

بررسی حذف سفالکسین از محیط های آبی توسط نانوذرات روی سازگار شده بر کربن فعال مغناطیسی شده حاصل از پسماند برگ های آلوئه ورا

رباب صمدیار^۱

سیده هدی رحمتی^{*۲}

rahmati@srbiau.ac.ir

همایون احمدپناهی^۳

امیر حسام حسنی^۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۵/۲۹

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۳/۲۹

چکیده

زمینه و هدف: از اوایل دهه ۱۹۴۰، آنتی بیوتیک ها به طور گسترده برای درمان و پیشگیری در انسان و حیوانات مورد استفاده قرار گرفته اند. استفاده بی رویه از آنتی بیوتیک ها از یک سو و مقاومت آنتی بیوتیک ها در برابر تجزیه از سوی دیگر باعث تجمع آنها در محیط زیست خصوص منابع آبی شده اند که موضوعی بسیار نگران کننده در سراسر جهان است. بنابراین، حذف آسان و سریع آنها با قابلیت بالا یک نیاز اساسی برای سلامت جامعه جهانی است. پژوهش حاضر به منظور طراحی یک جاذب جدید و کارآمد بر پایه کربن فعال برگرفته شده از میوه آلوئه ورا (AVAC) به منظور حذف سفالکسین از محیط آبی توسعه یافته است.

روش بررسی: در این تحقیق AVAC به عنوان یک جاذب قابل اتکا، ابتدا با نانوذرات اکسید روی از طریق اصلاح سطح عامل دار شده و سپس با استفاده از یون های آهن دو و سه ظرفیتی مغناطیسی شده است. سنتز صحیح نانوکامپوزیت $AVAC/ZnO/Fe_3O_4$ با استفاده از آنالیزهای FTIR، VSM، XRD و BET و FE-SEM مورد ارزیابی قرار گرفته است. متغیرهای موثر بر حذف سفالکسین شامل دوز جاذب، pH، زمان تماس و غلظت آلاینده در ۶ ماهه اول سال ۱۴۰۲ مورد بررسی قرار گرفته است.

یافته ها: نتایج نشان داد درصد حذف سفالکسین در شرایط بهینه ($pH=3$) دوز جاذب ۱/۵ گرم، زمان واکنش ۶۰ دقیقه و ۵ میلی گرم در لیتر سفالکسین)، ۹۶ درصد گزارش شده است. علاوه بر آن، فرآیند جذب از سینتیک مدل شبه مرتبه دوم ($R^2=0.99$) پیروی کرد و با مدل ایزوترم لانگمویر سازگار بوده است.

بحث و نتیجه گیری: نتایج نشان داد نانوکامپوزیت مغناطیسی سنتز شده $AVAC/ZnO/Fe_3O_4$ به عنوان یک جاذب زیست تخریب پذیر، ارزان قیمت و سازگار با محیط زیست برای حذف آنتی بیوتیک سفالکسین از محیط آبی می تواند مورد استفاده قرار گیرد.

واژه های کلیدی: حذف سفالکسین، جذب، آلوئه ورا، کربن فعال، نانوکامپوزیت.

^۱ گروه مهندسی محیط زیست، واحد علوم تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

^۲ گروه مهندسی محیط زیست، واحد علوم تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران * (مسوول مکاتبات)

^۳ گروه شیمی، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

^۴ گروه مهندسی محیط زیست، واحد علوم تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

Investigating the removal of cephalexin from aqueous environments by zinc nanoparticles adapted on magnetized activated carbon derived from the waste of aloe vera leaves

Robab Samadyar¹
Seyedeh Hoda Rahmati^{2*}
mbayat@rifr-ac.ir
Homayon Ahmad Panahi³
Amir Hessam Hassani⁴

Accepted Date: June 18, 2024

Date Received: August 19, 2024

Abstract

Background and objective: Since the early 1940s, antibiotics have been widely used for treatment and prevention in humans and animals. The excessive use of antibiotics on the one hand and the resistance of antibiotics to decomposition on the other hand have caused their accumulation in the environment, especially in water sources, which is a very worrying issue all over the world. Therefore, their quick and easy removal with high efficiency is a basic need for the health of the global community.

Material and Methodology: The present study was developed in order to design a new and efficient adsorbent based on activated carbon derived from aloe vera fruit (AVAC) in order to remove cephalexin from the water environment. As a reliable adsorbent, AVAC is first functionalized with zinc oxide nanoparticles through surface modification and then magnetized using Fe²⁺ and Fe³⁺ ions. The correct synthesis of AVAC/ZnO/Fe₃O₄ nanocomposite was confirmed using FTIR, VSM, XRD, BET and FE-SEM analyses. The effective parameters on cephalexin removal including adsorbent dose, pH, contact time and pollutant concentration have been investigated.

Findings: The results showed that the removal percentage of cephalexin under optimal conditions (pH = 3, adsorbent dose 1.5 g, reaction time = 60 minutes and 5 mg/liter of cephalexin) was reported to be 96%. In addition, the absorption process followed the kinetics of the pseudo-second order model (R=0.99) and was consistent with the Langmuir isotherm model.

Discussion and conclusion: The above research showed that the synthesized AVAC/ZnO/Fe₃O₄ nanocomposite can be used as a biodegradable, cheap and environmentally friendly adsorbent to remove cephalexin antibiotic from the water environment.

Keywords: cephalexin removal, absorption, aloe vera, activated carbon, nanocomposite.

¹ Department of Environmental Engineering, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

² Department of Environmental Engineering, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran * (*Corresponding Author*)

³ Department of Chemistry, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

⁴ Department of Environmental Engineering, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

۱. مقدمه

طی سال‌های گذشته استفاده از انواع مواد دارویی فزونی یافته است و از این میان، آنتی‌بیوتیک‌ها پرمصرف‌ترین خانواده داروها به حساب می‌آید که باعث ریشه‌کنی و توقف رشد میکروارگانیسم‌ها می‌شوند. آنتی‌بیوتیک‌ها خصوصیات منحصر به فردی دارند، آن‌ها بر روی باکتری‌ها و بالاکس پاتوژن‌ها بدون آن که روی سلول‌های بدن انسان تأثیری داشته باشند، عمل می‌کنند (۱). برخلاف استفاده بیش از اندازه‌ی آنتی‌بیوتیک‌ها، خیلی زود باعث ایجاد مشکلات شده و پس از مدتی اثر آنها بر روی باکتری‌های پاتوژنی بی نتیجه مانده است (۲). علاوه بر آن، اکثر آنتی‌بیوتیک‌ها در بدن متابولیزه نشده و از طریق ادرار و مدفوع دفع شده و وارد محیط زیست می‌شوند. غلظت آنتی‌بیوتیک‌ها ممکن است به چند میلی‌گرم در هر کیلوگرم رسوب نیز برسد، بالاکس در پساب‌های خروجی کارخانجات و صنایع (۳) حذف آنتی‌بیوتیک‌ها هزینه بر است، زیرا صنایع دارویی قبل از تخلیه فاضلاب خود به محیط زیست ابتدا باید آن را به درستی تصفیه نمایند. بنابراین حذف بقایای آنتی‌بیوتیک‌ها از محیط‌زیست امری مهم و حیاتی است (۴). تاکنون از فناوری‌های متعددی مانند تخریب فوتوکاتالیستی (۵)، فرآیند بی‌هوازی (۶)، ازن زنی (۷)، فرآیند غشایی (۸)، رسوب‌گذاری (۹)، جذب (۱۰) و تصفیه الکتروشیمیایی (۱۱) برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها استفاده شده است. در این میان، تکنیک جذب به دلیل مزایایی مانند سادگی طراحی، سهولت کار، کارایی بالا، قابل حمل بودن و صرفه جویی در مصرف انرژی نسبت به سایر روش‌ها برتری دارد (۱۲). در این روش، انتخاب یک جامد خاص به عنوان جاذب، هدف اصلی دستیابی به راندمان بالاتر است (۱۳). اهیت جاذب تأثیر به سزایی در گسترش کاربرد عملی آن در سطح صنعتی دارد (۱۴). وجود گروه‌های عاملی مختلف در ساختار، تخلخل، سطح ویژه بالا و ظرفیت جذب بالا از ویژگی‌های خاص یک جاذب در عملکرد عالی آن است (۱۵، ۱۶). علاوه بر این، روش‌های سنتز سازگار با محیط زیست، مقرون به صرفه، ساده و مقیاس پذیر، پایداری و قابلیت استفاده مجدد برخی از استانداردهای اصلی از دیدگاه شیمی سبز در طراحی و معرفی جاذب‌های جدید هستند (۱۷).

کربن فعال (AC) موثرترین و رایج‌ترین جاذب با ویژگی‌هایی مانند قابلیت اصلاح سطح، منافذ فراوان، مساحت سطح بالا، پایداری حرارتی و شیمیایی و متعاقباً ظرفیت جذب قوی است (۱۸). کربن‌های فعال تجاری معمولاً از چوب، زغال سنگ، زغال‌سنگ، زغال سنگ نارس، و محصولات مشتق از آنها تهیه می‌شوند که با وجود جذب عالی و ظرفیت بالا، استفاده از آنها در مقیاس صنعتی به دلیل هزینه‌های سرمایه‌گذاری بالا و

منابع محدود سوخت‌های فسیلی محدود شده است. (۱۹، ۲۰). در این راستا، تحقیقات قابل توجهی برای جایگزینی منبع ایجاد AC با محصولات طبیعی مختلف محلی انجام شده است که از نظر اقتصادی امکان‌پذیر بوده و دارای سودهای متعددی هستند (۲۱).

