

Journal of Water and Wastewater, Vol. 33, No. 3, pp: 44-57

# Removal of Tetracycline from Aqueous Solutions Using Modified Pyrolytic Coke Adsorbent Systems

P. Yousefian<sup>1</sup>, H. Aghdasinia<sup>2</sup>, M. S. Hejazi<sup>3</sup>, A. R. Mahammadian Soodmand<sup>1</sup>

1. MSc. Student, Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran
2. Assoc. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran  
(Corresponding Author) aghdasinia@tabrizu.ac.ir
3. Prof., Dept. of Pharmaceutical Biotechnology, Faculty of Pharmacy, Tabriz University of Medical Sciences, Tabriz, Iran

(Received Nov. 27, 2021 Accepted May 2, 2022)

#### To cite this article:

Yousefian, P., Aghdasinia, H., Hejazi, M. S., Mahammadian Soodmand, A. R. 2022. "Removal of tetracycline from aqueous solutions using modified pyrolytic coke adsorbent systems" Journal of Water and Wastewater, 33(3), 44-57. Doi:10.22093/wwj.2022.317114.3202. (In Persian)

## Abstract

Pharmaceuticals are widely used in the treatment of diseases, and among them, antibiotics are the most widely used group of drugs. The presence of these compounds in the environment is a serious threat to global health. Common methods of removing antibiotics are photocatalytic processes, advanced oxidation, ozonation, and the use of sorbents. Adsorption processes are the most suitable option for removing drug compounds from aqueous media due to their high efficiency, simple system design, easy implementation and cost-effectiveness. The aim of this study was to use a new method to achieve a high removal rate of tetracycline antibiotics from aqueous solution, using a modified pyrolytic coke adsorbent and to optimize the adsorption process. The properties and characteristics of the adsorbents were determined by SEM, XRD, FTIR, BET and EDX analyses. At ambient temperature (25 °C) the influence of effective factors such as adsorbent dose, solution pH, contact time and initial contaminant concentration were investigated. Based on the results, it was found that the optimal and maximum adsorption of tetracycline was occurred at pH=5, adsorbent dose of 3 g/L, the initial concentration of 50 mg/L and the contact time of 90 minutes. This rate was equal to 96.32 percent. The results of FTIR analyses showed that the uptake of tetracycline by positive amine-NH groups was done at the adsorbent level. Also, the adsorption process of tetracycline by the modified adsorbent followed the Temkin adsorption isotherm model and the pseudo-second-order adsorption kinetics model.

**Keywords:** Pyrolytic Coke, Tetracycline, Adsorption, Aqueous Solution, Modified Coke.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۳، شماره ۳، صفحه: ۴۴-۵۷

## بررسی حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محلول آبی با استفاده از جاذب کک پیرولیزی اصلاح شده

پریسا یوسفیان<sup>۱</sup>، حسن اقدسی نیا<sup>۲</sup>، محمد سعید حجازی<sup>۳</sup>، احمد رضا محمدیان سودمند<sup>۱</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت،

دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

۲ دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت،

دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

(نویسنده مسئول) aghdasinia@tabrizu.ac.ir

۳- استاد، گروه بیوتکنولوژی دارویی، دانشکده داروسازی،

دانشگاه علوم پزشکی تبریز، تبریز، ایران

(دریافت ۱۴۰۰/۹/۶ پذیرش ۱۴۰۱/۲/۱۲)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

یوسفیان، پ.، اقدسی نیا، ح.، حجازی، م. س.، محمدیان سودمند، ا. ر.، ۱۴۰۱، "بررسی حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محلول آبی با استفاده از

جاذب کک پیرولیزی اصلاح شده" مجله آب و فاضلاب، ۳۳(۳)، ۴۴-۵۷. Doi:10.22093/wwj.2022.317114.3202

### چکیده

ترکیبات دارویی به طور گسترده در درمان بیماری‌ها استفاده می‌شوند و از این میان، آنتی بیوتیک‌ها پرمصرف‌ترین گروه دارویی هستند. حضور این ترکیبات در محیط زیست، خطر جدی برای سلامت جهانی محسوب می‌شود. هدف از این پژوهش، دستیابی به نرخ حذف بالای آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محلول آبی، با استفاده از کک پیرولیزی اصلاح شده توسط اوره به عنوان پسماند جامد کربنی صنایع پتروشیمی و بهینه سازی فرایند جذب بود. خصوصیات و مشخصه‌های جاذب توسط آنالیزهای XRD، SEM، FTIR و BET تعیین شد. در دمای محیط (۲۵ درجه سلسیوس)، تأثیر عوامل مؤثر بر جذب سطحی از جمله مقدار جاذب، pH محلول، زمان تماس و غلظت اولیه آلاینده بررسی شد. بر اساس نتایج حاصل، مشخص شد که میزان بهینه و بیشینه جذب داروی تتراسایکلین در pH برابر با ۵، مقدار جاذب ۳ گرم در لیتر، غلظت اولیه آلاینده ۵۰ میلی گرم در لیتر و زمان تماس ۹۰ دقیقه رخ می‌دهد و این مقدار بهینه برابر ۹۶/۳۲ درصد به دست آمد. بر اساس نتایج آنالیز SEM و BET، مشخص شد مرحله فعال سازی باعث افزایش تخلخل و ایجاد حفره‌های فراوان در سطح جاذب می‌شود. نتایج آنالیز FTIR مشخص کرد که جذب آنتی بیوتیک تتراسایکلین توسط گروه‌های آمینی مثبت کننده NH در سطح جاذب افزایش یافته است. همچنین فرایند جذب تتراسایکلین توسط جاذب اصلاح شده از مدل ایزوترم جذب تمکین و مدل سینتیک جذب شبه مرتبه دوم پیروی کرد.

واژه‌های کلیدی: کک پیرولیزی، تتراسایکلین، جذب سطحی، محلول آبی، کک اصلاح شده



## ۱- مقدمه

در میان مواد دارویی، آنتی‌بیوتیک‌ها به‌طور گسترده و به‌منظور پیشگیری و درمان عفونت‌های میکروبی در بدن انسان‌ها، حیوانات و گیاهان استفاده می‌شوند (Moussavi et al., 2013).

میزان مصرف آنتی‌بیوتیک‌ها روزبه‌روز در حال افزایش است. از این رو، نگرانی اصلی، حضور چنین ترکیبات شیمیایی دارویی در منابع آب است که باعث تولید ژن‌های مقاوم آنتی‌بیوتیکی در میکروارگانیسم‌ها می‌شود (Ding and He, 2010).

معمولاً قسمت‌های باقیمانده این مواد دارویی پس از استفاده، بعد از هضم و سوخت‌وساز در بدن، همراه با متابولیت‌های آنها، توسط ادرار و مدفوع انسان به محیط وارد می‌شوند (Zhang et al., 2010).

طبق نتایج پژوهش‌ها، بین ۳۰ تا ۹۰ درصد آنتی‌بیوتیک‌ها از طریق ادرار و مدفوع به محیط‌زیست دفع می‌شوند (Li et al., 2013). اگرچه حضور آنتی‌بیوتیک‌ها در بسیاری از محیط‌زیست‌ها ثابت شده است، اما اثرات مخرب آنها کمتر مورد توجه قرار گرفته است (Roose-Amsaleg and Laverman, 2016). با این وجود، استفاده بیش از حد آنتی‌بیوتیک‌ها، باعث ایجاد مشکلاتی شده و اثر آنها روی باکتری‌های پاتوژن کاهش یافته است (Finley et al., 2013).

در مورد آنتی‌بیوتیک‌ها، فرایند حذف به‌وسیله فرایندهای متابولیکی به‌طور کامل انجام نمی‌شود و در نتیجه، بخشی از آنتی‌بیوتیک مصرفی به‌صورت ترکیب فعال اصلی تغییر نیافته به‌همراه سایر متابولیت‌ها دفع می‌شود (Hirsch et al., 1999). درصد دفع آنتی‌بیوتیک‌ها از بدن انسان به حالت دست نخورده، به مولکول دارو بستگی داشته و از ۱۰ تا ۶۰ درصد متغیر است (Zuccato et al., 2005). غلظت آنتی‌بیوتیک‌ها، مخصوصاً در آبهای پایین‌دست کارخانه‌ها و صنایع، ممکن است به چند میلی‌گرم در هر کیلوگرم رسوب نیز برسد (Larsson, 2014).

