

بررسی کارایی زئولیت طبیعی و شکل اصلاح شده آن با سورفاکتانت کاتیونی در جذب آنتی بیوتیک تتراسیکلین از محلول های آبی

محمد ملکوتیان^۱ (Ph.D)، محمد نوری سپهر^{۲*} (Ph.D)، شهلا بحرینی^۳ (M.Sc)، منصور ضرابی^۴ (M.Sc)

۱- مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط، گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

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

۳- گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

۴- دفتر تحقیقات دانشجویان، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

چکیده

سابقه و هدف: تتراسیکلین ها ترکیباتی آلی هستند که به دلیل ورودشان به محیط های آبی و پایداری در آن، به عنوان یک موضوع اساسی مطرح شده اند. از این رو این مطالعه با هدف کاربرد زئولیت طبیعی و اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی، جهت جذب تتراسیکلین از محلول های آبی انجام شد.

مواد و روش ها: در این مطالعه تجربی، جذب در شرایط آزمایشگاهی تهیه و مشخصات آن با آنالیزهای XRF, SEM, XRD, FTIR تعیین گردید. هم چنین تاثیر pH، میزان جاذب، غلظت تتراسیکلین، زمان و تاثیر عوامل مداخله گر بر جذب، در نمونه های ساختگی فاضلاب بررسی شد. داده های آزمایشگاهی با مدل های ایزوترمی و معادلات سینتیکی تطابق داده شدند. احیا حرارتی و شیمیایی جاذب و هم چنین جذب تتراسیکلین از نمونه واقعی پس از انجام گرفت. کلیه نمونه برداری ها و آزمایشات بر اساس روش های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب انجام شد. یافته ها: بیشترین میزان جذب تتراسیکلین با هر دو جاذب در زمان ۱۸۰ دقیقه، ۱۲ g/L جاذب، pH=۳ و غلظت تتراسیکلین ۵۰ mg/L انجام شد. در این شرایط راندمان جذب در محلول سنتتیک توسط زئولیت طبیعی و اصلاح شده به ترتیب ۷۸/۸٪ و ۷۷/۴٪ و در نمونه واقعی به ترتیب ۶۰٪ و ۶۵٪ شد. افزودن عوامل مداخله گر سختی، قلیابیت، نیترات، کلراید و سولفات به محلول تتراسیکلین، راندمان جذب را کاهش داد. استفاده از HCl و HNO₃ جهت احیا هر دو جاذب، نتیجه بهتری را نسبت به احیا حرارتی در پی داشت. جذب تتراسیکلین با هر دو جاذب از معادله شبه درجه دوم و ایزوترم لانگمویر پیروی نمود. در غلظت های بالاتر از ۵۰ mg/L تتراسیکلین، جذب توسط زئولیت اصلاح شده کارایی بیشتری داشت.

نتیجه گیری: زئولیت طبیعی و اصلاح شده در جذب تتراسیکلین راندمان نسبتاً بالایی داشته و با توجه به در دسترس بودن، سهولت کاربرد و قابلیت احیا شیمیایی و حرارتی، جهت جذب تتراسیکلین از پساب صنایع دارویی پیشنهاد می شود.

واژه های کلیدی: جذب تتراسیکلین، زئولیت، سورفاکتانت کاتیونی، محلول آبی

محیط های آبی و پایداری در آن، به عنوان یک معضل اساسی مطرح بوده و نگرانی های زیادی در ارتباط با پیامدهای مضر دفع دارو در محیط وجود دارد [۲، ۱]. از میان انواع مختلف

مقدمه

آنتی بیوتیک ها از طریق فاضلاب صنایع داروسازی و بیمارستانی وارد محیط می شوند. داروها به دلیل ورودشان به

چهاروجهی هستند که از یک شبکه سه بعدی وسیع از چهاروجهی های SiO_4-4 ، AIO_4-5 تشکیل شده که به وسیله اکسیژن به هم متصل شده‌اند [۱۷]. زئولیت‌ها بر اساس منشأ شکل‌گیری به دو نوع رسوبی و آتشفشانی تقسیم‌بندی می‌شوند. زئولیت‌های موجود در ایران از نوع رسوبی هستند، در حالی که اکثر زئولیت‌های موجود در برخی نقاط جهان از نوع آتشفشانی‌اند. زئولیت‌های رسوبی در مقایسه با دیگر زئولیت‌ها از لحاظ صنعتی بهتر و مفیدترند [۱۸، ۱۹]. سورفاکتانت‌ها مولکول‌های آلی و دارای ویژگی دوگانه آب‌دوستی و آب‌گریزی می‌باشند. جذب بعضی از مولکول‌های آلی در میان زنجیره‌های آلی واقع در لایه‌های دوتایی سورفاکتانت اتفاق می‌افتد. اتصال هگزادسیل‌تری‌متیل آمونیوم (HDTMA) بر روی زئولیت به تبادل یون و واکنش‌های آب‌گریز منجر می‌شود. به دلیل این ویژگی سورفاکتانت‌های کاتیونی برای اصلاح سطح خارجی زئولیت طبیعی به کار می‌روند [۲۰]. در ایران معادن زئولیت‌های منطقه میانه و سمنان شهرت جهانی دارد. این مطالعه با هدف کاربرد زئولیت طبیعی و اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی، جهت جذب تتراسیکلین از محلول‌های آبی انجام شد. اهداف جزئی تحقیق بررسی تاثیر عوامل مداخله‌گر بر جذب، قابلیت احیا حرارتی و شیمیایی جاذب‌ها و تعیین معادله سینتیکی و ایزوترم جذب تتراسیکلین بر روی جاذب بوده است.

مواد و روش‌ها

تهیه مواد و وسایل مورد نیاز. پودر تتراسیکلین از شرکت سیگما الدریج و کلیه مواد شیمیایی مصرفی از شرکت مرک آلمان تهیه گردید. برای تنظیم pH از اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم ۱ نرمال و pH متر مدل ۳۵۱۰ ساخت شرکت Jenway استفاده شد. جهت اختلاط نمونه از میکسر مدل ۱۰۱۰ ساخت شرکت Heidolph Unimax استفاده گردید. غلظت باقی‌مانده تتراسیکلین در طول موج ۳۵۷ نانومتر با دستگاه اسپکتروفتومتر مدل ۱۷۰۰ ساخت Shimadzu ژاپن قرائت شد.

