

## رسی حذف سفالکسین محیط های آبی از مونت موریلونیت بز گذاری نانوذرات $TiO_2$ / منگنات پتاسیم

مهدی فضل زاده<sup>۱</sup> (M.Sc)، علی احمد فاضلی<sup>۱</sup> (B.Sc)، اطهر انتظاری<sup>۲</sup> (B.Sc)، علی شایقی<sup>۱</sup> (B.Sc)، رسول خسروی<sup>۳</sup> (Ph.D Student)

۱- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران

۲- کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران

۳- کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران

### چکیده

هدف: دلیل حذف آنتی بیوتیک اکوسیستم، باید از تخلیه آب های حاوی آن داخل محیط بیابان یک فرایند اثر گذار باشد. هدف از این حذف سفالکسین از مونت موریلونیت محلی بز گذاری نانوذرات  $TiO_2$  / منگنات پتاسیم است.

روش: روش: این تحقیق تجربی در صورت ناپدید شدن آنتی بیوتیک در این مونت موریلونیت بز گذاری (Green Local Montmorillonite) یافت شده است. در این مونت موریلونیت بز گذاری با منگنات پتاسیم، نانوذرات  $TiO_2$  در دماهای مختلف جذب پاره شده و با سبب مهم ترین تغییرات اثر گذار بر فرایند حذف بررسی شده است. برای رسی فلولوژی جذب آزمایش SEM (Scanning Electron Microscope) برای رسی ریه های حاصلی از فلولوژی از آزمایش FTIR (Fourier Transform Infrared spectroscopy) استفاده شده است. آنالیز داده ها در دستگاه اسپکترومتری صورت گرفت.

نتیجه ها: نتایج SEM نشان داد که سطح جذب دارای توده های زیادی بود و آزمایش FTIR تغییر ریه های حاصلی از حذف نانوذرات  $TiO_2$  نشان داد. شرایط بهینه آزمایش در pH ۲ با دما ۶۰ دقیقه و ۴۰ mg/L رای غلظت ۲۵ mg/L سفالکسین می باشد. هم چنین نتایج آنالیز افزایش کاهش دما می باشد. نتیجه رسی: نتایج نشان داد که راندمان بالای  $TiO_2$  / GLM، سفالکسین هم چنین فلولوژی تغییر کرده آن از فرایند جذب می باشد. گفت که این جذب می تواند عنوان یک روش ارزان قیمت حذف برای حذف سفالکسین از مونت موریلونیت بز گذاری قرار گیرد.

کلمات کلیدی: حذف سفالکسین، مونت موریلونیت بز گذاری، جذب، آنتی بیوتیک

### مقدمه

سفالکسین آنتی بیوتیکی است که به علت خاصیت ضد میکروبی قوی و قابلیت انحلال بالا در محیط های آبی به طور گسترده برای درمان انواع عفونت ها مورد استفاده قرار می گیرد [۱-۳]. این آنتی بیوتیک با تخریب دیواره سلولی باکتری ها

سبب مرگ باکتری های گرم مثبت و گرم منفی می شود [۴]. هم چنین این مواد سبب مرگ میکروارگانیسم های مفید در امر تصفیه فاضلاب و مقاومت عوامل میکروبی پاتوژن را به آنتی بیوتیک ها می شوند [۵]. حدود ۳۰ تا ۹۰ درصد آنتی بیوتیکی که توسط انسان و دام مصرف می شود، بدون

تیتانیوم دی اکسید می‌تواند سبب افزایش جذب آلاینده در سطح نانوذرات  $TiO_2$  و افزایش کارایی جاذب شود [۱۹،۱۴]. از ویژگی‌های نانوذرات  $TiO_2$  می‌توان به کم‌هزینه بودن، عدم سمیت، توانایی اکسیداسیون بالا، سازگاری با محیط زیست، نسبت سطح به حجم بالا اشاره نمود [۲۱،۲۰،۱۸]. امروزه اکسیدان‌های قوی مانند  $HNO_3$ ،  $KMnO_4$  و  $O_3$  برای ایجاد تغییرات و اصلاح روی سطوح مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۲]. از میان اکسیدان‌های ذکر شده، استفاده از  $KMnO_4$  به جای هیپوکلریت سدیم و پراکسید هیدروژن، سبب کوتاه‌تر شدن زمان مورد نیاز برای تشکیل رسوب شده و با انجام پیش‌اکسیداسیون منجر به تصفیه مواد آلی، آهن و غیره می‌گردد از این رو نسبت به سایر اکسیدان‌ها ارجحیت داده می‌شود [۲۳،۲۴]. از جمله مطالعه‌ای که در این زمینه انجام شده است می‌توان به اصلاح کربن فعال با  $KMnO_4$  اشاره کرد، که جهت حذف آلاینده‌های معدنی از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته است [۲۲]. در این مطالعه از مونت موریلونیت سبز محلی که از منطقه‌ی سرچم اردبیل یافت شده به عنوان جاذب پایه استفاده شده و از پرمنگنات پتاسیم به منظور تثبیت نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بر روی مونت موریلونیت استفاده شده است و سپس کارایی جاذب اصلاح شده در حذف سفالکسین مورد بررسی قرار گرفته است.

### مواد و روش‌ها

آلاینده‌های جاذب. خاک سبز از منطقه سرچم اردبیل جمع‌آوری شده و پس از کوبیدن آرام، با استفاده از الک، جداسازی و تمیزسازی دانه‌های خاک انجام شد. پس از آن دانه‌های تمیز شده در زیر آفتاب نگهداری شد تا کاملاً رطوبت آن گرفته شود. سپس خاک‌ها چندین بار شسته شد تا رنگ و ناخالصی‌های خاک‌ها از بین رود. بعد از این که چندین مرتبه خاک‌ها را با آب مقطر شستشو دادیم به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد تا آب موجود در خلل و فرج از بین برود. سپس دانه‌های گرانولی خاک‌ها با مش ۱۰

