

Amoxicillin Removal from Aquatic Solutions Using Multi-Walled Carbon Nanotubes

Mohammad Taghi Samadi¹,
Reza Shokoohi²,
Malihe Araghchian³,
Monireh Tarlani Azar⁴

¹ Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Health Sciences Research Center, Faculty of Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran

² Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran

³ Lecturer, Department of Pharmacology and Toxicology, Faculty of Pharmacy, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran

⁴ MSc Student in Environmental Health Engineering, Hamedan University of Medical Sciences Hamadan, Hamedan, Iran

(Received May 7, 2014 ; Accepted September 6, 2014)

Abstract

Background and purpose: Continuous input of antibiotics to the environment causes many problems such as antibiotic resistance in pathogenic microorganisms. Therefore, researchers are aiming to find solutions to reduce antibiotics in hospital effluents and polluted waters. Amoxicillin is an antibiotic which is widely used to treat infections. Due to inappropriate use it enters the wastewater and finally the environment in almost unmetabolized form. This study was conducted to evaluate the performance of multi-walled carbon nanotubes for Amoxicillin removal from aqueous solutions.

Materials and methods: In this study the efficacy of multi-walled carbon nanotubes for the removal of amoxicillin was investigated in a batch system considering pH (10-4), ionic strength (0 to 0.1 mol/ L sodium chloride), and adsorbent dose (0.4 – 1.8 g /L). Finally, isotherms and kinetics of the adsorption was analyzed.

Results: The results showed that the maximum removal of amoxicillin occurred at pH 8. Also, increase in the ionic strength decreased the removal efficiency while increase in the adsorbent dose increased the removal efficiency. The equilibrium adsorption isotherm data well fitted with Langmuir model ($R^2= 0.9108$) and adsorption kinetics fitted with pseudo second order model.

Conclusion: According to the results multi-wall carbon nanotubes could be assumed as an acceptable adsorbent for Amoxicillin removal in the aquatic solutions.

Keywords: Amoxicillin, multi-walled carbon nanotubes, adsorption isotherm, kinetic

کاربرد نانولوله های کربنی چند دیواره در حذف آنتی بیوتیک آموکسی سیلین از محیط های آبی

محمد تقی صمدی^۱

رضا شکوهی^۲

ملیحه عراقچیان^۳

منیره طرلانی آذر^۴

چکیده

سابقه و هدف: ورود مستمر آنتی بیوتیک ها به محیط عامل مشکلات بالقوه بسیاری هم چون مقاومت میکروارگانسیم های بیماری زا می باشد. از این روی محققین به دنبال روش های کاهش و حذف آنتی بیوتیک ها در فاضلاب های بیمارستانی و آب های آلوده می باشند. آموکسی سیلین یک آنتی بیوتیک پر مصرف در درمان عفونت ها می باشد که تقریباً بخش عمده آن به صورت غیر متابولیزه دفع، وارد فاضلاب و در نهایت وارد محیط زیست می شود. مطالعه حاضر با هدف بررسی کارایی نانولوله های کربنی چند دیواره در حذف آموکسی سیلین از محیط های آبی انجام گردید.

مواد و روش ها: در تحقیق تجربی حاضر، کارایی نانولوله های کربنی چند دیواره در حذف آموکسی سیلین با بررسی تغییرات پارامترهای pH (۴ تا ۱۰)، غلظت یونی (۰ تا ۰/۱ مول در لیتر کلرید سدیم) و دوز جاذب (۰/۴ تا ۱/۸ گرم در لیتر) در سیستم ناپیوسته انجام گرفت. در نهایت مدل های ایزوترمی و سینتیک های جذب بررسی گردید.

یافته ها: نتایج نشان داد که حداکثر کارایی حذف آموکسی سیلین در pH=۸ می باشد. هم چنین افزایش غلظت یونی باعث کاهش و افزایش دوز جاذب موجب افزایش میزان حذف شد. داده های تعادلی جذب با ایزوترم لانگموئر ($R^2=0/9108$) و سینتیک جذب با معادله سینتیک درجه دو مطابقت بهتری نشان داد.

استنتاج: با توجه به نتایج حاصل می توان نانولوله های کربنی چند دیواره را به عنوان جاذب قابل قبولی در حذف آنتی بیوتیک آموکسی سیلین از محیط های آبی در نظر گرفت.

واژه های کلیدی: آموکسی سیلین، نانولوله های کربنی چند دیواره، ایزوترم جذب، سینتیک واکنش

مقدمه

نقطه ای مانند دفع فاضلاب و زباله و منابع غیرنقطه ای مثل رواناب های کشاورزی وارد محیط زیست می گردند. در بین ترکیبات دارویی مختلف، آنتی بیوتیک ها به دلیل توانایی ایجاد مقاومت آنتی بیوتیکی در باکتری های

در ۳۰ سال اخیر ترکیبات دارویی به دلیل تنوع زیاد، مصرف بالا و پایداری در محیط جزء مهم ترین آلاینده های آب در نظر گرفته شده اند (۱، ۲). این مواد گروه خاصی از میکرو آلاینده ها می باشند که از منابع

E-mail: monireh.tarlani@yahoo.com

مؤلف مسئول: منیره طرلانی آذر - همدان: دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت

۱. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۲. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۳. مربی، گروه فارماکولوژی و سم شناسی، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۴. کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۲/۱۷ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۳/۴/۲۵ تاریخ تصویب: ۱۳۹۳/۶/۱۵

پاتوزن مورد توجه خاص قرار گرفته‌اند (۳).

آنتی‌بیوتیک‌ها به‌طور گسترده در پزشکی، دامپزشکی و پرورش آبزیان به منظور پیشگیری، درمان عفونت‌های میکروبی و افزایش رشد آنان مورد استفاده قرار می‌گیرند. بررسی‌ها نشان می‌دهد که سالانه صد تا دویست تن آنتی‌بیوتیک در جهان مصرف می‌شود (۴،۵). باقی‌مانده آنتی‌بیوتیک‌ها به شکل ترکیبات اصلی و یا متابولیت‌ها به همراه ادرار و مدفوع انسان یا حیوان مصرف‌کننده دفع و وارد شبکه فاضلاب و تصفیه‌خانه فاضلاب می‌گردند (۶). عدم توانایی تصفیه‌خانه‌های فاضلاب در حذف میکروآلاینده‌های بسیار قطبی مثل آنتی‌بیوتیک‌ها باعث راه‌یابی این ترکیبات به آب‌های سطحی و زیرزمینی و در نهایت تصفیه‌خانه‌های آب شده و سرانجام در نتیجه عدم حذف در تصفیه‌خانه‌های آب، وارد شبکه‌های توزیع آب شرب می‌شوند (۷،۸).

