

## مقاله پژوهشی

مجله دانشگاه علوم پزشکی رفسنجان

دوره ۱۵، اردیبهشت ۱۳۹۵، ۱۱۴-۱۰۱

## مطالعه ایزوترمی و سینتیکی جذب سطحی پنی سیلین G از محلول های آبی با استفاده از کانولای اصلاح شده

داوود بلارک<sup>۱</sup>، فردوس کرد مصطفی پور<sup>۲</sup>، عطاالله رخس خورشید<sup>۳</sup>

دریافت مقاله: ۹۴/۱۰/۹ ارسال مقاله به نویسنده جهت اصلاح: ۹۴/۱۲/۱۵ دریافت اصلاحیه از نویسنده: ۹۵/۱/۱۷ پذیرش مقاله: ۹۵/۱/۲۴

## چکیده

زمینه و هدف: آنتی بیوتیک ها یکی از منابع آلوده کننده محیط زیست در سال های اخیر هستند که برای سلامتی انسان و محیط زیست مضر می باشند. بنابراین، هدف از این مطالعه بررسی جذب پنی سیلین G با استفاده از کانولای اصلاح شده می باشد.

مواد و روش ها: این مطالعه یک تحقیق تجربی- آزمایشگاهی بود که به صورت ناپیوسته انجام شد. تأثیر پارامترهای مختلف شامل زمان تماس، pH، غلظت اولیه پنی سیلین G و دوز جاذب بررسی و ایزوترم ها و سنتیک های جذب تعیین شد. غلظت باقیمانده پنی سیلین G با روش هیدروکسیل آمین توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۱۵ نانومتر خوانده شد. نمونه ها با سه بار تکرار مورد آزمون و با استفاده از نرم افزار SPSS نسخه ۱۸ تجزیه و تحلیل شدند.

یافته ها: یافته های این تحقیق نشان داد که pH معادل ۳، غلظت اولیه پنی سیلین G ۱۰ میلی گرم بر لیتر، دوز جاذب ۵ گرم بر لیتر، زمان تماس ۷۵ دقیقه به عنوان شرایط بهینه تعیین شدند. در بهترین شرایط میزان حذف پنی سیلین G برابر با ۹۹/۱٪ بود. نتایج مطالعه جذب بیشترین همبستگی را با مدل Langmuir و سنتیک درجه دو نشان داد و حداکثر ظرفیت جذب براساس مدل Langmuir برابر با ۱۱/۴ میلی گرم بر گرم حاصل شد.

نتیجه گیری: براساس نتایج حاصله مشخص شد که جاذب کانولا می تواند به عنوان یک جاذب مؤثر و ارزان در حذف پنی سیلین G از محلول های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه های کلیدی: پنی سیلین G، کانولا، ایزوترم های جذب، سینتیک

۱- (نویسنده مسئول) مربی گروه مهندسی بهداشت محیط- مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران

تلفن: ۰۵۴-۳۳۲۹۵۸۳۷، دورنگار: ۰۵۴-۳۳۲۹۵۸۳۷، پست الکترونیکی: dbalarak2@gmail.com

۲- دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط- مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران

۳- مربی گروه مهندسی بهداشت محیط- مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران

## مقدمه

مواد دارویی از لحاظ آلودگی محیط زیست، به اندازه سایر آلاینده‌ها مثل آفت‌کش‌ها و علف‌کش‌ها قدمت ندارند؛ ولی در طی دهه اخیر با افزایش استفاده از دارو و بالطبع افزایش تولید مواد دارویی، توجه متخصصان محیط زیست را به خود جلب کرده است [۱-۲]. از آنجایی که مواد شیمیایی دارویی در غلظت‌های بسیار کم می‌باشند و به همین دلیل تهدید محیط زیست، به طوری که تا به حال اطلاعات کافی درباره سرنوشت و اثرات دارویی مواد شیمیایی در محیط زیست و خطرات مرتبط برای انسان و محیط زیست وجود ندارد [۳]. با این حال مطالعات اخیر نشان داد که مقادیر قابل توجهی از این ترکیبات و متابولیت‌های آنها به عنوان زائدات وارد پساب شده و تصفیه آن قبل از تخلیه به محیط زیست ضروری بنظر می‌رسد [۴-۵].

مواد دارویی از دو مسیر وارد سیکل آبی می‌شوند. مسیر اول که روش صنعتی می‌باشد، شامل چهار مرحله فرآیندهای تولید، سنتز شیمیایی، تخمیر و استخراج است که اغلب فاضلاب‌هایی با غلظت بالا تولید می‌کنند [۶]. مسیر دوم از طریق خرید و استفاده مردم از داروها و دوریز زائدات و دفع آنتی‌بیوتیک‌های مصرفی از طریق ادرار و مدفوع به فاضلاب (۹۰٪ آنتی‌بیوتیک‌های مصرفی از طریق ادرار و مدفوع دفع می‌شوند) می‌باشد [۷-۸].

آنتی‌بیوتیک‌ها گروه بزرگی از مواد دارویی هستند که به طور گسترده در درمان عفونت‌های پزشکی، دامپزشکی و در کشاورزی استفاده می‌شوند [۹-۱۰]. آنتی‌بیوتیک‌ها حدود ۱۰ تا ۱۵٪ از مصرف داروها را به خود اختصاص

می‌دهند و دارای اثرات پایدار در محیط زیست می‌باشند [۱۱]. مطالعات اخیر نشان می‌دهد که مواد دارویی به طور کامل در تصفیه‌خانه فاضلاب حذف نمی‌شوند و به محیط‌های آبی راه می‌یابند [۱۲]. همچنین وجود ترکیبات دارویی در فاضلاب صنعتی اثبات شده است [۱۳]. بنابراین لزوم حذف مواد دارویی قبل از ورود آنها به تصفیه‌خانه فاضلاب به دلیل آسیب به میکروب‌های فعال در تصفیه لازم و ضروری می‌باشد [۱۴].

