



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## بررسی مقایسه‌ای کارایی عملکرد جاذب‌های کیتوزان و کیتوزان اصلاح شده با $Fe_3O_4$ در حذف اریترومایسین از محیط‌های آبی

محبوبه قدرت، الهام اسراری\*  
گروه فنی و مهندسی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

### چکیده

### اطلاعات مقاله:

زمینه و هدف: استفاده بی‌رویه از آنتی بیوتیک‌ها و راهیابی این ترکیبات به محیط زیست به یکی از نگرانی‌های زیست محیطی تبدیل شده است. امروزه جذب سطحی یکی از روش‌های کارا و قابل اعتماد در حذف این ترکیبات است. هدف از این پژوهش سنتز کیتوزان -  $Fe_3O_4$  و بررسی مقایسه‌ای کارایی حذف آنتی بیوتیک اریترومایسین از محیط‌های آبی توسط این جاذب و کیتوزان است.

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۶/۰۴  
تاریخ ویرایش: ۹۶/۰۸/۲۷  
تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۹/۰۱  
تاریخ انتشار: ۹۶/۱۲/۱۶

روش بررسی: مشخصات ساختاری جاذب سنتز شده با تکنیک‌های TEM، PSA، VSM مورد آنالیز قرار گرفت. پارامترهای مختلف از جمله pH (۱-۱۱)، زمان تماس (۶۰-۰ min)، غلظت جاذب‌ها (۵-۱ g/L) و غلظت اولیه اریترومایسین (۵-۵۰ mg/L) بر راندمان حذف مورد بررسی قرار گرفت. جهت آنالیز داده‌ها از نرم افزار Excel استفاده شده است. از مدل ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر ثابت‌های تعادلی و ثابت‌های سینتیکی با استفاده از سینتیک شبه درجه اول و دوم محاسبه گردید.

واژگان کلیدی: اریترومایسین، محیط آبی، کیتوزان، جذب سطحی

یافته‌ها: نتایج حاکی از آن بود که با کاهش pH و غلظت اولیه اریترومایسین، افزایش دوز جاذب‌ها و زمان تماس راندمان حذف افزایش می‌یابد. بالاترین راندمان جذب در pH برابر با ۳ برای هر دو جاذب، زمان تماس ۳۰ min جهت کیتوزان اصلاح شده و ۵۰ min برای کیتوزان، دوز جاذب‌ها ۲ g/L جهت کیتوزان اصلاح شده و ۳ g/L برای کیتوزان و غلظت اولیه اریترومایسین برای هر دو جاذب ۱۰ mg/L، به دست آمد و جذب سطحی اریترومایسین بوسیله هر دو جاذب از ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌کند.

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:  
e\_asrari@pnu.ac.ir

نتیجه‌گیری: جهت حذف اریترومایسین به روش جذب سطحی از کیتوزان اصلاح شده با  $Fe_3O_4$  می‌توان به‌عنوان یک جاذب موثرتر نسبت به کیتوزان استفاده کرد.

## مقدمه

ایران در زمره پرمصرف‌ترین کشورها از نظر مصرف آنتی بیوتیک است (۱). آنتی بیوتیک‌ها گروه بزرگی از مواد دارویی هستند که حدود ۱۵ درصد مصرف کل داروها، مربوط به آنها است (۲). این مواد به‌طور گسترده در پزشکی و دامپزشکی مورد استفاده قرار گرفته و از مسیریهای مختلفی مانند رواناب کشاورزی، تخلیه مستقیم از تصفیه خانه‌های فاضلاب شهری، مواد دفعی انسانی، دفع مستقیم زائدات پزشکی، دامپزشکی، صنعت و غیره وارد محیط‌های آبی می‌شوند (۳، ۴). در سال‌های اخیر، این مواد دارویی به‌طور مداوم و بدون هیچ محدودیتی به محیط تخلیه شده‌اند. گرچه ممکن است میزان ورود آنها به محیط‌های آبی کم باشد، اما راهیابی مستمر آن به دلیل اثر تجمعی می‌تواند خطر بالقوه‌ای برای اکوسیستم‌های آبی و میکروارگانیسم‌های موجود در آن تلقی گردد (۵). حضور آنتی بیوتیک‌ها و باکتری‌ها در کنار هم یک خطر زیست محیطی است، زیرا باکتری‌های موجود در محیط‌های آبی به مرور زمان نسبت به آنتی بیوتیک‌ها مقاوم شده‌اند (۶، ۷). سازمان بهداشت جهانی ایجاد و انتشار مقاومت آنتی بیوتیکی را به‌عنوان یکی از سه خطر بزرگ تهدیدکننده سلامت عمومی مردم در قرن ۲۱ گزارش نموده است (۸). اریترومایسین ( $C_{37}H_{67}NO_{13}$ ) یک آنتی بیوتیک ماکرولیدی است که در دوز کم دارای فعالیت پروکینتیک بوده و می‌تواند از سد خونی- مغزی عبور کند (۹). ماکرولیدها در بین گروه‌های آنتی بیوتیکی از نظر کمی در رتبه دوم و به لحاظ قیمت در رتبه سوم قرار دارند. اریترومایسین مهمترین آنتی بیوتیک ماکرولیدی است و با وجود اینکه بیش از ۵۰ سال از کشف آن می‌گذرد هنوز هم سهم عمده‌ای در بازار مصرف آنتی بیوتیک دارد (۱۰). روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی مختلفی برای حذف آنتی بیوتیک‌ها از محیط آبی بررسی گردیده است. هر یک از این روش‌های نام برده شده دارای ویژگی‌های خاص خود و معایب و مزایا منحصر به فردی هستند، لذا

