

ارزیابی عملکرد جاذب نانوساختار گرافن اکسید در حذف آموکسی سیلین و سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی

پیام بهار^۱، امیرحسام حسنی^{۲*}، همایون احمدپناهی^۳ و الهام منیری^۴

۱. دانشجوی دکتری مهندسی محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران.
۲. دانشیار دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران.
۳. دانشیار دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی تهران مرکزی، تهران، ایران.
۴. دانشیار دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی ورامین-پیشوا، ورامین، ایران.

دریافت: اسفند ۹۹ بازنگری: اردیبهشت ۱۴۰۰ پذیرش: اردیبهشت ۱۴۰۰

doi 10.30495/JACR.2022.691397

20.1001.1.17359937.1401.16.1.3.5

چکیده

در مطالعه حاضر جاذب گرافن اکسید با استفاده از روش هم‌تهیه و برای جذب آموکسی سیلین و سیپروفلوکساسین استفاده شدند. اثر متغیرهای متفاوت مانند pH، دوز جاذب، غلظت ترکیب‌های دارویی و زمان واکنش در مقدار حذف ترکیب‌های دارویی بررسی شد. بررسی ویژگی‌های ساختاری گرافن اکسید تهیه‌شده نشان می‌دهد که سطح ویژه جاذب ۹۷ مترمربع به ازای هر گرم و میانگین اندازه حفره‌های موجود در جاذب گرافن اکسید ۱۶/۵ نانومتر است. برای pH_{zpc} جاذب تهیه‌شده هم بررسی شد که مقدار آن ۳/۸ به دست آمد. بررسی اثر pH نشان می‌دهد که جاذب گرافن اکسید بالاترین مقدار جذب آموکسی سیلین را در pH برابر ۳ و سیپروفلوکساسین را در pH برابر ۵ دارد. در شرایط بهینه آزمایش‌ها، نتیجه‌ها نشان می‌دهد که در مدت ۶۰ دقیقه و دوز ۵۰ mg/l از گرافن اکسید و ۱۰ mg/l از ترکیب‌های دارویی، ۷۹/۳ و ۸۴/۶٪ از آموکسی سیلین و سیپروفلوکساسین به ترتیب حذف می‌شوند. بنابراین، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که گرافن اکسید می‌تواند برای جداسازی‌های مولکولی پادزیست‌ها و حذف ترکیب‌های دارویی مؤثر و بسیار امیدوار کننده باشد.

واژه‌های کلیدی: آموکسی سیلین، ترکیبات دارویی، جذب سطحی، گرافن اکسید.

مقدمه

که به مقدار زیادی در سراسر جهان استفاده می‌شوند. این موضوع منجر به آلودگی‌های زیست‌محیطی ناشی از داروها به‌عنوان مشکل جدی در محیط‌زیست شده است. بنابراین،

ترکیب‌های دارویی گروه بزرگی از ترکیب‌های مورد استفاده در خدمات درمانی برای انسان‌ها و حیوان‌ها هستند

موسوی و همکارانش در سال ۲۰۱۶ با گرافن اکسید دو بار اکسید شده جذب استامینوفن از آب‌های آلوده را بررسی کردند. گرافن اکسید تهیه شده در مطالعه آن‌ها دارای سطح ویژه $512 \text{ m}^2/\text{g}$ و میانگین قطر حفره‌ها 9.7 نانومتر بود. در سطح این گرافن اکسید، گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن مشاهده شد. بیشترین بازده حذف استامینوفن در pH های خنثی با این جاذب به دست آمد. نتیجه‌های آزمایش‌ها نشان داد که حذف استامینوفن با این جاذب از سینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌کند. همچنین، مدل هم‌دمای لانگمویر مدلی بود که جذب استامینوفن در این مطالعه از آن پیروی می‌کرد و بیشینه ظرفیت جاذب هم در این مطالعه mg/g 7.4 به دست آمد. در نهایت نتیجه‌های به دست آمده از این مطالعه نشان داد که گرافن اکسید تهیه شده می‌تواند به‌عنوان جاذبی مناسب برای جداسازی استامینوفن از محلول‌های آبی مطرح باشد [۱۱].

در این پژوهش، عملکرد جاذب نانوساختار گرافن اکسید تهیه شده به روش هم‌دمای حذف آموکسی‌سیلین و سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی بررسی شد. در این راستا، مشخصه‌های ریخت‌شناسی و ساختاری نانوجاذب گرافن، تعیین زمان تعادل جذب آموکسی‌سیلین و سیپروفلوکساسین، تأثیر pH بر مقدار جذب آموکسی‌سیلین و سیپروفلوکساسین، تأثیر مقدار جذب بر مقدار جذب آموکسی‌سیلین و سیپروفلوکساسین، تأثیر غلظت اولیه آموکسی‌سیلین و سیپروفلوکساسین بر مقدار جذب و همچنین، بررسی هم‌دمای سینتیک جذب آموکسی‌سیلین و سیپروفلوکساسین مطالعه شد.

بخش تجربی

ساخت نانوجاذب

در مطالعه حاضر، جذب پادزیست‌های آموکسی‌سیلین و سیپروفلوکساسین بر نانوذره گرافن اکسید ساخته شده به روش هم‌انجام یافت. ابتدا 5 گرم گرافیت طبیعی

استفاده از روش‌های کارآمد برای تجزیه و حذف این آلاینده‌ها اهمیت بسزایی دارد [۱ تا ۵]. پادزیست‌ها یکی از مهم‌ترین گروه‌های دارویی هستند که به‌طور فعال و گسترده برای حذف شیمیایی میکروب‌ها برای درمان بیماری‌های انسان‌ها، حیوان‌ها و گیاهان کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرند و بیش از 90% آن‌ها پس از مصرف، از راه ادرار و مدفوع از بدن دفع می‌شوند [۶]. ورود پادزیست‌ها به محیط‌زیست می‌تواند برای موجودات محیط پذیرنده ویژگی سمی داشته باشد. همچنین، ممکن است برخی از این ترکیب‌ها سبب تغییر ژنتیکی ریزاندامگان‌ها شوند و آن‌ها را در برابر داروها مقاوم کنند [۷]. آموکسی‌سیلین (AMX) و سیپروفلوکساسین (CIP) از مهم‌ترین پادزیست‌های پر مصرف در ارائه خدمات درمانی هستند و به‌علت مصرف بالای این ترکیب‌ها در منازل و بیمارستان‌ها غلظت آن‌ها نیز در فاضلاب‌ها بالا است به‌طوری‌که غلظت آن در فاضلاب بیمارستان‌های آلمان بین 28 تا 82.7 میلی‌گرم در لیتر گزارش شده است [۸].

حذف پادزیست‌ها از محیط‌های آبی با جاذب‌های متفاوت مانند کربن فعال به‌دست‌آمده از قارچ فیلامانتوس [۸]، کربن فعال شده با آمونیم کلرید، کربن فعال تجاری و بنتونیت، نانوحفره‌های کربن، سلولز، کربن فعال اصلاح شده با روی اکسید، آلومینا، ارگانوبنتونیت، نانوجندسازهای مغناطیسی و منگنز اکسید توسط پژوهشگران بررسی شده است [۸]. در سال‌های اخیر، گرافن به‌عنوان جاذبی جدید با کامل‌ترین ساختار بلوری، درجه تازه‌ای را در جذب آلاینده‌ها با به‌کارگیری نانوفناوری گشوده است [۹]. از مزیت‌های گرافن در تصفیه محیط‌های آبی بازده‌های جذب بالاتر و انتخاب‌پذیری بهتر، جذب سریع آلاینده‌ها و همچنین، عملکرد بهتر این ماده نسبت به جاذب‌های دیگر است [۱۰].