آموکسی‌سیلین آنتی‌بیوتیک وسیع‌الطیف β -لاکتام (فرمول شیمیایی $C_{16}H_{19}N_3O_5S_3$) با وزن مولکولی ۳۶۵/۴۱ گرم بر مول) متعلق به گروه پنی‌سیلین‌ها می‌باشد که در پزشکی و دامپزشکی برای درمان عفونت‌های باکتریایی معدی-روده‌ای و سیستماتیک استفاده می‌شود (۹،۱۰). بیش از ۶۵ درصد از آنتی‌بیوتیک‌های مصرفی در جهان مربوط به آنتی‌بیوتیک‌های گروه β -لاکتام می‌باشد. غلظت آنتی‌بیوتیک‌های این گروه در آب‌های سطحی ۴۸ نانوگرم در لیتر و غلظت آموکسی‌سیلین در فاضلاب‌های بیمارستانی در محدوده بین ۲۸ تا ۸۲/۷ میلی‌گرم در لیتر گزارش شده است (۱۱). با این حال احتمال وجود غلظت‌های بالایی از این آنتی‌بیوتیک در فاضلاب صنایع وجود دارد. به‌طوری‌که در مطالعات اخیر غلظت‌های بین ۵۰۰-۱۰ میلی‌گرم در لیتر آموکسی‌سیلین در آب و فاضلاب توسط موسوی و همکاران با کربن فعال حاصل از پوست انار اصلاح شده با NH_4OH و هم‌چنین Zha و همکاران با بنتونیت اصلاح شده با هگزا دسیل تری‌متیل‌آمونیم با استفاده از مکانیسم جذب سطحی حذف گردیده است (۱۲،۱۳).

غلظت آموکسی‌سیلین در محدوده ۵۰۰-۱۰ میلی‌گرم در نظر گرفته شد. مطالعات انجام شده نشان می‌دهد اغلب آنتی‌بیوتیک‌ها غیر قابل تجزیه بیولوژیکی بوده و بدون تغییر و دست‌نخورده از تصفیه‌خانه‌های فاضلاب خارج می‌شوند. به‌عنوان مثال حداکثر کاهش غلظت آموکسی‌سیلین به وسیله روش‌های بیولوژیکی پس از ۱۴ تا ۲۸ روز ۳ تا ۵ درصد بوده است (۱۱).

روش‌های متداول حذف آنتی‌بیوتیک‌ها و باقیمانده‌های دارویی از آب و فاضلاب شامل ازن‌زنی (۱۴)، فنتون و فوتوفنتون (۱۵)، الکتروشیمیایی (۱۶)، تابش الکترونی (۱۷)، نانوفیلتراسیون (۱۸)، انعقاد شیمیایی (۱۹)، تعویض یونی (۲۰) و فرآیند جذب سطحی (۲۱) می‌باشد. در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته علی‌رغم میزان تجزیه بالا، مقدار معدنی‌سازی کم و سمیت پساب‌ها بدون تغییر باقی‌مانده و یا افزایش می‌یابد. هم‌چنین فرآیندهای غشایی نیازمند تجهیزات گران‌بها و انرژی زیاد می‌باشد (۲۲). جذب سطحی روشی موثر در حذف آلاینده‌ها از آب و فاضلاب حتی در غلظت‌های بسیار کم (کم‌تر از ۱ میلی‌گرم در لیتر) می‌باشد. جذب سطحی در مقایسه با روش‌های دیگر روشی ساده و قابل اجرا با هزینه عملیاتی پایین در جداسازی آلاینده‌ها از محیط‌های آبی می‌باشد (۹). بنابراین بسیاری از محققین بر روی بهینه‌سازی فرآیند جذب و یافتن جاذب‌های جدید با ظرفیت جذب بالا و قیمت پایین متمرکز شده‌اند (۲۳).

علی‌رغم استفاده گسترده از کربن فعال در فرآیند جذب سطحی، مشکلات تولید و احیا مجدد آن، محققان را به یافتن دیگر جاذب‌های جدید با ظرفیت جذب بالا و قابل احیا ترغیب نموده است (۲۱). در این خصوص اخیراً توجه زیادی به نانو تکنولوژی شده است. نانولوله‌های کربنی ساختارهای جدید کربنی هستند که در سال ۱۹۹۱ برای نخستین بار توسط Iijima سنتز شد. نانولوله‌های کربنی ورق‌های گرافیتی هستند که به شکل لوله‌های استوانه‌ای پیچیده شده‌اند و با توجه به تعداد

لایه‌های موجود در ساختارشان به دو گروه تک دیواره^۱ (SWCNTs) و چند دیواره^۲ (MWCNTs) تقسیم می‌گردند (۲۴).

سطح ویژه بالا، نفوذپذیری زیاد، پایداری مکانیکی و حرارتی مناسب و قابلیت استفاده مجدد از ویژگی‌های منحصر به فرد این مواد می‌باشند (۲۵). در مطالعات بسیاری توانایی نانولوله‌های کربنی در جذب ترکیبات دارویی (۲۶)، آفت‌کش‌ها (۲۷)، رنگ‌ها (۲۲)، تری‌هالومتان‌ها (۲۸) و فلزات سنگین (۲۹،۳۰) بررسی شده و نتایج رضایت بخشی به دست آمده است.

باتوجه به مصرف بی‌رویه و خود سرانه آنتی‌بیوتیک‌ها در کشور و عدم امکان حذف این ترکیبات با فرایندهای متداول در تصفیه خانه‌های فاضلاب‌های شهری، بیمارستانی و صنایع داروسازی مطالعه و بررسی روش‌های موثر و قابل اجرا امری اجتناب‌ناپذیر می‌باشد. مطالعه حاضر به منظور بررسی کارایی نانولوله‌های کربنی در حذف آموکسی‌سیلین از محیط‌های آبی و تاثیر پارامترهای pH، غلظت یونی و دوز جاذب انجام گرفته است.

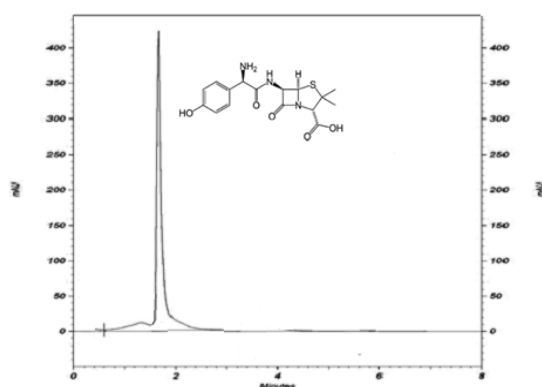
مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

در مطالعه تجربی حاضر نمونه‌های مورد آزمایش به صورت مصنوعی تهیه گردید. پودر آموکسی‌سیلین با درجه خلوص ۹۹/۵ درصد از شرکت سیگما-آلدیرج (آلمان)، استونیتریل و متانول (HPLC grade)، سایر مواد شیمیایی مصرف شده با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک (آلمان) و نانولوله‌های کربنی چند دیواره از شرکت نوترینو (ایران) خریداری شد.

