

## حذف پنی سیلین G از محلول‌های آبی با استفاده از پوسته میوه بلوط اصلاح شده با اسید سولفوریک: بررسی ایزوترم و سینتیک جذب

امیر شیخ محمدی<sup>۱</sup>، مهدیه سردار<sup>۲</sup>

نویسنده مسئول: خرم آباد، گلدشت، دانشگاه علوم پزشکی لرستان، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط [mahdiehsardar@yahoo.com](mailto:mahdiehsardar@yahoo.com)

دریافت: ۹۱/۰۲/۰۳ پذیرش: ۹۱/۰۵/۰۱

### چکیده

**زمینه و هدف:** آنتی‌بیوتیک‌ها آلاینده‌های بالقوه خطرناکی هستند که به دلیل اثرات سمی آنها بر روی زنجیره غذایی و جریان‌های آبی مشکلات زیست محیطی عدیده‌ای را بر روی انسان و سایر موجودات زنده ایجاد می‌نمایند. این مطالعه با هدف بررسی امکان استفاده از پوسته میوه بلوط به عنوان یک جاذب ارزان قیمت در حذف پنی سیلین G از محلول‌های آبی صورت گرفته است.

**روش بررسی:** آزمایشات در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپوسته انجام شد. تاثیر متغیرهای موثر در فرایند حذف پنی سیلین G، از جمله pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه پنی سیلین و زمان تماس، منحنی شکست بررسی شد. علاوه بر این فرایند واجذب نیز جهت استفاده مجدد از جاذب مورد مطالعه قرار گرفت. خصوصیات سطحی پوسته بلوط با استفاده از تبدیل فوریه مادون قرمز و میکروسکوپ الکترونی پوششی ارزیابی گردید ایزوترم (لانگمیر و فروندلیچ و دابینین-رادشکویچ) و سینتیک جذب (درجه اول کاذب، درجه دوم کاذب و نفوذ داخل ذره‌ای) برای ارزیابی داده‌ها مطالعه شدند.

**یافته‌ها:** حداکثر راندمان حذف پنی سیلین در  $pH=3$ ، دوز جاذب  $0.1 \text{ g}/100\text{mL}$ ، زمان تعادل  $120 \text{ min}$ ، به دست آمد. نتایج نشان داد که جذب سطحی پنی سیلین بر روی پوسته میوه بلوط از ایزوترم فروندلیچ ( $R^2=0.996$ ) پیروی می‌کند. هم‌چنین مطالعات سینتیکی هم‌بستگی بیشتری را با معادله درجه دوم کاذب ( $R^2=0.992$ ) نشان داد.

**نتیجه‌گیری:** بر مبنای نتایج حاصل از این مطالعه می‌توان اظهار نمود که پوسته میوه بلوط می‌تواند به عنوان یک جاذب ارزان قیمت و مناسب در حذف پنی سیلین G مورد استفاده قرار گیرد.

**واژگان کلیدی:** جذب، پنی سیلین G، محلول‌های آبی، ایزوترم، سینتیک

۱- کارشناس ارشد بهداشت محیط، عضو هیئت علمی دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی لرستان

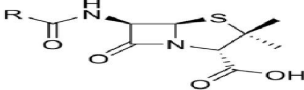
۲- کارشناس ارشد بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی لرستان

## مقدمه

آنتی بیوتیک‌ها گروه بزرگی از مواد دارویی هستند که به طور گسترده در درمان عفونت‌های پزشکی، دامپزشکی و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند (حدود ۱۵٪ مصرف کل داروها مربوط به آنهاست). حضور آنتی بیوتیک‌ها در آب‌های سطحی و پساب تصفیه‌خانه‌های فاضلاب حاکی از افزایش نگرانی‌های زیادی در ارتباط با محیط زیست است. آنتی بیوتیک‌ها دارای اثرات پایدار در محیط زیست است. ورود آنتی بیوتیک‌ها و متابولیت‌های حاصل از آنها در محیط‌های آبی در سال‌های اخیر نگرانی‌های زیادی را به دنبال داشته است (۱). آنتی بیوتیک‌ها ممکن است از راه‌های مختلف مثل کارخانجات تولید مواد دارویی و کاربردهای درمانی برای انسان و حیوانات وارد محیط زیست شوند. نکته مهم در مورد مصرف مواد دارویی آنست که فقط کمتر از ۱۰٪ مواد دارویی در بدن تغییر شکل می‌یابند و بقیه بدون هیچ تغییری از بدن انسان دفع می‌گردد (۲ و ۳). آنها هم چنین ممکن است به عنوان کود مایع یا لجن فاضلاب به عنوان بارورکننده مورد استفاده قرار گرفته و در نتیجه به آب‌های آشامیدنی، محیط‌های آبی، خاک و زنجیره غذایی راه یابند و سبب ایجاد مقاومت دارویی در افراد گردند، در نتیجه بدن انسان به دلیل مصرف مداوم این داروها از طریق آب آشامیدنی و مواد غذایی، نسبت به این مواد مقاوم گردیده و به دلیل مقاومت پاتوژن‌ها نسبت به آنتی بیوتیک‌ها، در صورت بروز هر گونه عفونت در بدن، آنتی بیوتیک‌های متداول نمی‌توانند در مقابل میکروب‌ها از خود واکنش نشان دهند (۷-۴). مطالعات اخیر نیز نشان می‌دهد که مواد دارویی به طور کامل در تصفیه‌خانه‌های فاضلاب حذف نمی‌شوند و به محیط‌های آبی راه می‌یابند، هم‌چنین مواد دارویی در لجن تصفیه‌خانه‌های فاضلاب اثبات شده است. بنابراین لزوم حذف مواد دارویی قبل از ورود آنها به تصفیه‌خانه‌های فاضلاب (به دلیل آسیب به میکروب‌های فعال در تصفیه و در نتیجه عدم تصفیه مناسب) ضروریست (۸ و ۹). یکی از طبقه‌بندی‌های مهم آنتی بیوتیک‌ها براساس وجود حلقه بتا لاکتامی در ساختمان آنها است، بر این اساس آنتی بیوتیک‌ها را به دو دسته بتا لاکتام و غیر بتا لاکتام تقسیم‌بندی می‌کنند. پنی سیلین G جزو آنتی بیوتیک‌های دارای حلقه بتا لاکتامی تقسیم‌بندی می‌گردد که از قارچی بنام

