دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال نهم، شماره‌ی ۳۵
تابستان ۱۳۹۷، صفحات ۶۱-۵۷

مطالعه حذف آنتی بیوتیک داکسی سایکلین از محلول‌های آبی با استفاده از نانو اکسید گرافن عامل‌دار شده

زهره قاضی طباطبایی
گروه شیمی کاربردی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران
E-mail: z_ghazi_tabatabaei@iau-ahar.ac.ir

شکیلا شکری
گروه شیمی دارویی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

شیوا ایمانی خضرکندی
گروه شیمی دارویی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

رضا شکری
گروه شیمی دارویی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

چکیده

در این کار تحقیقی از نانواکسید گرافن عامل‌دار شده با اکسید روی به‌عنوان یک جاذب موثر جهت حذف آنتی بیوتیک داکسی سایکلین استفاده شده است. با توجه به نگرانی‌های اصلی آلودگی‌های دارویی ناشی از حضور آنتی بیوتیک‌ها در منابع آبی و فاضلاب‌ها که به‌دلیل پایداری و مقاومت میکروبی و افزایش مقاومت دارویی در انسان سبب تجمیه میکروب‌های بیماری‌زا در محیط زیست می‌گردد. در این تحقیق برای مطالعه کارایی نانوجاذب گرافنی در درصد حذف آنتی بیوتیک داکسی سایکلین اثر پارامترهای مستقل مثل غلظت داکسی سایکلین (۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، pH (۳،۶،۸،۱۰) مقدار غلظت نانوجاذب (۱۰۰،۱۵۰،۲۰۰ میلی‌گرم بر ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول) و زمان (صفر تا ۱۰۰ دقیقه) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بیش‌ترین درصد حذف داکسی سایکلین تحت شرایط [GO-، $T=25\pm2\ ^0C$ و $[DOX.]_0=50$، ZnO]=200 mg/250 ml و pH=8.2 mg/L در حدود ۹۳/۹۶ ٪ به‌دست آمد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نانوجاذب اکسید روی عامل‌دار شده با اکسید روی کارائی خوبی در میزان حذف آنتی بیوتیک داکسی سایکلین داشت.

کلیدواژه: داکسی سایکلین، جذب سطحی، نانواکسید گرافن، اکسید روی.

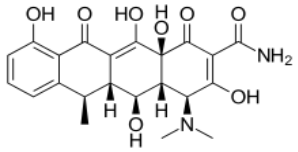
مقدمه

امروزه مصرف داروها به ویژه آنتی بیوتیک‌ها رو به افزایش می‌باشد و میزان تولید این داروها به ۱۰۰ تا ۲۰۰ تن در سال می‌رسد که به دلیل تنوع زیاد، مصرف بالا و پایداری در محیط جزء مهم‌ترین آلاینده‌های آب در نظر گرفته شده اند [۱]. این میزان مصرف بالا باعث ورود باقی مانده آن‌ها به شکل ترکیبات اصلی و یا متابولیست‌ها از انسان و حیوان مصرف کننده به شبکه تصفیه خانه فاضلاب می‌گردند [۲]. حضور آنتی بیوتیک‌ها در محیط باعث مقاومت دارویی در انسان و نیز اثرگذاری بر روی پاتوژن‌های غیر هدف، تغییر ساختار جلبک‌های موجود در منابع آبی، مداخله بر فتوسنتز گیاهان شده است [۳]. عدم توانایی تصفیه خانه‌های فاضلاب در حذف میکرو آلاینده‌های بسیار قطبی مانند آنتی بیوتیک‌ها، باعث راهیابی این ترکیبات به آب‌های سطحی و زیرزمینی و در نهایت تصفیه خانه‌های آب شده و سرانجام در نتیجه عدم حذف در تصفیه خانه‌های آب، وارد شبکه توزیع آب شرب می‌شوند [۴]. داکسی سایکلین نوعی آنتی-بیوتیک از دسته تتراسایکلین‌ها می‌باشد. این دارو دارای حلالیت بالا در چربی است ولی دارای تمایل اندکی در باند شدن به کلسیم سرمی است (شکل ۱). این دارو برای درمان بسیاری از عفونت‌های باکتریایی اعم از آکنه، عفونت‌های مجاری ادراری، عفونت‌های روده، عفونت‌های چشم، سوزاک، کلامیدیا، پریودنتیت و ... استفاده می‌شود [۵]. روش‌های مختلفی برای حذف آنتی بیوتیک‌ها به‌کار برده شده است که می‌توان به روش‌های انعقاد و لخته‌سازی، الکتروشیمیایی، تجزیه کاتالیتیکی و فتو کاتالیتیکی، تجزیه زیستی، فیلتراسیون غشائی، جذب سطحی، فرآیندهای تبادل یونی، پرتودهی و روش‌های ترکیبی اشاره کرد [۶]. فرآیندهای بیولوژیکی که با این روش تجزیه قابل ملاحظه-ای در آنتی بیوتیک‌ها مشاهده نشده است. تصفیه توسط اسمز معکوس فرآیندی موثر در حذف اغلب انتی بیوتیک‌ها می‌باشد ولی گرفتگی غشا به دلیل تشکیل رسوب مواد شیمیایی، رشد میکروبی و تغییر در خصوصیات فیزیکی و شیمیایی سطح غشا، از جمله معایب به کارگیری این روش می‌باشد [۷]. در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته علی رغم میزان تجزیه بالا، مقدار معدنی‌سازی کم و گاهی سمیت پساب افزایش می‌یابد [۸]. یک فرآیند موثر جایگزین، جذب سطحی است که به راحتی از جاذب جامد بدون تجزیه شیمیایی استفاده می‌شود. این روش به‌علت مزیت-هایی همچون اثربخشی و کارآیی بالا، بهره‌برداری و کاربرد آسان، قابلیت دسترسی آسان به رنج وسیعی از جاذب‌ها و عدم تولید لجن، بسیار مورد توجه می‌باشد [۹].

