



تهیه کامپوزیت MIL-53(Fe)-COOH@PANI و استفاده از آن برای حذف تتراسایکلین

ولی اله ماندنی پور^{۱*}

گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم، مجتمع آموزش عالی گناباد، گناباد، ایران

چکیده: در تحقیق حاضر، یک روش آماده‌سازی سریع مبتنی بر آب که روشی کم هزینه و سازگار با محیط زیست برای تولید در مقیاس بزرگ را فراهم می‌کند، جهت تهیه MIL-53(Fe)-COOH ارائه گردید. سپس با استفاده MOF سنتز شده، کامپوزیت MIL-53(Fe)-COOH@PANI تهیه شد. برای مشخصه‌یابی این مواد سنتز شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و XRD استفاده شد. در نهایت جاذب تهیه شده برای حذف تتراسایکلین از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفت. تصاویر SEM مواد سنتز شده نشان داد که این مواد، تخلخل بسیار خوبی دارند. ماده MIL-53(Fe)-COOH به وسیله‌ی الگوی XRD مورد تایید واقع شد. همچنین پیک‌های FTIR به خوبی با مواد تهیه شده مطابقت داشتند. جهت بررسی اثر مقدار جاذب، آزمایشات در مقادیر ۰/۰۱ تا ۰/۰۶ گرم بر لیتر انجام شدند که با توجه به نتایج ۰/۰۴ گرم بر لیتر به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. در سری آزمایشات مربوط به بررسی اثر غلظت تتراسایکلین آزمایشات با غلظت‌های ۲۰ppm الی ۶۰ppm انجام شدند و با توجه به نتایج آزمایشات غلظت ۴۰ppm به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید. بهترین عملکرد ماده جاذب در pH=۵ و زمان ۴۰ دقیقه صورت گرفت. از نظر تکرارپذیری ماده‌ی جاذب عملکرد نسبتاً خوبی را از خود نشان داد.

واژگان کلیدی: تتراسایکلین، جذب سطحی، جاذب، MIL-53(Fe)-COOH، PANI، MIL-53(Fe)-COOH@PANI

valimandanipoor@yahoo.com

مختلف مورد استفاده، آنتی‌بیوتیک‌هایی با ساختار شیمیایی مقاوم، ماندگاری و اثرات بهداشتی اثبات‌شده، توجه زیادی را در بین جامعه علمی و مراجع ذیربط به خود جلب کرده‌اند. تتراسایکلین‌ها (TCs) به عنوان دومین گروه از آنتی‌بیوتیک‌های تولید شده در سراسر جهان شناخته می‌شوند. TCها با مزایای ذاتی از جمله فعالیت وسیع‌الطیف در برابر باکتری‌ها (گرم مثبت و منفی) و

۱- مقدمه

رشد گسترده جمعیت همراه با توسعه صنعتی و شهرنشینی سطح آلاینده‌ها را در محیط‌های آبی تشدید کرده است. علاوه بر این، مصرف گسترده داروها و آنتی‌بیوتیک‌ها تأثیرات وحشتناکی بر محیط زیست آبی در سراسر جهان داشته است. در میان داروهای

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۴/۱۲

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۶/۱۷

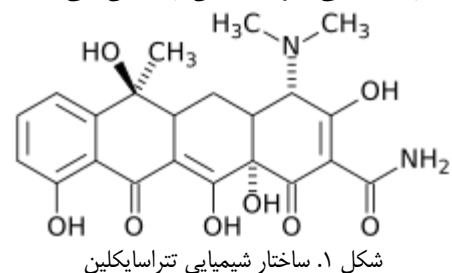
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۷/۸

پاییز ۱۴۰۳ | شماره ۳ | سال یازدهم

قارچ‌ها و خواص منحصر به فرد مانند سمیت کم و هزینه کم به طور گسترده در زمینه‌های مختلف مانند انسان درمانی، بخش کشاورزی و اهداف دامپزشکی استفاده می‌شوند. تخمین زده می‌شود که مصرف جهانی آنتی بیوتیک‌های دامپزشکی از سال ۲۰۱۰ تا ۲۰۳۰ به میزان ۶۷ درصد افزایش یابد. علاوه بر این، مصرف جهانی آنتی بیوتیک برای حیوانات خوراکی در سال ۲۰۱۵، ۶۳۰۰۰ تن گزارش شده است و انتظار می‌رود در سال ۲۰۳۰ نزدیک به ۷۰ درصد افزایش یابد [۸-۱].

منبع اصلی انتشار آنتی بیوتیک‌های TC (۶۹ تا ۸۶ درصد) در محیط، ادرار و مدفوع انسان و حیوانات گزارش شده است. ذکر شده است که TCها بیشتر در محیط به شکل فعال خود یافت می‌شوند. آن‌ها به طور مکرر در آب‌های سطحی، آب‌های زیرزمینی، آب آشامیدنی، پساب، رسوب و لجن مشاهده شده‌اند که منجر به آلودگی محیط اطراف و از بین رفتن تعادل اکوسیستم می‌شود. در همین حال، وجود بقایای TCs از رشد و نمو گونه‌های آبی‌زی جلویی می‌کند و آن‌ها ممکن است بیش از حد در زنجیره غذایی انباشته شود و به طور بالقوه بر سلامت انسان از طریق ایجاد چندین بیماری، نفروپاتی، اختلال غدد درون ریز، نقص سیستم عصبی مرکزی، جهش‌زایی و تغییر احتمالی در حساسیت به نور تأثیر بگذارد [۱۰-۹].

علاوه بر این، TCها دارای سمیت زیستی بالا، ساختار پایدار و قطبیت بالا هستند. بنابراین، آن‌ها به طور کامل توسط فرآیندهای معمولی حذف نمی‌شوند. چندین مطالعه گزارش کردند که متعارف‌ترین فن‌آوری‌های تصفیه فاضلاب مانند کربن فعال، فیلتراسیون غشایی، انعقاد شیمیایی و تبادل یونی برای حذف آنتی بیوتیک‌های TC ناکارآمد هستند. این اشکالات فناوری‌های فوق را می‌توان با استفاده از روش‌های امیدوارکننده مانند جذب، تخریب فوتوکاتالیستی، تخریب الکتروکاتالیستی، فرایند فنتون، جداسازی غشایی، تجزیه زیستی و غیره برطرف کرد [۲۷-۱۱]. شکل ۱ ساختار شیمیایی تتراسایکلین را نشان می‌دهد.



