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

Ziba Khodayari<sup>1</sup>, Abdolmotaleb Seidmohammadi<sup>2</sup>, Mostafa Leili<sup>2</sup>, Ghorban Asgari<sup>2</sup>

<sup>1</sup> MSc Student in Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran
<sup>2</sup> 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)



مجــلــــه دانـشــــگاه عــلـــوه پــزشــکـــی مـــازنـــدران دوره بیست و هشته شماره ۱۶۰ آبان سال ۱۳۹۷ (۱۸۰-۱۷۰)

# 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 <sup>۱</sup> عبدالمطلب صید محمدی<sup>۲</sup> مصطفی لیلی<sup>۲</sup> قربان عسگری<sup>۲</sup>

## چکیدہ

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

مواد و روشها: 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 مدلهای 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 کار کرد 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 مـدل تومـاس بـرای طراحـی و تعیـین میـزان جـاذب در شـرایط واقعـی استفاده کرد و از فرآیند ستون بسترثابت با پامیس کربنه شده می توان به عنوان یک روش کارآمد در حذف آنتیبیوتیکها از آب استفاده کرد.

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

#### مقدمه

در سالهای اخیر انتشار آنتیبیوتیکها در منابع آبی وجود این آلایندهها در منابع آبی به یکی از بزرگترین نگرانیهای جهانی مبدل شده است. میزان مصرف سالانه آنتیبیوتیکها در دنیا ۱۰۰۰۰۰تا ۲۰۰۰۰۰ تن میباشـد(۲،۱).

معمولاً مواد دارویی پس از استفاده بهطور ناقص در بدن متابولیزه میشوند و باقیمانده آنها به همراه متابولیتهایشان از طریق ادرار و مدفوع وارد محیطزیست می گردنـد(۳). از آنجایی که تصفیه خانههای فاضلاب قادر به حذف

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

E-mail:asgari@umsha.ac.ir

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

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

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

نمی باشند(۵). فر آیند جذب سطحی در مقایسه با سایر تكنيكهاي تصفيه از نظر هزينه اوليه، استفاده مجدد از پساب، سهولت و انعطاف پذیری طراحی، بهرهبرداری و نگهدري آسان، عدم وجود حساسيت نسبت به آلايندهها و ترکیبات سمی، مورد توجه بیش تری قرار گرفته است. مي توان كيفيت بالاي پساب حاصله و همچنين عدم تشکیل رادیکالهای آزاد و مواد مضر از دیگر مزایای روش جذب به حساب آورد(۱۴). یکی از جاذب هایی که در سال های اخیر بیش ترین کاربرد را به خود اختصاص داده، پامیس یا پوکه معدنی، یک سنگ آتشفشانی سبک میباشد که به طور گسترده و با قیمت یایین در دسترس است (معدن سنگ یامیس در ایران: منطقه قروه استان كردستان، اردبيل، بستان آباد تبريز، تیکمه داش آذربایجان غربی، کرمانشاه، دامنههای البرز، کرمان، سیستان و بلوچستان و در برخبی مناطق استان خراسان مي باشد). رنگ آن سفيد مايل 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 می آید. درجه سختی بالا (تا ۸۵ درصد) باعث شده که فرآیند جذب روی آن به آسانی صورت گیرد و همچنین به آسانی فر آوری و اصلاح می شود. 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، پیش بینی پروفایل غلظت- زمان یا همان منحنی شکست برای جریان خروجی از ستون است(۱۷،۱۶). در پژوهش حاضر، حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول با استفاده از ستون كامل این آلاینده ها نیستند در نتیجه این آلاینده ها به همراه پساب فاضلاب به منابع آبي راه مي يابند (۴). از جمله مشكلات راەيابى آنتىبيو تىكھا بە محيط زىست مىي توان به بهم خوردن تعادل محيط زيستي ناشبي از اثر سميت آنتی بیو تیکها بر میکروار گانیسمها اشاره کرد. همچنین یکی از مهمترین نگرانیهای جوامع بینالمللی مقاومت میکروارگانیسمها به آنتیبیوتیکها میباشد(۵،۴). از آنتی بیو تیکها می توان به مترونیدازول اشاره کرد که یکی از پرکاربردترین آنتیبیوتیکها در سطح جهان مىباشد. مترونيدازول داراي خاصيت آنتىباكتريال و ضد التهابي ازجمله آنتي بيو تيک هاي دسته نيتروميدازول می باشد و عمده موارد استعمال آن جهت درمان عفونت های ناشی از باکتری های بی هوازی و پروتوزو آها است (٣). ساختار این آنتی بیو تیک ها حلقوی می باشد (۵) و از اثراتی که بر انسان دارد می توان به پتانسیل سرطانزایی و جهشزایی آنها اشاره کرد چرا که این آنتي بيو تيک به DNA لنفوسيت ها آسيب مي رساند (۶،۵). با توجه به موارد ذکر شده و همچنين با توجه به ايـن کـه در سال های اخیر مواد دارویی به طور مداوم و بدون هیچ گونه محددیتی به محیط تخلیه می شوند، لـذا ضرورت کنترل و حذف این آلاینده بدیهی است و بایستی تكنيكهاي موثري جهت حذف اين آلايندهما از محیطهای آبی به کار گرفته شود. از جمله این تکنیکها مي توان به اکسیداسیون شیمیایی (۶،۵)، فر آیندهای غشایی(۷)، تصفیه زیستی(۸)، تکنیک ازناسیون(۱۰،۹) و جذب(١١) اشاره كرد. به دليل وجود حلقه پايدار نفتول که ساختار اصلی آنتیبیوتیک هاست و همچنین سمی بودن این آلاینده ها برای میکروار گانیسم ها، تجزیه زیستی آنتیبیوتیکها یا امکانپذیر نبوده و یا به مقدار اندک است. با این وجود حذف به روش زیستی در این مورد نمی تواند خیلی موثر باشد(۱۳،۱۲). فر آیندهای غشایی نیز به دلیل آسیب پذیری بالای غشاء به دلیل وجود حلالهاي آلى موجود در فاضلاب هاي حاوى آنتي بيو تيك ها، براي تصفيه اين فاضلاب مناسب

