

Evaluation of the Efficacy of Modified Activated Carbon for the Removal of Penicillin G from Aqueous Solutions

Reza Hekmatshoar¹, Shahrzad Khoramnejadian^{2*}, Ahamd Allahabadi³, Mohammad Hossien Saghi⁴

1. Ph.D Student, Department of environment, Damavand branch, Islamic Azad University, Damavand, Iran
2. Assistant Professor, Department of environment, Damavand branch, Islamic Azad University, Damavand, Iran
3. Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran
4. Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran

Received: 2020/07/19

Accepted: 2020/08/03

Abstract

Introduction: Penicillin G (PG) is one of the most widely antibiotics used around the world. The release of PG in an aqueous solution leads to contamination of water resources. This study aimed to determine the efficiency of modified Eskanbil activated carbon for the removal of PG from aqueous solutions. The NH_4Cl -induced activated carbon was synthesized by a simple method and used for the degradation of PG in contaminated water.

Materials and Methods: Activated carbon was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Field emission scanning electron microscopy (FESEM), and Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area analysis. The influence of important parameters including solution pH, contact time, and initial PG concentration, and dosage of adsorbent was examined on the efficiency of EAC in degradation of penicillin G in aqueous solution.

Results: The synthesized carbon was characterized. The BET results indicated that the surface area of the Activated Carbon catalyst was $1473 \text{ m}^2/\text{g}$. The maximum PG adsorption onto EAC was observed at the pH of 6. The PG removal of 33% at an EAC concentration of 0.1 g/L increased to 99.98% at an activated carbon concentration of 0.5 g/L. The isotherm and kinetic studies of PG removal by EAC showed that the Freundlich model ($R^2 > 0.995$) and the pseudo-second-order ($R^2 > 0.983$) equation represented the best fit with the adsorption data.

Conclusion: EAC is recommended as a suitable and cost-efficient adsorbent for removing poisons, pharmaceuticals, and other emerging contaminants from water resources.

***Corresponding Author:** Shahrzad Khoramnejadian

Address: Assistant Professor, Department of environment, Damavand branch, Islamic Azad University, Damavand, Iran

Tel: 09123759822

E-mail:

khoramnejad@damavandiau.ac.ir

Keywords: Eskanbil activated carbon, Penicillin G, Contaminated water

How to cite this article: Hekmatshoar R, Khoramnejadian S., Allahabadi A., Saghi M.S. Evaluation of the Efficacy of Modified Activated Carbon for the Removal of Penicillin G from Aqueous Solutions, Journal of Sabzevar University of Medical Sciences, 2021; 28(4):533-544.

Introduction

In recent years, drug use has expanded due to the high prevalence of diseases, advances in science, and the expansion of the pharmaceutical industry. As a bacteriostatic agent, penicillin is used to destroy infectious bacteria. B-Lactams account for more than 65% of antibiotics used worldwide, among which the amoxicillin group is the most widely used antibiotics. β -lactams groups (penicillin, amoxicillin, and ampicillin) account for 32.6% of the total antibiotics consumed in Iran. Considering large quantities of antibiotics consumed, the increased concentration of these pharmaceuticals in water has reduced the water quality. Penicillin G (PG) is one of the most widely antibiotics used around the world. The release of PG in an aqueous solution leads to contamination of water resources. This study aimed to determine the efficiency of modified Eskanbil activated carbon for the removal of PG from aqueous solutions. The NH_4Cl -induced activated carbon was synthesized by a simple method and used for the degradation of PG in contaminated water.

The aim of this study was to prepare carbon with suitable adsorption capacity from native plants, which was prepared from Eskanbil wood and modified with ammonium chloride, and then the effectiveness of this adsorbent in removing penicillin antibiotics was investigated.

Methodology

This study is a batch adsorption method study. After preparing activated carbon and optimizing it, different variables affecting the adsorption of penicillin G by carbon from Eskanbil wood were tested. The resulting biochar's were granulated by carbon sieves 16-20 and turned into carbon granules. The resulting granules were impregnated with NH_4Cl to increase the carbon porosity and, of course, the adsorption capacity during ammonium explosion activation. The ratio of four to ammonium chloride was 1 to 10% by weight and the mixing operation was performed for 6 hours. After carbon preparation, pH_{ZPC} tests, pore size, specific surface area, surface active groups and its morphology were performed. Specific surface area and pore size were calculated by adsorption and desorption of BET test. Surface active groups by infrared spectroscopy test. (FTIR) and carbon morphology were identified by scanning electron

microscopy scanning. The influence of important parameters including solution pH, Contact time, and initial PG concentration, and dosage of adsorbent was examined on the efficiency of EAC in degradation of penicillin G in aqueous solution. Penicillin G was calculated by the (KNAUER, Germany) HPLC column with C_{18} column with UV detector at 290 nm.

The removal efficiency of penicillin G in each experiment was calculated from the following formula:

$$\text{Percentage removal of penicillin} = \frac{P_0 - P_t}{P_0} \times 100 \quad (1)$$

Where P_0 represents the initial concentration of penicillin G and P_t is the penicillin concentration after mixing with Eskanbil wood.

Result

Carbon prepared at different concentrations of NH_4Cl showed that carbon prepared at a concentration of 2% by weight had a better removal rate than other concentrations of ammonium chloride for both carbons and concentrations less than or more than 2%. Ammonium chloride had a lower removal percentage. The results of the specific surface test showed that Eskanbil carbon has a specific surface area of 1473 square meters per gram, and the average diameter of the holes is 2.19 nm. Calculation of pH_{ZPC} of the above carbons showed that Eskanbil carbon has a pH of 7.5. The FTIR spectrum of carbon from Eskanbil wood shows that this carbon has an adsorption in the wavelength range of 13430 to 875 cm^{-1} and a maximum adsorption in the wavelength of 13430 cm^{-1} , which means that the above carbon has OH bands and a hydroxyl group in This is the wave. The best result was obtained in pH of 6 for 50 mg/L penicillin G solution mixed with 0.01 mg/L synthesized activated carbon for 12 min, that leading to a removal efficiency of PG > 99%.

The interesting thing about the carbon produced is that this carbon has a great effect on pH and has different removal percentages at different pHs and has the best performance in the pH range of 6 and has lower removal efficiencies at lower and higher pHs. So that at pH 4, this carbon has 25% removal and with increasing pH to 6%, the removal increases to 99%.