پنی سیلیم تولید می‌گردد. این دارو جزو اولین داروهای تولیدی محسوب می‌شود که در مقابل بیماری‌های سفلیس، عفونت‌های استافیلوکوکی و استرپتوکوکی بسیار موثر است (۱۰ و ۱۱). بنابراین این دارو به دلیل تولید بالا و کاربرد زیاد آن در درمان بیماری‌ها بسیار مورد توجه مسئولین بهداشتی بوده است. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و ساختاردارو در جدول ۱ آمده است. از آنجا که فرایند جذب یکی از روش‌های موثر، اقتصادی، دارای راندمان بالا و تثبیت‌کننده حذف مواد آلی از فاضلاب است در نتیجه فرایند جذب شاید یکی از روش‌های موثر در حذف مواد دارویی باشد. مواد جاذب به دلیل تخلخل بالا یک ظرفیت خوبی از فرایند جذب مواد آلی از فاضلاب را فراهم می‌نمایند. مکانیسم‌های مسئول برای حذف مواد آلی توسط فرایند جذب شامل فرایند الکترواستاتیک، تعویض یون، فرایند باند شدن و... است. از آنجایی که احیای کربن فعال گران قیمت بوده و در مراحل مختلف بخشی از آن به هدر می‌رود اغلب محققین به دنبال جاذب‌های جدید و ارزان قیمت بوده و تحقیقات زیادی برای توسعه کاربرد جاذب‌های کم هزینه در حال انجام است. امروزه از جاذب‌های طبیعی از جمله لیاف خرما، خاک اره، سبوس برنج، کیتوزان، کاه جو و گندم و غیره برای حذف آلاینده‌های آلی و غیر آلی استفاده می‌شود. پوسته برخی از میوه‌ها (مثل میوه بلوط) در صورت عدم استفاده، به صورت یک ماده زاید دفع می‌شود. بنابراین استفاده از این جاذب در حذف مواد دارویی می‌تواند بسیار مفید باشد (۱۵-۱۱). Aksu برای حذف پنی سیلین G، از جاذب زیستی ریزوپوس آرهیوس، لجن فعال و کربن فعال استفاده نمود. راندمان جذب هر کدام از این جاذب‌ها در  $35^{\circ}\text{C}$  به ترتیب برابر ۷۸، ۶۱، ۵۷ بود (۱۶). Arslan Alatonan برای حذف پنی سیلین G از شاخص COD و فرایند اکسیداسیون پیشرفته استفاده نمود و راندمان ۶۶٪ مشاهده شد (۳). Vazquez برای حذف سه فلز سنگین سرب و مس روی از پوسته میوه بلوط استفاده کرد که در نهایت بالاترین حذف این فلزات توسط پوسته بلوط به ترتیب مربوط به سرب، مس و روی بود (۱۷). در این تحقیق نیز از پوسته میوه بلوط برای حذف پنی سیلین G از فاضلاب سنتتیک استفاده شد.

جدول ۱: خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و ساختار آنتی بیوتیک پنی سیلین G

فرمول	$C_{16}H_{17}N_2NaO_4S$
ساختار پنی سیلین G	
جرم مولی	۳۳۴/۴g/mol
حالت	کریستال پودری سفید تا مختصراً زرد
نام دیگر	بنزیل پنی سیلین
نقطه جوش	۲۰۹-۲۱۲°C
دانسیته	۱/۴۱g/cm <sup>3</sup>
حلالیت در آب	۵-۱۰ mL در ۲۵°C

### مواد و روش‌ها

#### مواد و وسایل

میوه بلوط از درختان محلی موجود در شهرستان خرم آباد تهیه شد. آنتی بیوتیک پنی سیلین G نیز از کارخانه داروسازی اکسیر در شهرستان بروجرد خریداری شد. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده از شرکت Merck آلمان خریداری شدند. برای تنظیم pH، از هیدروکسید سدیم و اسید کلریدریک ۱ N استفاده شد و برای اندازه گیری pH، از دستگاه pH متر مدل (50-pp-sartorius) استفاده شد. برای انجام آزمایشات و تعیین غلظت پنی سیلین G باقی مانده در پایان آزمایش از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل (CE-2021) UV/VIS در طول موج ۵۱۵ nm استفاده شد. برای اختلاط محلول حاصل از دستگاه شیکر با سرعت ۲۰۰ rpm استفاده شد. ذرات جاذب بعد از پایان فرایند حذف پنی سیلین با استفاده از دستگاه سانتریفوژ مدل Hettich EA20 از پساب جداسازی شدند.

#### آماده سازی جاذب و محلول پنی سیلین G

بعد از تهیه میوه بلوط پوسته های آن جداسازی شد و چندین بار با آب مقطر برای حذف ناخالصی های موجود شسته شد. بخشی از آن جداسازی شد و بعد از قرار گرفتن داخل اسید سولفوریک به مدت ۲۴ h در ۱۵۰°C در داخل آون قرار گرفت. سپس بعد از طی زمان مورد نظر، مواد خنک شدند و برای حذف باقی مانده اسید مورد نظر در بی کربنات سدیم ۱٪ قرار گرفتند. سپس مواد در داخل آون در دمای ۱۰۵°C برای

مدت ۲۴ h قرار گرفتند. بعد از طی زمان مورد نظر مواد توسط الک های استاندارد ASTM با مش ۳۵ تا ۵۰ جداسازی شدند. برای تهیه فاضلاب سنتتیک، ابتدا یک محلول استوک ۱ g/L از پنی سیلین G ساخته شد و سپس برای ساخت محلول های با غلظت های متفاوت از محلول استوک استفاده شد.

#### اندازه گیری پتانسیل زتا

برای تعیین pH نقطه ایزوالکتریک، ۵۰ mL از نیترات پتاسیم (۰/۱M) به ظروف شیشه ای اضافه شد. سپس pH محلول اولیه در محدوده ۱۲-۲ به وسیله اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم تنظیم شد. سپس ۰/۲ g از جاذب به هر کدام از ظروف مورد نظر اضافه شد و برای ۲۴ h به هم زده شد. سپس pH نهایی محلول با استفاده از pH متر اندازه گیری شد. نمودار pH اولیه در مقابل pH نهایی رسم شد نقطه تلاقی دو منحنی به عنوان pH نقطه ایزوالکتریک معرفی شد (۱۸).

#### روش کار

تمامی آزمایشات در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام شد. برای انجام آزمایشات از ظروف شیشه ای با حجم مشخص (۱۰۰ mL در هر مورد) استفاده شد. اندازه گیری جذب با مخلوط کردن مقادیر متفاوتی از پوسته بلوط، ۰/۲-۰/۱۰۰ mL در بشر محتوی محلول پنی سیلین با غلظت ۱۰۰ mg/L و در مقادیر ۱۰-۳ pH انجام گرفت (محلول ها با سرعت ۱۵۰ rpm بر روی شیکر با درجه حرارت ۲۵°C به

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (4)$$

شکل خطی معادله دابینین - رادشکویچ به صورت معادله ۵ است:

$$\ln q_e = \ln Q_s - B\varepsilon^z \quad (5)$$

مقدار  $\varepsilon$  (پتانسیل پولانی) از رابطه (۶) زیر قابل محاسبه است:

