

Performance of Clinoptilolite Zeolite in Removal of Dexamethasone from Aqueous Solutions

Ali Akbar Amooy¹,
Abdoliman Amouei²,
Hamed Tashakkorian³,
Seyed Naeim Mohseni⁴

¹ Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Technology & Engineering, University of Mazandaran, Babolsar, Iran

² Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Environmental Health Research Center, Babol University of Medical Sciences, Babol, Iran

³ Assistant Professor, Cellular and Molecular Biology Research Center, Babol University of Medical Sciences, Babol, Iran

⁴ MSc in Chemical Engineering, Faculty of Technology & Engineering, University of Mazandaran, Babolsar, Iran

(Received November 10, 2015 Accepted January 4, 2016)

Abstract

Background and purpose: Dexamethasone is one of the most commonly used Glucocorticoids (antibiotics) in medical centers. Conventional treatment methods for removal of Glucocorticoids from wastewaters are not highly efficient, therefore, more effective methods are needed to reduce the entry of these compounds into the environment. The aim of this study was to evaluate the performance of Clinoptilolite zeolite (Cp) in removal of dexamethasone from aqueous solutions, and introducing a suitable isotherm for modeling of the adsorption process.

Materials and methods: In this study, the effect of some parameters including pH of the solution (4, 7 and 9), adsorbent dose (0.2, 0.6 and 1 gr), and contact time (15, 30, 45, 60, 90 and 120 min) were studied on adsorption capacity of Cp. The initial concentration of 5 mgr/l was considered. The isotherm of adsorption process was studied using Langmuir and Freundlich isotherms. The concentration of dexamethasone was measured by UV-visible spectrophotometer. SEM photographs were taken from adsorbent before and after the adsorption process.

Results: The results showed that the maximum adsorption capacity was 1.13 mg/g which was obtained in pH=4, using 0.2 gr adsorbent during 90 min. By increasing the amount of adsorbent, the removal efficiency increased, but adsorption capacity decreased. The specific surface and pores volume of zeolite were 43.91cm²/gr and 0.1717cm³/gr, respectively. The Langmuir model fitted well to the experimental data (R²=0.99).

Conclusion: In this study, Clinoptilolite zeolite was found to be very suitable in removal of dexamethasone from aqueous solutions.

Keywords: dexamethasone, clinoptilolite zeolite, adsorption, isotherm

J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 26(133): 128-137 (Persian).

بررسی کار آبی زئولیت کلینوپتیلولایت برای جذب دگزامتازون از محلول های آبی

علی اکبر عمویی^۱
عبدالایمان عمویی^۲
حامد تشکریان^۳
سید نعیم محسنی^۴

چکیده

سابقه و هدف: دگزامتازون یکی از پرمصرف ترین گلوکوکورتیکواستروئیدها در مراکز درمانی به شمار می رود. با توجه به عدم کارایی روش های تصفیه متداول در جداسازی دگزامتازون از فاضلاب، امکان سنجی کاربرد جاذب های طبیعی جهت حذف مناسب این آلاینده از فاضلاب و سایر منابع آلوده ضرورت دارد. هدف از این مطالعه، بررسی کارایی زئولیت کلینوپتیلولایت در حذف دگزامتازون از محلول های آبی در شرایط مختلف و معرفی یک ایزوترم مناسب برای مدل سازی فرآیند جذب می باشد.

مواد و روش ها: در این مطالعه تجربی، اثر پارامترهایی هم چون pH محلول (۴، ۷ و ۹)، مقدار دوز جاذب (۰/۲، ۰/۶ و ۱ گرم) و زمان تماس (۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه) بر ظرفیت جذب کلینوپتیلولایت (بازده جداسازی دگزامتازون) مورد بررسی قرار گرفت. غلظت محلول اولیه نیز ۵ میلی گرم در لیتر در نظر گرفته شد. ایزوترم فرآیند جذب نیز به کمک مدل های لانگمویر و فرنلچ مورد بررسی قرار گرفت. غلظت دگزامتازون در محلول ها نیز توسط دستگاه اسپکتروفتومتر نور مرئی - فرابنفش اندازه گیری شد. هم چنین از زئولیت کلینوپتیلولایت، قبل و بعد از فرآیند جذب، تصاویر SEM تهیه شد. **یافته ها:** نتایج به دست آمده نشان داد که بیش ترین ظرفیت جذب ۱/۱۳ میلی گرم بر گرم (بالاترین بازده) و در pH=۴، با استفاده از ۰/۲ گرم جاذب در زمان ۹۰ دقیقه به دست آمد. با افزایش مقدار جاذب بازده جداسازی افزایش، اما ظرفیت جذب کاهش یافت. سطح ویژه و حجم منافذ زئولیت به ترتیب ۴۳/۹۱ سانتی متر مربع بر گرم و ۰/۱۷۱۷ سانتی متر مکعب بر گرم تعیین گردید. مدل لانگمویر نیز به خوبی با داده های تجربی مطابقت نمود ($R^2 = 0.99$). **استنتاج:** نتایج این مطالعه نشان داد که استفاده از زئولیت کلینوپتیلولایت برای جذب دگزامتازون از محلول های آبی مناسب می باشد.

واژه های کلیدی: دگزامتازون، زئولیت کلینوپتیلولایت، جذب، ایزوترم.

