

Review Paper

مقاله مروری

A Survey on the Adsorption Process for the Removal Pharmaceutical Pollution from Aqueous Solutions and Wastewater

مروری بر فرآیند جذب سطحی در حذف آلاینده‌های دارویی از محلول‌های آبی و پساب‌ها

Parisa Mechinchi¹, Hassan Aghdasinia^{*2}, Seyed Jamaledin Peyghambaroust², Mahmoud Zarei³, Hossein Rahbari Asiabi⁴ and Ahmad Reza Mohammadian Soudmand¹

پریسا مشینچی^۱، حسن اقدسی نیا^{۲*}، سید جمال الدین پیغمبردوست^۲، محمود زارعی^۳، حسین رهبری آسیابی^۴، احمدرضا محمدیان سودمند^۱

1- M.Sc. Student, Faculty of Chemical and Petroleum engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

2- Faculty of Chemical and Petroleum engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

۲- دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

3- Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

۳- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

4- Msc Graduate, Faculty of Chemical and Petroleum engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

۴- فارغ‌التحصیل کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

* Corresponding author, Email: aghdasinia@tabrizu.ac.ir

* نویسنده مسئول، ایمیل: aghdasinia@tabrizu.ac.ir

Received: 26/02/2019

Revised: 17/01/2020

Accepted: 03/02/2020

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۲/۰۷

تاریخ اصلاح: ۱۳۹۸/۱۰/۲۷

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۱/۱۴

Abstract

چکیده

Pharmaceutical pollutants are one of the most important issues concerning human life due to the introduction of these pollutants into the food cycle and resulting in drug resistance which leads to environmental hazards. Thus investigation and pollution control of pharmaceuticals is essential. Aqueous media should be free of such contaminants before entering the environment. Adsorption is an effective and efficient method for removing pharmaceutical pollutants from aqueous solutions which have been given a comprehensive review in this paper, reporting the performance of different adsorbents such as activated carbon, silicagel, clays, zeolits, graphene nanoplates, polymers, clay-polymer nanocomposites and biochars. Removal efficiencies of 70-100% for activated carbon, 87-99% for clay and 98-100% for biochars are reported. Adsorption mechanisms of some antibiotics on various adsorbents are also discussed.

آلاینده‌های دارویی یکی از مسائل مهم در زندگی کنونی بشر محسوب می‌شود. دلیل بررسی و کنترل آلودگی در محیط‌زیست، ورود این آلاینده‌ها به چرخه غذایی و مقاومت‌های دارویی است که خطرات زیست‌محیطی فراوانی را در پی دارد. پس باید قبل از این‌که وارد محیط‌زیست شوند، محیط‌های آبی عاری از این آلاینده‌ها شوند. روش جذب سطحی در زمینه حذف آلاینده‌های دارویی روشی موثر و کارآمد است. در این مقاله، بررسی جامعی در خصوص پارامترهای فرآیند جذب سطحی آنتی‌بیوتیک‌ها توسط جاذب‌های مختلف از جمله کربن فعال، سیلیکاژل، رس، زئولیت‌ها، نانوصفحات گرافنی، جاذب‌های پلیمری، نانوکامپوزیت پلیمر-رس و ضایعات کشاورزی و عملکردشان در محیط‌های آبی انجام گرفته است. مطالعه نتایج مبنی بر محدوده راندمان حذف (۷۴-۱۰۰٪) برای کربن فعال، (۸۷-۹۹٪) برای جاذب رس و (۹۸-۱۰۰٪) برای ضایعات کشاورزی گزارش شد. هم‌چنین مکانیسم جذب برخی از آنتی‌بیوتیک‌ها بر روی جاذب‌های مشخص مرور شد.

Keywords: Adsorption, Antibiotics, Aqueous solutions Mineral adsorbents, Natural adsorbents.

کلمات کلیدی: جذب سطحی، جاذب‌های معدنی، جاذب‌های طبیعی، آنتی‌بیوتیک‌ها، محلول‌های آبی.

مورد فرآیند جذب این است که دو ماده جاذب بدون داشتن شرایط آزمایشی یکسان حتی برای یک آلاینده یکسان، قابل مقایسه باهم نیستند. برخی پارامترهای اساسی که به شدت کل فرآیند جذب سطحی را تحت تأثیر قرار می‌دهد عبارتند از: pH محلول، زمان تماس جاذب و آلاینده، غلظت اولیه آلاینده، دما، سرعت هم‌زدن، مقدار جاذب و قدرت یونی محلول.

در جذب سطحی احیا کردن جاذب، به روش‌هایی از جمله PSA^3 ، TSA^4 ، استخراج، pH-swing و ماکروویو باعث ایجاد ضایعات ثانویه شده که خود نیز نیازمند فرآورش مجدد بوده که این کار از نظر عملیاتی پرهزینه و زمان‌بر است. به‌عنوان مثال در روش TSA در صورت استفاده از نیتروژن داغ (۱۴۰ درجه سانتیگراد) انرژی مورد نیاز برای واجد به دلیل ظرفیت گرمایی پایین نیتروژن حاصل نمی‌شود. این موضوع منجر به افزایش جریان‌های گازی رقیق حاوی ماده واجد شده که نیازمند تجهیزات گران‌قیمت و پیچیده از جمله کندانسور است. روش PSA ، نیز نیازمند جریان گازی با فشار بالا است که همانند روش فوق به تجهیزات پرهزینه مانند کمپرسور نیاز است (Bathen, 2003). از جاذب‌های مورد استفاده در حذف آلاینده‌های دارویی، می‌توان به کربن فعال، سیلیکاژل، رس، جاذب‌های پلیمری، ژئولیت، نانوصفحات گرافن، ضایعات کشاورزی، نانوکامپوزیت‌های رس/پلیمر اشاره کرد. در این مقاله، ابتدا فرآیند جذب سطحی توصیف شده و سپس انواع جاذب‌های مورد استفاده در زمینه حذف آلاینده‌های دارویی معرفی شده است. با مرور تحقیقات انجام شده، رفتار هر یک از جاذب‌ها در حذف آلاینده‌های دارویی از محلول‌های آبی و پساب‌ها به روش جذب سطحی مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲- جذب سطحی^۵

جذب سطحی برای اولین بار توسط Scheele در سال ۱۷۷۳ برای گازها و سپس بوسیله لوویتز در سال ۱۷۸۵ در مورد محلول‌ها مطرح شد. جذب سطحی عبارت‌است از یک فرآیند فیزیکی یا فیزیکوشیمیایی که در آن یک ماده در سطح یا فصل مشترک دو فاز، تغلیظ و جمع می‌شود. این دو فاز می‌توانند مایع-مایع، گاز-جامد یا مایع-جامد باشند. ماده‌ای که در یک سطح جمع می‌شود را جذب شونده و فازی که ماده روی آن جذب می‌شود را جاذب می‌گویند. در مقابل اصطلاح «جذب سطحی» پدیده‌ی «جذب عمقی» نیز موجود است که در آن مولکول‌ها یا اتم‌های یک فاز تقریباً به‌طور هماهنگ در میان فاز دیگر نفوذ می‌کنند تا با فاز دوم، یک محلول یکنواخت را تشکیل دهند. عبارت جذب که معمولاً هر دو نوع را شامل است به فرآیندی اطلاق می‌شود که در آن یک ترکیب از یک فاز حرکت می‌کند تا در فاز دیگر، به‌خصوص اگر جامد باشد، جمع شود (Poulopoulos and

آب یک جزء مهم و ضروری از جهان است که نقش مهمی در عملکرد مناسب اکوسیستم‌های زمین ایفا می‌کند. در اکثر نقاط جهان آب آشامیدنی به‌راحتی در دسترس نیست (Ali and Gupta, 2006). بیش از ۷۰۰ نوع آلاینده آلی و معدنی در آب‌های جهان گزارش شده است که برخی از آن‌ها سمی و سرطان‌زا بوده و برخی به‌مدت طولانی در محیط‌زیست باقی‌مانده و غیرقابل تجزیه هستند (Ho and McKay, 1999). مواد دارویی به‌عنوان دسته جدید شناخته شده از آلاینده‌های محیط‌زیست در حال تبدیل شدن به آلودگی در آب‌های سطحی و آب‌های زیرزمینی در جوامع صنعتی و مسکونی هستند. حضور مواد دارویی برای اولین بار در آب‌های سطحی و فاضلاب‌ها در ایالات متحده آمریکا و اروپا در دهه ۱۹۶۰ شناسایی شد (Stumm-Zollinger and Fair, 1965). به‌طور کلی داروها از صنایع دارویی و پساب‌های خانگی و همچنین پساب بیمارستان‌ها وارد فاضلاب‌ها می‌شوند (Moussavi et al., 2013). هم‌چنین ممکن است به‌عنوان کود مایع یا لجن فاضلاب، مورد استفاده قرار گرفته و به آب‌های آشامیدنی، محیط‌های آبی، خاک و نهایتاً زنجیره غذایی راه یابند (McArdell et al., 2003; Elmolla and Chaudhuri, 2012). این ترکیبات دارویی به‌طور کامل در تصفیه‌خانه‌های فاضلاب کارخانه‌ها، حذف نمی‌شوند (Rivas et al., 2012). علاوه بر آنتی‌بیوتیک‌ها هم‌چنین ورود برخی از هورمون‌ها از جمله استرادیول از صنایع داروسازی و آزمایشگاه‌های پاتولوژی به منابع مختلف آبی غیرقابل انکار بوده و باید کنترل میزان این نوع آلاینده‌ها نیز انجام شود (Hassani et al., 2016). چندین روش برای حذف مواد دارویی از آب‌های زیرزمینی از جمله تجزیه زیستی^۱، فوتوکاتالیز^۲، ازن‌زنی، فرایند فنتون (Kakavandi et al., 2016)، اکسیداسیون پیشرفته، رسوب شیمیایی، انعقاد، اسمز معکوس، تبادل یونی، الکترولیز، الکترودیالیز و نهایتاً جذب سطحی وجود دارد که در میان این‌ها اسمز معکوس، اکسیداسیون پیشرفته، تبادل یونی، الکترولیز، الکترودیالیز، رسوب شیمیایی و انعقاد از نظر عملیاتی دشوار و پرهزینه هستند (Kümmerer, 2009). تکنیک‌های فیزیکی بهترین گزینه برای حل این قضیه است که در میان آن‌ها جذب سطحی به‌علت مؤثر بودن آن، سادگی از نظر عملیاتی، نداشتن اثر سمیت و نهایتاً ارزان بودن، یکی از کارآمدترین آن‌ها است (Han et al., 2008). البته روش جذب سطحی، در صورتی که ماده جاذب گران‌قیمت باشد روش پرهزینه‌ای است. عملکرد فرآیند جذب سطحی، تحت تأثیر مشخصات و ویژگی‌های جاذب بوده و هزینه و بازده عملیات، دو فاکتور مهم فرآیند جذب محسوب شده و بازده فرآیند جذب، تحت تأثیر نوع جاذب و ترکیب جریان پساب است (Aksu and Tunç, 2005). نکته قابل توجه در

Inglezakis, 2006). عوامل مؤثر در فرآیند جذب سطحی عبارتند از: مساحت سطحی، ماهیت و غلظت اولیه ماده جذب شونده، pH محلول، دما، تداخل مواد و ماهیت و دوز جاذب. چون جذب سطحی یک پدیده سطحی HSJ پس وسعت جذب، متناسب با مساحت سطحی ویژه است (El-Sheikh et al., 2004).

