



## حذف تتراسایکلین از محیط آبی با استفاده از بایوچار جلبک اصلاح شده با منگنز مولیبدات:

### مطالعه‌ی شاخص‌های مؤثر، مدل‌های سینتیک و ایزوترم جذب

محمد عجم<sup>۱\*</sup>، مجید احتشامی<sup>۲</sup>، سیامک بوداقپور<sup>۳</sup>، سیداحمد میرباقری<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی دکترا- گروه محیط زیست- دانشکده عمران- دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی- تهران- ایران.

۲- دانشیار- گروه محیط زیست- دانشکده عمران- دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی- تهران- ایران.

۳- استادیار- گروه محیط زیست- دانشکده عمران- دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی- تهران- ایران.

۴- استاد- گروه محیط زیست- دانشکده عمران- دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی- تهران- ایران.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۶/۱۲، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۹/۱۷

#### چکیده

**مقدمه:** وجود تتراسایکلین در آب‌های آشامیدنی سبب ایجاد مشکلات بهداشتی برای انسان‌ها می‌گردد. در مطالعه حاضر توانایی بایوچار (زغال تهیه شده از زیست‌توده‌های گیاهی) اصلاح شده با منگنز مولیبدات، در جذب آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت.

**مواد و روش‌ها:** این مطالعه یک مطالعه بنیادی کاربردی می‌باشد که در آن از کامپوزیت بایوچار جلبک و منگنز مولیبدات به‌عنوان جاذب مؤثر در حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین استفاده شد. در ابتدا موفولوژی و ویژگی‌های کامپوزیت سنتز شده تجزیه و تحلیل گردید. سپس اثر شاخص‌های عملیاتی شامل وزن و مقدار جاذب، زمان تماس، غلظت آنتی‌بیوتیک و pH بر حذف بررسی شد. همچنین داده‌های حاصل نیز با استفاده از مدل‌های ایزوترم و سینتیکی و مطالعه ترمودینامیکی مورد برازش قرار گرفت.

**نتایج:** نتایج آزمایشات نشان داد که شرایط بهینه در دوز تتراسایکلین ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH برابر با ۷ و دوز جاذب ۰/۷۵ گرم بر لیتر و جذب ۸۱ درصد بود. همچنین داده‌های ثابت تعادل با مدل ایزوترم لانگموئر با ضریب همبستگی  $(R_2) 0/99$  انطباق بیشتری داشت و سینتیک حذف تتراسایکلین نیز از نوع درجه دوم (با ضریب همبستگی ۰/۹۶) بود.

**نتیجه‌گیری:** نتایج مطالعه، توانایی بالای کامپوزیت بایوچار و منگنز مولیبدات را در جذب تتراسایکلین نشان داد. به‌دلیل جداسازی آسان و عدم باقی مانده مؤثر در پساب، می‌توان از این کامپوزیت برای حذف ترکیبات مختلف از منابع آبی استفاده کرد.

**واژه‌های کلیدی:** جذب سطحی، تتراسایکلین، بایوچار، منگنز مولیبدات.

\*نویسنده مسئول: دانشجوی دکتری رشته مهندسی عمران گرایش محیط زیست دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی، تلفن: ۰۹۱۲۵۷۳۰۶۹۳، نمابر: ۰۲۱۸۸۷۷۹۴۷۵.

Email: m\_ajam88@yahoo.com

**ارجاع:** عجم محمد، احتشامی مجید، بوداقپور سیامک، میرباقری سید احمد. حذف تتراسایکلین از محیط آبی با استفاده از بایوچار جلبک اصلاح شده با منگنز مولیبدات: مطالعه‌ی شاخص‌های مؤثر، مدل‌های سینتیک و ایزوترم جذب. مجله دانش و تندرستی در علوم پایه پزشکی ۱۳۹۹؛ ۱۵(۳): ۶۷-۷۶.

## مقدمه

بر اساس آمارها، بیش از دو میلیارد نفر از ساکنین کره زمین به آب آشامیدنی سالم و تمیز دسترسی ندارند و بیش از چهار میلیارد نفر نیز از سیستم جمع‌آوری و تصفیه فاضلاب مناسب برخوردار نیستند (۱). امروزه، تخلیه‌ی خودسرانه‌ی آلاینده‌ها به محیط، نگرانی‌های عمده‌ای را در رابطه با سلامتی به‌وجود آورده است. در سال‌های اخیر و به‌منظور پیشگیری و درمان بیماری‌های عفونی، به‌طور گسترده‌ای از انواع آنتی‌بیوتیک‌های دارویی، نظیر تتراسایکلین استفاده شده است (۲). تتراسایکلین در صنایع دام و طیور نیز به‌منظور جلوگیری از شیوع بیماری‌ها استفاده می‌شود (۳ و ۴). با توجه به نرخ سوخت و ساز پایین تتراسایکلین در حیوانات و انسان‌ها، حدود ۶۰ الی ۸۰ درصد از آن در محیط‌های مختلف باقی می‌ماند (۵). باقی مانده این ماده در خاک، رسوبات و محیط زیست آبی یافت شده است (۶-۸). این مقادیر از تتراسایکلین ممکن است به عوارض جانبی متعددی نظیر مقاومت در برابر باکتری‌ها و تغییر در عملکردهای میکروبی (۹ و ۱۰) و تولید ژن‌های مقاوم به آن که می‌تواند ایمنی انسان را کاهش دهد منجر گردد (۸ و ۱۱). همچنین برخی از ترکیبات حاوی تتراسایکلین که عملکردهای فیزیولوژیکی انسان را به شدت ضعیف می‌کنند، سرطان‌زا و جهش‌زا هستند یا اثرات هورمونی دارند (۱۲). در نتیجه، برای داشتن محیط زیستی امن، کنترل و مدیریت تتراسایکلین و سایر آنتی‌بیوتیک‌ها ضروری است (۱۳). به‌منظور حذف تتراسایکلین از آب و فاضلاب، فرآیندها و روش‌های مختلفی از جمله بیولوژیکی، کلرزی، الکتروشیمیایی، غشایی و فرآیند جذب مورد استفاده قرار است (۱۲). هزینه کم، بهره‌برداری آسان، راندمان بالای حذف در غلظت بسیار پایین و عدم سمیت ناشی از واسطه‌ها و فرآورده‌های جانبی، از مزایای روش جذب سطحی در مقایسه با سایر فناوری‌ها محسوب می‌شود (۳ و ۱۴-۱۶). به‌دلیل قابلیت دسترسی آسان و طبیعی بودن بایوچار، معمولاً از آن در تصفیه‌ی آب به‌عنوان یک روش پاک استفاده می‌شود (۱۷ و ۱۸)؛ پژوهش‌هایی نیز وجود دارد که در آنها از بایوچار برای حذف تتراسایکلین استفاده شده است (۱۹). اما با توجه به اینکه بایوچارهای خام ساختارهای متخلخل اندکی دارند و مکان‌های فعال آنها بسیار اندک است توانایی محدودی برای حذف دارند. لذا برخی از پژوهشگران روش‌های مختلفی از جمله اصلاح با مواد آلی طبیعی و اصلاح با نانوذرات را برای رفع این اشکالات پیشنهاد کرده‌اند (۶ و ۱۵ و ۱۹). در این مطالعه، از نانومتریال منگنز مولیبدات با استفاده از اولتراسونیک به‌عنوان روشی ساده، سریع و در عین حال مقرون به صرفه و سازگار با محیط زیست جهت بهبود کارایی جذب سطحی تتراسایکلین از آب توسط بایوچار، استفاده شد. در این پژوهش برای