به بالا مورد بررسی قرار گرفته است. تاثیر پارامترهایی همچون pH، دبی فاضلاب ورودی، غلظت اولیه آلاینده و ارتفاع بستر ستون درمنحنی 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.

# مواد و روش ها

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 یامیس شسته شده در آون در دمای C 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 بهمدت ۲۴ ساعت در دمای C<sup>0</sup>C جهت خشک کردن گذاشته شد و در مرحله بعد نمونـه حاصـل در كـوره در دمای <sup>C</sup> ۵۰ ± ۵۰۰ 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 شدہ از تکنیکھای پراکنش پرتوایکس ((X-Ray diffraction (XRD))، میکروسکوپ الكترونى روبشى(Scanning Electron microscope(SEM)) شرکت فیلیپس و تعیین سطح ویژه آن از ایزوترم (Brouner-Emmet-Teller(BET)) و نسيخه پينجم نرمافزار Belsorp ژاین استفاده شد. حجم کل حفرهها و میانگین قطر حفرهها از دادههای BET اندازه گیری شد. دستگاه XRD استفاده شده در این مطالعه ساخت شرکت

ITALSTRUCTURE ايتاليا مدل ADP2000 بود. آزمایش FTIR توسط دستگاه FTIR آزمایش مدل ۱۶۰۰ انجام گرفت. جهت تعیین pH<sub>PZC</sub> پامیس اصلاح شده، ابتدا محلول كلريد سديم ١٠/٠ مولار به عنوان الکترولیت تهیه و به میزان ۳۰ میلی لیتر در ۶ بشر ۵۰ میلیلیتری ریخته شد. سپس با اسید هیدروکلریک و سود ۰/۰۱ مولار pH محلول ها در محدوده ۲ تا ۱۲ تنظیم گردیـد و در هـر بشـر میـزان جرمـی ۰/۵ گـرم 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 محلول ها قرائت گردید و در نهایت بعد از رسم منحنی تغییرات pH در مقابل pH اولیه، pH<sub>zpc</sub> به دست آمد(۲۱،۲۰). برای تهیه نمونههای مورد نیاز، ابتدا محلول استوک مترونیدازول (تهیه شده از شرکت سیگما آلدریچ بادرصد خلوص ۹۹ درصد) با حل ۱ گرم مترونیدازول در آب مقطر درست شد. اندازه گیری غلظت آنتی بیو تیک مترونیدازول نیز با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر با مدل DR5000 در طول موج ۳۲۰ نامومتر انجام گرفت(۲۲). در این تحقیق از پمپ پريستالتيک مـدل Thomas-SR25 S3000 کـه توانایی تامین دبیهایی در حد میلیلیتر در دقیقه را دارد، استفاده و تامین دبیای مورد نظر از طریـق تغییـر تعـداد دور صورت يذيرفت.

تعیین ظرفیت جذب و زمان تعادل جـذب مترونیا۔ازول در پامیس خام و اصلاح شا۔ہ

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 میلی گرم تهیه گردید و مقدار ۲۵/۰ 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، ارلن ها روی یک هم زن مغناطیسی در داخل شیک

انکوباتور قرار داده شدند. سپس با نمونه برداری از هر ارلین در فواصل زمانی مشخص، غلظت مترونیداز اول باقیمانده با استفاده از اسپکتروفو تومتر اندازه گیری 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). رابطه شماره ۱: دراین رابطه:

qe: مترونیدازول جذب شده در جاذب (mg/g) Co: غلظت اولیه مترونیدازول (mg/l) Ce: 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 لانگمیروفروندلیچ 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).

$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q \max b} + \frac{C_e}{Q \max}$	رابطه شماره ۲:
$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log c_c$	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.



