

مروری کوتاه بر کاربرد نانوجاذب های بر پایه گرافن برای حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محیط آبی

میترا مهربانی*، فاطمه هنرآسا

گروه شیمی، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

چکیده: استفاده روز افزون از آنتی بیوتیک های خانواده تتراسایکلین با اهداف گوناگون از قبیل کنترل بیماری های عفونی در انسان ها، کاربرد در دامپزشکی و آبی پروری، آلودگی محیط زیست به خصوص محیط آبی و به دنبال آن مقاومت بیماری های باکتریایی به این آنتی بیوتیک را در پی داشته است. جذب یکی از راه های حذف تتراسایکلین ها از محیط آبی می باشد که به دلیل آسانی انجام عملیات و مقرون به صرفه بودن آن از لحاظ اقتصادی و زمانی مورد توجه محققان قرار گرفته است. استفاده از اکسید گرافن به عنوان جاذب به دلیل خواص منحصر به فرد این نانوکربن - به خصوص آب دوست بودن اکسید گرافن نسبت به گرافن - از سال ۲۰۱۲ میلادی مورد توجه قرار گرفت. پس از آن محققان با به کارگیری روش های اصلاح شیمیایی سطح گرافن، اکسید گرافن و اکسید گرافن کاهش یافته اقدام به مطالعه مکانیسم حذف تتراسایکلین ها از محیط آبی از طریق بررسی ایزوترم، سینتیک جذب و بهینه کردن شرایط آزمایش مانند pH محلول، مقدار جاذب، غلظت اولیه محلول تتراسایکلین، دما و قدرت یونی کردند. در این مقاله مروری کوتاه، ضمن معرفی مدل های ریاضی مربوط به فرایند جذب، مقالات ۱۲ سال اخیر درباره استفاده از نانوجاذب های بر پایه گرافن و مشتقاتش در حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محیط آبی بررسی شده اند.

واژگان کلیدی: جذب، نانوجاذب، اکسید گرافن، تتراسایکلین، محیط آبی.

mehrabimithra@gmail.com

تتراسایکلین ها نوعی آنتی بیوتیک با فعالیت زیستی وسیع^۱ می باشند که در وهله اول به دلیل تولید آسان و مقرون به صرفه آن ها به عنوان محصول طبیعی از منابع باکتریایی توجه صنعت داروسازی را به خودشان جلب کردند[۳،۴]. آنتی بیوتیک های وسیع در برابر هر دو طیف باکتری های گرم مثبت و گرم منفی از خود فعالیت نشان می دهند[۵]. مولکول تتراسایکلین دارای ساختار حلقه ای متشکل از گروه های متیل، هیدروکسیل، کتو و دی متیل آمونیوم می باشد (شکل ۱ الف) [۶].

۱- مقدمه

آنتی بیوتیک ها جزء دسته ای از داروها هستند که برای درمان بیماری های باکتریایی در انسان ها و حیوان ها مورد استفاده قرار می گیرند[۱]. از آنجایی که متابولیسم آنتی بیوتیک ها در بدن انسان به طور کامل انجام نمی شود، قسمت متابولیزه نشده آنتی بیوتیک با وارد شدن به سیستم فاضلاب شهری می تواند باعث به وجود آمدن مقاومت آنتی بیوتیکی شود[۲]. از این رو مطالعه بر روی روش های حذف آنتی بیوتیک ها از محیط آبی به موضوعی مهم تبدیل شده است.

کلروتتراسایکلین که به دلیل رنگ زرد خود به آیرومایسین نیز

¹ Broad-spectrum antibiotics

کشف آن ها. (* سال های مربوط به گرفتن تاییدیه های لازم به منظور استفاده درمانی).

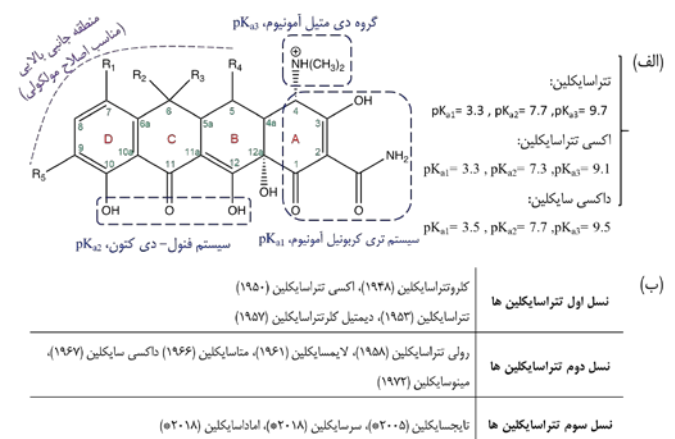
و طیور می توان با افزایش راندمان خوراک^۳ از این آنتی بیوتیک به عنوان عامل رشد حیوانات استفاده کرد[۱۳]. در حوزه آبی پروری نیز به طور عمده از اکسی تتراسایکلین برای درمان عفونت آبیان می توان بهره برد[۱۴].

۲- حذف تتراسایکلین ها

با توجه به استفاده گسترده از آنتی بیوتیک تتراسایکلین در صنایع مختلف، حلالیت خوب و پایدار بودن تتراسایکلین در محیط آبی، به وجود آمدن مشکلاتی از قبیل آلودگی محیط زیست و به دنبال آن مقاومت آنتی بیوتیکی^۴ بسیاری از باکتری ها نسبت به خانواده تتراسایکلین از مهمترین معضلات استفاده از این آنتی بیوتیک هستند[۱۵]. در نتیجه برای حذف تتراسایکلین از محیط آبی راه حل هایی از جمله تخریب نوری، روش های فیزیکی-شیمیایی، روش های زیستی، روش های هیبریدی و جذب پیشنهاد شده است.

روش تخریب نوری که به فرایند اکسیداسیون پیشرفته نیز شناخته می شود، به واکنش میان اکسنده های فعال مانند رادیکال های هیدروکسیل (•OH) و ترکیب آلی (تتراسایکلین) برای حذف آلاینده های دارویی اطلاق می شود[۱۶]. رادیکال هیدروکسیل را می توان از هیدروژن پراکسید، ازون و کاتالیزور فلزی یا نیمه فلزی تولید کرد[۱۷]. فرایند اکسیداسیون پیشرفته را می توان با توجه به شرایط آزمایش از جمله کاتالیزور مورد نظر و استفاده از امواج فراصوت^۵ به روش های مختلفی مانند فنتون^۶، ازوناسیون و فوتولیز UV تقسیم بندی کرد[۱۸]. از میان این روش ها -با شرط بهینه سازی pH و غلظت محلول تتراسایکلین- ازوناسیون برای حذف تتراسایکلین موثرتر عمل می کند، زیرا □□ های پایین می تواند راندمان حذف را کاهش دهد[۱۷،۶]. از دیگر روش های رایج فرایند اکسیداسیون پیشرفته برای تخریب آلاینده های دارویی می توان به کاتالیز نوری ناهمگن، فنتون نوری و UV/H₂O₂ اشاره کرد[۱۸]. لازم به ذکر

مشهور است، به عنوان اولین عضو از خانواده آنتی بیوتیک تتراسایکلین ها و همچنین اولین عضو از تتراسایکلین های نسل اول توسط بنجامین داگر در سال ۱۹۴۸ میلادی کشف شد[۷،۸]. در سال ۱۹۵۰ اکسی تتراسایکلین مشهور به ترامایسین به عنوان دومین عضو از این نسل توسط فیلی کشف شد[۹]. آبرومایسین و ترامایسین به ترتیب از باکتری های استرپتومایسس اوریوفینسس^۱ و استرپتومایسس ریموسوس^۲ استخراج شدند[۸]. سه سال بعد، تتراسایکلین طی فرایند هیدروژناسیون کاتالیزی کلروتتراسایکلین توسط پالادیوم و هیدروژن سنتز شد[۱۰]. به دنبال استفاده روز افزون از آنتی بیوتیک های نسل اول، آثار مقاومت آنتی بیوتیکی در باکتری ها نسبت به تتراسایکلین های حاصل از سنتز زیستی پدیدار شد. به علاوه مقاومت آنتی بیوتیکی، دانشمندان که به دنبال آنتی بیوتیک هایی با سمیت پایینتر بودند شروع به سنتز تتراسایکلین های نسل دوم و سوم به روش سنتز نیمه مصنوعی کردند (شکل ۱) [۸،۱۱]. به عنوان مثال، داکسی سایکلین یکی از تتراسایکلین های نسل دوم می باشد که به روش سنتز نیمه مصنوعی بر پایه ساختار شیمیایی متاسایکلین سنتز شده است [۱۰]. تتراسایکلین ها علاوه بر درمان عفونت در انسان ها، در دامپزشکی و آبی پروری نیز کاربرد دارند [۶]. در دامپزشکی با افزودن مقادیر بسیار پایین از کلروتتراسایکلین و اکسی تتراسایکلین به خوراک دام به خصوص خوراک گاو، گوساله، گراز



شکل ۱. (الف) ساختار شیمیایی عمومی مولکول تتراسایکلین (مقادیر pK_a با توجه به منبع [۱۲] نوشته شده است)، (ب) نسل های آنتی بیوتیک تتراسایکلین و سال

³ Feed efficiency

⁴ Antibiotic resistance

⁵ Ultrasound

⁶ Fenton

¹ Streptomyces aureofaciens

² Streptomyces rimosus

است که محلول تتراسایکلین توسط نور مرئی تخریب نمی شود اما تحت تابش اشعه UV در دو طول موج ۲۵۴ و ۱۸۵ نانومتر تخریب می شود [۱۷].

