

## حذف لووفلوکسازین با نانو جاذب مغناطیسی سه بعدی بر پایه گرافن اکساید عامل دار شده با ملامین و کیتوسان دی آلدئید: مطالعات سینتیک و ایزوترم جذب

حافظ گرمانی نژاد<sup>۱</sup>

امیر حسام حسنی<sup>۱</sup> \*

[ahh1346@gmail.com](mailto:ahh1346@gmail.com)

همایون احمد پناهی<sup>۲</sup>

الهام منیری<sup>۳</sup>

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۸/۲۴

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۴/۲۹

### چکیده

زمینه و هدف: آلودگی منابع آب و محیط زیست توسط آنتی بیوتیک ها یکی از مشکلات محیط زیستی می باشد. از مهم ترین مشکلات ایجاد شده ناشی از این آلودگی ها مقاومت باکتری ها نسبت به آنتی بیوتیک ها می باشد، لذا امروزه حذف آنتی بیوتیک ها نظیر لووفلوکسازین از منابع آب یکی از دغدغه های مهم سلامت می باشد. یکی از مهم ترین روش های حذف آنتی بیوتیک ها از منابع آبی استفاده از نانو جاذب ها می باشد.

روش بررسی: در این مطالعه تمرکز بر سنتز یک نانو جاذب جدید مغناطیسی سه بعدی بر پایه گرافن اکساید که با ملامین (ME) و کیتوسان دی آلدئید (DCS) پیوند شده (3D/Fe/ GO/ME/DCS) و بررسی اثر بخشی حذف آنتی بیوتیک لووفلوکسازین (LEV) از محیط های آبی با استفاده از آن شده است. مشخصات نانو جاذب مغناطیسی سه بعدی سنتز شده توسط آنالیزهای میکروسکوپ الکترون روبشی، پراش اشعه ایکس، طیف سنج تبدیل فوری، وزن سنجی گرمایی و مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی بررسی شد.

یافته ها: تاثیر مقادیر پارامترهای مختلف مانند pH (۳-۱۱)، غلظت اولیه آنتی بیوتیک (۵۰-۱ میلی گرم بر لیتر)، مقدار جاذب (۲-۵۰ گرم در لیتر) بر ظرفیت جذب بررسی و شرایط بهینه تعیین گردید. یافته های حاصل از آزمایشات جذب، با سینتیک شبه درجه دوم ( $R^2 = 0.9996$ ) و مدل هم دمای لانگمویر ( $R^2 = 0.9947$ ) مطابقت بالایی دارد.

بحث و نتیجه گیری: ماکزیمم ظرفیت جذب لووفلوکسازین با غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر در  $pH = 7$ ، دوز جاذب ۱ گرم بر لیتر و زمان تماس ۹۰ دقیقه ۹/۷۲ میلی گرم بر گرم است. نتایج پژوهش گویای آن است که نانو جاذب سنتز شده می تواند برای حذف لووفلوکسازین از محیط های آبی به کار گرفته شود.

واژه های کلیدی: نانو جاذب مغناطیسی، نانوذرات اکسید آهن، گرافن اکساید، ملامین، کیتوسان، لووفلوکسازین، آلودگی آب.

۱- گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، واحد علوم تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران. \* (مسئول مکاتبات)

۲- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد تهران مرکز، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۳- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد ورامین (پیشوا)، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

# Removal of Levofloxacin with Three- Dimensional Magnetic Nanoadsorbent based on Graphene Oxide Functionalized with Melamine and Chitosan Dialdehyde: Adsorption Isotherm and Kinetic Studies

Hafez Germani Nejad<sup>1</sup>

Amir Hessam Hassani<sup>1\*</sup>

[ahh1346@gmail.com](mailto:ahh1346@gmail.com)

Homayon Ahmad Panahi<sup>2</sup>

Elham Moniri<sup>3</sup>

Admission Date: November 15, 2023

Date Received: July 20, 2023

## Abstract

**Background and Objective:** Pollution of water resources and the environment by antibiotics is one of the most concerning environmental issues. The most important problems caused by these contaminations are the resistance of bacteria to antibiotics. So, one of the most important health concerns is the removal of antibiotics such as levofloxacin (LEV) from water resources. One of the most important techniques for the removal of antibiotics from water resources is nanoadsorbents.

**Material and Methodology:** This study focuses on the synthesis of a new graphene oxide-based three-dimensional magnetic nanoadsorbent (3D/Fe/GO/ME/DCS), grafted onto melamine (ME) and chitosan dialdehyde (DCS), and utilized for the efficient removal of LEV from aqueous solutions. The synthesized nanoadsorbent was characterized by scanning electron microscope, x-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, thermal gravimetric analysis, and vibrating sample magnetometer.

**Findings:** The effects of various parameters such as pH (3-11), initial LEV concentration (1-50 mg L<sup>-1</sup>), and the amount of adsorbent dosage (0.5-2 g L<sup>-1</sup>) on the removal efficiency were investigated. The Langmuir model best described the isotherm results ( $R^2 = 0.9947$ ), while the pseudo-second-order model best described the kinetic results ( $R^2 = 0.9996$ ).

**Discussion and Conclusion:** The maximum adsorption capacity for LEV was 9.72 mg g<sup>-1</sup> with an initial concentration of 5 mg L<sup>-1</sup> at pH = 7, the adsorbent dosage of 1 g L<sup>-1</sup>, and contact time of 30 min. According to the obtained data, the prepared nanoadsorbent can be used for the removal of LEV from aqueous solutions.

**Keywords:** Magnetic nanoadsorbent, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, Graphene oxide, Melamine, Chitosan, Levofloxacin, Water pollution

---

1- Department of Environmental Engineering, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran. *\*(Corresponding Author)*

2- Department of Chemistry, Islamic Azad University, Central Tehran Branch, Tehran, Iran.

3- Department of Chemistry, Islamic Azad University, Varamin (Pishva) Branch, Varamin, Iran.

## مقدمه

در دهه های اخیر مصرف آنتی بیوتیک ها جهت درمان بیماری های عفونی ناشی از باکتری ها در انسان و حیوان رشد فزاینده ای یافته است (۱). این افزایش مصرف سبب ورود مقادیر قابل توجهی از آنتی بیوتیک ها از طریق مختلف مانند آنتی بیوتیک های مصرفی جذب نشده توسط انسان و حیوانات و همچنین پساب های مراکز درمانی و آزمایشگاه ها و صنایع تولیدکننده وارد محیط زیست و منابع آب می گردد (۲).

فلوروکینولون ها دسته مهمی از آنتی بیوتیک های وسیع الطیف می باشند که کارایی بالایی برضد باکتری دارند این ترکیبات اولین بار توسط جورج لشر و همکارانش معرفی شدند (۳). لووفلوکسازین یکی از مهم ترین آنتی بیوتیک های نسل سوم کینولون ها که جهت درمان عفونت های تنفسی ناشی از باکتری ها مصرف می گردد (۴). وجود لووفلوکسازین به صورت وسیعی در آب های سطحی و زیرزمینی و آب های آشامیدنی و تصفیه خانه فاضلاب گزارش گردید. بر اساس مطالعات اخیر مقاومت باکتری ها نسبت به لووفلوکسازین نیز مشاهده گردیده است (۵و۴).

روش جذب سطحی به دلیل سادگی فرآیند بهره برداری، کارایی بسیار بالا، استفاده مجدد آن در طی چرخه های متوالی و کاربرد آن برای حذف طیف وسیعی از آلاینده ها و همچنین به جهت اقتصادی و سازگار با محیط زیست بودن آن، نقش مهمی را در مهندسی نانو مواد، مهندسی شیمی، مهندسی مواد، بیوتکنولوژی، فرآیندهای استخراج و تغلیظ ایفا می کند. نانوجاذب ها به علت اقتصادی بودن و همچنین به علت قابلیت سازگاری با محیط زیست و قابلیت جداسازی مواد از آب و همچنین مزیت استفاده مجدد از آن ها، مناسب جهت حذف آنتی بیوتیک های گروه فلوروکینولین مانند لووفلوکسازین می باشند (۶).

گرافن اکساید یکی از مشتقات گرافن بوده که دارای شبکه شش ضلعی دو بعدی می باشد که به علت دارا بودن خواص ویژه مکانیکی، حرارتی، الکتروشیمیایی و خواص نوری به عنوان یک نانوجاذب در خصوص آن مطالعات زیادی انجام شده است. علاوه بر آن گرافن اکساید دارای سطح ویژه بالا و به علت وجود گروه های عاملی سطحی زیاد، شامل گروه های عاملی حاوی اکسیژن

نظیر اپوکسیدها، هیدروکسیل ها و کربوکسیل ها جهت ترکیب و ایجاد پیوند از نوع الکترواستاتیک با ترکیبات آلی مناسب می باشند (۷و۸).