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (6)$$

در این روابط،  $T$  دمای مطلق و  $R$  ثابت جهانی گازها ( $8.314 \text{ KJ/K}$ )، ضریب  $B$  ( $\text{mol}^2/\text{KJ}^2$ ) ثابتی است که به انرژی جذب میانگین ارتباط دارد،  $Q_s$  حداکثر ظرفیت جذب است. با استفاده از هم دمای دابینین - رادشکویچ، میانگین انرژی آزاد جذب ( $E$ ) بر حسب  $\text{KJ/mol}$  به صورت معادله ۷ قابل محاسبه است:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2B}} \quad (7)$$

#### مطالعات سینتیک جذب

مطالعه سینتیک جذب نیز به وسیله اختلاط  $0.1 \text{ g}$  پوسته بلوط با غلظت  $100 \text{ mg/L}$  از محلول پنی سیلین  $\text{pH}=3$  در  $120-5 \text{ min}$  انجام شد. در این تحقیق از مدل‌های سینتیک درجه اول و درجه دوم کاذب و نفوذ ذره‌ای برای توصیف داده‌های حاصل استفاده شد. مدل خطی سینتیک درجه اول به صورت معادله ۸ قابل ارایه است:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (8)$$

$q_e$  و  $q_t$  ( $\text{mg/g}$ ) به ترتیب مقدار جذب شده در زمان تعادل و زمان  $t$  و  $k_1$  مقدار ثابت جذب معادله درجه اول کاذب است.

ثابت  $k_1$  به وسیله رسم نمودار  $\log(q_e - q_t)$  در مقابل  $t$  تعیین شد. فرم خطی معادله درجه دوم نیز به صورت معادله ۹ است:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_1 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (9)$$

که  $k_2$  ( $\text{g/mg min}$ ) مقدار ثابت معادله درجه دوم کاذب که از شیب منحنی  $t/q_t$  در مقابل  $t$  قابل محاسبه است. میزان جذب اولیه ( $\text{mg/g min}$ )  $h_0$  به صورت معادله ۱۰ تعیین شد:

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (10)$$

فرم خطی مدل نفوذ ذره ای نیز به صورت معادله ۱۱ که  $k_d$  میزان ثابت نفوذ ذره‌ای است ( $\text{mg/g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$ ) و مقدار  $I$  ایده‌ای را در ارتباط با ضخامت لایه بیان می‌نماید.

$$q_t = k_d t^{1/2} + I \quad (11)$$

هم زده شدند). در نهایت غلظت پنی سیلین جذب نشده و یا تجزیه نشده با استفاده از اسپکتروفتومتری با کاربرد روش هیدروکسیل آمین تعیین شد. اساس این روش بر اساس واکنش میان پنی سیلین  $G$  و هیدروکسیل آمین در حضور یون‌های فریک است که تولید اسید هیدروکسامید می‌نماید که تولید این اسید همراه با تولید کمپلکس رنگی زرد- نارنجی است (۱۹ و ۱۶). جذب رنگ در طول موج  $515 \text{ nm}$  خوانش شد. برای اطمینان از تکرارپذیری نتایج، هر آزمایش دو بار تکرار و میانگین اعداد گزارش شد. برای ارزیابی میزان راندمان حذف از فرمول زیر استفاده شد:

$$RE = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$RE$  درصد راندمان حذف،  $C_0$  غلظت اولیه محلول و  $C_e$  غلظت تعادلی محلول است.

#### مطالعات ایزوترم جذب

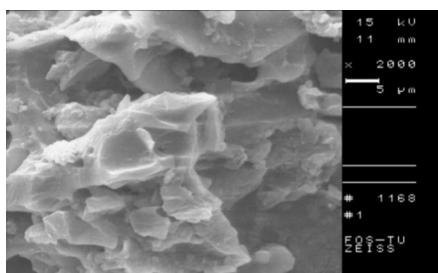
برای ارزیابی مدل‌های ایزوترمی، مقدار ثابت جاذب  $0.1 \text{ g}/100 \text{ mL}$  محلول با غلظت‌های متفاوت پنی سیلین  $125 - 25 \text{ mg/L}$  در  $\text{pH}=3$  برای  $72 \text{ h}$  مخلوط شد. در این تحقیق از مدل‌های ایزوترمی لانگمیر، فروندلیچ و دابینین - رادشکویچ برای بررسی تعادل جذب استفاده شد. شکل خطی معادله لانگمیر به صورت معادله ۲ است. در این رابطه  $q_e$

مقدار جزء جذب شده در جرم جاذب بر حسب  $\text{mg/g}$   $q_m$  نشان‌دهنده ظرفیت جذب،  $C_e$  غلظت تعادلی ماده جذب شده در محلول بعد از جذب سطحی بر حسب  $\text{mg/L}$  و  $b$  ثابت لانگمیر که از رسم نمودار  $C_e/q_m$  در مقابل  $C_e$  به دست می‌آید.

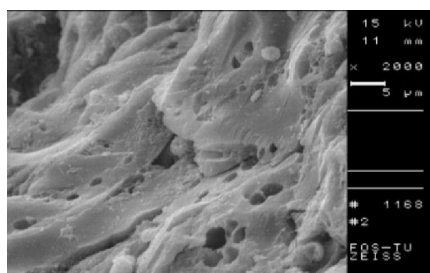
یکی از ویژگی‌های معادله لانگمیر، پارامتر بدون بعد ضریب جداسازی  $R_L$  است که از معادله ۳ محاسبه می‌گردد. مقدار  $R_L$  محاسبه شده اگر بیشتر از ۱ باشد جذب غیر مطلوب، اگر برابر ۱ باشد جذب خطی، اگر ۰ باشد جذب معکوس ناپذیر و اگر بین ۰ و ۱ باشد جذب مطلوب است.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_e} \quad (3)$$

معادله خطی ایزوترم فروندلیچ به صورت معادله ۴ است. در این رابطه  $C_e$  غلظت تعادلی در محلول بعد از جذب سطحی بر حسب  $\text{mg/L}$   $q_e$  ظرفیت جذب در زمان تعادل بر حسب  $\text{mg/g}$  و  $n$   $k_f$  ثابت‌های فروندلیچ هستند.



ب.



الف.

شکل ۱: تصاویر SEM از جاذب پوسته میوه بلوط قبل (الف) و بعد از فرایند جذب (ب) پنی سیلین G

از دستگاه تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) Perkin Elmer مدل Spectrum one، در محدوده  $450 - 4000 / 1 \text{ cm}$  استفاده شد.

### یافته‌ها

#### تصاویر SEM و نمودار FT-IR

تصاویر SEM برای بررسی ریخت‌شناسی جاذب پوسته بلوط بسیار مفید است. تصاویر SEM قبل و بعد از فرایند جذب در شکل ۱ نشان داده شده است. طیف‌های FT-IR جاذب پوسته بلوط برای بررسی تغییرات گروه‌های عملکردی موجود در جاذب مورد استفاده قرار می‌گیرند. شکل ۲ طیف‌های IR را قبل و بعد از جذب پنی سیلین G بر روی جاذب نشان می‌دهد.