پنی‌سیلین G از قارچی بنام پنی‌سیلیوم تولید می‌گردد و در درمان بیماری‌های مختلفی مانند سفلیس، عفونت‌های استافیلوکوکی و استرپتوکوکی بسیار مؤثر است؛ بنابراین این دارو به دلیل تولید بالا و کاربرد زیاد آن در درمان بیماری‌ها بسیار مورد توجه مسئولان بهداشتی بوده است [۱۵]. پنی‌سیلین G یا بنزیل پنی‌سیلین که از گروه بتالاکتام می‌باشد [۱۶]، دارای بیشترین فعالیت ضد میکروبی در بین همه آنتی‌بیوتیک‌های طبیعی است و هر سال بیش از ۱۰ تا ۲۰۰ هزار تن از آن به وسیله ۲۰ کشور تولید می‌شود. این دارو به گرما و اسید بسیار حساس بوده و جز اسیدهای ضعیف ( $pK_a=2.75$ ) طبقه‌بندی می‌شود [۱۷].

فرآیند جذب سطحی نیز یکی از معمول‌ترین فرآیندهای مورد استفاده در تصفیه آب و فاضلاب می‌باشد. معمولاً فرآیند جذب سطحی بر روی کربن فعال انجام می‌گیرد و برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها نیز استفاده شده است و دارای راندمان جذب بالای ۹۰٪ می‌باشد که نشان‌دهنده ظرفیت و سطح جذب بالا است [۱۸-۱۹]. ولی با وجود این مزیت‌ها، دارای معایبی مانند هزینه تهیه و احیاء آن و نیاز به نیروی متخصص است که در اکثر مواقع استفاده از آن

حذف پنی سیلین G و تعیین بهترین مدل ایزوترمی و سنتیکی جذب سطحی می‌باشد.

### مواد و روش‌ها

این مطالعه تجربی-آزمایشگاهی بود که به صورت ناپیوسته و در سال ۱۳۹۳ انجام شد. در این مطالعه پنی سیلین G مورد استفاده از شرکت مرک آلمان با وزن مولکولی ۳۳۴/۳۴ گرم بر مول خریداری شد.

ساقه‌های کانولای تازه به عنوان جاذب از محل مزرعه پژوهشی دانشکده کشاورزی تبریز جمع‌آوری و در آزمایشگاه برای از بین بردن ناخالصی رویی، ۳ بار با آب مقطر (هر بار به مدت ۳۰ دقیقه) شسته شد. سپس زیر نور خورشید و در هوای آزاد خشک گردید. نمونه بدست آمده به اندازه‌های یکنواخت آسیاب و سپس با الک استاندارد ۱۰ تا ۱۸ مش الک شد. سپس بیومس خشک شده با استفاده از سولفوریک اسید ۰/۱ مولار برای مدت ۵ ساعت فعال سازی شد. برای از بین بردن اسید، سه بار با آب مقطر دو بار تقطیر شسته شد و در فور در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد در مدت ۲۴ ساعت خشک گردید و تا زمان استفاده در دسیکاتور نگهداری شد [۱۵].

سطح ویژه جاذب با کمک آزمایش توسط Brunauer Emmett Teller (BET) با دستگاه Gemini 2375 شرکت Micromeritics آمریکا تعیین شده است. خصوصیات ظاهری بیومس کانولا با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM یا Scanning Electron Microscope) ساخت شرکت Philips مدل XL30 ساخت کشور آمریکا انجام شد. برای تعیین pH نقطه ایزوالکتریک یا Point of zero  $pH_{pzc}$  (PZC) charge، ۵۰ میلی لیتر از نیترات پتاسیم

را با محدودیت مواجه ساخته است [۲۰]. بنابراین استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت و طبیعی به جای کربن فعال تجاری مورد توجه محققین قرار گرفته است. امروزه محققان مختلفی از جاذب‌های طبیعی از جمله چیتسون، اکسی هیومیلیت، خاکستر فرآر، عدسک آبی، آزولا، کاه جو، کاه گندم و خاک اره برای حذف آلاینده‌های آلی و غیر آلی استفاده می‌کنند [۲۱].

ساقه کانولا یکی از پسماندهای لیگنوسلولزی است که تولید آن در ایران و جهان به دلیل افزایش تولید و مصرف روغن‌های گیاهی در حال افزایش است [۲۲]. مطالعات نشان داده‌اند که در سال ۱۳۸۵، مقدار پسماند لیگنوسلولزی حاصل از کشت و برداشت دانه روغنی کانولا به بیش از ۵۸ هزار تن رسیده است که بخش زیادی از آن در مزارع باقی می‌ماند و یا سوزانده می‌شود [۲۳]. با توجه به فراوانی و در دسترس بودن، جرم حجمی کم و تخلل زیاد، ساقه لیگنوسلولزی کانولا یکی از مهم‌ترین عوامل مؤثر در جذب مواد رنگی است و نشان‌دهنده عوامل مؤثر در جذب می‌باشد [۲۲]. با توجه به خاصیت جذبی گیاهان در بسیاری از کشورهای دنیا از آنها به عنوان جاذب با کارایی بالا و جذب سریع و بدون هزینه برای حذف ترکیبات آلی مثل رنگ‌ها [۲۳-۲۲] و ترکیبات فنل [۲۴] استفاده می‌کنند که نتایج بسیار خوبی داده است و از آنجایی که تا بحال مطالعات کمی در مورد حذف آنتی‌بیوتیک‌ها به خصوص پنی سیلین G انجام شده است که نشان‌دهنده جذب متوسط پنی سیلین G توسط جاذب‌های کربن فعال و عدسک آبی می‌باشد [۱۱، ۱]. بنابراین اهداف اصلی این تحقیق بررسی زمان تماس، pH، غلظت اولیه پنی سیلین G و دوز جاذب بر روی کارایی

زرد-نارنجی است [۱۱]. برای اطمینان از نتایج آزمایش‌ها، تمام مراحل به صورت سه بار تکرار انجام و از میانگین اعداد استفاده شد. برای این کار نرم‌افزار SPSS نسخه ۱۸ بکار برده شد. بنابراین تعداد نمونه‌های مورد نظر با توجه به بهینه بودن پارامترها و تکرار آزمایش‌ها ۷۲ نمونه می‌باشد. برای سنجش ابتدا منحنی کالیبراسیون با ۱۰ غلظت مختلف از پنی‌سیلین G رسم گردید که  $R^2$  آن برابر با ۰/۹۹۸ بود.