متابولیزه شدن از طریق ادرار و مدفوع وارد محیط زیست شده و صدمات بالقوه‌ای را برای آب و خاک ایجاد می‌کند. از منابع اصلی ورود آنتی‌بیوتیک‌ها به محیط زیست می‌توان به فاضلاب ناشی از خانه‌ها، بیمارستان‌ها، کارخانه‌جات دارویی، دامداری‌ها، کودهای کشاورزی و دام‌پزشکی‌ها اشاره نمود [۲،۳،۴]. در نتیجه حذف این مواد از آب و فاضلاب، امر مهمی تلقی می‌شود [۶]. از جمله روش‌های حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از محیط‌های آبی می‌توان به اکسیداسیون پیشرفته، تکنولوژی فیزیکوشیمیایی، جذب [۷]، جداسازی غشایی، اصلاح زیستی [۸] و تجزیه‌ی بیولوژیکی اشاره نمود [۵]. روش جذب یکی از روش‌های کارآمد جهت حذف آلاینده‌های دارویی از آب و فاضلاب محسوب می‌شود [۳،۹]. جاذب‌هایی همچون نانولوله‌های کربنی چندجداره و خاک رس طبیعی به منظور جذب آلاینده‌ها از آب و فاضلاب کاربرد دارند [۷]. در سال‌های اخیر تلاش‌های فراوانی جهت حذف سفالکسین از محیط‌های آبی با استفاده از جاذب‌هایی با راندمان بالا، مقرون به صرفه و در دسترس انجام شده است [۳]. استفاده از مواد طبیعی همچون مواد معدنی خاک رس از جمله بنتونیت، سیلیس، کائولینیک، زئولیت، مونت‌موریلونیت به عنوان جاذب‌های کم‌هزینه با راندمان بالا سودمند می‌باشند [۱۰،۱۱]. مونت‌موریلونیت یکی از رایج‌ترین انواع خاک رس است که دارای سطح وسیع، ساختار لاملار و لایه‌ای می‌باشد که تبادل یون بین لایه‌های خاک رس انجام می‌شود [۱۲-۱۴]. به منظور افزایش کارایی جاذب مورد نظر می‌توان ذراتی با اندازه‌ی نانو را روی آن بارگذاری کرد [۱۵،۱۶]. مواد در اندازه‌ی نانو دارای خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی قابل توجهی می‌باشند که برای فعالیت‌های شیمیایی و اتصال با سایر مواد مستعد هستند [۱۷]. از جمله روش‌هایی که برای بارگذاری نانوذرات استفاده می‌شود می‌توان به روش‌های هیدروترمال و سل ژل اشاره نمود [۱۸]. نانوذرات تیتانیوم دی اکسید به تنهایی جذب سطحی ضعیفی دارند و استفاده از جاذب‌های جامدی مانند سیلیس، آلومینا، زئولیت، و موریلونیت‌ها به عنوان پشتیبانی برای لانه‌گزینی نانوذرات

داخل ارلن اضافه گردید و بی‌درنگ بر روی شیکر گذاشته و دور هم زدن تنظیم گردید [۲۸،۲۷]. پس از زمان تماس مشخصی، نمونه را از روی شیکر برداشته و جهت سنجش مقدار سفالکسین باقی مانده مورد استفاده قرار گرفت [۲۸]. مهم‌ترین متغیرهای مورد بررسی در این آزمایش، pH اولیه محلول با دامنه ۱۱-۲ (۱۱ و ۸-۷-۶-۴-۲)، دوز جاذب ۱۰ gr/L-۱ gr/L (۱۰ و ۸-۶-۴-۲-۱) زمان واکنش ۱۵۰-۱ دقیقه (دقیقه ۱۵۰ و ۹۰-۵۰-۴۰-۳۰-۲۰-۱۰-۵)، غلظت اولیه سفالکسین ۲۵ mg/L-۲۰۰ mg/L (۲۰۰ و ۱۵۰ و ۱۰۰-۵۰-۲۵)، دما ۴۰-۱۰۰ (۲۵-۵۰-۱۰۰-۴۰-۳۰) درجه سانتی‌گراد (۳۰-۴۰ و ۲۰-۱۰) و سرعت هم زدن ۲۰۰-۰ دور بر دقیقه rpm ۲۰۰ و ۱۵۰-۱۰۰-۵۰-۰) بود. برای اطمینان از تکرار نتایج، هر مرحله از آزمایش دو بار تکرار و میانگین نتایج گزارش گردید.

روش‌های آنالیز. در این آزمایش برای سنجش مقدار سفالکسین از روش اسپکتروفتومتری در طول موج ۲۱۶ نانومتر بر اساس روش‌های ارائه شده در کتاب استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب استفاده شد. جهت بررسی خصوصیات جاذب‌های مورد استفاده از جمله سطح ویژه، ساختار کریستالی، عوامل فعال و همچنین مشاهده ساختار میکروسکوپی از آزمایش‌های FTIR و SEM استفاده شد.

## نتایج

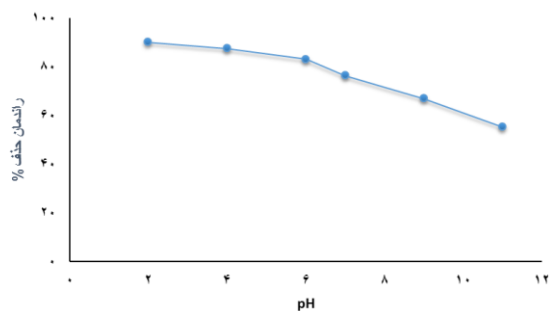
شکل ۱ نشان‌دهنده تصاویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی از TiO<sub>2</sub>/GLM قبل و بعد از فرایند جذب می‌باشد. در این شکل حفرات و ناهمواری‌های موجود بر روی جاذب‌ها به خوبی قابل مشاهده می‌باشد. همچنین شکل ۲ بیانگر طیف FTIR مربوط به GLM و TiO<sub>2</sub>/GLM می‌باشد. این شکل نشان می‌دهد که پیک‌های فراوانی که نشان‌دهنده گروه‌های عاملی مختلف می‌باشد، بر روی GLM و TiO<sub>2</sub>/GLM وجود دارد.

جداسازی شده و در ظرفی مخصوص به دور از رطوبت نگهداری شد تا در مواقع نیاز از آن استفاده شود.

