

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

رقیه نوروزی<sup>۱\*</sup>، منصور ضرابی<sup>۲</sup>، محمد نوری سپهر<sup>۲</sup>، ابراهیم محمدی کلهری<sup>۲</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: ۱۴۰۲/۰۸/۱۴، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۱۶

### چکیده

**زمینه و هدف:** آنتی بیوتیک ها نوعی دارو هستند که در غلظت های مختلف از نانوگرم تا میکروگرم در منابع آب یافت می شوند 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. ویژگی های جاذب نانو زئولیت نوع Y اصلاح شده توسط FTIR، EDS، FESEM 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  $pH=7$  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 لانگمویر  $R^2=0.991$  و سینتیک شبه درجه دوم  $K_2=0.021$  سازگار 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

## 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<sup>۱</sup>. 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 آبی، اختلال در جمعیت میکروبی بومی و انتشار ژن های مقاوم به آنتی بیوتیک را در بین میکروارگانیسم ها ایجاد نماید<sup>۲</sup>. 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<sup>۳، ۴</sup>. تتراسایکلین ها خانواده ای از آنتی بیوتیکهای باکتریواستاتیک هستند که در مقابل باکتری های مختلف گرم منفی و گرم مثبت، مایکو پلاسماها، کلامیدیاها و ریکتزیاها فعال می باشند و این داروها شامل چهار حلقه سیکلیک با یک گروه فعال کربوکسی آمید هستند<sup>۵</sup>. 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<sup>۶</sup>. 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 کند<sup>۷، ۸</sup>. 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<sup>۹</sup>. روشهای مختلفی همچون فرایندهای لجن فعال، فرایندهای غشایی، اکسیداسیون پیشرفته، تعویض یون و جذب بر روی مواد مختلف مانند خاک رس، اکسید آلومینوم، نانولوله های کربنی چند دیواره، کربن فعال، کیتوزان و اکسید گرافن استفاده گردیده است<sup>۹، ۱۱</sup>. 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<sup>۱۲</sup>. 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<sup>۱۳</sup>. زئولیت های سنتزی به خاطر خصوصیات ساختاری ثابت و همچنین ناخالصی کمتر نسبت به زئولیت های طبیعی کاربرد بیشتری دارند<sup>۸</sup>. نوع قطبیت بستر و آلاینده نقش مهمی در فرآیند جذب سطحی دارند و در بین زئولیت های مصنوعی، زئولیت  $\gamma$  به دلیل نسبت  $Si/Al$  حدود  $3/5$  جزو زئولیت های غیرقطبی تقسیم بندی می شوند. نانو زئولیت نوع  $\gamma$  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 از لحاظ

(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 رقیق 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 نانو زئولیت از سانتریفیوژ (مدل sigma 301) استفاده گردید.

غلظت تتراسایکلین با استفاده از دستگاه (HPLC Waters 2010, USA) HPL مجهز به یک آشکار ساز اشعه ماوراء بنفش با استفاده از ستون C<sub>18</sub> (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

آزمایشات به صورت ناپیوسته و با تغییر فاکتورهای pH (۵، ۷ و ۹)، زمان تماس (۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه)، غلظت اولیه آنتی بیوتیک تتراسایکلین (۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ mg/L)، غلظت نانو زئولیت (۰/۲، ۰/۴ و ۰/۸) صورت گرفت. همه آزمایشات در حالت ناپیوسته در بشر به حجم ۲۵۰ میلی لیتر انجام شده است. در هر مرحله از آزمایش، یک پارامتر متغیر و بقیه ثابت نگه داشته شد و کلیه آزمایشات جذب در شرایط بهینه بر روی نمونه سنتتیک انجام شد. در پایان آزمایشات جذب در زمانهای تعیین شده مقادیر مشخصی از نمونه از ظرف واکنش برداشته و پس از سانتریفیوژ با استفاده

