می کنند، وارد محیط زیست شده و سبب گردیده که غلظت این مواد در آب های سطحی وزیرزمینی افزایش یابد. بسیاری از این ترکیبات حتی در غلظت بسیار پایین سرطانزا، جهشزا یا ناهنجاریزا می باشند [۳-۴]. دسته های اصلی ترکیبات آلی مصنوعی که از نظر بهداشتی و تصفیه مشکلزا هستند شامل سورفاکتانت ها، آفت کش ها و علف کش ها، داروها، حلال های پاک کننده پلی کلرینیتد بی فنیل ها^۲ (PCBs) و

^۲ polychlorinated Biphenyls

تری هالومتان ها (THMs)^۳ می باشند [۶-۹]. با پیدایش و انتشار این مواد و شناسایی اثرات آن ها در طول سه دهه گذشته، قانون دفع مواد زائد مورد توجه قرار گرفت.

تمرکز و توجه این قانون بیشتر به درجه سمیت و سرطانزایی ترکیبات دارویی و مواد شیمیایی بهداشتی مورد مصرف خانگی (شوینده ها، مواد ضد بو و ضد چربی و غیره) می باشد که پتانسیل آلودگی زیست محیطی دارند و در زمره آلاینده های نوپدید محیطی قرار می گیرند و ضمناً اطلاعات زیادی در مورد سرنوشت آن ها در محیط وجود نداشته و نیاز به بررسی بیشتر می باشد [۱۰].

۱-۳- ترکیبات دارویی

ترکیبات دارویی گروه بزرگی از مواد درمانی انسان ها و حیوانات می باشند که به مقدار زیادی در سراسر جهان استفاده می شوند هر چند مقدار آن ها در محیط های آبی کم است، ولی ورود دائم و دراز مدت آن ها در آب ها سبب ایجاد پتانسیل خطر برای محیط های فوق و ارگانیزم های آن ها می گردد. بنابراین در چند سال آینده این ترکیبات یکی از معضلات غیرمنتظره زیست محیطی خواهند بود [۱۱]. امروزه حدود ۳۰۰۰ نوع از ترکیبات دارویی مختلف در اروپا استفاده می شود که مسکن ها، آنتی بیوتیک ها، داروهای ضد دیابت، گوارشی، تنظیم کننده چربی، ضد افسردگی و عصبی، داروهای ضد درد، داروهای ناتوانی جنسی، ضد انسداد، داروهای قلبی و ضد بارداری فراوان ترین آن ها می باشند [۱۱-۱۲]. صنایع داروسازی به طور مرتب در سراسر جهان از مواد آلی و غیر آلی به عنوان ماده خام استفاده و مواد دارویی را سنتز می نمایند. این ترکیبات به وسیله ی کارخانجات فوق و یا به وسیله ی مصرف کنندگان وارد محیط شده و آلودگی های زیست محیطی ناشی از داروها به عنوان مشکل جدی مطرح می باشد. تنها در کشوری مثل آمریکا بیش از ۷۰ نوع از این ترکیبات با غلظت ۱-۰/۰۱ میکروگرم بر لیتر در آب های سطحی و زیر زمینی شناسایی شده است [۱۳-۱۴]. داروهای دفعی از بدن به وسیله

³ Trihalomethane

ی ادرار و مدفوع بدون تغییر وارد شبکه‌های جمع آوری فاضلاب و سپس تصفیه خانه‌ها می‌شود، روش‌های تصفیه متداول فقط چند نوع از این ترکیبات را حذف می‌نماید و بیشتر این ترکیبات مقاوم بوده و بدون تغییر با پساب تصفیه خانه‌ها وارد خاک و آب‌های سطحی و نهایتاً آب‌های زیر زمینی و آب‌های شرب می‌شوند [۱۳-۱۵-۱۶]. داروها جهت ایجاد تاثیرات فیزیولوژیکی در غلظت‌های کم برای انسان و حیوانات ساخته شده اند لذا مقاومت در برابر تجزیه زیستی و دیگر فعالیت‌های زیستی از خواص اصلی این آلاینده‌ها می‌باشد. داروها دارای ساختمان شیمیایی طویل بوده و برای مدت طولانی در محیط زیست باقیمانده و خطرات جدی حتی در غلظت کم برای محیط دارند [۱۱-۱۷]. اثرات ورود داروها در محیط می‌تواند برای موجودات زنده (ارگانیزم‌ها یا سایر موجودات اکوسیستم) خاصیت سمی داشته باشد، بعلاوه بعضی از انواع مخصوص داروها مانند آنتی بیوتیک‌ها ممکن است سبب تغییر ژنوم میکروارگانیسم‌ها گردند و آن‌ها را در برابر داروهای فوق مقاوم نمایند. همچنین وجود بعضی از داروهای منقطع کننده هورمون‌های غدد درون ریز، در آب سبب ایجاد اختلال در سیستم غدد درون ریز انسان می‌گردند. وجود بعضی از ترکیبات دارویی حتی در غلظت کم برای ماهی‌ها و ارگانیزم‌های دریایی اثرات سمی دارند [۱۸]. آلودگی غذای حیوانات به دیکلوفناک در غلظت ۱۱۷ میلی گرم بر کیلوگرم سبب از کار افتادگی کلیه و تورم کبد در پستانداران گردیده است [۱۸].

۱-۳-۱- آنتی بیوتیک‌ها

آنتی بیوتیک‌ها یکی از مهم‌ترین گروه‌های دارویی هستند که بطور فعال و وسیع جهت حذف شیمیایی میکروب‌ها استفاده می‌شوند آن‌ها عموماً برای درمان بیماری‌های انسان، حیوانات و گیاهان کشاورزی استفاده می‌شوند. بعلاوه مقدار زیادی از آن‌ها را به عنوان محرک رشد در گیاهان کشاورزی و حیوانات اهلی بالاخص طیور و همچنین به عنوان مکمل غذایی در ماهی‌های پرورشی استفاده می‌کنند [۱۴]، از آن‌ها همچنین در محیط‌های کشت مایع جهت افزایش رشد میکروبی استفاده می‌گردد [۱۸]. همچنین بسیاری از آن‌ها به منظور تاثیر بهتر دارویی، دارای ساختمان شیمیایی طویل

هستند و در مقابل تجزیه زیستی و متابولیسم بدن مقاوم می‌باشند بطوری که بیش از ۹۰٪ آن‌ها پس از مصرف با ادرار و مدفوع از بدن دفع می‌گردند، بسیاری از آن‌ها چربی دوست بوده و در برابر تجزیه زیستی مقاوم هستند [۱۹]. در سال ۲۰۰۲، وایز^۴ تخمین زده که میزان کل آنتی بیوتیک‌های مصرفی جهان بین صد تا دویست هزار تن در سال می‌باشد [۲۰]. در دسترس بودن عمومی آنتی بیوتیک‌ها در کشورهای در حال توسعه جهت کنترل بیماری‌های واگیردار در انسان و حیوان مدید است ولی استفاده غیر اصولی از آن‌ها یک مشکل مهم است [۲۱].

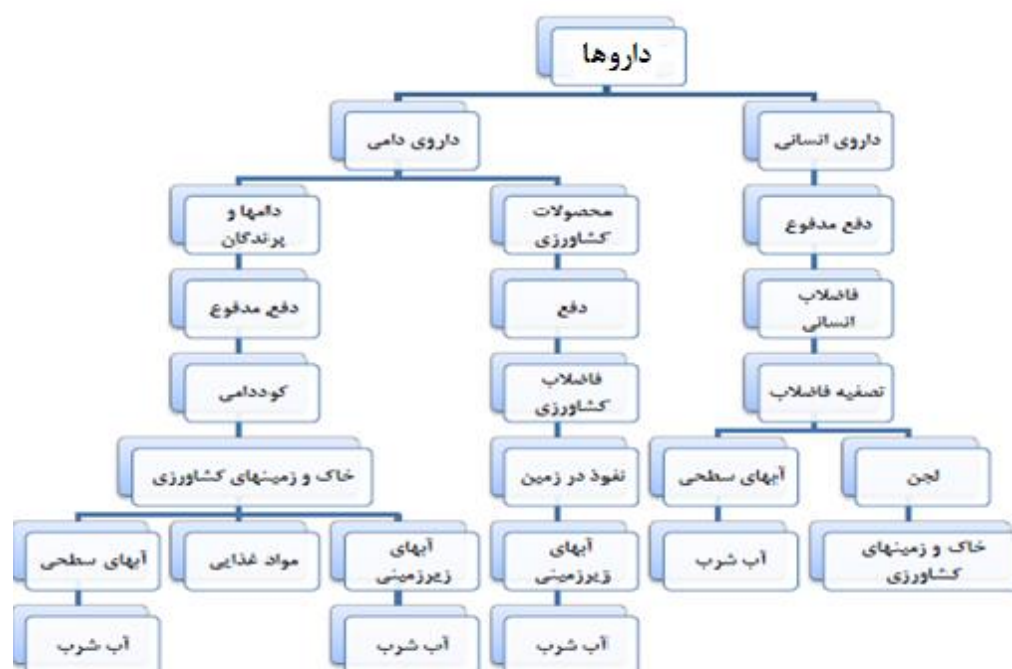
۱-۳-۲- داروهای قلبی عروقی

یکی از مهمترین بخش‌های صنعت دارویی، داروهای قلبی عروقی هستند. هر ساله نزدیک به ۳۲ میلیون مورد سکته قلبی و مغزی در دنیا رخ می‌دهد که باعث مرگ بیش از ۱۷ میلیون نفر می‌شود که سهم بیماری‌های قلبی عروقی از موارد مرگ و میر بالغ بر ۴۸ درصد است. کشور ما نیز از این فائده مستثنی نبوده و هر ساله تعداد زیادی از افراد جامعه به دلیل این مشکلات، شانس زندگی خود را از دست می‌دهند. اولین علت مرگ در کشور با ۳۹/۳ درصد کل مرگ‌ها، ناشی از بیماری‌های قلبی عروقی است [۲۲]. بیماری‌های قلبی عروقی معمولاً مزمن بوده و نیاز به مصرف طولانی مدت دارو جهت کنترل علائم و کاهش مرگ و میر دارند. در این میان گروه دارویی بتابلاکرها پرمصرف‌ترین گروه داروهای قلبی عروقی است [۲۳]. با توجه به سهل الوصول بودن داروهای قلبی، فروش بدون نسخه پزشک، مصرف خودسرانه، قیمت مناسب و همچنین تولید داخلی دارو انتظار می‌رود در پساب بیمارستان‌ها، صنایع داروسازی و پساب خانگی این دسته از ترکیبات دارویی وجود داشته باشند.

⁴ Wise

۱-۳-۳- منابع ورود ترکیبات دارویی به آب

تا قبل از سال ۱۹۹۰ به علت عدم وجود دستگاه های دقیق آزمایشگاهی اطلاعات زیادی در مورد سرنوشت داروها پس از ورود به محیط در دست نبوده است. ولی پس از آن با پیشرفت آنالیز دستگاهی امکان سنجش داروها در غلظت های کم میسر گردید، مهم ترین منابع داروها مصارف خانگی، بیمارستان ها، مراکز پرستاری، مراکز تولید تغذیه دام ها و طیور (به عنوان محرک رشد) و کارخانجات داروسازی می باشند [۲۴]. وقتی ترکیبات دارویی وارد بدن انسان یا دام ها می شوند مقدار زیادی از آن ها و یا محصولات فرعی آن ها از بدن خارج شده و وارد شبکه های جمع آوری فاضلاب می گردند. فاضلاب های حاوی ترکیبات دارویی در صورت تصفیه در مراحل مختلف بسته به نوع ترکیب دارویی مقداری تجزیه بیولوژیکی و مقداری جذب لجن می گردد که خود سبب آلودگی لجن تصفیه خانه می شود. هر چند تعیین سهم هر کدام از روش های حذف (تجزیه و جذب) بسته به نوع ترکیب دارو و روش تصفیه بایستی مورد بررسی قرار گیرد ولی مطالعات نشان می دهد که در روش های تصفیه متداول فاضلاب های شهری کمتر از ۳۱ درصد ترکیبات دارویی در تصفیه خانه ها تجزیه بیولوژیک می گردد و مابقی یا جذب لجن و یا با پساب از تصفیه خانه خارج می شوند [۱۶، ۲۴]. بیشتر لجن های تولیدی و فضولات دامی جهت تقویت زمین های زراعی به عنوان کود استفاده می شود به عنوان مثال حدود ۶۰ درصد از ۵/۶ میلیون تن لجن خشک تصفیه خانه های آمریکا جهت باروری زمین در این کشور استفاده می شوند، در صورت آلودگی لجن های فوق، ترکیبات دارویی وارد خاک های زراعی، محصولات کشاورزی و آب های زیر زمینی می گردند [۱۶، ۱۹]. کارخانجات داروسازی نیز دارای حجم زیادی پساب با غلظت بالایی از ترکیبات دارویی هستند که در صورت عدم تصفیه پیشرفته مقدار زیادی ترکیبات دارویی را وارد منابع آب می نمایند. شکل (۱-۱) سرنوشت عمومی داروها را پس از ورود به محیط نشان می دهد [۱۳].



شکل (۱-۱) - سرنوشت عمومی داروها پس از ورود به محیط

۴-۱- آلاینده های مورد مطالعه

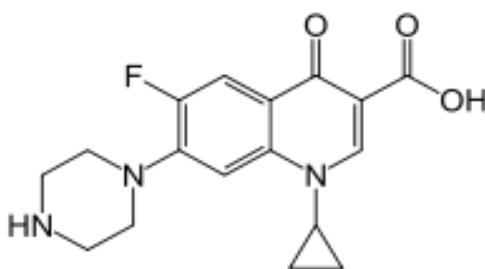
۴-۱-۱- سیپروفلوکساسین^۵

در سالهای اخیر با توجه به توسعه علوم پزشکی و همچنین شیوع و بروز بیماریهای مختلف، استفاده از داروها به ویژه آنتی بیوتیکها افزایش یافته است. مصرف سالیانه آنتی بیوتیکها در جهان ۱۰۰ تا ۲۰۰ هزار تن برآورد شده است [۲۰]. از آنجایی که این ترکیبات آلی به ندرت دچار تخریب بیولوژیکی می گردند، در محیط طبیعی از قبیل آب های زیرزمینی و سطحی و خاک حضور دارند و وجود این ترکیبات در محیط موجب برهم زدن تعادل اکولوژیکی، ایجاد مقاومت باکتریایی، تغییر جمعیت میکروبی خاک، نفوذ به آب های زیرزمینی و ایجاد بیماری های مختلف در انسان می گردد [۱۷، ۱۹]. فلوروکینولونها^۶ دسته مهمی از آنتی بیوتیکها هستند که کاربرد گسترده ای در پزشکی و

^۵ Ciprofloxacin

^۶ Fluoroquinolone

دامپزشکی دارند. سیپروفلوکساسین یکی از مهمترین آنتی بیوتیک های این گروه می باشد که در برابر طیف گسترده ای از باکتری های گرم مثبت و منفی فعال است. این دارو برای درمان عفونت های دستگاه ادراری، تنفسی و گوارشی با عملکرد بالا به کار می رود [۲۲]. این ترکیب هتروسیکل و آروماتیک (شکل ۲-۱) دارای فرمول $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ و جرم مولکولی ۳۳۱/۳۴ گرم بر مول می باشد. حضور اتم فلوئور در ترکیب این دارو باعث ثبات و پایداری آن در محیط می باشد، به همین دلیل به عنوان یک آلاینده در محیط مطرح است [۲۳]. غلظت متوسط سیپروفلوکساسین در فضولات دامی ۳۳/۹۸ میلی گرم بر کیلوگرم، در فاضلاب و لجن کارخانه داروسازی به ترتیب ۳۰ میلی گرم بر لیتر و ۲/۴ میلی گرم بر کیلوگرم و در پساب بیمارستان ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر می باشد [۲۴-۲۸]. وجود این آنتی بیوتیک در آب آشامیدنی باعث سردرد، تهوع، استفراغ، اسهال و واکنش های آلرژیک در انسان شده و موجب تداخل در فتوسنتز گیاهان آبی و ایجاد ناهنجاری مورفولوژیکی در گیاهان می گردد و در گیاهان زراعی وارد می شود [۱۵، ۲۸]. با توجه به موارد بیان شده و گسترش روزافزون استفاده از داروی سیپروفلوکساسین و از سوی دیگر خطرات زیست محیطی و عوارض فراوان این دارو برای انسان، کنترل و حذف این آلاینده قبل از ورود به محیط زیست بسیاری ضروری می باشد.



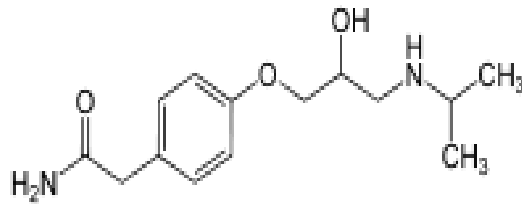
شکل (۲-۱) - ساختار شیمیایی سیپروفلوکساسین

۱-۴-۲- آتنولول^۷

یکی از پرمصرفترین داروهای قلبی و عروقی، داروی آتنولول است که به دلیل شیوع بیماری های قلبی، عروقی و فشار خون جزو داروهای پرمصرف در ایران است. آتنولول (شکل ۱-۳) با فرمول $C_{14}H_{22}N_2O_3$ و جرم مولکولی $266/33 \text{ g/mol}$ در رده بتا بلاکرها است و در درمان آنژین صدری مزمن، هایپرتانسیون، کنترل زیادی فشار خون (به تنهایی یا همراه سایر داروهای کاهنده فشار خون) و پیشگیری از انفارکتوس مجدد میوکارد مصرف می شود. حدود ۵۰-۶۰ درصد دارو از مجرای گوارش جذب می شود. پیوند این دارو به پروتئین های پلاسما اندک است. متابولیسم دارو به مقدار کم در کبد صورت می گیرد. نیمه عمر دارو ۶-۷ ساعت و زمان لازم برای رسیدن به اوج اثر ۲-۴ ساعت می باشد. ۸۵-۱۰۰ درصد دارو به صورت تغییر نیافته از راه کلیه دفع می شود. باتوجه به مصرف خودسرانه و فروش بدون نسخه پزشک، پیش بینی می شود مقادیر قابل توجهی از این ترکیبات در پساب های خانگی، بیمارستانی، صنایع داروسازی و همچنین در منابع آب های زیرزمینی موجود باشد [۲۹-۳۰]. لذا حذف این آلاینده ها از محیط های آبی از ضرورت های مهم به شمار می آید.

با توجه به اهمیت حذف داروها از منابع آبی، ارائه یک روش ساده، حساس و سریع برای حذف آن ها، ضروری به نظر می رسد [۳۱-۳۳]. روش های زیادی برای حذف این ترکیبات استفاده شده که در این میان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته و از جمله تخریب فتوکاتالیستی به عنوان یک روش موثر مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. تاکنون گزارشی مبنی بر تخریب فتوکاتالیستی این دو دارو به وسیله ی نانوذرات اکسید روی و لامپ کم فشار ۹ وات جیوه و همچنین فرایند حذف آن ها به وسیله ی نانوذرات معدنی طبیعی از محیط های آبی گزارش نشده است.

⁷Atenolol



شکل (۱-۳) - ساختار شیمیایی آنتنولول

۱-۵- لزوم تصفیه آلاینده های نوپدید

رشد جمعیت و صنعتی شدن دو مشکل مهم را در پی داشت:

الف - ظهور و افزایش آلاینده های نوپدید در آب، موادی مثال داروها، سموم، مواد آلی و معدنی حاصل از فاضلاب های صنعتی و غیره که روز به روز بر میزان آن ها در منابع آب و پساب ها افزوده می شود و با ارتقاء و سخت گیرانه تر شدن استانداردهای آب شرب غلظت بسیاری از آن ها از حداکثر مجاز در آب های شرب بیشتر و نیاز به حذف آن ها ضروری می باشد [۳].

ب - با افزایش جمعیت و مصرف سرانه، نیاز به تامین آب روز به روز افزایش یافته و یکی از راه های حل این مشکل استفاده مجدد از آب های مصرف شده (پساب ها) برای مصارف غیرشرب و حتی شرب می باشد. در بسیاری از نقاط جهان همانند آمریکا، سنگاپور و مکزیک از پساب ها جهت تامین آب شرب استفاده می نمایند و این ممکن است در دیگر کشورها نیاز در آینده مورد توجه قرار گیرد. لذا تامین آب شرب و حتی استفاده بعضی صنایع از پساب های تصفیه شده نیاز به حذف کلیه آلاینده ها بالاخص آلاینده های نوپدید از آب دارد [۱۲، ۲۲]. ترکیبات دارویی نیز به عنوان یکی از آلاینده های نوپدید که در حال حاضر مصارف بالایی را در جهان داشته و روز به روز نیز به مصرف آنها افزوده می شود، بایستی از منابع آب حذف گردند [۱۲].

۱-۶- انواع فرایندهای حذف آلاینده ها

به طور کلی فرایندهای حذف آلودگی آب به سه دسته کلی تقسیم می گردند:

۱. فرایندهای بیولوژیکی

۲. فرایندهای فیزیکی و شیمیایی

۳. فرایندهای اکسیداسیون

۱-۶-۱- فرایندهای فیزیکی و شیمیایی

برخی از روش های فیزیکی و شیمیایی متداول روش های انعقاد، جذب سطحی و فیلتراسیون می- باشند. مهمترین ایراد برخی روش ها مانند فیلتراسیون هزینه بالای فیلترها و عمر محدود آنهاست [۳۹].

۱-۶-۱-۱- فرایند جذب

یکی از روش های پرکاربرد در حذف آلاینده روش فیزیکوشیمیایی می باشد. در این روش بسته به مکانیسم فرایند ممکن است نیروهای فیزیکی، شیمیایی و یا هر دو در حذف آلاینده دخالت داشته باشند. از جمله این روش ها می توان به روش جذب^۸ اشاره کرد [۳۷-۳۵]. در فرایند جذب سطحی، انتقال و تثبیت یک جزء از فاز گاز یا مایع به سطح جامد صورت می گیرد. یکی از روش های معروف برای حذف آلاینده های آلی و فلزات سنگین، جذب سطحی می باشد. مواد موجود در فاز مایع که روی سطوح جامد غیراشباع تجمع و تراکم یافته اند، سبب می شوند که مواد آلاینده از فاز مایع خارج شوند. موادی که ترکیبات شیمیایی و فلزات سمی محلول روی آن جذب می شوند، جاذب و ترکیباتی که بوسیله جاذب جذب می گردند (مانند آلاینده ها) مواد جذب شونده نامیده می شوند. جذب سطحی یک سیستم ترمودینامیکی سودمند است که در این سیستم ترکیبات مختلف برای رسیدن به تعادل در

^۸ Adsorption Method

حال رقابت با یکدیگرند. نیروهای اولیه مؤثر در جاذبه بین جذب کننده و جذب شونده، نیروی جاذبه و دافعه الکترواستاتیک بین این مواد می باشد که این نیروهای مؤثر می توانند به صورت نیروهای فیزیکی و یا شیمیایی باشند [۳۶، ۳۷].

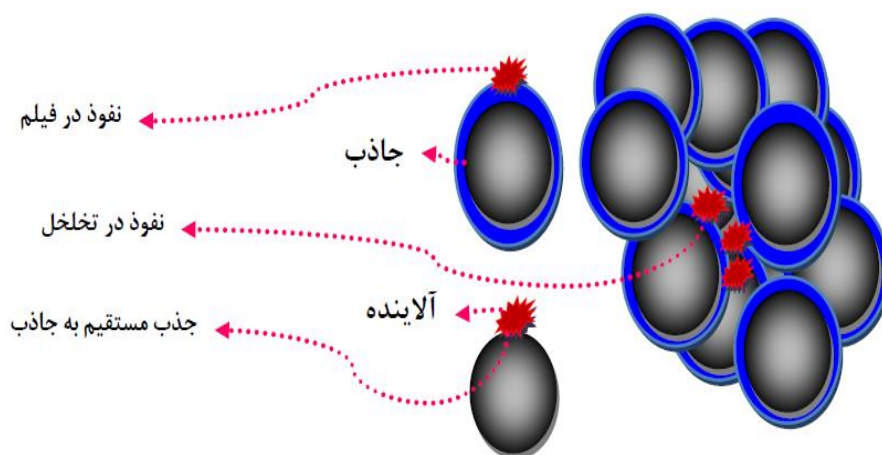
فرآیند جذب سطحی شامل سه مرحله می باشد که عبارتند از:

۱- ابتدا مولکول های جذب شونده از فاز محلول به سطح جاذب انتقال می یابند. در این فرآیند مولکول های جذب شونده (یا آلاینده) از قشر حلالی که ذره جاذب را احاطه کرده است، عبور می کند و این فرآیند نفوذ در فیلم نامیده می شود.

۲- مولکول های جذب شونده باید به حفرات موجود در درون جاذب که همان خلل و فرج هستند، منتقل شوند. این فرآیند به عنوان نفوذ در تخلخل بیان می شود.

۳- جذب شونده (آلاینده) در فاز محلول به طور مستقیم به سطوح ماده جاذب متصل می گردد. این مراحل در شکل (۱-۴) نشان داده شده است. مرحله سوم بسیار سریع روی می دهد و هیچ مقاومتی در طی عمل جذب در محیط مشاهده نمی شود و نفوذ در قشر و خلل و فرج به عنوان یک مرحله مهم و تعیین کننده سرعت جذب مطرح است.

جذب یک تکنیک قوی و ثابت شده است که برای حذف آلاینده های آلی از فاضلاب های صنعتی، خانگی و آب استفاده می شود. جذب فرآیندی ساده، کم هزینه و بدون تولید محصولات فرعی می باشد.



شکل (۴-۱) - مراحل جذب سطحی به صورت شماتیک

۱-۶-۲- جاذب ها

امروزه برای حذف آلاینده های مختلف و کنترل آلودگی، جاذب های جامد بیشترین استفاده را دارند، که از بین آن ها می توان به کربن فعال، زئولیت ها، آلومینای فعال و سیلیکاژل اشاره کرد [۳۷]. کربن فعال استفاده گسترده ای در فرایند حذف دارد ولی اغلب از مواد گران قیمت مانند چوب یا زغال سنگ تهیه می شود، فرایند تولید آن با تخریب محیط زیست همراه است، بازیابی آن هزینه بر است و همچنین ایجاد آلودگی زیست محیطی ناشی از دفع کربن اشباع منجر شد تا جاذب های کم هزینه، قابل دسترس و سازگار با محیط زیست جایگزین شوند [۳۸، ۳۹]. جاذب های طبیعی مانند دیاتومیت ها و پرلیت ها پتانسیل جذب مناسب برای آلاینده های مختلف را نشان داده اند [۴۰] و به دلیل ویژگی های منحصر به فردشان در این پژوهش به عنوان جاذب های طبیعی مورد استفاده قرار گرفتند.

۱-۶-۳-مدل‌های ایزوترم جذب سطحی^۹

الف- ایزوترم لانگمویر^{۱۰}

ایزوترم جذب لانگمویر یکی از ایزوترم‌های جذب است که به وسیله ی ایزوین لانگمویر در سال ۱۹۱۶ معرفی شده است [۳، ۳۷، ۳۴]. این مدل نسبتاً ساده بر فرضیات زیر استوار است:

جذب بر روی سطوحی با انرژی یکنواخت صورت می‌گیرد،

هیچ بر همکنشی بین مولکول‌های جذب شونده صورت نمی‌گیرد،

همه فرآیند جذب سطحی از طریق یک مکانیسم یکسان صورت می‌گیرد،

جذب فقط به صورت تک لایه می‌باشد.

مدل جذب لانگمویر به صورت رابطه (۱-۱) بیان می‌شود [۴۰].

$$q_e = q_m \frac{k_l C_e}{1 + k_l C_e} \quad (1-1)$$

که در آن، q_e ظرفیت جذب تعادلی روی جاذب بر حسب mg/g ، q_m ظرفیت نهایی جاذب بر حسب mg/g ، k_l ثابت لانگمویر بر حسب l/mg و C_e غلظت تعادلی جذب شونده در محلول بر حسب mg/L می‌باشد.

ب- ایزوترم فروندلیچ^{۱۱}

معادله جذب فروندلیچ یکی از ایزوترم‌های جذب است که به صورت تجربی بدست آمده است. این

ایزوترم اولین بار در سال ۱۹۲۶ به وسیله ی هربرت فروندلیچ ارائه شده است. در این ایزوترم فرض

^۹ Adsorption Isotherm model

^{۱۰} Langmuier Isotherm

^{۱۱} Freundlich Isotherm

شده است که جاذب دارای سطح غیر یکنواختی است که از سطوح مختلفی از سایت‌های جذب تشکیل شده است. مقدار آلاینده‌هایی که جذب شده‌اند به طور نامحدود با افزایش غلظت زیاد می‌شود. مدل جذب سطحی فروندلیچ را به صورت رابطه (۲-۱) بیان می‌کنند [۴۰، ۳].

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (2-1)$$

که در آن q_e ظرفیت جذب تعادلی روی جاذب (mg/g)، K_F ثابت فروندلیچ (mg/g)، $1/n$ شدت جذب سطحی و C_e غلظت تعادلی در محلول (mg/L) است.

برای آلاینده‌های جذب‌شده برگشت ناپذیر $1/n$ (همان شیب خط) صفر می‌باشد و نمودار به یک خط راست تبدیل می‌شود. برای آلاینده‌هایی که به طور مطلوبی جذب شده‌اند، $1/n$ بین صفر و یک تغییر می‌کند. برای آلاینده‌هایی که به طور نامطلوب جذب شده‌اند، $1/n$ بزرگ‌تر از یک و برای آلاینده‌هایی که جذب نشده‌اند یک عدد بسیار بزرگ می‌باشد. در بسیاری از موارد، یک شرایط حد واسط بین ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ مشاهده می‌شود، که در این صورت باید به شکل مناسب از معادلات ایزوترم‌های مختلف استفاده شود و یا یکی از دو معادله‌ای که بهترین برازش را با محدوده داده‌های کاربردی داشته باشد، در نظر گرفته شود.

ج) ایزوترم تمکین^{۱۲}

ایزوترم تمکین یکی از ایزوترم‌های جذب است. این رابطه بصورت زیر بیان می‌شود [۴۰]:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T C_e \quad (3-1)$$

¹² Temkin adsorption isotherm

در این معادله R ثابت عمومی گازها و برابر ۸/۳۱۴ J/mol.K است، T دمای مطلق برحسب کلوین، b

ثابت ایزوترم تمکین برحسب J/mol و مربوط به گرمای فرایند جذب است.

در جدول (۱-۱) مدل های ایزوترم های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین، شکل خطی آن ها و نحوه رسم نمودار آمده است.

جدول (۱-۱) مدل های ایزوترم ، شکل خطی آن ها و نحوه رسم نمودار آن

ایزوترم	معادله	شکل خطی	نمودار
لانگمویر	$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e$	$\frac{C_e}{q_e} \text{ vs. } C_e$
فروندلیچ	$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}}$	$\ln(q_e) = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e \text{ vs. } \ln C_e$
تمکین	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(k_T C_e)$	$q_e = \frac{RT}{b} \ln k_T + \frac{RT}{b} \ln C_e$	$q_e \text{ vs. } \ln C_e$

۱-۶-۴-۱- سینتیک جذب سطحی^{۱۳}

سینتیک شیمیایی، مسیرهای واکنش در طول زمان های رسیدن به تعادل را بیان می کند، درحالی که تعادل شیمیایی درباره مسیرها و سرعت های واکنش اطلاعات چندانی نمی دهد [۴۰، ۴۱]. سازوکار و سرعت جذب سطحی آلاینده ها با استفاده از سینتیک شبه مرتبه اول و سینتیک شبه مرتبه دوم مورد بررسی قرار گرفته است. معادلات سینتیکی، شکل خطی آن ها و نحوه رسم نمودار در جدول (۱-۲) آمده است.

الف- معادله شبه مرتبه اول^{۱۴}

¹³ adsorption kinetic

¹⁴ Pseudo first order kinetics

لاگرگرین^{۱۵} در سال ۱۸۹۸ معادله شبه مرتبه اول را برای توصیف سینتیک جذب بین فاز جامد-

مایع بیان کرد [۴۰، ۴۱]. معادله شبه مرتبه اول لاگرگرین با رابطه (۴-۱) بیان می شود.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (4-1)$$

که در آن q_t و q_e به ترتیب مقادیر جذب شده در زمان t و زمان تعادل بر حسب میلی گرم ماده جذب شده بر گرم ماده جاذب (mg/g) و K_1 ثابت سرعت مرتبه اول مجازی بر حسب (min^{-1}) برای فرآیند جذب سطحی است. در سال های اخیر به طور گسترده برای توصیف سینتیک جذب سطحی آلاینده های آب از رابطه (۴-۱) استفاده شده است که در این زمینه می توان به کارهای زیادی اشاره نمود [۴۴].

ب- معادله شبه مرتبه دوم^{۱۶}

معادله سینتیک جذب سطحی شبه مرتبه دوم آلاینده های آب با رابطه (۵-۱) بیان می شود [۴۰،

[۴۱].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5-1)$$

که در آن q_t و q_e به ترتیب مقادیر جذب شده در زمان t و زمان تعادل بر حسب میلی گرم ماده جذب شده بر گرم ماده جاذب $(mg/g)(L/mg)^{1/n}$ ، K_2 ثابت سرعت نسبی معادله شبه مرتبه دوم بر حسب ($g \text{ } mg^{-1} \text{ } min^{-1}$) برای فرآیند جذب سطحی است.

¹⁵ Lagergren

¹⁶ Pseudo second order kinetics

جدول (۲-۱) - معادلات مدل های سینتیکی، شکل خطی آن ها و نحوه رسم نمودار مربوط

مدل سینتیک	معادله	شکل خطی	نمودار
شبه مرتبه اول	$\frac{d_{qt}}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$\ln(q_e - q_t) \text{ vs. } t$
شبه مرتبه دوم	$\frac{d_{qt}}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$\frac{1}{q_t} \text{ vs. } t$

۱-۶-۵- پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند جذب سطحی

برای توصیف اثر جذب می توان از پارامترهای ترمودینامیکی مانند تغییرات در انرژی آزاد گیبس (ΔG^0)، آنتالپی استاندارد (ΔH^0) و آنتروپی (ΔS^0) استفاده کرد، که طبق روابط زیر (۶-۱) و (۷-۱) بیان می گردند:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{ad} \quad (۶-۱)$$

در این رابطه K_{ad} ثابت تعادلی جذب سطحی، T دمای مطلق (0K) و R ثابت عمومی گازهاست. ارتباط بین K_a و پارامترهای ترمودینامیک ΔH^0 و ΔS^0 به وسیله ی معادله وانت هوف^{۱۷} (رابطه ۷-۱) بیان می گردد:

$$\ln K_{ad} = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (۷-۱)$$

ΔH^0 بیانگر طبیعت گرماگیر فرآیند جذب سطحی در صورت مثبت بودن و طبیعت گرمازای فرآیند جذب سطحی در صورت منفی بودن می باشد. مقدار منفی ΔG^0 بیانگر خودبخود بودن فرآیند جذب

¹⁷ Van't Hoff

سطحی و مقدار مثبت ΔS^0 افزایش بی‌نظمی را در تقابل دو فاز جامد - مایع درطول فرآیند جذب سطحی بیان می‌کند [۴۲].

۱-۶-۲- فرایندهای بیولوژیکی

در این نوع فرایند شرایط به گونه ای ایجاد می‌شود که میکروارگانیسم‌ها بتوانند در آن شرایط به خوبی رشد داشته و با تغذیه از مواد موجود در آب آلوده این مواد را تجزیه نموده، قسمتی از آن‌ها را در متابولیسم حیاتی خود مصرف کرده و بقیه را به صورت عناصر ساده تر نظیر آب و دی اکسید کربن در آورند. هر چند این روش مقرون به صرفه و سازگار با محیط زیست می‌باشد ولی معایب استفاده از این روش این است که اکثر مواد آلاینده حاوی ترکیبات آروماتیک بوده و در برابر تخریب بیولوژیکی مقاوم هستند [۳۴].

۱-۶-۳- فرایندهای اکسیداسیون

الف- فرایندهای اکسیداسیون متداول

تصفیه با اکسیداسیون متداول شامل افزودن عامل اکسید کننده به آب یا محلول حاوی مواد آلاینده می‌باشد. پس از انجام چنین اکسیداسیون شیمیایی ساده درصدی از آلاینده ها تجزیه و حذف می‌شوند. معمولاً اکسیداسیون شیمیایی در تصفیه فاضلاب به وسیله ی عوامل اکسید کننده ای از قبیل کلر و سایر ترکیبات حاوی کلر، اکسیژن، ازن و هیدروژن پراکسید انجام می‌شود این ترکیبات جهت اکسیداسیون شیمیایی یک یا چند آلاینده ی فاضلاب استفاده می‌شود [۳۴].

ب- فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته

با توجه به غیر قابل تجزیه بودن پسماندهای حاوی آلاینده های نوپدید و محدودیت تجزیه این ترکیبات در تصفیه بیولوژیک، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته^{۱۸} (AOPs) بسیار پرکاربرد هستند. این روش ها بر اساس تولید رادیکال های حد واسط مانند رادیکال های هیدروکسیل ($^{\circ}\text{OH}$) هستند که پتانسیل اکسیداسیون آن ($E = 2.8 \text{ v}$) نسبت به اکسیداسیون های متداول بیشتر است و آن ها را نسبت به سایر اکسیداسیون ها در تجزیه ترکیبات آلی مختلف موثرتر می سازد. این رادیکال ها از عوامل اکسیداسیون دیگر مانند ازن (O_3) و اکسیژن پراکسید (H_2O_2) حاصل شده که اغلب در ترکیب با فلزات یا کاتالیست های نیمه هادی و یا اشعه UV ایجاد می شوند. در این فرایند این انتظار وجود دارد که مواد آلی به مواد حد واسط قابل تجزیه زیستی شکسته شوند (مواد با سمیت کمتر و یا قابل تجزیه زیستی) و یا حتی به مواد معدنی، آب و کربن دی اکسید تبدیل شوند [۴۴].

ج- قدرت اکسیداسیون و واکنش پذیری رادیکال هیدروکسیل

رادیکال های هیدروکسیل که در طیف گسترده ای از فرایندهای تجزیه ای (AOPs) تشکیل می شود، گونه ای بسیار اکسیدکننده و ناپایدار می باشد که نیمه عمر تخمینی آن در آب فقط در حد چند نانو ثانیه است [۴۴، ۴۵]. این رادیکال در فرایندهای AOPs نقش عمده و اصلی را ایفا می کند و در شیمی و زیست شناسی به عنوان مهم ترین رادیکال آزاد مطرح است. این رادیکال در محل و در بستر واکنش تولید می گردند و به عنوان اکسید کننده غیر انتخابی با ترکیبات آلی واکنش می دهد.

¹⁸ Advanced Oxidation Processes

رادیکال هیدروکسیل بعد از فلوئور دومین عامل رادیکال کننده قدرتمند است که پتانسیل کاهشی استاندارد آن $E^\circ (^{\circ}\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2/8 \text{ v/SHE}$ است [۴۴]. رادیکال هیدروکسیل توانایی تخریب اغلب آلاینده های آلی و آلی فلزی تا حد معدنی سازی کامل را دارد. سه مکانیسم تهاجمی ممکن، برای رادیکال هیدروکسیل به مولکول های آلی شامل:

الف - هیدروژن زدایی یا ربایش اتم هیدروژن برای تشکیل مولکول آب

ب - هیدروکسیلاسیون یا اضافه شدن به طریق الکترون دوستی به پیوندهای غیر اشباع

ج - واکنش های انتقال الکترون یا اکسایشی - کاهشی می باشد.

این رادیکال می تواند هم در فرایندهای فتوشیمیایی و هم فرایندهای غیر فتوشیمیایی (مثل فرآیند فنتون) تولید شود. اکسیداسیون پیشرفته شامل روش های متفاوتی است. این روش ها شامل:

(۱) فتولیز

(۲) فنتون و فتوفنتون

(۳) ازوناسیون و فتوازوناسیون

(۴) تخریب فتوکاتالیستی

با توجه به اینکه در این پروژه از روش تخریب فتوکاتالیستی استفاده شده است، لذا به شرح آن می پردازیم.

