



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

مقاله پژوهشی

## بررسی کارایی مزوپور سیلیکا متخلخل در حذف آنتی‌بیوتیک سفالکسین از محیط‌های آبی به روش سطح-پاسخ

حسین کمانی<sup>۱</sup>، آیت حسین پناهی<sup>۲\*</sup>، سید داود اشرفی<sup>۳</sup>، فردوس کرد مصطفی پور<sup>۱</sup>، نسترن السادات عمرانی گرگری<sup>۴</sup>

۱- مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران

۲- گروه بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران

۳- گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران

۴- گروه ایمنی بهداشت محیط زیست، دانشکده صنایع و مکانیک، دانشگاه آزاد بارجین قزوین، قزوین، ایران

### چکیده

### اطلاعات مقاله:

زمینه و هدف: استفاده بی‌رویه از آنتی‌بیوتیک‌ها و تخلیه آنها به محیط زیست پیامدهای جدی و خطرناکی را به دنبال دارد. مزوپوره‌های متخلخل از جنس سیلیکا از جمله Mobile Composition Material (MCM-۴۱) در سطح وسیعی برای جذب آلانندها از محیط‌های آبی استفاده شده است. هدف از این مطالعه سنتز مزوپوره‌های متخلخل MCM-۴۱ و بررسی کارایی آن در حذف آنتی‌بیوتیک سفالکسین از محیط‌های آبی بوده است.

روش بررسی: مطالعه حاضر تجربی - آزمایشگاهی بوده که به صورت سیستم ناپیوسته انجام گرفت. مشخصات فیزیکی و ساختاری جاذب سنتز شده با تکنیک‌های FT-IR, BET و XRD مورد آنالیز قرار گرفت. در این مطالعه اثر متغیرهایی نظیر pH محلول (۳، ۷، ۱۱)، دوز جاذب (۲۰۰، ۵۰۰، ۸۰۰ mg)، غلظت اولیه (۵۰، ۷۵، ۱۰۰ mg/L)، زمان تماس (۳۰، ۶۰، ۹۰ min) و دمای واکنش (۲۰، ۳۰، ۴۰ °C) در حذف آنتی‌بیوتیک سفالکسین تحت فرایند جذب سطحی توسط نانو جاذب‌های MCM-۴۱ مورد مطالعه قرار گرفت. جهت دستیابی به شرایط بهینه آزمایش از روش آماری سطح - پاسخ استفاده شد و برای اندازه‌گیری غلظت باقیمانده آنتی‌بیوتیک سفالکسین از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج حداکثر جذب (۲۵۸ nm) استفاده شد.

یافته‌ها: آنالیز فیزیکی نشان داد که مزوپوره‌های MCM-۴۱ سنتز شده دارای سطح ویژه برابر  $1096705 \text{ m}^2/\text{g}$  است نتایج نشان داد که pH (p=۰/۰۰۰۱)، دوز جاذب (p=۰/۰۰۰۱)، غلظت اولیه (p=۰/۰۰۰۱)، زمان تماس (p=۰/۰۱)، اثر همزمان pH و غلظت اولیه (p=۰/۰۰۴) و  $\text{pH}^2$  (p=۰/۰۰۰۲) اثر معنی‌داری را روی متغیر پاسخ داشتند و شرایط بهینه حذف سفالکسین در pH برابر ۳، دوز جاذب ۸۰۰ mg، غلظت اولیه ۵۰ mg/L و زمان تماس ۹۰ min بدست آمد و در این شرایط راندمان حذف با ضریب مطلوبیت ۱ برابر ۸۰/۱۱ درصد بود.

نتیجه‌گیری: براساس نتایج بدست آمده فرایند جذب سطحی توسط مزوپوره‌های MCM-۴۱ راندمان نسبتاً خوبی در حذف آنتی‌بیوتیک سفالکسین از محیط‌های آبی دارد.

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۵/۱۴  
تاریخ ویرایش: ۹۶/۰۸/۰۳  
تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۸/۱۰  
تاریخ انتشار: ۹۶/۰۹/۲۱

واژگان کلیدی: آنتی‌بیوتیک سفالکسین، جذب، مزوپور، روش سطح پاسخ

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

ayatpanahi@yahoo.com

## مقدمه

با افزایش رشد جمعیت، گسترش صنعت و کشاورزی و محدود بودن منابع آب در سال‌های اخیر تصفیه آب اهمیت خاصی پیدا کرده است. آنتی‌بیوتیک‌ها گروه بزرگی از مواد دارویی‌اند که به‌طور گسترده در درمان عفونت‌های پزشکی و دامپزشکی و غیره استفاده می‌شوند. سفالکسین یکی از آنتی‌بیوتیک‌های بتالاکتام با ساختار مشابه به پنی‌سیلین بوده که در درمان عفونت‌های ناشی از باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی استفاده می‌شود (۱-۳). از این رو غلظت بالایی از این آنتی‌بیوتیک‌ها در پساب‌های خانگی، بیمارستان‌ها و صنایع داروسازی وجود دارد (۴).

در حال حاضر میزان مصرف سالیانه آنتی‌بیوتیک‌ها در جهان حدود ۱۰۰ تا ۲۰۰ هزار تن در سال برآورد می‌شود (۵) در سال‌های اخیر مصرف خودسرانه داروها خصوصاً آنتی‌بیوتیک‌ها به یکی از مشکلات اساسی حوزه بهداشت و درمان ایران تبدیل گردیده و ایران در ردیف ۲۰ کشور اول مصرف‌کننده آنتی‌بیوتیک قرار دارد (۶). داروها و آنتی‌بیوتیک‌ها تا چند مدت پیش بعنوان آلاینده‌های بالقوه خطرناکی مطرح نبودند و اطلاعات کافی درباره کمیت، سرنوشت، موقیعت و آسیب‌های آنها بر انسان و محیط وجود نداشته است اما مطالعات اخیر نشان داده که مقدار قابل توجهی از این ترکیبات و متابولیت‌های ناشی از آنها وارد محیط‌های آبی و خاکی شده‌اند و نگرانی‌های زیادی را ایجاد کرده است (۷). به‌طور کلی داروها از دو طریق وارد محیط‌های آبی می‌شوند یکی از طریق فاضلاب کارخانه‌های داروسازی که در مراحل مختلف فرایند داروسازی تولید می‌شوند و دوم از طریق مصرف‌کننده نهایی که به‌صورت محصولات متابولیکی (از طریق ادرار و مدفوع انسان و حیوان بیش از ۹۰ درصد دارو مصرفی دفع می‌شود) و یا محصولات غیرمتابولیکی (تخلیه باقیمانده دارو به فاضلاب) وارد می‌شوند (۷) در نهایت وجود این آنتی‌بیوتیک در آب باعث مقاومت پاتوژن‌ها نسبت به این آنتی‌بیوتیک می‌شود لذا لزوم یافتن روش‌های مناسب تصفیه با راندمان بالا و قابلیت اجرایی خوب به منظور حذف چنین موادی ضروری

به نظر می‌رسد. این روش‌ها شامل فرایندهای اکسیداسیون شیمیایی، تجزیه بیولوژیکی و تصفیه فیزیکی است. روش‌های بیولوژیکی متداول به دلیل وجود حلقه‌های پایدار نفتول (به‌عنوان ساختار اصلی) در ساختمان ترکیبات دارویی و همچنین وجود سمیت برای میکروارگانیسم‌ها و تجزیه‌پذیری کم این مواد دارویی، کارایی کمی دارد (۸، ۹). فرایندهای شیمیایی خصوصاً اکسیداسیون پیشرفته می‌تواند اغلب سبب تجزیه ساختار اصلی و شکست آنتی‌بیوتیک به مولکول‌های کوچکتر و گاهی مواد واسطه سمی‌تر شود و از طرفی چنین فرایندی از نظر اقتصادی پر هزینه است (۸، ۹).