۱-۶- جاذب: برای نشان دادن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر روی خاک سبز تهیه شده، مقدار ۲۰۰ سی‌سی از آب مقطر دوبار تقطیر شده را در داخل بشری ریخته و به آن ۱ گرم از نانوذره را اضافه کرده و به مدت نیم ساعت با سرعت ۳۰۰ RPM اختلاط دادیم. سپس مقدار ۱۰۰ گرم از خاک سبز تهیه شده را به محلول اضافه کردیم و به مدت یک ساعت اختلاط دادیم تا مخلوط کاملاً همگن گردد. در این مرحله از طریق بورت قطره قطره محلول پرمنگنات پتاسیم بر روی محلول فوق اضافه گردید تا به این ترتیب نانو ذرات بر روی خاک سبز تثبیت شود. سپس خاک سبز آماده شده در این مرحله را به مدت ۲۴ ساعت در آون در حرارت ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا رطوبت آن گرفته شود. پس از آن جاذب حاصل در داخل بوتله چینی به درون کوره انتقال یافت و به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد تا عمل تثبیت انجام شود [۲۶،۲۵]. در این مرحله جاذب مورد نظر آماده بوده و آن را در ظرف پلی‌اتیلنی به دور از رطوبت نگهداری کردیم تا در زمان شروع آزمایشات مورد استفاده قرار گیرد. در ابتدای کار pH<sub>ZPC</sub> جاذب تعیین گردید تا بار جاذب در pH های مختلف محیط تعیین گردد. برای تعیین ساختار و مورفولوژی سطح جاذب از آزمایش SEM و برای تعیین گروه‌های عاملی موجود بر روی سطح جاذب از آزمایش FTIR استفاده گردید.

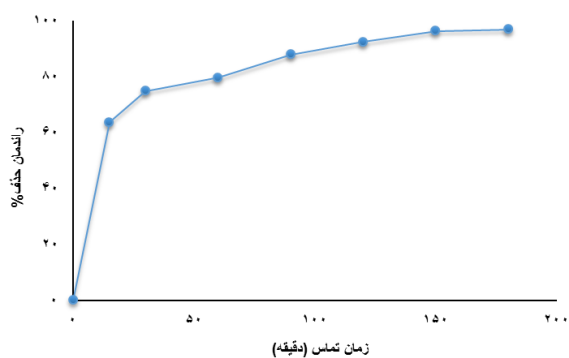
روش‌های آنالیز. این تحقیق به صورت ناپیوسته در ارلن‌هایی به حجم ۱۰۰ سی‌سی بر روی شیکر انجام گرفت. برای تهیه غلظت‌های مختلف سفالکسین از محلول پودری سفالکسین با خلوص ۹۹/۵ درصد تهیه شده از شرکت ایران دارو استفاده شد. بعد از آماده شدن جاذب‌ها، برای انجام آزمایش‌ها ابتدا مقدار ۵۰ cc نمونه با غلظت مشخص توسط استوانه مدرج برداشته و داخل ارلن ریخته شد، در صورت نیاز به تنظیم pH، با استفاده از HCl و NaOH یک دهم نرمال، pH تنظیم شد. سپس دوز مشخصی از جاذب وزن شده و به نمونه

حداقل راندمان حذف در  $pH=11$  و برابر با  $55/28$  درصد بوده است.



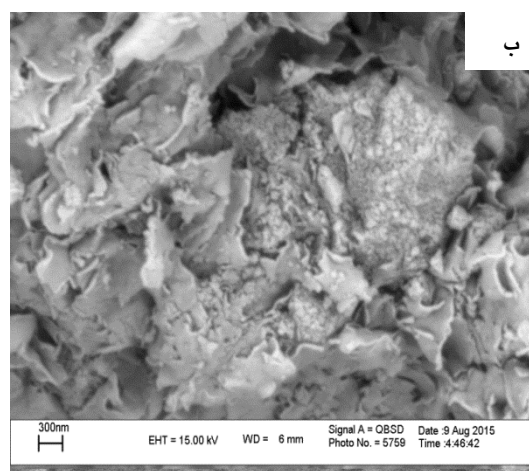
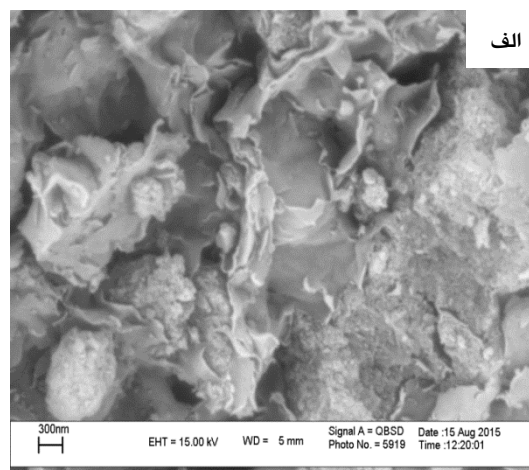
شکل ۳. اثر pH اولیه محلول بر حذف سفالکسین توسط  $TiO_2/GLM$  (زمان ۶۰ دقیقه، غلظت سفالکسین  $25\text{ mg/l}$ ، سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه، دوز  $4\text{ g/l}$ )

این تماس با توجه به شکل ۴ با افزایش زمان تماس، راندمان حذف افزایش داشته است. به طوری که با افزایش زمان تماس از ۱۵ به ۶۰ دقیقه، راندمان حذف از  $63/65$  درصد به  $79/67$  درصد رسیده است. شیب افزایش راندمان حذف تا زمان ۶۰ دقیقه بالا بوده و از این زمان تا ۱۸۰ دقیقه، راندمان حذف با شیب ملایم‌تری در حال افزایش می‌باشد.



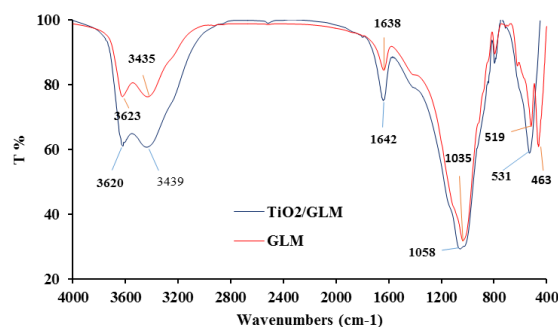
شکل ۴. اثر زمان تماس بر حذف سفالکسین توسط  $TiO_2/GLM$  ( $pH=7$ ، غلظت سفالکسین  $25\text{ mg/l}$ ، سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه، دوز  $4\text{ g/l}$ )

غلظت اولیه. شکل ۵ نشان‌دهنده اثر تغییرات غلظت اولیه سفالکسین بر روی راندمان حذف و همچنین ظرفیت جذب  $TiO_2/GLM$  می‌باشد. همان‌طور که از روی شکل مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت اولیه سفالکسین، راندمان حذف روندی کاهشی داشته و ظرفیت جذب یک روندی معکوس را



شکل ۱. تصاویر SEM از  $TiO_2/GLM$  قبل از جذب سفالکسین

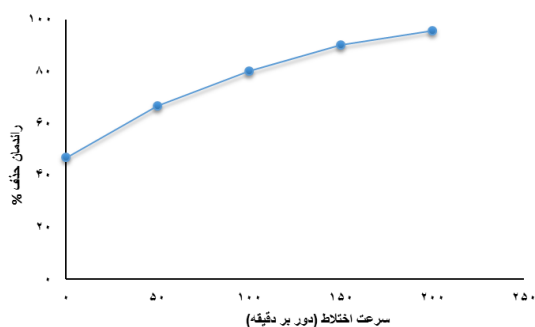
(الف) و  $TiO_2/GLM$  بعد از جذب سفالکسین (ب).



