مقاله پژوهشی
مجله دانشگاه علوم پزشکی رفسنجان
دوره ۲۰، اسفند ۱۴۰۰، ۱۳۵۶-۱۳۳۹

حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از محیط‌های آبی با استفاده از زئولیت X اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی ستیل پیریدیوم بروماید: یک مطالعه آزمایشگاهی

سعید احمدزاده[۱]، مریم دولت‌آبادی[۲]

دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۰۸/۱۵ ارسال مقاله به نویسنده جهت اصلاح: ۱۴۰۰/۰۹/۰۶ دریافت اصلاحیه از نویسنده: ۱۴۰۰/۰۹/۱۷ پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۰۹/۲۰

چکیده

زمینه و هدف: آنتی‌بیوتیک‌ها از جمله آلاینده‌هایی هستند که به طور کنترل نشده وارد محیط زیست شده و باعث ایجاد مشکلات عمده‌ای در اکوسیستم‌های آبی و سلامت انسان‌ها و سایر موجودات شده‌اند، لذا حذف آن‌ها از محیط امری ضروری است، در این مطالعه با استفاده از زئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی (ستیل پیریدیوم بروماید) به حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از محیط‌های آبی پرداخته شد.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه آزمایشگاهی، تأثیر عوامل مختلف در فرآیند جذب سطحی شامل غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک، pH محلول، مقدار جاذب و زمان واکنش بر راندمان حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین مورد بررسی قرار گرفت. ویژگی‌های جاذب توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، آنالیز تبدیل فوریه مادون قرمز و پتانسیل نقطه ایزو الکتریک تعیین شد و ایزوترم و سینتیک جذب مورد مطالعه قرار گرفت.

یافته‌ها: تحت شرایط بهینه شامل غلظت اولیه تتراسایکلین ۱۱/۵ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر با ۶/۰، مقدار جاذب ۴ گرم در لیتر و زمان واکنش ۵۰ دقیقه، راندمان حذف ۹۹/۹٪ به دست آمد. حداکثر ظرفیت جاذب ۶۵/۴۱ میلی‌گرم بر گرم بود. حذف تتراسایکلین از ایزوترم لانگمویر (R^2=۰/۹۹۹۶) و از سینتیک درجه دوم (R^2=۰/۹۹۵۷) تبعیت می‌کند.

نتیجه‌گیری: فرآیند جذب سطحی با استفاده از زئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی، روشی مناسب با راندمان بالا برای حذف تتراسایکلین از منابع آبی آلوده می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: تتراسایکلین، جذب سطحی، زئولیت اصلاح شده، سورفاکتانت کاتیونی، محلول آبی

۱- نویسنده مسئول دانشیار، مرکز تحقیقات فارماسیوتیکس، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران
تلفن: ۳۱۳۲۵۲۴۱-۰۳۴، دورنگار: ۳۱۳۲۵۲۱۵-۰۳۴، پست الکترونیکی: chem_ahmadzadeh@yahoo.com
۲- دانشجوی دکتری بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2025-07-14]
[DOR: 20.1001.1.17353165.1400.20.12.6.8]
[DOI: 10.52547/jrums.20.12.1339]

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2025-07-14]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1400.20.12.6.8]

[DOI: 10.52547/jrums.20.12.1339]

مقدمه

آنتی‌بیوتیک‌ها از جمله مواد دارویی هستند که به طور گسترده در پزشکی و دام‌پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرند. هنگامی که انسان مواد دارویی را مصرف می‌کند. با توجه به نوع دارو و واکنش‌های متابولیکی در فرد بیمار، مقداری از دارو بدون تغییر و مقداری هم در فرم‌های متابولیتی آن، از بدن دفع می‌شود و در نهایت توسط پساب، کود و یا لجن خشک شده فاضلاب، وارد منابع آبی و خاک می‌گردد [۱]. انسان‌ها به طور مستقیم و غیر مستقیم باقی‌مانده آنتی‌بیوتیک‌ها را از محیط دریافت می‌کنند، و بدن نسبت به داروهای دریافتی عکس‌العمل نشان می‌دهد. از سوی دیگر، میکروب‌های عامل بیماری زا که در محیط زندگی می‌کنند با دریافت مقادیر کم ولی دائمی این ترکیبات، مورد جهش قرار می‌گیرند. به نحوی که نسبت به ترکیبات دارویی مقاوم می‌شوند [۲].

از بین انواع مختلف آنتی‌بیوتیک‌ها، تتراسایکلین‌ها دومین گروه شایع آنتی‌بیوتیک‌ها از نظر تولید و مصرف در سراسر جهان می‌باشند و علیه بسیاری از میکروارگانیسم‌ها مؤثر بوده و به صورت بی رویه و مکرر مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳]. در برخی مطالعات مقدار تتراسایکلین در آب‌های سطحی ۲-۰/۳۸ میلی‌گرم در لیتر، فاضلاب بیمارستان‌ها و کارخانجات داروسازی در محدوده ۵۰۰-۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و گاهی تا ۸۰۰ میلی‌گرم در لیتر گزارش گردیده است [۴]. حضور تتراسایکلین در منابع آبی باعث اختلال در باروری، سمیت مزمن، واکنش‌های آلرژیک، سردرد و اختلالات بینایی، افزایش فشار داخل جمجمه، اسهال، استفراغ و تأثیر بر فتوسنتز گیاهان آبزی می‌شود [۷-۵]. بر این اساس، نیاز به یک سیستم کارآمد برای حذف تتراسایکلین از محیط‌های آبی پیشنهاد می‌شود.

Liu و همکاران در مطالعه‌ای با استفاده از زئولیت مونت مورینولیت به حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین پرداختند و به این نتیجه رسیدند که جذب تتراسایکلین بر روی زئولیت در pHهای اسیدی بهتر صورت می‌گیرد [۸]. Zhang و همکاران در با استفاده خاکستر فرار به حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین پرداختند، زمان تعادل در این مطالعه ۱۰۰ دقیقه به دست آمد و داده‌های جذب از ایزوترم لانگمویر و سینتیک درجه دوم پیروی نمود [۹].

فرآیند جذب سطحی به دلیل طراحی ساده، سهولت در مدیریت، راندمان بالا، قابلیت احیاء جاذب، و سازگاری با محیط زیست به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است [۱۰]. از جمله جاذب‌های پرمصرف، می‌توان به زئولیت‌ها اشاره کرد. برخی از انواع مهم زئولیت‌ها عبارتند از موردنیت، ارونیت و کلینوپتیلولیت و زئولیت‌های مصنوعی مانند نوع Y، L، A، X، β می‌باشند [۱۱]. در این مطالعه با استفاده از زئولیت X و اصلاح آن با سورفاکتانت کاتیونی ستیل پیریدیوم بروماید به حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین پرداخته شد. بهینه سازی پارامترهای مؤثر از جمله غلظت اولیه تتراسایکلین، pH محلول، مقدار جاذب و زمان واکنش با استفاده از نرم افزار طراحی آزمایش و زیرشاخه طرح مرکب مرکزی انجام گرفت و هم‌چنین مطالعات سینتیک و ایزوترم های جذب مورد مطالعه قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

این مطالعه به صورت تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی در سال ۱۳۹۹ در مرکز تحقیقات فارماسیوتیکس دانشگاه علوم پزشکی کرمان انجام شد. آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از شرکت سیگما آلدریچ با درجه خلوص ۹۹ درصد تهیه شد. سایر مواد شیمیایی مورد نیاز از جمله سورفاکتانت کاتیونی ستیل پیریدیوم بروماید، سدیم هیدروکسید، اسید کلریدریک، و زئولیت X از نمایندگی شرکت مرک در ایران با درجه تجزیه‌ای و خلوص بالا، تهیه گردید. ابتدا مقدار مشخصی از زئولیت X را چندین بار با آب مقطر شسته و سپس در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت خشک شد. ۵۰ گرم زئولیت X در معرض محلول ۱ مولار از کلرید سدیم به مدت ۲۴ ساعت با سرعت مناسب بر روی شیکر (Heidolph-1000، ساخت آلمان) قرار داده شد تا زئولیت به فرم سدیمی تبدیل گردد. سپس ذرات زئولیت را با استفاده از سانتریفیوژ (Behdad- hettich16، ساخت ایران) با سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه جدا کرده و چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد و نهایتاً در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت خشک گردید. در ادامه برای اصلاح زئولیت X با سورفاکتانت کاتیونی ستیل پیریدیوم بروماید، ۴۰ گرم از زئولیت مرحله قبل را به ۴۰۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۵ درصد از سورفاکتانت اضافه شد و به مدت ۴ ساعت با سرعت مناسب بر روی همزن قرار گرفت تا اختلاط صورت گیرد. بعد از زمان مذکور، ذرات زئولیت با کاغذ صافی (Whatman-Grade-41 ، ساخت پاکستان) صاف و سپس چندین بار با آب مقطر شسته شد و نهایتاً در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت خشک شده و به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفت [۱۲].