محللول استوک آموکسی‌سیلین با غلظت ۵۰۰ میلی-گرم در لیتر از حل کردن ۰/۵ گرم پودر آموکسی‌سیلین در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر آماده و غلظت‌های مورد

نظر از محللول استوک تهیه گردید. جهت تنظیم pH از اسید سولفوریک و سود ۰/۱ نرمال و برای اندازه‌گیری آن از pH متر (مدل HACH Sension 4) استفاده شد. هم زدن نمونه‌ها با کمک شیکر انکوباتور (مدل Pars azma) و جداسازی نانولوله‌های کربنی از نمونه‌ها با سانتریفوژ (مدل Sigma ۳۰۱) انجام گردید. غلظت آموکسی‌سیلین با استفاده از دستگاه HPLC^۳ (Knauer, Germany) مجهز به آشکار ساز UV (K2600, Knauer, Germany) در طول موج ۲۳۰ nm، فاز متحرک ۶۰ درصد استونیتریل و ۴۰ درصد آب دیونیزه و ستون ۵μm، C-18 (۲۵۰mm×۴/۶mm) مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. کروماتوگراف HPLC-UV مربوط به آموکسی‌سیلین در نمودار شماره ۱ نشان داده شده است. زمان ماند (Retention Time) آموکسی‌سیلین ۱/۷±۰/۰۱ دقیقه تعیین شد.



نمودار شماره ۱: کروماتوگراف و ساختار مولکولی آموکسی‌سیلین

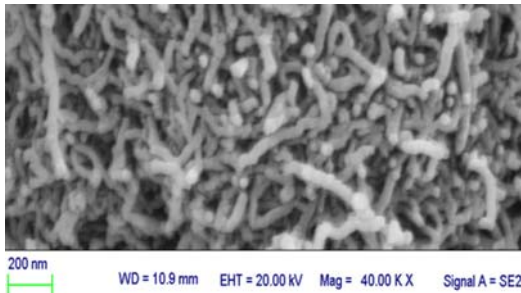
آزمایشات جذب

آزمایش‌ها به صورت ناپیوسته و با تغییر فاکتورهای pH (۴ تا ۱۰)، غلظت یونی (۰ تا ۰/۱ مول در لیتر کلرید سدیم)، غلظت نانولوله کربنی (۰/۴ تا ۱/۸ گرم در لیتر) و غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر آموکسی‌سیلین صورت گرفت. پس از تنظیم شرایط مورد نظر نمونه‌ها در شیکر

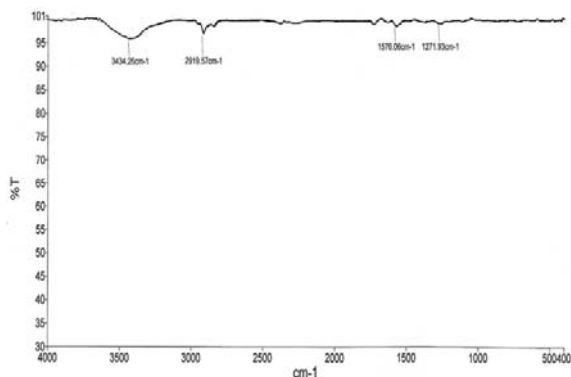
3. High performance liquid chromatograph

1. Single Wall Carbon Nano Tubes
2. Multi Wall Carbon Nano Tubes

مکعب می‌باشد. برای اثبات مقیاس نانو جاذب تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و به منظور تعیین موقعیت استقرار گروه‌های عاملی در سطح نانولوله‌های کربنی طیف اسپکتروفوتومتری مادون قرمز (FTIR) با دستگاه FT-IR Spectrometer گرفته شد (تصویر شماره ۱ و نمودار شماره ۲). با توجه به نمودار شماره ۲ جایگاه‌های مشخص شده در طیف نانولوله‌های کربنی چند دیواره شامل 3434cm^{-1} ، 2918cm^{-1} و 1271cm^{-1} بوده که به ترتیب به ارتعاشات کششی O-H، COO^- (کربوکسیلات) و ارتعاشات کششی C-O در گروه‌های هیدروکسیل مربوط می‌شود (۲۶).



تصویر شماره ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نانولوله‌های کربنی چند دیواره مورد استفاده در این تحقیق



نمودار شماره ۲: طیف اسپکتروفوتومتری مادون قرمز تبدیل فوریه مربوط به نانولوله‌های کربنی چند دیواره مورد استفاده در این تحقیق

تاثیر تغییرات pH بر کارایی حذف آموکسی سیلین

نتایج حاصل از تاثیر تغییرات pH بر میزان آموکسی سیلین حذف شده در نمودار شماره ۳ نشان داده شده است. کارایی حذف آموکسی سیلین با افزایش

انکوباتور با دور ۱۴۰ rpm با دمای 25°C قرار داده شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه با دور ۴۰۰۰ rpm سانتریفوژ و از فیلتر استات سلولزی عبور داده شد. در نهایت غلظت باقی مانده آموکسی سیلین تعیین گردید.

برای افزایش ضریب اطمینان و صحت نتایج تمامی آزمایشات سه بار تکرار و میانگین نتایج گزارش گردید. میزان حذف آموکسی سیلین توسط نانولوله‌های کربنی چند دیواره از رابطه زیر محاسبه گردید:

$$R = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100$$

C_e و C_i به ترتیب غلظت اولیه و نهایی آموکسی سیلین (میلی گرم بر لیتر) می‌باشند.

آزمایشات تعیین سینتیک واکنش و ایزوترم‌های جذب

در این مرحله، محلول‌هایی با غلظت اولیه ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم در لیتر (۱۳، ۱۲) در $\text{pH} = 7$ تهیه و به میزان ۱/۲ گرم در لیتر نانولوله کربنی به آن‌ها اضافه گردید. در فواصل زمانی بین ۱۲۰-۵ دقیقه از محلول نمونه برداری و پس از جداسازی جاذب (طبق مراحل فوق) غلظت باقی مانده آموکسی سیلین به دست آمد.

