

جذب سطحی سیپروفلوکساسین روی سیلیکای مشتق شده از پوسته برنج: مدل سازی با روش

سطح پاسخ

- نویسندگان: هادی نصیری^{۱*}، رسول صفایی^۲، آیدا داعی^۳، مهدی شیوا^۴، مرتضی گل محمدی^{۴*}
- ۱- گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه صنعتی بیرجند، بیرجند، ایران
- ۲- گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران
- ۳- گروه مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران
- ۴- گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی معدن، عمران و شیمی، دانشگاه صنعتی بیرجند، بیرجند، ایران

نویسنده مسئول*: آدرس: دانشگاه صنعتی بیرجند، بیرجند، خراسان جنوبی، ایران، کد پستی:

۹۷۱۹۸۶۶۹۸۹

تلفن: ۰۵۶۳۲۳۹۱۲۲۰

nasiri@birjandut.ac.ir

نویسنده مسئول*: آدرس: دانشگاه صنعتی بیرجند، بیرجند، خراسان جنوبی، ایران، کد پستی:

۹۷۱۹۸۶۶۹۸۹

تلفن: ۰۵۶۳۲۳۹۱۲۳۰

golmohammadi@birjandut.ac.ir

چکیده

این تحقیق بر روی جذب سطحی آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین (CIP) از محلول های آبی با استفاده از یک روش مقرون به صرفه شامل تولید سیلیکای آمورف مشتق شده از پوسته برنج تمرکز دارد. استفاده از پوسته برنج به عنوان پیش ماده، ضمن کاهش هزینه ها، راهکاری سازگار با محیط زیست برای مدیریت پسماندهای کشاورزی ارائه می دهد. تأثیر عوامل مختلف شامل pH اولیه محلول (۳-۱۱)، دما (۲۵-۶۵ درجه سانتیگراد)، زمان تماس (۳۰-۱۸۰ دقیقه) و مقدار جاذب (۰/۱۲-۰/۰۳ گرم) با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) بررسی شد. از میان عوامل در نظر گرفته شده، pH، مقدار جاذب و دما تأثیرات قابل توجهی بر فرآیند جذب داشتند، در حالی که زمان تماس تأثیر کمتری نشان داد که بیانگر سرعت نسبتاً بالای جذب در دقایق اولیه است. شرایط بهینه برای

حذف CIP به صورت pH اولیه ۸/۳۲، زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، مقدار جاذب ۰/۱۲ گرم و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد تعیین شد. در این شرایط بهینه، راندمان حذف به میزان قابل توجه ۹۶/۴۲ درصد رسید که نشان‌دهنده کارایی بالای جاذب سیلیکای آمورف حاصل از پوسته برنج در حذف این آلاینده دارویی است.

کلیدواژه‌ها: سیپروفلوکساسین، جذب سطحی، سنتز سیلیکا، شلتوک برنج، روش سطح پاسخ.

Abstract

Adsorption of Ciprofloxacin onto Rice Husk-Derived Silica: Modeling by Response Surface

Methodology

This research focuses on the adsorptive removal of the antibiotic ciprofloxacin (CIP) from aqueous solutions using a cost-effective approach involving the production of amorphous silica derived from rice husk. The use of rice husk as a precursor not only reduces costs but also offers an environmentally friendly solution for the management of agricultural waste. The influence of various factors, including initial solution pH (3–11), temperature (25–65 °C), contact time (30–180 minutes), and adsorbent dosage (0.03–0.12 g), was investigated using the Response Surface Methodology (RSM). Among the factors considered, pH, adsorbent dosage, and temperature exhibited significant effects on the adsorption process, while contact time showed a lesser impact, indicating a relatively rapid adsorption rate during the initial minutes. The optimal conditions for CIP removal were determined as an initial pH of 8.32, a contact time of 180 minutes, an adsorbent dosage of 0.12 g, and a temperature of 25 °C. Under these optimized conditions, a remarkable removal efficiency of 96.42 percent was achieved, demonstrating the high efficacy of the amorphous silica adsorbent derived from rice husk in removing this pharmaceutical pollutant.

Keywords: Ciprofloxacin, Adsorption, Silica Synthesis, Rice Husk, Response Surface Method.

آنتی‌بیوتیک‌ها یکی از مهم‌ترین گروه‌های دارویی هستند که نقش مهمی در بهبود سلامت عمومی ایفا می‌کنند [۱]. در دهه‌های گذشته، مصرف جهانی آنتی‌بیوتیک‌ها به دلیل ظهور سویه‌های باکتریایی مقاوم و توجه بیشتر به سلامت عمومی افزایش یافته است. آنتی‌بیوتیک‌ها در درمان و پیشگیری از بیماری‌های عفونی که هنوز یک چالش عمده سلامت عمومی در سطح جهان هستند، ضروری است [۲]. پساب‌های صنعت دارو سازی حاوی مقادیر قابل توجهی آنتی‌بیوتیک هستند. علاوه بر این، آنتی‌بیوتیک‌های متابولیزه نشده حاصل از فضولات انسان و حیوانات در فاضلاب‌های شهری و دامی وجود دارد [۳]. در نتیجه، پیش‌بینی‌ها حاکی از افزایش ۶۷ درصدی انتشار آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط زیست تا سال ۲۰۳۰ است [۴].

عدم حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از تخلیه پساب‌ها و تجمع پایدار آن‌ها در محیط به مشکلات سلامتی مختلف ناشی از مقاومت آنتی‌بیوتیکی و همچنین اثرات نامطلوب بر پارامترهای کیفیت آب منجر می‌شود [۳]. از سوی دیگر، اثر سمی بر رشد میکروارگانیسم‌ها، جانوران و گیاهان که توسط فعالیت ضدباکتریایی آنتی‌بیوتیک‌ها در آب و فاضلاب خانگی ایجاد می‌شود، قابل چشم‌پوشی نیست [۵]. موارد دیگری از اثرات نامطلوب آنتی‌بیوتیک‌ها در طبیعت، از جمله عفونت [۶] و سرطان‌زایی [۷] گزارش شده است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از فاضلاب برای سلامت عمومی یک ضرورت اجتناب‌ناپذیر است.

