



سنتز نانوکربن فعال مغناطیسی (Fe_3O_4/AC) با استفاده از ضایعات گیاه کتان به روش سبز به عنوان جاذب آنتی بیوتیک سفکسیم و بهینه سازی پارامترهای مؤثر به روش های تاگوچی و بکس-بکمن

محمدحسین فکری*، مریم رضوی مهر، سمانه عیسی نژاد محمدره، مژگان یاری

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت الله بروجردی، بروجرد، ایران

چکیده: در این پژوهش، با استفاده از ضایعات گیاه کتان کربن استخراج و عملیات فعال سازی کربن تهیه شده، با استفاده از هیدروکسید پتاسیم انجام شد. برای مغناطیسی کردن کربن فعال تهیه شده از نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به روش درجا استفاده شد. از کربن فعال مغناطیسی (MGAC) برای حذف آنتی بیوتیک سفکسیم به کار گرفته شد. نتیجه ها نشان داد که کربن فعال مغناطیسی در ابعاد نانوتشکیل شده است و دارای سطح ویژه شده $112/23$ مترمربع بر گرم است که عددی مطلوب و قابل قبول است. برای بهینه سازی عامل های مهم در جذب سفکسیم روی جاذب کربن فعال مغناطیسی از طراحی آزمایش به وسیله نرم افزار Design Expert 7 و به کمک روش Response Surface استفاده شد. نخست یک پیش طراحی به کمک روش تاگوچی انجام شد که نتیجه ها نشان داد که دو عامل غلظت اولیه جذب شونده و زمان تماس تأثیر چندانی بر مقدار جذب ندارند که از آن ها صرف نظر شد. سپس به کمک روش باکس-بکمن تأثیر سه عامل مؤثر pH، مقدار جاذب (کمترین مقدار ممکن) و دما بررسی شد که مقدارهای بهینه آن ها به ترتیب ۲، ۰/۰۲ گرم و ۸۵ درجه سانتی گراد به دست آمد که با لحاظ کردن این مقدارها، بهینه مقدار جذب دارو توسط جاذب برابر با $95/33$ درصد است.

واژگان کلیدی: نانوکربن فعال مغناطیسی، سفکسیم، دانه کتان، روش سبز، طراحی آزمایش

* m.h.fekri@abru.ac.ir

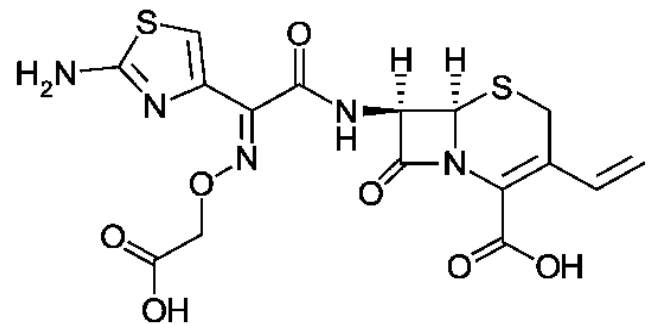
می شود. این آنتی بیوتیک ها برای بهبود سلامت انسان و دام و همچنین، برای افزایش رشد در مزارع پرورش دام و ماهی به کار می روند [۲ و ۳]. این داروها به طور معمول به طور ضعیفی در بدن جذب می شوند و بخش عمده این مواد بدون تغییر شکل یا با تغییر جزئی از راه ادرار و مدفوع از بدن دفع و به طور عمده وارد شبکه های فاضلاب و در نهایت وارد تصفیه خانه های فاضلاب می شوند [۴]. آنتی بیوتیک ها به طور کامل جذب نمی شوند و براساس گزارش ها، بین ۳۰ تا ۹۰ درصد آن ها از راه ادرار و مدفوع

۱- مقدمه

مصرف دارو و دسترسی مردم به انواع داروها با توجه به پیشرفت علم، گسترش بیماری ها و افزایش مرکزهای درمانی و بهداشتی در جهان افزایش یافته است. در میان مواد دارویی، آنتی بیوتیک ها به طور گسترده و به منظور پیشگیری و درمان عفونت های میکروبی در بدن انسان ها، حیوانات و گیاهان مورد استفاده قرار می گیرند [۱]. حضور آنتی بیوتیک ها در محیط زیست به ویژه در محیط های آبی نگرانی عمده ای محسوب

به محیط‌زیست دفع می‌شوند [۵]. غلظت پایین این آنتی‌بیوتیک‌ها موجب مقاومت آنتی‌بیوتیکی در باکتری‌ها و ژن‌ها می‌شود [۶]. افزون بر این، داروها و آنتی‌بیوتیک‌های دامی در غلظت‌های کم منجر به اختلال در تولیدمثل و غدد درون‌ریز می‌شوند [۷]. مطالعات انجام‌شده نشان می‌دهد که غلظت آنتی‌بیوتیک‌ها در فاضلاب‌های بیمارستانی و شهری در گستره ۰/۳ تا ۲۰۰ میکروگرم در لیتر و بالاتر قرار دارد [۸].

سفکسیم یک آنتی‌بیوتیک سفالوسپورینی است. سفالوسپورین‌ها که در اصل به‌وسیله چارچ تولید می‌شوند یک گروه از آنتی‌بیوتیک‌ها هستند که در مهار دیواره سلولی باکتری‌ها مؤثر هستند و طیف فعالیت ضد میکروبی آن مانند سفوتاکسیم است، ولی بعضی باکتری‌ها به آن کمتر حساس هستند. این آنتی‌بیوتیک‌ها در درمان طیف وسیعی از بیماری‌های عفونی باکتریایی مثل عفونت‌های تنفسی، عفونت‌های پوست و بافت نرم و عفونت‌های استخوان یا مفاصل و عفونت‌های ادراری مؤثر هستند. همچنین، ممکن است برای پیشگیری از ایجاد عفونت در افرادی که زیر عمل جراحی قرار گرفته‌اند یا در افرادی که به هر علتی مستعد عفونت هستند، استفاده شوند [۹].



شکل ۱: فرمول شیمیایی آنتی‌بیوتیک سفکسیم

اگرچه حضور آنتی‌بیوتیک‌ها در بسیاری از زیست‌محیط‌ها ثابت شده است، اما اثرهای مخرب آن‌ها کمتر مورد توجه قرار گرفته است [۱۰]. روش‌های امروزی تصفیه‌خانه‌ها، برای حذف آلاینده‌های قطبی با غلظت بالا طراحی نشده است. بنابراین، باید به دنبال راه‌حل‌های اقتصادی و اجرایی مناسب به‌منظور حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از محیط‌زیست باشیم [۱۱]. به همین دلیل پژوهشگران با روش‌های متفاوتی در صدد حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از محیط‌های آبی هستند. از جمله روش‌های امروزی که برای حذف

آنتی‌بیوتیک‌ها استفاده می‌شوند عبارت‌اند از: پرتو فرابنفش [۱۲]، نانوذرات آهن [۱۳]، جذب سطحی [۱۴]، کوآگولاسیون و سایر روش‌های اکسیداسیون پیشرفته [۱۵] استفاده از فتوکاتالیست‌ها [۱۶]، نانوفیلتراسیون [۱۷] و غیره اشاره کرد. فرایند جذب سطحی به‌دلیل کارایی بسیار بالا، طراحی و اجرای آسان سیستم، عدم تولید فرآورده‌های جانبی و صرفه اقتصادی، مناسب‌ترین گزینه برای حذف آلاینده‌های شیمیایی و ترکیب‌های دارویی به‌حساب می‌آیند [۱۸ تا ۲۰]. حذف و تصفیه زیستی آنتی‌بیوتیک‌ها به‌دلیل وجود حلقه پایدار نفتول (به‌عنوان ساختار اصلی) و سمیت آن برای میکروارگانیسم‌ها و همچنین، تجزیه‌پذیری زیستی کم آن‌ها مشکل است [۲۱]. فرایند جذب در مقایسه با فن‌های دیگر تصفیه از نظر هزینه اولیه، استفاده مجدد از پساب، سادگی و انعطاف‌پذیری در طراحی، بهره‌برداری آسان و غیرحساس بودن به آلاینده‌ها و ترکیب سمی، مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. تولید پساب با کیفیت بالا و عدم تشکیل رادیکال‌های آزاد و مواد خطرناک از مزایای دیگر این روش به‌حساب می‌آید [۲۲].