روش‌های رایج تصفیه آب و فاضلاب، به‌طور کافی آنتی‌بیوتیک‌ها را از آب حذف نمی‌کنند. از این رو تکنولوژی‌های جدید و ارزانی برای حذف این ترکیبات مورد نیاز است. روش‌های حذف مواد دارویی از آب، شامل تجزیه زیستی<sup>۱</sup>، فوتوکاتالیز<sup>۲</sup>،

اکسیداسیون پیشرفته<sup>۳</sup>، رسوب شیمیایی، انعقاد، ازن‌زنی، فرایند فنتون، تبادل یونی، الکترولیز، الکترودیالیز، اسمز معکوس<sup>۴</sup> و جذب سطحی هستند که در این میان روش‌های RO، تبادل یونی، AOP، الکترولیز، الکترودیالیز، رسوب شیمیایی و انعقاد از نظر عملیاتی دشوار و گران‌قیمت هستند (Kümmerer, 2009).

روش‌های حذف فیزیکی بهترین راهکار برای حل این مشکل است و روش جذب سطحی به علت مؤثر بودن و سادگی از نظر عملیاتی، نداشتن اثر سمیت و در نهایت به‌علت ارزان بودن، یکی از کارآمدترین این روش‌ها به‌شمار می‌رود. پارامترهای اساسی که فرایند جذب سطحی را تحت تأثیر قرار می‌دهند عبارت‌اند از: (۱) pH محلول (۲) غلظت اولیه آلاینده (۳) زمان تماس جاذب و آلاینده (۴) دما (۵) مقدار جاذب (۶) سرعت هم‌زدن و (۷) قدرت یونی محلول (Rozrokh et al., 2017). در واقع عبارت جذب به فرایندی اطلاق می‌شود که در آن یک ترکیب از یک فاز حرکت می‌کند تا در فاز دیگر، تجمع یابد (Pouloupoulos and Inglezakis, 2006).

در سال‌های اخیر، روش‌ها و پژوهش‌ها در زمینه تبدیل پسماند پالایشگاه‌ها و پتروشیمی‌ها به مواد کاربردی با ارزش افزوده بیشتر، به یکی از چالش‌های مهم صنعت و مراکز تحقیقاتی تبدیل شده است. با مدیریت صحیح و علمی این پسماندها، علاوه بر حفظ محیط‌زیست و منابع طبیعی، می‌توان مواد اولیه بسیاری از صنایع شیمیایی، فولاد و صنایع آب و فاضلاب را تأمین کرد. در این میان کک‌های نفتی و پالایشی مانند کک‌های پیرولیزی<sup>۵</sup> یکی از عمده‌ترین پسماندهای جامد کربنی صنایع پتروشیمی محسوب می‌شوند. کک، جامدی است تیره‌رنگ که حدود ۷۰ تا ۹۰ درصد آن را کربن تشکیل می‌دهد و می‌تواند به‌عنوان ماده اولیه برای تولید کربن فعال<sup>۶</sup> استفاده شود. در دهه‌های گذشته جذب سطحی انواع آلاینده‌ها با استفاده از طیف گوناگونی از جاذب‌ها توسط پژوهشگران متعددی انجام شده است. مواد طبیعی مانند زغال‌سنگ، چوب، سلولز، سبزیجات یا استخوان حیوانی از منابع کربنی هستند که در سال‌های اخیر، به‌دلیل زیست‌تخریب‌پذیری و

<sup>3</sup> Advanced Oxidation Process (AOP)

<sup>4</sup> Reverse Osmosis (RO)

<sup>5</sup> Pyrolytic Cokes

<sup>6</sup> Activated Carbon (AC)

<sup>1</sup> Biodegradation

<sup>2</sup> Photocatalysis



بررسی نشده است. با توجه به جنبه‌های اقتصادی و محیط‌زیستی در این فرایند، کک پیرولیزی اصلاح شده به‌عنوان جاذب معرفی شده و هدف کلی این پژوهش، بررسی فرایند جذب سطحی و عوامل مؤثر بر حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از محلول آبی با استفاده از جاذب کک پیرولیزی اصلاح شده با اوره بود. به دلیل عدم مشخص بودن فرایند جذب سطحی توسط جاذب تهیه شده، این پژوهش در شرایط آزمایشگاهی انجام شد و تتراسایکلین به‌عنوان آلاینده مدل برای این پژوهش انتخاب شد. برای شناسایی ساختار شیمیایی، کریستالی و مورفولوژیکی<sup>۴</sup> کک و همچنین تعیین گروه‌های عاملی ایجاد شده نیز از آنالیزهای SEM<sup>۵</sup>، BET<sup>۶</sup>، EDS-EDX<sup>۷</sup>، XRD<sup>۸</sup> و FTIR<sup>۹</sup> استفاده شد.

## ۲- مواد و روش‌ها

کک خام پیرولیزی استفاده شده در این پژوهش، از شرکت پتروشیمی مروارید تهیه شد. اوره از شرکت SUMCHUN با خلوص ۹۹ درصد و تتراسایکلین هیدروکلراید از شرکت ایران دارو خریداری شد. ابتدا کک پیرولیزی توسط غربال، الک شده و کک پودری با مش‌بندی ۸۵۴ میکرون به دست آمد. هدف از این مرحله، فراهم کردن حداکثر سطح تماس با عوامل فعال‌سازی بود. سپس مقدار ۳ تا ۵ گرم از کک با نسبت وزنی ۱:۳ (Coke:KOH) به صورت فیزیکی با مواد فعال‌ساز به مدت ۱۵ دقیقه داخل هاون مخلوط و خرد شد و به قایق‌هایی از جنس فولاد زنگ نزن برای حرارت‌دهی توسط کوره لوله‌ای استیل منتقل شد. سپس نرخ حرارت‌دهی کوره با برنامه دمایی مشخص تنظیم شده برای همه آزمایش‌های این پژوهش، نرخ افزایش دمایی ۱۰ min<sup>-۱</sup> درجه سلسیوس در نظر گرفته شد. بعد از روشن شدن کوره، گاز نیتروژن به‌عنوان گاز خنثی به محفظه تزریق شد. بعد از فعال‌سازی در مدت زمان و دمای مشخص، قایق‌ها از کوره خارج شد و کک فعال شده توسط هیدروکلریک اسید ۲ مولار و آب مقطر به صورت متوالی

اقتصادی بودن، توجه دانشمندان را برای تولید AC جلب کرده است، ولی بازده پایین فعال‌سازی و نیاز به مرحله پیرولیز از جمله محدودیت‌های اصلی در این حوزه به شمار می‌رود که در منابع علمی، کمتر مورد توجه قرار گرفته است. مزیت استفاده از کک‌های نفتی و پیرولیزی به‌عنوان منبع کربنی، عدم نیاز به مرحله پیرولیز و در نتیجه کاهش هزینه‌های عملیاتی فرایند فعال‌سازی و آلودگی‌های جانبی کمتر است.

ژنگ و همکاران در سال ۲۰۱۵ جذب داروی تتراسایکلین<sup>۱</sup> توسط AC متخلخل از کک نفتی را بررسی کردند. در این پژوهش، کک نفتی با نسبت‌های مختلفی با پتاسیم هیدروکسید<sup>۲</sup> به صورت فیزیکی مخلوط شده و عملیات فعال‌سازی در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس انجام شد. حضور گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مانند کربوکسیل، لاکتونی و فنولی در سطح، در جذب داروی مؤثر گزارش شده و جذب TC به حداکثر مقدار قابل توجه ۱۱۲۱/۵ mg/g رسید (Zhang et al., 2015).

در پژوهشی هوسلیت و همکاران، به بررسی حذف تتراسایکلین از آب با استفاده از بیوجار<sup>۳</sup> تولید شده از ضایعات کشاورزی پرداختند. مطالعات سینتیکی، جذب سریع تتراسایکلین را در طول مراحل اولیه جذب نشان داده و همچنین مدل سینتیکی الوویچ بهترین برازش را با داده‌های تجربی نشان داد. این جاذب را از طریق پیرولیز زباله‌های کشاورزی تولید کردند و سپس برای کاهش نفوذ آنتی‌بیوتیک‌ها به محیط‌زیست از آن استفاده کردند (Hoslett et al., 2021).