#### ایزوترم‌های جذب

شکل ۳ ایزوترم‌های جذب مربوط به جذب پنی سیلین G بر روی پوسته بلوط را نشان می‌دهد. پارامترهای موثر ایزوترم‌های جذب تعادلی نیز در جدول ۲ ذکر گردیده است. مطابق با جدول ۲، جذب پنی سیلین بر روی پوسته بلوط هم‌بستگی زیادی را با ایزوترم فروندلیچ نشان می‌دهد.

### مطالعه واجذب

برای بررسی مطالعات واجذبی از اسید کلردریک، سود، اتانول یا متانول و آب با pH خنثی استفاده شد. برای این کار ستونی تهیه شد و به مقدار ۱ گرم جاذب در آن قرار گرفت سپس این ستون در تماس با ۱۰۰ mg/L پنی سیلین G قرار گرفت و pH ستون در برابر ۳ تنظیم شد. سپس بعد از مشخص کردن مقدار PEN G جذب شده، ستون در تماس با محلول‌های مورد نظر برای بررسی میزان واجذب قرار گرفت.

#### بررسی منحنی شکست

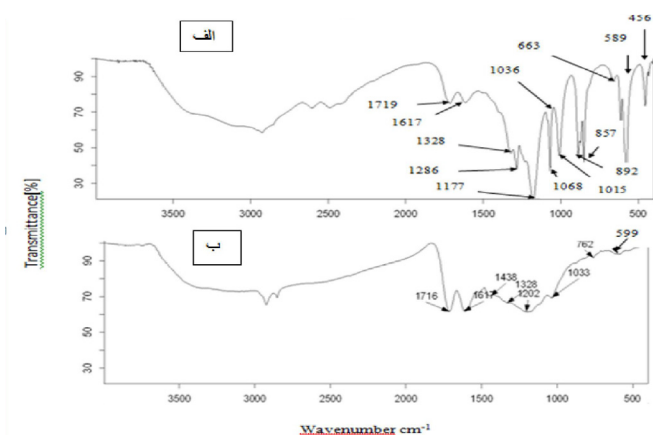
ابتدا ستونی مثل ستون مرحله قبل آماده شد و ۱ g از جاذب داخل ستون ریخته شد. سپس محلولی از نی سیلین G با غلظت ۱۰۰ mg/L در pH=۳ از این ستون عبور داده شد. سرعت جریان ثابت در ۲۰ m/min تنظیم شد. سپس منحنی شکست (منحنی تغییرات پنی سیلین جذب نشده به مقدار پنی سیلین اولیه  $(C_0/C_t)$ ) به صورت تابعی از حجم خروجی رسم گردید.

#### مطالعه ویژگی‌های جاذب

برای بررسی ریخت‌شناسی سطح جاذب، ساختمان جاذب قبل و بعد از فرایند جذب با استفاده از آزمایش SEM (میکروسکوپ الکترونی پوششی) (Jeol Model Jsm-T330) استفاده شد. در ضمن برای ارزیابی خصوصیات سطحی جاذب پوسته بلوط

جدول ۲: پارامترهای محاسبه شده برای ایزوترم‌های جذب

ایزوترم لانگمیر				ایزوترم فروندلیچ			ایزوترم داینین - رادشکوچ			
$q_m$	B	$R_L$	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$R^2$	$Q_s$	B	E	$R^2$
(mg/g)	(L/mg)			(mg/g)			(mg/g)	( $\text{mg}^2/\text{Kj}$ )	(Kj/mg)	
۱۰۰	۰/۱۲	۰/۰۷۶	۰/۹۷۲	۰/۱	۰/۹۶	۰/۹۹۶	۴۷۲	$2 \times 10^{-6}$	۰/۵	۰/۹۳۸



شکل ۲: طیف‌های FT-IR جاذب پوسته میوه بلوط قبل (الف) و بعد از جذب (ب) پنی سیلین G

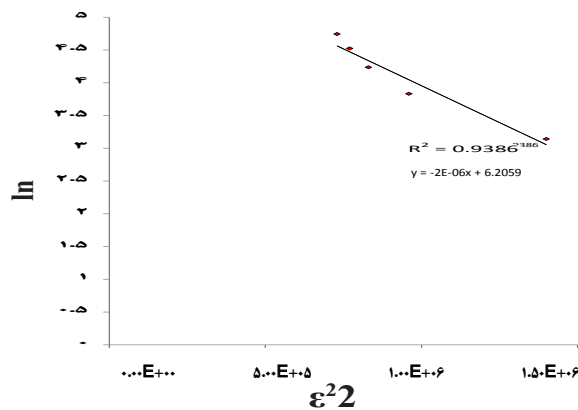
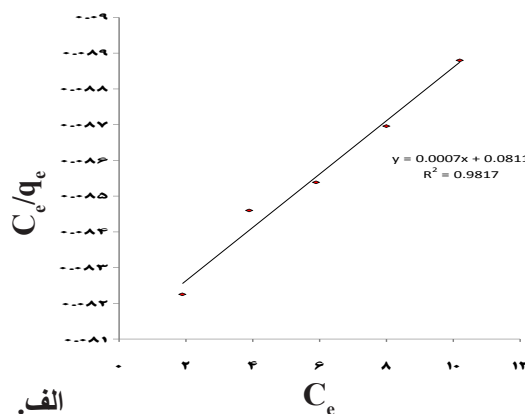
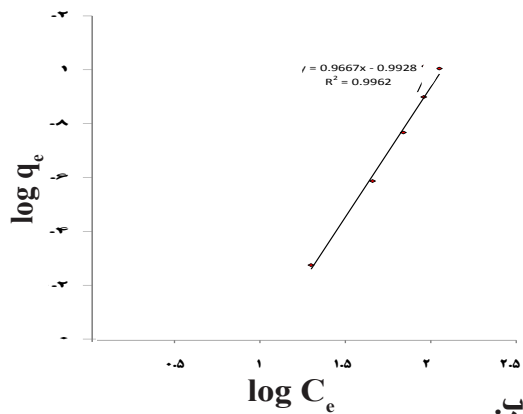
زیادی را با سینتیک درجه دو کاذب نشان می‌دهد.

#### منحنی شکست

همان‌طور که در شکل ۵ نیز مشخص است منحنی بعد از ۱۰۰۰ mL پساب خروجی دچار شکست شده و بعد از ۱۲۰۰ mL پساب خروجی از ستون منحنی ثابت می‌ماند.