آزمایشات جذب در یک سیستم ناپیوسته با استفاده از راکتوری از جنس پیرکس با حجم مفید ۱۰۰ میلی‌لیتر مطابق با جدول طراحی شده توسط نرم افزار، صورت پذیرفت. جهت تنظیم pH نمونه‌ها از اسیدکلریدریک و سود استفاده گردید. نمونه‌ها بعد از فرآیند جذب با استفاده فیلتر سرنگی ۰/۲ میکرون فیلتر شدند و غلظت باقی مانده با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV/Vis (Optizen-3220- ساخت کره) در طول موج ۳۵۷ نانومتر مورد سنجش قرار گرفت. پس از انجام آزمایشات، مقادیر راندمان حذف و ظرفیت جذب آنتی‌بیوتیک با استفاده از رابطه ۱ و ۲ محاسبه و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت [۱۳].

$$\text{راندمان حذف}\ (\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \qquad (۱)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \qquad (۲)$$

C_0 غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک ($mg\ L^{-1}$)، C_e غلظت آنتی‌بیوتیک بعد از فرآیند جذب ($mg\ L^{-1}$)، q_e ظرفیت جذب تعادلی ($mg\ g^{-1}$)، m جرم جاذب ($g\ L^{-1}$).

مورفولوژی سطح زئولیت اصلاح شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM), MIRA3- ساخت جمهوری چک) انجام شد. بررسی گروه های عاملی با استفاده از دستگاه تبدیل فوریه مادون قرمز (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Avatar 370 FTIR, Thermo Nicolet) – ساخت آمریکا) و هم‌چنین pH_{zpc} زئولیت اصلاح شده با استفاده از pH متر

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2025-07-14]
[DOR: 20.1001.1.17353165.1400.20.12.6.8]
[DOI: 10.52547/jrums.20.12.1339]

(Metrohm 827 pH lab- ساخت سوئیس) مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

به منظور تعیین تأثیر متغیرهای اصلی و اثر متقابل و اثرات مربعی بین آن‌ها، با هدف کم‌ترین تعداد آزمایش و صرفه جویی در زمان و هزینه، از نرم‌افزار طراحی آزمایش (Design Expert)، زیر رده روش شناسی سطح پاسخ (Response Surface Methodology; RSM) و زیر شاخه طرح مرکب مرکزی (Central Composite Design; CCD) استفاده شد. محدوده متغیرهای مورد بررسی شامل غلظت اولیه تتراسایکلین، pH محلول، مقدار جاذب و زمان واکنش در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- متغیرها و محدوده مورد مطالعه.

متغیر	واحد	علامت کد شده	سطوح				
			$-\alpha$	۱-	صفر	۱+	$+\alpha$
غلظت اولیه	**میلی‌گرم در لیتر**	X_1	۵/۰	۱۱/۲	۱۷/۵	۲۳/۷	۳۰/۰
pH	**-**	X_2	۴	۵/۵	۷/۰	۸/۵	۱۰/۰
مقدار جاذب	**گرم در لیتر**	X_3	۴	۲	۳	۴	۵
زمان تماس	**دقیقه**	X_4	۱۵	۲۶	۳۸	۴۹	۶۰

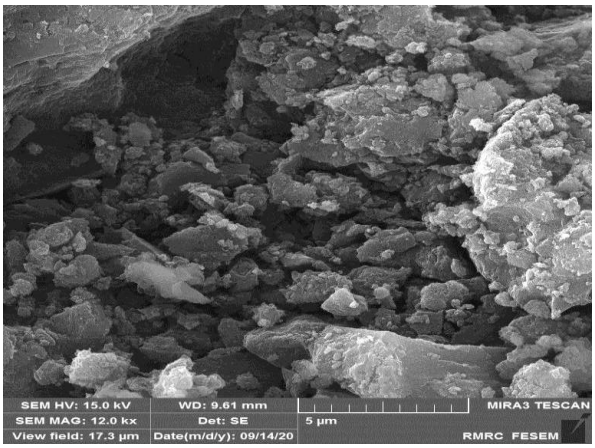
راندمان حذف به عنوان متغیر پاسخ در نظر گرفته شد. جهت تجزیه و تحلیل داده‌ها از آنالیز واریانس استفاده شد. متغیر پاسخ در قالب مدل رگرسیون چند جمله‌ای که در معادله ۳ نمایش داده شده است، به صورت تابعی از متغیرهای مستقل ارائه گردید [۱۳].

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^{n} b_i x_i + \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^{n} b_{ii} x_i^2 \qquad (۳)$$

در معادله فوق، Y متغیر پاسخ، b_0 عرض از مبدأ، bi ضریب رگرسیون محاسبه شده از مقادیر به دست آمده از Y و X_i سطوح کد گذاری شده متغیرهای مستقل است، بخش‌های X_iX_j و X_i^2 به ترتیب شامل ضوابط برهمکنش (اثر متقابل) و اثر مربعی می‌باشد [۱۳]. کیفیت برازش معادله با استفاده از ضرایب R^2 و مقادیر R^2 تعدیل شده (R^2.Adj) و مقادیر R^2 پیش‌بینی شده (R^2.pred) مورد ارزیابی قرار گرفت. سطح معنی‌داری ۰/۰۵ در نظر گرفته شد.

نتایج

مورفولوژی سطح جاذب زئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱، تصویر FE-SEM از زئولیت اصلاح شده را نشان می‌دهد.

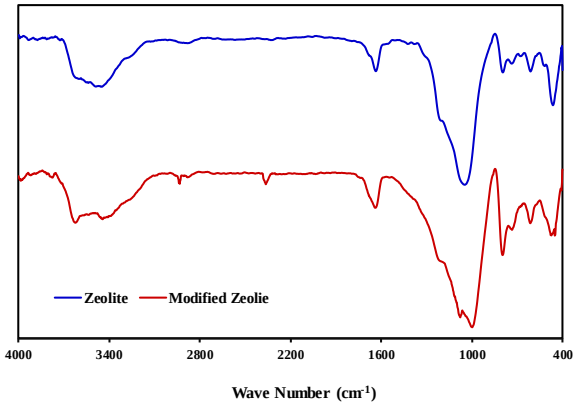


شکل ۱- تصویر FE-SEM زئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2025-07-14]
[DOR: 20.1001.1.17353165.1400.20.12.6.8]
[DOI: 10.52547/jrums.20.12.1339]

در شکل ۲ طیف تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) زئولیت و زئولیت اصلاح شده، جهت بررسی و شناسایی گروه‌های عاملی جاذب، نمایش داده شده است.

به منظور بررسی راندمان حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین توسط زئولیت اصلاح شده از طرح مرکب مرکزی استفاده گردید و تأثیر پارامترهای غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک، pH، مقدار جاذب و زمان واکنش مورد بررسی قرار گرفت. میزان پاسخ هر یک از آزمایشات طراحی شده در جدول ۲ آورده شده است.