هدایتی و همکاران، در پژوهشی جذب ناپیوسته تتراسایکلین در محلول آبی سنتز شده با استفاده از AC تهیه شده از پوسته زردآلو را بررسی کردند. نتایج نشان‌دهنده کاربرد موفقیت‌آمیز AC سنتز شده برای حذف مؤثر TC بود (Marzbali et al., 2016).

با توجه به مطالب بیان شده، آلودگی آب و تغییر کیفیت آن توسط داروها به خصوص آنتی‌بیوتیک‌ها یک مشکل گسترده بوده که می‌تواند منجر به مقاومت بدن انسان در برابر آنتی‌بیوتیک‌ها نیز شود. در منابع علمی، بر خلاف کک‌های نفتی، جذب مواد دارویی با کک‌های پیرولیزی فعال شده،

<sup>1</sup> Tetracycline (TC)

<sup>2</sup> KOH

<sup>3</sup> Biochar

<sup>4</sup> Morphologic

<sup>5</sup> Scanning Electron Microscope (SEM)

<sup>6</sup> Brunauer-Emmett-Teller (BET)

<sup>7</sup> Energy Dispersive X-Ray (EDS-EDX)

<sup>8</sup> X-Ray Diffraction (XRD)

<sup>9</sup> Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)



## ۲-۱- آزمایش‌های جذب

مقدار ۰/۱، ۰/۱۵، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۳۵ و ۰/۴ گرم از جاذب کک اصلاح شده وزن شد و سپس به محلول‌های تتراسایکلین با غلظت اولیه یکسان و حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و pH محلول مادر برابر ۶/۳۲، افزوده و در مدت زمان یکسان، هم زده شدند و همه پارامترها به جز مقدار جاذب در شرایط ثابت نگه داشته شد. مطالعات سینتیکی با استفاده از محلول‌های ۱۰۰ میلی‌لیتری داروی موردنظر با غلظت اولیه معین در pH برابر ۶/۳۲ و دمای ۲۵ درجه سلسیوس با مقدار جاذب بهینه به دست آمده از قسمت قبل، در بازه‌های زمانی ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ دقیقه انجام شد. برای بررسی ایزوترم جذب و ارزیابی ظرفیت جذب، محلول‌هایی از محلول مادر TC در pH برابر ۶/۳۲ و دمای ۲۵ درجه سلسیوس تهیه و بعد از اضافه کردن مقدار جاذب بهینه در مدت زمان بهینه به دست آمده از قسمت قبل هم زده شدند. به منظور بررسی تأثیر pH محلول بر میزان جذب دارو، محلول‌های ۱۰۰ میلی‌لیتری از تتراسایکلین با غلظت اولیه بهینه در دمای ۲۵ درجه سلسیوس تهیه شد. سپس pH محلول‌ها با استفاده از محلول‌های سدیم هیدروکسید و اسید هیدروکلریک بر روی ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲ تنظیم شد. سپس مقدار جاذب بهینه به هر یک از محلول‌ها به صورت جداگانه افزوده شد و در مدت زمان بهینه در آنکوباتر شیکر هم زده شد. در همه آزمایش‌ها محلول‌ها بعد از هم زدن در بازه‌های زمانی مذکور، توسط دستگاه سانتریفیوژ در rpm ۴۰۰۰ به مدت ۱۰ دقیقه فیلتر شده و سپس غلظت نهایی محلول‌ها با کمک دستگاه اسپکتروفتومتر و نمودار کالیبراسیون به دست آمد.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- تعیین ویژگی‌های جاذب‌ها

در شکل ۱ خصوصیات کیفی کک خام و کک فعال شده توسط آنالیز SEM نشان داده شده است. با توجه به شکل a-۱ و b-۱، کک پیرولیزی حاوی ساختار آمورف (بی‌شکل) بوده و تعداد زیادی از حفره‌ها به صورت کیفی قابل مشاهده است. هرچه این حفره‌ها بیشتر باشد، سطح ویژه کک پیرولیزی نیز بیشتر است. نکته مهمی که می‌توان از شکل b-۱ استنباط کرد، اندازه کم قطر ذرات کک است (۱۴ تا ۳۰ nm). هر چه قطر میانگین ذرات کمتر، نفوذ مولکولی عامل شیمیایی فعال‌ساز مانند KOH به داخل ساختار

شست‌وشو داده شد تا pH محلول به ۷ برسد. سپس هریک از نمونه‌ها به مدت ۱ شبانه‌روز در آون خشک و آماده شد. یک گرم AC از کک خام پیرولیزی با نسبت‌های مولی متفاوت از او، به صورت جداگانه مخلوط شد. سپس ۷ میلی‌لیتر آب مقطر برای حل کردن او، در هر نمونه اضافه شد.

بعد از حل شدن او، محلول‌های تهیه شده در آنکوباتر شیکر با سرعت ۱۲۰ rpm به مدت ۸ ساعت در دمای ۲۵ درجه سلسیوس قرار داده شد. سپس نمونه‌ها در آون در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفتند و در نهایت توسط آب مقطر شسته شده و در آون دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شدند. غلظت‌های موردنظر محلول‌های تتراسایکلین با حل کردن نمک تتراسایکلین هیدروکلراید<sup>۱</sup> با درجه خلوص ۹۸/۵ درصد در آب مقطر یون‌زدایی شده، تهیه شد.

برای اندازه‌گیری  $pH_{zpc}$  محلول‌های سدیم کلرید به غلظت ۰/۰۱ مولار در pHهای مختلف از ۳ تا ۱۲ تهیه شد. برای تنظیم pH از سدیم هیدروکسید و اسید هیدروکلریک ۰/۱ مولار به وسیله دستگاه pH متر استفاده شد. ۰/۱ گرم از جاذب‌های کک فعال شده و کک اصلاح شده به هر کدام از محلول‌ها به صورت جداگانه اضافه شد و دهانه ارلن مایرها توسط فویل پوشانده شد.

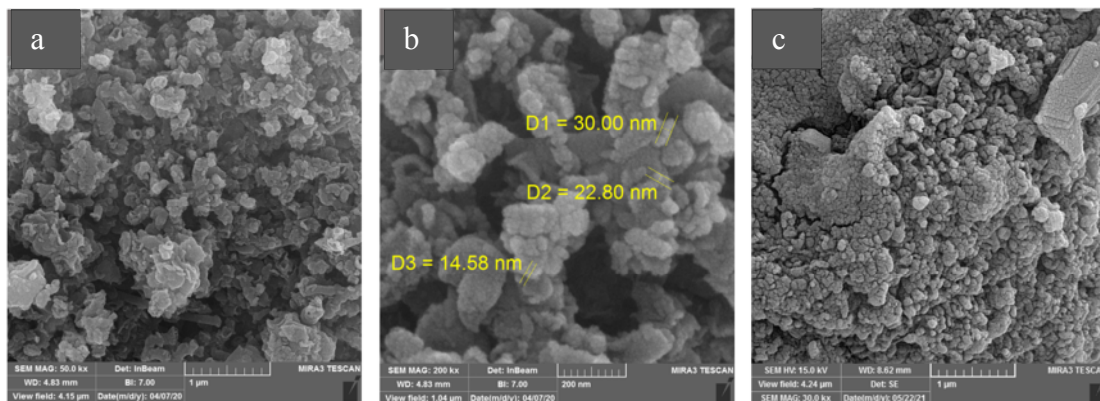
محلول‌ها به مدت ۴۸ ساعت در داخل آنکوباتر شیکر قرار گرفته و با سرعت ۱۲۰ rpm هم زده شدند. برای بررسی ویژگی‌های جاذب از آنالیزهای FTIR، BET و EDS-EDX استفاده شد. از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis<sup>۲</sup> ساخت کشور آلمان، برای اندازه‌گیری غلظت ماده دارویی در محلول آبی استفاده شد که طول موج ماکسیمم TC، ۳۶۴/۵ نانومتر به دست آمد.

برای تنظیم pH محلول هیدروکسید سدیم و محلول اسید هیدروکلریک به کار برده شد و نیز از محلول سدیم کلرید برای اندازه‌گیری  $pH_{zpc}$  استفاده شد. همچنین کک فعال شده برای تنظیم pH، ابتدا با محلول اسید هیدروکلریک ۰/۱ مولار و سپس توسط آب مقطر چندین بار شستشو داده شد و در نهایت در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس در آون به مدت ۲۴ ساعت خشک شد (Wang and Kaskel, 2012).