از روش های فیزیکی-شیمیایی برای حذف آلاینده تتراسایکلین از محلول می توان به سونولیز، غشاهای تصفیه ای و فرایند های الکتروشیمیایی اشاره کرد [۱۷، ۱۹]. سونولیز روشی به نسبت جدید از زیر مجموعه فرایند اکسیداسیون پیشرفته می باشد که برای معدنی کردن کامل پساب قابل استفاده است [۱۷]. در سونولیز بیشتر از امواج فراصوتی در محدوده فرکانسی متوسط ۳۰۰ تا ۱۰۰۰ کیلوهرتز استفاده می شود، اما از فرکانس های پایین در محدوده ۲۰ تا ۱۰۰ کیلوهرتز هم گزارشاتی منتشر شده است [۲۰-۲۲]. امواج فراصوتی با تولید دما و فشار بالا در حد ۵۰۰۰ K و ۱۰۰۰ atm می توانند باعث تولید گونه های اکسید کننده مانند هیدروژن، هیدروپراکسید، هیدروپراکسید و هیدروژن پراکسید شوند که این گونه ها به آلاینده آلی حمله کرده و آن را تخریب می کنند [۱۷، ۲۲]. اسمز مستقیم^۲ یکی از روش های غشاهای تصفیه ای می باشد که از لحاظ مصرف انرژی فرایندی کارآمد است و در آن مولکول های آب به واسطه اعمال فشار اسمزی از منطقه رقیق محلول تتراسایکلین به منطقه غلیظ حرکت می کنند [۱۹]. برای افزایش راندمان بازیابی تتراسایکلین از پساب می توان از پلیمرهای قالب مولکولی^۳ بر پایه تتراسایکلین و محصولات حاصل از تخریب تتراسایکلین استفاده کرد [۱۹، ۲۳]. تولید این پلیمرها که تمایل و گزینش پذیری بالا نسبت به تتراسایکلین دارند آسان و سریع است و در نتیجه می توانند در روش های جداسازی مفید واقع شوند [۲۳]. از مزایای اسمز مستقیم می توان به پایین بودن احتمال رسوب کردن غشاء و بسته شدن منافذ آن و درصد بالای بازیابی مواد اشاره نمود [۲۴]. روش سوم از روش های فیزیکی-شیمیایی، فرایند های الکتروشیمیایی می باشند که خود به دو روش لخته سازی الکتریکی^۴ و فرایند اکسیداسیون پیشرفته الکتروشیمیایی^۵ تقسیم می شوند [۱۹]. در لخته سازی الکتریکی، آند فداشونده مانند آهن و آلومینیوم با آزاد کردن یون های فلزی محلول، فرم اکسی

هیدروکسید فلز را تولید کرده که در نهایت باعث حذف آلاینده به صورت لخته می شود [۲۵]. زمانی که غلظت اولیه تتراسایکلین نسبتاً بالاست، این روش کاربردی تر است [۲۶]. فرایند اکسیداسیون پیشرفته الکتروشیمیایی خود به دو روش اکسیداسیون الکتروشیمیایی^۶ و الکتروفنتون^۷ تقسیم می شود و بر پایه تولید در جای^۸ اکسند های بسیار فعال OH• می باشد [۲۷]. تفاوت دو روش اکسیداسیون الکتروشیمیایی و الکتروفنتون در نوع اکسند مورد استفاده است. در اکسیداسیون الکتروشیمیایی از رادیکال ناهمگن OH• تولید شده بر سطح آند استفاده می شود ولی در روش الکتروفنتون علاوه بر رادیکال ناهمگن OH• روی سطح آند، از رادیکال همگن OH• تولید شده از واکنش میان یون های Fe²⁺ و هیدروژن پراکسید حاصل از کاهش O₂ استفاده می شود [۱۹، ۲۷، ۲۸].

از جمله روش های زیستی که برای حذف تتراسایکلین از محلول استفاده می شود می توان به تخریب زیستی^۹، جذب زیستی^{۱۰} و گیاه پالایی^{۱۱} اشاره کرد. تخریب زیستی خود به دو مکانیسم متابولیسم میکروبی^{۱۲} و متابولیسم همزمان میکروبی^{۱۳} تقسیم بندی می شود. در متابولیسم میکروبی، میکروارگانیسم ها از آنتی بیوتیک به طور همزمان به عنوان منبع کربنی و منبع انرژی به منظور رشد خود استفاده می کنند [۱۷]. در حالی که در روش دوم، آلاینده دارویی توسط آنزیم های مشابه^{۱۴} آزاد شده توسط متابولیسم همزمان میکروارگانیسم ها تخریب می شوند [۱۷]. در جذب زیستی حذف آنتی بیوتیک ها توسط برهمکنش های الکتروستاتیک و آگریز انجام می شود [۲۹]. گیاه پالایی روشی سازگار با محیط دوست و آسانتر در مقایسه با روش های زیستی دیگر است که با استفاده از گیاهان و یا میکروب های مرتبط آلاینده دارویی را از محیط های مختلفی از جمله آب، هوا، خاک و رسوبات حذف می کند [۱۹].

با توجه به اینکه آنتی بیوتیک تتراسایکلین جزء ترکیباتی به حساب می آید که به سختی از محیط آبی حذف می شود،

⁶ Electrochemical oxidation (EO)

⁷ Electro-Fenton (EF)

⁸ In-situ

⁹ Biodegradation

¹ Biosorption

¹ Phytoremediation

¹ Microbial metabolism

¹ Microbial co-metabolism

¹ Homologous enzymes

¹ Sonolysis

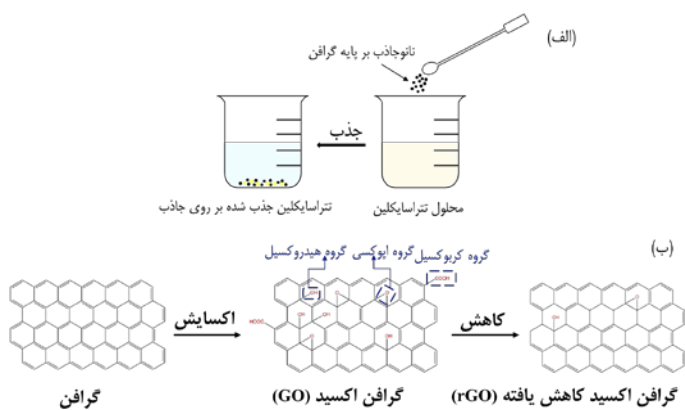
² Forward osmosis (FO)

³ Molecularly imprinted polymers (MIP)

⁴ Electrocoagulation (EC)

⁵ Electrochemical advanced oxidation process (EAOP)

و اکسید گرافن کاهش یافته از جمله نانوکربن هایی هستند که به عنوان جاذب در حذف تتراسایکلین استفاده می شوند (شکل ۲ ب). به نظر می رسد یکی از دلایلی که تعداد بیشتری از مقالات بر روی کاربرد جاذب های بر پایه اکسید گرافن در حذف تتراسایکلین از محیط آبی تمرکز کرده اند این است که حلالیت اکسید گرافن در آب به دلیل وجود گروه های عاملی حاوی اکسیژن، بالاتر از گرافن می باشد. از دیگر مزایای اکسید گرافن می توان به ساختار منحصر به فرد دو بعدی با مساحت سطح بالا، دارا بودن گروه های عاملی مختلف از جمله گروه های اپوکسی، هیدروکسیل و کربوکسیل، پایداری شیمیایی بالا و سازگاری آن با محیط زیست اشاره کرد [۳۴]. به علاوه، به وسیله اصلاح سطح اکسید گرافن می توان درصد حذف آلاینده های آلی را بهبود بخشید [۳۴].



شکل ۲. (الف) شماتیکی از فرایند حذف تتراسایکلین از محلول آبی، (ب) ساختار مولکولی گرافن، اکسید گرافن و اکسید گرافن کاهش یافته.

۳-۱- انواع روش های جذب

مطالعه بر روی فرایند جذب با روش های متفاوتی مانند ناپیوسته^۳ و ستونی^۴ امکان پذیر می باشد. روش ستونی خود به روش های بستر ثابت پیوسته^۵، بستر متحرک پیوسته^۶، بستر سیال پیوسته^۷ و بستر ضربه ای^۸ تقسیم بندی می شود [۳۵]. طبق گزارشات علاوه بر مطالعه جذب با روش ناپیوسته، در میان روش های ستونی استفاده از روش بستر ثابت پیوسته نتایج بهتری را در پی دارد. از دلایل استفاده نکردن از روش های دیگر ستونی می توان به نیاز

پیشنهاد می شود که با ترکیب مناسب روش های بالا به مطالعه حذف این آنتی بیوتیک پرداخته شود [۱۹]. در روش هیبریدی می توان از دو مکانیسم به طور همزمان استفاده کرد یا از یک روش پس از روشی دیگر بهره برد [۱۹]. لازم به ذکر است خصوصاً زمانی که استفاده از روش های زیستی در فرایند هیبریدی مد نظر هستند، باید ابتدا مطالعه کافی برای اثرات هم افزایی دو روش خاص بر روی یکدیگر صورت گیرد تا از مشکلاتی مانند منع فعالیت یک روش به دلیل روش دیگر جلوگیری شود [۳۰].

با توجه به اینکه تمرکز این مقاله بر روی روش جذب می باشد، در ادامه به توضیح جزییات این روش از جمله مدل های ایزوترمی و سینتیکی جذب و مرور نانوجاذب های بر پایه گرافن پرداخته شده است.