شکل ۲- طیف تبدیل فوریه مادون‌قرمز (FTIR) زئولیت و زئولیت اصلاح شده

جدول ۲- طراحی آزمایشات RSM بر اساس مقادیر کد شده و مقادیر واقعی

شماره	مقادیر واقعی				مقادیر کد شده				راندمان حذف (٪)
	X_1	X_2	X_3	X_4	A	B	C	D	
۱	۱۱/۲	۸/۵	۲/۰	۲۶	-۱	۱	-۱	-۱	۶۸/۷
۲	۲۳/۷	۸/۵	۲/۰	۲۶	۱	۱	-۱	-۱	۶۰/۲
۳	۱۱/۲	۸/۵	۴/۰	۴۹	-۱	۱	۱	۱	۹۱/۶
۴	۱۱/۲	۸/۵	۴/۰	۴۹	۱	۱	۱	۱	۷۹/۶
۵	۱۱/۲	۸/۵	۲/۰	۴۹	-۱	۱	-۱	۱	۸۰/۵
۶	۱۷/۵	۷/۰	۳/۰	۱۵	۰	۰	۰	-۲	۷۲/۴
۷	۱۱/۲	۵/۵	۲/۰	۴۹	-۱	-۱	-۱	۱	۸۹/۸
۸	۳۰/۰	۷/۰	۳/۰	۳۸	۲	۰	۰	۰	۷۶/۳
۹	۱۷/۵	۷/۰	۳/۰	۶۰	۰	۰	۰	۲	۹۰/۶
۱۰	۱۷/۵	۷/۰	۳/۰	۳۸	۰	۰	۰	۰	۸۵/۶
۱۱	۱۱/۲	۸/۵	۴/۰	۲۶	-۱	۱	۱	-۱	۸۱/۵
۱۲	۱۷/۵	۴/۰	۳/۰	۳۸	۰	-۲	۰	۰	۸۰/۴
۱۳	۱۷/۵	۱۰/۰	۳/۰	۳۸	۰	۲	۰	۰	۵۶/۸
۱۴	۱۷/۵	۷/۰	۳/۰	۳۸	۰	۰	۰	۰	۸۵/۱
۱۵	۵/۰	۷/۰	۳/۰	۳۸	-۲	۰	۰	۰	۹۶/۷
۱۶	۱۱/۲	۵/۵	۴/۰	۴۹	-۱	-۱	۱	۱	۹۹/۵
۱۷	۱۱/۲	۵/۵	۴/۰	۲۶	-۱	-۱	۱	-۱	۹۱/۵
۱۸	۲۳/۷	۵/۵	۴/۰	۴۹	۱	-۱	۱	۱	۹۲/۳
۱۹	۱۷/۵	۷/۰	۳/۰	۳۸	۰	۰	۰	۰	۸۶/۶
۲۰	۱۷/۵	۷/۰	۳/۰	۳۸	۰	۰	۰	۰	۸۵/۴
۲۱	۲۳/۷	۸/۵	۲/۰	۴۹	۱	۱	-۱	۱	۷۰/۶
۲۲	۲۳/۷	۵/۵	۲/۰	۴۹	۱	-۱	-۱	۱	۷۸/۲
۲۳	۱۷/۵	۷/۰	۵/۰	۳۸	۰	۰	۲	۰	۹۷/۹

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2025-07-14]
[DOR: 20.1001.1.17353165.1400.20.12.6.8]
[DOI: 10.52547/jrums.20.12.1339]

۲۴	۱۷/۵	۷/۰	۳/۰	۳۸	۰	۰	۰	۰	۸۵/۱
۲۵	۲۳/۷	۸/۵	۴/۰	۲۶	۱	۱	۱	-۱	۷۲/۷
۲۶	۲۳/۷	۵/۵	۲/۰	۲۶	۱	-۱	-۱	-۱	۶۹/۶
۲۷	۱۷/۵	۷/۰	۱/۰	۳۸	۰	۰	-۲	۰	۷۶/۴
۲۸	۱۱/۲	۵/۵	۲/۰	۲۶	-۱	-۱	-۱	-۱	۸۰/۱
۲۹	۲۳/۷	۵/۵	۴/۰	۲۶	۱	-۱	۱	-۱	۸۱/۷
۳۰	۱۷/۵	۷/۰	۳/۰	۳۸	۰	۰	۰	۰	۸۶/۱

نتایج راندمان حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین توسط آنالیز واریانس (ANOVA) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. جدول ۳ آنالیز واریانس (ANOVA) داده‌های تجربی را در سطح معنی‌داری ۰/۰۵ نشان می‌دهد.

جدول ۳- نتایج آنالیز واریانس (ANOVA) در حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از زئولیت اصلاح شده

فاکتور	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P	تفسیر
مدل	۳۰۹۳/۷	۶	۵۱۵/۶	۴۵۶/۶	<۰/۰۰۰۱	معنی‌دار
X_1	۵۹۱/۰	۱	۵۹۱/۰	۵۲۳/۳	<۰/۰۰۰۱	معنی‌دار
X_2	۶۴۵/۸	۱	۶۴۵/۸	۵۷۱/۸	<۰/۰۰۰۱	معنی‌دار
X_3	۷۶۷/۳	۱	۷۶۷/۳	۶۷۹/۴	<۰/۰۰۰۱	معنی‌دار
X_4	۵۲۸/۳	۱	۵۲۸/۳	۴۶۷/۷	<۰/۰۰۰۱	معنی‌دار
X_2^2	۵۴۸/۳	۱	۵۴۸/۳	۴۸۵/۵	<۰/۰۰۰۱	معنی‌دار
X_2^4	-	۱	۳۸/۲	۳۳/۸	<۰/۰۰۰۱	معنی‌دار
باقی‌مانده‌ها	۲۵/۹	۲۳	۱/۱۳	-	-	-
عدم برازش	۲۴/۲	۱۸	۱/۳۴	۳/۷۸	۰/۰۷۳۱	غیر معنی‌دار
خطای خالص	۱/۷۷	۵	۰/۳۵۵	-	-	-
مجموع تصحیحات	۳۱۱۹/۷	۲۹	-	-	-	-

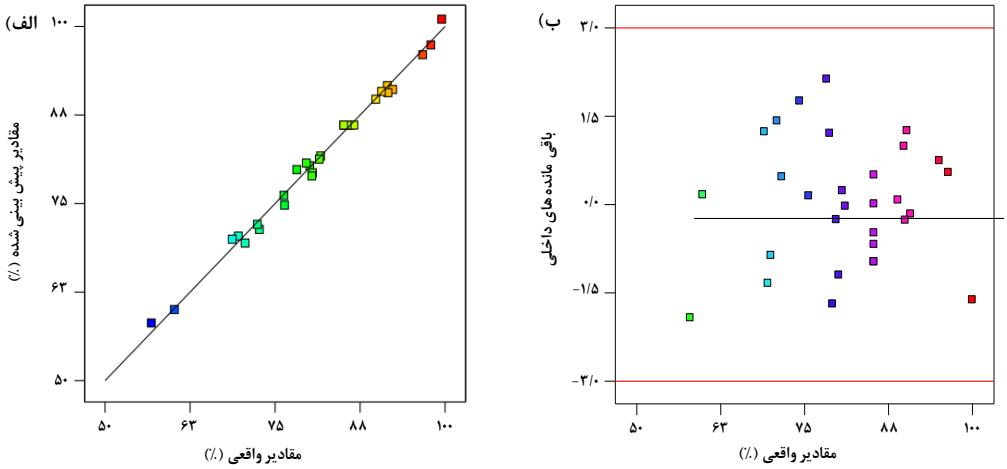
اعتبار مدل در پیش‌بینی نتایج توسط ضریب تعیین R^2، ضریب تعیین تعدیل یافته (R^2.Adj) و ضریب تعیین پیش‌بینی (R^2.Pred) و پارامتر عدم برازش بررسی گردید. ضریب تعیین ۰/۹۹۱۷، ضریب تعیین تعدیل یافته ۰/۹۸۹۵ و ضریب تعیین پیش‌بینی ۰/۹۸۲۱ و عدم برازش ۰/۰۷۳۱ به دست آمدند. شکل ۳- الف) برازش مقادیر مشاهده شده در طی آزمایش و مقادیر پیش‌بینی شده را نمایش می‌دهد. شکل ۳- ب) مقدار باقی‌مانده‌های داخلی در مقابل مقادیر مشاهده شده توسط مدل در راندان حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از زئولیت اصلاح شده را نمایش می‌دهد.

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2025-07-14]
[DOR: 20.1001.1.17353165.1400.20.12.6.8]
[DOI: 10.52547/jrums.20.12.1339]

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2025-07-14]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1400.20.12.6.8]

[DOI: 10.52547/jrums.20.12.1339]



شکل ۳- الف) برازش مقادیر مشاهده شده در برابر مقادیر پیش‌بینی توسط مدل راندمان حذف، ب) باقی‌مانده‌های داخلی در مقابل مقادیر مشاهده شده

نتایج به دست آمده توسط آنالیز رگرسیون و ANOVA مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و مدل پیشنهادی نرم‌افزار جهت پیش‌بینی راندمان حذف در رابطه ۴ ارائه شده است.