با توجه به شرایط هر آلاینده، مورد استفاده قرار می‌گیرند. از آنجا که فرایند جذب یکی از روش‌های موثر، اقتصادی، دارای راندمان بالا و تثبیت‌کننده حذف مواد آلی از فاضلاب است، در نتیجه فرایند جذب شاید یکی از روش‌های موثر در حذف مواد دارویی باشد. مواد جاذب به دلیل تخلخل بالا دارای ظرفیت خوبی برای جذب مواد آلی از محیط آبی هستند مکانیسم‌های مرتبط با حذف مواد آلی توسط فرایند جذب شامل فرایند الکترواستاتیک، تعویض یون، فرایند باند شدن و... است. از آنجایی که احیای کربن فعال گران قیمت بوده و در مراحل مختلف بخشی از آن به هدر می‌رود اغلب محققین به دنبال جاذب‌های جدید و ارزان قیمت بوده و تحقیقات زیادی برای توسعه کاربرد جاذب‌های کم هزینه در حال انجام است. امروزه از جاذب‌های طبیعی از جمله الباف خرما، خاک اره، سبوس برنج، کیتوزان، کاه جو و گندم و غیره برای حذف آلاینده‌های آلی و معدنی استفاده می‌شود (۱۱). کیتوزان، زیست پلیمری کاتیونی با وزن مولکولی زیاد است که از پوسته سخت پوستان دریایی نظیر میگو و خرچنگ تهیه می‌شود. این محصول، در صنعت از استیل‌زدایی کیتین، به‌دست می‌آید. ویژگی‌های مثبت کیتوزان نظیر تجزیه‌پذیری زیستی، سمیت کم و خاصیت‌های ضد میکروبی منجر به توجه روز افزون به این ترکیب جهت کاربرد زیست محیطی شده است. از طرف دیگر کیتوزان به علت دارا بودن پیوندهای هیدروژنی با ساختار شبه کریستالی دارای خاصیت انحلال‌پذیری پایین است که از مزیت‌های دیگر آن به شمار می‌آید (۱۲). Kakavandi و همکاران (۲۰۱۴) از-Activated carbon  $Fe_3O_4$  به‌عنوان جاذب برای حذف آموکسی سیلین (۱۳)، Mohammadi و همکاران (۲۰۱۲) از پوسته میوه بلوط اصلاح شده با اسید سولفوریک جهت حذف پنی‌سیلین G در محیط‌های آبی استفاده نمودند (۱۴). با توجه به موارد ذکر شده، هدف از مطالعه حاضر مقایسه عملکرد جاذب‌های کیتوزان و کیتوزان اصلاح شده با  $Fe_3O_4$  در حذف اریترومایسین از محیط‌های آبی بوده است.

## مواد و روش‌ها

در این مطالعه کیتوزان با در صد خلوص بالا از شرکت سیگما آلد ریچ، داروی اریترومایسین از شرکت داروسازی اسوه (ایران) و بقیه مواد مورد استفاده در این پژوهش از شرکت مرک خریداری شده است. سنجش غلظت اریترومایسین با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر Biotek در طول موج ۲۸۵nm انجام شده است. تمامی آزمایشات در شرایط دمایی محیط طراحی و به صورت سیستم بسته انجام شد.

**سنتر جاذب نانوذرات آهن-کیتوزان:** جهت اصلاح و پوشش‌دار کردن نانوذرات، ابتدا محلول کیتوزان تهیه گردید به این صورت که ۰/۵ g کیتوزان داخل ۵۰ mL اسید استیک ۱ درصد حل شده و پس از آن ۱۲/۵ mL محلول سدیم تری پلی فسفات ۱ mg/L تهیه و به محلول کیتوزان اضافه گردید و به مدت ۱۰ min هم زده شد. در نهایت ۰/۵ g از نانو ذرات آهن به آن افزوده و به مدت ۳۰ min توسط همزن مکانیکی به منظور اصلاح نانوذرات با بیوپلیمر کیتوزان همزده شد. نانوذرات اصلاح شده با بیوپلیمر توسط یک میدان مغناطیس خارجی جدا گردیده و بعد از شستشو با آب دیونیزه در داخل دستگاه آون در دمای ۵۰ °C خشک گردید.

**مشخصه‌های جاذب سنتر شده:** به منظور تعیین مورفولوژی و اندازه ذره‌های نانوذرات مغناطیسی از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) شرکت Philips، برای آنالیز توزیع اندازه ذرات از دستگاه PSA (Particle Size Analyzer) شرکت Shimadzu و برای بررسی خصوصیات مغناطیسی نانوذرات از دستگاه VSM (Vibration Sampling Magnetometer) شرکت مغناطیس دقیق کویر استفاده گردید.

**آزمایشات جذب:** ابتدا ۱ g از پودر اریترومایسین برای تهیه محلول استوک ۱۰۰۰ mg/L به آب مقطر اضافه شد و جهت حصول اطمینان از حل شدن کامل اریترومایسین از حمام اولتراسونیک استفاده گردید. کلیه آزمایشات در داخل ارلن ۲۵۰ mL حاوی ۱۰۰ mL از غلظت‌های مختلف اریترومایسین و دوزهای جاذب در pH و زمان‌های تماس مختلف انجام شد. غلظت باقیمانده اریترومایسین با استفاده از روش

اسپکتروفتومتری در طول موج ۲۸۵ nm مورد سنجش قرار گرفت. pH محلول‌ها، نیز با استفاده از اسید کلریدریک ۰/۱ M و هیدروکسید سدیم ۰/۱ M تنظیم گردید. هر مرحله آزمایش سه بار تکرار شد و میانگین آنها به صورت نتایج نهایی ارائه گردید. مقدار اریترومایسین جذب شده روی جاذب‌ها و راندمان حذف آن از طریق معادلات ۱ و ۲ محاسبه گردید.

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

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

که در آن:

$C_0$  غلظت اولیه اریترومایسین (mg/L)،  $C_e$  غلظت تعادلی اریترومایسین (mg/L)،  $q_e$  ظرفیت جذب تعادلی (mg/g)،  $m$  جرم جاذب (g)،  $V$  حجم محلول (L)،  $E$  بازده جذب (راندمان) (درصد).