آنتی‌بیوتیک‌ها، تتراسیکلین از لحاظ تولید در جهان رتبه دوم را داراست [۳]. این آنتی‌بیوتیک به طور گسترده‌ای در درمان بیماری‌های انسان و حیوان و افزایش رشد احشام استفاده می‌شود [۴، ۵]. تتراسیکلین در دستگاه گوارش به مقدار جزئی متابولیزه و یا هیدرولیز می‌شود. حدود ۸۰-۵۰٪ از تتراسیکلین بدون هیچ‌گونه تغییری همراه با ادرار و مدفوع خارج می‌گردد [۶]. ترکیبات دارویی غیر قابل تجزیه بیولوژیکی بوده و با غلظت کم سبب ایجاد مقاومت در موجودات زنده می‌شوند. اکثر واحدهای تصفیه‌خانه فاضلاب برای آلاینده‌های قطبی که غلظت پایینی دارند (مانند آنتی‌بیوتیک)، طراحی نشده‌اند [۷، ۸]. روش‌های مختلفی همانند: کلریناسیون فاضلاب [۹]، استفاده از نانوذرات آهن [۱۰]، فرآیند لجن فعال [۱۱]، ازناسیون [۱۲] و فرآیندهای غشایی [۱۳] جهت حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از فاضلاب مورد استفاده قرار گرفته است. فرآیندهای غشایی به دلیل هزینه سرمایه‌گذاری، راهبری و نگهداری، از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیستند. کاربرد فرآیند ازناسیون، ممکن است منجر به تبدیل ترکیبات دارویی به ترکیبات واسطه آلی و ترکیبات مقاوم‌تر به تجزیه شود [۸]. در این میان فرآیند جذب سطحی ارزان‌تر بوده و قابلیت اجرایی ساده‌تری دارد [۱۴]. گولر و همکارش در سال ۲۰۱۴ در ترکیه توانستند تتراسیکلین را بر روی پامیس طبیعی جذب کنند. در این مطالعه در شرایط بهینه ($pH=3$)، زمان ۱۲۰ دقیقه و ۱۰ گرم بر لیتر پامیس) تقریباً ۷۵٪ از تتراسیکلین حذف گردید [۳]. براسکی و همکاران در سال ۲۰۱۰ در ایتالیا توانستند آنتی‌بیوتیک سولفونامید را بر روی زئولیت مصنوعی جذب کنند [۱۵]. در مطالعه‌ای که مری و همکارش در سال ۲۰۰۵ در ترکیه انجام داد، مشخص گردید زئولیت طبیعی قادر به جذب آنتی‌بیوتیک دام‌پزشکی enrofloxacin است [۱۶]. تکسیدو و همکاران در سال ۲۰۱۲ در اسپانیا، مطالعه‌ای در مورد جذب تتراسیکلین بر روی خاک طبیعی داشتند. آنان گزارش دادند میزان جذب تتراسیکلین با افزایش pH و افزایش قدرت یونی، کاهش می‌یابد [۴]. زئولیت‌ها آلومینوسیلیکات‌های بلورین و آبدار با ساختار

یون‌های کلراید و سولفات ($250, 500, 1000$) و نیترات ($50, 100, 150$) به‌طور جداگانه در جذب تتراسیکلین بررسی گردید. به عنوان مثال جهت بررسی اثر سختی با غلظت 350 mg/L ، میزان 0.95 g از پودر کلرید کلسیم به محلول تتراسیکلین اضافه شد و به حجم رسید. نمونه‌هایی حاوی 100 mL از محلول آلاینده به همراه جاذب، بدون تغییر در pH محلول (pH طبیعی تتراسیکلین = 5)، بر روی میکسر با سرعت 300 rpm و زمان 180 دقیقه قرار داده شد. غلظت باقی‌مانده تتراسیکلین پس از جذب گزارش گردید.

احیا جاذب: احیا جاذب‌ها به روش حرارتی و شیمیایی انجام شد. در احیا حرارتی، ماده جاذب از شرایط جذب خارج و سپس در کوره با درجه حرارت‌های متفاوت ($100, 200, 300, 400^\circ\text{C}$) در زمان‌های مختلف ($180, 60, 120, 15$ دقیقه) برای احیا قرار داده شد. سپس بهترین شرایط احیا به دست آمد. این مواد در فرآیند جذب مجدداً استفاده شد و نتایج استفاده از این جاذب‌ها گزارش گردید. این عمل در مورد جاذب اصلاح شده نیز تکرار شد. در احیا شیمیایی، از اسیدکلریدریک و اسیدنیتریک (غلظت $0.5, 1, 1/5, 2$ نرمال)، کربنات سدیم و سیترات مضاعف سدیم - پتاسیم (غلظت $4, 3, 2, 1$) به میزان 50 mL استفاده گردید. در احیا شیمیایی همانند روش احیا حرارتی، عمل واجذب و جذب برای ژئولیت طبیعی و اصلاح شده انجام شد.

مطالعات ثابت تعادل و سینتیک واکنش: جهت بررسی ثابت تعادل، ارلن‌هایی حاوی 100 mL محلول تتراسیکلین با غلظت‌های $300, 250, 200, 150, 100, 50$ و 12 g/L جاذب به مدت 960 دقیقه روی میکسر گذاشته شد. نتایج با ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین تطبیق داده شد. در بررسی سینتیک واکنش از معادله شبه درجه اول، شبه درجه دوم و شبه درجه اول اصلاح شده استفاده گردید. تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از آمار توصیفی (آزمون t-test) و نمودار Excel انجام گرفت.

آماده‌سازی جاذب: ابتدا ژئولیت از معدن منطقه میانه (معدن نی باغی) تهیه شد. پس از خرد و غربال نمودن ژئولیت (الک با مش 30)، جهت حذف ناخالصی‌ها 1 mL اسید کلریدریک غلیظ به آن افزوده شد. بعد از یک دقیقه با آب بدون یون آبکشی و در فور با دمای 150°C به مدت 24 ساعت قرار داده شد. پس از خشک شدن، از آن به عنوان ژئولیت طبیعی (NZ) استفاده گردید. برای اصلاح ژئولیت، 100 mL از محلول HDTMA-Br با غلظت 20 mM را به 5 g ژئولیت اضافه و بر روی میکسر با سرعت 250 rpm به مدت یک ساعت قرار داده شد. پس از گذشت این زمان ژئولیت را با آب شسته و در فور با دمای 50°C به مدت 48 ساعت قرار گرفت. سپس از آن به عنوان ژئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی (SMZ) استفاده شد. خصوصیات جاذب‌ها قبل و بعد از جذب تتراسیکلین، با آنالیز فلورانس اشعه ایکس (XRF)، پراکنش اشعه ایکس (XRD)، اسکن میکروسکوپ الکترونی (SEM) و تابش اشعه مادون قرمز (FTIR) مشخص شد.

