

Removal of sulfadimethoxine antibiotic from aqueous solutions using carbon nanotubes

Abolfazl Rahmani Sani

Associate Professor of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran

Ahmad Hosseini-Bandehgharaei

Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Gonabad University of Medical Sciences, Gonabad, Iran

Department of Engineering, Kashmar Branch, Islamic Azad University, P.O. Box 161, Kashmar, Iran

Mahsa Naeemi

B.Sc. Student, Environmental Health, Faculty of Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran

Amenah Navidzadeh

B.Sc. Student, Environmental Health, Faculty of Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran

Elham Agheli

* M.Sc. Student, Environmental Health, Faculty of Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran
Corresponding Author:
Email: agheli.health@gmail.com

Received: 2018/02/12

Accepted: 2018/03/18

ABSTRACT

Background and aim: Antibiotics are a category of organic pollutants that can cause serious environmental problems through their disposal and uncontrolled release to the environment. The purpose of this study was to investigate the removal of sulfadimethoxine from aqueous solutions using carbon nanotubes.

Materials and Methods: The present work was an experimental study in which the effects of different parameters, such as pH, contact time, doses of carbon nanotubes, and different concentrations of sulfadimethoxine, on the removal of antibiotic from solutions were examined. All experiments were carried out in a 100-mL reactor at laboratory temperature ($24 \pm 2^\circ \text{C}$) using a magnetic stirrer at 350 rpm.

Results: The results showed that the maximum removal efficiency (94.5%) was occurred at pH = 6, adsorbent dosage 0.04 g, contact time of 30 min, and initial concentration of 20 mg/L. The findings on the effect of pH showed that the adsorption capacity increases with increasing pH, and at pH = 6, it reaches its maximum and then decreases again. The extent of removal was increased by increasing the dose of carbon nanotubes and the optimum amount for initial concentration of 100 mg/L (50 mL) was 0.04 g. The amount of absorption increased with increasing contact time and the maximum absorption occurred when the contact time was 30 min. The sulfadimethoxine antibiotic isotherm followed the Langmuir isotherm model ($R^2 = 0.9800$) and the pseudo-second-order kinetic model ($R^2 = 0.9937$).

Conclusion: The results showed that carbon nanotubes have a high potential for removal of sulfadimethoxine from aqueous solutions, due to its properties like its high surface area.

Document Type: Research article

Keywords: Sulfadimethoxine, Drug contaminants, Aqueous solution, Carbon nanotubes, Adsorption

► **Citation:** Rahmani Sani A, Hosseini-Bandehgharaei A, Naeemi M, Navidzadeh A, Agheli E. Removal of sulfadimethoxine antibiotic from aqueous solutions using carbon nanotubes. *Journal of Research in Environmental Health*. Spring 2018;4 (1) : 11 -20 .

حذف آنتی‌بیوتیک سولفا دی متوکسین از محلول‌های آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی

چکیده

زمینه و هدف: آنتی‌بیوتیک‌ها از آلاینده‌هایی هستند که دفع و رها سازی آنها در محیط می‌تواند مشکلات زیست محیطی جدی را به وجود آورد. مطالعه حاضر با هدف بررسی حذف سولفا دی متوکسین از محلول‌های آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی انجام گرفت.

مواد و روش‌ها: در این پژوهش تجربی- مشاهده‌ای تأثیر پارامترهای مختلفی از قبیل pH، زمان، دوزهای مختلف نانولوله و همچنین غلظت‌های مختلف سولفا دی متوکسین مورد بررسی قرار گرفت. تمام آزمایشات در یک راکتور ۱۰۰ میلی‌لیتری، در دمای آزمایشگاه (24 ± 2 °C) با استفاده از همزن مغناطیسی با سرعت ۳۵۰ rpm انجام گرفت.

یافته‌ها: حداکثر راندمان حذف در pH=۶، دوز جذب ۰/۰۴ g، زمان تماس ۳۰ min و غلظت اولیه L/ ۲۰ mg بود که ۹۴/۵ به دست آمد. یافته‌ها نشان داد که ظرفیت جذب با افزایش pH افزایش می‌یابد و در pH=۶ به حداکثر مقدار خود می‌رسد و سپس مجدداً کاهش پیدا می‌کند. میزان حذف با افزایش دوز نانولوله افزایش یافته و برای غلظت ۱۰۰ mg/L و حجم ۵۰ mL، دوز ۰/۰۴ g بهینه است. میزان جذب با افزایش زمان تماس افزایش یافته و حداکثر جذب در زمان تماس ۳۰ min اتفاق می‌افتد. جذب آنتی‌بیوتیک سولفا دی متوکسین از مدل ایزوترم لانگمویر ($R^2=0/9800$) و سینتیک درجه دوم کاذب ($R^2=0/9937$) پیروی می‌کند.

نتیجه‌گیری: نانولوله‌های کربنی به دلیل داشتن خصوصیات نظیر مساحت سطحی بالا، پتانسیل زیادی در حذف سولفا دی متوکسین از محلول آبی دارند.

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

کلید واژه‌ها: آلاینده‌های دارویی، جذب، سولفا دی متوکسین، محلول آبی، نانولوله‌های کربنی

ابوالفضل رحمانی ثانی

دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران

احمدحسینی بنده قرائی

پژوهشگر گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گناباد، گناباد، ایران
گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کاشمر، کاشمر، ایران

مهسا نعیمی

دانشجوی کارشناسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران

آمنه نویدی زاده

دانشجوی کارشناسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران

الهام عاقلی

* دانشجوی کارشناسی ارشد بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران
نویسنده مسئول: ایمیل: agheli.health@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۱/۲۳

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۲/۱۷

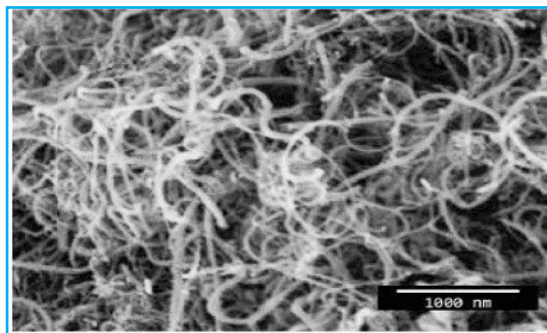
◀ **استاد:** رحمانی ثانی ا، حسینی بنده قرائی ا، نعیمی م، نویدی زاده آ، عاقلی ا. حذف آنتی‌بیوتیک سولفا دی متوکسین از محلول‌های آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی. *فصلنامه پژوهش در بهداشت محیط*. بهار ۱۳۹۷؛ ۴(۱): ۱۱-۲۰.