مقدمه

فاضلاب های مراکز درمانی حاوی انواع داروها،
مواد عفونی و میکروب های بیماری زای مختلف بوده
که اگر هیچ اقدام مناسبی جهت کاهش مقدار این
آلاینده ها در آن ها صورت نگیرد، تهدیدی جدی برای

E-mail: iamouei1966@gmail.com

مؤلف مسئول: عبدالایمان عمویی: بابل: دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی بابل

۱. استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

۲. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات سلامت محیط، دانشگاه علوم پزشکی بابل، بابل، ایران

۳. استادیار، مرکز تحقیقات بیولوژی سلولی و مولکولی، دانشگاه علوم پزشکی بابل، بابل، ایران

۴. فوق لیسانس مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

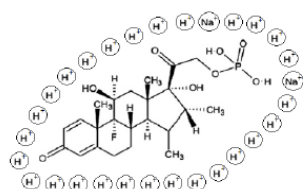
تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۸/۱۹ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۴/۸/۲۴ تاریخ تصویب: ۱۳۹۴/۱۰/۱۴

سلامتی محیط زیست و جامعه خواهند بود. تحقیقات نشان می دهند که روش های کنونی تصفیه فاضلاب برای جداسازی مواد دارویی کارآمد نبوده و شاهد ورود بیش از اندازه این مواد به محیط زیست هستیم (۱). لذا در سال های اخیر تحقیقات گسترده ای برای کاهش ورود مواد دارویی به محیط زیست و چرخه غذایی صورت گرفته است که از میان آن ها می توان به کاربرد راکتورهای بی هوازی (۲)، بیوراکتورهای غشائی (۳)، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (۴،۵) و انعقاد الکتریکی (۶) اشاره نمود. در سال ۲۰۱۳ گروهی از محققان به جداسازی دگزامتازون از محلول های آبی به کمک روش انعقاد الکتریکی (۷) پرداختند. نتایج به دست آمده، حاکی از میزان جداسازی بیش از ۳۸ درصد بود. برای افزایش میزان جداسازی مواد دارویی از فاضلاب، نیاز به کاربرد روش های جدیدتری می باشد. این روش ها علاوه بر این که از بازده مناسبی برخوردار هستند، از نظر اقتصادی نیز باید مقرون به صرفه باشند. استفاده از جاذب های طبیعی نیز می تواند راهی مناسب برای کاهش مقدار مواد دارویی در فاضلاب باشد. جاذب های طبیعی به علت فراوانی، قیمت ارزان و ظرفیت جذب بالا، همواره برای جداسازی آلاینده ها از محلول های آبی مورد توجه بوده اند (۸-۱۰). زئولیت کلینوپتیلولایت نیز از جمله جاذب های طبیعی با ظرفیت جذب بالا و قیمت ارزان به شمار می رود که با توجه به ساختار متخلخل و توانایی تبادل یونی قادر به جذب انواع آلاینده ها از محلول های آبی می باشد (۱۱،۱۲).

دگزامتازون، یک ترکیب گلوکوکورتیکواستروئید فلوئوردار می باشد (۱۳) و یکی از پرکاربردترین داروهای کورتیکواستروئیدی در مراکز درمانی به شمار می رود. از این رو، مقدار این ترکیبات در فاضلاب های مراکز درمانی قابل توجه می باشد (۷). اگرچه حد مجاز این ترکیب در آب و فاضلاب توسط سازمان های استاندارد معتبر جهانی تعیین نگردیده، اما میزان مجاز این ماده در شیر خوراکی ۰/۳ میکروگرم در لیتر و میزان دریافت مجاز روزانه آن در بدن یک فرد بالغ ۶۰ کیلوگرمی، ۰/۹ میکروگرم می باشد (۱۳) (تصویر شماره ۱).

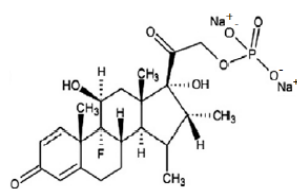
یکی از مهم ترین مشخصات جاذب های مورد استفاده در فرآیند جذب، ظرفیت جاذب یا مقدار آلاینده ای است که می تواند در سطح جاذب تجمع پیدا کند. ایزوترم جذب رابطه تعادلی بین مقدار آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب (q_e) و غلظت تعادلی آلاینده باقی مانده در محلول (C_e) را در دمای ثابت بیان می کند (۹،۸). انواع ایزوترم های جذب در مطالعه فرایند جداسازی آلاینده های آلی و معدنی از محلول های آبی استفاده می شود. در میان ایزوترم های جذب، مدل های لانگمویر و فروندلیچ در حذف ترکیبات آلاینده از فاضلاب، کاربرد بیش تری دارند (۱۴،۹). مدل لانگمویر برای جذب های فیزیکی و تک لایه ای قابل کاربرد است. شکل کلی معادله لانگمویر به صورت زیر می باشد:

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



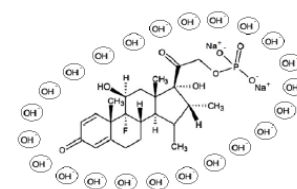
محیط اسیدی (دگزامتازون فسفریک اسید)

$$pK_a = 1/67$$



دگزامتازون سدیم فسفات

$$pK_a = 6/4$$



محیط قلیایی

$$pK_a = 6/4$$

تصویر شماره ۱: ساختار دگزامتازون در شرایط اسیدی، قلیایی و نمک سدیم فسفات به همراه مقدار pK_a

