مجله مهندسی بهداشت محیط، پاییز ۱۴۰۲، سال ۱۱، شماره ۱ : ۴۷-۵۹

بررسی عملکرد نانو زئولیت نوع y اصلاح شده در حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محیط های آبی

رقیه نوروزی [۱،۲]*، منصور ضرابی [۱،۲]، محمد نوری سپهر [۱،۲]، ابراهیم محمدی کلهری [۱،۲]

[۱]گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران

[۲]مرکز تحقیقات بهداشت، ایمنی و محیط (RCHSE) ، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج ، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۰۸/۱۴ ، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۱۶

چکیده

زمینه و هدف: آنتی‌بیوتیک‌ها نوعی دارو هستند که در غلظت‌های مختلف از نانوگرم تا میکروگرم در منابع آب یافت می‌شوند و مقاومت بالای آنها در برابر تجزیه، حذف آنها را از محیط های آبی دشوار می کند. هدف از این مطالعه بررسی حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محیط های آبی می باشد.

مواد و روش ها: در این مطالعه نانو زئولیت نوع y اصلاح شده برای جذب تتراسایکلین سنتز شد. ویژگیهای جاذب نانو زئولیت نوع y اصلاح شده توسط FESEM، EDS، FTIR و آنالیز XRD مشخص شد. سپس فرآیند جذب تتراسایکلین مورد بررسی قرار گرفت.

یافته ها: بیشترین میزان حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین در غلظت برابر mg/L50 و زمان تماس ۳۰ دقیقه، در pH= ۷و غلظت نانو زئولیت y اصلاح شده ۰/۴ گرم بر لیتر ۹۷/۴٪ حاصل شد. فرآیند جذب تتراسایکلین از طریق نانو زئولیت y اصلاح شده با مدل ایزوترم لانگموییر(۰/۹۹۱)= R2و سینتیک شبه درجه دوم (۰/۰۰۲۱)= K2سازگار بود.

نتیجه گیری: نتایج نشان داد که نانو جاذب به طور قابل ملاحظه ای قادر به حذف تتراسایکلین در مدت زمان کم از محلول های آبی است. بنابراین به عنوان یک جاذب مؤثر می تواند برای حذف آنتی بیوتیک ها مورد استفاده قرار گیرد.

واژه های کلیدی: آنتی بیوتیک، جذب سطحی، نانو زئولیت y

گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران

نویسنده مسئول: **norooziroya2014@gmail.com**

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.47]

مقدمه

آنتی بیوتیک ها که در سراسر جهان در صنعت ، کشاورزی و درمان انسان به طور گسترده مورد استفاده قرار می گیرند، در سال های اخیر نگرانی های بیشتری را به خود جلب کرده است، زیرا ثابت شده است که آنها جزء آلاینده های مقاوم هستند [1]. این مواد دارویی بطور مداوم و بدون هیچ محدودیتی از رواناب های کشاورزی، صنایع داروسازی، بیمارستانها و تصفیه خانه های فاضلاب شهری به محیط تخلیه می شوند و اغلب در خاک، آبهای سطحی، آبهای زیرزمینی و حتی آب آشامیدنی مشاهده شده است. استفاده گسترده از آنتی بیوتیک ها به یک مشکل جدی تبدیل شده است گرچه ممکن است میزان ورود آنها به محیط های آبی کم باشد، اما راهیابی مستمر آن به دلیل اثر تجمعی می تواند عوارض جانبی احتمالی از جمله سمیت حاد و مزمن، تأثیر بر موجودات فتوسنتز کننده آبزی، اختلال در جمعیت میکروبی بومی و انتشار ژن های مقاوم به آنتی بیوتیک را در بین میکروارگانیسم ها ایجاد نماید [2]. از میان انواع مختلف آنتی بیوتیک ها، تتراسایکلین ها دومین گروه آنتی بیوتیک ها از نظر تولید و مصرف در سراسر جهان هستند و امروزه به طور گسترده برای درمان انواع بیماریهای عفونی مورد استفاده قرار می گیرند [3، 4]. تتراسایکلین‌ها خانواده‌ای از آنتی بیوتیکهای باکتریواستاتیک هستند که در مقابل باکتری‌های مختلف گرم منفی و گرم مثبت، مایکو پلاسماها، کلامیدیاها و ریکتزیاها فعال می‌باشند و این داروها شامل چهار حلقه سیکلیک با یک گروه فعال کربوکسی آمید هستند [5]. از آنجا که اکثر آنتی بیوتیک ها از جمله تتراسایکلین ها به میزان ضعیف توسط انسانهای تحت درمان و حیوانات جذب و متابولیزه می شوند، بخش زیادی از آنتی بیوتیک از طریق ادرار و مدفوع به شکل فعال و تغییر نیافته دفع می شوند. خصوصیات هیدروفیلیک و فراریت کم این ترکیب سبب مقاومت چشمگیر آن در محیط های آبی شده است [6]. با توجه به مطالعات اخیر، حضور تتراسایکلین در محیط های آبی سبب کاهش آهن، ایجاد مشکلات استروژنیک و مختل شدن غدد درون ریز، اختلال در رشد برخی موجودات و فعالیت های فسفاتاز را مختل می کنند [1،7]. بر این اساس، نیاز به یک سیستم کارآمد برای حذف این ترکیبات از محیط آبی می باشد. فرایندهای متعارف تصفیه آب و فاضلاب قادر به تجزیه و حذف این ترکیبات به طور کامل نیستند [8]. روشهای مختلفی همچون فرآیندهای لجن فعال، فرآیندهای غشایی، اکسیداسیون پیشرفته، تعویض یون و جذب بر روی مواد مختلف مانند خاک رس، اکسید آلومینیوم، نانولوله های کربنی چند دیواره، کربن فعال، کیتوزان و اکسید گرافن استفاده گردیده است [9، 11]. با این حال، هنوز هم تقاضای فزاینده ای برای توسعه کارآمد و فن آوری های درمانی مقرون به صرفه برای از بین بردن چنین آلاینده هایی وجود دارد. امروزه نانوجاذب ها با تعریف نانو حفره، به دلیل مساحت بالای سطح آنها که دارای ظرفیت های بالاتر جذب می باشند، توجه زیادی به حذف آلاینده ها نشان داده است [12]. به تازگی ، جذب با استفاده از مواد زئولیتی در اندازه نانو توجه بسیاری را در کاربردهای محیطی جلب کرده است. علاوه بر این، جذب فوق العاده و خصوصیات کاتالیزوری و تبادل یونی بالا باعث شده که استفاده از زئولیت ها در کاربردهای صنعتی و تحقیقاتی مورد توجه قرار گیرد [13]. زئولیت های سنتزی به خاطر خصوصیات ساختاری ثابت و همچنین ناخالصی کمتر نسبت به زئولیتهای طبیعی کاربرد بیشتری دارند [8]. نوع قطبیت بستر و آلاینده نقش مهمی در فرآیند جذب سطحی دارند و در بین زئولیت های مصنوعی، زئولیت y به دلیل نسبت Si/Al حدود ۳/۵ جزو زئولیت های غیرقطبی تقسیم بندی می شوند. نانو زئولیت نوع y مواد زئولیتی با ترکیبات کریستالی، دارای منافذ میکروپور منظم و باز با ساختاری از شبکه های سه بعدی از SiO_4 و AlO_4 چهار ضلعی تشکیل شده است. این گروه از زئولیت ها ازلحاظ