سیپروفلوکساسین^۱ (CIP) یک آنتی‌بیوتیک پرکاربرد است که با مهار آنزیم‌های باکتریایی مسئول همانندسازی و ترمیم DNA عمل می‌کند. با این حال، مصرف بیش از حد و نادرست CIP منجر به ظهور سویه‌های باکتریایی مقاوم به آنتی‌بیوتیک شده و نگرانی قابل توجهی برای سلامت عمومی ایجاد کرده است. CIP همچنین می‌تواند در محیط، به ویژه در فاضلاب، باقی بماند و اثرات نامطلوبی بر زندگی آبزیان بگذارد و به توسعه مقاومت آنتی‌بیوتیکی در باکتری‌ها کمک کند [۸]. بنابراین، استفاده عاقلانه از CIP و تنها در صورت لزوم و حذف مؤثر آن از فاضلاب برای به حداقل رساندن تأثیر آن بر محیط زیست و سلامت انسان ضروری است. در مطالعات اخیر،

^۱ Ciprofloxacin

محققان روش‌های مختلفی را برای تصفیه فاضلاب دارویی پیه شنهاده کرده‌اند که شامل انعقاد الکتریکی [۹]، تخریب فوتوکاتالیستی [۱۰]، فرآیند فنتون [۱۱]، تخریب سونوکاتالیستی [۱۲]، ازن‌زنی [۱۳]، فرآیندهای غشایی [۱۴]، جذب سطحی [۱۵] و فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته [۱۶] می‌شود. این روش‌ها دارای معایبی مانند راندمان حذف پایین، غیراقتصادی بودن، عدم کاربرد در محدوده وسیع pH، تولید محصولات جانبی غیرمفید و نیاز به انرژی بالا هستند [۵]. فرآیند جذب سطحی به دلیل هزینه کم، کارایی بالا، مصرف انرژی کم، سهولت عملیات و مقیاس‌پذیری، عملی‌ترین و مؤثرترین روش برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها است [۱۷]. جاذب‌های مختلفی برای جذب آنتی‌بیوتیک‌ها استفاده شده است، از جمله رس [۱۸]، مواد کربنی [۱۹]، سیلیکا [۲۰]، مواد پلیمری [۲۱]، لجن فعال، کیتوسان و ژل‌ها [۲۲]. در میان این جاذب‌ها، سیلیکا به دلیل ویژگی‌های مطلوبی مانند هزینه کم، ساختار منفذی فراوان، ظرفیت جذب بالا و قابلیت بازیافت خوب، به طور گسترده برای حذف CIP استفاده شده است.

سیلیکا معمولاً در صنایع مختلف استفاده می‌شود، و در حالی که بیشتر آن از مواد طبیعی مانند ماسه، شن، ماسه سنگ، گرانیت و کوارتز استخراج می‌شود، علاقه فزاینده‌ای به استفاده از مواد زائد به عنوان یک راه حل جایگزین و سازگار با محیط زیست وجود دارد. با استفاده مجدد از مواد زائد مانند خاکستر پوسته برنج^۲ (RH)، باگاس نیشکر و سایر محصولات فرعی کشاورزی، می‌توان تأثیر زیست محیطی تولید سیلیکا را کاهش داد و در عین حال ضایعات را به حداقل رساند. استفاده از ضایعات کشاورزی به محافظت از محیط زیست کمک می‌کند [۲۴، ۲۳]. برنج یکی از پرمصرف‌ترین مواد غذایی در جهان است و پیش‌بینی می‌شود تقاضای جهانی آن به بیش از ۵۵۰ میلیون تن در سال برسد [۲۵]. در سال‌های اخیر، استفاده از پوسته برنج به دلیل پتانسیل آن برای تولید سیلیکا با کیفیت بالا، اهمیت قابل توجهی یافته است. پوسته برنج ۲۰ درصد وزن این محصول را تشکیل می‌دهد و دارای محتوای سیلیکای بالایی است [۲۶]. بنابراین، پوسته برنج یک منبع ارزان و امیدوارکننده برای

^۲ Rice Husk

سیلیکا است [۲۷،۲۸].

باید توجه داشت که برای ارزیابی دقیق قابلیت‌های یک سیستم یا تعیین جزئیات یک مدل، آزمایش‌های تجربی متعددی اغلب مورد نیاز است. اجرای طرح آزمایش‌ها ثابت کرده است که یک روش مؤثر برای بررسی تأثیر شرایط عملیاتی و عوامل بر خروجی‌ها یا پاسخ‌های خاص و همچنین تأثیر متقابل بین عوامل، با تعداد محدودی از آزمایشات است. روش سطح پاسخ^۳ (RSM) در مقایسه با سایر روش‌ها از برجستگی بیشتری برخوردار شده است. یک طرح تجربی در RSM که به عنوان طرح مرکب مرکزی^۴ (CCD) شناخته می‌شود، برای ایجاد ارتباط بین پارامترهای ورودی و خروجی از طریق داده‌های تجربی استفاده می‌شود [۲۹].

با وجود مطالعات پیشین بر روی جاذب‌های تجاری، تاکنون بررسی سیستماتیک و بهینه سازی همزمان پارامترهای مؤثر بر جذب سیپروفلوکساسین توسط سیلیکای استخراج شده از پوسته برنج مزارع داخلی (با فرآیندی ساده و بدون خالص سازی پرهزینه) گزارش نشده است. بنابراین، در این تحقیق استخراج سیلیکا از پوسته برنج از طریق یک روش بهینه و بررسی عملکرد سیلیکای سنتز شده در جذب سطحی CIP مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این، تأثیر پارامترهای مختلف مانند زمان، دما، pH محلول و مقدار جاذب بر راندمان حذف با استفاده از RSM مورد مطالعه قرار گرفت. این رویکرد بینش‌های ارزشمندی را در مورد پتانسیل سیلیکای استخراج شده از پوسته برنج به عنوان یک جایگزین سبز برای تصفیه فاضلاب آلوده به آنتی‌بیوتیک‌ها ارائه می‌دهد.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲. مواد

ماده اولیه این تحقیق سیلیکای آمورف بدست آمده از پوسته برنج مزارع استان مازندران است. استخراج

^۳ Response Surface Methodology

^۴ Central Composite Design

این ماده با استفاده از اسید سولفوریک (شرکت سیگما-آلد ریچ) انجام شد. محصول این استخراج سیلیکایی بود که بدون خالص سازی اضافی در تحقیق مورد استفاده قرار گرفت. برای CIP از شرکت دارو سازی فارابی کمک گرفته شد. لازم به ذکر است برای حصول اطمینان از نتایج همواره از آب مقطر دوبار تقطیر شده در طول آزمایشات استفاده شد.

۲.۲. سنتز نانوساختارهای سیلیکا

برای تولید سیلیکای آمورف، ابتدا می بایست آلودگی های سطحی پوسته برنج تا حد امکان حذف گردد. بدین منظور، پوسته برنج به مدت یک روز در آب خیسانده شد و با شستشوی چند مرحله ای، گرد و غبار و آلودگی چسبیده به آن حذف گردید. سپس، پوسته برنج شسته شده به مدت ۳ روز در دمای اتاق خشک شد. پوسته برنج در محیط باز تحت فرآیند احتراق قرار گرفت و در نتیجه خاکستر سیاه تشکیل شد. این خاکستر سیاه سپس در یک کوره تحت عملیات حرارتی در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت قرار گرفت تا خاکستر سفید حاصل شود. در مرحله بعد، یک فرآیند انحلال شامل حل کردن مقدار مشخص از خاکستر سفید پوسته برنج در محلول یک مولار سدیم هیدروکسید (NaOH) در حال جوش به مدت ۱ ساعت در شرایط رفلکس انجام شد. یک محلول شفاف سیلیکات سدیم پس از فیلتراسیون با کاغذ صافی (واتمن ۴۲) به دست آمد. پس از آن، محلول سیلیکات سدیم با دقت با اسید سولفوریک (۱ مولار) در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد مخلوط شد تا زمانی که pH به ۷ رسید، که منجر به تشکیل ژل شد. پس از یک دوره استراحت مناسب، یک پودر سفید تولید شد و برای حذف هرگونه باقیمانده نمک سدیم سولفات، مراحل شستشوی متعددی روی آن انجام گرفت. در نهایت، پودر سیلیکا به دست آمده خشک و آسیاب شد تا سیلیکای آمورف به دست آید. جزئیات کامل به همراه مشخصه یابی های مربوطه در کار پیشین آورده شده است [۳۰].