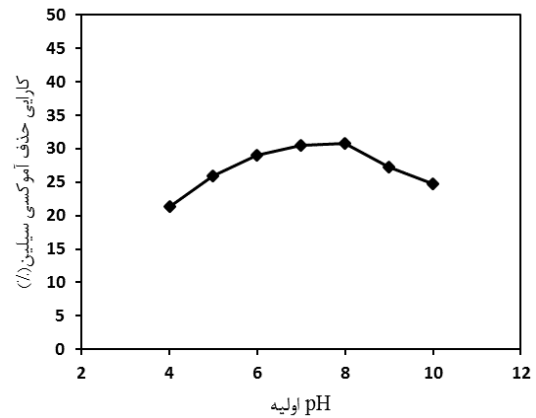
هم‌چنین برای بررسی جذب تعادلی آموکسی سیلین محلول‌هایی با غلظت‌های اولیه ۳۰، ۵۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ میلی گرم در لیتر (۱۳، ۱۲) در $\text{pH} = 7$ تهیه و پس از افزودن ۱/۲ گرم در لیتر نانولوله کربنی (دوز بهینه) به هر نمونه به مدت ۱ ساعت (زمان تعادل) در شیکر انکوباتور قرار گرفت.

یافته‌ها

مشخصات نانولوله‌های کربنی چند دیواره

با توجه به اطلاعات همراه محصول، نانولوله‌های کربنی چند دیواره مورد استفاده در این مطالعه دارای درصد خلوص بیش از ۹۵ درصد، قطر خارجی ۲۰-۳۰ نانومتر، طول ۳۰ میکرومتر، مساحت سطحی ویژه ۱۱۰ متر مربع بر گرم و چگالی واقعی ۲/۱ گرم بر سانتی متر

pH به آرامی افزایش و در $pH=8$ به حداکثر مقدار خود (۳۰/۸ درصد) می‌رسد. مجدداً در pH های بالاتر کارایی حذف کاهش و در $pH=10$ به مقدار ۲۴/۸ درصد می‌رسد. با توجه به این که کارایی حذف آموکسی سیلین در $pH=7$ برابر ۳۰/۵ درصد می‌باشد، در سایر آزمایشات pH نمونه‌های مورد بررسی ۷ در نظر گرفته شد.



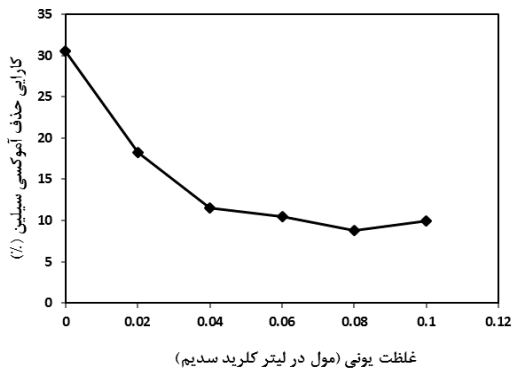
نمودار شماره ۳: تاثیر تغییرات pH در حذف آموکسی سیلین (غلظت نانولوله کربنی: ۱/۲ گرم در لیتر، غلظت اولیه آموکسی سیلین: ۵۰ میلی‌گرم در لیتر)

تاثیر تغییرات غلظت یونی بر کارایی حذف آموکسی سیلین با افزودن محلول نمک کلرید سدیم به محیط واکنش غلظت یونی محلول بین مقادیر ۰ تا ۰/۱ مول در لیتر کلرید سدیم تنظیم گردید. با توجه به نمودار شماره ۴، با افزودن ۰/۰۲ مول در لیتر کلرید سدیم کارایی حذف واکنش از ۳۰/۵ درصد به میزان زیادی کاهش یافته و به ۱۸/۳ درصد می‌رسد. افزایش بیش‌تر غلظت یونی تا مقدار ۰/۱ مول در لیتر کلرید سدیم موجب کاهش کارایی حذف تا مقدار ۹/۹ درصد گردید.

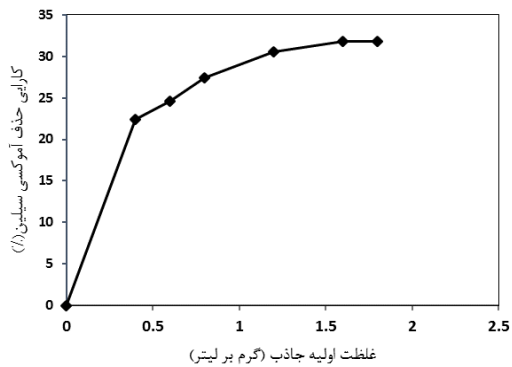
تاثیر دوز نانولوله‌های کربنی چند دیواره بر کارایی حذف آموکسی سیلین

در نمودار شماره ۵ میزان حذف آموکسی سیلین به ازای مقادیر مختلف نانولوله‌های کربنی نشان داده شده است. با افزایش مقدار جاذب کارایی حذف نیز افزایش

می‌یابد. همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش دوز جاذب از ۰/۴ تا ۱/۸ گرم در لیتر، کارایی حذف از ۲۲/۳ درصد تا ۳۱/۸۴ درصد افزایش می‌یابد. از آنجایی که تفاوت مشخصی بین کارایی حذف در دوز ۱/۲ گرم در لیتر جاذب (۳۰/۵ درصد) با دوز ۱/۸ گرم در لیتر مشاهده نمی‌شود بنابراین غلظت بهینه نانولوله کربنی برابر ۱/۲ گرم در لیتر تعیین گردید.



نمودار شماره ۴: تاثیر تغییرات غلظت یونی محلول در حذف آموکسی سیلین (غلظت نانولوله کربنی: ۱/۲ گرم در لیتر، غلظت اولیه آموکسی سیلین: ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، $pH=7$)



نمودار شماره ۵: تاثیر تغییرات غلظت جاذب در حذف آموکسی سیلین (غلظت نانولوله کربنی: ۱/۲ گرم در لیتر، غلظت اولیه آموکسی سیلین: ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، $pH=7$)

سینتیک جذب آنتی بیوتیک

سینتیک‌های شیمیایی نشان‌دهنده سرعت واکنش‌های شیمیایی می‌باشند. در این مطالعه ثابت سرعت جذب آموکسی سیلین به وسیله نانولوله‌های کربنی چند دیواره

جدول شماره ۱: نتایج حاصل از برازش داده های سینتیکی

| مدل سینتیکی شبه درجه دو | | | مدل سینتیکی شبه درجه یک | | | غلظت (mg/L) |
|-------------------------|-------|--------|-------------------------|-------|--------|-------------|
| K_2 | q_e | R^2 | K_1 | q_e | R^2 | |
| ۰/۰۱۴ | ۲/۴۸۸ | ۰/۹۹۵۷ | ۰/۰۳۷ | ۵/۷۶ | ۰/۹۸۰۱ | ۵۰ |
| ۰/۰۰۶ | ۲۴/۶۹ | ۰/۹۹۸۶ | ۰/۰۶۷ | ۱۴/۵۳ | ۰/۹۹۵۸ | ۱۰۰ |
| ۰/۰۰۳۸ | ۳۳/۳۳ | ۰/۹۹۱۱ | ۰/۰۴ | ۱۶/۶ | ۰/۸۲۴۱ | ۱۵۰ |

ایزوترم های جذب

به منظور تحلیل نتایج جذب و ایزوترم های آن دو مدل لانگموئر و فروندلیخ مورد بررسی قرار گرفت. معادلات خطی این دو مدل به ترتیب مطابق معادلات ۳ و ۴ می باشد.