۳- پساب دارویی

در سال‌های اخیر، پساب دارویی بسیار پراهمیت شده، چرا که باقیمانده‌های دارویی به‌عنوان یکی از بحث برانگیزترین مسائل در حیطه علوم زیست‌محیطی مطرح شده است. بیش از ۳۰۰۰ ماده شیمیایی مختلف، به‌عنوان دارو برای انسان، دام، کشاورزی و غیره شناخته شده است. در این میان آنتی‌بیوتیک‌ها با مصرف جهانی ۱۰۰۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰۰ تن در سال، گروهی از ترکیبات دارویی هستند که به‌شکل قابل‌توجهی، برای کنترل عفونت‌های انسانی مورد استفاده قرار می‌گیرند. آنتی‌بیوتیک‌ها، حدود ۱۵ درصد از کل ترکیبات دارویی را به خود اختصاص می‌دهند. براساس مطالعات انجام شده، ایران به‌علت تجویز و استفاده بی‌رویه، رتبه نخست مصرف آنتی‌بیوتیک‌ها را در دنیا دارد. استفاده گسترده از داروها در مراقبت‌های بهداشتی باعث وارد شدن بخش قابل‌توجهی از آن‌ها به محیط‌زیست شده است. حضور برخی از آنتی‌بیوتیک‌ها مانند سیپروفلوکساسین در آب‌های آشامیدنی ممکن است باعث ایجاد سردرد، اسهال، عصبی بودن، لرزش، تهوع، استفراغ، واکنش‌های آلرژیک شده و در صورت وجود با غلظت‌های نسبتاً بالاتر، عوارض جدی از جمله نارسایی حاد

کلیه و بالا رفتن آنزیم‌های کبدی ایجاد می‌کند و باعث تداخل در فتوسنتز گیاهان آبی می‌شود (Bajpai et al., 2012; Heydari and Hajar, 2011). از طرفی رهاسازی تتراسایکلین به چرخه محیط‌زیست باعث صدمات فراوان به اکوسیستم مناطق در معرض پساب چه از لحاظ شیمیایی و چه میکروبی می‌شود. هم‌چنین ورود این دارو به منابع آبی تهدید جدی برای سلامتی بشر به‌حساب آمده و موجب آلودگی آب و مقاومت در برابر عوامل بیماری‌زا موجود در آب و محیط زیست می‌شود (Fahelbom, 2008).

جدول ۱ برخی از داروهای شناسایی شده در انواع پساب‌ها و آب‌های سطحی را نشان می‌دهد. حضور مواد دارویی در محیط‌های آبی به‌عنوان یک آلودگی سمی شناخته شده است (Halling-Sørensen et al., 1998; Pocostales et al., 2011). با توجه به پایداری آن‌ها در محیط زیست، حضورشان در درازمدت برای زندگی آبزیان بسیار خطرناک است (Esplugas et al., 2007; Akhtar et al., 2011).

۴- انواع آنتی‌بیوتیک‌ها و خواص فیزیکی‌وشیمیایی

جدول ۱ خواص فیزیکی‌وشیمیایی انواع مختلف آنتی‌بیوتیک‌ها را در مطالعات مختلف نشان می‌دهد. آنتی‌بیوتیک‌ها دارای انواع طبقه‌بندی به‌شرح زیر هستند. کلرامفنیکل‌ها، ماکرولیدها، سولفونامیدها، تتراسایکلین‌ها، فلوروکینولون‌ها، ایمیدازول‌ها^{۱۱}، بتالاکتام‌ها^{۱۲} و دیگر انواع که در جدول ۱ به‌طور کامل ارایه شده است (Kümmerer and Henninger, 2003).

جدول ۱- خواص فیزیکی شیمیایی انواع آنتی‌بیوتیک‌ها بر اساس مطالعات مختلف

منابع	میزان حذف (%)	شرایط عملیاتی	غلظت آلاینده (mg/L)	آنتی‌بیوتیک/ترکیبات
Putra et al. (2009)	۹۵	pH ۲-۷, ۰/۱-۳/۵ g AC, ۳۰ °C	۳۰۰	بتالاکتام‌ها/ آموکسی سیلین
Moussavi et al. (2013)	۹۹	۴ g/L PAC, pH ۶, ۵۰ °C	۵۰	بتالاکتام‌ها/ آموکسی سیلین
Pouretedal and Sadegh (2014)	۷۴-۸۸	pH ۲, ۴۵ °C, ۰/۴ g/L AC, زمان ۸ ساعت	۲۰	بتالاکتام‌ها/ آموکسی سیلین
Pouretedal and Sadegh (2014)	۷۴-۸۸	pH ۲, ۴۵ °C, ۰/۴ g/L AC, زمان ۸ ساعت	۲۰	سفالکسین
Rivera-Utrilla et al. (2009)		pH ۲-۱۱, ۲۵ °C	۱۰۰-۶۰۰	ایمیدازول‌ها/ نیتروایمیدازول‌ها
Rivera-Utrilla et al. (2009)		۰-۰/۱ M NaCl, 1 g/L AC		دی‌متری‌دازول مترونی‌دازول
Méndez-Díaz et al. (2010)	۹۰	pH ۷, ۱-۰/۲ g/L AC, ۲۵ °C	۱۵۰	رونیدازول تینیدازول
Pouretedal and Sadegh (2014)	۷۴-۸۸	pH ۲, ۴۵ °C, ۰/۴ g/L AC, زمان ۸ ساعت	۲۰	پنی‌سیلین‌ها/ پنی‌سیلین G
Adams et al. (2002)	>۹۰	۴h زمان, ۰/۶۶ g PAC, pH ۷	۵۰	کنوکسالین / کاربادوکس
Adams et al. (2002)	> ۹۰	۴h زمان, ۰/۶۶ g PAC, pH ۷	۵۰	سولفونامیدها/ سولفامرازین
Stackelberg et al. (2007)		۱/۵-۳ min زمان		سولفامتوکسازول
Genç and Dogan (2015)	۱۰۰	۲۲ °C, pH ۵/۵, ۰/۰۱۲۵g GAC	۲۰-۴۰	سیپروفلوکساسین
Torres-Pérez et al. (2012)	۸۷	۱۲۰ h, pH ۳-۱۱, ناپیوسته, زمان	۵۰, ۱۰۰, ۳۰۰	تتراسایکلین
Adams et al. (2002)	>۹۰	۴ h زمان, ۰/۶۶ g PAC, pH ۷	۵۰	تریمتوپریم
Kim et al. (2010)	>۹۰	pH ۴-۱۰, ۲۵ °C, ۰-۳ g/L AC	۵۰	تریمتوپریم

جدول ۲- داروهای رایج شناخته شده در منابع مختلف آبی

غلظت (نانوگرم بر لیتر)	منابع آبی	انواع مواد دارویی
۹۰۰ $۹/۹۴ \times 10^3$	پساب‌های بیمارستان تصفیه‌خانه‌های فاضلاب	آموکسی سیلین
$۵/۸ \times 10^3$	پساب‌های صنعتی	آمپی سیلین
۲۵۰-۶۰۰	رودها	آنتولول
۰/۳-۸۷	تصفیه‌خانه‌های فاضلاب	بنزافیرا
۲۳-۷۷۶ ۲/۹-۱۹۴ ۲۴۴۸-۴۸۶۵ ۳۸-۲۵۰	پساب‌های شهری آب‌های سطحی تصفیه‌خانه‌های فاضلاب رودها	کافئین
۳۳-۱۳۱۸ ۷۳-۷۲۹ ۴/۵-۶۱ ۲۴-۵۰ ۵۶-۱۶۰	تصفیه‌خانه‌های فاضلاب پساب‌های شهری آب‌های سطحی تصفیه‌خانه‌های فاضلاب رودها	کاربامازپین
$۶/۱۵ \times 10^3$	تصفیه‌خانه‌های فاضلاب	سفاکلر
$۴/۲ \times 10^3$	پساب‌های صنعتی	سغازولین
$۴/۲ \times 10^3$	پساب‌های صنعتی	سفوتاکسیم
1×10^4 $۶/۴ \times 10^4$ $۳/۱ \times 10^3$	پساب‌های بیمارستان تصفیه‌خانه‌های فاضلاب پساب‌های صنعتی	سفالکسین
۲۷-۵۱۴ ۱۱-۶۳ $۱/۵ \times 10^4$ $۱/۱ \times 10^3$	تصفیه‌خانه‌های فاضلاب تصفیه‌خانه‌های فاضلاب پساب‌های بیمارستان تصفیه‌خانه‌های فاضلاب	سیپروفلوکساسین
۷۲۴	تصفیه‌خانه‌های فاضلاب	کلاریترومیسین
۸ ۱۸	تصفیه‌خانه‌های فاضلاب رود لیاو	کلافیریک اسید
۶۲	تصفیه‌خانه‌های فاضلاب	دی متیل دیازپام
۸/۵-۱۲۸ ۱/۱-۶/۸ ۹-۱۳ ۲۱-۹۸ ۷۱۷	پساب‌های شهری آب‌های سطحی تصفیه‌خانه‌های فاضلاب رود لیاو رودها	دیکلوفناک
۸/۸-۱۸۱ ۱/۱-۸/۹	پساب‌های شهری آب‌های سطحی	دیلاتین
۱۰۰	پساب‌های بیمارستان	اینروفلوکساسین
۹-۹۵۳ ۸/۹-۲۹۴ ۱/۸-۴/۸	تصفیه‌خانه‌های فاضلاب پساب‌های شهری آب‌های سطحی	اریترومیسین
۱۸۱-۴۵۱	تصفیه‌خانه‌های فاضلاب	جم فیروزیل
۲۴۶ ۱۰-۱۳۷ ۱۱-۳۸ ۳۵-۲۷۰	رود لیاو پساب‌های شهری آب‌های سطحی رودها	ایبوپروفن

۱۱۷۰-۴۰۳۰ ۲۰-۳۶۱ ۷۸۰-۸۱۰۰	پساب‌های شهری آب‌های سطحی رودها	اوپرومید
۱۱-۶۲۹ ۱/۷×۱۰ ^۳ ۱/۱×۱۰ ^۵	تصفیه‌خانه‌های فاضلاب پساب‌های بیمارستان پساب‌های صنعتی	لینکومیسین
۷/۸×۱۰ ^۳	پساب‌های صنعتی	مترونیدازول
۶/۷×۱۰ ^۳	پساب‌های صنعتی	نالیدیکسیک
۲۰-۴۸۳ ۱/۸-۱۸ ۸۱-۳۶۰	پساب‌های شهری آب‌های سطحی رودها	ناپروکسن
۲۰۰	پساب‌های بیمارستان	نورفلوکساسین
۱۵۰-۱۰۸۱ ۱/۳×۱۰ ^۳	تصفیه‌خانه‌های فاضلاب پساب‌های صنعتی	اوفلوکساسین
۱/۵×۱۰ ^۴	پساب‌های صنعتی	اوکسی‌تتراسایکلین
۴۳۳-۸۰۳۶ ۲۹۵	تصفیه‌خانه‌های اضلاب رود لیاو	سالیسیلیک اسید
۱۱-۱۲۹	تصفیه‌خانه‌های فاضلاب	اسپیرامیسین
۳۵۳	پساب‌های صنعتی	سولفادیازین
۴۶-۲۵۳ ۳/۸-۴۰۷ ۱/۷-۳۶ ۱۳-۲۶۱ ۹-۱۹۰ ۳۰۰ ۳×۱۰ ^۳	تصفیه‌خانه‌های فاضلاب پساب‌های شهری آب‌های سطحی تصفیه‌خانه‌های فاضلاب رودها پساب‌های بیمارستان تصفیه‌خانه‌های فاضلاب	سولفامتوکسازول
۲۰۷	پساب‌های صنعتی	سولفانیلامید
۹/۶×۱۰ ^۳	پساب‌های صنعتی	سولفاتیزول
۱/۵×۱۰ ^۳	پساب‌های صنعتی	تتراسایکلین
۱۰-۱۸۸ ۳/۲-۵۳ ۱۱-۹۴ ۳۰۰ ۴/۳×۱۰ ^۳	پساب‌های شهری آب‌های سطحی رودها پساب‌های بیمارستان تصفیه‌خانه‌های فاضلاب	تریمتوپریم

۵- جاذب‌های مورد استفاده در حذف آلاینده‌های دارویی

۵-۱- کربن فعال AC^{۱۳}

بی‌شک کربن فعال به‌عنوان محبوب‌ترین جاذب شناخته شده و به‌طور گسترده در تصفیه‌خانه‌های فاضلاب سراسر جهان مورد استفاده قرار می‌گیرد. پیش از استفاده از کربن فعال امروزی، از زغال چوب به‌عنوان جاذب‌کننده در تصفیه‌پساب استفاده می‌شد. کربن فعال با فرآیند دی‌هیدراسیون و کربنه شدن مواد اولیه و سپس فعال‌سازی آن تولید می‌شود. محصول به‌دست آمده به‌عنوان کربن فعال شناخته می‌شود و به‌طور کلی دارای ساختار بسیار متخلخل با سطح ویژه بزرگ در محدوده ۶۰۰ تا ۲۰۰۰ g/m² است. کربن فعال به‌عنوان یک جاذب‌کننده چند منظوره تلقی می‌شود که می‌تواند انواع مختلف آلاینده‌ها را از قبیل یون‌های

فلزی، آنیون‌ها، رنگ‌ها، فنل‌ها، پاک‌کننده‌ها، افت‌کش‌ها، هیدروکربن‌های کلره و بسیاری از مواد شیمیایی دیگر را حذف کند. با وجود استفاده فراوان از کربن فعال، کاربردهای آن با توجه به هزینه بالای آن محدود شده‌است. بنابراین محققان به‌دنبال جاذب‌کننده‌های کم‌هزینه برای کنترل آلودگی آب‌ها هستند که فاکتور هزینه نقش برجسته‌ای را ایفا کند. برای این منظور تلاش‌هایی نیز برای جایگزین کردن جاذب‌های کم‌هزینه نیز صورت گرفته است.