از میان روش‌های فیزیکی، روش جذب در مقایسه با سایر روش‌های دیگر تصفیه از نظر هزینه اولیه، استفاده مجدد از پساب، سادگی و انعطاف‌پذیری در طراحی، بهره‌برداری آسان و غیر حساس بودن به آلاینده‌ها و ترکیبات سمی و همچنین عدم تشکیل رادیکال‌های آزاد بیشتر مورد توجه قرار گرفته است (۷-۹). امروزه استفاده از فناوری نانو در فرایند جذب به دلیل اندازه کوچک نانو ذرات و در نتیجه دارا بودن سطح تماس زیاد گسترش یافته است (۱۰، ۱۱). یکی از نانو جاذب‌هایی که اخیراً در فرایند جذب استفاده می‌شود مزوپورهای متخلخل (نانوحفره‌های معدنی) است (۱۲، ۱۳). از میان این دسته از مواد، MCM-41 (Mobile Composition Material) که معروف به مواد میان حفره (سایز متوسط) و از جنس سیلیکا بوده که به‌علت دارا بودن مساحت زیاد سطح، حجم زیاد حفرات و ابعاد منافذی قابل کنترل در مقیاس ۲-۵۰ nm با ساختار کانال مانند شش گوش دو بعدی بعنوان جاذب مورد استفاده قرار می‌گیرد (۱۲، ۱۴). در مطالعات مختلفی از مزوپورهای MCM-41 جهت حذف یون‌های مخلوط (یون‌های فلزی سرب، نیکل و کادمیوم)، رنگ، فنل، نیتروبنزن و نیتروفنل از محیط‌های آبی استفاده شده است (۱۵-۱۳).

اخیراً استفاده از مدل‌های آماری برای بهینه‌سازی فرایندهای مختلف در بسیاری از رشته‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. از مدل‌های آماری مورد استفاده در طراحی آزمایشات می‌توان به روش سطح - پاسخ (Response Surface (RSM

دمای  $80^{\circ}\text{C}$  همزده شود. بعد از طی زمان مشخص، مواد معلق حاصله را با کاغذ صافی واتمن ۴۰ صاف گردید حاصل با آب مقطر شستشو داده شد و در ادامه در داخل فور خشک گردید و در پایان مرحله سنتز، جهت تکمیل فرایند کلسیناسیون، نمونه خشک شده را در کوره حرارتی در دمای  $550^{\circ}\text{C}$  به مدت ۵ h قرار داده شد (۲۲).

#### شناسایی و تعیین ویژگی‌های جاذب سنتز شده:

در این پژوهش مساحت سطح ویژه توسط آنالیز سطح ویژه (BET) بر مبنای گاز جذب شده در سطح حفره‌های مزوپور به وسیله دستگاه آنالیز جذب و واجذب نیتروژن مشخص گردید. جهت تایید ساختار نانومزوپور سیلیسی MCM-41 از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) و برای بررسی ساختار مواد ساخته شده و پیوندهای تشکیل شده و همچنین برای اطمینان از حذف مواد بعد از کلسیناسیون از آنالیز FT-IR استفاده شد.

#### روش طراحی نمونه و آنالیز داده‌ها:

در مطالعه حاضر از روش سطح - پاسخ توسط نرم افزار Design expert 7 بر مبنای مدل سه سطحی (Box-behnken) جهت ارزیابی اثر متغیرهای مستقل بر عملکرد پاسخ (در این مطالعه راندمان حذف آنتی‌بیوتیک سفالکسین متغیر وابسته است) و همچنین پیشگویی بهترین مقدار پاسخ استفاده گردید. متغیرهای مستقل در این مطالعه شامل pH (A)، دوز جاذب (B)، غلظت اولیه سفالکسین (C)، زمان تماس (D) و درجه حرارت (E) بوده که در ۳ سطح با شش نقطه تکرار مرکزی مطابق آزمایش ارائه شده در جدول ۱ توسط نرم افزار طراحی گردید در این مدل نحوه انجام آزمایشات به صورت کاملاً تصادفی و براساس اصول آماری صورت گرفت به عبارت دیگر برای بررسی ۵ عامل در ۳ سطح و تعداد ۶ تکرار در نقطه مرکزی که جهت تخمین درصد خطای مجموع مربعات پیش‌بینی گردید مجموع کل آزمایشات در این روش طراحی برابر با ۶۶ مرحله تعیین شد. جهت تعیین کیفیت مدل ارائه شده از ضریب  $R^2$  و  $R^2_{\text{Adjusted}}$  استفاده شد به منظور بررسی کیفیت مدل پیشنهادی در این مطالعه، مطابق

Methodology اشاره کرد که جهت ارزیابی اثر متغیرهای مستقل بر عملکرد پاسخ و همچنین پیشگویی بهترین مقدار پاسخ استفاده می‌شود (۱۶). روش سطح - پاسخ در انجام مطالعاتی در خصوص حذف آلاینده‌هایی نظیر آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین (۱۷)، آفت‌کش دیازینون (۱۸)، نیترات (۱۹) و فورفورال (۲۰) از محیط‌های آبی استفاده شده است. از آنجایی‌که تاکنون مطالعاتی در زمینه حذف آنتی‌بیوتیک سفالکسین با مزوپوره‌های MCM-41 انجام نشده است لذا هدف از این مطالعه استفاده از مزوپوره‌های MCM-41 به عنوان جاذب برای حذف سفالکسین از محیط آبی است.

#### مواد و روش‌ها

این مطالعه یک مطالعه تجربی - آزمایشگاهی بوده که به صورت سیستم ناپیوسته انجام گرفت. در این مطالعه سفالکسین محصول شرکت Sigma-Aldrich برای تهیه نمونه‌ها استفاده شد. جهت انجام این مطالعه ابتدا محلول استوک  $1000\text{ mg/L}$  از سفالکسین تهیه گردید و سپس برای تهیه غلظت‌های مورد نیاز نمونه‌ها، محلول استوک را با آب مقطر دوبار تقطیر شده رقیق گردید. جهت اندازه‌گیری مقدار سفالکسین از دستگاه اسپکتروفتومتری UV/Visible مدل (LU-100A) در طول موج حداکثر جذب ( $258\text{ nm}$ )، استفاده شد (۲۱).