#### سینتیک جذب

شکل ۴ سینتیک‌های جذب مربوط به جذب پنی سیلین G بر روی پوسته بلوط را نشان می‌دهد. پارامترهای موثر بر سینتیک‌های جذب نیز در جدول ۳ ذکر گردیده است. مطابق با جدول ۳، جذب پنی سیلین بر روی پوسته بلوط هم‌بستگی



شکل ۳: ایزوترم‌های تجربی PEN G جذب شده روی پوسته میوه بلوط، لانگمیر (الف)، فروندلیچ (ب)، دابینین - رادشکوویچ (ج)

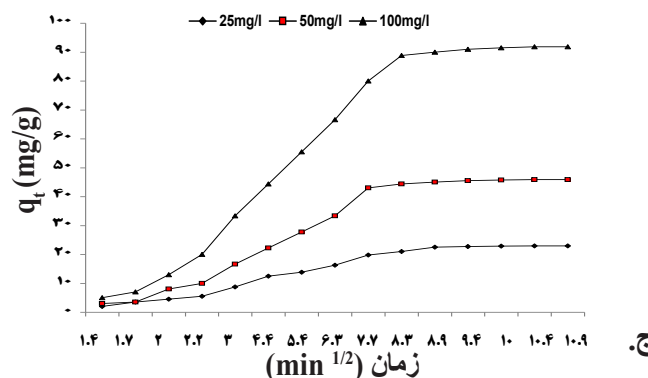
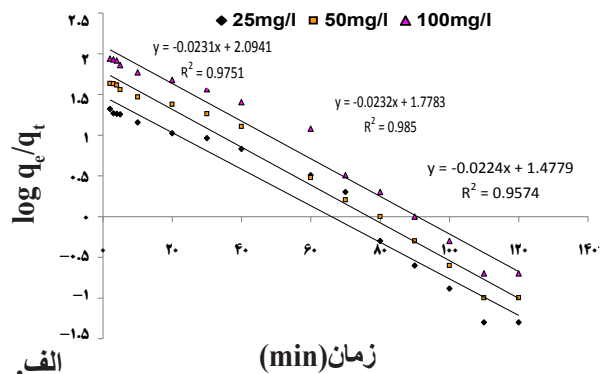
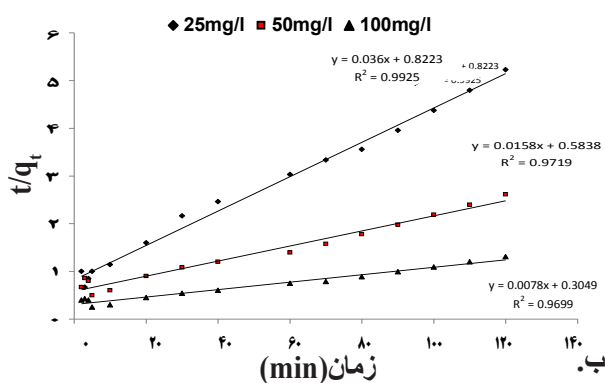
درجه اول کاذب				درجه دوم کاذب				نفوذ ذره ای		
$C_0$	$q_e$	$k_1$	$R^2$	$q_e$	$k_2$	$h_0$	$R^2$	$k_d$	$I$	$R^2$
mg/l	(mg/g)	(1/min)		(mg/g)	(g/mg.min)	(mg/g.min)		(mg/g.min <sup>2</sup> )	(mg/g)	
۲۵	۲۹/۹۹	۰/۰۵	۰/۹۵۷	۲۷/۷۶	۰/۰۰۱۵	۱/۱۵	۰/۹۹۲	۲/۲۸	۰/۳۹	۰/۹۶۹
۵۰	۵۸/۸۸	۰/۰۵۲	۰/۹۶۵	۶۶/۶۶	۰/۰۰۰۴	۱/۷۷	۰/۹۸۱	۴/۸۵	۰/۷۶	۰/۹۵۶
۱۰۰	۱۲۴/۱۶	۰/۰۵۲	۰/۹۴۵	۱۴۲/۵۸	۰/۰۰۰۱	۳/۲۵	۰/۹۹۹	۹/۸۳	۱/۷۴	۰/۹۶۱

جدول ۳: پارامترهای محاسبه شده برای سینتیک‌های جذب

### بحث

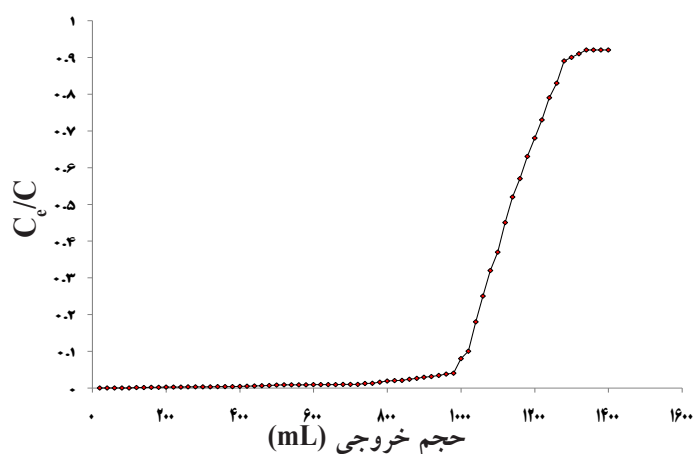
سطحی جاذب کاملاً مشخص است. با توجه به نمودار FT-IR کاهش شدت باند مربوط به گروه OH در  $3400\text{ cm}^{-1}$  است. جابجایی به سمت فرکانس پایین و تغییر شدت باند مربوط به فرکانس کششی گروه کربونیل  $C=O$  در کربوکسیلیک اسیدها ( $1719\text{ cm}^{-1}$ ) و تغییر شدت باند مربوط به گروه  $C=O$  ( $1617\text{ cm}^{-1}$ ) مشاهده شد. همچنین تغییرات شدید باندها در ناحیه  $500\text{ cm}^{-1}$  تا  $1500\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌گردد. پیک از  $1000\text{ cm}^{-1}$  تا  $1300\text{ cm}^{-1}$  مربوط به فرکانس کششی C-O از

مطالعه ریخت‌شناسی جاذب نشان داد که جاذب پوسته بلوط دارای تخلخل بسیار ریزی بوده و ساختار متخلخل جاذب با انجام فرایند جذب تغییر می‌یابد. دلیل وجود تخلخل بسیار ریز در ساختار جاذب پوسته بلوط به دلیل وجود مواد سلولزی در ساختار آنست به طوری که جاذب‌هایی که در ساختمان خود دارای مواد لیگنینی هستند دارای تخلخل‌های درشت هستند (۲۰). با مقایسه تصاویر قبل و بعد از فرایند جذب پنی‌سیلین G بر روی جاذب پوسته بلوط، پوشش



شکل ۴: سینتیک جذب PEN G جذب شده روی پوسته میوه بلوط، درجه اول کاذب (الف)، درجه دوم کاذب (ب)، نفوذ ذره‌ای (ج)