در ۳۰ سال اخیر ترکیبات دارویی به دلیل تنوع زیاد، مصرف بالا و پایداری در محیط، جزء مهم‌ترین آلاینده‌های آب در نظر گرفته شده‌اند (۱، ۲). این مواد گروه خاصی از میکروآلاینده‌ها می‌باشند که از منابع نقطه‌ای مانند دفع فاضلاب و زیاله غیرنقطه‌ای مانند رواناب‌های کشاورزی وارد محیط زیست می‌شوند. در بین ترکیبات دارویی مختلف، آنتی‌بیوتیک‌ها به دلیل توانایی ایجاد مقاومت آنتی‌بیوتیکی در باکتری‌های پاتوژن مورد توجه خاص قرار گرفته‌اند (۳). آنتی‌بیوتیک‌ها به‌طور گسترده در پزشکی، دامپزشکی و پرورش آبزیان به منظور پیشگیری، درمان عفونت‌های میکروبی و افزایش رشد آنان مورد استفاده قرار می‌گیرند. بررسی‌ها نشان می‌دهد که سالانه ۲۰۰-۱۰۰ تن آنتی‌بیوتیک در جهان مصرف می‌شود (۴، ۵). باقی‌مانده آنتی‌بیوتیک‌ها به شکل ترکیبات اصلی و یا متابولیت‌ها به همراه ادرار و مدفوع انسان و یا حیوان مصرف کننده دفع و وارد شبکه تصفیه خانه فاضلاب می‌گردند (۶). عدم توانایی تصفیه خانه‌های فاضلاب در حذف میکروآلاینده‌های بسیار قطبی مانند آنتی‌بیوتیک‌ها، باعث راهیابی این ترکیبات به آب‌های سطحی و زیرزمینی و در نهایت تصفیه خانه‌های آب شده و سرانجام در نتیجه عدم حذف در تصفیه خانه‌های آب، وارد شبکه توزیع آب شرب می‌شوند (۷، ۸). سولفا دی متوکسین، یک آنتی‌بیوتیک سولفانامید است و سولفانامیدها پرمصرف‌ترین داروهای ضد باکتریایی در دامپزشکی محسوب می‌شوند و در برگیرنده ترکیباتی چون سولفاکلوپرازین، سولفا دی متوکسین و اورمتوپریم، سولفا متوکسی پیریدازین، سولمتازین، سولفاتیاژول و سولفاکینوکسالین می‌باشند. مهم‌ترین دلیل بررسی و کنترل آلودگی‌های دارویی در محیط زیست، ورود این آلاینده‌ها به چرخه غذایی و مقاومت‌های دارویی است که مخاطرات زیست محیطی و طبی زیادی را به دنبال دارد. یکی از اثرات بالقوه آلاینده‌های دارویی و از بزرگ‌ترین نگرانی‌های اصلی آلودگی دارویی، حضور آنتی‌بیوتیک‌ها در منابع آبی و فاضلاب شهری است که سبب مقاومت میکروبی و افزایش مقاومت

دارویی در انسان‌ها و جمعیت میکروب‌های بیماری‌زا در محیط زیست (آب، خاک و هوا) می‌شود (۸). با استفاده از روش‌های تصفیه مختلف، مواد آلی طبیعی از آب قابل حذف است. انعقاد و لخته‌سازی، شناورسازی با هوای محلول، فیلتراسیون مستقیم، فیلتراسیون غشایی، فرآیندهای اکسیداسیون و فرآیند تبادل یون، از جمله روش‌هایی هستند که در حذف مواد آلی طبیعی مورد استفاده قرار می‌گیرند (۱۱). بنابراین بسیاری از محققین بر روی بهینه‌سازی فرآیند جذب و یافتن جاذب‌های جدید با ظرفیت جذب بالا و قیمت پایین متمرکز شده‌اند (۹).

پیشرفت در علم و مهندسی در مقیاس نانو برای توسعه فرآیندهای قابل قبول حذف آلاینده‌ها از منابع آبی محیط زیست فراهم می‌آورد. ظرفیت جذب بالای نانولوله‌های کربنی در حذف آلاینده‌های آلی به علت سطح بالای این نانولوله‌ها است. در دهه‌های اخیر کاربرد نانوفناوری در تصفیه آلاینده‌ها با توجه به سهولت و اقتصادی بودن استفاده از آنها در مقایسه با روش‌های فیزیکوشیمیایی و بیولوژیکی متداول، توسعه بیشتری یافته است (۱۰). گزارش‌های زیادی در مورد استفاده از نانوفناوری به عنوان فرآیند تصفیه و حذف آلاینده‌ها از محیط زیست وجود دارد. استفاده از نانومواد از جمله لوله‌های کربنی (CNTs)، به عنوان یک عضو جدید از خانواده کربن می‌توانند برای حذف مواد آلی مورد توجه قرار گیرند (۱۱). نانولوله‌های کربنی، ورقه‌های گرافیتی هستند که به شکل لوله‌های استوانه‌ای پیچیده شده‌اند و با توجه به تعداد لایه‌های موجود در ساختارشان، به دو گروه تک دیواره و چند دیواره تقسیم می‌گردند (۱۲). اخیراً نانولوله‌های کربنی به علت مساحت سطحی ویژه بالا، ساختارهای کوچک، توخالی و لایه‌بندی شده، انعطاف‌پذیری و خاصیت ارتجاعی بالا به عنوان یک جاذب امیدوار کننده برای حذف انواع مختلف آلاینده‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌اند و می‌توان به آسانی آنها را از طریق شیمیایی اصلاح نمود تا ظرفیت جذبشان افزایش یابد (۱۱). در واقع نانولوله‌های کربنی، یک عامل تصفیه ابداعي است که می‌تواند آلاینده‌های زیادی را حذف نماید. از جمله این آلاینده‌ها

بررسی قرار گرفت.



