

Synthesis of Amine functionalized graphene oxide modified resorcinol formaldehyde aerogel as adsorbent for removal of Minocycline antibiotics from aqueous solution

Alireza Behzadi

*Department of Polymer Engineering,
School of Chemical Engineering, College
of Engineering, University of Tehran, Tehran.
Alirezabehzadi@ut.ac.ir

Amirhosein Yazdanbakhsh

Department of Polymer Engineering,
School of Chemical Engineering, College
of Engineering, University of Tehran, Tehran

Received: 2022/07/29

Accepted: 2022/09/23

Document Type: Research article

ABSTRACT

Background and purpose: In recent years, concerns about the presence of pharmaceutical compounds in the wastewater have been increasing. Various types of residues of the widely used tetracycline family of antibiotic compounds are found in environmental waters in relatively low and persistent concentrations that have adverse effects on human health and the environment. The aim of this study was to synthesize high specific level organic aerogels to remove Minocycline antibiotics.

Materials and methods: In this study, resorcinol formaldehyde aerogel was synthesized using sol-gel process and dried by ambient drying. The aerogel was then modified using graphene and finally the performance of the synthesized samples as adsorbent under various parameters such as solution pH (2 -12), the amount of adsorbent (4-10 mg) and the time of contact of the adsorbent with the antibiotic (3-24 h) were evaluated. Raman spectroscopy, electron microscopy (FE-SEM) and BET tests were used to characterize the samples and then the removal efficiency of Minocycline antibiotic was measured by the samples using UV-Vis analysis.

Results: The results of BET test showed that the specific surface area of the resorcinol formaldehyde aerogel sample containing 1wt.% graphene was increased compared to the neat aerogel. Also, according to the results, it was found that the removal percentage of minocycline antibiotic for pure and modified samples is 71.6% and 92.1% at optimal pH of 4 and 6, respectively.

Conclusion: Graphene-modified resorcinol formaldehyde aerogel is a suitable adsorbent for removal of Minocycline antibiotic from aqueous solution.

Keywords: Aerogel, Antibiotic, Minocycline, Adsorbent, Aqueous solution.

► **Citation:** Behzadi A, Yazdanbakhsh A. Synthesis of Amine functionalized graphene oxide modified resorcinol formaldehyde aerogel as adsorbent for removal of Minocycline antibiotics from aqueous solution. *Iranian Journal of Research in Environmental Health*. Winter 2023; 8(4): 337-352.

سنتر ایروزل رزورسینول فرمالدهید اصلاح شده با گرافن به عنوان جاذب جهت حذف آنتی بیوتیک مینوسایکلین از محلول های آبی

علیرضا بهزادی

* دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران. (نویسنده مسئول):

Alirezabehzadi@ut.ac.ir

امیرحسین یزدان بخش

دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۵/۰۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۷/۰۱

نوع مقاله: پژوهشی

چکیده

زمینه و هدف: در سال های اخیر نگرانی از حضور ترکیبات دارویی در پساب در حال افزایش است. انواع مختلفی از باقی مانده ترکیبات آنتی بیوتیک های پرکاربرد خانواده تتراسایکلین در آب های محیطی در غلظت های نسبتاً کم و به طور مداوم یافت می شوند که اثرات نامطلوبی بر سلامتی انسان و محیط زیست دارند. مطالعه حاضر با هدف سنتر ایروزل های آلی با سطح ویژه بالا جهت حذف آنتی بیوتیک مینوسایکلین انجام شد.

مواد و روش ها: در این پژوهش، ایروزل رزورسینول فرمالدهید با استفاده از روش سل-ژل سنتر و تحت شرایط محیطی خشک گردید. در ادامه ایروزل با استفاده از گرافن اصلاح گردید و در نهایت عملکرد نمونه های سنتر شده به عنوان جاذب تحت پارامترهای مختلف از قبیل pH محلول (۲-۱۲)، مقدار جاذب (۴-۱۰ میلی گرم) و زمان تماس جاذب با آنتی بیوتیک (۳-۲۴ ساعت) مورد ارزیابی قرار گرفت. جهت مشخصه یابی نمونه های ساخته شده از آزمون های طیف سنجی رامان، میکروسکوپ الکترونی (FE-SEM) و BET استفاده شد و سپس بازده حذف آنتی بیوتیک مینوسایکلین توسط نمونه ها با استفاده از آزمون اسپکتروسکوپی UV-Vis سنجیده شد.

یافته ها: بر اساس نتایج آزمون BET، سطح ویژه مربوط به نمونه ایروزل رزورسینول فرمالدهید با یک درصد وزنی گرافن، نسبت به ایروزل خالص افزایش یافت. همچنین درصد حذف آنتی بیوتیک مینوسایکلین برای نمونه های خالص و اصلاح شده به ترتیب برابر با ۷۱/۶٪ و ۹۲/۱٪ در pH های بهینه ۴ و ۶ بود.

نتیجه گیری: ایروزل رزورسینول فرمالدهید اصلاح شده با گرافن، جاذبی مناسب جهت حذف آنتی بیوتیک مینوسایکلین از محلول های آبی می باشد.

کلید واژه ها: آنتی بیوتیک، ایروزل، جاذب، محلول های آبی، مینوسایکلین

◀ **استناد:** بهزادی ع. یزدان بخش الف. سنتر ایروزل رزورسینول فرمالدهید اصلاح شده با گرافن به عنوان جاذب جهت حذف آنتی بیوتیک مینوسایکلین از محلول های آبی. فصلنامه پژوهش در بهداشت محیط. زمستان ۱۴۰۱: (۴) ۸: ۳۳۷-۳۵۲.

وجود آنتی‌بیوتیک‌ها در آب آشامیدنی می‌تواند سطح این ترکیبات را در بدن افزایش دهد. آنتی‌بیوتیک‌ها می‌توانند به بافت‌های بدن رسیده و واکنش‌های متفاوتی را در آن‌ها ایجاد کنند. گرچه هنوز در مورد اثر احتمالی مقادیر اندک یا غلظت کم آنتی‌بیوتیک‌ها بر روی بدن انسان اطلاعات کاملی وجود ندارد، با این وجود حتی غلظت پایین آن‌ها می‌تواند به‌عنوان پادتن برای باکتری‌ها عمل کرده و بدن را در برابر آنتی‌بیوتیک‌های مورد استفاده در درمان بیماری‌های باکتریایی مقاوم کند که چالشی جدی جهت درمان بیماران می‌باشد. غلظت کمتر از مقدار مورد نیاز آنتی‌بیوتیک برای درمان بیماری‌ها، نقش مهمی در مقاومت‌سازی باکتری‌ها دارد که حتی می‌تواند به ژنتیک باکتری‌ها نیز منتقل شود. مطالعات نشان داده است که اثرات مزمن آنتی‌بیوتیک‌ها بیشتر از اثرات حاد آن‌ها است (۱-۳). آنتی‌بیوتیک‌ها می‌توانند بر کلونی باکتری‌های موجود در شبکه‌های فاضلاب تأثیر بگذارند. همچنین در حضور آنتی‌بیوتیک‌ها در سیستم‌های تصفیه فاضلاب، فعالیت باکتری‌ها مهار می‌شود که می‌تواند به‌طور جدی باعث اختلال در تجزیه مواد آلی و فرآیند تصفیه گردد (۴، ۵). آنتی‌بیوتیک‌هایی که توسط سیستم‌های تصفیه از پساب حذف نشوند، می‌توانند وارد منابع آب سطحی شوند و بر ارگانیزم‌های مختلف زنجیره غذایی تأثیر بگذارند. جلبک‌ها به انواع مختلف آنتی‌بیوتیک‌ها حساسیت فراوانی دارند. جلبک‌ها اساس زنجیره غذایی هستند، بنابراین حتی کاهش اندک در مقادیر آن‌ها می‌تواند بر تعادل زنجیره غذایی تأثیر بگذارد. اگرچه غلظت آنتی‌بیوتیک‌های باقی‌مانده (تصفیه نشده) در آب بسیار پایین است (در حد نانوگرم یا میکروگرم بر لیتر)، ولی تجمع آن‌ها در طیور، دام و گیاهان می‌تواند زمینه‌ساز بیماری در انسان‌ها و حیوانات شود (۶، ۷).

