

حذف آلاینده دارویی از فاضلاب مصنوعی با استفاده از جاذب سنتزی دندریمر نانوسیلیکاژل

مهناز علی مددی^۱، محمد دلنواز^۲، همایون احمدپناهی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی عمران- محیط زیست، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه خوارزمی

۲- دانشیار گروه مهندسی عمران، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه خوارزمی

۳- استاد گروه شیمی تجزیه، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکز

پست الکترونیکی نویسندگان:

۱- mahnaz2675.mz@gmail.com

۲- delnavaz@khu.ac.ir

۳- h.ahmadpanahi@iauctb.ac.ir

چکیده

در این تحقیق با استفاده از فرایند درختسان سازی، هسته نانوسیلیکاژل توسط گروه های عاملی شاخه دار گشته و نانوجاذبی دوستدار محیط زیست و مقرون به صرفه نوین تولید شده است. مورفولوژی و ساختار جاذب سنتزی توسط آنالیزهای FTIR، XRD، TGA، FESEM و شناسایی شد. نتایج نشان داد که نانوذرات سنتز شده قطر متوسط ۴۷ نانومتر و ساختار همگن و مشبک دارند و گروه های عاملی دلخواه در میان عناصر سازنده نانوجاذب قرار دارد. همچنین میزان جذب ریغامپین به عنوان یک آلاینده دارویی در شرایط آزمایشگاهی با متغیرهای دما، زمان ماند و pH بررسی گردید. در بررسی پارامترهای موثر در جذب و نیز بهینه سازی این فاکتورها، مشخص شد که میزان جذب بیشینه در دمای ۳۸/۵۷ درجه سلسیوس، زمان ماند ۲۰ دقیقه و pH معادل ۵ به میزان ۸۵٪ حذف آلاینده، رخ داده است. بررسی ایزوترم جذب نشان داد که مدل پیشنهادی لانگمویر در میان سایر مدل های جذب با مقدار $R^2 = 0.994$ بهترین مطابقت را با شرایط آزمایشگاهی دارد و میزان حداکثر ظرفیت جذب به میزان ۱۳۱ mg/g می باشد.

واژگان کلیدی:

آلاینده نوظهور دارویی، ریغامپین، دندریمر، نانوسیلیکاژل، جذب سطحی

Removal of pharmaceutical contaminants from synthetic wastewater using synthetic nanosilica gel dendrimer adsorbent

Mahnaz Alimadadi¹, Mohammad Delnavaz^{2*}, Homayon Ahmadpanahi³

1- MSc Student of Environmental Engineering, Kharazmi University, Tehran, Iran.

2- Associate Professor, Faculty of Engineering, Kharazmi University, Tehran, Iran.

3- Full Professor, Faculty of Science, Islamic Azad University Central Tehran Branch, Tehran, Iran.

Abstract:

A group of water-source pollutants whose concentration and distribution were either negligible or undiscovered in the past, yet can leave undesirable effects on the environment and living organism are called emerging chemical pollutants, such as pharmaceutical compounds. Developing effective and efficient methods for removing this group of pollutants can be a great step for persevering the environment. This study presents a practical and economical method of synthesizing nano silica-gel dendrimers with the aim of absorbing Rifampicin. Our method begins by the conversion of the silica-gel core to a dendrimer, followed by the addition of branches (chemical functional groups) to the said core, resultingly creating an inexpensive and environment-friendly adsorbent. In addition to trapping pollutant particles within its branches, this adsorbent is also capable of forming hydrogenic and Van der Waals bonds with antibiotic molecules. The FESEM, TGA, XRD, and FTIR methods of analysis were used to determine the morphology and structure of the adsorbent. Furthermore, the absorption rate of Rifampicin was studied across various *in vitro* conditions, such as various temperatures and detention time. The results suggest that the synthesized nanoparticles -with an average diameter of 47 nm- share a homogenous net-like structure and include the desired functional groups. The absorption process is further facilitated due to the formation of hydrogenic and Van der Waals bonds between the hydroxyl groups present in the adsorbate and the functional groups on the surface of the nano-adsorbent. A maximum elimination ratio of 85% was achieved at 38.57° C, given a 20-minute detention time at a pH of 5. Additionally, studying the experiment's isotherm showed that the suggested Langmuir system has a better compatibility with *in vitro* conditions compared to the Freundlich, and Temkin models, yielding a maximum absorption capacity of 131 mg/g with $R^2=0.9941$, and confirming the absorption process to be monolayered and homogenous. Kinetic examination of the experiment proved that a pseudo-second-order kinetic model can properly describe the process of Rifampicin absorption with $R^2=0.994$, proving the absorption process to be chemical. Lastly, reduction and reabsorption of the nano-adsorbent was attempted and achieved via a process comprised of ten consecutive cycles of washing with methanol, resulting in absorption rates of up to 60%; which speaks of this adsorbent's commendable reabsorption performance. Therefore, it could be concluded that the nano silica-gel dendrimer nano adsorbent as a high-performance, environment-friendly, and recyclable solution, shows a great potential in the development of water and wastewater treatment.

Keywords: Emerging pharmaceutical pollutants, Rifampicin, Dendrimer, Nano silica-gel, Surface absorption

ویراستای نشده

۱ - مقدمه و تاریخچه تحقیقات

به دلیل رشد جمعیت و افزایش روزافزون نیازهای آبی کشور و افزایش آلودگی‌ها، یافتن راه‌حل‌های موثر و اقتصادی در جهت حذف آلاینده‌ها از منابع آبی ضروری به نظر می‌رسد. یکی از انواع آلاینده منابع آبی، آلاینده‌های نوظهور^۱ می‌باشند. آلاینده‌های نوظهور در محیط‌های آبی گروهی از آلاینده‌های کنترل نشده میکروبی و شیمیایی و ... می‌باشند که حضور و اهمیت آن‌ها در حال حاضر به تازگی شناخته شده است. گروهی از آلاینده‌های نوظهور، آلاینده‌های دارویی هستند. وجود آلاینده‌های دارویی نوظهور در غلظت‌های کم در آب‌های سطحی و زیرزمینی باعث ایجاد تهدیدی جدی برای جان انسان‌ها و موجودات دریایی شده است. تحقیقات نشان می‌دهد که سیستم‌های تصفیه‌خانه‌های فاضلاب شهری نمی‌توانند به خوبی آلاینده‌های دارویی را از محیط‌های آبی جدا نمایند. این مواد به وسیله مواد دیگر در آب منتقل شده و پس از انباشتگی در بدن موجودات زنده، می‌توانند موجب بیماری شوند [۱]. گروهی از آلاینده‌های نوظهور آنتی‌بیوتیک‌ها هستند که از طریق فاضلاب صنایع داروسازی و فاضلاب شهری و بیمارستانی به محیط زیست وارد می‌شوند. به دلیل اینکه آنتی‌بیوتیک‌ها از ساختار پیچیده و خواص ضد باکتریایی قدرتمندی برخوردارند، نسبت به زیست‌تخریب‌پذیری مقاوم هستند. یکی از آنتی بیوتیک‌های موثر بر باکتری‌ها، ریفامپین^۲ و یا ریفامپیسین^۳ است. این دارو برای درمان بیماری‌های عفونی چون سل و جذام به کار می‌رود [۲]. ریفامپین در دسته داروهای آنتی مایکروباکتریال قرار می‌گیرد و در از بین بردن باکتری‌هایی بیماری‌زا نقش بزرگی ایفا می‌کند [۳]. حذف بیشتر ترکیبات دارویی از منابع آبی و فاضلاب‌ها یک چالش است؛ زیرا این مواد معمولاً به سختی در سیستم‌های تصفیه فاضلاب تجزیه می‌گردند [۴]. روش‌های بیولوژیکی به دلیل آسیب آنتی‌بیوتیک به سیستم تصفیه آب و فاضلاب و گونه‌های میکروبی توصیه نمی‌شوند. فرایند فتوکاتالیزتی نیز به

منبع انرژی برای برانگیختگی الکترون‌ها و لامپ‌های UV نیاز دارد؛ همچنین این روش احتمالاً خطرات بهداشتی به همراه خواهد داشت. روش انعقاد الکتریکی نیز به منبع تغذیه و تهیه الکتروود و انرژی مصرفی ورودی بالایی نیاز دارد. علاوه بر این، به دلیل تولید لجن زیاد مدیریت آن‌ها سخت است. روش پلاسما به منبع تغذیه برای تهیه ولتاژهای بالا و سرمایه‌گذاری و انرژی ورودی بالایی نیاز دارد. روش جذب^۴ در مقایسه با سایر روش‌های حذف روشی به صرفه‌تر، بهینه‌تر، دارای عملکرد ساده‌تر و نیازمند انرژی کم‌تر می‌باشد [۵]. برای حذف و تصفیه تمامی آلاینده‌های نوظهور روش یکسانی وجود ندارد؛ لذا استفاده از فرایندهای پیشرفته‌تری چون استفاده از جذب با نانوکامپوزیت‌ها^۵، جذب با کربن فعال^۶، جذب با استفاده از دندریمرها^۷ و سایر انواع پلیمرها مورد آزمایش و بررسی قرار گرفته است تا اثرگذاری هر یک به طور جداگانه مشخص گردد.

در سال‌های اخیر، پژوهش‌های مختلفی به منظور یافتن یک جاذب مناسب انجام شده است که می‌توان به جلبک‌های خشک‌شده، جاذب‌های سلولزی، کربن فعال ساخته‌شده از پوست نارگیل، پوست فندق و یا پوست گردو و بادام، خاکستر باگاس، بنتونیت و کامپوزیت‌های پلیمری اشاره کرد [۶]. در روش کربن فعال به دلیل پیوند قوی بین مولکولی ایجادشده میان جاذب و آلاینده، امکان احیای جاذب کمتر است. لذا استفاده از نانوجاذب به دلیل داشتن سطح مقطع بیشتر و فاصله انتشار بین ذره‌ای کوچک‌تر و اندازه منافذ قابل تنظیم و نیز امکان احیای نانوجاذب می‌تواند، بین روش‌های جذب کاربرد بیشتری داشته باشد. یکی از روش‌های نوین مورد بررسی، استفاده از نانوجاذب دندریمری است که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته است.

دندریمرها یا همان درختسان‌ها دسته جدیدی از مواد پلیمری با انشعابات هستند، که همگی از یک هسته منشأ گرفته‌اند و به عنوان ماکرومولکول‌هایی با ساختار شاخه‌ای سه بعدی^۸ تعریف می‌شوند. این دسته از پلیمرها در ابعاد نانو

^۵ Nanocomposites

^۶ Activated carbon

^۷ Dendrimer

^۸ Three-dimensional branched

^۱ Emerging pollutants

^۲ Rifampin

^۳ Rifampicin

^۴ Sorption

می‌باشند و در محلول با ساختار کروی مشخص می‌شوند. دندریمرها دارای چندپاشیدگی^۹ محدود و ابعادی در حد نانومتر هستند که باعث می‌شود آسان‌تر از سدهای بیولوژیک عبور کنند. در فرایند ساخت، اندازه و جرم مولکولی آن‌ها به طور دقیق قابل کنترل می‌باشد. این مواد سمیت کمی دارند و به همین دلیل، زیست تخریب‌پذیر به شمار می‌روند و انحلال‌پذیری آن‌ها تحت تاثیر گروه‌های عاملی بیرونی قابل تغییر است. دندریمرها به دلیل شکل کروی و اندازه بزرگ‌تر نسبت به پلیمرهای خطی، آسان‌تر و با صرف انرژی کمتری نیز جدا می‌شوند؛ این به این معنا است که فرایند واجذب^{۱۰} در آن‌ها به نسبت سایر پلیمرها بهتر انجام می‌شود. در این دسته از پلیمرها، علاوه بر حمل سطحی، حفرات درونی نیز می‌توانند در حمل و ذخیره‌سازی انواع مختلفی از مولکول‌های آلی و معدنی به کار برده شوند.