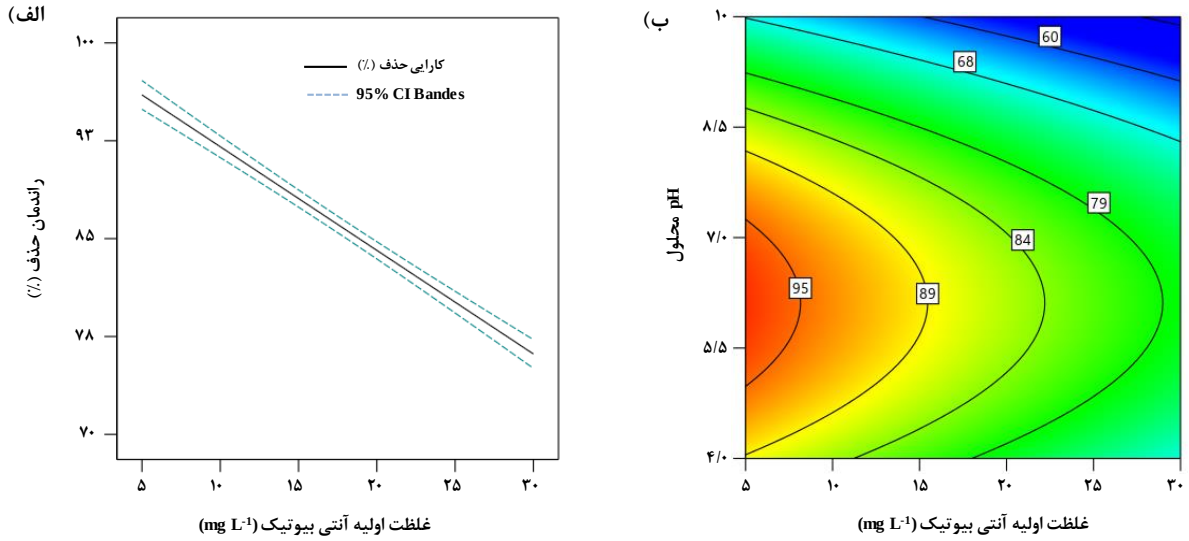
$$Y(\%) = 86.09 - 4.96X_1 - 5.19X_2 + 5.65X_3 + 4.69X_4 - 4.39X_2^2 - 1.16X_4^2 \quad (۴)$$

در رابطه ۴، Y راندمان حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از زئولیت اصلاح شده می‌باشد. X_1, X_2, X_3, X_4 به ترتیب مقادیر کد شده فاکتورهای غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین، pH محلول، مقدار جاذب و زمان واکنش می‌باشند. همان‌گونه که در این رابطه ملاحظه می‌شود، مدل از یک عدد ثابت و یک بخش متغیر تشکیل شده است. بخش ثابت در رابطه مذکور، راندمان ۸۶/۰۹ درصد را برای حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین نشان می‌دهد. در بین اثرات اصلی، بیش‌ترین اثرات مربوط به اثرات X_3 و X_2 (مقدار جاذب زئولیت اصلاح شده و pH محلول) به ترتیب با ضرایب ۵/۶۵+ و ۵/۱۹- می‌باشد، در حالی که سایر اثرات اصلی شامل X_1 و X_4 (غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک و زمان واکنش) به ترتیب دارای ضرایب ۴/۹۶- و ۴/۶۹+ است. هم‌چنین اثر مربعی فاکتورهای X_2 و X_4 (pH و زمان واکنش) به ترتیب با ضرایب ۴/۳۹- و ۱/۱۶- بر راندمان حذف مؤثر می‌باشند.

شکل ۴- الف تأثیر غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین را بر راندمان حذف با استفاده از زئولیت اصلاح شده نشان می‌دهد. مطابق با شکل، با افزایش غلظت آنتی‌بیوتیک از ۵ میلی‌گرم در لیتر به ۳۰ میلی‌گرم در لیتر راندمان حذف از ۹۶/۰ درصد به ۷۶/۱درصد کاهش می‌یابد. این شرایط در

زمانی اتفاق می‌افتد که pH برابر با ۷، مقدار جاذب (زئولیت اصلاح شده) برابر با ۳ گرم در لیتر و زمان واکنش ۳۸ دقیقه باشد.

شکل ۴-ب تأثیر همزمان غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک و pH محلول را بر راندمان حذف با استفاده از زئولیت اصلاح شده نشان می‌دهد. مطابق با شکل ۴-ب وقتی غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک برابر با ۱۷/۵ میلی‌گرم در لیتر و مقدار جاذب برابر با ۳ گرم در لیتر باشد راندمان حذف تتراسایکلین در طی ۳۸ دقیقه در pH ۴، برابر با ۷۸/۹درصد می‌باشد. اگر همه شرایط ثابت باشند، هنگامی که pH به مقدار ۱۰ می‌رسد، راندمان حذف تتراسایکلین به ۵۸/۱۵ درصد کاهش می‌یابد.



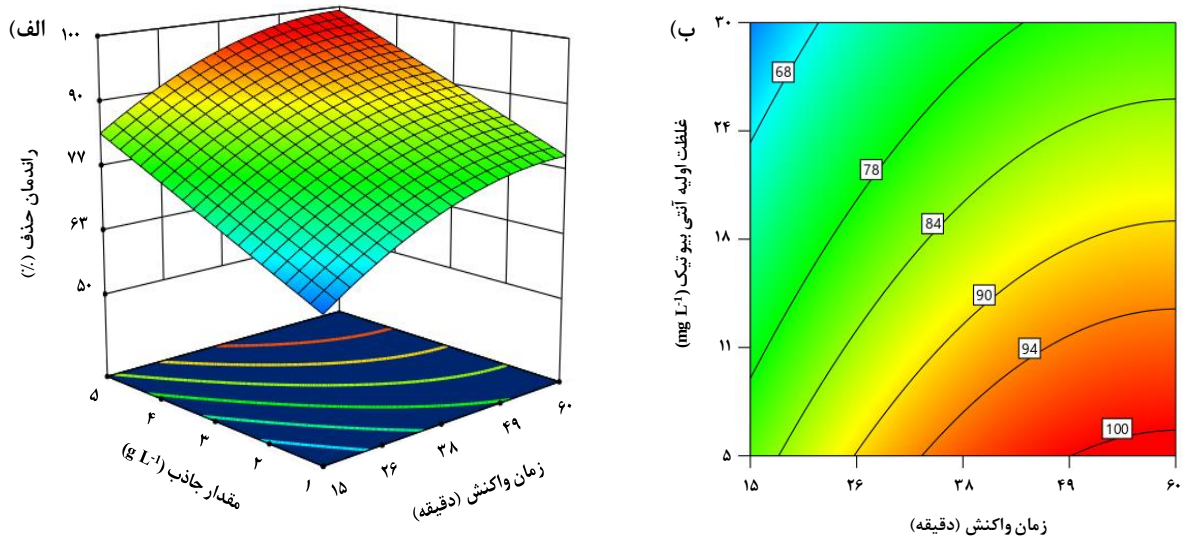
شکل ۴- الف) تأثیر غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک بر راندمان حذف تتراسایکلین (pH برابر با ۷/۰، مقدار جاذب ۳ گرم در لیتر و زمان واکنش ۳۸ دقیقه)، ب) تأثیر همزمان غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک و pH محلول بر راندمان حذف تتراسایکلین (مقدار جاذب برابر با ۳ گرم در لیتر و زمان واکنش ۳۸ دقیقه).

شکل ۵-الف تأثیر همزمان مقدار جاذب و زمان واکنش را بر راندمان حذف آنتی‌بیوتیک با استفاده از زئولیت اصلاح شده نشان می‌دهد. با توجه به شکل، تحت شرایط ثابت، اگر pH محلول برابر با ۷ و غلظت آنتی‌بیوتیک برابر با ۱۷/۵ میلی‌گرم در لیتر و زمان واکنش برابر با ۱۵ دقیقه باشد، هنگامی که ۱ گرم در لیتر جاذب استفاده شود، راندمان حذف تتراسایکلین برابر با ۶۱/۴ درصد می‌باشد. در همین سطح از زمان واکنش، وقتی مقدار جاذب به ۵ گرم در لیتر برسد، راندمان حذف تتراسایکلین افزایش یافته و به ۸۳/۷ درصد می‌رسد. شکل هم‌چنین نشان می‌دهد اگر فاضلابی با pH برابر با ۷ و غلظت آنتی‌بیوتیک برابر با ۱۷/۵ میلی‌گرم در لیتر به مدت ۶۰ دقیقه در معرض ۱ گرم در لیتر جاذب قرار گیرد، راندمان حذف تتراسایکلین به میزان ۸۰/۲ درصد و

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2025-07-14]
[DOR: 20.1001.1.17353165.1400.20.12.6.8]
[DOI: 10.52547/jrums.20.12.1339]

اگر مقدار جاذب به ۵ گرم در لیتر افزایش یابد، راندمان حذف تتراسایکلین به ۹۹/۸ درصد می‌رسد.