در میان جاذب‌های مورد استفاده در این فرایند، کربن فعال به‌دلیل سطح و حجم بالای منافذ و ظرفیت بالای جذب متداول‌تر است [۲۳]. کربن فعال یک جامد به‌طور کامل آمورف با تخلخل بسیار بالا است. این ماده دارای ویژگی جذب بسیار بالایی بوده و قابلیت احیای بسیار خوبی از خود نشان می‌دهد. جذب در سطح کربن فعال به‌طور عمده به‌صورت فیزیکی انجام می‌شود، اما در دماهای بالا جذب شیمیایی نیز امکان‌پذیر است. کربن فعال به‌طور عمده به جذب مواد غیرقطبی تمایل نشان می‌دهد. در حین فرایند فعال‌سازی کربن، گروه‌های عاملی با اکسیژن و نیتروژن روی سطح ایجاد می‌شوند و ویژگی‌های شیمیایی آن را تغییر می‌دهند. سطح‌های کربن فعال به‌طور عموم آب‌گریز و داری اندکی بار منفی است و با فرایند اسیدشویی می‌توان آن را آب‌دوست کرد [۲۴]. کربن فعال در کنار مزایای فراوان، عیب‌هایی نیز دارد. یکی از عیب‌های آن به جداسازی کربن فعال از فاز مایع پس از جذب آلاینده‌های نفتی از آب، مربوط می‌شود. روش مرسوم برای جداسازی از فاز مایع فیلتراسیون است. اما فیلتراسیون باعث مسدود شدن فیلترها و از دست رفتن مقداری از کربن فعال می‌شود. بنابراین، پژوهشگران به دنبال یافتن روش‌های جدیدی برای جداسازی کربن فعال از فاز

مایع هستند. یکی از این روش‌ها، ایجاد ویژگی مغناطیسی در کربن فعال و سپس جداسازی آسان آن با یک میدان مغناطیسی است. در این پژوهش، نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به روش درجا بر روی کربن فعال بارگذاری شد [۲۵].

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

ضایعات روغنی دانه کتان (از فروشگاه‌های محلی موجود تهیه شد)، آنتی‌بیوتیک سفکسیم (از سازمان غذا و دارو ایران تهیه شد)، آب دو بار تقطیرشده، کلرید روی، اسیدکلریدریک، هیدروکسید سدیم، هیدروکسید پتاسیم، کلرید آهن (II) چهار آبه، کلرید آهن (III) شش آبه و اتانول ۹۶ درصد استفاده شد. همه مواد شیمیایی از شرکت مرک هستند.

از ترازوی دیجیتالی (EJ 303)، دستگاه pH متر (ST 2100)، آون (Memmert)، همزن مغناطیسی (HOTPLATE STIRRER 81)، کوره الکتریکی (Shimadzu)، دستگاه FT-IR (Magna-550 Nicolet IR Spectrometer)، دستگاه پراش پرتو ایکس (STADIP)، دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (MIRA3-LMU)، دستگاه UV-Vis (DB20-UV Spectrophotometer)، دستگاه مغناطیس سنج لرزشی (7400, Lakeshore Company, USA) و دستگاه BET (NanoSORD92) در این پژوهش به کار گرفته شد.

۲-۲- تهیه کربن فعال از دانه کتان

ضایعات دانه کتان سه بار با آب مقطر شسته شده و در فضای آزمایشگاه به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد تا رطوبت خود را از دست دهد. سپس برای خشک شدن کامل در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۸ ساعت قرار داده شد. ضایعات دانه کتان توسط هاون چینی و آسیاب به پودر تبدیل و از الک با مش ۵۰ میکرون عبور داده شد. مقدار ۳۰ گرم از پودر الک شده را وزن کرده و با قرار دادن در بوتله چینی در کوره در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت قرار گرفت. کربن به دست آمده در محیط قرار داده شد تا خنک شود، سپس توزین شد. با نسبت وزنی ۲:۱، مقدار KOH را در بالن ۵۰ ریخته و به حجم رسانده شد. به منظور فعال‌سازی کربن، مقدار کربن و محلول KOH را در ارلن ریخته و به مدت ۷ ساعت روی استایرر با دمای ۵۰ درجه

سانتی‌گراد قرار گرفت. پس از مدت‌زمان تعیین‌شده، محلول از کاغذ صافی عبور داده شد و با HCl رقیق شست‌وشو شد تا به pH نزدیک ۷ برسد. در نهایت به مدت ۵ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در آون قرار گرفت تا خشک شود.

۲-۳- تهیه مگنتیت (Fe_3O_4)

۰/۹۹۴ گرم از $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ و ۲/۷۰۲ گرم از $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ را در ۱۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل کرده و محلول به یک بالن ۳ دهانه تحت جو نیتروژن منتقل شد، محیط را به‌طور کامل ایزوله کرده، محتویات بالن به مدت ۳ ساعت در دمای موردنظر با همزن مغناطیسی به‌شدت هم‌زده شد. ۲۰ میلی‌لیتر آمونیاک غلیظ به وسیله یک بورت به محتویات بالن ۳ دهانه افزوده شد و اجازه داده شد که ۱ ساعت دیگر در همزن مغناطیسی شدید قرار گیرد. در پایان نمونه با آهن‌ربا از حلال جدا شد. pH نهایی محیط واکنش ۹ به‌دست آمد. رسوب را ۳ بار توسط اتانول ۹۶٪ شست‌وشو داده و در پایان رسوب به مدت ۱۸ ساعت در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد در آون قرار داده شد.

۲-۴- تهیه کربن فعال مغناطیسی

مقدار ۱/۹۵ گرم $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ و ۳/۹ گرم $FeCl_3$ و ۱/۶۵ گرم کربن فعال (AC) را در یک بالن چنددهانه در شرایط گاز نیتروژن قرار دادیم تا اکسیژن محلول به‌طور کامل از محیط خارج شود، سپس ۵۰ میلی‌لیتر سدیم هیدروکسید غلیظ (۵ مولار) به‌صورت قطره‌قطره به مواد افزوده شد. دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد اعمال و به‌مدت یک ساعت با همزن مغناطیسی هم‌زده شد تا محلول یکنواختی به‌دست آمده شود. رسوب به‌دست آمده چندبار با آب مقطر به روش دکانتی کردن مغناطیسی شست‌وشو داده شد. در نهایت رسوب به‌دست آمده به مدت ۵ ساعت در آون تحت دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا خشک شود.

