

Removal of the Cefazolin Antibiotic Using Polyaniline Resin-Polyethylene Glycol from Aqueous Medium

M. Arman¹, S. M. Borghei², A. H. Hassani³, M. Ehsani⁴

1. PhD. Student in Environmental Engineering, Water and Wastewater, Dept. of Water and Wastewater, Faculty of Natural Resources and Environment, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran

2. Prof., Faculty of Natural Resources and Environment, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran
(Corresponding Author) mborghei@sharif.edu

3. Assoc. Prof., Faculty of Natural Resources and Environment, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran

4. Prof., Iran Polymer and Petrochemical Research Institute, Tehran, Iran

(Received Oct. 10, 2021 Accepted Jan. 30, 2022)

To cite this article:

Arman, M., Borghei, S. M., Hassani, A. H., Ehsani, M. 2022. "Removal of the cefazolin antibiotic using polyaniline resin-polyethylene glycol from aqueous medium"
Journal of Water and Wastewater, 33(2), 31-48. Doi: 10.22093/wwj.2021.309857.3186. (In Persian)

Abstract

Cefazolin is a widely used antibiotic in the treatment of bacterial infections that enters the water sources in original or metabolized form through the discharge of sewage and effluents. The presence of antibiotics in the environment can affect non-target pathogens, change the structure, enrich the algae in water sources, interfere with photosynthesis in plants and cause morphological abnormalities in plants. Various methods have been studied to remove antibiotics. Among these, surface adsorption is one of the appropriate methods. Therefore, in this study, the synthesis of polyaniline-polyethylene glycol resin and its evaluation in the removal of cefazolin by the adsorption process were investigated. Polyaniylene-polyethylene glycol resin was prepared by chemical polymerization method. Transfer electron microscope, thermometer and infrared spectrometer were used to determine the properties of the synthesized resin. In this study, the effect of pH parameters in the range of 2 to 8, the amount of adsorbent 0.1 to 5 g, the initial concentration of antibiotics in the amount of 10 to 100 mg/L, contact time 15 to 120 minutes and the temperature range of 20 to 70 °C, adsorbent desorption with nitric acid and sodium hydroxide, the interfering compounds of chloride and sulfate were investigated. The adsorption isotherms of Langmuir, Freundlich, Tamkin and adsorption kinetics were determined. In all stages, spectrophotometer was used to determine the



concentration of cefazolin and HPLC was used to determine the effect of interfering ions on the removal of cefazolin and to confirm the results of spectra to determine the effect of interfering ions. The contact time of 60 minutes of adsorbent and cefazolin was selected as the optimal time due to the completion of the adsorption capacity of polyaniline-polyethylene glycol resin and high removal efficiency. Due to the high removal efficiency of cefazolin at (pH = 5), cefazolin was selected as the optimal pH due to the competition between OH⁻ ions and negatively charged molecules. Adsorbent (3 g) was selected as the optimal adsorbent due to the increase in removal efficiency with increasing adsorbent consumption and the presence of a large number of adsorption sites. Elimination of cefazolin was tested in the concentration range (10, 20, 50, 70 and 100 mg/L) and the results showed that with increasing the concentration of cefazolin, the removal efficiency decreased from 69% to 50% due to more adsorption sites on the adsorbent surface in concentrations. Low concentration of cefazolin causes to be rapidly absorbed and the removal efficiency increases. The results of experiments of the effect of disturbing compounds showed that the removal percentage of cefazolin in distilled water from 98.46% to 72.72% in municipal water despite the disturbing compounds of chloride and sulfate due to the formation of anions with the adsorbent surface and the formation of stable complexes and barriers to cefazolin uptake decreased. The results of adsorbent reduction showed that the percentage of removal of cefazolin after 6 steps by nitric acid decreased from 93.99 to 74.55% and decreased by profit from 41.25 to 21.56%.

Keywords: Polyaniline, Polyethylene Glycol, Cefazolin, Methyl Hexyl Imidazolium Hexafluoride Phosphate.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۳، شماره ۲، صفحه: ۳۱-۴۸

حذف آنتی‌بیوتیک سفازولین با استفاده از رزین پلی‌انیلین-پلی‌اتیلن گلايکول از محیط آبی

مژگان آرمان^۱، سید مهدی برقی^۲، امیر حسام حسنی^۳، مرتضی احسانی^۴

- ۱- دانشجوی دکترای مهندسی محیط‌زیست، آب و فاضلاب، گروه آب و فاضلاب، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران
 ۲- استاد، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران
 (نویسنده مسئول) mborghei@sharif.edu
 ۳- دانشیار، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران
 ۴- استاد، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

دریافت ۱۴۰۰/۷/۱۸ پذیرش ۱۴۰۰/۱۱/۱۰

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

آرمان، م.، برقی، س. م.، حسنی، ا. ح.، احسانی، م.، ۱۴۰۱، "حذف آنتی‌بیوتیک سفازولین با استفاده از رزین پلی‌انیلین-پلی‌اتیلن گلايکول از محیط آبی"
 مجله آب و فاضلاب، ۳۳(۲)، ۳۱-۴۸. Doi: 10.22093/wwj.2021.309857.3186

چکیده

سفازولین آنتی‌بیوتیکی پرمصرف در درمان عفونت‌های باکتریایی است که به شکل اصلی و یا متابولیزه شده از طریق تخلیه فاضلاب‌ها و پساب‌ها، وارد منابع آبی می‌شود. حضور آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط می‌تواند باعث تأثیرگذاری بر روی پاتوژن‌های غیرهدف، تغییر ساختار، غنای جلبک‌های موجود در منابع آبی، مداخله بر فتوسنتز گیاهان و ایجاد ناهنجاری‌های مورفولوژی در گیاهان شود. روش‌های مختلفی برای حذف آنتی‌بیوتیک بررسی شد. در این میان جذب سطحی یکی از روش‌های مناسب است. بنابراین در این پژوهش، سنتز رزین پلی‌انیلین-پلی‌اتیلن گلايکول و ارزیابی عملکرد آن در حذف سفازولین توسط فرایند جذب سطحی بررسی شد. رزین پلی‌انیلین-پلی‌اتیلن گلايکول به روش پلیمریزاسیون شیمیایی تهیه شد. برای تعیین ویژگی‌های رزین سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی عبوری، دستگاه گرما وزن سنجی و طیف‌سنج مادون قرمز استفاده شد. در این پژوهش تأثیر پارامترهای pH معادل ۲ تا ۸، مقدار جاذب ۰/۱ تا ۵ گرم، غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک در مقدار ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه و دمای ۲۰ تا ۷۰ درجه سلسیوس، و جذب جاذب با اسید نیتریک و هیدروکسید سدیم، ترکیبات مزاحم کلرور و سولفات بررسی شد. ایزوترم‌های جذب لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و سینتیک جذب تعیین شد. در تمامی مراحل برای تعیین غلظت سفازولین از دستگاه اسپکترومتر استفاده شد و برای تعیین تأثیر یون‌های مداخله‌گر در حذف سفازولین و تأیید نتایج اسپکت تعیین تأثیر یون‌های مداخله‌گر از دستگاه HPLC استفاده شد. زمان تماس ۶۰ دقیقه جاذب و سفازولین به دلیل کامل شدن ظرفیت جذب رزین پلی‌انیلین-پلی‌اتیلن گلايکول و کارایی بالای حذف به‌عنوان زمان بهینه انتخاب شد. با توجه به



بهینه انتخاب شد. جاذب با مقدار ۳ گرم به دلیل افزایش بازدهی حذف با افزایش جاذب مصرفی و وجود تعداد زیاد مکان‌های جذب به عنوان جاذب بهینه انتخاب شد. حذف سفازولین در محدوده غلظت ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۷۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، آزمایش شد و نتایج نشان داد که با افزایش غلظت سفازولین میزان کارایی حذف از ۶۹ درصد به ۵۰ درصد به دلیل مکان‌های جذب بیشتری روی سطح جاذب در غلظت‌های کم که موجب می‌شود سفازولین به سرعت جذب و کارایی حذف افزایش یابد. نتایج آزمایش‌ها، تأثیر ترکیبات مزاحم را نشان داد که درصد حذف سفازولین در آب مقطر از ۹۸/۴۶ درصد به ۷۲/۷۲ درصد در آب شهری با وجود ترکیبات مزاحم کلرور و سولفات به دلیل تشکیل کمپلکس آنیون‌ها با سطح جاذب و تشکیل کمپلکس پایدار و ایجاد مانع برای جذب سفازولین کاهش یافت. نتایج احیای جاذب نشان داد که درصد حذف سفازولین بعد از ۶ مرحله توسط اسید نیتریک از ۹۳/۹۹ به ۷۴/۵۵ درصد و توسط سود از ۴۱/۲۵ به ۲۱/۵۶ درصد کاهش یافت. بر مبنای این نتایج می‌توان اظهار کرد که رزین پلی‌انیلین-پلی‌اتیلن گلایکول قابلیت خوبی برای حذف آنتی‌بیوتیک سفازولین از محیط‌های آبی دارد.