در این میان روش جذب سطحی به عنوان یکی از بهترین جایگزین‌ها مورد توجه محققان مختلف قرار گرفته است. روش جذب عملکرد خوبی برای حذف TCs در محیط‌های آبی آلوده نشان داده است. جاذب‌های معمولی شامل کربن‌های فعال، زئولیت‌ها و سایر مواد میکرو/مزوپور نیز در مقالات گزارش شده‌اند. کارایی یک روش جذب عمدتاً با ارزیابی برخی عوامل مانند ظرفیت جذب، گزینش‌پذیری، سینتیک و بازسازی جاذب‌ها تعیین می‌شود. برای مثال، ویژگی‌های اصلی جاذب‌ها مانند تخلخل، هندسه منافذ، و مکان‌های جذب خاص، نقش کلیدی در حذف موثر آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط آبی دارند. با این حال، جاذب‌های معمولی تخلخل و عملکرد محدودی را نشان می‌دهند و برخی از آن‌ها برای اصلاح انعطاف‌پذیر نیستند. بنابراین، برای بهبود بیشتر راندمان جذب برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها، سنتز جاذب‌های عامل‌دار جدید ارزش کاوش بیشتری را دارد [۳۷-۲۸]. در سال‌های اخیر، چارچوب‌های آلی فلزی (MOFs) توجه زیادی را در میان محققان به خود جلب کرده‌اند. MOFها به عنوان مواد متخلخل از طریق تشکیل پیوندهای قوی بین لیگاندهای آلی و واحدهای معدنی سنتز می‌شوند. با توجه به سطح منحصر به فرد خود، حجم منافذ زیاد، تنظیم آسان و اصلاح آسان، MOFها کاربردهای بالقوه زیادی در فرآیندهای کاتالیزوری و فوتوکاتالیستی، جذب، ذخیره سازی گاز، الکتروشیمی، فلورسانس، جداسازی و غیره نشان داده‌اند. یک نمای کلی از سنتز، خواص و کاربردهای MOFها در جدول ۱ نشان داده شده است. مهم‌تر از همه، با توجه به مزایای ذکر شده در بالا، MOFها ممکن است با تنگناهایی مانند سطح کم و تخلخل، پایداری ضعیف، قابلیت استفاده مجدد کم و غیره مقابله کنند که کاربرد جاذب‌های معمولی را برای آب محدود می‌کند [۴۱-۳۸].

جدول ۱. مروری بر سنتز، خواص و کاربردهای MOFها

کاربردها	خواص	روش سنتز	نوع ماده
سنسور، کاتالیست، تحویل دارو، ذخیره‌سازی گاز و انرژی، دفع زباله	سطح به حجم بالا، تخلخل، بالا، توپوگرافی قابل تنظیم، بلورینگی، خواص نوری و	سونوشیمی، سولووترمال، تبخیر، الکتروشیمی، رسوب مستقیم، کمک	چارچوب‌های آلی-فلزی

¹ Waste disposal

جدول ۲. مواد و دستگاه‌های استفاده شده در این تحقیق

مواد	دستگاه‌ها
دی کلرومتان، انیدرید استیک، HF، HCl، آمونیوم پرسولفات، سولفوریک اسید ۹۸ درصد، $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ، ۱،۲،۴،۵-بنزن تترا کربوکسیلیک اسید	طیف‌سنج JASCO-460 FT-IR برای ثبت طیف FTIR استفاده شد. محدوده طیفی استفاده شده $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ بود. برای مشاهده مورفولوژی سطح و وضعیت نمونه از MIRA3 TESKAN استفاده شد. نمونه‌ها با طلا (ضخامت ۱۵ نانومتر) پوشش داده شدند و تصاویر توسط SEM با ولتاژ ۵ کیلوولت گرفته شد. برای طیف‌سنجی ماوراء بنفش نمونه‌ها از دستگاه اسپکتروفوتومتر Photonix UV-visible (Ar 2015، ایران) استفاده شد.

۲-۲- روش سنتز MIL-53(Fe)-COOH

MIL-53(Fe)-COOH، مطابق با مراجع [۴۷-۴۸] تهیه شد. برای این کار ۱/۱۳ گرم از $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ و ۰/۷۱ گرم ۱،۲،۴،۵-بنزن تترا کربوکسیلیک اسید، و HF (۰/۲۱ میلی‌لیتر) و ۴۸ میلی‌لیتر آب به اتوکلاو فولادی ۱۰۰ میلی‌لیتری با پوشش تفلون اضافه شد. اتوکلاو به مدت دو روز در آون با دمای ۴۷۳ درجه کلین گرم شد. پس از فیلترکردن و شستشو با آب، بلورهای نارنجی MIL-53(Fe)-COOH به دست آمدند.

۲-۳- روش سنتز MIL-53(Fe)-COOH@PANI

ابتدا، ۰/۵ گرم از MIL-53(Fe)-COOH به ۲۵ میلی‌لیتر HCl، افزوده شد و به خوبی با استفاده از امواج فراصوت در محلول پراکنده شد. سپس ۳۰ میکرولیتر از مونومر آنیلین به محلول اضافه شد و به مدت ۲۰ دقیقه تحت فراصوت قرار گرفت. سپس، ۰/۱۱۴ گرم آمونیوم پرسولفات حل شده در ۵ میلی‌لیتر HCl به صورت قطره‌ای به مخلوط در دمای صفر درجه‌ی سانتی‌گراد اضافه شد و سپس مخلوط در طول شب به هم زده شد تا از پلیمریزاسیون کامل اطمینان حاصل شود. رسوب به دست آمده سانتریفیوژ شد و سه بار با آب دو بار تقطیر شده و الکل شسته شد. در نهایت محصول به دست آمده MIL-53(Fe)-COOH@PANI در آون خلاء با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

۲-۴- روش آزمایش و نحوه محاسبه درصد حذف TC

۰/۰۴ گرم بر لیتر از کامپوزیت MIL-53(Fe)-COOH@PANI به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول تتراسایکلین حاوی

جداسازی و خالص‌سازی	الکترونیکی مناسب، میل چندانگانه ^۲	ماکروویو
---------------------	--	----------

اگرچه MOFها به عنوان جاذب پتانسیل بالایی در پاک‌سازی آلاینده‌ها دارند، اما برخی از این ترکیبات از معایب متعددی مانند پایداری ضعیف در مقابل مواد شیمیایی و رطوبت، سطح و تخلخل کم، محدودیت در دسترسی به مراکز فلزی غیراشباع، قابلیت استفاده مجدد کم و غیره رنج می‌برند. برای غلبه بر این کاستی‌ها، MOFها با مواد کاربردی دیگر، مانند نانوذرات فلزی و اکسید فلزی، نقاط کوانتومی کربنی، گرافن و اکسیدهای گرافن و غیره ترکیب شده‌اند. بنابراین، کامپوزیت‌های MOF در مقایسه با

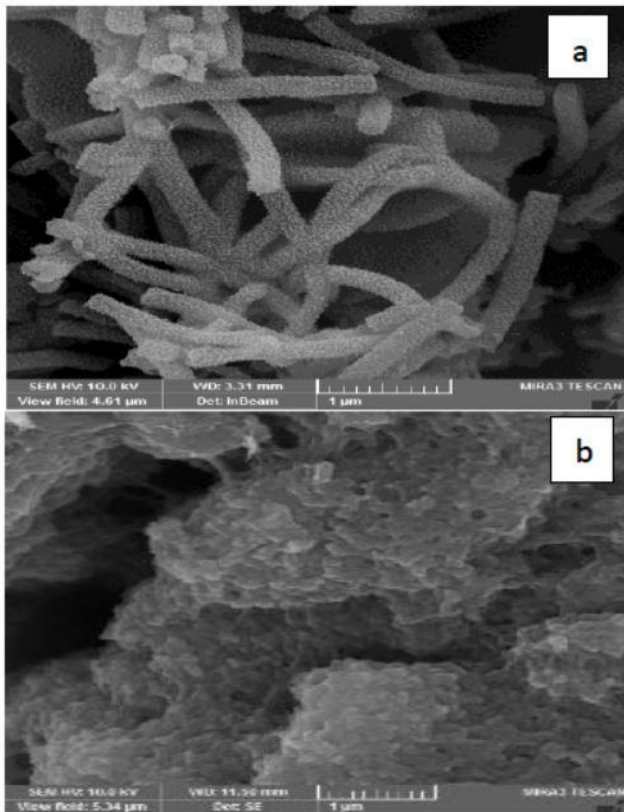
همتایان MOF خالص خود باعث کاهش معایب و افزایش بهره‌وری آن‌ها می‌شوند [۴۲-۴۵]. همچنین، پلی آنیلین رسانا (PANI) می‌تواند به رادیکال‌های آزاد الکترون اهدا کند و در نتیجه حالت اکسیداسیون آن از امرالدین به پرنیگراآنیلین تغییر کند. بنابراین، PANI می‌تواند به عنوان یک تقویت‌کننده بالقوه و پاک‌کننده رادیکال برای تخریب آلاینده‌ها استفاده شود [۴۶]. در کار حاضر، یک روش آماده‌سازی سریع مبتنی بر آب که روشی کم هزینه و سازگار با محیط زیست برای تولید در مقیاس بزرگ را فراهم می‌کند، جهت تهیه MIL-53(Fe)-COOH ارائه گردید. سپس با استفاده MOF سنتز شده، کامپوزیت MIL-53(Fe)-COOH@PANI تهیه شد. مشخصه‌یابی این مواد سنتز شده بوسیله‌ی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، XRD صورت گرفت. در نهایت جاذب تهیه شده برای حذف تتراسایکلین از محلول آبی استفاده شد و شرایط بهینه از جمله اثر مقدار جاذب، اثر مقدار TC، زمان تماس بین جاذب و محلول TC و اثر pH مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت اثر بازیابی جاذب مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