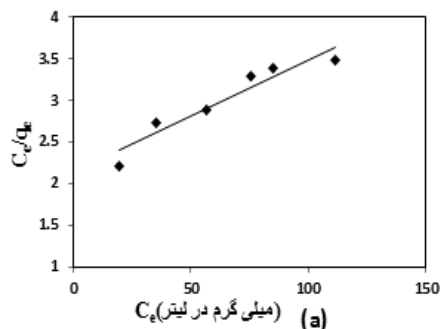
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{رابطه ۳:}$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{رابطه ۴:}$$

که در روابط فوق C_e و q_e به ترتیب نشان دهنده غلظت تعادلی در فاز محلول (میلی گرم بر لیتر) و جامد (میلی گرم بر گرم)، q_m حداکثر ظرفیت جذب (میلی گرم بر گرم)، b ، n و K_f ثابت های مدل می باشند (۲۶). نمودارهای جذب توسط معادلات لانگموئر و فروندلیخ در نمودار شماره ۷ و ضرایب و ثابت های هر یک در جدول شماره ۲ مشخص گردیده است. نتایج نشان می دهد که فرآیند جذب بررسی شده از مدل ایزوترمی لانگموئر تبعیت می نماید.

جدول شماره ۲: نتایج حاصل از برازش داده های تعادلی جهت تعیین ایزوترم

| مدل ایزوترمی | | | | | |
|--------------|-------|--------|----------|-------|--------|
| فروندلیخ | | | لانگموئر | | |
| n | K_f | R^2 | b | q_m | R^2 |
| ۰/۸۸ | ۶/۴ | ۰/۶۲۵۴ | ۰/۰۰۶۴ | ۷۲/۹۹ | ۰/۹۱۰۸ |

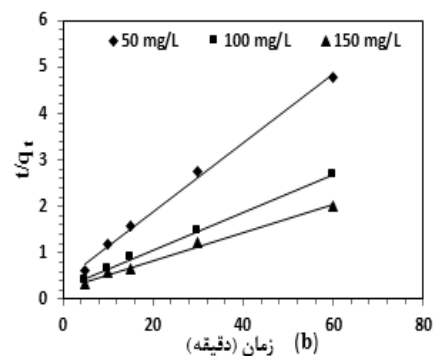
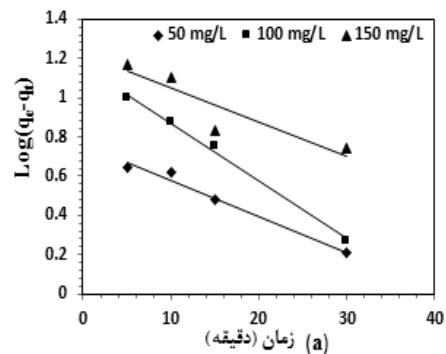


با مدل های سینتیکی شبه درجه یک و شبه درجه دو مطابقت داده شد و متناسب ترین مدل تعیین گردید. معادلات سینتیک های شبه درجه یک و دو به صورت روابط ۱ و ۲ می باشد:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{رابطه ۱:}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{رابطه ۲:}$$

که در این روابط q_e غلظت تعادلی فاز جاذب (میلی گرم بر گرم)، q_t غلظت آنتی بیوتیک در لحظه t (میلی گرم بر گرم) و k_1 و k_2 ثابت سرعت معادلات شبه درجه یک و دو می باشند (۲۶). نمودار شماره ۶ نتایج حاصل از تطبیق داده ها با مدل های سینتیکی فوق و جدول شماره ۱ پارامترها و ضرایب همبستگی مربوط را نشان می دهند. همان گونه که از نتایج استنباط می شود واکنش جذب آموکسی سیلین توسط نانولوله های کربنی چند دیواره با مدل شبه درجه دو مطابقت بهتری دارد.



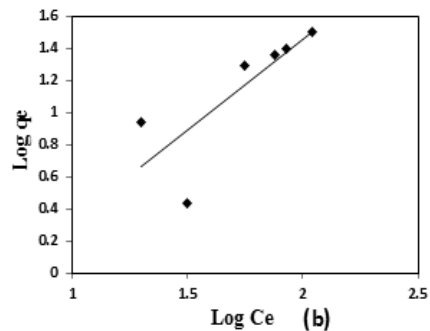
نمودار شماره ۶: تطبیق نتایج حاصل با مدل های (a) شبه درجه یک، (b) شبه درجه دو (غلظت نانولوله کربنی: ۱/۲ گرم در لیتر، pH=۷)

مکانیسم جذب می‌باشد. هم‌چنین در pH های بالاتر از ۸ با افزایش تشکیل یون‌های OH⁻ در محلول و در نتیجه رقابت با آنیون‌های COO⁻ برای نشستن در جایگاه‌های جذب نانولوله‌های کربنی، میزان جذب کاهش می‌یابد (۱۳).

از طرفی pH_{ZPC} نانولوله‌های کربنی چند دیواره مورد استفاده در این مطالعه در حدود ۵/۸ تعیین شد. با توجه به این که سطح تمامی جاذب‌ها در pH های کم تر از pH_{ZPC} بار مثبت و در pH های بالاتر از pH_{ZPC} بار منفی دارند، بنابراین دافعه الکترواستاتیک بین بارهای مشابه آموکسی‌سیلین و سطح نانولوله‌های کربنی در pH های کم تر از ۵/۸ (دافعه مثبت - مثبت) و در pH های بالاتر از ۵/۸ (دافعه منفی - منفی) بزرگ تر می‌شوند و حداکثر واکنش الکترواستاتیک در محدوده pH میانی ایجاد می‌شود (۳۲).

