

Performance Evaluation of Column Packed with Sucrose Modified Pumice in Removal of Metronidazole from Aqueous Solutions

Ziba Khodayari¹,
Abdolmoteleb Seidmohammadi²,
Mostafa Leili²,
Ghorban Asgari²

¹ MSc Student in Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

² Associate Professor, Social Determinants of Health Research Center, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

(Received September 25, 2017 ; Accepted April 29, 2018)

Abstract

Background and purpose: In order to design an industrial-scale adsorption process, it is necessary to model exact simulation of the dynamic behavior of fixed bed adsorption system. This study aimed at evaluating the performance of fixed bed column using sucrose-modified pumice in removal of metronidazole from aqueous phase.

Materials and methods: In this experimental study, the adsorbent was prepared from pumice stone and sucrose was used to modify the pumice. The laboratory mode reactor was a cylindrical shape in 20 cm length and 2 cm diameter. Different parameters such as initial concentration, pH of the solution, flow and pumice height in bed were investigated to assess the performance of fixed bed column in removal of metronidazole. Thomas and the Adams–Bohart models were used to evaluate the breakthrough curves of metronidazole removal.

Results: According to findings, the BET of modified pumice per gram of adsorbent increased from 8.4 to 35. Decrease in pH and contaminant concentration resulted in increase in bed lifetime. The experimental data were found to fit well with the Thomas model.

Conclusion: According to this study, the Thomas model could be used in designing and investigating the amount of adsorbent in real conditions. Also, the fixed bed column can be used as an effective method to remove antibiotics from water.

Keywords: metronidazole, fixed bed, carbonated pumice, sucrose

-J Mazandaran Univ Med Sci 2018; 28 (166): 170-186 (Persian).

* **Corresponding Author: Ghorban Asgari** - Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran (E-mail: asgari@umsha.ac.ir)

بررسی عملکرد پامیس کربنه شده در ستون بستر ثابت با جریان رو به بالا در حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول از آب های آلوده

زیبا خدایاری^۱

عبدالمطلب صید محمدی^۲

مصطفی لیلی^۲

قربان عسگری^۲

چکیده

سابقه و هدف: برای طراحی یک فرآیند جذب سطحی در مقیاس صنعتی لازم است تا مدل سازی و شبیه سازی دقیقی از رفتار دینامیکی سیستم جذب سطحی بستر ثابت صورت گیرد. بر همین اساس این مطالعه با هدف بررسی عملکرد ستون بستر ثابت با پامیس اصلاح شده با ساکاروز در حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول صورت گرفته است.

مواد و روش ها: در این مطالعه تجربی جاذب مورد نیاز برای حذف مترونیدازول از سنگ پامیس تهیه شد. برای اصلاح پامیس از ساکاروز استفاده شد. در این مطالعه، راکتور آزمایشگاهی استفاده شده به شکل استوانه و به طول ۲۰ سانتی متر و قطر ۲ سانتی متر بود. در بررسی عملکرد بستر ثابت در حذف مترونیدازول تاثیر pH، غلظت، زمان تماس بستری بر منحنی شکست مورد بررسی قرار گرفت. در تحلیل منحنی شکست حذف مترونیدازول از مدل های توماس و آدامز بوهارت استفاده شد.

یافته ها: نتایج تعیین سطح پامیس اصلاح شده نشان داد که سطح پامیس اصلاح شده به ازای هر گرم از جاذب از ۸/۴ به ۳۵ افزایش یافت. نتایج بررسی تأثیر pH و غلظت نشان داد با کاهش pH و غلظت آلاینده ورودی زمان کارکرد بستر افزایش می یابد. نتایج بررسی مدل با مدل های آدامز بوهارت و توماس نشان داد مدل توماس مطابقت بیش تری با داده های حاصل از آزمایش دارد.

استنتاج: با توجه به داده های مدل، می توان از مدل توماس برای طراحی و تعیین میزان جاذب در شرایط واقعی استفاده کرد و از فرآیند ستون بستر ثابت با پامیس کربنه شده می توان به عنوان یک روش کارآمد در حذف آنتی بیوتیک ها از آب استفاده کرد.

واژه های کلیدی: مترونیدازول، بستر ثابت، پامیس کربنه، ساکاروز

مقدمه

معمولاً مواد دارویی پس از استفاده به طور ناقص در بدن متابولیزه می شوند و باقیمانده آن ها به همراه متابولیت های شان از طریق ادرار و مدفوع وارد محیط زیست می گردند (۳). از آن جایی که تصفیه خانه های فاضلاب قادر به حذف

در سال های اخیر انتشار آنتی بیوتیک ها در منابع آبی وجود این آلاینده ها در منابع آبی به یکی از بزرگ ترین نگرانی های جهانی مبدل شده است. میزان مصرف سالانه آنتی بیوتیک ها در دنیا ۱۰۰۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰۰ تن می باشد (۲،۱).

E-mail: asgari@umsha.ac.ir

مؤلف مسئول: قربان عسگری - همدان: بلوار شهید فهمیده، دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت

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

۲. دانشیار، مرکز تحقیقات عوام اجتماعی موثر بر سلامت، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۷/۳ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۶/۷/۵ تاریخ تصویب: ۱۳۹۷/۲/۹

کامل این آلاینده‌ها نیستند در نتیجه این آلاینده‌ها به همراه پساب فاضلاب به منابع آبی راه می‌یابند(۴). از جمله مشکلات راه‌یابی آنتی بیوتیک‌ها به محیط زیست می‌توان به بهم خوردن تعادل محیط زیستی ناشی از اثر سمیت آنتی بیوتیک‌ها بر میکروارگانیسم‌ها اشاره کرد. هم‌چنین یکی از مهم‌ترین نگرانی‌های جوامع بین‌المللی مقاومت میکروارگانیسم‌ها به آنتی بیوتیک‌ها می‌باشد(۵،۴). از آنتی بیوتیک‌ها می‌توان به مترونیدازول اشاره کرد که یکی از پرکاربردترین آنتی بیوتیک‌ها در سطح جهان می‌باشد. مترونیدازول دارای خاصیت آنتی باکتریال و ضد التهابی از جمله آنتی بیوتیک‌های دسته نیترومیدازول می‌باشد و عمده موارد استعمال آن جهت درمان عفونت‌های ناشی از باکتری‌های بی‌هوازی و پروتوزوآها است(۳). ساختار این آنتی بیوتیک‌ها حلقوی می‌باشد(۵) و از اثراتی که بر انسان دارد می‌توان به پتانسیل سرطان‌زایی و جهش‌زایی آن‌ها اشاره کرد چرا که این آنتی بیوتیک به DNA لنفوسیت‌ها آسیب می‌رساند(۶،۵). با توجه به موارد ذکر شده و هم‌چنین با توجه به این که در سال‌های اخیر مواد دارویی به‌طور مداوم و بدون هیچ‌گونه محدودیتی به محیط تخلیه می‌شوند، لذا ضرورت کنترل و حذف این آلاینده بدیهی است و بایستی تکنیک‌های موثری جهت حذف این آلاینده‌ها از محیط‌های آبی به کار گرفته شود. از جمله این تکنیک‌ها می‌توان به اکسیداسیون شیمیایی(۶،۵)، فرآیندهای غشایی(۷)، تصفیه زیستی(۸)، تکنیک از ناسیون(۹،۱۰) و جذب(۱۱) اشاره کرد. به دلیل وجود حلقه پایدار نفتول که ساختار اصلی آنتی بیوتیک هاست و هم‌چنین سمی بودن این آلاینده‌ها برای میکروارگانیسم‌ها، تجزیه زیستی آنتی بیوتیک‌ها یا امکان‌پذیر نبوده و یا به مقدار اندک است. با این وجود حذف به روش زیستی در این مورد نمی‌تواند خیلی موثر باشد(۱۲،۱۳). فرآیندهای غشایی نیز به دلیل آسیب‌پذیری بالای غشاء به دلیل وجود حلال‌های آلی موجود در فاضلاب‌های حاوی آنتی بیوتیک‌ها، برای تصفیه این فاضلاب مناسب

نمی‌باشند(۵). فرآیند جذب سطحی در مقایسه با سایر تکنیک‌های تصفیه از نظر هزینه اولیه، استفاده مجدد از پساب، سهولت و انعطاف‌پذیری طراحی، بهره‌برداری و نگهداری آسان، عدم وجود حساسیت نسبت به آلاینده‌ها و ترکیبات سمی، مورد توجه بیش‌تری قرار گرفته است. می‌توان کیفیت بالای پساب حاصله و هم‌چنین عدم تشکیل رادیکال‌های آزاد و مواد مضر از دیگر مزایای روش جذب به حساب آورد(۱۴). یکی از جاذب‌هایی که در سال‌های اخیر بیش‌ترین کاربرد را به خود اختصاص داده، پامیس یا پوکه معدنی، یک سنگ آتشفشانی سبک می‌باشد که به طور گسترده و با قیمت پایین در دسترس است (معدن سنگ پامیس در ایران: منطقه قروه استان کردستان، اردبیل، بستان آباد تبریز، تیکمه داش آذربایجان غربی، کرمانشاه، دامنه‌های البرز، کرمان، سیستان و بلوچستان و در برخی مناطق استان خراسان می‌باشد). رنگ آن سفید مایل به زرد و در اثر انباشته شدن خاکسترهای آتشفشانی و آهسته سرد شدن آن‌ها همراه با انبساط ناشی از حباب‌های به وجود آمده توسط بخار و گازهای موجود در آن به وجود می‌آید. درجه سختی بالا (تا ۸۵ درصد) باعث شده که فرآیند جذب روی آن به آسانی صورت گیرد و هم‌چنین به آسانی فرآوری و اصلاح می‌شود. از این رو سنگ پامیس به عنوان یک جاذب مطرح می‌باشد و نوع اصلی و اصلاح شده آن برای حذف آلودگی‌ها توسعه پیدا کرده است(۱۵).

