





دانشکده مهندسی عمران

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست

حذف آنتی بیوتیک از محلول آبی با استفاده از نانو جاذب طبیعی

نگارنده

پریسا مرادیان

استاد راهنما

دکتر بهناز دهرآزما

بهمن ۱۳۹۸

تقدیم به مہربان فرشتگانی کہ:

مخاطات ناب باور بودن، لذت و غرور دانستن، جسارت خواستن، عظمت رسیدن و تمام تجربہ ہای یکتا و زیبای زندگیم،

مدیون حضور سبز آنہاست.

تقدیم بہ خانوادہی عزیزم.

تشکر و قدردانی

سپاس مخصوص خداوند مهربان که به انسان توانایی و دانایی بخشید تا به بندگان شفق و درددل، پروردگار بی همتایی که مرا به راه کسب دانش هدایت و با عنایت و فضل خود توفیق تدوین این رساله را نصیب نمود. خالصانه در برابر فرزندان دانشوری که توان و دانش خود را با محبت و اخلاص در اختیارم گذاشتند و الفبای آموختن را به من ارزانی داشتند، سر فرود می آورم.

صمیمانه‌ترین سپاس و تشکر تقدیم به زحمات و محبت‌های بی شائبه استاد عزیز و بزرگوارم سرکار خانم دکتر بهناز دهرآزما که با راهنمایی‌های دلسوزانه و مساعدت همه جانبه خود، بنده را یاری نمودند. بدون شک، تهیه و تدوین این رساله بدون ارائه نظرات ارزنده و پیگیری مستمر ایشان امکان پذیر نبود. از صمیم قلب برای ایشان سلامتی و طول عمری پر برکت همراه با موفقیت روزافزون آرزومندم.

از اساتید فرهیخته و گرامی جناب آقای دکتر سید فضل الله ساغروانی و جناب آقای دکتر هادی قربانی که زحمت بازرنگری و داوری پایان نامه را به عهده داشتند، نهایت قدردانی و سپاس را دارم. همچنین بر خود لازم می‌دانم از جناب آقای مهندس علی ابراهیمی به‌منظور کمک‌های بی‌دریغشان کمال تشکر را داشته باشم.

تعمیرنامه

اینجانب **پریسا مرادیان** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی عمران- مهندسی محیط زیست دانشکده مهندسی عمران دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه حذف آنتی بیوتیک لووفلوکسازین توسط فرآیند جذب از محلول های آبی با استفاده از نانو جاذب طبیعی سپیولیت تحت راهنمایی **دکتر بهناز دهرآزما** 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 مورد استفاده 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 یا « 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 بافتهای 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 افزار ها 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

آنتی‌بیوتیک‌ها یکی از مهم‌ترین ریزآلاینده‌های محیط‌زیست بشمار می‌آیند. هدف از تحقیق حاضر بررسی فرآیند جذب آنتی‌بیوتیک لووفلوکسازین از محلول آبی با استفاده از جاذب‌های سپیولیت خام، سپیولیت اصلاح شده با نانو اکسید منگنز و نانو ذرات اکسید منگنز در سیستم ناپیوسته و بهینه‌سازی جذب به کمک روش طراحی تاگوچی بوده است. خصوصیات جاذب‌ها به وسیله آنالیزهای SEM، FTIR، XRD و EDX تعیین گردید. پنج مرحله آزمایش شامل بهینه‌سازی pH محلول، مدت زمان تماس، جرم جاذب، غلظت اولیه لووفلوکسازین و دمای محیط جهت دستیابی به عوامل مؤثر در حذف لووفلوکسازین انجام پذیرفت. نتایج نشان داد که جذب سپیولیت خام شدیداً به pH محیط بستگی دارد و اصلاح این جاذب با نانو اکسید منگنز موجب کاهش وابستگی این جاذب به pH گردید. نتایج آزمایشات با روش طراحی تاگوچی، نتایج بدست آمده از این آزمایشات را تأیید نمود. جذب هر سه جاذب از مدل ایزوترم فروندلیچ و مدل سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. هم‌چنین با توجه به خواص ترمودینامیکی جذب می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب لووفلوکسازین توسط جاذب سپیولیت، واکنشی گرماده و توسط دو جاذب سپیولیت اصلاح شده و نانو ذرات اکسید منگنز واکنشی گرماگیر بوده است. میزان انرژی جذب نشان دهنده جذب فیزیکی توسط هر سه جاذب بوده است. با توجه به تصاویر SEM، جاذب‌ها مورفولوژی با تخلخل کمتر را پس از جذب لووفلوکسازین نشان داده‌اند. هم‌چنین سائز ذرات هر سه جاذب پس از جذب در محدوده نانو باقی مانده است. نتایج آنالیز EDX و FTIR جاذب‌ها پس از فرآیند جذب، حضور عنصر کربن در هر سه جاذب که ناشی از جذب لووفلوکسازین است را نشان می‌دهند.

کلمات کلیدی: جذب، آنتی‌بیوتیک، لووفلوکسازین، سپیولیت، نانو اکسید منگنز، تاگوچی

فهرست مطالب

۵	فهرست جداول
۷	فهرست اشکال
۱	فصل ۱: کلیات
۲	۱-۱ مقدمه
۳	۲-۱ بیان مسئله
۴	۳-۱ ضرورت انجام پژوهش
۵	۴-۱ اهداف پژوهش
۶	۵-۱ روش انجام پژوهش
۶	۶-۱ سازمان بندی پایان نامه
۹	فصل ۲ مبانی نظری و مروری بر مطالعات پیشین
۱۰	۱-۲ مقدمه
۱۰	۲-۲ آنتی بیوتیک ها
۱۱	۳-۲ حضور آنتی بیوتیک ها در محیط زیست
۱۳	۴-۲ اثرات آنتی بیوتیک ها بر محیط زیست
۱۳	۵-۲ آنتی بیوتیک لووفلوکساسین
۱۵	۶-۲ روش های حذف آنتی بیوتیک ها
۱۶	۷-۲ فرآیند جذب
۱۸	۸-۲ ایزوترم های جذب
۱۸	۱-۸-۲ ایزوترم لانگمویر
۱۹	۲-۸-۲ ایزوترم فروندلیچ

۲۰.....	۳-۸-۲ ایزوترم D-R
۲۱.....	۹-۲ سینتیک‌های جذب
۲۲.....	۱-۹-۲ سینتیک مرتبه صفر (معادله الوویچ)
۲۲.....	۲-۹-۲ سینتیک شبه مرتبه اول (معادله لاگرگرن)
۲۳.....	۳-۹-۲ سینتیک شبه مرتبه دوم
۲۳.....	۱۰-۲ جاذب‌ها و نانو تکنولوژی
۲۵.....	۱۱-۲ سپیولیت
۲۷.....	۱۲-۲ استفاده از سپیولیت در حذف آلاینده‌های مختلف
۲۹.....	۱۳-۲ استفاده از نانو اکسید منگنز در حذف آلاینده‌های مختلف
۳۱.....	۱۴-۲ حذف لووفلوکسازین از محلول آبی توسط جاذب‌ها
۳۳.....	۱۵-۲ بهینه‌سازی به روش تاگوچی
۳۴.....	۱۶-۲ طراحی آزمایشات حذف آلاینده‌های مختلف با استفاده از روش بهینه‌سازی تاگوچی

فصل ۳ مواد و روش‌ها

۳۷	
۳۸.....	۱-۳ مقدمه
۳۸.....	۲-۳ مواد
۳۹.....	۳-۳ روش‌های مورد استفاده
۳۹.....	۱-۳-۳ مبنای انتخاب جاذب
	۲-۳-۳ روش تهیه نانو ذرات اکسید منگنز و اصلاح سپیولیت به وسیله نانو ذرات اکسید منگنز
۳۹.....	۳-۳-۳ روش اندازه‌گیری غلظت لووفلوکسازین
۴۰.....	۳-۳-۳ روش اندازه‌گیری غلظت لووفلوکسازین
۴۰.....	۴-۳ روند کلی انجام آزمایشات جذب و مراحل بهینه‌سازی
۴۲.....	۱-۴-۳ تعیین pH_{zpc} جاذب‌ها

- ۴۲..... pH تأثیر ۲-۴-۳
- ۴۳..... تأثیر دوز جاذب ۳-۴-۳
- ۴۳..... تأثیر مدت زمان تماس ۴-۴-۳
- ۴۳..... تأثیر دمای محیط ۵-۴-۳
- ۴۴..... محاسبه درصد حذف لووفلوکسازین و ظرفیت جذب جاذبها ۵-۳
- ۴۵..... روش بررسی ایزوترم های جذب و سینتیک جذب ۶-۳
- ۴۵..... آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۷-۳
- ۴۶..... آنالیز طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDAX) ۸-۳
- ۴۷..... آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) ۹-۳
- ۴۷..... روش طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) ۱۰-۳

فصل ۴ نتایج و بحث

- ۴۹
- ۵۰..... مقدمه ۱-۴
- ۵۰..... ارزیابی خصوصیات جاذبها ۲-۴
- ۵۰..... نتایج آنالیز پراش پرتو X (XRD) ۱-۲-۴
- ۵۲..... نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM ۲-۲-۴
- ۵۶..... نتایج آنالیز EDX ۳-۲-۴
- ۶۰..... بهینه سازی فرآیند جذب لووفلوکسازین توسط جاذبها به روش تاگوچی ۳-۴
- ۶۸..... جاذبها pH_{ZPC} ۴-۴
- ۶۹..... بررسی تأثیر پارامترهای مختلف بر فرآیند جذب لووفلوکسازین توسط جاذبها ۵-۴
- ۶۹..... تأثیر pH ۱-۵-۴
- ۷۳..... تأثیر دوز جاذب ۲-۵-۴
- ۷۸..... تأثیر مدت زمان تماس ۳-۵-۴

۸۲ ۴-۵-۴ تأثیر دمای محیط
۸۶ ۴-۶ بررسی ایزوترم های جذب
۹۰ ۴-۷ بررسی سینتیک های جذب
۹۸ ۴-۸ محاسبه ی متغیرهای ترمودینامیکی جهت بررسی مکانیسم جذب
۱۱۰ ۴-۹ ارزیابی خصوصیات جاذب ها پس از جذب لووفلوکساسین جهت بررسی مکانیسم جذب
۱۱۰ ۴-۹-۱ نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM
۱۱۴ ۴-۹-۲ نتایج آنالیز EDX
۱۱۸ ۴-۹-۳ آنالیز FT-IR

۱۲۳ فصل ۵ نتیجه گیری و پیشنهادات

۱۲۴ ۵-۱ مقدمه
۱۲۴ ۵-۲ جمع بندی نتایج فرآیند جذب
۱۲۴ ۵-۲-۱ بهینه سازی فرآیند جذب
۱۲۶ ۵-۳ جمع بندی نتایج مدل های ایزوترم جذب
۱۲۷ ۵-۴ جمع بندی نتایج مدل های سینتیک جذب
۱۲۷ ۵-۵ جمع بندی نتایج خواص ترمودینامیکی جذب
۱۲۷ ۵-۶ جمع بندی نتایج SEM
۱۲۸ ۵-۷ جمع بندی نتایج EDX
۱۲۸ ۵-۸ جمع بندی نتایج XRD
۱۲۸ ۵-۹ جمع بندی نتایج FTIR
۱۲۹ ۵-۱۰ پیشنهادات جهت مطالعات آتی

فهرست جداول

- جدول ۴-۱- آنالیز عنصری EDX بر حسب درصد برای جاذب‌های سپیولیت خام و اصلاح‌شده و نانو ذرات اکسید منگنز ۵۶
- جدول ۴-۲- سطوح تعیین‌شده برای فاکتورهای دخیل در فرآیند جذب لووفلوکسازین ۶۱
- جدول ۴-۳- ترتیب اجرای آزمایشات تاگوچی برای هر سه جاذب سپیولیت اصلاح‌شده و خام و نانو ذرات اکسید منگنز ۶۲
- جدول ۴-۴- نتایج به‌دست‌آمده از طراحی آزمایشات تاگوچی با آرایه‌ی L_{25} هر سه جاذب سپیولیت اصلاح‌شده و خام و نانو ذرات اکسید منگنز ۶۳
- جدول ۴-۵- نرخ تأثیر‌گذاری فاکتورهای موردنظر در جاذب سپیولیت ۶۴
- جدول ۴-۶- نرخ تأثیر‌گذاری فاکتورهای موردنظر در جاذب نانو ذرات اکسید منگنز ۶۵
- جدول ۴-۷- نرخ تأثیر‌گذاری فاکتورهای موردنظر در جاذب سپیولیت اصلاح‌شده ۶۶
- جدول ۴-۸- مقادیر ثابت ایزوترم های جذب محاسبه‌شده برای جاذب‌های سپیولیت خام و اصلاح‌شده و نانو ذرات اکسید منگنز ۸۸
- جدول ۴-۹- مقادیر ثابت مدل‌های سینتیک جذب محاسبه‌شده برای جاذب سپیولیت خام ۹۶
- جدول ۴-۱۰- مقادیر ثابت مدل‌های سینتیک جذب محاسبه‌شده برای جاذب نانو ذرات اکسید منگنز ۹۶
- جدول ۴-۱۱- مقادیر ثابت مدل‌های سینتیک جذب محاسبه‌شده برای جاذب سپیولیت اصلاح‌شده ۹۷
- جدول ۴-۱۲- نتایج به‌دست‌آمده در حذف لووفلوکسازین توسط جاذب سپیولیت در دماهای متفاوت ۱۰۱
- جدول ۴-۱۳- نتایج به‌دست‌آمده در حذف لووفلوکسازین توسط جاذب سپیولیت اصلاح‌شده در دماهای متفاوت ۱۰۴
- جدول ۴-۱۴- نتایج به‌دست‌آمده در حذف لووفلوکسازین توسط جاذب نانو ذرات اکسید منگنز در دماهای متفاوت ۱۰۷
- جدول ۴-۱۵- آنالیز عنصری EDX بر حسب درصد برای جاذب‌های سپیولیت خام و اصلاح‌شده و نانو ذرات اکسید منگنز پس از جذب لووفلوکسازین ۱۱۴

فهرست اشکال

- شکل ۱-۲- راه‌های آلودگی محیط‌زیست توسط آنتی‌بیوتیک‌ها ۱۲
- شکل ۲-۲- ساختار شیمیایی لووفلوکساسین ۱۵
- شکل ۳-۲- مکانیزم‌های جذب برای جاذب‌های مختلف ۱۷
- شکل ۴-۲- شکل ساختاری کانی سپیولیت ۲۶
- شکل ۵-۲- رشته‌های طویل و در هم تابیده کانی سپیولیت در ریز نگاشت‌های میکروسکوپ الکترونی .. ۲۶
- شکل ۱-۳- روند کلی انجام آزمایشات جذب ۴۱
- شکل ۱-۴- آنالیز XRD جاذب سپیولیت ۵۱
- شکل ۲-۴- آنالیز XRD جاذب نانو ذرات اکسید منگنز ۵۱
- شکل ۳-۴- آنالیز XRD جاذب سپیولیت اصلاح شده ۵۲
- شکل ۴-۴- تصاویر SEM از سطح جاذب سپیولیت خام در بزرگنمایی‌های مختلف ۵۳
- شکل ۵-۴- تصاویر SEM از سطح جاذب نانو ذرات اکسید منگنز در بزرگنمایی‌های مختلف ۵۴
- شکل ۶-۴- تصاویر SEM از سطح جاذب سپیولیت اصلاح‌شده در بزرگنمایی‌های مختلف ۵۵
- شکل ۷-۴- آنالیز صفحه‌ای EDX و نحوه توزیع عناصر بر روی سطح جاذب سپیولیت، الف) کربن، ب) اکسیژن، ج) سیلیس و د) منگنز ۵۷
- شکل ۸-۴- آنالیز صفحه‌ای EDX و نحوه توزیع عناصر بر روی سطح جاذب نانو ذرات اکسید منگنز، الف) کربن، ب) اکسیژن، ج) سیلیس و د) منگنز ۵۸
- شکل ۹-۴- آنالیز صفحه‌ای EDX و نحوه توزیع عناصر بر روی سطح جاذب سپیولیت اصلاح‌شده، الف) کربن، ب) اکسیژن، ج) سیلیس و د) منگنز ۵۹
- شکل ۱۰-۴- نمودار سیگنال به نویز جاذب سپیولیت با آرایه L_{25} ۶۴
- شکل ۱۱-۴- نمودار سیگنال به نویز جاذب نانو ذرات اکسید منگنز با آرایه L_{25} ۶۵
- شکل ۱۲-۴- نمودار سیگنال به نویز جاذب سپیولیت اصلاح‌شده با آرایه L_{25} ۶۶
- شکل ۱۳-۴- pH_{ZPC} مربوط به جاذب‌های مورد استفاده در این تحقیق ۶۸
- شکل ۱۴-۴- تأثیر pH بر حذف لووفلوکساسین توسط جاذب‌ها الف) درصد حذف ب) ظرفیت جذب جاذب‌ها (غلظت اولیه لووفلوکساسین ۳۰ ppm، دوز جاذب ۵g/L، مدت‌زمان ۵ دقیقه و در دمای محیط معادل $25^{\circ}C$) ۷۲
- شکل ۱۵-۴- تأثیر دوز جاذب بر حذف لووفلوکساسین با غلظت اولیه ۱۰ ppm توسط جاذب‌های سپیولیت خام و اصلاح‌شده و نانو اکسید منگنز، الف) درصد حذف، ب) ظرفیت جذب جاذب‌ها ($pH=3$)، مدت‌زمان ۵ دقیقه و در دمای محیط) ۷۵

- شکل ۴-۱۶- تأثیر دوز جاذب بر حذف لووفلوکسازین با غلظت اولیه ۳۰ ppm توسط جاذب‌های سپیولیت خام و اصلاح‌شده و نانو اکسید منگنز، الف) درصد حذف، ب) ظرفیت جذب جاذب‌ها (pH = ۳)، مدت‌زمان ۵ دقیقه و در دمای محیط) ۷۶
- شکل ۴-۱۷- تأثیر دوز جاذب بر حذف لووفلوکسازین با غلظت اولیه ۵۰ ppm توسط جاذب‌های سپیولیت خام و اصلاح‌شده و نانو اکسید منگنز، الف) درصد حذف، ب) ظرفیت جذب جاذب‌ها (pH = ۳)، مدت‌زمان ۵ دقیقه و در دمای محیط) ۷۷
- شکل ۴-۱۸- تأثیر زمان تماس بر حذف لووفلوکسازین با غلظت اولیه ۱۰ ppm توسط جاذب‌های سپیولیت خام و اصلاح‌شده و نانو اکسید منگنز، الف) درصد حذف، ب) ظرفیت جذب جاذب‌ها (pH = ۳)، دوز جاذب ۵ g/L و در دمای محیط) ۷۹
- شکل ۴-۱۹- تأثیر زمان تماس بر حذف لووفلوکسازین با غلظت اولیه ۳۰ ppm توسط جاذب‌های سپیولیت خام و اصلاح‌شده و نانو اکسید منگنز، الف) درصد حذف، ب) ظرفیت جذب جاذب‌ها (pH = ۳)، دوز جاذب ۵ g/L و در دمای محیط) ۸۰
- شکل ۴-۲۰- تأثیر زمان تماس بر حذف لووفلوکسازین با غلظت اولیه ۵۰ ppm توسط جاذب‌های سپیولیت خام و اصلاح‌شده و نانو اکسید منگنز، الف) درصد حذف، ب) ظرفیت جذب جاذب‌ها (pH = ۳)، دوز جاذب ۵ g/L و در دمای محیط) ۸۱
- شکل ۴-۲۱- تأثیر دما بر حذف لووفلوکسازین با غلظت اولیه ۱۰ ppm توسط جاذب‌های سپیولیت خام و اصلاح‌شده و نانو اکسید منگنز، الف) درصد حذف، ب) ظرفیت جذب جاذب‌ها (pH = ۳)، دوز جاذب ۵ و زمان تماس ۵ دقیقه) ۸۳
- شکل ۴-۲۲- تأثیر دما بر حذف لووفلوکسازین با غلظت اولیه ۳۰ ppm توسط جاذب‌های سپیولیت خام و اصلاح‌شده و نانو اکسید منگنز، الف) درصد حذف، ب) ظرفیت جذب جاذب‌ها (pH = ۳)، دوز جاذب ۵ و زمان تماس ۵ دقیقه) ۸۴
- شکل ۴-۲۳- تأثیر دما بر حذف لووفلوکسازین با غلظت اولیه ۵۰ ppm توسط جاذب‌های سپیولیت خام و اصلاح‌شده و نانو اکسید منگنز، الف) درصد حذف، ب) ظرفیت جذب جاذب‌ها (pH = ۳)، دوز جاذب ۵ و زمان تماس ۵ دقیقه) ۸۵
- شکل ۴-۲۴- تغییرات C_e/q_e برحسب C_e به‌منظور بررسی ایزوترم جذب مدل لانگمویر ۸۶
- شکل ۴-۲۵- تغییرات $\ln(q_e)$ برحسب $\ln(C_e)$ به‌منظور بررسی ایزوترم جذب مدل فروندلیچ ۸۷
- شکل ۴-۲۶- تغییرات $\ln(q_e)$ برحسب $\varepsilon^{\wedge 2}$ به‌منظور بررسی ایزوترم جذب مدل D-R ۸۷
- شکل ۴-۲۷- مدل سینتیک مرتبه صفر برای حذف لووفلوکسازین توسط جاذب‌ها، الف) سپیولیت خام، ب) سپیولیت اصلاح‌شده، ج) نانو ذرات اکسید منگنز ۹۲
- شکل ۴-۲۸- مدل سینتیک شبه مرتبه اول برای حذف لووفلوکسازین توسط جاذب‌ها، الف) سپیولیت خام، ب) سپیولیت اصلاح‌شده، ج) نانو ذرات اکسید منگنز ۹۳

- شکل ۴-۲۹- مدل سینتیک شبه مرتبه دوم برای حذف لووفلوکسازین توسط جاذب‌ها، الف) سپیولیت خام، ب) سپیولیت اصلاح‌شده، ج) نانو ذرات اکسید منگنز ۹۵
- شکل ۴-۳۰- منحنی $\ln K_C$ برحسب $1/T$ در حذف لووفلوکسازین توسط جاذب سپیولیت در دماهای متفاوت ۱۰۲
- شکل ۴-۳۱- منحنی $\ln K_C$ برحسب $1/T$ در حذف لووفلوکسازین توسط جاذب سپیولیت اصلاح‌شده در دماهای متفاوت ۱۰۵
- شکل ۴-۳۲- منحنی $\ln K_C$ برحسب $1/T$ در حذف لووفلوکسازین توسط جاذب نانو ذرات اکسید منگنز در دماهای متفاوت ۱۰۸
- شکل ۴-۳۳- تصاویر SEM از سطح جاذب سپیولیت خام پس از جذب لووفلوکسازین در بزرگنمایی‌های مختلف ۱۱۱
- شکل ۴-۳۴- تصاویر SEM از سطح جاذب نانو ذرات اکسید منگنز پس از جذب لووفلوکسازین در بزرگنمایی‌های مختلف ۱۱۲
- شکل ۴-۳۵- تصاویر SEM از سطح جاذب سپیولیت اصلاح‌شده پس از جذب لووفلوکسازین در بزرگنمایی‌های مختلف ۱۱۳
- شکل ۴-۳۶- آنالیز صفحه‌ای EDX نحوه توزیع عناصر بر روی سطح جاذب سپیولیت خام پس از جذب لووفلوکسازین، الف) کربن، ب) اکسیژن، ج) سیلیس و د) منگنز ۱۱۵
- شکل ۴-۳۷- آنالیز صفحه‌ای EDX نحوه توزیع عناصر بر روی سطح جاذب نانو ذرات اکسید منگنز پس از جذب لووفلوکسازین، الف) کربن، ب) اکسیژن، ج) سیلیس و د) منگنز ۱۱۶
- شکل ۴-۳۸- آنالیز صفحه‌ای EDX نحوه توزیع عناصر بر روی سطح جاذب سپیولیت اصلاح‌شده پس از جذب لووفلوکسازین، الف) کربن، ب) اکسیژن، ج) سیلیس و د) منگنز ۱۱۷
- شکل ۴-۳۹- طیف FT-IR جاذب‌ها قبل از جذب لووفلوکسازین الف) سپیولیت خام، ب) نانو ذرات اکسید منگنز، ج) سپیولیت اصلاح‌شده ۱۱۹
- شکل ۴-۴۰- طیف FT-IR جاذب‌ها بعد از جذب لووفلوکسازین الف) سپیولیت خام، ب) نانو ذرات اکسید منگنز، ج) سپیولیت اصلاح‌شده ۱۲۰

فصل ۱: کلیات

۱-۱ مقدمه

در سال‌های اخیر وجود ریز آلاینده‌ها که به مقدار بسیار ناچیزی در آب وجود دارند به علت مشکلاتی که برای انسان و محیط‌زیست به وجود می‌آورند بسیار مورد توجه قرار گرفته است که به این آلاینده‌ها، آلاینده‌های نوظهور نیز می‌گویند. موضوعی 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 طبیعت حضور دارند، حتی در همین غلظت‌های اندک نیز با توجه به سمیت آن‌ها در کوتاه‌مدت و بلندمدت، باعث ایجاد اثرات نامطلوب بر سلامت انسان و محیط‌زیست می‌گردند (Klavarioti et al, ۲۰۰۹).

آنتی‌بیوتیک‌ها به‌عنوان یکی از پرمصرف‌ترین مواد دارویی، به‌طور گسترده‌ای در حوزه سلامت انسان و حیوانات استفاده می‌شوند و به‌گونه‌ای طراحی می‌شوند که به‌طور بیولوژیکی فعال بوده و اثرات خاصی داشته باشند. این ترکیبات خطرزا و پایدار بوده و محلول در آب هستند و آلودگی ایجاد می‌کنند. درصد بالایی از آنتی‌بیوتیک‌ها پس از مصرف توسط موجود زنده، به دلیل پایداری بالا، از طریق ادرار و مدفوع دفع شده و به محیط‌زیست آبی منتقل می‌شوند. این انتقال از طریق فاضلاب‌های شهری، بیمارستانی و صنعتی صورت می‌پذیرد (صیادی و همکاران، ۱۳۹۱).

تحقیقات اخیر غلظت‌های کمی از آنتی‌بیوتیک‌ها را در فاضلاب شهری، آب‌های سطحی و زیرزمینی و حتی آب شرب نشان می‌دهند. تاکنون حذف این آنتی‌بیوتیک‌ها با استفاده از روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی از جمله الکتروکواگولیشن و جذب انجام گردیده است (Abosedo Inyinbor et al, ۲۰۱۷).

تحقیقات نشان می‌دهد که روش جذب به کمک کربن فعال، از زنی و فرآیندهای غشایی می‌تواند در حذف بسیاری از ترکیبات دارویی مؤثر باشد. برخی از این روش‌ها مانند فرآیندهای غشایی به دلیل هزینه‌های بالا و شرایط دشوار نگهداری از نظر اقتصادی مقرون‌به‌صرفه نیستند و هم‌چنین نگرانی اصلی

فرآیند ازن زنی به منظور اکسیداسیون آنتی بیوتیک‌ها، امکان تبدیل این مواد به ترکیبات واسطه آلی و ترکیبات مقاوم‌تر به تجزیه است؛ بنابراین در بسیاری از موارد جذب به کمک جاذب‌های طبیعی پیشنهاد می‌گردد (دهقانی و همکاران، ۱۳۹۱).

جذب یکی از روش‌های مؤثر، ارزان و سازگار با محیط‌زیست در حذف بسیاری از آلودگی‌ها است و نانوتکنولوژی امروزه در جذب بسیاری از آلاینده‌ها از جمله فلزات سنگین و آنتی‌بیوتیک‌ها استفاده می‌شود. نانو جاذب‌ها به علت سطح ویژه بسیار بالا و توانایی بیشتر در جذب مورد توجه قرار گرفته‌اند. از جمله این تحقیقات می‌توان به موارد زیر اشاره نمود: جذب مواد دارویی در فاضلاب با استفاده از لخته سازی توسط نانو ذرات روی (Hassan et al, ۲۰۱۶)، جذب آنتی‌بیوتیک‌های تتراسایکلین از محلول‌های آبی توسط نانولوله‌های کربنی چند جداره (Xiong et al, ۲۰۱۸)، جذب آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین توسط نانو کربن متخلخل (Basheer, ۲۰۱۸)، جذب آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین توسط نانو فیبرهای کربن (Basheer, ۲۰۱۸)، جذب آنتی‌بیوتیک سولفامتوکسازول توسط نانولوله‌های کربنی (Basheer, ۲۰۱۸)، جذب اریتومایسین و تتراسایکلین توسط نانو ذرات آهن مغناطیسی (Basheer, ۲۰۱۸)، جذب آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از جاذب طبیعی دیاتومیت (Guoting et al, ۲۰۱۵).

در این پژوهش امکان استفاده از سپیولیت، نانو ذرات اکسید منگنز و سپیولیت اصلاح شده با نانو ذرات اکسید منگنز به عنوان جاذب به منظور حذف آنتی‌بیوتیک لووفلوکساسین از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته است.

۱-۲ بیان مسئله

آنتی‌بیوتیک‌ها پرمصرف‌ترین خانواده داروها به حساب می‌آید و با توجه به خصوصیات منحصر به فردی که دارند باعث ریشه‌کنی و توقف رشد میکروارگانیسم‌ها می‌شوند. میزان مصرف آنتی‌بیوتیک‌ها

روزبه‌روز در حال افزایش است. طبق برآورد سازمان بهداشت جهانی روزانه بیش از ۸۰۰۰ کیلوگرم آنتی‌بیوتیک در سراسر جهان تولید می‌شود. در ایران نیز آنتی‌بیوتیک‌ها پرمصرف‌ترین گروه دارویی کشور هستند. آنتی‌بیوتیک‌ها به‌طور کامل جذب بدن نمی‌شوند و طبق گزارش‌ها، بین ۳۰ تا ۹۰ درصد آن‌ها از طریق ادرار و مدفوع به محیط‌زیست دفع می‌شوند (Liu et al, ۲۰۱۳).

۳-۱ ضرورت انجام پژوهش

ورود آنتی‌بیوتیک‌ها به محیط‌زیست به دلایل زیر حائز اهمیت است: ۱- آلوده کردن منابع اصلی آب ۲- ایجاد ژن مقاوم در برابر آنتی‌بیوتیک ۳- ایجاد تأثیرات منفی بر باکتری‌های مهم در زیست‌بوم (از طریق نابودی یا مهار آن‌ها). استفاده بیش از حد از آنتی‌بیوتیک‌های تجویز شده در پزشکی و دامپزشکی موجب مقاوم شدن باکتری‌های بسیار خطرناک شده است که این موضوع یک خطر جدی برای تمامی انسان‌ها که در معرض این باکتری‌ها قرار می‌گیرند است. بیش‌تر آنتی‌بیوتیک‌ها محلول در آب هستند و از طریق استفاده انسان و دفع آن، استفاده برای بهبود رشد دام و دفع آن و همچنین کشاورزی وارد محیط می‌شوند. همچنین آنتی‌بیوتیک‌ها به دلیل مهار فعالیت برخی از باکتری‌های مهم ممکن است در تصفیه فاضلاب‌های شهری اختلال ایجاد کنند و مانع از راندمان با حذف بالا شوند (Costanzo et al, ۲۰۰۵).

به‌طورکلی با توجه به افزایش روزافزون مصرف آنتی‌بیوتیک‌ها، افزایش تنوع آن‌ها و آشکار شدن تأثیرات منفی حضور آن‌ها در محیط‌زیست، انجام تحقیقات باهدف حذف این گروه دارویی از محیط‌زیست، از جمله پژوهش‌های ضروری و کاربردی محسوب می‌شود.

۱-۴ اهداف پژوهش

هدف کلی از این پژوهش عبارت است از: " حذف آنتی بیوتیک لووفلوکساسین توسط فرآیند جذب از محلول‌های آبی با استفاده از نانو جاذب زیستی سپیولیت "

اهداف جزئی زیر نیز در این پژوهش دنبال می‌شوند:

۱. بررسی تأثیر پارامترهای مؤثر در میزان جذب لووفلوکساسین توسط جاذب زیستی

سپیولیت

• تأثیر pH

• تأثیر مقدار جاذب استفاده شده نسبت به کل محلول

• تأثیر مدت زمان تماس بین جاذب و محلول

• تأثیر غلظت اولیه لووفلوکساسین موجود در محلول

• تأثیر دمای محیط بر فرآیند جذب

۲. اصلاح جاذب سپیولیت و مقایسه عملکرد جاذب اصلاح شده در حذف لووفلوکساسین

۳. انجام آزمایشات جذب توسط جاذبها با استفاده از طراحی آزمایشات با روش تاگوچی و

مقایسه آنها با نتایج به دست آمده

۴. مطالعه ایزوترم‌های جذب و محاسبه ثابت‌های هر ایزوترم برای فرآیند جذب صورت گرفته

توسط جاذبها در شرایط بهینه و تفسیر فرآیند جذب

۵. مطالعه سینتیک جذب و محاسبه ثابت‌های هر سینتیک برای فرآیند جذب صورت گرفته

توسط جاذبها در شرایط بهینه

۶. مطالعه متغیرهای ترمودینامیکی و محاسبه آنتالپی استاندارد جذب سطحی، انرژی آزاد

استاندارد گیبس جذب سطحی و آنتروپی استاندارد جذب سطحی برای فرآیند جذب

صورت گرفته توسط جاذبها در شرایط بهینه و تفسیر مکانیسم فرآیند جذب

۱-۵ روش انجام پژوهش

روش انجام پژوهش حاضر به قرار زیر می‌باشد:

- مطالعه منابع کاغذی و دیجیتال و بررسی تحقیقات پیشین
- انتخاب جاذب طبیعی مناسب و بررسی اولیه قابلیت جذب و اصلاح جاذب
- خریداری مواد شیمیایی و لوازم مورد نیاز جهت انجام آزمایش بهینه‌سازی در فرآیند جذب
- انجام آزمایش‌های اولیه و یافتن مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار و بهینه‌سازی آن‌ها
- انجام آزمایش‌ها با توجه به تأثیر تغییر پارامترهای مختلف
- تجزیه و تحلیل آزمایش‌ها و سپس ترسیم گراف‌های مربوطه
- مطالعه ایزوترم جذب و سینتیک جذب در فرآیندهای انجام‌شده و آنالیز مقادیر به‌دست‌آمده برای ثابت‌های ایزوترم و سینتیک جذب
- بررسی نهایی، نتیجه‌گیری و نگارش پایان‌نامه

۱-۶ سازمان‌بندی پایان‌نامه

پژوهش حاضر به‌قرار زیر سازمان‌بندی گردیده است:

فصل اول: کلیات

در این بخش به محدودیت منابع آبی و آلودگی این منابع توسط داروها از جمله آنتی‌بیوتیک‌ها پرداخته‌شده و در ادامه اهداف تحقیق، ضرورت انجام تحقیق و روش انجام پژوهش حاضر ذکر گردیده است.

فصل دوم: مبانی نظری و مروری بر مطالعات پیشین

در این بخش به معرفی آلاینده دارویی مورد مطالعه و راه‌های انتقال آن به منابع آب شرب پرداخته شده و روش‌های مورد استفاده به‌منظور پاک‌سازی آن بیان گردیده و در ادامه به معرفی تحقیقات مشابه اشاره شده است.

- فصل سوم: مواد و روش‌ها

در این فصل مواد و روش‌های مورد استفاده در انجام آزمایش‌ها، معرفی گردیده است.

- فصل چهارم: نتایج و بحث

این بخش به بیان نتایج حاصل از آزمایش‌های جذب، آنالیزهای آزمایشگاهی به‌صورت نمودارها، گراف‌ها و تصاویر مختلف و تفسیر علمی آن‌ها اختصاص یافته است.

- فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

در این قسمت، به جمع‌بندی و نتیجه‌گیری از پژوهش حاضر پرداخته شد و همچنین پیشنهادهایی به‌منظور انجام مطالعات تکمیلی در آینده ذکر شده است.

فصل ۲ مبانی نظری و مروری بر مطالعات پیشین

۲-۱ مقدمه

میزان مصرف آنتی‌بیوتیک‌ها روز به روز در حال افزایش است. از این رو، حضور چنین ترکیبات دارویی در آب که باعث تولید ژن‌های مقاوم نسبت به آنتی‌بیوتیک‌ها می‌گردد به یکی از دغدغه‌های دانشمندان تبدیل گردیده است. آنتی‌بیوتیک‌ها به طور کامل جذب بدن نمی‌شوند و بخش عظیمی از آن‌ها از طریق ادرار و مدفوع به محیط‌زیست دفع می‌شوند. روش‌های رایج تصفیه آب و فاضلاب، راندمان بالایی جهت حذف این آلاینده‌های نوظهور از آب ندارند، از این رو تکنولوژی‌های جدید و ارزانی برای حذف این ترکیبات مورد نیاز است (Jia et al, ۲۰۱۸).

در این فصل ابتدا به معرفی آنتی‌بیوتیک‌ها و منابع ورود آن‌ها به محیط‌زیست پرداخته شده است و سپس آنتی‌بیوتیک لووفلوکسازین به عنوان آلاینده، سپیولیت خام، سپیولیت اصلاح شده و نانو ذرات اکسید منگنز به عنوان جاذب، زمینه‌های کاربردی سپیولیت و مطالعات صورت گرفته جهت حذف لووفلوکسازین از محلول آبی بیان گردیده است.

۲-۲ آنتی‌بیوتیک‌ها

طی سال‌های گذشته استفاده از مواد دارویی افزایش یافته است و از این میان، آنتی‌بیوتیک‌ها پرمصرف‌ترین خانواده داروها به حساب می‌آیند که باعث ریشه‌کنی و توقف رشد میکروارگانیسم‌ها می‌شوند. آنتی‌بیوتیک‌ها در دهه ۱۹۳۰ کشف شدند و از آن زمان، استفاده‌ی گسترده‌ای از آن‌ها در زمینه‌هایی از قبیل سلامت انسان‌ها، درمان حیوانات و رشد محصولات کشاورزی انجام شده است. آنتی‌بیوتیک‌ها یا به صورت طبیعی (توسط میکروارگانیسم‌ها) و یا به صورت مصنوعی تولید می‌شوند. اکثر آنتی‌بیوتیک‌ها به یکی از سه روش ذیل اثر می‌کنند:

✓ بیوسنتز دیواره سلول‌ها

✓ سنتز پروتئین

✓ همانندسازی و بازسازی DNA

اگرچه حضور آنتی‌بیوتیک‌ها در بسیاری از زیستگاه‌ها ثابت شده است، اما اثرات مخرب آن‌ها کمتر مورد توجه قرار گرفته است (Amsaleg and Laverman, ۲۰۱۶). با این وجود، استفاده‌ی بیش از اندازه‌ی آنتی‌بیوتیک‌ها، خیلی زود باعث ایجاد مشکلات شده و بعد از مدتی اثر آن‌ها روی باکتری‌های پاتوژنی بی‌نتیجه می‌ماند (Finley et al, ۲۰۱۳). بالأخص در آب‌های پایین دست کارخانه‌ها و صنایع داروسازی، غلظت آنتی‌بیوتیک‌ها ممکن است به چند میلی‌گرم در هر کیلوگرم رسوب نیز برسد. صنایع دارویی قبل از تخلیه فاضلاب خود به محیط‌زیست ابتدا باید آن را به درستی تصفیه کنند؛ بنابراین استفاده از روش‌های کارآمد و کم هزینه برای حذف بقایای آنتی‌بیوتیک‌ها از محیط‌زیست بسیار مهم است (Larsson, ۲۰۱۴).

۲-۳ حضور آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط‌زیست

در سال‌های اخیر، حضور آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط‌های آبی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. آلودگی آب توسط آنتی‌بیوتیک‌ها اولین بار در سال ۱۹۸۲ در انگلستان کشف شد. زمانی که ماکرولید-ها، تترا سایکلین‌ها و سولفونامیدها با غلظت $1 \mu\text{g/L}$ در رودخانه‌ای شناسایی شدند. بعد از این مورد، چندین تحقیق جهت بررسی حضور بقایای آنتی‌بیوتیک‌ها در منابع آبی انجام شد. معمولاً آنتی‌بیوتیک‌ها با غلظت‌های بسیار بالای mg/L در فاضلاب‌های صنعتی یا جریان‌های خروجی بیمارستان‌ها، غلظت‌های پایین $\mu\text{g/L}$ در فاضلاب‌های بهداشتی یا شهری و غلظت‌های در حد ng/L در آب‌های سطحی، زیرزمینی و دریاها یافت می‌شوند که همین مقدار اندک می‌تواند باعث نابودی تعادل اکولوژیکی محیط‌زیست شود. شکل ۲-۱ راه‌های آلودگی محیط‌زیست توسط آنتی‌بیوتیک‌های دامپزشکی و انسانی را نشان می‌دهد (Santos and Homem, ۲۰۱۱).

۲-۴ اثرات آنتی‌بیوتیک‌ها بر محیط‌زیست

طی بررسی‌های صورت گرفته در جهت اثرات آنتی‌بیوتیک‌ها بر محیط‌زیست درمی‌یابیم که آنتی‌بیوتیک‌ها توانایی تغییر چرخه‌های بیولوژیکی از جمله چرخه نیتروژن را دارند. علاوه بر اینکه بقایای آنتی‌بیوتیک‌ها با ایجاد ژن مقاوم تهدیدی برای انسان محسوب می‌گردد، عملکرد سلامت و محیط‌زیست را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهند. خانواده دارویی فلوروکینولون و سولفونامید، جزء خطرناک‌ترین آنتی‌بیوتیک‌ها برای محیط‌زیست محسوب می‌شوند و اثرات مخربی از جمله: تجمع نیتريت در محیط‌های آبی و یا اکسید نیتروژن (یک گاز گلخانه‌ای قوی) در اثر فرآیندهای احتمالی نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون را دارا می‌باشند (Laverman and Amsaleg, ۲۰۱۶).

۲-۵ آنتی‌بیوتیک لوفلوکسازین

فلورکینولون‌ها گروهی از داروهای سنتتیک ضد باکتری می‌باشند که امروزه به‌طور گسترده‌ای در درمان عفونت‌های باکتریایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. مکانیسم عملکرد فلورکینولون‌ها بر اساس مهار آنزیم ژیراز باکتریایی که در تکثیر و ترمیم DNA نقش دارد، می‌باشد. با مداخله در عملکرد ژیراز، فلورکینولون‌ها رشد سلولی باکتری را متوقف می‌کنند. فلورکینولون‌ها را می‌توان بر اساس فعالیت بیولوژیکی آن‌ها به ۴ دسته تقسیم کرد:

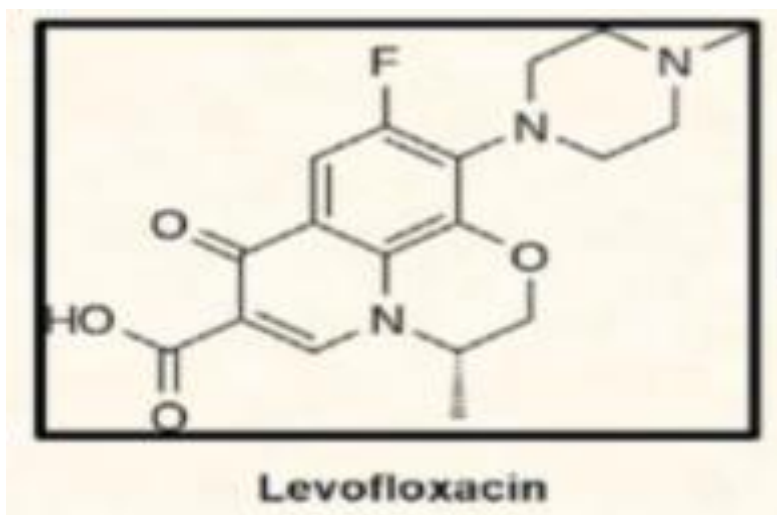
- نسل اول کینولون قدیمی مانند نالیدیکسیک اسید که فعالیت ضد میکروبی آن‌ها در برابر باکتری‌های گرم منفی هوازی بسیار عالی بوده؛ اما این گروه در برابر باکتری‌های گرم مثبت هوازی یا باکتری‌های بی‌هوازی زیاد فعال نبوده‌اند.
- نسل دوم فلورکینولون‌ها که شامل سیپروفلوکسازین و افلوکسازین بود که در درمان عفونت‌های ناشی از باکتری‌های گرم منفی مصرف می‌شود. هم‌چنین این گروه دارای اثرات متوسط بر علیه باکتری‌های گرم مثبت نیز می‌باشد.

- فلورکینولون‌های جدیدتر، یعنی نسل سوم، (مانند تمافلوکساسین، جیتا‌فلوکساسین، گریپا‌فلوکساسین و لووفلوکساسین) قدرت بیشتری در مقابل باکتری‌های گرم مثبت به‌خصوص نوموکوک‌ها داشتند. این‌ها همچنین بر روی باکتری‌های بی‌هوازی نیز به‌خوبی تأثیرگذار هستند. لووفلوکساسین دارای اثر آنتی‌باکتریال سریع و وسیع الطیف می‌باشد که برخلاف فلورکینولون‌های قدیمی‌تر نه‌تنها بر جرم‌های گرم منفی هوازی بلکه بر میکروارگانسیم‌های گرم مثبت اصلی نیز اثر می‌گذارد.

- گروه آخر این ترکیبات (از جمله جمی فلوکساسین و موکسی فلوکساسین) نسل چهارم فلورکینولون‌ها نام گرفتند؛ چراکه این دسته قدرت بالایی در مبارزه با بی‌هوازی‌ها و فعالیت بهتری در مقابل پنوموکوک‌ها داشتند.

کینولون‌ها به‌عنوان داروهای مفیدی در درمان عفونت‌های ادراری، سیستمیک و مجاری تنفسی مورد استفاده قرار می‌گیرند. قبلاً کینولون‌ها در درمان عفونت مجاری ادراری مؤثر بودند؛ اما بسیاری از داروهای جدید مثل گارنوکساسین و موکسی‌فلوکساسین برای درمان عفونت‌های مجاری تنفسی مورد استفاده قرار می‌گیرند. از سوی دیگر، مقاومت باکتریایی در برابر کینولون‌ها برای بسیاری از پاتوژن‌ها اثبات شده است و مطالعه باکتری‌های مختلف نشان می‌دهد که مقاومت در طی چند سال آینده می‌تواند افزایش و توسعه یابد. مقاومت در برابر فلوروکینولون‌ها به‌خصوص انواع قدیمی‌تر مثل سیپروفلوکساسین در حال افزایش است. این مقاومت چند دارویی موجب گردیده تلاش برای دستیابی به کینولون‌های جدید دوچندان گردد. نسل جدید کینولون‌ها باید بتوانند از یک‌سو بر مقاومت چند دارویی غلبه نمایند و از سوی دیگر دارای عوارض جانبی کمتری باشند (هداوند و همکاران، ۱۳۹۶).

ساختار شیمیایی لووفلوکساسین در شکل ۲-۲ نشان داده شده است.



شکل ۲-۲- ساختار شیمیایی لووفلوکساسین (Xiong et al, ۲۰۱۷)

۲-۶ روش‌های حذف آنتی‌بیوتیک‌ها

همان‌گونه که گفته شد فرآیندهای رایج تصفیه خانه‌های آب و فاضلاب قادر به تصفیه آلاینده‌های نوظهور نیستند؛ بنابراین باید راه‌حل‌های اقتصادی و اجرایی جدیدی را به منظور کاهش مقادیر آنتی‌بیوتیک‌های تخلیه شده به محیط‌زیست، بکار گرفت. جهت حذف ترکیبات آلی روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی مختلفی مانند اکسیداسیون شیمیایی و تجزیه بیولوژیکی (روش‌های تخریبی)، جذب، ازن زنی و فرآیندهای فتوکاتالیستی مورد استفاده قرار می‌گیرد (Santos and Homem, ۲۰۱۱).