شکل ۵-ب تأثیر همزمان زمان واکنش و غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک را بر راندمان حذف تتراسایکلین نمایش می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشخص است، وقتی غلظت اولیه تتراسایکلین برابر با ۱۵ میلی‌گرم در لیتر و زمان تماس برابر با ۱۵ دقیقه باشد، راندمان حذف تتراسایکلین برابر با ۸۲/۶ درصد می‌باشد. در همین سطح از غلظت اولیه تتراسایکلین، وقتی زمان واکنش به ۶۰ دقیقه می‌رسد، راندمان حذف تتراسایکلین به ۱۰۰ درصد می‌رسد. هم‌چنین شکل ۵-ب نشان می‌دهد اگر غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک برابر با ۳۰ میلی‌گرم در لیتر به مدت ۱۵ دقیقه در رآکتور در تماس با جاذب قرار داده شود، راندمان حذف تتراسایکلین به میزان ۶۱/۹ درصد و اگر زمان تماس تا ۶۰ دقیقه افزایش یابد، راندمان حذف تتراسایکلین به ۸۱/۴ درصد می‌رسد. همان‌طور که در شکل مشخص است راندمان حذف تتراسایکلین تا دقیقه ۵۰ به حداکثر خود می‌رسد و بعد از آن راندمان حذف، تقریباً ثابت می‌ماند.



شکل ۵- الف) تأثیر همزمان مقدار جاذب و زمان واکنش در راندمان حذف تتراسایکلین (غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک ۱۷ میلی‌گرم در لیتر و pH برابر با ۷)، ب) تأثیر همزمان زمان واکنش و غلظت آنتی‌بیوتیک در راندمان حذف تتراسایکلین (مقدار جاذب ۳ گرم در لیتر و pH برابر با ۷).

از مدل توسعه یافته در رابطه ۴ جهت تعیین شرایط بهینه راندمان حذف تتراسایکلین با استفاده از زئولیت اصلاح شده استفاده شد. برای بهینه سازی راندمان فرآیند، ورودی‌های مورد نظر و خروجی‌های قابل انتظار، با هدف دست‌یابی به حداکثر راندمان حذف در نظر گرفته شدند. بر اساس این شرایط، نرم افزار راه حل‌های مختلفی را پیشنهاد کرد که به ترتیب مطلوبیت در جدول ۴ ارائه شده است.

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2025-07-14]
[DOR: 20.1001.1.17353165.1400.20.12.6.8]
[DOI: 10.52547/jrums.20.12.1339]

جدول ۴- راهکارهای پیشنهادی حذف تتراسایکلین با استفاده از زئولیت اصلاح شده

شماره	غلظت اولیه (میلی‌گرم در لیتر)	pH	مقدار جاذب (گرم در لیتر)	زمان واکنش (دقیقه)	راندمان حذف (٪)
۱	۵/۰	۶/۵	۳/۰	۴۵	۱۰۰
۲	۱۱/۵	۶/۰	۴/۰	۵۰	۹۹/۹
۳	۱۵/۰	۴/۰	۵/۰	۵۰	۹۷/۶
۴	۳۰/۰	۶/۵	۵/۰	۵۵	۹۳/۲
۵	۱۵/۰	۹/۰	۵/۰	۵۰	۸۸/۱

همان‌گونه که در جدول ۴ ملاحظه می‌شود، راه حل‌های پیشنهادی در شرایط بهینه به یک‌دیگر نزدیک می‌باشند و همه آن‌ها نشان دهنده حداکثر راندمان حذف در شرایط ذکر شده می‌باشند. مطابق با راهکار دوم، اگر فاضلابی با غلظت اولیه ۱۱/۵ میلی‌گرم در لیتر تتراسایکلین با pH برابر با ۶/۰ و مقدار جاذب ۴ گرم در لیتر و به مدت ۵۰/۰ دقیقه در تماس با جاذب قرار گیرد، می‌توان ۹۹/۹ درصد تتراسایکلین را حذف نمود؛ لذا راهکار دوم با توجه به نزدیک بودن به pH خنثی و راندمان قابل توجه به عنوان شرایط بهینه معرفی می‌گردد. برای اطمینان از عملکرد مناسب مدل توسعه داده شده در کار حاضر به منظور حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین، ۵ آزمایش به صورت تجربی انجام شد. نتایج آزمایشات اعتبار سنجی به همراه فاصله پیش بینی با ضریب اطمینان ۹۵ درصد که توسط نرم‌افزار تعیین شده است، در جدول ۵ گزارش گردیده است. با توجه به نتایج به دست آمده راندمان حذف تجربی به راندمان حذف پیش بینی شده توسط نرم افزار نزدیک بوده و در محدوده سطح بالا و پایین مقادیر پیش بینی شده (فاصله پیش بینی) قرار دارد که نشان دهنده اعتبار مدل پیشنهادی می‌باشد.

جدول ۵- آزمایش اعتبار سنجی آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین

شماره	غلظت اولیه (میلی‌گرم در لیتر)	pH	مقدار جاذب (گرم در لیتر)	زمان واکنش (دقیقه)	مقادیر پیش بینی (٪)	۹۵٪ فاصله پیش بینی سطح پایین	۹۵٪ فاصله پیش بینی سطح بالا	مقادیر آزمایش (٪)
۱	۱۱/۵	۶/۰	۴/۰	۵۰	۹۹/۹	۹۶/۴	۱۰۰	۱۰۰
۲	۲۰	۸/۵	۵/۰	۶۰	۹۱/۳	۸۷/۳	۹۳/۷	۹۰/۸
۳	۱۰	۸/۰	۳/۰	۵۵	۹۵/۶	۹۲/۳	۹۸/۸	۹۵/۰
۴	۱۷	۸/۵	۲/۵	۴۰	۷۹/۸	۷۶/۵	۸۳/۸	۸۰/۶
۵	۲۵	۵/۰	۳/۰	۳۰	۷۴/۶	۷۱/۵	۷۷/۸	۷۴/۲

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2025-07-14]
[DOR: 20.1001.1.17353165.1400.20.12.6.8]
[DOI: 10.52547/jrums.20.12.1339]

سینتیک جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب بستگی دارد و مکانیزم جذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در واقع معادلات سینتیکی به منظور تشریح رفتار انتقال مولکول‌های ماده جذب شونده در واحد زمان و یا برای بررسی متغیرهای مؤثر بر سرعت واکنش به کار می‌رود. دو مدل سینتیک درجه اول و سینتیک درجه دوم به طور گسترده برای فرآیندهای جذب مورد مطالعه قرار می‌گیرد. در کار حاضر مطالعات سینتیک درجه اول و درجه دوم در شرایط بهینه در زمان‌های ۰ تا ۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. معادلات لانگمویر و فروندلیچ دو معادله ای هستند که کاربرد زیادی برای توصیف ایزوترم های جذب در سیستم جامد- مایع دارند. در ایزوترم جذب فروندلیچ فرض بر جذب همگن ماده جذب شونده بر روی جاذب است در حالی که در ایزوترم فروندلیچ، جذب ناهمگن و توزیع غیریکنواخت مورد نظر می‌باشد. مطالعات ایزوترمی در شرایط بهینه در غلظت‌های ۵ تا ۵۰ میلی‌گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. معادلات و ضرایب سینتیک و ایزوترم‌های مورد بررسی در جدول ۶ ارائه شده است [۱۴].

