

بررسی کارایی کربن فعال شده با آمونیوم در حذف آنتی بیوتیک سولفانیل آمید از آب آلوده

پریسا برات پور^۱، سیدغلامرضا موسوی^{۲*}، احمد اله آبادی^۳، سکینه شکوهیان^۴

۱. کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
۲. استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
۳. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران
۴. استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۱/۲۶
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۹/۰۱

زمینه و هدف با پیشرفت صنایع و افزایش جمعیت، آلاینده‌های شیمیایی نوپدید وارد منابع آب‌های طبیعی شده‌اند. لذا در این پژوهش، پتانسیل جذب کربن فعال اصلاح شده با کلرید آمونیوم (NAC) برای حذف آنتی بیوتیک سولفانیل آمید از آب‌های آلوده بررسی شد.

مواد و روش‌ها تأثیر متغیرهای اساسی از جمله pH محلول، غلظت کربن فعال، غلظت اولیه سولفانیل آمید و زمان واکنش بر حذف سولفانیل آمید سنجیده شد.

یافته‌ها کربن فعال اصلاح شده با کلرید آمونیوم (NAC) و کربن فعال تجاری (SAC) دارای سطح ویژه به ترتیب ۱۰۲۹ و ۱۰۲۴ مترمربع بر گرم و متوسط حجم روزه ۲/۴۶ و ۲/۲۳ میلی‌متر هستند. با افزایش غلظت جاذب NAC به ۱ گرم بر لیتر، راندمان جذب سولفانیل آمید پس از ۴۰ دقیقه به ۸۴/۴ درصد رسید و بعد از این زمان، روند تغییرات جذب تا ۱۲۰ دقیقه با مقادیر جزئی افزایش یافت و به حداکثر راندمان جذب ۹۹/۲ درصد رسید که در شرایط یکسان درصد حذف سولفانیل آمید با کربن SAC به ترتیب به ۴۰/۵ و ۴۹/۲ درصد می‌رسد. کینتیک جذب غلظت‌های دو جاذب NAC و SAC از معادلات درجه دوم کاذب پیروی می‌کند. حداکثر ظرفیت جذب سولفانیل آمید روی کربن NAC و SAC بر اساس ایزوترم جذب لانگمویر به ترتیب ۲۳۸/۱ و ۸۷/۷ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. **نتیجه‌گیری** کربن NAC یک جاذب مؤثر با کارایی بالا در حذف آنتی بیوتیک‌ها از جریان‌های آب آلوده بود.

کلیدواژه‌ها:

بقایای آنتی بیوتیک، سولفانیل آمید، آب آلوده، کربن فعال اصلاح شده.

۱. مقدمه

و فاقد استاندارد بهداشتی هستند. [۴-۵] مواد دارویی نمونه‌ای از این ترکیبات هستند که به‌طور عمده در سراسر جهان برای مقاصد پزشکی و کشاورزی استفاده می‌شوند. [۶] مواد فعال دارویی به انواع داروهای غیراستروئیدی، ضدالتهابی و آنتی بیوتیک‌ها طبقه‌بندی می‌شوند که سولفونامیدها و مشتقات آن-ها گروهی از آنتی بیوتیک‌های حائز اهمیت هستند که به‌عنوان دارو برای انسان و دام به کار می‌روند. [۷] سولفانیل آمیدها جزئی

در سال‌های اخیر، به دنبال افزایش جمعیت، صنعتی شدن و تولید ترکیبات مختلف جهت رفاه انسان‌ها، آلاینده‌های مختلفی به محیط زیست و منابع آبی و خاکی وارد شده‌اند. این ترکیبات جدید امروزه با نام آلاینده‌های نوظهور شناخته می‌شوند. [۱-۳] این آلاینده‌ها اثرات بالقوه بر سلامت انسان و محیط زیست دارند

* نویسنده مسئول: سیدغلامرضا موسوی

نشانی: دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

تلفن: ۰۲۱-۸۲۸۸۳۸۲۷ دورنگار: ۰۲۱-۸۲۸۸۴۵۸۰

رایانه: moussavi@modares.ac.ir

شناسه ORCID: 0000 0003 4708 4507

شناسه ORCID نویسنده اول: 0000 0002 4693 7961

می‌تواند مقرون به صرفه‌تر از کربن فعال معمولی باشد. [۲۲] در بررسی‌های اخیر، از این نوع کربن برای حذف ترکیبات دارویی و آفت‌کش‌ها استفاده شده است. [۲۳-۲۲] در تحقیقی مشابه که به منظور حذف آنتی‌بیوتیک کلرتراسایکلین با کربن NAC توسط اله‌آبادی و همکاران [۲۴] در سال ۲۰۱۷ انجام شد، اثر پارامتر دما بر جذب کلرتراسایکلین با دو کربن NAC و کربن فعال تجاری (SAC) محاسبه و مقایسه شد. نتایج این پژوهش نشان داد کربن NAC در مقایسه با SAC انتخاب مناسب‌تری به منظور حذف کلرتراسایکلین است. از این رو در پژوهش پیش‌رو، کارایی کربن NAC در مقایسه با SAC برای حذف آنتی‌بیوتیک سولفانیل‌آمید مورد ارزیابی قرار گرفت و تأثیر متغیرهای اساسی، از جمله pH محلول، غلظت کربن فعال، غلظت اولیه سولفانیل‌آمید و زمان واکنش بر حذف سولفانیل‌آمید، سنجیده شد.

۲. مواد و روش‌ها

سولفانیل‌آمید آزمایشگاهی با فرمول شیمیایی $C_6H_8N_2O_2S$ ، با وزن مولکولی ۱۷۲/۲ گرم بر مول خریداری شده از شرکت سیگما مورد استفاده قرار گرفت. استوک سولفانیل‌آمید در غلظت ۱ گرم بر لیتر در آب مقطر حل شد و سپس آب آلوده مورد استفاده از رقیق‌سازی محلول استوک در غلظت‌های مورد نظر در اهداف آزمایش تهیه گردید. کربن اصلاح‌شده NAC به این صورت تهیه شد که ابتدا ذرات چوب در آون تحت جریان گاز N_2 در ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد کربونیزه و سپس گرانول‌های کربونیزه در محلول کلرید آمونیوم خیس شدند و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق اختلاط پیدا کردند. محلول حاصل از این مرحله با استفاده از فیلتر کاغذی صاف شد و کربن تجمع‌یافته روی فیلتر جمع‌آوری و در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد و در نهایت کربن در دماهای بین ۵۰۰-۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۳۰-۱۵۰ دقیقه تحت جریان گاز N_2 فعال شد.

