

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده مهندسی عمران  
پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست

# حذف آنتی بیوتیک ونکومايسين از محلول آبی با استفاده از جاذب های طبیعی

نگارنده  
حسین خاموشی

استاد راهنما  
دکتر بهناز دهرآزما

اردیبهشت ۹۸

شماره: ۹۸۴۴  
تاریخ: ۸۸/۲۸

باسم تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم / آقای حسین خاموشی با شماره دانشجویی ۹۵۰۵۲۳۴ رشته عمران گرایش مهندسی محیط زیست تحت عنوان حذف آنتی بیوتیک‌ها از محلول آبی با استفاده از جاذب‌های طبیعی که در تاریخ ۱۳۹۸/۰۲/۰۲ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می‌گردد:

قبول (با درجه: عالی)  / مردود   
نوع تحقیق: نظری  / عملی

اعضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	دانشیار	دکتر بهناز دهرآزما	۱- استاد راهنمای اول
			۲- استاد راهنمای دوم
			۳- استاد مشاور
	استادیار	دکتر سعید گلپان	۴- نماینده تحصیلات تکمیلی
	دانشیار	دکتر سید فضل الله ساغروانی	۵- استاد ممتحن اول
	دانشیار	دکتر هادی قربانی	۶- استاد ممتحن دوم

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده:  
نام و نام خانوادگی مدیر آموزش تحصیلات تکمیلی:

تبصره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می‌تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

تقدیم به:

خدایی که آفرید

جهان را، انسان را، عقل را، علم را، معرفت را، عشق را

و به کسانی که عشقشان را در وجودم دمید.

پاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونان شد و به

همشینی رهروان علم و دانش متحرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزمان ساخت.

تقدیم به پدر و مادرم

که از نگاهشان صلابت

از رفتارشان محبت

و از صبرشان ایستادگی را آموختم

## تشکر و قدر دانی :

سرکار خانم دکتر بهناز دهرآزما، دلسوزی، تلاش و کوشش سرکارعالی در تعلیم و تربیت و انتقال معلومات و تجربیات ارزشمندتان در کنار برقراری رابطه صمیمانه با دانشجویان و ایجاد فضایی دلنشین برای کسب علم و دانش، قابل ستایش و قدردانی است. اینجانب بر خود لازم می‌دانم در کسوت شاگردی، از زحمات و راهنمایی‌های ارزشمند شما استاد گرامی تقدیر و تشکر نمایم. از خداوند متعال برایتان سلامتی، موفقیت و بهروزی را مسئلت دارم.

با تقدیر و تشکر فراوان از اساتید بزرگوار آقای دکتر سید فضل الله ساغروانی و آقای دکتر هادی قربانی که زحمت داوری این پایان نامه را پذیرفتند.

همچنین از جناب آقای مهندس ابراهیمی به پاس کمک‌های بی دریغشان در مراحل انجام این پایان‌نامه کمال تشکر را دارم.

## تعهد نامه

اینجانب حسین خاموشی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی عمران-مهندسی محیط زیست دانشکده مهندسی عمران دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه حذف آنتی بیوتیک ونکومایسین از محلول آبی با استفاده از جاذب های طبیعی تحت راهنمایی دکتر بهناز دهر آتما متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورداستفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه صنعتی شاهرود» و «Shahrood University of Technology» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت های آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

### تاریخ

### امضای دانشجو

### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

## چکیده

دانستن رفتار جذب و واجذب آلاینده‌های آلی مانند آنتی‌بیوتیک‌ها توسط رس‌ها، نقش مهمی را در کنترل خطر و تحرک‌پذیری این ترکیبات در محیط‌زیست ایفا می‌کند. هدف از تحقیق حاضر بررسی فرآیند جذب آنتی‌بیوتیک ونکومایسین از محلول آبی با استفاده از جاذب‌های نانو بنتونیت خام و اصلاح شده با اکسید منگنز و همچنین ارزیابی واجذب آن از جاذب‌های مذکور بوده است. در این جهت ابتدا خصوصیات جاذب‌ها به وسیله آنالیزهای SEM، XRD، BET، EDX و FTIR تعیین گردید. تاثیر عوامل موثر بر فرآیندهای جذب و واجذب از جمله دوز جاذب، pH، زمان تماس، غلظت اولیه آلاینده و قدرت یونی محلول مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در مورد بنتونیت خام، فرآیند جذب شدیداً وابسته به pH و قدرت یونی محلول بوده که این وابستگی برای جاذب اصلاح شده وجود نداشت. وجود گروه‌های C=O و C=C در نتایج آنالیز FTIR پس از جذب، وقوع جذب ونکومایسین توسط هر دو جاذب را به اثبات رسانید. با توجه به نتایج، فرآیند جذب ونکومایسین برای هر دو جاذب از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم و ایزوترم جذب لانگمویر پیروی می‌نماید. بیشینه ظرفیت جذب برای جاذب خام و اصلاح شده به ترتیب برابر با ۳۷۰/۳۷ و ۳۲۲/۵۸ میلی‌گرم بر گرم تعیین شد. عدم وابستگی عملکرد بنتونیت اصلاح شده با اکسید منگنز به pH و قدرت یونی محلول، مزیت استفاده از این جاذب در حذف ونکومایسین نسبت به بنتونیت خام را نشان می‌دهد. بررسی فرآیند واجذب وانکومایسین از جاذب‌ها نشان داد که میزان واجذب ونکومایسین با افزایش غلظت کاتیون‌ها ( $\text{Na}^+$ ،  $\text{Ca}^{2+}$  و  $\text{Al}^{3+}$ ) افزایش یافت و فرآیند واجذب به شدت وابسته به pH بود. همچنین قدرت فرآیند واجذب ونکومایسین در ظرفیت‌های بالای جذب جاذب‌ها با استفاده از نمک‌ها، به ترتیب  $\text{AlCl}_3 > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl}$  تعیین گردید. این امر معلوم می‌سازد که کاتیون‌ها با شارژ مثبت بالاتر و قطر یون آبپوشانی شده کوچکتر، برای حذف ونکومایسین جذب شده، ارجحیت دارند. به‌طور کلی نتایج، غالب بودن مکانیسم تبادل کاتیونی در فرآیند جذب و واجذب توسط هر دو جاذب را معلوم می‌کند.

**کلمات کلیدی:** جذب، واجذب، ونکومایسین، نانوذرات بنتونیت، اصلاح، اکسید منگنز

## لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

- ۱- خاموشی، ح. دهرآزما، ب.، (۱۳۹۶)، "حذف آنتی بیوتیک ونکومایسین از محلول آبی با استفاده از جاذب طبیعی نانوبنتونیت" پنجمین کنفرانس ملی پژوهش های کاربردی در مهندسی عمران، معماری و مدیریت شهری، ۱۳ و ۱۴ دی ۱۳۹۶، دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی، تهران.



## فهرست مطالب

فصل اول کلیات.....	۱
۱-۱- مقدمه .....	۲
۱-۲- بیان مسئله .....	۴
۱-۳- ضرورت انجام پژوهش .....	۵
۱-۴- اهداف پژوهش .....	۶
۱-۵- روش انجام پژوهش .....	۷
۱-۶- سازمان‌بندی پایان‌نامه .....	۷
فصل دوم مبانی نظری و مروری بر مطالعات پیشین.....	۹
۲-۱- مقدمه .....	۱۰
۲-۲- تعریف آنتی‌بیوتیک .....	۱۰
۲-۳- چرخه آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط زیست .....	۱۱
۲-۴- آنتی‌بیوتیک ونکومايسين .....	۱۲
۲-۵- فرآیند جذب در تصفیه آب .....	۱۳
۲-۶- بنتونیت .....	۱۶
۲-۷- اصلاح بنتونیت .....	۱۷
۲-۸- استفاده از بنتونیت در حذف آلاینده‌های مختلف .....	۱۷
۲-۹- استفاده از بنتونیت در حذف آنتی‌بیوتیک .....	۲۰
۲-۱۰- حذف آنتی‌بیوتیک ونکومايسين از محلول آبی .....	۲۲
۲-۱۱- بررسی واجذب آنتی‌بیوتیک از سطح رس‌ها .....	۲۳
۲-۱۲- ایزوترم‌های جذب .....	۲۴
۲-۱۲-۱- ایزوترم لانگمویر .....	۲۴
۲-۱۲-۲- ایزوترم فروندلیچ .....	۲۵
۲-۱۲-۳- ایزوترم D-R (دوبینین-رادوشکویچ) .....	۲۶
۲-۱۲-۴- ایزوترم تمکین .....	۲۷
۲-۱۳- سینتیک‌های جذب .....	۲۸
۲-۱۳-۱- سینتیک مرتبه صفر(معادله الویچ) .....	۲۹
۲-۱۳-۲- سینتیک شبه مرتبه اول .....	۲۹
۲-۱۳-۳- سینتیک شبه مرتبه دوم .....	۳۰

۳۱	فصل سوم مواد و روش‌ها.....
۳۲	۳-۱- مقدمه .....
۳۲	۳-۲- مواد .....
۳۳	۳-۳- روش‌های مورد استفاده .....
۳۳	۳-۳-۱- مبنای انتخاب جاذب .....
۳۳	۳-۳-۲- اصلاح بنتونیت به وسیله نانو ذرات اکسید منگنز .....
۳۴	۳-۳-۳- روش اندازه‌گیری غلظت ونکومایسین .....
۳۴	۳-۴- روند کلی انجام آزمایشات جذب و مراحل بهینه‌سازی .....
۳۶	۳-۴-۱- تعیین pHzpc جاذبها .....
۳۶	۳-۴-۲- بررسی تاثیر pH بر میزان جذب ونکومایسین .....
۳۷	۳-۴-۳- بررسی غلظت اولیه آلاینده و زمان تماس بر میزان جذب ونکومایسین .....
۳۷	۳-۴-۴- بررسی تاثیر دوز جاذب بر میزان جذب ونکومایسین .....
۳۷	۳-۴-۵- بررسی تاثیر قدرت یونی بر میزان جذب ونکومایسین .....
۳۸	۳-۵- روند کلی انجام آزمایشات واجذب و مراحل بهینه‌سازی .....
۳۹	۳-۵-۱- تاثیر زمان بر میزان واجذب ونکومایسین .....
۳۹	۳-۵-۲- تاثیر غلظت مختلف کاتیون‌ها بر میزان واجذب ونکومایسین .....
۳۹	۳-۵-۳- تاثیر pH بر میزان واجذب ونکومایسین .....
۴۰	۳-۶- محاسبه درصد حذف ونکومایسین و ظرفیت جذب جاذب‌ها .....
۴۰	۳-۷- محاسبه مقدار واجذب ونکومایسین .....
۴۱	۳-۸- روش بررسی ایزوترم‌های جذب و سینتیک جذب و واجذب .....
۴۱	۳-۹- روش آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) .....
۴۲	۳-۱۰- روش آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) .....
۴۳	۳-۱۱- روش تخلخل‌سنجی و اندازه‌گیری سطح ویژه .....
۴۴	۳-۱۲- روش آنالیز پراش پرتو ایکس .....
۴۴	۳-۱۳- روش طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز .....
۴۷	فصل چهارم نتایج و بحث.....
۴۸	۴-۱- مقدمه .....
۴۸	۴-۲- خصوصیات جاذب‌ها .....
۵۴	۴-۳- pHzpc جاذب‌ها .....

۵۵	۴-۴- بررسی تاثیر پارامترهای مختلف بر فرآیند جذب
۵۵	۴-۴-۱- تاثیر pH بر میزان جذب ونکومایسین
۵۸	۴-۴-۲- تاثیر زمان تماس بر میزان جذب ونکومایسین
۶۱	۴-۴-۳- تاثیر دوز جاذب بر میزان جذب ونکومایسین
۶۴	۴-۴-۴- تاثیر قدرت یونی محلول بر میزان جذب ونکومایسین
۶۷	۴-۵- بررسی مدل‌های ایزوترم جذب
۷۱	۴-۶- بررسی مدل‌های سینتیک جذب
۷۶	۴-۷-۱- بررسی تاثیر پارامترهای موثر بر واجذب ونکومایسین از جاذب‌ها
۷۶	۴-۷-۱- بررسی تاثیر زمان بر واجذب
۸۲	۴-۷-۲- تاثیر غلظت اولیه کاتیون‌ها بر میزان واجذب
۸۶	۴-۷-۳- تاثیر pH محلول بر میزان واجذب ونکومایسین
۸۸	۴-۷-۴- بررسی مدل‌های سینتیک واجذب
۹۴	۴-۸- آنالیز FT-IR
۹۷	<b>فصل پنجم نتیجه‌گیری و پیشنهادات</b>
۹۸	۵-۱- مقدمه
۹۸	۵-۲- جمع‌بندی نتایج فرآیند جذب
۹۸	۵-۲-۱- جمع‌بندی نتایج بررسی پارامترهای موثر بر فرآیند جذب
۱۰۰	۵-۳- جمع‌بندی نتایج فرآیند واجذب
۱۰۰	۵-۳-۱- جمع‌بندی نتایج بررسی پارامترهای موثر بر فرآیند واجذب
۱۰۱	۵-۴- جمع‌بندی نتایج بررسی مکانیزم جذب ونکومایسین
۱۰۲	۵-۵- پیشنهادات برای پژوهش‌های آتی
۱۰۴	مراجع

## فهرست اشکال

- شکل ۱-۲ منابع و مسیرهای ممکن برای ورود آنتی بیوتیک‌ها در محیط زیست ..... ۱۲
- شکل ۲-۲ ساختار شیمیایی ونکومایسین ..... ۱۳
- شکل ۳-۲ اصطلاحات پایه‌ای فرآیند جذب ..... ۱۴
- شکل ۱-۳ روند کلی انجام آزمایشات جذب ..... ۳۵
- شکل ۲-۳ روند کلی انجام آزمایشات واجذب ..... ۳۸
- شکل ۱-۴ تصویر SEM از سطح جاذب R-B در بزرگنمایی‌های مختلف ..... ۴۹
- شکل ۲-۴ تصویر SEM از سطح جاذب Mn-B در بزرگنمایی‌های مختلف ..... ۵۰
- شکل ۳-۴ ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن مربوط به جاذب‌ها ..... ۵۱
- شکل ۴-۴ الگوی پراش XRD مربوط به جاذب‌ها ..... ۵۳
- شکل ۵-۴ pH zpc مربوط به جاذب‌ها ..... ۵۴
- شکل ۶-۴ تاثیر pH بر ظرفیت جذب جاذب‌ها ..... ۵۷
- شکل ۷-۴ تاثیر زمان تماس بر حذف ونکومایسین توسط جاذب R-B ..... ۵۹
- شکل ۸-۴ تاثیر زمان تماس بر حذف ونکومایسین توسط جاذب Mn-B ..... ۶۰
- شکل ۹-۴ تاثیر دوز جاذب بر حذف ونکومایسین توسط جاذب R-B ..... ۶۲
- شکل ۱۰-۴ تاثیر دوز جاذب بر حذف ونکومایسین توسط جاذب Mn-B ..... ۶۳
- شکل ۱۱-۴ تاثیر قدرت یونی محلول بر ظرفیت جذب جاذب‌ها ..... ۶۶
- شکل ۱۲-۴ تغییرات Ce/qe به منظور بررسی ایزوترم جذب لانگمویر مربوط به جاذب‌ها ..... ۶۸
- شکل ۱۳-۴ تغییرات Ln qe بر حسب Ln Ce برای بررسی ایزوترم فروندلیچ مربوط به جاذب‌ها ..... ۶۸
- شکل ۱۴-۴ تغییرات Ln qe بر حسب  $2\epsilon$  برای بررسی ایزوترم جذب D-R مربوط به جاذب‌ها ..... ۶۹
- شکل ۱۵-۴ تغییرات qe بر حسب Ln Ce برای بررسی ایزوترم جذب تمکین مربوط به جاذب‌ها ..... ۶۹
- شکل ۱۶-۴ مدل سینتیک مرتبه صفر. مربوط به جاذب‌ها ..... ۷۳
- شکل ۱۷-۴ مدل سینتیک شبه مرتبه اول مربوط به جاذب‌ها ..... ۷۴
- شکل ۱۸-۴ مدل سینتیک شبه مرتبه دوم مربوط به جاذب‌ها ..... ۷۵

- شکل ۴-۱۹- تاثیر زمان بر واجذب و نکومایسین از جاذب R-B..... ۷۸
- شکل ۴-۲۰- تاثیر زمان بر واجذب و نکومایسین از جاذب Mn-B..... ۸۰
- شکل ۴-۲۱- تاثیر غلظت مختلف کاتیون ها برواجذب و نکومایسین از جاذب R-B..... ۸۴
- شکل ۴-۲۲- تاثیر غلظت مختلف کاتیون ها برواجذب و نکومایسین از جاذب Mn-B..... ۸۵
- شکل ۴-۲۴- تاثیر pH بر واجذب و نکومایسین از جاذب Mn-B..... ۸۷
- شکل ۴-۲۴- مدل سینتیک واجذب شبه مرتبه دوم در محلول آب دیونیزه از سطح جاذبها..... ۹۰
- شکل ۴-۲۵- مدل سینتیک واجذب شبه مرتبه دوم در محلول 50mM NaCl از سطح جاذبها..... ۹۱
- شکل ۴-۲۶- مدل سینتیک واجذب شبه مرتبه دوم در محلول 50mM CaCl<sub>2</sub> از سطح جاذبها..... ۹۲
- شکل ۴-۲۷- مدل سینتیک واجذب شبه مرتبه دوم در محلول 50mM AlCl<sub>3</sub> از سطح جاذبها..... ۹۳
- شکل ۴-۲۸- طیف سنجی FTIR جاذب R-B قبل و بعد از جذب و نکومایسین و واجذب آن..... ۹۵
- شکل ۴-۲۹- طیف سنجی FTIR جاذب Mn-B قبل و بعد از جذب و نکومایسین و واجذب آن..... ۹۶

## فهرست جداول

- جدول ۱-۲ جاذب های معمول استفاده شده در فرآیند جذب سطحی جهت تصفیه آب ..... ۱۶
- جدول ۲-۲ ایزوترم های جذب بررسی شده در این پژوهش ..... ۲۸
- جدول ۱-۴- آنالیز عنصری EDX بر حسب درصد مربوط به جاذب های R-B و Mn-B ..... ۵۲
- جدول ۲-۴- مقادیر ثابت ایزوترم های جذب محاسبه شده برای جاذب های R-B و Mn-B ..... ۶۷
- جدول ۳-۴- مقادیر ثابت مدل های سینتیک جذب محاسبه شده برای جاذب های R-B و Mn-B ..... ۷۲
- جدول ۴-۴- پارامترهای سینتیک مرتبه دوم واجذب ونکومایسین از جاذب ها ..... ۸۹

# فصل اول

## کلیات

## ۱-۱ مقدمه

در سال‌های اخیر، وجود ریز آلاینده‌ها در محیط‌های آبی به دلیل اثرات منفی ثابت شده بر محیط زیست و سلامت انسان‌ها، به یک معضل جدید تبدیل شده است. این نوع آلاینده‌ها که به آن‌ها آلاینده‌های نو ظهور هم گفته می‌شود، بازه‌ی گسترده‌ای از مواد ساخت بشر و یا مواد طبیعی را در بر می‌گیرند. ترکیباتی مانند مواد دارویی، آفت‌کش‌ها، حشره‌کش‌ها، پیشگیرنده‌های آتش از این جمله به‌شمار می‌آیند (Lou et al., 2014). منظور از نو ظهور بودن این آلاینده‌ها حضور تازه آن‌ها در محیط نیست، بلکه منظور ایجاد علاقه دانشمندان در جهت بررسی وجود این آلاینده‌ها در محیط و همچنین ابداع روش‌های جدید اندازه‌گیری آن‌ها می‌باشد (Aga, 2008). موضوع دیگری که باعث توجه بیشتر به این نوع آلاینده‌ها شده است این است که اگرچه این ترکیبات معمولاً در غلظت‌های بسیار کم (چند نانوگرم بر لیتر تا چند میکروگرم بر لیتر) در محیط حضور دارند، اما در همین غلظت‌های اندک نیز با توجه به سمیت آن‌ها در کوتاه مدت و بلند مدت، باعث ایجاد اثرات نامطلوب بر سلامت محیط‌زیست و انسان می‌گردند (Klavarioti et al., 2009).

از میان گروه‌های متعدد آلاینده‌های نوظهور، ترکیبات دارویی و به‌خصوص آنتی‌بیوتیک‌ها به علت افزایش تعداد بیماری‌هایی که به روش‌های درمانی معمول مقاوم شده‌اند بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند (Watkinson, 2009). آنتی‌بیوتیک‌ها نوعی ترکیب شیمیایی درمانی هستند که عامل مهار یا نابودی رشد میکروارگانیسم‌ها مانند قارچ‌ها، باکتری‌ها و پروتوزوا می‌باشند. این ترکیبات به‌صورت گسترده جهت درمان بیماری‌های عفونی در پزشکی و دامپزشکی و همچنین کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرند (Kummerer, 2009). آنتی‌بیوتیک‌ها با توجه به ساختار شیمیایی و مکانیزم اثر، به گروه‌های بتالاکتام‌ها<sup>۱</sup>، سولفانامیدها<sup>۲</sup>، کینولون‌ها<sup>۳</sup>، تتراسایکلین‌ها<sup>۴</sup>، ماکرولیدها<sup>۵</sup>، گلیکوپپتیدها<sup>۶</sup> و غیره تقسیم بندی می‌شوند.

---

<sup>1</sup> B-lactams

<sup>2</sup> Sulfonamides

<sup>3</sup> Quinolones

<sup>4</sup> Tetracyclines

<sup>5</sup> Macrolides

<sup>6</sup> Glycopeptides



شوند (Kummerer, 2009). آنتی‌بیوتیک‌ها اخیراً به دلیل سمیت بالا برای جلبک‌ها و باکتری‌ها در غلظت‌های پایین و همچنین توانایی‌شان در جهت ایجاد مقاومت در برابر جمعیت باکتریایی، به عنوان یک گروه خطر با اولویت بالا طبقه بندی شده‌اند (Hernando et al. 2006). از این رو مطالعه و تحقیق راجع به آن‌ها امری ضروری و اجتناب ناپذیر می‌باشد (Zuccato et al., 2005). تحقیقات پیشین حضور گسترده باقیمانده‌ی آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط‌های آبی گوناگون مانند آب‌های سطحی (سیلاب‌ها، دریاچه‌ها، تالاب‌ها)، پساب فاضلاب‌ها، آب‌های زیرزمینی، خروجی اقیانوس‌ها و آب‌های آشامیدنی را نشان می‌دهد (Watkinson 2009). تاکنون روش‌های متعددی برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند که شامل: تصفیه بیولوژیکی (Arikan, 2008)، کلرزنی (Adams et al. 2002)، تکنولوژی اکسیداسیون پیشرفته (Dantas et al., 2008)، تصفیه الکتروشیمیایی (Hirose et al., 2005)، فرآیند های غشایی (Kyuncu et al., 2008) و فرآیند جذب (Yu et al., 2016) می‌باشد. از میان این روش‌ها، فرآیند جذب مزیت‌های هزینه‌ی کم، کارایی قابل قبول، عملکرد آسان و عدم جایگزینی مواد سمی در طی فرآیند را دارا می‌باشد (Putra et al., 2009). به این دلایل این روش به عنوان یک انتخاب قابل اعتماد شناخته می‌شود. مواد گوناگونی به عنوان جاذب در حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته‌اند که از میان آن‌ها می‌توان به جاذب‌های کربنی (Putra et al., 2009; Zhang et al., 2011)، رس‌ها و مواد معدنی (Gao and Pedersen, 2005)، رزین‌های پلیمری (Dutta et al., 1999) و سایر جاذب‌ها مانند فلزات و اکسیدهای فلزی (Chen & Huang, 2010; Peterson et al., 2012)، مواد متخلخل (Rivera-Jimenez & Hernandez-Maldonado, 2008) و کیتوسان (Adriano et al., 2005) اشاره نمود.

در این پژوهش تاثیر پارامترهای مختلف بر فرآیند استفاده از نانوبنتونیت، به هر دو صورت خام و پوشیده شده توسط اکسید منگنز به عنوان جاذب به منظور حذف آنتی‌بیوتیک ونکومایسین از محیط‌های آبی و همچنین بررسی واجذب ونکومایسین از جاذب‌های استفاده شده مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۱-۲ بیان مسئله

آنتی بیوتیک‌ها به صورت گسترده در مهار و نابودی پاتوژن‌های بیماری‌زا در انسان و حیوانات و همچنین به عنوان مکمل‌های رشد در حیوانات مورد استفاده قرار می‌گیرند. سالانه در حدود ۱۶ میلیون کیلوگرم ترکیبات ضد میکروبی در آمریکا مصرف می‌شود که ۷۰٪ آن را آنتی‌بیوتیک‌های مورد استفاده در دامپزشکی، آن هم نه برای مقابله با عفونت‌ها، بلکه به منظور مکمل رشد برای حیوانات در بر می‌گیرد. در کشورهای اتحادیه اروپا نیز سالانه ۵ میلیون کیلوگرم از انواع آنتی‌بیوتیک‌ها برای اهداف درمانی استفاده شده‌است. علاوه بر مصرف بالای آنتی‌بیوتیک‌ها، بسیاری از آن‌ها نرخ متابولیک پایینی (حدود ۴۰٪ تا ۱۰٪) را در بدن انسان دارند (Chang et al., 2013). در نتیجه تاکنون تعدادی از آنتی‌بیوتیک‌ها به تکرار در محیط‌های گوناگون مانند آب‌های سطحی، آب‌های زیرزمینی، خاک‌ها و رسوب‌ها یافت گردیده‌اند (Wu et al., 2013). تجمع تدریجی باقیمانده‌ی آنتی‌بیوتیک‌ها می‌تواند به یک معضل بزرگ برای محیط‌زیست تبدیل شود. به عنوان مثال در نیمی از ۱۳۹ رودخانه مورد بررسی قرار گرفته در آمریکا، آنتی‌بیوتیک یافت و اندازه‌گیری شده است (Chang et al., 2013) و در تحقیق دیگری که توسط کومار و همکاران در سال ۲۰۰۵ انجام شد، حضور آنتی‌بیوتیک‌ها در بازه‌ی غلظت‌های پایین تا بیش از ۲۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم در کودهای شیمیایی اثبات گردید که البته بر اساس همین پژوهش غلظت معمول آن‌ها ۱ تا ۱۰ میلی‌گرم در کیلوگرم گزارش شده‌است (Kumar et al., 2005). حضور آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط زیست به عنوان یک آلاینده همچنین می‌تواند منجر به افزایش مقاومت باکتری‌ها در برابر آنتی‌بیوتیک‌ها گردد. به علاوه وجود این ترکیبات در محیط می‌تواند بر تنوع و فعالیت باکتری‌های درگیر در چرخه بیوشیمیایی اثرات نامطلوبی برجای بگذارد. از این رو حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از آب و خاک به خصوص آب‌های آشامیدنی و آب‌های زیرزمینی به یک موضوع جدید و مهم تبدیل شده است (Chang et al., 2013).

## ۱-۳ ضرورت انجام پژوهش

ورود آنتی‌بیوتیک‌ها به محیط‌های آبی به سه دلیل حایز اهمیت می‌باشد: ۱- آلوده کردن منابع اصلی آب، آب تصفیه شده و منابع آبی برگشت داده شده به منظور استفاده مجدد ۲- شتاب بخشیدن به پدیده‌ی مقاوم شدن باکتری‌ها در برابر آنتی‌بیوتیک‌ها ۳- ایجاد تاثیرات منفی بر باکتری‌های مهم در زیست‌بوم (از طریق نابودی یا مهار آنها). آنتی‌بیوتیک‌ها غالباً قابل انحلال در آب هستند و از طریق سیستم‌های فاضلاب شهری ناشی از مصرف و دفع آنها توسط انسان، خروجی کشاورزی، کشتارگاه‌ها و مراکز دفن زباله وارد محیط زیست می‌شوند. استفاده گسترده از آنتی‌بیوتیک‌ها که در ابتدا از آنها به عنوان یک داروی شگفت‌انگیز نیز یاد می‌شد، باعث ایجاد بحث‌های گوناگون پیرامون اثرات زیان‌بار مصرف بیش از حد آنها شده است (Costanzo et al., 2005; Kummerer, 2004). مقاوم شدن باکتری‌های بسیار خطرناک در محیط به دلیل استفاده بیش از حد از آنتی‌بیوتیک‌های تجویز شده در پزشکی و دام‌پزشکی موجب ایجاد یک خطر بالقوه برای انسان‌ها و حیواناتی که در معرض آلودگی با این نوع باکتری‌ها قرار دارند شده‌است. زیست‌بوم‌های آبی به شدت به فعالیت میکروارگانیسم‌ها برای مجموعه‌ای از فرآیندهای حیاتی (به طور مثال حذف نیترات و نیتريت)، انباشت‌ها (به طور مثال تثبیت نیتروژن) و سایر فرآیندها (مانند تجزیه آلی) وابسته هستند که این مجموعه فرآیندها نیز ممکن است توسط آنتی‌بیوتیک‌ها آسیب ببینند. همچنین ممکن است اثرات سوء مشابهی در سیستم‌ها و تجهیزات تصفیه‌ی فاضلاب که از باکتری‌ها به منظور انجام فرآیندهای مختلف استفاده می‌کنند نیز ایجاد گردد (Costanzo et al., 2005; Kong et al., 2017).

به طور کلی با توجه به افزایش مصرف آنتی‌بیوتیک‌ها، افزایش تنوع آنها و آشکار شدن تاثیرات منفی حضور آنها در محیط‌زیست، انجام تحقیقات با هدف حذف این گروه دارویی از محیط‌زیست، از جمله پژوهش‌های ضروری و کاربردی محسوب می‌شود.

## ۴-۱ اهداف پژوهش

هدف کلی از این پژوهش عبارت است از: "حذف آنتی بیوتیک ونکومايسين از محلول آبی با استفاده از جاذب زیستی نانو بنتونیت و بررسی واجذب آن"

اهداف جزئی زیر نیز در این پژوهش دنبال می‌شوند:

۱- بررسی تاثیر پارامترهای موثر در میزان جذب ونکومايسين توسط جاذب زیستی نانوبنتونیت خام و اصلاح شده با اکسید منگنز

• تاثیر pH

• تاثیر مدت زمان تماس بین جاذب و محلول

• تاثیر نسبت جرم جاذب مورد استفاده به حجم محلول

• تاثیر غلظت اولیه ونکومايسين موجود در محلول

• تاثیر قدرت یونی محلول بر فرآیند جذب

۲- مقایسه عملکرد جاذب‌های به کار رفته در حذف ونکومايسين

۳- مطالعه ایزوترم‌های جذب و محاسبه ثابت‌های هر ایزوترم برای فرآیند جذب صورت گرفته توسط جاذب‌ها در شرایط بهینه

۴- مطالعه سینتیک جذب و محاسبه ثابت‌های هر سینتیک برای فرآیند جذب صورت گرفته توسط جاذب‌ها در شرایط بهینه

۵- بررسی تاثیر پارامترهای موثر در میزان واجذب ونکومايسين از سطح جاذب‌های استفاده شده

• تاثیر pH

• تاثیر زمان تماس

• تاثیر حضور کاتیون‌های فلزی با ظرفیت‌های مختلف در غلظت‌های مختلف

۶- مطالعه سینتیک واجذب و محاسبه ثابت‌های هر سینتیک برای فرآیند واجذب صورت گرفته توسط محلول واجذب

## ۱-۵ روش انجام پژوهش

مراحل انجام پژوهش به ترتیب زیر می‌باشد:

- مطالعه منابع کاغذی و دیجیتال به منظور کسب اطلاعات در زمینه پژوهش‌های مشابه انجام شده
- پیشین در سطح داخلی و بین‌المللی
- انتخاب جاذب مناسب
- خریداری مواد شیمیایی و لوازم مورد نیاز
- انتخاب مراحل و روش بهینه‌سازی بر اساس پژوهش‌های انجام شده در گذشته
- انجام آزمایشات در مراحل مختلف
- آنالیز نتایج به دست آمده از آزمایشات و سپس ترسیم گراف‌های مربوطه
- مطالعه ایزوترم جذب و سینتیک جذب و واجذب در فرآیندهای انجام شده و آنالیز مقادیر به دست آمده برای ثابت‌های ایزوترم و سینتیک
- بررسی نهایی و نگارش پایان‌نامه

## ۱-۶ سازمان‌بندی پایان‌نامه

پژوهش حاضر به قرار زیر سازمان‌بندی گردیده است:

- فصل اول: کلیات
- در این بخش به طرح مسئله آلودگی دارویی در محیط‌زیست پرداخته شده و در ادامه اهداف، ضرورت و روش انجام پژوهش حاضر مورد اشاره قرار گرفته است.
- فصل دوم: مبانی نظری و مروری بر مطالعات پیشین
- در این قسمت به معرفی آلاینده دارویی مورد پژوهش و روش مورد استفاده به منظور پاکسازی آن بیان گردیده و در ادامه به معرفی تحقیقات مشابه پرداخته شده است.

- فصل سوم: مواد و روش‌ها

در این فصل مواد و روش‌هایی که در انجام آزمایشات مورد استفاده قرار گرفتند، معرفی گردیده‌است.

- فصل چهارم: نتایج و بحث

این بخش به بیان نتایج حاصل از آزمایشات جذب و واجذب، آنالیزهای آزمایشگاهی به صورت نمودارها، گراف‌ها و تصاویر مختلف و تفسیر علمی آن‌ها اختصاص یافته‌است.

- فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

در این قسمت، نتیجه‌گیری کلی از پژوهش حاضر بیان گردیده و همچنین به پیشنهاداتی به منظور انجام مطالعات تکمیلی در آینده اشاره شده‌است.

# فصل دوم

## مبانی نظری و مروری

### بر مطالعات پیشین

## ۲-۱ مقدمه

وقوع و سرنوشت آنتی بیوتیک‌ها در محیط زیست شامل آب‌های سطحی، آب‌های زیرزمینی و خاک توجه محققین از کشورهای مختلف رادر سال‌های اخیر به خود جلب کرده‌است. تحقیقات نشان می‌دهد حذف آنتی‌بیوتیک‌ها در سیستم‌های تصفیه‌ی مرسوم به طور کامل اتفاق نمی‌افتد و این ترکیبات از طریق خروجی فاضلاب و لجن‌ها وارد محیط‌زیست می‌شوند. اگرچه آنتی‌بیوتیک‌ها در غلظت‌های پایین نانوگرم بر لیتر و میکروگرم بر لیتر در منابع آبی و فاضلاب، و همچنین میکروگرم بر کیلوگرم و میلی‌گرم بر کیلوگرم در خاک و لجن یافت می‌شوند، اما ترکیبات دگرگون شده‌ی آن‌ها می‌توانند منجر به پیشرفت و گسترش مقاومت باکتری‌ها و ژن‌ها در درازمدت شوند که این امر تاثیرات شدیدی را بر زیست بوم می‌گذارد (Li & Zhang, 2010). در این فصل به طور اجمالی به معرفی آنتی‌بیوتیک‌ها، منابع ورود آن‌ها به محیط زیست و وقوع‌شان پرداخته شده و سپس آنتی‌بیوتیک و نکومایسین به عنوان آلاینده، بنتونیت خام و اصلاح شده به عنوان جاذب، زمینه‌های کاربردی بنتونیت و مطالعات پیشین صورت گرفته درباره‌ی آن به عنوان جاذب برای حذف سایر آلاینده‌ها و آنتی‌بیوتیک‌ها بیان می‌گردد.

## ۲-۲ تعریف آنتی‌بیوتیک

در فرهنگ لغت وبستر در سال ۱۹۸۱، آنتی‌بیوتیک‌ها به عنوان یک ماده تولید شده توسط میکروارگانیزم‌ها از قبیل باکتری‌ها یا قارچ‌ها، که در محلول رقیق توانایی مهار یا نابودی یک میکروارگانیزم دیگر مانند عوامل بیماری‌زا را دارا می‌باشند تعریف شده‌اند. در کتاب معروف بروکس درباره‌ی میکروبیولوژی نیز آنتی‌بیوتیک به عنوان یک عامل شیمیایی که توسط یک میکروارگانیزم تولید شده و برای سایر میکروارگانیزم‌ها مضر می‌باشد تعریف می‌شود (Davies, 2006). به طور کلی آنتی‌بیوتیک‌ها واحدهای شیمیایی درمانی هستند که به منظور از بین بردن یا متوقف کردن فعالیت باکتری‌ها، ویروس‌ها، قارچ‌ها و پروتوزواها مورد استفاده قرار می‌گیرند. آن دسته از آنتی‌بیوتیک‌ها که باعث از بین رفتن باکتری‌ها می‌شوند ضد باکتری و دسته‌ی دیگر که باعث توقف عملکرد آن‌ها می‌شوند باکتریواستاتیک نامیده



می‌شوند (Kumar et al., 2012). این ترکیبات با توجه به ساختار شیمیایی و مکانیزم اثرشان به گروه‌های مختلف مانند: بتالاکتام‌ها، سولفانامیدها، کیولون‌ها، تتراسایکلین‌ها، ماکرولیدها و ... دسته‌بندی می‌شوند. آنتی‌بیوتیک‌ها ساختار مولکولی پیچیده‌ای دارند و حتی در یک مولکول آن‌ها گروه‌های عاملی مختلفی وجود دارد (Kummerer, 2009). به این دلیل در شرایط مختلف pH، این ترکیبات می‌توانند خنثی، کاتیونی و یا قطبی باشند (Cunningham, 2008).

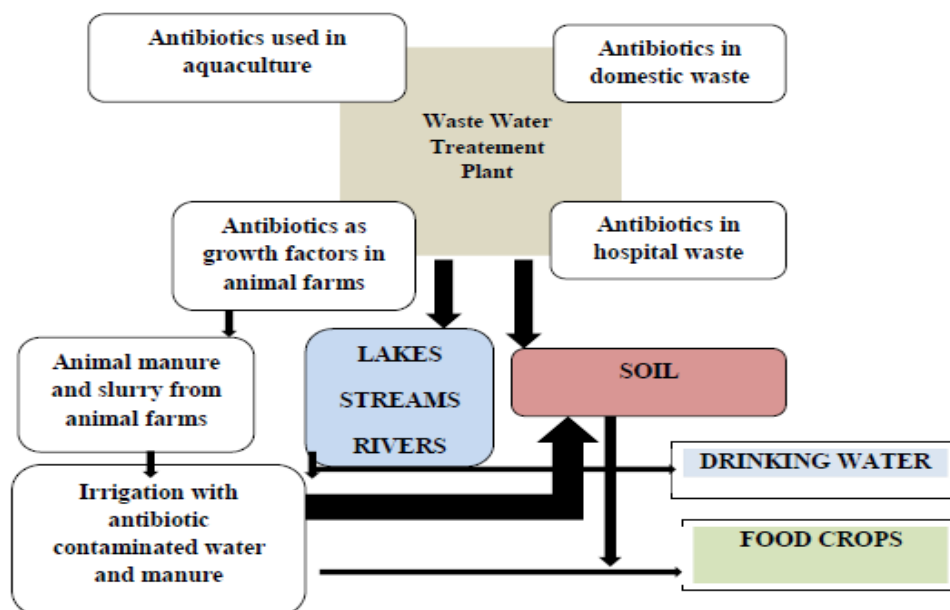
## ۲-۳ چرخه آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط زیست

به طور کلی به دلیل نبود ملاحظات قانونی و آیین‌نامه‌های کافی، ترکیبات دارویی و آنتی‌بیوتیک‌ها از طریق منابع مختلف (بیمارستان‌ها، صنایع داروسازی، مراکز نگهداری حیوانات و مصارف خانگی) سرانجام وارد آب، خاک و رسوبات می‌شوند (Kummerer, 2004; Thiele-Bruhn, 2003). مطالعات اخیر از بروز آلودگی آنتی‌بیوتیک در منابع مختلف محیط‌زیست به عنوان یک چالش جهانی حکایت دارند که می‌تواند باعث نابودی تعادل اکولوژیکی شامل جذب آنتی‌بیوتیک‌ها توسط محصولات زراعی آبیاری شده توسط آب‌های آلوده به آنتی‌بیوتیک نیز شوند (Michael et al., 2013; Rehman et al., 2013). معمولاً آنتی‌بیوتیک‌ها در غلظت‌های پایین در محیط حضور دارند که این امر اندازه‌گیری آن‌ها را دشوار می‌سازد. اما با ظهور کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا<sup>۷</sup> (HPLC) و طیف‌سنجی جرمی<sup>۸</sup> اکنون این غلظت‌های پایین قابل اندازه‌گیری می‌باشند. شکل شماره ۱ مسیر ورود آنتی‌بیوتیک‌ها از سیستم‌های تصفیه فاضلاب به منابع مختلف محیط‌زیست (خاک و منابع آبی) را نشان می‌دهد. سیستم‌های تصفیه فاضلاب معمولاً عمدتاً برای حذف این‌گونه ترکیبات تجهیز نشده‌اند، بنابراین آب‌های آلوده به آنتی‌بیوتیک وارد منابع آبی مختلف می‌شوند (Xie et al., 2011; Kummerer et al., 2004). نتیجه حضور مداوم آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط زیست عبارت است از: ۱- رشد باکتری‌های مقاوم به چند آنتی‌بیوتیک ۲- افزایش

<sup>7</sup> High-performance liquid chromatography

<sup>8</sup> Mass Spectroscopy

تأثیرات منفی بر سلامت انسان‌ها و حیوانات ۳- ایجاد مشکل در حیات آبریان ۴- ایجاد تداخل در زیست بوم (Baquero et al., 2008). مقاومت در برابر آنتی‌بیوتیک معمولاً در باکتری‌های غیر بیماری‌زای خاک به دلیل حضور دائمی آنتی‌بیوتیک‌ها اتفاق می‌افتد (Kummerere et al., 2004). اما به دلیل رابطه نزدیک میان باکتری‌های با گونه‌های مختلف، امکان تبادل مقاومت در برابر آنتی‌بیوتیک‌ها میان باکتری‌های غیر بیماری‌زا و باکتری‌های بیماری‌زا در خاک وجود دارد (Dantas et al., 2008).