واژه‌های کلیدی: پلی‌انیلین، پلی‌اتیلن گلایکول، سفازولین، متیل هگزیل ایمیدازولیوم هگزا فلوئور فسفات



۱- مقدمه

در سال‌های اخیر گروه جدیدی از پلیمرهای آلی شناخته شدند که رسانایی الکتریکی قابل توجهی دارند. در بین پلیمرهای رسانا، پلی‌آنیلین به دلیل خواص ویژه و نیز داشتن مزایایی همچون رسانایی نسبتاً بالا، خواص اپتیکی جالب، پایداری شیمیایی و حرارتی مناسب، رفتار و قابلیت سنتز الکتروشیمیایی، ارزیابی مونومر اولیه و نیز امکان سنتز و فرآوری در محیط‌های آبی و آلی، شرایط و کارایی ویژه‌ای کسب کرد. البته دو محدودیت عمده و مهم در پلی‌آنیلین رسانا عبارت‌اند از فرایندپذیری آن به روش‌های متداول و خواص مکانیکی ضعیف، این محدودیت‌ها می‌توانند با تهیه کامپوزیت‌ها و کوپلیمرهای آنیلین برطرف شوند. به دنبال کشف رسانایی در پلی‌استیلن تلاش‌های فراوانی برای کشف رسانایی در پلیمرهای مزدوجی مثل پلی‌تیوفن، پلی‌پیرول، پلی‌پارافینیلن، پلی‌آنیلین و مشتقات آنها شد که امروزه به‌عنوان مهم‌ترین پلیمرهای رسانای ذاتی شناخته می‌شوند. در این بین پلی‌آنیلین، به‌خاطر سنتز آسان، پایداری محیطی و حرارتی نسبتاً مناسب (Wang et al., 2010)، رسانایی الکتریکی بالا (Niziol et al., 2011)، ارزیابی مونومر (Olad and Rashidzadeh, 2008) و کاربردهای فراوانی از جمله باتری‌های قابل شارژ (Ryu et al., 2010) سل‌های خورشیدی (Chen et al., 2011) محافظت از خوردگی فلزات (Olad et al., 2011) و سنسورهای شیمیایی-بیوشیمیایی (Lin and Yan, 2012) توجه بیشتری به خود جلب کرده است و حجم بیشتری از مطالعات پژوهشی را به خود اختصاص داده است.

غشاهای پلیمری به چندین دلیل در حال حاضر پرکاربردترین گزینه برای تصفیه آب هستند، مزایای شناخته شده شامل روش ساده ساخت منافذ، انعطاف‌پذیری بالا برای اصلاح، بهره‌برداری آسان و نصب، دمای نسبتاً کم‌کار، کارایی زیاد برای جداسازی روغن، ذرات پراکنده و هزینه نسبتاً کم در مقایسه با غشای معدنی هستند و با توجه به این مزایا، پلیمرهای متفاوتی در ساخت غشاهای برای میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون و اسمز معکوس به‌کار گرفته می‌شود. رزین‌های پلیمری غالباً محدودیت‌های بسیاری از جمله وابستگی به pH، رطوبت کم و حساسیت به جداسازی بر اساس اندازه ذرات دارند (Buruga et al., 2019).

کمبود منابع آب جهانی در قرن ۲۱ به یکی از جدی‌ترین چالش‌های بشر تبدیل شده است و در این راستا شیرین کردن آب‌های شور و استفاده مجدد از پساب برای تولید آب شیرین ضروری است. از طرفی آنتی‌بیوتیک‌ها برای درمان بیماری یا به‌عنوان محرک رشد، مصرف می‌شوند. حضور ترکیبات دارویی به شکل اصلی یا متابولیزه شده در محیط‌های آبی، به دلیل ایجاد مقاومت باکتریایی باعث افزایش نگرانی شده است. غلظت این ترکیبات در محیط می‌تواند در دامنه نانوگرم تا چند ۱۰ میلی‌گرم در لیتر باشد (Luo et al., 2014).

حضور آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط می‌تواند باعث تأثیرگذاری بر روی پاتوژن‌های غیرهدف، تغییر ساختار، غنای جلبک‌های موجود در منابع آبی، مداخله بر فتوسنتز گیاهان و ایجاد ناهنجاری‌های مرفولوژی در گیاهان شود (Addamo et al., 2005, Andreozzi et al., 2004, Wei, et al., 2011). این درحالی است که فرایندهای متداول تصفیه فاضلاب، توانایی حذف این آلاینده‌ها را ندارند (Kümmerer, 2009).

از آنتی‌بیوتیک‌های پرمصرف، خانواده سفالوسپورین‌ها هستند. نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهد که ۵۰ تا ۷۰ درصد از آنتی‌بیوتیک‌های مصرفی در اکثر کشورها مربوط به این خانواده است (Gurkan et al., 2012).

از روش‌های مورد استفاده در حذف آنتی‌بیوتیک‌ها یا تغییر به ساختار کم‌خطرتر می‌توان به فرایند سونولیز، فوتوفنتون و فوتوکاتالیز اشاره کرد (Gad-Allah et al., 2011).

فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته^۱ بر پایه تولید رادیکال‌های اکسیدکننده قوی مانند رادیکال هیدروکسیل، رادیکال سولفات، رادیکال سوپراکسید و رادیکال هیدروپراکسیل استوار هستند که تمایل زیادی در تخریب آلاینده‌ها دارند (Dapeng, 2009).

طی سال‌های اخیر، از فرایندهای ترکیبی مانند استفاده توأم از ازن و هیدروژن پراکساید، ازن و اشعه فرابنفش، فرایند ازن‌زنی توأم با فرایند فنتون و فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری استفاده شده است (Nawrocki and Kasprzyk-Hordern, 2010, Lucas et al., 2010).

Advanced Oxidation Processes (AOPs)



طیف‌سنجی فروسرخ را تشکیل می‌دهد. آنالیز گرما وزن‌سنجی^۵ یکی از تکنیک‌های حرارتی است که تغییرات وزن ماده را به صورت تابعی از دما یا زمان در یک اتمسفر کنترل شده ثبت می‌کند. در این آزمون با استفاده از دستگاه (TGA/DSC1) در یک اتمسفر کنترل شده طبق برنامه دمایی مشخص به نمونه حرارت اعمال شد. تغییر وزن مواد به شدت به شرایط تجربی اعمال شده بستگی دارد. همچنین فاکتورهایی مانند جرم نمونه، حجم، شکل و خصوصیات فیزیکی و سرعت گرمایش همگی بر منحنی به دست آمده می‌توانند تأثیر داشته باشند. از این تکنیک برای شناسایی و تعیین مقدار مواد فرار (آلی و غیرآلی) استفاده می‌شود. علاوه بر این پایداری حرارتی، خصوصیات تخریب، طول عمر و سینتیک واکنش نیز قابل بررسی است. در این پژوهش بررسی TGA تحت شرایط گاز نیتروژن و دمای پایانی ۵۰۰ درجه انجام شد.

۲-۳- روش تهیه پلی‌آنیلین-پلی‌اتیلن گلاکول اصلاح شده با سورفاکتانت متیل هگزیل ایمیدازولیوم هگزافلوئور فسفات
در ابتدا ۱۰۰ سی‌سی اسید سولفوریک یک مولار داخل بالن ریخته، سپس ۱ گرم آمونیوم پرسولفات به آن اضافه شد و محلول به دست آمده توسط مگنت و همزن مغناطیسی با سرعت ۴۰۰ دور در دقیقه تا زمانی که شفاف شود، هم زده شد و سپس ۰/۴ گرم پلی‌اتیلن گلاکول به محلول حاصل اضافه شد و پس از ۱۵ دقیقه، ۱ سی‌سی انیلین ۳ بار تقطیر شده به صورت قطره‌قطره به محلول اضافه شد و به مدت ۶ ساعت بر روی همزن قرار گرفت. سپس با کاغذ صافی، محلول را صاف کرده و مواد باقیمانده روی صافی با آب مقطر سه بار شستشو داده شد و سپس در طبقه وسط آون با دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۴۸ ساعت قرار گرفت و پس از طی زمان مذکور مواد خشک شده پلی‌آنیلین-پلی‌اتیلن گلاکول در هاون به صورت پودر آماده شد. در ادامه ۰/۲ گرم نمک متیل هگزیل ایمیدازولیوم هگزافلوئور فسفات به ۱ سی‌سی استون اضافه کرده و به محلول حاصل به میزان ۰/۱ گرم پلی‌آنیلین-پلی‌اتیلن گلاکول پودر شده اضافه شد و توسط مگنت و همزن مغناطیسی با سرعت ۴۰۰ دور در دقیقه و دمای ۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت هم زده شد.

در این پژوهش سنتز رزین پلی‌انیلین-پلی‌اتیلن گلاکول به روش پلیمریزاسیون شیمیایی انجام شد و ارزیابی عملکرد آن در حذف سفازولین توسط فرایند جذب سطحی بررسی شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

مواد مصرفی شامل مونومر آنیلین ($C_6H_5NH_2$)، پلی‌اتیلن گلاکول ($C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$) با جرم مولکولی ۳۵۰۰۰، آمونیوم پرسولفات $[(NH_4)_2S_2O_8]$ ، متیل هگزیل ایمیدازولیوم هگزافلوئور فسفات $[HMIM][PF_6]$ ، اسید سولفوریک (H_2SO_4)، اسید نیتریک (HNO_3)، سود (NaOH) از شرکت مرک^۱ آلمان تهیه شد و به دلیل داشتن خلوص زیاد، بدون خالص‌سازی بیشتر مصرف شد و با توجه به جرم مولی و درصد خلوص محلول‌های استاندارد تهیه شد. به جز مونومر آنیلین که قبل از استفاده تا بی‌رنگ شدن کامل، تقطیر و در یخچال نگهداری شد، به دلیل این که این ماده فرار است و توسط هوا اکسید می‌شود. آنتی‌بیوتیک سفازولین ($C_{14}H_{14}N_8O_4S_3$) از شرکت جابرین حیان تهیه شد. لازم به ذکر است که در تمامی آزمایش‌ها دمای اتاق ۲۵ درجه سلسیوس بوده و از آب مقطر دوبار تقطیر استفاده شده است.

