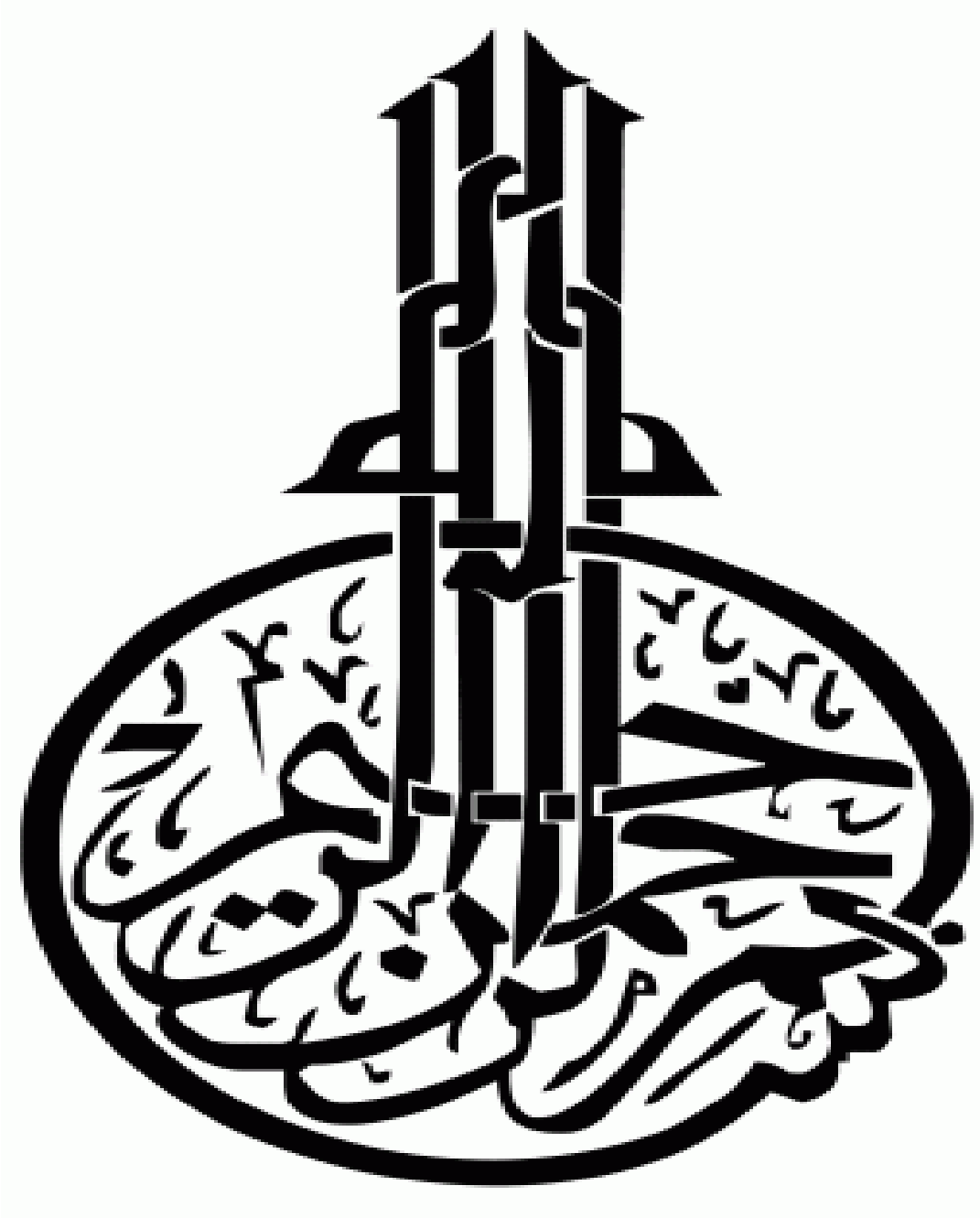
تحضير متراكبات ذات طبقات مزدوجة من هيدروكسيدات بعض المعادن لإزالة ملوثات مضادات حيوية بمياه الصرف الدوائية

