

Journal of Water and Wastewater, Vol. 32, No. 4, pp: 79-92

Investigation of Zeolite 4A Modified by CU for Tetracycline Removal from Aqueous Environment

S. M. M. Nouri¹, Z. Fazelipour², N. Mehri³, H. Heydarzadeh Darzi⁴

1. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Petroleum and Petrochemical Engineering, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran (Corresponding Author) m.nouri@hsu.ac.ir
2. MSc. Student, Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Petroleum and Petrochemical Engineering, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran
3. BSc. Student, Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Petroleum and Petrochemical Engineering, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran
4. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Petroleum and Petrochemical Engineering, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran

(Received Dec. 16, 2020 Accepted April 14, 2021)

To cite this article:

Nouri, S. M. M., Fazelipour, Z., Mehri, N., Heydarzadeh Darzi, H. 2021. "Investigation of zeolite 4A modified by CU for tetracycline removal from aqueous environment". Journal of Water and Wastewater, 32(4), 79-92. Doi: 10.22093/wwj.2021.262207.3093. (In Persian)

Abstract

Antibiotics are common drug contaminants due to their high levels in the effluents of pharmaceutical companies and hospitals. Tetracyclines, as a relatively inexpensive bactericidal inhibitor, are one of the most widely used antibiotics for humans and animal food and pharmaceutical supplements, which have led to their widespread release into the environment. In this paper, zeolite 4A, due to its high specific surface area and ion exchangeability has been modified to increase the adsorption capacity of tetracycline using copper ion. Impregnation method as one of the simple and reproducible methods has been used to add copper with different ratios to the zeolite structure. The adsorbent characterizations were investigated using FESEM, FTIR, XRD and BET analyses. Adsorption experiments were performed by investigating the effect of copper to zeolite mass ratio, adsorbent weight, and different pH over time. Adsorption isotherms and kinetics have been investigated to investigate the adsorption capacity and transfer mechanism of tetracycline from liquid bulk to the adsorbent surface and intraparticle diffusion. The specific surface area of the adsorbent increased from 36 m²/g to 635

m²/g during the modification process. The maximum adsorption is achieved at pH 6.8 and the weight ratio of copper nitrate to zeolite is 0.4, which according to Langmuir's theory increases from 41 to about 416 mg/g and for higher copper to zeolite ratio the adsorption capacity decreases. The Freundlich isotherm showed better agreement with the equilibrium data and the second order kinetic model predicted the reaction rate data more accurately. FTIR analysis showed that the electrostatic bond between the carbonyl and phenol groups of tetracycline with copper is one of the main mechanisms of tetracycline adsorption on the modified zeolite. The results showed that copper has significantly increased the adsorption capacity of zeolite by changing the internal structure and reducing the radius of cavities and increasing the specific surface area.

Keywords: Tetracycline, Zeolite, Surface Modification, Adsorption, Water Treatment.

مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۲، شماره ۴، صفحه: ۷۹-۹۲

بررسی کارایی زئولیت 4A اصلاح شده با مس در حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محیط آبی

سید محمد مهدی نوری^۱، زهرا فضائلی پور^۲، ناهید مهری^۳، حمید حیدرزاده درزی^۴

۱- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی نفت و پتروشیمی،

دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

(نویسنده مسئول) m.nouri@hsu.ac.ir

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی نفت و پتروشیمی،

دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

۳- دانشجوی کارشناسی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی نفت و پتروشیمی،

دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

۴- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی نفت و پتروشیمی،

دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

(دریافت ۹۹/۹/۲۶ پذیرش ۱۴۰۰/۱/۲۵)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرماید:

نوری، س. م. م.، فضائلی پور، ز. مهری، ن. حیدرزاده درزی، ح. ۱۴۰۰، "بررسی کارایی زئولیت 4A اصلاح شده با مس در حذف آنتی بیوتیک

تتراسایکلین از محیط آبی" مجله آب و فاضلاب، ۳۲(۴)، ۷۹-۹۲. Doi: 10.22093/wwj.2021.262207.3093

چکیده

آنتی بیوتیک‌ها با توجه به میزان بالای آنها در پساب‌های شرکت‌های دارویی و بیمارستان‌ها از آلاینده‌های مهم دارویی به‌شمار می‌روند. تتراسایکلین‌ها به‌عنوان یک مهارگر باکتریایی نسبتاً ارزان‌قیمت یکی از پرکاربردترین آنتی بیوتیک‌های مورد استفاده برای انسان و مکمل غذایی و دارویی دام است که موجب انتشار گسترده آن به محیط‌زیست شده است. در این پژوهش از زئولیت 4A به‌دلیل سطح مخصوص و قابلیت تعویض یونی بالا استفاده شد و برای افزایش ظرفیت جذب تتراسایکلین با مس اصلاح شد. روش تلقیح به‌عنوان یکی از روش‌های ساده و تکرارپذیر برای افزودن مس با نسبت‌های مختلف به ساختار زئولیت استفاده شد. جذب مورد استفاده با آنالیزهای FTIR، FESEM، XRD و BET تعیین مشخصه شد. آزمایش‌های جذب با بررسی اثر نسبت جرمی مس به زئولیت، وزن جذب، در pH های مختلف طی زمان انجام شد. ایزوترم و سینتیک جذب به‌منظور بررسی ظرفیت جذب و مکانیسم انتقال تتراسایکلین از توده به سطح جذب و نفوذ درون حفره‌ای بررسی شد. سطح مخصوص جذب طی فرایند اصلاح با مس از $36 \text{ m}^2/\text{g}$ به $635 \text{ m}^2/\text{g}$ افزایش یافت. حداکثر میزان جذب در pH برابر $6/8$ و نسبت وزنی نیترات مس به زئولیت $0/4$ بر اساس تئوری لانگمیر از 41 به مقدار حدود 416 mg/g حاصل شد و پس از آن میزان جذب با کاهش مواجه شد. ایزوترم فرندلیش مطابقت بهتری با داده‌های تعادلی نشان داد و سینتیک درجه دوم سرعت واکنش را به‌خوبی پیش‌بینی کرد. آنالیز تبدیل فوریه مادون قرمز نشان داد که پیوند الکترواستاتیکی بین گروه‌های کربونیل و فنول تتراسایکلین با مس یک از مکانیسم‌های اصلی جذب تتراسایکلین بر روی زئولیت اصلاح شده است. نتایج نشان دادند که مس با تغییر ساختار داخلی به‌صورت کاهش شعاع حفرات و افزایش سطح مخصوص، ظرفیت جذب زئولیت را به مقدار قابل توجهی افزایش داده است.

واژه‌های کلیدی: تتراسایکلین، زئولیت، اصلاح سطح، جذب سطحی، تصفیه آب



۱- مقدمه

در سال‌های اخیر افزایش آلاینده‌های دارویی در جریان‌های آبی بسیار نگران‌کننده شده است. در این میان آنتی‌بیوتیک‌ها بیش از ۱۵ درصد از کل ترکیبات دارویی را به خود اختصاص می‌دهند. علاوه بر انتشار در پساب شرکت‌های دارویی بسیاری از آنتی‌بیوتیک‌ها پس از مصرف توسط انسان و حیوان، جذب ضعیفی داشته و در حدود ۲۵ تا ۷۵ درصد این ترکیبات از طریق ادرار و مدفوع به محیط زیست دفع می‌شوند (Kümmerer, 2001).