به منظور طراحی بهینه یک فرآیند جذب سطحی در مقیاس واقعی لازم است تا مدل‌سازی و شبیه‌سازی دقیقی از رفتار دینامیکی ستون جذب سطحی بستر ثابت صورت گیرد. لازمه طراحی صحیح و خالی از نقص فرآیندهای ستونی جذب سطحی، پیش‌بینی پروفایل غلظت- زمان یا همان منحنی شکست برای جریان خروجی از ستون است(۱۶،۱۷). در پژوهش حاضر، حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول با استفاده از ستون جاذب بستر ثابت حاوی پامیس کربنه شده با جریان رو

به بالا مورد بررسی قرار گرفته است. تاثیر پارامترهایی هم چون pH، دبی فاضلاب ورودی، غلظت اولیه آلاینده و ارتفاع بستر ستون در منحنی شکست جذب مترونیدازول در پامیسه کربنه شده مورد بررسی قرار گرفت. از مدل‌های توماس و آدام بوهارت برای مدل‌سازی منحنی‌های شکست استفاده شد و مقادیر پارامترهای هر مدل در شرایط مختلف عملیاتی ستون، تعیین گردید.

آزمایش FTIR توسط دستگاه Perkin Elmer Spectrum مدل ۱۶۰۰ انجام گرفت. جهت تعیین pH_{PZC} پامیس اصلاح شده، ابتدا محلول کلرید سدیم ۰/۰۱ مولار به عنوان الکترولیت تهیه و به میزان ۳۰ میلی‌لیتر در ۶ بشر ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد. سپس با اسید هیدروکلریک و سود ۰/۰۱ مولار pH محلول‌ها در محدوده ۲ تا ۱۲ تنظیم گردید و در هر بشر میزان جرمی ۰/۵ گرم از پامیس کربنه شده اضافه شد. بشرها به مدت ۴۸ ساعت روی شیک با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه قرار گرفتند. پس از گذر زمان ذکر شده pH نهایی محلول‌ها قرائت گردید و در نهایت بعد از رسم منحنی تغییرات pH در مقابل pH اولیه، pH_{ZPC} به دست آمد (۲۱،۲۰). برای تهیه نمونه‌های مورد نیاز، ابتدا محلول استوک مترونیدازول (تهیه شده از شرکت سیگما آلدریج با درصد خلوص ۹۹ درصد) با حل ۱ گرم مترونیدازول در آب مقطر درست شد. اندازه‌گیری غلظت آنتی‌بیوتیک مترونیدازول نیز با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر با مدل DR5000 در طول موج ۳۲۰ نانومتر انجام گرفت (۲۲). در این تحقیق از پمپ پرستالتیک مدل Thomas-SR25 S3000 که توانایی تامین دبی‌هایی در حد میلی‌لیتر در دقیقه را دارد، استفاده و تامین دبی‌ای مورد نظر از طریق تغییر تعداد دور صورت پذیرفت.

تعیین ظرفیت جذب و زمان تعادل جذب مترونیدازول در پامیس خام و اصلاح شده

در این مطالعه برای به دست آوردن زمان تعادل جذب مترونیدازول در پامیس خام و اصلاح شده در حالت ناپیوسته محلول مترونیدازول با غلظت اولیه ۱۵ تا ۱۰۰ میلی‌گرم تهیه گردید و مقدار ۰/۲۵ گرم از پامیس خام و اصلاح شده دانه‌بندی شده به هریک از نمونه‌ها اضافه شد. pH نمونه‌های تهیه شده در فاصله ۵ تا ۵/۵ تنظیم شد و با قرار دادن مگنت در داخل هر ارلن، ارلن‌ها روی یک هم‌زن مغناطیسی در داخل شیک

مطالعه حاضر به روش تجربی انجام شده است

تهیه و آماده سازی جاذب

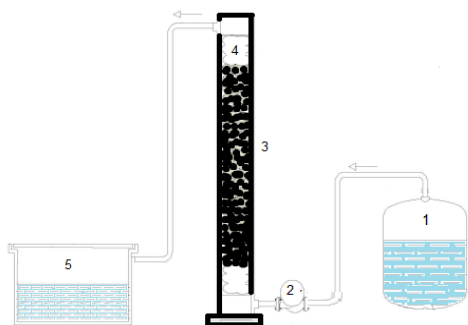
پامیس مورد استفاده در این پژوهش از منطقه تیکمه داش آذربایجان غربی تهیه گردید. پامیس تهیه شده با آب مقطر چندین بار شسته شد و پامیس شسته شده در آون در دمای 105°C به مدت ۱۴ ساعت خشک شد و بعد از آسیاب با الک استاندارد ASTM با مش شماره ۲۰ (0.85mm) دانه‌بندی شد (۱۸). در ادامه جهت کربنه کردن پامیس، به نسبت ۲ به ۱ ساکارز و پامیس را با هم مخلوط کرده و مقداری آب مقطر در حدی که ساکارز به طور کامل در آب حل شود، به آن اضافه گردید. پس از آن مخلوط حاصل در دستگاه آون به مدت ۲۴ ساعت در دمای 105°C جهت خشک کردن گذاشته شد و در مرحله بعد نمونه حاصل در کوره در دمای 50 ± 50°C به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. به این طریق پامیس کربنه شده آماده و در بطری‌های شیشه‌ای نگهداری شد (۱۹،۱۸). برای تعیین خصوصیات ظاهری و ساختاری پامیس اصلاح شده از تکنیک‌های پراکنش پرتو ایکس ((X-Ray diffraction (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی ((Scanning Electron microscope (SEM) شرکت فیلیپس و تعیین سطح ویژه آن از ایزوترم ((Brouner-Emmet-Teller (BET) و نسخه پنجم نرم‌افزار Belsorp ژاپن استفاده شد. حجم کل حفره‌ها و میانگین قطر حفره‌ها از داده‌های BET اندازه‌گیری شد. دستگاه XRD استفاده شده در این مطالعه ساخت شرکت

مواد و روش‌ها

مطالعه حاضر به روش تجربی انجام شده است

تهیه و آماده سازی جاذب

پامیس مورد استفاده در این پژوهش از منطقه تیکمه داش آذربایجان غربی تهیه گردید. پامیس تهیه شده با آب مقطر چندین بار شسته شد و پامیس شسته شده در آون در دمای 105°C به مدت ۱۴ ساعت خشک شد و بعد از آسیاب با الک استاندارد ASTM با مش شماره ۲۰ (0.85mm) دانه‌بندی شد (۱۸). در ادامه جهت کربنه کردن پامیس، به نسبت ۲ به ۱ ساکارز و پامیس را با هم مخلوط کرده و مقداری آب مقطر در حدی که ساکارز به طور کامل در آب حل شود، به آن اضافه گردید. پس از آن مخلوط حاصل در دستگاه آون به مدت ۲۴ ساعت در دمای 105°C جهت خشک کردن گذاشته شد و در مرحله بعد نمونه حاصل در کوره در دمای 50 ± 50°C به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. به این طریق پامیس کربنه شده آماده و در بطری‌های شیشه‌ای نگهداری شد (۱۹،۱۸). برای تعیین خصوصیات ظاهری و ساختاری پامیس اصلاح شده از تکنیک‌های پراکنش پرتو ایکس ((X-Ray diffraction (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی ((Scanning Electron microscope (SEM) شرکت فیلیپس و تعیین سطح ویژه آن از ایزوترم ((Brouner-Emmet-Teller (BET) و نسخه پنجم نرم‌افزار Belsorp ژاپن استفاده شد. حجم کل حفره‌ها و میانگین قطر حفره‌ها از داده‌های BET اندازه‌گیری شد. دستگاه XRD استفاده شده در این مطالعه ساخت شرکت



تصویر شماره ۱: دیاگرام شماتیک از ستون آزمایشگاهی مورد استفاده (۱- مخزن محلول مترونیدازول ورودی ۲- پمپ پراستالتیک ۳- ستون بستر ثابت ۴- پشم شیشه ۵- مخزن جمع آوری خروجی)

مقدار جرم جاذب به منظور تامین هر یک از ارتفاع‌های ۱۰، ۱۵ و ۲۰ سانتی متر با توجه به شکل ستون به ترتیب برابر با ۱۸، ۲۷ و ۳۶ گرم تعیین شد. در ستون پر شده از پامیس کربنه شده، نمونه‌های حاوی مترونیدازول با pH، غلظت و با دبی مشخص با پمپ وارد راکتور شد. از لحظه وارد شدن آنتی‌بیوتیک به کف بستر ستون، زمان نمونه‌برداری ثبت گردید. در ادامه به منظور بررسی تاثیر ارتفاع بستر، در فواصل زمانی مختلف از ارتفاع‌های ۱۰، ۱۵ و ۲۰ سانتی متر ستون نمونه‌برداری شد. به منظور بررسی تاثیر غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک مترونیدازول و pH محلول ورودی به ستون بر میزان و رفتار جذب مترونیدازول توسط ماده جاذب، سه غلظت ۳۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر مترونیدازول و pHهای مختلف ۵، ۷ و ۱۰ در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه نقطه شکست و تخلیه بستر به ترتیب نقاطی در نظر گرفته شد که غلظت مترونیدازول خروجی از ستون به ترتیب به مقدار 1mg/L (استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا برای آنتی‌بیوتیک‌ها در پساب تصفیه شده)، و ۹۵ درصد غلظت مترونیدازول ورودی برسد (۲۲۸).

