



Research Paper

Removal of Methotrexate from Aqueous Solutions using AC@Fe₃O₄@ZnO Nanocomposite: Equilibrium and Kinetic Studies

Ali Asghar Haghgoo¹, Mehrdad Cheraghi^{2*}, Soheil Sobhanardakani³, Bahareh Lorestani² and Vida Izadkhan⁴

¹Ph.D. Scholar, Department of Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

²Assoc. Professor, Department of Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

³Professor, Department of Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

⁴Assist. Professor, Department of Chemistry, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

Article information

Received: August 14, 2021

Revised: September 12, 2021

Accepted: September 13, 2021

Keywords:

Adsorption Isotherm

Kinetic

Pharmaceutical Residue

Nanocomposite

Wastewater

*Corresponding author:

cheraghi@iauh.ac.ir



Abstract

Since pharmaceutical residues are important pollutants that lead to producing serious hazards to humans, and other living organisms, their removal from the effluents is essential for environmental protection. This study was conducted to the evaluation of the removal efficacy of methotrexate from aqueous solutions using AC@Fe₃O₄@ZnO nanocomposite. In so doing, AC@Fe₃O₄@ZnO nanocomposite was synthesized by hydrothermal method and used as a novel adsorbent for the removal of methotrexate from an aqueous solution. AC@Fe₃O₄@ZnO nanocomposite characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), pH_{pzc}, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Brunauer, Emmett, and Teller (BET) and vibrating sample magnetometry (VSM) analysis methods. The influence of pH, amount of adsorbent, temperature, and contact time on the removal efficacy were studied. Based on the results, the removal efficiency increased until 0.02 g adsorbent and 60 min contact time. The optimum pH for methotrexate removal was 7.0. In addition, under these conditions, the adsorption process followed the Langmuir adsorption isotherm with a correlation coefficient of 0.994 and a pseudo-second-order kinetic model with a correlation coefficient of 0.999. The maximum adsorption capacity of the synthesized adsorbent was 400 mg/g. In conclusion, the AC@Fe₃O₄@ZnO nanocomposite could be considered an efficient adsorbent for the removal of methotrexate from pharmaceutical wastewater.

© Authors, Published by **Environment and Water Engineering** journal. This is an open-access article distributed under the CC BY (license <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



Introduction

Nowadays, an extensive range of cytostatic drugs such as methotrexate has been discovered in

aquatic ecosystems including groundwater and surface water resources via diverse wastewater effluents. The main sources of these pharmaceutical residues are linked with

hospitals, animal farming, and industrial-scale agricultural activities. These compounds are biologically active in trace concentrations and keep their treatment after existence discharged into aquatic ecosystems, increasing worries about the potential hazards to the human health and living organisms. Therefore, this study was carried out to the evaluation of the removal efficacy of methotrexate from aqueous solutions using AC@Fe₃O₄@ZnO nanocomposite as a novel adsorbent.

Materials and methods

In the first step, the rice straw (RS) material was washed with deionized water and dried at 70 °C for 24 h in an oven to remove moisture. RS material is pulverized to power using a steel blender and passed through a screen of 40 mesh size. Afterward, 15 g of the sample was put in Teflon-lined hydrothermal autoclave reactors (25 ml) and put into a furnace under Ar atmosphere at 700 °C for 1 h. After carbonization, 10 g of obtained RS was mixed with 50 g KOH in a mass ratio of 1:5 under stirring for 1 h. Finally, the sample washing with deionized water several times until the pH of the wastewater was neutral and dried at 110 °C for 24 h. Then, AC@Fe₃O₄@ZnO nanocomposite was synthesized by hydrothermal method. For the preparation of magnetite-activated carbon (AC/Fe₃O₄), obtained activated carbon powder from rice straw was dispersed in 70 ml EtOH and the mixture was homogenized via ultrasonication. After 3 h, 1.5 g FeCl₃.6H₂O and 3.2 g C₂H₃NaO₂ were added to the mixture at 25 °C and stirred for 30 min. At the end, the mixture was added to a 100 ml Teflon-lined stainless-steel autoclave for 10 h at 200 °C, washed several times with ethanol and deionized water, and dried in a vacuum for 6 h at 60 °C. Then, in order to prepare the AC/Fe₃O₄/ZnO, about 0.90 g of Zinc Acetate powder was added to 35 ml of methanol solvent and mixed with 35 ml of AC/Fe₃O₄ suspension, and finally ultrasonicated for a period of 2 h. Moreover, AC@Fe₃O₄@ZnO nanocomposite was characterized using X-ray diffraction (XRD; 38066 Riva, d/G.Via M. Misone, 11/ D (TN), Italy), scanning electron microscopy (SEM; SEM-EDX, XL30, and Philips Netherlands), pH_{pzc}, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR; Perkin-Elmer model Spectrum GX, USA), Brunauer, Emmett, and Teller (BET) and vibrating sample magnetometry (VSM; Daghigh Meghnatis Kashan Co., Kashan, Iran) analysis methods. The effect of variables such as pH, amount of

adsorbent, temperature, and contact time on the efficacy of methotrexate removal was studied. Finally, experimental data were compared by Langmuir (L), Freundlich (F), and Temkin (T) isotherm and pseudo-first-order (PFO), and pseudo-second-order (PSO) kinetic models. In so doing, the static adsorption batch experiments were conducted in a 25 ml conical flask with 0.01 g of the AC/KOH and AC/Fe₃O₄/ZnO nanocomposite and 10 ml of various primary concentrations of CP solution (20.0–230 mg/l) and after that, the samples were kept in a water bath shaker at 180 rpm for 24 h at 25 °C. Afterwise, the impacts of pH factor on the CP adsorption were altered from 3.0–10.0, utilizing hydrochloric acid and/or sodium hydroxide solutions (0.10 mol/l). The kinetic investigations were carried out utilizing the same way by taking 10 ml of CP (20, 40, and 60 mg/l) and 0.01 g of AC/KOH or AC/Fe₃O₄/ZnO. Finally, the AC/KOH or AC/Fe₃O₄/ZnO was isolated at the designed adsorption time by magnetic decantation.

Results

The AC/KOH displays a rock-like shape with an irregular and heterogeneous surface morphology of AC and activation with KOH creates cavities that are smooth with many different sizes and shapes of the synthesized AC. The SEM image reveals that Fe₃O₄ nanoparticles with spherical shapes were deposited on the AC. Meanwhile, the crystalline ZnO was dispersed uniformly on the surface of AC/Fe₃O₄. Compared with the pure AC/KOH, a large number of cavities formed on the surface of AC/Fe₃O₄/ZnO nanocomposite. SEM-EDX elemental analysis of AC/Fe₃O₄/ZnO nanocomposite demonstrates that Fe, O, Zn, and C appear in the sample. Based on the XRD results, the peak at $2\theta=20^\circ$ is consistent with carbon after KOH activation. For Fe₃O₄, the peaks were located at 30.27°, 35.66°, 43.27°, 53.61°, 57.20°, and 62.74°. A comparison of the XRD pattern of ZnO nanoparticles with the standard XRD pattern shows the appearance of peaks around $2\theta=30.05$, 31.71, 34.36, 36.47, 56.53, 62.89, and 67.98°. Based on the FT-IR spectrum, a broad absorption band observed at 3377/cm was attributed to the O–H stretching vibrations of water present in AC. The stretching band around 2383/cm is attributed to C–O. The stretching band at 481/cm is assigned to C–O–C. The strong band at 1600/cm is related to the C–C band. As illustrated in AC/Fe₃O₄ sample, the strong band at 617/cm on AC/Fe₃O₄ is assigned to Fe–O. The peaks appearing in 499/cm and

615/cm are attributed to the metal-oxygen (M–O). The findings showed that the removal efficiency increased until 0.02 g adsorbent and 60 min contact time. The optimum pH for methotrexate removal was 7.0 (Fig. 1).

