

## حذف آنتی بیوتیک از محلول های آبی توسط جاذب مبتنی بر گرافیت عامل دار شده با مایع یونی و بهینه سازی با استفاده از روش سطح پاسخ

زهرآغلامی\*<sup>۱</sup>، محمدحسین احمدی ازغندی<sup>۲</sup>، مینا حسینی سبزواری<sup>۳</sup>، فریدون خضعلی<sup>۴</sup>

۱. دانشجوی دکتری شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد امیدیه، ایران

۲. استادیار شیمی تجزیه، دانشکده نفت و گاز گچساران، دانشگاه یاسوج، ایران

۳. استادیار شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد امیدیه، ایران

۴. استادیار شیمی فیزیک، دانشگاه آزاد امیدیه، ایران

### چکیده

**زمینه و هدف:** آلاینده های آنتی بیوتیکی مشاهده شده در آب ها در سال های اخیر به یک نگرانی قابل ملاحظه تبدیل شده است. در این مطالعه، نانوجاذب مهندسی شده جدید برای حذف آنتی بیوتیک فلوروکینولونی از آب توسعه داده شد.

**روش ها:** نانوجاذب (IL@GCN@IL) با تثبیت یک مایع یونی دو کاتیونی بر روی بستری از گرافیت کربن نیتريد (GCN) تهیه شد. عملکرد این نانوجاذب تحت پارامترهای مختلفی مانند دوز جاذب، غلظت آنتی بیوتیک، زمان و دما مورد ارزیابی قرار گرفت. شبکه عصبی رگرسیون تعمیم یافته (GRNN) و روش سطح پاسخ (RSM) برای مدل سازی حذف استفاده شد.

**نتایج:** این نانوجاذب عملکرد جذب خوبی نشان داد، بطوریکه درصد حذف سیپروفلوکساسین (CPF) ۹۶/۲۳٪ بدست آمد. فرآیند جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و همدمای فرندلیچ پیروی می کرد که نشان دهنده یک فرآیند جذب شیمیایی ناهمگن است.

**نتیجه گیری:** این نانوجاذب قابلیت استفاده مجدد خوبی از خود نشان داد و می تواند کاندید ایده آل و امیدوارکننده ای برای حذف آلاینده های آنتی بیوتیک از محلول های آبی باشد. به طور کلی، این مطالعه، پتانسیل نانوجاذب های مهندسی شده، را به عنوان جاذب های موثر برای حذف آلاینده های آنتی بیوتیکی از آب برجسته می کند که می تواند پیامدهای قابل توجهی برای تصفیه آب و حفاظت از محیط زیست داشته باشد.

### کلید واژه ها:

آنتی بیوتیک، گرافیت  
کربن نیتريد، مایعات  
یونی، شبکه عصبی  
رگرسیون تعمیم یافته

تمامی حقوق نشر  
برای دانشگاه علوم  
پزشکی تربت حیدریه  
محفوظ است.

## مقدمه

این حال، جداسازی گرافیت کربن نیتريد / آلاینده پس از مرحله جذب به دلیل استحکام پایین، تجمع برگشتناپذیر و مشکل آن برای بازیابی از فاز مایع به راحتی حاصل نمی شود.

مایعات یونی ویژگی های فیزیکی و شیمیایی قابل توجه ای داشته و همچنین می توانند با مواد مختلف ترکیب شده و از طریق تغییرات سطح، خواص و ویژگی های برتری را ایجاد کنند. در این مطالعه نشان داده شده است که نانوجاذب های IL-GCN نه تنها به طور قابل توجهی عملکرد جذب را افزایش می دهند بلکه جدایی گرافیت کربن نیتريد / آلاینده را هم از فاز مایع به طرز چشمگیری افزایش می دهند. در این کار RSM-CCD و GRNN-CCD برای مدل سازی، بهینه سازی و پیش بینی فرآیند جذب استفاده شدند. ویژگی های ساختاری نانوجاذب IL@GCN@IL سنتز شده به عنوان جاذب کارآمد جدید توسط XRD، EDS، TGA، SEM، پتانسیل زتا و pH نقطه صفر تجزیه و تحلیل شد. در این مطالعه عملکرد کارایی مدل های معرفی شده با استفاده از میانگین مطلق انحراف نسبی (AARD%)، میانگین خطای مطلق (MAE)، میانگین مربع خطا (MSE)، ریشه میانگین مربع خطا (RMSE) و ضریب تعیین ( $R^2$ ) تعیین شد. علاوه بر این، سینتیک، ایزوترم و همچنین، قابلیت بازیافت IL@GCN@IL و مکانیسم تعاملات مورد بررسی قرار گرفت.

## روش ها

## مواد شیمیایی مورد نیاز

ملامین، سیپروفلوکساسین، کولین کلراید، پلی اتین ایمین و کروسولفونیک اسید، و سایر ترکیبات (یعنی حلال ها و نمک ها) از شرکت Merck (آلمان) تهیه شده است.

## تجهیزات آزمایشگاهی مورد نیاز

pH محلول های آبی با NaOH یا HCl (۰/۱ نرمال) تنظیم و توسط pH متر (Orion 5-star, Thermo. Scientific) اندازه گیری گردید. غلظت CPF با استفاده از اسپکتروفتومتر دو پرتو UV-