مشخصه های رفتار ستون جاذب

به منظور تجزیه و تحلیل منحنی شکست و بررسی کارایی ستون بستر ثابت به کار برده شده در این مطالعه

انکوباتور قرار داده شدند. سپس با نمونه‌برداری از هر ارلن در فواصل زمانی مشخص، غلظت مترونیدازول باقیمانده با استفاده از اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. با توجه به نتایج به دست آمده از آزمایشات ناپیوسته ظرفیت جذب تعیین گردید. جهت تعیین ظرفیت جذب از رابطه زیر استفاده شد (۲۱،۲۰).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad \text{رابطه شماره ۱:}$$

در این رابطه:

q_e : مترونیدازول جذب شده در جاذب (mg/g)

C_0 : غلظت اولیه مترونیدازول (mg/l)

C_e : غلظت تعادلی مترونیدازول بعد از برقراری تعادل (mg/l)

V : حجم مایع در داخل راکتور (l)

M : جرم جاذب (g)

برای تعیین ایزوترم جذب مترونیدازول توسط پامیس خام و اصلاح شده از حالت خطی معادلات عمومی مدل‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد. برای بررسی تطابق داده‌ها با این مدل‌های جذب از حالت‌های خطی معادلات کلی این مدل‌ها (معادلات ۲ و ۳) استفاده شد (۲۱،۲۰،۱۵).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max} b} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad \text{رابطه شماره ۲:}$$

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log c_e \quad \text{رابطه شماره ۳:}$$

بررسی عملکرد پامیس اصلاح شده در ستون بستر ثابت با جریان بالا رونده

در این تحقیق به منظور بررسی عملکرد پامیس کربنه شده از ستونی از جنس شیشه پیرکس در مقیاس آزمایشگاهی که در تصویر شماره ۱ نشان داده شده، استفاده شد. ارتفاع کل ستون ۳۰ سانتی‌متر و قطر ۲ سانتی‌متر به عنوان راکتور با جریان بالا رونده و بستر ثابت مورد استفاده قرار گرفت. به منظور جلوگیری از خارج شدن گرانول‌های پامیس کربنه شده از بستر ستون، در قسمت بالا و پایین بستر از پشم شیشه به عنوان نگهدارنده ستون استفاده شد.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{Th} q_0 m}{Q} - k_{Th} C_0 t \quad 9$$

C_0 و C : غلظت آلاینده به ترتیب در جریان خروجی و ورودی (mg/L).

K_{Th} : ثابت سرعت توماس (ml/min.mg)

Q : شدت جریان (ml/min)

q_0 : حداکثر ظرفیت جذب (mg/g)

m : جرم جاذب خشک (g)

t : زمان (min)

مقادیر K_{Th} و q_0 که به ترتیب بیانگر ثابت سرعت توماس و حداکثر ظرفیت جذب می‌باشند و می‌توان از رسم نمودار $\ln[(C_0/C_t)-1]$ در برابر t تعیین نمود (۲۳).

معادله آدامز-بوهارت: به صورت زیر می‌باشد (۲۶،۲۷).

$$t = \left(\frac{N_0}{C_0 V}\right) X - \frac{1}{K C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_b} - 1\right) \quad 10$$

C_0 : غلظت اولیه آلاینده (mg/L)

C_b : غلظت پیش‌بینی شده در نقطه شکست (mg/L)

k : ثابت سرعت جذب سطحی (L/mg.min)

N_0 : ظرفیت جذب (mg/L)

X : ارتفاع بستر (cm)

V : سرعت خطی تزریق نمونه به بستر (cm/min)

t : زمان در سرویس ستون (min)

یافته‌ها

تعیین مشخصات جاذب تهیه شده از پامیس اصلاح شده آنالیز ساختار پامیس خام و اصلاح شده با استفاده از تکنیک XRD تعیین شد (نمودار شماره ۱). پیک‌های XRD در زاویه‌های $20=32^\circ, 29, 49.09^\circ, 63.53^\circ, 26.61^\circ, 23.49^\circ$ که SiO_2 ترکیب اصلی در ساختار پامیس می‌باشد. در پامیس کربنه شده، پیک‌های XRD در زاویه‌ای $20=9.1^\circ, 56.1^\circ, 76.2^\circ$ وجود کربن گرافیتی (graphitized carbon) را نشان می‌دهد (۲۸،۲۶،۱۹). هم‌چنین پیک XRD در زاویه‌ای $20=25.5^\circ$ وجود

در حذف متروئیدازول، کل حجم نمونه تصفیه شده، کل متروئیدازول جذب شده، حداکثر ظرفیت جذب ستون و درصد حذف متروئیدازول توسط بستر ثابت محاسبه شد. کل حجم نمونه تصفیه شده v_{eff} بر حسب میلی‌لیتر توسط رابطه زیر محاسبه شد، در این رابطه منظور از t_{total} کل زمانی است که بستر در مدار بوده است (۲۴،۲۳).

$$V_{eff} = Q \times t_{total} \quad 4$$

کل مقدار متروئیدازول جذب شده توسط بستر ستون (q_{total}) برای یک میزان جریان ورودی و غلظت ورودی مشخص از طریق انتگرال‌گیری منحنی غلظت جذب شده (C_{ad}) در مقابل زمان (t) محاسبه شد. سطح زیر منحنی شکست در رابطه زیر (۵) قرار داده شد و کل جرم جذب شده t_{total} بر حسب (mg) بر اساس رابطه (۵) زیر برآورد گردید.

$$q_{total} = \frac{Q \times A}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} (C_0 - C_e) dt \quad 5$$

در این رابطه Q (ml.min⁻¹) میزان دبی جریان، C_0 غلظت آلاینده ورودی به ستون mg/l و t_{total} کل زمان بهره‌برداری از ستون می‌باشد. کل مقدار متروئیدازول ورودی به ستون m_{total} بر حسب میلی‌گرم نیز از معادله (۶) محاسبه گردید (۲۶،۲۵،۲۳).

$$m_{total} = \frac{Q \times C_0 \times t_{total}}{1000} \quad 6$$

مقدار کل آلاینده ورودی به ستون m بر حسب میلی‌گرم برلیتر از رابطه (۷) محاسبه شد.

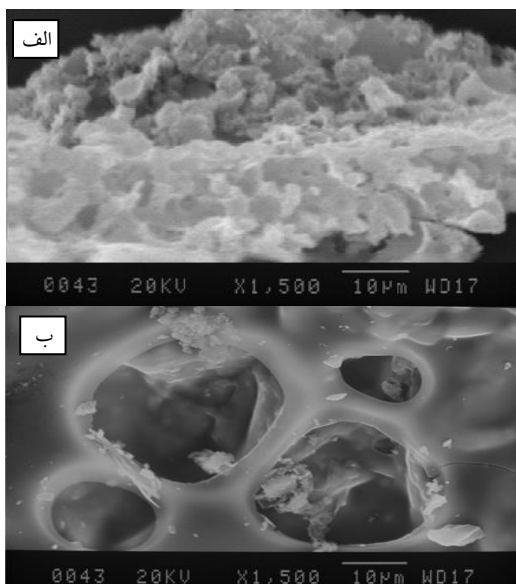
$$m = \frac{C_0 V_{eff}}{1000} \quad 7$$

کل متروئیدازول حذف شده توسط ستون یا به عبارت دیگر راندمان حذف آلاینده توسط بستر ستون از رابطه (۸) محاسبه گردید.

$$\text{درصد حذف آلاینده (\%)} = \frac{q_{total}}{m_{total}} \times 100 \quad 8$$

بعد از تعیین منحنی شکست و پارامترهای موثر در عملکرد ستون، داده‌های به دست آمده با مدل‌های توماس و آدامز - بوهارت برازش داده شد. معادله مدل توماس به صورت زیر می‌باشد:

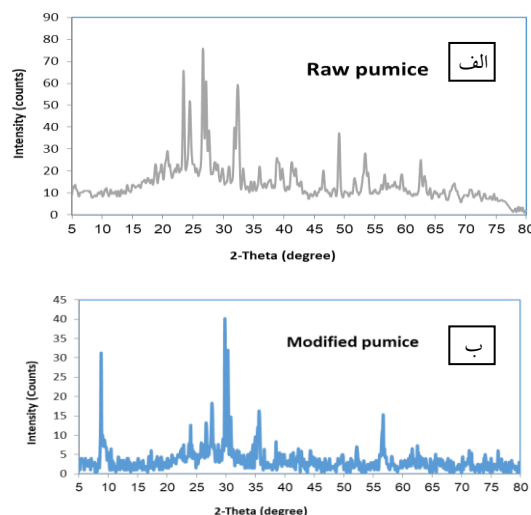
درصد کمتری وجود دارند. نتایج حاصل از تعیین pH_{PZC} نشان داد pH_{PZC} پامیس خام ۸/۲ است و هم چنین پامیس اصلاح شده ۶/۵ می باشد.



تصویر شماره ۱: نتایج حاصل از آنالیز سطح SEM (الف- نمونه خام ب- اصلاح شده)

بر اساس محاسبات انجام شده با نرم افزار Belsorp و استفاده از ایزوترم BET و میزان جذب گاز ازت سطح ویژه این جاذب حدوداً ۳۵ مترمربع بر گرم تعیین گردید. حجم روزنه‌ای مزوپور پامیس کربنه شده $8.2282 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ g}^{-1}$ تعیین شد. نتایج آنالیز BET پامیس خام نشان داد، پامیس خام دارای سطح ویژه $1.1 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ g}^{-1}$ می باشد. با توجه به نتایج آنالیز FT-IR که در نمودار شماره ۳ ارائه شده است، نتایج نشان می دهد پامیس خام دارای گروه‌های عاملی OH ، Si-O و Al-O می باشد. پیک 464 cm^{-1} و 792 cm^{-1} مربوط به شکل خمیدگی باندهای Si-O-Si و $1051/81 \text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش ممتد مربوط به باندهای Si-O و Al است. هم چنین، پیک محدوده 1640 و $3443/19/89 \text{ cm}^{-1}$ به باندهای OH می باشد که در اثر جذب رطوبت و آب

ساختار گرافن مانند را (graphene like structure) در پامیس اصلاح شده نشان می دهد (۲۶). مواد آمورفی (بی شکل) نیز در پامیس خام در پیک‌های XRD در زاویه‌های بین 5.1° تا 18.89° و هم چنین در پیک‌های در زاویه‌های بین 69.1° تا 80° قابل مشاهده است.