#### سنتز و ساخت مزوپور MCM-41:

جهت سنتز MCM-41 مقدار ۱ g ستیل تری متیل آمونیوم بروماید (cetyl(CTAB,  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ ) trimethyl ammonium bromid به مقدار  $480\text{ mL}$  آب مقطر دوبار تقطیر داخل بالن سه دهانه اضافه شد و توسط همزن مکانیکی با دور کند بر روی هیتر برقی مخلوط گردید تا دما به  $80^{\circ}\text{C}$  رسید. بعد از اینکه دمای محلول به  $80^{\circ}\text{C}$  رسید مقدار مشخصی سود به آن اضافه شد و سرعت همزن نیز افزایش پیدا کرد، در حین اختلاط تند محلول، مقدار  $5\text{ mL}$  تترا اتیل اورتو سیلیکات (Tetra ethyl orthosilicat (TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) در مدت  $45\text{ min}$  به محلول اضافه شد و اجازه داده شد که محلول مورد نظر به مدت چند ساعت در

نمودارهای ۱ و ۲ از نمودار آماری شامل نمودار توزیع نرمال باقیمانده‌های استیوندت شده و نمودار مقادیر واقعی در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده استفاده شد. همچنین از آنالیز واریانس (ANOVA) به عنوان روش آماری آنالیز پاسخ‌ها استفاده شد و جهت درک بهتر اثرات متغیرها نمودار مربوط به هر متغیر طراحی گردید. علت استفاده از این مدل هزینه بالای سنتز نانو ذرات MCM-41، کم شدن حجم نمونه و دادن معادله خط نهایی هست.

#### آزمایشات جذب:

در این پژوهش مراحل کار به صورت RUN ۴۶ بوده که آزمایشات بر طبق آن انجام شد و هر آزمایش ۲ بار تکرار شد. برای مرحله اول کار، ابتدا مقدار غلظت ۷۵ mg/L نمونه را از محلول استوک ساخته سپس با استفاده از اسیدسولفوریک، سدیم هیدروکسید و pH متر مقدار pH را روی ۷ تنظیم گردید و مقدار ۰/۱۲۵ mg جذب را وزن کرده و به محلول اضافه شد و نمونه روی شیکر با دور مشخص در مدت زمان ۶۰ min قرار داده شد بعد از این زمان با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۵۸ nm مقدار جذب اندازه‌گیری گردید و در نهایت راندمان حذف آنتی‌بیوتیک محاسبه شد.

#### یافته‌ها

#### آنالیز FT-IR:

در این مطالعه پس از تهیه نانو مواد و حذف مواد آلی

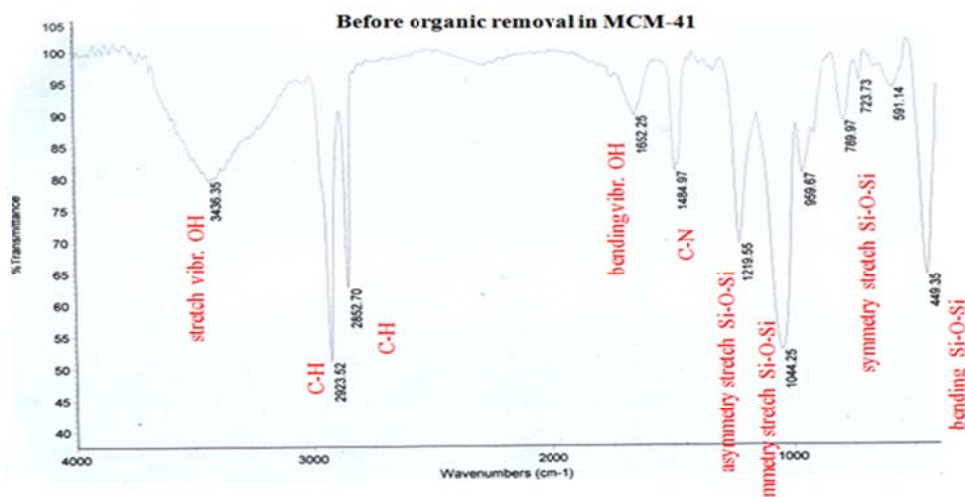
(قالب CTAB) از درون ساختار MCM-41، حذف مواد آلی از درون جاذب سنتز شده با آنالیز FT-IR کنترل شد. همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است دو پیک موجود در  $2853\text{ cm}^{-1}$  و  $2924\text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده پیوند کششی ارتعاشی پیوندهای C-H است (۲۳، ۲۴). پیک‌های مربوط به ارتعاشات پیوندهای C-H در شکل ۲ که مربوط به طیف بعد از حذف مواد آلی در ساختار MCM-41 است مشاهده نمی‌شود و نمایانگر این مطلب است که حرارت و زمان مورد استفاده شده جهت حذف مواد آلی مربوط به ماده CTAB، که جهت سنتز MCM-41 استفاده شده است، کافی بوده و فرایند حذف مواد آلی از درون ساختار MCM-41 به خوبی انجام شده است. فرکانس  $1084\text{ cm}^{-1}$  و  $1044\text{ cm}^{-1}$  در MCM-41 قبل (شکل ۲) و بعد (شکل ۳) از حرارت‌دهی و حذف مواد آلی موید تشکیل پیوندهای Si-O-Si در ساختار MCM-41 است (۲۳، ۲۴).

#### آنالیز XRD:

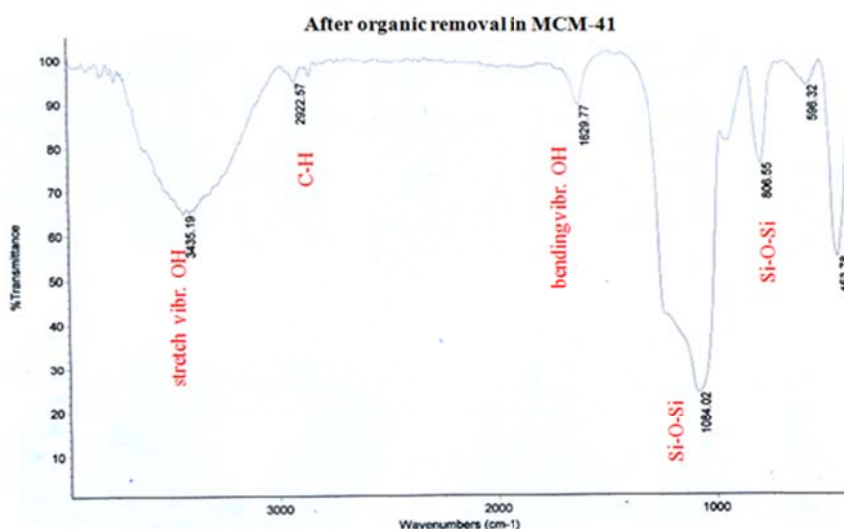
بررسی نمودار مربوط به الگوی پراش اشعه ایکس XRD (شکل ۳) در نمونه MCM-41 سنتز شده و بخصوص پراش مربوط به صفحه (۱۰۰) در زاویه  $2\theta$  پایین، ساختار مزوپوری و شش ضلعی آن را به خوبی تایید می‌کند. پیک‌های ناشی از صفحات (۱۰۰)، (۱۱۰) و (۲۰۰) در الگوی پراش نمونه MCM-41، به خوبی با الگوهای ارائه شده توسط سایر