**بهینه‌سازی پارامترهای جذب:** در این پژوهش pH (۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹)، زمان تماس (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰ min)، غلظت جاذب‌ها (۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۱۰ g/L)، غلظت اولیه اریترومایسین (۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰ mg/L) در نظر گرفته شده است به منظور کاهش خطا تمامی آزمایشات حداقل سه بار در زمان‌های مجزا انجام شده است.

**ایزوترم جذب:** ایزوترم‌ها بیان‌کننده ظرفیت جذب یک جاذب هستند. در مطالعه حاضر به منظور بررسی تحلیل داده‌های تجربی و توصیف حالت تعادل در جذب بین فاز جامد و مایع از مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. مدل ایزوترم لانگمویر بیانگر جذب یک لایه‌ای و یکنواخت ماده جذب شونده با انرژی یکسان بر روی تمام سطوح جاذب است. در حالی که معادله فروندلیچ بر مبنای جذب چند لایه‌ای، غیر یکنواخت و ناهمگن ماده جذب شونده بر روی جاذب است. معادله خطی ایزوترم‌های تعادلی لانگمویر و فروندلیچ به صورت معادله ۳ و ۴ بیان می‌گردد:

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (5)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (6)$$

که در آن:  $q_e$  و  $q$  به ترتیب ظرفیت جذب در زمان تعادل و زمان از مبدا و شیب نمودار خطی  $\ln(q_e - q)$  در مقابل  $t$  هستند. در معادله ۶،  $k_2$  ثابت واکنش شبه درجه دوم است. مقادیر  $q_e$  و  $k_2$  به ترتیب شیب و عرض از مبدا نمودار خطی  $t/q$  در مقابل  $t$  هستند (۱۳).

### یافته‌ها

#### مشخصه‌های جاذب سنتز شده:

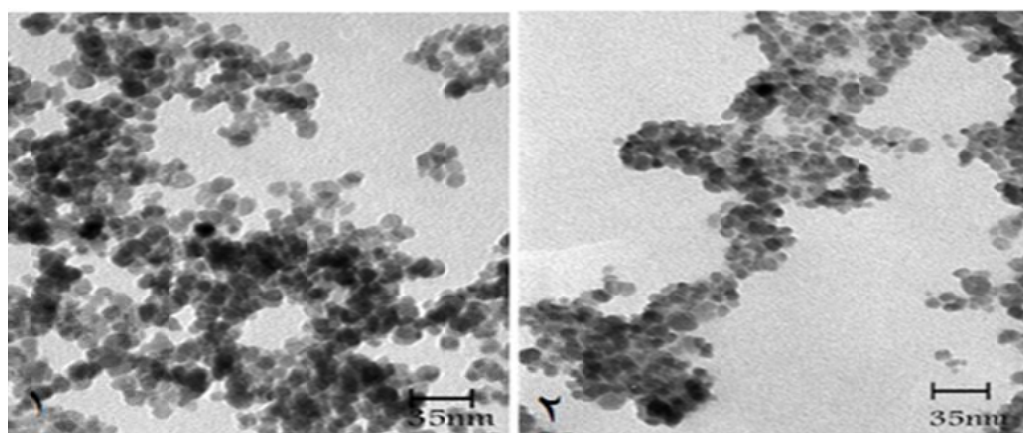
ویژگی‌های سطحی نانوذرات آهن و جاذب نانوذره کیتوزان توسط TEM در شکل ۱ نمایش داده شده است. بررسی تصاویر نشان می‌دهد که با وجود پوشش دار شدن نانوذرات، اندازه ذرات کروی و یکسان هستند. نتایج به‌دست آمده از بررسی توزیع اندازه ذرات با استفاده از دستگاه PSA در شکل ۲ نشان می‌دهد که میانگین قطر ذرات در حد ۸۹nm است. مقایسه حلقه‌های پسماند رسم شده توسط دستگاه VSM که در شکل ۳ آورده شده است نشان می‌دهد که حلقه‌های پسماند نانوذرات آهن با نانوذرات روکش دار شده با هم مطابقت داشته و فرایند روکش دار

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

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

در این معادلات  $C_e$  غلظت تعادلی اریترومايسين،  $q_e$  مقدار اریترومايسين جذب شده در زمان تعادل جذب،  $q_m$  حداکثر ظرفیت جذب (mg/g)،  $b$  ثابت معادله لانگمویر هستند. مقادیر  $q_m$  و  $b$  به ترتیب از طریق عرض از مبدا و شیب نمودار خطی  $C_e/q_e$  در مقابل  $C_e$  محاسبه می‌شوند.  $K_f$  و  $n$  ثابت‌های معادله فروندلیچ وابسته به ظرفیت و شدت جذب هستند. پارامترهای  $n$  و  $K_f$  به ترتیب شیب و عرض از مبدا نمودار خطی  $\ln C_e$  در مقابل  $\ln C_e$  محاسبه می‌شوند (۱۳).

