

## مدل سازی حذف آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین با استفاده از نانولوله های کربنی عامل دار شده با گروه آمین؛ استفاده از روش سطح پاسخ

علی کاظمی\*

<sup>۱</sup>گروه علوم و مهندسی محیط زیست، دانشکده کشاورزی و محیط زیست، دانشگاه اراک، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۱/۰۹

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۲/۱۳

### چکیده

حضور ترکیبات دارویی در محیط زیست تهدیدی جدی برای بشر تلقی می شود و ورود این مواد به منابع آبی، سبب آلودگی گیاهان، خاک و جانوران شده و مشکلاتی را برای بهداشت عمومی ایجاد می کند، این امر تأمین تسهیلات تصفیه فاضلاب در منابع تولید این مواد را ضروری می نماید تا از رها شدن بی رویه آن ها در محیط زیست جلوگیری به عمل آید. از این رو، استفاده از نانو جاذب ها، روشی نوین با کارایی بالا جهت حذف آنتی بیوتیک ها از محیط های آبی است. نانولوله کربنی به دلیل خاصیت منحصر به فرد خود، از جمله موادی است که می توان جهت حذف آنتی بیوتیک ها از آن استفاده کرد. در این مطالعه، نانو جاذب از نانولوله های کربنی تهیه شده و سپس به روش حلال گرمایی، مغناطیسی شد و با گروه آمین اتیلن دی آمین عامل دار گردید. آنالیزهای وزن سنجی حرارتی، عنصری، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه و آنالیز تعیین قدرت مغناطیسی به منظور تشخیص و بررسی ویژگی های نانو جاذب سنتز شده صورت پذیرفت. سپس این نانو کامپوزیت برای حذف آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین از محلول های آبی در سیستم ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفت. عوامل مؤثر بر میزان جذب مانند pH، مقدار جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه آنتی بیوتیک مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد بیشترین ظرفیت جذب تعادلی برای آنتی بیوتیک مورد مطالعه ۱۲۲/۸ میلی گرم بر گرم است. همچنین نانو جاذب سنتز شده در این تحقیق از ظرفیت جذب نسبتاً بالایی برای جذب آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین برخوردار و استفاده از این جاذب در سیستم تصفیه پساب از نظر محیط زیستی توجیه پذیر می باشد.

**کلید واژگان:** حذف آنتی بیوتیک، اکسی تتراسایکلین، نانولوله کربنی مغناطیسی

مقدمه

در سال‌هاى اخير، آلودگى آب و خاک به‌وسيله بقايای حاصل از استفاده آنتى‌بيوتىک‌ها در حال افزايش است و به موضوعى نگران‌کننده تبديل شده است (Bound *et al.*, 2004). در ميان پرمصرف‌ترين آنتى‌بيوتىک‌ها، گروه ٲٲراسايکلين‌ها دومين گروه پراهميت هستند که در دامپرورى براى درمان عفونت، در خوراک دام‌ها به‌عنوان محرک رشد و همچنين در کشاورزى کاربرد بسيارى دارند (Jones *et al.*, 2005). اين آنتى‌بيوتىک پس از مصرف، تنها در حدود ۳۰٪ توسط انسان‌ها و حيوانات متابوليزه مى‌شوند (Kümmerer *et al.*, 2003). باقى‌مانده آنتى‌بيوتىک‌ها از طريق فضولات دام‌ها وارد محيط‌هاى آبى و خاکی شده و در اثر انباشته شدن سبب پيشرفت مقاومت عوامل بيمارى‌زاى باکترىايى به آنتى‌بيوتىک‌ها مى‌شوند که خطر بزرگى براى سلامت جامعه محسوب مى‌شود (Allen *et al.*, 2010). يک مطالعه نشان داده است که اکسى ٲٲراسايکلين، اولين و پرمصرف‌ترين عضو ٲٲراسايکلين‌ها، در غلظت‌هاى بالاى ۳۰۰ میکروگرم بر کيلوگرم در برخى نمونه‌هاى خاک و تا ۱۵ میکروگرم در ليتر در برخى از نمونه‌هاى آب زيرزمينى و سطحى يافت شده است (Fatta-Kassinos *et al.*, 2010). طبق دستورالعمل سازمان بهداشت جهانى (WHO)، وجود مقدار کمتر از ۱ میکروگرم بر ليتر از باقى‌مانده‌هاى آنتى‌بيوتىک‌ها را در محيط‌هاى آبى و مقدار کمتر از ۱۰۰ میکروگرم بر ليتر را در خاک توصيه مى‌کند (Harja *et al.*, 2017). بنابر اين يافتن راهى مناسب براى حذف اين ترکيبات از محيط‌زيست حائز اهميت است. در اين ميان، حذف اين آلاينده با استفاده از جذب، مى‌تواند روشى کارآمد، آسان و ارزان باشد. تاکنون فرآيند جذب اکسى ٲٲراسايکلين توسط جاذب‌هاى مانند کائولن (Song *et al.*, 2019)، بيد (Wang *et al.*, 2018)، ريز جلبک‌ها (Santaeufemia *et al.*, 2016) و لجن‌ها (Mihciokur and Oguz, 2016) انجام شده است. اکسى

ٲٲراسايکلين (OTC)<sup>۲</sup> مولکولى آموٲتر است که تعدادى گروه‌هاى يونى/قطبى دارد (Jones *et al.*, 2005). در فرآيند جذب اين آنتى‌بيوتىک، ساختار جاذب و همچنين عوامل محيطى از جمله pH، دما و قدرت يونى مى‌توانند تأثيرگذار باشند (Laak *et al.*, 2006). بنابر اين بهينه‌سازى عوامل موٲر بر فرآيند جذب مى‌تواند نقش به‌سزايى در بهبود عملکرد جاذب داشته باشد. نانولوله‌هاى کربنى چندديواره (MWCNT)<sup>۳</sup> صفحات گرافيتى هستند که در يک لوله پيچ خورده‌اند. اين ترکيبات توانسته‌اند به‌علت ساختار فيزيکوشيميايى ويژه، مساحت سطح و فضای خالى زياد، و همچنين خواص الکترونيکى، نورى، مکانيکى و حرارتى که دارند توجه بسيارى از محققان را در حوزه مطالعات محيط-زيستى به خود جلب کنند (Baziar *et al.*, 2017). در اين مطالعه کارايى نانولوله‌هاى کربنى اکسيد و مغناطيسى شده داراى گروه عاملى آمين براى جذب آنتى‌بيوتىک اکسى ٲٲراسايکلين از محيط‌هاى آبى مورد بررسى قرار گرفته است. بهينه‌سازى شرايط تأثيرگذار بر فرآيند جذب براساس روش آمارى سطح پاسخ-طراحى مرکب مرکزى انجام گرفته است. با توجه به اينکه آلودگى محيط‌زيست، به‌ويژه منابع آبى، توسط آنتى‌بيوتىک‌ها مشکلى جدى به‌شمار مى‌آيد، اين مطالعه مى‌تواند جهت ارائه روشى نوين براى حذف آلاينده اکسى ٲٲراسايکلين از محيط‌هاى آبى مفيد واقع گردد.