آلوه ورا (AV) یک گیاه مقاوم به خشکی است که به طور گسترده در مناطق گرمسیری گرم مانند منطقه صحرا-سودان، ایران، آمریکای جنوبی، مکزیک، هند و ایالات متحده آمریکا یافت می‌شود (۲۲، ۲۳). آلوه ورا حاوی طیف وسیعی از ویتامین‌ها، اسیدهای آمینه، مواد معدنی و مواد مغذی است (۲۴، ۲۵). این گیاه دارای فواید شگفت انگیز و بی شماری است و فعالیت‌های درمانی متعددی از جمله ضد التهاب، ضد زخم، ضد میکروبی، ضد سرطان، تقویت قوای جنسی و ضد دیابت را پوشش می‌دهد، از این رو در صنایع دارویی، آرایشی و بهداشتی و صنایع غذایی از گیاهان بسیار مفیدی به شمار می‌رود. (۲۸-۲۶). لایه ژله ای یا پالپ شفاف قسمت اصلی گیاه آلوه ورا است و پوست سبز ضخیم آن معمولاً دور ریخته می‌شود و به عنوان محصول جانبی کشاورزی در نظر گرفته می‌شود. این مواد زائد ارزان و مطلوب را می‌توان برای تولید کربن فعال استفاده کرد (۲۹).

اصلاح و عملکردی شدن سطح کربن فعال با نانوذرات اکسید روی (ZnO) توانایی آن را به عنوان یک جاذب افزایش می‌دهد (۳۰). نانوذرات ZnO به دلیل ویژگی‌های قابل توجهی مانند شرایط عملیاتی ملایم، سازگاری با محیط زیست، فراوانی طبیعی، پایداری حرارتی و پایداری شیمیایی مورد توجه ویژه محققان در زمینه تصفیه فاضلاب قرار گرفته‌اند. علاوه بر این، نانوذرات ZnO باعث افزایش مکان‌های فعال مناسب روی کربن فعال برای جذب و حذف آلاینده‌ها می‌شوند (۳۱). تاکنون مطالعات زیادی برای بررسی عملکرد کامپوزیت ZnO/AC به عنوان یک جاذب برای حذف آلاینده‌های دارویی انجام شده است. به عنوان مثال، لی و همکاران (۲۰۱۷) عملکرد فیبر کربن فعال (ACF) پوشش داده شده با اکسید روی در حذف آنتی بیوتیک‌های تتراسایکلین را بررسی کردند (۳۲). ZnO rod- ACF ظرفیت بالایی را با حذف ۹۹ درصد در pH=8 نشان داد. در مطالعه ای که توسط ناسه و همکاران (۲۰۲۰) انجام شد، از کربن فعال گرانولی اصلاح شده با ZnO (کامپوزیت GAC@ZnO) برای حذف مترونیدازول استفاده شد (۳۳). نتایج نشان داد که درصد حذف مترونیدازول توسط کامپوزیت GAC@ZnO ۸۳ درصد بود. در تحقیق دیگری، مگش و همکاران (۲۰۲۲) رفتار جذب کربن فعال مشتق شده از پوست میوه جک اصلاح شده با ZnO (ZJFP) را به عنوان یک جاذب

هم زده شد. سپس ۵۰ میلی لیتر محلول NaOH (۲ مولار) به صورت قطره قطره تحت هم زدن مداوم در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد اضافه گردید. پس از ۲ ساعت هم زدن، رسوب توسط سانتریفیوژ جدا شده و با آب دیونیزه شسته شد و به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد خشک شد. در نهایت برای کلسینه کردن، پودر به دست آمده به ظرف کوارتز منتقل شد و در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت حرارت داده شد.

۳-۲- تهیه AVAC/ZnO/Fe₃O₄

جهت تهیه AVAC/ZnO/Fe₃O₄ ابتدا ۱۰۰ میلی گرم AVAC/ZnO در ۱۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل شده و به مدت ۱۰ دقیقه تحت سونیکاسیون قرار گرفت. پس از اشباع ظرف واکنش با گاز N₂، ۷۲۰ میلی گرم FeCl₃.6H₂O و ۲۶۶ میلی گرم FeCl₂.4H₂O به این سوسپانسیون اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه دیگر تحت امواج اولتراسونیک قرار گرفت و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد همزده شد. سپس ۵۰ میلی لیتر محلول هیدروکسید آمونیوم ۳ مولار به صورت قطره ای به مخلوط اضافه شد و ۵۰ دقیقه دیگر هم زد. در نهایت مخلوط را تا دمای ۲۵ درجه سانتیگراد سرد کردند و جامدات مغناطیسی آماده شده را با استفاده از آهنربای دائمی جمع آوری کردند و بارها با آب مقطر شسته شدند تا به pH=۷ برسند.

۴-۲- آزمایش های جذب

روش جذب ناپیوسته برای جذب سفالکسین بر روی AVAC/ZnO/Fe₃O₄ استفاده گردید. مقدار مشخصی جاذب (۰/۵ گرم در لیتر تا ۲ گرم در لیتر) در مجموعه ای از ارلن های ۱۰۰ میلی لیتری حاوی ۲۵ میلی لیتر محلول سفالکسین با غلظت اولیه ۵ تا ۶۰ میلی گرم در لیتر (ppm)، در زمان های مختلف تماس (۹۰-۱۵ دقیقه) و در مقادیر مختلف pH (۳-۸) مورد بررسی قرار گرفت. بهم خوردگی لازم با استفاده از شیکر در محلول ها ایجاد شده و غلظت باقیمانده سفالکسین در طول فرآیند جذب با استفاده از طیف سنجی UV-Vis در حداکثر طول موج جذب (λ_{max}) محاسبه شد (۳۷). ظرفیت جذب Q_e و راندمان حذف ($\%Re$) با استفاده از معادلات (۱) و (۲) محاسبه شد:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$Re = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (2)$$

زیستی در حذف آنتی بیوتیک های سیپروفلوکساسین مورد مطالعه قرار دادند (۳۴). بر اساس نتایج، جذب بیولوژیکی سیپروفلوکساسین توسط ZIFP از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و ایزوترم فروندلیخ پیروی می کند.

توانایی ترکیب کربن فعال با نانوذرات Fe₃O₄ یک ویژگی قابل توجه است که به طور موثر عملکرد جاذب را افزایش می دهد (۳۵). نانوذرات Fe₃O₄ با مزایای فوق پارامغناطیسی، گروه های هیدروکسیل فراوان روی سطح، زبری بالا و سطح ویژه بزرگ، برهمکنش فیزیکی آلاینده با جاذب را افزایش می دهند. از سوی دیگر، با جداسازی آسان و سریع، فرآیند حذف اقتصادی تر و مفیدتر است (۳۶).

هدف این مطالعه سنتز نانو ذرات روی سازگار شده بر کربن فعال مغناطیسی شده حاصل از پسماند برگ های آلوه ورا (AVAC/ZnO/Fe₃O₄) به عنوان جاذبی سبز، از نظر شیمیایی پایدار و قابل بازیافت و کارایی بالا در حذف سفالکسین از محیط آبی می باشد.

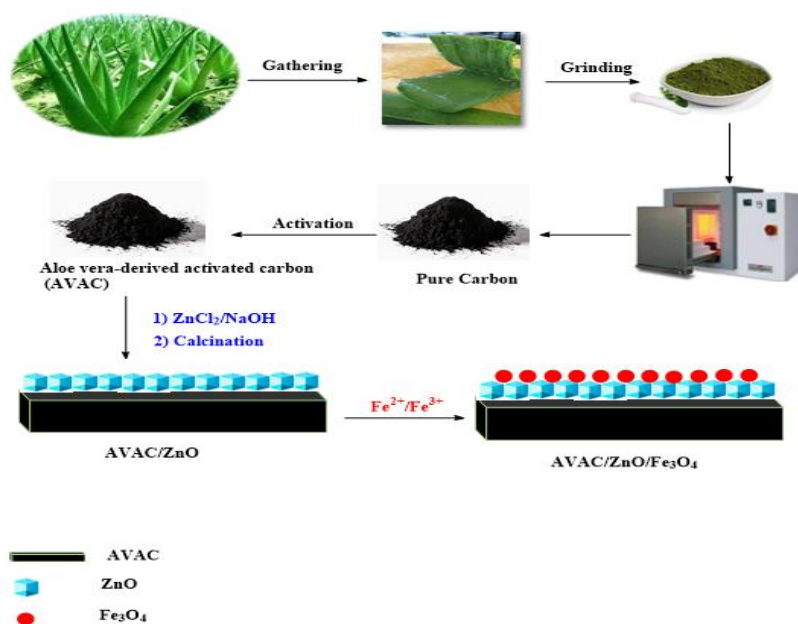
۲. روش بررسی

۲-۱- تهیه کربن فعال مشتق شده از آلوه ورا (AVAC)

پوسته بیرونی آلوه ورا به عنوان پیش سازهای تازه به صورت دستی جمع آوری شده و چندین بار با آب مقطر شسته شد تا گرد و غبار آن حذف شود و برای واکنش های پیرولیز و فعال سازی آماده شود. پس از خشک کردن در آفتاب به مدت پنج روز به داخل آون منتقل شده و به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۰۵-۱۰۳ درجه سانتی گراد نگهداری شده است. برگ های خشک شده را با استفاده از هاون آسیاب شد تا به صورت پودر تبدیل شوند. در مرحله بعد، پودر برگ آلوه ورا در یک ظرف کوارتز قرار داده شد و در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۰ دقیقه در کوره N₂ برای کربنیزاسیون حرارت داده شد. پودر کربن دار سیاه رنگ در هاون خرد شده و توسط توری (۲۰ مش) الک شده و با آب مقطر به طور یکنواخت با KOH به نسبت ۱:۶ قلیایی/کربن مخلوط شده، سپس باقی مانده در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۰ ساعت خشک شده است. سپس دوباره در ظرف کوارتز برای فعال سازی در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳،۵ ساعت قرار داده شده است تا در نهایت کربن فعال به دست آمده و AVAC نام گذاری شود.