۲.۱. طرح سیستم آزمایشگاهی بررسی جذب سولفانیل‌آمید

آزمایش‌های جذب در بشر شیشه‌ای انجام شد. در هر تست، ۱۰۰ میلی‌لیتر از آب آلوده حاوی غلظت‌های مختلف از سولفانیل‌آمید داخل بشر ریخته و pH محلول نیز با سود یا اسید کلریدریک ۰/۱ N در سطح مورد نظر تنظیم شد. مقادیر از پیش تعیین‌شده از NAC یا SAC به بشر اضافه و مخلوط با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه مخلوط شد. وقتی مخلوط فوق در زمان تعیین‌شده به هم زده شد، توسط یک فیلتر استات سلولز ۰/۴۵

از گروه آنتی‌بیوتیک‌های سولفونامید هستند که حضور این ترکیبات در خاک و آب‌های سطحی و زیرزمینی گزارش شده است. [۸] این ترکیبات به آسانی در آب حل می‌شوند و دارای توانایی مهاجرت بالا در محیط زیست هستند. [۹] در سال‌های اخیر، به علت اثراتی که بر سلامت عمومی برجای می‌گذارند، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. سولفانیل‌آمیدها می‌توانند از طریق رواناب حاصل از فاضلاب‌های شهری، فاضلاب‌های بیمارستانی، شیرابه حاصل از محل‌های دفن زباله، کمپوست-سازی و کودهای حاوی این ترکیبات وارد محیط شوند. [۱۰-۱۱] غلظت سولفانیل‌آمید حاصل از این فعالیت‌ها تا ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر هم در آب‌های سطحی گزارش شده است. [۱۲] اگرچه این ترکیبات با مقدار کمی در محیط حضور دارند، می‌توانند در ارگانسیم‌های موجود در چرخه غذایی تجمع کنند و باعث ایجاد سمیت بالقوه بر انسان و ارگانسیم‌های محیط‌های آبی، از جمله تأثیر بر غدد درون‌ریز ماهی‌ها و ایجاد سمیت بر جلبک‌ها، شوند. [۱۳] تماس مزمن با این نوع آنتی‌بیوتیک‌ها باعث ایجاد مقاومت دارویی باکتری‌های بیماری‌زا می‌شود که این امر اثر درمانی آنتی‌بیوتیک‌ها را به حداقل می‌رساند. [۱۳] بنابراین با توجه به اثرات مخرب این نوع آنتی‌بیوتیک‌ها بر سلامت انسان و محیط زیست، ضرورت دارد قبل از وارد شدن به محیط از بین بروند. این گروه از ترکیبات به وسیله روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی حذف می‌شوند. [۸] روش‌های شیمیایی به علت نیاز به افزودن ترکیبات شیمیایی دارای معایبی اند؛ از جمله هزینه گزاف و پیچیدگی فرایند. روش‌های بیولوژیکی نیز روش مؤثری برای حذف سولفانیل‌آمیدها به شمار نمی‌روند؛ چون این مواد با توجه به ماهیت ضد میکروبی خود مانع از حذف کارآمد در تصفیه‌خانه‌های فاضلاب می‌شوند. مزیت اصلی روش فیزیکی جذب بر دیگر روش‌های نام‌برده قیمت اندک، راهبری آسان، راندمان حذف بالا و عدم تولید ترکیبات ثانویه است. [۱۴] حذف سولفانیل‌آمیدها به روش فیزیکی جذب با استفاده از ترکیبات مختلفی، مانند زئولیت [۱۵]، زئولیت با درصد سیلیکای بالا [۱۶]، نانولوله‌های کربنی چندجداره [۱۷]، آلومینیوم اکسید [۱۸]، اکسید گرافن [۱۹] و کربن فعال [۲۰]، گزارش شده است. کربن فعال به سبب تخلخل و سطح تماس بالا، به طور گسترده برای حذف انواع مختلفی از ترکیبات از جریان‌های آلوده استفاده می‌شود. [۲۱] در این پژوهش، به منظور حذف سولفانیل‌آمید از کربن فعال اصلاح‌شده با محلول کلرید آمونیوم (NAC) استفاده شد. این کربن از چوب انار، به عنوان یکی از زائدات کشاورزی، تهیه می‌شود که دارای قیمت کمی است؛ بنابراین استفاده از آن جهت حذف آلاینده‌های آب

زمان‌های تماس ۱۲۰ دقیقه اختلاط صورت گرفت.

۲.۱.۳. تعادل جذب و مدل ایزوترم آن‌ها

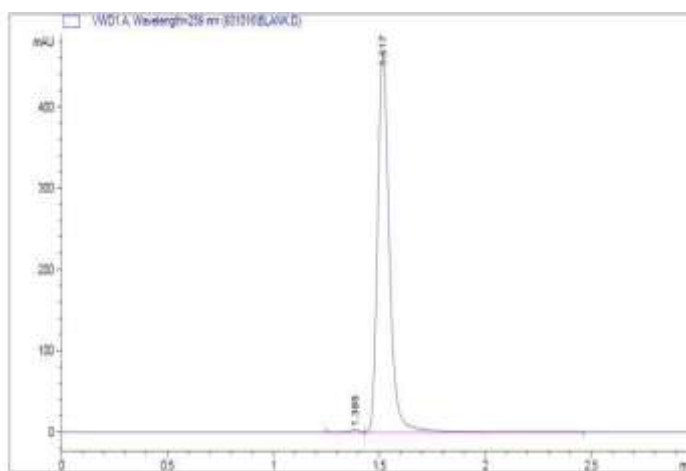
آزمایش ایزوترم جذب در دمای اتاق با غلظت‌های ۲۵-۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از سولفانیل‌آمید و دوز جاذب ۰/۵ گرم بر لیتر به مدت ۲ ساعت انجام شد.