یکی از مشخصات معادله لانگمویر، پارامتر بدون بعد ضریب جداسازی (R_L) است که از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$R_L = \frac{1}{(1 + k_L C_0)} \quad (2)$$

اگر $R_L = 0$ جذب برگشت ناپذیر، $0 < R_L < 1$ جذب مطلوب، $R_L = 1$ جذب خطی و اگر $R_L > 1$ باشد، جذب نامساعد خواهد بود. در روابط بالا، q_e (mg/g) ظرفیت جذب تعادلی، q_m (mg/g) حداکثر ظرفیت جذب، C_e (mg/l) غلظت تعادلی، C_0 (mg/l) غلظت اولیه و k_L (L/mg) ثابت ایزوترم لانگمویر می باشد. ایزوترم فروندلیچ یک معادله تجربی است که برای جاذب هایی با سطح ناهمگن و جذب های چند لایه به کار می رود. شکل کلی معادله فروندلیچ به صورت زیر می باشد:

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

در معادله بالا، k_F (L/g) ثابت ایزوترم فروندلیچ و n پارامتر بدون بعد ایزوترم فروندلیچ می باشد. هدف این پژوهش، ارزیابی کارآیی ژئولیت کلینوپتیلولایت به عنوان یک جاذب طبیعی برای حذف دگزامتازون از محلول های آبی و نیز مطالعه انتخاب ایزوترم های لانگمویر و فروندلیچ به عنوان مدل ایزوترم برتر جهت جداسازی دگزامتازون از آب و فاضلاب می باشد.

مواد و روش ها

این مطالعه، یک مطالعه تجربی با رویکردی کاربردی بوده که در مقیاس آزمایشگاهی و در شرایط ناپیوسته انجام شده است.

مواد و وسایل مورد استفاده: دگزامتازون فسفات سدیم از شرکت داروسازی داروپخش و سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید از شرکت های Merk و Sigma خریداری شد. تصاویر SEM توسط دستگاه Sputter Coater مدل SBC12 ساخت شرکت KYKY تهیه گردید. از دستگاه اسپکتروفتومتر نور مرئی-فرانفش (PG Instrument T80+) برای تعیین غلظت دگزامتازون

در محلول ها استفاده شد. هم چنین در این مطالعه از سانتریفیوژ ساخت شرکت Sigma و pH متر ساخت شرکت Hach استفاده گردید.

روش کار: برای انجام آزمایش، ابتدا محلول های آبی به حجم ۱۰۰ میلی لیتر حاوی دگزامتازون با غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر از محلول مادر (۱۰۰ میلی گرم بر لیتر) تهیه شد. سپس pH محلول ها با استفاده از محلول های ۰/۰۱ مولار سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید بر روی مقادیر ۴، ۷ و ۹ تنظیم شد. به هر یک از محلول ها به طور جداگانه مقادیر ۰/۲، ۰/۶ و ۱ گرم جاذب اضافه گردید. سپس نمونه ها روی دستگاه شیکر با سرعت ۱۸۰ دور در دقیقه قرار داده شد (۹) و پس از سپری شدن مدت زمان های مورد نظر (۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه) از محلول ها نمونه برداری شد. برای جداسازی کامل فاز جامد (جاذب) از فاز مایع (محلول) از سانتریفیوژ استفاده گردید. پس از نمونه برداری از فاز مایع، جهت رسم منحنی کالیبراسیون و تعیین غلظت نهایی دگزامتازون از دستگاه اسپکتروفتومتر اشعه مرئی-فرانفش با طول موج ۲۴۱ نانومتر استفاده شد. لازم به ذکر است که کلیه مراحل آزمایش در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی گراد) انجام گرفت. پس از تعیین غلظت نهایی، به محاسبه بازده جداسازی و ظرفیت جذب طبق فرمول های زیر پرداخته شد.

$$(\%) \text{ بازده} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{ظرفیت جذب (میلی گرم بر گرم)} = \frac{V}{m} (C_0 - C) \quad (5)$$

در فرمول های بالا، C_0 و C به ترتیب غلظت های اولیه و نهایی بر حسب میلی گرم بر لیتر، V حجم محلول بر حسب لیتر و m جرم جاذب بر حسب گرم می باشند. آماده سازی جاذب: در این پژوهش، ابتدا ذرات ژئولیت کلینوپتیلولایت با استفاده از یک خردکن برقی به قطعات کوچک تر تقسیم شدند و با استفاده از دستگاه الک شیکر با اندازه مش ۳۵، ذرات کوچک تر از ۵۰۰ میکرون (۰/۵ میلی متر) برای انجام آزمایش ها تهیه گردید. در مرحله بعد، ذرات جاذب چندین مرتبه با آب

مقطر شست و شو داده شدند تا هر گونه گرد و غبار و ناخالصی از سطح آن‌ها جدا شود. در نهایت ذرات جاذب به منظور خارج کردن رطوبت از بین منافذشان، به مدت ۲ ساعت داخل آون در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد قرار داده و تا زمان انجام آزمایش‌ها درون دسیکاتور نگهداری شد (۱۲).