۲-۵- بهینه‌سازی پارامترهای جذب

به‌منظور به‌دست آوردن پارامترهای بهینه برای حذف سفکسیم، نخست محلول استوک با غلظت‌های مشخص تهیه‌شده، سپس با استفاده از جاذب مناسب در هر مرحله مقدار جاذب را پس از وزن کردن در ظرف شیشه‌ای درب‌دار ریخته و

طراحی آزمایش نهایی به کمک روش بکس-بکمن جهت بررسی عوامل مؤثر بر جذب دارو صورت گرفت.

متغیرهای مؤثر بر جذب داروی سفکسیم با در نظر گرفتن مقادیر پایین و بالا در چهار سطح و داده‌های مربوط به طراحی آزمایش اولیه به روش تاگوچی و در سه سطح برای طراحی آزمایش نهایی به روش باکس-بکمن در جداول ۱ تا ۴ ارائه شده است.

جدول ۱: متغیرهای مؤثر بر جذب داروی سفکسیم

فاکتور	نام	مقدار پایین	مقدار بالا
A	pH	۲	۸
B	Absorbent dose (g) (مقدار جذب)	۰/۰۲	۰/۰۸
C	ini. conic. absorb. (mg/L) (غلظت اولیه جذب شونده)	۱۰	۴۰
D	temp. (°C) (دما)	۲۵	۸۵
E	contact time (min) (زمان تماس)	۳۰	۹۰

مقدار ۱۰ میلی لیتر محلول استوک با غلظت اولیه مشخص افزوده شد و تنظیم pH با افزودن HCl و NaOH ۰/۰۱ مولار به مقدار موردنظر صورت گرفت و سپس با استفاده از دستگاه هم‌زن مغناطیسی با تنظیم دمای مناسب محلول به هم‌زده شد. پس از گذشت مقدار زمان موردنظر محلول در دستگاه سانتریفیوژ قرار گرفت و پس از ته‌نشین شدن رسوب و به‌دست آمدن محلول شفاف با استفاده از دستگاه UV جذب آن خوانده شد. در این پژوهش برای انجام آزمایش‌ها از طراحی آزمایش کمک گرفته شد. طراحی آزمایش انجام گرفته در پژوهش به وسیله نرم‌افزار Response Surface Design Expert 7 و به کمک روش انجام گرفت. برای به‌دست آوردن پارامترهای مؤثر بر جذب دارو توسط جاذب تهیه شده، نخست یک پیش طراحی توسط روش تاگوچی با در نظر گرفتن عوامل مهم شامل pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه جذب شونده، دما و زمان تماس انجام شد، سپس

جدول ۲: داده‌های طراحی آزمایش مربوط به روش تاگوچی

آزمایش	فاکتور ۱ A: pH	فاکتور ۲ B: Absorbent dose g	فاکتور ۳ C: ini. conic. absorb. mg/L	فاکتور ۴ D: temp.	فاکتور ۵ E: contact time	درصد جذب
۱	۶	۰/۰۲	۳۰	۸۵	۴۵	۶۲/۸۰
۲	۴	۰/۰۶	۴۰	۲۵	۴۵	۶/۴۹
۳	۸	۰/۰۸	۱۰	۶۵	۴۵	۲۵/۷۵
۴	۶	۰/۰۶	۱۰	۴۵	۹۰	۱۳/۵۵
۵	۸	۰/۰۴	۳۰	۲۵	۹۰	۷/۷۰
۶	۲	۰/۰۸	۴۰	۸۵	۹۰	۷۸/۶۱
۷	۲	۰/۰۲	۱۰	۲۵	۳۰	۲۴/۳۱
۸	۶	۰/۰۸	۲۰	۲۵	۶۰	۱۸/۴۱
۹	۴	۰/۰۴	۱۰	۸۵	۶۰	۴۹/۷۹
۱۰	۶	۰/۰۴	۴۰	۶۵	۳۰	۱۷/۵۵
۱۱	۲	۰/۰۴	۲۰	۴۵	۴۵	۲۲/۶۰
۱۲	۸	۰/۰۶	۲۰	۸۵	۳۰	۴۲/۶۹
۱۳	۲	۰/۰۶	۳۰	۶۵	۶۰	۳۳/۱۲
۱۴	۴	۰/۰۸	۳۰	۴۵	۳۰	۱۵/۶۶
۱۵	۴	۰/۰۲	۲۰	۶۵	۹۰	۲۱/۸۳
۱۶	۸	۰/۰۲	۴۰	۴۵	۶۰	۱۶/۲۷

جدول ۳: متغیرهای مؤثر بر جذب داروی سفکسیم برای طراحی ثانویه به روش باکس-یکمن

فاکتور	نام	سطح ۰	سطح ۱	سطح ۲
A	pH	۵	۸	۲
B	Absorbent dose (g)	۰٫۰۵	۰٫۰۸	۰٫۰۲
C	Temp. (°C)	۵۵	۸۵	۲۵

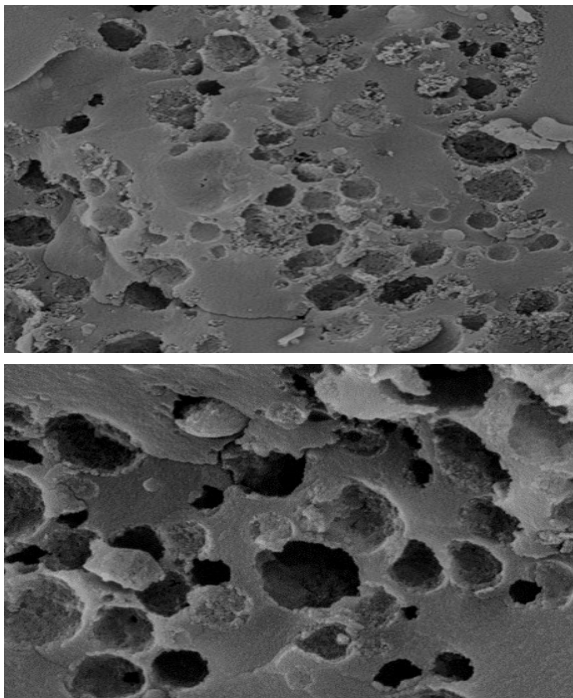
جدول ۴: داده‌های طراحی آزمایش مربوط به روش باکس یکمن

آزمایش	فاکتور ۱ A: pH	فاکتور ۲ B: Absorbent dose g	فاکتور ۴ D: temp.	درصد جذب
۱	۸	۰٫۰۸	۵۵	۱۶٫۸۰
۲	۵	۰٫۰۲	۸۵	۶۷٫۶۲
۳	۸	۰٫۰۲	۵۵	۲۴٫۹۳
۴	۸	۰٫۰۵	۲۵	۱۰٫۷۰
۵	۵	۰٫۰۸	۸۵	۶۷٫۰۰
۶	۵	۰٫۰۵	۵۵	۱۶٫۱۰
۷	۸	۰٫۰۵	۸۵	۴۲٫۰۰
۸	۵	۰٫۰۸	۲۵	۲۳٫۵۹
۹	۲	۰٫۰۲	۵۵	۴۲٫۱۸
۱۰	۵	۰٫۰۵	۵۵	۱۶٫۳۰
۱۱	۵	۰٫۰۵	۵۵	۱۶٫۹۰
۱۲	۲	۰٫۰۵	۸۵	۹۱٫۳۰
۱۳	۵	۰٫۰۵	۵۵	۱۸٫۰۰
۱۴	۵	۰٫۰۲	۲۵	۱۲٫۳۰
۱۵	۲	۰٫۰۵	۲۵	۲۰٫۳۶
۱۶	۵	۰٫۰۵	۵۵	۱۵٫۶۰
۱۷	۲	۰٫۰۸	۵۵	۶۱٫۰۰