آزمایشات جذب در ستون ناپیوسته: جامعه مورد بررسی در این مطالعه تجربی، نمونه‌های سنتتیک تهیه شده در غلظت‌های مختلف تتراسیکلین و یک نمونه پساب واقعی از صنعت داروسازی می‌باشد. نمونه برداری‌ها و آزمایشات بر اساس روش‌های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب [21] انجام و هر یک از آزمایشات سه بار تکرار گردید. پارامترهای مورد بررسی برای مشخص نمودن بهترین شرایط جذب، pH ($5, 4, 3, 7, 12$)، زمان تماس ($15, 30, 60, 90, 120$ و 180 دقیقه)، میزان جاذب ($4, 8, 12$) و غلظت تتراسیکلین ($50, 75, 150$) می‌باشند. در هر مرحله آزمایش، یکی از پارامترها متغیر و بقیه ثابت نگه داشته شد. نمونه واقعی از پساب خروجی یکی از صنایع دارویی تهیه گردید. کلیه آزمایشات جذب در شرایط بهینه بر روی نمونه پساب انجام گردید.

بررسی تاثیر عوامل مداخله‌گر در جذب: اثر عوامل مداخله‌گر سختی و قلیاییت ($150, 300, 350$) و

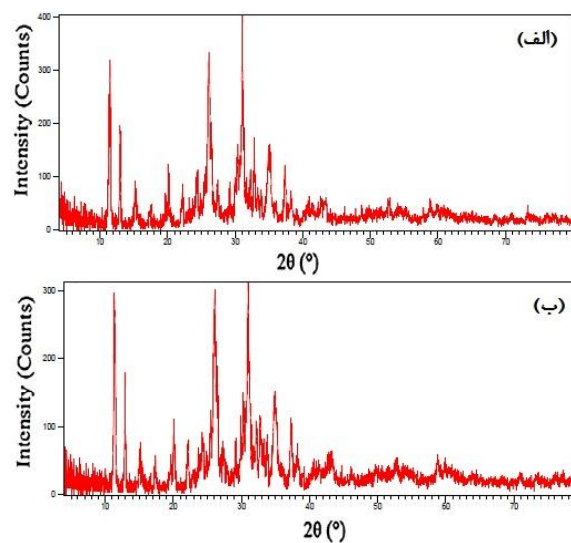
نتایج

تعیین مشخصات جاذب: نتایج حاصل از بررسی اجزا تشکیل دهنده زئولیت با آنالیز XRF در جدول ۱ آمده است. بیشترین جزء تشکیل دهنده زئولیت، اکسید سیلیس می باشد. زئولیتی که در این مطالعه استفاده شد، به دلیل دارا بودن مقدار جزئی آهن، به رنگ زرد کم رنگ بود.

جدول ۱. اجزای تشکیل دهنده زئولیت بر اساس آنالیز XRF

LOI	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	آهن زئولیت
۱۲/۴۶۲	۱/۵	۲/۲۶	۲/۲۲	۳/۱۶	۰/۱۲۶	۰/۰۲۱	۰/۵۱۱	۹/۵۴	۶۸/۲	(w/w%)

نتایج حاصل از آنالیز XRD نمونه زئولیت طبیعی و زئولیت اصلاح شده به ترتیب در شکل ۱ الف و ۱ ب آمده است.



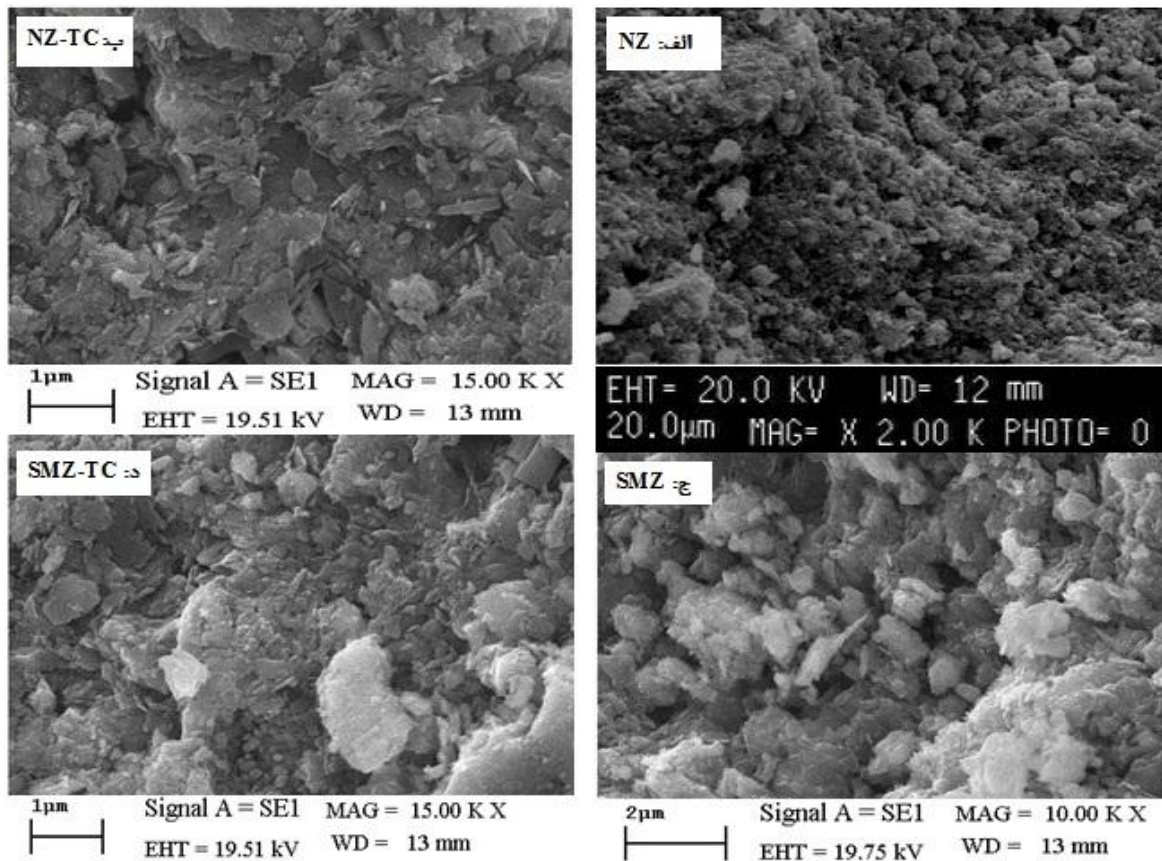
شکل ۱. نتایج حاصل از آنالیز XRD نمونه (الف) زئولیت طبیعی، (ب) زئولیت اصلاح شده

هر دو جاذب تقریباً الگوی XRD شبیه به هم را نشان دادند. به این معنی است که اصلاح سازی سطح زئولیت با سورفاکتانت اثرات قابل توجهی را بر چارچوب اصلی آن نگذاشته است. بر اساس آنالیز XRD، زئولیت مورد استفاده در آزمایش غالباً از کانی کلینوپتیلولایت تشکیل شده است.