وجود این مواد دارویی در محیط زیست منجر به توسعه پاتوژن‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک می‌شود که به‌طور بالقوه عملکرد اکوسیستم و سلامت انسان را تهدید می‌کنند. تتراسایکلین‌ها یکی از پرکاربردترین آنتی‌بیوتیک‌های مورداستفاده برای انسان و دام است. تتراسایکلین یک مهارگر باکتری^۱ است که سنتز پروتئین باکتری را مهار می‌کند. به دلیل قیمت کم آن به عنوان یک مکمل غذایی برای افزایش سرعت رشد دام استفاده می‌شود که موجب انتشار گسترده آن به محیط زیست می‌شود. پژوهش‌ها نشان داده است که غلظت تتراسایکلین در آب‌های سطحی و زیرزمینی در نزدیک دامداری‌ها ۵/۴ تا ۸/۱ میکروگرم در لیتر گزارش شده است (Javid et al., 2016).

روش‌های متداول مورداستفاده در تصفیه‌خانه‌های پساب به دلیل ساختار پیچیده آنها قادر به حذف کامل آلاینده‌های آنتی‌بیوتیک نیستند و نیاز به روش‌های پیشرفته برای حذف آنها احساس می‌شود. مهم‌ترین روش‌های مورداستفاده توسط پژوهشگران روش اکسیداسیون پیشرفته، جداسازی توسط غشا، جذب سطحی، جداسازی بیولوژیکی و تصفیه الکتروشیمیایی هستند (Pan et al., 2015, Rayaroth et al., 2016, Saygılı and Güzel, 2016, Shah et al., 2012, Shi et al., 2011, Wang et al., 2012).

در این میان روش جذب سطحی به عنوان یکی از روش‌های کارآمد و ارزان و بدون ایجاد محصولات سمی واسطه برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها مورد توجه قرار گرفته است. پژوهشگران مختلفی جذب تتراسایکلین را بر روی جاذب‌های مختلف بررسی کرده‌اند. مواد بر پایه کربنی، رزین‌های پلیمری، فلزات و اکسید آنها و همچنین مواد معدنی مانند خاک رس‌ها و زئولیت‌ها از دسته‌های

مهم جاذب‌هایی هستند که در فرایندهای مختلف برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از سیستم‌های آبی استفاده شده است (Blasioli et al., 2014, Figueroa et al., 2004, Jannat Abadi et al., 2019, Khanday and Hameed, 2018, Liu et al., 2012, Liu et al., 2015, Yu et al., 2016, Zhang et al., 2011).

عدم سمیت، ارزان و در دسترس بودن، سطح ویژه بالا و قابلیت اصلاح مناسب، انتخاب‌پذیری بالا و قابلیت احیا از جمله ویژگی‌هایی است که مورد توجه پژوهشگران مختلف قرار گرفته است. پژوهش‌های مختلفی بر روی جذب آنتی‌بیوتیک‌های گروه تتراسایکلین توسط جاذب‌های کربنی شامل کربن فعال (Marzbali et al., 2016, Rivera-Utrilla et al., 2013, Zhang et al., 2015, Zhou et al., 2020, Ji et al., 2009) گرافن اکساید (Ai et al., 2019, Gao et al., 2012) و همچنین جاذب‌های غیرکربنی مانند خاک رس‌ها (Chang et al., 2012, Chang et al., 2009, Parolo et al., 2008) و زئولیت‌ها (Ali and Ahmed, 2017, Guo et al., 2017b, Jannat Abadi et al., 2019, Khanday and Hameed, 2018).

تتراسایکلین یک مولکول پیچیده است که در ساختار آن رادیکال‌های الکترون‌دهنده وجود دارد که می‌تواند با یون‌های فلزی دو ظرفیتی برهم‌کنش جذب داشته باشد. پژوهش‌های گذشته نشان داده که در این میان یون مس دو ظرفیتی برهم‌کنش قابل توجهی با تتراسایکلین نشان داده است (Mackay and Canterbury, 2005). با توجه به این نکته تثبیت یون مس بر روی زئولیت می‌تواند باعث افزایش ظرفیت جذب تتراسایکلین شود. زئولیت 4A یکی از زئولیت‌های با سیلیکای پایین است و سطح مخصوص و قابلیت تعویض یونی زیادی دارد که تا به امروز پژوهش قابل توجهی از قابلیت‌های این زئولیت به منظور حذف آنتی‌بیوتیک‌ها انجام نشده است.

در این پژوهش حذف تتراسایکلین از محلول آبی با استفاده از زئولیت 4A اصلاح شده بررسی شد. یون مس با توجه به برهم‌کنش قابل توجه با تتراسایکلین به عنوان عامل تقویت‌کننده جاذب استفاده شد. اثر پارامترهای مختلف شامل اثر نسبت مس به زئولیت ۰/۱۵ تا ۰/۷۵، pH در بازه ۲ تا ۹، میزان جاذب ۰/۲ تا ۲ گرم در لیتر و زمان تماس ۳ تا ۳ ساعت بر فرایند جذب بررسی شد. پژوهش‌ها بر روی داده‌های جذب برحسب زمان (داده‌های سینتیکی) با مدل‌های

¹ Bactriostatic

ساختار مولکولی و گروه‌های عاملی زئولیت با روش طیف‌سنجی مادون قرمز و دستگاه Thermo AVATAR اندازه‌گیری شد.

۲-۳- آزمایش‌های جذب

در آزمایش‌های جذب اثر نسبت جرمی مس به زئولیت ۰/۱۵ تا ۰/۷۵، وزن جاذب ۰/۲ تا ۲ گرم در لیتر، pH معادل ۲ تا ۹، زمان تماس ۳ تا ۲۴ ساعت و ایزوترم جذب بررسی شد. غلظت تتراسایکلین استفاده شده در آزمایش‌های ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر بود.

در آزمایش بررسی اثر نسبت جرمی مس- زئولیت، پس از سنتز جاذب مورد نظر، وزن مشخصی از جاذب در ۵۰ میلی‌لیتر از محلول تتراسایکلین به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سلسیوس هم زده شد. سپس محلول نهایی فیلتر شده و غلظت تتراسایکلین در محلول باقیمانده توسط روش اسپکتروفوتومتری در طول موج ۳۵۷ نانومتر اندازه‌گیری شد. پس از به دست آوردن نسبت مس- زئولیت بهینه، اثر وزن جاذب بر میزان جذب تتراسایکلین و درصد حذف در بازه وزنی ۰/۱ تا ۰/۱۰ گرم از جاذب در ۵۰ میلی‌لیتر محلول تتراسایکلین در دمای ۲۵ درجه سلسیوس بررسی شد. درصد حذف و میزان جذب به ترتیب توسط معادلات زیر محاسبه می‌شوند

$$\text{Re}\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

که در آنها

C_0 و C_e غلظت تتراسایکلین در محلول آبی بر حسب میلی‌گرم در لیتر در لحظه اولیه و پس از رسیدن به تعادل است. V حجم محلول بر حسب لیتر و m وزن جاذب مورد استفاده بر حسب گرم است.

اثر pH بر میزان جذب در بازه بین ۲ تا ۱۰ بررسی شد. برای تنظیم pH محلول اولیه از محلول‌های ۰/۱ مولار NaOH و HCl استفاده شد. سپس وزن مشخصی از زئولیت اصلاح شده در محلول تتراسایکلین با pHهای مختلف اضافه شده و به مدت ۲۴ ساعت در شیکر با دمای ۳۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. غلظت محلول نهایی و میزان جذب پس از فیلتراسیون به دست آمد.