شکل ۱. تصویر SEM نانولوله کربنی مورد استفاده

برای تهیه محلول سولفا دی متوکسین در غلظت mg/l ۲۰۰، میزان ۰/۴ g از سولفا دی متوکسین را وزن کرده سپس در حجم ۲ L آب مقطر حل شده و محول سولفا دی متوکسین تهیه گردید. در آزمایش تمام متغیرها از ارلن مایرهای ۱۰۰ mL استفاده گردید. در هر آزمایش میزان ۵۰ mL محلول با غلظت مشخص در ارلن مایر ریخته شده و پس از اضافه کردن مقدار مشخصی نانولوله، توسط مگنت مغناطیسی در دور ۳۵۰ rpm در مدت مشخص برای هر متغیر اختلاط انجام گرفت. سپس نمونه فوق توسط کاغذ صافی، صاف شد و میزان سولفا دی متوکسین باقی مانده در محلول صاف شده اندازه گیری گردید. با توجه به غلظت اولیه هر آزمایش از فرمول زیر درصد حذف مشخص گردید.

$$Ct - Co / Co \times 100 = (\%) \text{ درصد حذف}$$

$$Co = \text{غلظت اولیه}$$

$$Ct = \text{غلظت پس از آزمایش}$$

در این مطالعه بهینه سازی پارامترهای مورد مطالعه به صورت زیر انجام شد. برای پیدا کردن pH بهینه برای جذب سولفا دی متوکسین، بخش های ۵۰ میلی لیتری محلول با غلظت mg/l ۱۰۰ را درون ارلن مایر ریخته و pH آنها توسط سود و اسید کلریدریک رقیق در محدوده ۱۰-۲ تنظیم گردید. سپس درون هر کدام از محلول ها مقدار ۰/۰۱ g نانولوله کربنی چندجداره ریخته و پس از ۶۰ min اختلاط محلول را صاف و غلظت سولفا

می توان به فلزات سنگین (۱۳، ۱۴)، حشره کش ها (۱۵-۱۷)، علف کش ها (۱۷)، رنگ ها (۱۸، ۱۹)، هیدروکربن های کلرینه (۲۰، ۲۱) و همچنین آلاینده های دارویی (۲۲، ۲۳) اشاره کرد. به دلیل حفظ بهداشت آب و حفاظت انسان در برابر عوارض بهداشتی شدید ناشی از آنتی بیوتیک ها، این ترکیبات باید به روش مؤثر و مناسب از فاضلاب ها و منابع آب حذف شوند، لذا پژوهش حاضر با هدف بررسی نانولوله های چند جداره به عنوان یک جاذب با ظرفیت جذب بالا برای حذف سولفا دی متوکسین از محلول آبی و بررسی تأثیر پارامترهای مختلف از جمله غلظت اولیه آنتی بیوتیک، زمان تماس، pH و دوز جاذب انجام شد.

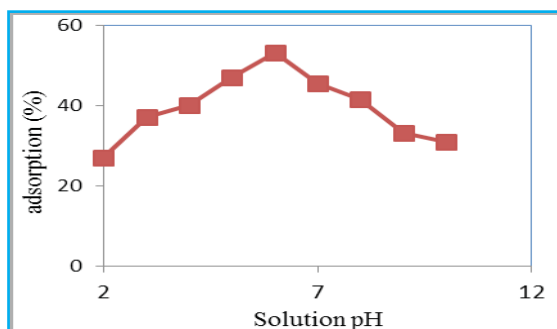
روش کار

این تحقیق یک مطالعه تجربی- مشاهده ای است که به منظور تعیین کارایی نانولوله های کربنی در جذب سولفا دی متوکسین از محیط آبی صورت گرفت. نانولوله های چندجداره از شرکت آمریکایی US Inc Nanomaterials Research خریداری شدند. خصوصیات نانولوله ها در جدول ۱ و شکل ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱. خصوصیات نانولوله های کربنی مورد استفاده اظهار شده توسط شرکت فروشنده

شکل ظاهری	پودر سیاه رنگ
تعداد دیوارها	۳-۱۵
مساحت سطح ویژه	۲۴۰ mg/m ^۲ Ca
قطر خارجی / قطر داخلی	(۱۰-۱۱ nm / ۶-۲۰ nm)
درصد خلوص کربن	> ۹۵%
دانسیته	۱۵۰-۳۵۰ gr/cm ^۳

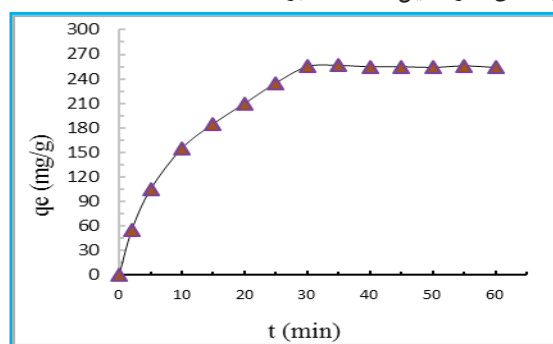
در مطالعه حاضر سولفا دی متوکسین خریداری شده از شرکت سیگما با وزن مولکولی gr/mol ۳۱۰/۳۲۹۰ با فرمول شیمیایی C_{۱۲}H_{۱۴}N_۴O_۴S مورد استفاده قرار گرفت. در مرحله مطالعات ناپیوسته اثر متغیرهای pH، دوز جاذب، غلظت سولفا دی متوکسین و زمان تماس بر جذب سولفا دی متوکسین مورد