کلینوپتیلولایت با فرمول $(K,Na,Ca)_6[(AlSi)_{36}O_{72}].20H_2O$ عضوی از خانواده زئولیت های طبیعی هیولاندیت می باشد. نتایج حاصل از SEM نمونه زئولیت طبیعی و زئولیت اصلاح شده قبل از جذب (شکل ۲ الف و شکل ۲ ج) و بعد از جذب تتراسیکلین (شکل ۲ ب و شکل ۲ د) در شکل ۲ نشان داده شده است.

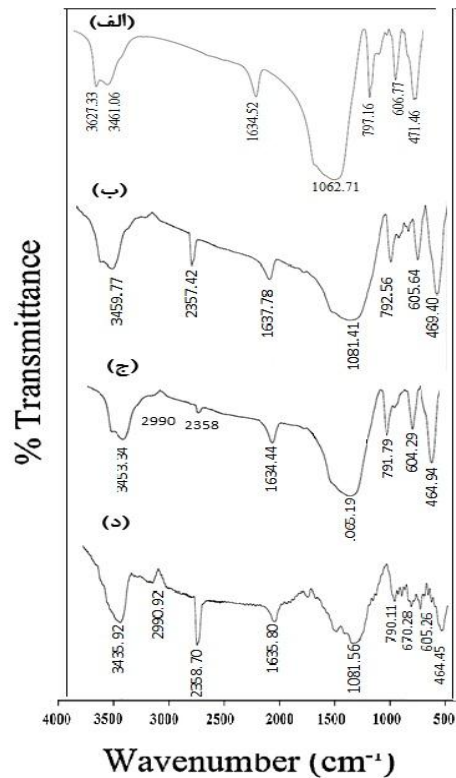
مورفولوژی سطح زئولیت طبیعی با SMZ متفاوت است. وجود دانه های سفید رنگ در نمونه SMZ نشانه حضور سورفاکتانت است. توزیع یکنواخت این دانه ها در سطح زئولیت نشان دهنده تثبیت یکنواخت سورفاکتانت بر سطح می باشد. همه ذرات به یک اندازه نیستند و به نظر می رسد در قسمت هایی ذرات به هم چسبیده اند.

نتایج حاصل از آنالیز FTIR نمونه زئولیت طبیعی و زئولیت اصلاح شده قبل از جذب (شکل ۳ الف و ۳ ج) و بعد از جذب تتراسیکلین (شکل ۳ ب و ۳ د) در شکل ۳ آمده است. در طیف IR نمونه زئولیت طبیعی قبل از جذب تتراسیکلین پیک تیزی در ناحیه 1062 cm^{-1} مشاهده می شود که مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن (Si-O و T-O Al-O) است. این پیک در نمونه SMZ با اندکی جابه جایی در طول موج 1065 cm^{-1} دیده می شود. پیک دیگری در 797 cm^{-1} مشاهده شده که مربوط به ارتعاشات داخلی از نوع کشش متقارن T-O می باشد. دو پیک 1634 cm^{-1} و 3461 cm^{-1} مربوط به حضور مولکول های آب در ساختار زئولیت است، که پیک اولی مربوط به ارتعاش خمشی مولکول آب و دومی مربوط به ارتعاش کششی متقارن هیدروکسیل مولکول آب متصل به اکسیژن چارچوب است. لذا تایید می شود که نمونه مورد استفاده در آزمایش، زئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت است. با مقایسه شکل زئولیت طبیعی و اصلاح شده مشاهده می شود که در نمونه اصلاح شده دو پیک اضافی نسبت به نمونه طبیعی وجود دارد. این پیک ها در نواحی 2990 cm^{-1} ، 2358 cm^{-1} مشاهده شده است. که به ترتیب مربوط به ارتعاشات C-H، C-C، مولکول سورفاکتانت می باشد که در زئولیت طبیعی نیست. پیک هایی که مربوط به ارتعاشات C-C می باشد را می توان در طیف IR جاذب ها بعد از جذب تتراسیکلین (شکل ۳ ج و ۳ د) نیز مشاهده نمود.



شکل ۲: نتایج حاصل از آنالیز SEM نمونه زئولیت طبیعی و زئولیت اصلاح شده قبل از جذب (شکل الف) و بعد از جذب تتراسیکلین (شکل ب) و (شکل د)

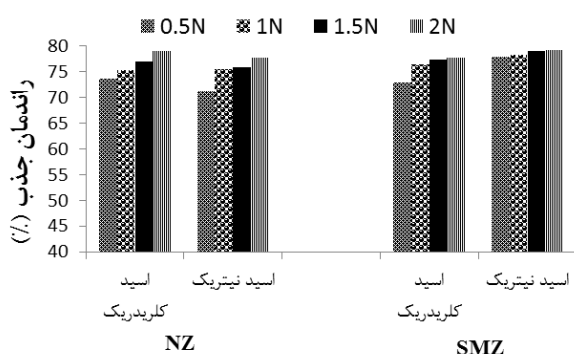
نتایج حاصل از اثر pH محلول و زمان. اثر زمان و pH بر کارایی زئولیت طبیعی و زئولیت اصلاح شده در جذب تتراسیکلین به ترتیب در شکل ۴ الف و ۴ ب آورده شده است. بیشترین راندمان جذب با هر دو جاذب مربوط به زمان ۱۸۰ دقیقه و pH=۳ بود. در زمان ثابت ۱۸۰ دقیقه با افزایش pH از ۳ تا ۱۲ راندمان جذب برای زئولیت طبیعی از ۶۵٪ به ۱٪ و برای زئولیت اصلاح شده از ۷۰٪ به ۳۴٪ کاهش یافت. لذا بیشترین جذب تتراسیکلین در شرایط اسیدی اتفاق افتاد. با افزایش زمان تماس، میزان جذب افزایش و سرعت واکنش کاهش یافت، لذا زمان ۱۸۰ دقیقه به عنوان بهترین زمان در بقیه مراحل در نظر گرفته شد. از لحاظ آماری رابطه معنی‌داری بین pH و راندمان جذب وجود داشت ($P_v < 0.05$). نتایج حاصل از اثر میزان جاذب و غلظت اولیه تتراسیکلین: بیشترین راندمان جذب برای هر دو جاذب در میزان ۱۲ g/L و غلظت ۵۰ mg/L اتفاق افتاد. در شرایط بهینه بالاترین راندمان جذب برای زئولیت طبیعی ۷۸/۸٪ و برای



شکل ۳: نتایج حاصل از آنالیز FTIR بر روی نمونه زئولیت طبیعی و زئولیت اصلاح شده قبل از جذب (شکل الف و ج) و بعد از جذب تتراسیکلین (شکل ب و د)

یافت. برای هر دو جاذب کم‌ترین راندمان (۲۳٪) در حضور یون سولفات با غلظت 1000 mg/L اتفاق افتاد. عامل سختی، نیترات و یون کلرور باعث کاهش اندکی در راندمان شدند. در حالی که قلیائیت و سولفات در جذب تتراسیکلین تداخل زیادی ایجاد نمودند و راندمان جذب را به طور چشمگیری کاهش دادند.