جدول ۶- معادلات و ضرایب سینتیک و ایزوترم‌های جذب

سینتیک‌های جذب					
سینتیک درجه اول			سینتیک درجه دوم		
$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - k_1 t/2.303$			$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$		
R^2	q_e (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2	q_e (mg g^{-1})	k_2 (g $mg^{-1}min^{-1}$)
۰/۹۷۴۶	۱۳/۵	۰/۰۹۷۸	۰/۹۹۵۷	۳۰/۰۳	۰/۱۱۶۶
ایزوترم‌های جذب					
ایزوترم فروندلیچ			ایزوترم لانگمویر		
$lnq_e = \ln K_f + \frac{1}{n} lnC_e$			$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{bqm} + \frac{Ce}{qm}$		
R^2	n	K_f	R^2	R_L	b (L mg^{-1})	q_m (mg g^{-1})
۰/۹۷۹۵	۵/۸۴	۲۹/۱۷	۰/۹۹۹۶	۰/۰۱۹۵	۴/۴۷	۶۵/۴۱

بحث

مورفولوژی سطح زئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت با استفاده از تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (Field emission scanning electron microscopy (FESEM) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که سطح زئولیت اصلاح شده، زبر و خشن و دارای تخلخل متوسط است که این باعث افزایش ظرفیت جذب و متناسب با آن افزایش راندمان جاذب در

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2025-07-14]
[DOR: 20.1001.1.17353165.1400.20.12.6.8]
[DOI: 10.52547/jrums.20.12.1339]

حذف آلاینده ها می‌گردد. با توجه به طیف‌های به دست آمده از آنالیز FTIR، نوارهای پهنی که در محدوده‌ی فرکانس‌های $۳۷۰۰cm^{-1}$ تا $۳۲۰۰ cm^{-1}$ تشکیل می‌شوند مربوط به گروه OH- و NH- می‌باشند. نوارهای جذبی زئولیت در ناحیه $۳۴۵۹ cm^{-1}$ که بعد از اصلاح با سورفاکتانت به $۳۴۶۱ cm^{-1}$ تغییر یافته و هم‌چنین ظهور نوارهای جدید با فرکانس‌های $۳۶۲۷ cm^{-1}$ تا $۲۹۲۰ cm^{-1}$ به گروه‌های عاملی OH- و NH- نسبت داده می‌شود. این دو گروه عاملی روی زئولیت می‌توانند به عنوان محل‌هایی جهت جذب گونه‌های آلی عمل کنند. هم‌چنین موقعیت نوار جذبی در فرکانس‌های $۳۰۰۰ cm^{-1}$ تا $۲۲۰۰ cm^{-1}$ به گروه C-H مربوط می‌شود که در زئولیت اصلاح شده، نوار جذبی جدیدی در فرکانس $۲۹۲۰ cm^{-1}$ ظاهر شده است که نشان دهنده این گروه عاملی می‌باشد. هم‌چنین نوار جذبی در فرکانس $۲۳۵۷ cm^{-1}$ مربوط به گروه عاملی C-H می‌باشد که بعد از فرآیند اصلاح ظاهر شده است. گروه عاملی C=O در فرکانس‌های $۱۶۵۰-۱۹۰۰ cm^{-1}$ ظاهر می‌شود که در زئولیت نوار جذبی در $۱۶۳۴ cm^{-1}$ و در زئولیت اصلاح شده در $۱۶۳۷ cm^{-1}$ ظاهر شده است. هم‌چنین وجود گروه‌های عاملی در فرکانس‌های $۴۰۰cm^{-1}$ تا $۶۵۰cm^{-1}$ مربوط به گروه Si-O می‌باشد. نوار جذبی ظاهر شده در فرکانس‌های cm^{-1} ۷۹۷ و $۷۹۲ cm^{-1}$ به ترتیب در زئولیت و زئولیت اصلاح شده به گروه عاملی Si-O-Si نسبت داده می‌شود. علاوه بر این ظهور نوار جذبی در فرکانس $۴۲۷cm^{-1}$ به یون بروماید نسبت داده می‌شود که در ساختار سورفاکتانت وجود دارد که تأییدی بر اصلاح شدن موفقیت آمیز زئولیت با سورفاکتانت می‌باشد.

یکی از مهم‌ترین فاکتورهای تأثیرگذار بر راندمان فرآیند جذب سطحی، غلظت اولیه آلاینده می‌باشد. نتایج به دست آمده نشان داد که افزایش غلظت اولیه تتراسایکلین بر راندمان فرآیند حذف تأثیر منفی دارد. افزایش غلظت اولیه آلاینده و تأثیر آن بر کاهش راندمان فرآیند حذف توسط سایر محققان نیز به اثبات رسیده است. دانشمندان مشاهده کردند که با افزایش غلظت اولیه تتراسایکلین، راندمان حذف با استفاده از زئولیت اصلاح شده با آهن کاهش می‌یابد [۱۵]، دلیل روند کاهشی راندمان حذف با افزایش غلظت اولیه، را می‌توان این‌گونه توضیح داد که در یک مقدار ثابت جاذب، مکان‌های فعال جذب ثابت هستند، اما با افزایش غلظت ماده جذب شونده (آلاینده)، تعداد مولکول‌های آلاینده در محیط واکنش افزایش یافته و متعاقباً راندمان حذف کاهش می‌یابد [۱۶-۱۸].

pH یکی از مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار بر فرآیند جذب سطحی محسوب می‌شود. pH محلول می‌تواند بر بار سطحی، درجه یونیزاسیون آلاینده، تفکیک گروه های عاملی جاذب و نیز ساختار مولکول تتراسایکلین اثر گذار باشد. pH در نقطه ایزوالکتریک یاpH_{zpc} ، pH ای است که در آن بار روی سطح جاذب صفر می‌باشد. در pHهای بالاتر از pH_{zpc} پتانسیل بار روی سطح جاذب منفی و در pH های کم‌تر از pH_{zpc} پتانسیل بار روی جاذب، مثبت است. pH_{zpc} در این مطالعه ۷/۲ به دست آمد، بنابراین در pH های بالاتر از ۷/۲

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2025-07-14]
[DOR: 20.1001.1.17353165.1400.20.12.6.8]
[DOI: 10.52547/jrums.20.12.1339]

پتانسیل بار روی سطح جاذب دارای بار منفی و در pH کم‌تر از ۷/۲ پتانسیل بار بر روی سطح جاذب، مثبت است و در نقطه ۷/۲ جاذب بدون بار است.

در فرآیند جذب آلاینده‌ها توسط جاذب، شکل یونی ملکول، pK_a آلاینده و pH_{zpc} جاذب و گروه های عاملی موجود روی سطح جاذب مهم‌ترین نقش در عمل جذب را به عهده دارند. مولکول تتراسایکلین دارای سه pk_a ۳/۳۰ ، ۷/۶۸ و ۹/۶۸ می‌باشد [۱۸]. تتراسایکلین یک مولکول آلی است که فرم پروتونه و یا دی پروتونه آن بستگی به pH محلول دارد. تتراسایکلین در pH کم‌تر از ۳/۳ به دلیل پروتونه شدن گروه‌های آمین به فرم کاتیونی و دارای دو بار مثبت ظاهر می‌شود، در pH بین ۳/۳ تا ۷/۶۸ یک سر مولکول تتراسایکلین بار مثبت و سر دیگر دارای بار منفی می‌باشد و در pH های بین ۷/۶۸ تا ۹/۶۸ دارای یک بار مثبت و دو بار منفی و در نهایت در pH بالاتر از ۹/۶۸ به دلیل از دست دادن پروتون از گروه کربوکسیلیک موجود در ساختار آنتی‌بیوتیک به صورت فرم کاملاً آنیونی و با دو بار منفی ظاهر می‌شود (۱۸). بنابراین در pH های کم‌تر از ۳/۳ به دلیل این‌که بار سطحی جاذب و تتراسایکلین هر دو مثبت است در نتیجه دافعه الکترواستاتیک رخ داده و باعث می‌شود در این ناحیه جذب صورت نگیرد و با افزایش pH محلول از ۳/۳ تا ۷/۶۸ مولکول تتراسایکلین دارای یک سر مثبت و یک سر منفی است و از آنجا که pH_{zpc} جاذب برابر ۷/۲ است در pHهای کم‌تر از ۷/۲ جاذب دارای بار مثبت است که به دلیل وجود یون‌های ناهمنام در جاذب و آلاینده، راندمان حذف بالا می‌رود و در pHهای بالاتر از ۷/۶۸ تتراسایکلین دارای بار منفی و جاذب نیز دارای بار منفی است بنابراین راندمان حذف کاهش می‌یابد [۱۹].