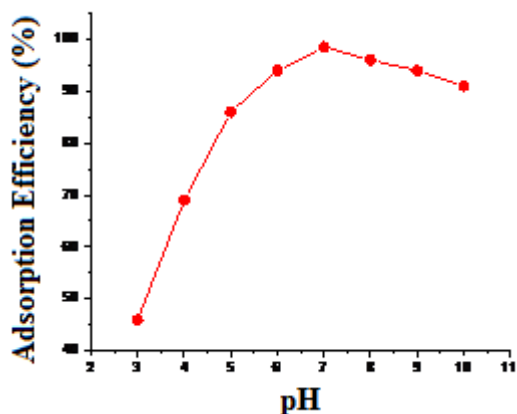


Fig. 1 Effect of solution pH on the removal percentage of methotrexate by AC/Fe₃O₄/ZnO nanocomposite

Moreover, under these conditions, the adsorption process followed the Langmuir adsorption isotherm with a correlation coefficient of 0.994, and the pseudo-second-order kinetic model with a correlation coefficient of 0.999 (Tables 1 and 2). The maximum adsorption capacity of the prepared adsorbent is 400 mg/g.

Table 1 Isotherm data for adsorption of methotrexate

Isotherm	Parameter	Value
Langmuir	b (L/mg)	0.077
	q _m (mg/g)	400
	R _L	0.393
	R ²	0.994
Freundlich	K _F (mg ^{1-(1/n)} L ^{1/n} /g)	62.6
	n	2.61
	R ²	0.976
Temkin	B	74.9
	K _T (L/mg)	1.38
	R ²	0.955

Table 2 Parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order models for methotrexate adsorption by AC@Fe₃O₄@ZnO

Kinetic Model	Parameters	Dose of Adsorbate (mg/l)		
		20	40	50
PFO	q _{e1} (mg/g)	32.20	45.8	93.8
	k ₁ (1/min)	0.084	0.073	0.077
	R ²	0.932	0.967	0.850
PSO	q _{e2} (mg/g)	51.50	102	128
	k ₂ (g/mg/min)	0.005	0.003	0.002
	R ²	0.999	0.999	0.999
	q _e exp (mg/g)	49.30	99.6	121

Conclusion

In general, the AC@Fe₃O₄@ZnO nanocomposite could be considered an efficient adsorbent for the removal of methotrexate from pharmaceutical wastewater.

Data Availability

Data can be sent by email upon request.

Conflict of Interests

The authors of this paper declare no conflict of interest regarding the authorship or publication of this article.



ISSN: 2476-3683

محیط زیست و مهندسی آب

Homepage: www.jewe.ir

مقاله پژوهشی

حذف متوترکسات از محلول های آبی با استفاده از نانوکامپوزیت

AC@Fe₃O₄@ZnO: مطالعه تعادلی و سینتیکیعلی اصغر حقگو^۱، مهرداد چراغی^{۲*}، سهیل سبحان اردکانی^۳، بهاره لرستانی^۴ و ویدا ایزدخواه^۴

^۱ دانشجوی دکتری تخصصی محیط زیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران
^۲ دانشیار، گروه علوم محیط زیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران
^۳ استاد، گروه علوم محیط زیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران
^۴ استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران

اطلاعات مقاله

چکیده

تاریخ دریافت: [۱۴۰۰/۰۵/۲۳]

تاریخ بازنگری: [۱۴۰۰/۰۶/۲۱]

تاریخ پذیرش: [۱۴۰۰/۰۶/۲۲]

واژه های کلیدی:

ایزوترم جذب

باقی مانده دارویی

سینتیک

فاضلاب

نانوکامپوزیت

* نویسنده مسئول:

cheraghi@iauh.ac.ir

باقی مانده های دارویی در محیط در زمره آلاینده های مهمی هستند که برای سلامت انسان و سایر زیست‌مندان خطرات جدی به دنبال دارند. بنابراین، حذف آن‌ها از فاضلاب امری ضروری است. این مطالعه با هدف تعیین کارایی حذف داروی متوترکسات توسط نانوکامپوزیت کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده با نانوذرات روی اکسید از محلول آبی انجام شد. بدین منظور، نانوکامپوزیت به روش هیدروترمال سنتز و خصوصیات ظاهری آن با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)، pH نقطه صفر (pH_{pzc})، طیف مادون قرمز (FT-IR)، آنالیز BET و منحنی VSM بررسی شد. از طرفی، اثر متغیرهای pH، مقدار جاذب و زمان تماس بر کارایی حذف متوترکسات بررسی شد. نتایج نشان داد که بیشینه آهنگ حذف دارو در pH = ۷، زمان تماس ۶۰ min و مقدار جاذب برابر با ۰/۰۲۰ g بوده است. همچنین، در شرایط بهینه، جذب با ضرایب همبستگی ۰/۹۹۴ و ۰/۹۹۹ به ترتیب از ایزوترم لانگمویر و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت کرد. علاوه بر آن، بیشینه ظرفیت جذب جاذب تهیه شده ۴۰۰ mg/g برآورد شد. با استناد به نتایج، از نانوکامپوزیت کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده با نانوذرات روی اکسید می‌توان به عنوان یک جاذب مؤثر، در دسترس و اقتصادی برای حذف متوترکسات از پساب های دارویی استفاده کرد.

۱- مقدمه

برای درمان بیماری های انسان و حیوان مورد استفاده قرار می‌گیرند (Ghoochian et al. 2019; Khan et al. 2021)، ولی، باقی مانده این ترکیبات در محیط زیست و همچنین مواد حاصل از سوخت و ساز آن‌ها، به دلیل فعالیت زیستی شدید، خاصیت آبدوستی و مقاومت نسبت به تجزیه

با توجه به محدودیت منابع آبی و گسترش روزافزون فعالیت های صنعتی و تولید فاضلاب، امروزه آلودگی منابع آبی در زمره مهم ترین مشکلات محیط زیستی محسوب می - شود (Abbasi et al. 2021). هرچند که داروها عنصر بسیار مهم و جزء لاینفک زندگی مدرن امروزی به شمار می آیند و

کربن فعال از جمله سطح ویژه و ظرفیت جذب بالا، شرایط فیزیکی و کارایی مناسب، به عنوان یک فرآیند مرسوم برای تصفیه فاضلاب‌های صنعتی و به ویژه پساب‌های حاوی باقی‌مانده ترکیبات دارویی محسوب می‌شود (Vosoughi et al. 2020; Lu et al. 2021). در این خصوص، یکی از روش‌هایی که در سال‌های اخیر برای تصفیه آب مورد توجه ویژه محققان قرار گرفته، استفاده از نانومواد و به خصوص کربن مغناطیسی تهیه شده از مواد در دسترس و ارزان قیمت توسط فرآیند گرماکافت^۱ و همچنین نانواکسیدهای فلزی است (Satayeva et al. 2018). در میان ترکیبات مناسب برای تولید کربن فعال، پوسته برنج به عنوان پسماند کشاورزی و با آهنگ تولید جهانی برابر با ۶۸۵ میلیون تن در سال، با ۳۷٪ وزنی کربن، یک ماده مناسب برای تولید کربن فعال محسوب می‌شود. از طرفی، نانواکسیدهای فلزی شامل ZnO، TiO₂، CuO و CoO به دلیل برخورداری از اندازه کوچک، سطح مقطع زیاد، شکل بلوره‌ای و شبکه‌ای منحصربه‌فرد و در نتیجه واکنش‌پذیری زیاد، می‌توانند برای تصفیه و تبدیل آلاینده‌ها به مواد بی‌ضرر و کم‌ضرر مورد استفاده قرار گیرند که در این بین، روی اکسید یک نیمه‌هادی بسیار سازگار با محیط‌زیست و با کارایی بالا است که از آن به طور گسترده در پالایش آلودگی‌ها استفاده می‌شود (Alvarez et al. 2014). لذا، این مطالعه با هدف بررسی کارایی جاذب نانوکامپوزیت کربن فعال مغناطیسی عامل‌دار شده با نانوذرات روی اکسید در حذف باقی‌مانده داروی متوترکسات از فاضلاب دارویی به عنوان نمونه حقیقی انجام شد.

