

# سنتز نانو ذرات اکسید منیزیم و بررسی کاربرد آن در حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از محلول‌های آبی

بهاره میرزاهدایت<sup>۱</sup>، معصومه انتظاری<sup>۱</sup>، منصور ضرابی<sup>۱</sup>، عماد دهقانی فرد<sup>۱</sup>، محمد نوری سپهر<sup>۱\*</sup>

<sup>۱</sup> گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران.  
<sup>۲</sup> مرکز تحقیقات بهداشت، ایمنی و محیط (RCHSE)، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران.

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۷/۲۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۱/۱۶

## چکیده

**زمینه و هدف:** اکسید منیزیم از جمله اکسیدهای فلزات قلیایی خاکی می‌باشد که به دلیل خاصیت کاتالیزوری آن بطور گسترده‌ای در در تجزیه مواد شیمیایی خطرناک مورد استفاده قرار گرفته است. هدف اصلی در این پژوهش، حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از نانو اکسید منیزیم می‌باشد.

**مواد و روش‌ها:** در این پژوهش نانو ذرات اکسید منیزیم به روش هم‌رسوبی و در حضور دترجنت ستیل تری متیل آمونیوم برآمید سنتز شد. در نانو ذرات سنتز شده توسط تکنیک‌های آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)، آنالیز حرارتی (TGA) آنالیز میکروسکوپی انتقالی (TEM)، آنالیز توزیع اندازه ذرات (DLS)، آنالیز اشعه مادون قرمز (FTIR) و میکروسکوپ فاز انتشاری الکترونی (FESEM) مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله بعد کارایی نانو ذرات سنتز شده در سیستم ناپیوسته و با تغییر دادن یک پارامتر و ثابت نگه داشتن سایر پارامترها در حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین مورد بررسی قرار گرفت.

**یافته‌ها:** با افزایش pH از ۳ به ۷ راندمان افزایش یافته ولی بعد از آن تا رسیدن به pH=۱۱ با کاهش دوباره راندمان مواجه شدیم. با افزایش زمان تماس راندمان افزایش یافته است. این افزایش تا زمان ۶۰ دقیقه شیب تندتری داشته و بعد از ۶۰ دقیقه تقریباً ثابت می‌شود. با توجه به سایر غلظت‌های موجود زمان ۶۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب شد. راندمان بدون حضور یون‌های مداخله گر در شرایط بهینه برابر ۸۱/۶۸٪ بود که با افزودن یون‌های مداخله گر راندمان در کمترین سطح غلظت مداخله گر‌ها به ۶۲/۲۹٪ (نیترات)، ۴۰/۱۱٪ (سولفات)، ۵۵/۳۲٪ (مس) و ۴۳/۵۶٪ (فلوراید) کاهش یافت. بیشترین کاهش راندمان مربوط به یون سولفات با غلظت ۳۰۰ ppm بود که راندمانی معادل ۱۵٪ را نشان داد.

**نتیجه‌گیری:** نتایج مطالعه نشان داد که جاذب MgO قادر به حذف مناسب آلاینده تتراسایکلین از منابع آبی می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** نانو ذرات اکسید منیزیم، آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین، محلول‌های آبی، جذب سطحی.

## مقدمه

از زمان کشف آنتی بیوتیک ها در سال ۱۹۰۰ صدها نوع آنتی بیوتیک در زمینه های پزشکی استفاده شده اند. آنتی بیوتیک ها داروهای شگفت انگیزی هستند که از جایگاه ویژه ای در درمان بیماری های عفونی انسان برخوردار می باشند و به همین دلیل استفاده از آن ها روز به روز در حال افزایش است<sup>۱،۲</sup>. انواع مختلف آنتی بیوتیک ها از لحاظ خصوصیات شیمیایی، فیزیکی، داروشناسی، طیف ضد میکروبی و مکانیسم عمل با هم متفاوت هستند. آنتی بیوتیک ها ساختار پیچیده ای دارند که باعث جذب چربی در افراد دریافت کننده می شود و در نهایت به دلیل متابولیسم ناکافی به صورت فعال و تغییر نیافته وارد محیط زیست شده و اثرات مخرب جدی را بر زیست بوم منطقه ای که در آن منتشر می شود تحمیل می کند<sup>۳،۴</sup>. علاوه بر کاربرد آنتی بیوتیک ها در زمینه درمان بیماری های انسان از آن در زمینه های دامپزشکی، کشاورزی، پرورش آبزیان نیز استفاده می شود. همانطور که گفته شد آنتی بیوتیک ها به راحتی تجزیه نمی شوند و ممکن است بخشی از آن ها و یا متابولیت آن ها از طریق مسیرهای مختلفی همچون تصفیه خانه های فاضلاب شهری و بیمارستانی، رواناب ها، نشت از لندفیل ها، نشت از حوض های پرورش ماهی، کاربرد فضولات حیوانی در زمین به طور مستقیم و غیر مستقیم وارد سیستم های آبی و خاکی شوند<sup>۵،۶</sup>.

علیرغم استفاده گسترده از آنتی بیوتیک ها، ورود آنتی بیوتیک ها به محیط زیست به دلیل تاثیر بر فرایندهای تصفیه فاضلاب، آلوده کردن آب های خام تصفیه شده، بازیافت شده، تفریحی و آبیاری، ایجاد مقاومت در باکتری ها، تاثیر بر روی باکتریهای مهم خاک به عنوان آلاینده های محیط زیست مورد توجه قرار گرفته اند<sup>۷</sup>.

تتراسایکلین ها از انواع آنتی بیوتیک های طبیعی هستند که از قارچ ها تولید می شوند. در طبیعت اکسی تتراسایکلین و کلر

تتراسایکلین وجود دارند. همچنین در آزمایشگاه به صورت نیمه ساختگی رولی تتراسایکلین، داکسی سایکلین و متاسایکلین را از تتراسایکلین سنتز کرده اند<sup>۸</sup>. استفاده از این آنتی بیوتیک به شکل نادرست و با مقادیر فراوان منجر به حضور تتراسایکلین در بافت های دام می گردد و بدین وسیله موجب ایجاد خطرات بهداشتی و حساسیت در انسان می شود. تماس با تتراسایکلین به مدت طولانی نیز مقاومت باکتریایی را به دنبال خواهد داشت<sup>۹</sup>. در تحقیقی محققان از خاک کائولینت برای جذب تتراسایکلین استفاده کرده اند. در این تحقیق اثر pH بروی بارسطحی خاک و چگونگی تاثیر آن بروی حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین مورد بررسی قرار گرفته است. در این تحقیق محققان مشاهده کرده اند که جذب تتراسایکلین بروی خاک کائولینت توسط فرآیند تبادل یون انجام می گیرد و متعاقب آن یکسری کاتیون از خاک وارد محلول می گردد<sup>۱۰</sup>.

