



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## حذف تتراسایکلین از محلول‌های آبی با استفاده از نانوکامپوزیت گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با $\beta$ سیکلودکسترین به‌عنوان یک جاذب جدید: مطالعه تعادلی و سینتیکی

محمد غفوری، مهرداد چراغی\*، مریم کیانی صدر، بهاره لرهستانی، سهیل سبحان اردکانی

گروه علوم و مهندسی محیط‌زیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران

### چکیده

### اطلاعات مقاله:

**زمینه و هدف:** آنتی‌بیوتیک‌ها آلاینده‌هایی نوظهور هستند که از طریق فاضلاب صنایع داروسازی، بیمارستانی و فاضلاب شهری به محیط‌زیست وارد می‌شوند. از این‌رو، این مطالعه با هدف بررسی کارایی حذف تتراسایکلین توسط نانوکامپوزیت گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با  $\beta$  سیکلودکسترین ( $GO@Fe_3O_4@\beta$ -CD) از محلول آبی انجام شد.

**روش بررسی:** در این پژوهش توصیفی، نانوکامپوزیت گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با  $\beta$  سیکلودکسترین سنتز و به‌عنوان جاذب برای حذف تتراسایکلین استفاده شد. خصوصیات ظاهری نانوکامپوزیت با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی مادون قرمز فوریه (FTIR) و آنالیز خاصیت مغناطیسی (VSM) بررسی شد. همچنین، اثر متغیرهای pH (۳-۹)، دوز جاذب (۰/۰۳-۰/۰۵ g)، زمان تماس (۱۰-۱۰۰ min) و دما (۲۵-۵۵ °C) بر کارایی حذف تتراسایکلین مورد ارزیابی قرار گرفتند.

**یافته‌ها:** نتایج آنالیز TGA نشان داد که نانوذرات  $GO@Fe_3O_4@\beta$ -CD تا دمای ۴۰۰ °C مقاوم است. همچنین، نتایج بیان‌گر آن است که  $\beta$  سیکلودکسترین به‌طور یکنواخت بر روی سطح  $GO@Fe_3O_4$  پراکنده شده است. به‌علاوه، بیشینه کارایی حذف تتراسایکلین مربوط به pH برابر با ۷، دوز جاذب برابر با ۰/۱۰ g، زمان تماس برابر با ۶۰ min و دمای واکنش برابر با ۲۵ °C بود. همچنین، تحت شرایط بهینه، جذب از ایزوترم جذب لانگمویر با ضریب همبستگی برابر با ۰/۹۹۲ و مدل سینتیکی شبه درجه دوم با ضریب همبستگی برابر با ۰/۹۹۷، ۰/۹۹۹ و ۰/۹۹۸ به‌ترتیب برای غلظت‌های ۳۰ mg/L، ۵۰ mg/L و ۱۰۰ mg/L از ماده جذب‌شونده پیروی کرده است. از طرفی، بیشینه ظرفیت جذب جاذب سنتز شده برابر با ۳۵۷ mg/g برآورد شد.

**نتیجه‌گیری:** نانوکامپوزیت گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با  $\beta$  سیکلودکسترین می‌تواند به‌عنوان یک جاذب موثر و در دسترس برای حذف تتراسایکلین از پساب‌های صنعتی مورد استفاده قرار گیرد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۱/۱۶  
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۲/۰۳/۳۱  
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۰۵  
تاریخ انتشار: ۱۴۰۲/۰۶/۲۶

**واژگان کلیدی:** ایزوترم، باقی‌مانده دارو، جذب سطحی،  $\beta$  سیکلودکسترین، شرایط بهینه

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:  
cheraghi@iauh.ac.ir

Please cite this article as: Ghafoori M, Cheraghi M, Kiani Sadr M, Lorestani B, Sobhanardakani S. Removal of tetracycline from aqueous solution using magnetite graphene oxide modified with  $\beta$ -cyclodextrin as a novel adsorbent: equilibrium and kinetic studies. Iranian Journal of Health and Environment. 2023;16(2):257-72.

## مقدمه

آلودگی آب به دلیل تخلیه نامناسب فاضلاب شهری و صنعتی، وجود آلاینده‌های سمی و مدیریت نامناسب مواد زاید جامد، سلامتی بشر را به صورت جدی تحت تاثیر قرار می‌دهد. از آنجا که پساب‌های آلوده دارویی، آرایشی و بهداشتی، کشاورزی و صنعتی معضلات محیط‌زیستی و بهداشتی فراوانی را منجر می‌شوند، لذا با توجه به حجم عظیم تخلیه فاضلاب‌های تولیدی به محیط، تلاش برای دستیابی به نحوه دفع مناسب آن‌ها در محیط‌زیست ضروری است (۱).

داروها عنصر بسیار مهم و جزء لاینفک زندگی مدرن امروزی به‌شمار آمده و برای درمان بیماری‌های انسان و حیوان مورد استفاده قرار می‌گیرند. امروزه، وجود داروها در محیط‌زیست یکی از مسائل مهم و قابل تأمل است که تنها تعدادی از کشورها از جمله آمریکا، انگلستان، آلمان و ایتالیا اثرات منفی این آلاینده‌ها در محیط‌زیست را مورد بررسی قرار داده‌اند. نتایج یک مطالعه مروری نشان داد که ۶۳۱ نوع دارو شامل انواع آنتی‌بیوتیک، ترکیبات غیر استروئیدی، داروهای ضد التهاب، مسکن‌ها، داروهای کاهش چربی، استروژن‌ها و سایر انواع داروها در منابع آبی ۷۱ کشور یافت شده است (۲) که دلیل آن را می‌توان با وزن مولکولی کم و خاصیت آبدوستی اغلب ترکیبات دارویی و تبدیل شدن آن‌ها به سایر اشکال محلول قابل دفع در ادرار در طی فرآیند سوخت و ساز مرتبط دانست (۳).

بیش‌تر محققین شرکت‌های تولید دارو را از مهم‌ترین منابع ورود آلاینده‌های دارویی به محیط‌زیست معرفی کرده‌اند. از مهم‌ترین مشخصه‌های ترکیبات دارویی و مواد حاصل از سوخت و ساز آن‌ها، می‌توان به فعالیت زیستی شدید، خاصیت آبدوستی و مقاومت نسبت به تجزیه‌زیستی اشاره کرد. از مهم‌ترین مشکلات در رابطه با مصرف مداوم ترکیبات دارویی و به‌ویژه آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط‌زیست نیز می‌توان به اثرات سرطان‌زایی و جهش‌زایی، نرخ تجزیه‌پذیری اندک و پایداری زیاد آن‌ها در محیط‌زیست اشاره کرد (۴). در این بین، تتراسایکلین در زمره آنتی‌بیوتیک‌هایی است که از طریق فاضلاب‌های دارویی و انسانی به منابع آبی وارد

می‌شود و قرارگرفتن در معرض خود و یا ترکیبات متابولیزه آن مخاطره ابتلا به سرطان، ایجاد جهش در سلول‌های جنسی و یاخته‌های جنینی را افزایش می‌دهد (۵).