۳.۲. طرح آزمایش

یک طرح مرکب مرکزی (CCD) با چهار متغیر مستقل، با پنج سطح برای هر متغیر مستقل بودند، مورد

۱ استفاده قرار گرفت. این مطالعه بر روی تجزیه و تحلیل تأثیر عوامل مختلف بر جذب سطحی CIP بر روی ذرات سیلیکا متمرکز بود. این چهار متغیر مستقل عبارتند از: pH، زمان تماس، مقدار جاذب و دما بودند. مقادیر کدگذاری شده چهار عامل آزمایش شده در جدول ۱ نشان داده شده است. در این طراحی پارامتر A به مقدار pH، پارامتر B به فاکتور زمان، پارامتر C به مقدار جاذب و آخرین پارامتر یعنی D به دما اختصاص داده شده است. هر چهار پارامتر در پنج سطح با تقارن در گسترده‌گی اعداد برای برآوردن شرایط طراحی آزمایش (CCD) در نظر گرفته شده است. در جدول ۱ این پنج سطح قابل مشاهده است. لازم به ذکر است سطوح $\pm \alpha$ نماینده نقاط محوری، ± 1 نماینده نقاط عاملی^۵ و نقطه ۰ نقطه مرکزی برای طراحی هستند.

جدول ۱. سطوح مربوط به متغیرهای مستقل.

سطوح					متغیرها
$-\alpha$	-1	۰	+1	$+\alpha$	
۳	۵	۷	۹	۱۱	(pH)
۳۰	۶۷/۵	۱۰۵	۱۴۲/۵	۱۸۰	(زمان تماس، دقیقه)
۰/۰۳۰	۰/۰۵۲	۰/۰۷۵	۰/۰۹۸	۰/۱۲	(مقدار جاذب، گرم)
۲۵	۳۵	۴۵	۵۵	۶۵	(دما)

طراحی آزمایش با استفاده از نرم‌افزار Design Expert نسخه ۸ (نسخه آزمایشی، شرکت Stat-Ease, Inc., MN, USA) انجام شد که بررسی تأثیر عوامل فردی و تعیین شرایط بهینه را تسهیل کرد. به منظور تعیین اثربخشی سیلیکا برای حذف CIP از محلول‌های آبی، یک طرح آزمایش شامل ۳۰ آزمایش تهیه شد. در هر

^۵ Factorial

آزمایش، مقدار از پیش تعیین شده‌ای از پودر سیلیکا به ۲۰۰ میلی‌لیتر از محلول ۴۰ ppm از CIP در آب اضافه شد. مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد تا به تعادل جذب-واجذب برسد. علاوه بر این، محلول در شرایط دمایی مختلف برای ارزیابی تأثیر دما بر راندمان حذف CIP آزمایش شد. پس از سپری شدن زمان تماس مشخص شده، پودر سیلیکا با استفاده از سانتریفیوژ (برند یونیورسال) با سرعت ۸۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه از محلول جدا شد. غلظت CIP باقیمانده در محلول با استفاده از طیف سنج UV-Vis دو پرتوی Jenway 6850 با اندازه‌گیری شدت پیک در طول موج ۲۷۳ نانومتر تعیین شد. اندازه‌گیری‌ها با استفاده از کووت‌های کوارتزی با طول ۱ سانتی‌متر انجام شد.

راندمان حذف برای محلول‌های مختلف CIP به عنوان متغیر پاسخ (Y) در نظر گرفته شد و با استفاده از معادله (۱) تعریف گردید [۳۱]:

$$R. E. (\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

در این معادله، "C" نشان دهنده غلظت CIP در محلول آبی است، در حالی که زیرنویس‌های "i" و "f" به ترتیب مربوط به مقادیر اولیه و نهایی مطابقت است. پس از به دست آوردن پاسخ‌ها، از نرم‌افزار Design Expert برای تعیین شرایط بهینه استفاده شد. نرم‌افزار برای تغییر عوامل مختلف در یک محدوده مشخص به منظور دستیابی به بالاترین مقادیر ممکن راندمان حذف، برنامه‌ریزی شد.

۳. نتایج و بحث

۱.۳. برازش مدل و آنالیز آماری

آزمایشات در شرایط عملیاتی توصیه شده توسط نرم‌افزار Design Expert انجام شد. پس از آن، راندمان حذف بر اساس معادله معرفی شده در بخش قبل محاسبه گردید. با تجزیه و تحلیل این داده‌ها، یک معادله چند جمله‌ای درجه دوم برای نشان دادن رابطه تجربی بین عوامل و پاسخ‌ها به شکل معادله (۲) ارائه شد:

$$Y = +57.45 + 10.5 \times A - 0.74 \times B + 5.56 \times C - 5.71 \times D$$

$$- 1.53 \times A \times B + 0.49 \times A \times C - 3.66 \times A \times D$$

$$+ 2.56 \times B \times C - 2.52 \times B \times D + 1.55 \times C \times D$$

$$- 5.53 \times A^2 - 0.68 \times B^2 + 0.45 \times C^2 - 0.71 \times D^2$$
(۲)

در این معادله Y متغیر پاسخ (بازده حذف) و A، B، C و D به ترتیب pH، زمان تماس، مقدار جاذب و دما هستند. درجه اهمیت هر پارامتر با استفاده از آنالیز واریانس آماری^۶ (ANOVA) در سطح اطمینان ۹۵ درصد ارزیابی شدند و نتایج آن در جدول ۲ خلاصه شده است.

جدول ۲. نتایج آنالیز واریانس آماری برای مدل مورد استفاده.