در فرآیندهای فیزیکی، آلاینده با استفاده از یک مکانیزم فیزیکی از محیط مربوطه خارج می‌شود و از هیچ‌گونه ماده شیمیایی استفاده نمی‌شود. همچنین خصوصیات شیمیایی محیط و آلاینده تغییر نمی‌کند اما در تصفیه شیمیایی کاهش آلاینده با تغییر خواص شیمیایی محیط آبی همراه است. در این روش معمولاً با افزودن یک ماده شیمیایی به آب واکنش‌های شیمیایی صورت می‌گیرد و آلاینده تجزیه یا حذف می‌گردد (Alley, ۲۰۰۰).

روش‌های رایج حذف آنتی‌بیوتیک‌ها عبارتند از:

- ❖ کلرزنی
- ❖ ازن زنی
- ❖ فرآیند بیولوژیکی
- ❖ فرآیند غشایی
- ❖ فرآیند اکسیداسیون پیشرفته (AOP)^۱
- ❖ فرآیندهای ترکیبی
- ❖ فرآیند جذب

۲-۷ فرآیند جذب

جذب سطحی یک فرآیند تغییر فاز است که به‌طور وسیعی جهت جداسازی مواد از یک جریان (مایع یا گاز) استفاده می‌شود. این فرآیند به‌طور طبیعی در بخش‌های مختلف محیط‌زیست مشاهده می‌شود. کلی‌ترین تعریف ارائه شده از جذب سطحی عبارت است از غنی‌سازی ترکیبات شیمیایی موجود در یک جریان، در سطح یک مایع یا جامد. در تصفیه آب، جذب سطحی یک فرآیند مؤثر برای حل شونده‌های مختلف به حساب می‌آید که در آن مولکول‌ها و یون‌ها از طریق جذب، از محلول آبی حذف شده و روی سطوح جامد می‌چسبند (Fang et al, ۲۰۱۰).

فرآیند جذب آلاینده‌ها طی چهار مرحله زیر انجام می‌پذیرد:

انتقال محلول روی توده جاذب

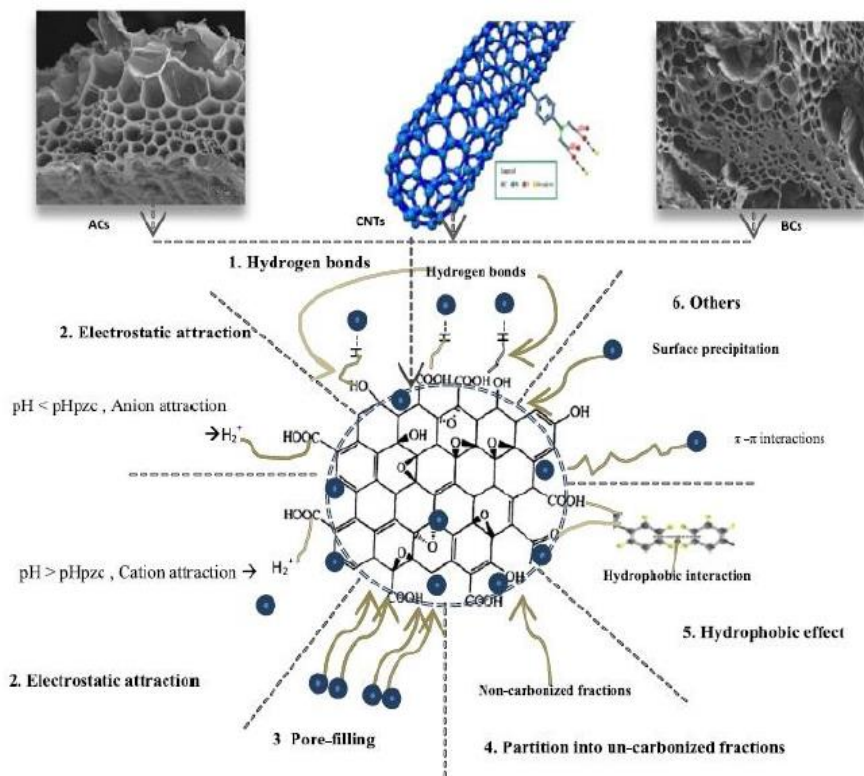
انتشار ماده جذب‌شونده در سطح جاذب

انتشار منفذی

واکنش جذب بین ماده جذب‌شونده و ساختار متخلخل جاذب (Tan et al, ۲۰۱۵).

^۱ Advanced Oxidation Processes

مکانیزم‌های متفاوت جذب برای به دام انداختن آنتی‌بیوتیک‌ها توسط جاذب‌ها در شکل ۲-۳ نشان داده شده است.



شکل ۲-۳ مکانیزم‌های جذب برای جاذب‌های مختلف (Ahmed et al, ۲۰۱۵)

جاذب ماده‌ی جامدی است که سطح مورد نیاز برای جذب را فراهم می‌کند. ماده‌ای که جذب می‌شود، ماده‌ی جذب‌شونده نامیده می‌شود. با تغییر دادن خواص فاز مایع از قبیل غلظت، دما و pH ممکن است گونه‌های جذب‌شده از سطح جاذب جدا شده و مجدد به فاز مایع برگردند. این روند معکوس فرآیند و جذب نامیده می‌شود. چون جذب سطحی یک فرآیند سطحی می‌باشد، بنابراین سطح ویژه جاذب، یک پارامتر بسیار مهم برای کیفیت جاذب محسوب می‌شود. جاذب‌های مصنوعی معمولاً موادی با تخلخل بالا با سطح ویژه حدود $10^2 - 10^3 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشند. چنین سطح ویژه‌ی بالایی ناشی از سطوح داخلی دیواره‌های حفرات می‌باشد (Worch, ۲۰۱۲).

فرآیند جذب را می‌توان به ۲ صورت جذب فیزیکی و جذب شیمیایی تقسیم کرد. زمانی که ماده‌ی جذب‌شونده با سطح جاذب واکنش دهد و پیوندهای شیمیایی و یونی بین آن‌ها ایجاد گردد، جذب از نوع شیمیایی است. نیروهای جاذبه‌ای که بین جاذب و ماده جذب‌شونده وجود دارد به پیوندهای کووالانسی تشکیل‌شده بین اتم‌ها وابسته است و از قانون کلمب تبعیت می‌کنند. مولکولی که به واسطه‌ی جذب شیمیایی جذب شده، چسبندگی بیشتری با سطح ایجاد می‌کند و به راحتی جدا نمی‌شود. فرآیند جذب فیزیکی زمانی روی می‌دهد که نیروهای جاذبه ناشی از نیروهای فیزیکی باشند و از پیوندهای کووالانسی در مرزها و جذب کلمبی مستثنی باشند.

تشخیص جذب فیزیکی و شیمیایی اغلب کار دشواری می‌باشد. نیروهای چسبندگی به وجود آمده در جذب فیزیکی به نسبت جذب شیمیایی ضعیف‌تر می‌باشند و قابلیت برگشت‌پذیری دارند، از طرفی؛ نیروهای فیزیکی در مقایسه با نیروهای شیمیایی فاصله بیش‌تری را پوشش می‌دهند (Bruch et al, ۲۰۰۷).

۲-۸ ایزوترم‌های جذب

ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و D-R از جمله ایزوترم‌های معمول مورد بررسی در فرآیند جذب می‌باشند که در ادامه به معرفی آن‌ها پرداخته می‌شود.

۲-۸-۱ ایزوترم لانگمویر

ایزوترم جذب لانگمویر به‌منظور توصیف جذب در فاز جامد_گاز بر روی کربن فعال توسعه یافت و معمولاً به‌منظور مقایسه عملکرد بین دو جاذب مختلف بکار می‌رود. در این ایزوترم فرض می‌شود که جذب تک لایه است و جذب در مکان‌های مشخصی که سطحی کاملاً مشابه و برابر دارند اتفاق

می‌افتد. در این ایزوترم هیچ‌گونه پیوند جانبی و تداخلی میان مولکول‌های جذب‌شونده حتی بر روی سطح جاذب وجود ندارد. در این مدل، جذب همگن است که در آن تمام مکان‌های جذب، تمایل برابری برای جذب دارند و ماده پس از جذب بر روی سطح جاذب ثابت مانده و جابه‌جا نمی‌شود. شکل خطی ایزوترم لانگمویر طبق رابطه ۱-۲ بیان شده است.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max}K_L} \quad (1-2)$$

در این رابطه C_e (mg/L) غلظت تعادلی، q_e (mg/g) ظرفیت جذب تعادلی، q_{max} (mg/g) حداکثر جذب و K_L (L/mg) ثابت لانگمویر می‌باشد. یک ثابت بی‌بعد که عموماً به‌عنوان ضریب تفکیک از آن یاد می‌شود و توسط وبر و چاکراورتی تعریف شده و به کمک رابطه ۲-۲ به دست می‌آید.

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

در این رابطه $K = (L/mg)$ ثابت لانگمویر و $C = (mg/L)$ غلظت اولیه می‌باشد. در این رابطه هر چه مقدار R_L کمتر باشد فرآیند جذب مطلوب‌تر خواهد بود. به‌عبارت‌دیگر در صورتی که $R_L > 1$ جذب نامطلوب، $R_L = 1$ فرآیند جذب خطی، $0 < R_L < 1$ جذب مطلوب و $R_L = 0$ جذب برگشت‌پذیر خواهد بود (Gimbert et al, ۲۰۰۸).

۲-۸-۲ ایزوترم فروندلیچ

ایزوترم فروندلیچ به‌منظور توصیف جذب غیر ایده آل و برگشت‌پذیر بکار می‌رود. این ایزوترم یک معادله تجربی است که برای توصیف جذب چندلایه مورد استفاده قرار می‌گیرد. این مدل جذب به‌منظور مشخص کردن میل ترکیبی جذب بر روی سطوح ناهمگن استفاده می‌شود. معادله فروندلیچ نشان می‌دهد که انرژی جذب پس از اتمام مراحل جذب از یک جاذب کاهش می‌یابد. فرضیه این

ایزوترم در رابطه‌ی خطی ۳-۲ نشان داده شده است (Hameed and Foo, ۲۰۱۸).

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (۳-۲)$$

در این رابطه (K_f (L/mg) نشان‌دهنده‌ی ظرفیت جذب جاذب بوده و وابسته به انرژی پیوند می‌باشد و ثابت n نیز شدت جذب جاذب می‌باشد. K_f و n ثابت‌های ایزوترم فروندلیچ هستند و به عوامل متعددی بستگی دارند. مقدار $\frac{1}{n}$ بین ۰ و ۱ بیانگر قدرت جذب و ناهمگنی سطح است به طوری که اگر مقدار $\frac{1}{n}$ برابر با ۱ باشد جذب به صورت خطی است؛ اگر مقدار آن کمتر از ۱ باشد جذب به صورت شیمیایی است؛ اگر مقدار $\frac{1}{n}$ بیشتر از ۱ باشد جذب یک واکنش فیزیکی مطلوب است و اگر $\frac{1}{n}$ نزدیک به صفر باشد بیان‌کننده سطح ناهمگن بیشتر است (Gimbert et al, ۲۰۰۸).

۳-۸-۲ ایزوترم D-R

ایزوترم D-R یک مدل تجربی است که به طور کلی برای نشان دادن مکانیزم جذب با توزیع انرژی گاوسی در سطوح ناهمگن مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ایزوترم برای محدوده‌ی متوسطی از غلظت‌های جذب مناسب است، اما در این مدل برخی مقادیر تقریبی غیرقابل قبول وجود دارد و قانون هنری را در فشار پایین پیش‌بینی نمی‌کند. در این ایزوترم فرض می‌شود که جذب به صورت چندلایه است و نیروی جذب از نوع واندروالسی است که برای جذب فیزیکی کاربرد دارد. از این فرضیه در جهت تشخیص فیزیکی یا شیمیایی بودن جذب یون‌های فلزی استفاده می‌شود (Ayawei et al, ۲۰۱۷). شکل خطی ایزوترم D-R به صورت رابطه ۴-۲ می‌باشد.

$$\ln q_e = \ln q_s - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (۴-۲)$$

در این رابطه q_e (mg/g) مقدار جاذب در حالت تعادل، q_s (mg/g) ظرفیت اشباع، $(\text{mol}^2/\text{K}^2)$ K_{DR} و ε هم ثابت های ایزوترم می باشند. انرژی آزاد جذب (E) به ازای هر مولکول ماده جذب شونده به کمک معادله ۲-۵ محاسبه می گردد.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2} K_{DR}} \quad (5-2)$$

در این رابطه K_{DR} ثابت ایزوترم می باشد. پارامتر ε را نیز می توان از رابطه ۲-۶ به دست آورد.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (6-2)$$

در این رابطه R (8.314 J/mol.K) ثابت جهانی گازها، T (K) دمای مطلق و C_e (mg/L) غلظت تعادلی جاذب می باشد (Dada et al, ۲۰۱۲).

۲-۹ سینتیک های جذب

جهت طراحی فرآیند جذب، به دلیل آنکه زمان ماند لازم جهت تکمیل فرآیند جذب بر اساس نرخ جذب آلاینده به دست می آید پیش بینی نرخ حذف آلاینده از محلول آبی ضرورت دارد (Yao et al, ۲۰۱۰). مطالعه سینتیک جذب اطلاعات مفیدی در خصوص مکانیسم جذب و سیر واکنش در اختیار ما قرار می دهد. مطالعه سینتیک واکنش شیمیایی مطالعه ای دقیق بر روی شرایط آزمایشگاهی است که بر سرعت انجام واکنش تأثیر دارد و به کمک آن می توان به زمان تعادل واکنش جذب دست پیدا کرد. در ادامه سینتیک های جذب شامل مرتبه صفر (معادله الوویچ)، شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد بررسی قرار گرفته اند (Sen Gupta and Bhattachryya, ۲۰۱۱).

۲-۹-۱ سینتیک مرتبه صفر (معادله الوویچ)

در معادله الوویچ فرض می‌شود که سطوح جامد ناهمگن بوده و واجذب اثری بر روی سینتیک جذب نمی‌گذارد و به توضیح جذب شیمیایی می‌پردازد. شکل خطی این معادله به صورت رابطه ۲-۷ می‌باشد.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (۷-۲)$$

در این رابطه q_t (mg/g) ظرفیت جذب جاذب در زمان t ، α (g/mg.min) نرخ اولیه جذب و β ثابت واجذبی می‌باشد. اگر نمودار q_t بر حسب $\ln(t)$ رسم گردد، یک خط صاف حاصل می‌گردد که ثابت‌های α و β و ضریب همبستگی R^2 از شیب خط و عرض از مبدأ نمودار به دست می‌آیند (Sen Gupta and Bhattachryya, ۲۰۱۱).

۲-۹-۲ سینتیک شبه مرتبه اول (معادله لاگرگرن)

معادله‌ی مرتبه اول در سال ۱۹۹۸ توسط لاگرگرن جهت توصیف فرآیند جذب سیستم مایع جامد که بر اساس ظرفیت جذب ماده‌ی جامد است ارائه شد. رایج‌ترین شکل خطی این معادله به صورت رابطه ۲-۸ می‌باشد.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (۸-۲)$$

در این رابطه q_e مقدار ماده‌ی جذب‌شده در واحد جرم جاذب در لحظه تعادل بر حسب (mg/g)، q_t مقدار ماده جذب‌شده در واحد جرم جاذب در لحظه t بر حسب (mg/g) است (Ho, ۲۰۰۴). چنانچه منحنی $\ln(q_e - q_t)$ بر حسب t خطی شود، شیب نمودار برابر با K_1 و عرض از مبدأ برابر $\ln q_e$ می‌باشد. در بسیاری از فرآیندهای جذب معادله لاگرگرن تنها برای ۲۰ تا ۳۰ دقیقه ابتدایی فرآیند مناسب است و برای تمام محدوده‌های زمانی نتایج درستی را گزارش نمی‌کند. در این معادله K_1

وابسته به شرایط فرآیند جذب می‌باشد و مقدار آن با افزایش غلظت اولیه کاهش می‌یابد (Sen Gupta and Bhattachryya, ۲۰۱۱).

۳-۹-۲ سینتیک شبه مرتبه دوم

مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بر این فرض است که با توجه به مکان‌های سطحی در دسترس و سرعت جذب از درجه دو می‌باشد. شکل خطی معادله‌ی شبه مرتبه دوم مطابق رابطه‌ی ۲-۹ می‌باشد.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (۲-۹)$$

که در آن، q_e مقدار ماده جذب‌شده در واحد جرم جاذب در لحظه تعادل برحسب (mg/g)، q_t مقدار ماده‌ی جذب‌شده در واحد جرم جاذب در لحظه t برحسب (mg/g) و k_2 ثابت سرعت جذب شبه مرتبه دوم برحسب (g/mg.min) است. خطی شدن منحنی t/q برحسب t ، مشخص‌کننده‌ی سینتیک شبه مرتبه دوم است. شیب و عرض از مبدأ این منحنی به ترتیب نشان‌دهنده‌ی $\frac{1}{k_2 q_e^2}$ و $\frac{1}{q_e}$ است (Ho, ۲۰۰۴).

۱۰-۲ جاذب‌ها و نانو تکنولوژی

همان‌گونه که در مطالب قبل اشاره شد روش‌های امروزی تصفیه‌خانه‌ها، قابلیت حذف آلاینده‌های نوظهور با غلظت بالا را ندارند؛ بنابراین باید به دنبال راه‌حل‌های اقتصادی و اجرایی مناسب جهت حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از محیط‌زیست بود. فرآیند جذب یکی از بهترین روش‌ها برای جداسازی انواع آلاینده‌ها از محیط محسوب می‌شوند. نانوتکنولوژی امروزه در رشته‌هایی مانند مهندسی مواد، پزشکی، داروسازی، دامپزشکی، شیمی، مهندسی مکانیک، مهندسی برق و مهندسی محیط‌زیست کاربرد فراوانی دارد. این فناوری در رشته مهندسی محیط‌زیست برای حذف آلاینده‌های خطرناک، به‌عنوان

عامل تصفیه‌کننده آب کاربرد دارد (Xu et al, ۲۰۱۲). نانو ذرات به موادی گفته می‌شود که یکی از ابعاد آن‌ها حداقل اندازه‌ای بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر داشته باشد (Gupta and Gupta, ۲۰۰۵).
خصوصیات مهم نانو ذرات عبارتند از:

✓ اندازه بسیار کوچک

✓ خاصیت مغناطیسی در برخی گونه‌ها

✓ سطح ویژه بالا

✓ دوستدار محیط‌زیست (Xu et al, ۲۰۱۲).

سطح ویژه ذرات رابطه مستقیمی با سرعت انجام واکنش جذب دارد. هرچه اندازه ذرات ریزتر باشد، سطح ویژه ذرات بیش‌تر است پس در نتیجه سرعت واکنش و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد، بنابراین ماده‌ای که به شکل نانو درمی‌آید توانایی جذب بالاتر و واکنش‌پذیری بهتری نسبت به اندازه معمولی همان ماده دارد و می‌تواند آلاینده را زودتر و بیشتر حذف کند (Zhang et al, ۲۰۰۳).

جاذب‌های مورد استفاده در فرآیندهای تصفیه انواع مختلفی دارند که اساس همه این جاذب‌ها

ظرفیت جذب بالای آن‌ها است. از جمله این جاذب‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

❖ کربن فعال

❖ نانو تیوب‌های کربن

❖ بنتونیت

❖ زئولیت‌ها

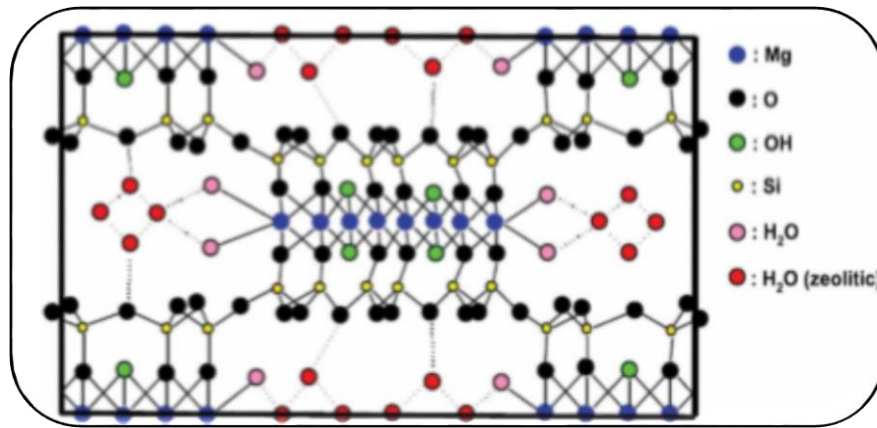
❖ بیوجار

❖ رزین‌های تبادل یون

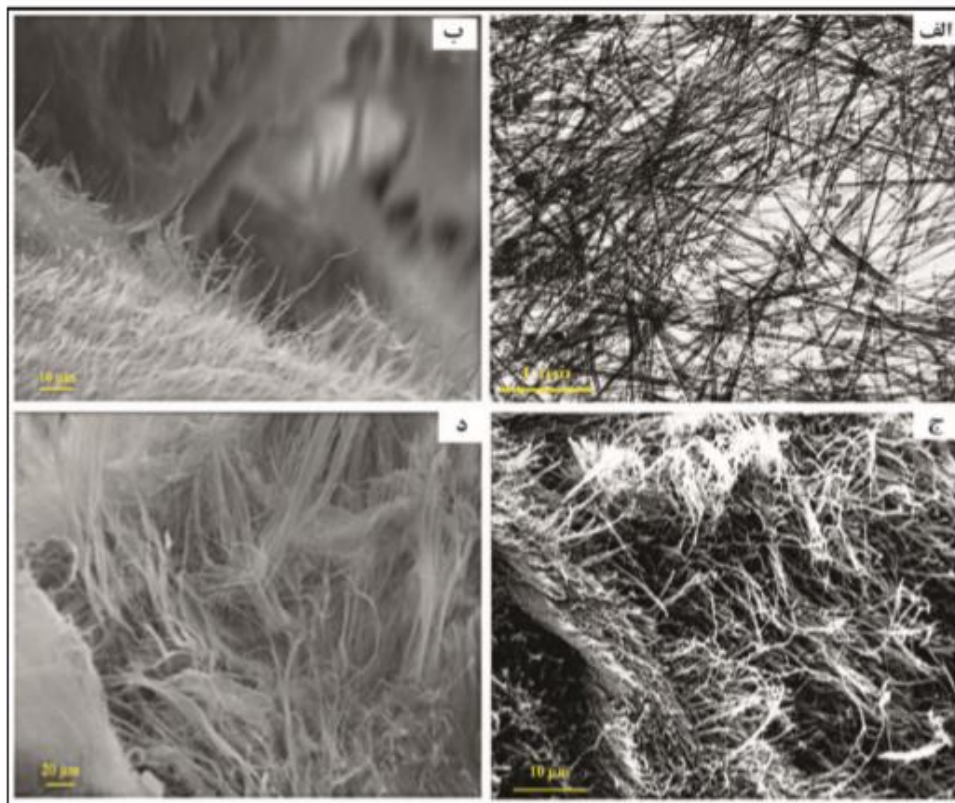
❖ سپیولیت

۲-۱۱ سپیولیت

کانی سپیولیت از کانی‌های فراوان در مناطق خشک دنیاست. بیش‌ترین فراوانی حضور این کانی در عرض‌های جغرافیایی ۳۰ تا ۴۰ درجه در نیمکره‌های شمالی و جنوبی دیده می‌شود. به دلیل ویژگی‌های ساختاری، کانی سپیولیت ویژگی‌های منحصربه‌فردی دارد که از آن میان می‌توان به تخلخل و سطح ویژه زیاد و قدرت جذب بالا اشاره کرد. فرمول ساختمانی ایده آل این کانی که از کانی‌های سیلیکاتی تری اکتاهدرال و آبدار است به صورت $Mg_8 Si_{12} O_{30} (OH)_4 (H_2O)_4 \cdot 8H_2O$ می‌باشد. هر واحد ساختمانی در این کانی از دو صفحه چهاروجهی در اطراف (Tetrahedral) و یک صفحه هشت‌وجهی غنی از منیزیم (Octahedral) در مرکز تشکیل شده است. جایگزینی هم شکل سیلیسیم به وسیله یون‌های آلومینیم در لایه‌های چهاروجهی این کانی، با ایجاد بار منفی مکان‌های مناسبی را برای جذب کاتیون‌ها به وجود آورده است. همچنین به دلیل ناپیوستگی صفحات سیلیکاتی بیرونی تعداد قابل توجهی گروه‌های عامل سیلانول (Si-OH) در سطح این کانی دیده می‌شود. سپیولیت همچنین از کانی‌های مهم صنعتی است. از مهم‌ترین استفاده‌های این کانی می‌توان به تهیه گل‌های حفاری، رنگ‌ها، شوینده‌های مایع، چسب‌ها، مواد براق‌کننده اتومبیل، لوازم آرایشی و بهداشتی، جاذب‌های کف ساختمان و مواد تمیزکننده‌ی آلودگی‌های نفتی اشاره کرد. کانی‌هایی مانند پالیگورسکیت، سپیولیت و اسمکتیت‌ها سطوح ویژه داخلی نیز دارند و میزان سطح ویژه در آن‌ها به مراتب بیشتر از دیگر کانی‌ها است. در همین ارتباط سطح ویژه کانی سپیولیت از میزان گزارش شده برای پالیگورسکیت بیشتر بوده و از ۲۳۰ تا ۳۸۰ مترمربع در هر گرم کانی تغییر می‌کند (حجتی و خادمی، ۱۳۹۲). ساختار کانی سپیولیت در شکل‌های ۲-۴ و ۲-۵ نشان داده شده است (Gaber et al, ۲۰۱۷).



شکل ۲-۴- شکل ساختاری کانی سپیولیت (Gaber et al, ۲۰۱۷)



شکل ۲-۵- رشته‌های طویل و در هم تابیده کانی سپیولیت در ریز نگاشت‌های میکروسکوپ الکترونی

(حجتی و خادمی، ۱۳۹۲)

۲-۱۲ استفاده از سپیولیت در حذف آلاینده‌های مختلف

تاکنون در تحقیقات بسیاری از جاذب سپیولیت برای حذف آلاینده‌های مختلف استفاده شده است که در ادامه برخی از آن‌ها به‌طور مختصر بیان شده‌اند.

ازکان^۱ و صفا ازکان^۲ در سال ۲۰۰۵ از جاذب سپیولیت اصلاح‌شده با سورفکتانت جهت حذف اسید قرمز ۵۷ از محلول آبی استفاده کردند. در این تحقیق فرآیند جذب از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت کرد و ایزوترم فروندلیچ ایزوترم غالب در فرآیند جذب گزارش شد (Ozcan and Safa ozcan, ۲۰۰۵).

در مطالعه‌ای دیگر به بررسی حذف آسترژون قرمز^۳ و سیریوس آبی^۴ از محلول آبی توسط سپیولیت پرداخته شد. در این تحقیق سپیولیت ظرفیت جذب بالا را برای آسترژون قرمز نشان داد. ظرفیت جذب بین ۵۲/۲ میلی‌گرم بر گرم (برای $C_0 = 65 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 2$ و $T = 40^\circ \text{C}$) و ۱۱۲ میلی‌گرم بر گرم (برای $C_0 = 175 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 8$ و $T = 40^\circ \text{C}$) بدست آمد (Santos and Boaventora, ۲۰۰۸).

در تحقیقی از الیاف سپیولیت فعال شده با اسید با گروه‌های آمین با استفاده از (۳-آمینوپروپیل) تری اتوکسیلان، نانو فیبرهای ترکیبی ارگانیک ($\text{NH}_2\text{-ASEP}$) را تولید کردند. این نانو فیبرهای ترکیبی ارگانیک ظرفیت جذب بالایی را برای رنگ قرمز (۵۲۲ میلی‌گرم بر گرم در $\text{pH} = 8$, 25°C)، زمان تعادل جذب پایین (۱۰ دقیقه) و قابلیت بازتولید بالا دارند. در این تحقیق فرآیند جذب از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت کرد و ایزوترم لانگمویر، ایزوترم غالب در فرآیند جذب گزارش شد (Zhang et al, ۲۰۱۸).

^۱ Ozcan

^۲ Safa Ozcan

^۳ Astrazon Red

^۴ Sirius Blue

گابر^۱ و همکاران حذف متیل اتیل آمین صنعتی با استفاده از سپیولیت را مورد بررسی قرار دادند. در شرایط بهینه pH برابر با ۱۰/۵۴، غلظت اولیه ۱/۴۱۷ mg/L، دوز جاذب ۰/۲ g/L و دمای بهینه ۳۱۸ K[°] بیشترین مقدار حذف (۰/۷۵) اتفاق افتاد. نتایج نشان داد ایزوترم واکنش با ایزوترم فروندلیچ مطابقت دارد و سینتیک واکنش از نوع مرتبه دوم می‌باشد و هم‌چنین واکنش از نوع گرماگیر بوده است (Gaber et al, ۲۰۱۷).

حذف اسید آبی ۲۵ و متیلن بلو از محلول آبی به‌وسیله سپیولیت طبیعی توسط هان و همکاران مورد مطالعه قرار گرفت. حداکثر حذف اسید بلو ۲۵ در pH برابر با ۳، غلظت اولیه ۲۵۰ mg/L و زمان تماس ۶۰ تا ۹۰ دقیقه حاصل شد. هم‌چنین حداکثر حذف متیلن بلو در pH برابر با ۹، غلظت اولیه ۲۵۰ mg/L و زمان تماس ۶۰ تا ۹۰ دقیقه حاصل شد. مدل ایزوترم جذب نیز با مدل ایزوترم لانگمویر مطابقت داشت و سینتیک جذب از نوع مرتبه دوم بود. هم‌چنین واکنش از نوع گرماگیر گزارش گردید (Han et al, ۲۰۱۳).

حذف اکسی‌تتراسایکلین در محلول‌های آبی به‌وسیله سپیولیت و سپیولیت اصلاح شده با سورفکتانت‌های آنیونی و کاتیونی با استفاده از روش جذب مورد مطالعه قرار گرفت. در این تحقیق پارامترهای pH، غلظت اولیه، مدت زمان تماس، دوز جاذب و دما مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط بهینه، pH معادل ۶، غلظت اولیه ۵۰ mg/L و مدت‌زمان تماس ۲۴ ساعت، دوز جاذب ۱ g/L و دمای ۳۰ °C بیشترین مقدار حذف گزارش شد. نتایج نشان داد ایزوترم واکنش با ایزوترم لانگمویر مطابقت داشته و سینتیک واکنش از نوع مرتبه دوم می‌باشد و هم‌چنین فرآیند جذب گرماگیر بوده است (Wu et al, ۲۰۱۹).

در پژوهشی حذف سرب از محلول‌های آبی با استفاده از سپیولیت طبیعی ایران مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که سینتیک واکنش از نوع مرتبه دوم می‌باشد. هم‌چنین نتایج نشان داد که افزایش زمان تماس، کاهش دمای واکنش از ۴۰ به ۲۰ درجه سانتی‌گراد، افزایش pH از ۳ به ۹،

افزایش مقدار جاذب از ۲ به ۱۶ گرم در لیتر و اعمال پیش تیمار حرارتی ۲۵۰ درجه سانتی گراد بر روی کانی سپیولیت باعث افزایش راندمان حذف سرب از محلول‌های مورد نظر می‌شود (شریفی پور و همکاران، ۱۳۹۳).

دونمز و همکاران به بررسی حذف مس از نمونه‌های آبی توسط سپیولیت طبیعی به‌عنوان جاذب پرداختند. در این تحقیق شرایط بهینه pH برابر با ۵، غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L، دوز جاذب ۱ g/L و دمای ۲۰ °C لحاظ شد. نتایج نشان داد که فرآیند جذب به صورت تک لایه بوده و با ایزوترم جذب، مدل لانگمویر تطابق داشت. سینتیک جذب بیش‌ترین تطابق را با سینتیک مرتبه دوم داشته و واکنش از نوع گرماگیر بوده است (Donmez et al, ۲۰۱۴).

۲-۱۳ استفاده از نانو اکسید منگنز در حذف آلاینده‌های

مختلف

امروزه اکسیدهای منگنز به دلیل داشتن سطح ویژه‌ی بسیار بالا (حدود ۵۰۰-۳۰۰ m²/g) جاذب‌های کارآمد و قوی برای جذب یون‌های فلزی گزارش شده‌اند (Gheju et al, ۲۰۱۶). مقادیر سطح ویژه‌ی بالاتری (>۵۰۰ m²/g) برای اکسیدهای منگنز گزارش شده است. در حالی که حداکثر سطح نظری موجود برای اکسید منگنز، ۷۴۶ m²/g برآورد شده است. در دهه‌های اخیر علاقه‌ی زیادی برای استفاده از اکسید منگنز به‌عنوان جاذب برای از بین بردن فلزات مختلف از سیستم‌های آبی به وجود آمده است. علاوه بر این، نانو اکسید منگنز به علت سطح ویژه‌ی بسیار بالاتر نسبت به اکسید منگنز تعداد بیشتری گروه هیدروکسیل واکنشی در سطح دارد که منجر به جذب بالای یون‌های فلزات سنگین می‌شود (Zhou et al, ۲۰۱۷).

دنگ و همکاران در سال ۲۰۱۰ از اکسید منگنز در جهت حذف سرب و کادمیوم استفاده کردند. نتایج نشان داد که در دوز بالاتر از ۰/۶ gr/L، هر دو عنصر سرب و کادمیوم در pH معادل ۵-۶ حذف

می‌شوند. مدل ایزوترم جذب بیش‌ترین تطابق را با مدل لانگمویر داشته و ماکزیمم ظرفیت جذب برای سرب معادل $80/64 \text{ mg/g}$ و برای کادمیوم برابر با $21/45 \text{ mg/g}$ به دست آمد. هم‌چنین سینتیک واکنش از نوع مرتبه اول بوده است (Dong et al, 2010).

در پژوهشی حذف مس از محلول آبی توسط کامپوزیت بیوچار نانو اکسید منگنز مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب کامپوزیت بیوچار نانو اکسید منگنز با افزایش pH از 3 به 6 افزایش می‌یابد که این ظرفیت جذب از ظرفیت جذب بیوچار یا نانو اکسید منگنز به‌تنهایی بسیار بیش‌تر است. حداکثر ظرفیت جذب کامپوزیت بیوچار نانو اکسید منگنز برابر با $142/02 \text{ mg/g}$ گزارش شد درحالی‌که حداکثر ظرفیت جذب بیوچار معادل $28/88 \text{ mg/g}$ و جاذب نانو اکسید منگنز برابر $93/91 \text{ mg/g}$ به دست آمد. فرآیند کمپلکس‌سازی فرآیند غالب در جذب بوده است و سینتیک واکنش بیش‌ترین تطابق را با مرتبه دوم دارد و هم‌چنین جذب از نوع گرماگیر بوده است (Zhou et al, 2017).

حذف کروم از محلول آبی به‌وسیله اکسید منگنز توسط غجو و همکاران مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که نرخ واکنش در 3 تا 5 دقیقه ابتدایی بالا بوده و بعد از 1 ساعت به تعادل می‌رسد. هم‌چنین در شرایط بهینه pH برابر با 5/9 و دمای محیط برابر با 8 گزارش شد. حداکثر ظرفیت جذب در شرایط pH معادل 5/9 و دمای محیط برابر با 20°C مقدار $0/83 \text{ mg/g}$ به دست آمد و هم‌چنین سینتیک واکنش از نوع مرتبه دوم می‌باشد (Gheju et al, 2016).

ژانگ و همکاران مکانیزم حذف جیوه با استفاده از جاذب اکسید منگنز را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که جذب جیوه به وسیله‌ی اکسید منگنز از نوع جذب شیمیایی بوده است و واکنش به‌شدت گرماگیر است (Zhang et al, 2014).

ژی لیانگ و همکاران به بررسی حذف کادمیوم توسط رزین همراه با اکسید منگنز پرداختند. نتایج نشان داد که کادمیوم در pH معادل 3-8 کاملاً حذف شد. در این پژوهش شرایط بهینه pH برابر با 5/5، دما 25°C ، حجم محلول 100 ml، زمان تماس 24 ساعت و غلظت اولیه کادمیوم معادل mg/L

۱ لحاظ شد. همچنین حداکثر ظرفیت جذب مورد نظر ۷۷/۸۸ mg/g گزارش شد. فرآیند جذب بیشترین تطابق را با مدل لانگمویر داشته و سینتیک از نوع مرتبه اول می‌باشد (Zhi- Liang et al, ۲۰۰۷).

تاکنون تحقیقی در ارتباط با حذف آنتی‌بیوتیک لووفلوکساسین توسط نانو سپیولیت خام، سپیولیت اصلاح شده با نانو اکسید منگنز و ذرات نانو اکسید منگنز انجام نشده است که هدف تحقیق حاضر می‌باشد.

۲-۱۴ حذف لووفلوکساسین از محلول آبی توسط جاذب‌ها

در این بخش به بیان جاذب‌هایی که تاکنون برای حذف آنتی‌بیوتیک لووفلوکساسین از آب مورد استفاده قرار گرفته‌اند پرداخته شده است.

دنگ^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۶ از جاذب اکسید گرافین جهت حذف سرب و لووفلوکساسین استفاده کردند. بر اساس نتایج ایزوترم جذب از لانگمویر پیروی می‌کرد و یافته‌ها نشان می‌دهد که GO^۲ یک نانو ذره امیدوارکننده است که می‌تواند به‌عنوان یک فیلتر برای تصفیه آب برای حذف عناصر فلزی خطرناک و آلاینده‌های در حال ظهور مورد استفاده قرار گیرد (Dong et al, ۲۰۱۶).

در مطالعه‌ی دیگری به بررسی حذف آنتی‌بیوتیک لووفلوکساسین از محلول آبی توسط اکسید منگنز پرداخته شد. نتایج این تحقیق نشان داد که اکسید منگنز توانایی جذب آنتی‌بیوتیک لووفلوکساسین را تا ۹۱٪ در یک بازه‌ی ۳۵ روزه دارد. نتایج نشان داد که سمیت نسبی در پاسخ به درمان با اکسید منگنز به‌طور قابل توجهی کاهش یافته است که نقش مهمی در ضعف طبیعی دارو در رسوب در خاک دارد (Li et al, ۲۰۱۵).

^۱ Dong

^۲ Graphene oxide

در تحقیقی از Fe-P-Mt^۱ به منظور حذف آنتی‌بیوتیک لووفلوکساسین از محلول آبی استفاده گردید. بر اساس نتایج به دست آمده مشاهده شد که داده‌های حاصل از آزمایشات از ایزوترم لانگمویر با ظرفیت جذب حداکثر ۴۸/۶۱ mg/g در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد تبعیت می‌کردند و سینتیک جذب شبه مرتبه دوم بود (Liu et al, ۲۰۱۵).

در تحقیقی که یی^۲ و همکاران در سال ۲۰۱۶ انجام دادند از بیوچارهای^۳ مشتق شده از پیرولیز^۴ چوب درخت کاج که با تری کلرید سریم اصلاح شده بود برای جذب لووفلوکساسین استفاده کردند. جذب به خوبی با مدل سینتیکی شبه دوم مطابقت داشت. هر دو مدل لانگمویر و فروندلیچ ایزوترم جذب را توصیه می‌کنند (Yi et al, ۲۰۱۶).

در تحقیق انجام شده توسط ژاو^۵ و همکاران در سال ۲۰۱۸، جذب لووفلوکساسین بر روی چهار نوع زنجیره‌های مینرال Mg ساخته شده از طریق پیرولیز حرارتی از تراشه‌های چوب پیش ساخته شده با MgSO_۴ مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق تعادل جذب از ایزوترم فروندلیچ تبعیت کرد و سینتیک جذب شبه مرتبه دوم بود (Zhao et al, ۲۰۱۸).

حذف لووفلوکساسین از محلول آبی به وسیله جاذب بیوچار آهن منگنز توسط ژیانگ و همکاران در سال ۲۰۱۹ مورد مطالعه قرار گرفت. در این پژوهش شرایط بهینه جذب، pH برابر با ۵، غلظت اولیه لووفلوکساسین معادل ۱۰۰ mg/L، دوز جاذب ۰/۱ g/L و دمای ۲۵ °C بدست آمد. نتایج نشان داد ایزوترم واکنش با ایزوترم فروندلیچ مطابقت دارد و سینتیک واکنش از نوع مرتبه دوم می‌باشد (Xiang et al, ۲۰۱۹).

حذف لووفلوکساسین از محلول‌های آبی به وسیله نانو ذرات مغناطیسی قابل استفاده مجدد با استفاده از روش جذب توسط الجباری و همکاران در سال ۲۰۱۹ مورد مطالعه قرار گرفت. در شرایط

^۱ Fe-pillared montmorillonite

^۲ Yi

^۳ Biochar

^۴ Pyrolysis

^۵ Zhao

بهینه، pH برابر با ۶/۵، غلظت اولیه لووفلوکسازین ۲۰ mg/L، زمان تماس ۲۴۰ دقیقه و دمای بهینه ۲۹۸ K° بیشترین مقدار حذف اتفاق افتاد. مدل ایزوترم جذب با مدل ایزوترم لانگمویر مطابقت داشت و سینتیک جذب از نوع مرتبه دوم بود و هم‌چنین فرآیند جذب گرماده گزارش گردید (Al-Jabari et al, ۲۰۱۹).

در پژوهشی حذف لووفلوکسازین از محلول‌های آبی با استفاده از بسترهای سیلیکاتی مزو متخلخل اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط بهینه، pH معادل ۸/۵، غلظت اولیه لووفلوکسازین ۱۱۹/۸ mg/L، دمای بهینه ۳۱/۶ °C و دوز جذب ۱ g/L بیشترین مقدار حذف گزارش شد. نتایج نشان داد سینتیک واکنش از نوع مرتبه دوم می‌باشد و هم‌چنین واکنش از نوع گرماده می‌باشد (Jin et al, ۲۰۱۶).

۲-۱۵ بهینه‌سازی به روش تاگوچی

از طرح آماری آزمایش به‌منظور طراحی آزمایشات استفاده می‌شود. در شرایط مختلف آزمایش یک روش آماری به نام تاگوچی معرفی می‌گردد که توسط تاگوچی پیشنهاد و تأسیس شد. این روش خاص معمولاً با هدف بهینه‌سازی متغیرهای طراحی با ۵ مزیت اصلی استفاده می‌شود که عبارت‌اند از:

❖ کاهش قابل توجه زمان انجام آزمایشات

❖ به حداقل رساندن هزینه انجام آزمایشات

❖ امکان بررسی میزان تأثیرگذاری پارامترها

❖ امکان تحلیل سیگنال به نویز

❖ تعیین سطوح بهینه از سطوح انتخابی

انتخاب فاکتورهای کنترل و تأثیرگذار در آزمایش، مرحله‌ی بسیار مهمی برای استفاده از روش تاگوچی است. مراحل اجرای روش تاگوچی با در نظر گرفتن جزئیات، به ترتیب اهمیت به این قرار

است:

✓ معرفی عوامل مؤثر در واکنش

✓ تعداد آزمایشات مورد نیاز: عوامل مؤثر را مشخص کرده و برای هر کدام چند حالت در نظر

گرفته می‌شود که با توجه به آن تعداد آزمایش‌ها مشخص می‌شود.

✓ تحلیل جواب‌ها: برای تحلیل آزمایش از نسبت سیگنال به نویز (S/N) استفاده شد که یکی

از موارد زیر می‌باشد: ۱- مقدار کمتر بهتر است. ۲- مقدار اسمی بهترین است. ۳- مقدار

بیشتر بهتر است.

✓ ارزیابی شرایط بهینه: با انجام آزمایشات طبق بهینه‌هایی که با روش تاگوچی به دست

آورده شد، می‌توان یافت که آیا بهینه‌های تعیین شده بازدهی مطلوب را دارد یا نه.

در آزمایشات حذف به دلیل در نظر گرفتن میزان حذف آلاینده از محیط گزینه مقدار بیشتر بهتر

است، نسبت سیگنال به نویز بیشتر انتخاب می‌شود به علت اینکه حداکثر میزان حذف آلاینده مدنظر

است. نسبت سیگنال به نویز با استفاده از معادله ۲-۱۰ محاسبه می‌گردد (Bikash Ghosh and

(Kumar Mondal, ۲۰۱۸).

$$\frac{S}{N} = -10 \log_{10} \left(\frac{1}{2} \sum \left(\frac{1}{PRE_i} \right) \right) \quad (10-2)$$

PRE_i : نتایج اندازه‌گیری‌ها است.

S/N: نسبت سیگنال به نویز

۲-۱۶ طراحی آزمایشات حذف آلاینده‌های مختلف با استفاده

از روش بهینه‌سازی تاگوچی

در تحقیقی بیکاش غوش و کومار موندال حذف فلوراید با استفاده از خاکستر پوست درخت

اکالیپتوس را به کمک روش تاگوچی بهینه‌سازی کردند. فاکتورهای این آزمایش pH بین ۲ تا ۹، مدت

زمان تماس ۵ الی ۳۰ دقیقه، غلظت اولیه ۵-۵۰ mg/L، دوز جاذب ۵۰ ml g/۰.۵-۰/۲ و دمای ۲۷

تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شد. بهترین شرایطی که در بهینه‌سازی تاگوچی برای جذب فلوراید تعیین گردید شامل غلظت اولیه ۵۰ mg/L، pH=۲، دوز جاذب ۵۰ ml / ۰/۱ g، زمان تماس ۳۰ دقیقه و دمای ۲۷ درجه سانتی‌گراد می‌گردد. نتایج نشان داد که ایزوترم واکنش با ایزوترم فروندلیچ مطابقت دارد و سینتیک واکنش از نوع مرتبه اول است و هم‌چنین واکنش از نوع گرماده بوده است (Bikash Ghosh and Kumar Mondal, ۲۰۱۸).

حذف بنزن استیک اسید از محلول آبی به‌وسیله نانو ذرات کلسیم اکسید با روش تاگوچی توسط مادن و ویس وار بهینه‌سازی شد. پارامترهای طراحی شامل: مدت‌زمان تماس ۵ الی ۶۰ دقیقه، غلظت اولیه ۱۳/۴۷-۶/۸ g/L و دوز جاذب ۰/۰۳-۰/۰۸ g بوده است. شرایط بهینه تعیین‌شده در تاگوچی عبارت است از: دوز جاذب ۰/۰۳ g، غلظت اولیه ۶/۸ g/L و مدت‌زمان تماس ۳۰ دقیقه. در این پژوهش مدل ایزوترم جذب بیش‌ترین تطابق را با مدل ایزوترم لانگمویر داشت (Madan and Wase war, ۲۰۱۷).

در پژوهشی حذف قرمز کنگو از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب‌های زیستی برگ درخت نخل، کاج و زیتون به کمک روش طراحی تاگوچی مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای انتخاب شده در این آزمایش شامل: pH بین ۴ تا ۱۰، مدت‌زمان تماس ۵ الی ۸۵ دقیقه، غلظت اولیه ۲۵۰-۵۰ mg/L، دوز جاذب ۲ تا ۱۰ گرم بر لیتر و نوع جاذب برگ درخت نخل، کاج و زیتون می‌باشد. درصد تأثیرگذاری فاکتورهای غلظت اولیه، دوز جاذب، نوع جاذب مورد‌استفاده و زمان تماس به‌منظور حذف آلاینده به ترتیب برابر ۶۱/۷۲٪، ۳۲/۹۹٪، ۲/۲۵٪ و ۱/۱۸٪ بوده است. شرایط بهینه مشخص شده در تاگوچی عبارت است از: غلظت اولیه ۵۰ mg/L، pH معادل ۷، دوز جاذب ۱۰ g/L، زمان تماس ۸۵ دقیقه و جاذب برگ درخت زیتون. هم‌چنین سینتیک واکنش بیش‌ترین تطابق را با مرتبه دوم دارد (Berkane et al, ۲۰۱۹).