جاميو اولانر يواجو اينياولا

بحث مقدم كمتطلب من متطلبات نيل درجة
الماجستير في العلوم البيئية

كلية الأرصاد والبيئة وزراعة المناطق الجافة
جامعة الملك عبدالعزيز
جدة – المملكة العربية السعودية

ربيع أول ١٤٤١ – نوفمبر ٢٠١٩



تحضير متراكبات ذات طبقات مزدوجة من هيدروكسيدات بعض المعادن لإزالة ملوثات مضادات حيوية بمياه الصرف الدوائية

جاميو اولانريواجو اينياولا

بحث مقدم كمتطلب من متطلبات نيل درجة
الماجستير في العلوم البيئية

تحت اشراف

أ.د. محمد ابوالفتوح بركات حسن عبدالله

د. رجيف كومار

كلية الأرصاد والبيئة وزراعة المناطق الجافة

جامعة الملك عبدالعزيز

جدة – المملكة العربية السعودية

ربيع أول ١٤٤١ – نوفمبر ٢٠١٩

تحضير متراكبات ذات طبقات مزدوجة من هيدروكسيدات بعض المعادن لإزالة ملوثات مضادات حيوية بمياه الصرف الدوائية

جاميو اولانريواجو اينياولا

المستخلص

نظراً للتقدم البحثي في العلوم الطبية والرغبة في تحسين صحة وسلامة الكائنات الحية؛ تم إنتاج المزيد من الأدوية الصيدلانية والتي بدورها تؤدي إلى زيادة في توليد النفايات الصيدلانية في البيئة. كما أدت الزيادة في عدد السكان إلى ارتفاع الطلب على الأدوية لعلاج الأمراض والإنتاج الحيواني في الزراعة. يتم استقبال هذه المركبات الصيدلانية في تركيزات صغيرة من قبل الجسم ويتم التخلص من نسبة كبيرة منها دون تغيير على هيئة صور مختلفة من يوريا تخرج من الجسم مع البول ومن ثم تأخذ طريقها إلى مياه الصرف الصحي. من الصعب أن تتحلل هذه الملوثات بواسطة الكائنات الحية الدقيقة. ومع ذلك، تعتمد سميتها على طبيعة المركبات وتركيزها. فعلى سبيل المثال، يمكن أن يؤدي الوجود المستمر للمضادات الحيوية في البيئة الطبيعية إلى تطور البكتيريا ونقل جينات المقاومة للمضادات الحيوية التي تضر بصحة الإنسان ووظيفة النظام الإيكولوجي ككل.

تستهدف الطرق التقليدية لإزالة الملوثات من مياه الصرف الصحي معالجة المواد الصلبة العالقة فقط مع عدد قليل من الملوثات العضوية القابلة للذوبان، وهذه الطرق تعتبر أقل كفاءة لإزالة الملوثات الصيدلانية بصورة غير مرضية. وقد ناقشت العديد من التقارير المنشورة بقايا الملوثات الصيدلانية المكتشفة في النفايات السائلة من محطات معالجة مياه الصرف الصحي والحمأة العضوية. وفي هذا الصدد، أصبح من المهم جداً إيجاد تكنولوجيا معالجة جديدة ذات كفاءة أعلى لإزالة الملوثات الناجمة عن مياه الصرف لقطاع الصناعة الصيدلانية.

في هذه الدراسة، تم تصنيع هيدروكسيدات مزدوجة الطبقات المعدنية (MLDH) كمادة ماصة لإزالة ملوثات أوكسي تتراسيكلين (كنموذج للمضادات الحيوية) من مياه الصرف الدوائية. وقد تم تحضير متراكبات من سلاسل ثنائية (MnAl LDH ، CuAl LDH) ، ثلاثية