۲-۲- تعیین مشخصات مورفولوژی رزین

به منظور بررسی مورفولوژی سطحی رزین و تهیه تصاویر از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ (AIS 2100) استفاده شد. به این منظور سطح پلیمر توسط ماده رسانا مانند طلا پوشش داده شد و آن را در محفظه‌ای تحت خلأ حدود 10^{-7} قرار داده و عکس‌برداری انجام شد. ساختمان نانوکامپوزیت‌های تهیه شده از طریق طیف‌سنج FTIR (Nexus670)^۳ بررسی شد. طیف‌سنجی فروسرخ یکی از روش‌های خوب و متداولی است که از سال‌ها پیش برای تجزیه و شناسایی پلیمرها و برخی افزودنی‌ها، استفاده شده است. فرکانس تشعشع فروسرخ^۴ مطابق با فرکانس ارتعاش طبیعی اتم‌های یک پیوند است و پس از جذب امواج فروسرخ در یک مولکول، باعث ایجاد یک سری حرکات ارتعاشی در آن می‌شود که اساس و مبنای

¹ Merck

² Scanning Electron Microscope (SEM)

³ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

⁴ Infrared (IR)

⁵ Termal Gravimetric Analysis (TGA)



مرحله اول و دوم قرار گرفت و مقدار بهینه آن به دست آمد. با توجه به مقدار بهینه به دست آمده از پارامترهای قبلی در این مرحله مقدار بهینه غلظت سفازولین به دست آمد، به این صورت که برای تعیین مقدار بهینه، غلظت سفازولین در محدوده ۱۰، ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر آزمایش شد. در ادامه با توجه به آزمایش‌ها و مقدار بهینه به دست آمده از پارامترهای قبلی محلول با غلظت سفازولین ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در زمان، pH و جاذب بهینه مراحل قبلی در محدوده دما بین ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۷۰ درجه سلسیوس قرار گرفت و ترمودینامیک جذب سطحی جاذب بررسی شد. در تمامی آزمایش‌های بیان شده، درصد حذف سفازولین با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد

$$\text{Removal percent \%} = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \quad (1)$$

که در آن

C_1 غلظت اولیه سفازولین برحسب میلی‌گرم در لیتر و C_2 غلظت سفازولین باقیمانده در محلول پس از انجام هر یک از فرایندها، برحسب میلی‌گرم در لیتر است.

۲-۵- تعیین ایزوترم جاذب

در این پژوهش، سه معادله تک‌دمای جذبی که نسبت به سایر معادلات کاربرد بیشتری داشته، استفاده شد. معادلات تک‌دمای استفاده شده عبارت‌اند از تک‌دمای جذب لانگمیر، معادله تک‌دمای جذب فروندلیچ و معادله تک‌دمای جذب تمکین. در مورد فرایند جذب سفازولین از محلول‌های آبی بر روی مواد جاذب، معادله تک‌دمای جذب لانگمیر توسط معادله ۲ بیان می‌شود

$$\frac{ce}{qe} = \frac{1}{Q_0} + \frac{ce}{Q_0} \quad (2)$$

که در آن

Q_0 و K ثوابت لانگمیر بوده که به ترتیب وابسته به ظرفیت جذب و انرژی جذب هستند. Q_0 در حقیقت بیشینه ظرفیت جذب ماده جاذب است که به صورت تک‌لایه با جذب شونده پوشش یافته و K معیاری از آنتالپی جذب است. با رسم منحنی

۲-۴- روش جداسازی سفازولین توسط رزین پلی‌آنیلین- پلی‌اتیلن گلایکول اصلاح شده با سورفاکتانت متیل هگزایل ایمیدازولیوم هگزا فلورنور فسفات

برای تهیه محلول مادر، سفازولین با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر (یک گرم در لیتر)، مقدار ۱ گرم از پودر سفازولین با درجه خلوص ۹۹ درصد ساخت شرکت داروسازی جابرین حیان، در داخل بالن ۱ لیتری، به حجم ۱ لیتر رسانده شد. برای جلوگیری از ایجاد هرگونه خطا در آزمایش از آب مقطر دوبار تقطیر استفاده شد. نمونه‌های سفازولین با غلظت موردنیاز در هر مرحله از آزمایش از محلول مادر ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شد. برای تعیین تأثیر زمان واکنش بر روی کارایی حذف در شرایط آزمایشگاهی با دمای اتاق ۲۵ درجه سلسیوس، نمونه سفازولین با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه و در محدوده زمانی بین ۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه (۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه) در تماس با ۱ گرم جاذب آزمایش انجام شد و پس از صاف کردن آن با استفاده از فیلتر سر سرنگی (PTFE 0.22)، غلظت سفازولین موجود در نمونه با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (UV-1650PC) و منحنی استاندارد مربوطه در بیشینه طول موج (۲۷۲ نانومتر) مشخص و پس از تجزیه و تحلیل داده‌ها زمان بهینه تعیین شد.

برای تعیین pH بهینه، غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر سفازولین به دست آمده از محلول مادر داخل بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری اضافه شد و برای تعیین تأثیر اسید و باز بر روی حذف سفازولین در تماس با جاذب و بدون تماس با جاذب به صورت مجزا آزمایش در دو بشر محتوی ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر سفازولین انجام شد. به طوری که ۵۰ میلی‌لیتر از بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری برای بررسی تأثیر اسید یا باز بر حذف سفازولین داخل بشر مجزا اضافه شد و داخل حجم ۵۰ میلی‌لیتر نمونه باقیمانده در بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری ابتدایی به میزان ۱ گرم از جاذب پلی‌انیلین-پلی‌اتیلن گلایکول اضافه شد و هر دو بشر پس از تنظیم pH در محدوده ۲ تا ۸ توسط NaOH و H_2SO_4 ۱٪ نرمال در مدت زمان بهینه موردنظر (۶۰ دقیقه) بر روی همزن قرار داده و پس از صاف کردن محلول بشر محتوی جاذب با استفاده از فیلتر سر سرنگی، غلظت سفازولین موجود در نمونه هر دو بشر با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر مشخص شد. برای تعیین میزان جاذب بهینه در محدوده بین ۱٪ تا ۵ گرم در تماس با ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر سفازولین و در pH و زمان انتخابی حاصل از



۲-۶- تعیین سینتیک جذب سطحی

در این مرحله نتایج حاصل از تأثیر زمان واکنش در محدوده زمانی ۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه، در حذف سفازولین با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، در pH برابر ۵، زمان بهینه ۶۰ دقیقه با مقدار جذب مصرفی ۳ گرم برای طراحی سیستم جذب، پیش‌بینی سرعت فرایند جذب بررسی شد. سینتیک جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جذب بستگی داشته و مکانیسم جذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد. به‌منظور بررسی مکانیسم جذب، ثابت‌های جذب را می‌توان با استفاده از مکانیسم معادلات سینتیک درجه اول و دوم محاسبه کرد. در سینتیک درجه اول فرض می‌شود سرعت تغییرات برداشت ماده جذب‌شونده نسبت به زمان به‌طور مستقیم با تغییرات غلظت اشباع و مقدار برداشت جذب متناسب است. مدل شبه‌درجه دوم فرض می‌کند که دو واکنش موازی و یا سری در جذب ماده جذب‌شونده بر روی جاذب مؤثرند، اولی سریع بوده و به سرعت تعادل می‌رسد در حالی که دومی سرعت کمی داشته و زمان طولانی‌تری ادامه می‌یابد.

معادلات سینتیک درجه اول و دوم به‌ترتیب توسط معادلات ۷ و ۸ بیان می‌شود

$$C_t = C_e - k_1 t \quad (7)$$

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \quad (8)$$

که در آنها

C_t و C_e به‌ترتیب مقدار ماده جذب‌شونده در حالت تعادل برحسب mg/g و در زمان t دقیقه است و k_1 ثابت سرعت فرایند جذب شبه‌مرتبه اول min^{-1} است. با رسم نمودار $\ln(C/C_e)$ برحسب t می‌توان سرعت ثابت k_1 را از روی شیب خط به‌دست آورد. K_2 ثابت سرعت فرایند جذب شبه‌مرتبه دوم برحسب $g/mg.min$ است. در این مورد هم ثابت سرعت از روی شیب خط حاصل از t/q_t در مقابل t به‌دست می‌آید.

۲-۷- تعیین ترمودینامیک جذب سطحی

معیار دیگری که در توصیف فرایند جذب اهمیت ویژه‌ای دارد، تعیین پارامترهای ترمودینامیک جذب است. پارامترهای

خطی q_e/C_e برحسب C_e شیب خط برابر با $1/Q_0$ و عرض از مبدا برابر با $1/K.Q_0$ است که به کمک آنها می‌توان بیشینه ظرفیت جذب K را محاسبه کرد. در مورد تک‌دمای جذب فروندلیچ از معادله معادله تک‌دمای ۳ می‌توان استفاده کرد

$$q_e = K_f.C_e^{1/n} \quad (3)$$

که در آن

K_f و n ثابت‌های مدل فروندلیچ هستند. برای محاسبه این ثوابت در ابتدا باید از معادله ۳ لگاریتم گرفته و در ادامه با رسم منحنی خط $\ln q_e$ برحسب $\ln C_e$ شیب خط برابر با $1/n$ و عرض از مبدا برابر با $\ln K_f$ به دست می‌آید و به‌این صورت ثابت‌های مدل فروندلیچ نیز طبق معادله ۴ محاسبه می‌شود

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

معادله تک‌دمای فروندلیچ هیچ پیش‌بینی در مورد اشباع سطح جاذب با ماده جذب‌شونده ارائه نمی‌دهد. بنابراین با این تک‌دمای جذب، ایجاد یک پوشش سطحی نامحدود و جذب چند لایه‌ای بر سطح، قابل پیش‌بینی است. مدل ایزوترم تمکین تعامل بین جاذب و جذب‌شونده است بنابراین در این مدل از تأثیرات کم و زیاد غلظت صرف‌نظر شده و پارامترهای این مدل تابع خطی دما هستند. در مورد تک‌دمای جذب تمکین نیز معادله تک‌دمای آن به‌صورت معادله ۵ است

$$q = B_T \ln(k_T) + B_T \ln(C_e) \quad (5)$$

$$B = \frac{RT}{bT} \quad (6)$$

که در آنها

پارامترهای این مدل T دمای مطلق برحسب R ، K ، ثابت جهانی گازها با مقدار 8.314 KJ/mol ، k_1 ثابت تعادلی جذب برحسب mg/L ، C_e غلظت تعادلی جذب‌شونده برحسب mg/L ، q_e مقدار جذب شده بر سطح جاذب mg/g ، b تغییرات انرژی جذب KJ/mol است.