مواد و روش‌ها

تمام مواد مورد استفاده در اين مطالعه با خلوص بالاى ۹۹ درصد از شرکت مرک آلمان تهيه گرديد و از آب يون‌زدايى شده ( $EC < 0.05 \mu S.m^{-1}$ ) در تمام مراحل سنتز، فرآيند جذب و تهيه محلول‌هاى استاندارد اکسى ٲٲراسايکلين استفاده شد. همچنين از گاز نيتروژن با خلوص ۹۹/۹۹ درصد جهت سنتز نانوجاذب در اين تحقيق استفاده گرديد. براى تنظيم pH از سديم هيدروکسيد و هيدروکلريک اسيد ۰/۱

<sup>3</sup> Multi-walled carbon nanotubes

<sup>1</sup>World Health Organization

<sup>2</sup> Oxytetracycline

اتیلن‌دی‌آمین<sup>۴</sup> (EDA) به صورت قطره قطره به مخلوط اضافه شد و واکنش برای ۱۲ ساعت تحت گاز آرگون قرار داده شد. همه مراحل سنتز در دمای محیط، دور از نور و روی همزن مغناطیسی با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه انجام شد. محصول تولید شده ۲ بار با دی‌کلرومتان و چندین بار با اتانول شسته شد، و در نهایت با استفاده از خشک کن انجمادی به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید (Kazemi *et al.*, 2019). مطالعه اثر عوامل مختلف اجرایی (pH، غلظت اولیه اکسی تتراسایکلین، زمان تماس و مقدار جاذب) بر میزان ظرفیت جذب نانو جاذب سنتز شده با استفاده از روش سطح پاسخ-طراحی مرکب مرکزی در ۵ سطح ( $-\alpha$  تا  $+\alpha$ ) انجام گرفت. این طرح آماری با نرم افزار Design Expert 8.0 اجرا شد. تعدا نقاط مرکزی ۶ و تعداد کل آزمایش‌ها، ۳۰ مورد برآورد و اجرا شد (جدول ۱). همچنین آنالیز تجزیه واریانس برای تعیین اثر پارامترهای مستقل بر پاسخ استفاده شد.

برای بررسی اثرات پارامترهای تأثیرگذار، ۱۰۰ میلی لیتر محلول اکسی تتراسایکلین در ارلن ۲۵۰ میلی لیتری با غلظت و pH مشخص شده در جدول ۳ آماده شده و مقدار تعیین شده از جاذب به آن اضافه شد و برای مدت زمان ذکر شده در دمای ثابت ۲۵ درجه سانتی‌گراد روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. پس از فرآیند جذب، از یک آهنربا قوی برای جداسازی جاذب از محلول استفاده شد. سپس برای تعیین مقدار آنتی بیوتیک جذب شده از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis در طول موج ۳۵۵ نانومتر استفاده شده است. میزان آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین جذب شده در مقابل جرم جاذب در حالت تعادل که معادل ظرفیت جذب ( $q_e$ ) می باشد از معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$q_e \left( \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W}$$

که در آن  $q_e$  میزان OTC جذب شده به ازای واحد جرم جاذب برحسب میلی گرم بر گرم،  $W$  جرم جاذب بر حسب

مولار استفاده شد. در ابتدا به منظور تهیه نانولوله‌های کربنی اکسید شده، ۰/۵ گرم از نانولوله‌های کربنی چند دیواره با ۱۲۰ میلی لیتر از مخلوط ۸ مولار اسیدهای  $\text{H}_2\text{SO}_4$  و  $\text{HNO}_3$  به نسبت ۳ به ۱ به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در شرایط تقطیر قرار داده و مخلوط شد. سپس، مخلوط به دست آمده به طور کامل با آب مقطر شسته شد تا pH آب شستشو به محدوده خنثی برسد و در نهایت به مدت ۲۴ ساعت در خشک کن انجمادی قرار گرفت تا خشک شد. سپس در جهت مغناطیسی کردن نانولوله‌های کربنی اکسید شده از روش هم‌رسوبی مغناطیسی استفاده شد (Azizi *et al.*, 2014; Ghasemi *et al.*, 2017). در این روش ابتدا ۳۰۰ میلی گرم از نانولوله‌های کربنی چند دیواره اکسید شده در ۳۰۰ میلی لیتر آب مقطر مخلوط و در حمام فراصوت (۴۰ KHz، ۲۰۰ W) به مدت ۹۰ دقیقه پراکنده شدند سپس به مخلوط تهیه شده ۲ میلی مول کلرید آهن (III) شش آبه و ۱ میلی مول کلرید آهن (II) و ۲۰ میلی لیتر آمونیاک ۲۵ درصد به آرامی و در حضور گاز نیتروژن در دمای محیط اضافه گردید. پس از آن دمای محلول به ۸۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت و به مدت ۵ ساعت در حضور گاز نیتروژن تحت شرایط تقطیر قرار گرفت. محصول نهایی چندین بار با آب یون‌زدایی شده و اتانول شسته شد تا pH آب شستشو به محدوده خنثی رسید و در نهایت نانولوله‌های کربنی چند دیواره مغناطیسی سنتز شده با استفاده از خشک کن انجمادی به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. به منظور آمین‌دار کردن نانولوله‌های کربنی مغناطیسی شده، ۲۰۰ میلی گرم از آن در ۵۰ میلی لیتر دی‌کلرومتان در حمام التراسونیک به مدت ۱۰ دقیقه پراکنده شد و در ادامه ۱۰۳ میلی گرم دی‌سیکلوهاگزیل کربودیامید<sup>۴</sup> (DCC) و بعد از ۳۰ دقیقه هم زدن ۵۸ میلی گرم هیدروکسی سوکسین آمید<sup>۵</sup> (NHS) به سوسپانسیون اضافه و واکنش برای مدت چهار ساعت تحت گاز آرگون قرار داده شد. سپس ۵۰۰ میکرولیتر

<sup>۴</sup> Ethylenediamine

<sup>۴</sup> N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide  
<sup>۵</sup> N-Hydroxysuccinimide

جدول ۱- پارامترهای تجربی و مقادیر انتخاب شده برای طراحی مرکب مرکزی.

مقدار					علائم	پارامتر
-α	-1	0	+1	+α		
۳/۵	۴/۷۵	۶	۷/۲۵	۸/۵	A	pH
۵	۱۱/۲۵	۱۷/۵	۲۳/۷۵	۳۰	B	مقدار جاذب استفاده شده
۱۰	۲۵	۴۰	۵۵	۷۰	C	غلظت ابتدایی محلول
۱۰	۲۵	۴۰	۵۵	۷۰	D	زمان تماس

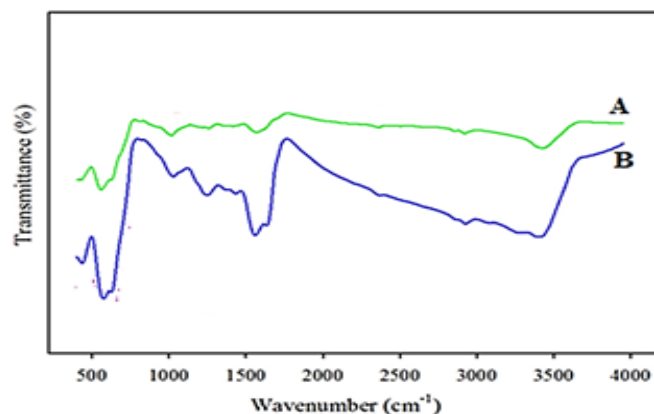
که تأییدکننده اتصال گروه آمین به گروه کربوکسیل و ایجاد پیوند آمیدی است. همچنین در مقایسه طیف نانولوله‌های کربنی چند دیواره مغناطیسی و نانولوله‌های کربنی چند دیواره مغناطیسی با گروه آمین دو پیک در ناحیه  $1633 \text{ cm}^{-1}$  و  $1560 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی C=O در پیوند NHCO (ایمید I) و به ارتعاش کششی N-H در NH<sub>2</sub> قابل مشاهده و شناسایی است (Fan et al., 2012). نتایج آنالیز عنصری که در ادامه توضیح داده می‌شود، می‌تواند تأییدکننده وجود این گروه عاملی روی نانوکامپوزیت MGO-NH<sub>2</sub> باشد.

**آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA):** آنالیز وزن‌سنجی حرارتی جهت تخمین میزان گروه‌های عاملی ترکیب و پایداری ساختار آن در برابر تغییرات حرارتی استفاده شد. در شکل ۲، منحنی TGA مربوط به درصد کاهش وزن برحسب افزایش درجه حرارت از دمای ۲۵ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به نانولوله کربنی چند دیواره اکسید شده، نانولوله کربنی چند دیواره مغناطیسی و نانولوله کربنی چند دیواره مغناطیسی عامل‌دار شده با گروه آمین در اتمسفر نیتروژن نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، کاهش وزنی که در دمای کمتر از ۱۲۰ درجه اتفاق می‌افتد، نشان‌دهنده تبخیر آب موجود در ساختار نانوکامپوزیت‌های سنتز شده است که به صورت فیزیکی روی سطح آن جذب شده است (Peer et al., 2018). نانولوله کربنی چند دیواره اکسید شده، پایداری حرارتی کمتری دارد که می‌تواند ناشی از پیوندهای واندروالسی حاصل از گروه‌های عاملی کربن‌دار و اکسیژن‌دار در سطح نانو جاذب باشد. کاهش وزن نمونه در گستره دمایی ۱۲۰ تا ۲۵۰ درجه

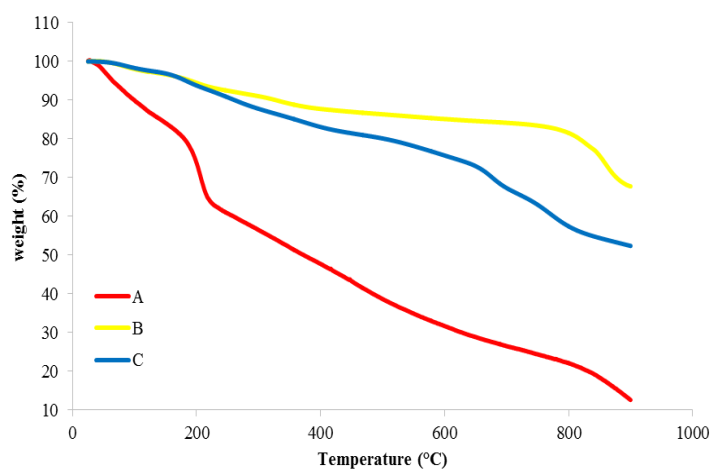
گرم، V حجم محلول برحسب لیتر، C<sub>0</sub> و C<sub>e</sub> غلظت ابتدایی و تعادلی آنتی بیوتیک OTC برحسب میلی‌گرم بر لیتر را نشان می‌دهند. لازم به ذکر است که آزمایش‌ها با سه بار تکرار انجام شدند و میانگین نتایج حاصل مورد استفاده قرار گرفت.

## نتایج

**آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FT-IR):** برای تعیین گروه‌های سطحی جاذب نانولوله کربنی آمین‌دار شده از آنالیز FT-IR در گستره ۴۰۰ تا ۴۰۰۰  $\text{cm}^{-1}$  استفاده شد. در شکل ۱ طیف‌های FT-IR حاصل از مراحل مختلف سنتز نانولوله کربنی چند دیواره عامل‌دار شده با گروه آمین نشان داده شده است. حضور پیک در  $3412 \text{ cm}^{-1}$  و  $1725 \text{ cm}^{-1}$  می‌تواند به ترتیب بیانگر ارتعاشات کششی گروه هیدروکسیل (-OH) و کربونیل (C=O) در گروه کربوکسیل (COOH) تشکیل شده در سطح نانولوله‌های کربنی باشد. پیک‌های  $1373 \text{ cm}^{-1}$  و  $1604 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی C-OH و پیوند دوگانه کربن C=C در نانولوله‌های کربنی می‌باشد (Peer et al., 2018; Shahbazi et al., 2013). در طیف FT-IR بعد از مغناطیسی کردن نانوکامپوزیت، پیک مشاهده شده در ناحیه  $590-570 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی باند Fe-O ساختار Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> اتصال یافته در سطح نانوکامپوزیت است (Li et al., 2013; Wu et al., 2013). حضور پیک  $3309 \text{ cm}^{-1}$  در طیف نانولوله کربنی چند دیواره عامل‌دار شده با آمین که با ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل (-OH) همپوشانی دارد، مربوط به ارتعاش کششی گروه -NH<sub>2</sub> است



شکل ۱- طیف‌های FT-IR مراحل مختلف سنتز نانولوله کربنی چند دیواره مغناطیسی (A: Magnetic-MCWNT) و نانولوله کربنی چند دیواره مغناطیسی عامل‌دار شده با گروه آمین (B: MCWNT@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub>).



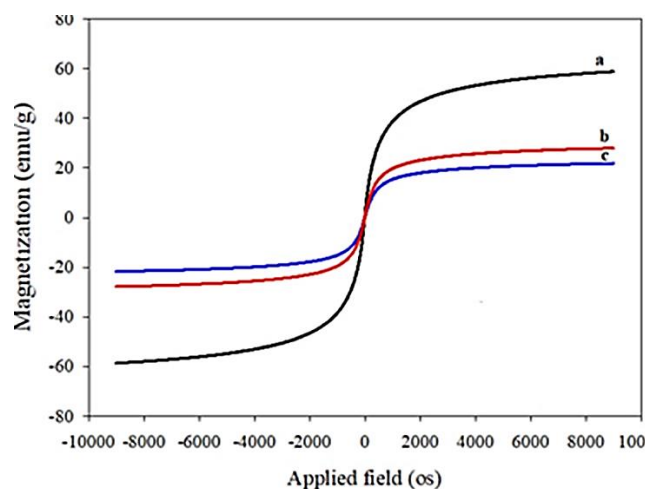
شکل ۲- منحنی TGA مربوط نانولوله کربنی چند دیواره اکسید شده (A)، نانولوله کربنی چند دیواره مغناطیسی (B) و نانولوله کربنی چند دیواره مغناطیسی عامل‌دار شده با گروه آمین (C).

گروه‌های اکسیژنی در سطح نانولوله کربنی چند دیواره اکسید شده مغناطیسی باشد (Yang *et al.*, 2009). همچنین منحنی نانولوله کربنی چند دیواره اکسید شده مغناطیسی آمین‌دار شده در مقایسه با منحنی نانولوله کربنی چند دیواره اکسید شده مغناطیسی، کاهش وزن بیشتری را نشان می‌دهد، که می‌تواند به دلیل پایداری حرارتی کمتر ساختار گروه‌های آمین قرار گرفته روی سطح باشد و به‌طور تقریبی در دمای بالاتر از ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد ۱۰ درصد کاهش وزنی مشاهده می‌شود که این می‌تواند به سبب عدم پایداری حرارتی در ساختار کربنی و پیوند کووالانسی بین گروه آمینی و EDA و گروه‌های اکسیژنی روی سطح نانو کامپوزیت آمین‌دار شده باشد (Cui *et al.*, 2015; Hu *et al.*, 2013).