در سال ۲۰۲۲ رزقی رامی^{۱۱} و همکارانش در تحقیقی داروی ریفامپین با استفاده از کاتالیست نانو Fe_3O_4 را جذب و حذف کردند. این فرایند بسیار دوستدار محیط‌زیست می‌باشد و از طریق میدان مغناطیسی، کاتالیست از محلول جدا شده و دوباره مورد استفاده قرار می‌گیرد. نتایج حاصله بیانگر میزان بازدهی جذب ریفامپین تا ۹۸/۴ درصد و حداکثر ظرفیت جذب کاتالیست ۸۴/۸ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد که ۲۰ میلی‌لیتر محلول ریفامپین در غلظت ۲۰ مولار توسط ۱۰ میلی‌گرم از ماده Fe_3O_4 جذب و حذف می‌شود [۷].

در سال ۲۰۲۰ کیانو ژو^{۱۲} و همکاران به بررسی جذب و حذف کاتالیستی داروی ریفامپین به وسیله ذرات نانو $rGO@Fe/Pd$ از محیط‌های آبی پرداختند [۲]. نتایج این تحقیق نشان داد هنگامی که کاتالیست برای تصفیه فاضلاب واقعی استفاده شد، دوز کاتالیست $rGO@Fe/Pd$ از ۱/۸ به ۰/۲ و ۰/۳ گرم در لیتر افزایش یافت و راندمان حذف نیز به ترتیب به ۸۹/۳، ۸۲/۳ و ۸۹/۳ درصد افزایش یافت که بیانگر این است که راندمان حذف ریفامپین با افزایش دوز افزایش می‌یابد

(به دلیل افزایش سطح کاتالیست). همچنین نتایج نشان داد که با افزایش غلظت جاذب و کاهش غلظت آلاینده میزان جذب در دمای معین بالاتر می‌رود. همچنین تا دمای ۶۰ درجه سلسیوس، pH معادل ۷ بیشترین مقدار حذف را دارد. اثر دما نیز به این گونه است که در دماهای بالاتر میزان جذب ابتدا در زمان‌های کم بیشتر است اما به تدریج تغییرات دمایی تاثیر کمتری در میزان جذب دارند و فاکتور دما در دمای ۷۰ درجه سلسیوس تقریباً بی‌اثر است [۲]. در مطالعه دیگری که خردمند و همکاران در سال ۲۰۲۳ انجام داده‌اند، برای حذف داروی ریفامپین از محیط‌های آبی، نانوجاذب نانوکاپوزیت دولایه هیدروکسید با لایه پوششی بیوسورفکتانت رامنولپید مغناطیسی^{۱۳} را به عنوان یک جاذب اقتصادی و قابل بازیافت استفاده کرده‌اند. در بررسی اثر زمان ماند در حذف آلاینده توسط جاذب، مشاهده شد که میزان جذب تا زمان ۲۰ دقیقه حدود ۹۵٪ بوده و پس از آن تا سی دقیقه تغییر چندانی مشاهده نشد. در واقع دلیل این امر این است که مولکول‌های جاذب به حد اشباع خود رسیده‌اند و میزان بیشینه جذب در غلظت 0.67 g/L با میزان جذب 142.5 mg/g می‌باشد. همچنین در مورد ایزوترم، ایزوترم تمکین با میزان R^2 معادل ۰/۹۹۳۳ ایزوترم مناسب می‌باشد [۸].

Tran و همکاران در سال ۲۰۲۵ یک استراتژی کارآمد برای افزایش راندمان جذب نانولوله‌های کربنی (*CNTs*) با رشد دندریمر روی سطح آنها پیشنهاد کردند. نتایج تحقیق آن‌ها نشان داد که *CNT* های با دندریمریزاسیون بالا در حذف یون‌های فلزات سنگین سرب و کادمیوم از محلول‌های آبی با قابلیت بازیافت بیشتر نسبت به *CNT* های با دندریمریزاسیون کمتر، مؤثرتر هستند. مطالعات سینتیکی نشان داد که فرایند جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند و مرحله محدودکننده سرعت، عمدتاً جذب شیمیایی است. این مطالعه نه تنها دخالت مواد شیمیایی مضر را برای پیش‌عامل‌دار کردن *CNT* ها با بارگذاری بالا حذف کرده است، بلکه روشی مؤثر

^{۱۳} Bio-surfactant rhamnolipid-layered double hydroxide nanocomposite

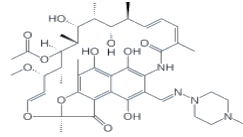
^۹ Polydispersity

^{۱۰} Desorption

^{۱۱} Rezghi Rami

^{۱۲} Qianyu Xu

جدول ۱. مشخصات آلاینده دارویی

Contaminant name	Rifampicin
Chemical formula	C ₄₃ H ₅₈ N ₄ O ₁₂
Molar mass	822.9 g/mol
Atomic mass	59
Melting point	183°C
Solubility	1400 mg/L at 25°C
Polar surface area	220 angstroms square
Appearance	Reddish-brown crystal
Odor	Odorless
Cas-number	13292-46-1
Chemical structure	

در ساخت محلول استاندارد اولیه، مقدار ۰/۰۱ گرم از دارو در یک ظرف بالون شیشه‌ای با استفاده از آب مقطر به حجم رسانده شد. برای ساخت غلظت‌های دیگر دارو محلول فوق به نسبت مشخص رقیق شد. به منظور انجام آزمایش‌ها ابتدا آلاینده محلول استوک با غلظت 100 ppm تهیه شد. این محلول از ۰/۰۱ گرم از آلاینده در 100 ml آب به دست می‌آید. سپس از این محلول یک محلول 20 ppm با استفاده از رقیق‌سازی ایجاد شد. به منظور تنظیم pH ، در هر مرحله با استفاده از محلول ۰/۱ مولار HCl و $NaOH$ محلول به pH مورد نظر رسانده شد و پس از سنجش pH با استفاده از pH متر، محلول‌ها به حجم می‌رسید. برای انجام آزمایش‌ها مقدار 3 cc از محلول آماده‌شده با نانوجاذب مخلوط گردید. میزان غلظت جاذب ثابت و به میزان ۰/۰۱ گرم انتخاب و سپس به میزان زمان ماندی که در هر آزمایش تعیین گردیده است و در دمایی که مشخص شده است، محلول در یک بالون شیشه‌ای بر روی همزن حرارتی با سرعت 150 rpm قرار گرفته و با استفاده از یک مگنت هم زده شد. پس از اتمام مراحل آزمایش، محلول در سانتریفیوژ در دور 9500 rpm و زمان ۲۵ دقیقه قرار گرفت و فاز بالایی آن برداشته و درصد جذب با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر قرائت گردید. همچنین میزان جذب محلول استاندارد با غلظت اولیه در هر مرحله پیش از اضافه کردن نانوجاذب نیز در طول موج بیشینه دارو قرائت گردید. طیف جذبی ریفامپین در محدوده طول موج ۶۶۰-۳۸۰ نانومتر و میزان طول موج بیشینه

برای افزایش جذب یون‌های فلزات سنگین نیز ارائه داده است [۹].

Taghvaei و همکاران در سال ۲۰۲۵ نانودندریمر جدید از یک هسته مغناطیسی، یک ساختار دندریتیک و مکان‌های آمین متقارن تولید کردند. چنین روشی منجر به راندمان حذف کبالت به میزان ۹۹/۸٪ و همچنین تشکیل یک کاتالیزور برای استفاده بیشتر شد. سپس نمونه نانودندریمر به عنوان یک کاتالیزور ناهمگن برای تخریب رنگ‌های کاتیونی و آنیونی در یک فرآیند اکسیداسیون پیشرفته استفاده شد. نتایج نشان داد که فرآیند اکسیداسیون پیشرفته با کاتالیزور نانودندریمری ساخته شده می‌تواند در حذف طیف وسیعی از آلاینده‌های رنگی به‌طور مؤثر عمل کند. همچنین، بازیابی و قابلیت بازیافت کاتالیزور (حذف ۹۹-۶۱ درصد پس از ۵ سیکل) ارزیابی شد که از طریق آن پایداری نانوذرات کبالت تثبیت‌شده اثبات شد [۱۰].

با توجه به مطالعات صورت گرفته پیشین مشخص شد که اصلاح در ماده جاذب می‌تواند تا میزان زیادی راندمان حذف آلاینده‌های دارویی را افزایش دهد. از این رو هدف از انجام این پژوهش معرفی نانوجاذب سنتز شده جدید دندریمر نانوسیلیکاژل جهت حذف آلاینده نوظهور دارویی ریفامپین با بازدهی بالاتر نسبت به موارد مشابه و بررسی عوامل مختلف تاثیر گذار بر راندمان فرایند است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- تهیه فاضلاب مصنوعی حاوی ریفامپین

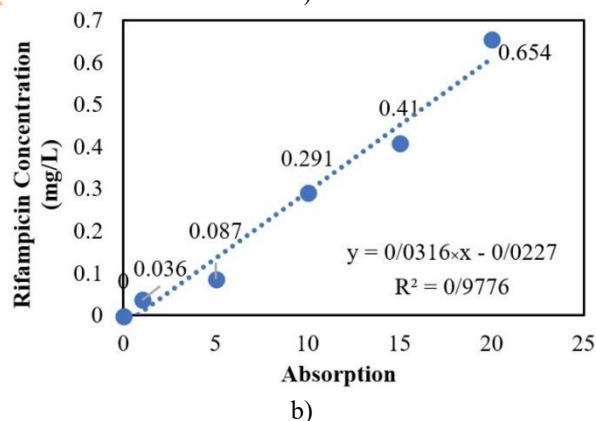
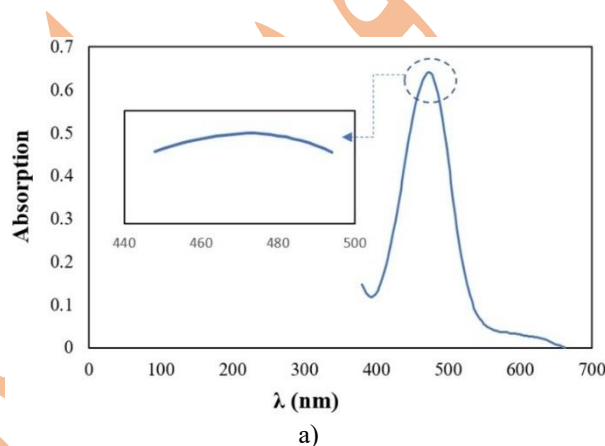
در این پژوهش از مواد شیمیایی متفاوت با خلوص بالا استفاده گردید از این رو نیازی به خالص‌سازی این مواد نبود. همچنین به دلیل این که دسترسی به فاضلاب بیمارستانی که حاوی داروی ریفامپین باشد امکان‌پذیر نبود، لذا نمونه حاوی مقادیر مشخص ریفامپین در مقیاس آزمایشگاهی تهیه گردید و مراحل مختلف آزمایش با تغییر متغیرهای مورد لزوم انجام شد. مشخصات داروی ریفامپین در جدول (۱) آورده شده است. برای ساخت نمونه محلول از آب مقطر و ماده موثره ریفامپین با درصد خلوص نزدیک به ۱۰۰ درصد، استفاده گردید.