امروزه استفاده بی رویه از آنتی بیوتیک ها و به دنبال آن ورود این ترکیبات به محیط زیست، باعث افزایش نگرانی های وسیع در سطح جهانی شده است. سالیانه بیش از دویست هزار تن آنتی بیوتیک در سرتا سر جهان تولید و مورد استفاده قرار می گیرد (۱). معمولاً این ترکیبات پس از استفاده یا بعد از هضم و متابولیسم ناقص در بدن، قسمت های باقیمانده آنها، از طریق ادرار و مدفوع به محیط زیست وارد می شوند (۲، ۳). این مواد همچنین از طریق فاضلاب صنایع داروسازی، زباله های بیمارستان ها یا دفع نادرست در منازل وارد محیط می شوند. در سال های اخیر، علی رغم میزان ورود پایین این ترکیبات به محیط های آبی، اما به دلیل راهیابی مستمر آن ها و به دلیل اثر جمعی می توانند خطر بالقوه ای برای اکوسیستم های آبی و میکروارگانیسم های موجود در آن تلقی گردند (۴). از میان انواع مختلف آنتی بیوتیک ها، فلوروکینولون ها بزرگترین گروه شایع آنتی بیوتیک ها از نظر تولید و مصرف در سراسر جهان هستند که امروزه به طور بی رویه و مکرر برای درمان انواع بیماری های عفونی مورد استفاده قرار می گیرند (۵). سیپروفلوکساسین که جز دسته آنتی بیوتیک های فلوروکینولونی محسوب می شود برای درمان تعدادی از عفونت های باکتریایی اسفاده می شود. وجود این آنتی بیوتیک ها در محیط و از جمله محیط آبی می تواند باعث بروز واکنش های مختلف از آلرژی های ساده گرفته تا در برخی موارد سمیت شود؛ (۶). فرایندهای متعارف تصفیه آب و فاضلاب قادر به تجزیه و حذف این ترکیبات نیستند. از این رو تاکنون روش های مختلفی همچون فوتوکاتالیست (۷)، اوزون (۸)، انعقاد الکتریکی (۹) و جذب سطحی برای حذف این ترکیبات دارویی استفاده گردیده است. از بین این روش ها، جذب به دلیل کارایی بالا، انعطاف پذیری در عملکرد و مقرون به صرفه بودن برای حذف آلاینده ها، بسیار مورد توجه فرار گرفته است. جاذب های مبتنی بر کربن (گرافیت کربن نیتريد)، به دلیل وجود گروه های عاملی فراوان، سطح وسیع و کارایی بالا به طور گسترده برای حذف آنتی بیوتیک ها از آب های سطحی استفاده شده اند (۱۰). با

**سنتر  $PEISO_3@GCN@SO_3CH$** 

ابتدا یک گرم پلی اتیلن ایمین را در اسیداستیک ۲ درصد حل و سپس ۲ گرم از  $GCN@SO_3CH$  را در ۳۰ میلی لیتر آب وارد و به کمک آلتراسونیک همگن گردید، سپس مخلوط را آرام آرام به پلیمر که در مرحله قبل آماده شده، اضافه و به مدت ۲ ساعت دردمای ۶۰ درجه سانتیگراد به شدت همزده شد. در انتها نانوجاذب به دست آمده را صاف کرده و با آب دیونیزه شستشو داده شد و دردمای ۵۰ درجه خشک گردید.

**بحث**

روش طراحی آزمایشی با استفاده از نرم افزار Design Expert 10 انجام شد. به منظور یافتن راندمان جذب ( $R\%$ ) و ظرفیت جذب ( $q$ ) پارامترهایی بالقوه موثر مانند غلظت اولیه سیپروفلوکساسین، دما، دوز جاذب و زمان فراصوت مورد مطالعه قرار گرفت. میزان هر عامل و ماتریس طراحی آزمایش با نتایج مرتبط در جدول (۱) ارائه شده است. بر اساس نتایج به دست آمده، مدل مناسب انتخاب شد. آنالیز داده ها، عدم برازش،  $P$ -value و  $F$ -value با استفاده از آزمون ANOVA تعیین و در جدول (۲) فهرست شده است. بر اساس مقادیر  $P$  ( $p < 0.05$ )، می توان گفت که تمام عوامل، یعنی غلظت اولیه، دما، دوز جاذب و زمان فراصوت تأثیر قابل توجهی بر روند جذب دارند. از آنجایی که مقدار عدم تناسب بیش از ۰/۰۵ است ( $p > 0.0524$ )، مدل به این صورت مناسب است. معادله چند جمله ای که رابطه بین پاسخ و عامل موثر را نشان می دهد به شرح زیر است:

$$+72/07 = -1/66A + 1/19B + 1/01C + 2/97D + 0/4294AB - 0/4984AC - 0/0626AD - 1/32BC + 1/32BD - 1/08CD + 0/0774A^2 - 7/00B^2 + 0/1473C^2 + 0/3902D^2$$

**خصوصیت سنجی**

در این بخش تهیه و خصوصیت سنجی نانوجاذب  $IL@g-CN@IL$  ارزان و زیست تخریب پذیر توضیح داده شده است. روش سنتز مورد استفاده برای تهیه بستر و مایع یونی بسیار ساده و سبز بود. مواد اولیه (ملامین، کولین کلراید، پلی اتیلن ایمین و

VIS (مدل LI-2800 UV-VIS) و منحنی کالیبراسیون رسمی تعیین شد.

برای رسیدن به یک پراکندگی مناسب جاذب در محلول به منظور تسهیل جذب و واجذب از حمام آلتراسونیک (مدل PARSONIC2600s) استفاده گردید. برای ارزیابی مورفولوژی و فازهای بلوری، نانوجاذب های سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱</sup> (S-4800, Hitachi) و پراش اشعه ایکس<sup>۲</sup> (STADIP, STOE, Germany) استفاده گردید. از تکنیک گرما وزن سنجی (TGA, LINSEIS, L81A1750, Germany) برای تعیین میزان گرافیت، پلی اتیلن ایمین و کولین در نانوجاذب استفاده شد.