سانتی‌گراد می‌تواند به دلیل تخریب و تجزیه گروه‌های عاملی ناپایدار حاوی اکسیژن مثل کربوکسیل، کربونیل، اپوکسید و هیدروکسیل باشد که نتیجه آن رهاسازی مولکول‌های CO<sub>2</sub> و بخار آب است (Shen *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2013). آنالیز TGA نانولوله کربنی چند دیواره اکسید شده مغناطیسی نشان می‌دهد که پایداری حرارتی آن در برابر افزایش درجه حرارت در مقایسه با نانولوله کربنی چند دیواره اکسید شده بیشتر است که می‌تواند به دلیل حضور نانوذرات مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در سطح نانولوله کربنی چند دیواره اکسید شده باشد. با این حال در منحنی TGA نانولوله کربنی چند دیواره اکسید شده، ۳۰٪ کاهش در شیب نمودار مشاهده می‌شود که مؤید وجود نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در سطح آن و

جدول ۲- آنالیز عنصری مراحل مختلف سنتز نانولوله کربنی چند دیواره مغناطیسی و نانولوله کربنی چند دیواره

مغناطیسی آمین دار شده.		
درصد وزنی	نانولوله کربنی چند دیواره مغناطیسی	نانولوله کربنی چند دیواره مغناطیسی آمین دار شده
کربن	۱۱/۴۲	۱۴/۰۶
هیدروژن	۰/۷۸	۱/۱۶
نیتروژن	۱/۴۹	۳/۰۳



شکل ۳- منحنی قدرت مغناطیسی (a)  $Fe_3O_4$  نانولوله کربنی چند دیواره مغناطیسی (b) و نانولوله کربنی چند

است. بر اساس نتایج، قدرت مغناطیسی نانو ذرات  $Fe_3O_4$  نانولوله کربنی چند دیواره مغناطیسی و نانولوله کربنی چند دیواره مغناطیسی آمین دار شده به ترتیب  $۴۳/۳۷$ ،  $۴۷/۱۱$ ،  $۳۶/۲۰$  emu/g به دست آمد. بنابراین می توان نتیجه گرفت که میزان خاصیت مغناطیسی نانولوله کربنی چند دیواره مغناطیسی کمتر از  $Fe_3O_4$  بوده که می تواند به دلیل قرار گرفتن نانوذرات در ساختار نانولوله های کربنی باشد و همچنین میزان خاصیت مغناطیسی نانولوله کربنی چند دیواره مغناطیسی آمین دار شده نیز کمتر از نانولوله کربنی چند دیواره مغناطیسی می باشد که می تواند نشان دهنده حضور گروه های عاملی آمین روی سطح نانولوله کربنی چند دیواره مغناطیسی باشد (Wang et al., 2015; Zhang et al., 2013). علی رغم کاهش میزان قدرت مغناطیسی نانوجاذب بعد از عامل دار شدن، نانوجاذب مغناطیسی شده در پایان فرآیند جذب به سرعت و به راحتی توسط آهن ربا از محلول جدا می شود، که نشان می دهد خاصیت مغناطیسی جاذب پس از عامل دار شدن کارایی لازم را دارد.

**آنالیز عنصری (CHNS):** جهت بررسی کمی مقدار عناصر کربن، نیتروژن، نیتروژن و گوگرد موجود در نانوکامپوزیت سنتز شده از روش آنالیز عنصری (CHNS) استفاده شد. نتایج آنالیز عنصری مربوط به نانولوله کربنی چند دیواره مغناطیسی و نانولوله کربنی چند دیواره مغناطیسی آمین دار شده در جدول ۲ ارائه شده است. همان طور که نتایج نشان می دهد عامل دار کردن نانوکامپوزیت ها با گروه آمین، درصد وزنی عناصر CHNS را افزایش می دهد که این نتایج می تواند تأییدکننده نتایج آنالیز های FT-IR و TGA در مورد عامل دار شدن موفق نانوجاذب سنتز شده با گروه های آمین (EDA) باشد.

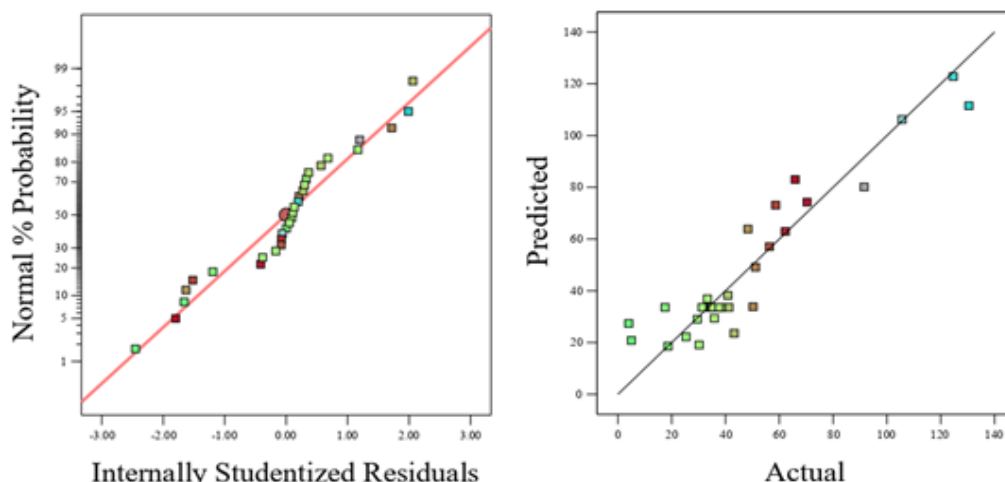
**آنالیز مغناطیسی سنجی نمونه ارتعاشی (VSM):** آنالیز خاصیت مغناطیسی نانوکامپوزیت های سنتز شده با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) انجام شد. منحنی های مربوط به خاصیت و قدرت مغناطیسی  $Fe_3O_4$ ، نانولوله کربنی چند دیواره مغناطیسی و نانولوله کربنی چند دیواره مغناطیسی آمین دار شده در شکل ۳ نشان داده شده

جدول ۳- مقادیر پاسخ مربوط بہ شرایط آزمایش مختلف برای حذف اکسی تتراسایکلین توسط جذب سنتز شدہ.