شکل ۲. طیف FTIR مربوط به  $TiO_2/GLM$  و GLM

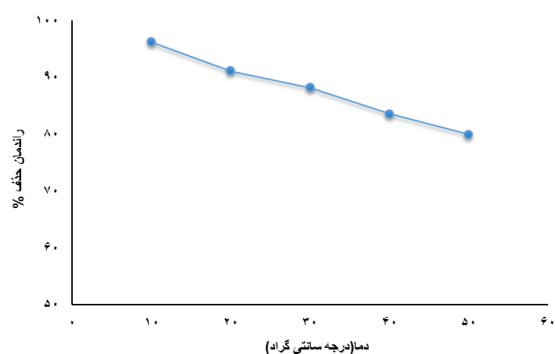
اثر pH اولیه محلول شکل ۳ بیانگر نتایج اثر pH اولیه محلول بر راندمان حذف سفالکسین توسط  $TiO_2/GLM$  می‌باشد. همان‌طور که مشخص است، با افزایش pH، راندمان حذف روندی کاهشی را نشان می‌دهد. بیش‌ترین راندمان حذف در  $pH=2$  صورت گرفته که برابر با  $90/08$  درصد و

نشان می‌دهد. راندمان حذف برای غلظت اولیه  $25\text{mg/L}$  برابر با  $79/67\%$  درصد بوده که با افزایش غلظت اولیه سفالکسین به  $200\text{mg/L}$ ، به  $50/06\%$  درصد کاهش یافته است اما ظرفیت جذب  $\text{TiO}_2/\text{GLM}$  در غلظت اولیه  $25\text{mg/L}$  سفالکسین برابر با  $4/9\text{ mg/g}$  بوده که با افزایش غلظت اولیه سفالکسین به  $200\text{mg/L}$ ، به  $24/53\text{ mg/g}$  رسیده است.



شکل ۷. اثر سرعت اختلاط بر حذف سفالکسین توسط  $\text{TiO}_2/\text{GLM}$  (زمان ۶۰ دقیقه، غلظت سفالکسین  $25\text{mg/L}$ ،  $\text{pH}=2$ ، دوز  $4\text{g/l}$ )

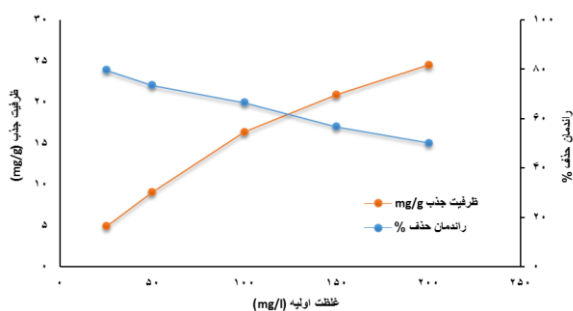
تأثیر ۸ ما نتایج تأثیر دما با توجه به راندمان حذف در شکل ۸ نشان داده شده است. با افزایش دما کارایی حذف کاهش یافته است به طوری که حداکثر راندمان حذف در دمای  $10^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد با مقدار  $96/2\%$  درصد و حداقل راندمان حذف در دمای  $50^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد با مقدار  $79/96\%$  درصد به دست آمده است.



شکل ۸. اثر دما بر حذف سفالکسین توسط  $\text{TiO}_2/\text{GLM}$  (زمان ۶۰ دقیقه، غلظت سفالکسین  $25\text{mg/L}$ ،  $\text{pH}=2$ ، سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه، دوز  $4\text{g/l}$ )

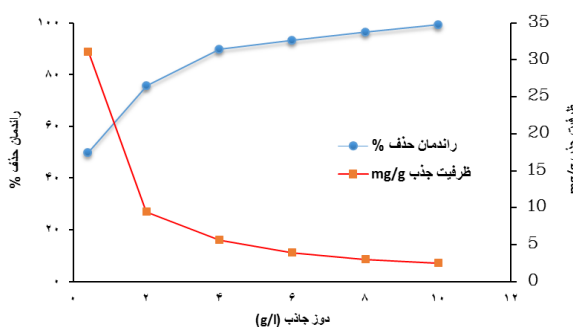
ایزوترم جذب برای بررسی ایزوترم جذب از دو مدل متداول لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد که نتایج آن در شکل

نشان می‌دهد. راندمان حذف برای غلظت اولیه  $25\text{mg/L}$  برابر با  $79/67\%$  درصد بوده که با افزایش غلظت اولیه سفالکسین به  $200\text{mg/L}$ ، به  $50/06\%$  درصد کاهش یافته است اما ظرفیت جذب  $\text{TiO}_2/\text{GLM}$  در غلظت اولیه  $25\text{mg/L}$  سفالکسین برابر با  $4/9\text{ mg/g}$  بوده که با افزایش غلظت اولیه سفالکسین به  $200\text{mg/L}$ ، به  $24/53\text{ mg/g}$  رسیده است.



