

## *Synthesis and Application of Magnetic Hydroxyapatite for Removal of Tetracycline from Aqueous Solutions*

Ali Akbar Babaei<sup>1,2</sup>,  
Kamal Ahmadi<sup>3</sup>,  
Iraj Kazeminezhad<sup>4</sup>,  
Seyed Nadali Alavi<sup>5</sup>,  
Afshin Takdastan<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Environmental Technologies Research Center, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

<sup>2</sup> Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Ahvaz University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

<sup>3</sup> MSc Student in Environmental Health, Faculty of Public Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

<sup>4</sup> Associate Professor, Department of Physics, Faculty of Sciences, Shahid Chamran University, Ahvaz, Iran

<sup>5</sup> Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

(Received November 8, 2015 Accepted January 31, 2016)

### **Abstract**

**Background and purpose:** Magnetite hydroxyapatite (m-Hap) as a magnetic nano-adsorbent was synthesized for the removal of tetracycline (TC) from aqueous solutions.

**Materials and methods:** The properties of m-Hap were investigated by scanning electron microscope (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Factors affecting the adsorption of TC including pH (3-10), adsorbent dosage (0.1-5 g/L), contact time (5-120 min) and initial concentration of TC (10-25 mg/L) were investigated. The effect of adsorbent on the removal of tetracycline from real wastewater was also studied.

**Results:** The nanocomposite was almost spherical in shape and about 20-30 nm in diameter. In optimum conditions more than 99% of TC was removed (contact time 60 min, adsorbent dose 1g/L, and pH 7.5). The equilibrium data were well fitted into Langmuir model ( $R^2= 0.977$ ) and the maximum adsorption capacity was  $64.4 \text{ mg g}^{-1}$  at pH 7.5 and 298 K. Adsorption experiments on hospital wastewater indicated a slight decrease in adsorption removal of TC (85%).

**Conclusion:** This study showed that the magnetic Hydroxyapatite nanoparticles could be used as a highly efficient and promising adsorbent in water and wastewater treatment systems.

**Keywords:** adsorption, nanoparticles, magnetic hydroxyapatite, tetracycline

## سنتز هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی و کاربرد آن جهت جذب سطحی تتراسایکلین از محیط های آبی

علی اکبر بابایی<sup>۱</sup>  
کمال احمدی<sup>۳</sup>  
ایرج کاظمی نژاد<sup>۴</sup>  
سیدنادعلی علوی<sup>۵</sup>  
افشین تکدستان<sup>۲</sup>

### چکیده

**سابقه و هدف:** مگنتیت هیدروکسی آپاتیت (m-Hap)، به عنوان جاذب نانو مغناطیسی تولید و برای حذف تتراسایکلین از محیط های آبی استفاده گردید.

**مواد و روش ها:** مورفولوژی و دیگر خصوصیات جاذب مغناطیسی تولید شده با استفاده از دستگاه های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (SEM) و اسپکتروفوتومتر تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) مشخصه یابی شدند. عوامل مؤثر بر تتراسایکلین توسط am-Hap شامل pH (۳-۱۰)، دز جاذب (۵-۰/۱ گرم بر لیتر)، زمان تماس (۵-۱۲۰ دقیقه) و غلظت اولیه تتراسایکلین (۱۰ و ۲۵ میلی گرم بر لیتر) مطالعه شدند. هم چنین اثر جاذب بر حذف تتراسایکلین از نمونه فاضلاب واقعی مورد بررسی قرار گرفت.

**یافته ها:** نتایج نشان داد نانوذرات تولید شده، تقریباً کروی شکل و اندازه آن ها بین ۳۰-۲۰ نانومتر بود. در شرایط بهینه جذب (زمان تماس ۶۰ دقیقه، دوز جاذب ۱ گرم در لیتر و pH برابر ۷/۵) راندمان حذف تتراسایکلین بیش از ۹۹ درصد بود. داده های جذب با مدل لانگمویر برازش بهتری نشان داد ( $R^2=0/977$ ) و حداکثر ظرفیت جذب در pH=۷/۵ و دمای ۲۹۸K معادل ۶۴/۴ میلی گرم بر گرم به دست آمد. نتایج آزمایشات جذب با نمونه فاضلاب واقعی بیمارستان نشان داد که بازده جذب تتراسایکلین مقداری کاهش یافت (۸۵ درصد).

**استنتاج:** نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی به عنوان یک جاذب بسیار مؤثر برای تصفیه آب و فاضلاب می باشد.

**واژه های کلیدی:** جذب سطحی، نانو ذرات، هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی، تتراسایکلین

### مقدمه

آلودگی آب آشامیدنی، فاضلاب ها و استفاده مجدد پساب تبدیل شده است. بنابراین بررسی های زیادی جهت شناخت خطرات مربوط به وجود پاتوژن ها، مواد آلی

افزایش آلاینده های آلی اعم از آفت کش ها، مواد دارویی و دیگر آلاینده های آلی کم غلظت در محیط های آب به یکی از مهم ترین نگرانی های بزرگ در رابطه با

E-mail:ahmadikamal56@yahoo.com

**مؤلف مسئول:** کمال احمدی - اهواز: بلوار گلستان، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، دانشکده بهداشت

۱. مرکز تحقیقات فن آوری های زیست محیطی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

۲. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

۳. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

۴. دانشیار، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران، اهواز، ایران

۵. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۸/۱۷ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۴/۸/۱۷ تاریخ تصویب: ۱۳۹۴/۱۱/۱۱

کمیاب، فلزات سنگین، مواد معدنی و شیمیایی و ترکیبات دارویی فعال از جمله آنتی‌بیوتیک‌ها انجام شده است (۱، ۲). تتراسایکلین‌ها دومین آنتی‌بیوتیک پر مصرف در جهان می‌باشد که فعالیت ضد میکروبی گسترده‌ای در برابر انواع باکتری‌های بیماری‌زا داشته و اغلب در درمان انسان و در صنعت دام استفاده می‌شود (۳). تتراسایکلین‌ها (TCs)، از جمله اکسی‌تتراسایکلین (OTC)، تتراسایکلین (TC) و کلرتتراسایکلین (CTC) یک گروه وسیعی از آنتی‌بیوتیک‌های استفاده شده در دامداری‌ها به عنوان افزودنی برای مبارزه با بیماری‌ها هستند (۴)، که ساخت پروتئین را مهار کرده و ممکن است سبب توسعه و گسترش ژن‌های مقاوم در میان جمعیت‌های باکتریایی شوند. طبق گزارشات، سالانه ۱۰۰۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰۰ تن انواع آنتی‌بیوتیک در پزشکی و دامپزشکی تولید می‌گردد (۵)، به طوری که در ایالات متحده آمریکا، در سال ۱۹۹۰ مصرف سالانه تتراسایکلین در خوک و طیور به ترتیب به ۲/۳ و ۰/۶۳ میلیون کیلوگرم بود (۴). پژوهش‌ها حاکی از این است که آنتی‌بیوتیک‌ها، پایدار و چربی دوست بوده و به طور گسترده جهت درمان انسان و در صنعت، کشاورزی، دامپروری و آبرزی پروری (۳) مورد استفاده قرار می‌گیرند و می‌توانند ساختار شیمیایی خود را به مدت طولانی برای اهداف درمانی در بدن حفظ نمایند. لذا، از طریق دفع فاضلاب‌های شهری، بیمارستانی و صنعت داروسازی و کاربرد کود و لجن فاضلاب در زمین، اغلب سبب آلودگی آب‌های سطحی، خاک و آب‌های زیرزمینی می‌شوند (۵-۷). یزدانبخش و همکاران (۲۰۱۲) نشان دادند که آنتی‌بیوتیک‌ها تقریباً غیرقابل تجزیه بیولوژیکی بوده و گروه‌های مختلفی از آنتی‌بیوتیک‌ها در آب‌های زیرزمینی، آب‌های سطحی، فاضلاب شهری، آب آشامیدنی و حتی در خاک یافت می‌شوند (۶). طبق مطالعه Chen و همکاران (۲۰۱۱)، غلظت تتراسایکلین در آب‌های سطحی و زیرزمینی ۰/۱۵ μg/l، خاک ۸۶-۱۹۹ μg/l، کودهای مایع ۴ μg/l و در تالاب‌ها