از طرف دیگر کیتوسان به عنوان دومین بیوپلیمر طبیعی از نظر فراوانی در طبیعت می باشد که از پوسته سخت پوستان مانند خرچنگ و میگو استخراج می گردد. با توجه به خواصی نظیر مقاوم بودن و تجزیه پذیری بیولوژیکی این ماده، کاربرد فراوانی در صنعت دارد. علاوه بر این مزایای انحلال کیتوسان در آب کمی اسیدی موجب افزایش پتانسیل مصرف آن در حوزه های زیست محیطی گردید. به علت وجود گروه های عامل هیدروکسید و آمینی در کیتوسان که از طریق پیوند هیدروژنی و تبادل کاتیونی بواسطه جاذبه الکترواستاتیک می تواند آلاینده های آلی و آنتی بیوتیک ها را به عنوان یک جاذب از محیط آبی حذف نماید (۹ و ۱۰و۱۱).

یکی از مشکلات اساسی انجام فرآیندهای جذب، جداسازی جاذب ها از پساب ها پس از عمل جذب می باشد. اخیرا فناوری جداسازی مغناطیسی به عنوان روش نسبتا سریع و ارزان و کارآمد مورد توجه زیادی قرار گرفته است. بطور کلی جاذب های مغناطیسی استفاده شده به عنوان هسته مغناطیسی در نانو ذرات مغناطیسی شده که توسط پوسته های حاوی گروه های عاملی مناسب احاطه شده است، جداسازی ذرات را در یک میدان مغناطیسی خارجی تضمین می کند (۱۲، ۱۳ و ۱۴).

در مطالعه ای که توسط دونگ و همکاران در سال ۲۰۱۵ انجام شد، GO به عنوان یک فیلتر برای حذف لووفلوکسازین استفاده شد (۱۵). یائو و همکاران در سال ۲۰۲۱ حذف لووفلوکسازین از محلول های آبی را با استفاده از  $MgFe_2O_4$  بررسی کردند. آن ها حداکثر ظرفیت جذب را  $115 \text{ mg g}^{-1}$  در  $\text{pH}=5/6$  گزارش دادند (۱۶). الجباری و همکاران در سال ۲۰۱۹ کارایی نانوجاذب  $Fe_3O_4@SiO_2$  را در حذف لووفلوکسازین از محلول های آبی بررسی کردند و حداکثر ظرفیت جذب را  $6/84 \text{ mg g}^{-1}$  در  $\text{pH}=6/5$  گزارش دادند (۱۷).

**۱-۳ - سنتز GO/ME**

در ابتدا مقدار ۱ گرم GO به ۳۰ میلی لیتر  $\text{SOCl}_2$  و ۰/۵ میلی لیتر DMF اضافه و تحت اتمسفر ازلت در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۰ ساعت مخلوط شد. سپس، محلول حاوی ۱/۵ گرم ME و ۰/۵ میلی لیتر پیریدین در ۶۰ میلی لیتر DMF حل و به محلول اضافه گردید. واکنش تحت اتمسفر ازلت در ۱۲۰ درجه سانتیگراد به مدت ۹۶ ساعت انجام شد. در نهایت محصول نهایی جمع آوری و با آب مقطر شست و شو داده شد و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد تحت خلاء خشک گردید (۱۸).

**۲-۳ - سنتز DCS**

در این مرحله از سنتز، ۱ گرم CS به ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر و اسید استیک (۱٪ حجمی - حجمی) اضافه شد. محلول به مدت دو ساعت مخلوط گردید. سپس ۱ گرم  $\text{NaIO}_4$  به آرامی به آن اضافه و محلول تحت اتمسفر ازلت در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد در تاریکی به مدت ۳ ساعت مخلوط گردید. سپس محلول در دمای اتاق سرد و محصول با استون رسوب داده شد. در نهایت محصول جمع آوری و رسوب حاصله مجدداً در آب مقطر حل شد. رسوب حاصله با استون شست و شو و سپس در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد در خلاء خشک گردید.

**۳-۳ - سنتز GO/ME/DCS**

برای سنتز GO/ME/DCS، ۴ گرم GO/ME به ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه و سپس به مدت ۵ دقیقه اولتراسونیک گردید. سپس به محلول به دست آمده چند قطره اسید استیک اضافه شد تا pH بر روی ۵ تنظیم گردد. پس از آن، مخلوط به مدت ۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد مخلوط گردید. رسوب در نهایت فیلتر و چندین بار با آب مقطر شست و شو و در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد در خلاء خشک گردید.

**۴-۳ - سنتز 3D/Fe/GO/ME/DCS**

مقدار ۱ میلی مول  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  به ۵۰ میلی لیتر مخلوط آب و GO/ME/DCS در غلظت ۵ میلی گرم بر میلی لیتر

در این پژوهش، حذف آنتی بیوتیک لووفلوکساسین از محیط آبی با استفاده از نانو جاذب سه بعدی مغناطیسی 3D/Fe/GO/ME/DCS با استفاده از روش اسپکتروفتومتری UV-Vis بررسی گردید. متغیرهای بررسی شده در این آزمایشات، pH، زمان تماس، غلظت آنتی بیوتیک می باشد.

**بخش تجربی****۱- مواد شیمیایی استفاده شده**

کیتوسان، گرافیت، نیترات سدیم، پرمگنات پتاسیم، آب اکسیژنه، تیونیل کلراید، سولفات آهن(II)، پریدات سدیم، پیریدین، ملامین، آمونیاک، اتانول، استون از شرکت مرک آلمان خریداری گردید و لووفلوکساسین با درجه خلوص ۹۹/۹٪ از شرکت تولید مواد اولیه داروپخش، ایران تهیه گردید.

**۲- دستگاه های استفاده شده**

خواص مغناطیسی نانو جاذب با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی VSM (Princeton Applied Research V-7300 Series 12", USA) بررسی گردید. به منظور بررسی گروه های عاملی بر روی سطح نانو جاذب دستگاه طیف سنج تبدیل فوریه (Perkin-Elmer spectrum, FTIR) استفاده شد. موفولوژی سطح نانوجاذب سنتز شده با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, TESCAN, MIRA3-XMU, Czech Republic) مشخصه یابی شد. ساختار کریستالی نمونه ها با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD, Panalytical Xpert PRO MPD, Netherland) بررسی شد. آنالیز حرارتی نانو جاذب با استفاده از دستگاه وزن سنجی گرمایی (DSC1 mettlor, Toledo, Germany) در محدوده ۲۵-۶۰۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر هوا مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. غلظت لووفلوکساسین توسط دستگاه اسپکتروفتومتر مری-ماورابنفش (UV-Vis) مدل HACH, DR6000 در محدوده طول موج ۸۰۰-۲۰۰ نانومتر اندازه گیری شد.

**۳- سنتز نانو جاذب 3D/Fe/GO/ME/DCS**

$$R\% = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e)V/W \quad (2)$$

با توجه به معادلات بالا،  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه دارو در محلول قبل از فرایند جذب و غلظت دارو پس از جذب و در زمان برقراری تعادل برحسب میلی گرم بر لیتر می باشد. همچنین  $V$  حجم محلول بر حسب لیتر و  $W$  وزن نانو جاذب  $3D/Fe/GO/ME/DCS$  بر حسب گرم می باشد.