اولین بار، نانوکامپوزیت بایوچار و منگنز مولیبدات با موفقیت سنتز و کارایی آن در تصفیه تتراسایکلین به‌عنوان یک آلاینده پر خطر بررسی شد. مطالعه حاضر اهداف خاصی دارد که عبارتند از الف) سنتز و تعیین مشخصات و مورفولوژی بایوچار اصلاح‌شده با منگنز مولیبدات، ب) بررسی اثر جاذب بر تصفیه‌ی تتراسایکلین از آب تحت شرایط مختلف آزمایشی شامل دوز جاذب، غلظت آلاینده‌ها، pH اولیه محلول و اثر یون‌های مزاحم و ج) بررسی مدل‌های مختلف ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب.

## مواد و روش‌ها

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه دارای خلوص آزمایشگاهی بودند. مواد شیمیایی مورد استفاده در مطالعه حاضر مانند آمونیوم مولیبدات تتراهیدرات  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، کلرید منگنز  $(\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ، اسید هیدروکلریک (HCl) و هیدروکسید سدیم (NaOH) از شرکت سیگما-آلدریج خریداری شد. همچنین تتراسایکلین نیز با فرمول شیمیایی  $\text{C}_{22}\text{H}_{2}\text{N}_2\text{O}_8$  و وزن مولکولی  $444/435\text{g/mol}$  و خلوص ۹۹/۹۹ درصد از شرکت سیگما-آلدریج خریداری شد. تمام آزمایشات در آزمایشگاه محیط زیست دانشگاه استرن شرقی فنلاند انجام شد.

سنتز نانوکامپوزیت (بایوچار اصلاح‌شده با منگنز مولیبدات) در ۳ مرحله سنتز بایوچار، سنتز منگنز مولیبدات و در نهایت ساخت کامپوزیت انجام شد. در مرحله نخست، جلبک مورد استفاده برای تصفیه فاضلاب لبنیات کارخانه کوپو فنلاند، به آزمایشگاه محیط زیست دانشگاه استرن شرقی فنلاند منتقل شد. سپس با آب و اتانول، شسته و کاملاً خشک شد. ماده‌ی حاصل در کوره گاز ازت حرارت داده شد. نرخ افزایش دما ۳ درجه سانتی‌گراد بود و وقتی درجه حرارت به ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد رسید مواد به مدت یک ساعت در این دما بدون وجود اکسیژن نگه داشته شدند. در نهایت، مواد به مدت ۴ ساعت سرد شدند که منجر به تشکیل بایوچار شد. در گام دوم، ۱۵ گرم  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  محلول در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب، قطره قطره به ۱۵ گرم  $(\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O})$  محلول در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب اضافه شد و به مدت یک ساعت در دمای محیط در محفظه اولتراسونیک (اولتراسونیک اسکار) با شدت بالا (با سرعت ۴۰ کیلوهرتز) قرار داده شد. دمای واکنش، کنترل شده نبود و دمای نهایی نیز ۴۰ درجه سانتی‌گراد بود. سپس رسوب به‌دست آمده با استفاده از سانتریفوژ به مدت ۵ دقیقه با  $7000\text{ rpm}$  جمع‌آوری و با آب دیونیزه شده به خوبی شسته شد. پس از خشک شدن در آن (۸۰ درجه سانتی‌گراد) به مدت ۱۲ ساعت، رسوبی به رنگ زرد مایل به سفید به‌دست آمد. در نهایت، نمونه‌ها در کوره در دمای ۵۰۰ درجه به مدت ۳ ساعت کلسینه شد. در

ثبت شد. تفاوت بین pH آغازین و پایانی (pHi-pHf) به عنوان محور عمودی و pHi به عنوان محور افقی بر روی نمودار رسم شد. نقطه تقاطع نمودار با محور افقی، نقطه بار صفر در نظر گرفته شد (۲۰).

مطالعات سینتیکی و ایزوترمی فرآیند جذب، در شرایط بهینه متغیرهای ورودی انجام شد. ابتدا به منظور تعیین میزان جذب ماده‌ی جذب شونده و همچنین تعیین دینامیک فرآیند جذب در طی زمان، مدلسازی سینتیک اجرا شد. بر این اساس، در پژوهش حاضر مدل‌های مختلفی از جمله اشکال غیرخطی از مدل‌های شبه درجه اول (۲۱) و شبه درجه دوم (۲۲) و مدل آورامی (۲۳) (معادلات ۵-۳) از طریق داده‌های آزمایشی و نرم‌افزار Excel و با استفاده از عملکرد ابزار Solver بررسی شد.

$$(۳) \quad q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t})$$

$$(۴) \quad q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$$

$$(۵) \quad q_t = q_e(1 - e^{-(K_{AV} t)^n})$$

در این معادله،  $q_t$  و  $q_e$  به ترتیب ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم در تعادل و در زمان  $t$  بر حسب دقیقه،  $k_1$  ثابت سرعت سینتیک شبه درجه اول بر حسب عکس دقیقه،  $k_2$  ثابت سرعت سینتیک شبه درجه دوم بر حسب گرم بر میلی‌گرم در دقیقه، و  $K_{AV}$  ثابت سینتیک آورامی بر حسب عکس دقیقه است.

به منظور بهینه‌سازی حذف تتراسایکلین از محیط آبی، بررسی ایزوترم‌های تعادل نیز ضروری است. در مطالعه‌ی حاضر، مدل‌های ایزوترم فرندلیخ، لانگمویر (۲۴) و سپس (۲۵) با استفاده از نرم‌افزار Excel بررسی شد. اشکال غیرخطی مدل‌های لانگمویر، فرندلیخ، سپس به صورت معادلات زیر (معادله‌های ۸-۶) است:

$$(۶) \quad q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

$$(۷) \quad q_e = K_F C_e^n$$

$$(۸) \quad q_e = \frac{q_m (K_S C_e)^m}{1 + (K_S C_e)^m}$$

در این معادله‌ها،  $C_e$  غلظت تعادل در محلول در زمان تعادل بر حسب میلی‌گرم بر لیتر،  $q_e$  مقدار ماده جذب شده توسط جاذب در زمان تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم،  $q_m$  حداکثر میزان جذب ماده‌ی جذب‌شونده بر حسب میلی‌گرم بر گرم،  $K_L$  ضریب همبستگی بین ماده‌ی جاذب و جذب‌شونده بر حسب لیتر بر میلی‌گرم،  $K_F$  ثابت فرندلیخ بر حسب میلی‌گرم بر گرم،  $n$  توان فرندلیخ (که با شدت جذب مرتبط است) و  $K_S$  ثابت همبستگی بر حسب لیتر بر میلی‌گرم در مدل ایزوترم سپس است.

