

رضا نودهی^۱ و احمد رهبر کلپشمی^{۲*}

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، فرایندهای جداسازی، دانشکده مهندسی شیمی نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران
۲- دانشیار مهندسی شیمی، فرایندهای جداسازی، دانشکده مهندسی شیمی نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۸، بازنگری: خرداد ۱۳۹۸، پذیرش: آبان ۱۳۹۸

چکیده: زئولیت‌ها، آلومینوسیلیکات‌های بلوری و آبدار فلزهای قلیایی و قلیایی خاکی هستند که به دلیل ساختار شیمیایی و سطح ویژه مناسب، برای حذف و جداسازی آلاینده‌های دارویی، رنگی و فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در پژوهش حاضر، زئولیت طبیعی با آسیاب تویی پودر شد. سپس، به کمک ماده سطح فعال کاتیونی ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم برمید اصلاح سطح شد. زئولیت اصلاح شده با روش‌های فلورسانس پرتو ایکس (XRF)، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)، پراش پرتو ایکس (XRD) و آزمون BET شناسایی شد. برپایه نتیجه‌های به‌دست آمده، سطح ویژه، میانگین قطر حفره‌ها و حجم کل حفره‌ها زئولیت به ترتیب $11,931 \text{ m}^2/\text{g}$ ، $31,55 \text{ nm}$ و $0,0941 \text{ cm}^3/\text{g}$ به‌دست آمد. همچنین، کارایی نمونه اصلاح شده برای حذف داروی آموکسی‌سیلین از محیط آبی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که عامل‌های محیطی مانند مقدار جاذب مصرفی، زمان تماس، pH، دما و غلظت اولیه محلول در بازدهی حذف دارو موثر هستند. همچنین، داده‌های آزمایشگاهی فرایند جذب آموکسی‌سیلین با مدل هم‌دمای فرن‌دلیچ و سینتیک شبه مرتبه دوم همخوانی بیشتری دارند. طبق مدل هم‌دمای فرن‌دلیچ، ظرفیت جذب آموکسی‌سیلین با مقدار جاذب مصرفی 2 g/l ، زمان تماس 180 دقیقه، pH برابر 9 و غلظت اولیه 120 ppm به $37,3 \text{ mg/g}$ رسید.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، زئولیت، اصلاح سطح، حذف آموکسی‌سیلین

ایجاد می‌کنند. تولید جهانی دارو از سال 2000 روند افزایشی به خود گرفت، به طوری که در سال 2003 مقدار تولید داروی پنی‌سیلین به 28000 تن در سال رسید که معادل با 60 درصد مصرف جهانی پادزیست^۱ در سال بود. بیش از 50 فراورده پادزیست در جهان تولید می‌شود که در بین آن‌ها آموکسی‌سیلین^۲، استامینوفن^۳ و پنی‌سیلین^۴

مقدمه

داروها و فراورده‌های مراقبت شخصی، به‌طور گسترده در زمینه‌های متفاوت مانند پزشکی، صنایع کشاورزی، آبی‌پروری و دامداری در زندگی روزمره مردم استفاده می‌شوند. حضور داروها در پساب‌ها، مشکلات زیست‌محیطی فراوانی را برای انسان، حیوانات و گیاهان

1. Antibiotic 2. Amoxicillin 3. Acetaminophen 4. Penicillin

دارد. اما این ماده در کنار مزایای بسیار خوب، معایبی مانند قیمت بالا نسبت به سایر جاذب‌ها، غیرانتخابی بودن و غیرموثر بودن در برابر آلاینده‌ها، کاهش مجدد کربن فعال و قیمت بالای کاهش، آسان نبودن عمل کاهش و کاهش مقدار جذب پس از به کارگیری دوباره را نیز دارد. به همین دلیل برای تصفیه پساب‌ها، تلاش‌های بسیاری برای جایگزین کردن جاذب‌های ارزان قیمت انجام شده است. از میان این جاذب‌های ارزان قیمت و طبیعی می‌توان به مواد معدنی رسی، زئولیت‌ها، مواد سیلیکایی، ضایعات کشاورزی، مواد زائد صنعتی و جاذب‌های زیستی اشاره کرد [۱۵]. زئولیت‌ها، آلومینوسیلیکات‌های بلوری و آبدار فلزهای قلیایی و قلیایی خاکی هستند که به دلیل ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی خود مانند غربال ملکولی و تبادل یون، توانایی جذب و جداسازی مواد را دارند. ویژگی‌های ساختاری مانند نسبت Si/Al، حجم، اندازه و شکل حفره‌ها و کانال‌ها در ساختار زئولیت برای جذب آلاینده‌ها موثر واقع می‌شوند [۱۶]. با توجه به پایین بودن ظرفیت جذب جاذب‌های طبیعی، اصلاح آن‌ها با یک محلول آمیونی و یا کاتیونی و یا به عبارت بهتر یک محلول اسیدی و یا یک محلول بازی، انجام می‌شود. برای این منظور، محلول‌های متفاوتی مانند HCl، NaOH، MgCl₂ و H₂O₂ و غیره به کار گرفته می‌شوند. یکی از موارد اصلی در اصلاح سطح با محلول‌ها، مواد بسپاری، زیستی و ماده فعال در سطح، اثر افزایشی بر سطح ویژه جاذب است. در اثر این اصلاح در مرحله نخست، حذف ترکیبات زائد منافذ اتفاق می‌افتد. در این صورت منافذ در دسترس‌تر، در تماس با محلول قرار می‌گیرند و در نتیجه مقدار بازده حذف افزایش می‌یابد [۱۷]. در این پژوهش، ابتدا برای تولید ذرات جاذب با مش ۲۰ تا ۵۰ (معادل ۸۴۱ تا ۲۹۷ میکرون)، از آسیاب توبی استفاده شد. سپس، سطح جاذب با بهره‌گیری از عامل اصلاح‌کننده، پوشش داده شد. پس از شناسایی جاذب به روش‌های متفاوت، به بررسی مدل‌های هم‌دما و سینتیک فرایند جذب داروی آموکسی سیلین از محیط آبی با جاذب اصلاح شده، پرداخته شد.