۳ μg/l می‌باشد (۴). بنابراین حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از فاضلاب‌های داروسازی، شهری، پساب‌های کشاورزی و صنعتی یک ضرورت است (۸). فرآیندهای اصلی جهت حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از آب و فاضلاب، شامل فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، تصفیه بیولوژیکی شامل لجن فعال و فرآیندهای غشایی شامل میکروفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون (UF) (۹) و فن‌آوری‌های جداسازی با فشار بالا مثل نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس (RO) می‌باشند (۱۰). کاربرد تبادل یون، اسمز معکوس، فرآیندهای غشایی و نانوفیلتراسیون غالباً مستلزم احیاء یا تعویض بستر و تصفیه پساب‌های شور ثانویه تولیدی هستند. علاوه بر این فرآیندهای میکروبی به طور کلی آهسته هستند و در برخی موارد در مقایسه با کاهش شیمیایی ناقص هستند (۱۱).

رزولی و همکاران (۲۰۰۹)، تأثیر محلول شیمیایی و مواد آلی پلیمری طبیعی در حذف باقی مانده‌های دارویی توسط نانوفیلتراسیون را مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق از دو غشاء کامپوزیت نانو فیلتراسیون استفاده گردید و بیش‌ترین درصد حذف مربوط به تتراسایکلین (۹۵-۷۵) مشاهده شد و با کاهش pH و افزایش قدرت یونی، شار نفوذ کاهش پیدا کرد (۱۲). تأثیر مواد آلی آب دوست و آب‌گریز بر باقیمانده عبور آموکسی‌سیلین و سفالکسین با نانو فیلتراسیون توسط رزولی و همکاران (۲۰۰۹) بررسی و عبور آموکسی‌سیلین و سفالکسین ۹۵ تا ۱۰۰ درصد گزارش گردید (۱۳). پوراعتدال و همکاران (۲۰۱۴)، کارآیی حذف آموکسی‌سیلین، سفالکسین، تتراسیکلین و پنی‌سیلین با کربن فعال تهیه شده از چوب تاک را مورد بررسی قرار داده و گزارش کردند که فرآیند مورد استفاده، راندمان ۷۴-۸۸ درصدی در حذف این آلاینده‌ها دارد. به علاوه، pH و زمان تماس بهینه به ترتیب ۲ و ۸ ساعت به دست آمد (۱۴). Rivera-Utrilla و همکاران (۲۰۱۳)، حذف تتراسایکلین را با روش‌های جذب و جذب زیستی در کربن فعال و لجن مشتق شده مورد بررسی

قرار دادند. پژوهش آن‌ها نشان داد که جذب تتراسایکلن روی کربن فعال تحت تأثیر pH و حضور الکترولیت‌ها می‌باشد و حضور باکتری جذب را روی کربن فعال کاهش می‌دهد. ظرفیت جذب در مقابل رژیم دینامیکی به طور قابل توجهی پایین بود که علت آن را مشکلات نفوذ تتراسایکلین درون خلل و فرج کربن فعال و زمان تماس کوتاه بین جاذب و جذب شونده گزارش نمودند (۱۵). حسینی و همکاران حذف تتراسایکلین را با استفاده از فرآیند نانوسونوشیمیایی مورد بررسی قرار دادند و نشان دادند که کاربرد اولتراسونیک به تنهایی کارآیی ناچیزی دارد؛ اما کاربرد  $TiO_2$  به همراه اولتراسونیک، کارآیی حذف را بهبود بخشیده و به حداکثر راندمان ۹۴ درصد می‌رساند (۱۶). در بین روش‌های تصفیه آب و فاضلاب، جذب سطحی به دلیل غیرفعال کردن خواص سمی آلاینده و انتقال ناچیز خود به سیستم‌های آبی، روشی جهت حذف آنتی‌بیوتیک‌ها و سایر ترکیبات انسانی در نظر گرفته شده است (۱۷). هم‌چنین تکنولوژی جذب با توجه به بهره‌وری، اقتصادی و سادگی عملیات دارای مزایایی می‌باشد (۱۸). نانو هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی یک جاذب مغناطیسی با خاصیت جداسازی آسان است که اخیراً مورد توجه محققین قرار گرفته است و طی مطالعات انجام شده، کارآیی بسیار خوبی در حذف فلزات سنگین مثل سرب (۱۹)، کادمیوم (۲۰)، روی و کادمیوم (۱۸) و آلاینده‌های آلی از جمله دیازینون (۲۱)، فنل (۲۲) و رنگ (۲۳) نشان داده است. در سال‌های اخیر کاربرد نانو ذرات  $Fe_3O_4$  (مگنتیت) در زمینه تصفیه زیستی و شیمیایی آب‌های آلوده مورد توجه قرار گرفته است؛ چرا که نانو ذره مگنتیت نه فقط دارای جذب قوی است بلکه احیاء کننده‌ی فعالی بوده و به آسانی به وسیله یک میدان مغناطیسی قوی از محیط جدا شده که از نقطه نظر بازیافت و استفاده مجدد مفید می‌باشد (۲۴، ۲۵). هم‌چنین از توانایی جذب سطحی هیدروکسی آپاتیت با فرمول شیمیایی  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  جهت تصفیه آب

و فاضلاب استفاده شده است. لذا با پوشش دادن مگنتیت توسط هیدروکسی آپاتیت به عنوان یک جاذب می‌توان از مزیت‌های خصوصیات جذبی بسیار خوب هیدروکسی آپاتیت و جلوگیری از تجمع ذرات مگنتیت و هم‌چنین جداسازی کارآمد جاذب از محیط‌های آبی با استفاده از یک میدان مغناطیسی به طور یک جا سود برد. نانو ذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت به دلیل خواص قابل توجهی مانند سوپر پارامغناطیسی، بازیافت ساده، هزینه پایین، استفاده آسان، سادگی فرآیند، سازگاری بیولوژیکی بالا، دوره زمانی بسیار کوتاه و بدون تولید آلاینده ثانویه، بسیار کاربرد دارد (۱۸، ۲۱، ۲۶). بر اساس بررسی‌های انجام شده و مطالعه تحقیقات گذشته در رابطه با حذف تتراسایکلین توسط نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی، تحقیقی انجام نشده است و بنابراین اهمیت توجه به این زمینه و مزیت‌های این نانو ذره، هدف از این مطالعه، سنتز نانو کامپوزیت هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی به منظور جذب تتراسایکلین و ارزیابی اثر متغیرهای مستقل در حذف آن و هم‌چنین بررسی کارآیی فرآیند جهت تصفیه نمونه‌های واقعی می‌باشد.

## مواد و روش‌ها

### الف- مواد

کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش با درجه خلوص بالا، از شرکت مرک آلمان خریداری شد و کلیه محلول‌ها با آب دیونیزه تهیه شد. جدول شماره ۱، مواد شیمیایی مورد استفاده را نشان می‌دهد.