ریخت شناختی جزو خانواده فوجاسیت هستند<sup>۱۵، ۱۴</sup>. برای افزایش ظرفیت جذب، اصلاح سطح نانو زئولیت نوع Y با استفاده از یک سورفاکتانت کاتیونی انجام می شود و چگالی بار به سمت مثبت تغییر می کند. بنابراین، چنین زئولیتی مناسب برای جذب ترکیبات آنیونی خواهد بود. به طور کلی از سورفاکتانت های کاتیونی زنجیری هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید که یک آمین کواترنر با سورفاکتانت کاتیونی زنجیره ای طولانی است برای این منظور استفاده می شود<sup>۱۶</sup>. اخیراً، علاقه به جذب آنیون ها و مولکولهای غیر قطبی روی زئولیت های اصلاح شده افزایش یافته است. مثلاً، جذب BTEX<sup>۱۸</sup>، آنتی بیوتیک ها<sup>۸</sup>، مونو آروماتیکهای نفت<sup>۱۹</sup> و فلزات سنگین<sup>۲۰</sup> از محلول های آبی آلوده بر روی نانوذرات زئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت مطالعه شده است. مطالعه حاضر به منظور بررسی کارایی نانو زئولیت نوع Y در حذف تتراسایکلین از محیط های آبی و تاثیر 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 نانو زئولیت 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 ۴۸ ساعت توسط همزن همزده شد. سپس ذرات از محلول مورد نظر توسط سانتریفیوژ 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)

نمونه های حاوی غلظت مشخصی از آنتی بیوتیک تتراسایکلین به داخل بشری با حجم ۵۰۰ میلی لیتر انتقال داده شد و سپس مقدار ۰/۴g/l از نانوزئولیت نوع Y به نمونه های موجود افزوده گردید. از دستگاه همزن با دور ۱۲۵ rpm برای اختلاط نمونه ها در حین انجام واکنش استفاده و بعد از در نظر گرفتن مدت زمان بهینه ، غلظت باقیمانده آنتی بیوتیک تتراسایکلین تعیین گردید. معادلات ۳ و ۴ به ترتیب معادلات خطی ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ را نشان می دهند <sup>۸</sup>.

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 شده در واحد جرم زئولیت نوع Y بر حسب میلی گرم بر گرم،  $C_e$  غلظت ماده جذب شونده در فاز مایع پس از رسیدن به حالت تعادل بر حسب میلی گرم بر لیتر،  $q_{m \max}$  حداکثر ظرفیت جذب بر حسب میلی گرم بر گرم و ثابت ایزوترم لانگمویر بر حسب لیتر بر میلی گرم می باشد که برای هر سیستم خاص، در دمای معین مشخص می شود.

معادله شماره ۴

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

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 <sup>۸</sup>.

### 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.

از فیلتر سر سرنگی ۰/۲۲ میکرومتر به دستگاه HPLC تزریق می شد <sup>۱۲</sup>.

### آزمایشات تعیین سینتیک واکنش و ایزوترم های جذب

برای مطالعه سینتیک جذب از غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر آنتی بیوتیک تتراسایکلین، دوز جاذب ۰/۴ گرم بر لیتر و pH=۷ برای تعیین مدل های سینتیکی درجه اول و درجه دوم کاذب استفاده شد. در فواصل زمانی ۵ تا ۱۲۰ دقیقه حجم مشخصی از محلول به عنوان نمونه برداشت می شد و پس از جداسازی جاذب برای تعیین غلظت آنتی بیوتیک باقی مانده به دستگاه HPLC تزریق می شد. معادلات ۱ و ۲ به ترتیب معادلات خطی سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم را نشان می دهند <sup>۸</sup>.

معادله شماره ۱

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

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 بر میلی گرم در دقیقه و  $t$  زمان بر حسب دقیقه می باشد <sup>۸</sup>.

برای تعیین مدل ایزوترمهای جذب فروندلیچ و لانگمویر آزمایشات جذب با در نظر گرفتن غلظت مشخصی از آنتی بیوتیک تتراسایکلین (۵۰ mg/l) در شرایط pH=۷ و زمان ماند بهینه ۳۰ دقیقه صورت گرفت. در ابتدا ۲۵۰ میلی لیتر از

حذف آنتی بیوتیک کاهش می یابد و بنابراین بیشترین حذف آنتی بیوتیک در  $\text{pH} = 7$  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 ۵۰ به ۲۰۰ 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 ژئولیت نوع  $\gamma$  اصلاح شده نشان داد که با افزایش میزان دوز جاذب از ۰/۲ به ۰/۴ گرم بر لیتر، کارایی حذف بطور چشمگیری افزایش می یابد اما با افزایش دوز جاذب به ۰/۸ گرم بر لیتر، تغییرات قابل توجهی در کارایی حذف مشاهده نگردید.