**سنتر گرافیت کربن نیتريد**

برای تهیه گرافیت کربن نیتريد طبق مقالات قبلی نویسندهگان به روش زیر عمل می کنیم (۱):

گرافیت کربن نیتريد (GCN) از پودر ملامین از طریق فرایند پلیمریزاسیون تراکمی حرارتی به روش زیر سنتز شد. ابتدا ۵ گرم ملامین در یک بوتلهی سرمایی درب دار وارد شد. فرآیند تراکمی حرارتی به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد (با سرعت گرمادهی ۲/۵ درجه سانتی گراد بر دقیقه) تحت اتمسفر بی اثر نیتروژن در کورهی انجام شد. بعد از سرد شدن پودر زرد روشن GCN جمع آوری شد.

**سنتر  $GCN@SO_3CH$** 

سولفون دار کردن گرافیت کربن نیتريد بر طبق مقالاتی قبلی انجام شد (۱). سپس ۱ گرم از گرافیت کربن نیتريد سولفون دار شد را برداشته و به ۵۰ میلی لیتر اتانول که دارای ۱ گرم کولین کلراید است اضافه گردید و با کمک دستگاه آلتراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه همگن و سپس ۵ میلی لیتر تری اتیل آمین به آن اضافه به مدت ۲۰ ساعت توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. در انتها جامد به دست آمده ( $GCN@SO_3CH$ ) سانترفیوژ شده، و چندین بار با آب شستشو داده شد و دردمای ۵۵ درجه سانتی گراد در آون خشک گردید.

S در IL@G-CN@IL NC را نشان می دهد. Mapping عناصر گوگرد و نیتروژن نشان دهنده وجود گروه سولفونیک و ترکیب کولین و پلی اتیلن ایمین می باشد.

برای بررسی پایداری حرارتی و اثبات اصلاح گرافیت توسط کولین و پلی اتیلن ایمین، آنالیز وزن سنجی حرارتی از دمای اتاق تا ۶۰۰ درجه سانتی گراد تحت شرایط اتمسفر هوا با سرعت گرمادهی ۱۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه انجام، و نتایج در شکل ۱ (الف) نشان داده شده است. اولین مرحله کاهش جرم (از دمای اتاق تا ۱۲۰ درجه سانتی گراد) به دلیل حذف آب سطحی می باشد. در همین حال، دو مرحله کاهش وزن در محدوده ۴۰۰-۱۵۰ گراد مشاهده می شود، که نشان می دهد که به دلیل تخریب گروه های کولین و پلی اتیلن ایمین عمدتاً رخ داده است، این کاهش وزن برابر با ۲۳ درصد وزن کل جاذب است. اما مهم ترین مرحله کاهش وزن (مرحله ی چهارم) بین ۴۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی گراد مشاهده می شود که مربوط به تخریب گرافیت کربن نیتريد می باشد میزان کاهش وزن حدود ۴۸ درصد در این مرحله می باشد.

به منظور تعیین مورفولوژی گرافیت و نانوساختارهای سنتز شده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (شکل ۱ (الف-م)) استفاده گردید. g-CN یک مورفولوژی ورقه مانند که در لبه های خود جمع و چروک شده است را نشان می دهد. همچنین، همان طور که از شکل ۱ (ب) مشاهده می شود، گرافیت یک ساختار ورقه مانند چند لایه را نشان می دهد اما مورفولوژی آن تا حدود زیادی با مورفولوژی نانوجاذب های منتج شده از آن متفاوت بود. این تمایز به علت اتصال کولین و PEI روی سطح نانوصفحات گرافیتی می باشد. کولین به صورت لکه های سفید تیره روی نانوجاذب g-CN@SO<sub>3</sub>H@CH مشاهده می شود شکل ۱ (ج-د). علاوه بر این، همانطور که از شکل ۱ (ن-م) مشاهده می شود، نانوصفحات مستقل با اندازه های مختلف روی نانوجاذب g-CN@SO<sub>3</sub>H@CH دیده می شوند. این تغییر در مورفولوژی بارگذاری PEI بر روی سطوح SG-CN را نشان می دهد. بار سطحی یک جاذب برای جذب گونه های باردار بسیار مهم

کلروسولفونیک اسید) ارزان ترین و فراوان ترین ماده در دنیا هستند و تهیه نانوجاذب به روش ساده و با واکنش مستقیم کولین کلراید و پلی اتیلن ایمین انجام گرفت. گرافیت کربن نیتريد به وسیله ی پیرولیز مستقیم ملامین به عنوان ماده اولیه خام در یک سیستم شبه بسته تهیه گردید. گروه های سولفونیک اسید به عنوان گروه های عاملی فعال از طریق گراف کردن کلروسولفونیک اسید و گرافیت کربن نیتريد در دمای اتاق ایجاد شدند. سپس سطح گرافیت کربن نیتريد توسط کولین کلراید و پلی اتیلن ایمین طی یک واکنش خنثی سازی اسید و باز اصلاح گردید. برای این منظور، مقدار مشخص کولین کلراید و پلی اتیلن ایمین، طی مراحل مجزا به گرافیت کربن نیتريد سولفون دار شده اضافه گردید.

از الگوی پراش اشعه ایکس IL@g-CN@IL ماهیت کریستالی و گرافیت موجود در نانوجاذب توسط پیک  $2\theta = 27^\circ$  تایید می گردد. برای گرافیت خالص، پیک هایی در  $2\theta = 27^\circ$  که مربوط صفحات (۰۰۲) و  $2\theta = 13^\circ$  مرتبط با صفحات (۱۰۰)، دیده می شود. علاوه بر این، هیچ پیک مشخصه ای برای گروه سولفونیک در الگوی نانوجاذب دیده نشد. الگوی پراش اشعه ایکس نانوجاذب (شکل ۲ب) چندین پیک را در مقادیر  $2\theta$  بین ۲۰ تا ۷۰ درجه را نشان می دهد که مطابق با مقالات قبلی (۱) برهمکنش بین SG-CN و کولین کلراید را نشان می دهد. علاوه بر این، پس از اصلاح گرافیت کربن نیتريد توسط گروه های کولین، فاصله صفحات در پیک مشخصه (۰۰۲) به  $0.095$  نانومتر می رسد که از مقدار اولیه یعنی  $0.148$  نانومتر بیشتر است که می تواند به دلیل وجود عوامل کولین در بین ورقه های گرافیتی باشد (۱). علاوه بر این پیک های مشاهده شده بین ۱۵ تا ۲۲ درجه وجود پلی اتیلن ایمین را در نانوجاذب ما تایید می کند. فاصله صفحات در پیک مشخصه (۰۰۲) در گرافیت کربن نیتريد به  $0.079$  نانومتر در نانوجاذب نهایی ما می رسد که به نوبه خود وجود PEI را در سطح نانوجاذب را ثابت می کند. توزیع عناصر در نانوجاذب تهیه شده با استفاده از آنالیز طیف سنجی EDS مورد بررسی قرار گرفت. این آنالیز حضور عناصر O, N, C و