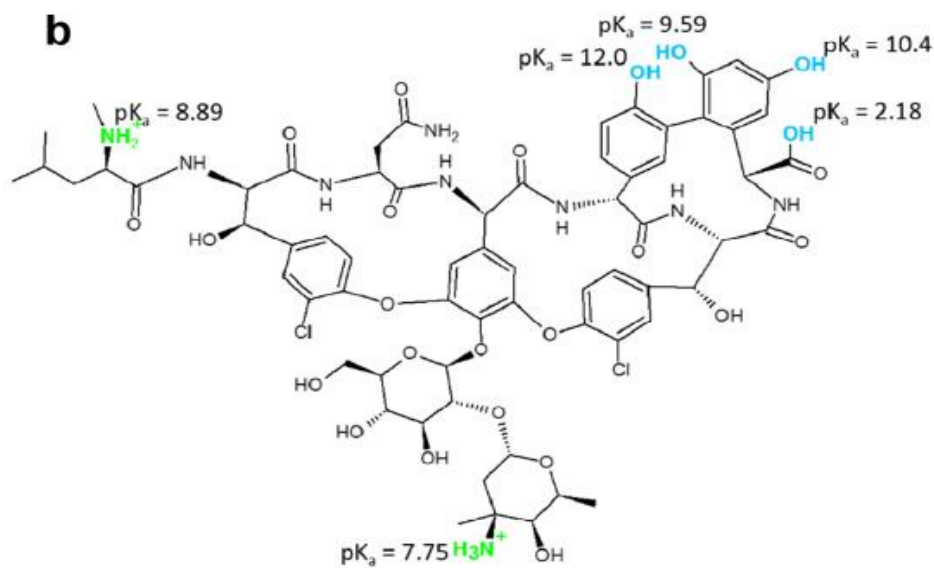


شکل ۱-۲ منابع و مسیرهای ممکن برای ورود آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط زیست (Xie et al., 2011, (Fatta-Kassinos et al., 2011,

## ۲-۴ آنتی‌بیوتیک ونکومايسين

ونکومايسين یک آنتی‌بیوتیک از نوع گلیکوپپتید می‌باشد که در پزشکی به عنوان آخرین گزینه جهت مقابله با عوامل عفونت‌زا و باکتری‌های گرم مثبت شناخته می‌شود و یکی از مهمترین عوارض این دارو بر بدن ایجاد مسمویت شنوایی شدید می‌باشد (Qiu et al., 2016; Giammarco et al., 2016). از این دارو زمانی استفاده می‌شود که سایر آنتی‌بیوتیک‌ها موثر واقع نشوند. بزرگترین نگرانی موجود پیرامون این دارو، حضور آن در محیط است که باعث ایجاد مقاومت در میان جمعیت باکتری‌های طبیعی (Bode

(et al., 2015)، مانند ایجاد مقاومت اینتروکسی<sup>۹</sup> در برابر ونکومايسين می‌شود که به یک معضل در قرن ۲۱ تبدیل شده است (Qiu et al., 2016). وجود ونکومايسين در غلظت های نانوگرم بر لیتر و میکروگرم بر لیتر در فاضلاب تصفیه‌خانه‌های شهری (Rossmann et al., 2014) و در غلظت‌های میلی‌گرم بر لیتر در برخی فاضلاب‌های صنایع داروسازی گزارش شده‌است (Qui et al., 2016). ساختار شیمیایی ونکومايسين در شکل ۲-۲ نشان داده شده‌است (Giammarco et al., 2016).



شکل ۲-۲ ساختار شیمیایی ونکومايسين (Giammarco et al., 2016)

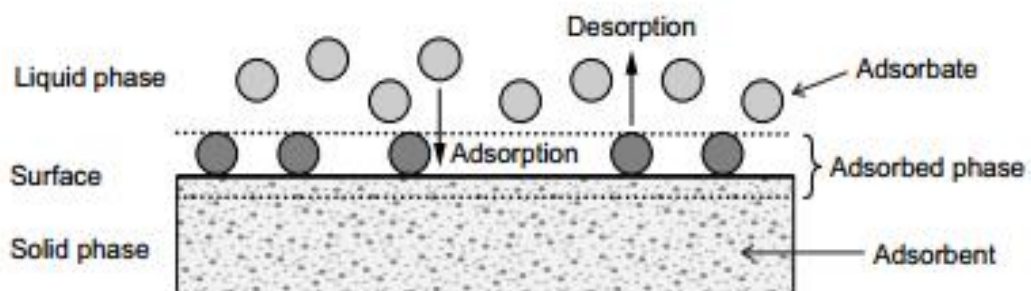
## ۵-۲ فرآیند جذب در تصفیه آب

جذب نوعی فرآیند تغییر فاز است که در عمل برای حذف مواد مختلف از فازهای سیال (گاز و مایع) و نگهداشت آن‌ها در فاز جامد بکار برده می‌شود. همچنین می‌توان این فرآیند را به عنوان فرآیندی طبیعی در بخش‌های مختلف محیط زیست در نظر گرفت. کلی‌ترین تعریف ارائه شده از جذب، این فرآیند را به عنوان تغلیظ گونه‌های شیمیایی موجود در فاز سیال در سطح یک مایع یا جامد توصیف می‌نماید. در زمینه تصفیه آب، فرآیند جذب به عنوان یک فرآیند حذفی موثر برای حل شونده‌های مختلف معرفی

<sup>۹</sup> Enterococci

شده است. در این فرآیند، مولکول‌ها و یون‌ها از طریق جذب بر روی سطوح جامد از محلول آبی حذف می‌گردند (Worch, 2012; Edzwald, 2011).

سطح جاذب دارای سایت‌های غنی از انرژی و فعال است که به علت ویژگی‌های مکانی و الکتریکی خود قادر به داشتن اثر متقابل بر حل‌شونده‌ها در فاز آبی مجاور می‌باشد. معمولاً این سایت‌های فعال دارای مقادیر متفاوتی از انرژی می‌باشند و یا به عبارت دیگر سطوح ماده از نظر میزان انرژی همسان نیستند. اصطلاحات پایه‌ای در تئوری جذب در شکل ۲-۳ نشان داده شده است. جاذب ماده جامدی است که سطح مورد نیاز برای جذب را فراهم می‌کند. موادی که جذب می‌شوند نیز جذب‌شونده نامیده می‌شوند. با تغییر دادن خواص فاز مایع (مثلاً "غلظت، دما و یا pH) ممکن است مواد جذب‌شده از سطح جاذب جدا شده و دوباره به مایع بازگردند. این روند معکوس فرآیند واجذب نامیده می‌شود.



شکل ۲-۳ اصطلاحات پایه‌ای فرآیند جذب (Worch, 2012)

از آنجایی که جذب فرآیندی سطحی است، سطح جاذب، پارامتری کلیدی در مورد کیفیت جاذب محسوب می‌شود. جاذب‌های مصنوعی معمولاً موادی متخلخل با سطح ویژه حدود  $10^2$  تا  $10^3$  متر مربع در هر گرم ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) می‌باشند. به علت تخلخل این مواد است که می‌توان شاهد چنین سطوح ویژه بزرگی بود که ناشی از سطح داخلی دیواره‌های حفرات می‌باشند. در مقابل، سطح بیرونی معمولاً کمتر از  $1 m^2 \cdot g^{-1}$  می‌باشد و به همین علت کم‌اهمیت‌تر است. به‌طور مثال، سطح بیرونی پودر کربن فعال با چگالی  $0.6 cm^3 \cdot g^{-1}$  و شعاع  $0.25 mm$  تنها  $0.25 m^2 \cdot g^{-1}$  است (Worch, 2012).

همانطور که پیش‌تر بیان شد، اصطلاح جذب سطحی، تغلیظ جذب‌شونده بر روی سطح یک جاذب را توصیف می‌نماید. در مقابل، جذب عمقی را می‌توان انتقال ماده از فاز آبی به فاز دیگر تعریف نمود. در این حالت ماده نه فقط در سطح آن بلکه درون فاز گیرنده نیز تغلیظ می‌شود.

در سیستم‌های طبیعی موادی که دارای ساختار پیچیده‌ای باشند می‌توانند به طور سطحی بین مواد موجود در فاز آبی پیوند ایجاد نمایند؛ اما همچنین قادر به ایجاد پیوند در عمق بیشتر نیز هستند. دریافت مواد حل‌شونده آلی توسط خاک و رسوب، نمونه بارزی از چنین مکانیزم‌های پیچیده‌ای می‌باشد. در چنین مواردی، تفاوت قائل شدن بین جذب سطحی و جذب عمقی کار آسانی نیست. بنابراین از اصطلاح عمومی جذب استفاده می‌شود که در اکثر موارد برای توصیف تغییر فاز از مایع به جامد در سیستم‌های طبیعی به کار برده می‌شود. این اصطلاح شامل هر دو نوع جذب می‌شود. علاوه بر آن، اصطلاح جذب در مورد فرآیندهای تبادل یونی در سطح کانی‌ها نیز به کار برده می‌شود.

فرآیند جذب کاربردهای فراوانی در تصفیه آب دارد. جدول ۱-۲ زمینه‌های معمول کاربرد فرآیند جذب در تصفیه آب و فاضلاب را بیان می‌کند. با توجه به به نوع جاذب مورد استفاده، مواد آلی را نیز می‌توان همانند یون‌ها از فاز آبی حذف نمود. کربن فعال مهم‌ترین جاذب مصنوعی است که به منظور تصفیه آب مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ماده به طور گسترده برای حذف مواد آلی از انواع مختلف آب از قبیل آب آشامیدنی، فاضلاب، آب زیرزمینی، شیره لندفیل، آب استخر و آب آکواریوم مورد استفاده قرار می‌گیرد. دیگر جاذب‌ها کاربرد کمتری دارند و تنها زمانی مورد استفاده قرار می‌گیرند که نوع خاصی

از مواد جذب‌شونده مورد نظر باشد (Worch, 2012; Edzwald, 2011).

جدول ۱-۲ جاذب های معمول استفاده شده در فرآیند جذب سطحی جهت تصفیه آب ( Worch, 2012; Edzwald, 2011)

جاذب	هدف	زمینه کاربرد
کربن فعال کربن فعال آلومینیوم اکسید، هیدروکسید آهن	حذف ماده آلی محلول حذف ریزآلاینده های آلی حذف آرسنیک	تصفیه آب آشامیدنی
آلومینیوم اکسید، هیدروکسید آهن کربن فعال	حذف فسفات حذف ریزآلاینده های آلی	تصفیه فاضلاب شهری
کربن فعال، جاذب های پلیمریک	حذف یا بازیافت مواد شیمیایی خاص	تصفیه فاضلاب صنعتی
کربن فعال	حذف مواد آلی	تصفیه آب استخر
کربن فعال	حذف مواد آلی	پاکسازی آبهای زیرزمینی
کربن فعال	حذف مواد آلی	تصفیه شیره لندفیل
کربن فعال	حذف مواد آلی	تصفیه آب آکواریوم

## ۲-۶ بنتونیت

از قدیم رس ها به عنوان یک جاذب برای مواد زاید و سمی مورد استفاده قرار گرفته اند و بنتونیت در این زمینه بهترین می باشد. رس بنتونیت می تواند دارای سدیم، کلسیم و یا چند کاتیونی باشد. بنتونیت سطح ویژه بالایی را دارا می باشد و در آب به صورت ژل درمی آید. برخی کاتیون ها می توانند باعث افزایش حجم شوند. رس هایی که در آن ها یون  $\text{Na}^+$  غالب می باشد، در حضور آب متورم شده و افزایش حجم در آن ها اتفاق می افتد. دلیل این پدیده این است که یون  $\text{Na}^+$  اقدام به جذب مولکول های آب می کند و باعث افزایش فاصله بین لایه ها می شود که این امر منجر به جداسازی ذرات رس از یکدیگر و افزایش حجم آن ها می گردد. ولی در رس های دارای کلسیم غالب یا رس های چند کاتیونی، میزان آب جذب شده محدود بوده و ذرات توسط برهم کنش الکتریکی و توده ای، به هم چسبیده باقی می ماندند. این خصوصیات بنتونیت را به عنوان یک ماده منحصر به فرد که کاربردهای وسیعی را در زمینه های مختلف تضمین می کند معرفی می نماید (Viera et al., 2010).

## ۲-۷ اصلاح بنتونیت

استفاده از رس‌ها به عنوان جاذب به دلیل پایین بودن هزینه و برخی مزایای دیگر مانند سطح ویژه بالا، پایداری فیزیکی و شیمیایی مناسب و خصوصیات ساختاری و سطحی منحصر به فرد، همواره مورد توجه بوده است. در این زمینه بنتونیت یکی از پرکاربردترین رس‌ها می‌باشد. تحقیقات نشان می‌دهد ظرفیت جذب در اثر روش‌های اصلاح فیزیکی و شیمیایی می‌تواند افزایش یابد (Viera et al., 2010; Toor & Jin 2012). حرارت دادن به طور قابل توجهی باعث افزایش سطح ویژه در بنتونیت می‌شود (Viera et al., 2010). برخی از روش‌های اصلاح شیمیایی نیز عبارت از اصلاح توسط اسیدها، سورفکتانت‌ها، اکسیدهای فلزی و ایجاد حفره و در برخی موارد ترکیبی از آن‌ها می‌باشد (Al-Asheh et al., 2003).

## ۲-۸ استفاده از بنتونیت در حذف آلاینده‌های مختلف

تاکنون در تحقیقات بسیاری از جاذب بنتونیت برای حذف آلاینده‌های مختلفی استفاده شده است که در ادامه برخی از آن‌ها به طور مختصر بیان شده‌اند.

در پژوهشی، حذف نیکل از محلول آبی توسط بنتونیت حرارت دیده مورد آزمایش قرار گرفت. خواص ذرات رس بر اساس آنالیزهای EDX، سطح ویژه (BET) و XRD تعیین گردید. پس از بررسی شرایط موثر در فرآیند جذب (pH محلول، مقدار جاذب، غلظت جذب شده و دما) نتایج به دست آمده نشان داد، میزان جذب حداکثر توسط بنتونیت حرارت دیده در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد و pH محیط ۵/۳ به میزان ۱/۹۱ میلی گرم بر گرم از رس حاصل شد. در این آزمایش فرآیند جذب به صورت خود به خودی بوده و جذب از مدل لانگمویر تبعیت می‌کرد (Viera et al., 2010).

در پژوهشی دیگر، حذف تانین از محلول آبی توسط بنتونیت اصلاح شده به وسیله سورفکتانت کاتیونی هگزادسیل تریمتیل آمونیوم کلرید<sup>۱۰</sup> مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق تاثیر پارامترهای pH محلول،

<sup>10</sup> Hexadecyltrimethylammonium chloride

زمان تماس، غلظت اولیه آلاینده، دوز جاذب، قدرت یونی و دما بر فرآیند جذب ارزیابی شد. نتایج نشان از حذف تقریباً کامل تانین در غلظت اولیه ۱۰ میکرومول بر لیتر و در pH برابر با ۳ دارد. در این پژوهش میزان جذب بر اثر افزایش دما از ۱۰ به ۴۰ درجه سانتی گراد از ۹۰/۱ درصد به ۵۱/۸ درصد کاهش یافته است. ضمناً در این تحقیق ثابت شد که ظرفیت جذب تانین با افزایش قدرت یونی محلول کاهش می‌یابد (Anirudhan & Ramachandran., 2006).

در دیگر تحقیق انجام شده حذف رنگینه‌های کاتیونی از محلول آبی توسط بنتونیت مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش میزان حداکثر جذب (بالای ۹۰ درصد) در حضور ۰/۰۵ گرم بنتونیت و در pH محیط معادل ۹ به دست آمد. در این تحقیق تغییرات دمای محیط نیز بررسی گردید و آنالیز نتایج فرآیند در سه دمای ۲۹۸، ۳۰۸ و ۳۲۸ درجه کلوین حاصل گردید. داده‌های به دست آمده با مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و D-R همخوانی داشت. ثابت شد که افزایش دما منجر به کاهش میزان حذف شده است. همچنین با بررسی انرژی آزاد جذب مشخص گردید که فرآیند جذب به صورت فیزیکی می‌باشد (Tahir & Rauf., 2006).

در مطالعه‌ای دیگر جذب فسفر و کروم توسط بنتونیت و بنتونیت اصلاح شده توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده به روش سبز بررسی شد. هدف اصلی این پژوهش انجام شده بررسی هم دمای جذب و واجذب فسفر و کروم برای بنتونیت طبیعی و بنتونیت اصلاح شده توسط نانوذرات آهن بوده است. نتایج حاصل حاکی از آن است که جذب سطحی کروم و فسفر از مدل لانگمویر پیروی می‌کند و حداکثر ظرفیت جذب بنتونیت اصلاح شده برای فسفر و کروم به ترتیب ۶۳/۲۷ و ۵۶/۶۰ میلی‌گرم بر گرم است. در حالیکه حداکثر ظرفیت بنتونیت طبیعی برای جذب فسفر و کروم به ترتیب ۶۱/۴ و ۳۴/۱ میلی‌گرم بر گرم گزارش شد. برای هر دو جاذب، منحنی‌های حاصل از برازش داده‌های جذب و واجذب فسفر و کروم بر هم مطبق نیست که نشان‌دهنده‌ی غیر برگشت‌پذیر بودن فرآیند جذب است و در انتها آزمایش واجذب، میزان فسفر و کروم رها شده از بنتونیت اصلاح شده به ترتیب ۹ و ۱۴ درصد بود. به‌طور کلی نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که لایه پوشانی رس بنتونیت با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز



شده به روش سبز منجر به افزایش ظرفیت جذب آن برای یون‌های فسفر و کروم گردید (سلیمان زاده و همکاران، ۱۳۹۵).

در تحقیقی دیگر از کانی بنتونیت در اندازه نانو برای ساخت رس آلی به منظور حذف فسفات از محیط های آبی استفاده گردید. جداسازی نانو ذرات بنتونیت با استفاده از سانتریفیوژ انجام و از سورفکتانت کاتیونی هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید<sup>۱۱</sup> (HDTMA) برای ساخت نانوبنتونیت آلی استفاده گردید. بنتونیت آلی در دو سطح سورفکتانت ۱۰۰ و ۲۰۰ درصد ظرفیت تبادل کاتیونی تهیه و کارایی حذف فسفات در ۸ سطح ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۲۰، ۱۶۰ و ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر غلظت اولیه فسفات بررسی گردید. نتایج نشان داد که سطوح غلظت اولیه فسفات و سورفکتانت تاثیر معنی داری بر کارایی حذف فسفات از محیط آبی دارند. نانوبنتونیت آلی شده با HDTMA، جاذب بسیار خوبی برای حذف فسفات از محیط های آبی است، به طوری که راندمان جذب آن در غلظت های پایین فسفات، حدود ۹۹ درصد و در غلظت های بالا، حدود ۶۵ درصد می باشد. نانوبنتونیت آلی تهیه شده با غلظت سورفکتانت ۲۰۰ درصد ظرفیت تبادل کاتیونی دارای راندمان بالاتری نسبت به نانوبنتونیت آلی تهیه شده با غلظت ۱۰۰ درصد ظرفیت تبادل کاتیونی، می باشد (نعمتی و همکاران، ۱۳۹۵).

در پژوهشی دیگر، کانی های رسی سیپولیت و بنتونیت با بیوپلیمر کیتوزان اصلاح شد و ویژگی های جذبی آن ها برای جذب سرب، در حالت بسته تحت شرایط مختلف، مانند زمان تماس و غلظت اولیه سرب مورد بررسی قرار گرفت. جاذب ها با استفاده از آنالیزهای XRF، XRD، SEM، FTIR و TOC مشخصه یابی شد و سینتیک جذب سرب توسط این جاذب ها بررسی شد. مدل های لانگمویر و فروندلیچ برای توصیف داده های تعادلی به کار برده شد. مدل فروندلیچ به خوبی داده های آزمایشی جذب سرب به وسیله جاذب ها را توصیف نمود. پس از اصلاح رس ها با کیتوزان، ظرفیت جذب سرب به وسیله سیپولیت از ۸۳ به ۲۷ میلی گرم بر گرم و بنتونیت از ۵۶ به ۲۹ میلی گرم بر گرم کاهش یافت. نتایج آزمایش های سینتیک نشان داد که رس های طبیعی به بیش از ۲۴ ساعت برای به تعادل رسیدن جذب سرب نیاز

<sup>11</sup> Hexadecyltrimethylammonium bromide

دارند، در حالی که این زمان در مورد کیتوزان - سپیولیت به ۱۶ ساعت و برای کیتوزان - بنتونیت به ۴ ساعت کاهش یافت. مدل سینتیک شبه مرتبه دوم، برازش بهتری بر داده‌های جذب سرب به وسیله سپیولیت، کیتوزان - سپیولیت و کیتوزان - بنتونیت نشان داد که دلالت بر این دارد که جذب شیمیایی مرحله کنترل کننده سرعت جذب سرب است. داده‌های جذب سرب به وسیله بنتونیت بهترین برازش را با مدل الوویچ نشان داد (رفیعی و شیروانی، ۱۳۹۵).

در تحقیقی دیگر از بنتونیت ترکیب شده با منیزیم هیدروکسید به منظور حذف یک رنگ آنیونی استفاده شد. خصوصیات جذب مورد استفاده توسط آنالیزهای XRF، XRPD، BET، SEM و FTIR تعیین شد. اثربخشی فرآیند جذب در غلظت‌های اولیه مختلف، pH، دما و قدرت یونی محلول ارزیابی شد و تعیین گردید بیشترین میزان جذب در pH محیط برابر با ۲ حاصل گردید. براساس نتایج مشخص گردید که افزایش غلظت اولیه و قدرت یونی محلول باعث کاهش میزان جذب شد (Chinoune et al., 2016). در پژوهشی دیگر، حذف هیومیک اسید<sup>۱۲</sup> از محلول آبی توسط ذرات رس بنتونیت مورد آزمایش قرار گرفت. خواص ذرات رس بنتونیت بر اساس آنالیزهای SEM، FTIR و XRD تعیین گردید. پس از بررسی شرایط موثر در فرآیند جذب (pH محلول، غلظت اولیه آلاینده، دوز جاذب و دما)، نتایج نشان داد، ذرات رس بنتونیت عملکرد بسیار مطلوبی را در حذف هیومیک اسید در محیط اسیدی دارا می-باشند، به طوری که در pH محیط برابر با ۳ و غلظت اولیه آلاینده ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر، ظرفیت جذب ۵۸/۲۱ میلی‌گرم بر گرم حاصل گردید. در این آزمایش، فرآیند جذب از مدل فروندلیچ تبعیت کرد (Derakhshani and Naghizadeh, 2018).

## ۲-۹ استفاده از بنتونیت در حذف آنتی‌بیوتیک

استفاده از رس بنتونیت در حذف آلاینده‌های دارویی از جمله آنتی‌بیوتیک‌ها از محیط‌های آبی مورد توجه پژوهشگران بوده است. در ادامه به برخی از تحقیقات انجام شده در این زمینه اشاره می‌شود.

---

<sup>12</sup> Humic Acid

در پژوهشی، حذف آنتی بیوتیک آموکسی سیلین از فاضلاب توسط بنتونیت مورد بحث قرار گرفت. تاثیر pH محلول بر فرآیند جذب بررسی شد. خصوصیات فیزیکی جاذب مانند سطح ویژه (BET)، SEM و  $pH_{PZC}$  تعیین گردید. داده‌های به دست آمده با مدل‌های ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ منطبق بود. در این تحقیق مشخص گردید که جذب شیمیایی مکانیزم غالب در حذف آموکسی سیلین توسط بنتونیت بوده است (Putra et al., 2009).

در پژوهشی دیگر استفاده از بنتونیت به منظور حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی به کمک فرآیند جذب مورد تحقیق قرار گرفت. تاثیر پارامترهای زمان تماس، pH محلول، دوز جاذب، سرعت اختلاط، قدرت یونی و غلظت اولیه آنتی بیوتیک بررسی شد. داده‌های به دست آمده با مدل جذب لانگمویر مطابق بود. شرایط بهینه زمان تماس، pH محلول، سرعت اختلاط و دوز جاذب به ترتیب عبارت بود از ۳۰ دقیقه، ۴/۵، ۱۵۰ دور بر دقیقه و ۲/۵ گرم بر لیتر. همچنین مشخص گردید با افزایش قدرت یونی میزان جذب آنتی بیوتیک کاهش می‌یابد (Genc et al., 2013).

در دیگر پژوهش انجام شده توسط دانشمندان استفاده از بنتونیت خام و اصلاح شده برای حذف آنتی بیوتیک آمپی سیلین از فاضلاب مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق از سورفاکتانت ستیل تری متیل آمونیوم برومید<sup>۱۳</sup> به وسیله امواج حرارت برای اصلاح بنتونیت استفاده شد. به منظور تعیین خصوصیات فیزیکی جاذب‌ها آنالیزهای XRD و FTIR انجام گردید. نتایج حاصل از این پژوهش نشان می‌دهد در فاضلاب‌های طبیعی به دلیل وجود سایر مواد و رقابتی بودن فرآیند جذب، بنتونیت طبیعی و اصلاح شده نمی‌توانند آمپی سیلین را به طور کامل حذف نمایند (Rahardjo, et al., 2011).

در تحقیقی دیگر حذف آنتی بیوتیک اینروفلوکساسین با استفاده از فرآیند جذب توسط بنتونیت مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر پارامترهای غلظت اولیه، زمان تماس و دما ارزیابی شد. ظرفیت جذب با افزایش غلظت اولیه و دمای آزمایش افزایش یافت. بررسی پارامتر دما روشن ساخت که فرآیند جذب در این

---

<sup>13</sup> Cethyltrimethylammonium bromide

آزمایش گرماگیر و خودبه‌خودی بوده است و داده‌های جذب با مدل ایزوترم لانگمویر انطباق داشت (Zhang et al., 2013).

در پژوهشی دیگر استفاده از بنتونیت اصلاح شده توسط نوعی ضایعات مربوط به فاضلاب شهری، به منظور حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی به کمک فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج، میزان جذب بهینه در pH محیط برابر با ۶ به دست آمد. همچنین حداکثر ظرفیت جذب برای جاذب برابر با ۱۹۰ میلی‌گرم بر گرم حاصل گردید. در این تحقیق مدل ایزوترم هیل<sup>۱۴</sup> و سینتیک شبه مرتبه‌ی دوم بیشترین انطباق را با داده‌های آزمایشات جذب دارا بودند و پیوند الکترواستاتیک به عنوان مکانیزم غالب در فرآیند جذب گزارش شد (Ashiq et al., 2019).

## ۲-۱۰ حذف آنتی‌بیوتیک ونکومایسین از محلول آبی

تاکنون پژوهش‌های گوناگونی پیرامون حضور و خطرات آنتی‌بیوتیک ونکومایسین در محیط‌های آبی و خاکی انجام شده است (Loverman et al., 2015). همچنین در تحقیقی که در سال ۲۰۱۶ انجام شد، حضور آنتی‌بیوتیک ونکومایسین در ورودی و خروجی یک تصفیه‌خانه داروسازی که شامل سیستم‌های مختلف تصفیه فاضلاب از جمله تصفیه بیولوژیکی بود، مورد بررسی قرار گرفت و مشخص گردید که این سیستم عملکرد قابل قبولی را در حذف این آنتی‌بیوتیک را دارا می‌باشد (Qiu et al., 2016). اما تاکنون استفاده از فرآیند جذب در حذف این آنتی‌بیوتیک از محیط آبی و همچنین تحرک این آلاینده در خاک‌ها و رسوبات، گزارش نشده است.

در پژوهشی که در سال ۲۰۱۶ انجام شده است، جذب آنتی‌بیوتیک ونکومایسین توسط نانو ذرات الماس به صورت خام و اصلاح شده (کربوکسیل دار و آمین دار شده) به منظور استفاده جهت انتقال بهینه دارو در بدن مورد بررسی قرار گرفته است. بر اساس نتایج فرآیند جذب ونکومایسین بر روی جاذب مذکور از

---

<sup>14</sup> Hill

مدل ایزوترم جذب لانگمویر پیروی می‌کند. در این پژوهش همچنین آزادسازی و واجذب ونکومایسین در محیط‌ها با pH مختلف بررسی شد (Giammarco et al., 2016).

## ۱۱-۲ بررسی واجذب آنتی‌بیوتیک از سطح رس‌ها

در سال‌های اخیر بررسی واجذب آنتی‌بیوتیک‌ها از جاذب‌های رسی به منظور استفاده مجدد از جاذب و همچنین امکان وجود این نوع آلاینده در کودها و رسوبات و انتقال آن‌ها به سایر محیط‌ها مورد تحقیق محققین قرار گرفته‌است که در ادامه به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود.

در پژوهشی واجذب آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین از سطح ذرات رس مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق از دو جاذب رس کائولینیت و مونتموریولیت استفاده شد. فرآیند واجذب در محلول واجذب با pH مختلف، حضور غلظت‌های گوناگون کاتیون‌های فلزی با ظرفیت متفاوت ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  و  $\text{Al}^{3+}$ ) و سورفکتانت کاتیونی هگزادسیل‌تری‌میل‌آمونیم<sup>۱۵</sup> و سیکل‌های واجذب مختلف انجام شد. واجذب آنتی‌بیوتیک از کائولینیت و مونتموریولیت به شدت به pH وابسته بود. در این تحقیق مشخص گردید درصد واجذب آنتی‌بیوتیک با افزایش میزان سیپروفلوکساسین جذب شده، غلظت کاتیون‌ها و تعداد سیکل‌ها افزایش می‌یابد. آنالیز XRD تعیین کرد که واجذب آنتی‌بیوتیک از مونتموریولیت از هر دو لایه‌ی داخلی و خارجی سطح رس صورت می‌گیرد (Wu et al., 2013).

در پژوهشی دیگر واجذب آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین توسط محلول‌های حاوی یون‌های آلومینیوم، کلسیم و سدیم از نوعی رس مونتموریولیت مورد ارزیابی قرار گرفت. در این تحقیق استفاده از محلول‌های کاتیونی با ظرفیت متفاوت و همچنین محلول با pH گوناگون بررسی شد. بر اساس نتایج به‌دست آمده، مقدار آنتی‌بیوتیک واجذب شده توسط محلول ۵۰ میلی‌مول بر لیتر نمک‌های  $\text{NaCl}$  و  $\text{CaCl}_2$ ،  $\text{AlCl}_3$  به ترتیب در حدود ۱۳۳، ۸۳ و ۵۰ میلی‌گرم بر گرم گزارش شد. نتایج آنالیز XRD قبل و بعد از واجذب تتراسایکلین نشان از عدم تغییر فاصله‌ی پایه‌ها و پیک‌ها حتی پس از ۵ سیکل واجذب داشت

<sup>15</sup> Hexadecyltrimethyl ammonium

که این موضوع ثابت می‌کند حذف آنتی‌بیوتیک عمدتاً از لایه خارجی سطح رس انجام پذیرفته‌است (Chang et al., 2013).

در تحقیقی دیگر واجذب آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از سطح برنسیت به عنوان یک اکسید منگنز موجود در خاک مورد بررسی قرار گرفت. تغییرات در فازبندی جامد پس از جذب و واجذب آنتی‌بیوتیک توسط آنالیزهای XRD و FTIR نشان داده شد. واجذب نسبی آنتی‌بیوتیک از سطح برنسیت توسط محلول آلومینیوم کلرید، نشان از وقوع نسبی پدیده تبادل کاتیونی در واجذب آنتی‌بیوتیک می‌باشد (Jiang et al., 2014).

## ۲-۱۲ ایزوترم‌های جذب

ایزوترم‌های لانگمویر<sup>۱۶</sup>، فروندلیچ<sup>۱۷</sup>، تمکین<sup>۱۸</sup> و  $D-R^{19}$  از جمله ایزوترم‌های مهم در فرآیند جذب می‌باشند که در ادامه به معرفی آن‌ها پرداخته می‌شود.

## ۲-۱۲-۱ ایزوترم لانگمویر

ایزوترم جذب لانگمویر به‌منظور توضیح و تشریح جذب از فاز گاز و جامد بر روی کرین فعال ابداع شد که به‌صورت عمومی برای تعیین کمیت و اختلاف در عملکرد جاذب‌های زیستی به‌کار برده می‌شود. در فرمول این مدل تجربی، فرض تک لایه بودن فرآیند جذب (لایه جذب شده به صورت یک مولکول است) حاکم است و فرآیند جذب صرفاً در تعداد مشخصی از مکان‌های جذب که سطحی مشابه و برابر دارند اتفاق می‌افتد. در این حالت هیچ‌گونه پیوند جانبی و تداخلی میان مولکول‌های جذب شده حتی در مکان‌های مجاور هم وجود ندارد. این ایزوترم به جذب همگن اشاره می‌کند که در آن هر مولکول انرژی آنتالپی و فعال سازی جذب برابری را دارا می‌باشد (تمام مکان‌های جذب کشش و تمایل برابری برای

---

<sup>16</sup>Langmuir

<sup>17</sup>Frendlich

<sup>18</sup>Tempkin

<sup>19</sup>Dubinin-Radushkevith

جذب دارند) و ماده پس از جذب فاقد جابه‌جایی در سطح جاذب می‌باشد. به بیان دقیق‌تر، مانند در نظر گرفتن یک سطح با حد تعادلی اشباع، وقتی مولکولی یک مکان سطحی را اشغال می‌کند، دیگر در آن مکان جذبی صورت نمی‌پذیرد. همچنین تئوری لانگمویر کاهش مداوم نیروهای جاذبه بین مولکولی را به افزایش فاصله مرتبط می‌سازد. عبارت‌های ریاضی ایزوترم لانگمویر در جدول ۲-۲ نشان داده شده‌است. بدین صورت، یک ثابت بی‌بعد که عموماً به عنوان ضریب تفکیک<sup>۲۰</sup> از آن یاد می‌شود و توسط وبر و چاکراورتنی تعریف شده به کمک رابطه ۱-۲ به دست می‌آید.

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

در این رابطه  $K_L$  (L/mg) ثابت لانگمویر و  $C_0$  غلظت اولیه جذب شونده (mg/L) می‌باشد. در این رابطه هرچه مقدار  $R_L$  کمتر باشد نشان دهنده مطلوب‌تر بودن فرآیند جذب می‌باشد. به عبارت دیگر مقدار  $R_L$  بیان می‌کند که ماهیت جذب نامطلوب ( $R_L > 1$ )، خطی ( $R_L = 1$ )، مطلوب ( $0 < R_L < 1$ ) و یا برگشت پذیر ( $R_L = 0$ ) است.

## ۲-۱۲-۲ ایزوترم فروندلیچ

ایزوترم فروندلیچ اولین رابطه شناخته شده‌است که جذب غیر ایده‌آل و برگشت پذیر را تفسیر می‌کند و همچنین محدود به جذب تک‌لایه نمی‌باشد. از این مدل تجربی می‌توان در جذب چند لایه با توضیح غیر یکنواخت گرمای جذب و میل ترکیبی بر روی سطح غیرهمگن استفاده کرد. این مدل در گذشته برای توضیح جذب ذغال چوب ایجاد گردید که بیان‌گر این امر بود که نسبت ماده جذب شونده بر روی جرم مشخصی از جاذب در غلظت‌های مختلف محلول متفاوت می‌باشد. از این منظر میزان جذب شده برابر با مجموع ماده جذب شده بر روی تمام مکان‌های جذب (هر کدام دارای انرژی پیوند مشخص) می‌باشد. بدین صورت که مکان‌ها با انرژی پیوند قوی‌تر زودتر اشغال می‌شوند.

<sup>20</sup> Separation factor

در حال حاضر ایزوترم فروندلیچ به صورت گسترده در سیستم‌های غیر همگن به خصوص برای ترکیبات آلی و یا گونه‌های به شدت فعال و درگیر بر روی کربن فعال به کار برده می‌شود. بازه‌ی شیب ( $1/n$ ) بین ۰ و ۱ بیانگر و نشان دهنده قدرت جذب و ناهمگنی سطح است به طوری که هرچه این مقدار به صفر نزدیک‌تر باشد سطح همگن‌تر بوده است. مقادیر کمتر از یک دلالت بر جذب شیمیایی دارند و در صورتی که این مقدار بالای یک باشد، جذب ترکیبی و مشارکتی بوده است. معادلات خطی و غیر خطی ایزوترم فروندلیچ در جدول ۲-۲ نشان داده شده است.

### ۲-۱۲-۳ ایزوترم D-R (دوبینین-رادوشکویچ)

ایزوترم D-R یک مدل تجربی است که در ابتدا به منظور توصیف جذب بخارهای زیر بحرانی و خطرناک بر روی جامدات بسیار ریز (بر اساس مکانیزم پر شدن حفره‌ها) ایجاد گردید (جدول ۲-۲). به طور کلی از این مدل در جهت نشان دادن مکانیزم جذب با توزیع انرژی گاوسی<sup>۲۱</sup> بر روی سطح ناهمگن استفاده می‌شود. این مدل غالباً تطابق قابل قبولی با فعالیت‌های شدید حل‌شونده و بازه‌های میانی غلظت دارد اما در این مدل برخی مقادیر تقریبی غیر قابل قبول وجود دارد و قانون هنری را در فشار پایین پیش بینی نمی‌کند. از این رویکرد در جهت تشخیص فیزیکی یا شیمیایی بودن جذب یون‌های فلزی استفاده شده است. در این مدل میانگین انرژی آزاد جذب به ازای هر مولکول جذب شونده یا همان انرژی لازم برای جدا کردن یک مولکول از مکان جذب با E نشان داده می‌شود و از رابطه ۲-۲ بدست می‌آید.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_{DR}}} \quad (2-2)$$

در این رابطه  $B_{DR}$  ثابت ایزوترم می‌باشد. همچنین پارامتر E نیز با استفاده از رابطه ۲-۳ محاسبه می‌گردد.

<sup>21</sup> Gaussian energy distribution



$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (3-2)$$

در این رابطه  $R$ ،  $T$  و  $C_e$  به ترتیب بیانگر ثابت عمومی گازها (8.314 J/mol K)، دمای مطلق (K) و غلظت تعادلی جذب‌شونده (mg/L) می‌باشند. یکی از ویژگی‌های منحصر به فرد ایزوترم D-R این است که این ایزوترم وابسته به دما است و زمانی که اطلاعات جذب در دماهای مختلف به‌عنوان تابعی از لگاریتم مقدار جذب‌شده نسبت به مربع انرژی پتانسیل رسم شود، همه داده‌های مطلوب روی یک منحنی یکسان قرار خواهند گرفت که به آن منحنی مشخصه گفته می‌شود (Hameed & Foo, 2010).

## ۲-۱۲-۴ ایزوترم تمکین

ایزوترم تمکین اولین مدل به‌منظور تفسیر جذب هیدروژن بر روی الکترودهای پلاتونیوم در داخل محلول‌های اسیدی است. این ایزوترم دارای یک فاکتور است که به وضوح پیوند میان جاذب و جذب‌شونده را مشخص می‌کند. با در نظر نگرفتن غلظت‌های بسیار کم یا بسیار زیاد، در این مدل اینگونه فرض می‌شود که گرمای جذب (تابع دما) همه‌ی مولکول‌های موجود در یک لایه به صورتی خطی (نه لگاریتمی) کاهش می‌یابد. همانطور که در معادله‌ی مربوط به این ایزوترم مشخص است (جدول ۲-۲)، مشتق این رابطه بیانگر توزیع یکنواخت انرژی‌های پیوند می‌باشد. معادله تمکین برای پیش‌بینی تعادل در فاز گازی بسیار مفید بوده و برعکس برای سیستم‌های جذب پیچیده از جمله جذب در فازمایع مناسب نمی‌باشد (Hameed & Foo, 2010).

جدول ۲-۲ ایزوترم‌های جذب بررسی شده در این پژوهش (Hameed and Foo, 2010)

ایزوترم	شکل غیرخطی	شکل خطی
لانگمویر	$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{C_e}{q_m}$
فروندلیچ	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$
D-R	$q_e = (q_m) \exp(-k_{ad} \mathcal{E}^2)$	$\ln(q_e) = \ln(q_m) - k_{ad} \mathcal{E}^2$
تمکین	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e$	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e$

## ۲-۱۳ سینتیک های جذب

سینتیک جذب توسط یک نمودار زمان - میزان ماده جذب شده نمایش داده می شود. این نمودار به عنوان نمودار سینتیک شناخته می شود زیرا شکل آن بیان گر اصول و ذات سینتیک فرآیند می باشد. سینتیک فرآیند جذب به نوع جاذب و جذب شونده و همچنین شرایط آزمایش مانند دما و pH وابسته است. عموماً از آزمایش در سیستم ناپیوسته به منظور جمع آوری داده های سینتیک استفاده می شود. در این حالت اطمینان حاصل کردن از شرایط آزمایش یکسان بسیار مهم می باشد. در ادامه سینتیک مرتبه صفر (معادله الویچ)<sup>۲۲</sup>، سینتیک شبه مرتبه اول<sup>۲۳</sup> و سینتیک شبه مرتبه دوم<sup>۲۴</sup> مورد بررسی قرار گرفته اند.

<sup>22</sup> Elovich

<sup>23</sup> Pseudo-first-order

<sup>24</sup> Pseudo-second-order

## ۲-۱۳-۱ سینتیک مرتبه صفر (معادله الوویچ)

این رابطه نخست توسط روگینسکی و زلدوویچ<sup>۲۵</sup> به منظور توضیح جذب CO بر روی منگنز دی‌اکسید مطرح شد. شکل خطی این معادله به صورت رابطه ۲-۴ می‌باشد.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (۴-۲)$$

در صورتی که سینتیک واکنش مطابق با معادله الوویچ باشد، اگر  $q_t$  را بر حسب  $\ln t$  رسم شود، یک خط صاف حاصل می‌گردد. در این رابطه  $q_t$  مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب (mg/g) در لحظه  $t$ ،  $\alpha$  نرخ اولیه جذب (mg/g.min) و  $\beta$  ثابت واژدی است که مرتبط با وسعت پوشش سطح و انرژی فعالسازی جذب شیمیایی می‌باشد. شیب این خط برابر با  $1/\beta$  و عرض از مبدا آن برابر با  $[\ln(\alpha\beta)]/\beta$  می‌باشد.