سانوریک کلراید نیز به ترکیب فوق اضافه گردید. محلول بالا در واقع ترکیب نانوسیلیکاژل با سیانوریک کلراید را می‌دهد که باعث شاخه‌دار شدن هسته سیلیکاژلی می‌گردد. محلول فوق در دمای اتاق به مدت ۱۰ ساعت در یک بالون شیشه‌ای بر روی همزن حرارتی قرار گرفته و هم خورد. سپس به وسیله سانتریفیوژ در دمای اتاق در دور موتور ۹۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۵ دقیقه جداسازی فاز مایع و سیلیکاژل صورت گرفت. سپس محلول با استفاده از پترولیوم بنزن شست‌وشو داده شد. سپس دوباره در همان دور و زمان و دمای ذکر شده، در سانتریفیوژ قرار گرفت. این امر باعث جداسازی سیلیکاژل از سیانوریک کلراید باقی‌مانده در محلول شد. ماده حاصله به مدت ۲۵۰ دقیقه در دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد در گرمکن قرار گرفت تا فاز مایع به جامد پودری سفید رنگی تغییر پیدا کند. این مرحله سیلیکاژل نسل ۰/۵ را می‌دهد. در مرحله بعدی سیلیکاژل بیرون‌آمده از گرمکن با ۰/۲ گرم هیدروکینون در محلول ۱:۱ زایلن و دی‌اکسان مخلوط و به مدت ۸ ساعت دمای ۹۰ درجه رفلکس شد. پس از رفلکس، محلول را مطابق قبل در سانتریفیوژ قرار داده و دوباره با محلول پترولیوم بنزن شست‌وشو داده و دوباره سانتریفیوژ کرده و در گرمکن قرار داده شد تا به مدت ۲۵۰ دقیقه در دمای ۵۵ درجه سلسیوس گرم شود. سیلیکاژل بیرون‌آمده از این مرحله نانوسیلیکاژل نسل یک است. تمامی این مراحل تا سه مرحله دیگر دقیقاً به صورت گفته شده تکرار شده‌اند تا نسل ۲ و ۳ به دست آید. سیلیکاژل نهایی نسل سوم، نانو جاذب سنتز شده مورد نظر این پژوهش بوده است.

۳-۲- طراحی آزمایش با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM^{۱۴}) و بهینه‌سازی آزمایش جذب

برای بهینه‌سازی فرایندها از تکنیک‌های آماری چندمتغیره با روش RSM استفاده شد. در این مطالعه طرح عاملی مرکب مرکزی (CCD^{۱۵}) به منظور بهینه‌سازی و تعیین اثر متغیرهای مستقل و برهم‌کنش هم‌زمان بین این متغیرها بر روی عملکرد پاسخ (جذب دارو) با به کارگیری نرم افزار Design-12 Expert استفاده شد. در این روش از ۵ سطح برای سه فاکتور

ریفامپین (λ_{max}) ۴۷۴ نانومتر به دست آمد. شکل ۱-ا طیف جذبی ریفامپین و طول موج بیشینه را نشان می‌دهد. پس از تعیین طول موج بیشینه جذب، میزان جذب محلول ریفامپین در غلظت‌های ۱، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر در طول موج بیشینه قرائت شد. سپس معادله خط و منحنی کالیبراسیون در تبدیل جذب به غلظت برای محلول ریفامپین ترسیم گردید (شکل ۱-ب).



شکل ۱. ا) طیف جذبی ریفامپین و ب) منحنی کالیبراسیون ریفامپین

۲-۲- سنتز نانو جاذب دندریمر نانوسیلیکاژل

به منظور سنتز نانوذره، ابتدا ۲۵ میلی‌لیتر حلال زایلن با ۲۵ میلی‌لیتر حلال ۴و۱ دی‌اکسان، به نسبت ۱:۱ در یک ظرف بالون شیشه‌ای ۱۰۰ میلی‌لیتر مخلوط شد. سپس مقدار ۲ گرم نانوسیلیکاژل به آن اضافه شد و در نهایت مقدار یک گرم

^{۱۵} Central Composite Design

^{۱۴} Response surface methodology

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی مورفولوژی، ساختار و ابعاد نانوجاذب سنتز شده

به منظور بررسی مورفولوژی و ابعاد و ساختار نانوجاذب سیلیکاژل، آنالیز $FT-IR$ ^{۱۹}، XRD ^{۱۸}، $FE-SEM$ ^۷ و TGA ^{۲۰} انجام شد. شکل و ساختار نانوذره سنتز شده با استفاده از آنالیز $FE-SEM$ در شکل ۲ نشان داده شده است که نمایانگر مورفولوژی، ابعاد و ساختار نانوذره دندریمر نانوسیلیکاژل است. با توجه به شکل، ذرات شکل کروی و قطر متوسط ۴۷ نانومتر دارند. همچنین ذرات به خوبی همگن و یکنواخت توزیع گردیده‌اند و تخلخل نمایانگر شاخه‌های تشکیل شده دندریمر می‌باشد. ابعاد در مقیاس نانو و وجود تخلخل باعث افزایش سطح ویژه جاذب گشته و میزان کارایی جاذب را افزایش می‌دهد [۶]. ساختار بلوری و متخلخل ماده به خوبی با نتایج سایر محققان مطابقت دارد. میزان قطر ذرات در نمونه تحقیقات مشابه نیز حدود ۲۳ تا ۳۷ نانومتر بوده که به میزان قطر متوسط ۴۷ نانومتر نزدیک می‌باشد [۶]. نتایج شن تحقیقات نشان داده است که نانوذرات متخلخل عملکرد بهتری در حذف آلاینده‌ها به دلیل سطح تماس زیاد و توانایی جذب بالا دارند. مشابه تحقیق حاضر، این مطالعه نیز نشان می‌دهد که ساختار متخلخل به‌طور مؤثری به افزایش کارایی جذب کمک می‌کند [۱۱]. همچنین دندریمرها با ساختار منظم و همگن، قادر به جذب مؤثر آلاینده‌ها هستند. ساختار منظم و همگن این دندریمرها به بهبود توزیع و عملکرد جاذب‌ها کمک کرده است [۱۲]. انتخاب ذرات همگن به دلیل توزیع یکنواخت آن‌ها و ذرات متخلخل به دلیل افزایش سطح فعال و توانایی جذب بالا، باعث بهبود کارایی جاذب در حذف آلاینده‌ها می‌شود. ساختار منظم و همگن به طراحی و کنترل بهینه ویژگی‌های جاذب کمک می‌کند. همچنین، ساختار متخلخل باعث بهبود کارایی جذب و افزایش پایداری می‌شود.

(pH) زمان تماس و دما) استفاده شد که کمترین و بیشترین مقدار هر پارامتر به ترتیب با α و $-\alpha$ + نشان داده شده و مقادیر میانی با -1 ، 0 و $+1$ مشخص گردید. در این مطالعه طراحی شامل 2^n نقطه طرح فاکتوریل، $2n$ نقطه محوری و c نقطه مرکزی و در مجموع ۲۰ آزمایش می‌باشد ($N=2^n+2n+c$). این مدل با به دست آوردن مقادیر بهینه برای هر کدام از فاکتورهای تاثیرگذار به توصیف اثر فاکتورهای مؤثر و روابط متقابل بین آن‌ها با کمترین تعداد آزمایش کمک می‌کند. پارامترهای مورد بررسی و سطوح هر یک در جدول ۲ نشان داده شده است. در این روش، به طور معمول رفتار جاذب در طول فرایند جذب دارو به وسیله یک معادله درجه دو مطابق رابطه ۱ توصیف می‌شود.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (1)$$

طبق رابطه ۱، Y پاسخ پیش‌بینی شده، X_i و X_j متغیرهای مستقل، β_0 عرض از مبدا، β_i ، β_{ij} ، β_{ii} به ترتیب اثرات خطی، اثرات مربعی و اثرات متقابل، K تعداد متغیرهای مستقل و ε خطای تصادفی و یا عدم قطعیت بین مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده توسط مدل است. صحت مدل استفاده شده و سطح معنی‌داری ضرایب رگرسیون با استفاده از آزمون آنالیز واریانس ($ANOVA$ ^{۱۶}) مورد سنجش قرار گرفت. برای تخمین معنی‌داری آماری در تمام آنالیزها، سطح معنی‌داری با ضریب α برابر با ۰/۰۵ در نظر گرفته شد.

جدول ۲. محدوده مورد بررسی و کد پارامترهای اثرگذار در فرآیند جذب دارو

Independent Variables	Code	Level				
		$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
pH	A	4	5	6	7	8
Contact Time (minutes)	B	5	10	15	20	25
Temperature (°C)	C	25	30	35	40	45

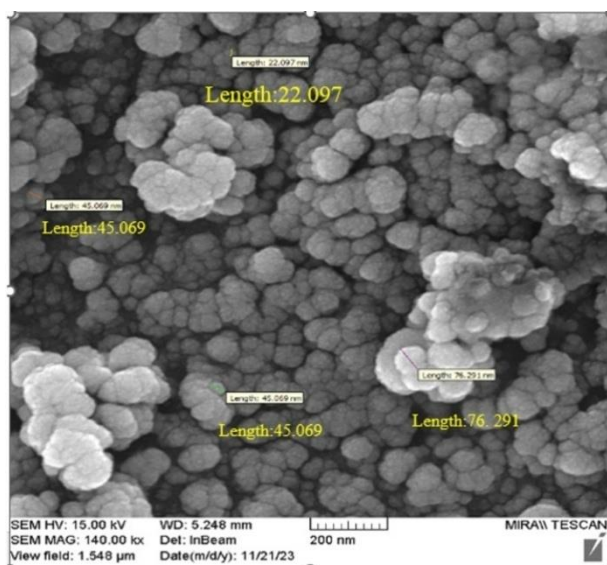
^{۱۹} Fourier Transform Infrared Spectroscopy

^{۲۰} Thermogravimetric analysis

^{۱۶} Analysis of Variance

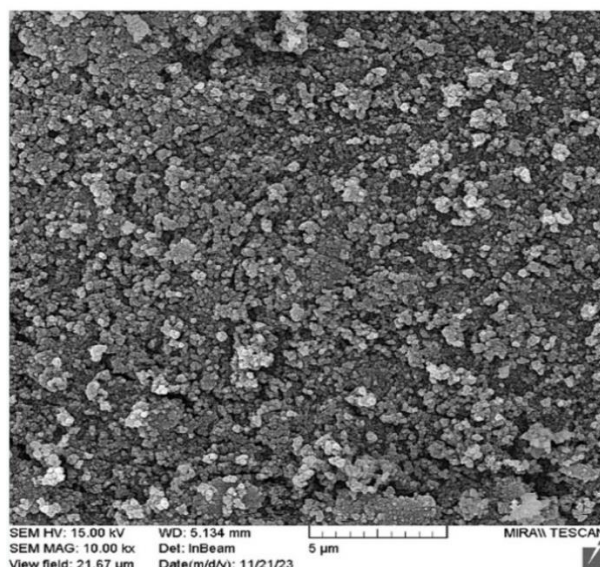
^{۱۷} Field emission scanning electron microscopy