حذف متیلن بلو از محلول آبی به‌وسیله هیدروژل نانو کامپوزیتی مونت موریلونیت پنی وینیل الکل با استفاده از روش جذب و بهینه‌سازی به روش تاگوچی توسط روفگری نژاد و همکاران در سال

۲۰۱۹ مورد مطالعه قرار گرفت. فاکتورهای انتخاب شده در این آزمایش شامل: pH بین ۳ تا ۱۱، غلظت اولیه متیلن بلو ۲۰-۵ mg/L و دمای محیط ۵ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. شرایط بهینه گزارش شده در تاگوچی عبارت است از: غلظت اولیه ۵ mg/L، pH معادل ۹ و دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد. نرخ تأثیرگذاری فاکتورهای ذکر شده به ترتیب شامل: دما، غلظت اولیه متیلن بلو و pH گزارش گردید (Roufegari- Nejjhad et al, ۲۰۱۹).

مصطفی و همکاران به بررسی حذف آرسنیک از آب آشامیدنی توسط پلیمر مصنوعی به‌عنوان جاذب با استفاده از طراحی آزمایش تاگوچی پرداختند. پارامترهای اصلی این آزمایش عبارتند از: pH بین ۲ تا ۱۰، مدت‌زمان تماس ۲۵ الی ۱۲۰ دقیقه، سرعت لرزاننده ۱۰۰ تا ۲۰۰ rpm و دمای محیط ۲۰ تا ۷۵ درجه سانتی‌گراد. شرایط بهینه که با استفاده از طراحی آزمایشات با روش تاگوچی برای حذف آرسنیک در این تحقیق بیان گردید شامل: pH معادل ۷، مدت زمان ۳۰ دقیقه، دمای ۲۵ درجه و سرعت لرزاننده ۱۰۰ rpm می‌باشد. طبق نتایج ایزوترم واکنش با مدل ایزوترم لانگمویر مطابقت دارد و سینتیک مرتبه دوم است و هم‌چنین واکنش جذب گرماگیر بوده است (Mustafai et al, ۲۰۱۸).

فصل ۳ مواد و روش ها

۱-۳ مقدمه

انتخاب، تهیه و آماده‌سازی جاذب مناسب و به‌کارگیری روند صحیح در آزمایشات، برای دستیابی به اهداف کلی پژوهش امری ضروری می‌باشد. در این بخش به معرفی مواد مورد استفاده، روند کلی اصلاح جاذب، روند کلی آزمایشات مراحل بهینه‌سازی جذب لووفلوکسازین توسط سه جاذب سپیولیت خام و اصلاح شده توسط نانو اکسید منگنز و نانو اکسید منگنز، محاسبات صورت گرفته برای به دست آوردن نتایج حاصل از آزمایش، آنالیزهای صورت گرفته بر روی جاذب قبل و بعد از اصلاح و قبل و بعد از انجام آزمایش جذب پرداخته شده است. به‌منظور افزایش اطمینان، کاهش خطای آزمایش و افزایش قابلیت تکرار در آزمایش‌ها تمامی آزمایش‌های انجام شده به صورت سه‌تایی و یا Triplicate انجام گردید.

۲-۳ مواد

مواد مورد استفاده در تحقیق حاضر به قرار زیر می‌باشد:

- ❖ رس سپیولیت: تهیه شده از معدن الیاتو فریمان
- ❖ لووفلوکسازین: تهیه شده از شرکت داروسازی تاوانکس
- ❖ پتاسیم پرمنگنات: خریداری شده از کمپانی مرک آلمان
- ❖ هیدروکلریک اسید: خریداری شده از کمپانی مرک آلمان
- ❖ سدیم هیدروکسید: خریداری شده از کمپانی مرک آلمان
- ❖ آب دیونیزه ۳ بار 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 بوده است. 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 ذرات رس سپیولیت به صورت خام به منظور حذف آنتی‌بیوتیک لووفلوکساسین استفاده نشده است.

۳-۳-۲ روش تهیه نانو ذرات اکسید منگنز و اصلاح سپیولیت به وسیله نانو ذرات اکسید منگنز

هدف از این تحقیق، بررسی استفاده از جاذب سپیولیت برای حذف آنتی‌بیوتیک لووفلوکساسین در شرایط مختلف مؤثر بر فرآیند جذب است به نحوی که بیشترین ظرفیت جذب برای جاذب مورد نظر حاصل شود. به همین منظور با استفاده از ذرات اکسید منگنز عملیات اصلاح بر روی جاذب صورت گرفت تا سپیولیت پوشیده شده توسط اکسید منگنز حاصل گردد. جهت اصلاح جاذب ابتدا محلول ۰/۱ مولار پتاسیم پرمنگنات تهیه گردید. سپس ۱ گرم سپیولیت با ۱۰ میلی‌لیتر 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 (Dang et al., ۲۰۱۳).

شایان ذکر می‌باشد که کلیه مراحل ذکر شده جهت تهیه نانو ذرات اکسید منگنز در غیاب

سپولیت صورت پذیرفت.

۳-۳-۳ روش اندازه‌گیری غلظت لووفلوکسازین

در این تحقیق غلظت لووفلوکسازین با استفاده از روش اسپکتروفوتومتری اندازه‌گیری گردید. غلظت لووفلوکسازین توسط دستگاه (HACH مدل DR۶۰۰۰) در طول موج ۲۹۳ نانومتر برای ۴/۲ pH < و طول موج ۲۸۷ نانومتر برای ۵/۲ pH > قرائت گردید (Liu et al., ۲۰۱۵).

۳-۴ روند کلی انجام آزمایشات جذب و مراحل بهینه‌سازی

جهت ساخت محلول آبی لووفلوکسازین با غلظت معین، مقدار مشخصی از پودر لووفلوکسازین با آب ۳ بار تقطیر دیونیزه به حجم مورد نظر رسانده شد. کلیه آزمایشات در سیستم ناپیوسته صورت گرفت. متناسب با هر مرحله از بهینه‌سازی جهت دستیابی به بیشینه ظرفیت جذب جاذب، نمونه‌ها با مشخصات مورد نظر (pH، دمای محیط، دوز جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه لووفلوکسازین در محلول) در ظروف مخصوص قرار داده شده و پس از افزودن جاذب جهت انجام فرآیند جذب بر روی لرزاننده با سرعت مشخص قرار داده شدند. پس از گذشت زمان تماس مورد نظر به منظور جداسازی جاذب، نمونه‌ها به مدت ۲۰ دقیقه داخل سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه قرار داده شدند. محلول رویی با استفاده از پیپت از نمونه جدا گردید و غلظت لووفلوکسازین در محلول به منظور محاسبه میزان لووفلوکسازین حذف شده به کمک دستگاه HACH مدل DR۶۰۰۰ اندازه‌گیری گردید. خلاصه روند کلی آزمایش در شکل ۱-۳ نشان داده شده است.



شکل ۳-۱- روند کلی انجام آزمایشات جاذب

در فرآیند جذب شرایط آزمایش از جمله pH محلول، دمای محیط، مدت زمان تماس، جرم جاذب و ... دارای تأثیر بسیاری بر میزان جذب می باشد؛ بنابراین لازم است جهت دستیابی به حداکثر مقدار حذف آلاینده، تمامی پارامترهای مؤثر بر جذب بررسی و بهینه سازی گردند. در این تحقیق ۵ فاکتور اصلی pH، دمای محیط، مدت زمان تماس، نسبت جرم جاذب به حجم محلول، غلظت اولیه لووفلوکسازین مورد بررسی قرار گرفته است. در ادامه به روند انجام هرکدام از مراحل آزمایش های بهینه سازی پرداخته شده است.

۳-۴-۱ تعیین pH_{zpc} جاذب‌ها

جهت تعیین pH_{zpc} ، تعدادی ظرف حاوی ۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه با pH اولیه متفاوت (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 برحسب pH اولیه رسم گردید. نقطه pH_{zpc} به‌آسانی از تعیین نقطه تلاقی نمودار pH ابتدایی و انتهایی با خط $y=x$ حاصل شد (Derakhshani and Naghizadeh, ۲۰۱۸).

۳-۴-۲ تأثیر pH

در این پژوهش با توجه به اهمیت پارامتر pH محلول در فرآیند جذب، نخستین پارامتری که مورد بررسی قرار گرفت pH محلول بود. به‌منظور تعیین pH تمامی آزمایشات در حجم ۲۰ میلی‌لیتر، غلظت لووفلوکسازین برابر با ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر، دوز جاذب ۵ گرم بر لیتر، دمای محیط ۲۵ درجه سانتی‌گراد و زمان تماس ۵ دقیقه صورت گرفت. آزمایشات در pH های ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ انجام گردید. جهت تنظیم pH محلول از HCl و $NaOH$ ۰/۱ مولار استفاده شد. پس از ساخت محلول آبی لووفلوکسازین با غلظت معین و تنظیم pH ، ۰/۱ گرم از جاذب‌ها درون ظروف مخصوص قرار داده شده و به مدت ۵ دقیقه بر روی لرزاننده قرار داده شدند. پس از اتمام زمان مورد نظر، نمونه‌ها به مدت ۲۰ دقیقه داخل سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه قرار داده شدند و پس از جدا کردن محلول رویی، غلظت لووفلوکسازین در محلول به منظور محاسبه میزان لووفلوکسازین حذف‌شده به کمک دستگاه HACH مدل DR۶۰۰۰ اندازه‌گیری گردید. با توجه به حداکثر میزان حذف به دست آمده، pH بهینه انتخاب گردید.

۳-۴-۳ تأثیر دوز جاذب

در این مرحله به بررسی تأثیر دوز جاذب سپیولیت خام و اصلاح شده و نانو اکسید منگنز در فرآیند جذب پرداخته شد. در این مرحله آزمایشات در pH معادل ۳، در دوزهای ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ گرم برلیتر سپیولیت خام و اصلاح شده و نانو اکسید منگنز، غلظت‌های اولیه ۱۰، ۳۰ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر لووفلوکسازین، pH معادل ۳، زمان تماس ۵ دقیقه و دمای محیط ۲۵ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت پس از اتمام آزمایش غلظت لووفلوکسازین در محلول اندازه‌گیری گردید.

۳-۴-۴ تأثیر مدت زمان تماس

در این مرحله تمامی آزمایش‌ها در سه غلظت اولیه ۱۰، ۳۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر لووفلوکسازین و در زمان‌های تماس ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه، pH معادل ۳، دوز جاذب ۵ گرم بر لیتر و دمای محیط ۲۵ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت و پس از اتمام آزمایش غلظت لووفلوکسازین در محلول اندازه‌گیری گردید.

۳-۴-۵ تأثیر دمای محیط

در این مرحله به بررسی تأثیر دمای محلول در فرآیند جذب پرداخته شد. بدین منظور آزمایشات این مرحله در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۶۵ درجه سانتی‌گراد، غلظت‌های اولیه ۱۰، ۳۰ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر لووفلوکسازین، در pH برابر با ۳، دوز جاذب ۵ گرم بر لیتر و زمان تماس ۵ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت پس از اتمام آزمایش غلظت لووفلوکسازین در محلول اندازه‌گیری گردید.

۳-۵ محاسبه درصد حذف لووفلوکسازین و ظرفیت جذب جاذبها

ظرفیت جذب جاذبها برای جذب آنتی بیوتیک لووفلوکسازین از محلول آبی با استفاده از رابطه ۳-۱ محاسبه می گردد.

$$q_e = \frac{C_0 - C_t}{m \times 1000} \times V \quad (3-1)$$

در این رابطه:

q_e : ظرفیت جذب بر حسب (mg/g)

C_0 : غلظت اولیه محلول لووفلوکسازین (ppm)

C_t : غلظت محلول لووفلوکسازین پس از جذب (ppm)

V : حجم محلول لووفلوکسازین استفاده شده بر حسب (mL)

m : جرم جاذب استفاده شده بر حسب (g)

همچنین برای حذف لووفلوکسازین از محلول آبی از فرمول زیر استفاده شد.

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3-2)$$

R : درصد حذف

C_0 : غلظت اولیه محلول لووفلوکسازین (ppm)

C_t : غلظت محلول لووفلوکسازین پس از جذب (ppm)

۳-۶ روش بررسی ایزوترم های جذب و سینتیک جذب

پس از انجام آزمایش‌های بهینه‌سازی برای پارامترهای مؤثر در فرآیند جذب، میزان تطابق فرآیند جذب با سه ایزوترم فروندلیچ، لانگمویر، D-R برای جاذب مورد نظر مورد بررسی قرار گرفت و ثابت‌های مربوط به هر کدام از ایزوترم‌ها محاسبه گردید. برای محاسبه سینتیک جذب، ثابت‌های سه مدل سینتیکی مرتبه صفر، شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای فرآیند جذب انجام شده محاسبه و مورد بررسی قرار گرفتند. 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.

۳-۷ آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM)

SEM نوعی میکروسکوپ الکترونی می‌باشد که با اسکن کردن نمونه با استفاده از پرتو متمرکز الکترون، تصویری از آن تولید می‌نماید. از این آنالیز می‌توان برای مشاهده تغییر سطح نمونه، مورفولوژی سطح، شناسایی اندازه و نحوه قرارگیری ذرات در سطح جسم استفاده کرد. میکروسکوپ الکترونی روبشی از دو بخش ستون و کابین تشکیل شده و با توجه به رسانا بودن ستون، الکترون‌های منتشر شده از این قسمت عبور کرده و به نمونه می‌رسند و آشکارسازهای نصب شده، سیگنال‌های منتشر شده را جذب کرده و به سیگنال‌های الکتریکی تبدیل کرده و به کابین کنترل می‌فرستند. وظیفه کابین کنترل اندازه‌گیری سیگنال‌های الکتریکی فرستاده شده توسط آشکارسازها و تبدیل آن‌ها به اطلاعات تجزیه و تحلیل شده مانند تصاویر و نمودارها می‌باشد (Pereira-da-silva and Ferri, ۲۰۱۷).

جهت بررسی مورفولوژی سطح ذرات سپیولیت خام و اصلاح شده و نانو اکسید منگنز،

^۱ Scanning Electron Microscopy

تصویربرداری FE-SEM توسط دستگاه Field Emmission مدل ۳ Fesem tescan mira ساخت کشور چک در آزمایشگاه فناوری پویان اکسیر انجام گرفت.

۳-۸ آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوایکس^۱ (EDAX)

روشی است که برای تجزیه و تشخیص عنصرهای شیمیایی یک نمونه به کار می‌رود. این تکنیک بر مطالعه اشعه ایکس تولید شده بر اثر برهم‌کنش بین پرتو الکترونی و نمونه مورد آنالیز استوار شده است. EDAX به صورت کلی بر اساس این اصل استوار شده است که هر عنصر دارای یک ساختار اتمی منحصر به فرد است که مجموعه‌ی منحصر به فردی از قله‌ها (peaks) را در طیف پرتوایکس آن ایجاد می‌کند. اتم‌های موجود در نمونه، شامل الکترون‌های برانگیخته نشده بوده که در ترازهای گسسته‌ی انرژی یا لایه‌های الکترون متصل به هسته قرار دارند. پرتوایکس تابیده شده به نمونه می‌تواند یک الکترون در تراز داخلی را تحریک کند و آن را از اتم به بیرون پرتاب کند و منجر به تشکیل یک حفره الکترونی در ساختار اتمی شود. پس از آن اتم برای کاهش سطح انرژی خود یک الکترون را از یک لایه‌ی بیرونی‌تر به لایه داخلی‌تر که الکترون آن به بیرون پرتاب شده است، می‌فرستد تا جایگزین حفره تشکیل شده شود. اختلاف انرژی بین این دو لایه می‌تواند به صورت اشعه ایکس آزاد شود. تعداد و انرژی اشعه‌های X ساطع شده از نمونه را می‌شود با استفاده از یک طیف‌سنج پراش انرژی اندازه‌گیری کرد. از آنجایی که انرژی اشعه‌های ایکس نشان‌دهنده اختلاف انرژی بین دو لایه است و این اختلاف انرژی برای هر عنصر منحصر به فرد است پس هر انرژی اشعه ایکس تولید شده مربوط به ساختار اتمی عنصر مورد نظر می‌باشد و با مشخص کردن و تفکیک انرژی اشعه ایکس‌های خارج شده از نمونه، امکان مشخص شدن نوع عناصر نمونه امکان‌پذیر است و با مشخص کردن انرژی پرتو اشعه ایکس و شدت آن می‌توان نوع و مقدار عنصر مورد نظر را در نمونه تشخیص داد

^۱ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

(Goldstein, ۲۰۰۳).

آنالیز EDX در این تحقیق بر روی نمونه‌های سیپولیت خام و اصلاح شده و نانو اکسید منگنز در مرکز فناوری پویان اکسیر توسط دستگاه Field Emmission صورت پذیرفت.

۳-۹ آنالیز پراش پرتو ایکس^۱ (XRD)

آنالیز XRD یا پراش پرتو ایکس روشی غیر تخریبی است که اطلاعات جامع و مفیدی درباره ساختار فازی بلوری مواد گزارش می‌دهد. هر ساختار بلوری، الگوی پرتو ایکس مشخصه خود را داراست که می‌تواند همانند اثر انگشت برای مشخص نمودن هویت آن مورد استفاده قرار گیرد. XRD امکان تهیه الگوی پراش مواد و بررسی ویژگی‌هایی نظیر هندسه شبکه بلوری، تعیین کیفی ترکیبات مجهول بلوری، مشخص نمودن فاز بلورها، تعیین اندازه کریستال‌ها و جهت‌گیری آن‌ها، تنش‌ها و نقص‌های شبکه‌ای را فراهم می‌نماید (Tedesco and Brunelli, ۲۰۱۷).

در این تحقیق آنالیز XRD بر روی ذرات سیپولیت خام و اصلاح شده و نانو ذرات اکسید منگنز توسط دستگاه مدل D&ADVANCE ساخت کشور آلمان در آزمایشگاه فناوری پویان اکسیر انجام گرفت.

۳-۱۰ روش طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز^۲ (FT-IR)

FT-IR روشی برتر در اسپکتروسکوپی یا طیف‌سنجی مادون قرمز است. در روش طیف‌سنجی مادون قرمز، پرتو IR از نمونه عبور می‌کند. بخشی از آن توسط نمونه جذب و بخشی دیگر از داخل آن عبور می‌کند. در نتیجه طیف‌ها، جذب و عبور IR توسط مولکول‌های نمونه را نشان می‌دهند. هر کدام از پیک‌های جذب این طیف مربوط به فرکانس لرزش بین پیوندهای اتمی سازنده مولکولی است. مشابه

^۱ X-ray powder diffraction

^۲ Fourier transform infrared spectroscopy

با اثرانگشت، ساختار مولکولی مواد نیز کاملاً منحصر به فرد می‌باشد؛ بنابراین هیچ دو ترکیب متفاوتی دقیقاً یک طیف مادون قرمز مشابه ندارند. این شاخصه، طیف‌سنجی مادون قرمز را برای آنالیز انواع مختلف مواد مفید می‌سازد (Stuart, ۲۰۰۴).

بررسی گروه‌های عاملی سطح سیپولیت خام و اصلاح شده با اکسید منگنز و نانو اکسید منگنز، قبل و بعد از جذب لووفلوکسازین با استفاده از آنالیز FT-IR توسط دستگاه مدل WQF-۵۱۰ در آزمایشگاه فناوری پویان اکسیر صورت پذیرفت.

فصل ۲ نتيج و بحث

۴-۱ مقدمه

هدف از انجام تحقیق پیش رو، در مرحله‌ی اول امکان‌سنجی حذف آنتی‌بیوتیک لووفلوکساسین از محلول آبی با استفاده از نانو اکسید منگنز تثبیت شده بر روی سپیولیت و مقایسه آن با جاذب طبیعی سپیولیت به صورت خام و نانو ذرات اکسید منگنز و همچنین بررسی پارامترهای مؤثر بر فرآیند جذب توسط جاذب‌های نامبرده می‌باشد. در این فصل به ارائه نتایج به دست آمده از آزمایشات و سایر آنالیزهای صورت گرفته و تفسیر آن‌ها پرداخته شده است.

۴-۲ ارزیابی خصوصیات جاذب‌ها

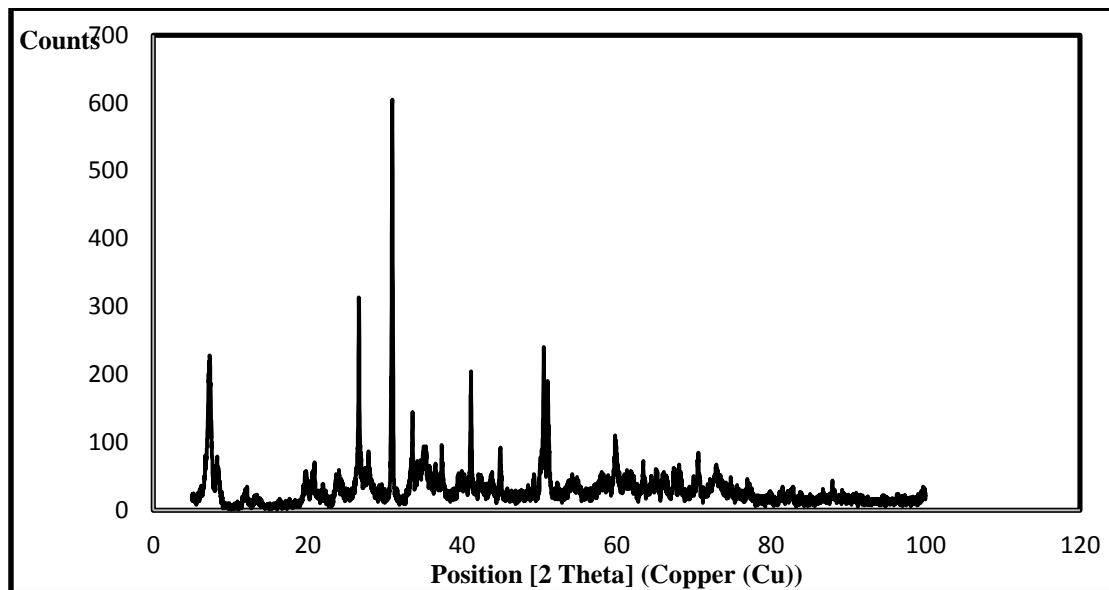
در این بخش تفسیر آنالیزهای صورت گرفته به منظور بررسی خصوصیات جاذب‌های ساخته شده در این تحقیق ارائه می‌گردد.

۴-۲-۱ نتایج آنالیز پراش پرتو X (XRD)

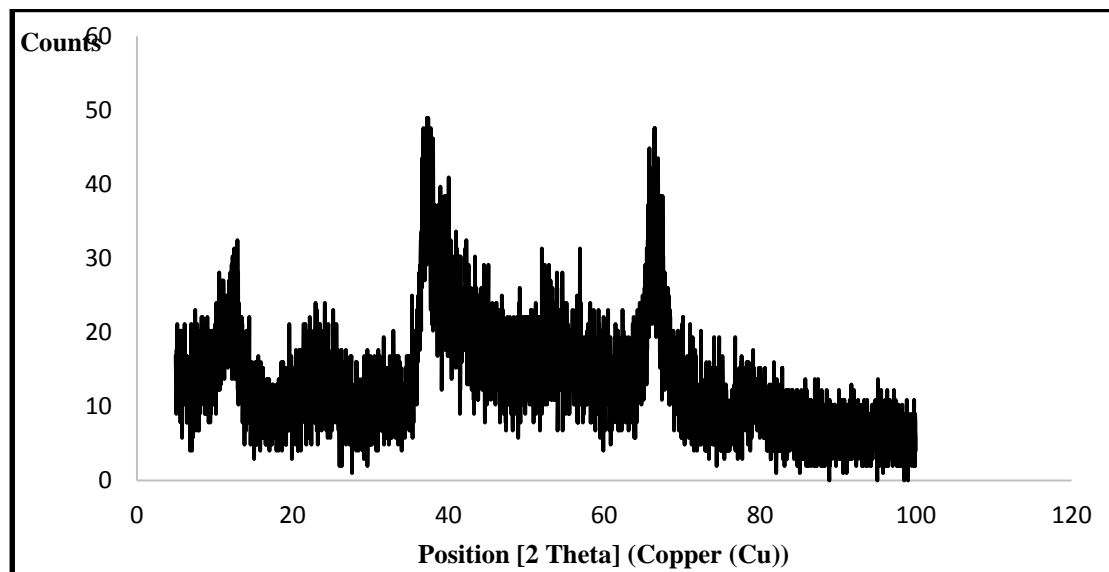
میزان خلوص و تعیین فاز در هر سه جاذب توسط آنالیز XRD تعیین گردید. در شکل ۴-۱ الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به جاذب سپیولیت خام و پیک‌های مشخصه آن نمایش داده شده است. طبق نتایج آنالیز XRD می‌توان نتیجه گرفت که اجزای تشکیل‌دهنده‌ی سپیولیت خام شامل کوارتز، دولومیت و سپیولیت می‌باشد.

طبق الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به جاذب نانو اکسید منگنز که در شکل ۴-۲ نشان داده شده است پیک‌ها در زوایای 2θ برابر با $37/3^\circ$ و $66/7^\circ$ ظاهر گردید که نشانگر حضور منگنز هستند که این پیک‌ها در نتایج XRD نانو اکسید منگنز در پژوهش‌های دیگر نیز بدست آمده است (Zhi liang et al, ۲۰۰۷).

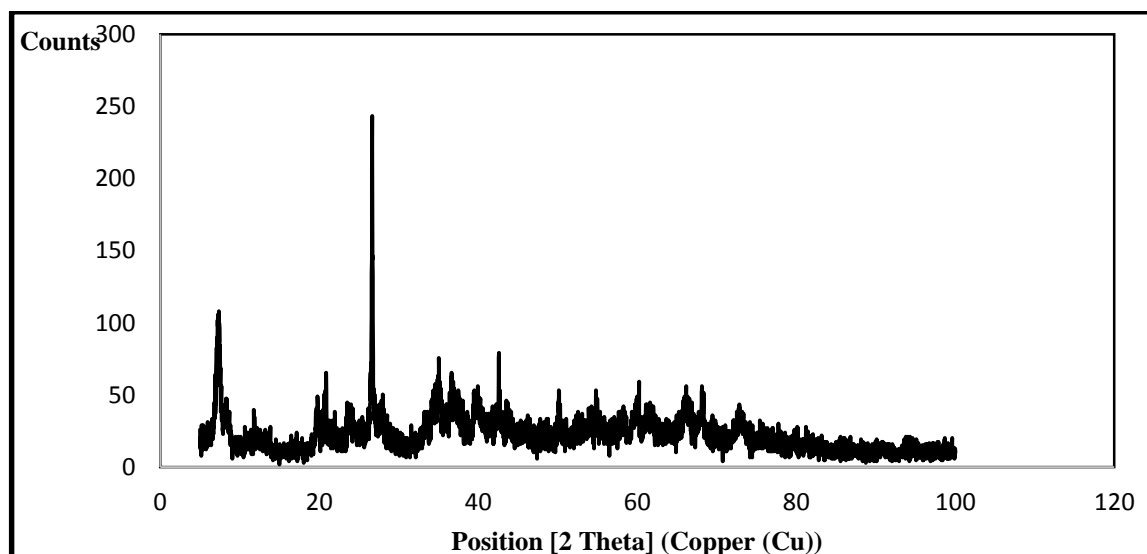
همچنین آنالیز XRD جاذب سیپولیت اصلاح شده در شکل ۳-۴ آورده شده است که شامل سیپولیت و کوارتز است و نسبت به سیپولیت خام فاقد دولومیت است. همچنین وجود نوسانات با شدت بیشتر و پیک در زاویه 2θ برابر با $26/64$ می تواند وجود اکسید منگنز (قربانی و داورپناه، ۱۳۹۶) را در جاذب اثبات کند.



شکل ۱-۴ آنالیز XRD جاذب سیپولیت



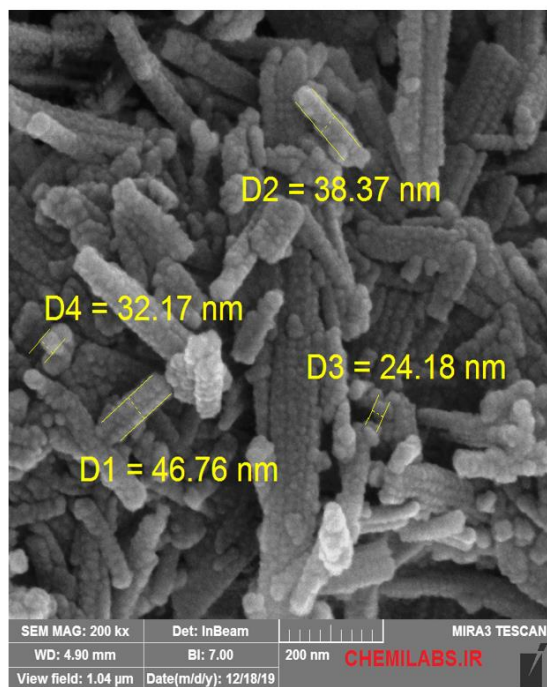
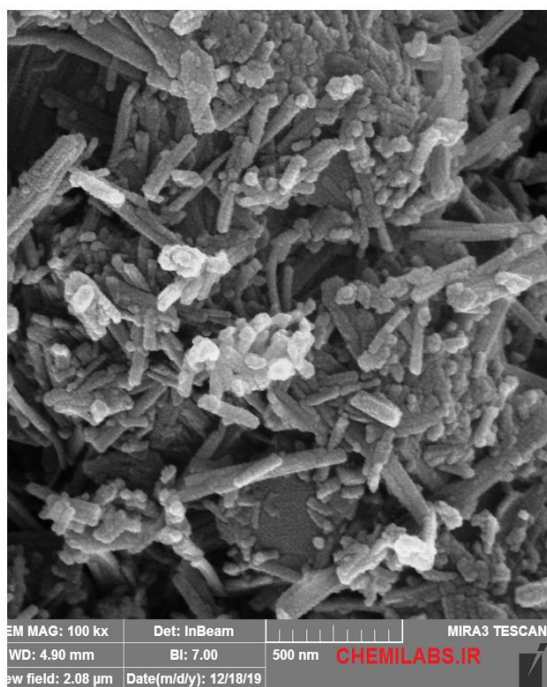
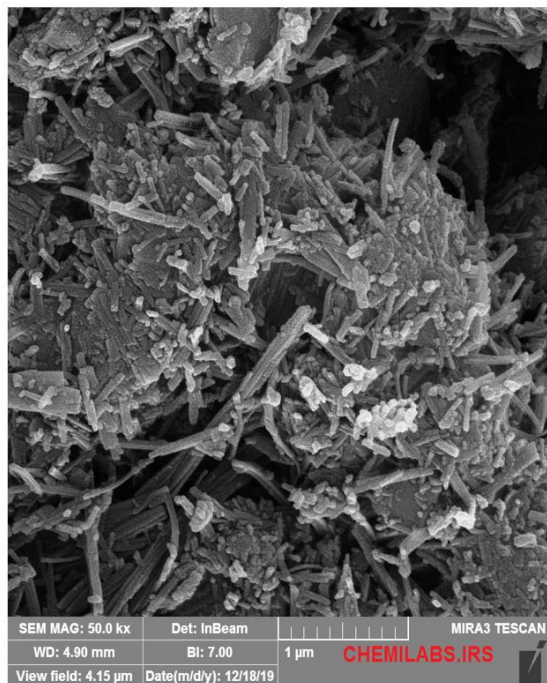
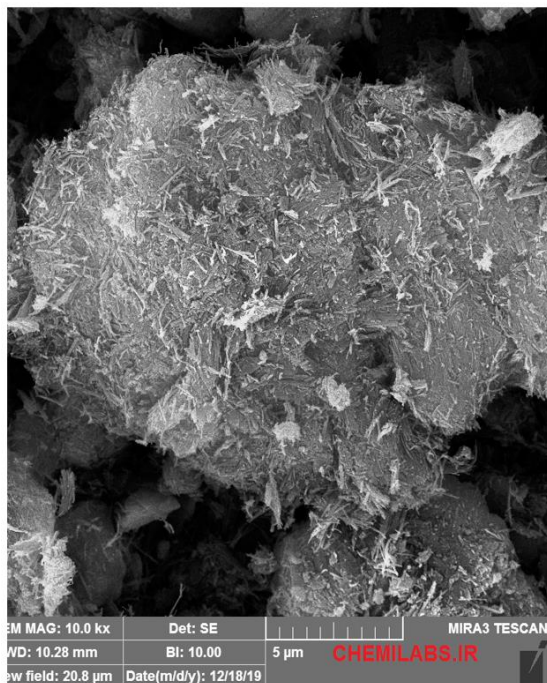
شکل ۲-۴ آنالیز XRD جاذب نانو ذرات اکسید منگنز



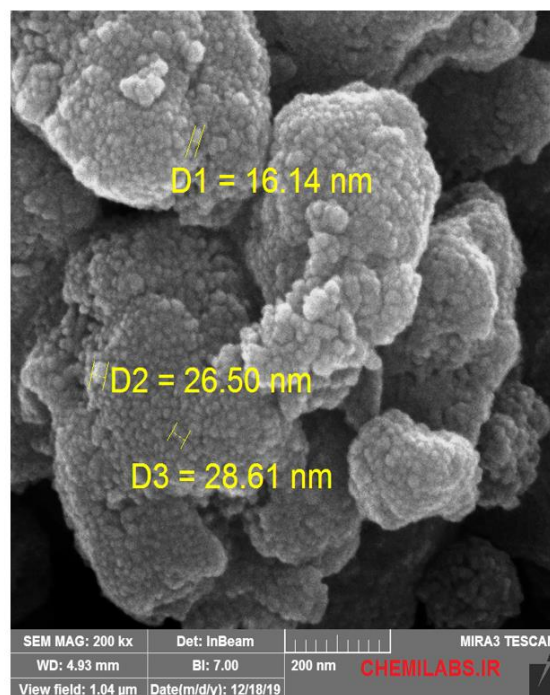
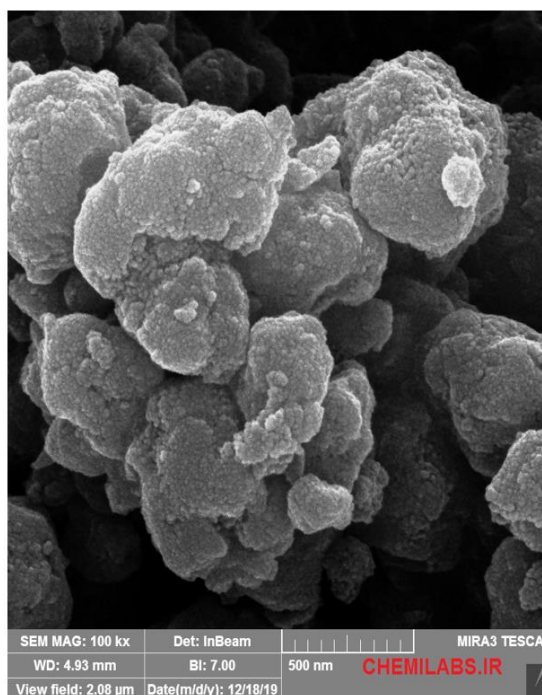
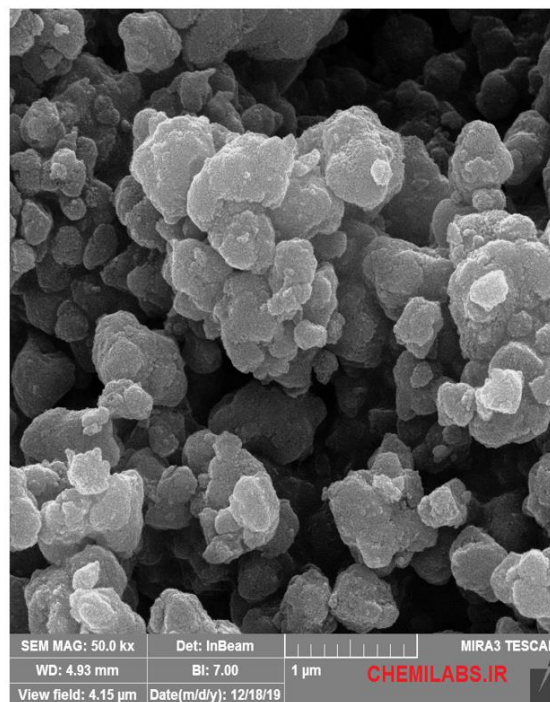
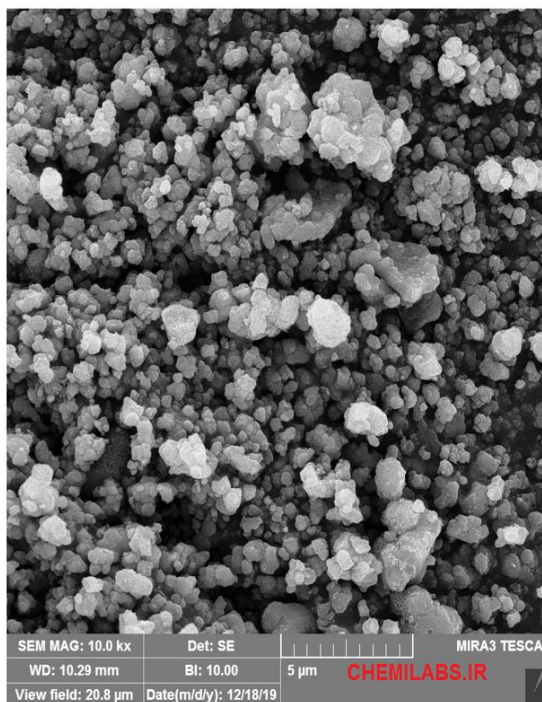
شکل ۳-۴ آنالیز XRD جاذب سپیولیت اصلاح شده

۴-۲-۲ نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM

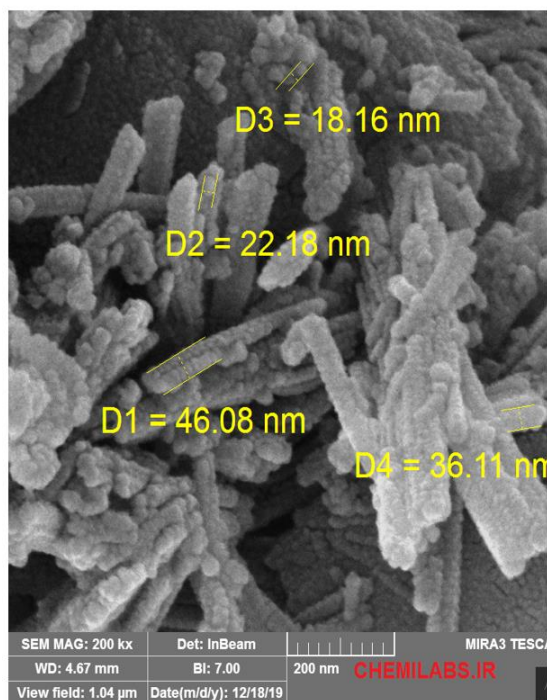
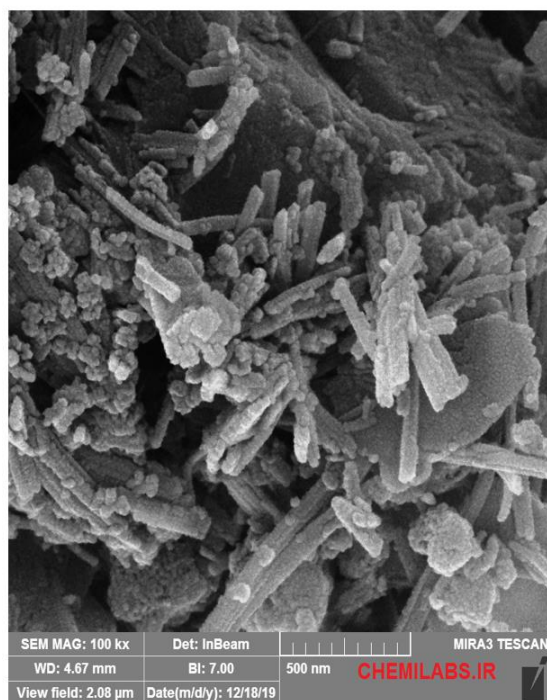
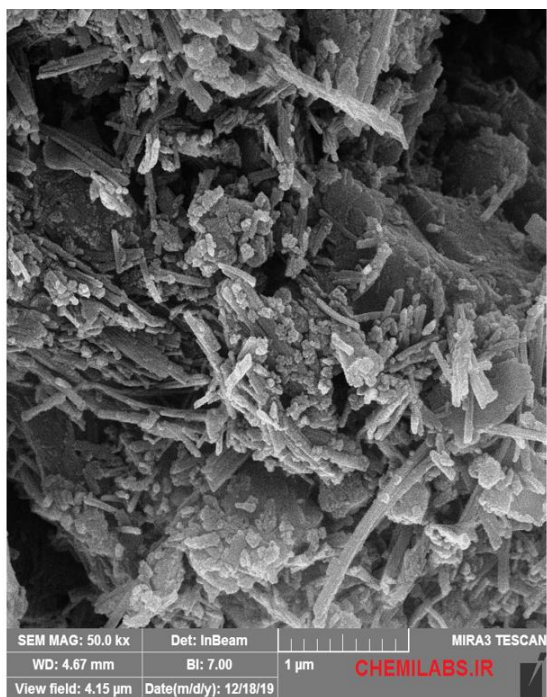
در این تحقیق مورفولوژی سطح جاذبها و سایز ذرات آنها به کمک تصویربرداری SEM مشخص گردید. از سه جاذب خام و اصلاح شده و نانو ذرات اکسید منگنز تصاویر SEM در بزرگنماییهای مختلف گرفته شد که به ترتیب در شکل های ۴-۴ تا ۴-۶ نشان داده شده است. با توجه به تصاویر، ساختار متخلخل در مورفولوژی سطحی جاذبها قابل مشاهده است. در شکل ۴-۶ نانو ذرات اکسید منگنز خوابانده شده بر روی سپیولیت به وضوح قابل مشاهده می باشد. دادهها نشان می دهند که هر سه جاذب در سایز نانو می باشند.



شکل ۴-۴- تصاویر SEM از سطح جاذب سپیولیت خام در بزرگنمایی‌های مختلف



شکل ۴-۵- تصاویر SEM از سطح جاذب نانو ذرات اکسید منگنز در بزرگنمایی‌های مختلف



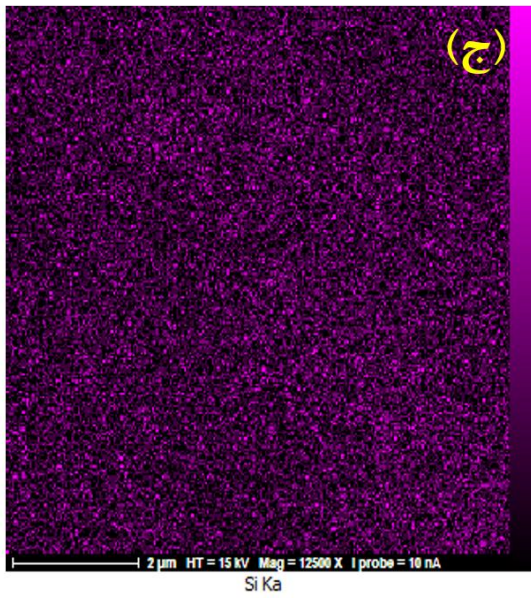
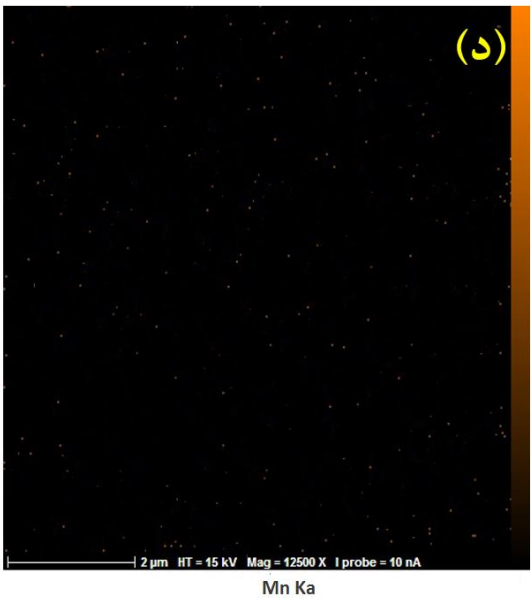
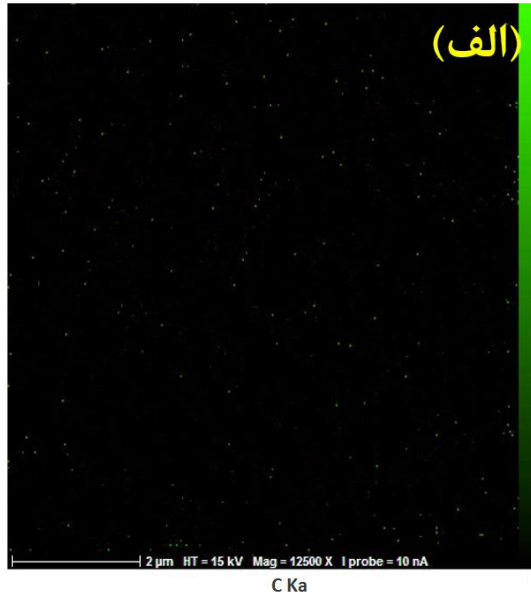
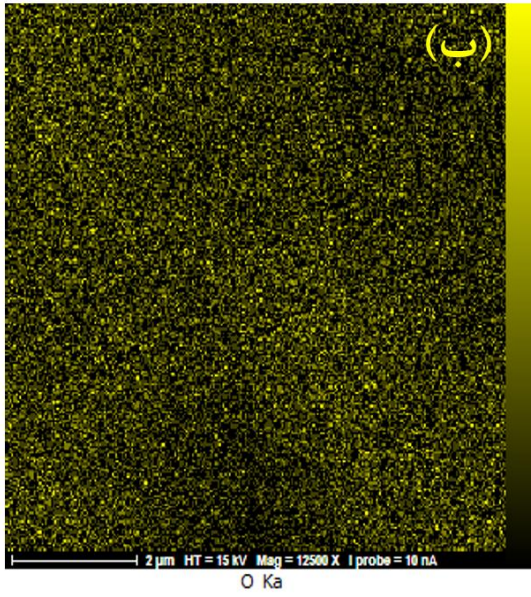
شکل ۴-۶- تصاویر SEM از سطح جاذب سیپولیت اصلاح شده در بزرگنمایی‌های مختلف

۴-۲-۳ نتایج آنالیز EDX

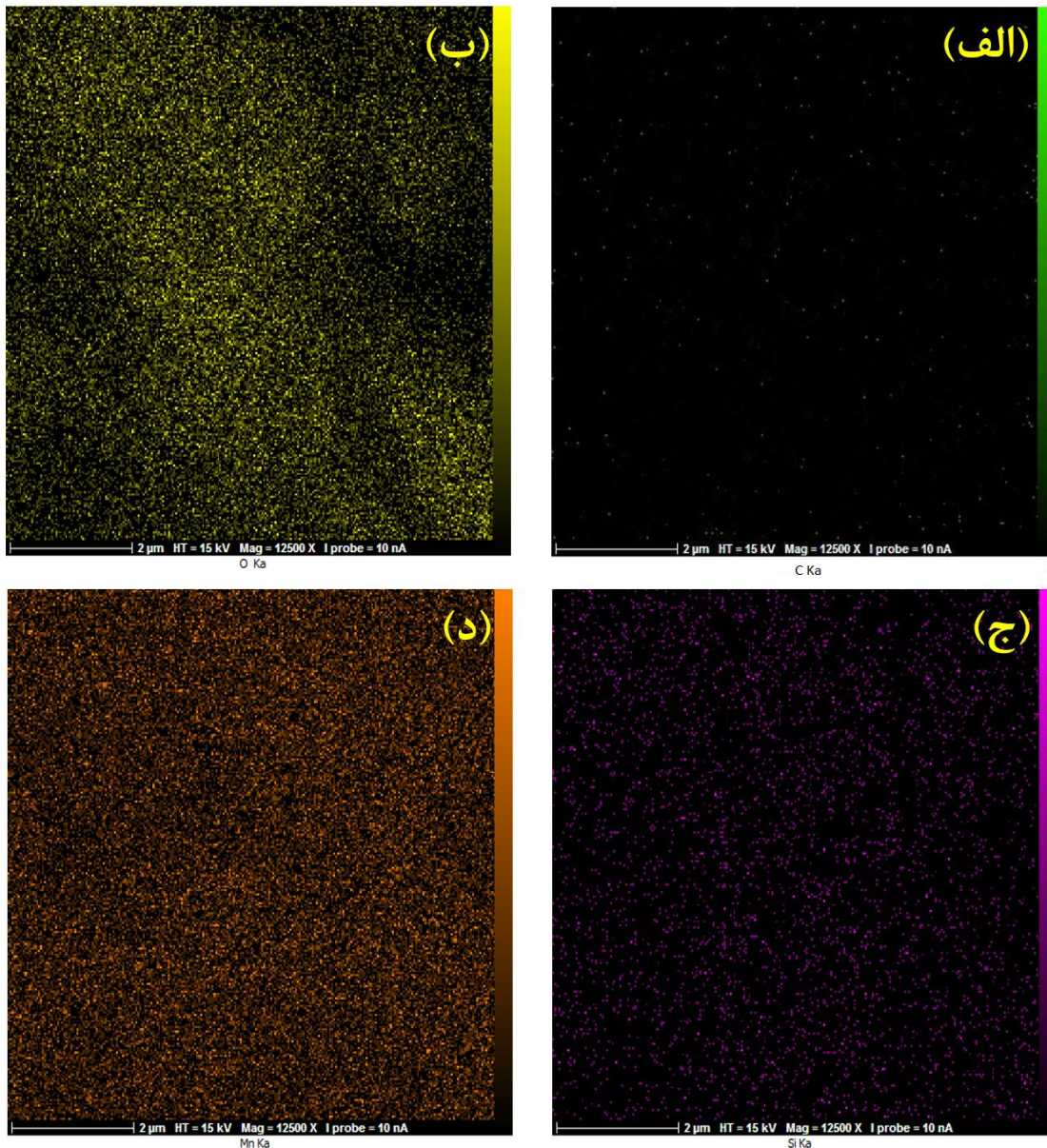
در این تحقیق از آزمون EDX به منظور تشخیص عناصر تشکیل دهنده‌ی جاذب‌ها و نحوه‌ی پراکندگی آن‌ها بر روی سطح جاذب استفاده شده است. نتایج آنالیز عنصری EDX در جدول ۴-۱ و نحوه‌ی پراکندگی عناصر بر روی سطح جاذب‌ها در شکل‌های ۴-۷ تا ۴-۹ آورده شده است. وجود عناصر اکسیژن و منگنز در نانو ذرات اکسید منگنز (جدول ۴-۱) تأییدی بر ترکیب MnO_2 ساخته شده در این تحقیق می‌باشد. همچنین افزایش درصد عنصر منگنز در سپیولیت اصلاح شده توسط اکسید منگنز، اصلاح سپیولیت توسط اکسید منگنز در این تحقیق را روشن می‌سازد. همچنین می‌توان بیان کرد که عدم وجود آلومینیوم و آهن در سپیولیت اصلاح شده به دلیل حل شدن این دو عنصر هنگام استفاده از HCl در فرآیند اصلاح سپیولیت و تولید نانو ذرات اکسید منگنز بر روی جاذب اصلاح شده بوده است.

