

ساخت و مشخصه یابی ایروژل رزورسینول فرمالدهید اصلاح شده به عنوان یک جاذب جهت حذف آنتی

بیوتیک اکسی تتراسایکلین از محلول های آبی

علیرضا بهزادی^۱، قدرت الله هاشمی مطلق^{۲*}، هومن پزند^۳، امین عیوض محمدلو^۴

۱ کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۲ استادیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۳ کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه امیرکبیر، تهران، ایران

۴ کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه امیرکبیر، تهران، ایران

تاریخ دریافت:

۱۴۰۰/۰۳/۱۲

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۰/۰۴/۲۶

چکیده

در سال‌های اخیر نگرانی از حضور ترکیبات دارویی به عنوان بخشی از آلاینده‌های نوظهور در حال افزایش است. در این مطالعه، سعی بر آن شد تا با ساخت ایروژل‌هایی با سطح ویژه بالا از آن‌ها جهت حذف آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین استفاده گردد. بدین جهت، ایروژل آلی رزورسینول فرمالدهید با استفاده از روش سل-ژل تحت شرایط محیطی ساخته شد. در ادامه‌ی فرآیند ایروژل های اصلاح شده با استفاده از دو ماده‌ی اکسید گرافن آمین‌دار شده و متا-فینیل دی آمین تهیه شدند و نهایتاً عملکرد هر سه نمونه به عنوان جاذب تحت عامل‌های مختلف از قبیل pH محلول (۱۲-۲)، غلظت اولیه آنتی بیوتیک (۱۰۰-۴۰ میلی گرم بر گرم)، مقدار جاذب (۱۰-۴ میلی گرم) و زمان تماس جاذب با آنتی بیوتیک (۲۴-۳ ساعت) مورد ارزیابی قرار گرفت. جهت مشخصه‌یابی نمونه‌های ساخته شده از آزمون‌های FTIR، XRD، FESEM، BET، CHN و EDS استفاده شد و سپس بازدهی عملکرد حذف آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین توسط نمونه‌های ساخته شده با استفاده از آزمون UV-Vis مشخص گردید. نتایج آزمون BET نشان داد که بیشترین سطح ویژه مربوط به نمونه‌های ایروژل رزورسینول فرمالدهید-۱ درصد وزنی اکسید گرافن آمین‌دار شده (RF-GO1) به میزان $266 \text{ m}^2/\text{g}$ است همچنین با توجه به نتایج مشخص شد که میزان ظرفیت جذب در نمونه‌های RF، روزل سینول اصلاح شده با اکسید گرافن (RF-GO1) و روزل سینول اصلاح شده با متا-فینیل دی آمین (RF-PmPDA1) به ترتیب برابر با $386/6$ ، $257/6$ و $277/8$ میلی گرم بر گرم بوده و میزان حذف آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین برای نمونه‌های ذکر شده به ترتیب برابر با $51/5$ ، $77/3$ و $70/1$ ٪ در pH های بهینه $6/4$ و 6 است.

ایروژل- رزورسینول فرمالدهید، گرافن اکسید، متا فینیل دی آمین، اکسی تتراسایکلین

واژگان کلیدی



AMNC

Synthesis and characterization of modified resorcinol formaldehyde aerogel as a novel absorbent to removing oxytetracycline antibiotics from aqueous solution

A.R. behzadi¹, G. Hashemi motlagh^{2*}, H. pazhand³, A. Eivaz mohammadloo⁴

¹ Department of chemical engineering, Tehran university, Tehran, 1417935840, Iran

² Department of chemical engineering, Tehran university, Tehran, 1417935840, Iran

³Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, Tehran 158754413, Iran

⁴Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, Tehran 158754413, Iran

Abstract

In recent years, concerns about the presence of drug compounds as part of emerging pollutants have been growing. In this study, we tried to make aerogels with a high specific surface area and use them to remove the oxytetracycline antibiotics. Similarly, the resorcinol formaldehyde (RF) organic aerogel was synthesized using the sol-gel method and ambient drying. The synthesized RF aerogel was modified by the incorporation of 1 wt.% of amine-functionalized graphene oxide (GOA) and Meta-phenylenediamine (mPDA) during the synthesis process to prepare RF-GOA1 and RF-PmPDA1 respectively and finally the performance of all three samples as adsorbents under different parameters such as pH solution, initial concentration of antibiotic, adsorbent dose and different contact times adsorbent with antibiotics was investigated. FTIR, XRD, FESEM, BET, CHN, EDS tests were used to characterize the samples and then the performance efficiency of the samples oxytetracycline antibiotic remove was investigated using UV-Vis spectroscopic test. The results of BET test showed that the highest specific surface area is related to RF aerogel containing 1 wt.% amine-functionalized GO (RF-GOA1) with 266 m²/g. Also, according to the results, the adsorption capacity in aerogel samples was RF, RF-GOA1 and RF-PmPDA1 were 386.6, 257.6 and 277.8 mg/g, and the removal rate of oxytetracycline was 51.5, 77.3 and 70.1% in optimal pH 6,4,6 obtained, respectively.

Keywords

Aerogel, Resorcinol Formaldehyde, Graphene Oxide, Meta-phenylenediamine, Oxytetracycline

۱- مقدمه

مصرف سالیانه آنتی بیوتیک‌ها در جهان بین ۱۰۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰ تن برآورد شده است. آنتی بیوتیک‌ها پس از مصرف به ندرت در بدن به صورت کامل متابولیزه می‌شوند و بین ۳۰ تا ۷۰ درصد آن‌ها پس از دفع به صورت ۹۰٪ فعال باقی می‌مانند. از این رو می‌توان نتیجه گرفت که سالانه در بهترین شرایط ۳۰۰۰۰ تن و در بدترین شرایط ۱۸۰۰۰۰ تن آنتی بیوتیک فعال وارد محیط زیست می‌شود. به همین جهت، حذف این مواد آلاینده برای سلامت محیط زیست امری ضروری است [۱،۲]. تاکنون از روش‌های مختلفی مانند اکسیداسیون پیشرفته^۱، جذب، تصفیه بیولوژیکی^۲ و فرآیندهای غشایی^۳ برای حذف این آلاینده‌ها استفاده شده است اما از میان این روش‌ها فرآیندهای جذبی به دلیل بازدهی بالا، دوست‌دار محیط زیست بودن و قابلیت بازیابی مجدد جاذب از جایگاه ویژه‌ای برخوردار هستند [۳-۵]. به همین دلیل تا کنون تحقیقات بسیاری بر روی استفاده از انواع جاذب‌ها صورت گرفته است که از جمله مهمترین آن‌ها می‌توان به ابروژل‌ها به دلیل ویژگی‌های آن‌ها از جمله سطح ویژه بالا اشاره کرد [۶-۱۰]. این فوم‌های سلول باز از ژل‌های مرطوب استخراج شده و به طور رایج از فرآیندهای سل-ژل تهیه می‌شوند. همچنین روش‌های مرسوم مورد استفاده جهت خشک کردن ژل‌های مرطوب یکی از روش‌های فوق بحرانی، انجمادی و خشک کردن تحت شرایط محیطی می‌باشد که از میان آن‌ها خشک کردن فوق بحرانی (SCD^۴) به علت کشش سطحی پایین مایعات فوق بحرانی از جمله متداول ترین روش‌ها جهت تولید ابروژل‌ها در مرحله خشک کردن است. اما از جمله نقاط ضعف در این روش آن بوده که به منظور رسیدن حلال به نقطه فوق بحرانی باید انرژی زیادی مصرف شده و همچنین اتوکلاو هایی خاص برای تولید ابروژل‌ها طراحی شود بنابراین جهت تولید انبوه ابروژل‌ها با استفاده از این روش خشک کردن هزینه‌بر بوده و از نظر اقتصادی مرقوم به صرفه نمی‌باشد. از طرفی دیگر، تولید ابروژل‌ها در ابعاد بزرگ با استفاده از این روش نیز دشوار می‌باشد [۱۱،۱۲]. به همین دلیل در این مطالعه، از روش خشک کردن تحت شرایط محیطی استفاده شد تا محدودیت‌های ذکر شده رفع شود. امروزه این مواد به دلیل ویژگی‌های ساختاریشان در طیف وسیعی از زمینه‌ها دارای کاربرد می‌باشند که از جمله‌ی آن‌ها می‌توان به کاربرد آن‌ها به عنوان کاتالیزور [۱۳]، فیلترهای گازی [۱۴]، ذخیره کننده‌ی گازها [۱۵]، مواد هادی [۱۶]، جاذب‌ها [۱۷] و غیره نام برد. از میان طیف وسیعی از ابروژل‌های موجود،