معادله الوویچ از واژذب چشم‌پوشی می‌کند و به توضیح خوب جذب شیمیایی معروف است. از آنجا که این معادله مقدار  $q$  را در مدت زمان‌های طولانی، برابر با بی‌نهایت پیش‌بینی می‌کند از لحاظ فیزیکی صحیح به نظر نمی‌رسد. به همین دلیل فقط برای سینتیک‌هایی مناسب است که هنوز فاصله زیادی تا تعادل دارند و به دلیل پوشش اندک سطح، واژذب در آن رخ نمی‌دهد (Tan and Hameed, 2017).

## ۲-۱۳-۲ سینتیک شبه مرتبه اول

معادله شبه مرتبه اول در سال ۱۸۹۸ توسط لاگرگرن<sup>۲۶</sup> به منظور توضیح جذب اکزالیک اسید و مالونیک اسید بر روی ذغال چوب مطرح شد. معروف‌ترین شکل خطی این معادله به صورت رابطه ۲-۵ می‌باشد.

$$\log(q_m - q_t) = \log(q_m) - \frac{k}{2.303} t \quad (۵-۲)$$

برای سیستم‌هایی که از این مدل پیروی می‌کنند، ترسیم  $\log(q_m - q_t)$  بر حسب  $t$  منجر به ایجاد یک خط راست با شیب  $k_1$  می‌گردد. در این معادله  $k_1$  ثابت سرعت تعادل جذب ( $\text{min}^{-1}$ ) بوده و تابعی از

<sup>25</sup> Roginsky and Zeldovich

<sup>26</sup> Lagergren

شرایط فرآیند می‌باشد و اینطور گزارش شده‌است که با افزایش غلظت اولیه کاهش می‌یابد. همچنین  $q_e$  مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب (mg/g) در لحظه تعادل و  $q_t$  مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب (mg/g) در لحظه  $t$  است (Tan and Hameed, 2017).

## ۲-۱۳-۳ سینتیک شبه مرتبه دوم

در مدل سینتیک شبه مرتبه دوم فرض بر این است که با توجه به مکان‌های سطحی در دسترس، سرعت جذب از درجه دو می‌باشد. شکل خطی معادله سینتیک شبه مرتبه دوم به صورت رابطه ۲-۶ می‌باشد.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2-6)$$

در این معادله  $q_e$  مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب (mg/g) در لحظه تعادل و  $q_t$  مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب (mg/g) در لحظه  $t$  و  $k_2$  ثابت سرعت تعادل جذب (g/mg.min) می‌باشد. سرعت اولیه جذب برابر با  $k_2 q_e^2$  بوده و شیب و عرض از مبدا به ترتیب برابر با  $1/q_e$  و  $1/k_2 q_e^2$  می‌باشد. برای سیستم‌هایی که از این مدل پیروی کنند ترسیم  $t/q_t$  بر حسب  $t$  منجر به یک خط راست خواهد شد (Tan and Hameed, 2017).

# فصل سوم

## مواد و روش‌ها

### ۳-۱ مقدمه

انتخاب جاذب مناسب و به‌کارگیری روند صحیح در آزمایشات، برای دستیابی به اهداف پژوهش امری لازم و ضروری می‌باشد. در این بخش به معرفی مواد مورد استفاده، روند کلی اصلاح جاذب، روند کلی آزمایشات مراحل بهینه‌سازی جذب و واجذب ونکومایسین توسط دو جاذب بنتونیت خام و اصلاح شده توسط اکسید منگنز، محاسبات صورت گرفته برای به‌دست آوردن نتایج حاصل از آزمایش، آنالیزهای صورت گرفته بر روی جاذب قبل و بعد از اصلاح و قبل و بعد از انجام آزمایش جذب و واجذب پرداخته شده‌است.

### ۳-۲ مواد

مواد مورد استفاده در تحقیق حاضر به قرار زیر می‌باشد:

- نانوذرات رس بنتونیت: تهیه شده از کمپانی سیگما آلدریج آلمان
- پودر ونکومایسین: تهیه شده از شرکت داروسازی دانای تبریز
- پتاسیم پرمنگنات: خریداری شده از کمپانی مرک آلمان
- پتاسیم کلرید: خریداری شده از کمپانی مرک آلمان
- سدیم کلرید: خریداری شده از کمپانی مرک آلمان
- کلسیم کلرید: خریداری شده از کمپانی مرک آلمان
- آلومینیوم کلرید ۶ آبه: خریداری شده از کمپانی مرک آلمان
- هیدروکلریک اسید: خریداری شده از کمپانی مرک آلمان
- سدیم هیدروکسید: خریداری شده از کمپانی مرک آلمان
- آب دیونیزه ۳بار تقطیر: خریداری شده از شرکت زلال طب شیمی

## ۳-۳ روش‌های مورد استفاده

### ۳-۳-۱ مبنای انتخاب جاذب

انتخاب جاذب با رویکرد زیست‌محیطی بر مبنای استفاده از مواد طبیعی جهت حذف آلودگی از محیط‌های آبی بوده‌است. از دیگر شرایط مهم انتخاب جاذب، در دسترس بودن و اقتصادی بودن آن است.

با توجه به مطالعات صورت گرفته مشخص گردید که تاکنون از نانو ذرات رس بنتونیت به صورت خام به منظور حذف آنتی‌بیوتیک و نکوماپسین استفاده نشده‌است.

### ۳-۳-۲ اصلاح بنتونیت به وسیله نانو ذرات اکسید منگنز

هدف از این پژوهش، بررسی استفاده از جاذب نانوبنتونیت برای حذف آنتی‌بیوتیک و نکوماپسین در شرایط مختلف موثر بر فرآیند جذب است به نحوی که بیشترین قابلیت حذف در کمترین مقدار جاذب حاصل شود. به همین منظور با استفاده از نانو ذرات اکسید منگنز عملیات اصلاح بر روی جاذب صورت گرفت تا بنتونیت پوسیده شده توسط اکسید منگنز حاصل گردد. نحوه اصلاح جاذب بدین صورت بود که ابتدا محلول ۰/۱ مولار پتاسیم پرمنگنات تهیه گردید. سپس ۱ گرم بنتونیت با ۱۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار پتاسیم پرمنگنات به مدت ۲۰ دقیقه مخلوط شد و پس از آن هیدروکلریک اسید ۶ مولار به صورت آهسته (قطره به قطره) به این محلول بنفش رنگ اضافه گردید. به منظور اتمام فرآیند، این سیستم به مدت ۱ شب در دمای محیط نگهداری شد. در انتها بخش جامد پوشیده شده با اکسید منگنز توسط سانتریفیوژ جداسازی و ۵ بار توسط آب دیونیزه شسته شد. در نهایت به منظور خشک شدن به مدت ۲ روز در دمای محیط نگهداری گردید. ضمناً به منظور فعال‌سازی جاذب به دست آمده به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد در کوره قرار گرفت (Dang et al., 2013).

### ۳-۳-۳ روش اندازه‌گیری غلظت ونکومایسین

با توجه به مطالعات پیشین پیرامون اندازه‌گیری غلظت ونکومایسین، در این تحقیق غلظت ونکومایسین با استفاده از روش اسپکتروفوتومتری اندازه‌گیری گردید. غلظت ونکومایسین توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر (JENUS UV-1200) در طول موج ۲۸۰ نانومتر قرائت گردید (Giamarcco et al., 2016).

### ۳-۴ روند کلی انجام آزمایشات جذب و مراحل بهینه‌سازی

برای ساخت محلول آبی ونکومایسین، مقدار مشخصی از پودر ونکومایسین با آب ۳ بار تقطیر دیونیزه به حجم رسانده شد. کلیه آزمایشات در سیستم ناپیوسته صورت گرفت. متناسب با هر مرحله از بهینه‌سازی، نمونه‌ها با مشخصات مطلوب (دوز جذب، pH، زمان تماس و غلظت اولیه ونکومایسین در محلول) در ظروف مخصوص قرار گرفته و پس از افزودن جاذب به‌منظور انجام فرآیند جذب بر روی لرزاننده با سرعت ۵۰۰ دور در دقیقه قرار داده شدند. پس از گذشت زمان تماس مورد نظر به‌منظور جداسازی جاذب، نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه داخل سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه قرار گرفتند. سوپرناتانت از نمونه جدا گردید و سپس ۱/۵ میلی‌لیتر محلول پتاسیم کلرید ۱ مولار به‌منظور جداسازی کامل ذرات جاذب و کاهش خطای اندازه‌گیری به سوپرناتانت اضافه گردید (Giamarcco et al., 2016) و مجدداً عملیات جداسازی توسط سانتریفیوژ به مدت ۱۵ دقیقه انجام گردید (افزایش اندک حجم به‌دلیل رقیق سازی ناشی از افزودن محلول پتاسیم کلرید در محاسبات نهایی غلظت دارو لحاظ شد). پس از جدا کردن مجدد سوپرناتانت، غلظت ونکومایسین در محلول به‌منظور محاسبه میزان ونکومایسین حذف شده، اندازه‌گیری گردید. تمامی آزمایشات با حداقل ۳ بار تکرار (Triplicate) و با خطای کمتر از ۰.۵٪ انجام پذیرفت. خلاصه روند کلی آزمایش در شکل ۳-۱ نشان داده شده‌است.





شکل ۳-۱ روند کلی انجام آزمایشات جذب

در فرآیند جذب مواد جذب شونده بر روی جاذب در محلول‌های آبی، شرایط آزمایش از جمله دما، مدت زمان تماس، جرم جاذب و ... دارای تاثیر بسیاری بر میزان جذب می‌باشد. بنابراین لازم است پس از انتخاب جاذبی که در شرایط اولیه قابلیت جذب مطلوبی را از خود نشان می‌دهد به بررسی فاکتورهای موثر بر فرآیند جذب پرداخته شود تا بتوان عملکرد جاذب‌های مورد نظر را در این شرایط مورد تحقیق قرار داد. در این پژوهش ۵ فاکتور اصلی pH، مدت زمان تماس، نسبت جرم جاذب به حجم محلول، غلظت اولیه ونکومایسین و قدرت یونی محلول مورد بررسی قرار گرفته‌است. در ادامه به تفصیل روند انجام هر کدام از مراحل آزمایش تشریح شده‌است.

### ۳-۴-۱ تعیین $pH_{zpc}$ جاذب‌ها

به نقطه‌ای از pH که در آن، شارژ سطحی جامد برابر با صفر می‌باشد  $pH_{zpc}$  یا نقطه‌ی ایزوالکتریک<sup>۲۸</sup> گفته می‌شود. تعیین این نقطه به منظور تشخیص خصوصیات سطح جاذب ضروری است به طوری که در pH های بالای این نقطه سطح جاذب دارای شارژ منفی است و بنابراین یون‌ها با بار متضاد (یون‌های مثبت) به راحتی جذب می‌شوند و در pH های پایین‌تر از  $pH_{zpc}$  سطح جاذب مثبت است و یون‌ها با شارژ منفی سریع‌تر جذب خواهند شد. برای تعیین  $pH_{zpc}$ ، تعدادی ظرف حاوی ۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه با pH اولیه متفاوت (pH های ۲ الی ۱۱)، تهیه گردید. حدود ۲۰ میلی‌گرم جاذب داخل هر ظرف ریخته شد و به مدت یک شب در دمای ۲۵ درجه قرار گرفت. سپس pH نهایی اندازه گرفته شد و در یک نمودار بر حسب pH اولیه رسم گردید. نقطه  $pH_{zpc}$  به آسانی از تعیین نقطه تلاقی نمودار pH ابتدایی و انتهایی با خط  $y=x$  حاصل شد (Derakhshani & Naghizadeh, 2018).

### ۳-۴-۲ بررسی تاثیر pH بر میزان جذب ونکومایسین

در این پژوهش با توجه به اهمیت پارامتر pH محلول در فرآیند جذب، نخستین پارامتری که مورد بررسی قرار گرفت pH محلول بود. تمامی آزمایشات در این مرحله در حجم ۳۰ میلی‌لیتر، غلظت ونکومایسین برابر با ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، دوز جاذب ۱ گرم بر لیتر، سرعت لرزاننده ۵۰۰ دور بر دقیقه و زمان تماس ۱۰ دقیقه صورت گرفت. آزمایشات در pH های ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸ و ۹ انجام گردید. پس از اتمام آزمایش غلظت ونکومایسین در محلول اندازه‌گیری شد.

<sup>27</sup> Zero Point of Charges

<sup>28</sup> Isoelectric

### ۳-۴-۳ بررسی غلظت اولیه آلاینده و زمان تماس بر میزان جذب ونکومایسین

پس از انتخاب pH مناسب در مرحله قبل برای نانوبنتونیت خام و اصلاح شده، در این مرحله تاثیر غلظت اولیه ونکومایسین و زمان تماس بر میزان جذب مورد بررسی قرار گرفت. بدین ترتیب که آزمایشات در سه غلظت اولیه ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر ونکومایسین و در زمان های تماس ۰/۵، ۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه، دوز جاذب ۱ گرم بر لیتر و سرعت لرزاننده ۵۰۰ دور بر دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. پس از اتمام آزمایش غلظت ونکومایسین در محلول اندازه گیری گردید.

### ۳-۴-۴ بررسی تاثیر دوز جاذب بر میزان جذب ونکومایسین

در این مرحله به بررسی تاثیر دوز جاذب نانوبنتونیت خام و اصلاح شده در فرآیند جذب پرداخته شد. بدین منظور pH مناسب از مراحل پیشین انتخاب شد. در این مرحله آزمایشات در دوزهای ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸، ۱ و ۱/۲ گرم بر لیتر نانوبنتونیت خام و اصلاح شده، غلظت های اولیه ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم در لیتر ونکومایسین، زمان تماس ۱۰ دقیقه و سرعت لرزاننده ۵۰۰ دور بر دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت پس از اتمام آزمایش غلظت ونکومایسین در محلول اندازه گیری گردید.

### ۳-۴-۵ بررسی تاثیر قدرت یونی بر میزان جذب ونکومایسین

در این مرحله به بررسی تاثیر قدرت یونی محلول در فرآیند جذب پرداخته شد. بدین منظور آزمایشات این مرحله در pH بهینه محلول، انتخاب شده از مرحله اول، دوز جاذب نانوبنتونیت خام و اصلاح شده ۱ گرم بر لیتر، غلظت اولیه ونکومایسین ۱۰۰ گرم بر لیتر، زمان تماس ۱۰ دقیقه و سرعت لرزاننده ۵۰۰ دور بر دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت پس از اتمام آزمایش غلظت ونکومایسین در محلول اندازه گیری گردید.

## ۳-۵ روند کلی انجام آزمایشات واجذب و مراحل بهینه‌سازی

خلاصه روند کلی آزمایشات واجذب در شکل ۳-۲ نشان داده شده است.



شکل ۳-۲ روند کلی انجام آزمایشات واجذب

در فرآیند واجذب مواد جذب شده از سطح جاذب، شرایط آزمایش از جمله pH محلول واجذب، حضور یون‌های فلزی با ظرفیت‌های مختلف در محلول واجذب و زمان تماس بسیار تاثیرگذار می‌باشد. بنابراین لازم است پس از انتخاب شرایط مناسب جهت حداکثر میزان جذب ونکومایسین از محلول توسط جاذب‌ها، به بررسی فاکتورهای موثر بر فرآیند واجذب پرداخته شود. در این قسمت از پژوهش، ۳ عامل اصلی و مهم pH محلول، زمان تماس و غلظت یون‌های فلزی با ظرفیت مختلف در دو ظرفیت جذب

انتخاب شده از فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفته‌است. در ادامه به تفصیل روند انجام هر کدام از مراحل آزمایش تشریح شده‌است.

### ۳-۵-۱ تاثیر زمان بر میزان واجذب ونکومایسین

در این مرحله به بررسی تاثیر پارامتر زمان تماس بر فرآیند واجذب پرداخته شد. بدین منظور برای هر یک از جاذب‌ها دو ظرفیت جذب از مرحله‌ی جذب انتخاب گردید. سپس آزمایشات در ۴ محلول واجذب آب، سدیم کلرید ۵۰ میلی‌مول بر لیتر، پتاسیم کلرید ۵۰ میلی‌مول بر لیتر و آلومینیوم کلرید ۵۰ میلی-مول بر لیتر و در زمان‌های ۱، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۶۰ دقیقه و سرعت لرزاننده ۵۰۰ دور بر دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت پس از اتمام آزمایش غلظت ونکومایسین در محلول اندازه‌گیری گردید.

### ۳-۵-۲ تاثیر غلظت مختلف کاتیون‌ها بر میزان واجذب ونکومایسین

پس از بررسی زمان تماس و انتخاب زمان تماس مناسب از مرحله قبل در این مرحله تاثیر غلظت‌های مختلف یون‌های فلزی در محلول واجذب در زمان تماس انتخاب شده از مرحله قبل، در دو ظرفیت جذب و سرعت لرزاننده ۵۰۰ دور بر دقیقه در غلظت‌های مختلف سدیم کلرید، کلسیم کلرید و آلومینیوم-کلرید مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت پس از اتمام آزمایش غلظت ونکومایسین در محلول اندازه‌گیری گردید.

### ۳-۵-۳ تاثیر pH بر میزان واجذب ونکومایسین

در این مرحله به بررسی پارامتر مهم pH محلول بر فرآیند واجذب ونکومایسین از نانوبنتونیت خام و اصلاح‌شده پرداخته شد. بدین منظور پس از انتخاب هر یک از جاذب‌ها با دو ظرفیت جذب، آزمایشات در محلول واجذب با pH های ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹ و ۱۰، زمان تماس مناسب و سرعت لرزاننده ۵۰۰

دور بر دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت پس از اتمام آزمایش غلظت ونکومایسین در محلول اندازه گیری گردید.

### ۳-۶ محاسبه درصد حذف ونکومایسین و ظرفیت جذب جاذبها

ظرفیت جذب جاذب نانوبنتونیت خام و اصلاح شده برای جذب آنتی بیوتیک ونکومایسین از محلول آبی از رابطه زیر بدست آمد:

$$q = \frac{(C_i - C_f) \times V_{\text{Solution}}}{m_{\text{Adsorbent}}} \quad (1-3)$$

در این رابطه  $q$  ظرفیت جذب جاذب (میلی گرم بر گرم)،  $V$  حجم نمونه (لیتر)،  $C_i$  غلظت اولیه ونکومایسین در محلول (میلی گرم در لیتر)،  $C_f$  غلظت باقیمانده ونکومایسین در محلول (میلی گرم در لیتر) پس از انجام فرآیند جذب و  $m$  جرم جاذب به کار رفته در فرآیند جذب (گرم) می باشد. درصد حذف ونکومایسین از محلول آبی نیز از رابطه زیر محاسبه گردید:

$$R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (2-3)$$

در این رابطه  $R$  درصد حذف ونکومایسین،  $C_i$  غلظت اولیه ونکومایسین در محلول (میلی گرم در لیتر) و  $C_f$  غلظت باقیمانده ونکومایسین در محلول (میلی گرم در لیتر) پس از انجام فرآیند جذب می باشد.

### ۳-۷ محاسبه مقدار واجذب ونکومایسین

مقدار واجذب ونکومایسین در محلول واجذب نیز از رابطه زیر محاسبه گردید:

$$q = \frac{(C_f - C_i) \times V_{\text{Solution}}}{m_{\text{Adsorbent}}} \quad (3-3)$$

در این رابطه  $q$  مقدار واجذب و نکومایسین (میلی گرم بر گرم)،  $C_i$  غلظت و نکومایسین در محلول (میلی گرم بر لیتر) پس از جذب و  $C_f$  غلظت و نکومایسین در محلول (میلی گرم بر لیتر) پس از انجام فرآیند واجذب می‌باشد.

### ۳-۸ روش بررسی ایزوترم‌های جذب و سینتیک جذب و واجذب

پس از انجام آزمایشات مربوط به بررسی پارامترهای موثر در فرآیند جذب، تطابق فرآیند جذب با چهار ایزوترم فروندلیچ، لانگمویر، D-R و تمکین برای جاذب مورد نظر بررسی گردید و ثابت‌های هر کدام از ایزوترم‌ها محاسبه شد. همچنین سازگاری فرآیند جذب و واجذب با سه مدل سینتیکی مرتبه صفر، شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم بررسی گردید و مقادیر ثابت مربوط به هر کدام محاسبه شد. لازم به ذکر می‌باشد که با محاسبه ضریب همبستگی برای هر کدام از ایزوترم‌ها و مدل‌های سینتیکی، مشخص شد که جاذب مورد نظر با کدام ایزوترم و مدل سینتیکی تطابق بیشتری دارد.

### ۳-۹ روش آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۲۹</sup> (SEM)

SEM نوعی میکروسکوپ الکترونی می‌باشد که با اسکن کردن نمونه با استفاده از پرتو متمرکز الکترون، تصویری از آن تولید می‌نماید. الکترون‌ها با اتم‌های موجود در نمونه برخورد کرده و سیگنال‌های متفاوتی تولید می‌کند که قابل تشخیص بوده و حاوی اطلاعاتی از توپوگرافی و ساختار سطح نمونه می‌باشد. اندازه ذرات تا حدود ۱ نانومتر نیز توسط SEM قابل اندازه‌گیری می‌باشد. پرتو الکترونی تابیده شده بر روی نقطه کوچکی از سطح نمونه به قطر ۱ نانومتر متمرکز می‌شود. در نتیجه برخورد این پرتوی الکترونی به نمونه، سیگنال‌های مختلف با شدت‌های متفاوت ایجاد و اندازه‌گیری شده و در حافظه کامپیوتر ذخیره می‌گردد. مقادیر ذخیره شده به صورت تابعی از روشنایی، تصویر می

<sup>29</sup> Scanning electron microscopy

شود. سیگنال‌های الکترون ثانویه<sup>۳۰</sup> (SE) بیشترین سیگنال مورد استفاده می‌باشد. این سیگنال‌ها با توجه به توپوگرافی سطح نمونه، تغییر می‌کنند، لبه‌ها روشن و تورفتگی‌ها تاریک می‌باشند. نسبت اندازه عکس نمایش داده‌شده به اندازه منطقه اسکن‌شده بر روی نمونه مورد آزمایش، بزرگنمایی را مشخص می‌کند (FEI Company, 2012).

به منظور بررسی مورفولوژی سطح ذرات نانوبنتونیت خام و اصلاح‌شده با ذرات اکسیدمنگنز، تصویربرداری FE-SEM توسط دستگاه مدل Mira3 ساخت شرکت TESCAN در آزمایشگاه بیم‌گستر تابان، آزمایشگاه مورد تأیید ستاد نانو واقع در تهران انجام گرفت.

### ۳-۱۰ روش آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس<sup>۳۱</sup> (EDX)

طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس یک روش تحلیلی است که برای تجزیه و تحلیل ساختاری یا خصوصیات شیمیایی یک نمونه به کار می‌رود. این روش بر بررسی برهم‌کنش بین یک منبع برانگیختگی پرتو ایکس و یک نمونه متکی می‌باشد. قابلیت‌های توصیفی این روش به طور کلی بر اساس این اصل اساسی است که هر عنصر دارای یک ساختار اتمی منحصر به فرد است که مجموعه منحصر به فردی از قله‌ها (peaks) را در طیف پرتو ایکس آن ایجاد می‌سازد. برای برانگیختن انتشار پرتو ایکس مشخصه از یک نمونه، یک دسته پرتو پر انرژی از ذرات باردار مانند الکترون یا پروتون، و یا یک دسته پرتو ایکس به نمونه در حال مطالعه متمرکز می‌شود. یک اتم در درون نمونه در حالت استراحت، شامل الکترون‌های حالت پایه (یا برانگیخته نشده) در سطوح گسسته انرژی یا لایه‌های الکترون متصل به هسته است. پرتو اعمال شده ممکن است یک الکترون در پوسته درونی را تحریک کند و آن را از پوسته خارج سازد، در حالی که باعث ایجاد یک حفره الکترونی در مکان پیشین الکترون می‌شود. سپس یک الکترون با انرژی بالاتر از یک لایه بیرونی، حفره را پر می‌کند و تفاوت انرژی بین لایه پر انرژی و

<sup>30</sup> Secondary Electron

<sup>31</sup> Energy Dispersive X-ray Spectrometry



لایه کم انرژی می‌تواند به شکل پرتو ایکس آزاد شود. تعداد و انرژی پرتوهای ایکس ساطع شده از یک نمونه را می‌توان به کمک یک طیف سنج پراش انرژی اندازه‌گیری کرد. از آنجا که انرژی پرتوهای ایکس بیانگر اختلاف انرژی بین دو لایه و همچنین ساختار اتمی عنصری است که از آن ساطع شده‌اند، این دستگاه امکان اندازه‌گیری ترکیب عناصر در نمونه را می‌دهد (Goldstein, 2003).

به منظور تعیین عناصر سازنده نانوذرات بنتونیت خام و اصلاح‌شده، آنالیز EDX بر روی آن‌ها توسط دستگاه مدل Mira3 ساخت شرکت Tescan در آزمایشگاه بیم‌گستر تابان، آزمایشگاه مورد تأیید ستاد نانوواقع در تهران انجام گرفت.

### ۳-۱۱ روش تخلخل‌سنجی و اندازه‌گیری سطح ویژه (BET)<sup>۳۲</sup>

سیستم BET بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع (۷۷ درجه کلوین) کار می‌کند. پس از قرار گرفتن سلول حاوی نمونه مورد نظر در مخزن نیتروژن مایع، با افزایش تدریجی فشار گاز نیتروژن در هر مرحله میزان حجم گاز جذب شده توسط ماده محاسبه می‌شود. سپس با کاهش تدریجی فشار گاز میزان واجذب ماده اندازه‌گیری می‌شود و در نهایت نمودار حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط ماده در دمای ثابت رسم می‌شود. این سیستم بر اساس تئوری Brunauer-Emmett-Teller و همچنین مقادیر اندازه‌گیری شده جذب و واجذب ماده می‌تواند سطح ویژه، قطر، حجم و توزیع سایز حفره‌های ماده را محاسبه نماید. روش اندازه‌گیری این سیستم هیچ‌گونه آسیبی به ماده وارد نمی‌کند و برای نمونه‌های پودری بسیار مناسب است (Brunauer et al., 1971).

در این تحقیق آنالیز BET بر روی ذرات نانوبنتونیت خام و اصلاح‌شده با نانوذرات اکسیدمنگنز توسط دستگاه مدل Belsorp mini II ساخت کمپانی BEL در آزمایشگاه بیم‌گستر تابان، آزمایشگاه مورد تأیید ستاد نانوواقع در تهران انجام گرفت.

---

<sup>32</sup> Brunauer-Emmett-Teller

### ۳-۱۲ روش آنالیز پراش پرتو ایکس<sup>۳۳</sup> (XRD)

پراش اشعه ایکس تکنیکی قدیمی و پرکاربرد در بررسی خصوصیات کریستال‌ها است. در این روش از پراش اشعه ایکس توسط نمونه، جهت بررسی ویژگی‌های نمونه استفاده می‌شود. این روش برای تعیین کمی و کیفی ساختار کریستالی از قبیل ثابت شبکه، هندسه شبکه، تعیین کیفی مواد ناشناس، تعیین فاز کریستال‌ها، تعیین اندازه کریستال‌ها، جهت‌گیری تک‌کریستال، استرس، تنش، عیوب شبکه و غیره قابل استفاده است (Ryland, 1958).

در این تحقیق آنالیز XRD بر روی ذرات نانوبنتونیت خام و اصلاح‌شده با نانوذرات اکسیدمنگنز توسط دستگاه مدل PW1730 ساخت کشور هلند در آزمایشگاه بیم‌گستر تابان، آزمایشگاه مورد تأیید ستاد نانوواقع در تهران انجام گرفت.

### ۳-۱۳ روش طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز<sup>۳۴</sup> (FTIR)

طیف‌سنجی مادون قرمز بر اساس جذب تابش و بررسی جهش‌های ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چند اتمی صورت می‌گیرد. این روش به عنوان روشی پر قدرت و توسعه یافته برای تعیین ساختار و اندازه‌گیری گونه‌های شیمیایی به کار می‌رود. همچنین این روش عمدتاً برای شناسایی ترکیبات آلی به کار می‌رود، زیرا طیف‌های این ترکیبات معمولاً پیچیده هستند و تعداد زیادی پیک ماکسیمم و مینیمم دارند که می‌توانند برای اهداف مقایسه‌ای استفاده شوند. در طیف نوری معمولی IR، طیف الکترومغناطیسی در ناحیه مرئی تا مادون قرمز گسترده می‌شود و سپس بخش کوچکی از آن بر حسب فرکانس یا طول موج به آشکارساز رسیده و ثبت می‌شود. در این حالت طیف به دست آمده، در محدوده فرکانس یا طول موج ثبت خواهد شد. ویژگی آنالیز FTIR، این است که تمام طول موج‌های ناحیه طیفی مورد نظر در یک زمان به نمونه تابیده می‌شود؛ در حالی که در روش‌های پاشنده تنها بخش کوچکی از طول موج‌ها

<sup>33</sup> X-Ray Diffraction

<sup>34</sup> Fourier transform infrared spectroscopy

در یک زمان به نمونه می‌رسند. بنابراین سرعت، قدرت تفکیک و نسبت سیگنال به آشفتگی در روش تبدیل فوریه برتری قابل ملاحظه‌ای نسبت به روش معمولی IR دارد. از این آنالیز می‌توان برای شناسایی کیفی و کمی ترکیبات آلی، تعیین نوع گروه عاملی و پیوندهای موجود در مولکول‌های آن‌ها استفاده نمود (Skoog et al., 2007).

بررسی گروه‌های عاملی سطح نانوبنتونیت خام و اصلاح‌شده با نانوآکسیدمنگنز قبل و بعد از جذب ونکومایسین با استفاده از آنالیز FTIR توسط دستگاه مدل WQF-520 در آزمایشگاه دانشکده شیمی دانشگاه دامغان صورت پذیرفت.



# فصل چہارم

## نتایج و بحث

#### ۴-۱ مقدمه

هدف از انجام پژوهش حاضر در مرحله‌ی اول امکان‌سنجی حذف آنتی‌بیوتیک و نکومایسین از محلول آبی با استفاده از جاذب طبیعی بنتونیت به دو صورت خام و پوشیده شده توسط ذرات اکسید منگنز در شرایط موثر بر فرآیند جذب و همچنین بررسی واجذب از جاذب‌های مورد استفاده تحت شرایط اثرگذار بر فرآیند واجذب می‌باشد. در این فصل به ارائه نتایج بدست آمده از آزمایشات و سایر آنالیزهای صورت گرفته و تفسیر آن‌ها پرداخته شده است.

#### ۴-۲ خصوصیات جاذب‌ها

در این تحقیق از بنتونیت خام (R-B) و بنتونیت پوشیده شده توسط اکسید منگنز (Mn-B) به عنوان جاذب استفاده گردیده است. مورفولوژی سطح جاذب‌ها با استفاده از تصویربرداری SEM مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر SEM از سطح جاذب‌های R-B و Mn-B در بزرگنمایی‌های مختلف، به ترتیب در شکل‌های ۴-۱ و ۴-۲ نشان داده شده است. ساختار صفحه‌ای و متخلخل بنتونیت در این تصاویر مشخص می‌باشد. همچنین با توجه به این تصاویر مشاهده می‌شود که پس از اصلاح بنتونیت توسط اکسید منگنز، پوششی مشبک بر روی سطح بنتونیت تشکیل شده است.

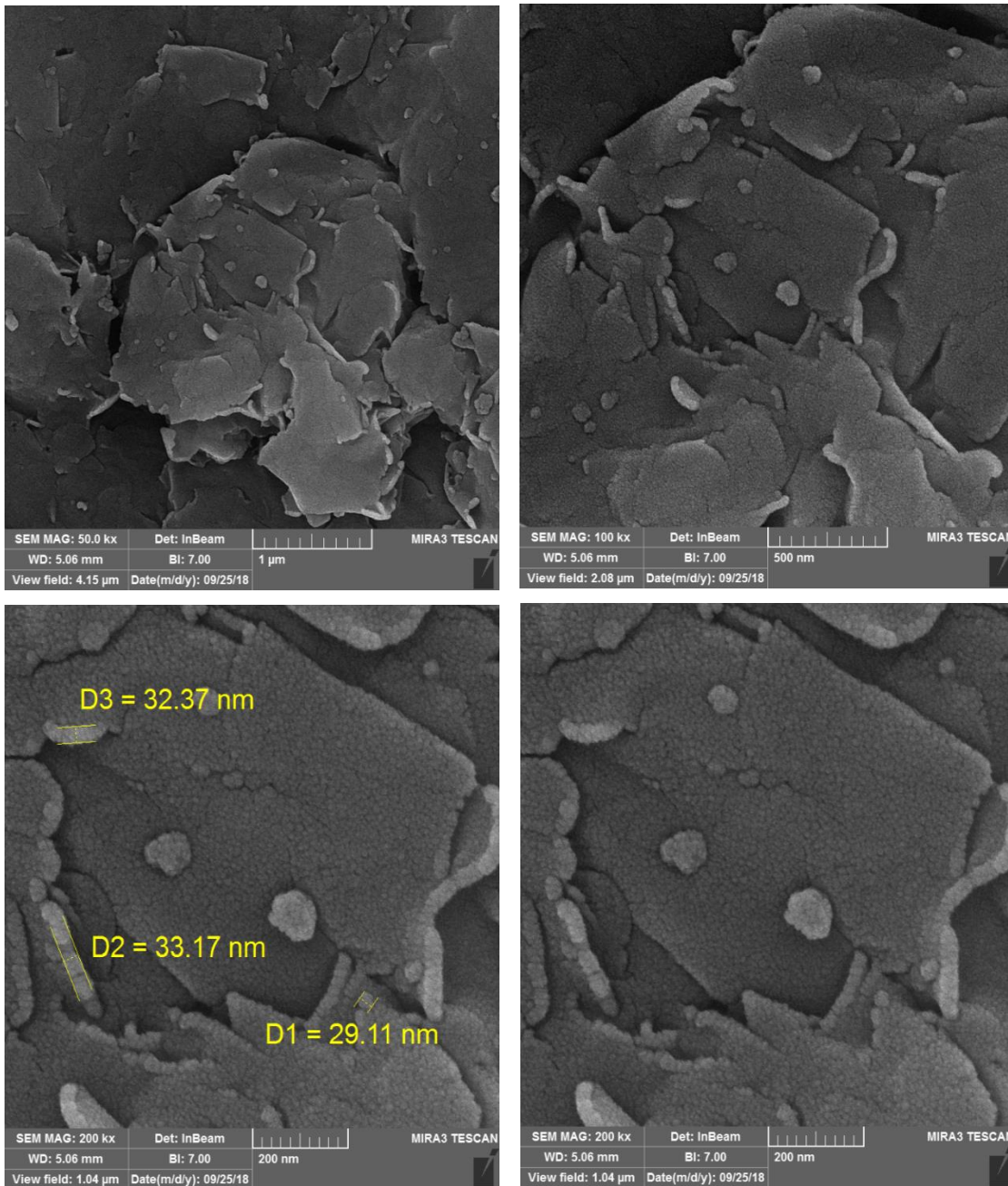
ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن برای جاذب‌های R-B و Mn-B در شکل ۴-۳ نشان داده شده است. برای جاذب R-B فاصله ایجاد شده بین ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن در فشار نسبی بالای ۰/۶۵ نشان‌دهنده مزوپوروس<sup>۳۵</sup> بودن ساختار آن است، اما در مورد جاذب Mn-B فاصله‌ای بین ایزوترم‌های جذب و واجذب مشاهده نمی‌شود که این امر بیانگر میکروپوروس<sup>۳۶</sup> بودن ساختار جاذب Mn-B می‌باشد (Putra et al., 2009). در واقع چنین می‌توان تفسیر نمود که پوشیده شدن منافذ جاذب R-B توسط ذرات اکسید منگنز، باعث کوچکتر شدن منافذ در جاذب Mn-B و تغییر ساختار کلی آن از مزوپوروس

---

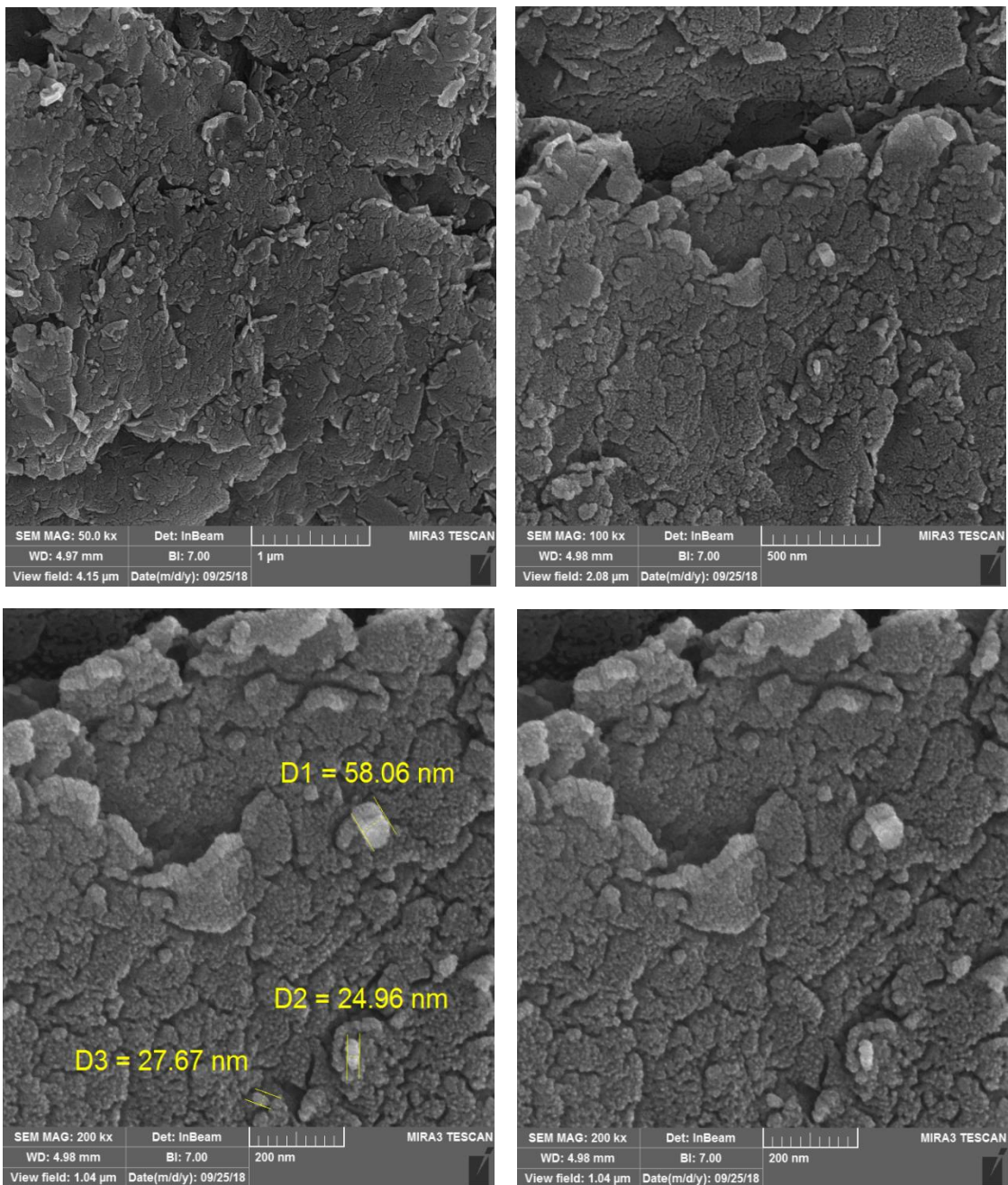
<sup>35</sup> Mesoporous

<sup>36</sup> Microporous

به میکروپوروس شده‌است. با استفاده از آنالیز BET، سطح ویژه و حجم حفرات برای جاذب R-B به ترتیب برابر با  $12/45 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  و  $0/0996 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  و برای جاذب Mn-B به ترتیب برابر با  $1/27 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  و  $0/002 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  به دست آمد.