#### یافته ها

#### ۱- شناسایی و تعیین ساختار نانو جاذب سنتز شده

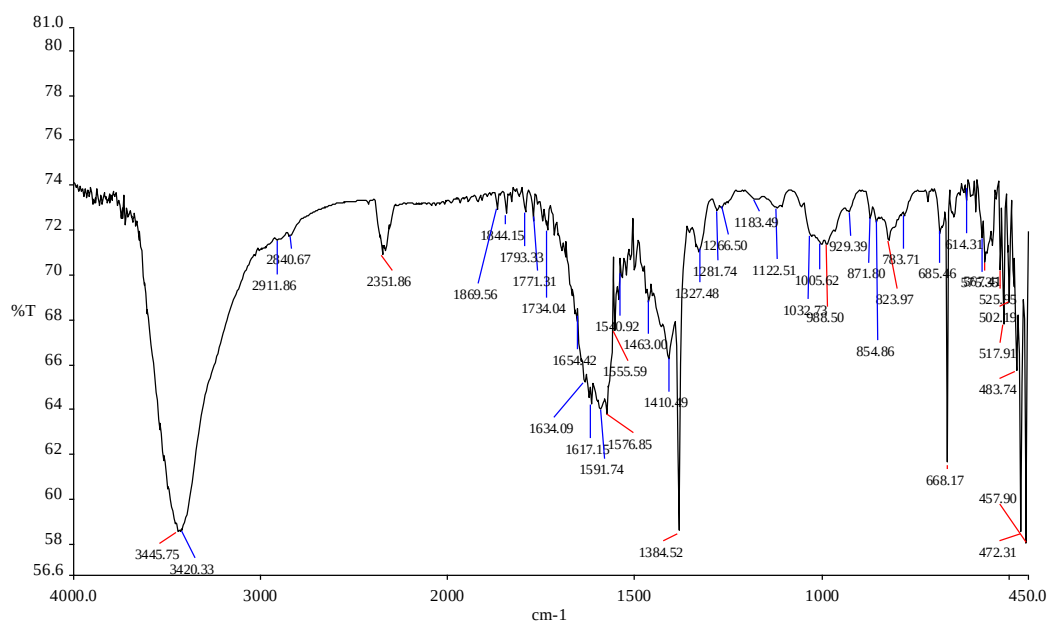
##### ۱-۱- آنالیز FTIR

طیف FTIR نانو جاذب  $3D/Fe/GO/ME/DCS$  در شکل ۱ نشان داده شده است. همانگونه که در شکل ۱ مشاهده می شود پیک ها در محدوده طول موج  $1734$  و  $3420$   $cm^{-1}$  به ترتیب مربوط به گروه های  $C=O$  و  $O-H$  بودند. علاوه بر این، ارتعاشات کششی مربوط به گروه های  $C=O$  و  $C=C$  به ترتیب در محدوده  $1266$  و  $1032$   $cm^{-1}$  مشاهده شد. دو قله در  $2840$  و  $2911$   $cm^{-1}$  مربوط به گروه آلدهید  $C-H$  نسبت داده می شود و یک قله در  $1634$   $cm^{-1}$  مربوط به گروه عاملی  $C=O$  می باشد. علاوه بر این، دو قله در محدوده  $668$  و  $737$   $cm^{-1}$  مربوط به کشش ارتعاشی  $Fe-O$  می باشد (۱۹).

اضافه شد. این مخلوط به مدت ۵ دقیقه در معرض امواج فراصوت قرار گرفت. سپس pH با استفاده از محلول آمونیاک (۲۵٪) به ۱۱ افزایش یافت و ظرف واکنش در حمام روغن قرار داده شد و در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶ ساعت بدون هم زدن حرارت داده شد. محصول جمع آوری شده با آب مقطر شست و شو و در دستگاه خشک کن انجمادی به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید.

#### ۴- جذب لووفلوکسازین با $3D/Fe/GO/ME/DCS$

آزمایشات جذب لووفلوکسازین تحت شرایط مختلف pH (۳-۱۱)، زمان تماس (۱۵-۱۸۰ دقیقه)، مقدار نانو جاذب (۲-۵۰/۵۰ گرم بر لیتر) و غلظت اولیه لووفلوکسازین (۵۰-۱ میلی گرم بر لیتر) برای تعیین شرایط بهینه جذب دارو توسط نانو جاذب  $3D/Fe/GO/ME/DCS$  انجام شد. محلول حاوی ۰/۱ مولار NaOH و HCl برای تنظیم pH استفاده شد. در هر مرحله از آزمایش، حجم محلول ۱۰۰ میلی لیتر در نظر گرفته شد. سپس مقدار ۰/۱ گرم نانو جاذب به محلول ها اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط گردید. نانو جاذب توسط یک آهنربا با قدرت ۱/۴ تسلا جدا و محلول فاز رویی بمنظور اندازه گیری غلظت دارو توسط اسپکتروفتومتر UV-Vis در طول موج ۲۸۷ نانومتر اندازه گیری شد. راندمان حذف دارو ( $R\%$ ) و مقدار داروی جذب شده به ازاء هر گرم جاذب ( $q_e$ ) به ترتیب با استفاده از معادلات ۱ و ۲ محاسبه شده اند:



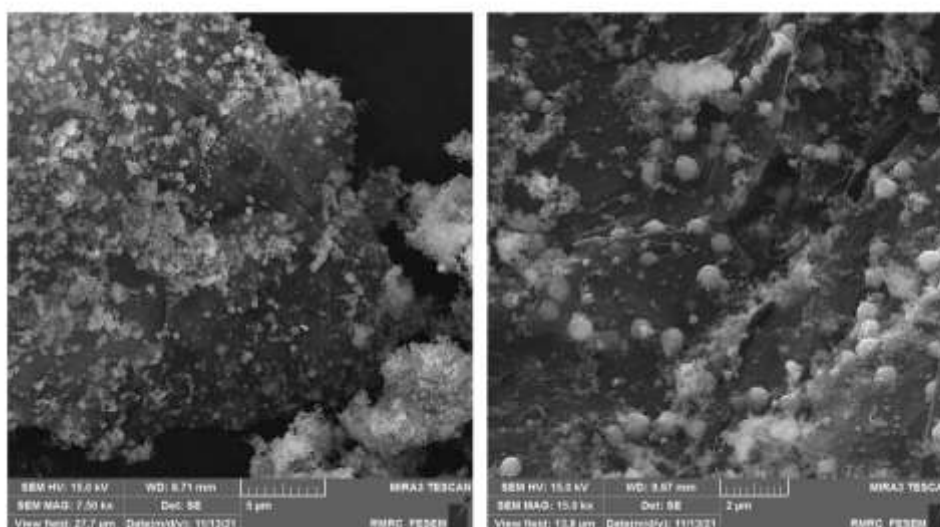
شکل ۱- طیف FTIR نانو جاذب 3D/Fe/GO/ME/DCS

Figure 1. FTIR spectra of 3D/Fe/GO/ME/DCS

## ۲-۱- آنالیز SEM

جاذب ۵۰ تا ۲۵۰ نانومتر اندازه گیری شده است. علاوه بر این، تخلخل بر روی سطح نانو جاذب 3D/Fe/GO/ME/DCS مکانیسم جذب را سرعت بخشیده و کارایی نانو ذرات را برای جذب دارو افزایش می دهد (۱۹).

مشخصات سطح و مورفولوژی نانو جاذب 3D/Fe/GO/ME/DCS در دو بزرگ نمایی  $2\ \mu\text{m}$  و  $5\ \mu\text{m}$  در شکل ۲ نشان داده شده است. ورقه های چروکیده GO با سطح صاف به وضوح در شکل ۲ مشاهده می شود و نانو ذرات بر روی سطح پیوند زده شدند. اندازه میکرو کره ها بر روی سطح نانو



شکل ۲- تصاویر SEM نانو جاذب 3D/Fe/GO/ME/DCS

Figure 2. SEM images of 3D/Fe/GO/ME/DCS nanoadsorbent

## ۳-۱- آنالیز EDS

جدول ۱ اطلاعات طیف های EDS مربوط به ترکیب درصد عناصر نانو جاذب 3D/Fe/GO/ME/DCS و مواد میانی سنتز را نشان می دهد. نتایج آنالیز وجود عناصر نیتروژن، کربن، اکسیژن و آهن را تایید می کند. نانو ذره GO فاقد عنصر نیتروژن می باشد، پس از پیوند با ME، ترکیب درصد عناصر و ظهور نیتروژن و کاهش درصد اکسیژن و کربن تشکیل ماده GO/ME را اثبات می کند. در همین حال ترکیب درصد عناصر در نمونه

GO/ME/DCS نشان می دهد که با پیوند DCS بر روی سطح GO/ME مقدار ترکیب درصد عناصر نیتروژن و اکسیژن کاهش و میزان کربن افزایش یافته که این تغییرات تایید کننده سنتز این ترکیب می باشد. از طرف دیگر با مشاهده عنصر آهن در ترکیب درصد نانو جاذب 3D/Fe/GO/ME/DCS و کاهش درصد نیتروژن و کربن و افزایش درصد اکسیژن تشکیل آن را تایید می کند.