د- تخریب فتوکاتالیستی

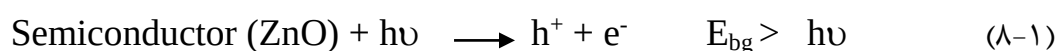
تخریب فتوکاتالیستی یکی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته می باشد که در حضور یک فتوکاتالیست انجام می شود. همانگونه که از واژه فتوکاتالیست پیداست برای انجام یک فرآیند فتوکاتالیستی وجود دو عنصر فوتون (نور) و کاتالیست لازم می باشد که به کاتالیست مورد استفاده در این روش اصطلاحاً فتوکاتالیست گفته می شود که یک کاتالیست غیر همگن بوده و باعث تسریع واکنش

تخریب آلاینده در حضور تابش نور می‌شود. اهداف یک فرایند تخریب فتوکاتالیستی شامل معدنی سازی کامل آلاینده‌ها یا تبدیل آن‌ها به موادی با آلاینده‌گی کمتر می‌باشد. واکنش های فتوکاتالیستی که در سطح نیمه رساناها اتفاق می‌افتد دارای کاربردهای بسیاری است که از این میان می‌توان به اکسیداسیون انتخابی، تخریب و حذف مواد آلی و گندزدایی اشاره کرد. از میان این کاربردها حذف آلاینده‌ها از آب به عنوان یک ضرورت در زندگی مدرن مطرح می‌گردد [۹،۱۱]. در میان این نیمه رساناها، ZnO به عنوان یک ماده ایده‌ال و فتوکاتالیست قابل استفاده در محیط زیست جلب توجه می‌کند، چون بسیار پایدار، غیر سمی، در دسترس و ایمن است [۴۶].

در روش‌های تخریب فتوکاتالیستی معمولاً از نیمه هادی‌ها به عنوان فتوکاتالیست استفاده می‌شود و طول موج مناسب فوتون‌های نوری به گونه‌ای انتخاب می‌شود که بتواند فتوکاتالیست را فعال نماید. لذا طول موج نور مورد استفاده در فرآیند تخریب فتوکاتالیستی بستگی به انرژی شکاف نیمه هادی مورد استفاده (فتوکاتالیست) دارد.

اساس یک تخریب فتوکاتالیستی بر مبنای واکنش فتوکاتالیستی نیمه رسانا و تولید الکترون (e^-) - حفره h^+ می‌باشد که این حفره‌ها می‌توانند یون های هیدروکسید و یا آب را جذب کنند و رادیکال های هیدروکسیل

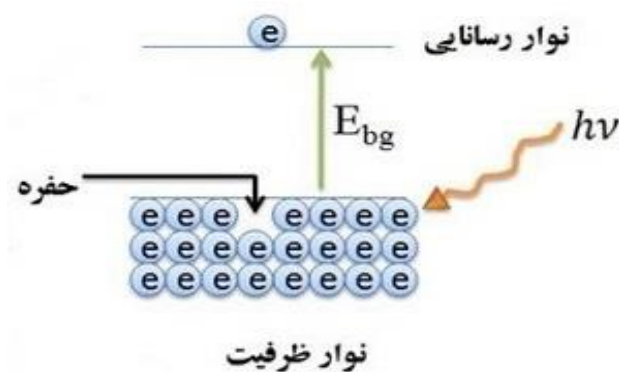
($OH^\bullet$) را تولید نمایند (واکنش های ۱-۸ و ۱-۹ و ۱-۱۰) که نقش بسیار مهمی را در این فرآیند بازی می‌کنند و باعث تخریب و معدنی شدن آلاینده‌های آلی می‌شوند. واکنش فوتونی نیمه رسانا را می‌توان به صورت زیر نشان داد [۴۶].



¹⁹ Hole



E_{bg} انرژی مورد نیاز برای انتقال الکترون از نوار ظرفیت نیمه هادی به نوار هدایت آن می‌باشد (شکاف انرژی). همان طور که در شکل (۵-۱) نشان داده شده است، فتوکاتالیست نیمه رسانا با جذب فوتونی با انرژی بیشتر از E_{bg} فعال شده و در این حالت، یک الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت انتقال یافته و یک حفره (h^+) در نوار ظرفیت ایجاد می‌شود که برای افزایش راندمان فرایند فتوکاتالیستی بایستی از ترکیب مجدد حفره و الکترون جلوگیری شود. از طرف دیگر الکترون ها می توانند با اکسیژن محلول جذب شده وارد واکنش شده و تولید رادیکال یونی سوپر اکسید ($\text{O}_2^\bullet$) نمایند (واکنش های (۱۱-۱) و (۱۲-۱). بنابراین دوباره ترکیب شدن الکترون ها با حفره ها را به تأخیر بیندازند.



شکل (۵-۱)- مکانیسم پیشنهادی برای تولید جفت الکترون-حفره.

²⁰ Band gap Energy



توانایی فتوکاتالیست‌های نیمه هادی در فرایند تخریب فتوکاتالیستی یک گونه، تابع عواملی نظیر موقعیت نوارهای هدایت و ظرفیت و پتانسیل اکسایش-کاهش^{۲۱} گونه می‌باشد. بنابراین سطح انرژی نوار هدایت نیمه هادی معیاری از قدرت کاهندگی و سطح انرژی نوار ظرفیت آن معیاری از قدرت اکسندگی است. از نظر ترمودینامیکی پتانسیل کاهش گونه الکترون گیرنده^{۲۲} باید مثبت‌تر از پتانسیل کاهش نوار هدایت نیمه هادی و پتانسیل گونه الکترون دهنده^{۲۳} باید منفی‌تر از نوار ظرفیت نیمه هادی باشد تا فتوکاتالیست بتواند در فرایند اکسایش-کاهش شرکت کند [۴۶، ۴۷].

همانطوریکه اشاره شد، در روش‌های تخریب فتوکاتالیستی از نیمه هادی‌ها به عنوان کاتالیست‌های ناهمگن استفاده می‌شود که این نیمه هادی‌ها بایستی ویژگی‌های زیر را داشته باشند:

- ✓ دارای شکاف انرژی مناسب باشند. هر چه پهنای شکاف انرژی کمتر باشد طول موج تابش جذب شده به وسیله ی نیمه هادی برای ایجاد الکترون- حفره بلندتر است. بنابراین می‌توان از آن به عنوان فتوکاتالیست در ناحیه تابش مرئی استفاده کرد. در حالیکه نیمه هادی‌هایی با شکاف انرژی زیاد فقط قابل کاربرد در فرایندهای فتوکاتالیستی با تابش ماورا بنفش هستند.
- ✓ احتمال ترکیب مجدد الکترون- حفره در نیمه هادی حتی الامکان کم باشد.
- ✓ در برابر خوردگی و سایش مقاوم باشد.
- ✓ سمی نباشد.
- ✓ قابلیت استفاده مکرر داشته باشد.
- ✓ ساختار و خواص سطحی مناسب (مانند سطح ویژه زیاد) داشته باشد.

^{۲۱} Advanced Oxidation potential

^{۲۲} Electron acceptor

^{۲۳} Electron donor

امروزه تحقیقاتی در زمینه اصلاح نیمه هادی‌ها با استفاده از وارد کردن^{۲۴} ناخالصی به شبکه یا سطح نیمه هادی انجام شده است.

۱-۷- نانو ذرات

نانو ذرات از چند ده یا چند صد اتم یا مولکول در کنار هم تشکیل شده و در عین حال می‌توانند مورفولوژی متفاوتی (آمورف، کریستالی، کروی، صفحه ای و ...) داشته باشند. در نهایت بیشتر انواع نانو ذرات به شکل پودر خشک و یا ذرات پراکنده شده در محلول در دسترس می‌باشند. در حالت دوم ذرات نانو پودر با آب یا یک حلال آلی ترکیب شده و تشکیل یک سوسپانسیون را می‌دهند. از جمله مواد نانو پودر که از درجه بالای اهمیت برخوردارند می‌توان از نانو ذرات اکسیدی همچون سیلیکا (SiO_2), اکسید تیتانیوم (TiO_2), اکسید روی (ZnO), آلومینا (Al_2O_3) یا اکسید آهن (Fe_2O_3) که دارای کاربردهای زیاد و متنوعی می‌باشند، نام برد.

۱-۷-۱- روش‌های تهیه نانوذرات

برای تولید نانوذرات روش‌های بسیار متنوعی وجود دارد. به طور کلی سه روش شامل چگالش از یک بخار، سنتز شیمیایی [۴۸] و فرایندهای حالت جامد [۴۰] جهت سنتز این نانوذرات وجود دارد. الف) چگالش از یک بخار: روش چگالش از یک بخار شامل تبخیر یک فلز جامد و سپس چگالش سریع آن برای تشکیل خوشه‌های نانومتری است که به صورت پودر ته نشین می‌شوند. مهمترین مزیت این روش کم بودن مقدار آلودگی آن است. در نهایت اندازه ذره با تغییر پارامترهایی نظیر دما، محیط گاز و سرعت تبخیر کنترل می‌شود.

^{۲۴} Dopping

ب) سنتز شیمیایی: استفاده از روش سنتز شیمیایی شامل رشد نانو ذرات در یک محیط مایع حاوی انواع واکنشگرها است. روش سل-ژل^{۲۵} نمونه چنین روشی است، در روش‌های شیمیایی اندازه نهایی ذره را می‌توان با توقف فرایند هنگامی که اندازه مطلوب به دست آمد یا با انتخاب مواد شیمیایی تشکیل دهنده ذرات پایدار و توقف رشد در یک اندازه خاص کنترل نمود. این روش‌ها معمولاً کم هزینه هستند، اما آلودگی حاصل از مواد شیمیایی می‌تواند یک مشکل باشد در این تحقیق با استفاده از روش سل ژل فوتوکاتالیست اکسید روی سنتز شد [۴۹].

ج) فرایندهای حالت جامد: از روش فرایندهای حالت جامد (آسیاب یا پودر کردن) می‌توان برای ایجاد نانوذرات استفاده نمود. خواص نانوذرات حاصل تحت تأثیر نوع ماده آسیاب کننده، زمان آسیاب و محیط اتمسفری آن قرار می‌گیرد. در این تحقیق نانوذرات دیاتومیت و پرلیت با آسیاب کردن تهیه شد.

۱-۷-۲- روش‌های مشخصه‌یابی

تعیین مشخصات نانوذرات برای کنترل سنتز و کاربرد آنها ضروری است. تعیین این مشخصات با استفاده از روش‌های گوناگونی مطالعه می‌شود که برخی از این روش‌ها عبارتند از: میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^{۲۶}، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)^{۲۷} و پراش پرتو X (XRD)^{۲۸}.

۱-۷-۳- نانوذرات مورد مطالعه در این تحقیق

۱-۷-۳-۱- اکسید روی

اکسید روی یک پودر ریز سفید رنگ است که در هنگام حرارت دادن بالای 300°C زرد رنگ می‌شود. اگر مقدار بسیار کمی از عناصر دو و سه ظرفیتی در شبکه بلوری آن وارد شود، خواص نیمه

²⁵ Sol gel

^{۲۶} Scanning Electron Microscope

^{۲۷} Transmission Electron Microscope

^{۲۸} X-Ray Diffraction

هادی از خود بروز می‌دهد. تا به حال نانوساختارهای زیادی با مورفولوژی‌های مختلف از اکسید روی تولید شده است. که می‌توان به نانومیل‌ها^{۲۹}، نانو نوارها^{۳۰}، چهار پاها^{۳۱}، نانو سیم‌های^{۳۲} برجی شکل، گلی شکل و تیوپی شکل اشاره نمود. این نانو ساختارهای منحصر به فرد به روشنی نشان می‌دهند که احتمالاً اکسید روی، هم از نظر ساختار و هم از نظر خواص، غنی‌ترین خانواده‌ی نانو ساختارها را در میان تمام مواد دارد [۵۰]. در این پروژه اکسید روی به روش شیمیایی سنتز و مشخصه‌یابی شده است.

۱-۷-۳-۲- نانوپرلیت و نانودیاتومیت

پرلیت یک سنگ معدنی سیلیکاته و سنگ آتشفشانی از نوع سیلیکات حاوی آلومینیوم و پتاسیم می‌باشد. معادن عمده این ماده در استان آذربایجان شرقی و اطراف آن قرار دارد. مصارف عمده پرلیت در تهیه بتن سبک وزن، به عنوان پرکننده در سرامیک‌ها، عایق حرارتی و صوتی می‌باشد. دیاتومیت‌ها، سنگ‌های رسوبی متشکل از ذرات ریز و بی‌شکل سیلیسی می‌باشند که در اثر گیاهان و جانوران میکروسکوپی و تک سلولی به نام دیاتومه تشکیل شده‌اند. کاربرد دیاتومیت اغلب به عنوان صافی است که در صنایع مختلف مستلزم فیلتراسیون از جمله کارخانه‌های قند، فیلترکردن داروها، نوشیدنی‌های الکلی، مایع شکر خام، آنتی بیوتیک‌ها، آب‌های شهری، آب استخرها، آبمیوه، سوخت هواپیمای جت و غیره می‌باشد. دومین مصرف عمده دیاتومیت‌ها به عنوان پرکننده در ساخت رنگ و کاغذ سازی است.

۱-۸-اهداف

۱-۸-۱- اهداف کلی

در این پروژه به طور کلی اهداف زیر مدنظر بوده است:

^{۲۹} Nano rods

^{۳۰} Nano ribbons

^{۳۱} Tetrapods

^{۳۲} Nano wires

- ✓ بررسی کارایی نانو ذرات اکسید روی به عنوان فتوکاتالیست سنتز شده تحت تابش امواج فرابنفش در تخریب سیپروفلوکساسین از آب آلوده به عنوان یک نماینده از ترکیبات آنتی بیوتیک.
- ✓ بررسی کارایی نانو ذرات اکسید روی به عنوان فتوکاتالیست سنتز شده تحت تابش امواج فرابنفش در تخریب آتنولول از آب آلوده به عنوان یک نماینده از ترکیبات قلبی عروقی.
- ✓ بررسی کارایی لامپ ۹ وات بخار جیوه به عنوان یک منبع تابش امواج فرابنفش با شدت کم در تخریب سیپروفلوکساسین از آب آلوده.
- ✓ بررسی کارایی لامپ ۹ وات بخار جیوه به عنوان یک منبع تابش امواج فرابنفش با شدت کم در تخریب آتنولول از آب آلوده.
- ✓ آماده سازی نانوجاذب های طبیعی پرلیت و دیاتومیت و انجام مطالعات آزمایشگاهی جامع
- ✓ بررسی آزمایشگاهی نانوذرات پرلیت و دیاتومیت به عنوان جاذب برای سیپروفلوکساسین و تعیین کارایی جاذب و همچنین بررسی شرایط مختلف و تأثیر این شرایط بر روی جذب آلاینده.
- ✓ بررسی آزمایشگاهی نانوذرات پرلیت دیاتومیت به عنوان جاذب برای آتنولول و تعیین کارایی جاذب و همچنین بررسی شرایط مختلف و تأثیر این شرایط بر روی جذب آلاینده.
- ✓ اصلاح نانوجاذب های طبیعی پرلیت و دیاتومیت به وسیله ی NH_4Cl و بررسی کارایی آن ها در حذف ترکیبات دارویی سیپروفلوکساسین و آتنولول.

۱-۸-۲-اهداف جزئی:

- الف - تعیین تاثیر pH بر راندمان حذف و تخریب فتوکاتالیستی دو داروی سیپروفلوکساسین و آتنولول
- ب -تعیین تاثیر غلظت اولیه آلاینده (سیپروفلوکساسین و آتنولول) بر راندمان حذف و تخریب آن ها
- ج -تعیین تاثیر زمان تماس بر راندمان حذف سیپروفلوکساسین و آتنولول

د- تعیین تاثیر غلظت نانوفتوکاتالیست و نانوجاذب های طبیعی بر راندمان حذف و تخریب فتوکاتالیستی

دو داروی سیپروفلوکساسین و آتنولول

ه- تعیین اثر اتمسفر بر راندمان تخریب فتوکاتالیستی دو داروی سیپروفلوکساسین و آتنولول

و- تعیین اثر مزاحمت حضور یون های مختلف بر راندمان تخریب فتوکاتالیستی دو داروی

سیپروفلوکساسین و آتنولول

ز- تعیین سینتیک، ترمودینامیک و ایزوترم جذب سیپروفلوکساسین و آتنولول روی نانوجاذب های

طبیعی

ح- بازیابی و احیای مجدد نانوجاذب های طبیعی

ط- تعیین عوامل موثر و بهینه در اصلاح نانوجاذب های طبیعی

۹-۱- نوآوری تحقیق

✓ استفاده از لامپ ۹ وات جیوه در کنار نانوذرات اکسید روی سنتز شده، جهت تخریب سیپروفلوکساسین و آتنولول در محلول های تک جزئی که به علت شدت تابش کم، لامپ درون محلول آزمایش قرار داده شد. تاکنون چنین مطالعه ای بر روی این دو ترکیب صورت نگرفته است.

✓ استفاده از نانوذرات طبیعی مانند پرلیت و دیاتومیت برای حذف دو ترکیب دارویی در محلول های تک جزئی، که تاکنون چنین مطالعه ای بر روی این دو ترکیب صورت نگرفته است.

✓ اصلاح نانوذرات پرلیت و دیاتومیت به وسیله ی NH_4Cl برای حذف دو ترکیب دارویی مورد نظر در محلول های تک جزئی، که تاکنون چنین اصلاحی بر روی این جاذب ها صورت نگرفته است.

فصل دوم

بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی، دستگاه ها و محلول های مورد نیاز

۲-۱-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

تمامی مواد شیمیایی و حلال های مورد استفاده در این تحقیق دارای درجه خلوص تجزیه ای و از شرکت مرک، فلوکا و آلد ریچ خریداری شده و بدون خالص سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفته اند. برای به حجم رساندن محلول ها از آب مقطر استفاده گردید. کلیه مواد استفاده شده در جدول (۲-۱) آمده است.

۲-۱-۲- دستگاه ها

- ❖ جهت گرفتن طیف ماوراء بنفش- مرئی از دستگاه اسپکتروسکوپی دو پرتویی Hach مدل DR 5000 با سل کوارتزی ۱/۰ سانتی متری استفاده شد.
- ❖ تنظیم pH با pH متر Extech مدل W510 انجام گرفت.
- ❖ جهت توزین مواد از ترازوی AND با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم استفاده شد.
- ❖ جهت تسریع در ته نشینی جاذب ها از یک سانتریفوژ Hettich استفاده شد.
- ❖ برای خشک کردن فتوکاتالیست سنتزی از آون Memmert مدل UNB 500 استفاده شد.
- ❖ برای کلسینه کردن فتوکاتالیست سنتزی از کوره الکتریکی FG مدل FM2P استفاده گردید.
- ❖ از دماسنج، گرمکن و هم زن مغناطیسی Heidolph جهت تنظیم دما و هم زدن محلول های آزمایش استفاده شد.
- ❖ الگوهای پراش اشعه ایکس با دستگاه Unisantis مدل XMD-300 ثبت شدند.
- ❖ برای بررسی ساختار نانوفتوکاتالیست سنتزی و جاذب های طبیعی از میکروسکوپ روبشی الکترونی مدل LEO-1455VP استفاده شد.
- ❖ مطالعات BET جهت تعیین میزان تخلخل و مساحت سطح جاذب ها با دستگاه Quantochrome مدل NOVA 2000 صورت گرفت.

ماده	فرمول	شرکت
سیپروفلوکساسین	$C_{17}H_{18}FN_3O_3$	ایران دارو
آنتولول	$C_{14}H_{22}N_2O_3$	ایران دارو
دیاتومیت	-----	معدن زنجان
پرلیت	-----	معدن زنجان
روی اکسید	ZnO	سنتز شد
سدیم هیدروکسید	NaOH	مرک ^{۳۳}
هیدروکلریک اسید	HCl	مرک
سدیم دودسیل سولفات	$NaC_{12}H_{25}SO_4$	فلوکا ^{۳۴}
روی استات	$ZnC_4H_6O_4 \cdot 2H_2O$	فلوکا
پتاسیم نیترات	KNO_3	مرک
آمونیم کلرید	NH_4Cl	آلدریچ ^{۳۵}
سدیم کلرید	NaCl	مرک
سدیم نیترات	$NaNO_3$	مرک
سدیم هیدروژن فسفات	Na_2HPO_4	مرک
سدیم سولفات	Na_2SO_4	مرک
سدیم بیکربنات	$NaHCO_3$	مرک

جدول (۱-۲) مواد شیمیایی مورد استفاده

^{۳۳} Merck

^{۳۴} Fluka

^{۳۵} Aldrich

۲-۱-۳- تهیه محلول ها

الف- تهیه محلول های مادر آلاینده ها

محلول های استاندارد ۱۰۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر داروهای سیپروفلوکساسین و آنتولول به طور جداگانه و به صورت هفته ای در آب مقطر تهیه و در یخچال نگهداری شدند. به این منظور مقدار ۰/۵۰۰ گرم از هر یک از داروها به داخل بالن ژوژه ۵۰۰/۰ میلی لیتر منتقل و پس از حل کردن در آب، بالن ها با آب مقطر تا خط نشانه به حجم رسانده شد. جهت تهیه محلول هایی با غلظت های کمتر از این داروها، مقادیر مشخصی از محلول استاندارد به وسیله ی پی پت برداشته شد و در بالن های حجمی با حجم مشخص تا خط نشانه به حجم رسانده شدند.

ب- تهیه محلول مادر سدیم هیدروکسید

برای تهیه محلول مادر ۱/۰۰ مولار سدیم هیدروکسید مقدار ۴/۰۰ گرم سدیم هیدروکسید در بالن حجمی ۱۰۰/۰ میلی لیتری حل و با آب مقطر تا خط نشانه به حجم رسانده شد. محلول های رقیق تر با رقیق سازی از این محلول روزانه تهیه شدند.

ج- تهیه محلول مادر هیدروکلریک اسید

جهت تهیه محلول ۱/۰۰ مولار هیدروکلریک اسید مقدار ۸/۳ میلی لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ به یک بالن حجمی ۱۰۰/۰ میلی لیتر اضافه و تا خط نشانه با آب مقطر به حجم رسانده شد. سپس با استفاده از محلول سدیم کربنات استاندارد گردید.

د- تهیه محلول ۰/۱۰۰۰ مولار پتاسیم نیترات

مقدار ۵/۰۵۵۰ گرم پتاسیم نیترات در یک بالن حجمی ۵۰۰/۰ میلی لیتری حل و با آب مقطر تا خط نشانه به حجم رسانده شد.

۲-۱-۴- سنتز اکسید روی

در این پایان نامه از اکسید روی به عنوان فتوکاتالیست در فرایند تخریب فتوکاتالیستی دو داروی آتنولول و سیپروفلوکساسین استفاده گردید. اکسید روی یک پودر ریز سفید رنگ است که در این تحقیق به روش سل-ژل تهیه شد [۴۹]. به این منظور ۱۳/۰۰ گرم روی استات دو آبه توزین و در یک بالن حجمی ۲۵۰/۰ میلی لیتر با آب مقطر حل و تا خط نشانه به حجم رسانده شد. سپس ۱۰۰/۰ میلی لیتر از این محلول به یک بشر ۲۵۰/۰ میلی لیتری منتقل و با یک همزن مغناطیسی با دور بالا هم زده شد، در حین هم زدن مقدار ۱۷/۰۰ گرم سدیم دودسیل سولفات به آن افزوده شد. محلول سود ۰/۲۰ مولار، قطره قطره به محلول مورد نظر اضافه و pH آن بوسیله ی pH متر (۱۲/۰) تنظیم گردید و به مدت ۱۴ ساعت درون آون با دمای ۱۶۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. رسوب حاصل شده جدا و چندین بار با آب دیونیزه و اتانول شسته و به مدت سه ساعت در آون با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک گردید. سپس جهت کلسیناسیون به مدت ۴ ساعت در کوره الکتریکی با دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت [۴۹].

۲-۱-۵- تهیه و اصلاح نانودیاتومیت و نانوپرلیت

برای تولید جاذب‌های نانوپرلیت و نانودیاتومیت، این دو ماده معدنی از معدن زنجان تهیه شده و به صورت جداگانه طی فرایند سایش خشک و تر در سیستم آسیاب ماهواره‌ای با دور چرخش ۲۵۰ rpm به مدت ۵ ساعت

آسیاب شد. ذرات خروجی از آسیاب ماهواره‌ای پس از ارزیابی بوسیله ی میکروسکوپ الکترونی SEM، و مناسب بودن اندازه جهت آماده‌سازی نهایی به خشک‌کن پاششی ارسال گردید [۴۰]. ابعاد اندازه‌گیری

شده با استفاده از دستگاه SEM در محدوده ۵۰ تا ۲۰۰ نانومتر بود که در بخش (۲-۲-۴) تصاویر مربوط به مشخصه یابی آورده شده است. نهایتاً پودر نانوذرات پرلیت و نانوذرات دیاتومیت جهت بررسی میزان حذف ترکیبات دارویی مورد استفاده قرار گرفت.

نانوپرلیت و نانودیاتومیت به همراه نسبت ۲ درصد وزنی NH_4Cl توزین و به صورت جداگانه درون کروزه ریخته شد و به مدت ۲ ساعت در کوره الکتریکی با دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد.

۲-۱-۶- مشخصه یابی نانوذرات

الف- آنالیز XRD

✓ مقایسه تصاویر به دست آمده از پراش اشعه ایکس (شکل ۲-۱) با داده های کارت استاندارد (JCPDS no. 36-1451) که متعلق به نانوذرات اکسید روی خالص، هگزاگونال ورتزیت است، هشت پیک واضح را در زاویه 2θ ، ۳۱/۷۶، ۳۴/۴۳، ۳۶/۲۵، ۴۷/۵۶، ۵۶/۶۲، ۶۲/۸۶، ۶۶/۳۸ و ۶۸/۶۷ نشان می دهد که بیانگر کریستالی بودن ذرات است. همچنین هیچ پیکی مربوط به ناخالصی دیده نشده و خلوص بالای فتوکاتالیست سنتز شده را تایید می کند.

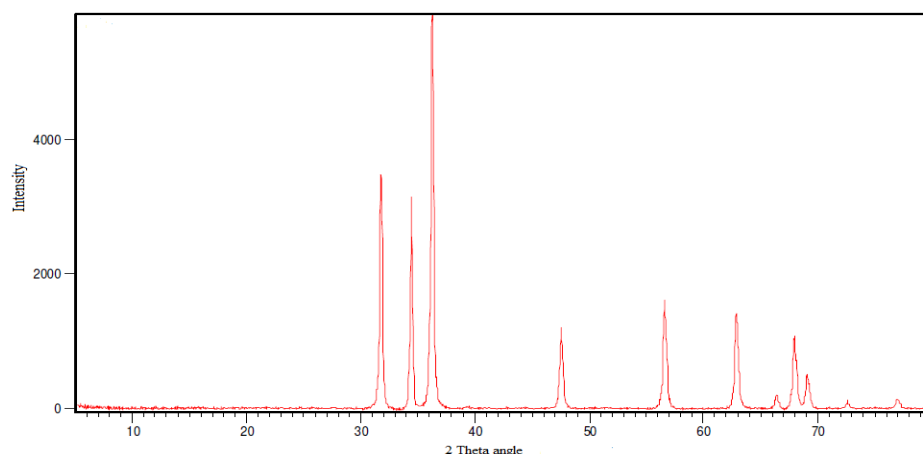
✓ الگوی پراش اشعه ایکس انجام شده بر روی نانوجاذب های پرلیت و دیاتومیت، در شکل (۲-۲) نشان داده شده است. در نمودار XRD می توان اندازه تخمینی ذرات جاذب را با استفاده از رابطه شرر^{۳۶} در نیم پهنای بیشینه هر پیک به دست آورد [۴۰].

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (2-1)$$

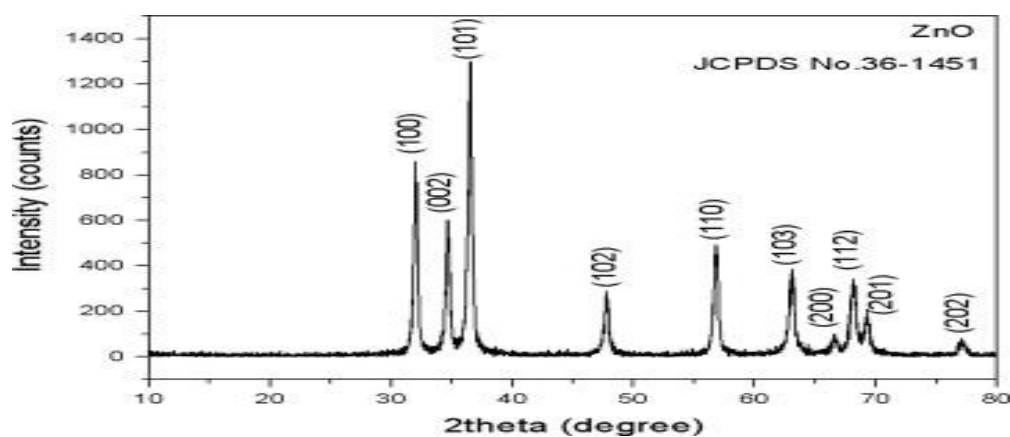
که در آن D اندازه ذره، β پهنای پیک در نصف بیشترین ارتفاع، λ طول موج اشعه X و K برای دستگاه آنالیزکننده برابر با ۱/۵۴۴۴ آنگستروم و عدد ثابتی معادل ۰/۹ است. نتایج حاصل در جدول (۲-۲) آمده است.

³⁶ Scherrer

✓ الگوی پراش اشعه ایکس انجام شده بر روی نانوجاذب های پرلیت و دیاتومیت اصلاحی نیز در شکل (۳-۲) نشان داده شده است و مطابق آنچه گفته شد اندازه تقریبی ذرات جاذب ها به دست آمد. همانطور که در الگوی XRD ذرات اصلاحی دیده می شود، هیچ پیکی مربوط به ناخالصی نسبت به پیک های نانودیاتومیت و نانوپرلیت اصلاح نشده وجود ندارد. این نشان می دهد که استفاده از NH_4Cl به عنوان اصلاح کننده تنها در ایجاد تخلخل بیشتر نقش داشته است. در جدول (۲-۲) میانگین تخمینی اندازه ذرات جاذب ها بر مبنای طیف XRD آنها آورده شده است.

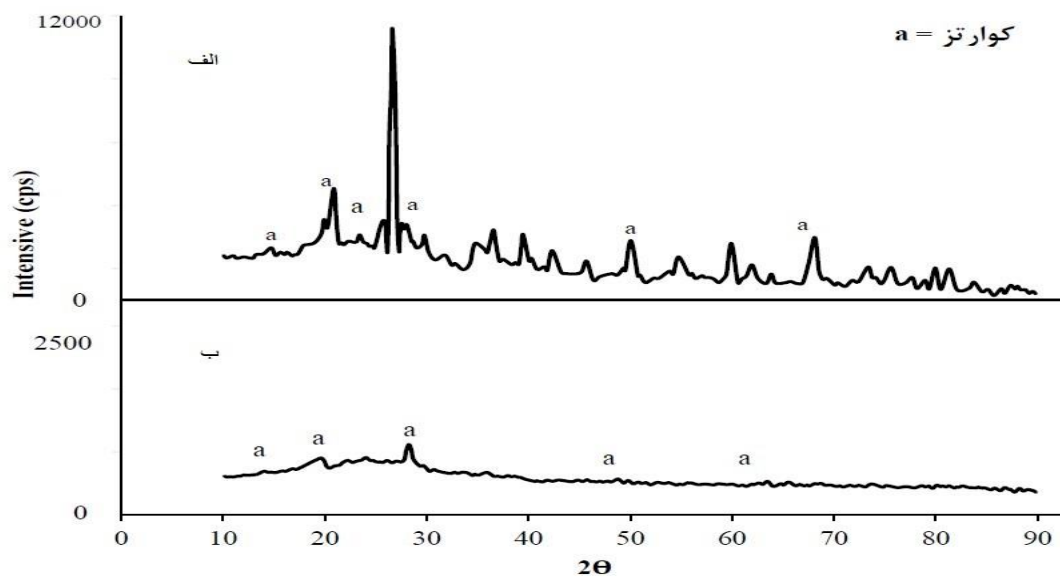


الف

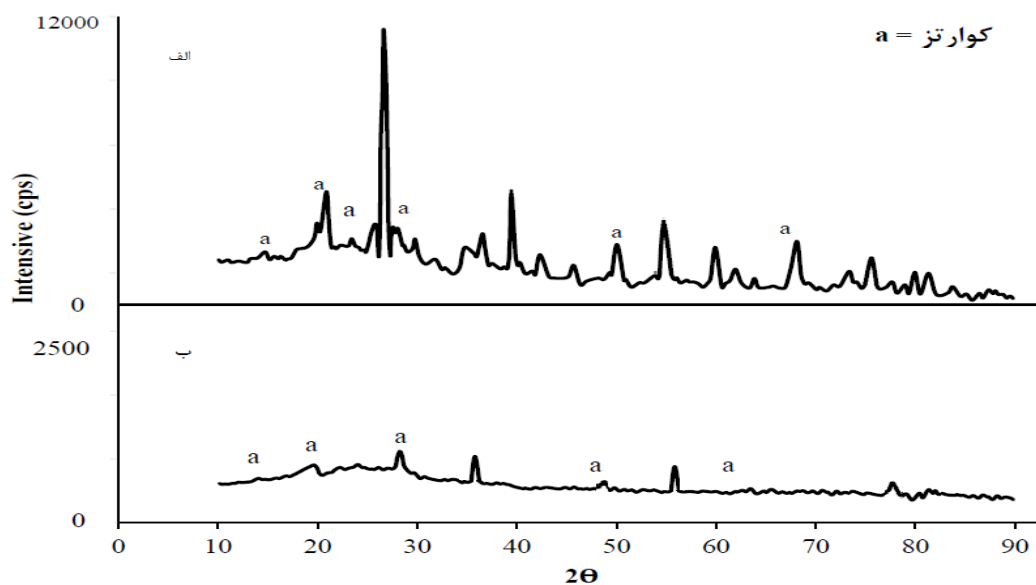


ب.

شکل (۱-۲) - الگوی XRD الف-نانوذرات سنتزی اکسید روی، ب- کارت استاندارد JCPDS no.36-1451



شکل (۲-۲) - الگوهای XRD الف) نانوذرات دیاتومیت اصلاح شده با نانوذرات پرلیت



شکل (۳-۲) - الگوهای XRD الف) نانوذرات دیاتومیت اصلاح شده با NH_4Cl ب) نانوذرات پرلیت اصلاح شده با

NH_4Cl

جدول (۲-۲) - میانگین تخمینی اندازه ذرات نانوجاذب های مورد مطالعه بر مبنای طیف XRD

جاذب	اتدازه ذره بر مبنای XRD (nm)
نانودیاتومیت	۲۷
نانوپرلیت	۴۴
نانودیاتومیت اصلاحی	۱۹
نانوپرلیت اصلاحی	۳۴

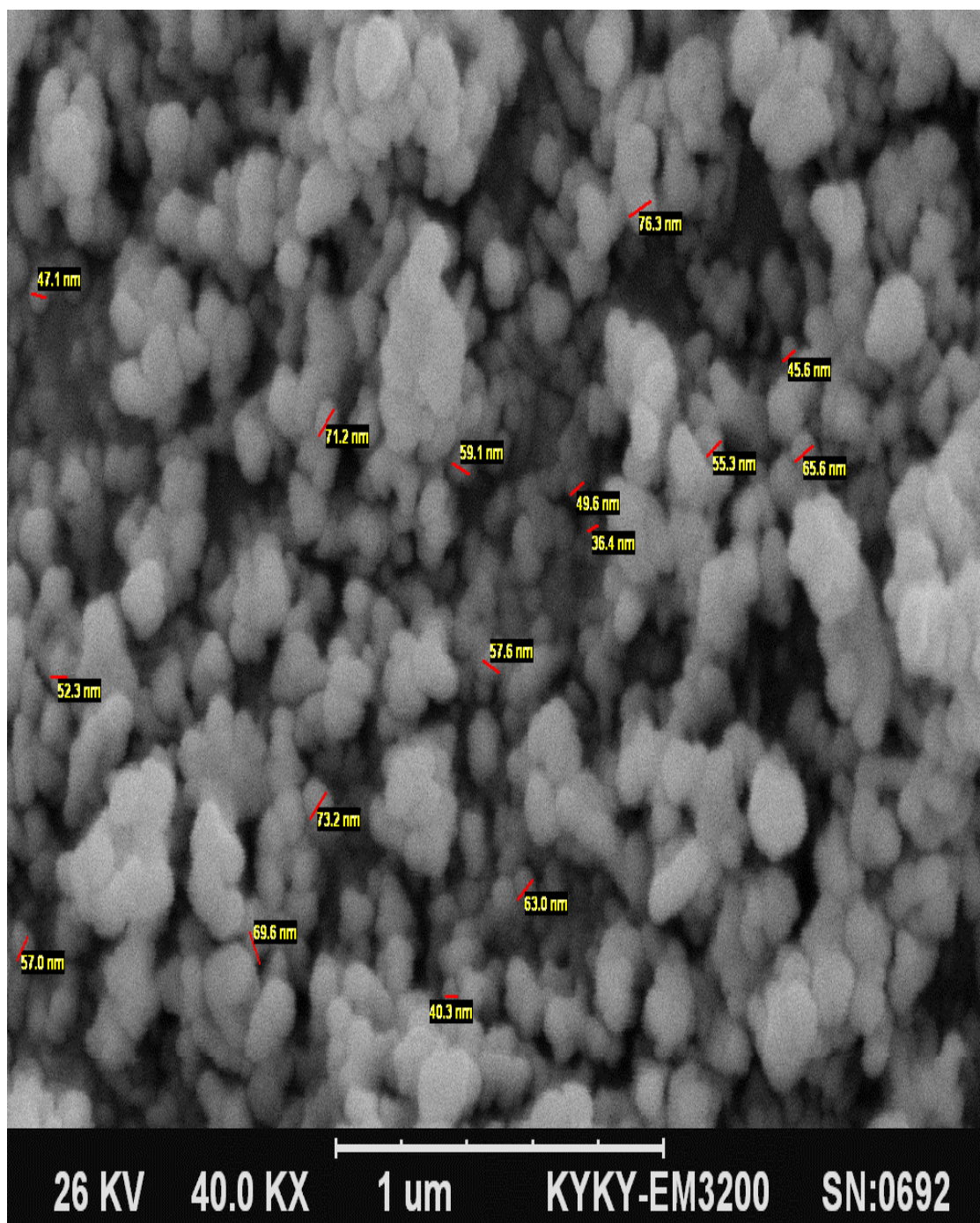
ب- آنالیز SEM

تجزیه SEM تصاویری به صورت دو بعدی تولید می کند و جهت مطالعه مورفولوژی و بررسی یکنواختی نانوذرات مورد مطالعه در این تحقیق (اکسید روی سنتزی، نانودیاتومیت و نانوپرلیت، نانودیاتومیت و نانوپرلیت اصلاح شده با NH_4Cl) انجام شده است .

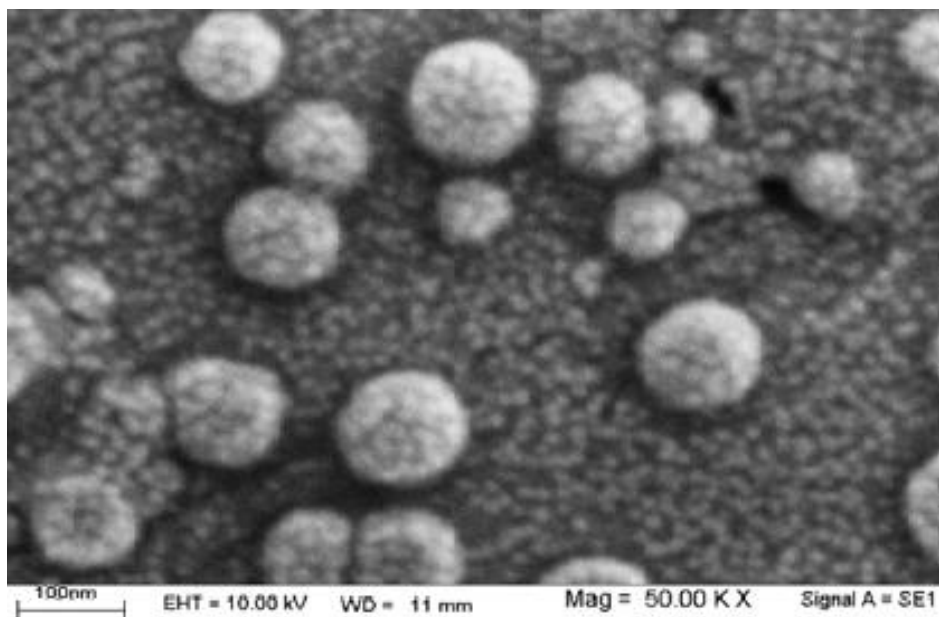
✓ تصاویر SEM از نانوذرات اکسید روی (شکل ۲-۴) نشان دهنده نانوذرات یکنواخت با متوسط اندازه ذرات حدود ۵۷ نانومتر است که ساختار کروی شکل دارند.

✓ همانطور که از شکل (۲-۵) مشاهده می شود نانوذرات دیاتومیت به صورت کروی شکل و با متوسط قطری در حد کمتر از ۱۰۰ nm قابل مشاهده هستند. درحالی که نمونه نانوپرلیت بافتی به صورت دانه های بی شکل و متوسط اندازه ذرات کمتر از ۱۵۰ nm دارد.