جاذب‌های کم‌هزینه جایگزین، می‌توانند توسط طیف گسترده‌ای از مواد خام ارزان و فراوان، حاوی مواد آلی بالا و مواد معدنی کم تهیه شوند که به آسانی می‌توانند فعال شوند (Dąbrowski et al., 2005). درجه بالای میکروحفرات، مساحت سطح خوب توسعه یافته و ظرفیت جذب بالا ویژگی‌های کلیدی

نسبت به F400 دارد. با این حال به طور مؤثر هر دو جاذب قادر به حذف هر سه ترکیب در غلظت‌های آزمایش شده بودند. Putra et al. (2009) جذب آموکسی سیلین^{۱۴} با AC و بنتونیت را مورد مطالعه قرار دادند که به درصد حذف ۹۵٪ AC و ۸۸٪ بنتونیت که درصد حذف بالایی است، رسیدند. Moussavi et al. (2013) نشان داد حذف آموکسی سیلین با NH₄Cl شامل AC در pH برابر با ۶ و دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به ۹۹٪ رسید. با استفاده از AC تولید شده از چوب مشخص شد که حذف انواع آنتی‌بیوتیک از جمله آموکسی سیلین، سفالکسین^{۱۵}، سفالوسپورین^{۱۶}، پنی‌سیلین^{۱۷}، تتراسایکلین^{۱۸} بین ۷۴٪ تا ۸۸٪ تغییر می‌کند که در جدول ۲ گزارش شده است (Pouretedal and Sadegh, 2014).

Stackelberg et al. (2007) حذف ۱۰۰٪ سولفامتوکسازول^{۱۹} و دیگر مواد دارویی را گزارش کردند. علاوه بر آن استفاده از NaOH-AC حاوی AC تولید شده از پوسته فندق با ظرفیت جذب بالا و مساحت سطح بالا ۱۵۴۲ m²/g برای حذف تتراسایکلین از محلول آبی را گزارش کردند (Martins et al., 2015). جدول ۳ حذف انواع آنتی‌بیوتیک‌ها توسط جاذب کربن فعال را گزارش می‌کند.

کربن فعال (گرانولی / پودری) هستند که آن‌ها را به عنوان جاذب مناسب در حذف آلاینده‌های آلی می‌کند (Huang et al., 2011; Roosta et al., 2014a; Roosta et al., 2014b). با این حال کربن فعال معایبی نیز دارد که شامل هزینه تولید و احیای بالا بوده و جذب آنتی‌بیوتیک‌ها در سطح‌شان به طور قابل توجهی تحت تأثیر ویژگی‌هایی از جمله ساختار و هندسه جاذب است (Aksu and Tunç, 2005; Foo and Hameed, 2012).

Yu et al. (2005) حذف ناپروکسن، کاربامازپین، نونیل فنول NP با نمونه‌هایی از کربن بر پایه گرانول (GAC) که شامل (Coal-based Calgon F400) (coconut-based PICTACTIF TE, based PICA)) هستند را مطالعه کردند. در این مطالعه غلظت اولیه مورد استفاده برای ایزوترم‌های تجربی کمتر از (10-800 ng/L) در نظر گرفته شد. داده‌های تعادلی برای هر دو روش خطی و غیرخطی در فرم‌های فروندلیچ و لانگمویر و لانگمویر-فروندلیچ (L-F) بررسی شد که متد لانگمویر-فروندلیچ (L-F) بهترین تطابق با داده‌ها را داشت. بعد از آزمایش‌ها به این نتیجه رسیدند که ظرفیت جذب هر دو نمونه کربن F400 و PICA برای نونیل فنول نسبت به ناپروکسن و کاربامازپین در غلظت‌های پایین خیلی کمتر است. ولی در کل PICA نشان داد ظرفیت جذب بیشتری

جدول ۳- خلاصه حذف آنتی‌بیوتیک‌ها توسط جاذب کربن فعال در تصفیه آب

منابع	میزان حذف	شرایط عملیاتی	غلظت آلاینده (mg/L)	آنتی‌بیوتیک / ترکیبات
Putra et al. (2009)	۹۵	pH ۲-۷, ۰/۱-۳/۵ g AC, ۳۰ °C	۳۰۰	بتالاکتام‌ها/ آموکسی سیلین
Moussavi et al. (2013)	۹۹	۴ g/L PAC, pH ۶, ۵۰ °C	۵۰	بتالاکتام‌ها/ آموکسی سیلین
Pouretedal and Sadegh (2014)	۷۴-۸۸	pH ۲, ۴۵ °C, ۰/۴ g/L AC, زمان ۸ ساعت	۲۰	بتالاکتام‌ها/ آموکسی سیلین
Pouretedal and Sadegh (2014)	۷۴-۸۸	pH ۲, ۴۵ °C, ۰/۴ g/L AC, زمان ۸ ساعت	۲۰	سفالکسین
Rivera-Utrilla et al. (2009)		pH ۲-۱۱, ۲۵ °C	۱۰۰-۶۰۰	ایمیدازول‌ها/ نیتروایمیدازول‌ها
Rivera-Utrilla et al. (2009)		۰-۰/۱ M NaCl, 1 g/L AC		دی‌متریدازول مترونیدازول
Méndez-Díaz et al. (2010)	۹۰	pH ۷, ۱-۰/۲ g/L AC, ۲۵ °C	۱۵۰	رونیدازول تینیدازول
Pouretedal and Sadegh (2014)	۷۴-۸۸	pH ۲, ۴۵ °C, ۰/۴ g/L AC, زمان ۸ ساعت	۲۰	پنی‌سیلین‌ها/ پنی‌سیلین G
Ania et al. (2011)		pH ۶, ۲۵ °C, زمان ۴۸-۷۲ h	۵۰	پنی‌سیلین‌ها/ پنی‌سیلین G
Adams et al. (2002)	>۹۰	۴h, ۰/۶۶ g PAC, pH ۷	۵۰	کنوکسالیین / کاربادوکس
Adams et al. (2002)	> ۹۰	۴h, ۰/۶۶ g PAC, pH ۷	۵۰	سولفونامیدها/ سولفامرازین
Stackelberg et al. (2007)		۱/۵-۳ min	۵۰	سولفامتوکسازول
Genç and Dogan (2015)	۱۰۰	۲۲ °C, pH ۵/۵, ۰/۰۱۲۵ g GAC	۲۰-۴۰	سیپروفلوکساسین
Torres-Pérez et al. (2012)	۸۷	۱۲۰ h, pH ۳-۱۱	۵۰, ۱۰۰, ۳۰۰	تتراسایکلین
Pouretedal and Sadegh (2014)	۷۴-۸۸	pH ۲, ۴۵ °C, ۰/۴ g/L AC, زمان ۸ ساعت	۲۰	تتراسایکلین
Martins et al. (2015)		pH ۳-۱۰	۶۰۰	تتراسایکلین
Adams et al. (2002)	>۹۰	۴ h, ۰/۶۶ g PAC, pH ۷	۵۰	تری‌متوپریم
Kim et al. (2010)	>۹۰	pH ۴-۱۰, ۲۵ °C, ۰-۳ g/L AC	۵۰	تری‌متوپریم

سولفات) به عنوان واسطه‌گر در جذب آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین با کربن فعال به دست آمده از ماده ارزان قیمت زغال بلوط پرداختند. نتایج نشان داد pH محلول در محدوده ۳-۹ تأثیر قابل توجهی در

Takdastan et al. (2016) به مطالعه اثر پارامترهای مؤثر از جمله pH محلول، مقدار جاذب و کاتیون‌های معدنی (لیتیم، پتاسیم، منیزیم، کلسیم، نیکل و آهن) و آنیون‌های (نیترات و

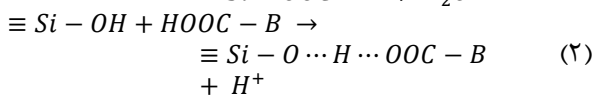
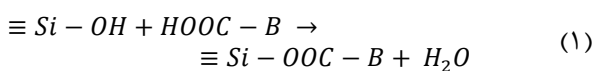
میزان حذف تتراسایکلین نداشته و فرآیند جذب سطحی تتراسایکلین بر روی جاذب با سرعت بالا انجام شده و بعد از ۱۲۰ دقیقه سیستم به تعادل رسیده است. هم‌چنین نتایج نشان داد که حضور کاتیون‌ها و آنیون‌ها در فرآیند جذب مؤثر بوده و باعث کاهش جذب تتراسایکلین بر روی جاذب شده و این کاهش در راندمان حذف، در حضور آهن و نیکل بسیار قابل توجه بوده است. در بررسی اثر مقدار جاذب، مقادیر در محدوده (۲/۵-۳/۵) گرم بر لیتر برای غلظت‌های اولیه تتراسایکلین ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در نظر گرفته شده که نتایج نشان داد با افزایش مقادیر جاذب، راندمان حذف تتراسایکلین در هر سه غلظت اشاره شده افزایش یافت. این افزایش راندمان به دلیل افزایش سطوح در دسترس و فعال برای جذب تتراسایکلین بوده است.

Ania et al. (2007) احیا کردن کربن فعال مورد استفاده در جذب مواد دارویی با استفاده از روش مایکروویو را مطالعه کردند. در این تحقیق، بعد از جذب سالیسیک اسید، کربن فعال در دماهای ۸۵۰ و ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ دقیقه در حضور گازهای بی‌اثر نیتروژن و کربن دی‌اکسید احیا شد. آزمایش‌ها نشان داد، بازده احیا به شدت به شرایط عملیاتی وابسته بوده و بازده‌های بالا در دماهای بالا (بیش از ۹۵٪ بعد از شش چرخه) در حضور دی‌اکسید کربن به دست آمده است. حضور گاز-دی‌اکسید کربن در طی فرآیند احیا باعث افزایش میزان واجذب سالیسیک اسید شده و از طرفی سالیسیک اسید در دماهای بالا در فاز گازی تجزیه می‌شود و روی شبکه‌های متخلخل رسوب تشکیل نمی‌شود. این موضوع منجر به افزایش طول عمر ماتریس‌های کربنی می‌شود. مطالعات مورفولوژی در این تحقیق نشان داد که روش مایکروویو برای احیا کردن کربن فعال باعث افزایش میزان تخلخل در نتیجه باعث افزایش ظرفیت جذب آن شده ولی تامین دماهای خیلی بالا محدودیت این روش محسوب می‌شود.