۲- مواد و روش کار

۲-۱- مواد شیمیایی

مواد مورد استفاده در این مطالعه شامل آهن تری کلرید، سدیم استات، روی استات، پتاسیم هیدروکسید، اتیلن گلیکول، اتانول، متانول و محلول مادر (استوک) داروی متوترکسات ساخت شرکت مرک آلمان بود. استوک متوترکسات به وسیله انحلال ۱ g از پودر در ۱ I آب دو بار تقطیر آماده شد. سایر محلول‌های مورد استفاده در این پژوهش با رقیق‌سازی استوک اولیه متوترکسات تهیه و بلافاصله در آزمایش‌های جذب دارو استفاده شدند. از طرفی، از دستگاه اسپکتروفتومتر Perkin Elmer مدل CT 06484،

زیستی (Carino et al. 2007) از مسائل مهم و قابل‌تأملی هستند که فقط معدودی از کشورها نسبت به بررسی اثرات منفی آن‌ها در محیط‌زیست اقدام کرده‌اند (Zandipak and Sobhanardakani 2018). در این خصوص، نتایج پژوهش‌هایی که در بیش‌تر از ۷۰ کشور انجام شد، بیان‌گر شناسایی ۶۳۱ نوع دارو شامل انواع ترکیبات غیراستروئیدی، داروهای ضدالتهاب، تسکین‌دهنده‌ها، داروهای چربی‌سوز، استروژن‌ها، داروهای ضدسرطان، آنتی‌بیوتیک‌ها و گندزداها، کلرین‌ها و سایر داروهای مورد استفاده در تصویربرداری پزشکی، داروهای درمان بیماری‌های قلبی و عروقی، داروی-های جلوگیری از بارداری، داروهای محرک رشد و ضد انگل-ها در منابع آبی بود (Xia et al. 2021).

بیش‌تر ترکیبات دارویی به علت وزن مولکولی کم و خاصیت آب‌دوستی، در طی سوخت‌وساز و تبدیل شدن به سایر شکل‌های قابل دفع به راحتی از طریق دفع ادرار به محیط آبی وارد شده و اثرات سمی خود را بر محیط‌زیست باقی می‌گذارند (Zandipak et al. 2020; Ahmadijokani et al. 2021) که از مهم‌ترین مشکلات در رابطه با آن‌ها در محیط‌زیست می‌توان به اثرات سرطان‌زایی و جهش‌زایی اشاره کرد (Sobhanardakani et al. 2020).

علی‌رغم آن‌که داروهای ضد سرطان در مقایسه با سایر ترکیبات دارویی از مصرف سرانه کم‌تری برخوردار هستند، ولی، به علت اثرات بالقوه بر محیط‌زیست، قابلیت ایجاد سرطان‌های ثانویه و جهش‌زایی، تجزیه‌پذیری بسیار کم و پایداری زیاد در محیط از اهمیت به‌سزایی برخوردارند. در این بین، متوترکسات از داروهای درمان سرطان است که از طریق پساب کارخانه‌های دارویی و فاضلاب انسانی به منابع آبی وارد می‌شود و قرار گرفتن در معرض باقی‌مانده این دارو و یا ترکیبات متابولیزه آن مخاطرات بهداشتی به‌دنبال دارد (Karimzadeh et al. 2021). از طرفی، این دارو به دلیل ایجاد کمپلکس‌های قوی، غیرقابل تجزیه زیستی بوده و فرآیندهای تصفیه متداول فاضلاب مانند فیلترهای غشایی، تبادل یونی، انعقاد و لخته‌سازی و همچنین اکسیداسیون از آنجا که با تولید مقادیر قابل‌توجهی لجن منجر به بروز مشکلات محیط‌زیستی شده و علاوه بر هزینه‌بر بودن، انرژی بالایی نیز مصرف می‌کنند، روش‌هایی مؤثر برای حذف این آلاینده به‌شمار نمی‌روند (Cheraghi et al. 2021). در حالی که، فرآیند جذب سطحی با بهره‌گیری از ویژگی‌هایی

¹Pyrolysis

با حجم ۱۰۰ ml منتقل و به مدت ۱۵ h در آون °C ۲۰۰ قرار داده شد. پس از سرد شدن اتوکلاو، محصول به دست آمده با استفاده از آهن ربا از محلول جدا و با آب مقطر و اتانول سه بار شستشو داده شد و در نهایت، در دمای °C ۷۰ و در شرایط خلأ به مدت ۱۲ h خشک شد (Seyed Arabi et al. 2019).

۲-۵- تعیین pH نقطه صفر جاذب (pH_{pzc})

برای تعیین pH_{pzc} یعنی نقطه‌ای که در آن بار سطحی جاذب خنثی است (Seyed Arabi et al. 2019)، ۱۰ ml از محلول سدیم کلرید ۰/۰۱ M به ظروف آزمایش جداگانه منتقل و pH آن‌ها با استفاده از کلریدریک اسید و سدیم هیدروکسید ۰/۱۰ M در دامنه سه تا هشت تنظیم شد (شکل ۲ الف). سپس، ۰/۰۲ g جاذب به محلول‌ها افزوده شد و نمونه‌ها در همزن با سرعت ۱۵۰ rpm قرار داده شدند. پس از ۲۴ h جدا کردن جاذب از محلول‌ها، pH محلول‌ها دوباره اندازه‌گیری شد.

۲-۶- آزمایش‌های ناپیوسته جذب

به منظور بررسی اثر pH بر جذب سطحی داری متوترکسات توسط جاذب، محلول‌هایی با غلظت اولیه ۲۰ mg/l از ماده جذب‌شونده تهیه شد و pH آن‌ها با استفاده از مجیک بافر (محلول ۰/۵ M استیک اسید، ۰/۰۶ M فسفریک اسید، ۰/۰۴ M بوریک اسید و ۲/۰ سدیم هیدروکسید) در دامنه ۳ تا ۱۰ تنظیم شد. سپس، با اضافه کردن ۰/۰۲ g جاذب به هر محلول، نمونه‌ها به مدت ۶۰ min توسط همزن مغناطیسی با سرعت ۱۸۰ rpm در دمای محیط هم‌زده شدند. پس از اتمام فرآیند هم‌زدن و جدا کردن جاذب توسط آهن‌ربای مغناطیسی، طیف جذبی از هر محلول توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۳۰۶ nm خوانده و در نهایت، آهنگ جذب متوترکسات توسط جاذب با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد. لازم به ذکر است که به منظور افزایش دقت مطالعه، آزمایش‌ها برای هر متغیر سه بار تکرار و میانگین حاصل، در نظر گرفته شد.

پس از تعیین pH بهینه، محلول‌هایی با غلظت ۲۰ mg/l از ماده جذب‌شونده و وزن‌های مختلف از نمونه جاذب در دامنه ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۶ (۰/۰۰۵، ۰/۰۰۷، ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۳، ۰/۰۴، ۰/۰۵ و ۰/۰۶) در دمای محیط تهیه شد. همچنین، با

دستگاه pH متر Jenway مدل ۳۵۱۰ و ترازوی دیجیتال آزمایشگاهی با دقت ± 0.0001 g مدل Sartorius ED124S نیز استفاده شد.

۲-۲- آماده کردن کربن فعال

در این مطالعه برای آماده کردن کربن فعال، از پوسته برنج به عنوان پیش ماده استفاده شد. بدین صورت که، پوسته برنج که با آب دو بار تقطیر شستشو داده شده بود به منظور حذف رطوبت در آون °C ۷۰ به مدت ۲۴ خشک شدند. در ادامه مواد پودر شده از مش با اندازه ۴۰ μ m عبور داده شد و به اتوکلاو با پوشش تفلون منتقل و در کوره حاوی گاز آرگون در دمای °C ۷۰۰ به مدت ۱ h کربونیزه شد. سپس، ۱۰ g کربن فعال به دست آمده با ۵۰ g پتاسیم هیدروکسید با نسبت جرمی ۱:۵ به مدت ۱ h از طریق هم‌زدن مخلوط شد. در خاتمه، نمونه چندین بار با آب دو بار تقطیر تا زمان رسیدن به pH خنثی شستشو داده شد و در آون °C ۱۱۰ به مدت ۲۴ h خشک شد (Lv et al. 2020).