ترکیبات دارویی از طریق منابع مختلفی چون صنایع داروسازی، پساب بیمارستانی و دفع از انسان‌ها و حیوانات به محیط‌های آبی انتقال می‌یابند. در سال‌های اخیر گسترش باکتری‌های

مقاوم به آنتی‌بیوتیک افزایش یافته و بسیاری از محققین بر این باورند که این افزایش به‌علت استفاده بی‌رویه از آنتی‌بیوتیک‌ها می‌باشد. این در حالی است که عدم استفاده از آنتی‌بیوتیک‌ها تقریباً غیرممکن است و سلامت جامعه به آن وابسته است، از این رو تلاش‌ها و مطالعات گوناگونی جهت یافتن روشی مناسب برای حذف آن‌ها از منابع آبی در حال انجام است (۸، ۹). در این پژوهش، حذف آنتی‌بیوتیک مینوسایکلین (MC) که از رده آنتی‌بیوتیک‌های بسیار پرکاربرد و رایج تتراسایکلین است، توسط ایروژل رزورسینول فرمالدهید اصلاح شده با گرافن اکسید آمین‌دار شده بررسی شد. این آنتی‌بیوتیک‌ها به‌طور گسترده در مراقبت‌های بهداشتی از انسان و حیوانات استفاده می‌شوند و برای درمان عفونت‌های مختلف باکتریایی پوست، روده، دستگاه تنفسی، دستگاه ادراری، دستگاه تناسلی، گره‌های لنفی و دیگر سیستم‌های بدن کاربرد دارند و به‌عنوان آنتی‌بیوتیک‌های همه‌کاره^۱ شناخته می‌شوند. ساختار این داروها شامل چهار حلقه آروماتیک با سه استخلاف مختلف می‌باشد (۱۰، ۱۱). روش‌های حذف تتراسایکلینها (TCS) عمدتاً شامل تکنولوژی‌های تصفیه بیولوژیکی و فیزیکی- شیمیایی است؛ با این حال به دلیل عدم تجربه در طراحی و بهره‌برداری، اکثر روش‌های بیولوژیکی هنوز در مرحله آزمایشی برای تصفیه فاضلاب TCها هستند. از سوی دیگر، روش‌های رایج فیزیکی- شیمیایی کنونی برای تصفیه فاضلاب TCها شامل انعقاد، اکسیداسیون فوتوکاتالیستی، اکسیداسیون ازن و جذب می‌باشد. اگرچه، تکنولوژی انعقاد دارای مزایایی نظیر عملکرد مؤثر در تصفیه، تجهیزات ساده، عملیات نگهداری آسان و زمان عملیاتی قابل تنظیم است، متأسفانه به دلیل مشکل مدیریت لجن شیمیایی، تکنولوژی انعقاد محدود شده است. تکنولوژی ازن به دلیل سرعت واکنش سریع و فعالیت اکسیداسیون قوی، به‌عنوان یک روش جایگزین در نظر گرفته شده است، اما مصرف زیاد برق

1. Minocycline
2. All-purpose antibiotics
3. Tetracyclines

در این مطالعه از روش خشک کردن تحت شرایط محیطی در دما و فشار محیط استفاده شد. در این روش خشک کردن، نیازی به مصرف انرژی بالا، فشار بالا، اتوکلاو و استخراج گر نیست، همچنین هزینه بر نیست و امکان تولید انبوه ایروژل امکان پذیر می باشد (۱۸، ۲۰). ایروژل RF در مقایسه با ایروژل کربن برای حذف آنتی بیوتیک ها نیاز به پیرولیز نداشته و می توان آن را در همان حین سنتز اصلاح نمود، همچنین سنتز آن در دمای پایین صورت می گیرد و نیازی به دمای بالا و مصرف انرژی چندانی ندارد. ایروژل های تهیه شده توسط روش کاتالیزور بازی پکالا^۳ به طور گسترده ای برای تأثیر پارامترهای فرآیند مانند غلظت مونومرها و کاتالیزور و همچنین pH محلول مورد مطالعه قرار گرفته است. ساختار و خواص از قبیل دانسیته، مساحت سطح و اندازه ذرات، تحت تأثیر این متغیرها قرار دارند. ایروژل های RF سنتز شده توسط این روش دانسیته پایین، تخلخل بالا (بالای ۸۰٪)، مساحت سطح بالا و اندازه حفره های مناسب (میکرو، مزو و ماکرو بر اساس استاندارد IUPAC) را نشان می دهند (۲۱، ۲۲).

اثر نسبت رزورسینول به کاتالیزور در ساختار نهایی ایروژل به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. در محیط آبی، این نسبت به طور معمول از ۵۰ تا ۱۰۰۰ متغیر است (۲۳). با کشف جاذب های جدید کم هزینه اما مؤثر از فرآیندهای صنعتی یا کشاورزی، علاقه به جاذب های جایگزین، جاذب های گران قیمت مانند کربن فعال، باگاس و غیره در حال افزایش است. بیوچار (BC)^۴ ممکن است جایگزین ارزان تری برای جاذب های گران قیمت برای حذف آنتی بیوتیک ها باشد. بیوچارها جایگزین های سریع تر و کم هزینه تر برای جاذب های گران قیمت مانند کربن فعال هستند. اصلاح مواد زیست توده منجر به تولید محصولات متخلخل با سطح ویژه وسیع می شود. علاوه بر این، گروه های عاملی بیوچارها روی سطح، آنها را به یک جاذب مؤثر برای استخراج آنتی بیوتیک ها از جریان های آب تبدیل می کند. بیوچارها به عنوان جاذب، دارای ساختار متخلخل، سطح ویژه بزرگ و آب گریز هستند که آنها را به

برای تولید ازن و تولید محصولات سمی، کاربردهای مهندسی آن را مختل کرده است. فرآیندهای اکسیداسیون فوتوکاتالیستی دارای مزایای سرعت واکنش سریع، کم هزینه بودن و عدم آلودگی ثانویه هستند، اما بیشتر آن ها به دلیل مشکلات دامنه کاربرد کم، عدم قابلیت استفاده مجدد، طراحی دشوار رآکتور، مصرف بالای انرژی و غیره، هنوز در مرحله تحقیقات و نظریه هستند. در مقایسه با روش های فوق، تکنولوژی جذب به دلیل سادگی، سهولت کار، راندمان بالا، هزینه نسبتاً کم و عدم سمیت توسط محصولات، انتخاب بهتری برای از بین بردن TC ها هستند.

ایروژل ها، مواد متخلخل سلول باز با دانسیته پایین هستند که دارای فضای خالی داخلی بزرگ می باشند (بالای ۹۸٪). ایروژل ها دارای خواص منحصر به فرد از قبیل سطح ویژه بالا و هدایت حرارتی پایین می باشند که همین خواص، آن ها را برای کاربردهای ویژه مناسب ساخته است. پیش ماده های آلی که می توانند پلیمرهای آلی با پیوند کوالانسی قوی (C-C) تولید کنند، سنتز دسته جدیدی از ایروژل های یکپارچه را ممکن ساخته است. ایروژل رزورسینول فرمالدهید (RF)^۱، یکی از معروف ترین ایروژل های آلی می باشد که ابتدا از پلیمریزاسیون مرحله ای رزورسینول و فرمالدهید با نسبت های مولی مناسب در یک محیط آبی در حضور کاتالیزور (معمولاً بازی و در برخی موارد اسیدی) سنتز می شود. ژل مرطوب به دست آمده از فرآیند سل-ژل از طریق روش های مختلف از قبیل سیال فوق بحرانی، خشک کردن انجمادی و خشک کردن در شرایط محیطی^۲ خشک می شود (۱۲-۱۷). ویژگی های ایروژل RF در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱. خواص ایروژل RF (۱۹)

محدوده	خواص
۰/۲-۱	دانسیته (گرم بر سانتی متر مکعب)
۲۰۰-۸۰۰	سطح ویژه (متر مربع بر گرم)
۱۰-۲۰	میانگین اندازه حفرات (نانومتر)

1. Resorcinol Formaldehyde
2. Ambient drying

3. Pekala
4. Biochar

(FESEM) (3-XMU) میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی انجام شد. همچنین جهت بررسی وضعیت هیبریداسیونی اتم‌های کربنی و تعیین D باند و G باند و تعیین نسبت ID/IG از دستگاه Raman (Teksan) و در طول موج ۵۳۲ نانومتر و جهت اندازه‌گیری سطح ویژه، اندازه و توزیع حفرات از آزمون (BET) (Belsorp mini II, Japan) و BJH^۳ استفاده شد.

همچنین جهت اندازه‌گیری میزان جذب آنتی‌بیوتیک توسط نمونه‌های سنتز شده از دستگاه UV-Vis (GBC, Australia) در طول موج ماکزیم ۳۵۷ نانومتر استفاده شد.

مواد

در این مطالعه از رزورسینول ($2(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4$) با ۹۸٪ خلوص شرکت مرک آلمان، محلول فرمالدهید (CH_2O)^۵ ۳۷٪ وزنی حاوی ۱۱٪ وزنی متانول به‌عنوان عامل ممانعت کننده ساخت شرکت KBR هند، آب دی‌یونیزه به‌عنوان حلال ساخت شرکت زلال سبلان و استون با خلوص ۹۹٪ محصولات دکتر مجملی استفاده شد. همچنین سدیم هیدروژن کربنات (NaHCO_3)^۶ به‌عنوان کاتالیزور، گرافن به‌عنوان عامل اصلاح کننده و سولفوریک اسید (H_2SO_4)^۷ همگی ساخت سیگما-آلدريج استفاده شد. pH محلول ابروژل رزورسینول فرمالدهید خالص و اصلاح شده در تماس با آنتی‌بیوتیک مینوسایکلین در محدوده ۲-۱۲ با استفاده از هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار و سدیم هیدروکسید ۱/۰ مولار به‌عنوان محلول‌های استاندارد کنترل شد.

ساخت ابروژل RF (ابروژل خالص)

به‌منظور تهیه ابروژل RF خالص ($R/W=2$ ، $R/C=400$)، ابتدا مقدار ۶/۲۵ گرم رزورسینول به ۲۱/۸ گرم آب دوبار تقطیر اضافه شد و سپس توسط یک همزن مغناطیسی هم زده شد تا ذرات جامد رزورسینول در آب کاملاً حل گردد. سپس ۸/۳ میلی‌لیتر فرمالدهید به محلول RF و آب مقطر اضافه شد. در ادامه ۱ گرم

یک جاذب عالی برای حذف آلاینده‌های مختلف از آب و فاضلاب تبدیل می‌کند. آنتی‌بیوتیک‌های تتراسایکلین و فلزات سنگین با استفاده از انواع بیوجارها حذف شده‌اند. بیوجارها از برگ درخت خرما و اصلاح شده با ویتامین B6، جلبک، خرده چوب، پوست درخت گردو و مواد دیگر ساخته شده و در حذف آلاینده‌ها از جمله آنتی‌بیوتیک‌های تتراسایکلین بسیار مؤثر هستند. همچنین چوب، محصولات جنگلی، لجن، کود، ضایعات کشاورزی و ضایعات آلی، همگی نمونه‌هایی از مواد خام زیست‌توده هستند. کیتین، یک جاذب طبیعی و ارزان است که می‌تواند آلاینده‌ها به‌ویژه فلزات سنگین را از زباله‌های صنعتی حذف کند. پوست خرچنگ، میگو و خرچنگ که حاوی ۵۰-۲۰٪ کیتین هستند، از منابع تولید کیتین هستند (۲۴).