نیتریک ۰/۱ مولار است.

۲-۹- تعیین تأثیر ترکیبات مزاحم بر تأثیر مقدار جذب جاذب پلی‌انیلین-پلی‌اتیلن گلایکول در حذف سفازولین

در این مرحله تأثیر ترکیبات مزاحم بر مقدار جذب جاذب در حذف سفازولین در محیط آب شهری شامل آنیون‌های مزاحم آب شهری حاوی ۱۲۷ میلی‌گرم در لیتر سولفات و ۳۷۳ میلی‌گرم در لیتر کلرور بررسی شد. غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر سفازولین در محیط آب شهری تهیه و در شرایط آزمایشگاهی مشابه مراحل قبل در تماس با مقدار ۳ گرم جاذب بهینه پلی‌انیلین-پلی‌اتیلن گلایکول به مدت ۱ ساعت زمان بهینه و pH بهینه با مقدار ۵ قرار گرفت و برای تعیین دقیق مقدار غلظت حذف سفازولین و عدم تداخل با غلظت آنیون‌های بررسی شده از دستگاه HPLC (با این مشخصات فاز متحرک: بافر فسفات ۹۰ درصد، ۱۰ ACN، درصد، ۰/۰۱ M، pH برابر با ۸/۲، جنس ستون C18 طول موج دکتور ۲۷۲ نانومتر، حجم تزریق ۲۰ ml) برای تأیید نتایج اندازه‌گیری شده با اسپکت و اطمینان از عملکرد و صحت نتایج آن استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- از بررسی تصاویر حاصل از SEM که در شکل ۱ مشخص است، می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از PEG باعث تولید کامپوزیت‌های ریزتر می‌شود و بنابراین هرگاه برای مقاصد نانوکامپوزیت ریزتر مدنظر بود، می‌توان از PEG استفاده کرد و برای مواردی که اندازه ریزتر اهمیت دارد، مانند کاتالیزورها و جاذب‌ها، استفاده از این پایدارکننده مناسب‌تر است. همچنین استفاده از سورفاکتانت متیل هگزیل ایمیدازولیوم هگزا فلورور فسفات برای اصلاح ساختار کامپوزیت پلی‌انیلین-پلی‌اتیلن گلایکول و افزایش بازدهی جذب، مؤثر واقع می‌شود. شکل ۲ که مربوط به FTIR پلیمر پلی‌انیلین-پلی‌اتیلن گلایکول اصلاح شده است، مشخص می‌کند که پیک $3442/54 \text{ cm}^{-1}$ تا $2853/29$ به پیوند کربن-هیدروژن، پیک $1642/59 \text{ cm}^{-1}$ به پیوند کربن-اکسیژن، پیک $1438/45 \text{ cm}^{-1}$ به پیوند دوگانه کربن-کربن حلقه کینویدی و پیک $1296/56 \text{ cm}^{-1}$ به پیوند کربن-نیتروژن مربوط است. TGA نمونه پلیمر سنتز شده در شکل ۳ نشان می‌دهد که سه مرحله از دست دادن جرم به ترتیب وجود دارد.

ترمودینامیکی شامل تغییرات انرژی آزاد گیبس ΔG^0 ، آنتالپی ΔH^0 و آنتروپی ΔS^0 هستند. ترمودینامیک جذب در دماهای مختلف 0 K ، ۲۹۳، ۳۰۳، ۳۱۳، ۳۲۳ و ۳۴۳ ارزیابی شد. برای به دست آوردن پارامترهای ترمودینامیک جذب و مقدار K_d از معادله وانت هوف (معادلات ۹، ۱۰ و ۱۱) به شرح زیر استفاده شد

$$(\Delta G = -RT \ln(K_d)) \quad (9)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (10)$$

$$(\ln(K_d)) = \frac{\Delta S^0}{T} - \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (11)$$

که در آنها

R ثابت جهانی گازها $8/314 \text{ KJ/mol}$ ، T درجه حرارت محلول، K_d ثابت تعادل ترمودینامیکی است. با رسم نمودار وانت-هوف ترسیم $\ln K_d$ بر حسب $1/T$ می‌توان پارامترهای دینامیکی را به دست آورد. تغییر آنتالپی استاندارد جذب ΔG^0 به کمک شیب خط و تغییر آنتروپی استاندارد جذب ΔS^0 به کمک عرض از مبدأ نمودار وانت-هوف به دست می‌آیند.

۲-۸- تعیین مقدار و جاذب جاذب پلی‌انیلین-پلی‌اتیلن گلایکول اصلاح شده

در این مرحله محلول سفازولین و جاذب با مقدار بهینه به دست آمده از پارامترهای قبلی تهیه شد و غلظت نهایی سفازولین بررسی شد و در ادامه جاذب از محلول مورد اشاره توسط فیلتر سرسرنگی جدا شد و به ظرف دیگری حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر سود ۰/۲ مولار انتقال داده شد و به مدت ۱ ساعت با همان شرایط هم زده شد. همین عمل برای اسید نیتریک ۰/۱ مولار تکرار شد. سپس درصد بازیابی سفازولین مطابق معادله ۱۲ محاسبه شد

$$\text{Removal percent} \% = 100C_t / (C_0 - C_e) \quad (12)$$

که در آن

C_0 غلظت اولیه سفازولین، C_e غلظت نهایی سفازولین بعد از جداسازی و C_t غلظت سفازولین در محلول سود ۰/۲ مولار و اسید



۳-۲- بررسی تأثیر تغییرات زمان

شکل ۴ بیانگر کارایی جاذب پلی‌انیلین-پلی‌اتیلن گلایکول در حذف سفازولین از زمان ۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه است که در این نمودار مشخص شد از زمان ۱۵ تا ۶۰ دقیقه روند افزایشی و از زمان ۶۰ تا ۹۰ دقیقه کارایی حذف کاهش داشته و از زمان ۹۰ تا ۱۲۰ دقیقه تغییر قابل ملاحظه‌ای مشاهده نمی‌شود. علت این روند می‌تواند تعداد زیاد جایگاه‌های فعال موجود در سطح جاذب در ابتدای فرایند بوده که به دنبال آن سرعت جذب روی سطح جاذب افزایش می‌یابد و به مراتب با گذشت زمان این جایگاه‌ها اشغال شده و متعاقب آن نیروی دافعه‌ای بین مولکول‌های محلول در دو فاز ماده جاذب و ماده جذب‌شونده ایجاد می‌شود که منجر به کاهش بازدهی جذب می‌شود. بنابراین به دلیل کامل شدن ظرفیت جذب پلی‌انیلین-پلی‌اتیلن گلایکول و با توجه به کارایی بالای حذف سفازولین (۶۰ دقیقه) به عنوان زمان بهینه انتخاب شد.

در پژوهشی که فن و همکاران به بررسی ارتباط بین زمان تماس و میزان جذب سفازولین توسط کامپوزیت اکسید گرافن مخلوط با CoFe_2O_4 پرداختند زمان ۳۰ دقیقه را به عنوان زمان بهینه گزارش دادند (Fan et al., 2020).

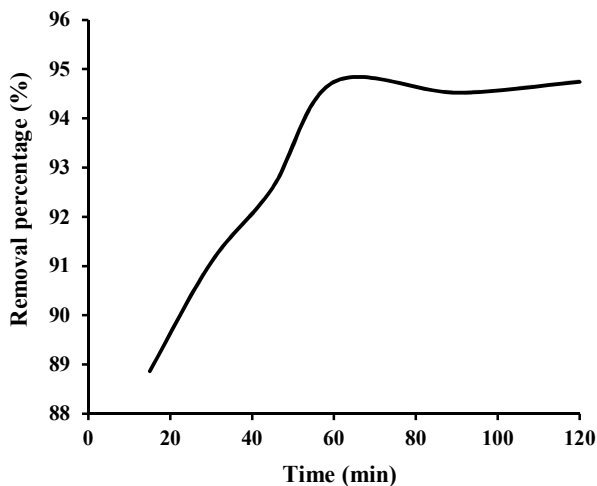


Fig. 4. Effect of different times on the adsorption efficiency of polyaniline-polyethylene glycol composite modified removal of cefazolin at a concentration of 100 mg/L over a period of 90 to 120 min

شکل ۴- تأثیر زمان‌های مختلف بر کارایی جذب کامپوزیت پلی‌انیلین-پلی‌اتیلن گلایکول اصلاح شده در حذف سفازولین با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در بازه زمانی ۹۰ تا ۱۲۰ دقیقه

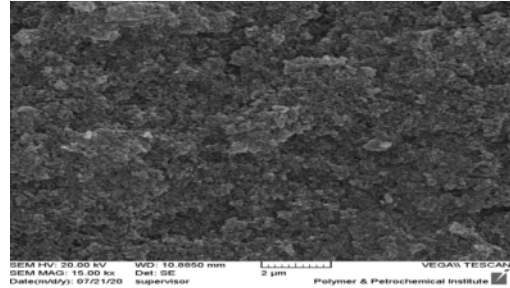


Fig. 1. Electron microscope image
شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی

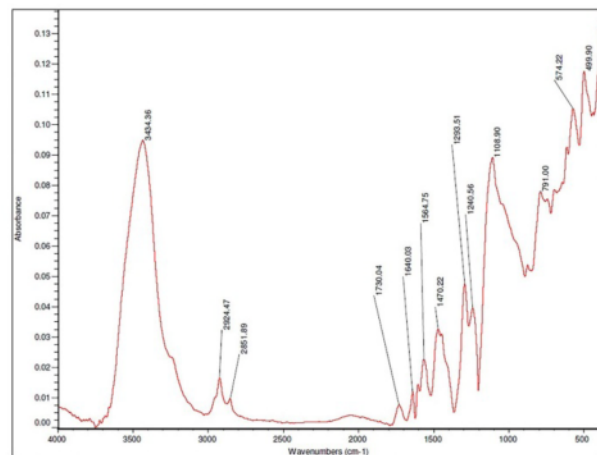


Fig. 2. Nano-composite FTIR spectrum
شکل ۲- طیف FTIR نانوکامپوزیت

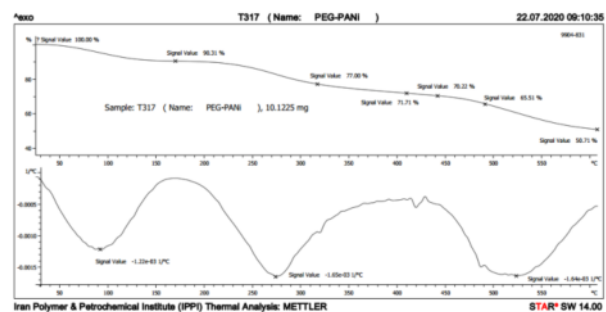


Fig. 3. TGA review
شکل ۳- بررسی TGA

مرحله اول زیر ۱۰۰ درجه سلسیوس مربوط به ازدست دادن آب است و رنج از دست دادن جرم مرحله دوم از ۲۰۰ تا ۳۰۰ مربوط به خروج اسید سولفوریک (دوپه) است. سومین مرحله از ۳۱۰ شروع می‌شود که مربوط به تخریب زنجیره‌های پلیمر است.