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.47]

ریخـــت شـناختی جزو خانواده فوجاسیت هستند [۱۴،۱۵]. برای افزایش ظرفیت جذب، اصـــلاح ســـطح نانو زئولیت نوع y با اسـتفاده از یک سورفاکتانت کاتیونی انجام می شود و چگالی بار به ســـمت مثبت تغییر می کند. بنابراین، چنین زئولیتی مناســـب برای جذب ترکیبات آنیونی خواهد بود. به طور کلی از ســـورفاکتانت های کاتیونی زنجیری هگزا دســـیل تری متیل آمونیوم بروماید که یک آمین کواترنر با ســـورفکتانت کاتیونی زنجیره ای طولانی اسـت برای این منظور اسـتفاده می شود [۱۶،۱۷]. اخیراً، علـاقه به جذب آنیون ها و مولکولهای غیر قطبی روی زئولیت های اصلاح شده افزایش یافته است. مثلا، جذب BTEX [۱۸]، آنتی بیوتیـک هـا [۸]، مونو آروماتیکهای نفت [۱۹] و فلزات ســنگین [۲۰] از محلول های آبی آلوده بر روی نانوذرات زئولیت اصـلاح شده با سورفاکتانت مطالعه شده است. مطالعه حاضـر به منظور بررسـی کارایی نانو زئولیت نوع y در حذف تراســـایکلین از محیط هـای آبی و تـاثیر پارامترهای مهم بر کارایی حذف می باشد.

مواد و روش ها

روش تهیه نانو زئولیت y اصلاح شده

در این پژوهش، نانو زئولیت نوع y خریداری شده مورد اصلاح قرار گرفت. برای اصلاح سطحی زئولیت ها از غلظت ۰/۲ میلی مول بر گرم زئولیت استفاده گردید. ابتدا نانوزئولیت در آب مقطر توسط دستگاه اولتراسونیک پراکنده شد. سپس محلول حاوی سورفاکتانت به آن اضافه گردید و با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه به مدت ٤٨ ساعت توسط همزن همزده شد. سپس ذرات از محلول مورد نظر توسط سانتریفیوز جدا شدند و در هوای آزاد به مدت ۷۲ ساعت خشک شدند.

مواد شیمیایی و دستگاه ها

در مطالعه حاضر، آنتی بیوتیک تتراسایکلین از شرکت سیگما الدریچ (آلمان)، استونیتریل و اسید اگزالیک ، HPLC (grade) از شرکت مرک و نانو زئولیت نوع y از شرکت سامان پژوهان آریا گستر (ایران) خریداری گردید. محلول آنتی بیوتیک تتراسایکلین، در آب بدون یون ساخته شد. جهت انحلال بیشتر آنتی بیوتیک، متانول به عنوان حلال استفاده گردید. محلول های مورد استفاده در آزمایشات راکتور جریان ناپیوسته، با ر قیق سازی مناسب از محلول مادر و به صورت روزانه تهیه گردید. جهت تنظیم pH از اسید سولفوریک و سود ۰/۱ نرمال استفاده گردید. برای جدا سازی نانوزئولیت از سانتریفیوژ (مدل sigma 301) استفاده گردید.

غلظت تتراسایکلین با استفاده از دستگاه HPLC (HPL Waters 2010, USA)مجهز به یک آشکار ساز اشعه ماوراء بنفش با استفاده از ستون C_{18} (250 mm × 4.6 m) و طول موج ۳۹۵ نانومتر تعیین شد. در فاز متحرک از ۷۰٪ استونیتریل و ۳۰٪ اسید اگزالیک با سرعت جریان ۱ میلی لیتر/ دقیقه استفاده شد. برای تعیین مشخصات جاذب از تکنیک های تفرق اشعه ایکس (XRD)، آنالیز اشعه مادون قرمز(FTIR)، آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) برای آنالیز عنصری کاتالیست استفاده گردید.

روش انجام آزمایشات ستون ناپیوسته

آزمایشـات به صورت ناپیوسته و با تغییر فاکتورهای pH (۵، ۷ و ۹)، زمـان تماس (۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ٦۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه)، غلظت اولیه آنتی بیوتیک تتراســـایکلین (mg/L ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰)، غلظت نانو زئولیت (g/L ۰/۲ ، ۰/٤ و ۰/۸) صـــورت گرفت. همه آزمایشات در حالت ناپیوسته دربشر به حجم ۲۵۰ میلی لیتر انجام شـده اسـت. در هر مرحله از آزمایش، یک پار امتر متغییر و بقیه ثابت نگه داشته شد و کلیه آزمایشات جذب در شـــرایط بهینه بر روی نمونه ســـنتتیک انجام شـــد. در پایان آزمایشـات جذب در زمانهای تعیین شـده مقادیر مشخصی از نمونه از ظرف واکنش برداشـته و پس از سانتریفیوز با استفاده

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.47]

از فیلتر سر سرنگی ۰/۲۲ میکرومتر به دستگاه HPLC تزریق می شد [۱۲].