امروزه استفاده از نانو اکسید گرافن به دلیل خواص مغناطیسی، مکانیکی و الکترونیکی منحصر به فرد و خواص برجسته نظیر هدایت حرارتی مناسب، انعطاف پذیری بالا، چگالی کم، تخلخل و نیز نسبت سطح به حجم بالا و ساختارهای کوچک به‌عنوان جاذب‌های امیدوار کننده برای حذف انواع آلاینده‌ها طیف وسیعی از مطالعات و پژوهش‌ها را در زمینه‌ی تصفیه به خود اختصاص داده‌اند و در مجامع علمی و صنعتی شدیدا مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۰]. از طرفی، با بکارگیری هم زمان نانو اکسید گرافن و اکسیدهای فلزی می‌توان از قابلیت جذبی نانولوله‌های کربنی و توانایی کاتالیزوری اکسیدهای فلزی برای حذف آلاینده از جریان سیال استفاده کرد [۱۱]. نانو ذرات اکسید روی یکی از نانو ذرات معدنی پرکاربرد می‌باشد که به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی مناسب خود مورد توجه قرار گرفته است. از جمله خواص ویژه نانو ذرات ZnO می‌توان به پایداری شیمیایی بالا، ثابت دی الکتریک پایین، ضریب کوپل الکترومکانیکی بالا، فعالیت کاتالیزوری بالا و خاصیت ضد باکتری اشاره کرد [۱۲-۱۳].

در این تحقیق در نظر است که با به کاربردن نانواکسید گرافن که با نانو ذرات ZnO پوشیده شده‌اند، اثر این نانو مواد را در رفع آلودگی از آب‌های آلوده به داکسی سایکلین را به صورت کمّی مورد بررسی قرارداد و مقادیر بهینه‌ای از نانو ذرات طی چندین آزمایش به‌دست آورد.

شکل۱: خصوصیات آنتی بیوتیک داکسی سایکلین

Molecular	Doxycycline
Formula	$C_{22}H_{24}N_2O_8$
Chemical Structure	
Molecular Weight	444.43 g mol^{-1}
Another Name	Vibramycin

مواد و روش‌ها

– مواد مورد استفاده

در این تحقیق داروی داکسی سایکلین از شرکت داروسازی حکیم خریداری شد. گرافیت با گرید صنعتی و خلوص ۸۵٪ از پژوهشگاه صنعت نفت تهران تهیه شد. استات روی، دی اتیلن گلیکول، اسید سولفوریک ۹۸٪، اسید نیتریک ۶۵٪، اسید کلریک ۳۷,۵٪ همگی از شرکت Merck آلمان تهیه شدند.

– آنالیز

در این پژوهش برای تعیین غلظت آنتی بیوتیک در هر لحظه از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis مدل DR5000 -15V از شرکت HACH، ساخت کشور آمریکا با طول موج ۳۶۸nm استفاده شد.