نتایج حاصل از احیا جاذب: نتایج حاصل از بررسی فرآیند احیا جاذب ژئولیت طبیعی و اصلاح شده با استفاده از اسیدکلریدریک و اسیدنیتریک در شکل ۵ آورده شده است.

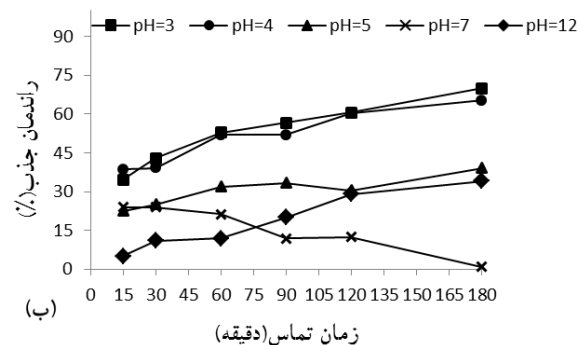
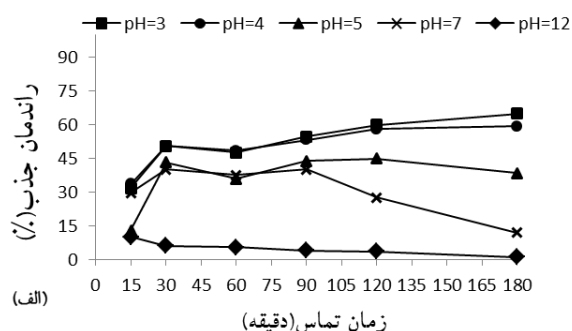


شکل ۵. نتایج حاصل از احیا شیمیایی جاذب با استفاده از اسیدکلریدریک و اسیدنیتریک

بهترین احیا شیمیایی برای ژئولیت طبیعی با اسیدکلریدریک (۹۰٪ احیا) و برای ژئولیت اصلاح شده با اسیدنیتریک (۹۲٪ احیا) حاصل شد. برای هر دو جاذب با افزایش غلظت اسید، درصد احیا افزایش یافت. استفاده از کربنات سدیم و سیترات مضاعف سدیم-پتاسیم جهت احیا جاذب، نتیجه قابل ملاحظه‌ای را در پی نداشت. بیش‌ترین احیا هر دو جاذب با استفاده از حرارت، در دمای 40.0°C اتفاق افتاد. افزایش زمان در احیا حرارتی جاذب تاثیر چندانی نداشت. در حالی که با افزایش درجه حرارت، درصد احیا ژئولیت افزایش یافت. در واجذب حرارتی تقریباً ۸۰٪ از هر دو جاذب احیا شد. احیا ژئولیت با HNO_3 و HCl در مقایسه با احیا حرارتی، نتیجه بهتری را در پی داشت.

بررسی سینتیک واکنش. نتایج حاصل از بررسی پارامترهای معادله سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و شبه درجه اول اصلاح شده، در جدول ۲ آورده شده است.

ژئولیت اصلاح شده $4/77\%$ بود. در آزمایشاتی که جهت بررسی ثابت تعادل انجام شد، مشخص گردید با افزایش غلظت تتراسیکلین تا 300 mg/L راندمان جذب برای هر دو جاذب کاهش می‌یابد. ولی این میزان کاهش برای ژئولیت اصلاح شده کم‌تر از ژئولیت طبیعی بود. به گونه‌ای که راندمان جذب تتراسیکلین در زمان ۹۶۰ دقیقه و غلظت اولیه mg/L ۳۰۰ برای ژئولیت اصلاح شده $66/73\%$ و برای ژئولیت طبیعی $66/60\%$ بود. نتایج حاصل از میزان جذب تتراسیکلین در محلول واقعی نشان داد که راندمان جذب برای ژئولیت طبیعی 60% و برای ژئولیت اصلاح شده 65% بود. از لحاظ آماری رابطه معنی‌داری بین میزان جاذب و راندمان جذب وجود داشت ($P_v < 0.05$).



شکل ۴. اثر زمان تماس و pH بر راندمان جذب تتراسیکلین بر روی (الف) ژئولیت طبیعی و (ب) ژئولیت اصلاح شده (جاذب 8 g/L ، غلظت تتراسیکلین 75 mg/L)

نتایج حاصل از اثر عوامل مداخله‌گر: راندمان جذب تتراسیکلین با هر دو جاذب بدون حضور عوامل مداخله‌گر در شرایطی که $\text{pH}=5$ بود، برابر با 45% گزارش شد. با اضافه کردن عوامل مداخله‌گر به سیستم، میزان راندمان جذب کاهش

با توجه به نتایج حاصل از بررسی ایزوترم‌های جذب فوق، درصد خطی بودن ایزوترم لانگمویر نسبت به دیگر ایزوترم‌ها بیش تر بوده و جذب تتراسیکلین از این ایزوترم تبعیت نمود.

با توجه به نتایج حاصل از بررسی معادلات سینتیکی فوق، درصد خطی بودن معادله سینتیکی شبه درجه دوم نسبت به دیگر معادلات بیش تر بوده و جذب تتراسیکلین از این معادله تبعیت نمود.

بررسی ثابت تعادل. نتایج حاصل از بررسی ایزوترم‌های جذب فروندلیچ، لانگمویر و تمکین، در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۲. پارامترهای حاصل از معادله سینتیکی

معادله شبه درجه اول اصلاح شده				معادله شبه درجه دوم				معادله شبه درجه اول				پارامتر جذب
$q_{e, exp}$	$q_{e, calc}$	R^2	K_m (g/mg min)	$q_{e, exp}$	$q_{e, calc}$	R^2	K_2 (1/min)	$q_{e, exp}$	$q_{e, calc}$	R^2	K_1 (1/min)	
۶/۰۷۵	۶/۳۴	۰/۹۳۳	۰/۰۱۱	۶/۰۷۵	۶/۶۰	۰/۹۸۹	۰/۷۵۱	۶/۰۷۵	۶/۰۹	۰/۸۵۵	۰/۰۲۸	زئولیت طبیعی
۶/۴۵	۷/۱	۰/۹۷۲	۰/۰۰۷	۶/۴۵	۷/۰۴	۰/۹۹۲	۰/۶۰۶	۶/۴۵	۶/۴۹	۰/۸۷۳	۰/۰۲۴	زئولیت اصلاح شده