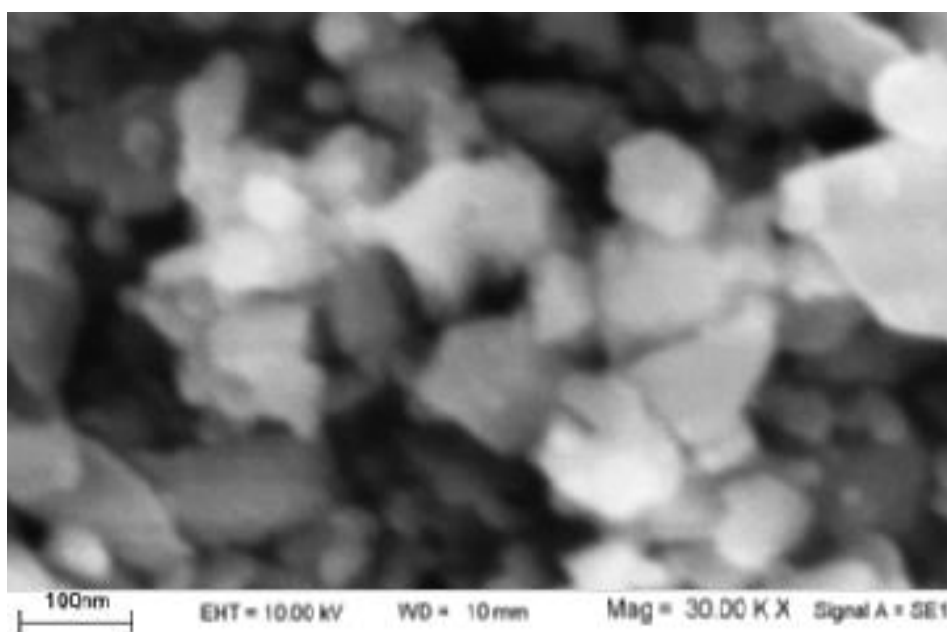
✓ شکل (۲-۶) تصاویر SEM مربوط به نانوذرات دیاتومیت و پرلیت اصلاحی را نشان می دهد. نانوذرات اصلاحی به طور یکنواخت و سایزی کمتر از ۵۰ نانومتر دیده می شوند. NH_4Cl با خاصیت انفجاری خود، سبب خروج گاز NH_3 شده و تخلخل مواد را بیشتر می کند.



شکل (۲-۴) - تصویر SEM از نانوذرات اکسید روی (مقیاس $1\ \mu\text{m}$)

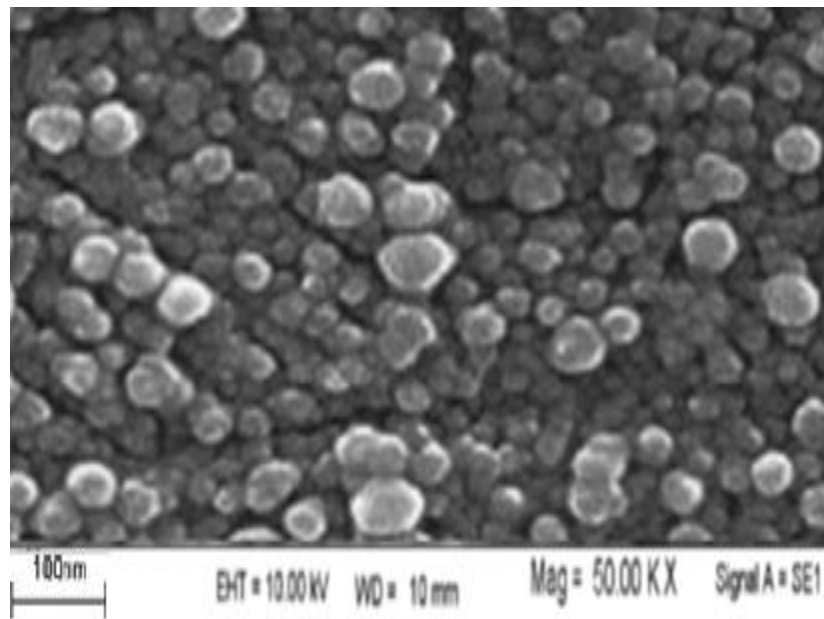


الف

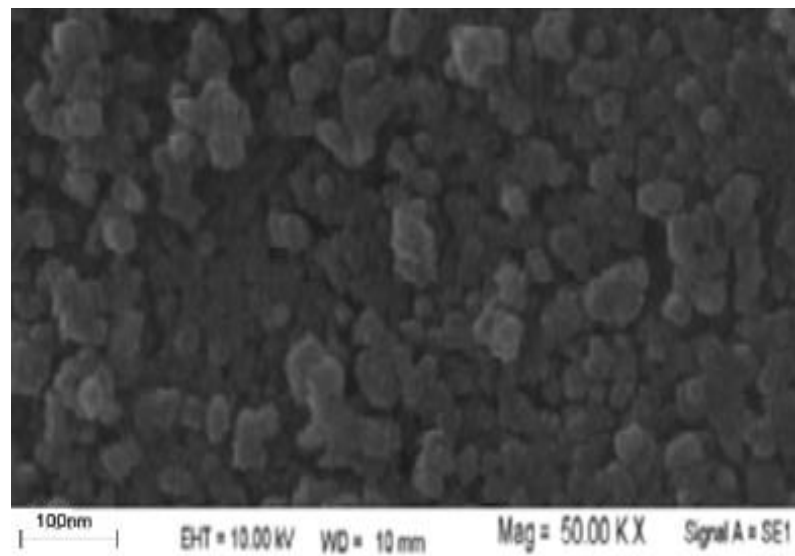


ب

شکل (۵-۲) تصاویر SEM با مقیاس (۱۰۰ nm) - (الف) نانودیاتومیت (ب) نانوپرلیت



الف



ب

شکل (۲-۶) تصاویر SEM مقیاس (۱۰۰ nm) الف) نانودیاتومیت اصلاح شده با NH_4Cl ب) نانوپرلیت اصلاح شده با

NH_4Cl

ج) آنالیز BET³⁷

نتایج BET جهت بررسی مساحت سطح ویژه و تخلخل نانوجاذب‌ها در جدول (۳-۲) ارائه شده است. مساحت سطح ویژه دیاتومیت خام (۸/۳ مترمربع در هر گرم) تقریباً مشابه عددی به دست آمد (۷ مترمربع در هر گرم) که به وسیله ی ساپونج و همکارانش [۵۱] ارائه شد. ساکشی و همکارانش [۵۲] مساحت سطح ویژه پرلیت خام را ۲/۶ مترمربع در هر گرم گزارش کردند. همانطور که در جدول (۳-۲) دیده می شود، با کوچکتر شدن اندازه ذرات جاذب‌ها، میزان تخلخل و مقدار مساحت ویژه افزایش می یابد، که احتمالاً باعث افزایش میزان جذب آلاینده‌ها بوسیله ی نانوجاذب‌ها خواهد شد. بنابراین می توان سطح ویژه را به عنوان عامل موثر در فرایند جذب مدنظر قرار داد.

جدول (۳-۲) - نتایج حاصل از BET برای نانوجاذب های مورد مطالعه

شماره	جاذب	مساحت ویژه (m^2/g)	درصد تخلخل
۱	دیاتومیت خام	۸/۳	۲۸
۲	پرلیت خام	۳/۵	۲۲
۳	نانو دیاتومیت	۱۱۹/۵	۵۸
۴	نانو پرلیت	۸۹/۷	۴۱
۵	نانو دیاتومیت اصلاحی	۱۵۷/۶	۷۱
۶	نانو پرلیت اصلاحی	۱۲۷/۴	۶۳

³⁷ Brunauer-Emmett-Teller (BET)

۲-۱-۷ pH نقطه بار صفر جاذب^{۳۸} (pH_{zpc})

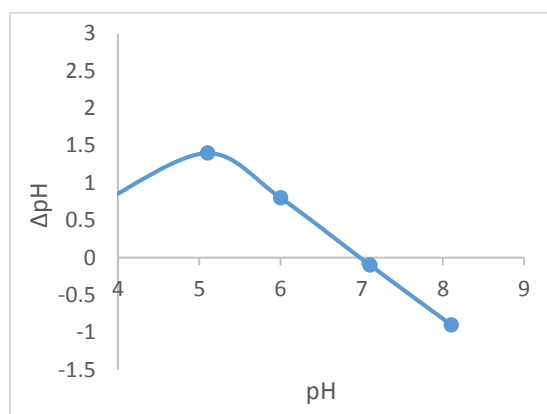
pH در نقطه بار صفر به pH ای گفته می‌شود که در آن مجموع بارهای مثبت و مجموع بارهای منفی روی سطح جاذب با هم برابر است [۵۳]. در مقادیر pH کمتر از pH_{zpc} بار سطح جاذب مثبت بوده و در مقادیر بیشتر از آن بار سطح جاذب منفی می‌باشد و در pH_{zpc} ، بار سطح جاذب صفر است. در واقع این ویژگی کمک می‌کند تا بار سطح جاذب را در مقادیر مختلف pH پیش بینی کنیم. برای تعیین pH_{zpc} از روش جابجایی pH استفاده گردید [۵۳]. بدین منظور ۰/۰۵۰۰ گرم از جاذب به درون بال‌هایی که شامل ۵۰/۰ میلی لیتر محلول پتاسیم نیترات با غلظت ۰/۱۰۰ مولار بود افزوده شد. pH این محلول‌ها با استفاده از هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید در محدوده‌ی بین ۴/۰ تا ۸/۰ تنظیم شد. محلول‌های حاصل به مدت ۶ ساعت هم زده شد و بعد از گذشت این مدت زمان مجدداً pH محلول‌ها اندازه گیری شد (جدول ۲-۴). سپس نمودار تغییرات pH بر حسب pH اولیه‌ی محلول رسم گردید (شکل ۲-۷). نقطه ای که در آن ΔpH برابر صفر شد به عنوان pH_{zpc} در نظر گرفته شد. در جدول (۲-۵) pH_{zpc} به دست آمده برای همه نانوذرات نشان داده شده است. در بررسی‌های انجام شده به وسیله ی دیگر محققان نیز pH_{zpc} گزارش شده، نزدیک به مقادیر به دست آمده در این آزمایش می‌باشد [۵۴-۵۷].

³⁸ zero point charge

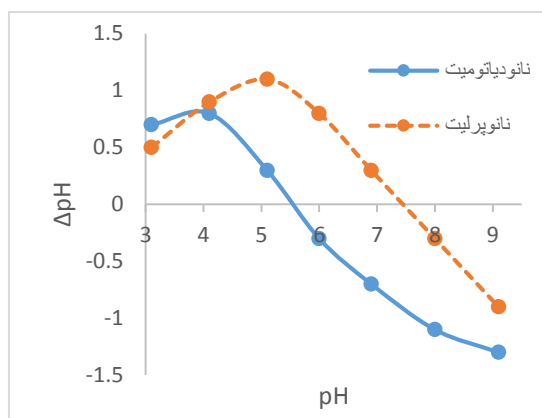
جدول (۴-۲) - نتایج حاصل از بررسی pH نقطه بار صفر (تغییرات pH ۵۰/۰۰ میلی لیتر محلول حاوی ۰/۱۰

مولارپتاسیم نیترات و ۰/۰۵۰۰ گرم جاذب)

pH اولیه اکسید روی	pH نهایی اکسید روی	ΔpH نهایی اکسید روی	pH اولیه دیاتومیت و پرلیت	ΔpH نهایی دیاتومیت	ΔpH نهایی پرلیت
۳/۹	۵/۷	۱/۸	۳/۱	۰/۷	۰/۵
۵/۱	۶/۵	۱/۴	۴/۱	۰/۸	۰/۹
۶/۰	۶/۸	۰/۸	۵/۱	۰/۳	۱/۱
۷/۱	۷/۰	-۰/۱	۶/۰	-۰/۳	۰/۸
۸/۱	۷/۲	-۰/۹	۶/۹	-۰/۷	۰/۳
-	-	-	۸/۰	-۱/۱	-۰/۳



الف



ب

شکل (۷-۲) - تعیین بار نقطه صفر (pH_{zpc}) - الف) اکسید روی ب) نانوجاذب های طبیعی

جدول (۵-۲) - pH_{zpc} به دست آمده برای نانوذرات مورد مطالعه

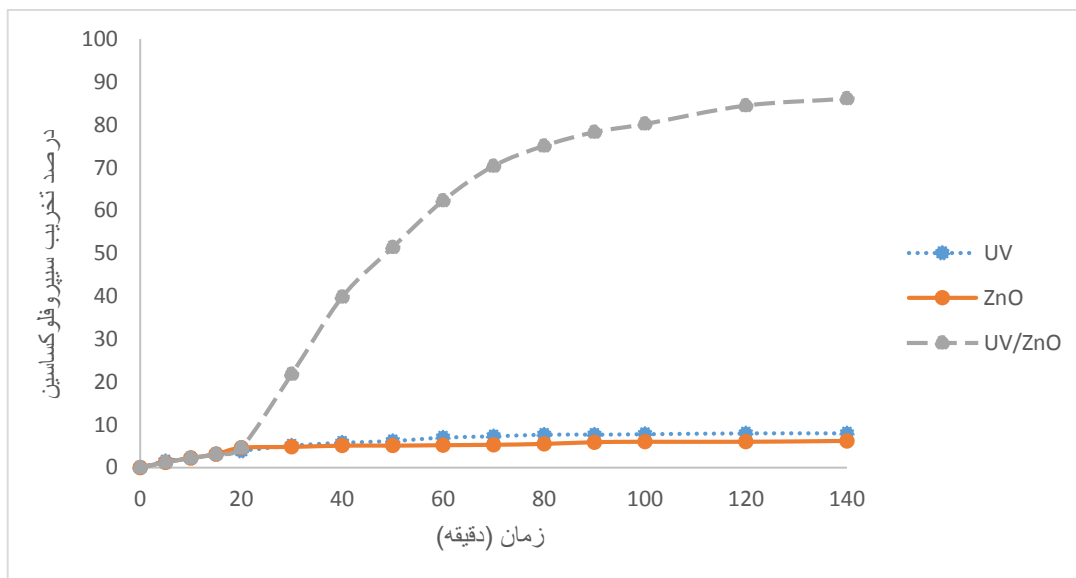
نانوذرات	اکسید روی	نانودیاتومیت	نانوپرلیت	نانودیاتومیت اصلاحی	نانوپرلیت اصلاحی
pH _{zpc}	۷/۰	۵/۵	۷/۵	۵/۵	۷/۵

۲-۲- روش کار در بررسی کارایی فتوکاتالیست سنتزی اکسید روی تحت تابش امواج

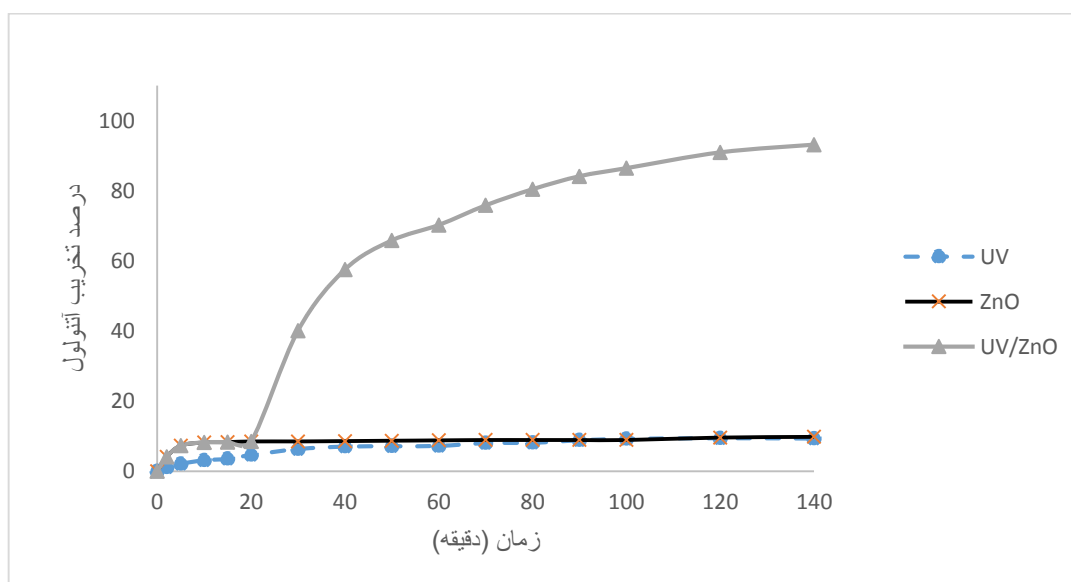
فرابنفش جهت حذف ترکیبات دارویی از محلول های تک جزئی

برای بررسی کارایی فتوکاتالیست سنتزی در تخریب نوری محلول های تک جزئی دو داروی سیپروفلوکساسین و آنتولول، ابتدا اثر فرایند فتولیز و جذب سطحی به تنهایی برای هر دارو با اسپکتروفتومتر UV-Vis ارزیابی گردید. بدین ترتیب که جهت بررسی اثر فتولیز، ۱۰۰/۰ میلی لیتر از محلول مورد آزمایش (با غلظت ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر برای سیپروفلوکساسین و ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر برای آنتولول) در pH طبیعی (۵/۸ برای محلول سیپروفلوکساسین و ۸/۲ برای محلول آنتولول)

هر محلول تهیه شد و در یک ظرف شیشه ای استوانه ای به ارتفاع ۳۰ و قطر داخلی ۴/۵ سانتی متر ریخته شد. لامپ بخار جیوه نه وات (UVC) درون یک محافظ کوارتزی به قطر ۲/۵ سانتی متر به شکل عمودی درون ظرف قرار گرفت تا ضمن استفاده از ماکزیمم شدت تابش، تماسی بین آب و لامپ نباشد (شکل ۲-۱۰). سپس بوسیله ی لامپ UVC (۹ وات) و در غیاب فتوکاتالیست به مدت ۱۴۰ دقیقه تابش دهی شد، در فواصل زمانی ۱۰ دقیقه ای مقدار ۳/۰ میلی لیتر از محلول مورد آزمایش درون سل دستگاه اسپکتروفتومتر سرریز شد و میزان جذب هر ترکیب دارویی در طول موج ماکزیمم آن اندازه گیری شد تا بوسیله نمودار کالیبراسیون میزان غلظت ثانویه محاسبه گردیده و اثر تخریب دارو به وسیله ی تابش UVC به تنهایی ارزیابی شود. در تمام مدت تابش دهی ظرف آزمایش درون یک راکتور چوبی قرار داشت و محلول با همزن مغناطیسی هم زده شد. همچنین دمای محلول جهت کنترل گرمای ناشی از تابش لامپ کنترل گردید. براساس آزمایش های اولیه تخریب هر دو دارو بوسیله ی تابش UVC ناچیز است و فتولیز پدیده موثر و غالب در این تخریب ها نیست (شکل های ۲-۸ و ۲-۹). در مرحله بعد اثر جذب سطحی بررسی گردید، بدین نحو که این بار ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آزمایش (با غلظت ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر برای سیپروفلوکساسین و ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر برای آتلول) در pH طبیعی هر محلول به همراه ۱۰/۰ میلی گرم اکسید روی در تاریکی هم زده شد و نمونه برداری ابتدا در زمان های ۵ دقیقه ای و سپس مطابق روش فتولیز در فواصل ده دقیقه ای صورت گرفت. بر مبنای میزان جذب در طول موج ماکزیمم و نمودار کالیبراسیون هر دارو، غلظت ثانویه به دست آمد. همانطور که از شکل های (۲-۸) و (۲-۹) پیداست میزان داروی جذب سطحی شده بر روی سطح نانوذرات اکسید قابل توجه نیست .



شکل (۸-۲) بررسی اثر فتولیز (فقط تابش لامپ ۹ وات)، جذب سطحی (فقط ۱۰٪ میلی گرم اکسید روی) و تخریب فتوکاتالیستی (تابش لامپ ۹ وات در حضور ۱۰٪ میلی گرم اکسید روی) بر روی ۱۰۰٪ میلی لیتر محلول ۱۰٪ میلی گرم برلیتر سیپروفلوکساسین، pH=۵/۸، ۶۰۰ rpm، در طول موج ۲۷۳ نانومتر.



شکل (۲-۹) - بررسی اثر فتولیز (فقط تابش لامپ ۹ وات)، جذب سطحی (فقط ۱۰/۰ میلی گرم اکسید روی) و تخریب فتوکاتالیستی (تابش لامپ ۹ وات در حضور ۱۰/۰ میلی گرم اکسید روی) بر روی ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر آنتولول، pH=۸/۲، ۶۰۰ rpm، در طول موج ۲۲۴ نانومتر.

نمودار شکل‌های (۲-۸ ب) و (۲-۹) نشان داد که فرایند جذب سطحی هر دو دارو بر روی سطح کاتالیست در زمان ۱۰ دقیقه پس از هم زدن مخلوط واکنش کامل می شود. لذا در کلیه بررسی‌ها برای اطمینان از کامل شدن تعادل جذب سطحی ترکیبات دارویی، مخلوط واکنش به مدت ۲۰ دقیقه در تاریکی هم زده شد. پس از فرایند تخریب فتوکاتالیستی جهت تخریب ترکیبات دارویی در محلول‌های تک جزئی استفاده گردید. پارامترهای موثر بر فرایند تخریب فتوکاتالیستی که شامل pH، مقدار فتوکاتالیست، غلظت اولیه دارو، سرعت هم زدن، نوع اتمسفر و اثر مزاحمت یون‌های مختلف بودند، مورد بررسی قرار گرفتند. با بررسی هر کدام از پارامترهای فوق (با تغییر یک پارامتر و ثابت نگهداشتن بقیه پارامترها) برای دو داروی مختلف، مقدار بهینه هر پارامتر مشخص و با فراهم نمودن کلیه شرایط، میزان تخریب نهایی تعیین شد. بدین صورت که ۱۰۰/۰ میلی لیتر از محلول آبی تک جزئی دارو با غلظت ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر برای آنتولول و ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر برای سیپروفلوکساسین با ۱۰/۰ میلی گرم اکسید روی سنتزی مخلوط و در ظرف شیشه ای استوانه ای مذکور ریخته شد. لامپ بخار جیوه نه وات درون محافظ کوارتزی به شکل عمودی درون ظرف قرار گرفت (شکل ۲-۱۰). این محلول به مدت ۲۰ دقیقه در تاریکی بوسیله ی یک هم زن مغناطیسی هم زده شد تا فرایند جذب سطحی دارو بر روی نانوذرات اکسید روی کامل شود. سپس لامپ روشن شد تا فرایند فتوتخریب صورت گیرد. در تمام این مراحل تجهیزات آزمایش درون یک راکتور چوبی قرار داشت تا در کنار حذف نورهای مزاحم محیطی، از مضرات تابش امواج UV نیز محافظت صورت گیرد. در تمام آزمایش‌ها pH محلول با محلول سود و هیدروکلریک اسید ۰/۱۰ نرمال تنظیم شد. در مدت زمان‌های ده دقیقه ای به مدت ۱۴۰ دقیقه، ۳/۰ میلی لیتر از محلول آزمایش نمونه برداری و پس از جدا کردن فتوکاتالیست، بوسیله ی منحنی‌های

کالیبراسیون (شکل ۲-۱۲) و دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ماکزیمم هر یک از داروها (۲۲۴ نانومتر برای آتنولول و ۲۷۳ نانومتر برای سیپروفلوکساسین) اندازه گیری شد.

کارایی فرایند (R%) فتوتخریب ZnO/UVC در شرایط مختلف و بر مبنای محاسبه درصد تخریب هر دارو مطابق معادله زیر مطالعه شد.

$$R (\%) = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100 \quad (2-1)$$

در این معادله C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و غلظت در زمان t پس از تابش لامپ می باشد.



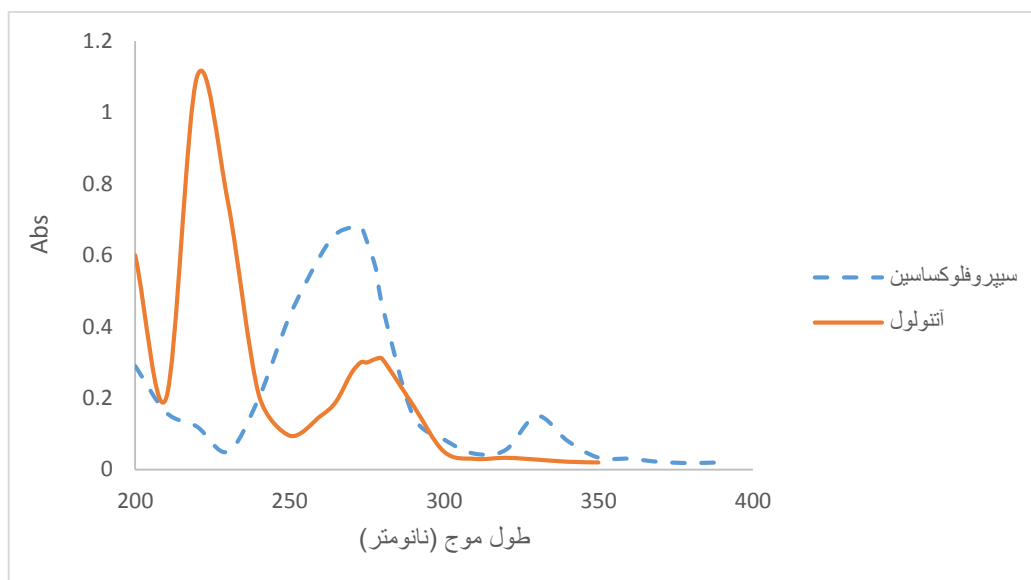
شکل (۲-۱۰) - الف) لوله کوارتزی ب) لامپ فرابنفش ج) set up آزمایش

۲-۳- روش کار در بررسی کارایی جاذب های طبیعی دیاتومیت و پرلیت جهت حذف ترکیبات دارویی از محلول های تک جزئی

بررسی کارایی حذف جاذب های طبیعی (نانوپرلیت و نانودیاتومیت) برای محلول های تک جزئی هر دو دارو ارزیابی گردید. همانطور که در بخش (۲-۲-۴) گفته شد، تصاویر SEM و نتایج XRD موید آن بود که دیاتومیت و پرلیت به نانوذرات تبدیل شده اند. پارامترهای موثر بر فرآیند حذف شامل

pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه دارو و دما مورد بررسی قرار گرفتند. با بررسی هر کدام از پارامترهای فوق (با تغییر یک پارامتر و ثابت نگهداشتن بقیه پارامترها) برای دو داروی مختلف، مقدار بهینه هر پارامتر مشخص شده و با فراهم نمودن کلیه شرایط، میزان حذف نهایی یک بار در آب مقطر و یک بار در آب زیرزمینی به عنوان نمونه حقیقی تعیین شد.

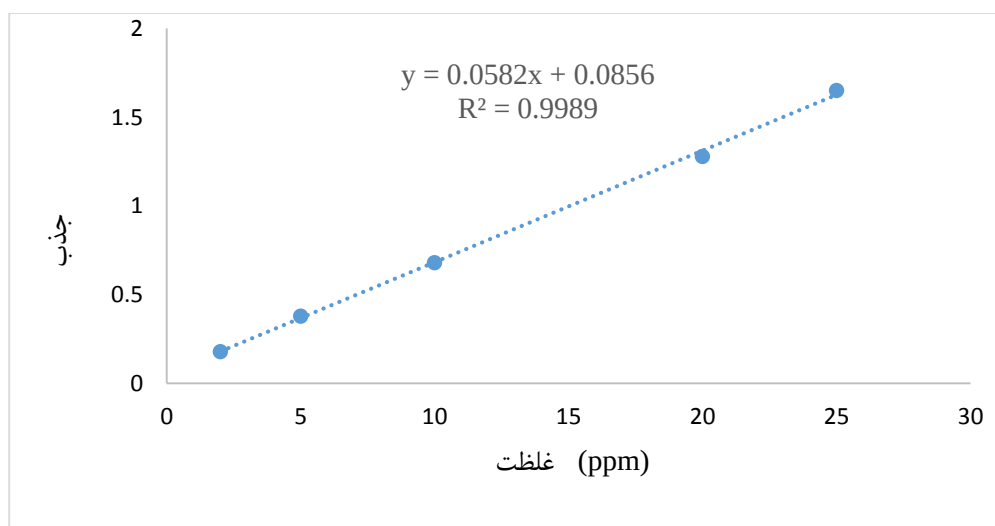
این بار از دو ظرف مجزا که حاوی ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آزمایش بود استفاده گردید و درون یکی از ظروف ۱۰/۰ میلی گرم نانوپرلیت و در دیگری ۱۰/۰ میلی گرم نانودیاتومیت افزوده و محلول مرتب هم زده شد. بدین صورت که ۱۰۰/۰ میلی لیتر از محلول آبی تک جزئی دارو به غلظت ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر برای آتنولول و ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر برای سیپروفلوکساسین با ۱۰/۰ میلی گرم جاذب مخلوط و در یک ظرف شیشه ای استوانه ای به ارتفاع ۳۰ و قطر داخلی ۴/۵ سانتی متر ریخته شد. این محلول با یک هم زن مغناطیسی هم زده شد تا فرایند جذب سطحی دارو بر روی نانوجاذبها کامل شود. در تمام آزمایشها pH محلول با محلول سود و هیدروکلریک اسید ۰/۱۰ نرمال تنظیم شد. در مدت زمانهای ده دقیقه ای ۳/۰ میلی لیتر از محلول آزمایش نمونه برداری و پس از جدا کردن جاذب، جذب دو دارو در طول موج ماکزیمم هر یک از آنها (۲۲۴ نانومتر برای آتنولول و ۲۷۳ نانومتر برای سیپروفلوکساسین) قرائت و میزان غلظت با استفاده از منحنیهای کالیبراسیون (شکل ۲-۱۲) اندازه گیری شد. کارایی فرایند حذف در شرایط مختلف و بر مبنای محاسبه درصد حذف هر دارو مطابق معادله (۱-۲) بررسی گردید.



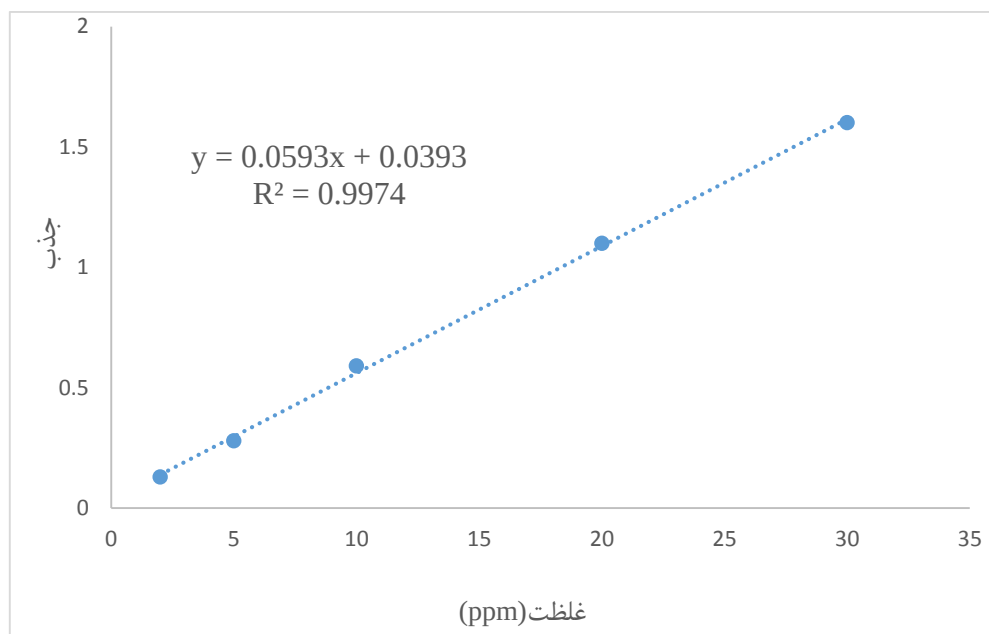
شکل (۲-۱۱) رسم طیف جذبی بر حسب طول موج، غلظت آتنولول ۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر (طول موج ماکزیمم ۲۲۴ نانومتر)، غلظت سیپروفلوکساسین ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر (طول موج ماکزیمم ۲۷۳ نانومتر).

غلظت سیپروفلوکساسین (میلی گرم بر لیتر)	جذب	غلظت آتنولول (میلی گرم بر لیتر)	جذب
۲	۰/۲۱	۲	۰/۱۳
۵	۰/۳۸	۵	۰/۲۸
۱۰	۰/۶۸	۱۰	۰/۵۹
۲۰	۱/۳۴	۲۰	۱/۱۳
۲۵	۱/۷۵	۳۰	۱/۶۱

جدول (۲-۶) - اطلاعات مربوط به منحنی کالیبراسیون الف) سیپروفلوکساسین در طول موج ۲۷۳ نانومتر، ب) آتنولول در طول موج ۲۲۴ نانومتر.



الف



ب

شکل (۲-۱۲) - منحنی کالیبراسیون الف) سیپروفلوکساسین در طول موج ماکزیموم ۲۷۳ نانومتر، ب) آنتولول در طول موج ماکزیمم ۲۲۴ نانومتر.

۲-۴- روش کار در بررسی کارایی جاذب‌های طبیعی اصلاح شده با NH_4Cl و بهینه سازی پارامترهای اصلاح جهت حذف ترکیبات دارویی از محلول‌های تک جزئی

در ابتدا برای بدست آوردن شرایط بهینه اصلاح جاذب‌ها، اثر نسبت وزنی NH_4Cl به جاذب، درجه حرارت و زمان در فرایند اصلاح مورد مطالعه قرار گرفت. غلظت‌های مختلف NH_4Cl بر اساس نسبت وزنی NH_4Cl به جاذب‌ها (نسبت‌های ۱۰-۰ درصد وزنی) مخلوط گردید. پس از آن هر ۱۰/۰۰ گرم از مخلوط فوق در ۵۰/۰ میلی لیتر آب مقطر مخلوط و در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد و بوسیله ی صافی، از محلول جدا شد. سپس جاذب جدا شده در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت در آون خشک و پس از آن در درجه حرارت‌های مختلف از دمای ۹۰۰-۵۰۰ درجه سانتی گراد و زمان بین ۰/۵ تا ۲/۵ ساعت تحت اتمسفر گاز N_2 فعال سازی گردید [۳۴]. در

پایان نیز جاذب‌های اصلاح شده در شرایط مختلف جهت حذف داروهای مورد مطالعه به کار گرفته شدند.

بهینه سازی پارامترها برای محلول‌های تک جزئی هر دو دارو انجام شد. این بار از دو ظرف مجزا که حاوی ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آزمایش بود، استفاده گردید و درون یکی از ظروف ۱۰/۰ میلی گرم نانوپرلیت اصلاحی و در دیگری ۱۰/۰ میلی گرم نانودیاتومیت اصلاحی افزوده و محلول مرتب هم زده شد. پارامترهای موثر بر فرآیند حذف شامل pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه دارو، سرعت هم زدن و دما مورد بررسی قرار گرفتند. با بررسی هر کدام از پارامترهای فوق (با تغییر یک پارامتر و ثابت نگهداشتن بقیه پارامترها) برای دو داروی مختلف، مقدار بهینه هر پارامتر مشخص و با فراهم نمودن کلیه شرایط، میزان حذف نهایی تعیین شد. بدین صورت که ۱۰۰/۰ میلی لیتر از محلول آبی تک جزئی دارو به غلظت ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر برای آتنولول و ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر برای سیپروفلوکساسین با ۱۰/۰ میلی گرم جاذب مخلوط و در ظرف شیشه ای استوانه ای (شکل ۲-۱۰ ج) ریخته شد. این محلول با یک هم زن مغناطیسی هم زده شد تا فرایند جذب سطحی دارو بر روی نانوجاذب‌ها کامل شود. در تمام آزمایش‌ها pH محلول با محلول سود و هیدروکلریک اسید ۰/۱۰ نرمال تنظیم شد. در مدت زمان‌های ۵ دقیقه ای ۳/۰ میلی لیتر از محلول آزمایش نمونه برداری و پس از جدا کردن جاذب، میزان غلظت باقیمانده بوسیله ی منحنی‌های کالیبراسیون (شکل ۲-۸) و دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ماکزیمم هر یک از داروها (۲۲۴ نانومتر برای آتنولول و ۲۷۳ نانومتر برای سیپروفلوکساسین) اندازه گیری شد. کارایی فرایند حذف در شرایط مختلف و بر مبنای محاسبه درصد حذف هر دارو مطابق معادله (۲-۲) انجام شد.

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

۳-۱- بهینه سازی پارامترهای موثر بر فرایند تخریب فتوکاتالیستی داروی آتنولول و سیپروفلوکساسین در محلول‌های آبی تک جزئی با استفاده از لامپ UV ۹ وات و نانوذرات اکسید روی سنتز شده

۳-۱-۱- بررسی تاثیر pH بر میزان درصد تخریب داروها

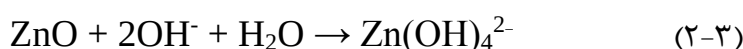
تغییر pH محیط نقش مهمی در تخریب فتوکاتالیستی ایفا می‌کند، زیرا باعث تغییر در بار سطحی فوتوکاتالیست‌ها و همچنین ترکیبات دارویی شده و میزان جذب سطحی دارو بر روی سطح ZnO را تحت تأثیر قرار می‌دهد. به منظور مطالعه اثر pH، فرایند تخریب فتوکاتالیستی در بازه‌ی ۴/۰ تا ۹/۰ صورت گرفت. pH اولیه محلول آتنولول ۸/۲ و pH محلول سیپروفلوکساسین ۵/۸ بود.

جهت پیدا کردن pH بهینه برای ماکزیمم تخریب داروها، آزمایشی مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۲) انجام شد. مقدار ۱۰/۰ میلی گرم از فتوکاتالیست سنتزی به ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول تک جزئی دارو با غلظت‌های ۲۰/۰۰ و ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب برای آتنولول و سیپروفلوکساسین افزوده شد. pH این محلول‌ها با استفاده از هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید در محدوده‌ی ۴/۰ تا ۹/۰ تنظیم شد و سپس لامپ نه وات به وسیله‌ی محافظ کوارتزی درون محلول قرار داده شد و پس از بستن درب راکتور و ۲۰ دقیقه هم زدن در تاریکی، روشن گردید. در فواصل زمانی معین و ده دقیقه‌ای، ۳/۰ میلی لیتر سوسپانسیون نمونه برداری و سانتریفوژ گردید تا غلظت داروی باقیمانده اندازه گیری شود. نتایج حاصل در جدول (۳-۱) نشان داده شده است.

با توجه به شکل (۳-۱-الف)، در گستره تغییر pH از ۴/۰ تا ۸/۰ راندمان تخریب آتنولول افزایش یافته و در pH‌های بالاتر از ۸/۰ میزان راندمان تخریب دچار کاهش می‌شود. در سایر آزمایش‌ها pH ۸/۰ به عنوان pH بهینه در فرایند تخریب فتوکاتالیستی آتنولول در نظر گرفته شد.

همچنین راندمان تخریب سیپروفلوکساسین (شکل (۳-۱-ب) با افزایش pH از ۳/۰ تا ۶/۰ افزایش یافته و سپس با تغییرات pH از ۶/۰ تا ۹/۰ کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج حاصله میزان pH برابر ۶/۰ برای تخریب سیپروفلوکساسین به عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته شد.

از آنجاییکه ZnO در محیط‌های خیلی اسیدی و خیلی بازی طبق واکنش‌های (۳-۱) و (۳-۲) حل می‌شود [۴۶] در نتیجه اثر pH در محدوده ۴/۰ تا ۹/۰ بررسی گردید.



با توجه به اینکه pH نقطه صفر ZnO برابر با ۷/۰ به دست آمد، بار سطح ZnO در pH های کمتر از ۷/۰ مثبت است، لذا جذب سطحی آنیون‌های موجود در محیط بر روی آن بیشتر می‌باشد. از طرفی مولکول آنتولول دارای یک حلقه آروماتیک و یک گروه آمینی می‌باشد. واکنش آنتولول در pH های مختلف به میزان pK_a گروه آمین بستگی دارد که این میزان ۹/۶ است [۲۲،۲۳]. پس می‌توان گفت در pH های کمتر از ۹/۶ گروه آمینی پروتونه شده در حالیکه سطح فتوکاتالیست در این محدوده pH دارای بار منفی می‌شود و جاذبه‌های الکتروستاتیکی بین آن‌ها افزایش می‌یابد. در pH های بالاتر از ۹/۶ بین بار منفی ایجاد شده بر روی مولکول آنتولول با بار منفی سطح ZnO دافعه ایجاد می‌شوند. در محیط‌های قلیایی غلظت یون‌های هیدروکسید در محلول افزایش یافته و به علت وجود رقابت بین یون های OH^- و آنیون‌های حاصل از آنتولول برای جذب سطحی روی ZnO، کاهش یافته و راندمان تخریب نیز کاهش می‌یابد [۵۸].