جدول ۱- متغیرها و سطوح مختلف طراحی آزمایشات

سطح			واحد	علائم	متغیرهای مستقل
سطح بالا	سطح متوسط	سطح پایین			
۱۱	۷	۳	-	A	pH
۸۰۰	۵۰۰	۲۰۰	mg/L	B	دوز جاذب
۱۰۰	۷۰	۵۰	mg/L	C	غلظت اولیه
۹۰	۶۰	۳۰	min	D	زمان تماس
۴۰	۳۰	۲۰	$^{\circ}\text{C}$	E	دمای واکنش



شکل ۱- طیف FT-IR مربوط به ذرات MCM-41 قبل از کلسیناسیون

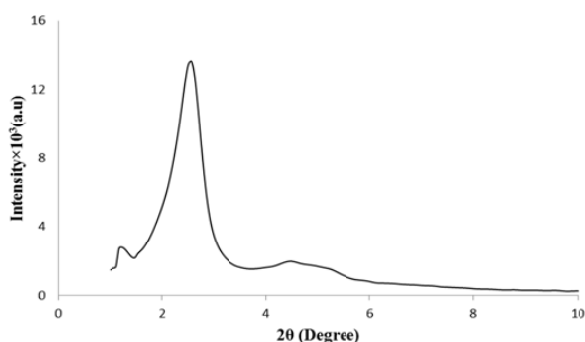


شکل ۲- طیف FT-IR مربوط به ذرات MCM-41 بعد از کلسیناسیون

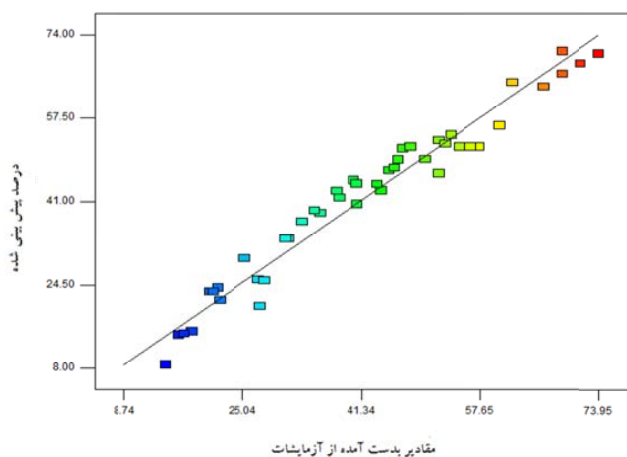
محققین دیگر همخوانی دارد و بیانگر کیفیت خوب ماده MCM-41 سنتز شده است (۲۵).

### آنالیز BET:

آنالیز BET بر مبنای گاز جذب شده در سطح حفره‌های مزوپور MCM-41 به وسیله دستگاه آنالیز جذب و اجذب نیتروژن انجام شد و مطابق این آنالیز مشخص شد که مزوپوره‌های MCM-41 دارای خلل و فرج با قطر بیش از ۲ nm و موثر حدود  $1096/05 \text{ m}^2/\text{g}$  هستند.



شکل ۳- طیف XRD مربوط به MCM-41



نمودار ۲- ارتباط بین درصد مقادیر تجربی و پیش بینی شده (توسط RSM) حذف آنتی بیوتیک سفالکسین توسط نانو

### جاذب‌های MCM-41

جدول ۲ آنالیز واریانس بدست آمده از مدل سطح - پاسخ برای فرایند جذب سطحی آنتی بیوتیک سفالکسین توسط نانو جاذب‌های MCM-41 را نشان می‌دهد که پارامترهای pH، دوز جاذب، غلظت‌های اولیه و زمان تماس، اثر هم‌زمان غلظت اولیه و pH<sup>2</sup> تاثیر قابل توجهی بر مدل داشته‌اند. مقدار R<sup>2</sup> پیش‌بینی شده برابر ۰/۹۵ است که تناسب منطقی با مقدار R<sup>2</sup> adjusted (۰/۹۶) دارد. R<sup>2</sup> Adeq نیز نسبت سیگنال به میزان پارازیت (noise) را اندازه‌گیری می‌کند در صورتی که این مقدار بیش از ۴ باشد مطلوب است که در این مطالعه برابر ۵۱/۱۱ بوده که به وجود سیگنال کافی اشاره می‌کند. بنابراین این مدل درجه دوم می‌تواند به‌عنوان یک مدل فضایی برای طراحی و بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی به‌کار برده شود.

بهینه‌سازی فرایند جذب سطحی آنتی بیوتیک سفالکسین توسط نانو جاذب‌های MCM-41:

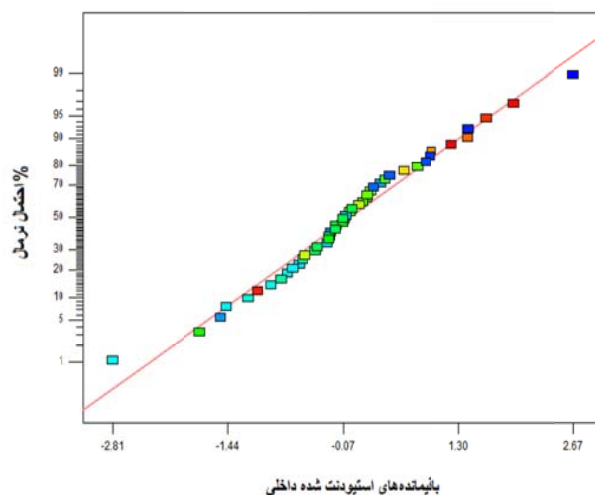
در فرایند بهینه‌سازی هدف یافتن ترکیبی از سطوح متغیرها بوده که حداکثر حذف آنتی بیوتیک سفالکسین در آن اتفاق می‌افتد. روش سطح - پاسخ طی مراحل بهترین حالت عملیاتی را در محدوده متغیرهای کاربردی pH، دوز جاذب، غلظت اولیه، زمان تماس و دمای واکنش انجام فرایند را انتخاب و پیش‌بینی می‌نماید که این شرایط به‌عنوان بهترین شرایط قابل

### یافته‌های آماری:

با بکارگیری روش آماری سطح - پاسخ، مدل درجه دوم برای پیش‌بینی راندمان بدست آمد و معادله ۱ نشان‌دهنده ارتباط تجربی متغیرهای مورد آزمایش و راندمان حذف هست.

$$(1) \quad Y = 33/09 - 25/1A + 10/76B - 6/19C + 2/5D + 1/1E + 3/87AC + 5/07A^2$$

که در این معادله A، B، C، D، E به ترتیب معادل pH، دوز جاذب، غلظت‌های اولیه، زمان تماس و دمای واکنش هستند. مطابق نتایج احتمال نرمال باقیمانده استیودنت شده داخلی نمودار ۱ مدل به شیوه رضایت بخشی داده‌های جدول ANOVA را پوشش می‌دهد. مقادیر باقیمانده نشان از توزیع نرمال متغیرهای کاربردی در نزدیکی مقادیر میانگین را دارند بنابراین مدل رگرسیون می‌تواند برای پیش‌بینی مقادیر راندمان حذف آنتی بیوتیک سفالکسین در فرایند جذب سطحی استفاده گردد نمودار ۲ نیز توافق و هماهنگی بین مقادیر تجربی و مقادیر پیش‌بینی شده را به خوبی نشان می‌دهد.