^{۱۸} X-ray diffraction

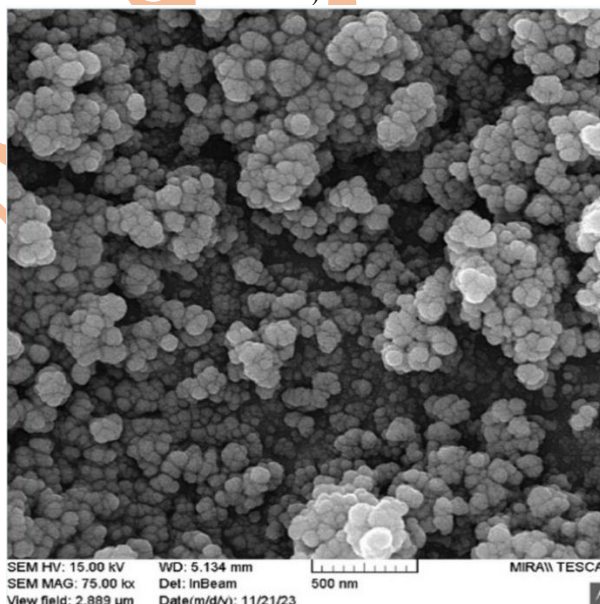


(c)

شکل ۲. تصاویر FE-SEM از نانوذرات سیلیکاژل (a) تصاویر توزیع نانوذرات در مقیاس ۵۰۰ نانومتر (b) توزیع نانوذرات در مقیاس ۵ نانومتر (c) اندازه نانوذرات سیلیکاژل



a)

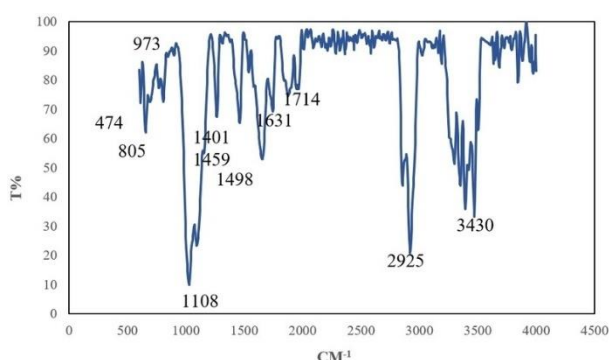


b)

نتایج تست XRD نانوجاذب در شکل ۳، الگوی پراش هر ترکیب را که برای چینش و نظم اتمی متفاوت، منحصر به فرد است را نشان می‌دهد. از آنجایی که زاویه و شدت نسبی هر پیک، تعیین‌کننده نوع و فاز ماده است؛ لذا پیک عناصر نانوسیلیکاژل، سیانوریک کلراید و هیدروکینون در شکل ثابت کننده وجود این عناصر در ماده سنتز شده می‌باشد.

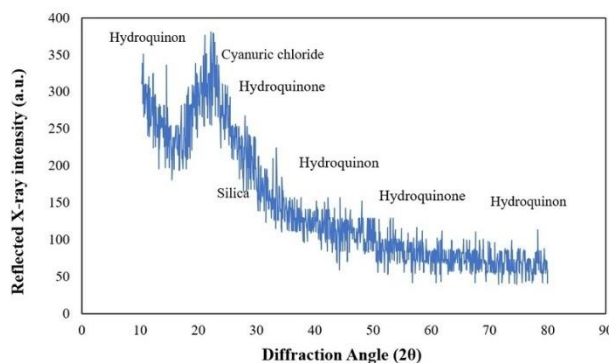
مجموع این نتایج با داده‌های حاصل از آنالیز EDX و حضور عناصر Si ، O ، C و N در ساختار جاذب مطابقت داشته و موفقیت اصلاح سطح نانوسیلیکا و تشکیل ساختار دندریتی را تأیید می‌کند. الگوی XRD نمونه نیز وجود یک پیک پهن در ناحیه $2\theta \approx 22^\circ$ را نشان داد که مشخصه ساختار آمورف سیلیکا است. مشاهده این پیک بیانگر حفظ ماهیت غیرکریستالی شبکه سیلیکا پس از اصلاح سطحی و اتصال ساختار دندریتی می‌باشد. این رفتار با نتایج گزارش شده برای نانوسیلیکاهای آمورف و سیلیکاهای اصلاح شده در مطالعات پیشین مطابقت دارد [۱۲].

محدوده $1550-1650\text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش های $C=N$ و $N-H$ نسبت داده می شوند که نشان دهنده حضور گروه های نیتروژن دار ناشی از ساختار دندریمر و ترکیبات مبتنی بر سیانوریک کلراید هستند [۱۴]. پیک قوی مشاهده شده در محدوده $1100-1100\text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش کششی نامتقارن پیوند $Si-O-Si$ مربوط بوده و مشخصه اصلی شبکه سیلیکات محسوب می شود. علاوه بر این، پیک های ضعیف تر در حدود 800 cm^{-1} و 460 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش های کششی متقارن و خمشی پیوندهای $Si-O$ نسبت داده می شوند [۱۵].



شکل ۴. طیف FT-IR دندریمر نانوسیلیکات

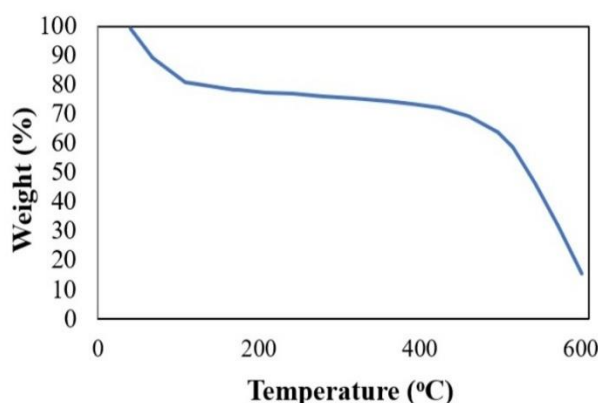
شکل ۵ نتایج آنالیز حرارتی (TGA) بر روی نمونه نانوسیلیکات نهایی را نشان می دهد. همان طور که مشخص است، افت وزنی در دو مرحله قابل رویت است. مرحله اول افت وزنی تا دمای 100°C درجه سلسیوس مشاهده می شود که نمایانگر تبخیر آب داخل نمونه می باشد. پیک اول در این دما معمولاً مربوط به از دست دادن آب میان سطحی و آب کریستالی است. بسیاری از مواد، به ویژه ترکیبات آلی و پلیمری، دارای آب جذب شده یا آب کریستالی هستند که در دماهای پایین تر از دست می رود. این پیک نشان دهنده حضور گروه های عاملی هیدروفیل یا آب در ساختار ماده است. در مورد دندریمرها، این می تواند به معنی وجود گروه های عاملی هیدروکسیل یا آب جذب شده در ساختار کریستالی باشد. پیک بزرگتر در دمای بین حدوداً 450°C تا 600°C درجه سلسیوس مشاهده می گردد. پیک بزرگتر در این دما معمولاً مربوط به تجزیه حرارتی پلیمرها و دندریمرها است. در این دما، بسیاری از پلیمرها و ترکیبات آلی شروع به تجزیه



شکل ۳. طیف XRD دندریمر نانوسیلیکات

آنالیز $FT-IR$ از هر نسل دندریمر و سایر آنالیزها از نانوسیلیکات نهایی دندریمری نمایانگر خصوصیات و مورفولوژی نانوجاذب دندریمری می باشند. بررسی طیف $FT-IR$ نانوجاذب، بیانگر وجود ترکیبات تشکیل دهنده دندریمر بوده و منجر به شناسایی گروه های عاملی مطلوب در سنتز می باشد. گروه های عاملی و ویژگی های به وجود آمده در نانوجاذب سنتز شده توسط طیف $FT-IR$ در شکل ۴ نشان داده شده است.

به طور کلی پیک های 1498 cm^{-1} ، 1459 cm^{-1} ، 1498 cm^{-1} نشان دهنده وجود حلقه های بنزنی و پیوندهای آروماتیک در هیدروکینون است. پیک های 1714 cm^{-1} و 1631 cm^{-1} نشان دهنده گروه های کربونیل ($C=O$) هستند که در سیانوریک کلراید وجود دارند. پیک 973 cm^{-1} ممکن است به گروه های سیانید ($C\equiv N$) مربوط باشد. با توجه به پیک های موجود، به نظر می رسد که ماده سنتز شده شامل گروه های هیدروکسیل، آروماتیک، و کربونیل است که به ترکیب هیدروکینون و سیانوریک کلراید اشاره دارد. در طیف $FTIR$ نانوسیلیکات دندریتی، باند پهن مشاهده شده در محدوده $3400-3450\text{ cm}^{-1}$ دوبه ارتعاش کششی گروه های هیدروکسیل ($-OH$) نسبت داده می شود که ناشی از حضور گروه های سیلانول سطحی و همچنین جذب رطوبت فیزیکی بر سطح نانوسیلیکا است. پیک های ظاهر شده در نواحی 2920 cm^{-1} و 2850 cm^{-1} به ارتعاش های کششی نامتقارن و متقارن پیوندهای $C-H$ مربوط بوده و بیانگر حضور بخش های آلی و ساختار دندریتی متصل به سطح نانوسیلیکا هستند که در نانوسیلیکاهای اصلاح شده نیز گزارش شده اند [۱۳]. همچنین، باندهای مشاهده شده در



شکل ۵. آنالیز حرارتی دندریمر نانوسیلیکاژل

۳-۲- بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر جذب ریفامپین

جدول ۳ آزمایش‌های بهینه‌سازی طراحی شده در نرم‌افزار و نیز پاسخ‌های به دست آمده از مطالعات آزمایشگاهی را نشان می‌دهد. جهت تأیید نتایج به دست آمده از مدل با داده‌های آزمایشگاهی، نتایج آزمایشگاهی با مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل مقایسه شد. برای بررسی بیشترین راندمان جذب دارو توسط نانوجاذب نمودارهای سه بعدی بر پایه تاثیر عوامل مستقل رسم شدند. بر اساس نتایج حاصل، یک رابطه تجربی بین پاسخ (راندمان جذب دارو) و متغیرهای مستقل برحسب معادله چندجمله‌ای درجه دوم بیان شد. این معادله با استفاده از مقادیر واقعی در رابطه ۲ آورده شده است:

$$Y = 78.43 - 5.44A + 3.06B + 3.19C - 7.38AB + 0.875AC + 2.62BC - 10.33A^2 - 1.46B^2 - 3.71C^2 \quad (2)$$

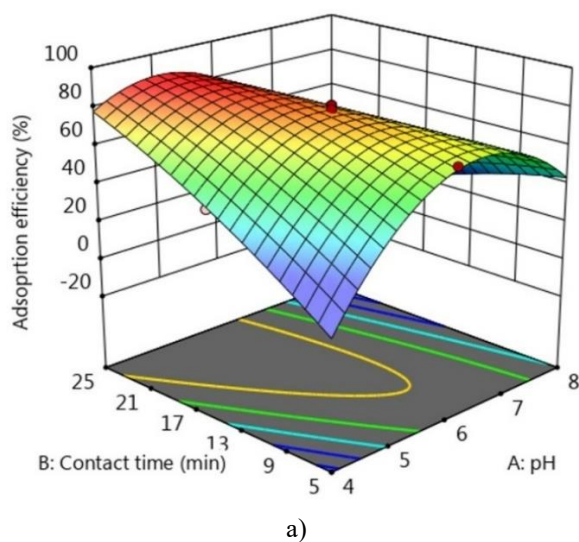
در معادله بالا Y مقدار جذب دارو را نشان می‌دهد و پارامترهای A ، B و C متغیرهای مفرد مستقل و AB ، AC و BC متغیرهای متقابل اند. جمله‌های درجه دوم معادله شامل A^2 ، B^2 و C^2 می‌باشد. علامت مثبت در جلوی پارامترها نشان دهنده اثر مثبت متغیر بر مدل و علامت منفی نشان دهنده تاثیر منفی بر مدل است.