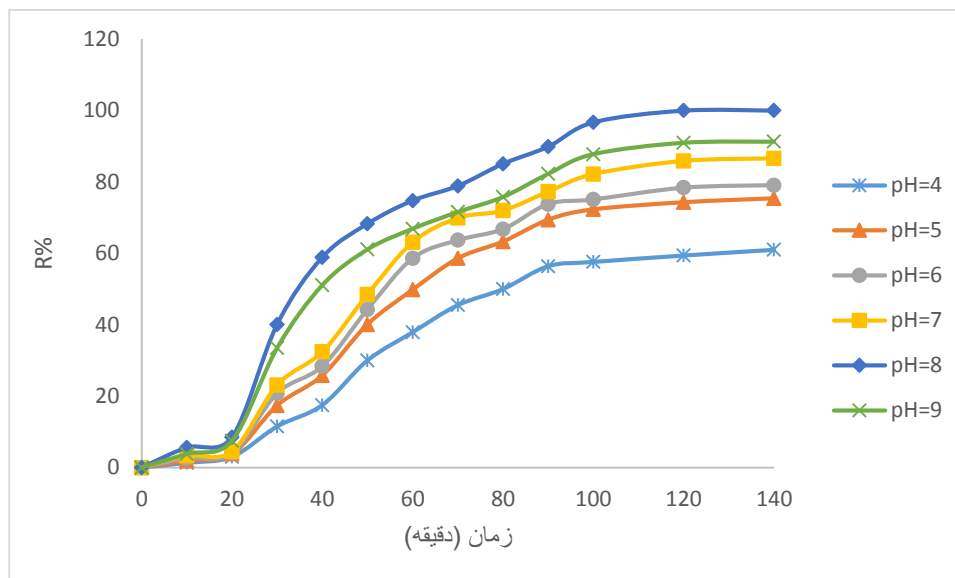
ساختار شیمیایی سیپروفلوکساسین نیز در pH های متفاوت تغییر می‌کند [۵۹]. با توجه میزان pK_1 و pK_2 برای سیپروفلوکساسین که به ترتیب مقادیر ۵/۹ و ۸/۱ می‌باشد، در pH های کمتر از ۵/۹ مولکول‌های سیپروفلوکساسین دارای بار مثبت می‌شوند، در محدوده pH بین ۶/۰ تا ۸/۰ سیپروفلوکساسین به صورت یون دوقطبی در می‌آید و در pH های بالاتر به فرم آنیونی خود تبدیل

می گردد [۶۱، ۶۰]. در $pH = ۶/۰$ که بار سطح ZnO مثبت است، مولکول های سیپروفلوکساسین به صورت دوقطبی هستند و می توانند از سمت بار منفی خود با سطح ZnO جاذبه ایجاد کنند (شکل ۳-۱-ب).

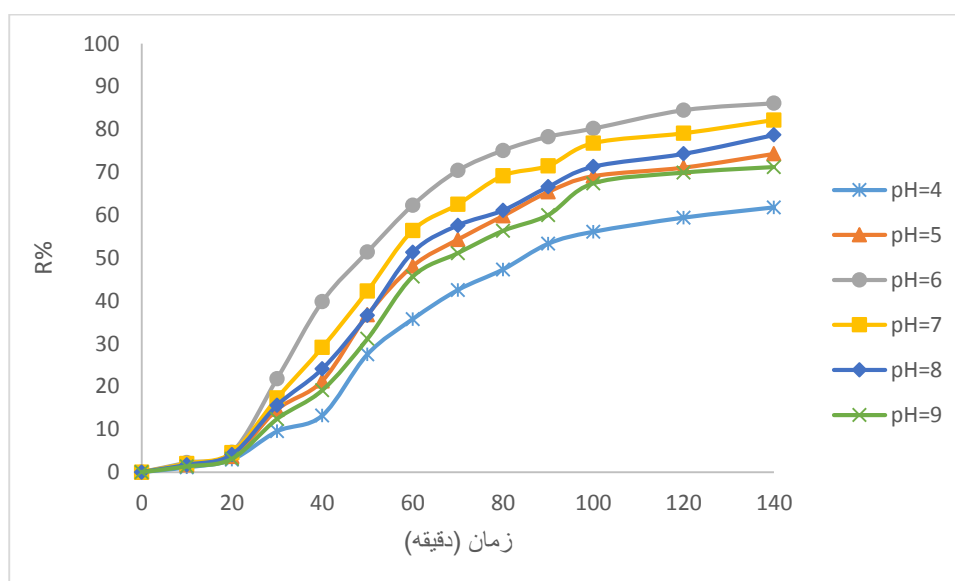
جدول (۳-۱) - نتایج حاصل از بررسی اثر pH بر راندمان تخریب آنتولول و سیپروفلوکساسین

شرایط آزمایش: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر آنتولول با ۰/۰۱۰۰ گرم اکسید روی، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm و ۱۲۰ دقیقه تابش دهی لامپ فرابنفش. ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر سیپروفلوکساسین با ۰/۰۱۰۰ گرم اکسید روی، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm و ۱۴۰ دقیقه تابش دهی لامپ فرابنفش.

pH	راندمان تخریب آنتولول (پس از ۱۲۰ دقیقه تابش)	راندمان تخریب سیپروفلوکساسین (پس از ۱۴۰ دقیقه تابش)
۴/۰	۵۹	۶۱
۵/۰	۷۴	۷۴
۶/۰	۷۸	۸۶
۷/۰	۸۶	۸۲
۸/۰	۱۰۰	۷۸
۹/۰	۹۱	۷۱



الف



ب

شکل (۳-۱) - اثر pH محلول بر روی میزان درصد تخریب فتوکاتالیستی. الف) ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر آنتولول با ۰/۰۱۰۰ گرم اکسید روی، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm و ۱۴۰ دقیقه تابش دهی لامپ فرابنفش. ب) ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر سیپروفلوکساسین با ۰/۰۱۰۰ گرم اکسید روی، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm و ۱۴۰ دقیقه تابش دهی لامپ فرابنفش.

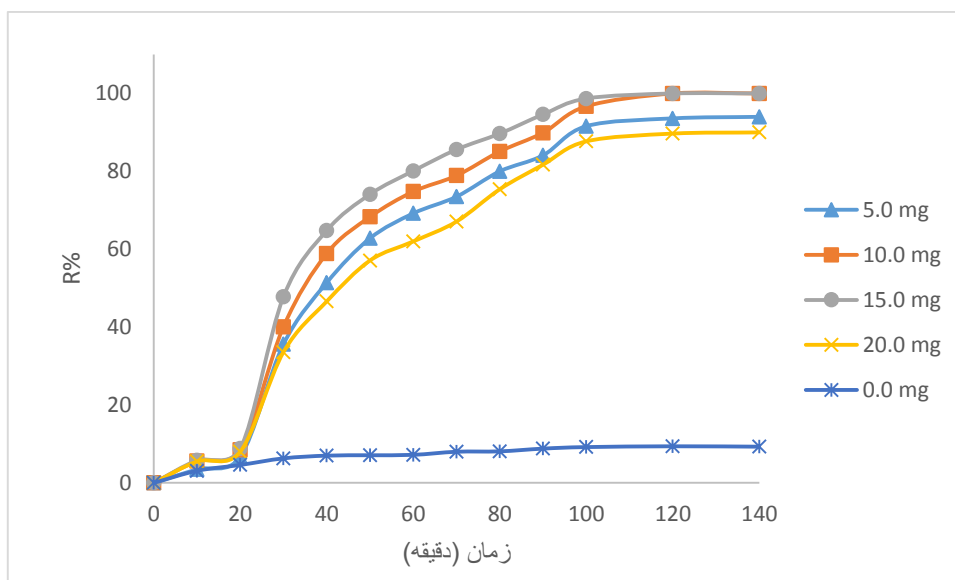
۳-۱-۲- بررسی مقدار فتوکاتالیست

یکی از پارامترهایی که در فرایند تخریب فتوکاتالیستی همواره مورد توجه است، مقدار فتوکاتالیست مصرفی می باشد، زیرا صرفه اقتصادی فرایند را تا حدی مشخص می کند. اثر مقادیر مختلف فتوکاتالیست (۵/۰، ۱۰/۰، ۱۵/۰ و ۲۰/۰ میلی گرم) مطابق روش ذکر شده در بخش (۲-۳) مورد ارزیابی قرار گرفت. به این منظور ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول تک جزئی هر دارو (آتنولول با غلظت ۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر و سیپروفلوکساسین ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر) در مقادیر pH بهینه (برای محلول آتنولول ۸/۰ و محلول سیپروفلوکساسین ۶/۰) و در حضور مقادیر مختلف از فتوکاتالیست به مدت ۲۰ دقیقه در تاریکی هم زده شد و سپس لامپ روشن گردید. یک بار نیز همین آزمایش در شرایط مشابه ولی در غیاب فتوکاتالیست انجام شد. نتایج شکل (۲-۳) و جدول (۲-۳) نشان می دهد که در غیاب فتوکاتالیست تخریب موثری صورت نمی گیرد. مقدار بهینه فتوکاتالیست جهت تخریب داروی آتنولول ۱۰/۰ میلی گرم و جهت تخریب سیپروفلوکساسین ۱۵/۰ میلی گرم می باشد. با افزایش مقدار فتوکاتالیست تا مقدار بهینه درصد تخریب دارو پس از مدت زمان تابش دهی (۱۲۰ دقیقه برای آتنولول و ۱۴۰ دقیقه برای سیپروفلوکساسین) برای هر دو دارو تا ۱۰۰ درصد افزایش می یابد، زیرا سطوح فعال برای جذب فوتون افزایش یافته و در نتیجه میزان تولید رادیکال هیدروکسیل برای اکسیداسیون آلاینده ها بیشتر می شود. اما با افزایش میزان فتوکاتالیست به مقادیر بیشتر از مقدار بهینه میزان تخریب به تدریج کاهش می یابد، زیرا اولاً نانوذرات اضافی موجود در محلول با ایجاد کدورت و افزایش پراکندگی نور، شدت نور دریافت شده به وسیله ی محلول و سایر نانوذرات را کاهش داده لذا با کاهش تعداد فوتون های نور رسیده به فتوکاتالیست میزان تولید رادیکال های OH^- کم شده و به دنبال آن راندمان تخریب نیز کاهش می یابد. ثانياً در مقادیر بالای فتوکاتالیست، ذرات فتوکاتالیست تجمع یافته و سطح در دسترس برای جذب فوتون ها کاهش می یابد [۵۹]. در آزمایش های بعدی مقدار ۱۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست به محلول آتنولول و مقدار ۱۵/۰ میلی گرم به محلول سیپروفلوکساسین اضافه شد.

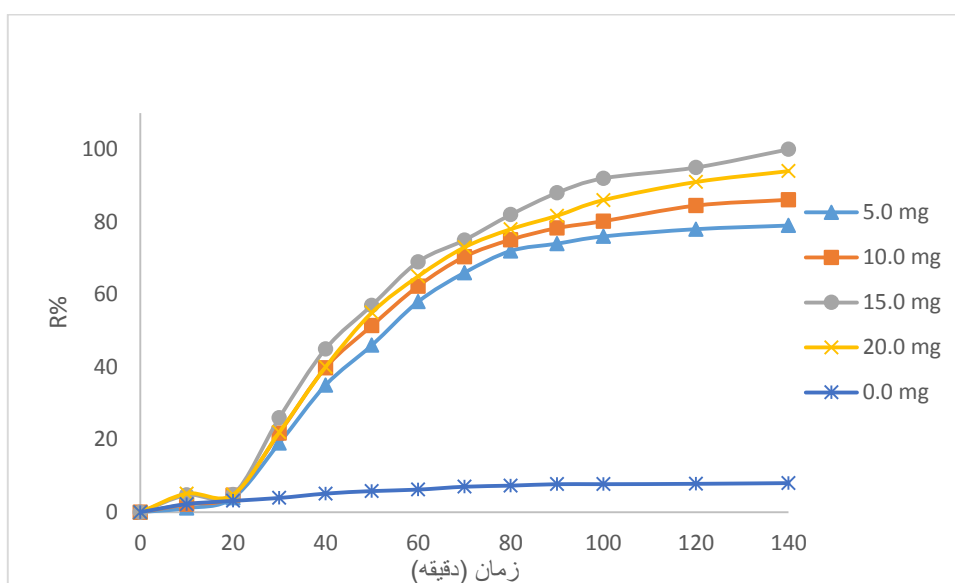
جدول (۳-۲) - نتایج بررسی مقدار فتوکاتالیزست بر راندمان تخریب آتنولول و سیپروفلوکساسین

شرایط آزمایش: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر آتنولول با pH=۸/۰، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm و ۱۲۰ دقیقه تابش دهی لامپ فرابنفش. ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر سیپروفلوکساسین با pH=۶/۰، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm و ۱۴۰ دقیقه تابش دهی لامپ فرابنفش.

مقدار فتوکاتالیزست (گرم)	درصد تخریب آتنولول (پس از ۱۲۰ دقیقه تابش)	درصد تخریب سیپروفلوکساسین (پس از ۱۴۰ دقیقه تابش)
۰/۰۰۰۰	۹	۸
۰/۰۰۵۰	۹۳	۷۹
۰/۰۱۰۰	۱۰۰	۸۷
۰/۰۱۵۰	۱۰۰	۱۰۰
۰/۰۲۰۰	۹۰	۹۴



الف



ب

شکل (۳-۲) - بررسی اثر مقدار فتوکاتالیست. الف) ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر آتنولول با

pH=۸/۰، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm و ۱۲۰ دقیقه تابش دهی لامپ فرابنفش. ب) ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول ۱۰/۰۰

میلی گرم بر لیتر سیپروفلوکساسین با pH=۶/۰، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm و ۱۴۰ دقیقه تابش دهی لامپ

فرابنفش.

۳-۱-۳- بررسی غلظت اولیه داروها

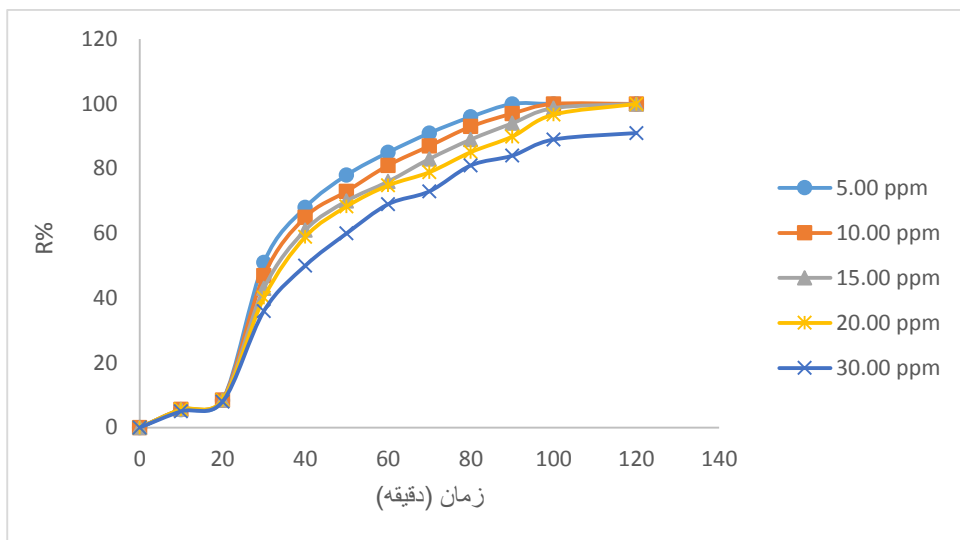
جهت بررسی اثر غلظت اولیه دارو، محلول‌هایی با غلظت ۵/۰۰، ۱۰/۰۰، ۱۵/۰۰، ۲۰/۰۰ و ۳۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شد. ۱۰۰/۰ میلی لیتر از هر یک از محلول‌ها در pH بهینه مربوط به دارو (۸/۰ برای آتنولول و ۶/۰ برای سیپروفلوکساسین) و در حضور مقادیر بهینه فتوکاتالیست (۱۰/۰۰ میلی گرم برای آتنولول و ۱۵/۰۰ میلی گرم برای سیپروفلوکساسین)، به مدت بیست دقیقه در تاریکی هم زده شد و پس از اطمینان از کامل شدن جذب سطحی، لامپ کم فشار بخار جیوه نه وات مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۲) درون محلول روشن و نمونه برداری در فواصل زمانی ۱۰ دقیقه به مدت ۱۴۰ دقیقه انجام گردید. از بررسی نتایج (شکل ۳-۳) چنین برمی‌آید که با افزایش غلظت اولیه دارو زمان رسیدن به تخریب کامل افزایش می‌یابد به طوری که غلظت ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر آتنولول در ۱۰۰ دقیقه و غلظت ۲۰/۰۰ میلی گرم در لیتر پس از ۱۲۰ دقیقه تابش‌دهی به تخریب کامل می‌رسد، در حالیکه غلظت ۳۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر در همین مدت زمان حدود ۹۰ درصد تخریب می‌گردد. با توجه به جدول (۳-۳) با افزایش غلظت سیپروفلوکساسین از ۵/۰۰ تا ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر در مدت زمان ۱۴۰ دقیقه ب تخریب ۱۰۰ درصد دارو حاصل می‌شود در حالیکه با افزایش بیشتر غلظت اولیه دارو تا ۳۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر در همین مدت زمان، حدود ۸۶ درصد تخریب صورت گرفته است.

همانطور که انتظار می‌رود در زمان تاریکی بخشی از مولکول‌های آلاینده جذب سطح فتوکاتالیست می‌شوند، با افزایش غلظت اولیه ترکیبات دارویی، تعداد مولکول‌های جذب شده در سطح فعال فتوکاتالیست نیز افزایش یافته که باعث کاهش سطح فعال کاتالیست برای دریافت فوتون‌های نوری می‌گردد. بنابراین فعالیت فتوکاتالیستی برای تولید رادیکال‌های هیدروکسیل کم می‌شود. از طرفی با افزایش غلظت اولیه آلاینده (ترکیبات دارویی) میزان فوتون‌های جذب شده به وسیله ی مولکول‌های آلاینده افزایش می‌یابد که این امر باعث کاهش تعداد فوتون‌های برخوردی به فتوکاتالیست شده و در نهایت راندمان تخریب فتوکاتالیستی بر حسب زمان با افزایش غلظت کاهش می‌یابد [۶۴].

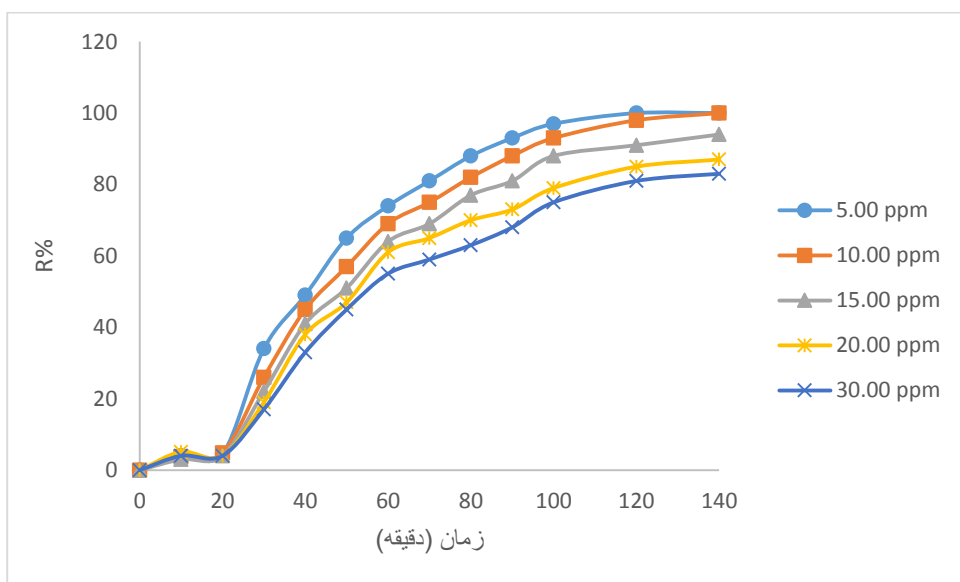
جدول (۳-۳) - نتایج حاصل از بررسی غلظت اولیه ترکیبات دارویی بر راندمان تخریب آن‌ها

شرایط آزمایش: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آتنولول، pH=۸/۰، با ۱۰/۰ میلی گرم اکسید روی، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm و ۱۲۰ دقیقه تابش دهی لامپ فرابنفش. ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول سیپروفلوکساسین، pH=۶/۰، با ۱۵/۰ میلی گرم اکسید روی، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm و ۱۴۰ دقیقه تابش دهی لامپ فرابنفش.

درصد تخریب سیپروفلوکساسین		درصد تخریب آتنولول		غلظت اولیه دارو (میلی گرم بر لیتر)
پس از ۱۲۰ دقیقه تابش	پس از ۱۴۰ دقیقه تابش	پس از ۱۰۰ دقیقه تابش	پس از ۱۲۰ دقیقه تابش	
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۵/۰۰
۹۷	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰/۰۰
۹۱	۹۴	۹۸	۱۰۰	۱۵/۰۰
۸۵	۸۹	۹۶	۱۰۰	۲۰/۰۰
۸۱	۸۶	۸۹	۹۱	۳۰/۰۰



الف



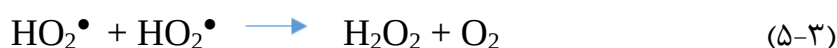
ب

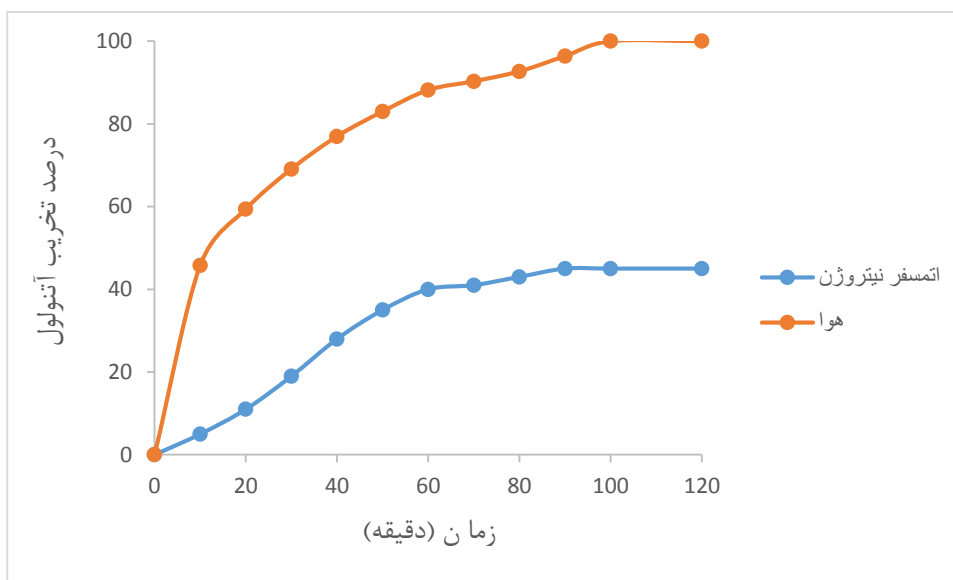
شکل (۳-۳) - بررسی اثر غلظت اولیه دارو. الف) ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آتلولول، $pH = 8/0$ ، با ۱۰/۰ میلی گرم اکسید روی، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm و ۱۲۰ دقیقه تابش دهی لامپ فرابنفش. ب) ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول سیپروفلوکساسین، $pH = 6/0$ ، با ۱۵/۰ میلی گرم اکسید روی، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm و ۱۴۰ دقیقه تابش دهی لامپ فرابنفش.

۳-۱-۴- بررسی اثر اتمسفر

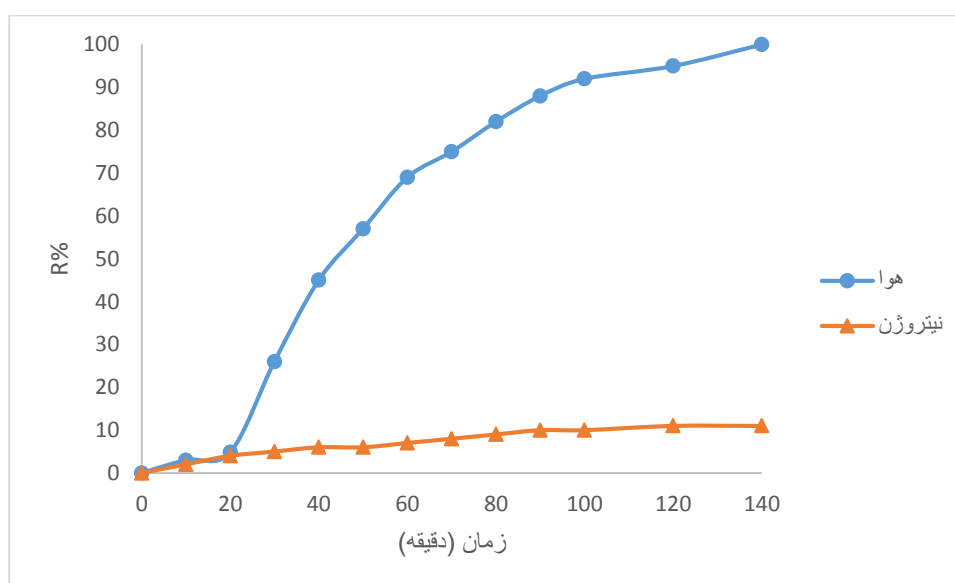
به منظور بررسی اثر اکسیژن محلول بر راندمان تخریب، یک بار آزمایش در حضور گاز نیتروژن و یک بار در غیاب آن که به منزله نفوذ هوای آزمایشگاه است، انجام شد. تخریب فتوکاتالیستی هر دو دارو در اتمسفر نیتروژن نسبت به اتمسفر هوا به طور قابل ملاحظه ای کاهش داشت. در شرایط یکسان (۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر آتنولول، pH=۸/۰، در حضور ۱۰/۰ میلی گرم اکسید روی و تابش لامپ ۹ وات درون محلول، ۶۰۰ rpm) پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه، تخریب فتوکاتالیستی آتنولول در اتمسفر هوا کامل شد در حالیکه در اتمسفر نیتروژن تنها ۱۶ درصد تخریب صورت گرفت. همچنین پس از ۱۴۰ دقیقه تابش دهی ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر سیپروفلوکساسین با pH = ۶/۰، در حضور ۱۵/۰ میلی گرم اکسید روی و سرعت هم زدن rpm ۶۰۰، در اتمسفر نیتروژن تنها ۱۱ درصد از دارو تخریب شده بود (شکل ۳-۴). در تمام آزمایش ها ابتدا محلول در حضور مقدار بهینه فتوکاتالیست به مدت ۲۰ دقیقه در تاریکی هم زده شد و پس از آن لامپ روشن گردید.

در بررسی اثر اتمسفر هوا و نیتروژن معلوم گردید که تخریب فتوکاتالیستی در اتمسفر نیتروژن نسبت به اتمسفر هوا به طور قابل ملاحظه ای کاهش می یابد زیرا اکسیژن، با به دام انداختن الکترون های نوار هدایت فتوکاتالیست طبق واکنش های (۳-۳)، (۳-۴) و (۳-۵) رادیکال ها و اکسندهایی مانند $O_2^{\bullet -}$ ، $HO_2^{\bullet}$ و H_2O_2 را تولید می کند که وجود این رادیکال ها و اکسندها راندمان تخریب را بالا می برد [۵۹].





الف



ب

شکل (۳-۴) - بررسی اثر اتمسفر. الف) ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر آتنولول، pH=۸/۰، با ۱۰/۰ میلی گرم اکسید روی، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm و ۱۲۰ دقیقه تابش دهی لامپ فرابنفش. ب) ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر سیپروفلوکساسین، pH=۶/۰، با ۱۵/۰ میلی گرم اکسید روی، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm و ۱۴۰ دقیقه تابش دهی لامپ فرابنفش.

۳-۱-۵- شرایط بهینه تخریب فتوکاتالیستی

با توجه به نتایج به دست آمده از بررسی و بهینه سازی پارامترهای موثر بر راندمان تخریب، شرایط بهینه زیر انتخاب شد.

pH محلول سیپروفلوکساسین ۶/۰ و محلول آتنولول ۸/۰

مقدار فتوکاتالیست ۱۰/۰ میلی گرم برای آتنولول و ۱۵/۰ میلی گرم برای سیپروفلوکساسین

غلظت اولیه ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر سیپروفلوکساسین و ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر آتنولول

همزدن محلول در اتمسفر هوای معمولی

۳-۱-۶- اثر رادیکال خواری آنیون‌های مختلف

یکی از مهمترین مراحل در توسعه یک روش تجزیه ای بررسی اثر مزاحمت‌های احتمالی گونه‌های مختلف در اندازه گیری گونه مورد نظر به منظور استفاده از آن روش در تجزیه نمونه‌های حقیقی است. از آنجا که احتمال حضور یون‌های معدنی حل شده در پساب‌ها و تاثیر آن‌ها بر روی فرایند تخریب فتوکاتالیستی وجود دارد، اثر آنیون‌های مختلف در شرایط بهینه ارزیابی شد. در این تحقیق اثر آنیون-های HPO_4^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^- بررسی گردید. نتایج حاصل موید این است که HPO_4^{2-} تا غلظت ۶۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر و سایر آنیون‌ها تا غلظت ۱۰۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر ایجاد مزاحمت نمی‌کنند و در غلظت‌های بالاتر به علت خاصیت رادیکال خواری آنیون‌ها راندمان تخریب هر دو دارو کاهش می‌یابد.

ارزیابی اثر مزاحمت آنیون‌ها بر راندمان تخریب، حاکی از عدم مزاحمت آن‌ها در تخریب آتنولول و سیپروفلوکساسین بود. این مواد ممکن است با سایر گونه‌ها برای رسیدن به سایت‌های فعال روی سطح فتوکاتالیست رقابت کنند و یا اینکه باعث غیرفعال شدن فتوکاتالیست شوند [۶۲،۶۳]. آنیون‌ها با توجه

به قدرت اکسید کنندگی شان روی فعالیت فتوکاتالیستی اثر می‌گذارند و به عنوان گیرنده رادیکال هیدروکسیل روی سطح فتوکاتالیست عمل می‌کنند. آنیون جذب شده روی سطح فتوکاتالیست باعث افزایش سرعت ترکیب مجدد الکترون حفره می‌شود [۶۴]. در غلظت‌های بالاتر به علت خاصیت رادیکال خواری آنیون‌ها راندمان تخریب کاهش می‌یابد. براساس نتایج حاصل می‌توان گفت با نانوذرات سنتزی اکسید روی و در حضور لامپ کم فشار بخار جیوه ۹ وات به طور موثر می‌توان آنتولول و سیپروفلوکساسین را در محلول‌های آبی تک جزئی تخریب کرد و عوامل مزاحم تاثیری بر راندمان ندارند.

۳-۱-۷- بررسی سینتیک واکنش تخریب فتوکاتالیستی

به منظور ارزیابی سینتیک واکنش، آزمایش در شرایط بهینه (غلظت آنتولول ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت سیپروفلوکساسین ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار بهینه فتوکاتالیست (۱۰/۰ میلی گرم برای آنتولول و ۱۵/۰ میلی گرم برای سیپروفلوکساسین)، pH بهینه (۸/۰ برای آنتولول و ۶/۰ برای سیپروفلوکساسین)، زمان تابش لامپ (۱۲۰ دقیقه برای آنتولول و ۱۴۰ دقیقه برای سیپروفلوکساسین)، سرعت هم زدن (۶۰۰ rpm) انجام شد. تخریب فتوکاتالیستی اغلب ترکیبات آلی از معادله لانگمویر-هینشلوود^{۳۹} تبعیت می‌کند [۴۷]، لذا از معادله سینتیکی مربوطه مطابق زیر استفاده گردید.

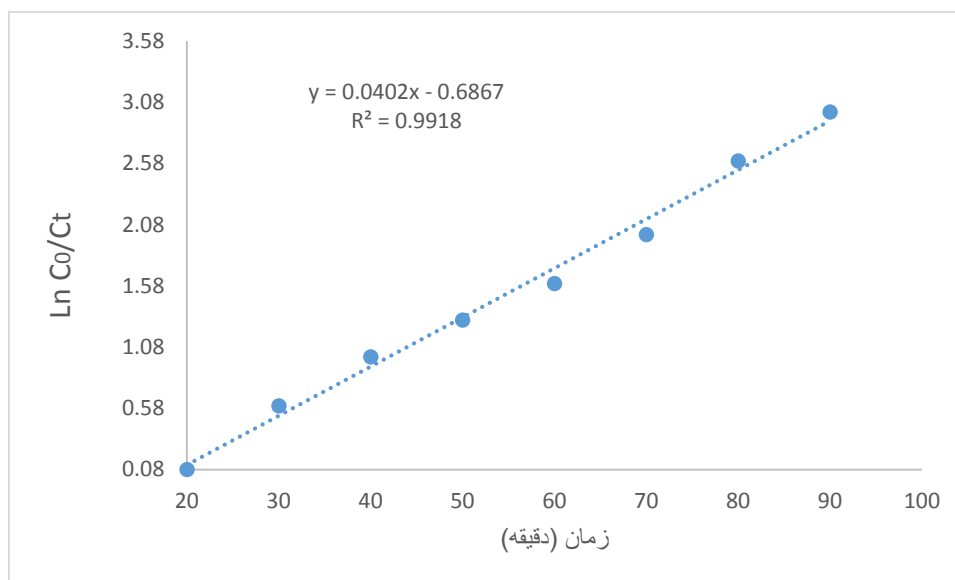
$$\ln (C_0/C_t) = K t \quad (۳-۶)$$

در این روابط C_0 غلظت اولیه، C_t غلظت پس از گذشت زمان t و K ثابت سینتیک واکنش هستند [۴۷]. با توجه به نتایج به دست آمده از رسم تغییرات $\ln (C_0/C_t)$ بر حسب زمان و حصول نمودار خطی برای هر دو دارو (شکل ۳-۵)، مقبولیت معادله به اثبات رسید.

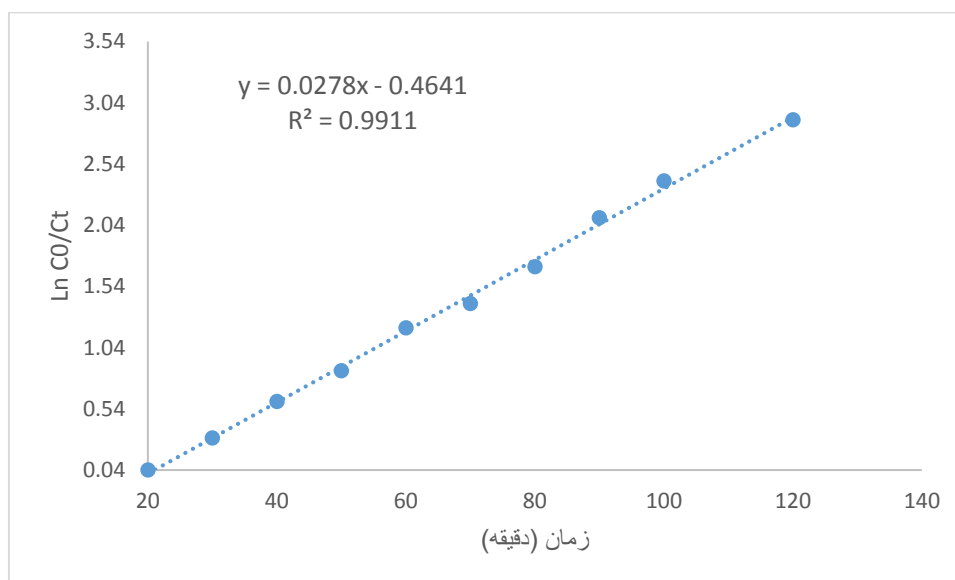
^{۳۹} Langmuir-Hinshelwood

جدول (۳-۴) - نتایج حاصل از بررسی سینتیک واکنش تخریب فوتوکاتالیستی داروها

زمان (دقیقه)	$\ln (C_0/C_t)$ آتنولول	$\ln (C_0/C_t)$ سیپروفلوکساسین
۲۰	۰/۰۸۳	۰/۰۴۰
۳۰	۰/۶۳۱	۰/۳۰۱
۴۰	۱/۰۴۹	۰/۶۰۰
۵۰	۱/۲۷۲	۰/۸۴۱
۶۰	۱/۶۰۹	۱/۲۰۱
۷۰	۲/۰۴۰	۱/۵۰۱
۸۰	۲/۶۵۹	۱/۷۱۱
۹۰	۳/۰۵	۲/۱۲۰
۱۰۰	-----	۲/۴۵۶
۱۲۰	-----	۲/۸۷۱



الف



ب

شکل (۳-۵)- بررسی سینتیک واکنش تخریب داروها. الف) ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر آتنولول، pH=۸/۰، با ۱۰/۰ میلی گرم اکسید روی، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm و ۱۲۰ دقیقه تابش دهی لامپ فرابنفش. ب) ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر سیپروفلوکساسین، pH=۶/۰، با ۱۵/۰ میلی گرم اکسید روی، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm و ۱۴۰ دقیقه تابش دهی لامپ فرابنفش.

۳-۱-۸- تخریب فتوکاتالیستی نمونه حقیقی

در آزمایشات قبل مزاحمت یون‌های متداول با افزودن این یون‌ها به محیط آزمایش بررسی شد، اما نکته قابل توجه این است که در محیط‌های حقیقی مثل آب شهر، تمامی یون‌ها با هم حضور دارند، بنابراین لازم است که کارایی فتوکاتالیست و لامپ UV نه وات در تخریب ترکیبات دارویی در یک محیط حقیقی بررسی گردد. با توجه به حضور یون‌های متعدد در آب شهری، آب شهر به عنوان نمونه حقیقی انتخاب شد. به این منظور دو بالن حجمی ۱۰۰٪ میلی لیتری انتخاب شد برای تهیه غلظت ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر آتنولول ۱۰/۰ میلی لیتر از محلول آتنولول استاندارد با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر به یکی از بالن‌ها افزوده شد و به وسیله‌ی آب شهر تا خط نشانه به حجم رسانده شد. به بالن دیگر نیز ۲۰/۰ میلی لیتر از محلول استاندارد سیپروفلوکساسین با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر اضافه گردید و با آب شهری تا خط نشانه به حجم رسید تا غلظت ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر آن به عنوان نمونه حقیقی تهیه شود. پس از گذشت مدت زمان تابش‌دهی هر دارو، در شرایط بهینه محلول تهیه شده با آب مقطر (به عنوان نمونه آزمایشگاهی) به طور کامل و محلول آب شهر (به عنوان نمونه حقیقی) برای آتنولول ۹۳/۲ درصد و برای سیپروفلوکساسین ۹۱/۶ درصد تخریب گردید.

۳-۱-۹- نتیجه گیری

در این تحقیق، هدف بررسی راندمان تخریب و بهینه سازی پارامترهای موثر در فرایند اکسیداسیون پیشرفته آتنولول و سیپروفلوکساسین و همچنین بررسی استفاده از نانوفتوکاتالیست سنتزی اکسید روی و لامپ UV نه وات جهت تخریب داروهای مذکور است. به این منظور از میان روش‌های اکسیداسیون پیشرفته تخریب فوتوکاتالیستی انتخاب شد. برای اولین بار از لامپ کم فشار جیوه با قدرت ۹ وات در کنار نانوذرات سنتزی اکسید روی استفاده شد. این لامپ در مقایسه با لامپ‌های UV معمولی (۱۲۰، ۱۵۰ و ... وات) انرژی کمتری مصرف می‌کند. معمولاً در تحقیق‌های مشابه لامپ‌های UV به کار رفته

در فرایند اکسیداسیون، بالای محلول قرار داده می‌شود [۴۶] اما در این مطالعه لامپ درون محلول آزمایش قرار داده شد تا بیشترین کارایی لامپ به دست آید.