بیش از سایر پادزیست‌ها تولید می‌شود [۱]. آموکسی سیلین یکی از مهم‌ترین گروه‌های دارویی پادزیست، بتالاکتام^۱ است که برای درمان عفونت‌های بدن و به‌عنوان یک داروی ضدویروس برای انسان تجویز می‌شود. این دارو هر چند که غلظت آن در محیط بسیار پایین باشد ولی به‌راحتی می‌تواند کیفیت آب و اکوسامانه را تحت تاثیر قرار دهد و به‌عنوان یک خطر جدی برای محیط‌زیست بشمار آید به‌گونه‌ای که اثرهای سمی آن می‌تواند به موجودات زنده آسیب جدی برساند. حضور حلقه بتالاکتام در ساختار شیمیایی آموکسی سیلین، افزون بر عدم تکثیر باکتری‌ها، منجر به از بین بردن آن‌ها بر دیواره سلولی می‌شود [۲]. حدود ۳۰ تا ۹۰ درصد ترکیبات دارویی در بدن انسان و حیوانات دگرگشت^۲ نمی‌شوند و از راه ادرار یا مدفوع به‌صورت یک ترکیب فعال وارد محیط‌زیست شده که به دنبال آن پیامدهای جدی و خطرناکی را به همراه خواهند داشت [۱]، ۳ تا ۶]. گزارش‌ها حاکی از آن است که ۶۰ درصد آموکسی سیلین مصرف شده توسط انسان بدون تغییر از بدن دفع می‌شود [۲]. دستگاه‌های تصفیه شهری توانایی لازم برای حذف ترکیبات فعال دارویی در محیط‌زیست را ندارند [۷]. بنابراین، فناوری‌های زیادی برای حذف ترکیبات دارویی از پساب‌ها به کار گرفته شده‌اند که می‌توان به فرایندهای اکسایش پیشرفته [۸]، تخریب فوتوکاتالیستی [۹]، رسوب شیمیایی، تبادل یونی [۱۰]، برق کافت، نانوصافش^۳ [۱۱]، زیست‌واکنشگاه^۴های غشایی [۱۲]، واکنشگاه‌های پلاسما [۱۳] و جذب سطحی اشاره کرد [۴ و ۱۴]. در این میان، فرایند جذب به دلیل پایین بودن هزینه‌های عملیاتی، انعطاف‌پذیری بالا، عدم حساسیت به ترکیبات سمی و آلاینده‌ها، عدم تولید ماده ثانویه در سامانه، امکان بازیابی و کاهش جاذب، بازده و سطح‌ویژه بالا برای حذف، یک فرایند امیدوارکننده برای کاهش آلاینده‌های دارویی، فلزی و رنگی است [۲ و ۵].

انتخاب جاذب مناسب، یک عامل بسیار موثر در فرایند جذب سطحی به‌شمار می‌آید. کربن فعال به‌دلیل ویژگی‌های ساختاری و بافت متخلخل، دارای سطح ویژه بالایی است. همچنین، به‌دلیل طبیعت شیمیایی، این ماده به آسانی قابلیت اصلاح شیمیایی را

محلول ۱ مولار سدیم کلرید افزوده و به مدت ۱۲ ساعت با سرعت ۱۵۰ rpm با دستگاه آون- لرزاننده هم زده شد. در پایان، زئولیت چندین بار با آب یون زدوده شسته شد و در دمای °C ۸۰ به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. در ادامه، ۴۰ گرم زئولیت به ۴۰۰ میلی لیتر محلول یک درصد CTAB (~۰.۰۳ مولار) افزوده شد. سپس، زئولیت اصلاح شده را با ته نشین و صاف کردن، برای حذف ماده سطح فعال باقی مانده بر سطح آن، چندین بار با آب شهری و سپس، با آب یون زدوده شسته و در پایان در دمای °C ۷۰ به مدت ۸ ساعت خشک شد. همچنین، برای اطمینان از حذف ماده سطح فعال باقی مانده بر سطح زئولیت، عملیات شست و شو یک بار دیگر نیز انجام شد.

روش اندازه گیری آموکسی سیلین در محلول های آبی

محلول اکثر دارو ها در آب بی رنگ است. برای تهیه محلول مادر آموکسی سیلین، ۱ گرم از این دارو در ۱ لیتر آب یون زدوده تهیه شد. محلول های با غلظت کمتر با به حجم رساندن مقادیر معینی از محلول مادر، به دست آمدند. m_{max} در گستره ۲۷۲ nm مربوط به جذب آموکسی سیلین است. برای شناسایی داروی آموکسی سیلین در آب از شناساگرهای سدیم نیتريت (۰.۰۱ M)، پارا آمینوبنزوئیک اسید (۰.۰۱ M)، هیدروکلریک اسید (۱ M) و آمونیاک ۲۶ درصد استفاده شد. برپایه این روش، ۱ میلی لیتر از محلول سدیم نیتريت ۰.۰۱ مولار و ۱ میلی لیتر از محلول ۰.۰۱ مولار PABA به همراه ۰.۵ میلی لیتر از هیدروکلریک اسید ۱ مولار، درون بشر آزمایشگاهی به حجم ۱۰ میلی لیتر افزوده شد و به مدت ۲ دقیقه در شرایط اختلاط گردابی قرار گرفت تا محلول یکنواختی ایجاد شود. سپس، ۳ میلی لیتر از محلول حاوی آموکسی سیلین (در گستره غلظت ۲/۵ تا ۵ ppm) به آن افزوده شد. در نهایت، برای اعمال تغییر رنگ، ۱ میلی لیتر محلول آمونیاک به درون بشر آزمایشگاهی ریخته شد. رنگ محلول از حالت بی رنگ به زرد تغییر پیدا کرد و پس از ۱۵ دقیقه واکنش کامل شد و رنگ محلول به مدت ۱۵ دقیقه در حالت پایدار باقی

مواد و روش ها

در این پژوهش، تمام مواد شیمیایی مورد استفاده شامل ماده سطح فعال ستیل تری متیل آمونیم برمید (CTAB)^۱، سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید، سدیم نیتريت (NaNO₂)، پارا آمینوبنزوئیک اسید (PABA)^۲ و آمونیاک ۲۶ درصد از شرکت مرک آلمان خریداری شد. همچنین، پودر آموکسی سیلین از شرکت داروسازی دانا تهیه شد. برای تهیه و رقیق سازی محلول ها در تمام آزمایش ها آب یون زدوده به کار گرفته شد. همچنین، زئولیت به کار گرفته شده در این پژوهش از معدن زئولیت روستای چاه سوخته در استان خراسان رضوی شهرستان سبزوار، تهیه شد. برای پودر کردن زئولیت، آسیاب گلوله ای به کار گرفته شد. زئولیت آماده شده با آزمون های XRF^۳، FTIR^۴، SEM^۵، XRD^۶ و BET^۷ مورد بررسی قرار گرفت. در پایان، برای اندازه گیری مقدار غلظت محلول از دستگاه طیف سنج نور مرئی-فرا بنفش مدل Shimadzu UV-Vis 1800 ساخت کشور ژاپن استفاده شد.