نمودار ۱. اثر pH محلول بر جذب سولفا دی متوکسین (حجم محلول آنتی‌بیوتیک: ۵۰ mL، غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L، مقدار نانولوله ۰/۰۱ g، زمان تماس ۶۰ min)

تأثیر زمان اختلاط محلول بر مکانیسم جذب

نتایج حاصل از اثر زمان تماس در حذف سولفا دی متوکسین مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در نمودار ۲ نشان داده شده است. در این آزمایش ۰/۰۱ g نانولوله کربنی به ۵۰ cc محلول سولفا دی متوکسین ۱۰۰ mg/L در $pH=6$ اضافه شد. با توجه به نمودار، بیشترین میزان جذب در زمان ماند ۳۰ min به میزان ۲۵۱/۳ اتفاق افتاد. بعد از آن میزان جذب تا زمان ۶۰ min ثابت بود، بنابراین با توجه به اینکه بیشترین میزان جذب در زمان تماس کمتر از ۳۰ min اتفاق افتاده بود، زمان تماس بهینه برای حذف سولفا دی متوکسین ۳۰ min بود.



نمودار ۲. اثر زمان ماند محلول بر جذب (حجم محلول: ۵۰ mL، غلظت اولیه: ۱۰۰ mg/L، مقدار نانولوله ۰/۰۱ g)

تأثیر دوز نانولوله‌های کربنی

نتایج حاصل از اثر غلظت نانولوله‌های کربنی در حذف سولفا دی متوکسین مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در نمودار

دی متوکسین باقی‌مانده در خروجی اندازه‌گیری شد.

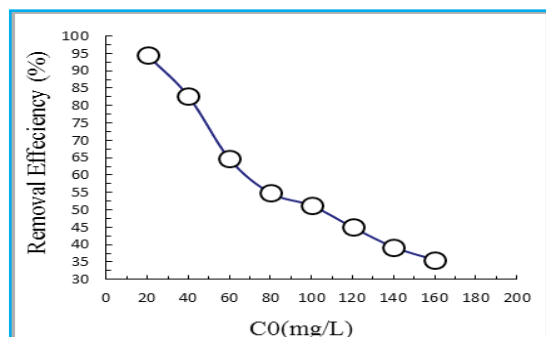
برای تشخیص بهترین دوز نانولوله کربنی بخش‌های ۵۰ میلی‌لیتری محلول با غلظت ۱۰۰ mg/L را در ۸ عدد ارلن ریخته و به ترتیب مقادیر ۰/۰۸-۰/۰۱-۰/۰۱ g نانولوله کربنی به درون هر کدام از آنها اضافه شد و پس از ۶۰ min اختلاط میزان CC از نمونه‌ها با صافی صاف شده و غلظت آنها توسط دستگاه اسپکتروفتومتری اندازه‌گیری شد. برای تعیین بهترین زمان اختلاط و مطالعات سینتیکی نیز به چند عدد ارلن مایر حاوی بخش‌های ۵۰ میلی‌لیتری محلول با غلظت ۱۰۰ mg/L و $pH=6$ مقدار ۰/۰۱ g نانولوله کربنی اضافه کرده و در زمان‌های مختلف ۶۰-۲ min اختلاط انجام شد و در پایان هر آزمایش میزان CC از هر یک از نمونه‌ها صاف شده و غلظت سولفا دی متوکسین باقی‌مانده در آنها اندازه‌گیری گردید. آزمایش‌های ارزیابی تعادل جذب بر روی نانولوله‌های کربنی با انتخاب چند عدد ارلن مایر و اضافه کردن ۰/۰۱ g نانولوله‌های کربنی به حاوی بخش‌های ۵۰ میلی‌لیتری محلول با غلظت‌های مختلف و $pH=6$ انجام شد و پس از ۱ h اختلاط و تعادل کامل محلول صاف و از هر یک از نمونه‌ها ۵ CC صاف شده و غلظت سولفا دی متوکسین باقی‌مانده اندازه‌گیری شد.

یافته‌ها

جهت افزایش ضریب اطمینان، صحت و دقت آزمایش‌ها عملیات نمونه‌برداری و آنالیز نمونه‌ها چندین مرتبه تکرار شد. تمامی نمودارها در نرم‌افزار Excel تحت ویندوز رسم شدند.

تأثیر pH محلول بر مکانیسم جذب

برای پیدا کردن pH بهینه و دستیابی به حداکثر حذف سولفا دی متوکسین توسط نانولوله‌های کربنی، اثر pH محلول سولفا دی متوکسین در محدوده ۱۰-۲ مورد بررسی قرار گرفت و نمودار ۱ درصد حذف سولفا دی متوکسین را در pH‌های مختلف نشان می‌دهد. با توجه به اینکه حداکثر جذب سولفا دی متوکسین در $pH=6$ به‌دست آمده، به عنوان pH بهینه در نظر گرفته شد.