شمارہ آزمایش	pH (A)	مقدار جذب (mg)	غلظت ابتدایی آنتی بیوتیک (mg/L)	زمان تماس (min)	ظرفیت جذب اندازہ گیری شدہ (mg/g)
۱	۶	۵	۴۰	۴۰	۴۸/۳۳
۲	۶	۱۷/۵	۴۰	۴۰	۱۷/۵۲
۳	۴/۷۵	۱۱/۲۵	۵۵	۲۵	۱۰۵/۶۳
۴	۷/۲۵	۲۳/۷۵	۵۵	۵۵	۳۴/۷۳
۵	۷/۲۵	۱۱/۲۵	۵۵	۵۵	۷۰/۳۲
۶	۶	۱۷/۵	۴۰	۱۰	۳۳/۲۵
۷	۴/۷۵	۱۱/۲۵	۵۵	۵۵	۱۲۴/۶۵
۸	۶	۱۷/۵	۴۰	۴۰	۳۷/۶۲
۹	۴/۷۵	۲۳/۷۵	۲۵	۵۵	۴۰/۸۷
۱۰	۷/۲۵	۲۳/۷۵	۲۵	۲۵	۱۸/۶۳
۱۱	۴/۷۵	۱۱/۲۵	۲۵	۲۵	۳۴/۴۴
۱۲	۶	۱۷/۵	۷۰	۴۰	۱۳۰/۴۷
۱۳	۷/۲۵	۲۳/۷۵	۲۵	۵۵	۲۵/۳۳
۱۴	۶	۳۰	۴۰	۴۰	۳۰/۲۲
۱۵	۴/۷۵	۲۳/۷۵	۵۵	۲۵	۵۸/۶۳
۱۶	۷/۲۵	۲۳/۷۵	۵۵	۲۵	۲۹/۵۴
۱۷	۶	۱۷/۵	۴۰	۴۰	۴۱/۳۳
۱۸	۴/۷۵	۱۱/۲۵	۲۵	۵۵	۵۱/۱۱
۱۹	۷/۲۵	۱۱/۲۵	۲۵	۵۵	۵۰/۲۲
۲۰	۷/۲۵	۱۱/۲۵	۵۵	۲۵	۶۲/۲۱
۲۱	۳/۵	۱۷/۵	۴۰	۴۰	۹۱/۵۲
۲۲	۶	۱۷/۵	۴۰	۴۰	۳۸/۵۲
۲۳	۶	۱۷/۵	۱۰	۴۰	۴/۰۲
۲۴	۶	۱۷/۵	۴۰	۴۰	۳۵/۳۶
۲۵	۶	۱۷/۵	۴۰	۴۰	۳۱/۳۲
۲۶	۴/۷۵	۲۳/۷۵	۵۵	۵۵	۶۵/۸۹
۲۷	۴/۷۵	۲۳/۷۵	۲۵	۲۵	۳۵/۸۵
۲۸	۷/۲۵	۱۱/۲۵	۲۵	۲۵	۴۳/۲۱
۲۹	۶	۱۷/۵	۴۰	۷۰	۵۶/۳۲
۳۰	۸/۵	۱۷/۵	۴۰	۴۰	۵/۰۲

طراحی آزمایش بہ روش سطح پاسخ (RSM):  
داده‌های حاصل از طراحی آزمایش بہ روش سطح پاسخ  
(طراحی مرکب مرکزی) برای حذف آنتی‌بیوتیک اکسی

تتراسایکلین از محیط‌های آبی با استفاده از نانولوله‌های  
کربنی عامل‌دار شدہ در جدول ۳ ارائه شدہ است. همان‌طور  
کہ مشاهدہ می‌شود، دامنه تغییرات مقدار ظرفیت جذب



شکل ۴- نمودار نتایج واقعی در برابر مقدار پیش‌بینی شده (راست)، نمودار تبعیت باقیمانده‌ها از توزیع نرمال (چپ).

جدول ۴- آنالیز واریانس مربوط به عوامل مورد بررسی برای حذف اکسی تتراسایکلین توسط نانو جاذب سنتز شده.

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	نسبت F	p-value
مدل	۲۴۰۵۹/۴۶	۱۴	۱۷۱۸/۵۳	۷/۸۸	۰/۰۰۰۱
A-pH	۵۲۷۷/۲۱	۱	۵۲۷۷/۲۱	۲۴/۲۱	۰/۰۰۰۲
B-Dose	۳۰۰۵/۱۸	۱	۳۰۰۵/۱۸	۱۳/۷۹	۰/۰۰۲۱
C-Con	۱۰۶۱۸/۹۷	۱	۱۰۶۱۸/۹۷	۴۸/۷۲	<۰/۰۰۰۱
D-Time	۶۱۱/۲۲	۱	۶۱۱/۲۲	۲/۸۰	۰/۱۱۴۷
AB	۰/۶۲	۱	۰/۶۱۷۵	۰/۰۰۲۸	۰/۹۵۸۳
AC	۱۱۰۷/۳۹	۱	۱۱۰۷/۳۹	۵/۰۸	۰/۰۳۹۶
AD	۲۷/۴۴	۱	۲۷/۴۴	۰/۱۲۵۹	۰/۷۲۷۷
BC	۸۳۷/۰۰	۱	۸۳۷/۰۰	۳/۸۴	۰/۰۶۸۹
BD	۴۴/۳۱	۱	۴۴/۳۱	۰/۲۰۳۳	۰/۶۵۸۵
CD	۱/۰۹	۱	۱/۰۹	۰/۰۰۵۰	۰/۹۴۴۵
A <sup>2</sup>	۴۸۸/۴۰	۱	۴۸۸/۴۰	۲/۲۴	۰/۱۵۵۲
B <sup>2</sup>	۱۰۶/۵۶	۱	۱۰۶/۵۶	۰/۴۸۸۹	۰/۴۹۵۱
C <sup>2</sup>	۲۲۰۴/۲۹	۱	۲۲۰۴/۲۹	۱۰/۱۱	۰/۰۰۶۲
D <sup>2</sup>	۳۰۷/۷۵	۱	۳۰۷/۷۵	۱/۴۱	۰/۲۵۳۲
باقیمانده	۳۲۶۹/۳۴	۱۵	۲۱۷/۹۶		
عدم برازش	۲۹۰۳/۹۶	۱۰	۲۹۰/۴۰	۳/۹۷	۰/۰۷۰۵