## جدول ۱- اطلاعات مربوط به EDS

Table 1. Data of EDS spectrum

| درصد آهن | درصد نیتروژن | درصد اکسیژن | در صد کربن | نام ترکیب       |
|----------|--------------|-------------|------------|-----------------|
| -        | -            | ۳۳/۳۲       | ۶۶/۵۸      | GO              |
| -        | ۴۰/۹۹        | ۱۶/۷۵       | ۴۲/۲۴      | GO/ME           |
| -        | ۳۴/۰۳        | ۱۳/۰۳       | ۵۲         | GO/ME/DCS       |
| ۴۵       | ۵/۷          | ۳۶          | ۱۲/۵۵      | 3D/Fe/GO/ME/DCS |

## ۴-۱- آنالیز VSM

ویژگی مغناطیسی نانو جاذب 3D/Fe/GO/ME/DCS بوسیله روش VSM در دمای محیط بررسی گردید. نتایج آنالیز نشان می دهد که نمودار یک منحنی S مانند بوده که مقدار اشباع مغناطیس (MS) نانو جاذب  $34/8 \text{ emu g}^{-1}$  می باشد که از مقدار MS نانو ذره خالص  $Fe_3O_4$  ( $55 \text{ emu g}^{-1}$ ) کمتر می باشد (تبارکی و همکاران، ۲۰۱۸). این اختلاف ناشی از ایجاد لایه های پوششی توسط مولکول های GO، ME و DCS بر روی  $Fe_3O_4$  بوده که به عنوان یک لایه محافظتی جهت کاهش میدان مغناطیسی نانو جاذب عمل می کنند. به صورت مشابه مقدار

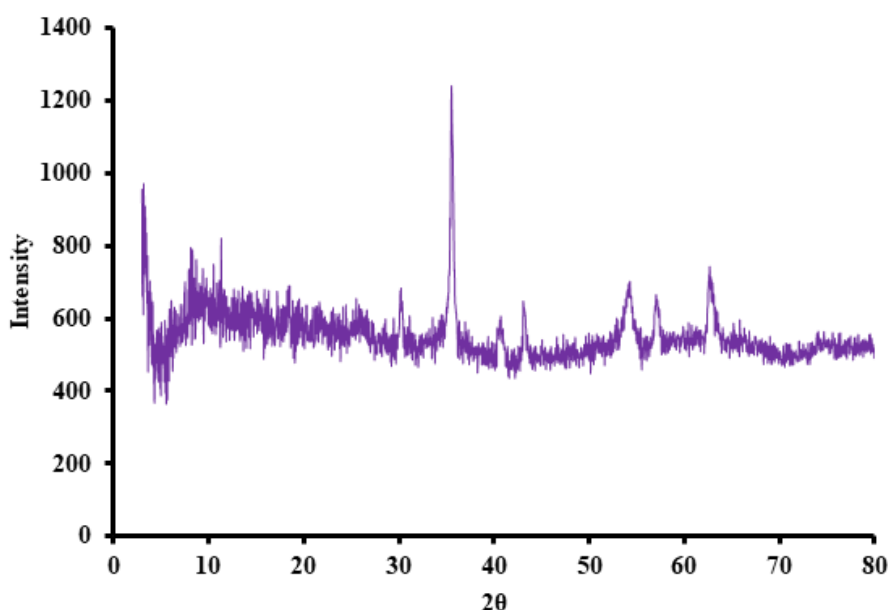
MS برای نانو ذره 3D/Fe/GO ( $39/5 \text{ emu g}^{-1}$ ) نیز توسط هاوو و همکاران در سال ۲۰۱۴ گزارش گردید.

## ۵-۱- آنالیز XRD

الگوی XRD نانو جاذب مغناطیسی 3D/Fe/GO/ME/DCS از زاویه  $2\theta = 5-80^\circ$  در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به الگوی پراش XRD مربوط به  $Fe_3O_4/CS$  پیک های قابل رویت در زاویه  $30.0^\circ$ ،  $35.0^\circ$ ،  $43.0^\circ$ ،  $57.0^\circ$ ،  $59.0^\circ$  و  $63.0^\circ$  به ترتیب مربوط به صفحات بلوری (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) می باشد که با تطابق پیک های این صفحات و زوایای پراش مربوط به آنها با کارت شماره ۹۲۸۸-۰۰۵-۹۸

رویت در زاویه  $2\theta = 11^\circ$  مربوط به صفحه بلوری (۰۰۱) در ساختار GO می باشد (۱۹).

کمیت مشترک پراش نگاری استاندارد پودر ها، مگنتیت بودن ذرات ( $Fe_3O_4$ ) با ساختار مکعبی تایید شد. همچنین، پیک قابل



شکل ۳- طیف XRD مربوط به 3D/Fe/GO/ME/DCS

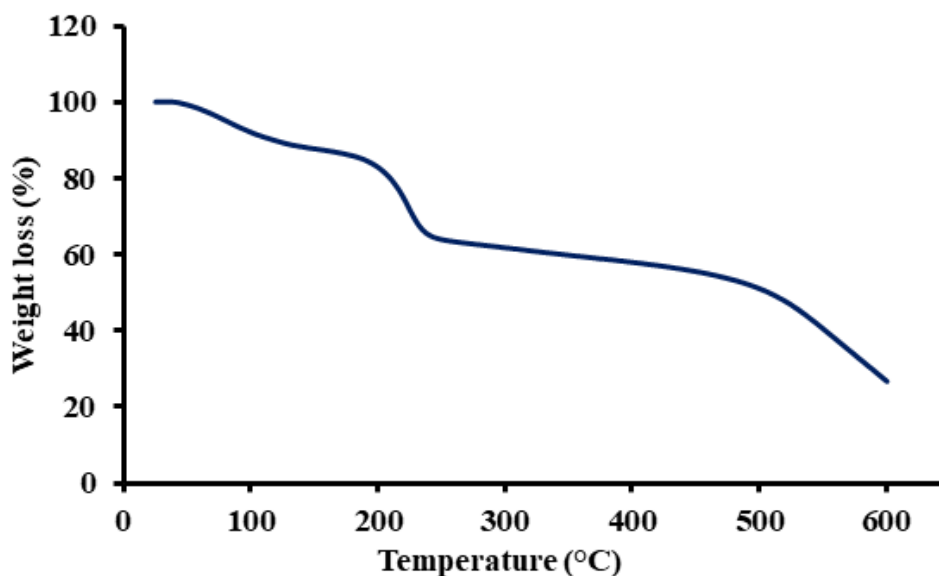
Figure 3. XRD patterns of 3D/Fe/GO/ME/DCS

#### ۶-۱- آنالیز TGA

می تواند به تبخیر آب باقیمانده نسبت داده شود. کاهش وزن در محدوده دمایی  $250^\circ$  درجه سانتی گراد مربوط به تخریب ME/DCS می باشد. کاهش وزن دیده شده در محدوده  $300^\circ$  تا  $600^\circ$  درجه سانتی گراد مربوط به تخریب ساختار GO می باشد (۱۹).

آنالیز وزن سنجی حرارتی نانو جاذب مغناطیسی 3D/Fe/GO/ME/DCS در محدوده دمای  $25^\circ$  تا  $600^\circ$  درجه سانتی گراد و با نرخ افزایش  $10^\circ$  درجه سانتی گراد بر دقیقه در اتمسفر هوا انجام شد. منحنی کاهش وزن نمونه بر اثر تجزیه حرارتی در ( شکل ۵) نشان داده شده است. اولین کاهش وزن در محدوده دمایی  $25^\circ$  تا  $200^\circ$  درجه سانتی گراد رخ می دهد که





شکل ۴- ترموگرام نانوجاذب 3D/Fe/GO/ME/DCS

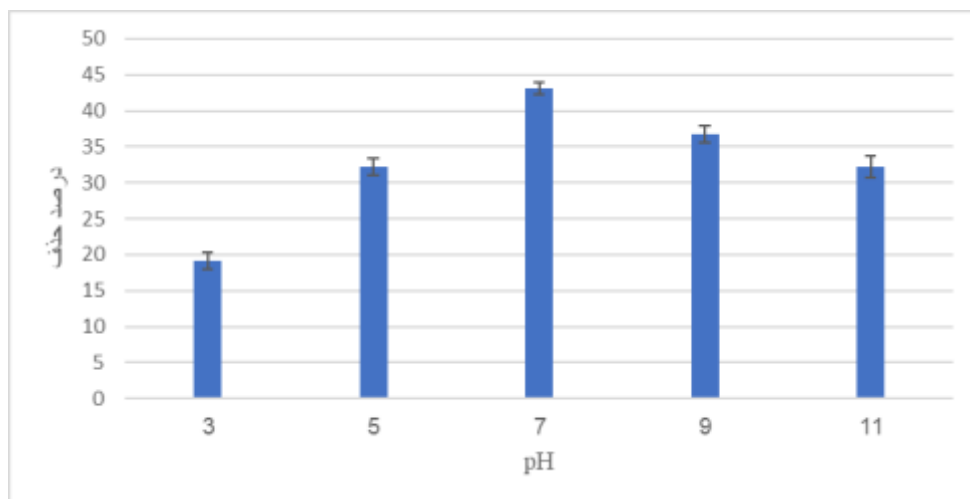
Figure 4. TGA curves of 3D/Fe/GO/ME/DCS.