تصویر شماره ۱: دیاگرام شماتیک از ستون آزمایشگاهی مورد استفاده (۱– مخزن محلول میترونیدازول ورودی۲– پمپ پراستالتیک ۳. ستون بستر ثابت ۴– پشم شیشه ۵– مخزن جمع آوری خروجی)

مقدار جرم جاذب به منظور تامين هر يک از ارتفاعهای ۱۰، ۱۵ و ۲۰ سانتیمتر با توجه به شکل ستون به ترتیب برابر با ۱۸، ۲۷ و ۳۶ گرم تعیین شد. در ستون پـر شـده از پـاميس كربنـه شـده، نمونـههـاي حـاوي مترونیدازول با pH، غلظت و با دبی مشخص با پمپ وارد راکتور شد. از لحظه وارد شدن آنتی بیوتیک 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 سانتیمتر ستون نمونهبرداری شد. به منظور بررسی تاثیر غلظت اولیه آنتی بیو تیک مترونیدازول و pH محلول ورودی به ستون بر میزان و رفتار جذب مترونیدازول توسط ماده جاذب، سه غلظت ۳۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم 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 مترونيدازول خروجي ازستون به ترتيب به مقدار 1mg/L (استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا برای آنتی بیو تیک ها در پساب تصفیه شده)، و ۹۵ درصد غلظت مترونيدازول ورودي برسد(۲۲،۸).

مشخصه های رفتار ستون جاذب

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

در حذف مترونیدازول، کل حجم نمونه تصفیه شده، کل مترونیدازول جذب شده، حداکثر ظرفیت جذب ستون و درصد حذف مترونیدازول توسط بستر ثابت محاسبه شد. کل حجم نمونه تصفیه شده veff برحسب میلی لیتر شد. کل حجم نمونه تصفیه شده زایس برحسب میلی لیتر شد. کل حجم نمونه تصفیه شده زایس برحسب میلی لیتر total بوده است(۲۴،۲۳). و  $V_{eff} = Q \times t_{total}$ 

کل مقدار مترونیدازول جذب شده توسط بستر ستون (qtotal) برای یک میزان جریان ورودی و غلظت ورودی مشخص از طریق انتگرال گیری منحنی غلظت جذب شده (cad) در مقابل زمان (t) محاسبه شد. سطح زیرمنحنی شکست در رابطه زیر (۵) قرار داده شد و کل جرم جذب شده ttotal برحسب (mg) براساس رابطه (۵) زیر برآورد گردید.

$$q_{total} = \frac{Q \times A}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} (C_0 - C_e) dt \qquad \qquad \bigtriangleup \label{eq:qtotal}$$

در این رابطه Q (ml.min<sup>-1</sup>) میزان دبی جریان، C<sub>0</sub> غلظت آلاینده ورودی به ستون mg/l و t<sub>total</sub> کل زمان بهره برداری از ستون می باشد. کل مقدار مترونیدازول ورودی به ستون m<sub>total</sub> بر حسب میلی گرم نیز از معادله(۶) محاسبه گردید (۲۶،۲۵،۲۳).

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

$$a = \frac{C_0 \, V_{eff}}{1000}$$

m

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

درصد حذف ألاينده (%) = 
$$\frac{q_{total}}{m_{total}} \times 100$$
 ۸

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:

۹ 
$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}-1\right) = \frac{k_{Th}q_0m}{Q} - k_{Th}C_0t$$
  
۲ و C. خروجی د C. تریب در جریان  
خروجی و ورودی (mg/L).  
(mg/min.mg) د شدت جریان (mg/min) (mg/g).  
(mg/g) د شدت جریان (mg/g)  
(mg/g) د شدت جنیان (mg/g).  
(mg/g) د داکثر ظرفیت جذب (mg/g).  
m: جرم جاذب خشک (g)  
(min) د ترایان (min).  
m: جرم جاذب خشک (g)  
مقادیر Th و p که به ترتیب بیانگر ثابت سرعت  
t conumber of the second second

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

$$t = \left(\frac{N_0}{C_0V}\right) X - \frac{1}{KC_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_b} - 1\right)$$
 ۱،  
(mg/L) نطخت اولیه آلاینده (mg/L)  
(mg/L): غلظت پیش بینی شده در نقطه شکست (mg/L)  
(L/mg.min) بیش بینی شده در نقطه شکست (L/mg.min)  
 $K$ : ثابت سرعت جذب (mg/L)  
 $N_0$   
(cm) نطرفیت جذب (cm)  
 $X$ : ارتفاع بستر (cm/min)  
 $X$ : زمان در سرویس ستون (min)

#### یافته ها

تعیین مشخصات جاذب تهیه شده از پامیس اصلاح شده با آنالیز ساختار پامیس خام و اصلاح شده با استفاده از تکنیک XRD تعیین شد (نمودار شرماره ۱). پیکهدای XRD در زاویسه های شرماره ۱). پیکهای XRD در زاویسه های نشان داد SiO2 ترکیب اصلی در ساختار پامیس میباشد. در SiO2 ترکیب اصلی در ساختار پامیس میباشد. در پامیس کربنه شده، پیکهای XRD در زاویه ای پامی دهمان (graphitized carbon) همچنین پیک XRD در زاویه ای °2.52=62 وجود

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 <sup>°</sup>5.1 تا <sup>°</sup>18.89 و همچنین در پیکهای در زاویههای بین <sup>°</sup>69.1 تا <sup>°</sup>80 قابل مشاهده است.