Source	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	F-value	P-value
Model	5606.69	14	400.48	3.55	0.0102
A-pH	2685.84	1	2685.84	23.78	0.0002
B-Time(min)	13.25	1	13.25	0.12	0.7368
C-adsorbent	742.26	1	742.26	6.57	0.0216
-D Temperature	783.30	1	783.30	6.93	0.0188
AB	37.49	1	37.49	0.33	0.5731
AC	3.79	1	3.79	0.034	0.8571
AD	214.26	1	214.26	1.90	0.1887
BC	104.81	1	104.81	0.93	0.3507

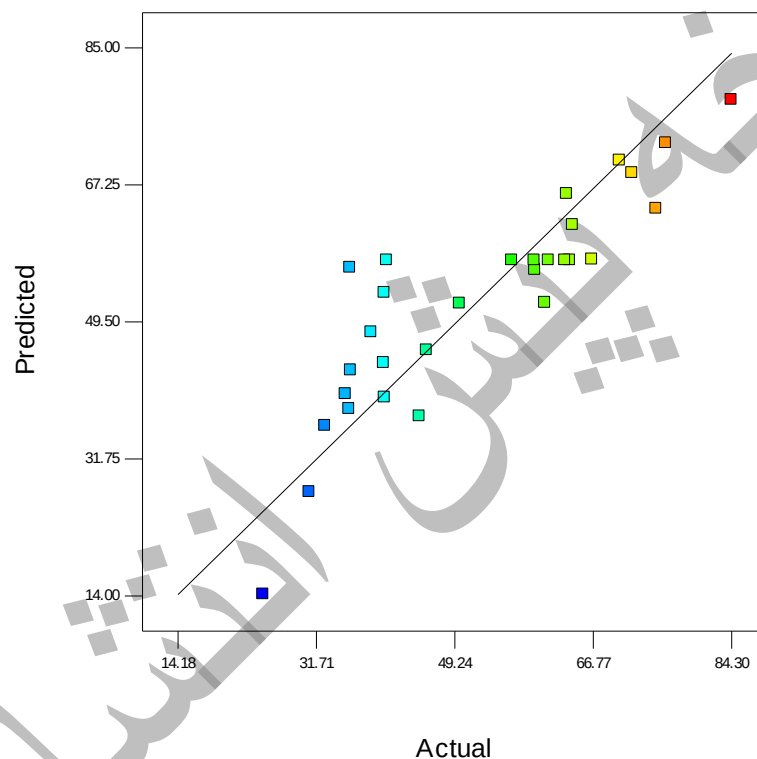
^۶ Analysis of Variance

BD	101.56	1	101.56	0.90	0.3581
CD	38.47	1	38.47	0.34	0.5682
A ²	838.44	1	838.44	7.42	0.0157
B ²	12.73	1	12.73	0.11	0.7417
C ²	5.55	1	5.55	0.049	0.8275
D ²	13.83	1	13.83	0.12	0.7313
Residual	1694.45	15	112.96		
Lack of Fit	1319.89	10	131.99	1.76	0.2763
Pure Error	374.56	5	74.91		
Total					
R-squared	0.78	Adj. R-squared	0.72		

F-value و P-value پارامترهای کلیدی برای ارزیابی معنی‌داری مدل هستند. P-value کوچکتر نشان‌دهنده اهمیت بالاتر مدل/عامل است. در این مطالعه، یک عامل در صورتی معنی‌دار در نظر گرفته می‌شود که P-value کمتر از ۰/۰۵ باشد، و اگر P-value بیشتر از ۰/۱ باشد، غیرمعنی‌دار تلقی می‌شود. نتایج ANOVA نشان داد که مدل دقت مناسبی در پیش‌بینی داده‌های تجربی راندمان حذف نشان می‌دهد زیرا P-value مدل ۰/۰۱۰۲ به دست آمد. باتوجه به نتایج به دست آمده از آنالیز واریانس، بیشترین تأثیر مربوط به pH (عامل A) است زیرا $F\text{-value} = ۲۳/۷۸$ آن بسیار بزرگتر از سایر عوامل است و در عین حال $P\text{-value} = ۰/۰۰۰۲$ آن کمتر از ۰/۰۵ و بسیار تاثیرگذار است. عوامل بعدی از نظر اهمیت عبارت اند از: دما (عامل D) با $P\text{-value} = ۰/۰۱۸۸$ (تاثیرگذار) سپس مقدار جاذب (عامل C) $P\text{-value} = ۰/۰۲۱۶$ (تاثیرگذار). زمان تماس (عامل B) با $P\text{-value} =$

۰/۷۳۶۸ بدون اهمیت بود.

علاوه بر این، مقدار p محاسبه شده برای عدم برازش^۷ 0.2763 بود که نشان می‌دهد در مقایسه با خطای خالص معنی‌دار نیست. این امر دلیلی بر این است که معادله رگرسیون پاسخ‌ها را به اندازه کافی توجیه کرده است. برای ارزیابی بیشتر دقت برازش، مقایسه‌ای با رسم داده‌های تجربی واقعی در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل در شکل ۱ انجام شد.



شکل ۱. نتایج آزمایشگاهی در مقابل نتایج استخراج شده از مدل.

همان‌طور که مشخص است، بخش قابل توجهی از داده‌ها حول خط ۴۵ درجه ($y = x$) تجمع پیدا کرده‌اند که نشان‌دهنده همخوانی مناسب بین داده‌های تجربی و داده‌های مدل و در نتیجه عملکرد خوب مدل در پیش‌بینی نتایج است. همچنین جدول کامل طراحی آزمایش شامل داده‌های تجربی و مدل برای پاسخ مدنظر

^۷ Lack of Fit

در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۳. جدول طراحی آزمایش شامل داده های تجربی و مدل.

	Factor A	Factor B	Factor C	Factor D	Actual	Predicted
1	5	67.5	0.0525	35	35.88	38.18
2	9	67.5	0.0525	35	71.73	68.75
3	5	142.5	0.0525	35	40.38	39.68
4	9	142.5	0.0525	35	74.78	64.12
5	5	67.5	0.0975	35	35.43	40.11
6	9	67.5	0.0975	35	76	72.62
7	5	142.5	0.0975	35	49.9	51.85
8	9	142.5	0.0975	35	84.3	78.24
9	5	67.5	0.0525	55	32.83	36.02
10	9	67.5	0.0525	55	60.68	51.94
11	5	142.5	0.0525	55	30.85	27.43
12	9	142.5	0.0525	55	44.8	37.24
13	5	67.5	0.0975	55	40.28	44.15
14	9	67.5	0.0975	55	64.2	62.02
15	5	142.5	0.0975	55	45.7	45.8
16	9	142.5	0.0975	55	66.65	57.55
17	3	105	0.075	45	25	14.18
18	11	105	0.075	45	36	56.49
19	7	30	0.075	45	59.43	56.21
20	7	180	0.075	45	40.35	53.24
21	7	105	0.03	45	38.68	48.13
22	7	105	0.12	45	70.15	70.37
23	7	105	0.075	25	63.45	66.04
24	7	105	0.075	65	36.1	43.19
25	7	105	0.075	45	63.83	57.45
26	7	105	0.075	45	61.15	57.45
27	7	105	0.075	45	40.65	57.45

28	7	105	0.075	45	63.23	57.45
29	7	105	0.075	45	56.5	57.45
30	7	105	0.075	45	59.35	57.45