به طور کلی اشعه فرابنفش طول موج کوتاه و انرژی زیادی دارد و برای چشم انسان نامرئی است. این اشعه طول موجی بین ۴۰۰-۱۰۰ نانومتر دارد. اشعه ماورای بنفش به ۳ دسته UVA، UVB و UVC با طول موج‌های مختلف تقسیم بندی می‌شود: UVA(315-400 nm)، UVB (280-315 nm) و UVC (100-280nm). وجود این اشعه با طول موج‌های بالا (A و B) باعث سوختگی پوست بدن، ایجاد سرطان، آب مروارید، تضعیف سیستم ایمنی بدن موجودات زنده و ... می‌شود. لامپ‌های کم فشار ۹ وات (۲۵۴ نانومتر) که در دسته UVC قرار می‌گیرند، نه تنها مضرات کمتری نسبت لامپ‌های UVA و UVB دارند بلکه با انرژی کافی، شدت زیاد و طول عمر طولانی [۶۵] در کنار نانوفتوکاتالیست‌های سنتزی توانایی تخریب کامل آنتولول و سیپروفلوکساسین را دارد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد فرایندهای جذب سطحی و فتولیز، هر کدام به تنهایی کارایی ناچیزی در راندمان تخریب یا حذف این آلاینده‌ها دارد. با کاربرد همزمان این دو فرایند (نانوذرات سنتزی اکسید روی و لامپ ۹ وات فرابنفش) راندمان تخریب آلاینده‌ها در محلول‌های آبی تک جزئی به ۱۰۰ درصد افزایش یافت. نتایج تحقیقات مشابه در زمینه تخریب فتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین و آنتولول در جدول (۳-۵) با نتایج حاصل از این تحقیق مقایسه شده است.

جدول (۳-۵) - مقایسه سایر تحقیقات انجام شده بر روی سیپروفلوکساسین

شرایط آزمایش و نتایج	روش اکسیداسیون	آلاینده	مرجع
pH=۳/۵ غلظت اولیه= ۱۵ میلی گرم برلیتر نسبت مولی $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = ۰/۱۲۵$ راندمان تخریب = ۷۴ درصد	فنتون	سیپروفلوکساسین	۶۶
pH=۷/۰ غلظت اولیه= ۱۵ میلی گرم برلیتر زمان تابش = ۱۲۰ دقیقه راندمان تخریب = ۵۷ درصد	سونولیز	سیپروفلوکساسین	۶۱
pH=۵/۸ غلظت اولیه= ۱۵ میلی گرم برلیتر مقدار فتوکاتالیست= ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر زمان تابش = ۱۲۰ دقیقه راندمان تخریب = ۵۷ درصد	Sunlight/TiO ₂	سیپروفلوکساسین	۶۳
pH=۵/۸ غلظت اولیه= ۱۰ میلی گرم برلیتر مقدار فتوکاتالیست= ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر زمان تابش = ۱۴۰ دقیقه راندمان تخریب = ۱۰۰ درصد	لامپ جیوه ۹ وات اکسید روی	سیپروفلوکساسین	تحقیق حاضر

ادامه جدول (۳-۵) - مقایسه سایر تحقیقات انجام شده بر روی آتنولول

۳۰	آتنولول	لامپ زنون (۱۰۰۰ وات) سدیم نیترات (۵ میلی مولار)	غلظت اولیه = ۴۰ میکرومولار زمان تابش = ۲۴۰ دقیقه راندمان تخریب = ۷۴ درصد
۳۱	آتنولول	لامپ پرفشار جیوه تیتانیوم دی اکسید	غلظت اولیه = ۳۷ میکرومولار مقدار فتوکاتالیست = ۲ گرم برلیتر زمان تابش = ۱۸۰ دقیقه راندمان تخریب = ۱۰۰ درصد
۵۸	آتنولول	تیتانیوم دی اکسید لامپ زنون ۱۰۰۰ وات	غلظت اولیه = ۳۰ میلی گرم برلیتر مقدار فتوکاتالیست = ۳ گرم برلیتر زمان تابش = ۱۲۰ دقیقه راندمان تخریب = ۸۰ درصد
تحقیق حاضر	آتنولول	لامپ جیوه ۹ وات اکسید روی	غلظت اولیه = ۲۰ میلی گرم برلیتر مقدار فتوکاتالیست = ۱۰۰ میلی گرم برلیتر زمان تابش = ۱۲۰ دقیقه راندمان تخریب = ۱۰۰ درصد

۳-۲- بهینه سازی پارامترهای موثر در فرایند حذف آتنولول و سیپروفلوکساسین از

محلول های تک جزئی به وسیله ی جاذب های طبیعی نانودیاتومیت و نانوپرلیت

۳-۲-۱- بررسی تاثیر pH بر میزان درصد حذف داروها

تغییر pH محلول می تواند باعث تغییر در بار سطحی جاذب ها و ترکیبات آلی دارویی شده و میزان جذب سطحی را تحت تأثیر قرار دهد. به منظور مطالعه اثر pH ، فرایند حذف دو داروی سیپروفلوکساسین و آتنولول از ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول تک جزئی داروها با غلظت ۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر آتنولول و ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر سیپروفلوکساسین، در بازه های $9/0 < pH < 3/0$ یکبار در حضور ۱۰/۰ میلی گرم نانوپرلیت و بار دیگر در حضور همین مقدار نانودیاتومیت مطابق روش ارائه شده در بخش (۲-۴) صورت گرفت. pH اولیه محلول آتنولول ۸/۲ و محلول سیپروفلوکساسین ۵/۸ بود.

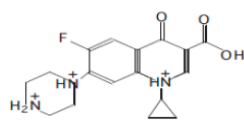
جهت پیدا کردن pH بهینه، pH این محلول ها با استفاده از هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید در محدوده ی ۳/۰ تا ۹/۰ تنظیم شد. در فواصل زمانی معین و ده دقیقه ای، ۳/۰ میلی لیتر سوسپانسیون نمونه برداری و سانتریفوژ گردید تا غلظت داروی باقیمانده اندازه گیری شود.

در گستره تغییر pH از ۳/۰ تا ۷/۰ راندمان حذف آتنولول به وسیله ی نانودیاتومیت افزایش یافته و در pH های بالاتر از ۷/۰ میزان درصد حذف تغییر چندانی نمی یابد. لذا پس از ۴۰ دقیقه تماس $pH = 7/0$ به عنوان pH بهینه در فرایند حذف آتنولول به وسیله ی نانودیاتومیت انتخاب شد. با توجه به شکل (۳-۷)، در سایر آزمایش ها $pH = 7/0$ به عنوان pH بهینه استفاده شد. همچنین با آزمایش های مشابه برای نانوپرلیت $pH = 8/0$ به عنوان pH بهینه جهت حذف آتنولول انتخاب گردید.

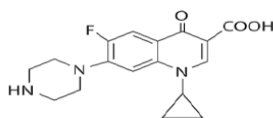
همچنین راندمان حذف سیپروفلوکساسین به وسیله ی نانودیاتومیت و نانوپرلیت با افزایش pH از ۳/۰ تا ۶/۰ افزایش یافته و سپس با تغییرات pH از ۶/۰ تا ۹/۰ تا حدی کاهش می یابد (شکل ۳-۸). پس از ۴۰ دقیقه تماس میزان $pH = 6/0$ برای حذف سیپروفلوکساسین به وسیله ی نانودیاتومیت و نانوپرلیت به عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته شد.

رابطه بین میزان جذب آلاینده روی جاذب و pH محلول می‌تواند به وسیله ی بار سطحی جاذب و pKa ترکیب آلاینده توضیح داده شود. pH_{zpc} جاذب‌های نانودیاتومیت و نانوپرلیت به ترتیب ۵/۵ و ۷/۵ است (بخش ۲-۲-۵). مولکول آنتولول دارای یک حلقه آروماتیک و یک گروه آمینی می‌باشد. واکنش آنتولول در pH های مختلف به میزان pK_a گروه آمین بستگی دارد که این میزان ۹/۶ است [۷-۸]. لذا می‌توان گفت در pH کمتر از ۹/۶ گروه آمینی پروتونه شده در حالیکه مطابق pH_{zpc} به دست آمده برای نانوجاذب‌ها، سطح نانودیاتومیت در pH های بالاتر از ۵/۵ و سطح نانوپرلیت در pH های بالاتر از ۷/۵ دارای بار منفی می‌شود و جاذبه بین جاذب و مولکول آنتولول افزایش می‌یابد. در pH های بالاتر از ۹/۶ بین بار منفی ایجاد شده بر روی مولکول آنتولول و بار منفی سطح جاذب دافعه ایجاد می‌شود.

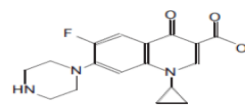
از طرفی ساختار شیمیایی سیپروفلوکساسین نیز در pH های متفاوت تغییر می‌کند (شکل ۳-۶). با توجه به تغییرات بار جذب سطحی شده جاذب و میزان pK_1 و pK_2 برای سیپروفلوکساسین که به ترتیب مقادیر ۶/۱۵ و ۸/۶۶ می‌باشد [۶۱]، در pH های بالاتر از ۶/۰ گروه کربوکسیل به کربوکسیلات تبدیل شده و دارای بار منفی می‌گردد در حالیکه در این pH سطح نانوپرلیت دارای بار مثبت بوده و جاذبه بین آن‌ها افزایش می‌یابد. در pH های بالاتر از ۷/۵ به علت نیروی دافعه بین سطح جاذب و یون‌های سیپروفلوکساسین میزان جذب سطحی کمتر می‌گردد. همچنین در مورد نانودیاتومیت نیز در pH های بالاتر از ۵/۵ سطح جاذب دارای بار منفی است (بخش ۲-۲-۵) که با بار مثبت سیپروفلوکساسین جاذبه ایجاد می‌کند. لذا در $pH = ۶/۰$ برای نانودیاتومیت بیشترین میزان تخریب مشاهده می‌شود.



الف



ب



ج

شکل (۳-۶) - ساختار سیپروفلوکساسین در محیط های الف) اسیدی، ب) خنثی، ج) قلیایی

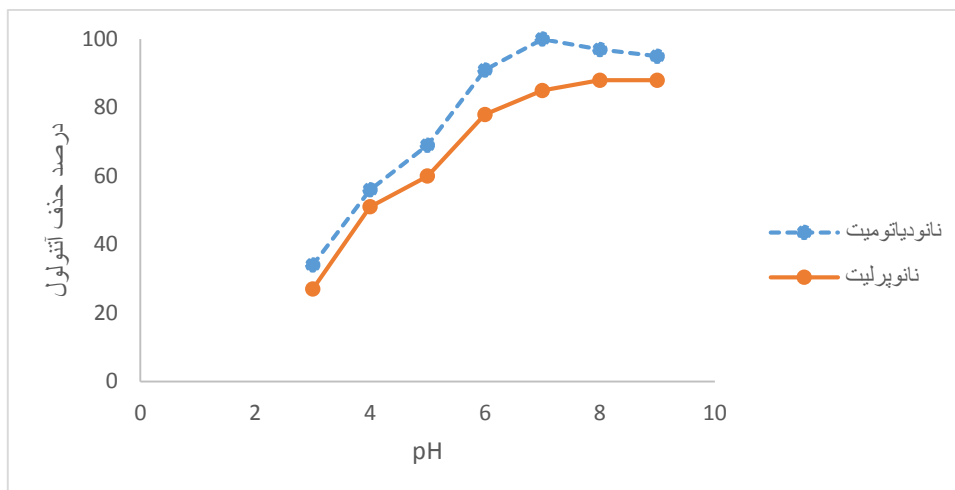
در این آزمایش با وجود این که غلظت هر دو جاذب استفاده شده یکسان بود ولی درصد جذب هر دو دارو روی نانودیاتومیت بیشتر از جذب آن ها روی نانوپرلیت به دست آمد. با توجه به جدول (۳-۶) در pH بهینه و در زمان تماس مشابه، حذف آلاینده ها (آتنولول با غلظت ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر و سیپروفلوکساسین با غلظت ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر) بوسیله ی نانودیاتومیت تقریباً ۱۵ درصد بیشتر از نانوپرلیت بوده و این نشان می دهد که میزان جذب بیشتر مربوط به خواص سطح جاذب می باشد.

۳-۲-۲- بررسی و بهینه سازی مقدار جاذب

یکی دیگر از پارامترهای مهم در فرایند جذب مقدار جاذب به کار رفته است. این پارامتر علاوه بر اینکه ظرفیت جذب جاذب برای یک جذب شونده خاص را نشان می دهد، می تواند معیاری از هزینه های جاذب به ازای جذب شونده ای که قرار است تصفیه شود را نیز بازگو کند [۶۳]. لذا اثر مقادیر مختلف هر دو جاذب (۵/۰، ۱۰/۰، ۱۵/۰ و ۲۰/۰ میلی گرم) به طور مجزا و در pH بهینه هر دارو و مطابق روش کار ذکر شده در بخش (۲-۴) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج بدست آمده در شکل (۳-۹) و (۳-۱۰) و همچنین جدول (۳-۷) نشان می دهد که مقدار بهینه نانوپرلیت و نانودیاتومیت جهت حذف هر دو دارو آتنولول و سیپروفلوکساسین به ترتیب ۱۰/۰ و ۱۵/۰ میلی گرم می باشد.

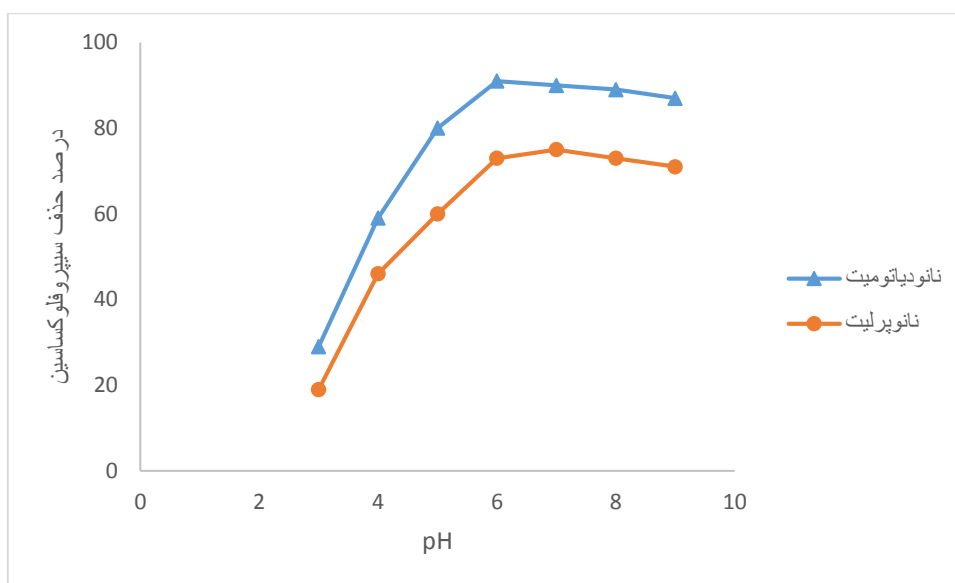
جدول (۳-۶) - نتایج حاصل از بررسی اثر pH بر درصد حذف ترکیبات دارویی به وسیله ی نانوذرات پرلیت و دیاتومیت ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آتنولول با غلظت ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، ۱۰/۰ میلی گرم نانوجاذب، مدت زمان ۴۰ دقیقه، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm . ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول سیپروفلوکساسین با غلظت ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، ۱۰/۰ میلی گرم نانوجاذب، مدت زمان ۴۰ دقیقه، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm

درصد حذف سیپروفلوکساسین با نانوپرلیت	درصد حذف سیپروفلوکساسین با نانودیاتومیت	درصد حذف آتنولول با نانوپرلیت	درصد حذف آتنولول با نانودیاتومیت	pH
۱۹	۲۹	۲۷	۳۴	۳/۰
۴۶	۵۹	۵۱	۵۶	۴/۰
۶۰	۸۰	۶۰	۶۹	۵/۰
۷۳	۹۱	۷۸	۹۱	۶/۰
۷۵	۹۰	۸۵	۱۰۰	۷/۰
۷۳	۸۹	۸۸	۹۷	۸/۰
۷۱	۸۷	۸۷	۹۵	۹/۰



شکل (۷-۳) - بررسی اثر pH بر راندمان حذف ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آنتولول با غلظت ۲۰/۰۰ میلی گرم بر

لیتر، ۱۰/۰ میلی گرم نانوجاذب، مدت زمان ۴۰ دقیقه، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm



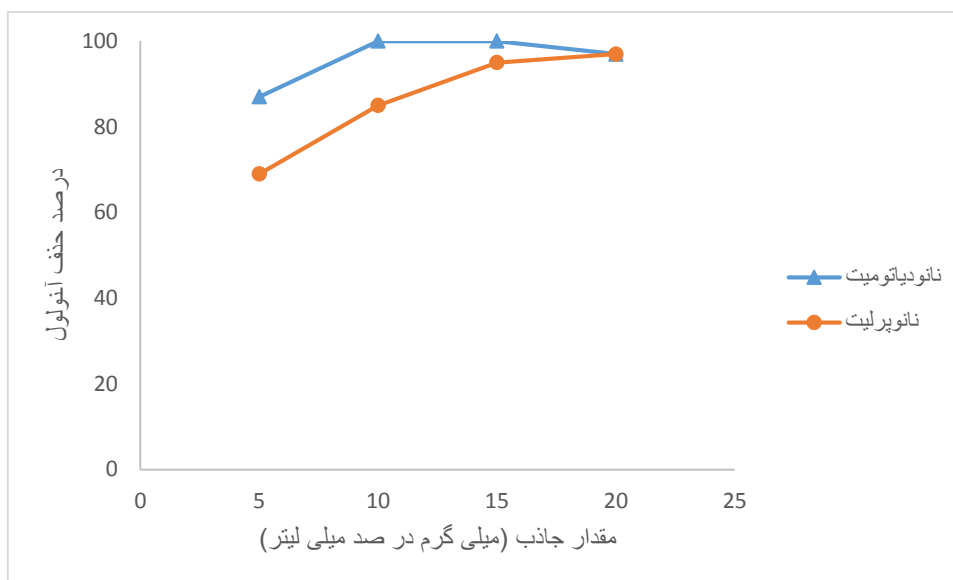
شکل (۸-۳) - بررسی اثر pH بر راندمان حذف ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول سیپروفلوکساسین با غلظت ۱۰/۰۰ میلی

گرم بر لیتر، ۱۰/۰ میلی گرم نانوجاذب، مدت زمان ۴۰ دقیقه، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm

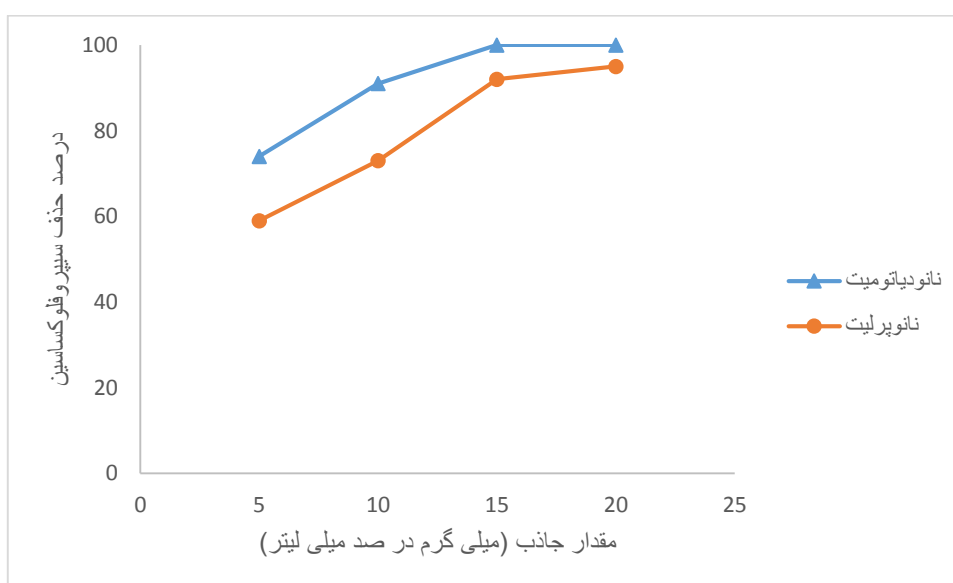
با افزایش مقدار نانودیاتومیت از ۵/۰ تا ۱۰/۰ میلی گرم درصد حذف آتنولول پس از مدت زمان ۴۰ دقیقه تا ۱۰۰ درصد افزایش می‌یابد، برای سیپروفلوکساسین نیز با افزایش مقدار جاذب از ۵/۰ تا ۱۵/۰ میلی گرم، پس از مدت زمان ۴۰ دقیقه راندمان حذف ۱۰۰ درصد حاصل می‌گردد، زیرا سطح فعال بیشتری برای آلاینده‌ها در دسترس خواهد بود. اما با افزایش میزان جاذب‌ها به ۲۰/۰ میلی گرم میزان حذف تغییر چندانی نمی‌کند، احتمالاً علت این امر اشباع شدن سطح جاذب می‌باشد. در سایر آزمایش‌ها مقدار ۱۰/۰ میلی گرم جاذب به محلول آزمایش اضافه شد.

جدول (۷-۳) - نتایج حاصل از بررسی مقدار جاذب بر درصد حذف ترکیبات دارویی به وسیله ی نانوذرات دیاتومیت و پرلیت ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آتنولول با غلظت ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۷/۰ برای نانودیاتومیت و pH = ۸/۰ برای نانوپرلیت، مدت زمان ۴۰ دقیقه، سرعت هم زدن rpm ۶۰۰. ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول سیپروفلوکساسین با غلظت ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۶/۰ برای هر دو نانوجاذب، مدت زمان ۴۰ دقیقه، سرعت هم زدن rpm ۶۰۰

درصد حذف سیپروفلوکساسین با نانودیاتومیت	درصد حذف سیپروفلوکساسین با نانوپرلیت	درصد حذف آتنولول با نانوپرلیت	درصد حذف آتنولول با نانودیاتومیت	مقدار جاذب (میلی گرم)
۵۹	۷۴	۶۹	۸۷	۵/۰
۷۳	۹۱	۸۵	۱۰۰	۱۰/۰
۹۲	۱۰۰	۹۵	۱۰۰	۱۵/۰
۹۵	۱۰۰	۹۷	۹۷	۲۰/۰



شکل (۳-۹) - بررسی اثر مقدار نانوجاذب بر راندمان حذف ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آتنولول با غلظت ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 7.0$ برای نانودیاتومیت و $pH = 8.0$ برای نانوپرلیت، مدت زمان ۴۰ دقیقه، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm



شکل (۳-۱۰) - بررسی اثر مقدار نانوجاذب بر راندمان حذف ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول سیپروفلوکساسین با غلظت ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 6.0$ برای هر دو نانوجاذب، مدت زمان ۴۰ دقیقه، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm

۳-۲-۳- بررسی غلظت اولیه داروها

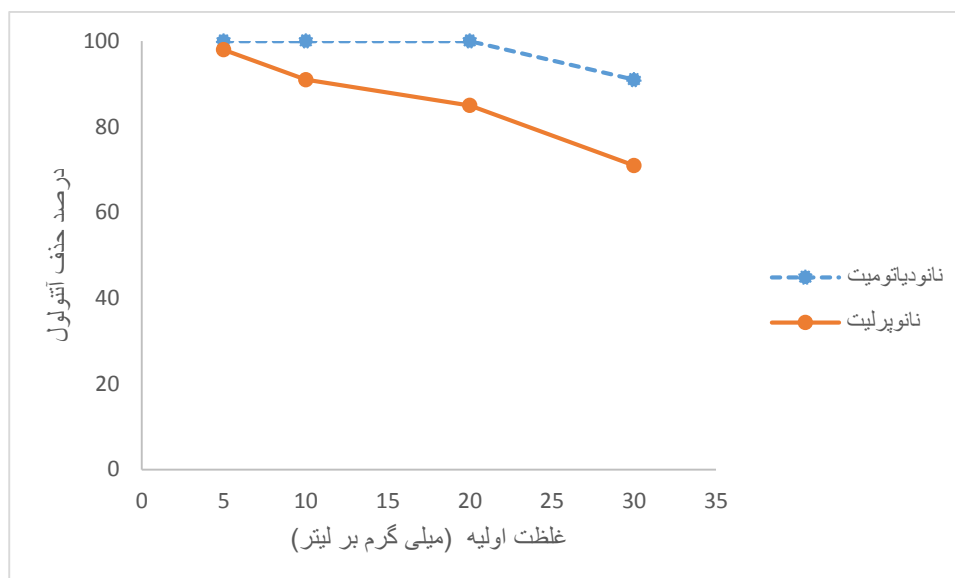
به منظور ارزیابی اثر غلظت اولیه دارو، محلول‌های تک جزئی با غلظت ۵/۰۰، ۱۰/۰۰، ۲۰/۰۰ و ۳۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر از آتنولول و سیپروفلوکساسین تهیه شد. محلول آتنولول در pH بهینه مربوط به دارو و در حضور ۱۰/۰ میلی گرم نانودیاتومیت و نانوپرلیت به طور مجزا و به مدت ۴۰ دقیقه هم زده شدند و نمونه برداری در فواصل زمانی ۱۰ دقیقه انجام گردید. از بررسی نتایج (شکل ۳-۱۱) و جدول (۳-۸) چنین برمی آید که افزایش غلظت اولیه دارو با میزان حذف آن رابطه عکس داشته و زمان رسیدن به حذف کامل افزایش می یابد. به طوری که غلظت ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر آتنولول با ۱۰/۰ میلی گرم نانودیاتومیت، در ۴۰ دقیقه و غلظت ۳۰/۰۰ میلی گرم در لیتر پس از ۶۰ دقیقه تماس به حذف کامل می رسد. همچنین برای سیپروفلوکساسین نیز محلول دارو در pH بهینه و در حضور ۱۵/۰ میلی گرم جاذب نانودیاتومیت و نانوپرلیت به طور مجزا بررسی گردید (شکل ۳-۱۲). افزایش غلظت اولیه دارو از ۵/۰۰ تا ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر در مدت زمان ۴۰ دقیقه به حذف ۱۰۰ درصد دارو منجر می شود، در حالیکه با افزایش بیشتر غلظت اولیه دارو تا ۳۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، میزان درصد حذف دارو در مدت زمان مشابه کاهش می یابد.

همانطور که انتظار می رود با افزایش غلظت، تعداد مولکول‌های آلاینده در حجم بیشتر شده و سطح فعال جاذب بیشتر اشغال می گردد. به طور کلی علت کاهش راندمان حذف با افزایش غلظت اولیه دارو در نتیجه کاهش مکان‌های فعال روی سطح جاذب و اشباع شدن آن‌ها است [۶۳].

جدول (۳-۸) - نتایج حاصل از بررسی غلظت اولیه ترکیبات دارویی بر درصد حذف آن ها به وسیله ی نانوذرات

دیاتومیت و پرلیت ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آتنولول، pH = ۷/۰ برای نانودیاتومیت و pH = ۸/۰ برای نانوپرلیت، ۱۰/۰ میلی گرم نانوجاذب، مدت زمان ۴۰ دقیقه، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm . ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول سیپروفلوکساسین، pH = ۶/۰ برای هر دو نانوجاذب، ۱۵/۰ میلی گرم نانوجاذب، مدت زمان ۴۰ دقیقه، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm

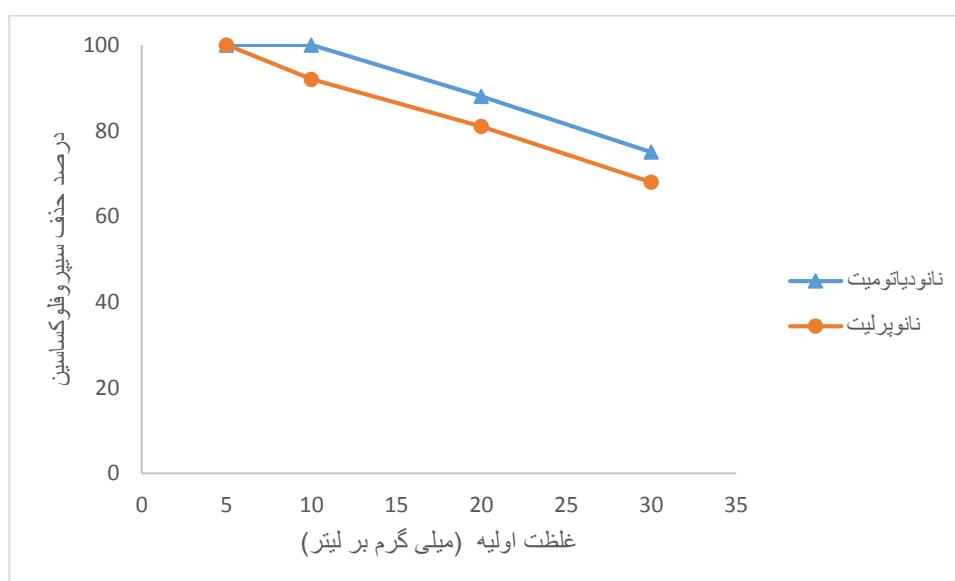
درصد حذف سیپروفلوکساسین با نانوپرلیت	درصد حذف سیپروفلوکساسین با نانودیاتومیت	درصد حذف آتنولول با نانوپرلیت	درصد حذف آتنولول با نانودیاتومیت	غلظت اولیه دارو (میلی گرم بر لیتر)
۱۰۰	۱۰۰	۹۸	۱۰۰	۵/۰۰
۹۲	۱۰۰	۹۱	۱۰۰	۱۰/۰۰
۸۲	۸۸	۸۵	۱۰۰	۲۰/۰۰
۶۱	۷۵	۷۱	۹۱	۳۰/۰۰



شکل (۳-۱۱)- بررسی اثر غلظت اولیه آتنولول بر راندمان حذف، ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آتنولول، pH=۷/۰

برای نانودیاتومیت و pH=۸/۰ برای نانوپرلیت، ۱۰/۰ میلی گرم نانوجاذب، مدت زمان ۴۰ دقیقه، سرعت هم زدن

۶۰۰ rpm



شکل (۳-۱۲)- بررسی اثر غلظت اولیه سیپروفلوکساسین بر راندمان حذف، ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول

سیپروفلوکساسین، pH=۶/۰ برای هر دو نانوجاذب، ۱۵/۰ میلی گرم نانوجاذب، مدت زمان ۴۰ دقیقه، سرعت هم زدن

۶۰۰ rpm

۳-۲-۴- بررسی اثر مدت زمان تماس

جهت تعیین زمان لازم برای رسیدن به تعادل، میزان درصد حذف محلول آبی آتنولول با غلظت ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر (یک بار با ۱۰/۰ میلی گرم نانوپرلیت و بار دیگر با ۱۰/۰ میلی گرم نانودیاتومیت) و سیپروفلوکساسین با غلظت ۱۰/۰۰ میلی گرم برلیتر (یک بار با ۱۵/۰ میلی گرم نانوپرلیت و بار دیگر با ۱۵/۰ میلی گرم نانودیاتومیت) بر حسب زمان مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده در شکل (۳-۱۳) و (۳-۱۴) به وضوح نشان می‌دهد که سرعت جذب هر دو دارو بوسیله ی هر دو جاذب در زمان‌های تماس اولیه بالاست. علت این اتفاق را می‌توان به گرادیان غلظت بالا و وفور و سهولت دسترسی به سایت‌های فعال جاذب‌ها در زمان‌های اولیه نسبت داد. به مرور زمان با کاهش گرادیان غلظت و اشغال شدن سایت‌های فعال جاذب‌ها و در نهایت اشباع شدن آن‌ها درصد حذف ثابت می‌گردد [۶۳]. براساس آزمایش‌های انجام شده مدت زمان لازم برای رسیدن به حذف کامل برای آتنولول با غلظت ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر در pH بهینه، با ۱۰/۰ میلی گرم نانوپرلیت و نانودیاتومیت مشابه محلول سیپروفلوکساسین با غلظت ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر با ۱۵/۰ میلی گرم نانوپرلیت و نانودیاتومیت، در pH بهینه بوده و زمان ۴۰ دقیقه در نظر گرفته شد.

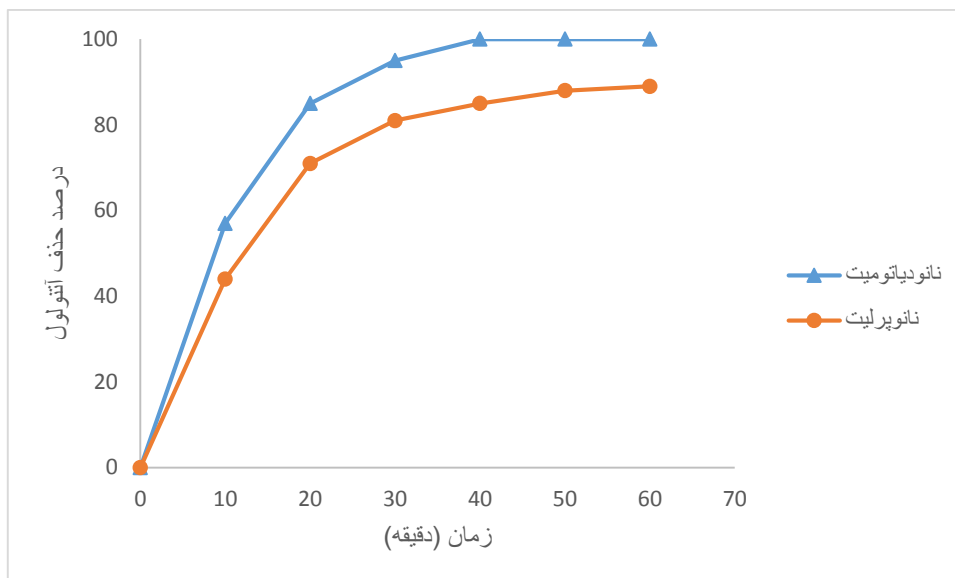
۳-۲-۵- اثر دما

تأثیر تغییر دما بر فرآیند جذب سطحی آتنولول و سیپروفلوکساسین بر روی نانوجاذب‌های دیاتومیت و پرلیت، در دماهای ۲۵، ۴۵ و ۶۵ درجه سانتیگراد، دور ۶۰۰ rpm، pH بهینه، مقدار جاذب بهینه، غلظت آتنولول ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت سیپروفلوکساسین ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر در محلول-های مجزا و در زمان ۴۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج ارائه شده در شکل (۳-۱۵) و (۳-۱۶) به وضوح دیده می‌شود که افزایش دما موجب افزایش جذب آلاینده‌ها بر روی نانوجاذب‌ها می‌گردد که علت آن می‌تواند گرماگیر بودن واکنش جذب باشد.

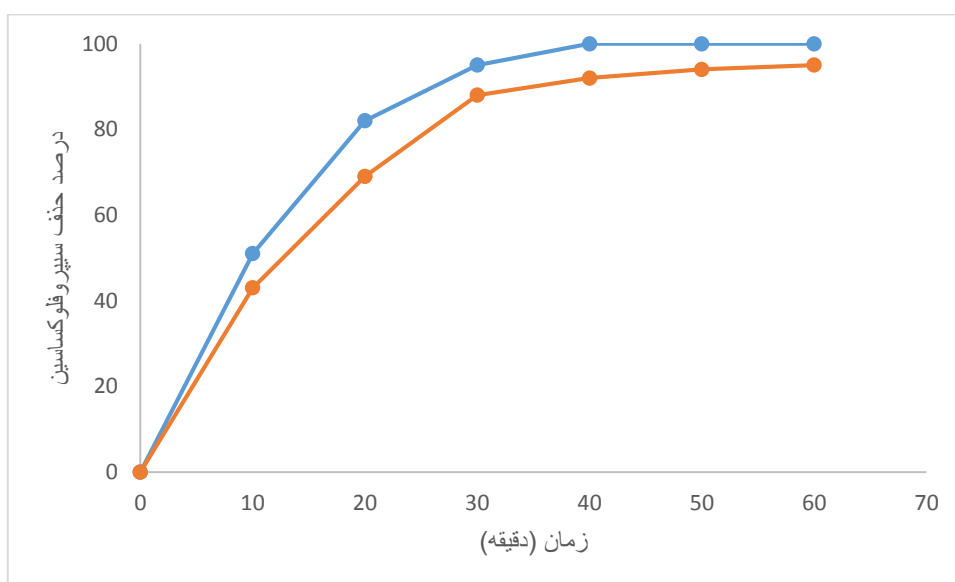
جدول (۳-۹) - بررسی اثر مدت زمان تماس بر درصد حذف ترکیبات دارویی به وسیله ی نانوذرات دیاتومیت و

پرلیت

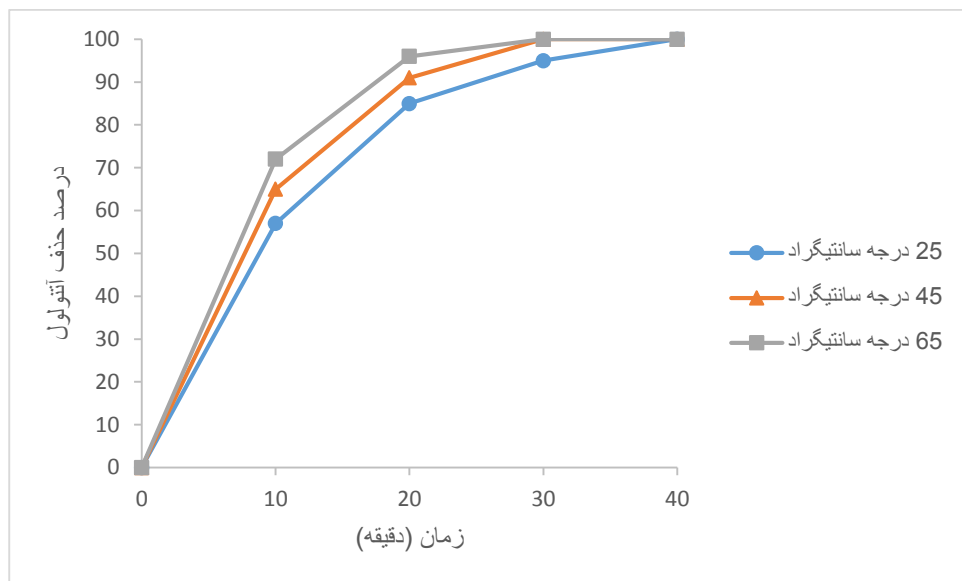
درصد حذف سیپروفلوکساسین با نانوپرلیت	درصد حذف سیپروفلوکساسین با نانودیاتومیت	درصد حذف آتنولول با نانوپرلیت	درصد حذف آتنولول با نانودیاتومیت	زمان (دقیقه)
۰	۰	۰	۰	۰
۴۳	۵۱	۴۴	۵۷	۱۰
۶۹	۸۲	۷۱	۸۵	۲۰
۸۸	۹۵	۸۱	۹۵	۳۰
۹۲	۱۰۰	۸۵	۱۰۰	۴۰
۹۴	۱۰۰	۸۸	۱۰۰	۵۰
۹۵	۱۰۰	۸۹	۱۰۰	۶۰



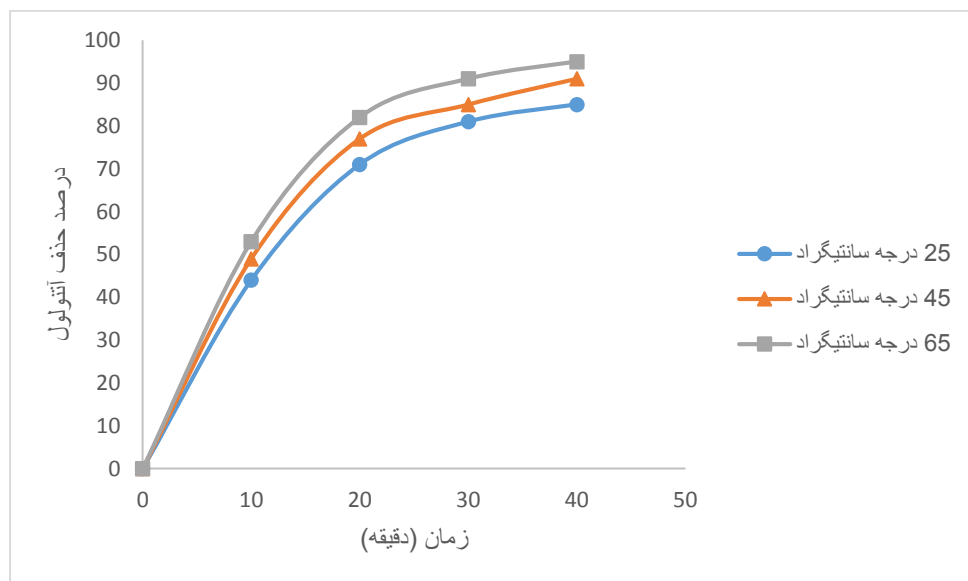
شکل (۳-۱۳)- بررسی اثر مدت زمان تماس بر راندمان حذف ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آتنولول با غلظت ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۷/۰ برای نانودیاتومیت و pH = ۸/۰ برای نانوپرلیت، ۱۰/۰ میلی گرم نانوجاذب، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm



شکل (۳-۱۴)- بررسی اثر مدت زمان تماس بر راندمان حذف ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول سیپروفلوکساسین با غلظت ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۶/۰ برای هر دو نانوجاذب، ۱۵/۰ میلی گرم نانوجاذب، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm

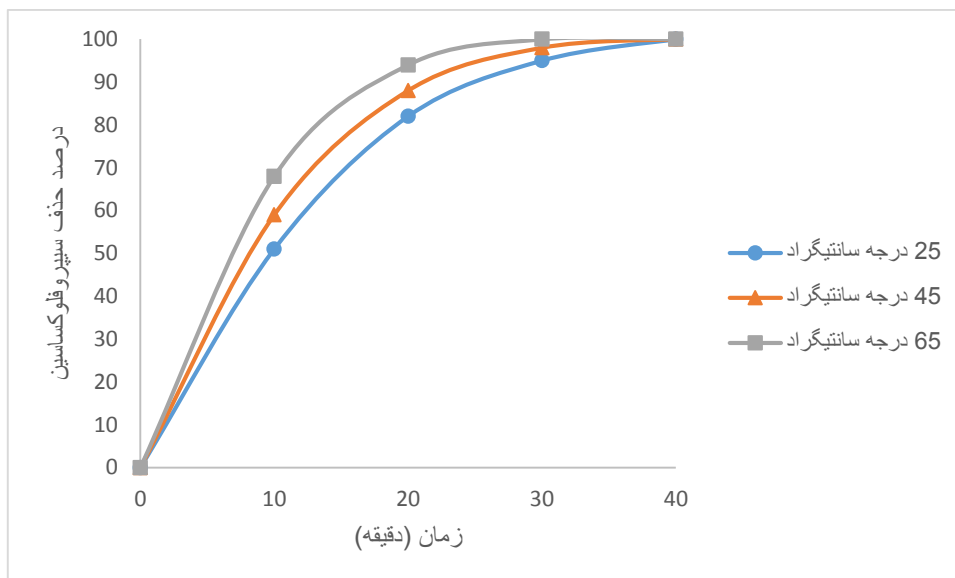


الف

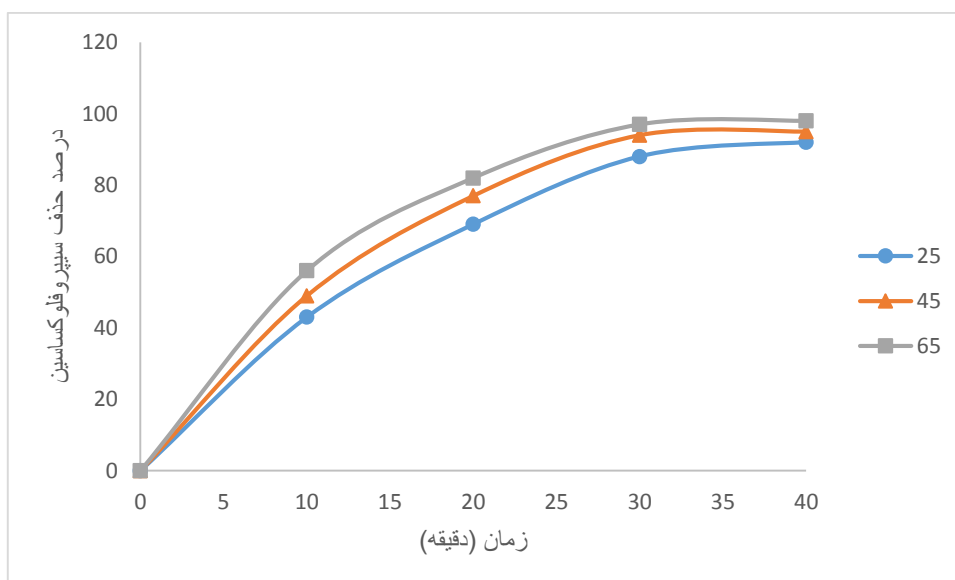


ب

شکل (۳-۱۵)- بررسی اثر دما بر راندمان حذف ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آتنولول با غلظت ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm (الف) pH=۷/۰ در حضور ۱۰/۰ میلی گرم نانودیاتومیت. (ب) pH=۸/۰ در ۱۰/۰ میلی گرم حضور نانوپرلیت.