تعیین ایزوترم جذب: در این پژوهش، پس از انجام آزمایش‌های مورد نظر و دستیابی به اطلاعات لازم، از ایزوترم‌های لانگمویر و فرنللیچ به منظور تطابق هر یک از آن‌ها با نتایج تجربی استفاده گردید. پس از رسم نمودارهای مربوط به هر ایزوترم و تعیین ضرائب همبستگی (R^2) به کمک نرم‌افزار Excel، مدلی که دارای بیشترین ضریب همبستگی با نتایج تجربی باشد، به عنوان مدل مناسب معرفی می‌گردد.

یافته ها

ویژگی های جاذب کلینوپتیلولایت

زئولیت مورد استفاده دارای حجم منافذ ۰/۱۷۱۷ سانتی متر مکعب بر گرم و سطح ویژه ۴۳/۹۱ سانتی متر مربع بر گرم بوده که نشانگر ظرفیت مناسب جاذب در این نوع جاذب می باشد.

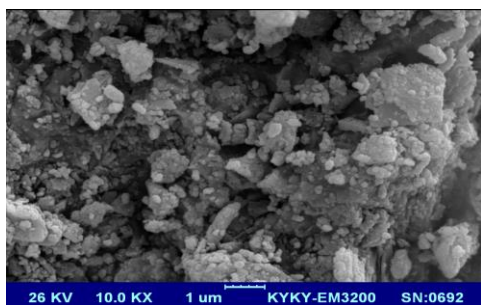
آنالیز SEM

در این پژوهش، به منظور تعیین خصوصیات مورفولوژی سطح جاذب، از ذرات جاذب قبل و بعد از فرآیند جذب به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning electron microscopy) عکس برداری شده است. این روش می‌تواند روشی مناسب جهت بررسی اندازه ذرات و سطوح آن‌ها باشد. تصاویر شماره ۲ و ۳ به ترتیب نشان‌دهنده سطح زئولیت کلینوپتیلولایت قبل و بعد از فرآیند جذب می‌باشند. این تصاویر توسط میکروسکوپ ساخت شرکت KYKY، با اعمال ولتاژ ۲۶ کیلووات، در مقیاس یک میکرومتر و با بزرگنمایی ۱۰ هزار برابر تهیه شده‌اند. همان‌طور که از تصاویر شماره ۲ و ۳ معلوم است، سطح جاذب قبل از فرآیند

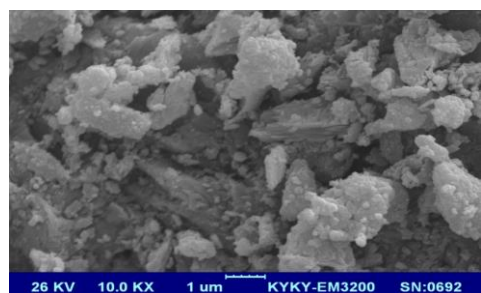
جذب دارای خلل و فرج و منافذی بوده که برای به دام انداختن مولکول‌های مواد آلاینده مناسب می‌باشد، ولی پس از فرآیند جذب، منافذ روی سطح جاذب پر شده و سطحی یکنواخت مشاهده می‌شود.

بررسی اثر زمان تماس و تعیین زمان تعادل

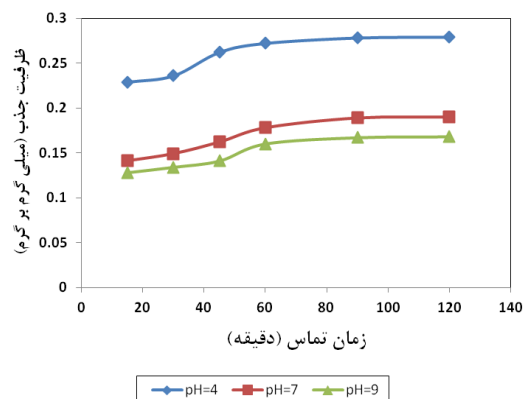
به منظور بررسی اثر زمان تماس و تعیین زمان تعادل، کلیه آزمایشات ابتدا طی زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰، ۲۱۰ و ۲۴۰ دقیقه انجام شدند. پس از نمونه برداری از محلول‌ها و تعیین غلظت نهایی دگزامتازون در بازه‌های زمانی تعیین شده، معلوم گردید که با افزایش زمان تماس، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. افزایش ظرفیت جذب تا رسیدن به حالت تعادل ادامه می‌یابد. پس از رسیدن به حالت تعادل، ظرفیت جذب تغییر محسوسی نخواهد کرد و تقریباً ثابت می‌ماند. نتایج به دست آمده نشان داد که فرآیند جذب دگزامتازون از محلول‌های آبی روی زئولیت کلینوپتیلولایت پس از ۹۰ دقیقه به تعادل خواهد رسید. با توجه به نمودار شماره ۱، در نقطه شکست جذب (۹۰ دقیقه)، ظرفیت جذب ۰/۲۷۸ میلی گرم به ازای هر گرم جاذب می‌باشد.