دو شاخص یعنی ضریب همبستگی ( $R_2$ ) و جذر میانگین مربعات خطا (RMSE: Root Mean Square Error) به منظور مقایسه‌ی متغیرهای وابسته در مدل‌های مختلف به کار گرفته شد. به طور کلی از

مرحله نهایی ساخت کامپوزیت، ۳ نمونه به ترتیب به مقدار ۴۰، ۶۰، ۸۰ درصد وزنی بیوجار و ۶۰، ۴۰، ۲۰ درصد وزنی منگنز مولیبدات در ۵۰ میلی‌لیتر آب به مدت ۲ ساعت مخلوط شد. هر کدام از سوسپانسیون‌ها در یک اتوکلاو ۱۰۰ میلی‌لیتری، در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت قرار داده شد. پس از سانتریفیوژ، نمونه به مدت یک ساعت در کوره با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. در انتها، نمونه به مدت ۲ ساعت در کوره با دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. جهت انجام مطالعه جذب، ابتدا محلول استوک تتراسایکلین با حل یک گرم از این آنتی‌بیوتیک در یک لیتر آب مقطر تهیه شد و غلظت‌های موردنظر نیز با رقیق‌سازی از محلول استوک تهیه شد. راکتور آزمایش، لوله‌های سانتریفیوژر ۵۰ میلی‌لیتری از جنس پلی‌اتیلن و نوع راهبری آن، ناپیوسته بود. لوله‌ها در مدت زمان‌های تعیین شده، بر روی شیکر با سرعت ۸۰ دور در دقیقه قرار گرفت. به منظور بهینه‌سازی فرآیند و بررسی متغیرهای مؤثر بر کارایی جذب، میزان دوز جاذب، ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۱/۲۵ و ۱/۵ گرم بر لیتر، غلظت اولیه تتراسایکلین بین ۵ تا ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار pH بین ۳ تا ۱۱ و زمان تماس بین صفر تا ۱۲۰ دقیقه در نظر گرفته شد. تمام آزمایشات دو بار تکرار شد. pH محلول با افزودن قطره‌ای اسید هیدروکلریک M ۰/۱ یا هیدروکسید سدیم M ۰/۱ تنظیم شد. به منظور جداسازی جاذب، در ابتدا هر نمونه توسط دستگاه Heraeus Labofuge 200 در ۵۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ گردید و سپس از کاغذ فیلتر ۰/۴۲ میکرون عبور داده شد. در نهایت غلظت باقیمانده تتراسایکلین توسط اسپکتروفتومتر (SU6100 UV-VIS, Philler Scientific, USA) در طول موج ۳۵۷ نانومتر تعیین شد.

دو معادله‌ای که برای ارزیابی راندمان جذب و ظرفیت جذب تتراسایکلین توسط جاذب استفاده شد، به شرح ذیل است:

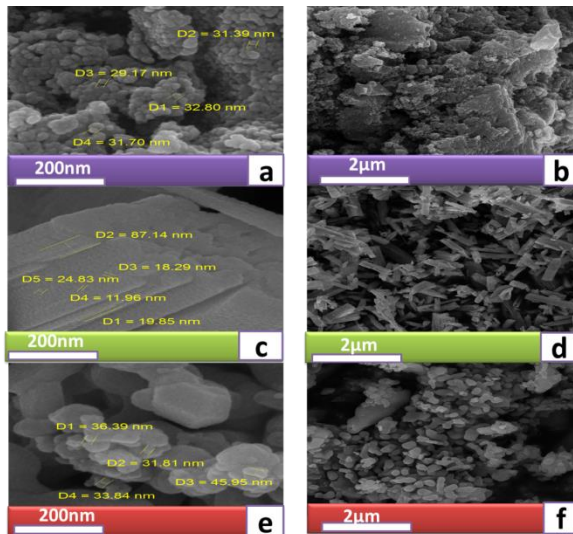
$$(۱) \quad \% \text{ راندمان جذب} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100$$

$$(۲) \quad q_e = \frac{v(C_i - C_e)}{W}$$

در این معادله،  $C_i$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادل جذب بر حسب میلی‌گرم در لیتر،  $q_e$  ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم،  $v$  حجم محلول تتراسایکلین بر حسب لیتر و  $W$  جرم ماده‌ی جاذب بر حسب گرم است (۱۹).

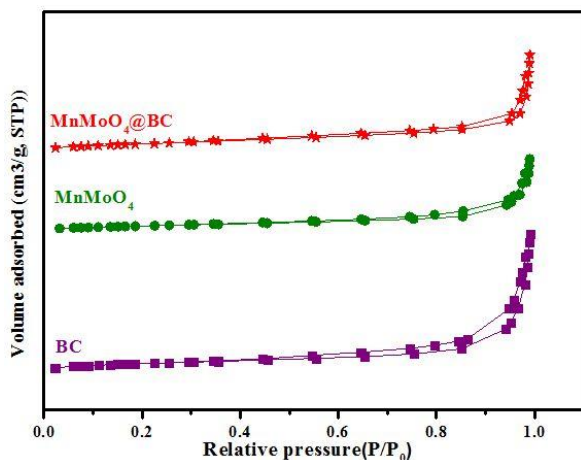
برای انجام آزمایشات تعیین نقطه بار صفر جاذب، ابتدا ۶ نمونه ۲۵ میلی‌لیتری محلول سدیم کلرید ۰.۰۱ مولار تهیه شد. سپس ۰/۰۰۵ گرم جاذب در هر کدام ریخته شد و pH اولیه نمونه‌ها نیز با استفاده از اسید و سود روی ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۱ تنظیم شد. سوسپانسیون‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد با استفاده از مخلوط‌کن ۸۰ دور در دقیقه به هم زده شدند و مقادیر پایانی pHf برای هر نمونه

سطح ویژه و حجم منافذ جاذب استفاده شد. جدول ۱ نشان می‌دهد که مساحت سطح ویژه، میزان خلل و فرج نانوکامپوزیت اصلاحی، از هر



شکل ۲- تصاویر SEM بیوپچار (a-b)، MnMoO<sub>4</sub> (c-d) و کامپوزیت (e-f)

کدام از جاذب‌های بیوپچار و منگنز مولیبدات بیشتر است. همچنین اندازه قطر ذرات نانو کامپوزیت اصلاحی نیز کوچکتر است. همان‌طور که در شکل ۳ مشخص است، ایزوترم‌های جذب-دفع مواد جاذب، ایزوترم نوع IV می‌باشد. این نوع ایزوترم برای مواد متخلخل به کار برده می‌شود که در آن، میزان جذب به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد و ماده جذب‌شونده روی سطح، متراکم می‌شود. همان‌طور که در شکل ۳ مشخص است میزان گاز نیتروژن جذب شده در کامپوزیت بیوپچار-منگنز مولیبدات نسبت به منگنز مولیبدات و بیوپچار بیشتر است که در کنار کاهش قطر ذرات و افزایش سطح مخصوص، از دلایل جذب بیشتر آلاینده و کارایی بهتر نانوکامپوزیت می‌باشد.