## ۲- بررسی عوامل موثر بر جذب

### ۱-۲- اثر pH

pH محلول از ۷ به ۱۱، با شیب تندی از ۴۳ به ۳۲٪ کاهش می‌یابد. براساس نتایج مشاهده شده بیشترین میزان جذب لووفلوکساسین در pH=۷ می‌باشد. ماشیل و همکاران در مطالعه خود در خصوص بررسی جذب آنتی بیوتیک لووفلوکساسین توسط MMPC/Cyc.Chit از محیط آبی نشان دادند که در بازه  $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$  راندمان جذب ۹۵/۳٪ می‌باشد. مطالعات دیگری نیز در خصوص حذف لووفلوکساسین از محلول آبی با بالاترین جذب در pH=۷ توسط ژائو و همکاران گزارش شده است (۲۰).

یکی از مهم ترین و کارآمدترین پارامترها در یک فرآیند جذب pH محلول است. با توجه به مقادیر  $pK_{a1}$  (۶/۰۲) و  $pK_{a2}$  (۸/۱۵) لووفلوکساسین، آنتی بیوتیک ها در یک محیط آبی در محدوده بین این دو مقدار خنثی هستند. اثر pH بر روی جذب لووفلوکساسین در محدوده‌ی ۳-۱۱ مورد مطالعه قرار گرفت. همانگونه که در شکل ۶ نشان داده شده است، فرایند جذب به شدت به pH وابسته است. هنگامی که pH محلول از ۳ تا ۷ افزایش می‌یابد، درصد حذف دارو از ۱۹ به ۴۳٪ افزایش می‌یابد و در pH=۷ به حداکثر می‌رسد. در مقابل درصد حذف با افزایش



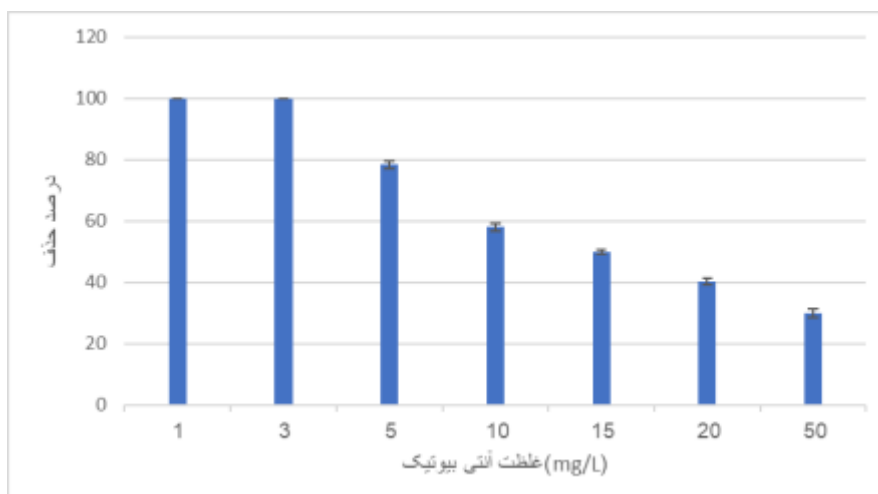
شکل ۵- اثر pH بر حذف داروی لووفلوکساسین توسط نانو جاذب 3D/Fe/GO/ME/DCS

Figure 5. The effects of pH on the removal efficiency of LEV by 3D/Fe/GO/ME/DCS.

## ۲-۲ - اثر غلظت اولیه لووفلوکساسین

فعال زیاد بر روی نانو جاذب به سرعت جذب اتفاق می افتاد و در صد حذف افزایش می یابد. با افزایش غلظت لووفلوکساسین با توجه به اشغال شدن سایت های فعال جاذب و اشباع شدن آن به سرعت درصد حذف کاهش می یابد. نتایج مشابهی توسط سان و همکاران در سال ۲۰۱۹ نیز گزارش گردید (۲۱).

غلظت اولیه دارو یک عامل مهم در روند جذب است. تأثیر غلظت اولیه داروی لووفلوکساسین بر درصد حذف آن به وسیله نانو جاذب 3D/Fe/GO/ME/DCS در دمای محیط و تحت شرایط بهینه در شکل ۷ نشان داده شده است. با توجه به نتایج مشاهده شده با افزایش مقدار غلظت اولیه از ۱ به ۵۰ میلی گرم بر لیتر درصد حذف از ۱۰۰ به ۳۰٪ کاهش می یابد. در غلظت های پایین لووفلوکساسین به علت وجود سایت های



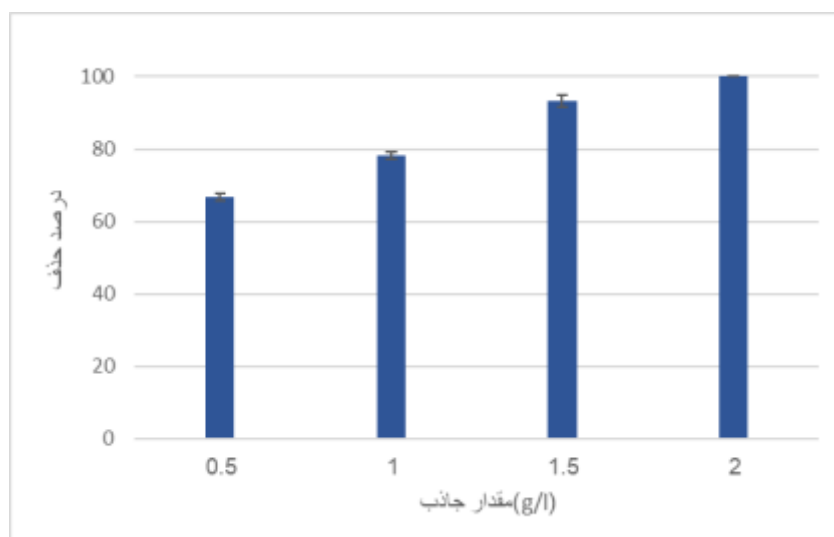
شکل ۶- اثر غلظت اولیه آنتی بیوتیک لووفلوکساسین بر اثر بخشی حذف توسط نانو جاذب 3D/Fe/GO/ME/DCS

Figure 6. The effects of initial concentration LEV on the removal efficiency by 3D/Fe/GO/ME/DCS.

ناشی از اشباع شدن مکان های فعال روی سطح جاذب در طول فرایند جذب یا وقوع واکنش های ذره ای نظیر تراکم و تجمع ذرات در غلظت های بالای جاذب باشد. از آن جا که ظرفیت جذب تعداد میلی گرم های داروی جذب شده به ازای یک گرم از جاذب را نشان می دهد، از این رو، با افزایش مقدار جاذب، درصد حذف زیاد می شود. این گونه واکنش ها منجر به کاهش سطح فعال جاذب می شوند.

### ۳-۲- اثر مقدار نانو جاذب 3D/Fe/GO/ME/DCS

به منظور بررسی اثر مقدار نانو جاذب 3D/Fe/GO/ME/DCS بر جذب لووفلوکساسین، آزمایش مشابهی با افزودن مقادیر ۰/۵-۲ گرم بر لیتر از نانو جاذب به ۱۰ میلی لیتر محلول حاوی دارو با غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر در pH=۷ انجام شد. همانطور که در شکل ۸ مشاهده می شود، با افزایش مقدار نانو جاذب از ۰/۵ به ۲ گرم بر لیتر مقدار درصد حذف از ۶۶ به ۱۰۰٪ افزایش میابد. افزایش درصد حذف با افزایش مقدار جاذب ممکن است



شکل ۷- اثر مقدار نانو جاذب بر اثر بخشی حذف داروی لووفلوکساسین توسط نانو جاذب 3D/Fe/GO/ME/DCS

Figure 7. The effects of nanoadsorbent dosage on the removal efficiency of LEV by 3D/Fe/GO/ME/DCS.