در تحقیق دیگری محققان اثرات سنرژیکی و آنتاگونیستی یون مس را در جذب آنتی بیوتیک تتراسایکلین بروی دانه های کیتوسان مورد بررسی قرار داده اند. در این تحقیق مشاهده شده است که در حضور یون مس جذب تتراسایکلین تشدید می شود. در این تحقیق همچنین اثر pH محلول مورد بررسی قرار گرفته است و مشخص گردیده است که با افزایش pH محلول از ۲/۸ به ۵/۶ جذب یون های تتراسایکلین و با افزایش pH محلول از ۲/۵ تا ۷ جذب یون های مس افزایش می یابد<sup>۱۱</sup>. در تحقیق دیگری، جذب آنتی بیوتیکی تتراسایکلین توسط اکسید گرافن مورد بررسی قرار گرفته است. در این تحقیق محققان مشاهده کرده اند که اکسید گرافن به شدت مولکول های تتراسایکلین را جذب می کند. محققان اظهار داشته اند که جذب بیشتر مولکول های آروماتیک بروی اکسید گرافن اغلب از نوع واکنش پشته سازی  $\pi-\pi$  می باشد در این مطالعه داده های ثابت تعادل بروی مدل های ایزوترمی لانگمویر و تمکین مورد برازش قرار گرفته و حداکثر ظرفیت

## مواد و روش‌ها

این تحقیق از نوع بنیادی کاربردی بوده و مراحل آن بطور کلی شامل رسم منحنی کالیبراسیون تتراسایکلین با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر، سنتز جاذب MgO، انجام آنالیزهای BET، FTIR، XRD، SEM بر روی جاذب، تعیین اثر پارامترهای pH، غلظت اولیه آنتی بیوتیک، قدرت یونی محلول و حضور یون‌های مداخله گر بر کارایی حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از جاذب MgO و بدست آوردن مقادیر بهینه پارامترها در شرایط آزمایش بود.

جهت سنتز نانو ذرات MgO ۱۰۰ گرم  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  در ۵۰۰ سی سی آب مقطر در بشر یک لیتری حل شد. سپس ۵۰ سی سی محلول ۱ نرمال NaOH اضافه شد. اختلاط به مدت ۴ ساعت (با دور rpm 300-400) تا رسوب  $Mg(OH)_2$  تشکیل شود. ۵ دقیقه با دور rpm 3000 سانتریفوژ شد تا  $Mg(OH)_2$  به فرم ژل شکل بگیرد. سپس نمونه چند بار با آب مقطر شسته شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک شد. در نهایت، پودر خشک شده به مدت ۲ ساعت در دمای ۴۵۰ در کوره کلسینه شد. (مقدار منیزیم کلرید مصرفی ۵۰۰ گرم بود که با این مقدار، کمی بیشتر از ۵ گرم جاذب تهیه شد).

## انجام آزمایشات جذب

- تعیین pH بهینه برای بدست آوردن pH بهینه مقدار دوز ۱ g/L از جاذب را در تماس با محلول تتراسایکلین با غلظت ۲۰ ppm به مدت ۶۰ دقیقه در pHهای ۱۱-۹-۷-۵-۳ قرار داده شد و عدد جذب آن قبل و بعد از در معرض قرار گیری جاذب قرائت شد.
- تعیین غلظت بهینه تتراسایکلین غلظت‌های ۴۰-۳۰-۲۰-۱۰ mg/L از تتراسایکلین آماده

جذب اکسید گرافن برای مولکول‌های تتراسایکلین  $313 \text{ mg/g}$  بدست آمده است.<sup>۱۲</sup>

در مطالعه دیگری، محققان از اکسید آلومینیوم برای جذب تتراسایکلین استفاده کرده و مشاهده نموده اند که اکسید آلومینیوم قابلیت بسیار بالایی برای جذب تتراسایکلین از خود نشان می‌دهد. در این تحقیق مشخص گردید که حداکثر جذب تتراسایکلین در مدت زمان ۳ ساعت، در غلظت ۴۰ میکرومول از تتراسایکلین، میزان ۱/۷۸ گرم بر لیتر از اکسید آلومینیوم در pH معادل ۵ و در دمای ۲۲ درجه سانتی گراد اتفاق می‌افتد.<sup>۱۳</sup>

از فناوری‌های نانو که اخیراً مقبولیت زیادی پیدا کرده است استفاده از نانو جاذب‌ها برای تصفیه و حذف آلاینده‌ها از محیط است.<sup>۱۴</sup> ذرات نانو به دلیل داشتن اندازه کوچک، سطح مقطع زیاد، شکل کریستالی، نظم شبکه‌ای منحصر به فرد و در نتیجه واکنش پذیری بسیار زیاد می‌توانند برای تصفیه آلاینده‌ها و تبدیل آن‌ها به مواد بی ضرر و کم ضررتر مورد استفاده قرار گیرند.<sup>۱۵</sup> از جمله نانو ذرات کاربردی در صنعت و پزشکی نانو ذرات اکسید منیزیم می‌باشد. منیزیم اکسید، اکسید قلیایی خاکی است با کاربرد وسیعی در سطح مختلفی مثلاً بعنوان ماده نسوز در مناطق با خطر آتش سوزی بالا، منطقه مرطوب، عایق حرارتی مواد معدنی، صفحه نمایش و مبلمان خانه دارد. و علاوه بر این نانو کریستال اکسید فلزی قلیایی خاکی مثل mgo بطور موثری بعنوان جاذب برای گازهای اسیدی و تجزیه مواد شیمیایی خطرناک استفاده میشود.<sup>۱۶</sup> از اکسیدهای منیزیم برای حذف سیلیکا<sup>۱۶</sup>، برم<sup>۱۷</sup>، مالاتیت سبز (Malachite green)<sup>۱۸</sup>، آرسنیک<sup>۱۹</sup>، رنگ‌زدایی<sup>۲۰</sup> و دیگر آلاینده‌های موجود در پساب استفاده شده است.