در نهایت ظرفیت و راندمان جذب طبق روابط زیر تعیین شد [۲]. در این رابطه R راندمان،  $q_e$  ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم به ازای هر گرم جذب،  $C_0$  غلظت اولیه پنی‌سیلین G بر حسب میلی‌گرم در لیتر،  $C_e$  غلظت پنی‌سیلین G در زمان t بر حسب میلی‌گرم در لیتر M جرم جذب بر حسب گرم، V حجم نمونه بر حسب لیتر می‌باشد.

$$R = \frac{(C_0 - C_e) \times 100}{C_0}$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M}$$

معادله ۳، ۴ و ۵ به ترتیب شکل خطی ایزوترم‌های Langmuir، Freundlich و Tempkin را نشان می‌دهد [۲۶]. در این معادلات  $q_e$  و  $q_m$  به ترتیب ظرفیت جذب در حالت تعادل و ماکزیمم ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم،  $C_e$  غلظت خروجی بر حسب میلی‌گرم در لیتر،  $K_L$  ثابت Langmuir و  $K_F$  و n ثابت‌های ایزوترم Freundlich، B و  $k_t$  نیز ثابت‌های ایزوترم Tempkin می‌باشند.

$$(۳) \text{ Langmuir } \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$$

(۰/۰۱M) به ظروف شیشه‌ای اضافه شد سپس pH محلول در محدوده ۲ تا ۱۰ به وسیله اسیدکلریدریک و هیدروکسید سدیم تنظیم شد. در مرحله بعد ۰/۲g از جاذب به هر کدام از ظروف مورد نظر اضافه، و بر روی شیکر با سرعت ۱۸۰ دور در دقیقه گذاشته شد بعد از سپری شدن ۲۴ ساعت، pH نهایی محلول با استفاده از pH متر اندازه‌گیری شد. نمودار pH اولیه در مقابل pH نهایی رسم گردید و نقطه تلاقی دو منحنی به عنوان pH نقطه ایزوالکتریک معرفی شد [۲۵].

برای انجام آزمایش‌ها از ظروف شیشه‌ای با حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر استفاده شد. اندازه‌گیری جذب با مخلوط کردن مقادیر متفاوتی از دوز جاذب (۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹ و ۱۰ گرم در لیتر) در بشر محتوی محلول پنی‌سیلین G (۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر) و در مقادیر متفاوت pH (۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰ و ۱۱) انجام گرفت (۲۶). محلول‌های آماده شده بر روی شیکر (مدل HS260 ساخت شرکت IKA آلمان) با ۱۸۰ دور در دقیقه و در زمان‌های متفاوت (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۲۰ دقیقه) قرار داده شد. سپس نمونه مورد نظر با ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفوژ (مدل EBA21 ساخت شرکت Hettich آلمان) شد و در آخر غلظت باقیمانده پنی‌سیلین G با استفاده از اسپکتروفتومتری (DR5000) در طول موج ۵۱۵ نانومتر با کاربرد روش هیدروکسیل‌آمین تعیین شد. این روش بر اساس واکنش میان پنی‌سیلین G و هیدروکسیل‌آمین در حضور یوهای فریک است و تولید اسید هیدروکسامید می‌نماید که تولید این اسید همراه با تولید کمپلکس رنگی

درجه اول (۶)

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.3}$$

درجه دوم (۷)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

پخش بین ذره‌ای (۸)

$$q_t = k_{\text{dif}} t^{0.5} + c$$

### نتایج

بیومس کانولا مورد استفاده دارای سطح ویژه ۵۲/۵ متر مربع در هر گرم می‌باشد و این نشان‌دهنده آن است که جاذب دارای سطح ویژه مناسبی برای جذب می‌باشد و حجم کل تخلخل بیومس کانولا برابر با ۰/۰۱۹ سانتی‌متر مکعب بر گرم می‌باشد.

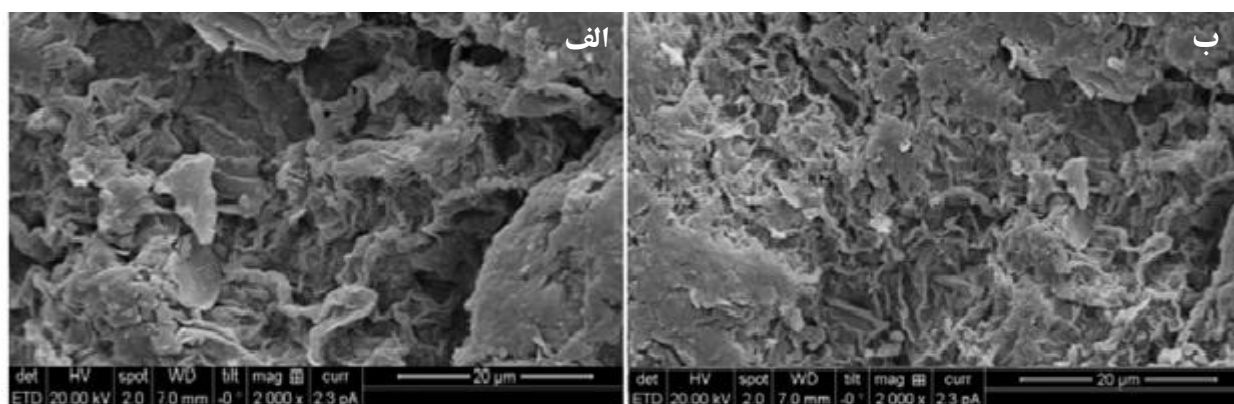
$$\text{Log } q_t = \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Freundlich (۴)}$$