نمودار ۱- نمودار توزیع احتمال نرمال باقیمانده استیودنت شده برای باقیمانده‌های حذف آنتی بیوتیک سفالکسین توسط فرایند جذب سطحی با استفاده از نانو جاذب MCM-41



جدول ۲- نتایج آنالیز واریانس برای مدل درجه دوم حذف آنتی بیوتیک سفالکسین توسط نانو جاذب‌های متخلخل MCM-41

منبع واریانس	مجموع مربعات	درجه آزادی (DF)	میانگین مربعات	مقدار F	Prob> F	سطح معنی داری
مدل	۱۲۹۳۲/۴	۶	۲۱۵۵/۴	۱۹۵/۲۸	<۰/۰۰۰۱	معنی دار
pH	۱۰۰۸۲/۶۳	۱	۱۰۰۸۲/۶۳	۵۹۰/۸۱	<۰/۰۰۰۱	معنی دار
دوز جاذب	۱۸۵۲/۷	۱	۱۸۵۲/۷	۱۵۱/۹۴	<۰/۰۰۰۱	معنی دار
غلظت اولیه	۶۱۳/۴	۱	۶۱۳/۴	۳۱/۰۹	<۰/۰۰۰۱	معنی دار
زمان تماس	۹۹/۶	۱	۹۹/۶	۷/۲۹	۰/۰۱	معنی دار
دمای واکنش	—	—	—	—	—	—
غلظت اولیه pH	۵۹/۹	۱	۵۹/۹	۴/۶	۰/۰۴	معنی دار
pH <sup>۲</sup>	۲۴۴/۵	۱	۲۴۴/۵	۱۷/۳	۰/۰۰۰۲	معنی دار
باقیمانده	۵۰۴/۷۲	۳۹	۱۵/۸۰	—	۰/۵۸۸	—
فقدان برازش	۴۱۵/۲	۲۴	۱۵/۵۱	—	۰/۶۵	—
خطای خالص	۰/۸۹	۵	۱۷/۹۰	—	—	—
Cor total	۱۳۴۳۷/۴	۴۵	—	—	—	—

#### تاثیر دوز جاذب بر راندمان حذف:

مطابق نمودارهای ۴ و ۶ مشاهده می‌شود که دوز جاذب یکی دیگر از پارامترهای موثر (دارای  $p=۰/۰۰۰۱$ ) در حذف آنتی بیوتیک سفالکسین بوده که با افزایش مقدار دوز جاذب از ۲۰۰ mg به مقدار ۸۰۰ mg جذب بیشتری رخ داده و راندمان حذف آنتی بیوتیک افزایش یافت.

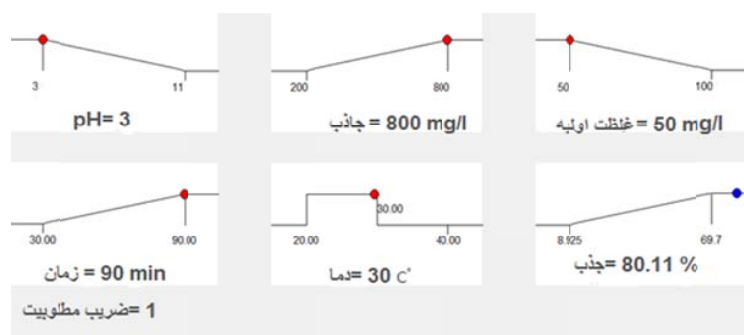
#### تاثیر غلظت اولیه بر راندمان حذف:

از دیگر پارامترهای موثر مطابق نمودار ۵ ( $p=۰/۰۰۰۱$ ) غلظت اولیه بوده که افزایش غلظت اولیه آنتی بیوتیک نتیجه معکوس

دستیابی مطرح است. با توجه به نمودار ۳ حدود ۸۰/۱۱ درصد حذف آنتی بیوتیک سفالکسین به وسیله مدل تحت شرایط بهینه پیش‌بینی شد و ضریب مطلوبیت برای این شرایط ۱ بیان شد.

#### تاثیر pH محلول بر راندمان حذف:

مطابق نمودارهای ۴ و ۵ مشاهده می‌شود که pH بیشترین تاثیر ( $p=۰/۰۰۰۱$ ) را بر حذف آنتی بیوتیک سفالکسین توسط نانوجاذب‌های MCM-41 دارد. مطابق این نمودار در مقادیر pH پایین جذب بالا بوده اما با افزایش pH جذب کمتر شده به طوری که در pH بالا راندمان به شدت کاهش یافت.



نمودار ۳- شرایط بهینه طراحی شده با روش سطح - پاسخ برای حذف آنتی بیوتیک سفالکسین توسط فرایند جذب سطحی به وسیله نانو جاذب‌های MCM-41

آمده نشان می‌دهد افزایش زمان تماس تاثیر زیادی بر راندمان نداشت.

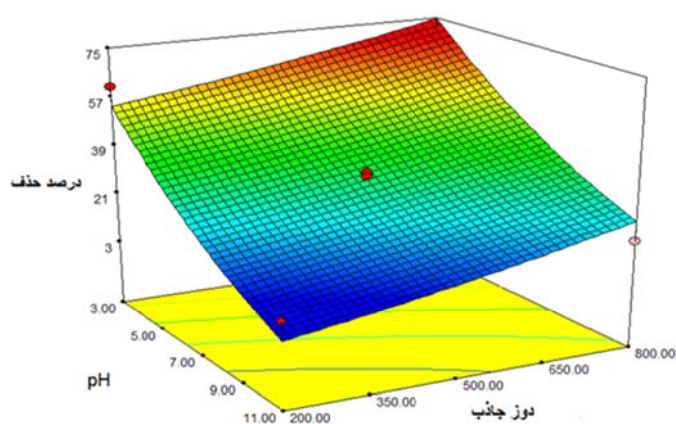
#### اثر متغیر دمای واکنش بر راندمان حذف:

بررسی نمودار اثر دمای واکنش بر راندمان ( $p=0/45$ ) در نمودار ۸ نشان داد که دما تقریباً تاثیر بر راندمان نداشت و بر این اساس مطالعات جذب ترمودینامیکی آنتی بیوتیک سفالکسین بر مزوپوره‌های MCM-41 به صورت خودبخودی بوده است.