۳-۴- تعیین تأثیر تغییرات جاذب مصرفی

برای تعیین میزان جاذب بهینه، مقدار جاذب در محدوده بین ۰/۱ تا ۵ گرم در تماس با محلول سفازولین با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در pH معادل ۵ و زمان بهینه ۶۰ دقیقه قرار گرفت و مقدار بهینه آن به دست آمد. همان طور که در شکل ۶ قابل مشاهده است، با افزایش میزان جاذب، کارایی جذب کامپوزیت پلی‌انیلین- پلی‌اتیلن گلایکول در حذف سفازولین از ۹۳ درصد به ۹۸ درصد ارتقا یافت، بنابراین ۳ گرم جاذب به عنوان جاذب بهینه و مقرون به صرفه تعیین شد. افزایش بازدهی حذف در این حالت به دلیل وجود تعداد زیاد مکان‌های جذب، تفاوت زیاد بین ماده جذب‌شونده موجود در محلول و سطح جاذب است. با افزایش دوز جاذب، سطح جاذب و مکان‌های فعال قابل دسترسی ماده جذب‌شونده افزوده می‌شود و این امر باعث کاهش آلاینده می‌شود. در پژوهش فخری و همکاران، در بررسی حذف سفازولین توسط نانوکامپوزیت CdS-MWCNT نتایج نشان داد که با افزایش دوز جاذب، کارایی حذف افزایش می‌یابد (Fakhri et al., 2016).

۳-۵- تعیین تأثیر تغییرات غلظت سفازولین

با توجه به مقدار بهینه به دست آمده از پارامترهای قبلی شامل زمان

فخری و همکاران زمان تماس ۱۵ دقیقه را برای زمان تماس بهینه برای حذف سفازولین توسط نانوکامپوزیت CdS-MWCNT گزارش کردند (Fakhri et al., 2016).

۳-۳- بررسی تأثیر تغییرات pH

بررسی درصد حذف سفازولین با جاذب در محدوده pH تعریف شده و مقایسه آن با درصد حذف سفازولین بدون افزودن جاذب در همان pH در شکل ۵ بیانگر این است، افزودن اسید یا باز برای تنظیم pH به محلول سفازولین در زمان تماس بهینه باعث تخریب ترکیب آن شده است، بنابراین بیشترین درصد حذف سفازولین مربوط به تأثیر اسید یا باز اضافه شده، می‌باشد. همچنین با افزایش pH کارایی حذف به دلیل رقابت بین یون‌های OH⁻ و مولکول‌های با بار منفی سفازولین کاهش می‌یابد. بنابراین در این بررسی pH با مقدار ۵ با توجه به کارایی بالای حذف سفازولین به عنوان pH بهینه انتخاب شد.

در پژوهشی که فن و همکاران به بررسی ارتباط بین pH و میزان جذب سفازولین توسط کامپوزیت اکسید گرافن مخلوط با CoFe₂O₄ پرداختند، pH معادل ۶ را به عنوان بهینه گزارش دادند (Fan et al., 2020).

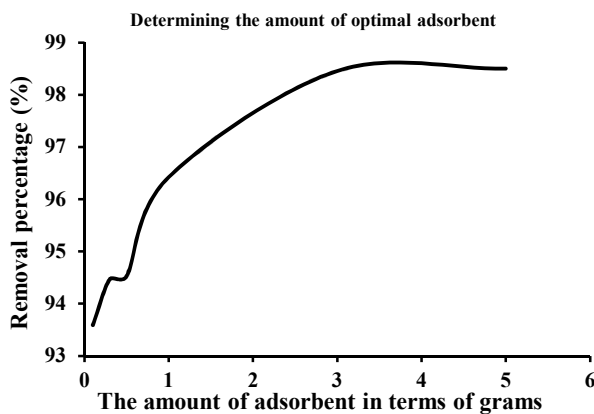


Fig. 6. Effect of adsorbent on adsorption efficiency of modified polyaniline-polyethylene glycol composite in removal of cefazolin with concentration 100 mg/L, contact time 60 min, pH = 5 and adsorbent 0.1, 0.3, 0.5, 1, 3 and 5 g

شکل ۶- تأثیر مقدار جاذب بر کارایی جذب کامپوزیت پلی‌انیلین- پلی‌اتیلن گلایکول اصلاح شده در حذف سفازولین با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH معادل ۵ و مقدار جاذب ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۱، ۳ و ۵ گرم

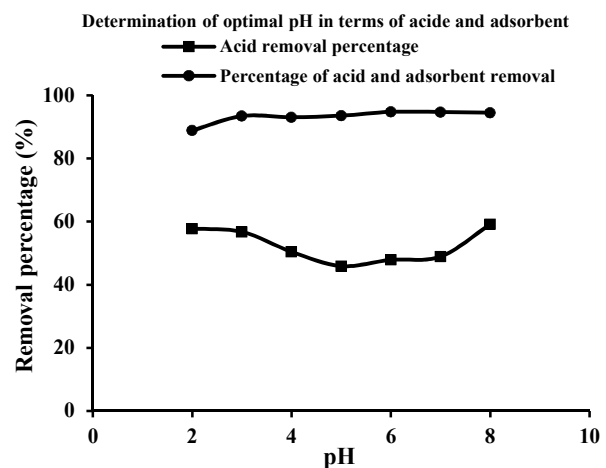


Fig. 5. Comparison of the effect of acid and adsorbent on the adsorption efficiency of modified polyaniline-polyethylene glycol composite in the removal of cefazolin at a concentration of 100 mg/L, contact time 60 min, pH range 2-8

شکل ۵- مقایسه تأثیر اسید و جاذب بر کارایی جذب کامپوزیت پلی‌انیلین- پلی‌اتیلن گلایکول اصلاح شده در حذف سفازولین با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه، محدوده pH معادل ۲ تا ۸



حذف آنتی‌بیوتیک از محیط آبی پرداختند. غلظت اولیه سفازولین ۲۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر، pH معادل ۳ تا ۹ و زمان تماس ۱۰ تا ۶۰ دقیقه در نظر گرفتند. نتایج حاکی از آن بود که در زمان ۶۰ دقیقه و pH برابر ۳ به ۹۶ درصد حذف در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر سفازولین دست یافتند (Samarghandi et al., 2018).

غلامی و همکاران در پژوهشی به بررسی حذف سفازولین توسط نانوکامپوزیت (BC) پرداختند. نتایج حاکی از آن بود که با افزایش غلظت اولیه از ۱ mM به ۰/۴ mM بازدهی حذف از ۹۷/۶ درصد به ۴۳/۸ درصد کاهش می‌یابد (Gholami et al., 2020).

۳-۶- بررسی ایزوترم جذب

بررسی ایزوترم جذب در غلظت سفازولین ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس بهینه ۶۰ دقیقه، pH بهینه معادل ۵ و جذب بهینه ۳ گرم انجام شد. شکل ۸، ۹ و ۱۰ ایزوترم‌های فروندلیچ، لانگمیر و تمکین مربوط به نانوکامپوزیت پلی‌انیلین-پلی‌اتیلن گلایکول اصلاح شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود مدل فروندلیچ با داشتن ضریب تعیین $(R^2=0/99)$ نسبت به ضریب تعیین ایزوترم لانگمیر $(R^2=0/97)$ و ضریب تعیین تمکین $(R^2=0/94)$ ، مدل بهتری برای پیش‌بینی رفتار جذب سفازولین است. این تطابق می‌تواند به دلیل توزیع ناهمگون مکان‌های جذبی روی سطح جاذب باشد و محدود به تشکیل جذب تک‌لایه نیست و جذب برگشت‌پذیر را توصیف می‌کند.

در پژوهش فخری و همکاران، در بررسی حذف سفازولین توسط نانوکامپوزیت CdS-MWCNT نتایج نشان داده ایزوترم لانگمیر مدل بهتری برای پیش‌بینی رفتار جذب است (Fakhri et al., 2016).

بر اساس نتایج این پژوهش و پژوهش‌های مشابه می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که یک مدل واحد برای جذب آلاینده‌ها توسط جاذب‌ها وجود ندارد و مدل جذب قابل‌ارائه تابعی از نوع آلاینده و جاذب استفاده شده، است.