شکل ۴-۱ تصویر SEM از سطح جاذب R-B در بزرگنمایی‌های مختلف

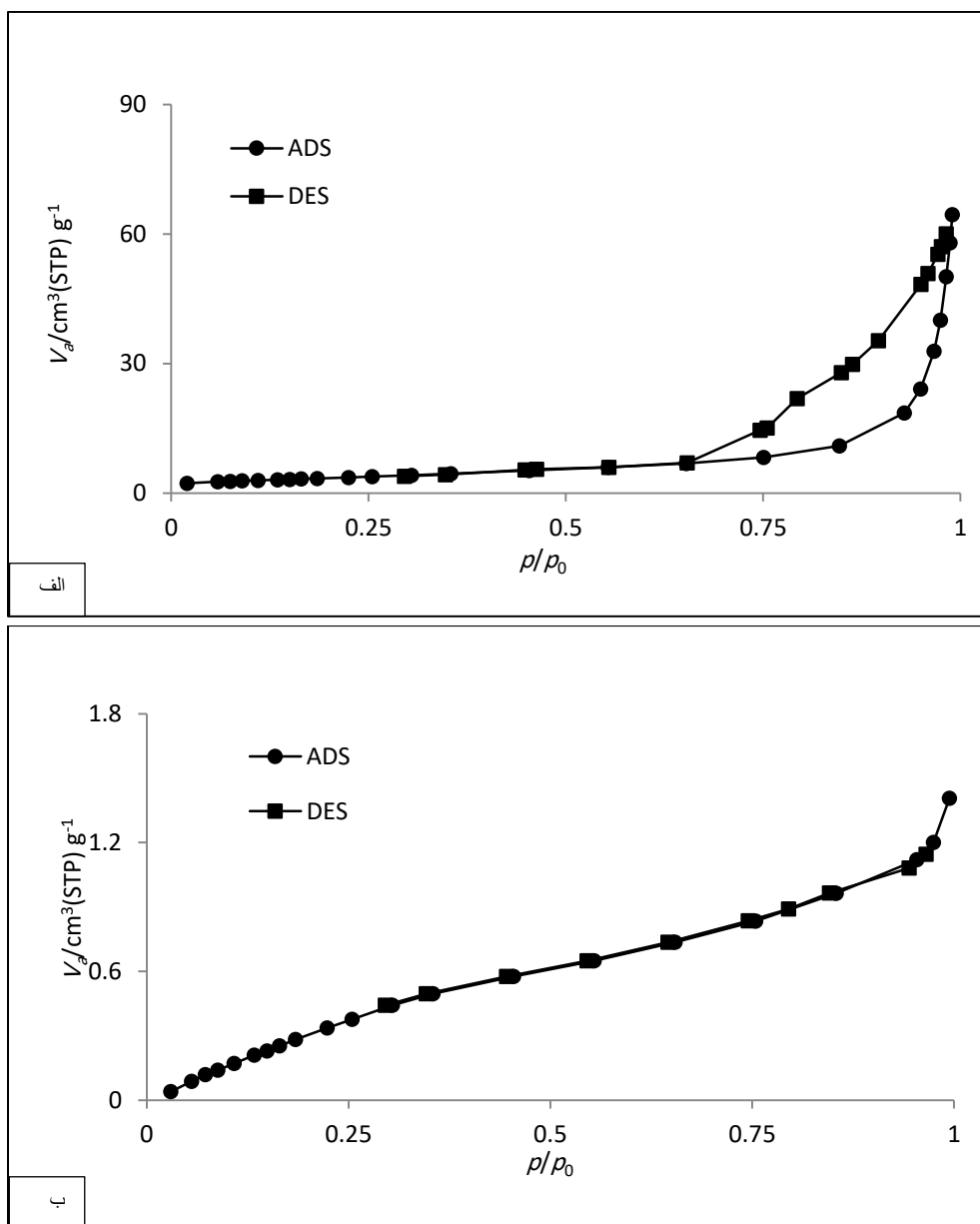


شکل ۴-۲ تصویر SEM از سطح جاذب Mn-B در بزرگنمایی‌های مختلف

بر اساس نتایج آنالیز BET مشاهده می‌گردد که سطح ویژه بنتونیت پس از پوشیده شدن با ذرات اکسید منگنز کاهش یافته است. دلیل این امر را می‌توان اینگونه بیان نمود که پوشیده شدن سطح بنتونیت توسط ذرات اکسید منگنز باعث پر شدن حفرات، افزایش قطر متوسط ذرات و بزرگ شدن آن‌ها شده



است. افزایش قطر متوسط و کاهش سطح ویژه سایر جاذب‌های معدنی پس از اصلاح در تحقیقات دیگر نیز مشاهده شده است (Huang et al., 2017; داودی و همکاران، ۱۳۹۷).



شکل ۴-۳ ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن. الف) جاذب R-B، ب) جاذب Mn-B

به منظور بررسی ترکیب و فرمول شیمیایی جاذب‌ها از آنالیزهای EDX و XRD استفاده گردید. نتایج آنالیز EDX (آنالیز عنصری نیمه کمی) مربوط به جاذب‌ها در جدول ۴-۱ آورده شده‌است. همچنین طیف‌های آنالیز XRD مربوط به جاذب‌های R-B و Mn-B در شکل ۴-۴ نمایش داده شده‌است.

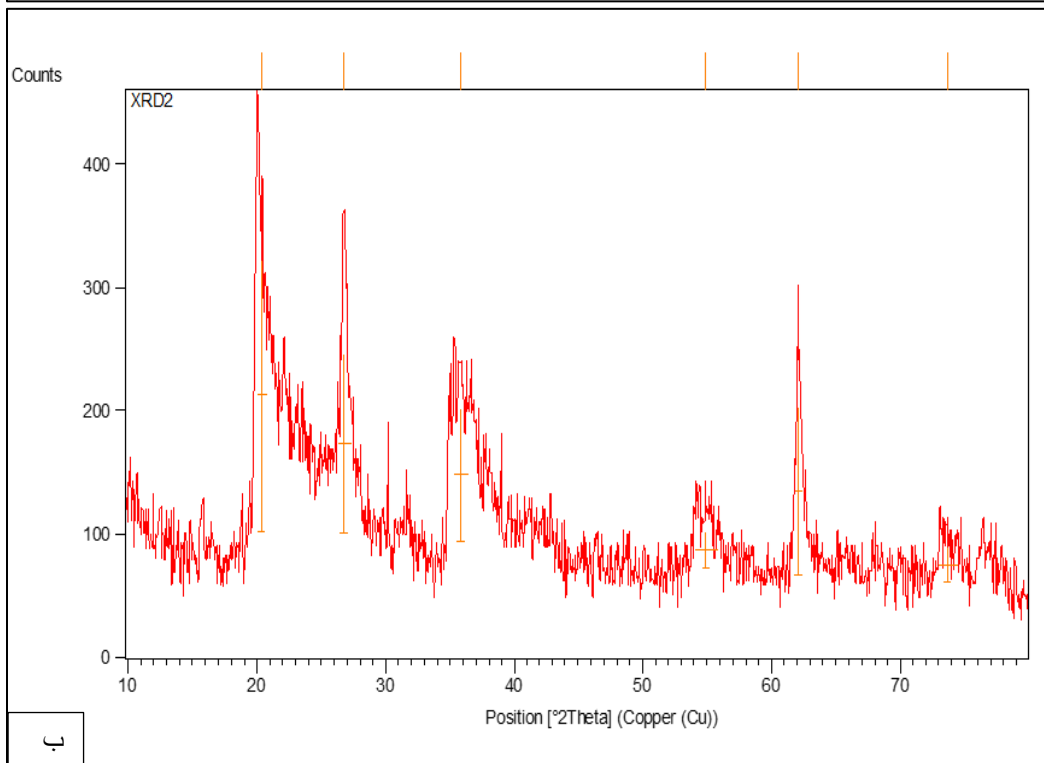
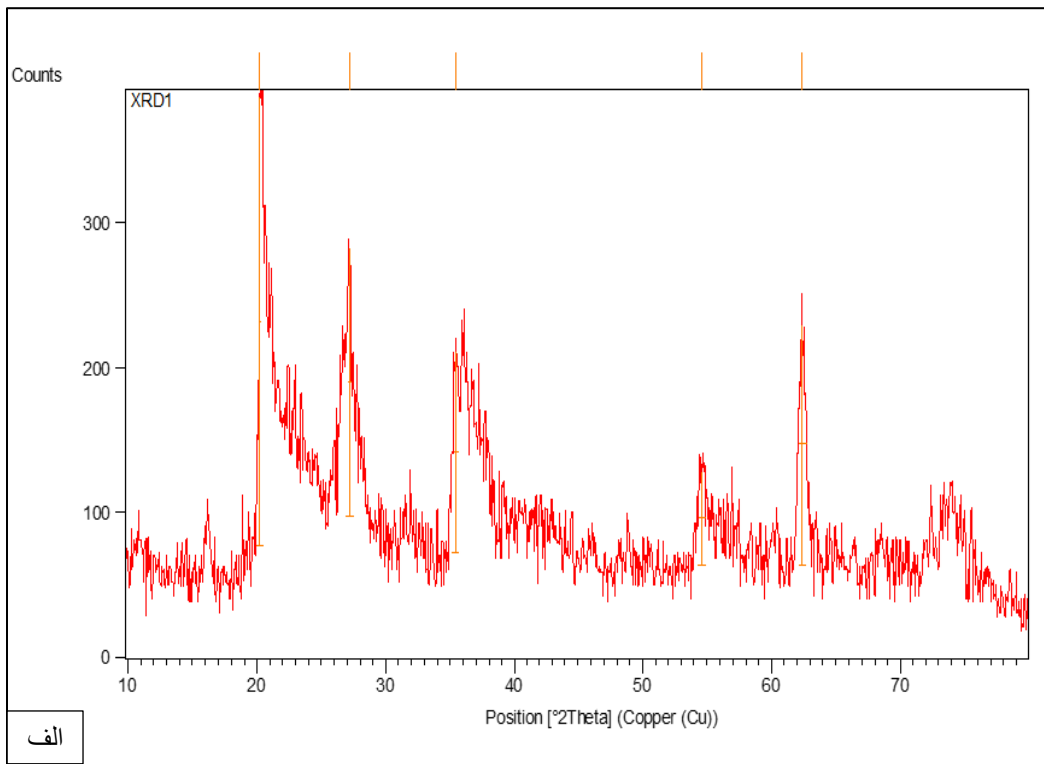
نتایج آنالیز EDX افزایش درصد عنصر کربن و کاهش درصد عناصر سدیم، کلسیم و سیلیکون و همچنین حضور عناصر منگنز و پتاسیم را در بنتونیت پوشیده شده توسط اکسید منگنز نشان می‌دهد. براساس تحقیقی دیگر که در سال ۲۰۱۶ انجام شد، دیاتومیت خام توسط اکسید منگنز اصلاح گردید که در آن تحقیق نیز حضور عناصر منگنز و پتاسیم و همچنین کاهش درصد برخی عناصر مانند سدیم پس از اصلاح دیده شد (Jiang et al., 2016). کم شدن درصد وزنی عناصر سدیم و کلسیم در جاذب Mn-B نسبت به جاذب R-B می‌تواند نشانگر انحلال این عناصر در محلول حاوی پتاسیم پرمنگنات و هیدروکلریک اسید در طی فرآیند پوشش سطح بنتونیت توسط اکسید منگنز باشد (Dang et al., 2013).

جدول ۴-۱ آنالیز عنصری EDX بر حسب درصد مربوط به جاذب‌های R-B و Mn-B

درصد وزنی عناصر										
Ca	Fe	Na	Mg	K	Mn	Al	Si	O	C	
۰/۳۶	۱/۲۴	۱/۷	۱/۵۷	۰	۰	۹/۴۸	۲۱/۴	۵۹/۰۴	۵/۲	<b>R-B</b>
۰	۱/۳۳	۰	۱/۲۷	۰/۲۶	۲/۴۷	۹/۱	۱۹/۹۶	۵۹/۳	۶/۳۲	<b>Mn-B</b>

میزان خلوص و تعیین فاز در هر دو جاذب توسط آنالیز XRD تعیین گردید. در شکل ۴-۴ الف الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به جاذب R-B و پیک‌های مشخصه آن نمایش داده شده است. بر این اساس پیک‌ها در زوایای  $2\theta$  برابر با ۲۰/۲۵، ۲۷/۱۶، ۳۵/۴ و ۶۲/۳۷ ظاهر گردید که همگی مربوط به مونتموریولیت می‌باشد که بخش قابل توجهی از بنتونیت را تشکیل می‌دهد (Zhang et al., 2016). براساس الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به جاذب Mn-B که در شکل ۴-۴ ب نشان داده شده، مقداری افزایش در شدت پراش‌ها اتفاق افتاده است و تفاوت چندانی در زوایا دیده نمی‌شود که این امر نشان از عدم تغییر فازها در بنتونیت و همچنین ناچیز بودن تغییر در بلورینگی بنتونیت پس از اصلاح می‌باشد. عدم وجود پیک مشخص مربوط به ترکیب اکسید منگنز نیز ناشی از پایین تر بودن مقدار آن در جاذب Mn-B نسبت به سطح قابل اندازه‌گیری توسط آنالیز XRD (۵٪) بوده است. همچنین افزایش اندک در

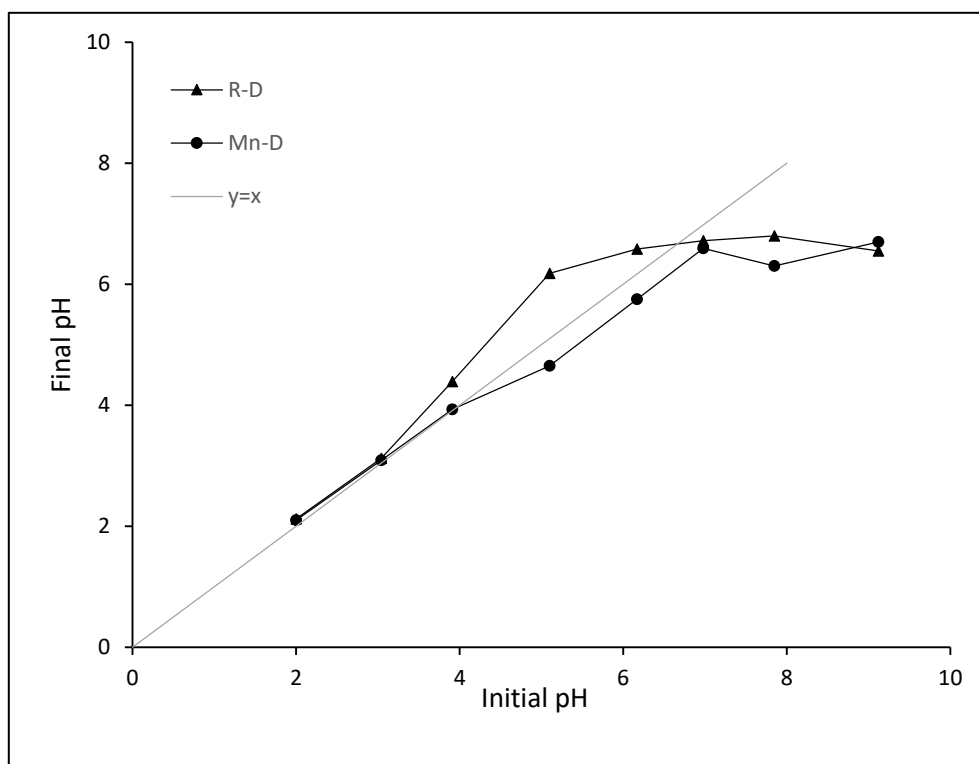
شدت پراش مربوط به جاذب Mn-B می‌تواند ناشی از درشت شدن اندازه ذرات پس از اصلاح باشد که این موضوع با نتایج به‌دست آمده از آنالیز سطح ویژه نیز تطابق دارد (Darvishi and Morsali, 2011).



شکل ۴-۴ الگوی پراش XRD. الف) جاذب R-B، ب) جاذب Mn-B

### ۳-۴ pH<sub>zpc</sub> جاذب‌ها

با توجه به شکل ۴-۵، pH<sub>zpc</sub> برای جاذب‌های R-B و Mn-B به ترتیب برابر با ۶/۵۹ و ۳/۹۶ بدست آمد. همان‌طور که مشاهده می‌شود پوشیده شدن سطح بنتونیت توسط ذرات اکسید منگنز باعث پایین آمدن نقطه ایزوالکتریک جاذب شده‌است که این موضوع می‌تواند بر مکانیزم جذب در pH های گوناگون اثرگذار باشد که در ادامه جهت تفسیر مکانیزم حذف ونکومایسین توسط جاذب‌ها مورد استفاده قرار خواهد گرفت.



شکل ۴-۵ pH<sub>zpc</sub> مربوط به جاذب‌ها

## ۴-۴ بررسی تاثیر پارامترهای مختلف بر فرآیند جذب

در مطالعه فرآیند جذب ونکومایسین به وسیله بنتونیت خام و پوشیده شده با اکسید منگنز، عوامل موثر بر فرآیند جذب شامل pH، زمان تماس، دوز جاذب، غلظت اولیه ونکومایسین و قدرت یونی محلول مورد بررسی قرار گرفتند که در ادامه به تفصیل مورد بحث قرار می‌گیرند.

### ۴-۴-۱ تاثیر pH بر میزان جذب ونکومایسین

برای هر دو جاذب اثر پارامتر pH بر جذب ونکومایسین در pH های ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸ و ۹ مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در شکل ۴-۶ نشان داده شده است. سایر شرایط انجام آزمایش در این مرحله عبارت است از: دوز جاذب برابر با ۱ گرم بر لیتر، غلظت اولیه ونکومایسین برابر با ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و زمان تماس ۱۰ دقیقه. نتایج نشان می‌دهند که حداکثر میزان جذب ونکومایسین توسط جاذب R-B در pH محیط برابر با ۳ و ۴ اتفاق افتاد و به ترتیب برابر با ۹۶/۰۸ و ۹۵/۹۵ میلی‌گرم بر گرم گزارش شد. با افزایش pH میزان حذف ونکومایسین کاهش یافت به طوری که در pH برابر با ۹ تقریباً هیچ حذفی مشاهده نمی‌گردد. این امر وابستگی شدید فرآیند جذب ونکومایسین توسط بنتونیت خام را به pH مشخص می‌کند. با توجه به  $pH_{zpc}$  به دست آمده برای بنتونیت (معادل ۶/۵۹ در شکل ۴-۵)، در محیط اسیدی سطح بنتونیت دارای شارژ مثبت می‌باشد. از طرفی با توجه به فرمول مولکولی ونکومایسین و وجود ۲ گروه آلکامین<sup>۳۷</sup> و چند گروه آمید نیتروژن<sup>۳۸</sup> و تنها یک گروه کربوکسیلیک اسید (شکل ۲-۲) شارژ ونکومایسین در محیط اسیدی مجموعاً مثبت است (Giammarco et al., 2016). بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت که در شرایط آزمایش شده پیوند الکترواستاتیک نقش کمی در جذب ونکومایسین ایفا می‌کند و تبادل کاتیونی احتمالاً مکانیزم غالب در حذف ونکومایسین توسط بنتونیت خام می‌باشد. در سایر تحقیقات مشابه نیز مشاهده گردید در فرآیند جذب آنتی‌بیوتیک‌ها با شارژ مثبت نظیر

<sup>37</sup> Alkylamine

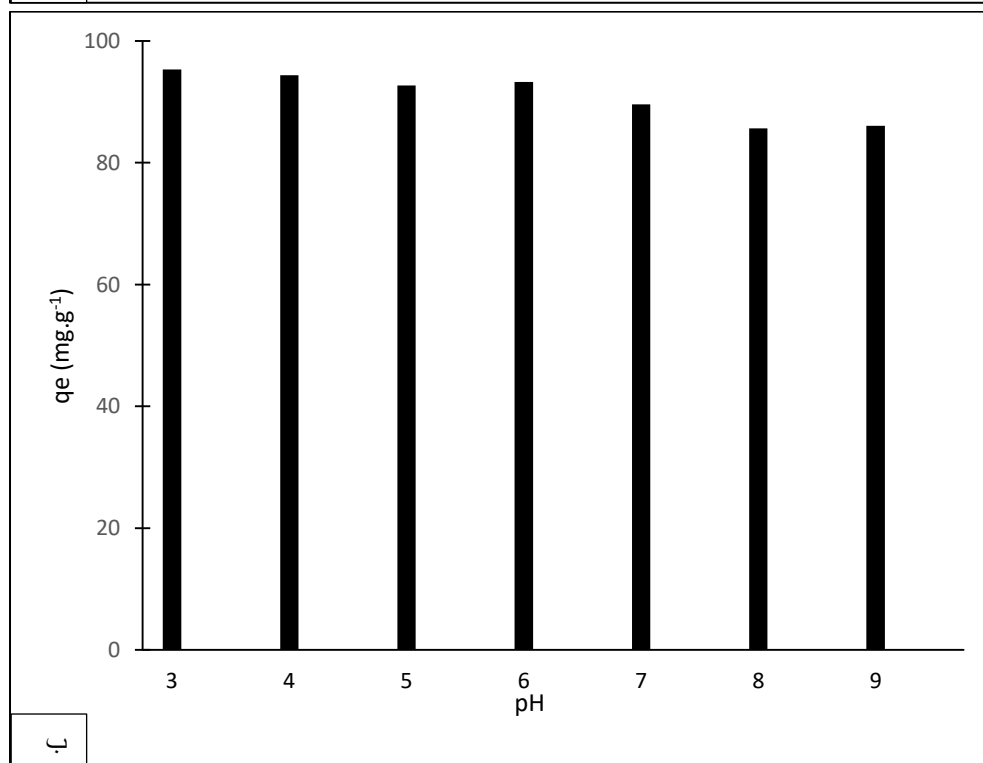
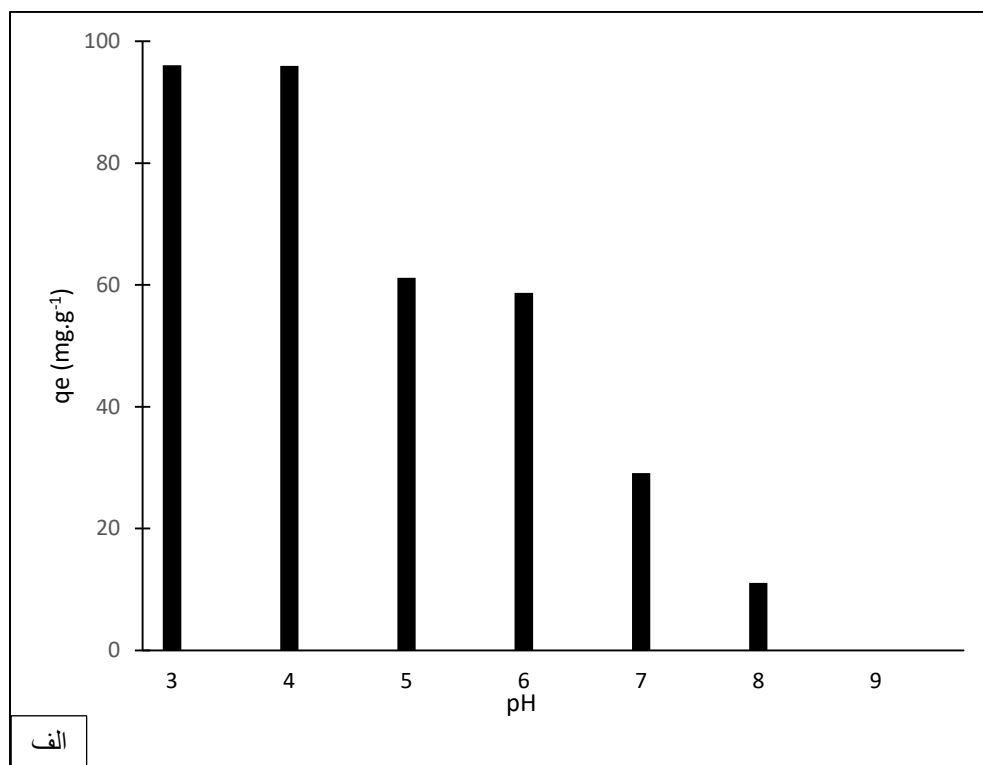
<sup>38</sup> Amide nitrogens

سیپروفلوکساسین توسط بنتونیت، تبادل کاتیونی نقش عمده را در جذب آنتی‌بیوتیک داشته‌است (Genc et al., 2013). همچنین نتایج تحقیقی دیگر پیرامون جذب اینروفلوکساسین بر روی مونتموریولیت نشان از وابستگی فرآیند جذب به pH داشته و تبادل کاتیونی مکانیزم غالب جذب در محیط اسیدی بوده‌است (Yan et al., 2013). افزایش pH محلول می‌تواند باعث تغییر در گونه‌زایی ونکومایسین شود. همان‌طور که در شکل ۴-۶ الف نشان داده شده‌است در pH محلول برابر با ۹ تقریباً هیچ‌گونه حذفی رخ نمی‌دهد. در این pH، شارژ گروه‌های عملکردی آمونیاک و آمین با  $pK_a$  به ترتیب برابر با ۷/۷۵ و ۸/۸۹ که در شرایط اسیدی مثبت می‌باشند (شکل ۲-۲)، تغییر کرده و خنثی می‌شود. از سویی دیگر با توجه به منفی بودن گروه عملکردی کربوکسیل با  $pK_a$  معادل ۲/۱۸ در مولکول ونکومایسین در شرایط اسیدی و pH های بالاتر، شارژ مولکول ونکومایسین در pH معادل ۹ منفی می‌باشد. با توجه به  $pH_{zpc}$  به دست آمده برای بنتونیت و دانستن این نکته که سطح بنتونیت در pH محیط بالای ۶/۵۹ منفی می‌باشد، عدم وقوع جذب در این pH ممکن است به دلیل نیروی دافعه بین سطح جاذب و مولکول ونکومایسین در pH معادل ۹، اتفاق افتاده باشد. به دلیل وابستگی فرآیند جذب به pH و همچنین کارایی بالا بقیه آزمایشات جذب مربوط به جاذب R-B در  $pH=4$  انجام شد.

در مورد جاذب Mn-B مشاهده می‌گردد که حذف ونکومایسین وابستگی بسیار کمی به pH محلول دارد که این موضوع در فرآیند تصفیه فاضلاب به عنوان یک مزیت مهم شناخته می‌شود. با توجه به شکل ۴-۶ ب مشاهده می‌گردد که حداکثر میزان جذب ونکومایسین در pH محیط برابر با ۳ و ۴ اتفاق افتاد و به ترتیب برابر با ۹۴/۸۶ و ۹۳/۹۰ میلی‌گرم بر گرم گزارش شد. اما با افزایش pH، تغییرات در میزان حذف ونکومایسین با استفاده از جاذب اصلاح شده توسط اکسید منگنز بسیار کم می‌باشد (در حدود ۱۰٪). دلیل ناچیز بودن تغییرات میزان جذب ونکومایسین در محیط اسیدی نسبت به محیط قلیایی را با توجه به  $pH_{zpc}$  برای جاذب Mn-B (۳/۹۶ در شکل ۴-۵) چنین می‌توان توجیه نمود، که در

مورد جاذب Mn-B علاوه بر تبادل کاتیونی، سایر مکانیزم‌های موثر در جذب مانند کمپلکس‌سازی هم

احتمالا در فرآیند جذب شرکت داشته‌اند (Azhar et al., 2016).



شکل ۴-۶ تاثیر pH بر ظرفیت جذب (الف) جاذب R-B ، (ب) جاذب Mn-B (غلظت اولیه ونکومایسن 100ppm ، دوز جاذب برابر با 1g.L و زمان تماس ۱۰ دقیقه)

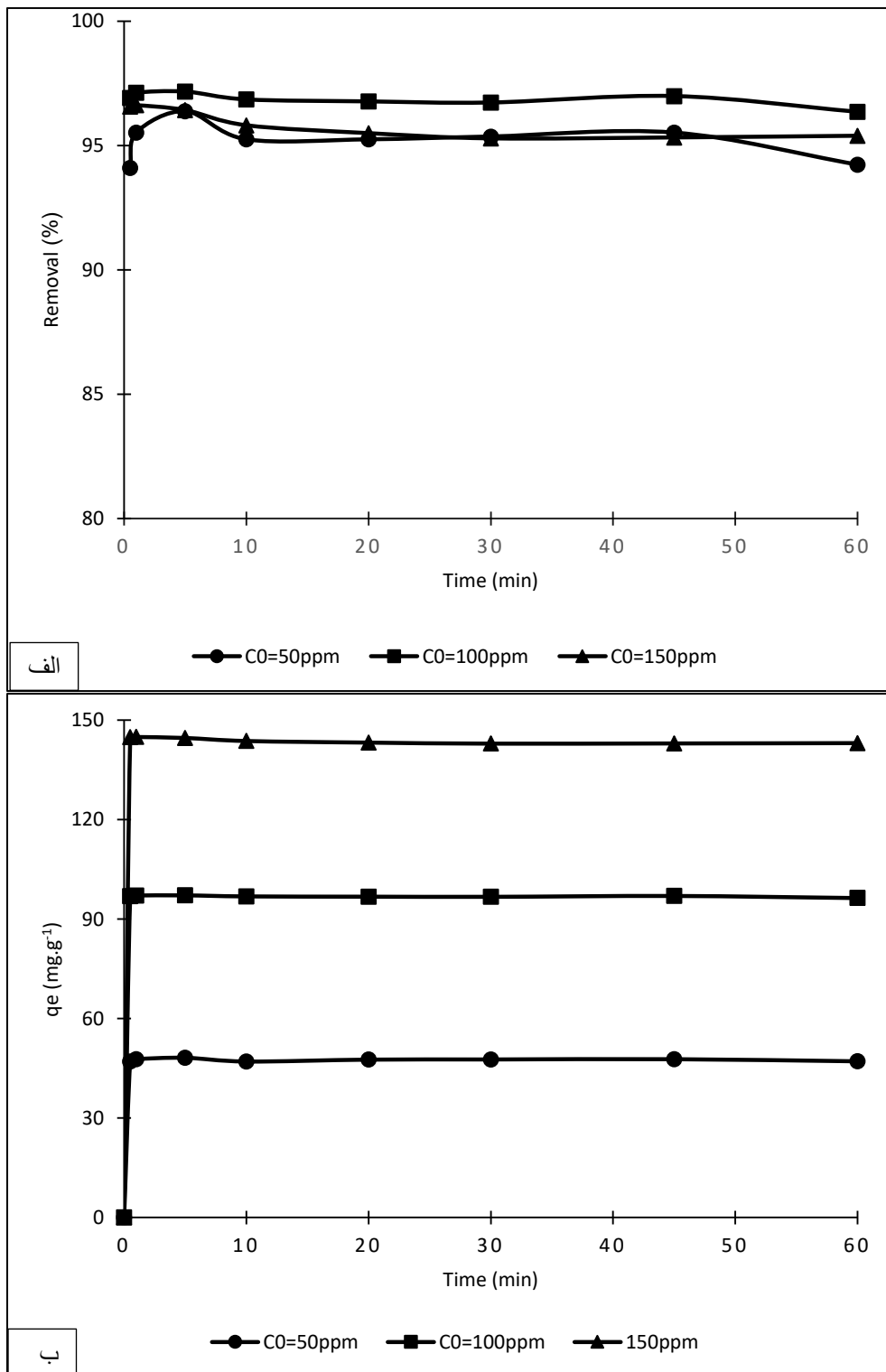
با توجه به عدم وابستگی فرآیند جذب ونکومایسین توسط جاذب Mn-B به pH و ترجیح در انتخاب pH نزدیکتر به شرایط طبیعی در محیط زیست، بنابراین ادامه آزمایشات جذب با استفاده از این جاذب در pH=6 انجام پذیرفت.

#### ۴-۴-۲- تاثیر زمان تماس بر میزان جذب ونکومایسین

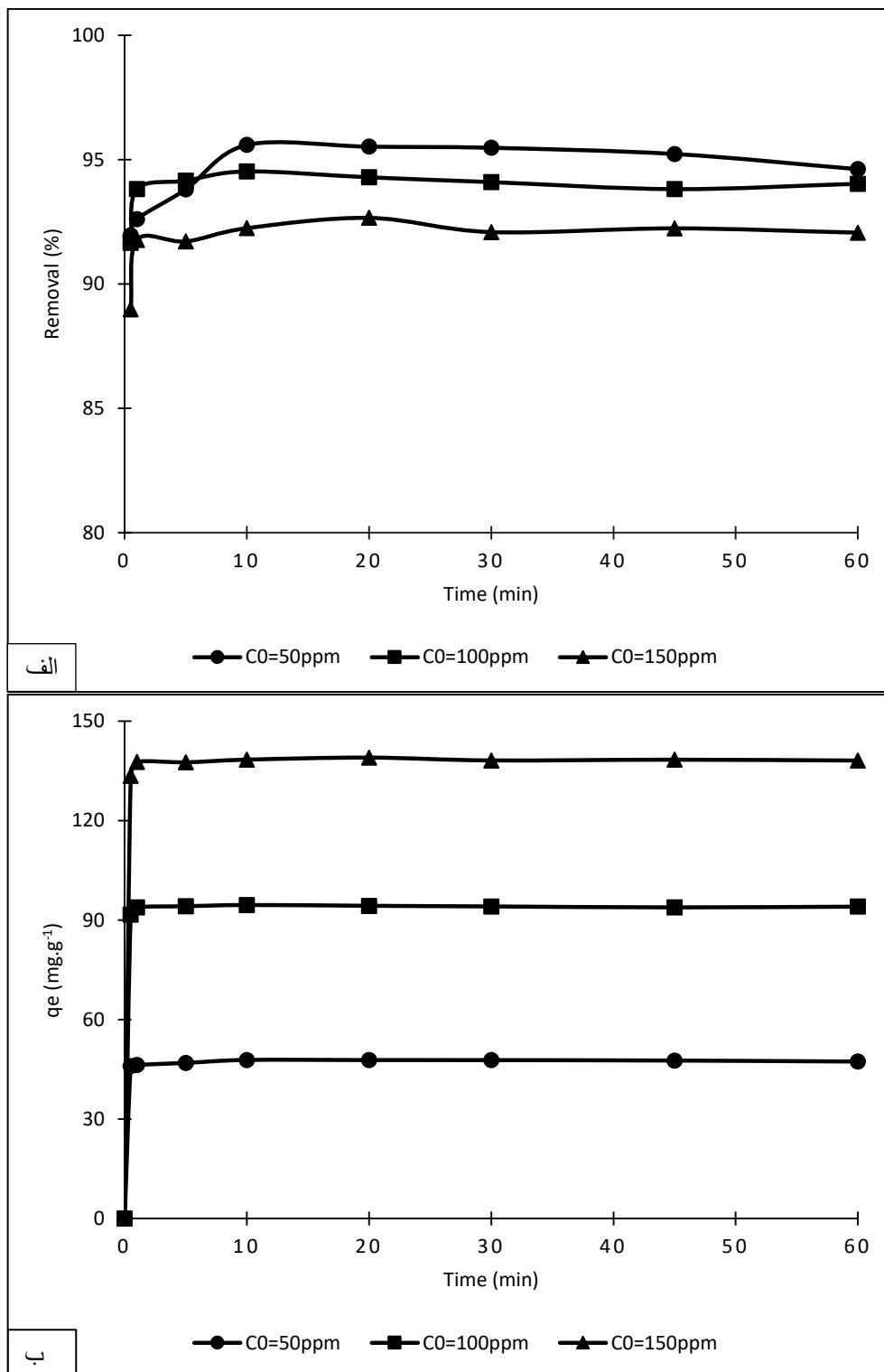
در این پژوهش اثر پارامتر زمان تماس در زمان‌های ۰/۵، ۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه، بین جاذب و ماده جذب شونده از محلول آبی در pH محلول برابر با ۴ برای جاذب R-B و pH محیط برابر با ۶ برای جاذب Mn-B در سه غلظت اولیه ونکومایسین برابر با ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایشات در شکل‌های ۴-۷ و ۴-۸ نمایش داده شده است. بر اساس نتایج بدست آمده مشاهده می‌گردد که برای هر دو جاذب R-B و Mn-B در هر سه غلظت اولیه تقریباً فرآیند جذب در همان ۱ دقیقه اول اتفاق افتاده و تعادل حاصل گردیده‌است که این امر نشان‌دهنده جذب خارجی و موقتی ونکومایسین توسط جاذب‌ها می‌باشد (Derakhshani and Naghizadeh, 2018). ظرفیت جذب بالا در همان ۱ دقیقه اول می‌تواند به دلیل فراوانی مکان‌های جذب قابل دسترس بر روی سطح جاذب‌ها روی دهد که با گذشت زمان این مکان‌ها توسط مولکول‌های ونکومایسین اشغال می‌شوند. همچنین نتایج حاکی از افزایش ظرفیت جذب با افزایش غلظت اولیه ونکومایسین در محلول است. بر این اساس در زمان تماس ۱ دقیقه، با افزایش غلظت اولیه ونکومایسین در محلول از ۵۰ به ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، ظرفیت جذب برای جاذب R-B از ۴۷/۷۶ به ۱۴۴/۹ میلی‌گرم بر گرم و برای جاذب Mn-B از ۴۶/۳۰ به ۱۳۷/۷ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافت. این موضوع به این اصل بر می‌گردد که با افزایش غلظت اولیه ونکومایسین تصادم میان جاذب‌ها و ونکومایسین افزایش یافته و در نتیجه منجر به افزایش جذب ونکومایسین و بالا رفتن ظرفیت جذب می‌شود (Derakhshani and Naghizadeh, 2018). همچنین مشاهده می‌گردد درصد حذف ونکومایسین با افزایش غلظت‌های اولیه تغییر چندانی نمی‌کند که این موضوع نشان‌دهنده ظرفیت جذب بالای هر دو جاذب می‌باشد. با توجه به عدم



تاثیرگذاری پارامتر زمان بر فرآیند جذب، سایر آزمایشات برای هر دو جاذب در زمان تماس ۱۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۴-۷ تاثیر زمان تماس بر حذف ونکومایسین توسط جاذب R-B. الف) درصد حذف ونکومایسین، ب) ظرفیت جذب جاذب (دوز جاذب برابر با  $1\text{g.L}^{-1}$  و  $\text{pH}=4$ )

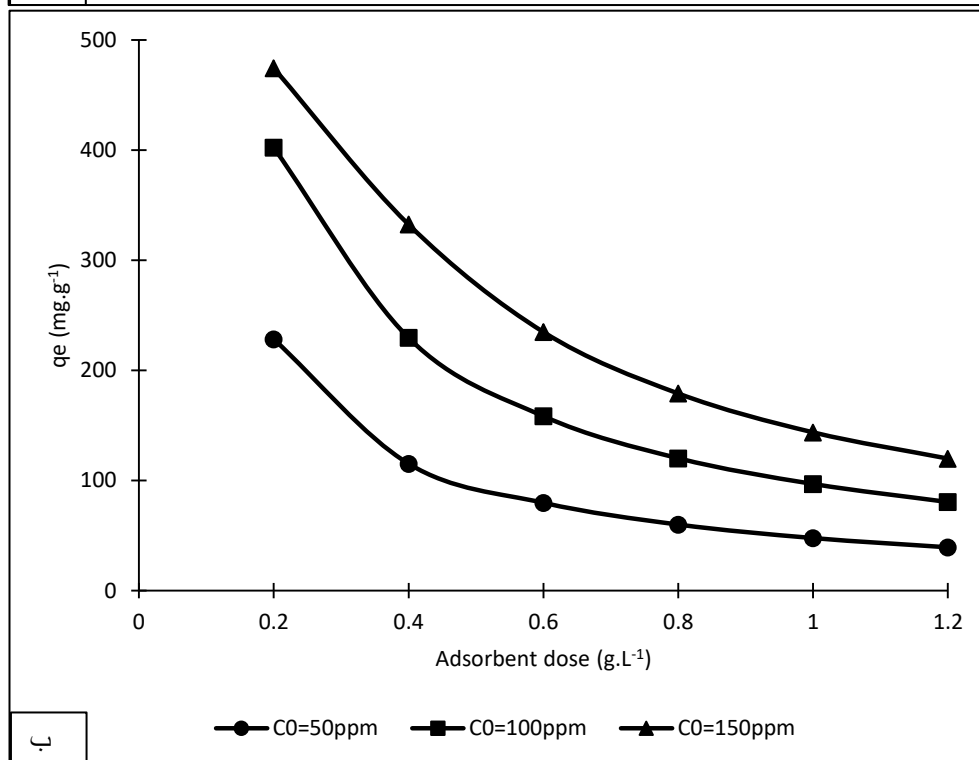
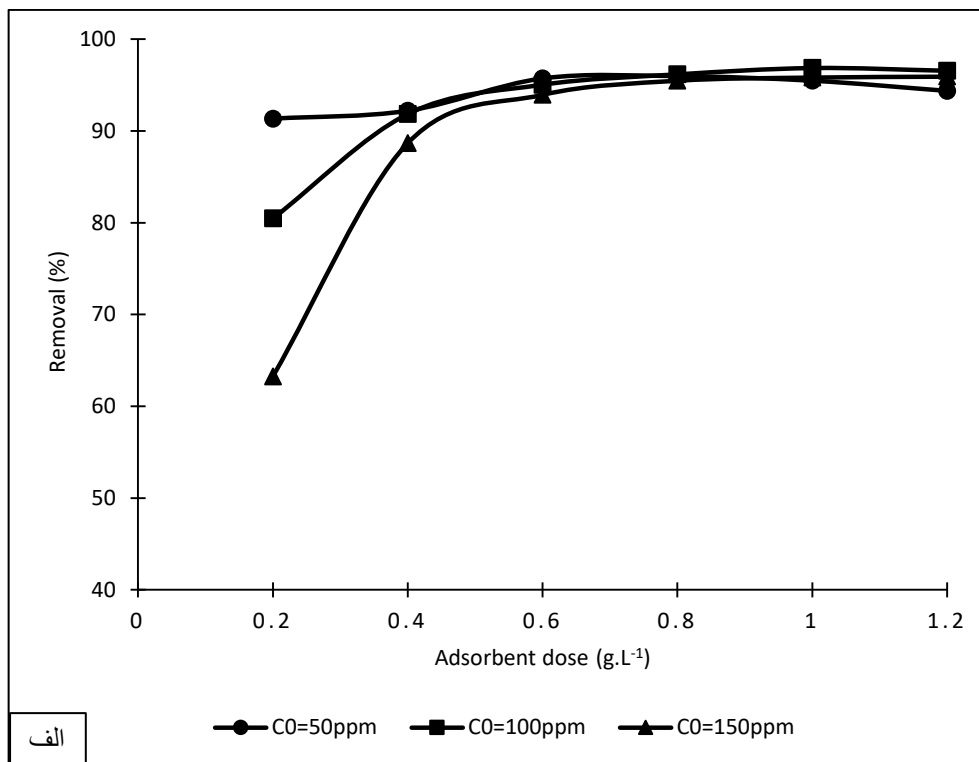


شکل ۴-۸ تاثیر زمان تماس بر حذف ونکومايسين توسط جاذب Mn-B. الف) درصد حذف ونکومايسين، ب) ظرفيت جاذب جاذب (دوز جاذب برابر با  $1\text{g.L}^{-1}$  و  $\text{pH}=6$ )

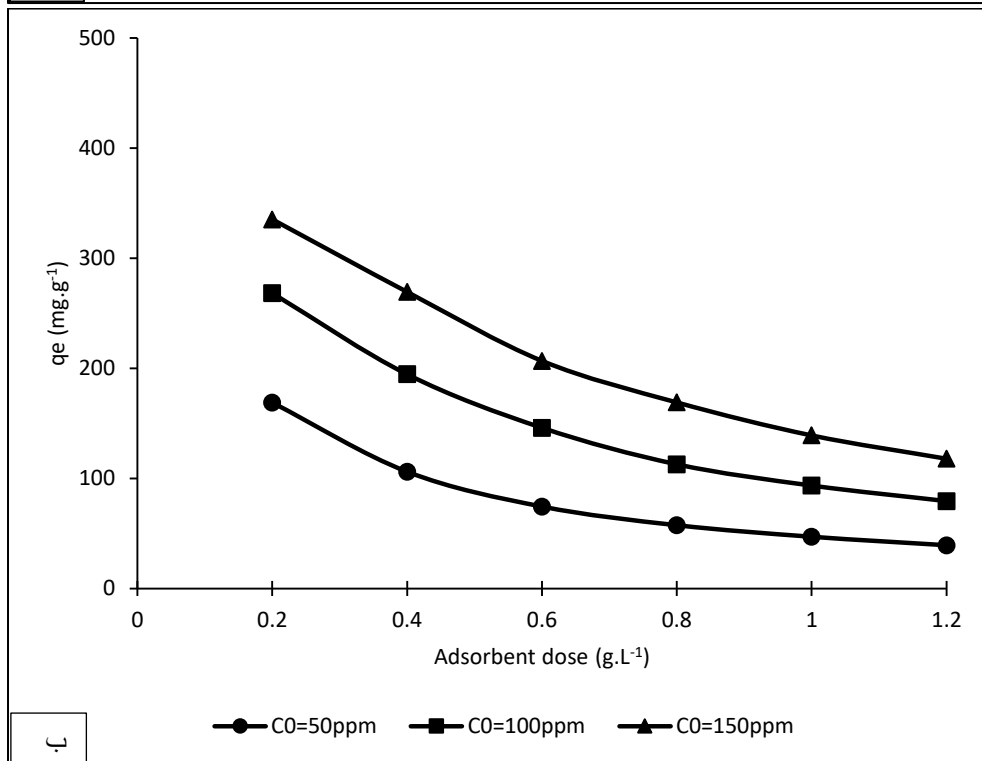
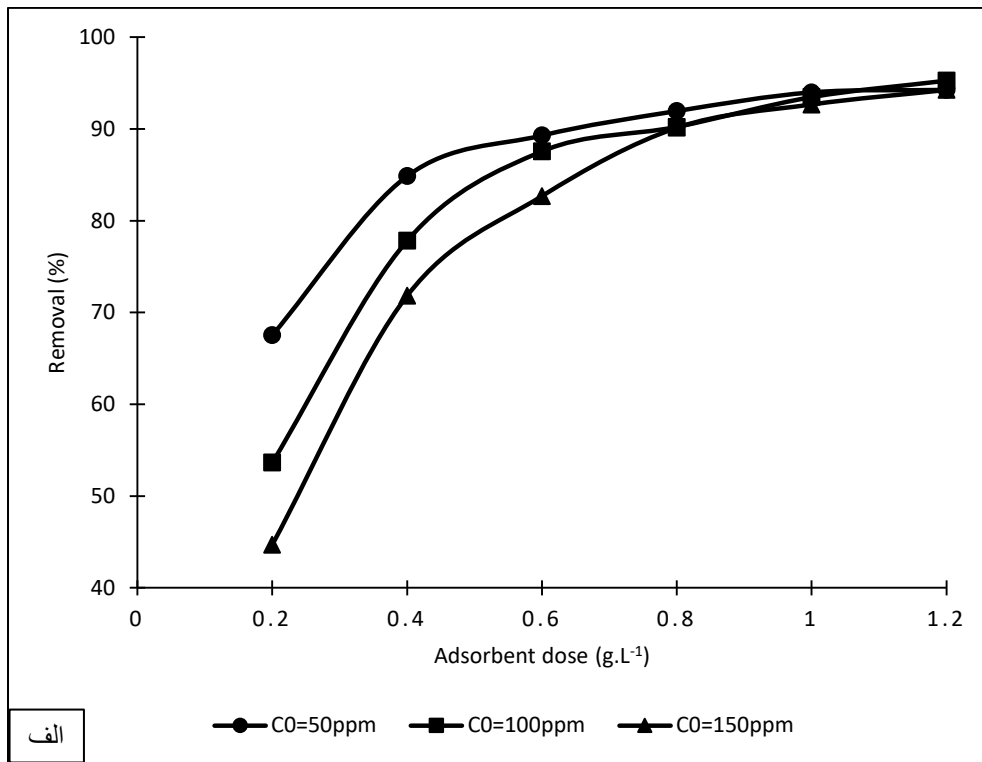
#### ۴-۳-۴ تاثیر دوز جاذب بر میزان جذب ونکومایسین

در این پژوهش اثر پارامتر دوز جاذب بر جذب ونکومایسین از محلول آبی در دوزهای ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸، ۱ و ۱/۲ گرم بر لیتر از جاذب، در سه غلظت اولیه ونکومایسین ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر، زمان تماس ۱۰ دقیقه و pH محلول برابر با ۴ برای جاذب R-B و pH محلول برابر با ۶ برای جاذب Mn-B مورد ارزیابی قرار گرفت.