شکل ۵: منحنی شکست جذب پنی سیلین G بر روی پوسته بلوط

سطح جاذب و دارو ایجاد شده که دلیل آن را می توان این گونه بیان کرد که در pH های قلیایی سایت‌های فعال بر روی سطح جاذب به شکل فنوکسی ( $\text{pH}^{\text{O}^-}$ ) و هیدروکسید ( $\text{OH}^-$ ) در می‌آیند و در نتیجه نیروی دافعه بین دارو و جاذب افزایش یافته و در نتیجه راندمان حذف کاهش می‌یابد. نکته قابل توجه دیگر اینست که در pH قلیایی سایت‌های فعال موجود در سطح جاذب به صورت غیر دوپه در می‌آیند و سطح جاذب فاقد آنیون دوپانت شده و نمی‌توانند از طریق مکانیسم تعویض یون سبب کاهش آنیون‌های دارو گردند. مطالعات واجذب صورت گرفته در این تحقیق این امر را تایید می‌نماید. Aksu در مطالعه‌ای تاثیر جاذب زیستی ریزوپوس آرهیزوس (*Rhizopus arrhizus*) در حذف پنی سیلین G بررسی کرد و بهینه pH برای این تحقیق ۶ به دست آمد (۱۶). با افزایش مقدار جاذب، راندمان حذف دارو افزایش ولی میزان داروی حذف شده در واحد جرم جاذب کاهش یافت. زیرا با افزایش مقدار جاذب، سطح تماس ذرات جاذب نیز افزایش یافته و میزان بیشتری از پنی سیلین امکان نشست بر سطح جاذب را داشته بنابراین راندمان حذف نیز افزایش خواهد یافت. ایزوترم جذب یکی از فاکتورهای بسیار تاثیرگذار در طراحی سیستم‌های جذب است. در حقیقت ایزوترم‌های جذب چگونگی فعل و انفعال بین جاذب و جسم جذب‌شونده را تشریح می‌کند. بنابراین در بهینه نمودن مصرف یک جاذب و تعیین میزان ظرفیت یک جاذب نقش بسیار مهمی دارند. با توجه به نتایج حاصل از مطالعات ایزوترمی، واکنش جذب مورد نظر تطابق بهتری را با مدل فروندلیچ ( $R^2=0/996$ ) از خود

کربوکسیلیک اسید و الکل‌هاست که در این طیف قبل از جذب  $1/068 \text{ cm}^{-1}$  بوده که بعد از جذب به  $1/036 \text{ cm}^{-1}$  کاهش یافته و شدت آن نیز کم شده است. این تغییرات همه حاکی از جذب پنی سیلین به جاذب تهیه شده است. pH نقش مهمی را در کل فرایند و ظرفیت جذب ناشی از تاثیر آن روی بارسطحی جاذب، درجه یونیزاسیون مواد موجود در محلول، تفکیک گروه‌های عاملی موجود در مکان‌های فعال و هم چنین شیمی محلول دارد. بنابراین pH می‌تواند تاثیر زیادی را در حذف مواد آلی و غیر آلی از محلول‌های آلی ایفا نماید. در pH های اسیدی راندمان حذف پنی سیلین بالا و در pH های قلیایی راندمان حذف پایین بود. دلیل بالا بودن راندمان حذف در pH های اسیدی را می‌توان این گونه بیان نمود، در pH های کم سایت‌های فعال موجود در سطح جاذب (فنولی، کربوکسیل، هیدروکسیل) پروتونه شده و دانسیته بار موجود در سطح جاذب افزایش می‌یابد. دلیل افزایش بار مثبت را می‌توان این گونه توجیه نمود که نقطه‌ای که در آن مقدار بارهای مثبت و منفی با یکدیگر برابرند نقطه ایزوالکتریک جاذب ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ ) نام دارد. در بالای  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  پتانسیل بار منفی و در کمتر از  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  پتانسیل بار روی جاذب مثبت است. با توجه به این که  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  در این تحقیق ۵ به دست آمد، بنابراین در بالای  $\text{pH} = 5$  سطح جاذب دارای بار منفی و در  $\text{pH}$  کمتر از ۵ پتانسیل بار بر روی سطح جاذب مثبت است. بنابراین در  $\text{pH}$  کمتر از ۵ آنیون‌های پنی سیلین G به واسطه نیروهای الکترواستاتیک جذب بارهای مثبت تولیدی بر روی جاذب خواهند شد. در مقابل در pH های بالای ۵ دافعه الکترواستاتیکی بین یون‌های منفی موجود در



نوع فیزیکی است. به منظور دست یافتن به اطلاعاتی در مورد عوامل موثر بر سرعت واکنش، ارزیابی سینتیک ضروری است. دو مدل بسیار مهم که به طور گسترده‌ای در منابع برای فرایند جذب به کار می‌روند سینتیک درجه اول و سینتیک درجه دوم کاذب است. وقتی جذب سطحی توسط نفوذ از داخل یک لایه اتفاق می‌افتد سینتیک از نوع درجه اول و اگر جذب شیمیایی مرحله کندکننده سرعت واکنش باشد و فرایند جذب سطحی را کنترل کند سینتیک از نوع درجه دو است. سینتیک درجه اول بر اساس ظرفیت فاز جامد و سینتیک درجه دو بر مبنای جذب فاز جامد است. با مقایسه ضرایب همبستگی بین سینتیک‌ها در جدول ۳ می‌توان نتیجه گرفت که میزان تبعیت تعادل جذب از سینتیک درجه دو بیشتر است. Aksu نیز در تحقیق خود در جذب پنی‌سیلین بر روی جاذب زیستی ریزوپوس به تبعیت فرایند جذب از سینتیک درجه دو اشاره نمود (۱۶). بنابراین می‌توان این گونه نتیجه گرفت که قسمت اعظم جذب به صورت جذب شیمیایی است. در ادامه سینتیک نفوذ ذره‌ای نیز مورد بررسی قرار گرفت. در این مدل اگر نمودار  $q$  در مقابل  $t^{1/2}$  خط راست باشد فرایند جذب به وسیله مدل نفوذ ذره‌ای کنترل می‌شود. هم‌چنین مطابق با این مدل اگر نمودار به صورت چند خطی باشد (دو خط یا بیشتر)، فرایندهای موثر در فرایند جذب دو مرحله یا بیشتر است. همان طوری که شکل (۴-ج) نشان می‌دهد تمامی نمودارها شکل یکسانی داشته و چند خطی هستند (مرحله اول دارای شیب بسیار تند و مرحله دوم ثابت است). این نشان می‌دهد که فرایند توسط جذب سطحی خارجی و نفوذ ذره‌ای کنترل می‌شود. شیب سریع‌تر شاید مرتبط با جذب سطحی خارجی باشد. در ابتدای فرایند جذب سطح خارجی جاذب مسئولیت اصلی را در فرایند جذب بر عهده دارد البته باید دقت نمود که نفوذ ذره‌ای هم از همان ابتدا در فرایند جذب نقش دارد ولی نقش آن در مرحله دوم اهمیت قرار دارد. در مرحله دوم یا مرحله تعادل نهایی نیز فرایند نفوذ ذره‌ای در فرایند جذب نقش دارد و رفته رفته تاثیر آن بسیار کاهش می‌یابد. در نهایت مطالعه مدل نفوذ ذره‌ای نشان داد که نفوذ ذره‌ای در فرایند جذب پنی‌سیلین دخالت دارد ولی تنها مرحله کنترل‌کننده فرایند نیست. مطالعه واجذب اطلاعاتی در ارتباط با مکانیسم