۳-۷- بررسی سینتیک جذب

برای تعیین سینتیک جذب جاذب در زمان‌های ۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه در تماس با آنتی‌بیوتیک سفازولین با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر

بهینه (۶۰ دقیقه)، pH بهینه (معادل ۵)، جذب بهینه (۳ گرم) تأثیر تغییرات مقدار سفازولین بر میزان جذب کامپوزیت پلی‌انیلین-پلی‌اتیلن گلایکول اصلاح شده در حذف سفازولین در محدوده غلظت ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۷۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، مورد آزمایش قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۷ مشخص است، با افزایش غلظت سفازولین مقدار کارایی حذف از ۶۹ درصد به ۵۰ درصد کاهش می‌یابد. تأثیر غلظت سفازولین بیانگر این است که در غلظت‌های کم، مکان‌های جذب بیشتری روی سطح جاذب در دسترس است و موجب می‌شود که سفازولین به سرعت جذب و کارایی حذف افزایش یابد، اما در غلظت‌های بیشتر، با افزایش مواد جذب‌شونده روی جاذب، به سرعت مکان‌های جذب سطوح بالایی روی جاذب اشباع شده و کارایی حذف ماده جاذب کاهش می‌یابد. بیشترین غلظت آنتی‌بیوتیک مربوط به پساب صنایع داروسازی است و در دامنه ۲۰ تا ۸۰۰ میلی‌گرم در لیتر است (Zheng, et al., 2010, Samarghandi et al., 2018).

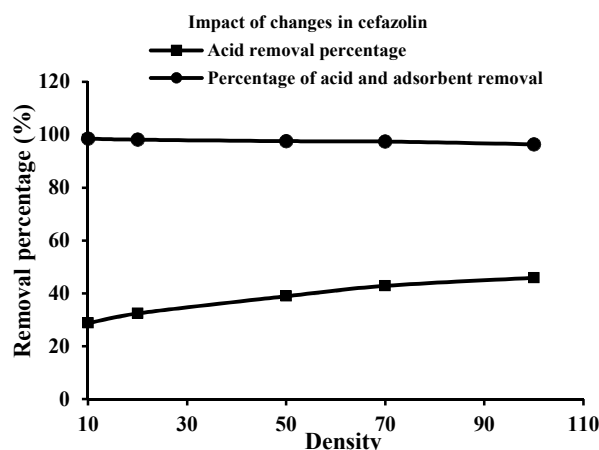


Fig. 7. Effect of cefazolin concentration on adsorption efficiency of modified polyaniline-polyethylene glycol composite in removal of cefazolin with concentrations of 10, 20, 50, 70 and 100 mg/L, contact time 60 min, adsorbent=3 g and pH=5

شکل ۷- تأثیر غلظت سفازولین بر کارایی جذب کامپوزیت پلی‌انیلین-پلی‌اتیلن گلایکول اصلاح شده در حذف سفازولین با غلظت ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۷۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه، مقدار جذب برابر ۳ گرم و pH معادل ۵

سمرقندی و همکاران در پژوهشی به بررسی نقش فوتوکاتالیستی نانوذرات اکسید روی در کربن فعال مصنوعی برای



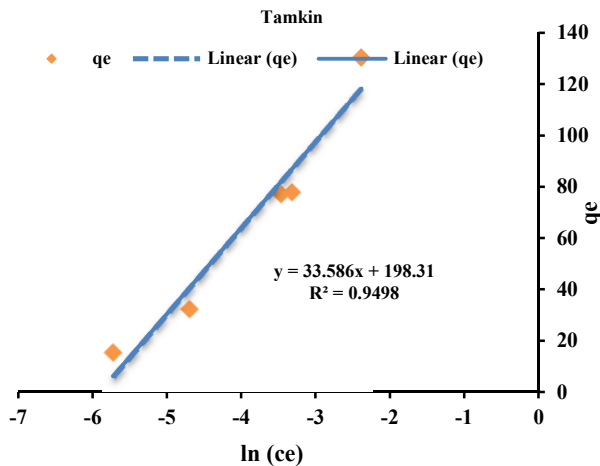


Fig. 10. Tamkin isotherm adsorbent of modified polyethylene-polyethylene glycol composite in removal of cefazolin with concentration 100 mg/L, contact time 60 min, adsorbent value=3 g and pH=5

شکل ۱۰- ایزوترم تمکین جاذب کامپوزیت پلی‌انیلین-پلی‌اتیلن گلایکول اصلاح شده در حذف سفازولین با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه، مقدار جاذب برابر ۳ گرم و pH معادل ۵

توصیف جذب سفازولین توسط جاذب کامپوزیت پلی‌انیلین-پلی‌اتیلن گلایکول اصلاح شده انتخاب شد که این موضوع بیانگر این است که جذب سفازولین بر روی جاذب ممکن است، از نوع جذب شیمیایی باشد که شامل نیروهای والانس از طریق تبادل یا به اشتراک‌گذاری الکترون‌ها میان جاذب و جذب‌شونده هستند.

در بررسی حذف سفازولین توسط نانوکامپوزیت CdS-MWCNT توسط فخری و همکاران مدل سینتیک درجه دوم با ضریب تعیین $(R^2=0.99)$ به همین نتایج دست یافتند (Fakhri et al., 2016).

۳-۸- بررسی ترمودینامیک جاذب

نتایج محاسبه شده در این بخش در شکل ۱۳ و جدول ۲ قابل مشاهده است. مقدار منفی ΔG^0 نشان می‌دهد که فرایند حذف سفازولین توسط جاذب کامپوزیت پلی‌انیلین-پلی‌اتیلن گلایکول اصلاح شده در دماهای کمتر اتفاق می‌افتد و ظرفیت جذب در دماهای کم، زیادتر است. مقدار منفی ΔH^0 نشان‌دهنده گرمازا بودن فرایند است و با افزایش دما، جذب کاهش می‌یابد. مقدار منفی ΔS^0 بیانگر کاهش بی‌نظمی با افزایش دما است که این موضوع به دلیل قرار گرفتن مولکول‌های جذب‌شونده بر مکان‌های مشخص جاذب و

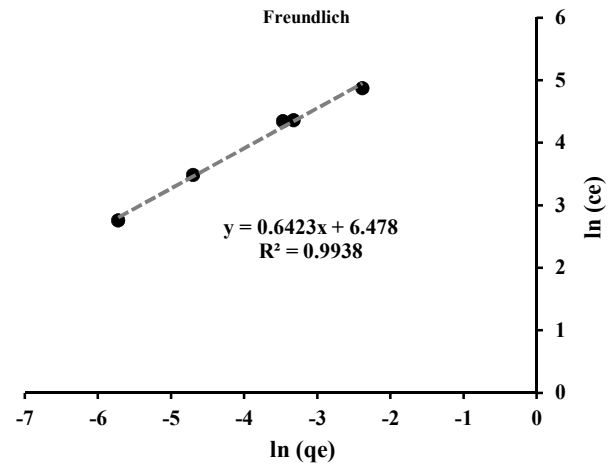


Fig. 8. Freundlich isotherm adsorbent of modified polyaniline-polyethylene glycol composite in removal of cefazolin with concentration 100 mg/L, adsorbent=3 g, contact time 60 min and pH=5

شکل ۸- ایزوترم فروندلیچ جاذب کامپوزیت پلی‌انیلین-پلی‌اتیلن گلایکول اصلاح شده در حذف سفازولین با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب برابر ۳ گرم، زمان تماس ۶۰ دقیقه و pH معادل ۵

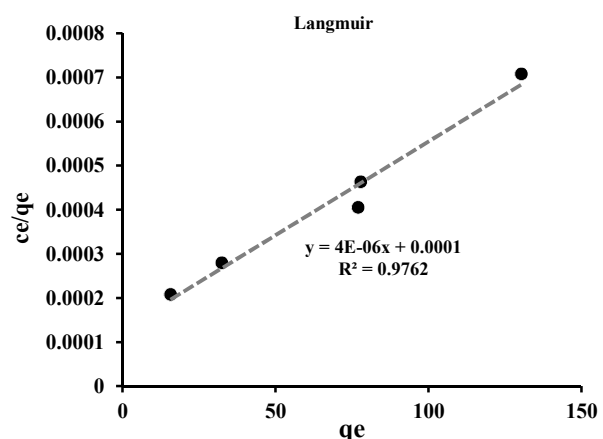


Fig. 9. Langmuir isotherm of adsorbent of modified polyaniline-polyethylene glycol composite in removal of cefazolin with concentration 100 mg/L, contact time 60 min, adsorbent value=3 g and pH=5

شکل ۹- ایزوترم لانگمیر جاذب کامپوزیت پلی‌انیلین-پلی‌اتیلن گلایکول اصلاح شده در حذف سفازولین با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه، مقدار جاذب برابر ۳ گرم و pH معادل ۵

قرار گرفت. با توجه به بررسی شکل‌های ۱۱، ۱۲ و نتایج جدول ۱ مشخص شد ضریب تعیین $(R^2=0.97)$ مدل سینتیک درجه دوم بیشتر از مدل سینتیک درجه اول با ضریب تعیین $(R^2=0.71)$ است. بنابراین مدل سینتیک درجه دوم به‌عنوان مدل برتر در



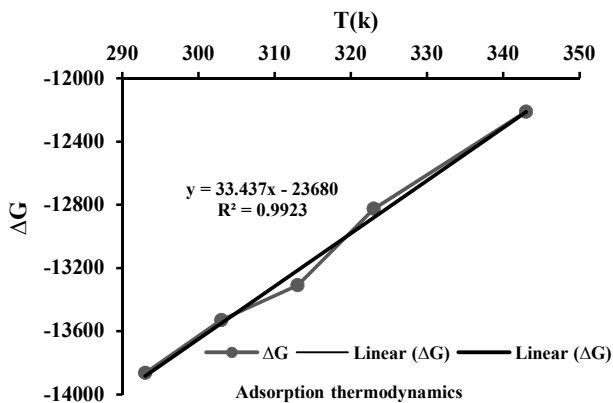


Fig. 13. Thermodynamics of modified polyaniline-polyethylene glycol composite adsorption in removal of cefazolin with concentration 100 mg/L, contact time 60 min, adsorbent value=3 g and pH=5

شکل ۱۳- ترمودینامیک جذب کامپوزیت پلی‌انیلین-پلی‌اتیلن گلیکول اصلاح شده در حذف سفازولین حذف سفازولین با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه، مقدار جاذب برابر ۳ گرم و pH معادل ۵