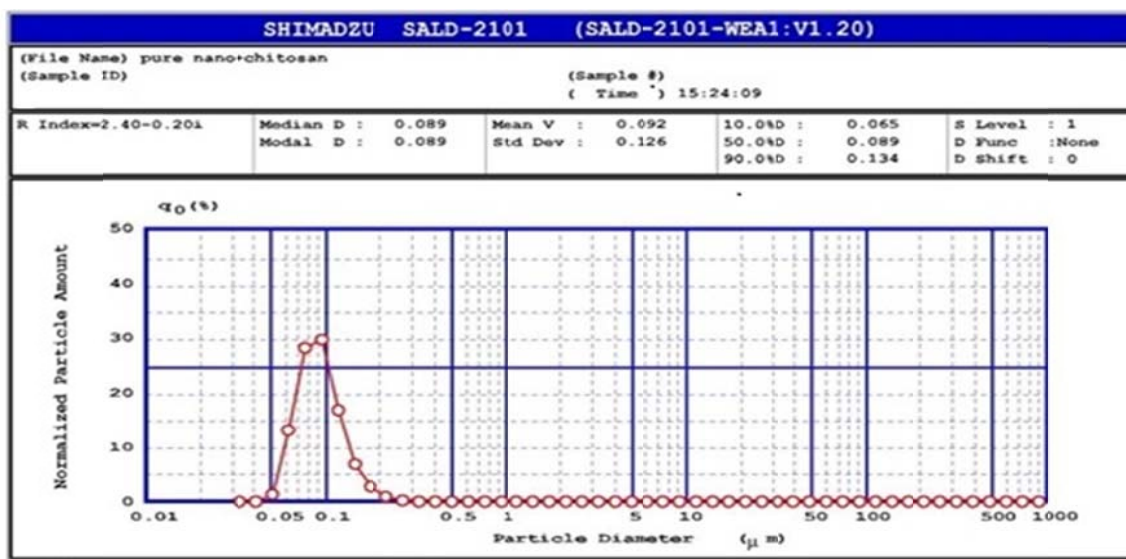
سینتیک جذب: به منظور بررسی عوامل موثر بر سرعت واکنش، مطالعه سینتیک ضروری است. از این رو در پژوهش حاضر از معادلات سینتیکی شبه درجه اول و دوم استفاده شده است. معادله شبه درجه اول بر مبنای ظرفیت جذب بوده و زمانی که جذب با استفاده از مکانیسم نفوذ از داخل یک لایه مرزی اتفاق می‌افتد، کاربرد دارد. در حالی که معادله شبه درجه دوم نشان می‌دهد که جذب شیمیایی مکانیسم غالب و کنترل کننده در فرایند جذب سطحی است. معادلات خطی دو مدل سینتیکی شبه درجه اول و دوم به صورت معادله ۵ و ۶ بیان می‌شود.



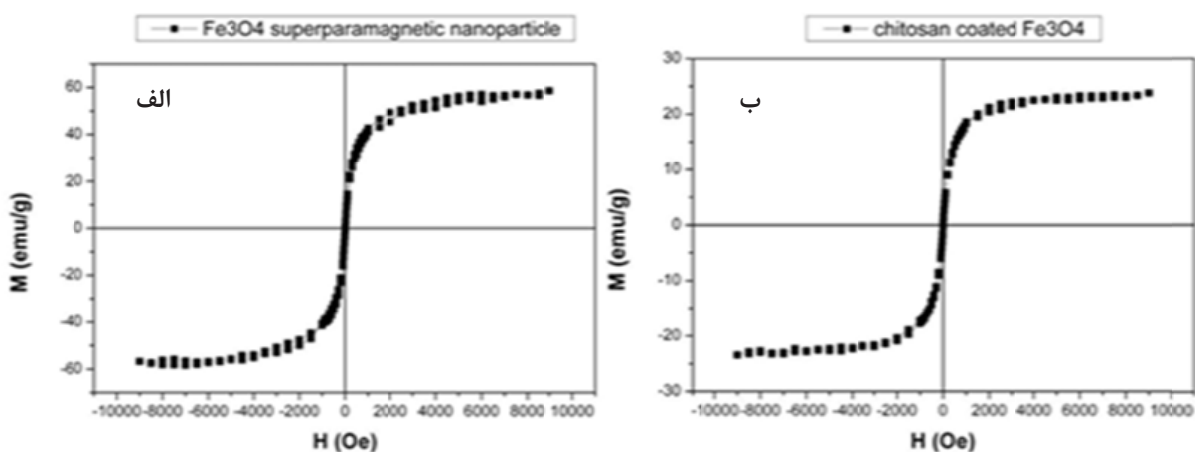
شکل ۱- تصویر TEM گرفته شده از نانوذرات آهن (۱) و نانوذرات آهن-کیتوزان (۲)

ا ریترومایسین توسط جاذبها را نشان می‌دهد راندمان جذب ا ریترومایسین بر روی هر دو جاذب با افزایش pH کاهش چشمگیری دارد و بهترین راندمان جذب در pH برابر با ۳ برای هر دو جاذب حاصل شده است. بیشترین راندمان جهت کیتوزان ۶۴ درصد و جهت کیتوزان اصلاح شده ۹۲ درصد است.

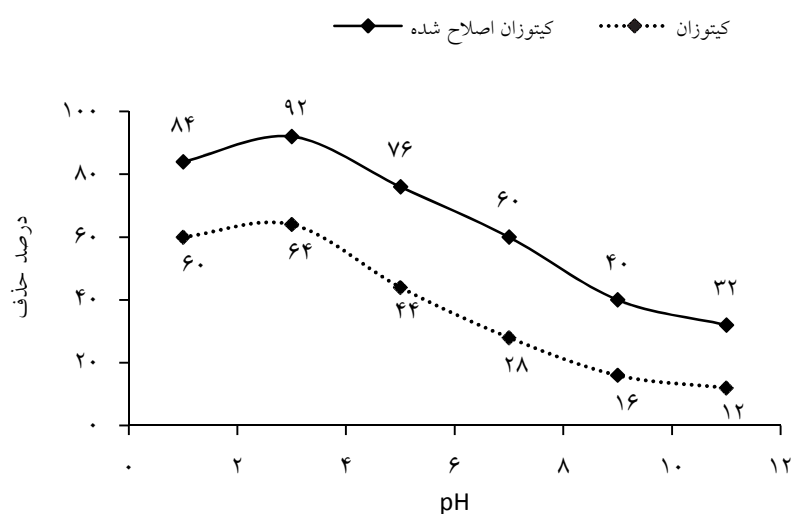
شدن نانو ذرات موجب از بین رفتن خاصیت مغناطیسی آنان نگردیده است. بنابراین می‌توان از میدان مغناطیسی خارجی جهت خارج کردن ذرات استفاده نمود. نتایج حاصل از این تکنیکها با مطالعات قبلی مشابه است (۱۵، ۱۶).  
آزمایشات بهینه‌سازی شرایط جذب:  
تأثیر pH: نمودار ۱ تأثیر pHهای مختلف بر میزان جذب