تصویر شماره ۲: تصویر SEM از جاذب قبل از فرآیند جذب



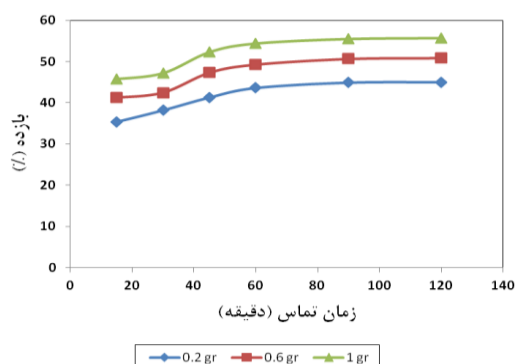
تصویر شماره ۳: تصویر SEM از جاذب بعد از فرآیند جذب



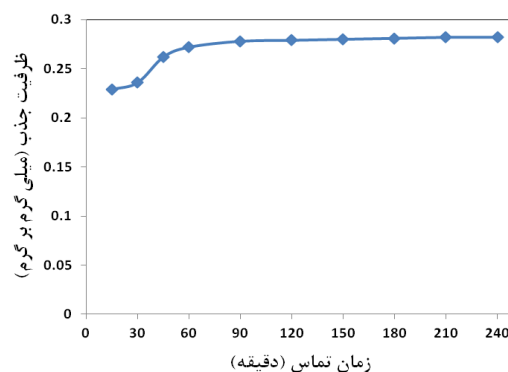
نمودار شماره ۳: اثر pH بر ظرفیت جذب (غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر، مقدار یک گرم جاذب)

بررسی تأثیر مقدار جاذب

پس از بررسی تأثیر pH محلول و تعیین pH بهینه، تأثیر مقادیر مختلف جاذب بر بازده جداسازی دگزامتازون مورد بررسی قرار گرفت. در این مرحله از مطالعه که نتایج آن در نمودارهای شماره ۴ و ۵ ارائه شده، محلول‌هایی به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر حاوی دگزامتازون با غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر در pH=۴ تهیه و به آن‌ها مقادیر ۰/۲، ۰/۶ و ۱ گرم جاذب اضافه شد. پس از اندازه‌گیری غلظت نهایی دگزامتازون، مقادیر بازده جداسازی و ظرفیت جذب تعیین گردید. نتایج به دست آمده نشان داد که مقدار جاذب یک عامل تأثیرگذار بر بازده جداسازی و ظرفیت جذب می‌باشد، به‌طوری که با افزایش مقدار جاذب بازده جداسازی افزایش، اما ظرفیت جذب کاهش می‌یابد.



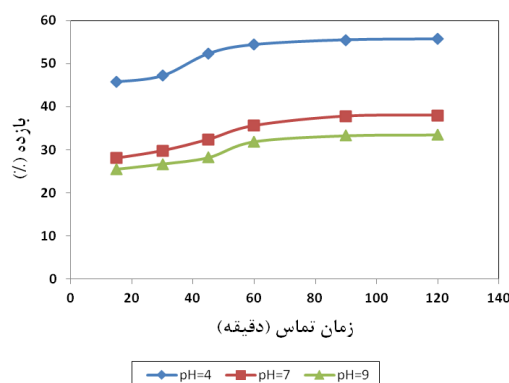
نمودار شماره ۴: اثر مقدار جاذب بر بازده جداسازی (غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر، pH=۴)



نمودار شماره ۱: اثر زمان تماس بر بازده جداسازی (غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر، مقدار یک گرم جاذب و pH=۴)

بررسی اثر pH و تعیین pH بهینه

در این بخش، به منظور تعیین اثر pH، محلول‌هایی به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر حاوی دگزامتازون با غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر در pH های ۴، ۷ و ۹ تهیه شد و به هریک از آن‌ها مقدار یک گرم جاذب اضافه شد. در محدوده زمانی صفر تا ۱۲۰ دقیقه، نمونه برداری و تعیین غلظت نهایی دگزامتازون در بازه های زمانی تعیین شده صورت گرفت. نتایج به دست آمده در نمودارهای شماره ۲ و ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که از نمودارها معلوم است، pH محلول بر بازده جداسازی و ظرفیت جذب مؤثر می‌باشد به طوری که با کاهش pH محلول، بازده جداسازی و ظرفیت جذب هر دو افزایش می‌یابند (۱۹). بنابراین pH=۴ به عنوان pH بهینه انتخاب شد.



نمودار شماره ۲: اثر pH بر بازده جداسازی (غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر، مقدار یک گرم جاذب)

کلینوپتیلولایت مناسب تر می باشد. هم چنین همان طور که در جدول شماره ۲ معلوم است، مقدار R_L بین صفر و یک بوده که بیانگر یک جذب مطلوب می باشد. با توجه به این که مدل لانگمویر به خوبی با نتایج آزمایشات مطابقت نموده، می توان فرضیات این مدل از جمله یکنواخت بودن سطح جاذب، جذب تک لایه و عدم وجود برهم کنش بین ذرات جذب شونده را بر فرآیند جذب دگزامتازون روی ژئولیت کلینوپتیلولایت حاکم دانست.