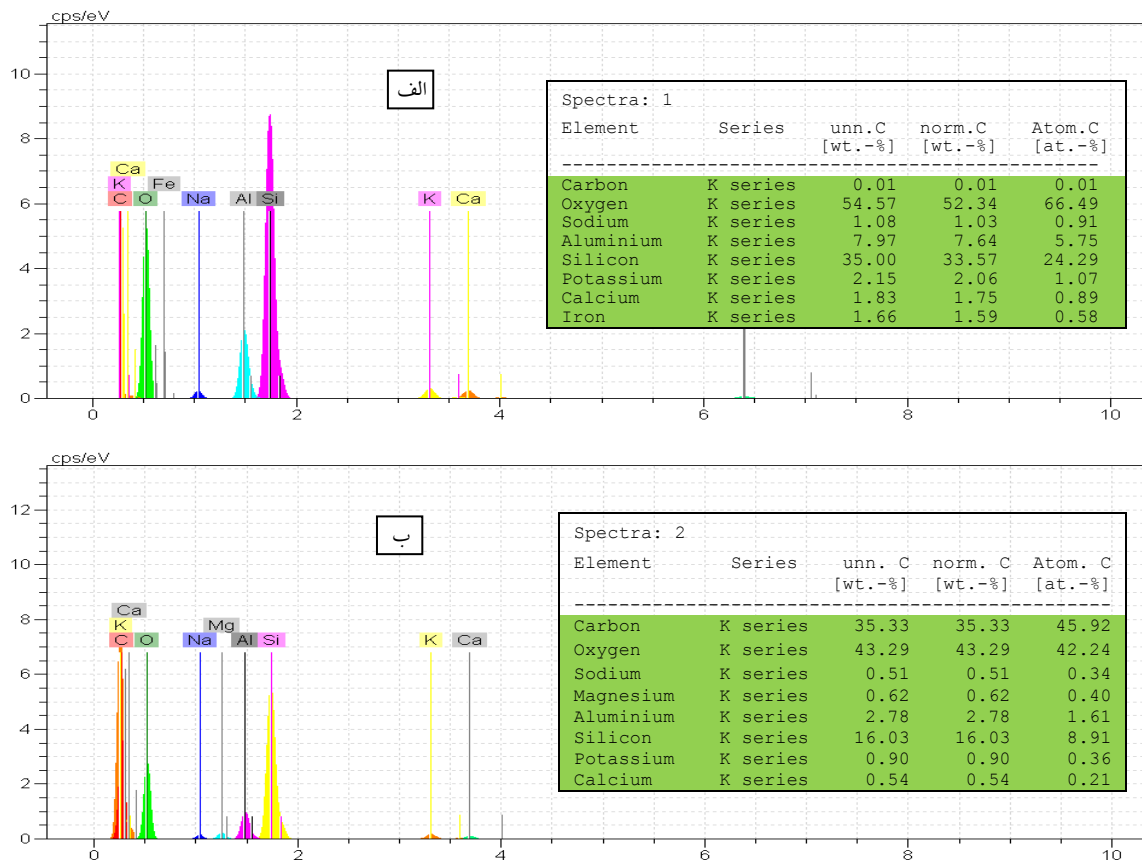


نمودار شماره ۱: (الف) XRD پامیس خام، (ب) اصلاح شده XRD پامیس اصلاح شده

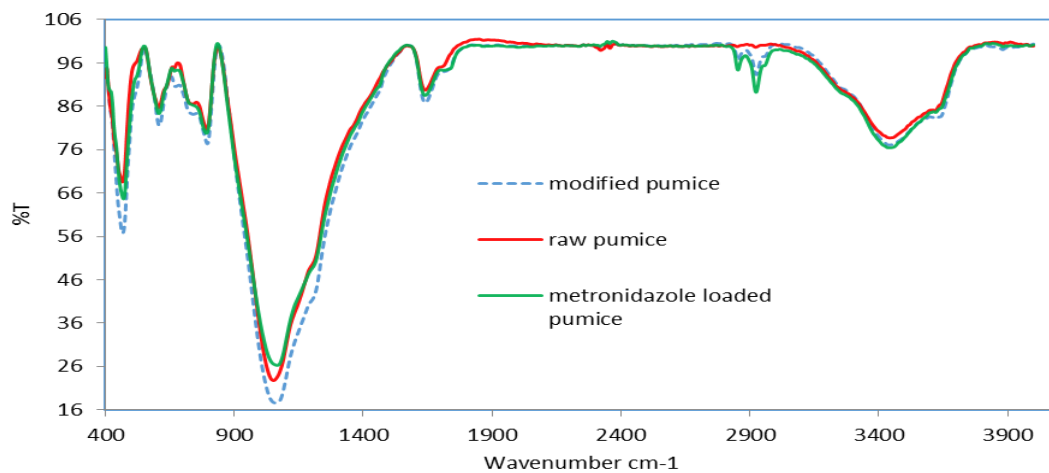
نتایج حاصل SEM پامیس خام اصلاح شده در تصویر شماره ۱ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که سطح پامیس اصلاح شده (الف)، سطح منظم و پرمنفذی نسبت به سطح پامیس خام (ب) دارد و روزنه‌های آن به خوبی باز شده است. از تصویر SEM واضح است که سطح پامیس کاملاً توسط مواد نانو ساختار کربن پوشیده شده است. نتایج آنالیز عنصری پامیس خام و اصلاح شده در نمودار شماره ۲ (الف و ب) نشان داده شده است. سیگنال کربن در نتایج آنالیز عنصری به وضوح نشان می دهد که سطح پامیس توسط کربن پوشیده شده است. پامیس خام عمدتاً از اکسیژن، سیلیس، آلومینیم، پتاسیم، منیزیم، سدیم و کلسیم تشکیل شده است. نتایج آنالیز عنصری نشان می دهد که پامیس خام تنها دارای 0.1% درصد کربن می باشد. در پامیس اصلاح شده درصد کربن تا $35/33\%$ درصد افزایش یافته است. بقیه عناصر که در بالا اشاره شده در پامیس خام با

روی جاذب است. نتایج نشان می‌دهد باندهای مربوط به Al-O و Si-O بیش‌ترین تغییر بعد از جذب میترونیدازول را داشته است. تشکیل پیک $2927/2 \text{ cm}^{-1}$ بیانگر افزودن گروه عاملی C-H در پامیس بعد از اصلاح می‌باشد.

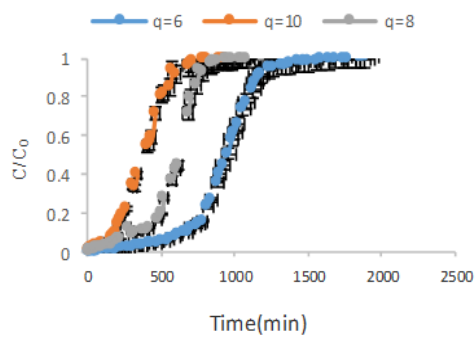
از محیط اطراف در پامیس تشکیل شده است (۲۸،۱۵). نتایج FTIR نشان می‌دهد که باندهای مربوط به Si-O و Al-O در پامیس اصلاح شده بیش‌تر است و تغییر شدت پراکنش در محدوده طول موج $1051/81 \text{ cm}^{-1}$ در مورد پامیس اصلاح شده بیانگر افزودن برخی گروه‌های عاملی



نمودار شماره ۲: الف: آنالیز عنصری پامیس خام ب: آنالیز عنصری پامیس اصلاح شده

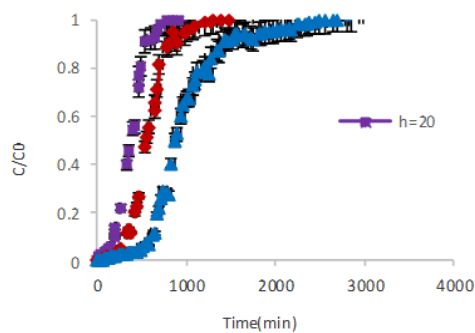


نمودار شماره ۳: نتایج حاصل از آنالیز FT-IR (۱- بعد از جذب ۲- نمونه خام ۳- اصلاح شده)



نمودار شماره ۵: منحنی شکست ستون در دبی های مختلف (ارتفاع ۱۰ سانتی متر ستون بستر ثابت، pH=5، غلظت ۳۰ میلی گرم در لیتر مترونیدازول)

تأثیر ارتفاع های مختلف ستون بستر ثابت بر منحنی شکست نتایج حاصل از تاثیر ارتفاع های مختلف ستون بستر ثابت بر منحنی شکست در نمودار شماره ۶ نشان داده شده است.



نمودار شماره ۶: منحنی شکست ستون بستر ثابت در ارتفاع های مختلف (دبی ۶ میلی لیتر در دقیقه، pH=5، غلظت ۳۰ میلی گرم در لیتر مترونیدازول)

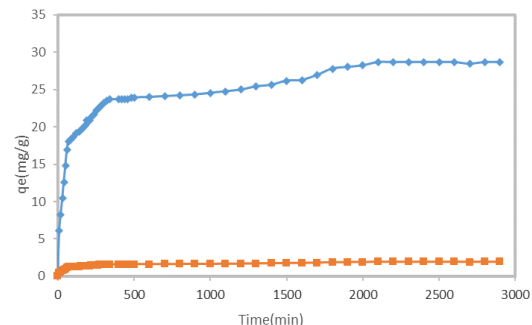
این شکل به طور واضح نشان می دهد که با افزایش ارتفاع ستون زمان تخلیه، زمان تماس آلاینده با جاذب، هم چنین حجم فاضلاب عبوری افزایش می یابد. راندمان حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول با افزایش میزان جاذب، روند رو به افزایشی دارد. با توجه به نتایج به دست آمده در این بخش (جدول شماره ۱) ظرفیت های جذب ۸/۴ تا ۲۵/۸۳ میلی گرم بر گرم به ترتیب در عمق های ستون ۱۰، ۱۵ و ۲۰ سانتی متر ثبت گردید.