۲.۱.۴. کینتیک جذب

داده‌های آزمایشی جذب سولفانیل‌آمید روی دو نوع کربن فعال انتخابی SAC و NAC، با استفاده از معادلات درجه اول و درجه دوم مدل‌سازی شد.

۲.۱.۵. روش سنجش سولفانیل‌آمید

برای سنجش سولفانیل‌آمید از دستگاه HPLC استفاده شد. شرایط کار عبارت بود از: ستون مورد استفاده C18 (۱۰۰×۴/۶×۵)، دتکتور UV با طول موج ۲۵۹ نانومتر، نسبت حلال آب به استونیتریل ۶۰ به ۴۰ با دبی ۰/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه. [۲۵] به این صورت که نمونه سولفانیل‌آمید ابتدا توسط فیلتر استات سلولز ۰/۴۵ میکرون و سپس توسط فیلتر سرسنگی ۰/۲۲ میکرون صاف و سپس به دستگاه HPLC تزریق می‌شد. نمونه پیک سولفانیل‌آمید با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر در شکل ۱ آورده شده است.



شکل ۱. پیک سولفانیل‌آمید با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر

مشخصات SAC و NAC مورد استفاده در این مطالعه به‌عنوان جاذب، قبلاً تعیین و گزارش شد [۲۲] و خلاصه آن در جدول ۱ آمده است.

۳. یافته‌های پژوهش

۳.۱. مشخصات SAC و NAC استفاده شده به‌عنوان جاذب

میکرون صاف و غلظت سولفانیل‌آمید باقی‌مانده در پساب توسط دستگاه HPLC تعیین گردید.

محاسبه مقدار جذب سولفانیل‌آمید بر روی SAC و NAC براساس درصد حذف از معادله ۱ و ظرفیت جذب از معادله ۲ بیان گردید.

$$\text{معادله ۱} \quad RE (\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100$$

$$\text{معادله ۲} \quad q_e \left(\frac{mg}{g}\right) = \frac{V(C_0 - C_t)}{M}$$

C_0 : غلظت اولیه سولفانیل‌آمید

C_t : غلظت سولفانیل‌آمید پس از زمان تماس t

V : حجم محلول سولفانیل‌آمید موجود در بشر

m : جرم کربن ریخته‌شده در بشر

۲.۱.۱. اثر pH محلول و مکانیسم جذب سولفانیل‌آمید

برای پیدا کردن pH بهینه برای حداکثر جذب سولفانیل‌آمید، تعدادی ارلن مایر انتخاب و با حجم نمونه‌های ۱۰۰ میلی‌لیتر و دوز جاذب ۰/۵ گرم به مدت اختلاط ۳۰ دقیقه اثر این پارامتر در رنج pH ۲-۱۲ سنجیده شد.

۲.۱.۲. اثر غلظت آلاینده و زمان تماس

غلظت‌های ۱۰۰-۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر محلول سولفانیل‌آمید با حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر، pH برابر ۷، دوز جاذب ۰/۵ گرم و در

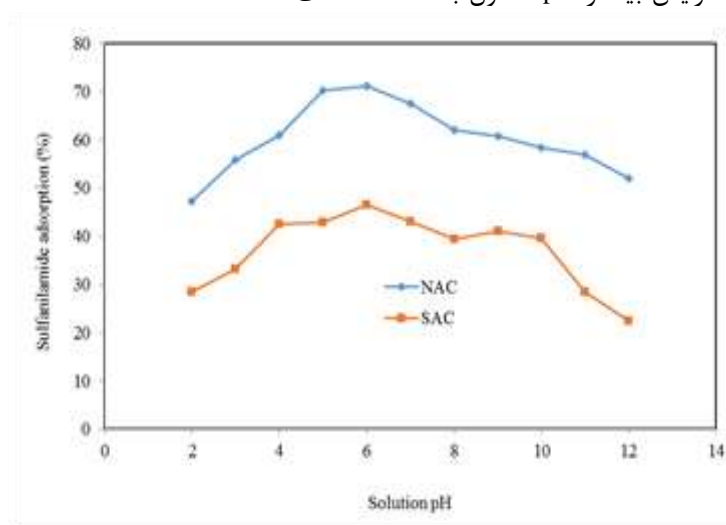
جدول ۱. ویژگی‌های ساختاری NAC و SAC استفاده شده در این تحقیق

پارامتر	واحد	SAC	NAC
سطح ویژه BET	m ² /g	۱۰۲۴	۱۰۲۹
حجم روزه‌ها	cm ³ /g	۰/۵۷۲	۰/۶۳۳
حجم تک‌لایه	cm ³ /g	۲۳۵/۵	۲۳۶/۴
متوسط قطر روزه‌ها	nm	۲/۲۳	۲/۴۶
ثابت C	---	۶۹۱/۸	۱۰۸۸/۷
pHpzc	---	۷/۴	۶/۶
مورفولوژی سطح	---	سطح صافی با منافذ پراکنده در اندازه‌های مختلف	دارای شکلی مانند فیبرهای فشرده با یکسری کانال‌های صاف مشابه، موازی و طولانی
گروه‌های عامل سطح	---	هیدروکسیل، کربونیل و کربوکسیل	هیدروکسیل، کربونیل و کربوکسیل (با دانسیته بیشتر)

۱۲، راندمان جذب سولفانیل‌آمید کاهش یافت و به ۲۲/۴ درصد رسید. در استفاده از NAC نیز با افزایش pH از ۲ به ۶، راندمان از ۴۷/۲ درصد به ۷۱/۲ درصد افزایش یافت و در بالاترین pH برابر با ۱۲، راندمان جذب سولفانیل‌آمید به کمترین مقدار خود، یعنی ۵۱/۹ درصد، رسید.