جدول شماره ۱: مقادیر پارامترهای ایزوترم های فرندلیچ و لانگمویر (مقدار یک گرم جاذب، $pH=4$)

ایزوترم			پارامترها
فرندلیچ	R^2	n	k_f
	0.959	2.463	0.105
لانگمویر	R^2	q_m	k_L
	0.99	0.477	0.165

جدول شماره ۲: مقادیر ضریب جداسازی لانگمویر در غلظت های مختلف

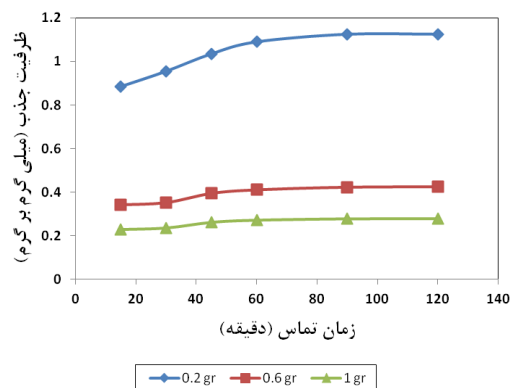
C_i (mgr/l)	R_L
5	0.548

بحث

آنالیز SEM

برای بررسی خصوصیات فیزیکی سطح جاذب قبل و بعد از فرآیند جذب، از سطح جاذب به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی عکس برداری شد. نتایج این قسمت که با نتایج پژوهش Jain و همکاران (۱۰) مطابقت دارد، نشان داد که سطح ژئولیت قبل از فرآیند جذب ناهمگن، متخلخل و شامل منافذ بسیار زیادی بوده است (۱۲)، اما پس از فرآیند جذب و به دام افتادن ذرات آلانیده، منافذ روی سطح ژئولیت پر شده و سطحی همگن و صیقلی ایجاد شده است.

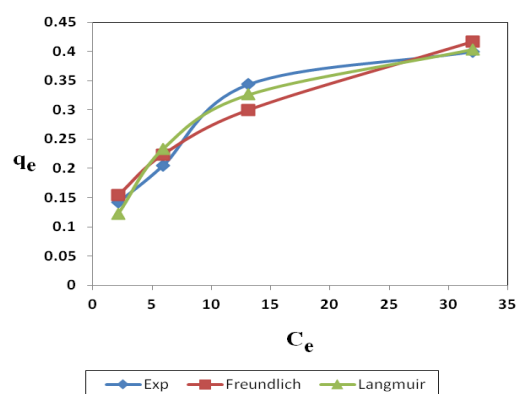
تأثیر زمان تماس بر میزان جداسازی و تعیین زمان تعادل نتایج به دست آمده نشان داد که فرآیند جذب دگزامتازون از محلول های آبی روی ژئولیت کلینوپتیلولایت با گذشت زمان ۹۰ دقیقه به تعادل



نمودار شماره ۵: اثر مقدار جاذب بر ظرفیت جذب (غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر، $pH=4$)

مدل سازی ایزوترم جذب

در این مطالعه، آزمایشات لازم جهت تعیین بهترین ایزوترم جذب، در شرایط بهینه صورت گرفت. بدین منظور محلول هایی از دگزامتازون با غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر در $pH=4$ تهیه و به هر یک از آن ها مقدار یک گرم ژئولیت کلینوپتیلولایت اضافه شد. پس از طی ۱۲۰ دقیقه، غلظت نهایی دگزامتازون در محلول ها اندازه گیری گردید. نتایج حاصل از این قسمت در نمودار شماره ۶ و جداول شماره ۱ و ۲ آورده شده است.



نمودار شماره ۶: مقایسه مطابقت ایزوترم های لانگمویر و فرندلیچ با نتایج تجربی (مقدار یک گرم جاذب، $pH=4$)

همان طور که از نمودار شماره ۶ و جدول شماره ۱ معلوم است، مدل لانگمویر نسبت به مدل فرندلیچ دارای ضریب همبستگی بیش تر و خطای کم تری بوده، بنابراین برای فرآیند جذب دگزامتازون روی ژئولیت

خواهد رسید. در مطالعه دیانتی و همکاران در زمینه جذب انواع رنگ‌های آزو توسط ژئولیت کلینوپتیلولایت، مقدار زمان تعادل برای رنگ‌های BR-18 و BR-198 برابر ۹۰ دقیقه و در رنگ BR-46 مساوی ۱۲۰ دقیقه به دست آمد (۱۲). در نتایج پژوهش ززولی و همکاران (۱۴) در خصوص حذف فلوراید از محلول‌های آبی با استفاده از بیومس اصلاح شده عدسک آبی، حداکثر میزان جذب فلوراید در زمان ۶۰ دقیقه تعیین گردید. در توجیه این پدیده می‌توان گفت که قبل از شروع فرآیند جذب، سایت‌های فعال روی سطح جاذب خالی بوده اما با شروع فرآیند و با گذشت زمان، این سایت‌ها به تدریج از ذرات جذب شونده پر می‌شوند. اشغال سایت‌های فعال توسط ذرات جذب شونده تا زمانی که سایت‌های فعال اشباع شوند (زمان تعادل) ادامه می‌یابد (۱۵، ۱۶).