۲-۲- تهیه AVAC/ZnO

جهت تهیه AVAC/ZnO، ۲ گرم از ترکیب AVAC به ۱۰۰ میلی لیتر محلول ZnCl₂ ۱ مولار اضافه و به مدت ۵۰ دقیقه



شکل ۱- شماتیک مراحل سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی AVAC/ZnO/Fe₃O₄

Figure 1- Schematic of the synthesis steps of AVAC/ZnO/Fe₃O₄ magnetic nanocomposite

مناطق 3434 و 1420 ، 1112 ، 546 ، 462 cm^{-1} نشان داده شده‌اند. پیک قوی در 1576 cm^{-1} مربوط به فرکانس‌های ارتعاشی دی اکسید کربن است. پیک‌ها و پیوندهای نایش داده شده از سنتز صحیح نانوکامپوزیت سبز AVAC/ZnO/Fe₃O₄ پشتیبانی می‌کنند.

تبلور و خلوص فاز کربن فعال قبل و بعد از اصلاح با نانوذرات ZnO و Fe₃O₄ با تجزیه و تحلیل XRD مورد بررسی قرار گرفت. الگوهای XRD مربوطه در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، قله‌های گسترده در $2\theta = 23^\circ$ و 43° درجه ظاهر شدند که نشان دهنده شبکه شش ضلعی صفحات گرافیت و همچنین ساختار آمورف مانند کربن فعال است (۴۰). پس از دوپینگ نانوذرات اکسید روی بر روی سطح کربن فعال، پنج پیک پراش برجسته در $2\theta = 30/34$ ، $32/04$ ، $35/44$ ، $36/54$ ، $42/99$ ، $47/79$ ، $53/39$ ، $56/79$ و $56/94$ ظاهر شد صفحات جهت گیری (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳)، (۲۰۰)، (۱۱۲)، (۲۰۱) و (۲۰۲) کاملاً موافق هستند. این قله‌ها شواهدی برای تشکیل نانوذرات اکسید روی با ساختار کریستالی هگزانول ورتزایت (HW) بر روی سطح هستند (۳۰/۴۱). با مغناطیسی شدن AC/ZnO، پیک‌های مشخصه مرتبط با نانوذرات Fe₃O₄ همراه با قله‌های ذکر شده در بالا برای اکسید روی ظاهر شدند که کاملاً به یکدیگر نزدیک هستند (۴۲). این قله‌های تیز و قوی نشان داد که نانوکامپوزیت AVAC/ZnO/Fe₃O₄ سنتز شده ماهیت بسیار کریستالی دارد.

که در معادلات ذکر شده C_0 و C_e (mg/L) به ترتیب غلظت اولیه و نهایی سفالکسین هستند. همچنین V (L) و m (g) به ترتیب حجم کلی محلول و مقدار جاذب AVAC/ZnO/Fe₃O₄ می‌باشند.

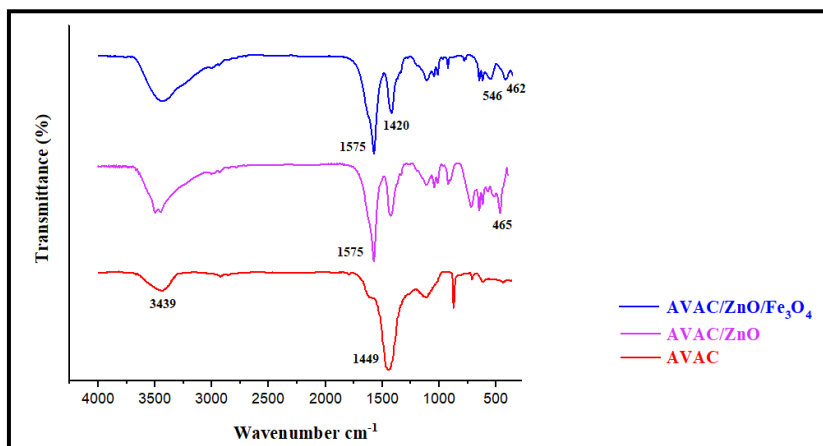
۳. یافته ها

۳-۱- ریخت شناسی جاذب

جهت بررسی ساختار و شناسایی گروه‌های عاملی، طیف FT-IR ترکیبات AVAC/ZnO، AVAC و جاذب نهایی سنتز شده AVAC/ZnO/Fe₃O₄ مطابق شکل ۲ به دست آمده است. بر اساس تجزیه و تحلیل طیف AVAC یک قله ضعیف و پهن در منطقه 3439 cm^{-1} دیده شده که به دلیل ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل (OH) و وجود اسید آمینه و ترکیبات فنلی در ساختار آلوئه ورا و یا آب باقی مانده است (۳۸). پیک قوی در 1449 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاشات اسکلتی C=C حلقه‌های آروماتیکی مرتبط دانست. پیک دیگری واقع در 1115 cm^{-1} مربوط به حالت‌های خمشی O-H گروه‌های کربوکسیلیک، فنولیک و الکلی و ارتعاش کششی پیوند C-O است (۲۱). طیف FT-IR AVAC/ZnO یک پیک تیز را در 465 cm^{-1} نشان داد که وجود پیوند Zn-O و متعاقباً بارگذاری موفق نانوذرات اکسید روی را تایید می‌نماید (۳۹). پس از دوپینگ نانوذرات Fe₃O₄ روی سطح AVAC/ZnO، نانوکامپوزیت AVAC/ZnO/Fe₃O₄ ارتعاش‌های Zn-O، Fe-O، C-O، C-C و OH⁻ را به ترتیب در

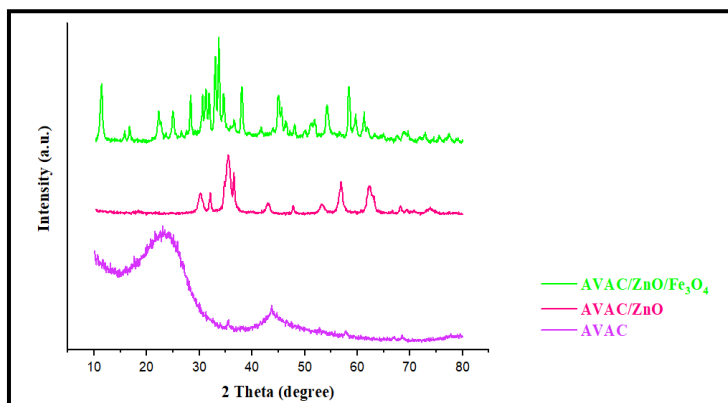
است. مقدار Ms پایین برای نانوکامپوزیت‌های AVAC/ZnO/Fe₃O₄ ممکن است به دلیل وجود محتوای بالای چهارچوب‌های کربنی غیر مغناطیسی در مقایسه با حجم کل نمونه باشد (۴۳).

برای نشان دادن خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت AVAC/ZnO/Fe₃O₄، نمودار مغناطیسی با استفاده از تجزیه و تحلیل VSM به دست آمد و در شکل ۴ نشان داده شده است. اندازه گیری مغناطش نانوجاذب سنتز شده نشان می دهد که حداکثر مغناطش اشباع برای جاذب (Ms) ۴emu/g بوده



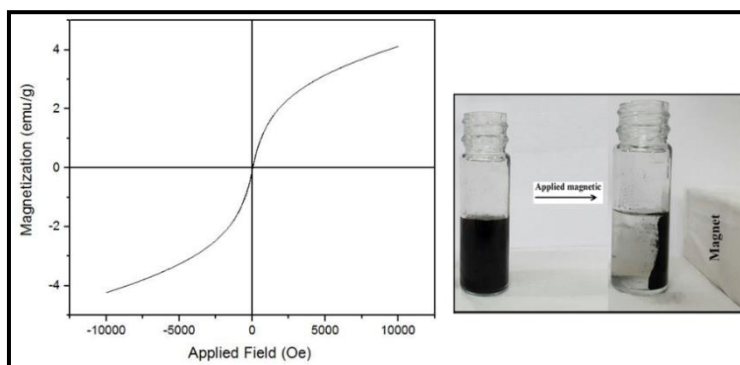
شکل ۲- طیف‌های FT-IR کربن فعال سنتز شده از برگ‌های آلونهورا (AVAC)، کربن فعال دوپ شده با نانوذرات روی (AVAC/ZnO) و نانوکامپوزیت مغناطیسی (AVAC/ZnO/Fe₃O₄).

Figure 2- FT-IR spectra of AVAC, AVAC/ZnO and AVAC/ZnO/Fe₃O₄.



شکل ۳- طیف‌های XRD کربن فعال سنتز شده از برگ‌های آلونهورا (AVAC)، کربن فعال دوپ شده با نانوذرات روی (AVAC/ZnO) و نانوکامپوزیت مغناطیسی (AVAC/ZnO/Fe₃O₄).

Figure 3- XRD pattern of AVAC, AVAC/ZnO and AVAC/ZnO/Fe₃O₄.