**نمودار شماره ۱:** الف) XRD پـامیس خـام، ب) اصـلاح شـده XRD پامیس اصلاح شده

نتایج حاصل SEM پامیس خام اصلاح شده در تصویر شماره ۱ نشان داده شده است. نتایج نشان میدهد كه سطح پاميس اصلاح شده (الف)، سطح منظم و پرمنفذی نسبت به سطح پامیس خام (ب) دارد و روزنه های 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 وب) نشان داده شده است. سیگنال کربن در نتایج آنالیز عنصری به وضوح نشان مىدهد كه سطح پاميس توسط كربن پوشيده شده است. پامیس خام عمدتاً از اکسیژن، سیلیس، آلومینیم، پتاسیم، منیزیم، سدیم و کلسیم تشکیل شده است. نتایج آنالیز عنصری نشان میدهد که پامیس خام تنها دارای ۰/۰۱ درصد کربن می باشد. در پامیس اصلاح شده درصد كربن تا ۳۵/۳۳ درصد افزایش یافته است. بقیه عناصر که در بالا اشاره شده در پامیس خام با

درصد کم تری وجود دارنـد. نتـایج حاصـل از تعیین pH<sub>PZC</sub> نشان داد <sub>PHPZC</sub> پامیس خام ۸/۲ است و همچنین پامیس اصلاح شده ۶/۵ می.اشد.



**تصویر شماره ۱**: نتایج حاصل از آنالیز سطح SEM (الـف- نمونـه خام ب- اصلاح شده)

براساس محاسبات انجام شده با نرمافزار Belsorp و استفاده از ایزوترم BET و میزان جذب گاز ازت سطح ويثره اين جاذب حدوداً ٣۵ مترمربع بر گرم تعيين گردید. حجم روزنهای مزوپور پامیس کربنه شده BET تعيين شد. نتايج آناليز 8.2282 cm3 (STP) g-1 پامیس خام نشان داد، پامیس خام دارای سطح ویژه ۸/۴ مترمربع بر گرم، حجم روزنهای مزوپرور FT- مىباشد. با توجه به نتايج آناليز 1.1cm3(STP)g-1 IR که در نمودار شماره ۳ ارائه شده است، نتایج نشان میدهد پامیس خام دارای گروههای عاملی -OH,Si O,Al-O و Al-O-Si و ۷۹۲ و ۷۹۲ مربـوط بـه شـکل خميـدگي بانـد گـروه Si-O-Si و پیک ۶۰۷ cm<sup>-1</sup> و محدوده باند Al (۳۰،۲۹) و محدوده بانـد ۱۰۵۱/۸۱ به ارتعاش ممتد مربوط به باندهای Si-O و Al است. همچنین، پیک محدوده ۱۶۴۰ و ۳۴۴۳,۸۹/۸۹ به باند گروههای OH میباشد که در اثر جذب رطوبت و آب روی جاذب است. نتایج نشان میدهد باندهای مربوط به Si-O و Al-O بیش ترین تغییر بعد از جذب میترونیدازول را داشته است. تشکیل پیک ۲۹۲۷/۲ cm<sup>-1</sup> 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 O-Si و Al-O در پامیس اصلاح شده بیش تر است و تغییر شدت پراکنش در محدوده طول موج I-۱۰۵۱/۸۱ در مورد پامیس اصلاح شده بیانگر افزودن برخی گروهای 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 سانتیمتر ستون بستر ثابت،pH=5، غلظت۳۰ میلی گرم در لیتر مترونیدازول)

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





این شکل به طور واضح نشان میدهد که با افزایش ارتفاع ستون زمان تخلیه، زمان تماس آلاینده با جاذب، همچنین حجم فاضلاب عبوری افزایش مییابد. راندمان حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول با افزایش میران جاذب، روند رو به افزایشی دارد. با توجه به نتایج بهدست آمده دراین بخش (جدول شماره ۱) ظرفیتهای جذب ۸/۴ تا ۲۵/۸۳ میلی گرم بر گرم به ترتیب در عمقهای ستون ۱۰، ۱۵ و ۲۰ سانتی متر ثبت گردید.

*تاثیر غلظت مترونیدازول بر منحنی شکست* نتایج حاصل از بررسی تاثیر غلظت مترونیدازول بـر زمان تعال 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 مي دهد، جذب مترونيدازول در پاميس خام در دقيقه اول به تعادل رسيده و ظرفيت جذب تجربي آن ۲/۲ میلی گرم بر گرم می باشد. بر از اش داده های تعادلی با مدلهای لانگمیر و فروندلیخ و بررسی ضرائب همبستگی برازش این دو مدل جذب نشان داد که جذب مترونیدازول روی پامیس اصلاح شدہ از ایزوترم جذب لانگمیر تبعیت می کند (R<sup>2</sup> = • /۹۹۸) و مقادیر ضرائب ثابت b و Qmax به ترتيب ۶/۰ و ۳۱ mg/۳ می باشد. همچنين نتايج نشان داد جذب مترونيدازول روی پاميس خام از مدل فرندلیخ تبعیت می کند (۹۸/۹۰= R2).