شکل ۵. اثر تغییرات غلظت اولیه سفالکسین بر فرایند جذب ( $\text{pH}=7$ ، سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه، زمان ۶۰ دقیقه و دوز  $4\text{g/l}$ )

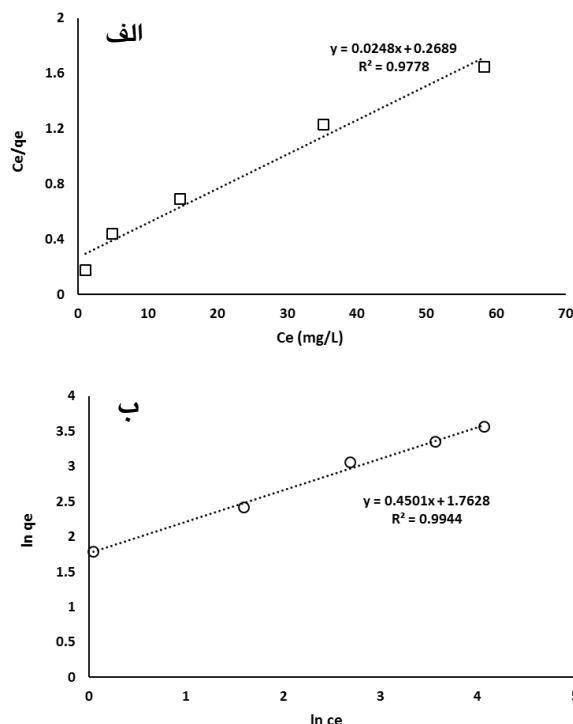
جاذب با توجه به شکل ۶ مشخص می‌شود که با افزایش دوز جاذب مورد استفاده، راندمان حذف روندی افزایشی داشته در صورتی که ظرفیت جذب روندی نزولی را نشان می‌دهد. از روی این شکل مشاهده می‌شود که با افزایش دوز جاذب از  $0/4\text{ g}$  به  $10\text{g/L}$ ، راندمان حذف از  $49/84\%$  درصد به  $99/24\%$  درصد افزایش یافته است، در صورتی که با همین وضعیت، ظرفیت جذب از  $31/15\text{ mg/g}$  به  $2/48\text{ mg/g}$  رسیده است.



شکل ۶. اثر دوز جاذب بر حذف سفالکسین توسط  $\text{TiO}_2/\text{GLM}$  ( $\text{pH}=2$ ، سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه، زمان تماس ۶۰ دقیقه و غلظت سفالکسین  $25\text{mg/L}$  میلی‌گرم در لیتر)

همان‌طور که مشخص است پس از بارگذاری نانوذرات  $TiO_2$  بر روی GLM، اکثر گروه‌های عاملی به طور چشم‌گیری افزایش یافته و در بعضی موارد جابه‌جایی‌هایی در پیک‌ها صورت گرفته است به عنوان مثال پیک قوی  $3623$  به  $3620$  و پیک  $3435$  به  $3439$  شیف‌ت کرده است. از جمله مهم‌ترین این پیک‌ها می‌توان به طیف  $3700$  تا  $3000$  که نشان‌دهنده‌ی گروه هیدروکسیل به شکل آزاد و باند شده است اشاره نمود. علاوه بر این‌ها می‌توان به پیک بسیار قوی نزدیک به  $1050$  که بیانگر گروه‌های  $SiO_4$  و  $AlSiO_4$  و هم‌چنین باند  $530$  تا  $460$  که بیانگر  $Si-O$  و  $Al-O$  می‌باشد نیز اشاره نمود [29]. به طور کلی این تغییرات نشان‌دهنده‌ی وجود نانوذرات و تغییرات به وجود آمده در کمیت و نوع گروه‌های عاملی موجود بر روی GLM می‌باشد. کارایی فرایند جذب وابسته به مقدار pH می‌باشد زیرا pH سبب تغییر بار سطحی جاذب می‌شود [3]. با توجه به  $pH_{ZPC}$  که مقدار آن  $7/9$  به دست آمده است مشخص می‌گردد که بار سطحی جاذب در pH های قلیایی منفی و در pH های اسیدی مثبت می‌باشد در نتیجه با کاهش pH مقدار بار مثبت سطح جاذب افزایش یافته و متعاقباً تمایل جاذب به جذب یون‌های سفالکسین محلول، که به علت دارا بودن پیوند هیدروکسید آمین دارای بار منفی می‌باشند بیش‌تر شده و راندمان حذف افزایش پیدا می‌کند (H.R. pouretedal و همکارش در مطالعه‌ای که بر روی حذف آموکسی‌سیلین، سفالکسین، تتراسایکلین و پنی‌سلین G از محلول‌های آبی توسط کربن فعال تهیه شده از چوب تاک انجام دادند، به این نتیجه دست یافتند که بالاترین کارایی جذب آنتی‌بیوتیک‌ها از محیط آبی، در pH برابر با 2 صورت گرفته است [30] که با نتیجه‌ی مطالعه‌ی ما نیز همخوانی دارد. زمان تماس یک پارامتر کلیدی است زیرا زمان رسیدن به تعادل بسیار حائز اهمیت است [31، 7]. از این‌رو نانوذرات اکسید تیتانیوم بارگذاری شده بر روی خاک سبز در حضور پرمنگنات پتاسیم با محلول 25 میلی‌گرم بر لیتر سفالکسین در تماس قرار داده شد و در زمان‌های مختلف مقادیر ظرفیت جذب محاسبه گردید (شکل 5). با توجه به این‌که در

9 مشاهده می‌شود. شکل 9 الف بیانگر ایزوترم لانگمویر بوده و شکل 9 ب بیانگر ایزوترم فروندلیچ می‌باشد. با توجه به ضریب رگرسیون مدل‌ها مشخص می‌شود که  $R^2$  ایزوترم فروندلیچ ( $R^2=0/994$ ) بالاتر از  $R^2$  ایزوترم لانگمویر ( $R^2=0/977$ ) می‌باشد. در نتیجه مشخص می‌شود که فرایند جذب سفالکسین بر روی  $TiO_2/GLM$  از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند.



شکل 9. جذب سفالکسین بر روی  $TiO_2/GLM$  مدل ایزوترم لانگمویر (الف) و مدل ایزوترم فروندلیچ (ب)

## بحث و نتیجه‌گیری

همان‌طور که در شکل 1 الف دیده می‌شود، سطح مونت موریلونیت بارگذاری شده با نانوذرات دی اکسید تیتانیوم دارای ناهمواری‌های فراوانی بوده و برجستگی‌های فلسمانندی دارد که نشان‌دهنده‌ی نقش پرمنگنات پتاسیم بر ایجاد تغییرات بر ساختار سطح مونت موریلونیت سبز می‌باشد. شکل 1 (ب) نشان می‌دهد که پس از جذب سفالکسین تغییرات چندانی بر روی سطح جاذب ایجاد نشده است و همان ناهمواری‌ها بر روی جاذب وجود دارد که می‌تواند احتمال احیا و استفاده‌ی مجدد از جاذب را مورد تایید قرار دهد.