### ✓ اثر زمان تماس

اثر زمان تماس در جذب تتراسایکلین بر روی نانو ژئولیت نوع  $\gamma$  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 ۳۰ دقیقه اول سرعت بالایی دارد و ظرفیت جذب سطحی تتراسایکلین بر روی جاذب در ۳۰ دقیقه اول ۲۶/۲۵ میلی گرم بر گرم می باشد. پس از ۳۰ دقیقه فرآیند جذب به تعادل رسید.

## مطالعات ایزوترم و سینتیک جذب

برای بررسی ایزوترم جذب تتراسایکلین بر روی نانو ژئولیت نوع  $\gamma$

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

همانطور که در تصویر شماره ۱ الف مشاهده می شود، پیک ۴۷۳ مربوط به ارتعاشات خمشی Si، پیک ۷۴۲ مربوط به ارتعاشات کششی متقارن اتصالات چهاروجهی داخلی حساس به ساختار و پیک ۹۶۵ مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن می باشد. همچنین در منحنی مربوط به نانو ژئولیت  $\gamma$  اصلاح شده، ارتعاشات مربوط به مولکول های سورفاکتانت به وضوح در منطقه  $2800-3000 \text{ Cm}^{-1}$  مشاهده می گردند.

در شکل ۱ ب و پ به ترتیب، آنالیز تفرق اشعه ایکس (XRD) برای نانو ژئولیت نوع  $\gamma$  و نانو ژئولیت نوع  $\gamma$  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 ژئولیت نوع  $\gamma$  ندارد. علاوه بر این، همانطور که در این دو شکل مشاهده شده است، پیک های  $\theta 2$  نانو ژئولیت نوع  $\gamma$  در زاویه  $8/66^\circ$ ،  $12/60^\circ$ ،  $21^\circ$ ،  $19/6^\circ$ ،  $23/90^\circ$ ،  $28/20^\circ$  و  $33/10^\circ$  درجه سنتز موفقیت آمیز نانو ژئولیت نوع  $\gamma$  با خلوص بالا را مشخص می کنند. در شکل شماره ۱ ت طیف EDS مربوط به نانو ژئولیت نوع  $\gamma$  حضور عناصر Si، Al، O و Na را در ساختار نانو ژئولیت نوع  $\gamma$  اثبات می کند. در شکل شماره ۲ الف و ب به ترتیب، اسکن میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) برای نانو ژئولیت نوع  $\gamma$  و نانو ژئولیت نوع  $\gamma$  اصلاح شده نشان می دهد که ذرات جاذب به طور یکنواخت از ذرات کوچک (خاکستری) با اندازه ای از قطر ۶۰ تا ۱۷۰ نانومتر شکل گرفتند.