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 ۱نشان داده شده است، در دبی های بالاتر ظرفیت جذب جاذب نیز به میزان قابل توجهی کاهش می یابد.

منحنی شکست در نمودار شماره ۷ نشان داده شده است. با توجه به نمودار شماره ۷ مشاهده می شود، زمان رسیدن به نقطه شکست و تخلیه با افزایش غلظت آلاینده ورودی به ستون کاهش می یابد. در غلظتهای 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. 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 یافته است (جدول شماره ۱).



نمودار شماره ۲ منحنی شکست ستون بستر ثابت در غلظتهای مختلف فاضلاب ورودی (ارتفاع ۱۰ سانتیمتر ستون بستر ثابت،5=pH دبی ۶ میلی لیتر در دقیقه مترونیدازول)

*تأثیر pH های مختلف بر منحنی شکست* نتایج آزمایشات تأثیر pH های مختلف بـر منحنـی شکست جذب مترونیدازول توسط پـامیس کربنـه شـده

در نمودار شماره ۸ نشان داده شده است. این شکل بهطور واضح نشان میدهد که جذب آنتی بیوتیک مترونیدازول از pH های محلول تأثیر می پذیرد. همان طور که در نمودار شماره ۸ مشاهده می شود 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 آنتی یو تیک ۳۰ میلی گرم درلیتر، دبی۶ میلی لیتر 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 می کند.

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

راندمان حذف (Y(%))	کل حجم نمونه تصفیه شده (veff(ml))	ظرفیت جذب تعادلی (qeq(mg/g	ظرفیت جذب کل ((q <sub>total</sub> (mg)	جرم جذب شده (M (mg))	عمر بستر (min)	pH	ار تفاع (cm)	دبی (ml/min)	غلظت (mg/L)
81.04	1.4	14.45	262.56	۳۲۴	۱۸۰۰	۵	1.	۶	۳۰
84.42	10	13.9	379.89	40.	10	۵	۱۵	۶	۳۰
91.15	195	24.21	803.94	٨٨٢	49	۵	۲.	۶	۳۰
81.04	1.4	14.45	262.56	***	14	۵	۱.	۶	۳۰
77.56		11.27	204.75	194	11	۵	۱.	٨	۳۰
65.19	99	10.33	187.74	144	۹۶۰	۵	۱.	۱.	۳۰
81.04	1.4	14.45	262.56	***	۱۸۰۰	۵	۱.	9	۳۰
79.31	٧٣٨٠	16.11	292.65	799	115.	۵	۱.	9	۵۰
76.65	917.	25.83	469.09	917	1.7.	۵	۱.	9	۱
81.04	1.4	14.45	262.65	***	14	۵	۱.	۶	۳۰
72.43	٧٢	8.61	156.44	119	11	v	۱.	9	۳۰
57.72	498.	4.46	81.03	14.14	٧٨٠	۱۰	١٠	۶	۳.

، تعیین شدہ تحت شرایط	توماس	ن مدل	پارامترهای	:۲	ول شماره	جدر
-----------------------	-------	-------	------------	----	----------	-----

راهبرى مختلف ستون بستر ثابت

$\mathbb{R}^2$	Thomas	KTH×10 <sup>-</sup>	рн	ارتفاع بستر	(O(mg/L)) دبر	غلظت اوليه
ĸ	(mL/min.mg)	4X 10 - q <sub>i</sub> (mg/L)		(Z(cm))		C <sub>0</sub> (mg/L)
•/9/177	۲/۲۴	11/190	۵	۱.	۶	۳۰
•/٩٧٨۴	1/94	۲۳/۰۴	۵	۱۵	۶	٣٠
•/٩۶•١	۰/۸۳	۲۵/۲۹	۵	۲.	6	۳۰
•/9/177	۲/۲۶	22/24	۵	۱.	۶	۳.
·/90AY	37/39	۱۷/۲۰۵	۵	۱.	٨	۳۰
•/99.4	۴/۰۶	10/09	۵	۱.	۱.	۳۰
•/9/177	۲/۲۶	22/24	۵	۱.	۶	۳.
•/୩۸۹۶	۲/۶۳	10/19	٧	۱.	6	۳۰
•/9891	۴/۷۳	٩/۴٣	۱.	۱.	9	۳۰
•/9/177	۲/۲۶	21/24	۵	۱.	6	۳۰
•/٧٨٩۴	۱/۰۶	<del>የ</del> ዎ/ዮለ	۵	۱.	9	۵۰
•/10179	• /AΔ	51/11	۵	۱.	۶	۱