هدف این مطالعه، سنتز نانو ذرات اکسید منیزیم و بررسی کاربرد آن در حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین می‌باشد.

مورد بررسی قرار گرفت.

## روش انجام آزمایشات جذب

تمام آزمایشات جذب در سیستم ناپیوسته انجام شد. بعد از آماده سازی محلول های سنتتیک آنتی بیوتیک و تنظیم شرایط مورد نظر در هر مرحله دوز ثابتی از جاذب که معادل ۱ g/L بود به محلول اضافه شد و روی شیکر با دور rpm ۳۰۰ جهت اختلاط قرار گرفت. قبل از افزودن جاذب، غلظت اولیه آنتی بیوتیک با اسپکتروفتومتر قرائت شد. بعد از افزودن جاذب، برای نمونه گیری در هر زمان ۳ cc نمونه از داخل بشر برداشته و بعد از عبور از فیلتر سرسرنگی ۰/۲ میکرون، جذب آن نیز قرائت شد. راندمان حذف آنتی بیوتیک نیز با استفاده از فرمول محاسبه شد.

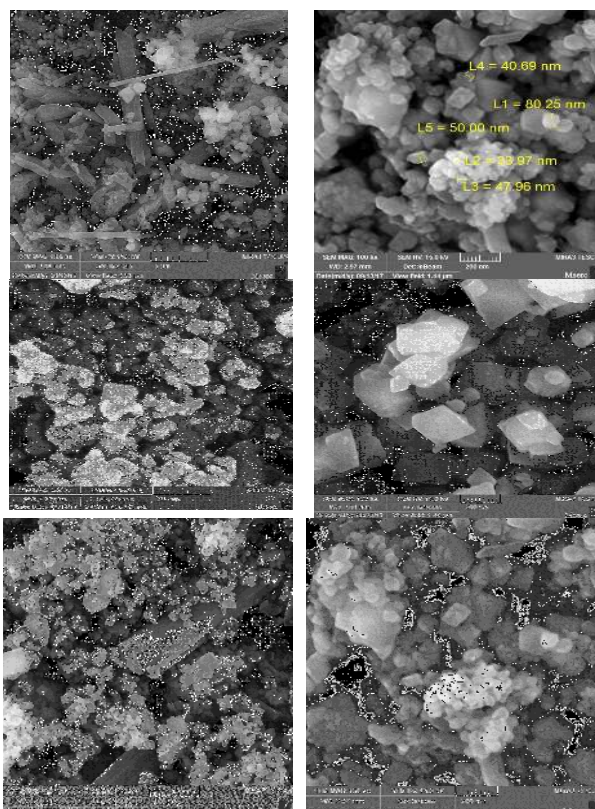
شد و pH آن در مقدار بهینه بدست آمده از مرحله قبل تنظیم و با مقدار دوز جاذب ۱ g/L در زمان های ۰ تا ۲۰۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت.

### • تعیین اثر قدرت یونی محلول

برای بررسی این پارامتر از کلرید سدیم با غلظت های ۰/۵-۰/۴-۰/۳-۰/۲-۰/۱ مولار و دوز جاذب ۱ g/L استفاده شد. این مرحله در شرایط بهینه بدست آمده از نظر pH، غلظت آنتی بیوتیک و زمان تماس مورد آزمایش قرار گرفت و نمونه برداری قبل و بعد از افزودن جاذب انجام شد.

### • تعیین اثر یون های مداخله گر

در این مرحله تاثیر یون های مداخله گر از قبیل نیترات (۲۵، ۷۵ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر)، سولفات (۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میلی گرم در لیتر)، فلوراید (۵، ۱۰، ۱۵ میلی گرم در لیتر) و مس (۵، ۱۰ و ۱۵ میلی گرم در لیتر) در شرایط بهینه



شکل ۱: آنالیز اسکن میکروسکوپ الکترونی روشی (SEM) برای جاذب MgO منگنز قبل و بعد از جذب آنتی بیوتیک تراسایکلین

## یافته‌ها

### - تعیین مشخصات جاذب مورد استفاده

در شکل ۱ آنالیزاسکن میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای جاذب MgO قبل و بعد از جذب آنتی بیوتیک تتراسایکلین نشان داده شده است.

در شکل ۲ و ۳ آنالیز تفرق اشعه ایکس و آزمون FTIR برای اکسید منیزیم نشان داده شده است.

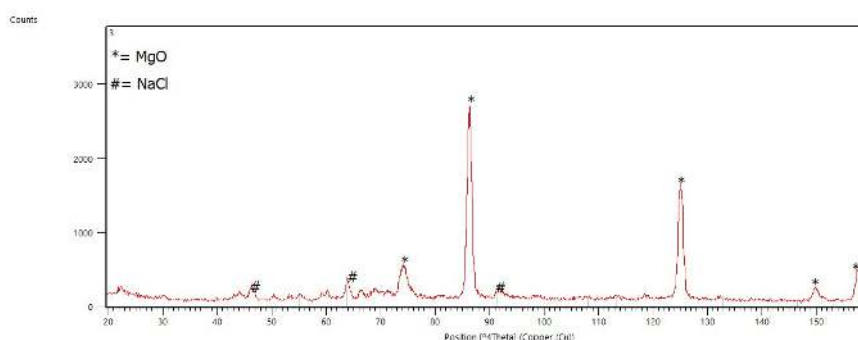
آنالیز BET برای جاذب نانو اکسید منیزیم نشان داد که سطح ویژه جاذب برابر  $19/49 \text{ m}^2/\text{g}$  (در حجم  $\text{cm}^3/\text{g}$   $4/8$ ) بدست آمد.