1. Amoxicillin (AMX)

2. Ciprofloxacin (CIP)

عاملی جاذب مورد استفاده، یک طیف‌سنج FTIR (طیف‌سنج ۴۰۰۰ cm⁻¹ تا ۴۰۰ در گستره Shimadzu-8400S) به کار گرفته شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, XL30 Philips)، مساحت سطح جاذب تهیه شده با روش BET و با دستگاه Micromeretic/Gemini-2372 surface area analyzer و توزیع اندازه منافذ با روش BJH^۱ به دست آمد. ریخت‌شناسی جاذب با یک میکروسکوپ الکترونی روبشی Philips XL30 SEM انجام شد. برای تعیین عناصر جاذب طیف‌سنج پرتو ایکس متصل به میکروسکوپ الکترونی روبشی به کار گرفته شد.

اندازه‌گیری pH_{zpc} جاذب

از محلول نمک طعام ۰/۰۱ مولار به عنوان الکترولیت و از محلول‌های سود و کلریدریک اسید ۰/۱ مولار به عنوان عامل‌های واپایش و تنظیم‌کننده pH استفاده شده است. ابتدا مقدار ۳۰ میلی‌لیتر از محلول الکترولیت در ۸ عدد ارلن ۵۰ میلی‌لیتر ریخته (در هر ارلن) و pH محلول‌ها با محلول‌های سود و کلریدریک اسید ۰/۱ مولار بر ۲ تا ۱۲ تنظیم شد. سپس، ۰/۱۵ گرم از گرافن اکسید به هر ارلن افزوده و ظروف به مدت ۴۸ ساعت روی لرزاننده (۱۲۰ دور در دقیقه و دمای ۲۵ °C) قرار داده شدند. پس از سپری شدن مدت مورد نیاز، pH نهایی محلول به دست آمده (پس از عبور دادن از کاغذ صافی) با دستگاه pH متر قرائت شد. در نهایت منحنی تغییرهای pH نسبت به pH اولیه رسم شد و برپایه آن pH_{zpc} به دست آمد.

اندازه‌گیری آموکسی‌سیلین و سیپروفلوکساسین

اندازه‌گیری آموکسی‌سیلین (AMX) و سیپروفلوکساسین (CIP) با دستگاه HPLC مجهز به ستون C18 و آشکارساز UV انجام گرفت. اندازه‌گیری AMX با نسبت فاز متحرک بافر فسفات برابر با ۴۰/۶۰ و pH برابر با

(Graphite Fine Powder Extra Pure Merck (Germany 104206) و ۲/۵ گرم سدیم نیترات با ۱۲۰ میلی‌لیتر سولفوریک اسید ۹۸٪ در یک بشر دو لیتری واقع در حمام یخ، به گونه‌ای که دما در حد ۰ °C نگه داشته شود مخلوط شد. در حین اختلاط ۱۵ گرم پتاسیم پرمنگنات را به تدریج به تعلیق افزوده شد و دما به حدود ۲۰ °C افزایش پیدا کرد. سپس مخلوط ۳۰ دقیقه در دمای اتاق قرار داده شد و دما به تدریج افزایش یافت تا به ۳۷ °C رسید. ۲۳۰ میلی‌لیتر آب به آهستگی افزوده شد و دما به سرعت تا ۹۸ °C افزایش یافت. پس از گذشت ۱۵ دقیقه به مخلوط قهوه‌ای رنگ به دست آمده، ۷۰۰ میلی‌لیتر آب افزوده شد و برای افزایش خلوص گرافن ۱۰ میلی‌لیتر از هیدروژن پراکسید ۳٪ افزوده تا محلول زرد کم‌رنگی تشکیل شد. بی‌درنگ مخلوط به دست آمده گریزانه و برای خالص‌سازی با آب یون‌زدوده چندین بار شسته و در نهایت خشک شد. در پایان گرافن به شکل پودری با رنگ قهوه‌ای تیره به دست آمد. این پودر را ۱۸۰ دقیقه با دستگاه فراصوت پراکنده و پس از خشک کردن به عنوان جاذب استفاده شد [۳۱ و ۳۲]. در این مطالعه نمونه مورد بررسی محلول حاوی پادزیست‌های آموکسی‌سیلین و سیپروفلوکساسین با غلظت‌های مشخص بود که با حل کردن محتویات کپسول آموکسی‌سیلین ۵۰۰ میلی‌گرمی تولیدی کارخانه کوثر در آب مقطر، تهیه شد. برای تهیه محلول حاوی سیپروفلوکساسین نیز از قرص‌های سیپروفلوکساسین ۵۰۰ تولیدی کارخانه البرز دارو استفاده شد. همه مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش ساخت شرکت مرک و با خلوص آزمایشگاهی بودند.

تعیین مشخصه‌های نانوجاذب

جاذب تهیه شده با روش پراش پرتو ایکس (XRD) در یک سامانه پراش قدرت STOE در ۴۰ کیلوولت و ۴۰ میلی-آمپر مجهز به یک منبع تابش $\text{Cu/K}\alpha$ ($\lambda=1.54060 \text{ \AA}$) دامنه 2θ برابر ۱۰ تا ۸۰° بررسی شد. برای تعیین گروه‌های

زمان بهینه‌سازی شد (جدول ۱). همه آزمایش‌ها در داخل بشر با حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر که حاوی نمونه با حجم ۵۰ میلی‌لیتر و غلظت مشخص از پادزیست‌ها بود، انجام یافت. AMX و CIP باقی‌مانده در انتهای واکنش پس از صاف کردن با صافی‌های ۰/۲۲ میکرومتر (از نوع سر سرنگی) با دستگاه HPLC قرائت شد.

۴/۶ و استونیتریل با دبی جریان ۱ ml/min در طول موج ۱۹۰ نانومتر انجام گرفت. اندازه‌گیری CIP نیز با استفاده از فاز متحرک استونیتریل/آب با نسبت حجمی ۸۰/۲۰ با دبی جریان ۱ میلی‌لیتر بر دقیقه در طول موج ۲۷۸ نانومتر صورت گرفت.

مراحل انجام مطالعه

آزمایش‌های مربوط به اثر pH، غلظت جاذب، زمان واکنش و غلظت آلاینده‌ها بر پایه روش یک عامل در هر

جدول ۱ مراحل انجام مطالعه در بررسی عامل‌های مؤثر در جذب ترکیب دارویی

شرایط کاری					متغیر
دما (°C)	غلظت آلاینده (mg/l)	زمان واکنش (دقیقه)	غلظت جاذب (mg/l)	pH	
۲۰	۲۰	۶۰	۵۰	۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹	اثر pH
۲۰	۲۰	۶۰	-۱۵۰-۲۰۰ ۲۵ و ۵۰-۱۰۰	۳	اثر غلظت جاذب (mg/l)
۲۰	۲۰	۲۰، ۴۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۱۵۰	۵۰	۳	اثر زمان واکنش (دقیقه)
۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰	۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۱۰۰	۶۰	۵۰	۳	اثر غلظت آلاینده (mg/l)

نتیجه‌ها و بحث

پراش پرتو ایکس

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه تهیه شده در شکل ۲ ارائه شده است. بررسی این الگو و مقایسه آن با الگوی ساختار بلوری گرافن اکسید، بیانگر تأیید تهیه گرافن اکسید است.