نتایج آزمایشات در شکل های ۴-۹ و ۴-۱۰ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، ظرفیت جذب هر دو جاذب با افزایش وزنی دوز جاذب در تمام غلظت های اولیه ونکومایسین کاهش یافته است. حداکثر ظرفیت جذب جاذب R-B در دوز جاذب ۰/۲ گرم بر لیتر و غلظت اولیه ونکومایسین ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر برابر با ۴۷۴/۵ میلی گرم بر گرم جاذب بدست آمد که این مقدار با افزایش دوز به ۱/۲ گرم بر لیتر به ۱۱۹/۹ میلی گرم بر گرم از جاذب کاهش یافت. همچنین براساس نتایج نشان داده شده در شکل ۴-۱۰ برای جاذب Mn-B نیز حداکثر ظرفیت جذب در دوز جاذب ۰/۲ گرم بر لیتر و غلظت اولیه ونکومایسین ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر برابر با ۳۳۵/۲ میلی گرم بر گرم جاذب بدست آمد که این مقدار با افزایش دوز به ۱/۲ گرم بر لیتر به ۱۱۷/۸۲ میلی گرم بر گرم از جاذب کاهش یافت. این کاهش برای هر دو جاذب به دلیل کاهش مکان های در دسترس برای جذب در سطح جاذب ها توجیه می گردد. بدین صورت که با افزایش دوز جاذب، مکان های بیشتری برای جذب ونکومایسین فراهم می گردد که به دلیل ازدیاد این مکان ها، برخی از آن ها خالی مانده و در نتیجه تمام سطح جاذب در فرآیند جذب مورد استفاده قرار نمی گیرد (Derakhshani and Naghizadeh, 2018). بعلاوه پس از بررسی پارامتر دوز برای هر دو جاذب در غلظت های اولیه مختلف ونکومایسین مشخص گردید که در هر میزان دوز جاذب مشخص، با افزایش غلظت اولیه، ظرفیت جذب نیز افزایش یافته است. کاهش ظرفیت جذب پس از افزایش مقدار دوز جاذب در سایر تحقیقات پیرامون حذف آلاینده های آلی از محلول آبی نیز گزارش شده است (Derakhshani & Naghizadeh, 2018; Genc et al., 2013).



شکل ۴-۹ تاثیر دوز جاذب بر حذف ونکومايسين توسط جاذب R-B. الف) درصد حذف ونکومايسين، ب) ظرفيت جاذب (زمان تماس ۱۰ دقيقه و pH=4)



شکل ۴-۱۰ تاثیر دوز جاذب بر حذف ونکومايسين توسط جاذب Mn-B. الف) درصد حذف ونکومايسين، ب) ظرفيت جاذب جاذب(زمان تماس ۱۰ دقيقه و pH=6)

پارامتر دوز جاذب بر درصد حذف ونکومایسین موثر بوده است به طوری که برای جاذب R-B در بیشترین غلظت اولیه ونکومایسین (۱۵۰ میلی گرم بر لیتر)، با افزایش دوز جاذب از ۰/۲ گرم بر لیتر به ۱/۲ گرم بر لیتر درصد حذف از ۰/۶۳٪ به ۰/۹۵٪ افزایش یافت. در مورد جاذب Mn-B نیز همین روند مشاهده می شود به طوری که در شرایط مشابه از نظر غلظت اولیه و دوز جاذب درصد حذف ونکومایسین از ۰/۴۵٪ به ۰/۹۴٪ افزایش یافت. همچنین مشاهده می شود که در هر دو جاذب، با افزایش غلظت اولیه ونکومایسین در یک دوز مشخص، ظرفیت جذب جاذبها افزایش یافته است. به عنوان مثال در دوز جاذب برابر با ۰/۶ گرم بر لیتر، با افزایش غلظت اولیه از ۵۰ به ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر، ظرفیت جذب برای جاذب R-B از ۸۰ به ۲۳۵ میلی گرم بر گرم و برای جاذب Mn-B از ۷۴/۴ به ۲۰۷ میلی گرم بر گرم افزایش یافت.

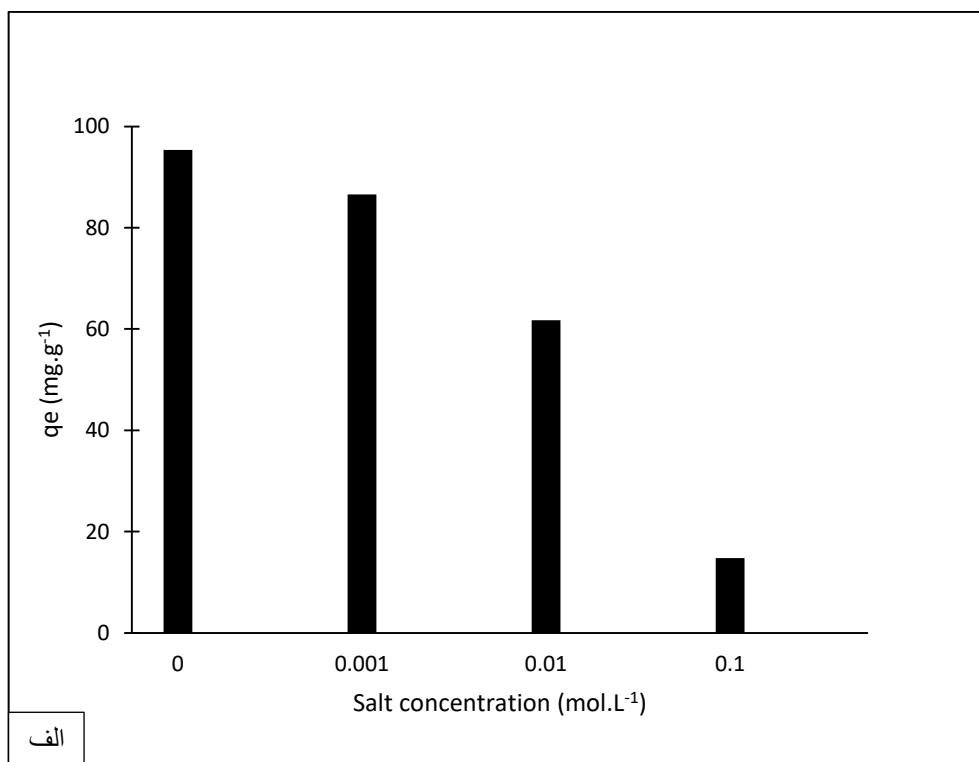
#### ۴-۴-۴ تاثیر قدرت یونی محلول بر میزان جذب ونکومایسین

قدرت یونی محلول یک پارامتر مهم و موثر در فرآیند جذب مواد آلی توسط جاذبها است. نمکها و یونهای مختلف در محلول می توانند بر فرآیند جذب آلایندههای آلی تاثیرات مهمی را اعمال کنند (Peng et al., 2016). در این پژوهش، به منظور بررسی تاثیر قدرت یونی محلول در فرآیند جذب ونکومایسین، آزمایشات در محلولهای حاوی سدیم کلرید در غلظتهای ۰، ۰/۰۰۱، ۰/۰۱ و ۰/۱ مول بر لیتر انجام شد. این آزمایشات در شرایط دوز جاذب ۱ گرم بر لیتر، غلظت اولیه ونکومایسین ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، زمان تماس برابر با ۱۰ دقیقه و pH محلول برابر با ۴ برای جاذب R-B و pH محلول برابر با ۶ برای جاذب Mn-B انجام گردید. با توجه به شکل ۴-۱۱ الف مشاهده می گردد که افزایش قدرت یونی محلول نقش منفی در جذب ونکومایسین توسط جاذب R-B ایفا می کند و با افزایش قدرت یونی محلول از ۰ به ۰/۱ مول بر لیتر از سدیم کلرید، ظرفیت جذب بنتونیت از ۹۵/۶۹ به ۱۴/۷۹ میلی گرم بر گرم کاهش یافت که البته این تغییرات در غلظتهای پایین سدیم کلرید کمتر بوده است. علت این کاهش می تواند رقابت میان ونکومایسین و مقادیر بالای  $Na^+$  برای دستیابی به مکانهای جذب باشد. در واقع افزایش قدرت یونی محلول در حضور آلاینده با شارژ مشابه، باعث کاهش جذب آلاینده به سطح

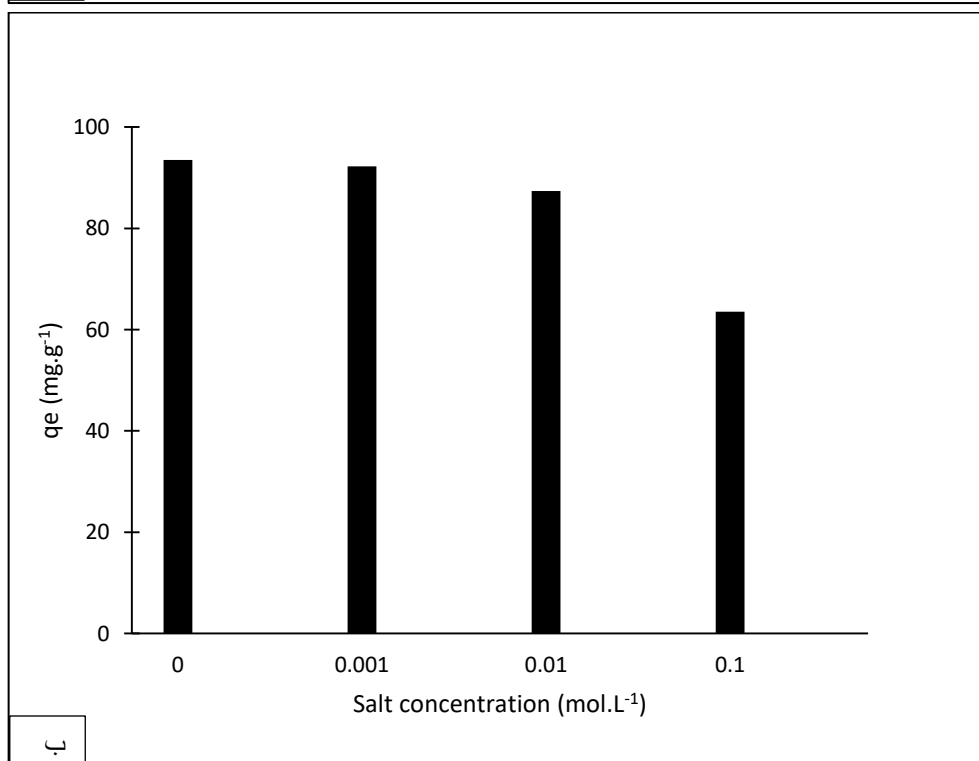
جاذب با شارژ مثبت می‌گردد. البته وقوع این پدیده به گونه‌زایی ترکیبات دارویی و مقادیر  $pK_a$  گروه‌های عملکردی آن‌ها وابسته می‌باشد (Genc et al., 2013). این پدیده بار دیگر غالب بودن تبادل کاتیونی در حذف ونکومایسین توسط جاذب R-B را ثابت می‌کند. به عنوان مثال در تحقیقی که در سال ۲۰۰۵ انجام شد، جذب آنتی‌بیوتیک سولفامتازین توسط مونتموریولیت مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد افزایش قدرت یونی منجر به کاهش جذب سولفامتازین بدون شارژ بر روی مونتموریولیت گردید (Gao and Peterson, 2005). بر اساس نتایج حاصل شده در این تحقیق مشاهده می‌شود که در مورد جاذب R-B، افزایش قدرت یونی محلول در شرایط اسیدی، که ونکومایسین با توجه به  $pK_a$  گروه‌های عملکردی موجود در آن دارای شارژ مثبت است، منجر به کاهش شدید جذب شد.

همچنین بر اساس شکل ۴-۱۱ مشاهده می‌شود که افزایش قدرت یونی محلول تاثیر بسیار کمتری را بر میزان جذب ونکومایسین توسط جاذب Mn-B نسبت به جاذب R-B دارا می‌باشد. این موضوع می‌تواند نشان دهنده وقوع تغییر در مکانیزم جذب پس از اصلاح بنتونیت توسط اکسید منگنز باشد به طوری که احتمالاً در این حالت علاوه بر تبادل کاتیونی، سایر مکانیزم‌ها مانند کمپلکس‌سازی در فرآیند جذب تاثیرگذار هستند.

بر اساس نتایج بدست آمده، ظرفیت جذب جاذب Mn-B با افزایش قدرت یونی از ۰ به ۰/۰۱ مول بر لیتر سدیم کلرید تغییر ناچیزی (حدود ۰/۶٪) از ۹۳/۵۱ به ۸۷/۳۶ میلی‌گرم بر گرم جاذب نشان داده شده‌است. در صورتی که در غلظت بالاتر این کاهش بیشتر گردید به طوری که در محلول ۰/۱ مول بر لیتر سدیم کلرید، ظرفیت جذب جاذب به ۶۳/۵۶ میلی‌گرم بر گرم کاهش یافت. همچنین مشاهده شد که جاذب Mn-B عملکرد بسیار بهتری را نسبت به جاذب R-B در حضور نمک دارا می‌باشد. بنابراین یکی دیگر از مزایای جاذب اصلاح شده نسبت به بنتونیت خام عملکرد قابل قبول آن در حذف ونکومایسین از آب‌های حاوی نمک (آب‌های طبیعی و فاضلاب‌ها) است.



الف



ب

شکل ۴-۱۱ تاثیر قدرت یونی محلول بر ظرفیت جذب ونکومایسین الف) جذب R-B (زمان تماس ۱۰ دقیقه، pH=4، دوز جاذب برابر با 1g.L<sup>-1</sup> و غلظت ونکومایسین 100 ppm)، ب) جذب Mn-B (زمان تماس ۱۰ دقیقه، pH=6، دوز جاذب برابر با 1g.L<sup>-1</sup> و غلظت ونکومایسین 100 ppm)



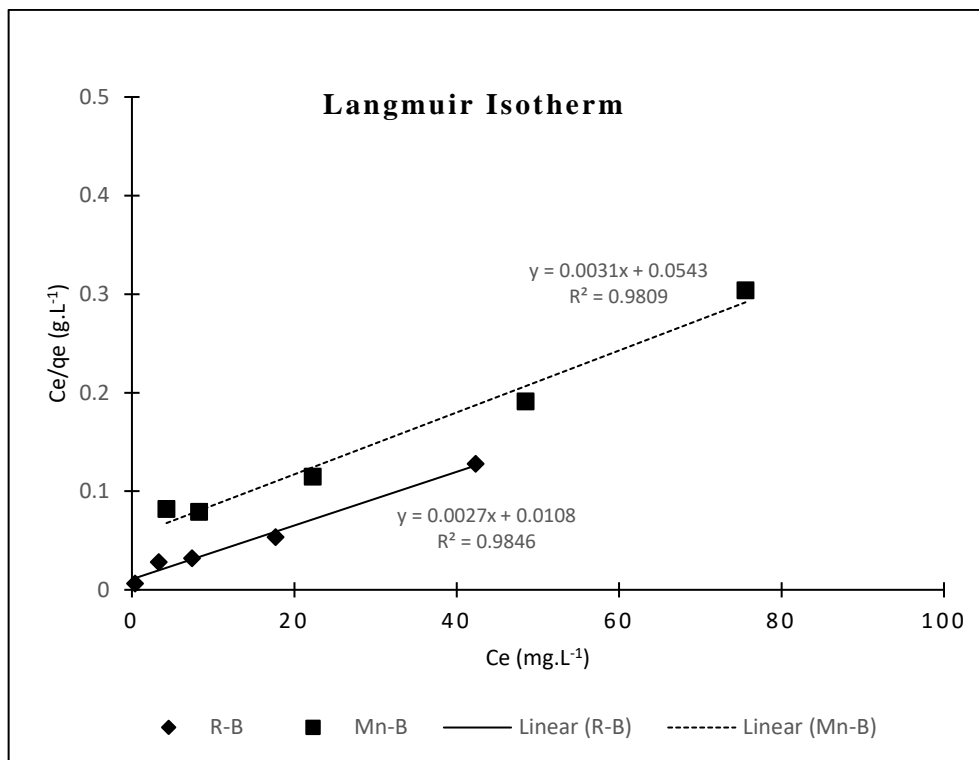
#### ۴-۵ بررسی مدل‌های ایزوترم جذب

در این بخش با استفاده از نتایج حاصل از آزمایشات صورت گرفته، مطابقت فرآیند جذب توسط دو جاذب مورد استفاده با چهار مدل ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ، D-R و تمکین به وسیله روابط بیان شده در بخش ۲-۱۱ مورد ارزیابی قرار گرفت.

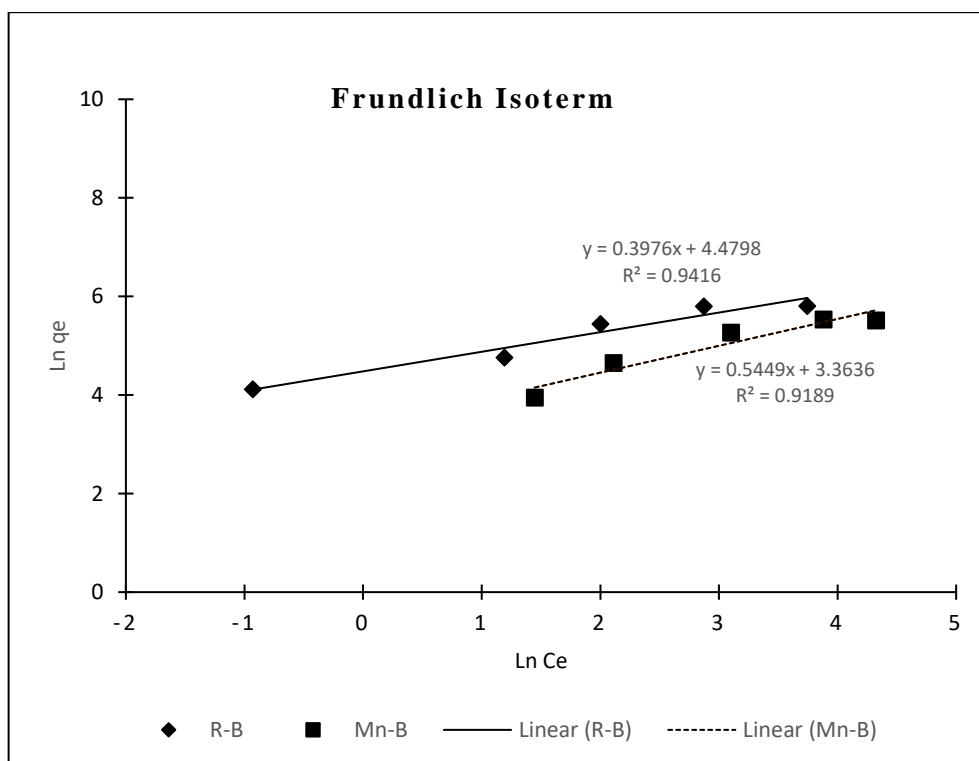
به منظور بررسی ایزوترم‌های جذب، ۰/۰۱۲ گرم از جاذب‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در تماس با ۳۰ میلی‌لیتر محلول ونکومایسین (دوز جاذب معادل ۰/۴ گرم بر لیتر) با غلظت‌های اولیه متغیر (۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۱۷۵ میلی‌گرم بر لیتر) و pH محلول برابر با ۴ برای جاذب R-B و pH برابر با ۶ برای جاذب Mn-B قرار گرفت. لازم به ذکر است که تمام آزمایشات در دمای محیط انجام پذیرفت. شکل‌های ۴-۱۲ تا ۴-۱۵ به ترتیب نشان دهنده تعادل جذب به دست آمده توسط جاذب‌ها برای ایزوترم‌های مذکور می‌باشند. همچنین ثابت تعادل هر یک از ایزوترم‌ها و ضرایب همبستگی آن‌ها در جدول ۴-۲ آورده شده است.

جدول ۴-۲ مقادیر ثابت ایزوترم‌های جذب محاسبه شده برای جاذب‌های R-B و Mn-B

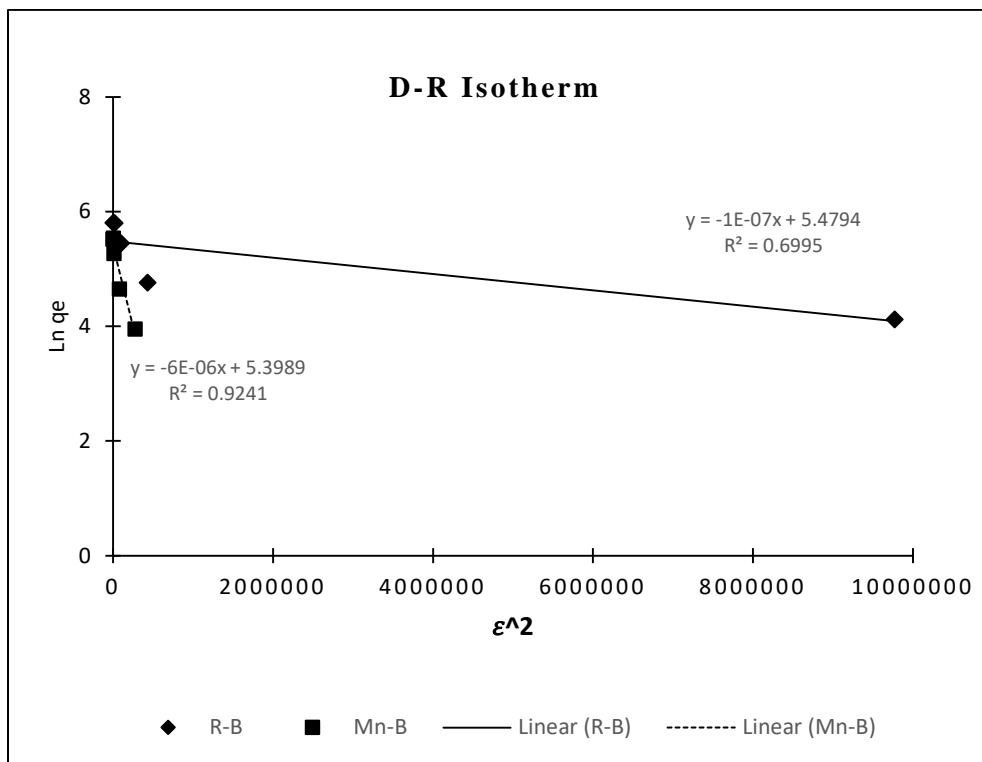
Mn-B	R-B		
۳۲۲/۵۸	۳۷۰/۳۷	$q_{max}$	ایزوترم لانگمویر
۰/۰۵۷	۰/۲۵	$b (g \cdot mg^{-1})$	
۰/۹۸۱	۰/۹۸۵	$R^2$	
۲۸/۸۹	۸۸/۲۲	$K_f ((mg \cdot g^{-1}) / (mg \cdot g^{-1})n)$	ایزوترم فروندلیچ
۱/۸۳۵	۲/۵۱۵	$n$	
۰/۹۱۹	۰/۹۴۲	$R^2$	
۲۲۱/۱۶	۲۳۹/۷	$q_{max} (mg \cdot g^{-1})$	ایزوترم D-R
$6 \times 10^{-6}$	۱۰-۷	$K_{DR} (mol^2 \cdot J^{-2})$	
۰/۲۸۹	۲/۲۳۶	$E (KJ \cdot mol^{-1})$	
۰/۹۲۴	۰/۷	$R^2$	
۵۱/۳۱۸	۳۳/۸۴۲	$B_T$	ایزوترم تمکین
۱/۴۴	۸/۸۱۸	$A_T$	
۰/۹۷۶	۰/۹۴۶	$R^2$	



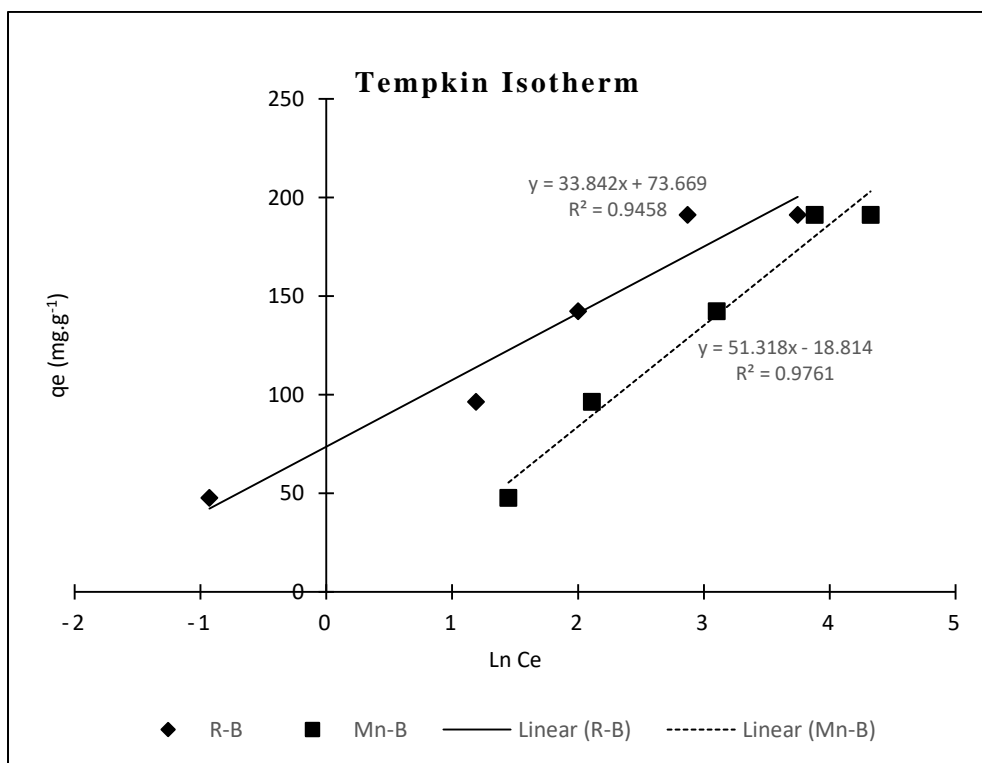
شکل ۴-۱۲ تغییرات  $C_e/q_e$  به منظور بررسی ایزوترم جذب لانگمویر برای جاذب‌های R-B و Mn-B



شکل ۴-۱۳ تغییرات  $\ln q_e$  بر حسب  $\ln C_e$  به منظور بررسی ایزوترم جذب فروندلیچ برای جاذب‌های R-B و Mn-B



شکل ۴-۱۴ تغییرات  $\ln q_e$  بر حسب  $\epsilon^2$  به منظور بررسی ایزوترم جذب D-R برای جاذب‌های R-B و Mn-B



شکل ۴-۱۵ تغییرات  $q_e$  بر حسب  $\ln C_e$  به منظور بررسی ایزوترم جذب تمکین برای جاذب‌های R-B و Mn-

B

از نتایج بدست آمده نکات زیر قابل استنباط می باشد:

- با توجه به ضرایب همبستگی بدست آمده از ایزوترم‌های مختلف، می توان بیان کرد که فرآیند جذب ونکومایسین توسط بنتونیت خام با ضریب همبستگی  $0/985$  بیشترین انطباق را با مدل ایزوترم لانگمویر دارا می باشد و پس از آن با دارا بودن ضرایب همبستگی  $0/946$ ،  $0/942$  و  $0/7$  به ترتیب با مدل های تمکین، فروندلیچ و D-R انطباق دارد. همچنین مشاهده گردید که جذب ونکومایسین بر روی جاذب Mn-B نیز با ضریب همبستگی  $0/981$  بیشترین انطباق را با ایزوترم لانگمویر داشته و پس از آن با ضرایب همبستگی  $0/976$ ،  $0/924$  و  $0/919$  به ترتیب با مدل های ایزوترم تمکین، D-R و فروندلیچ منطبق می باشد. بر این اساس می توان نتیجه گرفت که جذب ونکومایسین بر روی سطح هر دو جاذب تک لایه بوده و در تعداد محدود مکان های فعال برای جذب رخ می دهد و در مکان های مجاور نیز هیچ گونه برهم کنش و تداخلی میان مولکول های جذب شونده وجود ندارد. همچنین براساس این مدل فرآیند جذب همگن می باشد، یعنی ماده جذب شده هیچ گونه جابه جایی در سطح جاذب انجام نمی دهد (Hameed and Foo, 2010).
- نظر به اینکه غلظت اولیه ونکومایسین بررسی شده در این پژوهش از  $25$  تا  $175$  میلی گرم بر لیتر بوده است، با استفاده از رابطه  $1-2$ ، مقدار پارامتر ضریب تفکیک ( $R_L$ ) برای جاذب R-B در بازه  $0/138 < R_L < 0/22$  و جاذب Mn-B در بازه  $0/412 < R_L < 0/91$  حاصل گردید. با توجه به اینکه بر اساس مقادیر بدست آمده برای هر دو جاذب، شرط  $0 < R_L < 1$  برقرار است، می توان بیان نمود که فرآیند جذب ونکومایسین توسط جاذب های مذکور، مطلوب می باشد (Hameed and Foo, 2010).
- ثابت  $1/n$  (شدت جذب) در محاسبه ایزوترم فروندلیچ در فرآیند جذب ونکومایسین توسط جاذب های R-B و Mn-B به ترتیب برابر با  $0/398$  و  $0/545$  بدست آمد. بازه ی شیب ( $1/n$ ) بین  $0$  و  $1$  بیانگر و نشان دهنده قدرت جذب و ناهمگنی سطح است به طوری که هرچه این مقدار به صفر نزدیک تر باشد سطح ناهمگن تر بوده است (Hameed and Foo, 2010). با توجه

به مقادیر به دست آمده در این تحقیق می توان نتیجه گرفت که چون مقدار شدت جذب برای بنتونیت اصلاح شده بزرگتر از شدت جذب مربوط به بنتونیت خام است، سطح جاذب پس از اصلاح همگن تر از جاذب خام می باشد.

- میانگین انرژی آزاد جذب (E) به ازای هر مولکول جذب شونده با استفاده از رابطه ۲-۲ تعیین گردید. مقدار انرژی آزاد جذب کوچکتر از ۸ کیلوژول بر مول نشان دهنده جذب فیزیکی در جاذب می باشد (Chakravarty et al., 2010). مقدار E برای جاذب های R-B و Mn-B به ترتیب برابر با ۲/۲۳۶ و ۰/۲۸۹ کیلوژول بر مول به دست آمد. براین اساس فرآیند غالب در حذف ونکومایسین توسط هر دو جاذب از نوع جذب فیزیکی بوده است.
- $b_T$  یا همان ثابت تمکین به نوعی گرماگیر ( $b_T < 1$ ) یا گرماده ( $b_T > 1$ ) بودن واکنش جذب در دمای ۲۵ درجه را تعیین می کند (Zhang et al., 2015). مقدار این پارامتر برای جاذب های R-B و Mn-B به ترتیب برابر با ۷۳/۳۱ و ۴۸/۲۸ تعیین شد که این امر روشن می سازد که جذب ونکومایسین بر روی هر دو جاذب ذاتا گرماده بوده است.

#### ۴-۶ بررسی مدل های سینتیک جذب

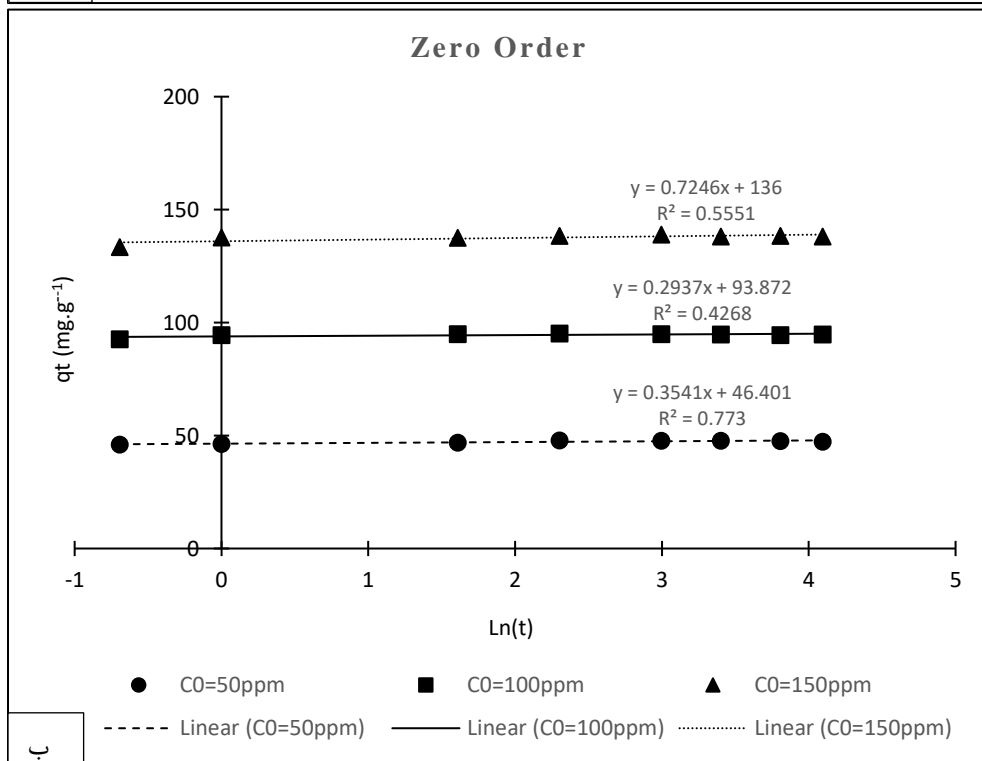
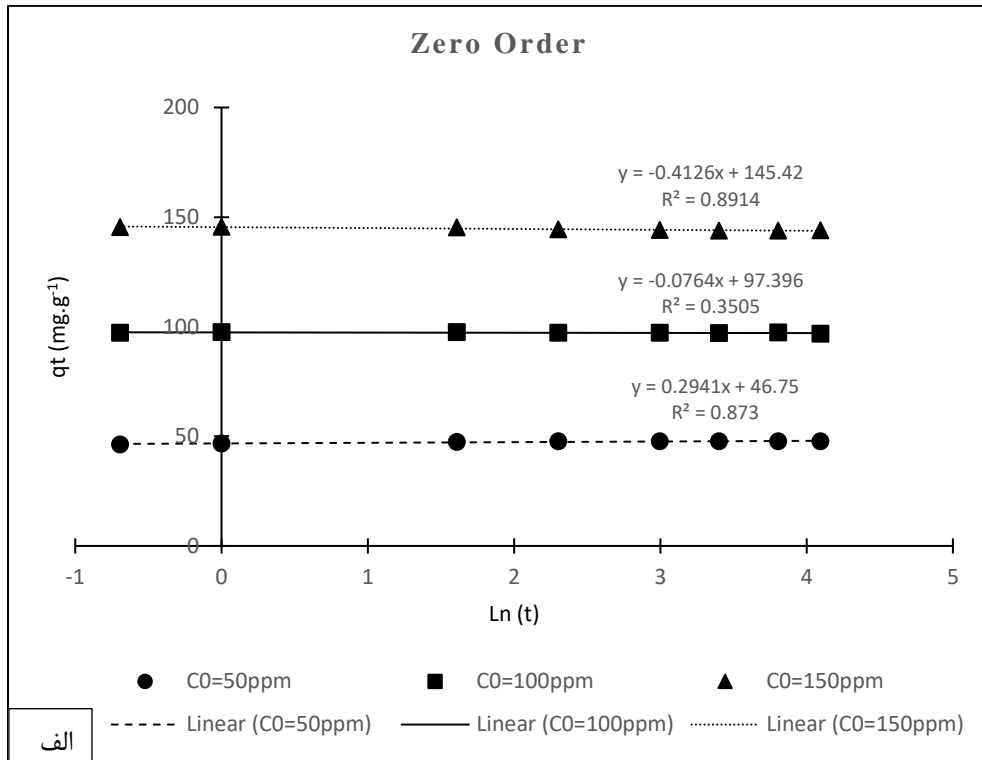
در این بخش با استفاده از نتایج بدست آمده از آزمایشات، انطباق فرآیند جذب ونکومایسین توسط بنتونیت خام و پوشیده شده با اکسید منگنز، با سه مدل سینتیک مرتبه صفر، شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم با استفاده از معادلات بیان شده در بخش ۲-۱۳ مورد بررسی قرار گرفت. سینتیک جذب اطلاعات ارزشمندی را پیرامون اثربخشی فرآیند جذب و سرعت واکنش ارائه می دهد. به منظور بررسی سینتیک جذب ۰/۰۳ گرم جاذب در تماس با ۳۰ میلی لیتر محلول ونکومایسین (دوز معادل ۱ گرم بر لیتر) در غلظت های اولیه ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر در زمان های ۰/۵، ۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه و pH محلول برابر با ۴ برای جاذب R-B و pH محلول برابر با ۶ برای جاذب Mn-B قرار

گرفت. شکل‌های ۴-۱۶ تا ۴-۱۸ نشان دهنده هر یک از مدل‌های ذکر شده می‌باشند. همچنین مقادیر ثابت این مدل‌ها و ضرایب همبستگی آن‌ها نیز در جدول ۴-۳ آورده شده است.