۲-۳- آماده سازی کربن فعال مغناطیسی

برای آماده سازی کربن فعال مغناطیسی، ابتدا پودر کربن فعال در ۷۰ ml اتیلن گلیکول پراکنده و به مدت ۳ h اولتراسونیک شد. سپس، ۱/۵ g آهن تری کلرید و ۳/۲ g سدیم استات به مخلوط اضافه و در دمای °C ۲۵ برای ۳۰ min بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا محلول کاملاً یک دست حاصل شود. پس از آن، محلول به داخل ظرف تفلونی اتوکلاو با حجم ۱۰۰ ml منتقل شد و به مدت ۱۲ h در آون °C ۲۰۰ قرار داده شد. پس از سرد شدن اتوکلاو، محصول حاصل با استفاده از آهن ربا از محلول جدا و توسط آب مقطر و اتانول سه بار شستشو داده شد و در نهایت، در دمای °C ۶۰ و در شرایط خلأ به مدت ۱۲ h خشک شد (Li et al. 2018).

۲-۴- آماده سازی کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده با

نانوذرات روی اکسید

به منظور آماده سازی کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده با نانوذرات اکسید روی، ۰/۹۰ g پودر روی استات که به ۳۵ ml حلال متانول افزوده شده بود را با ۳۵ ml سوسپانسیون کربن فعال مغناطیسی مخلوط کرده و مخلوط حاصل به مدت ۲ h اولتراسونیک شد. سپس، محلول به ظرف تفلونی اتوکلاو

Freundlich and Heller 1939; Temkin and Pyzhev 1940.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m b_1} \quad (۴)$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln k_f \quad (۵)$$

$$q_e = B \ln K + B \ln C_e \quad (۶)$$

که، C_e بیانگر غلظت تعادلی متوترکسات (mg/l)، q_e نشان‌دهنده جذب متوترکسات بر روی جاذب (mg/g)، Q_m و b نیز ثابت‌های لانگمویر و به ترتیب مربوط به حداکثر میزان جذب و انرژی جذب است. K_f و n نیز ثابت‌های فروندلیچ و به ترتیب بیانگر حداکثر میزان جذب و شدت جذب هستند. علاوه بر آن، k و B نیز ثابت‌های رابطه تمکین هستند.

۳- یافته‌ها و بحث

۳-۱- نتایج تعیین مشخصات جاذب

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از کربن فعال (AC)، کربن فعال مغناطیسی ($AC@Fe_3O_4$) و کربن فعال مغناطیسی اصلاح‌شده با نانوذرات روی اکسید ($AC@Fe_3O_4@ZnO$) در شکل‌های (۱-الف) تا (۱-ج) نشان داده شده است. شکل (۱-الف) ساختار کربن فعال را نشان می‌دهد که فعال‌سازی آن با پتاسیم هیدروکسید سبب افزایش تخلخل در سطح کربن شده است. شکل (۱-ب) نانوذرات کروی شکل Fe_3O_4 را نشان می‌دهد که به خوبی بر روی سطح کربن فعال قرار گرفته‌اند. همچنین، شکل (۱-ج) نشان می‌دهد که نانوکریستال‌های اکسید روی به‌طور یکنواخت بر روی سطح $AC@Fe_3O_4$ پراکنده شده‌اند.

نتیجه آنالیز XRD (شکل ۲)، ۶ پیک ۳۰/۲۷، ۳۵/۶۶، ۴۳/۲۷، ۵۳/۶۱، ۵۷/۲۰ و ۶۲/۷۴ مربوط به نانوذرات مگنتایت بر روی صفحات کربن فعال که به ترتیب نشان‌دهنده بازتاب از صفحات (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) است را نمایان می‌سازد. علاوه بر آن، وجود پیک‌های شارپ ۳۰/۰۵، ۳۱/۷۱، ۳۴/۳۶، ۳۶/۴۷، ۵۶/۵۳، ۶۲/۸۹ و ۶۷/۹۸، سنتز نانوذرات روی اکسید را بر روی سطح $AC@Fe_3O_4$ تأیید می‌کند.

تعیین مقدار pH بهینه، محلول‌هایی با غلظت ۲۰ mg/l از ماده جذب‌شونده و مقادیر بهینه از جاذب (g) در دامنه زمانی ۷ تا ۱۰۰ min (۷، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰) تهیه شد.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{M} \times V \quad (۱)$$

که، q_e بیانگر آهنگ جذب ماده جذب‌شونده، CO نشان‌دهنده غلظت اولیه داروی متوترکسات (mg/l)، C_e بیانگر غلظت تعادلی داروی متوترکسات (mg/l) و M و V نیز به ترتیب نشان‌دهنده میزان جاذب مصرف‌شده (g) و حجم نمونه (l) است.

از آنجا که با مطالعه سینتیک جذب سطحی می‌توان درباره سازوکار واکنش‌های جذب سطحی، سرعت جذب و واجذب اطلاعاتی به دست آورد، لذا، آگاهی از سرعت جذب و واجذب به منظور طراحی و ارزیابی سیستم جذب سطحی ضروری است. بدین منظور در این پژوهش، داده‌های آزمایشگاهی با دو مدل سینتیکی مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مقایسه شدند. فرم خطی مدل مرتبه اول در رابطه (۲) نشان داده شده است (Azizian 2004).

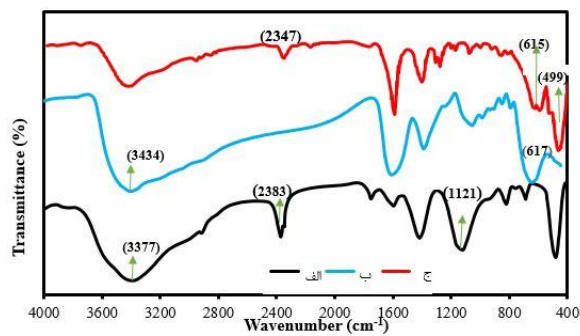
$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (۲)$$

که، q_e و q_t به ترتیب بیانگر یون‌های متوترکسات جذب‌شده بر روی جاذب در زمان تعادل و همچنین زمان t (min) هر دو برحسب mg/g هستند. k_1 نشان‌دهنده ثابت سرعت رابطه مرتبه اول است. از طرفی، داده‌های آزمایشی توسط مدل شبه مرتبه دوم نیز که در رابطه (۳) آمده است، ارزیابی شدند (Azizian 2004).

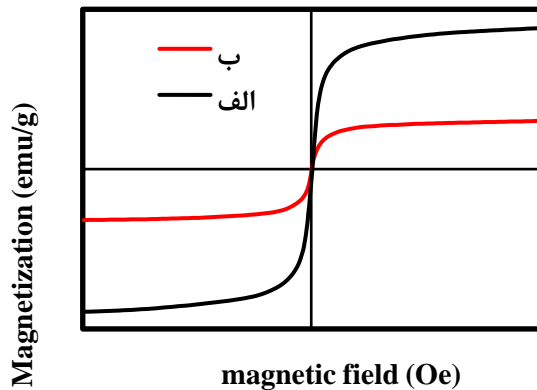
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (۳)$$

در رابطه (۳): k_2 نشان‌دهنده ثابت سرعت رابطه شبه مرتبه دوم برحسب g/mg/min است. همچنین، به منظور بررسی ایزوترم‌های جذب تعادلی داروی متوترکسات بر روی جاذب، سه مدل لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مورد مطالعه قرار گرفت. رابطه‌های (۴) تا (۶) به ترتیب بیانگر فرم خطی معادلات این سه مدل ایزوترم هستند (Langmuir 1918;)