۳- جذب

اساس کار جذب بر پایه انتقال آلاینده مورد نظر^۱ از فاز گازی یا مایع بر روی سطح جاذب^۲ از طریق روش های فیزیکی یا شیمیایی می باشد (شکل ۲ الف) [۳۱]. از فواید این روش می توان به بالاتر بودن راندمان حذف تتراسایکلین توسط روش جذب در مقایسه با روش های تخریب نوری و استفاده از غشاهای تصفیه ای اشاره نمود [۳۲]. خواص فیزیکی جاذب از جمله مساحت سطح ویژه، میزان تخلخل و قطر منافذ جاذب در موثر بودن روش جذب برای حذف تتراسایکلین تاثیر گذار می باشند [۳۱]. از معیارهای انتخاب جاذب می توان به خواص فیزیکی-شیمیایی محلول حاوی آلاینده شامل ρ و دما، ترکیب شیمیایی آب و یا پساب مورد مطالعه، هزینه فرایند، راندمان جذب و پایین بودن سمیت جاذب اشاره کرد [۱۵، ۳۱]. مواد کربنی، چهار چوب های آلی-فلزی، فلزات، اکسید فلزات، مواد معدنی و رزین های پلیمری به عنوان جاذب کاربرد دارند [۳۳]. از مزایای جاذب های بر پایه کربن می توان به بالا بودن ظرفیت جذب، مساحت سطح ویژه بزرگ و تعداد گروه های عاملی بالا اشاره کرد [۳۳]. از میان جاذب های کربنی، جاذب های بر پایه نانوکربن ها (نانوجاذب های کربنی) به دلیل اینکه در ابعاد نانو سنتز می شوند، توجهات زیادی را در سال های اخیر به خود جلب کرده اند. گرافن، اکسید گرافن

^۱ Adsorbate

^۲ Adsorbent

^۳ Batch study

^۴ Column study

^۵ Continuous fixed bed

^۶ Continuous moving bed

^۷ Continuous fluidized bed

^۸ Pulsed bed

به فضای بزرگ، هزینه بالا و نیاز به مقادیر بالای جاذب اشاره کرد [۳۵]. در روش ناپیوسته، زمانی که مقدار پساب مورد مطالعه پایین است می توان از این روش برای جذب آلاینده استفاده نمود. در این روش به طور معمول تعدادی لوله آزمایش به عنوان ظرف واکنش انتخاب می شوند و پارامترهای مختلفی مانند مقدار جاذب، مدت زمان تماس، دما، قدرت یونی، سرعت هم زدن محلول و غلظت محلول آلاینده با انجام آزمایش های متفاوت بهینه می شوند [۳۵]. در روش ستونی بستر ثابت پیوسته، محلول حاوی آلاینده به صورت پیوسته با سرعت مشخص از ستون حاوی جاذب عبور می کند. بدین شکل آلاینده و جاذب به طور مرتب با هم در تماس هستند. از این روش ستونی به طور معمول زمانی استفاده می شود که مقدار پساب مورد مطالعه زیاد است و غلظت آلاینده هم بالا است. در روش ستونی، بهینه کردن فاکتورهایی از جمله سرعت جریان، طول بستر و غلظت اولیه مد نظر می باشد [۳۵،۳۶].

۳-۲- ایزوترم جذب^۱

لازم به ذکر است که مدل های ایزوترم جذب توضیح داده شده در این مقاله مروری مربوط به جذب ناپیوسته می باشد. دو پارامتر مهم که برای اندازه گیری میزان جذب آلاینده بر روی جاذب مورد استفاده قرار می گیرند، ظرفیت جذب^۲ و راندمان حذف آلاینده از محلول^۳ (معادله ۳) می باشند [۳۷،۳۸]. ظرفیت جذب تعادلی در واقع مقدار مولکول های آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب می باشد و از معادلات ۱ و ۲ می توان آن را محاسبه نمود [۳۷].

$$q_e = (C_0 - C_e) V / m \quad (1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) / C_{\text{جاذب}} \quad (2)$$

$$R\% = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100 \quad (3)$$

در اینجا q_e و $R\%$ نشانگر ظرفیت جذب تعادلی (mg/g) و بهره حذف آلاینده (%، C_0 و C_e بیانگر غلظت اولیه و غلظت تعادلی محلول حاوی آلاینده (mg/L)، V و m به ترتیب معادل حجم محلول (L) و جرم جاذب (g) می باشند.

به دلیل اینکه از طریق ایزوترم جذب می توان به توضیح برهمکنش آلاینده با جاذب و چگونگی بهینه کردن شرایط برای استفاده حداکثری از جاذب استفاده کرد، رسم نمودار ایزوترم جذب به شدت در مطالعه بر روی فرایند جذب مهم می باشد. معمولاً، داده های ایزوترم جذب با مدل های ایزوترمی متفاوتی تطبیق داده می شوند و بهترین مدل با بالاترین ضریب تشخیص (R^2) برای بررسی رفتار جذب انتخاب می شود [۳۹]. از سوی دیگر، پارامتر دیگری که باید در مطالعه جذب در نظر گرفت، سینتیک جذب می باشد. سینتیک جذب اطلاعات مهمی مانند مکانیسم احتمالی جذب و مرحله محدود کننده سرعت حین فرایند جذب را می تواند در اختیار ما قرار دهد [۴۰]. همانند روش گفته شده برای ایزوترم جذب، با تطبیق دادن داده ها با مدل های سینتیکی متفاوت و انتخاب بالاترین R^2 ، مدل سینتیکی ایده آل را می توان پیدا نمود.

ایزوترم جذب می تواند مکانیسم برهمکنش میان مولکول های جاذب و آلاینده را در دمای ثابت توضیح دهد [۴۱]. به عبارت دیگر این پارامتر، رفتار مولکول های جاذب در حالت تعادل را بیان می کند. علاوه بر متغیرهای فیزیکی محلول شامل pH، قدرت یونی و دما، ایزوترم جذب وابسته به گونه های جذب شده، آلاینده و جاذب نیز می باشد [۴۲]. از مدل های شناخته شده ایزوترم جذب که برای بررسی حذف تتراسایکلین از محلول استفاده می شوند می توان به مدل های لانگمویر^۴، فروندلیچ^۵ تمکین^۶ و سیپس^۷ اشاره کرد. مدل های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین جزء مدل های ایزوترمی دو پارامتری و مدل سیپس جزء مدل های ایزوترمی سه پارامتری می باشند [۴۱].

مدل لانگمویر (معادلات ۴ و ۵) که در سال ۱۹۱۸ توسط ابروانگ لانگمویر معرفی شد [۴۳]، برای توصیف تعادل میان سیستم متشکل از جاذب و آلاینده مورد نظر به کار می رود. در این سیستم در فشار واحد یا تا زمان رسیدن به فشار واحد، فرایند جذب آلاینده به یک لایه مولکولی محدود می شود [۴۴].

فرم خطی مدل لانگمویر [۴۵]:

⁴ Langmuir model

⁵ Freundlich model

⁶ Tempkin model

⁷ Sips model

¹ Adsorption isotherm

² Adsorption capacity

³ Removal efficiency

$$q_e = (RT/b_T) \ln A_T C_e \quad (9)$$

R و T به ترتیب ثابت جهانی گازها (۸/۳۱۴ J/mol.K) و دما (K) می باشد. b_T و A_T نیز به ترتیب بیانگر ثابت ایزوترم تمکین مربوط به گرمای جذب (kJ/mol) و ثابت اتصال تعادلی (L/g) می باشند [۴۸].

مدل سیپس (معادلات ۱۰ و ۱۱) در واقع ترکیبی از مدل های لانگمویر و فروندلیچ می باشد و به گونه ای تنظیم شده تا میزان ناهمگنی سیستم جذب را تعیین کند و از طرف دیگر محدودیت هایی که در نتیجه بالا بودن غلظت آلاینده در مدل فروندلیچ به وجود می آیند را برطرف کند [۴۱]. مدل سیپس قابلیت توضیح جذب بدون نیاز به برهمکنش های میان جاذب و آلاینده را دارد [۳۷].

فرم خطی مدل سیپس [۴۱]:

$$\beta_s \ln(C_e) = -\ln(K_s/q_e) + \ln(a_s) \quad (10)$$

فرم غیر خطی مدل سیپس [۴۱]:

$$q_e = (K_s (C_e^{\beta_s})) / (1 + a_s (C_e^{\beta_s})) \quad (11)$$

β_s ، K_s و a_s به ترتیب نشانگر توان مدل سیپس، ثابت مدل ایزوترمی سیپس (L/g) و ثابت تعادلی ایزوترم سیپس (L/mg) می باشند.

۳-۳- سینتیک جذب

اساس سینتیک جذب بر پایه بررسی مقدار آلاینده جذب شده روی جاذب در زمان های مختلف برای بدست آوردن سرعت جذب می باشد. سینتیک جذب با رسم نمودار جذب بر حسب زمان به دست می آید. یکی از اهداف مهم مطالعه سینتیک به دست آوردن مکانیسم محدود کننده سرعت جذب و مرحله تعیین کننده سرعت است. از عوامل موثر بر سینتیک جذب می توان به نوع آلاینده، نوع جاذب، pH محلول و دما اشاره کرد [۴۹]. در این بخش به توضیح سه مدل شناخته شده و متداول سینتیک جذب شامل مدل سینتیکی شبه-مرتبه اول، مدل سینتیکی شبه-مرتبه

$$C_e/q_e = (1/b_Q_0) + (C_e/Q_0) \quad (4)$$

فرم غیر خطی مدل لانگمویر [۴۵]:

$$q_e = (b Q_0 C_e) / (1 + b C_e) \quad (5)$$

که در این معادلات Q_0 ، C_e ، q_e و b به ترتیب نمایانگر مقدار آلاینده در حالت تعادل (mg/g)، غلظت تعادلی آلاینده جذب شده روی جاذب (mg/L)، ماکسیمم ظرفیت جذب تک لایه (mg/g) و ثابت ایزوترم لانگمویر (dm³/mg) می باشند.

مدل فروندلیچ (معادلات ۶ و ۷) به توضیح فرایند جذب غیرایده آل و برگشت پذیر می پردازد. برخلاف مدل لانگمویر که بر اساس فرایند جذب تک لایه ای می باشد، از مدل فروندلیچ برای فرایندهای چندلایه ای نیز می توان استفاده نمود. مدل ایزوترم فروندلیچ، ناهمگن بودن سطح و توزیع نمایی جایگاه های فعال و انرژی های جایگاه های فعال را توضیح می دهد [۴۱].

فرم خطی مدل فروندلیچ [۴۱]:

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (6)$$

فرم غیر خطی مدل فروندلیچ [۴۱]:

$$q_e = K_F (C_e^{(1/n)}) \quad (7)$$

در این دو معادله K_F نشانگر ثابت فروندلیچ و $1/n$ معادل شدت جذب یا ناهمگن بودن سطح می باشد.