تأثیر غلظت مترونیدازول بر منحنی شکست

نتایج حاصل از بررسی تاثیر غلظت مترونیدازول بر

زمان تعادل و ایزوترم های جذب

نتایج حاصل از تعیین زمان تعادل برای غلظت های مختلف مترونیدازول در نمودار شماره ۴ نشان داده شده است. همان طوری که نتایج نشان می دهد با افزایش زمان تماس میزان جذب مترونیدازول در پامیس اصلاح شده افزایش یافته است و حداکثر ظرفیت جذب بعد از ۲۹۰۰ دقیقه ۲۸ میلی گرم بر گرم رسید. در حالی که نتایج نشان می دهد، جذب مترونیدازول در پامیس خام در دقیقه اول به تعادل رسیده و ظرفیت جذب تجربی آن ۲/۲ میلی گرم بر گرم می باشد. برآزش داده های تعادلی با مدل های لانگمیر و فروندلیخ و بررسی ضرائب همبستگی برآزش این دو مدل جذب نشان داد که جذب مترونیدازول روی پامیس اصلاح شده از ایزوترم جذب لانگمیر تبعیت می کند ($R^2 = 0.998$) و مقادیر ضرائب ثابت b و Q_{max} به ترتیب ۰/۶ و ۳۱ mg/g می باشد. هم چنین نتایج نشان داد جذب مترونیدازول روی پامیس خام از مدل فروندلیخ تبعیت می کند ($R^2 = 0.98$).

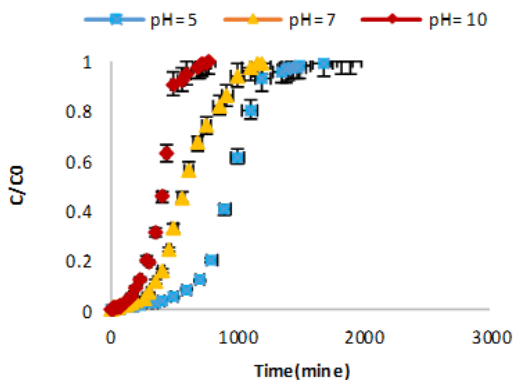


نمودار شماره ۴: تعیین زمان تعادل

بررسی تأثیر دبی جریان بر منحنی شکست

نتایج حاصل از بررسی تاثیر میزان جریان عبوری از بستر در نمودار شماره ۵ نشان داده شده است. همان طور که در نمودار شماره ۵ مشاهده می شود با افزایش دبی جریان، زمان شکست و اشباع شدن بستر زودتر اتفاق می افتد و درعین حال علاوه بر افزایش شیب منحنی های شکست، همان طور که در جدول شماره ۱ نشان داده شده است، در دبی های بالاتر ظرفیت جذب جاذب نیز به میزان قابل توجهی کاهش می یابد.

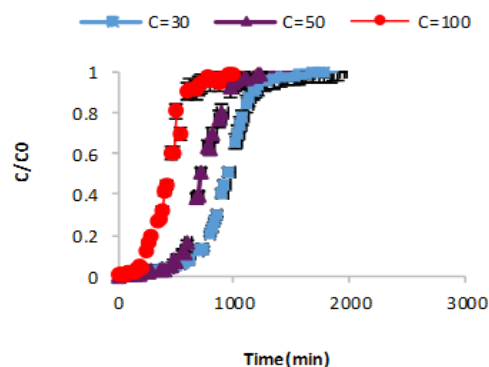
در نمودار شماره ۸ نشان داده شده است. این شکل به طور واضح نشان می‌دهد که جذب آنتی‌بیوتیک مترونیدازول از pH های محلول تأثیر می‌پذیرد. همان‌طور که در نمودار شماره ۸ مشاهده می‌شود حداکثر راندمان ستون در pH برابر ۵ حاصل شده است.



نمودار شماره ۸: منحنی شکست ستون بستر ثابت در pH های مختلف فاضلاب ورودی (ارتفاع ۱۰ سانتی‌متر ستون بستر ثابت، غلظت آنتی‌بیوتیک ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، دبی ۶ میلی‌لیتر در دقیقه مترونیدازول)

نتایج حاصل بررسی مدل‌های توماس و آدامز-بوهارت و پارامتر تعیین شده در هر مدل به ترتیب در جداول شماره ۲ و ۳ نشان داده شده است. نتایج آنالیز داده‌های مدل نشان داد که جذب مترونیدازول در پامیس اصلاح شده از مدل توماس تبعیت می‌کند.

منحنی شکست در نمودار شماره ۷ نشان داده شده است. با توجه به نمودار شماره ۷ مشاهده می‌شود، زمان رسیدن به نقطه شکست و تخلیه با افزایش غلظت آلاینده ورودی به ستون کاهش می‌یابد. در غلظت‌های ورودی کم‌تر، منحنی‌های شکست کشیده‌تر و شیب آن‌ها کم‌تر می‌شود و به مراتب نقاط شکست و تخلیه ستون در زمان‌های طولانی‌تری اتفاق می‌افتد. با افزایش غلظت مترونیدازول از ۳۰ به ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، ظرفیت جذب ستون به ترتیب از ۱۴/۴۵ به ۲۵/۸۳ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافته است (جدول شماره ۱).



نمودار شماره ۷: منحنی شکست ستون بستر ثابت در غلظت‌های مختلف فاضلاب ورودی (ارتفاع ۱۰ سانتی‌متر ستون بستر ثابت، pH=5، دبی ۶ میلی‌لیتر در دقیقه مترونیدازول)

تأثیر pH های مختلف بر منحنی شکست

نتایج آزمایشات تأثیر pH های مختلف بر منحنی شکست جذب مترونیدازول توسط پامیس کربنه شده

جدول شماره ۱: پارامترهای مورد مطالعه و نتایج حاصل از ستون بستر ثابت برای حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول با استفاده از پامیس اصلاح شده

غلظت (mg/L)	دبی (ml/min)	ارتفاع (cm)	pH	عمر بستر (min)	جرم جذب شده (M (mg))	ظرفیت جذب کل (q _{total} (mg/g))	ظرفیت جذب تعادلی (q _e (mg/g))	کل حجم نمونه تصفیه شده (veff(ml))	راندمان حذف (Y(%))
۳۰	۶	۱۰	۵	۱۸۰۰	۳۲۴	۲۶۲.۵۶	۱۴.۴۵	۱۰۸۰۰	۸۱.۰۴
۳۰	۶	۱۵	۵	۲۵۰۰	۴۵۰	۳۷۹.۸۹	۱۳.۹	۱۵۰۰۰	۸۴.۴۲
۳۰	۶	۲۰	۵	۴۹۰۰	۸۸۲	۸۰۳.۹۴	۲۴.۲۱	۲۹۴۰۰	۹۱.۱۵
۳۰	۶	۱۰	۵	۱۸۰۰	۳۲۴	۲۶۲.۵۶	۱۴.۴۵	۱۰۸۰۰	۸۱.۰۴
۳۰	۸	۱۰	۵	۱۱۰۰	۲۶۴	۲۰۴.۷۵	۱۱.۲۷	۸۸۰۰	۷۷.۵۶
۳۰	۱۰	۱۰	۵	۹۶۰	۲۸۸	۱۸۷.۷۴	۱۰.۳۳	۹۶۰۰	۶۵.۱۹
۳۰	۶	۱۰	۵	۱۸۰۰	۳۲۴	۲۶۲.۵۶	۱۴.۴۵	۱۰۸۰۰	۸۱.۰۴
۵۰	۶	۱۰	۵	۱۲۳۰	۳۶۹	۲۹۲.۶۵	۱۶.۱۱	۷۳۸۰	۷۹.۳۱
۱۰۰	۶	۱۰	۵	۱۰۲۰	۶۱۲	۴۶۹.۰۹	۲۵.۸۳	۹۱۲۰	۷۶.۶۵
۳۰	۶	۱۰	۵	۱۸۰۰	۳۲۴	۲۶۲.۶۵	۱۴.۴۵	۱۰۸۰۰	۸۱.۰۴
۳۰	۶	۱۰	۷	۱۲۰۰	۲۱۶	۱۵۶.۴۴	۸.۶۱	۷۲۰۰	۷۲.۴۳
۳۰	۶	۱۰	۱۰	۷۸۰	۱۴۰/۴	۸۱.۰۳	۴.۴۶	۴۶۸۰	۵۷.۷۲

جدول شماره ۲: پارامترهای مدل توماس تعیین شده تحت شرایط راهبری مختلف ستون بستر ثابت

R ²	Thomas (mL/min.mg)	$K_{TH} \times 10^{-4}$ $\times 10^{-4}$ q _s (mg/L)	PH	ارتفاع بستر (Z(cm))	دبی (Q(mg/L))	غلظت اولیه C ₀ (mg/L)
۰/۹۸۳۳	۲/۲۴	۲۲/۲۹۵	۵	۱۰	۶	۳۰
۰/۹۷۸۴	۱/۶۳	۲۲/۰۴	۵	۱۵	۶	۳۰
۰/۹۶۰۱	۰/۸۳	۲۵/۲۹	۵	۲۰	۶	۳۰
۰/۹۸۳۳	۲/۲۴	۲۲/۲۹	۵	۱۰	۶	۳۰
۰/۹۵۸۲	۲/۳۶	۱۷/۲۰۵	۵	۱۰	۸	۳۰
۰/۹۹۰۴	۴/۰۶	۱۵/۵۶	۵	۱۰	۱۰	۳۰
۰/۹۸۳۳	۲/۲۴	۲۲/۲۹	۵	۱۰	۶	۳۰
۰/۹۸۹۶	۲/۶۳	۱۵/۲۶	۷	۱۰	۶	۳۰
۰/۹۸۶۱	۴/۸۳	۹/۴۳	۱۰	۱۰	۶	۳۰
۰/۹۸۳۳	۲/۲۴	۲۲/۲۹	۵	۱۰	۶	۳۰
۰/۷۸۹۴	۱/۰۶	۳۶/۴۸	۵	۱۰	۶	۵۰
۰/۷۵۳۴	۰/۸۵	۵۱/۲۳	۵	۱۰	۶	۱۰۰

جدول شماره ۳: پارامترهای مدل آدامز-بوهارت تحت شرایط مختلف راهبری مختلف ستون بستر ثابت