۳- نتیجه‌ها و بحث

تصویرهای به‌دست آمده از میکروسکوپ الکترونی SEM نشان می‌دهد کربن فعال به‌دست آمده از ضایعات دانه کتان حاوی حفرات یکنواخت با اندازه حدود ۲ تا ۵۰ نانومتر است (شکل ۲). ریخت‌شناسی و ویژگی‌های سطحی جاذب کربن فعال مغناطیسی نیز با استفاده از تصویربرداری SEM مورد بررسی قرار گرفت. تصویر SEM از سطح جاذب MGAC با بزرگنمایی‌های متفاوت (شکل ۲) وجود دو فاز کربن فعال و Fe_3O_4 را نشان می‌دهد و

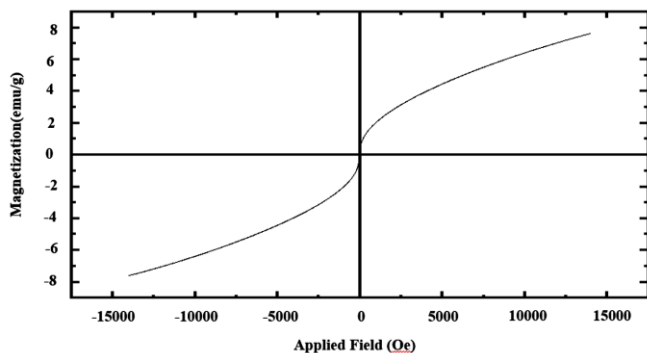
همچنین، ساختار متخلخل و صفحه‌ای جاذب را اثبات می‌کند. نتیجه‌های به‌دست آمده از آنالیز BET نمونه کربن فعال دانه کتان نشان می‌دهد اندازه نانوحفرات در حدود ۲۶ نانومتر است. حجم کل برابر ۰٫۷۲۵ سانتی‌مترمکعب به ازای یک گرم جاذب و سطح ویژه کربن فعال تهیه‌شده ۱۱۲٫۲۳ مترمربع بر گرم به‌دست آمده است. مساحت سطح بالای نمونه نشان‌دهنده این است که کربن فعال به‌دست آمده می‌تواند به‌عنوان یک بستر مناسب برای پیوند با نانوذرات Fe_3O_4 در نظر گرفته شود.



شکل ۲: تصویرهای SEM نمونه کربن فعال

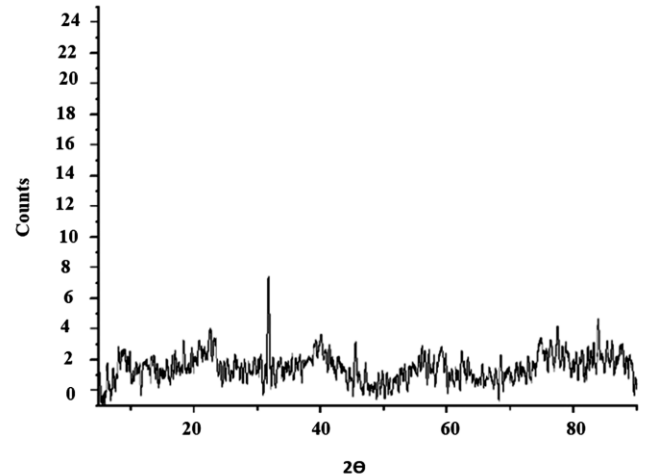
آنالیز پراش پرتوایکس (XRD) براساس قانون براگ انجام شد که به‌طور عموم برای مطالعه مواد با ساختار بلوری استفاده می‌شود. شکل ۳ طیف XRD کربن فعال مغناطیسی (MGAC) را نشان می‌دهد. در این طیف یک پیک کوچک در گستره $2\theta = 26^\circ$ دیده می‌شود که وجود کربن فعال را اثبات می‌کند. پیک‌های موجود در 2θ های ۳۱ و ۵۷ ساختار مکعبی Fe_3O_4 را تأیید می‌کند. همچنین، پیک موجود در $2\theta = 22^\circ$ را می‌توان به $\alpha-Fe_3O_4$ اختصاص داد. پیک‌های موجود در $2\theta = 67^\circ$ متعلق به $FeOOH$ است. پیک‌های به‌دست آمده با پیک نمونه‌های استاندارد مطابق بوده و حضور کربن فعال و ذرات Fe_3O_4 تأیید می‌شود.

کمک آنالیز VSM با رسم منحنی پسماند، قابل اندازه‌گیری است. نخست نمونه در میدان مغناطیسی ثابت قرار می‌گیرد. اگر نمونه مغناطیسی باشد، میدان مغناطیسی ثابت، نمونه را با هم‌جهت کردن بخش‌های مغناطیسی یا اسپین‌های مغناطیسی آنها در جهت میدان، مغناطیسی می‌کند. میدان مغناطیسی بزرگ‌تر، نمونه را بیشتر مغناطیسی می‌کند. گشتاور مغناطیسی نمونه، میدان مغناطیسی را در اطراف نمونه القاء می‌کند. حال اگر نمونه به بالا و پایین ارتعاش کند، میدان مغناطیسی القایی با زمان تغییر می‌کند و تغییرات آن را می‌توان با جریان القاء شده در یک مجموعه سیم‌پیچ مشاهده کرد. این جریان القایی با مغناطش در نمونه متناسب است. شکل ۵ منحنی هیستریک اندازه‌گیری مغناطش جاذب کربن فعال مغناطیسی MGAC را نشان می‌دهد. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان می‌دهد که حداکثر مغناطش اشباع برای جاذب کربن فعال مغناطیسی برابر با $6.51 \text{ A.m}^2/\text{kg}$ است.