$$+ \log K_F$$

$$q_t = B \ln(k_t) \quad \text{Tempkin (۵)}$$

$$+ B \ln(C_e)$$

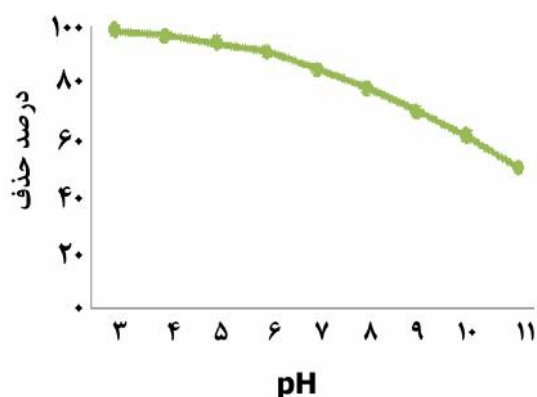
سه مدل سینتیکی در این مطالعه بررسی شد که معادلات آنها در زیر آمده است [۲۷-۲۹]. معادله ۶ و ۷ به ترتیب شکل خطی سینتیک درجه اول و دوم کاذب را نشان می‌دهد. در این معادلات  $q_t$  و  $q_e$  به ترتیب ظرفیت جذب در حالت تعادل و در زمان  $t$  بر حسب میلی‌گرم بر گرم،  $K_1$  و  $K_2$  نیز به ترتیب ضریب ثابت (1/min) می‌باشد. همچنین معادله شماره ۸ سینتیک پخش بین ذره‌ای را نشان می‌دهد در این معادله  $K_{\text{dif}}$  ثابت سرعت سینتیک پخش بین ذره‌ای ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) می‌باشد.



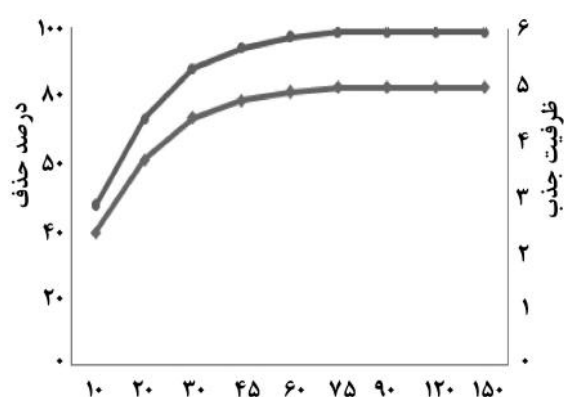
شکل ۱- عکس SEM از جاذب الف: قبل از استفاده ب: بعد از استفاده

نمی‌گیرد. بنابراین زمان تماس ۷۵ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب شد. یکی از مهمترین ویژگی جاذب  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  می‌باشد که در این آزمایش برای بیومس کانولا، برابر با ۶ تعیین شد و در نمودار ۲ نشان داده شده است.

نتایج حاصل از تأثیر زمان تماس بر روی جذب پنی‌سیلین G در نمودار ۱ نشان داده شده است و همانطوری که مشاهده می‌گردد با افزایش زمان تماس تا ۷۵ دقیقه، میزان حذف پنی‌سیلین G افزایش یافت و بعد از ۷۵ دقیقه نمودار به تعادل رسیده و جذبی صورت

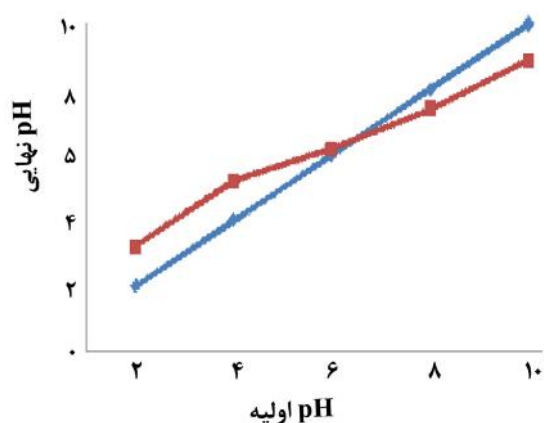


نمودار ۳: تأثیر pH بر روی کارایی حذف (دوز جاذب ۵ گرم در لیتر، غلظت پنی سیلین G ۲۵ میلی گرم در لیتر، زمان تماس ۷۵ دقیقه)



نمودار ۱- تأثیر زمان تماس بر روی کارایی حذف (دوز جاذب ۵ گرم در لیتر، pH=3 و غلظت پنی سیلین ۲۵ میلی گرم در لیتر)

تأثیر غلظت اولیه پنی سیلین G بر روی کارایی حذف، در سیستم مورد مطالعه با تغییر در غلظت اولیه آلاینده بر حسب میلی گرم در لیتر (۱۰-۲۰۰) انجام شد. آزمایش‌ها در pH بهینه ۳ و دوز جاذب ۵ گرم در لیتر، صورت گرفت. در نمودار ۴ نتایج حاصل از تأثیر غلظت اولیه پنی سیلین G نشان داده شده است و همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت پنی سیلین G میزان حذف کاهش می‌یابد به طوری که برای غلظت‌های ۱۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر، میزان حذف در زمان تعادل ۷۵ دقیقه به ترتیب برابر با ۹۹/۱ و ۶۶/۲ می‌باشد. تأثیر دوز اولیه جاذب بر روی کارایی حذف در نمودار ۵ نشان داده شده است و با افزایش مقدار جاذب درصد حذف نیز افزایش می‌یابد.



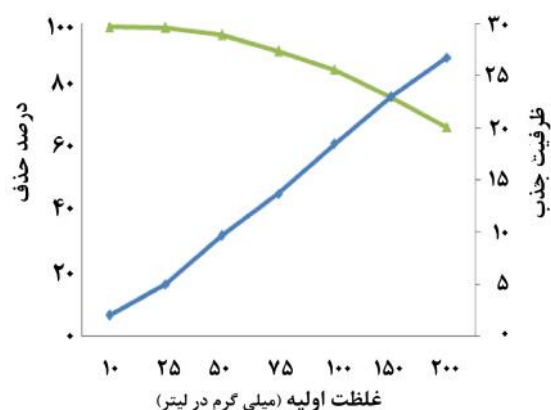
نمودار ۲- منحنی  $pH_{pzc}$  برای جاذب اصلاح شده

برای تعیین pH بهینه، از پنی سیلین G با غلظت ۲۵ میلی گرم در لیتر، با دوز جاذب ۵ گرم در لیتر، زمان تماس ۷۵ دقیقه استفاده شد. نتایج حاصله در نمودار ۳ نشان داده شده است و نتایج این مرحله بیانگر این است که ظرفیت جذب با افزایش pH کاهش یافته است و در بهترین شرایط جذب ۹۸/۹ درصد در pH برابر با ۳ صورت گرفته است.