۲.۳. تأثیر پارامترهای مختلف بر جذب CIP

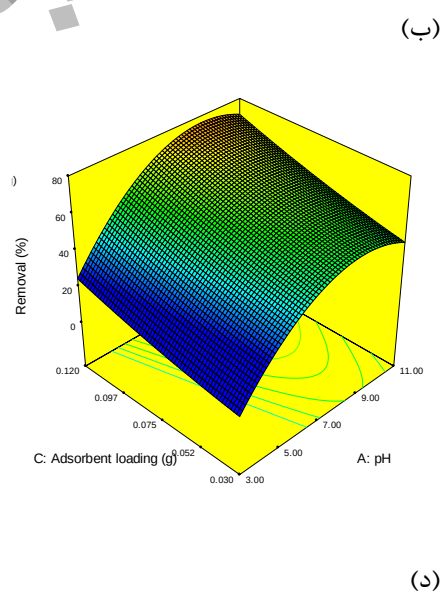
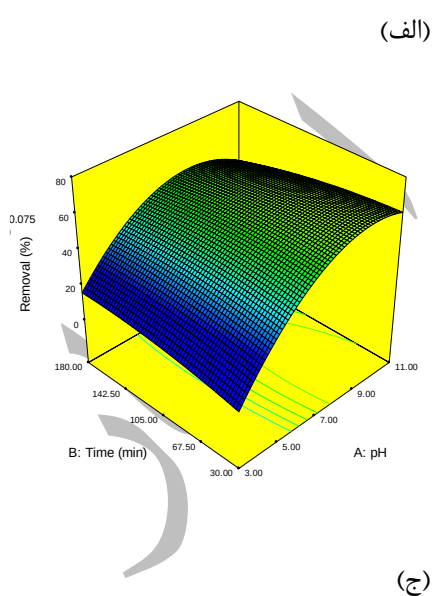
در این مطالعه طیفی از عوامل مؤثر بر عملکرد جذب سطحی سیلیکا، از جمله pH داروی حل شده، زمان تماس، دما و مقدار جاذب استفاده شده، مورد بررسی قرار گرفتند. بدین منظور، از نمودارهای سطح سه بعدی برای تجزیه و تحلیل چگونگی تأثیر عوامل بر حذف CIP و بررسی برهمکنش‌های آنها استفاده شد.

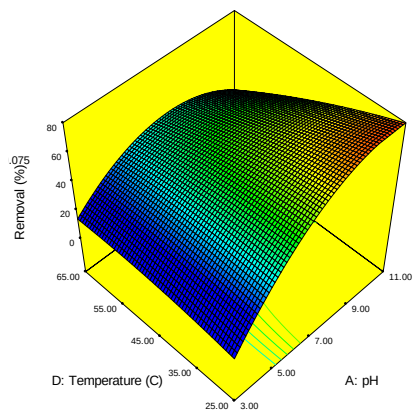
۱.۲.۳. تأثیر pH محلول

مطابق شکل ۲، زمانی که pH کمتر از ۶ بود، راندمان حذف بالا نبود. پس از آن، با نزدیک شدن pH به حدود ۹، جذب به طور قابل توجهی افزایش یافت. با این حال، با ادامه افزایش pH، راندمان حذف دوباره کاهش یافت. برای درک این نتایج، باید اشکال مختلف CIP و آنالیز پتانسیل زتای سیلیکا مورد بررسی قرار گیرد. CIP دو ثابت تفکیک اسیدی متمایز، به طور خاص ۶/۱ و ۸/۷ را نشان می‌دهد [۳۲]. این اطلاعات در شکل ۳ نشان داده شده است، جایی که حضور مولکول را در سه حالت یونی به تصویر می‌کشد. زمانی که $pH < pKa_1$ باشد، CIP یک پیکربندی کاتیونی به خود می‌گیرد که در نتیجه پروتونه شدن هر دو گروه عاملی $-HN_2$ و $-COO-$ ایجاد می‌شود. برعکس، در $pH > pKa_2$ ، CIP به شکل آنیونی در می‌آید که عمدتاً ناشی از دیپروتونه شدن گروه‌های $-NH_3^+$ و $-COOH$ است. بین pKa_1 و pKa_2 ، CIP به صورت زوئتریونی تبدیل می‌شود زیرا اجزای پروتونه شده $-NH_3^+$ و دیپروتونه شده $-COOH$ همزیستی دارند. برای بررسی دقیق‌تر، آنالیز پتانسیل زتا برای سیلیکا در شرایط مختلف pH با استفاده از دستگاه زتا کامپکت (ساخت شرکت CAD Instruments) تعیین گردید. همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است، دیده می‌شود که نقطه بار صفر^۱ در حدود pH 5.9 ظاهر

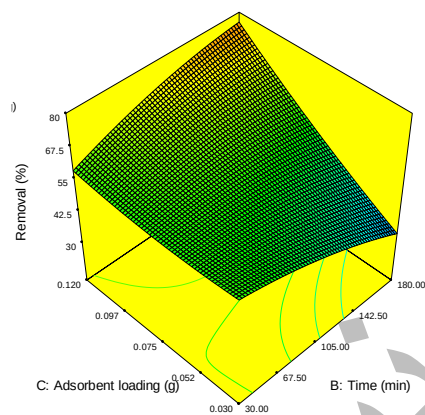
^۱ Point of Zero Charge

شده است. این نشان می‌دهد که سطح سیلیکا در $\text{pH} < 5.9$ دارای بار مثبت و در فراتر از آن دارای بار منفی است. در نتیجه، دافعه الکتروستاتیکی قابل توجهی بین سیلیکا و مولکول‌های CIP در $\text{pH} < 6.1$ و $\text{pH} > 8.7$ ایجاد می‌شود. این دافعه در جذب CIP اختلال ایجاد کرده و منجر به کاهش راندمان حذف می‌شود. برجسته کردن این نکته حائز اهمیت است که بارهای مخالف مولکول‌های CIP و سطح سیلیکا در یک محدوده باریک از pH رخ می‌دهد. در نتیجه، می‌توان نتیجه گرفت که pH در محدوده ای بین ۶ و ۸ بهینه است. در این محدوده، CIP حالت زوئتریونی به خود می‌گیرد و از دافعه الکتروستاتیکی بین آنالیت و جاذب جلوگیری می‌کند. شایان ذکر است که حلالیت CIP در آب به طور قابل توجهی تحت تأثیر pH قرار می‌گیرد و کمترین حلالیت آن در حدود $\text{pH} 7$ مشاهده می‌شود [۳۳]. بنابراین، فرآیند جذب می‌تواند به دلیل ویژگی‌های آگریز موجودیت‌های زوئتریونی افزایش یابد.