در سال‌های اخیر تحقیقات برای استفاده از ابروژل‌ها به‌منظور حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از پساب به‌دلیل مزایا و ویژگی‌های خاص ابروژل‌ها افزایش پیدا کرده است. برخلاف روش‌هایی مانند اسمز معکوس، فرآیندهای غشایی و روش‌های بیولوژیکی که آنتی‌بیوتیک‌ها را از بین نمی‌برند، بلکه تنها از یک فاز به فاز دیگر منتقل می‌کنند، ابروژل‌ها آنتی‌بیوتیک‌ها را از طریق جذب^۱، تا درصد‌های بالایی حذف می‌کنند. در اصلاح ابروژل‌ها، می‌توان از موادی همچون گرافن با سطح ویژه بسیار بالا جهت افزایش حداکثری درصد حذف استفاده نمود. در این پژوهش، از گرافن به‌عنوان مواد اصلاح کننده ابروژل RF استفاده شد. در این مطالعه صفحات گرافن در کنار تخلخل‌های ابروژل ایجاد شده و ساختار متخلخل ابروژل تخریب نشد که این امر می‌تواند برای جذب بیشتر آنتی‌بیوتیک مفید باشد. همچنین جاذب سنتز شده دارای ظرفیت جذب و میزان حذف بیشتری نسبت به سایر جاذب‌ها دارا می‌باشد.

روش کار

مشخصه‌یابی

در این مطالعه بررسی مورفولوژی نمونه‌ها به کمک آزمون (Mira)

1. Adsorption
2. Modification

3. Brunauer-Emmet-Teller
4. Barrett-Joyner-Halenda
5. Formaldehyde solution
6. Sodium Hydrogen Carbonate
7. Sulphuric Acid

امواج التراسونیک قرار گرفت. پس از انجام مرحله التراسونیک، اکسید گرافن از محلول جداسازی شد. در مرحله بعد، ۶/۲۵ گرم زورسینول، ۸/۳ میلی‌لیتر محلول فرمالدهید، ۰/۰۱۵ گرم (۰/۷۵۵ میلی‌لیتر) سدیم کربنات و ۲۰/۷ میلی‌لیتر آب مقطر به محلول آماده‌سازی شده قبل اضافه گردید و به مدت ۱۵ دقیقه توسط همزن مغناطیسی هم‌زده شد. در نهایت، به منظور ژل شدن ترکیب، آن را درون آون با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده و باقی مراحل مانند سنتز ابروژل زورسینول فرمالدهید خالص انجام گرفت. شکل ۱، ابروژل سنتز شده را نمایش می‌دهد.



شکل ۱. ابروژل زورسینول فرمالدهید - ۱٪ وزنی گرافن

آزمون‌های جذب

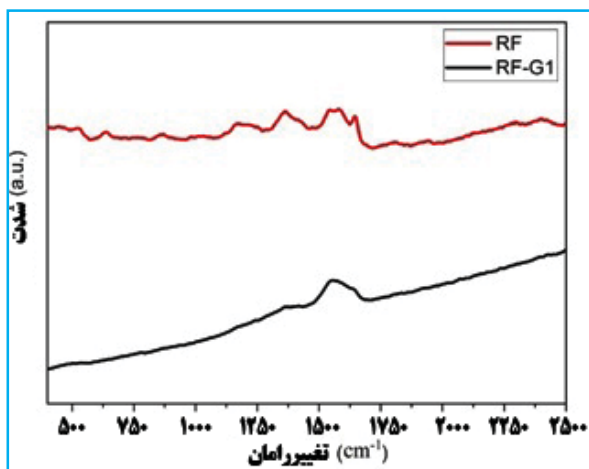
تمام آزمون‌های جذب آنتی‌بیوتیک‌ها به صورت ناپوسته در ظرف ۱۰۰ میلی‌لیتری ارلن مایر (پوشیده شده با فویل آلومینیومی جهت جلوگیری از تخریب نوری آنتی‌بیوتیک‌ها) در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد با استفاده همزن مغناطیسی در سرعت ۱۶۰ دور بر دقیقه انجام گرفت. ظروف نمونه‌ها حاوی ۸ میلی‌گرم جاذب شامل ابروژل خالص و اصلاح شده و همچنین ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر آنتی‌بیوتیک مینوسایکلین بود. مقدار pH نمونه‌ها می‌تواند با استفاده از pHسنج در محدوده ۲-۱۲ به وسیله ۰/۱ NaOH مولار یا ۰/۱ HCl مولار تنظیم شود. محلول جاذب‌ها با آنتی‌بیوتیک به مدت یک شبانه‌روز در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد با یکدیگر در تماس قرار گرفتند. در نهایت مواد سوپرناتان (معلق) از

سدیم کربنات در ۵۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر حل شد که به دلیل اختلاط بهتر و به دلیل آنکه کاتالیزورها دارای انرژی فعال‌سازی بالایی هستند، باید آن‌ها را به صورت محلول رقیق شده توسط آب مقطر وارد واکنش کرده (۲۵) و سپس مقدار ۰/۰۱۵ گرم (۰/۷۵۵ میلی‌لیتر) به سیستم اضافه شد و در نهایت محلول حاصل به مدت ۱۵ دقیقه به وسیله همزن مغناطیسی هم‌زده شد. در گام بعدی، محلول درون یک ظرف پلاستیکی از جنس پلی‌پروپیلن ریخته شده و در نهایت درون آون در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. پس از ۴۸ ساعت از گذشت واکنش، علی‌رغم ژل شدن محلول، مقداری مونومرهای واکنش نداده در سیستم وجود داشت. به منظور خارج کردن مونومرهای واکنش نداده و همچنین تعویض حلال درون ژل و جهت کاهش فشار وارده به دیواره‌های متخلخل ابروژل‌ها هنگام خشک شدن تحت شرایط محیطی، محلول ۴٪ وزنی هیدروکلریک اسید تهیه گردید و سپس با سرنگ، مقداری از آن روی نمونه پخش شد تا لایه‌ای از محلول مذکور بر روی ژل ایجاد شود، سپس مجدداً ظرف در آون با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته و پس از ۲۴ ساعت ژل تشکیل شده با محلول استون در هر ۸ ساعت به مدت یک شبانه‌روز (۳ مرتبه در یک شبانه‌روز) شستشو داده شد. پس از مرحله تعویض حلال، ژل خیس درون آون در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و پس از گذشت ۲۴ ساعت در این دما، خشک شدن در شرایط اتمسفری انجام شده و مونولیت ابروژل RF خالص به دست آمد (۳۳).

ساخت ابروژل زورسینول فرمالدهید - ۱ درصد وزنی گرافن (ابروژل اصلاح شده)

به منظور سنتز ابروژل زورسینول فرمالدهید - ۱ درصد وزنی گرافن (RF-G1) ($R/W=2$, $R/C=400$)، میزان ۰/۳۸ گرم، به ۵۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر شده اضافه گردید. در گام نخست، محلول تهیه شده به مدت ۱۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی هم‌زده شد. سپس به منظور باز شدن لایه‌های گرافیت و پخش شدن خوب ذرات، محلول درون فالدکون ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و سپس ۴ مرتبه و هر مرتبه به مدت ۱۵ دقیقه، محلول حاصل در معرض

یکدیگر متفاوت است. درجه بالا گرافیته شدن، به وجود بالک کربن آمورف نسبت داده می‌شود که برای انتقال یون و عملکرد شیمیایی عالی می‌باشد. ID/IG ابروژل رزورسینول فرمالدهید خالص ۰/۷۳ می‌باشد. همچنین این نسبت در نمونه ابروژل رزورسینول فرمالدهید-۱ درصد وزنی اکسید گرافن به ۰/۹۷ افزایش یافته است که نشان‌دهنده این است معایب ساختار و گرافیته شدن نمونه اصلاح شده افزایش یافته است.



نمودار ۱. طیف رامان نمونه‌های خالص و اصلاح شده

شکل ۲- الف، تصویر FESEM مربوط به نمونه ابروژل RF خالص و اصلاح شده را در بزرگ‌نمایی ۱۰۰K نمایش می‌دهد که وجود ساختار متخلخل سه‌بعدی و شبکه‌ای به هم پیوسته را که از تعداد زیادی نانوذرات تشکیل شده‌اند، تأیید می‌کند. ابعاد ذرات تشکیل شده نمونه‌ها و تخلخل‌هایی که بین آن‌ها ایجاد شده، نانومتری است. ساختار ایجاد شده مرتبط با نحوه سنتز نمونه‌های ابروژل است که آن هم به پارامترهایی از قبیل R/W، R/C، R/F باز می‌گردد (۲۹). شبکه، شامل ذرات کروی کوچک است که مانند رشته‌ای مرواریدی به یکدیگر متصل شده‌اند. ساختار ایجاد شده ابروژل RF خالص خوشه‌ای است و از اتصال کره‌های ریز به یکدیگر تشکیل شده است. میکروکره‌های به هم پیوسته تقریباً با توزیع یکنواخت بر روی ماتریس ابروژل توزیع شده‌اند. شکل ۲-ب، تصویر FESEM نمونه RF-G1 و همچنین تشکیل صفحات گرافن را در کنار ذرات کروی نشان می‌دهد.