می‌کنند و وزن آن‌ها کاهش می‌یابد. این مرحله معمولاً با تجزیه شیمیایی و از دست دادن مواد آلی همراه است. پیک بزرگ در این دما به وضوح نشان‌دهنده تجزیه ساختار دندریمر است. این می‌تواند به معنی شکست پیوندهای شیمیایی و تجزیه ساختار مولکولی دندریمر باشد. کاهش وزن در دماهای پایین‌تر (۱۰۰-۱۲۰ درجه سلسیوس) نشان‌دهنده وجود آب میان سطحی و کریستالی است. این مرحله به حذف آب از ساختار مواد مربوط می‌شود و معمولاً در دماهای پایین‌تر اتفاق می‌افتد. این مرحله از نتایج TGA به تأیید صحت سنتز دندریمرها کمک می‌کند، زیرا گروه‌های هیدروکسیل یا آب جذب شده به طور معمول در این دماها از دست می‌رود. پیک بزرگ در دماهای بالا (۴۵۰-۶۰۰ درجه سلسیوس) مربوط به تجزیه حرارتی دندریمرها است. این مرحله شامل تجزیه و از دست دادن ساختار آلی است که نشان‌دهنده تجزیه مواد پلیمری و دندریمرها در دماهای بالاتر می‌شود. این نتایج نشان‌دهنده پایداری حرارتی نسبی دندریمرها تا دماهای معین و سپس شروع تجزیه آن‌ها در دماهای بالاتر است. این تأیید می‌کند که دندریمر به درستی سنتز شده و واکنش‌های حرارتی آن مطابق با انتظارات است. حدود ۵۰٪ ماده در این دما تخریب شده که نشان می‌دهد ۵۰٪ وزن ماده نهایی ترکیبات آلی پلیمری می‌باشند. همچنین پایداری بسیار بالای ماده در دماهای بالا از ویژگی‌های دندریمر می‌باشد که اثبات‌کننده صحت سنتز دندریمر است. در سایر مطالعات گزارش شده که آنالیز حرارتی دندریمرها معمولاً دو مرحله اصلی را نشان می‌دهد: از دست دادن آب و تجزیه حرارتی. پیک‌های مشابه در دماهای پایین و بالا در این تحقیق تأیید شده‌اند همچنین پیک‌های TGA در دماهای پایین‌تر و بالاتر به ترتیب به آب میان سطحی و تجزیه حرارتی مربوط می‌شود [۱۶ و ۱۷].

جدول ۳. ماتریس طراحی آزمایشات CCD و پاسخ‌های مربوطه

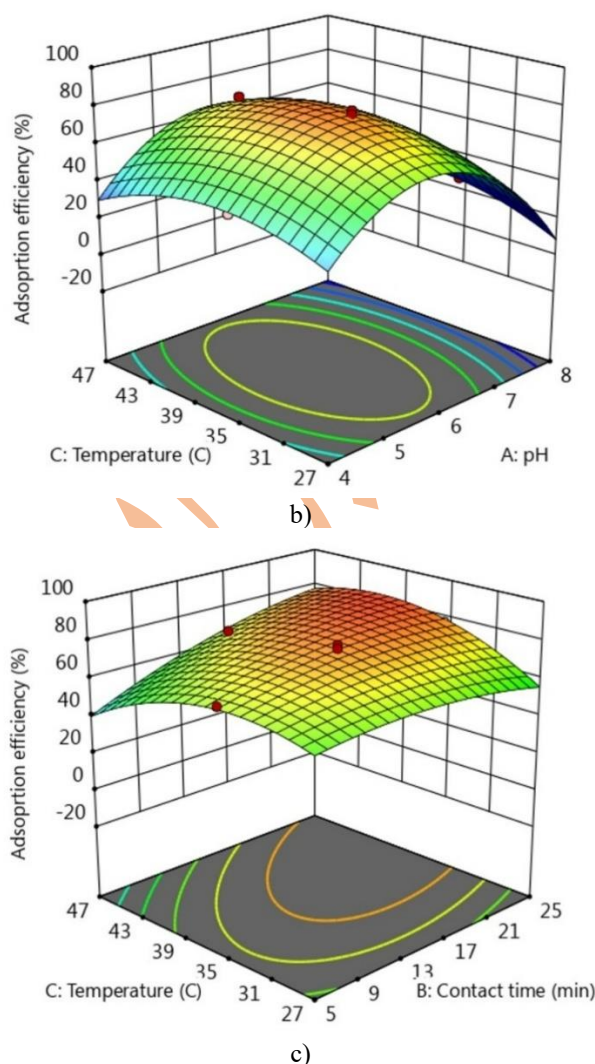
برای جذب دارو				
A: pH	B: Retention time (minutes)	C: Temperat ure (°C)	Optimum absorption percentage Actual (%)	Optimum absorption percentage Predicted (%)
6	15	35	78	78.43
7	10	40	63	63.24
7	20	30	50	46.49
5	10	30	61	58.24
6	15	35	81	78.43
5	20	40	86	83.74
7	10	30	58	60.63
5	10	40	54	57.61
5	20	30	74	73.86
7	20	40	57	59.86
6	15	35	78	78.43
6	15	35	79	78.43
6	25	35	77	78.72
4	15	35	47	47.97
6	5	35	68	66.47
6	15	25	55	57.22
8	15	35	28	26.22
6	15	35	78	78.43
6	15	45	72	69.97
6	15	35	77	78.43

مکان‌های فعال روی سطح نانوجاذب افزایش می‌یابد. در شکل ۶-*b* تاثیر pH اولیه و دما نشان داده شده است. در این نمودار pH اولیه بین ۴ تا ۸ و دما بین $25^{\circ}C$ تا $45^{\circ}C$ و زمان تماس به طور ثابت ۱۵ دقیقه در نظر گرفته شده است. در این نمودار با افزایش دما و کاهش pH به ۵ باعث افزایش درصد جذب شده است. جذب بهتر در دمای بالاتر ممکن است ماهیت گرماگیری این روش را نیز نشان دهد. در شکل ۶-*c* تاثیر دما و زمان تماس نشان داده شده است. در این نمودار دما بین $25^{\circ}C$ تا $45^{\circ}C$ و زمان تماس بین ۵ تا ۲۵ دقیقه و pH به طور ثابت ۶ در نظر گرفته شده است. با در نظر گرفتن دما $40^{\circ}C$ ، با افزایش زمان تماس به ۲۰ دقیقه، درصد جذب به دلیل در دسترس بودن مکان‌های فعال روی سطح نانوجاذب تا ۸۰٪ افزایش می‌یابد. مدلسازی فرایند جذب با استفاده از مدل *RSM* مقادیر بهینه هر پارامتر را ارائه داد. بر این اساس شرایط بهینه برای جذب دارو بر روی نانوجاذب در pH معادل ۵/۴۱، زمان ۲۰ دقیقه و دما $38/57^{\circ}C$ رخ می‌دهد و درصد جذب دارو توسط نانوجاذب تهیه شده در این شرایط ۸۵/۸۸٪ خواهد بود.



به منظور بررسی چگونگی اثرگذاری هر متغیر و اثرات متقابل یا اثرات دوگانه متغیرها بر روی پاسخ تولید شده توسط مدل، نمودارها با استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمایش بررسی شدند. شکل ۶ نمودارهای سه‌بعدی پاسخ سطحی مربوط به عملکرد دو متغیر را در سطح مرکز از سایر متغیرها نشان می‌دهد. pH محلول و زمان تماس بین جاذب و ماده جذب شونده از پارامترهای تأثیرگذار بر فرایند جذب دارو تلقی می‌شوند. در شکل ۶-*a* تاثیر pH اولیه و زمان تماس نشان داده شده است. در این نمودار pH اولیه بین ۴ تا ۸ و زمان تماس بین ۵ تا ۲۵ دقیقه و دما بطور ثابت $35^{\circ}C$ در نظر گرفته شده است. در این نمودار افزایش زمان تماس تا ۲۰ دقیقه و افزایش pH تا ۵ باعث افزایش چشمگیر درصد جذب (۸۰٪) شده است. هنگامی که pH محلول از ۵ تا ۸ افزایش می‌یابد، درصد جذب نیز از ۸۰٪ به ۲۰٪ کاهش می‌یابد. با افزایش زمان تماس از ۵ تا ۲۵ دقیقه درصد جذب به دلیل در دسترس بودن

آلاینده‌هایی که بار مثبت دارند (مثل ریفامپین) در pH های پایین‌تر به دلیل بار مثبت بیشتر، ممکن است با بار مثبت سطحی جاذب رقابت کنند. با افزایش pH ، بار منفی سطح جاذب بیشتر شده و جذب آلاینده‌های با بار مثبت می‌تواند افزایش یابد تا زمانی که pH به حدی برسد که بار سطحی جاذب به اندازه‌ای منفی شود که نتواند به‌طور مؤثر با آلاینده‌های دارای بار مثبت تعامل کند. همچنین دندریمرها دارای ساختارهای پیچیده‌ای با گروه‌های فعال متعدد هستند. تغییرات pH می‌تواند به تغییر در ساختار الکتریکی و شیمیایی این گروه‌ها منجر شود. pH های بسیار پایین ممکن است باعث تغییر در پروتوناسیون گروه‌های فعال شوند و در نتیجه، تأثیر منفی بر جذب داشته باشند. در pH های بالاتر تا ۵، گروه‌های فعال ممکن است بیشتر دندریمر را به سمت بار منفی سوق دهند و به جذب آلاینده‌های دارای بار مثبت کمک کنند، تا زمانی که افزایش pH باعث تغییر در ساختار یا عملکرد این گروه‌ها شود. در pH های پایین، بار سطحی جاذب به دلیل افزایش پروتوناسیون گروه‌های فعال، مثبت است. این می‌تواند باعث کاهش جذب آلاینده‌های با بار مثبت به دلیل رقابت بین بار مثبت جاذب و آلاینده شود. رقابت بین یون‌های هیدروژن و آلاینده‌ها بر سر سایت‌های فعال نیز ممکن است باعث کاهش ظرفیت جذب شود. با افزایش pH تا حدود ۵، بار سطحی جاذب منفی می‌شود و این بار منفی می‌تواند با آلاینده‌های دارای بار مثبت تعامل بهتری داشته باشد. در این محدوده، جذب آلاینده‌های با بار مثبت به دلیل افزایش بار منفی سطح جاذب بهبود می‌یابد و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. در pH های بالاتر، بار منفی جاذب ممکن است به حدی برسد که دیگر نتواند با آلاینده‌های با بار مثبت به خوبی تعامل کند. افزایش بار منفی سطح جاذب ممکن است باعث کاهش تعامل با آلاینده‌ها و در نتیجه کاهش ظرفیت جذب شود. این نتایج با تحقیقات مشابه که توسط حاتمی سلوک لویی^{۲۱} در سال ۲۰۲۳ صورت گرفت نیز همسویی دارد [۶]. در سایر تحقیقات تأثیر pH بر بار سطحی و ظرفیت جذب دندریمرها بررسی شده و نتایج بیانگر این است که افزایش pH تا یک مقدار خاص می‌تواند بهبود در ظرفیت جذب مواد با بار مثبت را به همراه