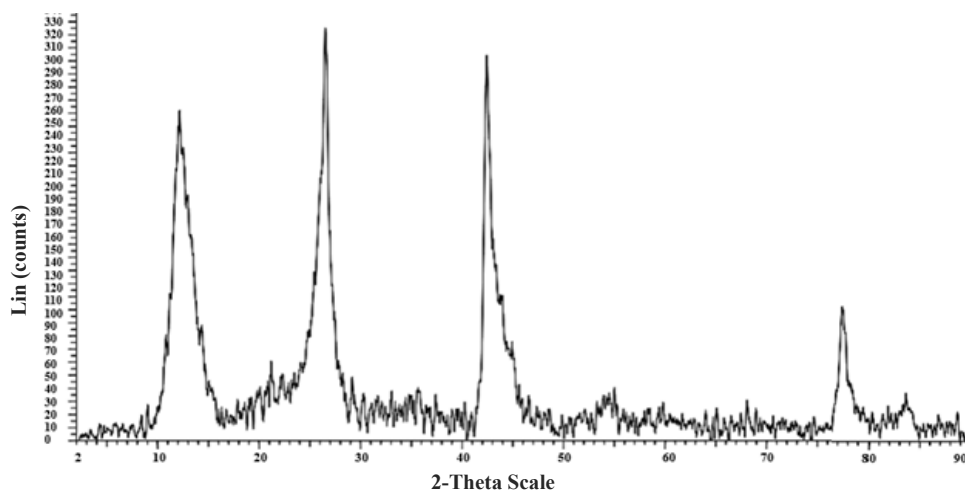
عملکرد فرایند جذب با بازده حذف پادزیست‌ها و ظرفیت

جذب پادزیست‌ها بر پایه معادله‌های ۱ و ۲ بررسی شد.

$$\text{بازده حذف پادزیست} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (۱)$$

$$\text{ظرفیت جذب (mg/g) پادزیست} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_{GO}} \times 100 \quad (۲)$$

که در آن، C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و نهایی AMX یا CIP هستند و C_{GO} غلظت جاذب در آزمایش‌ها است.

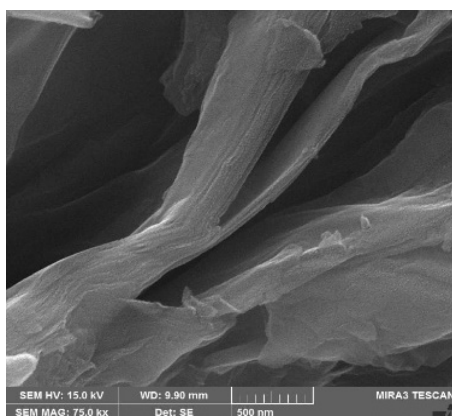


شکل ۲ الگوی XRD گرافن اکسید تهیه شده

است. نوار 1627 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاش‌های کششی متقارن پیوند $\text{C}=\text{C}$ است.

تعیین مشخصه‌های ریخت‌شناسی سطحی

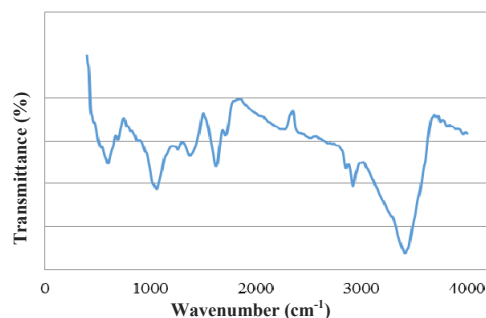
ریخت‌شناسی سطح گرافن اکسید ساخته شده با روش SEM بررسی شد. تصویر مربوط در شکل ۱ نمایش داده شده است. جاذب تهیه شده بر پایه تصاویر SEM به دست آمده ساختار یکنواخت دارد و در اصل مجموعه‌ای از ورقه‌های کربن به هم پیوسته است.



شکل ۱ تصویر SEM گرافن اکسید تهیه شده

بررسی گروه‌های عاملی

برای این منظور از طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) استفاده شد. طیف FTIR گرافن اکسید تهیه شده در شکل ۴ ارائه شده است.



شکل ۴ طیف FTIR گرافن اکسید تهیه شده

نوارهای متفاوتی در این طیف قابل مشاهده است. نوار پهنی در 3694 cm^{-1} مشاهده می‌شود که مربوط به گروه‌های عاملی OH بر سطح نانوفیبر کربن است. این نوع گروه عاملی بیشتر به دلیل جذب فیزیکی رطوبت بر ماده، مشاهده می‌شود. نوارهای 2359 ، 1982 ، 1511 و 748 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه C-H

تجزیه عنصری نمونه

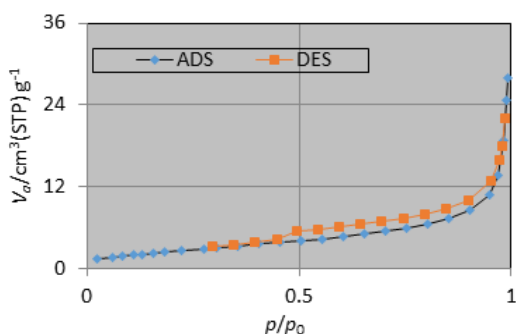
یکی از انواع روش‌های مطرح برای انجام تجزیه عنصری و تعیین درصد عناصر تشکیل‌دهنده گرافن اکساید، طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS^۱) است. نتیجه‌های به‌دست آمده به طور خلاصه در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲ عناصر تشکیل‌دهنده گرافن اکساید

عنصر	درصد اتمی	درصد وزنی
C	۷۰٫۱۰	۶۶٫۰۲
O	۲۷٫۱۹	۳۳٫۱۸
سایر	۲٫۷۱	۰٫۸

تعیین سطح ویژه و اندازه حفره‌ها

مساحت سطح ویژه جاذب‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. متداول‌ترین روش تعیین سطح ویژه با داده‌های جذب و واجذب در دمای ثابت نیتروژن مایع بر پایه روش BET استوار است. محاسبه اندازه حفره‌ها و توزیع آن‌ها نیز با روش BJH امکان‌پذیر است. با توجه به الگوی جذب و واجذب نیتروژن در گستره فشار نسبی ۰٫۸ تا ۱ (شکل ۳) می‌توان نتیجه گرفت که جاذب تهیه‌شده یک جاذب مزوحفره است. سطح ویژه محاسبه شده برپایه آزمایش انجام‌شده ۹٫۷ مترمربع به ازای هر گرم بود. برپایه نمودار BJH به‌دست‌آمده نیز توزیع اندازه حفره‌های سطح گرافن اکساید به‌گونه‌ای بود که حفره‌هایی با اندازه ۲، ۳، ۵، ۸ و ۲۲ نانومتر در آن بیشتر دیده می‌شد و میانگین اندازه حفره‌ها ۱۶٫۵ نانومتر بود.