مواد و دستگاه‌های استفاده شده در این تحقیق در جدول ۲ لیست شده‌اند. تمامی مواد مورد استفاده از شرکت مرک آلمان خریداری شدند.

² Multiple affinity



شکل ۲. تصویر SEM MIL-53(Fe)-COOH (a) و MIL-53(Fe)-COOH@PANI (b)

۳-۲- بررسی طیف‌های FTIR

طیف FTIR مربوط به MIL-53(Fe)-COOH و MIL-53(Fe)-COOH@PANI در شکل ۳ ارائه شده است. شکل ۳(a) طیف FTIR مربوط به MIL-53(Fe)-COOH را نشان می‌دهد، نوارهای بسیار قوی با مرکز ۳۳۶۰ برسانتی‌متر را می‌توان به ارتعاشات کششی O-H و N-H گروه‌های عاملی-COOH نسبت داد. عرض این قله نشان دهنده حضور چشم‌گیر این گروه‌های عاملی در ساختار MIL-53(Fe)-COOH است. آن‌ها می‌توانند با تشکیل پیوندهای هیدروژنی مقداری آب جذب کنند. همچنین پیوند بین این گروه‌های عاملی و تتراسایکلین باعث جذب بیشتر تتراسایکلین بر روی سطح این ترکیبات متخلخل خواهد شد. نوارهای قوی در حدود ۱۶۱۰ برسانتی‌متر به کشش C=O گروه‌های COOH نسبت داده می‌شود و باندهای حدود ۱۳۸۰ برسانتی‌متر به تغییر شکل O-H گروه‌های C-OH نسبت داده می‌شوند. شکل ۳(b) طیف FTIR مربوط به MIL-53(Fe)-COOH@PANI را نشان می‌دهد، در مورد کامپوزیت سنتز شده MIL-53(Fe)-COOH@PANI، نوارها در حدود ۱۴۹۰ و ۱۶۰۰ برسانتی‌متر با ارتعاشات C=C

۴۰ میلی‌گرم در لیتر TC، تحت هم‌زدن مداوم با ۳۰۰ دور بر دقیقه در تاریکی اضافه شد. طی هر آزمایش هر بار نمونه ۲ میلی‌لیتری از محلول در زمان‌های معینی استخراج و سانتیفریوژ شد. عملکرد جذب مواد با استفاده از طیف‌سنج نور مرئی UV Photonix مورد آزمایش قرار گرفت. درصد حذف (R%) برای هر آزمایش به صورت معادله زیر محاسبه شد:

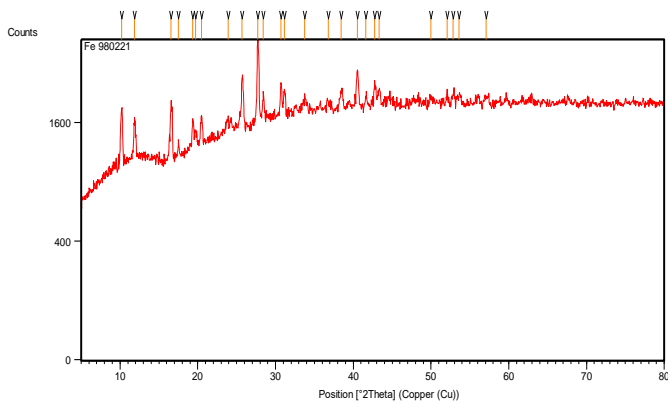
$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

که C_0 غلظت TC در زمان اولیه، C_t غلظت TC در زمان نمونه‌گیری، t زمان، V حجم محلول TC، m وزن جاذب، C_e غلظت تعادلی هستند.

۳- بررسی نتایج

۳-۱- بررسی تصاویر SEM

مورفولوژی سطح مواد سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده است. شکل ۲(a) تصویر سطح ذرات MIL-53(Fe)-COOH را نشان می‌دهد و شکل ۲(b) تصویر کامپوزیت MIL-53(Fe)-COOH@PANI را نشان می‌دهد. ذرات MIL-53(Fe)-COOH به صورت نانومیله‌های دارای سطح متخلخل و بدون تجمع هستند. تخلخل زیاد این ترکیبات باعث می‌شود سطح تماس بین محلول تتراسایکلین و این ذرات جاذب بیشتر شده و به تبع آن تتراسایکلین بیشتری جذب این ترکیب شوند. همچنین به دلیل تخلخل این ذرات گروه‌های عاملی زیادی بر روی این چارچوب‌های آلی-فلزی قرار گرفته است. گروه‌های عاملی (COOH) و (NH₂) به دلیل پیوندهای هیدروژنی که می‌توانند با آب تشکیل دهند باعث آبدوستی این ترکیب می‌شوند. همچنین با توجه به ساختار تتراسایکلین این گروه‌ها می‌توانند با گروه‌های عاملی تتراسایکلین پیوند هیدروژنی تشکیل دهند و باعث جذب هر چه بیشتر این ترکیب گردند.