جدول ۳. ضرایب مربوط به مدل های ایزوترمی فروندلیچ، لانگمویر و تمکین

ایزوترم تمکین			ایزوترم لانگمویر			ایزوترم فروندلیچ			جاذب	
r^2	k_t	b_t	r^2	b (L/mg)	R_L	q_m (mg/g)	r^2	n		k_f
۰/۸	۱/۶۲۱	۸۶۵/۵۴	۰/۹۷۳	۱۰/۴۶	۰/۰۷	۱۵/۲۶۷	۰/۶۹۵	۳/۰۲۳	۳/۳۲۲	زئولیت طبیعی
۰/۹۵۴	۰/۴۹۲	۴۹۷/۰۸	۰/۹۵۷	۰/۴۵۱	۰/۱۴	۲۳/۳۱	۰/۸۷۱	۱/۹۵۳	۲/۱۶۱	زئولیت اصلاح شده

نیروی واندروالس و تشکیل باندهای هیدروژنی میان گروه‌های قطبی تتراسیکلین و گروه‌های اسیدی که بر سطح زئولیت است، در تشکیل کمپلکس سطحی نقش دارند [۳]. اصلاح زئولیت با سورفاکتانت کاتیونی به این علت انجام شد که سورفاکتانت، مولکولی با دو سر آب‌دوست و آب‌گریز است. از این رو انتظار می‌رفت جذب مولکول‌های آلی توسط سورفاکتانت به خوبی صورت گیرد. از طرف دیگر با در نظر گرفتن بار منفی تتراسیکلین در شرایط قلیایی و بار مثبت سورفاکتانت، انتظار می‌رفت در $pH=۱۲$ مکانیسم دخیل در فرآیند جذب تتراسیکلین بر روی SMZ، جذب بار منفی آلاینده توسط بار مثبت سورفاکتانت باشد. در شرایط قلیایی، جذب به نسبت بهتر از شرایط خنثی است ولی بیش‌ترین راندمان جذب مربوط به وقتی است که $pH=۳$ می‌باشد. مکانیسم غالب در فرآیند جذب تتراسیکلین بر روی SMZ، جذب سطحی و گیرافتادن مولکول تتراسیکلین در میان

بحث و نتیجه گیری

اثر pH و زمان: مولکول تتراسیکلین دارای گروه‌های عاملی هیدروکسیل، کربونیل، آمید و آمین با pka های مختلفی (۳/۳، ۷/۷ و ۹/۷) می‌باشد. زمانی که $pH < ۳/۳$ باشد، تتراسیکلین دارای بار مثبت می‌شود که به دلیل دریافت H^+ در شرایط اسیدی و تشکیل گروه دی‌متیل آمونیوم می‌باشد. وقتی $pH < ۷/۷ < ۳/۳$ باشد، تتراسیکلین به صورت خنثی است. در نهایت در $pH > ۷/۷$ ، تتراسیکلین به صورت آنیونی در محیط وجود دارد که به دلیل از دست دادن پروتون برخی از گروه‌های عاملی می‌باشد [۲۲]. با توجه به این که سطح زئولیت طبیعی دارای بار منفی است، بنابراین جذب تتراسیکلین در شرایط اسیدی بر زئولیت طبیعی در اثر ایجاد مکانیسم کمپلکس سطحی و تبادل یون است. تبادل یون بدین صورت که در شرایط اسیدی تتراسیکلین با بار مثبت، بر سطح زئولیت با بار منفی جذب می‌شود. احتمالاً مکانیسم‌های فیزیکی مانند

سال ۲۰۱۳ بر روی جذب سفالکسین انجام دادند، مطابقت دارد [۲۰].

مطالعات ثابت تعادل و سینتیک جذب: در بررسی ثابت تعادل، انرژی پیوندی مولکول تتراسیکلین روی زئولیت طبیعی مقدار بالاتری را نسبت به زئولیت اصلاح شده دارد. مقادیر بالاتر ضریب چسبندگی و انرژی پیوندی زئولیت طبیعی نشان می‌دهد که زئولیت طبیعی نسبت به زئولیت اصلاح شده تمایل بیشتری به جذب مولکول تتراسیکلین دارد. با این وجود مقدار حداکثر ظرفیت جذب تتراسیکلین بر اساس مدل ایزوترمی لانگمویر برای زئولیت طبیعی مقدار پایین‌تری ($15/267 \text{ mg/g}$) در مقایسه با زئولیت اصلاح شده ($23/31 \text{ mg/g}$) است. این پدیده می‌تواند به دلیل نفوذ تتراسیکلین به منافذ داخلی زئولیت اصلاح شده باشد که با وجود این‌که ضریب چسبندگی و انرژی پیوندی پایین‌تری داشت ولی حداکثر ظرفیت جذب بالاتری نسبت به زئولیت طبیعی نشان داد. با افزایش غلظت تا 300 mg/L ، زئولیت اصلاح شده عمل‌کرد بهتری را نسبت به زئولیت طبیعی داشت. عمل‌کرد بهتر زئولیت اصلاح شده را می‌توان به بالاتر بودن ظرفیت جذب آن و گیر افتادن آلاینده در زنجیره‌های سورفاکتانت نسبت داد. از این رو جهت تصفیه فاضلاب صنایع دارویی که غلظت تتراسیکلین در آن بالاتر بوده (102 mg/L)، استفاده از زئولیت اصلاح شده نتیجه بهتری را در پی خواهد داشت. در ایزوترم لانگمویر $1 < R_L < 0$ است که نشان‌دهنده مطلوب بودن جذب تتراسیکلین بر زئولیت طبیعی و اصلاح شده می‌باشد. جذب تتراسیکلین بر زئولیت طبیعی و اصلاح شده از ایزوترم لانگمویر تبعیت نمود. مطالعه‌ای که Teixidó و همکاران در اسپانیا در سال ۲۰۱۲ در مورد جذب تتراسیکلین بر روی خاک انجام دادند، این نتیجه را تایید می‌نماید [۴].

در مطالعات سینتیکی، مقادیر q_e حاصل از آزمایش و محاسبه شده اختلاف اندکی با هم دارند. زئولیت اصلاح شده دارای ظرفیت جذب بالاتری نسبت به زئولیت طبیعی است. در حالی که سرعت واکنش در زئولیت طبیعی بالاتر است. دلیل این تناقض را می‌توان این‌گونه بیان کرد که در رابطه با زئولیت

لایه‌های سورفاکتانت موجود بر سطح زئولیت می‌باشد. به طور کلی در هر دو جاذب در شرایط قلیایی میزان جذب به شدت کاهش یافته که ممکن است به دلیل رقابت ایجاد شده میان یون هیدروکسیل و آنیون تتراسیکلین برای دسترسی به سایت‌های فعال جاذب باشد. در مطالعه‌ای که توسط مرتضوی و همکاران در ایران در سال ۱۳۸۸ در رابطه با جذب کروم با زئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت انجام شد، این نکته حاصل شد که وقتی pH به بالاتر از ۸ می‌رسد، سورفاکتانت از سطح SMZ واجذب شده و راندمان جذب کاهش می‌یابد [۲۳]. Yuan Gao و همکاران در چین در سال ۲۰۱۲ بیان نمودند، بیش‌ترین جذب تتراسیکلین بر روی اکسید گرافن در شرایط اسیدی ($\text{pH}=3$) اتفاق می‌افتد. این نتایج با مطالعه حاضر مطابقت دارد [۷]. نظام‌زاده و همکارش در ایران در سال ۲۰۱۳ به این نتیجه دست یافتند که جذب داروی سفالکسین بر روی زئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت در شرایط قلیایی بهترین راندمان را داشت. این نتیجه با این مطالعه تناقض دارد که دلیل این تناقض را می‌توان تفاوت ساختار و خصوصیات مولکول سفالکسین با تتراسیکلین دانست [۲۰].