مطالعه میزان دوز جاذب از ۱ تا ۱۰ گرم بر لیتر متغیر بود و نتایج نشان داد که با افزایش دوز جاذب، راندمان حذف روندی صعودی داشته، در صورتی که ظرفیت جذب از یک روندی نزولی تبعیت نموده است. نتایج این تحقیق با مطالعات سایر محققین از جمله Boshir و همکاران [۷]، Samarghandi و همکاران [۳] و هم‌چنین Khosravi و همکاران [۳۲] مطابقت داشته دارد. دلیل افزایش راندمان با بالا بردن دوز جذب می‌تواند این‌گونه بیان گردد که در دوزهای بالاتر، سطوح و محل‌های جذب بیش‌تری در اختیار ملکول‌های ماده جذب‌شونده قرار می‌گیرد، در نتیجه ملکول‌های ماده جذب‌شونده به‌طور سریع‌تری بر روی سریع‌الجذب‌ترین سطوح قرار گرفته و راندمان حذف بالاتر می‌رود اما به دلیل این‌که با افزایش دوز جاذب و ثابت بودن غلظت ماده جذب‌شونده، نسبت ماده جذب‌شونده به جاذب کاهش می‌یابد، در نتیجه ظرفیت جذب یک روندی نزولی را در پی خواهد داشت. به عبارتی بخش اعظمی از سطوح روی سطح جاذب بدون تماس با ماده جذب‌شونده باقی خواهند ماند که این امر سبب می‌شود تا دوزهای پایین‌تر به عنوان دوز بهینه در نظر گرفته شود [۳، ۳۱، ۳۳، ۳۴]. نتایج به‌دست آمده از شکل ۷ بیانگر افزایش راندمان حذف با افزایش سرعت اختلاط می‌باشد، که به علت افزایش تحرک و جابه‌جایی جاذب می‌باشد [۳۵] نتایج مطالعه‌ی Samarghandi و همکاران افزایش راندمان حذف با افزایش سرعت اختلاط را تایید می‌نماید [۳]. با توجه به شکل ۸ جذب سفالکسین در درجه حرارت پایین‌تر مطلوب می‌باشد، فرایند جذب یک فرایند گرمازا است که Jin Zhang در مطالعه‌ی حذف فنل از آب با کربن فعال گرانولی اصلاح شده با پرمنگنات پتاسیم به همین نتایج دست یافتند [۳۶]. هم‌چنین Moussavi و همکاران در مطالعه‌ی آماده‌سازی، شناسایی و پتانسیل جذب  $NH_4Cl$  ناشی از کربن فعال برای حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین از آب، دلیل کاهش جذب با افزایش دما را مربوط به جداشدن آلاینده از سطح جاذب و ورود دوباره به محلول بیان کردند [۳۷]. نتایج آزمایش ایزوترم جذب نشان

زمان‌های اولیه‌ی تماس، تعداد سایت‌های فعال در دسترس سطح جاذب زیاد می‌باشد و مقدار جذب آلاینده به سطح جاذب زیاد خواهد بود و اما با گذشت زمان به دلیل اشباع برخی از سایت‌های واکنشی حذف آلاینده آهسته‌تر اتفاق می‌افتد و زمان رسیدن به تعادل زیاد می‌شود [۱۶]. Samarghand و همکاران در مطالعه‌ی جذب سفالکسین از محلول آبی با استفاده از زئولیت طبیعی و زئولیت پوشش داده شده با نانوذرات اکسید منگنز، به این نتیجه دست یافتند که سایت‌های فعال موجود در سطح جاذب در زمان ۱۲۰ دقیقه به حالت اشباع خود رسیدند [۳]. نتایج حاصل از بررسی تاثیر تغییرات غلظت اولیه سفالکسین نشان داد که با افزایش غلظت اولیه راندمان حذف روندی نزولی داشته و ظرفیت جذب یک روندی افزایشی را نشان می‌دهد که نتایج این تحقیق با مطالعات سایر محققین از جمله Samarghandi و همکاران [۳] و poureteda و همکاران [۳۰] مطابقت دارد. در غلظت‌های پایین ماده جذب‌شونده، نسبت ملکول‌های آلاینده به محل‌های در دسترس روی سطح جاذب پایین بوده، در نتیجه ماده جذب‌شونده با راندمان بالاتری بر روی این سطوح جذب می‌شوند ولی با افزایش غلظت ماده جذب‌شونده در داخل محلول، نسبت محل‌های در دسترس روی سطح جاذب نسبت به ملکول‌های ماده جذب‌شونده کم‌تر می‌شود، در نتیجه ملکول‌های ماده جذب‌شونده با سرعت کم‌تری به سمت سطوح داخلی جاذب نفوذ کرده و در نهایت راندمان جذب فرایند روندی کاهشی را نشان خواهد داد [۳، ۳۲]. با افزایش غلظت اولیه ماده جذب‌شونده، احتمال تماس محل‌های در دسترس روی سطح جاذب با ماده جذب‌شونده بیش‌تر می‌شود، که این امر سبب می‌شود آب ثابت بودن زمان تماس و دوز جاذب، ظرفیت جذب افزایش یابد. از طرفی با افزایش غلظت ماده جذب‌شونده، احتمال نفوذ و تماس ماده جذب‌شونده با محل‌های فعال سطوح داخلی جاذب نیز افزایش می‌یابد که این امر نیز سبب می‌شود میزان ماده جذب شده بر روی جاذب موجود افزایش یابد [۳۲، ۳۳] مقدار دوز جاذب نقش مهمی را در جذب و تبادل یونها ایفا می‌کند [۳۱]. در این