R ²	Adams-Bohart (L/mg min)	$K_{AB} \times 10^{-4}$ $\times 10^{-4}$ N ₀	PH	ارتفاع بستر (Z(cm))	دبی (Q(mg/L))	غلظت اولیه C ₀ (mg/L)
۰/۸۹۰۷	۰/۳۵۷۷	۴۰۳۳/۹۳	۵	۱۰	۶	۳۰
۰/۸۵۸۴	۰/۳۸۶۰	۵۸۸۷/۶۳	۵	۱۵	۶	۳۰
۰/۷۷۵۴	۰/۳۳۶۴	۶۴۲۲/۴۹	۵	۲۰	۶	۳۰
۰/۸۹۰۷	۰/۳۵۷۷	۴۰۳۳/۹۳	۵	۱۰	۶	۳۰
۰/۶۹۹۷	۰/۸۲۴۵	۳۲۰۹/۰۵	۵	۱۰	۸	۳۰
۰/۶۹۸۳	۰/۹۰۴۷	۲۵۵۹/۵۷	۵	۱۰	۱۰	۳۰
۰/۸۹۱۷	۰/۳۵۷۷	۴۰۳۳/۹۳	۵	۱۰	۶	۳۰
۰/۹۳۸۳	۰/۲۱۲۱	۹۰۹۱/۲۶۴	۵	۱۰	۶	۵۰
۰/۸۱۰۵	۰/۱۳۰۶	۱۹۶۳۷/۱۳	۵	۱۰	۶	۱۰۰
۰/۸۹۰۷	۰/۳۵۷۷	۴۰۳۳/۹۳	۵	۱۰	۶	۳۰
۰/۹۵۲۵	۱/۰۴۴۷	۲۲۸۹/۵۳	۷	۱۰	۶	۳۰
۰/۶۲۱۷	۲/۱۶۲۵	۱۹۹۹/۲۷	۱۰	۱۰	۶	۳۰

بحث

تعیین مشخصات ظاهری و ترکیبات موجود در ساختار یک جاذب یکی از مهم ترین نکات در فرآیند جذب است که باید مورد توجه قرار گیرد. همان طور که نتایج حاصل از طیف SEM برای پامیس و پامیس اصلاح شده با کربن نشان داد، بعد از اصلاح در ساختار پامیس تغییراتی ایجاد شده است به طوری که به نظر می رسد سطح جاذب پس از اصلاح دارای خلل و فرج بیش تری نسبت به حالت اولیه خود (پامیس خام) پیدا کرده است که این امر منجر به افزایش سطح ویژه (BET) پامیس اصلاح شده نسبت به پامیس خام شده است. کربنه کردن در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد باعث افزایش حجم روزه مزوپور پامیس اصلاح شده،

شده است. با افزایش حجم روزه ای میزان جذب گاز نیتروژن در جاذب تهیه شده که در آزمایش تعیین BET استفاده می شود، افزایش می یابد (۲۱). از آنجایی که محاسبات تعیین سطح براساس ایزوترم BET صورت می گیرد، با افزایش میزان جذب گاز نیتروژن سطح اشغال شده توسط این گاز افزایش می یابد که خود منجر به افزایش BET محاسبه شده می شود. نتایج حاصل از تعیین BET نیز این روند را نشان می دهد. Zhou و همکارانشان در بررسی تاثیر کربنه کردن در میزان افزایش سطح اکسید منیزم نشان دادند، کربنه کردن در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت باعث افزایش سطح اکسید منیزم (BET) از ۴۸ مترمربع بر گرم به ۲۰۳ مترمربع بر گرم می شود (۱۸). نتایج آنالیز BET نشان داد که سطح پامیس به ازای هر گرم از آن با اصلاح، افزایش یافته و شاید این عامل یکی از عواملی باشد که باعث افزایش ظرفیت جذب پامیس شده است. بررسی پیک های XRD نشان داد که SiO₂ ترکیب اصلی در ساختار پامیس می باشد. مقایسه نتایج این مطالعه با یافته های سایر محققین مطابقت دارد.

عسگری و همکارانش در سال ۲۰۰۶ و نوری سپهر و همکارانش در سال ۲۰۰۵ ترکیب اصلی پامیس را SiO₂ گزارش کرده اند (۱۵، ۲۷). هم چنین در پامیس کربنه شده، وجود کربن گرافیتی و ساختار گرافن مانند بعد از اصلاح مشاهده شد. این نتایج با روند حاصل از نمودار طیف EDX تطابق داشته و این آنالیز نیز تأیید کننده تغییرات ساختاری پامیس اصلاح شده با کربن می باشد. نتایج آنالیز FT-IR نشان داد پامیس خام دارای گروه های عاملی OH, Si-O, Al-O و Al-O-Si، گروه Si-O-Si و Al می باشد. این نتایج با نتایج ارائه شده توسط Salifu و همکارانشان مطابقت دارد (۲۸). نتایج FTIR نشان می دهد که باندهای مربوط به Si-O و Al-O در پامیس اصلاح شده بیش تر است و تغییر شدت پراکنش در محدوده طول موج ۱۰۵۱/۸۱ cm⁻¹ در مورد پامیس اصلاح شده بیانگر افزودن برخی گروه های عاملی روی

مگنتیت اصلاح شده اصلاح شده از ایزوترم لانگمیر تبعیت می کند که با یافته های این مطالعه مطابقت دارد و نشان می دهد که جذب مترونیدازول روی جاذب های اصلاح شده جذب تک لایه ای است.

نتایج بررسی اثر ارتفاع ستون به روشنی نشان می دهد با افزایش ارتفاع ستون زمان رسیدن به نقطه تخلیه از ۱۹۰ دقیقه در ارتفاع ۱۰ سانتی متر به ۳۴۰ دقیقه در ارتفاع ۲۰ سانتی متری افزایش یافت. با افزایش ارتفاع بستر ستون، زمان تماس آلاینده و مساحت در دسترس برای جذب آلاینده افزایش می یابد و این امر منجر به افزایش جذب آلاینده و افزایش زمان تخلیه بستر می شود (۱۷، ۱۶، ۱۴، ۱۳). با افزایش عمق بستر شیب منحنی شکست کاهش یافته که این موضوع منجر به گسترده تر شدن ناحیه انتقال جرم می گردد (۲۹). به دلیل افزایش میزان جاذب و در نتیجه افزایش در مکان های جذب آلاینده، ارتفاع بستر، ظرفیت جذب ستون را به مقدار زیادی تحت تأثیر قرار می دهد.

در مطالعه انجام شده توسط سمرقندی و همکاران در بررسی حذف رنگ اسید بلاک توسط ستون بستر ثابت با کربن فعال، با افزایش ارتفاع ستون زمان تخلیه و نقطه شکست ستون افزایش یافت. این محققین گزارش کرده اند با افزایش ارتفاع بستر، مساحت در دسترس برای جذب رنگ با توجه افزایش میزان جاذب افزایش می یابد (۱۷، ۱۴، ۱۳). نتایج مشابهی در خصوص تأثیر ارتفاع ستون در خصوص جذب آلاینده در بستر ستون ثابت در پژوهش Chen و همکارانشان نیز گزارش شده است که با نتایج این مطالعه هم خوانی دارد (۳۰). بنابراین می توان گفت افزایش جذب مترونیدازول با افزایش ارتفاع بستر و افزایش مقدار جاذب در نتیجه افزایش مساحت سطحی فعال و موثر در جذب می باشد. نرخ جریان محلول ورودی به ستون از جمله پارامترهایی است که ظرفیت جذب ستون را تحت تأثیر قرار می دهد. همان طور نتایج نشان داد با افزایش دبی جریان به دلیل افزایش انتقال نرخ بالای از آلاینده زمان

جاذب است. بیش ترین تغییر بعد از جذب مترونیدازول در باندهای مربوط به Si-O و Al-O است. تشکیل پیک $2927,2 \text{ cm}^{-1}$ بیانگر افزودن گروه عاملی C-H در پامیس بعد از اصلاح می باشد (۱۹، ۱۸). مرادی و همکارانشان در سال ۲۰۱۶ در اصلاح ماسه های بستر رودخانه با شکر نتایج مشابهی گزارش کرده اند (۱۹).

نتایج این مطالعه نشان داد که جذب مترونیدازول روی پامیس اصلاح شده از ایزوترم تک لایه ای لانگمیر تبعیت می کند. این نتایج با نتایج SEM هم خوانی دارد. همان طوری که نتایج SEM نشان داد، سطح پامیس اصلاح شده کاملاً یکنواخت و با لایه ای کربن پوشیده شده است. مدل لانگمیر برای جذب تک لایه ای قابل کاربرد می باشد (۱۵). از طرفی مواد مورد استفاده برای اصلاح ساختار جاذب که به عنوان عامل موثر در جذب مترونیدازول است به طور یکنواخت سطح جاذب را پوشانده و شرایط را برای جذب تک لایه ای مناسب تر می کند. معادله فروندلیچ یک معادله تجربی برای جاذب های با سطح ناصاف می باشد، قابل کاربرد است (۲۰). تبعیت جذب مترونیدازول در پامیس خام از مدل فروندلیچ نشان دهنده سطح ناصاف آن می باشد.

نتایج این مطالعه با برخی از مطالعات دیگر مطابقت دارد و با برخی از مطالعات دیگر هم خوانی ندارد. مطالعات Alvaerdo و همکارانش نشان داد که جذب مترونیدازول روی نانو لوله های کربنی از مدل لانگمیر تبعیت می کند و حداکثر ظرفیت جذب نالوله های کربنی را در جذب مترونیدازول ۳۲ میلی گرم بر گرم گزارش کرده اند (۲۵) که با ظرفیت جذب پامیس اصلاح شده هم خوانی دارد (حداکثر ظرفیت جذب پامیس خام ۳۱ میلی گرم بر گرم بود).