## ۳- همدمای جذب سطحی

به منظور درک بهتر مکانیزم جذب لووفلوکسازین توسط نانو جاذب 3D/Fe/GO/ME/DCS از مدل‌های هم دمای لانگمویر (۲۲)، فروندلیچ (فروندلیچ، ۱۹۰۶) (۲۳)، تمکین (۲۴) و دویبینین-رادشکوچ (۲۵) جهت شبیه سازی همدمای جذب استفاده گردید.

## ۳-۱- مدل همدمای لانگمویر

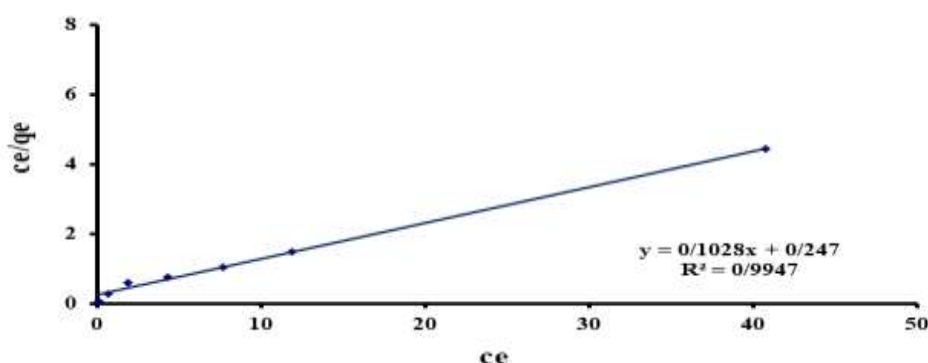
در فرآیند جذب از محلول، جذب مواد حل شده روی جامد معمولاً به شکل یک لایه تک مولکولی اتفاق می‌افتد. با توجه به معادله ۳ مربوط به مدل همدمای لانگمویر،  $q_e$  (میلی گرم بر گرم) مقدار ماده جذب شده در هر گرم جاذب در حالت تعادل را نشان می‌دهد.  $C_e$  (میلی گرم بر لیتر) غلظت تعادلی جذب شونده در محلول،  $q_{max}$  (میلی گرم بر گرم) حداکثر مقدار ماده جذب شده

در واحد وزن جاذب و  $K_L$  (لیتر بر گرم) ثابت تعادل جذب لانگمویر مربوط به میل ترکیبی محل‌های اتصال و نشان دهنده انرژی پیوندی واکنش جذب بین جاذب و جذب شونده است.  $R_L$  ثابت مربوط به انرژی جذب (ثابت لانگمویر) (معادله ۴) که ماهیت جذب را نشان می‌دهد. در بررسی نتایج اگر  $R_L > 1$  باشد، جذب نامطلوب و در صورتیکه  $R_L = 1$  باشد جذب خطی و اگر  $R_L < 1$  باشد جذب مطلوب و اگر  $R_L = 0$  باشد جذب برگشت ناپذیر خواهد شد (۲۶).

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

$$R_L = 1 / 1 + K_L C_0 \quad (4)$$

نمودار خطی (شکل ۹) هم دمای لانگمویر برحسب تغییرات  $C_e/q_e$  در مقابل  $C_e$  ارائه شده است.



شکل ۸- نمودار خطی همدمای لانگمویر

Figure 8. Langmuir isotherm plots

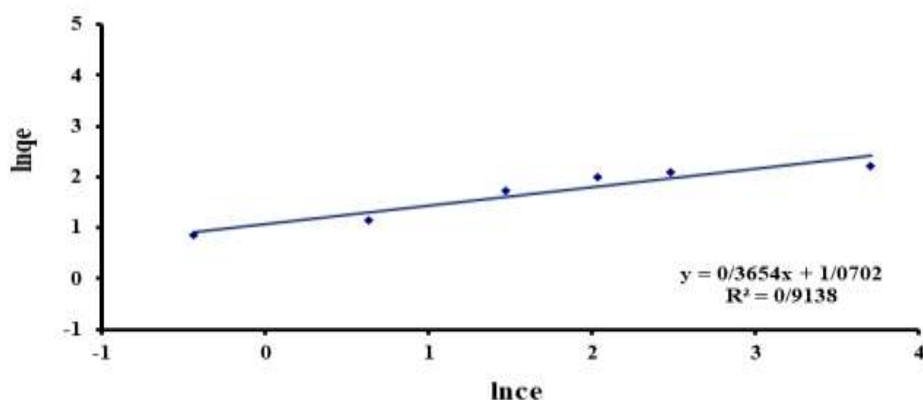
## ۳-۲- مدل همدمای جذب فروندلیچ

همدمای فروندلیچ یک معادله تجربی است که برای درک جذب در سطوح ناهمگن با لایه‌های جذب چند گانه می‌باشد. با توجه به معادله ۵ که در آن  $K_F$  (میلی گرم بر گرم) ثابت هم دمای فروندلیچ و  $n$  شدت جذب می‌باشد.  $C_e$  (میلی گرم بر لیتر)

غلظت تعادلی جذب و  $q_e$  (میلی گرم بر گرم) مقدار ماده جذب شده در هر گرم جاذب در حالت تعادل می‌باشند.

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (5)$$

نمودار خطی (شکل ۱۰) همدمای فروندلیچ برحسب تغییرات  $\ln q_e$  در مقابل  $\ln C_e$  ارائه شده است.



شکل ۹ - نمودار خطی همدمای فروندلیچ

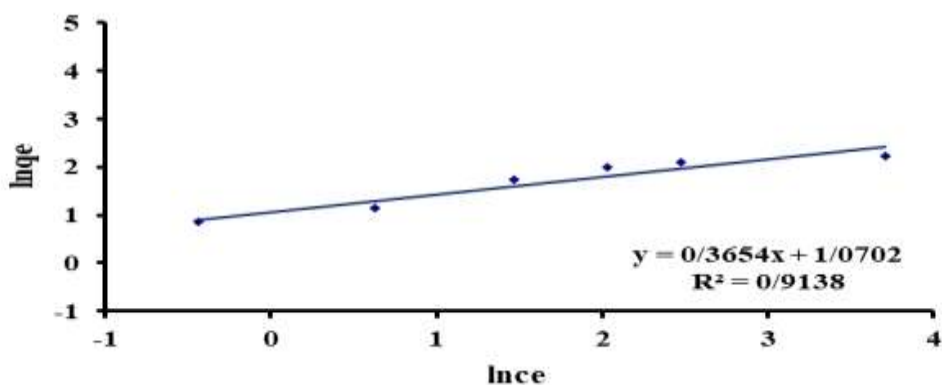
Figure 9. Freundlich isotherm plots

### ۳-۳- مدل همدمای جذب تمکین

$R$  ثابت گاز جهانی (ژول بر مول بر کلوین) و  $T$  دما (کلوین) و  $B$  (ژول بر مول) ثابت مربوط به گرمای جذب می باشند.  

$$q_e = B \ln C_e + B \ln A \quad (۶)$$
 نمودار خطی (شکل ۱۱) همدمای تمکین بر حسب تغییرات  $q_e$  مقابل  $\ln C_e$  ارائه شده است.

با توجه به مدل همدمای تمکین، گرمای جذب تمام مولکول ها به طور خطی با پوشش سطح جاذب به علت برهمکنش های جاذب- ماده جذب شده کاهش می یابد. همچنین در معادله ۶ مدل همدمای تمکین،  $A$  (لیتر بر گرم) ثابت اتصال همدمای تمکین و  $b$  ثابت همدمای تمکین



شکل ۱۰- نمودار خطی همدمای تمکین

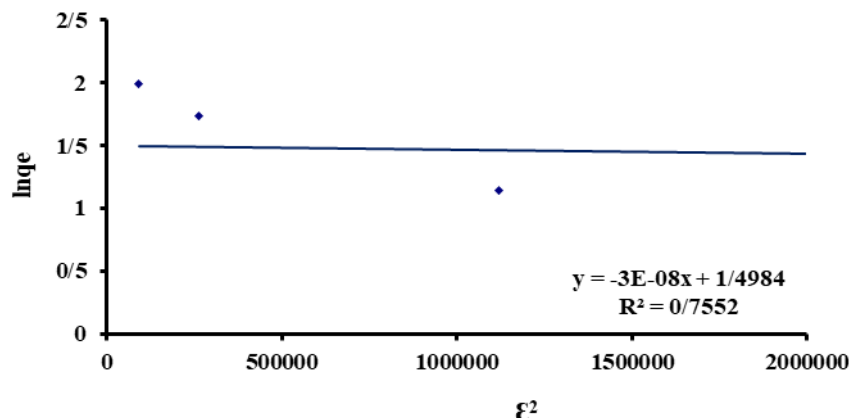
Figure 10. Temkin isotherm plots

### ۳-۴- مدل همدمای دوبینین - رادشکوچ

ثابت هم دمای دوبینین-رادشکوچ  $\epsilon$  ثابت هم دمای دوبینین-رادشکوچ می باشد (۲۷).  

$$\ln q_e = \ln q_s - K_{DR} \epsilon^2 \quad (۷)$$
 نمودار خطی (شکل ۱۲) بر حسب تغییرات  $\ln q_e$  در مقابل  $\epsilon^2$  ارائه شده است.