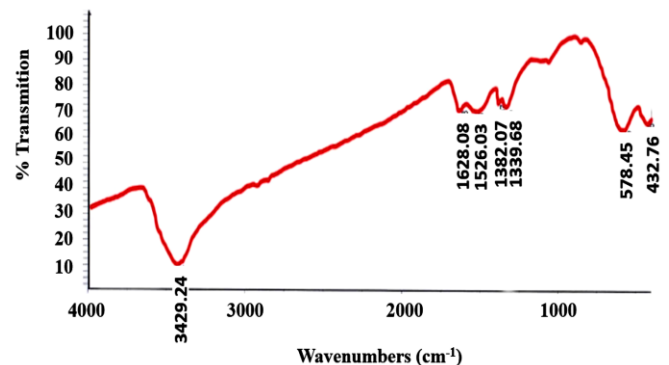
شکل ۵: منحنی هیستریک اندازه‌گیری مغناطش جاذب MGAC

به‌منظور بهینه‌سازی عامل‌های مؤثر بر جذب دارو، نخست همه عامل‌هایی که به نظر می‌رسید می‌توانند در جذب دارو مؤثر باشند (pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه جذب‌شونده، دما و زمان تماس)، در نظر گرفته شد. با توجه به مطالعه‌های انجام‌شده [۱۴]، حد بالا و پایین و تعداد سطح‌های تعیین شد و به کمک روش تاگوجی آزمایش‌های اولیه براساس مقادیر جدول ۲ انجام گرفت. نتیجه‌های آنالیز واریانس (ANOVA) براساس جدول ۵ برای تعیین متغیرهای مؤثر اصلی مورد استفاده قرار گرفت. خروجی‌های آماری نشان می‌دهد که از بین عامل‌های در نظر گرفته‌شده، دو عامل غلظت اولیه جذب‌شونده و زمان تماس کمترین اثر را در جذب داروی سفکسیم با استفاده از جاذب



شکل ۳: الگوی اشعه ایکس MGAC

در شکل ۴ طیف FTIR کربن فعال مغناطیسی نشان داده شده است، قله پهن ایجادشده در گستره 3429 مربوط به ارتعاش کششی هیدروکسیل (OH^-) است که به دلیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی است. هنگامی که پیوند هیدروژنی درون مولکولی وجود داشته باشد جذب $\text{C}=\text{O}$ به فرکانس پایین‌تری منتقل می‌شود. قله‌های موجود در 1526 ، 1382 و 1339 مربوط به گروه‌های $\text{C}-\text{O}$ و $\text{C}-\text{C}$ است. قله ایجادشده در 1628 به پیوند $\text{C}=\text{C}$ اختصاص دارد. قله‌های ایجادشده در 578 و 432 مربوط به $\text{M}-\text{O}$ است که حضور ذرات Fe_3O_4 را تأیید می‌کنند.



شکل ۴: طیف فرسرخ MGAC

دستگاه مغناطیس‌سنج ارتعاشی (VSM) برای اندازه‌گیری ویژگی‌های مغناطیسی مواد به کار می‌رود. رفتار مغناطیسی مواد متفاوت دیامغناطیس، پارامغناطیس، فرومغناطیس و غیره، در شکل‌های متفاوت پودر، فیلم نازک، تک‌بلور، مایع و غیره، به

است. سایر پارامترهای آماری تأییدکننده صحت مدل عبارتند از: $Adj. R^2$ و $Pred. R^2$ که مقادیر آنها به ترتیب معادل 0.9986 و 0.9956 هستند که در توافق با یکدیگر هستند. مقدار $Adeq. Precision$ برابر 115.975 به دست آمده است که مقادیر بالای 4 برای این پارامتر مقادیر مطلوبی هستند.

کربن فعال مغناطیسی دارند. مقادیر P برای تعیین عامل‌هایی که روی مقدار پاسخ به صورت آماری تأثیر معناداری دارند به کار می‌روند. با فرض سطح اطمینان 95 درصد فقط عامل‌ها با مقدار P کمتر از 0.05 از لحاظ آماری مهم هستند. بنابراین، چون مقدار P برای دو پارامتر یادشده بیشتر از 0.05 است، این دو عامل به عنوان پارامترهای مؤثر در نظر گرفته نمی‌شوند و در مدل نهایی از آن‌ها صرف نظر شد.

طراحی نهایی به روش بکس-بکمن برای ارائه یک مدل نهایی انجام شد. این مدل می‌تواند مقدار پاسخ را هنگامی که عامل‌ها در سطح‌های متفاوت هستند را پیش‌بینی کند. براساس روش بکس-بکمن 17 آزمایش (جدول 3) انجام شد.

جدول 6: نتیجه‌های آنالیز واریانس برای طراحی نهایی به روش باکس-بکمن

ردیف	پارامتر	جمع مربعات	df	مقدار f	مقدار P
1	مدل	9549.79	9	1300.59	<0.0001
2	A-A	1812.32	1	2221.39	<0.0001
3	B-B	57.08	1	69.96	<0.0001
4	C-C	5048.17	1	6178.62	<0.0001
5	AB	181.58	1	222.56	<0.0001
6	AC	392.83	1	481.50	<0.0001
7	BC	35.52	1	43.53	0.0003
8	A ²	345.15	1	423.05	<0.0001
9	B ²	472.53	1	579.18	<0.0001
10	C ²	1005.86	1	1232.90	<0.0001
	residuals	5.71	7		
	lack of fit	2.32	3	0.91	0.5097
	pure error	3.39	4		
	core total	9555.50	16		

نمودارهای صحت مدل برای این روش در شکل 6 آورده شده است. به منظور نشان دادن متناسب بودن مدل پیش‌بینی شده با داده‌های آزمایشگاهی می‌توان با رسم داده‌های آزمایشگاهی در مقابل داده‌های مدل مقدار انطباق‌پذیری آن‌ها را نشان داد. همان‌گونه که در این شکل‌ها مشخص است مدل پیشنهادی با داده‌های آزمایشگاه انطباق بسیار بالایی را دارد.

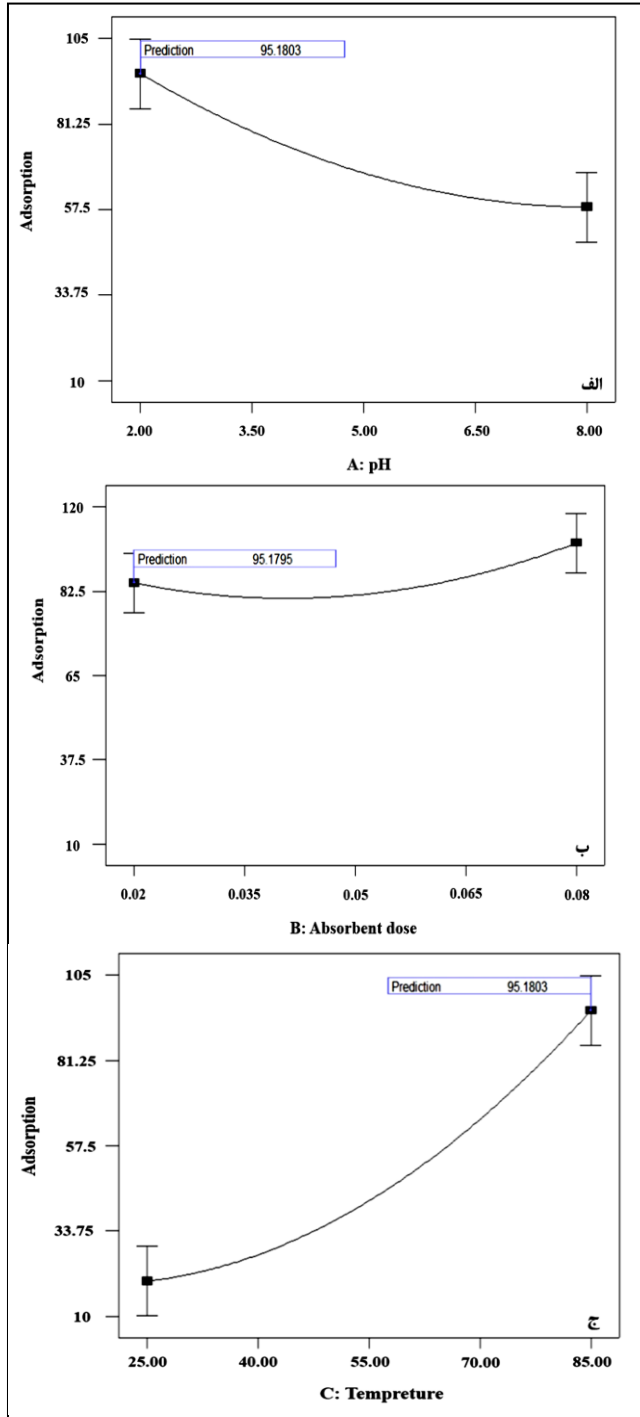
جدول 5: نتیجه‌های آنالیز واریانس برای طراحی اولیه به روش تاگوچی