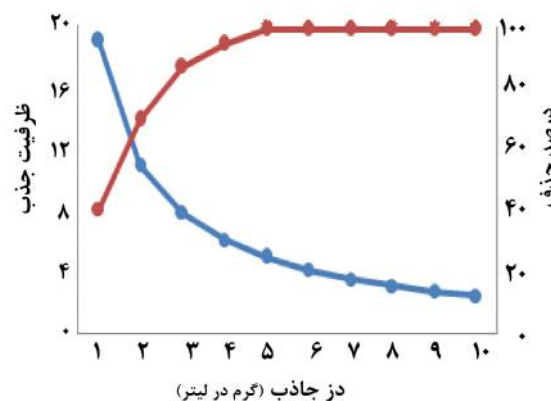
به طوری که با افزایش دوز جاذب از ۱ تا ۵ گرم در لیتر درصد حذف از ۴۰/۴۵ درصد به ۹۹/۱ درصد می‌باشد. اما با افزایش دوز جاذب از ۵ گرم در لیتر به بالا تغییری در درصد حذف مشاهده نمی‌شود، بنابراین دوز جاذب ۵ گرم در لیتر به عنوان دوز بهینه انتخاب شد.

بررسی ایزوترم‌های جذب نشان می‌دهد که از بین ایزوترم‌ها، داده‌های تعادلی از ایزوترم Langmuir با ضریب رگرسیون ۰/۹۹/۸ بهتر از ایزوترم Freundlich و Tempkin به ترتیب با ضریب رگرسیون ۰/۸۴/۵ و ۰/۸۵/۶ پیروی می‌کند.

همچنین بررسی‌ها نشان داد که ضریب رگرسیون برای سینتیک درجه دو برای هر سه غلظت ۵۰ و ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر بالای ۰/۹۹ می‌باشد، اما برای سینتیک درجه اول و پخش بین ذره‌ای کمتر از ۰/۹ است و نشان می‌دهد که سرعت واکنش از سینتیک درجه دو پیروی می‌کند. نتایج حاصل از معادلات ایزوترمی و سینتیکی در جدول ۱ و ۲ نشان داده شده است.



نمودار ۴- تأثیر غلظت اولیه پنی‌سیلین G بر روی کارایی حذف (دوز جاذب ۵ گرم در لیتر،  $pH=3$  و زمان تماس ۷۵ دقیقه)



نمودار ۵- تأثیر دوز جاذب بر روی کارایی حذف (غلظت پنی‌سیلین  $G=25$  میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۷۵ دقیقه،  $pH=3$ )

جدول ۱- پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های ایزوترمی

| مدل Freundlich |       |        | مدل Langmuir |       |        | مدل Tempkin |       |        |
|----------------|-------|--------|--------------|-------|--------|-------------|-------|--------|
| n              | $k_f$ | $R^2$  | $q_m$        | $K_L$ | $R^2$  | $K_t$       | $B_1$ | $R^2$  |
| ۲/۷۶           | ۰/۳۸۱ | ۰/۸۴/۵ | ۱۰/۲۱        | ۰/۰۶۵ | ۰/۹۹/۸ | ۱/۴۵        | ۰/۴۷  | ۰/۸۵/۶ |

جدول ۲- نتایج حاصل از بررسی سینتیک‌های مورد مطالعه

| C <sub>0</sub> (mg/L) | سینتیک درجه دو |                |                | سینتیک درجه یک |                |                | پخش بین ذره‌ای |                   |                |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------------|----------------|
|                       | K <sub>2</sub> | q <sub>e</sub> | R <sup>2</sup> | q <sub>e</sub> | K <sub>1</sub> | R <sup>2</sup> | C              | K <sub>diff</sub> | R <sup>2</sup> |
| ۵۰                    | ۰/۰۴۱          | ۹/۹۲           | ۰/۹۹/۳         | ۴/۷۵           | ۰/۱۷           | ۰/۸۱/۲         | ۲/۹۳           | ۰/۱۷۱             | ۰/۸۹/۸         |
| ۱۰۰                   | ۰/۰۵۹          | ۱۹/۲۵          | ۰/۹۹/۶         | ۱۱/۶۴          | ۰/۲۹           | ۰/۸۴/۹         | ۵/۰۶           | ۰/۱۶۵             | ۰/۸۷/۱         |
| ۲۰۰                   | ۰/۰۸۴          | ۲۸/۱۲          | ۰/۹۹/۸         | ۲۱/۹۳          | ۰/۴۸           | ۰/۸۷/۲         | ۷/۳۲           | ۰/۱۹۱             | ۰/۸۵/۶         |

## بحث

در مطالعه حاضر با افزایش زمان تماس، میزان جذب افزایش نشان داد که دلیل آن افزایش احتمال برخورد مولکول‌های پنی‌سیلین G با سطح جاذب می‌باشد. جذب پنی‌سیلین G در دقایق اولیه با سرعت زیاد صورت گرفت و با گذشت زمان، مقدار جذب کاهش یافت که این امر می‌تواند به دلیل کاهش غلظت پنی‌سیلین G محلول و کاهش نقاط فعال در سطح جاذب باشد. نتایج نشان داد که جذب پنی‌سیلین G در لایه نازک که اولین مرحله جذب است، سریع‌تر اتفاق می‌افتد، اما نفوذ در خلل و فرج به عنوان یک مرحله بعدی فرآیند جذب که منجر به افزایش جذب بیشتر در سطوح داخلی جاذب می‌گردد با تأخیر اتفاق می‌افتد [۱۲، ۱].