(CuMnAl LDH ، NiMgAl LDH) ذات طبقة مزدوجة من الهيدروكسيد ، جسيمات متناهية الصغر مغناطيسية (Fe_2O_4Cu) ومركب هيدروكسيد مزدوج الطبقات معدّل ($NiMgAl\text{-}LDH / Fe_2O_4Cu$)، تم توليفها عبر الطريقة الحرارية المائية. وقد تم تحليل المواد المركبة بعد ذلك بأدوات توصيف مختلفة مثل حيود الأشعة السينية (XRD) ، مجهر إلكترون ناقل الحركة (TEM) ، مجهر المسح الإلكتروني (SEM) ، مطيافية الإلكترون الضوئي بالأشعة السينية (XPS)، ثم طبقت لإزالة ملوثات الأوكسي تيتراسيكلين من محاليل مائية عن طريق تقنية الأمتزاز. وقد تم فحص معاملات مختلفة مثل تأثير الرقم الهيدروجيني، ووقت الاتصال ، ودرجة الحرارة ، وتركيز الملوثات الموجودة ، لمعرفة الظروف التجريبية المثلى التي يحدث فيها الإزالة القصوى.

وتشير النتائج إلى أن آلية الامتزاز كانت تحكمها بشكل أساسي قوة جذب إلكتروستاتيكية ، تبادل أنيوني وربط الهيدروجين. بشكل عام، وقد تم تحديد قدرة الامتزاز لإزالة المواد خارج الجسم بواسطة المواد من خلال التشكل، التركيب الكيميائي للمواد. وبالتالي ، أظهرت هيدروكسيدات الطبقات الثلاثية المعدلة قدرة إزالة واعدة للغاية بالنسبة للأوكسي تيترسيكلين ، والتي يمكن أن تكون مفيدة في معالجة وإزالة كثير من الملوثات من مياه الصرف الدوائية.

الاستنتاجات والتوصيات

الاستنتاجات

فى هذه الدراسة، تم تصنيع مواد ماصة من هيدروكسيدات مزدوجة من الطبقات المعدنية بنجاح وتعديلها من خلال ترسيب الجسيمات النانوية المغناطيسية على سطحها. المواد المركبة: NiMgAl-LDH ، CuMnAl LDH ، $CuFe_2O4$ / NiMgAl. CuAl LDH ، $CuFe_2O4$ ، MnAl LDH وهذه المتراكبات لها ميزاتها الفريدة الخاصة بالأمتزاز والتي تتضح من تحاليل حيود الأشعة السينية (XRD) ، المسح المجهري الإلكتروني (SEM) ، طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) و مطياف الإلكترون الضوئي بالأشعة السينية (XPS).. وقد تم اختبار هذه الممتزات لإزالة مضادات الأوكسي تتراسيكلين من مياه الصرف الدوائية. وقد تم التحقيق في تأثير العديد من المعاملات مثل درجة الحموضة ، ووقت الاتصال ، ودرجة الحرارة ، والتركيز على امتصاص OTC لتحسين ظروف الامتزاز. وكانت سعة الامتصاص بالترتيب CuMnAl LDH> CuFe2O4 / NiMgAl-LDH composite> CuAl LDH> NiMgAl-LDH> $CuFe_2O4$> MnAl LDH.

يمكن أن نخلص من هذه الدراسة إلى أن المواد الماصة المزدوجة الهيدروكسيدات ثلاثية الطبقات لها كفاءة إمتزاز أعلى لإزالة OTC بالمقارنة مع هيدروكسيدات ثنائية الطبقات. ويرجع ذلك لوجود قوى جذب كهربية أقوى ل OTC مع السلاسل الثلاثية بسبب وجود أيونات المعادن السطحية التي توفر المزيد من مواقع الامتزاز الشاغرة. بالإضافة إلى ذلك، فإن تعديل هيدروكسيد مزدوج الطبقات المعدني يحسن من كفاءة الامتصاص لمركب $CuFe_2O4$ / NiMgAl-LDH لإزالة OTC ، كما أن ترسب $CuFe_2O_4$ على سطح NiMgAl-LDH قد عزز أيضًا الاسترداد المغناطيسي للمواد المركبة بعد الامتزاز. بشكل عام، تمت مقارنة قدرة امتصاص المواد لإزالة OTC مع مواد أخرى ممتصة. أظهرت النتائج أن المواد المركبة تظهر جودة أفضل ويمكن أن تكون مفيدة في معالجة مياه الصرف الناجمة عن قطاع الصناعة الصيدلانية.