۳.۲. تأثیر pH در درصد جذب سولفانیل‌آمید از محلول آبی

براساس شکل ۲، هنگام استفاده از جاذب SAC با افزایش pH محلول از ۲ به ۶، راندمان جذب سولفانیل‌آمید از ۲۸/۵ درصد به ۴۶/۵ درصد افزایش یافت. با افزایش بیشتر pH محلول به

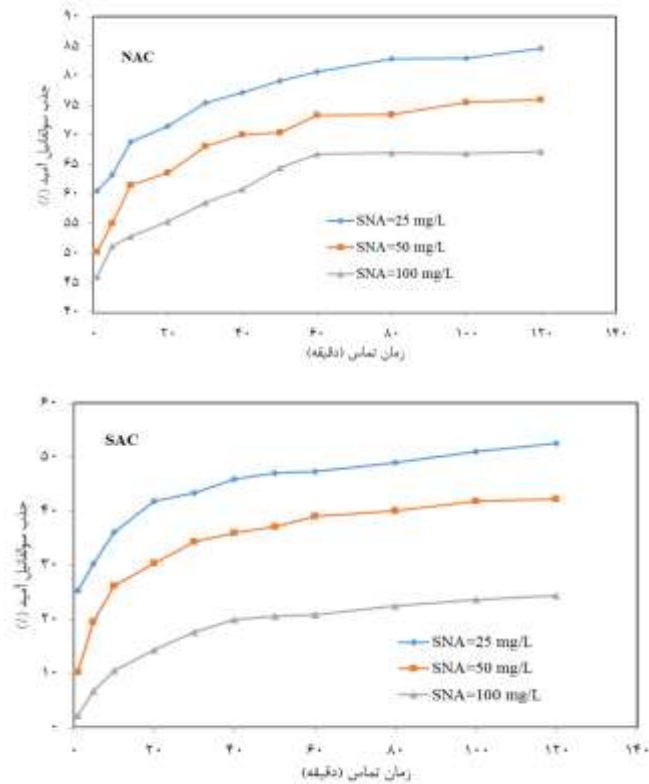


شکل ۲. تأثیر pH در حذف سولفانیل‌آمید توسط NAC و SAC

برابر با ۶۷/۲ درصد رسید. در جذب سولفانیل‌آمید توسط SAC نیز، با افزایش غلظت از ۲۵ به ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در زمان ۱ دقیقه، راندمان جذب از ۲/۲ درصد شروع شد و در زمان ۱۲۰ دقیقه به حداکثر راندمان جذب خود برابر با ۲۴/۴ درصد دست یافت.

۳.۳. بررسی تأثیر غلظت سولفانیل‌آمید در جذب سطحی توسط NAC و SAC

همان‌طور که شکل ۳ نشان داد، با افزایش غلظت آلاینده میزان جذب کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت آلاینده از ۲۵ به ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، در زمان ۱ دقیقه راندمان جذب از ۴۶ درصد شروع شد و در زمان ۱۲۰ دقیقه به حداکثر راندمان جذب خود

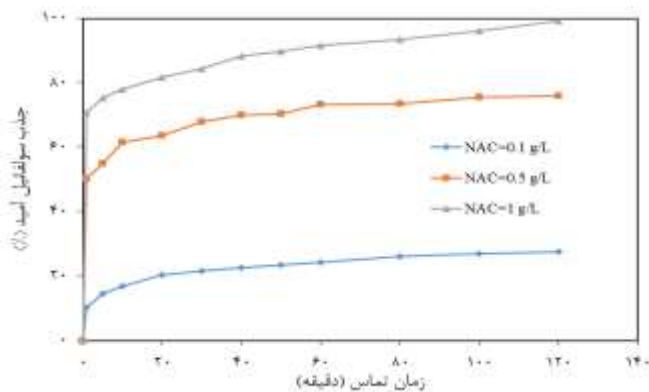


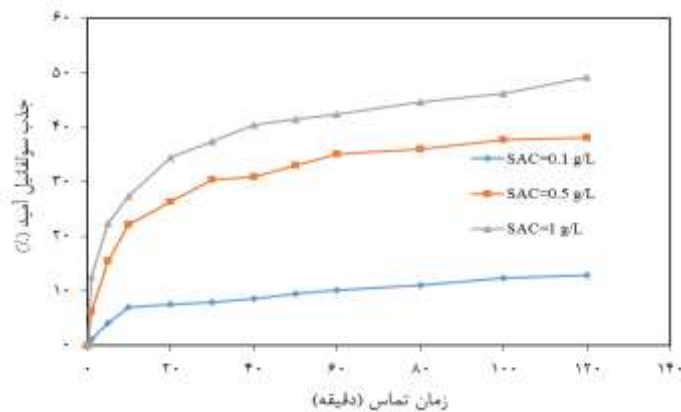
شکل ۳. تأثیر غلظت سولفانیل آمید در راندمان جذب توسط NAC و SAC از محیط آبی آلوده (زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه، حجم محلول ۱۰۰ میلی لیتر و دوز جاذب ۰/۵ گرم بر لیتر)

۳،۴ بررسی تأثیر دوز جاذب در راندمان جذب سولفانیل آمید

به منظور بررسی تأثیر دوز جاذب در راندمان جذب سولفانیل آمید، دوزهای جاذب به کاررفته برابر با ۰/۱، ۰/۵ و ۱ گرم بر لیتر بودند. چنان که در شکل ۴ مشاهده شد، در دوز جاذب ۰/۱ گرم بر لیتر از NAC، راندمان جذب در زمان ۴۰ دقیقه از

۲۲/۶ درصد به ۲۷/۵ درصد در زمان ۱۲۰ دقیقه رسید. با افزایش دوز جاذب به ۱ گرم بر لیتر، راندمان جذب در زمان ۴۰ دقیقه از ۸۴/۴ درصد به ۹۹/۲ درصد در زمان ۱۲۰ دقیقه رسید. در جاذب SAC نیز، با افزایش دوز جاذب از ۰/۱ به ۱ گرم بر لیتر، راندمان جذب سولفانیل آمید از ۱۲/۹ درصد در زمان ۱۲۰ دقیقه به ۴۹/۲ درصد رسید.