آزمـایشـات تعیین سـینتیک واکنش و ایزوترم های جذب

برای مطالعه سـینیتیک جذب از غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر آنتی بیوتیـک تتراسـایکلین، دوز جـاذب ۰/٤ گرم بر لیتر و pH=۷ برای تعیین مدل های سینتیکی درجه اول و درجه دوم کاذب اسـتفاده شـد. در فواصـل زمانی ۵ تا ۱۲۰ دقیقه حجم مشـخصی از محلول به عنوان نمونه برداشت می شد و پس از جداسـازی جاذب برای تعیین غلظت آنتی بیوتیک باقی مانده به دسـتگاه HPLC تزریق می شـد. معادلات ۱ و۲ به ترتیب معادلات خطی سـینتیک شـبه درجه اول وشـبه درجه دوم را نشان می دهند : [۸]

معادله شماره۱

$$\mathrm{Log}\,(1- q_t/q_e) = - k_1/2.303\times t$$

معادله شماره ۲

$$T/q_t = 1/k_2 q_e^2 + 1/q_e \times t$$

که در آنها q_e و q_t به ترتیب مقدار تتراسایکلین جذب شده در زمان t و مقدار تتراسایکلین جذب شده در زمان تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم، k_1 ضریب سرعت معادله شبه درجه اول بر حسب عکس دقیقه و k_2 ضریب سرعت معادله شبه درجه دوم بر حسب گرم برمیلی گرم دردقیقه و t زمان بر حسب دقیقه می باشد [۸].

برای تعیین مـدل ایزوترمهـای جـذب فروندلیخ و لانگمویر آزمایشـات جذب با در نظر گرفتن غلظت مشـخصـی از آنتی بیوتیک تتراسـایکلین (۵۰mg/l) در شـرایط pH=۷ و زمان ماند بهینه ۳۰ دقیقه صـورت گرفت. درابتدا ۲۵۰ میلی لیتر از نمونه های حاوی غلظت مشخصی از انتی بیوتیک تتراسایکلین به داخل بشری با حجم ۵۰۰ میلی لیتر انتقال داده شد و سپس مقـدار ۰/٤g/l از نـانوزئولیـت نوع y بـه نمونـه های موجود افزوده گردید. از دستگاه همزن با دور rpm ۱۲۵برای اختلاط نمونه ها در حین انجام واکنش استفاده و بعد از در نظر گرفتن مدت زمان بهینه ، غلظت باقیمانده آنتی بیوتیک تتراسـایکلین تعیین گردید. معادلات ۳ و ٤ به ترتیب معادلات خطی ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ را نشان می دهند [۸].

معادله شماره ۳

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_{L\,q\,max}} + \frac{C_e}{q\,max}$$

که در آن q_e مقدار ماده جذب شـده در واحد جرم زئولیت نوع y بر حسـب میلی گرم بر گرم، C_e غلظت ماده جذب شـونده در فاز مایع پس از رسـیدن به حالت تعادل بر حسـب میلی گرم بر لیتر، $q_{m\,max}$ حداکثر ظرفیت جذب بر حسـب میلی گرم بر گرم و ثابت ایزوترم لانگمویر بر حسـب لیتر بر میلی گرم می باشـد که برای هر سیستم خاص، در دمای معین مشخص می شود.

معادله شماره ٤

$$q_e = K_f \,.\, C_e^{1/n}$$

که n و k_f مقادیر ثابت های تجربی ایزوترم فروندلیچ هستند که ظرفیت جذب سطحی را نشان می دهند. n نشان دهنده تمایل جذب سطحی است و k_f به عنوان ضریب سطحی، نشان دهنده مقدار جذب شونده روی زئولیت نوع y اصلاح شده برای هر واحد غلظت تعادلی است [۸].

یافته ها

ویژگی های نانو جاذب سنتز شده

به منظور تعیین موقعیت استقرار گروه های عاملی در سطح نانو زئولیت نوع y طیف اسپکتروفوتومتری مادون قرمز (FTIR) با دستگاه FT-IR Spectrometer گرفته شد.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.47]

همانطور که در تصویر شماره ۱ الف مشاهده می شود، پیک ٤٧٣ مربوط به ارتعاشات خمشی Si، پیک ٧٤٢ مربوط به ارتعاشات کششی متقارن اتصالات چهاروجهی داخلی حساس به ساختار و پیک ٩٦٥ مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن می باشد. همچنین در منحنی مربوط به نانو زئولیت y اصلاح شده، ارتعاشات مربوط به مولکول های سورفاکتانت به وضوح در منطقه Cm^{-1} ٢٨٠٠-٣٠٠٠ مشاهده می گردند.

در شکل ۱ ب و پ به ترتیب، آنالیز تفرق اشعه ایکس (XRD) برای نانو زئولیت نوع y و نانو زئولیت نوع y اصلاح شده نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، هر دو نمونه الگوهای مشابه را به نمایش گذاشته و نشان می دهد که روند اصلاح هیچ تاثیری قابل توجهی در چارچوب ساختاری نانو زئولیت نوع y ندارد. علاوه بر این، همانطور که در این دو شکل مشاهده شده است، پیک های θ۲ نانو زئولیت نوع y در زاویه ٨/٦٦، ١٢/٦٠، ٢١، ١٩/٦، ٢٣/٩٠، ٢٨/٢٠ و ٣٣/١٠ درجه سنتز موفقیت آمیز نانو زئولیت نوع y با خلوص بالا را مشخص می کنند. در شکل شماره ۱ ت طیف EDS مربوط به نانو زئولیت نوع y حضور عناصر Si، Al ، o و Na را در ساختار نانو زئولیت نوع y اثبات می کند. در شکل شماره ۲ الف و ب به ترتیب، اسکن میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) برای نانو زئولیت نوع y و نانو زئولیت نوع y اصلاح شده نشان می دهد که ذرات جاذب به طور یکنواخت از ذرات کوچک (خاکستری) با اندازه ای از قطر ٦٠ تا ١٧٠ نانومتر شکل گرفتند.

تاثیر پارامترهای اثرگذار برعملکرد فرایند جذب

✓ اثر pH

شکل ۳ الف، نمودار اثر pH اولیه محلول بر روی کارایی حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از نانو زئولیت نوع y اصلاح شده نشان داد که با افزایش pH محلول کارایی حذف آنتی بیوتیک کاهش می یابد و بنابراین بیشترین حذف آنتی بیوتیک در pH =٧ مشاهده شد.

✓ اثر غلظت آنتی بیوتیک

شکل شماره ۳ ب، نمودار حذف تتراسایکلین در غلظتهای مختلف آنتی بیوتیک را نشان می دهد. همانطور که در نمودار نشان داده شده است با افزایش غلظت آنتی بیوتیک از ٥٠ به ٢٠٠ میلی گرم بر لیتر کارایی حذف کاهش یافته است.