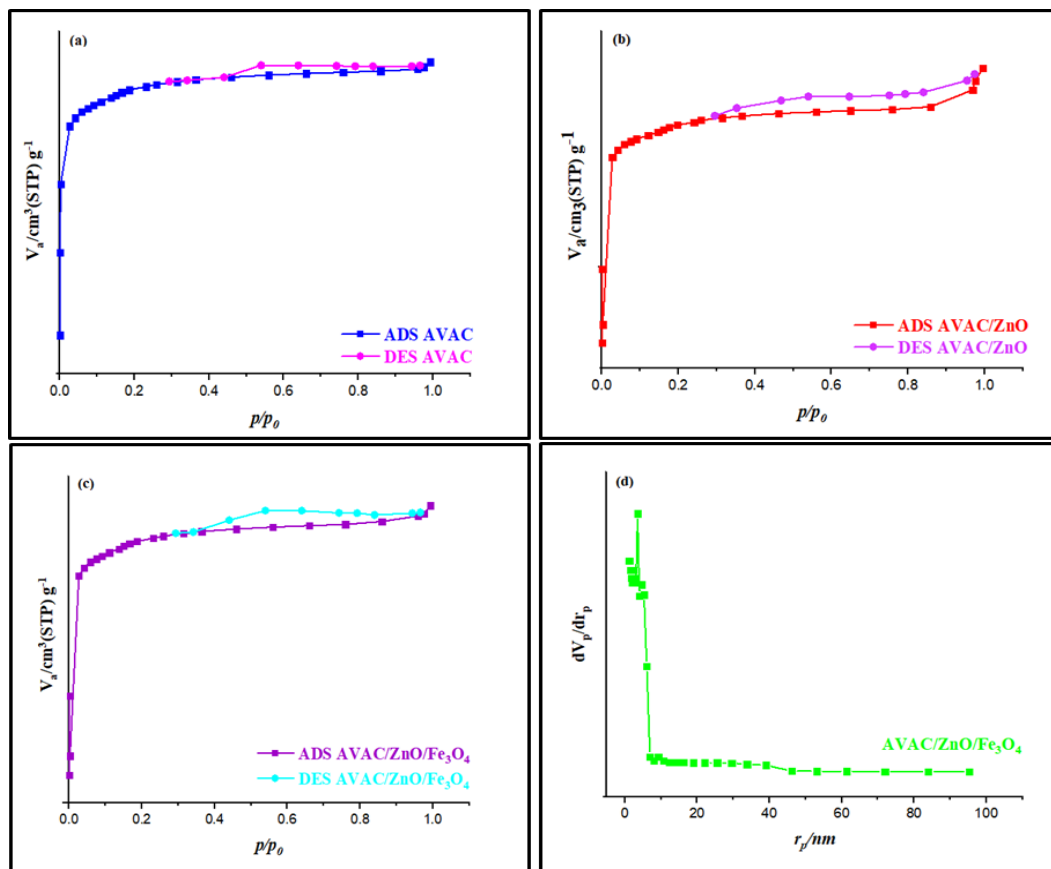


شکل ۴- منحنی میدان مغناطیسی AVAC/ZnO/Fe₃O₄

Figure 4- Magnetization vs applied magnetic field for AVAC/ZnO/Fe₃O₄.

AVAC/ZnO به ترتیب در حدود $198 \text{ m}^2/\text{g}$ ، $0.42 \text{ cm}^3/\text{g}$ و 5.06 نانومتر به دست آمد. با تشکیل نانوکامپوزیت AVAC/ZnO/Fe₃O₄، حجم منافذ و قطر منافذ به ترتیب به $171 \text{ m}^2/\text{g}$ ، $0.33 \text{ cm}^3/\text{g}$ و 4.21 نانومتر کاهش یافت که ممکن است به دلیل انسداد برخی از منافذ و محل‌های فعال AVAC/ZnO پس از رسوب نانوذرات Fe₃O₄ باشد. لازم به ذکر است که ترکیب AVAC/ZnO/Fe₃O₄ از ایزوترم نوع IV پیروی می‌کند که مشخصه مواد متخلخل است (۳۵).

تخلخل و ویژگی‌های ساختار نانوکامپوزیت AVAC، AVAC/ZnO و AVAC/ZnO/Fe₃O₄ توسط ایزوترم جذب/واجذب N₂ و توزیع اندازه منافذ BJH مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۵). مساحت سطح BET مربوطه، حجم کل منافذ، و قطر منافذ نانوکامپوزیت AVAC/ZnO/Fe₃O₄ در جدول ۱ نشان داده شده است. مطابق جدول ۱، حجم 0.02 سانتی متر مکعب بر گرم و قطر منافذ $1/21$ نانومتر گزارش شده است. پس از اصلاح سطح AVAC با نانوذرات اکسید روی، مساحت سطح، حجم منافذ و قطر منافذ برای



شکل ۵- (a) ایزوترم‌های جذب و واجذب نیتروژن برای جاذب‌های AVAC، (b) AVAC/ZnO، (c) AVAC/ZnO/Fe₃O₄، و (d) پلات BJH جاذب نهایی AVAC/ZnO/Fe₃O₄

Figure 5- (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms of (a) AVAC, (b) AVAC/ZnO, (c) AVAC/ZnO/Fe₃O₄, and (b) BJH-plot of AVAC/ZnO/Fe₃O₄

جدول ۱- خواص تخلخل جاذب AVAC، AVAC/ZnO و نانوکامپوزیت AVAC/ZnO/Fe₃O₄

Table 1- Porosity properties of AVAC, AVAC/ZnO, and AVAC/ZnO/Fe₃O₄ nanocomposite

Samples	S_{BET}^a (m^2/g)	V_p^b (cm^3/g)	r_p^c (nm)
AVAC	۴۱۲	۰/۰۲	۱/۲۱
AVAC/ZnO	۱۹۸	۰/۴۲	۵/۰۶
AVAC/ZnO/Fe ₃ O ₄	۱۷۱	۰/۳۳	۴/۲۱

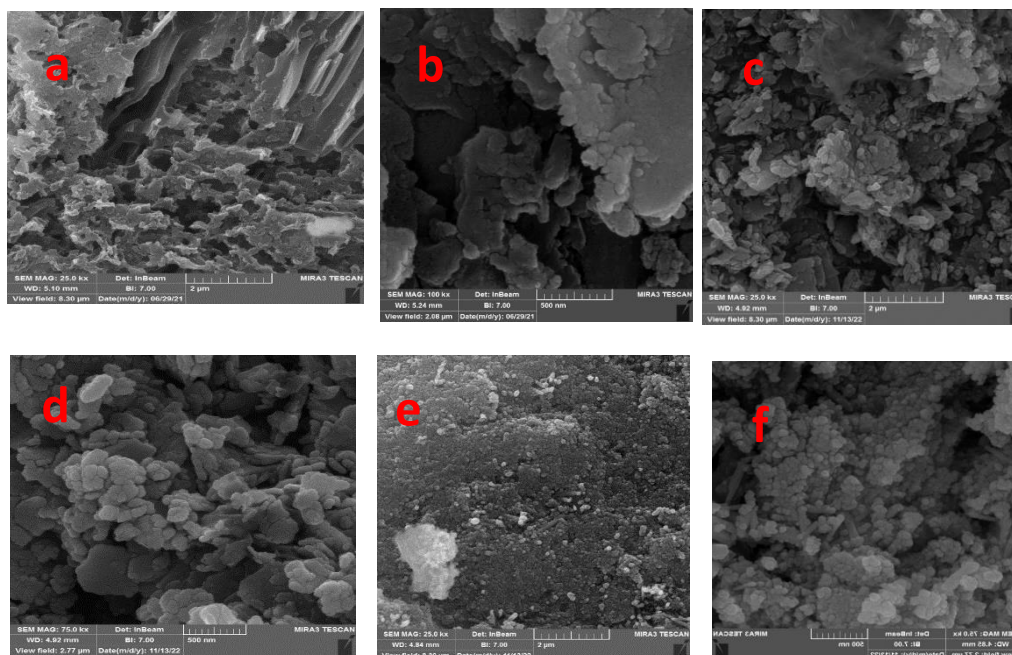
^a Specific surface area from BET plot.

^b Pore volume from BJH plot

^c Average pore diameter from BJH plot

فعال مشتق شده از آلونته ورا به طور همگن با نانوذرات اکسید روی پوشانده شد. همچنین می‌دانیم که توده‌هایی در شکل‌ها مشاهده شده است. تصاویر از $AVAC/ZnO/Fe_3O_4$ به وضوح نشان دهنده ایجاد نانوذرات Fe_3O_4 با توزیع کروی و اندازه ذرات مختلف است.

ویژگی‌های مورفولوژیکی و ساختار سطح $AVAC$ ، $AVAC/ZnO$ و $AVAC/ZnO/Fe_3O_4$ با تصاویر $FE-SEM$ همان طور که در شکل ۶ نشان داده شده، بررسی گردید. سطح $AVAC$ مورفولوژی چروکیده و خشن با تعداد زیادی منافذ را نشان داد با اندازه ناهموار پس از دوپینگ ZnO ، سطح کربن



شکل ۶- تصاویر $FE-SEM$ از مراحل مختلف سنتز جاذب، $AVAC$ (a,b)، $AVAC/ZnO$ (c,d)، $AVAC/ZnO/Fe_3O_4$ (e,f).
Figure 6- $FE-SEM$ images (a, b) $AVAC$, (c, d) $AVAC/ZnO$, and (e, f) $AVAC/ZnO/Fe_3O_4$ nanocomposite.