شکل ۴. طیف XRD MIL-53(Fe)-COOH

۳-۴- آزمایش حذف تتراسایکلین به وسیله کامپوزیت

MIL-53(Fe)-COOH@PANI

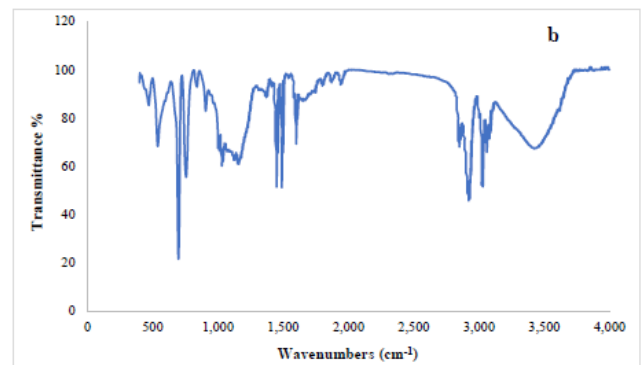
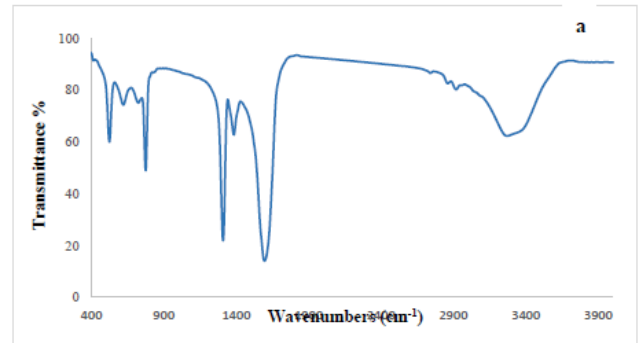
عملکرد جذب MIL-53(Fe)-COOH@PANI برای حذف تتراسایکلین (TC) از محلول آبی مورد مطالعه قرار گرفت. برای این کار محلول‌های با غلظت مشخص از تتراسایکلین تهیه گردید، سپس در آزمایش‌های مختلف، مقدار مشخصی از ماده‌ی کامپوزیتی جاذب به مقدار مشخص از محلول TC اضافه شد. pH محلول اندازه‌گیری شد و محلول بر روی هیتر استیرر با دور ۳۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت. در طی آزمایش در زمان‌های مشخص از محلول نمونه‌برداری شد و این نمونه‌ها در انتهای آزمایش پس از سانتریفیوژ برای گرفتن طیف UV-vis استفاده شدند. در

زمان‌های مشخص برهمکنش مولکول‌های TC و MIL-53(Fe)-COOH@PANI که منجر به جذب مولکول‌های TC از محلول به سطح کامپوزیت می‌شود، می‌تواند تحت تأثیر چندین پارامتر از جمله غلظت TC در محلول، مقدار کامپوزیت استفاده شده در آزمایش، pH محلول و زمان آزمایش باشد. بنابراین در ادامه تأثیر پارامترهای مختلف از جمله میزان جاذب، غلظت TC، زمان و pH بر راندمان فرآیند حذف TC مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه به بررسی این نتایج می‌پردازیم.

۳-۵- اثر مقدار جاذب

برای بررسی اثر جاذب ابتدا محلول ۴۰ ppm تتراسایکلین تهیه شد، pH این محلول برابر ۵ بود. به این محلول مقادیر مختلف جاذب اضافه گردید و آزمایشات در زمان ۶۰ دقیقه صورت گرفت. نتایج این آزمایشات در شکل ۵ مشاهده می‌شود. همان طور که از شکل ۵ مشاهده می‌شود با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۱ گرم بر لیتر به ۰/۰۶ گرم بر لیتر مقدار و درصد حذف افزایش می‌یابد. با

حلقه‌های بنزنوئید و کینوئید در زنجیره نمک PANI مطابقت دارند. قله‌های قوی در حدود ۲۹۰۰ و ۳۰۰۰ برسانتی‌متر با ارتعاش کششی C-H گروه‌های CH₂ مطابقت دارد [۴۸-۴۶].

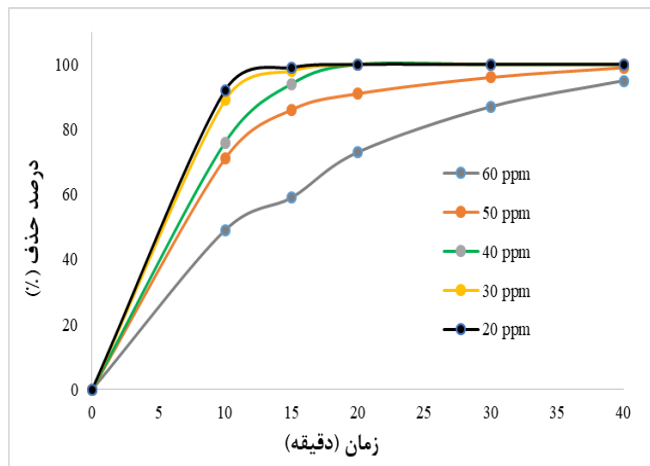


شکل ۳. طیف FTIR مربوط به MIL-53(Fe)-COOH (a) و MIL-53(Fe)-COOH@PANI (b)

۳-۳- بررسی الگوی طیف XRD

الگوی XRD های تهیه شده در شکل ۴ نشان داده شده است. همان طور که از شکل مشخص است این طیف قله‌های بزرگ θ را در ۱۰/۱، ۱۱/۹، ۱۶/۶، ۱۹/۳، ۲۵/۷ و ۲۷/۷ درجه نشان می‌دهد، که با الگوی این ماده که در کارهای دیگر گزارش شده است همخوانی دارد. پیک در ۱۰/۱ درجه و ۱۱/۹ درجه به ترتیب با پراش (۱۱۰) و (۲۰۰) مطابقت دارند. قله در ۱۹/۳ درجه عمدتاً از پراش (۲۱۱) کمک می‌کند. الگوی پراش آشکارا ساختار کریستالی MIL-53(Fe)-COOH را اثبات می‌کند، و این پیک‌ها با الگوی MIL-53(Fe)-COOH مطابقت خوبی دارند [۴۹-۵۰].

یک درصد کاهش یافته است و به ۹۹ درصد رسیده است و وقتی از ۵۰ ppm به سمت ۶۰ ppm پیش می‌رویم در زمان ۴۰ دقیقه درصد حذف باز هم کاهش می‌یابد و به ۹۵ درصد می‌رسد. با دقت در شکل ۶ مشخص است که در زمان ۲۰ دقیقه و شرایط آزمایش وقتی که غلظت تتراسایکلین تا ۴۰ ppm هم می‌رسد، حذف کامل را شاهد هستیم و برای غلظت‌های بالاتر از آن درصد حذف کاهش قابل ملاحظه‌ای دارند. بنابراین مقدار ۴۰ ppm تتراسایکلین به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد و در آزمایش‌های بعدی مورد استفاده واقع شد. با توجه به اینکه ظرفیت مواد متخلخل جاذب مورد استفاده محدود می‌باشد کاهش درصد حذف با افزایش غلظت تتراسایکلین دور از انتظار نبود.

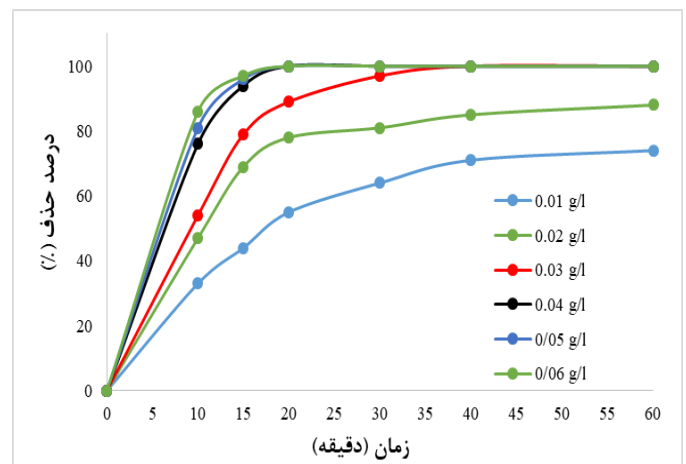


شکل ۶. اثر غلظت تتراسایکلین بر درصد حذف (pH=5، مقدار جاذب ۰/۰۴ گرم بر لیتر، زمان آزمایش ۴۰ دقیقه)