جدول ۱- سینتیک جذب جاذب کامپوزیت پلی‌انیلین-پلی‌اتیلن گلیکول اصلاح شده در حذف سفازولین

Table 1. Adsorption kinetics of modified polyaniline-polyethylene glycol composite adsorbents in cephalosporin removal

First-order kinetic model			Second-order kinetics model		
R ²	K ₂	q _e	R ²	K ₁	q _e
0.713	0.0005	0.35	1	0.000104	62.5

۳-۹- بررسی تعیین میزان واجذب جاذب

نتایج احیا جاذب بر اساس جدول ۳ نشان داد که درصد حذف سفازولین بعد از ۶ مرحله توسط اسید نیتریک از ۹۳/۹۹ به ۷۴/۵۵ کاهش یافت و توسط سود از ۴۱/۲۵ به ۲۱/۵۶ کاهش یافت. بنابراین بر اساس نتایج آزمایش‌های انجام شده می‌توان اظهار کرد که واجذب سفازولین با محلول اسید نیتریک ۰/۱ مولار به دلیل پروتونه شدن سطح جاذب توسط اسید نیتریک قابلیت بیشتری نسبت به هیدروکسید سدیم دارد و همچنین کاهش کارایی حذف آلاینده بعد از چند بار استفاده مجدد از جاذب می‌تواند به دلیل هدررفت بخشی از جاذب حین شستشوی جاذب و یا عدم واجذب کامل آلاینده جذب شده بر روی جاذب باشد. از این نتایج می‌توان

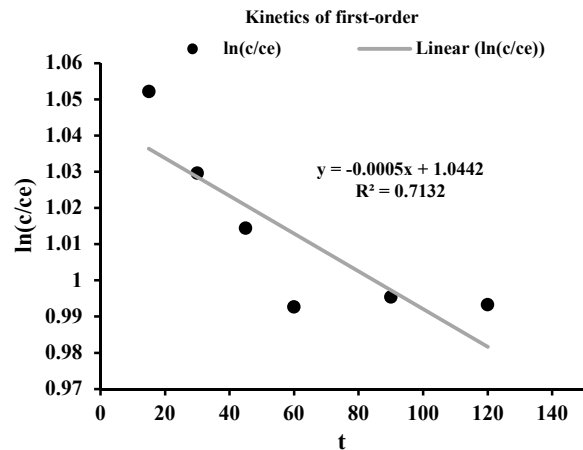


Fig. 11. Kinetics of first-order adsorbent of modified polyethylene-polyethylene glycol composite in removal of cefazolin with concentration 100 mg/L, contact time 60 min, adsorbent value=3 g and pH=5

شکل ۱۱- سینتیک درجه اول جاذب کامپوزیت پلی‌انیلین-پلی‌اتیلن گلیکول اصلاح شده در حذف سفازولین با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه، مقدار جاذب برابر ۳ گرم و pH معادل ۵

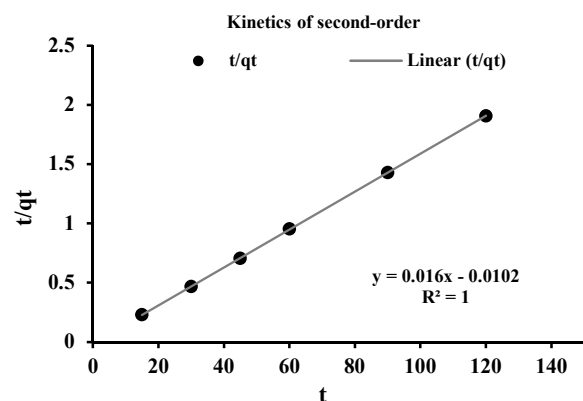


Fig. 12. Kinetics of second-order adsorbent of modified polyethylene-polyethylene glycol composite in removal of cefazolin with concentration 100 mg/L, contact time 60 min, adsorbent value=3 g and pH=5

شکل ۱۲- سینتیک درجه دوم جاذب کامپوزیت پلی‌انیلین-پلی‌اتیلن گلیکول اصلاح شده در حذف سفازولین حذف سفازولین با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه، مقدار جاذب برابر ۳ گرم و pH معادل ۵

منظم تر شدن مولکول‌های جذب شونده است (Krishnan et al., 2010, Vega et al., 2003). در بررسی حذف سفازولین توسط نانوکامپوزیت CdS-MWCNT توسط فخری و همکاران به همین نتایج دست یافتند (Fakhri et al., 2016).



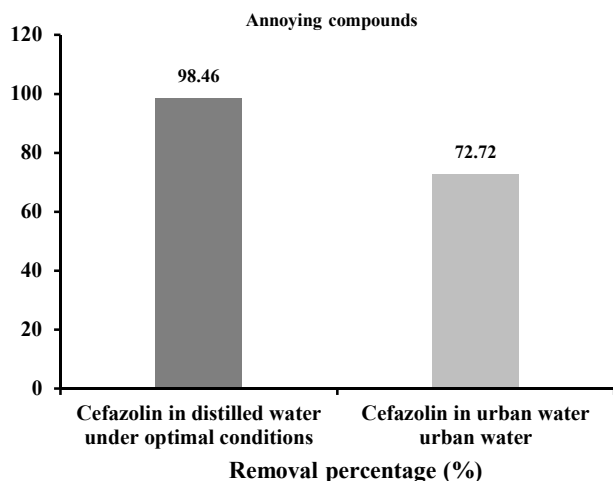


Fig. 14. Effect of disturbing compounds on the removal percentage of cefazolin (distilled water and municipal water) elimination of cefazolin with concentration 100 mg/L, contact time 60 min, adsorbent=3 g, pH=5, municipal chloride concentration 373 mg/L, municipal water sulfate with concentration 127 mg/L
 شکل ۱۴- تأثیر ترکیبات مزاحم در درصد حذف سفازولین (آب مقطر و آب شهری) حذف سفازولین با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه، مقدار جاذب=۳ گرم، pH معادل ۵، کلرور آب شهری با غلظت ۳۷۳ میلی‌گرم در لیتر، سولفات آب شهری با غلظت ۱۲۷ میلی‌گرم در لیتر

شهری با وجود ترکیبات مزاحم با غلظت کلرور ۳۷۳ میلی‌گرم در لیتر و غلظت سولفات ۱۲۷ میلی‌گرم در لیتر کاهش یافت. در خصوص اثر ترکیبات مزاحم می‌توان اظهار داشت که به دلیل اینکه آبهای طبیعی حاوی انواع مختلفی از نمک‌ها هستند که ممکن است بر روی فرایند جذب سطحی مؤثر واقع شوند، بنابراین بررسی اثر یون‌های مداخله‌گر بر حذف آلاینده‌ها از محلول آبی بسیار با اهمیت است.

در پژوهش لی و همکاران حذف تتراسیکلین توسط فرایند جذب در سال ۲۰۱۰ بررسی کردند و به همین نتایج دست یافتند (Li et al., 2010). نتایج به دست آمده از آزمایش‌های این پژوهش با نتایج پژوهش‌های مشابه مطابقت دارد، زیرا آنیون‌ها باعث تشکیل کمپلکس با سطح جاذب می‌شوند که این کمپلکس پایدار است و مانع از جذب سفازولین می‌شود.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، کارایی جاذب پلی‌انیلین-پلی‌اتیلن گلایکول

جدول ۲- ترمودینامیک جذب جاذب کامپوزیت پلی‌انیلین-

پلی‌اتیلن گلایکول اصلاح شده در حذف سفازولین

Table 2. Thermodynamics of adsorption of modified polyaniline-polyethylene glycol composite adsorbent in the removal of cefazolin

T(K)	Kd	ΔG (KJ/mol)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/mol)
293	449.56	-13.86		
303	387.86	-13.52		
313	352.06	-13.30	-23.579	-33.198
323	284.43	-12.82		
373	216.95	-12.21		

جدول ۳- بررسی تاثیر اسید و باز بر کارایی جاذب کامپوزیت

پلی‌انیلین-پلی‌اتیلن گلایکول اصلاح شده در حذف سفازولین

Table 3. Evaluation of the effect of acid and based on the adsorption efficiency of modified polyaniline-polyethylene glycol composite in the removal of cefazolin

Acid and base decomposition steps	Percentage of desorption with nitric acid 0.1 M	Percentage of desorption with a profit of 0.2 M
1	93.99	41.25
2	85.09	33.33
3	78.18	27.1
4	68.97	25.72
5	74.08	23.27
6	74.55	21.56

دریافت که کامپوزیت پلی‌انیلین-پلی‌اتیلن گلایکول اصلاح شده علاوه بر قابلیت بالا برای حذف سفازولین، قابلیت احیا و استفاده مجدد مناسب دارد.

در پژوهشی که آزادبخت و همکاران به بررسی کامپوزیت گرافن اکساید در حذف آنیلین از محلول‌های آبی پرداختند و به این نتیجه رسیدند که اسید هیدروکلریک یک سطح جاذب را با H^+ پروتونه می‌کند و مناسب‌ترین روش برای احیای جاذب است (Azadbakht et al., 2019).

۳-۱۰- بررسی تعیین تأثیر ترکیبات مزاحم

با توجه به شکل ۱۴ نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد که درصد حذف سفازولین در آب مقطر از ۹۸/۴۶ درصد به ۷۲/۷۲ درصد در آب



به‌عنوان مدل برتر در توصیف جذب سفازولین توسط جاذب انتخاب شد و این موضوع نشان‌دهنده آن است که جذب سفازولین بر روی جاذب ممکن است از نوع جذب شیمیایی باشد که شامل نیروهای والانس از طریق تبادل یا به اشتراک‌گذاری‌ها میان جاذب و جذب‌شونده باشد.