رزورسینول فرمالدهید (RF) به دلیل دارا بودن ویژگی‌هایی نظیر تعداد بالای مزو حفرات و همچنین قابلیت تنظیم اندازه‌ی حفرات و سطح ویژه از توجه بیشتری نسبت به سایر ابروژل‌ها برخوردار هستند. ویژگی‌های نام برده باعث شده تا از آن‌ها به عنوان جاذبی مهم جهت حذف مواد آلاینده نظیر آنتی بیوتیک‌ها استفاده شود [۱۸]. تاکنون مطالعات بسیاری بر روی عوامل تاثیرگذار در عملکرد ابروژل‌ها در حذف مواد صورت گرفته است. از جمله‌ی این موارد، pH محلول واکنش می‌باشد که بر اساس مطالعات انجام شده تأثیر بسزایی در خواص فیزیکی ابروژل‌ها مانند میزان جذب را دارند. لین^۵ و همکاران نشان دادند که در ابروژل‌های ساخته شده در حضور سدیم کربنات، این شرایط باعث بزرگتر شدن اندازه‌ی ذرات ایجاد شده در ابروژل‌ها خواهد شد [۱۹]. از سوی دیگر تحقیقات انجام شده نشان داده‌اند که ترکیباتی نظیر گرافن اکسید خود به تنهایی قابلیت حذف آنتی بیوتیک‌ها را داشته [۲۰-۲۲] و همچنین ترکیب آن‌ها با ابروژل‌ها می‌تواند به بهبود کارایی آن‌ها در حذف آنتی بیوتیک‌های موجود کمک کند [۲۳]. در تحقیقاتی دیگر، منصوری^۶ و همکاران با استفاده از آمین‌دار کردن ابروژل رزورسینول فرمالدهید از آن در جهت حذف فلزات سنگین از پساب استفاده کردند. در تحقیقات انجام شده مشخص شد که، میزان جذب و حذف فلزات سنگین از پساب رابطه‌ی مستقیم با میزان گروه‌های آمین داشت [۲۴]. با توجه به تحقیقات انجام شده، در این مطالعه سعی شد تا با تهیه‌ی نمونه‌های رزورسینول فرمالدهید خالص، رزورسینول فرمالدهید اصلاح شده با گرافن اکسید آمین‌دار شده‌ی ۱٪ وزنی و رزورسینول فرمالدهید اصلاح شده با فنیل دی آمین ۱٪ وزنی میزان عملکرد نمونه‌های تهیه شده را به عنوان جاذب جهت جذب آنتی بیوتیک اکسی تتراساکلین^۷ در شرایط مختلف pH، غلظت اولیه آنتی بیوتیک، مقدار جاذب و زمان تماس متفاوت بین جاذب و جذب شونده مورد ارزیابی قرار دهیم.