شکل ۳ نمودارهای هم‌دم‌جذب/واجذب گرافن اکساید تهیه‌شده

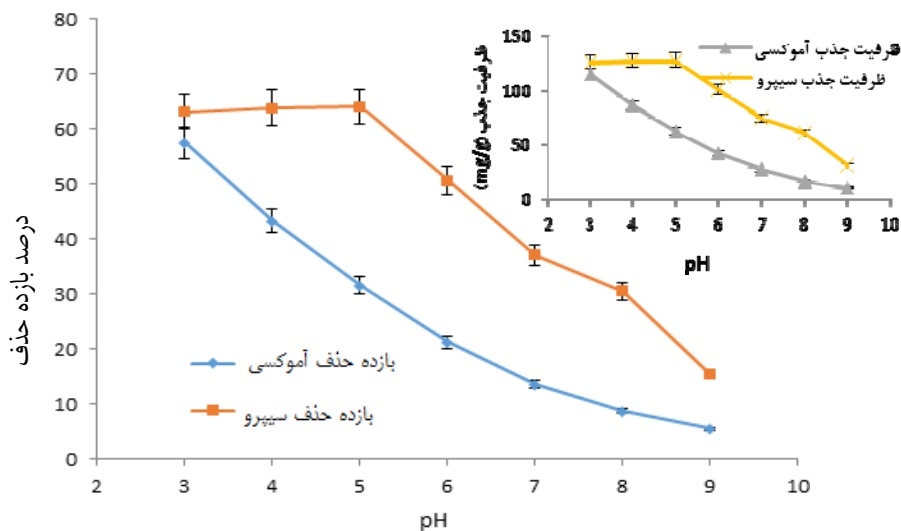
تعیین pH_{zpc}

برای تعیین pH_{zpc} از آزمون تغییر pH استفاده شد. برپایه این آزمون، برای pH_{zpc} گرافن اکساید ۳٫۸ به‌دست آمد. نتیجه‌های pH_{zpc} به‌دست آمده از پژوهش اصلاح کربن فعال با فسفریک اسید که pH_{zpc} را ۳٫۵ گزارش کرده است، همخوانی دارد [۱۲].

بررسی عملکرد گرافن اکساید تهیه‌شده در جذب پادزیست‌ها پس از تعیین ویژگی‌های جاذب گرافن اکساید، عملکرد این جاذب در جذب ترکیب‌های دارویی AMX و CIP بررسی شد و اثر متغیرهای متفاوت مانند pH، دوز جاذب، زمان واکنش و غلظت ترکیب‌های دارویی در بازده حذف پادزیست‌ها و همچنین، ظرفیت جذب ارزیابی شد.

بررسی اثر pH

بررسی اثر pH در فرایند جذب ترکیب‌های دارویی نشان می‌دهد که pH محلول تأثیر چشمگیری در بازده‌های جذب دارد به‌گونه‌ای که AMX در pH برابر ۳ و CIP در pH برابر ۵ بیشترین مقدار جذب را نشان می‌دهند. دلیل این نتیجه در ادامه توضیح داده شد است.

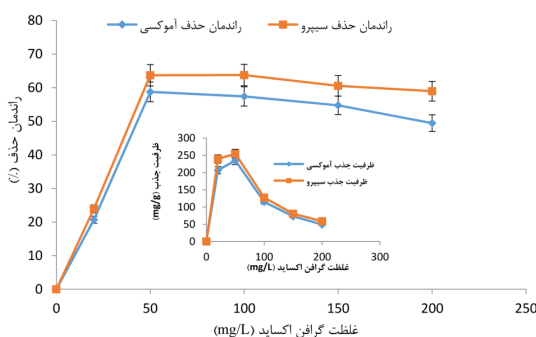


شکل ۵ بررسی اثر pH در مقدار جذب و تغییرهای ظرفیت جذب AMX و CIP بر گرافن اکسید (غلظت ترکیب دارویی: ۲۰ mg/l، غلظت گرافن اکسید: ۵۰ mg/l، زمان: ۶۰ دقیقه)

[۱۷]. یکی دیگر از نکاتی که در نتیجه‌ها مشاهده می‌شود، جذب بالای CIP در مقایسه با AMX است. چون در pH بهینه برای CIP، هم گروه کربوکسیل موجود بر آن و هم حلقه پیرازین، به شکل مولکولی هستند و باردار نیستند که نیروی دافعه ایجاد کنند. در حالی که در AMX در pH بهینه خود، گروه کربوکسیل به شکل یونی است و جذب گرافن اکسید با بار سطحی مثبت می‌شود و سایر گروه‌های عاملی موجود در سطح آن به شکل مولکولی هستند و در pH های بالاتر از pKa مربوط نیز به شکل یونی در می‌آیند که نیروی دافعه ایجاد می‌کنند و بنابراین، بازده جذب افت پیدا می‌کند. بنابراین، در این مرحله از مطالعه، pH بهینه برای AMX برابر با ۳ و برای CIP برابر با ۵ در نظر گرفته شد. نتیجه‌های به‌دست آمده با گزارش‌های پیشین همخوانی دارد [۱۱، ۱۶ و ۱۷]. در مطالعه‌های جذب آموکسی‌سیلین با کربن فعال و بنتونیت از فاضلاب و آب نیز، pH های اسیدی بهترین بازده‌ها را گزارش کرده‌اند [۱۸]. همچنین، بررسی‌های انجام شده در زمینه جذب CIP بر گرافن اکسید

برای AMX برابر ۲/۴ (گروه کربوکسیل)، ۷/۴ (گروه آمین) و ۹/۶ (گروه فنل) است [۱۳]. همچنین، برای CIP ۵/۹ (گروه کربوکسیلیک اسید) و ۸/۸۹ (نیترژن روی حلقه پیرازین) گزارش شده است [۱۴ و ۱۵]. از طرفی pH_{zpc} برای گرافن اکسید خریداری شده نیز ۳/۸ به‌دست آمد. در pH های کمتر از این عدد سطح جاذب مثبت (اسیدی) است. از طرفی در خصوص AMX در pH های بالای ۲/۴ گروه‌های کربوکسیل (-COOH) موجود در مولکول AMX به کربوکسیلات (COO^-) تبدیل می‌شوند (دارای بار منفی). بنابراین، به دلیل وجود نیروی الکترواستاتیک بین مولکول AMX دارای یون COO^- و گرافن اکسید با بار مثبت، در pH های مابین ۲/۴ تا ۳/۸، بیشترین بازده حذف AMX به‌دست می‌آید. در خصوص CIP با توجه به اینکه در pH های بالاتر از ۵/۹، گروه کربوکسیلیک به شکل یونی است و از طرفی سطح جاذب در این pH ها منفی است، مقدار جذب پایین است. با کاهش pH به کمتر از ۵ بازده حذف CIP افزایش می‌یابد و جذب بیشتری رخ می‌دهد [۱۱، ۱۶ و

مطالعه‌ای مشابه از نانوصفحه‌های گرافن برای جذب AMX استفاده شده است، روند مشابهی مشاهده می‌شود. در این مطالعه، حضور ۰/۰۵ گرم نانوصفحه‌های گرافن در محلول حاوی AMX منجر به جذب حدود ۳۰٪ از آن می‌شود، ولی افزایش مقدار گرافن تا ۰/۱ گرم منجر به افت بازده حذف ترکیب دارویی می‌شود که دلیل آن اشغال بخش‌های فعال جاذب با ترکیب دارویی است که در عمل منجر به افت بازده حذف AMX می‌شود [۲۲]. مطالعه‌های دیگر نیز غلظت بهینه جاذب را ۶۰ تا ۷۰ میلی‌گرم بر لیتر گزارش کرده‌اند [۱۲].