شکل ۴. بررسی تأثیر دوز جاذب SAC و NAC در راندمان جذب سولفانیل آمید (غلظت سولفانیل آمید ۵۰ میلی گرم بر لیتر و حجم محلول ۱۰۰ میلی لیتر)

زمان، ثابت سرعت واکنش درجه اول و درجه دوم به دست می آید.

ضریب تعیین R^2 و خطای نسبی انحراف معیار (Δq) به عنوان معیار مطلوب بودن برازش مدل ها با داده های آزمایشی استفاده شدند. Δq طبق معادله ۵ محاسبه شد.

معادله ۵

$$\Delta q = \sqrt{\frac{\sum [q_{exp} - q_{model}/q_{exp}]^2}{n - 1}}$$

در این معادله، q_{exp} و q_{model} ظرفیت جذب محاسبه شده آزمایش و مدل هستند. n هم معرف تعداد آزمایش هاست. اطلاعات کینتیکی جذب سولفانیل آمید بر روی NAC و SAC در جدول ۲ آمده است.

۳.۵. بررسی کینتیک جذب سولفانیل آمید بر روی دو جاذب SAC و NAC

کینتیک جذب غلظت های مختلف دو جاذب SAC و NAC در جذب سولفانیل آمید با غلظت ۲۵-۱۰۰ میلی گرم بر لیتر توسط داده های آزمایش ها این مرحله با معادلات درجه اول کاذب (PFO) ^۱ و درجه دوم کاذب (PSO) ^۲ آنالیز شد.

معادله درجه اول کاذب ۳

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

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

معادله درجه دوم کاذب ۴

در این روابط، k_1 و k_2 ثابت سرعت های واکنش، q_t ظرفیت جذب در زمان t و q_e ظرفیت جذب در حالت تعادل است. به ترتیب با رگرسیون خطی و ترسیم $\ln(q_e - q_t)$ و t/q_t در برابر

جدول ۲. پارامترهای حاصل از کینتیک جذب شبه دوم کاذب مربوط به جذب غلظت های مختلف سولفانیل آمید بر روی دوز ثابت جاذب

نوع جاذب				غلظت سولفانیل آمید (mg/L)			
NAC		SAC		SAC		NAC	
q_{test}	R^2	$k_2 (h^{-1})$	q_{model}	q_{test}	R^2	$k_2 (h^{-1})$	q_{model}
۴۲/۷	۰/۹۹۹	۰/۵	۴۲/۷	۲۶/۳	۰/۹۹۷	۰/۴۵	۲۶/۶
۸۸/۱	۰/۹۹۹	۰/۳۶	۸۸/۵	۴۲/۵	۰/۹۹۸	۰/۱۹	۴۴/۲
۱۳۴/۶	۰/۹۹۸	۰/۱۴	۱۳۷	۸۹/۱	۰/۹۹۸	۰/۰۷	۸۴/۳

۲. Pseudo Second Order

۱. Pseudo First Order

$$R_L = \frac{1}{1+bC_i} \quad \text{معادله ۷}$$

در این رابطه، R_L فاکتور بدون بُعد جداسازی و C_i غلظت اولیه جزء حل شونده (میلی گرم بر لیتر) است. چنانچه $R_L < 0$ باشد، سیستم جذب مطلوب است و اگر $R_L > 1$ باشد، نامطلوب خواهد بود و $R_L = 0$ جذب خطی و $R_L = 1$ جذب برگشت‌ناپذیر است. با توجه به معادله ۷، مقدار R_L در این پژوهش $0/۳۳-۰/۶۶$ محاسبه شد.

ایزوترم فروندلیچ:

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{معادله ۸}$$

در این رابطه، K_f پارامتر خصوصیت ظرفیت جذب (میلی گرم بر گرم) است و n به شدت جذب اشاره دارد. با ترسیم $\ln q_e$ در برابر $\ln C_e$ این دو ثابت به دست می‌آید. برای تعیین ایزوترم تعادل جذب سولفانیل‌آمید، $0/۵$ گرم از هریک از جاذب‌ها با سولفانیل‌آمید در غلظت‌های $۱۰۰-۲۵$ میلی گرم بر لیتر به مدت ۲ ساعت وارد واکنش شد تا ضرایب و پارامترهای مورد نیاز به دست آید. در جدول ۳ اطلاعات حاصل از آنالیز ایزوترم جذب سولفانیل‌آمید روی NAC و SAC خلاصه شده است.

جدول ۳. اطلاعات حاصل از ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ استفاده شده در جذب متوالی بر روی NAC و SAC

جاذب		واحد	پارامتر	ایزوترم
NAC	SAC	----	R^2	لانگمویر
۰/۹۹۵	۰/۹۸۸	L/mg	b	
۰/۰۲	۰/۰۶	mg/g	q_{max}	
۲۳۸/۱	۸۷/۷	----	R^2	فروندلیچ
۰/۹۸۷	۰/۶۱۹		K_f	
۵۱/۶	۳۰/۱		N	
۵/۵	۳/۵			

در بررسی جذب سطحی ترکیبات سولفانیل‌آمید مشاهده شد. همچنین کوروییدکار و همکاران [۲۸] در سال ۲۰۱۱م با بررسی سولفانیل‌آمید به این نتیجه رسیدند که در pHهای خنثی و کمی اسیدی میزان جذب سولفانیل‌آمید بیشتر است و با افزایش pH میزان جذب به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابد. در جستار موسوی و همکاران [۲۲]، برای حذف آموکسی‌سیلین از این دو جاذب استفاده شد و نتایج نشان داد که حداکثر جذب آموکسی-سیلین روی SAC و NAC در pH حدود ۶ است و با افزایش pH به ۹، راندمان جذب کاهش یافت. در یک محلول اسیدی (pH = ۲-۶) گروه‌های کربوکسیل (-COOH) موجود در مولکول آموکسی‌سیلین به کربوکسیلات (-COO-) تبدیل می‌شوند. لذا به دلیل وجود نیروی الکترواستاتیک بین مولکول