ردیف	پارامتر	جمع مربعات	df	مقدار f	مقدار p*
1	مدل	6133.30	9	43.61	<0.0001
2	A	736.73	3	15.71	0.0030
3	B	347.01	3	7.40	0.0193
4	D	5049.56	3	107.71	<0.0001
5	Residual	93.77	6	7.58	0.0284
6	Cor total	6227.06	15		

*مقدار p برای دو پارامتر C و E به ترتیب برابر 0.2433 و 1 پیش‌بینی شد.

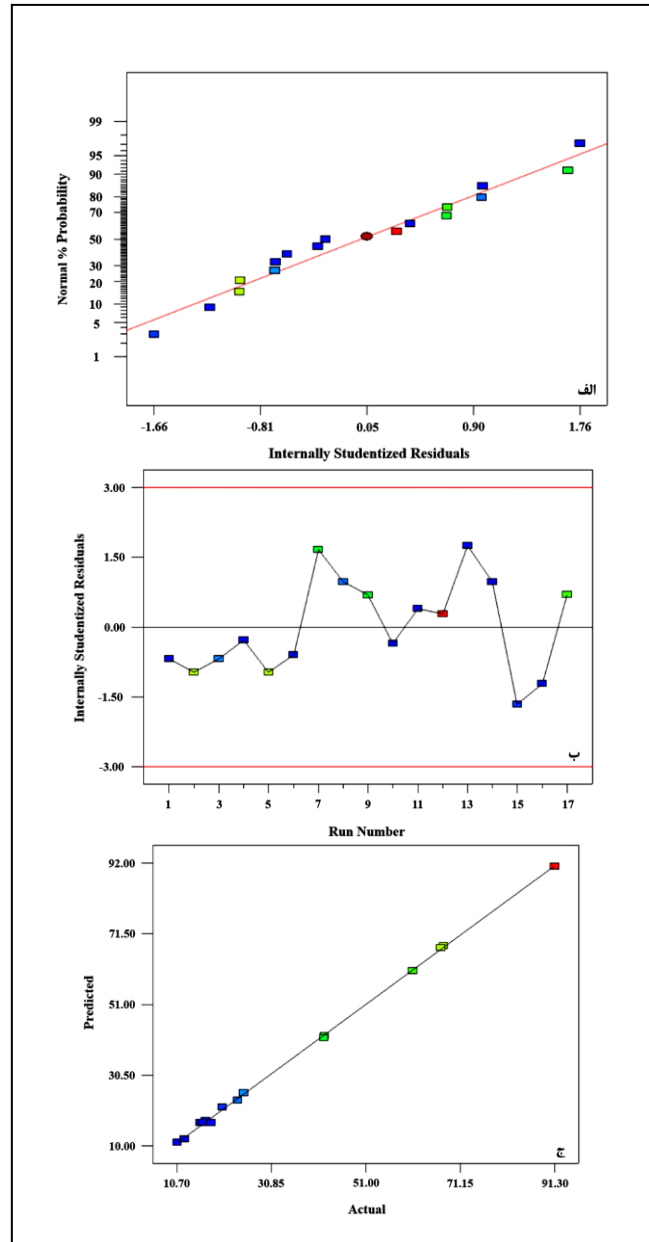
آنالیز واریانس برای طراحی آزمایش نهایی (جدول 6) نشان می‌دهد که با فرض سطح اطمینان 95 درصد سه متغیر pH، مقدار جاذب و دما عامل‌های مؤثر بر جذب داروی سفکسیم روی جاذب MGAC هستند. در آنالیز واریانس ANOVA هر چه مقدار F بالاتر باشد و مقدار P پایین‌تر باشد داده‌های مدل دقیق‌تر و قابل‌اعتمادتر خواهند بود. با بررسی نتیجه‌های جدول 5 مشخص می‌شود که مقدار F در مقدار بالا و بسیار قابل‌قبولی است و مقدار پارامتر P نیز پایین و مورد تأیید است. ضریب همبستگی R^2 معیاری برای ارزیابی رابطه‌ی بین عامل‌ها و پاسخ‌ها است و مقدار آن هرچه قدر به 1 نزدیک‌تر باشد، به این معنا است که رابطه قوی‌تری وجود دارد. R^2 برای این مدل برابر 0.9994

و اثر دما (C) که به ترتیب معادل ۲,۶۷ گرم و ۲۵,۱۲ درجه سانتی‌گراد است که هر دوی این عامل‌ها با مقدار جذب نسبت مستقیم دارند (شکل ۷).



شکل ۷: نمودار رابطه بین عوامل مؤثر A، B و C و درصد جذب

شکل ۷- الف نمودار تغییرات جذب نسبت به تغییرات pH را نشان می‌دهد. براساس این نمودار می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش مقدار pH جذب دارو روی جاذب تهیه‌شده کاهش می‌یابد



شکل ۸: نمودار صحت مدل

معادله‌ی چندجمله‌ای مرتبه‌ی دوم (معادله ۱) مابین پاسخ‌های به‌دست آمده در آزمایش‌ها و متغیرهای مستقل برای داده‌های جذب داروی سفکسیم به‌دست آمد.

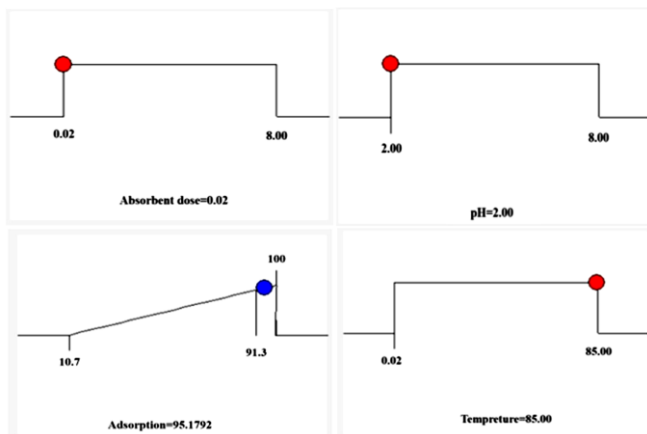
(۱)

$$\text{Adsorption} = +16.58 - 15.05A + 2.67B + 25.12C - 6.74A^2 - 9.91AC - 2.98BC + 9.05A^2 + 10.59B^2 + 15.46C^2$$

معادله ۱ نشان می‌دهد پارامتر (A) pH با سهم مشارکت ۱۵/۰۵ با پاسخ نسبت عکس دارد. بیشترین و کمترین سهم مشارکت عامل‌های مؤثر بر جذب داروی سفکسیم مربوط به مقدار جاذب (B)

شکل ۸ نمودار سطوح پاسخ اثرهای متقابل عامل‌های مؤثر بر جذب داروی سفکسیم به‌وسیله جاذب را نشان می‌دهد. در هر یک از این نمودارها اثر متقابل دو عامل روی جذب بررسی شده است. به‌عنوان نمونه در شکل ۸-الف نتیجه می‌گیریم در $\text{pH}=2$ بالاترین درصد جذب زمانی اتفاق می‌افتد که مقدار جاذب در سطح‌های بالا و پایین ۰/۰۲ و ۰/۰۸ انتخاب شود.