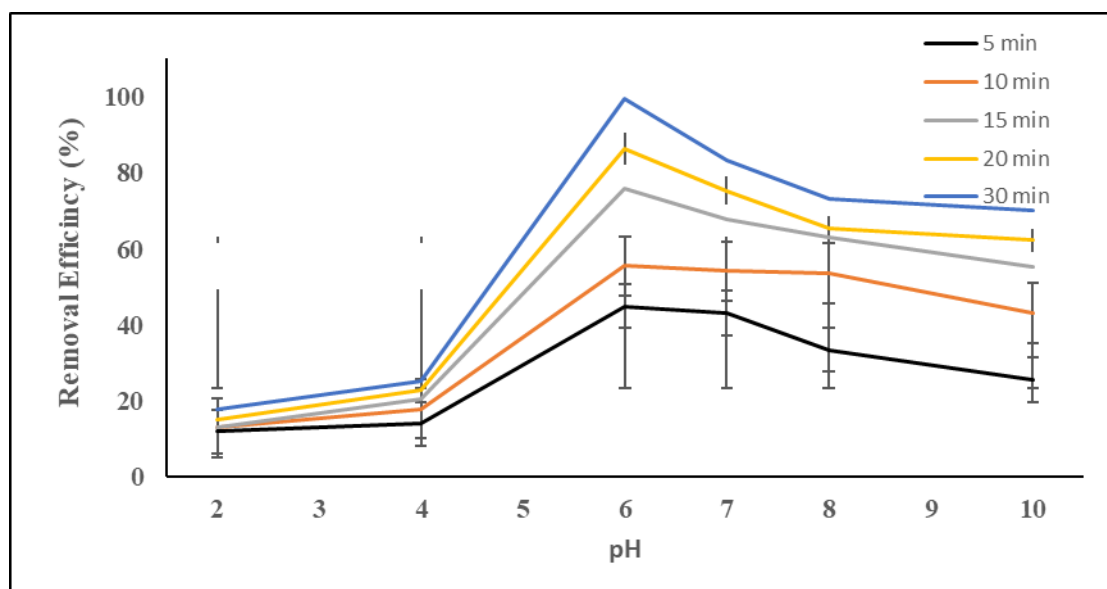


Figure 1. Effect of pH on antibiotic removal by modified activated carbon

The maximum PG adsorption onto EAC was observed at the pH of 6. The PG removal of 33% at an EAC concentration of 0.1 g/L increased to 99.98% at an activated carbon concentration of 0.5 g/L.

Evaluation of the effect of contact time and concentration of penicillin G: To evaluate the effect of contact time and concentration of penicillin G, three concentrations of 25, 50 and 100 mg/l penicillin G were used during mixing times of 5 to 40 minutes, carbon concentration of 0.01 gr/l and pH=6. The removal percentage increases with increasing contact time at all three concentrations, so that at a concentration of 25 mg / l penicillin G, when the contact time increases from 5 to 20 minutes, the removal percentage increases from 81% to 100% by carbon Escanbil. The concentration of penicillin G is also one of the effective factors in the removal percentage, so that in 20 minutes, when the concentration of penicillin G increases from 25 to 100 mg per liter, the removal percentage of carbon decreases from 100% to 56%.

Effect of adsorbent concentration: The effect of concentration of 0.1 to 0.8 g/l of Escanbil carbon in 50 mg/l solution of penicillin G during mixing for 10 minutes and optimal pH. The removal of penicillin G At a concentration of 0.1 g / l Escanbil 43% and with increasing concentration to 0.2 g/l the removal percentage reaches 91.18%. 0 g / l.

The isotherm and kinetic studies of PG removal by EAC showed that the Freundlich model

($R^2 > 0.99$) and the pseudo-second-order ($R^2 > 0.99$) equation represented the best fit with the adsorption data.

Discussion

The results of the effect of pH on the removal of penicillin G showed that the carbon level of Escanbil has a positive charge at acidic pHs and below pH_{ZPC} , and penicillin G is cationic at acidic pHs, which causes the carbon surface to be repelled at acidic pHs. And the removal percentage is low at low pH and with increasing pH both the positive charge state of penicillin G decreases and the positive charge of carbon decreases and around the neutral the percentage of carbon removal increases with increasing pH above pH_{ZPC} negative charge carbon Penicillin G also has a molecular state and the adsorption of penicillin G on carbon is due to the van der Waals force between penicillin G and the surfactants on carbon, which seems to be reduced in the case of scanbil carbon and the removal rate decreases.

As can be seen in the graph of the effect of carbon concentration on the removal of penicillin G, with increasing carbon concentration, the percentage of removal of penicillin G has increased.) The increase in removal efficiency with increasing adsorbent concentration is related to the increase in active sites available for adsorption at a constant concentration of penicillin G. The reason for the high carbon uptake potential of modified

carbon compared to other carbons can be related to the fact that more surfactants are active and also their number is high, especially carboxyl and hydroxyl groups. Also, the high specific carbon level of compared to other adsorption studies can be one of the reasons for the high adsorption power of carbon. Increasing the initial concentration of penicillin G and contact time showed that with increasing the concentration of penicillin G, we will increase the transfer force, but due to the occupation of carbon adsorption sites at high concentrations of penicillin G, the removal efficiency decreases. As the mixing time of the collision between the molecules of penicillin G and carbon increases, the removal efficiency increases, but it is noteworthy that in all concentrations compared to similar studies, carbon scavenble has a high adsorption rate and more than 50% adsorption capacity in 5 The first minute is completed and in 20 minutes Escanbil carbon is removed to 85.8%, while in the study by Vona et al., The removal of penicillin G from contaminated water by waste activated carbon was removed to 87.5% in 75 minutes. Rapid adsorption of penicillin G on carbon indicates high surface mass transfer, which is affected by the availability of adsorption sites on the adsorbent, as well as the high and rapid interactions of penicillin G molecules with the adsorbent surface.

Examination of the results of penicillin G adsorption equilibrium tests and its isotherm model on the above carbon shows that the decrease in the adsorption efficiency of penicillin G on Escanbil carbon with increasing its concentration is related to the restriction of adsorption sites on carbon for more penicillin molecules. G is in solution, but increasing the adsorption capacity by increasing the concentration of penicillin G in solution in the

presence of a constant amount of adsorbent is related to increasing the mass transfer of penicillin G molecules in higher concentrations, which increases the adsorption capacity. Others agree. For example, in Mousavi et al.'s research on the absorption of amoxicillin on pomegranate wood adsorbent, similar results were obtained, but the adsorption capacity of pomegranate carbon in the absorption of amoxicillin was 425 mg / g, which is much less than penicillin G. This indicates that Escanbil carbon has a high capacity to absorb penicillin G. This is due to the presence of a specific surface and more active surface groups of Escanbil carbon than other carbons.

Conclusions

Carbon in penicillin G adsorption follows Freundlich isotherm, the adsorption of pollutants on carbons is multilayered. The points where the adsorption takes place in India do not have the same conditions. Due to its high adsorption status, it has high porosity, density and type of surfactants on their surface. Economics is recommended to remove toxins and drugs and other emerging contaminants from water sources.

Acknowledgment

This article is the result of research part of the research plan approved by the Research Council of Sabzevar University of Medical Sciences, which has been approved with the ethics code IR.MEDSAB.REC.1397.129.

Conflict of Interest

There is not any conflict of interest in this manuscript.