بیش‌تر داروهای مورد استفاده به دلیل ایجاد کمپلکس‌های قوی، غیر قابل تجزیه‌زیستی بوده و فرآیندهای تصفیه متداول فاضلاب مانند فیلترهای غشایی، تبادل یونی، انعقاد و لخته‌سازی و اکسیداسیون به دلیل پرهزینه بودن و کارایی پایین روش موثری برای حذف آن‌ها محسوب نمی‌شوند (۶). همچنین، این روش‌ها به‌طور معمول با تولید مقادیر قابل توجهی لجن، مشکلات \_ محیط‌زیستی دیگری را به دنبال خواهند داشت. این در حالی است که امروزه و با ساخت جاذب‌هایی با ظرفیت جذب بالا و جداسازی سریع و آسان آلاینده‌ها، فرآیند جذب سطحی به‌عنوان یکی از معمول‌ترین فرآیندهای مورد استفاده در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی مورد استفاده قرار گرفته است (۷، ۸). در این بین، استفاده از گرافن مغناطیسی تهیه شده از مواد در دسترس و کم‌هزینه توسط فرآیند پیرولیز برای حذف آلاینده‌ها می‌تواند گزینه‌ای مناسب باشد. از طرفی، در مقایسه جاذب‌های مختلف با هم، جاذب‌های مغناطیسی به دلیل این‌که به راحتی و فقط با ایجاد یک میدان مغناطیسی در محیط هدف، از محلول جدا می‌شوند، بیش‌تر مورد توجه قرار گرفته‌اند. از این‌رو، ترکیب فناوری نانو و جداسازی مغناطیسی با یکدیگر می‌تواند در حذف کامل آلاینده‌ها موثر باشند (۹، ۱۰). با توجه به اهمیت حذف باقی‌مانده ترکیبات دارویی از فاضلاب و به تبع آن حفظ سلامت منابع آب پذیرنده، در این مطالعه نسبت به تهیه جاذب گرافن از پوسته برنج و سپس مغناطیسی کردن آن با استفاده از پلیمر  $\beta$  سیکلودکسترین عامل‌دار برای حذف باقی‌مانده آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از فاضلاب‌های دارویی اقدام شد. در این خصوص لازم به ذکر است که جاذب سنتز شده از ضایعات کشاورزی تهیه و دارای قابلیت بازیافت است. به‌علاوه، تاثیر پارامترهای مختلف از جمله pH اولیه، میزان جاذب، دما، و زمان تماس بر روی فرآیند جذب سطحی ارزیابی شد. از طرفی، مدل‌های مختلف ایزوترم جذب تعادلی شامل:

### آماده‌سازی گرافن اکساید مغناطیسی ( $GO@Fe_3O_4$ )

به‌منظور آماده‌سازی گرافن اکساید مغناطیسی، ابتدا پودر گرافن اکساید به‌دست آمده در ۷۰ mL اتیلن گلیکول پراکنده و به مدت ۳ h اولتراسونیک شد. سپس، ۱/۵ g تری کلرید آهن و ۲/۲ g استات سدیم به مخلوط اضافه و در دمای ۲۵ °C برای ۳۰ min بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا محلول کاملاً یک‌دست حاصل شود. پس از آن، محلول به‌داخل ظرف تفلونی اتوکلاو با حجم ۱۰۰ mL منتقل و به مدت ۱۲ h در دمای ۲۰۰ °C در آون قرار داده شد. در مرحله بعد، پس از سرد شدن اتوکلاو، جدا کردن محصول به‌دست آمده از محلول با استفاده از آهن‌ربا و سه بار شستشوی آن با آب مقطر و اتانول، محصول حاصل در دمای ۶۰ °C و در شرایط خلاء به مدت ۱۲ h خشک شد (۱۰).

### سنتز کربوکسی متیل $\beta$ سیکلودکسترین

برای اتصال  $\beta$  سیکلودکسترین بر روی سطح جاذب، ابتدا گروه‌های عاملی کربوکسی متیل بر روی  $\beta$ -سیکلودکسترین ایجاد شد. برای انجام این مرحله از فرآیند، ۳ g از  $\beta$ -سیکلودکسترین با ۳ mL آب دوبار تقطیر، ۲/۷۹ g از سدیم هیدروکسید با ۱۰ mL آب دوبار تقطیر و ۴۴ mg از مونوکلرواستیک اسید با ۸/۱ mL آب دوبار تقطیر ترکیب شدند. سپس، مخلوط به مدت ۴ h در دمای ۵۰ °C روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. بعد از اتمام واکنش، مخلوط حاصل را تا هنگام سرد شدن در دمای محیط قرار داده و پس از آن، pH محلول به ۵ رسانده شد. در گام بعد، به مخلوط بالا با نسبت حجمی ۱:۱ ترکیب متانول و استون اضافه نموده تا رسوب سفید رنگی تشکیل شد. در نهایت، رسوب از محلول توسط فیلتر جدا و در آون در دمای ۵۰ °C خشک شد (۱۱).

### آماده‌سازی گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با $\beta$ سیکلودکسترین ( $GO@Fe_3O_4@ \beta$ -CD)

برای آماده‌سازی گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با  $\beta$  سیکلودکسترین، ۰/۱۰۰ g گرافن اکساید مغناطیسی به ۲ بافر A (۰/۰۰۳ M فسفات، pH برابر با ۶ و ۰/۱۰۰ M

لانگمویر، فروندلیچ و تمکین نیز مورد مطالعه قرار گرفته و ثابت‌های مربوط تعیین شدند. همچنین، مطالعات سینتیکی توسط مدل‌های درجه اول و شبه درجه دوم ارزیابی شدند.

## مواد و روش‌ها

### مواد و تجهیزات مورد استفاده

این پژوهش کاربردی در مقیاس آزمایشگاهی و در شرایط بسته انجام یافت. مواد مورد استفاده در این مطالعه شامل: پوسته برنج (Rice Husk)، اسید سولفوریک، اسید نیتریک، اتیلن گلیکول،  $\beta$  سیکلودکسترین، دی کلرید آهن، تری کلرید آهن، اسید کلریدریک، هیدروکسید سدیم، تتراسایکلین، مونوکلرواستیک اسید، فسفات و بوریک اسید بودند. استوک تتراسایکلین به‌وسیله انحلال ۱/۰۰ g از پودر جامد در ۱/۰۰ L آب دوبار تقطیر تهیه شد. آزمایش‌های بهینه‌سازی سه بار تکرار و میانگین تکرارها گزارش شد.

### آماده کردن گرافن اکساید (GO)

در این مطالعه از پوسته برنج به‌عنوان پیش ماده برای تهیه کربن فعال استفاده شد. بدین منظور، در ابتدا پوسته برنج با آب دو بار تقطیر شستشو داده شد و در آون ۷۰ °C به‌منظور حذف رطوبت به مدت ۲۴ h خشک شد. پس از آن، مواد پودر شده از مش با اندازه ۴۰  $\mu$ m عبور داده شده و به اتوکلاو با پوشش تفلون منتقل و در کوره با گاز آرگون در دمای ۹۰۰ °C به مدت ۲ h کربنیزه شدند. در مرحله بعد، نمونه چندین بار با آب دوبار تقطیر تا رسیدن به pH خنثی شستشو داده شد و در آون با دمای ۱۱۰ °C به مدت ۲۴ h خشک شد (۹).

به‌منظور آماده‌سازی گرافن اکساید، ۱۰ g گرافن با ۸۰ mL اسیدسولفوریک و اسید نیتریک ۸ M با نسبت حجمی ۳:۱ ترکیب شده و پس از آن، نمونه به مدت ۸ h در دمای ۱۱۰ °C تحت رفلکس قرار گرفتند. در نهایت، پس از خنک شدن محلول در دمای اتاق، نسبت به فیلتر کردن و شستشوی چندین باره آن با آب دوبار تقطیر تا رسیدن به pH خنثی اقدام شد. در گام آخر، محلول در دمای ۱۱۰ °C به مدت ۸ h خشک شد (۹).

توسط جاذب با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد. لازم به ذکر است که به منظور افزایش دقت مطالعه، آزمایش‌ها برای هر متغیر سه بار تکرار و میانگین حاصل، در نظر گرفته شد.

پس از تعیین pH بهینه، محلول‌هایی با غلظت ۳۰ mg/L از ماده جذب‌شونده و وزن‌های مختلف از نمونه جاذب در دامنه ۰/۰۳ g تا ۰/۰۵ (۰/۰۳، ۰/۰۵، ۰/۰۸، ۰/۰۱، ۰/۰۳ و ۰/۰۵) در دمای محیط تهیه شدند.

با تعیین مقدار بهینه pH، محلول‌هایی با غلظت ۳۰ mg/L از ماده جذب‌شونده و مقادیر بهینه از جاذب بر حسب g در دامنه زمانی ۰ تا ۱۰۰ min (۰، ۷، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰) تهیه شدند.