آماده سازی جاذب

آماده سازی جاذب با روشی که شایسته و همکارانش در سال ۲۰۱۶ به کار گرفتند، الگوبرداری شد [۱۸]. برای شروع به منظور حذف ناخالصی های موجود شامل خاک و گل بر زئولیت، ابتدا چندین بار با آب شهری و در ادامه ۵ مرتبه با آب یون زدوده، شسته شد. شستشو با آب شهری تا زمانی ادامه پیدا کرد که محلول به دست آمده از شستشو به طور کامل بی رنگ شود. زئولیت شسته شده به مدت ۱۲ ساعت در دمای °C ۸۰ در آون خشک شد. پس از آن برای تولید ذرات با مش ۲۰ تا ۵۰ (معادل ۸۴۱ تا ۲۹۷ میکرون)، آسیاب توپی به کار گرفته شد. زئولیت پودر شده دوباره با آب مقطر شسته و به مدت ۲۴ ساعت در دمای °C ۸۰ خشک شد. زئولیت آماده شده برای افزایش مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی با محلول سدیم کلرید، با هدف از بین بردن کاتیون های ویژه ساختار زئولیت، اصلاح شد. برای انجام این کار، زئولیت به

1. Cetyltrimethylammonium bromide 2. Para-aminobenzoic Acid 3. X-ray fluorescence 4. Fourier Transform Infrared Spectroscopy 5. scanning electron microscope 6. X-ray powder diffraction 7. Brunauer-Emmett-Teller

برپایه نتیجه های به دست آمده از آزمون ژئولیت منطقه سبزواری با دستگاه XRF، ۷۶ درصد ژئولیت طبیعی منطقه سبزواری، کینوپتیلولیت و بقیه آن کلسیت است. نتیجه های آزمون ژئولیت با دستگاه XRF در جدول شماره ۱ آمده است. طبق این نتیجه نسبت جرمی $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ در این ژئولیت برابر ۶/۵۵ و درصد ترکیب های فرار ۱۶/۹ درصد است.

طیف های FTIR

شکل ۱ طیف FTIR ژئولیت در گستره ۵۰۰ تا 4500 cm^{-1} ماده فعال در سطح فعال CTAB و ژئولیت اصلاح شده با CTAB را در گستره ۵۰۰ تا 4500 cm^{-1} نشان می دهد. طیف FTIR ژئولیت نشان می دهد که قله های اصلی این ماده در ناحیه های $3444, 3427, 3344, 2924, 2824, 2518, 1637, 1629, 1282, 793, 696, 476$ cm^{-1} و 470 cm^{-1} تشکیل شده است. نوار جذبی مشاهده شده در 1061 cm^{-1} را می توان مربوط به ارتعاش های کششی نامتقارن Si-O-Si و Al-O-Al دانست. همچنین، نوار مشاهده شده در 793 cm^{-1} نیز به دلیل ارتعاش های کششی Si-O و Al-O به ترتیب در پیوندهای Si-O-Si و Al-O-Al است. از طرفی، نوار جذبی 606 cm^{-1} را

ماند. با افزودن شناساگر آمونیاک، طول موج بیشینه محلول حاوی آموکسی سیلین از ۲۷۲ به 435 nm افزایش پیدا کرد [۱۹]. در این پژوهش، برای محاسبه تغییرات غلظت باقی مانده محلول آموکسی سیلین از نمودار استاندارد جذب در برابر غلظت، ضریب جذب مولی آموکسی سیلین محاسبه و با قانون بیرلامبرت^۱ غلظت های نهایی به دست آمد. همچنین، نمودارهای هم دما جذب برای توضیح حالت تعادل جذبی در محلول های آبی بررسی شدند.

درصد حذف آموکسی سیلین از معادله ۱ و مقدار ظرفیت جذب از معادله ۲ به دست آمد.

$$R = ((C_0 - C_e)/C_0) \times 100 \quad (1)$$

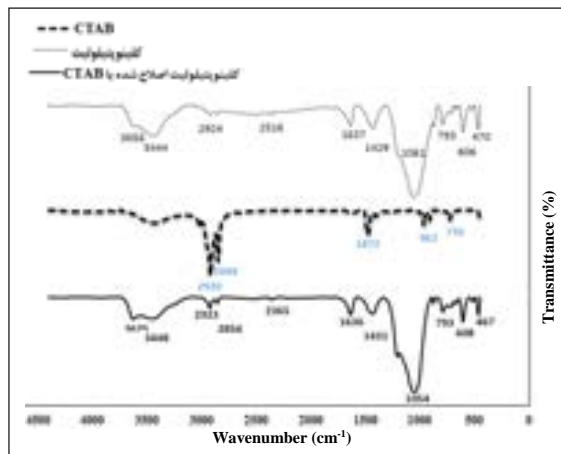
$$q_e = (C_0 - C_e) (V/M) \quad (2)$$

که در آن ها، C_0 ، C_e و R به ترتیب غلظت اولیه، غلظت تعادلی دارو (mg/l)، بازده دارو جذب شده، V حجم محلول (لیتر) و M مقدار وزن جاذب (گرم) است.

نتیجه ها و بحث

آزمون XRF

جدول ۱ آزمون XRF ژئولیت کینوپتیلولیت

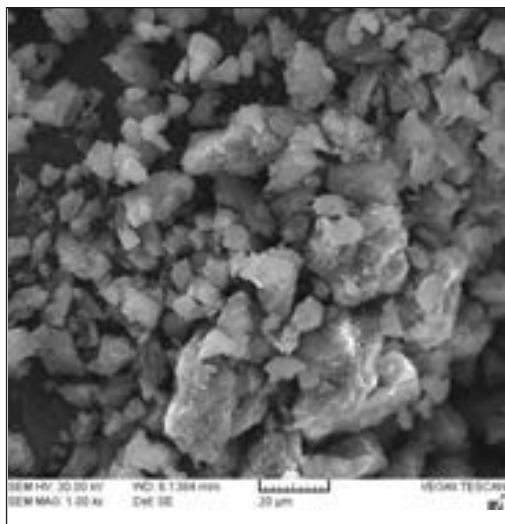


شکل ۱ طیف های FTIR ژئولیت کینوپتیلولیت، CTAB و ژئولیت اصلاح شده با CTAB

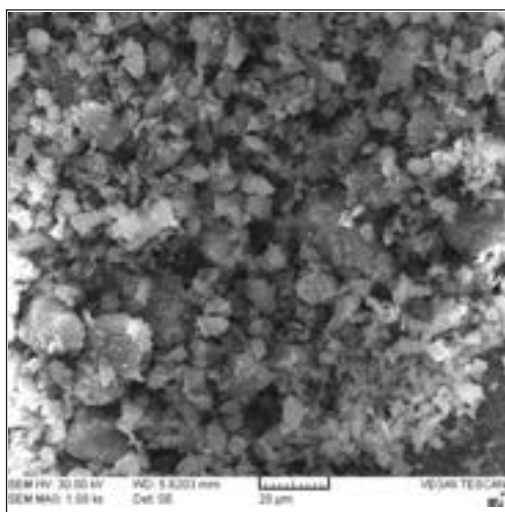
درصد وزنی (%)	ترکیب
۶۲٫۷	SiO ₂
۹٫۶	Al ₂ O ₃
۱٫۸	K ₂ O
<۰٫۱	Fe ₂ O ₃
۵٫۵	CaO
۲٫۴	Na ₂ O
۰٫۸	MgO
<۰٫۱	P ₂ O ₅
۰٫۰۰	SO ₃
۰٫۲	TiO ₂
۰٫۱	MnO
۱۶٫۹	ترکیب های فرار*