الف



ب

شکل (۳-۱۶)- بررسی اثر دما بر راندمان حذف ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول سپیروفلوکسازین با غلظت ۱۰/۰۰

میلی گرم بر لیتر، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm (الف) pH=۶/۰ در حضور ۱۵/۰ میلی گرم نانودیاتومیت. (ب) pH=۶/۰ در ۱۵/۰ میلی گرم حضور نانوپرلیت.

۳-۲-۶- بررسی ایزوترم و سینتیک جذب سطحی آتلول و سیپروفلوکساسین بر روی

نانودیاتومیت و نانوپرلیت

در این تحقیق ابتدا ایزوترم و سپس سینتیک جذب دو ترکیب دارویی بر روی نانودیاتومیت و نانوپرلیت مورد بررسی قرار گرفت. ایزوترم جذب اطلاعات ارزشمندی در ارتباط با بهینه سازی استفاده از جاذبها فراهم می کند.

میزان تمایل بین جذب شونده و جاذب، انرژی پیوند و ظرفیت جذب به کمک ایزوترمهای جذب قابل محاسبه است [۴۳]. بنابراین در این بخش سه نوع از متداولترین و پرکاربردترین ایزوترمها یعنی ایزوترم لانگمویر، ایزوترم فروندلیچ و تمکین (بخش ۱-۶-۲-۳) مورد بررسی قرار گرفته است.

بر اساس روابط (۱-۱)، (۲-۱) و (۳-۱)، برای تعیین نوع ایزوترم در این تحقیق با در نظر گرفتن ۴۰ دقیقه زمان تعادل برای آتلول و سیپروفلوکساسین بر روی نانوپرلیت و نانودیاتومیت و در شرایطی که pH محلول و مقدار جاذبها در حالت بهینه در نظر گرفته شد، با اندازه گیری جذب در این زمان و تبدیل آن به غلظت با استفاده از منحنی کالیبراسیون (۲-۱۲)، مقادیر C_e جدول (۳-۱۰) محاسبه گردید.

در جدول (۳-۱۱) معادلات فرم خطی ایزوترمهای جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مطابق جدول (۱-۱) و ضریب همبستگی برای جاذبهای مورد استفاده آمده است. در جدول (۳-۱۲) نیز ضرایب ایزوترمهای ذکر شده برای جذب سطحی آتلول و سیپروفلوکساسین بوسیله ی هر دو جاذب محاسبه شده است. بر اساس این نتایج فرایند جذب سطحی آتلول و سیپروفلوکساسین بر روی نانودیاتومیت و نانوپرلیت از ایزوترم لانگمویر تبعیت می کند. زیرا مقادیر ضریب همبستگی آن مقادیر بالاتری هستند. سازوکار و سرعت جذب سطحی ترکیبات دارویی با استفاده از سینتیک شبه مرتبه اول و سینتیک شبه مرتبه دوم مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۲-۱). در جداول (۳-۳) و (۴-۳) معادلات فرم خطی سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم و ثابتهای هر دو سینتیک آورده شده است. انتخاب

مدل سینتیکی برتر از طریق ضریب همبستگی بالا تعیین شد. لذا نتایج نشان می‌دهد که فرآیند جذب از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند.

جدول (۳-۱۰) - مقادیر C_e و q_e در غلظت‌های مختلف برای الف) ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول سیپروفلوکساسین با غلظت ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm ، $pH = 6/0$ در حضور ۱۵/۰ میلی گرم نانودیاتومیت. ب) ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آتنولول با غلظت ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm ، $pH = 7/0$ در حضور ۱۰/۰ میلی گرم نانودیاتومیت.

الف

$C_0(mg/l)$	$C_e(mg/l)$	$q_e(mg/g)$
20.24	3.93	108.73
29.89	9.67	133.86
40.76	19.70	140.46
49.92	28.19	144.81
60.86	38.57	148.61

ب

$C_0(mg/l)$	$C_e(mg/l)$	$q_e(mg/g)$
39.53	19.53	198.9
50.89	27.26	236.3
60.13	35.64	244.7
70.34	45.37	249.8
79.98	54.13	258.5

جدول (۳-۱۱): معادله فرم خطی ایزوترم های جذب و ضریب همبستگی برای جاذب های مورد استفاده

جاذب	آلاینده	برازش خطی ایزوترم های جذب		
		لانگمویر	فروندلیچ	تمکین
نانودیاتومیت	سیپروفلوکساسین	$y = 0.08x + 0.22$ $R^2 = 0.997$	$y = 0.76x + 3.81$ $R^2 = 0.922$	$y = 8.28x - 81.91$ $R^2 = 0.902$
	آنتولول	$y = 0.025x + 0.33$ $R^2 = 0.999$	$y = 1.08x + 5.26$ $R^2 = 0.952$	$y = 6.13x + 7.80$ $R^2 = 0.902$
نانوپرلین	سیپروفلوکساسین	$y = 0.06x + 0.32$ $R^2 = 0.961$	$y = 0.08x + 0.62$ $R^2 = 0.932$	$y = 0.87x + 3.63$ $R^2 = 0.833$
	آنتولول	$y = 0.70x + 0.48$ $R^2 = 0.998$	$y = 0.107x + 0.53$ $R^2 = 0.8672$	$y = 5.12x + 2.19$ $R^2 = 0.866$

جدول (۳-۱۲) - ضرایب ایزوترم های جذب برای جذب سطحی ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول سیپروفلوکساسین با غلظت ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm و pH=۶/۰ در حضور ۱۵/۰ میلی گرم نانودیاتومیت و pH=۶/۰ در حضور ۱۵/۰ میلی گرم نانوپرلین و بررسی جذب سطحی ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آنتولول با غلظت ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm با pH=۷/۰ در حضور ۱۰/۰ میلی گرم نانودیاتومیت و pH=۸/۰ در حضور ۱۰/۰ میلی گرم نانوپرلین.

جاذب	مدل ایزوترم	ثابت ایزوترم	آلاینده	
			سیپروفلوکساسین	آنتولول
نانودیاتومیت	لانگمویر	q_m (mg/g)	۱۶۶	۲۵۰
نانودیاتومیت	لانگمویر	K_L (1/mg)	۱/۵	۱/۳
نانودیاتومیت	لانگمویر	R^2	۰/۹۹۹	۰/۹۹۹
نانودیاتومیت	فروندلیچ	k_F (mg/g)(l/mg) ^{1/n}	۱۰۵	۲۱۰

ادامه جدول (۳-۱۲) - ضرایب ایزوترم های جذب برای جذب سطحی ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول سیپروفلوکساسین با غلظت ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm و pH=۶/۰ در حضور ۱۵/۰ میلی گرم نانودیاتومیت و pH=۶/۰ در حضور ۱۵/۰ میلی گرم نانوپرلیت و بررسی جذب سطحی ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آتنولول با غلظت ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm با pH=۷/۰ در حضور ۱۰/۰ میلی گرم نانودیاتومیت و pH=۸/۰ در حضور ۱۰/۰ میلی گرم نانوپرلیت.

جاذب	مدل ایزوترم	ثابت ایزوترم	سیپروفلوکساسین	آتنولول
نانودیاتومیت	فروندلیچ	$\frac{1}{n}$	۰/۱۴	۰/۰۴
نانودیاتومیت	فروندلیچ	R^2	۰/۵۵۴	۰/۹۵۲
نانودیاتومیت	تمکین	$B(\text{J/mol})$	۱۶۶	۲۹۱
نانودیاتومیت	تمکین	$k_t(\text{L/g})$	۱۱/۴	۱۳/۵
نانودیاتومیت	تمکین	R^2	۰/۸۵۹	۰/۹۰۲
نانوپرلیت	لانگمویر	$q_m(\text{mg/g})$	۱۶۶	۳۲۲
نانوپرلیت	لانگمویر	$K_L(1/\text{mg})$	۰/۶۶	۰/۰۸
نانوپرلیت	لانگمویر	R^2	۰/۹۹۹	۰/۹۹۱
نانوپرلیت	فروندلیچ	$K_F(\text{mg/g})(1/\text{mg})^{1/n}$	۹۳/۴۱	۱۰۲
نانوپرلیت	فروندلیچ	$\frac{1}{n}$	۰/۱۱	۰/۲۳
نانوپرلیت	فروندلیچ	R^2	۰/۹۸۷	۰/۸۶۷
نانوپرلیت	تمکین	$B(\text{J/mol})$	۱۸۲	۴۳/۱
نانوپرلیت	تمکین	$K_t(\text{L/g})$	۴۱/۱	۱/۹
نانوپرلیت	تمکین	R^2	۰/۹۷۷	۰/۸۸۲

جدول (۳-۱۳) معادله برازش خطی مدل های سینتیکی

برازش خطی سینتیک		آلاینده	جاذب
شبه مرتبه دوم	شبه مرتبه اول		
$y = 0.06x + 0.062$ $R^2 = 0.998$	$y = -0.05x + 4.05$ $R^2 = 0.981$	سیپروفلوکساسین	نانودیاتومیت
$y = 0.003x + 0.08$ $R^2 = 0.998$	$y = -0.04x + 5.54$ $R^2 = 0.949$	آنتنولول	
$y = 0.005x + 0.10$ $R^2 = 0.998$	$y = -0.05x + 5.03$ $R^2 = 0.937$	سیپروفلوکساسین	نانوپرلیت
$y = 0.004x + 0.1$ $R^2 = 0.999$	$y = -0.01x + 5.3$ $R^2 = 0.988$	آنتنولول	

۳-۲-۷- بررسی پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب

در این مرحله از تحقیق، مقادیر جذب آنتنولول و سیپروفلوکساسین بر روی نانودیاتومیت و نانوپرلیت در شرایط بهینه و در گستره دمایی ۲۵ تا ۶۵ درجه سانتیگراد انجام شد. پارامترهای ترمودینامیکی شامل انرژی آزاد گیبس (ΔG^0)، آنتروپی (ΔS^0) و آنتالپی (ΔH^0) برای حذف ترکیبات دارویی در محلول های تک جزئی بر روی نانودیاتومیت و نانوپرلیت با استفاده از معادلات (۱-۶)، (۳-۷) و (۳-۸) محاسبه گردید و در جدول (۳-۵) نمایش داده شده است.

$$\log K_d = \frac{\Delta S}{2.303R} - \frac{\Delta H}{2.303RT} \quad (۳-۷)$$

در این رابطه ΔS ، آنتروپی بر حسب ΔH ، KJ/mol.K آنتالپی بر حسب K_d ، KJ/mol ثابت تعادل،
 R ثابت

جدول (۳-۱۴) - ثابت‌های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم

جاذب	مدل سینتیک	ثابت سینتیک	سیپروفلوکساسین	آتنولول
نانودیالیزمیت	شبه مرتبه اول	$k_1(\text{min}^{-1})$	۰/۰۵۳	۰/۰۵۶
		$q_e(\text{mg g}^{-1})$	۱۴۰	۲۵۵
		R^2	۰/۹۸۱	۰/۹۴۹
	شبه مرتبه دوم	$k_2(\text{g mg}^{-1})$	۰/۰۰۰۵	۰/۰۰۰۱۱
		$q_e(\text{mg g}^{-1})$	۱۹۲	۳۲۲
		R^2	۰/۹۹۸	۰/۹۹۸
نانوپرلیت	شبه مرتبه اول	$k_1(\text{min}^{-1})$	۰/۰۵۰	۰/۰۵۸
		$q_e(\text{mg g}^{-1})$	۱۴۸	۲۱۹
		R^2	۰/۹۳۷	۰/۹۸۸
	شبه مرتبه دوم	$k_2(\text{g mg}^{-1})$	۰/۰۰۰۲۴	۰/۰۰۰۱۷
		$q_e(\text{mg g}^{-1})$	۲۰۴	۲۴۳
		R^2	۰/۹۹۸	۰/۹۹۹

گازها ۱/۳۱۴ $J/mol.K$ ، T دمای مطلق بر حسب کلوین و a درصد جذب آلاینده در زمان تعادل است.

مقدار K_d از رابطه زیر به دست می آید:

$$K_d = a / 1-a \quad (۸-۳)$$

مقادیر ΔS^0 و ΔH^0 به ترتیب از عرض از مبدا و شیب نمودار خطی $\ln K_d$ در برابر $1/T$ به دست می آید. ΔG^0 نیز از طریق رابطه وانت هوف (۱-۶) محاسبه و در جدول (۳-۵) ارائه شده است. مقادیر منفی انرژی گیبس نشان می دهد که جذب آنتولول و سیپروفلوکساسین با استفاده از نانوجاذب های دیاتومیت و پرلیت به صورت خود به خودی می باشد. در واکنش های جذب افزایش دما باعث افزایش انرژی جنبشی مولکول های آلاینده و در نتیجه افزایش برخورد با سطح جاذب می شود [۴۳]. با توجه نتایج ارائه شده تغییر مقادیر آنتالپی به صورت مثبت نشان می دهد که فرآیند جذب سطحی با استفاده از نانوجاذب های دیاتومیت و پرلیت یک واکنش گرماگیر است. به این ترتیب جذب آلاینده ها با افزایش دما افزایش می یابد. مقادیر مثبت و کوچک آنتروپی نشان دهنده تأثیر جزئی فصل مشترک تصادفی نانوجاذب/محلول در طول فرآیند جذب است. از آنجا که ΔH و ΔS هر دو بزرگتر از صفر و مثبت هستند، لذا پارامترهای ترمودینامیکی آنتالپی و آنتروپی به ترتیب به صورت نامطلوب و مطلوب در فرآیند جذب سطحی عمل می کنند. پس می توان استنباط کرد که تغییرات مثبت آنتروپی در جهت افزایش جذب سطحی یون ها و تغییرات مثبت آنتالپی در جهت کاهش جذب سطحی یون ها عمل می کند. بنابراین فرآیند جذب به صورت واکنشی دوطرفه و خود به خودی است. همچنین در واکنش هایی که دو عامل آنتالپی و آنتروپی در جهت عکس هم عمل می کنند، دما عامل تأثیرگذار است، بنابراین در دماهای بالاتر آنتروپی عامل غالب و در دماهای پایین تر آنتالپی عامل غالب است.

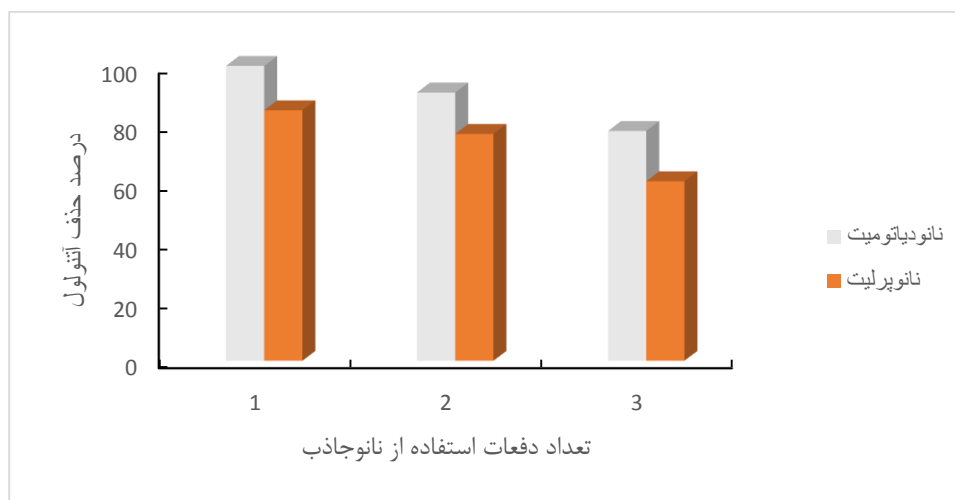
جدول (۳-۱۵) - پارامترهای ترمودینامیکی آنتالپی، آنترپی و انرژی آزاد گیبس

$\Delta G^\circ (kJ/mol)$			$\Delta S^\circ (kJ/mol K^\circ)$	$\Delta H^\circ (kJ/mol)$	آلاینده	جاذب
K°	K°	K°				
۳۳۸/۱۵	۳۱۸/۱۵	۲۹۸/۱۵				
-۲/۷۲۶۸	-۲/۱۲۷۹	-۱/۶۲۹۰	۰/۰۳۸	۹/۳۴	سیپروفلوکساسین	نانودیاتومیت
-۶/۹۶۳۱	-۵/۸۹۷۹	-۴/۱۳۲۷	۰/۰۶۸	۱۶/۴۱	آتنولول	
-۲/۷۸۴۷	-۲/۱۲۹۶	-۱/۶۸۴۴	۰/۰۲۶	۸/۶۵	سیپروفلوکساسین	نانوپرلیت
-۵/۳۷۹۹	-۴/۶۱۴۷	-۳/۷۴۹۶	۰/۰۵۲	۱۵/۶۲	آتنولول	

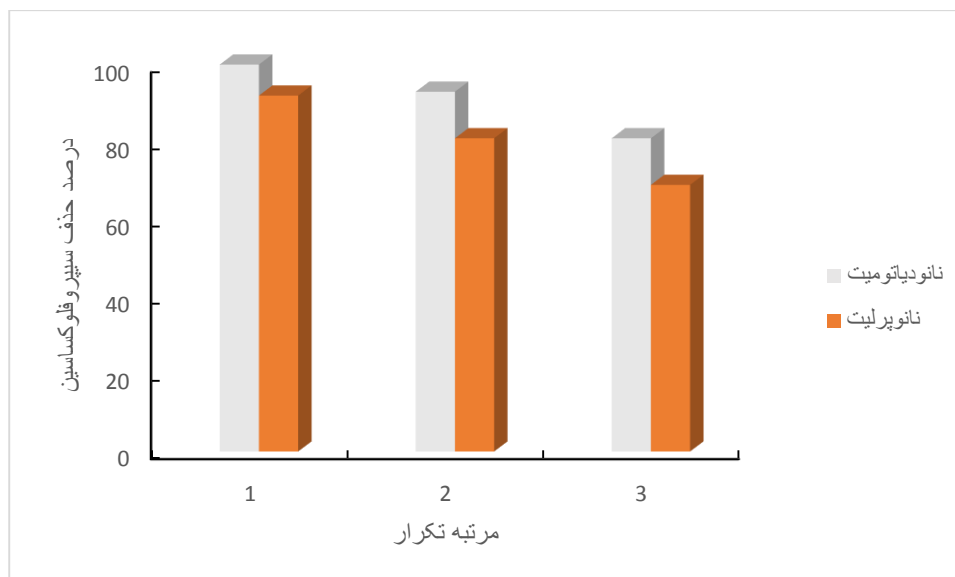
۳-۲-۸- بازیابی جاذب‌ها و استفاده مجدد از آن‌ها

استفاده مجدد از نانوجاذب‌های دیاتومیت و پرلیت به عنوان یک عامل مهم در تصفیه آب‌های آلوده مطرح است. بنابراین نانوجاذب‌های استفاده شده در مراحل قبل جمع آوری شد. برای این منظور، ابتدا برای شستشو و تمیزکردن نانوجاذب‌های آلوده به ترکیبات دارویی از محلول NaOH یک مولار به مدت ۶ ساعت استفاده شد. سپس به مدت ۶ ساعت با NH_4OH یک مولار شستشو انجام شد. در نهایت بعد از فیلترکردن نمونه‌ها برای خارج کردن NH_4^+ که بر روی سایت‌های جذب Si-OH نانوجاذب‌ها نشسته است، بعد از اینکه به مدت ۶ ساعت در دمای ۳۰۰ درجه درون آون قرار داده شد، با استفاده از آب دیونیزه شستشو داده شده و آماده انجام دوباره فرآیند جذب شد. نتایج استفاده دوباره از نانوجاذب‌های دیاتومیت و پرلیت برای حذف آتنولول و سیپروفلوکساسین در شکل‌های (۳-۱۹) و (۳-۲۰) نشان داده شده است.

با توجه به شکل‌های (۱۷-۳) و (۱۸-۳)، مشخص می‌شود که با سه بار استفاده مجدد از نانوجاذب‌های دیاتومیت و پرلیت برای حذف ترکیبات آتلول و سیپروفلوکساسین به تدریج مقدار جذب کاهش می‌یابد. در واقع دلیل این موضوع کاهش سطح نانوجاذب از یک طرف و لخته شدن ذرات نانوجاذب از طرف دیگر می‌باشد، که نشان دهنده کاهش سایت‌های جذب نسبت به قبل است.



شکل (۱۷-۳) - نتایج استفاده مجدد از نانوجاذب‌ها برای حذف آتلول



شکل (۱۸-۳) - نتایج استفاده مجدد از نانوجاذب‌ها برای حذف سیپروفلوکساسین

۳-۲-۹- استفاده از نانودیاتومیت و نانوپرلیت در حذف آتنولول و سیپروفلوکساسین از نمونه

حقیقی

به منظور بررسی اثر راندمان حذف آتنولول و سیپروفلوکساسین بوسیله ی نانودیاتومیت (که حذف بیشتری نسبت به نانوپرلیت دارد) یک نمونه آب واقعی زیرزمینی به صورت نقطه ای نمونه برداری شد. تهیه محلول های آزمایش مطابق قسمت ۳-۱-۷ انجام شد با این تفاوت که در اینجا بالن ها با آب زیرزمینی تا خط نشانه به حجم رسیدند. سپس آزمایش حذف تحت شرایط بهینه انجام و نتایج بدست آمده به همراه مهمترین خواص آب واقعی در جدول (۳-۱۶) ارائه شده است.

جدول (۳-۱۶)- خواص آب زیرزمینی به عنوان نمونه حقیقی

پارامتر	واحد	قبل آزمایش	درصد حذف
آتنولول	mg/L	۲۰	۸۸
سیپروفلوکساسین	mg/L	۱۰	۸۳
کل جامدات محلول	mg/L	۱۳۸۶	۹/۸
قلیائیت	mg/L CaCO ₃	۱۰۶	۵/۷
سختی کل	mg/L CaCO ₃	۱۴۰	۲/۹
کلراید	mg/L	۷۶۰	۹/۹
سولفات	mg/L	۳۳۲	۱/۲
نیتрат	mg/L	۱۶	۸۳/۱

نتایج جدول (۳-۱۶)، نشان می دهد که علاوه بر حذف کامل آلودگی ترکیبات دارویی، سایر آلاینده های آب نیز حذف و کیفیت آب بهبود یافته است. از این می توان نتیجه گرفت که ترکیباتی از آب جذب سطح ناودیاتومیت شده و بعضی از محل های جذب را اشغال می نمایند و این سبب کاهش دسترسی این محل های جذب به جذب ترکیبات دارویی مدنظر شده و لذا سبب کاهش راندمان حذف می گردد.

۳-۲-۱۰- نتیجه گیری

در این بخش از تحقیق، بررسی راندمان حذف و بهینه سازی پارامترهای موثر در فرایند جذب آتنولول و سیپروفلوکساسین و همچنین بررسی اثرات نانوجاذب‌های طبیعی دیاتومیت و پرلیت جهت حذف داروهای مذکور از محلول‌های تک جزئی انجام شد. به این منظور ابتدا ویژگی‌های سطحی و پتانسیل استفاده از پرلیت و دیاتومیت به عنوان نانوجاذب برای حذف ترکیبات آتنولول و سیپروفلوکساسین از محلول‌های تک جزئی بررسی شد. نتایج به دست آمده حکایت از بازده قابل قبول نانوجاذب‌های مذکور داشت. با توجه به نتایج، کارایی جذب نانوجاذب‌های دیاتومیت برای جذب آتنولول و سیپروفلوکساسین از نانوذرات پرلیت بالاتر می‌باشد. فرآیند جذب در آزمایشگاه به دو صورت ایزوترمی و سینتیکی بررسی گردید. نتایج حاصله تبعیت از ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه مرتبه دوم را نشان دادند. جاذب نانودیاتومیت کارایی بیشتری نسبت به نانوپرلیت دارد، اما هر دو نانوجاذب می‌توانند به شکل مؤثری ترکیبات آتنولول و سیپروفلوکساسین را از محلول‌های آبی حذف کنند. در نهایت کارایی جاذب نانودیاتومیت را در حذف ترکیبات دارویی از آب زیرزمینی به عنوان نمونه حقیقی تحت شرایط بهینه ارزیابی کردیم که نتایج قابل قبولی (حذف ۹۳ درصد آتنولول و ۸۷ درصد سیپروفلوکساسین) به دست آمد.

۳-۳- بهینه سازی پارامترهای موثر در فرایند اصلاح نانوذرات دیاتومیت و پرلیت به

وسیله‌ی NH_4Cl

در شروع مطالعه برای به دست آوردن شرایط بهینه اصلاح جاذب‌ها، اثر نسبت وزنی NH_4Cl به جاذب، درجه حرارت و زمان در فرایند اصلاح مورد مطالعه قرار گرفت. غلظت‌های مختلف NH_4Cl بر اساس نسبت وزنی NH_4Cl به جاذب‌ها (نسبت‌های ۱۰-۰ درصد وزنی) مخلوط گردید. پس از آن هر ۱۰/۰۰ گرم از مخلوط فوق در ۵۰/۰ میلی لیتر آب مقطر مخلوط و در دمای اتاق به مدت ۲۴

ساعت شیک و به وسیله ی صافی، از محلول جدا شد، جاذب جدا شده در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت در آون خشک و سپس در درجه حرارت‌های مختلف از دمای ۵۰۰-۹۰۰ درجه سانتی گراد و زمان بین ۰/۵ تا ۲/۵ ساعت تحت اتمسفر گاز N_2 فعال سازی گردید [۷۱]. سپس جاذب‌های اصلاح شده در شرایط مختلف جهت حذف داروهای مورد مطالعه به کار گرفته شدند.

۳-۳-۱- اثر نسبت وزنی NH_4Cl

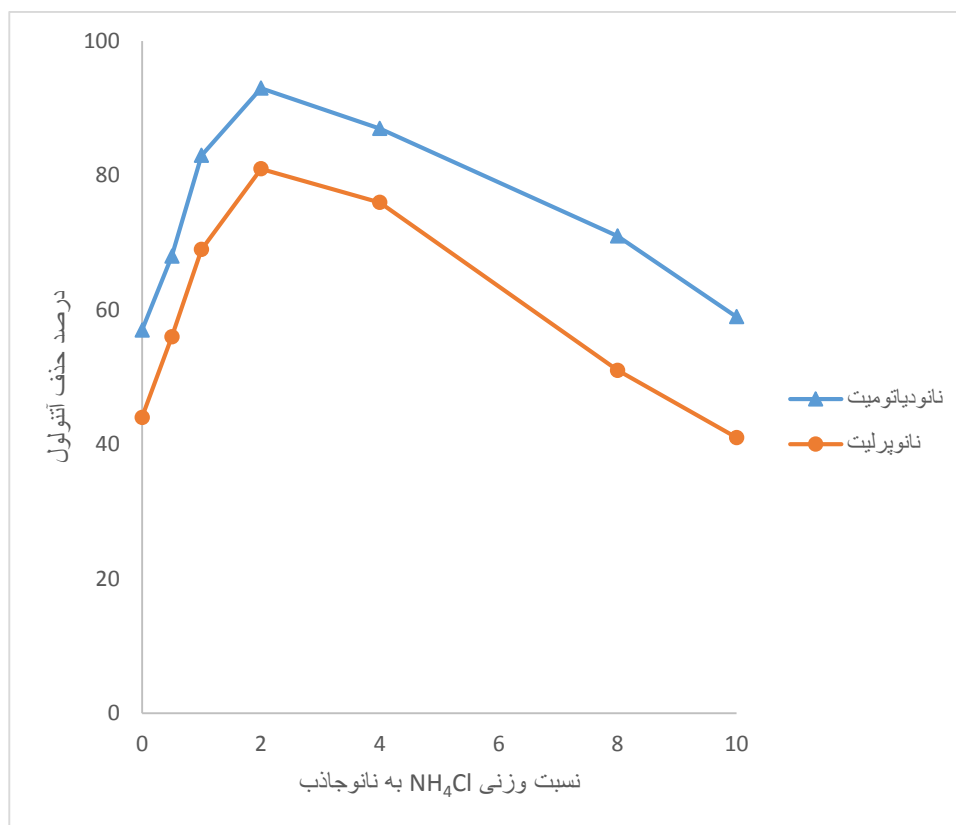
شکل (۳-۱۹) اثر نسبت وزنی NH_4Cl به دیاتومیت و پرلیت در محدوده ۰ تا ۱۰ درصد وزنی در ۸۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت را بر درصد حذف داروها نشان می‌دهد. بر اساس داده‌های موجود در جدول (۳-۱۷) هنگامی که مقدار NH_4Cl افزایش یافت، درصد‌های حذف آلاینده نیز افزایش نشان داد. با این وجود، افزایش بیشتر NH_4Cl تا ۱۰ درصد وزنی منجر به کاهش میزان حذف گردید. این نتایج نشان می‌دهد که وقتی میزان NH_4Cl بیش از حد افزایش می‌یابد، احتمالاً هنگام سوختن، گاز زیادی تولید شده و باعث تخریب بافت جاذب‌ها می‌گردد. به هر حال مشاهده گردید که وقتی جاذب‌های طبیعی در حضور درصد بهینه NH_4Cl (۲ درصد وزنی) اصلاح می‌گردند، جاذب اصلاحی تهیه شده پتانسیل بیشتری در جذب آتنولول و سیپروفلوکساسین نسبت به جاذب‌های بدون NH_4Cl دارد. ذرات جاذب بدون NH_4Cl جذب کامل آتنولول و سیپروفلوکساسین را پس از ۴۰ دقیقه در شرایط بهینه نشان می‌دهد، در حالیکه در شرایط یکسان به وسیله ی نانوجاذب‌های اصلاحی این مدت زمان‌ها به ۲۰ دقیقه برای آتنولول و سیپروفلوکساسین کاهش یافته است.

جدول (۳-۱۷) - نتایج حاصل از بررسی اثر نسبت وزنی NH_4Cl به نانوجاذب ها بر راندمان حذف آنتولول در

دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت. ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آنتولول ۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، ۱۰/۰ میلی

گرم جاذب، pH= ۸/۰، مدت زمان تماس ۱۰ دقیقه

نسبت درصد وزنی	درصد حذف آنتولول با نانودیاتومیت	درصد حذف آنتولول با نانوپرلیت
۰	۵۷	۴۴
۰/۵	۶۸	۵۶
۱	۸۳	۶۹
۲	۹۳	۸۱
۴	۸۷	۷۶
۸	۷۱	۵۱
۱۰	۵۹	۴۱



شکل (۳-۱۹)- بررسی اثر نسبت وزنی NH_4Cl به نانوجاذب بر راندمان حذف آنتنول در دمای ۸۰۰ درجه

سانتیگراد به مدت ۲ ساعت. ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آنتنول ۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، ۱۰/۰ میلی گرم جاذب، ۸/۰ pH=، مدت زمان تماس ۱۰ دقیقه

۳-۳-۲- اثر درجه حرارت

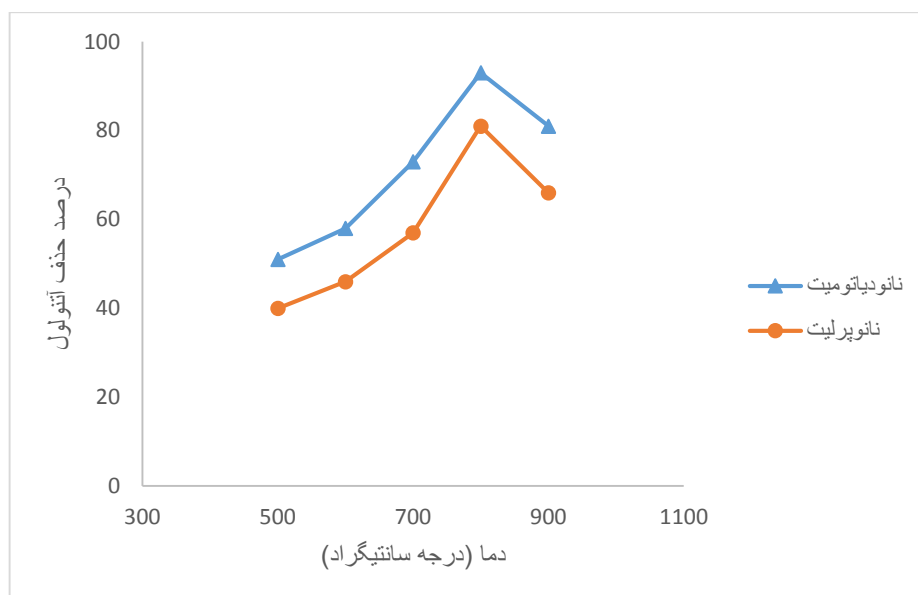
در شکل (۳-۲۰)، نتایج تاثیر محدوده درجه حرارت از محدوده ۵۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی گراد در نسبت وزنی ۲ درصد NH_4Cl به جاذبها و زمان اصلاح ۲ ساعت بر روی کیفیت جاذبهای اصلاحی تهیه شده، آورده شده است. برطبق نتایج داده شده در جدول (۳-۱۸)، جاذبهای اصلاح شده در ۸۰۰ درجه سانتی گراد بالاترین جذب را دارند.

جدول (۳-۱۸) - نتایج حاصل از بررسی اثر درجه حرارت اصلاح نانوجاذب ها بر راندمان حذف آنتولول، نسبت

وزنی NH_4Cl به نانوجاذب ۲ درصد، زمان ۲ ساعت، ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آنتولول ۲۰/۰ میلی گرم بر

لیتر، $\text{pH}=8/0$ ، زمان ۱۰ دقیقه

درجه حرارت	درصد حذف به وسیله ی نانودیاتومیت	درصد حذف به وسیله ی نانوپرلیت
۵۰۰	۵۱	۴۰
۶۰۰	۵۸	۴۶
۷۰۰	۷۳	۵۷
۸۰۰	۹۳	۸۱
۹۰۰	۸۱	۶۶



شکل (۳-۲۰) - بررسی اثر دمای اصلاح بر راندمان حذف آنتولول، نسبت وزنی NH_4Cl به نانوجاذب ۲ درصد،

زمان ۲ ساعت، ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آنتولول ۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $\text{pH}=8/0$ ، زمان ۱۰ دقیقه

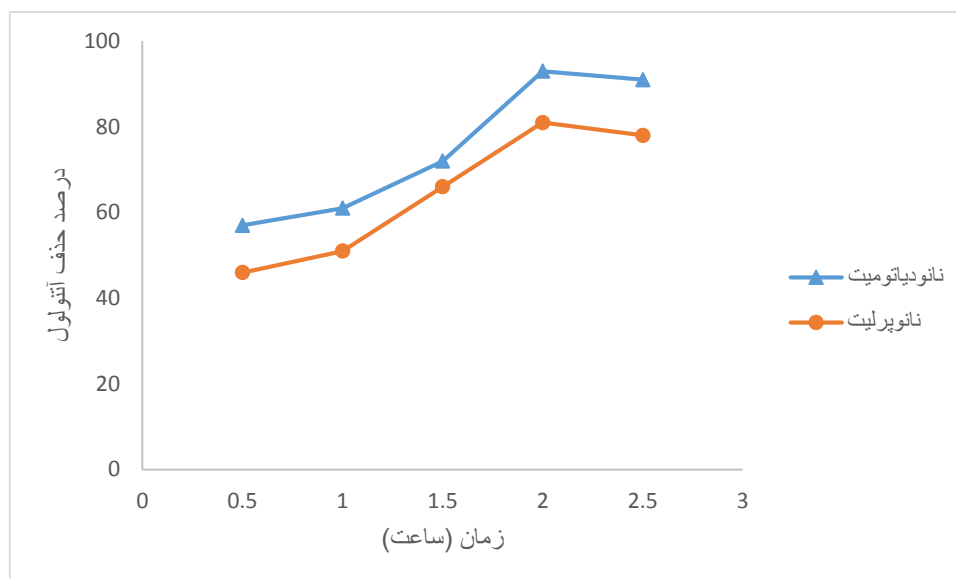
۳-۳-۳- اثر زمان لازم برای اصلاح جاذب‌ها

شکل (۳-۲۱) اثر زمان فعال سازی بین ۰/۵ تا ۲/۵ ساعت را بر کیفیت جاذب‌های اصلاحی تهیه شده در جذب آتنولول و سیپروفلوکساسین نشان می‌دهد. مشاهدات این نمودار و نتایج جدول (۳-۱۹) نشان می‌دهد که اصلاح دیاتومیت و پرلیت برای ۲ ساعت در ۸۰۰ درجه سانتی گراد، بالاترین میزان حذف آتنولول و سیپروفلوکساسین را ایجاد می‌نماید. برطبق این آزمایش‌ها بهترین وضعیت برای اصلاح دیاتومیت و پرلیت تهیه شده، میزان نسبت ۲ درصد وزنی NH_4Cl به جاذب‌ها، دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد و زمان فعال سازی ۲ ساعت می‌باشد.