به‌منظور تعیین دمای بهینه، محلول‌هایی با غلظت ۳۰ mg/L از ماده جذب‌شونده و مقادیر بهینه از جاذب بر حسب g در زمان تماس بهینه و در دامنه دمایی ۲۵ تا ۵۵ °C (۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵) با استفاده از سیرکولاتور تهیه شدند.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{M} \times V \quad (1)$$

در معادله ۱،  $q_e$  بیان‌گر نرخ جذب و  $C_0$  نیز نشان‌دهنده غلظت اولیه ماده جذب‌شونده (mg/L) هستند.  $C_e$  بیان‌گر غلظت تعادلی داروی تتراسایکلین (mg/L) و  $M$  و  $V$  نیز به ترتیب بیان‌گر میزان جاذب مصرف شده (g) و حجم نمونه (L) هستند. از آن‌جا که با مطالعه سینتیک جذب سطحی می‌توان درباره سازوکار واکنش‌های جذب سطحی، سرعت جذب و واجذب اطلاعاتی به‌دست آورد (۱۲)، لذا، آگاهی از سرعت جذب و واجذب به‌منظور طراحی و ارزیابی سیستم جذب سطحی مورد نیاز است. بدین منظور در این پژوهش، داده‌های آزمایشگاهی با دو مدل سینتیکی درجه اول و شبه درجه دوم مقایسه شدند (۱۲). فرم خطی مدل درجه اول در معادله ۲ نشان داده شده است.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (2)$$

سدیم کلراید (کلراید) اضافه نموده و به مدت ۱۰ min توسط حمام فراصوت پراکنده شدند. پس از افزودن ۵۰۰ mL محلول کربودی‌ایمید، مخلوط حاصل به مدت ۱۵ min توسط حمام فراصوت پراکنده شد. در نهایت، با افزودن ۲/۵ mL کربوکسی متیل  $\beta$  سیکلودکسترین، مخلوط به مدت ۹۰ min توسط حمام فراصوت پراکنده شد. پس از اتمام فرآیند پراکنده‌سازی، محصول نهایی با استفاده از آهنربا جداسازی شد و پس از شستشو با بافر A در شرایط خلا در دمای ۶۰ °C، به مدت ۴ خشک شد (۱۱).

#### تعیین نقطه صفر جاذب (Point of Zero Charge of the Adsorbent: pH<sub>pzc</sub>)

pH<sub>pzc</sub> نقطه‌ای است که در آن بار سطحی جاذب خنثی است (۱۱). به‌منظور تعیین pH نقطه صفر جاذب، ۱۰ mL از محلول کلرید سدیم (۰/۱۰ M) در ظروف آزمایش جداگانه ریخته شد و محلول‌هایی در هشت pH متفاوت (از ۲ تا ۹) آماده شدند. از اسید کلریدریک (۰/۱۰۰ M) و هیدروکسید سدیم (۰/۱۰۰ M) برای تنظیم pH محلول‌ها استفاده شد. سپس، ۰/۰۲ g جاذب به محلول‌ها افزوده شد و نمونه‌ها در شیکر با سرعت ۱۵۰ rpm قرار داده شدند. پس از ۲۴ h، جاذب از محلول‌ها جدا و مجدداً pH محلول‌ها اندازه‌گیری شد.

#### آزمایش‌های ناپیوسته جذب

به منظور بررسی اثر pH بر جذب سطحی داروی تتراسایکلین توسط جاذب، محلول‌هایی با غلظت اولیه ۳۰ mg/L از ماده جذب‌شونده تهیه شد و pH آن‌ها با استفاده از مجیک بافر (محلول ۰/۵ M استیک اسید، ۰/۰۶ M فسفریک اسید، ۰/۰۴ M بوریک اسید و ۲ M سدیم هیدروکسید) در دامنه ۳ تا ۹ تنظیم شد. سپس، با اضافه کردن ۰/۰۱ g جاذب به هر محلول، نمونه‌ها به مدت ۶۰ min توسط همزن مغناطیسی با سرعت ۱۸۰ rpm در دمای محیط به‌هم زده شدند. پس از اتمام فرآیند همزدن و جدا کردن جاذب توسط آهنربای مغناطیسی، طیف جذبی از هر محلول توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ۳۵۶ nm قرائت و در نهایت، نرخ جذب تتراسایکلین

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln k_f \quad (5)$$

$$q_e = B \ln K + B \ln C_e \quad (6)$$

در معادلات ۴ تا ۶،  $C_e$  بیان‌گر غلظت تعادلی تتراسایکلین تتراسایکلین  $(\text{mg/L})$ ،  $q_e$  نشان‌دهنده جذب تتراسایکلین بر روی جاذب  $(\text{mg/g})$ ،  $Q_m$  و  $b$  نیز ثابت‌های لانگمویر و به ترتیب مربوط به حداکثر میزان جذب و انرژی جذب هستند.  $K_f$  و  $n$  نیز ثابت‌های فروندلیچ و به ترتیب بیان‌گر حداکثر میزان جذب و شدت جذب هستند. از طرفی،  $k$  و  $B$  ثابت‌های رابطه تمکین هستند (۱۶).

### یافته‌ها

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از گرافن، گرافن اکساید، گرافن اکساید مغناطیسی و گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با  $\beta$  سیکلودکسترتین در شکل ۱ (الف تا د) نشان داده شده است. همچنین، نتایج آنالیزهای  $\text{FT-IR}$ ،  $\text{TGA}$ ،  $\text{XRD}$  و منحنی  $\text{VSM}$  که بر روی نانوکامپوزیت سنتز شده، انجام یافته نیز به ترتیب در شکل‌های ۲ تا ۵ آورده شده‌اند.

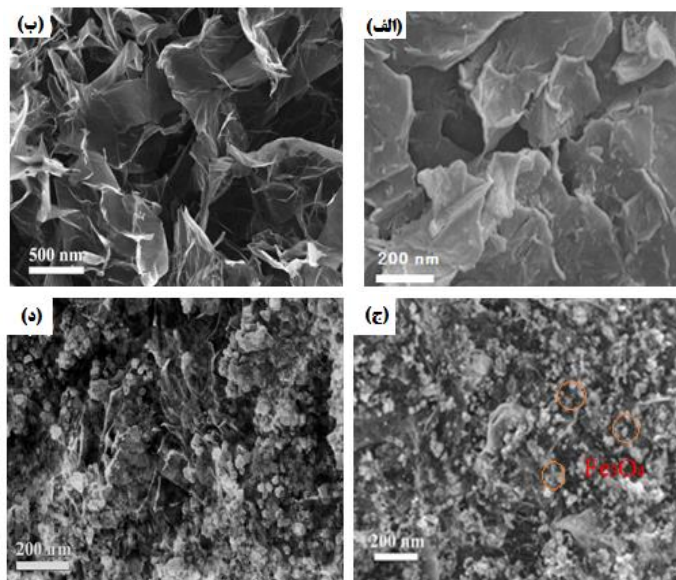
در معادله ۲:  $q_e$  و  $q_t$  به ترتیب بیان‌گر یون‌های تتراسایکلین جذب شده بر روی جاذب در زمان تعادل و همچنین زمان  $t$  (min) هر دو بر حسب  $\text{mg/L}$  هستند.  $k_1$  نشان‌دهنده ثابت سرعت رابطه درجه اول است. از طرفی، داده‌های آزمایشی توسط مدل شبه درجه دوم نیز که در معادله ۳ آمده است، ارزیابی شد (۱۲).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

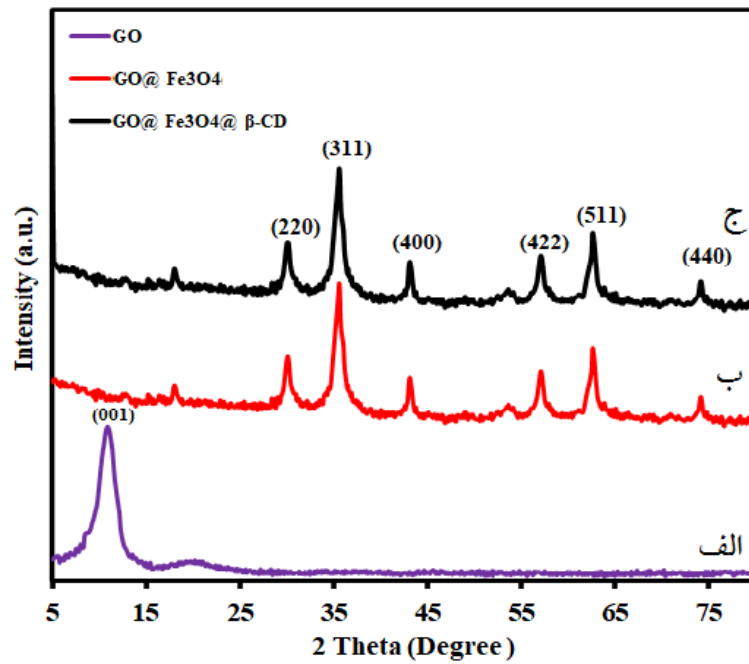
در معادله ۳:  $K_2$  نشان‌دهنده ثابت سرعت رابطه شبه درجه دوم بر حسب  $\text{g/mg/min}$  است.