تأثیر pH محلول بر میزان جداسازی

همان‌طور که نتایج به دست آمده از آزمایشات نشان داد، pH محلول یک عامل تأثیرگذار بر بازده جداسازی دگزامتازون توسط ژئولیت کلینوپتیلولایت بوده به طوری که با کاهش pH محلول، بازده جداسازی و ظرفیت جذب هر دو افزایش یافتند. در توجیه این پدیده می‌توان گفت که بین مقدار pH محلول و تعداد یون‌های هیدروژن (H^+) در محلول و روی سطح جاذب، یک رابطه معکوس وجود دارد. در شرایط اسیدی، هنگامی که مقدار pH کم است، تعداد یون‌های هیدروژن در محلول و روی سطح جاذب زیاد بوده، بنابراین جاذبه الکترواستاتیک بین سطح جاذب که دارای بار مثبت بوده با یون‌های آلانینده (دگزامتازون سدیم فسفات) که دارای بار منفی هستند، افزایش می‌یابد که منجر به افزایش میزان جذب آلانینده می‌شود. در شرایط خنثی و قلیایی، تعداد یون‌های هیدروژن نسبت به حالت اسیدی کم‌تر بوده و تعداد یون‌های هیدروکسید (OH^-) در محلول افزایش می‌یابد. این پدیده منجر به ایجاد رقابت بین یون‌های هیدروکسید و یون‌های آلانینده‌ای که

دارای بار منفی هستند، می‌گردد که در نهایت باعث کاهش میزان جذب یون‌های آلانینده روی جاذب می‌شود (۱۷، ۱۸). از سوی دیگر، بررسی‌های به عمل آمده نشان دادند که مقدار pH_{ZPC} برای کلینوپتیلولایت ۹ می‌باشد (۱۹، ۲۰). بنابراین در مقادیر pH کم‌تر از ۹، تعداد یون‌های هیدروژن روی سطح کلینوپتیلولایت افزایش می‌یابد که این پدیده منجر به افزایش نیروی جاذبه الکترواستاتیک بین جاذب و جذب شونده می‌رود. نتایج این قسمت (افزایش میزان جداسازی با کاهش pH) با نتایج پژوهش‌های مالکی و همکاران (۲۰) و Jain و همکاران (۱۰) مطابقت داشته، اما از طرف دیگر با نتایج پژوهش Oguz و همکاران (۲۱) و Fiol و همکاران (۲۲) متفاوت بوده است. به طوری که در آن پژوهش‌ها، با افزایش pH محلول، بازده جذب افزایش یافته است. علت تفاوت نتایج را می‌توان به مخالف بودن بار الکتریکی یون‌های آلانینده (بار مثبت) با بار الکتریکی دگزامتازون سدیم فسفات مربوط دانست.

تأثیر مقدار جاذب بر میزان جداسازی

نتایج به دست آمده از آزمایش‌ها نشان داد که مقدار جاذب نیز یک عامل مؤثر بر میزان جذب دگزامتازون می‌باشد. همان‌طور که از نمودارهای شماره ۴ و ۵ مشاهده شد، افزایش مقدار جاذب منجر به افزایش بازده جداسازی و کاهش ظرفیت جذب گردید. نتایج این قسمت با نتایج پژوهش‌های Bhaumik و همکاران (۲۳) و Lian و همکاران (۲۴) مطابقت دارد. در توجیه این پدیده می‌توان گفت که با افزایش مقدار جاذب، میزان سطوح فعال و تعداد سایت‌های مبادله‌کننده برای جذب ماده آلانینده افزایش می‌یابد که این امر منجر به افزایش بازده جداسازی می‌شود، اما با توجه به فرمول ظرفیت جذب (فرمول شماره ۵)، افزایش مقدار جاذب باعث افزایش مقدار مخرج کسر و کاهش ظرفیت جذب می‌گردد (۲۵).

۰/۲ گرم جاذب در محلولی از دگزامتازون به حجم ۱۰۰ میلی لیتر طی زمان ۹۰ دقیقه به دست آمد. به طوری که با کاهش pH، ظرفیت جذب (بازده جداسازی) افزایش یافت. با افزایش مقدار جاذب، بازده جداسازی افزایش، اما ظرفیت جذب کاهش یافت. مدل ایزوترمی لانگمویر نیز با ضریب همبستگی ۰/۹۹ به خوبی با داده های تجربی مطابقت نمود.

نتایج به دست آمده نشان داد که ژئولیت کلینوپتیلولایت، یک جاذب ارزان و مناسب برای حذف دگزامتازون از محلول های آبی به شمار می رود. سطح ویژه و حجم منافذ ژئولیت به ترتیب ۴۳/۹۱ سانتی متر مربع بر گرم و ۰/۱۷۱۷ سانتی متر مکعب بر گرم تعیین گردید. بیش ترین ظرفیت جذب (۱/۱۳ میلی گرم بر گرم) (بیش ترین میزان جداسازی) در pH=۴ و با استفاده از