### ب- سنتز نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی

نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی توسط روش اصلاح شده Feng و همکاران (۱۸) سنتز شد. به طور خلاصه، جهت اکسیژن زدایی، ابتدا گاز نیتروژن به مدت ۱۰ دقیقه به ۳۰ میلی لیتر آب دیونیزه تزریق گردید و سپس ۱/۸۵ میلی مول  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  در ۳۰ میلی لیتر آب دیونیزه در حال هم زدن حل گردید.

جدول شماره ۱: مواد شیمیایی مورد استفاده برای سنتز نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی

ردیف	نام ماده یا وسیله مصرفی	شرکت سازنده یا فروشنده	کشور
۱	FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	Merck	آلمان
۲	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Merck	آلمان
۳	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Merck	آلمان
۴	NH <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Merck	آلمان
۶	NH <sub>4</sub> OH	Merck	آلمان
۸	متانول	Merck	آلمان
۹	آب مقطر گرید HPLC	Merck	آلمان
۱۰	استونیتریل	Merck	آلمان
۱۱	اگزالیک اسید	Merck	آلمان
۱۲	استاندارد TC	سیگما الدریج	آلمان

الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل HITACHI S-4160 با دقت ۵ nm و بزرگ‌نمایی ۲۰ تا ۳۰۰۰۰ برابر و ماکزیمم ولتاژ کاری ۳۰ KV و به منظور تعیین گروه‌های عاملی و تشکیل پیوندهای شیمیایی نانو ذرات از دستگاه طیف سنج مادون قرمز مدل Bomem 450 St-Jean Baptiste Ave (4000-400 cm<sup>-1</sup>) استفاده شد.

د- آزمایش های ناپیوسته جذب تتراسایکلین توسط نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی

آزمایش‌های جذب تتراسایکلین توسط نانو ذرات با مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام گرفت. آزمایش‌ها در ظروف ۱۵۰ میلی‌لیتری حاوی ۵۰ میلی‌لیتر نمونه و در دمای اتاق (۲۵±۱ °C) انجام و تأثیر عوامل مختلفی از قبیل pH، مقدار جذب، زمان تماس و غلظت اولیه تتراسایکلین مورد بررسی قرار گرفت. برای هم زدن محلول از لرزاننده افقی با دور ۳۰۰ rpm استفاده شد. پس از زمان تماس مورد نظر، نانو ذرات توسط آهن‌ربای دائمی با میدان مغناطیسی ۱/۶ تسلا جداسازی شد و محلول توسط فیلترهای سر سرنگی سلولوزی صاف و برای تعیین مقدار غلظت نهایی تتراسایکلین از دستگاه HPLC استفاده شد. دستگاه HPLC مورد استفاده در این مطالعه مدل KNAUER با دکتور UV-2500 در طول موج ۳۶۰ nm، فاز ساکن (ستون) C18-Eurospher 100-5 (۵µm; ۴/۶mm; \*۲۵۰)، دمای آون ۲۵°C و نرم‌افزار ChromGate® بود. فاز متحرک دستگاه HPLC، ترکیبی از اگزالیک اسید ۰/۰۱ مولار (pH=۲/۵)، متانول و استونیتریل با نسبت حجمی به ترتیب ۷۰، ۱۰ و ۲۰، روش ایزوکراتیک با دبی ۱ mL/min و حجم تزریق نمونه ۲۰µl بود. داده‌های حاصل از ترسیم منحنی‌های کالیبراسیون تتراسایکلین در محدوده غلظت ۱۰۰-۰/۱ mg/L در ماتریکس آب نشان‌دهنده خطی بودن روش اندازه‌گیری بود و مقدار ضریب همبستگی (R<sup>2</sup>) ۰/۹۹۸ به دست آمد. آزمایش‌ها

مقدار ۳/۷ میلی مول FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O به محلول اضافه گردید و بعد از انحلال کامل مواد، مقدار ۱۰ میلی لیتر NH<sub>4</sub>OH ۲۵ درصد در مدت زمان ۳۰ دقیقه به صورت قطره قطره به محلول در حال چرخش با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه اضافه گردید. بعد از اضافه کردن NH<sub>4</sub>OH، رسوب سیاه رنگ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> به سرعت تشکیل گردید و سپس pH محلول به ۱۱ رسانده شد. سپس مقدار ۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۳۳/۷ میلی مول Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O و ۵۰ میلی لیتر از محلول ۲۰ میلی مول (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> با pH برابر با ۱۱ تهیه و به ترتیب به صورت قطره قطره در مدت زمان ۱ ساعت به محلول حاوی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> اضافه گردید. تمامی این مراحل در یک ارلن بوخنر ۵۰۰ سی انجام شد. پس از آن محلول به دست آمده به مدت ۲ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد گرمادهی شد. محلول به دست آمده به مدت ۲۴-۱۲ ساعت در دمای اتاق خنک گردید و سپس رسوب به دست آمده توسط مگنت جداسازی و توسط آب دیونیزه تا رسیدن به pH خنثی، شستشو داده شد و توسط آون در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید. جذب به دست آمده به مدت ۲ ساعت در کوره تحت دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه و بعد از خنک شدن در دمای اتاق توسط هاون کوبیده شد.

ج- تعیین خصوصیات نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی جهت بررسی ریخت‌شناسی نانو ذرات از میکروسکوپ

در تمامی مراحل به منظور دقت بیش تر، با سه بار تکرار انجام پذیرفت. مطالعه تأثیر پارامترهای مورد بررسی در جذب تتراسایکلین توسط نانو ذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت به ترتیب زیر بود: ۱- مطالعه اثر pH، ۲- مطالعه اثر مقدار جاذب، ۳- مطالعه اثر زمان تماس و ۴- مطالعه اثر غلظت اولیه تتراسایکلین. برای محاسبه ظرفیت جذب نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی از رابطه (۱) و بازده جذب آن از رابطه (۲) استفاده شد.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

که در آن R بازده جذب،  $q_e$  ظرفیت جذب آلاینده بر حسب میلی گرم بر گرم،  $C_o$  غلظت اولیه تتراسایکلین در محلول بر حسب میلی گرم بر لیتر و  $C_e$  غلظت ثانویه تتراسایکلین در محلول بر حسب میلی گرم بر لیتر، m جرم جاذب بر حسب گرم و V حجم محلول بر حسب لیتر می باشد.

#### اثر pH بر جذب

به منظور تعیین pH بهینه جذب تتراسایکلین توسط نانو ذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت، ظرف های نمونه کاملاً تمیز و با آب مقطر شستشو داده شد. مقدار ۵۰ ml از محلول حاوی ۱۰ mg/l تتراسایکلین با مقادیر ۱۰-۳ pH با استفاده از محلول های NaOH و HCl ۰/۱ مولار تنظیم شدند و مقدار جاذب ۱ g/l به ظرف های نمونه اضافه گردید. محتویات ظروف نمونه به مدت ۱۲۰ دقیقه در شیکر با دور ۳۰۰ rpm هم زده شدند. در پایان نانو ذرات با استفاده از آهن ربا جداسازی و نمونه ها از فیلتر سر سرنگی عبور داده شدند و غلظت باقی مانده تتراسایکلین توسط دستگاه HPLC تعیین شد.

#### اثر مقدار جاذب

به منظور تعیین مقدار جاذب مناسب، آزمایش ها با مقادیر ۱۰ mg/l تتراسایکلین، pH و زمان تماس بهینه مراحل و دمای ثابت  $25 \pm 1^\circ C$  و با مقادیر مختلف جاذب ۵ g/l - ۰/۱ g/l انجام گرفت. سپس نانو ذره جدا شده و غلظت نهایی تتراسایکلین تعیین گردید.