۵-۲- سیلیکاژل

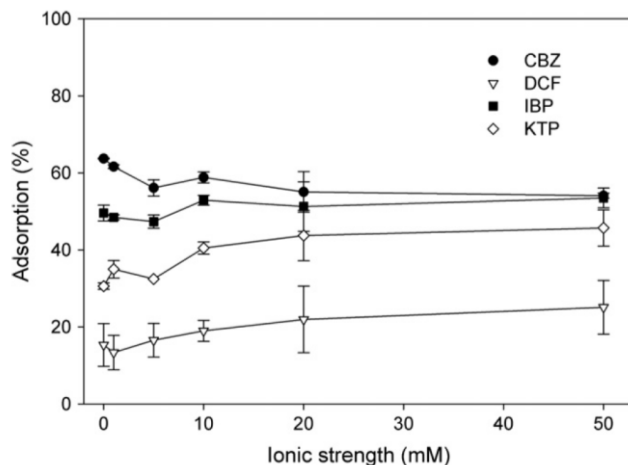
این ماده برای اولین بار در جنگ جهانی اول برای جذب سطحی بخار آب و گاز موجود درون ماسک گاز اشک‌آور استفاده شده است. سیلیکاژل یک بسپار سه‌بعدی است که از واحدهای چهاروجهی دی‌اکسید سیلیسیم تشکیل شده است. این ماده یک ماده متخلخل است. از کاربردهای سیلیکاژل، می‌توان به کاربرد آن به‌عنوان یک کاتالیزگر، ماده خشک‌کن و غیره اشاره کرد. سیلیکاژل جاذب خوبی برای آب، الکل، فنول‌ها، آمین‌ها و غیره است. ظرفیت جذب‌کنندگی سیلیکاژل در دماهای پایین بیشتر از آلومینا و زئولیت است. با این وجود اگر میزان رطوبت کم باشد، نسبت به زئولیت خاصیت جذب‌کنندگی کمتری نشان می‌دهد. در مقابل، احیای سیلیکاژل راحت‌تر است و با حرارت دادن آن تا دمای ۱۵ درجه سانتی‌گراد ممکن می‌شود. این در حالی است که

زئولیت باید تا حدود ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شود. با توجه به این خواص، سیلیکاژل در محیط‌هایی که دما پایین و ظرفیت جذب‌کنندگی زیادی نیاز است، استفاده می‌شود (Sarker et al., 2005; Britton, 2007; Thomas and Crittenden, 1998). Bui and Choi (2009) جذب سطحی پنج آلاینده دارویی از جمله کاربامازپین، کلوفیبریک اسید، دیکلوفناک، ایبوپروفن و کتوپروفن را بر روی جاذب مزومتخلخل سیلیکا SBA-15 بررسی کردند. در محیط اسیدی (pH ۳-۵) راندمان حذف کاربامازپین ۸۵/۲٪، حذف دیکلوفناک ۸۸/۳٪، حذف ایبوپروفن ۹۳٪، حذف کتوپروفن ۹۴/۳٪ و کلوفیبریک اسید ۴۹٪ به دست آمد. در بررسی سینتیک جذب و ایزوترم جذب، فرآیند از مدل سینتیکی شبه درجه دوم و ایزوترم فرندلیچ پیروی کرده است. در این فرآیند جذب، اندرکنش جاذب و جذب‌شونده از نوع اثر هیدروفیلیک بوده و واجذب ضعیف آلاینده‌های دارویی از سطح جاذب سیلیکا محیط قلیایی نشان می‌دهد این ترکیبات با اندرکنشی قوی جذب شده‌اند. استحکام اندرکنش‌های بین مواد دارویی و سطح سیلیکا متغیر و وابسته به سطوح فعال (گروه‌های سیلانول) بوده و پیوند قوی بین مواد دارویی جذب شده و جاذب به علت پیوندهای هیدروژنی است. اندرکنش بین مواد آلی که دارای گروه عاملی کربوکسیلیک هستند و گروه سیانول موجود در سطح سیلیکا به صورت واکنش‌های (۱) و (۲) تفسیر می‌شود.

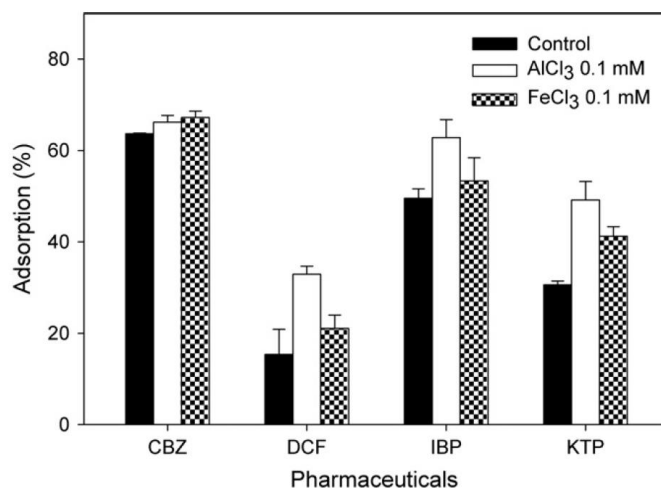


که B: قسمت باقیمانده گروه اسیدی است. در حالت کلی احتمال وقوع واکنش (۲) (همراه با پیوند هیدروژنی) بیشتر از واکنش (۱) (واکنش تبادل لیگند) است (Bui and Choi, 2009).

Bui and Choi (2010) پارامتر اثر قدرت یون‌های مختلف و وجود برخی از آنیون‌های مختلف Ca^{2+} و Mg^{2+} و کاتیون‌های سه‌گانه Fe^{3+} و Al^{3+} و ماده طبیعی آلی NOM^{۲۰} را در مورد داروهای کار با مازپین، دیکلوفناک، ایبوپروفن، کتوپروفن و جاذب ماده سیلیسی متخلخل بررسی کردند. آزمایش‌ها نشان داد که در یک pH مشخص، جذب بیشتر تحت تأثیر قدرت یونی کاتیون‌های سه‌گانه و خواص دارویی است. با توجه به شکل ۱ افزایش قدرت یونی منجر به افزایش جذب داروی کتوپروفن ولی کاهش جذب کاربامازپین شد. جذب داروی کاربامازپین تحت تأثیر کاتیون‌های دوگانه و سه‌گانه نیست، در حالی که جذب دیکلوفناک تنها با حضور Al^{3+} تأثیر می‌پذیرد. با توجه به شکل ۲ کاتیون‌های دوگانه در غلظت‌های پایین می‌تواند تا حد زیادی جذب داروهای ایبوپروفن و کتوپروفن را افزایش دهد در حالی که NOM جذب داروی دیکلوفناک را کاهش می‌دهد.



شکل ۱- اثر قدرت یونی بر جذب سطحی داروها: کاربامازپین، دیکلوفناک، ایبوپروفن و کتروپروفن بر روی سیلیکاژل



شکل ۲- جذب سطحی داروهای: کاربامازپین، دیکلوفناک، ایبوپروفن و کتروپروفن بر روی سیلیکاژل در حضور $FeCl_3$ و $AlCl_3$

۵-۳- رس

رس‌ها به‌طور سنتی در دسته سیلیکات‌ها دسته‌بندی شده‌اند، اما چون فرمول شیمیایی آن‌ها دارای اکسیژن بیشتر از سیلیسیم، آلومینیوم یا منیزیم است، پس رس‌ها به‌عنوان (هیدرو) اکسیدهای سیلیکون، آلومینیوم یا منیزیم در نظر گرفته می‌شوند. جدول ۴ طبقه‌بندی رس‌ها را گزارش می‌کند.

این نتایج نشان می‌دهد که قدرت یونی کاتیون‌های دوگانه و سه‌گانه و NOM عوامل مهمی برای جذب هستند و تعیین‌کننده سرنوشت نهایی داروها در محیط آبی محسوب می‌شوند (Martucci et al., 2012).

جدول ۴- طبقه‌بندی رس‌ها

نام رایج رس	منشا	جزء اصلی کانی رس
Ball clay	رسوبی	کائولینیت
Bentonite	سنگ‌های آتشفشانی دگرگونی شده	مونت‌موریلونیت
Bleaching earth	بنتونیت فعال شده توسط اسید	مونت‌موریلونیت تجزیه شده
Common clay	رسوبی یا فرسایشی	گوناگون، اغلب اپلیت/ اسمکتیت
China clay	هیدروترمال	کائولینیت
Fire clay	رسوبی	کائولینیت
Flint clay	رسوبی با دیاژنز بعدی	کائولینیت
Fuller's earth	رسوبی یا هیدروترمال	مونت‌موریلونیت، گاهی پالی‌گورسکیت، سپیولیت
Primary kaolin	رسوبی یا با دگرگونی هیدروترمال	کائولینیت
Secondary kaolin	رسوبی	کائولینیت
Refractory clay	رسوبی	کائولینیت
Laponite	سنتزی	اسمکتیت
Nanoclay		عمدتاً مونت‌موریلونیت

Dordio et al. (2017) مکانیسم جذب سطحی سه نوع آلاینده دارویی گمفیروزیل، مگنمیک اسید و ناپروکسن بر روی دو نوع جاذب رسی لایه‌ای شکل ورمیکولیت و $^{21}\text{LECA}$ بررسی کردند. نتایج آزمایشگاهی و شبیه‌سازی مولکولی نشان داده است که این جاذب‌ها تخلخل قابل توجهی به دلیل فضای خالی بین ذره‌ای و ساختار لایه‌ای بین صفحات دارند. این لایه‌ها همچنین حاوی کاتیون‌های فلزات منیزیم، آلومینیم و سیلیسیم بوده و جذب شیمیایی بین جاذب‌ها و آلاینده‌ها به علت اندرکنش‌های بین کاتیون مثبت جاذب‌ها و آنیون گروه‌های عاملی کربوکسیلیک اسید مواد دارویی است. در این جذب شیمیایی، پیوند دوگانه گروه کربوکسیلیک اسید شکسته و با کاتیون فلزی جاذب پیوند قوی تشکیل داده و از طرفی، هیدروژن موجود در قسمت OH پیوند هیدروژنی با اکسیژن موجود در ساختار جاذب تشکیل می‌دهد. (Liu et al. (2011) جذب تتراسایکلین (TC) و کلرامفنیکل (CAP) و سولفامتوکسازول (SMX) با رس معدنی بررسی کردند که فقط تتراسایکلین جذب قابل توجهی به مونت‌موریلونیت و رکتوریت نشان داد، در حالی که جذب کلرامفنیکل (CAP) و

سولفامتوکسازول (SMX) با مونت‌موریلونیت و رکتوریت و کائولینت کمتر دیده شد. ثابت تعادل جذب (L/Kg) جذب تتراسایکلین با مونت‌موریلونیت به ترتیب $332/108$ در pH مساوی با $3/7$ به دست آمد. ثابت سرعت سینتیک (min^{-1}) برای حذف SMX, CAP به ترتیب زیر نتیجه شد (Bui and Choi, 2010):

کائولینت > مونت‌موریلونیت طبیعی > رکتوریت > مونت-موریلونیت KSF

Genç et al. (2013) جذب سیپروفلوکساسین با جاذب بنتونیت از محلول آبی با زمان تماس 30 min و pH برابر با 4/5، بازده 99٪ را گزارش کردند. در مطالعه‌ای دیگر (Genç and Dogan (2015) برای حذف سیپروفلوکساسین از جاذب‌های بنتونیت، AC، زئولیت استفاده شد که بنتونیت ظرفیت جذب بالایی را نشان داد. (Putra et al. (2009) حذف آموکسی سیلین با بنتونیت و AC را بررسی کردند که بازده بنتونیت 88٪ و AC 95٪ گزارش شد (جدول 5). نتیجه‌ای که به دست آمد این است هیچ جاذبی قادر به حذف 100٪ آموکسی سیلین نیست.

جدول ۵- خلاصه درصد حذف آنتی‌بیوتیک‌ها با رس معدنی (بنتونیت) تحت شرایط اعمال شده بر روی آب آلوده

منابع	حذف (%)	شرایط عملیاتی	غلظت آلاینده (mg/L)	آنتی‌بیوتیک‌ها / اجزا
Putra et al. (2009)	88 99	pH 2-7, جذب 0.1-3/5g, 30°C	300	بتالاکتام‌ها / آموکسی سیلین
Genç et al. (2013)		زمان تماس 30 min, pH 4/5, بنتونیت 2/5 g/l	50-500	فلورو / سیپروفلوکساسین
Genç and Dogan (2015)	87-91	دما 22°C, pH <5/5, جذب 0.125 g	20-40	(CIP)

به کار برده می‌شوند (Motsi et al., 2009).

Martucci et al. (2012) کاربرد عملی برخی از جاذب‌های دارویی را مطالعه کردند. در این مطالعه جاذب مورد استفاده زئولیت هیدروفوبیک (ZSM-5), (MOR), (Y, mordenite) و آلاینده‌های دارویی آریترومیسین^{۲۲}، کاربامازپین^{۲۳}، لوفلوکساسین^{۲۴} هستند. ایزوترم نشان داد هر سه داروی فوق به مقدار قابل توجهی در Y جذب شده‌اند. به منظور تست توانایی زئولیت اورگانوفوبیک در حذف داروها، جذب آریترومیسین، کاربامازپین، لوفلوکساسین بر روی زئولیت Y از نمونه‌های جمع‌آوری شده فاضلاب حاصل از کارخانه‌ای شمال (حذف 100٪) که اثبات شد این ماده مناسب برای حذف داروهای ذکر شده از پساب‌ها است (Jung et al., 2013). Alidadi et al. (2017) نشان دادند که حداکثر راندمان حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین در غلظت اولیه 5 میلی گرم بر لیتر، pH برابر با 7، مقدار جذب 2 گرم و زمان واکنش 37/5 دقیقه، 97/5 درصد است.