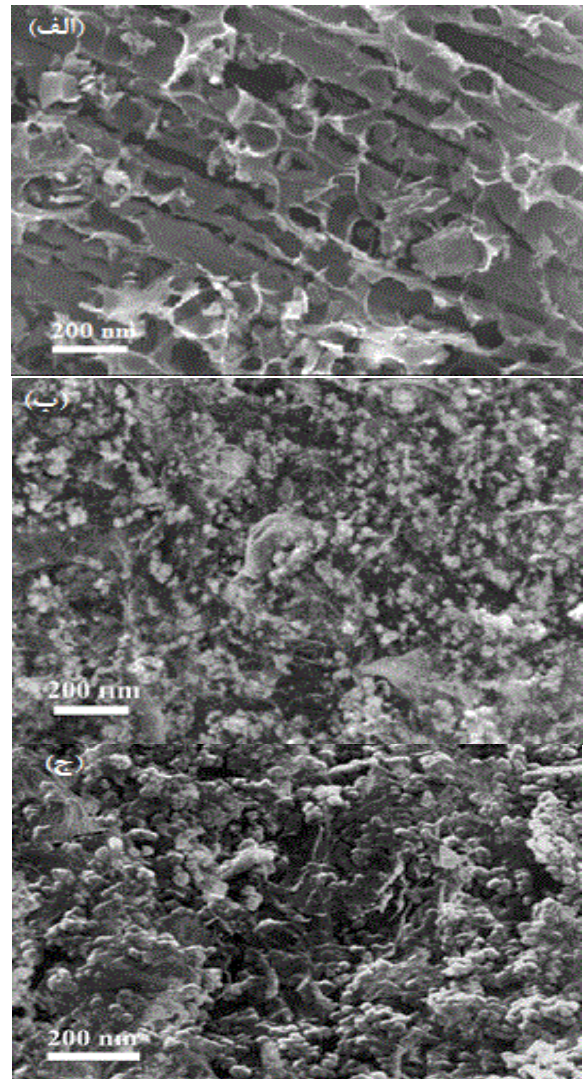
با بررسی طیف‌های مادون قرمز (IR) که به وسیله اسپکترومتر FTIR در ناحیه ۴۰۰-۴۰۰۰ تهیه شده‌اند (شکل ۳)، مشخص شد که پیک موجود در ناحیه ۳۳۷۷/cm ناشی از ارتعاشات کششی پیوند OH است و همچنین، در ناحیه ۶۱۷/cm پیوند Fe-O شکل گرفته است. باند ۲۳۸۳/cm را می‌توان به ارتعاش کششی C=O از گروه‌های کربونیل و کربوکسیل نسبت داد و باندهای ۱۶۰۰/cm و ۴۸۱/cm نیز به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی C-C و پیوند C-O-C از گروه آلکوکسی هستند. از طرفی، پیک‌های ناحیه ۴۹۹/cm و ۶۱۵/cm را می‌توان با ارتعاش کششی Zn-O مرتبط دانست.



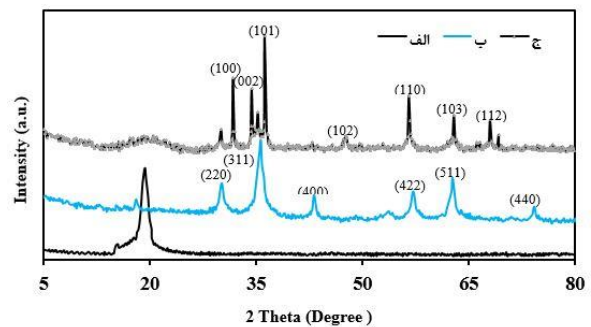
شکل ۳- طیف FTIR: الف) کربن فعال، ب) کربن فعال مغناطیسی، و ج) کربن فعال مغناطیسی عامل‌دار شده با نانوذرات ZnO
Fig. 3 FT-IR spectrum of: a) AC, b) AC@Fe₃O₄, and c) AC@Fe₃O₄@ZnO



شکل ۴- منحنی VSM: الف) مگنتایت (Fe₃O₄) و ب) کربن فعال مغناطیسی عامل‌دار شده با نانوذرات ZnO
Fig. 4 VSM of: a) Fe₃O₄, and b) AC@Fe₃O₄@ZnO
با توجه به شکل (۴)، قدرت مغناطیسی مگنتایت (Fe₃O₄) و AC@Fe₃O₄@ZnO به ترتیب حدود ۶۱/۶ و ۲۱ emu/g بود که کاهش مشاهده شده در خاصیت مغناطیسی می‌تواند با پوشاندن سطح نانوساختار AC@Fe₃O₄ به وسیله لایه روی اکسید مرتبط باشد.



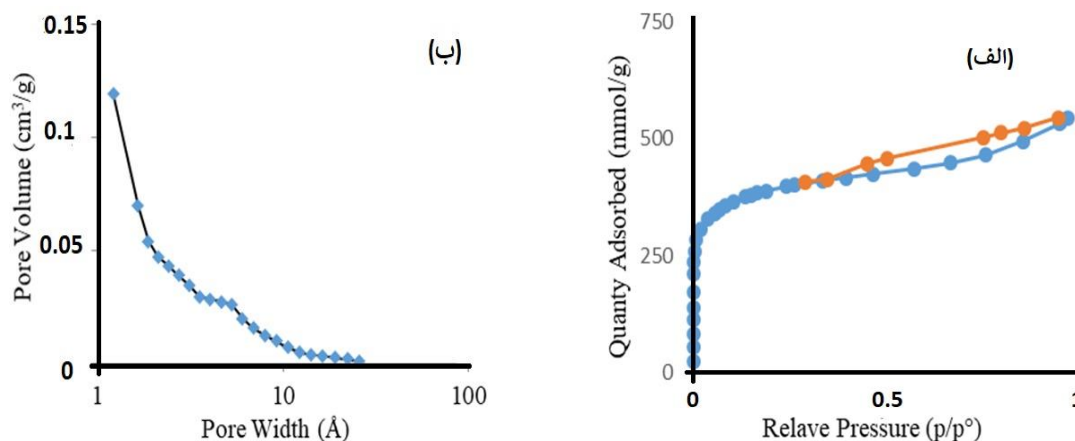
شکل ۱- تصاویر: الف) کربن فعال مغناطیسی، ب) کربن فعال مغناطیسی عامل‌دار شده، و ج) کربن فعال مغناطیسی عامل‌دار شده با نانوذرات ZnO
Fig. 1 SEM images of a) AC, b) C@Fe₃O₄, and c) AC@Fe₃O₄@ZnO



شکل ۲- الگوی: الف) کربن فعال، ب) کربن فعال مغناطیسی، و ج) کربن فعال مغناطیسی عامل‌دار شده با نانوذرات ZnO
Fig. 2 XRD patterns of: a) AC, b) AC@Fe₃O₄, and c) AC@Fe₃O₄@ZnO

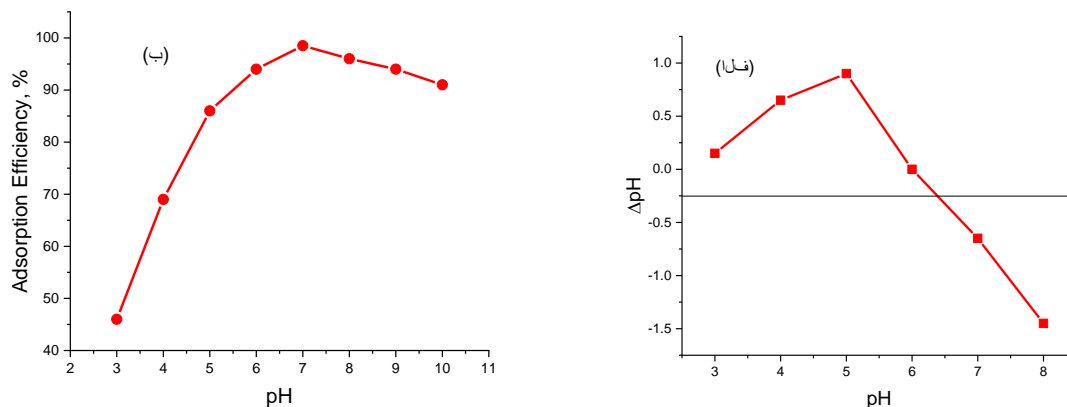
مربوط به آنالیز BJH در شکل (ب) نشان می‌دهد که اندازه حفرات موجود در کربن فعال مغناطیسی عامل‌دار شده با نانوذرات ZnO به‌طور عمده دربرگیرنده ساختارهای میکروحفره هستند. از طرفی، مساحت سطح ویژه و قطر متوسط به‌ترتیب برابر با $140.1 \text{ m}^2/\text{g}$ و $2/40.6 \text{ nm}$ مشاهده شد.