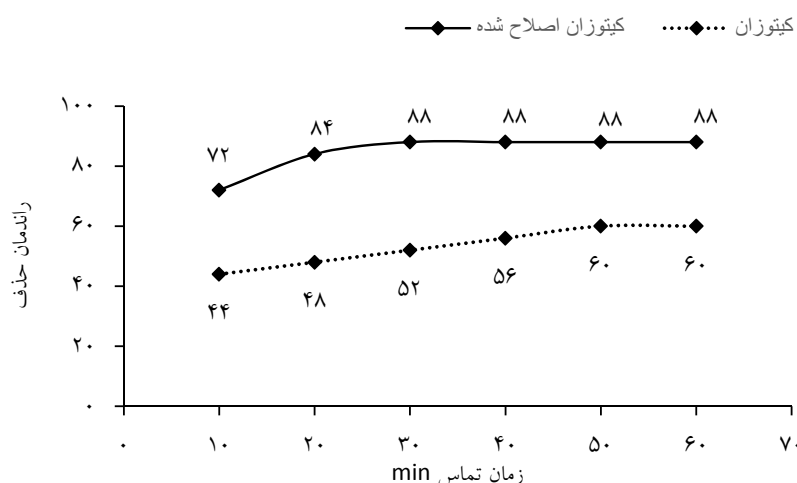
شکل ۲- اندازه ذره‌ای و توزیع اندازه ذره‌ای نانوذرات آهن - کیتوزان



شکل ۳- نمایش خاصیت مغناطیس نانوذرات آهن (الف) و نانوذرات آهن-کیتوزان (ب)



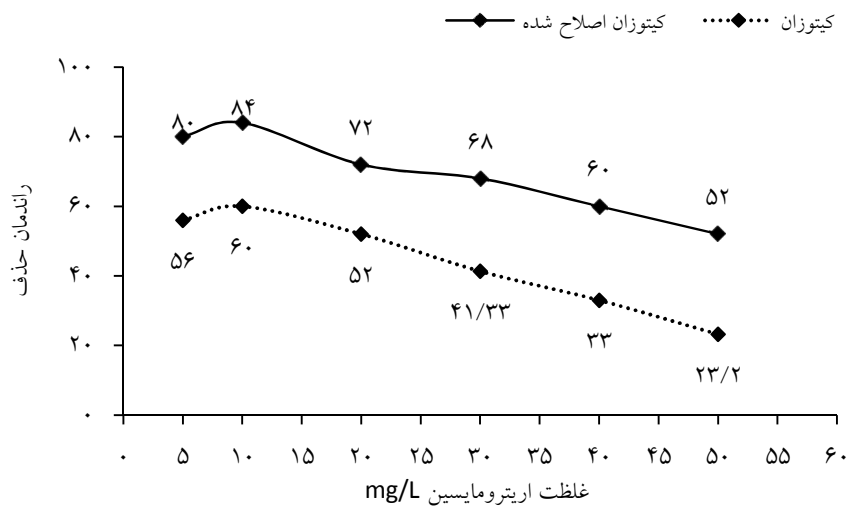
نمودار ۱- اثر pH بر میزان جذب اریترومايسين



نمودار ۲- اثر زمان تماس بر میزان جذب اریترومايسين

**تأثیر غلظت اولیه اریترومايسين:** همانطور که در نمودار ۳ نشان داده شده است، با افزایش غلظت اریترومايسين، راندمان کاهش می‌یابد. بهترین راندمان حذف اریترومايسين برای هر دو جاذب در غلظت ۱۰ mg/L حاصل شده است. بیشترین راندمان جهت کیتوزان ۶۰ درصد و جهت کیتوزان اصلاح شده ۸۴ درصد است لذا این کاهش راندمان حذف برای کیتوزان محسوس‌تر است.

**تأثیر زمان تماس:** همانطور که در نمودار ۲ نشان داده شده است، با افزایش زمان تماس راندمان جذب حالت افزایشی دارد و جذب بخش قابل توجهی از اریترومايسين خیلی سریع اتفاق می‌افتد و پس از آن با افزایش زمان این راندمان ثابت می‌ماند و افزایش زمان تماس تاثیری در جذب اریترومايسين ندارد. بیشترین جذب در زمان ۳۰ min با راندمان ۸۸ درصد برای کیتوزان اصلاح شده و زمان ۵۰ min با راندمان ۶۰ درصد برای کیتوزان به‌دست آمده است.

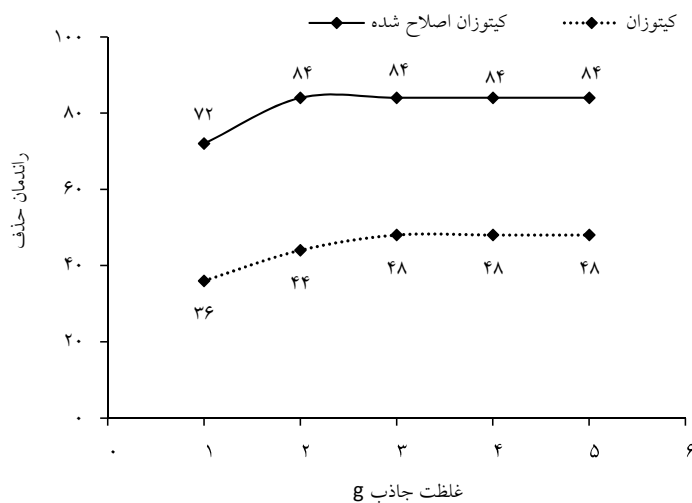


نمودار ۳- اثر غلظت اولیه اریترومایسین بر میزان جذب

برابر با ۳ و زمان تماس ۳۰ min، ۱۰ mg/L اریترومایسین با میزان ۲ g کیتوزان اصلاح شده، سرعت همزنی ۲۰۰ rpm و در دمای ۲۵ °C، درصد حذف نهایی بر روی نمونه آب بررسی شد و به منظور اندازه‌گیری میزان حذف بر روی نمونه فاضلاب، با توجه به اینکه در نمونه‌های برداشت شده از فاضلاب بیمارستان، میزان اریترومایسین صفر بود، لذا با توجه به شرایط بهینه فوق، ۱۰ mg اریترومایسین به نمونه فاضلاب بیمارستانی اضافه گردید. میزان حذف نهایی جهت آب ۹۲ درصد و جهت نمونه فاضلاب ۵۶ درصد برآورد گردیده است.