فاز جامد جدا شده و به‌عنوان غلظت باقی‌مانده آنتی‌بیوتیک‌ها در نظر گرفته شد که توسط اسپکتروسکوپی اشعه ماورای بنفش (UV-Vis) تعیین گردید.

درصد حذف (R%) و میزان جذب آنتی‌بیوتیک‌ها ($Q_e, \text{mg.g}^{-1}$) با استفاده از روابط ۱ و ۲ محاسبه شد

$$R\% = \left[\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right] \times 100\% \quad (1)$$

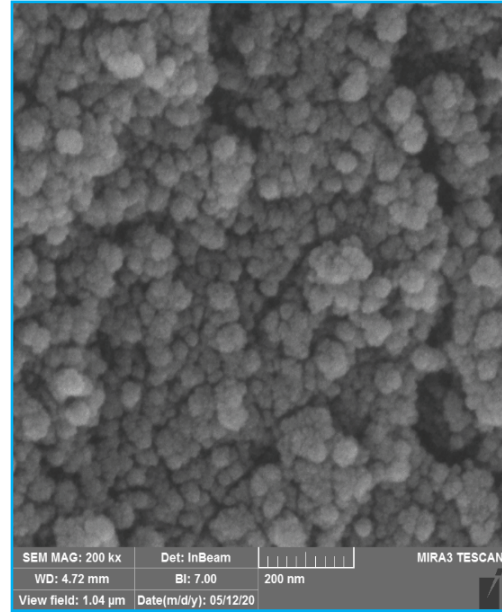
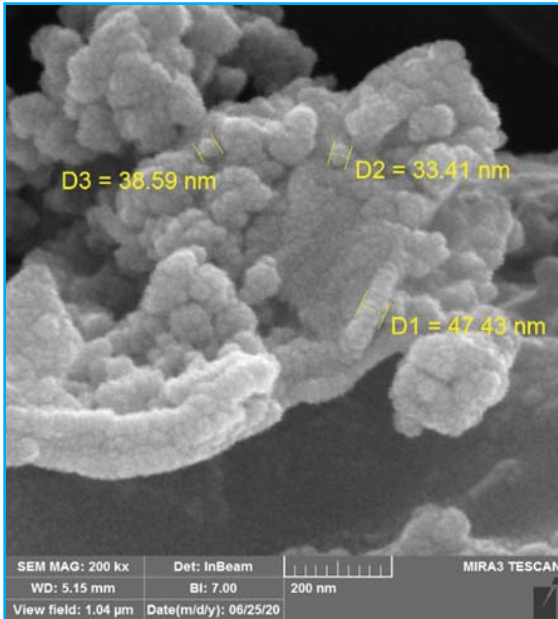
$$q_e = \left[\frac{C_0 - C_e}{m} \right] \times V \quad (2)$$

که در این رابطه C_0 غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک (برحسب میلی‌گرم بر لیتر)، C_e غلظت تعادلی آنتی‌بیوتیک (برحسب میلی‌گرم بر لیتر) خوانده شده توسط UV-Vis، m مقدار جاذب (برحسب میلی‌گرم) و V حجم محلول برحسب لیتر می‌باشد.

یافته‌ها و بحث

مشخصه‌یابی نمونه‌ها

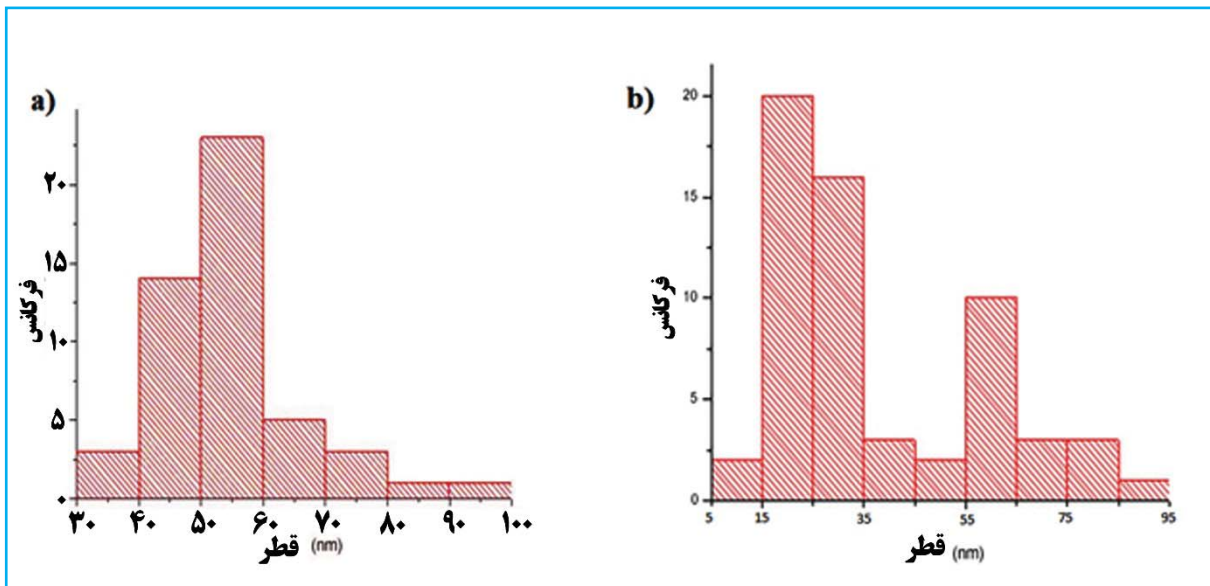
به‌منظور بررسی ایجاد صفحات و نقایص در ساختار در اثر تشکیل ابروژل رزورسینول فرمالدهید خالص و اصلاح شده از طیف رامان استفاده شد. طیف‌ها عمدتاً دو پیک شدید و گسترده را در ۱۳۴۳ بر سانتی‌متر و ۱۵۸۳ بر سانتی‌متر نشان دادند که به ترتیب به باند D و باند G کربن مطابقت دارند (۲۶) (نمودار ۱)، اما شدت نسبی این پیوندها متغیر است. باند G نشأت گرفته از هیبریداسیون sp^2 کربنی یا ساختار گرافنی سیستم و باند D مربوط به هیبریداسیون sp^3 کربنی است که از گروه‌های عاملی اکسیدی و دیگر عیوب در ساختار کریستالی گرافن ناشی می‌شوند. از نسبت شدت باند D به باند G (ID/IG) به‌عنوان معیاری از این بی‌نظمی استفاده می‌شود (۲۷). با ایجاد عوامل هیدروکسیل در سیستم، نسبت ID/IG افزایش پیدا کرده است که این می‌تواند به دلیل افزایش تعداد مناطق sp^2 (۲۸) و همچنین به دلیل ایجاد عوامل هیدروکسیل و خارج شدن کربن موجود در سیستم از حالت گرافنی (هیبریداسیون sp^2) به حالت اکسیدی (هیبریداسیون sp^3) باشد. همچنین نسبت ID/IG درجه گرافیته شدن نمونه‌ها را نشان می‌دهد که با



شکل ۲. تصاویر FESEM مربوط به نمونه‌های الف (RF، ب) RF-G1 در بزرگ‌نمایی ۲۰۰ k

جهت تعیین اندازه ذرات از نرم‌افزار Image J مبتنی بر مدل گوس استفاده شد. از هر ذره در ۴ جهت مختلف اندازه‌گیری به عمل آمد و هیستوگرام توزیع اندازه ذرات مربوط به نمونه‌های سنتز شده در نمودار ۲ نشان داده شده است. اندازه ذرات ایزوژل به R/C شده در نمودار ۲ نشان داده شده است. اندازه ذرات ایزوژل به R/C

بستگی دارد. با توجه به انتخاب NaHCO_3 به‌عنوان کاتالیزور و همچنین انتخاب $R/C=400$ مطابق ۲- الف، اندازه ذرات در محدوده ۳۰-۱۰۰ نانومتر بوده و میانگین اندازه ذرات ۵۲/۴ حاصل شد، همچنین انحراف معیار این مقادیر ۷/۴ محاسبه شد.



نمودار ۲. توزیع اندازه ذره الف (RF، ب) RF-G1

به منظور اندازه‌گیری سطح ویژه نمونه‌ها و تأثیر پارامترهای موجود بر روی سطح ویژه و اندازه تخلخل‌ها، از روش BET و همچنین برای توزیع اندازه، قطر و حجم حفره‌ها از روش BJH استفاده شد. حجم حفره‌ها در مقیاس میکرو و مزو با استفاده از روش T-PLOT محاسبه شد. جدول ۲، اطلاعات به دست آمده از این آزمون‌ها را نشان می‌دهد. به طور کلی اگر حجم کلی حفره‌ها بر اساس BET گزارش شده باشد، این عدد مجموع حجم حفره‌های مزو و میکرو خواهد بود. حال حجم حفره‌های میکرو از نمودار T-PLOT محاسبه می‌شود، بنابراین اگر حجم حفره‌ای در این بخش گزارش شده باشد، همان حجم حفره‌های میکرو است که محدوده زیر ۲ نانومتر را پوشش می‌دهد.