بررسی کارایی کربن فعال اصلاح شده در حذف آنتی‌بیوتیک پنی‌سیلین G از محلول‌های آبی

رضا حکمت‌شعار^۱، شهرزاد خرم‌نژادیان*^۲، احمد اله‌آبادی^۳، محمدحسین ساقی^۴

۱. دانشجوی دکتری آلودگی محیط‌زیست دانشگاه آزاد اسلامی دماوند، دماوند، ایران
۲. استادیار گروه محیط‌زیست دانشگاه آزاد اسلامی دماوند، دماوند، ایران
۳. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران
۴. استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۵/۱۳

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۴/۲۹

چکیده

زمینه و هدف: پنی‌سیلین G یکی آنتی‌بیوتیک‌های پرمصرف در کل جهان می‌باشد. انتشار پنی‌سیلین G به مایع آبی می‌تواند منجر به آلودگی این منابع شود. در این مطالعه، کارایی کربن فعال تولید شده از اسکنبیل و اصلاح شده با کلرید آمونیوم برای تجزیه پنی‌سیلین G از محلول‌های آبی مطالعه شده است.

مواد و روش‌ها: مشخصات کربن فعال تولیدی با استفاده از FTIR، FESEM، BET بررسی شد. چهار پارامتر اصلی pH، زمان ماند، دوز جاذب و غلظت آلاینده در این مطالعه به‌عنوان متغیر در حذف پنی‌سیلین از محلول‌های آبی با استفاده از کربن تولیدی از اسکنبیل در نظر گرفته شدند.

یافته‌ها: آنالیز مشخصات کربن فعال سنتزی نشان داد که کربن فعال دارای سطح ویژه $1473 \text{ m}^2/\text{g}$ و اندازه منافذ $0.81 \text{ cm}^3/\text{g}$ می‌باشد. بیشترین حذف پنی‌سیلین G در pH برابر ۶ اتفاق افتاد. میزان حذف پنی‌سیلین G در غلظت 0.1 گرم در لیتر ۳۳ درصد بود که با افزایش دوز جاذب به 0.5 گرم در لیتر به $99/98$ درصد رسید. مطالعه ایزوترم نشان داد که حذف پنی‌سیلین G با استفاده از کربن فعال از مدل فروندلیچ تبعیت می‌کند ($R^2 > 0.995$). سنتتیک واکنش نیز از سنتتیک شبه درجه اول تبعیت می‌کند ($R^2 > 0.983$).

نتیجه‌گیری: کربن فعال اصلاح شده با کلرید آمونیوم می‌تواند جاذب ارزان و مناسب برای حذف ترکیبات دارویی و سایر آلاینده‌های نوظهور از منابع آبی باشد.

* نویسنده مسئول: شهرزاد خرم‌نژادیان

نشانی: دماوند، میدان معلم، مجتمع دانشگاه آزاد اسلامی، دانشکده فنی و مهندسی، گروه آموزشی محیط‌زیست، کدپستی:

۳۹۷۱۸-۷۸۹۱۱

تلفن: ۰۹۳۵۷۹۷۰۹۷۸

رایانامه:

khoramnejad@damavan
diau.ac.ir

شناسه ORCID:

0000-0002-9637-9988

شناسه ORCID نویسنده اول:

0000-0001-8387-5280

کلیدواژه‌ها:

کربن فعال اسکنبیل، پنی‌سیلین G، محلول‌های آبی

۱. مقدمه

متوسط داروهای تجویز شده در هر نسخه $6/3$ قلم می‌باشد، در حالی که میانگین جهانی آن دو قلم در هر نسخه است (۳). از این میان آنتی‌بیوتیک‌ها پرمصرف‌ترین دارو می‌باشند که باعث ریشه‌کنی و توقف رشد میکروارگانیسم‌ها می‌شوند (۴). طبق برآورد سازمان بهداشت جهانی روزانه 7700 کیلوگرم آنتی‌بیوتیک در سراسر جهان تولید می‌گردد که 57 درصد این تولیدات توسط انسان‌ها و مابقی برای مقاصد دامپزشکی مصرف می‌گردد (۵). در ایران نیز از نظر ویتال مصرفی دارو، آنتی‌بیوتیک‌ها پرمصرف‌ترین گروه دارویی کشور هستند؛ به طوری که حدود 15 درصد کل

در سال‌های اخیر، مصرف دارو و دسترسی مردم به انواع داروها به دلیل گسترش بیماری‌ها، پیشرفت علوم پزشکی، داروسازی و پوشش درمانی در جهان افزایش یافته است. ایران یکی از بزرگ‌ترین کشورهای مصرف‌کننده دارو در جهان می‌باشد (۱)؛ به طوری که از لحاظ مصرف دارو جزو 20 کشور نخست جهان به‌شمار می‌رود و در آسیا پس از چین مقام دوم را در مصرف دارو دارد (۲). طبق آمار رسمی وزارت بهداشت در حال حاضر تعداد

توسط کربن حاصل از چوب اسکنبیل آزمایش شد که روش تهیه کربن و آزمایش‌های جذب در ذیل آمده است:

تهیه مواد: پنی‌سیلین G با درجه خلوص ۹۹ درصد از شرکت SIGMA خریداری گردید و با حل کردن ۱ گرم آن در یک لیتر آب مقطر محلول استوک یک گرم در لیتر آن تهیه گردید. اسید سولفوریک و سود مصرفی برای تنظیم pH از نوع آزمایشگاهی بود. **تهیه و خواص کربن فعال:** چوب درخت کویری اسکنبیل با نام علمی *Calligonum comosum* از شن‌زارهای اطراف شهرستان سبزوار تهیه و در هوای آزاد خشک گردید و سپس قطعه‌قطعه و به‌عنوان ماده اولیه کربن فعال استفاده شد. ابتدا پوست این قطعات کنده شد و در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت گاز نیتروژن به مدت ۲ ساعت تبدیل به بیوچار گردید. بیوچارهای حاصله توسط الک‌هایی بامش ۱۶-۲۰ دانه‌بندی و به گرانول کربن تبدیل شدند. گرانول‌های حاصله به NH_4Cl آغشته گردیدند تا در زمان فعال‌سازی انفجار آمونیوم، سبب افزایش خلل و فرج کربن و بالطبع افزایش ظرفیت جذب گردد. نسبت چار به کلرید آمونیوم ۱ تا ۱۰ درصد وزنی بود و عمل اختلاط به مدت ۶ ساعت انجام شد. سپس محلول صاف و گرانول‌ها در هوای آزاد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. سپس در محیط تحت خلأ در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد بیوچارهای فوق فعال‌سازی گردیدند (۱۴). کربن‌های فعال حاصله ابتدا آزمایش شدند تا بهترین نسبت وزنی کلرید آمونیوم مشخص گردد. در این آزمایش اولیه ۰/۱ گرم از کربن‌های حاصل از نسبت‌های وزنی با ۵۰ سی‌سی محلول با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر پنی‌سیلین G در مدت ۱۵ دقیقه اختلاط و راندمان حذف پنی‌سیلین G محاسبه و بهترین درصد وزنی NH_4Cl محاسبه گردید. پس از تهیه کربن، آزمایش‌های pHZPC، اندازه خلل و فرج، سطح مخصوص، گروه‌های فعال سطحی و مورفولوژی آن انجام شد. آزمایش pHZPC پس از اختلاط ۱۲ ساعته ۰/۱ گرم کربن در PHهای ۲ تا ۱۲ و سپس صاف کردن و سنجش pH نهایی پس از اختلاط، PHZPC کربن به‌دست آمد که در این pH کربن دارای شارژ صفر می‌باشد. سطح مخصوص و اندازه خلل و فرج توسط جذب و واجذب از تو آزمایش BET محاسبه گردید. گروه‌های فعال سطحی توسط آزمایش طیف‌سنج مادون قرمز (FTIR) در محدوده تابش 1-cm تا ۴۰۰۰ تا ۴۰۰ مشخص و مورفولوژی کربن توسط اسکن میکروسکوپ الکترونی روبشی شناسایی شد.