نتایج نشان داد که میزان جذب پنی‌سیلین G بر روی جاذب مورد استفاده به شدت تحت تأثیر pH محلول قرار می‌گیرد. در pHهای اسیدی راندمان حذف پنی‌سیلین G بالا و در pHهای قلیایی راندمان حذف پایین بود. دلیل بالا بودن راندمان جذب در pHهای اسیدی، این است که سایت‌های فعال موجود در سطح جاذب (فنولی، کربوکسیل و هیدروکسیل) پروتونه شده و دانسیته بار موجود در سطح جاذب افزایش می‌یابد. دلیل افزایش بار مثبت را می‌توان این‌گونه توجیه نمود که نقطه‌ای که در آن مقدار

در این مطالعه کارآیی و پارامترهای بهینه در جذب پنی‌سیلین G توسط پسماند کانولا مورد بررسی قرار گرفت. یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های جاذب که قبل از شروع آزمایش باید به آن توجه نمود سطح ویژه جاذب می‌باشد؛ چون اگر جاذب مورد استفاده دارای سطح ویژه بالایی باشد، دارای خلل و فرج بیشتر و در نتیجه سطح تماس بالاتری با ماده جذب شونده خواهد بود و به احتمال فراوان میزان جذب بالایی را انتظار داریم. سطح ویژه جاذب مورد استفاده ۵۲/۵ مترمربع به ازای هر گرم می‌باشد و نشان‌دهنده این است که جاذب از سطح ویژه و سطح تماس خوبی برخوردار است. مقایسه سطح تماس این جاذب با جاذب‌های دیگر نشان می‌دهد که نسبت به جاذب بوجود آمده از پوسته بادام، گردو و جاذب معدنی مثل گل قرمز دارای سطح بیشتری می‌باشد، به طوری که سطح ویژه این جاذب‌ها به ترتیب برابر با ۱۴، ۶ و ۳۰ مترمربع به ازای هر گرم می‌باشد [۳۰]. همچنین نسبت به جاذب‌های مشابه مانند گیاه آزولا و عدسک نیز دارای سطح بیشتری می‌باشد؛ لازم به یادآوری است که سطح ویژه گیاه آزولا ۳۶ و عدسک ۳۰ مترمربع به ازای هر گرم می‌باشد [۳۱].



نگرفته و همین امر باعث کاهش میزان جذب در واحد جرم جاذب می‌گردد [۳۳]. نتایج این مطالعه با تحقیقی که در زمینه حذف آموکسی‌سیلین توسط نانولوله‌های کربنی انجام شده است کاملاً مطابقت دارد، به طوری که در این مطالعه نیز راندمان حذف با افزایش دوز جاذب افزایش یافته است. اما ظرفیت جذب به علت اشباع شدن مکان‌های جذب کاهش یافته است [۳۴].

داده‌های تعادلی از ایزوترم Langmuir تطابق بیشتری دارند. در تئوری Langmuir، جذب در یک سری مکان‌های همگن و خاص در داخل جاذب اتفاق می‌افتد ولی در ایزوترم Freundlich، یک سطح ناهمگن و غیریکنواخت از گرمای جذب در روی سطح فرآیند، جذب را انجام می‌دهد. ایزوترم Tempkin هر دو تئوری را تحت پوشش قرار می‌دهند [۱]. از پارامترهای مهمی که ایزوترم Langmuir را تأیید می‌کند و در معادلات جذب برای مناسب بودن یا نبودن جذب بایستی تعیین گردد، ضریب بدون بعد ( $R_L$ ) می‌باشد که از منحنی Langmuir بدست می‌آید. اگر  $R_L$  بزرگتر از ۱ باشد نشان‌دهنده نامناسب بودن جذب، اگر  $R_L$  برابر با یک باشد جذب خطی، اگر  $R_L$  برابر با صفر باشد جذب غیرقابل برگشت و اگر  $R_L$  بین صفر و یک باشد نشان‌دهنده جذب مناسب می‌باشد [۱۱]. در مورد جذب پنی‌سیلین G با بیومس کانولا،  $R_L$  برابر با ۰/۵۲ بدست آمد که تأییدی برای درستی ایزوترم Langmuir می‌باشد. در مطالعه مشابه توسط Balarak و همکاران تحت عنوان بررسی جذب پنی‌سیلین G توسط جاذب تهیه شده از عدسک آبی، داده‌های تعادلی از ایزوترم Langmuir پیروی می‌کند که با نتایج این مطالعه کاملاً همخوانی دارد [۱۱].

بارهای مثبت و منفی با یکدیگر برابرند نقطه ایزوالکتریک جاذب ( $pH_{zpc}$ ) نام دارد. در بالای  $pH_{zpc}$  پتانسیل بار منفی و در کمتر از  $pH_{zpc}$  پتانسیل بار روی جاذب مثبت است. با توجه به اینکه  $pH_{zpc}$  در این تحقیق ۶ بدست آمد بنابراین در pH بالای ۶ سطح جاذب دارای بار منفی و در pH کمتر از ۶ پتانسیل بار بر روی سطح جاذب مثبت است. بنابراین در pH کمتر از ۶ آنیون‌های پنی‌سیلین G به واسطه نیروهای الکترواستاتیک، جذب بارهای مثبت تولیدی بر روی جاذب خواهند شد [۱۷].

جذب پنی‌سیلین G با افزایش غلظت کاهش می‌یابد ولی ظرفیت جذب افزایش می‌یابد و دلیل آن، افزایش احتمال برخورد و تماس بین جاذب و ماده جذب شونده می‌باشد. علت کاهش راندمان جذب با افزایش غلظت اولیه، ثابت بودن تعداد جایگاه‌های جذب در برابر افزایش تعداد مولکول‌های ماده جذب شونده می‌باشد و با مطالعاتی که در مورد جاذب‌ها صورت گرفته است این امر صدق می‌کند [۳۱-۳۲].

نتایج نشان داد که کارایی حذف پنی‌سیلین G با افزایش میزان جاذب افزایش می‌یابد. افزایش میزان کارایی حذف فرآیند با افزایش میزان جاذب به دلیل افزایش سطح مخصوص و همچنین منافذ داخلی جاذب می‌باشد که باعث افزایش کارایی حذف پنی‌سیلین G خواهد شد. نتایج نشان می‌دهد هر چند با افزایش دوز جاذب راندمان افزایش می‌یابد ولی میزان پنی‌سیلین G جذب شده به ازای هر گرم جاذب کاهش می‌یابد و علت این امر به عدم اشباع شدن نقاط فعال در جذب آلاینده ارتباط دارد. به طوری که با افزایش دوز جاذب، ظرفیت کل نقاط فعال موجود در سطح جاذب بطور کامل مورد استفاده قرار

از جمله محدودیت‌های این مطالعه، آزمایش‌های ترمودینامیکی می‌باشد که پیشنهاد می‌شود با توجه به راندمان بالای جاذب در تحقیقات آینده آزمایش‌های ترمودینامیکی نیز انجام شود.