References

1. SimWJ, Lee JW, Oh JE. Occurrence and Fate of Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Plants and Rivers in Korea. *Environ Pollut* 2010; 158(5): 1938-1947.
2. Chelliapan Sh, Wilby T, Yuzir A, Sallis PJ. Influence of Organic Loading on the Performance and Microbial Community Structure of an Anaerobic Stage Reactor Treating Pharmaceutical Wastewater. *Desalination* 2011; 271(1-3): 257-264.
3. Wen X, Ding H, Huang X, Liu R. Treatment of Hospital Wastewater Using a Submerged Membrane Bioreactor. *Process Biochemistry* 2004; 39(11): 1427-1431.
4. Arslon-Alaton I, Dogruel S. Pre-treatment of Penicillin Formulation Effluent by Advanced Oxidation Processes. *J Hazard Mater* 2004; 112(1-2): 105-113.
5. Andreozzi R, Canterino M, Marotta R, Paxeus N. Antibiotic Removal from Wastewaters: the Ozonation of Amoxicillin. *J Hazard Mater* 2005; 122(3): 243-250.
6. Ryan D, Gadd A, Kavanagh J, Zhou M, Barton G. A Comparison of Coagulant Dosing Options for the Remediation of Molasses Process Water. *Sep Purif Technol* 2008; 58(3): 347-352.
7. Arsand DR, Kummerer K, Martins AF. Removal of Dexamethasone from Aqueous Solution and Hospital Wastewater by Electrocoagulation. *Sci Total Environ* 2013; 443: 351-357.
8. Ghanizadeh G, Asgari G, Mohammadi AMS, Ghaneian MT. Kinetics and Isotherm Studies of Hexavalent Chromium Adsorption from Water Using Bone Charcoal. *Feresenius Environmental Bulletin* 2012; 21(5): 1296-1302.
9. Amouei AI, Amooey A, Asgharadeh F. Cadmium Removal from Aqueous Solution by Canola Residues: Adsorption Equilibrium and Kinetics. *Iranian Journal of Chemical Engineering* 2013; 10(3): 39-50.
10. Jain M, Garg VK, Kadirvelu K. Equilibrium and Kinetic Studies for Sequestration of Cr (VI) from Simulated Wastewater Using Sunflower Waste Biomass. *J Hazard Mater* 2009; 171(1-3): 328-334.
11. Dianati Tilaki RA, Kahe D, Zazouli MA. Efficiency of Zeolite Clinoptilolite in Removal of Ammonium from Polluted Waters. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 22(97): 250-256 (Persian).
12. Dianati Tilaki RA, Kavyani S, Hassani Nejad-Darzi SK, Yazdani Cherati J. Kinetics Study on Adsorption of Three Azo Dyes (Reactive Red 198, Cationic Red GRL 18 and Cationic Red GRL 46) by Zeolite

- Clinoptilolite. J Mazandaran Univ Med Sci 2014; 24(118): 158-169 (Persian).
13. World Health Organization (WHO). Evaluation of Certain Veterinary Drug Residues in Food. Seventieth Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. WHO Technical Report Series, No. 954. P. 27-30.
14. Zazouli MA, Belarak D, Karimnezhad F, Khosravi F. Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Using of Adsorption onto Modified Lemna Minor: Adsorption Isotherm and Kinetics Study. J Mazandaran Univ Med Sci 2014; 23(109): 195-204 (Persian).
15. Khalfaeuei A, Meniai A. Application of Chemically Modified Orange Peels for Removal of Copper (II) from Aqueous Solutions. Theoretical Foundations of Chemical Engineering 2012; 46(6): 732-739.
16. Friedrich RB, Ravanella A, Cichota LC, Bueno Rolim CM, Ruver Beck RC. Validation of a Simple and Rapid UV Spectrophotometric Method for Dexamethasone Assay in Tablets. Quim Nova 2009; 32(4): 1052-1054.
17. Huang H, Xiao X, Yan B, Yang L. Ammonium Removal from Aqueous Solutions by Using Natural Chinese (Chende) Zeolite as Adsorbent. J Hazard Mater 2010; 175(1-3): 247-252.
18. Chutia P, Kato S, Kojima T, Satokawa S. Arsenic Adsorption from Aqueous Solution on Synthetic Zeolites. J Hazard Mater 2009; 162(1): 440-447.
19. Yorukoglu A. Influence of Acid Activation on the Ion-Exchange Properties of Manisa-Gordes Clinoptilolite. Physicochem Probl Miner Process 2012; 48(2): 591-598.
20. Maleki A, Daraei H, Zandsalimi Y, Rezaee R, Safari M, Bahmani P. Natural and Acid Modified Clinoptilolite for Adsorption of Aqueous Direct Dye: Parameters, Isotherm and Kinetic. Proceedings of the 14th International Conference on Environmental Science and Technology Rhodes, Greece, 3-5 September 2015.
21. Oguz E, Ersoy M. Biosorption of Cobalt (II) with Sunflower Biomass from Aqueous Solutions in a Fixed Bed Column and Neural Networks Modelling. Ecotoxicol Environ Saf 2014; 99: 54-60.
22. Fiol N, Villaescusa I, Martinez M, Miralles N, Poch J, Serarols J. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from Aqueous Solution by Olive Stone Waste. Separation and Purification Technology 2006; 50(1): 132-140.
23. Bhaumik M, Leswif T, Maity A, Srinivasu VV, Onyango MS. Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Poly Pyrrole/Fe₃O₄ Magnetic Nanocomposite. J Hazard Mater 2011; 186(1): 150-159.
24. Ai L, Luo X, Lin X, Zhang S. Biosorption Behaviors of Uranium (VI) from Aqueous Solution by Sunflower Straw and Insights of Binding Mechanism. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 2013; 298(3): 1823-1834.
25. Garg VK, Gupta R, Kumar R, Gupta RK. Adsorption of Chromium from Aqueous Solution on Treated Sawdust. Bioresource Technology 2004; 92(1): 79-81.