## نتایج آزمایشات جذب

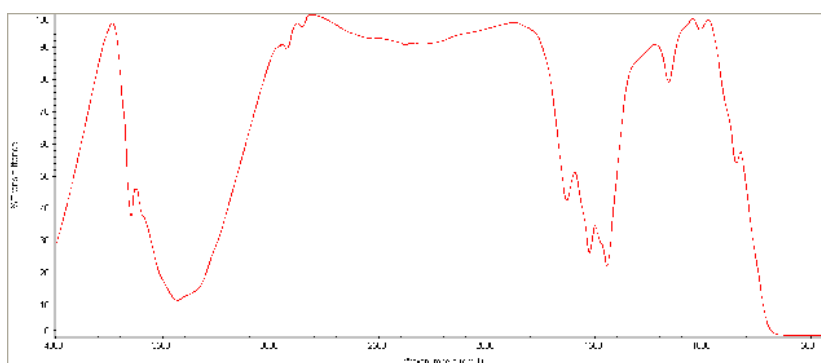
- اثر pH بر کارایی حذف تتراسایکلین با جاذب MgO

شرایط آزمایش برای بررسی پارامتر pH در زمان ۶۰ min، دوز ثابت جاذب  $1 \text{ g/L}$  و غلظت آنتی بیوتیک  $20 \text{ mg/L}$  بود. نتایج در نمودار ۱ آمده است.

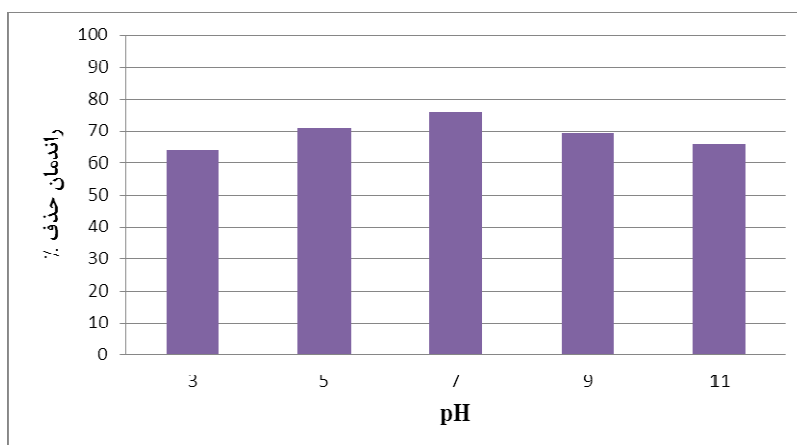
همان طور که در نمودار ۱ مشاهده می شود با افزایش pH از ۳ به ۷ راندمان افزایش یافته ولی بعد از آن تا رسیدن به  $\text{pH}=11$  با کاهش دوباره راندمان مواجه شدیم. بیشترین راندمان حذف در شرایط ذکر شده در بالا در  $\text{pH}=7$  برابر  $75/83\%$  بوده که این pH به عنوان  $\text{pH}$  بهینه در نظر گرفته می شود.



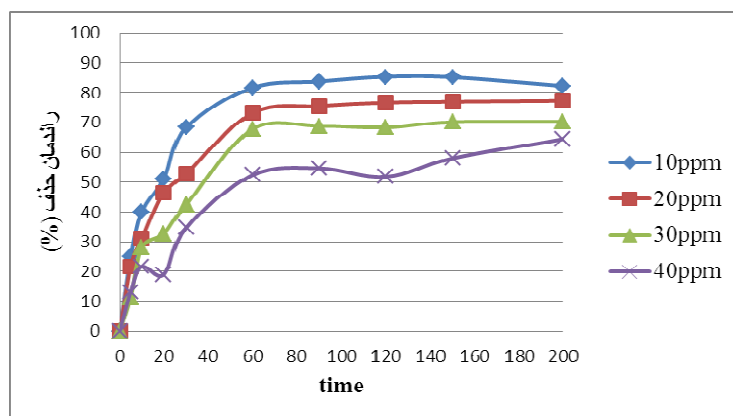
شکل ۲: آنالیز تفرق اشعه ایکس برای اکسید منیزیم



شکل ۳: آنالیز FTIR برای اکسید منیزیم



**نمودار ۱:** راندمان حذف تتراسایکلین با جاذب MgO در محدوده pH ۳ تا ۱۱



**نمودار ۲:** راندمان حذف تتراسایکلین با جاذب MgO، در pH=۷ و تمام غلظت ها

- اثر غلظت اولیه آنتی بیوتیک بر کارایی حذف تتراسایکلین با جاذب MgO

برای بررسی این پارامتر شرایط ثابت شامل دوز جاذب (۱ g/L، pH=۷) که در مرحله قبل بدست آمد. غلظت های ۱۰-۲۰-۳۰-۴۰ ppm در زمان های تماس ۰-۲۰۰ min مورد بررسی قرار گرفت.

با توجه به نمودار ۲ با افزایش زمان تماس، راندمان افزایش یافته است. این افزایش تا زمان ۶۰ min شیب تندتری

داشته و بعد از ۶۰ دقیقه تقریباً ثابت می شود به طوری که از زمان ۶۰ min تا ۱۲۰ min برای غلظت ۱۰ ppm راندمان به ترتیب از ۸۱/۶۸ به ۸۲/۲۵، برای غلظت ۲۰ ppm از ۷۳/۲۱ به ۷۷/۲۴، برای غلظت ۳۰ ppm از ۶۷/۷۶ به ۷۰/۳۲ و برای غلظت ۴۰ ppm از ۵۲/۳۸ به ۶۴/۴۹ درصد می رسد. غلظت ۴۰ ppm تا زمان ۲۰۰ min به زمان ثابتی نرسیده است و تا آخرین زمان تماس روند افزایشی همچنان مشاهده می شود. ولی با توجه به سایر غلظت های موجود زمان ۶۰ min به

عنوان زمان بهینه انتخاب شد.

همچنین نمودار گویای این نیز هست که با افزایش غلظت آنتی بیوتیک راندمان حذف کاهش یافته است و راندمان در زمان بهینه برای غلظت های ۱۰-۲۰-۳۰-۴۰ ppm به ترتیب برابر با ۷۳/۲۱-۶۷/۷۶-۵۲/۳۸ و ۸۱/۶۸ می باشد. بنابراین غلظت ۱۰ ppm به عنوان غلظت بهینه آنتی بیوتیک در شرایط موجود در این آزمایش انتخاب شد.

• اثر قدرت یونی بر کارایی حذف تتراسایکلین با جاذب

MgO

شرایط ثابت در تعیین اثر قدرت یونی شامل pH=۷، دوز

جاذب ۱ g/L، غلظت آنتی بیوتیک ۱۰ ppm و زمان ۶۰ min

می باشد.