* Loss of ignition

1. Beer Lambert Law



شکل ۲ تصویر SEM زئولیت طبیعی پیش از اصلاح



شکل ۳ تصویر SEM زئولیت طبیعی اصلاح شده با CTAB

می‌توان مربوط به ارتعاش های کرنی در شبکه بلوری زئولیت دانست. از طرفی، نوار پهن ایجاد شده در 3444 cm^{-1} به دلیل ارتعاشات پیوند OH- گروه‌های سیانولی سطح (به دلیل آب جذب شده از محیط و حضور گروه‌های غیرمتراکم OH-) است. همچنین، ارتعاش‌های خمشی مولکول‌های H-O-H همراه با Na و Ca نیز در 1637 cm^{-1} ایجاد شده‌اند. همچنین، نوارهای جذبی مشاهده شده در 470 و 524 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاش های کششی نامتقارن T-O (T=Fe, Ti, Mg) مربوط دانست [۲۰ تا ۲۲]. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، CTAB دارای دو نوار جذبی اصلی در گستره 2800 تا 3000 cm^{-1} است. نوارهای شدید 2848 و 2920 cm^{-1} در ساختار CTAB به ترتیب به ارتعاش‌های زنجیره متیلن (ارتعاشات C-H در -CH_2) نامتقارن انبساطی و متقارن انبساطی اشاره دارد. همچنین، قله شدید مشاهده شده در 1472 cm^{-1} ممکن است به دلیل ارتعاش های برشی گروه -CH_2 باشد [۲۳].

تصویرهای SEM

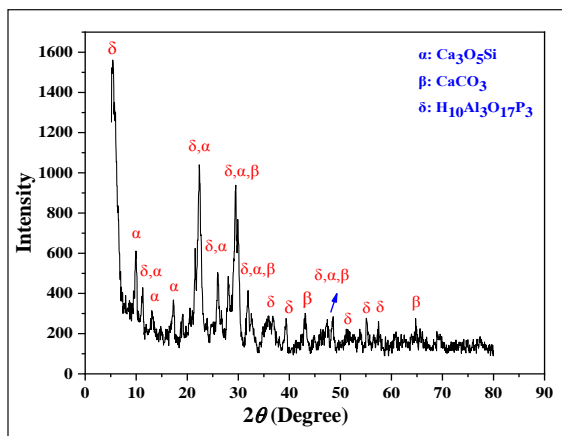
به منظور ریخت‌شناسی زئولیت و زئولیت اصلاح شده از آزمون SEM استفاده شد. در شکل ۲ تصویر SEM ذرات زئولیت پیش از اصلاح نشان داده شده است. به روشنی می‌توان دید که ذرات زئولیت به صورت نامنظم و صفحه صفحه است که این صفحه‌ها به صورت لایه ای روی هم قرار گرفته اند، که در این حالت مکان‌های جذبی مناسبی را برای جذب گونه‌های متفاوت فراهم می‌کند.

آزمون BET

پاره‌ای از ویژگی‌های فیزیکی زئولیت با آزمون جذب گاز N_2 در دمای $77,3 \text{ K}$ و در گستره فشار نسبی (P/P_0) $0,088$ مشخص شد. نمونه مورد آزمایش پیش از جذب N_2 به مدت دو ساعت در دمای 120°C گاززدایی شد. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، زئولیت از مدل هم‌دمای نوع IIb بر پایه گروه‌بندی IUPAC^۱ پیروی می‌کند. بر این پایه، مقدار سطح ویژه، میانگین قطر و

از طرفی، پس از اصلاح سطح زئولیت با ماده سطح فعال CTAB، شکل ذرات زئولیت دچار تغییر محسوس شد (شکل ۳). به عبارت بهتر، سطح خارجی زئولیت با ماده سطح فعال پوشیده شده و سطحی به نسبت یکنواخت و هموار را ایجاد کرده اما همچنان حالت لایه ای خود را حفظ کرده است.

1. International Union of Pure and Applied Chemistry



شکل ۶ الگوی پراش پرتو ایکس زئولیت

جدول ۲ اجزای تشکیل دهنده زئولیت طبیعی مورد استفاده با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس آن

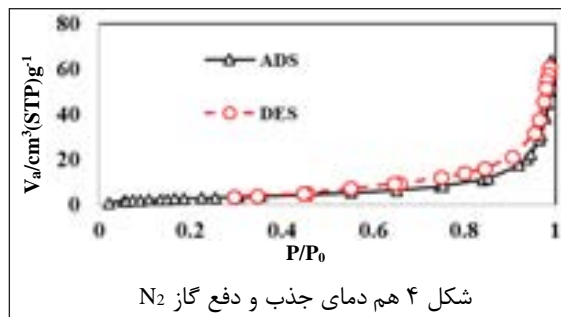
نماد	Ref. Code	نام ماده	فرمول شیمیایی
α	۹۸-۰۱۱-۵۶۵۷	تری کلسیم اکساید سیلیکات*	Ca ₃ O ₅ Si
β	۰۰-۰۲۴-۰۰۲۷	کلسیم کربنات	CaCO ₃
δ	۰۷۱۴-۰۰۴-۹۸	تری آلومینیم تری فسفات پنتاهیدرات**	H ₁₀ Al ₃ O ₁₇ P ₃

* Alite
** Zeolite VPI-5

نتایج به دست آمده از بررسی فرایند حذف آموکسی سیلین در این پژوهش، حذف داروی آموکسی سیلین از محیط آبی به کمک جاذب طبیعی زئولیت اصلاح شده، انجام شد. به منظور بررسی بهتر فرایند، اثر عامل‌های متفاوتی همچون زمان، pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه محلول و دما مورد بررسی قرار گرفت. پس از انجام آزمایش‌ها، به منظور جداسازی جاذب از محلول دارو، از دستگاه گریزانه با دور ۶۰۰۰ rpm به مدت یک ساعت استفاده شد.

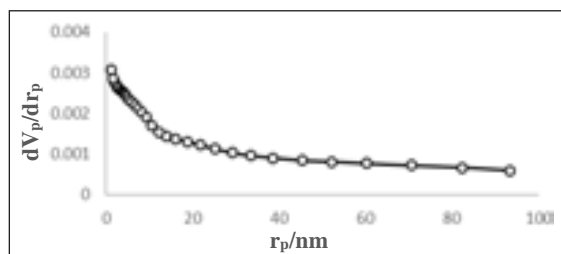
تاثیر مقدار جاذب مصرفی بر فرایند حذف داروی آموکسی سیلین تاثیر مقدار جاذب مصرفی بر فرایند حذف داروی آموکسی سیلین با غلظت ۲۰ ppm و pH برابر ۷ در مدت ۱۸۰ دقیقه و در دمای محیط بررسی شد. نتایج این مرحله در شکل ۷ نشان

حجم کل حفره‌های زئولیت با روش استاندارد BET اندازه‌گیری شد که به ترتیب ۱۱/۹۳۱ m²/g، ۳۱/۵۵ nm و ۰/۰۹۴۱ cm³/g به دست آمد. همچنین، به منظور بررسی توزیع حفره‌ها از آزمون جذب BJH استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود، توزیع حفره‌های زئولیت بیشتر در گستره ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است.