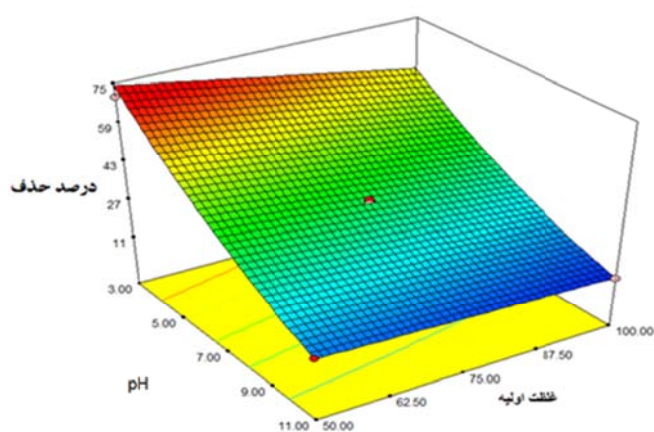
بر راندمان حذف آنتی بیوتیک سفالکسین توسط نانوجاذب‌های MCM-41 دارد که با افزایش غلظت اولیه راندمان حذف کاهش یافت.

#### تاثیر متغیر زمان تماس بر راندمان حذف:

بررسی اثر زمان تماس با توجه به نمودار ۷ نشان داد که درصد بیشتر فرایند جذب آنتی بیوتیک سفالکسین در همان ۳۰ دقیقه اول رخ داده و مطابق آنالیز ANOVA ( $p=0/01$ ) بدست

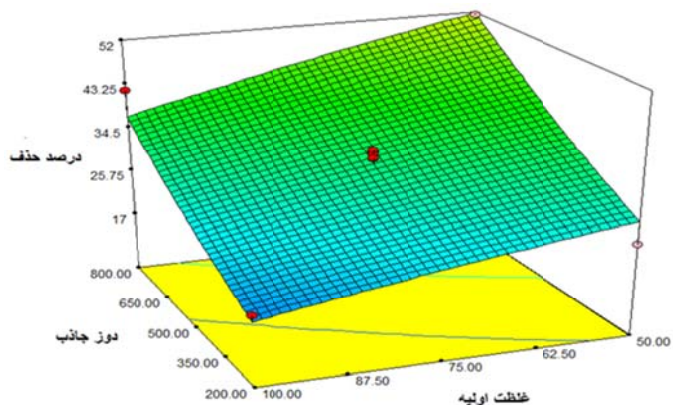


نمودار ۴- اثر pH و دوز جاذب در فرایند حذف آنتی بیوتیک سفالکسین توسط مزوپوره‌های MCM-41

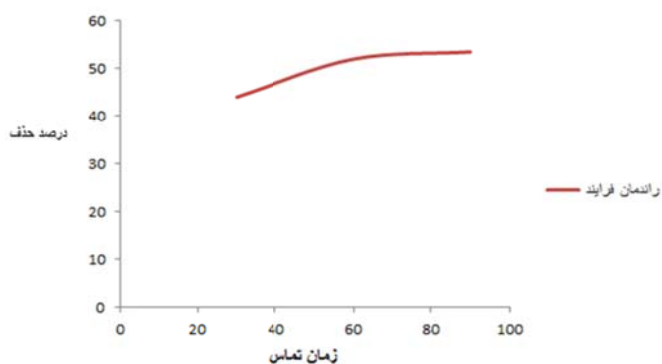


نمودار ۵- اثر pH و غلظت اولیه بر راندمان فرایند حذف آنتی بیوتیک سفالکسین توسط مزوپوره‌های MCM-41

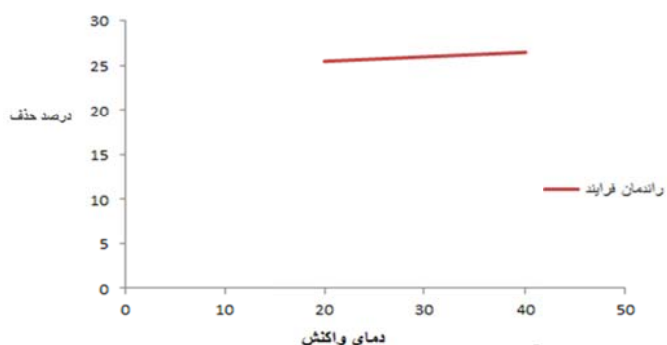




نمودار ۶- تاثیر دوز جاذب و غلظت اولیه بر فرایند حذف آنتی بیوتیک سفالکسین توسط مزوپوره‌های MCM-۴۱



نمودار ۷- تاثیر زمان تماس در فرایند حذف آنتی بیوتیک سفالکسین توسط مزوپوره‌های MCM-۴۱



نمودار ۸- تاثیر دمای واکنش در فرایند حذف آنتی بیوتیک سفالکسین توسط مزوپوره‌های MCM-۴۱

## بحث

## اثر متغیر pH محلول بر راندمان حذف:

مقدار pH محلول فاکتور بسیار موثر بر واکنش‌های شیمیایی است که بر ساختار آلاینده مورد بررسی و خواص ساختاری نانو جاذب اثر می‌گذارد. در مقادیر pH پایین جاذب بالا بوده اما با افزایش pH جذب کمتر شده دلیل این فرایند این گونه بیان می‌شود که آنتی بیوتیک سفالکسین یک مولکول آمفوتریک بوده که دارای گروه‌های عاملی هیدروکسید و آمین است و باعث می‌شود که بارهای مثبت را جذب کنند. این آنتی بیوتیک دارای دو  $PK_{a1} = 5/3$  و  $PK_{a2} = 7/2$  بوده که در pH برابر 7/2 به بالا (حالت بازی) سفالکسین به صورت آنیون بوده و در pH زیر 5/3 (حالت اسیدی) به صورت کاتیون بوده و در pH بین مقادیر  $PK_{a1}$  و  $PK_{a2}$  سفالکسین به صورت مولکولی یا بدون بار وجود دارد. از طرف دیگر بار سطح جاذب MCM-41 نیز در pH زیر نقطه  $pH_{pzc} = 3$  به صورت مثبت بوده و در pH بالاتر از آن به صورت منفی است در نتیجه در pH پایین (3 تا حدود 5/5) چون سطح جاذب دارای بار منفی بوده و آنتی بیوتیک سفالکسین به صورت کاتیون درآمده در نتیجه بر سطح جاذب جذب می‌شوند اما با افزایش pH تا حدود 7-8 سفالکسین به صورت مولکولی درآمده و مقدار جذب کمتر شده اما با افزایش pH به حدود 11 سفالکسین به صورت آنیون درآمده و چون سطح جاذب نیز دارای بار منفی بوده در نتیجه همدیگر را دفع کرده و جذب به شدت کاهش می‌یابد (21). در یک مطالعه توسط Hassani و همکاران که از نانو ذرات آهن صفر برای حذف آنتی بیوتیک سفالکسین از محیط‌های آبی استفاده کردند و نتایج نشان داد که با افزایش pH راندمان حذف آنتی بیوتیک سفالکسین کاهش یافت (21). همچنین در طی یک مطالعه دیگر از Legnoverde و همکاران از مزوپوره‌های SAB15 جهت حذف آنتی بیوتیک سفالکسین از محیط‌های آبی استفاده کردند و نتایج این پژوهش نیز نشان داد که بیشترین جذب این آنتی بیوتیک در pH اسیدی اتفاق افتاد (4).