شکل ۶. الف) برهمکنش زمان تماس و pH ، ب) برهمکنش دما و pH و ج) برهمکنش زمان تماس و دما در درصد جذب دارو

همانطور که در نتایج مشخص است pH تأثیر مستقیم بر بار سطحی جاذب دارد. برای مواد جاذب مانند دندریمر نانو سیلیکاژل، تغییر در pH می‌تواند منجر به تغییر در بار الکتریکی سطحی شود. با افزایش pH ، بار منفی سطح جاذب افزایش می‌یابد. این افزایش بار منفی ممکن است به جذب بهتر آلاینده‌های دارای بار مثبت (مثل ریفامپین) کمک کند. به عبارت دیگر، افزایش pH ممکن است به افزایش ظرفیت جذب به دلیل افزایش جاذب بودن سطح جاذب منجر شود. pH

^{۲۱} Hatami Solukluei

داشته باشد، اما پس از آن، ممکن است تغییرات بار سطحی منجر به کاهش جذب شود [۲۰-۱۸].

نتایج نشان داد که افزایش دما باعث افزایش میزان جذب ریفامپین گشته است. دلیل این امر را می‌توان با چند احتمال توصیف کرد.

۱- ساختار دندریمر به دلیل سه‌بعدی و شاخه‌دار بودن، سطح مقطع بالایی دارد که می‌تواند بر هم‌کنش مولکول‌های ریفامپین را با جاذب در دماهای بالا که سرعت مولکول‌ها عموماً بالا است و مانع حرکت مولکول‌ها می‌شود را بالا ببرد.

۲- گروه عاملی OH موجود در هیدروکیتون با ریفامپین پیوند هیدروژنی برقرار می‌کند که در دماهای بالاتر به دلیل افزایش سرعت مولکول‌ها پایدارتر می‌شود.

۳- ماهیت گرماگیر بودن واکنش باعث می‌شود در دماهای بالاتر میزان جذب ریفامپین بالا رود. این احتمال و این نتیجه با نتایج به دست آمده از پژوهش رزقی رامی و همکاران در سال ۲۰۲۲ مطابقت دارد [۷].

افزایش دما باعث افزایش انرژی جنبشی مولکول‌ها می‌شود. این افزایش انرژی می‌تواند باعث بهبود تعاملات بین یون‌های آلایند و گروه‌های فعال روی سطح جاذب شود. برای دندریمرها، افزایش دما ممکن است باعث افزایش نرخ واکنش‌های بین آلایند و گروه‌های فعال شود، زیرا حرکت سریع‌تر مولکول‌ها احتمال وقوع واکنش‌های جذب را بیشتر می‌کند. در دماهای بالاتر، رقابت بین یون‌ها برای سایت‌های فعال بر روی جاذب نیز تغییر می‌کند. افزایش دما می‌تواند به تغییر در الگوی رقابت بین یون‌ها منجر شود. به عنوان مثال، افزایش دما ممکن است به کاهش پیوندهای یونی یا هیدروژنی ضعیف منجر شود، که می‌تواند باعث تسهیل جذب آلایند‌ها شود. در دماهای بالاتر، پیوندهای واندروالسی و هیدروژنی ممکن است به شکل‌گیری پیوندهای قوی‌تر بین آلایند و جاذب کمک کنند. این می‌تواند به افزایش ظرفیت جذب کمک کند. سایر تحقیقات نیز مقاله تأثیر مثبت دما بر انرژی جنبشی و تعاملات شیمیایی را تأیید می‌کند [۲۱ و ۲۲].

در رابطه با تأثیر زمان ماند بر روی میزان جذب آلایند، به دلیل وجود سایت‌های جذب فعال در ۲۰ دقیقه اول میزان حداکثر جذب صورت می‌پذیرد. این امر بیانگر این است که جاذب سریع و کارآمد است. پس از ۲۰ دقیقه به دلیل اشغال فضاهای فعال جذب، میزان جذب آلایند کاهش می‌یابد. این نتیجه با نتایج کار رزقی رامی در سال ۲۰۲۲ و سلوک‌لویی در سال ۲۰۲۳ و XU در سال ۲۰۲۰ مطابقت دارد. افزایش زمان ماند به جاذب فرصت بیشتری برای تعامل با آلایند‌ها می‌دهد و به طور معمول باعث افزایش ظرفیت جذب می‌شود. در این حالت، گروه‌های فعال بر روی سطح دندریمرها زمان بیشتری برای جذب یون‌های آلایند دارند. پس از گذشت زمان معین، سطح جاذب ممکن است به حالت اشباع برسد. این به معنای پر شدن تمام سایت‌های فعال جاذب با آلایند‌ها است. پس از اشباع، هرچه زمان ماند بیشتر شود، نرخ افزایش جذب کاهش می‌یابد و ممکن است حتی کاهش جزئی در ظرفیت جذب مشاهده شود. با افزایش زمان ماند، رقابت بین یون‌های آلایند برای سایت‌های فعال می‌تواند منجر به کاهش کارایی جذب شود. این به ویژه در مواردی که سایت‌های فعال به دلیل تجمع یون‌های آلایند اشباع شده‌اند، محسوس است. زمان ماند بیشتر تا رسیدن به تعادل باعث افزایش جذب می‌شود، اما پس از رسیدن به اشباع، جذب ممکن است کاهش یابد. [۲۳ و ۲۴].

۳-۳- تحلیل آزمایش‌های واجذب

از دیدگاه کاربردی، قابلیت احیا و استفاده مجدد از جاذب از جنبه‌های بسیار مهم در تصفیه آب و فاضلاب می‌باشد [۲۵]. در نظر داشتن استفاده مجدد از یک جاذب از معیارهای مهم در امکان‌سنجی اقتصادی در عملیات محیط‌زیستی به شمار می‌آید [۲۶]. از جمله مواد حلال ریفامپین می‌توان به کلروفرم^{۲۲}، اتیل استات^{۲۳} و متانول اشاره کرد [۲۷]. در این تحقیق به دلیل سهولت و قیمت مناسب، از متانول به عنوان حلال ریفامپین استفاده گردید. به منظور بررسی امکان استفاده مجدد از نانوجاذب و عملکرد احیا، آزمایش واجذب در ۱۰ سیکل متوالی صورت گرفت. به این صورت که مقدار محلول 20 ppm با

^{۲۲} Ethyl acetate

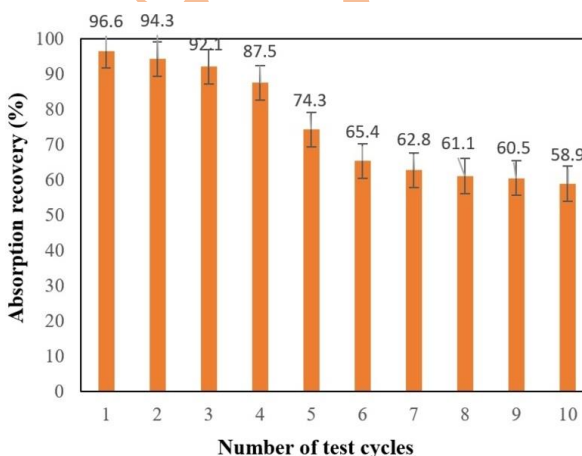
^{۲۳} Chloroform

داده است. نتایج این قسمت نیز با پژوهش‌های مشابه که توسط حاتمی سلوک‌لویی در سال ۲۰۲۳ انجام گرفته مشابهت دارد [۶]. دندریمرها ساختارهای پیچیده‌ای با گروه‌های فعال منظم دارند که این ویژگی‌ها باعث می‌شود تا دندریمرها پایداری بالاتری نسبت به سایر جاذب‌ها نشان دهند. گروه‌های فعال منظم در ساختار دندریمرها امکان تعامل قوی با آلاینده‌ها را فراهم می‌آورند و این تعامل قوی باعث افزایش مقاومت دندریمرها در برابر شستشوی مکرر می‌شود [۲۸]. دندریمرها به دلیل ساختار منظم و قدرت بالای تعامل گروه‌های فعال با آلاینده‌ها، معمولاً توانایی بهتری در حفظ ظرفیت جذب در طول شستشوی مکرر دارند. مطالعات نشان داده‌اند که دندریمرها به دلیل این ویژگی‌ها، پایداری بیشتری نسبت به دیگر جاذب‌ها دارند [۲۹]. نانوذرات اکسید فلزی مانند ZnO یا Fe_2O_3 به دلیل ساختار سطحی نامنظم و پیوندهای شیمیایی نسبتاً ضعیف‌تر، معمولاً در برابر شستشوی مکرر پایداری کمتری دارند. این نانوذرات ممکن است به دلیل جدا شدن ذرات از سطح جاذب یا تغییرات ساختاری، کاهش ظرفیت جذب را تجربه کنند [۳۰]. زئولیت‌ها نیز دارای ساختار شبکه‌ای منظم هستند و به‌طور کلی پایداری خوبی دارند، اما ممکن است به دلیل محدودیت‌های بازسازی یا تعویض سطحی، ظرفیت جذب آنها در طول شستشوی مکرر کاهش یابد [۲۳].