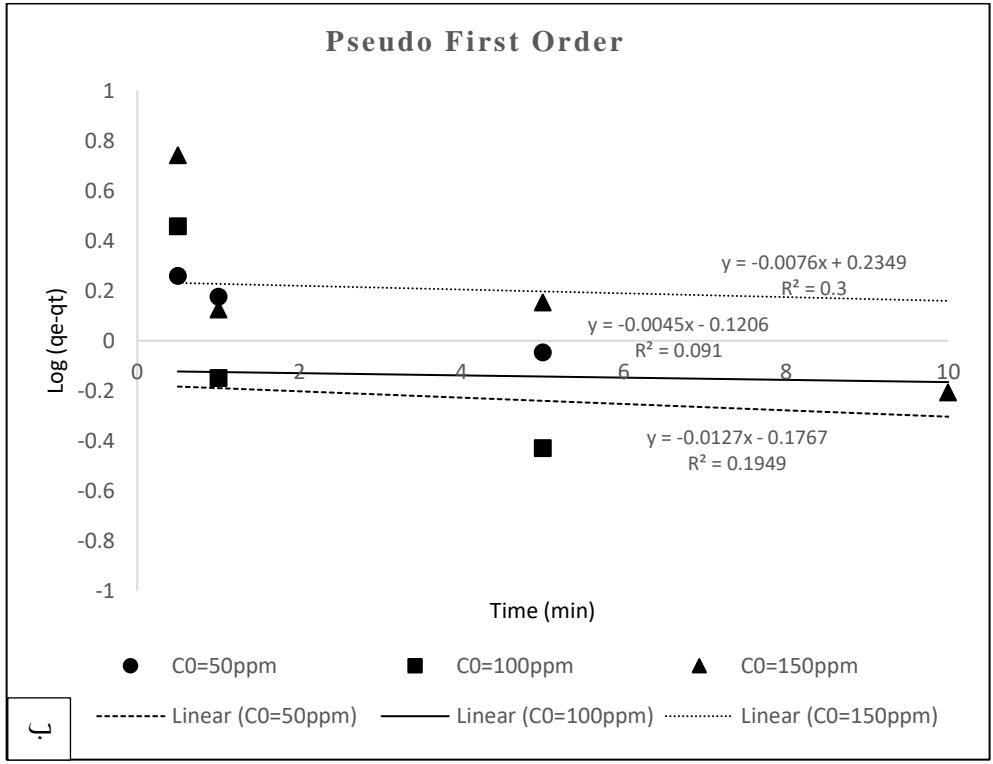
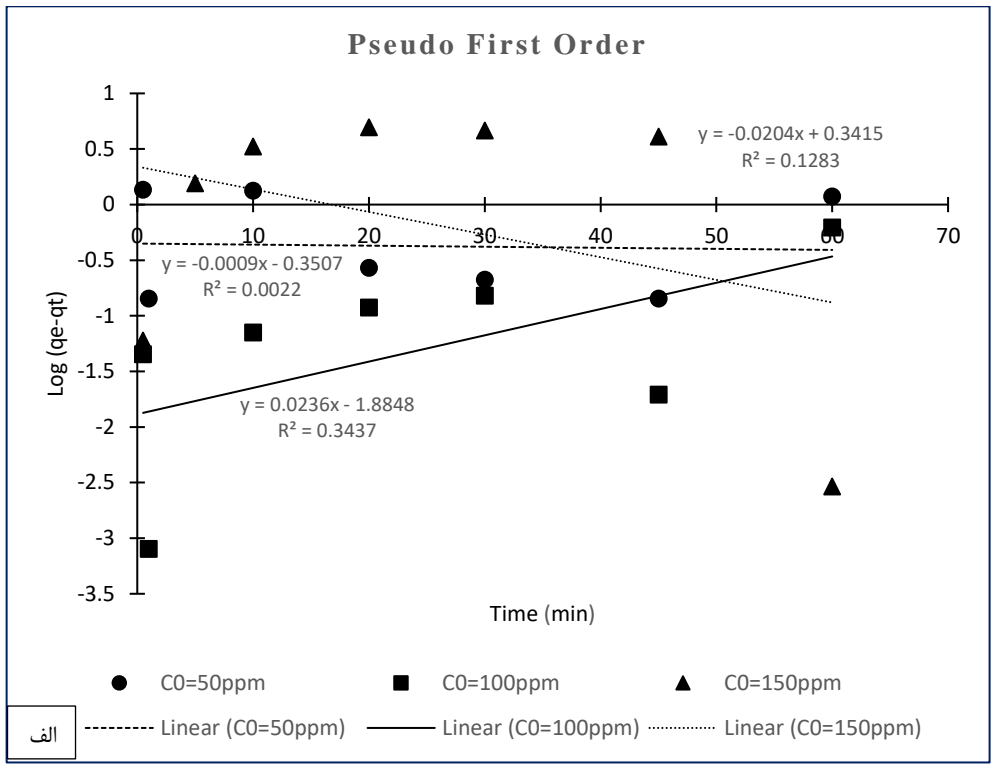
نتایج به‌دست آمده از بررسی سینتیک جذب ونکومایسین بر روی جاذب‌های R-B و Mn-B نشان می‌دهد که فرآیند جذب برای هر دو جاذب، با ضریب همبستگی برابر با ۱ در تمام غلظت‌های اولیه ونکومایسین بهترین انطباق را با مدل سینتیک شبه مرتبه دوم داشت. همچنین بر اساس محاسبات انجام شده مقادیر  $q_e$  تجربی و  $q_e$  آزمایشگاهی نیز تقریباً با هم برابر می‌باشند. در سال‌های اخیر مدل شبه مرتبه دوم به‌صورت گسترده در توصیف سینتیک جذب و واجذب آلاینده‌ها در محیط آبی مورد استفاده قرار گرفته است (Ho and Mckay 1999; Chang et al., 2013; Ebrahimi et al., 2015).

جدول ۴-۳ مقادیر ثابت مدل‌های سینتیک جذب محاسبه شده برای جاذب‌های R-B و Mn-B

Mn-B			R-B			R <sup>2</sup>	مدل سینتیک مرتبه صفر
C <sub>0</sub> =50	C <sub>0</sub> =100	C <sub>0</sub> =150	C <sub>0</sub> =50	C <sub>0</sub> =100	C <sub>0</sub> =150		
۰/۷۷۳	۰/۴۲۷	۰/۵۵۵	۰/۸۷۳	۰/۳۵۱	۰/۸۹۱	R <sup>2</sup>	مدل سینتیک مرتبه صفر
۲/۸۲	۳/۴	۱/۳۸	۳/۴	۱۳/۰۹	۲/۴۲	B(mg/g)	مدل سینتیک شبه مرتبه اول
۰/۱۹۵	۰/۰۹۱	۰/۳	۰/۰۰۲	۰/۳۴۴	۰/۱۲۸	R <sup>2</sup>	مدل سینتیک شبه مرتبه اول
۱/۵۰۲	۱/۳۲	۱/۷۲	۲/۲۴	۷۶/۷	۲/۲	q <sub>e</sub> (mg/g)	مدل سینتیک شبه مرتبه دوم
۰/۰۱۲۷	۰/۰۰۴۵	۰/۰۰۷۶	۰/۰۰۰۹	۰/۰۲۳۶	۰/۰۲۰۴	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	مدل سینتیک شبه مرتبه دوم
۱	۱	۱	۱	۱	۱	R <sup>2</sup>	مدل سینتیک شبه مرتبه دوم
۴۷/۳۹	۹۴/۳۴	۱۳۸/۸۹	۴۷/۳۹	۹۷/۰۹	۱۴۲/۸۶	q <sub>e</sub> (mg/g)	مدل سینتیک شبه مرتبه دوم
۰/۵۵۷	۰/۵۶۲	۰/۷۴۱	۱/۱۱	۰/۳۵۴	۰/۲۴۵	K <sub>2</sub> (g/mg.min)	مدل سینتیک شبه مرتبه دوم
۴۷/۷۹	۹۴/۵۳	۱۳۸/۹۹	۴۷/۷۶	۹۷/۱۷	۱۴۴/۶۴	q <sub>e</sub> (mg/g)	آزمایشگاهی

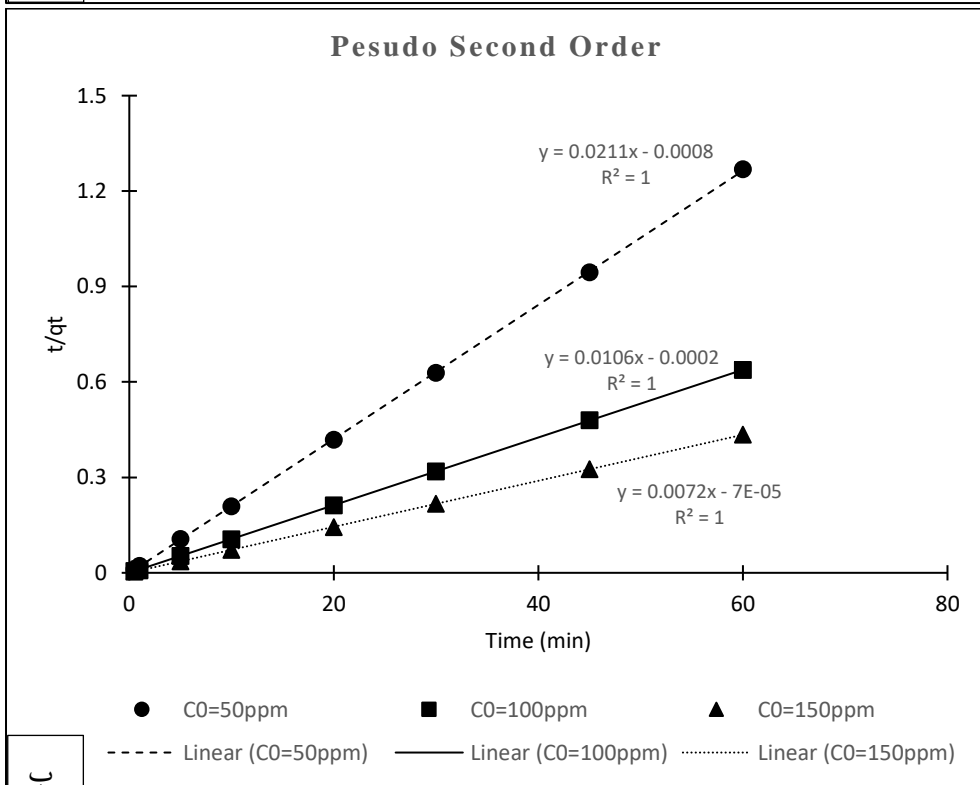
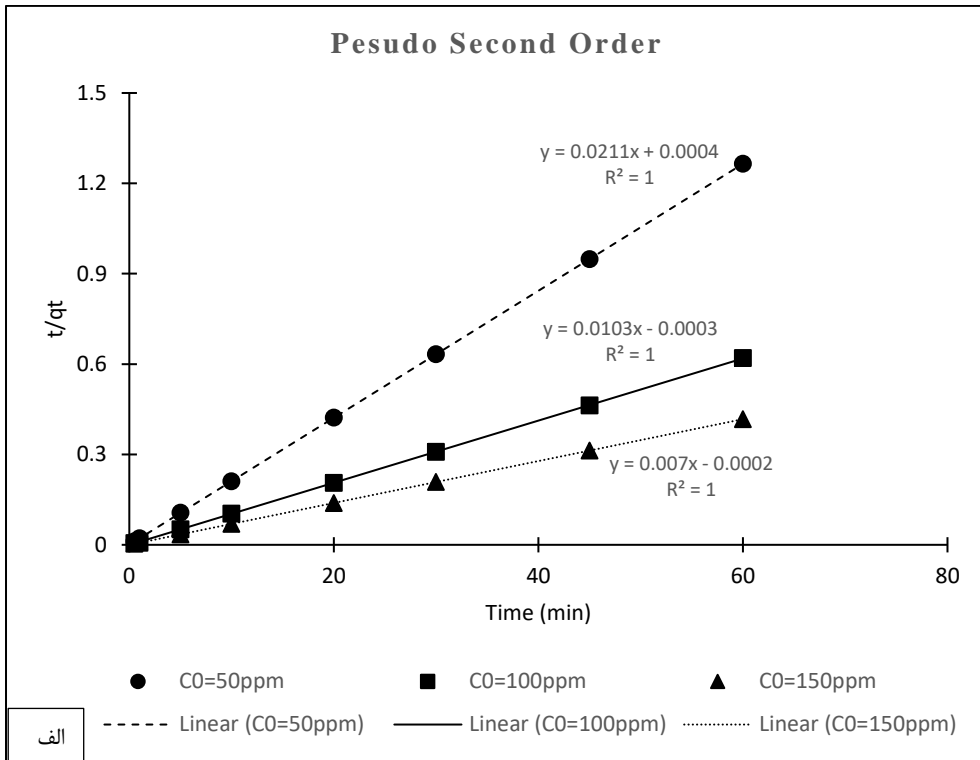


شكل ٤-١٦ مدل سینتیک مرتبه صفر. الف) جاذب R-B، ب) جاذب Mn-B



شکل ۴-۱۷ مدل سینتیک شبه مرتبه اول. الف) جاذب R-B، ب) جاذب Mn-B





شکل ۴-۱۸ مدل سینتیک شبه مرتبه دوم. الف) جاذب R-B، ب) جاذب Mn-B

## ۷-۴ بررسی تاثیر پارامترهای موثر بر واجذب ونکومایسین از جاذب‌ها

در مطالعه فرآیند واجذب ونکومایسین از بنتونیت خام و پوشیده شده با اکسید منگنز، عوامل موثر بر فرآیند واجذب شامل زمان تماس، غلظت‌های مختلف کاتیون‌ها و pH محلول بررسی گردید که در ادامه به تفصیل مورد بحث قرار می‌گیرند.

### ۱-۷-۴ بررسی تاثیر زمان بر واجذب

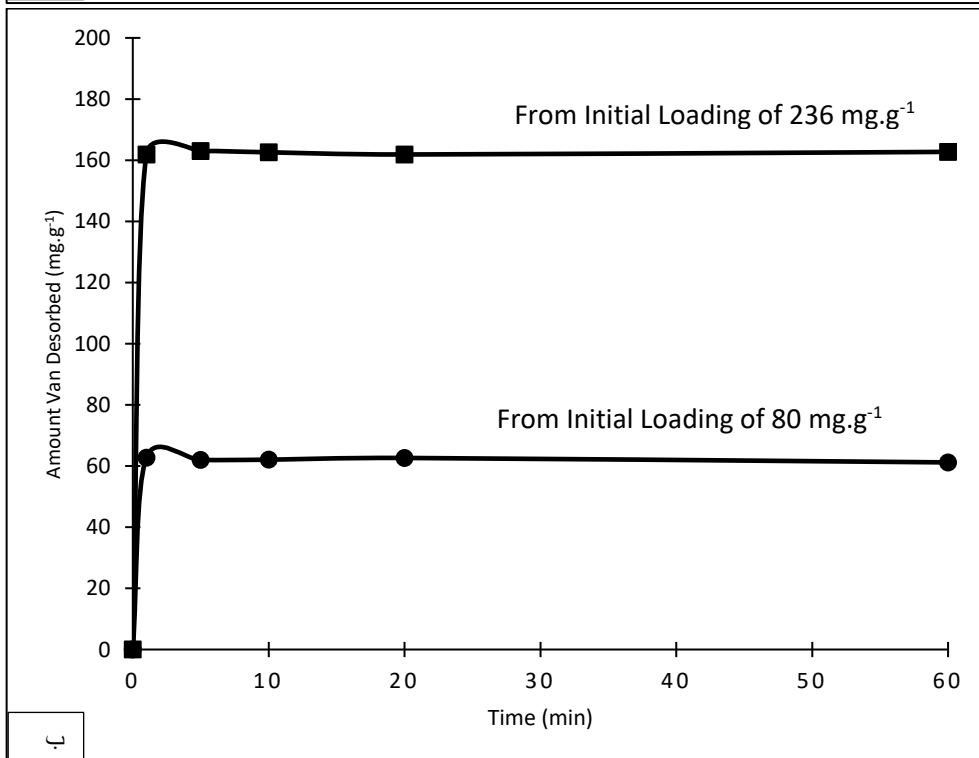
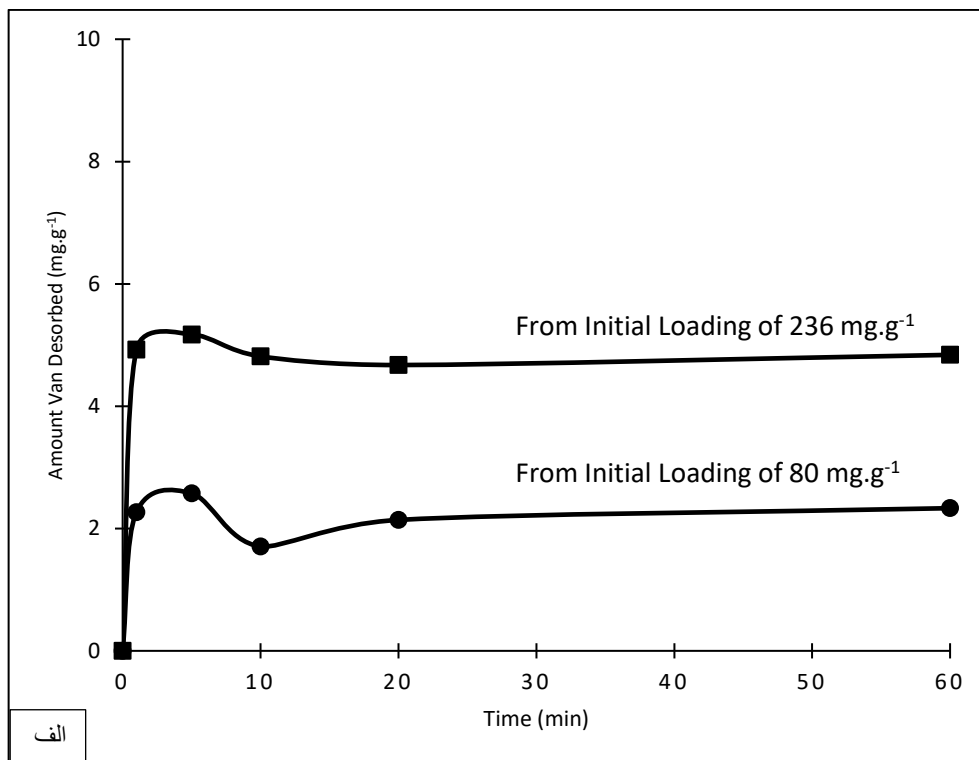
#### R-B جاذب

در این مرحله، تاثیر زمان بر واجذب ونکومایسین از جاذب R-B در ۴ محلول واجذب شامل ، سدیم کلرید، کلسیم کلرید و آلومینیوم کلرید با غلظت ۵۰ میلی‌مول بر لیتر و آب دیونیزه در زمان‌های ۱، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. تمام آزمایشات واجذب در این مرحله در دو مقدار ونکومایسین اولیه جذب شده برابر با ۸۰ و ۲۳۶ میلی‌گرم بر گرم انجام گردید. نتایج آزمایشات در شکل ۴-۱۹ نشان داده شده‌است. بر اساس نتایج بدست آمده برای جاذب R-B، در تمام محلول‌های واجذب زمان تاثیر بسیار اندکی بر میزان واجذب ونکومایسین از سطح جاذب داشت، به طوری که تقریباً تمام واجذب انجام شده در همان ۱ دقیقه اول رخ می‌دهد. همچنین مشاهده می‌شود در تمام محلول‌های واجذب با افزایش میزان ونکومایسین اولیه جذب شده مقدار واجذب نیز افزایش یافته است. کمترین میزان واجذب ونکومایسین از جاذب R-B در محلول آب دیونیزه رخ داد به طوری که در مقدار ونکومایسین اولیه جذب شده ۸۰ میلی‌گرم بر گرم و ۲۳۶ میلی‌گرم بر گرم، به ترتیب ۲/۳۳ و ۴/۸۴ میلی‌گرم بر گرم از ونکومایسین واجذب شد. با افزایش قدرت یونی محلول واجذب نیز میزان واجذب ونکومایسین از سطح جاذب شدیداً افزایش یافت به طوری که در دو میزان ونکومایسین اولیه جذب شده ۸۰ و ۲۳۶ میلی‌گرم بر گرم در محلول  $AlCl_3$  به ترتیب ۷۴/۳۳ و ۲۰۸/۵۸ میلی‌گرم بر گرم واجذب

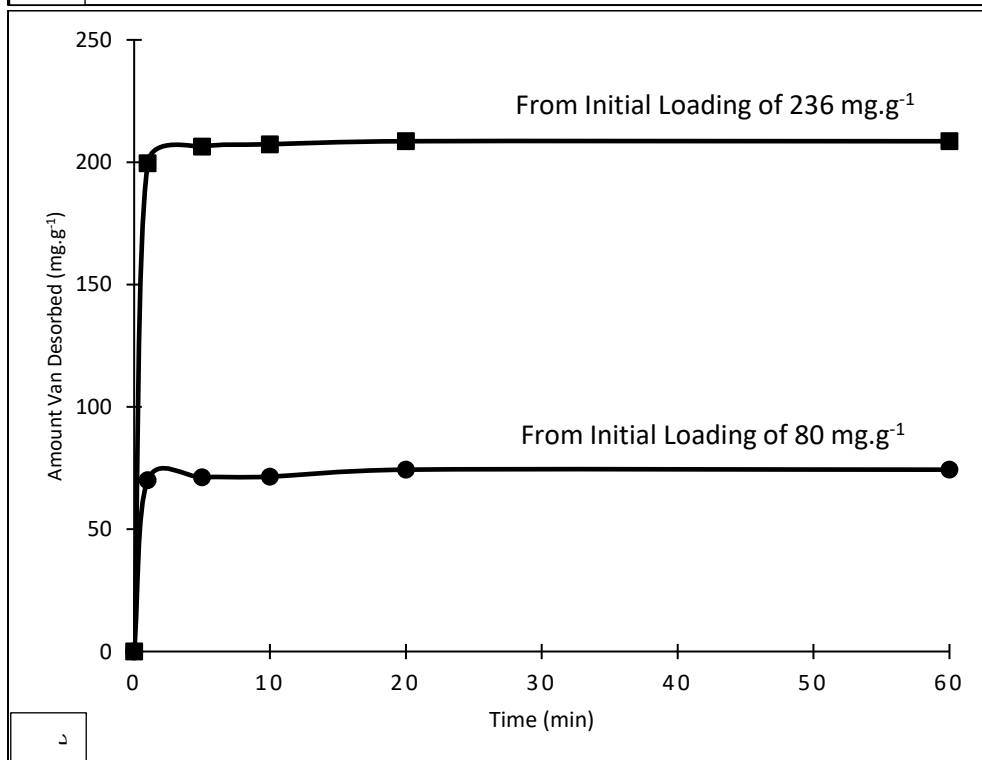
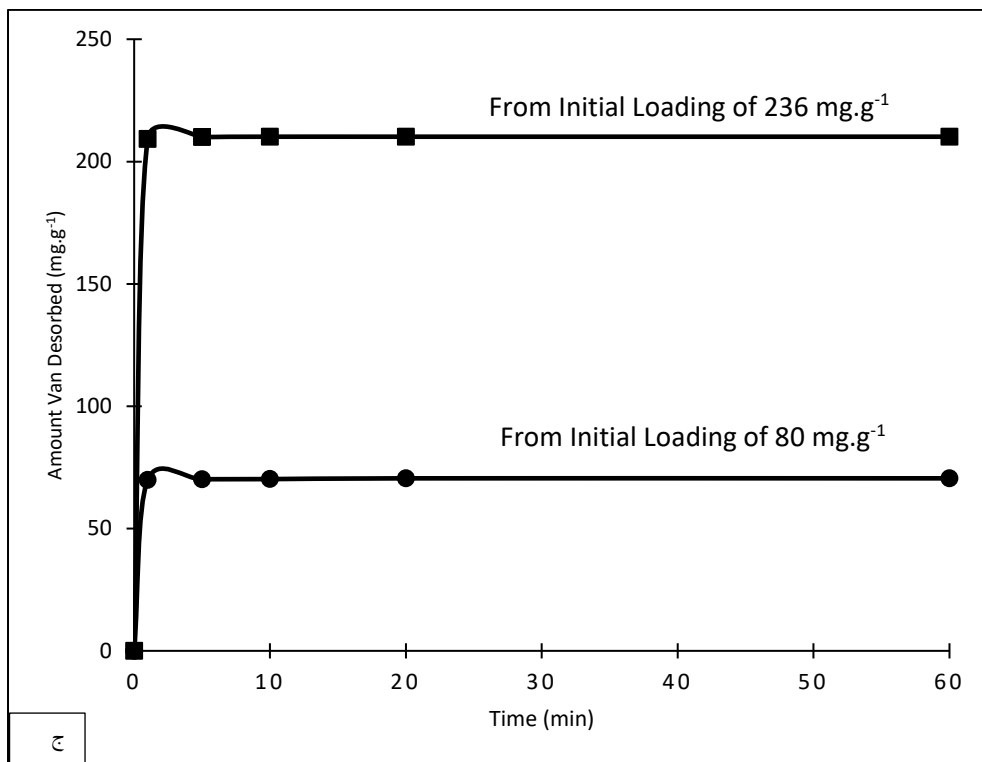
اتفاق افتاد. به دلیل عدم وابستگی فرآیند واجذب به زمان، سایر آزمایشات واجذب برای جاذب R-B در زمان تماس ۱۰ دقیقه انجام شد.

### جاذب Mn-B

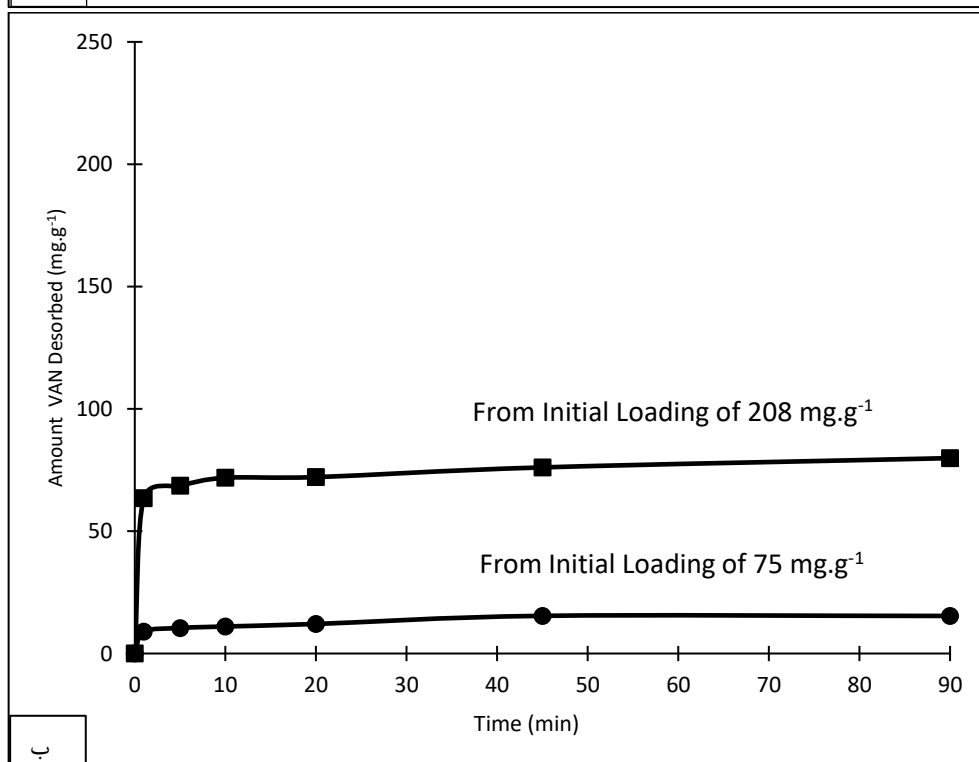
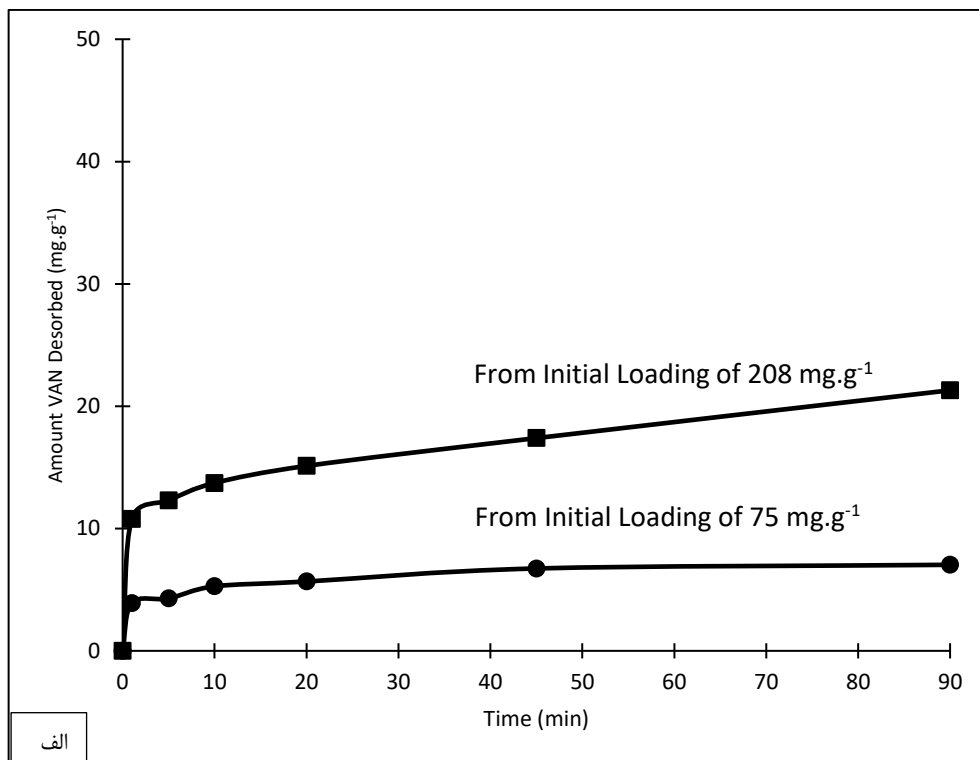
در این مرحله، تاثیر زمان بر واجذب ونکومایسین از جاذب Mn-B در ۴ محلول واجذب شامل، سدیم کلرید، کلسیم کلرید و آلومینیوم کلرید با غلظت ۵۰ میلی مول بر لیتر و آب دیونیزه در زمان های ۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۵ و ۹۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. تمام آزمایشات واجذب در این مرحله برای جاذب Mn-B در دو مقدار ونکومایسین اولیه جذب شده برابر با ۷۵ و ۲۰۸ میلی گرم بر گرم انجام گردید. نتایج آزمایشات در شکل ۴-۲۰ نشان داده شده است. بر اساس نتایج بدست آمده، در تمام محلول های واجذب زمان تاثیر بسیار اندکی بر میزان واجذب ونکومایسین از سطح جاذب دارد به طوری که بخش عمده ی واجذب انجام شده در همان ۱ دقیقه اول رخ می دهد و پس از گذشت ۴۵ دقیقه به تعادل کامل می رسد. همچنین مشاهده می شود در تمام محلول های واجذب با افزایش میزان ونکومایسین اولیه جذب شده مقدار واجذب نیز افزایش یافته است. کمترین میزان واجذب ونکومایسین از جاذب Mn-B در محلول آب دیونیزه رخ داد به طوری که در مقدار ونکومایسین اولیه جذب شده ۷۵ میلی گرم بر گرم و ۲۰۸ میلی گرم بر گرم به ترتیب ۷/۰۳ و ۲۱/۲۹ میلی گرم بر گرم از ونکومایسین واجذب شد. با افزایش قدرت یونی محلول واجذب نیز میزان واجذب ونکومایسین از سطح جاذب شدیداً افزایش یافت به طوری که در دو میزان ونکومایسین اولیه جذب شده ۷۵ و ۲۰۸ میلی گرم بر گرم در محلول  $AlCl_3$  به ترتیب ۳۲/۱۴ و ۱۱۷/۸۵ میلی گرم بر گرم واجذب را شاهد بودیم. اگرچه زمان تاثیر اندکی بر فرآیند واجذب ونکومایسین از جاذب Mn-B داشت، لذا در جهت اطمینان سایر آزمایشات واجذب برای جاذب Mn-B در زمان تماس ۴۵ دقیقه انجام شد.



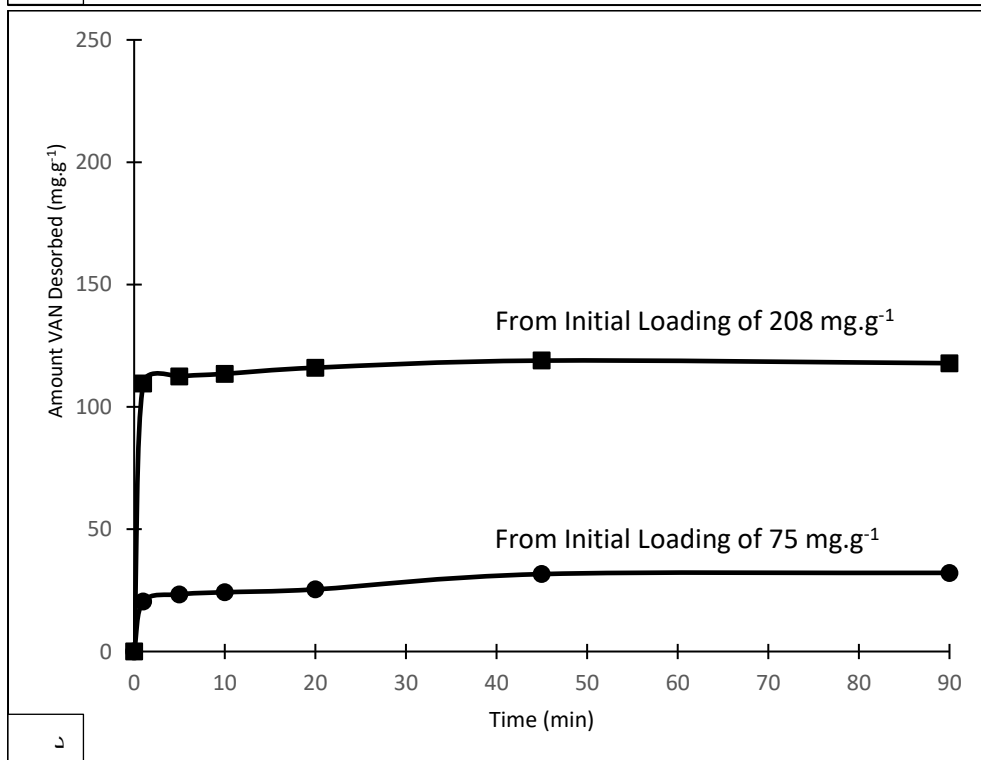
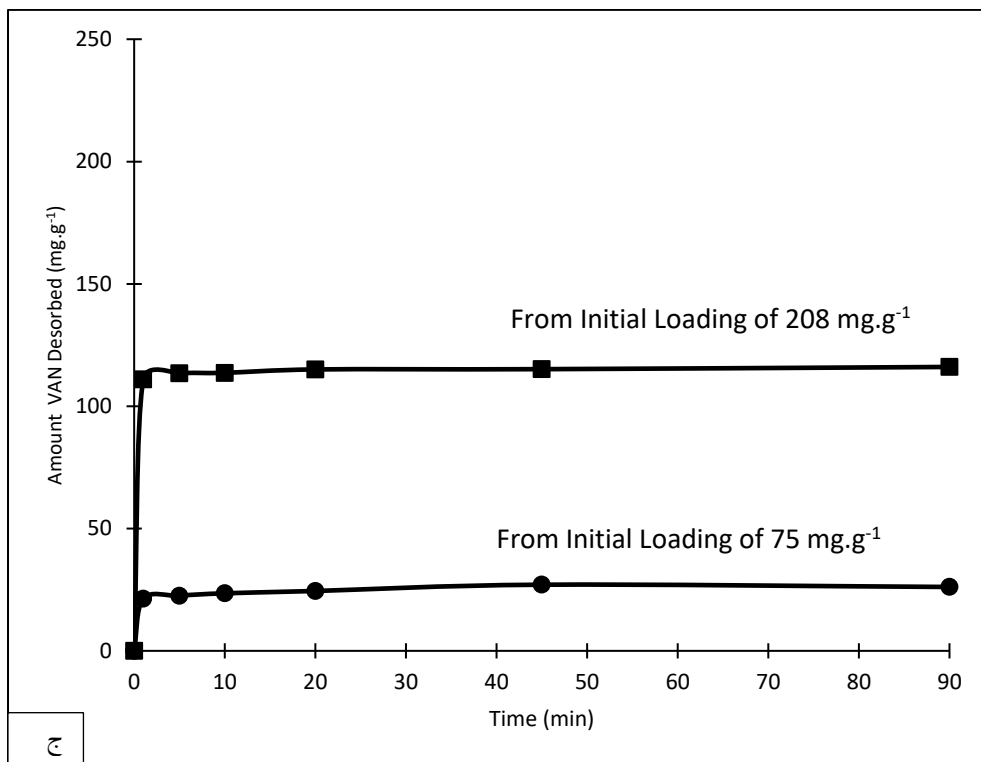
شکل ۴-۱۹ تاثیر زمان بر واجذب ونکومايسين از جاذب R-B توسط الف) آب ديونيزه، ب) سدیم کلريد ۵۰ ميلي مول بر ليتر



ادامه‌ی شکل ۴-۱۹ تاثیر زمان بر واجذب ونکومایسین از جاذب R-B توسط ج) کلسیم کلرید ۵۰ میلی مول بر لیتر، د) آلومینیوم کلرید ۵۰ میلی مول بر لیتر



شکل ۴-۲۰ تاثیر زمان بر واجذب ونکومایسین از جاذب Mn-B توسط الف) آب دیونیزه، ب) سدیم کلرید ۵۰ میلی مول بر لیتر



ادامه‌ی شکل ۴-۲۰ تاثیر زمان بر واجذب ونکومايسين از جاذب R-B توسط ج) کلسيم کلريد ۵۰ ميلي مول بر ليتر، د) آلومينيوم کلريد ۵۰ ميلي مول بر ليتر

به طور کلی بر اساس نتایج به دست آمده از این مرحله، افزایش میزان واجذب ونکومایسین از سطح هر دو جاذب در حضور کاتیون‌ها بار دیگر تاثیر مکانیزم تبادل کاتیونی در جاذب ونکومایسین توسط هر دو جاذب را نشان می‌دهد. همچنین مشاهده می‌شود برای هر دو جاذب نرخ اولیه (۱ دقیقه اول) واجذب توسط  $Al^{3+}$  و  $Ca^{2+}$  بیشتر از  $Na^+$  بوده است. این پدیده به وسیله اثر شارژها تفسیر می‌شود، به طوری که در واکنش‌های تبادل یونی، کاتیون‌ها با یون آبپوشانی کوچکتر و شارژ بالاتر، نسبت به کاتیون‌ها با یون آبپوشانی بزرگتر و شارژ پایین‌تر، تمایل بیشتری به جابه‌جایی را دارا می‌باشند (Chang et al., 2013). براساس تحقیق انجام شده پیرامون واجذب آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از یک مونتموریولیت نتایج نسبتاً مشابهی به دست آمد، به طوری که میزان واجذب و نرخ اولیه آن در حضور یون  $Al^{3+}$  در مقایسه با  $Ca^{2+}$  و  $Na^+$  افزایش یافت (Chang et al., 2013).