شکل ۶ اثر غلظت گرافن اکساید بر مقدار جذب و تغییرات ظرفیت جذب ترکیب‌های دارویی (غلظت ترکیب دارویی: ۲۰ mg/l، pH برای AMX=۳، pH برای CIP=۵، زمان: ۶۰ دقیقه)

تعیین اثر زمان واکنش

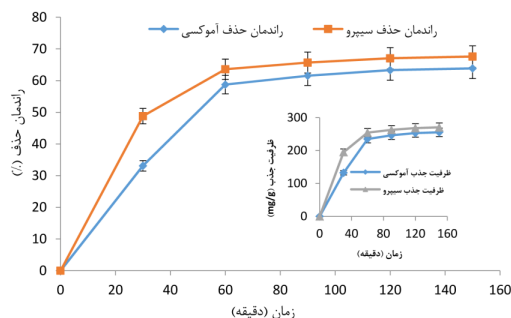
زمان واکنش یا به عبارت دیگر زمان تعادل در فرایندهای جذب یکی از مهم‌ترین مباحث در فرایندهای جذب است. در این مطالعه پس از بهینه‌سازی pH و غلظت گرافن اکساید، حذف AMX و CIP در زمان‌های متفاوت بررسی شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که جذب پادزیست‌ها سریع است و بیش از نیمی از مقدار AMX و CIP در ۳۰ دقیقه اول جذب می‌شود که تا حد زیادی گرافن اکساید را به‌عنوان یک جاذب کارآمد برای حذف آلاینده‌ها مطرح می‌کند (شکل ۷).

مغناطیسی‌شده، نشان می‌دهد جذب آلاینده در pH برابر با ۵، بالاترین مقدار بوده است [۱۹]. بررسی جذب CIP بر فیبرهای زیست‌چندسازه گرافن اکساید همراه کلسیم آلژینیک نیز بیشترین حذف آلاینده را در pH برابر با ۵/۸ گزارش کرده است [۲۰]. این موضوع درباره دیگر ترکیب‌های دارویی نیز قابل تأیید است. برای مثال، موسوی و همکارانش از گرافن اکساید برای حذف استامینوفن استفاده کرده‌اند که در این مطالعه نیز بیشترین مقدار جذب ترکیب دارویی در مقادیر pH کمتر از ۸ به دست آمده است و افزایش pH به سمت بازی بودن، موجب کاهش بازده حذف شده است [۱۱].

تعیین اثر غلظت گرافن اکساید

یکی دیگر از عامل‌های مهم در فرایندهای جذب تعیین مقدار بهینه غلظت جاذب است. برای بررسی این مهم، غلظت‌های مشخصی از گرافن اکساید (۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) به‌منظور حذف مقادیر ثابت آلاینده دارویی (۲۰ میلی‌گرم بر لیتر) در pH های بهینه حذف AMX و CIP بررسی شدند. این بررسی نشان می‌دهد با افزایش غلظت جاذب از ۲۰ میلی‌گرم در لیتر به ۵۰ میلی‌گرم در لیتر برای هر دو پادزیست مقدار حذف و جذب افزایش می‌یابد (شکل ۶). بازده حذف برای غلظت‌های بالاتر بین ۵۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر به‌تقریب ثابت مانده است و در غلظت‌های بالاتر ظرفیت جذب به ۱۰۰ میلی‌گرم در گرم کاهش یافته است که تعیین‌کننده بیشینه ظرفیت سطح گرافن اکساید در ۵۰ میلی‌گرم در لیتر است. به عبارتی همان‌طور که قابل مشاهده است با افزایش غلظت، بازده حذف ترکیب‌های دارویی و همچنین، ظرفیت جذب افزایش پیدا می‌کند، اما برپایه نتیجه‌های به دست آمده، افزایش مقدار جاذب به غلظت‌های بالای ۵۰ mg/l تأثیر چندانی در بازده حذف نداشته و حتی افت بازده حذف و ظرفیت جذب نیز مشاهده می‌شود. تجمع ذره‌های جاذب بر همدیگر از جذب آلاینده‌ها بر جاذب ممانعت می‌کند [۱۱ و ۲۱]. در

به ترتيب در pH برابر با ۳ و ۵ برای AMX و CIP مورد آزمایش قرار گرفت. برپايه نتیجه‌ها با افزایش غلظت اولیه پادزیست‌ها، بازده حذف AMX و CIP به طرز چشمگیری کاهش یافته، در حالی که ظرفیت جذب از ۱۶۰ میلی گرم گرم برای غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر به حدود ۲۵۰ میلی گرم در گرم برای غلظت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر افزایش یافته است (شکل ۸). این در شرایطی است که با افزایش غلظت AMX و CIP، در دسترس بودن مولکول‌های پادزیستی در تماس با جاذب نیز افزایش می‌یابد. با این حال، برای غلظت پادزیست تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، ظرفیت جذب تغییر نمی‌کند که به معنی اشغال همه مکان‌های فعال بر سطح جاذب است. هنگامی که مکان‌های فعال سطح جاذب به‌طور کامل پوشانده می‌شوند، ظرفیت جذب به یک حد می‌رسد که منجر به جذب اشباع می‌شود. موسوی و همکارانش در مطالعه خود از گرافن اکسید کاهش یافته برای جذب استامینوفن استفاده کرده‌اند که در مطالعه آن‌ها نیز افزایش غلظت آلاینده از ۱۰ mg/l منجر به افت چشمگیر در بازده حذف شده است. علت این نتیجه، اشغال مکان‌های فعال بر جاذب است [۱۱]. نتیجه‌های به‌دست آمده در این بخش از مطالعه نیز تأییدکننده شرایط بهینه بیشینه ظرفیت جذب برای آموکسی‌سیلین و سیپروفلوکساسین در زمان تعادل جذب است چرا که ظرفیت جذب به‌دست آمده برای آلاینده‌های دارویی در هر دو بررسی به‌تقریب یکسان و به ترتیب برای آموکسی‌سیلین و سیپروفلوکساسین حدود ۲۴۰ و ۲۶۵ میلی گرم آلاینده به ازای هر گرم جاذب گزارش شد. این مقادیر با نتیجه‌های گزارش شده برای حذف تتراسایکلین با کربن فعال اصلاح شده با فسفریک اسید فعال، همخوانی دارد. آن‌ها در مطالعه خود در شرایط بهینه، بیشینه ظرفیت جذب سیپروفلوکساسین را حدود ۲۸۸ mg/g گزارش کرده‌اند [۱۲].



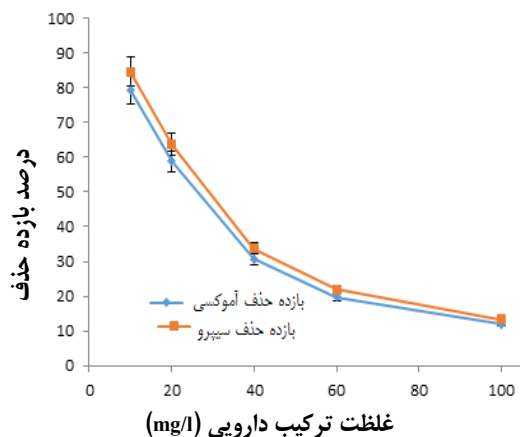
شکل ۷ اثر زمان بر مقدار جذب و تغییرهای ظرفیت جذب ترکیب‌های دارویی (غلظت ترکیب دارویی: ۲۰ mg/l، pH برای AMX برابر با ۳، pH برای CIP برابر با ۵، غلظت GO: ۵۰ mg/l)