و آلاینده، دافعه متقابل رخ می دهد. این پدیده منجر به کاهش بیشتر در عملکرد جذب می شود که به نوبه خود نشان می دهد که برهمکنش الکترواستاتیکی یکی از مکانیسم های اصلی در فرآیند جذب است.

#### همدماها

مطالعه همدمای جذب نیز انجام شد، ظرفیت جذب در حذف آنتی بیوتیک با افزایش غلظت افزایش می یابد و در نهایت به یک مقدار ثابت میل می کند. نتایج بدست آمده در مدل های لانگمویر و فروندلیچ فیت گردید. مدل لانگمویر نشان دهنده جذب تک لایه با سطح همگن، بدون فعل و انفعالات متقابل بین مکان های فعال سطحی و مولکول های جذب شده، هستند. در همین حال، در مدل همدمای فرندلیچ فرض بر جذب شیمیایی بصورت چندلایه بر روی یک سطح ناهمگن است. پارامترهای هر دو مدل در جدول (۳) فهرست شده است. پارامتر  $n$  در فروندلیچ (۰/۶۸۰) نشان دهنده شدت جذب بالاست. از مطالعه همدمای لانگمویر ماکزیم ظرفیت جذب برابر با ۱۶۲/۸۵ میلی گرم بر گرم بدست آمد که تقریباً تطابق خوبی با مقدار تجربی (۱۶۶/۳۳ میلی گرم بر گرم) دارد. علاوه بر این، ضریب همبستگی همدمای فرندلیچ (۰/۹۷۳۰) بالاتر از لانگمویر (۰/۹۴۲۰) است اگر چه هر دو در محدوده مناسب (۰/۹۴) قرار داشتند. بنابراین می توان از همدمای فرندلیچ برای ارزیابی استفاده کرد.

#### سینتتیک جذب

مطالعات سینتتیک جذب در شرایط بهینه انجام گرفت و نتایج محاسبه شده برای دو مدل سینتتیکی شبه مرتبه اول و دوم در جدول (۴) فهرست شده است. همانطور که از جدول (۳) دیده می شود مدل شبه مرتبه دوم با ضریب همبستگی ۰/۹۹۹۴ برآزش معقول تری از مدل شبه مرتبه اول برای داده آزمایشگاهی از خود نشان می دهد. علاوه بر این، ماکزیم ظرفیت جذب تعادلی ۱۶۷/۳۵ میلی گرم بر گرم بدست می آید که تطابق بسیار خوبی با مقدار تجربی (۱۶۶/۳۳ میلی گرم بر گرم) دارد. در همین حال، ظرفیت تعادل محاسبه شده از مدل شبه مرتبه اول ۱۲۰/۸۵ میلی گرم بر گرم بدست آمد، که واضح است که فاصله زیادی با

است. از اینرو پتانسیل زتای نانوجاذب به عنوان تابعی از مقدار pH محلول در شکل (۲ الف)) اندازه گیری و ترسیم گردید. از منحنی می توان دریافت که پتانسیل زتا با افزایش pH کاهش می یابد. مقدار نقطه ایزوالکتریک (PI) نانوجاذب حدود ۷ بدست آمد.

به منظور تعیین اثر pH بر فرایند حذف، ۵۰ میلی لیتر آنتی بیوتیک توسط ۹ میلی گرم نانوجاذب، در pH های ۲ تا ۱۱ مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که از شکل (۲ ب)) مشاهده می شود، درصد حذف آنتی بیوتیک (R%) بیش از ۸۷٪ در کل محدوده pH بود. این محدوده pH گسترده تر از مطالعات قبلی است که تا کنون گزارش شده است (۸). واضح است که محدوده pH کاری گسترده تر با درصد حذف بالا، برتری نانوجاذب PEI@SG-CN@CH را برای کاربردهای عملی نشان می دهد. حداکثر حذف ۹۲٪ زمانی که pH حدود ۷/۰ است مشاهده شد، در حالی که، یک کاهش جزئی در راندمان جذب در سایر pH ها مشاهده می شود. این مشاهدات ممکن است به دلیل بارهای مختلف روی سطح نانوجاذب و آلاینده در شرایط pH ذکر شده مرتبط است. هنگامی که PH محلول کمتر از ۶/۰ ( $pH < 6.0$ ) است، CPF کاتیونی و زمانی که pH محلول CPF بین ۶/۰ تا ۸/۲۵ (یعنی  $6.0 < pH < 8.0$ ) باشد، بار خالص سطحی آن صفر است. به طور مشابه، در  $pH > 8.0$ ، CPF عمدتاً به صورت آنیونی در محلول وجود دارد. طبق نتایج پتانسیل زتا، سطح نانوجاذب در این محدوده از pH دارای بار منفی می باشد. بنابراین، هنگامی که  $pH > 8.2$ ، به دلیل بار یکسان بین CPF و نانوجاذب، یک دفع و به دنبال آن کاهش عملکرد جذب رخ می دهد. علاوه بر این، هنگامی که pH بین ۶/۰ تا ۸/۰ باشد، هیچ تغییر آشکاری در راندمان حذف مشاهده نشد. ممکن است به این دلیل باشد که بار الکتریکی تمام مولکول های CPF صفر است که به نوبه خود باعث می شود که جاذبه الکترواستاتیکی بین CPF و نانوجاذب به سختی ایجاد شود. در این شرایط (یعنی عدم وجود برهمکنش های الکترواستاتیکی)، مکانیسم حذف توسط برهمکنش  $\pi-\pi$  و/یا پیوند هیدروژنی ایفا می شود. در  $pH > 8.0$ ، به دلیل بار یکسان جاذب