شکل ۳- ایزوترم‌های جذب/دفع بیوپچار BC، نمونه‌های MnMoO<sub>4</sub> و کامپوزیت MnMoO<sub>4</sub>@BC

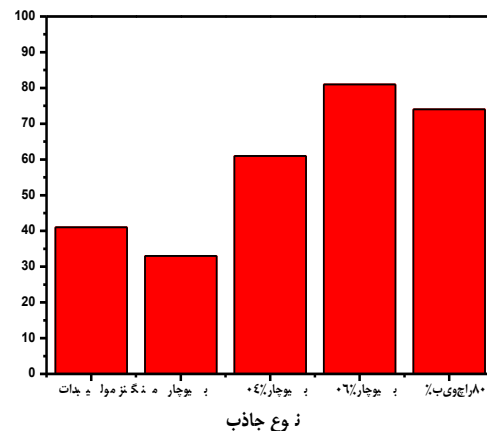
ضرایب همبستگی برای نشان دادن تناسب مدل با داده‌های آزمایشی استفاده می‌شود. جذر میانگین مربعات خطا در معادله‌ی (۹) نشان داده شده است (۲۶).

$$(9) \quad \text{جذر میانگین مربعات خطا} = \sqrt{\frac{\sum (q_{\text{exp}} - q_{\text{model}})^2}{N}}$$

در این معادله، حرف  $q_{\text{exp}}$  مقداری است که به صورت آزمایشی برآورده شده و  $q_{\text{model}}$  مقادیر مدلسازی شده است. مدلی که جذر میانگین مربعات خطا آن کمتر باشد داده‌ها را با دقت بیشتری تعریف می‌کند (۲۷).

## نتایج

ابتدا با آزمایش‌های اولیه مؤثرترین جاذب از بین سه جاذب با نسبت‌های ترکیبی مختلف (درصد وزنی به ترتیب ۶۰ به ۴۰، بیوپچار و منگنز مولیبدات) انتخاب شد. سپس ادامه فرآیند با کامپوزیت فوق انجام شد. شکل (۱) راندمان حذف تتراسایکلین را با استفاده از جاذب‌های مختلف نشان می‌دهد.



شکل ۱- مقایسه‌ی راندمان حذف تتراسایکلین با استفاده از جاذب‌های مختلف

شرایط آزمایش: غلظت جاذب = ۰/۷۵، غلظت تتراسایکلین = ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، pH = ۷، زمان = ۲ ساعت، دما = ۲۵ درجه سانتی‌گراد ویژگی‌های ساختاری نانو ذرات سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (FESEM: Field Emission Scanning Electron Microscopy) (مدل TeScan-Mira III ساخت کشور جمهوری چک) ارزیابی شد. همان‌طور که در شکل ۲ دیده می‌شود، بیوپچار به صورت فلوکه و منگنز مولیبدات به صورت میله‌ای تشکیل شده است (۲۰). کامپوزیت نهایی از قرارگرفتن بیوپچار بر روی نانومیله‌های منگنز مولیبدات تشکیل شد.

مدل برونر-امت-تلر (BET: Brunauer-Emmett-Teller) با استفاده از دستگاه Belsorp Mini II (ژاپن) برای ارزیابی مساحت

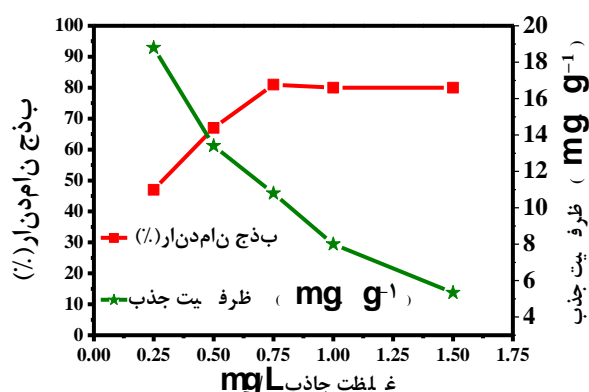
است که در سیستم‌های تصفیه فاضلاب واقعی، شرایط pH بالا را داشته باشیم. همچنین درصد حذف در pH خنثی، ۸۱ درصد بود. همان‌طور که شکل ۸ نشان می‌دهد تأثیر زمان تماس بر جذب تتراسایکلین در غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر و دوز جذب ۰/۷۵ گرم در لیتر بررسی شد. در ابتدا، سرعت جذب تتراسایکلین سریع بود؛ اما بعداً کاهش یافت. دلیل این کاهش، پر شدن خلل و فرج نانوکامپوزیت می‌باشد. همچنین باتوجه به کاهش تعداد مکان‌های فعال، میزان جذب ثابت ماند و تعادل جذب در زمان ۱۲۰ دقیقه با راندمان حذف ۸۱ درصد مشاهده شد که به‌عنوان زمان تعادل انتخاب گردید.

غلظت الکترولیت (NaCl) در محلول آبی، تأثیر چشمگیری بر جذب می‌گذارد. همان‌طور که شکل ۸ نشان می‌دهد با افزایش غلظت الکترولیت از ۰ تا ۰/۵ مولار، راندمان حذف از ۸۱ درصد به ۵۱ درصد کاهش یافت که نشان داد  $Na^+$  با ملکول‌های تتراسایکلین برای مکان‌های جذب در رقابت بود (۲۲).

با کمک داده‌های آزمایش، مدل‌های سینتیک مختلف نظیر اشکال غیرخطی از مدل‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم و آرومی شبیه‌سازی شدند (شکل ۹). اگرچه بهترین مدل داده‌های آزمایش در مدل شبه درجه دوم مشاهده شد با این حال ضریب همبستگی مدل داده‌های آزمایش داشتند که در جدول ۲ نشان داده شده است. نزدیک بودن مقادیر ظرفیت جذب آزمایشی ( $q_{exp}$ ) و مقادیر ظرفیت جذب محاسبه شده ( $q_{cal}$ ) در مدل‌های مورد مطالعه، صحت ادعای فوق را تأیید می‌کند. ضریب همبستگی ( $R_2$ ) برای سینتیک شبه درجه دوم بیش از ۰/۹۶ بود که نشان می‌دهد فرآیند جذب ممکن است با جذب شیمیایی محدود شود. بر اساس این نتایج، مدل شبه درجه دوم بهترین مدل در میان سایر مدل‌ها برای توجیه فرآیند جذب تتراسایکلین می‌باشد (۲۳). طبق نظریه‌ی جذب شیمیایی، فرض بر این است که در این فرآیند، پیوندی شیمیایی برای اتصال ماده‌ی جذب به سطح ماده‌ی جذب‌شونده شکل می‌گیرد زیرا یون‌های تتراسایکلین ترجیح می‌دهند دنبال مکان‌هایی بگردند که با سطح جذب، هماهنگ‌تر شوند. علاوه بر این، بین مقادیر  $q_e$  مدل‌های مختلف سینتیک و مقادیر  $q_e$  exp آزمایش، هماهنگی وجود داشت.