در نمودار ۳، راندمان حذف آنتی بیوتیک در شرایط بهینه

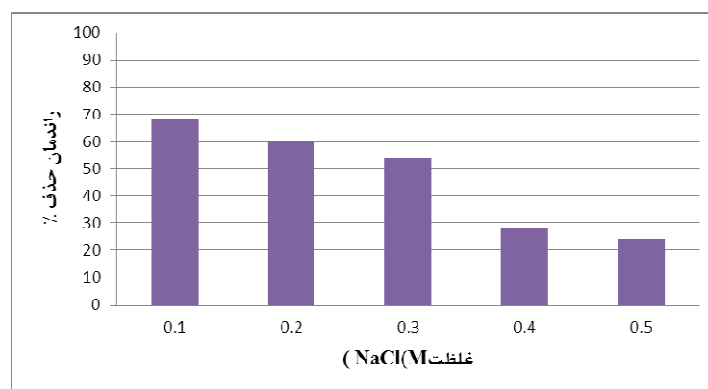
بدون حضور سدیم کلرید برابر با ۸۱/۶۸٪ بود اما بعد از افزودن سدیم کلرید با غلظت ۱ M، راندمان به ۶۷/۸۴٪ کاهش یافت. هم چنین با افزایش قدرت یونی محلول راندمان کاهش یافت و راندمان حذف آنتی بیوتیک با غلظت سدیم کلرید ۱ M از ۶۷/۸۴٪ به ۲۴/۳۲٪ با غلظت سدیم کلرید ۵ رسید.

• اثر یون های مداخله گر بر کارایی حذف تتراسایکلین با

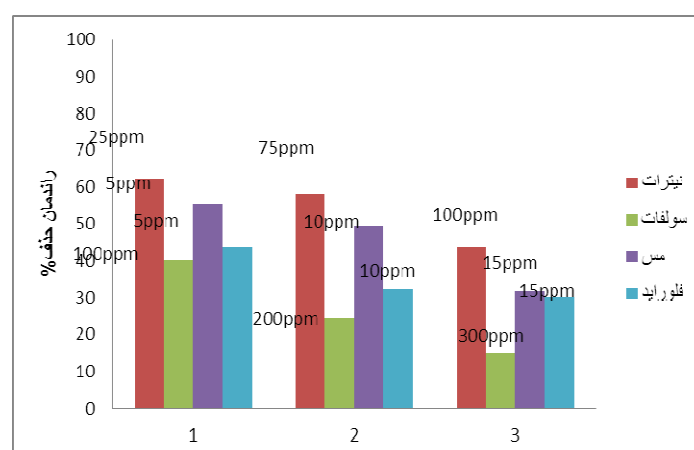
Jاذب MgO

با اضافه نمودن یون های مداخله گر راندمان حذف

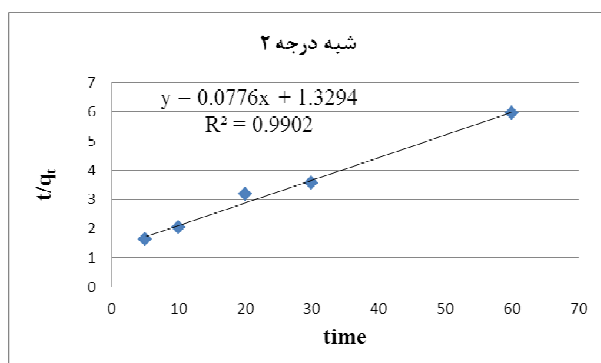
آنتی بیوتیک کاهش یافته است که در نمودار ۴ مشهود است.



نمودار ۳: تاثیر قدرت یونی بر راندمان حذف تتراسایکلین در شرایط بهینه



نمودار ۴: تاثیر حضور یون های مداخله گر بر راندمان حذف تتراسایکلین با جاذب MgO

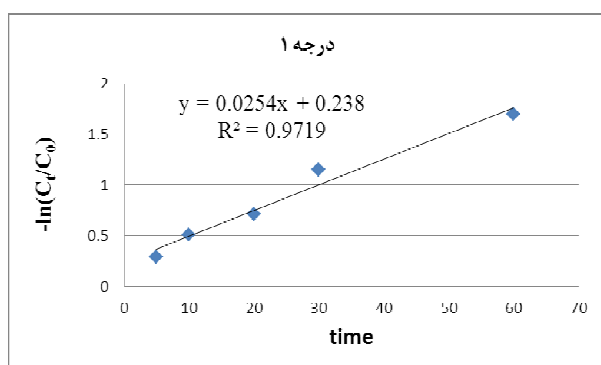


نمودار ۶: سینتیک شبه درجه دوم

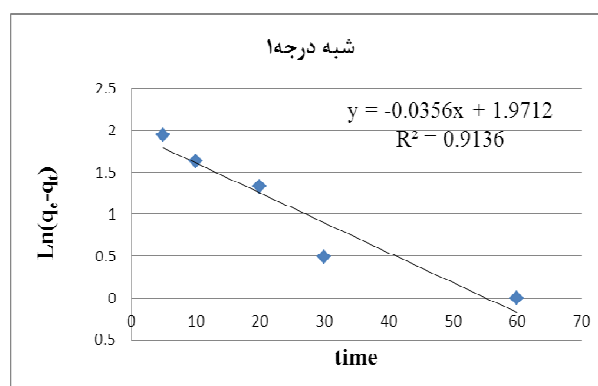
راندمان بدون حضور یون‌های مداخله‌گر در شرایط بهینه برابر ۸۱/۶۸٪ بود که با افزودن یون‌های مداخله‌گر راندمان در کمترین سطح غلظت مداخله‌گرها به ۶۲/۲۹٪ (نیترات)، ۴۰/۱۱٪ (سولفات)، ۵۵/۳۲٪ (مس) و ۴۳/۵۶٪ (فلوراید) کاهش یافت. بیشترین کاهش راندمان مربوط به یون سولفات با غلظت ۳۰۰ ppm بود که راندمانی معادل ۱۵٪ را نشان داد.