**تأثیر غلظت اولیه جاذب‌ها:** در نمودار ۴ بیشترین راندمان جذب اریترومایسین توسط کیتوزان اصلاح شده در غلظت ۲ g/L با راندمان ۸۴ درصد بوده و بیشترین راندمان جذب اریترومایسین توسط کیتوزان در غلظت ۳ g/L با راندمان ۴۸ درصد بوده است. افزایش غلظت اولیه برای هر دو جاذب تا یک غلظت بهینه اتفاق افتاد و سپس در یک راندمان ثابت باقیمانده است.

**نتایج بررسی مقایسه میزان حذف بر روی نمونه‌های آب و فاضلاب:** با استفاده از شرایط بهینه به دست آمده اعم از pH



نمودار ۴- اثر غلظت کیتوزان و کیتوزان اصلاح شده

جدول ۱- ضرایب استخراج شده از مدل‌های ایزوترمی

لانگمویر		فروندلیچ		مدل		پارامتر
$q_{max}$	$b$	$R^2$	$1/n$	$K_f$	$R^2$	
۱۲۵۰	۰/۳۸	۰/۹۷۳۱	۳/۲	۴۴۶/۷	۰/۷۷۲۷	کیتوزان
۳۳۳۳	۰/۱۷۶	۰/۹۹۱۱	۲/۳	۶۹۸	۰/۹۸۳۴	کیتوزان اصلاح شده

جدول ۲- ضرایب سینتیک شبه درجه اول و دوم

معادله شبه درجه اول			معادله شبه درجه دوم			مدل	پارامتر
$k_1$	$q_e$	$R^2$	$k_2$	$q_e$	$R^2$		
۰/۰۰۱۱	۰/۷۴	۰/۸۷۱۷	$۱/۵ \times ۱۰^{-۵}$	۶۶۷	۰/۹۲۳۳	کیتوزان	
۰/۰۰۴۵	۰/۸۰	۰/۹۳۳۷	$۲/۱۳ \times ۱۰^{-۵}$	۱۲۵۰	۰/۹۵۶۱	کیتوزان اصلاح شده	

### بررسی زمان تماس:

بررسی زمان تماس نشان داد که با افزایش زمان تماس راندمان جذب بهتر شده و حالت افزایشی دارد. این پدیده را به این صورت می‌توان توجیه نمود که افزایش راندمان در زمان‌های اولیه به علت سطح بستر بزرگ‌تر در دسترس جاذب‌ها است، اما بعد از رسیدن به زمان تعادل محل‌های خالی سطح هر دو جاذب اشغال شده و راندمان کاهش می‌یابد، با این تفاوت که به علت تخلخل‌پذیری بیشتر ساختار کیتوزان اصلاح شده، میزان جذب آلاینده به‌طور چشمگیری افزایش یافته است. بنابراین راندمان و ظرفیت جذب کیتوزان اصلاح شده نسبت به کیتوزان تفاوت معنی‌داری داشته است. مشابه این مشاهدات در مطالعه محققان دیگر نیز گزارش شده است (۱۷). Moussavi و همکاران (۲۰۱۳) نیز در مطالعه‌ای در رابطه با حذف آموکسی سیلین توسط کربن فعال، به نتایج مشابهی دست یافتند (۱۸).

### بررسی غلظت اولیه:

بررسی غلظت اولیه اریترومایسین در نمودار ۳ نشان می‌دهد با افزایش غلظت اولیه اریترومایسین راندمان و ظرفیت جذب توسط جاذب‌ها کاهش پیدا کرد که علت این پدیده کاهش مقدار باقیمانده و اشباع شدن سطح جاذب در غلظت‌های

### بحث

#### بررسی تاثیر pH:

بیشترین راندمان حذف در pH برابر با ۳ برای هر دو جاذب مشاهده شد که دلیل این تغییرات را به این صورت می‌توان توصیف نمود که با توجه به اینکه نقطه ایزوالکتریک برای جاذب‌ها طی آزمایشات مربوطه در محدوده اسیدی به دست آمد (جهت کیتوزان ۴/۶ و جهت نانوذره آهن-کیتوزان ۵) لذا بار سطحی جاذب‌ها در این نقطه خنثی است بنابراین در زیر نقطه ایزوالکتریک سطوح جاذب‌ها دارای بار مثبت هستند و در این نقاط pH، آنیون‌های غالب اریترومایسین حضور دارند. بنابراین نیروی جذب الکترواستاتیک بین بار مثبت سطح جاذب‌ها و بار منفی آنیون‌های غالب اریترومایسین ناشی از هیدرولیز در محیط آبی افزایش می‌یابد. در نقاط بالای نقطه ایزوالکتریک سطوح جاذب‌ها دارای بار منفی می‌شوند و نیروی دفع الکترواستاتیک بین بار منفی سطح نانوذرات و بار منفی آنیون‌های غالب اریترومایسین موجب کاهش جذب اریترومایسین بر روی جاذب‌ها می‌شود. Kakavandi و همکاران (۲۰۱۴) از  $AC-Fe_3O_4$  به عنوان جاذب برای حذف آنتی بیوتیک آموکسی سیلین استفاده نموده و pH بهینه را ۵ گزارش نموده‌اند (۱۳).