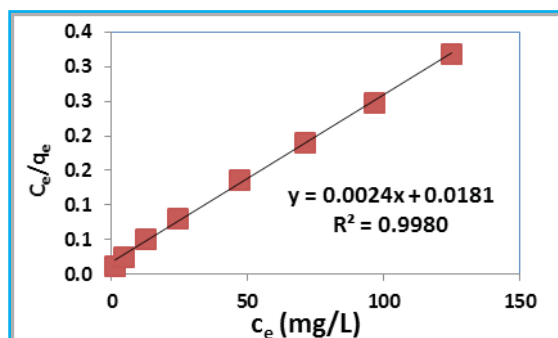
نمودار ۴. بررسی راندمان حذف در غلظت‌های مختلف سولفا دی متوکسین (حجم محلول آنتی‌بیوتیک: ۵۰ mL، مقدار نانولوله g ۰/۰۱، زمان تماس ۶۰ min)

همچنین بر اساس غلظت‌های تعادلی به‌دست آمده در این بخش، ایزوترم‌های لانگمویر و فریندلیچ با نتایج برازش شدند که معادلات آنها به صورت زیر است:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{b q_{\max}} \quad (1)$$

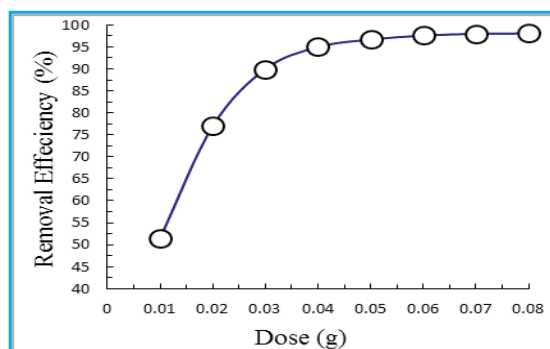
$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

در تمامی معادلات فوق C_e غلظت تعادلی q_e (mg/L)، ظرفیت جذب در تعادل (mg/g)، $(1 - \text{mg/g})$ بیان کننده ظرفیت جذب ماکزیم، b (L/mg) پارامتر مرتبط با انرژی جذب، K_f معرفی تقریبی از ظرفیت جذب نسبی $(1/n) \cdot L_1/n$ (mg-1) و n پارامتر تجربی متناسب با شدت جذب است. نمودارهای حاصل (نمودار ۵ و ۶) در زیر آمده است. همچنین پارامترهای محاسبه شده برای این دو مدل در جدول ۲ قابل مشاهده است.



نمودار ۵. ایزوترم لانگمویر فرآیند جذب

۳ نشان داده شده است. در این آزمایش ۵۰ CC محلول سولفا دی متوکسین ۱۰۰ mg/L و pH=۶ توسط غلظت‌های مختلف نانولوله‌های کربنی بین ۰/۰۸-۰/۰۱ g در حذف سولفا دی متوکسین از محلول مورد بررسی قرار گرفت. همچنان که در نمودار مشاهده می‌شود، کمترین جذب مربوط به کمترین میزان نانولوله کربنی یعنی ۰/۰۱ g و برابر ۵۲/۳۵ درصد بود. با افزایش میزان نانولوله‌های کربنی، میزان جذب سولفا دی متوکسین نیز افزایش یافت و در ۰/۰۸ g نانولوله کربنی به بالاتر از ۹۸ درصد رسید. با این حال افزایش دوز از ۰/۰۴ g به ۰/۰۸ g تأثیر ناچیزی بر درصد حذف داشت که در نتیجه دوز نانولوله کربنی بهینه برای حذف سولفا دی متوکسین از محلول برابر ۰/۰۴ g بود. افزایش دوز باعث افزایش محل‌های جذب شده که نتیجه آن افزایش درصد حذف است.



نمودار ۳. اثر دوز نانولوله کربنی بر جذب سولفا دی متوکسین (حجم محلول آنتی‌بیوتیک: ۵۰ mL، غلظت اولیه: ۱۰۰ mg/L، زمان تماس ۶۰ min)

تأثیر غلظت جذب سولفا دی متوکسین و ایزوترم جذب تعادل جذب در حجم‌های مختلف سولفا دی متوکسین مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در نمودار ۴ نشان داده شده است. این آزمایش در دوز ۰/۰۱ g نانولوله کربنی و pH=۶ و به مدت زمان ۱ h انجام گرفت. بر اساس این نتایج حذف سولفا دی متوکسین در غلظت اولیه ۲۰ mg/L، ۹۴/۵ درصد بود و وقتی غلظت اولیه سولفا دی متوکسین به ۱۶۰ mg/L رسانده شد، مقدار حذف به ۳۵/۶ درصد کاهش یافت.

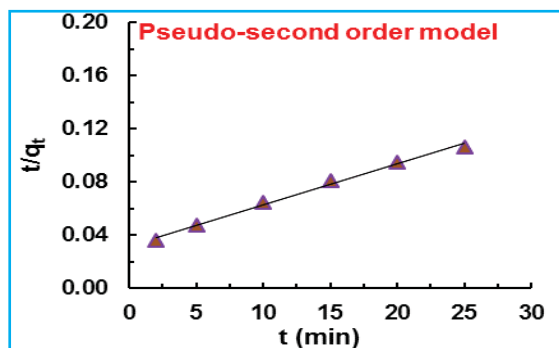
k ثابت سینتیک مرتبه اول ($1-\min$) است. با فرض خطی بودن تغییرات، k از شیب نمودار $\ln(q_{eq} - q)$ در مقابل t تعیین می‌شود.

سینتیک شبه درجه دوم

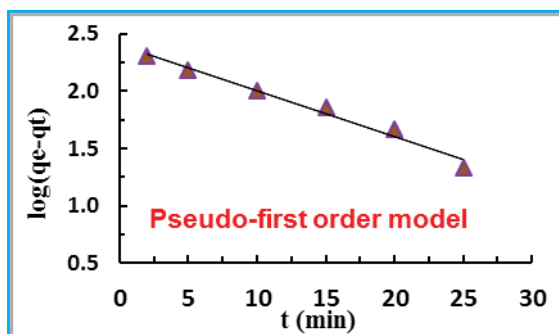
در مدل سینتیک مرتبه دوم فرض بر این است که فرآیند جذب قابل کنترل به وسیله جذب شیمیایی است. فرم خطی سینتیک مرتبه دوم برای جذب سولفا دی متوکسین بر روی کربن فعال به صورت زیر است (۴):