مطابق نمودار ۲-ب، ساختار RF-G1 به طور کلی از حالت خوشه‌ای خارج شده و محدوده ابعاد ذرات، میانگین اندازه ذرات و انحراف معیار به ترتیب ۵-۹۵ نانومتر، ۲۵/۵ نانومتر و ۶/۹ به دست آمد. ساختار تشکیل شده متراکم‌تر و فشرده‌تر شده و ذرات کروی بزرگ‌تر شده و همچنین اندازه ذرات نسبت به ایزوژل خالص بر اساس هیستوگرام توزیع اندازه ذرات کوچک‌تر شده است. نتایج هیستوگرام نشان می‌دهد نمونه اصلاح شده دارای ذرات کوچک‌تری بوده که باعث می‌شود تعداد ذرات آن در هر گرم نمونه و متعاقباً سطح ویژه آن افزایش یابد که نتایج حاصل از آزمون BET که در ادامه بررسی شده است را تأیید می‌کند. با توجه به اندازه ذرات نانومتری آنتی‌بیوتیک‌ها، منافذ مزو و ماکرو برای حذف آنتی‌بیوتیک مینوسایکلین مناسب می‌باشند.

جدول ۳. پارامترهای سطح ویژه، حجم منافذ و اندازه حفرات برای ایزوژل‌های RF و RF-G1

نمونه	سطح ویژه (متر مربع بر گرم)	اندازه حفره‌ها (نانومتر)	Vmic (سانتی متر مکعب بر گرم)	Vmes (سانتی متر مکعب بر گرم)	Vtotal (سانتی متر مکعب بر گرم)	Smes (متر مربع بر گرم)	Sext (متر مربع بر گرم)
RF	۹۶	۴۷	۰/۰۱۵	۰/۹۵	۰/۹۶۵	۱۵	۸۱
RF-G1	۲۶۰	۵۵	۰/۰۸	۰/۲۸	۰/۳۶	۱۰۰	۱۶۰

انباشته π نیز گفته می‌شود (۳۰)، این پدیده از انباشته شدن دو گروه آروماتیک مانند گرافن و ساختارهای حلقوی آنتی‌بیوتیک مینوسایکلین حاصل می‌شود. ساختار مولکولی حلقه ۶ ضلعی به عنوان حلقه‌های π تعریف شده که با افزایش تعداد حلقه‌های آنتی‌بیوتیک، جذب بر روی مواد کربنی تسریع شده است. آنتی‌بیوتیک مینوسایکلین دارای حلقه‌های بنزن کانونیته شده نیز می‌باشد. برهم‌کنش انباشته دهنده-پذیرنده الکترون π - π^2 ، برهم‌کنش الکترواستاتیک معمولاً به عنوان نیروی محرکه اصلی جذب بین آنتی‌بیوتیک مینوسایکلین و گرافن در نظر گرفته می‌شود.

گرافن دارای الکترون π کانونیته^۳ شده و تعداد زیادی اتم‌های اکسیژن به صورت گروه‌های هیدروکسیل، اپوکسی

با توجه به این که R/W و R/C، دو پارامتر تأثیرگذار در ساختار ایزوژل است و با توجه به این که R/C بین ۵۰ تا ۱۰۰۰ در نظر گرفته می‌شود و R/W=۲ در تمامی نمونه‌ها ثابت نگه داشته است، در R/C های مختلف، ایزوژل RF خالص تولید شد و R/C ای که نمونه سنتز شده در آن بیشترین سطح ویژه را داشت، به عنوان R/C بهینه در نظر گرفته شد و اصلاح ایزوژل‌ها در آن انجام شد.

مکانسیم‌های حذف آنتی‌بیوتیک مینوسایکلین

برهم‌کنش بین آنتی‌بیوتیک مینوسایکلین و RF-G1 انباشته^۱ π - π نیز می‌باشد. این نوع برهم‌کنش از نوع غیرکوالانسی بوده که شامل سیستم π است. سیستم π غنی از الکترون بوده و می‌تواند با یک مولکول یا حتی سیستم π دیگر برهم‌کنش داشته باشد. در مورد برهم‌کنش‌های آروماتیک-آروماتیک که به آن‌ها

2. interaction π - π stacking donor-acceptor
3. Conjugated

1. π - π stacking

و کربوکسیل است. ساختار حلقه‌ای مینوسایکلین و سطح ایروژل اصلاح شده به راحتی می‌توانند برهم‌کنش انباشته $\pi-\pi$ را تسهیل کنند. ظرفیت جذب نمونه اصلاح شده با تغییر بارهای مینوسایکلین تغییر می‌کند و همچنین زمانی که گونه آنتی‌بیوتیک زویتریون^۱ باشد، بدون تغییر باقی می‌ماند؛ این بدان معناست که اثر برهم‌کنش الکترواستاتیک تأثیر قابل توجهی بر عملکرد جذب آنتی‌بیوتیک مینوسایکلین بر روی RF-G1 دارد. مکانیسم‌های برهم‌کنش جذب قوی بین مینوسایکلین‌ها و گرافن در نمونه اصلاح شده شامل نیروهای واندروالسی (نیروهای دو قطبی-دوقطبی القایی دائمی و نیروهای پراکنش لاندن)، برهم‌کنش دهنده-پذیرنده الکترون $\pi-\pi$ و پیوند π -کاتیون بین گروه‌های آمین پروتن داده شده و π الکترون‌های گرافن می‌باشد.

شدت نیروهای واندروالسی از یک مولکول جاذب متناسب با سطح تماس آن و همچنین شاخص ویژه واندروالسی برای سطح جاذب است. سطح گرافن از نوع جاذب‌های کربنی و دارای شاخص واندروالسی بسیار بالایی است و مولکول‌های مینوسایکلین دارای یک ساختار حلقه‌ای صفحه شکل هستند، لذا نیروهای قوی واندروالسی احتمالاً بین مولکول‌های مینوسایکلین و سطح گرافن به‌عنوان جاذب رخ می‌دهد. انباشته‌های $\pi-\pi$ و برهم‌کنش‌های واندروالسی، نوعی جذب فیزیکی غیرکوالانسی تلقی می‌گردند. مولکول‌های جذب شده مینوسایکلین باید به موازات سطح گرافن جهت‌یابی شده و کمپلکس‌های سربه‌سر را تشکیل دهند تا نیروهای واندروالسی و هم برهم‌کنش‌های دهنده-پذیرنده الکترون‌های $\pi-\pi$ به حداکثر مقدار خود برسد. با این حال از آن جا که حلقه C(۴) به صورت هیبرید sp^3 است، گروه آمینی متصل شده هنوز هم می‌تواند به‌طور مؤثر از طریق برهم‌کنش سطح گرافن از طریق پیوند π -کاتیون بدون دخالت زیاد در هندسه دم به دم، ارتباط برقرار کند. در مقابل، پروتون‌های فنول، انول و گروه‌های آمید با حلقه‌های مینوسایکلین هم صفحه هستند و از این رو تشکیل پیوندهای $\pi-H$ با سطح گرافن ممنوع می‌باشد (پروتون

نیز باید به‌صورت عمود بر روی سطح حلقه برای تشکیل کمپلکس H- π باشد). یک اتم نیتروژن دارای یک جفت الکترون منفرد بوده که می‌تواند به‌وسیله اتصال به گونه‌های مختلف آنتی‌بیوتیک به‌وسیله اشتراک گذاشتن جفت الکترون و تشکیل کمپلکس با آنتی‌بیوتیک مینوسایکلین مؤثر باشد.

اثر pH، غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک، زمان تماس جاذب و جذب شونده و مقدار جاذب بر روی حذف آنتی‌بیوتیک مینوسایکلین

اثر pH

pH محلول، یکی از شاخص‌های ضروری کیفیت آب است که می‌تواند بر عملکرد حذف تأثیر بگذارد. بنابراین، ارزیابی درصد حذف ایروژل‌های اصلاح شده در برابر مینوسایکلین تحت شرایط pH مختلف یک شرط لازم است. توزیع گونه‌های مینوسایکلین با تغییر pH محیط واکنش تغییر می‌کند. با استفاده از آزمون UV-vis، pH بهینه به دست آمد. pH بهینه مقداری است که بالاترین میزان جذب رخ می‌دهد. بارهای آنتی‌بیوتیک مینوسایکلین به مقدار pH بستگی دارد و می‌تواند به‌عنوان گونه کاتیونی، زویتریونی و آنیونی در شرایط اسیدی، خنثی و قلیایی وجود داشته باشد (۳۱). آنتی‌بیوتیک مینوسایکلین در pH های بالاتر از ۷/۸۵ به‌صورت گونه آنیونی نیز ظاهر می‌شود (۳۲). به‌طور کلی در pH های بالا در محلول گونه‌های آنتی‌بیوتیک مینوسایکلین با بار منفی پدیدار می‌شود که منجر به دافعه الکترواستاتیک بین بارهای منفی سطح ایروژل خالص یا اصلاح شده و گونه آنیونی آنتی‌بیوتیک مینوسایکلین و منجر به کاهش میزان جذب می‌شود. همچنین پیوندهای دوگانه (اشباع نشده)، ساختارهای کانونجیت شده و گروه‌های هیدروکسیل در ساختار نمونه RF-G1 نیز در جهت فرآیند جذب آنتی‌بیوتیک‌های مینوسایکلین مناسب می‌باشند.