التوصيات

خلصت هذه الدراسة إلى العديد من النتائج والتوصيات والتى في مقدمتها أنه يمكن أن تعتمد محطات معالجة مياه الصرف الصحي على إستخدام هذه المادة الممتصة لإزالة ملوثات المضادات الحيوية من مياه الصرف. كما توضح هذه الدراسة أنه يمكن وبشكل عام تعديل المواد الماصة لتحسين كفاءتها مثل زيادة قدرة الامتزاز، و تعزيز الازالة. و بالتالي لا يقتصر هذا التعديل على LDHs فقط، و يمكن تطبيقه في أنواع أخرى بالإضافة إلى هياكل الممتزات المستخدمة في العديد من التطبيقات الأخرى. علاوة على ذلك، يمكن استخدام المواد الماصة المركبة في إزالة الملوثات الأخرى إلى جانب المضادات الحيوية، كما يمكن تطبيقها في مجالات أخرى، وبالرغم من ذلك، لا تزال هناك حاجة لدراسات مستقبلية لاختبار كفاءة هذه المواد لتقليل ملوثات المضادات الحيوية تحت الضوء.

MODIFIED METAL LAYERED DOUBLE HYDROXIDES FOR REMOVAL OF ANTIBIOTICS CONTAMINANTS FROM PHARMACEUTICAL WASTEWATER

BY

JAMIU O. ENIOLA

A thesis submitted for the partial fulfillment of the requirement of the degree of Master of Science in Environmental Science

Supervised by
Prof. Dr. Mohamed Abu El-Fetouh Barakat
Dr. Rajeev Kumar

Faculty of Meteorology, Environment and Arid Land Agriculture
King Abdulaziz University,
Jeddah -Saudi Arabia
Rabi ul Awal 1441AH – November 2019

MODIFIED METAL LAYERED DOUBLE HYDROXIDES FOR REMOVAL OF ANTIBIOTICS CONTANMINANTS FROM PHARMACEUTICAL WASTEWATER

Jamiu O. Eniola

ABSTRACT

In this thesis, metal layered double hydroxides (MLDH) based adsorbents were synthesized for removal of Oxytetracycline (OTC) antibiotics contaminant in pharmaceutical wastewater. A series of binary (CuAl-LDH, MnAl-LDH), ternary (CuMnAl-LDH, NiMgAl-LDH) layered double hydroxide, magnetic nanoparticle ($CuFe_2O_4$) and a modified layered double hydroxide composite ($CuFe_2O_4$/NiMgAl-LDH composite) having both LDH and magnetic property were synthesized via hydrothermal method. The synthesized materials were characterized by different characterization tools such as X-Ray diffraction (XRD), Transmission electron microscope (TEM), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The synthesized materials were applied for the decontamination of Oxytetracycline antibiotic from pharmaceutical wastewater via batch adsorption technique. Different parameters affecting the adsorption process such as effect of pH, contact time, temperature, concentration, co-existing pollutants were investigated to find out the optimum experimental conditions at which maximum removal occurs.

The results suggested that adsorption of antibiotics on LDH sorbents are generally affected by the pH of the aqueous solution as best adsorption capacity was observed at pH range 4-7. As temperature was increased from 30-50 °C, the removal efficiency of OTC on all the tested LDHs also increased. In addition, the higher the concentration of OTC in solution the higher the adsorption capacity till the maximum capacity was reached at 76 mg/L for $CuFe_2O_4$/NiMgAl-LDH composite and 156.89 mg/L for CuMnAl-LDH. The adsorption mechanism of antibiotics on LDHs was mainly governed by strong electrostatic attraction, anionic exchange and hydrogen bonding. Overall, the adsorption capacity for OTC removal by the prepared materials

were controlled by the morphology, chemical composition, and chemical structure of the materials. Thus, the ternary (CuMnAl-LDH: 250 mg/g at 50 °C) and modified metal layered double hydroxides ($CuFe_2O_4$/NiMgAl-LDH composite: 192 mg/g at 50 °C) showed a very promising removal capacity for OTC in comparison to NiMgAl-LDH – 116 mg/g, CuAl-LDH - 109 mg/g, $CuFe_2O_4$ – 106 mg/g, MnAl-LDH – 23.1 mg/g, which can be useful in the treatment and decontamination of other contaminants in pharmaceutical wastewater.