✓ اثر دوز جاذب

شکل ۳ پ ، نمودار اثر میزان دوز جاذب بر روی کارایی حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از نانو زئولیت نوع y اصلاح شده نشان داد که با افزایش میزان دوز جاذب از ٠/٢ به ٠/٤ گرم بر لیتر، کارایی حذف بطور چشمگیری افزایش می یابد اما با افزایش دوز جاذب به ٠/٨ گرم بر لیتر، تغییرات قابل توجهی در کارایی حذف مشاهده نگردید.

✓ اثر زمان تماس

اثر زمان تماس در جذب تتراسایکلین بر روی نانو زئولیت نوع y اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل شماره ۳ ت، قابل مشاهده است، نتایج نشان داد جذب سطحی تتراسایکلین با افزایش زمان تماس تا ٣٠ دقیقه اول سرعت بالایی دارد و ظرفیت جذب سطحی تتراسایکلین بر روی جاذب در ٣٠ دقیقه اول ٢٦/٢٥ میلی گرم بر گرم می باشد. پس از ٣٠ دقیقه فرآیند جذب به تعادل رسید.

مطالعات ایزوترم و سینتیک جذب

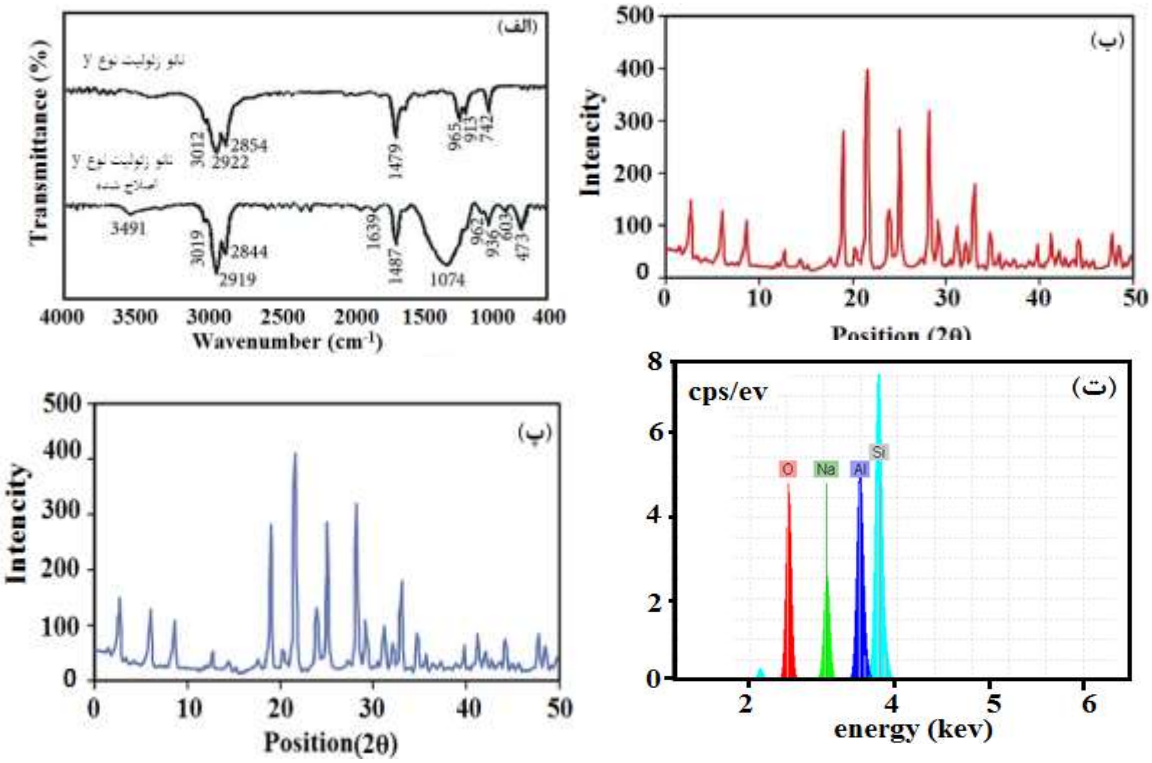
برای بررسی ایزوترم جذب تتراسایکلین بر روی نانو زئولیت نوع y

از ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. داده های حاصل از مطالعه ایزوترمهای جذب لانگمویر و فروندلیچ در جدول شماره ۱ ارائه شده است. مقادیر همبستگی ضرایب

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.47]

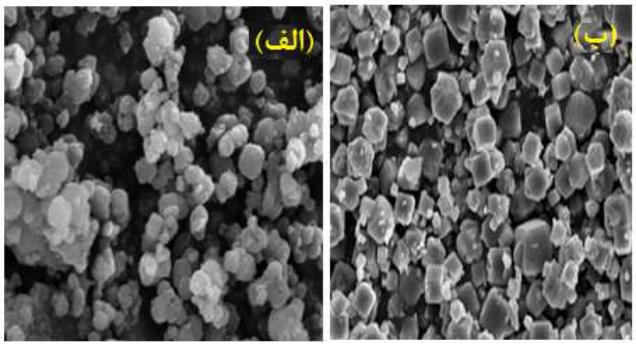
R^2 نشان می دهد که جذب تتراسایکلین بر روی جاذب از ایزوترم جذب لانگمویر تبعیت می کند. همچنین بررسی سینتیک جذب تتراسایکلین بر روی جاذب نشان داد که مدل شبه درجه دوم، بهترین برازش را بر داده های سینتیکی جذب تتراسایکلین داشت.