هم دمای دوبینین-رادشکوچ به طور کلی برای بیان مکانیسم جذب با توزیع انرژی گاوسی بر روی یک سطح ناهمگن کارایی دارد. در معادله دوبینین-رادشکوچ (معادله ۷)،  $q_e$  (میلی گرم بر گرم) مقدار ماده جذب شونده بر جاذب در حالت تعادل و  $q_s$  (میلی گرم بر گرم) ظرفیت اشباع تئوری همدمای  $K_{DR}$



شکل ۱۱- نمودار خطی همدمای دوبینین-رادشکوویچ

Figure 11. Dubinin and Radushkevich isotherm plots

جذب شونده از فاز آبی به سطح ذرات جامد و سپس نفوذ مولکول‌های جسم حل شونده به درون فضای داخلی ذرات جامد) و نیز جذب‌های رقابتی به کار می‌رود (معادله ۱۰).

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2.303 \quad (8)$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (9)$$

$$q_t = k_i t^{1/2} + C_i \quad (10)$$

در اینجا،  $q_t$  (mg g<sup>-1</sup>) ظرفیت جذب جاذب در واحد زمان است.  $k_1$  (min<sup>-1</sup>)،  $k_2$  (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) و  $k_i$  (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) (به ترتیب ثابت‌های سرعت مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای را نشان می‌دهند)، همچنین  $C_i$  ضخامت لایه مرزی می‌باشد. نمودارهای مربوط به مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای در شکل‌های ۱۳ نمایش داده شده است. مقادیر هر یک از پارامترهای سینتیکی و ضرایب همبستگی ( $R^2$ ) در جدول ۳ آورده شده است. مقایسه نتایج نشان می‌دهد مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم ( $R^2=0.9996$ ) در مقایسه با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول ( $R^2=0.7700$ ) و درون ذره‌ای ( $R^2=0.8891$ ) داده‌های آزمایش را بهتر توصیف می‌نماید.

مقادیر همدمای جذب لووفلوکساسین توسط نانو جاذب 3D/Fe/GO/ME/DCS برای مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین-رادشکوویچ در جدول ۲ نشان داده شده است.

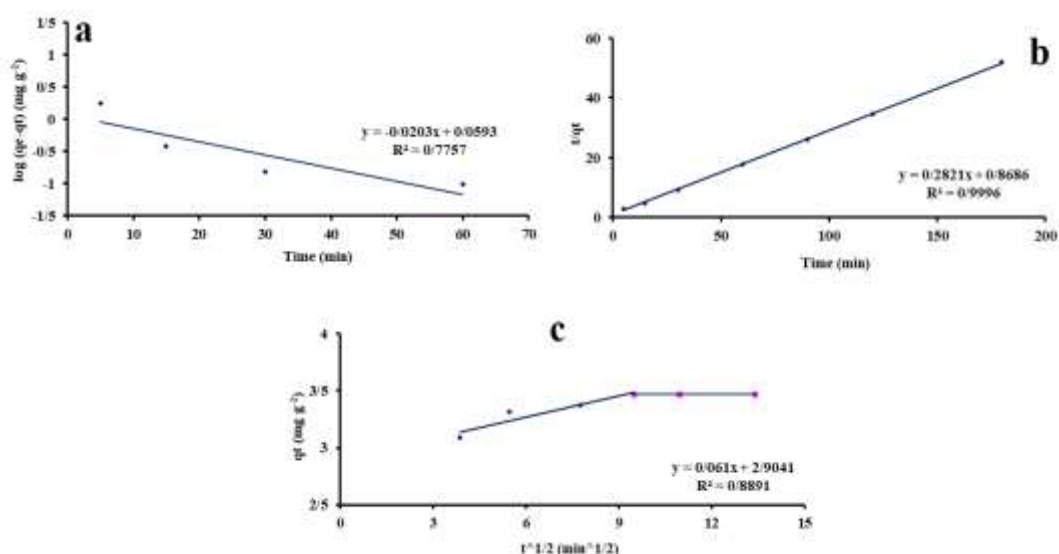
#### ۴- سینتیک جذب سطحی

جذب سطحی و واجذبی سطحی فرایندهایی وابسته به زمان می‌باشند. آگاهی از رفتار سینتیکی جذب سطحی، درک عمیق‌تری از نوع برهم‌کنش جاذب و جذب‌شونده (برهم‌کنش شیمیایی و یا فیزیکی)، نوع مکانیسم و سرعت جذب دارو از محلول‌های آبی می‌دهد. برای ارزیابی سرعت فرآیند جذب از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول (۲۸)، مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم (۲۹) و نفوذ درون ذره‌ای (۳۰) استفاده گردید. معادله شبه مرتبه اول نرخ اشغال سازی جذب نسبت به مکان‌های اشغال نشده را مورد بررسی قرار می‌دهد. این مدل توسط لاگرانژ مطابق معادله ۸ بیان گردید. همچنین سینتیک شبه مرتبه دوم بازگوکننده جذب شیمیایی است که در نهایت بازگو کننده مداخله جذب فیزیک و شیمیایی بین دو فاز جامد و محلول می‌باشد (معادله ۹). مدل نفوذ درون ذره‌ای از جمله مدل‌های سینتیکی بر پایه نفوذ است که برای توصیف جذب-های چند مرحله‌ای (به طور کلی ابتدا انتقال مولکول‌های

جدول ۲- پارامترهای هم دمای جذب لووفلوکسازین با نانو جاذب 3D/Fe/GO/ME/DCS

Table 2. Adsorption isotherm parameters for LEV adsorption by the 3D/Fe/GO/ME/DCS

| مقدار              | پارامتر                                          | مدل های ایزوترم   |
|--------------------|--------------------------------------------------|-------------------|
| ۹/۷۲               | $q_{\max} (\text{mg g}^{-1})$                    | لانگمویر          |
| ۰/۴۱               | $KL (\text{L mg}^{-1})$                          |                   |
| ۰/۰۲               | RL                                               |                   |
| ۰/۹۹۴۷             | $R^2$                                            |                   |
| ۴/۸۵               | $KF (\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ | فروندلیچ          |
| ۲/۷۳               | n                                                |                   |
| ۰/۹۱۳۸             | $R^2$                                            |                   |
| ۰/۲۳               | A ( $\text{L g}^{-1}$ )                          | تمکین             |
| ۱/۸۵               | B                                                |                   |
| ۱۳۳۶/۵۷            | b ( $\text{J mol}^{-1}$ )                        |                   |
| ۰/۹۴۵۶             | $R^2$                                            |                   |
| $1 \times 10^{-6}$ | KDR ( $\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$ )            | دوبینین-رادشکوویچ |
| ۳۵/۸۴              | qs ( $\text{mg g}^{-1}$ )                        |                   |
| ۰/۷۵۰۰             | $R^2$                                            |                   |



شکل ۱۲- نمودارهای خطی مدل های سینتیکی (a) شبه مرتبه اول، (b) شبه مرتبه دوم و (c) نفوذ درون ذره ای

Figure 12. kinetics models plot (a) pseudo-1st-order, (b) pseudo-2nd-order, and (c) intraparticle diffusion

## جدول ۳- پارامترهای مدل های سینتیک جذب لووفلوکسازین با نانوجاذب 3D/Fe/GO/ME/DCS

Table 3. Kinetic models parameters for LEV adsorption by the 3D/Fe/GO/ME/DCS

| مقادیر                 | پارامتر                                                                               | مدل های سینتیک   |
|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| ۱/۱۴<br>۰/۰۴<br>۰/۷۷۰۰ | $q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )<br>$K_1$ (min <sup>-1</sup> )<br>$R^2$                    | شبه درجه اول     |
| ۳/۵۴<br>۰/۰۹<br>۰/۹۹۹۶ | $q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )<br>$K_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )<br>$R^2$ | شبه درجه دوم     |
| ۲/۹۰<br>۰/۰۶<br>۰/۸۸۹۱ | $C$ (mg g <sup>-1</sup> )<br>$K_i$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )<br>$R^2$ | نفوذ درون ذره ای |