– آماده‌سازی جاذب

در این تحقیق اکسید گرافن به روش هامر–آفرمن [1] [۱۴] از اکسیداسیون پودر گرافیت تهیه شد و سنتز نانو کامپوزیت ZnO - GO در دو مرحله صورت گرفت [۱۵]:

الف) ابتدا مقدار ۱/۱۰ گرم استات روی دو آبه در ۲۵۰ میلی‌لیتر دی اتیلن گلیکول حل شد. سپس۱۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه به محلول اضافه و بر روی همزن مغناطیسی در دمای ۱۵۰–۱۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ دقیقه قرار گرفت. سپس در دمای اتاق به مدت ۲ ساعت جهت تشکیل سل ZnO بی‌حرکت قرار داده شد.

ب) در مرحله بعدی، مقدار معینی از نانواکسید گرافن در محلول سل بالایی با استفاده از سونکیت برای ۳۰ دقیقه دیسپرس گردید. پس از آن به مدت یک ونیم ساعت در دمای ۱۶۰–۱۸۰ درجه سانتی‌گراد بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. بعد از این مدت به مخلوط اجازه داده شد تا در دمای اتاق سرد گردد، نانوکامپوزیت ZnO-GO بعد از سانتریفوژ و شستشو با اتانول و آب دیونیزه تهیه گردید که در دمای ۱۱۰ درجه به مدت ۱۲ ساعت خشک شد.

– آزمایشات جذب سطحی

برای انجام آزمایش‌های جذب سطحی، ابتدا محلول‌هایی با غلظت‌های مشخص تهیه و سپس pH آن‌ها در محدوده (۳، ۶ و۱۰) تنظیم شد. در این هنگام محلول مایع داخل بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته و روی همزن قرار داده شد و مقدارهای وزنی مناسب از نانوجاذب داخل بشر ریخته و بعد از زمان‌های تعیین‌شده از روی همزن نمونه‌برداری انجام شد. نمونه‌ها توسط میکروفیلتر صاف‌شده و جذب آن‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis ثبت گردید. برای تعیین درصد حذف آنتی بیوتیک داکسی سایکلین از رابطه (۱) استفاده شد:

$$\text{Removal}(\%) = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100 \qquad (۱)$$

در رابطه(۱)، A_0 و A_t به‌ترتیب جذب اولیه و جذب در لحظات مختلف می‌باشند.

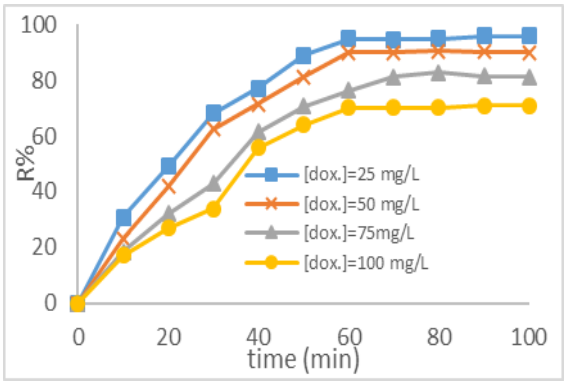
بحث و یافته‌ها

– بررسی زمان تعادل

برای بررسی زمان تعادل، ۲۵۰ mL محلول $mg.L^{-1}$ ۲۵، ۵۰ ، ۷۵ و ۱۰۰ از آلاینده تهیه شد. سپس مقدار ۱۰۰ میلی‌گرم از نانوجاذب سنتز شده به داخل راکتور اضافه شد. پس از هر ۱۰ دقیقه یک بار از محلول نمونه‌برداری شد. این کار تا ۱۰۰ دقیقه تکرار شد و پس از صاف نمودن نمونه‌ها جذب آن‌ها با استفاده از دستگاه UV-Vis به‌دست آمد. با استفاده

[1] Hummers-Offemane

از نمودار کالیبراسیون غلظت نمونه‌ها در هر لحظه محاسبه و نمودار درصد حذف بر حسب زمان رسم شد (شکل۲). مطابق شکل، بعد از مدت زمان ۶۰ دقیقه جذب آنتی‌بیوتیک داکسی سایکلین بر روی نانوجاذب گرافنی به حالت تعادل می‌رسد. از طرفی نمودار نشان می‌دهد که بیش‌ترین میزان حذف داکسی سایکلین در غلظت‌های پایین‌تر اتفاق می‌افتد و در غلظت‌های بالا به علت ثابت ماندن مقدار جاذب، ظرفیت جذب و در نتیجه میزان حذف کم شده است. در واقع علت اصلی کاهش میزان حذف داکسی سایکلین با افزایش غلظت آن را می‌توان به پر شدن جایگاهای فعال بر روی نانوجاذب گرافنی عامل‌دار با ZnO نسبت داد [۱۶].