<sup>۱</sup> C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·HCl

<sup>۲</sup> UV-Vis Spectroscopy





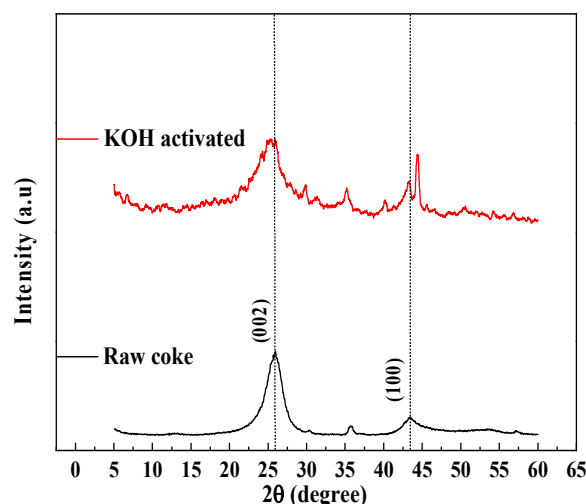
**Fig. 1.** SEM images of a) pyrolytic coke at 1  $\mu\text{m}$ , b) pyrolytic coke at 200 nm and c) activated coke  
شکل ۱- تصاویر آنالیز SEM، (a) کک پیرولیزی خام در مقیاس ۱ میکرومتر، (b) کک خام در مقیاس ۲۰۰ nm و (c) کک پیرولیزی فعال شده

پراش از صفحه (۰۰۲) نشان‌دهنده درجه ساختار کریستالی آروماتیکی است که هر چه پیک این پراش شدیدتر و پهنای پیک باریک‌تر باشد، ساختار بلورینگی منظم‌تر خواهد بود. طیف مربوط به کک فعال شده با KOH نشان می‌دهد، شدت پیک نسبت به کک خام کمتر است. همان‌طور که در قسمت تحلیل آنالیز SEM عنوان شد، KOH به داخل حفره‌ها نفوذ کرده و ساختار بلورین و شبه‌گرافیتی را تخریب کرده است.

برای تعیین و محاسبه  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  محلول‌های ۱۰۰ میلی‌لیتری از سدیم کلرید به غلظت ۰/۰۱ مولار تهیه شدند و pH آنها در مقدار ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲ تنظیم شد. به هر یک از محلول‌ها ۰/۱ گرم از کک فعال شده و کک اصلاح شده به صورت جداگانه اضافه شد. نمونه‌ها داخل انکوباتور شیکر در دمای ثابت ۲۵ درجه سلسیوس و با سرعت ۱۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۴۸ ساعت هم زده شدند و بعد از اتمام آزمایش، pH هر یک از محلول‌ها توسط pH متر اندازه‌گیری شد. شکل ۳ نمودار pH نهایی بر اساس pH اولیه محلول‌ها را نشان می‌دهد. محل برخورد این نمودارها با نیمساز ربع اول (نمودار pH اولیه) برای کک فعال شده در نقطه ۸/۵۲ و برای کک اصلاح شده در نقطه ۷/۹ به دست آمد که این نقاط به عنوان نقطه ایزوالکتریک (بار الکتریکی صفر) هر یک از نمونه‌های جاذب هستند. به این ترتیب در pH های کمتر از ۸/۵۲ و ۷/۹ جاذب کک فعال شده و اصلاح شده، بار سطحی مثبت دارد و یا به عبارتی کاتیونی هستند و تمایل به جذب آنیون‌ها را دارند. در pH های بالاتر از نقطه ایزوالکتریک، بار سطحی منفی دارند، رفتار آنیونی و تمایل به جذب کاتیون‌ها را دارند (Tang et al., 2021).

کربنی راحت‌تر انجام می‌شود و اندازه حفره‌ها بیشتر شده و بازده فعال‌سازی افزایش می‌یابد. تصویر کک فعال شده با KOH در شکل ۱- c دیده می‌شود. همان‌طور که مشخص است، در دمای بالا، KOH ذوب شده و به لایه‌های زیرین کربن نفوذ می‌کند و تکه‌های بزرگ را شکسته و به تکه‌های کوچکتر خرد می‌کند.

طیف XRD برای تعیین ساختار کریستالی و تغییرات احتمالی حین اصلاح و فعال‌سازی در شکل ۲ آمده است. با توجه به طیف کک خام پیک‌های اصلی در ۲۵ و ۴۳ درجه، مشخص است که به ترتیب مربوط به پراش از صفحات کربن آمورف (۰۰۲) و (۱۰۰) هستند (Xiang and Yan, 2020, Sakintuna et al., 2004).



**Fig. 2.** XRD spectra analysis  
شکل ۲- نتایج آنالیز XRD



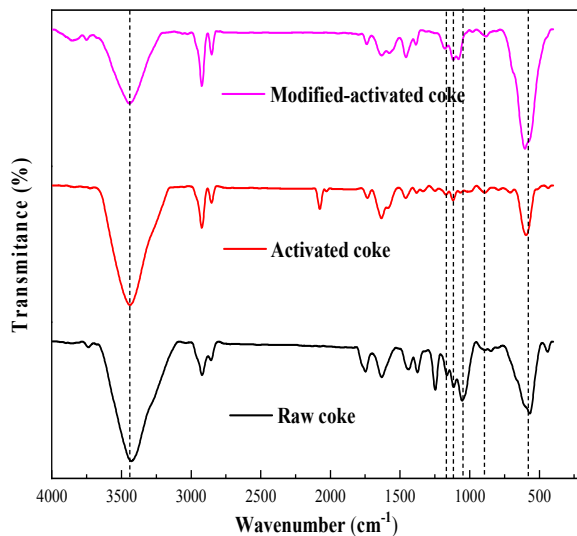


Fig. 4. FTIR spectra of raw coke, activated coke and modified coke

شکل ۴- آنالیز FTIR مربوط به نمونه‌های کک خام، کک فعال شده و کک اصلاح شده

قطر حفره‌ها بیش از ۵۰ درصد کاهش و سطح ویژه و حجم جاذب به میزان قابل توجهی افزایش یافت. همچنین در اثر اصلاح توسط اوره، مساحت سطح ویژه و حجم تخلخل به دلیل پرشدن منافذ با عامل اصلاح‌کننده کاهش یافته است. میانگین قطر منافذ نیز به دلیل پرشدن مزومنفذهای ریزتر، افزایش یافته است. در جدول ۱، نتایج آنالیز BET نشان داده شده است.

شکل‌های ۵ و ۶ نتایج آنالیز EDX نمونه کک فعال شده و اصلاح شده را نشان می‌دهند. این آنالیز نشان می‌دهد که عمده عنصرهای تشکیل‌دهنده کک خام به ترتیب کربن، آهن، کروم و گوگرد هستند. بعد از فعال‌سازی کک خام آنالیز EDX وجود عناصر O و K را نیز نشان می‌دهد که نفوذ فلز پتاسیم به درون ساختار کک را تأیید می‌کند. بعد از اصلاح کک توسط اوره، وجود عنصر N در ساختار نمونه نیز تأیید می‌شود. همچنین میزان عنصر O نیز افزایش یافته که مربوط به فرایند اصلاح توسط اوره است.

### ۲-۳- اثر مقدار جاذب

در شکل ۷، نتایج بررسی اثر میزان جاذب نشان می‌دهد که با افزایش میزان جاذب، غلظت تعادلی باقیمانده در محلول کاهش یافته و درصد حذف افزایش می‌یابد که این موضوع به دلیل افزایش سطح جاذب و سایت‌های جذب و دسترسی بیشتر مقدار ثابت

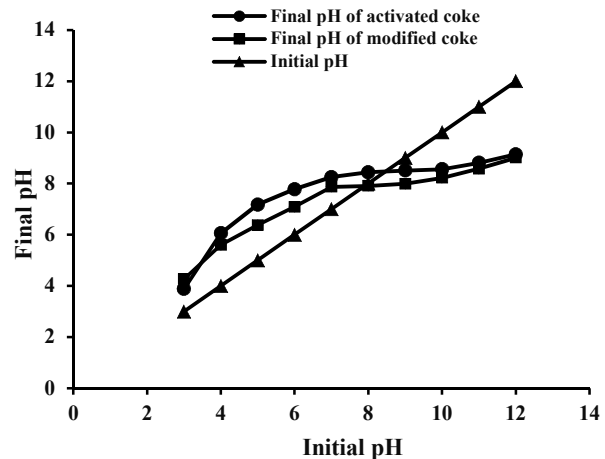


Fig. 3. Final pH versus initial pH (at 25 °C, 48 hours)

شکل ۳- نمودار pH نهایی برحسب pH اولیه (دمای ۲۵ °C، به مدت ۴۸ ساعت)

آنالیزهای FTIR برای تعیین و مشاهده گروه‌های عاملی نیتروژن دار و هیدروکسیل انجام شده است. شکل ۴، طیف‌های FTIR مربوط به کک خام، کک فعال شده و کک اصلاح شده قبل از جذب را نشان می‌دهد. برجسته‌ترین پیک که در طیف هر سه نمونه مشاهده می‌شود، پیک OH است که به دو صورت OH کششی در حدود  $3440 \text{ cm}^{-1}$  و OH خمشی خارج صفحه‌ای در حدود  $600 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود.