نمودند (۲۰، ۱۹). در مطالعه Budyanto و همکاران (۲۰۰۸) در رابطه با جذب آموکسی سیلین توسط کربن فعال، مدل لانگمویر برای فرایند جذب مناسب گزارش شد (۲۱). مقادیر به دست آمده از ضریب همبستگی مدل‌های سینتیکی فرایند جذب اریترومایسین بر روی هر دو جاذب طبق جدول ۲ بیانگر این مطلب است که فرایند جذب از مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می‌نماید و مقدار  $R^2$  برای جاذب‌های کیتوزان و کیتوزان اصلاح شده به ترتیب ۰/۹۲ و ۰/۹۵ است. بنابراین مکانیسم غالب در فرایند جذب اریترومایسین، جذب شیمیایی است. در مطالعه Putra و همکاران (۲۰۰۹) و Kakavandi و همکاران (۲۰۱۴) و Moussavi و همکاران (۲۰۱۳) در رابطه با حذف آموکسی سیلین با استفاده از کربن فعال نتایج مشابهی گزارش شده است (۱۳، ۱۴، ۲۲). بررسی نتایج حذف در نمونه‌های آب و فاضلاب نشان می‌دهد که میزان حذف در نمونه‌های فاضلاب کمتر است که علت آن را می‌توان وجود ترکیبات مختلف در فاضلاب دانست.

### نتیجه‌گیری

اختلاف معنی‌دار در راندمان حذف اریترومایسین توسط روش جذب با کیتوزان اصلاح شده با نانوذرات آهن نسبت به کیتوزان را می‌توان به تخلخل پذیری، نسبت سطح بیشتر و تعامل فیزیکوشیمیایی بهتر ساختار نانو با اریترومایسین نسبت به کیتوزان نسبت داد. با توجه به مسائل فوق می‌توان از کیتوزان اصلاح شده با نانوذرات مغناطیسی آهن به عنوان یک جاذب موثرتر نسبت به کیتوزان در حذف آنتی بیوتیک اریترومایسین بهره برد.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل (بخشی از) پایان‌نامه با عنوان "بررسی مقایسه‌ای کارایی عملکرد جاذب‌های کیتوزان و کیتوزان اصلاح شده با  $Fe_3O_4$  در حذف اریترومایسین از محیط‌های آبی" در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۹۶ است که با حمایت دانشگاه پیام نور شیراز، دانشکده فنی و مهندسی شیراز اجرا شده است.

بالای آنتی بیوتیک است (۲۰-۱۸). مشابه این نتایج در مطالعات قبلی نیز مشاهده شده است (۱۸).

### بررسی تاثیر دوز جاذب‌ها:

بررسی تاثیر دوز جاذب‌ها بر میزان جذب اریترومایسین در نمودار ۴ نشان داد که با افزایش دوز جاذب‌ها میزان راندمان افزایش می‌یابد. این افزایش راندمان جذب در مورد نانوذرات اصلاح شده با کیتوزان تفاوت معنی‌داری نسبت به کیتوزان داشته است که می‌تواند به دلیل افزایش سطح جاذب و یا افزایش دسترسی مولکول‌های اریترومایسین به منافذ کیتوزان باشد، به این صورت که افزایش جاذب باعث افزایش مکان‌های سطح تماس جاذب و افزایش بیشتر دسترسی به مکان‌های جذب توسط مولکول‌های اریترومایسین شده و منجر به افزایش جذب این ماده می‌شود. افزایش غلظت نانوذرات اصلاح شده مساحت بزرگتر یا سایت‌های جذب بیشتری را برای یک غلظت ثابت اریترومایسین تا یک راندمان بهینه نسبت به جاذب کیتوزان فراهم کرده است ولی بعد از راندمان بهینه مقدار جاذب‌ها بیش از اندازه بود و تاثیری بر میزان جذب اریترومایسین نداشته است. اما تاثیر آن روی ظرفیت جذب منفی بوده، که ممکن است به دلیل اشباع نشدن جایگاه‌های فعال جاذب در طول فرایند جذب باشد. Kakavandi و همکاران (۲۰۱۴) که از  $AC-Fe_3O_4$  به عنوان جاذب برای حذف آنتی بیوتیک آموکسی سیلین استفاده نموده‌اند نیز به نتایج مشابهی دست یافتند (۱۳). اطلاعات تعادلی بدست آمده از جذب اریترومایسین روی کیتوزان و کیتوزان اصلاح شده و بررسی مدل‌های ایزوترم نشان داد که طبق جدول ۱ جذب با مدل لانگمویر با مقدار ضریب همبستگی  $R^2$  برای جاذب‌های کیتوزان و کیتوزان اصلاح شده به ترتیب ۰/۹۷ و ۰/۹۹ تناسب خوبی دارد. بنابراین جذب اریترومایسین به صورت یک لایه‌ای و یکنواخت و با انرژی یکسان بر روی تمام سطوح جاذب‌ها انجام می‌شود. Liu و همکاران (۲۰۱۱) در مطالعه جذب نورفلوکساسین با استفاده از کربن فعال، مدل لانگمویر را مناسب گزارش