سطح ویژه، حجم کلی حفرات و قطر حفرات کربن فعال مغناطیسی عامل‌دار شده با نانوذرات ZnO (AC@Fe₃O₄@ZnO) توسط آنالیز BET مشخص شد که نتایج مربوط به فرآیند جذب و واجذب گاز نیتروژن در شکل (د) نشان داده شده است. نتایج نشان داد که همدمای جذب و واجذب گاز نیتروژن نمونه تهیه شده از همدمای نوع I طبقه‌بندی IUPAC تبعیت می‌کنند. همچنین، نمودار



شکل ۵- الف) هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن کربن فعال مغناطیسی عامل‌دار شده با نانوذرات ZnO و ب) توزیع اندازه حفرات کربن فعال مغناطیسی عامل‌دار شده با نانوذرات ZnO

Fig. 5 a) Adsorption-desorption isotherms and b) BJH pore size distribution of the AC@Fe₃O₄@ZnO



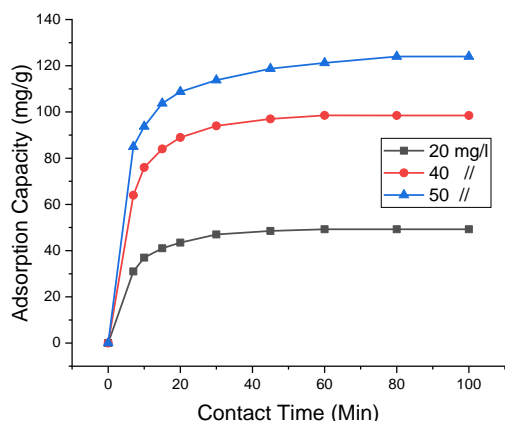
شکل ۶- الف) pH_{pzc} نانوکامپوزیت کربن فعال مغناطیسی اصلاح‌شده با نانوذرات روی اکسید و ب) تأثیر pH اولیه محلول بر میزان جذب متوترکسات توسط نانوکامپوزیت کربن فعال مغناطیسی اصلاح‌شده با نانوذرات روی اکسید

Fig. 6 a) pH_{pzc} for AC@Fe₃O₄@ZnO and b) Effect of solution pH on the removal percentage of methotrexate by AC/Fe₃O₄/ZnO nanocomposite

افزایش یافته است، به‌طوری‌که، بیشینه هنگ در pH برابر با هفت مشاهده شد. همچنین، مشخص شد که pH_{pzc} نانوکامپوزیت کربن فعال مغناطیسی اصلاح‌شده با نانوذرات روی اکسید برابر با ۶ است (شکل ۶-الف). در نتیجه در pH ۶ > سطح جاذب دارای بار منفی و در pH < ۶ سطح جاذب واجد بار مثبت است. برهم‌کنش الکتروستاتیک بین جاذب مورد مطالعه و متوترکسات از طریق برهم‌کنش واندروالسی و

۲-۳- نتایج مطالعات جذب

pH محلول نقش مهمی در فرآیندهای جذب سطحی و به‌ویژه ظرفیت جذب دارد که ناشی از بار سطحی جاذب، میزان یونیزاسیون مواد موجود در محلول و همچنین تفکیک گروه‌های عاملی موجود در جایگاه‌های جذب است (Azizian, 2004). همان‌طور که در شکل (۶-ب) مشاهده می‌شود، با افزایش pH از سه‌به‌هفت، کارایی حذف دارو از ۴۶ به ۹۸/۵٪



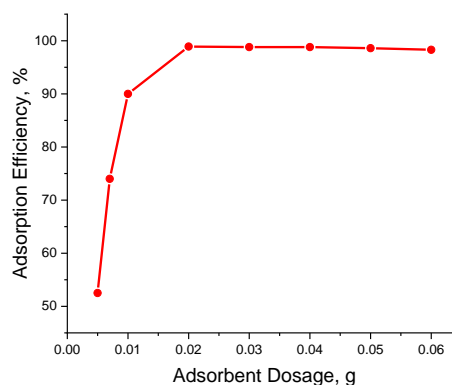
شکل ۸- تأثیر مدت زمان تماس جاذب بر آهنگ حذف متوترکسات توسط نانوکامپوزیت کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده با نانوذرات روی اکسید

Fig. 8 Effect of contact time on the methotrexate adsorption by AC/Fe₃O₄/ZnO nanocomposite

زمان تماس یک متغیر بسیار مهم در فرآیند جذب سطحی است. نتایج بررسی تأثیر زمان تماس بر فرآیند جذب سطحی داروی متوترکسات توسط جاذب نشان داد که با افزایش زمان تماس (min) تا ۶۰، ۶۰ و ۸۰ به ترتیب برای غلظت‌های اولیه ۲۰، ۴۰ و ۵۰ mg/l، آهنگ حذف دارو افزایش یافته و در زمان‌های بالاتر ثابت شده است (شکل ۸). بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که عملیات جذب در دو مرحله شامل مرحله سریع جذب روی سطح جاذب و مرحله انتقال آهسته جرم داخلی انجام شده است. بدین صورت که، در مرحله اول، به دلیل آن که بیشتر سایت‌های جاذب خالی است، فرآیند جذب بر روی جاذب به سرعت انجام شده است و با گذشت زمان و پر شدن تدریجی سایت‌ها، آهنگ نفوذ مولکول‌های متوترکسات و اتصال آن‌ها به سایت‌های خالی کاهش یافته و به تبع آن روند جذب ثابت شده است. این نتایج با دستاورد مطالعه Molavi et al. (2020) که بیان‌گر افزایش آهنگ حذف داروی متوترکسات از محلول آبی با افزایش زمان تماس بود، مطابقت دارد.

علاوه بر این، براساس پارامترهای حاصل از دو مدل سینتیکی مرتبه اول و شبه مرتبه دوم که در جدول (۱) آورده شده‌اند، مدل شبه مرتبه دوم با ضریب همبستگی (R^2) برابر با ۰/۹۹۹، ۰/۹۹۹ و ۰/۹۹۹ برای غلظت‌های اولیه ۲۰ mg/l، ۴۰ و ۵۰، و از طرفی، تشابه ظرفیت جذب به دست آمده از این مدل با ظرفیت جذب حاصل از محاسبات، در مقایسه با مدل سینتیکی مرتبه اول، تطابق بیشتری با داده‌ها داشت.

یا تشکیل پیوند هیدروژنی می‌تواند به عنوان یک سازوکار پیشنهادی برای حذف ماده جذب شونده توسط جاذب مدنظر قرار گیرد. لذا، با افزایش pH، از دست دادن پروتون گروه‌های عامل در سطح نانوکامپوزیت به منفی شدن بار الکتریکی سطح جاذب سنتز شده منجر شده است. همچنین، در pHهای اسیدی، پروتونه شدن گروه‌های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل موجود بر سطح نانوکامپوزیت سنتز شده، بار مثبت سطح جاذب و به تبع آن افزایش آهنگ حذف از طریق برهمکنش الکتروستاتیک بین جاذب و داروی متوترکسات را باعث شده است. در این خصوص، نتایج پژوهش Ahmadijokani et al. (2021) نشان داد که بیشینه ظرفیت جذب متوترکسات از محلول آبی مربوط به pH = ۷ بوده است.