۲- کار آزمایشگاهی

۲-۱ مواد مورد استفاده

در این پژوهش از رزول سینول $(C_6H_4(OH)_2)$ ، فرمالدهید (CH_2O) ، آب دی یونیزه به عنوان حلال، استون، سدیم هیدروژن کربنات $(NaHCO_3)$ به عنوان کاتالیزور، متا فنیلن دی آمین، سولفوریک اسید (H_2SO_4) ، سدیم نیترات $(NaNO_3)$ ، سدیم نیتريت $(NaNO_2)$ ، پتاسیم پر منگنات $(KMnO_4)$ ، پر سولفات آمونیوم و گرافیت استفاده شد. کلیه‌ی مواد مورد استفاده

5-Lin

6-Mansouri

7-Oxytetracycline

1-Advance Oxidation Process (AOP) .

2-Biological process

3-Membrane process

4-Super Critical Dry

گام بعدی g2 گرافیت و بلافاصله g2 سدیم نیترات به محلول اضافه گردید. بعد از ۱۵ دقیقه g1۲ پتاسیم پرمنگنات به آرامی به محلول فوق اضافه شده و محلول حاصل، پس از ۳۰ دقیقه از حمام یخ برداشته شد. این محلول به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق باقی ماند تا کاملا اکسید شود. بعد از ۴۸ ساعت محلول از رنگ سیاه به دلیل رنگ گرافیت، به قهوه‌ای پررنگ تبدیل شد. پس از ۴۸ ساعت به محلول، ۱۸۴ سی سی آب دیونیزه در مدت ۱۵ دقیقه اضافه شد. با اضافه کردن آب مقطر به محلول، دمای محلول به شدت بالا رفته و به دمای °C ۹۰ تا °C ۹۵ رسید. در این مرحله همزن متوقف شده و نمونه از زیر آن خارج گردید. سپس محلولی حاوی ۶۰ CC ۴۰ آب اکسیژنه (با درصد خلوص ۳۰٪) به مخلوط اکسید گرافن اضافه شد که محلول قهوه‌ای رنگ اکسید گرافن به رنگ زرد تبدیل شد. در این مرحله، محلول می‌بایستی تا پایین آمدن pH محیط واکنش شسته شود. در این پژوهش pH اکسید گرافن برای افزودن در حین سنتز به حدود ۷ رسانده شد. سپس محلول سانتریفیوژ شده و در دمای محیط خشک شد تا اکسید گرافن به دست آید.

۲-۲-۳ ساخت اکسید گرافن آمین دار شده

جهت آمین دار کردن گرافن اکسید از روش لی^{۲۶} استفاده شد [۲۶]. در این روش با استفاده از فنیلن دی آمین، ذرات اکسید گرافن عامل دار شدند. به منظور عامل دار کردن ذرات اکسید گرافن، ابتدا ۸ میلی مول فنیلن دی آمین و ۸ میلی مول اسید سولفوریک در ۵۰۰ میلی لیتر محلول یکنواخت حاوی ۵۰۰ میلی گرم اکسید گرافن و ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد. سپس ۵ میلی لیتر محلول آبی حاوی ۸ میلی مول سدیم نیتريت به صورت قطره به قطره در حین هم خوردن به محلول اولیه اضافه گردید. در گام بعدی، محلول برای ۴ ساعت تحت دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد بر روی همزن برقی قرار داده شد. بعد از صورت گرفتن واکنش، ذرات گرافنی عامل دار شده با آمین، به طور کامل سانتریفیوژ شده و ۳ بار با متانول و با آب مقطر شستشو شده و نهایتا تحت شرایط محیطی خشک شدند.

۲-۲-۴ ساخت نمونه‌ی ابروزل رزور سینول فرمالدهید

– اکسید گرافن آمین دار شده ۱ درصد وزنی

به منظور سنتز ابروزل رزور سینول فرمالدهید- ۱ درصد وزنی اکسید گرافن آمین دار شده (RF-) (R/C=400 & R/W=2) (GOA1)، میزان ۰/۳۸ g گرافن اکسید آمین دار شده، به ۵۰ CC آب دوبار تقطیر شده اضافه شد، در گام نخست، محلول تهیه 9-Lee

ساخته شده توسط شرکت مرک و بدون خالص سازی مجدد استفاده شد.