مدل تجربی تمکین (معادلات ۸ و ۹) برای اولین بار به منظور توضیح جذب شیمیایی هیدروژن بر روی الکتروپلاتین در یک محلول اسیدی به کار گرفته شد. این مدل فرض می کند که گرمای جذب تمام مولکول های حاضر در یک لایه به دلیل افزایش پوشش سطح، به صورت خطی کاهش می یابد [۴۱، ۴۶، ۴۷]. با در نظر گرفتن این که مدل تمکین فقط برای محلول هایی با غلظت های متوسط کاربرد است و برای نمونه هایی با غلظت های بسیار بالا و بسیار پایین کارآمد نیست، این مدل به بررسی برهمکنش های میان جاذب و آلاینده می پردازد [۴۱].

فرم خطی مدل تمکین [۴۱]:

$$q_e = (RT/b_T) \ln A_T + (RT/b_T) \ln C_e \quad (8)$$

فرم غیر خطی مدل تمکین [۴۱]:

¹ Equilibrium binding constant

² Sips model exponent

³ Pseudo-first order kinetic model (PFO) or Lagergren model

دوم و مدل نفوذ بین ذره ای وبر-موریس پرداخته می شود.

در مدل سینتیکی شبه-مرتبه اول که به مدل لاگرگرن نیز مشهور است (معادلات ۱۲-۱۴)، رابطه میان ظرفیت جذب و تغییرات در مدت زمان تماس جاذب و آلاینده از نوع مرتبه اول است [۵۰].

معادله دیفرانسیلی مدل سینتیکی شبه-مرتبه اول [۴۹]:

$$dq/dt = k_1 (q_e - q) \quad (12)$$

فرم خطی مدل سینتیکی شبه-مرتبه اول [۴۹]:

$$\ln(q_e - q) = -k_1 t \quad (13)$$

فرم غیر خطی مدل سینتیکی شبه-مرتبه اول [۴۹]:

$$q = q_e (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (14)$$

در این معادلات q ، q_e و t به ترتیب نشانگر ظرفیت جذب در زمان t (mg/g)، ظرفیت جذب در زمان تعادل (mg/g)، زمان (min) و ثابت سرعت (1/min) هستند.

مدل سینتیکی شبه-مرتبه دوم با فرض اینکه سرعت جذب نسبت به جایگاه های فعال موجود از مرتبه دوم است به صورت های معادلات ۱۵-۱۷ استفاده می شود [۵۱]. به دلیل امکان استفاده بیشتر در بررسی سینتیک جذب های محیط زیستی این مدل نسبت به مدل سینتیکی شبه-مرتبه اول ارجح تر می باشد. به علاوه همانند ثابت سرعت مدل سینتیکی شبه-مرتبه اول (k_1)، ثابت سرعت مدل سینتیکی شبه-مرتبه دوم (k_2) نیز تابعی از زمان است و با افزایش غلظت اولیه (C_0)، کاهش می یابد [۴۹].

معادله دیفرانسیلی مدل سینتیکی شبه-مرتبه دوم [۴۹]:

$$dq/dt = k_2 ((q_e - q)^2) \quad (15)$$

فرم خطی مدل سینتیکی شبه-مرتبه دوم [۴۹]:

$$t/q = 1/(k_2 (q_e^2)) + t/q_e \quad (16)$$

فرم غیر خطی مدل سینتیکی شبه-مرتبه دوم [۵۲]:

$$q = (k_2 t (q_e^2)) / (1 + k_2 q_e t) \quad (17)$$

در اینجا k_2 ثابت سرعت شبه-مرتبه دوم (g/mg.min) می باشد.

¹ Pseudo-second order kinetic model (PSO)

² Weber-Morris intraparticle diffusion model (IPD)

مدل نفوذ بین ذره ای (معادله ۱۸) توسط وبر-موریس در سال ۱۹۶۳ معرفی شد [۵۳]. از این مدل برای بررسی سینتیک جذب هایی استفاده می شود که در آن ها مکانیسم انتقال جرم بر پایه نفوذ بین ذره ای می باشد. مدل نفوذ بین ذره ای پس از دو مدل سینتیکی شبه-مرتبه اول و دوم، بیشترین استفاده را در بررسی سینتیک جذب های محیط زیستی دارد [۴۹].

معادله مدل نفوذ بین ذره ای:

$$q = k_{id} \sqrt{t} + B \quad (18)$$

که در اینجا k_{id} و B به ترتیب ثابت سرعت نفوذ بین ذره ای (mg/g.min^{0.5}) و جذب اولیه (mg/g) می باشند.

۳-۴- بررسی نانوجاذب های بر پایه گرافن، اکسید گرافن و اکسید گرافن کاهش یافته

۳-۴-۱- نانوجاذب های بر پایه گرافن

ژائو و همکاران حذف تتراسایکلین از محلول آبی را به وسیله اسفنج بر پایه گرافن-تیتانیوم دی اکسید بررسی کردند [۵۴]. طبق نتایج تحقیقاتشان، ظرفیت جذب با افزایش دما افزایش می یابد. درباره اثر pH هم توضیح داده شده که با بازی کردن محلول، ظرفیت جذب افزایش می یابد، به استثناء pH های بسیار اسیدی (pH=۱) که در آن بالاترین ظرفیت جذب دیده می شود. یکی از مزیت های کاربردی این جاذب، قابل بازیافت بودن آن تا ۹۰٪ است. در مطالعه ای دیگر، ژانگ و همکاران بر روی حذف دو آنتی بیوتیک تتراسایکلین و اکسی تتراسایکلین از محلول آبی به وسیله نانوکامپوزیت مغناطیسی اکسید آهن (III)-گرافن تحقیق کردند [۵۵]. طبق نتایج، با افزایش قدرت یونی از طریق اضافه کردن غلظت مشخصی از محلول NaCl به محلول آلاینده، ظرفیت جاذب به شدت کاهش می یابد. درباره pH هم به این نتیجه رسیدند که با افزایش pH تا محدوده خنثی، ظرفیت جاذب افزایش و پس از آن کاهش می یابد. با افزایش مقدار جاذب از ۱۰ mg تا ۶۰ mg، ظرفیت جاذب نیز افزایش می یابد ولی با بیشتر کردن مقدار جاذب تا ۱۰۰ mg تغییرات بسزایی در ظرفیت جاذب مشاهده نمی شود. در تحقیقی دیگر، الاتالو و همکاران حذف تتراسایکلین از محیط آبی را به وسیله جاذب گرافن-آهن (صفر ظرفیتی) بررسی کردند [۵۶]. با استفاده از روش ستونی،

به کامپوزیت های الماس مانند و میله ای مانند در فرایند جذب می باشند.

۳-۴-۲- نانوجاذب های بر پایه اکسید گرافن

گائو و همکاران با بررسی سه فاکتور دما، pH و قدرت یونی، جذب سه نوع تتراسایکلین شامل اکسی تتراسایکلین، داکسی سایکلین هیدروکلرید و تتراسایکلین هیدروکلرید را بر روی اکسید گرافن در محلول های آبی بررسی کردند [۱۲]. درباره دما این توضیح داده شده که دمای واکنش می تواند بر جذب محلول های تتراسایکلین با غلظت اولیه بالا تاثیرگذار باشد. همچنین با بررسی اثرات pH و قدرت یونی (Na⁺) به این نتیجه رسیدند که ظرفیت جذب با افزایش این دو عامل کاهش می یابد. در مطالعه ای دیگر درباره استفاده از جاذب اکسید گرافن، قدیم و همکاران با بررسی تغییرات pH و دما عملکرد اکسید گرافن را به عنوان یک جاذب در جذب تتراسایکلین هیدروکلرید از محلول آبی بررسی کردند [۵۹]. با بررسی pH در محدوده ۲ تا ۱۰، بالاترین درصد جذب در pH خنثی ۷ مشاهده گردید. با بررسی سینتیک جذب به این نتیجه رسیدند که در ۱۵ دقیقه واکنش به تعادل می رسد. هنگام بررسی ایزوترم جذب در سه دمای ۲۹۸ K، ۳۰۳ K و ۳۰۸ K ظرفیت جذب جاذب در دمای ۲۹۸ K، بیشتر از دو دمای دیگر گزارش شده است. در نهایت برای بررسی بعد الکتروشیمیایی واکنش، تحقیقی بر روی پاسخ ولتامتری الکتروکاتود اکسید گرافن/کربن شیشه ای در حضور و غیاب تتراسایکلین انجام شده است. با انجام ولتامتری چرخه ای بر روی محلول تتراسایکلین در محیط خنثی و روبش پتانسیل ۴۰۰-۲۵ mV/s، به این نتیجه رسیدند که فرایند اکسیداسیون تتراسایکلین بر روی این الکتروکاتود تحت کنترل جذب می باشد. لین و همکاران به وسیله اصلاح سطح گرافن اکسید با ذرات مغناطیسی اقدام به جداسازی چهار نوع آنتی بیوتیک تتراسایکلین شامل اکسی تتراسایکلین، تتراسایکلین، کلرو تتراسایکلین و داکسی سایکلین از محلول های آبی کردند [۶۰]. نتایج بررسی ها بیانگر این بود که قدرت یونی و pH تاثیر قابل توجهی بر جذب نداشتند اما با افزایش مدت زمان تماس، ظرفیت جذب نیز بهبود می یابد. درباره نسبت مقدار جاذب در حجم مشخصی از محلول آلاینده نیز آزمایشی انجام شد و ظرفیت جذب بالا با استفاده از ۳۰ mg