شکل ۷- تأثیر مقدار جاذب بر آهنگ حذف متوترکسات توسط نانوکامپوزیت کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده با نانوذرات روی اکسید

Fig. 7 Effect of adsorbent dose on the removal percentage of methotrexate by AC/Fe₃O₄/ZnO nanocomposite

مقدار جاذب، عامل تعیین کننده ظرفیت جذب برای غلظت اولیه مشخص است. نتایج بررسی تأثیر مقدار جاذب بر فرآیند جذب سطحی داروی متوترکسات نشان داد که با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۲ g، کارایی حذف دارو به دلیل افزایش سطح و محل‌های جذب قابل دسترس افزایش یافته است. اما ظرفیت جذب، به دلیل در دسترس نبودن میزان کافی متوترکسات نسبت به افزایش سطح جاذب، کاهش یافته و در مقدار جاذب برابر با ۰/۰۲ g، جذب متوترکسات با غلظت اولیه ۲۰ mg/l ثابت بود (شکل ۷) که این نتایج با دستاورد پژوهش Aghajanzadeh et al. (2018) که بیان‌گر افزایش آهنگ حذف داروی متوترکسات از محیط آبی با افزایش میزان جاذب بود، مطابقت دارد.

از این رو، می‌توان اذعان داشت که جذب شیمیایی کنترل‌کننده فرآیند حذف دارو بود.

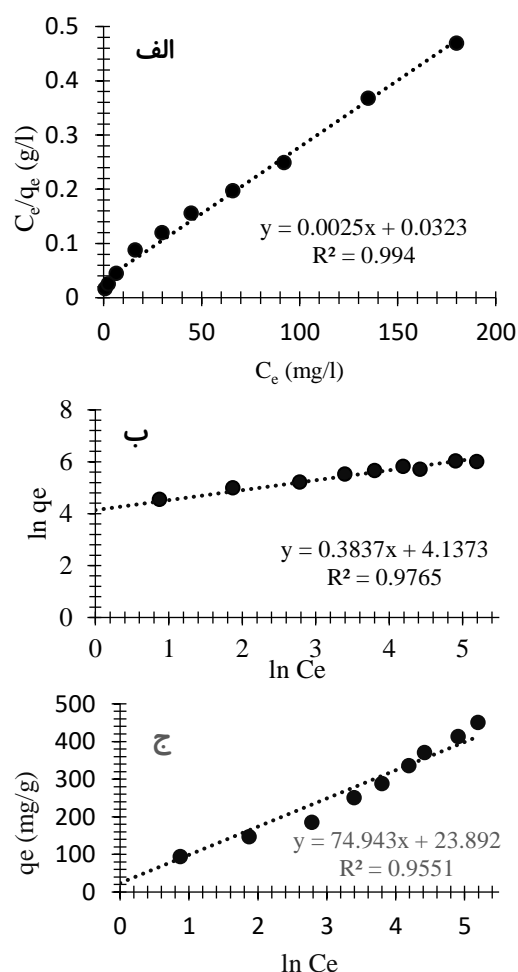
جدول ۱- پیراسنجه‌های مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای جذب متوترکسات توسط نانوکامپوزیت $AC@Fe_3O_4@ZnO$

Table 1 Parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order models for methotrexate adsorption by $AC@Fe_3O_4@ZnO$ nanocomposite

Kinetic Model	Parameters	Dose of Adsorbate (mg/l)		
		20	40	50
PFO	q_{e1} (mg/g)	32.2	45.8	93.8
	k_1 (1/min)	0.084	0.073	0.077
	R^2	0.932	0.967	0.850
	q_{e2} (mg/g)	51.5	102	128
PSO	k_2 (g/mg/min)	0.005	0.003	0.002
	R^2	0.999	0.999	0.999
	$q_e \text{ exp}$ (mg/g)	49.3	99.6	121

برای به دست آوردن اطلاعات در مورد مدل جذب سیستم، نتایج بر روی سه ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین اعمال شد (شکل ۹).

مقادیر R^2 و ثابت‌های مربوط به ایزوترم‌های جذب براساس نتایج حاصل از نمودارهای ایزوترم در جدول (۲) نشان داده شده است. همان‌طور که در جدول (۲) مشخص است، R^2 ایزوترم لانگمویر برابر با ۰/۹۹۴، ایزوترم فروندلیچ برابر با ۰/۹۷۶ و ایزوترم تمکین برابر با ۰/۹۵۵ است که بیشینه مقدار آن‌ها به ایزوترم لانگمویر تعلق داشت. تبعیت جذب دارو توسط جاذب از مدل لانگمویر بیان‌گر همگن بودن جذب و یکسان بودن پیوندهای جذبی بین جاذب و ماده جذب‌شونده و از طرفی، عدم برهمکنشی مولکول‌های جذب‌شونده با یکدیگر است. همچنین، می‌توان اذعان داشت که مولکول‌های جذب‌شونده بر روی سایت‌های مشخصی از جاذب قرار گرفته و در نهایت جذب دارو توسط جاذب به صورت تک لایه‌ای و یکنواخت اتفاق افتاده است. لازم به ذکر است که بیشینه ظرفیت جذب (q_m) متوترکسات در دمای $25^\circ C$ در سطح جاذب برابر با 400 mg/g بود. مقایسه عملکرد و کارایی جذب نانوکامپوزیت سنتز شده در این پژوهش در حذف داروی متوترکسات از محلول آبی با دیگر مطالعات مشابه نشان داد که بیشینه ظرفیت جذب جاذب‌های $NH_2\text{-MIL-101}$ (Ahmadijokani et al., 2021) Metal-organic framework (MOF) UiO-66، $Glycidyl$ و $(Aghajanzadeh et al. 2018)$ methacrylate functionalized UiO-66- NH_2 (Molavi et al., 2020) در pH های ۷، ۶ و به ترتیب برابر با ۳۷۵، ۳۹۱ و 384 mg/g بوده است. در حالی که، بیشینه ظرفیت جذب $AC@Fe_3O_4@ZnO$ nanocomposite در pH = ۷ برابر با 400 mg/g بود. لذا، می‌توان اذعان داشت که که ظرفیت جذب داروی متوترکسات توسط نانوکامپوزیت کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده با نانوذرات روی اکسید بیشتر از سایر جاذب‌ها بوده است. همچنین، مقدار عددی R_L در جدول (۲) بیان‌گر آن است که کارایی جذب در این مطالعه مطلوب بوده است.



شکل ۹- جذب سطحی متوترکسات توسط نانوکامپوزیت کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده با نانوذرات روی اکسید بر اساس مدل جذب لانگمویر (الف)، فروندلیچ (ب) و تمکین (ج)

Fig. 10 Adsorption of methotrexate by $AC@Fe_3O_4@ZnO$ based on the Langmuir (a), Freundlich (b), and Temkin (c) models

مدل‌های ایزوترم جذب، نشان‌دهنده رابطه تعادلی بین ماده جذب‌شده در سطح نانوکامپوزیت سنتز شده و غلظت ماده جذب‌شونده باقی‌مانده در داخل محلول است که در این مطالعه،

۳- در $\text{pH} = 7$ ، زمان تماس 60 min و مقدار جاذب برابر با g 0.2 بیشینه آهنگ حذف دارو حاصل شد.

۴- با توجه به مقادیر R^2 ، مشخص شد که داده‌های جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و داده‌های تعادلی نیز از ایزوترم لانگمویر پیروی کرده است.

۵- نتایج آزمایش واجذب نشان داد که نانوکامپوزیت سنتز شده تا هفت بار و بدون تغییر در کارایی، قابل استفاده بوده و از این رو، استفاده از آن از نظر اقتصادی قابل توجیه است.

با استناد به نتایج، استفاده از نانوکامپوزیت کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده با نانوذرات روی اکسید به عنوان یک جاذب مؤثر، در دسترس و اقتصادی برای حذف متوترکسات از پساب‌های دارویی پیشنهاد می‌شود.

دسترسی به داده‌ها

داده‌ها حسب درخواست، از طرف نویسنده مسئول از طریق ایمیل قابل ارسال است.

تضاد منافع نویسندگان

نویسندگان این مقاله اعلام می‌دارند که هیچ تضاد منافی در رابطه با نویسندگی و یا انتشار این مقاله ندارند.