۳-۴- بررسی ایزوترم جذب

بررسی داده‌های تعادلی به منظور به دست آوردن معادله‌ای که نتایج به دست آمده را به درستی توجیه کند ضروری می‌باشد. داده‌های تعادلی جذب معمولاً با معادلات لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مرتبط هستند. بنابراین برای مدل‌سازی ایزوترم جذب، از این مدل‌ها استفاده گردید. ایزوترم لانگمویر بیانگر جذب به صورت تک‌لایه و همگن است؛ به این معنا که سطح جاذب واجد فضاهایی با انرژی مساوی می‌باشد که هر مولکول جذب‌شونده تنها به یکی از این فضاها اختصاص داده می‌شود. ایزوترم هم‌دمای لانگمویر به وسیله معادله ۳ توصیف می‌شود [۳۱]:

استفاده از آب مقطر و دارو ساخته شده و به میزان ۰/۰۱ گرم جاذب به آن اضافه گردید. سپس در شرایط بهینه آزمایش که در قسمت قبلی به دست آمده محلول را روی همزن حرارتی قرار داده و پس از سانتیفریوژ در دور موتور ۹۵۰۰ rpm و زمان ۲۵ دقیقه، میزان جذب در دو حالت استاندارد و پس از افزودن نانوجاذب توسط دستگاه اسپکتروفتومتر قرائت شد. پس از قرائت هربار محلول حاوی نانوجاذب مرحله قبل، آن را در گرمکن قرار داده پس از خشک کردن، با محلول ۱:۱ اتانول و آب مقطر شست و شو داده شد. پس از سانتیفریوژ در دور موتور ۹۵۰۰ rpm و زمان ۲۵ دقیقه، فاز رویی محلول برداشته شده و جذب آن به عنوان مرحله دوم قرائت گردید و این عمل تا ده بار ادامه یافت که نتایج آن در شکل ۷ نشان داده شده است.



شکل ۷. راندمان استفاده مجدد از نانوجاذب

همانطور که مشخص است، تا سیکل چهارم میزان جذب نزدیک به ۹۰ درصد تا ۱۰۰ درصد بوده و افت جذبی مشاهده نشده است. اما این میزان به تدریج از سیکل پنجم به بعد کاهش یافته و در سیکل دهم تقریباً به حدود ۶۰٪ یعنی چهل درصد کاهش ظرفیت جذب می‌رسد. علت این امر می‌تواند به دلیل از دست رفتن بخشی از جاذب به هنگام شست و شو و یا عدم امکان واجذب فضاهای اشغال‌شده جاذب به صورت کامل باشد. به این ترتیب می‌توان گفت که جاذب سنتز شده، پس از ده سیکل متوالی جذب و واجذب، همچنان تا ۶۰٪ توانایی جذب خود را حفظ نموده و ظرفیت بالایی در امر واجذب از خود نشان

جذب انتخاب گردید. خلاصه نتایج بررسی ایزوترم های جذب در جدول ۴ ارائه شده است.

جدول ۴. ثابت های ایزوترم های جذب ریغامپین توسط جاذب

Langmuir		Ferundlich		Tempkin	
Line slope	0.007	Line slope	0.83	Line slope	15.71
Intecept	0.55	Intecept	0.73	Intecept	-11.4
		n	1.9	B	-11.4
$q_{\max}$ (mg/g)	131.5	$\ln(k_f)$	0.73	$\ln A$	-0.73
K_L (L/g)	0.013	k_f (mg/g)	4.85	A	0.233
R^2	0.99	R^2	0.99	R^2	0.892

طبق جدول ۴ به دلیل اینکه ضریب همبستگی R^2 جذب مدل لانگمویر برابر ۰/۹۹۴۱ و بالاتر از بقیه مدل ها می باشد، مدل ایزوترم لانگمویر، با نتایج آزمایشگاهی مطابقت بیشتری دارد. بنابراین جذب ریغامپین از نوع تک لایه و همگن می باشد. همچنین مقدار ثابت تعادلی بر اساس معادله ۲ مقدار ۰/۴۱ به دست آمد که بیانگر ثابت همدمای مناسب می باشد. بنابراین می توان گفت که ظرفیت جذب بیشینه مقدار ۱۳۱/۵۷ mg/g می باشد. ایزوترم لانگمویر بیانگر سطح همگن با فضاهای یکسان خالی است که هر فضای خالی تنها می تواند یک بار پر شود و عمل جذب در آن صورت گیرد و میان مولکول های جاذب هیچگونه برهم کنشی صورت نمی گیرد. نانوذرات اکسید فلزی معمولاً به مدل ایزوترم لانگمویر نزدیک هستند، زیرا جذب به طور کلی به صورت یکنواخت و یک لایه ای در سطح نانوذرات صورت می گیرد [۳۲]. زئولیت ها نیز می توانند به مدل ایزوترم لانگمویر نزدیک باشند، زیرا ساختار شبکه ای آنها معمولاً جذب یکنواختی را در سطح جاذب فراهم می آورد [۳۳]. دندریمرها نیز ممکن است به مدل ایزوترم لانگمویر نزدیک باشند، خصوصاً اگر ساختار آنها به گونه ای باشد که جذب به صورت یک لایه ای و یکنواخت انجام شود [۳۴ و ۳۵]. مدل ایزوترم لانگمویر نشان می دهد که جذب در سیستم به صورت یکنواخت و با ظرفیت حداکثری محدود انجام می شود. مقایسه با سایر جاذب ها نشان می دهد که این مدل برای سیستم هایی که جذب در آنها یکنواخت و سطحی است، مناسب است.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

که در این رابطه:

C_e : غلظت تعادلی یون های فلزی (mg/L)

q_e : ظرفیت جذب جاذب (mg/g)

$q_{\max}$: حداکثر ظرفیت جذب یون های فلزی (mg/g)

K_L : ثابت تعادل لانگمویر که نشان دهنده تمایل

مولکول های جذب شونده به فضاهای فعال است (L/mg)

ایزوترم همدمای فروندلیچ برای جذب چند لایه ای سطوح ناهمگن مطابق معادله ۴ تعریف می شود [۳۱]:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

که در این رابطه:

K_F : ثابت معادله فروندلیچ و شاخص ظرفیت جذب است.

n_f : ثابت معادله فروندلیچ بوده و به درجه ناهمگنی بستگی دارد.

به منظور استفاده از معادلات فوق ابتدا باید ثابت معادلات تعریف گردند. معادله های ۵ و ۶ به ترتیب فرم خطی دو معادله لانگمویر و فروندلیچ را نشان می دهند [۳۰]:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{q}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} K_L C_e} \quad (5)$$

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n_f} \ln(C_e) \quad (6)$$

برای ایزوترم تمکین معادله ۷ مطرح شده است. در ایزوترم تمکین q_e برحسب $\ln(C_e)$ ترسیم شد. مقدار شیب خط پارامتر B یا همان پارامتر مربوط به گرمای جذب بر حسب J/mol است. سپس پارامتر A ثابت اتصال تعادلی بر حسب L/g به دست آمد.

$$q_e = B \times \ln(C_e) + B \times \ln(A) \quad (7)$$

سپس با توجه به نتایجی که از آزمایش ها به دست آمد و تعیین غلظت تعادلی (C_e)، q_e به دست آمده از نتایج و با جاگذاری در هر معادله، مقادیر R^2 یا همان ضرایب همبستگی به دست آمد. هر کدام از مدل ها که ضریب همبستگی بالاتر و نزدیکتر به یک داشت به عنوان ایزوترم مورد نظر و مطابق با

۴- نتیجه گیری

در پژوهش حاضر به منظور حذف آلاینده نوظهور دارویی ریفامپین از محلول های آبی، از روش دندریمری کردن و یا درختان کردن ماده ای با هسته نانوسیلیکاژل استفاده گردید. دندریمر به دلیل قابلیت جذب بالا به دلیل داشتن ساختار متخلخل و نیز با داشتن گروه های عاملی OH ، که در پیوند با آنتی بیوتیک ها موجب حذف بهتر می شوند، گزینه مناسبی از لحاظ عملکرد جذب و نیز دوستدار محیط زیست بودن آن به دلیل عدم استفاده از مواد شیمیایی سمی در فرآیند سنتز، امکان بازیافت جاذب، مصرف انرژی پایین و تولید حداقل پسماند ثانویه بوده است.

نتایج آنالیز $FESEM$ نشان داد ذرات کروی شکل بوده و قطر متوسط ۴۷ نانومتر دارند. همچنین ذرات به صورت همگن و یکنواخت توزیع گردیده اند. ساختار دارای تخلخل نمایانگر شاخه های تشکیل شده دندریمر است. نتایج آنالیز XRD نانوجاذب نشانگر پیک عناصر نانوسیلیکاژل، سیانوریک کلراید و هیدروکینون شاهد وجود این عناصر در ماده سنتز شده می باشد. براساس نتایج آزمایش ها، افزایش زمان تماس تا ۲۰ دقیقه و افزایش pH تا ۵ باعث افزایش چشم گیر درصد جذب (۸۰٪) شده است. هنگامی که pH محلول از ۵ تا ۸ افزایش می یابد، درصد جذب نیز از ۸۰٪ به ۲۰٪ کاهش می یابد. با افزایش زمان تماس از ۵ تا ۲۵ دقیقه درصد جذب به دلیل در دسترس بودن مکان های فعال روی سطح نانوجاذب افزایش می یابد. بر این اساس شرایط بهینه برای جذب دارو بر روی نانوجاذب در pH معادل ۵/۴۱، زمان ۲۰ دقیقه و دما $38/57^{\circ}C$ رخ می دهد و درصد جذب دارو توسط نانوجاذب تهیه شده در این شرایط ۸۵/۸۸٪ خواهد بود.

جذب ریفامپین توسط نانوجاذب در ده سیکل متوالی نشان داد که به تدریج از سیکل پنج به بعد راندمان کاهش یافته و در سیکل دهم تقریباً به حدود ۶۰٪ مقدار اولیه رسیده و این به معنی چهل درصد کاهش ظرفیت جذب می باشد. علت این امر می تواند به دلیل از دست رفتن بخشی از جاذب به هنگام شست و شو و یا عدم امکان واجذب فضاهای اشغال شده جاذب به صورت کامل باشد. به این ترتیب می توان گفت که جاذب

سنتز شده، پس از ده سیکل متوالی جذب و واجذب، همچنان تا ۶۰٪ توانایی جذب خود را حفظ نموده و ظرفیت بالایی در امر واجذب از خود نشان داده است.

نتایج ایزوترم ها نشان داد که مدل ایزوترم لانگمویر، با نتایج آزمایشگاهی مطابقت بیشتری دارد. بنابراین جذب ریفامپین از نوع تک لایه و همگن می باشد. همچنین مقدار ثابت تعادلی مقدار ۰/۴۱ به دست آمد که بیانگر ثابت همدمای مناسب می باشد. بنابراین می توان گفت که ظرفیت جذب بیشینه مقدار mg/g ۱۳۱/۵۷ می باشد. بنابراین جاذب دندریمری نانوسیلیکاژل به عنوان جاذبی غیرسمی، اقتصادی و با عملکرد بالا، پتانسیل مناسبی در تصفیه فاضلاب و در حذف آلاینده های نوظهور دارویی دارد.

نتایج نشان می دهد که جاذب سنتز شده و مورد استفاده این پژوهش در حذف آلاینده نوظهور دارویی ریفامپین عملکرد نسبتاً خوبی داشته و کارایی مطلوبی از خود نشان داده است. این امر بیانگر این است که نانوجاذب دندریمری سیلیکاژل می تواند در حذف آلاینده های نوظهور دارویی و در تصفیه فاضلاب بیمارستانی و شهری، پتانسیل مناسبی از خود نشان دهد.