به‌منظور حذف تتراسایکلین از محیط آبی، شناسایی مناسب‌ترین رابطه برای ایزوترم‌های تعادل ضروری است تا بدین‌وسیله طراحی سیستم جذب سطحی بهتر شود. در این مطالعه، مدل‌های مختلف ایزوترم از جمله لانگمویر، فرندلیخ و سیپس برای تعیین داده‌های ایزوترم جذب استفاده شد. همان‌طور که شکل ۱۰ و در جدول ۳ نشان می‌دهد مدل‌های لانگمویر در مقایسه با مدل‌های دیگر برآزش بهتری

مطالعات جذب تتراسایکلین با در نظر گرفتن دوز جذب، غلظت تتراسایکلین، زمان تماس و pH صورت گرفت. به‌منظور بررسی تأثیر دوز جذب (شکل ۴)، مقدار جذب از ۰/۲۵ تا ۱/۵ گرم بر لیتر افزایش داده شد درحالی‌که، غلظت تتراسایکلین، زمان تماس و pH به‌ترتیب ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۲ ساعت و ۷ بود. همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود با افزایش مقدار جذب از ۰/۲۵ به ۰/۷۵ گرم بر لیتر، میزان حذف تتراسایکلین از ۴۷/۲ به ۸۱/۴ درصد افزایش یافت. باتوجه به ایجاد تعادل جذب بین ماده‌ی جذب و تتراسایکلین در محلول، در مقادیر جذب بالاتر از ۰/۷۵، درصد حذف ثابت ماند. در نتیجه، مقدار ایده آل جذب، ۰/۷۵ گرم بر لیتر در نظر گرفته شد.

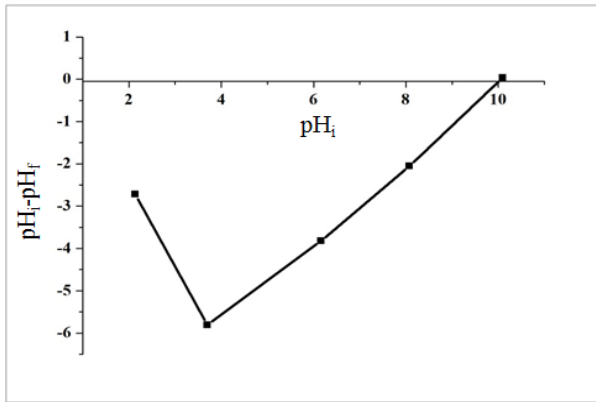


شکل ۴- تأثیر دوز جذب

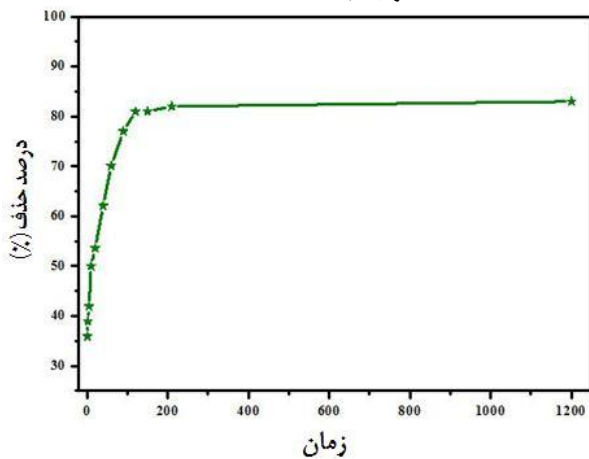
شرایط آزمایش: غلظت تتراسایکلین = ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، pH = ۷، زمان = ۲ ساعت، دما = ۲۵ درجه سانتی‌گراد

به‌منظور بررسی تأثیر غلظت اولیه‌ی تتراسایکلین در جذب، با ثابت نگه‌داشتن تمام شاخص‌های دیگر یعنی در مقدار جذب ۰/۷۵ گرم بر لیتر، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، سرعت همزن ۸۰ دور در دقیقه، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و pH برابر ۷، غلظت تتراسایکلین اولیه از ۵ تا ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر افزایش داده شد. همان‌طور که شکل ۵ نشان می‌دهد افزایش غلظت تتراسایکلین باعث افزایش ظرفیت جذب شد؛ درحالی‌که درصد جذب در حال کاهش بود (۲۱).

برای بررسی تأثیر pH اولیه محلول بر جذب تتراسایکلین، آزمایش‌های ناپیوسته‌ای با مقادیر مختلف pH (از ۳ تا ۱۱) انجام شد (شکل ۶). بالاترین راندمان حذف در pH حدود ۱۰ و به میزان ۸۴ درصد بود. نقطه‌ی بار صفر (pH<sub>zpc</sub>) یک شاخص مهم برای درک فرآیند جذب است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۷، pH<sub>zpc</sub> حاصل از جذب برابر با ۹/۹ بود. اگرچه عملکرد جذب تتراسایکلین روی ماده‌های جذب در pH بالاتر بهتر بود اما آزمایش‌های بیشتر در این مطالعه، در pH محلول اصلی (۷) انجام شد زیرا بسیار بعید

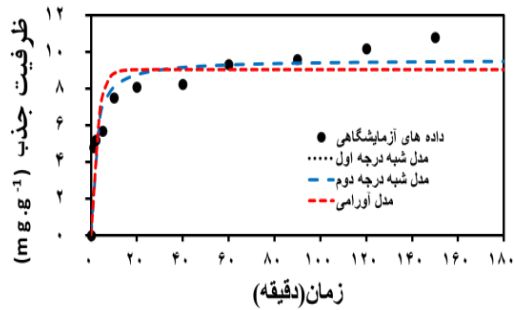


شکل ۷- pH<sub>zpc</sub> حاصل از جاذب



شکل ۸- تأثیر زمان تماس

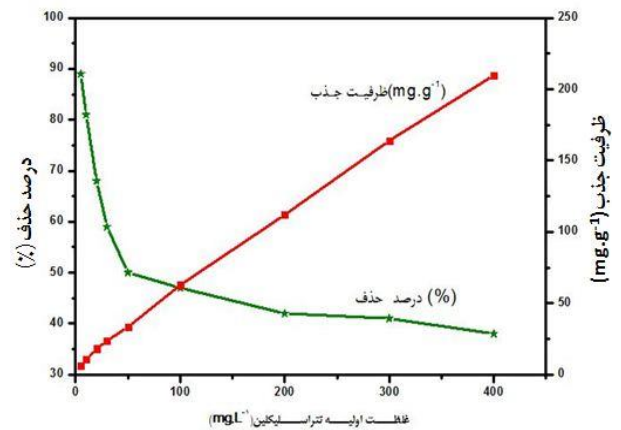
شرایط آزمایش: غلظت ماده‌ی جاذب = ۰/۷۵ گرم در لیتر، غلظت تتراسایکلین = ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، pH=۷، دما: ۲۵ درجه سانتی‌گراد