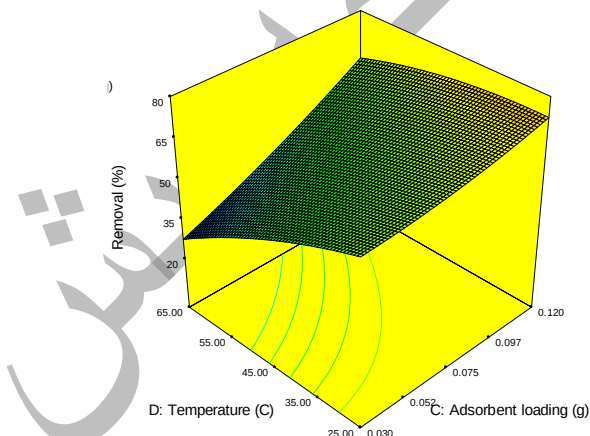
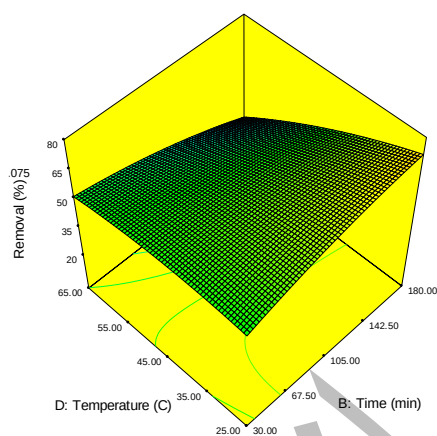




(ا)

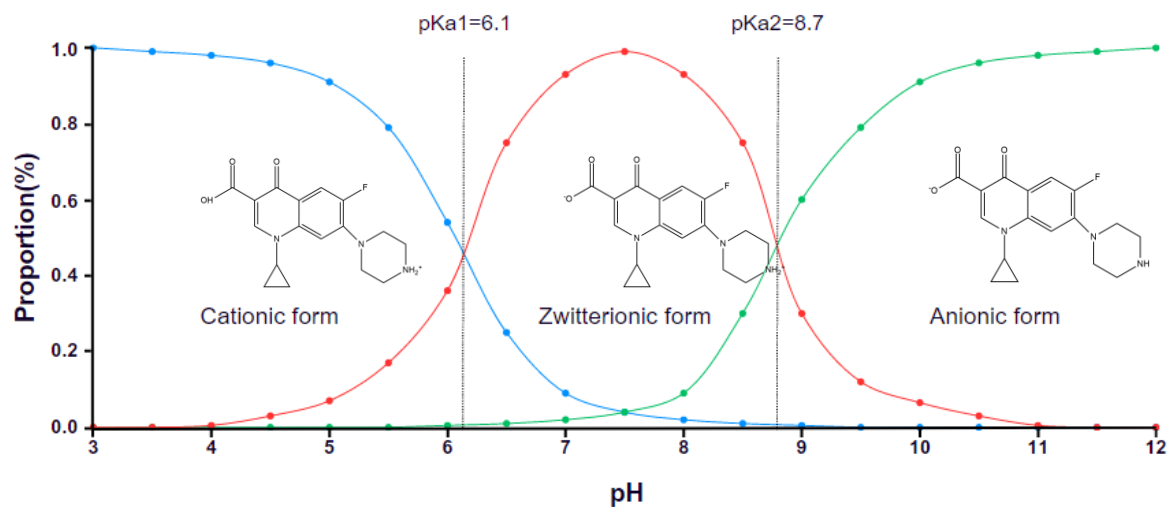


(ب)

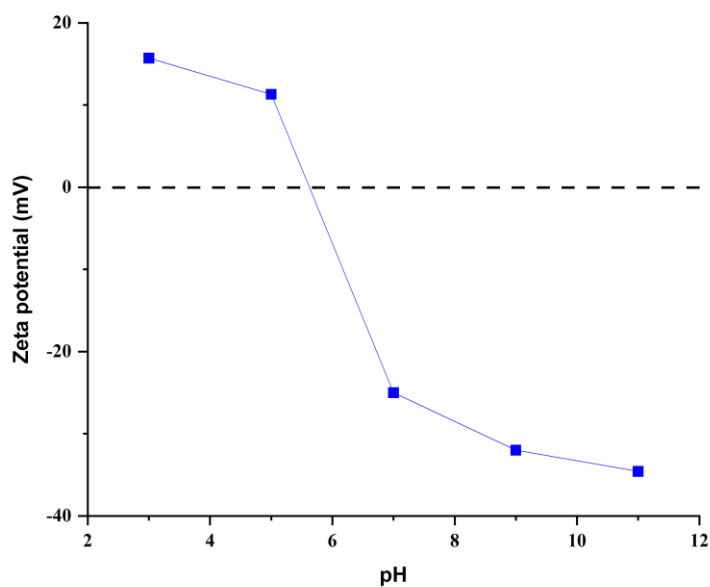


شکل ۲. نمودارهای سه‌بعدی مربوط به اثر پارامترهای مختلف بر روی بازده حذف CIP: (الف) اثر pH و

زمان، (ب) اثر pH و جاذب، (ج) اثر pH و دما، (د) اثر زمان و جاذب، (و) اثر زمان و دما، (ه) اثر جاذب و دما



شکل ۳. بار سطحی CIP در pH های مختلف.



شکل ۴. پتانسیل زتا بر حسب pH برای سیلیکا سنتز شده از پوسته برنج.

۲.۲.۳. تأثیر زمان تماس

همانطور که در شکل ۲ (a)، (d) و (e) نشان داده شده است، واضح است که افزایش زمان تماس منجر به

افزایش جزئی در بازده حذف CIP می شود، چراکه افزایش زمان تماس احتمال چسبیدن مولکول های CIP به سطح را افزایش می دهد. تأثیر این عامل، همانطور که در شکل ۲ (d) نشان داده شده است، کمی پیچیده است. هنگامی که مقدار قابل توجهی جاذب وجود داشته باشد، میزان جذب سطحی با افزایش زمان افزایش یافت. با این حال، در مورد مقدار محدود جاذب، راندمان حذف با پیشرافت زمان کاهش یافت. این پدیده را می توان به جذب اولیه روی جاذب در دقایق اولیه و به دنبال آن احتمالاً واجذب با ادامه تماس نسبت داد.

۳.۲.۳. تأثیر مقدار جاذب

شکل ۲ (b)، (d) و (f) اثر مقدار جاذب را بر جذب CIP نشان می دهد. همانطور که مشخص است، رابطه بین مقدار جاذب و جذب CIP آشکار است، زیرا جذب به طور پیوسته با افزایش مقدار جاذب افزایش می یابد. این به این دلیل است که افزایش مقدار جاذب منجر به افزایش تعداد سایت های فعال موجود بر روی جاذب می شود.

۴.۲.۳. تأثیر دما

طبق شکل ۲ (c)، (e) و (f)، محدوده دمایی ۲۵ تا ۶۵ درجه سانتیگراد برای درک ظرفیت جذب بررسی شد. نکته جالب توجه این است که با افزایش دما، ظرفیت جذب کاهش می یابد. این مشاهده نشان می دهد که جذب CIP توسط سیلیکا در این محدوده دمایی یک فرآیند گرمازا است. کاهش راندمان حذف با افزایش دما را می توان با تضعیف پیوندهای فیزیکی بین CIP و سایت های فعال جاذب توضیح داد. این تضعیف، جداسازی CIP از سطح جاذب را تسهیل می کند و منجر به کاهش جذب در دماهای بالا می شود. افزایش دما همچنین منجر به افزایش حلالیت CIP شده و در نتیجه برهمکنش قوی تری بین CIP و حلال در مقایسه با برهمکنش آن با جاذب ایجاد کرده و از این رو، جذب CIP دشوارتر می شود. این روند با یافته های گزارش شده در سایر مقالات نیز همسو است [۳۴، ۳۵].