**بهینه سازی**

به منظور به دست آوردن ماکزیم راندمان حذف توسط نانوجاذب  $IL@g-CN@IL$ ، بهینه سازی متغیرهای فرآیند حذف ضروری است. نتایج بهینه سازی با تابع مطلوبیت نشان داد که شرایط بهینه برای دستیابی به راندمان حذف ۹۶/۲۳ درصد به شرح زیر است: غلظت اولیه ۵۱ میلی گرم برلیتر،  $pH=7/0$ ، دوز جاذب ۹/۱ میلی گرم، زمان فراصوت ۱۱/۶ دقیقه و دمای ۴۴ درجه سانتی گراد. لازم به ذکر است بررسی میزان حذف در این شرایط منجر به حذفی برابر با ۹۴/۲۰ می‌گردد.

**بررسی قابلیت استفاده مجدد**

قابلیت بازیافت و قابل استفاده مجدد برای جاذب زیستی سازگار با محیط زیست بسیار مهم است. از این رو پنج تست بازیابی برای نانوجاذب  $IL@g-CN@IL$  انجام شد. میزان حذف آنتی بیوتیک در هر اجرا به ترتیب ۹۶/۲۳، ۹۴/۷۰، ۹۰/۰۵، ۸۶/۸۸ و ۸۱/۷۵ درصد بود، که نشان می‌دهد ظرفیت همچنان پس از هر اجرا، حتی با بازیابی کامل، در حال کاهش است. با وجود این، کارایی نانوجاذب  $IL@g-CN@IL$  نشان می‌دهد که این نانوجاذب حتی پس از ۵ سیکل پی در پی قابلیت استفاده دارد.

مقدار آزمایشگاهی دارد. مدل شبه مرتبه دوم پیشنهاد می‌کند که جذب شیمیایی نقش غالب را در حذف آنتی بیوتیک دارد.

**مدل های GRNN و RSM**

به منظور توسعه مدل GRNN، داده های تجربی به دست آمده در دو گروه آموزش (۸۰ درصد) و مجموعه آزمایشی (۲۰ درصد) به صورت کاملاً تصادفی طبقه بندی شدند که به ترتیب برای توسعه مدل ها و ارزیابی آنها استفاده شد. با این حال، بهترین مدل زمانی می تواند ایجاد گردد که پارامتر گسترش، که از طریق یک سری آزمون و خطا به دست می آید، بهینه گردد. عملکرد مدل های توسعه یافته (RSM و GRNN) در طی این مرحله، با استفاده از پنج معیار آماری  $MSE$ ،  $MAE$ ،  $AARD\%$ ،  $RMSE$  و  $R^2$  مورد قضاوت قرار گرفت. نتایج جهت مقایسه در جدول (۴) برای آموزش و همه مجموعه های داده نشان داده شده است، که به وضوح نشان می‌دهد که مدل GRNN پیش بینی های دقیق تری نسبت به مدل RSM نه تنها برای مجموعه داده های آموزشی، بلکه برای همه داده ها، ارائه می‌دهد. این یافته ها نشان می‌دهد که مدل GRNN دقیق ترین رویکرد برای پیش بینی جذب سیپروفلوکساسین با نانوجاذب  $IL@g-CN@IL$  است و ممکن است کاربردهای گسترده ای در زمینه های مختلف داشته باشد.

جدول ۱: طراحی آزمایش و نتایج حذف CPF

شماره آزمایش	(A) غلظت (میلی گرم برلیتر)	(B) دوز جاذب (میلی گرم)	(C) زمان فراصوت (دقیقه)	(D) دما (درجه سانتی گراد)	درصد حذف
۱	۷۰	۱۰	۹	۳۵	۷۰/۰۳
۲	۷۰	۱۰	۱۳	۳۵	۸۶/۲۳
۳	۹۰	۱۲	۷	۴۵	۵۸/۹۲
۴	۷۰	۱۰	۹	۳۵	۷۲/۰۵
۵	۷۰	۱۰	۹	۳۵	۷۱/۰۴
۶	۵۰	۱۲	۷	۴۵	۷۷/۱
۷	۹۰	۱۲	۷	۲۵	۴۵/۷۹
۸	۵۰	۱۲	۱۱	۴۵	۸۲/۱۹
۹	۷۰	۱۰	۹	۳۵	۷۱/۰۴
۱۰	۷۰	۱۰	۹	۳۵	۷۲/۰۵
۱۱	۷۰	۱۴	۹	۳۵	۴۳/۷۷
۱۲	۷۰	۱۰	۹	۳۵	۷۰/۰۳
۱۳	۷۰	۶	۹	۳۵	۳۵/۷۳