آزمایش‌های جذب: پس از تهیه بهترین کربن فعال حاصل از بیوچار اسکنبیل، آزمایش‌های جذب در یک سیستم بسته انجام گردید. در هر آزمایش ۵۰ سی‌سی از محلول پنی‌سیلین G در غلظت‌های ۰/۴-۰/۱ گرم در لیتر کربن، pH برابر ۲ تا ۸، زمان‌های تماس ۵ تا ۵۰ دقیقه و غلظت‌های ۱۰، ۲۵ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر

داروهای مصرفی کشور را تشکیل می‌دهند (۲). از آنجاکه بیش از ۶۵ درصد آنتی‌بیوتیک‌های مصرفی جهان را گروه بتالاکتام‌ها تشکیل می‌دهند (۶). در ایران نیز ۳۲/۶ درصد مصرف آنتی‌بیوتیک‌ها به گروه بتالاکتام‌ها (پنی‌سیلین، آموکسی‌سیلین و آمپی‌سیلین) تعلق دارد (۷). پنی‌سیلین به‌عنوان یک باکتریواستاتیک برای از بین بردن باکتری‌های عفونی استفاده می‌گردد؛ بنابراین به دلیل مصرف بالای آنتی‌بیوتیک‌ها غلظت آن‌ها در منابع آبی افزایش می‌یابد و سبب کاهش کیفیت آب می‌گردد (۱۰)؛ به طوری که مطالعات متعددی در دسترس است که غلظت آنتی‌بیوتیک‌ها را در محیط‌های آبی سطحی و زیرزمینی از ۱۰۰-۱ میکروگرم بر لیتر را تأیید می‌کند. تماس طولانی‌مدت با غلظت کم از آنتی‌بیوتیک‌ها باعث گسترش باکتری‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک‌ها و ایجاد عوارض پیش‌بینی‌نشده بر انسان و حیوانات را می‌توان نام برد (۹-۱۴). به دلیل حفظ بهداشت آب و حفاظت انسان در برابر عوارض بهداشتی شدید ناشی از آنتی‌بیوتیک‌ها این ترکیبات باید به روش مؤثر و مناسب از منابع آب حذف شوند. لذا لزوم یافتن روش مناسب تصفیه با کارایی، راندمان بالا و قابل اجرا به‌منظور حذف این مواد دارویی، ضروری است؛ زیرا مطالعات اخیر نشان داده‌اند که روش‌های بیولوژیکی متداول برای حذف آنتی‌بیوتیک کارایی کمتر دارند؛ به‌گونه‌ای که این میزان حذف، حدود ۲۰-۱۰ درصد می‌باشد (۶)، درحالی‌که این ترکیبات نوپدید در آب نیاز به حذف کامل دارند و لذا باید روش‌های نوین برای حذف آنها استفاده شود (۱۵). این روش‌ها شامل جذب سطحی، اکسیداسیون شیمیایی، ممبران فیلتر و اسمز معکوس می‌باشند (۴، ۱۶، ۱۷). یکی از مؤثرترین این روش‌های نوین برای حذف آلاینده‌های مقام و نوپدید در آب، استفاده از فرایندهای جذب سطحی می‌باشد. جذب کربن فعال در بین روش‌های تصفیه پیشرفته آب و فاضلاب، یک تکنولوژی ارزان‌قیمت است که می‌تواند با هزینه پایینی آلودگی‌ها را حذف کند (۱۹، ۱۸). هدف از انجام این مطالعه، تهیه کربنی با ظرفیت جذب مناسب از گیاهان بومی می‌باشد که از چوب درخت اسکنبیل تهیه و با استفاده از آمونیوم کلراید اصلاح شده است و سپس کارایی این جاذب در حذف آنتی‌بیوتیک پنی‌سیلین مورد بررسی قرار گرفته است.

۲. مواد و روش‌ها

این پژوهش حاصل بخشی از طرح پژوهشی مصوب شورای پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی سبزوار با کد اخلاق IR.MEDSAB.REC.1397.129 می‌باشد. این پژوهش یک مطالعه جذب به روش ناپیوسته است که پس از تهیه کربن فعال و بهینه‌سازی آن، متغیرهای مختلف مؤثر در جذب پنی‌سیلین G

میلی گرم در لیتر محلول پنی سیلین G به دستگاه HPLC منحنی استاندارد آن با توجه به سطح زیر پیک هر غلظت ترسیم و R2 آن محاسبه گردید (۲۰،۹). pH نمونه‌ها با استفاده از pH متر شرکت هچ، اندازه‌گیری شد.

۳. یافته‌ها

نتایج خواص کربن: کربن‌های تهیه شده در غلظت‌های مختلف NH4CL (صفر تا ۱۰ درصد وزنی) نشان داد که کربن تهیه شده در غلظت ۲ درصد وزنی نسبت به سایر غلظت‌های کلرید آمونیوم در مورد هر دو کربن، درصد حذف بهتری را داراست و غلظت‌های کمتر و بیشتر از ۲ درصد کلرید آمونیوم، درصد حذف کمتری را داشتند. نتایج حاصل از آزمایش سطح مخصوص نشان داد که کربن اسکنیل دارای سطح ویژه ۱۴۷۳ مترمربع بر گرم، حجم روزنه‌ها ۰/۸۱ سانتی متر مکعب بر گرم و قطر متوسط روزنه‌ها ۲/۱۹ نانومتر می‌باشد. محاسبه pH_{zpc} کربن‌های فوق نشان داد که کربن اسکنیل دارای pH = ۷/۵ می‌باشد.