شکل ۹- قدرت یونی در جذب تتراسایکلین

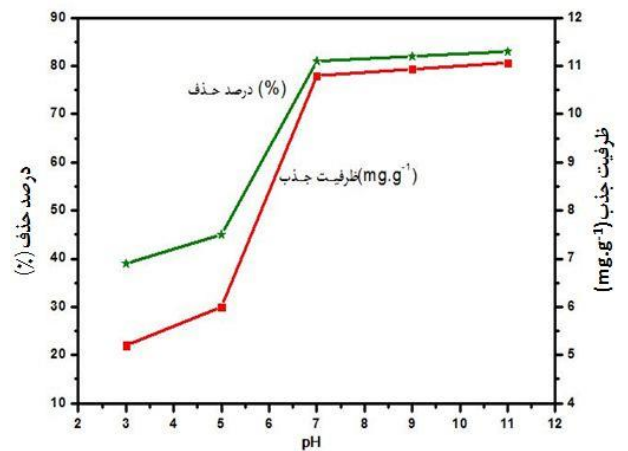
شرایط آزمایش: غلظت ماده‌ی جاذب = ۰/۷۵ گرم در لیتر، غلظت تتراسایکلین = ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان = ۲ ساعت، دما = ۲۵ درجه سانتی‌گراد

نشان می‌دهند. مقدار ضریب همبستگی در مدل لانگمویر، ۰/۹۹۷ به‌دست آمد که به مقدار ۱ نزدیک بود؛ این بدان معنی است که جذب تطابق خوبی با این مدل دارد و فرآیند جذب در سطح، همگن بود. ظرفیت جذب تتراسایکلین از طریق مدل لانگمویر، ۲۱۳/۳۱ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد. جدول ۴، ظرفیت‌های جذب تتراسایکلین توسط جاذب‌های مختلف را نشان می‌دهد.



شکل ۱۰- تأثیر غلظت اولیه تتراسایکلین

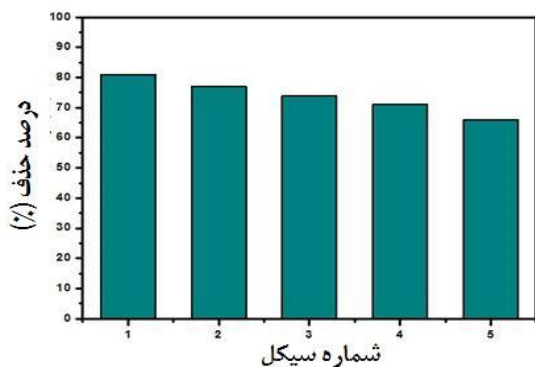
شرایط آزمایش: غلظت ماده‌ی جاذب = ۰/۷۵ گرم در لیتر، pH=۷، زمان = ۲ ساعت، دما = ۲۵ درجه سانتی‌گراد



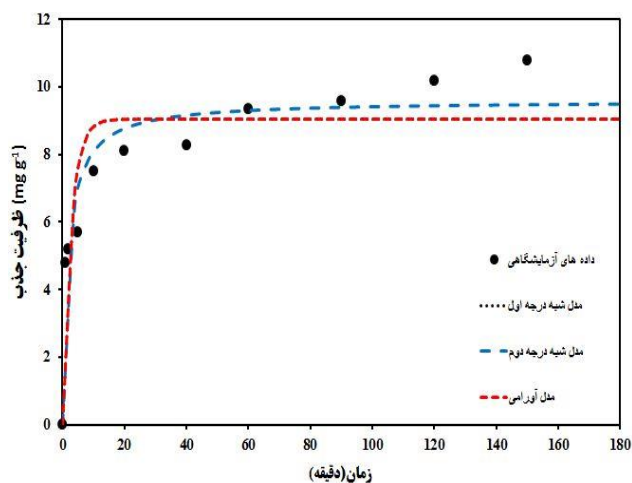
شکل ۱۱- تأثیر pH

شرایط آزمایش: غلظت ماده‌ی جاذب = ۰/۷۵ گرم در لیتر، غلظت تتراسایکلین = ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان = ۲ ساعت، دما = ۲۵ درجه سانتی‌گراد

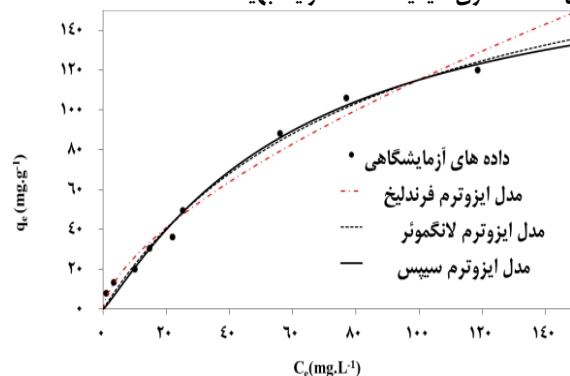
از منظر زیست محیطی و اقتصادی، قابلیت استفاده‌ی مجدد نانوکامپوزیت سنتز شده بسیار مورد توجه است. در همین راستا، جاذب استفاده شده، پنج بار پس از جمع‌آوری، با اتانول شسته و در آون خشک شد. در اولین چرخه فرآیند جذب-دفع، ماده جاذب بازیافت شده، راندمان حذف ۸۱ درصد را نشان داد. اما در چرخه‌ی چهارم فرآیند جذب-دفع، راندمان حذف تتراسایکلین ۶۶ درصد را نشان داد (شکل ۱۱).



شکل ۱۱- متغیرهای راندمان حذف در طی ۵ دور متوالی جذب



شکل ۹- مدل سازی سینتیک تحت شرایط بهینه



شکل ۱۰- مدل سازی ایزوترم

جدول ۱- مساحت سطح و شاخص‌های تخلخل بیوجار، مولیبدات منگنز و کامپوزیت

نمونه	قطر ذرات (nm)	حجم خالی (cm <sup>3</sup> /g)	سطح مخصوص (m <sup>2</sup> /g)
بیوجار	۲۹/۳۵	۰/۰۵۱	۶/۹۶
منگنز لیبدات	۲۲/۲۸	۰/۰۲۷	۴/۸۵
کامپوزیت	۱۹/۴۴	۰/۳۴	۷/۲۴

جدول ۲- شاخص‌های سینتیک

شبه درجه اول		شبه درجه دوم		آراسی	
R <sup>2</sup>	RMSE	q <sub>e(cal)</sub> (میلی گرم بر گرم)	K <sub>1</sub> (عکس دقیقه)	q <sub>e(exp)</sub> (میلی گرم بر گرم)	Q <sub>m</sub> (میلی گرم بر گرم)
۰/۹۲	۱/۲	۹/۰۴	۰/۲۶	۱۰/۹۳	۲۱۳/۳
۰/۹۶	۰/۸۳	۹/۵۹	۰/۰۵	۱۰/۹۳	۲۱۳/۳
۰/۹۲	۱/۲	۹/۰۴	n <sub>av</sub> ۴/۳۳	Q <sub>e(exp)</sub> (میلی گرم بر گرم) ۱۰/۹۳	۲۱۳/۳
			K <sub>av</sub> ۰/۰۸		

جدول ۳- شاخص‌های ایزوترم

مدل ایزوترم لانگموئر	
R <sup>2</sup>	RMSE
۰/۹۹	۴/۹۸

مدل ایزوترم فرنرلیخ	RMSE	1/n	$K_F$
$R^2$ ۰/۹۷	۶/۸۸	۵/۵۵	۵/۹۴
مدل ایزوترم سیپس	N	$K_S$ (لیتر بر میلی‌گرم)	$q_m$ (میلی‌گرم بر گرم)
$R^2$ ۰/۹۸	۰/۸۸	۰/۰۰۹	۱۸۱/۵۲

## بحث

در ابتدا، حالت بهینه کامپوزیت جهت جذب تتراسایکلین با مقدار وزنی ۶۰ درصد بایوچار و ۴۰ درصد منگنز مولیبدات، تعیین شد. نتایج حاصل از آزمایش BET نیز نشان داد که در این حالت، سطح مخصوص و خلل و فرج بیشتری در کامپوزیت نسبت به درصدهای وزنی دیگر وجود دارد و اندازه نانو ذرات نیز کوچک‌تر است لذا این کامپوزیت نسبت به حالت‌های دیگر ارجح است.