همچنین، به منظور بررسی ایزوترم‌های جذب تعادلی داروی تتراسایکلین بر روی جاذب، سه مدل لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مورد مطالعه قرار گرفتند (۱۳-۱۵). معادلات ۴، ۵ و ۶ به ترتیب بیانگر فرم خطی معادلات ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین هستند.

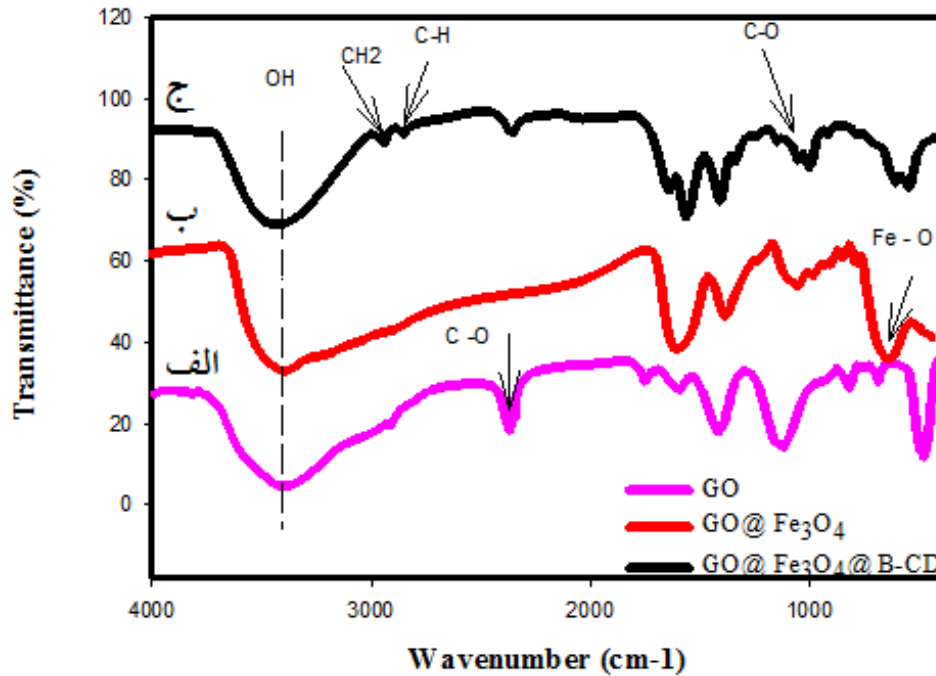
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m b_1} \quad (4)$$



شکل ۱- تصویر SEM از گرافن (الف)، گرافن اکساید (ب)، گرافن اکساید مغناطیسی (ج)، و گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با  $\beta$  سیکلودکسترتین (د)

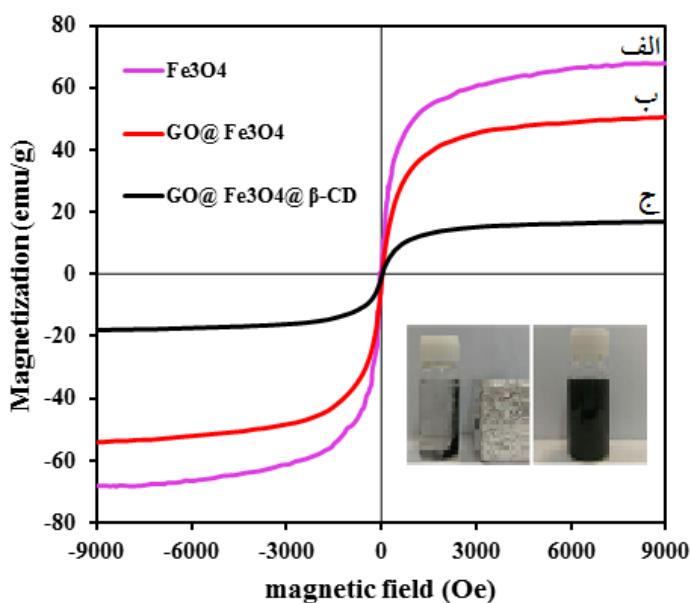


شکل ۲- طیف XRD از گرافن اکساید (الف)، گرافن اکساید مغناطیسی (ب) و گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با  $\beta$  سیکلودکسترین (ج)

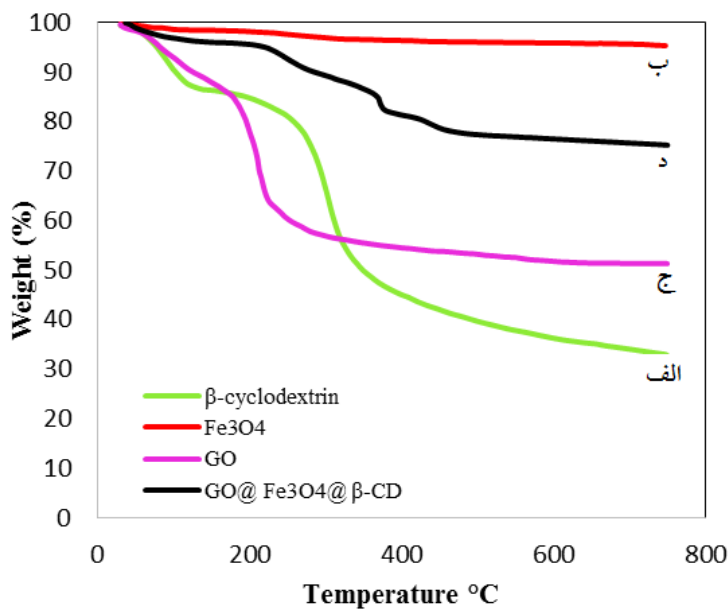


شکل ۳- طیف FT-IR از گرافن اکساید (الف)، گرافن اکساید مغناطیسی (ب) و گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با  $\beta$  سیکلودکسترین (ج)





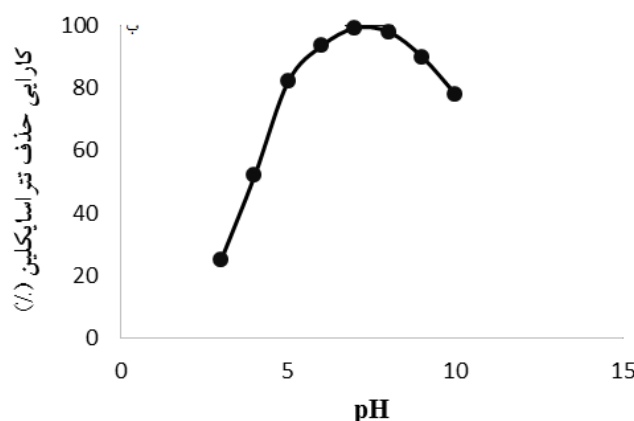
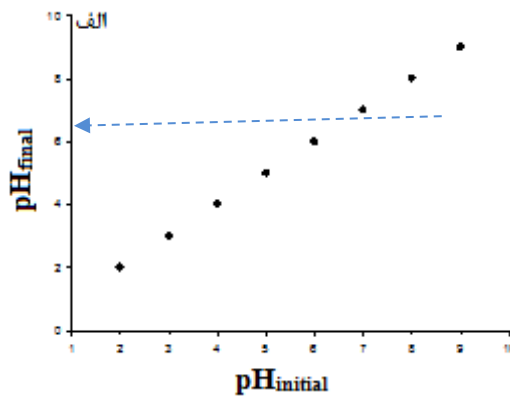
شکل ۴- منحنی VSM مگنتایت (الف)، گرافن اکساید مغناطیسی (ب) و گرافن اکساید مغناطیسی عامل دار شده با  $\beta$  سیکلودکسترین (ج)