#### اثر زمان تماس بر جذب

جهت تعیین اثر زمان تماس، غلظت ثابت از ماده جذب شونده (تتراسایکلین) و ماده جاذب در زمان های مختلف برای بررسی میزان حذف تتراسایکلین توسط جاذب و تعیین زمان تعادل، مورد آزمایش قرار گرفت. برای انجام آزمایش ها، ۲۰۰ میلی لیتر محلول تتراسایکلین با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر و pH و مقدار جاذب بهینه مرحله قبل تهیه گردید و در مدت زمان های ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه با دور اختلاط ۳۰۰ rpm روی دستگاه لرزاننده قرار داده شد و بعد از گذشت زمان های ذکر شده، مقدار ۲ میلی لیتر از نمونه توسط سرنگ برداشته شد. نانو ذرات با استفاده از آهن ربا جداسازی و محلول ها از فیلتر سر سرنگی عبور داده شدند و در نهایت غلظت تتراسایکلین در محلول باقیمانده تعیین شد.

#### اثر غلظت اولیه تتراسایکلین

به منظور بررسی اثر غلظت اولیه تتراسایکلین بر جذب، از غلظت های ۱۰ و ۲۵ میلی گرم در لیتر استفاده گردید. در این آزمایش ها از pH های بهینه، مقدار جاذب و زمان تماس تعیین شده از مراحل قبل، استفاده شد و غلظت نهایی تتراسایکلین تعیین گردید.

#### اثر جاذب بر جذب تتراسایکلین از نمونه واقعی

به منظور بررسی اثر جاذب بر جذب تتراسایکلین از نمونه واقعی، نمونه برداری از فاضلاب بیمارستان انجام گردید. برای انجام آزمایش ها، مقدار ۱۰ میلی گرم بر لیتر تتراسایکلین به نمونه فاضلاب اسپایک گردید و در شرایط بهینه به دست آمده، مورد آزمایش قرار گرفت.

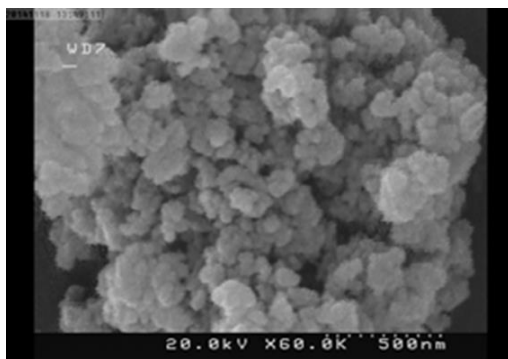
#### هد- مدل ایزوترم جذب تتراسایکلین توسط نانو ذرات

##### هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی

برای بررسی ایزوترم های جذب، داده های حاصل از مرحله مقدار جاذب در غلظت اولیه ۱۰ mg/L تتراسایکلین، توسط نرم افزار MATLAB® 7.11.0 (R2010b) و با استفاده از الگوریتم Levenberg-Marquardt با ۹۵

تصویر شماره ۱-الف، فرکانس ارتعاشی پیوندی شامل یک طیف جذبی  $603 \text{ cm}^{-1}$  می باشد که نشان دهنده گروه Fe-O و تشکیل  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  است، طیف  $3422 \text{ cm}^{-1}$  فرکانس ارتعاش کششی مربوط به گروه OH- و طیف های  $1101 \text{ cm}^{-1}$  و  $562 \text{ cm}^{-1}$  فرکانس ارتعاش مربوط به  $\text{PO}_4^{3-}$  یا به عبارت دیگر پیوند O-P-O را نشان می دهند (۳۲-۳۴). نتایج نشان دهنده تشکیل نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی بوده و احتمالاً جذب تتراسایکلین بر روی سطح نانو ذرات تحت تأثیر گروه های عاملی نامبرده می باشد.

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نتیجه تعیین مورفولوژی جاذب نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی با استفاده از آنالیز SEM با بزرگ نمایی ۲۰ تا ۳۰۰۰۰ در تصویر شماره ۱-ب نشان داده شده است. نتیجه FESEM نشان داد که نانو ذرات سنتز شده دارای شکل کروی بوده و اندازه ذرات در محدوده ۲۰ تا ۳۰ نانومتر می باشد.



تصویر شماره ۱: الف) طیف مادون قرمز، ب) تصویر FESEM مربوط به نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی

تأثیر pH محلول بر جذب تتراسایکلین به نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی در نمودار شماره ۱، نتایج تأثیر pH محلول نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می شود، حداقل بازده جذب در غلظت  $10 \text{ mg/l}$  برابر ۵۸ درصد و در pH برابر ۳ اتفاق افتاده است. با افزایش pH، بازده جذب

درصد اطمینان با معادلات ایزوترم غیرخطی لانگمویر و فروندلیچ که به ترتیب به صورت روابط ۳ و ۴ نشان داده شده اند، برازش داده شدند.

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e}$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

که در مدل لانگمویر،  $q_m$  حداکثر ظرفیت جذب تعادلی برای تکمیل یک لایه  $(\text{mg/g})$  و  $K_L$  ثابت وابسته به انرژی جذب می باشد که نشان دهنده آنتالپی فرایند جذب می باشد و به عنوان نمایه ای برای توصیف انرژی پیوندی جذب سطحی می باشد. در مدل فروندلیچ  $K_F$  و  $n$  ضرایبی هستند که به ترتیب به ظرفیت جذب و شدت جذب جاذب نسبت داده می شود. میزان انطباق داده های اندازه گیری شده و برآورد شده توسط مدل ها با استفاده از ضریب تبیین ( $R^2$ ) و ضریب تبیین تعدیل شده ( $R^2_{\text{adj}}$ ) و ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE) ارزیابی شد.

$$R^2_{\text{adj}} = \left\{ 1 - \left[ 1 - \left( \frac{\sum_{i=1}^n (q_{i,\text{exp}} - \bar{q}_{i,\text{exp}})^2 - \sum_{i=1}^n (q_{i,\text{exp}} - q_{i,\text{calc}})^2}{\sum_{i=1}^n (q_{i,\text{exp}} - \bar{q}_{i,\text{exp}})^2} \right) \right] \left( \frac{n-1}{n-p} \right) \right\}$$

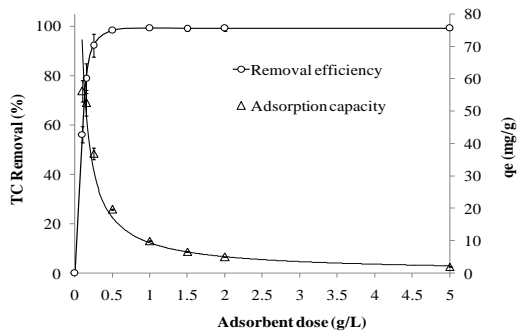
$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (q_{i,\text{exp}} - q_{i,\text{calc}})^2}{n}}$$

که  $q_{i,\text{calc}}$  و  $q_{i,\text{exp}}$  به ترتیب مقادیر ظرفیت جذب اندازه گیری شده حاصل از آزمایش ها و برآورد شده توسط مدل،  $n$  تعداد اندازه گیری ها و  $p$  تعداد پارامترهای مدل می باشد. بهترین مدل، مدلی است که کم ترین مقدار RMSE را داشته و به علاوه دارای  $R^2$  و  $R^2_{\text{adj}}$  نزدیک به یک باشد (۲۹-۲۷).