شکل ۴ هم دمای جذب و دفع گاز N₂

شکل ۴ هم دمای جذب و دفع گاز N₂



شکل ۵ توزیع اندازه حفره‌ها زئولیت

الگوی XRD

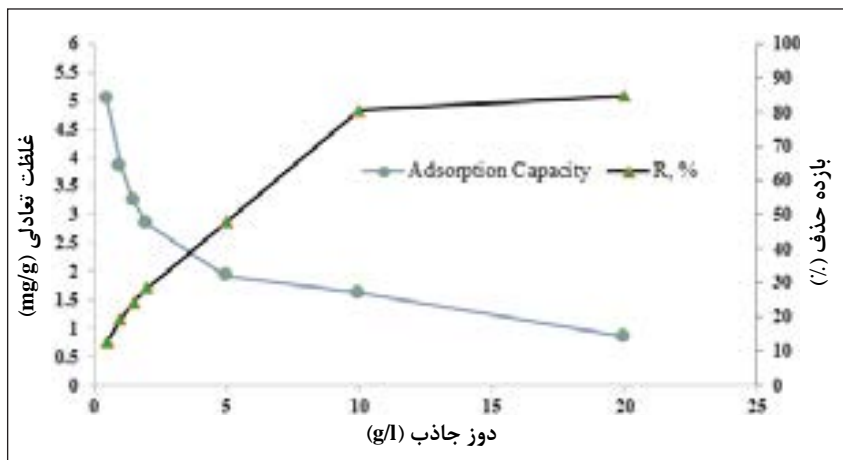
به منظور بررسی ساختار بلوری و بی شکل نمونه، آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) با دستگاه ژاپنی آزمایشگاه بیم گستر تابان انجام شد. گستره زوایای ۲θ برای انجام آزمون XRD بین ۵/۱۵ تا ۸۰ درجه انتخاب شد. الگوی پراش پرتو ایکس زئولیت طبیعی مورد استفاده در شکل ۶ نشان داده شده است. بررسی و تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه با توجه به جدول ۲، نشان می‌دهد که درصد بالایی از این ماده را کلسیم کربنات تشکیل داده است. همچنین، می‌توان دریافت که ماده فازهای بلوری زیادی دارد.

یا خنثی باشد. رفتار داروی آموکسی سیلین در گستره‌های متفاوت pH را می‌توان با در نظر گرفتن pH_{pzc} توصیف کرد. برای زئولیت و زئولیت اصلاح‌شده به ترتیب برابر با ۹٫۰ و ۹٫۴ به دست آمد (شکل ۹). زمانی که pH محلول از pH_{pzc} بیشتر است، سطح جاذب بار منفی و در pHهای کمتر از pH_{pzc} سطح جاذب بار مثبت دارد. در شکل ۸ مشاهده می‌شود که ظرفیت جذب در گستره pH برابر با ۳ تا ۹، افزایش پیدا کرده است. این روند ممکن است به دلیل تغییر گروه‌های کربوکسیل ($COOH^-$) موجود در ساختار مولکولی آموکسی سیلین به کربوکسیلات ($-COO^-$) باشد که به دنبال آن جاذبه الکترواستاتیکی بین مولکول‌های آنیونی آموکسی سیلین ($-COO^-$) و سطح با بار مثبت زئولیت اصلاح شده، افزایش یافته و بنابراین، بازدهی حذف افزایش پیدا کرده است. کاهش بازدهی حذف در pHهای بازی می‌تواند ناشی از دافعه الکترواستاتیکی بین سطح با بار منفی زئولیت اصلاح شده و آنیون‌ها برای جذب بر جایگاه‌های فعال، بر سطح جاذب باشد. در گستره pH بین ۹ تا ۱۱ نیز مشاهده می‌شود که ظرفیت جذب روند کاهشی داشته است. این حالت به دلیل افزایش تشکیل هیدروکسیدها ($-OH$) و رقابت شدید بین آن‌ها و آنیون‌های ($-COO^-$) موجود در مولکول‌های آموکسی سیلین برای جذب بر مکان‌های فعال موجود در سطح زئولیت اصلاح شده باشد [۲۴].

می‌دهد که با افزایش جرم جاذب از ۰٫۵ g/l تا ۲۰ g/l، ظرفیت جذب کاهش ولی بازده جذب افزایش می‌یابد. از این رو، به دلیل در دسترس بودن بیشتر مکان‌های فعال جذب و سطح تماس بیشتر جاذب در مقابل مولکول‌های جذب‌شونده، مقدار بازده حذف با افزایش مقدار جاذب افزایش می‌یابد. از طرف دیگر، در همه حالت‌ها با افزایش مقدار جاذب، ظرفیت جذب روند کاهشی را نشان داد و این کاهش در مقدار ظرفیت جذب را می‌توان ناشی از دو عامل دید. نخست اینکه با افزایش مقدار جاذب در غلظت و حجم ثابت دارو، تعداد مکان‌های جذبی غیراشباع باقی‌مانده در طول فرایند بیشتر می‌شود و دوم با افزایش جاذب و هم‌پوشانی مکان‌های جذبی در اثر تراکم شدن مقدار جاذب، ظرفیت جذب تعادلی کاهش می‌یابد.

تاثیر pH بر فرایند حذف داروی آموکسی سیلین

در این بررسی، مقدار ۲ g/l جاذب در تماس با محلول آموکسی سیلین با غلظت ۲۰ ppm در pHهای متفاوت و دمای ۲۵ °C قرار گرفت. از آنجایی که مولکول‌های آموکسی سیلین طبیعتی آمفوتریک داشته و نقطه ایزوالکتریک برابر با ۵٫۲ دارد، pH فاز محلول، تعیین‌کننده حالت یونش مولکول‌های آموکسی سیلین است و بسته به مقادیر pH ممکن است، دارای بار مثبت یا منفی و



شکل ۷ تاثیر مقدار جاذب طبیعی اصلاح شده بر فرایند حذف داروی آموکسی سیلین از محیط آبی

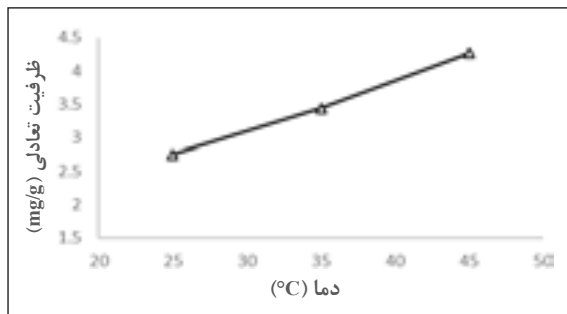
را از جمله دلایل این جذب سریع دانست. از سوی دیگر، به دلیل اشباع شدن مکان‌های جذب و کاهش تعداد فضاهای خالی برای جذب، سرعت جذب در زمان‌های پایانی روندی کاهشی دارد.