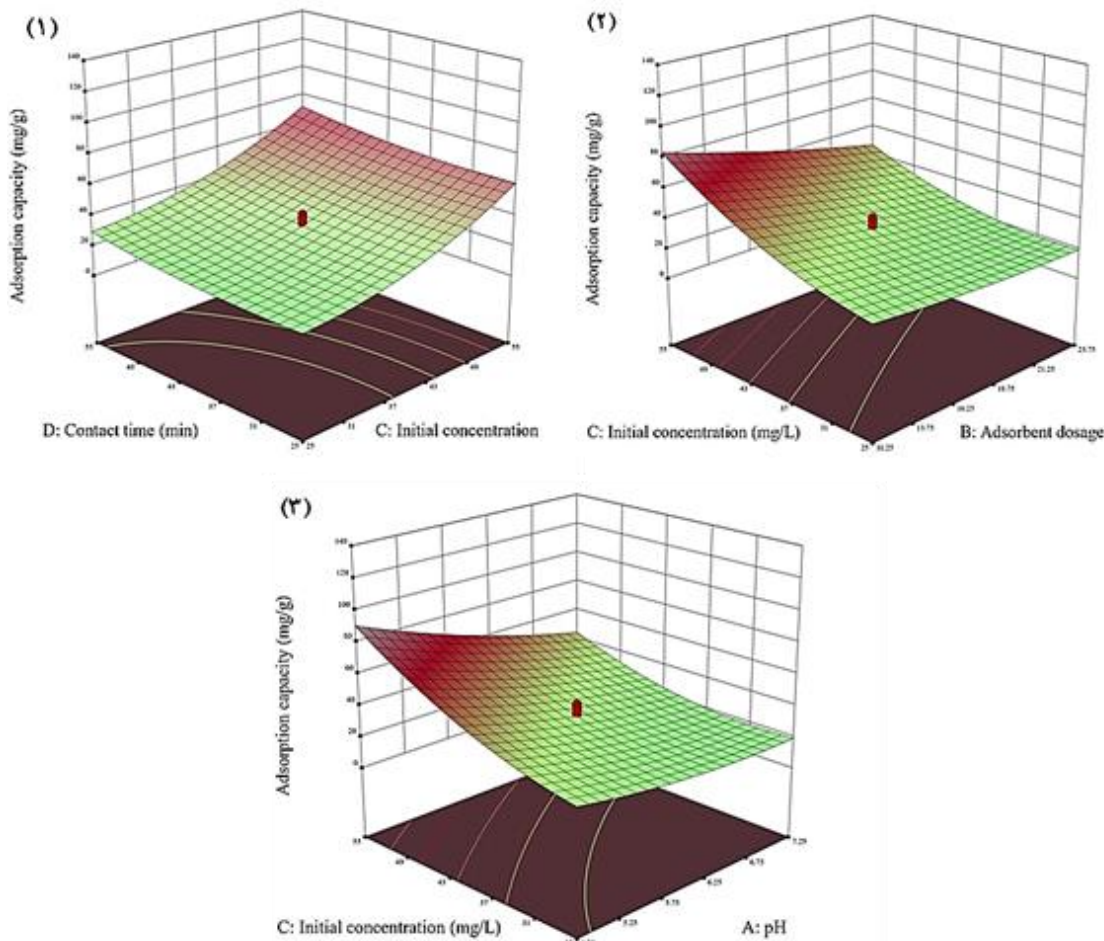
و از میان ضرایب دو متغیری، ضریب متغیرهای pH و غلظت ابتدایی و اثر مربع ضریب غلظت ابتدایی آنتی‌بیوتیک اثرات معنی‌داری بر نتیجه آزمایش؛ همچنین ضریب زمان تماس بر پاسخ آزمایش کمترین اثر را داشته است. همچنین در شکل ۴ مشاهده می‌شود که داده‌های حاصل از مطالعه، دارای توزیع نرمال بوده و نزدیک بودن مقادیر واقعی و مقادیر

اندازه‌گیری شده در شرایط مختلف آزمایشی از ۱۸/۶ تا ۱۳۰/۴ میلی گرم بر گرم بر گرم بوده است. با توجه به نتایج حاصل شده مدل بهینه برای حذف آنتی‌بیوتیک اکسی تتراسایکلین مدل کوآدراتیک به‌دست آمده است. از میان پارامترهای تأثیرگذار بر پاسخ آزمایش، بیشترین ضریب و اثر مربوط به پارامتر غلظت ابتدایی اکسی تتراسایکلین در محلول می‌باشد



جدول ۵- مقادیر بهینه پارامترهای مؤثر بر حذف اکسی تتراسایکلین توسط نانو جاذب سنتز شده.

pH	غلظت ابتدایی (mg/L)	مقدار جاذب (mg)	زمان تماس (min)	ظرفیت جذب (mg/g)	مطلوبیت
۴/۷۵	۵۵	۱۱/۲۵	۵۵	۱۲۲/۷۹	۰/۹۴



شکل ۵- نمودار سطح پاسخ سه بعدی حذف اکسی تتراسایکلین توسط نانو جاذب سنتز شده (۱) اثر غلظت اولیه آنتی بیوتیک و زمان تماس، (۲) اثر غلظت اولیه آنتی بیوتیک و مقدار جاذب، (۳) اثر pH و غلظت اولیه آنتی بیوتیک.

معنی دار و قابل توجهی بر میزان حذف آنتی بیوتیک توسط نانو جاذب سنتز شده نداشته‌اند. ضریب همبستگی ( $R^2$ ) برای مدل طراحی شده ۰/۸۸ به دست آمد که نمایانگر برازش مناسب بین نتایج آزمایش‌ها و مقادیر پیش‌بینی شده می‌باشد. مقادیر بهینه پارامترهای تأثیرگذار بر ظرفیت جذب نانو جاذب سنتز شده به وسیله نرم‌افزار محاسبه و در جدول ۵ آمده است. به منظور بررسی روابط متقابل بین پارامترهای مستقل و پاسخ آزمایش، نمودارهای سه بعدی سطح پاسخ بکار گرفته شدند (شکل ۵). در شکل ۱-۵، مقدار جاذب استفاده شده و pH در مقادیر ثابت ۱۷/۵ میلی‌گرم و ۶ تنظیم

پیش‌بینی شده توسط مدل و خطی بودن نتایج به دست آمده از آزمایش نمایانگر این است که مدل به خوبی می‌تواند بین مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده ارتباط برقرار کند و از صحت خوبی برخوردار می‌باشد. جدول آنالیز واریانس تغییرات (جدول ۴) برای سنجش صحت مدل طراحی شده مورد استفاده قرار گرفته است. فرضیه صفر بیان می‌کند که ارتباط معنی‌داری بین پارامتر مستقل و وابسته در آزمایش وجود ندارد. پارامترهایی که دارای مقادیر  $P$  کمتر از ۰/۰۵ هستند، به این معنا می‌باشد که با اطمینان ۹۵٪ فرضیه صفر برای آن‌ها رد می‌شود، بنابراین معنی‌دار هستند. سایر پارامترها اثر

ابتدایی ۵۵ میلی گرم بر لیتر و زمان تماس ۵۵ دقیقه به دست آمد.

#### اثر pH بر ظرفیت جذب نانو کامپوزیت سنتز شده: در

این مطالعه اثر پارامتر pH بر میزان ظرفیت جذب، به عنوان فاکتوری تأثیرگذار، در بازه ۴/۷۵ تا ۷/۲۵ بررسی شده و مشاهده شد که تغییرات pH بر پاسخ آزمایش اثر معنی داری داشته است. همان طور که مشخص است، در محدوده مورد بررسی، با افزایش مقدار pH میزان اکسی تتراسایکلین جذب شده، کاهش یافته است. به این دلیل که بخش اعظم مولکول های اکسی تتراسایکلین در حدود 9/6 pH از مولکول های خنثی آن تشکیل شده است در صورتی که در 5/7 pH، مقدار مولکول های خنثی آن به ۶۰٪ کاهش پیدا می کند و میزان مولکول های این آنتی بیوتیک با بار منفی به ۴۰٪ می رسد. زمانی که pH به ۸/۱ می رسد، میزان مولکول های اکسی تتراسایکلین با بار منفی به ۸۰٪ می رسد (Jones et al., 2005). در pH های اسیدی تراکم بارهای مثبت و در pH های بالاتر تراکم یون های منفی گروه هیدروکسید زیاد می شود. بنابراین می توان نتیجه گرفت که، با افزایش pH، بین یون های هیدروکسید و مولکول های منفی اکسی تتراسایکلین بر جذب توسط نانولوله کربنی آمین دار شده رقابت ایجاد می شود که باعث کاهش ظرفیت جذب نانوجاذب سنتز شده در pH های بازی می شود (Oleszczuk et al., 2009).