### نتیجه‌گیری

براساس نتایج بدست آمده ساقه کانولا که به عنوان یک ماده زائد محسوب می‌شود، می‌تواند یک جاذب مؤثر و ارزان و در دسترس برای حذف پنی‌سیلین G از پساب صنایع مورد استفاده قرار گیرد. میزان حذف به پارامترهایی مانند زمان تماس، PH، دوز جاذب و همچنین غلظت اولیه پنی‌سیلین G بستگی دارد و با افزایش زمان میزان حذف نیز افزایش می‌یابد. برازش مدل‌های ایزوترمی و سینتیک نشان داد که مدل ایزوترمی Langmuir و سینتیک درجه دو دارای ضریب رگرسیون بیشتری نسبت به سایر ایزوترم و سینتیک‌ها می‌باشد.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله لازم می‌دانند از حمایت‌های مادی کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی زاهدان در تصویب این طرح تشکر و قدردانی نمایند.

همچنین داده‌های حاصله سینتیک نشان داد که از بین مهم‌ترین روابط سینتیک، سنتیک درجه دو بیشترین تطابق را با مطالعه حاضر دارند به طوری که مقدار ضریب رگرسیون در هر دو غلظت ۲۵ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر بالای ۰/۹۹ می‌باشد. مهم‌ترین سنتیک از نظر سرعت واکنش، درجه ۲ می‌باشد و بیشتر جاذب‌ها با کارایی بالا از این سنتیک پیروی می‌کنند [۲]. وقتی جذب سطحی توسط نفوذ از داخل یک لایه یا مرز اتفاق می‌افتد در اکثر مواقع سینتیک از مرتبه اول و ایلوویج پیروی می‌کند و سینتیک مرحله دوم نشان می‌دهد که جذب شیمیایی مرحله کندکننده سرعت است و فرآیندهای جذب سطحی را کنترل می‌کند [۱۱]. بنابراین در مطالعه حاضر به احتمال زیاد جذب شیمیایی همراه با جذب فیزیکی صورت می‌گیرد و تنها برخورد بین مولکول‌ها، عامل جذب پنی‌سیلین G نمی‌باشد. در مطالعه‌ای که برای حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین توسط جاذب تهیه شده از گیاه آزولا انجام شده است، نتایج با مطالعه حاضر هم‌خوانی داشته است، بطوریکه حذف آموکسی‌سیلین نیز از سینتیک درجه دو پیروی می‌کند [۳۵].

## References

- [1] Aksu Z, Tunc O. Application of biosorption for Penicillin G removal: Comparison with activated carbon. *Process Biochem J* 2005; 40(2): 831-47.
- [2] Malakootian M, balarak D, Mahdavi Y, Sadeghi SH, Amirmahani N. Removal of antibiotics from wastewater by azolla filiculoides: kinetic and equilibrium studies. *IJAPBS* 2015; 4(7): 105-13.

- [3] Cokgor EU, Alaton IA, Karahan O, Dogruel S, Orhon D. Biological treatability of raw and ozonated penicillin formulation effluent. *J Hazard Mater* 2004; 116(1-2): 159-6.
- [4] Yaghmaeian K, Moussavi Gh, Alahabadi A. Removal of amoxicillin from contaminated water using NH<sub>4</sub>Cl-activated carbon: Continuous flow fixed-bed adsorption and catalytic ozonation regeneration. *Chem Engin J* 2014; 36(2); 538-44
- [5] 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 Eng J* 2013; 217(1); 119-128.
- [6] Yu A, Lin C, Yu T-H, Lateef SK. Removal of pharmaceuticals in secondary wastewater treatment processes in Taiwan. *J Hazard Mater* 2009; 167(1-3): 1163-9.
- [7] Gulkowsk A, Leung HW, So MK, Taniyasu S, Yamashita N. Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China. *Water Res* 2008; 42(1-2): 395-403.
- [8] Hossain MM, Dean J. Extraction of penicillin G from aqueous solutions: Analysis of reaction equilibrium and mass transfer. *Separat Purif Technol* 2008; 62(2): 437-43.
- [9] Yang C, Cussler EL. Reactive extraction of penicillin G in hollow-fiber and hollow-fiber fabric modules. *Biotechnol Bioeng* 2000; 69(1): 66-73.
- [10] Lee SC, Ahn BS, Kim JG. Reaction equilibrium of penicillin G with Amberlite LA 2 in a nonpolar organic solvent. *Biotechnol Prog* 2002; 18(1): 108-14.
- [11] Balarak B, Kord Mostafapour F, Joghataei A. Experimental and Kinetic Studies on Penicillin G Adsorption by Lemna minor. *British J Pharm Res* 2016; 9(5): 1-10.
- [12] Adriano WS, Veredas V, Santana CC, Goncalves LRB. Adsorption of amoxicillin on chitosan beads: Kinetics, equilibrium and validation of finite bath models. *Biochem Engin J* 2005; 27(2): 132-7.
- [13] Ghauch A, Tuqan A, Assi HA. Elimination of amoxicillin and ampicillin by micro scale and nano scale iron particles. *Environ Pollut* 2009; 157(5): 1626-35.
- [14] Dutta M, Bhattacharya K. Aqueous phase adsorption of certain beta-lactam antibiotics onto polymeric resins and activated carbon. *Separat Purif Technol* 1999; 16(3); 213-24.
- [15] Mohammadi AS, Sardar M. The Removal of Penicillin G from Aqueous Solutions using Chestnut Shell Modified with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Isotherm and Kinetic Study. *J Heal & Environm* 2012; 6(1): 497-508 [Farsi].
- [16] Jonathan W, Peterson A, Laura J, Petrasky B. Adsorption and breakdown of penicillin antibiotic in the presence of titanium oxide nanoparticles in water. *Chemosp* 2012; 87(8): 911-7.
- [17] Bi PY, Dong HR, Guo QZ. Separation and Purification of Penicillin G from fermentation