شبه‌درجه اول و دوم و در حالت تعادل با ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ مقایسه شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- اصلاح جاذب

زئولیت 4A استفاده شده در آزمایش‌ها از شرکت ایران زئولیت ساخت کشور چین خریداری شد که مشخصات آن در جدول ۱ آمده است. نیترات مس از شرکت مرک^۱ و تتراسایکلین هیدروکلراید از سیگما^۲ خریداری شد. برای اصلاح زئولیت از روش تلقیح استفاده شد. یک گرم زئولیت به ۵۰ میلی‌لیتر محلول نیترات مس با نسبت‌های جرمی متفاوت مس به زئولیت اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت روی همزن قرار گرفت. سپس جامد به وسیله فیلتراسیون جدا و شسته شد و در آن به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. برای انجام عملیات تکلیس، جاذب تولیدی در کوره با دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۵ ساعت قرار داده شد.

جدول ۱- مشخصات زئولیت 4A مورد استفاده در این پژوهش

Table 1. Specifications of 4A zeolite used in the present study

Cation	Shape	Pore size	Particle size	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	S _{BET} (m ² /g)
Na	White powder	4 A	2-4 μm	2	36

۲-۲- مشخصه یابی جاذب

آزمایش‌های تکمیلی مشخصه‌یابی جاذب برای بررسی ساختار جاذب و همچنین توضیح مکانیسم جذب انجام شد. سطح مخصوص جاذب با استفاده از جذب نیتروژن در دمای ۷۰ درجه سلسیوس و روش BET به دست آمد. دستگاه BELLSORP MINI II برای اندازه‌گیری سطح مخصوص استفاده شد. بررسی ساختار ظاهری و حفرات نمونه توسط روش FESEM و دستگاه TESCAN MIRA III انجام شد. برای بررسی ساختار کریستالی نمونه‌ها آنالیز پراش پرتو ایکس با کمک دستگاه PHILIPS PW1730 انجام شد.

¹ Merck

² Sigma



۲-۴- آزمایش‌های ایزوترم جذب

به‌منظور بررسی سیستم جذب پس از رسیدن به تعادل، از ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد. مدل لانگمیر فرض می‌کند که جذب به‌صورت تک‌لایه اتفاق می‌افتد و بین مولکول‌های جذب شده با یکدیگر بر هم‌کنشی وجود ندارد. به‌عبارتی دیگر، تئوری لانگمیر بر جذب سطحی به‌صورت همگن تأکید دارد که آنتالپی و انرژی فعال‌سازی جذب همه مولکول‌های جذب‌شونده یکسان است. شکل خطی شده این معادله به‌صورت زیر است

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b c_e} \quad (۳)$$

که در آن

q_m حداکثر ظرفیت جذب و C_e غلظت تعادلی تتراسایکلین در محلول است. ایزوترم فروندلیچ از طرفی دیگر توضیح‌دهنده سیستم‌هایی است که جذب سطحی به‌صورت ناهمگن اتفاق می‌افتد و الزامی بر جذب تک‌لایه در این مدل نیست. این مدل در سیستم‌هایی که جذب یک ماده آلی بررسی می‌شود عملکرد خوبی داشته است. فرم خطی شده این معادله به‌صورت زیر است

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (۴)$$

که در آن

n و k ثابت‌های معادله فروندلیچ است. برای بررسی تعادل بین جاذب و جذب‌شونده، محلول‌های تتراسایکلین با غلظت‌های اولیه متفاوت ساخته شد و مقدار مشخصی جاذب به آن اضافه شد. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در شیکر در دمای ۲۵ درجه سلسیوس قرار داده شد و پس از آن با اندازه‌گیری غلظت محلول باقیمانده مقدار جذب تتراسایکلین به‌دست آمد. داده‌های این سری آزمایش برای تعیین ایزوترم توضیح‌دهنده تعادل با معادلات ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ تطابق داده شد.

۲-۵- آزمایش‌های سینتیک جذب

فرایند جذب تتراسایکلین بر روی ژئولیت مانند سایر سیستم‌های جذب سطحی شامل چند مرحله است. در ابتدا انتقال جرم

تتراسایکلین از توده محلول به سطح جاذب و سپس نفوذ درون حفره‌ای به مکان‌های جذب اتفاق می‌افتد. در مرحله سوم مولکول تتراسایکلین به روی سطح جامد جذب می‌شود. مدل‌های شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم از جمله مدل‌های رایجی هستند که به‌منظور بررسی سینتیک ذاتی جذب استفاده می‌شوند اما داده‌های آزمایشگاهی سرعت کلی واکنش جذب را اندازه می‌گیرند که ممکن است توسط پدیده‌های انتقال جرم کنترل شوند. به‌این منظور علاوه بر مدل‌های فوق برای بررسی اثر انتقال جرم، مدل نفوذ بین حفره‌ای نیز استفاده شد. معادله دیفرانسیلی مدل شبه‌درجه اول به‌صورت زیر است

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q) \quad (۵)$$

فرض مورد استفاده برای توسعه مدل غلظت اولیه ماده جذب‌شونده بالا است. همچنین نتایج کار ایشان نشان داده که k_1 ثابت ذاتی واکنش جذب نیست، بلکه ترکیب ثابت‌های جذب و دفع است که هر دو هم‌زمان در حال انجام هستند. در این معادله q_e ظرفیت جذب تعادلی بر حسب mg/g است و t زمان بر حسب min و k_1 ثابت سرعت جذب شبه‌مرتبه اول بر حسب $\frac{1}{min}$ است. معادله دیفرانسیل شبه‌درجه دوم به‌صورت زیر است

$$\frac{Dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \quad (۶)$$

که در آن

k_2 ثابت معادله درجه دوم است.

نفوذ درون ذره‌ای از جمله مدل‌های سینتیکی بر پایه نفوذ است که برای توصیف جذب‌های چند مرحله‌ای، به‌طور کلی ابتدا انتقال مولکول‌های جذب‌شونده از فاز آبی به سطح ذرات جامد و سپس نفوذ مولکول‌های جسم حل‌شونده به درون فضای داخلی ذرات جامد و نیز جذب‌های رقابتی به کار می‌روند، معمولاً به شرح زیر بیان شده است

$$q = k_i t^{0.5} + C \quad (۷)$$

که در آن



جدول ۲- شرایط انجام آزمایشات جذب تتراسایکلین با استفاده از زئولیت اصلاح شده

Table 2. Experimental conditions for tetracycline adsorption test using Cu modified zeolite

	TC concentration (ppm)	Adsorbent weight (gr)	pH	Temperature (C)	Time (hr)
Adsorbent dosage	200	0.01-0.1	6.5	25	24
pH	200	0.04	2-9	25	24
Isotherm	100-500	0.04	6.5	25	24
Kinetic	200	0.04	6.5	25	In 10 min time steps for 3 hrs

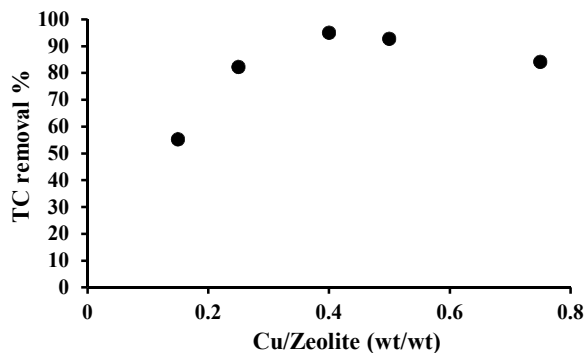


Fig. 1. Effect of copper nitrate to zeolite weight ratio on the tetracycline removal from aqueous solution ($T=25^{\circ}\text{C}$, time=24hr, tetracycline initial concentration=200 mg/L)

شکل ۱- اثر نسبت وزنی نیترات مس به زئولیت بر درصد حذف تتراسایکلین از محلول آبی (دما ۲۵ درجه سلسیوس، زمان ۲۴ ساعت، غلظت اولیه تتراسایکلین ۲۰۰ میلی گرم در لیتر)

با کاهش قطر حفرات به مقدار نزدیک به سایز مولکول تتراسایکلین نفوذ آن به داخل حفرات با مشکل مواجه شده و باعث کاهش میزان جذب تتراسایکلین می شود.