در مطالعه موسوی و همکاران نیز بیش‌ترین کارایی حذف آموکسی‌سیلین توسط کربن فعال تجاری و کربن فعال اصلاح شده با هیدروکسید آمونیوم را در pH = ۶ گزارش دادند (۱۳). Zhang و همکاران دریافتند کارایی حذف تتراسایکلین توسط نانولوله‌های کربنی چند دیواره در محدوده ۴/۵ - ۷ pH کارایی بالا و تقریباً ثابتی دارد و در مقادیر کوچک تر از ۴/۵ و بزرگ تر از ۷ کاهش می‌یابد (۲۶). در مطالعه Zhou و همکاران با افزایش pH از ۳ تا ۷ کارایی حذف آموکسی‌سیلین توسط بتونیت اصلاح شده با سورفاکتانت افزایش و از ۷ تا ۱۱ به دلیل کاهش واکنش بین آموکسی‌سیلین و سورفاکتانت ثابت ماند (۱۲).

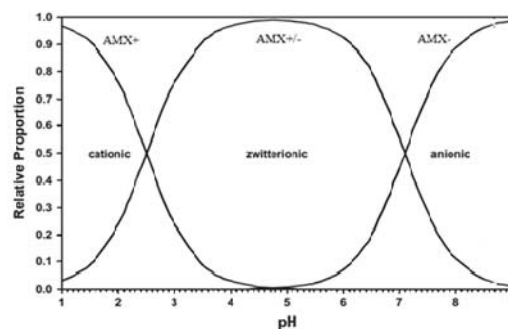
حضور هم زمان یون‌های فلزی و مواد شیمیایی آلی فرآیند جذب را بسیار پیچیده می‌نماید. حضور یون‌های سدیم و کلراید باعث کاهش کارایی حذف آموکسی‌سیلین توسط نانولوله‌های کربنی چند دیواره می‌شود. یون‌های فلزی به داخل لایه دوگانه اطراف ذرات جاذب نفوذ و آن را فشرده تر و کم حجم تر می‌نمایند. بنابراین انرژی دافعه بین لایه‌های نانولوله کاهش و تراکم بین آن‌ها



نمودار شماره ۷: نتایج بررسی مدل های ایزوترمی (a) لانگموئر و (b) فروندلیخ (غلظت نانولوله کربنی: ۱/۲ گرم در لیتر، غلظت اولیه آموکسی‌سیلین: ۱۵۰-۳۰ میلی گرم در لیتر، pH=۷)

بحث

pH محلول پارامتر مهمی است که میزان جذب آلاینده را بر روی جاذب مشخص می‌نماید. مولکول آموکسی‌سیلین سه ثابت تجزیه مربوط به گروه‌های عاملی کربوکسیل ($pK_a=4/2$)، آمین ($pK_a=7/4$) و فنل ($pK_a=9/6$) دارد، لذا می‌تواند در pH های مختلف به اشکال کاتیونی، بدون یون و خنثی و یا آنیونی وجود داشته باشد (۲۸). نمودار شماره ۸ اشکال یونی متفاوت از آموکسی‌سیلین در pH های مختلف را نشان می‌دهد (۳۱).



نمودار شماره ۸: اشکال یونی آموکسی‌سیلین در pH های مختلف

در محلول‌های اسیدی گروه کربوکسیل ($-COOH$) موجود در آموکسی‌سیلین به کربوکسیلات ($-COO^-$) تجزیه شده و آموکسی‌سیلین به شکل آنیونی در می‌آید. بنابراین واکنش الکترواستاتیک بین آنیون آموکسی‌سیلین و سطح مثبت نانولوله‌های کربنی عامل

کربنی چند دیواره در حذف آموکسی سیلین برابر ۱/۲ گرم در لیتر با کارایی حذف ۳۰/۵ درصد تعیین شد. در مطالعات Zhang و همکاران با افزایش دوز نانولوله‌های کربنی چند دیواره کارایی حذف تتراسایکلین و اولاکوئینداکس نیز افزایش داشت. در این مطالعات دوز بهینه نانولوله‌های کربنی چند دیواره ۲ گرم در لیتر با کارایی حذف بیش از ۹۹ درصد گزارش شد (۳۶،۲۶). در مطالعه Zhou و همکاران دوز بهینه بنتونیت اصلاح شده برابر ۴ گرم در لیتر با بیش از ۹۹ درصد حذف آموکسی سیلین در نظر گرفته شد (۱۲).

دو مدل ایزوترمی لانگموئر و فروندلیخ به طور گسترده برای مطالعه فرآیند جذب استفاده می‌شوند. مدل لانگموئر بر اساس جذب تک لایه در تعداد محدودی جایگاه یکسان می‌باشد. در این مدل فرض می‌شود جذب در مکان‌هایی با انرژی یکسان بر روی سطح جاذب رخ می‌دهد، در حالی که در ایزوترم فروندلیخ ماده حل شونده بر روی سطوح ناهمسان و در چند لایه جذب می‌شود (۳۶). نتایج حاصل از این مطالعه با مدل ایزوترمی لانگموئر مطابقت بهتری نشان داد که این بیانگر جذب یک لایه آموکسی سیلین بر روی نانولوله‌های کربنی چند دیواره و همگن بودن سطح جاذب می‌باشد (۳۶).

با توجه به جدول شماره ۲ بیشترین مقدار جذب آموکسی سیلین (q_{max}) برابر ۷۲/۹ میلی‌گرم بر گرم محاسبه شد. هم‌چنین مقدار R_L به دست آمده برای واکنش در فاصله بین ۰/۵۱ تا ۰/۸۴ می‌باشد که نشان می‌دهد جذب آموکسی سیلین بر روی نانولوله‌های کربنی مطلوب است. فاکتور ناهمگنی ($1/n$) حاصل از معادله فروندلیخ بیش‌تر از یک است که مشخص می‌نماید که فرآیند جذب تحت شرایط آزمایش مناسب نیست (۲۹). فرآیندهای جذب آموکسی سیلین بر روی کربن فعال تجاری و اصلاح شده هم‌چنین بنتونیت خام و اصلاح شده از ایزوترم لانگموئر تبعیت می‌نمود (۳۰، ۱۲). در مطالعه Zhang و همکاران نیز جذب

بیش‌تر می‌شود. این ساختار تجمعی و متراکم برای جاذب نامطلوب می‌باشد. از طرفی تشکیل ترکیب‌های سطحی بین یون‌های فلزی و گروه‌های عاملی نانولوله‌های کربنی باعث کاهش جایگاه‌های جذب و افزایش نیروهای دافعه بین آموکسی سیلین و نانولوله‌های کربنی می‌شود (۲۷). افزایش غلظت یونی مانع از واکنش‌های الکترواستاتیک بین گروه‌های باردار آمین (NH_2) در مولکول‌های آموکسی سیلین و گروه‌های کربوکسیل دپروتونه بر روی نانولوله‌های کربنی می‌شود و پیوند کاتیون π^- به علت حضور Na^+ سست می‌شود (۳۳).