همان‌طور که مشاهده می‌شود، حذف کامل و بیشینه ظرفیت جذب هر دو پادزیست در طی ۶۰ دقیقه به‌دست می‌آید و در حدود ۳۰ دقیقه با بیشینه مقدار جذب ۲۳۵ تا ۲۵۰ میلی گرم در گرم برای غلظت اولیه پادزیست ۲۰ mg/l به تعادل رسیده است. کرکز-کیومکو^۱ و همکارانش نیز در یک مطالعه از نانوصفحه‌های گرافن برای جذب AMX استفاده کردند، در این مطالعه نیز بالای ۹۰٪ از جذب دارو در ۳۰ دقیقه نخست صورت گرفت و پس از آن بازده جذب افت پیدا کرد و حذف کامل آن در ۹۰ دقیقه رخ داد. این روند نیز به‌علت کاهش مکان‌های فعال جاذب پس از گذشت ۳۰ دقیقه است که منجر به افت بازده حذف می‌شود [۲۲]. برپايه نتیجه‌های به‌دست آمده در شرایط بهینه بیشینه ظرفیت جذب برای AMX حدود ۲۴۰ mg/g و برای سیپروفلوکساسین نیز حدود ۲۶۵ mg/g به‌دست آمد.

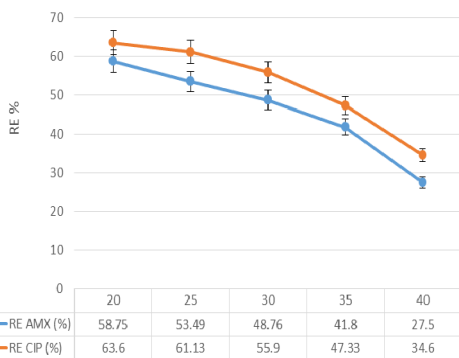
تعیین اثر غلظت آلاینده

تأثیر غلظت اولیه پادزیست با حضور ۵۰ میلی گرم در لیتر جاذب در طی ۶۰ دقیقه بررسی شده است. غلظت‌های متفاوت از ۱۰ تا ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر و درصد حذف آن‌ها

مقدار مولکول‌های پادزیستی جذب‌شده بر جاذب بر حسب (l/g) ، ΔG° تغییر انرژی آزاد گیبس در جذب (kJ/mol) است، ΔH° تغییر در آنتالپی در جذب (kJ/mol) و ΔS° تغییر در آنتروپی در جذب $[kJ/(mol K)]$ ، T دمای محلول برحسب کلون است و R ثابت جهانی گاز $(8.314 J/K.mole)$ است. با استفاده از یک نمودار خطی $\ln K_c$ در مقابل $1/T$ ، آنتروپی و آنتالپی به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ نمودار و انت‌هوف محاسبه می‌شود. بازده جذب پادزیست به‌عنوان تابعی از دما از $20^\circ C$ تا $40^\circ C$ مورد آزمایش قرار گرفت. جدول ۳ عامل‌های ترمودینامیکی محاسبه‌شده را نشان می‌دهد [۲۳ و ۲۴].



شکل ۸ بررسی اثر غلظت دارویی بر مقدار جذب و تغییرهای ظرفیت جذب بر گرافن اکساید (زمان = ۶۰ دقیقه، pH برای AMX = ۳، pH برای CIP = ۵، غلظت $GO = 50 mg/L$)



شکل ۹ بررسی اثر دما در مقدار جذب پادزیست بر گرافن اکساید (زمان = ۶۰ دقیقه، غلظت ترکیب دارویی: $20 mg/l$ ، pH برای AMX = ۳، pH برای CIP = ۵، غلظت $GO = 50 mg/l$)

نتیجه‌ها نشان می‌دهد افزایش دما منجر به افت بازده حذف پادزیست‌ها شده است. این پدیده می‌تواند به دلیل کاهش درجه گران‌روی محلول آبی باشد. کاهش گران‌روی می‌تواند موجب افزایش مقدار انتشار مولکول‌های پادزیستی در سطح خارجی و مرزهای منافذ نانوذره‌های جاذب شود [۲۵]. همان‌طور که نتیجه‌ها نشان می‌دهد q_e و به تبع آن K_c با افزایش دما از ۲۹۳ به ۳۱۳ کلون کاهش یافته است که این نتیجه برای فرایند جذب مطلوب نیست. مقادیر منفی

تعیین اثر دمای واکنش

بازده جذب پادزیست به‌عنوان تابعی از دما در گستره $20^\circ C$ تا $40^\circ C$ مورد آزمایش قرار گرفت و نتیجه‌ها در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش دما تأثیر قابل‌توجهی در توانایی جذب برای هر دو پادزیست دارد و بازده حذف AMX و CIP با افزایش دما (در دمای $40^\circ C$) به حدود ۳۰٪ کاهش یافت.

برای مطالعه ترمودینامیکی جاذب برای جذب AMX و CIP، عامل‌های ترمودینامیکی شامل انرژی آزاد گیبس (ΔG°)، آنتالپی (ΔH°) و آنتروپی (ΔS°) با معادله‌های ۳ تا ۴ محاسبه شد.

$$K_c = q_e / C_e \quad (3)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (4)$$

$$\ln K_c = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT) \quad (5)$$

که در آن‌ها، C_e غلظت تعادل (میلی‌گرم در لیتر) محلول AMX و CIP است، q_e ظرفیت جذب تعادل (میلی‌گرم در گرم) است، K_c ثابت تعادل است که برابر است با نسبت

تعامل معنی‌داری بین گونه‌های جذب‌شونده و جاذب رخ نمی‌دهد. هم‌دما لانگمویر از معادله ۶ پیروی می‌کند [۱۱] و [۲۸].

$$q_e = q_{\max} (b \cdot C_e) / (1 + b \cdot C_e) \quad (6)$$

که در آن، C_e غلظت تعادلی جذب شونده بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، q_e مقدار ماده جذب‌شده در حالت تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم جاذب، q_{\max} بیشینه ظرفیت جذب یک لایه و b ثابت لانگمویر (l/mg) است. از مدل هم‌دما فروندلیچ برای توصیف مدل‌های جذب چندلایه گونه‌ها بر سطح مکان‌های ناهمگن استفاده می‌شود. مدل هم‌دما فروندلیچ از معادله ۷ پیروی می‌کند.

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e \quad (7)$$

که در آن، K_f و n به ترتیب ثابت‌های هم‌دما فروندلیچ مربوط به ظرفیت اشباع جاذب و شدت جذب هستند. ماده جذب‌شده در حالت تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم جاذب است و C_e غلظت باقی‌مانده پادزیست‌ها در محلول در تعادل (mg/l) است. برپایه گزارش‌های پیشین، مقدار $1/n$ بین ۰/۱ و ۱ فرایند جذب مطلوب را نشان می‌دهد [۲۹]. داده‌های تجربی با این دو مدل همخوانی داشتند و ثابت‌ها و ضرایب همبستگی با استفاده از وایزش^۱ خطی محاسبه می‌شوند. نتیجه‌های این بخش از مطالعه در جدول ۴ ارائه شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، بیشینه ظرفیت آموکسی-سیلین و سیپروفلوکساسین (q_{\max}) به ترتیب برابر با ۷۱۴/۲۸ و ۳۳/۳۵۳ میلی‌گرم در گرم محاسبه شده است. این مقادیر بزرگتر از مقدارهای جذب AMX و CIP در سایر جاذب‌ها گزارش شده است که نشان می‌دهد جاذب مبتنی بر GO ارائه شده در مطالعه حاضر یک جاذب مناسب برای جذب ترکیب‌های دارویی از منابع آبی است. با توجه به مقادیر R^2 و

ΔG برای تمام دماها نشان می‌دهد که واکنش‌های جذب AMX و CIP بر جاذب خودبه‌خودی است [۲۶]. افزون‌براین، مقادیر منفی ΔH و ΔS نشان می‌دهد که ماهیت روند جذب گرمازا است. مطالعه‌های ترمودینامیک جذب پادزیست‌ها تأییدکننده نتیجه‌های به‌دست‌آمده از این بررسی است [۲۷].