در این مطالعه با افزایش دوز جاذب، درصد جذب بیشتر شد که ناشی از افزایش سطح دسترسی برای جاذب می‌باشد. در غلظت‌های پایین، جاذب به سرعت توسط آلاینده اشباع شده و میزان جذب کاهش می‌یابد. از طرفی دیگر، ظرفیت جذب در دوز پایین‌تر، بیشتر است زیرا احتمالاً تعداد برخورد آلاینده به ازای واحد جرم جاذب در دوزهای پایین جاذب، بیشتر خواهد بود.

نتایج نشان داد که با افزایش غلظت تتراسایکلین، درصد حذف کاهش یافت ولی ظرفیت جذب افزایش پیدا کرد. با ثابت بودن مقدار جاذب و افزایش غلظت آلاینده، سطح در دسترس، کاهش می‌یابد و به تبع آن، راندمان حذف نیز کمتر می‌شود. این در حالی است که به علت افزایش احتمال برخورد تتراسایکلین در غلظت‌های بالا با سطح جاذب، ظرفیت جذب افزایش پیدا می‌کند. با افزایش غلظت تتراسایکلین، نیروی محرک انتقال جرم و بنابراین سرعت عبور مولکول‌های تتراسایکلین از محلول به طرف لایه مایع احاطه‌کننده جاذب و نهایتاً به طرف سطح ذرات جاذب، افزایش می‌یابد. بنابراین با افزایش غلظت آلاینده، مقدار جذب به ازای واحد جرم جاذب، روند افزایشی خواهد داشت. نتایج مشابهی در تحقیقات ژانگ گزارش شده است (۲۴).

در بررسی تأثیر pH بر میزان حذف تتراسایکلین، مشاهده شد که با افزایش pH، راندمان حذف افزایش می‌یابد و بیشترین درصد حذف در حدود ۱۰ به‌دست آمد. طبق مطالعه‌ی قبلی (۳)، تتراسایکلین با بار مثبت (TCH3+) در pH پایین‌تر از ۳/۳ فعال می‌شود. در pH محلول بین ۳/۳ تا ۹/۷، سطح تتراسایکلین بدون بار (TCH2) یا با بار منفی (TCH-، TC2-) است و در pH بیشتر از ۹/۷، سطح تتراسایکلین، کاملاً با بار منفی (TC2-) است. همچنین همان‌طور که در شکل ۷ نشان داده شد نقطه بار صفر جاذب، ۹/۹ بود. لذا بار سطحی کامپوزیت قبل از pH ۹/۷ منفی و بعد از آن مثبت است. بنابراین هنگامی که pH محلول زیر ۳/۳ بود، هم تتراسایکلین و هم

سطح نانوکامپوزیت، دارای بار مثبت شدند و نیروی دفع الکترواستاتیک، عمل کرد. از آنجا که در pH پایین‌تر از ۹/۹ بار سطحی نانوکامپوزیت مثبت است و بار سطحی تتراسایکلین TCH2 خنثی یا به‌صورت TCH-/TC2- می‌باشد به‌دلیل نیروی جاذبه الکترواستاتیک، جذب تتراسایکلین توسط جاذب بهتر اتفاق می‌افتد و درصد جذب یا حذف آلاینده از محیط بیشتر می‌شود.

یکی از معیارهای مهم در فرآیند جذب، تعیین زمان تعادل می‌باشد. دسترسی به سطوح و مکان‌های جذب فراوان بر روی جاذب در زمان ابتدایی جذب را می‌توان دلیل اصلی افزایش درصد جذب با افزایش زمان دانست. با گذشت زمان و اشباع شدن سطح جاذب به‌وسیله تتراسایکلین، سطح جاذب کاهش می‌یابد، در نتیجه سرعت جذب کاهش پیدا می‌کند و در نهایت میزان جذب ثابت می‌گردد. از طرفی دیگر، کاهش غلظت آلاینده در محیط و در نتیجه کاهش احتمال برخورد با جاذب در زمان‌های بالاتر را می‌توان به‌عنوان یکی دیگر از عوامل کاهش سرعت جذب در زمان‌های بالاتر دانست (۲۴).

## تشکر و قدردانی

این مطالعه بخشی از پروژه تحقیقاتی مشترک دانشگاه استرن شرقی فنلاند و دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی ایران است که در گروه مهندسی محیط زیست دانشگاه استرن شرقی در کشور فنلاند انجام شد. لذا از راهنمایی‌های همه اساتید و همکاران محترم، تشکر و قدردانی می‌گردد.

## References

- Hokkanen S, Bhatnagar A, Srivastava V, Suorsa V, Sillanpää M. Removal of  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  and  $PO_4^{3-}$  from aqueous solution by hydroxyapatite-bentonite clay-nanocellulose composite. *Int J Biol Macromol* 2018;118:903-12. doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.06.095
- Jang HM, Yoo S, Choi YK, Park S, Kan E. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of tetracycline on Pinus taeda-derived activated biochar. *Bioresour Technol* 2018;259:24-31. doi:10.1016/j.biortech.2014.01.068
- Li Y, Wang S, Zhang Y, Han R, Wei W. Enhanced tetracycline adsorption onto hydroxyapatite by Fe(III) incorporation. *J Mol Liq* 2017;247:171-81. doi:10.1016/j.molliq.2017.09.110
- Guo Y, Huang W, Chen B, Zhao Y, Liu D, Sun Y, et al. Removal of tetracycline from aqueous solution by MCM-41-zeolite A loaded nano zero valent iron: Synthesis, characteristic, adsorption performance and mechanism. *J Hazard Mater* 2017;339:22-32. doi:10.1016/j.jhazmat.2017.06.006
- Dai Y, Liu M, Li J, Yang S, Sun Y, Sun Q, et al. A review on pollution situation and treatment methods of tetracycline in groundwater. *Sep Sci Technol* 2019;1-17. doi:10.1080/01496395.2019.1577445