شکل ۵- وزن سنجی حرارتی  $\beta$  سیکلودکسترین (الف)، مگنتایت (ب)، گرافن اکساید (ج) و گرافن اکساید مغناطیسی عامل دار شده با  $\beta$  سیکلودکسترین (د)

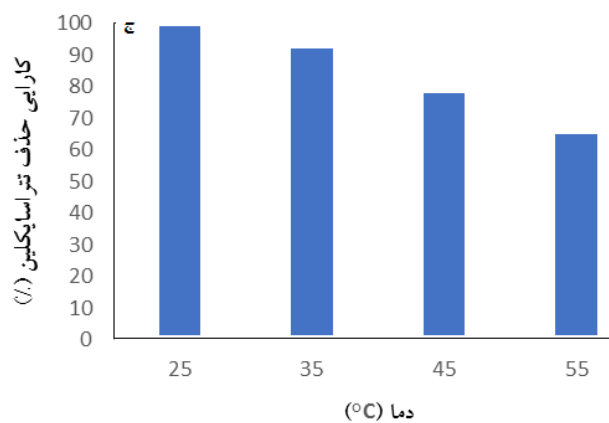
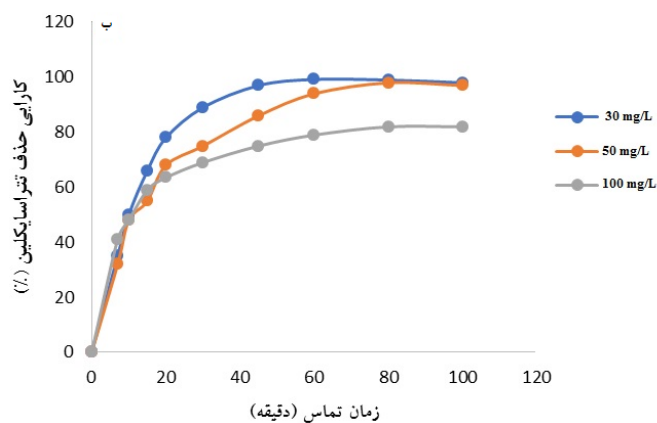
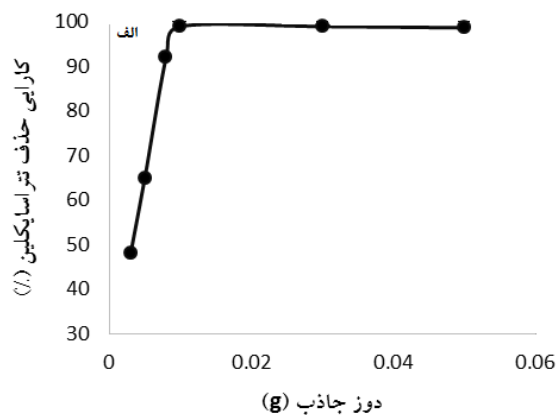
به نتایج، بیشینه نرخ حذف تتراسایکلین در pH برابر با ۷، دوز جذب برابر با ۰/۱۰ g، زمان تماس برابر با ۶۰ min و دمای واکنش برابر با ۲۵ °C حاصل شده است. پیراسنجه‌های ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیخ و تمکین و همچنین، پیراسنجه‌های سینتیک درجه اول و شبه درجه دوم برای جذب تتراسایکلین توسط جاذب در جدول ۱ آورده شده‌اند. به علاوه، نتایج مقایسه کارایی جاذب سنتز شده با سایر جاذب‌ها در حذف تتراسایکلین در جدول ۲ آورده است.

برای  $pH_{pzc}$  گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با  $\beta$  سیکلودکستین و تاثیر pH اولیه محلول بر میزان حذف تتراسایکلین توسط گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با  $\beta$  سیکلودکستین به ترتیب در نمودار ۱-الف و ۱-ب آورده شده‌اند. از طرفی، نتایج تاثیر پارامترهای غلظت جاذب، مدت زمان تماس و همچنین دما بر فرآیند حذف تتراسایکلین توسط گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با  $\beta$  سیکلودکستین به ترتیب در نمودار ۲ الف تا ج نشان داده شده‌اند. با استناد



نمودار ۱-الف) تعیین  $pH_{pzc}$  برای گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با  $\beta$  سیکلودکستین، نمودار اثر pH بر کارایی حذف داروی تتراسایکلین توسط گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با  $\beta$  سیکلودکستین





نمودار ۲- (الف) اثر دوز جاذب، (ب) اثر زمان تماس و (ج) اثر دما بر کارایی حذف داروی تتراسایکلین توسط گرافن اکساید مغناطیسی عامل دار شده با  $\beta$  سیکلودکسترین

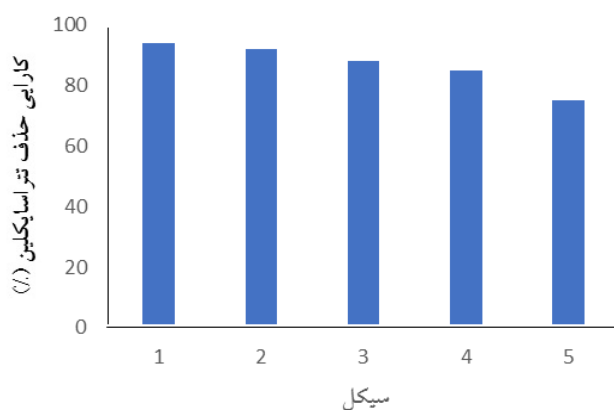
جدول ۱- (الف) پیراسنجه‌های ایزوترم (لانگمویر، فروندلیچ و تمکین) و (ب) پیراسنجه‌های سینتیک (درجه اول و شبه درجه دوم) جذب تتراسایکلین توسط گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با  $\beta$  سیکلودکسترین

(الف)		مدل ایزوترم	پارامتر	مقدار
		لانگمویر	b (L/mg)	۰/۱۴۵
			$q_m$ (mg/g)	۳۵۷/۸
			$R_L$	۰/۱۸۶
			$R^2$	۰/۹۹۲۰
		فروندلیچ	$K_F$ (mg <sup>1-(1/n)</sup> L <sup>1/n</sup> /g)	۱۲/۴۳
			n	۳/۴۷۲
			$R^2$	۰/۹۸۸
		تمکین	B	۵۱/۷۹
			$K_T$ (L/mg)	۴/۷۱
			$R^2$	۰/۹۶۲۲

(ب)				مدل سینتیک	پارامتر	غلظت اولیه تتراسایکلین (mg/L)		
						۱۰۰	۵۰	۳۰
				سینتیک درجه اول	$q_{e1}$ (mg/g)	۱۰/۳۹۷	۹/۸۲۳	۴/۷۳۵
					$k_1$ (1/min)	۰/۰۳۵۳	۰/۰۳۲۹	۰/۰۳۴۹
					$R^2$	۰/۳۹۰۵	۰/۳۸۲	۰/۷۲۷۰
				سینتیک شبه درجه دوم	$q_{e2}$ (mg/g)	۹۸/۲۰	۴۶/۰۵	۸۱/۹۶
					$k_2$ (g/mg/min)	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰	۰/۰۰۱
					$R^2$	۰/۹۹۸	۰/۹۹۹۸	۰/۹۹۷

جدول ۲- مقایسه کارایی جذب با سایر جاذب‌های مورد ارزیابی در مطالعات مشابه

منبع	pH	بیشترین ظرفیت جذب (mg/g)	جاذب
(۱۷)	۷	۴۹/۳	TiO <sub>2</sub> (B) nanosheets@ hydrochar
(۱۸)	۷	۴۱۴	MOF-525/graphene oxide
(۱۹)	۱۱	۱۴/۲	Fe-Mn-BC
(۲۰)	۵	۱۷۱	Zn/Fe/La LDH
(۲۱)	۴	۳۹۷	MoS <sub>2</sub> @Zeolite-5
مطالعه حاضر	۷	۳۵۸	GO@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ $\beta$ -CD