جدول (۳-۱۹)- نتیجه حاصل از بررسی اثر زمان اصلاح بر کارایی نانوجاذب‌ها در راندمان حذف آتنولول، با نسبت وزنی ۲ درصد NH_4Cl به جاذب، دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد، ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آتنولول ۲۰/۰ میلی گرم بر

لیتر، $\text{pH}=8/0$ ، زمان ۱۰ دقیقه

ساعت	درصد حذف به وسیله ی نانودیاتومیت	درصد حذف به وسیله ی نانوپرلیت
۰/۵	۵۷	۴۶
۱	۶۱	۵۱
۱/۵	۷۲	۶۶
۲	۹۳	۸۱
۲/۵	۹۱	۷۸



شکل (۳-۲۱) اثر زمان فعال سازی بر راندمان حذف آنتولول، با نسبت وزنی ۲ درصد NH_4Cl به جاذب، دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد

۳-۴- بهینه سازی پارامترهای موثر در فرایند حذف آنتولول و سیپروفلوکساسین به وسیله ی جاذب های طبیعی (نانوپرلیت و نانودیاتومیت) اصلاح شده با NH_4Cl

۳-۴-۱- بررسی تاثیر pH بر میزان درصد حذف داروها

همانطور که در بخش قبل درباره اهمیت تغییر pH محلول در فرایند حذف گفته شد، در این مرحله نیز تغییر pH می تواند باعث تغییر در بار سطحی جاذب ها و بار آلاینده ها شده و میزان جذب سطحی دارو را تحت تأثیر قرار می دهد. به منظور مطالعه اثر pH، فرایند حذف دو داروی سیپروفلوکساسین و آنتولول از محلول های تک جزئی در بازه های ۳/۰ تا ۹/۰ یکبار در حضور نانوپرلیت اصلاحی و بار دیگر در حضور نانودیاتومیت اصلاحی صورت گرفت. pH اولیه محلول آنتولول ۸/۲ و محلول سیپروفلوکساسین ۵/۸ بود. جهت پیدا کردن pH بهینه برای ماکزیمم حذف داروها، مقدار ۱۰/۰ میلی گرم از هر یک از جاذب ها به طور مجزا به ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول تک جزئی دارو با غلظت های ۲۰/۰۰

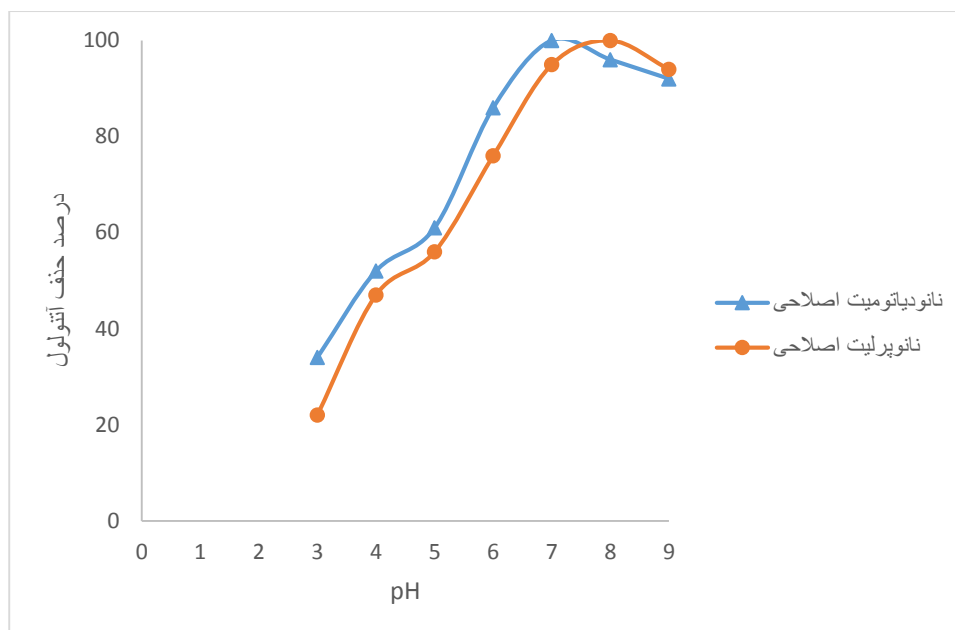
و ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب برای آتنولول و سیپروفلوکساسین افزوده شد. pH این محلول‌ها با استفاده از محلول‌های هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید در محدوده‌ی ذکر شده تنظیم شد. در فواصل زمانی معین و ۵ دقیقه ای، ۳/۰ میلی لیتر سوسپانسیون نمونه برداری و سانتریفوژ گردید تا غلظت داروی باقیمانده اندازه‌گیری شود.

نتایج شکل (۳-۲۲) و جدول (۳-۲۰) نشان می‌دهد که مقادیر pH بهینه به دست آمده مشابه نتایج حذف ترکیبات دارویی بوسیله ی نانوجاذب‌های اصلاح نشده است. ماکزیمم حذف آتنولول با نانودیاتومیت و نانوپرلیت اصلاحی پس از ۲۰ دقیقه تماس در pH های به ترتیب ۷/۰ و ۸/۰ رخ داد. همچنین ماکزیمم حذف سیپروفلوکساسین با نانودیاتومیت و نانوپرلیت اصلاحی در همین مدت زمان $pH = 6/0$ بود.

جدول (۳-۲۰)- نتایج حاصل از بررسی اثر pH در راندمان حذف ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آتنولول با غلظت

۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، ۱۰/۰ میلی گرم نانوجاذب، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm، زمان تماس ۲۰ دقیقه

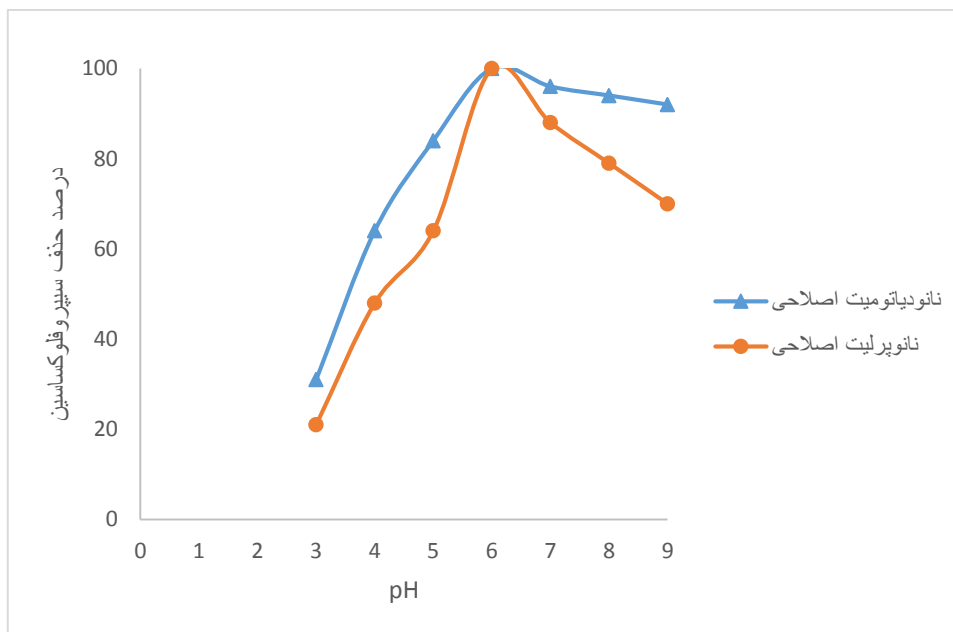
pH	درصد حذف آتنولول با نانو دیاتومیت	درصد حذف آتنولول با نانو پرلیت	درصد حذف سیپروفلوکساسین با نانو دیاتومیت	درصد حذف سیپروفلوکساسین با نانو پرلیت
۳/۰	۳۴	۲۲	۴۱	۲۱
۴/۰	۵۲	۴۷	۶۴	۴۸
۵/۰	۶۱	۵۶	۸۴	۶۴
۶/۰	۸۶	۷۶	۱۰۰	۱۰۰
۷/۰	۱۰۰	۹۵	۹۶	۸۸
۸/۰	۹۶	۱۰۰	۹۴	۷۹
۹/۰	۹۲	۹۴	۹۲	۷۰



شکل (۳-۲۲)- بررسی اثر pH بر راندمان حذف ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آتنولول با غلظت ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، ۱۰/۰ میلی گرم نانوجاذب، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm، زمان تماس ۲۰ دقیقه

همچنین راندمان حذف سیپروفلوکساسین با نانودیاتومیت اصلاحی با افزایش pH از ۳/۰ تا ۶/۰ افزایش یافته و سپس با تغییرات pH تا ۹/۰ نسبتاً کاهش می‌یابد. پس از ۲۰ دقیقه تماس میزان $pH = 6/0$ برای حذف سیپروفلوکساسین با نانودیاتومیت اصلاحی به عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته شد (شکل ۳-۲۳). در بررسی اثر pH بر راندمان حذف سیپروفلوکساسین با نانوپرلیت اصلاحی نیز مطابق آنچه در نمودار شکل (۳-۲۳) دیده می‌شود ماکزیمم حذف در $pH = 6/0$ رخ می‌دهد.

در این آزمایش با وجود این که شرایط آزمایش مانند مرحله قبل (نانودیاتومیت و نانوپرلیت اصلاح نشده) و یکسان بود ولی درصد هر دو داروی جذب شده روی جاذب‌های اصلاح شده در مدت زمان ۲۰ دقیقه بیشتر از جذب روی جاذب‌های معمولی به دست آمد. علت این امر را می‌توان به کوچک تر شدن اندازه نانو ذرات و افزایش سطح آن‌ها مربوط دانست.



شکل (۳-۲۳)- بررسی اثر pH بر راندمان حذف ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول سیپروفلوکساسین با غلظت ۱۰/۰۰

میلی گرم بر لیتر، ۱۰/۰ میلی گرم نانوجاذب، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm، زمان تماس ۲۰ دقیقه

۳-۴-۲- بررسی و بهینه سازی مقدار جاذب اصلاح

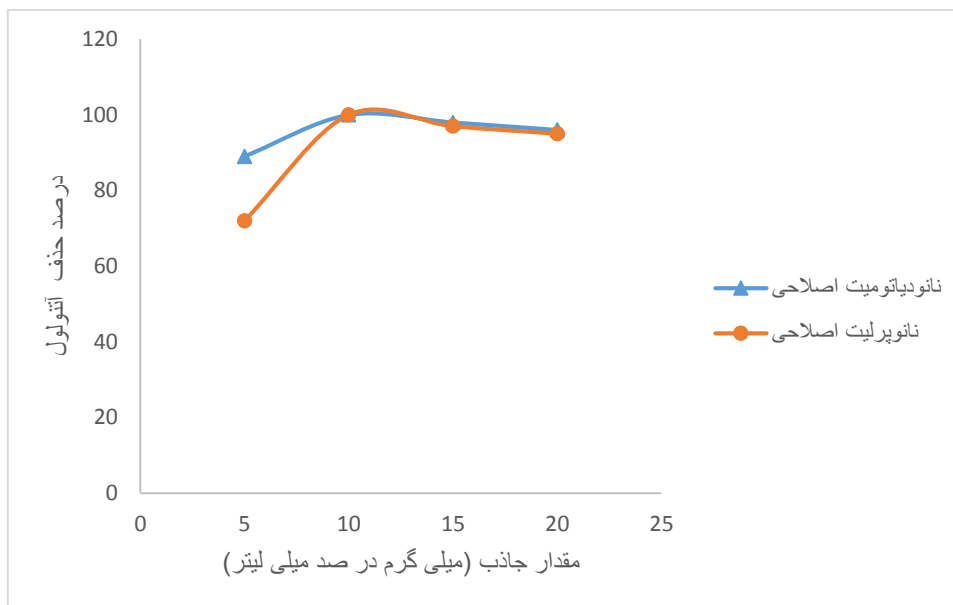
اثر مقادیر مختلف هر دو جاذب اصلاحی (۵/۰، ۱۰/۰، ۱۵/۰ و ۲۰/۰ میلی گرم) به طور مجزا مطابق روش بخش (۲-۵) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج شکل‌های (۳-۲۴) و (۳-۲۵) و جدول (۳-۲۱) نشان می‌دهد که ۵/۰ میلی گرم نانودیاتومیت اصلاحی جهت حذف هر دو داروی آنتولول و سیپروفلوکساسین در مدت زمان ۲۰ دقیقه و pH بهینه به ترتیب ۸۹ و ۸۸ درصد حذف را نشان می‌دهد. با افزایش مقدار نانودیاتومیت از ۵/۰ تا ۱۰/۰ میلی گرم درصد حذف آنتولول و سیپروفلوکساسین پس از مدت زمان ۲۰ دقیقه تا ۱۰۰ درصد افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار جاذب در حقیقت مساحت سطح جاذب در دسترس برای جذب آلاینده‌ها بیشتر می‌شود. اگر جاذب به کار رفته کم و غلظت آلاینده زیاد باشد، اشباع شدن سطوح فعال رخ می‌دهد که منجر به کاهش راندمان حذف آلاینده می‌گردد [۱۱۵، ۱۱۶]. اما با افزایش میزان نانودیاتومیت اصلاحی به ۱۵/۰ و ۲۰/۰ میلی گرم میزان حذف تغییر چندانی نمی‌کند. لذا در

سایر آزمایش‌ها مقدار ۱۰/۰ میلی گرم جاذب اصلاحی به محلول آزمایش اضافه شد. شکل‌های (۳-۲۴)

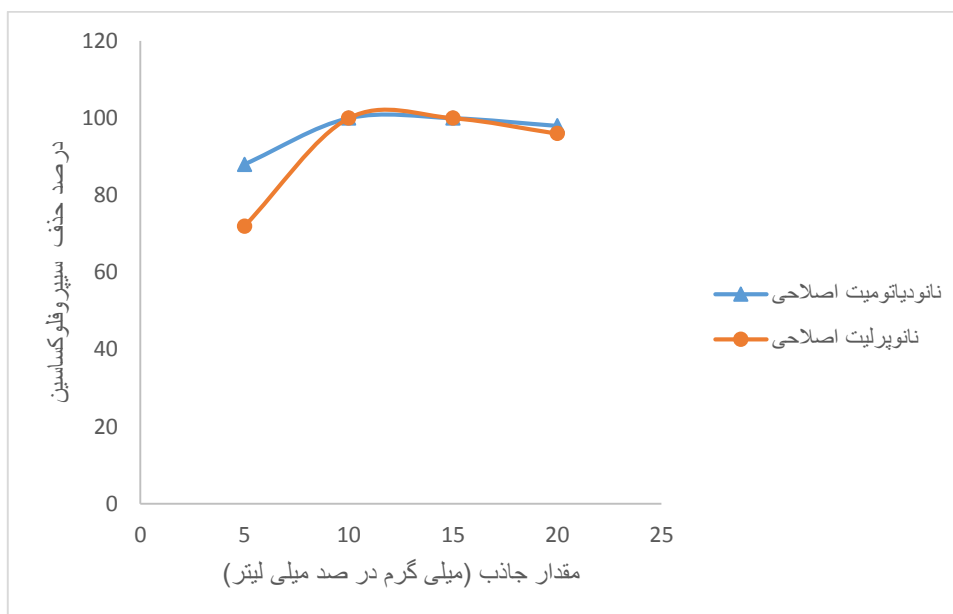
و (۳-۲۵) تغییرات مشابهی را برای نانوپرلیت نشان می‌دهد.

جدول (۳-۲۱) - نتایج حاصل از مقدار جاذب اصلاحی بر میزان درصد حذف ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آتنولول با غلظت ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، $pH=7/0$ برای نانودیاتومیت و ۸/۰ برای نانوپرلیت، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm، زمان تماس ۲۰ دقیقه و حذف ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول سیپروفلوکساسین با غلظت ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، $pH=6/0$ برای هردو نانو جاذب، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm، زمان تماس ۲۰ دقیقه حذف ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول سیپروفلوکساسین با غلظت ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، $pH=6/0$ برای هردو نانو جاذب، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm، زمان تماس ۲۰ دقیقه

مقدار جاذب (میلی گرم)	درصد حذف آتنولول با نانو دیاتومیت	درصد حذف آتنولول با نانو پرلیت	درصد حذف سیپروفلوکساسین با نانو دیاتومیت	درصد حذف سیپروفلوکساسین با نانو پرلیت
۵/۰	۸۹	۷۲	۸۸	۷۲
۱۰/۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
۱۵/۰	۹۸	۹۷	۱۰۰	۱۰۰
۲۰/۰	۹۶	۹۵	۹۸	۹۶



شکل (۳-۲۴)- بررسی اثر مقدار جاذب اصلاحی بر راندمان حذف ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آتنولول با غلظت ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 7/0$ برای نانودیاتومیت و ۸/۰ برای نانوپرلیت، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm، زمان تماس ۲۰ دقیقه



شکل (۳-۲۵)- بررسی اثر مقدار جاذب اصلاحی بر راندمان حذف ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول سپیروفلوکسازین با غلظت ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 6/0$ برای هر دو نانو جاذب، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm، زمان تماس ۲۰ دقیقه

۳-۴-۳- بررسی غلظت اولیه داروها

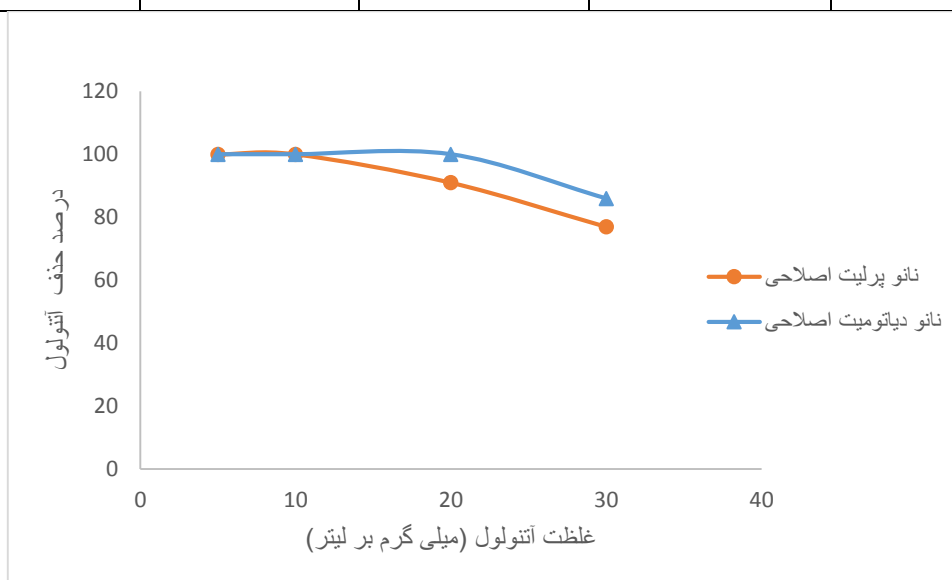
به منظور ارزیابی اثر غلظت اولیه دارو، محلول‌های تک جزئی با غلظت‌هایی مشابه مرحله قبل (نانوجاذب‌های اصلاح نشده) ۵/۰۰، ۱۰/۰۰، ۲۰/۰۰ و ۳۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر از آتنولول و سیپروفلوکساسین تهیه شد. هر یک از محلول‌ها در pH بهینه مربوط به دارو و در حضور ۱۰/۰ میلی گرم نانودیاتومیت و نانوپرلیت اصلاحی به طور مجزا و به مدت ۲۰ دقیقه هم زده شدند و نمونه برداری در فواصل زمانی ۵ دقیقه انجام گردید، نتایج حذف ترکیبات دارویی پس از ۲۰ دقیقه تماس در شکل‌های (۲۶-۳ و ۲۷-۳) و جدول (۲۲-۳) نشان داده شده است. مانند مرحله قبل افزایش غلظت اولیه دارو با میزان حذف آن رابطه عکس دارد و زمان رسیدن به حذف کامل افزایش می‌یابد. به طوری که غلظت ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر آتنولول و ۲۰/۰۰ میلی گرم در لیتر پس از ۲۰ دقیقه تماس به حذف کامل می‌رسد. همچنین غلظت ۳۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر نیز در همین مدت زمان حدود ۸۶ درصد حذف می‌گردد در حالیکه این غلظت از آتنولول در مدت زمان مشابه (۲۰ دقیقه) با ۱۰/۰ میلی گرم نانودیاتومیت اصلاح نشده، ۸۵ درصد حذف شده است (بخش ۲-۲-۳).

همچنین برای سیپروفلوکساسین با افزایش غلظت اولیه دارو درصد حذف در مدت زمان ۲۰ دقیقه کاهش می‌یابد. در شرایط یکسان و مقدار ثابتی از جاذب، نانو جاذب‌های اصلاح شده نسبت به نانو جاذب‌های اصلاح نشده در زمان ۲۰ دقیقه درصدهای حذف بالاتری می‌دهند، زیرا سطح بیشتری در اختیار مولکول‌های آلاینده قرار می‌گیرد و دیرتر به حالت اشباع می‌رسد.

جدول (۳-۲۲) نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت اولیه داروها بر راندمان حذف آن ها به وسیله ی نانو جاذب های اصلاحی:

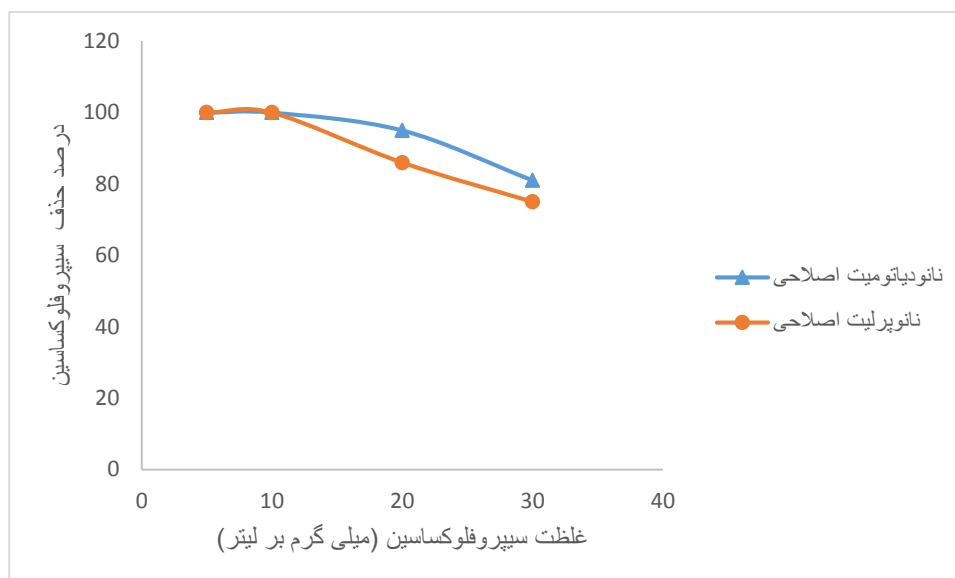
شرایط آزمایش: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آتنولول، ۱۰/۰ میلی گرم نانوجاذب، pH=۷/۰ برای نانودیاتومیت و ۸/۰ برای نانوپرلیت، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm، زمان تماس ۲۰ دقیقه و ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول سیپروفلوکساسین، ۱۰/۰ میلی گرم نانوجاذب، pH=۶/۰ برای هردو نانو جاذب، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm، زمان تماس ۲۰ دقیقه.

غلظت اولیه دارو (میلی گرم بر لیتر)	درصد حذف آتنولول بانانو دیاتومیت	درصد حذف آتنولول بانانو پرلیت	درصد حذف سیپروفلوکساسین بانانو دیاتومیت	درصد حذف سیپروفلوکساسین بانانو پرلیت
۵/۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
۱۰/۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
۲۰/۰۰	۱۰۰	۹۱	۹۵	۸۶
۳۰/۰۰	۸۶	۷۷	۸۱	۷۵



شکل (۳-۲۶) - بررسی اثر غلظت اولیه ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آتنولول بر راندمان حذف آن، ۱۰/۰ میلی گرم

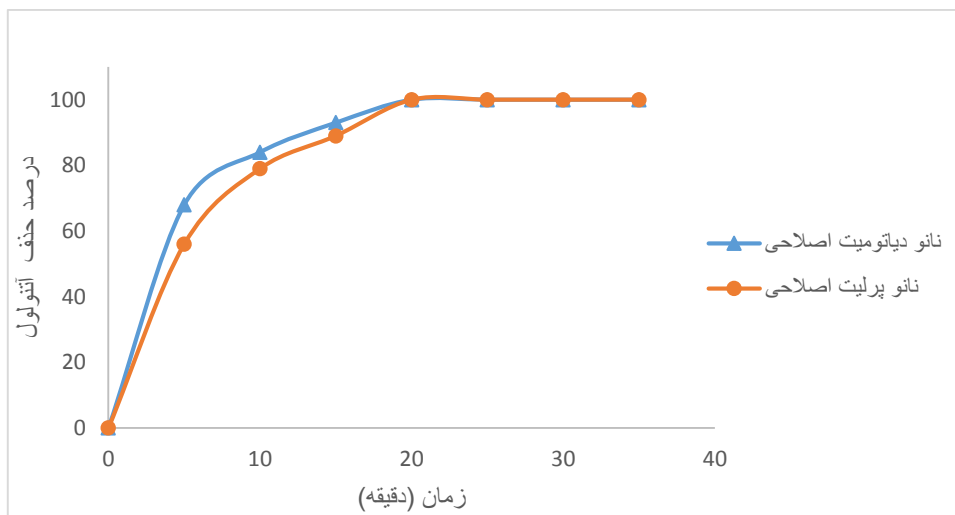
نانوجاذب، pH=۷/۰ برای نانودیاتومیت و ۸/۰ برای نانوپرلیت، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm، زمان تماس ۲۰ دقیقه



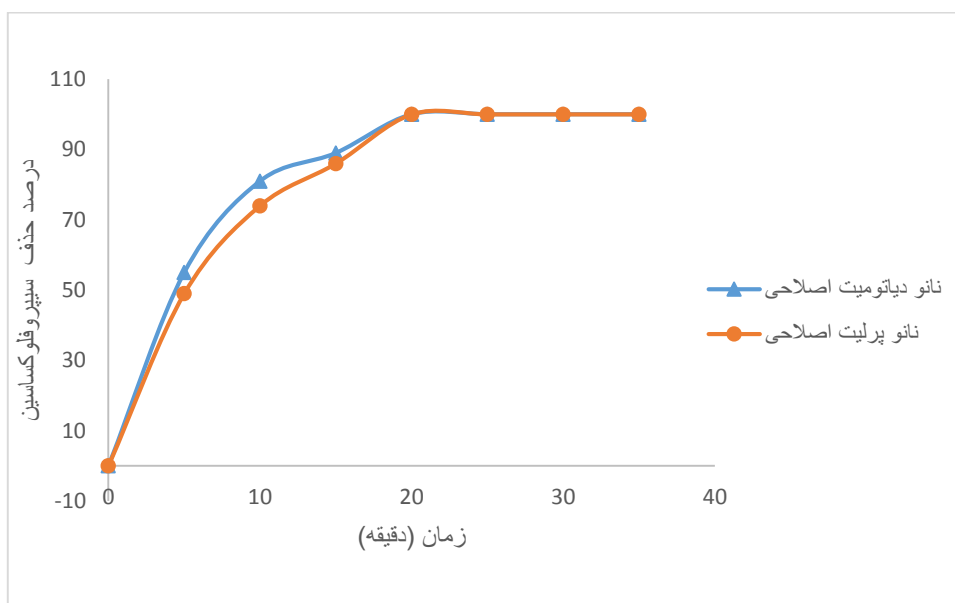
شکل (۳-۲۷)- بررسی اثر غلظت اولیه ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول سیپروفلوکساسین بر راندمان حذف آن، ۱۰/۰ میلی گرم نانوجاذب، pH=۶/۰ برای هردو نانو جاذب، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm، زمان تماس ۲۰ دقیقه

۳-۴-۴- بررسی اثر مدت زمان تماس

جهت تعیین زمان لازم برای رسیدن به تعادل، میزان درصد حذف آتنولول و سیپروفلوکساسین بر حسب زمان در pH بهینه هر دارو و در حضور ۱۰/۰ میلی گرم جاذب اصلاحی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده در شکل (۳-۲۸) و (۳-۲۹) به وضوح نشان می‌دهد که سرعت جذب هر دو دارو با هر دو جاذب اصلاحی مانند جاذب‌های اصلاح نشده در زمان‌های تماس اولیه بالاست. قبلاً نیز گفتیم که علت این اتفاق را می‌توان به گرادیان غلظت بالا و وفور و سهولت دسترسی به سایت‌های فعال جاذب‌ها در زمان‌های اولیه نسبت داد. چون براساس اطلاعات به دست آمده از مشخصه‌یابی جاذب‌های اصلاحی، سطح بیشتری نسبت به جاذب‌های معمولی در دسترس است لذا در مدت زمان کوتاه‌تری نسبت به جاذب‌های معمولی حذف کامل می‌گردد. براساس آزمایش‌های انجام شده مدت زمان لازم برای رسیدن به تعادل برای آتنولول با غلظت ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر و سیپروفلوکساسین با غلظت ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر در حضور ۱۰/۰ میلی گرم از هر یک از جاذب‌ها ۲۰ دقیقه در نظر گرفته شد.



شکل (۳-۲۸)- بررسی اثر زمان بر راندمان حذف ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آتنولول با غلظت ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، ۱۰/۰ میلی گرم نانوجاذب، pH = ۷/۰ برای نانودیاتومیت و ۸/۰ برای نانوپرلیت، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm

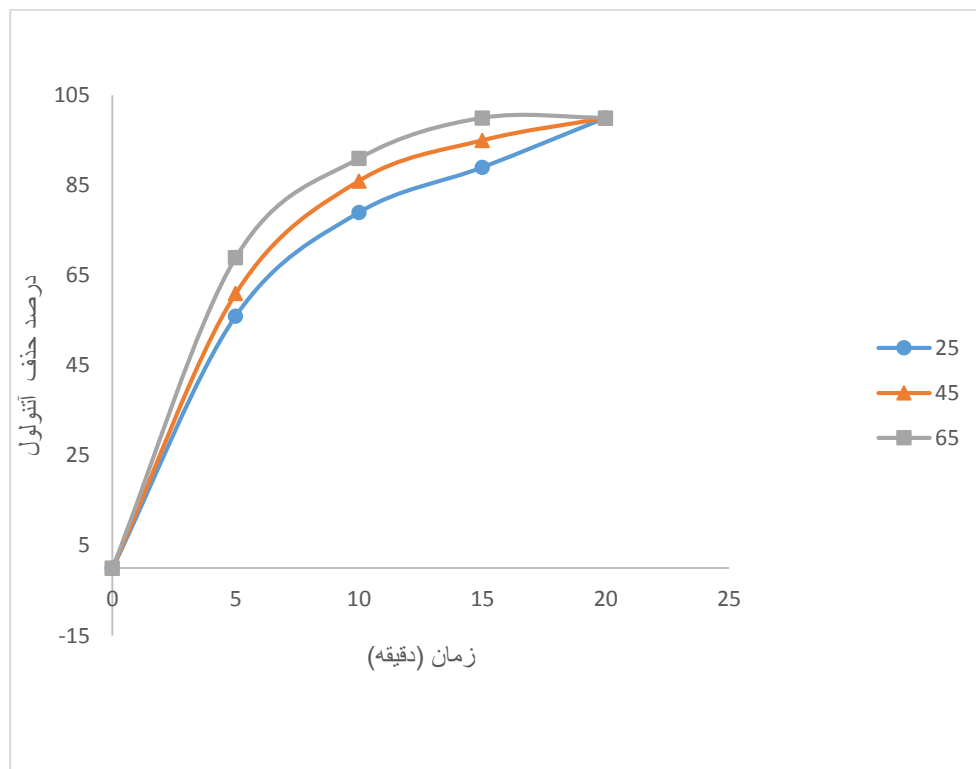


شکل (۳-۲۹)- بررسی اثر زمان بر راندمان حذف ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول سیپروفلوکساسین با غلظت ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، ۱۰/۰ میلی گرم نانوجاذب، pH = ۶/۰ برای هر دو نانو جاذب، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm

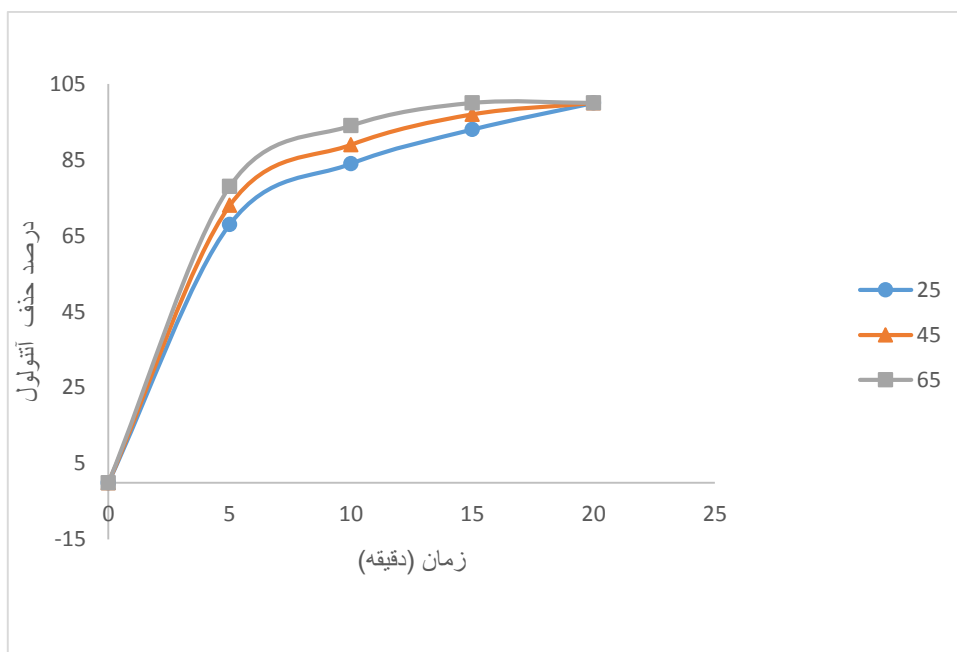
۳-۴-۵- اثر دما

تأثیر تغییر دما بر فرآیند جذب سطحی آتنولول و سیپروفلوکساسین بر روی نانوجاذب‌های دیاتومیت و پرلیت اصلاحی، در دماهای ۲۵، ۴۵ و ۶۵ درجه سانتیگراد، دور ۶۰۰ rpm، مقادیر بهینه pH، مقدار

بهینه جاذب، غلظت آتنولول ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت سیپروفلوکساسین ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر در محلول‌های آبی مجزا مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به نتایج ارائه شده در شکل (۳-۳۰) و (۳-۳۱) دیده می‌شود که همانند مرحله قبل، افزایش دما موجب افزایش جذب آلاینده‌ها بر روی نانوجاذب‌ها می‌گردد. توجیه علت این امر با توجه به گرماگیری واکنش جذب صورت می‌گیرد.

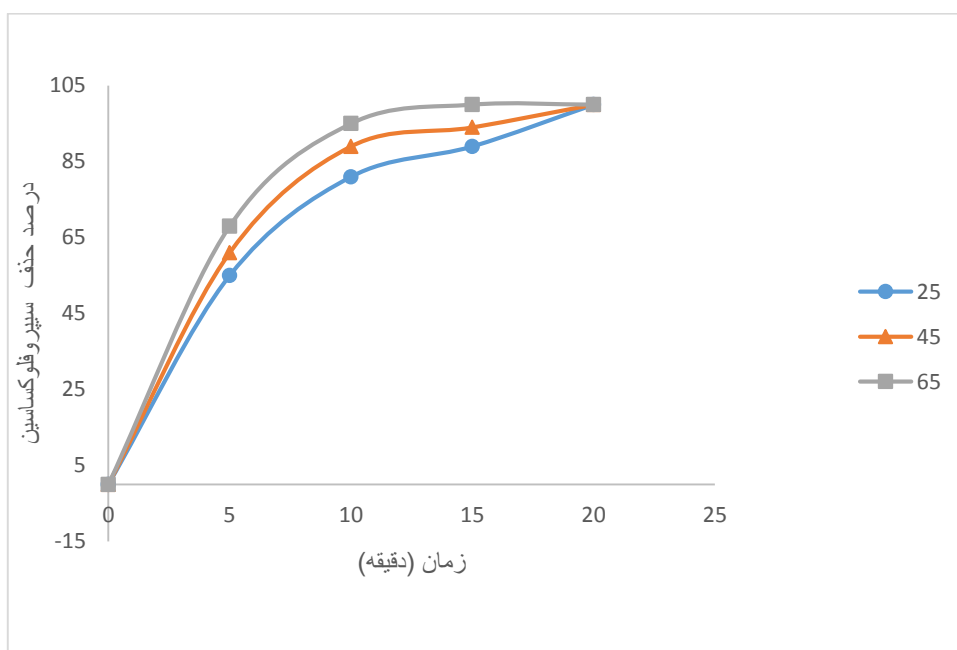


الف

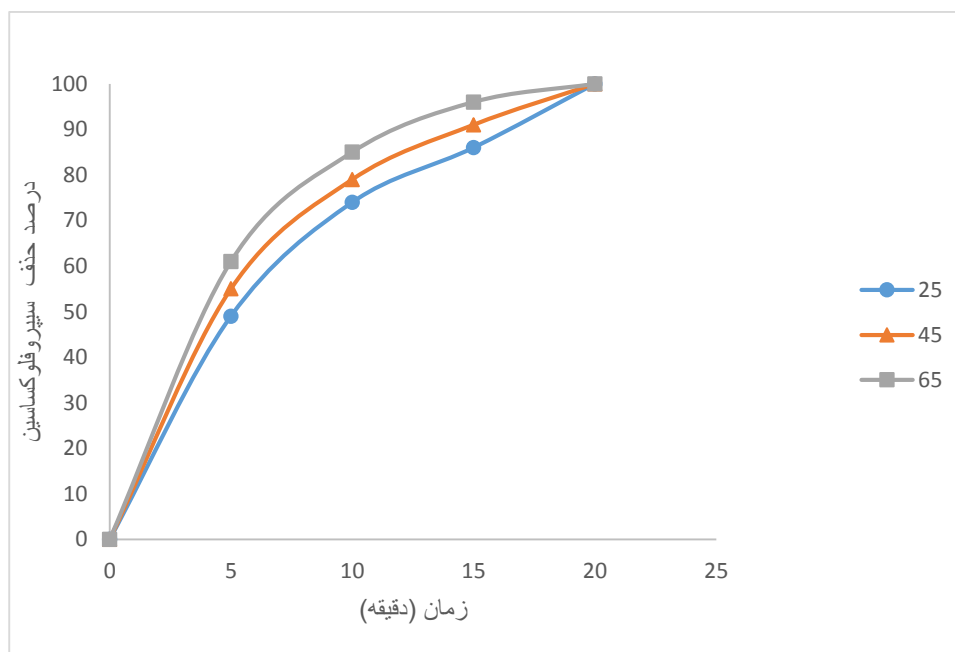


ب

شکل (۳-۳۰) - بررسی اثر دما بر راندمان حذف ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آنتنول با غلظت ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، ۱۰/۰ میلی گرم نانوجاذب، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm، الف) برای نانودیاتومیت با pH=۷/۰ ب) برای نانوپرلیت با pH=۸/۰



الف



ب

شکل (۳-۳۱)- بررسی اثر دما بر راندمان حذف ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول سیپروفلوکساسین با غلظت ۱۰/۰۰ میلی

گرم بر لیتر، ۱۰/۰ میلی گرم نانوجاذب، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm (الف) برای نانودیاتومیت با pH=۶/۰ (ب) برای

نانوپرلیت با pH=۶/۰

۳-۴-۶- بررسی ایزوترم و سینتیک جذب سطحی آتنولول و سیپروفلوکساسین بر روی

نانودیاتومیت و نانوپرلیت اصلاحی

در این مرحله از تحقیق ابتدا ایزوترم و سپس سینتیک جذب دو ترکیب دارویی بر روی نانودیاتومیت

و نانوپرلیت اصلاحی مانند مرحله قبل مورد بررسی قرار گرفت. براساس روابط بیان شده (جدول ۱-۱)،

برای تعیین نوع ایزوترم در این تحقیق با در نظر گرفتن ۲۰ دقیقه زمان تعادل در شرایطی که pH

محلول و مقدار جاذب‌ها در حالت بهینه در نظر گرفته شده، با اندازه‌گیری جذب در این زمان و تبدیل

آن به غلظت با استفاده از معادله کالیبراسیون (۲-۱۲)، مقادیر C_e محاسبه گردید. همچنین در جدول

(۳-۲۳) معادلات فرم خطی ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین براساس جدول (۱-۱) و

ضریب همبستگی برای جاذب‌های مورد استفاده آمده است. در جدول (۳-۲۴) ضرایب ایزوترم‌های جذب

آتنولول و سیپروفلوکساسین بر روی جاذب‌های اصلاحی محاسبه شده است. بر اساس این نتایج ثابت می‌شود که فرایند جذب سطحی آتنولول و سیپروفلوکساسین بر روی نانودیاتومیت و نانوپرلیت اصلاحی نیز از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند، زیرا با توجه به داده‌های جدول (۳-۲۵) و مقادیر R^2 ، ضریب همبستگی بالاتری دارد.