نشان داد. این مطلب نشان‌دهنده این واقعیت است که سطح جاذب به صورت یک سطح ناهمگن با توزیع غیر یکنواختی از گرمای جذب شده در روی سطح فرایند جذب است. Mullai نشان داد که جذب زیستی پنی‌سیلین  $G$  بر روی Phanerochate chrysosporium، از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند (۲۱). بر اساس جدول ۲ حداکثر ظرفیت جذب ( $q_{max}$ ) برای جاذب پوسته بلوط  $100 \text{ mg/g}$  تعیین شد. Aksu و Tunc مقدار  $\text{mg}$  پنی‌سیلین جذب شده در هر  $\text{g}$  از لجن فعال را  $330$  تعیین کردند (۱۶). از مقایسه  $q_m (\text{mg/g})$  حاصل از این تحقیق با  $q_m (\text{mg/g})$  حاصل از نتایج سایر محققان می‌توان دریافت که پارامترهای این آزمایشات را نمی‌توان به طور مستقیم بررسی نمود زیرا شرایط آزمایش در تمامی این تحقیق‌ها متفاوت است، بنابراین از شاخص  $R_L$  استفاده می‌نماییم. این شاخص بدون بعد بوده و با استفاده از آن می‌توان برای ارزیابی مناسب بودن جاذب پوسته بلوط در جذب پنی‌سیلین اظهار نظر نمود. میزان  $R_L$  در این تحقیق  $0.076$  تعیین شد که با توجه با این که میزان  $R_L$  در محدوده  $0-1$  نشان‌دهنده مطلوب بودن عمل جذب است. بنابراین می‌توان اظهار نمود که فرایند جذب دارو توسط جاذب پوسته بلوط مطلوب است.  $1/n$  در معادله فروندلیچ نیز نشان‌دهنده شدت جذب سطحی و  $1/n$  بیان‌گر نوع ایزوترم است که اگر  $1/n$  برابر صفر باشد برگشت‌ناپذیر، اگر  $0-1$  باشد مطلوب و اگر بزرگتر از  $1$  باشد نامطلوب است. میزان  $1/n$  با توجه به جدول ۲ برابر  $0.96$  است بنابراین مقدار  $1/n$  در این محدوده نشان‌دهنده جذب بهتر و تشکیل پیوند نسبتاً قوی بین جاذب و مولکول جذب شده است و می‌توان انتظار داشت که جاذب مورد نظر برای جذب پنی‌سیلین دارای ویژگی‌های مطلوبی است. داده‌های تعادلی مدل دابینین - رادشکوچ هم می‌تواند برای تعیین طبیعت پدیده جذب به کار رود. انرژی آزاد میانگین جذب اطلاعاتی در مورد مکانیسم جذب می‌دهد. مقدار  $E$  برای جاذب پوسته بلوط در جذب پنی‌سیلین  $0.5 \text{ KJ/mol}$  به دست آمد. با در نظر گرفتن این که اگر  $E = 8-16 \text{ KJ/mol}$  باشد مکانیسم غالب فرایند جذب از نوع تبادل یون و اگر  $E$  کمتر از  $8 \text{ KJ/mol}$  باشد، مکانیسم غالب فیزیکی است، بنابراین مکانیسم غالب جذب پنی‌سیلین از

### نتیجه‌گیری

این مطالعه با هدف ارزیابی تاثیر پوسته میوه بلوط به عنوان یک جاذب ارزان قیمت در حذف داروی پنی سیلین G از محلول‌های آبی انجام شده است با بررسی نتایج به دست آمده از این تحقیق موارد زیر قابل ذکر است:

۱- میزان جذب پنی سیلین G شدیداً وابسته به pH و به ویژه pH نقطه ایزوالکتریک جاذب است به طوری که در pH پایین‌تر از نقطه ایزوالکتریک بیشترین درصد حذف مشاهده شد.

۲- با بررسی غلظت‌های مختلف از پنی سیلین مشاهده گردید که با افزایش غلظت اولیه رنگ، کارایی حذف پنی سیلین کاهش و مقدار پنی سیلین حذف شده به ازای واحد جرم جاذب افزایش می‌یابد.

۳- فرایند جذب پنی سیلین دارای دو مرحله است که در مرحله اول سرعت حذف رنگ بسیار بالا (به دلیل جذب سطحی) و در مرحله دوم سرعت حذف پنی سیلین پایین (به دلیل نفوذ داخل ذره‌ای) است.

۴- فرایند جذب پنی سیلین تطابق بهتری با ایزوترم فروندلیچ نشان داد و با توجه به قرار گرفتن  $R_L$  و  $1/n$  در محدوده ۰-۱ جذب پنی سیلین بر روی پوسته بلوط، یک جذب مطلوبست.

۵- فرایند جذب پنی سیلین تطابق بهتری را با سینتیک درجه دو کاذب نشان داد که نشان‌دهنده این است که عمل جذب بر روی مکان‌های ناهمگن در روی جاذب انجام می‌گیرد.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی با عنوان "حذف پنی سیلین G از محلول‌های آبی با استفاده از پوسته میوه بلوط اصلاح شده با اسید سولفوریک" مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی لرستان ۹۰ با کد ۱۱۹۰ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی لرستان اجرا شده است.

و ماهیت جذب بین ماده جذب‌شونده و جاذب ارایه می‌دهد. هم‌چنین درجه ثبات عامل جذب شده بر روی سطح جاذب و هم‌چنین شرایط احیا جاذب مشخص می‌شود. در مطالعه واجذب نکته حایز اهمیت اینست که چنانچه پنی سیلین توسط اتانول یا متانول واجذب شود مکانیسم جذب از نوع جذب شیمیایی، اگر توسط اسید هیدروکلریک و یا هیدروکسید سدیم واجذب شود اتصال پنی سیلین به جاذب از نوع تبادل یون و در صورتی که توسط آب با pH خنثی عمل واجذب اتفاق بیافتد جذب بین جاذب و ماده جذب‌شونده، به دلیل پیوندهای ضعیفی است که بین آنها وجود دارد. بعد از شست‌وشوی ستون مشخص شد که بیشترین واجذب مربوط به هیدروکسید سدیم و در حدود ۸۰٪ است. دلیل این را می‌توان این گونه توجیه کرد که در pHهای بالا یون‌های هیدروکسید با آنیون‌های پنی سیلین برای نشستن بر روی مکان‌های فعال جاذب رقابت می‌نمایند و به دلیل چگالی بالای یون‌های هیدروکسید آنیون‌های پنی سیلین از مکان‌های فعال جذب جدا شده و احیای جاذب صورت می‌گیرد. یکی از مناسب‌ترین روش‌ها برای بررسی سیستم جذب در یک سیستم پیوسته استفاده از منحنی شکست است. این منحنی نحوه اشباع شدن و برقراری تعادل بین جاذب و ماده جذب‌شونده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۵ نیز مشخص است اشباع ستون حاوی پوسته میوه بلوط بعد از ۱۲۰۰ mL اتفاق می‌افتد و منحنی بعد از ۱۲۰۰ mL به حالت تعادل می‌رسد. از جمله مشکلات تحقیق می‌توان به این نکته اشاره نمود که با توجه به این که میوه درخت بلوط در مناطق دور افتاده و کوهستانی فراوان است و فقط در فصل خاصی تولید می‌شود تهیه آن دشوارست و با توجه به ساختار پیچیده پنی سیلین در حین آزمایش احتمال تغییرات خاصی داده می‌شود بنابراین در کنترل پارامترها باید دقت زیادی لحاظ کرد.