اسپکترام FTIR کربن حاصل از چوب اسکنیل در نمودار ۱ نشان می‌دهد که این کربن دارای جذب در عدد موج ۳۴۳۰ cm⁻¹ تا ۸۷۵ می‌باشد و ماگزیم جذب در موج ۳۴۳۰ cm⁻¹ است و این بدان معنی است که کربن فوق، باندهای o-H و گروه هیدروکسیل در این موج دارد، همچنین باندهای مشاهده شده در موج ۲۹۲۴۱ cm⁻¹ نشان دهنده باند C-H در گروه متیل است. وجود موج ۱۷۰۷۱ cm⁻¹ نشان دهنده باند C=O در اسید کربوکسیلیک و جذب موج مشاهده شده در ۱۶۲۸ cm⁻¹ نشان دهنده گروه‌های آمید است.

پنی سیلین G و دمای ۱۰ تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه مخلوط و سپس نمونه‌ها توسط فیلتر پلی‌آمید ۰/۴۵ میکرومتر توسط پمپ خلأ صاف و پنی سیلین G باقی‌مانده توسط دستگاه HPLC اندازه‌گیری شد و راندمان حذف آتراین براساس فرمول زیر در هر آزمایش محاسبه گردید.

فرمول ۱-۱

$$100 * \frac{p_0 - p_t}{p_0} = \text{راندمان حذف پنی سیلین } \%$$

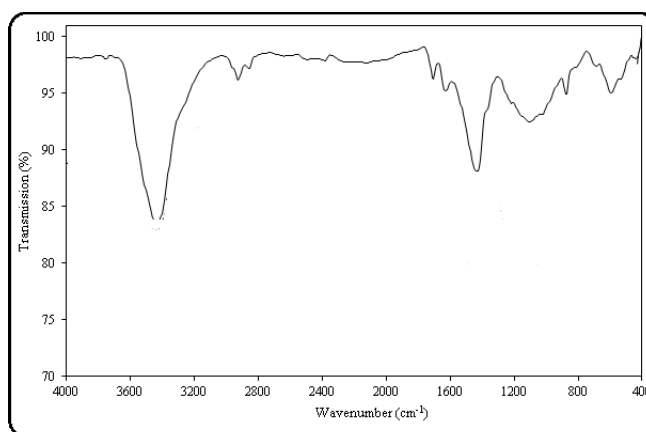
در این فرمول P₀ غلظت اولیه پنی سیلین G، P_t غلظت پنی سیلین G پس از اختلاط با کربن می‌باشد. به منظور محاسبه ظرفیت جذب کربن فعال تهیه شده، آزمایش تعادل جذب انجام شد؛ به طوری که ۵۰ سی سی از محلول‌های ۲۵ و ۵۰ و ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم در لیتر پنی سیلین G تهیه و در هر کدام ۰/۰۱ گرم کربن فعال افزوده و در pH بهینه به مدت ۶ ساعت اختلاط انجام و نمونه‌ها صاف گردید و غلظت پنی سیلین باقی‌مانده سنجش و سپس طبق فرمول ۱-۱ راندمان حذف پنی سیلین محاسبه شد و پس از آن توسط فرمول ۲-۱ ظرفیت جذب به دست آمد.

فرمول ۲-۱

$$\frac{p_0 - p_t}{Mads} = \text{ظرفیت جذب } \text{mg/g}$$

پس از محاسبه ظرفیت جذب، توسط معادلات فروندلیچ و لانگمویر ایزوترم‌های جذب در این پژوهش محاسبه گردید (۱۴).

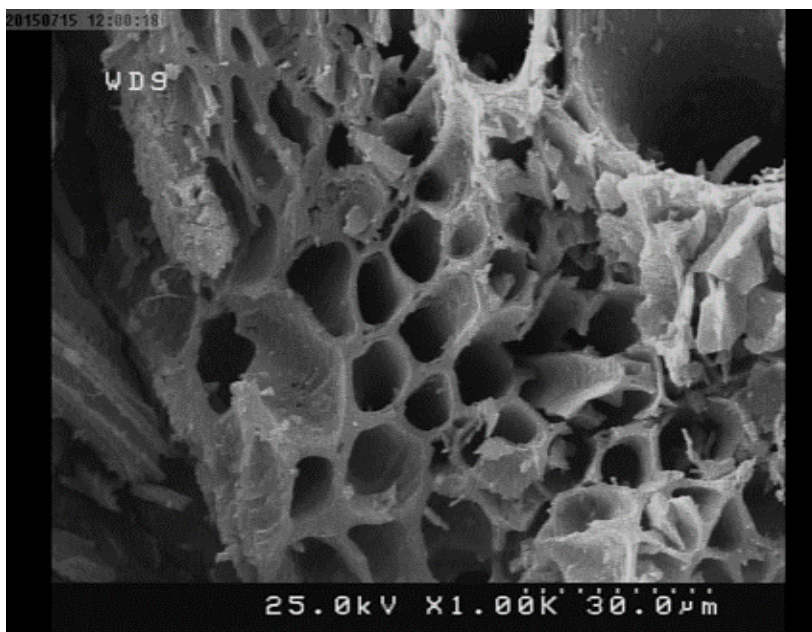
سنجش پنی سیلین G: پنی سیلین G توسط دستگاه HPLC مدل کنورآلمان با ستون C18 با ابعاد ۲۵ × ۴/۶ × ۵ میلی متر با دکتور UV در طول موج ۲۹۰ نانومتر با تزریق غلظت‌های ۵ تا ۴۰



نمودار ۱. FTIR کربن سنتز شده و اصلاح شده حاصل از اسکنیل

مخصوص بالای این دو کربن به علت همین خلل و فرج زیاد و صاف و موازی قرار گرفتن مولکول‌های کربن فوق است.

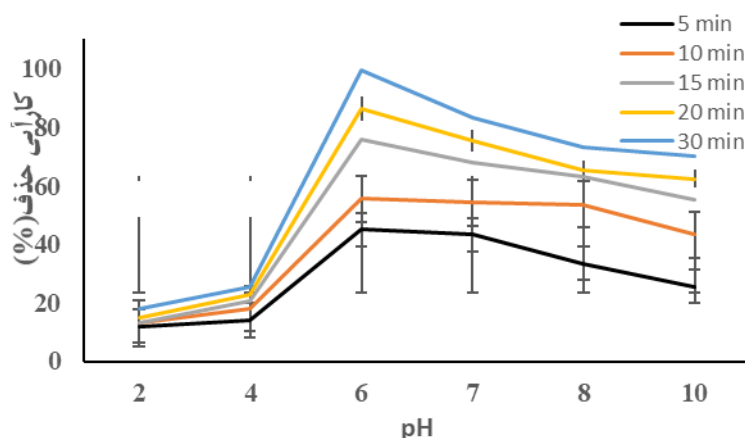
شکل ۱ نشان دهنده اسکن میکروسکوپ الکترونی کربن می‌باشد که نمودار ۱ نشان دهنده لوله‌های موازی و مشابه در ساختمان کربن حاصل از چوب اسکنیل می‌باشد که احتمالاً سطح



شکل ۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی کربن اسکنبیل

قابل توجه اینکه این کربن تأثیرپذیری بسیاری از pH دارد و در pHهای متفاوت درصد حذف مختلفی دارد و در محدوده pH برابر ۶ دارای بهترین عملکرد و در pHهای کمتر و بیشتر از آن دارای راندمان حذف کمتری می‌باشد؛ به طوری که در pH برابر ۲ این کربن ۱۳.۳ درصد حذف دارد و با افزایش pH به ۶ درصد حذف به ۷۶ درصد افزایش می‌یابد (نمودار ۲).