۲-۳- مشخصه یابی جاذب بهینه

آنالیز BET نشان داد که سطح مخصوص زئولیت پس از اصلاح و کلسینه شدن، از مقدار $36/169 \text{ m}^2/\text{g}$ در زئولیت خام به $635/2 \text{ m}^2/\text{g}$ افزایش یافت، در نتیجه پارامتری که سبب تغییرات عمده در میزان جذب شد، افزایش سطح مخصوص است. همچنین حجم کل حفرات از $0/44322 \text{ cm}^3/\text{g}$ به $0/2699 \text{ cm}^3/\text{g}$ افزایش پیدا کرد. به طور کلی، مس باعث کمتر شدن شعاع حفرات و از سوی دیگر افزایش سطح مخصوص شده است. در شکل ۲ نتیجه جذب و واجذب نیتروژن بر روی جاذب خام و اصلاح شده نشان داده شده است. نمودارهای جذب و واجذب نشان می دهد که اصلاح سطح توزیع اندازه ذرات را باریک کرده و به محدوده میکرو حفره ها

k_1 ثابت سرعت نفوذ درون ذره ای با واحد $\frac{\text{mg}}{\text{gmin}^{0.5}}$ و C عرض از مبدا بر حسب mg/g است و نشان دهنده اثر لایه مرزی که تعیین کننده افزایش یا کاهش میزان نفوذ درون ذره ای است، می باشد.

آزمایش های سینتیک جذب با برداشتن نمونه ۱ میلی لیتری در بازه های زمانی مشخص از محلول تتراسایکلین ۲۰۰ میلی گرم در لیتر که زئولیت به آن اضافه شده بود و اندازه گیری غلظت آن انجام شد. با استفاده از اختلاف غلظت اولیه محلول و غلظت آن در زمان های مختلف نمودار میزان جذب بر حسب زمان رسم شد. جدول ۲ شرایط انجام آزمایش ها را شرح داده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر نسبت مس به زئولیت

به منظور افزایش میزان جذب، زئولیت خام با محلول نیترات مس با نسبت های جرمی نیترات مس به زئولیت از ۰/۱۵ تا ۰/۷۵ تلفیق شد. اثر نسبت نیترات مس به زئولیت بر میزان جذب در شکل ۱ نشان داده شده است. غلظت محلول تتراسایکلین در این آزمایش ها ۲۰۰ میلی گرم در لیتر بود و طی ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سلسیوس فرایند جذب به نقطه تعادلی می رسد. در این شرایط ظرفیت جذب جاذب خام برابر با ۴۱ میلی گرم به ازای یک گرم جاذب است. همان طور که مشاهده می شود با افزایش میزان مس تا ۰/۴ میزان جذب افزایش یافته و پس از آن با افزایش بیشتر آن کاهشی می شود. به نظر می رسد یکی از اثرات مهم اصلاح با مس تغییر در سطح داخلی حفرات است. که با افزایش غلظت آن در محلول اولیه، مقدار مبادله شده در ساختار زئولیت افزایش یافته و هم زمان با افزایش سطح و ویژه باعث کاهش قطر میانگین حفرات می شود. در نتیجه نقاط فعال و ظرفیت جذب افزایش می یابد. اما



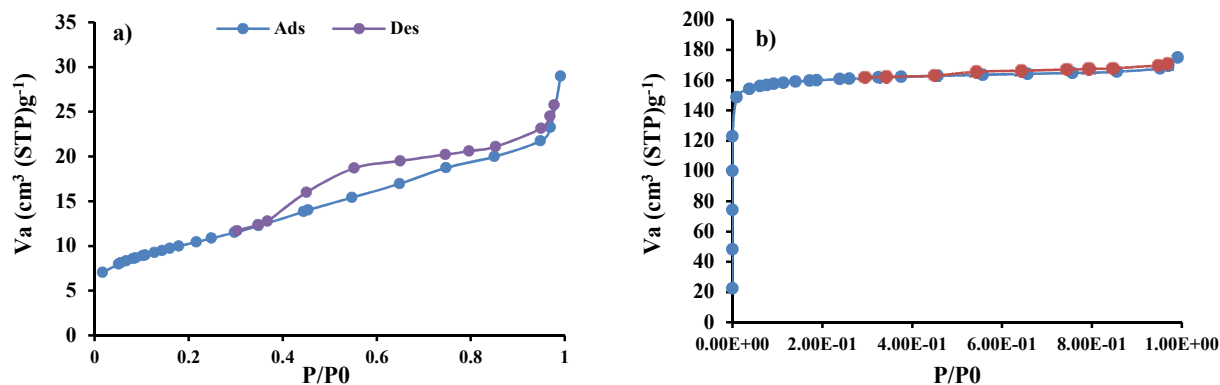


Fig. 2. N₂ adsorption-desorption graphs for a) raw zeolite and b) modified zeolite
شکل ۲- نمودارهای جذب و واجذب نیتروژن مربوط به (a) زئولیت خام و (b) زئولیت اصلاح شده

کششی (O-H) است (Jannat Abadi et al., 2019). پهنا و عدم تقارن این پیک نشان‌دهنده پیوندهای هیدروژنی قوی است. این پیوندهای هیدروژنی می‌تواند منجر به جذب شدید آب در سطح هیدروفیل جذب شود. پیک حدود 455 cm^{-1} مربوط به پیوند خمشی T-O است. ارتعاشات حدود 1000 cm^{-1} در زئولیت خام و اصلاح شده مربوط به پیوند کششی نامتقارن T-O است که T می‌تواند Si یا Al باشد (Boroglu and Gurkaynak, 2011).

پیک 1380 cm^{-1} مربوط به پیوند کششی Cu-O در نانو زئولیت اصلاح شده است که نشان می‌دهد که جذب به خوبی اصلاح شده است. شدت این پیک پس از جذب تتراسایکلین کم

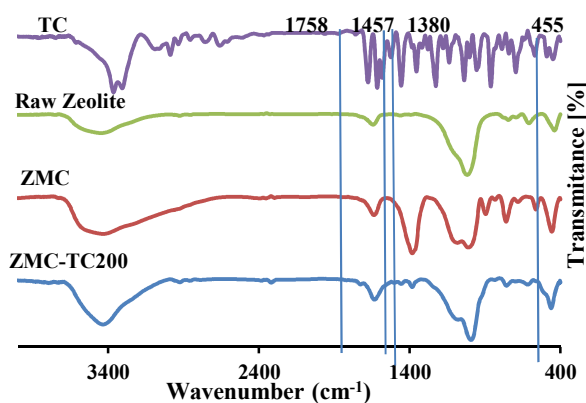


Fig. 4. FTIR spectra for raw zeolite, Cu modified zeolite (ZMC), tetracycline (TC), modified zeolite after tetracycline adsorption (ZMC-TC200)

شکل ۴- نمودار طیف‌سنجی مادون قرمز زئولیت خام، اصلاح شده با مس (ZMC)، تتراسایکلین (TC) و زئولیت اصلاح شده پس از جذب تتراسایکلین (ZMC-TC200)

انتقال داده است. برای بررسی تبلور جاذب سنتز شده آنالیز پراش پرتو ایکس انجام شد. نمودارهای مربوط به زئولیت و زئولیت اصلاح شده با مس با گراف‌های گزارش شده برای زئولیت‌های با ساختار FAU مطابقت دارند و فاز ناخالصی مشاهده نمی‌شود (Treacy and Higgins, 2007). شدت بالای پیک‌های مشاهده شده و همچنین ارتعاشات پس زمینه پایین نشان‌دهنده ساختار با تبلور بالا است. با توجه به اینکه پیک مربوط به CuO در گراف دیده نمی‌شود می‌توان نتیجه گرفت وارد شدن مس به ساختار زئولیت از طریق پیوند شیمیایی و مکانیسم تعویض یونی بوده و ساختار زئولیت تغییری نیافته است (شکل ۳).