## نتایج سینتیک جذب

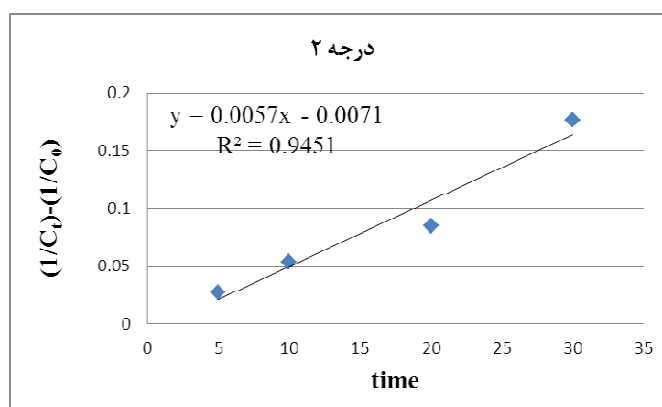
در این پژوهش سینتیک‌های درجه ۱، درجه ۲، شبه درجه ۱ و شبه درجه ۲ مورد بررسی قرار گرفت که داده‌های حاصل از آزمایش با سینتیک شبه درجه ۲ تطابق بهتری دارند.



نمودار ۷: سینتیک درجه اول

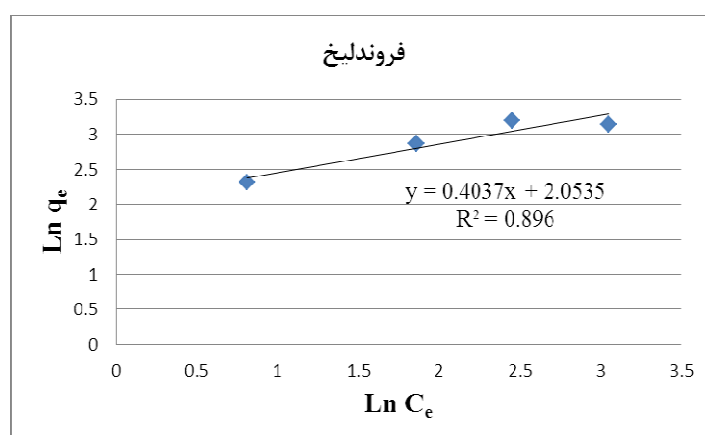


نمودار ۵: سینتیک شبه درجه اول

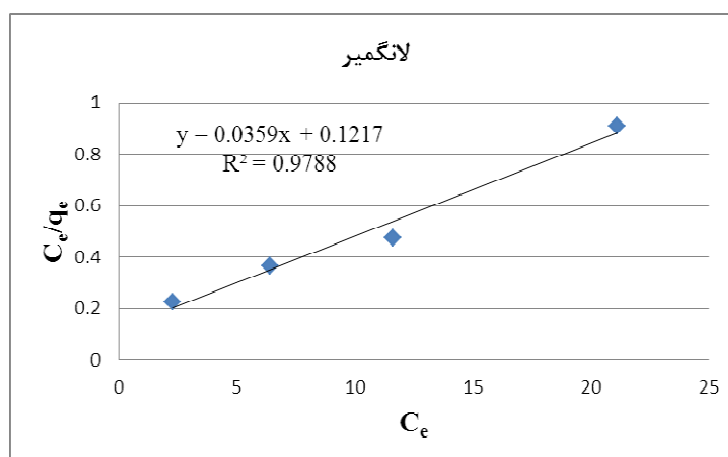


نمودار ۸: سینتیک درجه دوم





نمودار ۹: ایزوترم فروندلیخ



نمودار ۱۰: ایزوترم لانگمیر

## نتایج ایزوترم جذب

دو ایزوترم فروندلیخ و لانگمیر برای جاذب MgO مورد بررسی قرار گرفت که جدول محاسبات و ضرایب مربوط به هر یک در نمودارهای ۹ و ۱۰ آمده است.

## بحث

### اثر pH بر کارایی حذف تتراسایکلین با جاذب MgO

برای بررسی pH بر راندمان حذف تتراسایکلین با استفاده از جاذب MgO، pHهای ۱۱-۹-۷-۵-۳ مورد آزمایش قرار

گرفت. ملاحظه شد که قبل و بعد از pH=۷ راندمان کمتری نسبت به pH=۷ دارد. با توجه به نتایج بدست آمده این pH به عنوان pH بهینه در نظر گرفته شد. پارامتر pH در افزایش یا کاهش راندمان حذف بسیاری از آلاینده ها نقش تعیین کننده ای دارند. با توجه به مطالعه انجام شده توسط کانگ و همکاران در سال ۲۰۱۱ بار سطحی آنتی بیوتیک تتراسایکلین در pHهای مختلف تغییر می کند. مولکول تتراسایکلین که با نماد H2L نمایش داده می شود، در pH اسیدی بار مثبت دارند (H3L+) و هرچه به شرایط قلیایی

دارد و بار مثبت جاذب و بار منفی آنتی بیوتیک در  $\text{pH}=7$  منطقی به نظر می‌رسد.

### اثر غلظت اولیه آنتی بیوتیک بر کارایی حذف تتراسایکلین با جاذب $\text{MgO}$

در این پژوهش که از غلظت‌های  $10-20-30-40$  ppm تتراسایکلین استفاده شده بود، مشاهده شد که با افزایش غلظت راندمان حذف کاهش می‌یابد. چن و همکاران در سال ۲۰۱۰ که بر روی جاذب  $\text{Al}_2\text{O}_3$  مطالعه کردند مشاهده کردند که با افزایش غلظت از ۲۰ به  $110 \text{ mM}$  راندمان کاهش می‌یابد که این نتیجه به محل‌های جذب محدود بر روی جاذب نسبت داده شد<sup>۱۳</sup>. در مطالعه قهرمانی و همکاران<sup>۲۰</sup> نیز که این بر روی جاذب  $\text{MgO}$  کار کرده بودند همین روند مشاهده شد. از آنجایی که آلایندہ آنها رنگ‌های راکتیو بودند علت این کاهش راندمان که با افزایش غلظت رخ می‌داد، اندازه بزرگ مولکول‌های آلایندہ بیان شد که محل‌های جذب را اشغال می‌کند. از طرفی چون مطالعات جذب آن‌ها از ایزوترم لانگمیر پیروی می‌کرد علاوه بر اندازه بزرگ مولکول آلایندہ، می‌توان علت مشاهده این روند در راندمان را به خواص سطحی جاذب نسبت داد که در ادامه و در جای خود شرح داده می‌شود.