اثر pH: اثر pH محلول پنی سیلین G بین ۲-۱۰ در جذب آن توسط کربن حاصل از چوب اسکنبیل نشان داد که در غلظت ۱ mg/l ۵۰ اسکنبیل، زمان اختلاط ۱۰ دقیقه و میزان کربن ۰/۰۱ میلی گرم در لیتر، PH بهینه برای کربن حاصل از چوب اسکنبیل pH=۶ می‌باشد که به میزان ۷۶ درصد پنی سیلین G حذف می‌گردد. نکته

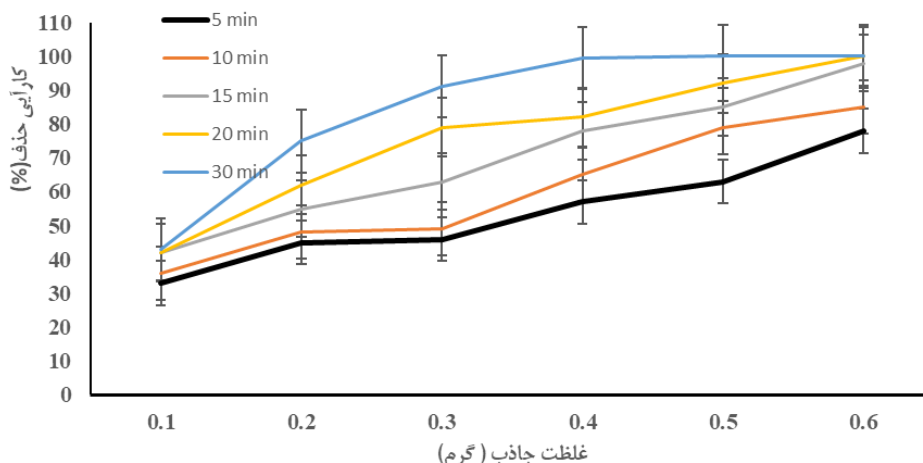


نمودار ۲. بررسی تأثیر pH بر حذف پنی سیلین G توسط کربن اسکنبیل (غلظت کربن ۰/۲ گرم در لیتر، زمان اختلاط ۱۰ دقیقه، غلظت پنی سیلین ۵۰ G میلی گرم در لیتر)

درصد و با افزایش غلظت به ۰/۲ گرم در لیتر درصد حذف به ۹۱/۱۸ درصد می‌رسد. با توجه به اینکه مصرف جاذب یکی از موارد مهم در مطالعات جذب است؛ غلظت بهینه جاذب ۰/۲ گرم در لیتر انتخاب می‌گردد. چون درصد حذف این غلظت کربن درصدی است

اثر غلظت جاذب: اثر غلظت ۰/۱ تا ۰/۸ گرم در لیتر کربن اسکنبیل در محلول ۵۰ mg/l پنی سیلین G در زمان اختلاط ۱۰ دقیقه و PH بهینه برای کربن فوق مطابق نمودار ۳ نشان می‌دهد که حذف پنی سیلین G در غلظت ۰/۱ گرم در لیتر اسکنبیل ۴۳

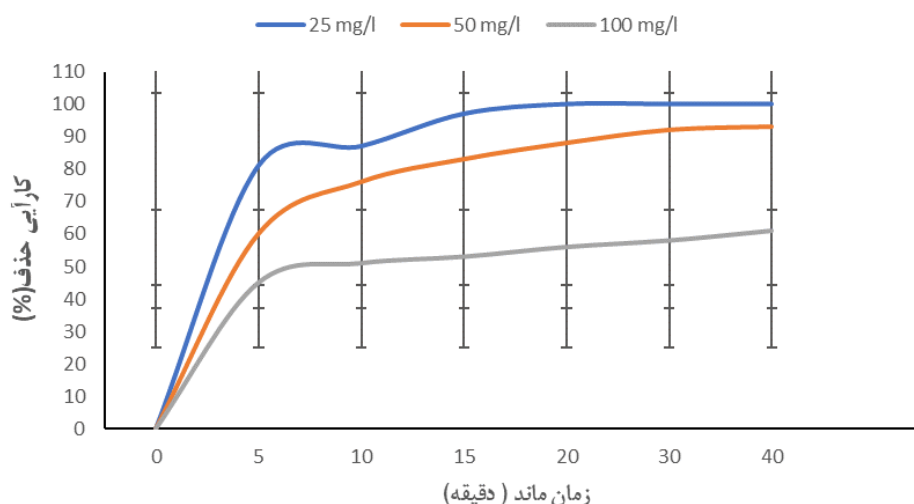
که می‌توان با افزایش زمان تماس و دمای محیط، درصد حذف را افزایش و به صد درصد رساند.



نمودار ۳. بررسی تأثیر غلظت جاذب بر حذف پنی سیلین G توسط کربن اسکنبیل (pH بهینه ۶، غلظت پنی سیلین ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان اختلاط ۱۰ دقیقه)

در غلظت ۲۵ میلی‌گرم در لیتر پنی سیلین G وقتی زمان تماس از ۵ به ۲۰ دقیقه افزایش می‌یابد درصد حذف توسط کربن اسکنبیل از ۸۱ درصد به ۱۰۰ درصد افزایش می‌یابد. غلظت پنی سیلین G نیز از عوامل مؤثر در درصد حذف است؛ به طوری که در زمان ۲۰ دقیقه وقتی غلظت پنی سیلین G از ۲۵ به ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر افزایش می‌یابد درصد حذف کربن اسکنبیل از ۱۰۰ درصد به ۵۶ درصد کاهش می‌یابد.

بررسی اثر زمان تماس و غلظت پنی سیلین G: برای بررسی اثر زمان تماس و غلظت پنی سیلین G از سه غلظت ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر پنی سیلین G در زمان‌های اختلاط ۵ تا ۴۰ دقیقه استفاده گردید، غلظت کربن ۰/۰۱ gr/l و pH=۶ می‌باشد. در این بررسی که نتایج آن در نمودار ۴ آمده است با افزایش زمان تماس در هر سه غلظت درصد حذف افزایش می‌یابد؛ به طوری که



نمودار ۴. بررسی اثر زمان در سه غلظت ۲۵ (نمودار A)، غلظت ۵۰ (نمودار B) و غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر پنی سیلین G (نمودار C) توسط کربن اسکنبیل (غلظت کربن ۰/۰۱ گرم در لیتر، pH=۶)

اندوترمیک است و با افزایش دما درصد حذف، افزایش نشان می‌دهد؛ به طوری که با افزایش دما از ۱۰ به ۴۰ درجه سانتی‌گراد درصد حذف از ۵۵ درصد به ۸۸ درصد افزایش می‌یابد. همان‌طور که از بررسی ترمودینامیک فرایند که در جدول ۱ نشان داده شده است مشاهده می‌شود، فرایند گرمازا می‌باشد و میزان ΔH° برابر با ۱۴۶/۹۹۱۵ به دست آمد.