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t$$

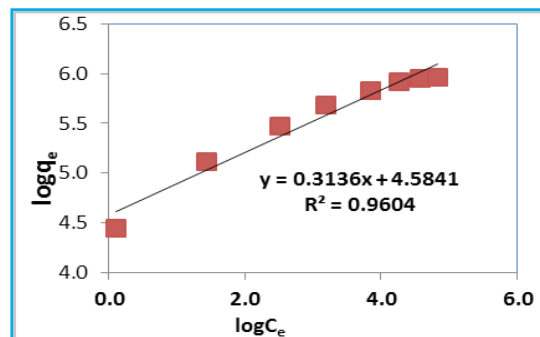
اگر معادله شبه درجه دوم قابل کاربرد باشد نمودار $\frac{t}{q}$ در مقابل t از معادله فوق باید یک رابطه خطی را نشان دهد. k_p ثابت سینتیک مرتبه دوم ($\text{mg} \cdot \text{min} / \text{g}$) است. q_{eq} و k_p از شیب و نقطه تقاطع نمودار تعیین می‌شوند. نتایج در جدول ۳ خلاصه شده‌اند. با توجه به بزرگ‌تر بودن R^2 در معادله درجه دوم مشخص می‌شود که آزمایشات مربوطه از معادله سینتیک درجه دوم پیروی می‌کند.



نمودار ۷. سینتیک درجه اول فرآیند جذب



نمودار ۸. سینتیک درجه دوم فرآیند جذب



نمودار ۶. ایزوترم فروندلیچ فرآیند حذف

جدول ۲. پارامترها و شاخص‌های آماری برای ایزوترم‌های مختلف

مدل ایزوترمی		
لانگمویر		
$q_{max} (\text{mg g}^{-1})$	$b (\text{L mg}^{-1})$	R^2
۴۱۶/۶۷	۰/۱۳۲۶	۰/۹۹۸۰
فروندلیچ		
$K_F (\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1})$	n	R^2
۳۸۳۷۹/۶	۰/۱۲۸	۰/۹۶۰۴

سینتیک فرآیند جذب

سینتیک جذب یکی از پارامترهای مؤثر در فرآیند جذب است که در نمودار ۷ و ۸ نشان داده شده است. در این تحقیق داده‌های تجربی به دست آمده از بررسی اثر زمان برای یافتن مدل سینتیکی مناسب استفاده شده و با دو مدل درجه اول کاذب و درجه دوم کاذب برازش شدند.

سینتیک جذب برای تعیین مکانیزم کنترل فرآیندهای جذب سطحی مانند جذب در سطح واکنش شیمیایی و یا مکانیزم‌های نفوذ استفاده می‌گردد. در مدل سینتیک مرتبه اول فرض بر این است که سرعت تغییرات برداشت جسم حل‌شونده با زمان به‌طور مستقیم متناسب با تغییرات غلظت اشباع و مقدار برداشت جاذب با زمان می‌باشد. فرم خطی سینتیک مرتبه اول به صورت زیر نشان داده می‌شود (۳).

$$\ln(q_{eq}-q) = \ln q_{eq} - \frac{k_1 t}{2.303}$$

q و q_{eq} (1- mg g) مقدار آموکسی سیلین سیلین جذب شده به ازای هر گرم جاذب در زمان t و در حالت تعادل است.

جدول ۳. پارامترهای سینتیکی فرایند جذب

C_0 (mg g ⁻¹)	معادله و پارامترهای سینتیکی			
	مدل سینتیکی شبه درجه یک			
	Equation	k_1 (min ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	R^2
۲۰۰	$y = -3/98 \times 10^{-2} x + 2/401$	$9/166 \times 10^{-2}$	251/768	0/9800
	مدل سینتیکی شبه درجه یک			
	Equation	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	R^2
۲۰۰	$y = 3/10 \times 10^{-3} x + 3/24 \times 10^{-3}$	$2/966 \times 10^{-3}$	322/581	0/9957

بحث

جذب، تفاوت زیاد غلظت بین ماده جذب شده در محلول و مقدار آن در روی سطح جاذب، افزایش یافته است، اما با گذشت زمان، شیب بسیار ملایم و آرامی به خود گرفته‌اند که این به دلیل وجود یک لایه سولفا دی متوکسین بر روی سطح جاذب است. همچنین با گذشت زمان، اشغال مکان‌های سطحی خالی باقی‌مانده مشکل است که این نتیجه‌گیری مشابه با نتایج مطالعه Alahabadi و همکاران (۲۰۱۷) در مطالعه حذف آنتی‌بیوتیک کلروتراسایکلین توسط کربن فعال است (۲۵).

به دلیل مسائل اقتصادی در آزمایشات جذب، بهینه‌ترین دوز جاذب برای نانولوله کربنی ۰/۰۴ gr انتخاب شد، چون درصد حذف در این دوز حدود ۹۵ درصد بود. افزایش مقدار جاذب به معنای افزایش سطح جاذب و دسترسی بیشتر مولکول‌های سولفا دی متوکسین به نقاط جذب کننده در سطح جاذب می‌باشد، که از لحاظ تئوری باید سبب جذب سریع‌تر سولفا دی متوکسین از محلول و کاهش غلظت آن گردد که این اتفاق می‌افتد. ولی همزمان نتایج آزمایشات نشان می‌دهند که احتمالاً به سبب دلایل مرتبط با تعادل، افزایش دوز جاذب موجب کاهش ظرفیت جذب می‌شود که منجر به کاهش مقدار جذب سولفا دی متوکسین به ازای واحد وزن جاذب شده است. چنین نتایجی در مطالعات قبلی مرتبط با جذب آلاینده‌ها نیز به‌دست آمده‌اند (۲۶).