شکل ۴ طیف‌های FTIR مربوط به تتراسایکلین (TC)، زئولیت خام (4A)، زئولیت اصلاح شده (ZMC) و زئولیت اصلاح شده پس از جذب تتراسایکلین (ZMC-TC) در ناحیه $4000 - 390 \text{ cm}^{-1}$ را نشان می‌دهد. مطابق شکل جذبی که در ناحیه $2400 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ ظهور می‌کند مربوط به حضور ارتعاشات

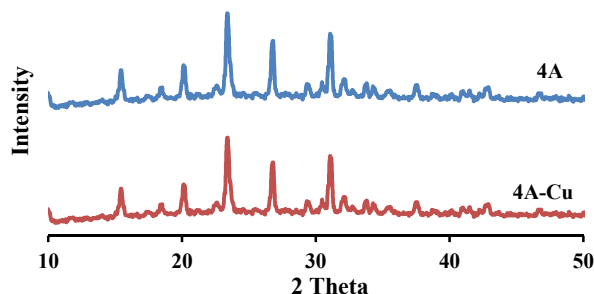


Fig. 3. XRD patterns for raw and Cu modified zeolite
شکل ۳- پراش پرتو ایکس زئولیت خام و اصلاح شده با مس

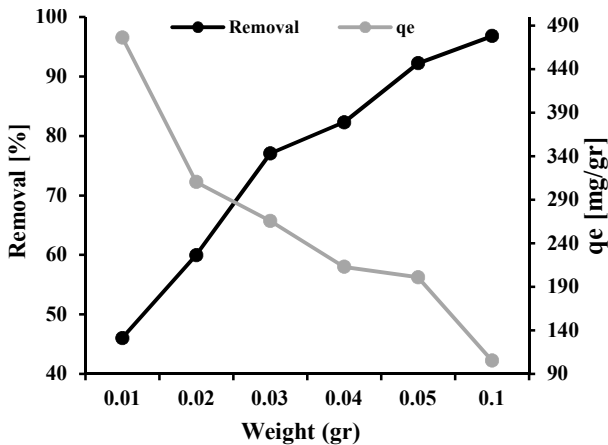


Fig. 6. Effect of adsorbent weight on the TC removal and adsorption capacity at 25°C for 24 h

شکل ۶- اثر وزن جاذب بر بازده حذف تتراسایکلین و ظرفیت جذب جاذب در دمای ۲۵°C و مدت زمان ۲۴ ساعت

۳-۴- اثر pH

بار سطحی مولکول‌های جاذب و جذب شونده تأثیر مهمی بر فرایند جذب سطحی می‌گذارد که به شدت تحت تأثیر pH محلول است. همچنین با توجه به این پارامتر می‌توان گمانه‌زنی‌هایی در زمینه مکانیسم فرایند جذب سطحی ارائه کرد. با اندازه‌گیری pH_{zpc} زئولیت اصلاح شده مقدار آن برابر با ۷/۵۶ به دست آمده است که نشان می‌دهد مولکول جاذب در محدوده pH کمتر از ۷ بار مثبت داشته و در مقدار بیشتر از آن بار سطحی منفی دارد. از طرفی بار سطحی تتراسایکلین به شدت با pH تغییر می‌کند. در مقدار کمتر از ۳/۳ بار سطحی آن مثبت، بین ۳/۳ و ۷/۷ به صورت زوتریون شامل گروه‌های عاملی با بارهای مثبت و منفی بوده و در مقدار pH بیش از ۷/۷ منفی است. تغییرات میزان جذب تتراسایکلین بر روی زئولیت بر حسب pH در شکل ۷ نشان داده شده است. با افزایش pH از ۲ تا ۶/۸ میزان جذب افزایش می‌یابد و پس از آن تغییر ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. به طور کلی، مکانیسم‌های مؤثر بر فرایند جذب سطحی شامل برهم‌کنش الکترواستاتیک، تشکیل پیوندهای هیدروژنی، پیوندهای پای-پای و سیستم‌های گیرنده و پذیرنده الکترون است (Gao et al., 2012, Guo et al., 2017a, Liu et al., 2015) در این میان به نظر می‌رسد که برهم‌کنش الکترواستاتیک مهم‌ترین نقش را در افزایش میزان جذب در pH ذکر شده داشته باشد.

شده که به نظر می‌رسد با توجه به برهم‌کنش یون مس با مولکول تتراسایکلین باشد. حضور پیک‌های ارتعاشات کششی 1758 cm^{-1} مربوط به پیوند $C=O$ کربونیل و ارتعاشات 1457 cm^{-1} و 2932 cm^{-1} مربوط به باند $C-H$ مربوط به طیف سنجی تتراسایکلین در طیف سنجی بعد جذب در طیف نانوجاذب اصلاح شده نشان می‌دهد که جذب تتراسایکلین توسط زئولیت از سمت ناحیه قطبی مولکول تتراسایکلین که شامل گروه کربونیل و فنول می‌شود، است. این ناحیه قابلیت برهم‌کنش بالایی با یون‌های فلزی دارد. از آنالیز FESEM برای بررسی ظاهری ساختار جاذب خام و اصلاح شده استفاده شد که در شکل ۵ قابل مشاهده است. نتایج بررسی طی عکس برداری از چند نمونه تغییر قابل توجهی در ساختار ذرات در طی فرایند اصلاح و جذب نشان نداد.

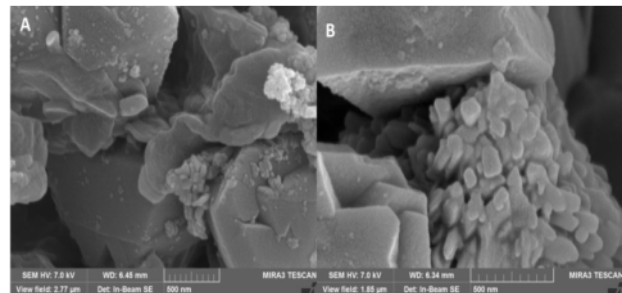


Fig. 5. FESEM image of A) raw zeolite and B) Cu modified zeolite

شکل ۵- عکس FESEM مربوط به (A) زئولیت خام و (B) زئولیت اصلاح شده با مس

۳-۳- اثر دوز جاذب

برای بررسی اثر وزن جاذب بر روند جذب تتراسایکلین، آزمایش‌هایی در سیستم ناپیوسته انجام شد و نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است. همان طور که در نمودار مشاهده می‌شود، زمانی که میزان جاذب از ۰/۱ تا ۰/۱ گرم افزایش می‌یابد درصد جذب افزایش پیدا می‌کند. علت افزایش، زیاد بودن تعداد جایگاه‌های فعال در دسترس جاذب در اثر افزایش مقدار آن است که این امر به دلیل سطح فعال جاذب و عوامل دینامیکی مانند افزایش میزان برخورد و افزایش باندهای آزاد بر روی جاذب است. با توجه به اینکه با افزایش جاذب از ۰/۰۴ به ۰/۰۵ گرم درصد حذف تتراسایکلین تغییر قابل ملاحظه‌ای ندارد، در ادامه آزمایش‌ها ۰/۰۴ گرم جاذب به عنوان مقدار جاذب بهینه استفاده شد (Liu et al., 2012)