با توجه به این که هدف نهایی مقدار بهینه‌ی هر یک از متغیرها است، براساس نتیجه‌های به‌دست آمده از طراحی آزمایش و مدل پیش‌بینی‌شده، مقدارهای بهینه پارامترهای مؤثر اصلی در شکل ۹ و جدول ۷ ارایه شده است. لازم به ذکر است که درصد حذف آلاینده با مطلوبیت ۰/۹۸۲ برابر ۹۵/۳۳ درصد به‌دست آمد.



شکل ۹: مقدارهای بهینه پارامترهای مؤثر اصلی

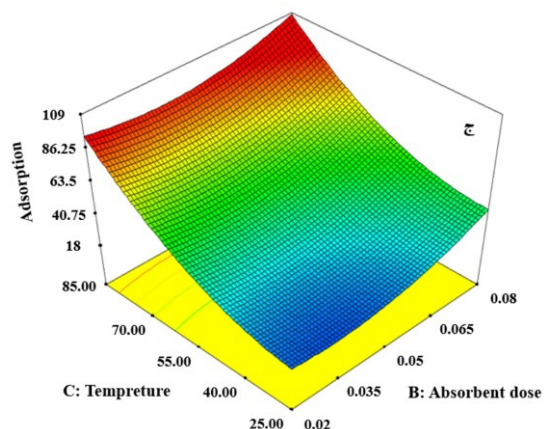
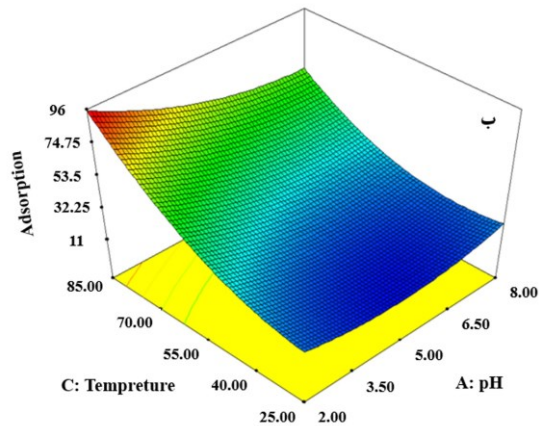
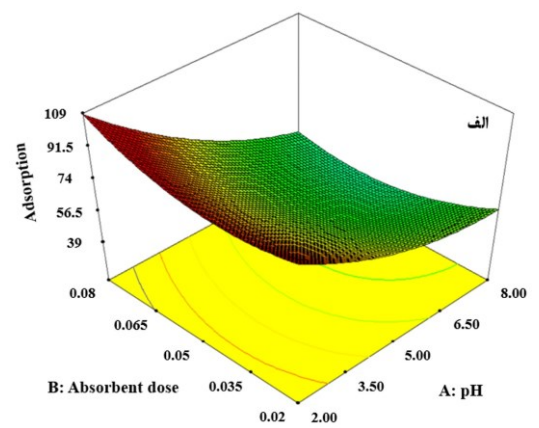
جدول ۷ مقدارهای بهینه متغیرهای مربوط به جذب داروی سفکسیم روی جاذب MGAC

پارامتر	pH	مقدار جاذب (گرم)	دما (°C)	درصد حذف
مقدار	۲	۰/۰۲	۸۵	۹۵/۳۳

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، کربن از دانه گیاه کتان تهیه و به کمک هیدروکسید پتاسیم فعال‌سازی شد. با توجه به این که یکی از مشکلات روش‌های حذف آلاینده‌ها به روش جذب سطحی جداسازی جاذب بعد از استفاده است، یکی از کاربردی‌ترین و آسان‌ترین روش‌ها مغناطیسی کردن جاذب است که در این کار از Fe_3O_4 استفاده شد و برای تأیید ویژگی‌های مغناطیسی کربن فعال مغناطیسی (MGAC) از مغناطیس‌سنج ارتعاشی (VSM) استفاده

و بالاترین جذب در مقدارهای پایین pH اتفاق می‌افتد یعنی در شرایط اسیدی مقدار بیشتری از جذب‌شونده به‌وسیله جاذب بارگیری می‌شود. همان‌طور که از نمودار ۷-ب برمی‌آید بالاترین مقدار جذب در مقدارهای بالا و پایین حضور جاذب در محلول اتفاق می‌افتد و در این مقدارهای تفاوت محسوسی در درصد جذب مشاهده نمی‌شود. به دلایل اقتصادی بهتر است مقدار پایین از مقدار جاذب در نظر گرفته شود. نمودار شکل ۷-ج نشان می‌دهد بیشترین تأثیر از بین عامل‌های مؤثر اصلی مربوط به دما است و با افزایش دما مقدار جذب به مقدار قابل مشاهده‌ای افزایش می‌یابد.



شکل ۸: نمودار اثرهای متقابل عوامل مؤثر بر جذب داروی سفکسیم

[3] K. Rahmani, A. Rahmani, H. Rahmani, M. Zare, "Tetracycline Removal from Aqueous Solution by Nano Zero Valent Iron/UV/H₂O₂ Process," *Journal of Environmental Health Engineering*, 2(4), 294-304, 2015.

[4] A. Hamzehzadeh, M. Fazlzadeh, K. Rahmani, "Efficiency of Nano/Persulfate Process (nZVI/PS) in Removing Metronidazole from Aqueous Solution," *Journal of Environmental Health Engineering*, 4(4), 307-320, 2017.

[5] P. Liu, H. Zhang, Y. Feng, F. Yang, J. Zhang, "Removal of trace antibiotics from wastewater: A systematic study of Nano filtration combined with ozone-based advanced oxidation processes," *Chemical Engineering Journal*, 240, 211-220, 2014.

[6] L. Rizzo, C. Manaia, C. Merlin, T. Schwartz, C. Dagot, M. Ploy, "Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment: a review," *Science of the total environment*, 447, 345-60, 2013.

[7] Y. Luo, W. Guo, H. H. Ngo, L. D. Nghiem, F. I. Hai, J. Zhang, "A review on the occurrence of micro pollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment," *Science of The Total Environment*, 473, 619-41, 2014.

[8] B. Kasprzyk-Hordern, R. M. Dinsdale, A. J. Guwy, "The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving Waters," *Water research*, 43(2), 363-80, 2009.

[9] H. Wang, G. Zhang, Y. Gao, Y. "Photocatalytic Degradation of Metronidazole in Aqueous Solution

شد که نتیجه به دست آمده نشان می‌دهد که حداکثر مغناطش اشباع برای جاذب کربن فعال مغناطیسی برابر با ۶۵۱ A.m²/kg است.