و جاذب تأثیر می‌گذارد (۴۶). برای ارزیابی اثر pH بر حذف سفالکسین نانوکامپوزیت $AVAC/ZnO/Fe_3O_4$ ، یک سری واکنش در pH های مختلف در محدوده ۳-۸ با ثابت نگه داشتن سایر پارامترها (دوز جاذب = ۱ گرم در لیتر، غلظت اولیه سفالکسین ۲۰ ppm و زمان تماس = ۳۰ دقیقه انجام شد). برای تنظیم pH محلول‌های آبی سفالکسین از محلول‌های ۰/۱ مولار HCl و ۰/۱ مولار $NaOH$ استفاده شد. همانطور که در (شکل ۷_الف) نشان داده شد، حداکثر راندمان حذف در $pH=3$ به دست آمد و با افزایش pH ، درصد حذف آنتی بیوتیک به طور مداوم کاهش یافت. این پدیده را می‌توان با شکل $zwitterion$ سفالکسین توجیه کرد. ساختار دوقطبی سفالکسین شامل هر دو گروه بازی و اسیدی است که دارای اشکال کاتیونی، آنیونی و $zwitterion$ متفاوت در pH های مختلف هستند. سفالکسین به شکل کاتیونی در پی‌اچ‌های کمتر از ۲/۶، دارای رفتار زویتریونی در محدوده پی‌اچ ۲/۶-۴ و به شکل آنیونی در پی‌اچ بیش از ۴ است (۴۷، ۴۸). مقدار نقطه بار صفر ($pHpzc$) کامپوزیت $AVAC/ZnO/Fe_3O_4$ برابر با ۴/۵ بود. در $pH > pHpzc$ سطح $AVAC/ZnO/Fe_3O_4$ بار

۴. بحث و نتیجه گیری

۴-۱- مطالعات جذب سفالکسین

سفالکسین یک شاخه از سفالوسپورین‌های نسل اول است و به عنوان یک آنتی بیوتیک نیمه سنتزی به طور گسترده برای درمان بیماری‌های عفونی در مقیاس بزرگ تجویز می‌شود (۴۴). بر اساس مطالعات مختلف، تقریباً ۱۰ درصد سفالکسین قابل تجزیه زیستی است و حجم عظیمی از آن بدون استفاده توسط ارگانیسم‌ها در سیستم‌های توزیع آب رها می‌شود (۳۷). حضور طولانی مدت سفالکسین در محیط آبی ممکن است عملکردهای فیزیولوژیکی انسان و حیوان را با اثرات سرطان زایی و جهش زایی گسترده تغییر دهد (۴۵). از این رو، در این مطالعه تحقیقاتی، سفالکسین به عنوان آلاینده هدف انتخاب شد. بهینه سازی پارامترهای عملیاتی ضروری مانند pH ، دوز جاذب، غلظت اولیه آلاینده و زمان تماس برای حذف سفالکسین با استفاده از نانوکامپوزیت مغناطیسی $AVAC/ZnO/Fe_3O_4$ مورد بررسی قرار گرفت.

pH محلول یکی از پارامترهای قابل توجه برای بررسی و کنترل فرآیند جذب است که بر برهمکنش الکترواستاتیکی بین جاذب

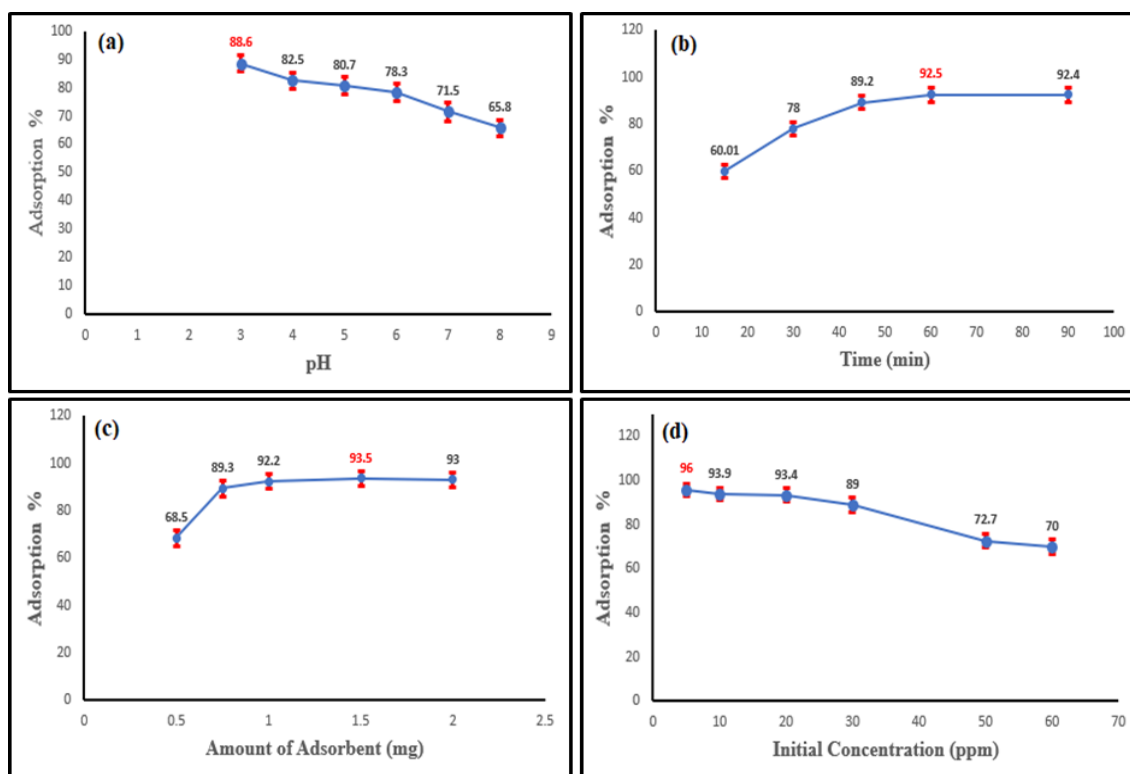
در شکل (شکل ۷ ج). نشان داده شده است، حذف سفالکسین (%) بطور قابل توجهی از ۶۸/۵٪ به ۹۳/۲٪ افزایش می‌یابد، با افزایش مقدار دوز AVAC/ZnO/Fe₃O₄ از ۰/۵ گرم به ۲ گرم. حداکثر حذف سفالکسین (۹۳/۵ درصد) در ۱/۵ گرم حاصل شد که می‌تواند به افزایش سطح و در نتیجه افزایش مکان‌های جذب فعال مربوط شود (۴۹).

غلظت اولیه آلاینده یک عامل قابل توجه در بررسی تصفیه فاضلاب و تحقق میزان حذف سفالکسین می‌باشد (۵۰). تأثیر غلظت‌های اولیه بررسی گردید و روند جذب غلظت اولیه بر روی نانوکامپوزیت مغناطیسی در غلظت‌های اولیه مختلف از ۵ تا ۶۰ میلی گرم در لیتر در شکل (شکل ۷ د). نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، غلظت اولیه غلظت اولیه نقش قابل توجهی در فرآیند جذب دارد، به طوری که ۹۶٪، ۹۳/۹٪، ۹۳/۴٪، ۸۹٪، ۷۲/۷٪ و ۷۰٪ سفالکسین در غلظت اولیه سفالکسین با ۵ حذف شدند. ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۵۰ و ۶۰ میلی گرم در لیتر به ترتیب. بر اساس داده ها، بیشترین درصد حذف در غلظت اولیه ۵ میلی گرم در لیتر به دست آمد، بنابراین غلظت ۵ میلی گرم در لیتر به عنوان مقدار بهینه برای حذف سفالکسین با استفاده از نانوکامپوزیت AVAC/ZnO/Fe₃O₄ انتخاب شد.

منفی خواهد داشت و در مقادیر pH کوچکتر از pH_{pzc} سطح سفالکسین تقریباً دارای خصوصیات زئوتریون در pH=۳ است، یک جاذبه الکترواستاتیکی بین گروه کربوکسیلات منفی (-COO) موجود در ساختار سفالکسین و جاذب با بار مثبت رخ می‌دهد. با افزایش pH، سرعت حذف سفالکسین کاهش می‌یابد که به دافعه الکترواستاتیکی بین مولکول‌های سفالکسین و سطح جاذب به دلیل افزایش بار منفی سفالکسین و تعداد محل‌های دارای بار منفی در نانوکامپوزیت AVAC/ZnO/Fe₃O₄ نسبت داده می‌شود.

جهت بررسی اثر زمان تماس بر درصد حذف، فرآیند جذب سفالکسین با استفاده از نانوکامپوزیت AVAC/ZnO/Fe₃O₄ در زمان‌های تماس مختلف از ۱۵ تا ۹۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۷ ب). با افزایش زمان، جذب به طور مداوم افزایش یافت تا این که در ۶۰ دقیقه به تعادل رسید. این پدیده به دلیل اشباع محل‌های جذب قابل دسترسی و اثرات فضایی بالا است.

اثر دوز AVAC/ZnO/Fe₃O₄ بر حذف سفالکسین (%) در دوزهای مختلف جاذب (۰/۵-۲ گرم) بررسی شد. همان طور که



شکل ۷- اثر (الف) pH، (ب) زمان تماس، (ج) دوز جاذب، و (د) غلظت اولیه در حذف سفالکسین توسط نانوکامپوزیت مغناطیسی AVAC/ZnO/Fe₃O₄

Figure 7- Effect of (a) pH, (b) contact time, (c) adsorbent dosage, and (d) initial concentration in the removal of cephalexin by AVAC/ZnO/Fe₃O₄ magnetic nanocomposite.