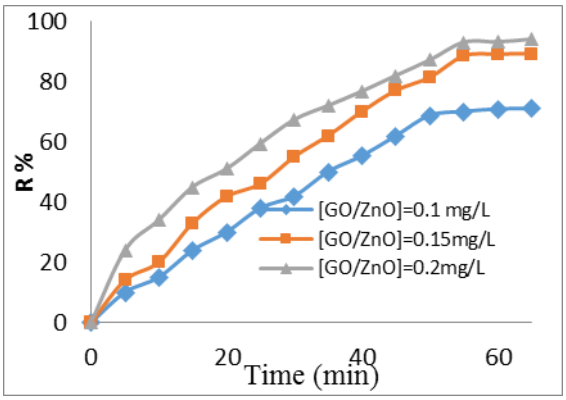


شکل ۲: نمودار اثر زمان تماس

[GO/ZnO] =100 mg/250L,pH=8.2,T= 25±2 ^{0}C

– بررسی اثر مقدار جاذب

برای مطالعه اثر غلظت جاذب در میزان جذب سطحی داکسی‌سایکلین، آزمایشات در سه سطح مختلف از نانوجاذب گرافنی عامل‌دار شده (۱۰۰،۱۵۰،۲۰۰ میلی‌گرم) و ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول داکسی سایکلین با غلظت ۵۰ mg/L و در مدت زمان ۶۰ دقیقه انجام شد (شکل۳). با توجه به نمودار به‌دست آمده در شکل ۳ می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش میزان دوز جاذب، جذب سطحی بر روی نانوجاذب افزایش می‌یابد. دلیل این افزایش را می‌توان چنین بیان کرد که با افزایش میزان ذرات جاذب از۱۰۰به ۲۰۰ میلی‌گرم در ۲۵۰ میلی‌لیتر، تعداد جایگاه‌های فعال موجود بر روی نانو ذرات و در نتیجه سطح تماس افزایش یافته [۱۷] و درصد جذب سطحی داکسی سایکلین بالا می‌رود. از طرفی در همه دوزها میزان جذب ابتدا رشد سریعی داشته، سپس روند کندی به خود می‌گیرد. در واقع در لحظات اولیه تعداد جایگاه‌های در دسترس آلاینده بسیار زیاد بوده، اما به تدریج و با گذشت زمان، مکان‌های جذب سطحی اشباع شده وسرعت جذب کاهش می‌یابد.

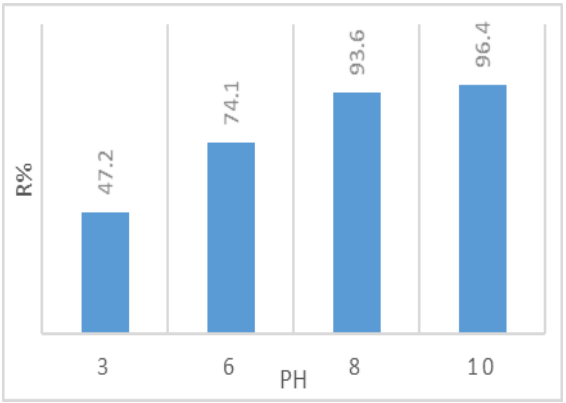


شکل ۳: اثر غلظت جاذب

[DOX.]$_0$=50 mg/L, pH=8.2, T= 25±2 ^{0}C

– اثر pH

به‌منظور بررسی اثر pH محلول در میزان جذب سطحی داکسی سایکلین، محلول‌هایی با pH برابر۳، ۶، ۸ و ۱۰ تهیه شد. مطابق شکل ۴، افزایش pH اثر مثبت روی درصد حذف داکسی سایکلین دارد. با توجه به بنیان‌های مثبت بر روی نانوجاذب و از طرفی ویژگی آنیونی داکسی سایکلین، موجب افزایش جاذبه الکترواستاتیکی و افزایش میزان جذب داکسی سایکلین در pH های قلیایی می‌شود.