#### ۴-۷-۲ تاثیر غلظت اولیه کاتیون‌ها بر میزان واجذب

غلظت اولیه کاتیون‌های فلزی در محلول واجذب می‌تواند یک پارامتر مهم و تاثیرگذار در فرآیند واجذب باشد (Wu et al., 2013). به این دلیل فرآیند واجذب ونکومایسین از سطح جاذب‌ها در حضور کاتیون‌های  $Al^{3+}$ ،  $Ca^{2+}$  و  $Na^+$  در غلظت‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

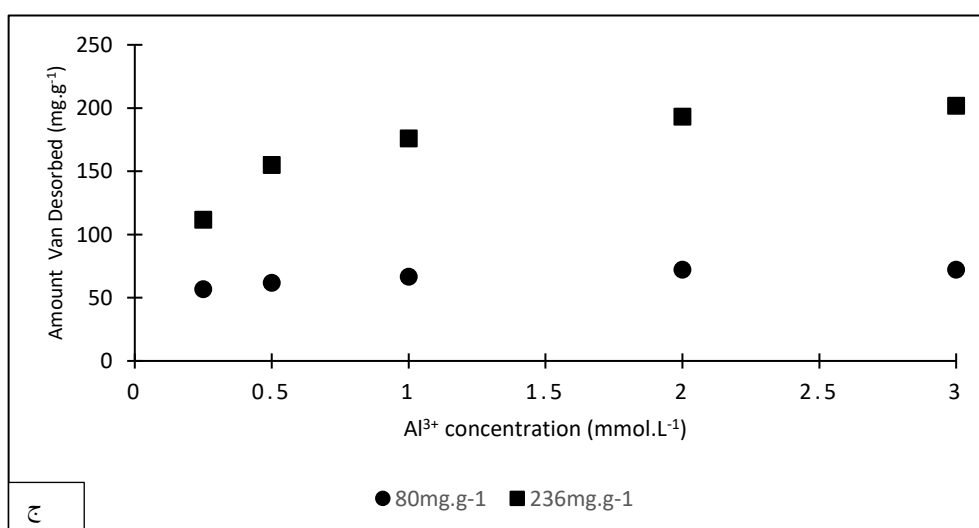
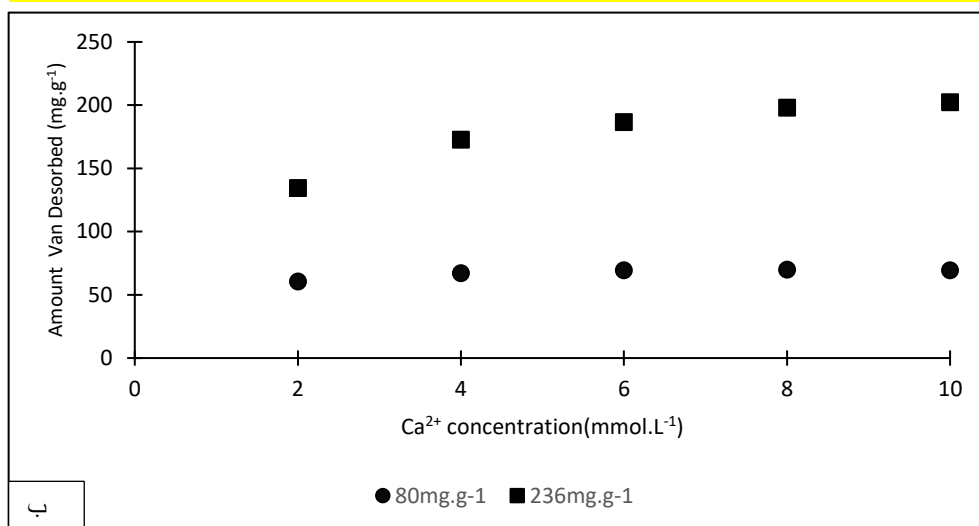
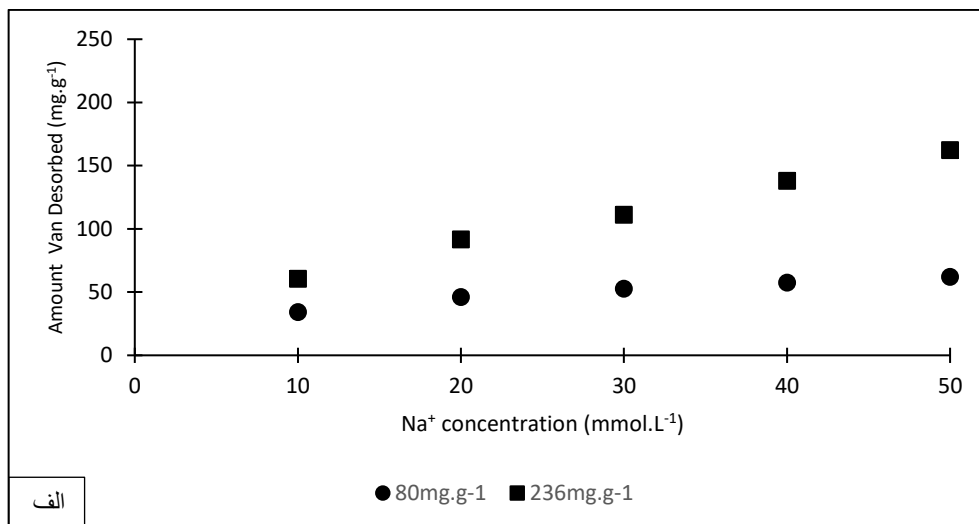
#### جاذب R-B

در این مرحله آزمایشات واجذب در دو میزان ونکومایسین اولیه جذب شده ۸۰ و ۲۳۶ میلی‌گرم بر گرم انجام شد و محلول‌های واجذب سدیم کلرید، کلسیم کلرید و آلومینیوم کلرید در غلظت‌های مختلف انجام شد. بر اساس نتایج بدست آمده، که در شکل ۴-۲۱ نمایش داده شده است، افزایش غلظت کاتیون‌ها در محلول به افزایش میزان واجذب ونکومایسین از سطح جاذب R-B منجر شد. علت انتخاب غلظت‌های پایین نمک‌های آلومینیوم کلرید و کلسیم کلرید نسبت به سدیم کلرید در این مرحله، بیشتر بودن قدرت واجذب یون‌های  $Al^{3+}$  و  $Ca^{2+}$  نسبت به یون  $Na^+$  می‌باشد (Wu et al., 2013).

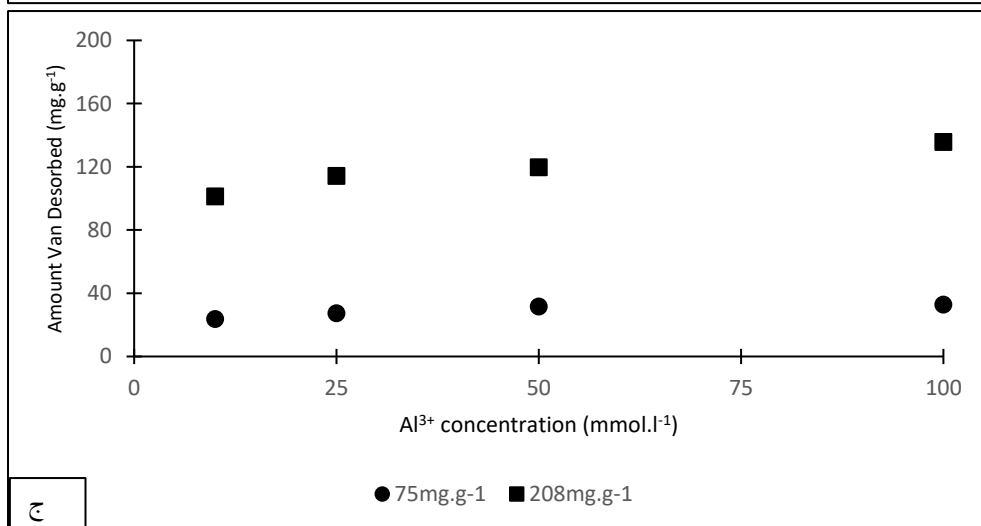
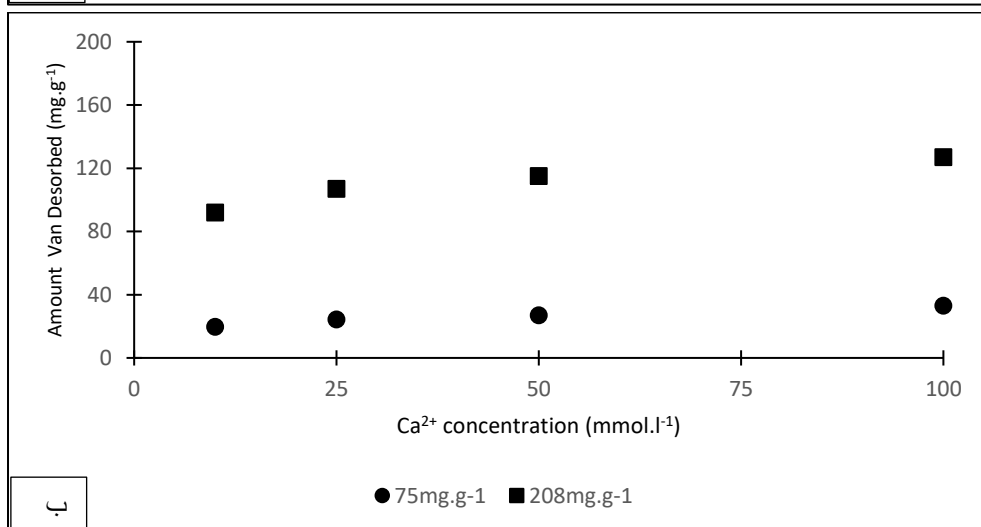
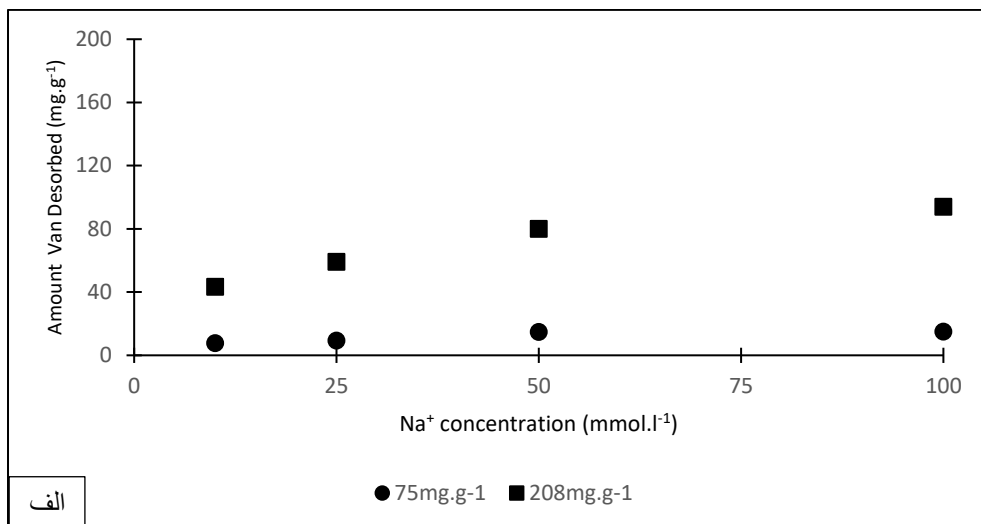


## جاذب Mn-B

در این مرحله آزمایشات واجذب در دو میزان ونکومایسین اولیه جذب شده ۷۵ و ۲۰۸ میلی گرم بر گرم و محلول های واجذب سدیم کلرید، کلسیم کلرید و آلومینیوم کلرید در غلظت های مختلف انجام شد. انجام شد. براساس نتایج به دست آمده ، که در شکل ۴-۲۲ نمایش داده شده است، افزایش غلظت کاتیون ها در محلول به افزایش میزان واجذب ونکومایسین از سطح جاذب Mn-B منجر شد. به طوری که براساس نتایج به دست آمده برای هر دو جاذب مشاهده گردید که میزان واجذب در محلول های آلومینیوم کلرید و کلسیم کلرید بیشتر از محلول سدیم کلرید است که این امر نشان دهنده قدرت واجذب بیشتر یون های  $Al^{3+}$  و  $Ca^{2+}$  نسبت به  $Na^{+}$  می باشد. اگرچه براساس نتایج بدست آمده می توان بیان نمود که تبادل کاتیونی مکانیزم غالب در فرآیند جذب ونکومایسین توسط هر دو جاذب می باشد اما کاهش مقدار واجذب ونکومایسین از سطح جاذب Mn-B نسبت به جاذب R-B می تواند ناشی از کم رنگ شدن نقش تبادل کاتیونی در فرآیند جذب توسط جاذب اصلاح شده باشد.



شکل ۴-۲۱ تاثیر غلظت مختلف کاتیون ها برواجذب ونکومایسین از جاذب R-B. الف) غلظت مختلف Na<sup>+</sup>، ب) غلظت مختلف Ca<sup>2+</sup>، ج) غلظت مختلف Al<sup>3+</sup>



شکل ۴-۲۲ تاثیر غلظت مختلف کاتیون ها برواجذب ونکومایسین از جاذب Mn-B. الف) غلظت مختلف Na<sup>+</sup>، ب) غلظت مختلف Ca<sup>2+</sup>، ج) غلظت مختلف Al<sup>3+</sup>

## ۴-۷-۳ تاثیر pH محلول بر میزان واجذب ونکومایسین

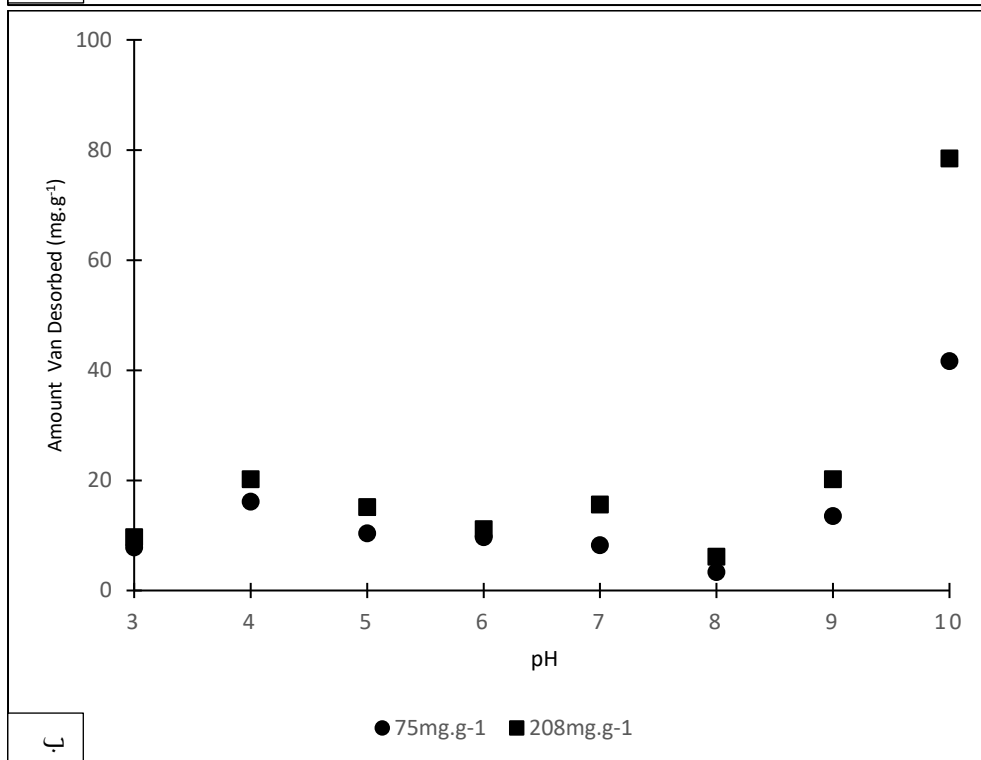
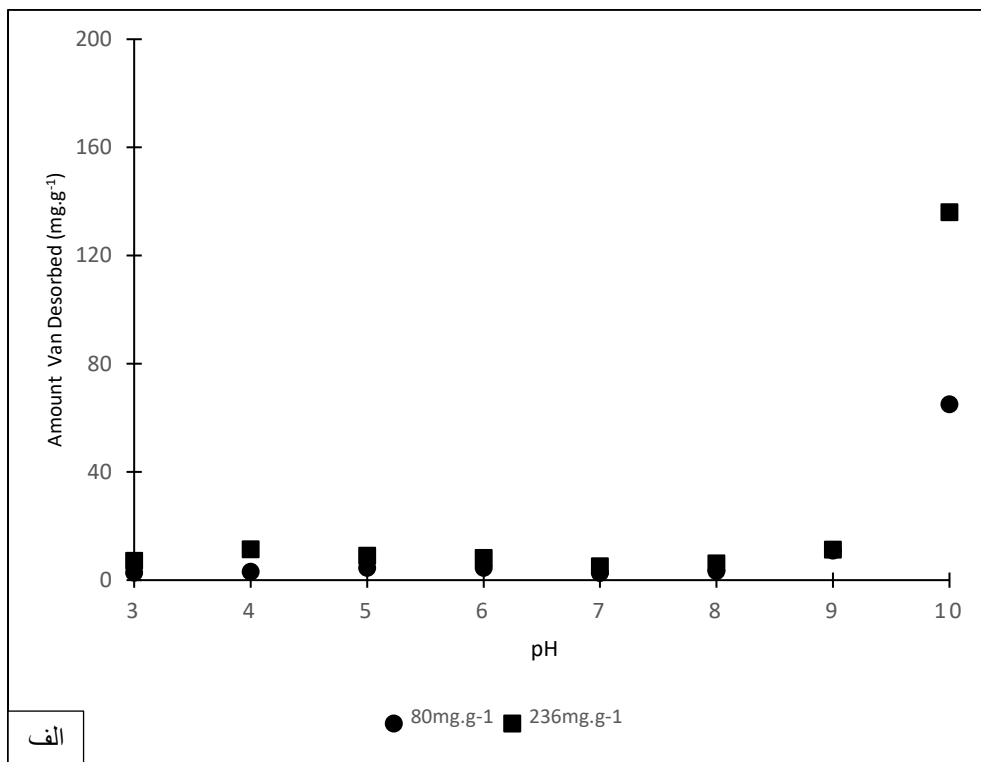
### جاذب R-B

اثر پارامتر pH بر واجذب ونکومایسین از سطح جاذب R-B در pH های ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹ و ۱۰، در دو میزان ونکومایسین اولیه جذب شده ۸۰ و ۲۳۶ میلی گرم بر گرم و زمان تماس ۱۰ دقیقه مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج آزمایشات در شکل ۴-۲۳ الف نشان داده شده است.

مشاهده می گردد که واجذب ونکومایسین از سطح جاذب به دلیل تاثیر pH بر شارژ سطح جاذب و درجه یونیزه شدن ونکومایسین شدیداً وابسته به pH می باشد. مقدار واجذب با افزایش pH از ۳ به ۴ اندکی افزایش می یابد. در pH محلول بالای ۴ با افزایش pH، میزان واجذب کاهش یافت و کمترین واجذب ونکومایسین در pH برابر با ۷ ثبت شد. سپس با افزایش pH محلول میزان واجذب به شدت افزایش یافت و بیشترین میزان واجذب در pH محلول برابر با ۱۰ رخ داد. به طوری که برای ظرفیت جذب اولیه ۸۰ و ۲۳۶ میلی گرم بر گرم به ترتیب ۶۵ و ۱۳۵/۹۵ میلی گرم بر گرم واجذب حاصل گردید. مکانیزم این امر را چنین می توان توجیه نمود که نقطه شارژ صفر ( $pH_{zpc}$ ) برای بنتونیت برابر با ۶/۵۹ می باشد، بنابراین در pH های بالاتر از آن، سطح بنتونیت دارای شارژ منفی می باشد و از طرفی به دلیل پروتون زدایی گروه های آمید و کربوکسیل اسید یک دافعه الکترواستاتیک بین مولکول ونکومایسین و سطح منفی ذرات بنتونیت ایجاد می گردد که به واجذب قابل توجه ونکومایسین منجر می شود. همچنین در شکل ۴-۲۳ الف مشاهده شد که با افزایش میزان ونکومایسین اولیه جذب شده بر جاذب، مقدار واجذب نیز در تمام pH های بررسی شده افزایش یافت.

### جاذب Mn-B

اثر پارامتر pH بر واجذب ونکومایسین از سطح جاذب Mn-B در pH های ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹ و ۱۰، در دو میزان ونکومایسین اولیه جذب شده ۷۵ و ۲۰۸ میلی گرم بر گرم و زمان تماس ۴۵ دقیقه مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج آزمایشات در شکل ۴-۲۳ ب نشان داده شده است.



شکل ۴-۲۴ تاثیر pH بر واجذب ونکومایسین از جاذب Mn-B

مقدار واجذب با افزایش pH از ۳ به ۴ اندکی افزایش می یابد. سپس با افزایش pH، میزان واجذب ونکومایسین کاهش یافت و کمترین میزان واجذب در pH محیط برابر با ۸ مشاهده گردید. پس از آن

با افزایش pH محلول میزان واجذب افزایش چشمگیری داشت و بیشترین مقدار واجذب در pH محلول برابر با ۱۰ رخ داد. به طوری که برای مقدار ونکومایسین جذب شده اولیه ۷۵ و ۲۰۸ میلی گرم بر گرم به ترتیب ۴۱/۶۸ و ۷۸/۴۸ میلی گرم بر گرم واجذب مشاهده گردید. براساس نتایج بدست آمده از بخش ۳-۴، نقطه شارژ صفر ( $pH_{zpc}$ ) برای جاذب Mn-B برابر با ۳/۹۶ می باشد، بنابراین در pH محیط بالای این نقطه سطح بنتونیت دارای شارژ منفی می باشد و از طرفی به دلیل پروتون زدایی گروه های آمید و کربوکسیل اسید یک دافعه الکترواستاتیک بین مولکول ونکومایسین و سطح منفی ذرات بنتونیت ایجاد می گردد که به واجذب قابل توجه ونکومایسین منجر می شود. علت افزایش شدید مقدار واجذب ونکومایسین از سطح هر دو جاذب در pH محیط برابر با ۱۰ نسبت به pH برابر با ۹، احتمالاً ناشی از پروتون زدایی گروه کربوکسیل با  $pK_a=9.59$  است (شکل ۲-۲). در این pH، شارژ ونکومایسین نسبت به سایر pH ها شدیداً منفی شده است. همچنین در شکل ۴-۲۳ ب مشاهده می شود که با افزایش میزان ونکومایسین اولیه جذب شده بر جاذب، مقدار واجذب نیز بیشتر شده است.

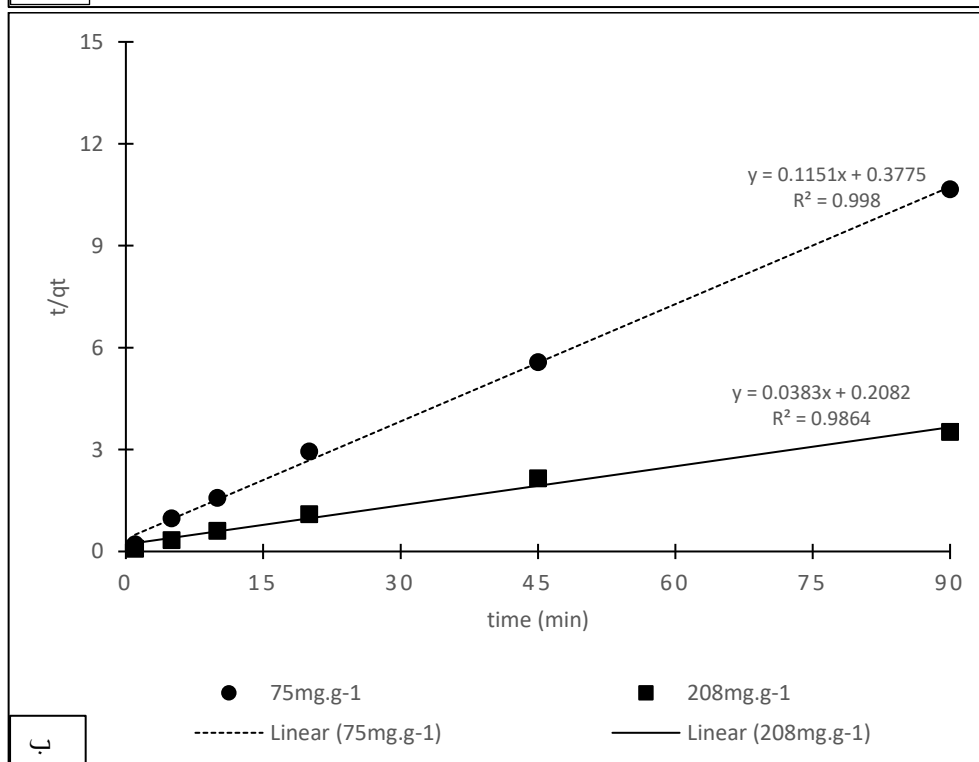
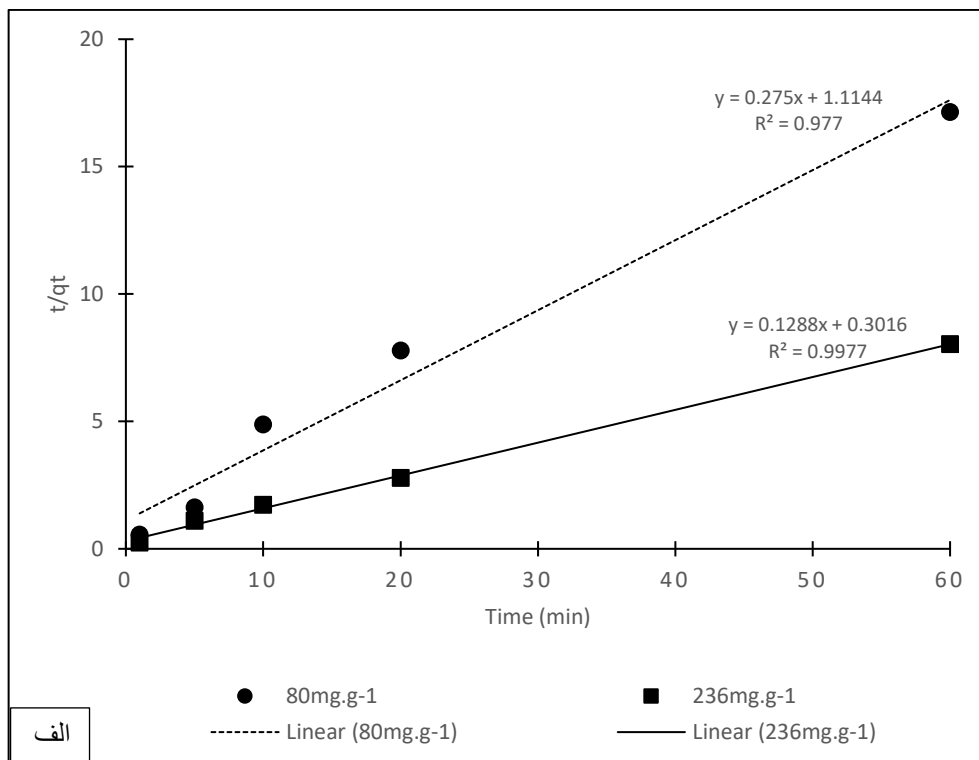
#### ۴-۷-۴- بررسی مدل های سینتیک واجذب

در این بخش با استفاده از نتایج بدست آمده از آزمایشات، انطباق فرآیند واجذب ونکومایسین از جاذب-های R-B و Mn-B، با مدل های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم با استفاده از معادلات بیان شده در بخش ۲-۱۲ مورد بررسی قرار گرفت. سینتیک واجذب ونکومایسین در چهار محلول واجذب محلول سدیم کلرید، کلسیم کلرید و آلومینیوم کلرید در غلظت ۵۰ میلی مول و آب دیونیزه، در دو ظرفیت جذب اولیه برای هر جاذب در زمان های مشخص شده در بخش ۴-۶-۱ مورد ارزیابی قرار گرفت. بر این اساس مشخص گردید سینتیک واجذب ونکومایسین از هر دو جاذب با مدل سینتیک شبه مرتبه دوم تطابق بسیار خوبی را دارا می باشد. نتایج در شکل های ۴-۲۴ تا ۴-۲۷ نشان داده شده است. همچنین مقادیر ثابت مدل شبه مرتبه دوم و ضرایب همبستگی آن در محلول های مختلف برای جاذب R-B در

جدول ۴-۴ و برای جاذب Mn-B در جدول ۴-۵ آورده شده است. بر اساس اطلاعات این جداول مشاهده می‌شود که ضریب K که همان ثابت نرخ واجذب می‌باشد، برای هر دو جاذب در محلول‌های آلومینیوم-کلرید و کلسیم کلرید با افزایش مقدار ونکومایسین اولیه جذب شده افزایش یافته است، این موضوع نشان دهنده آن است که واجذب در این حالت از لایه داخلی اتفاق افتاده است. اما در مورد محلول‌های سدیم کلرید و آب دیونیزه عکس این مطلب مشاهده می‌شود و با افزایش مقدار ونکومایسین اولیه، ثابت نرخ واجذب کاهش یافته و این یعنی در این حالت، واجذب از لایه خارجی جاذب‌ها اتفاق افتاده است (Chang et al., 2013).

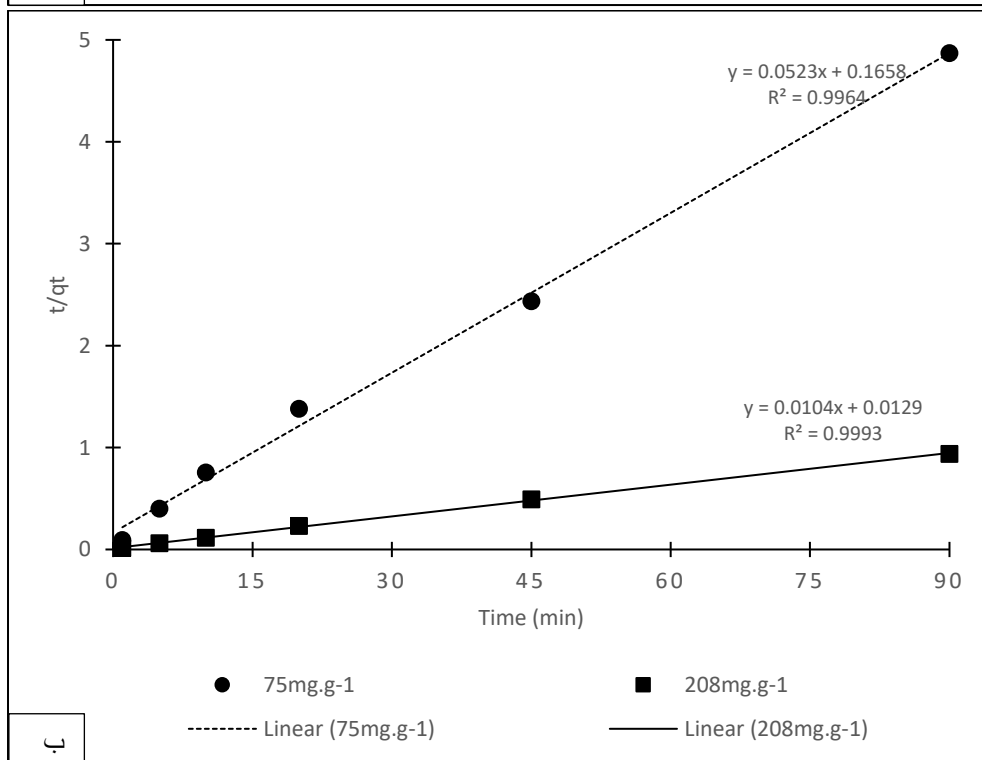
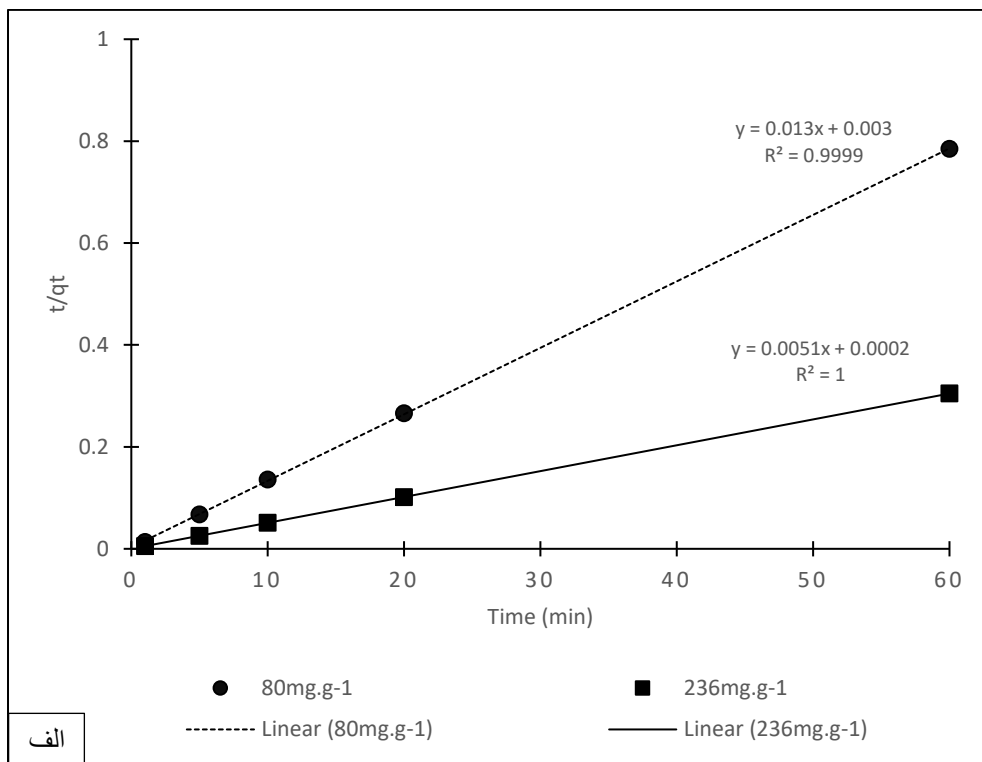
جدول ۴-۴ پارامترهای سینتیک شبه مرتبه دوم واجذب ونکومایسین از جاذب‌ها در ظرفیت‌های جذب اولیه گوناگون توسط  $\text{NaCl}$ ،  $\text{CaCl}_2$ ،  $\text{AlCl}_3$  و آب دیونیزه

$R^2$	$q_e$ cal ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Desorbing reagent	K	Initial VAN loading ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	
۱	۷۴/۶۲	$\text{AlCl}_3$	۰/۰۷	۸۰	R-B
۱	۷۰/۴۲	$\text{CaCl}_2$	۰/۵		
۰/۹۹۹	۶۳/۶۹	$\text{NaCl}$	۰/۰۷		
۰/۹۹۷	۳/۰۳	Dionized water	۰/۰۸		
۱	۲۰۸/۳۳	$\text{AlCl}_3$	۰/۱۲	۲۳۶	R-B
۱	۲۰۸/۳۳	$\text{CaCl}_2$	۲/۳		
۱	۱۶۳/۹۳	$\text{NaCl}$	۰/۱۹		
۰/۹۹۷	۶/۴۷	Dionized water	۰/۰۷		
۰/۹۹۷	۳۹/۶۸	$\text{AlCl}_3$	۰/۰۰۹	۷۵	Mn-B
۰/۹۹۹	۳۱/۷۵	$\text{CaCl}_2$	۰/۰۴۲		
۰/۹۹۶	۱۹/۱۲	$\text{NaCl}$	۰/۰۱۶		
۰/۹۹۸	۸/۶۹	Dionized water	۰/۰۳۵		
۰/۹۹۹	۱۴۲/۸۶	$\text{AlCl}_3$	۰/۰۳۱	۲۰۸	Mn-B
۱	۱۳۸/۸۹	$\text{CaCl}_2$	۰/۰۴۳		
۰/۹۹۹	۹۶/۱۵	$\text{NaCl}$	۰/۰۰۸۴		
۰/۹۸۶	۲۶/۱۱	Dionized water	۰/۰۰۷		

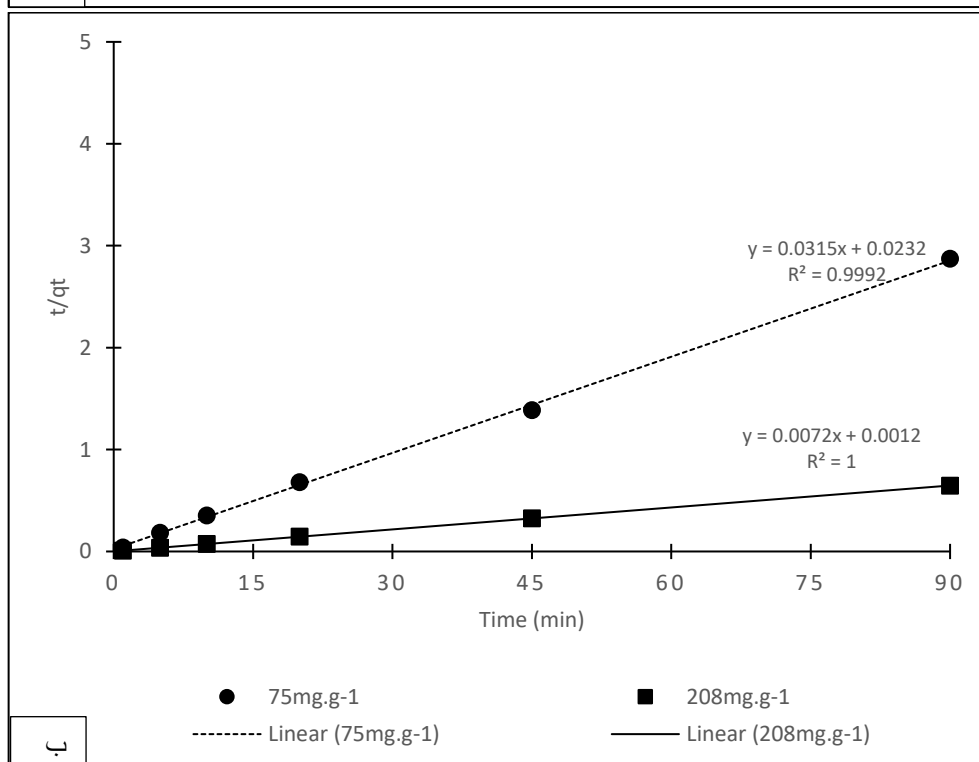
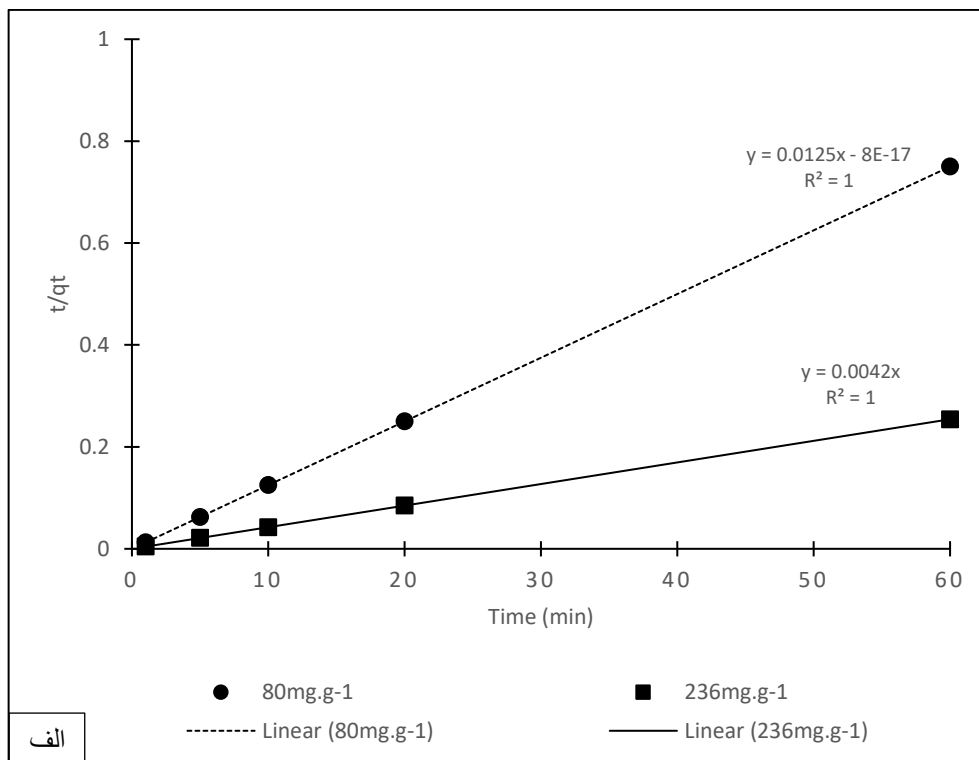


شکل ۴-۲۴ مدل سینتیک شبه مرتبه دوم در محلول آب دیونیزه. الف) جاذب R-B، ب) جاذب Mn-B

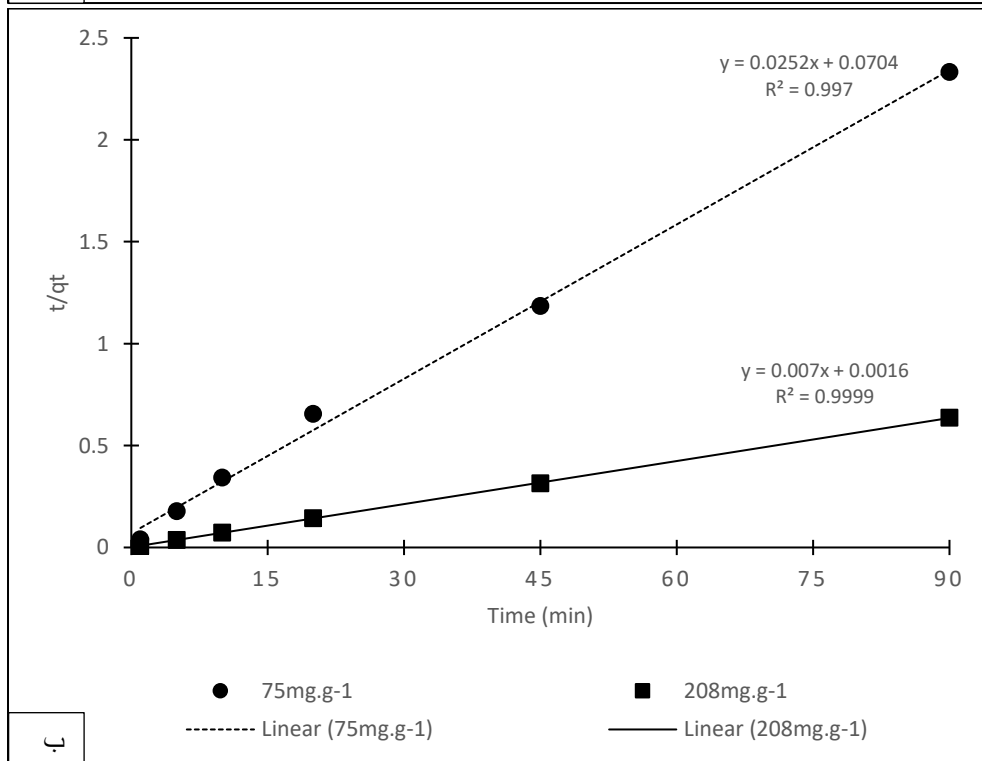
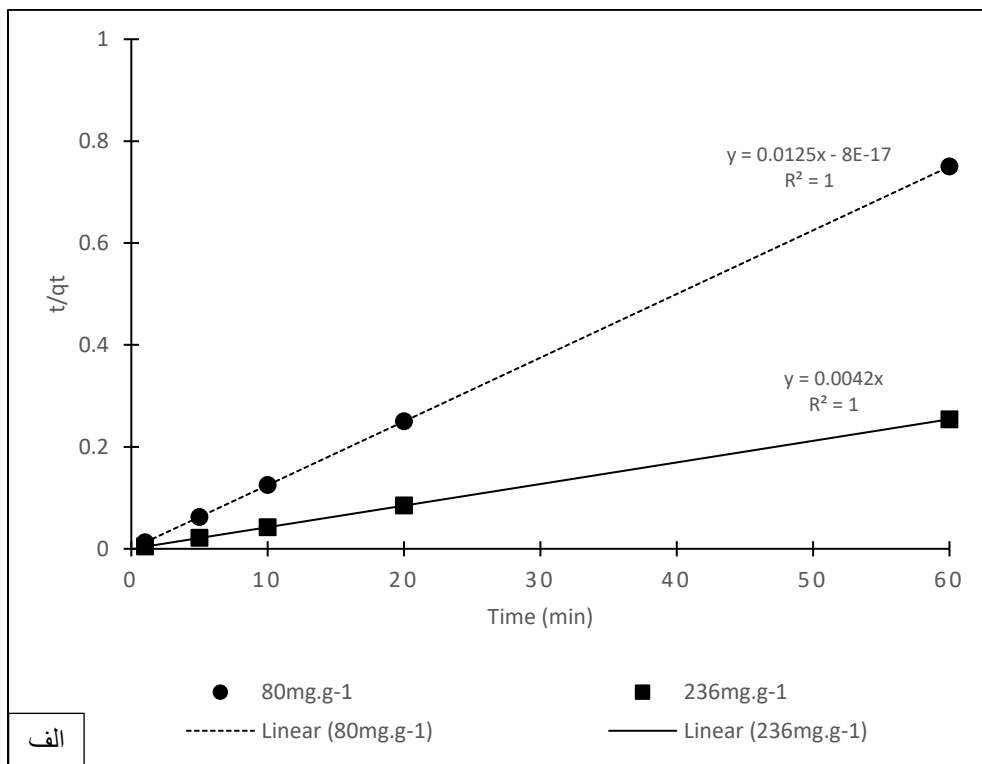