۷-۳- اثر pH

جهت بررسی اثر pH آزمایشات در pHهای ۳، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸ اندازه‌گیری شدند. نتایج این آزمایشات در شکل ۷ آورده شده‌اند. همان طور که از شکل ۷ مشخص است در pH برابر ۳ درصد حذف ۵۳ درصد بوده است و وقتی به pH برابر ۴ می‌رویم حذف ۸۷ درصد شده است. در pH برابر ۵ حذف کامل و صددرصد را شاهد هستیم. با افزایش مقدار pH درصد حذف کاهش می‌یابد به طوری که در pHهای ۶، ۷ و ۸ درصد‌های حذف به ترتیب برابر ۹۲، ۷۶ و ۵۹ درصد شده‌اند. به هر حال با توجه به نتایج مشخص می‌شود pHهای اسیدی در حذف تتراسایکلین موثرتر بوده‌اند که شاید این به این دلیل باشد که خود کامپوزیت سنتز شده نیز ساختاری اسیدی دارد. لازم به ذکر است که در ساختار MIL-53(Fe)-COOH گروه COOH گروهی اسیدی و همچنین در کامپوزیت تهیه شده MIL-53(Fe)-COOH@PANI

توجه به این که با افزایش مقدار جاذب سطح تماس بیشتری از ماده جاذب در تماس با محلول تتراسایکلین قرار می‌گیرد، انتظار این روند می‌رفت. وقتی که مقدار جاذب از ۰/۰۱ گرم بر لیتر به ۰/۰۳ گرم بر لیتر افزایش می‌یابد درصد حذف از ۷۴ درصد به ۱۰۰ درصد در زمان ۶۰ دقیقه افزایش می‌یابد. درصد حذف تتراسایکلین برای همه غلظت‌های جاذب از ۰/۰۴ گرم بر لیتر تا ۰/۰۶ گرم بر لیتر پس از گذشت زمان ۲۰ دقیقه به صد درصد رسیده است و در زمان ۱۵ دقیقه اختلاف درصد حذف برای مقدار جاذب در ۰/۰۴ گرم بر لیتر و ۰/۰۵ گرم بر لیتر فقط ۲ درصد است و از ۹۴ درصد به ۹۶ درصد رسیده است. با توجه به اینکه اختلاف درصد حذف در این افزایش ناچیز است، از طرفی درصد حذف مقدار جاذب ۰/۰۴ گرم بر لیتر از بیست دقیقه به بعد هم صد درصد بوده است، بنابراین مقدار ۰/۰۴ گرم بر لیتر جاذب به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد و در آزمایشات بعدی از آن استفاده گردید.

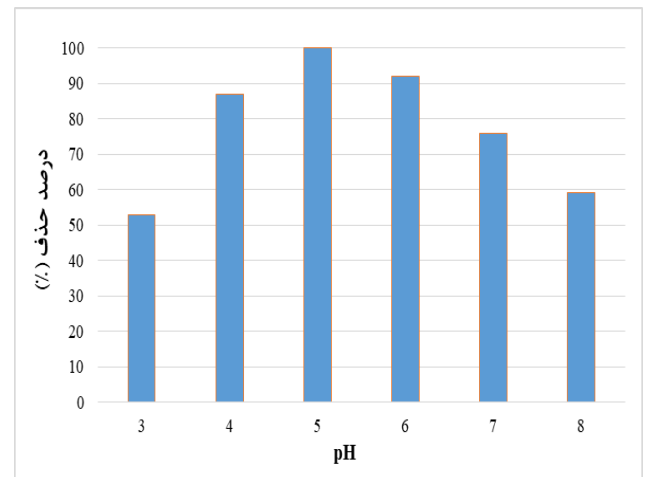


شکل ۵. اثر مقدار جاذب بر درصد حذف تتراسایکلین (pH=5، غلظت محلول TC ۴۰ ppm، زمان آزمایش ۶۰ دقیقه)

۶-۳- اثر غلظت تتراسایکلین

اثر غلظت تتراسایکلین در حالی اندازه‌گیری شد که مقدار جاذب مورد استفاده ۰/۰۴ گرم بر لیتر انتخاب شده بود، pH برابر ۵ بود و آزمایشات در ۴۰ دقیقه صورت گرفتند. غلظت تتراسایکلین در ۲۰ ppm الی ۶۰ ppm انتخاب شدند. نتایج این آزمایشات در شکل ۶ مشاهده می‌شوند. همان طور که از شکل ۶ مشخص است وقتی از غلظت ۲۰ ppm به سمت ۴۰ ppm تتراسایکلین پیش می‌رویم درصد حذف کامل را در ۴۰ دقیقه شاهد هستیم. در غلظت ۵۰ ppm تتراسایکلین و در زمان ۴۰ دقیقه درصد حذف

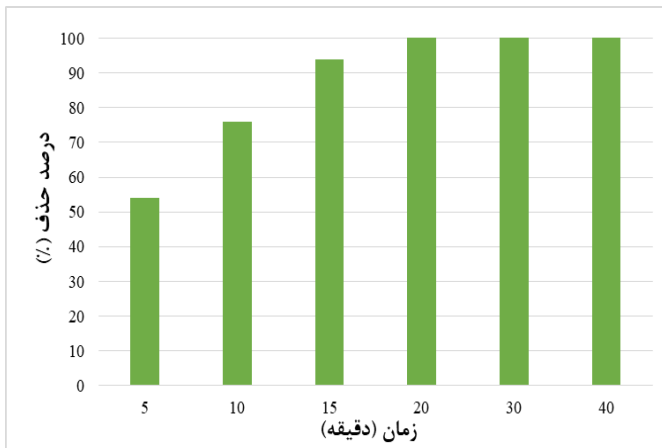
گروه‌های COOH و NH_2 می‌توانند به کامپوزیت خاصیت اسیدی ببخشند، و این گروه‌ها می‌توانند با تتراسایکلین پیوند هیدروژنی تشکیل داده و سبب جذب هر چه بیشتر این ماده توسط کامپوزیت مورد آزمایش شوند.



شکل ۷. اثر pH (مقدار جاذب ۰/۰۴ گرم بر لیتر، غلظت محلول تتراسایکلین ۴۰ ppm، زمان آزمایش ۴۰ دقیقه)

۸-۳- اثر زمان

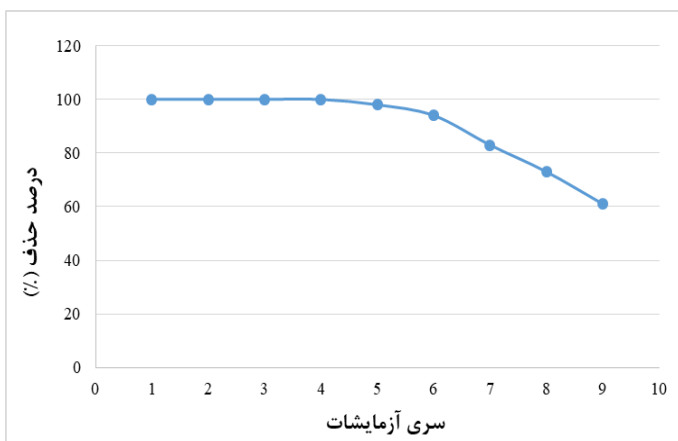
زمان یکی از عوامل مهم در حذف مواد بوسیله‌ی جاذب‌ها می‌باشد. جهت بررسی اثر زمان بر حذف تتراسایکلین آزمایش با محلول ۴۰ ppm تتراسایکلین و $\text{pH}=5$ و مقدار جاذب ۰/۰۴ گرم بر لیتر و در زمان ۴۰ دقیقه صورت گرفت. نتایج این آزمایش در شکل ۸ مشاهده می‌شود. همان‌طور که از شکل پیداست نمونه‌گیری در زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۴۰ دقیقه انجام شده است. در ابتدای آزمایش تتراسایکلین با سرعت بالایی در حال حذف بوده است به طوری که درصد حذف در زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ دقیقه به ترتیب برابر ۵۴، ۷۶، ۹۴ و ۱۰۰ درصد بوده‌اند. در زمان ۲۰ دقیقه حذف صددرصدی تتراسایکلین را شاهد بوده‌ایم و این نشان از قدرت جذب بالای کامپوزیت تهیه شده برای جذب تتراسایکلین بر روی سطح خود را دارد.