**جدول شماره۳:** پارامترهای مدل آدامز – بوهارت تحت شرایط مختلف

R <sup>2</sup>	Adams-Bohart (L/mg min)	KAB×10 <sup>-</sup> 4× 10 <sup>-4</sup> N0	РН	ارتفاع بستر (Z(cm))	دبی (Q(mg/L))	غلظت اولیه Co(mg/L)
۰/۸۹۰V	·//*۵۷۷	4.77/97	۵	۱.	۶	۳.
·//\0/14	۰ <i>/</i> ۳۸۶۰	DAAV/94	۵	۱۵	۶	۳.
·/VYDF	•/**194	98877/F9	۵	۲.	۶	۳.
•/A٩•V	·/**	F+TT/97	۵	۱.	۶	۳.
•/ <del>%</del> V٩V	·/ATFD	22.4/.0	۵	۱.	٨	۳.
•/9911	•/٩•۴V	YOD9/DV	۵	۱۰	۱۰	۳.
·///	·/*۵۷۷	F. TT/97	۵	۱۰	۶	۳.
•/٩٣٨٣	•/1111	9.91/194	۵	۱۰	۶	۵.
۰/۸۱۰۵	۰/۱۳۰۶	19957/15	۵	۱.	9	۱۰۰
•/A٩•V	·/*۵۷۷	F. TT/97	۵	۱۰	۶	۳.
•/9545	1/.444	۲۲۸۹/۵۳	v	۱۰	۶	۳.
·/911V	1/1920	1999/17	١.	۱.	۶	۳.

راهبري مختلف ستون بستر ثابت

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 میرسد 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

شده است. با افزایش حجم روزنه ای میزان جـذب گاز نیتروژن در جاذب تهیه شده که در آزمایش تعیین BET استفاده می شود، افزایش می یابد (۲۱). از آنجایی که محاسبات تعيين سطح براساس ايزوترم 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 تعيين BET نيز اين روند را نشان ميدهد. 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 منیزیم (BET) از ۴۸ مترمربع بر گرم به ۲۰۳ مترمربع بر گرم میشود(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 عـواملی باشد که باعث افزایش ظرفیت جذب پامیس شده است. بررسی پیکھای XRD نشان داد که SiO<sub>2</sub> ترکیب اصلی در ساختار پامیس میباشد. مقایسه نتایج این مطالعه با یافته های سایر محققین مطابقت دارد.

عسگری و همکارانش درسال ۲۰۰۶ و نوری سپهر و همکارانش درسال ۲۰۰۵ تر کیب اصلی پامیس را SiO2 گزارش کردهاند(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 تائیدکننده تغییرات ساختاری پامیس اصلاح شده با کربن میباشد. تقییرات ساختاری پامیس اصلاح شده با کربن میباشد. گروههای عاملی FT-IR نشان داد پامیس خام دارای توسط SiO-O-IA، گروه توسط Salifu و همکارانشان مطابقت دارد(۲۸). نتایج TIR نشان می دهد که باندهای مربوط به O-Si و O-IA در پامیس اصلاح شده بیش تر است و تغییر شدت پراکنش در محدوده طول موج <sup>1-</sup>TC ۱۸۱ در مورد پامیس اصلاح شده بیانگر افزودن برخی گروههای عاملی روی

جاذب است. بیش ترین تغییر بعد از جذب مترونیدازول در باندهای مربوط به Oi-O و O-Al است. تشکیل پیک <sup>I-I</sup> ۲۹۲۷,۲ cm بیانگر افزودن گروه عاملی C-H در پامیس بعد از اصلاح میباشد(۱۹،۱۸). مرادی و همکارانشان در سال ۲۰۱۶ در اصلاح ماسههای بستر رودخانه با شکر نتایج مشابهی گزارش کردهاند(۱۹).

نتایج این مطالعه نشان داد که جذب مترونیدازول روی پامیس اصلاح شده از ایزوترم تک لایهای 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 لایهای کربن پوشیده شده است. مدل لانگمیر برای جذب تک لایهای قابل کاربرد می باشد(۱۵). از طرفی مواد مورد استفاده برای مترونیدازول است به طور یکنواخت سطح جاذب را پوشانده و شرایط را برای جذب تک لایهای مناسب تر می کند. معادله فروندلیج یک معادله تجربی برای جاذبهای باسطح ناصاف می باشد، قابل کاربرد است(۲۰). تبعیت جذب مترونیدازول در پامیس خام از مدل

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 لولههای کربنی از مدل لانگمیر تبعیت می کند و حداکثر ظرفیت جذب نالولههای کربنی را در جذب مترونیدازول ۳۲ میلی گرم بر گرم گزارش کردهاند(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) درسال ۲۰۱۷ جذب مترونیدازول را روی مگنتیت، مگنتیت اصلاح شده با پولیمر بررسی و گزارش کردند که جذب مترونیدازول روی مگنتیت با حداکثر ظرفیت جذب ۲/۹۵ میلی گرم بر گرم با هـر دو مدل فروندلیچ و لانگمیر تطابق دارد. اما جذب آن روی

مگنتیت اصلاح شده اصلاح شده از ایزوترم لانگمیر تبعیت میکند که با یافته های این مطالعه مطابقت دارد و نشان میدهد 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 شدن ناحیه انتقال جرم می گردد (۲۹). به دلیل افزایش میزان جاذب و درنتیجه افزایش در مکان های جذب آلاینده، ارتفاع بستر، ظرفیت جذب ستون را به مقدار زیادی ارتفاع بستر، قرار می دهد.