## یافته ها

### آنالیز طیف سنجی مادون قرمز

تصویر شماره ۱-الف، طیف مربوط به نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی را نشان می دهد. طیف مادون قرمز در طول موج های پایین ( $900 \text{ cm}^{-1}$ ) نشان دهنده پیوندهای Fe-O است (۳۱،۳۰). با توجه به



نمودار شماره ۲: تأثیر تغییر میزان جاذب بر بازده جذب (غلظت تتراسایکلین ۱۰ میلی گرم بر لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH=۷/۵ و دما  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ )

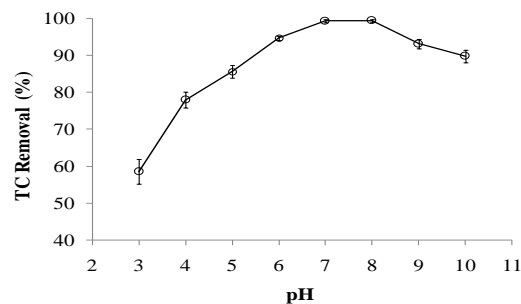
#### تأثیر زمان تماس بر جذب تتراسایکلین با نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی

نمودار شماره ۴، راندمان جذب تتراسایکلین را با تغییر در زمان تماس نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که با گذشت زمان، راندمان جذب افزایش اما شدت جذب کاهش یافت. پس از ۵ دقیقه زمان تماس، بخش عمده تتراسایکلین حذف گردید، به طوری که غلظت‌های ۱۰ و ۲۵ میلی گرم بر لیتر تتراسایکلین، پس از ۵ دقیقه به ترتیب ۸۵ و ۷۵ درصد از تتراسایکلین از فاز مایع به فاز جاذب انتقال یافت. سرعت حذف از دقیقه ۵ تا دقیقه ۶۰، نسبتاً کند بود و در غلظت‌های ۱۰ و ۲۵ میلی گرم بر لیتر تتراسایکلین، به ترتیب ۱۴ و ۲۱ درصد از تتراسایکلین حذف گردید، به طوری که بعد از ۶۰ دقیقه زمان تماس، راندمان جذب در غلظت‌های ۱۰ و ۲۵ میلی گرم بر لیتر تتراسایکلین به ترتیب به ۹۹ و ۹۶/۲ درصد رسید و پس از آن مقدار جذب تقریباً ثابت ماند. به عبارت دیگر پس از ۶۰ دقیقه، یک تعادل بین فاز جامد و محلول مورد مطالعه به وجود می‌آید. بنابراین زمان تعادل جذب ۶۰ دقیقه می‌باشد.

#### تأثیر غلظت اولیه تتراسایکلین بر جذب آن توسط نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی

هر چند طبق نمودار شماره ۴، با افزایش غلظت اولیه تتراسایکلین، راندمان حذف کاهش می‌یابد، اما در این محدوده غلظتی، تفاوت در راندمان‌های حذف قابل

تتراسایکلین افزایش یافت، به طوری که در pH برابر با ۷، بازده جذب به ۹۸/۸ درصد رسید. از pH ۷ تا ۸، بازده جذب تغییر نداشت و ثابت بود، به طوری که بازده جذب در pH=۸ معادل ۹۸/۹ درصد بود و سپس در pH های ۹ و ۱۰، بازده جذب کاهش یافت. بنابراین pH در محدوده ۷-۸ به عنوان pH بهینه انتخاب گردید.



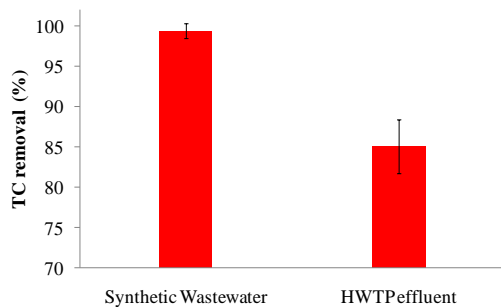
نمودار شماره ۱: تأثیر تغییرات pH محلول بر بازده جذب (مقدار جاذب ۱g/L، غلظت تتراسایکلین ۱۰mg/L، زمان تماس ۲ ساعت و دما  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ )

#### تعیین تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب تتراسایکلین با استفاده از نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت

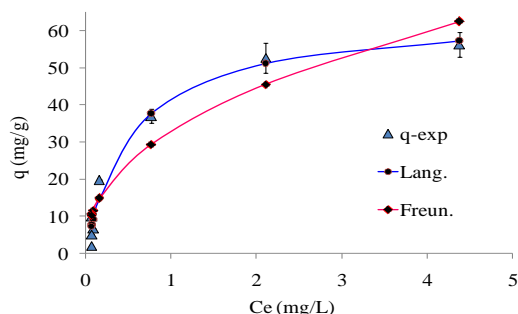
مقدار جاذب، پارامتری مهم در تعیین ظرفیت جذب می‌باشد. نمودار شماره ۲، بازده و ظرفیت جذب تتراسایکلین را با تغییر در میزان جاذب نشان می‌دهد. با افزایش میزان جاذب از ۰/۱ تا ۰/۵ گرم بر لیتر، بازده جذب به سرعت افزایش و ظرفیت جذب به سرعت کاهش یافت، به طوری که بازده جذب از ۵۶/۲ تا ۹۸/۴ درصد افزایش و ظرفیت جذب از ۵۶/۲ تا ۱۹/۷ میلی گرم بر گرم کاهش یافت و از ۰/۵ تا ۱ گرم بر لیتر، افزایش در بازده و کاهش در ظرفیت جذب با سرعت کم‌تری بود. به طوری که در میزان جاذب ۱ گرم، بیش‌ترین بازده جذب برابر ۹۹/۲ درصد و ظرفیت جذب ۹/۹ میلی گرم بر گرم بود. سپس با افزایش میزان جاذب از ۱ تا ۵ گرم بر لیتر، تغییر چندانی در بازده و ظرفیت جذب تتراسایکلین مشاهده نگردید. بنابراین جرم ۱ گرم بر لیتر به عنوان جرم بهینه جاذب برای جذب تتراسایکلین انتخاب گردید.



است که ایزوترم جذب تتراسایکلین توسط نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی از مدل لانگمویر پیروی می کند. با توجه به جدول شماره ۲، مدل لانگمویر به دلیل داشتن  $R^2$  بیش تر و  $RMSE$  کوچک تر در مقایسه با مدل فروندلیچ، با داده ها هم خوانی بیش تری داشت که توصیف کننده یکنواختی سطح جاذب و جذب برگشت ناپذیر بوده و همچنین بیانگر جذب شیمیایی می باشد.

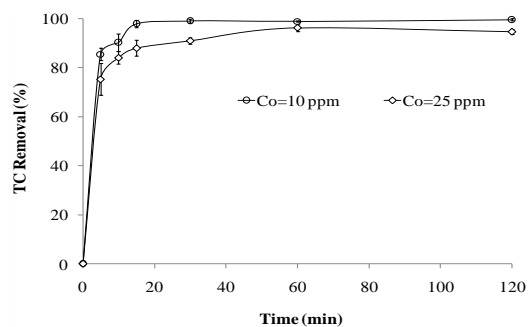


نمودار شماره ۴: اثر جاذب بر جذب تتراسایکلین از نمونه پساب واقعی بیمارستان در مقایسه با نمونه سنتتیک (غلظت تتراسایکلین ۱۰ mg/L، زمان تماس ۶۰ دقیقه، مقدار جاذب ۱ g/L، pH = ۷/۵، دما  $25 \pm 1^\circ C$ )



نمودار شماره ۵: مدل ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ جذب تتراسایکلین توسط نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی (غلظت اولیه تتراسایکلین ۱۰ mg/L، pH = ۷/۵، دما  $25 \pm 1^\circ C$ )

توجه نیست؛ به طوری که در زمان تماس ۵ دقیقه تا ۳۰ دقیقه، تفاوت راندمان حذف در غلظت های ۱۰ و ۲۵ میلی گرم بر لیتر تتراسایکلین، حدود ۱۰ درصد و در زمان ۶۰ دقیقه، تفاوت در راندمان حذف فقط ۳ درصد است.