شکل ۸. اثر زمان بر درصد حذف تتراسایکلین ($\text{pH}=5$ ، مقدار جاذب ۰/۰۴ گرم بر لیتر، غلظت محلول تتراسایکلین ۴۰ ppm، زمان آزمایش ۴۰ دقیقه)

۹-۳- بازیابی جاذب

جهت بررسی تکرارپذیری آزمایشات، تمامی آزمایشات در $\text{pH}=5$ ، مقدار جاذب ۰/۰۴ گرم بر لیتر، غلظت محلول تتراسایکلین ۴۰ ppm، زمان آزمایش ۴۰ دقیقه انجام شدند. جهت انجام این آزمایشات هر بار پس از آزمایش محلول‌ها سانتریفیوژ شده و مواد جاذب تماماً از محلول استخراج شدند، شستشو داده شدند و مجدد جهت آزمایش بعدی مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج آزمایشات در شکل ۹ مشاهده می‌شود. همان‌طور که از شکل مشخص است درصد حذف تتراسایکلین تا چهار بار استفاده از ماده جاذب، صددرصد بوده است و پس از آن، استفاده مجدد از ماده جاذب، کاهش درصد حذف را نشان می‌دهد. به طوری که در سری ۵، ۶، ۷، ۸ و ۹ امین بار استفاده از ماده جاذب به ترتیب درصد حذف برابر ۹۸، ۹۴، ۸۳، ۷۳ و ۶۱ درصد بوده‌اند. به هر حال این اعداد مبین تکرارپذیری نسبتاً خوب ماده جاذب در حذف تتراسایکلین هستند.



شکل ۹. بررسی بازیابی و تکرارپذیری اثر جاذب

۱۰-۳- مکانیسم جذب تتراسایکلین به وسیله MIL-53(Fe)-COOH@PANI

برهم کنش $\pi-\pi$ یکی از معمول ترین روش های جذب آلاینده ها بر روی سطح MOF ها می باشد. در یک مطالعه نشان داده شده است که نیروی قوی برای جذب تتراسایکلین بر روی MOF ها از طریق برهم کنش $\pi-\pi$ بین لینکر موجود در MOF و حلقه های بنزن موجود در تتراسایکلین می باشد و البته به غیر از برهم کنش $\pi-\pi$ پیوند هیدروژنی بین گونه های O^- و NH^- موجود در MOF و همچنین NH_2 و OH^- موجود در تتراسایکلین نیز در جذب TC بر روی سطح موثر بوده است [۵۱]. به طور کلی یکی از علت های جذب سطحی مواد خطرناک به ویژه مواد آلی بر روی MOF ها پیوند هیدروژنی می باشد. به نظر می رسد با توجه به این که تتراسایکلین حاوی گروه های هیدروکسیل زیاد و حلقه های بنزن می باشد بنابراین از طریق پیوند هیدروژنی و برهم کنش $\pi-\pi$ جذب MOF ها شوند. یکی از موارد دیگری که در مراجع علمی برای جذب TC بر روی MOF ها گزارش شده است جذب از طریق جاذبه الکتروستاتیکی است. با توجه به این که جاذبه الکتروستاتیکی بین TC و MOF ها به pH وابسته است و طبق گزارشات علمی TC در pH های کوچکتر از حدود ۳ به صورت TC^+ و در pH های بزرگتر از حدود ۸ به صورت TC^- درمی آید و در pH های بین این دو به صورت خنثی است و از طرفی کامپوزیت تهیه شده در کار حاضر یک کامپوزیت با بار منفی است و همچنین مشاهدات pH در کار حاضر نشان داد که بیشترین جذب در محدوده $pH > 4$ است بنابراین به نظر می رسد در اینجا جذب به وسیله جاذبه الکتروستاتیکی اتفاق نیفتاده باشد و تتراسایکلین فقط از طریق برهم کنش $\pi-\pi$ و پیوند هیدروژنی جذب کامپوزیت مورد نظر شده باشد [۵۲].

۴- نتیجه گیری

در تحقیق حاضر، ابتدا با استفاده از یک روش سریع مبتنی بر آب MIL-53(Fe)-COOH تهیه گردید. سپس با استفاده از MIL-53(Fe)-COOH و PANI کامپوزیت جدیدی تهیه گردید. برای مشخصه یابی این مواد سنتز شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و XRD استفاده شد. در نهایت جاذب تهیه شده برای حذف تتراسایکلین از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفت. تصاویر

SEM مواد سنتز شده نشان داد که این مواد، تخلخل بسیار خوبی دارند. ماده MIL-53(Fe)-COOH به وسیله الگوی XRD مورد تایید واقع شد. همچنین پیک های FTIR به خوبی با مواد تهیه شده مطابقت داشتند. جهت بررسی اثر مقدار جاذب، آزمایشات در مقادیر ۰/۰۱ تا ۰/۰۶ گرم بر لیتر انجام شدند که با توجه به نتایج ۰/۰۴ گرم بر لیتر به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. در سری آزمایشات مربوط به بررسی اثر غلظت تتراسایکلین آزمایشات با غلظت های ۲۰ ppm الی ۶۰ ppm انجام شدند و با توجه به نتایج آزمایشات غلظت ۴۰ ppm به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید. بهترین عملکرد ماده جاذب در pH=۵ و زمان ۴۰ دقیقه صورت گرفت. از نظر تکرارپذیری ماده جاذب عملکرد نسبتاً خوبی را از خود نشان داد.

۵- تشکر و سپاسگزاری

بدین وسیله از آزمایشگاه مرکزی مجتمع آموزش عالی گناباد و مسئولین محترم این مجتمع به خاطر حمایت از این اثر، تقدیر و تشکر بعمل می آید.

مراجع

- [1] A. Azari, R. Nabizadeh, S. Nasser, A.H. Mahvi, A.R. Mesdaghinia, "Comprehensive systematic review and meta-analysis of dyes adsorption by carbon-based adsorbent materials: Classification and analysis of last decade studies," Chemosphere, 250, 126238, 2020.
- [2] A. Esrafil, M. Ghambarian, M. Yousefi, "Electrospun zeolitic imidazolate framework-8/poly (lactic acid) nanofibers for pipette-tip micro-solid phase extraction of carbamate insecticides from environmental samples," Arab. J. Chem. 15, 104124, 2022.
- [3] Y. Dai, M. Liu, J. Li, S. Yang, Y. Sun, Q. Sun, W. Wang, L. Lu, K. Zhang, J. Xu, "A review on pollution situation and treatment methods of tetracycline in groundwater," Sep. Sci. Technol. 55, 1005-1021, 2020.
- [4] N.A. Khan, S. Ahmed, I.H. Farooqi, I. Ali, V. Vambol, F. Changani, M. Yousefi, S. Vambol, S.U. Khan, A.H. Khan, Occurrence, "sources and conventional treatment techniques for various antibiotics present in hospital wastewaters: a critical review," TrAC Trends in Analytical Chemistry 129, 115921, 2020.