در مطالعه انجام شده توسط توسط سمرقندي و همکاران در بررسی حذف رنگ اسید بلاک توسط ستون بستر ثابت با کربن فعال، با افزایش ارتفاع ستون زمان تخليه و نقطـه شكسـت سـتون افـزايش يافـت. ايـن 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 تأثير ارتفاع ستون در خصوص جذب آلاينـده 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 جـذب مترونیـدازل با افزایش ارتفاع بستر و افزایش مقدار جاذب درنتیجه افزایش مساحت سطحی فعال و موثردر جذب میباشد. نرخ جريان محلول ورودي به ستون ازجمله پارامترهايي است که ظرفیت جذب ستون را تحت تأثیر قرار مىدهد. همانطور نتايج نشان داد با افزايش دبي جريان به دلیل افزایش انتقال نرخ بالایی از آلاینده زمان

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

Sarkar و همکاران(۳۳) در بررسی عملکرد ستون بستر ثابت در حذف فلوراید با افزایش غلظت ورودی آلایند به ستون بستر ثابت مشاهده کردند، غلظتهای اوليه بالاتر، ايجاد نيروي رانش قابل توجهاي مي كند و به مقاومت انتقال جرم غلبه مي كند و هم چنين افزايش غلظت اوليه باعث افزايش اثر متقابل بين جاذب و آلاینده می شود. هرچند شرایط آزمایش در این مطالعه با شرایط آزمایش دیگران فرق دارد، ولی روند تغییرات و تأثير غلظت با مطالعات انجام شده هم خواني دارد. pH یکی از فاکتورهای مهمی است که از طریق تاثیر بر ساختار مترونیدازول و بار سطحی جاذب در فرآیند جذب تـاثیر می گذارد. با توجه به pH نمونه مورد آزمایش و ساختار ملکولی آلاینده، برای مترونیدازول دو ۱۴/۸۸ PKa و ۲/۵۸ گزارش شده است. همان طوری که نتایج نشان مىدهد، با افزايش pH ميزان جذب مترونيدازول تا pH=5 افزایش یافته است، به طوری که در ۵: pH جذب مترونیدازول روی پامیس کربنه شـده بـا کـارآیی مناسبی انجام شده است. علت این پدیده به ساختار مترونیدازول و pHzPc پامیس کربنه شده که در نقطه pH حدود ۶/۵ می باشد ارتباط دارد. بررسی ها نشان مىدهد در pH بالاتر از pHzPc بار الكتريكى سطحى 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 پروتیون نيروي جاذبه الكترو استاتيكي ميان جاذب و آلاينده کاهش یافته و راندمان جذب آن کاهش می یابد(۳۵،۳۴،۲۵). این نتایج با مطالعات انجام شده توسط سایر محققین مطابقت دارد. محمدی کلهری و همکارانش در سال ۲۰۱۷ گزارش کر دهاند که درصد جذب مترونیدازول

شکست و اشباع شدن بستر زودتر اتفاق میافتد و در عین حال علاوہ بر افزایش شیب منحنی ہای 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 مترونيدازول به منافذ جاذب می گردد(۳۰-۳۹،۳۲). نتایج مشابهای در بررسی تاثیر افزایش میرزان 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 پرشده بود، مشاهده کردند با افزایش دبی از ۵ تا ۱۵ میلی لیتر، زمان تماس بستری از ۱/۱ دقیقه به ۱/۵۳ دقیقه کاهش مییابد(۲۴). از دیگر پارامترهای مهم و تأثیر گذار بر منحنى شكست تأثير غلظت آلاينده مىباشد. با توجه بـه نتايج مشاهده مي شود، زمان رسيدن به نقطه شكست و تخلیه با افزایش غلظت آلاینده ورودی به ستون کاهش می یابد. در غلظت های ورودی کم تر، منحنی های شکست کشیدهتر و شیب آنها کمتر می شود و به مراتب نقاط شکست و تخلیه ستون در زمان های طولانی تری اتفاق میافتد. هـر چـه غلظـت آلاینـده ورودی بـیش تـر باشد، شیب منحنی های شکست بیش تر بوده و شکست بستر طي زمان كم ترى اتفاق ميافتد. اين موضوع بيانگر این نکته است که تغییر در گرادیان غلظت، بر نرخ اشباع اثر گذار است. هم چنین با افزایش غلظت مترونیـدازول از ۳۰ به ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، ظرفیت جذب ستون به ترتیب از ۱۴/۴۵ به ۲۵/۸۳ میلی گرم بر گرم افزایش مى يابد. درواقع با افزايش غلظت مترونيدازول، نيروى محرکه بالاتری برای انتقال جرم آلاینده به جایگاه های جذب جاذب ایجاد شده و درنتیجه تعداد جایگاه های جذب بيش ترى در ساختار جاذب اشغال مى شود.