افزایش زمان تماس تاثیر مثبتی در جذب تتراسیکلین بر سطح جاذب دارد. پس از گذشت ۱۸۰ دقیقه بیش‌ترین میزان جذب تتراسیکلین اتفاق افتاد و پس از آن روند جذب به کندی افزایش یافت. Chen و همکارش در ایالات متحده در سال ۲۰۱۰ طی مطالعه‌ای که بر روی جذب تتراسیکلین با استفاده از اکسید آلومینیوم داشتند، بیش‌ترین میزان جذب را در ۱۸۰ دقیقه به دست آوردند که با مطالعه حاضر نیز مطابقت دارد [۲۴].

اثر میزان جاذب: بالاترین راندمان جذب تتراسیکلین در میزان ۱۲ گرم بر لیتر جاذب حاصل شد. با افزایش مقدار جاذب، تعداد سایت‌های فعال جذب افزایش و در نتیجه تعداد برخورد‌های موثر بین جاذب و جذب‌شونده افزایش می‌یابد و متعاقب آن مقدار تتراسیکلین بیش‌تری جذب زئولیت می‌شود. این نتیجه با مطالعه‌ای که نظام‌زاده و همکارش در ایران در

قلیابیت بالای آن (170 mg/L) و حضور عوامل مداخله‌گر مشابه، کاهش راندمان جذب تتراسیکلین در محلول واقعی قابل توجه می‌باشد.

زئولیت طبیعی و زئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت در جذب تتراسیکلین راندمان نسبتاً بالایی داشته و با توجه به در دسترس بودن، سهولت کاربرد و قابلیت احیا شیمیایی و حرارتی، جهت جذب تتراسیکلین از پساب صنایع دارویی پیشنهاد می‌گردد. با این حال تهیه این جاذب مربوط به استان‌های خاصی در کشور بوده که از محدودیت‌های تحقیق به شمار می‌آید.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل پایان‌نامه در مقطع کارشناسی ارشد است که زیر نظر مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان و گروه بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی البرز و با حمایت معاونت تحقیقات و فناوری این دانشگاه‌ها انجام شده است. بدین وسیله از مساعدت‌های آنان که هموارکننده انجام این پژوهش بوده است، سپاس‌گزاری می‌نماید.

منابع

- [1] Botsoglou NA, Fletouris DJ. Drugs residues in foods: pharmacology, food safety, and analysis: marcel dekker, Inc; 2000. Available from: <http://www.dekker.com>.
- [2] Rosario SV, Garcia MDG, Galera MM, Goicoechea HC. Determination of tetracyclines in surface water by partial least squares using multivariate calibration transfer to correct the effect of solid phase preconcentration in photochemically induced fluorescence signals. *Analytica Chimica Acta* 2006; 562: 85-93.
- [3] Guler UA, Sarioglu M. Removal of tetracycline from wastewater using pumice stone: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J Environ Health Sci Eng* 2014; 12: 79.
- [4] Teixidó M, Granados M, Prat MD, Beltrán JL. Sorption of tetracyclines onto natural soils: data analysis and prediction. *Environ Sci Pollut Res* 2012; 19: 3087-3095.
- [5] Nic MJ, J. Kosata, B. tetracyclines. 2006; Available from: <http://goldbook.iupac.org>.
- [6] Li B, Zhang T. Removal mechanisms and kinetics of trace tetracycline by two types of activated sludge treating freshwater sewage and saline sewage. *Environ Sci Pollut Res Int* 2013; 20: 3024-3033.

طبیعی فقط سطح خارجی جاذب به عنوان محل‌های جذب مورد استفاده قرار می‌گیرد و به دلیل فیزیکی بودن جذب، سرعت جذب نیز افزایش می‌یابد. اما در رابطه با زئولیت اصلاح شده، علاوه بر سطح خارجی، قسمت‌های داخلی جاذب نیز در جذب شرکت نموده، لذا ظرفیت جذب تتراسیکلین با زئولیت اصلاح شده افزایش یافت. در زئولیت اصلاح شده زنجیره‌های سورفاکتانت، مولکول آلی تتراسیکلین را در خود گیر می‌اندازد. جذب تتراسیکلین بر زئولیت طبیعی و اصلاح شده از معادله سینتیکی شبه درجه دوم پیروی نمود که با مطالعه Liu و همکاران در چین در سال ۲۰۱۲ که در مورد جذب تتراسیکلین بر روی مونت موریلونیت به انجام رساندند، هم‌خوانی دارد [۲۵].

اثر عوامل مداخله‌گر: الکتروولت‌های موجود در محلول با تأثیر بر روی نیروی جذب الکترواستاتیک بین یون‌های موجود در محلول و جاذب و همچنین با تأثیر بر روی بار سطحی جاذب و مداخله در جذب آلاینده بر راندمان جذب تأثیر خواهند داشت [۲۶]. چون برای ایجاد قلیابیت از کربنات سدیم استفاده شد، احتمالاً به علت رقابت الکترواستاتیکی ایجاد شده میان Na^+ و ترکیب تتراسیکلین، میزان جذب تتراسیکلین کاهش یافته است [۳]. کاهش راندمان جذب تتراسیکلین در حضور عوامل مداخله‌گر را می‌توان به تشکیل کمپلکس‌های گردابی بیرونی نسبت داد. در تشکیل کمپلکس‌های بیرونی هیچ نوع پیوندی بین لیگاندها و آلاینده برقرار نمی‌گردد. جذب آلاینده ممکن است در اثر نیروی‌های الکترواستاتیک بوده و بیش از یک پیوند بین مولکول‌های آب بر روی جاذب و آلاینده ایجاد گردد. در صورت تشکیل کمپلکس‌های بیرونی، افزایش قدرت یونی محلول باعث کاهش کارایی فرآیند جذب خواهد شد [۲۶]. در مطالعه‌ای که Yuan Gao و همکاران در چین در سال ۲۰۱۲ در مورد جذب تتراسیکلین بر روی اکسید گرافن داشتند، این نکته حاصل شد که با افزایش قدرت یونی محلول توسط کلرید سدیم، میزان جذب تتراسیکلین کاهش می‌یابد، که با نتیجه این مطالعه مطابقت دارد [۷]. با توجه به کیفیت پساب واقعی و