شکل۴: نمودار اثر pH

[DOX.]$_0$=50 mg/L,[GO/ZnO]$_0$=200mg/250ml,T=25±2 ^{0}C

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از آزمایشات نشان داد که حذف این آلاینده از محلول‌های آبی توسط نانو اکسید گرافن عامل‌دار با اکسید روی تحت شرایط قلیایی، مقدار بهینه نانوجاذب ۲۰۰ میلی گرم در ۲۵۰ میلی‌لیتر از محلول و زمان تماس ۶۰ دقیقه بهتر صورت می‌گیرد، به‌طوری‌که راندمان تا ۹۳/۹۶ درصد افزایش می‌یابد. با توجه به اثرات سوء بهداشتی آنتی-بیوتیک‌ها و سایر ترکیبات آلی وابسته به این مواد در محیط زیست، نتایج حاصل شده، استفاده از نانو اکسید گرافن پوشیده شده با نانو ذرات اکسید روی را می‌توان به‌عنوان یک روش مناسب در حذف داکسی سایکلین از تصفیه خانه‌های فاضلاب و استفاده مجدد از پساب مطرح نمود.

منابع

[1] Larsson, D. J., 2014, Antibiotics in the environment, Upsala Journal of Medical Sciences, 12(2), 108-119.

[2] Xian, Q., Hu, L., Chen, H., Chang, Z., Zou, H., 2010, Removal of nutrients and veterinary antibiotics from swine wastewater by a constructed macrophyte floating bed system. Journal of environmental management;91(12):2657-61.

[3] Zhang, R., Tang, J., Li, J., Cheng, Z., Chaemfa, C. & Liu, D., 2013, Occurrence and risks of antibiotics in the coastal aquatic environment of the Yellow Sea, North China, Science of the Total Environment, 450(3), 197- 204.

[4] Mompelat, S., Le Bot, B., Thomas, O., 2009, Occurrence and fate Of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. Environment international; 35(5):803-14.

[5] Bajpai, SK., Bajpai, M., Rai, N., 2012, Sorptive removal of ciprofloxacin hydrochloride from simulated wastewater using sawdust: Kinetic study and effect of pH. Water SA 2;38(5):673-82.

[6] Homem,V. & Santos, L., 2011, Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices–a review, Journal of Environmental Management, 92(10), 2304-2347.

[7] Adams, C., Wang, Y., Loftin, K. & Meyer, M., 2002, Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes, Journal of Environmental Engineering,128(3), 253-260.

[8] Chan, S.H.S., Wu., Y., Juan, J.C. & The, C.Y., 2011, Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye wastewater, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 86 ,1130-1158.

[9] Mukherjee, S., Kumar, S., Misra, A.K. & Fan, M., 2007, Removal of phenols from water environment by activated carbon, bagasse ash and wood charcoal, Chemical Engineering Journal,129(1),133-142.

[10] Ma, P.C., Siddiqui N.A., Marom, G. & Kim, J., 2010, Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites, A Review Composites; Part A , 41,1345-1367.

[11] Liu, Jin-yang., 2013, High Performance Ultraviolet Photodetector Fabricated with ZnO Nanoparticles-graphene Hybrid Structures. Chinese Journal of Chemical Physics, 26. 2, 225-230.

[12] Usman Ali, S.M., Alvi, N.H., Ibupoto, Z., Nur O., Willander, M., Danielsson, B., 2011, Selective potentiometric determination of uric acid with uricase immobilized on ZnO nanowires., Sens. Actuators B Chem , 152, 241–247.

[13] Ates, E.S., Unalan, H.E., 2012, Zinc oxide nanowire enhanced multifunctional coatings for cotton fabrics, Thin Solid Films, 520, 4658–4661.

[14] Hummers, W. S., Offeman, R. E., 1958, Preparation of Graphitic Oxide, J. Am. Chem. Soc. 80(6) 1339-1345.

[15] Du, F., Fischer, J.E, and Winey, K.I., 2003, Coagulation Method for Preparing Single-walled Carbon Nanotube/Poly (methylmethacrylate) Composites and Their Modulus, Electrical Conductivity, and Thermal Stability, J. Polym Sci., Part B;Polym. Phys., 41, 333- 338.

[16] Hyung, H. & Kim, J-H., 2008, Natural organic matter (NOM) adsorption to multi-walled carbon nanotubes: Effect of NOM characteristics and water quality parameters, Environmental Science & Technology, 42(12), 4416-4421.

[17] Cheng, Z., Tan, A.L.K., Tao, Y., Shan, D., Ting, K.E. & Yin, X.J., 2012, Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles and applications in the removal of heavy metals from industrial wastewater, International Journal of Photoenergy, 20(12),18-28.