نمودار شماره ۳: تأثیر زمان تماس و غلظت اولیه تتراسایکلین بر بازده جذب (مقدار جاذب ۱ g/L، pH = ۷/۵، دما  $25 \pm 1^\circ C$ )

اثر جاذب بر جذب تتراسایکلین از نمونه واقعی

نمودار شماره ۴، نتایج حاصل از اثر جاذب بر جذب تتراسایکلین از نمونه فاضلاب واقعی در مقایسه با نمونه سنتتیک در شرایط بهینه فرآیند نشان می دهد. بازده جذب تتراسایکلین در فاضلاب بیمارستان پس از ۶۰ دقیقه زمان تماس حدود ۸۵ درصد است، در صورتی که در نمونه سنتتیک بیش از ۹۹ درصد بود. مقایسه بازده جذب تتراسایکلین نشان داد که نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی قابل کاربرد در محیط های واقعی است.

مدل ایزوترم جذب تتراسایکلین توسط نانو ذرات

هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی

نمودار شماره ۵، نتایج مطالعات ایزوترم جذب را نشان می دهد. نتایج مطالعات ایزوترم نشان دهنده این

جدول شماره ۲: پارامترهای ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ جذب تتراسایکلین توسط نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی (غلظت اولیه تتراسایکلین ۱۰ mg/L، pH = ۷/۵، دما  $25 \pm 1^\circ C$ )

مدل فروندلیچ				مدل لانگمویر					
RMSE	$R^2_{adj}$	$R^2$	n	$K_F (L g^{-1})$	RMSE	$R^2_{adj}$	$R^2$	$q_m (mg g^{-1})$	$K_L (L mg^{-1})$
۷/۰۲۱	۰/۸۹۸۱	۰/۹۱۲۷	۲/۳۰۲	۲۲/۹۶	۳/۵۵۲	۰/۹۷۳۹	۰/۹۷۷۶	۶۴/۳۸	۱/۸۲۸

## بحث

در این مطالعه نانو هیدروکسی آپاتیت به روش هم رسوبی سنتز شد و جهت حذف تتراسایکلین مورد استفاده قرار گرفت. تصاویر FESEM نشان داد میانگین اندازه نانو ذرات، ۲۰-۳۰ نانومتر و به شکل کروی است. هم چنین طیف‌های مادون قرمز وجود باندهای جذبی فعال را نشان داد. جذب تتراسایکلین با استفاده از نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی نشان داد که فرآیند تحت تأثیر pH قرار دارد. به طوری که بیشترین میزان حذف تتراسایکلین در pH ۷ تا ۸ اتفاق افتاد. با توجه به pH نقطه صفر نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی ( $pH_{pzc}$ ) که در محدوده ۴/۳-۷/۶ می‌باشد (۳۵)، در این محدوده از pH، بار الکتریکی سطح نانو کامپوزیت صفر است. پایین تر از آن بار، سطح مثبت و پروتونه است که کارایی جذب تتراسایکلین را با دافعه الکتروستاتیکی کم کرده و بالاتر از آن، بار الکتریکی سطح منفی می‌باشد که مقدار مؤثر و بهینه آن در محدود ۷-۸ است که احتمال زیاد به تشکیل کمپلکس ضعیفی با یون‌های کلسیم موجود در شبکه هیدروکسی آپاتیت می‌دهد. بالاتر از pH برابر با ۸، مجدداً سطح نانو کامپوزیت با ملکول‌های تتراسایکلین از طریق دافعه الکترونی از نوع بار منفی باعث کاهش کارایی جذب می‌گردد. در نتیجه مقدار بهینه جذب تقریباً در محدوده  $pH_{pzc}$  می‌باشد و در این محدوده (۴-۷) افزایش جذب برای تتراسایکلین قابل مشاهده است. Yang و همکاران (۲۰۱۰) نیز نشان دادند که با افزایش pH، بارهای منفی سطح نانوجاذب افزایش یافته و کارایی حذف کاهش می‌یابد. به طوری که بیشترین حذف دیازینون در pH ۵/۵ اتفاق رخ می‌دهد (۲۱). هم چنین مطالعه Lian و همکاران (۲۰۱۳) بر روی جذب تتراسایکلین با پودر ضایعات لاستیک نشان‌دهنده افزایش درصد حذف با افزایش pH تا محدوده  $pH_{pzc}$  بوده است (۳۶). در صورتی که نتایج مطالعه حسینی و همکاران (۲۰۱۵) با نتایج به دست آمده در این پژوهش مطابقت ندارد (۱۶). بنابراین می‌توان این طور

نتیجه‌گیری کرد که pH بهینه برای حذف تتراسایکلین اغلب به بار سطحی جاذب و یا pH نقطه صفر بستگی دارد که در این مطالعه بیشترین میزان حذف تتراسایکلین در pH ۷ تا ۸ مشاهده گردید. با افزایش غلظت اولیه تتراسایکلین، مشخص گردید که کارایی حذف نانوجاذب کاهش یافت. این امر به این دلیل است که جاذب‌ها دارای محل‌های جذب محدودی هستند که با افزایش غلظت اولیه آلاینده، این محل‌ها سریع‌تر اشباع شده و کارایی حذف کاهش می‌یابد. هم چنین دلیل دیگر برای این پدیده را می‌توان به جذب انتخابی جاذب به یک نوع آلاینده نسبت داد، به این ترتیب که در این گونه موارد بر روی جاذب، محل‌های مشخصی برای جذب آلاینده مشخص وجود دارد که فقط همین محل‌های اختصاصی در فرآیند جذب دخیل بوده و سایر فرآیندهای دخیل در جذب از قبیل نفوذ بین ذره‌ای یا نفوذ توده‌ای مؤثر واقع نمی‌شوند. به این ترتیب در یک غلظت مشخص از جاذب، محل‌های جذب ثابتی وجود دارد که با افزایش میزان آلاینده و به دلیل ثابت بودن محل‌های جذب اختصاصی، میزان جذب کاهش می‌یابد. Islam و همکاران (۲۰۱۱) دلیل کاهش کارایی حذف نانو ساختار هیدروکسی آپاتیت، با افزایش غلظت آلاینده را به دلیل کاهش جایگاه‌های فعال جذب در سطح جاذب تشخیص دادند (۳۷). هم چنین در مطالعاتی که Liu و همکاران (۳۸) و فی Lian و همکاران (۳۶) بر روی حذف تتراسایکلین انجام دادند، مشاهده شد که با افزایش غلظت اولیه تتراسایکلین، درصد حذف کاهش و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. نتایج این مطالعات مؤید نتایج به دست آمده در این مطالعه است. با افزایش زمان تماس، کارایی حذف افزایش یافت، به طوری که سرعت حذف تتراسایکلین تا مدت ۵ دقیقه اول بسیار زیاد بود و سپس روند افزایش راندمان حذف تا ۶۰ دقیقه، با سرعت کم‌تری ادامه یافت و در زمان ۶۰ دقیقه، تعادل در جذب مشاهده گردید. این امر نشان می‌دهد که نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی، راندمان

جاذب ذکر گردیده است (۴۳). ماکزیمم ظرفیت جذب بر اساس مدل ایزوترم لانگمویر،  $64/4 \text{ mg/g}$  به دست آمد. ظرفیت جذب نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی در مقایسه با دیگر جاذب‌ها در جدول شماره ۳ نشان داده شده است. نتایج حاصل از مطالعه اثر جاذب بر جذب تتراسایکلین از نمونه واقعی نشان داد که کارایی نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی در نمونه‌های فاضلاب واقعی نسبت به نمونه سنتتیک کم‌تر می‌باشد. کاهش راندمان جذب در نمونه واقعی به دلیل وجود عوامل رقابتی از قبیل کاتیون‌ها و آنیون‌ها و هم‌چنین دیگر ترکیبات آلی در نمونه واقعی است که با ملوکول‌های تتراسایکلین در اشغال مکان‌های جذب فعال رقابت می‌کنند.