### اثر قدرت یونی بر کارایی حذف تتراسایکلین با جاذب $\text{MgO}$

در این پژوهش مشاهده شد که راندمان حذف آنتی بیوتیک در شرایط بهینه بدون حضور سدیم کلرید برابر با  $81/68\%$  بود اما بعد از افزودن سدیم کلرید با غلظت  $\text{M1/0}$ ، راندمان به  $67/84\%$  کاهش یافت. هم چنین با افزایش قدرت یونی محلول راندمان کاهش یافت و راندمان حذف آنتی بیوتیک با غلظت سدیم کلرید  $\text{M1/0}$  از  $67/84\%$  به  $24/32\%$  با غلظت سدیم کلرید  $\text{M5/0}$  رسید. در پژوهشی که محوی و همکاران

نزدیک می‌شوند بار منفی دارند. بطوری که در  $\text{pH} < 7/6$   $4/3 >$  به فرم  $\text{H}_2\text{L}$  و در  $9 < \text{pH} < 6/7$  به فرم  $\text{HL}^-$  می‌آیند<sup>۱۱</sup>. بار سطحی جاذب نیز یکی از عوامل مهم در تقویت نیروی جاذبه الکتروستاتیک بین آنتی بیوتیک و جاذب است. در مطالعه انجام شده توسط قهرمانی و همکاران در سال ۲۰۰۹ بار سطحی نانو ذرات  $\text{MgO}$  مثبت است<sup>۲۰</sup>. در مطالعه آنها که حذف رنگ‌های راکتیو را با  $\text{MgO}$  بررسی کردند در  $\text{pH} = 8$  بالاترین راندمان را داشتند که آلایندہ مورد بررسی آنها در این  $\text{pH}$  دارای بار منفی بود. در مطالعه لی و همکاران که در سال ۲۰۱۲ روی حذف رنگ‌های آزو با جاذب اکسید منیزیم کار کردند  $\text{pH} = 7$  به عنوان بهینه در نظر گرفته شد<sup>۱۷</sup>. حذف تتراسایکلین با سایر جاذب‌ها نیز بسته به بار سطحی بین جاذب و آلایندہ در  $\text{pH}$ های مختلف اتفاق افتاد. فیگروا و همکاران نیز در سال ۲۰۰۴ نشان دادند که راندمان حذف تتراسایکلین در  $\text{pH} = 7$  به حدود  $99\%$  رسید<sup>۲۱</sup>. چن و همکاران در سال ۲۰۱۰ حذف تتراسایکلین را با  $\text{Al}_2\text{O}_3$  بررسی کردند که با توجه به بار سطحی مثبت اکسید آلومینیوم و بار منفی آنتی بیوتیک در شرایط تقریباً خنثی بالاترین راندمان در  $\text{pH} = 7$  بدست آمد که قبل و بعد از این  $\text{pH}$  نیز راندمان روند کاهشی را نشان داد. از طرفی صرف نظر از  $\text{pH}$  محلول و حتی سایر شرایط معمولاً مقداری از آلایندہ از طریق نیروی‌های واندوالس به سطح جاذب جذب می‌شوند. در مورد تتراسایکلین چون مولکول آن ساختار حلقوی گسترده‌ای دارد بنابراین پیوندهای واندوالس بین جاذب و آنتی بیوتیک نیز برقرار می‌شود<sup>۱۳</sup>. از دلایل کاهش راندمان در شرایط اسیدی می‌توان به تغییر بار سطحی به مثبت و غلبه نیروی دافعه اشاره کرد. با افزایش  $\text{pH}$  نیز به دلیل تشکیل یون‌های  $\text{OH}^-$  در محلول و ایجاد رقابت بین این یون‌ها و آنتی بیوتیک که بارهای مشابهی دارند سبب اشغال برخی از جایگاه‌ها در جاذب توسط یون‌های هیدروکسیل می‌شود<sup>۲۰</sup>. بنابراین شرایط موجود در پژوهش پیش رو با مطالب ذکر شده هم خوانی

بررسی کاربرد آن در حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. این مطالعه یک روش ساده و موثر برای حذف آنتی‌بیوتیک‌های مزاحم در محلول‌های آبی می‌باشد که ممکن است برای بهبود کیفیت آب مورد بهره‌برداری قرار گیرد. اکسید منیزیم به عنوان جاذب ارزاقیمت در غلظت‌های پایین قادر به تامین استاندارد خروجی مناسبی به منابع پذیرنده می‌باشد و تهیه و آماده سازی آن نسبت به کربن فعال و دیگر جاذب‌ها بسیار آسانتر است لذا می‌تواند جاذبی مناسب در حذف آنتی‌بیوتیک‌های مزاحم از محیط‌های آبی باشد.

### تقدیر و تشکر

این مقاله حاصل از طرح تحقیقاتی با عنوان "سنتز نانو ذرات اکسید منیزیم و بررسی کاربرد آن در حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین" مصوب دانشگاه علوم پزشکی البرز (کد طرح ۲۷۷۸۲۵۷) می‌باشد.

بر روی جذب تتراسایکلین با استفاده از فرآیند نانو سونو شیمیایی انجام دادند. مشاهده شد که غلظت بالای یون‌های بی کربنات و کلراید موجود در پساب به عنوان عوامل رباینده رادیکال‌های آزاد تولیدی عمل نموده و بنابر این منجر به کاهش راندمان حذف تتراسایکلین می‌شود.

### اثر یون‌های مداخله گر بر کارایی حذف

#### تتراسایکلین با جاذب MgO

فاضلاب‌های صنعتی و آب‌های طبیعی حاوی انواع مختلفی از نمک‌ها هستند که ممکن است بر روی فرایند جذب سطحی موثر واقع شوند. بنابراین ارزیابی اثر یون‌های مداخله گر بر حذف آلاینده‌ها از محلول‌های آبی بسیار اهمیت دارد.