تاثیر متغیرهای غلظت محلول تتراسایکلین، مقدار جاذب و سرعت جریان بر روی کارآمدی جاذب گزارش شدند. با افزایش مقدار جاذب، میزان حذف تتراسایکلین بیشتر می شود. همچنین با افزودن مقدار جاذب در ستون، مدت زمان تماس جاذب با محلول تتراسایکلین افزایش می یابد. سرعت جریان دو اثر مهم در فرایند جذب دارد. از یک طرف، سینتیک جذب با افزایش سرعت جریان محلول تتراسایکلین در ستون بهبود می یابد؛ از طرف دیگر، به دلیل مدت زمان تماس ناکافی بین جاذب و محلول تتراسایکلین در ستون، کارآمدی فرایند جذب کاهش می یابد. درباره اثر غلظت اولیه محلول تتراسایکلین در ستون نیز گزارش شده است که در غلظت های پایین تر تتراسایکلین، ظرفیت جذب بهتر می شود. سونگ و همکاران با سنتز جاذب گرافن بهبود یافته با نانومیله ی MnO₂، حذف تتراسایکلین هیدروکلرید از محلول را بررسی و اثرات pH، زمان تماس، میزان MnO₂، دما و غلظت محلول را تحلیل کردند [۵۷]. در این کار، pH و مدت زمان تماس ایده آل برای جذب تتراسایکلین در محدوده اسیدی pH=۵ و ۲۵ ساعت گزارش شد. درباره اثر میزان MnO₂ موجود در جاذب گفته شد که با افزایش میزان MnO₂ ظرفیت جذب نیز افزایش می یابد، اما با توجه به اینکه در ظرفیت جذب جاذب های حاوی ۴۰ و ۶۰ درصد MnO₂ تفاوت آنچنانی مشاهده نشد، گرافن حاوی ۴۰ درصد MnO₂ ایده آل گزارش شده است. به علاوه با افزایش غلظت محلول تتراسایکلین و دما، ظرفیت جذب تتراسایکلین به ترتیب کاهش و افزایش می یابد. محققان این کار با کلسینه کردن گرافن حاوی ۴۰ درصد MnO₂ به مدت ۴ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد، این جاذب را بازیافت کردند. در پژوهشی دیگر، ربیعی و همکاران با سنتز کامپوزیت های قابل بازیافت نقاط کربنی گرافن-آهن (MIL88A) با مورفولوژی های الماس مانند، میله ای مانند و دوک مانند به مطالعه جذب تتراسایکلین و داکسی سایکلین نمودند [۵۸]. اثر این کامپوزیت ها با شکل هندسی های متفاوت بر روی محلول حاوی تتراسایکلین ها بررسی و در نهایت ایزوترم و سینتیک جذب گزارش شد. برای هر دو آنتی بیوتیک تتراسایکلین و داکسی سایکلین کامپوزیت با شکل هندسی دوک مانند بالاترین ظرفیت جذب را داشت. متناسب بودن فرایند رشد سطح بلور و اندازه بزرگ تر منافذ این جاذب دوک مانند، از دلایل موثرتر بودن این شکل هندسی نسبت

جاذب مغناطیسی و ۵۰۰ mL محلول حاوی ۰/۱ mg تتراسایکلین حاصل شد. در ادامه، ژائو و همکاران جاذب تتراسایکلین بر روی جاذب قابل بازیافت آبروژل متخلخل اکسید گرافن-کیتوسان را بررسی کردند [۶۱]. نتیجه بررسی ها نشان داد که عملکرد این جاذب بر پایه اکسید گرافن رابطه مستقیمی با دما و pH دارد. بدین معنا که در دماها و pH های بالاتر، ظرفیت جذب افزایش می یابد. در مطالعه ای دیگر، هو و همکاران با بررسی اثرات pH، غلظت هیومیک اسید، قدرت یونی، دما و غلظت محلول تتراسایکلین، کارآمد بودن جاذب قابل بازیافت نانوصفحات اکسید آهن (III) - اکسید گرافن را در حذف تتراسایکلین از محلول آبی بررسی کردند [۶۲]. نتایج نشان داد که برای حذف تتراسایکلین از محیط آبی، جاذب اکسید آهن (III) - اکسید گرافن در pH های اسیدی موثرتر است و در pH های بالاتر از ۹ ظرفیت جذب به شدت کاهش می یابد. اثر اضافه کردن غلظت های مشخصی از هیومیک اسید به محلول تتراسایکلین در pH های ۲، ۴، ۶ و ۸ بررسی و نتیجه گیری شد که در pH های ۲ تا ۶ اضافه کردن محلول هیومیک اسید با غلظت ۲ mg/L ظرفیت جذب را افزایش می دهد، در حالی که در pH برابر با هشت با افزودن هیومیک اسید به محلول تتراسایکلین ظرفیت جذب کاهش می یابد. با افزایش غلظت اولیه محلول تتراسایکلین و دمای انجام واکنش، ظرفیت این جاذب مغناطیسی نیز افزایش می یابد. یو و همکاران با سنتز جاذب مغناطیسی اکسید گرافن-Fe₃O₄ با بافت اسفنجی، عملکرد این جاذب در حذف تتراسایکلین هیدروکلرید را از محیط آبی بررسی کردند [۶۳]. در این کار با افزایش دما، ظرفیت جذب نیز افزایش می یابد. با افزایش pH از ۲ تا ۱۰ ظرفیت جذب به صورت تدریجی افزایش و بعد از آن کاهش یافته است. با تغییر قدرت یونی محلول تتراسایکلین، تاثیر به سزایی بر روی ظرفیت جاذب مشاهده نشده است. در تحقیقی دیگر، وانگ و همکاران با سنتز جاذب اکسید گرافن- دی اکسید تیتانیوم و تحقیق بر روی کارآمد بودن این جاذب در حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین هیدروکلرید از محیط آبی اثرات غلظت اولیه محلول تتراسایکلین، دما، pH و قدرت یونی را بر روی ظرفیت جذب این جاذب بررسی کردند [۶۴]. در این کار، ظرفیت جذب رابطه مستقیمی با دما و غلظت اولیه محلول تتراسایکلین از خود نشان داده است. با بررسی pH محلول در محدوده ۲-۱۰ ظرفیت جذب سیر نزولی از

خود نشان داده، به استثناء pH=۳ که بالاترین ظرفیت جذب در این pH مشاهده شده است. اثر قدرت یونی با مقایسه ظرفیت جذب محلول تتراسایکلین حاوی سه کاتیون Na⁺، K⁺ و Ca²⁺ بررسی و این نتیجه حاصل شد که ظرفیت جذب با افزایش قدرت یونی کاهش می یابد و کاتیون Ca²⁺ شدیدترین کاهش در ظرفیت جذب را از خود نشان می دهد. برای قابلیت استفاده مجدد از این جاذب، محققان با استفاده از روش کاتالیز نوری جاذب اکسید گرافن- دی اکسید تیتانیوم را بازیافت و گزارش کردند که پس از چهار چرخه جذب- واجذب، ظرفیت جذب بازیافت شده ۸۱/۲۰٪ جاذب اولیه می باشد. تبریزیان و همکاران مطالعه ای را بر روی عملکرد جاذب اکسید گرافن بهبود یافته توسط آهن/مس در حذف تتراسایکلین از محیط آبی انجام دادند [۶۵]. در بررسی اثر مقدار جاذب گزارش شده است که حذف تتراسایکلین با افزایش مقدار جاذب تا ۰/۲۵ g/L افزایش می یابد اما با افزودن مقدار جاذب بیش از این مقدار در حذف تتراسایکلین از محلول تاثیر به سزایی مشاهده نشده است. همچنین محققان این کار از حذف تقریباً کامل تتراسایکلین از محلول در مدت زمان کوتاه ۱۵ دقیقه پس از تماس با این جاذب گزارش دادند. pH ایده آل برای حذف تقریباً ۱۰۰٪ تتراسایکلین از محلول در محدوده ۵-۶ گزارش شده است. از مزیت این جاذب می توان به جداسازی آسان آن به وسیله آهن ربا به دلیل خاصیت مغناطیسی آهن موجود در جاذب اشاره نمود. در مطالعه ای دیگر بر روی جاذب های مغناطیسی بر پایه اکسید گرافن، میائو و همکاران با سنتز یک جاذب مغناطیسی بر پایه اکسید گرافن، Fe(acac)₃ و آن- متیل پیرولیدون، کارآمد بودن این جاذب در حذف سه نوع تتراسایکلین شامل تتراسایکلین هیدروکلرید، اکسی تتراسایکلین و کلروتتراسایکلین از محیط آبی را بررسی نمودند [۶۶]. اثر عامل های pH محلول، دما و غلظت یون Cu²⁺ بر روی جذب بررسی شدند. نتایج حاصل از بررسی ترمودینامیک جذب حاکی از آن بود که با افزایش دما، ظرفیت جذب نیز افزایش می یابد. تغییرات pH در بازه ۲-۱۰ نتایج متفاوتی را برای هر نوع تتراسایکلین از خود نشان داد. به عنوان مثال، این جاذب مغناطیسی در حذف کلروتتراسایکلین در شرایط بازی و برای حذف تتراسایکلین هیدروکلرید و اکسی تتراسایکلین در pH های اسیدی عملکرد بهتری از خود نشان می دهد. همچنین با بررسی

اثر اضافه کردن یون Cu^{2+} به محلول، افزایش شدیدی در ظرفیت جذب جاذب به دلیل ایجاد کمپلکس تتراسایکلین و Cu^{2+} گزارش شده است. در گزارشی دیگر، کپائو و همکاران، جاذبی قابل بازیافت با خاصیت مغناطیسی بر پایه اکسید گرافن، ZnO و Fe_2O_3 را به منظور حذف تتراسایکلین هیدروکلرید از محیط آبی سنتز کردند [۶۷]. سپس، اثر عامل هایی مانند قدرت یونی، pH محلول، غلظت اولیه محلول تتراسایکلین، مدت زمان تماس و تغییرات دما را بر روی ظرفیت جذب جاذب بررسی کردند. برای تحقیق بر روی اثر قدرت یونی افزودن نمک های NaCl ، KCl ، MgCl_2 و CaCl_2 به محلول حاوی تتراسایکلین بررسی شدند. ظرفیت جذب جاذب با افزایش غلظت کاتیون های Na^+ و K^+ به مقدار کمی افزایش می یابد در حالی که با افزایش غلظت دو کاتیون Mg^{2+} و Ca^{2+} کاهش در ظرفیت جذب دیده می شود. برای بررسی اثر pH محلول، آزمایش هایی در بازه pH ۱۱-۳ انجام شد. بیشترین عملکرد جاذب در $\text{pH}=6$ مشاهده شد. به علاوه ظرفیت جذب این جاذب مغناطیسی با افزایش دما و غلظت اولیه محلول تتراسایکلین، افزایش می یابد. همچنین حذف تتراسایکلین توسط این جاذب در ۷ ساعت اولیه تماس به سرعت افزایش و در بازه ۷-۴۰ ساعت با سرعت کمتری افزایش یافته است. در پژوهشی دیگر، حذف تتراسایکلین از محلول آبی توسط نانوصفحات اکسید گرافن بر پایه آهن (صفر ظرفیتی) در سیستم های تک فلزی (اکسید گرافن- آهن)، دو فلزی (اکسید گرافن- آهن/مس) و سه فلزی (اکسید گرافن- آهن/مس/نقره) توسط همت و همکاران مورد بررسی قرار گرفت [۶۸]. سیستم سه فلزی شامل اکسید گرافن- آهن/مس/نقره بهترین عملکرد در حذف تتراسایکلین از محلول را از خود نشان داده است. همچنین، حذف تتراسایکلین در محیط اسیدی و در دماهای بالاتر کارآمدتر گزارش شده است. درباره مدت زمان نیز نشان دادند که واکنش در ۵ دقیقه به تعادل می رسد. با استفاده از مطالعات سینتیکی شامل مدل های سینتیکی شبه- مرتبه اول و شبه- مرتبه دوم، فرایند هم زمان جذب و کاهش کاتالیزی تتراسایکلین با استفاده از این سیستم سه فلزی نیز بررسی شد. در کار دیگر، لی و همکاران با سنتز کامپوزیت اکسید گرافن بهبود یافته با اکسی برمید بیسموت و دی سولفید مولیبدن مطالعه ای بر فرایند جذب آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین بر روی این جاذب قابل بازیافت