۲-۲-۲ نحوه‌ی ساخت نمونه‌ها

۲-۲-۱ ساخت ابروزل رزور سینول فرمالدهید

به منظور تهیه ابروزل رزور سینول فرمالدهید خالص ($R/W = 400$, $R/C = 2$)، ابتدا مقدار g ۶/۲۵ رزور سینول به g ۲۱/۸ آب دوبار تقطیر اضافه شد و سپس توسط یک همزن مغناطیسی هم زده شد تا ذرات جامد رزور سینول در آب کاملا حل گردد. سپس ۸/۳ CC محلول فرمالدهید به محلول ذکر شده اضافه گردید. در ادامه فرآیند جهت افزودن کاتالیزور به سیستم ابتدا ۱ g سدیم کربنات در ml ۵۰ آب دوبار تقطیر حل شد (برای اختلاط بهتر و به دلیل آنکه کاتالیزورها دارای انرژی فعال سازی بالایی هستند باید آن‌ها را به صورت محلول رقیق شده توسط آب مقطر وارد واکنش کنیم) و از محلول حاصل مقدار ۰/۱۵ (۰/۷۵۵ CC) به سیستم اضافه شد و نهایتا محلول به مدت ۱۵ دقیقه به وسیله همزن مغناطیسی هم زده شد. در گام بعدی، محلول بدست آمده درون یک ظرف پلاستیکی از جنس پلی اتیلن ریخته شده و نهایتا درون آون در دمای °C ۸۰ قرار گرفت. پس از ۴۸ ساعت از گذشت واکنش علیرغم ژل شدن محلول مقداری مونومرهای واکنش نداده در سیستم وجود داشت. به منظور خارج شدن مونومرهای واکنش نداده و همچنین تعویض حلال درون ژل و جهت کاهش فشار وارده به دیواره‌های تخلخل‌ها هنگام خشک شدن تحت شرایط محیطی، محلول ۴ درصد وزنی هیدروکلریک اسید را تهیه کرده و سپس با سرنگ مقداری از آن را برداشته و بر روی نمونه پخش می‌کنیم تا لایه ای از محلول ذکر شده بر روی ژل ایجاد شود سپس مجددا ظرف را در آون در دمای °C ۱۰۰ قرار داده و پس از ۲۴ ساعت ژل تشکیل شده با محلول استون در هر ۸ ساعت به مدت یک شبانه روز (۳ مرتبه در یک شبانه روز) شستشو داده شد. پس از مرحله تعویض حلال، ژل خیس درون آون در دمای °C ۱۰۰ قرار گرفت و پس از گذشت ۲۴ ساعت در این دما، خشک شدن در فشار اتمسفر انجام شده و نمونه ابروزل رزور سینول فرمالدهید خالص به دست آمد.

۲-۲-۲ ساخت اکسید گرافن

اکسید گرافن با استفاده از روش هامرز اصلاح شده مطابق با مقاله لیان^{۲۵} [۲۵] تهیه شد. در این روش از سولفوریک اسید، سدیم نیترات و پتاسیم پرمنگنات به عنوان عوامل اکسیدکننده استفاده شده‌است. ابتدا بشر ۵۰۰ CC، درون حمام آب و یخ قرار داده شد. سپس ۱۰۰ CC محلول سولفوریک اسید درون بشر اضافه شد. در 8-Lian