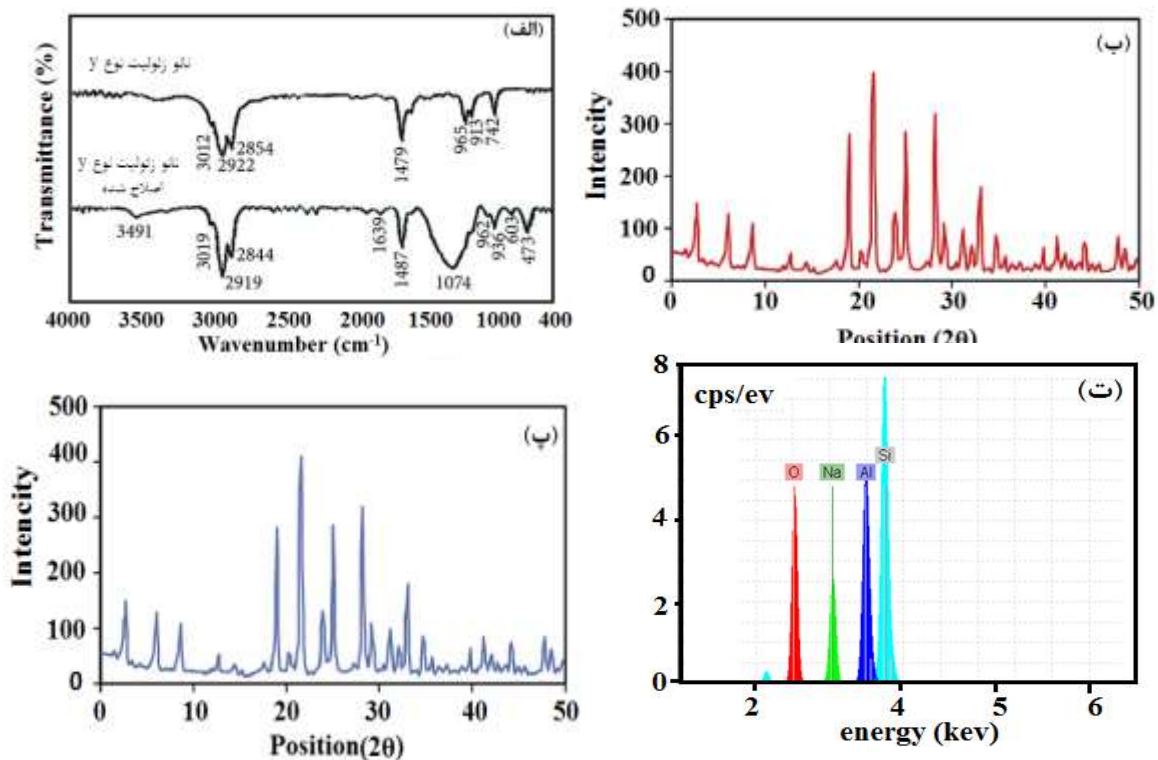
## تأثیر پارامترهای اثرگذار بر عملکرد

### فرایند جذب

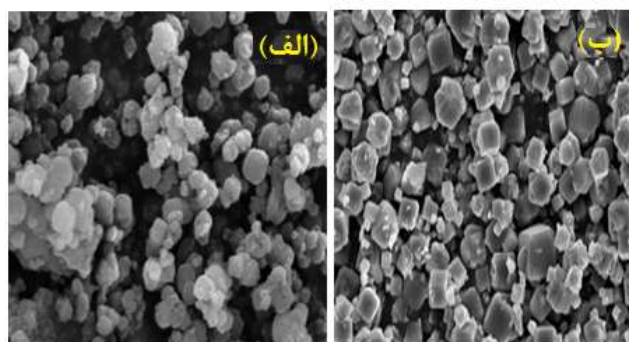
### ✓ اثر pH

شکل ۳ الف، نمودار اثر pH اولیه محلول بر روی کارایی حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از نانو ژئولیت نوع  $\gamma$  اصلاح شده نشان داد که با افزایش pH محلول کارایی

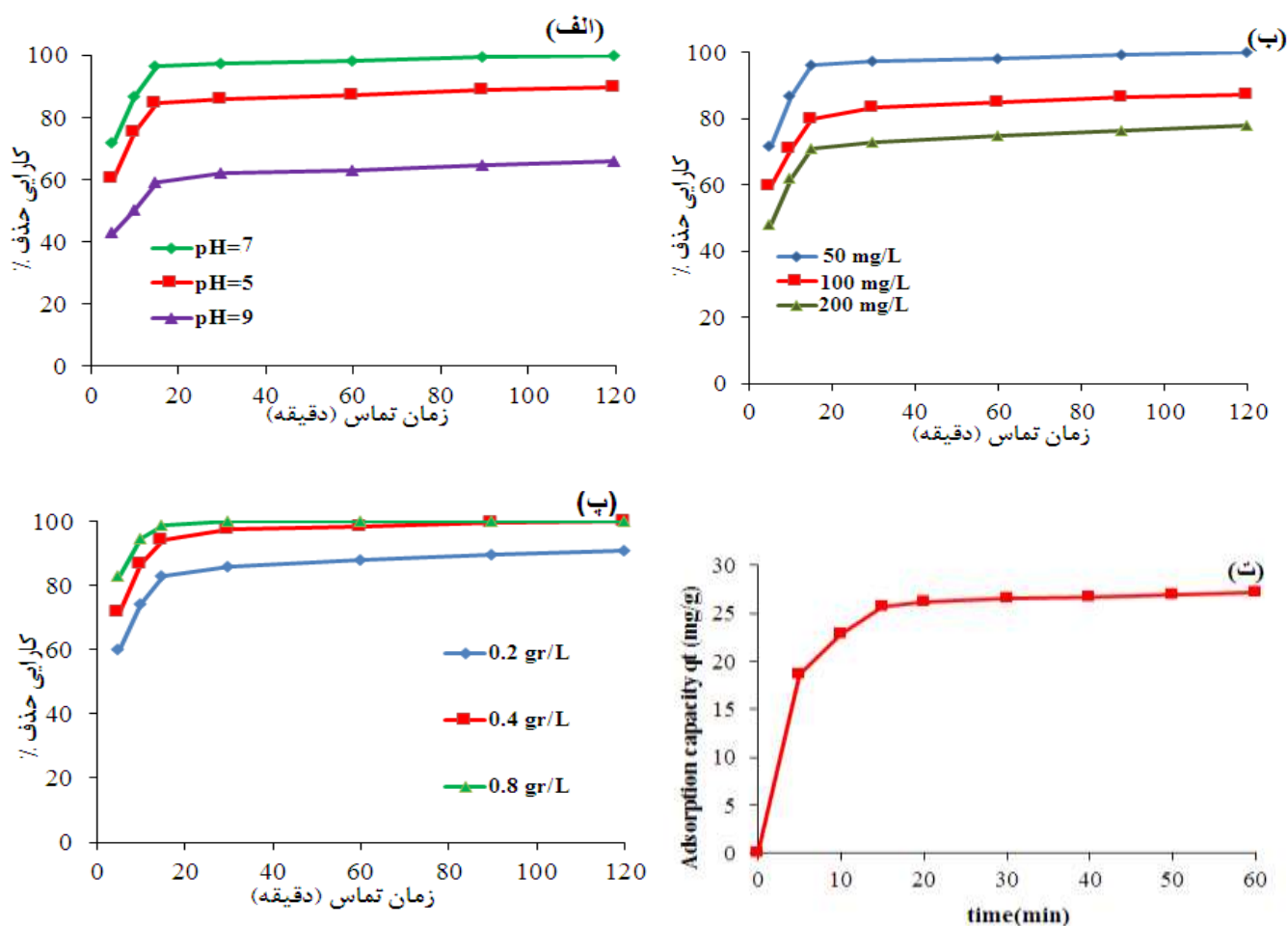
$R^2$  نشان می دهد که جذب تتراسایکلین بر روی جاذب از ایزوترم جذب لانگمویر تبعیت می کند. همچنین بررسی سینتیک جذب تتراسایکلین بر روی جاذب نشان داد که مدل شبه درجه دوم، بهترین برازش را بر داده های سینتیکی جذب تتراسایکلین داشت.



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



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



شکل ۳: 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 نانو زئولیت نوع Y اصلاح شده بر کارایی حذف تتراسایکلین، ت) اثر زمان تماس بر جذب تتراسایکلین توسط نانو زئولیت نوع Y اصلاح شده (pH=7 و دوز جاذب ۰/۴ گرم بر لیتر، غلظت تتراسایکلین ۵۰ میلی گرم بر لیتر)

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) <sup>1/n</sup> )	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

از طرف دیگر، آنتی بیوتیک ها با  $pH > pK_a$  بار منفی می گیرند و با  $pH < pK_a$  بار مثبت دارند<sup>۲۱</sup>. تتراسایکلین دارای سه  $pK_a$  ( $pK_{a1} = ۳/۳$ ،  $pK_{a2} = ۷/۳$  و  $pK_{a3} = ۹/۴$ ) می باشد<sup>۸</sup>. بنابراین آنتی بیوتیک تتراسایکلین در  $pH > ۵$  به شکل یونی (با بار منفی) در محلول حضور خواهند داشت. بر این اساس، حداکثر بازده تخریب در محدوده  $pH < pK_{a1}$  حاصل می گردد که در آن سطح جاذب دارای بار مثبت می باشد و می تواند به صورت الکترواستاتیکی شکل بار منفی آنتی بیوتیک (یعنی آنیون ها) را جذب کند و منجر به افزایش کارایی تخریب آنتی بیوتیک شود. در همین شرایط در  $pH = ۹$  درصد حذف حدود ۶۲/۲ درصد می باشد. در  $pH$  های قلیایی به دلیل افزایش دانسیته شارژ منفی نزدیک به سطح زئولیت دفع الکترواستاتیکی آنتی بیوتیک تتراسایکلین افزایش یافته و در نتیجه راندمان کاهش می یابد<sup>۲۲</sup>. در تحقیق انجام شده توسط مشینچی و همکاران نتایج نشان داد که در جذب تتراسایکلین توسط نانو رس در  $pH = ۶/۸$  میزان جذب به حداکثر رسیده است. نتایج این تحقیق نیز نشان داد که در شرایط  $pH$  خنثی کارایی حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین

به منظور بررسی اثر پارامتر  $pH$  بر راندمان حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین، مطالعات در ۳ محدوده  $pH$  (۵، ۷، و ۹) انجام پذیرفت. که نتایج مرتبط با تاثیر تغییرات  $pH$  بر کارایی حذف در روش مورد مطالعه در شکل شماره ۳ در بخش نتایج آمده است. براین اساس مشخص گردید که با کاهش  $pH$  درصد حذف تتراسایکلین نیز افزایش یافته است. بیشترین میزان حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین در غلظت برابر  $۵۰ mg/l$  و زمان تماس ۳۰ دقیقه، در  $pH = ۷$  و غلظت نانو زئولیت  $Y$  اصلاح شده  $۰/۴$  گرم بر لیتر  $۹۷/۴$  درصد حاصل شده است.  $pH$  می تواند تخریب آنتی بیوتیک ها را در فرآیند جذب تحت تاثیر قرار دهد<sup>۸</sup>.  $pH$  بر بار سطحی جاذب و میزان جذب آلاینده تاثیر می گذارد. سطح جاذب در  $pH$  بزرگتر از  $pH_{zpc}$  دارای بار منفی و در  $pH$  کوچکتر از  $pH_{zpc}$  دارای بار مثبت می باشند.  $pH_{zpc}$  (نقطه ایزوالکتریک) جاذب سنتز شده تقریباً برابر با ۸ تعیین گردید، بنابراین بار سطحی نانوکاتالیست در  $pH < ۸$  مثبت می باشد.

افزایش می یابد که با مطالعات انجام شده توسط مشینچی و همکاران مطابقت دارد.<sup>۲۲</sup> در مطالعه انجام شده توسط زو و همکاران، بیشترین کارایی حذف تتراسایکلین توسط اکسید گرافن مغناطیسی شده در  $\text{pH}=3$  بود که به بار سطحی جاذب و شکل یونی آنتی بیوتیک در محلول بستگی داشت.<sup>۲۳</sup> نتایج حاصل از بررسی غلظت اولیه آنتی بیوتیک نشان داد که با افزایش زمان تماس و غلظت اولیه آنتی بیوتیک کارایی حذف افزایش می یابد. با افزایش زمان تماس از ۵ تا ۳۰ دقیقه، کارایی حذف با شیب تندی افزایش یافته و بعد از ۳۰ دقیقه، کارایی حذف با شیب مسطحی ادامه می یابد. با این اوصاف می توان زمان تماس ۳۰ دقیقه را به عنوان زمان تعادل در حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین با نانوزئولیت نوع Y در نظر گرفت. در شرایط  $\text{pH}=7$ ، زمان تماس ۳۰ دقیقه و غلظت ۰/۴ گرم بر لیتر نانو زئولیت Y کاهش کارایی حذف برای غلظت های ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر آنتی بیوتیک تتراسایکلین به ترتیب ۹۷/۴، ۸۳/۵ و ۷۳ درصد می باشد. که دلیل این امر این است که با افزایش غلظت آنتی بیوتیک تتراسایکلین ظرفیت جذب سطح نانوزئولیت سریعتر اشباع شده و راندمان حذف کاهش خواهد یافت.<sup>۲۳</sup> مطالعات مشابهی با استفاده از جاذب های مختلف بر روی حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین انجام گرفته است. در مطالعه هاگیو و همکاران جهت حذف سولفادیازین با استفاده از زئولیت اصلاح شده نتایج نشان داد که با افزایش غلظت سولفادیازین کارایی حذف کاهش می یابد.<sup>۲۴</sup> به منظور بررسی اثر دوز نانوزئولیت نوع Y اصلاح شده بر راندمان حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین، مطالعات بر روی روش مذکور در ۳ غلظت (۲/، ۰/۴ و ۰/۸ گرم بر لیتر) استفاده گردید. بر اساس مستندات حاصل از نتایج این تحقیق مشخص گردید که با افزایش غلظت نانوزئولیت نوع Y اصلاح شده از ۰/۲ به ۰/۴ گرم بر لیتر کارایی روش مورد مطالعه در حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین افزایش یافته است. به عنوان مثال شکل ۳ پ