zhao و همکاران در مطالعه خود در حذف تتراسایکلین با گوتیت pH بهینه برای حذف تتراسایکلین را در pH برابر با ۸/۵ مشاهده کردند و در pH های بالاتر و یا کم‌تر از ۸/۵ جذب کاهش می‌یابد. آن‌ها نیز دلیل کاهش راندمان را به دافعه الکترواستاتیک بین جاذب و تتراسایکلین نسبت داده‌اند [۱۸]. بررسی تأثیر مقدار جاذب در فرآیندهای جذب، یکی از مهم‌ترین مسائلی است که باید مورد توجه قرار گیرد. بر اساس یافته های به دست آمده، مقدار جاذب مهم‌ترین فاکتور مؤثر بر راندمان حذف تتراسایکلین بود. در این مطالعه با افزایش مقدار جاذب، سایت‌های جذب و مساحت سطحی افزایش یافته که متعاقباً منجر به افزایش راندمان حذف می‌شود. هم‌چنین می‌توان این‌گونه بیان داشت که در یک غلظت ثابت از آنتی‌بیوتیک، با افزایش مقدار جاذب نسبت جایگاه های فعال موجود در سطح جاذب نسبت به مولکول‌های ماده آلاینده افزایش می‌یابد و در نتیجه راندمان حذف زیاد می‌شود [۲۰]. Ataei و همکاران مشاهده کردند که با افزایش مقدار جاذب (زئولیت اصلاح شده) راندمان حذف آنتی‌بیوتیک سفازولین افزایش می‌یابد که دلیل این امر را به افزایش تعداد مکان‌های جذب نسبت دادند [۲۱]، مشابه این مشاهدات توسط Wang و همکارانش مشاهده شد که با افزایش مقدار جاذب (زئولیت مونت

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2025-07-14]
[DOR: 20.1001.1.17353165.1400.20.12.6.8]
[DOI: 10.52547/jrums.20.12.1339]

مورینولیت) کارآیی حذف آنتی‌بیوتیک افزایش می‌یابد که به دلیل افزایش تعداد مکان‌های جذب می‌باشد [۲۲].

یکی دیگر از پارامترهای مؤثر در طراحی فرآیند جذب، تعیین تأثیر زمان و زمان تعادل می‌باشد. در این مطالعه زمان واکنش در محدوده ۱۵ تا ۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت و تأثیر آن بر راندمان حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین سنجیده شد. نتایج نشان داد که راندمان حذف تا ۵۰ دقیقه روند افزایشی دارد و از زمان ۵۰ تا ۶۰ دقیقه فرآیند جذب به تعادل می‌رسد و روند نسبتاً ثابتی را از خود نشان می‌دهد. تأثیر زمان تماس را می‌توان این‌گونه بیان داشت که با افزایش زمان واکنش، احتمال برخورد ملکول آلاینده با جاذب افزایش می‌یابد و در نتیجه راندمان حذف افزایش و به عبارتی مقدار باقی مانده آنتی‌بیوتیک کاهش می‌یابد. در مطالعه‌ی Liu و همکاران که با استفاده از زئولیت به حذف تتراسایکلین پرداختند، مشاهده کردند که با افزایش زمان واکنش، راندمان حذف تتراسایکلین افزایش می‌یابد. زمان تعادل در این مطالعه ۱۲۰ دقیقه بود که نسبت به مطالعه حاضر (۵۰ دقیقه)، فرآیند حذف در مدت زمان بیش‌تری انجام شده است [۲۳]. مطالعه‌ی Oladoja و همکاران نیز که با استفاده از کیتوزان به حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین پرداختند، زمان تعادل ۱۲۰ دقیقه به دست آوردند که نسبت به مطالعه حاضر در زمان بیش‌تری، حذف صورت گرفته است، دلیل این امر ظرفیت جذب کم‌تر کیتوزان نسبت به زئولیت اصلاح شده می‌باشد [۲۴].

مطالعات سینتیک به منظور بررسی سرعت واکنش‌ها در فرآیندهای شیمیایی از اهمیت خاصی برخوردار می‌باشند. سینتیک درجه اول نشان می‌دهد که فرآیند جذب به صورت تک لایه بر روی ماده جاذب رخ می‌دهد و سینتیک درجه دوم نشان می‌دهد که جذب شیمیایی چند لایه‌ای آلاینده بر روی جاذب، محدودکننده فرآیند حذف بوده و کل فرآیند را کنترل می‌کند. با بررسی این دو مدل در مطالعه حاضر، ضریب تعیین (R^2) برای مدل‌های سینتیک درجه اول و درجه دوم به ترتیب ۰/۹۷۴۶ و ۰/۹۹۵۷ به دست آمد. نتایج نشان می‌دهد که فرآیند حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از سینتیک درجه دوم پیروی می‌کند. مقدار ظرفیت جذب تعادلی (q_e) برابر با ۱۳/۵ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. هر چه ظرفیت جذب تعادلی بیش‌تر باشد فرآیند مطلوب‌تر می‌باشد. بررسی ایزوترم‌های جذب نشان داد که ضریب تعیین (R^2) برای ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر به ترتیب برابر با ۰/۹۷۹۵ و ۰/۹۹۹۶ می‌باشد که نشان دهنده این است که در مطالعه حاضر فرآیند جذب با ایزوترم لانگمویر تطابق بیش‌تری دارد. مدل لانگمویر، جذب تک لایه ای بر روی سطح ماده جاذب را نشان می‌دهد. حداکثر ظرفیت جذب (q_m) یکی از شاخصه‌های ایزوترم لانگمویر می‌باشد و برابر ۶۵/۴۱ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد که هر چه مقدار ظرفیت جذب بیش‌تر باشد، راندمان عملکردی جاذب در حذف آلاینده بهتر خواهد بود. پارامتر b ضریبی است که با انرژی جذب نسبت دارد و با افزایش آن، نیروی‌های جذب افزایش می‌یابد. ضریب b در مدل لانگمویر به منظور

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2025-07-14]
[DOR: 20.1001.1.17353165.1400.20.12.6.8]
[DOI: 10.52547/jrums.20.12.1339]

محاسبه فاکتور مطلوبیت یا R_L مورد استفاده قرار می‌گیرد. زمانی که R_L=۰ باشد، ایزوترم غیر قابل برگشت و زمانی که ۰<R_L<۱ باشد ایزوترم مطلوب است و زمانی که R_L>۱ باشد، ایزوترم نامطلوب است. با توجه نتایج به دست آمده، مقدار b معادل ۴/۴۷ و R_L برابر با ۰/۰۱۹۵ به دست آمد، با توجه به این که مقدار R_L در محدوده ۰ تا ۱ قرار دارد، نشان دهنده مطلوب بودن ایزوترم لانگمویر است.

در مطالعه حاضر به دلیل برخی محدودیت‌ها، مطالعات احیاء جاذب مورد بررسی قرار نگرفت، لذا پیشنهاد می‌شود که سایر محققین مطالعات واجذب را مدنظر قرار دهند.

نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر راندمان فرآیند جذب سطحی با استفاده از زئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی در حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین مورد بررسی قرار گرفت. تحت شرایط بهینه تعیین شده شامل غلظت اولیه تتراسایکلین ۱۱/۵ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر با ۶/۰، مقدار جاذب ۴ گرم در لیتر و زمان واکنش ۵۰ دقیقه، راندمان ۹۹/۹ درصد برای حذف تتراسایکلین به دست آمد. حداکثر ظرفیت جاذب برابر با ۶۵/۴۱ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. فرآیند جذب سطحی از سینتیک درجه دوم (R^2=۰/۹۹۵۷) و ایزوترم لانگمویر (R^2=۰/۹۹۹۶) پیروی می‌کند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب سطحی با راندمان حذف قابل توجهی که در غلظت‌های بالای آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین دارد، می‌تواند به عنوان روشی مناسب محیط زیست جهت تصفیه فاضلاب‌های حاوی مواد دارویی به کار گرفته شود.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی کرمان به دلیل حمایت مالی پروژه، کمال تشکر و قدردانی را اعلام می‌دارد.

References

[1] Qiao D, Li Z, Duan J, He X. Adsorption and photocatalytic degradation mechanism of magnetic graphene oxide/ZnO nanocomposites for tetracycline contaminants. *Chem Eng J* 2020; 400: 125952.

[2] Maged A, Iqbal J, Kharbish S, Ismael IS, Bhatnagar A. Tuning tetracycline removal from aqueous solution onto activated 2: 1 layered clay mineral: characterization, sorption and mechanistic studies. *J. Hazard. Mater* 2020; 384: 121320.

[3] Gopal G, Alex SA, Chandrasekaran N, Mukherjee A. A review on tetracycline removal from aqueous systems

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2025-07-14]
[DOR: 20.1001.1.17353165.1400.20.12.6.8]
[DOI: 10.52547/jrums.20.12.1339]

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2025-07-14]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1400.20.12.6.8]

[DOI: 10.52547/jrums.20.12.1339]

by advanced treatment techniques. *Rsc Adv* 2020; 10(45): 27081-95.