در محلول آبی به عمل آوردند [۶۹]. جذب این آنتی بیوتیک در تاریکی و بر روی جاذب اکسید گرافن- اکسی برمید بیسموت - دی سولفید مولیبدن در مدت زمان ۳۰ دقیقه به تعادل رسید. همچنین با تغییر مقدار دی سولفید مولیبدن - اکسید گرافن در کامپوزیت از ۱ wt% به ۲۰ wt%، راندمان جذب تقریباً ۳/۷۵ برابر شده است. به علاوه، نتایج تحقیقات نشان داد که بهره حذف تتراسایکلین از محلول با غلظت های بیشتر از ۲۰ mg/L کمتر از ۹۰ درصد می باشد. احمد و همکاران با سنتز اکسید گرافن مغناطیسی اصلاح شده با CuFe_2O_4 و پلی وینیل پیرولیدون اقدام به مطالعه حذف تتراسایکلین از محلول آبی نمودند [۷۰]. در این کار، اثرات غلظت اولیه محلول تتراسایکلین، pH، قدرت یونی، حضور سورفاکتانت در محلول، دما و مدت زمان تماس بر روی فرایند جذب اندازه گیری شدند. گزارش شده که با افزایش غلظت اولیه محلول تتراسایکلین، جذب نیز افزایش می یابد اما افزایش جذب از غلظت های حدود $10^{-4} \times 1/4$ M به بعد تقریباً متوقف می شود و روند کاهشی دارد. pH ایده آل برای جذب تتراسایکلین در $\text{pH}=6$ مشاهده شده و در pH های ۸ تا ۱۰ به دلیل وجود نیروهای دافعه میان جاذب با بار منفی و حالت آنیونی تتراسایکلین کاهش اندک راندمان جذب دیده شده است. افزایش قدرت یونی محلول به دلیل اضافه کردن NaCl و همچنین افزودن سورفاکتانت به محلول بر روی فرایند جذب تأثیر به سزایی نداشته است. با افزایش ۲۰ درجه ای دما از ۲۸۸K به ۳۰۸K عملکرد جاذب به دلیل افزایش احتمال برخورد مولکول های تتراسایکلین با جایگاه های فعال جاذب افزایش می یابد. درباره مدت زمان تماس جاذب با محلول تتراسایکلین نیز بحث شده و نشان دادند که در ۱۰ دقیقه ابتدایی حدود ۶۰٪ تتراسایکلین از محلول حذف شده و طی ۱۲۰ دقیقه واکنش از لحاظ سینتیکی به تعادل می رسد. در مطالعه ای دیگر، نوری و همکاران با سنتز جاذب اکسید گرافن اصلاح شده با پلی لاکتیک اسید به بررسی عامل های pH اولیه محلول، دما، قدرت یونی، مقدار جاذب و مدت زمان تماس در فرایند حذف تتراسایکلین از محلول آبی پرداخته اند [۷۱]. با توجه به اینکه در محدوده pH ۲ تا ۶ فرم کاتیونی تتراسایکلین کاهش و بار منفی جاذب افزایش می یابد، در $\text{pH}=4$ ظرفیت جذب این جاذب به حداکثر مقدار خود می رسد. با بررسی ترمودینامیک جذب به این نتیجه رسیدند که

ظرفیت جذب با افزایش دما، افزایش می یابد. اثر قدرت یونی توسط دو نمک NaCl و CaCl_2 بررسی و نتیجه گیری شد که با افزایش غلظت این دو نمک، ظرفیت جذب کاهش می یابد؛ البته کاهش ظرفیت جذب در محلول حاوی نمک CaCl_2 مشهود تر است. در نهایت، مقدار بهینه جذب و مدت زمان تماس ایده آل به ترتیب 0.5 g/L و 100 min بدست آمد. مجومدر و همکاران با سنتز جذب اکسید گرافن بهبود یافته با نیکل و آهن از ضایعات الکترونیکی به بررسی حذف داکسی سایکلین از محیط آبی پرداختند [۷۲]. سپس، تاثیر عامل های pH، مدت زمان تماس، مقدار جذب و غلظت اولیه محلول آنتی بیوتیک بر روی فرایند جذب بررسی شدند. بازده جذب طی مدت زمان 20 min به حداکثر مقدار خود یعنی $90/14$ درصد رسید و پس از این مدت زمان تا رسیدن به تعادل در 60 دقیقه روند کاهشی را طی کرد. با توجه به نتایج آزمایش ها، مقدار جذب و غلظت اولیه محلول داکسی سایکلین ایده آل به ترتیب برابر 0.1 g/L و 0.2 mg/L انتخاب شدند. با بررسی pH در بازه $2-9$ نیز به این نتیجه رسیدند که بالاترین درصد حذف یعنی 86% در $\text{pH}=5$ بدست می آید. اخیرا در پژوهشی حسین و همکاران با سنتز جذب مغناطیسی قابل بازیافت بر پایه اکسید گرافن، کبالت و آهن اقدام به مطالعه فرایند حذف تتراسایکلین، اکسی تتراسایکلین، کلروتتراسایکلین و داکسی سایکلین از محیط آبی نمودند [۷۳]. تاثیر متغیرهای غلظت اولیه محلول، pH، مدت زمان تماس و مقدار جذب بر روی جذب بررسی شدند. با افزایش مقدار جذب از 0.5 mg تا 3 mg بهره حذف از 10% به 92% افزایش یافته و محلول 0.15 g/L حاوی جذب به عنوان مقدار ایده آل انتخاب شده است. همچنین با اضافه کردن جذب به محلول حاوی آلاینده در طی مدت زمان 30 ثانیه محلول ها به بازده حذف بیش از 94% رسیدند و پس از آن به دلیل اشغال شدن جایگاه های فعال جذب، راندمان جذب تقریبا ثابت شده است. در ادامه $\text{pH}=7$ برای حذف این آنتی بیوتیک ها به دلیل ساختار شیمیایی مولکول تتراسایکلین و بار الکتریکی روی سطح جذب، ایده آل معرفی شد.

۳-۴-۳- نانوجاذب های بر پایه اکسید گرافن کاهش یافته

هویرز-فیلیکس و همکاران با مقایسه ای بر روی دو جاذب اکسید گرافن کاهش یافته و اکسید گرافن کاهش یافته بهبود یافته با نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ حذف تتراسایکلین هیدروکلرید از محلول آبی را بررسی کردند [۷۴]. با بررسی اثر pH بر روی فرایند جذب، شرایط ایده آل برای هر دو جاذب در $\text{pH}=7$ گزارش شد. با بررسی ایزوترم جذب به این نتیجه رسیدند که در شرایط یکسان، بیشترین ظرفیت جذب جاذب اکسید گرافن کاهش یافته با افزودن نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به آن کاهش می یابد. از لحاظ سینتیک جذب، داده های این آزمایش سازگار با مدل سینتیکی شبه-مرتبه دوم گزارش شده است. در مصارف آزمایشگاهی و با توجه به خاصیت فرومغناطیس نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، اکسید گرافن کاهش یافته بهبود یافته به وسیله این نانوذرات به آسانی قابل جداسازی می باشند. در مطالعه ای دیگر، یاکوت و همکاران با استفاده از جاذب قابل بازیافت اکسید گرافن کاهش یافته اصلاح شده با نانوذرات مس و بتا-سیکلودکسترین اقدام به حذف آنتی بیوتیک های تتراسایکلین، اکسی تتراسایکلین و داکسی سایکلین از محیط آبی نمودند [۷۵]. ظرفیت جذب این جاذب در pH بازی $7/8$ به حداکثر مقدار خود می رسد و بعد از آن به شدت کاهش می یابد. اثر قدرت یونی با استفاده از غلظت های مشخصی از نمک NaCl بررسی شده است. طبق نتایج تحقیقات، با افزایش قدرت یونی محلول حاوی تتراسایکلین، ظرفیت جذب جاذب یک روند کاهشی را طی می کند. اثر مدت زمان تماس تتراسایکلین با جذب نیز بررسی و گزارش شده که ظرفیت جذب جاذب در 5 دقیقه اول به سرعت افزایش می یابد و در 15 دقیقه بعد به تعادل می رسد. در گزارشی جدیدتر، انگوک تری و همکاران جذب تتراسایکلین بر روی دو جاذب اکسید گرافن کاهش یافته و اکسید گرافن کاهش یافته اصلاح شده با کاتیون Ca^{2+} را با استفاده از محاسبات شیمی کوانتوم و نظریه تابعی چگالی بررسی کردند [۷۶]. طبق نتیجه تحقیقات، جذب تتراسایکلین بر روی اکسید گرافن کاهش یافته- Ca^{2+} پنج برابر بیشتر از اکسید گرافن کاهش یافته است. لازم به ذکر است که جذب تتراسایکلین بر روی اکسید گرافن کاهش یافته از نوع فیزیکی می باشد اما با اصلاح این جاذب به وسیله کاتیون Ca^{2+} جذب به نوع شیمیایی تغییر می کند. در نهایت در جدول ۱ اطلاعات جزئی تر مربوط به

جدول ۱. اطلاعات جزئی مقالات مرور شده مربوط به نتایج و شرایط بهینه شده استفاده از نانوجاذب های بر پایه گرافن، اکسید گرافن و اکسید گرافن کاهش یافته برای حذف آنتی بیوتیک خانواده تتراسایکلین از محیط آبی.