### نتیجه گیری

در مطالعه حاضر بررسی نانو ذرات اکسید منیزیم و

### References

1. Hirsch R, Ternes T, Haberer K, Kratz K-L. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Sci Total Environ* 1999;225(1):109-18.
2. Pacheco S, Medina M, Valencia F, Tapia J. Removal of inorganic mercury from polluted water using structured nanoparticles. *J Environ Eng* 2006;132(3):342-9.
3. Martinez JL. Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants. *Environ Pollut* 2009;157(11):2893-902.
4. Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment—a review—part II. *Chemosphere* 2009;75(4):435-41.
5. Zhang R, Zhang G, Zheng Q, Tang J, Chen Y, Xu W, et al. Occurrence and risks of antibiotics in the Laizhou Bay, China: impacts of river discharge. *Ecotoxicol Environ Safe* 2012;80:208-15.
6. Zhang R, Tang J, Li J, Cheng Z, Chaemfa C, Liu D, et al. Occurrence and risks of antibiotics in the coastal aquatic environment of the Yellow Sea, North China. *Sci Total Environ* 2013;450:197-204.
7. Mojica E-R, Aga D. Antibiotics pollution in soil and water: potential ecological and human health issues. 2011.
8. Javid A, Nasser S, Mesdaghinia A, Hossein Mahvi A, Alimohammadi M, Aghdam RM, et al. Performance of photocatalytic oxidation of tetracycline in aqueous solution by TiO<sub>2</sub> nanofibers. *J Environ Health Sci Eng* 2013;11(1):24.
9. Daghrir R, Drogui P. Tetracycline antibiotics in the environment: a review. *Environ Chem Lett* 2013;11(3):209-27.
10. Li Z, Schulz L, Ackley C, Fenske N. Adsorption of tetracycline on kaolinite with pH-dependent surface charges. *J Col Interf Sci* 2010;351(1):254-60.
11. Kang J, Liu H, Zheng Y-M, Qu J, Chen JP. Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, UV-Visible spectroscopy and kinetic modeling for elucidation of adsorption chemistry in uptake of tetracycline by zeolite beta. *J Col Interf Sci* 2011;354(1):261-7.

12. Gao Y, Li Y, Zhang L, Huang H, Hu J, Shah SM, et al. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. *J Col Interf Sci* 2012;368(1):540-6.
13. Chen W-R, Huang C-H. Adsorption and transformation of tetracycline antibiotics with aluminum oxide. *Chemosphere* 2010;79(8):779-85.
14. Nga NK, Hong PTT, Dai Lam T, Huy TQ. A facile synthesis of nanostructured magnesium oxide particles for enhanced adsorption performance in reactive blue 19 removal. *J Col Interf Sci* 2013;398:210-6.
15. Park J-Y, Lee Y-J, Jun K-W, Baeg J-O, Yim DJ. Chemical synthesis and characterization of highly oil dispersed MgO nanoparticles. *J Ind Eng Chem* 2006;12(6):882-7.
16. Huang X, Wu T, Li Y, Sun D, Zhang G, Wang Y, et al. Removal of petroleum sulfonate from aqueous solutions using freshly generated magnesium hydroxide. *J Hazard Mater* 2012;219:82-8.
17. Lee G, Park J, Harvey OR. Reduction of Chromium (VI) mediated by zero-valent magnesium under neutral pH conditions. *Water Res* 2013;47(3):1136-46.
18. Caraballo MA, Rötting TS, Silva V. Implementation of an MgO-based metal removal step in the passive treatment system of Shilbottle, UK: Column experiments. *J Hazard Mater* 2010;181(1):923-30.
19. Tang W, Su Y, Li Q, Gao S, Shang JK. Superparamagnetic magnesium ferrite nanoadsorbent for effective arsenic (III, V) removal and easy magnetic separation. *Water Res* 2013;47(11):3624-34.
20. Ghahramani E, Ghaneian M, Abouee Mehrizi E, Ghavami Z, Ahmadi K, Taghavi M, Sadeghi S. Evaluate the efficiency and effectiveness of magnesium oxide nanoparticles in removal of reactive yellow 3 dyestuffs from aqueous. *J North Khorasan Univ Med Sci* 2016;8(1):117.24. [In Persian]
21. Xu Z, Fan J, Zheng S, Ma F, Yin D. On the adsorption of tetracycline by calcined magnesium-aluminum hydrotalcites. *J Environ Qual* 2009;38(3):1302-10.

# Synthesis of Magnesium Oxide Nanoparticles and Their Application in Removal of Tetracycline Antibiotic from Aqueous Solutions

Bahare Mirzahedayat<sup>1</sup>, Masomeh Entezari<sup>1</sup>, Mansur Zarrabi<sup>1,2</sup>, Emad Dehghanifard<sup>1,2</sup>, Mohammad Noorisepehr<sup>1,2\*</sup>

1. Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran.

2. Research Center for Health, Safety and Environment, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

\* E-mail: dr.nooriseper@gmail.com

Received: 18 Oct. 2019 ; Accepted: 5 Feb. 2020

## ABSTRACT

**Background:** Magnesium oxide is one of the alkaline earth metal oxides which due to its catalytic properties has been widely used in the analysis of hazardous chemicals. The main purpose of this study was to remove tetracycline antibiotics using magnesium nano oxide.

**Methods:** In this study, magnesium oxide nanoparticles were synthesized in the presence of cetyl trimethyl ammonium bromide. Synthesized nanoparticles were analyzed by X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TGA), transmission microscopic analysis (TEM), particle size distribution analysis (DLS), infrared radiation analysis (FTIR) and electron diffraction (FES) electron microscopy (FES). In the next step, the efficiency of the synthesized nanoparticles in the batch system was investigated by changing one parameter and keeping the other parameters constant in removal of the tetracycline antibiotic.

**Results:** Increasing the pH from 3 to 7 caused efficiency increase, but decreased again to pH = 11. As the contact time increases, the efficiency increases. This increase was steepest for 60 minutes and is almost constant after 60 minutes. According to other available concentrations, the contact time of 60 minutes was chosen as the optimum time. The efficiency without the presence of interfering ions in optimum condition was 81.68%. By adding the interfering ions the efficiency at the lowest concentration level of the interferers was 62.29% (nitrate), 40.11% (sulfate), 55.32% (Cu) and 43.56% (fluoride) decreased. The highest reduction was obtained with sulfate ion at 300 ppm which showed an efficiency of 15%.

**Conclusion:** The results of this study showed that MgO adsorbent can efficiently remove tetracycline contaminants from water resources.

**Keywords:** Magnesium oxide nanoparticles, Tetracycline antibiotic, Aqueous solutions, Adsorption