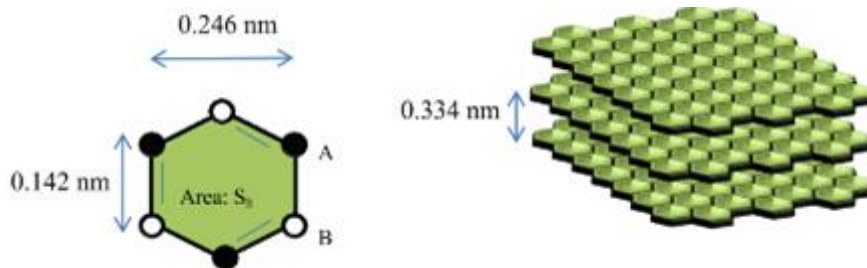
۵-۴- زئولیت

لفظ زئولیت از ترکیب دو واژه زئو (به معنی جوش) و لیتوس (سنگ) تشکیل شده است. زئولیت‌ها از جاذب‌های میکروروژن محسوب می‌شوند. ساختار زئولیت SiO_4 و AlO_4 (آلومینا سیلیکات) است و نوعی پلیمر معدنی محسوب می‌شود. شکل زئولیت‌ها از واحدهای TO_4 تتراهدرال تشکیل یافته است. زئولیت‌ها به دلیل خاصیت تبادل یونی که دارند به عنوان تصفیه‌کننده آب استفاده می‌شوند، برج انباشته از زئولیت برای نرم کردن آب به کار گرفته می‌شود (Worch, 2012).

زئولیت‌ها آلومینوسیلیکات‌هایی با نسبت آلومینیوم به سیلیکات (Si/Al) یک تا بی‌نهایت هستند. 40 نوع زئولیت طبیعی و بیش از 100 نوع زئولیت مصنوعی وجود دارد که به عنوان زئولیت‌های انتخابی در نظر گرفته می‌شوند. مواد زئولیت پایه بسیار متنوع دارند و استفاده عمده آن‌ها شامل تولید شوینده، رزین‌های تبادل یونی، استفاده‌های کاتالیستی در صنعت نفت، فرآیند جداسازی (به عنوان مثال غربال مولکولی) بوده و به عنوان یک جاذب برای آب، دی‌اکسید کربن و سولفید هیدروژن مورد استفاده قرار می‌گیرند. زئولیت‌های گوناگون برای حذف آلاینده‌ها نیز

اصطلاح گرافن برای اولین بار در سال ۱۹۸۶ معرفی شد که از ترکیب کلمه گرافیت و یک پسوند (ان) که به هیدروکربن‌های

آروماتیک چندحلقه‌ای اشاره دارد، ایجاد شد (Geim, 2012). گرافن ورقه‌ای دوبعدی (D^2) از اتم‌های کربن در یک پیکربندی شش‌ضلعی (لانه‌زنبری) است که در آن اتم‌های کربن با هیبرید sp^2 به هم متصل شده‌اند (شکل ۳).



شکل ۳- پیکربندی شش‌ضلعی (لانه‌زنبری) اتم‌های کربن با هیبرید sp^2

بلورهای نازک گرافیتی می‌نامند (Geim and Novoselov, 2007).

جذب سطحی مواد آلی از جمله مواد دارویی بر روی نانوصفحات گرافنی به سیستم π -الکترون مولکول مواد دارویی و π -الکترون حلقه آروماتیک گرافن بستگی دارد. در حالت کلی پنج اندرکنش بین مولکول‌های جاذب و جذب شونده از جمله اثرات هیدروفوبیک، پیوند π - π ، پیوندهای هیدروژنی، نیروهای کوالانسی و الکترواستاتیکی وجود دارد. بسیاری از مواد دارویی از جمله تتراسایکلین، ایبوپروفن، دیکلوفناک، آسپرین و غیره از یک یا چند حلقه آروماتیک تشکیل می‌شوند که دارای سیستم π -الکترون هستند. تحقیقات نشان می‌دهد که جاذبه اصلی بین مولکولی مواد آلی و جاذب‌های گرافنی می‌تواند پیوند π - π باشد. علاوه بر این پیوند، نیروهای الکترواستاتیکی و پیوندهای هیدروژنی نقش مهمی در مکانیسم جذب سطحی دارند (Kyzas et al., 2015; Wang et al., 2012).

(Al-Khateeb et al., 2014) به بررسی حذف آسپرین (ASA)^{۲۵}، استامینوفن^{۲۶} (APAP) و کافئین (CAF)^{۲۷} با جذب بر روی نانوصفحات گرافنی (GNP) پرداختند. مشخصات (GNP) نشان می‌دهد یک ساختار شفاف و لایه‌دار و سطح صاف ولی تخلخل زیاد و مساحت سطح ویژه $635/2 \text{ m}^2/\text{g}$ دارد. در این مطالعه اثرات زمان تماس جاذب و جذب شونده و جرم و pH محلول و قدرت یونی و دما مطالعه و بهینه شد. مطالعه سینتیک جذب با معادله شبه درجه اول و شبه درج دوم مطالعه شد که نتیجه نشان داد داده‌های تجربی با معادله شبه درجه دوم سازگاری دارند. همچنین (GNP) در حذف آسپرین (ASA)، استامینوفن (APAP) و کافئین (CAF) از نمونه‌های زیستی واقعی بازده بسیار خوبی نشان داد (Kyzas et al., 2013).

۵-۶- جاذب‌های پلیمری

جاذب‌های پلیمری در مقایسه با کربن فعال و یا جاذب‌های

گرافن جدیدترین عضو خانواده مواد کربنی گرافیتی چندبعدی است. این خانواده شامل فولرین به‌عنوان نانوماده صفر بعدی (0D)، نانولوله‌های کربنی به‌عنوان نانوماده یک‌بعدی (1D) و گرافیت به‌عنوان یک ماده سه‌بعدی (3D) است (Geim and Novoselov, 2007). صفحات گرافن با کنارهم قرارگرفتن اتم‌های کربن تشکیل می‌شوند. در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن با سه اتم کربن دیگر پیوند داده است. این سه پیوند در یک صفحه قرار دارند و زوایای بین آنها با یکدیگر مساوی و برابر با 120° است. در این حالت، اتم‌های کربن در وضعیتی قرار می‌گیرند که شبکه‌ای از شش‌ضلعی‌های منظم را در حالت ایده‌آل ایجاد می‌کنند. طول پیوند کربن-کربن در گرافن در حدود 0.142 nm نانومتر است. در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن یک اوربیتال در خارج از صفحه دارد. این اوربیتال مکان مناسبی برای پیوند با برخی گروه‌های عاملی و همچنین اتم‌های هیدروژن است.

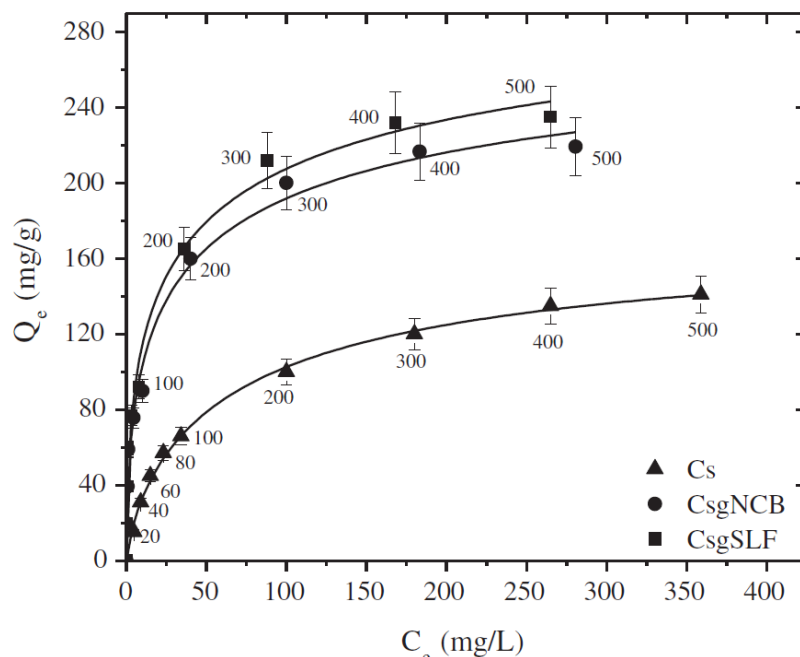
در صفحه گرافن پیوند بین اتم‌های کربن کووالانسی بوده و بسیار محکم است. استحکام بسیار زیاد گرافن نیز ناشی از همین امر است. گرافن تک‌لایه یک ساختار زیربنایی برای ساخت ساختارهای کربنی است که اگر بر روی هم قرار بگیرند توده سه‌بعدی گرافیت را تشکیل می‌دهند. برهم‌کنش بین این صفحات از نوع واندروالسی و با فاصله بین صفحه‌ای 0.344 nm نانومتر است. اگر تک‌لایه گرافنی حول محوری لوله شود، نانولوله کربنی شبه یک‌بعدی و اگر به‌صورت کروی پیچانده شود فلورین شبه صفر بعدی را تشکیل می‌دهد. گرافیت نیز که یک ماده کربنی پرمصرف و شناخته شده است که از روی هم قرار گرفتن لایه‌های گرافن تشکیل می‌شود. گرافیت بسیار نرم است آنچه لایه‌های گرافن را روی یکدیگر نگه می‌دارد، پیوندهای واندروالسی بین آنها است. این پیوند بسیار ضعیف بوده و لایه‌های گرافن به‌راحتی می‌توانند روی هم بلغزند و به‌همین دلیل گرافیت (نوک مداد سیاه) نرم است. لایه‌های گرافنی از ۳ تا ۱۰ لایه را به‌نام گرافن کم لایه و بین ۱۰ تا ۳۰ لایه را به نام گرافن چندلایه، گرافن ضخیم و یا نانو

مزومتخلخل ظرفیت جذب کمتری دارند، اما مزایای خاصی نیز داشته و مواد پلیمری کاربرد بالقوه‌ای دارند. هم‌چنین به‌دلیل مساحت سطح بزرگ و قدرت مکانیکی بالا جایگزین مناسبی برای کربن فعال در تصفیه آب است (Pan et al., 2009). جاذب‌های پلیمری دارای قدرت مکانیکی بالا و توزیع سایز حفرات یکنواخت بوده و توانایی احیای راحت و آسانی در شرایط متعارف دارند و هم‌چنین مقاوم در برابر فرسایش هستند (Xu et al., 2003). جاذب‌های پلیمری می‌توانند به‌صورت یونی یا هیدروفوبیک (آب‌گریز) اصلاح شده و مناسب برای جذب آلاینده‌های دارویی قطبی و غیرقطبی از محلول‌های آبی شوند (Robberson et al., 2006; Scordino et al., 2003).

طبقه‌بندی اولیه جاذب‌های پلیمری برپایه خواص بار از جمله خنثی، یونی، آب‌گریز است، و از طرفی تطابق بار جاذب و جذب‌شونده برای جذب موثر الزامی است (Chaubal et al., 1995). اندازه حفره‌ها و مساحت سطح جاذب اهمیت قابل‌توجهی در این نوع جاذب‌ها دارد. طبقه‌بندی ثانویه‌ی جاذب‌های پلیمری بر پایه ذات (ماهیت) پلیمریزاسیون از جمله آروماتیک^{۲۸} و آلیفاتیک^{۲۹} است. قابلیت جذب یک جاذب پلیمری بستگی به خواص سطح و ذات شیمیایی آن دارد. ساختار حلقه مانند جاذب‌ها به‌عنوان مثال، قسمت حلقه‌های آروماتیک در آن‌ها میل بیشتری به داروها داشته و نقاط یونیزه شده آن‌ها میل کمتری به داروها از خود نشان می‌دهند. عکس این قضیه، در مورد جاذب‌های نوع آلیفاتیک صادق است. به‌عنوان مثال برای سفالوسپرین^{۳۰} ۱۷ بار بیشتر جذب جاذب پلیمری XAD-16 با ساختار حلقه‌ای آروماتیک در مقایسه با جاذب پلیمری گزارش شده است (Chaubal et al., 1995). به‌طور مشابه مقدار بیشتر پنی‌سیلین V به جاذب آروماتیک Amberlite XAD-16 نسبت

به جاذب استری Amberlite XAD-7 جذب می‌شود.