منبع	مدت زمان تماس	pH ایده آل	مدل سینتیکی	مدل ایزوترمی	ظرفیت جذب جاذب (mg/g)	نوع تتراسایکلین	نانوجاذب
۵۴	۴۸h	pH های غیر از ۲ و ۳	IPD	تمکین	۱۸۰۵	TC	G-TiO ₂
۵۵	۵۰min	۷	PFO	لانگمویر	۴۲۳ (TC), ۳۳۶(OTC)	TC, OTC	G-Fe ₃ O ₄
۵۶	-	۵	-	-	۴۲۲	TC	G-Fe
۵۷	۱۵۰۰min	۵	PSO	لانگمویر	۱۷۸۹ (۲۸۹ K), ۱۷۹۶ (۳۰۸ K), ۱۹۷۴ (۳۱۸ K) ۶۷۲ (TC, spindle), ۳۹۸ (TC, rod),	TC.HCl	G- MnO ₂
۵۸	۱۸۰ min	-	PSO	لانگمویر	۳۰۰ (TC,diamond), ۷۹۶ (DC,spindle), ۵۸۸ (DC,rod), ۴۶۹ (DC,diamond)	TC, DC	GQD-Fe
۱۲	وابسته به غلظت TC	اسیدی	PSO	لانگمویر، تمکین	۳۱۳	OTC, DC.HCl, TC.HCl	GO
۵۹	۱۵ min	۷	PSO	لانگمویر	۳۲۳	TC.HCl	GO
۶۰	۱۰ min	تاثیر کم	PSO	لانگمویر	۳۹/۱ (TC), ۴۵/۰ (OTC), ۴۲/۶ (CTC), ۳۵/۵ (DC)	OTC, TC, CTC, DC	GO مغناطیسی
۶۱	۸	۹	PFO	تمکین	۱۴۷۰	TC	ایروزل متخلخل GO-کیتوسان
۶۲	-	اسیدی	PSO	لانگمویر	۶۰۳/۷۴ (۲۰°C), ۷۱۳/۸۸ (۳۰°C), ۱۲۷۲/۴۵ (۴۰°C)	TC	نانوصفحات GO-Fe ₃ O ₄
۶۳	۱۸ h	۱۰	PSO	تمکین	۴۷۳	TC.HCl	اسفنج GO-Fe ₃ O ₄
۶۴	۱۸۰ min	۳	PSO	سیس	۹۹/۴۶ (۱۵°C), ۱۱۷/۹۸ (۲۵°C), ۱۳۳/۰۵ (۳۵°C)	TC.HCl	GO-TiO ₂
۶۵	۱۵ min	۵-۶	-	فروندلیج	۲۰۱/۹	TC	GO-Fe/Cu
۶۶	۱۰ h	بازی (CTC) ۳/۳(TC.HCl, OTC)	PSO	فروندلیج	۱۴۷/۴۴۲۷ (TC.HCl), ۲۸۹/۸۵۵۱(OTC), ۳۰۳/۹۵۱۴(CTC)	TC.HCl, OTC, CTC	GO- Fe(acac) ₃ /n-methyl pyrrolidone
۶۷	۷ h	۶	PSO	فروندلیج	۱۵۹۰/۲۸	TC.HCl	GO- ZnO/ Fe ₃ O ₄
۶۸	۵ min	۲	PSO	-	۱۳/۲۶	TC	GO-Fe/Cu/Ag
۶۹	۳۰ min	فاقد تاثیر	-	-	-	OTC	GO-BiOBr/MoS ₂
۷۰	۱۲۰ min	۶	PSO	سیس	۱۹۳/۸	TC	GO-CuFe ₂ O ₄ -PVP
۷۱	۱۰۰ min	۴	PSO	لانگمویر	۲۲۳/۷	TC	GO-PLA
۷۲	۲۰ min	۵	PSO	لانگمویر	۱۳/۰۲(۲۵°C), ۱۰/۲۵ (۴۰°C), ۱۱/۲۴(۵۰°C)	DC	GO-Fe/Ni
۷۳	۳۰ s	۷	PSO	لانگمویر	۶۴/۱۰ (TC), ۷۱/۴۳ (CTC), ۷۲/۴۶ (OTC), ۹۹/۰۱ (DC)	TC, CTC, OTC, DC	GO/Co-Fe
۷۴	۳۰ min	۷	PSO	لانگمویر ، (rGO) (rGO/α-Fe ₂ O ₃)	۴۴/۲۳ (rGO), ۱۸/۴۷ (rGO-Fe ₂ O ₃)	TC.HCl	rGO,rGO/α-Fe ₂ O ₃
۷۵	۱۵ min	۷/۸	PSO	لانگمویر	۴۰۳/۲ (TC), ۴۷۶/۲ (OTC), ۴۳۸/۸ (DC)	TC, OTC, DC	rGO-Cu/β-cyclodextrin
۷۶	-	-	-	-	جذب rGO-Ca ²⁺ پنج برابر بیشتر از rGO	TC	rGO, rGO-Ca ²⁺

انجام شده است و شرایط ایده آل برای حذف تتراسایکلین از محیط آبی توسط این نانوجاذب ها شرح داده شده اند.

مراجع

1. D. G. J. Larsson, Ups J. Med. Sci., 119, 108 (2014).
2. J. Harrower, M. McNaughtan, C. Hunter, R. Hough, Z. Zhang, and K. Helwig, Environ. Toxicol. Chem., 40, 3275 (2021).
3. I. Chopra and M. Roberts, Microbiology and Molecular Biology Reviews 65, 232 (2001).
4. M. L. Nelson, in (2002), pp. 105–114.
5. A. R. Sánchez, R. S. Rogers, and P. J. Sheridan, Int. J. Dermatol., 43, 709 (2004).
6. F. Ahmad, D. Zhu, and J. Sun, Environ. Sci. Eur., 33, 64 (2021).
7. B. M. Duggar, Ann N Y Acad. Sci., 1241, 163 (2011).
8. S. S. Priya and K. V. Radha, Chem. Eng. Commun., 204, 821 (2017).
9. A. C. Finlay, G. L. Hobby, S. Y. P'an, P. P. Regna, J. B. Routien, D. B. Seeley, G. M. Shull, B. A. Sobin, I. A. Solomons, J. W. Vinson, and J. H. Kane, Science (1979) 111, 85 (1950).
10. A. Rusu and E. L. Buta, Pharmaceutics 13, 2085 (2021).
11. G. D. Wright, Nat. Rev. Microbiol., 5, 175 (2007).
12. Y. Gao, Y. Li, L. Zhang, H. Huang, J. Hu, S. M. Shah, and X. Su, J. Colloid Interface Sci., 368, 540 (2012).

شرایط ایده آل آزمایش در فرایند حذف آنتی بیوتیک خانواده تتراسایکلین توسط جاذب های بر پایه گرافن و مشتقاتش آورده شده است. در جدول ۲ نیز اختصارات شیمیایی استفاده شده در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۲. اختصارات استفاده شده در جدول ۱

اختصارات	
G	گرافن
GO	گرافن اکسید
rGO	گرافن اکسید کاهش یافته
GQD	گرافن کوانتوم دات
TC	تتراسایکلین
TC.HCl	تتراسایکلین هیدروکلرید
OTC	اکسی تتراسایکلین
DC	داکسی سایکلین
DC.HCl	داکسی سایکلین هیدروکلرید
CTC	کلروتتراسایکلین
PVP	پلی وینیل پیرولیدون
PLA	پلی لاکتیک اسید
PFO	مدل سینتیکی شبه-مرتبه اول
PSO	مدل سینتیکی شبه-مرتبه دوم
IPD	مدل نفوذ بین ذره ای

۴- نتیجه گیری

در این مقاله مروری به طور خلاصه ابتدا به معرفی آنتی بیوتیک خانواده تتراسایکلین، کاربرد آن ها در صنایع مختلف و دلایل ضرورت حذف این آنتی بیوتیک از محیط های آبی پرداخته شده است. همانطور که توضیح داده شد، از روش های گوناگونی مانند جذب، فرایند اکسیداسیون پیشرفته، روش های فیزیکی-شیمیایی، روش های زیستی و روش های هیبریدی می توان برای حذف این آلاینده دارویی بهره برد. با توجه به اینکه تمرکز این مقاله مروری بر روی روش جذب بنا شده است، به جزییات این روش مانند معیارهای انتخاب جاذب، مزایای نانوجاذب های بر پایه گرافن، اکسید گرافن، اکسید گرافن کاهش یافته و بررسی برخی از مدل های ایزوترمی و سینتیکی جذب پرداخته شده است. در نهایت مروری بر روی مقالات انتخابی ۱۲ سال اخیر بر مبنای نوع نانوجاذب مورد استفاده در فرایند جذب این آنتی بیوتیک