Hu و همکارانش (۹) در سال ۲۰۱۷ جذب مترونیدازول را روی مگنتیت، مگنتیت اصلاح شده با پلیمر بررسی و گزارش کردند که جذب مترونیدازول روی مگنتیت با حداکثر ظرفیت جذب ۲/۹۵ میلی گرم بر گرم با هر دو مدل فروندلیچ و لانگمیر تطابق دارد. اما جذب آن روی

شکست و اشباع شدن بستر زودتر اتفاق می افتد و در عین حال علاوه بر افزایش شیب منحنی های شکست، با توجه به نتایج، در دبی های بالاتر ظرفیت جذب جاذب نیز به میزان قابل توجهی کاهش یافته است. با افزایش دبی، زمان تماس بستری کاهش می یابد و آلاینده زمان کافی را برای لینک شدن با سایت های سطح جاذب را ندارد و منجر به کاهش ظرفیت جذب می شود. به عبارت دیگر کم شدن زمان تماس آلاینده با جاذب سبب محدود شدن انتشار مترونیدازول به منافذ جاذب می گردد (۳۰-۳۹،۳۲). نتایج مشابهی در بررسی تاثیر افزایش میزان جریان ورودی به بستر توسط سایر محققین گزارش شده است (۳۱). برای مثال *Chen* و همکاران در بررسی حذف کروم شش ظرفیتی در ستون بستر ثابت که با جاذب تهیه شده از ذرت پر شده بود، مشاهده کردند با افزایش دبی از ۵ تا ۱۵ میلی لیتر، زمان تماس بستری از ۱/۱ دقیقه به ۰/۵۳ دقیقه کاهش می یابد (۲۴). از دیگر پارامترهای مهم و تأثیرگذار بر منحنی شکست تأثیر غلظت آلاینده می باشد. با توجه به نتایج مشاهده می شود، زمان رسیدن به نقطه شکست تخلیه با افزایش غلظت آلاینده ورودی به ستون کاهش می یابد. در غلظت های ورودی کم تر، منحنی های شکست کشیده تر و شیب آن ها کم تر می شود و به مراتب نقاط شکست و تخلیه ستون در زمان های طولانی تری اتفاق می افتد. هر چه غلظت آلاینده ورودی بیش تر باشد، شیب منحنی های شکست بیش تر بوده و شکست بستری زمان کم تری اتفاق می افتد. این موضوع بیانگر این نکته است که تغییر در گرادیان غلظت، بر نرخ اشباع اثر گذار است. هم چنین با افزایش غلظت مترونیدازول از ۳۰ به ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، ظرفیت جذب ستون به ترتیب از ۱۴/۴۵ به ۲۵/۸۳ میلی گرم بر گرم افزایش می یابد. در واقع با افزایش غلظت مترونیدازول، نیروی محرکه بالاتری برای انتقال جرم آلاینده به جایگاه های جذب جاذب ایجاد شده و در نتیجه تعداد جایگاه های جذب بیش تری در ساختار جاذب اشغال می شود.

هم چنین با افزایش غلظت ورودی به ستون ضمن کوتاه تر شدن طول ناحیه انتقال جرم، شکست بستر در زمان کوتاه تری اتفاق می افتد (۲۴،۳۳،۳۹).

Sarkar و همکاران (۳۳) در بررسی عملکرد ستون بستر ثابت در حذف فلوراید با افزایش غلظت ورودی آلایند به ستون بستر ثابت مشاهده کردند، غلظت های اولیه بالاتر، ایجاد نیروی رانش قابل توجهی می کند و به مقاومت انتقال جرم غلبه می کند و هم چنین افزایش غلظت اولیه باعث افزایش اثر متقابل بین جاذب و آلاینده می شود. هر چند شرایط آزمایش در این مطالعه با شرایط آزمایش دیگران فرق دارد، ولی روند تغییرات و تأثیر غلظت با مطالعات انجام شده هم خوانی دارد. *pH* یکی از فاکتورهای مهمی است که از طریق تأثیر بر ساختار مترونیدازول و بار سطحی جاذب در فرآیند جذب تأثیر می گذارد. با توجه به *pH* نمونه مورد آزمایش و ساختار ملکولی آلاینده، برای مترونیدازول دو *PKa* ۱۴/۸۸ و ۲/۵۸ گزارش شده است. همان طوری که نتایج نشان می دهد، با افزایش *pH* میزان جذب مترونیدازول تا *pH*=5 افزایش یافته است، به طوری که در *pH*: ۵ جذب مترونیدازول روی پامیس کربنه شده با کارایی مناسبی انجام شده است. علت این پدیده به ساختار مترونیدازول و *pH_{ZPC}* پامیس کربنه شده که در نقطه *pH* حدود ۶/۵ می باشد ارتباط دارد. بررسی ها نشان می دهد در *pH* بالاتر از *pH_{ZPC}* بار الکتریکی سطحی غالب در سطح جاذب ها به صورت بار منفی است. بر این اساس و با توجه به این که بار سطحی پامیس کربنه شده در *pH* بالاتر از ۶/۵ منفی است، با افزایش *pH* تعداد بارهای منفی افزایش یافته و با توجه به ماهیت آنیونی (*PKa* برابر ۱۴/۸۸) و از دست دادن پروتون نیروی جاذبه الکترو استاتیکی میان جاذب و آلاینده کاهش یافته و راندمان جذب آن کاهش می یابد (۲۵،۳۴،۳۵). این نتایج با مطالعات انجام شده توسط سایر محققین مطابقت دارد. محمدی کلهری و همکارانش در سال ۲۰۱۷ گزارش کرده اند که درصد جذب مترونیدازول

روی لیکای اصلاح شده با نانو منیزیم در pH های ۱۱ و ۳ کمترین مقدار می‌باشد. این محققین نیز گزارش کرده‌اند که در pH های ۵ تا ۹ اثر متقابل پراکندی الکترون در باند $\pi-\pi$ سطح جاذب عامل اصلی جذب مترونیدازول می‌باشد. این پدیده در مورد جاذب مورد استفاده در این مطالعه نیز حاکم می‌باشد (۳۵). نتایج مشابهی توسط Rivera-Utrill و همکارانشان در سال ۲۰۰۹ در جذب مترونیدازول با کربن فعال گزارش شده است (۳۶). این محققین نیز تاثیر pH در افزایش جذب آلاینده بر سطح جاذب را به ارتباط pH محلول و اثر متقابل پراکندی الکترون در باند $\pi-\pi$ نسبت داده‌اند (۳۶).

نوری سپهر و همکارانش در سال ۲۰۱۷ نیز گزارش کرده‌اند عامل اصلی در جذب مترونیدازول در لیکای اصلاح شده با منیزیم و آلومینیم اثر متقابل پراکندی الکترون در باند $\pi-\pi$ بوده و هم‌چنین تشکیل کمپکس بین فلزات سطح جاذب و مترونیدازول را به عنوان عامل دیگری در جذب مترونیدازول در لیکای اصلاح شده گزارش کرده‌اند (۳۷). نتایج FTIR نشان می‌دهد که تغییر باندهای مربوط به Si-O و Al-O در پامیس اصلاح شده بیش‌تر است و تغییر شدت پراکنش در محدوده طول موج $1051/81 \text{ cm}^{-1}$ در مورد پامیس اصلاح شده بیانگر افزودن برخی گروه‌های عاملی روی جاذب است. با توجه به نتایج و آنالیز داده‌های FTIR باندهای مربوط به Si-O و Al-O بیش‌ترین تغییر بعد از جذب مترونیدازول را داشته است، می‌توان گفت اثر متقابل پراکندی الکترون در باند $\pi-\pi$ و تشکیل کمپلکس در جذب مترونیدازول در پامیس اصلاح شده مهم‌ترین مکانیسم می‌باشد. هرچند یافته‌های این محققین از نظر ظاهری با یافته‌های این مطالعه متفاوت است اما پایه و اساس تاثیر pH در روند جذب مترونیدازول کاملاً مطابقت دارند (۳۷).

طراحی موفق یک ستون جذب سطحی نیازمند پیش‌بینی پروفایل غلظت-زمان (منحنی شکست)، حداکثر ظرفیت جذب، زمان نقطه شکست و اشباع می‌باشد.

استخراج و توسعه مدلی که بتواند منحنی شکست را توصیف نماید، در اغلب موارد بسیار دشوار است زیرا غلظت آلاینده در محلولی که در طول بستر در حال حرکت است به صورت پیوسته در حال تغییر بوده و یک فرآیند پایدار نیست (۱۷،۱۳). مدل‌سازی نتایج آزمایشگاهی نشان داد که مدل توماس تطابق بهتری با داده‌های تجربی دارد. در این مدل فرض شده که هر دو مقاومت انتقال جرم درون‌ذره‌ای و مقاومت انتقال جرم خارجی چشم‌پوشی تاثیری در جذب ندارد. بنابراین جذب حل‌شونده روی جاذب به صورت مستقیم صورت می‌گیرد. به این معنی که سرعت جذب توسط واکنش سطحی بین جذب‌شونده و ظرفیت خالی جاذب کنترل می‌شود (۳۱،۲۴،۱۷). با توجه به نتایج مقادیر ضریب همبستگی (R^2) در محدوده ۰/۷۵ تا ۰/۹۹ می‌باشد. مقادیر ثابت سرعت توماس با افزایش دبی جریان، زیاد می‌شود. هنگامی که مقادیر q_0 با افزایش غلظت زیاد شود در این حالت فرآیند جذب با نیرو محرکه بیش‌تری در اثر اختلاف غلظت آلاینده جذب شده روی جاذب و غلظت آن در محلول روبروست. بنابراین، افزایش پتانسیل شیمیایی در این حالت فرآیند جذب را مطلوب می‌گرداند. با افزایش بستر جاذب مقادیر ثابت سرعت توماس کوچک‌تر می‌شود و دیده می‌شود که روند تغییرات به‌سوی مقدار حجم کم‌تر به ازای میلی‌گرم معینی از جذب‌شونده به ازای زمان معین، پیش‌می‌رود و مقادیر q_0 افزایش می‌یابد. ظرفیت جذب به دست آمده از این مدل (۲۵/۲۶ mg/g) هم‌چنین نزدیک به داده‌های آزمایشگاهی است (۲۴/۱۶ mg/g).