۴-۲- مطالعات سینتیک جذب

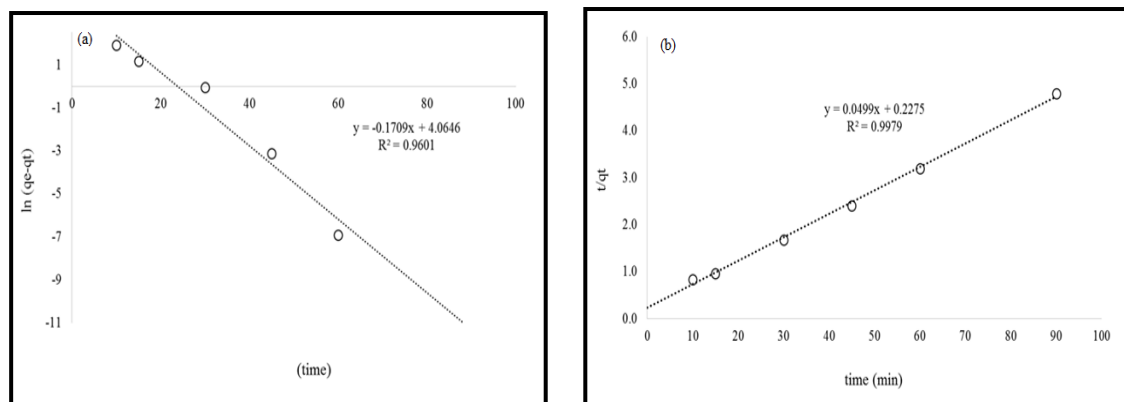
مطالعه سینتیک برای درک بیشتر ویژگی‌های جذب سفالکسین توسط جاذب مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای سینتیک واکنش با استفاده از دو مدل رایج شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم محاسبه شدند (جدول ۳). نمودارهای خطی مربوطه در شکل ۸ نشان داده شده است. معادلات مدل شبه اول و مرتبه دوم به ترتیب خطی شده و به شرح ذیل معادلات ۱ و ۲ می‌باشند (۵۱):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (1)$$

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

که در آن، q_e (mg/g) و q_t (mg/g) به ترتیب نشان دهنده مقدار سفالکسین (mg.g^{-1}) جذب شده توسط

AVAC/ZnO/Fe₃O₄ در زمان (t) و در حالت تعادل است. k_1 (1/min) و k_2 (g/mg.min) به ترتیب ثابت سرعت مدل‌های جذب مرتبه اول و دوم هستند. ضرایب رگرسیون R^2 به عنوان معیار مناسب به دست آمده برای تجزیه و تحلیل و انتخاب مدل‌ها مورد قضاوت قرار گرفت. بر اساس داده‌های تجربی، مقدار R^2 برای مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به ترتیب ۰/۹۶ و ۰/۹۹ بوده است. با توجه به اینکه مدل مرتبه دوم مقدار عددی R^2 بالاتر از مدل مرتبه اول شده است، می‌توان نتیجه گرفت که واکنش جذب سفالکسین توسط نانوکامپوزیت مغناطیسی AVAC/ZnO/Fe₃O₄ توسط مدل شبه مرتبه دوم کنترل می‌شود.



شکل ۸- نمودارهای خطی (الف) مدل‌های شبه اول، و (ب) مدل‌های شبه دوم برای جذب سفالکسین توسط نانوکامپوزیت مغناطیسی AVAC/ZnO/Fe₃O₄

Figure 8- The linear plots of (a) pseudo-first, and (b) pseudo-second models for cephalixin adsorption onto AVAC/ZnO/Fe₃O₄ system.

جدول ۳- پارامترهای سینتیک مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای جذب سفالکسین توسط نانوکامپوزیت مغناطیسی AVAC/ZnO/Fe₃O₄

Table 3- Pseudo-first order and pseudo-second order kinetic parameters for cephalixin adsorption by AVAC/ZnO/Fe₃O₄.

Models	Parameters	Value
Pseudo-first order	Q_e (cal)	۵۸/۲۴
	K	۰/۱۷
	R^2	۰/۹۶
pseudo-second order	Q_e (cal)	۲۰/۶۱
	K	۰/۰۰۵
	R^2	۰/۹۹

۳-۴- ایزوترم‌های جذب

سه مدل مختلف جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین جهت توصیف فرایند جذب مورد استفاده قرار گرفت. ایزوترم تمکین نشان می‌دهد که گرمای جذب در لایه به طور خطی در طول فرایند جذب به دلیل برهمکنش مستقیم و غیرمستقیم جاذب-جاذب (۵۲) کاهش می‌یابد (معادله (۳)). در مدل ایزوترم لانگمویر، ظرفیت جذب محدود است (۵۲). در این مدل جذب تک لایه رخ می‌دهد و محل‌های جذب یکنواخت و همگن هستند که به صورت معادله (۴) بیان می‌شود. در مقابل، مدل فروندلیچ جذب چند لایه را توصیف می‌کند که در آن مکان‌های فعال به طور ناهمگن در سطح جاذب توزیع می‌شوند (۵۲). می‌توان آن را به صورت معادله (۵) نوشت.

$$q_e = B \ln k_T + B \ln c_e \quad (4)$$

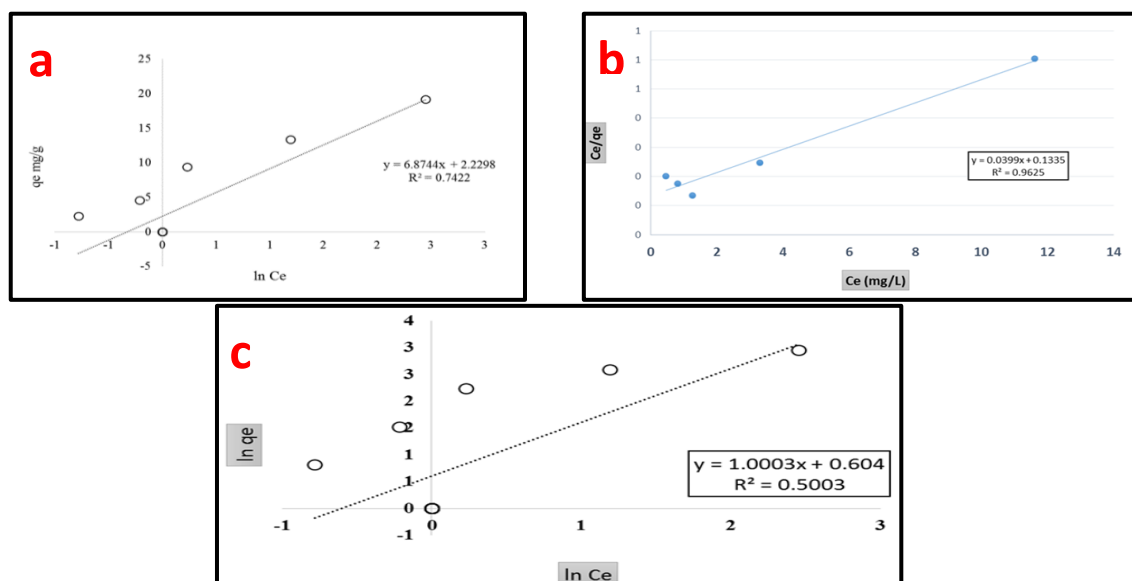
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (5)$$

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

که در معادلات ۴، ۵ و ۶:

$B = RT/b$; B مربوط به گرمای جذب است، T (K) دمای محلول مطلق است، R ثابت گاز جهانی است، kT (L/mg) ثابت اتصال تعادل است، Q_{max} به حداکثر ظرفیت جذب (mg g^{-1}) اشاره دارد، K_L ثابت لانگمویر است، q_e ظرفیت جذب تعادلی در غلظت سفالکسین معین (mg g^{-1})، C_{eq} غلظت تعادل سفالکسین است (mg L^{-1})، K_F و n_F یک ثابت فروندلیچ هستند.

نتایج رسم منحنی‌های ایزوترم‌های تمکین، لانگمویر و فروندلیچ در شکل ۹ نشان داده شده است. بر اساس داده‌های جمع آوری شده، ایزوترم لانگمویر ضریب همبستگی R^2 بهتری نسبت به مدل‌های فروندلیچ و تمکین ارائه می‌دهد. این نتایج نشان می‌دهد که فرایند جذب سفالکسین از مدل لانگمویر با فرایند جذب تک لایه پیروی می‌کند.



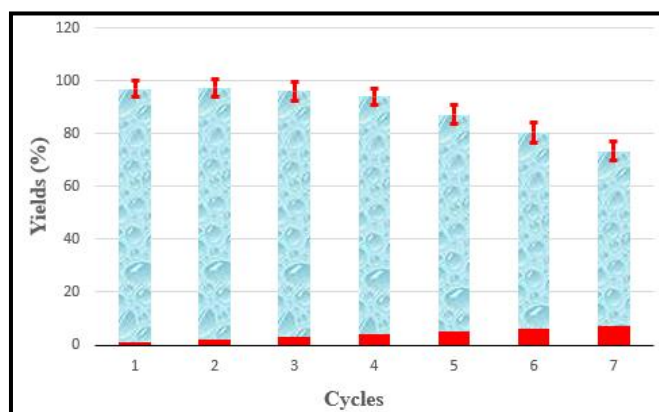
شکل ۹- نمودارهای ایزوترم‌های جذب سفالکسین توسط نانوکامپوزیت مغناطیسی $\text{AVAC/ZnO/Fe}_3\text{O}_4$ ، (a) تمکین، (b) لانگمویر، و (c) فروندلیچ

Figure 9. Adsorption isotherms for cephalaxin adsorption over $\text{AVAC/ZnO/Fe}_3\text{O}_4$, (a) Temkin, (b) Langmuir plot, and (c) Freundlich plot

۴-۴- استفاده مجدد از جاذب

مجموعه‌ای از هفت آزمایش جذب و دفع متوالی برای ارزیابی امکان تجدید و قابلیت استفاده مجدد از جاذب سنتز شده انجام پذیرفت (شکل ۱۰). در پایان فرایند جذب آنتی بیوتیک سفالکسین، نانوکامپوزیت مغناطیسی $\text{AVAC/ZnO/Fe}_3\text{O}_4$ به راحتی توسط میدان مغناطیسی خارجی جدا شد و با اتانول

شسته شد. پس از خشک شدن در دمای 60°C درجه سانتی گراد، جاذب بازسازی شده برای اجرای جذب بعدی مورد بررسی قرار گرفت (۵۳). نتایج نشان داد که پس از هفت چرخه، جاذب ۶۶ درصد از راندمان حذف سفالکسین را بدون کاهش آشکاری در فعالیت برای جذب سفالکسین حفظ کرد که نشان‌دهنده پایداری طولانی مدت فوق‌العاده جاذب سنتز شده می‌باشد.