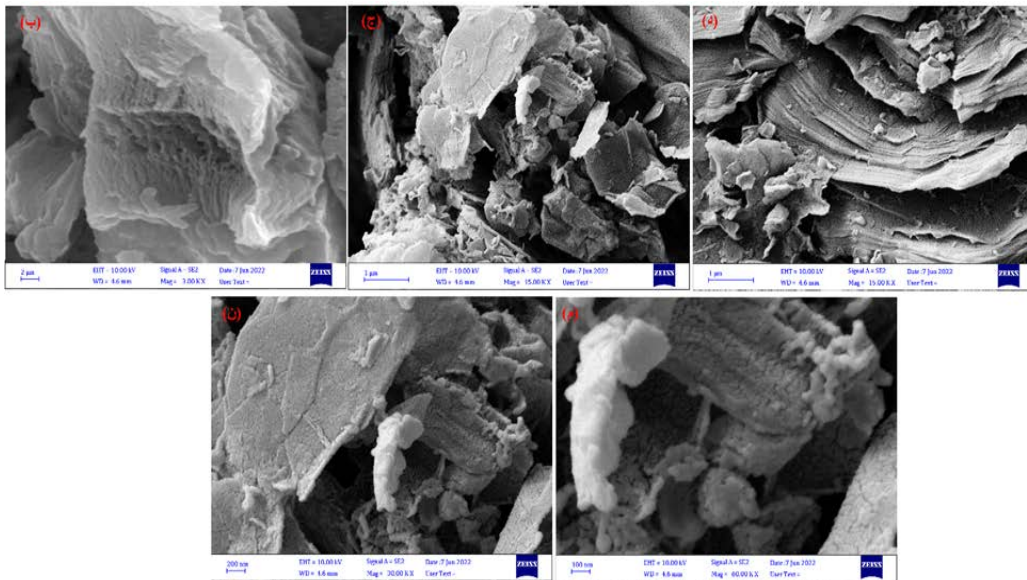
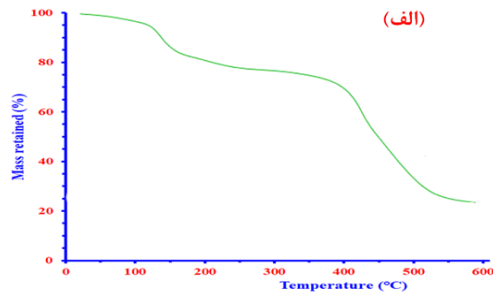
۱۴	۱۱۰	۱۰	۹	۳۵	۵۶/۹
۱۵	۵۰	۸	۷	۲۵	۵۹/۹۳
۱۶	۳۰	۱۰	۹	۳۵	۸۸/۲۶
۱۷	۵۰	۱۲	۷	۲۵	۶۰/۹۴
۱۸	۵۰	۱۰	۵	۳۵	۶۲/۶۵
۱۹	۵۰	۸	۷	۴۵	۶۹/۰۲
۲۰	۹۰	۸	۱۱	۴۵	۶۳/۹۷
۲۱	۹۰	۸	۷	۲۵	۴۳/۷۷
۲۲	۹۰	۸	۱۱	۲۵	۶۱/۹۵
۲۳	۹۰	۱۲	۱۱	۲۵	۵۸/۹۲
۲۴	۷۰	۱۰	۹	۵۵	۸۱/۱۴
۲۵	۵۰	۱۲	۱۱	۲۵	۷۷/۱
۲۶	۹۰	۸	۷	۴۵	۵۱/۸۵
۲۷	۵۰	۸	۱۱	۴۵	۸۴/۱۷
۲۸	۷۰	۱۰	۹	۱۵	۶۱/۹۵
۲۹	۵۰	۸	۱۱	۲۵	۸۰/۱۳
۳۰	۹۰	۱۲	۱۱	۴۵	۶۹/۰۲

جدول ۲: نتایج بدست آمده از آنالیز واریانس

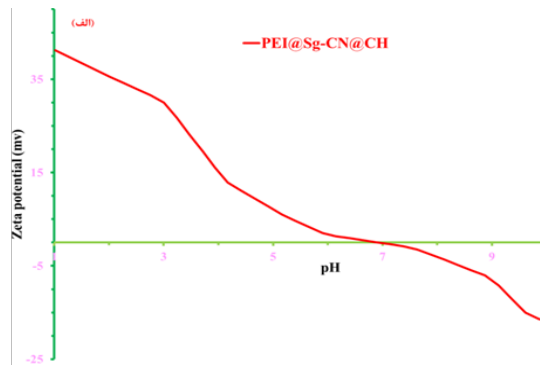
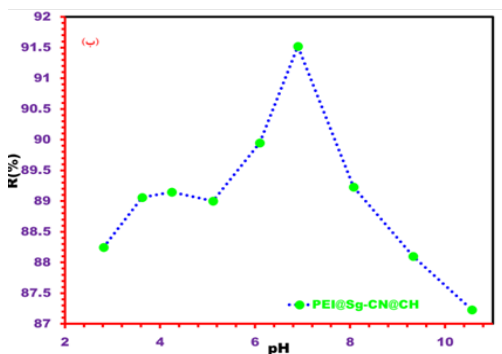
	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	Fمقادیر	Pمقادیر	
مدل	۵۱۰۲/۲۵	۱۴	۳۶۴/۴۵	۱۰۹/۷۶	< ۰/۰۰۰۱	معنی دار
A(دما)	۱۰۳۱/۵۵	۱	۱۰۳۱/۵۵	۳۱۰/۶۷	< ۰/۰۰۰۱	
B(زمان)	۷۱۳/۹۲	۱	۷۱۳/۹۲	۲۱۵/۰۱	< ۰/۰۰۰۱	
C(غلظت)	۶۸۵/۰۰	۱	۶۸۵/۰۰	۲۰۶/۳۰	< ۰/۰۰۰۱	
D(دوز جانب)	۱۲۰/۸۵	۱	۱۲۰/۸۵	۳۶/۴۰	< ۰/۰۰۰۱	
AB	۳/۰۹	۱	۳/۰۹	۰/۹۳۰۳	۰/۳۵۰۱	
AC	۴/۳۹	۱	۴/۳۹	۱/۳۲	۰/۳۶۸۱	
AD	۰/۰۶۸۹	۱	۰/۰۶۸۹	۰/۰۲۰۸	۰/۸۸۷۴	
BC	۲۸/۰۱	۱	۲۸/۰۱	۸/۴۴	۰/۰۱۰۹	
BD	۲۸/۲۲	۱	۲۸/۲۲	۸/۵۰	۰/۰۱۰۷	
CD	۳۹/۷۲	۱	۳۹/۷۲	۱۱/۹۶	۰/۰۰۳۵	
A <sup>2</sup>	۸/۹۱	۱	۸/۹۱	۲/۶۸	۰/۱۲۲۳	
B <sup>2</sup>	۱۵۵۱/۵۶	۱	۱۵۵۱/۵۶	۴۶۷/۲۸	< ۰/۰۰۰۱	
C <sup>2</sup>	۰/۵۶۰۰	۱	۰/۵۶۰۰	۰/۱۶۸۷	۰/۶۸۷۱	
D <sup>2</sup>	۴/۲۵	۱	۴/۲۵	۱/۲۸	۰/۲۷۵۶	