جدول ۱. بررسی تأثیر دما بر راندمان حذف پنی‌سیلین G توسط کربن اسکنبیل

جاذب	دما (K)	ΔG° (kJ/mol)	R2	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/K mol)
EAC	۲۹۸	-۱۱/۴۸	۰/۹۸۹۳۰	۱۴۶/۹۹۱۵	۰/۴۵۱
	۳۰۳	-۹/۲۵			
	۳۰۸	-۶/۰۴			
	۳۱۳	-۴/۳۳			

pH به بالای pHZPC کربن شارژ منفی پیدا می‌کند و پنی‌سیلین G نیز حالت مولکولی پیدا می‌کند و جذب پنی‌سیلین G روی کربن به دلیل نیروی واندروالس بین پنی‌سیلین G و گروه‌های فعال سطحی روی کربن می‌باشد که به نظر می‌رسد در مورد کربن اسکنبیل این نیروی واندروالس کمتر می‌شود و درصد حذف، کاهش می‌یابد (۲۱).

چنان‌که در نمودار اثر غلظت کربن در حذف پنی‌سیلین G مشهود است با افزایش غلظت کربن درصد حذف پنی‌سیلین G افزایش یافته است، احمیت و همکاران نیز نشان دادند که با افزایش غلظت کربن بین ۰/۴-۰/۱ گرم در لیتر، راندمان حذف پنی‌سیلین G بهبود می‌یابد (۲۲). افزایش راندمان حذف با افزایش غلظت جاذب مربوط به افزایش سایت‌های فعال در دسترس برای جذب در یک غلظت ثابت پنی‌سیلین G می‌باشد. علت پتانسیل بالای جذب کربن حاصل از اسکنبیل در مقایسه با سایر کربن‌ها می‌تواند مربوط به فعال بودن بیشتر گروه‌های فعال سطحی و همچنین زیاد بودن تعداد آنها خصوصاً گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل دانست. همچنین بالا بودن سطح ویژه کربن اسکنبیل نسبت به سایر مطالعات جذب نیز می‌تواند یکی از دلایل زیاد بودن قدرت جذب کربن اسکنبیل باشد. افزایش غلظت اولیه پنی‌سیلین G و زمان تماس مشخص کرد که با افزایش غلظت پنی‌سیلین G افزایش نیروی انتقال را خواهیم داشت ولی به علت اشغال شدن محل‌های جذب روی کربن در غلظت‌های بالای پنی‌سیلین G راندمان حذف، کاهش نشان می‌دهد. با افزایش زمان اختلاط برخورد بین مولکول‌های پنی‌سیلین G و کربن افزایش و راندمان حذف بیشتر می‌شود ولی نکته قابل توجه این‌که در تمامی غلظت‌ها نسبت به مطالعات مشابه، کربن اسکنبیل سرعت جذب بالایی دارند

بررسی اثر دما: به منظور بررسی اثر دما در راندمان حذف پنی‌سیلین توسط کربن اسکنبیل در غلظت ۰/۰۱ گرم در لیتر کربن اسکنبیل در ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۵۰ mg/l پنی‌سیلین G در زمان اختلاط ۱۰ دقیقه و pH بهینه که مطابق نمودار ۴ نشان داده شده است مشخص گردید که جذب پنی‌سیلین G بر کربن

نتایج حاصل از آزمایش تعادل جذب: یکی از مهم‌ترین آزمایش‌ها در مطالعات مربوط به جذب بررسی ایزوترم‌های جذب و محاسبه ظرفیت جذب است. لذا غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر از پنی‌سیلین G به مدت ۶ ساعت با مگنت ۱۰۰ دور در دقیقه و ۰/۰۱ گرم از کربن مختلط شدند. با افزایش غلظت پنی‌سیلین G درصد حذف توسط کربن کاهش یافت؛ به طوری که در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر پنی‌سیلین G کربن حاصل از چوب اسکنبیل صد درصد حذف را نشان می‌دهند. ولی با افزایش غلظت پنی‌سیلین G به ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر درصد حذف به ۳۴/۵ درصد کاهش می‌یابد هر چند با افزایش غلظت پنی‌سیلین G در آزمایش تعادل جذب درصد حذف، کاهش ولی ظرفیت جذب کربن، افزایش می‌یابد. این نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت پنی‌سیلین G از ۵۰ به ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر، ظرفیت جذب کربن از ۲۵۰ به ۶۹۰ میلی‌گرم در لیتر افزایش می‌یابد.

۴. بحث و نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از تأثیر pH بر حذف پنی‌سیلین G نشان داد که سطح کربن اسکنبیل در pH‌های اسیدی و کمتر از pHZPC دارای شارژ مثبت است و پنی‌سیلین G نیز در pH‌های اسیدی به فرم کاتیونی می‌باشد و این سبب می‌شود که در pH‌های اسیدی، سطح کربن حالت دافعه داشته باشد و درصد حذف در pH‌های پایین کم باشد و با افزایش pH هم حالت بار مثبت پنی‌سیلین G کاهش می‌یابد و هم شارژ مثبت کربن کم می‌شود و در اطراف خنثی درصد حذف کربن افزایش می‌یابد. با افزایش

بود و این نشان می‌دهد که کربن اسکنبیل در جذب پنی‌سیلین G ظرفیت بالایی دارد (۲۱) و آن به دلیل وجود سطح مخصوص و گروه‌های فعال سطحی بیشتر کربن اسکنبیل نسبت به سایر کربن‌ها می‌باشد.

نتایج حاصل از ایزوترم‌های جذب نشان داد که کربن اسکنبیل در جذب پنی‌سیلین G از ایزوترم فروندلیج تبعیت می‌کند یعنی جذب آلاینده روی کربن‌ها به صورت چندلایه می‌باشد و نقاطی که عمل جذب را انجام می‌دهند دارای شرایط یکسانی نیستند. جذب‌های حاصل از چوب اسکنبیل که اثر آن در جذب پنی‌سیلین G در این پژوهش بررسی شد، ظرفیت و سرعت جذب بالایی در جذب پنی‌سیلین G و سایر مواد آلی دارد و علت وضعیت جذب بالا داشتن تخلخل بالا و دانسیته و نوع گروه‌های فعال سطحی در سطح آنها می‌باشد؛ لذا به علت ظرفیت و سرعت جذب بالا و بومی بودن و در دسترس بودن مواد پایه برای تهیه جاذب، این کربن به‌عنوان جاذب‌های مناسب و اقتصادی برای حذف سموم و داروها و سایر آلاینده‌های نوپدید از منابع آب توصیه می‌گردد.