تأثیر غلظت سولفا دی متوکسین بیانگر این است که جاذب

pH نقش مهمی در کل فرآیند و ظرفیت جذب ناشی از تأثیر آن روی بار سطحی جاذب، درجه یونیزاسیون مواد موجود در محلول، تفکیک گروهای عاملی موجود در مکان‌های فعال و همچنین شیمی محلول دارد. نتایج حاصله و روند تأثیر اسید بر فرآیند جذب مشابه با مطالعات منتشر شده در دنیا است. در اسیدیته بالا هم مولکول‌های آنتی‌بیوتیک و هم سطح نانولوله دارای بار مثبت است و بنابراین دافعه الکترواستاتیکی باعث جلوگیری از حصول حداکثر جذب می‌شود. برعکس، بار مولکول‌های آنتی‌بیوتیک و سطح نانولوله‌ها در محیط‌های قلیایی منفی است. به همین دلیل در محیط‌های قلیایی نیز دافعه الکترواستاتیکی بین جاذب و جذب شونده باعث جلوگیری از حصول حداکثر جذب می‌شود. از آنجا که pH_{pzc} نانولوله‌های کربنی ۶/۱ است، به نظر می‌رسد جذب از طریق نیروهای الکترواستاتیکی انجام نشده و در مقابل امکان تأثیر نیروهای واندروالسی و به‌خصوص جذب از طریق پیوندهای فیزیک پای-پای بین آنتی‌بیوتیک و نانولوله تقویت می‌شود. نتایج مشابه با این نتایج در غالب بودن نیروهای پای-پای در جذب آنتی‌بیوتیک‌ها بر روی نانولوله کربنی توسط Al و همکاران (۲۰۰۹) نیز گزارش شده است (۲۴).

نتایج حاصل از تأثیر زمان تماس بر فرآیند جذب نشان داد که در ابتدای فرآیند جذب، به دلیل تعداد زیاد مکان‌های

نتایج به‌دست آمده از مطالعات سینتیک نشان داد که با توجه به بزرگ‌تر بودن R^2 در معادله درجه دوم مشخص می‌شود که آزمایشات مربوطه از معادله سینتیک درجه دوم پیروی می‌کند. همچنین این نتیجه مشخص می‌کند که برهمکنش جذبی مولکول آنتی‌بیوتیک و جاذب مرحله کنترل‌کننده سرعت جذب است (۲۹, ۲۵).

نتیجه‌گیری: نتایج این تحقیق نشان داد که نانولوله‌های کربنی می‌توانند در مدت زمان کمتر ۳۰ min و در $pH=6$ راندمان جذبی بالایی داشته باشد. در این فرآیند با افزایش pH کارایی حذف افزایش یافته و در $pH=6$ بیشترین حذف صورت می‌گیرد. همچنین بهینه‌ترین دوز جاذب برای حذف بهتر 0.4 g می‌باشد. مطالعات تعادل نشان داد که مدل لانگمویر با داده‌های جذب همخوانی بیشتری دارد که خود نشان‌دهنده طبیعت تک لایه بودن فرآیند جذب است. همچنین مطالعات سینتیک نشان داد که مدل درجه دوم کاذب برازش بهتری با داده‌ها داشته که نشان می‌دهد برهمکنش آنتی‌بیوتیک با سایت‌های جذب مرحله تعیین‌کننده سرعت است. به‌طور کلی با توجه به نتایج و ظرفیت نانولوله‌های کربنی و نتایج حاصله در این تحقیق می‌توان بیان نمود که نانولوله‌های کربنی گزینه مناسبی برای حذف سولفا دی متوکسین به شمار می‌روند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند که از حمایت‌های مالی و تجهیزاتی دانشگاه علوم پزشکی سبزوار جهت انجام این پژوهش تقدیر و تشکر به عمل آورند.

دارای مکان‌های جذب مشخص و محدودی هستند که در غلظت‌های پایین، مکان‌های جذب بیشتری بر روی سطح جاذب در دسترس است و موجب می‌شود سولفا دی متوکسین به سرعت جذب و راندمان حذف افزایش یابد، اما در غلظت‌های بالاتر، با افزایش آنتی‌بیوتیک جذب شونده روی جاذب، به سرعت مکان‌های جذب سطوح بالایی روی جاذب اشباع شده و راندمان حذف ماده جاذب کاهش می‌یابد. علت افزایش ظرفیت جذب جاذب‌ها با افزایش غلظت اولیه سولفا دی متوکسین احتمالاً به خاطر افزایش احتمال برخورد و تماس بین جاذب و جذب‌شونده می‌باشد. عامل دیگری که باعث افزایش ظرفیت جذب با افزایش غلظت اولیه سولفا دی متوکسین می‌شود این است که در چنین شرایطی نیروی انتقال جرم افزایش یافته، این پدیده بر نیروی مقاومت‌کننده در برابر جذب غلبه کرده و باعث ایجاد نیروی رانشی قابل توجهی جهت انتقال آلاینده از فاز مایع به سطح مشترک جاذب مایع می‌شود (۲۵). در پژوهش Taghizadeh (۲۰۱۵)، ظرفیت جذب سطحی نانولوله‌های کربنی تک دیواره برای غلظت‌های مواد آلی طبیعی ورودی ۱۰، ۵ و 3 mg/l به ترتیب برابر $24/66$ ، $40/63$ و $29/77 \text{ mg/g}$ بود (۱۱).

مطالعات تعادل نشان داد که مدل لانگمویر با داده‌های جذب همخوانی بیشتری دارد که خود نشان‌دهنده طبیعت تک لایه بودن فرآیند جذب است. این نتایج نشان‌دهنده جذب آنتی‌بیوتیک به‌صورت تک لایه است (۲۷). چنین مشاهداتی توسط Nogami و همکاران (۱۹۷۰) در جذب سولفا دی متوکسین بر روی کربن سیاه نیز گزارش شده است (۲۸).