## منابع

- [1] Ajoudanian N, Nezamzadeh-Ejhih A. Enhanced photocatalytic activity of nickel oxide supported on clinoptilolite nanoparticles for the photodegradation of aqueous cephalixin. *Mate Sci Semiconductor Proc* 2015; 36: 162-169.
- [2] Liu H, Liu W, Zhang J, Zhang C, Ren L, Li Y. Removal of cephalixin from aqueous solutions by original and Cu(II)/Fe(III) impregnated activated carbons developed from lotus stalks Kinetics and equilibrium studies. *J Hazard Mater* 2011; 185: 1528-1535.
- [3] Samarghandi MR, Al-Musawi TJ, Mohseni-Bandpi A, Zarrabi M. Adsorption of cephalixin from aqueous solution using natural zeolite and zeolite coated with manganese oxide nanoparticles. *J Molecul Liquids* 2015; 211: 431-441.
- [4] Legnoverde MS, Simonetti S, Basaldella EI. Influence of pH on cephalixin adsorption onto SBA-15 mesoporous silica: Theoretical and experimental study. *Appl Surface Sci* 2014; 300: 37-42.
- [5] Aksu Z, Tunç Ö. Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon. *Proc Biochem* 2005; 40: 831-847.
- [6] Ahmed MJ, Theydan SK. Adsorption of cephalixin onto activated carbons from Albizia lebeck seed pods by microwave-induced KOH and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activations. *Chem Eng J* 2012; 211-212: 200-207.
- [7] Ahmed MB, Zhou JL, Ngo HH, Guo W. Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges. *Sci Total Environ* 2015; 532: 112-126.
- [8] Ncibi MC, Sillanpaa M. Optimized removal of antibiotic drugs from aqueous solutions using single, double and multi-walled carbon nanotubes. *J Hazard Mater* 2015; 298: 102-110.
- [9] Pirsaeheb M, Dargahi A, Hazrati S, Fazlzadehdavil M. Removal of diazinon and 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) from aqueous solutions by granular-activated carbon. *Desalination and Water Treatment* 2014; 52: 4350-4355.
- [10] Uslu H, Datta D, Azizian S. Separation of chromium (VI) from its liquid solution using new montmorillonite supported with amine based solvent. *J Mol Liquids* 2016; 215: 449-453.
- [11] Wang G, Hua Y, Su X, Komarneni S, Ma S, Wang Y. Cr(VI) adsorption by montmorillonite nanocomposites. *Appl Clay Sci* 2016; 124-125: 111-118.
- [12] Kadoura A, Narayanan Nair AK, Sun S. Adsorption of carbon dioxide, methane, and their mixture by montmorillonite in the presence of water. *Microporous and Mesoporous Materials* 2016; 225: 331-341.
- [13] Lyu B, Gao J, Ma J, Gao D, Wang H, Han X. Nanocomposite based on erucic acid modified montmorillonite/sulfited rapeseed oil: Preparation and application in leather. *Appl Clay Sci* 2016; 121-122: 36-45.
- [14] Olad A, Nosrati R, Najjari H, Nofouzi K. Preparation and investigation of hydrophilic, photocatalytic, and antibacterial polyacrylic latex coating containing nanostructured TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>+</sup>-exchanged-montmorillonite composite material. *Appl Clay Sci* 2016; 123: 156-165.
- [15] Badran MM, Harisa GI, AlQahtani SA, Alanazi FK, Zoheir KM. Pravastatin-loaded chitosan nanoparticles: Formulation, characterization and cytotoxicity studies. *J Drug Delivery Sci Technol* 2016; 32: 1-9.
- [16] Ghaedi M, Rahimi MR, Ghaedi AM, Tyagi I, Agarwal S, Gupta VK. Application of least squares support vector regression and linear multiple regression for modeling removal of methyloange onto tin oxide

داد فرایند جذب با مدل لانگمویر همخوانی کمتری دارد. مدل لانگمویر بیان‌کننده تک لایه‌ای بودن فرایند جذب می‌باشد [۳۸] و مدل فروندلیچ بیانگر جذب چند لایه‌ای ماده جذب‌شونده بر روی سطح جاذب است [۳۲]. در نتیجه مشخص می‌شود که جذب سفالکسین بر روی سطح TiO<sub>2</sub>/GLM به صورت ناهمگن و چندلایه‌ای اتفاق افتاده است. با محاسبه n که ثابت ایزوترم فروندلیچ می‌باشد عدد ۲٫۲ به دست آمد که نشان‌دهنده مطلوبیت جذب سفالکسین بر روی سطح جاذب است [۳۹].

تصاویر SEM نشان داد که سطح TiO<sub>2</sub>/GLM دارای ناهمواری‌های فراوانی بوده که می‌تواند برای جذب مناسب باشد. هم‌چنین آزمایش FTIR نشان داد که گروه‌های عاملی مهمی بر روی جاذب وجود داشته و بارگذاری TiO<sub>2</sub> بر روی GLM سبب تغییر پیک‌های موجود بر روی GLM شده است. بالاترین راندمان حذف در pH برابر با ۲ به دست آمد و با افزایش زمان تماس، دوز جاذب و سرعت اختلاط، راندمان حذف روندی افزایشی داشته و با افزایش غلظت اولیه سفالکسین و هم‌چنین افزایش دما روند کاهش راندمان حذف مشاهده گردید. داده‌های آزمایشات جذب نشان داد که فرایند جذب از مدل فروندلیچ تبعیت نموده و جذب سفالکسین بر روی جاذب به صورت چند لایه‌ای می‌باشد. به طور کلی با توجه به راندمان بالا و هم‌چنین مشخصات جاذب، می‌توان گفت که TiO<sub>2</sub>/GLM می‌تواند به عنوان یک جاذب موثر و مقرون به صرفه برای حذف سفالکسین محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

## تشکر و قدردانی

این طرح با حمایت مادی و معنوی کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی اردبیل انجام گردیده است و بدین وسیله از زحمات معاونت پژوهشی و سرپرست کمیته تحقیقات کمال تشکر و قدردانی را داریم.



