

بررسی کارایی نانو هیدروکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم - منیزیم در حذف داروها از محیط‌های آبی و تعیین شرایط بهینه جذب

مریم خدادادی^۱، محمد کامرانی‌فر^۲، آیت حسین پناهی^۳

چکیده

مقدمه: آنتی‌بیوتیک‌ها و متابولیت‌های آن‌ها به عنوان آلاینده‌های خطرناک و مواد غیر قابل تجزیه بیولوژیکی شناخته می‌شوند که به طور بالقوه در فرآیند تصفیه فاضلاب حذف نمی‌شوند؛ بنابراین حذف این ترکیبات از محیط‌های آبی ضروری است؛ لذا هدف این پژوهش استفاده از نانو هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه برای حذف داروهای کاربامازپین، سفالکسین و سیپروفلوکساسین بود.

روش‌ها: در این مطالعه تجربی مشخصات نانو هیدروکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم - منیزیم مورد استفاده با تکنیک‌های تخصصی اسکن میکروسکوپ الکترونی، اسپکتروسکوپی مادون قرمز فوری، پراش اشعه ایکس و پراکندگی دینامیکی نور بررسی شد. جهت تعیین کارایی این جاذب؛ اثر pH، دوز جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک‌ها بررسی و ایزوترم‌ها و سینتیک‌های جذب تعیین شد.

نتایج: مطابق آنالیز SEM و TEM مشخص گردید که جاذب سنتز شده به شکل شش وجهی بوده و اندازه آن در محدوده ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر هست. نتایج آنالیز XRD و FTIR نیز نشان داد که جاذب از نوع هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه است. بیشترین میزان حذف آنتی‌بیوتیک‌ها در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، pH معادل ۹، دوز جاذب ۸ g/L و غلظت ۳۰ mg/L برای هر سه نوع دارو مشاهده شد که به ترتیب برای داروهای کاربامازپین، سفالکسین و سیپروفلوکساسین برابر ۹۴٪، ۹۱٪ و ۹۷٪ بود. بررسی ایزوترم و سینتیک جذب نشان داد که داده‌های جذب با مدل فروندلیچ و سینتیک شبه درجه دوم تطابق بیشتری دارند.

بحث و نتیجه‌گیری: نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که جاذب هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه، توسط روش هیدرولیز اوره سنتز شده کارایی بالایی در حذف داروهای کاربامازپین، سفالکسین و سفالکسین دارد.

واژگان کلیدی: نانوذرات هیدروکسید لایه‌ای دوگانه، حذف، کاربامازپین، سیپروفلوکساسین، سفالکسین

مقدمه

میکروبی دارند؛ اما علاوه بر این آن‌ها می‌توانند نیمه سنتتیک (semisynthetic) یا کاملاً سنتتیک (totally synthetic) باشند. آنتی‌بیوتیک‌ها داروهای قوی هستند که برای چندین دهه در انسان و حیوانات برای درمان بیماری‌های مرتبط با عفونت و حفظ سلامت آن‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند (۲). از جمله خانواده‌های بزرگ آنتی‌بیوتیکی می‌توان به

یکی از اثرات منفی پیشرفت، حضور عادی آلودگی‌های سنتتیک در محیط است. داروها و متابولیت‌های آن‌ها به عنوان آلاینده‌های خطرناک طبقه‌بندی می‌شوند (۱). در این میان، بیش از ۲۵۰ داروی مختلف آنتی‌بیوتیکی برای استفاده در پزشکی انسانی و دامپزشکی وجود دارد. اکثر این مواد منشأ

۱- استادیار، مرکز تحقیقات سوء مصرف مواد و مسمومیت‌ها، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران

۲- کارشناس ارشد، مرکز تحقیقات سوء مصرف مواد و مسمومیت‌ها، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران

۳- کارشناس ارشد، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران

Email: ayatpanahi@yahoo.com

نویسنده‌ی مسئول: آیت حسین پناهی

آدرس: بیرجند، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، معاونت تحقیقات و فناوری تلفن: ۰۹۳۷۸۶۵۷۳۷۸ فاکس: ۰۵۶۳۳۸۱۲۱۶

خانواده فلوروکینولون اشاره کرد. سیپروفلوکساسین، افلوکساسین و نوروفلوکساسین از جمله آنتی‌بیوتیک‌های مطرح در این خانواده هستند (۴، ۳). از جمله مشکلات این آنتی‌بیوتیک حضور اتم فلورین در ترکیب آن بوده که باعث ایجاد ثبات و پایداری آن‌ها می‌شود و به همین دلیل به عنوان یک آلاینده در محیط مطرح هستند (۴). سفالکسین یکی دیگر از آنتی‌بیوتیک‌های پر مصرف است. این آنتی‌بیوتیک نوعی از آنتی‌بیوتیک سفالوسپورین نیمه سنتتیک است که به طور گسترده‌ای در درمان عفونت‌ها در سراسر بدن به علت فعالیت آنتی‌باکتریال گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد (۵). وجود آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط‌های آبی به علت خطرات بالقوه‌ای که برای سلامت انسان و محیط‌زیست دارند به عنوان مسئله مهمی در نظر گرفته می‌شوند. آنتی‌بیوتیک‌ها در درمان‌های انسانی و دامپزشکی و همچنین در برنامه‌های آبی‌پروری استفاده می‌شود. با این حال، حدود ۳۰ تا ۹۰ درصد از دوز داده شده به طور کامل در انسان و حیوانات متابولیزه نمی‌شود و در نهایت به محیط منتقل می‌شود (۶، ۵). علاوه بر این، آنتی‌بیوتیک‌ها به عنوان مواد غیر قابل تجزیه شناخته می‌شوند که به طور بالقوه در فرآیند تصفیه فاضلاب باقی می‌مانند. اثرات سمی آنتی‌بیوتیک‌های رایج بر ارگانسیم‌های مختلف (باکتری‌ها، جلبک‌ها، بزاق آرتمیا (*Artemia salina*)، دافنیا مگنا (*Daphnia magna*) و غیره) حتی در دوزهای بسیار کم دیده شده است (۷).

یکی دیگر از داروهای پر مصرف در بحث درمان کاربامازپین هست. کاربامازپین (ضد صرع)، یکی از مشتقات گسترده دیابازاپین (*dibenzazepine*) و یک دارو ضد ویروسی (*anti-epileptic*) است،

متشکل از دو حلقه بنزن است که به یک گروه آزپین متصل شده است که به نوبه خود به یک گروه آمید وصل شده است. این دارو به علت استفاده گسترده و خواص مقاومتی آن، در محیط‌های آبی به طور گسترده‌ای شناسایی شده است و به دلیل ثبات شیمیایی آن در طول تصفیه بیولوژیکی متعارف قابل حذف نیست (۱۰-۸). آنتی‌بیوتیک‌های مذکور ترکیباتی هستند که دارای خطر زیست‌محیطی بالایی هستند و از آنجایی که این ترکیبات غیر قابل تجزیه هستند، در نتیجه اگر وارد محیط آبی شوند به علت پایداری آن‌ها در محیط، باعث مقاومت باکتریایی می‌شوند؛ بنابراین حذف این ترکیبات از محیط‌های آبی ضروری است.

از این رو، روش‌های مختلفی نظیر تصفیه بیولوژیکی (۱۱)، ازوناسیون (۱۲)، فتون و فتوفتون (۱۴، ۱۳)، اشعه گاما (۱۵)، فوتوکاتالیست (۱۶)، جذب (۱۸، ۱۷) و ... به عنوان روش‌های بالقوه و رقابتی برای حذف ترکیبات دارویی از محلول‌های آبی پیشنهاد شده است. در این میان، جذب به عنوان یکی از تکنیک‌های فیزیکی و شیمیایی سودمند در فرآیندهای تصفیه فاضلاب شناخته شده است (۱۹). جذب یک روش مؤثر، کم هزینه، دارای بهره‌برداری آسان، راندمان بالا و عدم خطر ایجاد مواد جانبی (*byproducts*) بسیار سمی است (۲۱، ۲۰). کارایی فرآیند جذب به شدت تحت تأثیر نوع جاذب و خواص جاذب مثل سطح، تخلخل و قطر منافذ است (۲۱). تاکنون جاذب‌های مختلفی از قبیل نانولوله‌های کربنی (۲۲)، زائادات کشاورزی *birnessite* (۲۳)، گرافن اکساید (۲۴)، کائولینیت (*kaolinite*) (۲۵)، کربن فعال (۲۶)، ژئولیت (۲۷) و غیره برای حذف این آنتی‌بیوتیک‌ها استفاده شده‌اند.

آلومینیوم- منیزیم جهت حذف داروهای سیپروفلوکساسین، سفالکسین و کاربامازپین است.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش، از روش هیدروترمال متداول بدون اضافه کردن محلول NaOH و کنترل pH، هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه سنتز گردید. برای سنتز جاذب، ۸۰ سی سی محلول آبی بدون یون حاوی ۰/۰۱ مولار یون منیزیم، ۰/۰۰۵ مولار یون آلومینیوم و ۰/۰۵ مولار اوره تهیه گردید و به آن ۲۰ میلی‌لیتر محلول پراکسید هیدروژن ۳۰ درصد اضافه شد. محلول فوق به یک تیوب تفلنی منتقل گردید و در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت حرارت داده شد. بعد از ۴ ساعت یک محلول سوسپانسیون ایجاد شد که برای کامل شدن واکنش، محلول فوق تا ۲۴ ساعت در داخل تیوب تفلنی حرارت داده شد. بعد از ۲۴ ساعت واکنش، محصول نهایی از داخل تیوب تفلنی خارج گردید، چندین بار با آب بدون یون شسته و در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. شستشوی نهایی محصول تا زمانی ادامه یافت که هیچ نوع تراوش مواد سازنده رخ ندهد (۳۰).

این تحقیق یک مطالعه تجربی-آزمایشگاهی بوده که در سیستم ناپوسته انجام شد. برای این منظور، ابتدا نانو هیدروکسید لایه‌ای دوگانه به روش هم‌رسوبی تولید شد. سپس، مشخصات ماده سنتز شده با تکنیک‌های XRD-TEM-SEM-FTIR و DLS تعیین شد.

در این پژوهش، پارامترهای مورد بررسی بر روی حذف داروهای کاربامازپین، سیپروفلوکساسین و سفالکسین توسط نانو هیدروکسید لایه‌ای دوگانه

در این میان، مواد معدنی مصنوعی با ساختار و عملکرد مشخص خود، خواص و ویژگی‌های مفیدی برای حل مشکلات صنعتی و محیطی امروزی و طراحی ترکیبات جدید مورد استفاده در فرآیند تکنولوژی پیشرفته از خود نشان داده‌اند. هیدروکسیدهای دو لایه گرومی از آنیون‌های دوگانه غیر آلی بوده که به عنوان رس‌های آنیونی نیز شناخته شده‌اند (۲۸). این نوع مواد هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه به دلیل ساختار نانویی و جدا بودن کامل بار بین لایه‌ها کاربردهای فراوانی حتی در زمینه حذف مواد سمی و آلاینده‌های آبی پیدا کرده‌اند (۲۸، ۲۹).

در یک مطالعه Chen و همکاران حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین را با اکسید گرافن بررسی کردند. نتایج این پژوهش نشان داد که اکسید گرافن می‌تواند به طور مؤثری این آنتی‌بیوتیک‌ها را از محیط‌های آبی حذف کند (۲۴). در یک مطالعه دیگر از Lerman و همکاران از نانولوله‌های کربنی برای حذف آنتی‌بیوتیک کاربامازپین استفاده کردند و نتایج حاکی از به دست آمدن راندمان بالا در حذف این آنتی‌بیوتیک بود (۲۲). مطالعه سمرقندی و همکاران که حذف آنتی‌بیوتیک سفالکسین با نانوذرات اکسید منیزیم پوشش داده شده بر زئولیت را بررسی کردند و نتایج نشان داد که در شرایط بهینه ۹۸ درصد راندمان حذف سفالکسین به دست آمد و در این شرایط ظرفیت جذب برابر ۲۴mg/g بود (۲۷). در طی چندین مطالعه مختلف از نانوذرات هیدروکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم- منیزیم و همچنین هیدروکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم- منیزیم در حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول و مواد رنگی نیز استفاده شده است (۳۰، ۲۹)؛ لذا هدف از این پژوهش استفاده از نانو هیدروکسید لایه‌ای دوگانه

آلومینیوم- منیزیم شامل pH (۳-۵-۷-۹-۱۱)، میزان جاذب (۲-۴-۶-۸-۱۰ گرم بر لیتر)، زمان واکنش (۱-۲۰۰ دقیقه) و غلظت آنتی بیوتیک‌ها (۱۰-۱۵-۲۰-۳۰ میلی گرم بر لیتر) بود. تعداد آزمایش‌ها ۶۰ آزمایش برای هر آنتی بیوتیک بود و مجموع کل آزمایش‌ها برای هر آنتی بیوتیک = ۱۵ + ۱۵ + ۶۰ = ۹۰ آزمایش بود. مجموع کل برای ۳ آنتی بیوتیک = ۳ × ۹۰ = ۲۷۰ آزمایش بود.

جهت سنجش میزان باقی مانده آنتی بیوتیک از دستگاه اسپکتروفتومتر UV/VIS مدل LUV-100A (ساخت کشور ژاپن) در طول موج حداکثر جذب استفاده گردید. به این ترتیب با اسکن نمونه توسط دستگاه اسپکتروفتومتر طول موج‌های ۲۸۴ نانومتر برای کاربامازپین، ۲۷۵ نانومتر برای سیپروفلوکساسین و ۲۶۱ نانومتر برای سفالکسین تعیین گردید (۳۱)، (۲۵).

در نهایت برای بررسی راندمان حذف این آنتی بیوتیک‌ها و ظرفیت جذب جاذب به ترتیب از معادلات ۱ و ۲ استفاده گردید:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (2)$$

که در آن R راندمان حذف رنگ (%)، C_0 غلظت اولیه آلاینده (mg/L) و C_t غلظت باقیمانده آلاینده (mg/L)، q_e ظرفیت جذب جاذب (mg/g)، m دوز جاذب (g)، V حجم نمونه (L) می‌باشد (۳۳)، (۳۲).

برای تجزیه و تحلیل داده‌ها بعد از به دست آمدن نتایج آزمایش‌ها، داده‌ها وارد نرم‌افزار Excel گردید و اثر هر یک از متغیرهای مستقل بر متغیر وابسته به

صورت نمودارهای ترسیم شده مورد بررسی قرار گرفت.

برای تعیین ایزوترم‌های جذب، غلظت‌های مختلفی از آنتی بیوتیک‌های مورد مطالعه در محدوده ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰ mg/L تهیه گردید و در یک ارلن ۲۵۰ سی سی مقدار ۱۰۰ سی سی از محلول‌های هر دارو ریخته شد. بعد از تنظیم pH محلول‌های فوق بر روی ۹، مقدار ۰/۲ گرم از جاذب در داخل آن‌ها ریخته شده و به مدت زمان ۹ ساعت بر روی شیکر عمل اختلاط صورت گرفت. بعد از سپری شدن زمان موردنظر، غلظت باقی مانده آنتی بیوتیک تعیین شد و از مدل‌های ایزوترمی برای بررسی داده‌های ثابت تعادل به صورت زیر استفاده گردید. معادله ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمویر به ترتیب به صورت زیر می‌باشد (معادله ۳ و ۴):

$$qe = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

$$qe = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

در این معادلات، K_f و n ثابت ایزوترم فروندلیچ می‌باشند. پارامتر K_f نشان دهنده ضریب چسبندگی آلاینده بروی جاذب بوده و ضریب n نیز نشان دهنده نوع فرآیند جذب هست. C_e ، Q_m و b نیز به ترتیب نشان دهنده میزان آلاینده باقی مانده در زمان تعادل (mg/L)، حداکثر میزان آلاینده جذب شده (mg/g) و پارامتر ایزوترم لانگمویر هستند (۳۴).

برای تعیین سنتیک واکنش از داده‌های زمان-غلظت استفاده گردید. برای این منظور معادلات سنتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم مورد استفاده قرار گرفت. معادله شبه درجه اول و شبه درجه دوم به ترتیب به صورت زیر می‌باشد (معادله ۵ و ۶):

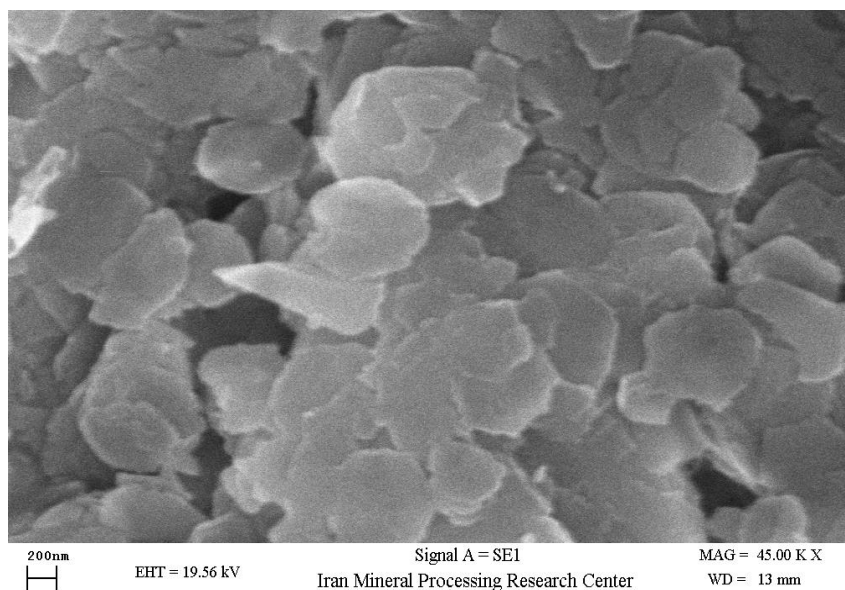
$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (5)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

در شکل ۱ تصویر (Scanning Electron Microscope) SEM جاذب سنتز شده قبل از جذب آنتی‌بیوتیک نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می‌گردد این تصویر به خوبی نشان داد که جاذب سنتز شده دارای اشکال شش ضلعی بوده و به صورت ورقه‌های مجزا از هم دیده می‌شود. طول صفحات در اندازه ۵۰۰ نانومتر تا ۱۵۰۰ نانومتر متغیر بود و همچنین ضخامت صفحات نیز در محدوده ۳۰ تا ۱۰۰ نانومتر می‌باشد.

در این معادلات q_t و q_e به ترتیب نشان دهنده میزان آلاینده جذب شده بر روی جاذب در زمان t و نقطه تعادل بر حسب mg/g می‌باشد. k_1 و k_2 (l/min) نیز به ترتیب نشان دهنده ثابت سرعت واکنش شبه درجه اول و شبه درجه دوم هستند (۳۵).

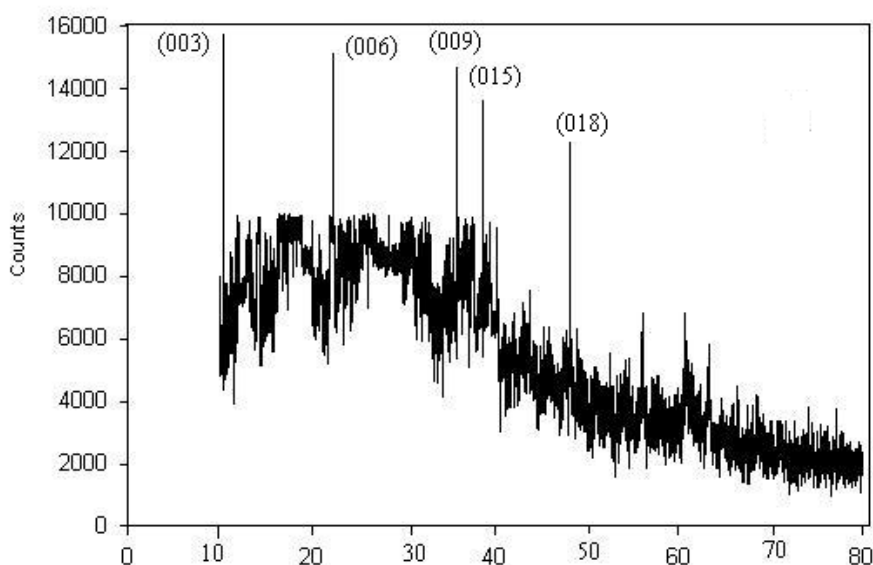
نتایج



شکل ۱: تصویر SEM نانو هیدروکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم- منیزیم

هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه است. وجود این پیک‌ها در جاذب سنتز شده نشان می‌دهد که جاذب سنتز شده در این پژوهش از نوع هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه است.

در نمودار ۱ آنالیز تفرش اشعه ایکس برای نانو هیدروکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم- منیزیم نشان داده شده است. پیک‌های مشاهده شده در زاویه ۴۸، ۳۸، ۳۵، ۲۲، ۱۰ θ نشان دهنده ساختار معمول برای

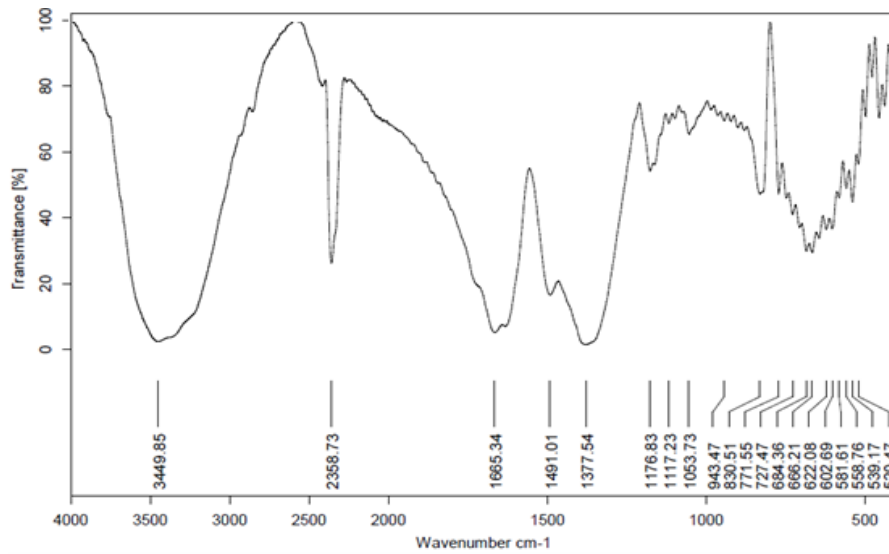


نمودار ۱: آنالیز پراش اشعه ایکس نانو هیدروکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم-منیزیم

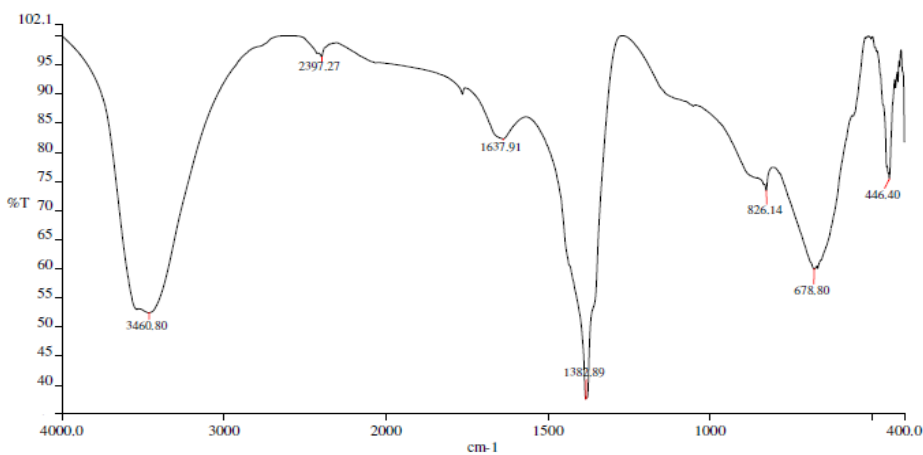
نوع فلز مورد استفاده برای سنتز هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه هست که در این پژوهش فلز مورد استفاده آلومینیوم و منیزیم بود.

در نمودارهای ۵-۳ نیز نتایج حاصل از آنالیز FTIR نانو هیدروکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم-منیزیم بعد از جذب آنتی‌بیوتیک‌های کاربامازپین، سفالکسین و سیپروفلوکساسین به ترتیب نشان داده شده است. با مقایسه نمودار ۲ با نمودارهای ۵-۳ مشخص می‌گردد که در طیف‌های کمتر از 2500 cm^{-1} تغییراتی در شدت پیک به وجود آمده که نشان دهنده تغییر در باندهای ارتعاش کششی گروه‌های O-H است. همچنین تغییرات در الگو و شدت پیک‌های موجود در طیف‌های کمتر از 1000 cm^{-1} دیده شد؛ بنابراین مشخص شد که آنتی‌بیوتیک‌های کاربامازپین، سفالکسین و سیپروفلوکساسین احتمالاً از طریق جابه‌جایی با مولکول‌های آب و همچنین جذب از طریق ساختار فلزی موجود در جاذب از محلول حذف گردیده‌اند.

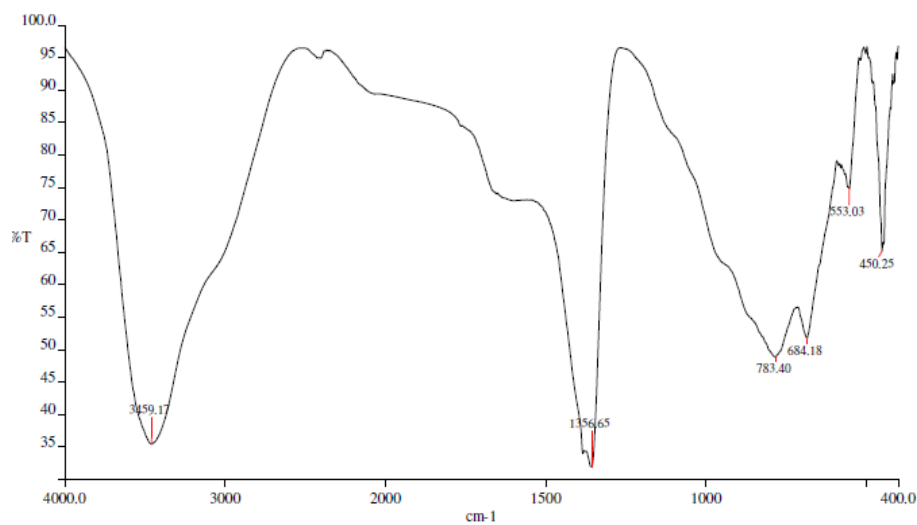
در نمودار ۲ گروه‌های عاملی بر روی نانو هیدروکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم-منیزیم قبل از جذب دارو با استفاده از تکنیک (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy) FTIR (اشعه مادون قرمز فوریه) نشان داده شده است. پیک مشاهده شده در زاویه 3451 cm^{-1} نشان دهنده ارتعاش کششی مربوط به گروه‌های O-H در سطح هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه و همچنین مولکول‌های آب هست. پیک مشاهده شده در زاویه 1663 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی مولکول‌های OH-H بوده و همچنین پیک مشاهده شده در زاویه 1395 نیز مربوط به وجود گروه‌های نترات در ساختار هیدروکسید است. علاوه بر آن، در محدوده 1356 cm^{-1} هیچ نوع پیک قابل توجهی مشاهده نگردید که این امر نشان دهنده مقادیر ناچیزی از یون‌های کربنات در ساختار هیدروکسید است. در نهایت پیک‌های مشاهده شده در زاویه کمتر از 1000 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاشات خمشی گروه‌های M-OH و M-O موجود در ساختار لایه‌ای پروسیت است. سمبل M نشان دهنده



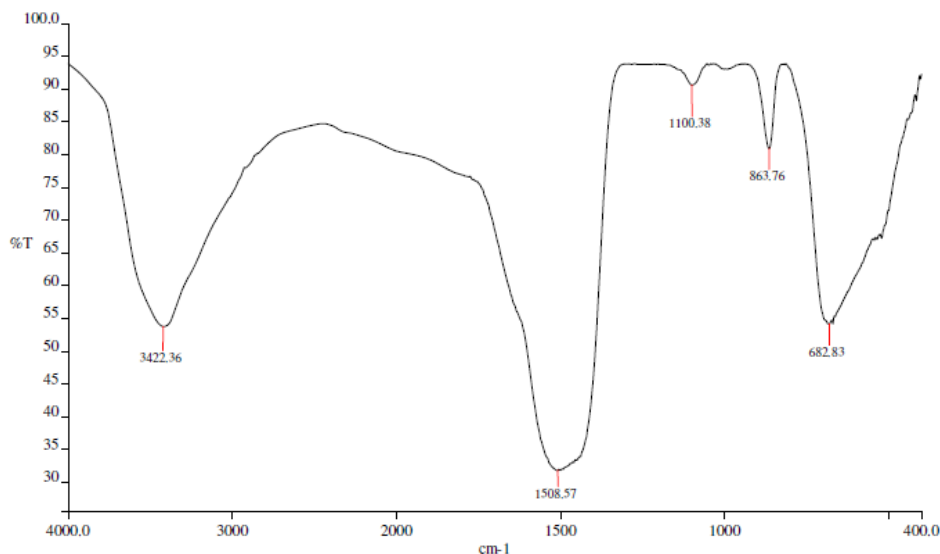
نمودار ۲: آنالیز FTIR نانوهیدروکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم- منیزیم



نمودار ۳: آنالیز FTIR نانوهیدروکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم- منیزیم بعد از جذب دارو کاربامازپین



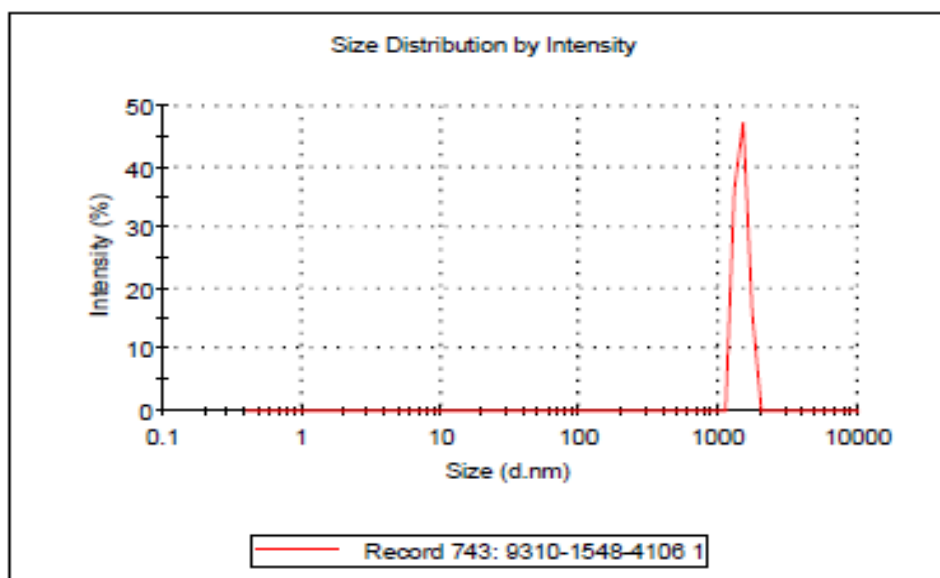
نمودار ۴: آنالیز FTIR نانوهیدروکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم- منیزیم بعد از جذب دارو سفالکسین



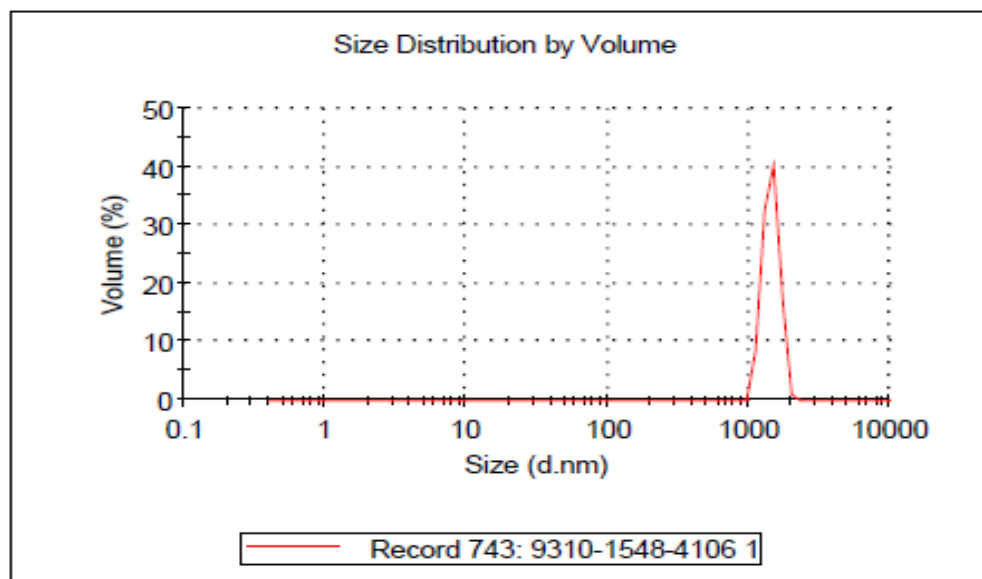
نمودار ۵: آنالیز FTIR نانو هیدروکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم- منیزیم بعد از جذب دارو سیپروفلوکساسین

مشاهده شد جذب سنتز شده در اندازه‌های ۱۰۰۰ نانومتر و کمتر بوده و بیشترین میزان آن براساس شدت، حجم و تعداد در محدوده‌های ۱۰۰۰ نانومتر قرار گرفت.

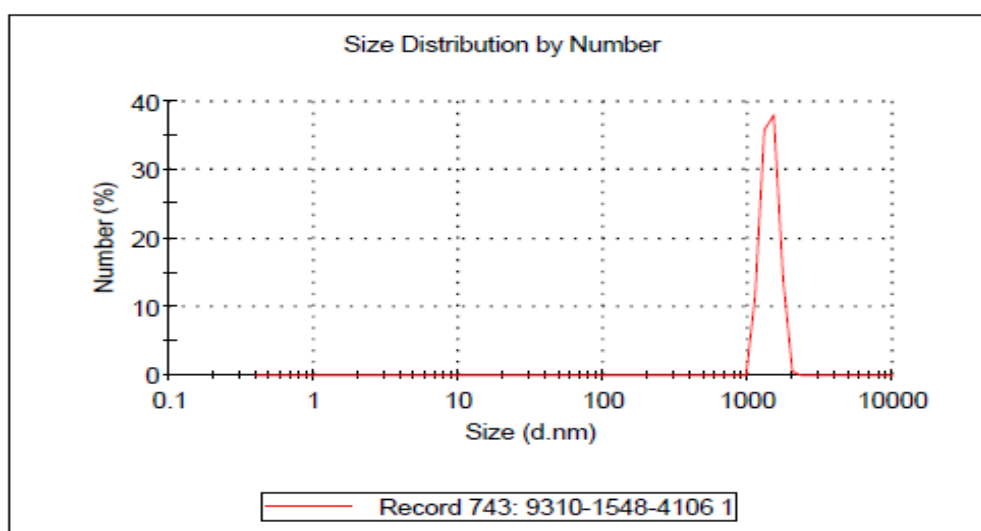
در نمودارهای ۶-۸ نتایج حاصل از آنالیز پراکنندگی نور دینامیکی (Dynamic Light Scattering) DLS بر روی نانو هیدروکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم- منیزیم نشان داده شده است. همان‌طور که



نمودار ۶: آنالیز پراکنندگی دینامیکی نور برای نانو هیدروکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم- منیزیم براساس شدت ذرات



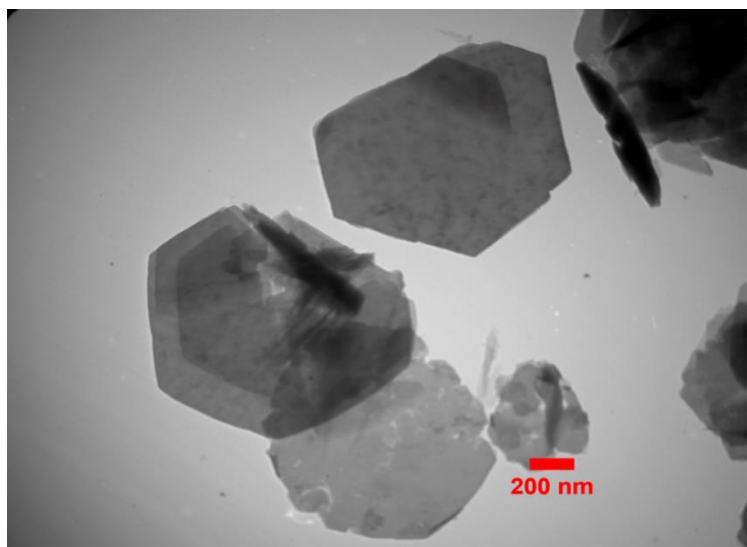
نمودار ۷: آنالیز پراکنندگی دینامیکی نور برای نانو هیدروکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم- منیزیم براساس حجم ذرات



نمودار ۸: آنالیز پراکنندگی دینامیکی نور برای نانو هیدروکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم- منیزیم براساس تعداد ذرات

تصویر مشخص شد که جاذب سنتز شده به صورت شش وجهی می‌باشد و اندازه صفحات نیز از ۲۰۰ نانومتر تا ۱۰۰۰ نانومتر متغیر است.

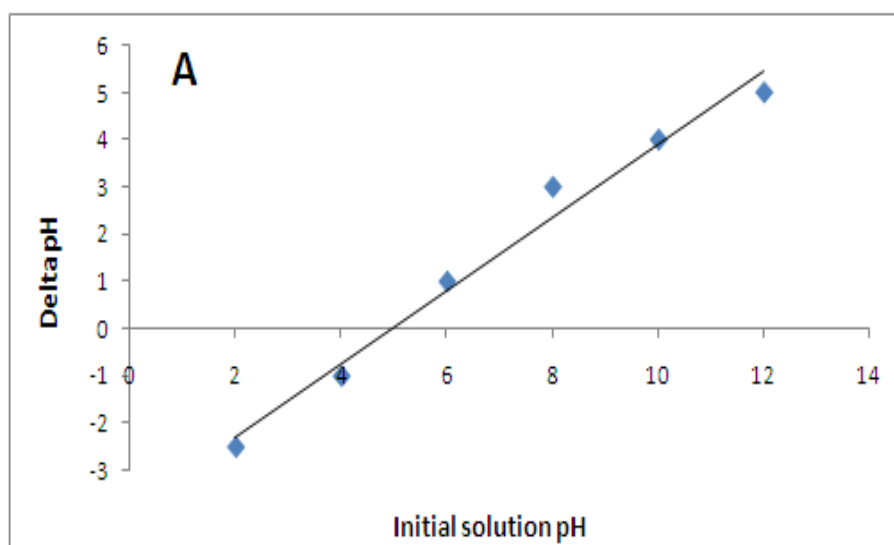
آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM (Transmission Electron Microscope) نانو هیدروکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم- منیزیم نیز در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به این

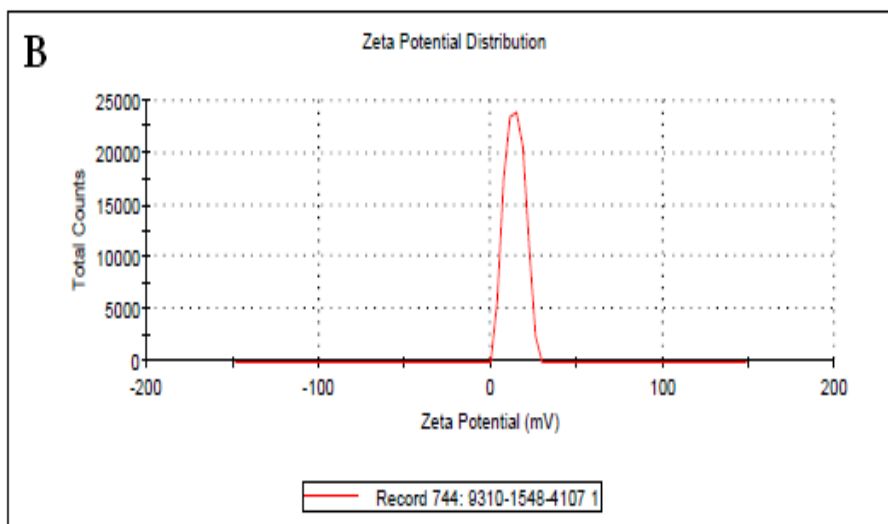


شکل ۲: تصویر TEM نانو هیدروکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم- منیزیم

همان طور که ملاحظه شد pH نقطه صفر جاذب سنتز شده در محدوده ۵ تا ۵/۵ قرار دارد. همچنین در نمودار B-۹ نتایج حاصل از تعیین پتانسیل زتا در همین محدوده pH نشان داده شده است که مشخص گردید در محدوده pH معادل ۵ پتانسیل زتای نانو هیدروکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم- منیزیم در حدود مثبت ۱۴/۱ می‌باشد.

در نمودار A-۹ نتایج حاصل از آزمایش‌های تعیین pH نقطه صفر نانو هیدروکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم- منیزیم نشان داده شده است. پتانسیل زتا به پتانسیل الکتریکی بین لایه خارجی ماده جذب شده روی سطح ذرات جامد معلق و توده محلول دفع کننده گفته می‌شود. پتانسیل زتا در واقع پتانسیل الکتریکی بوده که به علت وجود خاصیت‌های یونی در پیرامون ذرات و همچنین سلول‌ها وجود دارد.





نمودار ۹: pH نقطه صفر (A) و پتانسیل زتای نانو هیدروکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم- منیزیم (B)

تماس از ۱۰ دقیقه به ۱۲۰ دقیقه کارایی حذف کابامازپین از ۱۳ درصد به ۷۲ درصد افزایش یافت و این در صورتی است که با افزایش زمان تماس از ۱۲۰ دقیقه تا ۲۱۰ دقیقه کارایی حذف از ۷۲ درصد به ۷۹ درصد افزایش یافت که این امر به خوبی نشان می‌دهد زمان تماس ۱۲۰ دقیقه زمان بهینه است. همچنین در زمان تماس ثابت ۱۲۰ دقیقه با افزایش غلظت اولیه کاربامازپین از ۱۰ mg/L به ۳۰ mg/L کارایی، حذف فرآیند از ۵۲ درصد به ۷۲ درصد افزایش یافت. این امر نیز به نوبه خود نشان می‌دهد که افزایش غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک باعث افزایش ظرفیت جذب می‌گردد.

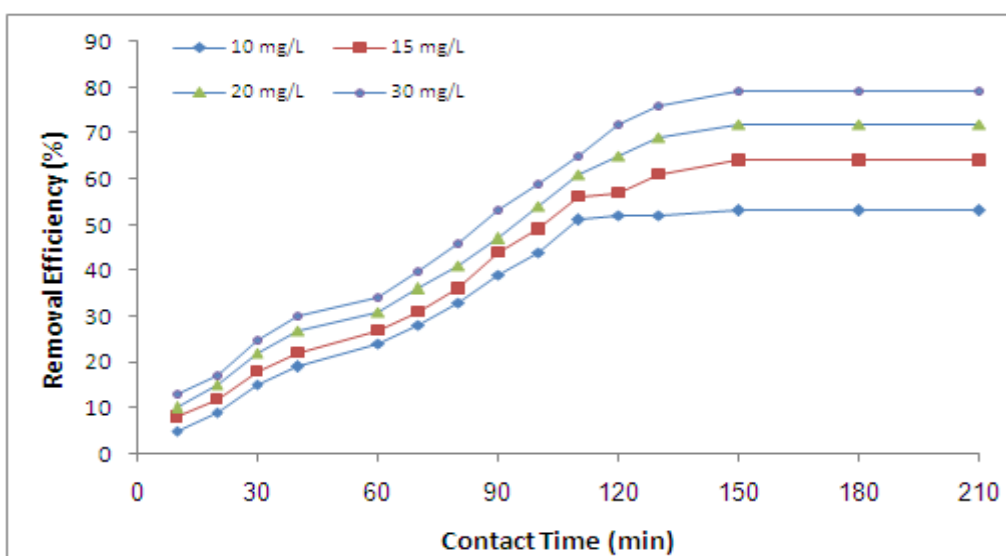
در مورد سفالکسین نیز مشاهده گردید که در غلظت ۳۰ mg/L با افزایش زمان تماس از ۱۰ دقیقه به ۱۲۰ دقیقه کارایی حذف سفالکسین از ۱۴ درصد به ۷۴ درصد افزایش یافت و این در صورتی است که با افزایش زمان تماس از ۱۲۰ دقیقه تا ۲۱۰ دقیقه کارایی حذف از ۷۴ درصد به ۸۶ درصد افزایش یافت. در زمان تماس ثابت ۱۲۰ دقیقه نیز با افزایش غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک از ۱۰ mg/L به ۳۰ mg/L

برای بررسی راندمان حذف آنتی‌بیوتیک‌های مورد مطالعه (کاربامازپین، سفالکسین و سیپروفلوکساسین) توسط نانو هیدروکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم- منیزیم این مرحله از آزمایش در pH برابر ۵، میزان دوز جاذب برابر ۶ g/L و در زمان تماس ۱ تا ۲۰۰ دقیقه در غلظت‌های ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. نمودارهای ۹-۱۲ اثر غلظت اولیه دارو و زمان تماس بر روی کارایی حذف آنتی‌بیوتیک‌های کاربامازپین، سفالکسین و سیپروفلوکساسین توسط نانو هیدروکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم- منیزیم را نشان داده است. همان طور که ملاحظه شد با افزایش زمان تماس کارایی حذف نیز افزایش یافت. در هر سه مورد آنتی‌بیوتیک، جاذب مورد مطالعه روند مشابهی را در مورد کارایی حذف نشان داد. بیشترین میزان حذف در غلظت آنتی‌بیوتیک معادل ۳۰ mg/L مشاهده گردید. همچنین، بیشترین میزان حذف آنتی‌بیوتیک در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه اتفاق افتاد و پس از آن میزان حذف تقریباً ثابت شد.

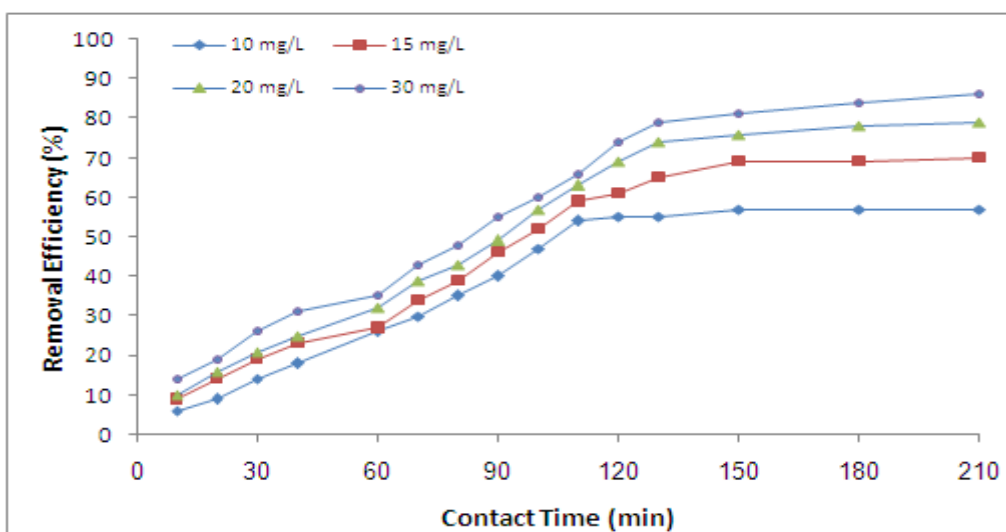
در غلظت ۳۰ mg/L از کاربامازپین با افزایش زمان

از ۷۷ درصد به ۸۱ درصد افزایش یافت. همچنین در زمان تماس ثابت ۱۲۰ دقیقه با افزایش غلظت اولیه سیپروفلوکساسین از ۱۰ mg/L به ۳۰ mg/L کارایی حذف فرآیند از ۶۱ درصد به ۷۷ درصد افزایش یافت.

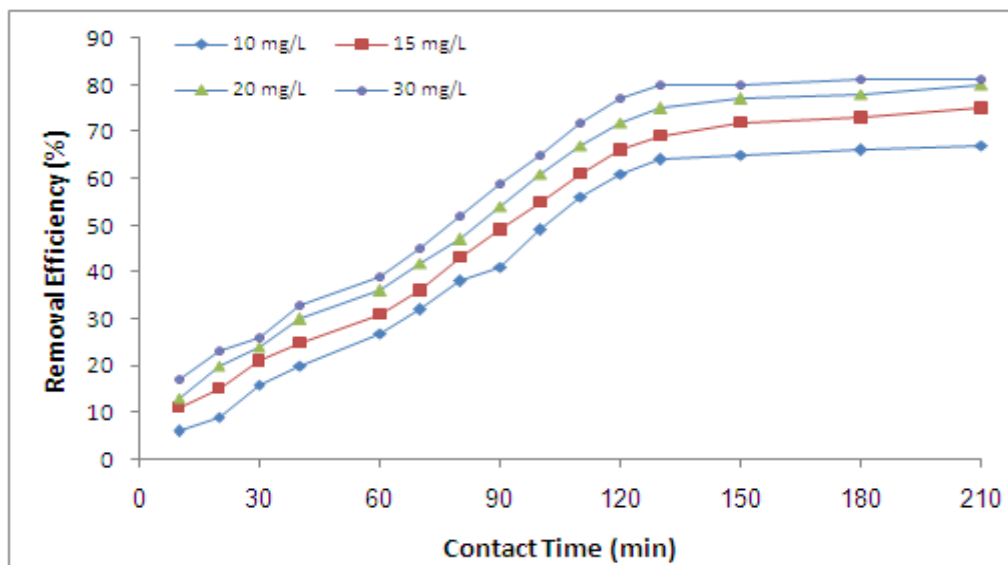
کارایی حذف فرآیند از ۵۵ درصد به ۷۴ درصد افزایش یافته است. با افزایش زمان تماس از ۱۰ دقیقه به ۱۲۰ دقیقه و در غلظت ۳۰ mg/L از سیپروفلوکساسین کارایی حذف از ۱۷ درصد به ۷۷ درصد افزایش یافت. با افزایش زمان تماس از ۱۲۰ دقیقه تا ۲۱۰ دقیقه کارایی حذف



نمودار ۱۰: بررسی زمان تماس و غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک بر روی راندمان حذف کاربامازپین توسط نانو هیدروکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم-منیزیم (pH معادل ۹، دوز جاذب ۶ g/L)



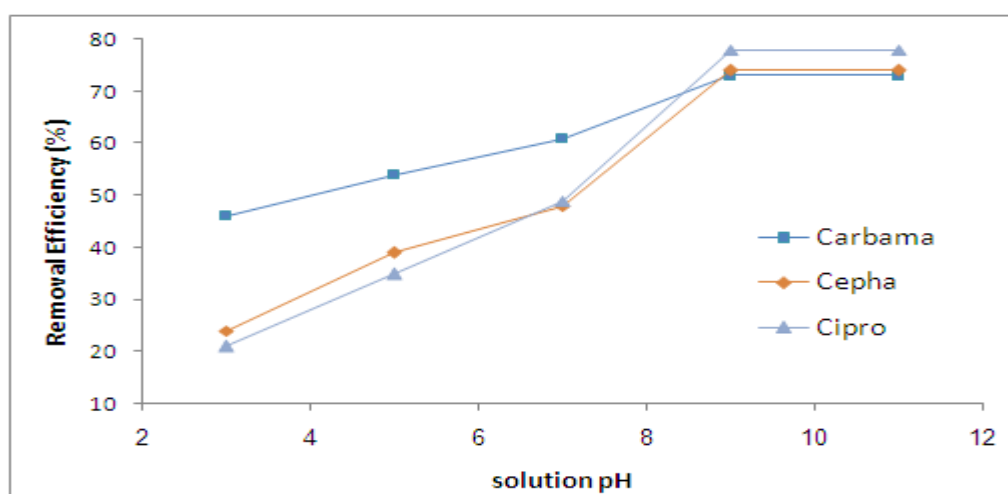
نمودار ۱۱: بررسی زمان تماس و غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک بر روی راندمان حذف سفالکسین توسط نانو هیدروکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم-منیزیم (pH معادل ۹، دوز جاذب ۶ g/L)



نمودار ۱۲: بررسی زمان تماس و غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک بر روی راندمان حذف سیپروفلوکساسین توسط نانو هیدروکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم- منیزیم (pH معادل ۹، دوز جاذب ۶ g/L)

داده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش pH محلول کارایی حذف نیز برای هر سه نوع آنتی‌بیوتیک افزایش یافت به طوری که کمترین میزان حذف در pH معادل ۳ و بیشترین میزان حذف در pH معادل ۹ مشاهده گردید. بیشترین میزان حذف داروهای کاربامازپین، سفالکسین و سیپروفلوکساسین به ترتیب برابر ۷۳، ۷۴ و ۷۸ درصد بود.

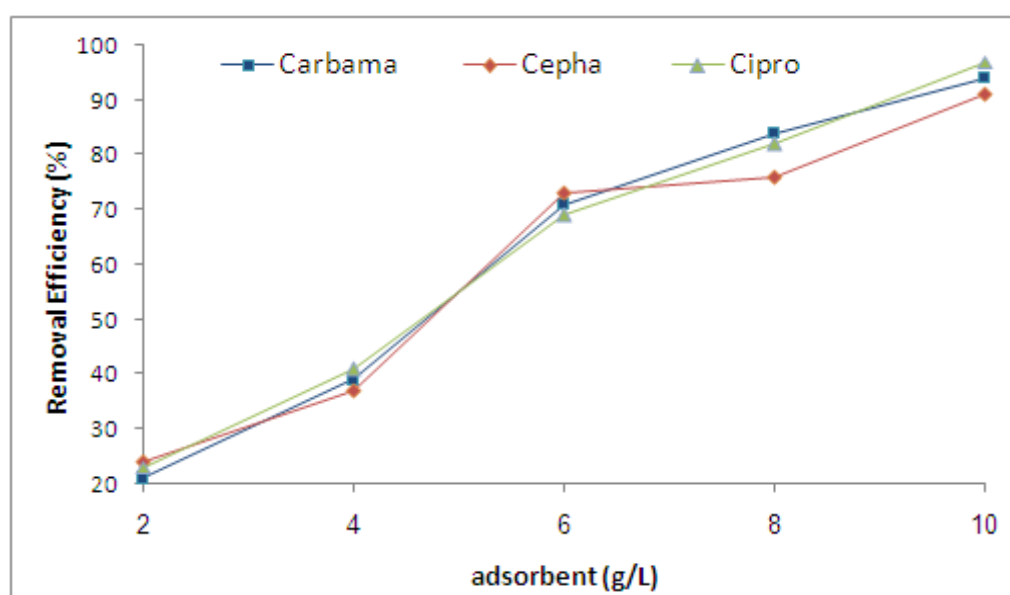
اثر pH محلول در حذف آنتی‌بیوتیک‌ها در محدوده pH ۱۱-۳، در غلظت دارو ۳۰ mg/L و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و دوز جاذب ۶ g/L مورد بررسی قرار گرفت. در نمودار ۱۳ اثر pH اولیه محلول روی کارایی حذف آنتی‌بیوتیک‌های مورد مطالعه (کاربامازپین، سفالکسین و سیپروفلوکساسین) توسط نانو هیدروکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم- منیزیم نشان



نمودار ۱۳: بررسی تأثیر pH محلول بر روی کارایی حذف آنتی‌بیوتیک‌های کاربامازپین، سفالکسین و سیپروفلوکساسین توسط نانو هیدروکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم- منیزیم (زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، جاذب ۶ g/L و غلظت دارو ۳۰ mg/L)

و بیشترین میزان حذف در غلظت جاذب 10 g/L مشاهده شد. همان طور که در نمودار ۱۴ مشخص می‌باشد با افزایش میزان جاذب از 2 g/L تا 10 g/L کارایی حذف آنتی‌بیوتیک کاربامازپین از ۲۱ درصد به ۹۴ درصد، کارایی حذف آنتی‌بیوتیک سفالکسین از ۲۴ درصد به ۹۱ و کارایی حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین از ۲۳ درصد به ۹۷ درصد افزایش یافت.

در این مرحله میزان حذف آنتی‌بیوتیک‌های کاربامازپین، سفالکسین و سیپروفلوکساسین توسط نانو هیدروکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم-منیزیم در ۵ محدوده دوز جاذب (۲-۴-۶-۸-۱۰ گرم بر لیتر) و در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، pH محلول برابر ۹ و غلظت آنتی‌بیوتیک 30 mg/L مورد بررسی قرار گرفت (نمودار ۱۴). همان طور که ملاحظه شد با افزایش میزان جاذب کارایی حذف نیز افزایش یافت



نمودار ۱۴: بررسی تأثیر میزان جاذب بر روی کارایی حذف آنتی‌بیوتیک‌های کاربامازپین، سفالکسین و سیپروفلوکساسین توسط نانو هیدروکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم-منیزیم (زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، pH معادل ۹ و دارو 30 mg/L)

می‌دهد که سطح ناهمگن و غیریکنواخت، فرایند جذب را انجام می‌دهد (۳۶). براساس مدل ایزوترمی لانگمویر، حداکثر ظرفیت جذب برای آنتی‌بیوتیک‌های کاربامازپین، سفالکسین و سیپروفلوکساسین به ترتیب برابر $14/1 \text{ mg/g}$ ، $15/63 \text{ mg/g}$ و 40 mg/g به دست آمد.

در جدول ۱ نتایج حاصل از بررسی مدل‌های ایزوترمی بیان شد. مطابق ضریب رگرسیون خطی بیان شده در این جدول، روند حذف داروهای مورد مطالعه (کاربامازپین، سفالکسین و سیپروفلوکساسین) از مدل ایزوترمی فروندلیچ با ضریب رگرسیون بیش از ۰/۹۶ تبعیت می‌کند. ایزوترم فروندلیچ نشان

جدول ۱: ضرایب مربوط به مدل‌های ایزوترمی فروندلیچ و لانگمویر

ایزوترم لانگمویر			ایزوترم فروندلیچ			دارو
R ²	b (L/mg)	q _m (mg/g)	R ²	n	k _f	
۰/۹۳	۰/۰۴	۱۴/۱	۰/۹۷	۰/۶۶	۰/۳۵	کاربامازپین
۰/۸۳	۰/۰۴	۱۵/۶۳	۰/۹۹	۰/۶۸	۰/۴۲	سفالکسین
۰/۹	۰/۰۲	۴۰	۰/۹۹	۰/۸۴	۰/۶۹	سیپروفلوکساسین

بحث

زمان تماس و غلظت اولیه آلاینده از پارامترهای مهم در واکنش‌های شیمیایی هستند. اصولاً در واکنش‌های شیمیایی می‌توان یک زمان تماس بهینه و یا زمان تعادل برای واکنش موردنظر تعریف کرد. زمان تعادل زمانی بوده که در آن میزان حذف آلاینده به یک مقدار ثابت می‌رسد. به عبارت دیگر چنانچه زمان تماس بیش از حد تعادل باشد، فرآیند از لحاظ اقتصادی به صرفه نخواهد بود، چراکه مقدار حذف خیلی کم است. در فرآیند جذب سطحی به دلیل این که حذف آلاینده از طریق جذب بر روی جاذب صورت می‌گیرد؛ بنابراین بر روی سطح جاذب، محل‌های تبادل یون مشخصی وجود خواهد داشت که آلاینده با آن‌ها پیوند برقرار می‌کند. این امر زمانی به وقوع می‌پیوندد که میزان آلاینده در اطراف جاذب ثابت باقی بماند. با افزایش غلظت آلاینده در محلول، نیروی رانش در اثر گرادیان غلظت ایجاد شده که باعث رانش آلاینده به منافذ درونی جاذب خواهد شد؛ بنابراین علاوه بر سطح جاذب، قسمت‌های درونی جاذب نیز مورد استفاده قرار گرفته و به این ترتیب ظرفیت جذب افزایش خواهد یافت؛ اما باید توجه داشت که با افزایش غلظت اولیه در یک مقدار مشخص دوز جاذب، مقدار آلاینده جذب شده بر سطح جاذب بیشتر شده به طوری که در زمان تعادلی

از حداکثر سطح جاذب استفاده می‌شود؛ اما افزایش غلظت اولیه از این مقدار مشخص به بعد باعث کاهش کارایی فرآیند می‌شود و علت این است که در مقدار ثابت جاذب با افزایش غلظت اولیه سطح جاذب اشباع شده و فضای خالی جهت جذب آلاینده بیشتر وجود ندارد که در نتیجه افزایش غلظت آلاینده باعث کاهش کارایی فرآیند و افزایش ظرفیت جذب جاذب می‌شود (۳۷). Bajpai و همکاران از خاک اره به عنوان جاذب برای حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین استفاده کردند و نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه ظرفیت جذب در مقادیر ثابت دوز، بیشتر شد (۳۸). همچنین در این زمینه نوری و همکاران در طی یک مطالعه بر روی حذف تتراسایکلین نتایج مشابهی گزارش کردند (۳۷).

pH محلول از جمله مهم‌ترین فاکتورهایی است که فرآیند جذب را از طریق میزان یونیزاسیون آلاینده و همچنین نوع بار موجود بروی سطح جاذب (منفی یا مثبت) تحت تأثیر قرار می‌دهد (۲۹). در نمودار ۱۱-A نشان داده شد که pH نقطه صفر جاذب سنتز شده در محدوده pH معادل ۵ تا ۵/۵ قرار دارد؛ بنابراین در محلول‌هایی با pH کمتر ۵/۵ سطح جاذب دارای بار مثبت و در محلول‌هایی با pH بالاتر از ۵/۵ سطح جاذب دارای بار منفی خواهد بود. همچنین در نمودار ۱۱-B نشان داده شده پتانسیل زتای جاذب در این

محدوده برابر مثبت ۱۴/۱ میلی ولت بود؛ بنابراین سطح بسیار مثبت جاذب برای جذب یون‌های با بار منفی بسیار جذاب خواهد بود (۳۸).

در این مطالعه مشخص گردید که هر سه نوع دارو در محدوده وسیعی از pH حذف می‌شوند. با این وجود کارایی حذف در pH های بالاتر به مراتب مقادیر بیشتری را نشان داد. در مورد آنتی‌بیوتیک کاربامازپین می‌توان تأثیرات pH بروی کارایی حذف را به این صورت بیان کرد. دارو کاربامازپین دارای دو ثابت انحلال اسیدی (pKa) معادل ۱ و ۱۳/۹ بوده که در pKa اولی پروتون گرفته و در pKa دوم پروتون خود را از دست خواهد داد؛ بنابراین در محدوده بین pKa اول و دوم به صورت مولکولی حضور خواهد داشت. با توجه به این که سطح هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه در pH کمتر از ۵/۵ دارای بار مثبت و در pH بالاتر از ۵/۵ دارای بار منفی هستند؛ بنابراین کاربامازپین مولکولی می‌تواند از طریق برقراری پیوند با بارهای مثبت و منفی (پیوند هیدروژنی و تبادل یونی) بر روی سطح جاذب جذب گردد. دلیل حذف بالای کاربامازپین در pH قلیایی نیز از دست دادن هیدروژن از ساختار مولکولی کاربامازپین و برقراری پیوند سطح منفی هیدروکسید با گروه آمینی بر روی ساختار مولکولی دارو است. علاوه بر آن یکی از خصوصیات هیدروکسیدهای لایه دوگانه ساختار لایه‌ای آن‌ها بوده که به نوبه خود می‌تواند مولکول‌های آلی از قبیل آنتی‌بیوتیک‌ها را در خود جای داده و از محلول حذف کند. با این وجود جای‌گذاری کاربامازپین در بین لایه‌های هیدروکسید زیاد نیست (۳۹، ۴۰).

مشابه همین پدیده در مورد آنتی‌بیوتیک‌های سفالکسین و سیپروفلوکساسین نیز اتفاق افتاد. دارو

سفالکسین دارای دو نوع ثابت تجزیه اسیدی ۲/۵۶ و ۶/۸۸ بوده، در محیط‌های با pH کمتر از ۲/۵۶ سفالکسین دارای بار مثبت، در pH بین ۲/۵۶ تا ۶/۸۸ دارای بار مثبت و منفی و در pH های بالاتر از ۶/۸۸ دارای بار منفی است. به همین دلیل ابتدا جذب دارو سفالکسین در تمام محدوده pH مورد مطالعه صورت می‌گیرد ثانیاً در pH در محدوده ۳ تا ۹ از طریق پیوند الکترواستاتیک با سطح جاذب پیوند برقرار کرده و جذب می‌گردد. دلیل حذف سفالکسین در pH قلیایی نیز می‌تواند در اثر جایگیری مولکول آنتی‌بیوتیک در ساختار لایه‌ای هیدروکسید باشد (۴۱). در مورد سیپروفلوکساسین نیز واکنش‌های مشابهی اتفاق می‌افتد. سیپروفلوکساسین نیز دارای دو ثابت تجزیه اسیدی به نام‌های ۶/۱ و ۸/۷ بوده که باعث می‌گردد مولکول دارو به شکل کاتیونی، کاتیونی-آنیونی و آنیونی به ترتیب در pH های کمتر از ۶/۱، در pH بین ۶/۱ تا ۸/۷ و pH های بیشتر از ۸/۷ حضور داشته باشد. علاوه بر پدیده‌های فوق لازم به ذکر است که سطح هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه در pH های قلیایی دارای کاتیون‌های آلومینیوم و منیزیم بوده که می‌توانند از طریق گروه‌های آمینی موجود در ساختار آنتی‌بیوتیک‌های مورد مطالعه با دارو پیوند برقرار کرده و آن‌ها را از محلول‌های آبی حذف نمایند (۴۲). در تحقیقی که Yu و همکاران که بر روی جذب سیپروفلوکساسین بوسیله نانو لوله‌های تک جداره انجام شد، مشخص گردید که جذب این آلاینده در pH=۴ به نحو مطلوبی صورت گرفته است (۳۱). در مطالعه‌ای که از نانوکربن‌های تهیه شده از چوب درخت انگور برای حذف سفالکسین استفاده شد، مشخص گردید که با توجه به بار سطحی جاذب، حذف این آنتی‌بیوتیک در pH های

اسیدی بیشتر بوده است (۴۳). همچنین نتایج مطالعه Choi و Bui نشان داد که pH بهینه برای حذف آنتی‌بیوتیک کاربامازپین توسط Mesoporous Silica SBA-15 در pH=۳ بوده است (۴۴).

از دیگر پارامترهای مهم و تأثیرگذار در فرآیندهای جذب سطحی، دوز جذب می‌باشد. تعیین مقدار بهینه این پارامتر مورد استفاده در فرآیندهای جذب سطحی از لحاظ اقتصادی و همچنین از لحاظ تأثیر قابل توجه بر کارایی فرآیند اهمیت دارد، به نحوی که مقدار جذب انتخاب شده باید از لحاظ اقتصادی راندمان بالایی داشته باشد. روند افزایش کارایی حذف با شیب ملایمی از غلظت‌های پایین شروع شده و با افزایش بیشتر جذب در مقادیر بالا، کارایی حذف ثابت شد که این امر نشان دهنده عدم تأثیر افزایش احتمالی جذب در مقادیر بالاتر است. با افزایش جذب، سطح در دسترس و به دنبال آن محل‌های مورد نظر برای برقراری پیوند جذب نانو هیدروکسید لایه‌ای دوگانه آلومینیوم-منیزیم با آنتی‌بیوتیک‌ها افزایش یافته و بدین ترتیب کارایی حذف افزایش می‌یابد (۴۲-۴۰). مطالعه Pouretedal و همکاران که از نانوذرات کربن ساخته شده از چوب درخت انگور در حذف تعدادی آنتی‌بیوتیک‌ها استفاده کردند، به نتایج مشابهی در این زمینه دست پیدا کردند (۴۳) و همچنین در مطالعه دیگر از سمرقندی و همکاران که حذف آنتی‌بیوتیک سفالکسین و سفکسیم را به وسیله زئولیت‌های طبیعی با پوشش نانوذرات اکسید منیزیم بررسی کردند؛ نتایج نشان داد افزایش مقدار جذب باعث افزایش فرآیند حذف این آنتی‌بیوتیک‌ها شد و این محققین همچنین بیان کردند که علت افزایش کارایی فرآیند با افزایش دوز جذب این بوده است که سطح در دسترس بزرگی برای فرآیند جذب

سطحی فراهم شده است (۲۷).

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که جاذب هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه به آسانی توسط روش هیدرولیز اوره سنتز شده است. این جاذب کارایی بالایی در حذف آنتی‌بیوتیک‌های مورد مطالعه دارد. به طوری که در شرایط بهینه (زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، pH معادل ۹، دوز جاذب ۸ g/L و غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک ۳۰ mg/L) حداکثر راندمان حذف برای آنتی‌بیوتیک‌های کاربامازپین، سفالکسین و سیپروفلوکساسین به ترتیب برابر ۹۴٪، ۹۱٪ و ۹۷٪ بود. داده‌های حاصل از بررسی ایزوترم‌های جذب نشان داد که داده‌های جذب با مدل فروندلیچ تطابق بیشتری دارند. همچنین، براساس مدل ایزوترمی لانگمویر، حداکثر ظرفیت جذب برای آنتی‌بیوتیک‌های کاربامازپین، سفالکسین و سیپروفلوکساسین به ترتیب برابر ۱۴/۱ mg/g، ۱۵/۶۳ mg/g و ۴۰ mg/g به دست آمد. علاوه بر آن مشخص گردید که سنتیک حذف آنتی‌بیوتیک‌های مورد مطالعه با ضریب رگرسیون خطی بالایی از سنتیک شبه درجه دوم تبعیت می‌کند. در فرآیندهای جذب و در این پژوهش از آنجایی که هیچ‌گونه تخریب شیمیایی صورت نمی‌گیرد، در نتیجه آلاینده تنها از یک فاز وارد فاز دیگر می‌شود و در نتیجه مشکل دفع لجن و همچنین مشکل احیا جاذب وجود دارد.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل از طرح تصویب شده توسط دانشگاه علوم پزشکی بیرجند با کد طرح ۹۶۲ هست. بدین

و قدردانی می‌گردد.

تعارض منافع

نویسندگان این مقاله هیچ‌گونه تعارض منافی ندارند.

وسيله از دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، معاونت تحقیقات و فناوری و همچنین دانشکده بهداشت جهت حمایت مالی و آزمایشگاهی این پژوهش تشکر

References

1. Baran W, Adamek E, Jajko M, Sobczak A. Removal of veterinary antibiotics from wastewater by electrocoagulation. *Chemosphere* 2018;194:381-9. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.11.165.
2. Ahmed MB, Zhou JL, Ngo HH, Guo W. Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges. *Sci Total Environ* 2015;532:112-26. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.05.130.
3. Capriotti AL, Cavaliere C, Piovesana S, Samperi R, Lagana A. Multiclass screening method based on solvent extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of antimicrobials and mycotoxins in egg. *J Chromatogr A* 2012;1268:84-90. doi: 10.1016/j.chroma.2012.10.040.
4. Rahmani A, Shabanlo A, Majidi S, Tarlani-Azar M, Mehralipour J. Efficiency of Ciprofloxacin (CIP) Removal from Pharmaceutical Effluents Using the Ozone/Persulfate(O3/PS) Process. *Journal of Water and Wastewater* 2016; 27(1): 40-8. Persian
5. Liu W, Xie H, Zhang J, Zhang C. Sorption removal of cephalexin by HNO₃ and H₂O₂ oxidized activated carbons. *Science China Chemistry*. 2012;55(9):1959-67. doi: 10.1007/s11426-011-4488-3
6. Liu H, Liu W, Zhang J, Zhang C, Ren L, Li Y. Removal of cephalexin from aqueous solutions by original and Cu(II)/Fe(III) impregnated activated carbons developed from lotus stalks Kinetics and equilibrium studies. *J Hazard Mater* 2011;185(2-3):1528-35. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.081.
7. Arslan-Alaton I, Caglayan AE. Toxicity and biodegradability assessment of raw and ozonated procaine penicillin G formulation effluent. *Ecotoxicol Environ Saf* 2006;63(1):131-40. doi:10.1016/j.ecoenv.2005.02.014
8. Hai FI, Li X, Price WE, Nghiem LD. Removal of carbamazepine and sulfamethoxazole by MBR under anoxic and aerobic conditions. *Bioresource Technology* 2011;102(22):10386-90. doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.019
9. Wang S, Zhou N. Removal of carbamazepine from aqueous solution using sono-activated persulfate process. *Ultrason Sonochem* 2016;29:156-62. doi: 10.1016/j.ultsonch.2015.09.008.
10. Bui TX, Choi H. Influence of ionic strength, anions, cations, and natural organic matter on the adsorption of pharmaceuticals to silica. *Chemosphere* 2010;80(7):681-6. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.05.046
11. Joss A, Keller E, Alder AC, Göbel A, McArdell CS, Ternes T, et al. Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Research* 2005;39(14):3139-52. doi.org/10.1016/j.watres.2005.05.031
12. De Witte B, Dewulf J, Demeestere K, Van Langenhove H. Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water. *J Hazard Mater* 2009;161(2-3):701-8. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.021.
13. Sun SP, Guo HQ, Ke Q, Sun JH, Shi SH, Zhang ML, et al. Degradation of antibiotic ciprofloxacin hydrochloride by photo-fenton oxidation process. *Environmental Engineering Science* 2009;26(4):753-9. doi: 10.1089/ees.2008.0076
14. Giri AS, Golder AK. Ciprofloxacin degradation from aqueous solution by Fenton oxidation: reaction kinetics and degradation mechanisms. *RSC Adv* 2014;4(13):6738-45. doi: 10.1039/C3RA45709E
15. Sanchez-Polo M, Lopez-Penalver J, Prados-Joya G, Ferro-Garcia MA, Rivera-Utrilla J. Gamma irradiation of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, as a new alternative for water treatment. *Water Res* 2009;43(16):4028-36. doi: 10.1016/j.watres.2009.05.033.
16. Ajoudanian N, Nezamzadeh-Ejhieh A. Enhanced photocatalytic activity of nickel oxide supported on clinoptilolite nanoparticles for the photodegradation of aqueous cephalexin. *Materials Science in Semiconductor Processing* 2015;36:162-9. doi.org/10.1016/j.mssp.2015.03.042
17. Nielsen L, Zhang P, Bandosz TJ. Adsorption of carbamazepine on sludge/fish waste derived adsorbents: Effect of surface chemistry and texture. *Chemical Engineering Journal* 2015;267:170-81. doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.113
18. Wu H, Feng Q, Yang H, Alam E, Gao B, Gu D. Modified biochar supported Ag/Fe nanoparticles used for removal of cephalexin in solution: Characterization, kinetics and mechanisms. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2017;517:63-71.

- doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.01.005
- 19.** Álvarez-Torrellas S, Ribeiro RS, Gomes HT, Ovejero G, García J. Removal of antibiotic compounds by adsorption using glycerol-based carbon materials. *Chemical Engineering Journal* 2016;296:277-88. doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.112
- 20.** Carrales-Alvarado DH, Ocampo-Perez R, Leyva-Ramos R, Rivera-Utrilla J. Removal of the antibiotic metronidazole by adsorption on various carbon materials from aqueous phase. *J Colloid Interface Sci* 2014;436:276-85. doi: 10.1016/j.jcis.2014.08.023.
- 21.** Yu F, Li Y, Han S, Ma J. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. *Chemosphere*. 2016;153:365-85. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.083
- 22.** Lerman I, Chen Y, Xing B, Chefetz B. Adsorption of carbamazepine by carbon nanotubes: effects of DOM introduction and competition with phenanthrene and bisphenol A. *Environ Pollut* 2013;182:169-76. doi: 10.1016/j.envpol.2013.07.010.
- 23.** Jiang WT, Chang PH, Wang YS, Tsai Y, Jean JS, Li Z, et al. Removal of ciprofloxacin from water by birnessite. *J Hazard Mater* 2013;250-251:362-9. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.02.015.
- 24.** Chen H, Gao B, Li H. Removal of sulfamethoxazole and ciprofloxacin from aqueous solutions by graphene oxide. *J Hazard Mater* 2015;282:201-7. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.03.063.
- 25.** Li Z, Hong H, Liao L, Ackley CJ, Schulz LA, MacDonald RA, et al. A mechanistic study of ciprofloxacin removal by kaolinite. *Colloids Surf B Biointerfaces* 2011;88(1):339-44. doi: 10.1016/j.colsurfb.2011.07.011.
- 26.** Miao M-S, Liu Q, Shu L, Wang Z, Liu YZ, Kong Q. Removal of cephalixin from effluent by activated carbon prepared from alligator weed: Kinetics, isotherms, and thermodynamic analyses. *Process Safety and Environmental Protection* 2016;104:481-9. doi.org/10.1016/j.psep.2016.03.017
- 27.** Samarghandi MR, Al-Musawi TJ, Mohseni-Bandpi A, Zarrabi M. Adsorption of cephalixin from aqueous solution using natural zeolite and zeolite coated with manganese oxide nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids* 2015;211:431-41. doi.org/10.1016/j.molliq.2015.06.067
- 28.** Lv L, He J, Wei M, Evans DG, Duan X. Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides. *J Hazard Mater* 2006;133(1-3):119-28. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.10.012
- 29.** El Gaini L, Lakraimi M, Sebbar E, Meghea A, Bakasse M. Removal of indigo carmine dye from water to Mg-Al-CO₃-calcined layered double hydroxides. *J Hazard Mater* 2009;161(2-3):627-32. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.089.
- 30.** Sepehr MN, Al-Musawi TJ, Ghahramani E, Kazemian H, Zarrabi M. Adsorption performance of magnesium/aluminum layered double hydroxide nanoparticles for metronidazole from aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry* 2017;10(5):611-23. doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.07.003
- 31.** Yu F, Sun S, Han S, Zheng J, Ma J. Adsorption removal of ciprofloxacin by multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* 2016;285:588-95. doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.039
- 32.** Moussavi G, Alahabadi A, Yaghmaeian K, Eskandari M. Preparation, characterization and adsorption potential of the NH₄Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. *Chemical Engineering Journal* 2013;217:119-28. doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.069
- 33.** Naghizadeh A, Kamranifar M, Yari AR, Mohammadi MJ. Equilibrium and kinetics study of reactive dyes removal from aqueous solutions by bentonite nanoparticles. *Desalination and Water Treatment* 2017;97:329-37.
- 34.** Kamranifar M, Khodadadi M, Samiei V, Dehdashti B, Noori Sepehr M, Rafati L, et al. Comparison the removal of reactive red 195 dye using powder and ash of barberry stem as a low cost adsorbent from aqueous solutions: Isotherm and kinetic study. *Journal of Molecular Liquids* 2018;255:572-7. doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.188
- 35.** Kamranifar M, Naghizadeh A. Montmorillonite Nanoparticles in removal of textile dyes from aqueous solutions: study of kinetics and thermodynamics. *Iran J Chem & Chem Eng* 2017;36(6):127-37.
- 36.** Aksu Z, Tunç Ö. Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon. *Process Biochemistry* 2005;40(2):831-47. doi.org/10.1016/j.procbio.2004.02.014
- 37.** Noori Sepehr M, Mohebi S, Abdollahi Vahed S, Zarrabi M. Removal of tetracycline from synthetic solution by natural LECA. *Journal of Environmental Health Engineering* 2014;1(4):301-11. Persian
- 38.** Bajpai SK, Bajpai M, Rai N. Sorptive removal of ciprofloxacin hydrochloride from simulated wastewater using sawdust: Kinetic study and effect of pH. *Water SA* 2012;38(5):673-82. doi.org/10.4314/wsa.v38i5.4
- 39.** Xu ZP, Jin Y, Liu S, Hao ZP, Lu GQ. Surface charging of layered double hydroxides during dynamic interactions of anions at the interfaces. *J Colloid Interface Sci* 2008;326(2):522-9. doi: 10.1016/j.jcis.2008.06.062.
- 40.** Zhang W, Ding Y, Boyd SA, Teppen BJ, Li H.

Sorption and desorption of carbamazepine from water by smectite clays. *Chemosphere* 2010;81(7):954-60.

doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.07.053.

41. Legnoverde MS, Simonetti S, Basaldella EI. Influence of pH on cephalixin adsorption onto SBA-15 mesoporous silica: Theoretical and experimental study. *Applied Surface Science* 2014;300:37-42.

doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.198

42. Li H, Zhang D, Han X, Xing B. Adsorption of antibiotic ciprofloxacin on carbon nanotubes: pH dependence and thermodynamics. *Chemosphere*

2014;95:150-5.

doi:

10.1016/j.chemosphere.2013.08.053.

43. Pouretedal HR, Sadegh N. Effective removal of Amoxicillin, Cephalixin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. *Journal of Water Process Engineering* 2014;1:64-73. doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.03.006

44. Bui TX, Choi H. Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15. *J Hazard Mater* 2009;168(2-3):602-8. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.072.

Evaluation of the Efficiency of Double Aluminum-Magnesium Layered Nano-Hydroxide in Removal of Pharmaceuticals from Aquatic Solutions and Determination of Optimal Adsorption

Maryam Khodadadi¹, Mohamad Kamranifar², Ayat Hossein Panahi³

Abstract

Background: Antibiotics and their metabolites are known as dangerous non-degradable substances that potentially remain after the wastewater treatment process. Therefore, it is necessary to remove these compounds from aqueous solutions. This study aimed to use layered double nano-hydroxides to remove carbamazepine, cephalexin, and ciprofloxacin.

Methods: In this experimental study the characteristics of double aluminum-magnesium layered nano-hydroxide were investigated by SEM, FTIR, XRD, and DLS. In order to determine the removal efficacy of this adsorbent; the effects of pH, adsorbent dose, contact time and initial concentration of antibiotics was investigated and the isotherms and kinetics of absorption were determined.

Results: According to the SEM and TEM analysis, the synthesized adsorbent had a hexagonal shape and its size ranged from 200 to 1000 nm. The analysis of XRD and FTIR showed that the adsorbent is a layered double hydroxide. The highest removal rate of antibiotics was observed at the contact time of 120 min, pH of 9, the adsorbent dose of 8 g/L and concentration of 30 mg/L for all three types of antibiotics which was 94%, 91% and 97% for carbamazepine, cephalexin, and ciprofloxacin respectively. The study of isotherm and kinetics showed that absorption data were more consistent with the Freundlich model and pseudo-second-order kinetics.

Conclusion: The results of this study showed that layered double hydroxide that was synthesized by urea hydrolysis, had high efficacy in the treatment of carbamazepine, cephalexin, and ciprofloxacin.

Keywords: Layered double hydroxide nanoparticles, Removal, Carbamazepine, Ciprofloxacin, Cephalexin

Citation: Khodadadi M, Mohamad Kamranifar M, Hossein Panahi A. Evaluation of the Efficiency of Double Aluminum-Magnesium Layered Nano-Hydroxide in Removal of Pharmaceuticals from Aquatic Solutions and Determination of Optimal Adsorption. Health and Development Journal 2019; 8(1): 38-58. [In Persian] doi: 10.22034/8.1.1.38

© 2019 The Author(s). This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1- Assistant Professor, Medical Toxicology and Drug Abuse Research Center (MTDRC), Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran

2- MSc, Medical Toxicology and Drug Abuse Research Center (MTDRC), Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran

3- MSc, Social Determinants of Health Research Center, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran

Corresponding Author: Ayat- Hossein Panahi **Email:** ayatpanahi@yahoo.com

Address: Office of Research and Technology, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran

Tel: 09378657378 **Fax:** 05632381216