References:

- Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review. Journal of environmental management. 2011;92(10):2304-47.
- Magureanu M, Piroi D, Mandache N, David V, Medvedovici A, Bradu C, et al. Degradation of antibiotics in water by non-thermal plasma treatment. Water research. 2011;45(11):3407-16.
- Dimitrakopoulou D, Rethemiotaki I, Frontistis Z, Xekoukoulotakis NP, Venieri D, Mantzavinos D. Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/TiO2 photocatalysis. Journal of environmental management. 2012;98:168-74.
- Jeong J, Song W, Cooper WJ, Jung J, Greaves J. Degradation of tetracycline antibiotics: mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes. Chemosphere. 2010;78(5):533-40.
- Cho J-Y. Evaluation of degradation of antibiotic tetracycline in pig manure by electron beam irradiation. Bulletin of environmental contamination and toxicology. 2010;84(4):450-3.
- Xian Q, Hu L, Chen H, Chang Z, Zou H. Removal of nutrients and veterinary antibiotics from swine wastewater by a constructed macrophyte floating bed system. Journal of environmental management. 2010;91(12):2657-61.

7. Xu W-h, Zhang G, Zou S-c, Li X-d, Liu Y-c. Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Environmental pollution*. 2007;145(3):672-9.
8. Mompelat S, Le Bot B, Thomas O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environment international*. 2009;35(5):803-14.
9. Madrakian T, Afkhami A, Ahmadi M, Bagheri H. Removal of some cationic dyes from aqueous solutions using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes. *Journal of hazardous materials*. 2011;196:109-14.
10. Tratnyek PG, Johnson RL. Nanotechnologies for environmental cleanup. *Nano today*. 2006;1(2):44-8.
۱۱. تقی زاده ن. بررسی حذف مواد آلی طبیعی از محلول آبی توسط نانولوله‌های کربنی تک دیواره: سینتیک و تعادل فرآیند جذب. مجله پژوهش در بهداشت محیط. ۱۳۹۵؛ ۱(۱): ۳۶-۴۲.
12. Smith SC, Rodrigues DF. Carbon-based nanomaterials for removal of chemical and biological contaminants from water: a review of mechanisms and applications. *Carbon*. 2015;91:122-43.
13. Tofighy MA, Mohammadi T. Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;185(1):140-7.
14. Burakov AE, Galunin EV, Burakova IV, Kucherova AE, Agarwal S, Tkachev AG, et al. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and environmental safety*. 2018;148:702-12.
15. Liu G, Li L, Huang X, Zheng S, Xu X, Liu Z, et al. Adsorption and removal of organophosphorus pesticides from environmental water and soil samples by using magnetic multi-walled carbon nanotubes@ organic framework ZIF-8. *Journal of Materials Science*. 1-12.
16. Xiaa L, Luo L, Lia Y, Zhaoa T, Yangb W, Barrowb CJ, et al., editors. Study on triazophos adsorption behavior on the multi-walled carbon nanotubes. Presented at the 9th International Conference on Challenges in Environmental Science & Engineering (CESE-2016); 2016.
17. D'Archivio AA, Maggi MA, Odoardi A, Santucci S, Passacantando M. Adsorption of triazine herbicides from aqueous solution by functionalized multiwall carbon nanotubes grown on silicon substrate. *Nanotechnology*. 2018;29(6):065701.
18. Ferreira GMD, Ferreira GMD, Hespanhol MC, de Paula Rezende J, dos Santos Pires AC, Gurgel LVA, et al. Adsorption of red azo dyes on multi-walled carbon nanotubes and activated carbon: A thermodynamic study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2017;529:531-40.
19. Zare K, Sadegh H, Shahryari-Ghoshekandi R, Maazinejad B, Ali V, Tyagi I, et al. Enhanced removal of toxic Congo red dye using multi walled carbon nanotubes: kinetic, equilibrium studies and its comparison with other adsorbents. *Journal of Molecular Liquids*. 2015;212:266-71.
20. Tričković J, Isakovski MK, Watson M, Maletić S, Rončević S, Dalmacija B, et al. Sorption behaviour of trichlorobenzenes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the absence or presence of carbon nanotubes in the aquatic environment. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2016;227(10):374.
21. Xu J, Liu X, Lowry GV, Cao Z, Zhao H, Zhou JL, et al. Dechlorination mechanism of 2, 4-dichlorophenol by magnetic MWCNTs supported Pd/Fe nanohybrids: rapid adsorption, gradual dechlorination, and desorption of phenol. *ACS applied materials & interfaces*. 2016;8(11):7333-42.
22. Zhao H, Liu X, Cao Z, Zhan Y, Shi X, Yang Y, et al. Adsorption behavior and mechanism of chloramphenicols, sulfonamides, and non-antibiotic pharmaceuticals on multi-walled carbon nanotubes. *Journal of hazardous materials*. 2016;310:235-45.
23. Ncibi MC, Sillanpää M. Optimized removal of antibiotic drugs from aqueous solutions using single, double and multi-walled carbon nanotubes. *Journal of hazardous materials*. 2015;298:102-10.
24. Ji L, Chen W, Duan L, Zhu D. Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: a comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents. *Environmental science & technology*. 2009;43(7):2322-7.
25. Alahabadi A, Hosseini-Bandegharai A, Moussavi G, Amin B, Rastegar A, Karimi-Sani H, et al. Comparing adsorption properties of NH₄Cl-modified activated carbon towards chlortetracycline antibiotic with those of commercial activated carbon. *Journal of Molecular Liquids*. 2017;232:367-81.
26. Dehghani MH, Farhang M, Alimohammadi M, Afsharnia M, Mckay G. Adsorptive removal of fluoride from water by activated carbon derived from CaCl₂-modified *Crocus sativus* leaves: Equilibrium adsorption isotherms, optimization, and influence of anions. *Chemical Engineering Communications*. 2018:1-11.
27. Tran HN, You S-J, Hosseini-Bandegharai A, Chao H-P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. *Water research*. 2017;120:88-116.
28. NOGAMI H, NAGAI T, WADA S. Adsorption of Sulfonamides from Aqueous Solution. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*. 1970;18(2):342-7.
29. Hosseini-Bandegharai A, Alahabadi A, Rahmani-Sani A, Rastegar A, Khamirchi R, Mehrpouyan M, et al. Effect of nitrate and amine functionalization on the adsorption properties of a macroporous resin towards tetracycline antibiotic. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2016;66:143-53.