## منابع

- 1- Vieno NM, Tuhkanen T, Kronberg L. Analysis of neutral and basic pharmaceuticals in sewage treatment plants and in recipient rivers using solid phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry detection. *Journal of Chromatography*. 2006;1134(1-2):101-11.
- 2- Kulik N, Trapido M, Goi A, Veressinita Y, Munter R. Combined chemical treatment of pharmaceutical effluents from medical ointment production. *Chemosphere*. 2008;70(8):1525-31.
- 3- Arslan-Alatonand I, Gurses F. Photo-Fenton-like and photo-fenton-like oxidation of Procaine Penicillin G formulation effluent. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2004;165(1-3):165-75.
- 4- McArdell CS, Molnar E, Suter MJ, Giger W. Occurrence and fate of macrolide antibiotics in wastewater treatment plants and in the Glatt Valley watershed, Switzerland. *Environmental Science Technology*. 2003;37(24):5479-86.
- 5- Elmolla ES, Chaudhuri M. Combined photo-Fenton–SBR process for antibiotic wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;192(3):1418-26.
- 6- Valverde RS, Garcia MDG, Galera MM, Goicoec A. Determination of tetracyclines in surface water by partial least squares using multivariate calibration transfer to correct the effect of solid phase preconcentration in photochemically induced fluorescence signals. *Analytica Chimica Acta*. 2006;562:85-93.
- 7- Elmolla ES, Chaudhuri M. The feasibility of using combined Fenton-SBR for antibiotic wastewater treatment. *Desalination*. 2012;285:14-21.
- 8- Gulkowska A, Leung HW, So MK, Taniyasu S, Yamashita N, Yeung LW, et al. Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China. *Water Research*. 2008;42(1-2):395-403.
- 9- Seifrtová M, Nováková L, Lino C, Pena A, Solich P. An overview of analytical methodologies for the determination of antibiotics in environmental waters. *Analytica Chimica Acta*. 2009;649(2):158-79.
- 10- Wan Ngah, Hanafiah MAKM. Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Biochemical Engineering Journal*. 2008;39(3):521-30.
- 11- Kargozoglu B, Tasdemir M, Demirbas E, Kobya M. The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Material*. 2007;147(1-2):297-306.
- 12- Pavan FA, Mazzocato AC, Gushikem Y. Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. *Bioresource Technology*. 2008;99(8):3162-65.
- 13- Aksu Z. Reactive dye bioaccumulation by *Saccharomyces cerevisiae*. *Process Biochemistry*. 2003;38(10):1437-44.
- 14- Rahmani AR, Solaimany Aminabad M, Asgari Gh, Barjasteh Askari F. Removal of nitrate by MgCl<sub>2</sub>–modified pumice and zero valent magnesium from aqueous solutions. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2010;3(4):461-74 (in Persian).
- 15- Ferrero F. Dye removal by low cost adsorbents: Hazeluat shells in comparison with wood sawdust. *Journal Hazardous Material*. 2007;142(1-2):144-52.
- 16- Aksu Z, Tunc O. Application of biosorption for Penicillin G removal: Comparison with activated carbon. *Process Biochemistry*. 2005;40(2):831-47.
- 17- Vazquez G, Calvo M, Sonia Freire M, González-Alvarez J, Antorrena G. Chestnut shell and heavy metal adsorbent: Optimization study of lead, copper and zinc cations removal. *Journal of Hazardous Material*. 2009;172(2-3):1402-14.
- 18- Maleki A, Eslami A. Isotherm and kinetic of arsenic(v) adsorption from aqueous solution using modified wheat straw. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2010;3(4):439-50 (in Persian).
- 19- George M, Balasubramanian N, Nagaraja KS. Spectrophotometric determination of hydroxylamine and its derivatives in drug formulation using methyl red. *Indian Journal of Chemical Technology*. 2007;14(4):412-16.
- 20- Savova D, Apak E, Ekinci E, Yardim F, Petrova N, Budinova T, et al. Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. *Biomass and Bioenergy*. 2001;21(2):133-42.
- 21- Mullai P, Vishali S. Biodegradation of penicillin-G wastewater using *Phanerochate chrysosporium* – An equilibrium and kinetic modeling. *African Journal of Biotechnology*. 2007;6(12):1450-54.

## **The Removal of Penicillin G from Aqueous Solutions using Chestnut Shell Modified with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Isotherm and Kinetic Study**

**Amir Sheikh Mohammadi<sup>1</sup>, \*Mahdieh Sardar<sup>2</sup>**

Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Lorestan University of Medical Sciences, Iran

Received: 22 April 2012 ; Accepted: 22 July 2012

### **ABSTRACT**

**Background and Objectives:** Antibiotics are potential pollutants that represent an important environmental problem because of their toxic effects on the food chain and aqueous streams. The objective of this research was to study the adsorption of penicillin G on to chestnut shell as an inexpensive adsorbent.

**Materials and Methods:** This study was performed at laboratory scale and batch system. We studied the influence of process variables such as adsorbent dose, initial PEN G concentration, pH of solution, contact time, and breakthrough curves. In order to find out the possibility of reuse, desorption study was also carried out. The surface characteristics of adsorbent were investigated using Fourier Transform Infra-Red and Scanning electron microscope. Equilibrium study data were modeled using Langmuir, Freundlich, and D-R models. Moreover, kinetic studies were done by three models of pseudo first order, pseudo second order, and intra-particle diffusion.

**Results:** The maximum PEN G removal achieved was 92%, at pH 3, adsorbent dose 0.1 g/l and contact time 120 min. The Langmuir equation ( $R^2=0.99$ ) provided the best fit for the experimental data. It was also found that adsorption of PEN G by chestnut shell followed pseudo- second order model ( $R^2= 0.992$ ).

**Conclusion:** According to the results obtained, chestnut shell appears to be a suitable, low cost and efficient adsorbent for removing PEN G from waste streams.

**Keyword:** Adsorption, PEN G, Aqueous solutions, Isotherm, Kinetic

---

\*Corresponding Author: [mahdiehsardar@yahoo.com](mailto:mahdiehsardar@yahoo.com)  
Tel: +98 318 6614209971 , Fax: +98 318 6614208176