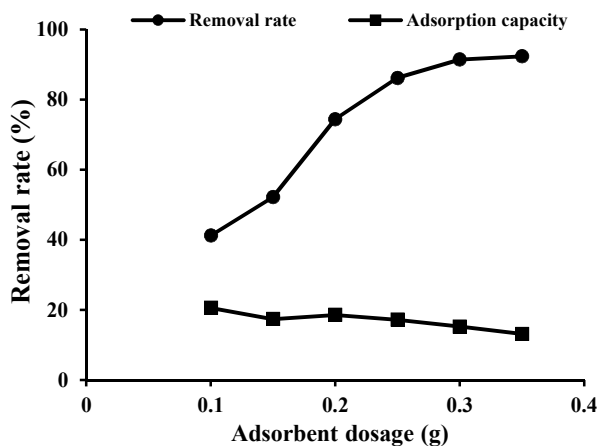
در نمونه کک فعال شده با KOH، پیک OH کششی شدت بیشتری دارد، اما در نمونه اصلاح شده توسط اوره، شدت این پیک کمتر شده و در عوض، شدت پیک OH خمشی خارج صفحه‌ای بیشتر شده است. این موضوع نشان‌دهنده القاشدن بار بر روی گونه‌های OH توسط  $\text{NH}_2^+$  است. فرکانس‌های ارتعاشی پیوند OH و NH در حدود  $3440 \text{ cm}^{-1}$  و  $3428 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند (Nandiyanto et al., 2019).

پیک‌های کوچک مشاهده شده در  $880 \text{ cm}^{-1}$  تا  $900 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به CH بود. همچنین پیک‌های مشاهده شده در  $1079$ ،  $1117$  و  $1178 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند کششی C-O-C بود که مورد اول و دوم نامتقارن و مورد سوم متقارن بود. این پیک‌ها در نمونه اصلاح شده با اوره تقویت شده‌اند که نشان‌دهنده پیوند بیشتر کربن با اکسیژن در اثر اصلاح است.

طبق نتایج حاصل از آنالیز BET، حجم کل منافذ نمونه جاذب کک خام بعد از فعال‌سازی توسط KOH افزایش یافت. میانگین

جدول ۱- مشخصات ذرات جاذب کک خام، فعال شده و اصلاح شده به دست آمده از آنالیز BET  
**Table 1.** BET analyses results for raw coke, activated coke and modified coke

Raw coke	Activated coke	Modified coke	Specifications
6.9165	73.358	37.254	Specific Area (m <sup>2</sup> /g)
0.023613	0.1148	0.099092	Total pore volume (cm <sup>3</sup> /g)
13.656	6.2615	10.64	Mean pore diameter (nm)
1.5891	16.854	8.5593	Volume of mesopores (cm <sup>3</sup> /g)



**Fig. 7.** Removal rate and adsorption capacity versus adsorbent dosage (at 25 °C, pH=6.32, initial concentration of 50 mg/L, 120 minutes)

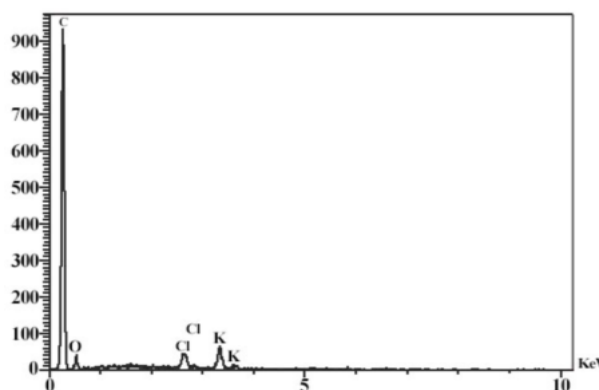
شکل ۷- نمودار درصد حذف و ظرفیت جذب بر حسب مقدار جاذب (دمای °C ۲۵، pH برابر ۳/۲، غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، به مدت ۱۲۰ دقیقه)

### ۳-۳- اثر زمان تماس

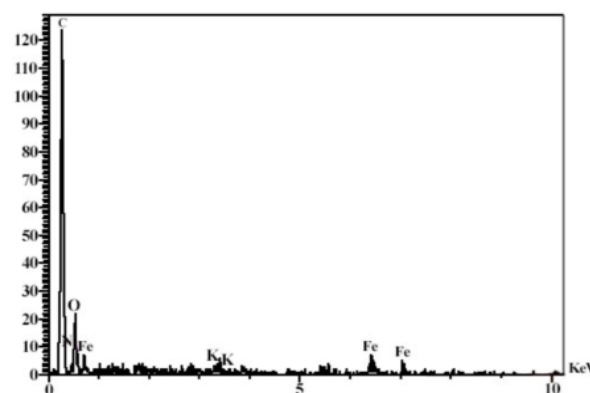
بررسی اثر زمان تماس بر فرایند جذب سطحی تتراسایکلین در شکل ۸ نشان می‌دهد که ۹۰ دقیقه به‌عنوان زمان بهینه بوده و در باقی آزمایش‌ها به‌عنوان زمان بهینه در نظر گرفته شد.

### ۳-۴- اثر غلظت اولیه

با بررسی اثر غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک بر فرایند جذب سطحی تتراسایکلین در شکل ۹ می‌توان نتیجه گرفت که بیشترین میزان حذف دارو برابر ۹۳/۵ درصد بوده که در غلظت ۳۰ میلی‌گرم در لیتر حاصل شد. در غلظت ۱۰ ppm به دلیل غلظت کم دارو و نیروی محرکه پایین مولکول‌های دارو، میزان جذب کم بود. در غلظت ۲۰ ppm اندکی نیروی محرکه افزایش یافته و میزان جذب



**Fig. 5.** EDX analysis results of activated coke  
 شکل ۵- نتایج حاصل از آنالیز EDX نمونه کک فعال شده



**Fig. 6.** EDX analysis results of modified coke  
 شکل ۶- نتایج حاصل از آنالیز EDX نمونه کک اصلاح شده

مولکول‌های آنتی‌بیوتیک به نقاط جذب‌کننده در سطح جاذب است. نقطه بیشینه نمودار درصد حذف بر حسب مقدار جاذب، در مقدار ۰/۳۵ گرم از جاذب به دست آمد که به دلیل تفاوت اندک درصد حذف با مقدار ۰/۳ گرم، این میزان به‌عنوان مقدار بهینه جاذب برای انجام سایر فرایندهای جذب سطحی انتخاب شد.





### ۳-۵- اثر pH

در شکل ۱۰، با تغییر pH از ۲ به ۵ میزان بازده حذف روند افزایشی داشت و با توجه به اینکه  $pH_{zpc}$  سطح جاذب برابر ۷/۹ بود، سطح جاذب در pH های کمتر از آن بار مثبت داشت و نیز محلول تتراسایکلین در بازه ۳/۳۰ تا ۷/۷ به صورت آمفوتری بود (Gao et al., 2012).

بیشترین میزان جذب در pH برابر ۵ رخ داد و این نقطه به عنوان pH بهینه انتخاب شد. با افزایش pH از ۵ تا حدود ۸، میزان بازده حذف روند کاهشی داشت و دلیل این امر، منفی تر شدن تدریجی بار سطحی جاذب بود و از طرفی تتراسایکلین در بازه ۷/۶۸ تا ۹/۶۹ با از دست دادن پروتون به صورت  $TCH^-$  و آنیونی ظاهر شد که متقابلاً باعث ایجاد دافعه الکترواستاتیکی بین سطح جاذب و مولکول دارو شد. در نتیجه میزان جذب دارو بر روی جاذب کاهش یافت. در ادامه با افزایش pH از نقطه ۸ تا ۱۲ میزان حذف کمی افزایش و دوباره روند کاهشی به دنبال داشت که این نیز مربوط به افزایش بار سطحی منفی بر روی جاذب و مولکول های دارو ( $TC^{2-}$ ) بود.