با افزایش pH گونه‌های کاتیونی کاهش و گونه‌های آنیونی و زویتریونی آنتی‌بیوتیک مینوسایکلین افزایش می‌یابد. به‌طور کلی بر اساس جدول ۳، میزان حذف آنتی‌بیوتیک توسط ایروژل RF خالص و اصلاح شده در محیط اسیدی با افزایش pH بیشتر شده و در محیط بازی به‌دلیل دافعه الکترواستاتیک، کاهش یافته است.

1. Zwitterion

زمان تماس جاذب و جذب شونده

با افزایش زمان تماس جاذب و جذب شونده، میزان حذف افزایش پیدا می‌کند. در زمان‌های اولیه، تعداد مکان‌های فعال موجود بر روی جاذب زیاد بوده و قابلیت رقابت و شرکت در حذف آنتی‌بیوتیک مینوسایکلین را بیشتر داشته و باعث می‌شود حذف آنتی‌بیوتیک به میزان بیشتری رخ دهد. همچنین حذف در زمان‌های اولیه پس از سپری کردن ۸ ساعت تماس جاذب و جذب شونده با سرعت زیادی رخ می‌دهد. پس از گذشت ۸ ساعت، به دلیل برگشت‌ناپذیر بودن مکان‌های فعال اشباع شده و جذب آنتی‌بیوتیک توسط جاذب، میزان افزایش جذب با شدت کمتری صورت پذیرفت و تقریباً میزان حذف آنتی‌بیوتیک مینوسایکلین ثابت شد.

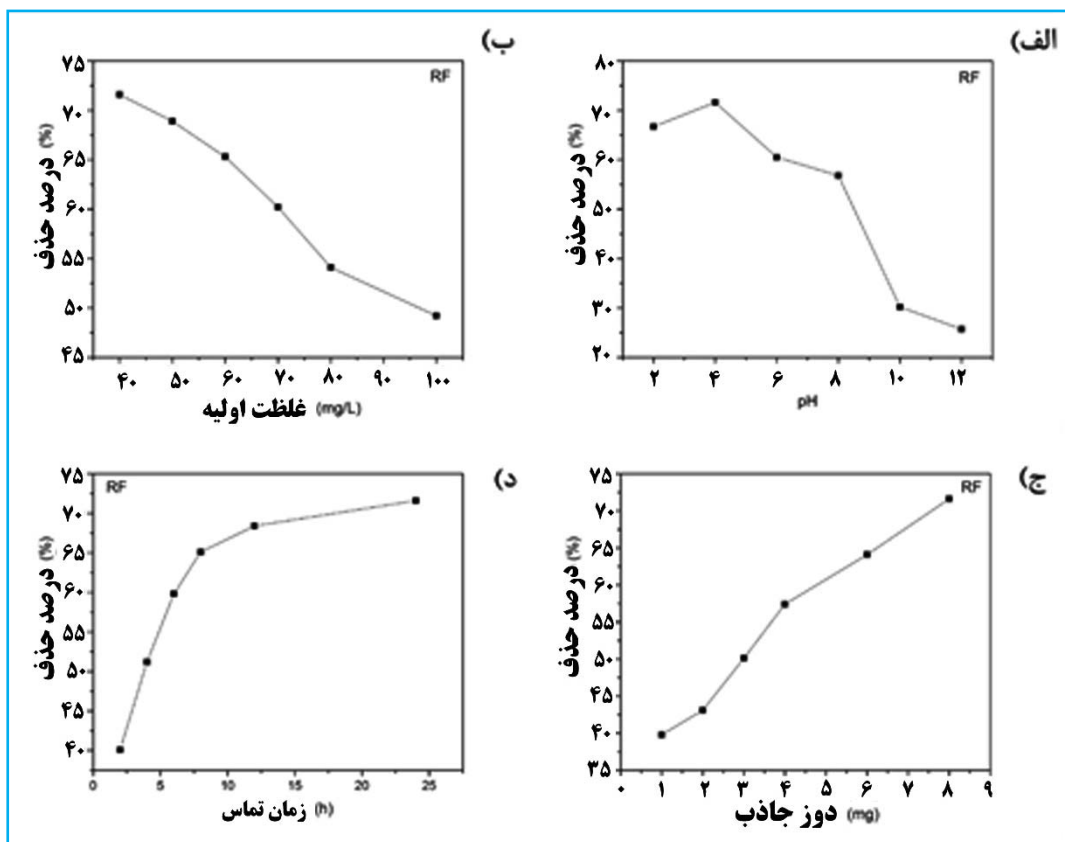
در نمودار ۳ و ۴ اثر پارامترهای pH، غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک، مقدار جاذب و زمان تماس جاذب و جذب شونده برای نمونه‌های RF و RF-G1 بررسی شد.

غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک

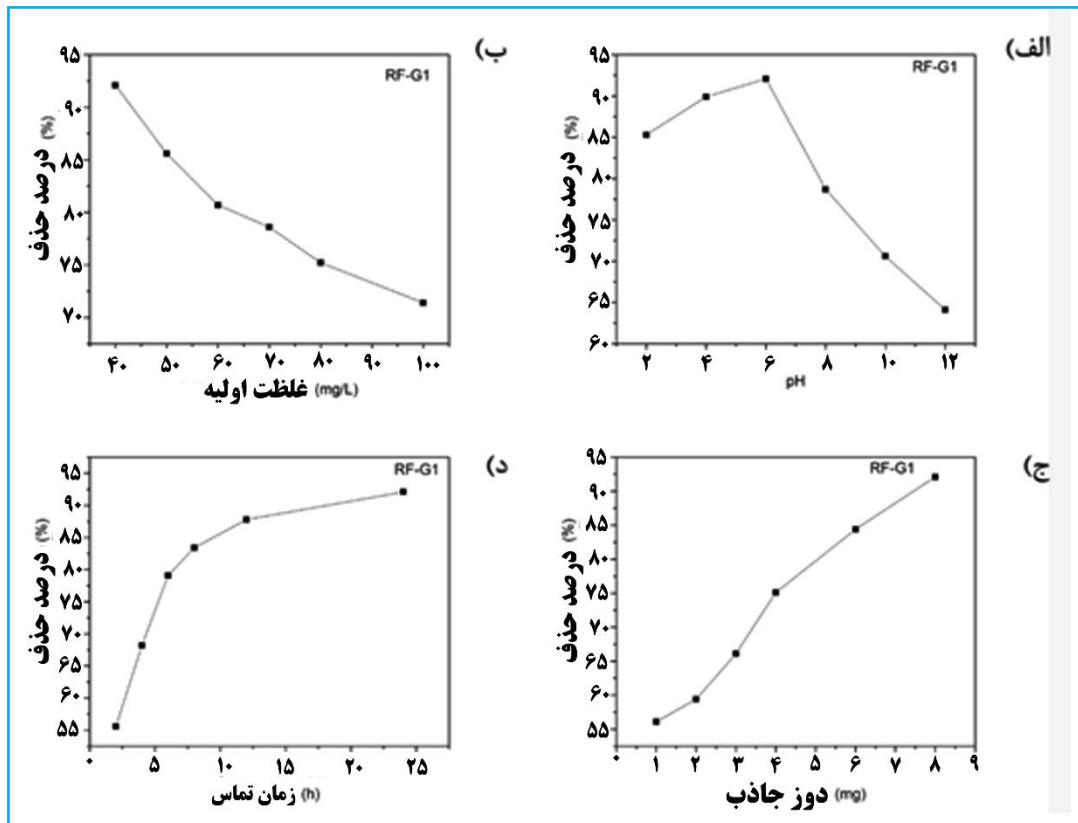
با افزایش غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک‌ها، میزان جذب کاهش پیدا می‌کند. به دلیل اینکه غلظت اولیه بیشتر آنتی‌بیوتیک مینوسایکلین احتمال دارد با مولکول‌های آنتی‌بیوتیک بیشتری برای مکان‌های جذب در ایروژل‌های سنتز شده به رقابت بپردازد که این امر خود به وجود آورنده نیروی محرکه‌ای در جهت حذف بیشتر آنتی‌بیوتیک مینوسایکلین می‌باشد، ولی از سمت دیگر تعداد مکان‌های فعال با افزایش غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک اشباع شده و با توجه به اینکه غیرقابل برگشت بوده، در نتیجه میزان جذب و متعاقباً ظرفیت جذب کاهش می‌یابد.

مقدار جاذب

با افزایش مقدار جاذب ایروژل RF خالص و اصلاح شده، درصد حذف آنتی‌بیوتیک مینوسایکلین به دلیل افزایش مکان‌های فعال و نانو حفرات خالی در شبکه سه‌بعدی جاذب نیز افزایش می‌باشد.