تشکر و قدردانی

مقاله فوق حاصل بخشی از طرح پژوهشی مصوب شورای پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی سبزوار می‌باشد. بدین‌وسیله از معاونت تحقیقات و فناوری به دلیل تأمین منابع مالی طرح فوق کمال تشکر را داریم.

و بیش از ۵۰ درصد ظرفیت جذب در ۵ دقیقه اول تکمیل شده است و در ۲۰ دقیقه کربن اسکنبیل به ۸۵.۸ درصد حذف راه می‌یابد در حالی که در مطالعه وونا و همکاران در مورد حذف پنی‌سیلین G از آب‌های آلوده توسط کربن فعال حاصل از ضایعات در مدت ۷۵ دقیقه به ۸۷.۵ درصد حذف راه یافتند (۱۵). جذب سریع پنی‌سیلین G روی کربن نشان‌دهنده انتقال جرم سطحی بالا که متأثر از در دسترس بودن محل‌های جذب روی جاذب است و همچنین فعل و انفعالات بالا و سریع مولکول‌های پنی‌سیلین G با سطح جاذب می‌باشد.

بررسی نتایج آزمایش‌های تعادل جذب پنی‌سیلین G و مدل ایزوترم آن بر کربن فوق نشان می‌دهد که کاهش راندمان جذب پنی‌سیلین G بر کربن اسکنبیل با افزایش غلظت آن مربوط به محدود شدن محل‌های جذب بر کربن برای تعداد بیشتر مولکول‌های پنی‌سیلین G در محلول است ولی افزایش ظرفیت جذب با افزایش غلظت پنی‌سیلین G در محلول در حضور مقدار ثابت ماده جاذب مربوط به افزایش انتقال جرم مولکول‌های پنی‌سیلین G در غلظت‌های بیشتر آن است که سبب افزایش ظرفیت جذب می‌گردد. این یافته‌ها با نتایج تحقیقات دیگران نیز هم‌خوانی دارد؛ برای مثال در تحقیق موسوی و همکاران در جذب آموکسی‌سیلین بر جاذب چوب انار نیز نتایج مشابهی به‌دست آمد ولی ظرفیت جذب کربن انار در جذب آموکسی‌سیلین به میزان ۴۲۵ میلی‌گرم بر گرم بود که نسبت به پنی‌سیلین G بسیار کمتر

References

- [1]. aus der Beek T, Weber FA, Bergmann A, Hickmann S, Ebert I, Hein A et al. Pharmaceuticals in the environment—Global occurrences and perspectives. 2016;35(4):823-35.
- [2]. Rahmani K, Faramarzi MA, Mahvi AH, Gholami M, Esrafil A, Forootanfar H et al. Elimination and detoxification of sulfathiazole and sulfamethoxazole assisted by laccase immobilized on porous silica beads. 2015;97:107-14.
- [3]. Bastani P, Samadbeik M, Dinarvand R, Kashefian-Naeini S, Vatankhah SJBhSr. Qualitative analysis of national documents on health care services and pharmaceuticals purchasing challenges: evidence from Iran. 2018;18(1):410.
- [4]. Mirzaei R, Mesdaghinia A, Hoseini SS, Yunesian MJ. Antibiotics in urban wastewater and rivers of Tehran, Iran: Consumption, mass load, occurrence, and ecological risk. 2019;221:55-66.
- [5]. Winchester LC, Podany AT, Baldwin JS, Robbins BL, Fletcher CVJ. Determination of the rifamycin antibiotics rifabutin, rifampin, rifapentine and their major metabolites in human plasma via simultaneous extraction coupled with LC/MS/MS. 2015;104:55-61.
- [6]. Zargarani A, Faridi P, Daneshnamou S, Borhani-Haghighi A, Azadi A, Hashempur M-H et al. Renovation and standardization of a historical pharmaceutical formulation from Persian medicine: chamomile oil. 2016:108-14.
- [7]. Padmini N, Ajilda AAK, Sivakumar N, Selvakumar GJ. Extended spectrum β -lactamase producing *Escherichia coli* and *Klebsiella pneumoniae*: critical tools for antibiotic resistance pattern. 2017;57(6):460-70.
- [8]. Chen J, Wang Y, Qian Y, Huang TJ. Fe (III)-promoted transformation of β -lactam antibiotics: Hydrolysis vs oxidation. 2017;335:117-24.
- [9]. McCall IC, Shah N, Govindan A, Baquero F, Levin BR. Antibiotic killing of diversely generated populations of non-replicating bacteria. 2019;AAC. 02360-18.
- [10]. Yang Y-Y, Zhao J-L, Liu Y-S, Liu W-R, Zhang Q-Q, Yao L et al. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and artificial sweeteners (ASs) in surface and ground waters and their application as indication of wastewater contamination. 2018;616:816-23.
- [11]. K'oreje K, Vergenst L, Ombaka D, De Wispelaere P, Okoth M, Van Langenhove H et al. Occurrence patterns of pharmaceutical residues in wastewater, surface water and groundwater of Nairobi and Kisumu city, Kenya. 2016;149:238-44.
- [12]. Schaffhauser BH, Kristofco LA, de Oliveira CMR, Brooks BW. Global review and analysis of erythromycin in the environment: occurrence, bioaccumulation and antibiotic resistance hazards. 2018;238:440-51.
- [13]. Ahmed MB, Zhou JL, Ngo HH, Guo WJ. Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: progress and challenges. 2015;532:112-26.
- [14]. Seo PW, Khan NA, Jhung SH. Removal of nitroimidazole antibiotics from water by adsorption over metal-organic frameworks modified with urea or melamine. 2017;315:92-100.
- [15]. Vona A, Di Martino F, Garcia-Ivars J, Picó Y, Mendoza-Roca J-A, Iborra-Clar M-I. Comparison of different removal techniques for selected pharmaceuticals. 2015;5:48-57.
- [16]. Rodriguez-Narvaez OM, Peralta-Hernandez JM, Goonetilleke

- A, Bandala ERJCEJ. Treatment technologies for emerging contaminants in water: a review. 2017;323:361-80.
- [17]. Jaafari J, Yaghmaeian KJC. Optimization of heavy metal biosorption onto freshwater algae (*Chlorella coloniales*) using response surface methodology (RSM). 2019;217:447-55.
- [18]. Lima ECJE, safety e. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. 2018;150:1-17.
- [19]. 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. 2017;232:367-81.
- [20]. Khodadadi M, Al-Musawi TJ, Kamranifar M, Saghi MH, Panahi AHJES, Research P. A comparative study of using barberry stem powder and ash as adsorbents for adsorption of humic acid. 2019;26(25):26159-69.
- [21]. Moussavi G, Alahabadi A, Yaghmaeian K, Eskandari MJCEJ. Preparation, characterization and adsorption potential of the NH₄Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. 2013;217:119-28.
- [22]. Ahmed MJJEt, pharmacology. Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons. 2017;50:1-10.