- [17] Ismailian A, NazamZade A. Evaluation of contaminant adsorbed anionic sulfate using synthetic zeolite X13 potentiometric method. *J Basic Sci Islamic Azad Univ* 2010; 20. (Persian).
- [18] kasrai P. zeolit. *Journal of Agriculture and Sustainability* 2009 [Online]. Available: <http://drkasraie.blogfa.com>.
- [19] Hejazi M, ghorbani m. *Geology of Iran* 1994 [Online]. Available: www.gsi.ir/.../BookId
- [20] Alireza Nezamzadeh-Ejhih, Tavakoli-Ghinani S. Effect of a nano-sized natural clinoptilolite modified by the hexadecyltrimethyl ammonium surfactant on cephalixin drug delivery. *C R Chimie* 2013; 17: 49-61.
- [21] Clesceri LS, Rice EW, Baird RB, Eaton AD. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 22 ed. Washington DC., USA.: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation; 2012.
- [22] Liu M, Hou La, 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: 678-687.
- [23] Mortazavi B, Rasuli L, Kazemian H. Reduction of hexavalent chromium from Aqueous solution using modified zeolite cationic surfactant. *Iran J Health Environ* 2010; 3. (Persian).
- [24] Chen WR, Huang CH. Adsorption and transformation of tetracycline antibiotics with aluminum oxide. *Chemosphere* 2010; 79: 779-785.
- [25] Liu N, Wang Mx, Liu Mm, Liu F, Weng L, Koopal LK, Tan Wf. Sorption of tetracycline on organo-montmorillonites. *J Hazard Mater* 2012; 225: 28-35.
- [26] Karimaian KA, Amrane A, Kazemian H, Panahid R, Zarrabie M. Retention of phosphorous ions on natural and engineered waste pumice: Characterization, equilibrium, competing ions, regeneration, kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Appl Surface Sci* 2013; 284: 419-431.
- [7] Gao Y, Li Y, Zhang L, Huang H, Hu J, Shah SM, Su X. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. *J Colloid Interface Sci* 2012; 368: 540-546.
- [8] Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices. *J Environ Manage* 2011; 92: 2304-2347.
- [9] Bing L, Zhang T. pH significantly affects removal of trace antibiotics in chlorination of municipal wastewater. *Water Res* 2012; 46: 3703-3713.
- [10] Zhanqiang F, Jinhong C, Xinhong Q, Xiuqi Q, Wen C, Licai Z. Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles. *Desalination* 2011; 60-67.
- [11] Nolwenn P, Juan O, Abdeltif A. Biodegradation and biosorption of tetracycline and tylosin antibiotics in activated sludge system. *Proc Biochem* 2009; 44: 1302-1306.
- [12] Huber MM, Göbel A, Joss A, Hermann N, Löffler D, McArdell CS, et al. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: a pilot study. *Environ Sci Technol* 2005; 39: 4290-4299.
- [13] Koyuncu I, Arikian OA, Wiesner MR, Rice C. Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes. *J Membr Sci* 2008; 309: 94-101.
- [14] Ghaneian MT, Ehrampoush MH, Ghanizadeh G, Momtaz M. Study of eggshell performance as a natural sorbent for the removal of reactive red 198 dye from aqueous solution. *Sunrise Health* 2011; 10: 70-81.
- [15] Braschia I, Blasioli S, Gigli L, Gessaa CE, Albertib A, Martucci A. Removal of sulfonamide antibiotics from water: Evidence of adsorption into an organophilic zeolite Y by its structural modifications. *J Hazard Mater* 2010; 178: 218-225.
- [16] Otker HM, Akmehtmet-Balcioglu I. Adsorption and degradation of enrofloxacin, a veterinary antibiotic on natural zeolite. *J Hazard Mater* 2005; 122: 251-258.

Capacity of natural and modified zeolite with cationic surfactant in removal of antibiotic tetracycline from aqueous solutions

Mohammad Malakootian (Ph.D)¹, Mohammad Nori Sepehr (Ph.D)^{*2}, Shahla Bahraini (M.Sc)³, Mansur Zarrabi (M.Sc)⁴

1 - Environmental Health Engineering Research Center and Dept. of Environmental Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

2 - Dept. of Environmental Health Engineering Faculty of Health, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

3 - Dept. of Environmental Health, School of Public Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

4 - Faculty of Health, Students' Research office, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

(Received: 10 Feb 2015; Accepted: 21 Oct 2015)

Introduction: Tetracyclines are organic compounds, which can enter to the aquatic environment and their sustainability is a key issue for the environment. Therefore, this study aimed to study the use of natural and modified zeolite with cationic surfactants for absorption of tetracycline from aqueous solutions..

Materials and Methods: In this experimental study, the adsorbent was made in vitro and its characteristics were analyzed by using XRF, SEM, XRD, FTIR. Also the influence of pH, amount of adsorbent, tetracycline concentration, time and the influence of confounding factors on adsorption, dummy samples of wastewater were investigated. Our laboratory data were compared with Isotherm models and kinetic equations. Regenerative thermal and chemical adsorbent and tetracycline adsorption of real samples of water were taken. All sampling and testing water and sewage were based on standardized tests.

Results: The highest adsorption of soluble synthetic tetracycline was happened with both adsorbants in 180 min, 12g/L adsorbent, pH=3 and with the tetracycline concentration of 50mg/L. In these conditions, the efficiency of adsorption of synthetic solution by natural and modified zeolite were 78/8% and 77/4%, respectively and in the actual sample were 60% and 65%, respectively. Adding confounders such as hardness, alkalinity, nitrate, chloride and sulfate to the tetracycline solution, decreased the adsorption efficiency. Using HNO₃ and HCl to revive both adsorbents was followed by better result in compare to thermal revival process. Adsorption of tetracycline with both adsorbents followed the pseudo-second-order equation and the Langmuir isotherm. In concentrations greater than 50mg/L of tetracycline, the adsorption by modified zeolite was more efficient.

Conclusion: Natural and modified zeolite showed high efficiency in adsorption of Tetracycline solutions and according to the availability, ease of use and ability to produce chemical and thermal reclamation, it is recommended for removal of Tetracycline from the wastewater of pharmaceutical industry.

Keywords: Adsorption of Tetracycline, Zeolites, Cationic Surfactants, Aqueous Solution

* Corresponding author. Tel: +98 26 34643922
dr.noorisepehr@gmail.com