۳-۶- سینتیک جذب

همان طور در شکل ۹ دیده می شود، بیشترین میزان جذب در دقایق ابتدایی اتفاق افتاد و پس از آن جذب به کندی افزایش یافت. افزایش تدریجی درصد جذب به این دلیل است که با گذشت زمان به تدریج مکان های فعال بر سطح جاذب اشغال شده و منجر به کاهش سرعت نرخ جذب شد. به منظور بررسی عوامل مؤثر بر سرعت واکنش، مطالعه سینتیک فرایند ضروری است. از این رو در این پژوهش از معادلات سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم و نفوذ بین حفره ای برای جذب تتراسایکلین بررسی شد. از مقایسه نمودارها در شکل ۸ مشخص می شود که مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم یا $R^2 = 0.9956$ نسبت به مدل سینتیکی شبه مرتبه اول برآزش بهتری دارد. معادله سینتیکی شبه درجه اول بر مبنای ظرفیت جاذب بوده و زمانی که جذب سطحی با استفاده از مکانیسم نفوذ از داخل یک لایه مرزی اتفاق افتد، کاربرد دارد. در حالی که معادله سینتیکی شبه درجه دوم نشان می دهد که جذب شیمیایی مکانیزم غالب و کنترل کننده در فرایند جذب سطحی بوده و بر مبنای جذب فاز جامد همچنین بیان می کند که جذب شیمیایی مرحله کندکننده فرایند جذب سطحی است. عزیزیان معادلات سینتیکی شبه درجه اول و دوم را برای بررسی سرعت فرایندهای جذب توسعه دادند. بررسی های ایشان نشان داد که در اغلب موارد سینتیک شبه درجه اول در غلظت های بیشتر و سینتیک شبه درجه دوم در غلظت های کمتر مطابقت بیشتری با داده های آزمایشگاهی دارند که

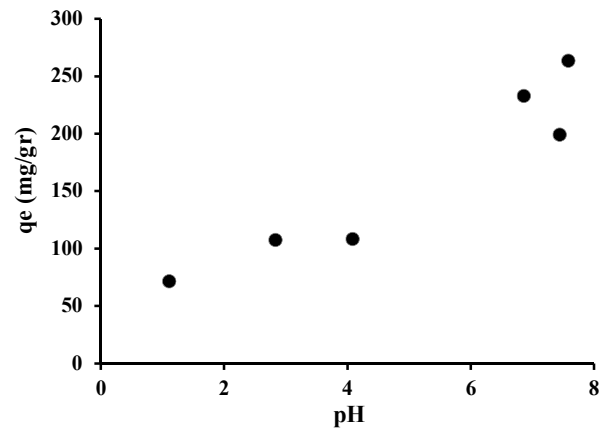


Fig. 7. Effect of pH on the adsorption capacity of tetracycline using Cu modified zeolite ($T=25^{\circ}C$, initial concentration=200 mg/L)

شکل ۷- اثر pH بر میزان جذب تتراسایکلین توسط زئولیت اصلاح شده با مس (دما ۲۵ درجه سلسیوس، غلظت اولیه ۲۰۰ میلی گرم در گرم)

۳-۵- ایزوترم جذب

شکل ۸ نتایج مطابقت ایزوترم ها با داده های تجربی را نشان می دهد. همان طور که در شکل دیده می شود حتی در غلظت های نزدیک به صفر مقدار جذب به صفر نزدیک نمی شود. همچنین در غلظت های بالا ظرفیت جذب به یک مقدار ثابت نزدیک می شود که می توان نتیجه گرفت که بر هم کنشی بین مولکول های جذب شونده با یکدیگر وجود ندارد و نشان دهنده اشباع تک لایه ای سطح جاذب است. حداکثر میزان جذب با استفاده از ایزوترم لانگمیر در دمای ۲۵ درجه سلسیوس مقدار ۴۱۶ میلی گرم به ازای یک گرم جاذب به دست می آید.

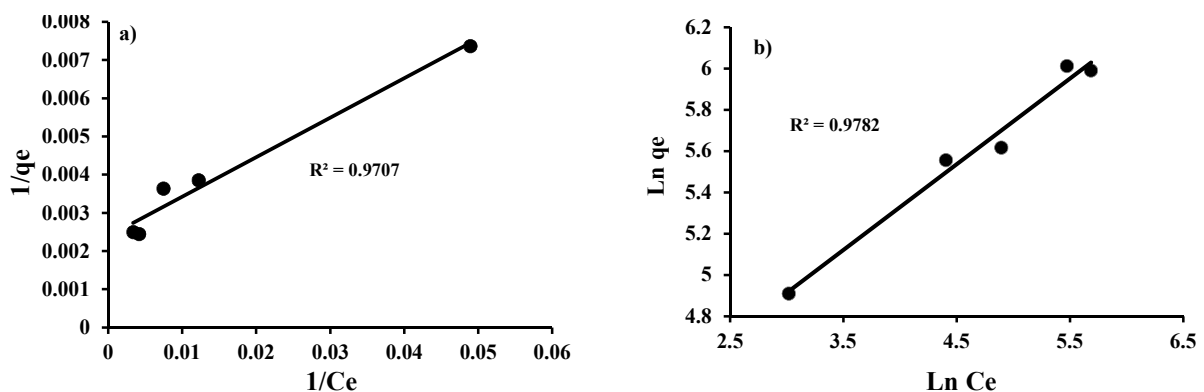


Fig. 8. Comparison between the equilibrium data and a) Langmuir and b) Freundlich isotherm