باقیمانده	۴۹/۸۱	۱۵	۳/۳۲			
عدم برآزش	۴۵/۷۳	۱۰	۴/۵۷	۵/۶۰	۰/۰۳۵۵	بی معنی
خطای مطلق	۴/۰۸	۵	۰/۸۱۶۱			
جمع کل	۵۱۵۲/۰۵	۲۹				



شکل ۱: ترموگرام (الف) و میکروگراف های نانوجاذب سنتز شده با بزرگنمایی های مختلف (ب-م)



شکل ۲: نتایج اندازه گیری پتانسیل زتا (الف) و میزان درصد حذف (ب) برای نانوجاذب PEI@SG-CN@CH



جدول ۳: پارامترهای همدمای سینتیک برای جذب سیپروفلوکساسین در شرایط بهینه

همدمای				سینتیک			
مدل	پارامترها	مقدار	بهترین برازش	مدل	پارامترها	مقدار	بهترین برازش
لانگومیر $q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$q_m$ ( $mg\ g^{-1}$ )	۱۶۲/۸۵		شبه مرتبه اول $Q_t = Q_e (1 - \exp(-K_1 t))$	$k_1$ (min)	۰/۰۰۲	
	$K_L$ ( $L\ mg^{-1}$ )	۰/۰۰۴۵			$q_{max}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	۱۲۰/۸۵	
	$R_L$	-۰/۷۰۱ ۰/۵۵۲			$R^2$	۰/۹۰۶۹	
	$R^2$	۰/۹۴۲۰					
فروند لیچ $q_e = K_f C_e^{1/n}$	$K_f$ ( $mg\ g^{-1}$ )	۰/۹۵	فرندلیچ	شبه مرتبه اول $Q_t = \frac{Q_e^2 K t}{1 + Q_e K t}$	$k_2$ ( $min^{-1}$ )	۰/۰۰۰۲۴	شبه مرتبه دوم
	n	۰/۶۸۰			$q_{max}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	۱۶۶/۳۳	
	$R^2$	۰/۹۷۳۰			$R^2$	۰/۹۹۹۴	

جدول ۴: مقایسه مدل های توسعه یافته برای داده های آموزش و همه مجموعه داده ها

معیار آماری	مدل			
	GRNN		RSM	
	آموزش	کل	آموزش	کل
AARD%	۵/۰۸۰	۱۰/۰۸۶	۱۱/۸۵۳	۱۳/۲۱۰
MAE	۶/۹۰۲	۷/۷۵۱	۹/۶۳۸	۱۰/۵۱۰
MSE	۶۰/۵۰۳	۹۵/۸۵۲	۱۳۵/۳۴۰	۲۲۲/۱۰۷
RMSE	۴/۲۰۴	۱۳/۴۵۵۲	۸/۵۸۵	۲۴/۶۶۶
$R^2$	۰/۹۹۹	۰/۹۹۵	۰/۹۶۰	۰/۹۴۵

به دست آید که منجر به درصد حذف ۹۶/۲۳ شد. راندمان IL@G-CN@IL NC در شرایط بهینه پس از پنج سیکل پی در پی برای آنتی بیوتیک CPF ۱۵ درصد کاهش می یابد. کار حاضر نشان داد که IL@g-CN@IL NC یک جاذب امیدوارکننده برای جذب فلوروکینولون ها از آب است.

#### تشکر و قدردانی

این مقاله برگرفته از پایان نامه دکتری شیمی تجزیه خانم زهرا غلامی می باشد. بدینوسیله نویسندگان از کلیه افرادی که در مراحل نگارش این مقاله همکاری کردند، کمال تشکر و قدردانی را دارند. همچنین، این پژوهش دارای کد اخلاق با شماره

#### نتیجه گیری

در این کار، مدل سازی GRNN و RSM نتایج آزمایشگاهی برای ارزیابی عملکرد حذف CPF از محلول های آبی با استفاده از IL@g-CN@IL NC مورد استفاده قرار گرفت. همچنین، پارامترهای سینتیک، همدمای حذف آنتی بیوتیک CPF تعیین شد. نتایج نشان داد که می توان از مدل شبه مرتبه دوم و فروندلیچ برای توصیف مکانیسم جذب استفاده کرد. بر اساس تابع مطلوبیت، شرایط بهینه که منجر به حذف ماکزیمم می گردد می تواند دوزجاذب ۹/۱ میلی گرم، غلظت اولیه ۵۱ میلی گرم برلیتر، زمان فراصوت ۱۱/۶ دقیقه و دمای ۴۴ درجه سانتی گراد

IR.THUMS.REC.1401.03 از دانشگاه علوم پزشکی تربت

حیدریه میباشد.

### تضاد منافع

در این پژوهش هیچ گونه تعارض منافی توسط نویسندگان گزارش نشده است.