نمودار ۳. اثر pH، غلظت اولیه، مقدار جاذب و زمان تماس برای ایروژل خالص رزورسینول فرمالدهید



نمودار ۴. اثر pH، غلظت اولیه، مقدار جاذب و زمان تماس برای ایزوژل RF-G1

سینتیک و ایزوترم جذب

برای بررسی سینتیک جذب مینوسایکلین توسط RF-G1، از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم به شرح زیر استفاده شد.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{t}{q_2}; h = k_2 q_2^2 \quad (3)$$

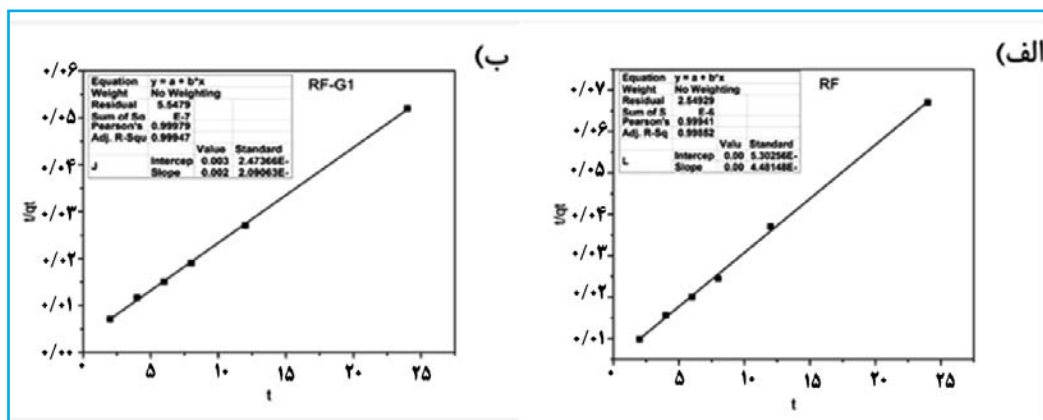
جایی که q_t (mg.g^{-1}) و q_2 (mg.g^{-1}) به ترتیب مقدار آنتی‌بیوتیک‌های جذب شده روی سطح جاذب در هر زمان، مقدار آنتی‌بیوتیک جذب شده در حالت تعادل و K_2 ($\text{g} \cdot (\text{mg.h})^{-1}$) ثابت سرعت جذب در مدل شبه مرتبه دوم می‌باشد. مدل به خوبی با داده‌های جذب برای ایزوژل‌های خالص و اصلاح شده برازش شده و R^2 برای RF-PmpDA1 به ترتیب ۰/۹۹ و ۰/۹۹ بود. این نتایج نشان داد که جذب شیمیایی در جذب سریع مینوسایکلین روی ایزوژل‌های اصلاح شده وجود دارد. علاوه بر این، مقادیر ظرفیت جذب محاسبه شده (q_e) برآورد شده توسط مدل به ترتیب ۴۵۰/۵ و ۵۰۰ برای RF و RF-G1 برای حذف مینوسایکلین بود که

نشان‌دهنده سازگاری عالی با مقادیر شناسایی شده در آزمایشات است. ثابت سرعت جذب برای RF و RF-G1 برابر ۰/۰۰۲ و ۰/۰۰۵ برای حذف مینوساسکلین بود (نمودار ۵).

ایزوترم‌های جذب، معادلات ریاضی هستند که رابطه بین مقدار تعادلی جذب در فاز جامد (q_2) و غلظت تعادلی جذب در فاز مایع (C_e) در دمای ثابت را توضیح می‌دهند و نقش مهمی در طراحی فرآیند جذب دارند. داده‌های تجربی به دست آمده با استفاده از مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ برازش شدند (شکل ۶ و ۵). به عنوان دو مدل کلاسیک جذب، مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ برای توضیح تعادل جذب استفاده شد. معادلات مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ به صورت زیر آورده شده است:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{k_1 q_m} \quad (4)$$

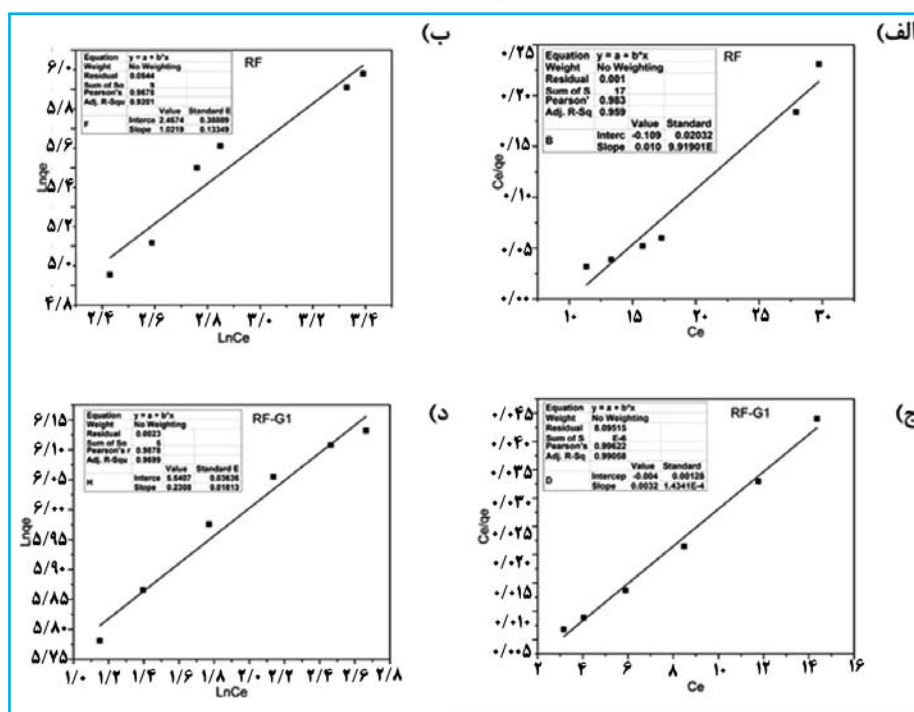
$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$



نمودار ۵. سینتیک شبه مرتبه دوم RF و RF-G1

غلظت معین به جای سطوح بالا، مدل لانگمویر به طور کلی به خوبی برازش داده شد که محدودیت فرضیه جذب تک لایه را نشان می دهد. علاوه بر این، مدل فروندلیچ در غلظت بالا برازش بهتری داشت که نشان دهنده جذب شیمیایی است. به طور همزمان، از مدل لانگمویر، حداکثر ظرفیت جذب ایده آل (qm) ۱۰۰ و ۳۱۲/۵ میلی گرم بر گرم تعیین شد.

جایی که q_m (mg.g^{-1})، k_F و k_L ، به ترتیب حداکثر ظرفیت جذب تئوری بر واحد وزن جاذب، شاخص خطی بودن فروندلیچ، ثابت های جذب مدل های لانگمویر و فروندلیچ هستند. برای جذب مینوسایکلین توسط RF و RF-G1، مدل لانگمویر (به ترتیب ۰/۹۹ و $R^2=0/95$) دارای یک مقدار مناسب بود. همچنین برازش قابل قبول با داده ها و مدل فروندلیچ (به ترتیب ۰/۹۶ و $R^2=0/92$) تقریباً مناسب بودند. بنابراین، در سطوح



نمودار ۶. نتایج برازش شده داده های تجربی برای مدل های مختلف ایزوترم الف و ج) مدل لانگمویر RF و RF-G1. ب و د) مدل فروندلیچ RF و RF-G1

جدول ۴. ظرفیت جذب و شرایط جذب صورت گرفته برای جاذب‌های مختلف برای حذف آنتی‌بیوتیک مینوسایکلین در مقالات مختلف

شرایط جذب	ظرفیت جذب (mg.g ⁻¹)	جدول ۴. مقایسه حداکثر ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف برای آنتی‌بیوتیک مینوسایکلین جاذب مرجع
۲۹۸ کلون، ۳/۳ ساعت، pH=۷	۴۴/۳	بیوجار آمین دار شده (۳۴)
۲۹۸ کلون، ۲ ساعت، pH=۷	۱۲/۰	کیتین (۳۵)
۲۹۸ کلون، ۱۲ ساعت، pH=۶	۴۸۶/۹	نانوکامپوزیت مغناطیسی (۳۶)
۲۹۸ کلون، ۱۲ ساعت، pH=۴	۵۳۰/۹	ZIF-8 (۳۷)
۲۹۸ کلون، ۲۴ ساعت، pH=۶	۲۰۶/۵	(۳۸) Fe ₃ O ₄ -OMC-1.5
۲۹۸ کلون، ۲۴ ساعت، pH=۶	۴۶۰/۵	در این مطالعه RF-G1

نتیجه گیری

در این پژوهش ابروزل RF دارای ساختار متخلخل سه‌بعدی به هم پیوسته سنتز گردید که قادر به جذب آنتی‌بیوتیک مینوسایکلین بود. ابروزل RF به صورت مؤثری توسط گرافن اصلاح شد و صفحات گرافنی تشکیل شده و ساختار متخلخل ابروزل تخریب نشد که این امر افزایش جذب آنتی‌بیوتیک را سبب گردید. ابروزل‌ها به وسیله فرآیند سل-ژل سنتز شده و ژل‌های مرطوب حاصله تحت شرایط محیطی خشک شدند. همچنین وجود مواد اصلاح کننده باعث افزایش سطح ویژه ابروزل RF خالص شد که به جذب بهتر آنتی‌بیوتیک توسط نمونه‌ها کمک کرد. بیشترین درصد حذف آنتی‌بیوتیک مینوسایکلین توسط ابروزل RF و RF-G1 به ترتیب در pH بهینه ۴ و ۶ با درصد حذف ۷۱/۶٪ و ۹۲/۱٪ بود. مکانیزم‌های احتمالی حذف آنتی‌بیوتیک مینوسایکلین توسط نمونه‌های اصلاح شده شامل پیوند هیدروژنی، پر کردن حفرات، انباشته دهنده-پذیرنده الکترون $\pi-\pi$ ، بر هم کنش الکترواستاتیکی و تشکیل کمپلکس می‌باشند. همچنین با افزایش مدت زمان تماس جاذب و جذب شونده، مقدار جاذب و غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک، درصد و میزان حذف آنتی‌بیوتیک مینوسایکلین افزایش یافت. ابروزل‌های RF و RF-G1 از لحاظ سینتیکی با سینتیک شبه مرتبه دوم برازش خوبی داشته، همچنین از میان ایزوترم‌های برازش شده با توجه به داده‌های به دست آمده با مدل لانگمویر برازش بهتری داشته است که نشان از محدودیت فرضیه جذب تک‌لایه در این مطالعه است.