۳.۶. بررسی ایزوترم جذب سولفانیل‌آمید بر روی دو جاذب NAC و SAC

مدل‌های تئوریک و تجربی زیادی برای توصیف انواع مختلف ایزوترم‌های جذب وجود دارد. به‌طور گسترده از ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ برای توصیف رابطه بین مقدار جذب جزء حل‌شونده بر روی جاذب و همچنین غلظت تعادلی آن در محلول استفاده می‌شود. [۲۶]

ایزوترم لانگمویر:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad \text{معادله ۶}$$

در این رابطه، q_e (میلی گرم بر گرم) مقدار سولفانیل‌آمید جذب‌شده به‌ازای هر گرم از NAC و SAC، C_e (میلی گرم بر لیتر) غلظت تعادلی سولفانیل‌آمید، q_{max} (میلی گرم بر گرم) و b (لیتر بر میلی گرم) به ترتیب بیانگر حداکثر ظرفیت جذب و ثابت انرژی که وابسته به گرمای جذب است. با ترسیم C_e/q_e در برابر C_e مقدار q_{max} و b به دست می‌آید. از فاکتور بدون بُعد جداسازی (R_L) برای پیش‌بینی گرایش جزء حل‌شونده بر روی جاذب استفاده می‌شود.

۴. بحث و نتیجه‌گیری

در توضیح اثر pH، با توجه به اینکه pH_{zpc} جاذب‌های NAC و SAC به ترتیب ۶/۶ و ۷/۴ است، در pH کمتر از pH_{zpc} با روی سطح جاذب مثبت و در pH بیشتر از pH_{zpc} با روی سطح جاذب منفی خواهد بود. از طرفی pK_a سولفانیل‌آمید نیز برابر با ۱۰/۴۳ است. در pH محلول نزدیک به pK_a به دلیل یونیزه شدن گروه عاملی سولفانیل‌آمید (SO_2NH_2) و ایجاد بار منفی بین بارهای ایجادشده، دافعه الکترواستاتیک پیش می‌آید و این امر منجر به کاهش میزان جذب سولفانیل‌آمید در کربن فعال NAC و SAC می‌شود. نتیجه مشابه این تحقیق نیز در مطالعه باجپایی و همکاران [۲۷] در سال ۲۰۰۰م

می‌تواند مربوط به دانسیته بالای بار و گروه‌های عامل سطحی در NAC باشد. پوترا و همکاران [۲۹] حداکثر ظرفیت جذب حدود ۲۲۲ میلی‌گرم بر گرم را برای جذب آموکسی‌سیلین با استفاده از کربن فعال تجاری گزارش کردند. همچنین در بررسی کینتیک جذب، تبعیت داده‌های آزمایش از مدل PSO مبین این نکته بود که جذب سولفانیل‌آمید روی SAC و NAC بیشتر متأثر از در دسترس بودن محل‌های جذب روی جاذب است تا غلظت سولفانیل‌آمید موجود در محلول. [۳۰-۳۱] پوترا و همکاران [۲۹] نیز در زمینه جذب آموکسی‌سیلین روی کربن فعال تجاری و بنتونیت بررسی‌هایی کرده‌اند که نتایج تحقیق ایشان نیز با مدل PSO بیشترین مطابقت را دارد. شعرانی و همکاران [۳۲] نیز نتایج مشابهی برای جذب ۲ و ۴ دی کلروفلن روی کربن فعال اصلاح‌شده با آمونیاک گزارش کرده‌اند. مقدار q_e برای جذب تمام غلظت‌های سولفانیل‌آمید روی NAC بیشتر از SAC بود و تمایل زیاد NAC به SAC در واکنش با سولفانیل‌آمید سبب پتانسیل جذب بالای آن و درصد حذف بیشتر بود؛ همچنین در استفاده از NAC در یک زمان تماس کمتر این نتیجه حاصل شد. افزایش مقدار k_2 برای جذب سولفانیل‌آمید روی NAC نشان داد هیچ محدودیتی در محل‌های جذب NAC وجود ندارد و جذب توسط غلظت جاذب محدود نمی‌شود؛ بنابراین توسط میزان انتقال جرم انجام می‌شود. [۳۳]

در این تحقیق، جذب سطحی سولفانیل‌آمید از آب آلوده توسط دو جاذب NAC و SAC مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که pH تأثیر بسیار مهمی در فرایند جذب سطحی دارد که در pHهای کمی اسیدی تا خنثی بالاترین راندمان حذف به دست می‌آید و رابطه بین میزان جذب سولفانیل‌آمید روی جاذب را می‌توان با بار سطحی جاذب و pH محلول حاوی سولفانیل‌آمید توضیح داد. با افزایش دوز جاذب نیز درصد جذب سولفانیل‌آمید افزایش یافت و جذب در مدت زمان کوتاه‌تری انجام شد که دلیل آن را می‌توان به وجود جایگاه‌های فعال بیشتر نسبت داد. جاذب NAC علاوه بر مقرون‌به‌صرفه بودن دوستدار محیط زیست است و باقی‌مانده این جاذب در محیط هیچ‌گونه آثار مخربی برجای نمی‌گذارد.

تشکر و قدردانی

این تحقیق با حمایت مالی و تجهیزاتی دانشگاه تربیت مدرس انجام شده است.