- broth by solvent sublation. *Separat Purif Technol* 2009; 65(2): 228-31.
- [18] Choi K-J, Kima S-G, Kimb S-H. Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. *J Hazard Mater* 2008; 151(3): 38-43.
- [19] Rivera-Utrilla J, Prados-Joya G, Sánchez-Polo M. Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon. *J Hazard Mater* 2009; 170(2): 298-305.
- [20] Rahardjo A, Susanto M, Kurniawan A, Indraswati N. Modified Ponorogo bentonite for the removal of ampicillin from wastewater. *J Hazard Mater* 2011; 190: 1001-8.
- [21] Balarak D, Mahdavi Y, Gharibi F, Sadeghi SH. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using canola biomass: Isotherms and kinetics studies. *J Adv Environ Health Res* 2014; 2(4): 45-52.
- [22] Hamzeh Y, Izadyar S, Azadeh E, Abyaz A, Asadollahi Y. Application of Canola Stalks Waste as Adsorbent of Acid Orange 7 from Aqueous Solution. *Iran J Heal and Environ* 2011; 4(1): 48-56. [Farsi]
- [23] Zazouli MA, Yazdani J, Balarak D, Ebrahimi M, Mahdavi Y. Removal Acid Blue 113 from Aqueous Solution by Canola. *J Mazand Univ Med Sci* 2013; 23(2): 73-81. [Farsi]
- [24] Diyanati RA, Yousefi Z, Cherati JY, Balarak D. Comparison of phenol adsorption rate by modified Canola and Azolla: An Adsorption Isotherm and Kinetics Study. *J Heal & Develop* 2014; 3(3): 17-25.
- [25] Maleki A, Eslami A. Isotherm and kinetic of arsenic(v) adsorption from aqueous solution using modified wheat straw. *Iran J Heal and Environ* 2010; 3(4): 439-50.
- [26] Bui TX, Choi H. Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15. *J Hazard Mater* 2009; 168(2-3): 602-8.
- [27] Joghatayi A, Mahdavi Y, Balarak D. Biosorption of Reactive blue 59 dyes using dried Azolla filiculoides biomass. *Sch. J Eng Tech* 2015; 3(3B): 311-18.
- [28] Subramanyam B, Das A. Study of the adsorption of phenol by two soils based on kinetic and isotherm modeling analyses. *Desalination* 2009; 249(3): 914-21.
- [29] Ding R, Zhang P, Seredych M, Bandosz TJ. Removal of antibiotics from water using sewage sludge and waste oil sludge-derived adsorbents. *Water Res* 2012; 46(13): 4081-90.
- [30] Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y, Barafraشتهpour M, Ebrahimi M. Adsorption of Bisphenol from Industrial Wastewater by Modified Red Mud. *J Heal and Develop* 2013; 2(1): 1-11. [Farsi]
- [31] Diyanati RA, Yousefi Z, Cherati JY, Balarak D. The ability of Azolla and lemna minor biomass for adsorption of phenol from aqueous solutions. *J*

- Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 23 (106): 21-8.  
[Farsi]
- [32] Zazouli MA, Balarak D. Application of azolla filiculoides biomass for 2-Chlorophenol and 4-Chlorophenol Removal from aqueous solutions. *Iran J Heal Sci* 2013; 1(2): 36-43.
- [33] Zhang L , Song X, Liu X, Yang L, Pan F. Studies on the removal of tetracycline by multi-walled carbon nanotubes, *Chem Eng J* 2011; 178; 26-33.
- [34] Balarak D, Mahdavi Y, Maleki A, Daraei H, Sadeghi SH. Studies on the Removal of Amoxicillin by Single Walled Carbon Nanotubes. *British J Pharma Res* 2016; 10(4); 1-9.
- [35] Ferdowsi R, Layali I, Khezri SM. Treatment of antibiotics from wastewater by adsorption onto low adsorbent. *IJAPBS* 2015; 4(9): 44-50.

## Isotherm and Kinetic Study on the Adsorption of Penicillin G from Aqueous Solution by Using Modified Canola

**D. Balarak**<sup>1</sup>, **F. Kord Mostafapour**<sup>2</sup>, **A. Rakhsh Khorshid**<sup>3</sup>

Received: 30/12/2015

Sent for Revision: 05/03/2016

Received Revised Manuscript: 05/04/2016

Accepted: 12/04/2016

**Background and Objectives:** Antibiotics are one of the important sources of environmental pollution in recent years and are harmful for human health and environment. Therefore, the purpose of this research was investigating removal of penicillin G from aquatic solution by activated canola.

**Materials and methods:** This study was an experimental-laboratory research and performed at batch system. The effect of various parameters including contact time, pH, concentration of Penicillin G and dose of adsorbent was investigated. The adsorption data was explained by adsorption isotherms and kinetics. The penicillin concentration was determined by spectrophotometer in wavelength of 515 nm using hydroxylamine method. All experiments were repeated thrice and data were interpreted and analyzed through SPSS 18 software.

**Results:** The results showed that pH value of 3, penicillin G concentration 10 mg/L, adsorbent dosage of 5 g/L and contact time of 75 min were determined as the optimum conditions. The penicillin G removal efficiency of 99.1% was obtained in the optimum conditions. The equilibrium data is best fitted on Langmuir isotherm and Pseudo second order kinetic. The maximum adsorption capacity for Langmuir model was calculated to be 11.4 mg/g.

**Conclusion:** The result of the present work shows that Canola can be used as an effective and low-cost adsorbent for removing penicillin G from aqueous solution.

**Key words:** Penicillin G, Canola, Adsorption Isotherms, Kinetic

**Funding:** This research was funded by Zahedan University of Medical Sciences.

**Conflict of interest:** None declared.

**Ethical approval:** The Ethics Committee of Zahedan University of Medical Sciences approved the study.

**How to cite this article:** Balarak D, Kord Mostafapour F, Rakhsh Khorshid A. Isotherm and Kinetic Study on the Adsorption of Penicillin G from Aqueous Solution by Using Modified Canola *J Rafsanjan Univ Med Sci* 2016; 15(2): 101-14. [Farsi]

1- Instructor, Dept. of Environmental Health Engineering, Health Promotion Research Center, School of Public Health, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

(Corresponding Author) Tel: (054) 33295837, Fax: (054) 33295837, Email: dbalarak2@gmail.com

2- Associate Prof., Dept. of Environmental Health Engineering, Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

3- Instructor, Dept. of Environmental Health Engineering, Health Promotion Research Center, School of Public Health, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran