



Research Paper

Investigating Removal Efficiency of Tetracycline Antibiotic from Aqueous Solutions Using Nanoclay Adsorbent and Study of Effective Parameters, Kinetic Models, and Adsorption Isotherms

Parisa Meshinchi¹, Hassan Aghdasinia^{2*}, Seyed Jamaledin Peighambaroust², Mahmoud Zarei³

¹M. Sc. Alumni, Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran

²Assoc. Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran

³Assoc. Professor, Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Article information

Received: October 2021

Revised: January 2022

Accepted: January 2022

Keywords:

Adsorption
Design of Experiment
Nanoclay
Optimization
Tetracycline

*Corresponding author:
aghdasinia@tabrizu.ac.ir



Abstract

Pharmaceutical contaminants are one of the most important environmental problems that must be cleared of aqueous environments before they enter the environment. The adsorption method is operationally easy and cost-effective if the adsorbent is not expensive. The purpose of this study is optimization the process of removal of tetracycline from aqueous solutions by nanoclay adsorbent and investigation the kinetics and adsorption isotherms. In this study, after preparing the nanoclay, the optimization of parameters was done with Design Expert software. The parameters effect of pH, initial concentration, and amount of adsorbent were investigated, and SEM, XRD, and FTIR analyzes were done to identify nanoclay properties. The optimal values of parameters were pH equal to 9.5, an adsorbent amount equal to 1.2 g, and initial concentration equal to 21.15 mg /l at 25 °C, time of 30 min, and stirring speed of 1000 rpm. The study of kinetic models and equilibrium isotherms showed that the adsorption follows the Pseudo-second Order ($R^2=0.999$), and the Langmuir model, respectively. Under optimal conditions, nanoclay as a low cost and environmentally friendly adsorbent has a good ability to adsorb tetracycline from aqueous solutions.

© Authors, Published by **Environment and Water Engineering** journal. This is an open-access article distributed under the CC BY (license <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



Introduction

Drugs, as a group of environmental pollutants, contaminate surface and groundwater resources in industrial and residential communities. Among the drugs, the entry of tetracycline antibiotics

into the environmental cycle causes damage to the ecosystems of areas exposed to wastewater, both chemically and microbiologically. Using physical techniques is a good solution to remove this contaminant and the adsorption method is one of the most desirable ones due to its



effectiveness and simplicity operationally, lack of toxicity, and cheapness finally.

In this process, the fabrication of adsorbents with high adsorption capacity and suitable catalysts is required for the rapid and easy removal of pollutants. Clays due to the exchange capability of ions with medicinal compounds have a special application in the field of drug removal. This study aimed to optimize the adsorption process of tetracycline by nanoclay adsorbent. The effect of each of the parameters like adsorbent amount, pH, and initial antibiotic concentration on removal efficiency, and the adsorption kinetics and equilibrium isotherms were studied.

Materials and Methods

In this study, we used natural clay (prepared from Ajabshir), tetracycline, distilled water, hydrochloric acid (Iran, Mojallali, 37%), and sodium hydroxide (Iran, Mojallali, 97%) as well as devices, were used, UV-vis spectrophotometer (SPECORD 250, analytkjena, Germany), digital scale (KERN, Germany), pH meter (Iran, ZAG CHEMIET), standard screen sieve 854 mm, centrifuge (HS 18500 R, Iran). To prepare the stock solution, 1g of the drug was added to distilled water of 1000 ml and solutions with lower concentrations were prepared from it. The structure of nanoclay adsorbent was investigated using Fourier transform infrared spectroscopy (Germany Bruke TENS PR 27), scanning electron microscope (Germany, MIRA3, TESCAN), and X-ray diffraction (Bruker AXS D8 ADVANCE).

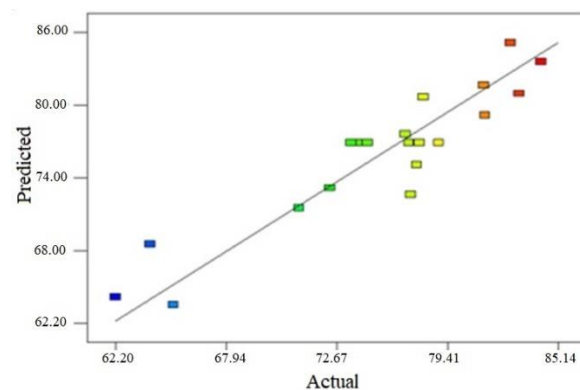
To optimize the process, using Design Expert Ver.7 software, a central composite design consisting of 20 experiments and response surface method was used and independent parameters including initial concentration, adsorbent amount, and pH of the solution were considered. The range of parameters was obtained by performing preliminary experiments and the equilibrium time was considered to be 30 min. Analysis of variance (ANOVA) was performed to determine the significant quadratic model, which fits the experimental responses and independent variables. To investigate the kinetics of the adsorption process, concentrations were obtained at different times until the equilibrium time was reached and experimental data were compared with three kinetic models of first order, second order and inter-diffusion. In order to study the isotherms, three isotherm models of Langmuir, Freundlich and Tamkin were studied.

Results

FTIR analysis was used to determine the nanoclay functional groups before the adsorption process in the wave number range of 4000-400. The peaks showed compliance with C-H flexural bonds, asymmetric Si-O-Si tensile, aromatic C = C, C = O tensile, Si-OH tensile (hydroxyl group). X-ray analysis of nanoclay showed that calcium carbonate (calcite), silicon oxide (quartz) and 5-aqueous calcium sulfate were present in the nanoclay structure.

SEM images magnification 1 μm showed that the nanoclay has irregular and rough surfaces with large pores. The presence of these empty spaces makes the adsorbent effective.

The coefficient R² measures the share of total changes described by the model and for a good fit, R² should be close to 1 and at least 0.8. For modeling, the removal of tetracycline was 0.831. Also, the significance of the model was evaluated by F and P values. Larger values of F and smaller values of P mean that the applied model is more meaningful. The value of F was 7, which was higher than the value of F Fisher (2.37), which shows the consistency of the model in the process description. The p-value must be greater than 0.05. Its value was 0.0553, which confirms the ineffectiveness of Lack of fit in the model. The results of comparison of actual and predicted data were shown in Fig 1.



Studying effect of initial concentration showed that with increasing the concentration of drug contaminants, the removal efficiency decreases. The reason is that the adsorbent has specific and limited adsorption sites that at low concentrations, more adsorption sites are available on the adsorbent surface and cause the antibiotic to be adsorbed quickly, and the efficiency increases.

Natural clay has a negative charge surface and tends to absorb positive charge ions. For this reason, there is competition for absorption between H^+ ions in an acidic media and antibiotics. Since tetracycline is a weak cationic antibiotic, in competition with H^+ ions in acidic media and adsorption, it is necessary to amplify the negative charge surface. For this reason, tetracycline has shown the highest efficiency.

According to the results, by increasing the amount of adsorbent, the removal efficiency of antibiotics has increased. Since increasing the amount of adsorbent means increasing the surface of the adsorbent and more access of the antibiotic molecule to the adsorbent sites on the adsorbent surface, increasing the amount of adsorbent leads to rapid adsorption of antibiotic and decreasing its concentration. The results of RSM are shown in Fig. 2.

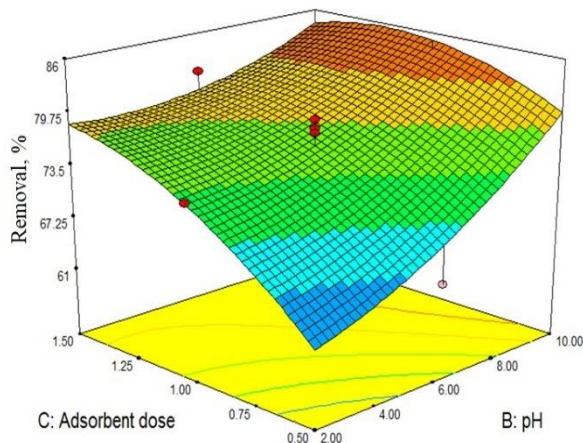


Fig. 2 Surface response as a function of pH and amount of adsorbent at initial concentration of 15 mg/l

Conclusion

In this study, optimization of the adsorption process of tetracycline pollutants with nanoclay was done by Design Expert software. According to the studies, the optimal values of the effective parameters were pH equal to 9.5, adsorbent amount of 1.2 g, and initial concentration of 21.15 mg / L at 25 °C and a stirrer speed of 1000 rpm, respectively.

Considering that the predicted response of the model, the removal value of 85.2984%, and the result of the experiment, the removal value of 83.38% were very close to each other, so it can be said that the central composite design and response surface method (second-order model) for prediction the optimal conditions were appropriate and that was able to optimize the experimental results. Also, nanoclay adsorbent has the ability to adsorb cationic drugs due to its negative surface charge.

In the adsorption process of tetracycline, increasing the pH of the solution, decreasing the initial concentration, and increasing the amount of adsorbent increased the removal efficiency. Investigation of kinetic models and equilibrium isotherms showed that the adsorption follows the Pseudo-second Order model and the Langmuir model, respectively.

Acknowledgment

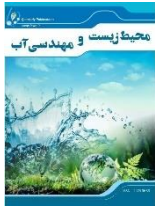
The authors are grateful to the University of Tabriz for providing facilities to conduct and complete this study.

Data Availability

The data can be sent by email by the corresponding author upon request.

Conflicts of Interest

The authors of this article declared no conflict of interest regarding the authorship or publication of this article.



ISSN: 2476-3683

محیط‌زیست و مهندسی آب

Homepage: www.jewe.ir

مقاله پژوهشی

بررسی کارایی حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب نانورس و مطالعه پارامترهای مؤثر: مدل‌های سینتیک و ایزوترم جذب پریسا مشینچی^۱، حسن اقدسی‌نیا^{۲*}، سید جمال‌الدین پیغمبردوست^۳ و محمود زارعی^۴

^۱دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
^۲دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
^۳دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
^۴دانشیار، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

چکیده

اطلاعات مقاله

تاریخ دریافت: [۱۴۰۰/۰۹/۰۶]

تاریخ بازنگری: [۱۴۰۰/۱۱/۱۹]

تاریخ پذیرش: [۱۴۰۰/۱۱/۳۰]

واژه‌های کلیدی:

بهینه‌سازی
تتراسایکلین
جذب سطحی
طراحی آزمایش
نانورس

آلاینده‌های دارویی یکی از معضلات مهم محیط‌زیستی محسوب می‌شوند که باید قبل از اینکه وارد محیط‌زیست شوند، محیط‌های آبی از این آلاینده‌ها عاری شوند. روش‌های مختلفی برای حذف و تخریب این نوع آلاینده‌ها وجود دارد. روش جذب سطحی، در صورتی که جاذب مورد استفاده، گران‌قیمت نباشد، از نظر عملیاتی آسان و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است. هدف از مطالعه‌ی حاضر، بهینه‌سازی فرآیند حذف داروی آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از محلول‌های آبی به وسیله جاذب نانورس و بررسی سینتیک و ایزوترم‌های جذب است. در این پژوهش، پس از آماده‌سازی فیزیکی نانورس و انجام آزمون‌های شناسایی نانورس همچون FTIR، XRD و SEM، بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر جذب به وسیله نرم‌افزار Design Expert انجام گرفت. اثر پارامترهای pH، غلظت اولیه و مقدار جاذب بررسی انجام شد. مقادیر بهینه پارامترهای pH برابر با ۹/۵، مقدار جاذب برابر با ۱/۲ g/l و غلظت اولیه جاذب نیز برابر با ۲۱/۱۵ mg/l در دمای ۲۵ °C، مدت زمان جذب ۳۰ min و سرعت همزن ۱۰۰۰ rpm به دست آمد. بررسی مدل‌های سینتیک و ایزوترم‌های تعادلی نشان داد که سینتیک جذب از مدل شبه درجه دوم ($R^2 = 0.999$) و ایزوترم جذب از مدل ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند. در شرایط بهینه، نانورس به‌عنوان جاذبی کم‌هزینه و سازگار با محیط‌زیست، در جذب تتراسایکلین از محیط‌های آبی، توانایی مطلوبی می‌تواند داشته باشد.

*نویسنده مسئول:

aghdasinia@tabrizu.ac.ir



۱- مقدمه

آب مهم‌ترین ماده جهان است که نقش مهمی در نحوه عملکرد موجودات ایفا می‌کند (Ali and Gupta 2006). باعث آلودگی منابع آب سطحی و زیرزمینی در جوامع



دمای 30°C و دور همزن 250rpm و غلظت اولیه mg/l 100 ، ظرفیت جذب mg/g 1106 را از خود نشان داد. Saygılı and Güzel (2016) به مطالعه جذب تتراسایکلین توسط ضایعات گوجه‌فرنگی در شرایط عملیاتی g/l 0.2 ، زمان تماس 5hr ، غلظت اولیه mg/l $400-200$ ، دمای 35°C و pH برابر با 7 پرداختند. فعال‌سازی این جاذب با ماده کلرید روی ZnCl_2 انجام گردید. نتایج آزمایش نشان داد که ظرفیت جذب mg/g 500 است. Alidadi et al. (2017) نشان دادند که حداکثر کارایی حذف آنتی‌بیوتیک در غلظت اولیه mg/l 5 ، pH برابر با 7 ، مقدار جاذب g/l 2 و زمان واکنش min $37/5$ ، $97/5\%$ است.

Zandipak and Sobhanardakani (2018) در بررسی حذف آنتی‌بیوتیک‌های آموکسی‌سیلین و تتراسایکلین از آب‌لوله‌کشی، آب رودخانه و پساب دارویی با استفاده از ستیل تری متیل آمونیوم برمید مزومتخلخل مغناطیسی با پوشش سیلیسی، حداکثر ظرفیت جذب آموکسی‌سیلین و تتراسایکلین را به ترتیب mg/g $362/66$ و $220/70$ گزارش کردند. حداکثر حذف این داروها از محلول‌های آبی توسط جاذب سنتز شده در مدت‌زمان min 60 با مقدار جاذب g 0.09 در pH برابر با 5 برای آموکسی‌سیلین و pH برابر با 7 برای تتراسایکلین مشاهده شد. و در بررسی سینتیک و ایزوترم‌های جذب، داده‌ها به ترتیب از مدل (FL-PSO) و لانگمویر-فروندلیچ پیروی کرده است.

Sobhanardakani et al. (2020) به مطالعه میزان جذب آزیترومایسین با فیلم نازکی از روی اکسید/سیلیسیم پرداختند و تعادل را در مدت‌زمان min 45 با مقدار دوز جاذب g/l 0.25 در pH برابر با 7 و غلظت اولیه mg/l 15 گزارش کردند. همچنین حداکثر ظرفیت جذب آزیترومایسین با روی اکسید/سیلیسیم در pH اولیه خنثی mg/g $213/32$ بوده و نیروی جاذبه بین جاذب و جذب‌شونده از نوع الکترواستاتیکی است. مطالعات جذب تعادلی نیز نشان داد که داده‌ها از مدل لانگمویر می‌کند که سطح فیلم نازک روی اکسید/سیلیسیم همگن است. همچنین مطالعه سینتیک جذب نیز نشان داد که میزان جذب سریع است.

با توجه به نتایج موفقیت‌آمیزی که سایر پژوهشگران از حذف داروهای آنتی‌بیوتیک توسط رس به‌دست آورده‌اند، به‌نظر می‌رسد استفاده از رس به‌عنوان جاذب سطحی علاوه بر مزایای فنی، از لحاظ اقتصادی نیز بسیار به‌صرفه باشد. هدف

صنعتی و مسکونی می‌شوند. از میان ترکیبات دارویی، می‌توان به آنتی‌بیوتیک‌ها اشاره کرد. این مواد باعث اختلال در فرآیند تصفیه فاضلاب‌ها و آب‌های سطحی شده و همچنین در مخازن هوادهی تصفیه فاضلاب شهری، سبب غلبه باکتری‌های مقاوم در برابر سایر باکتری‌ها می‌گردد (Castiglioni et al. 2004). ماده دارویی تتراسایکلین از خانواده آنتی‌بیوتیک‌های باکتری‌کش بوده و از قارچ تولید می‌شود. این دارو در مقابل باکتری‌های گرم منفی و گرم مثبت، مایکوپلاسماها و کلامیدیاها فعال است. وارد شدن این دارو به چرخه محیط‌زیست، باعث آسیب‌رسانی به بوم‌سازگان مناطق در معرض پساب، چه از لحاظ شیمیایی و چه میکروبی می‌شود (Fahelbom 2008). بهره‌گیری از روش‌های فیزیکی راه‌حل مناسبی برای حذف این آلاینده بوده و روش جذب سطحی به علت تأثیر بالا و سادگی عملیاتی، نداشتن اثر سمیت و در نهایت به‌علت ارزان بودن یکی از مطلوب‌ترین آن‌هاست (Han et al. 2008). به‌طور کلی جذب سطحی یک فرآیند انتقال فاز است که در عمل، مواد از فاز سیال (گاز یا مایع) حذف می‌شود. تئوری جذب شامل سه بخش اصلی تعادل جذب، سینتیک جذب و دینامیک جذب است. سینتیک جذب وابستگی فرآیند جذب سطحی با زمان یا کاهش غلظت فاز مایع با زمان را توصیف می‌کند (Treybal 2001).

در این فرآیند، ساخت جاذب‌هایی با ظرفیت جذب بالا و مواد مناسب برای جداسازی سریع و آسان آلاینده‌ها مورد نیاز است. از طرفی نانوذرات نیز در این زمینه کاربردهای فراوانی دارند. ویژگی‌های منحصر به فرد نانوذرات، باعث شده است که پتانسیل بالایی در جذب آلاینده‌ها از محیط‌های آلوده داشته باشند (Behzadi and Mohagheghian 2014). خاک رس به‌عنوان جاذب، ماده معدنی آلومینا سیلیکاتی بوده و حاوی کوارتز، سیلیکات، کربنات‌ها و رسوبات است. خاک رس به علت اینکه قادر به تشکیل کاتیون‌ها و آنیون‌هایی مانند H^+ ، Ca^{2+} ، Mg^{2+} ، NO_3^- ، SO_4^{2-} ، K^+ در سطح خود است و به علت توانایی بالا در تبادل یون با ترکیبات دارویی، در زمینه حذف داروها کاربرد ویژه‌ای پیدا کرده است (Rafatullah et al. 2010).

Álvarez-Torrellas et al. (2016) به مطالعه جذب تتراسایکلین با هسته هلو پرداختند. این جاذب توسط فسفریک اسید فعال شده و در شرایط عملیاتی g/l $20-0.3$ و

شامل ۲۰ آزمایش و روش رویه پاسخ استفاده شد و پارامترهای مستقل شامل غلظت اولیه، مقدار جاذب و pH محلول در نظر گرفته شد. با انجام آزمایش‌های مقدماتی، دامنه پارامترها به‌دست آمد. پنج سطح آزمایشی و محدوده پارامترهای جذب تتراسایکلین در جدول (۱) ارائه شده است. با توجه به نتایج، مدل‌سازی انجام شد و نقاط بهینه فرآیند به‌دست آمد. سایر پارامترها به‌صورت دور هم‌زن ۱۰۰۰ rpm، دما ۲۵°C و زمان تعادلی ۳۰ min در حالت ثابت به‌عنوان مقادیر پایه در نظر گرفته شد.

جدول ۱ - سطوح آزمایشی و محدوده پارامترهای مستقل
Table 1 Experimental ranges and levels of the independent variables

Operational parameters	-α	-1	0	+1	+α
X ₁ : pH	2	4	6	8	10
X ₂ : Amount of adsorbent	0.5	0.75	1	1.25	1.5
X ₃ : Initial concentration	5	10	15	20	25

برای ارتباط پاسخ‌ها به‌صورت تابعی از فاکتورها از رابطه (۱) رگرسیون چندجمله‌ای درجه دوم استفاده شد:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (1)$$

که، Y پاسخ مدل، K تعداد پارامترهای فرآیندی و β_{ij} ، β_i ، β_0 ضرایب برهمکنش می‌باشند (Varzanehet al. 2015). برای تعیین مدل درجه دوم معنادار، که پاسخ‌های تجربی و متغیرهای مستقل را برازش می‌کند، تحلیل واریانس (ANOVA) انجام شد. مقدار محتمل استفاده شده برای تعیین اثر در سطح اطمینان ۹۹٪ و مقدار F کنترل شد. برای مقایسه خطای باقیمانده و خطای واقعی ضریب ضعف برازش^۱ و نسبت سیگنال به اختلال^۲ ارزیابی شد. ضریب تعیین R² اندازه‌گیری کننده، سهم تغییرات کلی تشریح شده با مدل و R² تنظیم‌شده بررسی شد. درنهایت آزمایش جذب در شرایط بهینه انجام شد و با نتیجه حاصل از مدل مورد مقایسه قرار گرفت.

از انجام پژوهش حاضر، بررسی امکان استفاده از نانورس در حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین و بهینه‌سازی فرآیند جذب سطحی این آلاینده دارویی توسط روش رویه پاسخ، مطالعه تأثیر هریک از پارامترهای مقدار دوز جاذب، pH محلول، غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک بر کارایی حذف و همچنین، مطالعه سینتیک فرآیند جذب سطحی و ایزوترم‌های تعادلی است. بر اساس نتایج این پژوهش می‌توان در مرحله بعد سامانه‌های پیوسته حذف آلاینده دارویی را با استفاده از این جاذب، طراحی و اجرا نمود.

۲- مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از: خاک رس طبیعی (تهیه‌شده از عجب‌شیر)، داروی تتراسایکلین، آب مقطر، هیدروکلریک اسید (ایران، مجلی، ۰.۳۷٪) و سدیم هیدروکسید (ایران، مجلی، ۰.۹۷٪). تجهیزات مورد استفاده عبارتند از: دستگاه‌های اسپکتروفتومتر UV-Vis (SPECORD 250, analytkjena, Germany) جهت اندازه‌گیری میزان جذب نور مرئی به‌وسیله محلول و سنجش غلظت محلول، ترازوی دیجیتالی (KERN, Germany) با دقت ۰.۰۰۱ g جهت توزین مواد، دستگاه pH متر (ZAG, Iran CHEMIET, PTR79 ±۰.۰۱) جهت اندازه‌گیری pH محلول‌ها، همزن مغناطیسی (PTR79, ZAG CHEMIE) جهت اختلاط محلول‌ها، غربال استاندارد مش‌بندی mm ۸۵۴ جهت دانه‌بندی جاذب، و سانتی‌فیوژ (HS 18500 R, Iran) به‌منظور جداسازی جاذب از محلول پس از انجام جذب. در این پژوهش برای محاسبه غلظت ماده دارویی از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ماکزیمم ۳۷۴ nm استفاده شد. برای تهیه محلول مادر، ۱ g از ماده دارویی به حجم ۱۰۰۰ ml رسانده و محلول‌ها با غلظت کم‌تر، با استفاده از این محلول تهیه شدند. برای توزیع یکنواخت ذرات، نانورس با غربالی با مش‌بندی ۸۵۴ μm غربال گردید. ساختار جاذب نانورس با استفاده از دستگاه‌های طیف‌سنجی مادون قرمز-تبدیل فوریه (TENSPR 27, Brucke آلمان)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (MIRA3, Germany)، (TESCAN) و پراش سنج اشعه ایکس (آلمان، Brucker AXS, D8 ADVANCE) مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۱- بهینه‌سازی

به‌منظور بهینه‌سازی فرآیند، با استفاده از نرم‌افزار Design Expert (نسخه ۷) از طرح مرکب مرکزی

¹Lack of fit

²noise

۲-۲- آزمایش‌های ناپیوسته جذب

برای تعیین اثر pH، پنج محلول دارویی با غلظت اولیه mg/l ۲۱/۱۵ از محلول مادر تهیه و pH محلول‌ها در ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ به کمک دستگاه pH متر و محلول‌های هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید تنظیم‌شده و سایر شرایط در حالت بهینه و ثابت در نظر گرفته شد. با اضافه کردن ۱/۲ g از جاذب نانورس به هرکدام، هم‌زده شد و بعد از رسیدن به زمان بهینه، نمونه‌برداری و جداسازی جاذب انجام شد. غلظت باقی‌مانده به‌وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر در pH‌های مختلف به‌دست آمد. به‌منظور بررسی اثر غلظت اولیه و سینتیک، محلول‌ها با غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ mg/l تهیه‌شده و با ۱/۲ g از جاذب نانورس، در شرایطی که سایر پارامترها در شرایط بهینه و پایه ثابت بودند مخلوط شد. برای بررسی سینتیک فرآیند جذب، در زمان‌های مختلف تا رسیدن به زمان تعادل از محلول‌ها نمونه‌برداری شده و غلظت‌های باقی‌مانده به‌دست آمد. درنهایت با محاسبه مقادیر q_t و راندمان حذف دارو، نمودار درصد حذف برحسب زمان برای غلظت‌های مختلف و سینتیک جذب سطحی و ثوابت سرعت واکنش تعیین گردید. برای بررسی اثر مقدار جاذب و ایزوترم‌های تعادلی، مقادیر ۰/۵، ۰/۷۵، ۱/۰۰، ۱/۲۵، ۱/۵ از نانورس به پنج محلول با غلظت‌های mg/l ۲۱/۱۵ اضافه و سایر پارامترها در شرایط ثابت و بهینه اعمال شد. در زمان‌های مختلف تا رسیدن به زمان تعادل از محلول‌ها نمونه‌برداری انجام‌شده و غلظت هرکدام بعد از جذب به‌دست آمد. پس از محاسبه میزان حذف و مقدار جذب، نمودار میزان جذب برحسب زمان و ایزوترم‌های جذب و ضرایب هرکدام محاسبه شد.

۲-۳- مدل‌های سینتیک و ایزوترم‌های جذب

داده‌های آزمایشی با سه مدل سینتیکی درجه اول، درجه دوم و نفوذ ذره‌ای مقایسه شدند. مدل‌های سینتیکی حاصل از معادلات دیفرانسیل مختلف با روش‌های انتگرالی حل شده و شامل درجه اول یا شبه درجه اول، درجه دوم یا شبه درجه دوم، نفوذ بین‌ذره‌ای هستند. پارامترهای معادلات سینتیکی نیز، شامل ثابت‌های سرعت (k)، ظرفیت جذب تعادل (q_e)، ضریب همبستگی (R^2) هستند. در مدل شبه درجه اول تغییرات در آهنگ جذب با زمان، متناسب با تعداد سایت‌های اشغال نشده در سطح جاذب است (Ofomaja 2010). همچنین مدل شبه درجه اول نشان‌دهنده ظرفیت جاذب است. مدل شبه درجه اول به‌صورت رابطه (۲) بیان می‌شود.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.203} t \quad (2)$$

که، q_t و q_e (mg/g) به‌ترتیب مقدار جذب‌شونده به ازای هر گرم جاذب در زمان t و در حالت تعادل و k_1 ثابت سینتیک مرتبه اول (min^{-1}) است (Kakavandi et al. 2014). مدل سینتیک شبه درجه دوم، بسیاری از مکانیسم‌های جذب سطحی بر روی جاذب‌های مختلف را توضیح می‌دهد. رابطه (۳) فرم خطی رایج آن است.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

که، k_2 ثابت سینتیک شبه درجه دوم ((mg/min) است (Ritchie 1977). مدل نفوذ درون‌ذره‌ای می‌تواند با رابطه (۴) بیان شود.

$$q_t = k_i t^{0.5} + c \quad (4)$$

که k_i ثابت سرعت ($\text{mg/g min}^{1/2}$) نفوذ درون‌ذره‌ای تحت غلظت‌های اولیه متفاوت جذب‌شونده بوده و c یک ثابت است (Gürses et al. 2006). همچنین به‌منظور بررسی ایزوترم‌ها، سه مدل ایزوترم لانگمویر^۱، فروندلیچ^۲ و تمکین^۳ مورد مطالعه قرار گرفت. در ایزوترم لانگمویر، انرژی جذب یکسان بوده و بستگی به مقدار ماده جذب‌شده روی جاذب ندارد، به عبارتی قابلیت جذب هر جایگاه فعال، یکسان و حضور ماده جذب‌شونده در هر جایگاه تأثیری در دیگری ندارد. همچنین پیوندهای جذب، برگشت‌پذیر، و ماده جذب‌شده به‌صورت یک‌لایه به ضخامت یک مولکول بوده و فرآیند جذب تک لایه‌ای است. شکل عمومی معادله لانگمویر در رابطه (۵) آمده است.

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (5)$$

معادله لانگمویر را می‌توان به‌صورت رابطه (۶) مرتب کرد.

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{b q_{\max}}\right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (6)$$

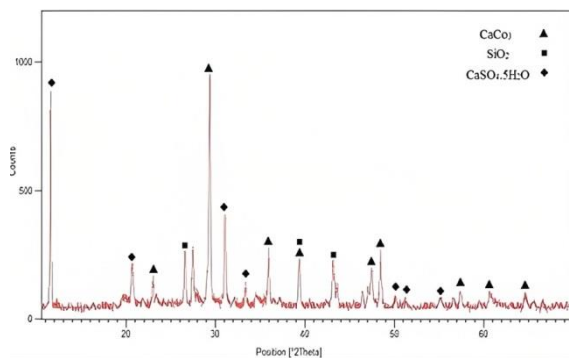
که، q_e مقدار جذب‌شده به ازای واحد جرم جاذب در شرایط تعادل (mg/g)، C_e غلظت تعادلی آلاینده (mg/l)، q_{\max} مقدار ماده جذب‌شده، برای ظرفیت تک لایه به ازای واحد جرم جاذب (mg/g) و b ضریب لانگمویر که مربوط به انرژی اتصال بوده، است. ایزوترم دیگر برای جذب سطحی،

¹Langmuir

²Freundlich

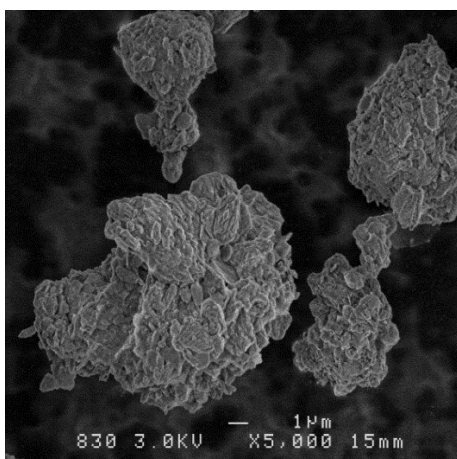
³Temkin

۳-۱-۲- طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس XRD
 برای مطالعه دقیق تر نانورس، از روش طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس^۲ (XRD) در بازه $10 < \theta < 70$ استفاده شد. طیف XRD نمونه نانورس، در شکل (۲) نشان داده شده است. طبق آنالیز انجام شده بر روی نمودار با استفاده از نرم‌افزار X'Pert HighScore Plus Ver.3، پیک‌های مشاهده شده در θ های مشخص، نشان‌دهنده حضور کربنات کلسیم (کلسیت) و اکسید سیلیسیم (کوارتز) و کلسیم سولفات ۵ آبه در ساختار نانورس است.



شکل ۲- نمودار طیف XRD جاذب نانورس
 Fig. 2 XRD spectra of nanoclay adsorbent

۳-۱-۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی
 شکل (۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^۳ نانورس را با بزرگنمایی $1 \mu\text{m}$ نشان می‌دهد. نتایج این تصویر نشان داد که نانورس دارای سطوح نامنظم و ناهموار با حفرات و خلل و فرج زیاد است. وجود این فضاهای خالی نشان می‌دهد که می‌تواند به‌عنوان جاذب مؤثر عمل کند.



شکل ۳- تصویر SEM نانورس با بزرگنمایی $1 \mu\text{m}$
 Fig. 3 SEM image of nanoclay with magnifications of $1 \mu\text{m}$

ایزوترم فروندلیچ است که برای تعیین کلی سامانه‌های جذب سطحی تعادلی و ناهمگن بکار می‌رود. برای به‌دست آوردن معادله خطی فروندلیچ می‌توان رابطه (۷) را استفاده نمود.

$$Lnq_e = Lnk_f + \frac{1}{n} LnC_e \quad (7)$$

$Ln k_f$ عرض از مبدأ آن و شیب این خط $1/n$ نشان‌دهنده شدت جذب و k_f نشان‌دهنده ظرفیت جذب است. شکل خطی ایزوترم تمکین به‌صورت رابطه (۸) بیان می‌شود.

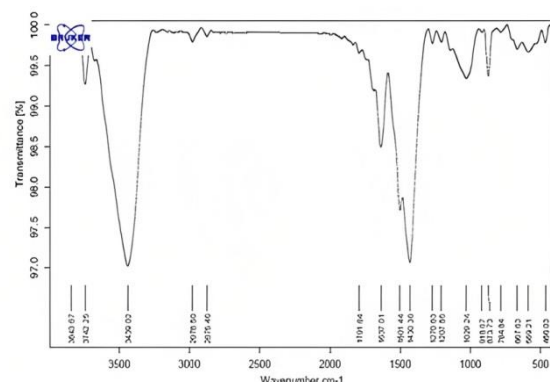
$$q_e = B_1 Lnk_f + B_1 LnC_e \quad (8)$$

که $B_1 = RT/b$ و k_f ثابت و R ثابت گاز و برابر با KJ/mol و $T(K)$ دمای مطلق است. k_f ثابت پیوند تعادلی با واحد (L/mg) مرتبط با حداکثر انرژی پیوندی و B_1 مرتبط با گرمای جذب است. ثابت‌های ایزوترم (k_f, B_1) از شیب و عرض از مبدأ نمودار q_e در مقابل $Ln C_e$ حاصل می‌شوند (Runping et al. 2008).

۳- یافته‌ها و بحث

۳-۱- تعیین ویژگی‌های نانورس

۳-۱-۱- آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه
 برای مشخص شدن گروه‌های عاملی در نمونه نانورس از آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)^۱ قبل از فرآیند جذب در محدوده عدد موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ استفاده شد. مطابق شکل (۱) پیک‌ها در اعداد موج $1029, 873, 1430, 1637, 3439 \text{ cm}^{-1}$ به ترتیب با ارتعاشات پیوندهای خمشی C-H، کششی نامتقارن Si-O-Si، آروماتیکی C=C، کششی C=O، کششی Si-OH (گروه هیدروکسیل) مطابقت دارد.



شکل ۱- نمودار طیف FTIR جاذب نانورس
 Fig. 1 FTIR spectra of nanoclay adsorbent

^۲X-ray Diffraction

^۳Scanning Electron Microscope

^۱Fourier-transform infrared spectroscopy

۳-۲- بهینه‌سازی به‌وسیله طراحی آزمایش

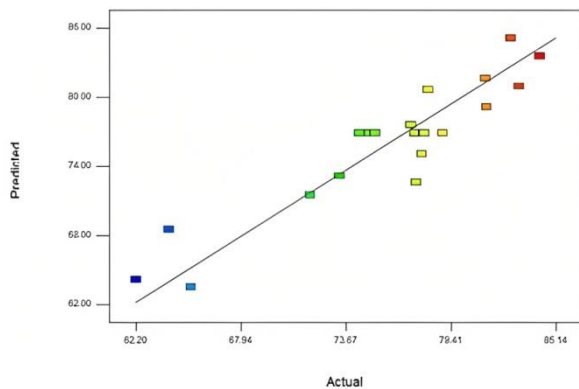
جدول (۲) ماتریس طراحی ترکیبی پنج سطحی و مقادیر توابع پاسخ را نشان می‌دهد. بر اساس طرح مرکب مرکزی، نانورس در حذف تتراسایکلین بسیار کارآمد بوده است.

جدول ۲- ماتریس طرح مرکب مرکزی مورد استفاده

Table 2 Central composite design (CCD) matrix

Run	pH	Adsorbent dosage (g/l)	Initial concentration (mg/l)	DE% Experimental
	A	B	C	CR%
1	2	1	15	73.3
2	8	0.75	10	77.5
3	6	0.5	15	64
4	6	1	25	81.28
5	6	1	15	74.93
6	4	1.25	20	78.15
7	6	1	15	77.93
8	6	1	15	74.4
9	8	1.25	10	77.2
10	8	0.75	20	83.1
11	6	1	15	78.93
12	6	1	15	77.4
13	6	1	5	62.2
14	4	0.75	20	77.8
15	8	1.25	20	84.25
16	6	1	15	75.26
17	6	1.5	15	81.33
18	10	1	15	82.66
19	4	1.25	10	71.7
20	4	0.75	10	65.2

عبارت‌های آماری بر مبنای درجه‌های آزادی در توافق با مقدار R^2 هستند. در این پژوهش R^2 تنظیم، 0.7398 بوده که نزدیک به مقدار R^2 متناظر بوده که نشان‌دهنده توافق خوب بین پاسخ‌های تجربی و پیش‌بینی شده است. همچنین معناداری مدل، توسط مقادیر F و P بررسی شد. مقادیر بزرگ‌تر F و کوچک‌تر P به معنای این است که مدل کاربردی معنادارتر است. مقدار F ، 7 حاصل شد که بیش‌تر از مقدار F فیشرز ($2/37$) بود و سازگاری و تطابق مدل در تشریح فرآیند را نشان می‌دهد. برای مقایسه خطای باقیمانده و خطای واقعی آزمون Lack of fit انجام شد. این پارامتر نباید مؤثر و معنی‌دار باشد. به‌عبارت‌دیگر مقدار p -value باید بیش‌تر از 0.05 باشد (Hinkelmann 2012). مقدار آن 0.0553 به‌دست آمد که تأییدکننده غیرمؤثر بودن ضریب ضعف برازش در مدل است. ضریب کفایت دقت نسبت سیگنال به اختلال را نشان می‌دهد و بالاتر از 4 مطلوب است (Salahshoor and Shahbazi 2016). مقدار این نسبت $9/687$ به‌دست آمد که نشان‌دهنده صحت سیگنال است. مقایسه مقادیر پیش‌بینی شده و داده‌های واقعی که در شکل (۴) مشاهده می‌شود. از مجموع نتایج حاصل، استنباط شد که پاسخ‌های پیش‌بینی شده در توافق خوبی با داده‌های تجربی هستند.



شکل ۴- مقادیر تجربی نتایج حاصل در مقایسه با داده‌های پیش‌بینی شده

Fig. 4 The actual values of results compared to predicted data

شکل (۵) نمودار پاسخ سطح برهمکنش بین مقدار جاذب و pH در غلظت اولیه 15 mg/l را نشان می‌دهد. بیش‌ترین درصد حذف در pH برابر با $9/51$ و مقدار جاذب برابر با $1/2$ اتفاق افتاده است، و با افزایش مقدار جاذب و در محیط بازی راندمان حذف افزایش یافته است

رابطه (۹) رابطه بین پاسخ و متغیرهای مستقل جذب تتراسایکلین را نشان می‌دهد.

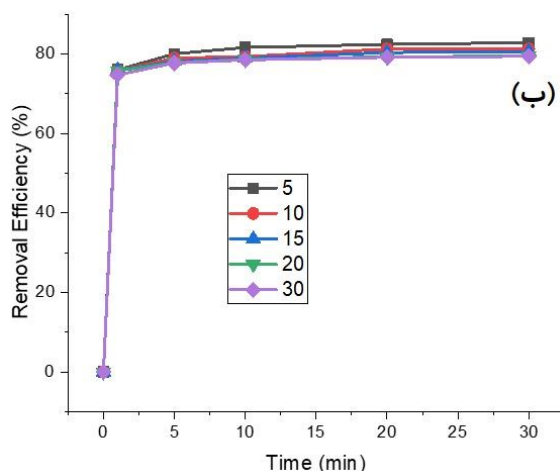
$$CR \% = 5.07193 + 3.00948 * C + 2.48307 * A + 50.87273 * B - 0.08000 * C * A - 0.47000 * C * B - 1.50000 * A * B - 0.039541 * C^2 + 0.14287 * A^2 - 12.11636 * B^2 \quad (9)$$

ضریب تعیین R^2 سهم تغییرات کلی تشریح شده با مدل را اندازه‌گیری کرده و برای یک برازش خوب R^2 باید نزدیک به عدد 1 و حداقل $0/8$ باشد. R^2 تنظیم، برای اندازه مدل یعنی تعداد فاکتورها، تنظیم شده است. مقدار بزرگ‌تر از $0/9$ یعنی مدل رگرسیون فرآیند را به‌خوبی توضیح می‌دهد (Montgomery 1996). مقدار R^2 برای مدل‌سازی حذف تتراسایکلین $0/8631$ به دست آمد. به‌علاوه مقادیر R^2 تنظیم، با در نظر گرفتن اندازه نمونه و تعداد متغیرها و



غلظت‌های اولیه متفاوت تا رسیدن به زمان تعادل در شکل (۶) نشان داده شده است. بررسی تأثیر غلظت اولیه نشان داد که با افزایش غلظت آلاینده دارویی، راندمان حذف کاهش می‌یابد. علت این امر این است که جاذب دارای محل‌های جذب مشخص و محدودی بوده که در غلظت‌های پایین محل‌های جذب بیش‌تری روی سطح جاذب در دسترس است و موجب می‌شود آنتی‌بیوتیک به سرعت جذب شود و راندمان افزایش یابد. ولی در غلظت‌های بالاتر، با افزایش مواد جذب‌شونده روی جاذب، به سرعت محل‌های جذب روی جاذب اشباع‌شده و راندمان حذف کاهش می‌یابد (Alahabadiet al. 2014; Samadi et al. 2014).

(2017) Eskandariyan et al. به مطالعه حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین با استفاده از کربن فعال تهیه‌شده از چوب چنار پرداختند و در بررسی اثر غلظت‌های مختلف آموکسی سیلین (10، 50 و 100 mg/l) به این نتیجه رسیدند که با افزایش مقدار ماده جذب‌شونده راندمان جذب کاهش می‌یابد.

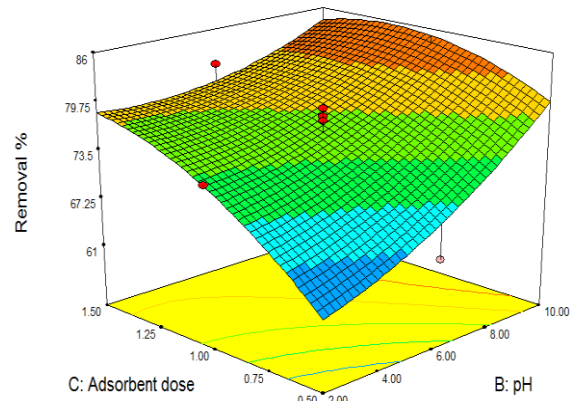


شکل ۶- اثر: الف) غلظت و ب) زمان بر راندمان جذب در زمان‌های متفاوت (pH برابر با ۹/۵ و مقدار جاذب ۱/۲ g)

Fig. 6 Effect of: a) concentration and b) time on the adsorption efficiency at different times (pH 9.5 and adsorbent dosage =1.2 g)

همین دلیل رقابتی برای جذب شدن در بین یون H^+ محیط اسیدی و آنتی‌بیوتیک برقرار است. از آنجایی که تتراسایکلین آنتی‌بیوتیک کاتیونی ضعیفی است، به همین دلیل در رقابت با یون H^+ محیط اسیدی و جذب شدن، نیاز به تقویت بار سطحی منفی جاذب با فراهم کردن محیط بازی می‌باشد. به همین دلیل تتراسایکلین در محیط بازی بیشترین راندمان را از خود نشان داده است (Samadi et al. 2014).

(2017) Alidadi et al. به مطالعه اثر pH محلول دارویی سیپروفلوکساسین طی فرآیند جذب سطحی با استفاده از کامپوزیت کیتوزان/ زئولیت پرداختند که برای این منظور،



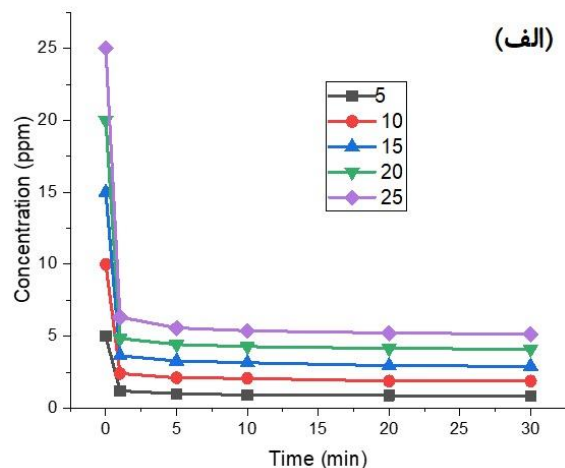
شکل ۵- پاسخ سطح به صورت تابعی از pH و مقدار جاذب در غلظت اولیه 15 mg/l

Fig. 5 Surface response as a function of pH and amount of adsorbent at initial concentrate of 15 mg/l

۳-۳-۳- بررسی اثر پارامترهای مؤثر بر جذب

۳-۳-۳-۱- اثر غلظت اولیه دارو بر جذب

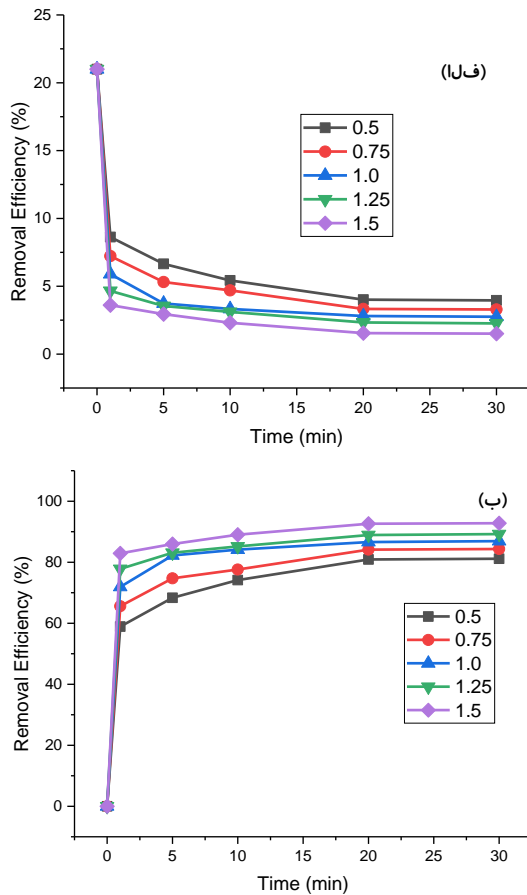
تغییرات غلظت آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین در جذب توسط نانورس (شکل ۶ الف) و راندمان حذف آن (شکل ۶ ب) در



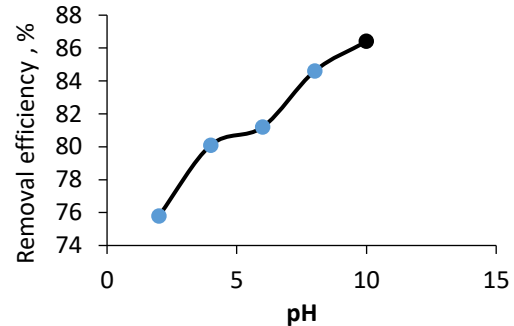
۳-۳-۳-۲- اثر pH اولیه محلول بر جذب

شکل (۷) نتایج حاصل از اثر pH محلول بر میزان جذب سطحی تتراسایکلین را نشان می‌دهد. مشاهده شد راندمان حذف در محیط بازی بیشتر است. pH در کل فرآیند و ظرفیت جذب ناشی از آن بر بار سطحی جاذب، درجه یونیزه کردن مواد موجود در محلول، تفکیک گروه‌های عاملی موجود در محل‌های فعال است، همچنین شیمی محلول نیز نقش مهمی دارد. خاک رس به‌طور طبیعی دارای بار سطحی منفی است و تمایل به جذب یون با بار مثبت را دارد. به-

این پژوهش تطابق دارد. (Dehghani et al. (2017) نشان دادند که افزایش مقدار جاذب کامپوزیت کیتوزان/ زئولیت راندمان حذف رنگ افزایش می‌یابد و این امر به دلیل افزایش تعداد محل‌های جذب است.



تغییرات pH در محدوده ۴ تا ۱۰ اعمال شد. نتایج نشان داد بالاترین راندمان حذف در pH برابر با ۶/۷ بوده و با افزایش pH، راندمان حذف کاهش می‌یابد که با نتیجه به‌دست‌آمده در این پژوهش مطابقت دارد.



شکل ۷- نمودار اثر pH اولیه بر میزان بازده حذف در غلظت اولیه ۲۱/۱۵ mg/l و مقدار جاذب ۱/۲ g

Fig. 7 Effect of initial pH on removal efficiency at initial concentration 21.15mg/l and amount of adsorbent 1.2 g

۳-۳-۳- اثر دوز جاذب بر جذب

شکل (۸) نتیجه بررسی اثر مقدار جاذب نانورس بر میزان جذب سطحی آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین را ارائه می‌دهد. طبق نتایج به‌دست‌آمده، با افزایش مقدار جاذب، راندمان حذف آنتی‌بیوتیک افزایش یافته است. با توجه به اینکه افزایش مقدار جاذب به معنای افزایش سطح جاذب و دسترسی بیش‌تر مولکول آنتی‌بیوتیک به نقاط جذب‌کننده در سطح جاذب است، افزایش مقدار جاذب منجر به جذب سریع آنتی‌بیوتیک و کاهش غلظت آن می‌شود (Alahabadi et al. (2014).

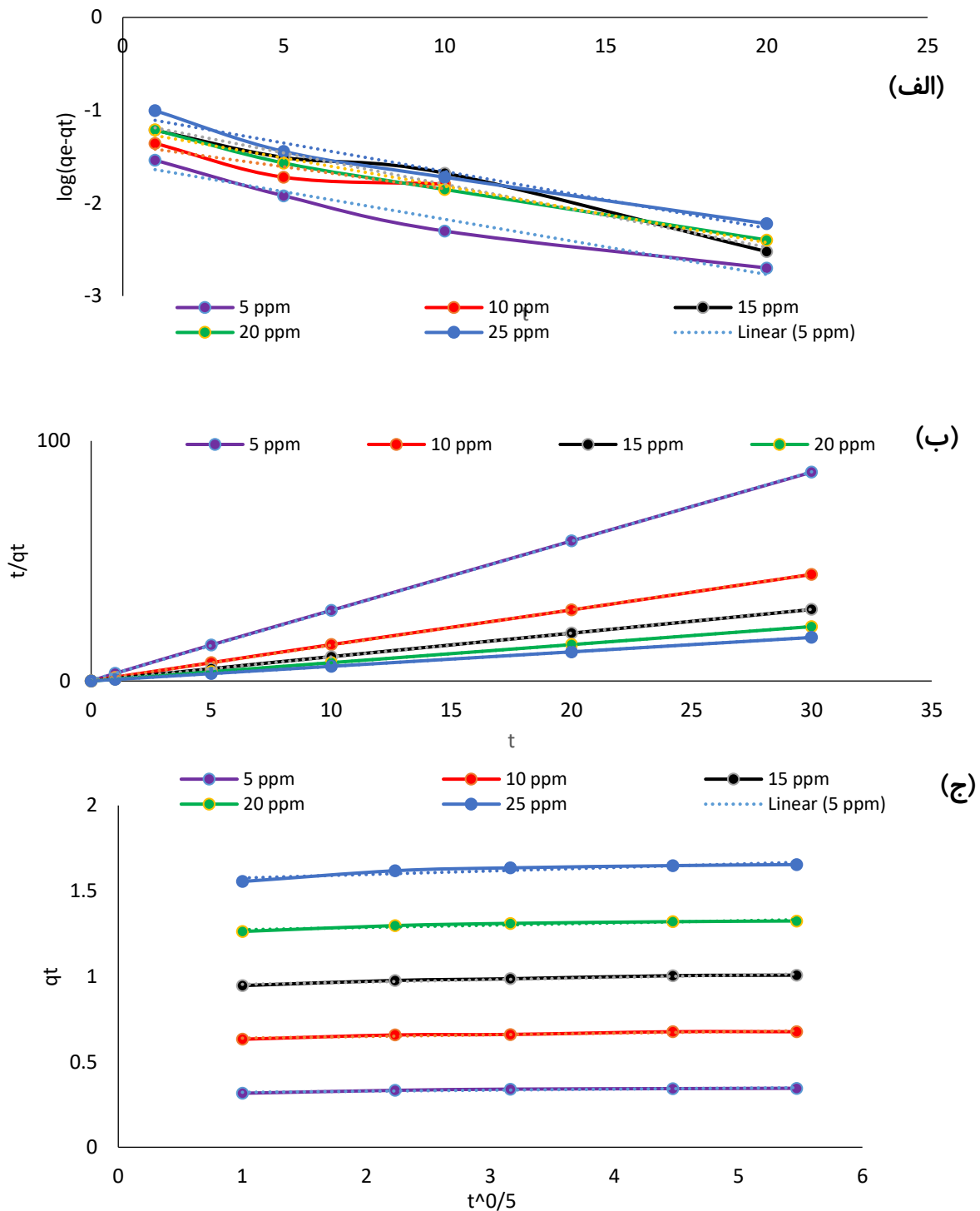
شکل ۸- اثر غلظت: الف) دارو و ب) جاذب بر راندمان حذف در غلظت اولیه ۲۱/۱۵ mg/l و pH برابر ۹/۵

Fig. 8 Effect of drug concentration on the removal efficiency at initial concentration of 21/15 mg/l and pH 9.5

۳-۴- بررسی سینتیک جذب

برای مدل شبه درجه اول، $\log(q_e - q_t)$ برحسب زمان (t)، برای مدل شبه درجه دوم t/q_t برحسب t و برای مدل سینتیکی نفوذ درون‌ذره‌ای q_t برحسب $t^{0.5}$ رسم شدند. شکل‌های (۹-الف)، (۹-ب) و (۹-ج) به ترتیب نمودارهای خطی شده سینتیک شبه درجه اول، خطی شده شبه درجه دوم و خطی شده نفوذ درون‌ذره‌ای را نشان می‌دهد. در معادله شبه درجه اول و نفوذ درون‌ذره‌ای با استفاده از شیب و در معادله شبه درجه دوم با استفاده از عرض از مبدأ خطوط حاصل ثوابت سینتیکی به‌دست آمد.

(Alidadi et al. (2017) در مطالعه اثر مقدار جاذب کامپوزیت کیتوزان/ زئولیت در حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین مشاهده کردند که وقتی غلظت اولیه آلاینده دارویی ثابت و برابر با ۱۶/۲۵ mg/l و مقدار جاذب برابر با ۱/۵ g/L باشد، راندمان حذف ۷۰/۳٪ است و هنگامی که مقدار جاذب به ۱ g/L برسد، راندمان حذف به ۸۲/۵٪ می‌رسد. این گروه دلیل این امر را این‌گونه اظهار داشتند که در غلظت ثابت، با افزایش مقدار جاذب نسبت محل‌های فعال موجود در سطح جاذب نسبت به مولکول‌های آنتی‌بیوتیک زیاد بوده و در نتیجه راندمان حذف افزایش می‌یابد که با نتیجه حاصل از



شکل ۹- نمودار خطی سینتیک: الف) شبه درجه اول، ب) شبه درجه دوم، و ج) مدل نفوذ درون ذره‌ای

Fig. 9 Linear plots of: a) Pseudo-first-order, b) Pseudo-second-order, and c) Inter-diffusion kinetics

جدول (۳) نتایج مطالعه هر سه مدل سینتیکی جذب را نشان می‌دهد. همچنین با مقایسه مقادیر R^2 در تمام غلظت‌ها مشخص شد فرآیند در تمام غلظت‌ها از مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می‌کند. (Marzballi et al. (2016) برای بررسی سینتیک جذب سطحی آنتی‌بیوتیک

تتراسایکلین با استفاده از کربن فعال تولیدشده از هسته زردآلو محلول‌هایی با غلظت‌های ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ mg/L در pH بهینه ۶/۵ تهیه کرده و به مدت ۲۴ hr با مقدار بهینه جاذب ۰/۶ g تحت تماس قرار دادند. با توجه به مقدار بزرگ‌تر R^2 در مدل شبه درجه دوم و مقدار کم‌ظرفیت جذب

نسبت به مدل شبه درجه اول، اثبات شد سینتیک جذب این این پژوهش مشابهت دارد. فرآیند از شبه درجه دوم پیروی می کند که نتیجه حاصل با

جدول ۳- پارامترهای حاصل از مدل های سینتیک جذب

Table 3 Adsorption kinetics models parameters

pseudo-first-order			pseudo-second-order			inter-diffusion	
K_1	q_e	R^2	K_2	q_e	R^2	K_i	R^2
C=5 0.136	0.0263	0.9552	27.216	0.345	1	0.0061	0.8394
C=10 0.1091	0.0425	0.8265	11.81	0.677	0.999	0.0097	0.897
C=15 0.1559	0.756	0.979	9.468	1.008	0.999	0.0135	0.9337
C=20 0.1397	0.0615	0.9886	11.79	1.325	1	0.0131	0.8747
C=25 0.1407	0.0897	0.9676	8.306	1.656	1	0.0205	0.08235

۳-۵- بررسی ایزوترم های جذب

شکل (۱۰) نمودارهای ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین جذب سطحی آنتی بیوتیک تتراسایکلین را نشان می دهد. جدول (۴) نتایج حاصل از بررسی ایزوترم های تعادلی جذب سطحی (ثوابت ایزوترم ها) آنتی بیوتیک تتراسایکلین را گزارش می کند. بررسی R^2 های به دست آمده نشان داد ایزوترم جذب سطحی آنتی بیوتیک تتراسایکلین از ایزوترم لانگمویر پیروی می کند.

جدول ۴- پارامترهای حاصل از ایزوترم ها

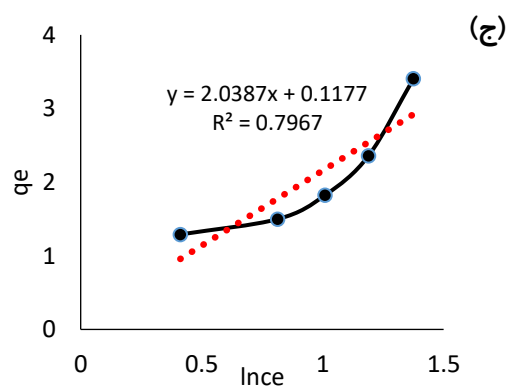
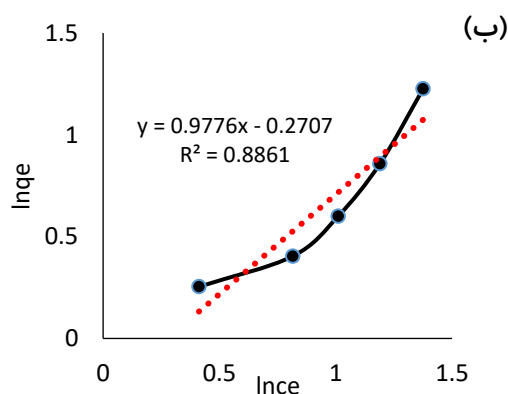
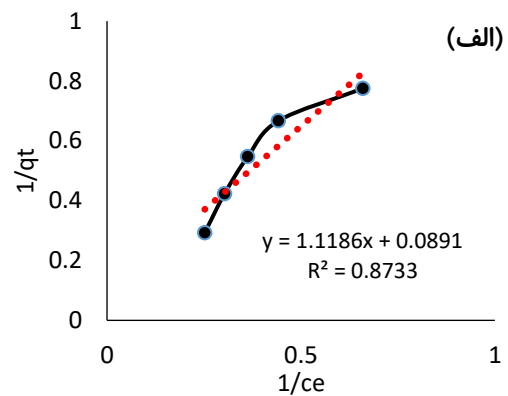
Table 4 Adsorption isotherm parameters

Models	Parameters	Values
Langmuir	q_m (mg/g)	11.223
	b (l/mg)	0.0796
	R^2	0.8733
Freundlich	K_f (mg/g)	0.7628
	n	1.022
	R^2	0.8861
Temkin	K_t (l/mg)	1.059
	B_1	2.0387
	R^2	0.7967

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش بهینه سازی فرآیند جذب سطحی آلایندهی تتراسایکلین با نانورس به وسیله نرم افزار Design Expert انجام شد. نتایج کلی پژوهش به صورت زیر قابل بیان است:

- ۱- مقادیر بهینه پارامترهای مؤثر، به ترتیب pH برابر با ۹/۵، مقدار جاذب ۱/۲ g و غلظت اولیه ۲۱/۱۵ mg/l در دمای ۲۵ °C و سرعت همزن ۱۰۰۰ rpm به دست آمد.