آموکسی‌سیلین دارای یون $-COO-$ و کربن فعال با بار مثبت در سطح کربن، در pH زیر ۶/۶ برای NAC و زیر ۷/۴ برای SAC بیشترین تمایل جذب وجود داشته است. با وجود این، کاهش حذف آموکسی‌سیلین با افزایش pH به بالای ۶ می‌تواند توسط افزایش یون هیدروکسیل تشکیل‌شده در محلول و سپس رقابت با آنیون $-COO-$ روی مولکول آموکسی‌سیلین برای جذب در محل‌های جذب روی جاذب توجیه شود. [۲۲] همان طور که نتایج نشان داد، با وجود غلظت مساوی از جاذب، با افزایش غلظت سولفانیل‌آمید راندمان جذب کاهش می‌یابد و دلیل این امر را می‌توان وجود جایگاه‌های فعال سطحی محدود در سطح جاذب‌ها دانست؛ زیرا با افزایش غلظت آلاینده، رقابت بر سر جایگاه‌های فعال موجود در سطح جاذب افزایش می‌یابد و در ابتدای واکنش توسط آلاینده اشغال شده و با گذشت زمان می‌بینیم که تغییرات زیادی در راندمان جذب رخ نمی‌دهد.

در توضیح اثر دوز جاذب نیز همان‌طور که از نتایج برمی‌آید، راندمان جذب سولفانیل‌آمید توسط NAC در تمام دوزهای جاذب بیشتر از SAC بوده و میزان جذب در NAC در حدود سه‌برابر SAC است که راندمان جذب بالاتر NAC در مقایسه با SAC را می‌توان به گروه‌های عاملی بیشتر در سطح جاذب و همچنین مساحت سطح بالاتر، وجود حجم روزه بیشتر در NAC و ثابت C بالاتر نسبت داد. در مطالعه موسوی و همکاران [۲۲] که از این جاذب برای حذف آموکسی‌سیلین استفاده کرده بودند، نتایج نشان داد که NAC با غلظت نصف SAC عملکرد بالاتری در حذف آموکسی‌سیلین داشت که همه این نتایج نشان‌دهنده بهتر بودن خصوصیات سطحی جاذب تولیدی NAC در برابر SAC بود. [۲۲] در بررسی ایزوترم جذب سولفانیل‌آمید، همان‌طور که در جدول ۳ نشان داده شد، مقدار R^2 (ضریب تعیین) در ایزوترم لانگمویر بیشتر از ایزوترم فروندلیچ است. مقدار R_L که پارامتر بدون بُعد بود و از معادله لانگمویر استخراج شد، بین ۰ و ۱ بود که نشان می‌داد جذب سولفانیل‌آمید بر روی جاذب مطلوب است. بیشتر بودن ظرفیت جذب NAC نسبت به SAC برای جذب سولفانیل‌آمید می‌تواند با در نظر گرفتن مقدار ثابت C و BET توضیح داده شود. مقدار C نشان‌دهنده شدت برهم‌کنش بین ماده جاذب و جذب‌شونده بود. مقدار ثابت C برای NAC به‌طور چشمگیری بیشتر از SAC بود که برهم‌کنش بیشتر بین مولکول‌های سولفانیل‌آمید با محل‌های جذب روی NAC نسبت به محل‌های جذب روی SAC را نمایان می‌کرد. برهم‌کنش بیشتر بین مولکول‌های سولفانیل‌آمید با NAC در مقایسه با SAC