نتایج حاصل از بررسی تأثیر دما بر عملکرد جاذب نشان داد که با افزایش دمای محلول از ۲۰ به ۷۰ درجه سلسیوس کارایی جذب سفازولین کاهش می‌یابد و مقدار منفی ΔG^0 بیانگر این موضوع است که فرایند ظرفیت جذب در دماهای کمتر، بیشتر است. مقدار منفی ΔH^0 نشان‌دهنده گرمازا بودن فرایند و کاهش جذب با افزایش دما است. مقدار منفی ΔS^0 بیانگر کاهش بی‌نظمی با افزایش دما است. این موضوع به علت قرار گرفتن مولکول‌های جذب‌شونده بر مکان‌های مشخص جاذب و منظم‌تر شدن مولکول‌های جذب‌شونده است. بررسی میزان واجذب جاذب نشان داد که محلول اسید نیتریک ۰/۱ مولار قابلیت بیشتری برای واجذب سفازولین بر روی جاذب به دلیل پروتونه شدن سطح جاذب توسط اسید نیتریک نسبت به هیدروکسید سدیم داشت و جاذب دارای قابلیت احیا و استفاده مجدد مناسب است. بررسی تأثیر ترکیبات مزاحم نشان داد که آب شهری حاوی یون‌های مداخله‌گر سولفات و کلرور بر عملکرد این جاذب در حذف سفازولین موثر و کارایی آن را کاهش می‌دهد.

۵- قدردانی

نویسندگان پژوهش از پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران و دانشگاه علوم پزشکی ایران به‌خاطر حمایت‌هایی که در انجام این پژوهش انجام دادند، قدردانی می‌کنند.

اصلاح شده در حذف سفازولین در محیط آبی بررسی شد. نتایج حاصل نشان داد این جاذب در زمان تماس ۶۰ دقیقه به دلیل اشغال جایگاه‌های فعال موجود در سطح جاذب و متعاقب آن نیروی دافعه‌ای بین مولکول‌های محلول در دو فاز ماده جاذب و ماده جذب‌شونده می‌تواند به‌عنوان زمان بهینه تماس انتخاب شود.

بررسی تأثیر pH بر کارایی جاذب نشان داد، pH معادل ۵ با توجه به دلیل رقابت بین یون‌های OH^- و مولکول‌های با بار منفی سفازولین به‌عنوان pH بهینه انتخاب شد. بررسی تأثیر تغییرات جاذب مصرفی نشان داد، جاذب با مقدار ۳ گرم به دلیل افزوده شدن مکان‌های فعال قابل دسترسی ماده جذب‌شونده و تفاوت زیاد بین ماده جذب‌شونده موجود در محلول و سطح جاذب به‌عنوان جاذب بهینه انتخاب شد.

بررسی نتایج تأثیر تغییرات غلظت سفازولین آزمایش‌ها نشان داد که با افزایش غلظت سفازولین، با افزایش مواد جذب‌شونده روی جاذب، به سرعت مکان‌های جذب سطوح بالایی روی جاذب اشباع شده و کارایی حذف ماده جاذب کاهش می‌یابد.

در ارزیابی سه مدل ایزوترم لانگمیر، فروندلیچ و تمکین مشاهده شد، مدل فروندلیچ با داشتن ضریب تعیین ($R^2=0/99$) نسبت به ضریب تعیین ایزوترم لانگمیر ($R^2=0/97$) و ضریب تعیین تمکین ($R^2=0/94$)، مدل بهتری برای پیش‌بینی رفتار جذب سفازولین است. این تطابق می‌تواند به دلیل توزیع ناهمگون مکان‌های جذبی روی سطح جاذب باشد و محدود به تشکیل جذب تک‌لایه نیست و جذب برگشت‌پذیر را توصیف می‌کند.

از آنجایی که ضریب تعیین (R^2) مدل سینتیک درجه دوم بیشتر از مدل سینتیک درجه اول به‌دست آمد، بنابراین این مدل

References

- Addamo, M., Augugliaro, V., Paola, A. D., Garcia-Lopez, E., Loddo, V., Marci, G., et al. 2005. Removal of drugs in aqueous systems by photoassisted degradation. *Journal of Applied Electrochemistry*, 35(7), 765-774.
- Andreozzi, R., Campanella, L., Frayse, B., Garric, J., Gonnella, A., Lo Giudice, R., et al. 2004. Effects of advanced oxidation processes (AOPs) on the toxicity of a mixture of pharmaceuticals. *Water Science and Technology*, 50(5), 23-28.
- Azadbakht, F., Shojaeyan, S., yeganeBadi, M. & Gholami, M. 2019. Efficiency assesment of chitosan graphene oxide composite in aniline removal from aqueous solutions. *Journal of Environmental Health Enginering*, 6(2), 133-148.



- Buruga, K., Song, H., Shang, J., Bolan, N., Jagannathan, T. K. & Kim, K. H. 2019. A review on functional polymer-clay based nanocomposite membranes for treatment of water. *Journal of Hazardous Materials*, 379, 120584.
- Chen, J., Li, B., Zheng, J., Zhao, J., Jing, H. & Zhu, Z. 2011. Polyaniline nanofiber/carbon film as flexible counter electrodes in platinum-free dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 56(12), 4624-4630.
- Dapeng, L. I. & Jiuhui, Q. U. 2009. The progress of catalytic technologies in water purification: a review. *Journal of Environmental Sciences*, 21(6), 713-719.
- Fakhri, A., Rashidi, S., Asif, M., Tyagi, I., Agarwal, S. & Gupta, V. K. 2016. Dynamic adsorption behavior and mechanism of cefotaxime, cefradine and cefazolin antibiotics on CdS-MWCNT nanocomposites. *Journal of Molecular Liquids*, 215, 269-275.
- Fan, Y., Zhou, Z., Feng, Y., Zhou, Y., Wen, L. & Shih, K. 2020. Degradation mechanisms of ofloxacin and cefazolin using peroxymonosulfate activated by reduced graphene oxide-CoFe₂O₄ composites. *Chemical Engineering Journal*, 383, 123056.
- Gad-Allah, T. A., Ali, M. E. & Badawy, M. I. 2011. Photocatalytic oxidation of ciprofloxacin under simulated sunlight. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 751-755.
- Gholami, P., Dinpazhoh, L., Khataee, A., Hassani, A. & Bhatnagar, A. 2020. Facile hydrothermal synthesis of novel Fe-Cu layered double hydroxide/biochar nanocomposite with enhanced sonocatalytic activity for degradation of cefazolin sodium. *Journal of Hazardous Materials*, 381, 120742.
- Gurkan, Y., Turkten, N., Hatipoglu, A. & Cinar, Z. 2012. Photocatalytic degradation of cefazolin over N-doped TiO₂ under UV and sunlight irradiation: prediction of the reaction paths via conceptual DFT. *Chemical Engineering Journal*, 184, 113-124.
- Krishnan, K., Sreejalekshmi, K. & Varghese, S. 2010. Adsorptive retention of citric acid onto activated carbon prepared from *Havea braziliensis* sawdust, kinetic and isotherm overview. *Desalination*, 257(1-3), 46-52.
- Kümmerer, K. 2009. Antibiotics in the aquatic environment—a review—part I. *Chemosphere*, 75(4), 417-434.
- Li, Z., Schulz, L., Ackley, C. & Fenske, N. 2010. Adsorption of tetracycline on kaolinite with pH-dependent surface charge. *Journal of Colloid and Interface Science*, 351(1), 254-60.
- Lin, P. & Yan, F. 2012. Organic thin film transistors for chemical and biological sensing. *Advanced Materials*, 24, 34-51.
- Lucas, M., Peres, J. & Puma, G. 2010. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Separation and Purification Technology*, 72(3), 235-241.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., Liang, S. and Wang, X. C., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 473, 619-641.
- Nawrocki, J. & Kasprzyk-Hordern, B. 2010. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1-2), 27-42.
- Niziol, J., Sniechowski, M. & Pielichowski, J. 2011. Alternative oxidizers in polyaniline synthesis. *Polymer Bulletin*, 66, 761-770.
- Olad, A. & Rashidzadeh, A. 2008. Preparation and anticorrosive properties of PANI/Na-MMT and PANI/O-MMT nanocomposites. *Progress in Organic Coatings*, 62, 293-298.



- Olad, A., Barati, M. & Shirmohammadi, H. 2011. Conductivity and anticorrosion performance of polyaniline/zinc composites: investigation of zinc particle size and distribution. *Progress in Organic Coatings*, 72, 599-604.
- Ryu, K. et al., 2010. Physical characterization of lithium ionic salt doped polyaniline as a polymer electrode of lithium secondary battery. *Synthetic Metals*, 110, 213-17.
- Samarghandi, M., Rahmani, A., Asgari, G., Ahmadidoost, G. & Dargahi, A. 2018. Photocatalytic removal of cefazolin from aqueous solution by AC prepared from mango seed+ ZnO under uv irradiation. *Global Nest Journal*, 20(2), 399-407.
- Samarghandi, M., Rahmani, A., Asgari, G., Ahmadidoost, G. & Dargahi, A. 2018. Photocatalytic removal of cefazolin from aqueous solution by AC prepared from mango seed+ ZnO under uv irradiation. *Global Nest Journal*, 20(2), 399-407.
- Vega, E., Narda, G. & Ferretti, H. 2003. Adsorption of citric acid from dilute aqueous solutions by hydroxyapatite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 268, 37-42.
- Wang, Y., Tran, H. D., Liao, L., Duan, X. & Kaner, R. B. 2010. Nanoscale morphology, dimensional control and electrical properties of oligoanilines. *Journal of the American Chemical Society*, 132(30), 10365-10373.
- Wei, R., Ge, F., Huang, S., Chen, M. and Wang, R. 2011. Occurrence of veterinary antibiotics in animal wastewater and surface water around farms in Jiangsu Province, China. *Chemosphere*, 82(10), 1408-1414.
- Zheng, S., Cui, C., Liang, Q., Xia, X. & Yang, F. 2010. Ozonation performance of WWTP secondary effluent of antibiotic manufacturing wastewater. *Chemosphere*, 81(9), 1159-1163.



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