27. P. V. Nidheesh, M. Zhou, and M. A. Oturan, *Chemosphere*, 197, 210 (2018).
28. V. K. Sandhwar and B. Prasad, *J. Mol. Liq.*, 243, 519 (2017).
29. S. Huang, J. Yu, C. Li, Q. Zhu, Y. Zhang, E. Lichtfouse, and N. Marmier, *Water (Basel)* 14, 3138 (2022).
30. S. O. Ganiyu, E. D. van Hullebusch, M. Cretin, G. Esposito, and M. A. Oturan, *Sep. Purif. Technol.* 156, 891 (2015).
31. G. Gopal, S. A. Alex, N. Chandrasekaran, and A. Mukherjee, *RSC Adv.*, 10, 27081 (2020).
32. Y. Xiang, Z. Xu, Y. Wei, Y. Zhou, X. Yang, Y. Yang, J. Yang, J. Zhang, L. Luo, and Z. Zhou, *J Environ. Manage.*, 237, 128 (2019).
33. F. Yu, Y. Li, S. Han, and J. Ma, *Chemosphere*, 153, 365 (2016).
34. Y. Zhuang, X. Wang, L. Zhang, Z. Kou, and B. Shi, *Appl. Catal. B*, 275, 119101 (2020).
35. H. Patel, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 19, 10409 (2022).
36. H. Patel, *Sci. Rep.*, 10, 16895 (2020).
37. R. Saadi, Z. Saadi, R. Fazaeli, and N. E. Fard, *Korean J. Chem. Eng.* 32, 787 (2015).
38. A. Elkhaleefa, I. H. Ali, E. I. Brima, I. Shigidi, Ahmed. B. Elhag, and B. Karama, *Processes* 9, 559 (2021).
39. T. A. Saleh, in (2022), pp. 99–126.
40. M. M. A. Aslam, H.-W. Kuo, W. Den, M. Sultan, K. Rasool, and M. Bilal, in (2022), pp. 177–207.
13. F. Granados-Chinchilla and C. Rodríguez, *J Anal. Methods Chem.*, 2017, 1 (2017).
14. J. F. Leal, E. B. H. Santos, and V. I. Esteves, *Rev. Aquac.*, 11, 1176 (2019).
15. R. Daghrir and P. Drogui, *Environ. Chem. Lett.*, 11, 209 (2013).
16. J. L. WANG and L. J. XU, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 42, 251 (2012).
17. Y. Amangelsin, Y. Semenova, M. Dadar, M. Aljofan, and G. Bjørklund, *Antibiotics*, 12, 440 (2023).
18. M. Klavarioti, D. Mantzavinos, and D. Kassinos, *Environ. Int.* 35, 402 (2009).
19. J. Scaria, K. V. Anupama, and P. V. Nidheesh, *Science of The Total Environment* 771, 145291 (2021).
20. N. H. Ince, G. Tezcanli, R. K. Belen, and İ. G. Apikyan, *Appl. Catal. B*, 29, 167 (2001).
21. P. R. Gogate, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 47, 515 (2008).
22. F. V. de Andrade, R. Augusti, and G. M. de Lima, *Ultrason. Sonochem.*, 78, 105719 (2021).
23. R. Suedee, T. Srichana, T. Chuchome, and U. Kongmark, *J. Chromatogr. B*, 811, 191 (2004).
24. T. Cath, A. Childress, and M. Elimelech, *J. Memb. Sci.*, 281, 70 (2006).
25. P. V. Nidheesh, A. Kumar, D. Syam Babu, J. Scaria, and M. Suresh Kumar, *Chemosphere*, 251, 126437 (2020).
26. E. Nariyan, A. Aghababaei, and M. Sillanpää, *Sep. Purif. Technol.* 188, 266 (2017).

54. L. Zhao, F. Xue, B. Yu, J. Xie, X. Zhang, R. Wu, R. Wang, Z. Hu, S.-T. Yang, and J. Luo, *J. Nanopart. Res.*, 17, 16 (2015).
55. Y. Zhang, Z. Jiao, Y. Hu, S. Lv, H. Fan, Y. Zeng, J. Hu, and M. Wang, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 24, 2987 (2017).
56. S.-M. Alatalo, E. Daneshvar, N. Kinnunen, A. Meščeriakovas, S. K. Thangaraj, J. Jänis, D. C. W. Tsang, A. Bhatnagar, and A. Lähde, *Chem. Eng. J.*, 373, 821 (2019).
57. Z. Song, Y.-L. Ma, and C.-E. Li, *Sci. Total Environ.*, 651, 580 (2019).
58. B. Rabeie, N. M. Mahmoodi, and M. Mahkam, *J. Environ. Chem. Eng.*, 10, 108321 (2022).
59. E. E. Ghadim, F. Manouchehri, G. Soleimani, H. Hosseini, S. Kimiagar, and S. Nafisi, *PLoS One* 8, e79254 (2013).
60. Y. Lin, S. Xu, and J. Li, *Chem. Eng. J.*, 225, 679 (2013).
61. L. Zhao, P. Dong, J. Xie, J. Li, L. Wu, S.-T. Yang, and J. Luo, *Mater. Res. Express*, 1, 015601 (2013).
62. X. Hu, Y. Zhao, H. Wang, X. Tan, Y. Yang, and Y. Liu, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 14, 1495 (2017).
63. B. Yu, Y. Bai, Z. Ming, H. Yang, L. Chen, X. Hu, S. Feng, and S.-T. Yang, *Mater. Chem. Phys.*, 198, 283 (2017).
64. J. Wang, R. Liu, and X. Yin, *J. Chem. Eng. Data*, 63, 409 (2018).
65. P. Tabrizian, W. Ma, A. Bakr, and Md. S. Rahaman, *J. Colloid Interface Sci.*, 534, 549 (2019).
41. M. A. Al-Ghouti and D. A. Da'ana, *J. Hazard. Mater.*, 393, 122383 (2020).
42. X.-F. Yan, X.-R. Fan, Q. Wang, and Y. Shen, *Therm. Sci.*, 21, 1645 (2017).
43. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361 (1918).
44. L. Liu, X.-B. Luo, L. Ding, and S.-L. Luo, in *Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization* (Elsevier, 2019), pp. 83–147.
45. K. Y. Foo and B. H. Hameed, *Chem. Eng. J.*, 156, 2 (2010).
46. M. Vadi, A. O. Mansoorabad, M. Mohammadi, and N. Rostami, *Asian J. Chem.*, 25, 5467 (2013).
47. C. Aharoni and M. Ungarish, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 73, 456 (1977).
48. X. Zhou, R. Maimaitiniyazi, and Y. Wang, *Arab. J. Chem.*, 15, 104267 (2022).
49. K. L. Tan and B. H. Hameed, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 74, 25 (2017).
50. N. F. Al-Harby, E. F. Albahly, and N. A. Mohamed, *Polymers (Basel)* 13, 4446 (2021).
51. Y. S. Ho and G. McKay, *Process Biochem.*, 34, 451 (1999).
52. E. D. Revellame, D. L. Fortela, W. Sharp, R. Hernandez, and M. E. Zappi, *Clean Eng. Technol.*, 1, 100032 (2020).
53. W. J. Weber and J. C. Morris, *J. Sanit. Eng. Div.*, 89, 31 (1963).

66. J. Miao, F. Wang, Y. Chen, Y. Zhu, Y. Zhou, and S. Zhang, *Appl. Surf. Sci.*, 475, 549 (2019).
67. D. Qiao, Z. Li, J. Duan, and X. He, *Chem. Eng. J.*, 400, 125952 (2020).
68. K. Hemmat, M. R. Khodabakhshi, and A. Zeraatkar Moghaddam, *Appl. Organomet. Chem.*, 35, (2021).
69. Y. Li, Z. Lai, Z. Huang, H. Wang, C. Zhao, G. Ruan, and F. Du, *Appl. Surf. Sci.*, 550, 149342 (2021).
70. M. A. Ahmed, M. A. Ahmed, and A. A. Mohamed, *React. Funct. Polym.*, 191, 105701 (2023).
71. A. Nouri, W. L. Ang, E. Mahmoudi, S. F. Chua, A. W. Mohammad, A. Benamor, M. M. Ba-Abbad, and C. P. Leo, *Chemosphere*, 322, 138219 (2023).
72. F. Mojumder, S. Yasmin, M. A. A. Shaikh, P. Chowdhury, and M. H. Kabir, *J. Hazard. Mat. Adv.*, 14, 100429 (2024).
73. M. S. Hossain, M. H. Kabir, M. A. Ali Shaikh, M. A. Haque, and S. Yasmin, *RSC Adv.*, 14, 1431 (2024).
74. A. Huízar-Félix, C. Aguilar-Flores, A. Martínez-de-la Cruz, J. Barandiarán, S. Sepúlveda-Guzmán, and R. Cruz-Silva, *Nanomaterials*, 9, 313 (2019).
75. A. A. Yakout, W. Alshitari, and A. Akhdhar, *Carbohydr. Polym.*, 273, 118528 (2021).
76. N. Ngoc Tri, D. Q. Ho, N. Tran Gia Bao, and N. Tien Trung, *Chem. Phys.*, 579, 112207 (2024).



Application of graphene-based nano-adsorbents for removal of tetracycline antibiotics from aqueous medium: *a short review*

Mitra Mehrabi*, Fatemeh Honarasa

Department of Chemistry, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran

Abstract: Ever-increasing exploitation of tetracycline antibiotics (TCs) for controlling infectious diseases in humans and animals, and other applications of TCs in other industries, such as veterinary medicine and aquaculture have made our environment especially the aquatic medium contaminated. As a result, many bacteria have become resistant to this class of antibiotics in which this resistivity has made treating humans with TCs antibiotics problematic. Adsorption is a popular method used for removing TCs from aqueous solution due to its ease of operation and at the same time being economically and timely efficient. Researchers have been applying graphene oxide as an adsorbent since 2012 due to its interesting properties, specifically higher hydrophilicity in compared to graphene. Since then and by employing surface modification techniques on graphene, graphene oxide, and reduced graphene oxide, scientists have been attempting to study the removal efficiency of TCs from aqueous solution through studying adsorption isotherm and adsorption kinetics. In addition, studies have been conducted to optimize the condition of the experiment, such as pH, contact time, dosage of adsorbent, initial concentration of TCs solution and ionic strength. Herein, by introducing the mathematical models related to the adsorption process, articles of the past 12 years about using nano-adsorbents based on graphene and its derivatives for TCs removal have been reviewed.

Keywords: Adsorption, Nano-adsorbent, Graphene oxide, Tetracycline, Aqueous medium.