در مطالعه Gao و همکاران افزایش غلظت یونی محلول باعث کاهش میزان جذب تتراسایکلین توسط اکسیدگرافن شد. کاهش میزان جذب در غلظت اولیه ۱۶۶/۶۷ میلی‌گرم در لیتر تتراسایکلین و غلظت ۱۰۰ میلی‌مول در لیتر NaCl بیش از ۵۰ درصد گزارش شد. این کاهش در میزان جذب تتراسایکلین در غلظت‌های پایین آن قابل توجه نبود (۳۴).

در مطالعه Ji و همکاران نیز افزایش غلظت یونی محلول بر روی میزان جذب تتراسایکلین بر روی نانولوله‌های کربنی چند دیواره باعث کاهش کارایی واکنش شد. از دیگر سو جذب تتراسایکلین در غلظت‌های یونی مشابه ناشی از NaCl در مقایسه با $CaCl_2$ قوی‌تر بود. هم‌چنین تاثیر غلظت یونی بر میزان جذب در نانولوله‌های کربنی تک دیواره بیش از نوع چند دیواره و در گرافیت به دلیل نبود شبکه بار سطحی، نامشخص بود (۳۳).

افزایش دوز جاذب مصرفی به دلیل وجود مکان‌های جذب فعال بیش‌تر در سطح نانولوله‌های کربنی باعث افزایش کارایی حذف می‌شود. افزایش کارایی فرآیند در مقادیر پایین سرعت بیش‌تری داشته و در یک مقدار مشخصی از جاذب کارایی حذف افزایش قابل توجهی ندارد و فرآیند جذب به تعادل می‌رسد (۲۹). این مقدار جاذب به عنوان دوز بهینه و اقتصادی جاذب در نظر گرفته می‌شود. در این مطالعه دوز بهینه نانولوله‌های

تتراسکلین توسط نانولوله‌های کربنی چند دیواره با ایزوترم لانگموئر مطابقت بهتری داشت (۲۶).

سینتیک جذب اطلاعات مهمی در مورد مکانیسم جذب، سرعت جذب ماده جذب شونده و کنترل زمان در فرآیند جذب بیان می‌کند (۳۶). در مدل سینتیکی شبه درجه یک فرض بر این است که سرعت تغییرات برداشت ماده جذب شونده نسبت به زمان به طور مستقیم با تغییرات غلظت اشباع و مقدار برداشت جذب با زمان متناسب می‌باشد (۳۷). مدل شبه درجه دو فرض می‌کند که دو واکنش (موازی و یا سری) در جذب ماده جذب شونده بر روی جذب موثرند، اولی سریع بوده و به سرعت به تعادل می‌رسد در حالی که دومی سرعت کمی داشته و زمان طولانی‌تری ادامه می‌یابد (۲۹). در این مطالعه بررسی داده‌های آزمایشگاهی نشان داد فرآیند جذب آموکسی‌سیلین از معادله درجه ۲ پیروی می‌نماید. واکنش‌های درجه دوم با سرعتی متناسب با توان دوم ماده اولیه پیش می‌روند (۲۹). این نتیجه مشخص می‌کند که مکانیسم جذب آموکسی‌سیلین بر روی نانولوله‌های کربنی می‌تواند از نوع جذب فیزیکی باشد. در مطالعات جذب آموکسی‌سیلین توسط کربن فعال تجاری و اصلاح شده و نیز جذب تتراسیکلین توسط نانولوله‌های کربنی چند دیواره واکنش از سینتیک درجه دو کاذب تبعیت نمود (۲۶، ۱۳).

این تحقیق نشان داد کارایی نانولوله‌های کربنی چند دیواره در حذف آموکسی‌سیلین از پساب‌های دارویی و آب‌های آلوده به این آنتی‌بیوتیک بالا نمی‌باشد. ولی از آن جایی که نانولوله‌های کربنی خاصیت احیا و استفاده مجدد دارند، می‌توان این نقص را با استفاده‌های متوالی

جبران نمود. از طرفی ورود نانولوله‌های کربنی به محیط را می‌توان با ایجاد بسترهای جاذب و تثبیت نانولوله‌ها بر مواد بستر به میزان زیادی کاهش داد.

آموکسی‌سیلین در محیط‌های آبی ماده‌ای قابل یونیزه بوده و در هر محدوده‌ای از pH رفتار مشخصی دارد و بیش‌ترین میزان حذف در محدوده pH خنثی و شکل بدون یون/خنثی آموکسی‌سیلین می‌باشد. واکنش‌های الکترواستاتیک بین گروه‌های عاملی موجود در سطح جاذب و مولکول‌های آنتی‌بیوتیک مهم‌ترین مکانیسم جذب آموکسی‌سیلین می‌باشد. افزایش غلظت یونی باعث کاهش و افزایش دوز جاذب باعث افزایش کارایی فرآیند جذب می‌شود.

داده‌های تعادلی به دست آمده با مدل ایزوترمی لانگموئر مطابقت داشت. این نتیجه بیانگر جذب یک لایه آموکسی‌سیلین بر روی سطح نانولوله‌های کربنی چند دیواره می‌باشد.

سینتیک واکنش‌های جذب بررسی شده از مدل سینتیکی شبه درجه دو تبعیت می‌نماید و بیانگر جذب فیزیکی آموکسی‌سیلین بر روی سطح نانولوله‌های کربنی چند دیواره می‌باشد.

سپاسگزاری

این مقاله منتج از پایان نامه کارشناسی ارشد با شماره ۱۶/۳۵/۱/۴۵۵ پ/د بوده و نویسندگان مقاله به این وسیله از معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی همدان به خاطر حمایت‌های مالی و از دانشکده بهداشت جهت فراهم نمودن امکانات لازم در راستای انجام پژوهش کمال تشکر و قدردانی را دارند.

References

1. Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—A review. *J Environ Manage* 2011; 92(10): 2304-2347.
2. Magureanu M, Piroi D, Mandache NB, David V, Medvedovici A, Bradu C, et al. Degradation of antibiotics in water by non-thermal plasma treatment. *Water Res* 2011; 45(11): 3407-3416.