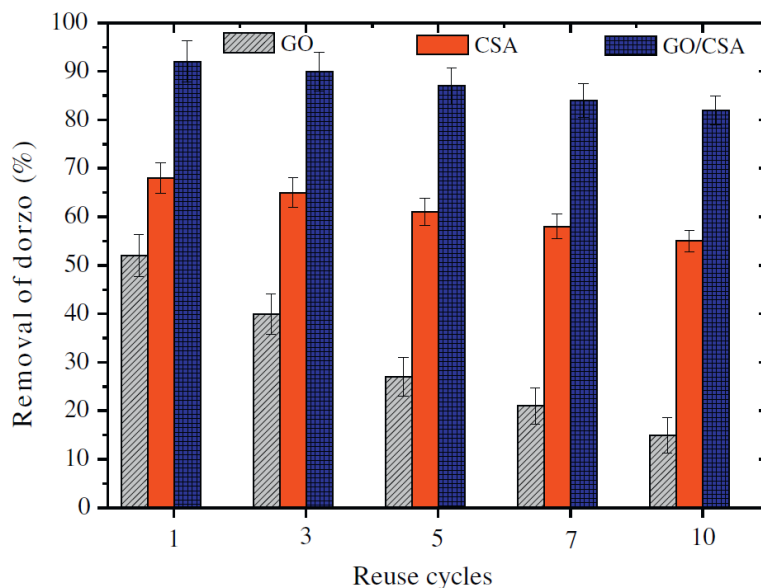
Lee et al. (1997) تقریباً جذب ۹۹۰ mg/g سفالوسپرین C بر روی رزین Amberlite XAD-16 گزارش کردند. آن‌ها به‌این نتیجه رسیدند که شدت انتقال جرم خارجی و کنترل نفوذ داخل ذره، مکانیزم‌های جذب کلی در بستر ثابت رزین XAD-16 هستند. تطابق مشخصات پلیمری رزین و ویژگی ترکیبات دارویی برای جذب موثر الزامی است و دو فاکتور مهم شامل: (۱) ساختار آلیفاتیک و یا آروماتیک داروها و (۲) ذات خنثی یا یونی و یا یون-دوقطبی داروها بوده و تشابه ذات جاذب و جذب‌شونده برای جذب موثر بسیار مهم است. داروهای آب‌گریز تطابق بهتری با پلیمرهای خنثی و داروهای یونیزه تطابق بهتری با پلیمرهای یونی دارند. به‌طور مشابه داروهای دارای حلقه‌های آروماتیک تطابق بهتری با پلیمرهای آروماتیک دارند (Robberson et al., 2006). Ramos et al. (2004) متوجه جذب ۲۵۳ mg/g سفالوسپرین C با پلیمر غیریونی XAD-16 در غلظت تعادلی ۱ g/L و تقریباً جذب ۹۹۰ mg/g از آن در غلظت تعادلی ۳ g/L شدند. هم‌چنین آن‌ها به‌این نتیجه رسیدند که رزین XAD-16 با عبور از یک راکتور بستر ثابت متانولی قابلیت بازسازی دارد. (Kyzas et al., 2013) استفاده از جاذب پلیمری را بررسی کردند. با سنتز دو کیتوزان اصلاح شده اتصال عرضی گلووتارالدئید با سولفونات (CsSLF) و گروه‌های N-(2-Carboxybenzyl) که مخفف به (CsNCB) در حذف داروهای دی‌هیدروکلراید (PRM) استفاده کردند. شکل ۴ نشان می‌دهد زمانی که غلظت اولیه PRM افزایش می‌یابد، میزان جذب دارو نیز افزایش می‌یابد. ظرفیت جذب به این شرح CsSLF > CsNCB > Cs که به ترتیب (۳۳۷، ۳۰۷، ۱۸۱) (mg/g) در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد نتیجه شد.



شکل ۴- اثر غلظت اولیه PRM بر روی جذب سطحی Cs، CsNCB، CsSLF در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد

می‌دهد که GO با از دست دادن ۲۵٪ در ۱۰ دوره، چرخه احیای امیدوارکننده‌ای از خود نشان داد و جاذب CSA با کاهش ۱۳٪ بازسازی بهتری داشت در حالی که کامپوزیت در طی یک رفتار متعادل در ۱۰ دوره ۱۰٪ از دست داد.

Kyzas et al. (2013) سنتز یک اکسید گرافیت (GO) پلی آکریلیک اسید (CSA) و نانوکامپوزیت (GO/CSA) را مورد مطالعه قرار دادند. شکل ۵ پتانسیل استفاده مجدد از جاذب‌های GO, CSA, GO/CSA در حذف دورزولامید را نشان



شکل ۵- چرخه بازبازی GO, CSA و GO/CS برای جذب سطحی دورزولامید

(90%styrene)(Mt-PVP-co-S90%) - موریلونیت شدند. ۹۰-۹۹ درصد از آترزین در غلظت‌های (۲۸-۰/۵) ppm در مدت زمان ۲۰-۴۰ min حذف شد. در یک مطالعه بستر ثابت با استفاده از همان جاذب CPN حذف ۹۶-۹۳٪ از آترزین در غلظت ppm ۸۰۰ گزارش شد. این درحالی است که فیلتر کربن فعال گرانی تنها قادر به حذف ۸۳-۷۵٪ بود. نانوکامپوزیت (Mt-PVP-co-S90%) بیشترین مقدار آترزین را تا ۳ μg/L (استاندارد USEPA) از محلول‌های آبی کاهش می‌دهد حتی از محلول‌هایی با غلظت اولیه خیلی پایین ۷ μg/L. در مقایسه با آن و تحت شرایط یکسان، فیلترهای GAC به‌عنوان جاذب موثر جدید برای حذف آترزین از آب طبقه‌بندی شده‌اند.

Zhu et al. (2011) جاذب نانوکامپوزیت CPN جدیدی از یک پلیمر جدید پلیمر/سورفکتانت اصلاح شده مونت‌موریلونیت برای حذف فنول از آب استفاده کردند. این CPN کارایی بهتری برای حذف فنول در مقایسه با مونت‌موریلونیت اصلاح شده با سورفکتانت خالص دارد. نتایج نشان می‌دهد CPN جاذب کم‌هزینه برای حذف فنول از محلول‌های آبی است.

۵-۸- ضایعات کشاورزی (BC^{۳۴})ها

محصولات کشاورزی به‌ویژه محصولات که حاوی سلولز هستند، ظرفیت بالقوه‌ای برای جذب آلاینده‌های مختلف از خود نشان می‌دهند. اجزای اصلی پسماندهای کشاورزی شامل سلولز، لیگنین، لیپیدها، پروتئین‌ها، قندهای ساده، آب، هیدروکربن‌ها و نشاسته هستند. از خصوصیات بارز پسماندهای کشاورزی

۵-۷- نانوکامپوزیت پلیمر-رس ^{۳۱}CPN

کامپوزیت ماده‌ای است که از دو فاز ماتریس و پراکنده کننده تشکیل شده است و از فاز دوم حداکثر به‌اندازه ۵ درصد استفاده شده است. در صورتی که فاز پراکنده در کامپوزیت، نانوذره باشد، ماده ترکیبی نانوکامپوزیت خواهد بود. انواع نانوکامپوزیت‌ها شامل، نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری، نانوکامپوزیت‌های پایه سرامیکی و نانوکامپوزیت‌های پایه فلزی هستند.

۵-۷-۱- نانوکامپوزیت‌های نانو ذره‌ای

در این نوع از کامپوزیت‌ها، از نانوذراتی همچون (خاک رس، فلزات و غیره) به‌عنوان تقویت‌کننده استفاده می‌شود. در نانوکامپوزیت‌های پلیمری، از مقادیر کمی (کمتر از ۱۰ درصد وزنی) از ذرات نانومتری استفاده می‌شود. این ذرات علاوه بر افزایش استحکام پلیمرها، وزن آن‌ها را نیز کاهش می‌دهد. در ماده نانوکامپوزیت پلیمر-رس، از خاک رس به‌عنوان پرکننده برای بهبود خواص پلیمرها استفاده می‌شود. خاک رس‌های نوع اسمکتیت، ساختار لایه‌ای دارند و هر لایه تقریباً یک نانومتر ضخامت دارد. صدها یا هزاران عدد از این لایه‌ها به‌وسیله یک نیروی واندروالسی ضعیف، روی هم انباشته می‌شوند تا یک جزء رسی تشکیل دهند. با یک پیکربندی مناسب، این امکان وجود دارد که رس‌ها به اشکال و ساختارهای گوناگون، درون یک پلیمر به شکل سازمان یافته قرار گیرند.

Zadaka et al. (2009) موفق به حذف ۹۰٪ داروی آترزین ^{۳۳} استفاده از جاذبی به نام poly-4-vinylpyridine-co-

اقتصادی بودن، سازگاری با محیط‌زیست با توجه به ترکیب شیمیایی منحصر به فرد، در دسترس بودن به مقدار زیاد، تجدیدپذیر بودن، و هزینه کم است. این موارد باعث شده است که این مواد به عنوان جاذبی برای پالایش آب و پساب مطرح شوند. هم‌چنین پسماندهای کشاورزی یک منبع غنی برای تولید کربن فعال به دلیل میزان کم خاکستر و سختی مناسب هستند. در نتیجه تبدیل پسماندهای کشاورزی به جاذب‌های کم‌هزینه، جایگزینی مطمئن برای حل مشکلات زیست‌محیطی و کاهش هزینه‌ها است. استفاده از جاذب‌های کم‌هزینه برای حذف رنگ و فلزات سنگین از آب و پساب یک راه معقول و منطقی به نظر می‌رسد، چراکه آن‌ها نسبتاً ارزان یا بدون هزینه هستند، به راحتی در دسترس بوده و تجدید پذیرند و هم‌چنین میل زیادی برای جذب آلاینده‌ها دارند (Ahmedna et al., 2000).

از میان پسماندهای کشاورزی، پسماندی کارایی بهتری از خود نشان می‌دهد که علاوه بر خصوصیات سطحی مناسب، شرایط جذب در حالت بهینه را نیز داشته باشد. این دلیلی بر تفاوت راندمان جذب در پسماندهای کشاورزی مختلف است (Demirbas, 2009). روند افزایشی ضایعات مواد غذایی، یکی از چالش‌های جدی اکثر کشورها به‌ویژه، کشورهای در حال توسعه است. به همین سبب سیاستمداران و اندیشمندان مجامع علمی در جهان سوم درصدد برآمده‌اند تا برای کاهش ضایعات محصولات کشاورزی در مراحل کاشت، داشت و برداشت و مراحل توزیع و مصرف چاره‌اندیشی کنند (Malik, 2003). از ضایعات و فرآورده‌های فرعی کشاورزی می‌توان به صدف، پوسته، هسته میوه‌ها، خشکبار و آجیل، خاک اره، پسماند چوب ذرت، ساقه آفتابگردان، نی و کاه اشاره کرد (Worch, 2012).

اخیراً محققان به دنبال جاذب جایگزین کربن فعال (AC) هستند و هدفشان پیدا کردن جاذب جدید مؤثر و کم‌هزینه است که از محصولات جانبی یا از مواد زائد طی فرایندهای صنعتی و کشاورزی به دست می‌آیند. ضایعات کشاورزی جایگزین بالقوه کربن فعال محسوب می‌شود که برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. ضایعات کشاورزی ساختار تخلخل شبیه کربن فعال (AC) دارند و مناسب برای حذف آلاینده‌های گوناگون از آب‌ها و پساب‌ها است. هم‌چنین ضایعات کشاورزی ظرفیت جذب یکسان یا حتی بیشتری نسبت به AC دارند. مواد اولیه برای تولید BC زیست‌توده‌های کشاورزی و مواد زائد جامد هستند که دارای قیمت پایین بوده و فراوان یافت می‌شوند. طبق مطالعات، جذب آنتی‌بیوتیک‌ها به BC‌ها ممکن است خواص و ویژگی‌های آنتی‌بیوتیک و هم‌چنین خواص BC را تغییر دهد (Xu et al., 2013).