6. Gao Y, Li Y, Zhang L, Huang H, Hu J, Shah SM, et al. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. *J Colloid Interface Sci* 2012;368:540-6. doi:10.1016/j.jcis.2011.11.015
7. Jing XR, Wang YY, Liu WJ, Wang YK, Jiang H. Enhanced adsorption performance of tetracycline in aqueous solutions by methanol-modified biochar. *Chem Eng J* 2014;248:168-74. doi:10.1016/j.cej.2014.03.006
8. Xu XR, Li XY. Sorption and desorption of antibiotic tetracycline on marine sediments. *Chemosphere* 2010;78:430-6. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.10.045
9. Chen Y, Wang F, Duan L, Yang H, Gao J. Tetracycline adsorption onto rice husk ash, an agricultural waste: Its kinetic and thermodynamic studies. *J Mol Liq* 2016;222:487-94. doi:10.1016/j.molliq.2016.07.090
10. Pi S, Li A, Wei W, Feng L, Zhang G, Chen T, et al. Synthesis of a novel magnetic nano-scale biosorbent using extracellular polymeric substances from *Klebsiella* sp. J1 for tetracycline adsorption. *Bioresour Technol* 2017;245:471-6. doi:10.1016/j.biortech.2017.08.190
11. Chen H, Zhang M. Occurrence and removal of antibiotic resistance genes in municipal wastewater and rural domestic sewage treatment systems in eastern China. *Environ Int* 2013;55:9-14. doi:10.1016/j.envint.2013.01.019.
12. Yu F, Li Y, Han S, Ma J. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. Vol. 153, *Chemosphere*. Elsevier Ltd; 2016. p.365-85. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.03.083
13. Yan L, Liu Y, Zhang Y, Liu S, Wang C, Chen W, et al. ZnCl<sub>2</sub> modified biochar derived from aerobic granular sludge for developed microporosity and enhanced adsorption to tetracycline. *Bioresour Technol* 2020;297:122381. doi:10.1016/j.biortech.2019.122381
14. Putra EK, Pranowo R, Sunarso J, Indraswati N, Ismadji S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Res* 2009;43:2419-30. doi:10.1016/j.watres.2009.02.039
15. Jang HM, Yoo S, Choi YK, Park S, Kan E. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of tetracycline on *Pinus taeda*-derived activated biochar. *Bioresour Technol* 2018;259:24-31. doi:10.1016/j.biortech.2018.03.013
16. Liu J, Zhou B, Zhang H, Ma J, Mu B, Zhang W. A novel Biochar modified by Chitosan-Fe/S for tetracycline adsorption and studies on site energy distribution. *Bioresour Technol* 2019;294.
17. Martins AC, Pezoti O, Cazetta AL, Bedin KC, Yamazaki DAS, Bandoch GFG, et al. Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies. *Chem Eng J* 2015;260:291-9. doi:10.1016/j.biortech.2019.122152
18. Zhou Y, He Y, He Y, Liu X, Xu B, Yu J, et al. Analyses of tetracycline adsorption on alkali-acid modified magnetic biochar: Site energy distribution consideration. *Sci Total Environ* 2019;650:2260-6. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.09.393
19. Shirani Z, Santhosh C, Iqbal J, Bhatnagar A. Waste *Moringa oleifera* seed pods as green sorbent for efficient removal of toxic aquatic pollutants. *J Environ Manage* 2018;227:95-106. doi:10.1016/j.jenvman.2018.08.077
20. Dutta DP, Mathur A, Ramkumar J, Tyagi AK. Sorption of dyes and Cu(II) ions from wastewater by sonochemically synthesized MnWO<sub>4</sub> and MnMoO<sub>4</sub> nanostructures. *RSC Adv* 2014;4:37027-35. doi:10.1039/C4RA07618D
21. Kafil M, Nasab SB, Moazed H, Jokiniemi J, Lähde A, Bhatnagar A. Efficient removal of azo dyes from water with chitosan/carbon nanofloas a novel nanocomposite synthesized by pyrolysis technique. *Desalin Water Treat* 2019;142:308-20. doi: 10.5004/dwt.2019.24241
22. Parolo ME, Savini MC, Vallés JM, Baschini MT, Avena MJ. Tetracycline adsorption on montmorillonite: pH and ionic strength effects. *Appl Clay Sci* 2008;40:179-86. doi:10.1016/j.clay.2007.08.003
23. Gogoi S, Chakraborty S, Saikia MD. Surface modified pineapple crown leaf for adsorption of Cr(VI) and Cr(III) ions from aqueous solution. *J Environ Chem Eng* 2018;6:2492-501. doi:10.1016/j.jece.2018.03.040
24. Zhang P, Li Y, Cao Y, Han L. Characteristics of tetracycline adsorption by cow manure biochar prepared at different pyrolysis temperatures. *Bioresour Technol* 2019;285:121348. doi:10.1016/j.biortech.2019.121348
25. Maged A, Iqbal J, Kharbish S, Ismael IS, Bhatnagar A. Tuning tetracycline removal from aqueous solution onto activated 2:1 layered clay mineral: Characterization, sorption and mechanistic studies. *J Hazard Mater* 2020;384. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121320



## Removal of Tetracycline from Aqueous Medium Using Modified Biochar: Study of Effective Parameters, Kinetic Models and Isotherms

Mohamad Ajam (Ph.D. Student)<sup>1\*</sup>, Majid Ehteshami (Ph.D.)<sup>1</sup>, Siamak Boudaghpour (Ph.D.)<sup>1</sup>, Seyed Ahmad Mirbagheri (Ph.D.)<sup>1</sup>

1- Dept. of Environmental Engineering, School of Civil Engineering, Khajeh Nasir Toosi University of Technology, Tehran, Iran.

Received: 2 September 2020, Accepted: 7 December 2020

### Abstract:

**Introduction:** The presence of antibiotics in drinking water negatively affects human health. The present study aimed at improving the adsorption performance of tetracycline (TC) by adjusting biomaterial with MnMoO<sub>4</sub>, which is emanated from aerobic algae.

**Methods:** This is a fundamental and applied study in which Algae biochar composite and manganese molybdate as the effective adsorbents in the removal of tetracycline antibiotics were used. This study has some objectives, which are as follows: (a) characterizing composite (biochar modified by MnMoO<sub>4</sub>), (b) preparing an effective adsorbent for TC evacuation and giving a potential specialized help for TC wastewater treatment under different experimental conditions through altering operational parameters, namely catalyst dosage, pollutant concentration, initial pH of the solution, and (c) concluding adsorption mechanisms, kinetic and equilibrium models that were employed in the experimental data.

**Results:** The results indicated that The maximum adsorption performance of TC reached 81% in natural pH. It suggested that optimization of pH was taken into account in natural pH. The adsorption of TC on MMBC shows good agreement with the pseudo-second-order model and the Langmuir isotherm.

**Conclusion:** The results showed that algae biochar composite and manganese molybdate highly efficiently absorbed tetracycline. it can be used to remove contaminants from water.

**Keywords:** Tetracycline biosorption, Algae, MnMoO<sub>4</sub>, Modification, Modeling.

Conflict of Interest: No

\*Corresponding author: M. Ajam, Email: m\_ajam88@yahoo.com

**Citation:** Ajam M, Ehteshami M, Boudaghpour S, Mirbagheri S.A. Removal of tetracycline from aqueous medium using modified biochar: study of effective parameters, kinetic models and isotherms. Journal of Knowledge & Health in Basic Medical Sciences 2020;15(3):67-76.