[4] Li Z, Liu Y, Zou S, Lu C, Bai H, Mu H, et al. Removal and adsorption mechanism of tetracycline and cefotaxime contaminants in water by NiFe2O4-COF-chitosan-terephthalaldehyde nanocomposites film. *Chem Eng J* 2020; 382: 123008.

[5] Cetecioglu Z, Ince B, Gros M, Rodriguez-Mozaz S, Barceló D, Orhon D, et al. Chronic impact of tetracycline on the biodegradation of an organic substrate mixture under anaerobic conditions. *Water Res* 2013; 47(9): 2959-69.

[6] Erşan M, Bağda E, Bağda E. Investigation of kinetic and thermodynamic characteristics of removal of tetracycline with sponge like, tannin based cryogels. *Colloids Surf B* 2013; 104: 75-82.

[7] Shao S, Wu X. Microbial degradation of tetracycline in the aquatic environment: a review. *Crit Rev Biotechnol* 2020; 40(7): 1010-8.

[8] Liu N, Wang M-x, Liu M-m, Liu F, Weng L, Koopal LK, et al. Sorption of tetracycline on organo-montmorillonites. *J Hazard Mater* 2012; 225: 28-35.

[9] Zhang C-L, Qiao G-L, Zhao F, Wang Y. Thermodynamic and kinetic parameters of ciprofloxacin adsorption onto modified coal fly ash from aqueous solution. *J. Mol. Liq* 2011; 163(1): 53-6.

[10] Debnath B, Majumdar M, Bhowmik M, Bhowmik KL, Debnath A, Roy DN. The effective adsorption of tetracycline onto zirconia nanoparticles synthesized by novel microbial green technology. *J. Environ. Manage* 2020; 261: 110235.

[11] Verboekend D, Nuttens N, Locus R, Van Aelst J, Verolme P, Groen J, et al. Synthesis, characterisation, and catalytic evaluation of hierarchical faujasite zeolites: milestones, challenges, and future directions. *Chem Soc Rev* 2016; 45(12): 3331-52.

[12] Alidadi H, Dolatabadi M, Mehrabpour M. Evaluation of clinoptilolite modified by cationic surfactant for nitrate removal from aqueous solutions. *J Res Environ Health* 2017; 3(1): 21-9. [Farsi].

[13] Dolatabadi M, Naidu H, Ahmadzadeh S. A green approach to remove acetamiprid insecticide using pistachio shell-based modified activated carbon; economical groundwater treatment. *J. Clean Prod* 2021; 316: 128226.

[14] Salmani ER, Ghorbanian A, Ahmadzadeh S, Dolatabadi M, Nemanifar N. Removal of reactive red 141 dye from synthetic wastewater by electrocoagulation process: investigation of

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2025-07-14]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1400.20.12.6.8]

[DOI: 10.52547/jrums.20.12.1339]

operational parameters. *Iran J Health Saf Environ* 2016; 3(1): 403-11.

[15] Abadi MJ, Nouri S, Zhiani R, Heydarzadeh H, Motavalizadehkakhky A. Removal of tetracycline from aqueous solution using Fe-doped zeolite. *Int J Ind Chem* 2019; 10(4): 291-300. [Farsi].

[16] Aloulou H, Ghorbel A, Aloulou W, Ben Amar R, Khemakhem S. Removal of fluoride ions (F−) from aqueous solutions using modified Turkish zeolite with quaternary ammonium. *Environ Technol* 2021; 42(9): 1353-65.

[17] Abdellaoui Y, Gamero-Melo P, Díaz-Jiménez L, Ponce-Caballero C, Giácoman-Vallejos G. Synthesis and surface modification of small pore size zeolite W for improving removal efficiency of anionic contaminants from water. *Bull. Environ Contam Toxicol* 2020; 105(6): 934-40.

[18] Zhao Y, Tong F, Gu X, Gu C, Wang X, Zhang Y. Insights into tetracycline adsorption onto goethite: Experiments and modeling. *Sci Total Environ* 2014; 470: 19-25.

[19] Alidadi H, Dolatabadi M, Davoudi M, Barjasteh-Askari F, Jamali-Behnam F, Hosseinzadeh A. Enhanced removal of tetracycline using modified sawdust: Optimization, isotherm, kinetics, and regeneration studies. *Process Saf Environ Prot* 2018; 117: 51-60.

[20] Kegl T, Košak A, Lobnik A, Novak Z, Kralj AK, Ban I. Adsorption of rare earth metals from wastewater by nanomaterials: a review. *J Hazard Mater* 2020; 386: 121632.

[21] Ataei A, Mehrizad A, Zare K. Photocatalytic degradation of cefazoline antibiotic using zeolite-supported CdS/CaFe2O4 Z-scheme photocatalyst: Optimization and modeling of process by RSM and ANN. *J Mol Liq* 2021; 328: 115476.

[22] Wang C-J, Li Z, Jiang W-T, Jean J-S, Liu C-C. Cation exchange interaction between antibiotic ciprofloxacin and montmorillonite. *J Hazard Mater* 2010; 183(13): 309-14.

[23] 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. *Chem Eng J* 2013; 223: 678-87.

[24] Oladoja N, Adelagun R, Ahmad A, Unuabonah E, Bello H. Preparation of magnetic, macro-reticulated cross-linked chitosan for tetracycline removal from aquatic systems. *Colloids Surf B* 2014; 117: 51-9.

.

Removal of Tetracycline Antibiotic from Aqueous Solution Using Zeolite-X Modified by Pyridium Bromide Cationic Surfactant: A Laboratory Study

S. Ahmadzadeh[1], M. Dolatabadi[2]

Received: 06/11/21 Sent for Revision: 27/11/21 Received Revised Manuscript: 08/12/21 Accepted: 11/12/21

Background and Objectives: Antibiotics are among the pollutants that have entered uncontrollably in the environment, and lead to serious environmental problems such as disrupting aquatic ecosystems, and causing health problems for humans and other organisms. Therefore, it is necessary to remove them from the environment. In the current study, zeolite modified by cationic surfactant of cetylpyridinium bromide hydrate was employed as an adsorbent to remove tetracycline from the aqueous solution.

Materials and Methods: In this laboratory study, the effect of main variables, including initial tetracycline concentration, solution pH, adsorbent dosage, and reaction time on the adsorption process was investigated. Adsorbent structural features were analyzed using FESEM, pH of zero point of charge (pH_{ZPC}), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Finally, isotherm and kinetics of the adsorption process were studied.

Results: The removal efficiency of 99.9% was achieved under the optimum condition, including initial tetracycline concentration of 11.5 mg L^{-1}, pH of 6.0, the adsorbent dosage of 4.0 g L^{-1}, and reaction time of 50 min. The maximum adsorption capacity (q_m) was found to be 65.41 mg g^{-1}. The adsorption process for tetracycline removal followed the Langmuir isotherm (R^2=0.9996) and second-order kinetic model (R^2=0.9957).

Conclusion: The adsorption process using zeolite modified by cationic surfactant was a suitable technique with high efficiency for removing tetracycline from contaminated wastewater.

Key words: Tetracycline, Adsorption, Modified zeolite, Cationic surfactant, Aqueous solution

Funding: This study was funded by Kerman University of Medical Sciences [Grant number 400000747].

Conflict of interest: None declared.

Ethical approval: The Ethics Committee of Kerman University of Medical Sciences approved the study (IR.KMU.REC.1400.510).

How to cite this article: Ahmadzadeh S, Dolatabadi M. Removal of Tetracycline Antibiotic from Aqueous Solution Using Zeolite-X Modified by Pyridium Bromide Cationic Surfactant: A Laboratory Study. *J Rafsanjan Univ Med Sci* 2022; 20 (12): 1339-56. [Farsi]

1- Associate Prof., Pharmaceutics Research Center, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran, ORCID: 0000-0001-8574-9448 (Corresponding Authors) Tel: (034) 31325241, Fax: (034) 31325215, E-mail: chem_ahmadzadeh@yahoo.com
2- PhD Candidate in Environmental Health Engineering, Student Research Committee, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran, ORCID: 0000-0003-3872-0241

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2025-07-14]
[DOR: 20.1001.1.17353165.1400.20.12.6.8]
[DOI: 10.52547/jrums.20.12.1339]