روی لیکای اصلاح شده با نانو منیزیم در pH های ۱۱ و $\pi$  کم ترین مقدار می باشد. این محققین نیز گزارش کرده اند که در pH های ۵ تا ۹ اثر متقابل پراکندی الکترون در باند  $\pi - \pi$  سطح جاذب عامل اصلی جذب مترونیدازول می باشد. این پدیده در مورد جاذب مورد استفاده در این مطالعه نیز حاکم می باشد(۳۵). نتایج مشابهی توسط Rivera-Utrill و همکارانشان در سال مشابهی توسط الاعد نیز تاثیر PH در افزایش جذب 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 داده اند(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 π – π 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 بیش تر است و تغییر شدت پراکنش در محدوده طول موج ۱۰۵۱/۸۱ cm-1 در مورد پامیس اصلاح شده بیانگر افزودن برخی گروهای عاملی روی جاذب است. با توجه به نتایج و آنالیز دادههای FTIR باندهای مربوط به Si-O و Al-O بیش ترین تغییر بعد از جذب مترونيدازول را داشته است، مي توان گفت اثر متقابل پراکندی الکترون در باند π – π و تشکیل کمپلکس در جذب مترونيدازول در پاميس اصلاح شده مهم ترين مکانیسم میباشد. هرچند یافتههای این محققین از نظر ظاهری با یافته های این مطالعه متفاوت است اما پایه و اساس تاثیر pH در روند جذب مترونیدازول کاملاً مطابقت دار ند(۳۷).

طراحی موفق یک ستون جذب سطحی نیازمند پیش بینی پروفایل غلظت-زمان (منحنی شکست)، حداکثر ظرفیت جذب، زمان نقطه شکست و اشباع می باشد.

استخراج و توسعه مدلي كه بتواند منحني شكست را توصيف نمايد، در اغلب موارد بسيار دشوار است زيرا 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 درون ذره ای و مقاومت انتقال جرم خارجی چشم پوشی تاثیری در جذب ندارد. بنابراین جـذب حـل شـونده روى جـاذب بـه صـورت مسـتقيم صورت می گیرد. به این معنی که سرعت جـذب توسط واكنش سطحي بين جذب شونده و ظرفيت خالي جاذب کنترل می شود (۳۱،۲۴،۱۷). با توجه به نتایج مقادیر ضریب همبسـتگی (R<sup>2</sup>) در محـدوده ۷۵/۰ تـا ۹۹/۰ میباشـد. مقادیر ثابت سرعت توماس با افزایش دبی جریان، زیاد می شود. هنگامی که مقادیر q<sub>0</sub> با افزایش غلظت زیاد شود در این حالت فر آیند جذب با نیرو محرکه بیش تری در اثر اختلاف غلظت آلاينده جذب شده روى جاذب و غلظت آن در محلول روبروست. بنابراین، افرایش پتانسیل شیمیایی در این حالت فرآیند جذب را مطلوب می گرداند. با افزایش بستر جاذب مقادیر ثابت سرعت توماس کوچکتر میشود و دیده میشود که روند تغییرات به سوی مقدار حجم کم تر به ازای میلی گرم معینی از جذب شونده به ازای زمان معین، پیش میرود و مقادیر q<sub>0</sub> افزایش می یابد. 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 آنتی بیو تیک مترونیدازول در کربن فعال، ظرفیت جذب کربن فعال در جذب مترونیدازول را ۲۵ میلی گرم بر گرم گزارش کردهاند(۳۶). بنابراین ظرفیت جذب پامیس کربنه شده درحذف مترونیدازول بدون در نظر گرفتن سایر شرایط آزمایش قابل توجه می باشد. بنابر ایس نتایج، می توان در مطالعات پایلوت و ارزیابی

اقتصادی میزان جاذب مورد نیاز را تعیین نمود. برای این منظور می توان از معادله تعیین ظرفیت جذب مقدار جاذب مورد نیاز برای غلظتهای 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 جذب به دست آمده می توان حجم جاذب را در ستون محاسبه کرد. با توجه به ضریب به دست آمده ظرفیت جذب، حجم ویژه و یا گذر حجمی ویژه، سرعت مصرف جاذب و مقدار جاذب برای شرایط واقعی قابل محاسبه می اشد.

- 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 nanosorbent with surface molecularly imprinted polymer coating for the selective solid phase extraction of metronidazole. Food Chem 2014; 158: 366-373.
- 10. Akmehmet Balcıoğlu I, Ötker M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing

### سپاسگزا*ر*ی

این مقاله حاصل پایان نامه با عنوان بررسی عملکرد ستون بستر ثابت با بستر پامیس کربنه شده در حذف آنتی بیو تیک 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 مر مقطع کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط مصوب دانشگاه علوم پزشکی همدان در سال ۱۳۹۶ به کد ۹۵۲۲۱۱۰۳می باشد. نویسندگان از حوزه معاونت پژوهشی این دانشگاه که این طرح را حمایت مالی نمودهاند، تشکر و قدردانی مینماید.

## References

- Farzadkia M, Bazrafshan E, Esrafili 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, Esrafili 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).

antibiotics by O3 and O 3/H2O2 processes. Chemosphere 2003; 50 (1): 85-95.

- 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.
- Dutta M, Baruah R, Dutta N. Adsorption of 6-aminopenicillanic acid on activated carbon. Sep Purif Technol. 1997; 12(2): 99-108.
- 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.
- 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.
- 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).
- 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.

يژوهشى

- 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.
- Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matricese:a review. J Environ Manage 2011; 92(10): 2304-2347.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.