BC‌ها به روش‌های مختلف تهیه می‌شوند و خواص جالب زیادی از جمله هزینه پایین، ساختار تخلخل بالا و ظرفیت جذب بالا برای حذف آلاینده‌های آلی و معدنی از محلول‌های آبی دارند (Ahmad et al., 2014). هم‌چنین به‌عنوان جاذب غالب برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها می‌توانند درجه حذف بالای ۱۰۰٪ را داشته باشند (Yao et al., 2012; Xie et al., 2014). جدول ۶ میزان حذف بالای ۱۰۰٪ برای حذف آنتی‌بیوتیک‌های فلورفنیکول^{۳۵}، سفتیوفور^{۳۶} با جاذب BC را نشان می‌دهد (Mitchell et al., 2015). Teixidó et al. (2011) مقدار 10^6 kg/L را برای حذف سولفامتازین با جاذب BC گزارش دادند. در حالی که (Liu et al. 2012) حداکثر ظرفیت جذب $58/8$ mg/g برای جذب تتراسایکلین با جاذب زیست‌توده را مشاهده کردند.

جدول ۶- خلاصه‌ای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها توسط ضایعات کشاورزی در تصفیه آب‌های آلوده

منابع	حذف (%)	شرایط عملیاتی	غلظت آلاینده (mg/L)	آنتی‌بیوتیک
Mitchell et al. (2015)	۱۰۰	۰/۴ g BC, ۲۲ °C, زمان ۲۴h	۵۰	آمگنیکول/ فلورفنیکول
Mitchell et al. (2015)	۹۸-۱۰۰	۰/۴ g BC, ۲۲°C, زمان ۲۴h	۵۰	سفٹیوفور
Zheng et al. (2013)	۹۸-۱۰۰	۲۵ rpm, زمان 72h, pH 5	۱۲/۵	سولفامتوکسازول
Yao et al. (2012)	۹۸-۱۰۰	۰/۱ g BC, ۲۲ ± ۰/۵ °C	۱۰	سولفامتوکسازول
Teixidó et al. (2011)	۹۸-۱۰۰	pH ۵/۸, زمان ۴h, ۲۰ ± ۰/۲ °C	۰/۰۰۱-۰/۱	سولفامتازین
Xie et al. (2014)	۹۸-۱۰۰	۱۰-۱۵ mg BC, pH ۶	۵۰	سولفامتوکسازول
Xie et al. (2014)	۹۸-۱۰۰	۱۰-۱۵ mg BC, pH ۶	۵۰	سولفاپریدین
Liu et al. (2012)	۹۸-۱۰۰	۰/۱ g BC, ۳۰°C	۵۰-۱۰۰۰	تتراسایکلین

یافتن روشی کم‌هزینه و پربازده برای حذف این آلاینده‌ها از محیط‌های آبی هستند. با توجه به این‌که روش‌های تجزیه زیستی، فوتوکاتالیز، اوزون‌زنی، فرایند فنتون، اکسیداسیون پیشرفته، رسوب شیمیایی، اسمز معکوس در زمینه تصفیه محیط‌های آبی مطرح هستند، باید به این نکته توجه کرد که این روش‌ها از نظر

۶- بحث و نتیجه‌گیری

آلاینده‌های دارویی به علت مصرف بیش از اندازه انواع آنتی‌بیوتیک‌ها، به سرعت در حال اضافه شدن به محیط‌زیست بوده و سلامت جامعه را تهدید می‌کنند. محققان با تلاش زیاد در پی

- 12- β Lactams
- 13- Activated Carbon
- 14- Amoxicillin
- 15- Cephalexin
- 16- Cephalosporin
- 17- Penicillin
- 18- Tetracycline
- 19- Sulfamethoxazole
- 20- Natural-Organic-Matter
- 21- Lightweight Expanded Clay Aggregate
- 22- Erythromycin
- 23- Carbamazepine
- 24- Levofloxacin
- 25- Aspirin
- 26- Acetaminophen
- 27- Caffeine
- 28- Aromatic
- 29- Aliphatic
- 30- Cephalosporin
- 31- Clay-Polymer Nanocomposite
- 32- Atrazine
- 33- United States Environmental Protection Agency
- 34- Biochars
- 35- Florfenicol
- 36- Ceftiofur

۸- مراجع

- Adams, C., Wang, Y., Loftin, K., and Meyer, M., (2002), "Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes", *Journal of Environmental Engineering*, 128, 253-260.
- Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S.S., and Ok, Y.S., (2014), "Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review", *Chemosphere*, 99, 19-33.
- Ahmedna, M., Marshall, W., and Rao, R., (2000), "Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties", *Bioresource Technology*, 71, 113-123.
- Akhtar, J., Amin, N.S., and Aris, A., (2011), "Combined adsorption and catalytic ozonation for removal of sulfamethoxazole using Fe_2O_3/CeO_2 loaded activated carbon", *Chemical Engineering Journal*, 170, 136-144.
- Aksu, Z., and Tunç, Ö., (2005), "Application of biosorption for penicillin G removal: Comparison with activated carbon", *Process Biochemistry*, 40, 831-847.
- Al-Khateeb, L.A., Almotiry, S., and Salam, M.A., (2014), "Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets", *Chemical Engineering Journal*, 248, 191-199.
- Ali, I., and Gupta, V., (2006), "Advances in water treatment by adsorption technology", *Nature Protocols*, 1, 26-61.
- Alidadi, H., Dolatabadi, M., Mehrabpour, M., and Dehghan, A., (2017), "The efficacy of ciprofloxacin removal by Chitosan/Zelite composite from aqueous solution: Response surface methodology, kinetic and

عملیاتی دشوار و پرهزینه هستند. تکنیک‌های فیزیکی بهترین گزینه برای حل این قضیه است که در میان آن‌ها جذب سطحی به‌علت مؤثر بودن آن، سادگی از نظر عملیاتی، نداشتن اثر سمیت و نهایتاً به‌علت ارزان بودن یکی از کارآمدترین آن‌ها است. البته روش جذب سطحی، در صورتی که ماده جاذب گران‌قیمت باشد روش پرهزینه‌ای است. مرور تحقیقات نشان می‌دهد عملکرد فرآیند جذب سطحی، تحت تأثیر مشخصات و ویژگی‌های جاذب بوده و هزینه و بازده عملیات دو فاکتور مهم فرآیند جذب محسوب می‌شود و بازده فرآیند جذب، تحت تأثیر نوع جاذب و ترکیب جریان محیط‌های آبی است.

با بررسی جاذب‌ها نتایج نشان داد کربن فعال در حذف آنتی‌بیوتیک‌هایی از جمله آموکسی سیلین، دیمتریدازول، سولفامتوکسین، سفالکسین، پنی‌سیلین و غیره در شرایط عملیاتی مشخص مورد استفاده قرار گرفته و متوسط راندمان حذف (۷۴-۱۰۰٪) گزارش شد. همچنین جاذب رس در حذف آموکسی سیلین و سیپروفلوکسازین متوسط راندمان حذف (۸۷-۹۹٪) و ضایعات کشاورزی در حذف سولفامتازین، تتراسایکلین و سفیتیفور راندمان حذف تقریباً ۱۰۰٪ استنتاج شد. همچنین تحقیقات مربوط به مکانیسم جذب سطحی نشان می‌دهد هرچقدر اندرکنش بین گروه‌های عاملی جاذب و آنتی‌بیوتیک قوی‌تر باشد جذب بهتر صورت گرفته ولی احیا کردن جاذب مشکل خواهد بود. در صورت وجود پیوندهای هیدروژنی جذب سطحی شیمیایی بر جذب سطحی فیزیکی غالب شده و طبیعتاً احیا کردن جاذب سخت‌تر خواهد بود. در ملاحظات اقتصادی، در طراحی سیستم‌های جداسازی به‌روش جذب سطحی باید توازن بین راندمان حذف و هزینه احیای جاذب برقرار باشد. به‌عبارتی دیگر، در صورت گران‌قیمت بودن جاذب، راندمان حذف بالا لزوماً نقطه قوت جذب نبوده، زیرا احیا کردن آن نیز باید مقرون به‌صرفه باشد. این نتایج نشان می‌دهد ضایعات کشاورزی به‌علت ارزان بودن نیاز به احیا ندارند. از طرفی در دسترس بودن و راندمان حذف بالای آن محققین را متمایل به استفاده از این نوع جاذب‌ها در مطالعات سال‌های اخیر کرده است.

۷- پی‌نوشت‌ها

- 1- Biodegradation
- 2- Photocatalysis
- 3- Pressure Swing Adsorption
- 4- Temperature Swing Adsorption
- 5- Adsorption
- 6- Chloramphenicols
- 7- Macclides
- 8- Sulfonamides
- 9- Tetracyclines
- 10- Flouroquinolones
- 11- Imidazoles

- Foo, K., and Hameed, B., (2012), "Coconut husk derived activated carbon via microwave induced activation: Effects of activation agents, preparation parameters and adsorption performance", *Chemical Engineering Journal*, 184, 57-65.
- Geim, A., (2012), "Graphene prehistory", *Physica Scripta*, 2012, 1-4.
- Geim, A.K., and Novoselov, K.S., (2007), "The rise of graphene", *Nature Materials*, 6, 183.
- Genç, N., and Dogan, E.C., (2015), "Adsorption kinetics of the antibiotic ciprofloxacin on bentonite, activated carbon, zeolite, and pumice", *Desalination and Water Treatment*, 53, 785-793.
- Genç, N., Dogan, E.C., and Yurtsever, M., (2013), "Bentonite for ciprofloxacin removal from aqueous solution", *Water Science and Technology*, 68, 848-855.
- Grover, D., Zhou, J., Frickers, P., and Readman, J., (2011), "Improved removal of estrogenic and pharmaceutical compounds in sewage effluent by full scale granular activated carbon: Impact on receiving river water", *Journal of Hazardous Materials*, 185, 1005-1011.
- Halling-Sørensen, B., Nielsen, S.N., Lanzky, P., Ingerslev, F., Lützhøft, H.H., and Jørgensen, S., (1998), "Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment, A review", *Chemosphere*, 36, 357-393.
- Han, R., Ding, D., Xu, Y., Zou, W., Wang, Y., Li, Y., and Zou, L., (2008), "Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode", *Bioresource Technology*, 99, 2938-2946.
- Hassani, G., Babaei, A., Takdastan, A., Shirmardi, M., Yousefian, F., and Mohammadi, M., (2016), "Occurrence and fate of 17 β -estradiol in water resources and wastewater in Ahvaz, Iran", *Global Nest Journal*, 18, 855-866.
- Heydari, M., and Hajar, S., (2011), "Inhibition effect of antibiotics ciprofloxacin and ofloxacin and hormone estradiol 17 valerat on the methanogenic activity of anaerobic biomass", *Iranian Journal of Health and Environment*, 4, 189-200.
- Ho, Y., and McKay, G., (1999), "Batch lead (II) removal from aqueous solution by peat: equilibrium and kinetics", *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 77, 165-173.
- Huang, L., Sun, Y., Wang, W., Yue, Q., and Yang, T., (2011), "Comparative study on characterization of activated carbons prepared by microwave and conventional heating methods and application in removal of oxytetracycline (OTC)", *Chemical Engineering Journal*, 171, 1446-1453.
- Jung, C., Park, J., Lim, K. H., Park, S., Heo, J., Her, N., Oh, J., Yun, S., and Yoon, Y., (2013), "Adsorption of selected endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals on activated biochars", *Journal of Hazardous Materials*, 263, 702-710.
- Kakavandi, B., Takdastan, A., Jaafarzadeh, N., Azizi, M., Mirzaei, A., and Azari, A., (2016), "Application of Fe₃O₄@ C catalyzing heterogeneous UV-Fenton system for tetracycline removal with a focus on isotherm studies", *Journal of Health in the Field*, 5, 1-12.
- Ania, C., Parra, J., Menendez, J., and Pis, J., (2007), "Microwave-assisted regeneration of activated carbons loaded with pharmaceuticals", *Water Research*, 41, 3299-3306.
- Ania, C.O., Pelayo, J.G., and Bandosz, T.J., (2011), "Reactive adsorption of penicillin on activated carbons", *Adsorption*, 17, 421-429.
- Bajpai, S.K., Bajpai, M., and Rai, N., (2012), "Sorbptive removal of ciprofloxacin hydrochloride from simulated wastewater using sawdust: Kinetic study and effect of pH", *Water SA*, 38, 673-682.
- Bathen, D., (2003), "Physical waves in adsorption technology, An overview", *Separation and Purification Technology*, 33, 163-177.
- Britton, S.L., (2007), "Supported phosphate and carbonate salts for heterogeneous catalysis of triglycerides to fatty acid methyl esters", Ph.D. Thesis, The University of Wisconsin, Madison.
- Bui, T.X., and Choi, H., (2009), "Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15", *Journal of Hazardous Materials*, 168, 602-608.
- Bui, T.X., and Choi, H., (2010), "Influence of ionic strength, anions, cations, and natural organic matter on the adsorption of pharmaceuticals to silica", *Chemosphere*, 80, 681-686.
- Chaubal, M.V., Payne, G.F., Reynolds, C.H., and Albright, R.L., (1995), "Equilibria for the adsorption of antibiotics onto neutral polymeric sorbents: Experimental and modeling studies", *Biotechnology and Bioengineering*, 47, 215-226.
- Dąbrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z., and Barczak, M., (2005), "Adsorption of phenolic compounds by activated carbon, A critical review", *Chemosphere*, 58, 1049-1070.
- Demirbas, A., (2009), "Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review", *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1-9.
- Dordio, A., Miranda, S., Ramalho, J.P., and Carvalho, A.P., (2017), "Mechanisms of removal of three widespread pharmaceuticals by two clay materials", *Journal of Hazardous Materials*, 323, 575-583.
- El-Sheikh, A.H., Newman, A.P., Al-Daffaee, H., Phull, S., Cresswell, N., and York, S., (2004), "Deposition of anatase on the surface of activated carbon", *Surface and Coatings Technology*, 187, 284-292.
- Elmolla, E.S., and Chaudhuri, M., (2012), "The feasibility of using combined Fenton-SBR for antibiotic wastewater treatment", *Desalination*, 285, 14-21.
- Esplugas, S., Bila, D.M., Krause, L.G.T., and Dezotti, M., (2007), "Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents", *Journal of Hazardous Materials*, 149, 631-642.
- Fahelbom, K.M., (2008), "Analysis of certain tetracyclines and oxytetracyclines through charge transfer complexation", *American Journal of Pharmacology and Toxicology*, 3, 212-218.