### مشارکت نویسندگان:

- (۱) مفهوم پردازی و طراحی مطالعه، یا جمع آوری داده ها، یا تجزیه و تحلیل و تفسیر داده ها : همه نویسندگان
- (۲) تهیه پیش نویس مقاله یا بازبینی آن جهت تدوین محتوای اندیشمندانه: همه نویسندگان
- (۳) تایید نهایی دستنوشته پیش از ارسال به مجله: همه نویسندگان

## References

1. Ai Y, Liu Y, Huo Y, Zhao C, Sun L, Han B, et al. Insights into the adsorption mechanism and dynamic behavior of tetracycline antibiotics on reduced graphene oxide (RGO) and graphene oxide (GO) materials. *Environmental Science: Nano*. 2019;6(11):3336-48.
2. Balaban NQ, Helaine S, Lewis K, Ackermann M, Aldridge B, Andersson DI, et al. Definitions and guidelines for research on antibiotic persistence. *Nature Reviews Microbiology*. 2019;17(7):441-8.
3. Chao Y, Zhu W, Yan B, Lin Y, Xun S, Ji H, et al. Macroporous polystyrene resins as adsorbents for the removal of tetracycline antibiotics from an aquatic environment. *Journal of Applied Polymer Science*. 2014;131(15).
4. Danalioğlu ST, Bayazit ŞS, Kuyumcu ÖK, Salam MA. Efficient removal of antibiotics by a novel magnetic adsorbent: Magnetic activated carbon/chitosan (MACC) nanocomposite. *Journal of Molecular Liquids*. 2017;240:589-96.
5. Zhuang Y, Yu F, Ma J, Chen J. Graphene as a template and structural scaffold for the synthesis of a 3D porous bio-adsorbent to remove antibiotics from water. *Rsc Advances*. 2015;5(35):27964-9.
6. Wu Q, Li Z, Hong H. Adsorption of the quinolone antibiotic nalidixic acid onto montmorillonite and kaolinite. *Applied Clay Science*. 2013;74:66-73.
7. Sharma G, Gupta VK, Agarwal S, Bhogal S, Naushad M, Kumar A, et al. Fabrication and characterization of trimetallic nano-photocatalyst for remediation of ampicillin antibiotic. *Journal of molecular liquids*. 2018;260:342-50.
8. Beltran FJ, Aguinaco A, García-Araya JF, Oropesa A. Ozone and photocatalytic processes to remove the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Water Research*. 2008;42(14):3799-808.
9. Nariyan E, Aghababaei A, Sillanpää M. Removal of pharmaceutical from water with an electrocoagulation process; effect of various parameters and studies of isotherm and kinetic. *Separation and Purification Technology*. 2017;188:266-81.
10. Huang D, Wang X, Zhang C, Zeng G, Peng Z, Zhou J, et al. Sorptive removal of ionizable antibiotic sulfamethazine from aqueous solution by graphene oxide-coated biochar nanocomposites: influencing factors and mechanism. *Chemosphere*. 2017;186:414-21.
11. Azizi N, Edrisi M. Preparation of choline sulfate ionic liquid supported on porous graphitic carbon nitride nanosheets by simple surface modification for enhanced catalytic properties. *Journal of Molecular Liquids*. 2020;300:112263.
12. Bahrani S, Razmi Z, Ghaedi M, Asfaram A, Javadian H. Ultrasound-accelerated synthesis of gold nanoparticles modified choline chloride functionalized graphene oxide as a novel sensitive bioelectrochemical sensor: Optimized meloxicam detection using CCD-RSM design and application for human plasma sample. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2018;42:776-86.

## Elimination of antibiotics from aqueous solutions using graphitic adsorbent functionalized with ionic liquid and optimized through response surface methodology

Zahra Gholami<sup>1\*</sup>, Mohammad Hossein Ahmadi Azqhandi<sup>1,2</sup>, Mina Hosseini Sabzevari<sup>1</sup>,  
Fereydoon Khazali<sup>1</sup>

1. Department of Chemistry, Islamic Azad University of Omidiyeh, Iran

2. Applied Chemistry Department, Faculty of Gas and Petroleum (Gachsaran), Yasouj University, Gachsaran, Iran

**Corresponding author:** Department of Chemistry, Islamic Azad University of Omidiyeh, Iran

### Abstract

**Background & Aim:** Antibiotic contaminants observed in waters have become a significant concern in recent years. In this study, a new engineered nanosorbent was developed to remove fluoroquinolone antibiotic from water.

### Keywords:

Antibiotic,  
carbon nitride  
graphite, ionic  
liquids,  
generalized  
regression  
neural network

**Methods:** Nanoabsorbent (IL@GCN@IL) was prepared by immobilizing a bi-cationic ionic liquid on a substrate of graphitic carbon nitride (GCN). The performance of this nanoabsorbent was evaluated under various parameters such as adsorbent dose, antibiotic concentration, time and temperature. Generalized regression neural network (GRNN) and response surface method (RSM) were used to model the removal.

**Results:** This nanoabsorbent showed a good absorption performance, so that the removal percentage of ciprofloxacin (CPF) was 96.23%. The adsorption process followed the Freundlich isothermal pseudo-second-order kinetic model, indicating a heterogeneous chemisorption process.

**Conclusion:** This nanoabsorbent showed good reusability and can be an ideal and promising candidate for removing antibiotic pollutants from aqueous solutions. Overall, this study highlights the potential of engineered nanosorbents as effective adsorbents for the removal of antibiotic contaminants from water, which can have significant implications for water treatment and environmental protection.

**How to Cite this Article:** Gholami Z, Ahmadi Azqhandi M, Hosseini Sabzevari M, Khazali F. Elimination of antibiotics from aqueous solutions using graphitic adsorbent functionalized with ionic liquid and optimized through response surface methodology. Journal of Torbat Heydariyeh University of Medical Sciences. 2023;10(4):12-23.