نمودار ۳- قابلیت استفاده مجدد از جاذب

نتیجه بررسی طیف‌های مادون قرمز (Infra Red: IR) که توسط اسپکترومتر FT-IR در ناحیه  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  تهیه شده‌اند (شکل ۳)، نشان‌دهنده آن است که پیک موجود در ناحیه  $3377\text{ cm}^{-1}$  ناشی از ارتعاشات کششی پیوند OH است. همچنین، در ناحیه  $617\text{ cm}^{-1}$  پیوند Fe-O شکل گرفته است. پیوند  $1370\text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به ارتعاش کششی C-C نسبت داد. از طرفی، بعد از اصلاح جاذب با  $\beta$  سیکلودکستین، پیک در ناحیه  $2942\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی  $\text{CH}_2$  است. علاوه بر این، پیک‌های ناحیه  $1003\text{ cm}^{-1}$  و  $1016\text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به C-O مرتبط دانست (۱۱).

با توجه به شکل ۴، قدرت مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ،  $\text{GO@Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{GO@Fe}_3\text{O}_4@ \beta\text{-CD}$  به ترتیب حدود  $67/66\text{ emu/g}$ ،  $50/58\text{ emu/g}$  و  $16/86\text{ emu/g}$  بود که کاهش مشاهده شده در خاصیت مغناطیسی را می‌توان با پوشانده شدن سطح نانوساختار  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{GO@Fe}_3\text{O}_4$  توسط لایه  $\beta$  سیکلودکستین مرتبط دانست.

نتایج آنالیز TGA مربوط به وزن‌سنجی حرارتی در اتمسفر نیتروژن بر حسب افزایش درجه حرارت (شکل ۵) نشان داد که پایداری حرارتی  $\text{GO@Fe}_3\text{O}_4@ \beta\text{-CD}$  بالاتر از GO و  $\beta$  سیکلودکستین است. همچنین، TGA تهیه شده از  $\text{GO@Fe}_3\text{O}_4@ \beta\text{-CD}$  شامل سه مرحله است. هنگامی که دما  $^\circ\text{C}$

در این پژوهش برای بررسی قابلیت استفاده مجدد از جاذب، نسبت به انجام آزمایشات واجذب با استفاده از محلول اسید هیدروکلریدریک  $0.100\text{ M}$  به همراه آب مقطر اقدام شد (نمودار ۳).

### بحث

تصاویر SEM از گرافن، گرافن اکساید، گرافن اکساید مغناطیسی، و گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با  $\beta$  سیکلودکستین (شکل‌های ۱-الف و ۱-ب) نشان‌دهنده ساختار گرافن و گرافن اکساید است که به صورت ورقه‌ای مشاهده می‌شود. شکل ۱-ب نانوذرات کروی شکل  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  را نشان می‌دهد که به خوبی بر روی سطح کربن فعال قرار گرفته‌اند. همچنین، شکل ۱-د بیان‌گر آن است که  $\beta$  سیکلودکستین به طور یکنواخت بر روی سطح  $\text{GO@Fe}_3\text{O}_4$  پراکنده شده‌اند. نتیجه آنالیز XRD (شکل ۲) نیز نشان‌دهنده پیک  $30/3^\circ$ ،  $35/7^\circ$ ،  $43/3^\circ$ ،  $53/6^\circ$ ،  $57/2^\circ$  و  $62/7^\circ$  مربوط به نانوذرات مگنتایت بر روی صفحات اکسید گرافن است که به ترتیب نشان‌دهنده بازتاب از صفحات (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) هستند. همچنین، مشخص شد که عامل‌دار کردن با  $\beta$  سیکلودکستین بر روی سطح انجام می‌شود و تأثیری بر ساختار کریستالی نانوکامپوزیت سنتز شده ندارد.

تتراسایکلین شده است. نتایج پژوهش Zandipak و همکاران (۲۰۱۸) که با هدف بررسی کارایی حذف داروی تتراسایکلین از محلول آبی انجام شد، نشان داد که بیشینه نرخ حذف دارو در pH برابر با هفت حاصل شده است (۵).

دوز جاذب، عامل مهمی است که تعیین‌کننده ظرفیت جذب جاذب برای مقدار غلظت اولیه مشخص است. نتایج بررسی تاثیر دوز جاذب بر فرآیند جذب سطحی داروی تتراسایکلین توسط GO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@β-CD، نشان داد که با افزایش دوز جاذب از ۰/۰۳ تا ۰/۱۰ g برای تتراسایکلین، کارایی حذف دارو به دلیل افزایش سطح و محل‌های جذب قابل دسترسی جاذب افزایش یافته است. در حالی که ظرفیت جذب به دلیل در دسترس نبودن میزان کافی تتراسایکلین نسبت به افزایش سطح جاذب، کاهش یافته است (نمودار ۲-الف). این یافته‌ها با دستاورد پژوهش Zhang و همکاران (۲۰۱۹)، که بیان‌گر افزایش نرخ جذب داروی تتراسایکلین از محیط آبی با افزایش میزان جاذب بود، مطابقت دارد (۲۲).

زمان تماس یکی از متغیرهای بسیار مهم در فرآیند جذب سطحی است. نتایج بررسی تاثیر زمان تماس بر فرآیند جذب سطحی داروی تتراسایکلین توسط GO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@β-CD نشان داد که با افزایش زمان تماس تا ۶۰ min، ظرفیت جذب دارو افزایش یافته و در زمان‌های بالاتر ثابت شده است (نمودار ۲-ب). بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که عملیات جذب در دو مرحله شامل مرحله اول که مرحله سریع جذب روی سطح جاذب و مرحله دوم که مرحله آهسته انتقال جرم داخلی است، انجام شده است. باید توجه داشت که در مرحله اول به دلیل آن‌که بیش‌تر سایت‌های جاذب خالی است، فرآیند جذب به سرعت روی جاذب انجام شده و با گذشت زمان و پر شدن تدریجی سایت‌ها، نفوذ مولکول‌های دارو از بین مولکول‌های جذب‌شده و اتصال به سایت‌های خالی باعث کندتر شدن فرآیند و در نهایت ثابت شدن روند جذب شده است. در تایید یافته‌ها، نتایج پژوهش Hoslett و همکاران (۲۰۲۱) که با هدف بررسی کارایی حذف تتراسایکلین از محلول آبی انجام

۱۳۶ است، کاهش وزن اولیه در GO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@β-CD به دلیل تبخیر رطوبت جذب شده بوده است. کاهش وزن در دمای ۲۰۰-۳۰۰ °C را می‌توان با از دست دادن CO<sub>2</sub> و CO و آب مرتبط دانست. در نهایت، در دمای ۴۰۰-۵۰۰ °C، کاهش وزن با تجزیه Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> و باقی‌مانده β سیکلودکسترین همراه بوده است. pH محلول نقش مهمی در فرآیندهای جذب سطحی و به‌ویژه ظرفیت جذب دارد که ناشی از بار سطحی جاذب، میزان یونیزاسیون مواد موجود در محلول و همچنین تفکیک گروه‌های عاملی موجود در جایگاه‌های جذب است. در این مطالعه، تاثیر pH بر روی حذف داروی تتراسایکلین بررسی شد (نمودار ۱). تتراسایکلین در سه pka شامل ۳/۳، ۷/۷ و ۹/۷ موجود است. در pH های کم‌تر از ۳/۳، تتراسایکلین به شکل کاتیونی (TCH<sup>+</sup>)، در محدوده pH ۳/۷-۷/۷ تتراسایکلین به شکل آنیونی و کاتیونی (TCH<sup>2±</sup>) و هنگامی که pH بیش‌تر از ۷/۷ است، تتراسایکلین به شکل آنیونی (TCH و TC<sup>2-</sup>) موجود است. نتایج نشان داد که با افزایش pH از ۳ به ۷، کارایی حذف تتراسایکلین از ۲۵ به ۹۲/۲ درصد افزایش یافته است، به طوری که بیشینه ظرفیت جذب در pH برابر با هفت مشاهده شد. با توجه به نمودار ۱، pH<sub>pzc</sub> نانوکامپوزیت سنتز شده برابر با ۶ بود. در نتیجه، در pH > ۶، سطح جاذب دارای بار منفی و در pH < ۶ سطح جاذب با بار مثبت پوشیده شده است.