جدول ۴-۱- آنالیز عنصری EDX بر حسب درصد برای جاذب‌های سپیولیت خام و اصلاح شده و نانو ذرات اکسید منگنز

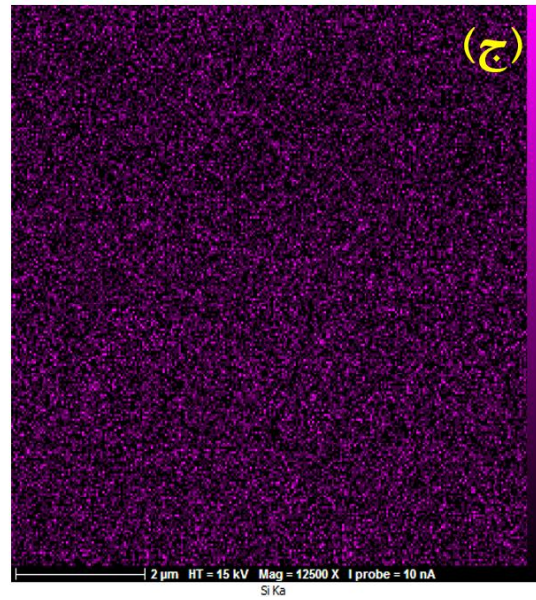
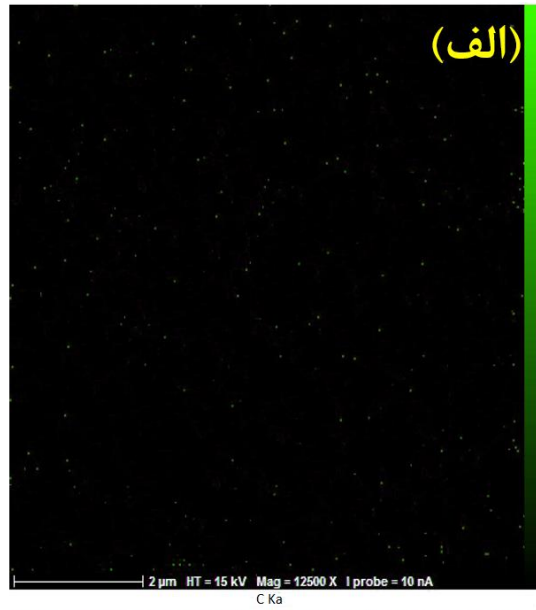
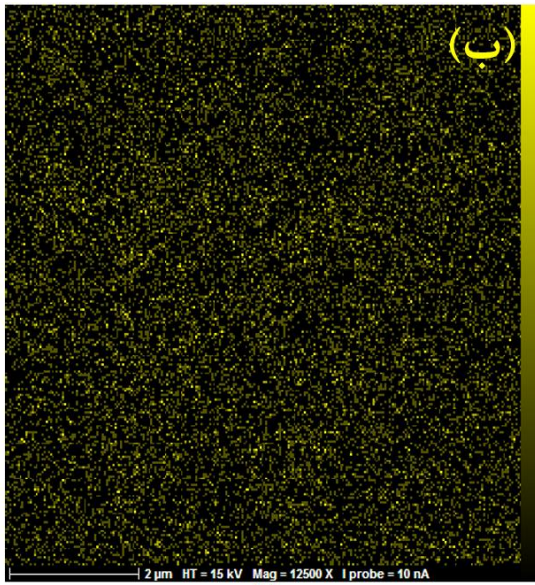
درصد وزنی عناصر							
Fe	Al	Mg	Mn	Si	O	C	
۱/۱۴	۴/۲۹	۲۹/۶۸	۰	۳۰/۴۳	۳۴/۴۶	۰	سپیولیت خام
۰	۰	۰	۴۲/۵۶	۴/۸۴	۵۲/۶۰	۰	نانو ذرات اکسید منگنز
۰	۰	۱۷/۴۰	۸/۱۴	۳۰/۵۵	۴۳/۹۱	۰	سپیولیت اصلاح شده



شکل ۴-۷- آنالیز صفحه‌ای EDX و نحوه توزیع عناصر بر روی سطح جاذب سپیولیت، (الف) کربن، (ب) اکسیژن، (ج) سیلیس و (د) منگنز



شکل ۴-۸- آنالیز صفحه‌ای EDX و نحوه توزیع عناصر بر روی سطح جاذب نانو ذرات اکسید منگنز، (الف) کربن، (ب) اکسیژن، (ج) سیلیس و (د) منگنز



شکل ۴-۹- آنالیز صفحه‌های EDX و نحوه توزیع عناصر بر روی سطح جاذب سپیولیت اصلاح شده، الف) کربن، ب) اکسیژن، ج) سیلیس و د) منگنز

۳-۴ بهینه‌سازی فرآیند جذب لووفلوکسازین توسط جاذب‌ها به روش تاگوچی

مبحث بهینه‌سازی فرآیندها برای بالا بردن راندمان تولید، کاهش زمان و هزینه همواره مدنظر طراحان صنعتی قرار داشته است تا به کمک آن بتوان با کم‌ترین سرمایه انسانی، مالی و زمانی بیش‌ترین پاسخ را از سیستم دریافت کرد. با وجود اینکه امروزه روش‌های مختلفی برای بهینه‌سازی فرآیندهای صنعتی پیشنهاد شده است، روش تاگوچی به‌عنوان یکی از کارآمدترین و آسان‌ترین روش‌ها جهت بهینه‌سازی در این تحقیق انتخاب شده است.

فاکتورهایی که به‌عنوان فاکتورهای کلیدی و تأثیرگذار بر این فرآیند مطرح می‌شوند عبارتند از: pH، مدت‌زمان تماس، غلظت اولیه لووفلوکسازین، مقدار جاذب استفاده شده و دما که هرکدام از این فاکتورها شامل ۵ سطح می‌باشند (جدول ۴-۲). حال اگر هدف این باشد که تمام حالات ممکن بررسی شوند تا بهترین شرایط جهت جذب لووفلوکسازین مشخص گردد لازم است که تعداد $5^5 = 3125$ آزمایش مستقل انجام شود که هزینه مالی و انسانی بالایی را در پی دارد. با استفاده از مدل تاگوچی به راحتی می‌توان تنها با انجام ۲۵ آزمایش مستقل (جدول ۴-۳) بجای ۳۱۲۵ نتایج مورد نظر را به دست آورد و سپس توسط نرم افزار آماری Minitab این نتایج را تحلیل کرد. نتایج به دست آمده از طراحی آزمایشات تاگوچی جهت حذف آنتی بیوتیک توسط جاذب‌ها در جدول ۴-۴ آورده شده است. همچنین شکل های ۴-۱۰ تا ۴-۱۲ به ترتیب نمودارهای سیگنال به نویز جاذب‌های سپیولیت خام، نانو ذرات اکسید منگنز و سپیولیت اصلاح شده و جداول ۴-۵ تا ۴-۷ به ترتیب نرخ تاثیرگذاری فاکتورهای مورد نظر برای جاذب های سپیولیت خام، نانو ذرات اکسید منگنز و سپیولیت اصلاح شده را نشان می دهند.

جدول ۴-۲- سطوح تعیین شده برای فاکتورهای دخیل در فرآیند جذب لووفلوکسازین

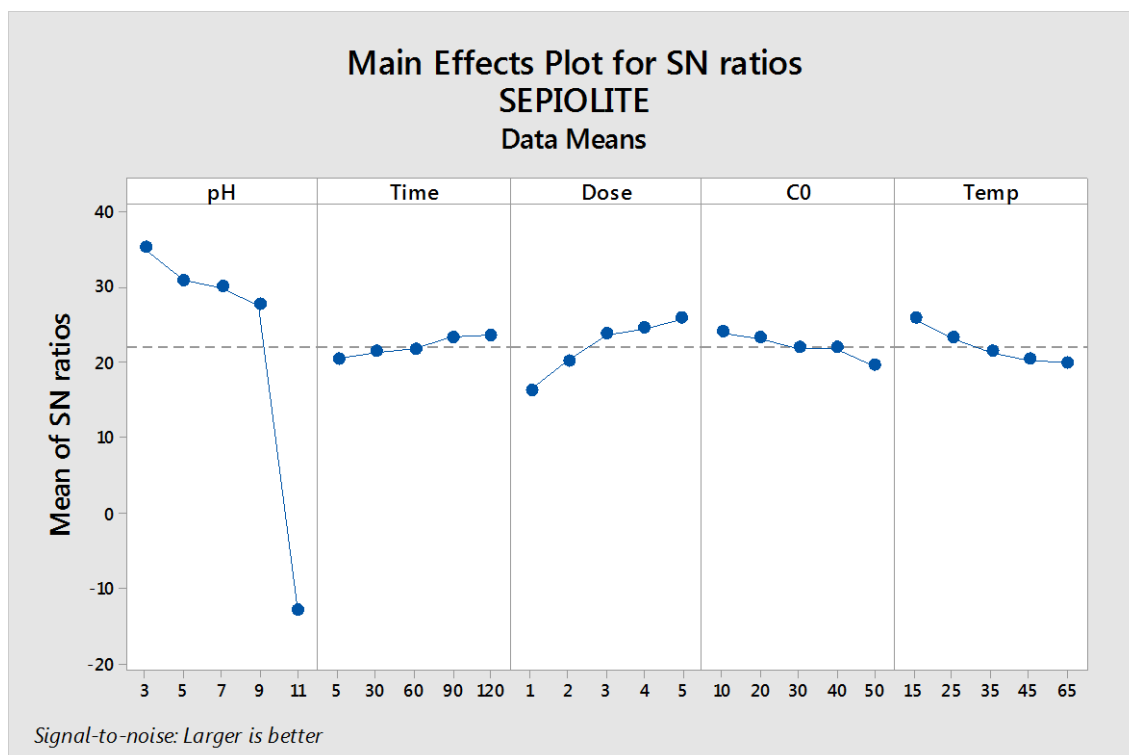
سطوح فاکتورها	۱	۲	۳	۴	۵
pH	۳	۵	۷	۹	۱۱
Contact Time	۵	۳۰	۶۰	۹۰	۱۲۰
Adsorbent Dosage	۱	۲	۳	۵	۵
C0	۱۰	۲۰	۳۰	۴۰	۵۰
Temperature	۱۵	۲۵	۳۵	۴۵	۶۵

جدول ۴-۳- ترتیب اجرای آزمایشات تاگوچی برای هر سه جاذب سیپولیت اصلاح شده و خام و نانو ذرات اکسید منگنز

شماره آزمایش	pH	Contact Time	Adsorbent Dosage	C0	Temperature
۱	۳	۵	۱	۱۰	۱۵
۲	۳	۳۰	۲	۲۰	۲۵
۳	۳	۶۰	۳	۳۰	۳۵
۴	۳	۹۰	۴	۴۰	۴۵
۵	۳	۱۲۰	۵	۵۰	۶۵
۶	۵	۵	۲	۳۰	۴۵
۷	۵	۳۰	۳	۴۰	۶۵
۸	۵	۶۰	۴	۵۰	۱۵
۹	۵	۹۰	۵	۱۰	۲۵
۱۰	۵	۱۲۰	۱	۲۰	۳۵
۱۱	۷	۵	۳	۵۰	۲۵
۱۲	۷	۳۰	۴	۱۰	۳۵
۱۳	۷	۶۰	۵	۲۰	۴۵
۱۴	۷	۹۰	۱	۳۰	۶۵
۱۵	۷	۱۲۰	۲	۴۰	۱۵
۱۶	۹	۵	۴	۲۰	۶۵
۱۷	۹	۳۰	۵	۳۰	۱۵
۱۸	۹	۶۰	۱	۴۰	۲۵
۱۹	۹	۹۰	۲	۵۰	۳۵
۲۰	۹	۱۲۰	۳	۱۰	۴۵
۲۱	۱۱	۵	۵	۴۰	۳۵
۲۲	۱۱	۳۰	۱	۵۰	۴۵
۲۳	۱۱	۶۰	۲	۱۰	۶۵
۲۴	۱۱	۹۰	۳	۲۰	۱۵
۲۵	۱۱	۱۲۰	۴	۳۰	۲۵

جدول ۴-۴ - نتایج به دست آمده از طراحی آزمایشات تاگوچی با آرایه‌ی L_{25} هر سه جاذب سپیولیت اصلاح شده و خام و نانو ذرات اکسید منگنز

شماره آزمایش	میانگین درصد حذف جاذب		
	سپیولیت خام	سپیولیت اصلاح شده	نانو ذرات اکسید منگنز
۱	۶۰	۴۸	۶۰
۲	۵۳	۶۸	۶۹
۳	۴۷	۸۵	۸۵
۴	۶۲	۹۰	۹۵
۵	۶۷	۹۶	۹۶
۶	۲۱	۵۵	۶۸
۷	۳۸	۵۰	۷۵
۸	۵۰	۵۵	۷۶
۹	۶۸	۹۶	۹۲
۱۰	۲۰	۴۳	۶۴
۱۱	۲۴	۴۲	۶۵
۱۲	۴۸	۷۵	۹۲
۱۳	۵۵	۹۰	۹۵
۱۴	۱۴	۴۷	۶۲
۱۵	۳۵	۴۵	۶۰
۱۶	۱۸	۷۰	۷۹
۱۷	۴۶	۷۲	۸۴
۱۸	۱۵	۳۲	۶۱
۱۹	۲۰	۳۸	۵۸
۲۰	۳۴	۸۴	۸۴
۲۱	-/۲۵	۱۰	۶۰
۲۲	-/۰.۵	۵	۳۵
۲۳	-/۱۵	۱۲	۵۲
۲۴	-/۰.۶	۱۰	۶۳
۲۵	-/۰.۵	۱۱	۶۴

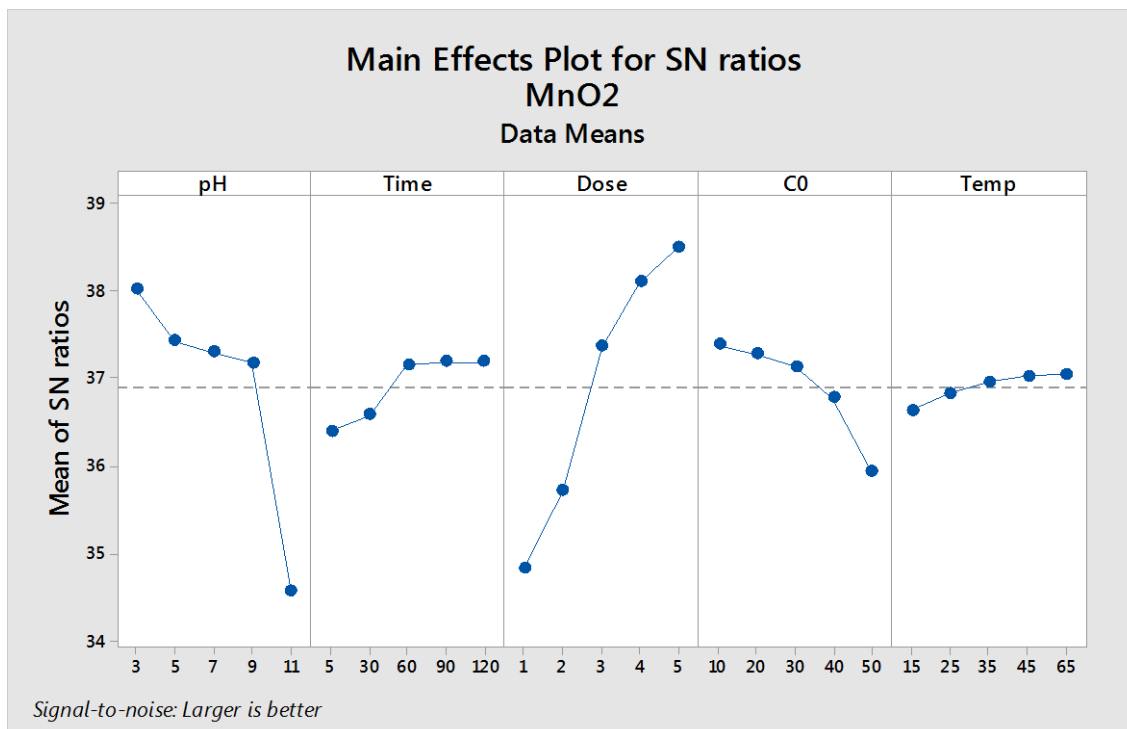


شکل ۴-۱۰- نمودار سیگنال به نویز جاذب سپیولیت با آرایه‌ی L_{۲۵}

جدول ۴-۵- نرخ تأثیرگذاری فاکتورهای موردنظر در جاذب سپیولیت

Response Table for Signal to Noise Ratios Larger is better

Level	pH	Time	Dose	C ₀	Temp
۱	۳۵/۱۷	۲۰/۵۴	۱۶/۴۰	۲۴/۰۰	۲۵/۸۵
۲	۳۰/۹۴	۲۱/۳۹	۲۰/۲۷	۲۳/۲۰	۲۳/۲۵
۳	۲۹/۹۷	۲۱/۸۵	۲۳/۷۷	۲۲/۰۱	۲۱/۴۱
۴	۲۷/۷۱	۲۳/۴۰	۲۴/۵۱	۲۱/۹۶	۲۰/۳۴
۵	-۱۳/۰۰	۲۳/۶۱	۲۵/۸۴	۱۹/۶۲	۱۹/۹۳
Delta	۴۸/۱۷	۳/۰۷	۹/۴۴	۴,۳۸	۵,۹۱
Rank	۱	۵	۲	۴	۳

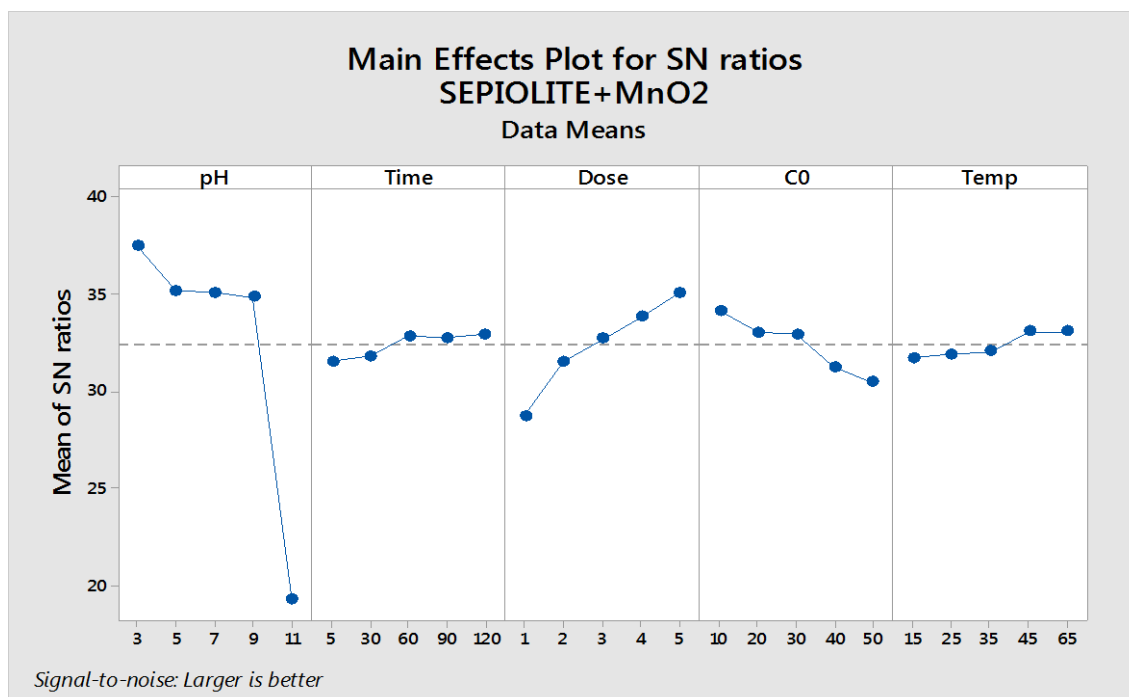


شکل ۴-۱۱- نمودار سیگنال به نویز جاذب نانو ذرات اکسید منگنز با آرایه L_{25}

جدول ۴-۶- نرخ تأثیرگذاری فاکتورهای موردنظر در جاذب نانو ذرات اکسید منگنز

Response Table for Signal to Noise Ratios
Larger is better

Level	pH	Time	Dose	C ₀	Temp
۱	۳۸/۰۳	۳۶/۴۰	۳۴/۸۲	۳۷/۳۸	۳۶/۶۴
۲	۳۷/۴۳	۳۶/۵۸	۳۵/۷۲	۳۷/۲۸	۳۶/۸۳
۳	۳۷/۳۰	۳۷/۱۶	۳۷/۳۶	۳۷/۱۴	۳۶/۹۶
۴	۳۷/۱۸	۳۷/۱۹	۳۸/۱۰	۳۶/۷۸	۳۷/۰۳
۵	۳۴/۵۷	۳۷/۱۹	۳۸/۵۰	۳۵/۹۳	۳۷/۰۵
Delta	۳/۴۵	۰/۷۹	۳/۶۸	۱/۴۵	۰/۴۱
Rank	۲	۴	۱	۳	۵



شکل ۴-۱۲- نمودار سیگنال به نویز جاذب سپیولیت اصلاح شده با آرایه ی L_{۲۵}

جدول ۴-۷- نرخ تأثیرگذاری فاکتورهای موردنظر در جاذب سپیولیت اصلاح شده

Response Table for Signal to Noise Ratios
Larger is better

Level	pH	Time	Dose	C ₀	Temp
۱	۳۷/۵۲	۳۱/۵۶	۲۸/۷۶	۳۴/۱۷	۳۱/۷۳
۲	۳۵/۱۸	۳۱/۸۵	۳۱/۵۴	۳۳/۰۶	۳۱/۹۴
۳	۳۵/۱۱	۳۲/۸۳	۳۲/۷۰	۳۲/۹۶	۳۲/۰۷
۴	۳۴/۸۵	۳۲/۷۵	۳۳/۸۲	۳۱/۲۵	۳۳/۰۹
۵	۱۹/۲۸	۳۲/۹۴	۳۵/۱۰	۳۰/۵۰	۳۳/۱۱
Delta	۱۸/۲۴	۱/۳۸	۶/۳۴	۳/۶۷	۱/۳۸
Rank	۱	۵	۲	۳	۴

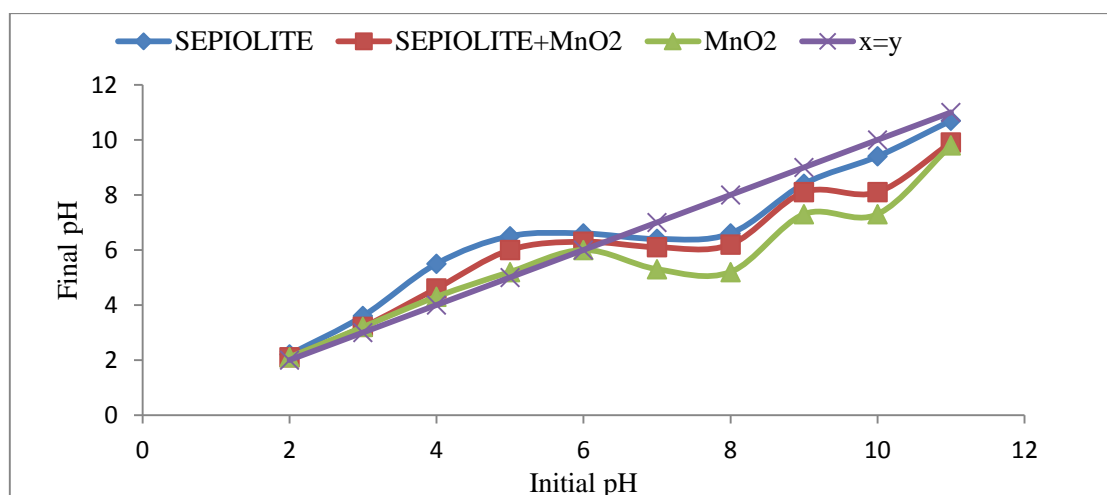
- جمع بندی نتایج حاصل از آزمایشات با استفاده از روش تاگوچی به قرار زیر می باشند:
- با توجه به نتایج، مقدار pH بهینه برابر با ۳ از بین pH های ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ برای هر سه جاذب انتخاب شد.
 - مقدار زمان بهینه از میان زمان‌های موردنظر (۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه) برای جاذبهای سپیولیت خام و اصلاح شده و نانو اکسید منگنز به ترتیب برابر ۱۲۰، ۱۲۰ و ۹۰ دقیقه بدست آمده است و طبق نمودار سیگنال به نویز درمی‌یابیم که با افزایش زمان راندمان حذف افزایش می‌یابد.
 - در مورد مقدار دوز بهینه نیز می‌توان بیان کرد که با افزایش دوز جاذب درصد حذف لووفلوکسازین افزایش یافته و دوز بهینه برابر با ۵ گرم بر لیتر (حداکثر دوز استفاده شده در این تحقیق) برای هر سه جاذب انتخاب شد.
 - در مورد غلظت اولیه آلاینده می‌توان بیان کرد که با افزایش غلظت اولیه آلاینده درصد حذف کاهش یافته و غلظت اولیه بهینه آلاینده در این پژوهش معادل ۱۰ میلی گرم بر لیتر در نظر گرفته شد.
 - همچنین درصد حذف لووفلوکسازین توسط جاذب سپیولیت در دماهای بالاتر کاهش یافته و نامطلوب می‌باشد بنابراین دمای بهینه منتخب معادل ۱۵ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شد اما در دو جاذب سپیولیت اصلاح شده و نانو ذرات اکسید منگنز راندمان حذف با افزایش دما افزایش یافته بنابراین دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای بهینه انتخاب شد.
 - نرخ تأثیرگذاری فاکتورهای موردنظر در جاذب‌ها به ترتیب عبارتند از:
سپیولیت: pH، دوز جاذب، دمای محیط، غلظت اولیه و مدت زمان تماس.
نانو ذرات اکسید منگنز: دوز جاذب، pH، غلظت اولیه، مدت زمان تماس و دمای محیط.
سپیولیت اصلاح شده: pH، دوز جاذب، غلظت اولیه، دمای محیط و مدت زمان تماس.

۴-۴ pH_{ZPC} جاذب‌ها

به نقطه‌ای از pH که در آن، شارژ سطحی جامد برابر با صفر می‌باشد pH_{ZPC} یا نقطه‌ی ایزو الکتریک گفته می‌شود. تعیین این نقطه به‌منظور تشخیص خصوصیات سطح جاذب ضروری است به‌طوری‌که pH های بالای این نقطه سطح جاذب دارای شارژ منفی است و بنابراین یون‌ها با بار متضاد (یون‌های مثبت) به‌راحتی جذب می‌شوند و در pH های پایین‌تر از pH_{ZPC} سطح جاذب مثبت است و یون‌ها با شارژ منفی سریع‌تر جذب خواهند شد (Derakhshani and Naghizadeh, ۲۰۱۸).

شکل ۴-۱۳ نشان‌دهنده pH_{ZPC} برای جاذب‌های سپیولیت خام و اصلاح‌شده و ذرات نانو اکسید منگنز می‌باشد. با توجه به آزمایشات صورت گرفته pH_{ZPC} برای جاذب‌های سپیولیت خام و اصلاح‌شده و ذرات نانو اکسید منگنز به ترتیب برابر با ۶/۷۳، ۶/۳۲ و ۶ به دست آمد.

نتایج نشان می‌دهند که pH_{ZPC} جاذب‌ها به یکدیگر نزدیک بوده و در واقع سطح جاذب‌های مورد استفاده در این تحقیق در pH های کاملاً اسیدی مثبت و در pH های قلیایی منفی می‌باشند که این امر منتج به تغییر مکانیسم و ظرفیت جذب جاذب‌ها در pH های مختلف می‌شود که در ادامه تحقیق به آن پرداخته می‌شود. همچنین نتایج نشان می‌دهد که پوشیده شدن سطح سپیولیت توسط نانو ذرات اکسید منگنز موجب کاهش بسیار اندک نقطه ایزو الکتریک جاذب شده است.



شکل ۴-۱۳ - pH_{ZPC} مربوط به جاذب‌های مورد استفاده در این تحقیق

۴-۵ بررسی تأثیر پارامترهای مختلف بر فرآیند جذب لووفلوکسازین توسط جاذب‌ها

در مطالعه فرآیند جذب لووفلوکسازین با استفاده از سپیولیت خام و اصلاح‌شده و ذرات نانو اکسید منگنز، تأثیر عوامل مختلف مانند pH، زمان تماس، دوز جاذب، غلظت اولیه لووفلوکسازین و دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت که در ادامه به تفصیل مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرند.

۴-۵-۱ تأثیر pH

از آنجایی که pH تأثیر مستقیمی در جذب و آزادسازی یون‌های درون محلول دارد، این پارامتر در اولین مرحله از بهینه‌سازی مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌های مرحله بهینه‌سازی pH برای هر سه جاذب در pH های ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در شکل ۴-۱۴ نشان داده شده است. سایر شرایط انجام آزمایش در این مرحله عبارت است از: دوز جاذب برابر با ۵ گرم بر لیتر، غلظت اولیه لووفلوکسازین برابر با ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان تماس ۵ دقیقه و دمای محیط ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

داده‌ها نشان می‌دهند که حداکثر میزان جذب لووفلوکسازین توسط هر سه جاذب در pH برابر با ۳ اتفاق افتاد و برای سپیولیت خام و اصلاح‌شده و نانو ذرات اکسید منگنز به ترتیب برابر با ۴/۵، ۵/۲۵ و ۴/۸۵ میلی‌گرم بر گرم اندازه‌گیری شد.

با افزایش pH محلول میزان حذف لووفلوکسازین توسط سپیولیت خام کاهش یافت به طوری که در pH برابر با ۱۱ تقریباً هیچ حذفی مشاهده نگردید. این موضوع ناشی از وابستگی شدید فرآیند جذب لووفلوکسازین توسط سپیولیت خام به pH می‌باشد. pH_{ZPC} به دست آمده برای سپیولیت (معادل ۶/۷۳ در شکل ۴-۱۳) نشان‌دهنده شارژ مثبت سطح این جاذب در محیط اسیدی می‌باشد. از

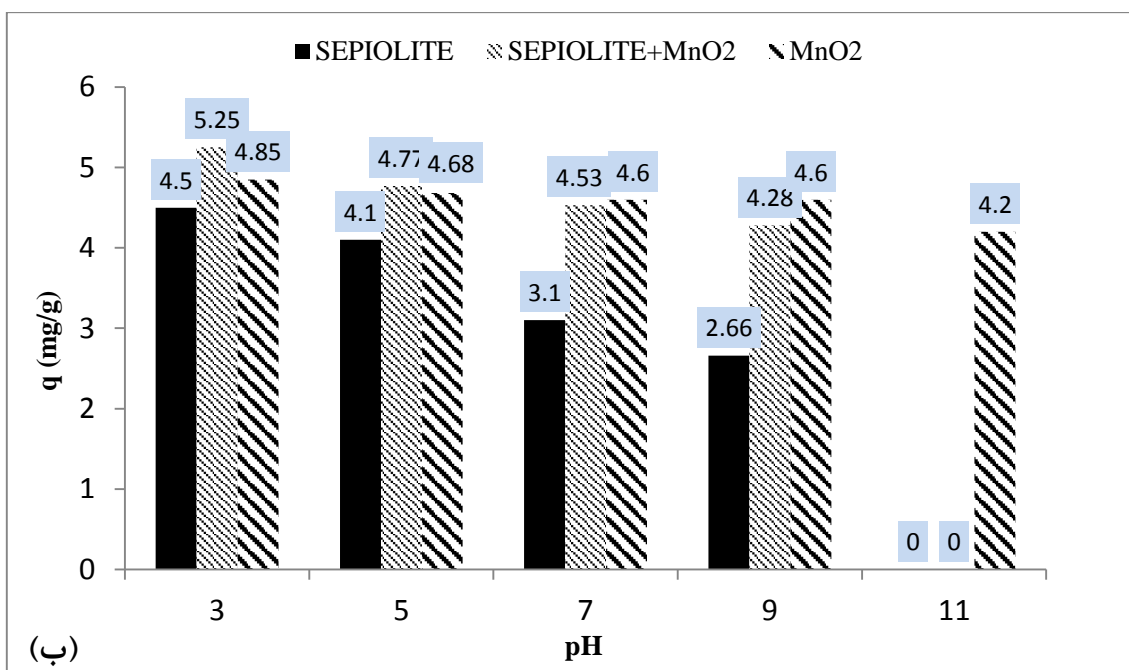
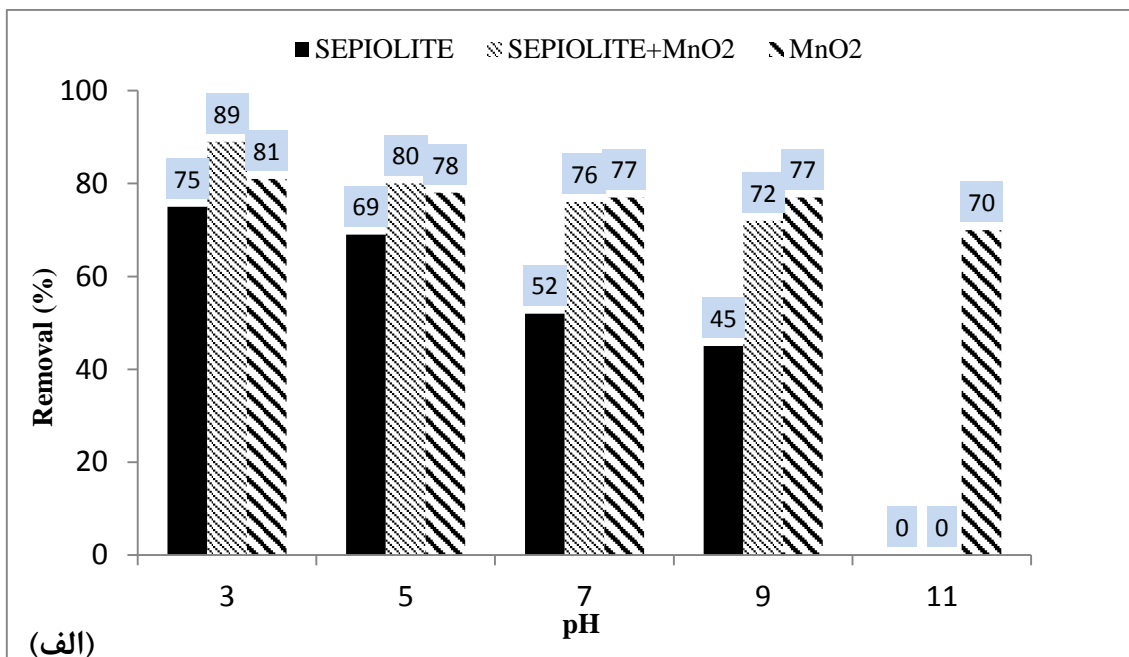
طرفی با توجه به pka لووفلوکسازین شارژ لووفلوکسازین در pH کمتر از $5/8$ مجموعاً مثبت است؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در شرایط آزمایش شده پیوند الکترواستاتیک مکانیسم غالب در جذب لووفلوکسازین نمی‌باشد و تبادل کاتیونی نقش مهمی در حذف لووفلوکسازین توسط سپیولیت خام دارد. در تحقیق مشابه دیگری که به جذب اینروفلوکسازین بر روی مونت موریلونیت پرداخته شد نیز مشاهده گردید که pH تأثیر مستقیمی بر فرآیند جذب داشته و در حالتی که جذب‌شونده و جاذب دارای شارژ یکسانی بوده‌اند، تبادل کاتیونی مکانیسم غالب جذب در محیط اسیدی بوده است (Yan et al, 2013).

همچنین می‌توان نتایج را چنین تفسیر نمود که افزایش pH محلول می‌تواند باعث تغییر در گونه‌زایی لووفلوکسازین شود. با توجه به نتایج ارائه‌شده در شکل ۴-۱۴ مشاهده می‌شود که در pH محلول برابر با ۹ در مقایسه با $pH = 3$ درصد حذف توسط سپیولیت خام به میزان ۵۰ درصد کاهش یافته و در $pH = 11$ تقریباً هیچ‌گونه حذفی رخ نمی‌دهد. فرآیند را این‌گونه می‌توان تفسیر نمود که در این دو pH ، شارژ گروه‌های عملکردی کربوکسیل و پیرانزیل با pKa به ترتیب برابر با $5/70$ و $7/9$ که در شرایط اسیدی مثبت می‌باشند، تغییر کرده و خنثی می‌شوند (Gonzalez et al, 2000) و در نتیجه فرآیند جذب لووفلوکسازین با مکانیسم تبادل کاتیونی متوقف می‌شود.

با توجه به نتایج (شکل ۴-۱۴) در مورد دو جاذب سپیولیت اصلاح شده تا pH معادل ۹ و نانو ذرات اکسید منگنز تا pH معادل ۱۱ مشاهده می‌گردد که حذف لووفلوکسازین وابستگی کمتری به pH محلول دارد که این موضوع در فرآیند تصفیه فاضلاب به‌عنوان یک مزیت مهم شناخته می‌شود. حداکثر میزان جذب لووفلوکسازین توسط این دو جاذب در pH محیط برابر با ۳ اتفاق افتاد. با افزایش pH تا ۱۱، تغییرات در میزان حذف لووفلوکسازین با استفاده از جاذب نانو ذرات اکسید منگنز بسیار کم بوده است (حدود ۱۰٪). دلیل ناچیز بودن تغییرات میزان جذب لووفلوکسازین در محیط اسیدی نسبت به محیط قلیایی ($pH = 9$) را برای جاذب سپیولیت اصلاح‌شده و نانو ذرات اکسید منگنز با توجه به pH_{ZPC} چنین می‌توان توجیه نمود که در این دو جاذب به دلیل حضور نانو ذرات

منگنز علاوه بر تبادل کاتیونی، سایر مکانیسم‌های مؤثر در جذب مانند کمپلکس سازی هم احتمالاً در فرآیند جذب شرکت داشته‌اند (Azhar et al, ۲۰۱۶).

طبق بررسی‌های انجام شده در این مرحله درمی‌یابیم که داده‌های به دست آمده با نتایج حاصل از بهینه‌سازی تاگوچی مطابقت دارد و pH برابر با ۳، pH بهینه برای هر سه جاذب مورد استفاده در این تحقیق می‌باشد و همچنین درمی‌یابیم که اصلاح سپیولیت با نانو ذرات اکسید منگنز باعث کاهش وابستگی این جاذب به pH می‌شود. در بهینه‌سازی تاگوچی مشاهده می‌گردد که جاذب نانو اکسید منگنز وابستگی کم‌تری به pH دارد و اولین پارامتر تأثیرگذار برای این جاذب، مقدار دوز استفاده شده است که این نتایج با جذب حدود ۷۰٪ در $pH = 11$ (شکل ۴-۱۴) مطابقت دارد.



شکل ۴-۱۴- تأثیر pH بر حذف لووفلوکساسین توسط جاذبها الف) درصد حذف ب) ظرفیت جذب جاذبها (غلظت اولیه لووفلوکساسین ۳۰ppm، دوز جاذب ۵g/L، مدت زمان ۵ دقیقه و در دمای محیط معادل ۲۵ C°)

۴-۵-۲ تأثیر دوز جاذب

آزمایش‌های مرحله بهینه‌سازی دوز برای هر سه جاذب در دوزهای ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ گرم بر لیتر از جاذب در سه غلظت اولیه لووفلوکساسین ۱۰، ۳۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در شکل ۴-۱۵ تا ۴-۱۷ نشان داده شده است. سایر شرایط انجام آزمایش در این مرحله عبارت است از: pH محلول برابر با ۳، زمان تماس ۵ دقیقه و دمای محیط ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

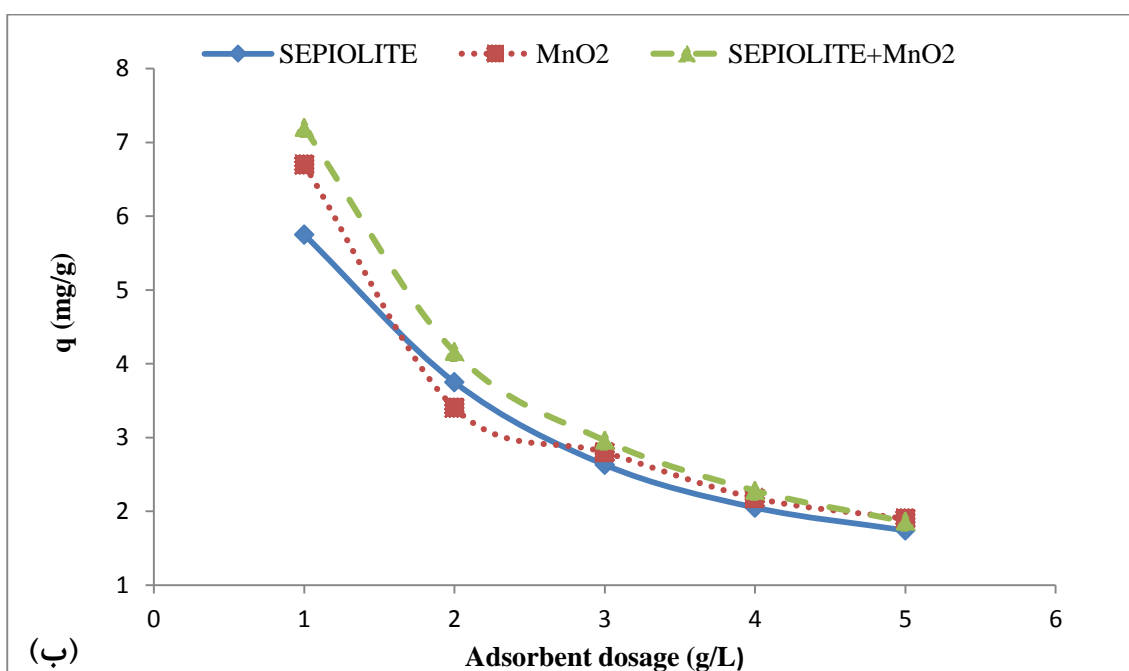
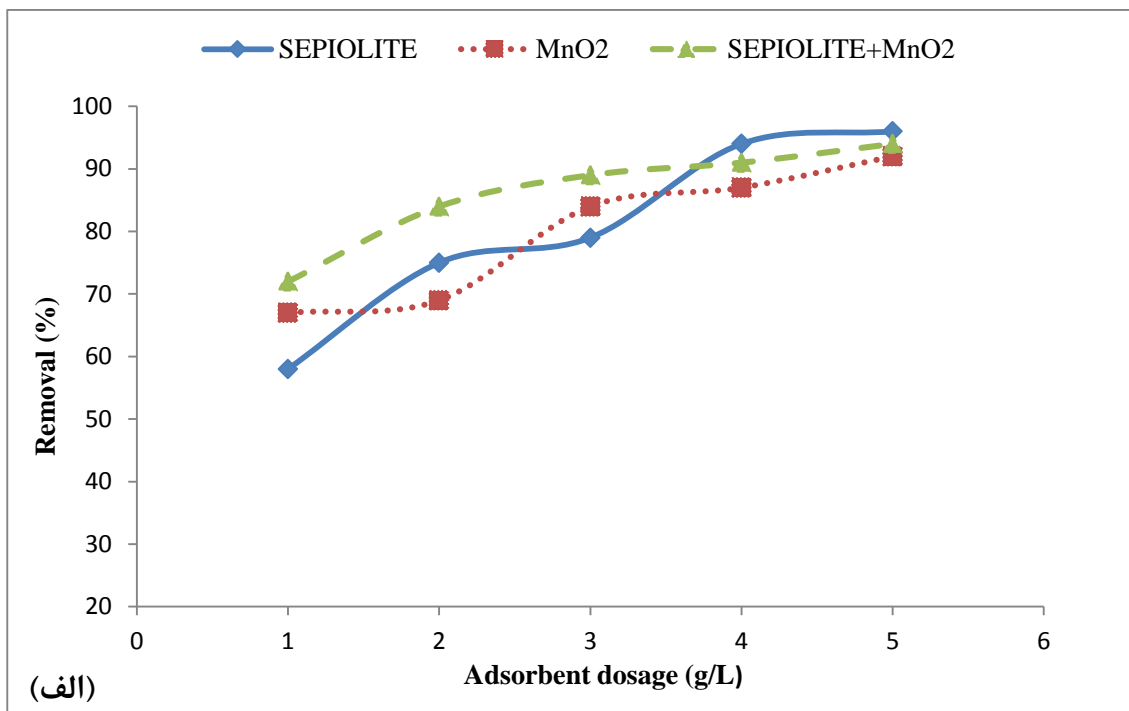
طبق نتایج که در شکل‌های ۴-۱۵ تا ۴-۱۷ نشان داده شده است به دلیل افزایش مکان‌های جذب برای جاذب لووفلوکساسین بر سطح جاذب، با افزایش مقدار دوز جاذب میزان درصد حذف لووفلوکساسین افزایش می‌یابد؛ اما در مورد ظرفیت جذب برخلاف این رویه است، یعنی با افزایش دوز جاذب، ظرفیت جذب کاهش یافته و این روند کاهشی نیز به دلیل افزایش تعداد مکان‌های در دسترس برای جذب در سطح جاذب‌ها در یک غلظت مشخص از جذب‌شونده می‌باشد.