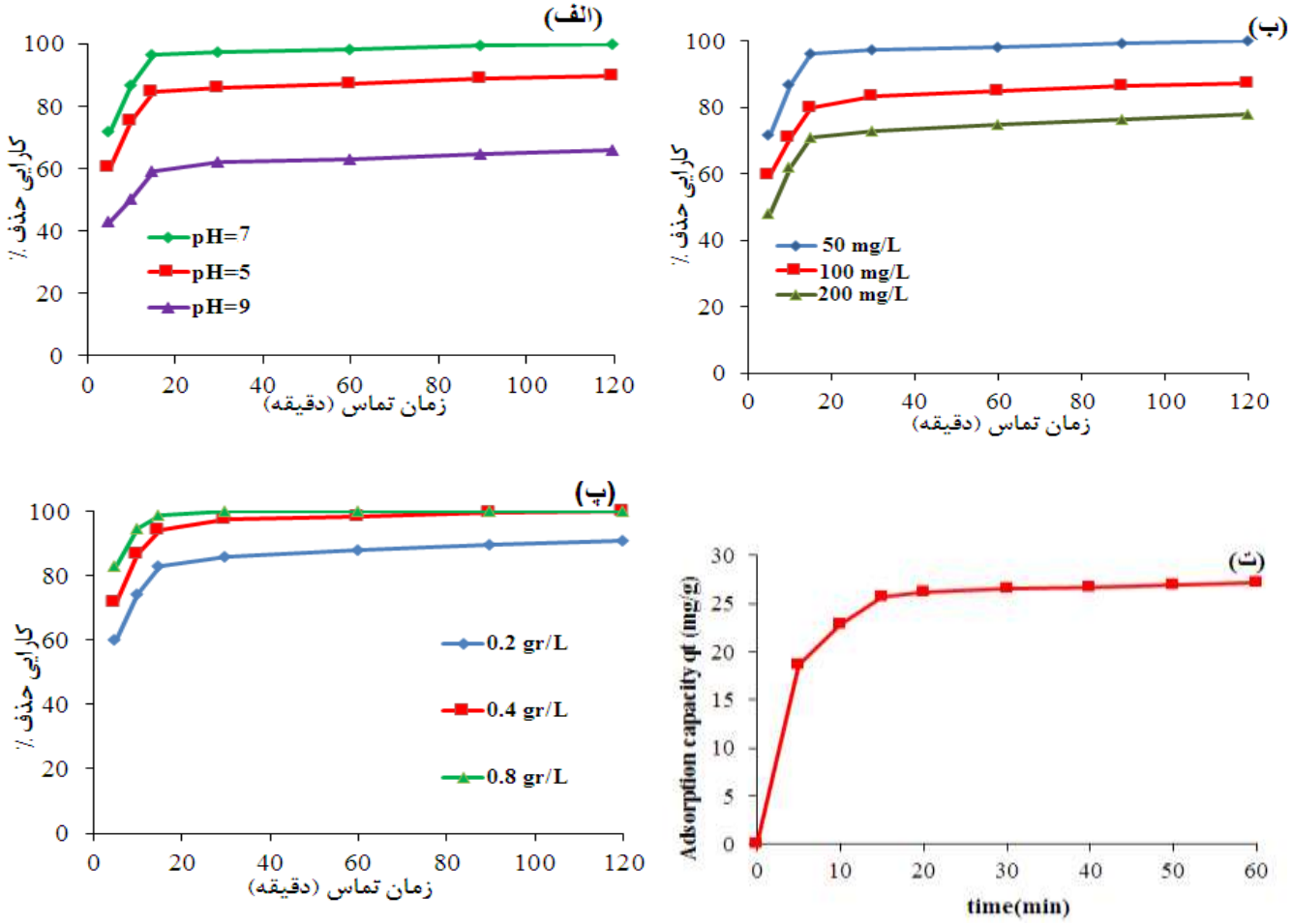
شکل ۱: الف) تصویر FTIR از نانو زئولیت نوع y قبل و بعد از اصلاح ب) تصویر XRD برای نانو زئولیت نوع y پ) تصویر XRD نانو زئولیت نوع y اصلاح شده ت) تصویر EDX از نانو زئولیت نوع y

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.47]



شکل ۲: الف) تصویر FESEM از نانو زئولیت نوع y و ب) نانو زئولیت نوع y اصلاح شده



شکل۳: الف) تاثیر تغییرات pH بر عملکرد فرآیند جذب در حذف تتراسایکلین، ب)تاثیر تغییرات غلظت آنتی بیوتیک بر کارایی فرآیند در حذف تتراسایکلین ، پ) تاثیر تغییرات دوز نانوزئولیت نوع y اصلاح شده بر کارایی حذف تتراسایکلین، ت) اثر زمان تماس بر جذب تتراسایکلین توسط نانوزئولیت نوع y اصلاح شده (pH=۷ و دوز جاذب ۰/٤ گرم بر لیتر، غلظت تتراسایکلین ۵۰ میلی گرم بر لیتر)

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.47]

جدول ۱: پارامترهای سینتیک و ایزوترم های جذب تتراسایکلین توسط نانوزئولیت نوع y اصلاح شده

مدل ها	پارامترها	مقدار
سینتیک		
شبه درجه یک	$q_{e,cal}$ (mg/g)	۲۶/۲۵
	k_1 (min^{-1})	۰/۰۳۲
	R^2	۰/۹۲۵
شبه درجه دو	$q_{e,cal}$ (mg/g)	۲۷/۲۰
	k_2 (g/mg min)	۰/۰۰۲۱
	R^2	۰/۹۹۹
ایزوترم ها	**پارامترها**	**مقدار**
فروندلیچ	$q_{e,exp}$ (mg/g)	۲۵/۱۰
	kF ($mg/g(Lmg)^{1/n}$)	۳/۸۹
	n	۱/۵۹
	R^2	۰/۹۷۸
لانگمویر	Q_m (mg/g)	۳۲/۵
	k_L (L/mg)	۰/۰۵۸۱
	R^2	۰/۹۹۱

بحث

بـه منظور بررســـی اثر پارامتر pH بر راندمان حذف آنتی بیوتیک تتراسـایکلین، مطالعات در۳ محدوده pH (۵، ۷ و ۹) انجام پذیرفت. که نتایج مرتبط با تاثیر تغییرات pH بر کارآیی حذف در روش مورد مطالعه در شکل شماره ۳ در بخش نتایج آمده اسـت. براین اسـاس مشـخص گردید که با کاهش pH درصـد حذف تتراسـایکلین نیز افزایش یافته اسـت. بیشـترین میزان حـذف آنتی بیوتیـک تتراســـایکلین در غلظـت برابر ۵۰mg/l و زمـان تماس ۳۰ دقیقه، در pH= ۷ و غلظت نانو زئولیت y اصـلاح شـده ۰/٤ گرم بر لیتر ۹۷/٤ درصـد حاصل شـــده اســـت. pH می تواند تخریب آنتی بیوتیک ها را در فرآیند جذب تحت تأثیر قرار دهد [۸]. pH بر بار ســـطحی جاذب و میزان جذب آلاینده تأثیر می گذارد. سـطح جاذب در pH بزرگتر از pHzpc دارای بار منفی و در pH کوچکتر از pHzpc دارای بـار مثبـت می بـاشـــنـد. pHzpc (نقطـه ایزوالکتریک) جاذب سنتز شده تقریباً برابر با ۸ تعیین گردید، بنابراین بار سطحی نانوکاتالیست در pH <۸ مثبت می باشد.

از طرف دیگر، آنتی بیوتیک ها با pH>pKa بار منفی می گیرند و با pH<pKa بار مثبت دارند [۲۱]. تتراسـایکلین دارای سـه pKa (pK_{a1} =۳/۳، pK_{a2}=۷/۳ و pK_{a3}=۹/٤) می باشد [۸]. بنابراین آنتی بیوتیک تتراسایکلین در pH> ۵ به شکل یونی (با بار منفی) در محلول حضـور خواهند داشت. بر این اساس، حـداکثر بازده تخریب در محدوده pKa <pH <pHzpc حاصـل می گردد که در آن سـطح جاذب دارای بار مثبت می باشـد و می تواند به صـورت الکترواسـتاتیکی شـکل بار منفی آنتی بیوتیک (یعنی آنیون ها) را جذب کند و منجر به افزایش کارایی تخریب آنتی بیوتیک شود. در همین شرایط در pH=۹ درصـــد حذف حدود ٦۲/۲ درصـــد می باشـــد. در pH های قلیایی به دلیل افزایش دانسـیته شـارژز منفی نزدیک به سـطح زئولیت دفع الکترواسـتاتیکی آنتی بیوتیک تتراسایکلین افزایش یـافتـه و در نتیجه راندمان کاهش می یابد [۲۲]. در تحقیق انجام شـده توسط مشینچی و همکاران نتایج نشان داد که در جذب تتراســـایکلین توســـط نانو رس در pH=٦/۸ میزان جذب به حداکثر رسـیده اسـت. نتایج این تحقیق نیز نشـان داد که در شـــرایط pH خنثی کارایی حذف آنتی بیوتیک تتراســـایکلین

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.47]

افزایش می یابد که با مطالعات انجام شـده توسـط مشینچی و همکاران مطابقت دارد [۲۲]. در مطالعه انجام شـده توسـط زو و همکاران، بیشـترین کارایی حذف تتراسـایکلین توسـط اکسید گرافن مغناطیسـی شـده در ۳ =pH بود که به بار سـطحی جاذب و شکل یونی آنتی بیوتیک در محلول بستگی داشت[۲۳] . نتایج حاصل از بررسی غلظـت اولیه آنتی بیوتیک نشان داد که بـا افزایش زمـان تمـاس و غلظـت اولیـه آنتی بیوتیک کارایی حـذف افزایش می یـابـد. بـا افزایش زمـان تماس از ۵ تا ۳۰ دقیقه، کارایی حذف با شـیب تندی افزایش یافته و بعد از ۳۰ دقیقه، کارایی حذف با شـیب مسـطحی ادامه می یابد. با این اوصاف می توان زمان تماس ۳۰ دقیقه را به عنوان زمان تعادل در حذف آنتی بیوتیک تتراسـا یکلین بـا نانوزئولیت نوع y در نظرگرفـت. در شرایط pH=۷، زمان تماس ۳۰ دقیقه و غلظت ۰/٤ گرم بر لیتر نـانو زئولیـت y کـاهش کـارایی حذف برای غلظـت هـای ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر آنتی بیوتیـک تتراسایکلین به ترتیب ۹۷/٤، ۸۳/۵ و ۷۳ درصد می باشد. که دلیـل این امر این اسـت کـه با افزایش غلظت آنتی بیوتیک تتراسـایکلین ظرفیت جذب سـطح نانوزئولیت سـریعتر اشباع شـده و رانـدمـان حذف کاهش خواهد یافت [۲۳]. مطالعات مشـابهی با استفاده از جاذب های مختلف بر روی حذف آنتی بیوتیک تتراسـایکلین انجام گرفته اسـت. در مطالعه هاگیو و همکـاران جهت حذف سـولفادیازین با اسـتفاده از زئولیت اصـلاح شـده نتایج نشان داد که با افزایش غلظت سولفادیازین کـارایی حـذف کاهش می یابد [۲٤]. به منظور بررسـی اثر دوز نانوزئولیت نوع y اصـلاح شده بر راندمان حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین، مطالعات بر روی روش مذکور در ۳ غلظت (۰/۲، ۰/٤ و ۰/۸ گرم بر لیتر) اسـتفاده گردید. بر اسـاس مسـتندات حـاصـل از نتایج این تحقیق مشـخص گردید که با افزایش غلظت نانوزئولیت نوع y اصـلاح شـده از ۰/۲ به ۰/٤گرم بر لیتر کـارآیی روش مورد مطـالعـه در حـذف آنتی بیوتیـک تتراسـایکلین افزایش یافته اسـت. به عنوان مثال شـکل ۳ پ موید این مطلب اسـت که در pH =۷، زمان ماند ۳۰ دقیقه و غلظـت ۵۰ میلی گرم بر لیتر آنتی بیوتیـک تتراسـایکلین بـا افزایش غلظـت نانوزئولیت نوع y اصـلاح شـده از ۰/۲ به ۰/٤گرم بر لیتر کارایی حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از ۸٦ درصـد به بیش از ۹۷/٤ درصـد افزایش یافته اسـت. که دلیل افزا یش کارایی حذف با افزا یش غلظت نانوزئولیت، افزایش محل های فعال سطحی جذب و امکان برخورد بیشتر بین یون هـای آنتی بیوتیـک تتراسـایکلین بـا نانوزئولیت و افزا یش واکنش های جذب می باشـد [۲۳]. اما با افزایش دوز نانوزئولیت از ۰/٤ بـه ۰/۸ گرم بر لیتر، تغییرات محسـوسـی در حذف تتراسـایکلین مشـاهده نشـد که می تواند به دلیل انباشته شدن نانو ذرات جاذب بر روی یکدیگر و کاهش سـایت های فعال در دسترس برای جذب تتراسایکلین باشد. نتایج حاصل از این مرحلـه از تحقیق بـا مطالعات انجام شـده توسـط جرفی و همکـاران جهت حذف کروم از محلولهای آبی با اسـتفاده از زئولیت کلینوپتیلولایت مطابقت دارد. نتایج این تحقیق نشـا ن داد که در غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر کروم در شـرایط pH بهینـه و زمـان ماند ۳۰ دقیقه با افزایش غلظت نانوزئولیت نوع A اصـلاح شده از ۰/۱ به ۰/٤ گرم بر لیتر کارایی حذف ۳۵ به ۷۰ درصـد افزایش می یـابد [۲۵]. در این تحقیق نیز با افزایش غلظـت زئولیـت کلینوپتیلولـایـت بـه ۰/۸ گرم بر لیتر کـارایی حذف افزایش یافته است. در مطالعات انجام شده توسط اندال و همکاران با عنوان حذف نیترات از محیط های آبی با استفاده از زئولیت طبیعی نشـان داد که در غلظت ۳۰ میلی گرم بر لیتر نیترات و pH =۵/٦ بـا افزایش غلظـت جاذب از ۰/۲ به ۱/۵ گرم کارایی حذف از ۲۱ به ۱۰۰ درصد رسیده است [۲٦]. مطالعه اندال و همکاران با نتایج حاصـل از این تحقیق که با افزایش غلظـت جـاذب کارایی حذف نیترات افزایش یافته اسـت نیز مطابقت دارد. بررسی اثر زمان تماس در جذب تتراسایکلین بر روی نانوزئولیت نوع y اصـلاح شـده نشـان داد که جذب سـطحی تتراسـایکلین با افزایش زمان افزایش یافته است و در