برهمکنش الکتروستاتیک بین جاذب مورد مطالعه و ترکیب جذب‌شونده از طریق برهمکنش واندروالسی و یا تشکیل پیوند هیدروژنی می‌تواند به‌عنوان یک سازوکار پیشنهادی برای جذب ماده جذب‌شونده توسط جاذب مدنظر قرار گیرد. لذا، با افزایش pH، از دست دادن پروتون گروه‌های عاملی در سطح GO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@β-CD اتفاق افتاده و باعث منفی شدن بار الکتریکی سطح جاذب شده است. همچنین، در pH های اسیدی، گروه‌های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل موجود بر سطح GO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@β-CD پروتونه شده و سطح جاذب دارای بار مثبت می‌شود که این موضوع موجب افزایش نرخ جذب از طریق برهمکنش الکتروستاتیک بین جاذب و داروی

جاذب به صورت تک لایه‌ای و یکنواخت اتفاق افتاده است. بیشینه ظرفیت جذب برای حذف تتراسایکلین در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  برابر با  $357\text{ mg/g}$  جاذب گزارش شد. به علاوه، با استناد به مقدار عددی  $RL = 0/186$  (جدول ۱-ب) می‌توان اذعان داشت که در این مطالعه جذب مطلوبی صورت گرفته است. این یافته‌ها با دستاورد مطالعه‌های Zhang (۲۰۱۹) و Xiao (۲۰۲۰) که بر روی حذف تتراسایکلین از محیط آبی با استفاده از جاذب‌های مختلف انجام یافته‌اند، مطابقت دارند (۲۲، ۲۶). برای بررسی قابلیت استفاده مجدد از جاذب، آزمایشات واجذب مورد بررسی قرار گرفت (نمودار ۳). بدین منظور از محلول اسید هیدروکلریدریک  $0/100\text{ M}$  به همراه آب مقطر استفاده شد. نتایج بررسی قابلیت استفاده مجدد از جاذب (آزمایشات واجذب) نشان داد که نانوکامپوزیت  $\text{GO@Fe}_3\text{O}_4@\beta\text{-CD}$  بدون تغییر در کارایی جذب تا پنج مرتبه (نسل) قابل استفاده بوده (نمودار ۳) و از این‌رو، استفاده از این جاذب از نظر اقتصادی قابل توجیه است.

### نتیجه‌گیری

این مطالعه با هدف بررسی کارایی حذف داروی تتراسایکلین توسط گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با  $\beta$  سیکلودکسترین انجام یافت. نتایج آنالیزهای XRD، FTIR، VSM، TGA و SEM، سنتز نانوکامپوزیت گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با  $\beta$  سیکلودکسترین را تایید کردند. آزمایش‌های مربوط به جذب تتراسایکلین نشان داد که شرایط بهینه برای حذف دارو،  $\text{pH}$  برابر با ۷، زمان تماس  $60\text{ min}$ ، دوز جاذب  $0/10\text{ g}$  و دمای  $25^{\circ}\text{C}$  بود. با توجه به ضرایب همبستگی  $R^2$ ، داده‌های جذب با مدل سینتیکی شبه درجه دوم و داده‌های تعادلی نیز با ایزوترم لانگمویر بیش‌تر مطابقت داشتند. مقادیر پارامترهای حاصل از مدل‌های سینتیکی و ایزوترمی نشان دادند که جذب شیمیایی کنترل‌کننده فرآیند جذب بوده است. در مجموع، نتایج حاصل نشان داد که نانوکامپوزیت گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار

شد، نشان داد که با افزایش زمان تماس ظرفیت جذب دارو افزایش یافته است (۲۳).

نتایج بررسی دما بر فرآیند جذب سطحی تتراسایکلین توسط نانوکامپوزیت  $\text{GO@Fe}_3\text{O}_4@\beta\text{-CD}$  بیان‌گر آن بود که بیشینه کارایی حذف دارو در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  برابر با  $99/3$  درصد بوده است، و با افزایش دما، توانایی جذب به دلیل ساختار پلیمری حساس به دمای جذب کاهش یافته است.

مقادیر پارامترهای دو مدل سینتیکی درجه اول و شبه درجه دوم نشان داد که مدل شبه درجه دوم با ضریب همبستگی برابر با  $0/997$ ،  $0/999$  و  $0/998$  به ترتیب برای غلظت‌های  $30\text{ mg/L}$ ،  $50\text{ mg/L}$  و  $100\text{ mg/L}$  از ماده جذب‌شونده و همچنین، مشابه بودن ظرفیت جذب حاصل از این مدل با ظرفیت جذب حاصل از محاسبات، تطابق بیش‌تری با داده‌ها در مقایسه با مدل درجه اول داشته است. از این‌رو، می‌توان اذعان داشت که فرآیند جذب، از نوع شیمیایی بوده است. از طرفی، نتایج این پژوهش با یافته‌های پژوهش Jang و همکاران (۲۰۱۹) و Nurhasanah (۲۰۲۰) که با هدف بررسی کارایی حذف تتراسایکلین از محیط آبی با استفاده از جاذب‌های مختلف انجام شده بودند، مطابقت دارد (۲۴، ۲۵).

مقادیر پارامترهای مدل‌های ایزوترم جذب، نشان‌دهنده رابطه تعادلی بین ماده جذب‌شده در سطح  $\text{GO@Fe}_3\text{O}_4@\beta\text{-CD}$  و غلظت باقی‌مانده ماده جذب‌شونده در داخل محلول بود. برای به دست آوردن اطلاعات در مورد مدل جذب سیستم مورد مطالعه، نتایج بر روی سه ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین اعمال شد. همان‌طور که در جدول ۱-الف نشان داده شده است، بیشینه مقادیر ضریب همبستگی برای داروی تتراسایکلین به ایزوترم لانگمویر مربوط بود که موید همگن بودن جذب و یکسان بودن پیوندهای جذبی بین جاذب و ماده جذب‌شونده است و این‌که ملکول‌های جذب‌شونده با یکدیگر برهمکنشی نداشته‌اند. از طرفی، این موضوع نیز به اثبات رسید که ملکول‌های جذب‌شونده بر روی سایت‌های مشخصی از جاذب قرار گرفته و در نهایت جذب دارو توسط

دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند.

### تشکر و قدردانی

این مقاله مستخرج از رساله دکتری تخصصی محیط‌زیست مصوب دانشگاه آزاد اسلامی واحد همدان با کد ۱۷۱۴۸۴۰۵۰۷۶۱۷۷۷۱۳۹۹۱۶۲۳۴۵۱۶۸ و عنوان "بررسی حذف باقی‌مانده برخی ترکیبات دارویی از نمونه‌های آبی با استفاده از گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با  $\beta$  سیکلودکستین در فرآیند جذب سطحی" است.

شده با  $\beta$  سیکلودکستین، از ظرفیت جذب قابل توجه برای حذف تتراسایکلین برخوردار بوده و استفاده از آن برای تصفیه پساب‌های حاوی این دارو پیشنهاد می‌شود. از طرفی، با توجه به محدودیت‌های زمانی و مالی مترتب با این پژوهش، نسبت به ارزیابی توجیه‌پذیری اقتصادی استفاده از جاذب سنتز شده و علاوه بر این، حذف باقی‌مانده سایر ترکیبات دارویی از نمونه‌های حقیقی در مطالعه‌های آتی توصیه می‌شود.

### ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار

## References

- Jiang M, Yang W, Zhang Z, Yang Z, Wang Y. Adsorption of three pharmaceuticals on two magnetic ion-exchange resins. *Journal of Environmental Sciences*. 2015;31:226-34.
- McKie MJ, Andrews SA, Andrews RC. Conventional drinking water treatment and direct biofiltration for the removal of pharmaceuticals and artificial sweeteners: A pilot-scale approach. *Science of the Total Environment*. 2016;544:10-17.
- Fallou H, Cimetière N, Giraudet S, Wolbert D, Le Cloirec P. Adsorption of pharmaceuticals onto activated carbon fiber cloths—Modeling and extrapolation of adsorption isotherms at very low concentrations. *Journal of Environmental Management*. 2016;166:544-55.
- Bui TX, Choi H. Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;168(2):602-08.
- Zandipak R, Sobhanardakani S. Novel mesoporous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/CTAB-SiO<sub>2</sub> as an effective adsorbent for the removal of amoxicillin and tetracycline from water. *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2018;20(4):871-85.
- Zhang S, Dong Y, Yang Z, Yang W, Wu J, Dong C. Adsorption of pharmaceuticals on chitosan-based magnetic composite particles with core-brush topology. *Chemical Engineering Journal*. 2016;304:325-34.
- Huang M, Chen Y, Huang C-H, Sun P, Crittenden J. Rejection and adsorption of trace pharmaceuticals by coating a forward osmosis membrane with TiO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Journal*. 2015;279:904-11.
- Talebzadeh F, Zandipak R, Sobhanardakani S. CeO<sub>2</sub> nanoparticles supported on CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanofibers as novel adsorbent for removal of Pb (II), Ni (II), and V (V) ions from petrochemical wastewater. *Desalination and Water Treatment*. 2016;57(58):28363-77.
- Liou T-H, Tseng YK, Liu S-M, Lin Y-T, Wang S-Y, Liu R-T. Green synthesis of mesoporous graphene oxide/silica nanocomposites from rich husk ash: Characterization and adsorption performance. *Environmental Technology & Innovation*. 2021;22:101424.
- Cheraghi M, Lorestani B, Zandipak R,

- Sobhanardakani S. GO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnO@CS nanocomposite as a novel adsorbent for removal of doxorubicin hydrochloride from aqueous solutions. *Toxin Reviews*. 2022;41(1):82-91.
11. Ghafoori M, Cheraghi M, Sadr MK, Lorestani B, Sobhanardakani S. Magnetite graphene oxide modified with  $\beta$ -cyclodextrin as an effective adsorbent for the removal of methotrexate and doxorubicin hydrochloride from water. *Environmental Science and Pollution Research*. 2022;29(23):35012-24.
12. Azizian S, Haerifar M, Basiri-Parsa J. Extended geometric method: a simple approach to derive adsorption rate constants of Langmuir–Freundlich kinetics. *Chemosphere*. 2007;68(11):2040-46.
13. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*. 1918;40(9):1361-403.
14. Freundlich H, Heller W. The adsorption of cis-and trans-azobenzene. *Journal of the American Chemical Society*. 1939;61(8):2228-30.
15. Temkin M, Pyzhev V. Recent modifications to Langmuir isotherms. *Acta Physiochim URSS* 1940;12:217-25.
16. Sobhanardakani S, Zandipak R, Sahraei R. Removal of Janus Green dye from aqueous solutions using oxidized multi-walled carbon nanotubes. *Toxicological & Environmental Chemistry*. 2013;95(6):909-18.
17. Liu J, Lin H, Dong Y, He Y, Liu W, Shi Y. The effective adsorption of tetracycline onto MoS<sub>2</sub>@Zeolite-5: adsorption behavior and interfacial mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(5):105912.
18. Zaher A, Taha M, Mahmoud RK. Possible adsorption mechanisms of the removal of tetracycline from water by La-doped Zn-Fe-layered double hydroxide. *Journal of Molecular Liquids*. 2021;322:114546.
19. Mengting Z, Kurniawan TA, Avtar R, Othman MHD, Ouyang T, Yujia H, et al. Applicability of TiO<sub>2</sub> (B) nanosheets@ hydrochar composites for adsorption of tetracycline (TC) from contaminated water. *Journal of Hazardous Materials*. 2021;405:123999.
20. Zhang X, Li Y, Wu M, Pang Y, Hao Z, Hu M, et al. Enhanced adsorption of tetracycline by an iron and manganese oxides loaded biochar: Kinetics, mechanism and column adsorption. *Bioresource Technology*. 2021;320:124264.
21. Chen B, Li Y, Li M, Cui M, Xu W, Li L, et al. Rapid adsorption of tetracycline in aqueous solution by using MOF-525/graphene oxide composite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2021;328:111457.
22. Zhang M, Xu L, Qi C, Zhang M. Highly effective removal of tetracycline from water by hierarchical porous carbon: batch and column adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2019;58(43):20036-46.
23. Hoslett J, Ghazal H, Katsou E, Jouhara H. The removal of tetracycline from water using biochar produced from agricultural discarded material. *Science of the Total Environment*. 2021;751:141755.
24. Jang HM, Kan E. Engineered biochar from agricultural waste for removal of tetracycline in water. *Bioresource Technology*. 2019;284:437-47.
25. Nurhasanah I, Gunawan V, Sutanto H. Cerium oxide nanoparticles application for rapid adsorptive removal of tetracycline in water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020;8(1):103613.
26. Xiao R, Abdu HI, Wei L, Wang T, Huo S, Chen J, et al. Fabrication of magnetic trimetallic metal–organic frameworks for the rapid removal of tetracycline from water. *Analyst*. 2020;145(6):2398-404.





Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Removal of tetracycline from aqueous solution using magnetite graphene oxide modified with $\beta$ -cyclodextrin as a novel adsorbent: equilibrium and kinetic studies

Mohammad Ghafoori, Mehrdad Cheraghi\*, Maryam Kiani Sadr, Bahareh Lorestani, Soheil Sobhanardakani

Department of the Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 05 April 2023

**Revised:** 21 June 2023

**Accepted:** 26 June 2023

**Published:** 17 September 2023

**Keywords:** Isotherm, Pharmaceutical residue, Adsorption,  $\beta$ -cyclodextrin, Optimum conditions

**\*Corresponding Author:**

cheraghi@iauh.ac.ir

### ABSTRACT

**Background and Objective:** Antibiotics are emerging pollutants that enter the human environment through pharmaceutical, hospital, and urban wastewater. Therefore, this study was conducted to investigate of removal efficacy of tetracycline (TC) from aqueous solutions using  $GO@Fe_3O_4@\beta$ -CD.

**Materials and Methods:** In this descriptive study,  $GO@Fe_3O_4@\beta$ -CD was synthesized and then used as an adsorbent for the removal of TC from aqueous solution.  $GO@Fe_3O_4@\beta$ -CD was characterized using X-ray diffraction (XRD), Scanning electronic microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and vibrating sample magnetometry (VSM) methods. Also, the influence of variables including pH (3-9), amount of adsorbent (0.003-0.050 g), contact time (0-100 min), and temperature (25-55 °C) so assessed on the efficacy of TC removal.

**Results:** The results of TGA analysis showed that  $GO@Fe_3O_4@\beta$ -CD nanoparticles were resistant to temperatures up to 400 °C. Also, the results indicated that  $\beta$ -cyclodextrin was uniformly dispersed on the surface of  $GO@Fe_3O_4$ .

The results indicated that removal efficiency increased up to 60 min contact time, 0.01 g of adsorbent, and decrease temperature to 25 °C. The optimum pH for TC removal was 7.0. Also, under these conditions, the adsorption process followed the Langmuir adsorption isotherm with a correlation coefficient of 0.992 and the pseudo-second-order kinetic model with a correlation coefficient of 0.997, 0.999, and 0.998. The maximum adsorption capacity of the prepared adsorbent was 357 mg/g.

**Conclusion:** The  $GO@Fe_3O_4@\beta$ -CD could be an effective and efficient adsorbent for the removal of TC from industrial wastewater.

Please cite this article as: Ghafoori M, Cheraghi M, Kiani Sadr M, Lorestani B, Sobhanardakani S. Removal of tetracycline from aqueous solution using magnetite graphene oxide modified with  $\beta$ -cyclodextrin as a novel adsorbent: equilibrium and kinetic studies. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2023;16(2):257-72.