شکل ۱۰ تاثیر زمان تماس بر فرایند حذف داروی آموکسی سیلین از محیط آبی

تاثیر دمای محلول بر فرایند حذف آموکسی سیلین

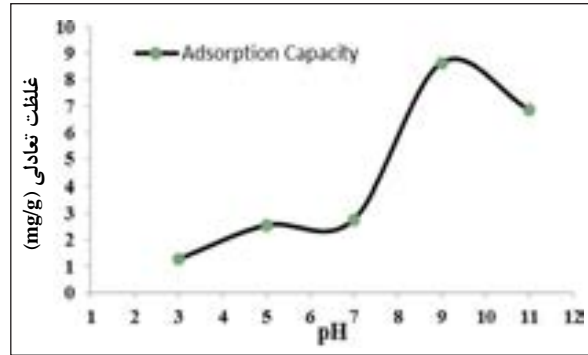
دمای محلول یکی دیگر از عامل‌های تاثیرگذار بر فرایند جذب سطحی است. اثر تغییرات دما بر مقدار ظرفیت جذب ژئولیت اصلاح شده در شکل ۱۱ آورده شده است. با افزایش دما از ۲۵ تا ۴۵ °C، ظرفیت جذب آموکسی سیلین از ۲٫۸ mg/g به ۴٫۳ mg/g افزایش پیدا می‌کند که بیانگر گرماگیر بودن جذب آموکسی سیلین بر ژئولیت اصلاح شده است.



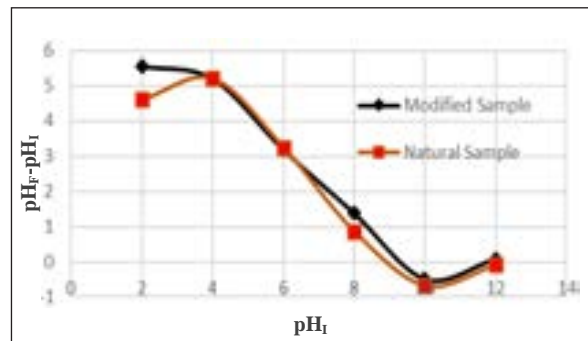
شکل ۱۱ تاثیر دمای محلول بر فرایند حذف داروی آموکسی سیلین از محیط آبی

تاثیر غلظت اولیه محلول بر فرایند حذف آموکسی سیلین

در این بررسی مقدار ۲ g/l از جاذب در تماس با محلول‌های آموکسی سیلین در حدود غلظت ۲۰ ppm تا ۱۲۰ ppm، pH برابر ۹ و



شکل ۸ تاثیر pH بر فرایند حذف داروی آموکسی سیلین از محیط آبی



شکل ۹ تعیین نقطه بار صفر (pH_{pzc}) ژئولیت و ژئولیت اصلاح شده

تاثیر زمان تماس بر فرایند حذف آموکسی سیلین

در این بررسی مقدار ۲ g/l جاذب در تماس با ۵۰ میلی‌لیتر محلول آموکسی سیلین با غلظت ۲۰ ppm در pH برابر ۷ و دمای ۲۵ °C قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب داروها با افزایش زمان تماس روندی افزایشی داشته و پس از مدت زمان معینی با گذشت زمان، این روند کاهش یافته پس از رسیدن به حالت تعادل با گذشت زمان، تغییری در مقدار جذب رخ نمی‌دهد. در این پژوهش، فرایند جذب داروها بر جاذب اصلاح شده با تغییرات زمان تماس را می‌توان شامل دو مرحله دانست؛ جذب اولیه سریع و جذب آهسته در مرحله انتهایی فرایند. به روشنی معلوم است که جذب سریع اولیه به دلیل میل ترکیبی بالا بین دارو و جاذب رخ می‌دهد. همچنین، می‌توان وجود مکان‌های جذب زیاد و شیب غلظتی انتقال جرم بین جذب‌شونده و جاذب

لانگمویر عامل R_L است که به صورت زیر بیان می شود:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5)$$

که در آن، C_0 غلظت اولیه ماده جذب شده است. هرگاه $R_L > 1$ باشد جذب سطحی نامطلوب، $R_L = 1$ جذب خطی، R_L بین صفر و یک، جذب مطلوب و در حالت $R_L = 1$ جذب غیرقابل برگشت است [۲۵].

هم‌دمای فرندلیچ برای سامانه‌های ناهمگن مفید است. حالت خطی و غیرخطی معادله هم‌دمای فرندلیچ به صورت زیر بیان می شود.

$$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

$$\text{Log} q_e = \text{Log} k_f + \frac{1}{n \text{Log} C_e} \quad (7)$$

که در آن، q_e (mg/g) مقدار ماده جذب شده در حال تعادل، C_e غلظت ماده جذب شده در حالت تعادل، K_f و n ثابت های جذب فرندلیچ است. به مقدار $1/n$ شدت جذب نیز گفته می شود [۲۵]. برپایه مدل تمکین، به دلیل برهم کنش های بین جاذب و جذب شونده، مقدار گرمای جذب در تمام مولکول های سطح، به صورت خطی کاهش یافته و جذب با توزیع یکنواخت از انرژی های پیوند مشخص می شود.

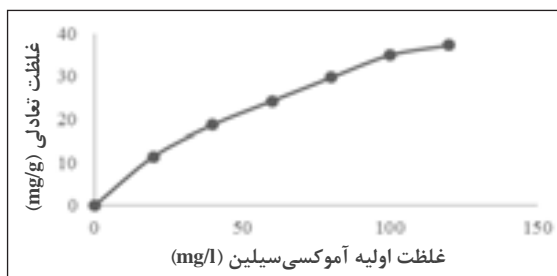
فرم غیرخطی و خطی هم‌دمای تمکین به صورت زیر آورده می شود:

$$q_e = \frac{RT}{b_1} \text{Ln}(k_t C_e) \quad (8)$$

$$q_e = B_1 \text{Ln}(k_t) + B_1 \text{Ln} C_e \quad (9)$$

که در آن ها، $B_1 = RT/b_1$ ، b_1 گرمای جذب سطحی (kJ/mol) و k_t ثابت تعادل پیوند برای بیشترین انرژی جذب است. مقدار

دمای 25°C قرار گرفت. با توجه به شکل ۱۲ با افزایش غلظت اولیه محلول آموکسی سیلین از ۲۰ تا ۱۲۰ ppm، ظرفیت جذب آموکسی سیلین از ۱۱/۵ به ۳۷/۳ mg/g افزایش پیدا می کند. زیرا با افزایش غلظت اولیه در اثر غلبه بر مقاومت انتقال جرم، نیروی محرکه برای انتقال جرم بین فاز محلول و جاذب بیشتر می شود. از طرفی، با افزایش غلظت اولیه، احتمال برخوردهای بیشتر بین مولکول های دارو و جاذب، وجود دارد.