شکل ۴-۲۵ مدل سینتیک شبه مرتبه دوم در محلول 50mM NaCl (الف) جاذب R-B، (ب) جاذب Mn-B



شکل ۴-۲۶ مدل سینتیک شبه مرتبه دوم در محلول 50mM CaCl<sub>2</sub> (الف) جاذب R-B، (ب) جاذب Mn-B



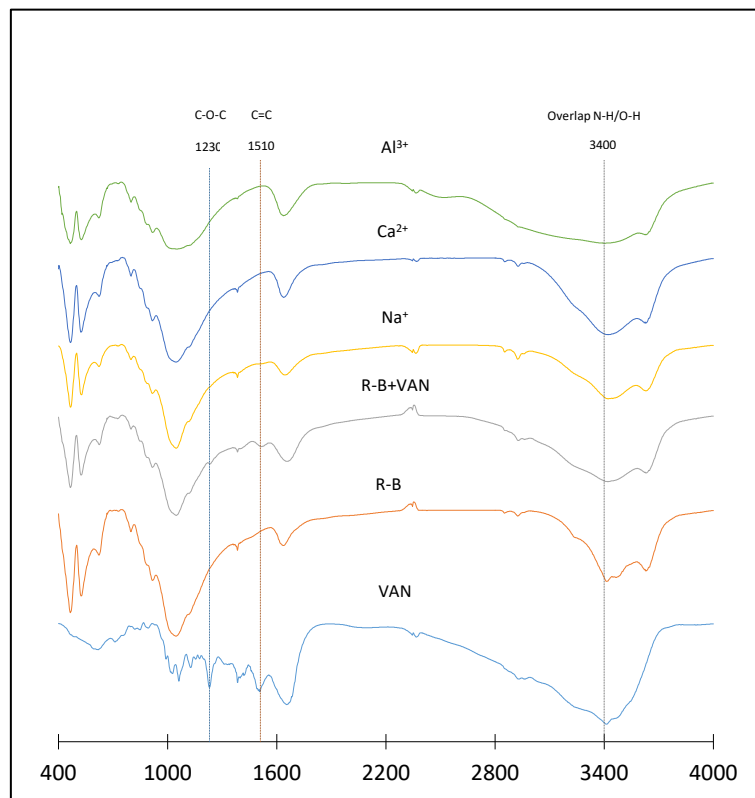
شکل ۴-۲۷ مدل سینتیک شبه مرتبه دوم در محلول 50mM AlCl<sub>3</sub> (الف) جاذب R-B، (ب) جاذب Mn-B

## ۴-۸ آنالیز FT-IR

نتایج طیف سنجی FT-IR بر روی جاذب‌های R-B و Mn-B قبل و بعد از فرآیند جذب و واجذب و نکومایسین در شکل‌های ۴-۲۸ و ۴-۲۹ نشان داده شده است. براساس این نتایج برای رس بنتونیت پیک O-H کششی در ۳۶۳۰/۱۵ مربوط به لایه اکتاهدرال غنی شده Mg یا Al است. پیک قوی مشاهده شده در ۳۴۱۳/۸۸ نشان دهنده احتمال وجود پیوند هیدروکسیل می‌باشد (Taha et al., 2016). پیک متمرکز در ۱۶۳۶/۸۵ مربوط به آلکنیل C=C کششی می‌باشد (Derakhshani & Naghizadeh, 2018). باند فرکانسی Si-O کششی در ۱۰۴۶/۷۶ و ۱۳۸۴ مربوط به هیدروس سیلیکا می‌باشد که با باند فرکانسی مونتموریولیت تطابق دارد (Taha et al., 2016). پیک‌های رویت شده در ۷۹۸/۵۹ و ۴۶۶/۲۹ مربوط به Si-O-Si است که این فرکانس‌ها حضور کوارتز را نیز ثابت می‌کند. پیک نسبتاً ضعیف در ۶۲۳ می‌تواند به عنوان ارتعاش عمودی در لایه اکتاهدرال مانند Al-O-Si و Mg-O-Si معرفی شود و پیک ۵۲۵ مربوط به Al-O-Si خمشی می‌باشد (Taha et al., 2016; Zhao et al., 2010; Derakhshani et al., 2018). در مورد جاذب اصلاح شده توسط ذرات اکسید منگنز نیز عمده پیک‌های موجود در جاذب R-B همچنان قابل رویت می‌باشند. همچنین پس از اصلاح چند باند فرکانسی کوچک در ۳۲۳۶ و ۱۶۱۸ رویت شده است که می‌تواند مربوط به OH-MnO<sub>2</sub> باشد (Jiang et al., 2016). بعلاوه باند فرکانسی مربوط به هیدروکسیل از ۳۶۳۰ به ۳۵۵۲ انتقال یافته است. مجموع این تفاسیر وجود MnO<sub>2</sub> را در جاذب اصلاح شده به اثبات می‌رساند. این امر با نتایج حاصل از آنالیز EDX هم انطباق دارد.

برای هر دو جاذب بکار رفته در این پژوهش پس از جذب و نکومایسین می‌توان مشاهده کرد که باند مشخصه C-O-C خمشی در ۱۲۳۰ که در نکومایسین حضور دارد، در رس بنتونیت پس از جذب نیز دیده می‌شود. همین روند در مورد باند فرکانسی ۱۵۱۰ که مربوط به C=C می‌باشد نیز تکرار شده است. در جاذب R-B دو جابه‌جایی در باند فرکانسی ۳۴۱۴ به ۳۴۲۲ و ۱۶۳۷ به ۱۶۵۶ اتفاق افتاده است و در جاذب Mn-B حذف باند فرکانسی ۱۶۳۷ و جابه‌جا شدن باند فرکانسی ۳۵۵۲ به ۳۵۲۴ و باند

فرکانسی ۳۴۷۶ به ۳۴۶۸ دیده شد. این موارد در مجموع جذب ونکوماسین توسط هر دو جاذب را نشان می دهد.

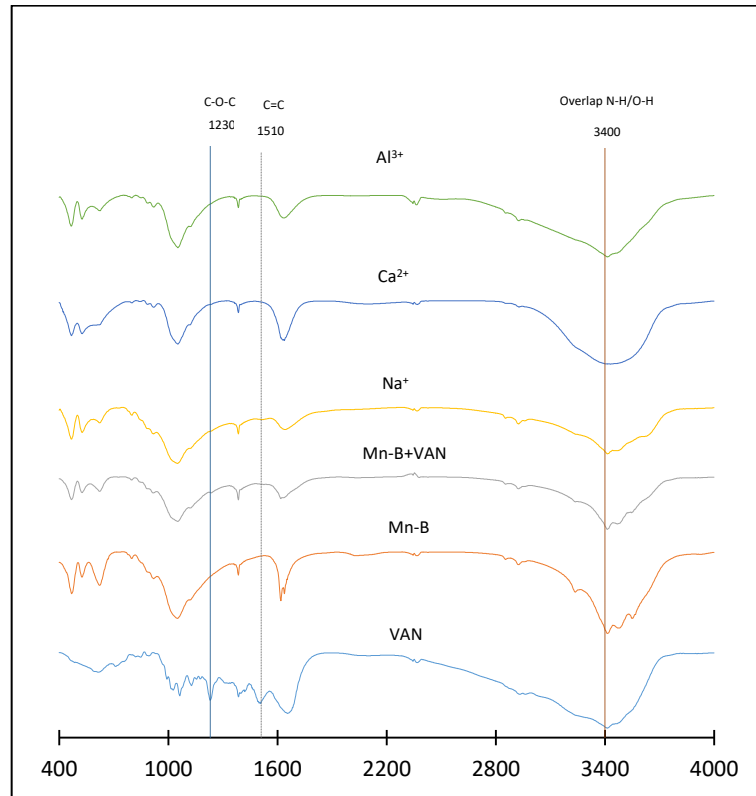


شکل ۴-۲۸ طیف سنجی FTIR جاذب R-B قبل و بعد از جذب ونکوماسین و همچنین واجذب آن توسط  $Al^{3+}$  و  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$

با بررسی طیف FTIR جاذب‌های مورد استفاده پس از واجذب مشاهده شد که پیک های ۱۲۳۴ و ۱۵۱۶ که به دلیل جذب ونکوماسین بر روی جاذب‌ها ایجاد شده بودند پس از فرآیند واجذب ناپدید شدند. البته حضور پیک بسیار ضعیف ۱۵۱۶ در طیف مربوط به  $Na^+$  حاکی از باقی ماندن مقداری از ونکوماسین پس از واجذب توسط  $Na^+$  است. ناپدید شدن باندهای ۱۵۱۶ و ۱۲۳۴ ممکن است مربوط به تشکیل ترکیب‌سازی سطحی بین کاتیون های آلومینیوم و کلسیم با VAN باشد. اتفاقی که نهایتاً منجر به افزایش واجذب ونکوماسین از سطح جاذب‌ها می شود (Wu et

al., 2013). بررسی رفتاری فرآیند واجذب ونکومایسین از جاذب‌ها بار دیگر بر درستی غالب بودن

مکانیزم تبادل کاتیونی به خصوص توسط جاذب R-B در جذب ونکومایسین تاکید دارد.



شکل ۴-۲۹ طیف سنجی FTIR جاذب Mn-B قبل و بعد از جذب ونکومایسین و همچنین واجذب آن توسط  $Al^{3+}$  و  $Ca^{2+}$  و  $Na^+$

# فصل پنجم

## نتیجه‌گیری و

### پیشنهادات

## ۵-۱ مقدمه

در این بخش، به جمع‌بندی نتایج به‌دست آمده از پژوهش حاضر پرداخته شده و برای هر یک از جاذب‌ها شرایط مطلوب و موثر در فرآیند جذب و واجذب و نکومایسین و همچنین ایزوترم و سینتیک مطلوب بیان گردیده‌است. در پایان نیز پیشنهاداتی در راستای ادامه و تکمیل این پژوهش ارائه شده‌است.

## ۵-۲ جمع‌بندی نتایج فرآیند جذب

در این پژوهش به منظور حذف آنتی‌بیوتیک و نکومایسین از محلول آبی، از نانوذرات رس بنتونیت خام استفاده گردید. در ادامه برای بررسی تاثیر اصلاح سطح جاذب بر فرآیند جذب، جاذب خام با استفاده از اکسید منگنز اصلاح گردید. کلیه آزمایشات در سیستم ناپیوسته صورت گرفت و تاثیر پارامترهای موثر بر فرآیند جذب و نکومایسین توسط جاذب‌ها شامل زمان تماس، دوز جاذب، pH، غلظت اولیه و نکومایسین و قدرت یونی محلول مورد بررسی قرار گرفتند. به‌منظور توضیح فرآیند جذب و نکومایسین توسط جاذب‌ها، مدل‌های سینتیک و ایزوترم‌های جذب بررسی شد. نتایج به‌دست آمده به صورت زیر جمع‌بندی می‌گردد.

## ۵-۲-۱ جمع‌بندی نتایج بررسی پارامترهای موثر بر فرآیند جذب

### pH

بر اساس نتایج، فرآیند جذب و نکومایسین توسط نانوذرات رس بنتونیت خام شدیداً به pH بستگی دارد. بیشترین میزان حذف در محیط اسیدی به‌دست آمد و با افزایش pH محلول میزان جذب کاهش چشمگیری داشت به‌طوری که در pH محیط برابر با ۹ تقریباً هیچ‌گونه حذفی رخ نداد. در مورد بنتونیت اصلاح شده توسط اکسید منگنز تاثیر پارامتر pH بسیار کم بود که این امر به عنوان یک مزیت مهم در فرآیند تصفیه فاضلاب توسط این جاذب شناخته می‌شود. در این حالت با افزایش pH، میزان حذف



کاهش بسیار کمی (کمتر از ۰.۱٪) داشت و مشاهده گردید که حتی در pH محیط برابر با ۹ نیز ۰.۸۶٪ حذف اتفاق افتاد. بنابراین pH محلول برای سایر آزمایشات برای بنتونیت خام برابر با ۴ و برای بنتونیت اصلاح شده برابر با ۶ انتخاب گردید.

### زمان تماس و غلظت اولیه ونکومایسین:

برای نانوذرات رس بنتونیت خام و اصلاح شده با اکسید منگنز مشاهده شد که تقریباً فرآیند جذب در تمام غلظت‌های اولیه ونکومایسین در همان ۱ دقیقه اول اتفاق افتاد که این بیانگر جذب موقتی و خارجی ونکومایسین بر روی سطح جاذب‌ها است. همچنین مشاهده گردید که برای هر دو جاذب در تمام غلظت‌های اولیه درصد حذف همچنان بالا بود (بیش از ۰.۹٪) که این موضوع نشان از ظرفیت جذب بالای جاذب‌ها می‌باشد. بنابراین می‌توان گفت که جاذب‌های مورد استفاده عملکرد بسیار خوبی در حذف آنتی‌بیوتیک ونکومایسین از فاضلاب‌های حقیقی خواهند داشت. در این مرحله در غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، بیشترین درصد حذف برای بنتونیت خام و اصلاح شده به ترتیب برابر با ۹۵/۲۵ و ۹۵/۵۲ درصد به دست آمد. به منظور سهولت در کار، سایر آزمایشات در زمان تماس ۱۰ دقیقه انجام شد.

### دوز جاذب:

با توجه به نتایج مشاهده گردید که بیشینه میزان حذف ونکومایسین توسط نانوذرات بنتونیت خام و اصلاح شده با اکسید منگنز در دوز ۱/۲ گرم بر لیتر رخ داد و مقدار آن به ترتیب برابر با ۹۵/۹۲ و ۹۴/۲۶ بود. همچنین مشاهده گردید که در یک دوز مشخص با افزایش غلظت اولیه ونکومایسین میزان ظرفیت جذب نیز افزایش یافت.

### قدرت یونی محلول:

با توجه به نتایج مشاهده گردید که برای بنتونیت خام قدرت یونی تاثیر بسیار زیادی بر فرآیند جذب دارد، به طوری که با افزایش قدرت یونی محلول، درصد حذف ونکومایسین در حدود ۰.۸٪ کاهش یافت. این امر نشان دهنده‌ی نقش پررنگ تبادل کاتیونی طی فرآیند جذب است. اما در مورد جاذب اصلاح

شده، قدرت یونی تاثیر بسیار کمتری را بر فرآیند جذب دارا بود به گونه‌ای که حتی در محلول با قدرت یونی بالا نیز در حدود ۶۵٪ حذف رخ داد. این امر نشان از کارآمد بودن جاذب اصلاح شده در آب‌ها و فاضلاب‌های حاوی نمک می‌باشد.

### ۵-۳ جمع‌بندی نتایج فرآیند واجذب

در این پژوهش واجذب ونکومایسین از سطح ذرات رس بنتونیت خام و اصلاح شده توسط اکسید منگنز در دو میزان ونکومایسین اولیه جذب شده مورد بررسی قرار گرفت. در این مرحله تاثیر پارامترهای موثر بر واجذب شامل زمان تماس، غلظت مختلف کاتیون‌ها و pH ارزیابی شد. نتایج به‌دست آمده به صورت زیر جمع‌بندی می‌گردد.

### ۵-۳-۱ جمع‌بندی نتایج بررسی پارامترهای موثر بر فرآیند واجذب

#### زمان تماس:

همانند فرآیند جذب، مشاهده گردید که تقریباً تمام واجذب ونکومایسین از سطح جاذب‌ها در محلول‌های واجذب (سدیم کلرید، کلسیم کلرید، آلومینیوم کلرید ۵۰ میلی‌مول و آب دیونیزه) در همان ۱ دقیقه اول اتفاق افتاد. به طور کلی بر اساس نتایج به‌دست آمده از این مرحله، افزایش میزان واجذب ونکومایسین از سطح هر دو جاذب در حضور کاتیون‌ها این موضوع را روشن ساخت که تبادل کاتیونی مکانیزم غالب در جذب ونکومایسین توسط هر دو جاذب بوده است.

#### غلظت مختلف کاتیون‌ها:

در این مرحله معلوم گردید که افزایش غلظت کاتیون‌ها با ظرفیت مختلف، باعث افزایش واجذب ونکومایسین از جاذب‌ها می‌شود. براساس نتایج به‌دست آمده برای هر دو جاذب مشاهده گردید که میزان واجذب در محلول‌های آلومینیوم کلرید و کلسیم کلرید بیشتر از محلول سدیم کلرید است که این

امر نشان دهنده قدرت واجذب بیشتر یون‌های  $Al^{3+}$  و  $Ca^{2+}$  نسبت به  $Na^+$  می‌باشد. اگرچه براساس نتایج بدست آمده می‌توان بیان نمود که تبادل کاتیونی مکانیزم غالب در فرآیند جذب ونکومایسین توسط هر دو جاذب می‌باشد اما کاهش مقدار واجذب ونکومایسین از سطح جاذب Mn-B نسبت به جاذب R-B در حضور کاتیون‌های  $Al^{3+}$ ،  $Ca^{2+}$  و  $Na^+$  می‌تواند ناشی از کمرنگ شدن نقش تبادل کاتیونی در فرآیند جذب توسط جاذب اصلاح شده باشد.

### **pH:**

با توجه به نتایج مشاهده گردید که بیشترین میزان واجذب ونکومایسین از سطح جاذب‌ها در pH محیط برابر با ۱۰ رخ داد. با توجه به  $pK_a$  گروه‌های عملکردی ونکومایسین و  $pH_{zpc}$  تعیین شده برای جاذب‌ها این واجذب به دلیل نیروی دافعه‌ی الکترواستاتیک رخ داد. اما به طور کلی میزان واجذب از سطح جاذب اصلاح شده نسبت به جاذب خام کاهش یافت که این امر نشان از تغییر احتمالی مکانیزم جذب پس از اصلاح می‌باشد.

## **۴-۵ جمع‌بندی نتایج بررسی مکانیزم جذب ونکومایسین**

### **ایزوترم جذب:**

مطالعات صورت گرفته به منظور بررسی ایزوترم‌های جذب نشان داد که فرآیند جذب ونکومایسین توسط هر دو جاذب نانوبنتونیت خام و اصلاح‌شده با اکسید منگنز با ضریب همبستگی ۰/۹۸۵ و ۰/۹۸۱ از مدل ایزوترم لانگمویر پیروی می‌نمایند. بدین معنی که جذب ونکومایسین بر روی سطح جاذب‌های مورد استفاده، تک لایه بوده، در تعداد محدود مکان‌های فعال برای جذب رخ می‌دهد و حتی در مکان‌های مجاور نیز هیچگونه برهم‌کنش و تداخلی میان مولکول‌های جذب‌شونده وجود ندارد. همچنین اینکه فرآیند جذب همگن می‌باشد؛ یعنی ماده جذب‌شده هیچگونه جابجایی در سطح جاذب انجام نمی‌دهد.

## سینتیک جذب و واجذب:

مطالعات صورت گرفته به منظور بررسی سینتیک جذب و واجذب نشان داد که فرآیند جذب ونکومایسین توسط هر دو جاذب نانوبنتونیت خام و اصلاح شده با اکسید منگنز با ضریب همبستگی نزدیک به ۱ از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می نمایند.

## آنالیز FTIR:

نتایج آنالیز FTIR معلوم ساخت که پس از اصلاح ذرات رس بنتونیت چند باند فرکانسی کوچک در ۳۲۳۶ و ۱۶۱۸ رویت شده است که می تواند مربوط به  $\text{OH-MnO}_2$  باشد. بعلاوه باند فرکانسی مربوط به هیدروکسیل از ۳۶۳۰ به ۳۵۵۲ انتقال یافته است. مجموع این تفاسیر وجود  $\text{MnO}_2$  را در جاذب اصلاح شده به اثبات می رساند. برای هر دو جاذب، پس از جذب ونکومایسین می توان مشاهده کرد که باند مشخصه C-O-C خمشی در ۱۲۳۰ که در ونکومایسین حضور دارد، در رس بنتونیت پس از جذب نیز دیده می شود. همین روند در مورد باند فرکانسی ۱۵۱۰ که مربوط به C=C می باشد نیز تکرار شده است. این موارد در مجموع جذب ونکومایسین توسط هر دو جاذب را نشان می دهد. با بررسی طیف FTIR جاذب های مورد استفاده پس از واجذب مشاهده شد که پیک های ۱۲۳۴ و ۱۵۱۶ که به دلیل جذب ونکوماسین بر روی جاذب ها ایجاد شده بودند پس از فرآیند واجذب ناپدید شدند. ناپدید شدن باندهای ۱۵۱۶ و ۱۲۳۴ ممکن است مربوط به تشکیل ترکیب سازی سطحی بین کاتیون های آلومینیوم و کلسیم با ونکومایسین باشد. بررسی رفتاری فرآیند واجذب ونکومایسین از جاذب ها بار دیگر بر درستی غالب بودن مکانیزم تبادل کاتیونی توسط جاذب هادر جذب ونکومایسین تاکید دارد.

## ۵-۵ پیشنهادات برای پژوهش های آتی

- با توجه به عملکرد بسیار خوب نانوذرات رس بنتونیت خام و اصلاح شده در حذف ونکومایسین، موارد زیر به منظور انجام پژوهش های آتی پیشنهاد می گردد:

- بررسی تاثیر اصلاح سطح نانوذرات بنتونیت با اکسیدهای فلزی دیگر بر عملکرد آن در جذب ونکومایسین
- بررسی عملکرد نانوبنتونیت خام و اصلاح شده در حذف ونکومایسین در سیستم پیوسته
- انجام همزمان مغناطیسی سازی و اصلاح سطحی نانوبنتونیت به منظور جداسازی راحت تر از محلول
- ارزیابی عملکرد نانوبنتونیت خام و اصلاح شده در حذف سایر آلاینده های آلی
- بررسی استفاده از رس بنتونیت در سیستم های انتقال دارو به منظور انتقال و آزادسازی آنتی بیوتیک ونکومایسین در بدن انسان

## منابع و مراجع:

- داودی س، (۱۳۹۶)، پایان‌نامه ارشد: "حذف آنتی‌بیوتیک آزیترومایسین از محلول‌های آبی با استفاده از نانوجاذب زیستی دیاتومیت"، دانشکده عمران، دانشگاه صنعتی شاهرود
- رفیعی ح، شیروانی م، (۱۳۹۵)، "جذب سرب از محلول‌های آبی به وسیله سپیولیت و بنتونیت اصلاح شده با بیوپلیمر کیتوزان: هم‌دما و سینتیک"، فصلنامه آب و فاضلاب، شماره صد و سه، دوره بیست و هفت
- سلیمان زاده ا، فکری م، حجازی م، بختیاری س، (۱۳۹۵)، "بررسی جذب و واجذب فسفر و کروم توسط بنتونیت و بنتونیت اصلاح شده با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی"، دومین همایش ملی مدیریت پایدار منابع خاک و محیط زیست (کیفیت، سلامت و امنیت خاک)، گروه علوم و مهندسی خاک دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان
- نعمتی شمس آباد ف، ترابی گل سفیدی ح و محمد ناجی ا، (۱۳۹۵)، "بررسی تاثیر نانو بنتونیت اصلاح شده با HDTMA و غلظت سورفکتانت کاتیونی بر کارایی حذف فسفات در محیط‌های آبی"، سومین همایش یافته‌های نوین در محیط زیست و اکوسیستم‌های کشاورزی، پژوهشکده انرژی‌های نو و محیط زیست دانشگاه تهران، تهران
- Adams, C., Wang, Y., Loftin, K. and Meyer, M. (2002) "Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes" **J. Environ. Eng.**, 128, pp 253-260.
- Adriano, W., Veredas, V., Santanas, C. and Goncalves, L. (2005) "Adsorption of amoxicillin on chitosan beads: kinetics, equilibrium and validation of finite bath models" **Biochem. Eng. J.**, 27, pp 132-137.
- Aga I., Diana S. (2008), "**Fate of pharmaceuticals in the environment and in water treatments systems**", New York: Taylor & Francis Group.
- Al-Asheh, S., Banat, F. and Abu-Aitah, L. (2003) "Adsorption of phenol using different types of activated bentonites" **Sep Purif Technol.**, 33, pp 1-10.
- Anirudhan, T.S. and Ramachandran, M. (2006) "Adsorptive removal of tannin from aqueous solutions by cationic surfactant-modified bentonite clay" **J Colloid Interface Sci.**, 299, pp 116-124.
- Arikan, O.A. (2008) "Degradation and metabolization of chlortetracycline during the anaerobic digestion of manure from medicated calves" **J. Hazard. Mater.**, 158, pp 485-490.

Ashiq, A., Adassooriya, N.M., Sarkar, B., Rajapaksha, A.U., Yong, S.O., Vithanage, M. (2019) "Municipal solid waste biochar-bentonite composite for the removal of antibiotic ciprofloxacin from aqueous medi" **Environ Manage.**, 236, pp 428-435.

Azhar, M.R., Abid, H.R., Sun, H., Periasamy, V., Tadé, M.O., Wang, S. (2016) "Excellent performance of copper based metal organic framework in adsorptive removal of toxic sulfonamide antibiotics from wastewater" **J Colloid Interface Sci.**, 478, pp 344-352.

Baquero, F., Martinez, J. and Canton, R. (2008) "Antibiotics and antibiotic resistance in water environments" **Biotechnology.**, 19, pp 260-265.

Bode, C., Muenster, S., Diebrich, B., Weisheit, C., Steinhagen, F., Boehm, O., Hoeft, A., Meyer, R. and Baumgarten, G. (2015) "Linezolid, vancomycin and daptomycin modulate cytokine production, Toll-like receptor and Phagocytosis in human in vitro model of sepsis" **J. Antibiot.**, 68, pp 485-490.

Brunauer, S., Emmet, P.H. and Teller, E. (1971) "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers" **J. Am. Chem. Soc.**, 60, 2, pp 309–319.

Chakravarty, P., Sarma, N.S., Sarma, H.P. (2010) "Biosorption of cadmium (II) from aqueous solution using heartwood powder of Areca catechu" **Chem. Eng. J.**, 162, pp 949-955.

Chang, P.H., Jean, J.S., Jiang, W.T., Wu, Q., Kou, C.Y. and Kraus, J. (2013) "Desorption of tetracycline from montmorillonite by aluminum, calcium, and sodium: an indication of intercalation stability" **Int. J. Environ. Sci. Technol.**, 11, pp 633-644.

Chen, W.R. and Huang, C.H. (2010) "Adsorption and transformation of tetracycline antibiotics with aluminum oxide" **Chemosphere.**, 79, pp 779-785.

Chinoune, K., Bentaleb, K., Bouberka, Z., Nadim, A., Maschke, U. (2016) Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite. *Applied Clay Science* 123, 64-75.

Costanzo, S.D., Murby, J. and Bates, J. (2005) "Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment" **Mar. Pollut. Bull.**, 51, pp 218-2234.

Cunningham, v. (2008), "Special characteristics of pharmaceuticals related to environmental fate", springer, Berlin Heidelberg, pp 13-24.

Dang, T.D., Banerjee, A.N., Cheney, M.A., Qian, S., Joo, S.W. and Min, B.K. (2013) "Bio-silica coated with amorphous manganese oxide as an efficient catalyst for rapid degradation of organic pollutant" **Colloids Surf.**, 106, pp 151-157.

Dantas, G., Sommer, M.O.A., Oluwasegun, R. and Church, G. (2008) "Bacteria Subsisting on Antibiotics" **Science.**, 320, pp 100-103.

Dantas, R.F., Contreras, S., Sans, C. and Esplugas, S. (2008) "Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation" **J. Hazard. Mater.**, 150, pp 790-794.

Darvishi, Z., Morsali, A. (2011) Synthesis and characterization of nano-bentonite by sonochemical method. *Ultrason Sonochem* 18, 238-242.

Davies, J. (2006) "Are antibiotics naturally antibiotics?" **J Ind Microbial Biotechnol.**, 33, pp 496-499.

Derakhshani, E., Naghizadeh, A. (2018) "Optimization of humic acid removal by adsorption onto bentonite and montmorillonite nanoparticles" **J Mol Liq.**, 259, pp 76-81.

Dutta, M., Dutta, N. and Bhattacharya, K. (1999) "Aqueous phase adsorption of certain beta-lactam antibiotics onto polymeric resins and activated carbon" **Sep. Purif. Technol.**, 16, pp 213-224.

Ebrahimi, A., Ehteshami, M., Dahrazma, B. (2015) Isotherm and kinetic studies for the biosorption of cadmium from aqueous solution by *Alhaji maurorum* seed. *Process Safety and Environmental Protection* 98, 374-382.

Edzwald, J.K. (2011), "Water Quality & Treatment", Sixth Edition, American Water Works Association, Denver, Colorado, pp.12.1

Fatta-Kassinos, D., Meric, S. and Nikolao, A. (2011) "Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of Knowledge and future research" **Anal Bioanal Chem.**, 399, pp 251-275.

Foo, K.Y. and Hameed, B.H. (2010) "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems" **Chem. Eng. J.**, 156, pp 2-10.

Gao, j. and Pederson, J.A. (2005) "Adsorption of sulfonamide antimicrobial agents to clay minerals" **Environ. Sci. Technol.**, 39, pp 9509-9516.

Genc, N., Dogan, E.C. and Yurtsever, M. (2013) "Bentonite for ciprofloxacin removal from aqueous solution" **Water Sci. Technol.**, 68, pp 848-855.

Giammarco, L., Mochalin, V.N., Haekel, J. and Gogotsi, Y. (2016) "The adsorption of tetracycline and vancomycin onto nanodiamond with controlled release" **J Colloid Interface Sci.**, 468, pp 253-261.

Goldstein, Joseph. (2003), "Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition", Springer US, New York.



Hernando, M.D., Mezcuca, M., Fernandez-Alba, A.R. and Barcelo, D. (2006) "Environmental risk assessment of pharmaceutical residue in wastewater effluents, surface waters and sediments" **Talanta.**, 69, pp 334-342.

Hirose, J., Kondo, F., Nakano, T., Kobayashi, T., Hiro, N., Ando, Y. and Takenaka, H., Sano, K. (2005) "Inactivation of antineoplastics in clinical wastewater by electrolysis" **Chemosphere.**, 60, pp 1018-1024.

Ho, Y.-S., McKay, G. (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochem.**, 34, pp 451-465.

<http://www.FEI.Com> (2012) "Introduction to Electron Microscopy"

Huang, Z., Li, Y., Chen, W., Shi, J., Zhang, N., Wang, X., Li, Z., Gao, L., Zhang, Y. (2017) "Modified bentonite adsorption of organic pollutants of dye wastewater" **Mater Chem Phys.**, 202, pp 266-276.

Jiang, L., Liu, L., Xiao, S., Chen, J. (2016) "Preparation of a novel manganese oxide-modified diatomite and its aniline removal mechanism from solution" **Chem. Eng. J.**, 284, pp 609-619.

Klavarioti, M., Mantzavinos, D. and Kassinos, D. (2009) "Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes" **Environ Int.**, 35, pp 402-417.

Kong, Q., He, X., Shu, L., Miao, M. (2017) "Ofloxacin adsorption by activated carbon derived from luffa sponge: Kinetic, isotherm, and thermodynamic analyses" **Process Saf. Environ. Prot.**, 112, pp 254-264.

Koyuncu, I., Arıkan, O.A., Wiesner, M.R. and Rice, C. (2008) "Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes" **J. Membr. Sci.**, 309, pp 94-101.

Kumar, K., Gupta, S.C., Chander, Y. and Singh, A.K. (2005) "Antibiotic Use in Agriculture and Its Impact on the Terrestrial Environment" **Adv. Agron.**, 87, pp 1-54.

Kumar, R.R., Lee, J.T. and Cho, J.Y. (2012) "Fate, Occurrence, and Toxicity of Veterinary Antibiotics in Environment" **J Korean Soc Appl Biol Chem.**, 55, pp 701-709.

Kummerer, K. (2004) "Resistance in the environment" **J. Antimicrob. Chemother.**, 54, pp 311-320.

Kummerer, K. (2009) "Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I" **Chemosphere.**, 75, pp 417-434.

Li, B. and Zhang, T. (2010) "Biodegradation and Adsorption of Antibiotics in the Activated Sludge Process" **Environ. Sci. Technol.**, 44, pp 3468-3473.

Lou, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S. and Wang, X.C. (2014) "A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment" **Sci. Total Environ.**, 473-474, pp 619-641.

Michael, I., McArdell, C.S., Manaia, C.M., Merlin, C., Schwartz, T., Dagot, C. and Fatta-Kassinos, D. (2013) "Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review" **Wat. Res.**, 47, pp 957-995.

Peng, X., Hu, F., Huang, J., Wang, Y., Dai, H., Liu, Z.J.M., (2016) Preparation of a graphitic ordered mesoporous carbon and its application in sorption of ciprofloxacin: kinetics, isotherm, adsorption mechanisms studies. **Materials, M.**, 228, pp 196-206.

Peterson, J.W., Petrasky, L.J., Seymour, M.D., Burkhart, R.S., Schuiling, A.B. (2012) Adsorption and breakdown of penicillin antibiotic in the presence of titanium oxide nanoparticles in water. **Chemosphere.**, 87, pp 911-917.

Putra, E.K., Pranowo, R., Sunarso, J., Indraswati, N. and Ismadji, S. (2009) "Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: mechanisms, isotherms and kinetics" **Water Res.**, 43, pp 2419-2430.

Putra, E.K., Pranowo, R., Sunarso, J., Indraswati, N. and Ismadji, S. (2009) "Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, Isotherms, and Kinetics" **Wat. Res.**, 43, pp 2419-2430.

Qiu, P., Guo, X., Zhang, Y., Chen, X. and Wang, N. (2016) "Occurrence, fate, and risk assessment of vancomycin in two typical pharmaceutical wastewater treatment plants in Eastern China" **Environ Sci Pollut Res.**, 23, pp 16513-16523.

Rahardjo, A.K., Susanto, M.J.J., Kurnaiwan, A., Indraswati, N. and Ismadji, S. (2011) "Modified Ponorogo bentonite for the removal of ampicillin from wastewater" **J. Hazard. Mater.**, 190, pp 1001-1008.

Rehman, M.S., Rashid, N., Ashfaq, M., Saif, A., Ahmad, N. and Han, J. (2013) "Global risk of pharmaceutical contamination from highly populated developing countries" **Chemosphere.**, 138, pp 1045-1055.

Rivera-Jemenez, S.M. and Hernandez-Maldonado, A.J. (2008) "Nickel (II) grafted MCM-41: a novel sorbent for the removal of naproxen from water" **Microporous Mesoporous Mater.**, 116, pp 246-252.

Rossmann, J., Schubert, S., Gurke, R., Oertel, R. and Kirch, W. (2014) "Simultaneous determination of most prescribed antibiotics in multiple urban wastewater by SPE-LC-MS/MS" **J. Chromatogr. B Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.**, 969, pp 162-170.

Ryland, A.L. (1958) "X-RAY DIFFRACTION" **JOURNAL OF CHEMICAL EDUCATION.**, 35, pp 80-83.

Skoog, D.A., Holler, F.J. and Crouch, S.R. (2007), "Principles of Instrumental Analysis", Thomson Brooks/Cole, US.

Taha, A., Ahmed, A., Abdel Rahman, H., Abouzeid, F., Abdel Maksoud, M. (2017) Removal of nickel ions by adsorption on nano-bentonite: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics. **J Dispers Sci Technol.**, 38, pp 757-767.

Tahir, S.S. and Rauf, N. (2006) "Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay" **Chemosphere.**, 63, pp 1842-1848.

Tan., K.L. and Hameed, B.H. (2017) "Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions" **J Taiwan Inst Chem Eng.**, 74, pp 25-48.

Thiele-Bruhn, S. (2003) "Pharmaceutical antibiotic compound in soils – a review" *J. Plant Nutr.* **Soil Sci.**, 166, pp 145-167.

Toor, M. and Jin, B. (2012) " Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye" **Chem. Eng. J.**, 187, pp 79-88.

Viera, M.G.A., Almeida Neto, A.F., Gimenes, M.L. and Silva, M.G.C. (2010) "Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay" **J. Hazard. Mater.**, 177, pp 362-371.

Watkinson, A.J., Murby, E.J., Kolpin, D.W. and Costanzo, S.D. (2009) "The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water" **Sci. Total Environ.**, 407, pp 2711-2723.

Worch, Eckhard. (2012), "Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes and modeling", Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/Boston.

Wu, Q., Li, Z., Hong, H., Li, R. and Jiang, W.T. (2013) "Desorption of ciprofloxacin from clay mineral surfaces" **Wat. Res.**, 47, pp 259-268.

Xie, X., Zhou, Q., Lin, D., Guo, J. and Bao, Y. (2011) "Toxic effect of tetracycline exposure on growth, antioxidative and genetic indices of wheat" **Environ Sci Pollut Res.**, 18, pp 56-575.

Yan, W., Zhang, J., Jing, C. (2013) Adsorption of Enrofloxacin on montmorillonite: two-dimensional correlation ATR/FTIR spectroscopy study. **J Colloid Interface Sci.**, 390, pp 196-203.

Yu, F., Sun, S., Han, S., Zheng, J. and Ma, J. (2016) "Adsorption removal of ciprofloxacin by multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents from aqueous solutions" **Chem. Eng. J.**, 285, pp 588-595.

Zhang, H., Liang, X., Yang, C., Niu, C., Wang, J., Su, X. (2016) Nano  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/bentonite magnetic composites: synthesis, characterization and application as adsorbents. **J Alloys Compd.**, 688, pp 1019-1027.

Zhang, J.X., Zhou, Q.X., Li, W. (2013) Adsorption of enrofloxacin from aqueous solution by bentonite. *Clay Minerals* 48, 627-637.

Zhang, L., Wang, Y., Jin, S., Lu, Q., Ji, J. (2017) Adsorption isotherm, kinetic and mechanism of expanded graphite for sulfadiazine antibiotics removal from aqueous solutions. **Environ Technol.**, 38, 2629-2638.

Zhang, Y., Chen, B., Zhang, L., Huang, J., Chen, F., Yang, Z. and Zhang, Z. (2011) "Controlled assembly of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles on graphene oxide" **Nanoscale.**, 3, pp 1446-1450.

Zhao, G., Zhang, H., Fan, Q., Ren, X., Li, J., Chen, Y., Wang, X. (2010) Sorption of copper(II) onto super-adsorbent of bentonite-polyacrylamide composites. **J Hazard Mater.**, 173, pp 661-668.

Zuccato, E., Castiglioni, S. and Fanelli, R. (2005) "Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment" **J. Hazard. Mater.**, 122, pp 205-209.



## Abstract

Understanding the adsorption-desorption behavior of organic contaminants such as antibiotics on clay minerals may play an important role in controlling the fate and transport of these compounds in the environment. This study aimed to investigate Vancomycin (VAN) adsorption from aqueous solutions by raw bentonite nanoparticles (R-B) and bentonite nanoparticles modified with manganese oxide (Mn-B) and to evaluate desorption of VAN from the adsorbents. Adsorbent characterization was investigated using SEM, XRD, BET, EDX and FTIR analyses. The effect of various parameters such as adsorbent dosage, pH, contact time, initial concentration and ionic strength on the adsorption and desorption processes were also studied. The results showed that adsorption of VAN onto R-B strongly depends on pH and ionic strength in contrast to modified adsorbent. The presence of C-O-C and C=C groups in FTIR results, confirmed the VAN adsorption by the adsorbents. The results indicated that the adsorption processes for both adsorbents followed pseudo second order and Langmuir models. The maximum adsorption capacity for R-B and Mn-B was 370.37 and 322.58 mg.g<sup>-1</sup>, respectively. pH and ionic strength had a slight effect on VAN sorption on Mn-B. These findings demonstrate the advantage of modified bentonite in comparison to raw bentonite. Investigation of VAN desorption from adsorbents exhibited that the amount of desorbed VAN increases with increasing the cation (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup>) concentrations and desorption process is totally pH-dependent. Moreover, desorption power at the high initial loadings in the presence of salts follows the order of AlCl<sub>3</sub> > CaCl<sub>2</sub> > NaCl. This phenomenon is suggesting that cations with higher positive charges, or in other words, smaller hydrated ions are preferred to remove adsorbed VAN. Generally, the results revealed that cation exchange is the main mechanism for VAN sorption and desorption by the adsorbents.

**Key words:** Adsorption, Desorption, Vancomycin, Bentonite Nanoparticles, Modification, Manganese oxide





**Faculty Of Civil Engineering**

**M.Sc. Thesis in Environmental Engineering**

**Removal of Vancomycin from aqueous solution using natural  
adsorbents**

By: Hossein Khamooshi

Supervisor:

Dr. Behnaz Dahrazma

April 2019