جدول ۳ عامل‌های ترمودینامیکی جذب آموکسی‌سیلین و سیپروفلوکساسین

T (°C)	q_e (mg/g)	عامل‌های ترمودینامیکی			جذب- شونده
		ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol)	
۲۰	۲۳۵	-۵۶/۲۵	-۳۵/۶	-۰/۱۰۴	AMX
۲۵	۲۱۳	-۲۳/۱۹			
۳۰	۱۹۵	-۲۰/۱۲			
۳۵	۱۶۷	-۱۳/۲۶			
۴۰	۱۱۰	-۴/۵۹			
۲۰	۲۵۴	-۲۴/۳۶	-۳۸/۴۸	-۰/۱۱۲۸	CIP
۲۵	۲۴۵	-۲۴/۳			
۳۰	۲۲۴	-۲۳/۵۱			
۳۵	۱۸۹	-۱۷/۷۹			
۴۰	۱۳۸	-۵/۱۵			

هم‌دماهای جذب

مطالعه هم‌دمای جذب یکی از مهم‌ترین مراحل است که می‌تواند چگونگی تعامل جاذب با سطح جاذب را توصیف کند. سازوکار جذب می‌تواند با مدل‌سازی هم‌دماها با استفاده از مدل‌های متفاوت تعادل مشخص شود. در این کار، دو هم‌دمای رایج شامل مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ برای توصیف داده‌های جذب تجربی به‌کارگرفته شدند. در سال‌های اخیر، این دو مدل به‌طور گسترده‌ای در مطالعه‌های مشابه گزارش شده است. هم‌دما لانگمویر فرضیه جذب یک لایه را در محل‌های همگن خاص بر سطح جاذب با تعداد محدودی از مکان‌های فعال با انرژی یکنواخت انجام می‌دهد و هیچ‌گونه

برای AMX و CIP، به ترتیب برابر با ۰/۹۸۹۴ و ۰/۹۹۳۴، محاسبه شده است.

جدول ۵ عامل‌های سینتیکی جذب آموکسی‌سیلین و سیپروفلوکساسین بر جاذب تهیه شده

جذب- شونده	مدل شبه‌درجه اول			مدل شبه‌درجه دوم		
	q_e (mg/g)	R^2	k_1 (L/min)	k_2 (g/mg.min)	R^2	q_e (mg/g)
AMX	۲۳۵	۰/۹۳۱۵	۰/۰۱۱۷۴	۰/۰۰۰۱۷۳	۰/۹۰۹۱	۰/۸۲۸۵
CIP	۲۵۴	۰/۹۶۷۵	۰/۰۰۸۴۹	۰/۰۰۰۴۶۵	۰/۹۶۶۵	۱/۰۱۷۶

برای به‌دست‌آوردن نرخ واکنش، سینتیک جذب AMX و CIP بر جاذب با دو مدل شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم ارزیابی شد. نتیجه‌ها نشان داد که حذف هر دو پادزیست با سینتیک شبه‌درجه دوم همخوانی دارد که این نتیجه ممکن است ناشی از یک مرحله محدودکننده سرعت در فرایند جذب باشد [۳۰]. در بررسی حذف سیپروفلوکساسین و نورفلاکسین با ترکیب‌های مغناطیسی گرافن اکساید کاهش یافته و نیز حذف سیپروفلوکساسین با فیبرهای زیست‌چندسازه گرافن اکساید همراه کلسیم آلژینک، سینتیک شبه‌درجه دوم به‌عنوان مدل با ضریب وایزش بالاتر گزارش شده است [۱۹ و ۲۰].

نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر جاذب گرافن اکساید با روش هم‌تهیه و از آن برای حذف پادزیست AMX و CIP استفاده شد. رفتار جذب به روش یک عامل در هر زمان بررسی و با بهینه‌سازی عامل‌های متفاوت مانند pH نمونه، غلظت و دما مورد کاوش قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که آموکسی‌سیلین و سیپروفلوکساسین هر دو در pH های اسیدی (به ترتیب برابر ۳ و ۵) بیشترین مقدار جذب را نشان می‌دهند. جذب پادزیست‌ها سریع است و بیش از نیمی از مقدار AMX و CIP در ۳۰ دقیقه اول جذب می‌شود. با افزایش غلظت اولیه پادزیست‌ها، بازده حذف AMX و CIP به طرز چشمگیری

به‌دست‌آمده در بررسی هم‌دماهای جذب، هم‌دما لانگمویر همخوانی بیشتری با داده‌های تجربی در مقایسه با مدل هم‌دما فروندلیچ دارد. این نتیجه دلالت بر این دارد که فرایند جذب به‌عنوان یک پدیده تک‌لایه اتفاق می‌افتد و سازوکار جذب به نظر نمی‌رسد یک فرایند چندلایه باشد. این نتیجه‌ها با مطالعه‌های صورت گرفته در این زمینه مانند جذب سیپروفلوکساسین و نورفلاکسین با ترکیب‌های مغناطیسی گرافن اکساید کاهش یافته و جذب سیپروفلوکساسین بر فیبرهای زیست‌چندسازه گرافن اکساید همراه کلسیم آلژینک، به‌طور کامل همخوانی دارد [۱۹ و ۲۰].

جدول ۴ عامل‌های وایزش و هم‌دما جذب آموکسی‌سیلین و سیپروفلوکساسین بر جاذب

مدل	عامل	آموکسی‌سیلین	سیپروفلوکساسین
لانگمویر	q_{max} (mg/g)	۳۱۶/۷	۳۳۸/۵
	K_L (l/mg)	۰/۱۲۲۵	۰/۰۳۹۰
	R^2	۰/۹۹۶۷	۰/۹۹۶۵
فروندلیچ	k_f (mg/g)	۳/۵۳۱	۳/۵۱۱
	1/n	۳/۷۷	۳/۶۵
	R^2	۰/۶۰	۰/۶۴

سینتیک جذب

نرخ واکنش، سینتیک جذب AMX و CIP بر جاذب گرافن اکساید با دو مدل شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم که با معادله‌های ۸ و ۹ نشان داده می‌شوند، ارزیابی شدند.

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - K_1 \cdot t \quad (8)$$

$$q_t = q_e (q_e \cdot K_2 t) / (1 + q_e k_2 t) \quad (9)$$

که در آن‌ها، K_1 (l/min) و K_2 (g/mg.min) به ترتیب ثابت سرعت شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم هستند. نتیجه‌های به‌دست‌آمده از این محاسبه‌ها در جدول ۵ ارائه شده است که برای مدل شبه‌درجه دوم، بیشترین ضریب تعیین

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

سال شانزدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۱

خوبى براى برنامه‌هاى كاربرى در زمينه تصفيه فاضلاب دارد و براى جداولهاى مولكولى پادزيست‌ها بسيار اميدواركننده است.