شکل ۱۲ تاثیر غلظت اولیه محلول بر فرایند حذف داروی آموکسی سیلین از محیط آبی

بررسی هم‌دمای جذب

در این پژوهش، برای بررسی وضعیت تعادلی یک سامانه هم‌دمای لانگمویر، فرندلیچ و تمکین مورد بررسی قرار گرفتند. هم‌دمای لانگمویر، توصیف یک سامانه جاذب-جذب شونده است که در آن مقدار پوشش جذب شونده به صورت تک لایه است. افزون بر آن، این هم‌دمای آسانی برای توصیف رفتار سامانه های دوتایی نیز توسعه یافته است. معادله هم‌دمای لانگمویر به صورت غیرخطی و خطی به مانند زیر بیان می شود:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L C_e} \quad (4)$$

درحالی که q_e (mg/g) مقدار ماده جذب شده در حال تعادل، C_e غلظت ماده جذب شده در حالت تعادل، q_m بیشترین مقدار ظرفیت جذب و K_L ثابت لانگمویر است. یکی از عامل های مهم مدل

سطحی هستند. از این رو، بررسی صحیح از روند فرایند جذب، نیازمند درک صحیح از سینتیک جذب است. به همین دلیل، برای شناسایی مدل مناسب سینتیکی، مدل‌های شبه‌مرتبه اول و شبه‌مرتبه دوم در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت. برحسب مدل‌های داده شده، عامل‌های محاسبه‌شده از هر مدل در جدول ۴ گزارش شده است. برپایه نتایج به دست آمده و با مقایسه ضرایب همبستگی (R^2) معادلات سینتیک، مشخص می‌شود که معادله سینتیک شبه‌درجه دوم، همخوانی بهتری با داده‌های آزمایشگاهی دارد. افزون‌براین، از جدول ۴ می‌توان دریافت که مقدار ظرفیت تعادلی محاسبه‌شده ($q_{e,calc}$) از معادله شبه‌مرتبه دوم با ظرفیت تعادلی به‌دست آمده از آزمایش‌ها ($q_{e,exp}$) همخوانی بهتری دارند. از این رو، معادله شبه‌مرتبه دوم با دقت بیشتری می‌تواند جذب داروی آموکسی سیلین بر جاذب مورد استفاده در این پژوهش را، پیش‌بینی کند.

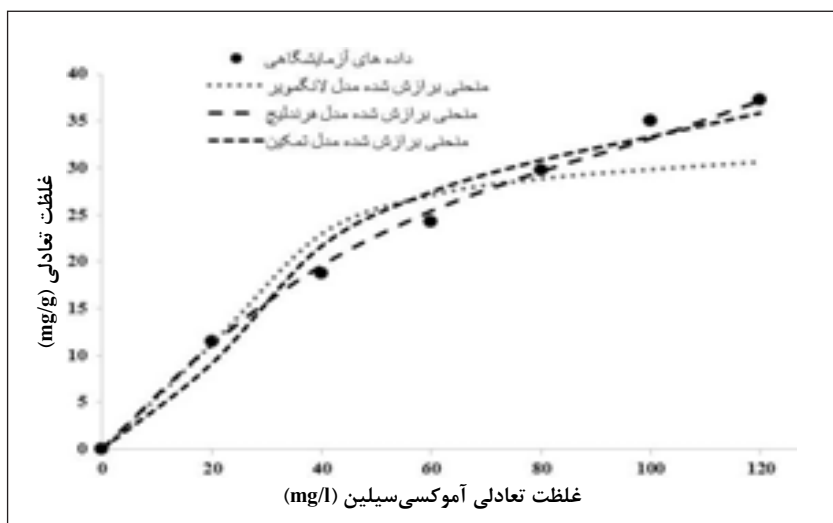
بالای b_1 نمایانگر این است که در مرحله اولیه، مقدار جذب ماده جذب‌شونده سریع است و مقدار k_1 کم اشاره به پیوند ضعیف میان جذب‌شونده و جاذب دارد [۲۵ و ۲۶]. نتایج به دست آمده از بررسی هم‌دماهای جذب لانگمویر، فرندلیچ و تمکین در مورد جذب آموکسی سیلین با زئولیت اصلاح شده در جدول ۳ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با در نظر گرفتن ضرایب همبستگی خطی در جذب سطحی داروی آموکسی سیلین بر زئولیت اصلاح شده، می‌توان گفت که هم‌دمای فرندلیچ برای آموکسی سیلین همخوانی بیشتری با داده‌های تجربی دارند.

بررسی سینتیک جذب

انتقال جرم جذب بر مکان‌های سطحی جاذب و انتشار مولکول‌های جذب‌شده، مراحل متفاوت سینتیک فرایند جذب

جدول ۳ نتایج به‌دست آمده از هم‌دماهای جذب برای جذب آموکسی سیلین با زئولیت اصلاح شده

هم‌دما لانگمویر				هم‌دما فرندلیچ				هم‌دما تمکین		
q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2	K_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	n	(1/n)	R^2	b_T (J/mol)	K_T (L/g)	R^2
۳۳٫۱۱	۰٫۱۸۹۵	۰٫۰۴-۰٫۲۱	۰٫۹۲۹	۷٫۶۰۸	۲٫۶۲	۰٫۳۸	۰٫۹۹۱	۲۸۷٫۹	۱٫۰۸۰	۰٫۹۳۸



شکل ۱۳ نمودار هم‌دماهای لانگمویر، فرندلیچ و تمکین و مقایسه آن‌ها با داده‌های تجربی

نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، اصلاح سطح جاذب طبیعی زئولیت با ماده سطح فعال کاتیونی ستیل تری متیل آمونیم برمید انجام شد. با توجه به تصاویر SEM، می توان گفت که زئولیت ریختی لایه لایه دارد. برپایه آزمون BET، مقدار سطح ویژه، میانگین قطر و حجم کل حفره های زئولیت به ترتیب $11/931 \text{ m}_2/\text{g}$ ، $31/55 \text{ nm}$ و $0/094 \text{ cm}_3/\text{g}$ به دست آمد. نتایج این پژوهش نشان داد که مقدار حذف داروی آموکسی سیلین با افزایش دما، زمان تماس و مقدار جاذب افزایش یافته ولی با افزایش غلظت اولیه مقدار حذف کاهش پیدا می کند. شرایط بهینه برای جذب آموکسی سیلین در این پژوهش عبارت از مقدار جاذب 2 g/l ، pH برابر 9، زمان تماس برابر 180 دقیقه، دمای 45°C و غلظت اولیه 20 ppm است. بررسی هم دما برای جذب داروی آموکسی سیلین نشان داد که فرایند جذب با مدل فرندلیچ سازگاری بیشتری نسبت به مدل لانگمویر و تمکین دارد. نتایج نشان داد که جذب داروی آموکسی سیلین بر زئولیت اصلاح شده از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می کند.