ملاحظات اخلاقی

نویسندگان تمام نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند. همچنین هرگونه تضاد منافع حقیقی یا مادی که ممکن است بر نتایج یا تفسیر مقاله تأثیر بگذارد را رد می‌کنند.

تشکر و قدردانی

این مطالعه، حاصل نتایج بدست آمده از مطالعات انجام شده و هم راستا با مقطع ارشد تخصصی مهندسی پلیمر گرایش فرآورش است که در دانشگاه تهران به انجام رسیده است. نویسندگان مقاله کمال تشکر و قدردانی را از این دانشگاه و همچنین استاد گران بها دکتر قدرت اله هاشمی مطلق دارند.

References

1. M.A. Massoud, A. Tahrini, J.A. Nasr, Decentralized approaches to wastewater treatment and management: Applicability in developing countries, *J. Environ. Manage.* 2009;(90): 652–659.
2. MB. Ahmed, JL. Zhou, HH. Ngo, W. Guo. "Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: progress and challenges." *Science of the Total Environment* . 2015; 532: 112-126.
3. MB. Ahmed, JL. Zhou, HH. Ngo, W. Guo, NS. Thomaidis, J. Xu. "Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: a critical review." *Journal of hazardous materials* . 2017; 323: 274-298.
4. Derakhshan, Zahra, et al. "Removal methods of antibiotic compounds from aqueous environments—a review." *Journal of Environmental Health and Sustainable Development* . 2016; 1.1: 43-62.
5. Jiménez-Tototzintle, Margarita, et al. "Removal of contaminants of emerging concern (CECs) and antibiotic resistant bacteria in urban wastewater using UVA/TiO₂/H₂O₂ photocatalysis." *Chemosphere*. 2018;210: 449-457.
6. Yu, Ying, et al. "Investigation of the removal mechanism of antibiotic ceftazidime by green algae and subsequent microbic impact assessment." *Scientific reports*. 2017; 7.1: 1-11.
7. Liu, Can, et al. "A Review of the Distribution of Antibiotics in Water in Different Regions of China and Current Antibiotic Degradation Pathways." *Frontiers in Environmental Science* 9 (2021).
8. Zainab, Syeda Maria, et al. "Antibiotics and antibiotic resistant genes (ARGs) in groundwater: A global review on dissemination, sources, interactions, environmental and human health risks." *Water research* (2020): 116455.
9. García, Joan, et al. "A review of emerging organic contaminants (EOCs), antibiotic resistant bacteria (ARB), and antibiotic resistance genes (ARGs) in the environment: Increasing removal with wetlands and reducing environmental impacts." *Bioresource technology* .2020;307: 123228.
10. Hu, Xiang, et al. "Magnetic ordered mesoporous carbon materials for adsorption of minocycline from aqueous solution: Preparation, characterization and adsorption mechanism." *Journal of hazardous materials*. 2019;362:1-8.
11. Li, Na, et al. "Simultaneous removal of tetracycline and oxytetracycline antibiotics from wastewater using a ZIF-8 metal organic-framework." *Journal of hazardous materials*. 2019;366: 563-572.
12. Long, Lin-Yu, Yun-Xuan Weng, and Yu-Zhong Wang. "Cellulose aerogels: Synthesis, applications, and prospects." *Polymers*. 2018;10.6: 623.
13. Gorgolis, George, and Costas Galiotis. "Graphene aerogels: a review." *2D Materials* 4.3 (2017): 032001.
14. JE. Amonette, J. Matyáš. "Functionalized silica aerogels for gas-phase purification, sensing, and catalysis: A review." *Microporous and Mesoporous Materials*. 2017; 250:100-119.
15. Yun, Shan, Hongjie Luo, and Yanfeng Gao. "Low-density, hydrophobic, highly flexible ambient-pressure-dried monolithic bridged silsesquioxane aerogels." *Journal of Materials Chemistry A*. 2015;3.7: 3390-3398.
16. J. Xi, Y. Li, E. Zhou, Y. Liu, W. Gao, Y. Guo, J. Ying, Z. Chen, G. Chen, C. Gao. "Graphene aerogel films with expansion enhancement effect of high-performance electromagnetic interference shielding. *Carbon* 135. 2018; 44-51.
17. Z. Shariatinia, A. Esmailzadeh. "Hybrid silica aerogel nanocomposite adsorbents designed for Cd (II) removal from aqueous solution." *Water Environment Research*. 2019; 91(12): 1624-1637.
18. De Marco, Iolanda, et al. "Supercritical gel drying for the production of starch aerogels for delivery systems." *Chemical Engineering Transactions*. 2015;43: 307-312.
19. Şahin, İbrahim, et al. "Kinetics of supercritical drying of gels." *Gels*. 2018; 3.
20. C. Liang, G. Sha, S. Guo, Resorcinol-formaldehyde aerogels prepared by supercritical acetone drying, *J. Non. Cryst. Solids*. (2000). [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00108-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00108-3).
21. Alnaief, Mohammad, Rana M. Obaidat, and Mo'tasem M. Alsmadi. "Preparation of hybrid alginate-chitosan aerogel as potential carriers for pulmonary drug delivery." *Polymers* .2020; 12.10: 2223.
22. Y. Gao, Y. Li, L. Zhang, H. Huang, J. Hu, SM. Shah, X. Su. "Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide." *Journal of colloid and interface science* no. 2012; 368:540-546.
23. Schwan, Marina, and Lorenz Ratke. "Flexibilisation of resorcinol-formaldehyde aerogels." *Journal of Materials Chemistry A*. 2013; 1.43: 13462-13468.
24. Zeng Z, Ye S, Wu H, Xiao R, Zeng G, Liang J, Zhang C, Yu J, Fang Y, Song B (2019) Research on the sustainable efficacy of g-MoS₂ decorated biochar nanocomposites for removing tetracycline hydrochloride from antibiotic-polluted aqueous solution. *Sci Total Environ*. 2018; 648:206–217 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv>
25. Sembodo, B.S.T., et al. Effect of sodium carbonate catalyst weight on production of bio-oil via thermochemical liquefaction of corncobs in ethanol-water solution. in *AIP Conference Proceedings*. 2018. AIP Publishing LLC.
26. Bordjiba, T., M. Mohamedi, and L.H. Dao, New Class of

- Carbon-Nanotube Aerogel Electrodes for Electrochemical Power Sources. *Advanced Materials*.2008; 20(4): 815-819.
27. Liu, M., et al., Synthesis and adsorption performance of Mg(OH)₂ hexagonal nanosheet-graphene oxide composites. *Applied Surface Science*.2015;332: 121-129.
28. Dubale, A.A., et al., The synergetic effect of graphene on Cu₂O nanowire arrays as a highly efficient hydrogen evolution photocathode in water splitting. *Journal of Materials Chemistry*. 2014. 2(43): 18383-18397.
29. Mulik, S. and C. Sotiriou-Leventis, Resorcinol-Formaldehyde Aerogels, in *Aerogels Handbook*, M.A. Aegerter, N. Leventis, and M.M. Koebel, Editors. Springer New York: New York, NY. 2021; 215-234.
30. Yeh, Jui-Ming, et al. "Noncovalent interaction between gold nanoparticles and multiwalled carbon nanotubes via an intermediary." *Journal of Nanotechnology*. 2009 .
31. C. Gu, KG. Karthikeyan, SD. Sibley, JL. Pedersen. "Complexation of the antibiotic tetracycline with humic acid." *Chemosphere* .2007; 66(8): 1494-1501.
32. Saghir, Summaira, and Zhenggang Xiao. "Synthesis of novel Ag@ ZIF-67 rhombic dodecahedron for enhanced adsorptive removal of antibiotic and organic dye." *Journal of Molecular Liquids*. 2021; 328: 115323.
33. Behzadi, A.; Hashemi Motlagh, G.; Rezvani Ghomi, E.; Neisiany, R. E.; Jafari, I.; Chinnappan, A.; Khosravi, F.; Ramakrishna, S. *Polym. Bull.* 2021.
34. X. Chen, H. Li, W. Liu, Z. Meng, Z. Wu, G. Wang, Y. Liang, S. Bi, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*..2020.124873. DOI 10.1016/j.colsurfa
35. M. S. Tunç, Ö. Hanay, B. Yıldız, *Chemical Engineering Communications*. 2020. DOI 10.1080/00986445.2019.1677628.
36. S. Fan, Y. Qu, L. Yao, J. Ren, R. Luque, Z. He, C. Bai, *Journal of Colloid and Interface Science* 2021. DOI 10.1016/j.jcis.2020.10.107.
37. Saghir, Summaira, and Zhenggang Xiao. "Facile preparation of metal-organic frameworks-8 (ZIF-8) and its simultaneous adsorption of tetracycline (TC) and minocycline (MC) from aqueous solutions." *Materials Research Bulletin*. (2021); 141:111372.
38. X. Hu, L. Jia, J. Cheng, Z. Sun, *Magnetic ordered mesoporous carbon materials for adsorption of minocycline from aqueous solution: preparation, characterization and adsorption mechanism*, *J. Hazard. Mater.* 2019; 362:1-8, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.003>.