## منابع

1. Abdollahiasl A, Kebriaeezadeh A, Nikfar S, Farshchi A, Ghiasi G, Abdollahi M. Patterns of antibiotic consumption in Iran during 2000–2009. *International Journal of Antimicrobial Agents*. 2011;37(5):489-90.
2. Valverde RS, García MDG, Galera MM, Goicoechea HC. Determination of tetracyclines in surface water by partial least squares using multivariate calibration transfer to correct the effect of solid phase preconcentration in photochemically induced fluorescence signals. *Analytica Chimica Acta*. 2006;562(1):85-93.
3. Stoob K, Singer HP, Goetz CW, Ruff M, Mueller SR. Fully automated online solid phase extraction coupled directly to liquid chromatography–tandem mass spectrometry: Quantification of sulfonamide antibiotics, neutral and acidic pesticides at low concentrations in surface waters. *Journal of Chromatography A*. 2005;1097(1-2):138-47.
4. Zuccato E, Castiglioni S, Bagnati R, Melis M, Fanelli R. Source, occurrence and fate of antibiotics in the Italian aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;179(1-3):1042-48.
5. Elmolla ES, Chaudhuri M. Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution. *Desalination*. 2010;256(1):43-47.
6. Duong HA, Pham NH, Nguyen HT, Hoang TT, Pham HV, Pham VC, et al. Occurrence, fate and antibiotic resistance of fluoroquinolone antibacterials in hospital wastewaters in Hanoi, Vietnam. *Chemosphere*. 2008;72(6):968-73.
7. Korzeniewska E, Korzeniewska A, Harnisz M. Antibiotic resistant *Escherichia coli* in hospital and municipal sewage and their emission to the environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2013;91:96-102.
8. Rodriguez-Mozaz S, Chamorro S, Marti E, Huerta B, Gros M, Sánchez-Melsió A, et al. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital and urban wastewaters and their impact on the receiving river. *Water Research*. 2015;69:234-42.
9. Schlossberg D. Azithromycin and clarithromycin. *Medical Clinics of North America*. 1995;79(4):803-15.
10. Schönfeld W, Kirst HA. *Macrolide Antibiotics*. Basel: Springer Science & Business Media; 2002.
11. Karagozolu B, Tasdemir M, Demirbas E, Kobya M. The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;147(1):297-306.
12. Guibal E, Roussy J. Coagulation and flocculation of dye-containing solutions using a biopolymer (Chitosan). *Reactive and Functional Polymers*. 2007;67(1):33-42.
13. Kakavandi B, Rezaei Kalantary R, Jonidi Jafari A, Esrafiy A, Gholizadeh A, Azari A. Efficiency of powder activated carbon magnetized by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for amoxicillin removal from aqueous solutions: Equilibrium and kinetic studies of adsorption process. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2014;7(1):21-34 (in Persian).
14. Shikh Mohammadi AS, Sardar M. The removal of penicillin G from aqueous solutions using chestnut shell modified with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Isotherm and kinetic study. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2013;5(4):497-508 (in Persian).
15. Banerjee SS, Chen D-H. Fast removal of copper ions by gum arabic modified magnetic nano-adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;147(3):792-99.
16. Ren Y, Abbood HA, He F, Peng H, Huang K. Magnetic EDTA-modified chitosan/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbent: Preparation, characterization, and application in heavy metal adsorption. *Chemical Engineering Journal*. 2013;226:300-11.
17. Ahmad MA, Alrozi R. Removal of malachite green dye from aqueous solution using rambutan peel-based activated carbon: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*. 2011;171(2):510-16.
18. Moussavi G, Alahabadi A, Yaghmaeian K, Eskandari M. Preparation, characterization and adsorption potential of the NH<sub>4</sub>Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. *Chemical Engineering Journal*. 2013;217:119-28.

19. Liu H, Liu W, Zhang J, Zhang C, Ren L, Li Y. Removal of cephalexin from aqueous solutions by original and Cu(II)/Fe(III) impregnated activated carbons developed from lotus stalks kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;185(2-3):1528-35.
20. Liu W, Zhang J, Zhang C, Ren L. Sorption of norfloxacin by lotus stalk-based activated carbon and iron-doped activated alumina: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Chemical Engineering Journal*. 2011;171(2):431-38.
21. Budyanto S, Soedjono S, Irawaty W, Indraswati N. Studies of adsorption equilibria and kinetics of amoxicillin from simulated wastewater using activated carbon and natural bentonite. *Journal of Environmental Protection Science*. 2008;2:72-80.
22. Putra EK, Pranowo R, Sunarso J, Indraswati N, Ismadji S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Research*. 2009;43(9):2419-30.



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Comparative study of the performance of chitosan and chitosan adsorbents modified with $\text{Fe}_3\text{O}_4$ to eliminate erythromycin from aqueous solutions

M Ghodrat, E Asrari\*

Department of Civil Engineering, Payame Noor University, Tehran, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 26 August 2017  
**Revised:** 18 November 2017  
**Accepted:** 22 November 2017  
**Published:** 7 March 2018

**Key words:** Erythromycin, Aquatic environment, Chitosan, Adsorption

**\*Corresponding Author:**  
e\_asrari@pnu.ac.ir

### ABSTRACT

**Background and Objective:** Excessive consumption of antibiotics and the entrance of the potentially hazardous substances to the environment has become one of the environmental concerns. Today, adsorption is one of the efficient and reliable methods for the removal of this class of compounds. The aim of this study was to synthesize chitosan- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and to compare the efficacy of removing erythromycin antibiotics from aqueous humorous media by this adsorbent and chitosan.

**Materials and Methods:** The structural properties of the synthesized adsorbent were analyzed by TEM, PSA, VSM techniques. Various parameters including pH (1-11), contact time (0-60 min), adsorbent concentration (1-5 g/L), and initial concentrations of erythromycin (5-50 mg/L) was evaluated for the removal efficiency. For data analysis, Excel software was used. The equilibrium constant and the kinetic constants were calculated from the first-order kinetic model using Freundlich and Langmuir isotherms.

**Results:** The results indicated that increased pH and initial concentration of erythromycin increased the dose of adsorbents and the contact time of removal efficiency. The highest absorption efficiency at pH of 3 for both adsorbents, the contact time 30 min for modified chitosan and 50 min for chitosan, the dose of adsorbent 2 g/L for modified chitosan, and 3 g/L for chitosan and the initial concentration of erythromycin for each of the two adsorbents was 10 mg/L and the erythromycin adsorption by both adsorbents follows the Langmuir isotherm and the pseudo second order kinetics.

**Conclusion:** According to these results, chitosan modified with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  can be used as a more effective adsorbent than chitosan for removal of erythromycin by adsorption method.