پراش پرتوی ایکس^۱ (X'Pert MPD, Philips) با جریان ۴۰ mA، ولتاژ ۴۰ kV و دارای آند^{۱۱} کبالت با طول موج (۱.۷۸۹۰۱ Å) استفاده شد، جهت اندازه گیری مساحت سطح ویژه، اندازه و توزیع حفرات از دستگاه BET و BJH استفاده شد. بررسی ریزساختار نمونه ها به کمک دستگاه FESEM (Mira ۳-XMU) انجام شد. همچنین جهت بررسی گروه های عاملی و پیوندهای موجود در ساختارها از دستگاه (Avatar, Germany) FTIR در بازه 400 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} اندازه گیری شد. جهت ارزیابی عناصر و درصد توزیع آن ها بر روی سطح نمونه ها از آزمون EDX-CHN (FlashEA1112, Thermo Finnigan) استفاده شد. همچنین جهت اندازه گیری میزان جذب آنتی بیوتیک توسط نمونه های سنتز شده از دستگاه UV-vis (GBC, Australia) در طول موج بیشینه ۳۷۰ نانومتر استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه یابی نمونه ها

آنالیز FTIR برای ارزیابی تشکیل گروه های عاملی و پیوند های شیمیایی تشکیل شده در ابروژل خالص و اصلاح شده استفاده شده است. در تمامی نمونه های ابروژل خالص و اصلاح شده، پیک بزرگ به وجود آمده در محدوده $3400\text{--}3430\text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه OH حلقه بنزن است. همچنین در محدوده اعداد موجی 2860 و 2920 cm^{-1} پیک های مشاهده شده ناشی از گروه های CH و همچنین پیک به وجود آمده در محدوده عدد موجی حدود 1600 cm^{-1} به گروه C=C اشاره دارد. عدد موجی در محدوده 1092 cm^{-1} به اتصال های متلین اتر بین رزورسینول اشاره دارد [۲۷]. پیک به وجود آمده در محدوده موجی $1216\text{--}1220\text{ cm}^{-1}$ اشاره به این دارد که پیوند کششی C-N از آمین های آلیفاتیک در نمونه RF-GO1 و RF-PmPDA1 به وجود آمده است همچنین عدد موجی 1723 cm^{-1} در نمونه RF-GO1 پیوند NH آمیدی کششی را تأیید کرده است [۲۸]. پیوند NH آمیدی به وجود آمده به دلیل انجام واکنش سولفوریک اسید و فینیلن دی آمین موجود در طی فرآیند آمین دار کردن اکسید گرافن می باشد، بنابراین نتایج به دست آمده نشان می دهد که آمین دار کردن سطح ابروژل های اصلاح شده با موفقیت انجام شده است. در نمونه RF-PmPDA1 پیک به وجود آمده در 1620 cm^{-1} به حلقه های کینوئید و پیک های 1470 و 3760 cm^{-1} به پیوندهای CN در حلقه های بنزوئید اشاره دارند [۲۹،۳۰].

شکل ۲ تصاویر FESEM ریزساختار مربوط به ابروژل RF

10-XRD
11-Anode

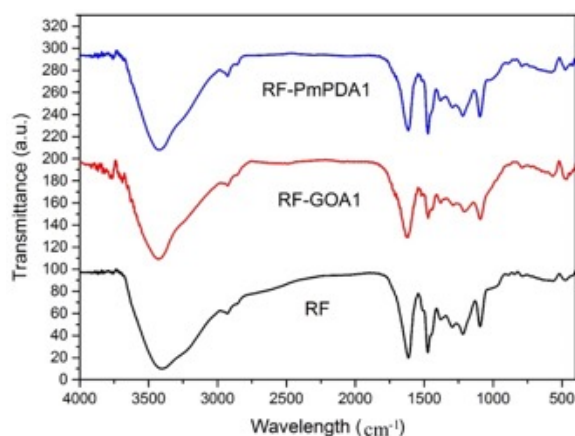
شده به مدت ۱۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی همزده شد. سپس به منظور باز شدن لایه های گرافیت و پخش شدن خوب ذرات، محلول را درون فالدکون ۵۰ میلی لیتری ریخته و سپس چهار مرتبه و هر مرتبه به مدت ۱۵ دقیقه، محلول حاصل در معرض امواج فراصوت قرار گرفت. پس از انجام مرحله، اکسید گرافن از محلول جداسازی شد. در گام بعد، ۶/۲۵g رزورسینول، ۸/۳ cc محلول فرمالدهید، ۰/۱۵ cc (۰/۷۵۵) سدیم کربنات و ۲۰/۷ cc آب مقطر به محلول آماده سازی شده قبل اضافه گردید. و به مدت ۱۵ دقیقه توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. نهایتاً، به منظور ژل شدن ترکیب آن را درون آون با دمای 70°C قرار داده و باقی مراحل مانند سنتز ابروژل رزورسینول فرمالدهید خالص (ذکر شده در بخش ۲-۲-۱) انجام گرفت.