#### اثر مقدار جاذب بر ظرفیت جذب نانو کامپوزیت سنتز

شده: یکی از پارامتر های مهم و اثرگذار بر پاسخ، مقدار جاذب مورد استفاده است، زیرا گنجایش سطح جاذب برای جذب ماده مورد مطالعه را تعیین می کند (Barka et al., 2011). بررسی تأثیر میزان جاذب بر نتیجه آزمایش در محدوده مقدار ۱۱/۲۵ تا ۲۳/۷۵ میلی گرم انجام گرفته است و نتیجه به این صورت است که چون جذب اکسی تتراسایکلین حتی در غلظت های بالا نیز با میزان کمی از جاذب انجام شده است، دیگر افزایش بیشتر مقدار جاذب باعث افزایش میزان جذب آنتی بیوتیک توسط جاذب

شده اند. همان طور که مشاهده می شود، افزایش هر دو پارامتر پاسخ آزمایش را افزایش می دهد. در شکل ۲-۵ زمان تماس و pH محلول در مقادیر ثابت ۴۰ دقیقه و ۶ نکه داشته شده- اند و برخلاف اثر غلظت ابتدایی جاذب بر پارامتر پاسخ، افزایش مقدار جاذب بر پاسخ آزمایش اثر منفی می گذارد. در شکل ۳-۵ زمان تماس و مقدار جاذب در مقادیر ۴۰ دقیقه و ۱۷/۵ میلی گرم ثابت شده اند و پارامتر pH نیز همانند پارامتر مقدار جاذب باعث کاهش ظرفیت جذب به عنوان پاسخ آزمایش می شود. همان طور که مشخص است پارامتر زمان تماس بر پاسخ آزمایش اثر معنی داری نداشته است، اثر پارامتر های pH و مقدار جاذب نیز در مقایسه با اثر پارامتر غلظت اولیه آنتی بیوتیک بر میزان ظرفیت جذب کمتر بوده اند و می توان گفت مقدار غلظت اولیه بیشترین تأثیر را بر پارامتر پاسخ داشته است.

#### بحث و نتیجه گیری

در این مطالعه حذف آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین از محیط های آبی توسط جاذب سنتز شده از نانو لوله های کربنی اکسید شده مغناطیسی و عامل دار شده با گروه های آمین در شرایط مختلف بررسی و بهینه سازی شد. همچنین با توجه به طیف FT-IR گروه عاملی اصلی و مؤثر در جذب آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین، گروه عاملی  $NH_2$  می باشد که به خوبی روی سطح جاذب قرار گرفته است. نتایج حاصل از آنالیزهای TGA و CHNS نیز عامل دار شدن نانو کامپوزیت سنتز شده با گروه عاملی آمین را تأیید می کنند. آنالیز مغناطیسی جاذب به روش VSM نیز نشان می دهد که جاذب سنتز شده از خاصیت مغناطیسی کافی برای جداسازی آن پس از فرآیند جذب برخوردار است. در فرآیند بهینه سازی پارامترهای مؤثر بر پاسخ آزمایش، پارامتر های pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه آنتی بیوتیک و زمان تماس جاذب بررسی شدند. بالاترین مقدار ظرفیت جذب آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین توسط نانو جاذب سنتز شده (۱۲۲/۷۹ میلی گرم بر گرم) در pH ۴/۷۵، مقدار جاذب ۱۱/۲۵ میلی گرم، غلظت

می‌دهد که با افزایش زمان انجام فرآیند، در محدوده ۲۵ تا ۵۵ دقیقه ظرفیت جذب نانو کامپوزیت سنتز شده به مقدار کمی افزایش پیدا کرده است. پارامتر زمان با اثرگذاری بر میزان کاربردی بودن جاذب و سرعت انجام آزمایش می‌تواند پاسخ آزمایش را تغییر دهد. تغییرات میزان جذب با زمان تماس بیانگر این پدیده است که با افزایش زمان تماس جاذب با مولکول‌های اکسی تتراسایکلین تا رسیدن فرآیند جذب به تعادل، جاذب همچنان گروه‌های سطحی فعال برای جذب آنتی‌بیوتیک داشته است (Harja *et al.*, 2018). نتایج تحقیق حاضر بیانگر این موضوع است که می‌توان به‌منظور کاهش گسترش آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط زیست به‌ویژه در منابع آبی، از نانوجاذب‌ها استفاده کرد. نانولوله‌های کربنی اکسید شده پس از قرار دادن عامل‌دار شدن با گروه آمین، علاوه بر حفظ کارایی برای جداسازی آنتی‌بیوتیک اکسی تتراسایکلین از محیط‌های آبی، با توجه به دارا بودن خاصیت مغناطیسی، امکان جداسازی و استفاده مجدد را نیز دارند. همچنین برای افزایش اثربخشی نانوجاذب سنتز شده در این مطالعه، میزان غلظت اکسی تتراسایکلین در محلول ابتدایی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. به‌طور کلی، این نانو کامپوزیت سرعت زیاد، قابلیت بالا و ظرفیت جذب کارآمد برای حذف آنتی‌بیوتیک اکسی تتراسایکلین از محیط‌های آبی را دارد که ناشی از سطح مقطع زیاد و ویژگی‌های ساختار شبکه‌ای آن می‌باشد، همچنین به سادگی جداسازی می‌شود و می‌تواند به‌صورت متوالی مورد استفاده قرار گیرد.

نمی‌شود و درواقع سطح جاذب توسط این آنتی‌بیوتیک اشباع شده است که سبب می‌شود با افزایش بیشتر مقدار جاذب استفاده برای جذب اکسی تتراسایکلین، مقدار جذب افزایش نداشته و بنابراین ظرفیت جذب نانو کامپوزیت کاهش بیابد (Zaher *et al.*, 2020).

**اثر غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک بر ظرفیت جذب نانو کامپوزیت سنتز شده:** با بررسی داده‌ها می‌توان به این نتیجه رسید که مهم‌ترین پارامتر اثرگذار بر ظرفیت جذب نانو کامپوزیت، غلظت ابتدایی آنتی‌بیوتیک اکسی تتراسایکلین در محلول است. بررسی اثر غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک در محدوده ۲۵ تا ۵۵ میلی‌گرم بر لیتر نشان داده است که با افزایش غلظت اکسی تتراسایکلین در محلول ابتدایی، پاسخ آزمایش افزایش پیدا می‌کند که این افزایش در محدوده ۴۰ تا ۵۵ میلی‌گرم بر لیتر شیب بیشتری داشته است. افزایش پاسخ آزمایش همراه با افزایش غلظت ابتدایی اکسی تتراسایکلین در محلول، نمایانگر این است که مکان‌های فعال موجود روی سطح جاذب برای جذب مولکول‌های اکسی تتراسایکلین در غلظت‌های بالا نیز هنوز اشباع نشده‌اند و جاذب سنتز شده ظرفیت جذب بالایی برای آنتی‌بیوتیک دارد که این پدیده می‌تواند به‌عنوان قرار گرفتن گروه‌های عاملی آمین‌دار به‌طور مؤثر روی سطح جاذب باشد (Harja *et al.*, 2017; 2018).

**اثر زمان تماس بر ظرفیت جذب نانو کامپوزیت سنتز شده:** در این مطالعه پارامتر زمان تماس، کمترین تأثیر را روی فاکتور پاسخ داشته است. بررسی نتایج آزمایش نشان

## References

Allen, H.K., Donato, J., Wang, H.H., Cloud-Hansen, K.A., Davies, J., Handelsman, J., 2010. Call of the wild: antibiotic resistance genes in natural environments. *Nature Reviews Microbiology* 8(4), 251-259.

Azizi, K., Karimi, M., Nikbakht, F., Heydari, A., 2014. Direct oxidative amidation of benzyl alcohols using EDTA@ Cu (II) functionalized superparamagnetic nanoparticles. *Applied Catalysis A: General* 482, 336-343.