- [28] Pouretedal H, Sadegh N. Effective removal of amoxicillin, cephalexin, tetracycline and penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. *J Water Proc Engin* 2014; 1: 64-73.
- [29] Mena-Duran C, Kou MS, Lopez T, Azamar-Barrios J, Aguilar D, Dominguez M, et al. Nitrate removal using natural clays modified by acid thermoactivation. *Appl Surf Sci* 2007; 253: 5762-5766.
- [30] Pouretedal HR, Sadegh N. Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. *J Water Proc Engin* 2014; 1: 64-73.
- [31] Nezamzadeh-Ejehieh A, Tavakoli-Ghinani S. Effect of a nano-sized natural clinoptilolite modified by the hexadecyltrimethyl ammonium surfactant on cephalexin drug delivery. *Comptes Rendus Chimie* 2014; 17: 49-61. (Persian).
- [32] Khosravi R, Fazlzadehdavil M, Barikbin B, Taghizadeh AA. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by granular and powdered Peganum Harmala. *Appl Surface Sci* 2014; 292: 670-677.
- [33] Rahmani AR, Shabanloo A, Fazlzadeh M, Poureshgh Y. Investigation of operational parameters influencing in treatment of dye from water by electro-Fenton process. *Desalination and Water Treatment* 2016; 1-8.
- [34] Abdoallahzadeh H, Alizadeh B, Khosravi R, Fazlzadeh M. Efficiency of EDTA modified nanoclay in removal of humicAcid from aquatic solutions. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2016; 26: 111-125.
- [35] Albadarin AB, Mangwandi C, Al-Muhtaseb AaH, Walker GM, Allen SJ, Ahmad MN. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. *Chem Engin J* 2012; 179: 193-202.
- [36] Zhang J. Phenol removal from water with potassium permanganate modified granular activated carbon. *J Environment Protect* 2013; 041: 411-417.
- [37] Moussavi G, Alahabadi A, Yaghmaeian K, Eskandari M. Preparation, characterization and adsorption potential of the NH<sub>4</sub>Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. *Chem Engin J* 2013; 217: 119-128.
- [38] Zarrabi M, Noori Sepehr M, Amrollahi M, Taghavi M. Biosorption of fluoride by apple pulp from aqueous solution. *Koomesh* 2015; 16: 213-219. (Persian).
- [39] Ghaneian MT, Jamshidi B, Amrollahi M, Dehvari M, Taghavi M. Application of biosorption process by pomegranate seed powder in the removal of hexavalent chromium from aqueous environment. *Koomesh* 2014; 15: 206-211. (Persian).
- nanoparticles loaded on activated carbon and activated carbon prepared from Pistacia atlantica wood. *J Colloid Interface Sci* 2016; 461: 425-434.
- [17] Jiang HM, Yan ZP, Zhao Y, Hu X, Lian HZ. Zincon-immobilized silica-coated magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for solid-phase extraction and determination of trace lead in natural and drinking waters by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta* 2012; 94: 251-256.
- [18] Lu D, Fang P, Liu X, Zhai S, Li C, Zhao X, et al. A facile one-pot synthesis of TiO<sub>2</sub>-based nanosheets loaded with Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> nanoparticles with enhanced visible light-driven photocatalytic performance for removal of Cr (VI) or RhB. *Appl Catalysis B: Environmental* 2015; 179: 558-573.
- [19] Nishikawa M, Fukuda M, Nakabayashi Y, Saito N, Ogawa N, Nakajima T, et al. A method to give chemically stabilities of photoelectrodes for water splitting: Compositing of a highly crystallized TiO<sub>2</sub> layer on a chemically unstable Cu<sub>2</sub>O photocathode using laser-induced crystallization process. *Appl Surface Sci* 2016; 363: 173-180.
- [20] Sun B, Zhou G, Gao T, Zhang H, Yu H. NiO nanosheet/TiO<sub>2</sub> nanorod-constructed p-n heterostructures for improved photocatalytic activity. *Appl Surface Sci* 2016; 364: 322-331.
- [21] Parastar S, Nasser S, Borji SH, Fazlzadeh M, Mahvi AH, Javadi AH, et al. Application of Ag-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticle prepared by photodeposition method for nitrate photocatalytic removal from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment* 2013; 51: 7137-7144.
- [22] Shi Q, Zhang J, Zhang C, Nie W, Zhang B, Zhang H. Adsorption of Basic Violet 14 in aqueous solutions using KMnO<sub>4</sub>-modified activated carbon. *J Colloid Interface Sci* 2010; 343: 188-193.
- [23] Chen LP, Gao YH, Liu XL. Influences of KMnO<sub>4</sub> on the syntheses and properties of CaWO<sub>4</sub> thin films prepared by galvanic cell methods. *Mater Chem Phys* 2014; 146: 363-368.
- [24] Zhang Y, Wang Y, Zhou L. Influence of excess KMnO<sub>4</sub> on the adsorption of powdered activated carbon. *Chem Eng J* 2013; 226: 279-285.
- [25] Hashem FS. Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Bentonite Nanocomposite. *Hydroly Current Res* 2012; 3(5): 2-6.
- [26] Khosravi R, Fazlzadeh M, Samadi Z, Mostafavi H, Taghizadeh A, Dorri H. Investigation of Phenol Adsorption from Aqueous Solution by Carbonized Service Bark and Modified-Carbonized Service Bark by ZnO. *J Health* 2013; 4: 21-30. (Persian).
- [27] Ncibi MC, Sillanpää M. Optimized removal of antibiotic drugs from aqueous solutions using single, double and multi-walled carbon nanotubes. *J Hazard Mater* 2015; 298: 102-110.

## Removal of cephalexin using green montmorillonite loaded with TiO<sub>2</sub> nanoparticles in the presence potassium permanganate from aqueous solution

Mehdi Fazlzadeh (M.Sc)<sup>1</sup>, Ali Ahmadfazeli (B.Sc)<sup>1</sup>, Athar Entezari (B.Sc)<sup>2</sup>, Ali Shaegi (B.Sc)<sup>1</sup>, Rasoul Khosravi (Ph.D Student)<sup>\*3</sup>

1- Deot. Environmental Health Engineering, School of Health, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran

2 - Student research committee, School of Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran

3 - Student research committee, School of Health, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran

(Received: 3 Oct 2016; Accepted: 29 Nov 2016)

**Introduction:** Because of the disadvantages of antibiotics in the ecosystem, it must remove before discharging wastewater containing them into the environment by an effective process. The aim of this study was cephalexin removal by local green montmorillonite loaded with TiO<sub>2</sub> nanoparticles (TiO<sub>2</sub>/GLM) in the presence of potassium permanganate.

**Materials and Methods:** This experimental study was performed in batch. In this study, green montmorillonite found in the area of Ardabil sarcham used as base absorbent and to improve the efficiency of cephalexin removal stabilized TiO<sub>2</sub> nanoparticles on it using potassium permanganate. Then, the most important variables affecting the process have been investigated. Scanning electron microscope (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) tests used to investigate absorbent surface morphology and functional groups on the adsorbent respectively. The samples were analyzed by a spectrophotometer and data analysis was performed using Excel software.

**Results:** SEM images showed that the absorbent surface has a high roughness and FTIR test showed change the functional groups because loading of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. the optimal condition was pH = 5, detention time= 60 min and adsorbent dose = 4 g/l for initial Cephalexin concentration of 25 mg/l. Also the results showed by decreasing temperature, removal efficiency was increased.

**Conclusion:** Due to the high efficiency of TiO<sub>2</sub>/GLM in the absorption of cephalexin as well as its morphology did not change after adsorption process, we can say that this adsorbent can be used as a cheap and efficient absorbent for the removal of cephalexin used.

**Keywords:** Cephalexin, Montmorillonite, Adsorption, Antibiotics

\* Corresponding author. Tel: +98 65 33513428

khosravi.r89@gmail.com