شکل ۱۰- نمودار خطی ایزوترم های مدل: الف) لانگمویر، ب) فروندلیچ، و ج) تمکین

Fig. 10 Linear plots of: a) Langmuir, b) Freundlich, and c) Temkin isotherm models

۵- بررسی مدل‌های سینتیکی و ایزوترم‌های تعادلی نشان داد که جذب به‌ترتیب از مدل شبه درجه دوم و مدل لانگمویر پیروی می‌کند.

دسترسی به داده‌ها

داده‌ها حسب درخواست، از طرف نویسنده مسئول از طریق ایمیل قابل ارسال می‌باشد.

تضاد منافع نویسندگان

نویسندگان این مقاله اعلام می‌دارند که هیچ تضاد منافی در رابطه با نویسندگی و یا انتشار این مقاله ندارند.

۲- با توجه به اینکه پاسخ پیش‌بینی شده مدل، مقدار حذف ۸۵/۲۹٪ و حاصل از آزمایش، مقدار حذف ۸۳/۳۸٪ بسیار به هم نزدیک بوده، پس می‌توان گفت طرح مرکب مرکزی و روش سطح پاسخ (مدل مرتبه دوم) برای پیش‌بینی شرایط بهینه مناسب بود. همچنین با توجه به میزان درصد حذف می‌توان بیان کرد که جاذب نانورس برای حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین مناسب است.

۳- جاذب نانورس به‌علت داشتن بار سطحی منفی توانایی جذب داروهای کاتیونی را دارد، به‌همین دلیل قادر به جذب تتراسایکلین (کاتیونی ضعیف) در محیط بازی شد.

۴- در فرآیند جذب تتراسایکلین با افزایش pH محلول، کاهش غلظت اولیه و افزایش مقدار جاذب افزایش راندمان حذف مشاهده گردید.

References

- Alahabadi, A., Moussavi, G., Yaghmaeian, K. and Karemisan, H. (2014). Adsorption potential of the granular activated carbon for the removal of amoxicillin from water. *J. Sabzevar Uni. of Med. Sci.*, 20(4) 573-582 [In Persian].
- Ali, I. and Gupta, V. K. (2006). Advances in water treatment by adsorption technology. *Nature Protocols*, 1(6) 2661-2667. DOI: 10.1038/nprot.2006.370
- Alidadi, H., Dolatabadi, M., Mehrabpour, M. and Dehghan, A. (2017). The efficacy of ciprofloxacin removal by Chitosan/Zeolite composite from aqueous solution: Response surface methodology, kinetic and isotherm studies. *J. Health Field*, 5(1), 1-12 [In Persian].
- Álvarez-Torrellas, S., Rodríguez, A., Ovejero, G. and García, J. (2016). Comparative adsorption performance of ibuprofen and tetracycline from aqueous solution by carbonaceous materials. *Chem. Eng. J.*, 283, 936-947. DOI: 10.1016/j.cej.2015.08.023
- Behzadi, M. and Mohagheghian, M. (2014). Study on Steel Slag and determine adsorption isotherm Ce phalexin and absorption kinetics. 2nd Nat. Conf. on Env. and Res. of Iran, Hamadan [In Persian].
- Castiglioni, S., Calamari, D., Bagnati, R., Zuccato, E. and Fanelli, R. (2004). Comparison of the concentrations of pharmaceuticals in STPs and rivers in Italy as a tool for investigating their environmental distribution and fate. Abstract SETAC Europe. 14th annual meeting (pp. 18-22).
- Dehghani, M. H., Dehghan, A., Alidadi, H., Dolatabadi, M., Mehrabpour, M. and Converti, A. (2017). Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by a new chitosan/zeolite composite from shrimp waste: Kinetic and equilibrium study. *Korean J. Chem. Eng.*, 34(6), 1699-1707. DOI: 10.1007/s11814-017-0077-2
- Eskandariyan, A., Azad, S. S., Rahmani Sani, A., Rastegar, A. and Alahabadi, A. (2017). Efficiency evaluation of activated carbon making from sycamore wood and treated with ammonium chloride in the removal of amoxicillin from aqueous solutions. *J. Sabzevar Uni. of Med. Sci.*, 24(3), 183-189 [In Persian].
- Fahelbom, K. M. (2008). Analysis of certain tetracyclines and oxytetracyclines through charge transfer complexation. *American J. Pharmacol. Toxicol.*, 3(3), 212-218. DOI: 10.3844/ajtpsp.2008.212.218
- Gürses, A., Doğar, Ç., Yalçın, M., Açıkyıldız, M., Bayrak, R. and Karaca, S. (2006). The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *J. Hazard. Mater.*, 131(1-3), 217-228. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.09.036



- Han, R., Ding, D., Xu, Y., Zou, W., Wang, Y., Li, Y. and Zou, L. (2008). Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. *Bioresour. Technol.*, 99(8), 2938-2946. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.06.027
- Hinkelmann, K. (Ed.). (2012). Design and analysis of experiments, volume 3: special designs and applications (Vol. 810). John Wiley & Sons.
- Kakavandi, B., Rezaei, K. R., Jonidi, J. A., Esrafiy, A., Gholizadeh, A. and Azari, A. (2014). Efficiency of powder activated carbon magnetized by Fe₃O₄ nanoparticles for amoxicillin removal from aqueous solutions: Equilibrium and kinetic studies of adsorption process. *Iran J. Heal. Environ.*, 7 (1) 21-34 [In Persian].
- Marzbali, M. H., Esmaili, M., Abolghasemi, H. and Marzbali, M. H. (2016). Tetracycline adsorption by H₃PO₄-activated carbon produced from apricot nut shells: A batch study. *Proc. Safet. Env. Prot.*, 102, 700-709. DOI: 10.1016/j.psep.2016.05.025
- Montgomery, D. C. (1996). Design and analysis of experiments. 4th ed. John Wiley & Sons Inc. New York.
- Ofomaja, A. E. (2010). Intraparticle diffusion process for lead (II) biosorption onto mansonia wood sawdust. *Bioresour. Technol.*, 101(15), 5868-5876. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.03.033
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R. and Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *J. Hazard. Mat.*, 177(1-3), 70-80. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.047
- Ritchie, A. G. (1977). Alternative to the Elovich equation for the kinetics of adsorption of gases on solids. *J. Chem. Society, Faraday Transact. 1: Phys. Chem. Condens. Phase.*, 73, 1650-1653. DOI: 10.1039/F19777301650
- Runping, H. A. N., Pan, H. A. N., Zhaohui, C., Zhenhui, Z. H. A. O. and Mingsheng, T. A. N. G. (2008). Kinetics and isotherms of neutral red adsorption on peanut husk. *J. Env. Sci.*, 20(9), 1035-1041. DOI: 10.1016/S1001-0742(08)62146-4
- Salahshoor, Z. and Shahbazi, A. (2016). Modeling and optimization of cationic dye adsorption onto modified SBA-15 by application of response surface methodology. *Desal. Wat. Treat.*, 57(29), 13615-13631. DOI: 10.1080/19443994.2015.1060537
- Samadi, M. T., Shokoohi, R., Araghchian, M. and Azar, M. T. (2014). Amoxicillin removal from aquatic solutions using multi-walled carbon nanotubes. *J. Mazandaran Univ. Med. Sci.*, 24(117), 103-115 [In Persian].
- Saygılı, H. and Güzel, F. (2016). Effective removal of tetracycline from aqueous solution using activated carbon prepared from tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) industrial processing waste. *Ecotoxic. Env. Safet.*, 131, 22-29. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2016.05.001
- Sobhanardakani, S., Cheraghi, M., Jafari, A. and Zandipak, R. (2020). PECVD synthesis of ZnO/Si thin film as a novel adsorbent for removal of azithromycin from water samples. *Int. J. Env. Anal. Chem.*, 100(2), 1-18. DOI:10.1080/03067319.2020.1793973
- Treybal, R.E. (2001). Mass transfer operations, McGraw Hill, New York.
- Varzaneh, A. Z., Towfighi, J., Kootenaei, A. H. S. and Mohamadizadeh, A. (2015). Effect of cerium and zirconium nanoparticles on the structure and catalytic performance of SAPO-34 in steam cracking of naphtha to light olefins. *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, 115(2), 719-740. DOI: 10.1007/s11144-015-0862-z
- Zandipak, R. and Sobhanardakani, S. (2018). Novel mesoporous Fe₃O₄/SiO₂/CTAB-SiO₂ as an effective adsorbent for the removal of amoxicillin and tetracycline from water. *Clean Technol. Environ. Policy*, 20(4), 871-885. DOI: 10.1007/s10098-018-1507-5

How to cite this paper:

Meshinchi, P., Aghdasinia, H., Peighambardoust, S.J., Zarei, M. (2022) Investigating of the removal efficiency of tetracycline antibiotic from aqueous solutions using nanoclay adsorbent and study of effective parameters, kinetic models and adsorption isotherms. *Environ. Water Eng.*, 8(4), 810-824. DOI: 10.22034/JEWE.2022.316438.1680