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.47]

زمان ۳۰ دقیقه ظرفیت جذب تعادلی ۲۶/۲۵ میلی گرم بر گرم حاصل شد و پس از ۳۰ دقیقه به تعادل رسید. برای تعیین ایزوترم جذب از مدل جذب لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد که پس از بررسی مقادیر ضریب همبستگی R^2 مشخص شد که ایزوترم جذب لانگمویر بهترین سازگاری را در فرایند جذب تتراسایکلین داشته است. که نشان می دهد جذب به صورت تک لایه می باشد. میزان ماکزیمم جذب برای تتراسایکلین ۳۲/۵ میلی گرم بر گرم به دست آمد. نتایج به دست آمده از مطالعه مشینچی و همکاران نشان داد که جذب آنتی بیوتیک از مدل جذب لانگمویر تبعیت می کند [۲۳]. به منظور توصیف سینتیک های جذب مدل های زیادی وجود دارند، از متداولترین آنها میتوان مدلهای سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم را نام برد که در ارزیابی داده های تجربی سینتیک جذب تتراسایکلین نقش مهمی دارند. در جدول شماره ۱ پارامترهای مختلف مدل های سینتیکی مورد بررسی نشان داده شده است. با توجه به ضریب همبستگی R^2 مشخص شد که مدل شبه درجه دوم بهترین سازگاری را در فرایند جذب تتراسایکلین توسط نانوزئولیت نوع y اصلاح شده داشته است. که با مطالعه جرفی و همکاران جهت حذف کروم از محلولهای آبی با استفاده از زئولیت کلینوپتیلولایت مطابقت دارد [۲۵].

نتیجه گیری

در این مطالعه فرایند جذب تتراسایکلین توسط نانوزئولیت نوع y اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهایی مانند pH، اثر غلظت تتراسایکلین، دوز جاذب و تغییرات زمان تماس بر کارایی فرآیند بررسی شد و نتایج نشان داد که با افزایش دوز جاذب تا غلظت ۰/٤ گرم بر لیتر کارایی جذب تتراسایکلین افزایش می یابد. مطالعه pH نشان داد که pH بهینه برای جذب تتراسایکلین بر روی نانوزئولیت نوع y اصلاح شده pH=۷ می باشد. بررسی تاثیر تغییرات زمان تماس بر جذب تتراسایکلین توسط نانوزئولیت نوع y اصلاح شده نشان داد که تا ۳۰ دقیقه اول واکنش، کارایی جذب بالا می باشد و بعد از ۳۰ دقیقه فرآیند جذب به تعادل می رسد.

بررسی ایزوترم های جذب و سینتیک جذب نشان داد که جذب تتراسایکلین توسط نانو جاذب سنتز شده از ایزوترم لانگمویر تبعیت می کند و ماکزیمم ظرفیت جذب ۳۲/۵ میلی گرم بر گرم به دست آمد. همچنین سینتیک واکنش جذب تتراسایکلین توسط فرآیند مزبور از سینتیک شبه درجه دوم تبعیت می کند.

References

1. Ersan M, Dogan H. Investigation of environmentally friendly adsorbent synthesis from eggshell by carbonization, immobilization, and radiation: Box-Benkhen Design and tetracyclin removal. Groundwater for Sustainable Development. 2023;20:100858.
2. Ali MMM, Ahmed MJ. Adsorption behavior of doxycycline antibiotic on NaY zeolite from wheat (Triticum aestivum) straws ash. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2017;81:218-24.
3. Guo Y, Huang W, Chen B, Zhao Y, Liu D, Sun Y, et al. Removal of tetracycline from aqueous solution by MCM-41-zeolite A loaded nano zero valent iron: synthesis,

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.47]

characteristic, adsorption performance and mechanism. Journal of hazardous materials. 2017;339:22-32.

4. Wang T, Meng Z, Liu L, Li W. Insights into the interaction between cadmium/tetracycline and nano-TiO2 on a zeolite surface. Environmental Science and Pollution Research. 2023;30(7):18522-34.

5. Mousavi SA, Janjani H. Antibiotics adsorption from aqueous solutions using carbon nanotubes: a systematic review. Toxin Reviews. 2018.

6. Liu M, Hou L-a, Yu S, Xi B, Zhao Y, Xia X. MCM-41 impregnated with A zeolite precursor: Synthesis, characterization and tetracycline antibiotics removal from aqueous solution. Chemical engineering journal. 2013;223:678-87.

7. Zhang L, Song X, Liu X, Yang L, Pan F, Lv J. Studies on the removal of tetracycline by multi-walled carbon nanotubes. Chemical engineering journal. 2011;178:26-33.

8. Al-Salihi S, Fidalgo MM, Xing Y. Fast Removal of Tetracycline from Aqueous Solution by Aluminosilicate Zeolite Nanoparticles with High Adsorption Capacity. ACS ES&T Water. 2023;3(3):838-47.

9. Balakrishnan A, Chinthala M, Polagani RK, Vo D-VN. Removal of tetracycline from wastewater using g-C3N4 based photocatalysts: A review. Environmental Research. 2022:114660.