حداکثر درصد حذف جاذب سپیولیت و نانو ذرات اکسید منگنز در دوز جاذب ۵ گرم بر لیتر برای ۳ غلظت اولیه لووفلوکساسین ۱۰، ۳۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در جاذب سپیولیت به ترتیب برابر با ۹۶، ۸۴ و ۷۳ و در جاذب نانو ذرات اکسید منگنز به ترتیب ۹۲، ۸۱ و ۷۲ می‌باشد؛ اما حداکثر درصد حذف برای سپیولیت اصلاح شده در دوز جاذب ۵ گرم بر لیتر برای ۳ غلظت اولیه لووفلوکساسین ۱۰، ۳۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر نسبت به دو جاذب دیگر افزایش یافته و به ترتیب برابر ۹۴، ۸۸ و ۸۳ مشاهده گردید. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت اولیه لووفلوکساسین برای هر سه جاذب، در یک دوز یکسان، ظرفیت جذب جاذب‌ها افزایش می‌یابد.

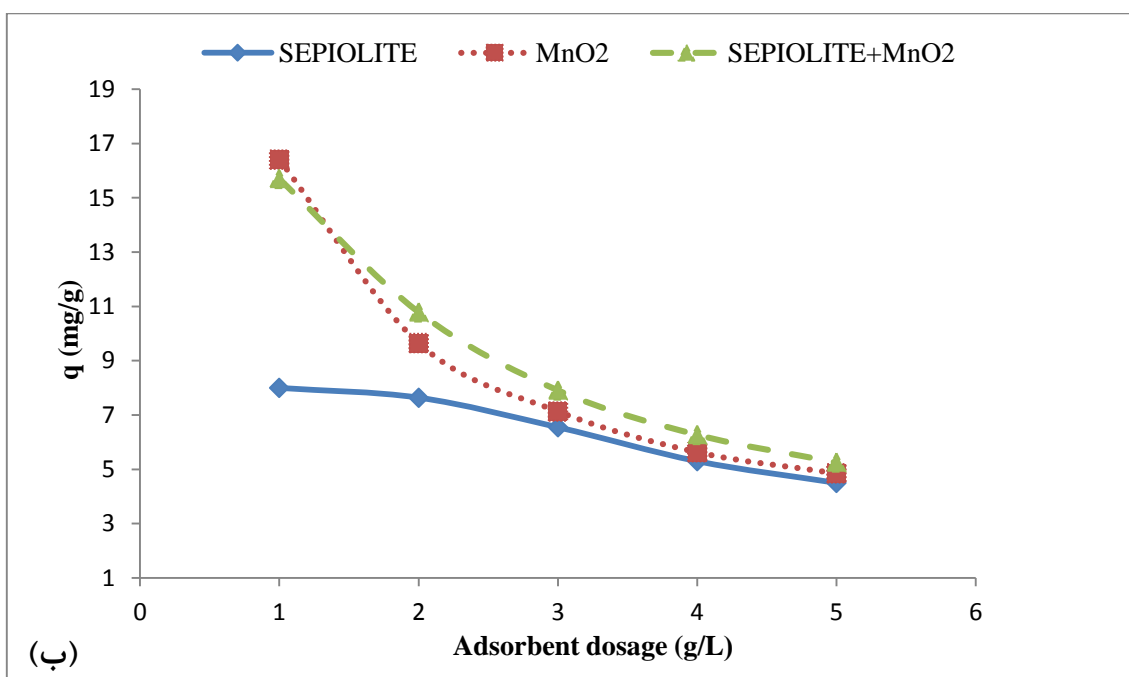
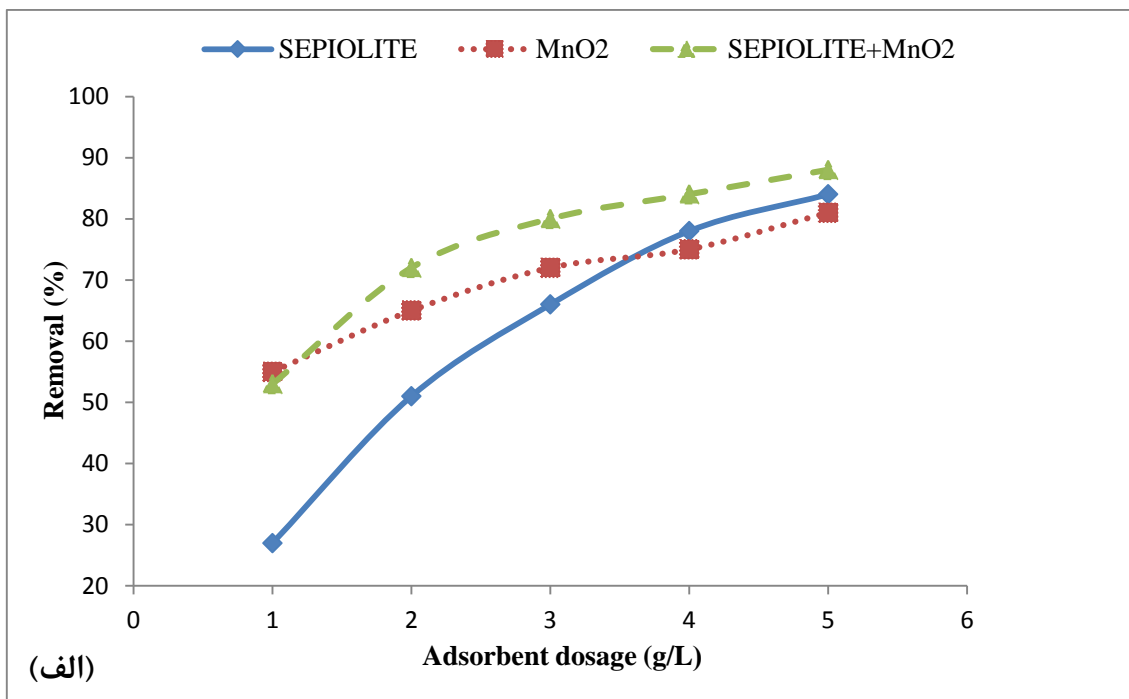
به‌طور کلی در غلظت‌های اولیه مختلف و دوزهای مختلف با توجه به نتایج، اصلاح سپیولیت با نانو اکسید منگنز باعث افزایش ظرفیت جذب جاذب گردیده است و این موضوع یکی از مزیت‌های این جاذب نسبت به دو جاذب دیگر است. همچنین برای جاذب نانو اکسید منگنز با افزایش غلظت اولیه لووفلوکساسین، ظرفیت جذب بالاتری در دوز ۱ gt/L نسبت به دو جاذب دیگر گزارش شد که این

یکی از مزیت‌های بسیار مهم نانو اکسید منگنز به شمار می‌آید.

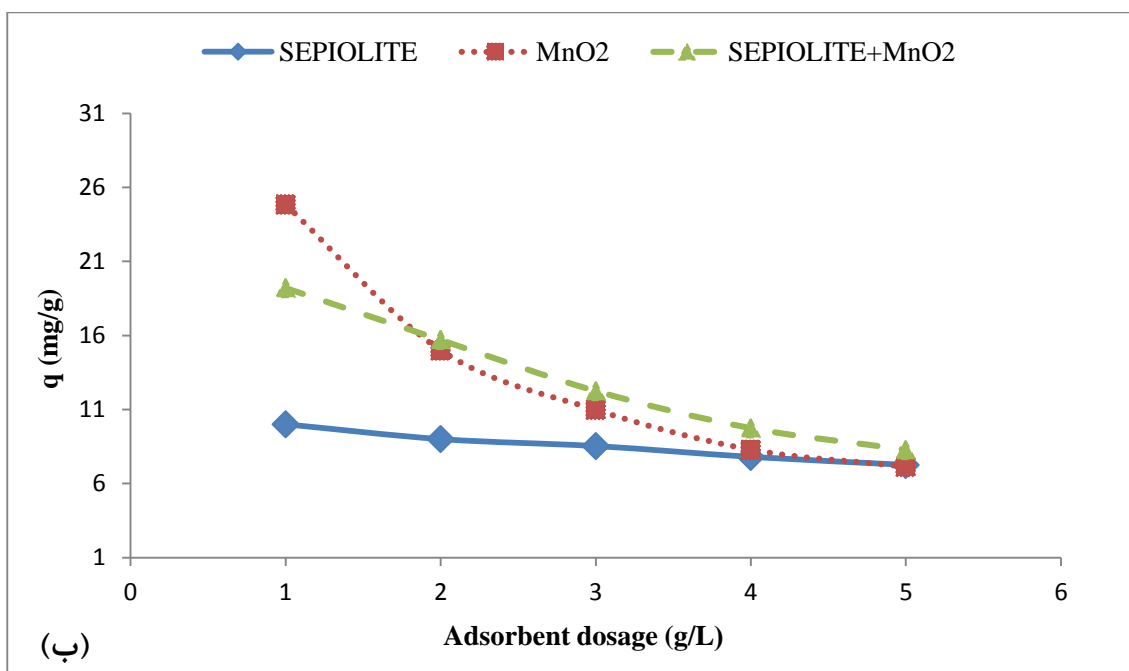
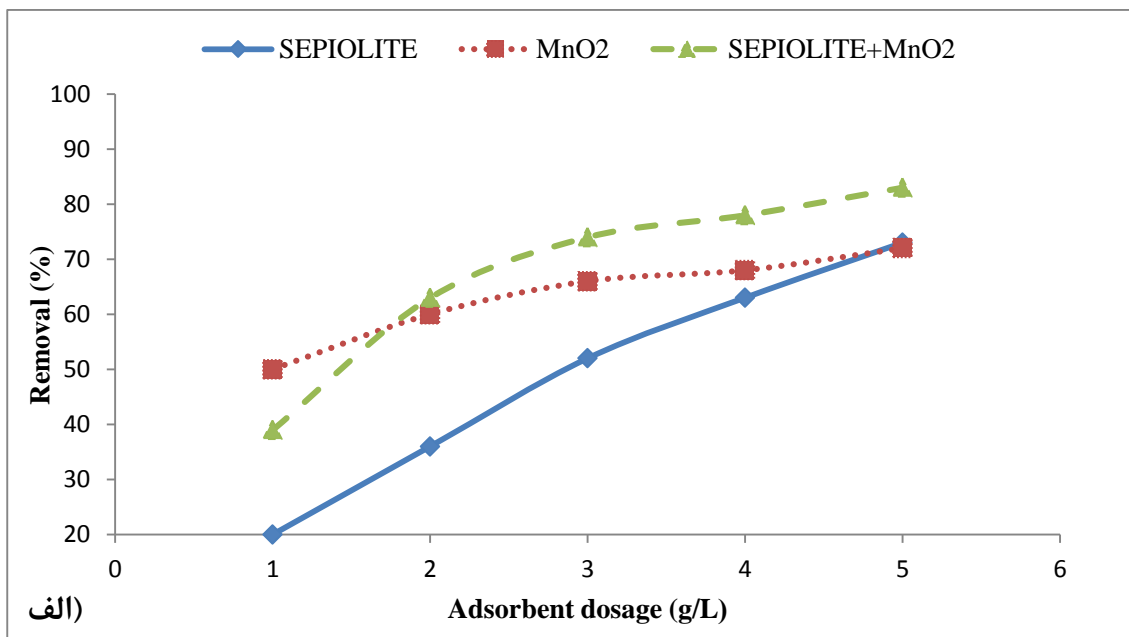
نتایج بررسی تأثیر دوز جاذب بر روند حذف لووفلوکسازین با نتایج به‌دست‌آمده از آزمایشات طراحی‌شده توسط روش تاگوچی هماهنگی داشته و در هر دو نوع از طراحی، دوز جاذب بهینه جهت حذف لووفلوکسازین دوز ۵ گرم بر لیتر به دست آمد که به این معنی است که با افزایش دوز، میزان جذب لووفلوکسازین افزایش می‌یابد.



شکل ۴-۱۵- تأثیر دوز جاذب بر حذف لووفلوکسازین با غلظت اولیه ۱۰ppm توسط جاذب‌های سپیولیت خام و اصلاح شده و نانو اکسید منگنز، الف) درصد حذف، ب) ظرفیت جذب جاذب‌ها (pH = ۳، مدت زمان ۵ دقیقه و در دمای محیط)



شکل ۴-۱۶- تأثیر دوز جاذب بر حذف لووفلوکسازین با غلظت اولیه ۳۰ ppm توسط جاذب‌های سپیولیت خام و اصلاح شده و نانو اکسید منگنز، الف) درصد حذف، ب) ظرفیت جذب جاذب‌ها (pH = ۳، مدت زمان ۵ دقیقه و در دمای محیط)



شکل ۴-۱۷- تأثیر دوز جاذب بر حذف لووفلوکسازین با غلظت اولیه ۵۰ ppm توسط جاذب‌های سپیولیت خام و اصلاح شده و نانو اکسید منگنز، الف) درصد حذف، ب) ظرفیت جذب جاذب‌ها (pH=۳، مدت زمان ۵ دقیقه و در دمای محیط)

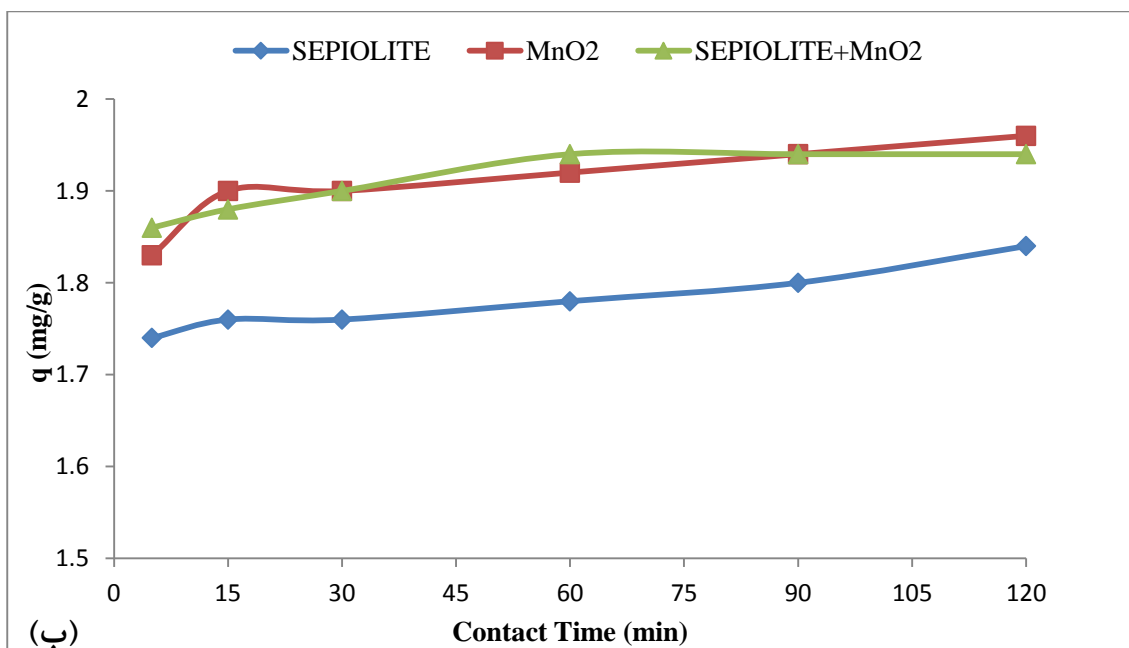
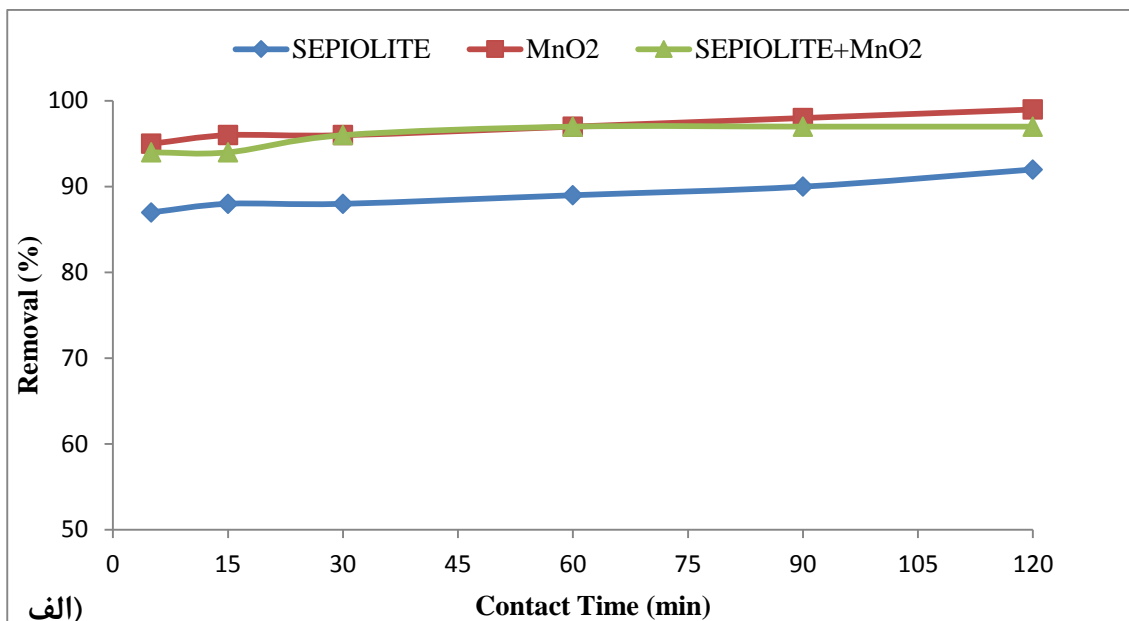
۴-۵-۳ تأثیر مدت زمان تماس

آزمایش‌های مرحله بهینه‌سازی مدت زمان تماس برای هر سه جاذب در زمان‌های ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه، در سه غلظت اولیه لوفلوکسازین ۱۰، ۳۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در شکل ۴-۱۸ تا ۴-۲۰ نشان داده شده است. سایر شرایط انجام آزمایش در این مرحله عبارت است از: pH محلول برابر با ۳، دوز جاذب ۵ گرم بر لیتر و دمای محیط ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

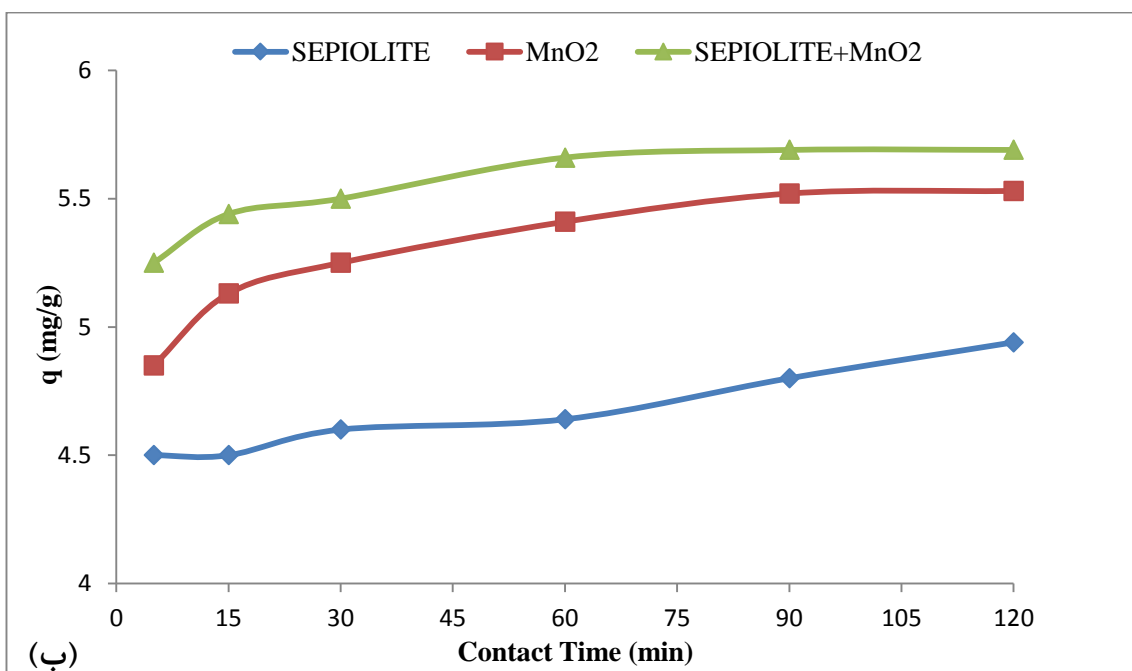
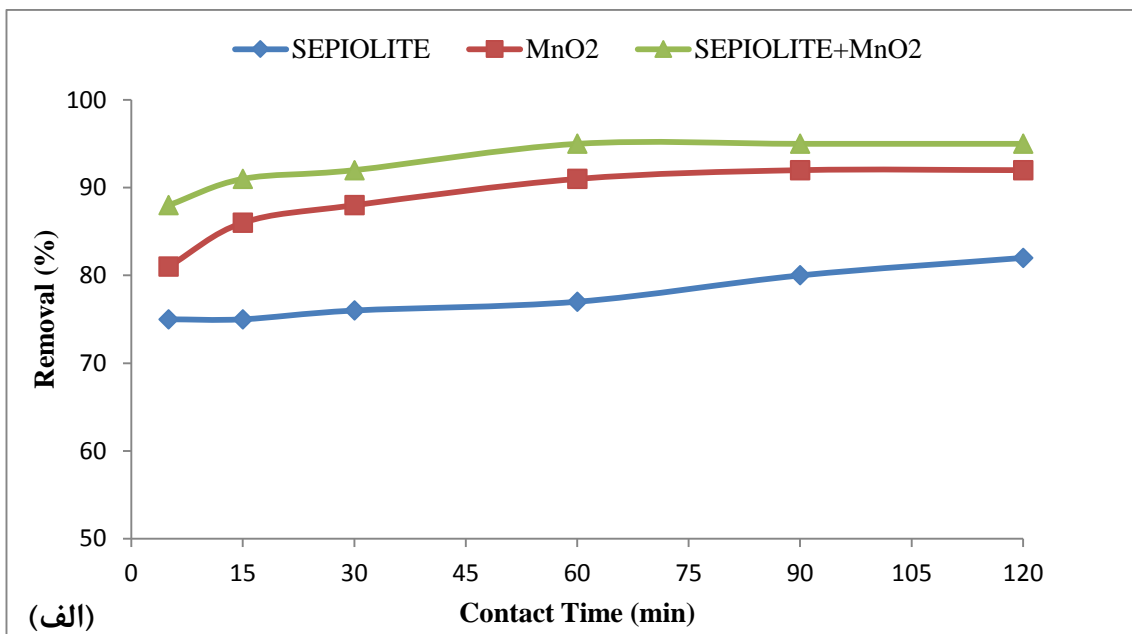
نتایج نشان می‌دهند که در دقایق ابتدایی واکنش (تا ۵ دقیقه) به دلیل تعداد بالای مکان‌های جذب برای لوفلوکسازین هر سه جاذب روند جذب سریعی را دنبال می‌کنند و پس از گذشت زمان ۱۵ دقیقه این مکان‌ها توسط لوفلوکسازین پر شده و سرعت جذب کاهش یافته و نرخ جذب با شیب کمتری ادامه می‌یابد تا زمانی که به مقدار حداکثر خود رسیده و پس از آن ثابت شده و به تعادل می‌رسد.

نتایج نشان می‌دهد که در زمان تماس ۵ دقیقه افزایش غلظت اولیه لوفلوکسازین در محلول از ۱۰ به ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر موجب افزایش ظرفیت جذب سپیولیت از ۱/۷۴ به ۶/۲ میلی‌گرم بر گرم می‌شود. همچنین با افزایش غلظت اولیه لوفلوکسازین ظرفیت جذب برای جاذب نانو ذرات اکسید منگنز از ۱/۸۳ به ۷/۱۳ و برای جاذب سپیولیت اصلاح شده از ۱/۸۶ به ۸/۲۸ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافت. این موضوع به این علت است که با افزایش غلظت اولیه لوفلوکسازین احتمال برخورد میان جاذب‌ها و لوفلوکسازین افزایش یافته و در نتیجه این امر باعث افزایش جذب لوفلوکسازین و افزایش ظرفیت جذب می‌شود. با توجه به تأثیر بسیار کم پارامتر زمان بر فرآیند جذب، سایر آزمایشات برای هر سه جاذب در زمان تماس ۵ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت.

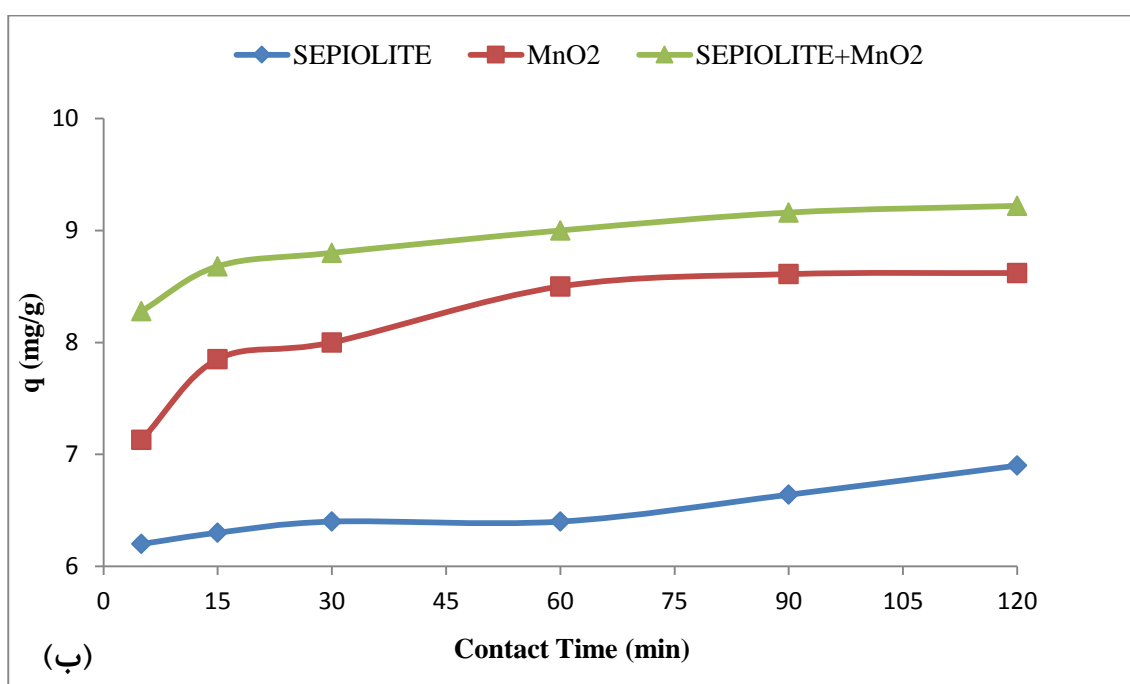
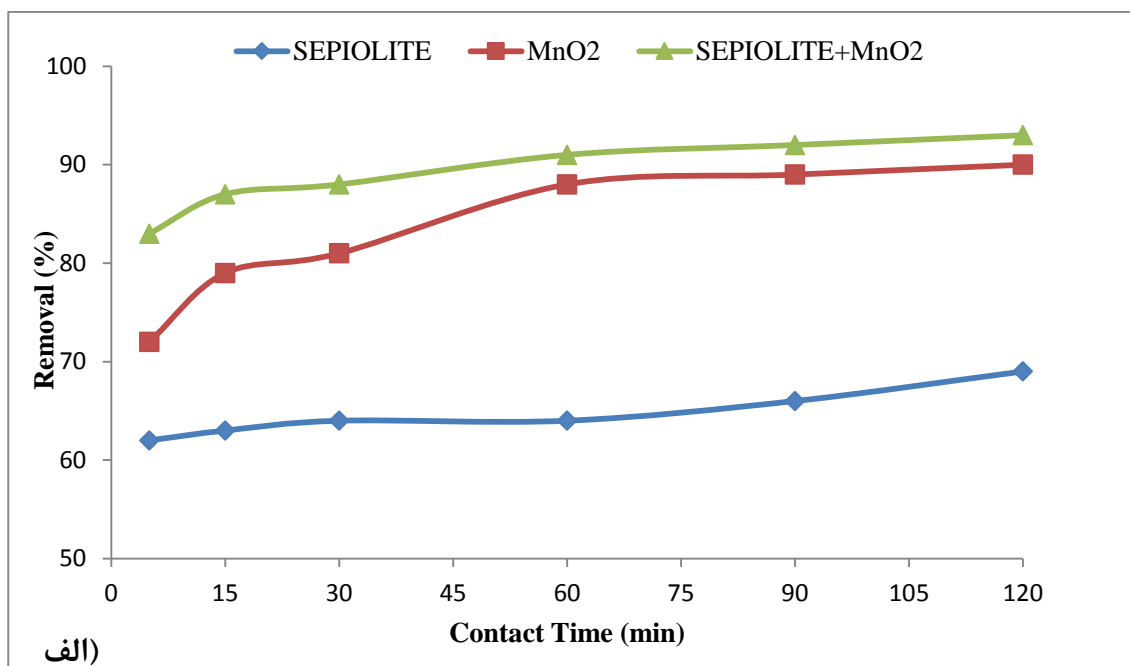
نتایج بررسی تأثیر مدت زمان تماس بر روند حذف لوفلوکسازین با نتایج به دست آمده از آزمایشات طراحی شده توسط روش تاگوچی هماهنگی داشته و در هر دو نوع طراحی، با افزایش زمان، میزان جذب لوفلوکسازین افزایش می‌یابد تا به حالت تعادل رسیده و ثابت شود.



شکل ۴-۱۸- تأثیر زمان تماس بر حذف لووفلوکسازین با غلظت اولیه ۱۰ ppm توسط جاذب‌های سپیولیت خام و اصلاح شده و نانو اکسید منگنز، الف) درصد حذف، ب) ظرفیت جذب جاذب‌ها (pH = ۳، دوز جاذب ۵g/L و در دمای محیط)



شکل ۴-۱۹- تأثیر زمان تماس بر حذف لووفلوکسازین با غلظت اولیه ۳۰ppm توسط جاذب‌های سپیولیت خام و اصلاح‌شده و نانو اکسید منگنز، (الف) درصد حذف، (ب) ظرفیت جذب جاذب‌ها (pH=۳، دوز جاذب ۵ g/L و در دمای محیط)

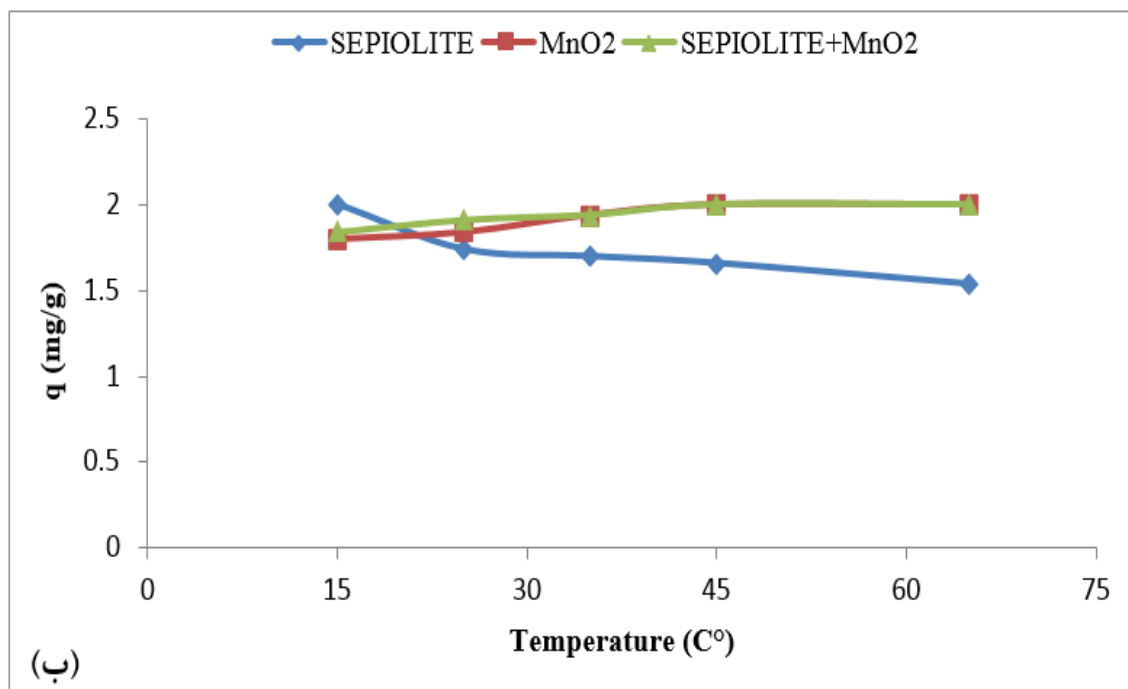
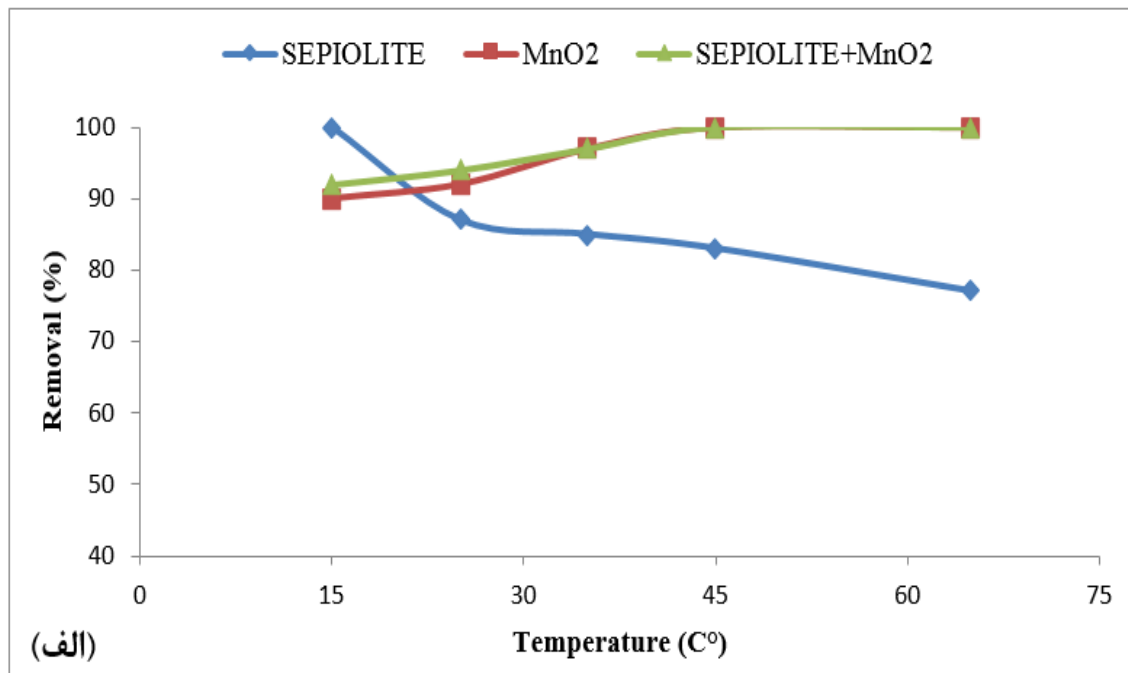


شکل ۴-۲۰- تأثیر زمان تماس بر حذف لووفلوکسازین با غلظت اولیه ۵۰ ppm توسط جاذب‌های سپیولیت خام و اصلاح‌شده و نانو اکسید منگنز، الف) درصد حذف، ب) ظرفیت جذب جاذب‌ها (pH=۳، دوز جاذب ۵ g/L و در دمای محیط)

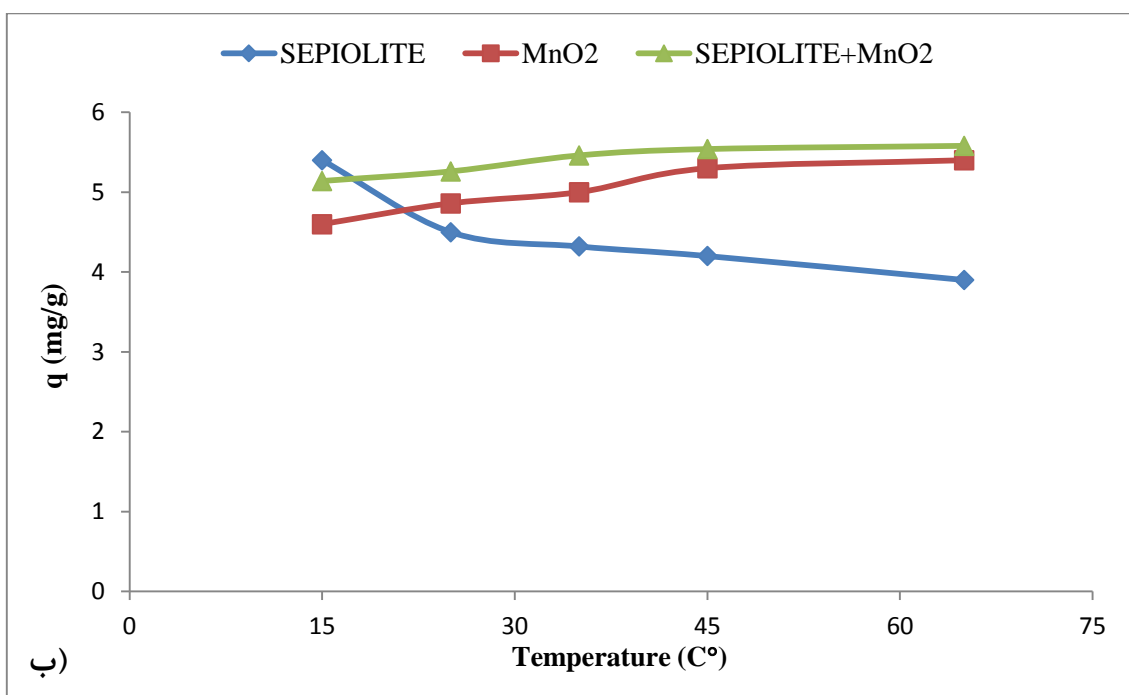
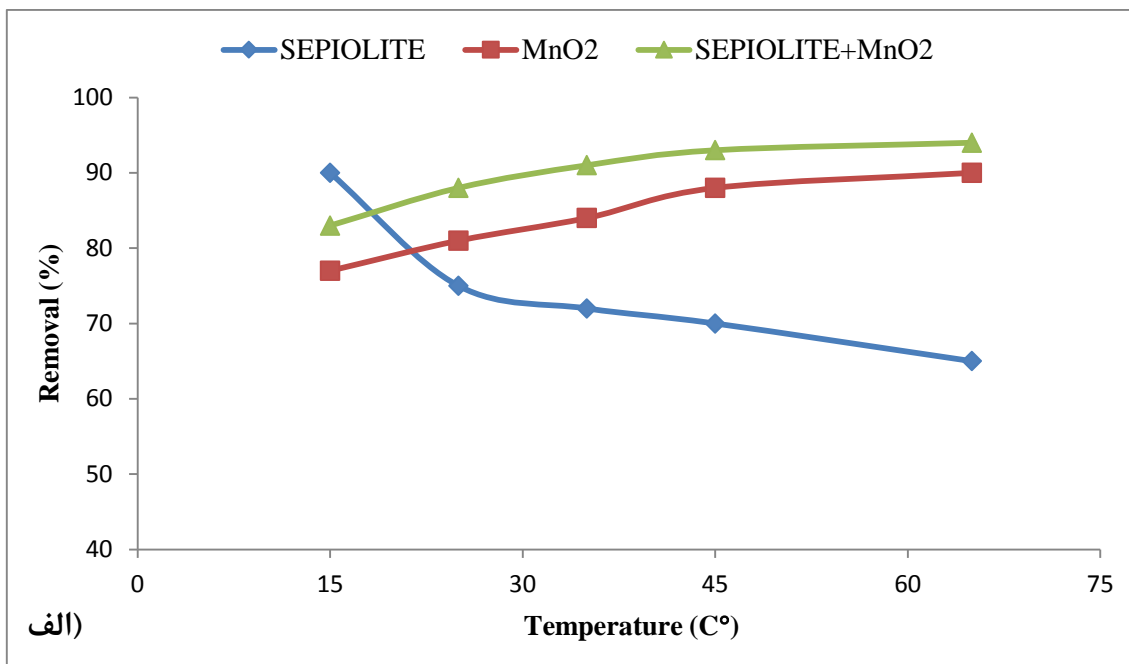
۴-۵-۴ تأثیر دمای محیط

آزمایش‌های مرحله بهینه‌سازی دما برای هر سه جاذب در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۶۵ درجه سانتی‌گراد، در سه غلظت اولیه لووفلوکسازین ۱۰، ۳۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در شکل ۴-۲۱ تا ۴-۲۳ نشان داده شده است. سایر شرایط انجام آزمایش در این مرحله عبارت است از: pH محلول برابر با ۳، زمان تماس ۵ دقیقه و مقدار دوز جاذب ۵ گرم بر لیتر. حداکثر درصد حذف جاذب سپیولیت در دمای ۱۵ درجه سانتی‌گراد برای ۳ غلظت اولیه لووفلوکسازین ۱۰، ۳۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب برابر با ۱۰۰، ۹۰ و ۸۱ می‌باشد. در صورتی که حداکثر درصد حذف در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد برای ۳ غلظت اولیه لووفلوکسازین ۱۰، ۳۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر برای سپیولیت اصلاح شده به ترتیب برابر ۱۰۰، ۹۴ و ۸۸ و برای نانو ذرات اکسید منگنز به ترتیب برابر است با ۱۰۰، ۹۰ و ۸۴ مشاهده گردید. در واقع در بالاترین غلظت اولیه (۵۰ ppm) جاذب سپیولیت اصلاح شده بالاترین میزان جذب (۰/۸۸) را نسبت به سپیولیت خام (۰/۸۱) و نانو ذرات اکسید منگنز (۰/۸۴) را نشان می‌دهد که این امر مزیت این جاذب نسبت به دو جاذب دیگر را معلوم می‌سازد.

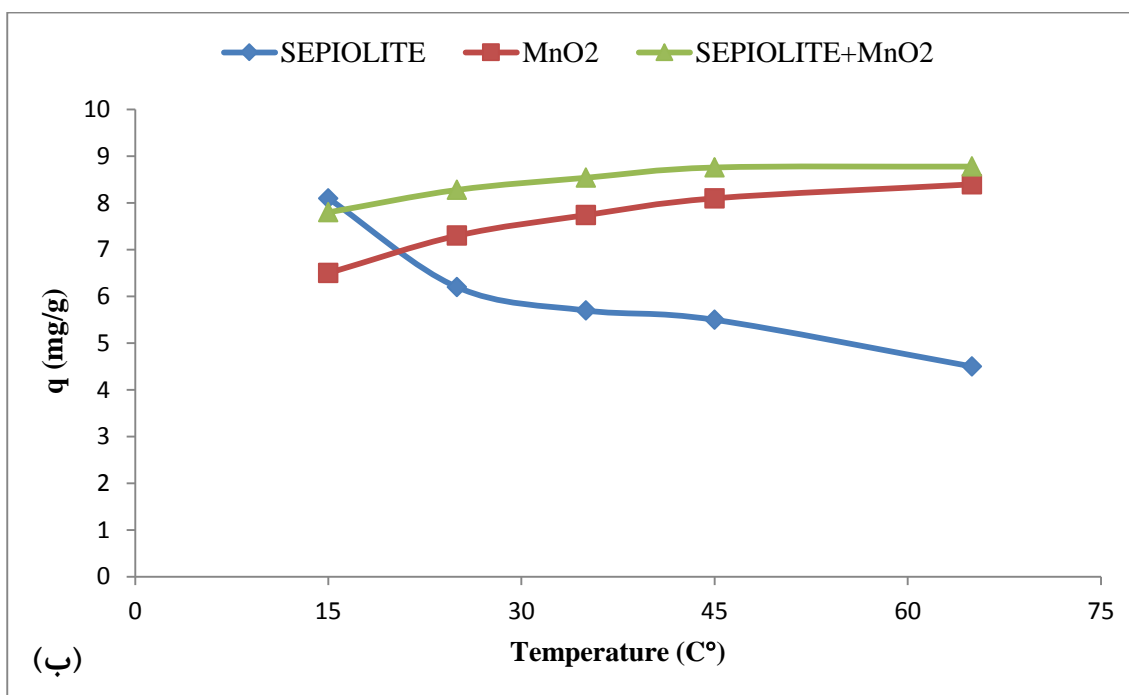
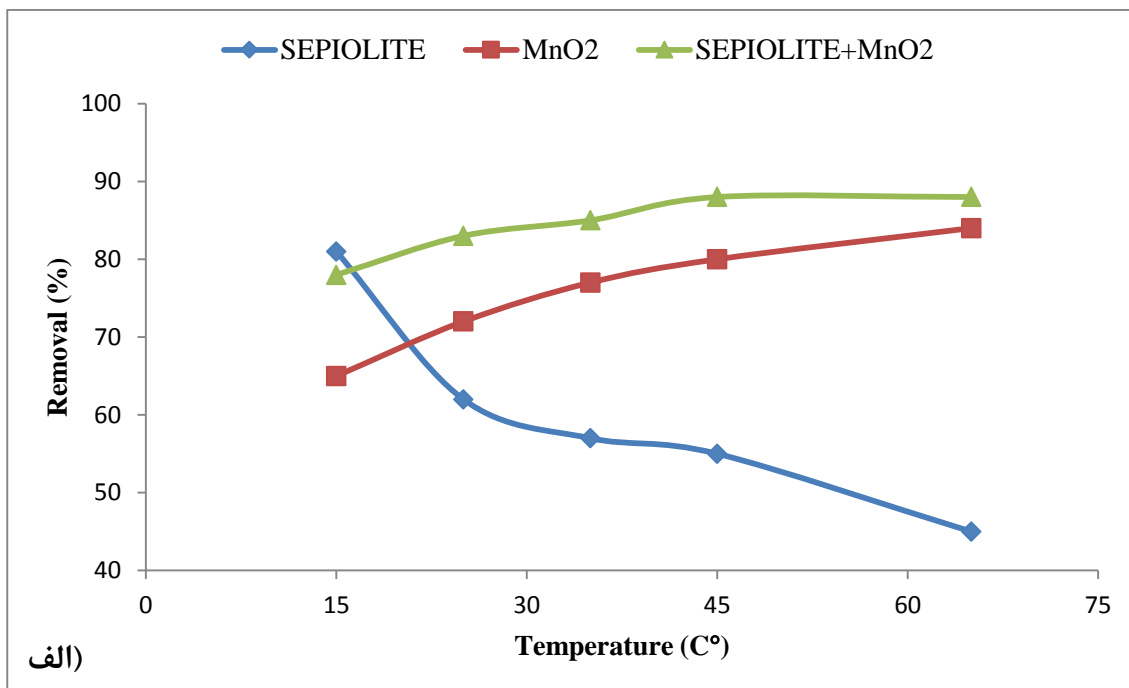
همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش دمای محیط از ۱۵ به ۶۵ درجه سانتی‌گراد در شرایط یکسان درصد حذف جاذب سپیولیت کاهش یافته، اما درصد حذف جاذب سپیولیت اصلاح شده و نانو ذرات اکسید منگنز افزایش می‌یابد که این امر اختلاف مکانیسم جذب لووفلوکسازین توسط سپیولیت خام و اصلاح شده و نانو ذرات اکسید منگنز را روشن می‌سازد.