### ۳-۶- سینتیک جذب

برای تعیین ثابت سرعت جذب سطحی و مشخص کردن مدل سینتیکی برای جذب ماده دارویی تتراسایکلین توسط کک اصلاح

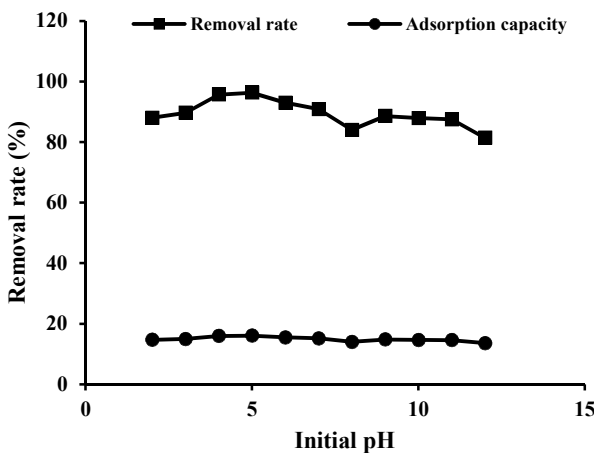


Fig. 10. Removal rate and adsorption capacity versus initial pH (at 25 °C, initial concentration of 50 mg/L, 90 minutes)

شکل ۱۰- نمودار درصد حذف و ظرفیت جذب بر حسب pH اولیه (دمای ۲۵ °C، غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، به مدت ۹۰ دقیقه)

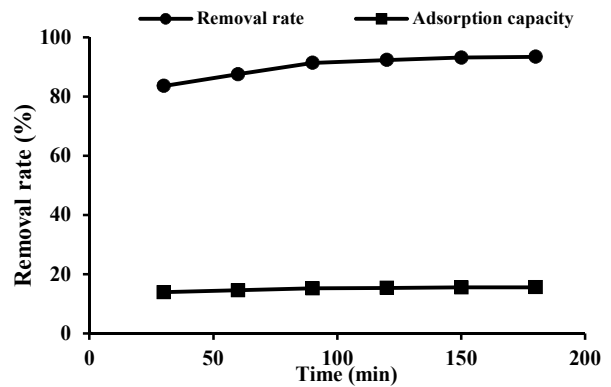


Fig. 8. Removal rate and adsorption capacity versus time (at 25 °C, pH=6.32, initial concentration of 50 mg/L)

شکل ۸- نمودار درصد حذف و ظرفیت جذب بر حسب زمان تماس (دمای ۲۵ °C، pH برابر ۶/۳۲، غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر)

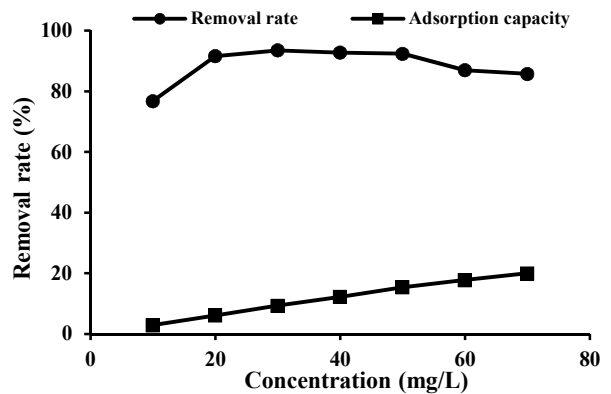


Fig. 9. Removal rate and adsorption capacity versus initial concentration of TC (at 25 °C, pH=6.32, for 90 minutes)

شکل ۹- نمودار درصد حذف و ظرفیت جذب بر حسب غلظت اولیه تتراسایکلین (دمای ۲۵ °C، pH برابر ۶/۳۲، به مدت ۹۰ دقیقه)

افزایش یافت. در غلظت ۳۰ ppm میزان جذب به بیشینه مقدار خود رسید. با افزایش غلظت از ۳۰ به ۷۰ میلی‌گرم در لیتر، به‌طور کلی میزان جذب دارو به دلیل اشباع شدن سایت‌های جاذب بر روی جاذب کاهش یافت و از طرفی به دلیل افزایش نیروی محرکه مولکول‌های تتراسایکلین برای اندرکنش با سایت‌های فعال، میزان ظرفیت جذب افزایش یافت. از آنجایی که افزایش ظرفیت جذب در آزمایش‌های سینتیک و ایزوترم‌ها مدنظر بود و هدف رسیدن به بیش از ۹۰ درصد بود، غلظت بهینه ۵۰ میلی‌گرم در لیتر برای دیگر آزمایش‌ها در نظر گرفته شد.



جدول ۲- نتایج مطالعات سینتیکی جذب تتراسایکلین بر روی کک اصلاح شده

Table 2. Parameters of kinetic models for the adsorption of TC on modified coke

Intra particle diffusion		Pseudo-second order			Pseudo-first order			Concentration (mg/L)
R <sup>2</sup>	K <sub>i</sub>	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub>	K <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub>	K <sub>1</sub>	
0.9196	0.2118	0.9999	16.026	0.0126	0.9757	3.26	0.0229	50

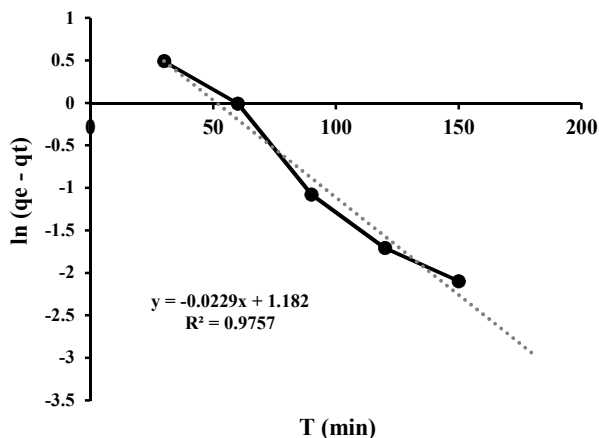


Fig. 11. Linear diagram of pseudo-first order kinetic model of TC

شکل ۱۱- نمودار خطی شده مدل سینتیکی شبه درجه اول تتراسایکلین

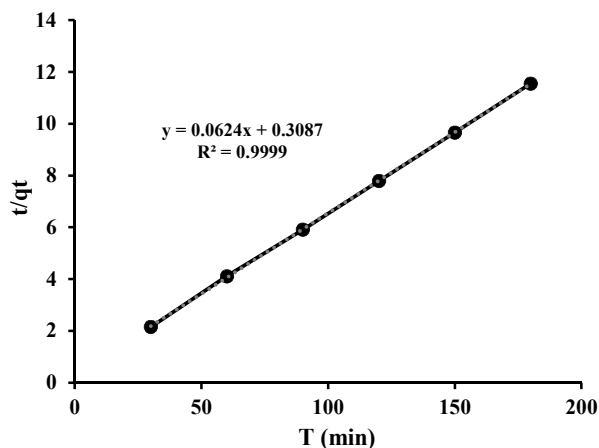


Fig. 12. Linear diagram of pseudo-second order kinetic model of TC

شکل ۱۲- نمودار خطی شده مدل سینتیکی شبه درجه دوم تتراسایکلین

## ۳-۷- ایزوترم جذب

ثابت ایزوترم لانگمیر، فروندلیچ و تمکین به ترتیب توسط معادله‌های ۴، ۵ و ۶ محاسبه شدند

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (4)$$

شده، سه مدل سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره‌ای بر اساس داده‌های موجود رسم و مقایسه شدند. ثابت مدل‌های سینتیکی با تطابق داده‌های آزمایشگاهی با معادله‌های ۱ تا ۳ به دست آمده‌اند

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

$$q_t = K_{id} \sqrt{t} + C \quad (3)$$

که در آنها

q<sub>t</sub> ظرفیت جذب به ازای هر گرم جاذب در زمان t (mg/g)، q<sub>e</sub> ظرفیت جذب به ازای هر گرم جاذب در زمان تعادل (mg/g)، K<sub>1</sub> ثابت سرعت جذب مدل سینتیکی شبه درجه اول (1/min)، K<sub>2</sub> میزان ثابت ظاهری سرعت (g/mg.min) و K<sub>id</sub> ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای (mg/g.min<sup>0.5</sup>) است.