## اثر متغیر دوز جاذب بر راندمان حذف:

با افزایش مقدار دوز جاذب، جذب بیشتری رخ داده و دلیل این فرایند این گونه بیان می‌شود که با افزایش دوز جاذب، سطح در دسترس بزرگی برای فرایند جذب سطحی فراهم شده و در نتیجه آلاینده بیشتری روی سطح قرار گرفته و حذف شدند. در طی یک مطالعه از Razeghi و همکاران که از مزوپوره‌های MCM-41 جهت حذف فنل از محیط‌های آبی استفاده کردند و نتایج نشان داد که با افزایش مقدار جاذب راندمان حذف فنل بیشتر شد. همچنین در طی یک مطالعه دیگر از Samarghandi و همکاران که از ژئولیت‌های طبیعی با پوشش نانوذرات اکسید منیزیم برای حذف آنتی بیوتیک سفالکسین استفاده کردند و مشاهده شد که افزایش دوز جاذب، افزایش راندمان حذف آنتی بیوتیک سفالکسین را به دنبال داشته است (3، 13).

## تأثیر متغیر غلظت اولیه بر راندمان حذف:

افزایش غلظت اولیه باعث کاهش راندمان شد که دلیل این فرایند به این صورت بیان می‌شود که با افزایش مقادیر غلظت اولیه در مقادیر ثابت دوز جاذب، مکان‌های فعال جاذب اشباع شده و چون سطحی برای قرار گرفتن آلاینده وجود ندارد راندمان کاهش می‌یابد. در مطالعه انجام شده توسط Haidari و همکاران که از مزوپوره‌های MCM-41 جهت حذف کادمیوم، نیکل و سرب از محیط‌های آبی استفاده کردند نتایج حاصل از این مطالعات نشان داد که افزایش غلظت اولیه باعث کاهش راندمان حذف این آلاینده‌ها شد همچنین افزایش غلظت باعث افزایش ظرفیت جذب جاذب شد (15).

## تأثیر متغیر زمان تماس بر راندمان حذف:

افزایش زمان تماس تأثیر زیادی بر راندمان نداشت علت این فرایند نیز این گونه بیان می‌شود که چون در ابتدا سطح جاذب بالا بوده و مکان‌های زیادی برای جذب وجود داشته در نتیجه درصد بالایی از آنتی بیوتیک‌ها در همان 30 دقیقه اول جذب شده اما با افزایش زمان تماس مکان‌های جذب خیلی کمتر شده و سرعت جذب نسبت به 30 دقیقه اول به مقدار کمتر صورت گرفت. در یک مطالعه انجام شده از Qin و همکاران از

MCM-41 مناسب بوده و طراحی انجام شده به روش سطح - پاسخ برای ارزیابی اثر متقابل متغیرها با کمترین تعداد آزمایشات ممکن قابل بررسی است. در این فرایند با کاهش مقدار pH و غلظت‌های اولیه راندمان حذف آنتی‌بیوتیک سفالکسین افزایش یافت و از طرفی دیگر با افزایش دوز جاذب و زمان تماس راندمان افزایش یافت. مطابق تحلیل آماری انجام گرفته توسط (RSM) جهت حذف حداکثر مقدار آنتی‌بیوتیک سفالکسین در شرایط بهینه، مقادیر پارامترهای pH، دوز جاذب، غلظت اولیه و زمان تماس به ترتیب برابر ۳، ۸۰۰ mg، ۵۰ mg/L و ۹۰ min برآورد شد و تحت این شرایط راندمان حذف سفالکسین حدود ۸۰/۱۱ درصد قابل دستیابی است و ضریب مطلوبیت برای این شرایط برابر ۱ است اما با وجود راندمان زیاد پساب خروجی نیاز به تصفیه ثانویه دارد تا به استاندارد جهانی مجاز آنتی‌بیوتیک (۱ mg/L) در محیط‌های آبی برسد.

### تشکر و قدردانی

این پژوهش حاصل بخشی از پایان نامه با عنوان "بررسی کارایی مزوپور سیلیکا متخلخل در حذف آنتی‌بیوتیک سفالکسین از محیط‌های آبی به روش سطح - پاسخ" در سال ۱۳۹۶ با کد طرح ۷۶۶۳ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی زاهدان اجرا شده است.

### منابع

1. Bagheri H, Afkhami A, Noroozi A. Removal of Pharmaceutical Compounds from Hospital Wastewaters Using Nanomaterials: A Review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*. 2016;3(1):1-18.
2. Fakhri A, Adami S. Adsorption and thermodynamic study of Cephalosporins antibiotics from aqueous solution onto MgO nanoparticles. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2014;45(3):1001-1006.
3. Samarghandi MR, Al-Musawi TJ, Mohseni-Bandpi A, Zarrabi M. Adsorption of cephalixin from aqueous solution using natural zeolite and zeolite coated

مزوپورهای MCM-41 جهت حذف نیتروبنزن از محیط‌های آبی استفاده کردند و نتایج نشان داد که حذف نیتروبنزن بر مزوپورهای MCM-41 سریع اتفاق افتاد و بیشترین مقدار جذب نیز در همان چند دقیقه اول رخ داد. علت این پدیده مساحت سطح زیاد موجود، عدم نیاز به ریزحفره‌های اصلاح شده و واکنش هیدروفوبیک بین جاذب و آلاینده بوده است و همچنین با افزایش زمان تماس تغییر محسوسی در جذب مشاهده نشد (۱۴).

### اثر دمای واکنش بر راندمان حذف:

رنج دمایی  $20-40^{\circ}\text{C}$  تقریباً تاثیر بر راندمان نداشت و بر این اساس مطالعات جذب ترمودینامیکی آنتی‌بیوتیک سفالکسین بر مزوپورهای MCM-41 به صورت خودبخودی بوده است. در یک مطالعه انجام شده توسط Fakhri و همکاران که از نانو ذرات اکسید منیزیم برای حذف آنتی‌بیوتیک سفالکسین و سفکسین استفاده کردند و نتایج حاصله از مطالعات جذب ترمودینامیکی سفالکسین و سفکسین نشان داد که جذب این دو آنتی‌بیوتیک بر نانو ذرات اکسید منیزیم در محیط‌های آبی خودبخودی بوده است (۲).

### نتیجه گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که مدل درجه دوم در حذف آنتی‌بیوتیک سفالکسین با فرایند جذب توسط مزوپورهای

with manganese oxide nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*. 2015;211:431-41.