- [15] N. Mosaleheh, M.N. Sarvi, "Minimizing the residual antimicrobial activity of tetracycline after adsorption into the montmorillonite: Effect of organic modification," *Environ. Res.* 182 (2020), 109056.
- [16] X. Zhang, X. Lin, Y. He, X. Luo, "Phenolic hydroxyl derived copper alginate microspheres as superior adsorbent for effective adsorption of tetracycline," *Int. J. Biol. Macromol.* 136, 445–459, 2019.
- [17] R. Abazari, A.R. Mahjoub, "Amine-Functionalized Al-MOF@ yx Sm₂O₃-ZnO: A Visible Light-Driven Nanocomposite with Excellent Photocatalytic Activity for the Photo-Degradation of Amoxicillin," *Inorg Chem.* 57, 2529–2545, 2018.
- [18] H. Konnerth, B.M. Matsagar, S.S. Chen, M.H. Precht, F.-K. Shieh, K.-C.-W. Wu, "Metal-organic framework (MOF)-derived catalysts for fine chemical production," *Coord. Chem. Rev.* 416, 213319, 2020.
- [19] J. Liu, S. Zhong, Y. Song, B. Wang, F. Zhang, "Degradation of tetracycline hydrochloride by electro-activated persulfate oxidation," *J. Electroanal. Chem.* 809, 74–79, 2018.
- [20] E.H. Umukoro, N. Kumar, J.C. Ngila, O.A. Arotiba, "Expanded graphite supported pn MoS₂-SnO₂ heterojunction nanocomposite electrode for enhanced photo-electrocatalytic degradation of a pharmaceutical pollutant," *J. Electroanal. Chem.* 827, 193–203, 2018.
- [21] P. Chen, F. Sun, W. Wang, F. Tan, X. Wang, X. Qiao, "Facile one-pot fabrication of ZnO₂ particles for the efficient Fenton-like degradation of tetracycline," *J. Alloys Compd.* 834, 155220, 2020.
- [22] N. Zhang, J. Chen, Z. Fang, E.P. Tsang, "Ceria accelerated nanoscale zerovalent iron assisted heterogenous Fenton oxidation of tetracycline," *Chem. Engin. J.* 369, 588–599, 2019.
- [23] S. Lebedinets, C. Vakh, K. Cherkashina, A. Pochivalov, L. Moskvina, A. Bulatov, "Stir membrane liquid phase microextraction of tetracyclines using switchable hydrophilicity solvents followed by high-performance liquid chromatography," *J. Chromatogr. A* 1615, 460743, 2020.
- [24] J. Cui, Z. Zhou, A. Xie, Q. Wang, S. Liu, J. Lang, C. Li, Y. Yan, J. Dai, "Facile preparation of grass-like structured NiCo-LDH/PVDF composite
- [5] R. Daghrir, P. Drogui, "Tetracycline antibiotics in the environment: a review," *Environ. Chem. Lett.* 11, 209–227, 2013.
- [6] Z. Zhang, Y. Chen, Z. Wang, C. Hu, D. Ma, W. Chen, T. Ao, "Effective and structure-controlled adsorption of tetracycline hydrochloride from aqueous solution by using Fe-based metal-organic frameworks," *Appl. Sur. Sci.* 542, 148662, 2021.
- [7] T.P. Van Boeckel, C. Brower, M. Gilbert, B.T. Grenfell, S.A. Levin, T.P. Robinson, A. Teillant, R. Laxminarayan, "Global trends in antimicrobial use in food animals," *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112, 5649–5654, 2015.
- [8] N.B. Alhaji, T.O. Isola, "Antimicrobial usage by pastoralists in food animals in North-central Nigeria: The associated socio-cultural drivers for antimicrobials misuse and public health implications," *One Health* 6, 41–47, 2018.
- [9] N.J. Vickers, "Animal communication: when i'm calling you, will you answer too? *Curr. Biol.* 27, 713–715, 2017.
- [10] X. Liu, G. Zhang, Y. Liu, S. Lu, P. Qin, X. Guo, B. Bi, L. Wang, B. Xi, F. Wu, "Occurrence and fate of antibiotics and antibiotic resistance genes in typical urban water of Beijing," *China, Environ. Pollut.* 246, 163–173, 2019.
- [11] X. Jiang, Y. Guo, L. Zhang, W. Jiang, R. Xie, "Catalytic degradation of tetracycline hydrochloride by persulfate activated with nano Fe₀ immobilized mesoporous carbon," *Chem. Engin. J.* 341, 392–401, 2018.
- [12] Z. Lu, J. Peng, M. Song, Y. Liu, X. Liu, P. Huo, H. Dong, S. Yuan, Z. Ma, S. Han, "Improved recyclability and selectivity of environment-friendly MFA-based heterojunction imprinted photocatalyst for secondary pollution free tetracycline orientation degradation," *Chem. Engin. J.* 360, 1262–1276, 2019.
- [13] M. Malakootian, N. Olama, A. Nasiri, "Photocatalytic degradation of metronidazole from aquatic solution by TiO₂-doped Fe³⁺ nano-photocatalyst," *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16, 4275–4284, 2019.
- [14] B. Debnath, M. Majumdar, M. Bhowmik, K.L. Bhowmik, A. Debnath, D.N. Roy, "The effective adsorption of tetracycline onto zirconia nanoparticles synthesized by novel microbial green technology," *J. Environ. Manage.* 261, 110235, 2020.

aqueous solutions using zeolitic imidazolate frameworks with different morphologies: a mathematical modeling,” *Chemosphere* 217, 250–260, 2019.

[35] J. Yang, Y. Dou, H. Yang, D. Wang, “A novel porous carbon derived from CO₂ for high-efficient tetracycline adsorption: Behavior and mechanism,” *Appl. Sur. Sci.* 538, 148110, 2021.

[36] K.C. Lai, L.Y. Lee, B.Y.Z. Hiew, S. Thangalazhy-Gopakumar, S. Gan, “Environmental application of three-dimensional graphene materials as adsorbents for dyes and heavy metals: Review on ice-templating method and adsorption mechanisms,” *J. Environ. Sci.* 79, 174–199, 2019.

[37] J. Zhou, F. Ma, H. Guo, “Adsorption behavior of tetracycline from aqueous solution on ferroferric oxide nanoparticles assisted powdered activated carbon,” *Chem. Eng. J.* 384, 123290, 2020.

[38] Q. Wang, Q. Gao, A.M. Al-Enizi, A. Nafady, S. Ma, “Recent advances in MOF-based photocatalysis: environmental remediation under visible light,” *Inorg. Chem. Front.* 7, 300–339, 2020.

[39] J. Ren, H.W. Langmi, B.C. North, M. Mathe, “Review on processing of metal–organic framework (MOF) materials towards system integration for hydrogen storage,” *Int. J. Energy Res.* 39, 607–620, 2015.

[40] J. Fu, S. Das, G. Xing, T. Ben, V. Valtchev, S. Qiu, “Fabrication of COF-MOF composite membranes and their highly selective separation of H₂/CO₂, *J. Am. Chem. Soc.* 138, 7673–7680, 2016.

[41] Ü. Anik, S. Timur, Z. Dursun, “Metal organic frameworks in electrochemical and optical sensing platforms: a review,” *Microchim. Acta* 186, 1–15, 2019.