شکل‌های ۱۱ تا ۱۳ به ترتیب، نمودارهای حالت خطی مدل سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و مدل نفوذ درون ذره‌ای تتراسایکلین بر جاذب کک اصلاح شده را نشان می‌دهند. در معادله مدل سینتیکی شبه درجه اول و مدل نفوذ درون ذره‌ای با استفاده از شیب و در معادله مدل سینتیکی شبه درجه دوم با استفاده از عرض از مبدأ خطوط حاصل می‌توان ثابت‌های سینتیکی را به دست آورد.

جدول ۲ نتایج حاصل از بررسی هر سه مدل سینتیکی جذب تتراسایکلین را نشان می‌دهد. با مقایسه مقدار R<sup>2</sup> مشخص شد که فرایند جذب سطحی آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین توسط کک اصلاح شده از مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می‌کند. این مدل نشان می‌دهد، فرایند جذب سطحی با جذب سطحی شیمیایی همراه است که دلیل آن اصلاح سطح با اوره، ارزیابی شده است.



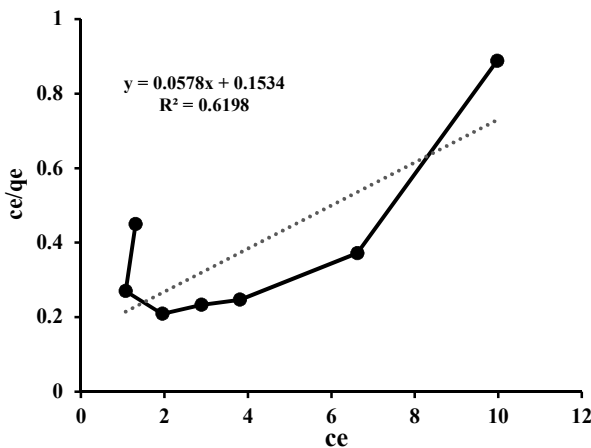


Fig. 14. Langmuir isotherm diagram of TC  
شکل ۱۴- نمودار ایزوترم لانگمیر تتراسایکلین

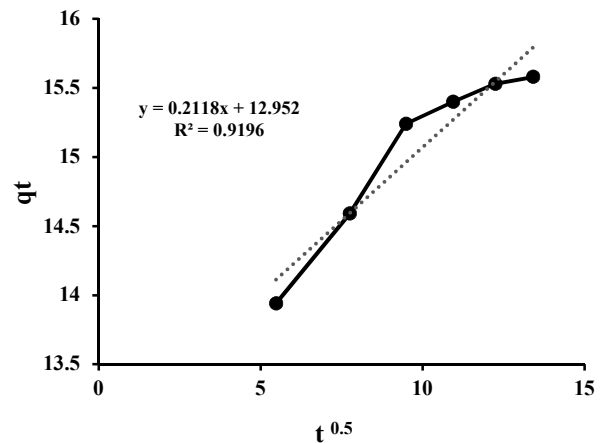


Fig. 13. Linear diagram of intra particle diffusion kinetic model of TC  
شکل ۱۳- نمودار خطی شده مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای تتراسایکلین

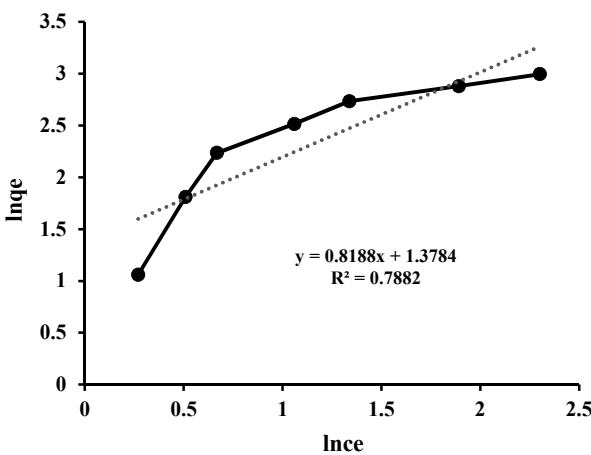


Fig. 15. Freundlich isotherm diagram of TC  
شکل ۱۵- نمودار ایزوترم فروندلیچ تتراسایکلین

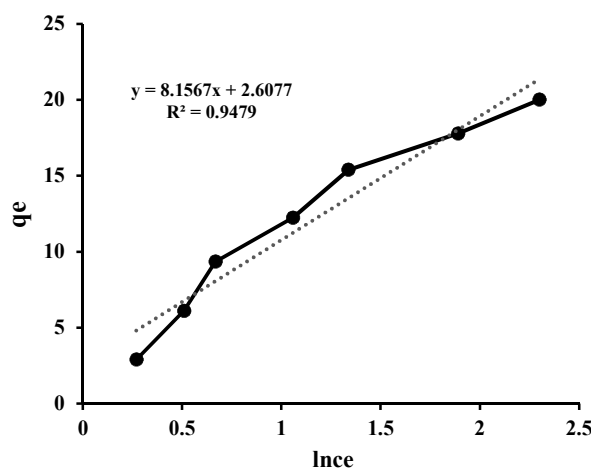


Fig. 16. Temkin isotherm diagram of TC  
شکل ۱۶- نمودار ایزوترم تمکین تتراسایکلین

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + \frac{1}{n} \text{Ln}C_e \quad (5)$$

$$q_e = B_T \text{Ln}(K_T) + B_T \text{Ln}(C_e) \quad (6)$$

که در آنها

$q_{\max}$  حداکثر ظرفیت جذب و  $C_e$  غلظت تعادلی تتراسایکلین در محلول،  $K_F$  و  $n$  ثابت‌های معادله فروندلیچ،  $B_T$  ثابت ایزوترم  $T$ ،  $(J/mol)$ ،  $R$ ، ثابت جهانی گازها  $(8.314 J/mol.K)$  و  $K_T$  ثابت پیوند مرتبط با ماکسیم انرژی پیوند  $(L/mol)$  است.

شکل‌های ۱۴ تا ۱۶، نمودارهای نتایج حاصل از بررسی ایزوترم‌های جذب سطحی تتراسایکلین را نشان می‌دهند.

جدول ۳ نیز نتایج حاصل از بررسی ایزوترم‌های جذب سطحی تتراسایکلین را نشان می‌دهد. با بررسی  $R^2$  به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که ایزوترم جذب سطحی تتراسایکلین از ایزوترم تمکین پیروی می‌کند. حاکم بودن این ایزوترم، مکانیزم شیمیایی جذب سطحی را تبیین می‌کند. درصد حذف تتراسایکلین با نمونه کک خام ۸/۵۷ و بعد از فعال‌سازی و اصلاح جاذب به ترتیب، به ۸۶/۸۸ و ۹۶/۳۲ درصد رسیده است. این افزایش جذب به افزایش تخلخل و ایجاد گروه‌های عاملی مثبت‌کننده بعد از فعال‌سازی و اصلاح جاذب مرتبط است. در جدول ۴، جذب



جدول ۳- نتایج حاصل از بررسی ایزوترم‌های جذب سطحی تتراسایکلین بر روی کک اصلاح شده

**Table 3.** Langmuir, Freundlich, and Temkin adsorption isotherms fitting parameters of TC on modified coke

Constants of isotherms			Isotherm
$R^2 = 0.6198$	$K_L = 0.3768$ $R_L = 0.05$	$q_m = 17.3010$	Langmuir
$R^2 = 0.7882$	$K_f = 3.9685$	$n = 1.2213$	Freundlich
$R^2 = 0.9479$	$K_T = 1.3767$	$B_T = 8.1567$	Temkin