مید این مطلب است که در  $\text{pH}=7$ ، زمان ماند ۳۰ دقیقه و غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر آنتی بیوتیک تتراسایکلین با افزایش غلظت نانوزئولیت نوع Y اصلاح شده از ۰/۲ به ۰/۴ گرم بر لیتر کارایی حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از ۸۶ درصد به بیش از ۹۷/۴ درصد افزایش یافته است. که دلیل افزایش کارایی حذف با افزایش غلظت نانوزئولیت، افزایش محل های فعال سطحی جذب و امکان برخورد بیشتر بین یون های آنتی بیوتیک تتراسایکلین با نانوزئولیت و افزایش واکنش های جذب می باشد.<sup>۲۳</sup> اما با افزایش دوز نانوزئولیت از ۰/۴ به ۰/۸ گرم بر لیتر، تغییرات محسوسی در حذف تتراسایکلین مشاهده نشد که می تواند به دلیل انباشته شدن نانو ذرات جاذب بر روی یکدیگر و کاهش سایت های فعال در دسترس برای جذب تتراسایکلین باشد. نتایج حاصل از این مرحله از تحقیق با مطالعات انجام شده توسط جرفی و همکاران جهت حذف کروم از محلولهای آبی با استفاده از زئولیت کلینوپتیلولایت مطابقت دارد. نتایج این تحقیق نشان داد که در غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر کروم در شرایط  $\text{pH}$  بهینه و زمان ماند ۳۰ دقیقه با افزایش غلظت نانوزئولیت نوع A اصلاح شده از ۰/۱ به ۰/۴ گرم بر لیتر کارایی حذف ۳۵ به ۷۰ درصد افزایش می یابد.<sup>۲۵</sup> در این تحقیق نیز با افزایش غلظت زئولیت کلینوپتیلولایت به ۰/۸ گرم بر لیتر کارایی 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 نشان داد که در غلظت ۳۰ میلی گرم بر لیتر نیترات و  $\text{pH}=5/6$  با افزایش غلظت جاذب از ۰/۲ به ۱/۵ گرم کارایی حذف از ۲۱ به ۱۰۰ درصد رسیده است.<sup>۲۶</sup> مطالعه اندال و همکاران با نتایج حاصل از این تحقیق که با افزایش غلظت جاذب کارایی حذف نیترات افزایش یافته است نیز مطابقت دارد. بررسی اثر زمان تماس در جذب تتراسایکلین بر روی نانوزئولیت نوع Y اصلاح شده نشان داد که جذب سطحی تتراسایکلین با افزایش زمان افزایش یافته است و در

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 ۰/۴ گرم بر لیتر کارایی جاذب تتراسایکلین افزایش می یابد. مطالعه pH نشان داد که pH بهینه برای جاذب تتراسایکلین بر روی نانوزئولیت نوع Y اصلاح شده  $pH=7$  می باشد. بررسی تاثیر تغییرات زمان تماس بر جاذب تتراسایکلین توسط نانوزئولیت نوع Y اصلاح شده نشان داد که تا ۳۰ دقیقه اول واکنش، کارایی جاذب بالا می باشد و بعد از ۳۰ دقیقه فرآیند جاذب به تعادل می رسد.

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

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

## نتیجه گیری

در این مطالعه فرایند جاذب تتراسایکلین توسط نانوزئولیت نوع Y اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهایی مانند

## 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,

- 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-TiO<sub>2</sub> 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-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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, Cervený 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 from aqueous 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 Sr<sup>2+</sup>, Cs<sup>+</sup> and UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 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, Rangsiwatananon 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, Peighambaroust 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 Clinoptilolite Zeolite. *Journal of Sabzevar University of Medical Sciences*. 2017;24(1):55-62.

26. Kassahun F, Tadesse AM, Teju E, Bogale YJGfSD. Magnetic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite: Synthesis, characterization, and application for the adsorptive removal of nitrate from aqueous solution. 2023;20:100873.

# Investigating the performance of modified $\gamma$ -type nano zeolite in removing tetracycline antibiotic from aqueous environments

Roghayeh Noroozi<sup>1, 2\*</sup>, Mansur Zarrabi<sup>1, 2</sup>, Mohammad NooriSepehr<sup>1, 2</sup>, Ebrahim Mohammadi kalhori<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

<sup>2</sup>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  $\gamma$ -type nano zeolite was synthesized for tetracycline adsorption. The properties of modified  $\gamma$  type nano zeolite adsorbent were determined by FESEM, EDS, FTIR and XRD analysis. Then the adsorption 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  $\gamma$  was compatible with the Langmuir isotherm model ( $R = 0.991$ ) and pseudo-second-order kinetics ( $K_2 = 0.002$ ).

**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  $\gamma$