شایان ذکر است که این نتایج با یافته های به دست آمده از ANOVA مطابقت دارد، جایی که نشان داده شد که

pH، مقدار جاذب و دما پارامترهای تأثیرگذار بر فرآیند جذب سطحی CIP بودند، در حالی که تأثیر زمان در مقایسه با سایر عوامل نسبتاً کمتر معنی‌دار بود.

علاوه بر این، از نرم‌افزار Design Expert برای بهینه‌سازی فرآیند جذب استفاده شد. این شامل تغییرات سیستماتیک مقادیر عوامل در محدوده‌های تعیین شده آنها، با هدف دستیابی به بالاترین مقادیر ممکن برای راندمان حذف و مطلوبیت بود. جزئیات شرایط بهینه، محدوده عوامل و معیارهای بهینه‌سازی تعیین شده را می‌توان در جدول ۴ یافت.

جدول ۴. خلاصه نتایج مربوط به بهینه‌سازی شرایط فرآیند جذب سطحی CIP بر روی سیلیکا.

مقدار بهینه	حد بالا	حد پایین	هدف	عامل
8.32	11	3	در محدوده	(pH)
180	180	30	در محدوده	(زمان تماس، دقیقه)
0.120	0.120	0.030	در محدوده	(مقدار جاذب، گرم)
25	65	25	در محدوده	(دما)
96.42	100	25	بیشینه	بازده حذف

یک آزمایش تأیید تحت شرایط بهینه پیشنهاد شده توسط RSM به منظور ارزیابی دقت مدل انجام شد. میانگین راندمان حذف ۹۶/۴۲ با تکرار آزمایش سه بار در شرایط بهینه به دست آمد. توافق قابل قبول بین مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده، اعتبار مدل‌ها را برای پیش‌بینی پاسخ‌ها تأیید می‌کند. از این رو، می‌توان نتیجه گرفت که

RSM یک ابزار قدرتمند برای بهینه‌سازی جذب CIP توسط سیلیکای استخراج شده از پوسته برنج است.

نتیجه‌گیری

به طور خلاصه، سنتز موفقیت‌آمیز سیلیکای آمورف با استفاده از پوسته برنج به عنوان ماده اولیه انجام شد. تأثیر متغیرهای مستقل مختلف شامل pH اولیه محلول، زمان تماس، دما و مقدار جاذب بر حذف CIP با استفاده از RSM از طریق CCD بررسی و بهینه‌سازی شد. سیلیکا اثربخشی قابل توجهی در حذف CIP از محلول‌های آبی نشان داد. نتایج RSM نشان داد که بیشترین تأثیر بر راندمان جذب را pH (A) محلول دارد زیرا $P = 0.0002$ value = آن بسیار کمتر از سایر عوامل بود. این پدیده را می‌توان به جاذبه الکترواستاتیکی بین سطح سیلیکا و مولکول‌های CIP نسبت داد. دومین عامل تأثیرگذار دما (D) با $P\text{-value} = 0.188$ (تأثیرگذار) بود. در رتبه سوم مقدار جاذب (C) $P\text{-value} = 0.216$ (تأثیرگذار) قرار دارد و کمترین تأثیر مربوط به زمان تماس (B) با $P\text{-value} = 0.7368$ بود. لازم به ذکر است عدد بالای P-value در فاکتور زمان تماس نشان دهنده بی‌تأثیر بودن این فاکتور است. همچنین، پس از بررسی تأثیر عوامل بهینه‌سازی بر روی مدل انجام گردید و شرایط بهینه به دست آمد. با توجه سطوح بهینه (pH اولیه ۸/۳۲، زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و مقدار جاذب ۰/۱۲ گرم) که توسط نرم‌افزار پیشنهاد گردید، راندمان حذف بیش از ۹۶٪ قابل دستیابی است. در نتیجه، می‌توان گفت که سیلیکا تولید شده در این تحقیق می‌تواند به عنوان یک جاذب امیدوارکننده برای تصفیه فاضلاب دارویی مورد توجه قرار گیرد.

مراجع

- [1] S. Jamil, M. G. D. Harun, M. S. Biswas, A. Abdulrahim, N. Neeru Chaudhary, V. A. Adepoju, H. T. A. Khan, and U. O. Adebayo, "The Global Impact of Bacterial Antimicrobial Resistance: Addressing Gaps and Future Strategies," *Public Health Challenges*, vol. 5, no. 2, pp. e70229, 2026.
- [2] E. Y. Klein, T. P. van Boeckel, E. M. Martinez, S. Pant, S. Gandra, S. A. Levin, H. Goossens, and R. Laxminarayan, "Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption

between 2000 and 2015," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 115, no. 15, pp. E3463–E3470, 2018.

[3] S. Christofilopoulos, A. Kaliakatsos, K. Triantafyllou, I. Gounaki, D. Venieri, and N. Kalogerakis, "Evaluation of a constructed wetland for wastewater treatment: Addressing emerging organic contaminants and antibiotic resistant bacteria," *New Biotechnology*, vol. 52, pp. 94–103, 2019.

[4] S. I. Polianciuc, A. E. Gurzău, B. Kiss, M. G. Ștefan, and F. Loghin, "Antibiotics in the environment: causes and consequences," *Medicine and Pharmacy Reports*, vol. 93, no. 3, pp. 231–240, 2020.

[5] D. Akhil, D. Lakshmi, P. Senthil Kumar et al., "Occurrence and removal of antibiotics from industrial wastewater," *Environmental Chemistry Letters*, vol. 19, pp. 1477–1507, 2021.

[6] S. Smith et al., "Microbiotoxicity: an under-recognised player in drug efficacy, toxicity, and health outcomes," *npj Antimicrobials and Resistance*, vol. 3, no. 1 pp. 102, 2025.

[7] J. Lach, L. Stępnia, and A. Ociepa-Kubicka, "Antibiotics in the Environment as one of the Barriers to Sustainable Development," *Journal of Ecological Engineering*, vol. 13, pp. 197–207, 2018.

[8] S. I. Polianciuc, A. E. Gurzău, B. Kiss, M. G. Ștefan, and F. Loghin, "Antibiotics in the environment: causes and consequences," *Medicine and Pharmacy Reports*, vol. 93, no. 3, pp. 231–240, 2020.

[9] E. Nariyan, A. Aghababaei, and M. Sillanpää, "Removal of pharmaceutical from water with an electrocoagulation process; effect of various parameters and studies of isotherm and kinetic," *Separation and Purification Technology*, vol. 188, pp. 266–281, 2017.

[10] J. He, Y. Zhang, Y. Guo, G. Rhodes, J. Yeom, H. Li, and W. Zhang, "Photocatalytic degradation of cephalexin by ZnO nanowires under simulated sunlight: Kinetics, influencing factors, and mechanisms," *Environment International*, vol. 132, pp. 105105, 2019.

[11] S. G. Michael, I. Michael-Kordatou, V. G. Beretsou, T. Jäger, C. Michael, T. Schwartz, and D. Fatta-Kassinos, "Solar photo-Fenton oxidation followed by adsorption on activated carbon for the minimisation of antibiotic resistance determinants and toxicity present in urban wastewater," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 244, pp. 871–880, 2019.