10. Abd El-Monaem EM, Omer AM, Khalifa RE, Eltaweil AS. Floatable cellulose acetate beads embedded with flower-like zwitterionic binary MOF/PDA for efficient removal of tetracycline. Journal of Colloid and Interface Science. 2022;620:333-45.

11. Vinayagam R, Murugesan G, Varadavenkatesan T, Bhole R, Goveas LC, Samanth A, et al. Algal biomass-derived nano-activated carbon for the rapid removal of tetracycline by adsorption: experimentation and adaptive neuro-fuzzy inference system modeling. Bioresource Technology Reports. 2022;20:101291.

12. Picón D, Vergara-Rubio A, Estevez-Areco S, Cerveny S, Goyanes SJM. Adsorption of Methylene Blue and Tetracycline by Zeolites Immobilized on a PBAT Electrospun Membrane. 2022;28(1):81.

13. Yang X, Bismark S, Wang D, Liu Z, Tao Y, Sun Z, et al. Zeolitic imidazolate framework-8 modified bacterial cellulose/sodium alginate composite aerogel for efficient removal of tetracycline hydrochloride. Journal of Industrial Textiles. 2023;53:1-21.

14. Anis SF, Lalia BS, Hashaikeh R, Hilal N. Breaking through the selectivity-permeability tradeoff using nano zeolite-Y for micellar enhanced ultrafiltration dye rejection application. Separation and Purification Technology. 2020;242:116824.

15. Samadi M, Saghi M, Ghadiri K, Hadi M, Beikmohammadi M. Performance of simple Nano Zeolite Y and modified Nano Zeolite Y in phosphor removal fromaqueous solutions. Iranian journal of health and environment. 2010;3(1):27-36.

16. Tran HN, Van Viet P, Chao H-P. Surfactant modified zeolite as amphiphilic and dual-electronic adsorbent for removal of cationic and oxyanionic metal ions and organic compounds. Ecotoxicology and Environmental Safety. 2018;147:55-63.

17. Li Y, Simon AO, Jiao C, Zhang M, Yan W, Rao H, et al. Rapid removal of Sr2+, Cs+ and UO22+ from solution with surfactant and amino acid modified zeolite Y. Microporous and Mesoporous Materials. 2020;302:110244.

18. Vidal CB, Raulino GS, Barros AL, Lima AC, Ribeiro JP, Pires MJ, et al. BTEX removal from aqueous solutions by HDTMA-modified Y zeolite. Journal of environmental management. 2012;112:178-85.

19. Hashemi MSH, Eslami F, Karimzadeh R. Organic contaminants removal from industrial wastewater by CTAB treated synthetic zeolite Y. Journal of environmental management. 2019;233:785-92.

20. Razmgar K, Mokhtari Hosseini ZB. Removal of As (V), Cr (VI) and Pb (II) from aqueous solution using surfactant-modified Sabzevar nanozeolite. Advances in Environmental Technology. 2016;2(2):105-9.

21. Pukcothanung Y, Siritanon T, Rangsriwatananon K. The efficiency of zeolite Y and surfactant-modified zeolite Y for removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and 1, 1′-dimethyl-4, 4′-bipyridinium ion. Microporous and Mesoporous Materials. 2018;258:131-40.

22. Miao J, Wang F, Chen Y, Zhu Y, Zhou Y, Zhang S. The adsorption performance of tetracyclines on magnetic graphene oxide: A novel antibiotics absorbent. Applied Surface Science. 2019;475:549-58.

23. Meshinchi P, Aghdasinia H, Peighambardoust SJ, Zarei M. Investigating Removal Efficiency of Tetracycline Antibiotic from Aqueous Solutions Using Nanoclay Adsorbent and Study of Effective Parameters, Kinetic Models, and Adsorption Isotherms. Environment and Water Engineering. 2022;8(4):810-24.

24. Phouthavong V, Hagio T, Nijpanich S, Park J-H, Hiraiwa M, Srihirunthanon T, et al. Dry-gel conversion synthesis of magnetic BEA-type zeolites for antibiotics adsorption. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2023;105(2):511-24.

25. Jorfi S, Jafarzadeh Haghighifard N, Ahmadi MJ, Shaheidar N, Purhoseini H. Removal of Cr (VI) from Aqueous Solutions Using Semnan Natural Clinoptilolit Zeolite. Journal of Sabzevar University of Medical Sciences. 2017;24(1):55-62.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.47]

26. Kassahun F, Taddesse AM, Teju E, Bogale YJGfSD. Magnetic Al2O3/ZrO2/Fe3O4 nanocomposite: Synthesis, characterization, and application for the adsorptive removal of nitrate from aqueous solution. 2023;20:100873.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.47]

Journal of Environmental Health Engineering, October 2023; Vol.11, No. 1: 47 - 59

Investigating the performance of modified y-type nano zeolite in removing tetracycline antibiotic from aqueous environments

Roghayeh Noroozi[1, 2*], Mansur Zarrabi[1, 2], Mohammad NooriSepehr[1, 2], Ebrahim Mohammadi kalhori[1, 2]

[1]*Depaetment of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran*
[2]*Research Center for Health, Safety and Environment, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran*

Email: norooziroya2014@gmail.com

Received: 5 November 2023, Accepted: 5 February 2024

ABSTRACT

Background: Antibiotics are a type of medicine that are found in different concentrations from nanograms to micrograms in water sources, and their high resistance to decomposition makes it difficult to remove them from aquatic environments. The aim of this study is to investigate the removal of tetracycline antibiotic from water environments.

Methods: In this study, modified y-type nano zeolite was synthesized for tetracycline adsorption. The properties of modified y type nano zeolite adsorbent were determined by FESEM, EDS, FTIR and XRD analysis. Then the absorption process of tetracycline was investigated.

Results: The highest removal rate of tetracycline antibiotic was achieved at a concentration equal to 50 mg/L and a contact time of 30 min, at pH=7 and a modified nano zeolite concentration of 0.4 g/L, 97.4%. The adsorption process of tetracycline through modified nano-zeolite y was compatible with the Langmuir isotherm model (R = 0.991) and pseudo-second-order kinetics (K2 = 0.002).

Conclusion: The results showed that the nano adsorbent is significantly able to remove tetracycline from aqueous solutions in a short period of time. Therefore, it can be used as an effective adsorbent to remove antibiotics.

Keywords: Antibiotic, surface adsorption, nano zeolite y

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.47]