شکل ۴-۲۱- تأثیر دما بر حذف لووفلوکسازین با غلظت اولیه ۱۰ppm توسط جاذب‌های سیپولیت خام و اصلاح‌شده و نانو اکسید منگنز، الف) درصد حذف، ب) ظرفیت جذب جاذب‌ها (pH = ۳، دوز جاذب ۵ g/L و زمان تماس ۵ دقیقه)



شکل ۴-۲۲- تأثیر دما بر حذف لووفلوکسازین با غلظت اولیه ۳۰ppm توسط جاذب‌های سپیولیت خام و اصلاح‌شده و نانو اکسید منگنز، الف) درصد حذف، ب) ظرفیت جذب جاذب‌ها (pH = ۳، دوز جاذب ۵ g/L و زمان تماس ۵ دقیقه)

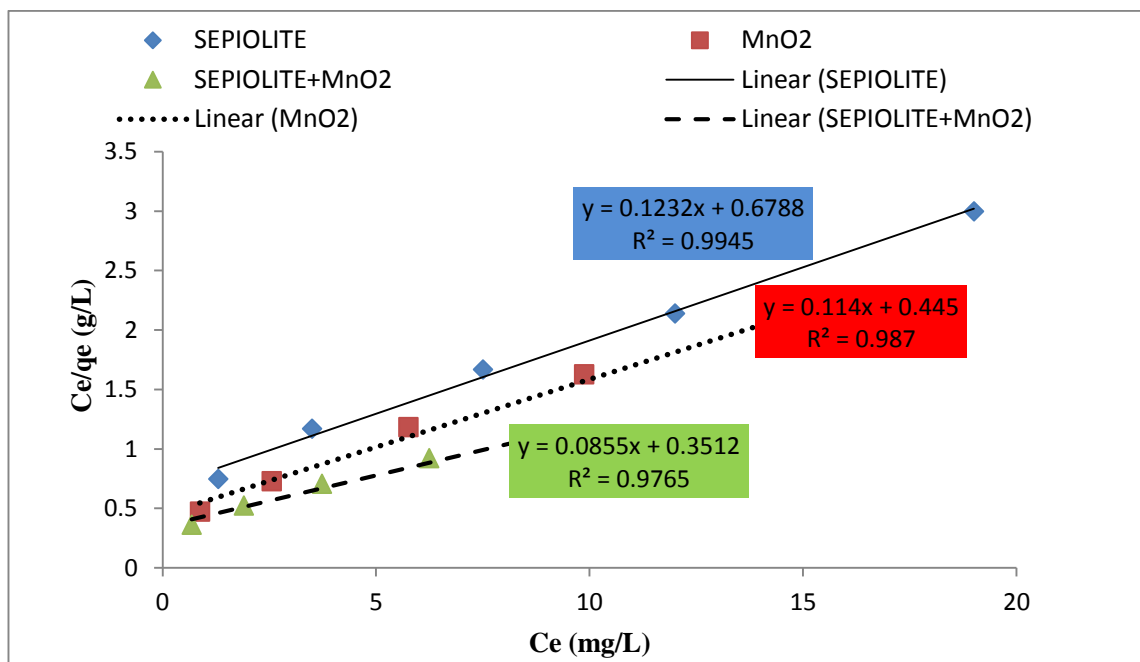


شکل ۴-۲۳- تأثیر دما بر حذف لووفلوکسازین با غلظت اولیه ۵۰ ppm توسط جاذب‌های سپیولیت خام و اصلاح‌شده و نانو اکسید منگنز، الف) درصد حذف، ب) ظرفیت جذب جاذب‌ها (pH = ۳، دوز جاذب ۵ g/L و زمان تماس ۵ دقیقه)

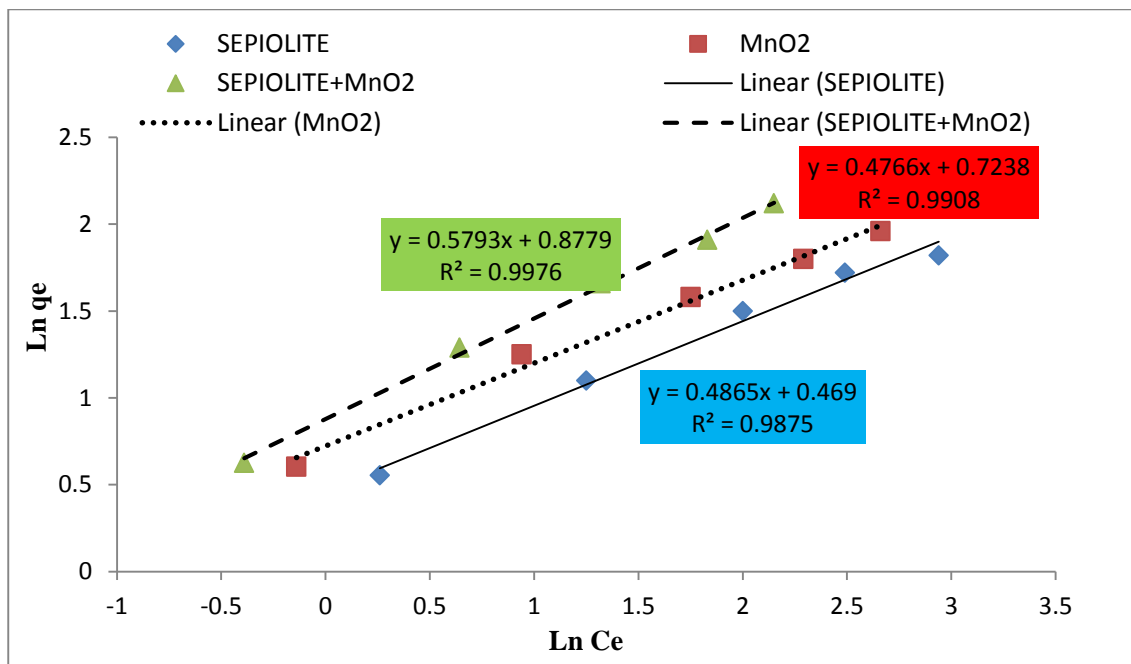
۴-۶ بررسی ایزوترم های جذب

در این بخش به کمک نتایج حاصل از آزمایشات صورت گرفته در مراحل قبل، تطابق فرآیند جذب لووفلوکسازین توسط سه جاذب مورد استفاده با سه ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و D-R با استفاده از روابط بیان شده در بخش ۲-۸ مورد مطالعه قرار گرفت.

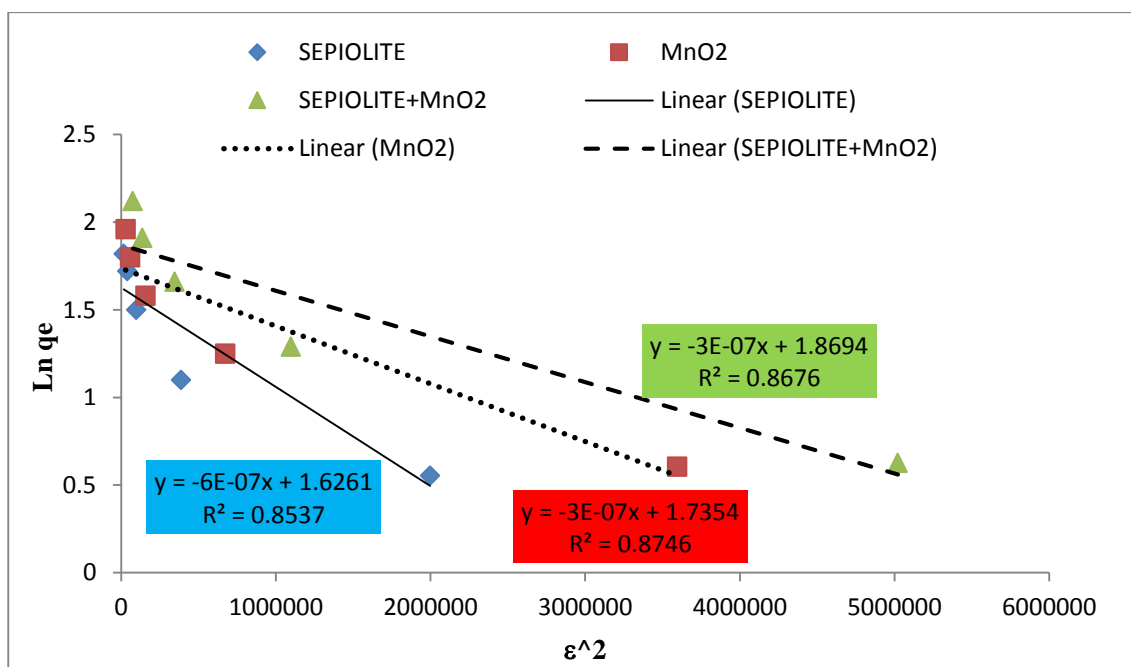
بررسی ایزوترم های جذب با دوز جاذب معادل ۵ گرم بر لیتر به مدت ۵ دقیقه در تماس با محلول لووفلوکسازین با غلظت های اولیه متغیر (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر)، pH محلول برابر با ۳ و در دمای محیط برای هر سه جاذب انجام پذیرفت. نتایج حاصل از بررسی هر ایزوترم به ترتیب در شکل های ۴-۲۴ تا ۴-۲۶ آورده شده است و ثابت تعادل هر یک از ایزوترم ها به همراه ضرایب همبستگی آن ها در جدول ۴-۸ محاسبه شده است.



شکل ۴-۲۴- تغییرات C_e/q_e بر حسب C_e به منظور بررسی ایزوترم جذب مدل لانگمویر



شکل ۴-۲۵- تغییرات $\ln(q_e)$ برحسب $\ln(C_e)$ به منظور بررسی ایزوترم جذب مدل فروندلیچ



شکل ۴-۲۶- تغییرات $\ln(q_e)$ برحسب ϵ^2 به منظور بررسی ایزوترم جذب مدل D-R

جدول ۴-۸- مقادیر ثابت ایزوترم های جذب محاسبه شده برای جاذب های سپیولیت خام و اصلاح شده و نانو ذرات اکسید منگنز

سپیولیت اصلاح شده	نانو ذرات اکسید منگنز	سپیولیت خام		
۱۱/۷	۸/۷۷	۸/۱۲	q_{max} (mg/g)	ایزوترم لانگمویر
۰/۲۶	۰/۲۴	۰/۳۹	K_L (g/mg)	
۰/۰۷۱-۰/۲۷۷	۰/۰۷۶-۰/۲۹۴	۰/۰۴۸-۰/۲	R_L	
۰/۹۷۶۵	۰/۹۸۷	۰/۹۷۲۱	R^2	
۲/۰۶۲	۲/۴۰۵	۲/۶۱۱	K_f ((mg/g)/(mg/g)n)	ایزوترم فروندلیچ
۲/۱	۱/۷۳	۲/۵۷	n	
۰/۹۹۷۶	۰/۹۹۰۸	۰/۹۹۱۶	R^2	
۶/۴۸	۵/۶۷	۵/۰۸	q_{max} (mg/g)	ایزوترم D-R
3×10^{-7}	3×10^{-7}	1×10^{-7}	K_{DR} (mol ² /J ²)	
۱/۲۹	۱/۲۹	۲/۲۴	E (KJ/mol)	
۰/۸۶۷۶	۰/۸۷۴۶	۰/۸۱۶۴	R^2	

نتایج حاصل از بررسی ایزوترم های جذب در ارتباط با مکانیسم جذب لووفلوکسازین به صورت زیر می باشد:

- با توجه به ضرایب همبستگی به دست آمده از ایزوترم های بیان شده، مشاهده می شود که فرآیند جذب لووفلوکسازین توسط هر سه جاذب سپیولیت خام و اصلاح شده و نانو ذرات اکسید منگنز بیشترین تطابق را با ایزوترم فروندلیچ و بعد از آن به ترتیب با ایزوترم های لانگمویر و D-R دارد.
- نتایج حاصل دلالت بر این امر دارد که فرآیند جذب هر سه جاذب به صورت چندلایه بر روی سطح ناهمگن جاذب اتفاق می افتد.
- مقدار R_L یا ضریب جدایی (رابطه ۲-۲) برای هر سه جاذب سپیولیت خام و اصلاح شده و

نانو اکسید منگنز به ترتیب در بازه‌های ۰/۰۴۸-۰/۲، ۰/۰۷۱-۰/۲۷۷ و ۰/۰۷۶-۰/۲۹۴ محاسبه گردید. با نظر به اینکه شرط $0 < R_L < 1$ برای هر سه جاذب برقرار است (Gimbert et al, ۲۰۰۸)، می‌توان بیان کرد که فرآیند جذب لوفلوکسازین توسط جاذب‌های نام‌برده شده، مطلوب می‌باشد.

- متوسط انرژی آزاد جذب (E) به ازای هر مولکول ماده جذب‌شونده مطابق رابطه ۲-۵ برای هر سه جاذب سپیولیت خام و اصلاح شده و نانو ذرات اکسید منگنز کوچک‌تر از ۸ کیلوژول بر مول به دست آمد که نشان‌دهنده این امر می‌باشد که مکانیسم فرآیند جذب لوفلوکسازین توسط هر سه جاذب مورد استفاده در این تحقیق از نوع جذب فیزیکی می‌باشد.

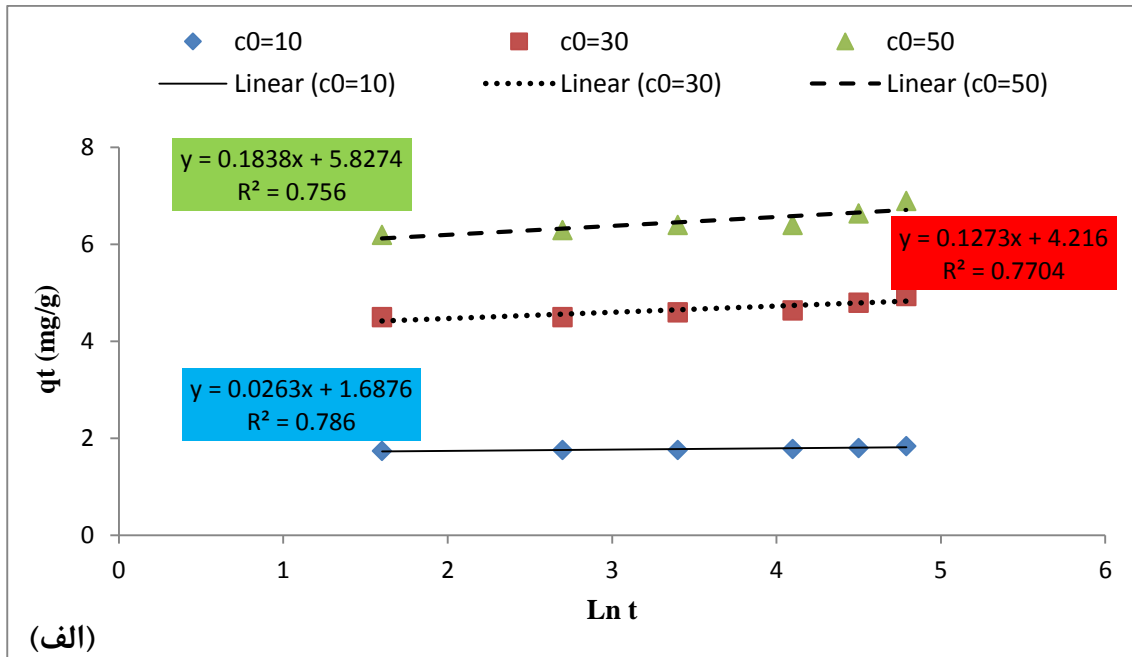
۷-۴ بررسی سینتیک‌های جذب

در این بخش به کمک نتایج به دست آمده از آزمایش‌های انجام شده در مرحله بهینه‌سازی مدت زمان تماس، انطباق فرآیند جذب لووفلوکسازین به وسیله سه جاذب سپیولیت خام و اصلاح شده و نانو اکسید ذرات منگنز، با سه مدل سینتیک مرتبه صفر، شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم با استفاده از معادلات بیان شده در بخش ۲-۹ مورد بررسی قرار گرفت.

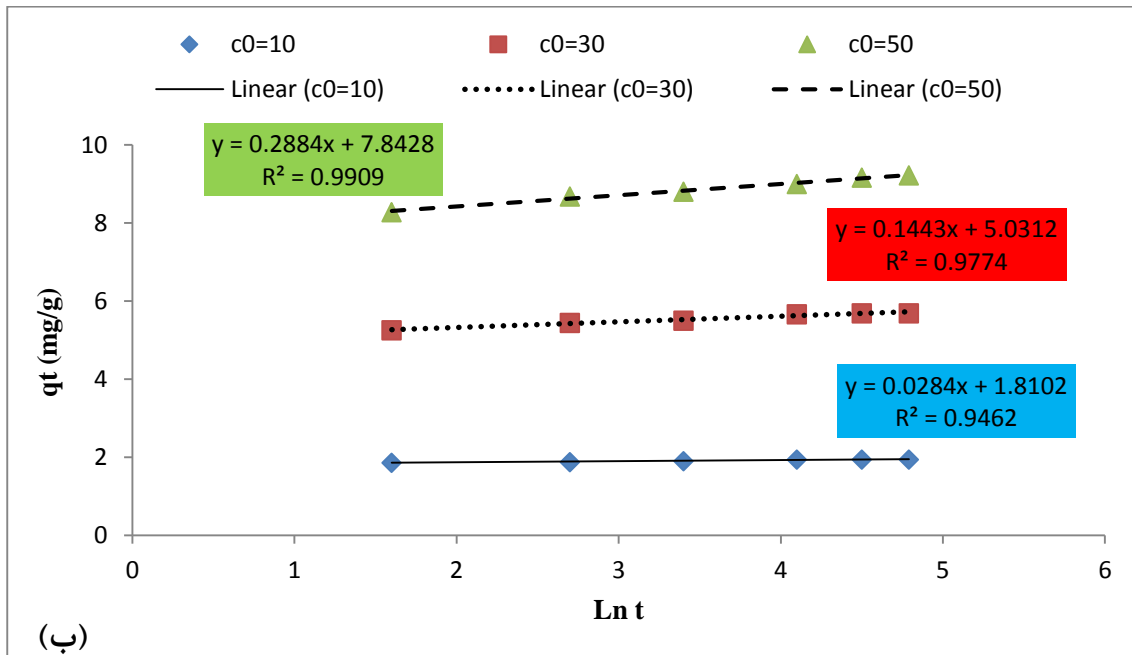
جهت بررسی سینتیک جذب، با دوز جاذب معادل ۵ گرم بر لیتر در غلظت‌های اولیه متغیر (۱۰، ۳۰، ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) از لووفلوکسازین در زمان‌های ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه، pH محلول برابر با ۳ و در دمای محیط برای هر ۳ جاذب انجام پذیرفت. شکل‌های ۴-۲۷ تا ۴-۲۹ نشان‌دهنده نتایج حاصل از بررسی سینتیک‌های جذب می‌باشند. همچنین ثابت‌های هر کدام از مدل‌های سینتیکی به همراه ضریب همبستگی آن‌ها در جدول ۴-۹ تا ۴-۱۱ ارائه شده است.

نتایج حاصل از بررسی سینتیک جذب لووفلوکسازین بر روی جاذب‌ها نشان‌دهنده این است که فرآیند جذب برای هر سه جاذب، با ضریب همبستگی معادل ۱ در تمام غلظت‌های اولیه لووفلوکسازین با مدل سینتیک شبه مرتبه دوم مطابقت دارد.

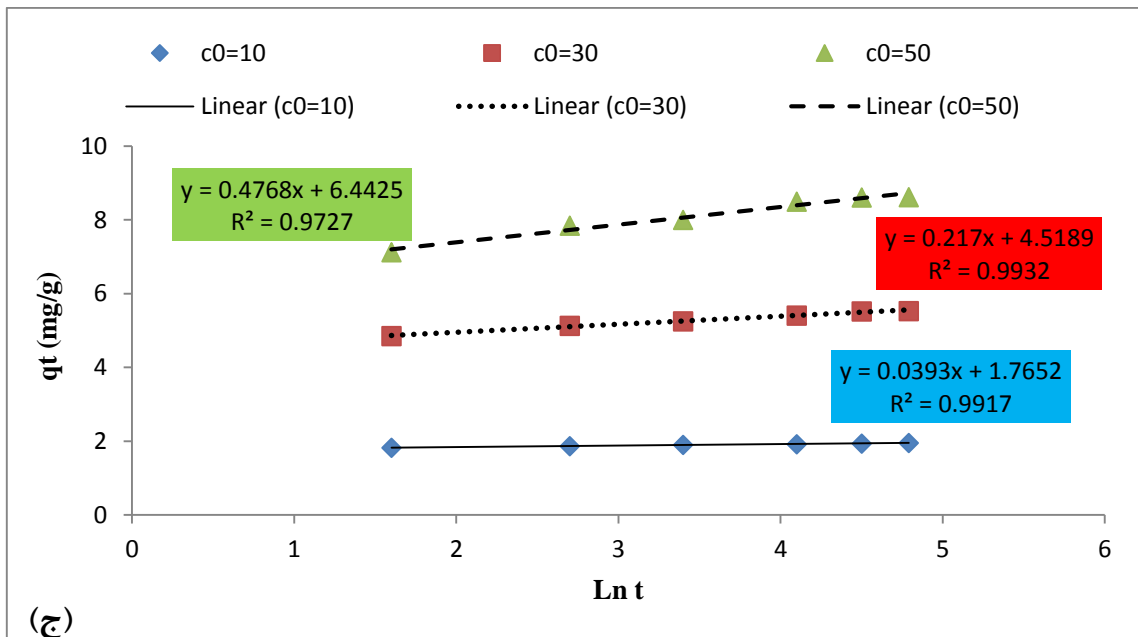
Zero Order- Sepiolite



Zero Order- Sepiolite+ MnO_r

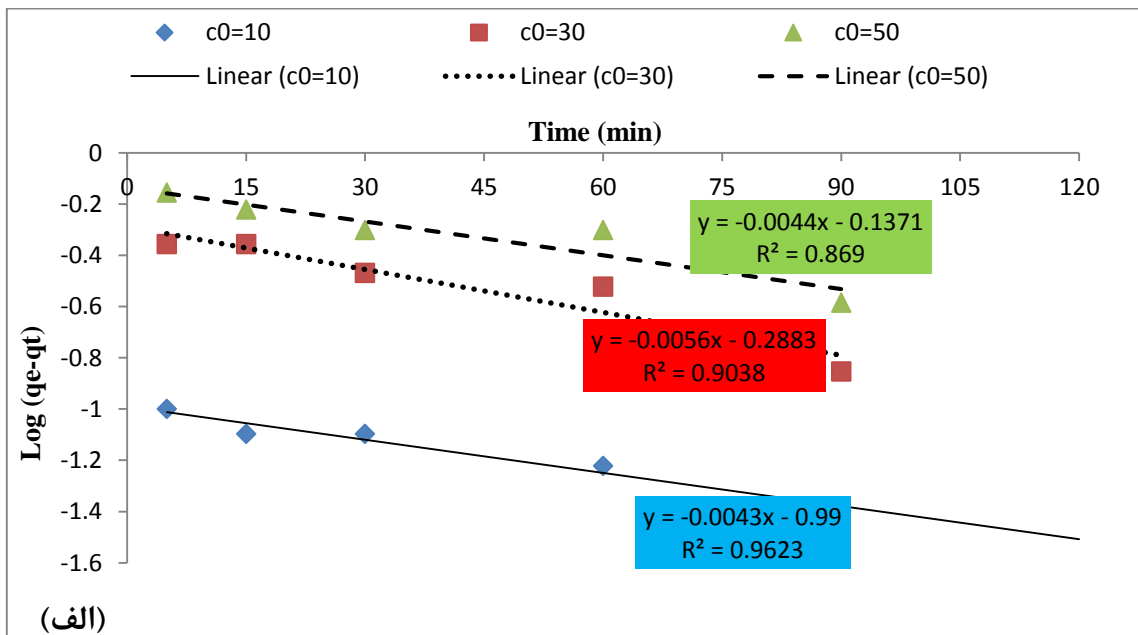


Zero Order- MnO₂

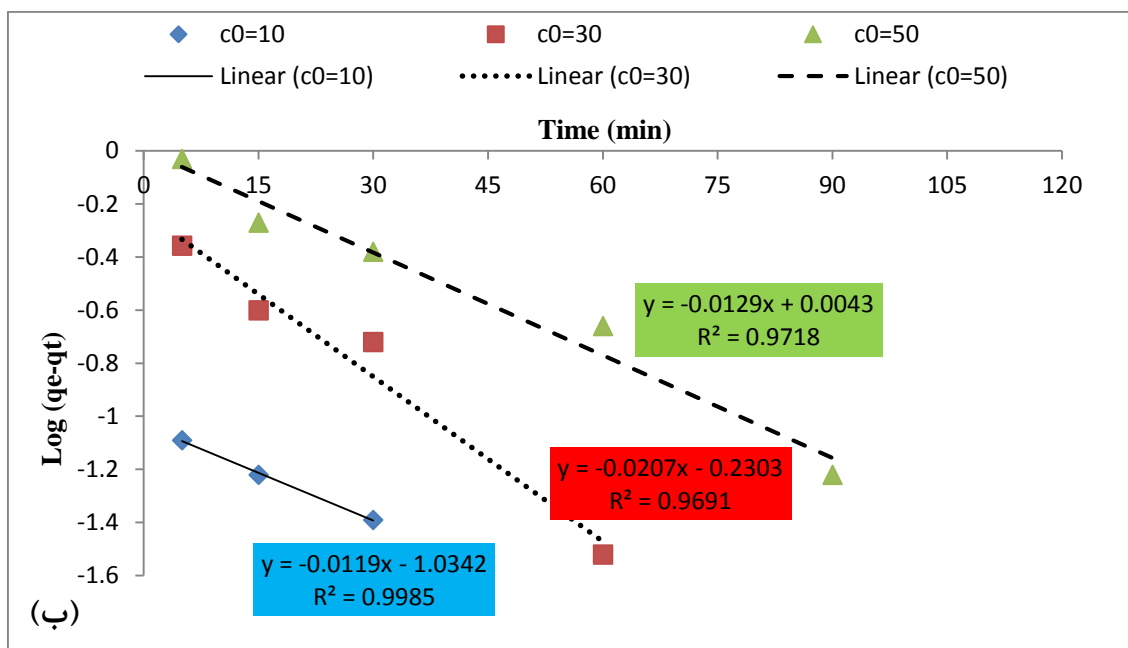


شکل ۴-۲۷- مدل سینتیک مرتبه صفر برای حذف لووفلوکسازین توسط جاذب‌ها، الف) سیپولیت خام، ب) سیپولیت اصلاح شده، ج) نانو ذرات اکسید منگنز

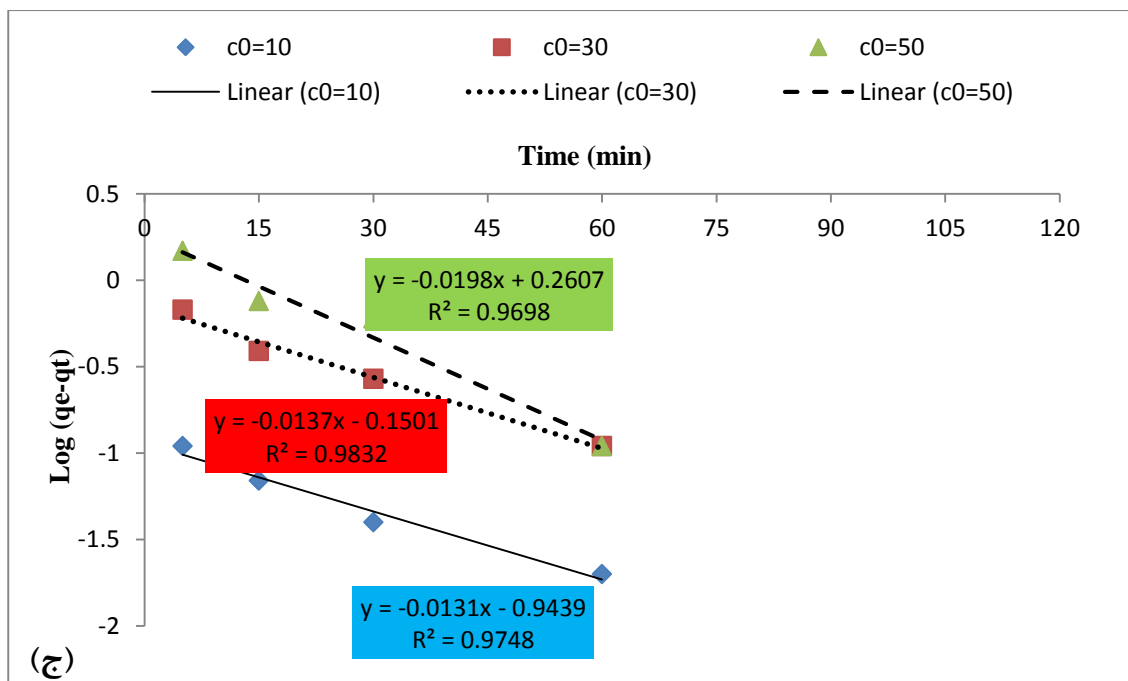
Pseudo First Order- Sepiolite



Pseudo First Order- Sepiolite+ MnO_γ

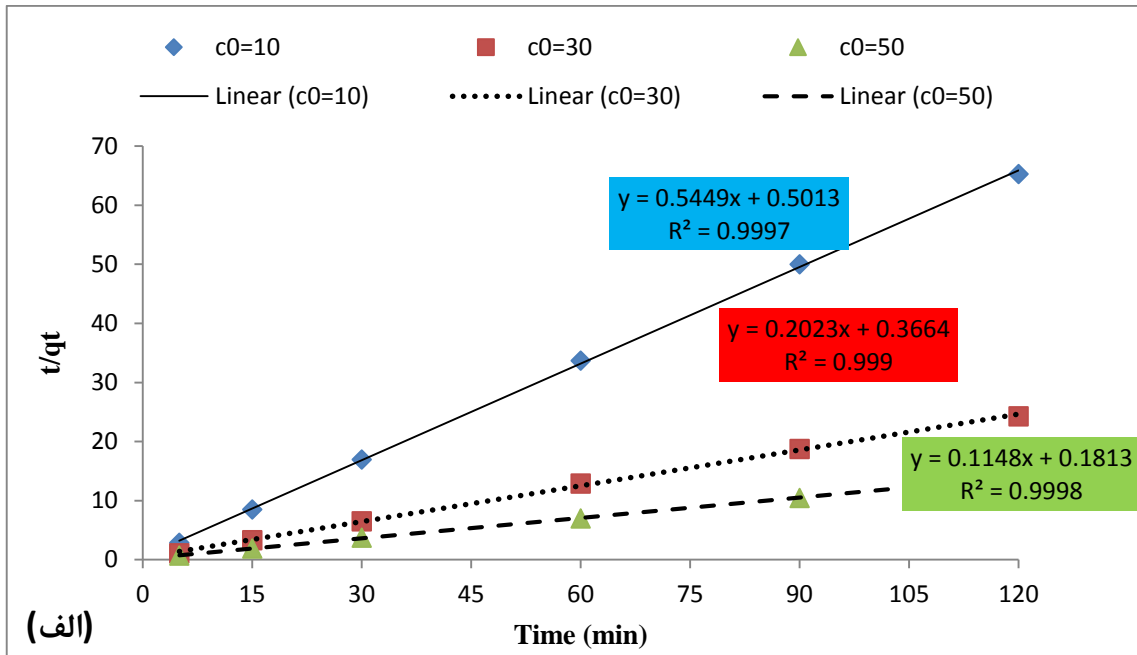


Pseudo First Order- MnO_γ

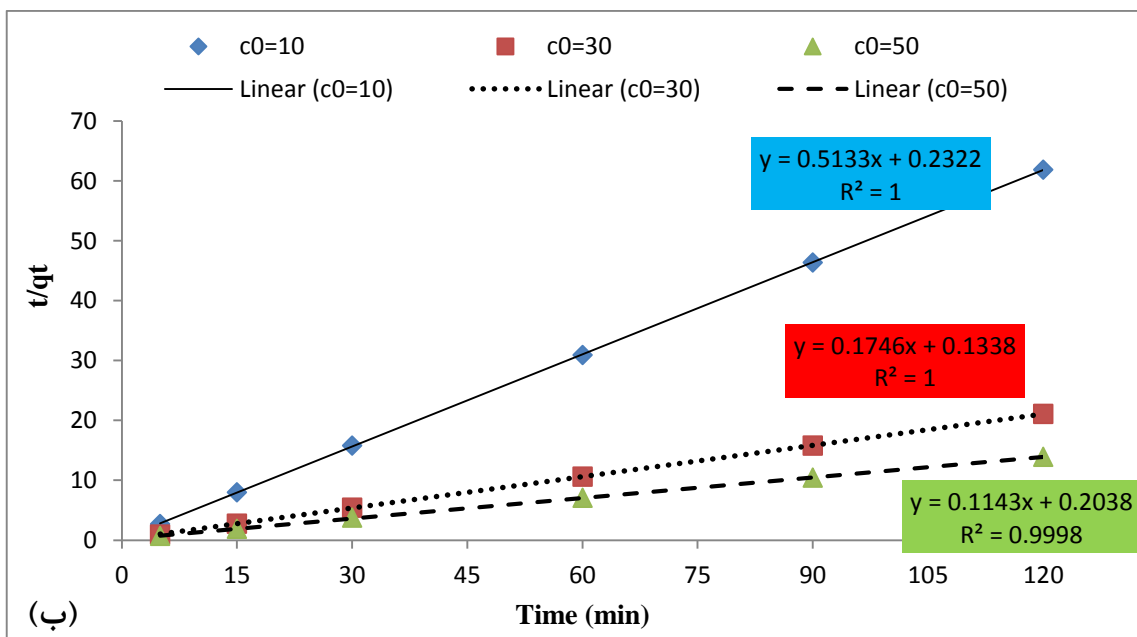


شکل ۴-۲۸- مدل سینتیک شبه مرتبه اول برای حذف لووفلوکسازین توسط جاذبها، الف) سپیولیت خام، ب) سپیولیت اصلاح شده، ج) نانو ذرات اکسید منگنز

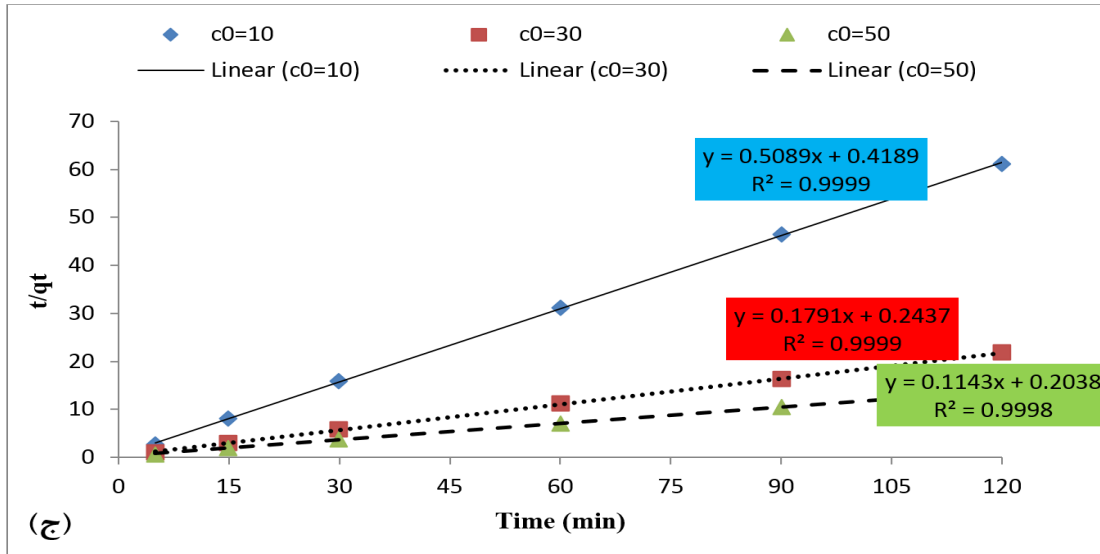
Pseudo Second Order- Sepiolite



Pseudo Second Order- Sepiolite+ MnO_γ



Pseudo Second Order- MnO_2



شکل ۴-۲۹- مدل سینتیک شبه مرتبه دوم برای حذف لووفلوکسازین توسط جاذب‌ها، الف) سپیولیت خام، ب) سپیولیت اصلاح‌شده، ج) نانو ذرات اکسید منگنز

جدول ۴-۹- مقادیر ثابت مدل های سینتیک جذب محاسبه شده برای جاذب سیپولیت خام

C=۵۰ ppm	C=۳۰ ppm	C=۱۰ ppm		
۰/۷۵۶	۰/۷۷۰۴	۰/۷۸۶	R^۲	مدل سینتیکی مرتبه صفر
۵/۴۴	۷/۸۶	۳۸	β(g/mg)	
۰/۸۶۹	۰/۹۰۳۸	۰/۹۶۲۳	R^۲	مدل سینتیکی شبه مرتبه اول
۰/۷۲۹	۰/۵۱۴	۰/۱۰۲	q_e (mg/g)	
۰/۰۱	۰/۰۱۳	۰/۰۱	K_۱ (min^{-۱})	
۰/۹۹۹۸	۰/۹۹۹۹	۰/۹۹۹۷	R^۲	مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم
۸/۷۱	۴/۹۴	۱/۸۳	q_e (mg/g)	
۰/۰۷۳	۰/۱۱۲	۰/۵۹	K_۲ (g/mg.min)	
۶/۹	۴/۹۴	۱/۸۴	(mg/g)	
				q _e آزمایشگاهی

جدول ۴-۱۰- مقادیر ثابت مدل های سینتیک جذب محاسبه شده برای جاذب نانو ذرات اکسید منگنز

C=۵۰ ppm	C=۳۰ ppm	C=۱۰ ppm		
۰/۹۸	۰/۹۹۶۲	۹۹۱۷/۰	R^۲	مدل سینتیکی مرتبه صفر
۱/۹۷	۴/۴۴	۲۵/۴۵	β(g/mg)	
۰/۸۳۱۱	۰/۹۳۸۷	۰/۹۵۹۳	R^۲	مدل سینتیکی شبه مرتبه اول
۱/۸۲	۰/۷۰۷	۰/۱۱۳	q_e (mg/g)	
۰/۰۴۶	۰/۰۳۲	۰/۰۳	K_۱ (min^{-۱})	
۰/۹۹۹۸	۰/۹۹۹۹	۰/۹۹۹۹	R^۲	مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم
۸/۷۵	۵/۵۸	۱/۹۷	q_e (mg/g)	
۰/۰۶۴	۰/۱۳۲	۰/۶۱۵	K_۲ (g/mg.min)	
۸/۶۱	۵/۵۲	۱/۹۴	(mg/g)	
				q _e آزمایشگاهی

جدول ۱۱-۴- مقادیر ثابت مدل های سینتیک جذب محاسبه شده برای جاذب سپیولیت اصلاح شده

C=۵۰ ppm	C=۳۰ ppm	C=۱۰ ppm		
۰/۹۹۰۹	۹۷۷۴/۰	۰,۹۴۶۲	R^۲	مدل سینتیکی
۳/۴۷	۶/۹۳	۳۵/۲۱	β(g/mg)	مرتبه صفر
۰/۸۳۱	۰/۷۹۹۴	۰/۹۵۸۸	R^۲	مدل سینتیکی
۱/۰۰۹	۰/۵۸۸	۰/۰۹۲	q_e (mg/g)	شبه مرتبه اول
۰/۰۳	۰/۰۴۸	۰/۰۲۷	K_۱ (min^{-۱})	
۰/۹۹۹۹	۱	۱	R^۲	مدل سینتیکی
۹/۲۸	۵/۷۲	۱/۹۴	q_e (mg/g)	شبه مرتبه دوم
۰/۰۹۳	۰/۲۲۸	۱/۱۴	K_۲ (g/mg.min)	
۹/۲۲	۵/۶۹	۱/۹۴	(mg/g)	q _e آزمایشگاهی

۴-۸ محاسبه‌ی متغیرهای ترمودینامیکی جهت بررسی مکانیسم جذب

تئوری وانت هوف برای تخمین متغیرهای ترمودینامیکی آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) استفاده شد. آنتالپی عبارت است از تغییر انرژی یک سیستم در فشار ثابت و آنتروپی به معنای بی‌نظمی مولکولی یک سیستم است. آنتالپی یک تابع حالت است و تغییر آن فقط به نقطه‌ی آغازی و پایانی فرآیند بستگی دارد. مقدار مثبت آنتالپی نشان می‌دهد که فرآیند جذب یک فرآیند گرماگیر است و مقدار منفی آن نشان‌دهنده یک فرآیند گرمازا است. همچنین مقدار مثبت آنتروپی نشان‌دهنده افزایش آزادی (بی‌نظمی) یون‌های جذب‌شده و مقدار منفی آن نمایانگر کاهش بی‌نظمی سیستم یا فرآیند است. در بیان خواص ترمودینامیکی پارامتر دیگری به نام انرژی آزاد گیبس (ΔG) وجود دارد که نشان‌دهنده خود به خودی بودن یا غیر خودی بودن واکنش است بطوریکه اگر $\Delta G < 0$ باشد واکنش مطلوب است و اگر $\Delta G > 0$ باشد واکنش نامطلوب است (Gaber et al, ۲۰۱۷).

متغیرهای ترمودینامیکی متغیرهایی هستند که حالت آنی سیستم را توصیف می‌کنند. میزان متغیرها طی فرآیندی از حالتی به حالت دیگر، مستقل از مسیر طی شده است و تنها به حالت اولیه و نهایی سیستم بستگی دارد. هنگامی که مقادیر متغیرهای ترمودینامیکی برای یک سیستم مشخص شده باشد می‌توان تمامی خواص ترمودینامیکی سیستم را مشخص کرد (Ossman and Mansour, ۲۰۱۳).

جهت بررسی اثر دما بر فرآیند جذب، ثابت تعادل ترمودینامیکی از طریق رابطه ۴-۱ محاسبه شده است.

$$K_C = \frac{q_e}{C_e} \quad (1-4)$$

C_e غلظت تعادلی محلول در دمای مشخص است (mg/L) و q_e مقدار ظرفیت جذب جاذب

(mg/g) در همان دما می‌باشد. سپس آنتالپی استاندارد جذب (ΔH_{ads})، با استفاده از رابطه ۲-۴ به دست آمد.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^{\circ}_{ads}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT} \quad (2-4)$$

در رابطه ۲-۴، $R = 8.314$ ثابت جهانی گازها برحسب $J/mol.K$ دمای مطلق، ΔH_{ads} برحسب J/mol و $\frac{\Delta S^{\circ}_{ads}}{R}$ مقدار ثابتی است که از طریق عرض از مبدأ نمودار رسم شده $\ln K_c$ برحسب $1/T$ به دست می‌آید. در واقع با رسم نمودار $\ln K_c$ برحسب $1/T$ و محاسبه‌ی شیب خط که برابر با $-\frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{R}$ می‌باشد می‌توان مقدار آنتالپی استاندارد جذب را محاسبه کرد.

انرژی آزاد گیبس ΔG°_{ads} برحسب KJ/mol و آنتروپی استاندارد جذب ΔS°_{ads} برحسب $J/mol.K$ را نیز می‌توان از طریق روابط ۳-۴ و ۴-۴ محاسبه کرد (اسلامپور و همکاران، ۱۳۸۷).

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln K_c \quad (3-4)$$

$$\Delta S^{\circ}_{ads} = \frac{\Delta H^{\circ}_{ads} - \Delta G^{\circ}_{ads}}{T} \quad (4-4)$$

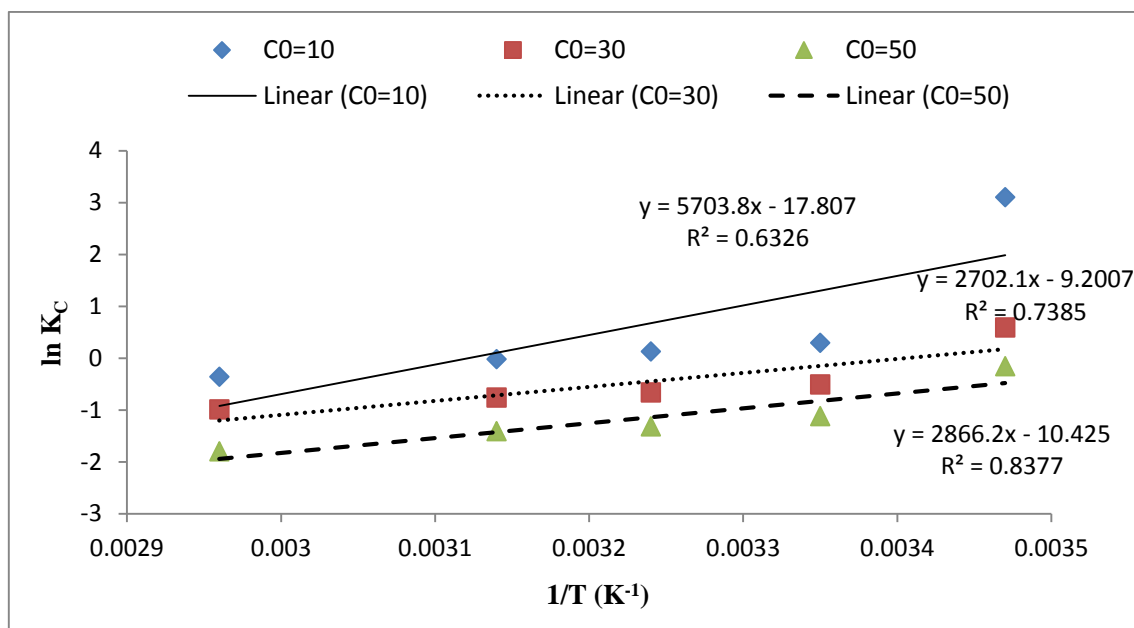
همچنین فیزیکی یا شیمیایی بودن جذب را می‌توان به کمک مقدار ΔH محاسبه کرد. در صورتی که مقدار ΔH بین ۵ تا ۴۰ KJ/mol باشد جذب فیزیکی و در صورتی که بین ۴۰ تا ۸۰۰ KJ/mol باشد جذب شیمیایی است (Al-Jabari et al, ۲۰۱۹).

متغیرهای ترمودینامیکی جذب سطحی لوفلوکسازین در سه غلظت ۱۰، ۳۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، $pH=3$ ، دوز جاذب ۵ گرم بر لیتر و زمان تماس ۵ دقیقه در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۵، ۴۵، ۶۵ درجه سانتی‌گراد محاسبه شد. آنتالپی استاندارد (ΔH°) و آنتروپی استاندارد (ΔS°) با استفاده از رابطه ۴-۴ و ۲-۴ و انرژی آزاد گیبس با استفاده از رابطه ۳-۴ محاسبه گردید. نتایج بدست آمده از محاسبه

متغیرهای ترمودینامیکی برای سه جاذب سپیولیت، سپیولیت اصلاح شده و نانو ذرات اکسید منگنز به ترتیب در شکل های ۴-۳۰ تا ۴-۳۲ و جداول ۴-۱۲ تا ۴-۱۴ آورده شده است.