سياست‌گزاري

نويسندگان از گروه مهندسى محيط زيست دانشگاه آزاد اسلامى واحد علوم و تحقيقات براى تهيه زيرساخت‌هاى تحقيقاتى لازم و تجهيزات تشكر و قدردانى مى‌كنند.

كاهش مى‌بايد. با افزايش دما نيز مقدار جذب كاهش يافته است. همچنين، نتيجه‌ها نشان داد كه هم‌دما لانگموير همخوانى بيشترى با داده‌هاى تجربى در مقايسه با مدل هم‌دما فروندليچ دارد و حذف هر دو پادزيست با سينتيك شبه‌درجه دوم همخوانى دارد. نتيجه‌هاى به‌دست‌آمده از مطالعه نشان مى‌دهد كه جاذب تهيه‌شده پايدارى بالا و عملكردعالى براى جذب هر دو پادزيست را دارد. در پايان مى‌توان نتيجه‌گيرى كرد كه جاذب پيشنهادهى ظرفيت جذب

مراجع

1. Bressers, H.; Lulofs, K.; "Governance and Complexity in Water Management: Creating Cooperation Through Boundary Spanning Strategies", Edward Elgar, United Kingdom, 2010.
2. Koundouri, P.; Karousakis, K.; "Water Management in Arid and Semi-arid Regions: Interdisciplinary Perspectives", Edward Elgar Publishing, United Kingdom, 2006.
3. Klavarioti, M.; Mantzavinos, D.; Kassinis, D.; Environ. Int. 35, 402-417, 2009.
4. Ternes, T.A.; Bonerz, M.; Herrmann, N.; Teiser, B.; Andersen, H.R.; Chemosphere 66, 894-904, 2007.
5. Uslu, M.Ö.; Balcioglu, I.A.; Sci. Total Environ. 407, 3450-3458, 2009.
6. Githinji, L.J.M.; Musey, M.K.; Ankumah, R.O.; Water Air Soil Poll. 219, 191-201, 2011.
7. Lin, A.Y.-C.; Yu, T.-H.; Lateef, S.K.; J. Hazard. Mater. 167, 1163-1169, 2009.
8. Kümmerer, K.; "Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks", Springer, Berlin, 2013.
9. Medicine, I.; Policy, B.H.S.; Roundtable on Environmental Health Sciences, R.M.; Coussens, C.; Goldman, L.; "Implications of Nanotechnology for Environmental Health Research", National Academies Press, United States, 2005.
10. Mishra, A.K.; Ramaprabhu, S.; Desalination 282, 39-45, 2011.
11. Moussavi, G.; Hossaini, Z.; Pourakbar, M.; Chem. Eng. J. 287, 665-673, 2016.
12. Torres-Pérez, J.; Gérente, C.; Andrès, Y.; Chin. J. Chem. Eng. J. 20, 524-529, 2012.
13. de Franco, M.A.E.; de Carvalho, C.B.; Bonetto, M.M.; Soares, R.D.P.; Féris, L.A.; J. Clean. Prod. 161, 947-956, 2017.
14. Zide, D.; Fatoki, O.; Oputu, O.; Opeolu, B.; Nelana, S.; Olatunji, O.; Microporous Mesoporous Mater. 255, 226-241, 2018.
15. Genç, N.; Dogan, E.C.; Desalination Water Treat. 53, 785-793, 2015.
16. Hsu, L.-C.; Liu, Y.-T.; Syu, C.-H.; Huang, M.-H.; Tzou, Y.-M.; Teah, H.Y.; R. Soc. Open Sci. 5, 2018.
17. Fanyao, Q.; Morais, P. C.; IEEE Trans. Magn. 37, 2654-2656, 2001.
18. Putra, E.K.; Pranowo, R.; Sunarso, J.; Indraswati, N.; Ismadji, S.; Water Resour. 43, 2419-2430, 2009.
19. Tang, Y.; Guo, H.; Xiao, L.; Yu, S.; Gao, N.; Wang, Y.; Colloids Surf. A 424, 74-80, 2013.
20. Wu, S.; Zhao, X.; Li, Y.; Zhao, C.; Du, Q.; Sun, J.; Wang, Y.; Peng, X.; Xia, Y.; Wang, Z.; Xia, L.; Chem. Eng. J. 230, 389-395, 2013.
21. Khavar, A.H. C.; Moussavi, G.; Mahjoub, A.R.; Satari, M.; Abdolmaleki, P.; Chem. Eng. J. 345, 300-311, 2018.

22. Kerkez-Kuyumcu, Ö.; Bayazit, Ş.S.; Salam, M.A.; J. Ind. Eng. Chem. 36, 198-205, 2016.
23. Zhao, G.; Li, J.; Wang, X.; Chem. Eng. J. 173, 185-190, 2011.
24. Xu, J.; Wang, L.; Zhu, Y.; Langmuir. 28, 8418-8425, 2012.
25. Mohammed, A.A.; Najim, A.A.; Al-Musawi, T.J.; Alwared, A.I.; J. Environ. Health Sci. Engin. 17(2), 529-538, 2019.
26. Agarwal, S.; Tyagi, I.; Gupta, V.K.; Dehghani, M.H.; Jaafari, J.; Balarak, D.; Asif, M.; J. Mol. Liq. 224, 618-623, 2016.
27. Ahmed, M.J.; Theydan, S.K.; J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 45, 219-226, 2014.
28. Huang, H.; Xiao, X.; Yan, B.; Yang, L.; J. Hazard. Mater. 175, 247-252, 2010.
29. Kerkez, Ö.; Bayazit, Ş.S.; J. Nanoparticle. Res. 16, 2431, 2014.
30. Ho, Y.-S.; Water Resour. 40, 119-125, 2006.

Investigation of graphene oxide nanoparticle adsorbent in removal of amoxicillin and ciprofloxacin from aqueous solutions

Payam Bahar¹, Amir Hessem Hassani^{2,*}, Homayon Ahmad Panahi³,
Elham Moniri⁴

1. Ph.D Student of Environmental Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad university, Tehran, Iran.
2. Associate Prof. of Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
3. Associate Prof. of Faculty of Basic Science, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
4. Associate Prof. of Faculty of Basic Science, Varamin-Pishva Branch, Islamic Azad University, Varamin, Iran.

Abstract: The presence of antibiotics in water resources as emerging contaminants can ultimately have health hazards. In the present study, graphene oxide adsorbent was synthesized using the Hummer method and used to adsorb amoxicillin and ciprofloxacin. The effect of various variables such as pH, adsorbent dose, concentration of pharmaceutical compounds, reaction time on the removal of amoxicillin, and ciprofloxacin was investigated. Examination of the structural characteristics of synthesized graphene oxide shows that the specific surface area of the adsorbent is 9.7 square meters per gram and the average size of the pores in the graphene oxide adsorbent is 16.5 nm. pH_{zpc} was also tested for the synthesized adsorbent and its value was 3.8. The effect of pH shows that graphene oxide adsorbent has the highest absorption of amoxicillin at pH 3 and ciprofloxacin at pH 5. Under optimal process conditions, the results show that in a duration of 60 minutes and a dose of 50 mg/l of graphene oxide and 10 mg/l of pharmaceutical compounds, finally 79.3% and 84.6% for amoxicillin and ciprofloxacin are removed, respectively. It can be concluded that the proposed adsorbent can be effective for the elimination of pharmaceutical compounds and is very promising for the molecular separation of antibiotics.

Keywords: Amoxicillin, Pharmaceutical compounds, Adsorption, Graphene oxide.