۵- مراجع

1. Sandre, F. Huynh, N. Caupos, E. El Mrabet, L. Partibane, C. Lachaise, I. Pommier, C. Rivard, M. Morin, C. Moilleron, R. Le Roux J. and Garrigue-Antar, L., 2023. Occurrence and fate of an emerging drug pollutant and its by-products during conventional and advanced wastewater treatment: Case study of furosemide. *Chemosphere*, 322, pp.138212. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.138212
2. Xu, Q. Owens G. and Chen, Z., 2020. Adsorption and catalytic reduction of rifampicin in wastewaters using hybrid rGO@ Fe/Pd nanoparticles. *Journal of Cleaner Production*, 264, pp.12161. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.121617
3. <http://www.medline plus.gov/>
4. Hashtochahar, S. Akhlaghpasand, H. and Borghei S.M., 2016. Removal of Cr (VI) from aqueous solution by adsorption of polyline-activated carbon adsorbent, *Sharif Journal of Civil Engineering (SJCE)*, 32.2. pp.69-75 [In persian]. DOI: 20.1001.1.26764768.1395.322.11.8.9

12. Newton Augustus, E. Tobin Allen, E. Nimibofa, A. and Donbebe, W., 2017. A Review of Synthesis, Characterization and Applications of Functionalized Dendrimers. *American Journal of Polymer Science*, 7(1). pp.8-14.
[DOI: 10.5923/j.ajps.20170701.02](https://doi.org/10.5923/j.ajps.20170701.02)
13. Petreanu, I. M., Niculescu, V. C., Enache, S., Iacob, C. and Teodorescu, M., 2022. Structural Characterization of Silica and Amino-Silica Nanoparticles by FTIR and Raman Spectroscopy. *Analytical Letters*, 56(2). pp.390–403.
[DOI: 10.1080/00032719.2022.2083144](https://doi.org/10.1080/00032719.2022.2083144)
14. Awadh, S. M. and Yaseen, Z.M., 2019. Investigation of silica polymorphs stratified in siliceous geode using FTIR and XRD methods. *Materials Chemistry and Physics*, 228. pp.45–50.
[DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.02.048](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.02.048)
15. Rosenberg, D.J. Alayoglu, S. Kostecki, R. and Ahmed, M., 2019. Synthesis of microporous silica nanoparticles to study water phase transitions by vibrational spectroscopy. *Nanoscale Advances*, 1. pp.4878–4887.
[DOI: 10.1039/C9NA00544G](https://doi.org/10.1039/C9NA00544G)
16. Nagatani, H., 2025. Recent applications of dendritic polymers in analytical sciences. *Analytical Sciences*. 41(1). pp.1-2.
[DOI: 10.1007/s44211-024-00689-2](https://doi.org/10.1007/s44211-024-00689-2)
17. Baig, N. Kammakakam, I. and Falath, W., 2021. Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Material Advances*. 2. pp.1821-1871.
[DOI: 10.1039/d0ma00807a](https://doi.org/10.1039/d0ma00807a)
18. Zhao, L. Hu, X. Zi, F. Liu, Y. Hu, D. Li, P. and Cheng, H., 2021. Preparation and adsorption properties of Ni(II)-ion-imprinted polymers based on synthesized novel functional monomer. *e-Polymers*. 21. pp.590–605.
[DOI: 10.1515/epoly-2021-0055](https://doi.org/10.1515/epoly-2021-0055)
19. Awad, A.M. Shaikh, S.M.R. Jalab, R. Gulied, M.H. Nasser, M.S. Benamor, A. and Adham, S., 2019. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review. *Separation and Purification Technology*. 228. pp.115719.
[DOI: 10.1016/j.seppur.2019.115719](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115719)
20. Bagheri, M. Younesi, H. and Borgheei, S.M., 2017. Functionalized chitosan nanoparticles by citric and for adsorption of chromium (VI), *Sharif Journal of Civil Engineering (SJCE)*, 33.2. pp.61-68 [In persian].
[DOI: 10.24200/j30.2017.4542](https://doi.org/10.24200/j30.2017.4542)
21. Bing, R. Ke, W. Baoshui, Z. Hanyu, L. Yuzhong, N. Hou, C. Zhenglong, Y. Xuzhao, L. and Huaqing, Z., 2019. Adsorption behavior of PAMAM dendrimers functionalized silica for Cd(II) from aqueous solution: 5. Stets, S. do Amaral, B. Jéssica, T. Schneider, I. Ricardo de Barros, M. Vinícius de Liz, Rocha Ribeiro, R. and Patricio Peralta-Zamora, N., 2018. Antituberculosis drugs degradation by UV-based advanced oxidation processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 353. PP.26-33.
[DOI: 10.1016/j.jphotochem.2017.11.006](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.11.006)
6. Hatami Solukluei, F. Hessam Hassani, A. Moniri, E. Ahmad Panahi, H. and Haji Seyed Mohammad Shiraz, R., 2023. Novel three-dimensional graphene oxide modified with hyper-branched dendrimer for removal of cephalexin from aqueous solutions by applying Taguchi statistical method. *Inorganic Chemistry Communications*, 148. PP.110308.
[DOI: 10.1016/j.inoche.2022.110308](https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110308)
7. Rezghi Rami, M. Meskini, M. Movaghar Qarebaghi, L. Salami, M. Forouzandehdel, S. and Cheraghali, M., 2022. Synthesis of magnetic bio-nanocomposites for drug release and adsorption applications. *South African Journal of Chemical Engineering*, 42, PP.115-126.
[DOI: 10.1016/j.sajce.2022.08.003](https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.08.003)
8. Kheradmand, A. Negarestani, M. Kazemi, S. Shayesteh, H. Javanshir, S. Ghiasinejad, H. and Jamshidi, E., 2023. Design and preparation magnetic bio-surfactant rhamnolipid-layered double hydroxide nanocomposite as an efficient and recyclable adsorbent for the removal of Rifampin from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 304. PP.122362.
[DOI: 10.1016/j.seppur.2022.122362](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122362)
9. Quynh Ngan Tran, T. Trung Nguyen, H. Kumar, S. and Thang Cao, X., 2025. Dendrimer-modified carbon nanotubes for the removal and recovery of heavy metal ions from water, *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 16. pp.1522-1532.
[DOI: 10.3762/bjnano.16.107](https://doi.org/10.3762/bjnano.16.107)
10. Taghvaei, H. Bakhtyari, A. Rahimpour, M. and Arshadi, M., 2025. Decorated magnetic dendrimer with highly mono-dispersed cobalt nanoparticles from wastewater and its utilization in an advanced oxidation dye removal process, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 722. pp.137271.
[DOI: 10.1016/j.colsurfa.2025.137271](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2025.137271)
11. Priya, A.K. Gnanasekaran, L. Senthil Kumar, P. Jalil, A.A. Tuan, Hoang, T.K.A. Saravanan, R. Soto-Moscoso, M. and Balakrishnan, D., 2022. Recent trends and advancements in nanoporous membranes for water purification. *Chemosphere*. 303. pp.135205.
[DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.135205](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135205)

characterization, and application in heavy metal adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 226. pp.300-311.

[DOI: 10.1016/j.cej.2013.04.059](https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.059)

32. Langmuir, I., 1918. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica, and Platinum. *Journal of the American Chemical Society*. 40(9). pp.1361-1403.

[DOI: 10.1021/ja02242a004](https://doi.org/10.1021/ja02242a004)

33. Song, H. Yang, G. Song, H. Cui, X. Li, F. and Yuan, D., 2016. Kinetic and thermodynamic studies on adsorption of thiophene and benzothiophene onto AgCeY Zeolite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 63. pp.125-132.

[DOI: 10.1016/j.jtice.2016.02.020](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.02.020)

34. Douloudi, M. Nikoli, E. Katsika, T. and Arkas, M., 2023. Dendritic polymers for water resources remediation (Chapter 17). *Novel Materials for Environmental Remediation Applications*, pp.435-490.

[DOI: 10.1016/B978-0-323-91894-7.00006-2](https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91894-7.00006-2)

35. Brizi Neris, J. Luzardo, F.H.M. Paranhos da Silva, E.G. and Garcia Velasco, F., 2019. Evaluation of adsorption processes of metal ions in multi-element aqueous systems by lignocellulosic adsorbents applying different isotherms: A critical review. *Chemical Engineering Journal*. 357. pp.404-420.

[DOI: 10.1016/j.cej.2018.09.125](https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.125)

Experimental and theoretical calculation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 101. pp.80-91.

[DOI: 10.1016/j.jtice.2019.04.037](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.04.037)

22. Coasne, B. Gubbins, K.E. and Pellenq, R.J.M., 2005. Temperature Effect on Adsorption/Desorption Isotherms for a Simple Fluid Confined within Various Nanopores. *Adsorption*, 11. pp.289-294.

[DOI: 10.1007/s10450-005-5939-y](https://doi.org/10.1007/s10450-005-5939-y)

23. Wahyuhadi, M.E. Kusumadewi, R.A. and Hadisoebroto, R., 2023. Effect of contact time on the adsorption process of activated carbon from banana peel in reducing heavy metal Cd and dyes using a stirring tub (pilot scale). *Earth and Environmental Science*, 1203. pp.012035.

[DOI: 10.1088/1755-1315/1203/1/012035](https://doi.org/10.1088/1755-1315/1203/1/012035)

24. Dhoble Y.N. and Ahmed, S., 2017. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of thiocyanate by steel slag in an aqueous system. *Advances in Environmental Technology*. 4. pp.193-203.

[DOI: 10.22104/AET.2018.2670.1133](https://doi.org/10.22104/AET.2018.2670.1133)

25. Chen, A. Zeng, G. Chen, G. Hu, X. Yan, M. Guan, S. Shang, C. Lu, L. Zou, Z. and Xie, G., 2012. Novel thiourea-modified magnetic ion-imprinted chitosan/TiO₂ composite for simultaneous removal of cadmium and 2, 4-dichlorophenol. *Chemical Engineering Journal*. 191. pp.85-94.

[DOI: 10.1016/j.cej.2012.02.071](https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.071)

26. Ozay, O. Ekici S., Baran, Y. Aktas, N. and Sahiner, N., 2009. Removal of toxic metal ions with magnetic hydrogels. *Water research*. 43(17). pp.4403-4411.

[DOI: 10.1016/j.watres.2009.06.058](https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.06.058)

27. [http:// www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/](http://www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/)

28. Nyabadza, A. Makhesana, M. Plouze, A. Kumar, A. Ramirez, I. Krishnamurthy, S. Vazquez, M. and Brabazon, D., 2024. Advanced nanomaterials and dendrimers in water treatment and the recycling of nanomaterials: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(3). pp.112643.

[DOI: 10.1016/j.jece.2024.112643](https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112643)

29. Sadjadi S. and Sadjadi, S., 2018. Dendritic polymers for environmental remediation. *New Polymer Nanocomposites for Environmental Remediation*, pp.279-335.

[DOI: 10.1016/B978-0-323-91894-7.00006-2](https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91894-7.00006-2)

30. Tseng, R.L. Tran, H.N. and Juang, R.S., 2022. Revisiting temperature effect on the kinetics of liquid-phase adsorption by the Elovich equation: A simple tool for checking data reliability. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 136. pp.104403.

[DOI: 10.1016/j.jtice.2022.104403](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104403)

31. Ren, Y. Abbood, H.A. He, F. Peng H. and Huang, K., 2013. Magnetic EDTA-modified chitosan/SiO₂/Fe₃O₄ adsorbent: preparation,