- M., and Medellín-Castillo, N., (2010), "Kinetic study of the adsorption of nitroimidazole antibiotics on activated carbons in aqueous phase", *Journal of Colloid and Interface Science*, 345, 481-490.
- Mitchell, S.M., Subbiah, M., Ullman, J.L., Frear, C., and Call, D.R., (2015), "Evaluation of 27 different biochars for potential sequestration of antibiotic residues in food animal production environments", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 162-169.
- Motsi, T., Rowson, N., and Simmons, M., (2009), "Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite", *International Journal of Mineral Processing*, 92, 42-48.
- Moussavi, G., Alahabadi, A., Yaghmaeian, K., and Eskandari, M., (2013), "Preparation, characterization and adsorption potential of the NH₄Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water", *Chemical Engineering Journal*, 217, 119-128.
- Pan, B., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., Zhang, Q., and Zheng, S., (2009), "Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters", *Chemical Engineering Journal*, 151, 19-29.
- Pocostales, P., Álvarez, P., and Beltrán, F., (2011), "Catalytic ozonation promoted by alumina-based catalysts for the removal of some pharmaceutical compounds from water", *Chemical Engineering Journal*, 168, 1289-1295.
- Poulopoulos, S.G., and Inglezakis, V.J., (2006), *Adsorption, ion exchange and catalysis: Design of operations and environmental applications*, Elsevier, 1, 264.
- Pouretedal, H., and Sadegh, N., (2014), "Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood", *Journal of Water Process Engineering*, 1, 64-73.
- Putra, E. K., Pranowo, R., Sunarso, J., Indraswati, N., and Ismadji, S., (2009), "Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics", *Water Research*, 43, 2419-2430.
- Qiang, Z., and Adams, C. (2004), "Potentiometric determination of acid dissociation constants (pKa) for human and veterinary antibiotics", *Water Research*, 38, 2874-2890.
- Ramos, A.M.A., Otero, M., and Rodrigues, A.E., (2004), "Recovery of Vitamin B12 and cephalosporin-C from aqueous solutions by adsorption on non-ionic polymeric adsorbents", *Separation and Purification Technology*, 38, 85-98.
- Rivas, F., Gimeno, O., and Borallho, T., (2012), "Aqueous pharmaceutical compounds removal by potassium monopersulfate. Uncatalyzed and catalyzed semicontinuous experiments", *Chemical Engineering journal*, 192, 326-333.
- Rivera-Utrilla, J., Prados-Joya, G., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M., and Bautista-Toledo, I., (2009), "Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon", *Journal of Hazardous Materials*, 170, 298-314.
- Kim, S., Shon, H., and Ngo, H., (2010), "Adsorption characteristics of antibiotics trimethoprim on powdered and granular activated carbon", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16, 344-349.
- Kümmerer, K., (2009), "Antibiotics in the aquatic environment, A review, part I", *Chemosphere*, 75, 417-434.
- Kümmerer, K., and Henninger, A., (2003), "Promoting resistance by the emission of antibiotics from hospitals and households into effluent", *Clinical Microbiology and Infection*, 9, 1203-1214.
- Kyzas, G.Z., Koltzakidou, A., Nanaki, S.G., Bikiaris, D.N., and Lambropoulou, D.A., (2015), "Removal of beta-blockers from aqueous media by adsorption onto graphene oxide", *Science of the Total Environment*, 537, 411-420.
- Kyzas, G.Z., Kostoglou, M., Lazaridis, N.K., Lambropoulou, D.A., and Bikiaris, D.N., (2013), "Environmental friendly technology for the removal of pharmaceutical contaminants from wastewaters using modified chitosan adsorbents", *Chemical Engineering Journal*, 222, 248-258.
- Lee, J.W., Park, H.C., and Moon, H., (1997), "Adsorption and desorption of cephalosporin C on nonionic polymeric sorbents", *Separation and Purification Technology*, 12, 1-11.
- Liu, P., Liu, W.-J., Jiang, H., Chen, J.-J., Li, W.-W., and Yu, H.-Q., (2012), "Modification of bio-char derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution", *Bioresource Technology*, 121, 235-240.
- Liu, Y., Lu, X., Wu, F., and Deng, N., (2011), "Adsorption and photooxidation of pharmaceuticals and personal care products on clay minerals", *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 104, 61-73.
- Malik, P.K., (2003), "Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: A case study of Acid Yellow 36", *Dyes and Pigments*, 56, 239-249.
- Martins, A. C., Pezoti, O., Cazetta, A.L., Bedin, K.C., Yamazaki, D.A., Bandoch, G.F., Asefa, T., Visentainer, J.V., and Almeida, V.C., (2015), "Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: kinetic and equilibrium studies", *Chemical Engineering Journal*, 260, 291-299.
- Martucci, A., Pasti, L., Marchetti, N., Cavazzini, A., Dondi, F., and Alberti, A., (2012), "Adsorption of pharmaceuticals from aqueous solutions on synthetic zeolites", *Microporous and Mesoporous Materials*, 148, 174-183.
- Mcardell, C. S., Molnar, E., Suter, M. J.-F., and Giger, W., (2003), "Occurrence and fate of macrolide antibiotics in wastewater treatment plants and in the Glatt Valley Watershed, Switzerland", *Environmental Science and Technology*, 37, 5479-5486.
- Méndez-Díaz, J., Prados-Joya, G., Rivera-Utrilla, J., Leyva-Ramos, R., Sánchez-Polo, M., Ferro-García,

- Worch, E., (2012), *Adsorption technology in water treatment: Fundamentals, processes, and modeling*, Walter de Gruyter.
- Xie, M., Chen, W., Xu, Z., Zheng, S., and Zhu, D., (2014), "Adsorption of sulfonamides to demineralized pine wood biochars prepared under different thermochemical conditions", *Environmental Pollution*, 186, 187-194.
- Xu, X., Cao, X., and Zhao, L., (2013), "Comparison of rice husk-and dairy manure-derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: Role of mineral components in biochars", *Chemosphere*, 92, 955-961.
- Xu, Z., Zhang, Q., and Fang, H.H. (2003), "Applications of porous resin sorbents in industrial wastewater treatment and resource recovery", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 33, 363-389.
- Yan, C., Yang, Y., Zhou, J., Liu, M., Nie, M., Shi, H., and Gu, L., (2013), "Antibiotics in the surface water of the Yangtze Estuary: occurrence, distribution and risk assessment", *Environmental Pollution*, 175, 22-29.
- Yang, J.-F., Ying, G.-G., Zhao, J.-L., Tao, R., Su, H.-C., and Liu, Y.-S., (2011), "Spatial and seasonal distribution of selected antibiotics in surface waters of the Pearl Rivers, China", *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 46, 272-280.
- Yao, Y., Gao, B., Chen, H., Jiang, L., Inyang, M., Zimmerman, A.R., Cao, X., Yang, L., Xue, Y., and Li, H., (2012), "Adsorption of sulfamethoxazole on biochar and its impact on reclaimed water irrigation", *Journal of Hazardous Materials*, 209, 408-413.
- Yu, Z., Peldszus, S., Anderson, W.B., and Huck, P.M., (2005), "Adsorption of selected pharmaceuticals and endocrine disrupting substances by GAC at low concentration levels", *Proceedings of AWWA Water Quality and Technology Conference*, 1-16.
- Zadaka, D., Nir, S., Radian, A., and Mishael, Y.G., (2009), "Atrazine removal from water by polycation-clay composites: Effect of dissolved organic matter and comparison to activated carbon", *Water Research*, 43, 677-683.
- Zheng, H., Wang, Z., Zhao, J., Herbert, S., and Xing, B., (2013), "Sorption of antibiotic sulfamethoxazole varies with biochars produced at different temperatures", *Environmental Pollution*, 181, 60-67.
- Zhu, J., Wang, T., Zhu, R., Ge, F., Wei, J., Yuan, P., and He, H., (2011), "Novel polymer/surfactant modified montmorillonite hybrids and the implications for the treatment of hydrophobic organic compounds in wastewaters", *Applied Clay Science*, 51, 317-322.
- 305.
- Robberson, K., Waghe, A., Sabatini, D., and Butler, E., (2006), "Adsorption of the quinolone antibiotic nalidixic acid onto anion-exchange and neutral polymers", *Chemosphere*, 63, 934-941.
- Roosta, M., Ghaedi, M., Daneshfar, A., Sahraei, R., and Asghari, A., (2014a), "Optimization of the ultrasonic assisted removal of methylene blue by gold nanoparticles loaded on activated carbon using experimental design methodology", *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 242-252.
- Roosta, M., Ghaedi, M., Shokri, N., Daneshfar, A., Sahraei, R., and Asghari, A., (2014b), "Optimization of the combined ultrasonic assisted/adsorption method for the removal of malachite green by gold nanoparticles loaded on activated carbon: experimental design", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118, 55-65.
- Sarker, S.D., Latif, Z., and Gray, A.I., (2005), *Natural products isolation*, Springer Science & Business Media.
- Scordino, M., Di Mauro, A., Passerini, A. & Maccarone, E. (2003), "Adsorption of flavonoids on resins: Hesperidin", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 6998-7004.
- Stackelberg, P.E., Gibs, J., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., and Lippincott, R.L., (2007), "Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds", *Science of the Total Environment*, 377, 255-272.
- Stumm-Zollinger, E., and Fair, G.M., (1965), "Biodegradation of steroid hormones", *Journal of Water Pollution Control Federation*, 37, 1506-1510.
- Takdastan, A., Mahvi, A.H., Lima, E.C., Shirmardi, M., Babaei, A.A., Goudarzi, G., Neisi, A., Heidari Farsani, M., and Vosoughi, M., (2016), "Preparation, characterization, and application of activated carbon from low-cost material for the adsorption of tetracycline antibiotic from aqueous solutions", *Water Science and Technology*, 74, 2349-2363.
- Teixidó, M., Pignatello, J.J., Beltrán, J.L., Granados, M., and Peccia, J., (2011), "Speciation of the ionizable antibiotic sulfamethazine on black carbon (biochar)", *Environmental Science and Technology*, 45, 10020-10027.
- Thiele-Bruhn, S., (2003), "Pharmaceutical antibiotic compounds in soils, A review", *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 166, 145-167.
- Thomas, W.J., and Crittenden, B.D., (1998), *Adsorption technology and design*, Butterworth-Heinemann.
- Torres-Pérez, J., Gérente, C., and Andrès, Y., (2012), "Sustainable activated carbons from agricultural residues dedicated to antibiotic removal by adsorption", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20, 524-529.
- Wang, S., Ng, C.W., Wang, W., Li, Q, and Hao, Z., (2012), "Synergistic and competitive adsorption of organic dyes on multiwalled carbon nanotubes", *Chemical Engineering Journal*, 197, 34-40.