تصویرهای XRD و SEM نشان می‌دهد که کربن فعال مغناطیسی در ابعاد نانو تشکیل شده است و داده‌های BET نیز سطح ویژه بالا (۱۱۲/۳۳ مترمربع بر گرم) را برای کربن فعال نشان می‌دهد که نشان‌دهنده این است که کربن فعال به دست آمده می‌تواند به‌عنوان یک جاذب مناسب برای حذف آلاینده‌ها در نظر گرفته شود. از کربن فعال مغناطیسی تهیه شده برای حذف داروی آنتی‌بیوتیک سفکسیم که از آلاینده‌های زیست‌محیطی است، به کار گرفته شد. برای به دست آوردن مقادیرهای بهینه از دو روش تاگوچی و باکس-بکمن استفاده شد. نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد که فقط سه عامل pH، مقدار جاذب و دما روی مقدار جذب تأثیر می‌گذارند. نتیجه نهایی این که مقادیرهای بهینه که در آن از کمترین مقدار جاذب برای حذف بیشترین مقدار آلاینده استفاده شود که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه باشد. به این صورت که pH=۲، مقدار جاذب برابر ۰/۰۲ گرم و دمای بهینه معادل ۸۵ درجه سانتی‌گراد است. در این بهینه درصد جذب آلاینده سفکسیم به وسیله کربن فعال مغناطیسی، ۹۵/۳۳ درصد است. البته نتیجه‌ها نشان می‌دهد که اگر مقدار جاذب را ۰/۰۷ گرم در نظر بگیریم مقدار جذب بیش از ۹۹ درصد خواهد بود که همان طوری که اشاره شد استفاده ۳/۵ برابری از جاذب برای حذف حدود ۴ درصد بیشتر آلاینده از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست.

مراجع

[1] G. Moussavi, A. Alahabadi, K. Yaghmaeian, M. Eskandari, "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, 2008.

[2] R. Shokoohi, M. Leili, A. Dargahi, Y. Vaziri, R. Khamutian, "Common Antibiotics in Wastewater of Sina and Besat Hospitals, Hamadan, Iran," *Arch. Hyg. Sci.*, 6(2), 152-159, 2017.

- [16] A. Yazdanbakhsh, A. Sheykhmohammadi, M. sardar, M. Manshori, "Investigation of combined coagulation and advanced oxidation process efficiency for the removal of Clarithromycin from wastewater," *Journal of Yafteh*, 13(1), 7-16, 2011. (Persian).
- [17] X. Jianming, "Comparison of metronidazole degradation by different advanced oxidation processes in low concentration aqueous solutions," *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 3, 109-119, 2009.
- [18] H. Dashti Khavidaki, M. H. Fekri, "Removing Thallium (I) Ion from Aqueous Solutions Using Modified ZnO Nanopowder," *Journal of Advances in Chemistry*, 11(7), 3777-3788, 2015.
- [19] M. Razavi Mehr, M. H. Fekri, F. Omidali, N. Eftekhari, B. Akbari-adergani, "Removal of Chromium (VI) from Wastewater by Palm Kernel Shell-based a Green Method," *Journal of Chemical Health Risks*, 9(1), 75-86, 2019.
- [20] M.H. Fekri, M. Banimahd Keivani, M. Razavi Mehr, B. Akbari-adergani, "Effective Parameters on Removal of Rhodamine B from Colored Wastewater by Nano polyaniline/Sawdust Composite," *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 29 (177), 166-179, 2019.
- [21] S. Shen, J. Ren, J. Chen, X. Lu, C. Deng, X. Jiang, "Development of magnetic multiwalled carbon nanotubes combined with near-infrared radiation assisted desorption for the determination of tissue distribution of doxorubicin liposome injects in rats," *Journal of Chromatography A*, 1218(29), 4619-26, 2011.
- [22] M. Iram, C. Guo, Y. Guan, A. Ishfaq, H. Liu, "Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe₃O₄ hollow by Niobate K₆Nb₁₀.8O₃₀," *Journal of Natural Sciences*, 15(4), 345-349, 2010.
- [10] C. Amsaleg, A. M. Laverman, "Do antibiotics have environmental side-effects Impact of synthetic antibiotics on biogeochemical processes," *Environmental Science and Pollution Research*, 23(5), 4000-4012, 2016.
- [11] W.H. Xu, G. Zhang, S.C. Zou, X.D. Li, Y.C. Liu, "Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry," *Environmental Pollution*, 145(3), 672-679, 2007.
- [12] A.R. Sayadi Anari, M. Asadpour, Z. Shabani, M. H. Sayadi Anari, "Pharmaceutical Pollution of the eco-system and Its Detrimental Effects on Public Health," *Journal of Rafsanjan University of Medical Sciences*, 11(3), 11-18, 2013.
- [13] Z. Fang, J. Chen, X. Qiu, W. Cheng, L. Zhu, "Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zerovalent iron particles," *Journal of Desalination*, 268(13), 60-67, 2011.
- [14] M. Yegane Badi, A. Azari, H. Pasalari, A. Esrafil, M. Farzadki, "Modification of activated carbon with magnetic Fe₃O₄ nanoparticle composite for removal of ceftriaxone from aquatic solutions," *Journal of Molecular Liquids*, 261, 146-154, 2018.
- [15] A.H. Oliver, N. Voulvoulis, N.L. John, "Potential impact of pharmaceuticals on environmental health," *Bulletin of the World Health Organization*, 81(10), 768-9, 2003.

nanospheres,” Journal of Hazardous Materials, 181(1), 1039-50, 2010.

[23] S. Qu, F. Huang, S. Yu, G. Chen, J. Kong, “Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multiwalled carbon nanotubes filled with Fe_2O_3 particles,” Journal of Hazardous Materials, 160(2), 643-47, 2008.

[24] D.T. Burchell, “Carbon materials for advanced technologies” Elsevier Science Ltd, 1999.

[25] L. Ai, H. Huang, Z. Chen, X. Wei, J. Jiang, “Activated carbon/ $CoFe_2O_4$ composites: facile synthesis, magnetic performance and their potential application for the removal of malachite green from water,” Chemical Engineering Journal, 156, 243-249, 2010.



Synthesis of magnetic activated nanocarbons ($\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{AC}$) using flaxseed waste as the green antibiotic adsorbent of cefixime and optimization of effective parameters by Taguchi and Bax-Beckman methods

M. H. Fekri*, M. Razavi Mehr, S. Isanejad Mohamareh, M. Yari

Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Ayatollah Borujerdi University, Borujerd, Iran

Abstract: In this study, carbon was extracted using flaxseed plant waste and activated carbon was obtained by potassium hydroxide. Magnetic Fe_3O_4 nanoparticles were loaded by in situ method onto activated carbon. Magnetic activated carbon (MGAC) was used to remove the antibiotic Cefixime. The results show that magnetically activated carbon is formed in nanoscale and has a specific surface area of $11.23 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, which is a desirable and acceptable. Optimization of the important factors in the adsorption of cefixime on magnetic activated carbon was performed by Design Expert 7 software. First, a pre-design was performed using Taguchi method, which showed that the two factors of initial adsorption concentration and contact time had little effect on the adsorption percent, which was omitted. Then, using Box-Beckman method, the effect of three effective factors of pH, adsorbent dose (minimum possible value) and temperature were investigated. Their optimal values were 2, 0.02 g and $85 \text{ }^\circ\text{C}$, respectively, which by considering these optimal values, absorption percent of the drug by the adsorbent is equal to 95.33%.

Keywords: Magnetic activated carbon, Cefixime, Flaxseed, Green method, Design Expert