شکل ۱۰- آزمایش‌های استفاده مجدد از نانوکامپوزیت مغناطیسی AVAC/ZnO/Fe₃O₄ در حذف آنتی بیوتیک سفالکسین.

Figure 10- Recycling experiments of AVAC/ZnO/Fe₃O₄ in the removal of cephalexin antibiotic.

۴-۵- مطالعات مقایسه ای

جذب سفالکسین توسط نانوکامپوزیت مغناطیسی AVAC/ZnO/Fe₃O₄ با سایر جاذب‌های گزارش شده در مقالات مورد مقایسه قرار گرفت (جدول ۴). نتایج به وضوح نشان می‌دهد که جاذب سنتز شده ظرفیت جذب بالاتری نسبت به سایر جاذب‌ها در جذب سفالکسین دارد. همچنین

می‌توان مشاهده کرد که جاذب فعلی درصد بیشتری از سفالکسین را در زمان کوتاه‌تری حذف کرده است. راندمان حذف نانوکامپوزیت‌ها به ترتیب نشان داد مطالعه حاضر درصد حذف بالاتری (۹۶٪) نسبت به سایر تحقیقات گزارش شده داشته است.

جدول ۴- مقایسه جاذب‌های مختلف در ظرفیت جذب سفالکسین

Table 4- Comparison of different adsorbents for the capacity of adsorption cephalexin

جاذب	زمان (min)	میزان حذف (%)	q_{max} (mg/g)	رفرنس
Green local monotonmorillonite (GLM)	۶۰	۳۳/۴	۷/۸۲	[54]
ZnO/GLM (ZnO coated onto GLM)	۶۰	۶۰	۱۷/۱	[55]
Natural zeolite	۱۲۰	۲۸	۱۶/۱	[56]
AVAC/ZnO/Fe ₃ O ₄	۶۰	۹۶	۱۹/۲	مطالعه حاضر

۵. نتیجه‌گیری

در این تحقیق یک جاذب جدید با کارایی بالا بر اساس یک بستر کربن طبیعی مشتق شده از ضایعات آلوه ورا سنتز شد. نانوکامپوزیت مغناطیسی جدید طراحی شده به نام AVAC/ZnO/Fe₃O₄ با عامل‌دار کردن کربن فعال مشتق شده از آلوه‌ورا ابتدا با نانوذرات ZnO و متعاقباً با نانوذرات Fe₃O₄ سنتز شد. نانوکامپوزیت AVAC/ZnO/Fe₃O₄ برای جذب آنتی بیوتیک سفالکسین استفاده گردید و شرایط جذب بهینه با مطالعه عوامل مؤثر مانند pH محلول (۳-۸)، دوز جاذب (۰/۵-۲ گرم)، زمان تماس (۹۰-۱۵ دقیقه) و غلظت اولیه سفالکسین (۵-۶۰ میلی گرم در لیتر) بررسی گردید. بر اساس نتایج، نانوکامپوزیت AVAC/ZnO/Fe₃O₄ عملکرد عالی با درصد حذف ۹۶ درصد در شرایط بهینه ارائه کرد.

سینتیک مرتبه دوم با $R^2=0/99$ مناسب ترین مدل برای فرآیند جذب سفالکسین با استفاده از جاذب AVAC/ZnO/Fe₃O₄ بود و فرآیند با ایزوترم لانگمویر تطابق داشته است. درصد حذف بالا، مقرون به صرفه بودن، سازگار با محیط زیست و جداسازی آسان برخی از مزایای مفید ارائه شده توسط جاذب سنتز شده در حذف سفالکسین از محیط‌های آبی می‌باشد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از دانشگاه علوم و تحقیقات آزاد اسلامی بابت فراهم نمودن امکانات آزمایشگاهی جهت انجام این تحقیق تشکر و قدردانی می‌نمایند.

- Kobayashi, N. Hiro, Y. Ando, H. Takenaka, K. Sano, Inactivation of antineoplastics in clinical wastewater by electrolysis, *Chemosphere* 60 (2005) 1018–1024.
12. A. Ayati, M.N. Shahrak, B. Tanhaei, M. Sillanpää, Emerging adsorptive removal of azo dye by metal–organic frameworks, *Chemosphere* 160 (2016) 30–44.
 13. A. Kiani, H. Alinezhad, R. Sadatmadani, Copper nanoparticles supported on magnetic functionalized chicken feather-derived activated carbon/metal–organic frameworks nanocomposite: As an efficient adsorbent for the removal of methylene blue and a unique heterogeneous catalyst for the synthesis o, *Appl. Organomet. Chem.* 37 (2023) e7224.
 14. S. Dhaka, R. Kumar, A. Deep, M.B. Kurade, S.-W. Ji, B.-H. Jeon, Metal–organic frameworks (MOFs) for the removal of emerging contaminants from aquatic environments, *Coord. Chem. Rev.* 380 (2019) 330–352.
 15. H. Xue, X. Wang, Q. Xu, F. Dhaouadi, L. Sellaoui, M.K. Seliem, A. Ben Lamine, H. Belmabrouk, A. Bajahzar, A. Bonilla-Petriciolet, others, Adsorption of methylene blue from aqueous solution on activated carbons and composite prepared from an agricultural waste biomass: A comparative study by experimental and advanced modeling analysis, *Chem. Eng. J.* 430 (2022) 132801.
 16. S. Mashhadi, H. Javadian, M. Ghasemi, T.A. Saleh, V.K. Gupta, Microwave-induced H₂SO₄ activation of activated carbon derived from rice agricultural wastes for sorption of methylene blue from aqueous solution, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 21091–21104.
 17. G. Crini, E. Lichtfouse, L.D. Wilson, N. Morin-Crini, Green adsorbents for pollutant removal, *Environ. Chem. Sustain. World* 18 (2018) 23–71.
 18. D.R. Lobato-Peralta, E. Duque-Brito, A. Ayala-Cortés, D.M. Arias, A. Longoria, A.K. Cuentas-Gallegos, P.J. Sebastian, P.U. Okoye, Advances in activated carbon modification, surface heteroatom configuration, reactor strategies, and regeneration methods for enhanced wastewater treatment, *J. Environ. Chem.*
- ### References
1. D. Mangla, A. Sharma, S. Ikram, others, Critical review on adsorptive removal of antibiotics: Present situation, challenges and future perspective, *J. Hazard. Mater.* 425 (2022) 127946.
 2. P. Grenni, V. Ancona, A.B. Caracciolo, Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: A review, *Microchem. J.* 136 (2018) 25–39.
 3. Y. Yang, G. Ren, W. Yang, X. Qin, D. Gu, Z. Liang, D.-Y. Guo, P. Qinhe, A new MOF-based fluorescent sensor for the detection of nitrofurantol antibiotics, *Polyhedron* 194 (2021) 114923.
 4. J. Liu, D. Zhou, Z. Xu, S. Zheng, Adsorptive removal of pharmaceutical antibiotics from aqueous solution by porous covalent triazine frameworks, *Environ. Pollut.* 226 (2017) 379–384.
 5. P. Gholami, A. Khataee, R.D.C. Soltani, L. Dinpazhoh, A. Bhatnagar, Photocatalytic degradation of gemifloxacin antibiotic using Zn-Co-LDH@ biochar nanocomposite, *J. Hazard. Mater.* 382 (2020) 121070.
 6. D.T. Sponza, P. Demirden, Treatability of sulfamerazine in sequential upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB)/completely stirred tank reactor (CSTR) processes, *Sep. Purif. Technol.* 56 (2007) 108–117.
 7. R. Andreozzi, M. Canterino, R. Marotta, N. Paxeus, Antibiotic removal from wastewaters: the ozonation of amoxicillin, *J. Hazard. Mater.* 122 (2005) 243–250.
 8. I. Koyuncu, O.A. Arıkan, M.R. Wiesner, C. Rice, Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes, *J. Memb. Sci.* 309 (2008) 94–101.
 9. Z.-P. Xing, D.-Z. Sun, Treatment of antibiotic fermentation wastewater by combined polyferric sulfate coagulation, Fenton and sedimentation process, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 1264–1268.
 10. T.-H. Dao, T.-Q.-M. Vu, N.-T. Nguyen, T.-T. Pham, T.-L. Nguyen, S. Yusa, T.-D. Pham, Adsorption characteristics of synthesized polyelectrolytes onto alumina nanoparticles and their application in antibiotic removal, *Langmuir* 36 (2020) 13001–13011.
 11. J. Hirose, F. Kondo, T. Nakano, T.