3. Dimitrakopoulou D, Rethemiotaki I, Frontistis Z, Xekoukoulotakis NP, Venieri D, Mantzavinos D. Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/TiO photocatalysis. *J Environ Manage* 2012; 98: 168-174.
4. Jeong J, Song W, Cooper WJ, Jung J, Greaves J. Degradation of tetracycline antibiotics: mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes. *Chemosphere* 2010; 78(5): 533-540.
5. Cho JY. Evaluation of Degradation of Antibiotic Tetracycline in Pig Manure by Electron Beam Irradiation. *Bull Environ Contam Toxicol* 2010; 84(4): 450-453.
6. Xian Q, Hu L, Chen H, Chang Z, Zou H. Removal of nutrients and veterinary antibiotics from swine wastewater by a constructed macrophyte floating bed system. *J Environ Manage* 2010; 91(12): 2657-2661.
7. Xu WH, Zhang G, Zou SC, Li XD, Liu YC. Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Environ Pollut* 2007; 145(3): 672-679.
8. Mompelat S, Le Bot B, Thomas O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environ Int* 2009; 35(5): 803-814.
9. Putra EK, Pranowo R, Sunarso J, Indraswati N, Ismadji S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Res* 2009; 43(9): 2419-2430.
10. Lunn G. HPLC Methods for pharmaceutical analysis. New York: Wiley; 2000.
11. Githinji LJM, Musey MK, Ankumah RO. Evaluation of the Fate of Ciprofloxacin and Amoxicillin in Domestic Wastewater. *Water Air Soil Pollut* 2010; 219(1-4): 191-201.
12. Zha SX, Zhou Y, Jin X, Chen Z. The removal of amoxicillin from wastewater using organobentonite. *J Environ Manag* 2013; 129: 569-76.
13. Moussavi Gh, Alahabadi A, Yaghmaeian K, Eskandari M. Preparation, characterization and adsorption potential of the NHCl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. *Chem Eng J* 2013; 217: 119-128.
14. Carabineiro SA, Thavorn-Amornsri T, Pereira MF, Figueiredo JL. Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials. *Water Res* 2011; 45(15): 4583-4591.
15. Yu-ChenLin A, Lin CF, Chiou JM, Hong APK. O₃ and O₃/H₂O₂ treatment of sulfonamide and macrolide antibiotics in wastewater. *J Hazard Mater* 2009; 171(1-3): 452-458.
16. Rozas O, Contreras D, Mondaca MA, Pérez-Moya M, Mansilla HD. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions. *J Hazard Mater* 2010; 177(1-3): 1025-1030.
17. Kim TH, Kim SD, Kim HY, Lim SJ, Lee M, Yu S. Degradation and toxicity assessment of sulfamethoxazole and chlortetracycline using electron beam, ozone and UV. *J Hazard Mater* 2012; 227-228: 237-242.
18. Koyuncu I, Arikian OA, Wiesner MR, Rice C. Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes. *J Memb Sci* 2008; 309(1-2): 94-101.
19. Choi KJ, Kim SG, Kim SH. Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. *J Hazard Mater*

-
- 2008; 151(1): 38-43.
20. Choi KJ, Son HJ, Kim SH. Ionic treatment for removal of sulfonamide and tetracycline classes of antibiotic. *Sci Total Environ* 2007; 387(1-3): 247-256.
21. Crisafully R, Milhome MA, Cavalcante RM, Silveira ER, De Keukeleire D, Nascimento RF. Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin. *Bioresource Technol* 2008; 99(10): 4515-4519.
22. Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—A review. *J Environ Manage* 2011; 92(10): 2304-2347.
23. Madrakian T, Afkhami A, Ahmadi M, Bagheri H. Removal of some cationic dyes from aqueous solutions using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes. *J Hazard Mater* 2011; 196: 109-114.
24. Upadhyayula VK, Deng S, Mitchell MC, Smith GB. Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: a review. *Sci Total Environ* 2009; 408(1): 1-13.
25. Sheng GD, Shao DD, Ren XM, Wang XQ, Li JX, Chen YX, et al. Kinetics and thermodynamics of adsorption of ionizable aromatic compounds from aqueous solutions by as-prepared and oxidized multiwalled carbon nanotubes. *J Hazard Mater* 2010; 178(1-3): 505-516.
26. Zhang L, Song X, Liu X, Yang L, Pan F, Lv J. Studies on the removal of tetracycline by multi-walled carbon nanotubes. *Chem Engin J* 2011; 178: 26-33.
27. Hu J, Tong Z, Hu Z, Chen G, Chen T. Adsorption of roxarsone from aqueous solution by multi-walled carbon nanotubes. *J Colloid Interface Sci* 2012; 377(1): 355-361.
28. Lu C, Chung YL, Chang KF. Adsorption of trihalomethanes from water with carbon nanotubes. *Water Res* 2005; 39(6): 1183-1189.
29. Zazouli MA, Yousefi Z, Taghavi M, Akbari Adergani B, Yazdani cherati J. Cadmium removal from aqueous solutions using modified single-walled carbon nanotubes with L-cysteine. *J Mazand Univ Med Sci* 2013; 23(98): 37-47 (Persian).
30. Zazouli MA, Yousefi Z, Yazdani cherati J, Tabarinia H, Tabarinia F, Akbari Adergani B. Evaluation of L-Cysteine Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes On Mercury Removal from Aqueous Solutions. *J Mazand Univ Med Sci* 2014; 24(111): 10-21 (Persian).
31. Peterson JW, Petrasky LJ, Seymour MD, Burkhart RS, Schuiling AB. Adsorption and breakdown of penicillin antibiotic in the presence of titanium oxide nanoparticles in water. *Chemosphere* 2012; 87(8): 911-917.
32. Chen WR, Huang CH. Adsorption and transformation of tetracycline antibiotics with aluminum oxide. *Chemosphere* 2010; 79(8): 779-785.
33. Ji L, Chen W, Bi J, Zheng S, Xu Z, Zhu D, et al. Adsorption of tetracycline on single-walled and multi-walled carbon nanotubes as affected by aqueous solution chemistry. *Environ Toxicol Chem* 2010; 29(12): 2713-2719.
34. Gao Y, Li Y, Zhang L, Huang H, Hu J, Shah SM, et al. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. *J Colloid Interface Sci* 2012; 368(1): 540-546.

35. Zhang L, Xu T, Liu X, Zhang Y, Jin H. Adsorption behavior of multi-walled carbon nanotubes for the removal of olaquinox from aqueous solutions. *J Hazard Mater* 2011; 197: 389-396.
36. Zhu HY, Jiang R, Xiao L, Zeng GM. Preparation, characterization, adsorption kinetics and thermodynamics of novel magnetic chitosan enwrapping nanosized-
Fe₂O₃ and multi-walled carbon nanotubes with enhanced adsorption properties for methyl orange. *Bioresour Technol* 2010; 101(14): 5063-5069.
37. Nandi BK, Goswami A, Purkait MK. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *J Hazard Mater* 2009; 161(1): 387-395.