[42] W. Yang, Y. Han, C. Li, L. Zhu, L. Shi, W. Tang, J. Wang, T. Yue, Z. Li, “Shapeable three-dimensional CMC aerogels decorated with Ni/Co-MOF for rapid and highly efficient tetracycline hydrochloride removal,” *Chem. Eng. J.* 375, 122076, 2019.

[43] Z. Li, G. Che, W. Jiang, L. Liu, H. Wang, “Visible-light-driven CQDs@MIL-125 (Ti) nanocomposite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for the degradation of tetracycline,” *RSC Adv.* 9, 33238–33245, 2019.

[44] L.-L. Yu, Z.-F. Luo, Y.-Y. Zhang, S.-C. Wu, C. Yang, J.-H. Cheng, “Contrastive removal of

membrane for efficient oil–water emulsion separation,” *J. Membr. Sci.* 573, 226–233, 2019.

[25] S. Shao, X. Wu, “Microbial degradation of tetracycline in the aquatic environment: a review,” *Crit. Rev. Biotechnol.* 40, 1010–1018, 2020.

[26] Y. Bai, J. Su, Q. Wen, G. Li, L. Xue, T. Huang, “Removal of tetracycline by denitrifying Mn (II)-oxidizing bacterium *Pseudomonas* sp. H117 and biomaterials (BMO and MBMO): Efficiency and mechanisms,” *Bioresour. Technol.* 312, 123565, 2020.

[27] M. Bilal, S. Mehmood, T. Rasheed, H.M. Iqbal, “Antibiotics traces in the aquatic environment: persistence and adverse environmental impact, *Curr. Opin.*” *Environ. Sci. Health* 13, 68–74, 2020.

[28] X. Zhang, X. Lin, Y. He, Y. Chen, X. Luo, R. Shang, “Study on adsorption of tetracycline by Cu-immobilized alginate adsorbent from water environment,” *Int. J. Biol. Macromol.* 24, 418–428, 2019.

[29] S.S. Priya, K. Radha, “A review on the adsorption studies of tetracycline onto various types of adsorbents,” *Chem. Eng. Commun.* 204, 821–839, 2017.

[30] L. Ji, W. Chen, L. Duan, D. Zhu, “Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: a comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents,” *Environ. Sci. Technol.* 43, 2322–2327, 2009.

[31] J. Rivera-Utrilla, C.V. Gómez-Pacheco, M. S´anchez-Polo, J.J. L´opez-Peñalver, R. Ocampo-P´erez, “Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents,” *J. Environ. Manage.* 131, 16–24, 2013.

[32] A. Yazidi, M. Atrous, F.E. Soetaredjo, L. Sellaoui, S. Ismadji, A. Erto, A. Bonilla-Petriciolet, G.L. Dotto, A.B. Lamine, “Adsorption of amoxicillin and tetracycline on activated carbon prepared from durian shell in single and binary systems: Experimental study and modeling analysis,” *Chem. Eng. J.* 379, 122320, 2020.

[33] M.J. Abadi, S. Nouri, R. Zhiani, H. Heydarzadeh, A. Motavalizadehkakhky, “Removal of tetracycline from aqueous solution using Fe-doped zeolite,” *Int. J. Ind. Chem.* 10, 291–300, 2019.

[34] A. Dehghan, A. Zarei, J. Jaafari, M. Shams, A.M. Khaneghah, “Tetracycline removal from

- oxytetracycline and chlortetracycline from aqueous solution on Al- MOF/GO granules,” *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 3685–3696, 2019.
- [45] L.A. Alfonso-Herrera, A.M. Huerta-Flores, L.M. Torres-Martínez, J. Rivera- Villanueva, D.J. Ramírez-Herrera, “Hybrid SrZrO₃-MOF heterostructure: surface assembly and photocatalytic performance for hydrogen evolution and degradation of indigo carmine dye,” *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 29, 10395–10410, 2018.
- [46] V. Mandanipour, M. Noroozifar, A.R. Modarresi-Alam, “Preparation of modified sulfonated poly (styrene divinylbenzene) with polyaniline as a new polymer electrolyte membrane for direct methanol fuel cell,” *Int. J. Electrochem. Sci.* 11, 5302–5317, 2016.
- [47] Sh. Akihito, T. Yamada, H. Kitagawa., “Wide control of proton conductivity in porous coordination polymers. *J. Am. Chem Soc* 133.7: 2034-2036 (2011).
- [48] V. Mandanipour, M. Salehi, G.R. Karimipour, , M. Vakili Azghandi, A. R. Berenji, “Investigation of MIL-53(Fe)-(COOH)₂ as a Filler in Sulfonated Polystyrene/Polyethylene Membrane for Application in Direct Methanol Fuel Cell,” *Iranian J. Chem. Chem. Eng.*, 42(9), 2875-2885, 2023.
- [49] E. O. Racha, A. Carlin-Sinclair, N. Guillou, R. I. Walton, F. Vermoortele, M. Maes, D. de Vos, F. Millange “Liquid-phase adsorption and separation of xylene isomers by the exible porous metal-organic framework MIL-53(Fe),” *Chem Mater*, 24(14):2781–91, 2012.
- [50] Esra Yılmaz, Emine Sert, Ferhan Sami Atalay, “Synthesis, characterization of a metal organic framework: MIL-53 (Fe) and adsorption mechanisms of methyl red onto MIL-53 (Fe),” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 65, 323–330, 2016.
- [51] C. Liang, Y. Tang, X. Zhang, H. Chai, Y. Huang, P. Feng, “ZIF-mediated N-doped hollow porous carbon as a high performance adsorbent for tetracycline removal from water with wide pH range,” *Environ. Res.* 182, 109059, 2020.
- [52] H. Peng, J. Cao, W. Xiong, Z. Yang, M. Jia, S. Sun, Z. Xu, Y. Zhang, H. Cai, “Two-dimension N-doped nanoporous carbon from KCl thermal exfoliation of Zn-ZIF-L: Efficient adsorption for tetracycline and optimizing of response surface model,” *J. Hazard. Mater.* 402, 123498, 2021.

Preparation of MIL-53(Fe)-COOH@PANI composite and its use for tetracycline removal

Valiollah Mandanipour*

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, University of Gonabad, Gonabad, Iran

Abstract: In the present research, a rapid water-based preparation method, which provides a low-cost and environmentally friendly method for large-scale production, was presented to prepare MIL-53(Fe)-COOH. Then, by using the synthesized MOF, MIL-53(Fe)-COOH@PANI composite was prepared. Scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and XRD were used to characterize these synthesized materials. Finally, the adsorbent prepared was used to remove tetracycline from the aqueous solution. SEM images of the synthesized materials showed that these materials have very good porosity. MIL-53(Fe)-COOH material was confirmed by XRD pattern. Also, the FTIR peaks corresponded well with the prepared materials. In order to investigate the effect of adsorbent amount, tests were performed in amounts of 0.01 to 0.06 g/L, which was selected as the optimal amount according to the results of 0.04 g/L. In the series of experiments related to investigating the effect of tetracycline concentration, experiments were performed with concentrations of 20 ppm to 60 ppm, and according to the results of cocentration experiments, 40 ppm was chosen as the optimal concentration. The best performance of the adsorbent material took place at pH= 5 and the time was 40 minutes. In terms of reproducibility, the adsorbent showed relatively good performance.

Keywords: Tetracycline, Adsorption, Adsorbent, MIL-53(Fe)-COOH, PANI, MIL-53(Fe)-COOH@PANI