References

- [1]. Yu T-H, Lin AY-C, Lateef SK, Lin C-F, Yang P-Y. Removal of antibiotics and non-steroidal anti-inflammatory drugs by extended sludge age biological process. *Chemosphere*. 2009; 77(2): 175-81.
- [2]. Tambosi JL, de Sena RF, Favier M, Gebhardt W, José HJ, Schröder HF, et al. Removal of pharmaceutical compounds in membrane bioreactors (MBR) applying submerged membranes. *Desalination*. 2010; 261(1-2): 148-56.
- [3]. Velichkova F, Julcour-Lebigue C, Koumanova B, Delmas H. Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol using iron oxide (nano) particles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2013; 1(4): 1214-22.
- [4]. Ribeiro AR, Nunes OC, Pereira MFR, Silva AMT. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International*. 2015; 75: 33-51.
- [5]. Wang H, Liu Y, Jiang J-Q. Reaction kinetics and oxidation product formation in the degradation of acetaminophen by ferrate (VI). *Chemosphere*. 2016; 155: 583-90.
- [6]. Su C-C, Chang A-T, Bellotindos LM, Lu M-C. Degradation of acetaminophen by Fenton and electro-Fenton processes in aerator reactor. *Separation and Purification Technology*. 2012; 99: 8-13.
- [7]. Fan H, Li J, Zhang L, Feng L. Contribution of sludge adsorption and biodegradation to the removal of five pharmaceuticals in a submerged membrane bioreactor. *Biochemical Engineering Journal*. 2014; 88: 101-7.
- [8]. Dong S, Pi Y, Li Q, Hu L, Li Y, Han X, et al. Solar photocatalytic degradation of sulfanilamide by BiOCl/reduced graphene oxide nanocomposites: Mechanism and degradation pathways. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016; 663:1-9.
- [9]. Khankhasaeva ST, Dambueva DV, Dashinamzhilova ET, Gil A, Vicente MA, Timofeeva MN. Fenton degradation of sulfanilamide in the presence of Al, Fe-pillared clay: Catalytic behavior and identification of the intermediates. *Journal of Hazardous Materials*. 2015; 293: 21-9.
- [10]. El-Ghenemy A, Oturan N, Oturan MA, Garrido JA, Cabot PL, Centellas F, et al. Comparative electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton degradation of the antibiotic sulfanilamide using a stirred BDD/air-diffusion tank reactor. *Chemical Engineering Journal*. 2013; 234: 115-23.
- [11]. Wang P, Zhou T, Wang R, Lim T-T. Carbon-sensitized and nitrogen-doped TiO₂ for photocatalytic degradation of sulfanilamide under visible-light irradiation. *Water Research*. 2011; 45(16): 5015-26.
- [12]. El-Ghenemy A, Cabot PL, Centellas F, Garrido JA, Rodríguez RM, Arias C, et al. Mineralization of sulfanilamide by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton in a pre-pilot plant with a Pt/air-diffusion cell. *Chemosphere*. 2013; 91(9):1324-31.
- [13]. El-Ghenemy A, Garrido JA, Rodríguez RM, Cabot PL, Centellas F, Arias C, et al. Degradation of sulfanilamide in acidic medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2013; 689:149-57.
- [14]. Otero R, Esquivel D, Ulibarri MA, Romero-Salguero FJ, Van Der Voort P, Fernández JM. Mesoporous phenolic resin and mesoporous carbon for the removal of S-Metolachlor and Bentazon herbicides. *Chemical Engineering Journal*. 2014; 251: 92-101.
- [15]. Braschi I, Blasioli S, Gigli L, Gessa CE, Alberti A, Martucci A. Removal of sulfonamide antibiotics from water: Evidence of adsorption into an organophilic zeolite Y by its structural modifications. *Journal of Hazardous Materials*. 2010; 178(1-3): 218-25.
- [16]. Braschi I, Blasioli S, Buscaroli E, Montecchio D, Martucci A. Physicochemical regeneration of high silica zeolite Y used to clean-up water polluted with sulfonamide antibiotics. *Journal of Environmental Sciences*. 2016; 43: 302-12.
- [17]. Zhao H, Liu X, Cao Z, Zhan Y, Shi X, Yang Y, et al. Adsorption behavior and mechanism of chloramphenicols, sulfonamides, and non-antibiotic pharmaceuticals on multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*. 2016; 45: 235-310.
- [18]. Ji Y-x, Wang F-h, Duan L-c, Zhang F, Gong X-d. Effect of temperature on the adsorption of sulfanilamide onto aluminum oxide and its molecular dynamics simulations. *Applied Surface Science*. 2013; 285, Part B: 403-8.
- [19]. Al-Khateeb LA, Almotiry S, Salam MA. Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets. *Chemical Engineering Journal*. 2014; 248: 191-9.
- [20]. Rakić V, Rac V, Krmar M, Otman O, Auroux A. The adsorption of pharmaceutically active compounds from aqueous solutions onto activated carbons. *Journal of Hazardous Materials*. 2015; 282:141-9.
- [21]. Moussavi G, Alahabadi A, Yaghmaeian K. Investigating the potential of carbon activated with NH₄Cl for catalyzing the degradation and mineralization of antibiotics in ozonation process. *Chemical Engineering Research and Design*. 2015; 97: 91-9.
- [22]. 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.
- [23]. Moussavi G, Hosseini H, Alahabadi A. The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH₄Cl-induced activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. 2013; 172: 214-9.
- [24]. Alahabadi A, Hosseini-Bandegharai A, Moussavi G, Amin B, Rastegar A, Karimi-Sani H, et al. Comparing adsorption properties of NH₄Cl-modified activated carbon towards chlortetracycline antibiotic with those of commercial activated carbon. *Journal of Molecular Liquids*. 2017; 232(Supplement C): 367-81.
- [25]. Plüss-Suard C, Pannatier A, Kronenberg A, Mühlemann K, Zanetti G. Hospital antibiotic consumption in Switzerland: comparison of a multicultural country with Europe. *Journal of Hospital Infection*. 2011; 79(2): 166-71.
- [26]. Sawyer C, McCarty P. *Chemistry for environmental engineers*. New York Mc Graw-Hill Book Company. 1978.
- [27]. Bajpai A, Rajpoot M, Mishra D. Studies on the correlation between structure and adsorption of sulfonamide compounds. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2000;168(3):193-205.
- [28]. Kurwadkar ST, Adams CD, Meyer MT, Kolpin DW. Comparative mobility of sulfonamides and bromide tracer in three soils. *Journal of environmental management*. 2011; 92(7): 187.
- [29]. Putra EK, Pranowo R, Sunarso J, Indraswati N, Ismadi S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Research*. 2009; 43(9): 2419-30.
- [30]. Liu Y. New insights into pseudo-second-order kinetic equation for adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008; 320(1): 275-8.

- [31]. Salman J, Njoku V, Hameed B. Bentazon and carbofuran adsorption onto date seed activated carbon: kinetics and equilibrium. *Chemical engineering journal*. 2011; 173(2): 361-8.
- [32]. Shaarani F, Hameed B. Ammonia-modified activated carbon for the adsorption of 2, 4-dichlorophenol. *Chemical engineering journal*. 2011; 169(1): 180-5.
- [33]. Rameshraj D, Srivastava VC, Kushwaha JP, Mall ID. Quinoline adsorption onto granular activated carbon and bagasse fly ash. *Chemical Engineering Journal*. 2012; 181: 343-51.

Investigating the Performance of Carbon Activated with Ammonium Solution in the Removal of Sulfanilamide from the Contaminated Water

Parisa Baratpour¹, Gholamreza Moussavi^{2*}, Ahmad alahabadi³,
Sakine Shekoohiyan⁴

1. MSc, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
2. Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
3. Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran
4. Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Abstract

Introduction: The industrial development and population growth resulted in releasing the emerging contaminants into the natural water resources. Therefore, in this study the adsorption potential of NH₄Cl-induced activated carbon (NAC) was investigated to remove antibiotic sulfanilamide from the contaminated water.

Methods: The effect of operational conditions including solution pH, NAC concentration, sulfanilamide initial concentration and contact time on the adsorption performance was studied.

Results: NAC and SAC had specific surface area of 1029 and 1024 m²/g, and mean pore volume of 2.64 and 2.23 nm, respectively. With increasing the NAC concentration to 1 g/L, sulfanilamide adsorption efficiency increased to 84.4% within 40 min. Then the adsorption slightly increased with the increase in the contact time to 120 min and reached to its maximum level of 99.2%. The maximum adsorption percentage of sulfanilamide onto SAC under similar conditions reached to 49.2%. The kinetics analysis showed that experimental adsorption data for both NAC and SAC were best fitted to the pseudo-second-order model. The maximum adsorption capacity of sulfanilamide onto NAC and SAC, calculated by the Langmuir model, was 238.1 and 87.7 mg/g, respectively.

Conclusion: Generally, the findings of the present study showed that NAC was an efficient adsorbent with high removal efficiency for eliminating the antibiotics from the contaminated water streams.

Received: 2017/02/14

Accepted: 2018/11/22

Keywords: Antibiotic, Sulfanilamide, Contaminated Water, Adsorption, Modified Activated Carbon.