جدول ۴-۱۲- نتایج به دست آمده در حذف لووفلوکسازین توسط جاذب سپیولیت در دماهای متفاوت

دما (K)	۲۸۸			۲۹۸			۳۰۸			۳۱۸			۳۳۸		
ظرفیت جذب	C.			C.			C.			C.			C.		
جاذب	۱۰	۳۰	۵۰	۱۰	۳۰	۵۰	۱۰	۳۰	۵۰	۱۰	۳۰	۵۰	۱۰	۳۰	۵۰
(mg/g)	۲	۵/۴	۸/۱	۱/۷۴	۴/۵	۶/۲	۱/۷	۴/۳۲	۵/۷	۱/۶۶	۴/۲	۵/۵	۱/۵۴	۳/۹	۴/۵
C_e (mg/L)	۰/۰۹	۳	۹/۵	۱/۳	۷/۵	۱۹	۱/۵	۸/۴	۲۱/۵	۱/۷	۹	۲۲/۵	۲/۳	۱۰/۵	۲۷/۵
K_c	۲۲/۲۲	۱/۸	۰/۸۵۳	۱/۳۴	۰/۶	۰/۳۲۶	۱/۱۳۳	۰/۵۱۴	۰/۲۶۵	۰/۹۸	۰/۴۶۶	۰/۲۴۴	۰/۷	۰/۳۷۲	۰/۱۶۴
$\ln K_c$	۳/۱	۰/۵۸۸	-۰/۱۵۹	۰/۲۹۳	-۰/۵۱	-۱/۱۲	۰/۱۲۵	-۰/۶۶۵	-۱/۳۲	-۰/۰۲	-۰/۷۶	-۱/۴۱	-۰/۳۶	-۰/۹۹	-۱/۸۰
$1/T$	۰/۰۰۳۴۷			۰/۰۰۳۳۵			۰/۰۰۳۲۴			۰/۰۰۳۱۴			۰/۰۰۲۹۶		
ΔG°_{ads} (kJ/mol)	-۷/۴۲۳	-۱/۴۰۸	۰/۳۸۱	-۰/۷۲۶	۱/۲۶۴	۲/۷۷۵	-۰/۳۲	۱/۷۰۳	۳/۳۸۰	۰/۰۵۳	۲/۰۰۹	۳/۷۲۸	۱/۰۱۲	۲/۷۸۲	۵/۰۵۸
ΔS°_{ads} (J/mol.K)	-۱۳۸/۸	-۷۳/۱۱	-۸۴	-۱۵۶/۶	-۷۹/۶۲	-۸۹	-۱۵۲/۹	-۷۸/۴۶	-۸۸	-۱۴۹/۲	-۷۹/۹۶	-۸۶/۶۶	-۱۴۳/۳	-۷۴/۵۳	-۸۵/۴۶



شکل ۴-۳- منحنی $\ln K_C$ بر حسب $1/T$ در حذف لووفلوکسازین توسط جاذب سپیولیت در دماهای متفاوت

با توجه داده‌های ارائه شده (جدول ۴-۱۲ و شکل ۴-۳) مربوط به جاذب سپیولیت، شیب نمودار در $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ با $R^2 = 0.6326$ مقدار $5703.8/8$ و شیب نمودار در $C_0 = 30 \text{ mg/L}$ با $R^2 = 0.7385$ مقدار $2702.1/8$ و شیب نمودار در $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ با $R^2 = 0.8377$ مقدار $2866.2/8$ برابر با $270.2/1$ بوده است. همچنین شیب نمودار $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ با $R^2 = 0.8377$ مقدار 2866.2 به دست آمده است.

$$C_0 = 10 \text{ ppm} \quad y = 5703.8x - 17.807 \quad \longrightarrow \quad \Delta H_{ads}^{\circ} = -47/421 \text{ (kJ/mol)}$$

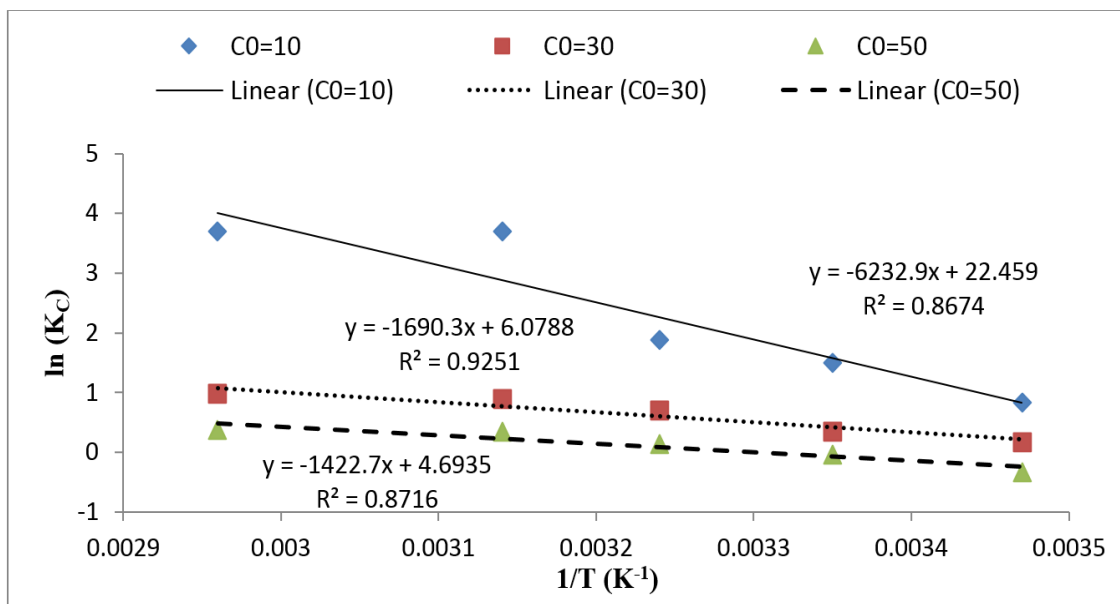
$$C_0 = 30 \text{ ppm} \quad y = 2702.1x - 9.2007 \quad \longrightarrow \quad \Delta H_{ads}^{\circ} = -22/465 \text{ (kJ/mol)}$$

$$C_0 = 50 \text{ ppm} \quad y = 2866.2x - 10.425 \quad \longrightarrow \quad \Delta H_{ads}^{\circ} = -23/83 \text{ (kJ/mol)}$$

طبق نتایج به دست آمده از معادلات ترمودینامیکی، می توان نتیجه گرفت که مکانیسم جذب جاذب سپیولیت خام در هر سه غلظت ۱۰، ۳۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر یک فرآیند گرماده بوده است و با افزایش دما میزان حذف کاهش یافته و منفی بودن مقدار ΔH°_{ads} تأکیدی بر این موضوع است. همچنین داده های ارائه شده در مبحث دما و تاگوجی با نتایج به دست آمده از مبحث ترمودینامیک همخوانی دارد. با توجه به نتایج مشاهده شد که مقدار آنتروپی استاندارد جذب برای جاذب سپیولیت منفی به دست آمده که این موضوع بیانگر کاهش بی نظمی در سیستم است. گرماده بودن فرآیند جذب اکسی تترا سایکلین توسط سپیولیت در پژوهش های محققین دیگر نیز مشاهده شده است (Wu et al, ۲۰۱۹).

جدول ۴-۱۳- نتایج به دست آمده در حذف لووفلوکسازین توسط جاذب سپیولیت اصلاح شده در دماهای متفاوت

دما (K)	۲۸۸			۲۹۸			۳۰۸			۳۱۸			۳۲۸		
ظرفیت جذب جاذب (mg/g)	C.			C.			C.			C.			C.		
	۱۰	۳۰	۵۰	۱۰	۳۰	۵۰	۱۰	۳۰	۵۰	۱۰	۳۰	۵۰	۱۰	۳۰	۵۰
		۱/۸۴	۵/۱۴	۷/۸	۱/۹۱	۵/۲۶	۸/۲۸	۱/۹۴	۵/۴۶	۸/۵۴	۲	۵/۵۴	۸/۷۶	۲	۵/۵۸
C_e (mg/L)	۰/۸	۴/۳	۱۱	۰/۴۳	۳/۷	۸/۵۸	۰/۳	۲/۷	۷/۳	۰/۰۵	۲/۳	۶/۲	۰/۰۵	۲/۱	۶/۱
K_c	۲/۳	۱/۱۹	۰/۷	۴/۴۴	۱/۴۲	۰/۹۶	۶/۴۶	۲/۰۲	۱/۱۷	۴۰	۲/۴	۱/۴۱۳	۴۰	۲/۶۶	۱/۴۴
$\ln K_c$	۰/۸۳۳	۰/۱۷۴	-۰/۳۵	۱/۴۹	۰/۳۵	-۰/۰۴	۱/۸۷	۰/۷	۰/۱۵۷	۳/۶۹	۰/۸۷۵	۰/۳۴۵	۳/۶۹	۰/۹۸	۰/۳۶۵
$1/T$	۰/۰۰۳۴۷			۰/۰۰۳۳۵			۰/۰۰۳۲۴			۰/۰۰۳۱۴			۰/۰۰۲۹۶		
ΔG°_{ads} (kJ/mol)	-۱/۹۹۵	-۰/۴۱۷	۰/۸۳۸	-۳/۶۹۲	-۰/۸۶۷	۰/۰۹۹	-۴/۷۸۹	-۱/۷۹۳	-۰/۴۰۲	-۹/۷۵۶	-۲/۳۱۳	-۰/۹۱۲	-۱۰/۳۶۹	-۲/۷۵۴	-۱/۰۲۶
ΔS°_{ads} (J/mol.K)	۱۸۶/۸۵	۵۰	۳۸/۱۶	۱۸۶/۲۸	۵۰	۳۹/۳۶	۱۸۳/۸	۵۱/۴۴	۳۹/۷	۱۹۳/۶	۵۱/۴۶	۴۰	۱۸۴	۴۹/۷۲	۳۸/۰۲



شکل ۴-۳۱- منحنی $\ln K_C$ بر حسب $1/T$ در حذف لووفلوکسازین توسط جاذب سیپولیت اصلاح شده در دماهای متفاوت

با توجه داده‌های ارائه شده (جدول ۴-۱۳ و شکل ۴-۳۱) مربوط به جاذب سیپولیت اصلاح شده، شیب نمودار در $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ با $R^2 = 0.8674$ مقدار -6232.9 و شیب نمودار در $C_0 = 30 \text{ mg/L}$ با $R^2 = 0.9251$ مقدار -1690.3 بوده است. هم‌چنین شیب نمودار $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ با $R^2 = 0.8716$ مقدار -1422.7 به دست آمده است.

$$C_0 = 10 \text{ ppm} \quad y = -6232.9x + 22.459 \quad \Rightarrow \quad \Delta H_{ads}^{\circ} = 51.82 \text{ (kJ/mol)}$$

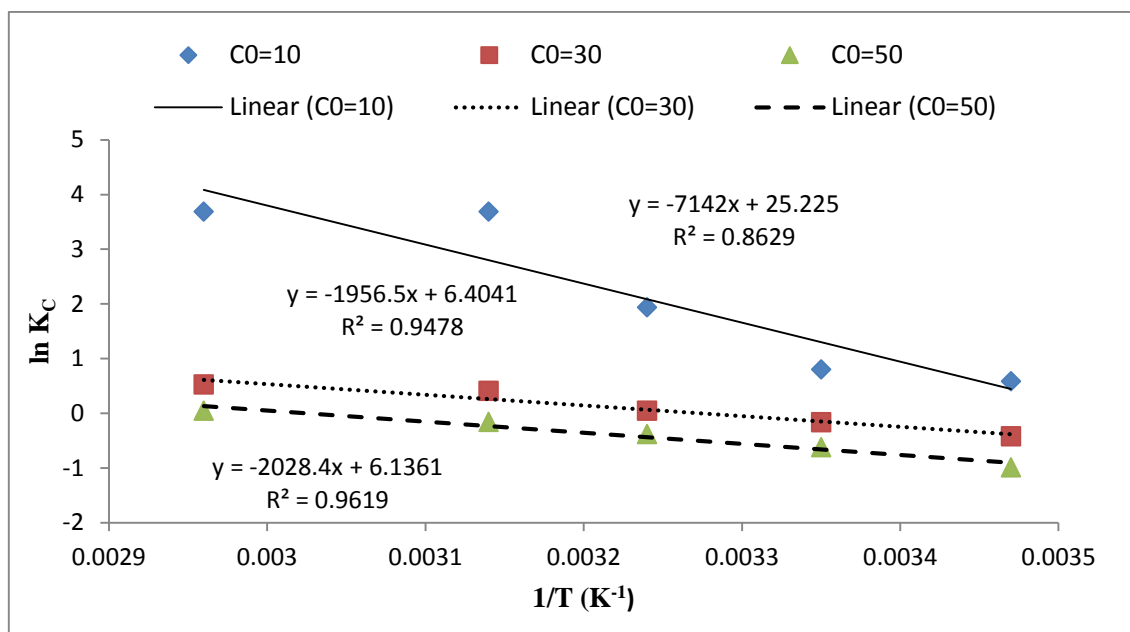
$$C_0 = 30 \text{ ppm} \quad y = -1690.3x + 6.0788 \quad \Rightarrow \quad \Delta H_{ads}^{\circ} = 14.053 \text{ (kJ/mol)}$$

$$C_0 = 50 \text{ ppm} \quad y = -1422.7x + 4.6935 \quad \Rightarrow \quad \Delta H_{ads}^{\circ} = 11.828 \text{ (kJ/mol)}$$

طبق نتایج به دست آمده از معادلات ترمودینامیکی، می توان نتیجه گرفت که مکانیسم جذب جاذب سپیولیت اصلاح شده در هر سه غلظت ۱۰، ۳۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر یک فرآیند گرماگیر بوده است و با افزایش دما میزان حذف افزایش یافته و مثبت بودن مقدار ΔH°_{ads} تأکیدی بر این موضوع است. همچنین داده های ارائه شده در مبحث دما و تاگوچی با نتایج به دست آمده از مبحث ترمودینامیک همخوانی دارد. با توجه به نتایج مشاهده شد که مقدار آنتروپی استاندارد جذب برای جاذب سپیولیت اصلاح شده مثبت به دست آمده که این موضوع بیانگر افزایش بی نظمی در سیستم است.

جدول ۴-۱۴- نتایج به دست آمده در حذف لووفلوکسازین توسط جاذب نانو ذرات اکسید منگنز در دماهای متفاوت

دما (K)	۲۸۸			۲۹۸			۳۰۸			۳۱۸			۳۲۸		
ظرفیت جذب	C.			C.			C.			C.			C.		
جاذب	۱۰	۳۰	۵۰	۱۰	۳۰	۵۰	۱۰	۳۰	۵۰	۱۰	۳۰	۵۰	۱۰	۳۰	۵۰
(mg/g)	۱/۸	۴/۶	۶/۵	۱/۸۴	۴/۸۶	۷/۳	۱/۹۴	۵	۷/۷۴	۲	۵/۳	۸/۱	۲	۵/۴	۸/۴
C_e (mg/L)	۱	۷	۱۷/۵	۰/۸۲	۵/۷۲	۱۳/۵	۰/۲۸	۴/۷۸	۱۱/۳	۰/۰۵	۳/۵	۹/۵	۰/۰۵	۳/۲	۸
K_c	۱/۸	۰/۶۵۷	۰/۳۷۱	۲/۲۴	۰/۸۵	۰/۵۴	۶/۹۳	۱/۰۵	۰/۶۸۵	۴۰	۱/۵۱	۰/۸۵۳	۴۰	۱/۶۹	۱/۰۵
$\ln K_c$	۰/۵۸۸	-۰/۴۲	-۰/۹۹	۰/۸	-۰/۱۶۳	-۰/۶۲	۱/۹۴	۰/۰۴۹	-۰/۳۷۸	۳/۶۹	۰/۴۱۲	-۰/۱۵۹	۳/۶۹	۰/۵۲۵	۰/۰۴۹
$1/T$	۰/۰۰۳۴۷			۰/۰۰۳۳۵			۰/۰۰۳۲۴			۰/۰۰۳۱۴			۰/۰۰۲۹۶		
ΔG°_{ads} (kJ/mol)	-۱/۴۰۸	۱/۰۰۶	۲/۳۷۰	-۱/۹۸۲	۰/۴۰۴	۱/۵۳۶	-۴/۹۶۸	-۰/۱۲۵	۰/۹۶۸	-۹/۷۵۶	-۱/۰۸۹	-۰/۴۲	-۱۰/۳۶۹	-۱/۴۷۵	-۰/۱۳۸
ΔS°_{ads} (J/mol.K)	۲۱۱	۵۳	۵۰/۳۲	۲۰۶	۵۳/۲۲	۵۱/۴۳	۲۰۹	۵۳/۲۱	۵۱/۶۱	۲۱۷	۵۴/۵۷	۵۴/۳۵	۲۰۶	۵۲/۴۹	۵۰/۳



شکل ۴-۳۲- منحنی $\ln K_C$ بر حسب $1/T$ در حذف لووفلوکسازین توسط جاذب نانو ذرات اکسید منگنز در دماهای متفاوت

با توجه داده‌های ارائه شده (جدول ۴-۱۴ و شکل ۴-۳۲) مربوط به جاذب نانو ذرات اکسید منگنز، شیب نمودار در $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ با $R^2 = 0.8629$ مقدار -7142 و شیب نمودار در $C_0 = 30 \text{ mg/L}$ با $R^2 = 0.9478$ مقدار -1956.5 بوده است. همچنین شیب نمودار $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ با $R^2 = 0.9619$ مقدار -2028.4 به دست آمده است.

$$C_0 = 10 \text{ ppm} \quad y = -7142x + 25.225 \quad \longrightarrow \quad \Delta H_{ads}^{\circ} = 59.379 \text{ (kJ/mol)}$$

$$C_0 = 30 \text{ ppm} \quad y = -1956.5x + 6.4041 \quad \longrightarrow \quad \Delta H_{ads}^{\circ} = 16.266 \text{ (kJ/mol)}$$

$$C_0 = 50 \text{ ppm} \quad y = -2028.4x + 6.1361 \quad \longrightarrow \quad \Delta H_{ads}^{\circ} = 16.864 \text{ (kJ/mol)}$$

طبق نتایج به دست آمده از معادلات ترمودینامیکی، می توان نتیجه گرفت که مکانیسم جذب جاذب نانو ذرات اکسید منگنز در هر سه غلظت ۱۰، ۳۰ و ۵۰ یک فرآیند گرماگیر بوده است و با افزایش دما میزان حذف افزایش یافته و مثبت بودن مقدار ΔH°_{ads} تأکیدی بر این موضوع است. همچنین داده های ارائه شده در مبحث دما و تاگوچی با نتایج به دست آمده از مبحث ترمودینامیک همخوانی دارد. با توجه به نتایج مشاهده شد که مقدار آنتروپی استاندارد جذب برای جاذب نانو ذرات اکسید منگنز مثبت به دست آمده که این موضوع بیانگر افزایش بی نظمی در سیستم است. نتایج بررسی محققین دیگر در جذب مس توسط جاذب نانو ذرات اکسید منگنز نیز گرماگیر بودن فرآیند را تایید نموده است (Zhou et al, ۲۰۱۷).

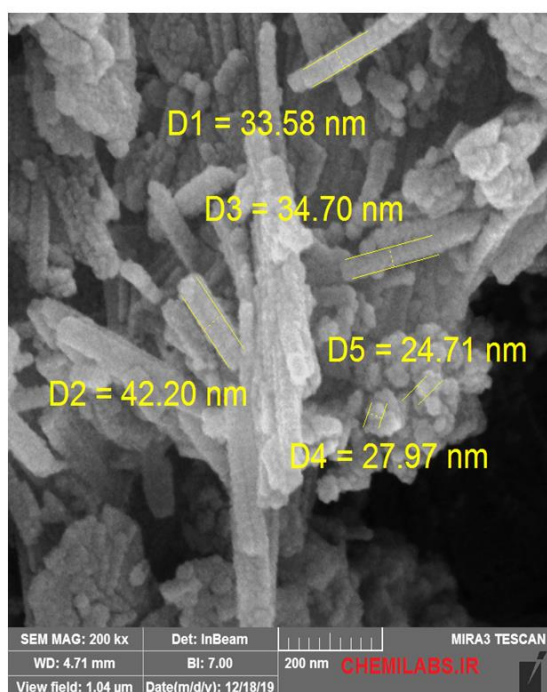
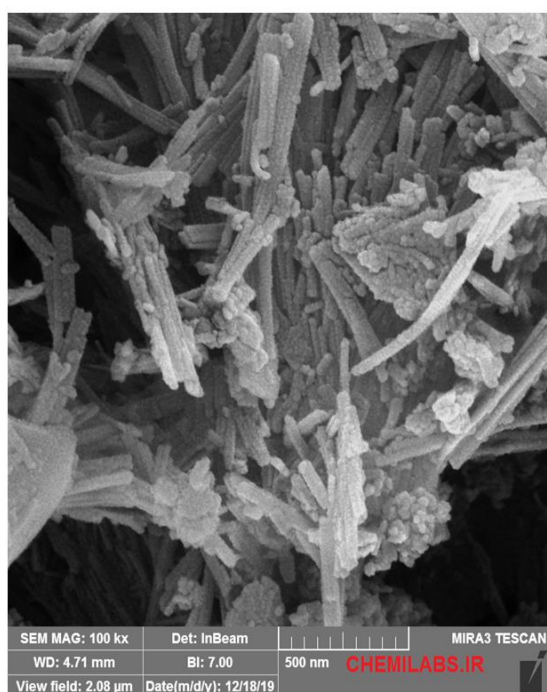
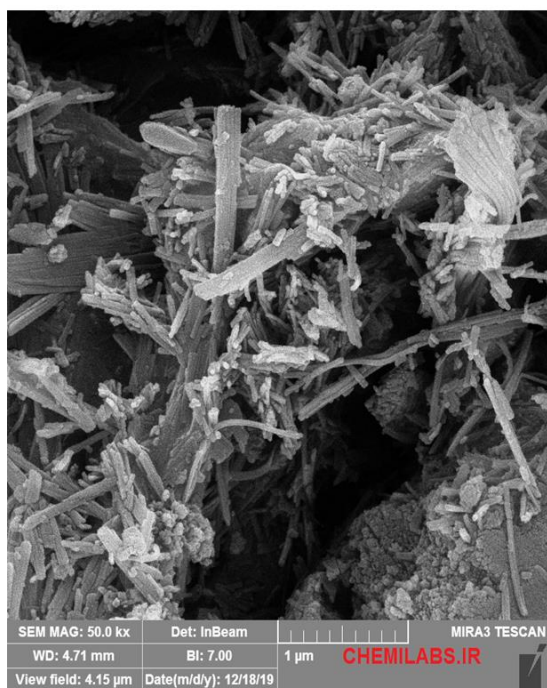
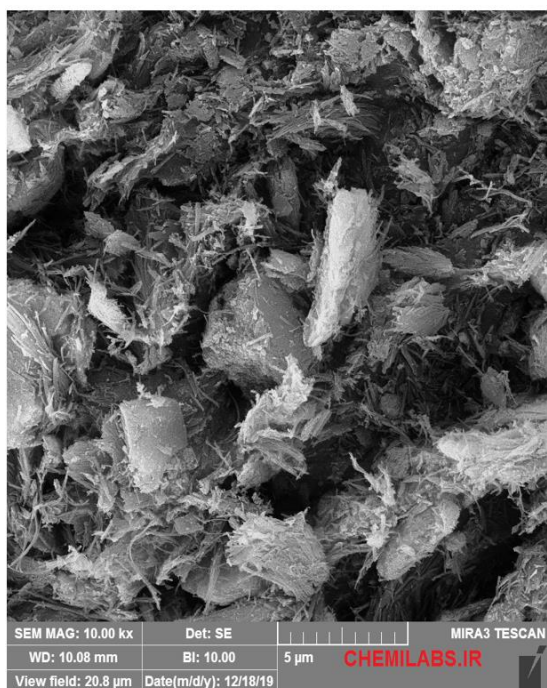
۴-۹ ارزیابی خصوصیات جاذب‌ها پس از جذب لووفلوکسازین جهت بررسی مکانیسم جذب

در این بخش به تفسیر آنالیزهای صورت گرفته به منظور بررسی خصوصیات جاذب‌ها پس از جذب لووفلوکسازین پرداخته شد.

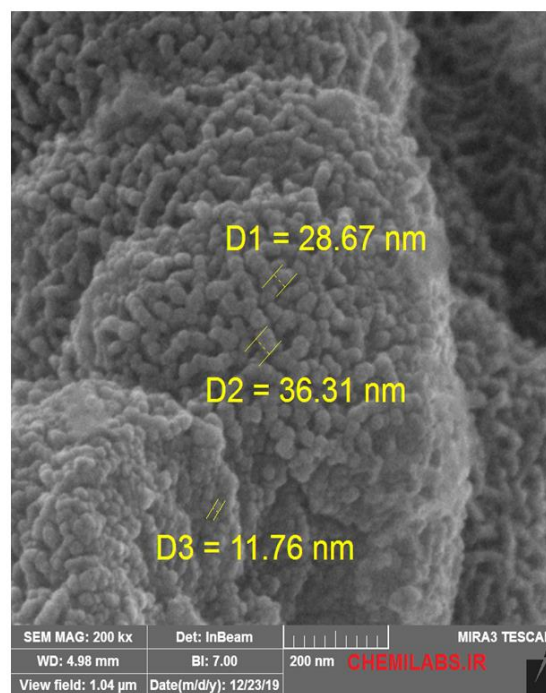
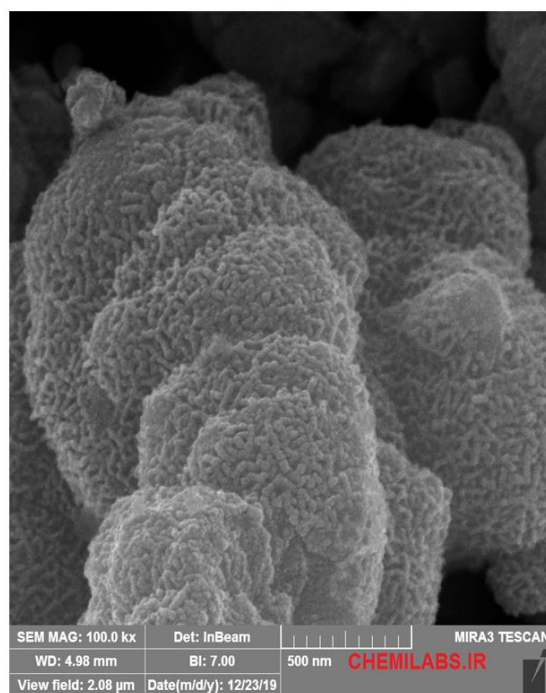
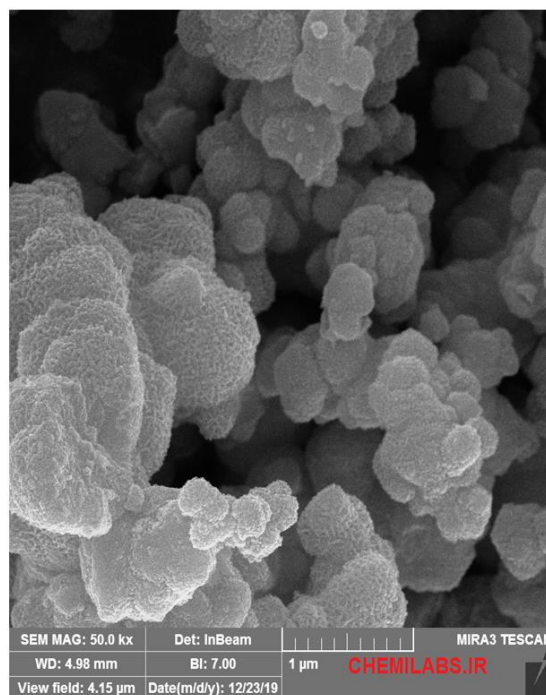
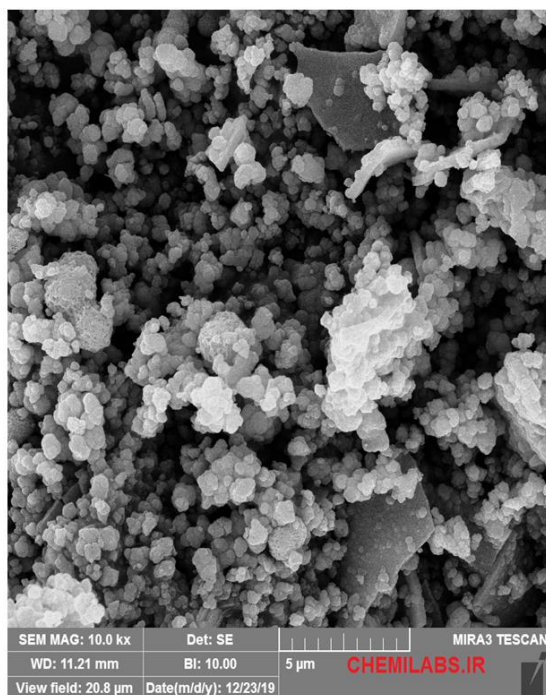
۴-۹-۱ نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM

در این تحقیق مورفولوژی سطح جاذب‌ها پس از جذب لووفلوکسازین به کمک تصویربرداری SEM مشخص گردید. از سه جاذب خام و اصلاح‌شده و نانو ذرات اکسید منگنز پس از جذب تصاویر SEM در بزرگنمایی‌های مختلف گرفته شد که به ترتیب در شکل‌های ۴-۳۳ تا ۴-۳۵ نشان داده شده است.

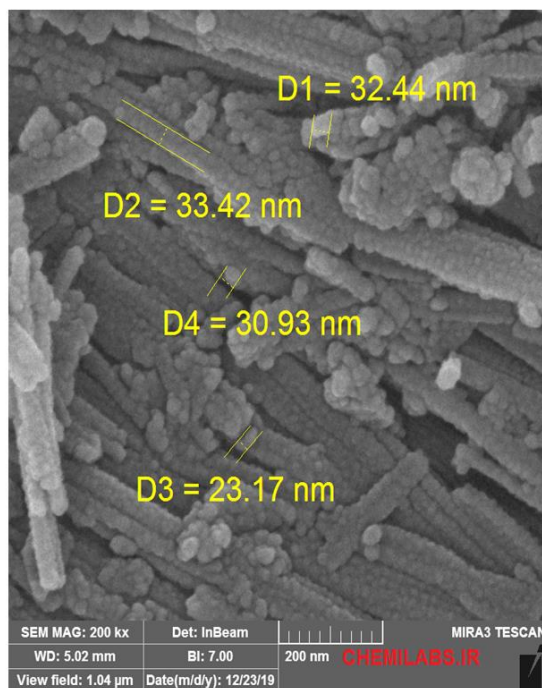
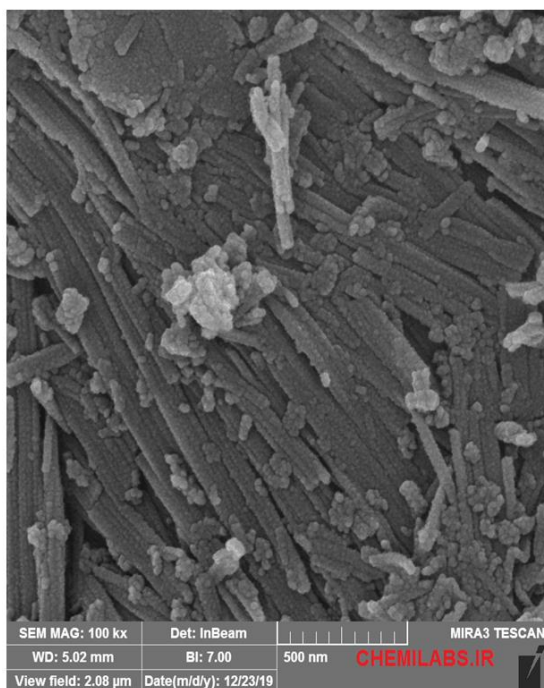
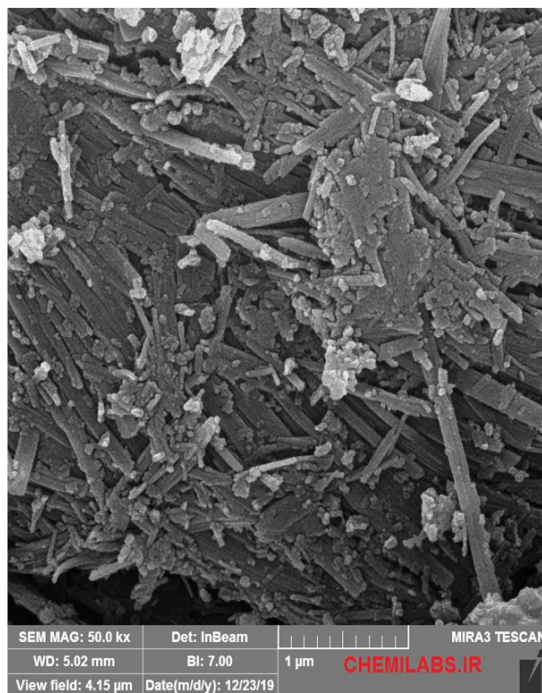
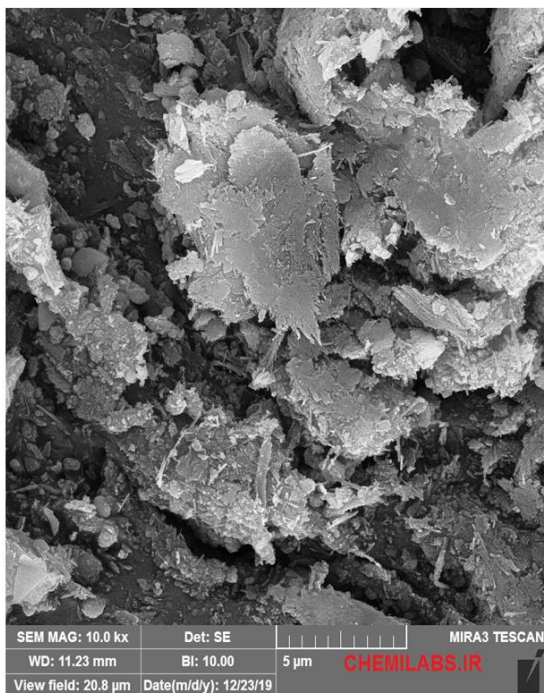
با توجه به مقایسه SEM جاذب‌ها پس از فرآیند جذب و مقایسه آن با تصاویر SEM قبل از جذب (شکل‌های ۴-۴ تا ۴-۶) مشاهده می‌شود که ساختار متخلخل هر سه جاذب پس از جذب به وسیله‌ی ذرات لووفلوکسازین پوشیده شده و حفرات هر یک از جاذب‌ها اشباع شده‌اند. در واقع با جذب لووفلوکسازین سطح جاذب‌ها، مورفولوژی با تخلخل کمتر را نشان می‌دهند. در واقع مورفولوژی سطح جاذب‌ها پس از جذب می‌تواند تأکیدی بر مکانیسم چندلایه بودن جذب توسط جاذب‌ها باشد که پیش‌تر در بررسی ایزوترم جذب تطابق آن با ایزوترم فروندلیچ نیز این نتیجه تأیید گردید. همچنین قابل ذکر می‌باشد که سایز ذرات هر سه جاذب پس از جذب در محدوده نانو باقی مانده است.



شکل ۴-۳۳- تصاویر SEM از سطح جاذب سپیولیت خام پس از جذب لووفلوکساسین در بزرگنمایی‌های مختلف



شکل ۴-۳۴- تصاویر SEM از سطح جاذب نانو ذرات اکسید منگنز پس از جذب لووفلوکسازین در بزرگنمایی‌های مختلف



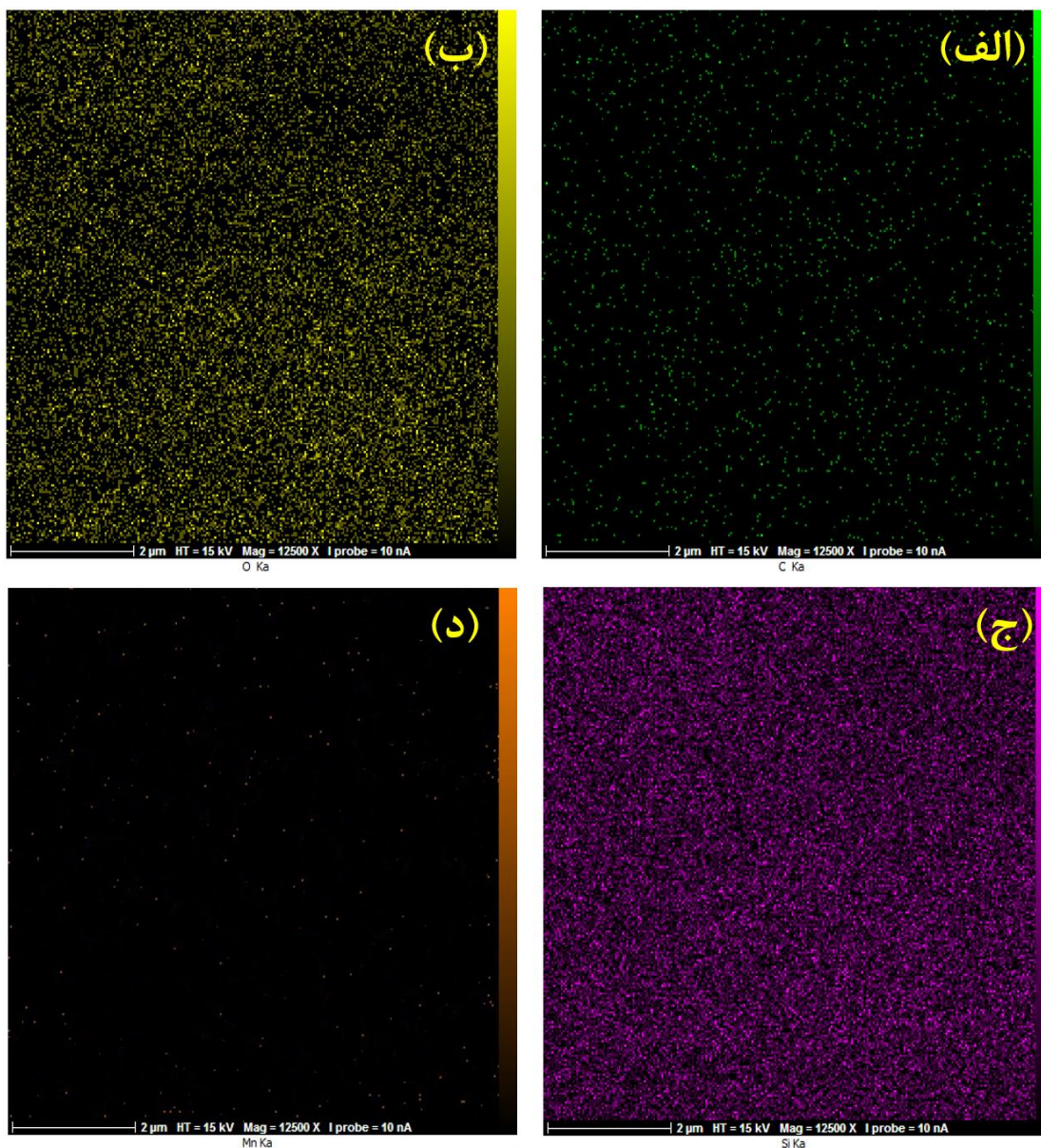
شکل ۴-۳۵- تصاویر SEM از سطح جاذب سپیولیت اصلاح شده پس از جذب لووفلوکسازین در بزرگنمایی‌های مختلف

۴-۹-۲ نتایج آنالیز EDX

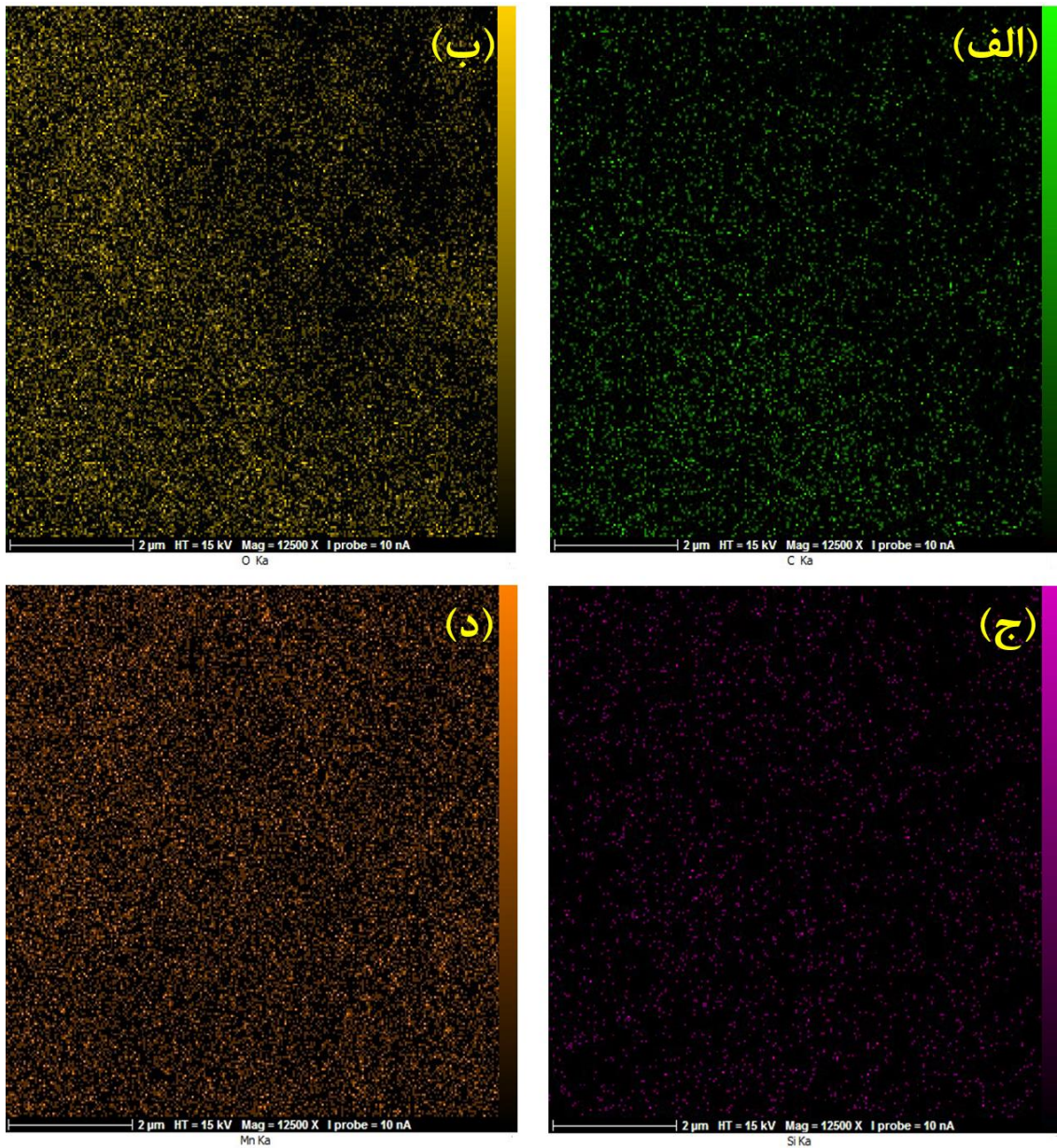
از آزمون EDX به منظور تشخیص عناصر تشکیل دهنده‌ی جاذب‌ها و نحوه‌ی پراکندگی آن‌ها بر روی سطح جاذب پس از جذب لووفلوکسازین استفاده شده است. نتایج آنالیز عنصری EDX در جدول ۴-۱۵ و نحوه‌ی پراکندگی عناصر بر روی سطح جاذب‌ها به ترتیب در شکل‌های ۴-۳۶ تا ۴-۳۸ آورده شده است. نتایج آنالیز EDX افزایش قابل ملاحظه درصد عنصر کربن را در هر سه جاذب بخصوص سپیولیت اصلاح شده بعد از جذب را نشان می‌دهد.