## نتیجه گیری

نتایج پژوهش حاضر نشان داد نانو جاذب سنتز شده 3D/Fe/GO/ME/DCS در این مطالعه می تواند داروی آنتی بیوتیک لووفلوکسازین را تحت شرایط بهینه pH=۷، غلظت اولیه دارو ۱ میلی گرم بر لیتر، مقدار نانو جاذب ۲ گرم بر لیتر و زمان ۹۰ دقیقه از محیط های آبی حذف نماید. بررسی ایزوترم جذب نیز نشان داد که فرایند جذب در این پژوهش تک لایه بوده و از مدل لانگمویر تبعیت می نماید ( $R^2=0/9947$ ). ماکزیم ظرفیت جذب دارو لووفلوکسازین توسط نانوجاذب سنتز شده ۹/۷۲ mg. g<sup>-1</sup> می باشد. با توجه به نتایج بدست آمده، مطالعات سینتیکی انجام شده از مدل شبه مرتبه دوم با ضریب همبستگی  $R^2=0/9996$  پیروی می کند. با توجه به خاصیت مغناطیسی قوی و مغناطیس اشباع بالا بنظر می رسد استفاده از نانوجاذب سنتز شده جداسازی آنتی بیوتیک از محیط را آسان تر می نماید. به طور کلی، نانوجاذب مغناطیسی سنتز شده دارای مزایای متعددی از جمله ارزان بودن، کارایی بالا و سازگار با محیط زیست می باشد که برای حذف موثر لووفلوکسازین از نمونه های حقیقی مناسب می باشد.

## References

1. Kraemer. S. A., Ramachandran. A., Perron. G.G., 2019. Antibiotic Pollution in the Environment :From Microbial Ecology to Public Policy, Microorganisms, 7, 180.
2. Mahmood. A.R., Al-Haideri. H. H., Hassan. F.M., 2019. Detection of Antibiotics in Drinking Water Treatment Plants in Baghdad City, Iraq .Hindawi , Advances in Public Health .
3. Leshner. G.Y., Froelich. E.J., Gruett. M.D., Bailey. J.H., Brundage. R.P., 1962. 1, 8-Naphthyridine derivatives. A new class of hemotherapeutic agents. J Med Chem, 5, 1063-5.
4. Panah. O., Najafi. M., Peymani. A., 2018. Plasmid-mediated quinolones resistance in clinically important



- copolymer for the extraction and determination of Letrozole in human biological samples. *J Sep Sci.* 40., 1125-1132.
12. Boruah. P.K., et al., 2017. Magnetically recoverable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene nanocomposite towards efficient removal of triazine pesticides from aqueous solution: investigation of the adsorption phenomenon and specific ion effect, *Chemosphere* 168 ,1058-1067.
  13. Narain. R., et al., 2007. Synthesis of monodisperse biotinylated p (NIPAAm)-coated iron oxide magnetic nanoparticles and their bioconjugation to streptavidin, *Langmuir* 23, 6299.
  14. Liu. X., Hu. Q., Fang. Zh., Zhang. X., 2009. Magnetic Chitosan Nanocomposites: A Useful Recyclable Tool for Heavy Metal Ion Removal. *Langmuir*, 25, 3-8.
  15. Dong. S., Sun. Y., Wu. J., Wu. B., 2015. Graphene oxide as filter media to remove Levofloxacin and lead from aqueous solution, *Chemosphere*.
  16. Yao. B., Luo. Z., Du. S., Yang. J., Zhi. D., Zhou. Y., 2021. Sustainable biochar/ MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> adsorbent for levofloxacin removal: adsorption performances and mechanisms. *Bioresource Technology* 340, 125698
  17. Al-Jabari. M.H., Sulaiman. S., Ali. S., 2019. Adsorption study of levofloxacin on reusable magnetic nanoparticles: Kinetics and antibacterial activity, *J. Mol. Liq.* 291, 111249.
  18. Monji. P., Jahanmardi. R., 2018. Preparation of melamine-grafted graphene oxide and evaluation of its bacteria. *J Qazvin Univ Med Sci*, 22, 90-99.
  5. Xiong. J.Q., Kurade. M.B., 2017. Biodegradation and metabolic fate of levofloxacin via a freshwater green alga, *Scenedesmus obliquus* in synthetic saline wastewater. *Algal Research* 25, 54–61.
  6. Liu. Y., Dong. Ch., Wei. H., 2015. Adsorption of Levofloxacin onto an iron-pillared montmorillonite (clay mineral): Kinetics, equilibrium and mechanism. *Applied Clay Science*.
  7. Suk. J., Sinh. T., Vo. B., 2020. Recycling performance of graphene oxide-chitosan hybrid hydrogels for removal of cationic and anionic dyes. *Vo et al. Nano Convergence (2020)* 7:4.
  8. Jang. W. H., Yoo. D. H., Park. S.W., 2011. Prevalence of and Risk Factors for Levofloxacin-Resistant *E. coli* Isolated from Outpatients with Urinary Tract Infection. *Korean J Urol* , 52, 554-559.
  9. Zheng. Zh. C., Hu. C., Wang. Y., Wang. Y., Zhao. C., Ding. W., Sun. Q., 2019. Structural design of magnetic biosorbents for the removal of ciprofloxacin from water, *Bioresource Technology*.
  10. Tran. H. V., Bui. L.T., Dinh. T. T., 2017. Graphene oxide/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/chitosan nanocomposite: a recoverable and recyclable adsorbent for organic dyes removal. Application to methylene blue Mater. Res. Express 4, 035701.
  11. Moazen. M.K., Panahi. H.A., 2017. Magnetic iron oxide nanoparticles grafted N-isopropylacrylamide/chitosan

- energetically non-uniform surface. Chem. Rev. 60, 235– 266.
26. Mahmoud. M.E., et al., 2021. Effective removal of Levofloxacin drug and Cr (VI) from water by a composed nanobiosorbent of vanadium pentoxide@chitosan@MOFs; International Journal of Biological Macromolecules 188, 879-891.
  27. Balarak.D., Kord F Mostafapourand., Langmuir., Freundlich., Temkin and Dubinin– radushkevich.,2017. Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Ampicilin unto Montmorillonite anoparticles; JPRI, 20, 1-9.
  28. Albadarin. A.B., Charara. M., Tarboush. B.M.A., Ahmad. M.N.M., Kurniawan. T.A., Mu. N., 2017.Mechanism analysis of tartrazine biosorption onto masau stone, a low-cost byproduct from semi-arid regions. J. Mol. Liq. 242, 478–483.
  29. Suganya. S., Kumar. P.S., 2018. Kinetic and thermodynamic analysis for the redemption of effluents containing Solochrome Black T onto powdered activated carbon: A validation of new solid-liquid phase equilibrium model, J. Mol. Liq. 259, 88–101
  30. Berizi. Z., Hashemi. S.Y., Hadi. M., Azari. A., Mahvi A.H.,2016. The study of non-linear kinetics and adsorption isotherm models for acid red 18 from aqueous solutions by magnetite nanoparticles and magnetite nanoparticles modified by sodium alginate. Water. Sci. Technol. 74, 1235– 1242.
  - efficacy as a flame-retardant additive for polypropylene, Carbon Letters 27, 81.
  19. Germani Nejad. H., Hassani. A. H., Ahmad Panahi. H., Moniri. E.,2023. Efficiency of levofloxacin removal from aqueous solutions using three-dimensional magnetic composite graphene oxide nanoparticle grafted onto melamine and chitosan dialdehyde, International Journal of Environmental Science and Technology. 20:4767–4778.
  20. Zhaoa. X., Yia. Sh., 2018. Removal of levofloxacin from aqueous solution by magnesium-impregnated biochar: batch and column experiments, Chemical Speciation & Bioavailability Lablity, 30, 68-75.
  21. Hao. L., Wang. C.,2014. Magnetic three-dimensional graphene solid-phase extraction coupled with high performance liquid chromatography for the determination of phthalate esters in fruit juice. Anal. Methods.
  22. Langmuir.I.,1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, J. Am. Chem. Soc. 40 , 1361-403.
  23. Freundlich. H.M.F.,1906. Über die adsorption in lösungen, Z Phys Chem (Leipzig). 57, 385–470.
  24. Temkin. M.I., 2019. Adsorption equilibrium and kinetics of processes on heterogeneous surfaces and at interaction between adsorbed molecules, Zh Fiz Khim (Russ J Phys Chem). 15 , 296–332.
  25. Dubinin. M.M.,1960. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with