4. Legnoverde MS, Simonetti S, Basaldella EI. Influence of pH on cephalixin adsorption onto SBA-15 mesoporous silica: Theoretical and experimental study. *Applied Surface Science*. 2014;300:37-42.
5. Dehghani M, Nasseri S, Ahmadi M, Samaei MR, Anushiravani A. Removal of penicillin G from aqueous phase by Fe+3-TiO2/UV-A process. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2014;12:56.
6. Brown KD, Kulis J, Thomson B, Chapman TH, Mawhinney DB. Occurrence of antibiotics in hospi-

- tal, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. *Science of the Total Environment*. 2006;366(2):772-83.
7. Aksu Z, Tunç Ö. Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon. *Process Biochemistry*. 2005;40(2):831-47.
  8. Katsenovich YP, Miralles-Wilhelm FR. Evaluation of nanoscale zerovalent iron particles for trichloroethene degradation in clayey soils. *Science of the Total Environment*. 2009;407(18):4986-93.
  9. Kümmerer K, Al-Ahmad A, Mersch-Sundermann V. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test. *Chemosphere*. 2000;40(7):701-10.
  10. Horňáček M, Hudec P, Smiešková A. Synthesis and characterization of mesoporous molecular sieves. *Chemical Papers*. 2009;63(6):689-97.
  11. Joo SH, Cheng F. *Nanotechnology for Environmental Remediation*. New York: Springer-Verlag; 2006.
  12. Algarra M, Jiménez MV, Rodríguez-Castellón E, Jiménez-López A, Jiménez-Jiménez J. Heavy metals removal from electroplating wastewater by aminopropyl-Si MCM-41. *Chemosphere*. 2005;59(6):779-86.
  13. Razeghi N, Hashemi H, Jadidi KH, Aghapor K. Study application mesoporous MCM41 silica nanoparticles for removal phenol from aqueous solution. *Journal of Water and Wastewater*. 2013;25(6):2-9 (in Persian).
  14. Qin Q, Ma J, Liu K. Adsorption of nitrobenzene from aqueous solution by MCM-41. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007;315(1):80-86.
  15. Haidary A, Younesi H, Mehraban Z. Removal mixed metallic ion lead, nickel and cadmium in from aqueous solution used mesoporous MCM41 silica nanoparticles. *Journal of Water and Wastewater*. 2010;21(1):25-33 (in Persian).
  16. Sohrabi MR, Moghri M, Masoumi HRF, Amiri S, Moosavi N. Optimization of Reactive Blue 21 removal by nanoscale zero-valent iron using response surface methodology. *Arabian Journal of Chemistry*. 2016;9(4):518-25.
  17. Wu J, Zhang H, Oturan N, Wang Y, Chen L, Oturan MA. Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>) anode. *Chemosphere*. 2012;87(6):614-20.
  18. Bazrafshan E, Mohammadi L, Balarak D, Keikhaei S, Mahvi AH. Optimization of diazinon removal from aqueous environments by electrocoagulation process using response surface methodology. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2016;26(138):118-30 (in Persian).
  19. Dianatitilaki R, Safarpour M. Nitrate removal from water by nano zero valent iron in the presence and absence of ultraviolet light. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2014;24(113):151-61 (in Persian).
  20. Zazouli M, Ebrahimzadeh MA, Yazdani Charati J, Shiralizadeh Dezfoli A, Rostamali E, Veisi F. Effect of sunlight and ultraviolet radiation in the titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticles for removal of furfural from water. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2013;23(107):126-38 (in Persian).
  21. Hassani AH, Torabian A, Rahimi Kh. Performance of iron-zero (nZVI) nano particles in removal of cephalexin from synthetic wastewater. *Journal of Water and Wastewater*. 2014;25(2):85-92 (in Persian).
  22. Chiang Y-D, Lian H-Y, Leo S-Y, Wang S-G, Yamauchi Y, Wu KC-W. Controlling particle size and structural properties of mesoporous silica nanoparticles using the Taguchi method. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011;115(27):13158-65.
  23. Kumar R, De U, Prasad R. Physical and chemical response of 70 MeV carbon ion irradiated polyether sulphone polymer. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2006;248(2):279-83.
  24. Swan P, Walker R, Wopenka B, Freeman J. 3.4 mum Absorption in interplanetary dust particles: evidence for indigenous hydrocarbons and a further link

to comet halley. *Meteoritics*. 1987;22:510.

25. Zhang A, Li Z, Li Z, Shen Y, Zhu Y. Effects of different Ti-doping methods on the structure of pure-silica MCM-41 mesoporous materials. *Applied Surface Science*. 2008;254(20):6298-304.



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

Original Article



## Efficiency evaluation mesopore silica nanoporous materials in removal of cephalixin from aqueous solution by response surface methodology

H Kamani<sup>1</sup>, AH Panahi<sup>2\*</sup>, SD Ashrafi<sup>3</sup>, F Kord Mostafapour<sup>1</sup>, NS Omrani Gargari<sup>4</sup>

1- Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

2- Department of Environmental Health, Student Research Committee, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

3- Department of Environmental Health, School of Health, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran

4- Department of Environmental Health Safety, Environmental Health Safety, Student University of Azad Islamic Barajin, Ghazvin, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 5 August 2017

**Revised:** 25 October 2017

**Accepted:** 1 November 2017

**Published:** 12 December 2017

**Key words:** Cephalixin antibiotic, Adsorption, Mesoporous, Response surface methodology

**\*Corresponding Author:**

ayatpanahi@yahoo.com

### ABSTRACT

**Background and Objective:** Extreme use of antibiotics and discharging to the environment lead to serious consequences. Mesoporous silica such as MCM-41 material is widely used to absorb contaminants from the aqueous solution. The aim of this study was to evaluate mesoporous synthesis of MCM-41 and its efficacy for removal of the antibiotic cephalixin from aqueous solution.

**Materials and Methods:** Physical characteristics and absorbent structure synthesized by techniques BET, FTIR and XRD were analyzed. The effect of variables such as pH values (3, 7, 11), the dose of MCM-41 (200, 500, 800 mg/L), initial concentration of cephalixin (50, 75, 100 mg/L), contact time (30, 60, 90 min), and process temperature (20, 30, 40 °C) on absorption of cephalixin were studied. In order to achieve the optimal experimental conditions, response surface methodology (RSM) model was used.

**Results:** The results showed that pH ( $p=0.0001$ ), adsorbent dose ( $p=0.0001$ ), initial concentration of cephalixin ( $p=0.0001$ ), contact time ( $p=0.01$ ),  $pH^2$  ( $p=0.0002$ ) and pH ( $p=0.04$ ) and initial concentration had a significant impact on the response variable. The optimum removal condition based on analysis of variance and the model was at the reaction time 90 min, pH 3, initial concentration 50 mg/L and adsorption dose 600 mg/L. Under these conditions, the removal efficiency of 81.1% was achieved.

**Conclusion:** The results showed that adsorption process with the mesoporous MCM-41 had a high efficiency on the removal of cephalixin from the aqueous environments.