به منظور ارزیابی سینتیک واکنش یک مجموعه آزمایش در شرایط بهینه انجام و تغییرات غلظت بر صورت تابعی از زمان اندازه گیری شد. مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای تعیین ثابت سرعت واکنش استفاده شدند (جدول ۱-۲) براساس داده‌های به دست آمده (جدول ۳-۲۵ و ۳-۲۶) برای هر دو جاذب مقدار ضریب همبستگی برای مدل شبه مرتبه دوم نسبت به مدل سینتیکی مرتبه اول بیشتر است.

جدول (۳-۲۳) - مقادیر C_e و q_e در غلظت‌های مختلف الف) ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول سیپروفلوکساسین، ۱۰/۰ میلی گرم نانوجاذب، $pH=6$ برای هردو نانو جاذب، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm، زمان تماس ۲۰ دقیقه ب) ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آتنولول، ۱۰/۰ میلی گرم نانوجاذب، $pH=7$ برای نانودیاتومیت و ۸/۰ برای نانوپرلیت، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm، زمان تماس ۲۰ دقیقه

الف

$C_0(mg/L)$	$C_e(mg/L)$	$q_e(mg/g)$
10.11	0.32	100.74
20.24	2.83	174.06
29.89	7.57	223.16
40.76	18.30	224.06
49.91	26.74	224.76

ادامه جدول (۳-۲۳) ب) ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آتنولول، ۱۰/۰ میلی گرم نانوجاذب، pH=۷/۰ برای

نانودیاتومیت و ۸/۰ برای نانوپرلیت، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm، زمان تماس ۲۰ دقیقه

ب

$C_0(\text{mg/L})$	$C_e(\text{mg/L})$	$q_e(\text{mg/g})$
20.51	0.60	194.51
39.53	5.53	340.01
50.89	15.26	356.32
60.13	23.96	361.71
70.34	33.68	362.80

جدول (۳-۲۴) : معادله برازش خطی ایزوترم های جذب و ضریب همبستگی بر ارزش برای جاذب های مورد استفاده

برازش خطی ایزوترم های جذب			آلاینده	جاذب
تمکین	فروندلیچ	لانگمویر		
$y = 6.13x - 7.80$ $R^2 = 0.664$	$y = 0.66x + 2.88$ $R^2 = 0.956$	$y = 0.02x + 0.33$ $R^2 = 0.995$	سیپروفلوکساسین	نانودیاتومیت
$y = 2.23x - 2.70$ $R^2 = 0.924$	$y = 0.68x - 1.06$ $R^2 = 0.946$	$y = 0.01x + 0.23$ $R^2 = 0.967$	آتنولول	
$y = 0.57x + 2.13$ $R^2 = 0.864$	$y = 0.28x + 1.22$ $R^2 = 0.933$	$y = 0.76x - 2.12$ $R^2 = 0.991$	سیپروفلوکساسین	نانوپرلیت
$y = 0.82x - 0.45$ $R^2 = 0.866$	$y = 0.55x + 0.33$ $R^2 = 0.931$	$y = 0.52x + 0.88$ $R^2 = 0.979$	آتنولول	

جدول (۳-۲۵) - ضرایب ایزوترم های جذب برای سیپروفلوکساسین و آنتولول به وسیله ی نانودیاتومیت و نانوپرلیت اصلاحی

آنتولول	سیپروفلوکساسین	ضرایب ایزوترم	مدل ایزوترم	نانودیاتومیت
۳۶۸	۲۶۳	q_m (mg/g)	لانگمویر	
۰/۰۳۹	۰/۰۷۶	K_l (1/mg)		
۰/۹۶۷	۰/۹۹۵	R^2		
۲/۷۵۱	۱۷/۹۲	k_F (mg/g)(l/mg) ^{1/n}	فروندلیچ	
۰/۶۳۱	۰/۹۶	$\frac{1}{n}$		
۰/۹۴۶	۰/۹۵۶	R^2		
۲/۲۲	۶/۱۵	B (j/mol.k)	تمکین	
۳/۴۲	۳/۵۶۳	k_t (L/g)		
۰/۹۲۴	۰/۶۶۴	R^2		
۲۰۵	۲۰۸	q_m (mg/g)	لانگمویر	نانوپرلیت
۰/۶۱۶	۰/۳۳۴	K_L (1/mg)		
۰/۹۷۹	۰/۹۹۱	R^2		
۱/۳۷	۳/۶۱۳	K_F (mg/g)(l/mg) ^{1/n}	فروندلیچ	
۰/۵۶۳	۰/۲۷۴	$\frac{1}{n}$		
۰/۸۶۶	۰/۹۳۳	R^2		
۰/۸۶۹	۰/۵۷۶	B (j/mol.k)	تمکین	
۱/۶۸۸	۴۴/۷۹۴	K_t (L/g)		
۰/۸۶۶	۰/۸۶۴	R^2		

جدول (۳-۲۶) معادله برازش خطی مدل های سینتیکی

برازش خطی سینتیک		آلاینده	جذب
شبه مرتبه دوم	شبه مرتبه اول		
$y = 0.36x + 1.55$ $R^2 = 0.991$	$y = 0.01x + 3.44$ $R^2 = 0.935$	سیپروفلوکساسین	نانودیاتومیت
$y = 0.32x + 0.79$ $R^2 = 0.997$	$y = 0.005x + 0.66$ $R^2 = 0.903$	آتنولول	
$y = 0.73x + 3.11$ $R^2 = 0.996$	$y = 0.01x - 0.16$ $R^2 = 0.882$	سیپروفلوکساسین	نانوپرلیت
$y = 0.79x + 1.32$ $R^2 = 0.997$	$y = 0.003x - 0.074$ $R^2 = 0.888$	آتنولول	

۳-۴-۷- بررسی پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب

در این مرحله از تحقیق آزمایش ها در شرایط بهینه با ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول که شامل ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر آتنولول یا ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر سیپروفلوکساسین بود، در گستره دمایی ۲۵ تا ۶۵ درجه سانتیگراد انجام شد. پارامترهای ترمودینامیکی مانند مرحله قبل برای حذف ترکیبات دارویی در محلول های تک جزئی بر روی نانودیاتومیت و نانوپرلیت اصلاحی با استفاده از معادلات (۱-۶)، (۳-۳) و (۲-۳) محاسبه گردید. مقادیر ترمودینامیکی محاسبه شده در جدول (۳-۲۸) نمایش داده شده است. در اینجا نیز مانند مرحله قبل مقادیر منفی انرژی گیبس نشان می دهد که جذب آتنولول و سیپروفلوکساسین با استفاده از نانوجاذب های دیاتومیت و پرلیت اصلاح شده با NH_4Cl نیز همانند جاذب های اصلاح نشده به صورت خود به خودی می باشد. با توجه نتایج ارائه شده تغییر مقادیر آنتالپی به صورت مثبت نشان می دهد که فرایند جذب سطحی با استفاده از نانوجاذب های دیاتومیت و پرلیت اصلاحی نیز یک واکنش گرماگیر است و جذب آلاینده ها با افزایش دما افزایش می یابد.

جدول (۳-۲۷) - ثابت‌های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم

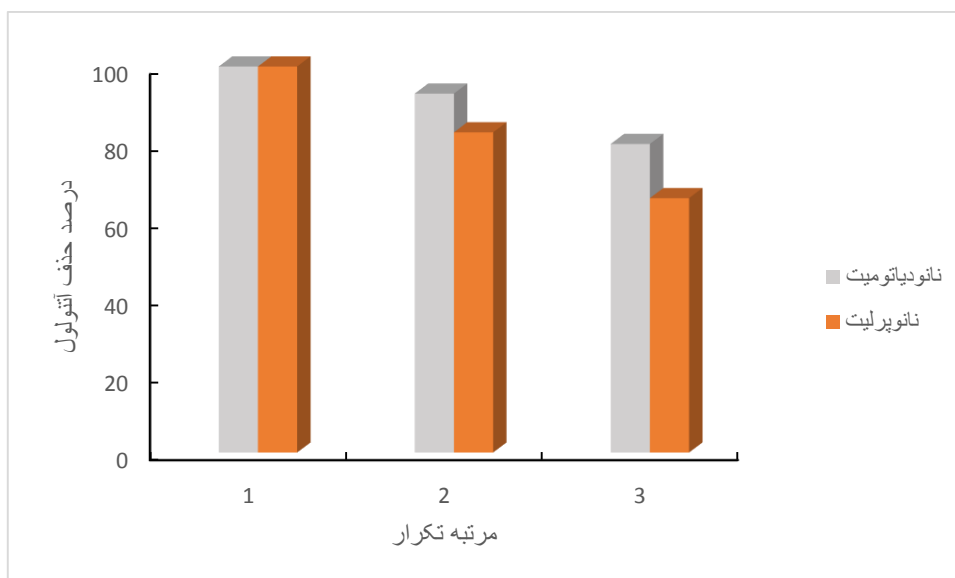
جاذب	مدل سینتیک	ثابت سینتیک	سیپروفلوکساسین	آتنولول
نانودیالیزمیت	شبه مرتبه اول	$k_1(\text{min}^{-1})$	۰/۰۳۲	۰/۰۱۲
		$q_e(\text{mg g}^{-1})$	۲۴۹	۳۶۱
		R^2	۰/۹۳۵	۰/۹۰۳
	شبه مرتبه دوم	$k_2(\text{g mg}^{-1})$	۰/۰۳۸	۰/۰۰۰۱۱
		$q_e(\text{mg g}^{-1})$	۲۶۵	۳۶۹
		R^2	۰/۹۹۷	۰/۹۹۷
نانوپرلیت	شبه مرتبه اول	$k_1(\text{min}^{-1})$	۰/۰۲۳	۰/۰۰۷
		$q_e(\text{mg g}^{-1})$	۱۶۱	۱۷۰
		R^2	۰/۸۸۲	۰/۸۸۸
	شبه مرتبه دوم	$k_2(\text{g mg}^{-1})$	۰/۱۷۳	۰/۴۸۳
		$q_e(\text{mg g}^{-1})$	۲۰۵	۲۰۶
		R^2	۰/۹۹۶	۰/۹۹۷

جدول (۳-۲۸) - پارامترهای ترمودینامیکی آنتالپی، آنترופی و انرژی آزاد گیبس بر روی ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آتنولول با غلظت ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، ۱۰/۰ میلی گرم نانوجاذب، pH = ۷/۰ برای نانودیاتومیت و ۸/۰ برای نانوپرلیت، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm، زمان تماس ۲۰ دقیقه و همچنین ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول سیپروفلوکساسین با غلظت ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، ۱۰/۰ میلی گرم نانوجاذب، pH = ۶/۰ برای هردو نانو جاذب، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm، زمان تماس ۲۰ دقیقه

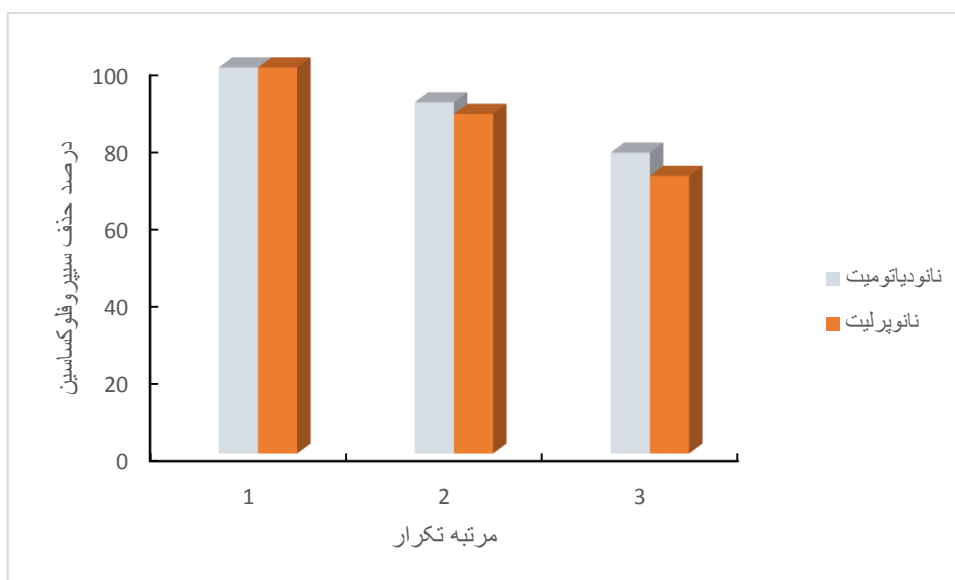
$\Delta G^\circ (kj/mol)$				$\Delta S^\circ (kj/mol K^\circ)$	$\Delta H^\circ (kj/mol)$	آلاینده	جاذب
K°	K°	K°	K°				
۳۸۵/۱۵	۳۳۸/۱۵	۳۱۸/۱۵	۲۹۸/۱۵				
-۱۶/۶۷	-۱۵/۶۷	-۱۴/۶۷	-۱۳/۶۸	۰/۴۹۹	۱/۱۹۷۳	سیپروفلوکساسین	نانودیاتومیت
-۲۶/۰۶	-۲۴/۵۶	-۲۳/۰۷	-۲۱/۵۷	۰/۰۷۴۸	۰/۷۴۴	آتنولول	
-۶۰/۶۳	-۵۶/۹۷	-۵۳/۳۱	-۴۹/۶۵	۰/۱۸۲۹	۴/۸۸۸۹	سیپروفلوکساسین	نانوپرلیت
-۶۲/۶۶	-۵۸/۹۹	-۵۵/۳۴	-۵۱/۶۸	۰/۱۸۲۹	۲/۸۶۰۲	آتنولول	

۳-۴-۸- بازیابی جاذبها و استفاده مجدد از آن ها

برای استفاده مجدد از نانوجاذبهای دیاتومیت و پرلیت اصلاحی، نانوجاذبهای استفاده شده در مراحل قبل جمع آوری شد و مراحل شستشو و تمیز کردن نانوجاذبهای اصلاحی آلوده به ترکیبات دارویی مطابق بخش (۳-۲-۸) صورت گرفت. نتایج استفاده دوباره از نانوجاذبهای دیاتومیت و پرلیت اصلاحی برای حذف آتنولول و سیپروفلوکساسین در شکل‌های (۳-۳۲) و (۳-۳۳) نشان داده شده است. با توجه به این شکل‌ها، مشخص می‌شود که با سه بار استفاده مجدد از نانوجاذبهای اصلاحی برای حذف ترکیبات آتنولول و سیپروفلوکساسین با وجود اینکه به تدریج مقدار جذب کاهش می‌یابد اما باز هم درصدهای حذف قابل قبول هستند.



شکل (۳-۳۲) - نتایج استفاده مجدد از نانوجاذب ها برای حذف ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آتلول با غلظت ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، ۱۰/۰ میلی گرم نانوجاذب، pH = ۷/۰ برای نانودیاتومیت و ۸/۰ برای نانوپرلیت، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm



شکل (۳-۳۳) - نتایج استفاده مجدد از نانوجاذب ها برای حذف سیپروفلوکساسین با غلظت ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۶/۰ برای هردو نانو جاذب، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm، زمان تماس ۲۰ دقیقه

۳-۴-۹- استفاده از نانودیاتومیت و نانوپرلیت اصلاح شده با NH_4Cl در حذف آتنولول و

سیپروفلوکساسین از نمونه حقیقی

به این منظور محلول‌های نمونه مشابه قسمت ۳-۲-۹ تهیه گردید. سپس آزمایش‌های حذف بر روی ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آتنولول با غلظت ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر، ۱۰/۰ میلی گرم نانوجاذب، $\text{pH} = 7$ برای نانودیاتومیت و ۸/۰ برای نانوپرلیت، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm در مدت زمان ۲۰ دقیقه انجام و نتایج به دست آمده برای آب زیرزمینی به عنوان نمونه حقیقی و آب مقطر به عنوان نمونه آزمایشگاهی با نانوجاذب‌های اصلاح نشده مقایسه و در جدول (۳-۲۹)، نشان داده شده است. نتایج جدول (۳-۲۹)، نشان می‌دهد که میزان حذف در مقایسه با جاذب‌های اصلاح نشده افزایش یافته است. لذا کارایی نانوجاذب‌های اصلاح شده با NH_4Cl نسبت به نانوجاذب‌های معمولی بیشتر است که علت این امر را می‌توان به اندازه ذرات کوچک تر و در نتیجه سطح فعال بیشتر بر روی جاذب‌های اصلاحی نسبت داد که احتمالاً ناشی از اثر انفجاری NH_4Cl در هنگام اصلاح می‌باشد [۳۴].

۳-۴-۱۰- نتیجه گیری

در مرحله آخر تحقیق، ابتدا پارامترهای موثر در فرایند اصلاح نانوجاذب‌های دیاتومیت و پرلیت به وسیله NH_4Cl تعیین و بررسی شدند، سپس بررسی کارایی نانوجاذب‌های اصلاحی بر راندمان حذف و بهینه سازی پارامترهای موثر در فرایند حذف آتنولول و سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی تک جزئی صورت پذیرفت. نتایج به دست آمده حکایت از بازده بالاتر نانوجاذب‌های مذکور نسبت به نانوجاذب‌های معمولی داشت. با توجه به نتایج، کارایی جذب نانوجاذب‌های دیاتومیت اصلاحی برای جذب آتنولول و سیپروفلوکساسین از نانوذرات پرلیت اصلاحی بالاتر می‌باشد. با وجود اینکه جاذب‌های نانودیاتومیت و نانوپرلیت به شکل مؤثری می‌توانستند ترکیبات آتنولول و سیپروفلوکساسین را از محلول‌های آبی حذف کنند، اما نانوجاذب‌های اصلاحی این کار را در

جدول (۳-۲۹)-مقایسه درصدهای حذف آنتنولول و سیپروفلوکساسین در آب مقطر و آب زیرزمینی به وسیله ی نانوجاذب های اصلاح شده و معمولی در مدت زمان ۲۰ دقیقه، سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm، مقدار ۱۰/۰ میلی گرم جاذب، pH بهینه، غلظت ۲۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر آنتنولول و ۱۰/۰۰ میلی گرم بر لیتر سیپروفلوکساسین در محلول های تک جزئی.

آلاینده	نانودیاتومیت اصلاحی	نانودیاتومیت	نانوپرلیت اصلاحی	نانوپرلیت
سیپروفلوکساسین (در آب مقطر)	۱۰۰	۸۲	۱۰۰	۶۹
سیپروفلوکساسین (در آب زیرزمینی)	۹۳	۷۱	۹۱	۶۴
آنتنولول (در آب مقطر)	۱۰۰	۸۵	۱۰۰	۷۱
آنتنولول (در آب زیرزمینی)	۹۵	۷۳	۹۴	۶۶

زمان های کوتاهتری انجام می دهند فرآیند اصلاح نانو جاذب ها به لحاظ اقتصادی به صرفه است و زمان رسیدن به تخریب ترکیبات دارویی را تا ۲۰ دقیقه کاهش می دهد. در نهایت کارایی جاذب نانودیاتومیت اصلاحی را در حذف ترکیبات دارویی از آب زیرزمینی به عنوان نمونه حقیقی تحت شرایط بهینه ارزیابی و با داده های حاصل از نانوجاذب های معمولی مقایسه کردیم که نتایج قابل قبولی به دست آمد.

۳-۵- جمع بندی

در این رساله از فتوکاتالیست سنتزی اکسید روی، جاذب‌های طبیعی معدنی و جاذب‌های طبیعی اصلاح شده برای حذف دو ترکیب دارویی آتنولول و سیپروفلوکساسین در محلول‌های آبی تک جزئی استفاده شد. در مورد تمام جاذب‌های تهیه شده و بررسی فرایند حذف آلاینده‌های مورد مطالعه نتایج مشترک زیر گرفته شد.

✓ اکسید روی سنتزی، دیاتومیت و پرلیت، دیاتومیت و پرلیت اصلاح شده با NH_4Cl

همگی در حد نانو بوده و ساختار **کروی** و یکنواختی دارند.

✓ pH_{zpc} همه جاذب‌ها در آزمایشگاه به دست آمد. در pH های کمتر از pH_{zpc} بار سطح

جاذب مثبت بوده و در pH های بالاتر از آن سطح جاذب دارای بار منفی است. فرایند

جذب و حذف آلاینده‌ها براساس جاذبه‌های ایجاد شده بین مولکول‌های آلاینده و سطح

جاذب در pH های مختلف تفسیر می‌شود.

✓ با افزایش مقدار جاذب، درصد حذف آلاینده افزایش می‌یابد که علت این امر افزایش سطح

فعال و در دسترس مولکول‌های آلاینده است.

✓ با افزایش غلظت اولیه آلاینده، درصد حذف به تدریج کاهش می‌یابد زیرا سطح فعال جاذب

نسبت به افزایش غلظت آلاینده ثابت است.

✓ داده‌های حاصل از مطالعات ایزوترمی با ایزوترم لانگمویر مطابقت داشت، که به معنای

جذب به صورت تک لایه است. فرآیند تخریب فتوکاتالیستی نیز از معادله شبه مرتبه اول

تبعیت می‌کرد.

✓ از آنجاییکه وجود یون‌ها در پساب امری اجتناب ناپذیر است، کارایی فتوکاتالیست در

حضور نمک (فسفات، کلرید، نترات، سولفات، هیدروژن کربنات) با غلظت‌های مختلف

مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاکی از عدم مزاحمت قابل توجه نمک در تخریب فوتوکاتالیستی داروها بود.

✓ اطلاعات مربوط به بررسی دماهای مختلف نشان داد که با افزایش دما، درصد حذف افزایش می‌یابد.

✓ فرایندهای جذب با نانو ذرات دیاتومیت و پرلیت، گرماگیر اما خود به خودی هستند.

✓ اصلاح دیاتومیت و پرلیت با NH_4Cl به دلیل افزایش سطح فعال جاذبها کارایی بالاتری نسبت به جاذبهای اصلاح نشده نشان داد.

✓ استفاده از لامپ کم فشار بخار جیوه (۹ وات) درون محلول آزمایش و در کنار نانوذرات سنتزی اکسید روی می‌تواند آتنولول و سیپروفلوکساسین را به طور کامل تخریب کند.

✓ با توجه به کارهای انجام شده در مقیاس آزمایشگاهی نانوجاذبهای پرلیت و دیاتومیت می‌توانند جاذبهایی با بازده بالا و هزینه کم جهت حذف ترکیبات دارویی سیپروفلوکساسین و آتنولول باشند.

✓ هزینه تهیه، آماده سازی و ساخت نانو اکسید روی، نانوجاذبهای پرلیت و دیاتومیت و اصلاح آنها با NH_4Cl با توجه به وجود معادن زیاد این دو کانی در کشور پایین است.

✓ پایین بودن هزینه، خود مزیتی بزرگ برای توسعه بیشتر این نانوجاذبها برای مصارف صنعتی است. همچنین می‌توان آلایندههای جذب شده را به آسانی از نانوجاذبهای پرلیت و دیاتومیت جدا کرد.

۳-۶- نوآوری تحقیق

✓ در این تحقیق برای اولین بار تخریب آتنولول و سیپروفلوکساسین به وسیله ی نانوذرات اکسید روی سنتزی در حضور لامپ ۹ وات جیوه بررسی شد.

✓ برای اولین بار از نانوجاذب‌های طبیعی معدنی جهت حذف ترکیبات دارویی آتلول و سیپروفلوکساسین استفاده گردید.

✓ برای اولین بار نانوجاذب‌های طبیعی دیاتومیت و پرلیت به وسیله ی NH_4Cl اصلاح شد.
✓ توانایی نانوجاذب‌های طبیعی اصلاح شده با NH_4Cl در حذف کامل آتلول و سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی تک جزئی

۳-۷-پیشنهادهات

با توجه به اهمیت مسئله محیط زیست و با توجه به نیاز روز افزون به تصفیه آب‌های آلوده، جاذب‌های ارزان و در دسترس:

✓ قابلیت استفاده از نانوذرات اکسید روی اصلاح شده در حضور لامپ ۹ وات جیوه جهت تخریب و نانوجاذب‌های دیاتومیت و پرلیت جهت حذف آلاینده‌های آلی در مخلوط‌های تک جزئی و چند جزئی

✓ قابلیت رنگبری نانوجاذب‌های پرلیت و دیاتومیت و نانوذرات اکسید روی سنتز شده، در حضور لامپ ۹ وات

✓ اصلاح نانودیاتومیت و نانوپرلیت با مواد مختلف

✓ استفاده از نانوجاذب‌های پرلیت و دیاتومیت در مقیاس صنعتی و نیمه صنعتی برای تصفیه آب

✓ قابلیت مغناطیسی شدن نانوجاذب‌های پرلیت و دیاتومیت و سپس استفاده از آن‌ها در حذف آلاینده‌ها

✓ بررسی کارایی نانوجاذب‌های پرلیت و دیاتومیت در حذف آلاینده‌های فلزی (مانند کروم، کبالت،

نیکل و ...) به صورت منفرد و یا مخلوط با ترکیبات آلی

✓ استفاده از جاذب‌های مذکور در سیستم پیوسته

مراجع:

- [۱]- شکوهی. ر، (۱۳۸۷) تصفیه فاضلاب های شهری و صنعتی. انتشارات مهرآزان، چاپ اول، ۱۴۳-۱۳۹
- [۲]- رحیمی ممقانی، ا، فاتحی فر، ا، محمد زاده، ج.س،، امکان سنجی استفاده از روش های اکسایش پیشرفته برای تصفیه آب و فاضلاب، ۱۳۸۷، ۳۸، ۶۲-۷۴.
- [3]- Qasim SR, Motley EM, Zhu G. Water works engineering: Planning, design, and operation. Prentice Hall; 2000; p.212-209
- [4]-Lappenbusch WL. Contaminated waste sites, property, and your health: drinking water, ambient water, air, soil/sediment/sludge, food. 1988. p.311-296
- [5]- Montgomery JM. Water treatment: Principles and design; Water treatment: Principles and design. John Wiley & Sons, 1985; p.45-34
- [6]- Schwartz HGaB, J.C. the impact of toxic pollutants in municipal wastewater system. 1987;p.16-12
- [7]- National Technical Advisory C. Water quality criteria. Federal Water Poll Control Adm, Dept of the Interior, Washington, DC. 1968; p.76-52
- [8]- Tchobanoglous G, Schroeder EE. Water quality: characteristics, modeling, modification. 1985; p.254-241.
- [9]- Sawyer CN, McCarty PL, Parkin GF. Chemistry for environmental engineers. New York: McGraw Hill Book Company,. 1978; p. 532.
- [10]- Daughton CG, Ternes TA. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Environ. Health Perspec. 1999; p.907.

- [11]- Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment international.*; 2009;35(2):.402-17.
- [12]- Ternes TA, Bonerz M, Herrmann N, Teiser B, Andersen HR. Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: An option to remove pharmaceuticals and musk fragrances. *Chemosphere.*; 2007;66(5): 894-904.
- [13]- MO Uslu, IA Balcioğlu. Comparison of the ozonation and Fenton process performances for the treatment of antibiotic containing manure. *Science of the Total Environment.* 2009; 407(11):3450-8.
- [14]- Z Aksu, O Tunc. Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon. *Process biochemistry.* 2005; 40(2):831-47.
- [15]- Benitez FJ, Acero JL, Real FJ, Roldan G, Casas F. Comparison of different chemical oxidation treatments for the removal of selected pharmaceuticals in water matrices. *Chemical Engineering Journal.*2008;168 (3):1149-56.
- [16]- Githinji LJM, Musey MK, Ankumah RO. Evaluation of the fate of ciprofloxacin and amoxicillin in domestic wastewater. *Water, Air, & Soil Pollution* 2009; 201(4-1): 219-191.
- [17]- Chatzitakis A, Berberidou C, Paspaltsis I, Kyriakou G, Sklaviadis T, Poullos I. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of Chloramphenicol. *Water Research.* 2008;42(1):386-94.
- [18]- Lin AY-C, Yu T-H, Lateef SK. Removal of pharmaceuticals in secondary wastewater treatment processes in Taiwan. *Journal of Hazardous Materials.* 2009; 167(1):1163-9.

- [19]- Turkdogan FI, Yetilmezsoy K. Appraisal of potential environmental risks associated with human antibiotic consumption in Turkey Journal of Hazardous Materials. 2009; 166(1):297-308.
- [20]- Wise R. Antimicrobial resistance: priorities for action. Journal of Antimicrobial Chemotherapy. 2002; 49(4):585-6.
- [21]- Abdollahiasl A, Kebriaeezadeh A, Nikfar S, Farshchi A, Ghiasi G, Abdollahi M. Patterns of antibiotic consumption in Iran during 2000-2009. International journal of antimicrobial agents. 2010;37 (5):489-90.
- [22]- Giri, S.A. and Golder, K.A. (2014) Ciprofloxacin Degradation from Aqueous Solution by Fenton Oxidation: Reaction Kinetics and Degradation Mechanisms. RSC Adv., 4, 6738–6745.
- [23]- Mahdi-Ahmed, M. and Chiron, S. (2014) Ciprofloxacin Oxidation by UV-C Activated Peroxymonosulfate in Wastewater. J. Hazard. Mater., 265, 41–46.
- [24]- AL Giraldo, GA Peñuela, RA Torres-Palma, NJ Pino. Degradation of the antibiotic oxolinic acid by photocatalysis with TiO₂ in suspension. Water Research. 2010;44 (18):5158-67.
- [25]- Elmolla ES, Chaudhuri M. Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process. Journal of Hazardous Materials. 2010;173 (1):445-9.
- [26]- AG Trovo, RF Pupo Nogueira, an Aguera. Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo- Fenton process - chemical and toxicological assessment. Water research. 2011;45 (3):1394-402.
- [27]- Homem V, Alves A, Santos Lc. Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments. Science of the Total Environment. 2010;408 (24):6272-80.

- [28]- K Kummerer. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other source - a review. *Chemosphere*. 2014; 45(6):957-69.
- [29]- Kong J-Z, Li A-D, Li X-Y, Zhai H-F, Zhang W-Q, Gong Y-P, et al. Photo-degradation of methylene blue using Ta-doped ZnO nanoparticle. *J. Solid State Chem*. 2010; 183(6): 1359-64.
- [30]- Ji, Y., Zeng, C., Ferronato, C., Chovelon, J.M., Yang, X., 2012. Nitrate-induced photodegradation of atenolol in aqueous solution: kinetics, toxicity and degradation pathways. *Chemosphere* 88, 644–649.
- [31]- Ji, Y., Zhou, L., Ferronato, C., Yang, X., Salvador, A., Zeng, C., Chovelon, J.M., 2013. Photocatalytic degradation of atenolol in aqueous titanium dioxide suspensions: kinetics, intermediates and degradation pathways. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem*. 254, 35–44.
- [32]- Farre ML, Perez S, Kantiani L, Barcelo D. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *Trends Analyt Chem*. 2008; 27(11): 991-1008.
- [33]- Simazaki D, Kubota R, Suzuki T, Akiba M, Nishimura T, Kunikane S. Occurrence of selected pharmaceuticals at drinking water purification plants in Japan and implications for human health. *water res*. 2015; 76:187-200. Cited in PubMed; PMID: 25835589.
- [34]- Moussavi G, Alahabadi A, Yaghmaeian K, Eskandari M. Preparation, characterization and adsorption potential of the NH₄Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. *Chemical Engineering Journal*. 20013; 217 :119–128

- [35]- Bellona C, Drewes JrE, Xu P, Amy G. Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment-a literature review. *Water Research*. 2004; 38 (12):2795-809.
- [36]- Leiros H-KS, Kozielski-Stuhrmann S, Kapp U, Terradot L, Leonard GA, McSweeney SnM. Structural Basis of 5-Nitroimidazole Antibiotic Resistance THE CRYSTAL STRUCTURE of NimA from *deinococcus radiodurans*. *Journal of Biological Chemistry*. 2004; 279(53):55840-9.
- [37]- Le-Minh N, Khan SJ, Drewes JE, Stuetz RM. Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. *Water Research*. 2010; 44 (15):4295-323.
- [38]- James M. Montgomer I. *Water treatment principal and desing*. New York; 1985p.67-53.
- [39]- Kornegay BH, Sanks RL. *Activated carbon for taste and odor control*. 1979p.323.
- [40]- Seifpanahi Shabani K., Doulati Ardejani F., Badi Kh. and Olya M.E., Removal of basic blue 41 from textile effluent using a novel natural nano adsorbent, *International Conference of Applied Research in Textile*, Monastir, Tunisia, CIRAT-5, pp. e1-e4, 2013
- [41]- Rivera-Utrilla J, Prados-Joya G, Sanchez-Polo M, Ferro-Garca-a MA, Bautista-Toledo I. Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 2009; 170(1):298-305.
- [42]- Seifpanahi Shabani K., Doulati Ardejani F., Badii Kh. and Olya M.E., 2013, Preparation and characterization of novel nanomineral for the removal

of several heavy metals from aqueous solution: batch and continuous systems, Arabian Journal of Chemistry, pp. e1-e20

[43]- Seifpanahi Shabani K., Doulati Ardejani F., Badii Kh. and Olya M.E., 2013, Acid mine drainage treatment by perlite nanomineral, Batch and Continuous systems, Journal of Archive of Mining Sciences

[44]- Mousavi, Gh; Hossaini, H; Jafari, J; Farokhi, M. Comparing the efficacy of UVC/ZnO and UVU processes for oxidation of organophosphate pesticides in water. J. photochem and photobio. A. 2014, 86-93.

[45]- Klavorioti, M; Mantzavinos, D; Kassinos, D. Removal of residual pharmaceutical from aqueous system by advanced oxidation processes. Environ. Int. 2009; 35(2): 402-17.

[46]- Daneshvar N, Salari D, Khataee AR. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2004; 162(2): 317-322.

[47]- Miah J, Kayes N, Obaidullah Md , Hossain M. Photodegradation Efficiency of Prepared and Commercial ZnO to Remove Textile Dye from Aqueous Solution. J Ad Chem Sci. 2016; 2(3): 337–340.

[48]- Awual MR, Rahman IMM, Yaita T, Khaleque MA, Ferdows M. pH dependent Cu(II) and Pd(II) ions detection and removal from aqueous media by an efficient mesoporous adsorbent. Chemical Engineering Journal. 2014;236:100-109.

[49]- Welderfael, T; Yadav, O.P; Taddesse, Abi M; Kaushal, J. Synthesis, characterization and photocatalytic activities of Ag-N-codoped ZnO nanoparticles for degradation of methyl red Bull. Chem. Soc. Ethiop. 2013; 27(2), 221-232.

[50]-Vaseem, M; Umar, M; Hahn, Y. Chapter 4 of ZnO Nanoparticles: Growth, Oroperties and Applications.

[51]- A. Šaponjić, B. Babić, A. Devečerski, B. Matović, Preparation of Nanosized Non-Oxide Powders Using Diatomaceous Earth Science of Sintering, 41 2009; 151-159

[52]- characterization and study of Turkish perlite.; 2013

[53]- Slimani, R., El Ouahabi, I., Abidi, F., El Haddad, M., Regti, A., Laamari, M.R., El Antri, S., Lazar, S., "Calcined eggshells as a new biosorbent to remove basic dye from aqueous solutions: thermodynamics, kinetics, isotherms and error analysis", J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2014; 45, 1578-1587.

[54]- Mansoury, M, Godini H , Shams Khorramabadi Gh. Photocatalytic removal of natural organic matter from aqueous solutions using zinc oxide nanoparticles immobilized on glass. Iran. J. Health & Environ., 2015; Vol. 8, No. 2

[55]- Mekasuwandumrong O, Pawinrat P, Praserttham P, Panpranot J. Effects of synthesis conditions and annealing posttreatment on the photocatalytic activities of ZnO nanoparticles in the degradation of methylene blue dye. Chem Eng J. 2010;164(1):77–84.

[56]- Sheshdeh RK, Nikou MRK, Badii K, Limaee NY, Golkarnarenji G. Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of Basic Red 46 on nicel oxide nano-particles-modified diatomite in aqueous solutions. 2014; 45: 1792-802.

[57]- Gao B, Pengfei J, An F, Zhao S, Ge Z. Studies on the surface modification of diatomite with polyethylene Amine and trapping effect of the modified diatomite for phenol. 2005; 250:273-79.

- [58]- Ioannou, L.A., Hapeshi, E., Vasquez, M.I., Mantzavinos, D., Fatta-Kassinos, D., Solar/TiO₂ photocatalytic decomposition of b-blockers atenolol and propranolol in water and wastewater. *Sol. Energy*. 2011; 85, 1915–1926.
- [59]- An, T., Yang, H., Li, G., Song, W., Cooper, W.J. and Nie, W. Kinetics and Mechanism of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Degradation of Ciprofloxacin in Water. *Appl. Catal. B Environ.*, 2010; 94, 288–294.
- [60]- Arany, E., Szabo, R.K., Apati, L., Alapi, T., Ilisz, I., Mazellier, P., Dombi, A. and Gajda-Schranz, K. Degradation of Naproxen by UV, VUV Photolysis and their Combination. *J. Hazard. Mater.*, 2013; 262, 151–157.
- [61]- De Bel, E., Dewulf, J. and Witte, B.D. Influence of pH on the Sonolysis of Ciprofloxacin: Biodegradability, Ecotoxicity and Antibiotic Activity of its Degradation Products. *Chemosphere*, 2009; 77, 291–295.
- [62]- Elmolla, E.S. and Chaudhuri, M. Degradation of Amoxicillin, Ampicillin and Cloxacillin Antibiotics in Aqueous Solution by the UV/ZnO Photocatalytic Process. *J. Hazard. Mater.*, 2010; 173, 445–449.
- [63]- Gad-Allah, T.A., Ali, M.E. and Badawy, M.I. Photo-Catalytic Oxidation of Ciprofloxacin Under Simulated Sunlight. *J. Hazard. Mater.*, 2011; 186, 751–755.
- [64]- Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P. and Ross, A.B. Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}_2$ in Aqueous Solution). *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988; 17, 513–886.

[۶۵]- عوارص ناشی از پرتوهای یون ساز در محیط، ۱۳۸۹، انتشارات روابط عمومی شرکت ملی

پالایش و پخش، چاپ اول.

[66]- Bobua, M., Yediler, A., Siminiceanu, I. and Schulte-Hostedde, S. Degradation Studies of Ciprofloxacin on a Pillared Iron Catalyst. Appl. Catal. B Environ.,2008; 83, 15–23.

Abstract

In the first section of this thesis, zinc oxide nano-particles were synthesized via a sol-gel method, and its surface characterization was carried out. Then the photo-degradation efficiency of atenolol and ciprofloxacin was investigated by a photolysis process with 9 Watt UV lamp and oxidation process by ZnO nano-particles under UV irradiation (9W) from single component aqueous solutions. The adsorption efficiency of both drugs was estimated by ZnO nano-particles. In this study, the lamp was placed inside the test solution to get the highest amount of irradiation. To achieve the highest degradation efficiency, the effects of different experimental variables such as the sample solution pH, initial concentration of drugs, photo-catalyst dosage, stirring speed, atmosphere of solution and the interference effect of anions was studied. The results of kinetic study under optimized condition showed the pseudo-first order kinetics.

In the next section of this thesis, the mineral diatomite and perlite were prepared in the form of nanoparticles from natural materials to remove the two pharmaceutical compounds from their aqueous solution. Characterization features showed that the nano-diatomite particles were thin, spherical and uniform and nano-perlite particles were granular and rugged. The particle size of both adsorbent was nano level. In terms of specific area and porosity, the arrangement of nano-diatomite, nano-perlite, raw diatomite and raw perlite can be considered. The effects of sample solution pH, adsorbents dosage, initial concentration of drugs, temperature and contact time were studied. The used nano-adsorbents were suitable for removal of the mentioned compounds and the efficiency of nano-diatomite was higher than nano-perlite. The thermodynamic, isothermic and kinetic studies showed that the adsorption process follows Langmuir isotherm and second-order kinetics. In the next section, the effect of different parameters such as the weight ratio of NH_4Cl , furnace temperature and the time required for the modification of natural nano-particles of diatomite and perlite with NH_4Cl were investigated. Due to the increase of the specific area and the porosity of adsorbents after modification, the effect of sample solution pH, adsorbents dosage, initial concentration of drugs, temperature and contact time on the adsorption efficiency were investigated.

Key words: Ciprofloxacin, Atenolol, synthetic ZnO, a 9 watt UV lamp, nano-diatomite, nano-perlite, modified nano-diatomite, modified nano-perlite.



Faculty of chemistry

Ph.D Thesis in Analytical Chemistry

**Application of synthetic photocatalyst and natural nanoabsorbents for
degradation and removal of some pharmaceutical compounds in
aquatic environment**

By:

Mahboube Eskandari

Supervisor:

Dr. N. Goudarzi

Advisor:

Dr. Gh. Moussavi

January 2019