References

- Abbasi, M. A., Ali, Z., Qamar, Z., Shahzad, K., Siddiqui, H. K., Atif, M., Ali, Z. and Khalid, W. (2021). Phase pure synthesis of lanthanum doped bismuth ferrite nanostructures for the adsorption of doxorubicin. *Ceramic. Int.*, 47(10, Part A), 14390-14398.
- Aghajanzadeh, M., Zamani, M., Molavi, H., Manjili, H. K., Danafar, H. and Shojaei, A. (2018). Preparation of metal-organic frameworks uio-66 for adsorptive removal of methotrexate from aqueous solution. *J. Inorg. Organometal. Polym. Mater.*, 28(1), 177-186.
- Ahmadijokani, F., Tajahmadi, S., Rezakazemi, M., Sehat, A. A., Molavi, H., Aminabhavi, T. M. and Arjmand, M. (2021). Aluminum-based metal-organic frameworks for adsorptive removal of anti-cancer (methotrexate) drug from aqueous solutions. *J. Environ. Manage.*, 277, 111448.
- Alvarez, J., Lopez, G., Amutio, M., Bilbao, J. and Olazar, M. (2014). Upgrading the rice husk char obtained by flash pyrolysis for the production of amorphous silica and high quality activated carbon. *Biores. Technol.*, 170, 132-137.
- Azizian, S. (2004). Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. *J. Colloid Interf. Sci.*, 276(1), 47-52.
- Carino, I. S., Pasqua, L., Testa, F., Aiello, R., Puoci, F., Iemma, F. and Picci, N. (2007). Silica-based mesoporous materials as drug delivery system for methotrexate release. *Drug Deliver.*, 14(8), 491-495.
- Cheraghi, M., Lorestani, B., Zandipak, R. and Sobhanardakani, S. (2021). $\text{Go@Fe}_3\text{O}_4\text{@ZnO@cs}$ nanocomposite as a novel adsorbent for removal of doxorubicin hydrochloride from aqueous solutions. *Toxin Rev.*, doi: 10.1080/15569543.2020.1839910.
- Freundlich, H. and Heller, W. (1939). The adsorption of cis- and trans-azobenzene. *J. Am. Chem. Soc.*, 61(8), 2228-2230.

جدول ۲- پیراسنج‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین

Table 2 Obtained parameters for adsorption of methotrexate onto adsorbent

Isotherm	Parameter	Value
Langmuir	b (L/mg)	0.077
	q_m (mg/g)	400
	R_L	0.393
	R^2	0.994
Freundlich	K_F ($\text{mg}^{1-(1/n)}$ L $^{1/n}$ /g)	62.6
	n	2.61
	R^2	0.976
	B	74.9
Temkin	K_T (L/mg)	1.38
	R^2	0.955

نتایج آزمایش‌های واجذب که برای بررسی قابلیت استفاده مجدد از جاذب انجام و طی آن از محلول هیدروکلریدریک اسید 0.10 M به همراه آب مقطر استفاده شد، نشان داد که نانوکامپوزیت کربن فعال مغناطیسی اصلاح شده با نانوذرات روی اکسید بدون تغییر قابل توجه در کارایی حذف، تا هفت مرتبه قابل استفاده بوده و از این رو، استفاده از این جاذب از نظر اقتصادی توجیه پذیر است.

۴- نتیجه گیری

۱- نتایج آنالیز EDX نشان داد که فقط کربن، اکسیژن، آهن و روی در نمونه نانوکامپوزیت مشاهده می‌شود.

۲- آنالیز XRD تثبیت نانوذرات روی اکسید را بر روی سطح نانوکامپوزیت کربن فعال مغناطیسی تأیید کرد.

- Ghoochian, M., Ahmad Panahi, H., Sobhanardakani, S., Taghavi, L. and Hassani, A. H. (2019). Synthesis and application of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ /thermosensitive/PAMAM-CS nanoparticles as a novel adsorbent for removal of tamoxifen from water samples. *Microchem. J.*, 145, 1231-1240.
- Karimzadeh, S., Safaei, B. and Jen, T.-C. (2021). Theoretical investigation of adsorption mechanism of doxorubicin anticancer drug on the pristine and functionalized single-walled carbon nanotube surface as a drug delivery vehicle: A dft study. *J. Molecul. Liquid.*, 322, 114890.
- Khan, M. I., Nadeem, I., Majid, A. and Shakil, M. (2021). Adsorption mechanism of palbociclib anticancer drug on two different functionalized nanotubes as a drug delivery vehicle: A first principle's study. *Appl. Surf. Sci.*, 546, 149129.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40(9), 1361-1403.
- Li, W., Wu, X., Li, S., Tang, W. and Chen, Y. (2018). Magnetic porous Fe_3O_4 /carbon octahedra derived from iron-based metal-organic framework as heterogeneous fenton-like catalyst. *Appl. Surf. Sci.*, 436, 252-262.
- Lu, S., Liu, L., Yang, Q., Demissie, H., Jiao, R., An, G. and Wang, D. (2021). Removal characteristics and mechanism of microplastics and tetracycline composite pollutants by coagulation process. *Sci. Total Environ.*, 786, 147508.
- Lv, S., Li, C., Mi, J. and Meng, H. (2020). A functional activated carbon for efficient adsorption of phenol derived from pyrolysis of rice husk, koh-activation and edta-4na-modification. *Appl. Surf. Sci.*, 510, 145425.
- Molavi, H., Moghimi, H. and Taheri, R. A. (2020). Zr-based mofs with high drug loading for adsorption removal of anti-cancer drugs: A potential drug storage. *Appl. Organometal. Chem.*, 34(4), e5549.
- Satayeva, A. R., Howell, C. A., Korobeinyk, A. V., Jandosov, J., Inglezakis, V. J., Mansurov, Z. A. and Mikhalovsky, S. V. (2018). Investigation of rice husk derived activated carbon for removal of nitrate contamination from water. *Sci. Total Environ.*, 630, 1237-1245.
- Seyed Arabi, S. M., Lalehloo, R. S., Olyai, M. R. T. B., Ali, G. A. M. and Sadegh, H. (2019). Removal of congo red azo dye from aqueous solution by zno nanoparticles loaded on multiwall carbon nanotubes. *Physica E: Low-dimension. Syst. Nanostr.*, 106, 150-155.
- Sobhanardakani, S., Cheraghi, M., Jafari, A. and Zandipak, R. (2020). PECVD synthesis of ZnO/Si thin film as a novel adsorbent for removal of azithromycin from water samples. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, doi: 10.1080/03067319.2020.1793973.
- Temkin, M. and Pyzhev, V. (1940). Recent modifications to langmuir isotherms. *Acta. Physio. Chim.*, 12, 217-222.
- Vosoughi, F., Habibi-Yangjeh, A., Asadzadeh-Khaneghah, S., Ghosh, S. and Maiyalagan, T. (2020). Novel ternary g- C_3N_4 nanosheet/ $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{AgI}$ photocatalysts: Impressive photocatalysts for removal of various contaminants. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 403, 112871.
- Xia, J., Gao, Y. and Yu, G. (2021). Tetracycline removal from aqueous solution using zirconium-based metal-organic frameworks (zr-mofs) with different pore size and topology: Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies. *J. Colloid Interf. Sci.*, 590, 495-505.
- Zandipak, R. and Sobhanardakani, S. (2018). Novel mesoporous $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CTAB-SiO}_2$ as an effective adsorbent for the removal of amoxicillin and tetracycline from water. *Clean Technol. Environ. Policy*, 20(4), 871-885.
- Zandipak, R., Sobhanardakani, S. and Shirzadi, A. (2020). Synthesis and application of nanocomposite $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{CTAB-SiO}_2$ as a novel adsorbent for removal of cyclophosphamide from water samples. *Separ. Sci. Technol.*, 55(3), 456-470.

How to cite this paper:

Haghgoo, A. A., Cheraghi, M., Sobhanardakani, S., Lorestani, B. and Izadkhah, V. (2022). Removal of methotrexate from aqueous solutions using $\text{AC}@/\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{ZnO}$ nanocomposite: equilibrium and kinetic studies. *Environ. Water Eng.*, 8(2), 291-303. DOI: 10.22034/JEWE.2021.299840.1614