جدول ۴- مقایسه جذب سطحی تتراسایکلین توسط جاذب‌های مختلف ارائه شده در منابع

**Table 4.** Tetracycline adsorption comparison with the reported adsorbents in the literature

Adsorbent	Result illustrations	Reference
Bio-char obtained by agricultural wastes	Adsorption capacity for TC with initial concentration of 20 mg/L and 100 mg/L was obtained 2/98 mg/g and 8/23 mg/g, respectively. Freundlich isotherm and Elovich kinetic model best fitted the experimental data	(Hoslett et al., 2021)
Nanocomposite based on polyanion-modified laterite material	The maximum TC uptake at the optimum conditions was 88%- Langmuir isotherm and pseudo second-order kinetic model fitted the data TC from wastewater was 94% and the adsorption efficiency was dropped to 66% after 5 cycle regeneration	(Vu et al., 2020)
Modified zeolite	The maximum TC adsorption was obtained at pH=6 Maximum adsorption capacity was calculated to be 200 mg/g Langmuir isotherm was used to fit the data	(Jannat Abadi et al., 2019)
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -AC produced from apricot nut shells	Maximum adsorption capacity of the derived AC was calculated to be 33.308 mg/g and pseudo second-order kinetic model was used to model the data TC adsorption was controlled by both intraparticle diffusion and film diffusion models	(Marzbali et al., 2016)
Modified AC by pyrolytic coke via urea	TC removal via activated and modified pyrolytic coke at the optimum conditions was obtained 86.88% and 96.32%, respectively. The experimental data fitted with Langmuir isotherm and pseudo second-order kinetic model for modified pyrolytic coke	The present study



افزایش و بعد از اصلاح کاهش یافت، اما علی‌رغم این کاهش تخلخل، به دلیل گروه‌های عاملی مثبت‌کننده ایجاد شده بر روی جاذب توسط اوره، میزان جذب و انتخاب‌پذیری جاذب برای حذف آلاینده دارویی افزایش یافت.

داده‌های تجربی فرایند جذب سطحی تتراسایکلین توسط کک اصلاح شده، بهترین برآزش را با مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم و ایزوترم جذب تمکین نشان داد که حاکی از وجود مکانیزم جذب سطحی شیمیایی بین جاذب اصلاح شده و آلاینده بود. درصد حذف آلاینده توسط سه نمونه جاذب کک خام، فعال شده و اصلاح شده در شرایط بهینه ترتیب برابر ۸/۵۷، ۸۶/۸۸ و ۹۶/۳۲ درصد به دست آمد که نشان‌دهنده قابلیت جذب بالای کک فعال شده و اصلاح شده برای جذب آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین بود.

#### ۵- قدردانی

نویسندگان، قدردانی خود را از دانشگاه تبریز که تأمین هزینه‌ها و تجهیزات این پروژه را بر عهده داشته و همچنین شرکت پتروشیمی مروارید که در تهیه کک پیرولیزی مساعدت کردند، اعلام می‌دارند.

سطحی تتراسایکلین توسط جاذب‌های مختلف ارائه شده در منابع به صورت مختصر شرح داده شده و نتایج این پژوهش با منابع مقایسه شده است. با توجه به نتایج پژوهش‌های دیگر، درصد حذف بالای تتراسایکلین توسط کک فعال شده اصلاح شده، پتانسیل به‌کارگیری این جاذب در مقیاس صنعتی را نشان می‌دهد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

این پژوهش برای بررسی حذف آلاینده دارویی تتراسایکلین از محلول آبی با استفاده از جاذب کک پیرولیزی اصلاح شده با اوره انجام شد. بر اساس نتایج آنالیز SEM مشخص شد فعال‌سازی، باعث تخریب ساختار کربنی و ایجاد حفره‌ها و شیارها در سطح می‌شود. آنالیز FTIR گروه عاملی آمین (NH) را در ساختار جاذب نشان داد که بیانگر ایجاد گروه عاملی مثبت‌کننده توسط اوره بود. همچنین بعد از فعال‌سازی و اصلاح مقدار K و N در جاذب‌ها افزایش یافت که نشانگر افزایش تخلخل از طریق نفوذ K در ساختار شبکه کربنی و عامل‌دار شدن سطح جاذب توسط ترکیبات نیتروژن‌دار بود. در مجموع، تخلخل کک خام بعد از فعال‌سازی

#### References

- Ding, C. & He, J. 2010. Effect of antibiotics in the environment on microbial populations. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 87, 925-941.
- Finley, R. L., Collignon, P., Larsson, D. J., Mcewen, S. A., Li, X. Z., Gaze, W. H., et al. 2013. The scourge of antibiotic resistance: the important role of the environment. *Clinical Infectious Diseases*, 57, 704-710.
- Gao, Y., Li, Y., Zhang, L., Huang, H., Hu, J., Shah, S. M. et al. 2012. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 368, 540-546.
- Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K. & Kratz, K. L. 1999. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of the Total Environment*, 225, 109-118.
- Hoslett, J., Ghazal, H., Katsou, E. & Jouhara, H. 2021. The removal of tetracycline from water using biochar produced from agricultural discarded material. *Science of the Total Environment*, 751, 141755.
- Jannat Abadi, M., Nouri, S., Zhiani, R., Heydarzadeh, H. & Motavalizadehkakhky, A. 2019. Removal of tetracycline from aqueous solution using Fe-doped zeolite. *International Journal of Industrial Chemistry*, 10, 291-300.
- Kümmerer, K. 2009. Antibiotics in the aquatic environment—a review—part I. *Chemosphere*, 75, 417-434.
- Larsson, D. J. 2014. Pollution from drug manufacturing: review and perspectives. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 369, 20130571.
- Li, W., Shi, Y., Gao, L., Liu, J. & Cai, Y. 2013. Occurrence, distribution and potential affecting factors of antibiotics in sewage sludge of wastewater treatment plants in china. *Science of the Total Environment*, 445, 306-313.



- Marzbali, M. H., Esmaili, M., Abolghasemi, H. & Marzbali, M. H. 2016. Tetracycline adsorption by  $H_3PO_4$ -activated carbon produced from apricot nut shells: a batch study. *Process Safety and Environmental Protection*, 102, 700-709.
- Moussavi, G., Alahabadi, A., Yaghmaeian, K. & Eskandari, M. 2013. Preparation, characterization and adsorption potential of the  $nh_4cl$ -induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. *Chemical Engineering Journal*, 217, 119-128.
- Nandiyanto, A. B. D., Oktiani, R. & Ragadhita, R. 2019. How to read and interpret fir spectroscopy of organic material. *Indonesian Journal of Science and Technology*, 4, 97-118.
- Poulopoulos, S. & Inglezakis, V. 2006. *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications*, Elsevier, Netherlands.
- Roose-Amsaleg, C. & Laverman, A. M. 2016. Do antibiotics have environmental side-effects? impact of synthetic antibiotics on biogeochemical processes. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 4000-4012.
- Rozrokh, J., Asghari Moghaddam, A. & Nadiri, A. A. 2017. Investigation of hydrogeochemical characteristics and qualitative classification of harzandat plain groundwater resources for various purposes, using hydrochemical methods. *Journal of Environmental Science and Technology*, 19, 77-92. (In Persian)
- Sakintuna, B., Yürüm, Y. & Çetinkaya, S. 2004. Evolution of carbon microstructures during the pyrolysis of Turkish Elbistan lignite in the temperature range 700 – 1000 C. *Energy and Fuels*, 18, 883-888.
- Tang, X., Ran, G., Li, J., Zhang, Z. & Xiang, C. 2021. Extremely efficient and rapidly adsorb methylene blue using porous adsorbent prepared from waste paper: kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 402, 123579.
- Vu, T. H., Ngo, T. M. V., Duong, T. T. A., Nguyen, T. H. L., Mai, X. T., Pham, T. H. N., et al. 2020. Removal of tetracycline from aqueous solution using nanocomposite based on polyanion-modified laterite material. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. 2020, 6623511.
- Wang, J. & Kaskel, S. 2012. Koh activation of carbon-based materials for energy storage. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 23710-23725.
- Xiang, J. & Yan, Z. 2020. Experimental study on tribological characteristics in coke powder lubrication. *Advances in Mechanical Engineering*, 12, 1687814020940454.
- Zhang, D., Yin, J., Zhao, J., Zhu, H. & Wang, C. 2015. Adsorption and removal of tetracycline from water by petroleum coke-derived highly porous activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 1504-1512.
- Zhang, J., Fu, D., Xu, Y. & Liu, C. 2010. Optimization of parameters on photocatalytic degradation of chloramphenicol using  $TiO_2$  as photocatalyst by response surface methodology. *Journal of Environmental Sciences*, 22, 1281-1289.
- Zuccato, E., Castiglioni, S. & Fanelli, R. 2005. Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*, 122, 205-209.



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