۲-۲-۵ ساخت ابروژل رزورسینول فرمالدهید- پلی متا فینیلن دی آمین ۱ درصد وزنی

به منظور سنتز ابروژل رزورسینول فرمالدهید-۱ درصد وزنی فینیلن دی آمین (۱ RF-PmPDA) ($R/C=400$, $R/W=2$)، ذرات یکنواخت PmPDA در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد با استفاده از پرسولفات آمونیوم (APS) به عنوان اکسید کننده سنتز شدند. به طور خلاصه، ۰/۳۸ گرم mpDA در ۶/۷ میلی لیتر آب مقطر حل و سپس به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی هم زده شد تا محلول مونومر تشکیل شود. ۲/۱ میلی لیتر محلول آبی APS (نسبت مولی اکسیدان/ مونومر = ۱) به صورت قطره ای با سرعت یک قطره در ثانیه در مدت زمان ۲۰ دقیقه به محلول مونومر اضافه شد. محلول به مدت بیش از ۵ ساعت هم زده شد، سپس فیلتر شد و با آب مقطر شستشو داده شد. ۶/۲۵ گرم رزورسینول، ۸/۳ میلی لیتر محلول فرمالدهید ۳۷٪ و ۰/۷۵ کربنات سدیم (محلول کربنات سدیم رقیق شده ۱ سی سی در آب) و ۱۵/۳ میلی لیتر آب مقطر به محلول همگن PmPDA اضافه شد و به مدت ۱۵ دقیقه توسط همزن مغناطیسی هم بزینید. نهایتاً، به منظور ژل شدن ترکیب آن را درون آون با دمای 70°C قرار داده و باقی مراحل مانند سنتز ابروژل رزورسینول فرمالدهید خالص (ذکر شده در بخش ۲-۲-۱) انجام گرفت.

۲-۳ شناسایی مواد

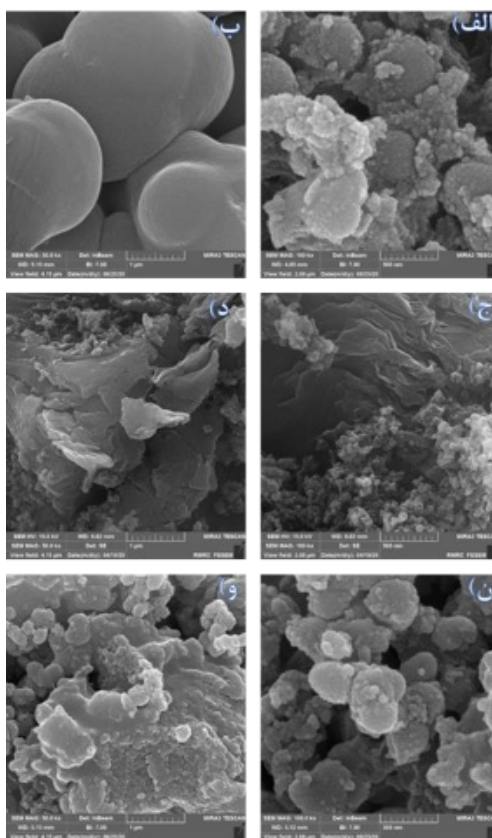
جهت بررسی ساختار بلورهای ابروژل رزورسینول فرمالدهید خالص و ابروژل های اصلاح شده با مواد مبتنی بر اکسید گرافن آمین دار شده و فینیلن دی آمین و میزان بلورینگی آن ها از دستگاه