شکل ۸- مقایسه داده های تعادلی با ایزوترم های (a) لانگمیر و (b) فروندلیچ

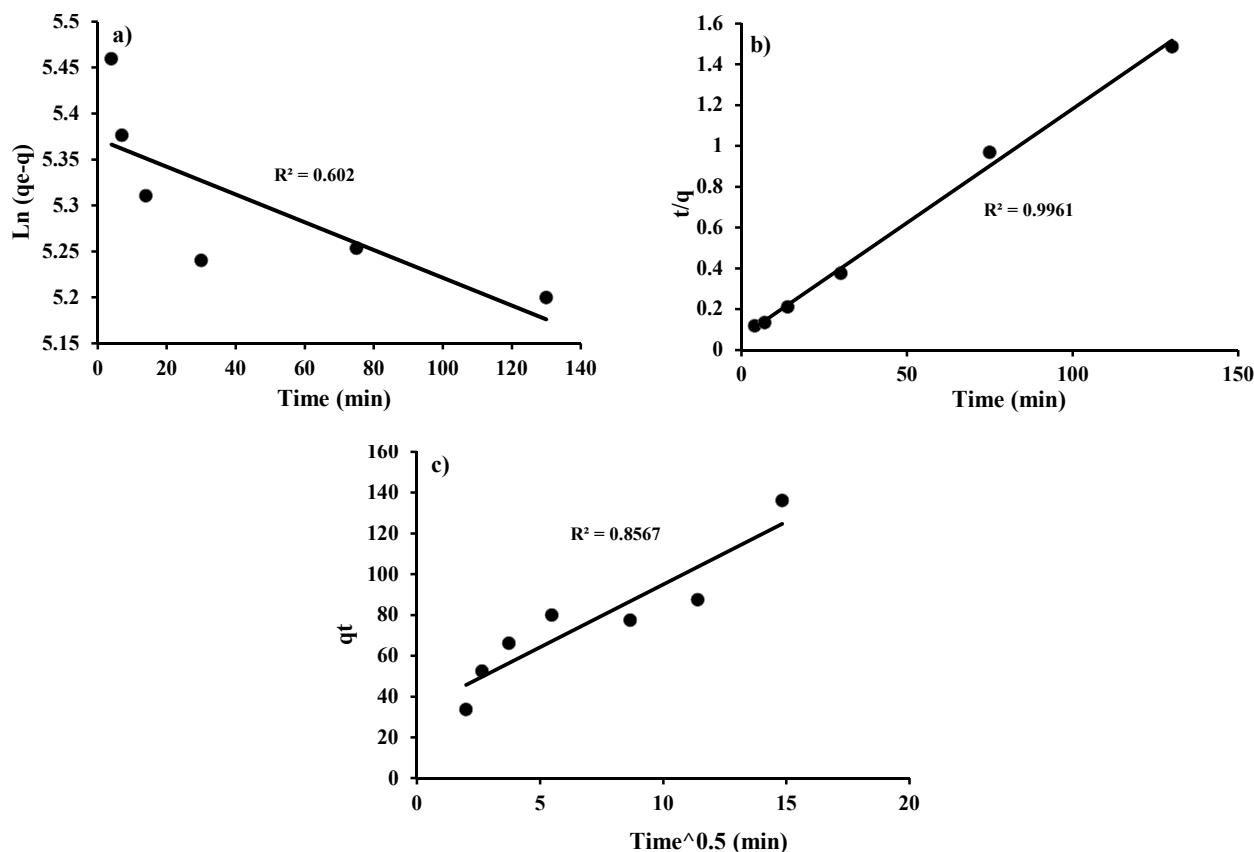


Fig. 9. Comparison between the tetracycline adsorption experimental data and a) first order kinetic model, b) second order and c) intraparticle diffusion model

شکل ۹- مقایسه نتایج آزمایشگاهی جذب تتراسایکلین با زئولیت اصلاح شده با مدل‌های سینتیکی (a) مرتبه اول، (b) مرتبه دوم و (c) مدل نفوذ بین حفره‌ای

روش جذب سطحی به کمک زئولیت 4A اصلاح شده با مس بررسی شد. روش تلقیح به عنوان یک روش ساده و تکرارپذیر برای اصلاح زئولیت با نسبت‌های وزنی مختلف مس استفاده شده است. نتایج نشان داد که نسبت نیترات مس به زئولیت یک پارامتر تأثیرگذار بر عملکرد جاذب بوده و نسبت مس به زئولیت ۰/۴ بیشترین ظرفیت جذب را ایجاد کرده است که برابر با ۴۱۶ میلی‌گرم به ازای یک گرم جاذب است که بسیار بیشتر از جاذب خام می‌باشد. همچنین نتایج آنالیزها نشان داد که مس به صورت تبادل یونی وارد ساختار زئولیت شده است. هر دو مدل فروندلیچ و لانگمیر مطابقت خوبی با داده‌های تعادلی جذب نشان دادند. داده‌های سرعت واکنش انحراف قابل توجهی با مدل نفوذ درون حفره‌ای داشتند و به خوبی با مدل سینتیکی درجه دوم مطابقت داشتند که می‌تواند نشان‌دهنده این مطلب باشد که سینتیک ذاتی جذب کنترل‌کننده سرعت کلی جذب است.

غلظت‌های بیشتر را می‌توان این گونه تعریف کرد که غلظت‌هایی که در طی فرایند جذب با زمان افت قابل توجهی نداشته باشند. با توجه به این نکته که تغییرات غلظت در حین فرایند جذب در این پژوهش زیاد است سازگاری سینتیک شبه درجه دوم با یافته‌های عزیزیان مطابقت دارد (Azizian, 2004).

در جدول ۳ مقایسه‌ای بین پژوهش‌های قبلی در زمینه جذب آنتی‌بیوتیک‌ها با جاذب‌های بر پایه زئولیت انجام شده است. همان طور که مشاهده می‌شود اصلاح زئولیت 4A با یون مس علاوه بر اینکه ظرفیت جذب زئولیت را به میزان قابل توجهی افزایش داده است، نسبت به دیگر جاذب‌های با ساختار مشابه عملکرد خوبی از خود نشان داده است.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش حذف تتراسایکلین از محلول آبی با استفاده از



جدول ۳- مروری بر پژوهش‌های انجام شده در زمینه جذب آنتی‌بیوتیک‌ها با زئولیت‌ها

Table 3. A review of studies on the adsorption of antibiotics using zeolites

Adsorbent	Antibiotic	TC concentration range	Adsorption capacity (ppm)	Adsorption Isotherm	Kinetic model	Ref
TiO ₂ /high-silica Zeolite HSZ-385	Sulfonamide	10ppm		Langmuir	Pseudo first order	Fukahori and Fujiwara, 2014
Zeolite Y Mordenite ZSM5	Sulfamethoxazole	30 – 200 μM	1200 μmol/g		Pseudo second order	Blasioli et al., 2014
Organophilic Zeolite Y	Sulfonamide	10 mg/L	600 μmol /g		Pseudo second order	Braschi et al., 2010
Zeolite HSZ-385	Sulfonamide	10 mg/l	1.8 mg/g		Pseudo second order	Fukahori et al., 2013
Natural zeolite	Enrofloxacin	50–200 mg/l	17 mg/g	Langmuir and Freundlich		Ötker and Akmehmet-Balcioglu, 2005
Clinoptiolite	Ciprofloxacin	20-40 mg/l	50mg/g		Pseudo second order	Genç and Dogan, 2015
NaY zeolite	Doxycycline	40-120 mg/l	252mg/g	Langmuir	Pseudo second order	Ali and Ahmed, 2017
FAU zeolite	Azithromycin Ofloxacin Sulfamethoxazole	10-400 μg/l	7 mg/g 7 mg/g 0.16 mg/g	Freundlich	Pseudo second order	De Sousa et al., 2018
MCM-41-Zeolite A	Tetracycline	10-500 mg/l	434.6mg/g	Langmuir	Pseudo second order	Guo et al., 2017a
Zeolite beta	Tetracycline	0.05 mM	62.2 mg/g	Langmuir and Freundlich	Pseudo first order and intraparticle diffusion	Kang et al., 2011
Zeolite-Hydroxyapatite-activated oil palm Ash	Tetracycline	50-400 mg/l	186.09mg/g	Freundlich		Khanday and Hameed, 2018
Fe modified 13X zeolite	Tetracycline	100-500 mg/l	200 mg/g	Langmuir and DR	Pseudo second order	Jannat Abadi et al., 2019
Cu modified 4A zeolite	Tetracycline	100-500 mg/l	200 mg/g	Langmuir and Freundlich	Pseudo second order	This study

۵- قدردانی

نویسندگان، قدردانی خود را از دانشگاه حکیم سبزواری که هزینه‌ها و تجهیزات انجام این پژوهش را بر عهده داشته اعلام می‌دارند.

References

- Ai, Y., Liu, Y., Huo, Y., Zhao, C., Sun, L., Han, B., et al. 2019. Insights into the adsorption mechanism and dynamic behavior of tetracycline antibiotics on reduced graphene oxide (RGO) and graphene oxide (GO) materials. *Environmental Science: Nano*, 6(3), 336-348.