جدول ۴-۱۵- آنالیز عنصری EDX برحسب درصد برای جاذب‌های سپیولیت خام و اصلاح شده و نانو ذرات اکسید منگنز پس از جذب لووفلوکسازین

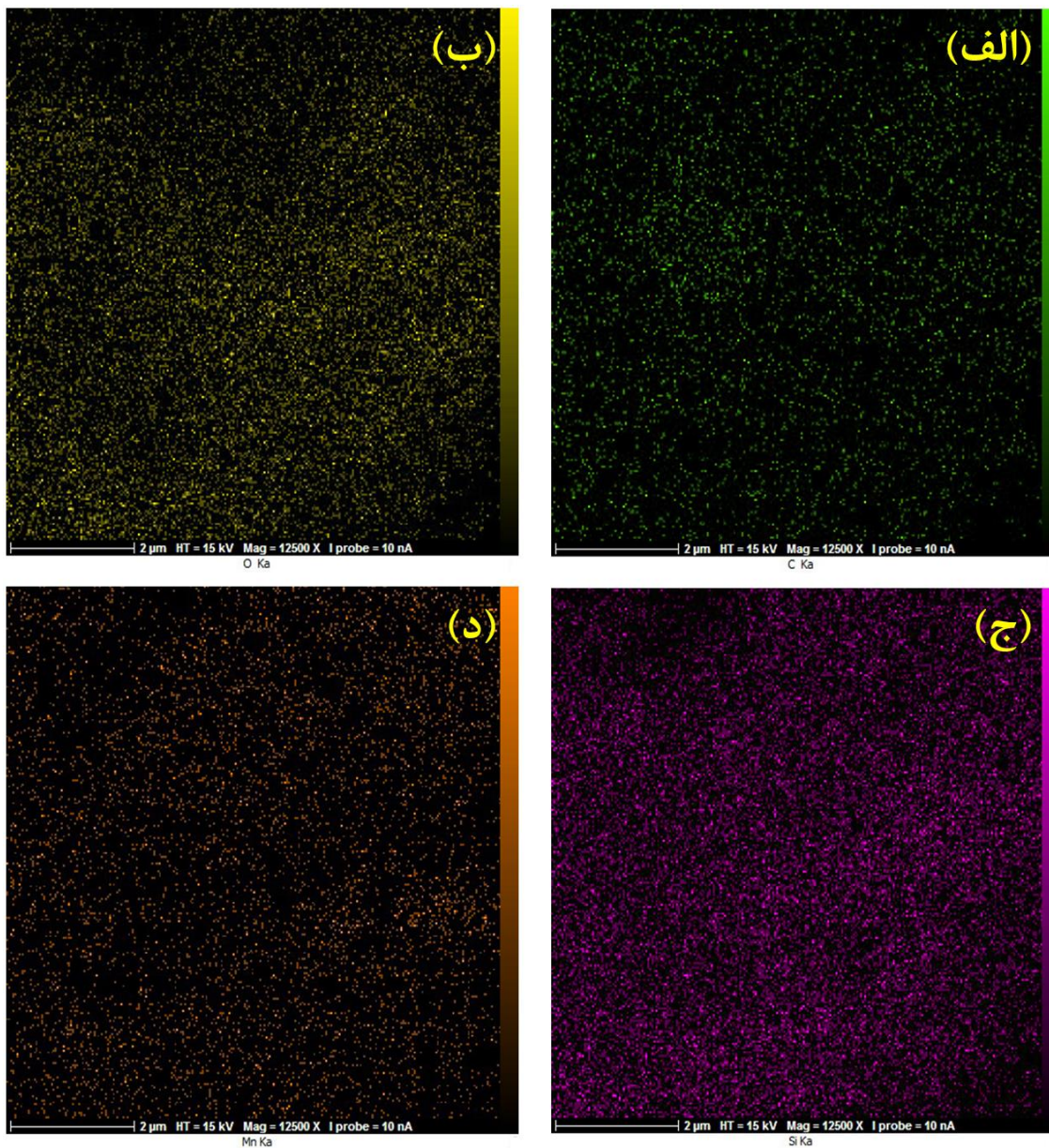
درصد وزنی عناصر							
Fe	Al	Mg	Mn	Si	O	C	
۰	۰	۲۲/۷۵	۰	۳۰/۰۰	۳۷/۶۴	۹/۶۱	سپیولیت خام
۰	۰	۰	۳۶/۱۲	۳/۹۳	۴۳/۹۷	۱۵/۹۸	نانو ذرات اکسید منگنز
۰	۰	۱۰/۱۵	۶/۴۴	۲۵/۲۴	۳۶/۰۳	۲۲/۱۴	سپیولیت اصلاح شده



شکل ۴-۳۶- آنالیز صفحه‌ای EDX نحوه توزیع عناصر بر روی سطح جاذب سپیولیت خام پس از جذب لووفلوکسازین، الف) کربن، ب) اکسیژن، ج) سیلیس و د) منگنز



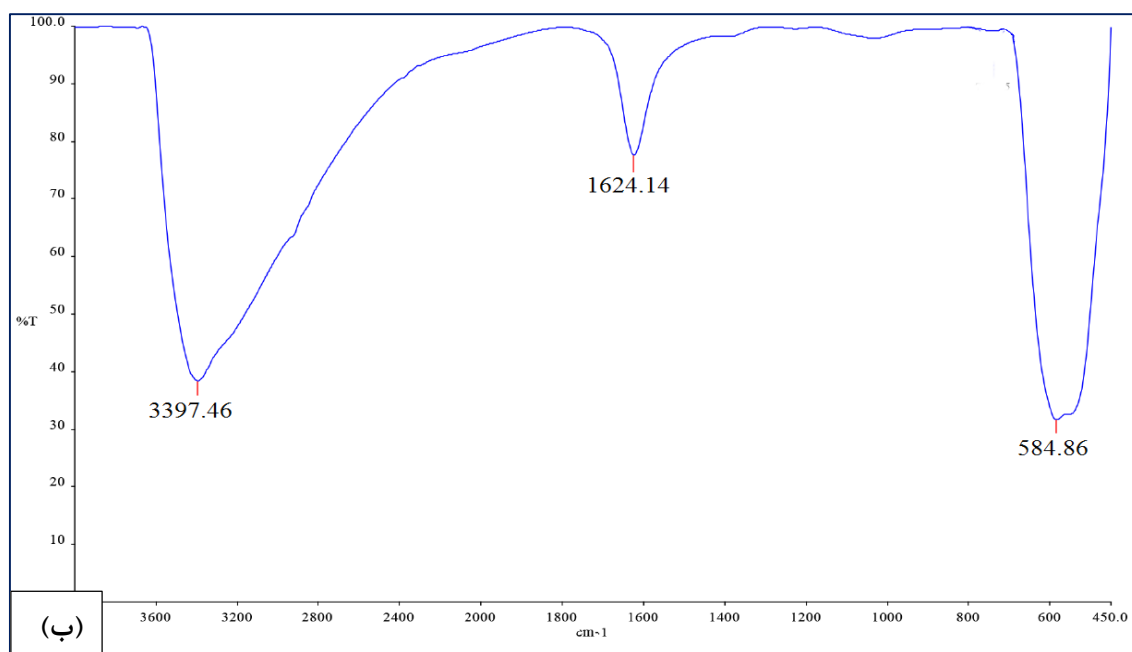
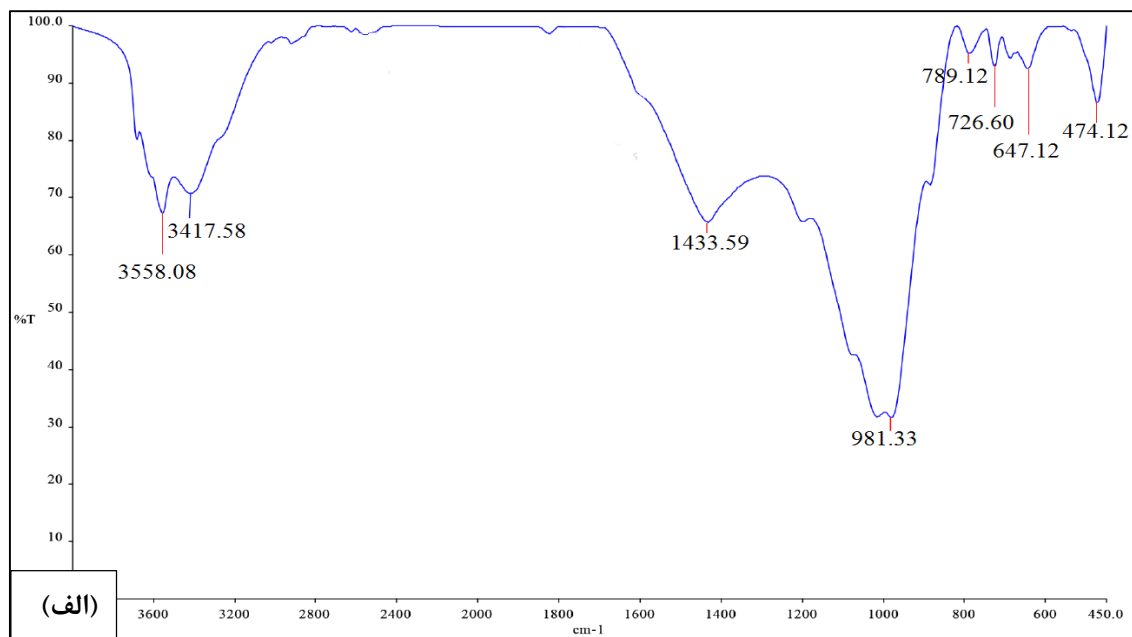
شکل ۴-۳۷- آنالیز صفحه‌ای EDX نحوه توزیع عناصر بر روی سطح جاذب نانو ذرات اکسید منگنز پس از جذب لووفلوکسازین، الف) کربن، ب) اکسیژن، ج) سیلیس و د) منگنز

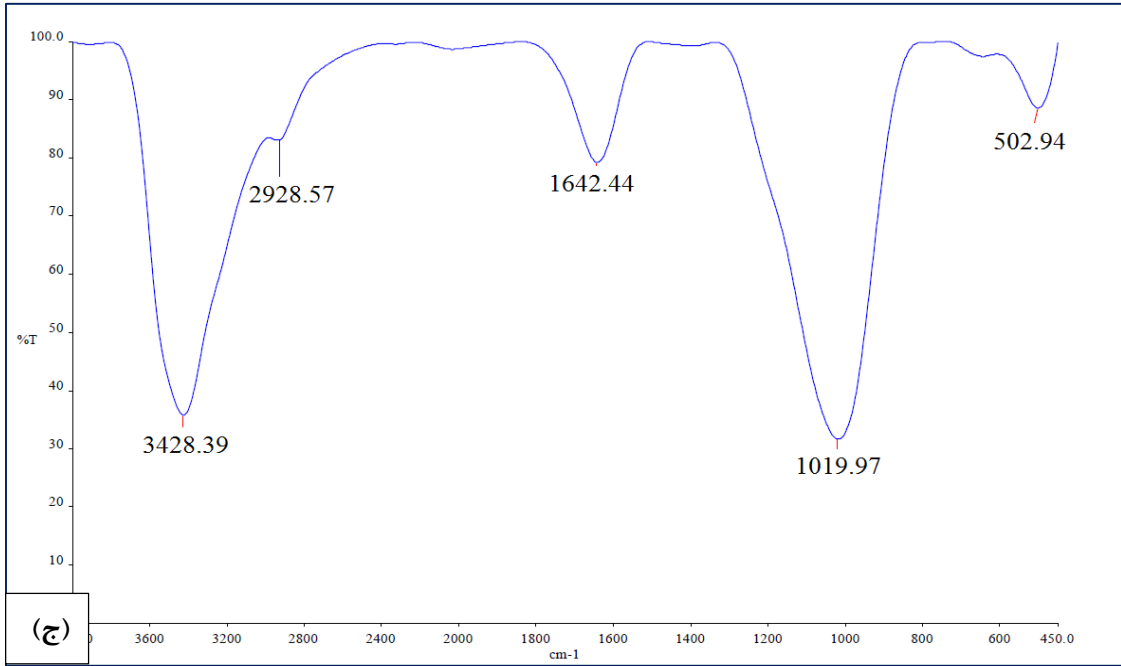


شکل ۴-۳۸- آنالیز صفحه‌ای EDX نحوه توزیع عناصر بر روی سطح جاذب سپیولیت اصلاح شده پس از جذب لووفلوکسازین، الف) کربن، ب) اکسیژن، ج) سیلیس و د) منگنز

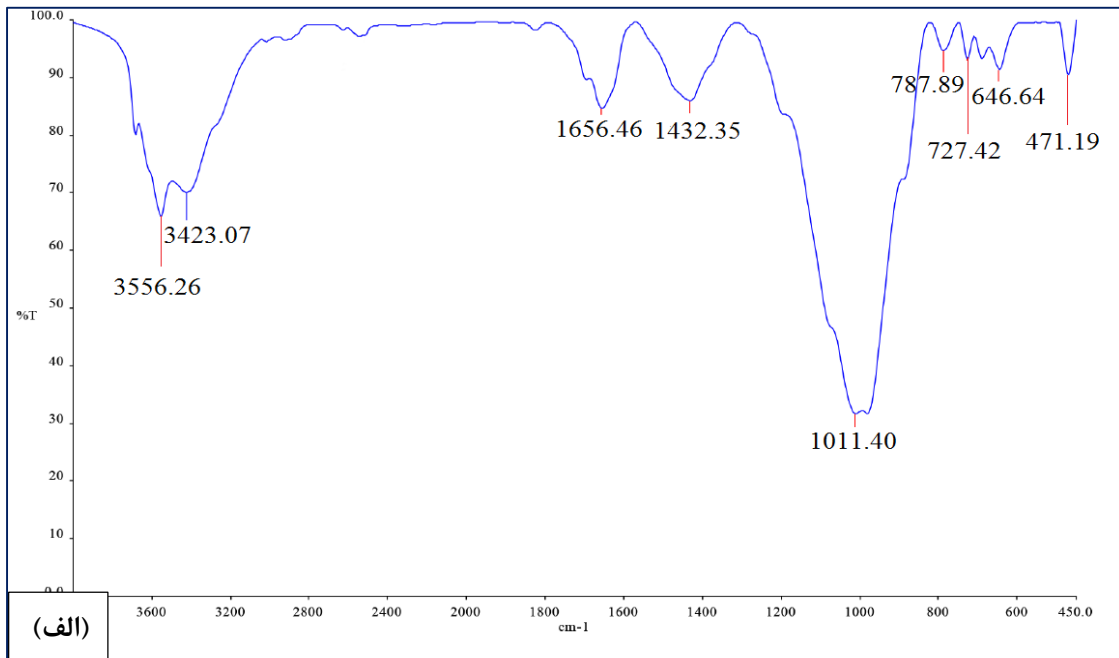
۴-۹-۳ آنالیز FT-IR

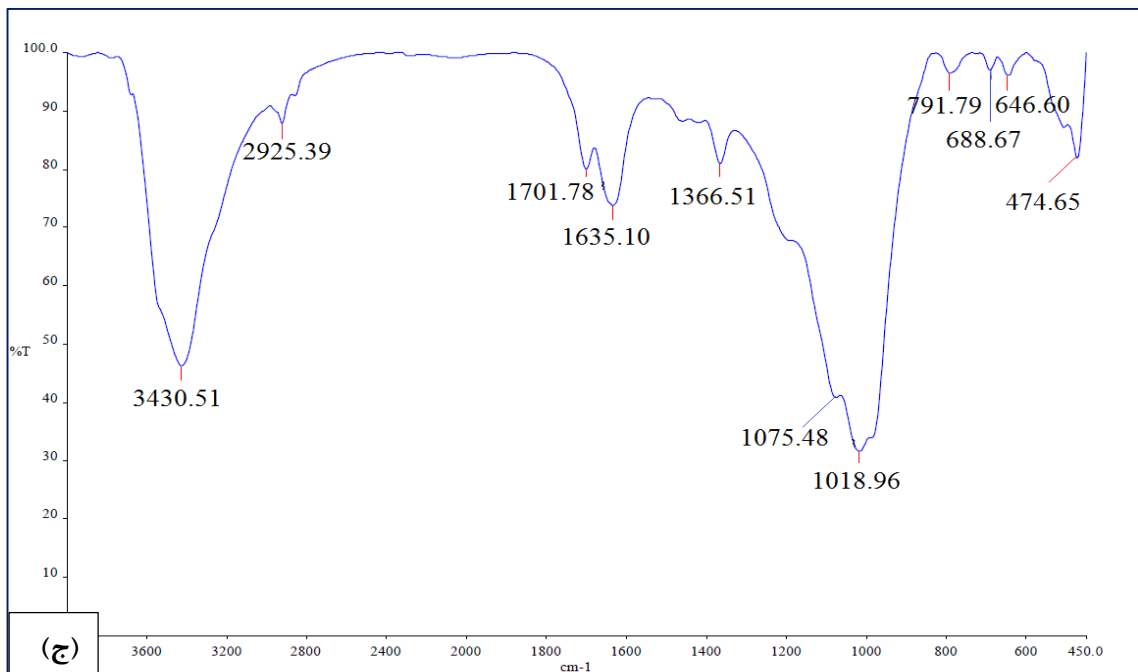
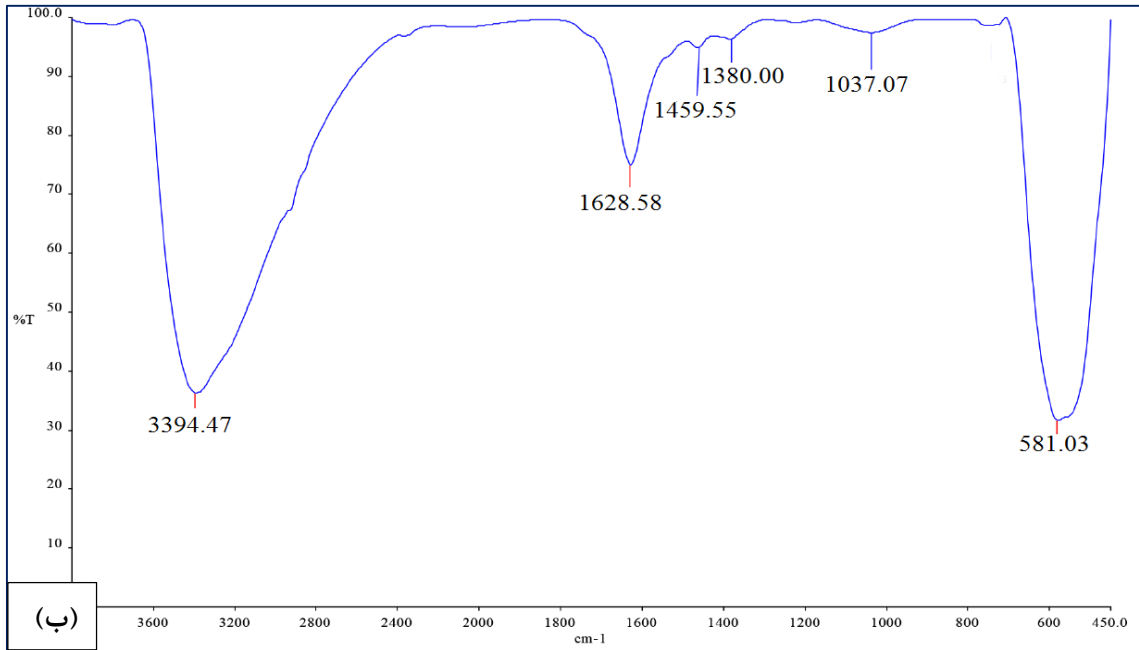
نتایج طیف‌سنجی FT-IR بر روی جاذب‌های سپیولیت خام و اصلاح شده و نانو ذرات اکسید منگنز قبل و بعد از فرآیند جذب لوفلوکسازین در شکل‌های ۴-۳۹ و ۴-۴۰ نشان داده شده است.





شکل ۴-۳۹- طیف FT-IR جاذب ها قبل از جذب لووفلوکسازین الف) سپیولیت خام، ب) نانو ذرات اکسید منگنز، ج) سپیولیت اصلاح شده





شکل ۴-۴- طیف FT-IR جاذب ها بعد از جذب لووفلوکسازین الف) سپیولیت خام، ب) نانو ذرات اکسید منگنز، ج) سپیولیت اصلاح شده

جاذب سپیولیت خام

بر اساس نتایج به دست آمده برای رس سپیولیت پیک‌های قوی مشاهده شده در $3558/0.8$ و $3417/58$ cm^{-1} مربوط به وجود پیوند هیدوکسیل می‌باشند (Wu et al, 2019). پیک متمرکز در $1433/59$ مربوط به دولومیت می‌باشد که جزء ترکیبات اصلی تشکیل‌دهنده‌ی کانی سپیولیت است (Donmez et al, 2014). پیک بسیار قوی در $981/33$ مربوط به Si-O می‌باشد (Mert sevim et al, 2011). چند باند فرکانسی کوچک در $789/12$ و $726/60$ مشاهده شده است که می‌تواند نشان‌دهنده وجود Mg-Fe-OH باشد (Donmez et al, 2014). همچنین یک باند فرکانسی کوچک در $647/12$ وجود دارد که می‌تواند مربوط به Mg-O و یا Si-O باشد (Wu et al, 2019). پیک متمرکز در $474/12$ مربوط به Si-O-Si می‌باشد که این فرکانس حضور کوارتز را نیز ثابت می‌کند (Donmez et al, 2014).

در جاذب سپیولیت خام بعد از جذب لووفلوکسازین همه‌ی پیک‌های موجود در جاذب سپیولیت خام قبل از جذب با کمی جابه‌جایی وجود دارد. به کل پیک‌های موجود در جاذب سپیولیت قبل از جذب پیک $1656/46$ اضافه شده است که مربوط به C=C است (Mert sevim et al, 2011) که با توجه به ساختار لووفلوکسازین و وجود کربن در این دارو، قابل توجیه است بنابراین با توجه به نتایج مشخص می‌شود که جاذب سپیولیت در حذف لووفلوکسازین به‌خوبی عمل کرده و وجود کربن در نتایج FTIR تأییدی بر نتایج آنالیزهای EDX و SEM می‌باشد.

جاذب نانو ذرات اکسید منگنز

نتایج حاصل از آنالیز FTIR نشان می‌دهد که در جاذب نانو اکسید منگنز پیک‌های $3397/46$ و $1624/14$ مربوط به O-H می‌باشد. همچنین یک پیک قوی در $584/86$ مشاهده شد که مربوط به O-Mn-O می‌باشد (Zhang et al, 2018).

در جاذب نانو اکسید منگنز پس از جذب لووفلوکسازین علاوه بر پیک‌های قبل از جذب با جابه‌جایی کم، پیک‌های جدیدی مشاهده گردید. پیک‌های ۱۴۵۹/۵۵ و ۱۳۸۰ مربوط به پیوند کششی Mn=O می‌باشند (Zhang et al, ۲۰۱۸). همچنین پیک ۱۰۳۷/۰۷ که مربوط به C=C می‌باشد (Luo et al, ۲۰۱۳) نیز مشاهده گردید که جذب لووفلوکسازین بر سطح جاذب را تأیید می‌نماید.

جاذب سپیولیت اصلاح شده

با بررسی طیف FTIR برای جاذب سپیولیت اصلاح شده پیک‌های قوی ۳۴۲۸/۳۹ و ۱۶۴۲/۴۴ مشاهده شد که مربوط به O-H می‌باشند (Wu et al, ۲۰۱۹; Zhang et al, ۲۰۱۸). پیک متمرکز ۲۹۲۸/۵۷ مشاهده گردید که مربوط به Mg-OH می‌باشد (Mert sevim et al, ۲۰۱۱). پیک قوی ۱۰۱۹/۹۷ مشاهده شد که مربوط به Si-O-Si می‌باشد و نشان‌دهنده‌ی وجود کوارتز است (Donmez et al, ۲۰۱۴) که با نتایج آنالیز XRD جاذب سپیولیت اصلاح شده (شکل ۳-۴) کاملاً مطابقت دارد. همچنین وجود پیک ۵۰۲/۹۴ که نشان‌دهنده‌ی پیوند O-Mn-O می‌باشد (Luo et al, ۲۰۱۳) تأییدکننده وجود Mn روی جاذب سپیولیت اصلاح شده و وجود اکسید منگنز است.

در جاذب سپیولیت اصلاح شده نیز پس از جذب لووفلوکسازین علاوه بر پیک‌های قبل از جذب با جابه‌جایی اندک، پیک‌های جدیدی مشاهده گردید. پیک ۱۷۰۱/۷۸ مربوط به پیوند COOH است (Luo et al, ۲۰۱۳) که ناشی از جذب لووفلوکسازین است. پیک ۱۳۶۶/۵۱ که مربوط به پیوند Mn=O می‌باشد. پیک متمرکز ۱۰۷۵/۴۸ ناشی از حضور پیوند Mn-OH می‌باشد (Zhang et al, ۲۰۱۸). همچنین یک باند فرکانسی کوچک در ۷۹۱/۷۹ دارد که مربوط به پیوند Si-O-Si می‌باشد که حضور کوارتز را تأیید می‌کند (Taha et al, ۲۰۱۶). پیک‌های ۶۸۸/۶۷ و ۶۴۶/۶۰ مربوط به پیوند Mg-O می‌باشد (Wu et al, ۲۰۱۹). پیک ۴۷۴/۶۵ مربوط به پیوند Si-O-Si می‌باشد (Donmez et al, ۲۰۱۴).

فصل ۵ نتیجه گیری و پیشنهادها

۵-۱ مقدمه

در این بخش ابتدا به جمع‌بندی نتایج بدست آمده از این پژوهش پرداخته شده است و شرایط بهینه برای هریک از جاذب‌ها به همراه ایزوترم و سینتیک جذب و خواص ترمودینامیک بیان گردیده است. در انتهای این بخش، پیشنهادهای جهت مطالعات آتی ارائه شده است.

۵-۲ جمع‌بندی نتایج فرآیند جذب

در این تحقیق جهت حذف لووفلوکسازین از محلول آبی از سپیولیت خام، سپیولیت اصلاح شده و نانو ذرات اکسید منگنز استفاده شد. تمامی آزمایشات در سیستم ناپیوسته انجام پذیرفت و علاوه بر پارامترهای تأثیرگذار pH، دوز جاذب، مدت زمان تماس و دمای محیط بر فرآیند جذب، بهینه‌سازی به روش تاگوچی نیز مورد بررسی قرار گرفت. بامطالعه ایزوترم‌ها، سینتیک‌ها و خواص ترمودینامیکی جذب، فرآیند حذف لووفلوکسازین توجیه گردید. نتایج بدست آمده به صورت زیر جمع‌بندی می‌گردد.

۵-۲-۱ بهینه‌سازی فرآیند جذب

بهینه‌سازی پارامتر pH:

نتایج حاصل از آزمایشات نشان می‌دهد که با افزایش pH، درصد حذف لووفلوکسازین در هر سه جاذب کاهش می‌یابد. همچنین با توجه به نتایج مشاهده شد که اصلاح سپیولیت با نانو اکسید منگنز باعث کاهش وابستگی جاذب به pH می‌گردد. به طوری که در جاذب سپیولیت خام نسبت به سپیولیت اصلاح شده با نانو اکسید منگنز در pH های قلیایی جذب بسیار کمتری مشاهده شد. همچنین نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که نانو ذرات اکسید منگنز وابستگی چندانی به pH ندارند و میزان جذب این جاذب در محیط‌های اسیدی و قلیایی تقریباً یکسان است (حدود ۸۱٪ در محیط اسیدی تا ۷۰٪).

در محیط قلیایی).

در این تحقیق برای هر سه جاذب pH برابر ۳، به عنوان pH بهینه برای انجام سایر آزمایشات بهینه‌سازی انتخاب گردید.

بهینه‌سازی پارامتر زمان تماس:

با توجه به نتایج مشاهده شد که فرآیند جذب توسط جاذب‌های سپیولیت خام، سپیولیت اصلاح شده و نانو ذرات اکسید منگنز به ترتیب پس از ۱۲۰، ۱۲۰ و ۹۰ دقیقه به طور کامل به تعادل می‌رسند و افزایش بیشتر زمان تماس بر میزان جذب تأثیری ندارد. با توجه به نتایج به دست آمده به علت اینکه در ۵ دقیقه ابتدایی واکنش میزان جذب لووفلوکسازین مقدار قابل قبولی به دست آمده برای هر سه جاذب مدت زمان تماس بهینه ۵ دقیقه انتخاب گردید.

بهینه‌سازی پارامتر دوز جاذب:

با توجه به نتایج به دست آمده، مشاهده گردید که حداکثر میزان حذف لووفلوکسازین توسط سه جاذب سپیولیت خام، سپیولیت اصلاح شده و نانو ذرات اکسید منگنز در دوز ۵ گرم بر لیتر رخ داد و مقدار آن در $C. = 30 \text{ mg/L}$ به ترتیب برابر با ۸۴، ۸۸ و ۸۱ بوده است. همچنین مشاهده گردید که در یک دوز مشخص با افزایش غلظت اولیه لووفلوکسازین، میزان ظرفیت جذب جاذب افزایش می‌یابد.

بهینه‌سازی پارامتر دمای محیط:

با توجه به نتایج، حداکثر میزان حذف لووفلوکسازین توسط جاذب سپیولیت خام در دمای ۱۵ درجه سانتی‌گراد مشاهده گردید اما در دو جاذب سپیولیت اصلاح شده و نانو ذرات اکسید منگنز

حداکثر حذف در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد رخ داد. با توجه به نتایج درمی‌یابیم که حداکثر جذب جاذب سپیولیت خام در دماهای پایین‌تر و حداکثر جذب جاذب‌های سپیولیت اصلاح شده و نانو ذرات اکسید منگنز در دماهای بالاتر رخ می‌دهد. به بیان دیگر ظرفیت جذب جاذب سپیولیت خام با افزایش دما، کاهش یافته درحالی‌که ظرفیت جذب دو جاذب سپیولیت اصلاح شده و نانو ذرات اکسید منگنز افزایش می‌یابد.

۵-۳ جمع‌بندی نتایج مدل‌های ایزوترم جذب

نتایج حاصل از بررسی ایزوترم‌های جذب نشان می‌دهد که فرآیند جذب لوفلوکسازین توسط جاذب‌های سپیولیت خام و اصلاح شده و نانو ذرات اکسید منگنز به ترتیب با ضرایب همبستگی ۰/۹۹۱۶، ۰/۹۹۷۶ و ۰/۹۹۰۸ از ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کنند. در واقع می‌توان چنین بیان کرد که فرآیند جذب هر ۳ جاذب به صورت چندلایه بر روی سطح ناهمگن جاذب اتفاق می‌افتد و با افزایش غلظت اولیه آلاینده، غلظت آن در سطح جاذب نیز افزایش می‌یابد. ضریب تفکیک R_L برای جاذب‌های سپیولیت خام و اصلاح شده و نانو اکسید منگنز به ترتیب در بازه‌های ۰/۲-۰/۰۴۸، ۰/۲۹۴-۰/۰۷۶ و ۰/۲۷۷-۰/۰۷۱ به دست آمده است. با توجه به اینکه مقدار $0 < R_L < 1$ می‌باشد، فرآیند جذب لوفلوکسازین توسط هر سه جاذب مورد استفاده در این تحقیق مطلوب می‌باشد. مقدار ثابت $\frac{1}{n}$ (شدت جذب) برای جاذب‌های سپیولیت خام و اصلاح شده و نانو اکسید منگنز به ترتیب برابر ۰/۳۸۹، ۰/۴۷۶ و ۰/۵۷۸۰ به دست آمد. کوچک‌تر بودن شدت جذب برای جاذب سپیولیت خام نسبت به دو جاذب دیگر بیانگر این است که سطح جاذب سپیولیت نسبت به دو جاذب دیگر ناهمگن‌تر می‌باشد. متوسط انرژی آزاد جذب (E) برای جاذب‌های سپیولیت خام و اصلاح شده و نانو اکسید منگنز به ترتیب برابر ۲/۲۴، ۱/۲۹ و ۱/۲۹ کیلوژول بر مول به دست آمد. کمتر بودن این مقدار از ۸ کیلوژول بر مول، نشان‌دهنده این می‌باشد که مکانیسم فرآیند جذب لوفلوکسازین توسط هر سه جاذب مورد

استفاده در این تحقیق از نوع جذب فیزیکی می‌باشد.

۴-۵ جمع‌بندی نتایج مدل‌های سینتیک جذب

به‌منظور بررسی سینتیک‌های جذب، مطالعاتی انجام گردید که نتایج به دست آمده بیانگر این موضوع است که جاذب‌های سپیولیت خام و اصلاح شده و نانو ذرات اکسید منگنز از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کنند. مقادیر q_e به دست آمده از سینتیک شبه مرتبه دوم با q_e آزمایشگاهی تطابق دارد.

۵-۵ جمع‌بندی نتایج خواص ترمودینامیکی جذب

مطالعات صورت گرفته به منظور بررسی خواص ترمودینامیکی جذب نشان داد که فرآیند جذب لوفلوکسازین توسط جاذب سپیولیت واکنشی گرماده و توسط دو جاذب سپیولیت اصلاح شده و نانو ذرات اکسید منگنز واکنشی گرماگیر بوده است. نتایج به دست آمده نشان داد که با کاهش دما در سپیولیت خام درصد جذب افزایش یافته و همچنین بی‌نظمی کاهش می‌یابد اما در دو جاذب سپیولیت اصلاح شده و نانو ذرات اکسید منگنز با افزایش دما درصد جذب بالاتر و بی‌نظمی بیشتر می‌شود. همچنین با توجه به آنتالپی جذب در هر سه جاذب مورد استفاده مشخص شد که فرآیند جذب فیزیکی است که این موضوع با نتایج به دست آمده از ایزوترم D-R و نتایج FTIR مطابقت دارد.

۶-۵ جمع‌بندی نتایج SEM

نتایج SEM، نانو ذرات اکسید منگنز بر روی سطح سپیولیت را پس از اصلاح جاذب نشان می‌دهد. با مقایسه‌ی تصاویر SEM جاذب‌ها، قبل و بعد از جذب لوفلوکسازین مشاهده می‌شود که حفرات

هریک از جاذب‌ها اشباع شده‌اند و تصاویر نشان‌دهنده‌ی مورفولوژی با تخلخل کمتر هستند. مورفولوژی سطح جاذب‌ها پس از جذب می‌تواند تأکیدی بر مکانیسم چندلایه بودن جذب توسط جاذب‌ها (که همان مدل ایزوترم فرندولیچ است) باشد. همچنین سایز ذرات هر سه جاذب پس از جذب در محدوده نانو باقی مانده است.

۵-۷ جمع‌بندی نتایج EDX

نتایج آنالیز عنصری نشان‌دهنده‌ی افزایش درصد وزنی منگنز در سپیولیت اصلاح شده نسبت به سپیولیت خام می‌باشد. همچنین نتایج آنالیز عنصری بعد از جذب لووفلوکسازین افزایش درصد وزنی عنصر کربن را در هر سه جاذب نشان می‌دهد که ناشی از جذب لووفلوکسازین است.

۵-۸ جمع‌بندی نتایج XRD

نتایج آنالیز XRD نشان می‌دهد که سپیولیت استفاده شده در این پژوهش از کوارتز و دولومیت و سپیولیت تشکیل شده است که درصد وجود سپیولیت از ۲ کانی دیگر بیشتر گزارش شده است. در مورد جاذب MnO_2 نیز، وجود ۲ پیک در $37/3^\circ$ و $66/7^\circ$ ، وجود MnO_2 را اثبات می‌کند. همچنین در جاذب سپیولیت اصلاح شده بعد از اصلاح جاذب، کانی دولومیت حذف شده و نوسانات با شدت بیشتر و پیک در زاویه‌ی $26/64^\circ$ می‌تواند وجود MnO_2 در این جاذب را اثبات کند.

۵-۹ جمع‌بندی نتایج FTIR

نتایج آنالیز FTIR نشان می‌دهد که پس از اصلاح جاذب سپیولیت یک باند فرکانسی کوچک در $502/94$ مشاهده شده است که مربوط به پیوند O-Mn-O می‌باشد. طبق نتایج به‌دست‌آمده مشاهده

گردید که پیک‌های موجود در جاذب‌ها حتی پس از جذب با جابجایی اندکی حضور دارند و برای هر ۳ جاذب، پس از جذب لووفلوکسازین می‌توان حضور عنصر کربن را در پیوندهای متفاوت مشاهده کرد.

۵-۱۰ پیشنهادات جهت مطالعات آتی

با توجه به کارایی بسیار بالای جاذب‌های سپیولیت خام، سپیولیت اصلاح شده و نانو ذرات اکسید منگنز در حذف لووفلوکسازین، موارد زیر به‌منظور انجام پژوهش‌های آتی ارائه می‌گردد:

۱. استفاده از سپیولیت خام، سپیولیت اصلاح شده و نانو ذرات اکسید منگنز در حذف سایر

آلاینده‌های آلی

۲. اصلاح سپیولیت با نانو ذرات دیگر و بررسی عملکرد آن‌ها در جذب لووفلوکسازین

۳. بررسی عملکرد سپیولیت خام و اصلاح شده و نانو ذرات اکسید منگنز در حذف

لووفلوکسازین در سیستم پیوسته

۴. اصلاح دانه‌ای هر سه جاذب مورد استفاده به منظور جداسازی راحت‌تر از محلول

مراج

حجتی س. خادمی ح. (۱۳۹۲) " بررسی برخی ویژگی های فیزیکوشیمیایی و کانی شناسی ذخایر سپیولیت شمال خاور ایران ". علوم زمین. ص ۱۷۴-۱۶۵.

دهقانی س. جنیدی جعفری ا. فرزاد کیا م. غلامی م. (۱۳۹۱) " بررسی کارایی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون در کاهش آنتی بیوتیک سولفادیازین از محیط آبی ". مجله دانشگاه علوم پزشکی اراک. ص ۲۹-۱۹.

شریفی پور ف. حجتی س. لندی الف. کانو الف. (۱۳۹۳) " حذف سرب از محلول های آبی با استفاده از سپیولیت طبیعی ایران: تاثیر زمان تماس، دما، پی اچ، مقدار جاذب و پیش تیمار حرارتی ". علوم و مهندسی آبیاری (مجله ی علمی کشاورزی). ص ۳۸-۱۴۷-۱۳۶.

قربانی م.ح. داورپناه ع. (۱۳۹۶) " بررسی تجربی نانو ساختارهای اکسیدهای منگنز و خواص مغناطیسی آن ها ". مجله ی پژوهشی فیزیک ایران. ص ۱۷-۱۵۰-۱۴۵.

صیادی اناری ا. اسدپور م. شعبانی ز. صیادی اناری م. (۱۳۹۱) " برهمکنشی داروهای موجود در محیط زیست و اثرات آن بر سلامت جامعه ". مجله دانشگاه علوم پزشکی رفسنجان. ص ۲۸۴-۲۶۹-۱۱.

Abosede Inyinbor A. Solomon Bello O. Emmanuel Fadiji A. Eromosele Inyinbor A. (2017) "Threats from antibiotics: a serious environmental concern". **Environmental Chemical Engineering**. 6. pp 784-793.

Ahmed E. (2013) "Hydrogel: Preparation, characterization, and applications". **Journal of Advanced Research**. 6(2). pp 105-121.

Al-Jabari M.H. Sulaiman S. Ali S. Barakat R. Mubarak A. Akram Khan S. (2019)

“Adsorption study of levofloxacin on reusable magnetic nano particles: kinetics and antibacterial activity”. **Journal of Molecular Liquids**. 291. pp 111249.

Amsaleg C. Laverman A.M. (2016) “Do antibiotics have environmental side-effects impact of synthetic antibiotics on biogeochemical processes”. **Environmental Science and Pollution Research**. 23(5). pp 4000-4012.

Ayawei N. Ebelegi A.N. Wankasi D. (2017) “Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms”. **J Chem-Ny**. pp 1-11.

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.

Basheer A. (2018) “New generation nano-adsorbents for the removal of emerging contaminants in water”. **Journal of Molecular Liquids**. 261. pp 583-593.

Berkane N. Meziane S. Aziri S. (2020) “ Optimization of congo red removal from aqueous solution using Taguchi experimental design”. **Separation Science and Technology**. 55(2). pp 278-288.

Bikash Ghosh S. Kumar Mondal N. (2019) “Application of Taguchi method for optimizing the process parameters for the removal of fluoride by Al-impregnated eucalyptus bark ash”. **Environmental Nanotechnology and Monitoring and Management**. 11. pp 100206.

Dada A. Olalekan A. Olatunya A. Dada O.J.I.J.O.A.C. (2012) “Langmuir, Freundlich ,Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk”. **IOSR-JAC**. 3. pp 38-45.

Dang T.D. Banerjee A.N. Cheney M.A. Qian S. Joo S.W. 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.

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

Dong L. Zhu Z. Ma H. Qiu Y. Zhao J. (2010) “Simultaneous adsorption of lead and cadmium on MnO₂- loaded resin”. **Journal of Environmental Sciences.** 22. pp 225-229.

Dong S. Sun Y. Wu J. Wu B. Creamer A. Gao B. (2015) “ Graphene oxide as filter media to remove levofloxacin and lead from aqueous solution”. **Chemosphere.** 150. pp 759-764.

Donmez M. Camci S. Akbal F. Yagan M. (2014) “Adsorption of copper from aqueous solution onto natural sepiolite: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and regeneration studies”. **Desalination and Water Treatment.** 54(10). pp 2868-2882.

Ekpeghere K.I. Lee J.W. Kim H.Y. Shin S.K. Oh J.E. (2017) “Determination and characterization of pharmaceuticals in sludge from municipal and livestock wastewater treatment plants”. **Chemosphere.** 168. pp 1211-1221.

Fang Zh. Chen J. Qiu X. Cheng W. Zhu L. (2011) “Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles”. **Desalination.** 268(1-3). pp 60–67.

Finley R.L. Collignon P. Larsson D.J. McEwen S.A. Li X.Z. Gaze W.H. Reid-Smith R. Timinouni M. Graham D.W. Topp E. (2013) “The scourge of antibiotic resistance: the important role of the environment”. **Clinical Infectious Diseases.** 57(5). pp 704-710.

Foo K.Y. Hameed B.H. (2010) “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems”. **Chemical Engineering Journal.** 156(1). pp 2-10.

Gaber S. Abu Haija M. Pal P. Sel Varaj M. Banat F. (2017) “Removal of iron from

industrial lean methyldiethanolamine (MDEA) solvent by adsorption on sepiolite”. **Separation Science and Technology**. 53(3). pp 404-416.

Gheju M. Balcu I. Mosoarca G. (2016) “Removal of Cr from aqueous solutions by adsorption on MnO₂”. **Journal of Hazardous Materials**. 310. pp 270-277.

Gimbert F. Morin-Crini N. Renault F. Badot P.M. Crini G. (2008) “Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis”. **Journal of Hazardous Materials**. 157. pp 34-46.

Gonzalez J.A.O. Mochon M.C. Rosa F.J.B. (2000) “Spectrofluorimetric determination of levofloxacin in tablets, human urine and serum”. **Talanta**. 52. pp 1149-1156.

Goldstein J. (2003) “Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis: third edition”. Springer US. New York.

Gupta A.K. Gupta M. (2005) “Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications”. **Biomaterials**. 26. pp 3995-4021.

Hassan S.S. Abdel-Shafy H. Mansour M.S. (2019) “ Removal of pharmaceutical compounds from urine via chemical coagulation by green synthesized ZnO-nanoparticles followed by microfiltration for safe reuse”. **Arabian Journal of Chemistry**. 12(8). pp 4074-4083.

Homem V. Santos L. (2011) “Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review”. **Journal of Environmental Management**. 92. pp 2304-2347.

Jin T. Yuan W. Xue Y. Wei H. Zhang C. Li K. (2016) “Co-modified MCM-41 as an effective adsorbent for levofloxacin removal from aqueous solution: optimization of process parameters, isotherm and thermodynamic studies”. **Environmental Science and Pollution Research**. 24(6). pp 5238-5248.

Klavarioti M. Mantzavinos D. Kassinos D. (2009) "Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes". **Environment International**. 35(2). pp 402-417.

Larsson D.J. (2014) "Pollution from drug manufacturing: review and perspectives". **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**. 369(1656). pp 20130571.

Li Y. Wei D. Du Y. (2015) "Oxidative transformation of levofloxacin by MnO₂: products, pathways and toxicity assessment". **Chemosphere**. 119. pp 282-288.

Liu Y. Dong C. Wei H. Yuan W. Li K. (2015) "Adsorption of levofloxacin onto an iron-pillared montmorillonite (clay mineral): kinetics, equilibrium and mechanism". **Applied Clay Science**. 118. pp 301-307.

Liu Y. Dong C. Wei H. Yuan W. Li K. (2015) " Adsorption of levofloxacin onto an iron-pillared montmorillonite (clay mineral): Kinetics, equilibrium and mechanism". **Applied Clay Science**. 118. pp 301-307.

Luo C. Wei R. Guo D. Zhang S. Yan S. (2013) "Adsorption behavior of MnO₂ functionalized multi-walled carbon nanotubes for the removal of cadmium from aqueous solutions". **Chemical Engineering Journal**. 225. pp 406-415.

Madan S.S. Wasewar K.L. (2017) "Optimization for benzeneacetic acid removal from aqueous solution using CaO₂ nanoparticles based on Taguchi method". **Journal of Applied Research And Technology**. 15(4). pp 332-339.

Mert Sevim A. Hojiyev R. Gul A. Celik M.S. (2011) "An investigation of the kinetics and thermodynamics of the adsorption of a cationic cobalt porphyrine onto sepiolite". **Dyes and Pigments**. 88. pp 25-38.

Mustafai F.A. Balouch A. Abdullah. Jalbani N. Bhanger M.I. Jagirani M.S. Kumar

A. Tunio A. (2018) “Micro wave-assisted of imprinted polymer for selective removal of arsenic from drinking water by applying Taguchi statistical method”. **European Polymer Journal**. 109. pp 133-142.

Ossman M.E. Mansour M.S. (2013) “Removal of Cd(II) ion from wastewater by adsorption onto treated old newspaper: kinetic modeling and isotherm studies”. **International Journal of Industrial Chemistry**. 4(1). pp 13.

Ozcan A. Safa ozcan A. (2005) “ Adsorption of acid red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite”. **Journal of Hazardous Materials**. 125(1-3). pp 252-259.

Pereira-da-Silva M.D.A Ferri F.A. (2017) “Scanning Electron Microscopy, Nanocharacterization Techniques”. Chapter. pp 1-35.

Roufegari-Nejhad E. Sirousazar M. Abbasi-Chiyaneh V. Kheiri F. (2019) “Removal of methylene blue from aqueous solutions using poly vinyl alcohol/montmorillonite nano composite hydrogels: Taguchi optimization”. **Journal of Polymers and The Environment**. 27(10). pp 2239-2249.

Santos S. Boaventura R. (2008) “Adsorption modelling of textile dyes by sepiolite”. **Applied Clay Science**. 42(1-2). pp 137–145.

Sen Gupta S. Bhattacharyya K.G. (2011) “Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review”. **Adv. Colloid Interface Sci**. 162. pp 39-58.

Stuart B.J.G.S. (2005) “Infrared spectroscopy: Fundamental and applications John Wiley and Sons”. USA.

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.

Tan F. Sun D. Jinsuo G. Zhao Q. Wang X. Teng F. Quan X. Chen J. (2013) "Preparation of molecularly imprinted polymer nanoparticles for selective removal of fluoroquinolone antibiotics in aqueous solution". **Journal of Hazardous Materials**. 244. pp 750-757.

Tedesco C. Brunelli M. (2017) "**Comprehensive Supramolecular Chemistry II**". X-ray Powder Diffraction. 2. pp 45-73.

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

Wu J. Wang Y. Wu Z. Gao Y. Li X. (2020) "Adsorption properties and mechanism of sepiolite modified by anionic and cationic surfactants on oxytetracycline from aqueous solutions". **Science of The Total Environment**. 708. pp 134409.

Xiang Y. Xu Z. Wei Y. Long X. He Y. Zhi D. Yang J. Luo L. (2019) "A sustainable ferromanganese biochar adsorbent for effective levofloxacin removal from aqueous medium". **Chemosphere**. 237. pp 124464.

Xiong W. Zeng G. Yang Z. Zhou Y. Zhang C. Cheng M. Liu Y. Hu L. Wan J. Zhou C. Xu R. Li X. (2018) "Adsorption of tetracycline antibiotics from aqueous solutions on nanocomposite multi-walled carbon nanotube functionalized MIL-53 as new adsorbent", **Science of The Total Environment**. 627. pp 235-244.

Xu P. Zeng G.M. Huang D.L. Feng C.L. Hu S. Zhao M.H. Lai C. Wei Z. Huang C. Xie G.X. Liu Z.F. (2012) "Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review". **Sci Total Environ**. 424. pp 1-10.

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.

Yi S. Sun Y. Hu X. Xu H. Gao B. Wu J. (2017) "Porous nano-cerium oxide wood

chip biochar composites for aqueous levofloxacin removal and sorption mechanism insights”. **Environmental Functions and Biochar**. 25(26). pp 25629-25637.

Zhang W.X. (2003) “Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview”. **J. Nanopart. Res.** 5. pp 323-332.

Zhang B. Liu J. Zheng C. Chang M. (2014) “Theoretical study of mercury species adsorption mechanism on MnO₂ (110) surface”. **Chemical Engineering Journal**. 256. pp 93-100.

Zhang J. Yan Z. Ouyang J. Yang H. Chen D. (2018) “Highly dispersed sepiolite-based organic modified nanofibers for enhanced adsorption of congo red”. **Applied Clay Science**. 157. pp 76-85.

Zhang X. He M. He P. Li C. Liu H. Zhang X. Ma Y. (2018) “Ultrafine nano-network structured bacterial cellulose as reductant and bridging ligands to fabricate ultrathin K-birnessite type MnO₂ nanosheets for supercapacitors”. **Applied Surface Science**. 433. pp 419-427.

Zhao X. Yi S. Dong S. Xu H. Sun Y. Hu X. (2018) “Removal of levofloxacin from aqueous solution by magnesium-impregnated biochar: batch and column experiments”. **Chemical Speciation & Bioavailability**. 30 (1). pp 68-75.

Zhi-Liang Z. Hong-Mei M. Rong-Hua Z. Yuan-Xin G. Jian-Fu Z. (2007) “Removal of cadmium using MnO₂ loaded D307 resin”. **Journal of Environmental Sciences**. 19. pp 652-656.

Zhou L. Huang Y. Qiz W. Sun Z. Liu Z. Song Z. (2017) “ Adsorption properties of nano-MnO₂-biochar composites for copper in aqueous solutions”. **Molecules**. 22(1). pp 173.

Abstract

Antibiotics are one of the most important environmental micro pollutants. The aim of the present study was to investigate the adsorption process of levofloxacin antibiotic from aqueous solution using raw sepiolite, sepiolite modified with manganese nano oxide and manganese oxide nanoparticles in batch system and optimization of the adsorption by Taguchi design method. The properties of the adsorbents were determined by SEM, FTIR, XRD and EDX analyzes. Five steps of the experiments including optimization of solution pH, contact time, adsorbent dosage, initial concentration of levofloxacin and ambient temperature were performed to obtain effective factors in removing levofloxacin. The results showed that adsorption of raw sepiolite strongly depends on the pH of the medium and modification of this adsorbent with MnO₂ decreased the dependence of the adsorbent on pH. The results of the Taguchi design method confirmed the results of these tests. The adsorption of all three adsorbents followed the Freundlich isotherm model and the pseudo-second-order kinetic model. Also, considering the thermodynamic properties of the adsorption, it can be concluded that the adsorption process of levofloxacin by the sepiolite adsorbent was Exothermic and by two modified sepiolite adsorbents and manganese oxide nanoparticles were endothermic. The amount of adsorption energy showed physical adsorption by all three adsorbents. According to SEM images, the adsorbents showed lower porosity morphology after levofloxacin adsorption. Also, the particle size of all three adsorbents remained in the range of nanometer after adsorption. The results of EDX and FTIR analysis of the adsorbents after the adsorption process showed the presence of carbon element in all three adsorbents due to the adsorption of levofloxacin.

Keywords: Adsorption, Antibiotic, Levofloxacin, Sepiolite, Manganese Nano Oxide, Taguchi



Shahrood University of
Technology

Faculty of Civil Engineering
M.Sc. Thesis in Environmental Engineering

Removal of antibiotics from aqueous solution using bio sorbent

By: Parisa Moradian

Supervisor:
Dr. Behnaz Dahrazma

January 2020