- [12] S. Li, G. Wang, J. Qiao, Y. Zhou, X. Ma, H. Zhang, G. Li, J. Wang, and Y. Song, "Sonocatalytic degradation of norfloxacin in aqueous solution caused by a novel Z-scheme sonocatalyst, mMBIP-MWCNT-In₂O₃ composite," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 254, pp. 166–176, 2018.
- [13] O. Ogunbiyi, F. Al Afifi, J. Jawad, J. Lawler, H. A. Abu Halaweh, K. A. Mahmoud, J. E. Sosa-Hernández, R. Parra-Saldívar, and J. Saththasivam, "Pilot-scale study of ozonation, ozone-hydrogen peroxide, and UV-hydrogen peroxide for micropollutant removal from tertiary treated sewage effluent in Qatar," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 78, pp. 108710, 2025.
- [14] N. Garcia, J. Moreno, E. Cartmell, I. Rodriguez-Roda, and S. Judd, "The application of microfiltration-reverse osmosis/nanofiltration to trace organics removal for municipal wastewater reuse," *Environmental Technology*, vol. 34, no. 24, pp. 3183–3189, 2013.
- [15] Y. Zhao, S. Hou, D. Liu, and C. Zhong, "Effective Adsorption of Cefradine from Wastewater with a Stable Zirconium Metal–Organic Framework," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 57, no. 44, pp. 15132–15137, 2018.
- [16] H. Lyu, X. Zhang, C. Bai, Y. Ren, T. Zheng, X. Wang, W. Peng, H. Jin, and P. Colombo, "Coupled advanced oxidation process systems for enhanced degradation of antibiotics: a review," *Separation and Purification Technology*, vol. 69, pp. 135602, 2025.
- [17] J. B. Haider, M. I. Haque, M. Hoque, M. M. Hossen, M. Mottakin, M. A. Khaleque, M. A. H. Johir, J. L. Zhou, M. B. Ahmed, and M. Zargar, "Efficient extraction of silica from openly burned rice husk ash as adsorbent for dye removal," *Journal of Cleaner Production*, vol. 380, no. 2, pp. 135121, 2022.
- [18] H. Wu, H. Xie, G. He, Y. Guan, and Y. Zhang, "Effects of the pH and anions on the adsorption of tetracycline on iron-montmorillonite," *Applied Clay Science*, vol. 119, pp. 161–169, 2016.
- [19] A. Ashiq, M. Vithanage, B. Sarkar, M. Kumar, A. Bhatnagar, E. Khan, Y. Xi, and Y. S. Ok, "Carbon-based adsorbents for fluoroquinolone removal from water and wastewater: A critical review," *Environmental Research*, vol. 197, pp. 111091, 2021.
- [20] M. Y. Nassar, I. S. Ahmed, and M. A. Raya, "A facile and tunable approach for synthesis of pure silica nanostructures from rice husk for the removal of ciprofloxacin drug from polluted aqueous solutions," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 282, pp. 251–263, 2019.

- [21] R. Diab, F. Mahroos, S. Ravindran, O. M. El-Kadri, and M. H. Al-Sayah, "A 3-in-1 multifunctional porous organic polyimide: detection, capture and controlled release of antibacterial drugs," *Materials Advances*, vol. 6, no. 17, pp. 6022–6037, 2025.
- [22] O. Yaqubi, M. H. Tai, D. Mitra, C. Gerente, K. G. Neoh, C.-H. Wang, and Y. Andres, "Adsorptive removal of tetracycline and amoxicillin from aqueous solution by leached carbon black waste and chitosan-carbon composite beads," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 1, p. 104988, 2021.
- [23] S. Kamari and F. Ghorbani, "Extraction of highly pure silica from rice husk as an agricultural by-product and its application in the production of magnetic mesoporous silica MCM-41," *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 11, no. 6, pp. 3001–3009, 2021.
- [24] R.S. Aashikha shani, and A.R. Jeice "Introspect of prying out silica from agricultural wastes by various methods and incorporating them in distinct uses," *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 15, no. 4, pp. 5089–5109, 2025.
- [25] A. K. Mishra, V. O. Pede, A. Arouna, R. Labarta, R. Andrade, P. C. Veettil, H. Bhandari, A. G. Laborte, J. Balie, and B. Bouman, "Helping feed the world with rice innovations: CGIAR research adoption and socioeconomic impact on farmers," *Global Food Security*, vol. 33, pp. 100628, 2022.
- [26] B. A. Tayeh, R. Alyousef, H. Alabduljabbar, and A. Alaskar, "Recycling of rice husk waste for a sustainable concrete: A critical review," *Journal of Cleaner Production*, vol. 312, pp. 127734, 2021.
- [27] S. Kamari and F. Ghorbani, "Extraction of highly pure silica from rice husk as an agricultural by-product and its application in the production of magnetic mesoporous silica MCM-41," *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 11, no. 6, pp. 3001–3009, 2021.
- [28] M. Shiva, M. Golmohammadi, and F. Nouroozi, "Extraction of silica from rice husk for rubber-cord adhesion systems of tire industry," *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 14, pp. 17717–17729, 2024.
- [29] M. Golmohammadi and M. Sattari, "Catalytic supercritical water oxidation of tri-n-butyl phosphate: Process optimization by response surface methodology and cytotoxicity assessment," *Ceramics International*, vol. 48, no. 24, pp. 36401–36409, 2022.

- [30] M. Shiva, M. Golmohammadi, and M. R. Fekri, "Study of operating conditions of silica extraction from rice husk for special use in rubber," *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*, vol. 5, pp. 65–77, 2021.
- [31] S. Almotiry, D. M. S. Almuthaybiri, and N. F. Al-Harby, "Adsorption of Ciprofloxacin onto CMCs/XG Hydrogel: Optimization, Kinetic, and Isotherm Studies," *Polymers*, vol. 18, no. 5, pp. 632, 2026.
- [32] D. Mutavdžić Pavlović, L. Ćurković, I. Grčić, I. Šimić, and J. Župan, "Isotherm, kinetic, and thermodynamic study of ciprofloxacin sorption on sediments," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 24, no. 11, pp. 10091–10106, 2017.
- [33] Z. Li, H. Hong, L. Liao, C. J. Ackley, L. A. Schulz, R. A. MacDonald, A. L. Mihelich, and S. M. Emard, "A mechanistic study of ciprofloxacin removal by kaolinite," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 88, no. 1, pp. 339–344, 2011.
- [34] I. Turku, T. Sainio, and E. Paatero, "Thermodynamics of tetracycline adsorption on silica," *Environmental Chemistry Letters*, vol. 5, no. 4, pp. 225–228, 2007.
- [35] J. L. Sotelo, A. R. Rodríguez, M. M. Mateos, S. D. Hernández, S. A. Torrellas, and J. G. Rodríguez, "Adsorption of pharmaceutical compounds and an endocrine disruptor from aqueous solutions by carbon materials," *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, vol. 47, no. 7, pp. 640–652, 2012.