Rivera-Utrill و همکارانش در سال ۲۰۰۹ در بررسی جذب آنتی‌بیوتیک مترونیدازول در کربن فعال، ظرفیت جذب کربن فعال در جذب مترونیدازول را ۲۵ میلی‌گرم بر گرم گزارش کرده‌اند (۳۶). بنابراین ظرفیت جذب پامیس کربنه شده در حذف مترونیدازول بدون در نظر گرفتن سایر شرایط آزمایش قابل توجه می‌باشد. بنابر این نتایج، می‌توان در مطالعات پایلوت و ارزیابی

سپاسگزاری

این مقاله حاصل پایان نامه با عنوان بررسی عملکرد ستون بستر ثابت با بستر پامیس کربنه شده در حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول از محیط های آبی: طراحی ستون بر اساس مدل های توماس، یون و آدامز-بوهارت اصلاح شده و احیای بستر با فرآیند ازن زنی کاتالیزوری در مقطع کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط مصوب دانشگاه علوم پزشکی همدان در سال ۱۳۹۶ به کد ۹۵۲۲۱۱۰۳۷ می باشد. نویسندگان از حوزه معاونت پژوهشی این دانشگاه که این طرح را حمایت مالی نموده اند، تشکر و قدردانی می نماید.

اقتصادی میزان جاذب مورد نیاز را تعیین نمود. برای این منظور می توان از معادله تعیین ظرفیت جاذب مقدار جاذب مورد نیاز برای غلظت های تعیین شده برای تصفیه به دست آورد. در مرحله بعد سرعت فیلتراسیون، سطح ستون و حجم آن محاسبه شده و با توجه به حجم، ارتفاع، دانسیته پامیس و ظرفیت جاذب به دست آمده می توان حجم جاذب را در ستون محاسبه کرد. با توجه به ضریب به دست آمده ظرفیت جاذب، حجم ویژه و یا گذر حجمی ویژه، سرعت مصرف جاذب و مقدار جاذب برای شرایط واقعی قابل محاسبه می باشد.

References

- Farzadkia M, Bazrafshan E, Esrafil A, Yang JK, Shirzad-Siboni M. Photocatalytic degradation of Metronidazole with illuminated TiO₂ nanoparticles. *J Environ Health Sci Eng* 2015; 13(1): 1-8.
- Balarak D, Mostafapour F, Bazrafshan E, Saleh TA. Studies on the adsorption of amoxicillin on multi-wall carbon nanotubes. *Water Sci Technol* 2017; 75 (7): 1599-1606.
- Seidmohammadi A, Asgari G, Torab L. Removal of Metronidazole Using Ozone Activated Persulfate from Aqua Solutions in Presence of Ultrasound. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2016; 26(143): 160-173 (Persian).
- Azadbakht F, Esrafil A, Yeganeh Badi M, Sajedifar J, Amiri M, Gholami M. Efficiency of persulfate-based advanced oxidation process (UV/Na₂S₂O₈) in removal of metronidazole from aqueous solutions. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2017; 27(154): 119-129 (Persian).
- Amraei B, Rezaei Kalantary R, Jonidi Jafar A, Gholami M, Efficiency of CuFe₂O₄ bimetallic in removing amoxicillin from aqueous solutions. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2017; 27(147): 259-275 (Persian).
- Abdoli A, Shokuhi , Seid Mohammadi M, Asgari G. Survey of catalytic ozonation process with MgO modified activated carbon for the removal of metronidazole from Aqueous solutions through a fluidized bed reactor. *J Sabzevar Univ Med Sci* 2016; 23(1): 84-94 (Persian).
- Li S, Li X, Wang D. Membrane (RO-UF) filtration for antibiotic wastewater treatment and recovery of antibiotics. *Sep Purif Technol* 2004; 34(1):109-114.
- Kafaei R, Papari F, Seyedabadi M, Sahebi S, Tahmasebie R, Ahmadi M, et al. Occurrence, distribution, and potential sources of antibiotics pollution in the water-sediment of the northern coastline of the Persian Gulf, Iran. *Sci Total Environ* 2018; 627: 703-712.
- Hu C, Deng J, Zhao Y, Xia L, Huang K, Ju S, et al. A novel core-shell magnetic nano-sorbent with surface molecularly imprinted polymer coating for the selective solid phase extraction of metronidazole. *Food Chem* 2014; 158: 366-373.
- Akmehmet Balcioğlu I, Ötker M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing

- antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. *Chemosphere* 2003; 50 (1): 85-95.
11. Adriano W, Veredas V, Santana C, Gonçalves LB. Adsorption of amoxicillin on chitosan beads: Kinetics, equilibrium and validation of finite bath models. *Biochem Eng J* 2005; 27(2): 132-137.
 12. Dutta M, Baruah R, Dutta N. Adsorption of 6-aminopenicillanic acid on activated carbon. *Sep Purif Technol*. 1997; 12(2): 99-108.
 13. Hadi M, Samarghandi MR, McKay G. Equilibrium two-parameter isotherms of acid dyes sorption by activated carbons: study of residual errors. *Chem Eng J* 2010; 160: 408-416.
 14. Hadi M, Samarghandi MR, McKay G. Simplified fixed bed design models for the adsorption of acid dyes on novel pine cone derived activated carbon. *Water Air Soil Pollut* 2011; 218(1-4): 197-212.
 15. Asgari G, Roshani B, Ghanizadeh G. The investigation of kinetic and isotherm of fluoride adsorption onto functionalize pumice stone. *J Hazard Mater* 2012; 217: 123-132.
 16. Lim AP, Aris AZ. Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: Removal of cadmium (II) and lead (II) ions in aqueous solution by dead calcareous skeletons. *Biochem Eng J* 2014; 87: 50-61.
 17. Samarghandi MR, Hadi M, Moayedi S, Askari F. Two-parameter isotherms of methyl orange sorption by pinecone derived activated carbon. *Iran J Environ Health Sci (JEHSE)* 2009; 6(4): 285-294 (Persian).
 18. Zhou Q, Yang J, Wang Y, Wu Y, Wang D. Preparation of nano-MgO/Carbon composites from sucrose-assisted synthesis for highly efficient dehydrochlorination process. *Materials Letters* 2008; 62(12-13): 1887-1889.
 19. Y Moradi S, Azizian S. Preparation of nanostructured carbon covered sand for removal of methyl violet from water. *J Mol Liq* 2016; 219: 909-913.
 20. Ramavandi B, Asgari G. Comparative study of sun-dried and oven-dried *Malva sylvestris* biomass for high-rate Cu(II) removal from wastewater. *Process Saf Environ Prot* 2018; 116: 61-73.
 21. Hoseinzadeh E, Rahmanie AR, Asgari G, McKay G, Dehghanian AR. Adsorption of Acid Black 1 by using activated carbon prepared from scrap tires: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Scientific and Industrial Research (JSIR)* 2012; 71(10): 682-689.
 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. Zulfadhly Z, Mashitah M, Bhatia S. Heavy metals removal in fixed-bed column by the macro fungus *Pycnoporus sanguineus*. *Environ Pollut* 2001; 112(3): 463-470.
 24. Chen S, Yue Q, Gao B, Li Q, Xu X, Fu K. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: a fixed-bed column study. *Bioresource Technol* 2012; 113: 114-120.
 25. Carrales-Alvarado DH, Ocampo-Pérez R, Leyva-Ramos R, Rivera-Utrilla J. Removal of the antibiotic metronidazole by adsorption on various carbon materials from aqueous phase. *J Colloid Interface Sci* 2014; 436: 276-285.
 26. Zhao J, Yang L, Li F, Yu R, Jin C. Structural evolution in the graphitization process of activated carbon by high-pressure sintering. *Carbon* 2009; 47(3): 744-751.
 27. Sepehr MN, Amrane A, Karimaian KA, Zarrabi M, Ghaffari HR. Potential of waste pumice and surface modified pumice for hexavalent chromium removal: characterization,

- equilibrium, thermodynamic and kinetic study. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2014; 45(2): 635-647.
28. Salifu A, Petrusevski B, Ghebremichael K, Modestus L, Buamah R, Aubry C, et al. Aluminum (hydr) oxide coated pumice for fluoride removal from drinking water: synthesis, equilibrium, kinetics and mechanism. *Chem Eng J* 2013; 228: 63-74.
29. Aksu Z, Gönen F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry* 2004; 39(5): 599-613.
30. Martín-Lara MA, Calero M, Hernáinz F, Blázquez G, Tenorio G. Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column. *J Hazard Mater*. 2009; 171(1-3): 886-893.
31. Ahmad AA, Hameed BH. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *J Hazard Mater* 2010; 175(1): 298-303.
32. Hen N, Zhang Z, Feng C, Li M, Chen R, Sugiura N. Investigations on the batch and fixed-bed column performance of fluoride adsorption by Kanuma mud. *Desalination* 2011; 268(1-3): 76-82.
33. Sarkar M, Banerjee A, Pramanick PP, Sarkar AR. Design and operation of fixed bed laterite column for the removal of fluoride from water. *Chem Eng J* 2007; 131(1): 329-335.
34. Al-Khateeb LA, Almotiry S, Abdel Salam M. Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets. *Chem Eng J* 2014; 248: 191-199.
35. Kalhori EM, Al-Musawi TJ, Ghahramani E, Kazemian H, Zarrabi M. Enhancement of the adsorption capacity of the light-weight expanded clay aggregate surface for the metronidazole antibiotic by coating with MgO nanoparticles: Studies on the kinetic, isotherm, and effects of environmental parameters. *Chemosphere* 2017; 175: 8-20.
36. Rivera-Utrill J, Prados-Joya G, Sánchez-Polo M, Ferro-García MA. Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon. *J Hazard Mater* 2009; 170(1): 298-305.
37. Sepehr NM, Al-Musawi TJ, Ghahramani E, Kazemian H, Zarrabi M. Adsorption performance of magnesium/aluminum layered double hydroxide nanoparticles for metronidazole from aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry* 2017; 10(5): 611-623.