- Ali, M. M. M. & Ahmed, M. J. 2017. Adsorption behavior of doxycycline antibiotic on NaY zeolite from wheat (*Triticum aestivum*) straws ash. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 81, 218-224.
- Azizian, S. 2004. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276, 47-52.
- Blasioli, S., Martucci, A., Paul, G., Gigli, L., Cossi, M., Johnston, C. T., et al. 2014. Removal of sulfamethoxazole sulfonamide antibiotic from water by high silica zeolites: a study of the involved host-guest interactions by a combined structural, spectroscopic, and computational approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, 419, 148-159.
- Boroglu, M. S. & Gurkaynak, M. A. 2011. Fabrication and characterization of silica modified polyimide-zeolite mixed matrix membranes for gas separation properties. *Polymer Bulletin*, 66, 463-478.
- Braschi, I., Blasioli, S., Gigli, L., Gessa, C. E., Alberti, A. & Martucci, A. 2010. Removal of sulfonamide antibiotics from water: evidence of adsorption into an organophilic zeolite Y by its structural modifications. *Journal of Hazardous Materials*, 178, 218-225.
- Chang, P. H., Li, Z., Jean, J. S., Jiang, W. T., Wang, C. J. & Lin, K. H. 2012. Adsorption of tetracycline on 2:1 layered non-swelling clay mineral illite. *Applied Clay Science*, 67-68, 158-163.
- Chang, P. H., Li, Z., Jiang, W. T. & Jean, J. S. 2009. Adsorption and intercalation of tetracycline by swelling clay minerals. *Applied Clay Science*, 46, 27-36.
- Figuroa, R. A., Leonard, A. & Mackay, A. A. 2004. Modeling tetracycline antibiotic sorption to clays. *Environmental Science and Technology*, 38, 476-483.
- De Sousa, D. N. R., Insa, S., Mozeto, A. A., Petrovic, M., Chaves, T. F. & Fadini, P. S. 2018. Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of antibiotics from aqueous solutions onto powdered zeolites. *Chemosphere*, 205, 137-146.
- Fukahori, S. & Fujiwara, T. 2014. Modeling of sulfonamide antibiotic removal by TiO₂/high-silica zeolite HSZ-385 composite. *Journal of Hazardous Materials*, 272, 1-9.
- Fukahori, S., Fujiwara, T., Funamizu, N., Matsukawa, K. & Ito, R. 2013. Adsorptive removal of sulfonamide antibiotics in livestock urine using the high-silica zeolite HSZ-385. *Water Science and Technology*, 67, 319-25.
- 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.
- Guo, Y., Huang, W., Chen, B., Zhao, Y., Liu, D., Sun, Y., et al. 2017a. Removal of tetracycline from aqueous solution by MCM-41-zeolite a loaded nano zero valent iron: synthesis, characteristic, adsorption performance and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 339, 22-32.
- Guo, Y., Huang, W., Chen, B., Zhao, Y., Liu, D., Sun, Y., et al. 2017b. Removal of tetracycline from aqueous solution by MCM-41-zeolite a loaded nano zero valent iron: synthesis, characteristic, adsorption performance and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 339, 22-32.
- Genç, N. & Dogan, E. C. 2015. Adsorption kinetics of the antibiotic ciprofloxacin on bentonite, activated carbon, zeolite, and pumice. *Desalination and Water Treatment*, 53, 785-793.
- Jannat Abadi, M. H., Nouri, S. M. M., Zhiani, R., Heydarzadeh, H. D. & Motavalizadehkakhky, A. 2019. Removal of tetracycline from aqueous solution using Fe-doped zeolite. *International Journal of Industrial Chemistry*, 10, 291-300.
- Javid, A., Mesdaghinia, A., Nasser, S., Mahvi, A. H., Alimohammadi, M. & Gharibi, H. 2016. Assessment of tetracycline contamination in surface and groundwater resources proximal to animal farming houses in Tehran, Iran. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 14, 1-5.
- Ji, L., Chen, W., Duan, L. & Zhu, D. 2009. Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: a comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents. *Environmental Science and Technology*, 43, 2322-2327.
- Khanday, W. A. & Hameed, B. H. 2018. Zeolite-hydroxyapatite-activated oil palm ash composite for antibiotic tetracycline adsorption. *Fuel*, 215, 499-505.



- Kümmerer, K. 2001. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. *Chemosphere*, 45, 957-969.
- Kang, J., Liu, H., Zheng, Y. M., Qu, J. & Chen, J. P. 2011. Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy, fourier transform infrared spectroscopy, UV-visible spectroscopy and kinetic modeling for elucidation of adsorption chemistry in uptake of tetracycline by zeolite beta. *Journal of Colloid and Interface Science*, 354, 261-267.
- Liu, H., Yang, Y., Kang, J., Fan, M. & Qu, J. 2012. Removal of tetracycline from water by Fe-Mn binary oxide. *Journal of Environmental Sciences*, 24, 242-247.
- Liu, M., An, D., Hou, L. A., Yu, S. & Zhu, Y. 2015. Zero valent iron particles impregnated zeolite X composites for adsorption of tetracycline in aquatic environment. *RSC Advances*, 5, 103480-103487.
- Mackay, A. A. & Canterbury, B. 2005. Oxytetracycline sorption to organic matter by metal-bridging. *Journal of Environmental Quality*, 34, 1964-1971.
- Marzbali, M. H., Esmaili, M., Abolghasemi, H. & Marzbali, M. H. 2016. Tetracycline adsorption by H₃PO₄-activated carbon produced from apricot nut shells: a batch study. *Process Safety and Environmental Protection*, 102, 700-709.
- Pan, S. F., Zhu, M. P., Chen, J. P., Yuan, Z. H., Zhong, L. B. & Zheng, Y. M. 2015. Separation of tetracycline from wastewater using forward osmosis process with thin film composite membrane implications for antibiotics recovery. *Separation and Purification Technology*, 153, 76-83.
- Parolo, M. E., Savini, M. C., Vallés, J. M., Baschini, M. T. & Avena, M. J. 2008. Tetracycline adsorption on montmorillonite: pH and ionic strength effects. *Applied Clay Science*, 40, 179-186.
- Rayaroth, M. P., Aravind, U. K. & Aravindakumar, C. T. 2016. Degradation of pharmaceuticals by ultrasound-based advanced oxidation process. *Environmental Chemistry Letters*, 14, 259-290.
- Rivera-Utrilla, J., Gómez-Pacheco, C. V., Sánchez-Polo, M., López-Peñalver, J. J. & Ocampo-Pérez, R. 2013. Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents. *Journal of Environmental Management*, 131, 16-24.
- Saygılı, H. & Güzel, F. 2016. Effective removal of tetracycline from aqueous solution using activated carbon prepared from tomato (*Lycopersicon esculentum mill.*) industrial processing waste. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 131, 22-29.
- Shah, A. D., Huang, C. H. & Kim, J. H. 2012. Mechanisms of antibiotic removal by nanofiltration membranes: model development and application. *Journal of Membrane Science*, 389, 234-244.
- Shi, Y. J., Wang, X. H., Qi, Z., Diao, M. H., Gao, M. M., Xing, S. F., et al. 2011. Sorption and biodegradation of tetracycline by nitrifying granules and the toxicity of tetracycline on granules. *Journal of Hazardous Materials*, 191, 103-109.
- Treacy, M. M. & Higgins, J. B. 2007. *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites fifth (5th) revised edition*, Elsevier, USA.
- Wang, Y., Zhang, H., Chen, L., Wang, S. & Zhang, D. 2012. Ozonation combined with ultrasound for the degradation of tetracycline in a rectangular air-lift reactor. *Separation and Purification Technology*, 84, 138-146.
- Ötker, H. M. & Akmehtmet-Balcioğlu, I. 2005. Adsorption and degradation of enrofloxacin, a veterinary antibiotic on natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 122, 251-258.
- Yu, F., Li, Y., Han, S. & Ma, J. 2016. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. *Chemosphere*, 153, 365-385.
- 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, L., Song, X., Liu, X., Yang, L., Pan, F. & Lv, J. 2011. Studies on the removal of tetracycline by multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 178, 26-33.
- Zhou, J., Ma, F. & Guo, H. 2020. Adsorption behavior of tetracycline from aqueous solution on ferromagnetic oxide nanoparticles assisted powdered activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 384, 123290.