V

- [1] Wang, J.; Wang, S.; Journal of Environmental Management 182, 620-640, 2016.
- [2] Fallahzadeh, R.A.; Korean Journal of Chemical Engineering, journal article 36, 713-721, 2019.
- [3] Xing Zha, S.; Zhou, Y.; Jin, X.; Chen, Z.; Journal of Environmental Management 129, 569-576, 2013.
- [4] Weng, X.; Lin, S.; Zhong, Y.; Chen, Z.; Chemical Engineering Journal 229, 27-34, 2013.
- [5] Kerkez-Kuyumcu, Ö.; Bayazit, S.; Salam, M.A.; Journal of Industrial and Engineering Chemistry 36, 198-205, 2016.
- [6] Liu, H.; Liu, W.; Zhang, J.; Zhang, C.; Ren,

در سال ۱۸۹۸ لاگرگرن^۱ معادله سرعت شبه مرتبه اول را به صورت معادله ۱۰ بیان کرد.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (10)$$

که در آن q_e و q_t به ترتیب، مقدار میلی گرم ماده جذب شده بر حسب گرم جاذب (mg/g) در حالت تعادل و در زمان t (min) هستند. k_1 (min⁻¹) ثابت سرعت معادله بوده و با انتگرال گیری از معادله ۱۰ در گستره t از صفر تا q_t و از صفر تا q_e داریم:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (11)$$

در سال ۱۹۹۵، هو^۲ جذب یون های فلزی دوظرفیتی را بر سنگ شرح داد [۲۷]. این مدل که به مدل شبه مرتبه دوم معروف است، به صورت معادله ۱۲ بیان می شود.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

که در آن q_e و q_t به ترتیب، مقدار میلی گرم ماده جذب شده بر حسب گرم جاذب (mg/g) در حالت تعادل در زمان t (min) است. عامل k_2 (g/mg min) ثابت سرعت معادله است. با انتگرال گیری از معادله ۱۲ در گستره t از صفر تا q_t و از صفر تا q_e و بازنویسی آن به صورت خطی داریم:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (13)$$

جدول ۴ نتایج به دست آمده از سینتیک جذب برای جذب آموکسی سیلین با زئولیت اصلاح شده

سینتیک شبه مرتبه دوم			سینتیک شبه مرتبه اول		
R ²	k ₂ (g/m min)	q _{e, calc} (mg/g)	R ²	k ₁ (1/min)	q _{e, calc} (mg/g)
۰/۹۸۱	۰/۰۰۱۳۶	۵/۱۱۷۷	۰/۹۳۵	۰/۰۰۰۱۸	۵/۹۷۳

- L.; Li, Y.; *Journal of Hazardous Materials* 185, 1528-1535, 2011.
- [7] Lima, D.R.; *Environmental Science and Pollution Research* 54, 1-13, 2019.
- [8] Elmolla, E.S.; Chaudhuri, M.; *Desalination* 256, 43-47, 2010.
- [9] Tran, M.L.; Fu, C.C.; Juang, R.S.; *Environmental Science and Pollution Research* 80, 1-10, 2019.
- [10] Landry, K.A.; Boyer, T.H.; *Water research* 47, 6432-6444, 2013.
- [11] Vergili, I.; *Journal of Environmental Management* 127, 177-187, 2013.
- [12] Le, T.H.; Ng, C.; Tran, N.H.; Chen, H.; Gin, K. Y.H.; *Water Research* 145, 498-508, 2018.
- [13] Tang, S.; Yuan, D.; Rao, Y.; Zhang, J.; Qu, Y.; Gu, J.; *Journal of Environmental Management* 226, 22-29, 2018.
- [14] Jafari, K.; Heidari, M.; Rahmanian, O.; *Ultrasonics Sonochemistry* 45, 248-256, 2018.
- [15] Crini, G.; *Bioresource technology* 97, 1061-1085, 2006.
- [16] Davis, M.E.; Lobo, R.F.; *Chemistry of Materials* 4, 756-768, 1992.
- [17] Sepehr, M.N.; Amrane, A.; Karimaian, K.A.; Zarrabi, M.; Ghaffari, H.R.; *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45, 635-647, 2014.
- [18] Shayesteh, H.; Rahbar-Kelishami, A.; Norouzbeigi, R.; *Journal of Molecular Liquids* 221, 1-11, 2016.
- [19] Al-Uzri, W.A.; *Iraqi Journal of Science* 53, 713-723, 2012.
- [20] Kowalczyk, P.; Sprynskyy, M.; Terzyk, A.P.; Lebedynets, M.; Namieśnik, J.; Buszewski, B.; *Journal of Colloid and Interface Science* 297, 77-85, 2006.
- [21] Mollahosseini, A.; Toghroli, M.; *Journal of Asian Scientific Research* 5, 120-125, 2015.
- [22] Favvas, E.P.; Tsanaktsidis, C.G.; Sapalidis, A.A.; Tzilantonis, G.T.; Papageorgiou, S.K.; Mitropoulos, A.C.; *Microporous and Mesoporous Materials* 225, 385-391, 2016.
- [23] Bhadra, B.N.; Ahmed, I.; Kim, S.; Jhung, S.H.; *Chemical Engineering Journal* 314, 50-58, 2017.
- [24] Kakavandi, B.; Esrafil, A.; Mohseni-Bandpi, A.; Jonidi Jafari, A.; Rezaei Kalantary, R.; *Water Science and Technology* 69, 147-155, 2014.
- [25] Sepehr, M.N.; Kazemian, H.; Ghahramani, E.; Amrane, A.; Sivasankar, V.; Zarrabi, M.; *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45, 1821-1834, 2014.
- [26] Allen, S.; McKay, G.; Porter, J. F.; *Journal of Colloid and Interface Science* 280, 322-333, 2004.
- [27] Qiu, H.; Lv, L.; Pan, B.C.; Zhang, Q.J.; Zhang, W.M.; Zhang, Q.X.; *Journal of Zhejiang University-Science A* 10, 716-724, 2009.

Removal of amoxicillin from an aqueous medium with the modified natural zeolite

R. Nodehi¹ and A. Rahbar-Kelishami^{2,*}

1. M.Sc. in Chemical Engineering, Separation Process, Faculty of Chemical Engineer, Iran University Science & Technology, Tehran, Iran
2. Ph.D. in Chemical Engineering, Separation Process, Faculty of Chemical Engineer, Iran University Science & Technology, Tehran, Iran

Received: April 2019, Revised: May 2019, Accepted: November 2019

Abstract: Zeolites are crystalline and hydrated aluminosilicates from earth alkali and alkaline metals, which are used for the removal and separation of Pharmaceutical, colored, and metallic pollutants due to their chemical structure and proper surface area. In the present study, first, natural zeolite was powdered by ball mill, and after that, it was modified by a cationic surfactant of the cetyltrimethylammonium bromide. The modified zeolite was investigated by XRF, FTIR, SEM, BET, and XRD techniques, which is based on the BET test, The specific surface area, mean pore diameter, and total volume cavities of zeolite were 11.931 m²/g, 31.546 nm, and 0.0941 cm³/g, respectively. Additionally, the efficiency of the sample was studied for removal of Amoxicillin from the aqueous medium. The results showed that environmental factors such as Adsorbent dose, contact time, pH, Temperature, and Amoxicillin concentration were effective in removal percentage. In addition, the experimental data of the amoxicillin-adsorption process better matched with the isothermal model of Ferndlich as well as kinetic of the pseudo-second order. According to the Freundlich model, adsorption capacity of amoxicillin with the adsorbent dosage 2 g/l, contact time of 180 min, pH=9, and initial concentration of 120 ppm was 37.3 mg/g.

Keywords: Adsorption, Zeolite, Surface modification, Amoxicillin Removal