Barka, N., Abdennouri, M., Makhfouk, M.E., 2011. Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from aqueous solutions by biosorption on *Scolymus hispanicus* L.: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 42(2), 320-326.

Baziar, M., Azari, A., Karimaei, M., Gupta, V.K., Agarwal, S., Sharafi, K., Maroosi, M., Shariatifar, N., Dobaradaran, S., 2017. MWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as a superior adsorbent

- for microcystins LR removal: Investigation on the magnetic adsorption separation, artificial neural network modeling, and genetic algorithm optimization. *Journal of Molecular Liquids* 241, 102-113.
- Bound, J.P., Voulvoulis, N., 2004. Pharmaceuticals in the aquatic environment-a comparison of risk assessment strategies. *Chemosphere* 56(11), 1143-1155.
- Cui, L., Wang, Y., Gao, L., Hu, L., Yan, L., Wei, Q., Du, B., 2015. EDTA functionalized magnetic graphene oxide for removal of Pb (II), Hg (II) and Cu (II) in water treatment: Adsorption mechanism and separation property. *Chemical Engineering Journal* 281, 1-10.
- Fan, L., Luo, C., Li, X., Lu, F., Qiu, H., Sun, M., 2012. Fabrication of novel magnetic chitosan grafted with graphene oxide to enhance adsorption properties for methyl blue. *Journal of Hazardous Materials* 215-216, 272-279.
- Fatta-Kassinos, D., Meric, S. and Nikolaou, A., 2011. Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 399(1), 251-275.
- Ghasemi, E., Heydari, A., Sillanpää, M., 2017. Superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@EDTA nanoparticles as an efficient adsorbent for simultaneous removal of Ag(I), Hg(II), Mn(II), Zn(II), Pb(II) and Cd(II) from water and soil environmental samples. *Microchemical Journal* 131, 51-56.
- Harja, M., Ciobanu, G., 2017. Removal of oxytetracycline from aqueous solutions by hydroxyapatite as a low-cost adsorbent. In *E3S Web of Conferences*, (Vol. 22, p. 00062). EDP Sciences.
- Harja, M., Ciobanu, G., 2018. Studies on adsorption of oxytetracycline from aqueous solutions onto hydroxyapatite. *Science of the Total Environment* 628, 36-43.
- Hu, X.J., Liu, Y.G., Wang, H., Chen, A.W., Zeng, G.M., Liu, S.M., Guo, Y.M., Hu, X., Li, T.T., Wang, Y.Q., Zhou, L., Liu, S.H., 2013. Removal of Cu(II) ions from aqueous solution using sulfonated magnetic graphene oxide composite. *Separation and Purification Technology* 108, 189-195.
- Jones, A.D., Bruland, G.L., Agrawal, S.G., Vasudevan, D., 2005. Factors influencing the sorption of oxytetracycline to soils. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24, 761-770.
- Jones, O.A.H., Voulvoulis, N. and Lester, J.N., 2002. Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals. *Water Research* 36(20), 5013-5022.
- Kümmerer, K. and Henninger, A., 2003. Promoting resistance by the emission of antibiotics from hospitals and households into effluent. *Clinical Microbiology and Infection* 9(12), 1203-1214.
- Kazemi, A., Bahramifar, N., Heydari, A. and Olsen, S.I., 2019. Synthesis and sustainable assessment of thiol-functionalization of magnetic graphene oxide and superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub> for Hg (II) removal from aqueous solution and petrochemical wastewater. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 95,78-93.
- ter Laak, T.L., Gebbink, W.A. and Tolls, J., 2006. The effect of pH and ionic strength on the sorption of sulfachloropyridazine, tylosin, and oxytetracycline to soil. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal* 25(4), 904-911.
- Li, L., Fan, L., Sun, M., Qiu, H., Li, X., Duan, H., Luo, C., 2013. Colloids and Surfaces B : Biointerfaces Adsorbent for chromium removal based on graphene oxide functionalized with magnetic cyclodextrin-chitosan. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 107, 76-83.
- Mihciokur, H., Oguz, M., 2016. Removal of oxytetracycline and determining its biosorption properties on aerobic granular sludge. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 46, 174-182.
- Oleszczuk, P., Pan, B., Xing, B., 2009. Adsorption and desorption of oxytetracycline and carbamazepine by multiwalled carbon nanotubes. *Environmental Science & Technology* 43, 9167-9173.
- Peer, F.E., Bahramifar, N., Younesi, H., 2018. Removal of Cd (II), Pb (II) and Cu (II) ions from aqueous solution by polyamidoamine dendrimer grafted magnetic graphene oxide nanosheets. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 87, 225-240.
- Santaeufemia, S., Torres, E., Mera, R. and Abalde, J., 2016. Bioremediation of oxytetracycline in seawater by living and dead biomass of the microalga

- Phaeodactylum tricornutum. *Journal of Hazardous Materials* 320, 315-325.
- Shahbazi, A., Younesi, H., Badiei, A., 2013. Batch and fixed-bed column adsorption of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution onto functionalised SBA-15 mesoporous silica. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 91, 739-750.
- Shen, J., Hu, Y., Shi, M., Li, N., Ma, H., Ye, M., 2010. One step synthesis of graphene oxide-magnetic nanoparticle composite. *The Journal of Physical Chemistry* 114, 1498-1503.
- Song, Y., Sackey, E.A., Wang, H. and Wang, H., 2019. Adsorption of oxytetracycline on kaolinite. *PLoS One* 14(11), p.e0225335.
- Wang, D., Liu, L., Jiang, X., Yu, J., Chen, X. and Chen, X., 2015. Adsorbent for p-phenylenediamine adsorption and removal based on graphene oxide functionalized with magnetic cyclodextrin. *Applied Surface Science* 329, pp.197-205.
- Wang, D., Xu, H., Yang, S., Wang, W. and Wang, Y., 2018. Adsorption property and mechanism of oxytetracycline onto willow residues. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 15(1), p.8.
- Wang, Y., Liang, S., Chen, B., Guo, F., Yu, S., Tang, Y., 2013. Synergistic Removal of Pb(II), Cd(II) and Humic Acid by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Mesoporous Silica-Graphene Oxide Composites. *PLoS One* 8, 2-9.
- Wu, H.X., Wu, J.W., Niu, Z.G., Shang, X.L. and Jin, J., 2013. In situ growth of monodispersed Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on graphene for the removal of heavy metals and aromatic compounds. *Water science and Technology* 68(11), pp.2351-2358.
- Yang, X., Zhang, X., Ma, Y., Huang, Y., Wang, Y., Chen, Y., 2009. Superparamagnetic graphene oxide-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles hybrid for controlled targeted drug carriers. *Journal of Materials Chemistry* 19, 2710.
- Zaher, A., Taha, M., Farghali, A.A., Mahmoud, R.K., 2020. Zn/Fe LDH as a clay-like adsorbent for the removal of oxytetracycline from water: combining experimental results and molecular simulations to understand the removal mechanism. *Environmental Science and Pollution Research* 27, 12256-12269.
- Zhang, W., Shi, X., Zhang, Y., Gu, W., Li, B., Xian, Y., 2013. Synthesis of water-soluble magnetic graphene nanocomposites for recyclable removal of heavy metal ions. *Journal of Materials Chemistry A* 1, 1745.