جدول شماره ۳: مقایسه ظرفیت جذب و مدل ایزوترم جاذب مورد مطالعه در حذف تتراسایکلین با دیگر جاذب‌ها

جاذب	ایزوترم	$q_m(\text{mg/g})$	مرجع
ذرات مغناطیسی اکسید گرافن عامل دار شده	لانگمویر	۳۹/۱	۴۴
تاتین اسفنجی شکل	لانگمویر	۶۷/۱۱	۳۹
نانو ذرات کربن فعال تولید شده از درخت مو	لانگمویر	۱/۹۸	۱۴
اکسید گرافن	لانگمویر و تمکین	۳۱۳	۴۵
هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی	لانگمویر	۶۴/۴	مطالعه حاضر

به طور کلی نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس و میزان جاذب، راندمان جذب افزایش می‌یابد، در حالی که با افزایش غلظت اولیه تتراسایکلین، راندمان جذب کاهش و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. هم‌چنین بیش‌ترین میزان حذف تتراسایکلین در  $\text{pH } 7-8$  مشاهده گردید. مقایسه بازده جذب تتراسایکلین در نمونه فاضلاب واقعی نشان داد که نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی قابلیت بالایی برای استفاده در محیط‌های واقعی دارد.

در پایان طبق نتایج این مطالعه، نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی می‌تواند به عنوان یک جاذب کارآمد جهت تصفیه آب و فاضلاب استفاده گردد.

## سپاسگزاری

این مقاله منتج از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای

بالایی در حذف تتراسایکلین در زمان‌های کوتاه دارد و در همان زمان‌های ابتدایی، به سرعت محل‌های فعال و دخیل در فرآیند جذب اشباع می‌گردد. در مطالعه‌ای که Brigante و همکاران (۲۰۱۱) بر روی حذف تتراسایکلین انجام دادند، حداکثر حذف در ۲۵۰ دقیقه اتفاق افتاد (۱۷). هم‌چنین Erşan و همکاران (۲۰۱۳) نیز در ۱۵۰ دقیقه، به حداکثر حذف تتراسایکلین دست پیدا کردند (۳۹). در مطالعه Wang و همکاران (۲۲)، Yang و همکاران (۴۰) و غنی زاده و همکاران (۴۱)، زمان تعادل ۶۰ دقیقه به دست آمد که با نتایج مطالعه حاضر مطابقت دارد. نتایج حاصل از تغییرات غلظت نانو جاذب نشان داد که با افزایش غلظت نانوذرات تا ۱ گرم بر لیتر، کارایی حذف تتراسایکلین افزایش یافت و در مقادیر بیش از ۱ گرم بر لیتر، تغییر محسوسی در راندمان جذب مشاهده نشد. دلیل آن افزایش جایگاه‌های فعال جذب سطحی و محدود بودن ملوکول‌های جذب شونده به ازاء سطح جاذب می‌باشد (۱۸).

طبق مطالعه Yang و همکاران (۲۰۱۰)، با افزایش غلظت نانوذرات هیدروکسی آپاتیت از ۰/۱ تا ۰/۵ گرم بر لیتر، کارایی حذف کادمیوم و روی افزایش یافت و در میزان جاذب ۰/۱ گرم بر لیتر، بیش‌ترین میزان حذف مشاهده شد و به تدریج با افزایش میزان جاذب، راندمان حذف نیز افزایش محسوسی نداشت که با نتایج مطالعه حاضر مطابقت دارد (۲۱).

در جذب یون مس توسط نانو هیدروکسی آپاتیت نیز نتایج مشابهی گزارش شده است، به‌طوری‌که با افزایش میزان جاذب از ۱ تا ۳ گرم بر لیتر، راندمان حذف افزایش یافت و دلیل آن نیز افزایش محل‌های جذب یون مس در سطح جاذب با افزایش میزان جاذب ذکر گردیده است (۴۲). هم‌چنین در مطالعه Chen و همکاران (۲۰۱۰) بر روی حذف تتراسایکلین توسط آلومینیوم اکسید، با افزایش غلظت جاذب از ۰/۹ تا ۳/۳ گرم بر لیتر، حذف تتراسایکلین نیز افزایش یافت. علت این امر نیز افزایش محل‌های جذب به ازای افزایش در میزان

هزینه‌های انجام این پژوهش (طرح تحقیقاتی شماره ETRC9309) تشکر و قدردانی می‌شود.

کمال احمدی است. از همکاری معاونت محترم پژوهشی دانشگاه جندی شاپور اهواز، جهت تأمین

## References

- Watkinson AJ, Murby EJ, Costanzo SD. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Res* 2007; 41(18): 4164-4176
- Babaei AA, Mesdaghinia AR, Haghghi NJ, Nabizadeh R, Mahvi AH. Modeling of nonylphenol degradation by photo-nanocatalytic process via multivariate approach. *J Hazard Mater* 2011; 185(2-3): 1273-1279.
- Zhang L, Song X, Liu X, Yang L, Pan F, Lv J. Studies on the removal of tetracycline by multi-walled carbon nanotubes. *Chem Eng J* 2011; 178: 26-33.
- Chen H, Luo H, Lan Y, Dong T, Hu B, Wang Y. Removal of tetracycline from aqueous solutions using polyvinylpyrrolidone (PVP-K30) modified nanoscale zero valent iron. *J Hazard Mater* 2011; 192(1): 44-53.
- Ding R, Zhang P, Seredych M, Bandosz TJ. Removal of antibiotics from water using sewage sludge- and waste oil sludge-derived adsorbents. *Water Res* 2012; 46(13): 4081-4090.
- Yazdanbakhsh AR, Manshour M, Sheikhmohammadi A, Sardar M. Investigation the Efficiency of Combined Coagulation and Advanced Oxidation by Fenton Process in the Removal of Clarithromycin Antibiotic COD. *Water and Wastewater* 2010; 23(2): 22-29.
- Alavi N, Babaei AA, Shirmardi M, Naimabadi A, Goudarzi G. Assessment of oxytetracycline and tetracycline antibiotics in manure samples in different cities of Khuzestan Province, Iran. *Environ Sci Pollut Res* 2015; 22(22): 17948-17954.
- Hashemi H, Amin M, Ebrahimi A, Ebrahimi A. Effects of Antibiotics on Specific Methanogenic Activity of Anaerobic Biomass. *Health System Res* 2010; 6(suppl): 960-966.
- Sahar E, Messalem R, Cikurel H, Aharoni A, Brenner A, Godehardt M, et al. Fate of antibiotics in activated sludge followed by ultrafiltration (CAS-UF) and in a membrane bioreactor (MBR). *Water Res* 2011; 45(16): 4827-4836.
- Kosutic K, Dolar D, Asperger D, Kunst B. Removal of antibiotics from a model wastewater by RO/NF membranes. *Sep Purif Technol* 2007; 53(3): 244-249.
- Zazouli M, Tilaki R, Safarpour M. Nitrate Removal from Water by Nano zero Valent Iron in the Presence and Absence of Ultraviolet Light. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 24(113): 151-161.
- Zazouli MA, Susanto H, Nasser S, Ulbricht M. Influences of solution chemistry and polymeric natural organic matter on the removal of aquatic pharmaceutical residuals by nanofiltration. *Water Res* 2009; 43(13): 3270-3280.
- Zazouli M, Ulbricht M, Nasser S, Susanto H. Effect of hydrophilic and hydrophobic organic matter on amoxicillin and cephalixin residuals rejection from water by nanofiltration. *Iran J Environ Heal Sci Eng* 2010; 7(1): 15-24.
- Pouretedal HR, Sadeh N. Effective removal of Amoxicillin, Cephalixin, Tetracycline and

- Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. *Journal of Water Process Engineering* 2014; 1: 64-73.
15. Rivera-Utrilla J, Gómez-Pacheco CV, Sánchez-Polo M, López-Peñalver JJ, Ocampo-Pérez R. Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents. *J Environ Manage* 2013; 131: 16-24.
  16. Hoseini M, Safari G, Kamani H, Jaafari J, Mahvi A. Survey on Removal of Tetracycline Antibiotic from Aqueous Solutions by Nano-Sonochemical Process and Evaluation of the Influencing Parameters. *Iran J Health & Environ* 2015; 8(2): 141-152.
  17. Brigante M, Schulz PC. Remotion of the antibiotic tetracycline by titania and titania-silica composed materials. *J Hazard Mater* 2011; 192(3): 1597-1608.
  18. Feng Y, Gong J-L, Zeng G-M, Niu Q-Y, Zhang H-Y, Niu C-G, et al. Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents. *Chem Eng J* 2010; 162(2): 487-494.
  19. Dong L, Zhu Z, Qiu Y, Zhao J. Removal of lead from aqueous solution by hydroxyapatite/magnetite composite adsorbent. *Chem Eng J* 2010; 165(3): 827-834.
  20. Kazeminezhad I, Ahmadizadeh S, Babaei AA. Application of Magnetic Hydroxyapatite Nanoparticles for Removal of Cd<sup>2+</sup> from Aqueous Solutions. *J of Environmental Studies* 2014; 40(3): 739-750 (Persian).
  21. Yang Z-p, Gong X-y, Zhang C-j. Recyclable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/hydroxyapatite composite nanoparticles for photocatalytic applications. *Chem Eng J* 2010; 165(1): 117-121.
  22. Wang X. Preparation of Magnetic Hydroxyapatite and Their Use as Recyclable Adsorbent for Phenol in Wastewater. *CLEAN-Soil Air Water* 2011; 39(1): 13-20.
  23. Safavi A, Momeni S. *J Hazard Mater* 2012; 201-202: 125-131.
  24. Yuan P, Fan M, Yang D, He H, Liu D, Yuan A, et al. Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions. *J Hazard Mater* 2009; 166(2-3): 821-829.
  25. Babaei AA, Bahrami M, Farrokhian Firouzi A, Ramazanpour Esfahani A, Alidokht L. Adsorption of cadmium onto modified nanosized magnetite: kinetic modeling, isotherm studies, and process optimization. *Desalin Water Treat* 2015; 56(12): 3380-3392.
  26. Gopi D, Ansari MT, Shinyjoy E, Kavitha L. Synthesis and spectroscopic characterization of magnetic hydroxyapatite nanocomposite using ultrasonic irradiation. *Spectrochim Acta A: Mol Biomol Spectros* 2012; 87: 245-250.
  27. Babaei AA, Baboli Z, Jaafarzadeh N, Goudarzi G, Bahrami M, Ahmadi M. Synthesis, performance, and nonlinear modeling of modified nano-sized magnetite for removal of Cr(VI) from aqueous solutions. *Desalin Water Treat* 2015; 53(3): 768-777.
  28. Foo KY, Hameed BH. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem Eng J* 2010; 156(1): 2-10.
  29. Zakhama S, Dhaouadi H, M'Henni F. Nonlinear modelisation of heavy metal removal from aqueous solution using *Ulva lactuca* algae. *Bioresour Technol* 2011; 102(2): 786-796.
  30. Guzman KA, Finnegan MP, Banfield JF. Influence of Surface Potential on Aggregation and Transport of Titania Nanoparticles. *Environ Sci Technol* 2006; 40(24): 7688-7693.

31. Ozmen M, Can K, Arslan G, Tor A, Cengeloglu Y, Ersoz M. Adsorption of Cu(II) from aqueous solution by using modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles. *Desalination* 2010; 254(1-3): 162-169.
32. Cui L, Hu L, Guo X, Zhang Y, Wang Y, Wei Q, et al. Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of Cu<sup>2+</sup> adsorption onto magnesium hydroxyapatite/ferroferric oxide nano-composites with easy magnetic separation assistance. *Journal of Molecular Liquids* 2014; 198: 157-163.
33. Sindhura Reddy N, Sowmya S, Bumgardner JD, Chennazhi KP, Biswas R, Jayakumar R. Tetracycline nanoparticles loaded calcium sulfate composite beads for periodontal management. *Bioch Biophys Acta* 2014; 1840(6): 2080-2090.
34. Yang H, Masse S, Zhang H, Hélyary C, Li L, Coradin T. Surface reactivity of hydroxyapatite nanocoatings deposited on iron oxide magnetic spheres toward toxic metals. *J Colloid Interf Sci* 2014; 417: 1-8.
35. Bell LC, Posner AM, Quirk JP. Surface Charge Characteristics of Hydroxyapatite and Fluorapatite. *Nature*. 1972; 239(5374): 515-517.
36. Lian F, Song Z, Liu Z, Zhu L, Xing B. Mechanistic understanding of tetracycline sorption on waste tire powder and its chars as affected by Cu<sup>2+</sup> and pH. *Environ Pollut* 2013; 178: 264-270.
37. Islam M, Mishra PC, Patel R. Arsenate removal from aqueous solution by cellulose-carbonated hydroxyapatite nanocomposites. *J Hazard Mater* 2011; 189(3): 755-763.
38. Liu H, Yang Y, Kang J, Fan M, Qu J. Removal of tetracycline from water by Fe-Mn binary oxide. *J Environ Sci* 2012; 24(2): 242-247.
39. 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: Biointerfaces* 2013; 104: 75-82.
40. Yang Z, Shang X, Zhang C, Zhu J. Photoelectrochemical bilirubin biosensor based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/hydroxyapatite/molecularly imprinted polypyrrole nanoparticles. *Sensor Actuator B: Chem.* 2014; 201: 167-172.
41. Ghanizadeh G, Azari A, Akbari H, Kalantary R. Performance Evaluation of Nanocomposit Magnetic Graphene Sheet- Iron Oxide in Removal of Nitrate from Water Using Taguchi Experimental Design. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2015; 25(127): 49-64.
42. Šljivić Ivanović M, Smičiklas I, Pejanović S. Analysis and comparison of mass transfer phenomena related to Cu<sup>2+</sup> sorption by hydroxyapatite and zeolite. *Chem Eng J* 2013; 223: 833-843.
43. Chen W-R, Huang C-H. Adsorption and transformation of tetracycline antibiotics with aluminum oxide. *Chemosphere* 2010; 79(8): 779-785.
44. Lin Y, Xu S, Li J. Fast and highly efficient tetracyclines removal from environmental waters by graphene oxide functionalized magnetic particles. *Chem Eng J* 2013; 225: 679-685.
45. Gao Y, Li Y, Zhang L, Huang H, Hu J, Shah SM, et al. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. *J Colloid Interf Sci* 2012; 368(1): 540-546.