- Eng. 9 (2021) 105626.
19. S.J. Rajasekaran, V. Raghavan, Facile synthesis of activated carbon derived from Eucalyptus globulus seed as efficient electrode material for supercapacitors, *Diam. Relat. Mater.* 109 (2020) 108038.
20. K.P. Singh, A. Malik, S. Sinha, P. Ojha, Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste material, *J. Hazard. Mater.* 150 (2008) 626–641.
21. F. Hashemzadeh, M. Ariannezhad, S.H. Derakhshandeh, Evaluation of Cephalixin and Amoxicillin removal from aqueous media using activated carbon produced from Aloe vera leaf waste, *Chem. Phys. Lett.* 800 (2022) 139656.
22. A. Dargahi, M.R. Samarghandi, A. Shabanloo, M.M. Mahmoudi, H.Z. Nasab, Statistical modeling of phenolic compounds adsorption onto low-cost adsorbent prepared from aloe vera leaves wastes using CCD-RSM optimization: effect of parameters, isotherm, and kinetic studies, *Biomass Convers. Biorefinery* (2021) 1–15.
23. M. El-Azazy, S.N. Dimassi, A.S. El-Shafie, A.A. Issa, Bio-waste Aloe vera leaves as an efficient adsorbent for titan yellow from wastewater: Structuring of a novel adsorbent using Plackett-Burman factorial design, *Appl. Sci.* 9 (2019) 4856.
24. A.A. Ebrahim, S.S. Elnesr, M.A.A. Abdel-Mageed, M.M.M. Aly, Nutritional significance of aloe vera (*Aloe barbadensis* Miller) and its beneficial impact on poultry, *Worlds. Poult. Sci. J.* 76 (2020) 803–814.
25. F. Hashemzadeh, S.H. Derakhshandeh, M.M. Soori, F. Khedri, S. Rajabi, Bisphenol A adsorption using modified aloe vera leaf-wastes derived bio-sorbents from aqueous solution: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies, *Int. J. Environ. Health Res.* 34 (2024) 2031–2051.
26. M.A.K.M. Hanafiah, S.Z.M. Jamaludin, K. Khalid, S. Ibrahim, Methylene blue adsorption on Aloe vera rind powder: Kinetics, Isotherm and Mechanisms, *Nat. Environ. Pollut. Technol.* 17 (2018) 1055–1064.
27. D.A. Giannakoudakis, A. Hosseini-Bandegharai, P. Tsafrakidou, K.S. Triantafyllidis, M. Kornaros, I. Anastopoulos, Aloe vera waste biomass-based adsorbents for the removal of aquatic pollutants: A review, *J. Environ. Manage.* 227 (2018) 354–364.
28. R. Malik, S. Lata, S. Singhal, Removal of heavy metal from wastewater by the use of modified aloe vera leaf powder, *Int J Basic Appl Chem Sci* 5 (2015) 6–17.
29. P. Liu, D. Chen, J. Shi, Chemical Constituents, Biological Activity and Agricultural Cultivation of Aloe vera., *Asian J. Chem.* 25 (2013).
30. S. Alhan, M. Nehra, N. Dilbaghi, N.K. Singhal, K.-H. Kim, S. Kumar, Potential use of ZnO@ activated carbon nanocomposites for the adsorptive removal of Cd²⁺ ions in aqueous solutions, *Environ. Res.* 173 (2019) 411–418.
31. M. Zbair, Z. Anfar, H.A. Ahsaine, N. El Alem, M. Ezahri, Acridine orange adsorption by zinc oxide/almond shell activated carbon composite: operational factors, mechanism and performance optimization using central composite design and surface modeling, *J. Environ. Manage.* 206 (2018) 383–397.
32. V.H.T. Thi, B.-K. Lee, Great improvement on tetracycline removal using ZnO rod-activated carbon fiber composite prepared with a facile microwave method, *J. Hazard. Mater.* 324 (2017) 329–339.
33. N. Nasseh, F.S. Arghavan, S. Rodriguez-Couto, A.H. Panahi, M. Esmati, T.J. A-Musawi, Preparation of activated carbon@ZnO composite and its application as a novel catalyst in catalytic ozonation process for metronidazole degradation, *Adv. Powder Technol.* 31 (2020) 875–885.
34. N. Magesh, A.A. Renita, R. Siva, N. Harirajan, A. Santhosh, Adsorption behavior of fluoroquinolone (ciprofloxacin) using zinc oxide impregnated activated carbon prepared from jack fruit peel: Kinetics and isotherm studies, *Chemosphere* 290 (2022) 133227.
35. R.-S. Juang, Y.-C. Yei, C.-S. Liao, K.-S. Lin, H.-C. Lu, S.-F. Wang, A.-C. Sun, Synthesis of magnetic Fe₃O₄/activated carbon nanocomposites with high surface area as recoverable adsorbents, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 90 (2018) 51–60.

36. S.M. Devi, A. Nivetha, I. Prabha, Superparamagnetic properties and significant applications of iron oxide nanoparticles for astonishing efficacy—a review, *J. Supercond. Nov. Magn.* 32 (2019) 127–144.
37. M. Leili, M. Fazlzadeh, A. Bhatnagar, Green synthesis of nano-zero-valent iron from Nettle and Thyme leaf extracts and their application for the removal of cephalexin antibiotic from aqueous solutions, *Environ. Technol.* 39 (2018) 1158–1172.
38. A. Ray, S. Ghosh, Chemometrics for functional group distribution, and UV absorption potential of Aloe vera L. Gel at different growth periods, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 22245–22253.
39. A.S. Yasin, D. hyun Kim, K. Lee, One-pot synthesis of activated carbon decorated with ZnO nanoparticles for capacitive deionization application, *J. Alloys Compd.* 870 (2021) 159422.
40. X. Liu, S. Zhang, H. Luo, Y. Zhang, Q. Xu, Z. Zhang, H. Xu, Z. Wang, Biomass activated carbon supported with high crystallinity and dispersion Fe_3O_4 nanoparticle for preconcentration and effective degradation of methylene blue, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 81 (2017) 265–274.
41. M.S. Yadav, N. Singh, S.M. Bobade, Zinc oxide nanoparticles and activated charcoal-based nanocomposite electrode for supercapacitor application, *Ionics (Kiel)*. 24 (2018) 3611–3630.
42. J. Cao, W. Fu, H. Yang, Q. Yu, Y. Zhang, S. Wang, H. Zhao, Y. Sui, X. Zhou, W. Zhao, others, Fabrication, characterization and application in electromagnetic wave absorption of flower-like $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. B* 175 (2010) 56–59.
43. P. Nazari, N. Askari, S. Rahman Setayesh, Oxidation-precipitation of magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ nanocomposite as a heterogeneous catalyst for electro-Fenton treatment, *Chem. Eng. Commun.* 207 (2020) 665–675.
44. M.Y. Nassar, I.S. Ahmed, H.S. Hendy, A facile one-pot hydrothermal synthesis of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanostructures and cephalexin antibiotic sorptive removal from polluted aqueous media, *J. Mol. Liq.* 271 (2018) 844–856.
45. M.-S. Miao, Q. Liu, L. Shu, Z. Wang, Y.-Z. Liu, Q. Kong, Removal of cephalexin from effluent by activated carbon prepared from alligator weed: Kinetics, isotherms, and thermodynamic analyses, *Process Saf. Environ. Prot.* 104 (2016) 481–489.
46. T. Wang, X. Pan, W. Ben, J. Wang, P. Hou, Z. Qiang, Adsorptive removal of antibiotics from water using magnetic ion exchange resin, *J. Environ. Sci.* 52 (2017) 111–117.
47. F. Torki, H. Faghihian, Sunlight-assisted decomposition of cephalexin by novel synthesized $\text{NiS-PPY-Fe}_3\text{O}_4$ nanophotocatalyst, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 338 (2017) 49–59.
48. A. Al-Gheethi, E. Noman, R.M.S.R. Mohamed, B. Talip, D.-V.N. Vo, H.A. Algaifi, Cephalexin removal by a novel Cu–Zn bionanocomposite biosynthesized in secondary metabolic products of *Aspergillus arenarioides* EAN603 with pumpkin peels medium: Optimization, kinetic and artificial neural network models, *J. Hazard. Mater.* 419 (2021) 126500.
49. A.H. Jawad, A.S. Abdulhameed, A. Reghioa, Z.M. Yaseen, Zwitterion composite chitosan-epichlorohydrin/zeolite for adsorption of methylene blue and reactive red 120 dyes, *Int. J. Biol. Macromol.* 163 (2020) 756–765.
50. D. Wang, F. Jia, H. Wang, F. Chen, Y. Fang, W. Dong, G. Zeng, X. Li, Q. Yang, X. Yuan, Simultaneously efficient adsorption and photocatalytic degradation of tetracycline by Fe-based MOFs, *J. Colloid Interface Sci.* 519 (2018) 273–284.
51. F. Temel, M. Turkyilmaz, S. Kucukcongar, Removal of methylene blue from aqueous solutions by silica gel supported calix [4] arene cage: Investigation of adsorption properties, *Eur. Polym. J.* 125 (2020) 109540.
52. H. Liu, W. Liu, J. Zhang, C. Zhang, L. Ren, Y. Li, Removal of cephalexin from aqueous solutions by original and Cu (II)/Fe (III) impregnated activated carbons developed from lotus stalks Kinetics and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 1528–1535.

53. Hashemzadeh F, Ariannezhad M, Derakhshandeh SH. Sustainable removal of tetracycline and paracetamol from water using magnetic activated carbon derived from pine fruit waste. *Scientific Reports*. 2024 Jul 16;14(1):16346.
54. R. Khosravi, A. Zarei, M. Heidari, A. Ahmadfazeli, M. Vosughi, M. Fazlzadeh, Application of ZnO and TiO₂ nanoparticles coated onto montmorillonite in the presence of H₂O₂ for efficient removal of cephalexin from aqueous solutions, *Korean J. Chem. Eng.* 35 (2018) 1000–1008.
55. A. Mohseni-Bandpi, T.J. Al-Musawi, E. Ghahramani, M. Zarrabi, S. Mohebi, S.A. Vahed, Improvement of zeolite adsorption capacity for cephalexin by coating with magnetic Fe₃O₄ nanoparticles, *J. Mol. Liq.* 218 (2016) 615–624.
56. F.H. Solukluei, A.H. Hassani, E. Moniri, H.A. Panahi, R.H.S.M. Shirazi, Novel three-dimensional graphene oxide modified with hyper-branched dendrimer for removal of cephalexin from aqueous solutions by applying Taguchi statistical method, *Inorg. Chem. Commun.* 148 (2023) 110308.