شکل ۱. FTIR مربوط به نمونه‌های رزورسینول فرمالدهید خالص (RF)، رزورسینول فرمالدهید-اکسید گرافن آمین دار شده ۱ درصد وزنی (RF-GOA1)، رزورسینول فرمالدهید - پلی متا فیلین دی آمین ۱درصد وزنی (RF-PmPDA1)

تعیین می‌کند [۳۱]. در نمونه RF-GOA1 تصاویر FESEM میکرو ساختار متخلخل شبکه ای سه بعدی شامل صفحات دو بعدی شامل اکسید گرافن آمین دار شده را نشان می‌دهد. تصاویر FESEM نشان می‌دهد که ریزساختار صفحات اکسید گرافن چروکیده و خاکستری رنگ است. در این نمونه مقادیر گره های شبکه ای شده از ایروژل خالص کم تر می باشد. اما همان طور که در تصاویر FESEM مربوط به ایروژل های حاوی اکسید گرافن مشاهده می‌شود، ساختار گوی‌های شبکه‌ای کم تر وجود دارد.

خالص و نمونه های اصلاح شده را نشان می دهند. با توجه به تصاویر ایروژل رزورسینول فرمالدهید خالص یک ساختار متخلخل سه بعدی در مقیاس نانو و شبکه های به هم پیوسته همراه با گره خوردگی بالا است. شبکه تشکیل شده شامل ذرات کروی کوچک می باشد که یک ساختار خوشه ای، مانند رشته مروارید را تشکیل داده است. ذرات به وجود آمده در RF به صورت کروی و در مقیاس نانو بوده و به تبع آن تخلخل های به وجود آمده در نمونه های سنتز شده نیز در مقیاس نانو نیز می باشند. عوامل کلیدی R/W و R/C ساختار شیمیایی ایروژل RF را



شکل ۲. تصاویر FESEM مربوط به نمونه های الف، ب، RF، ج، د، RF-GOA1، ن، و RF-PmPDA1 در بزرگنمایی های مختلف

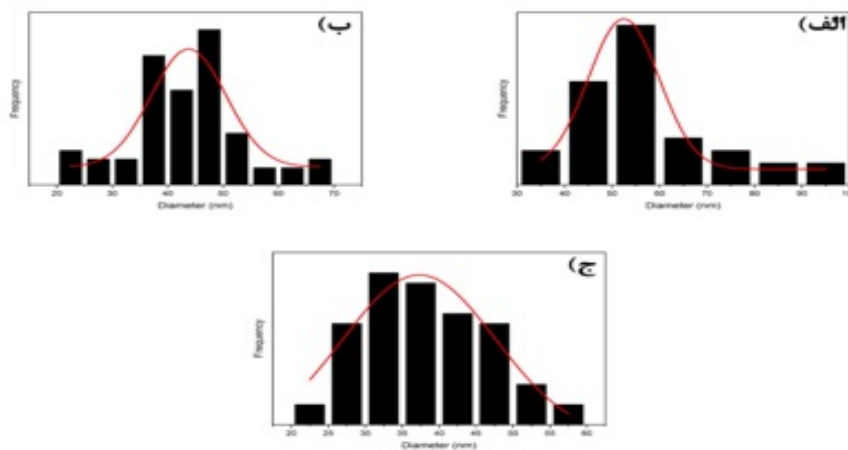
۸۰-۲۰ نانومتر است و میانگین اندازه ذرات با توجه به هیستوگرام توزیع اندازه ذرات و فراوانی آن ۵۹/۵۹ نانومتر و انحراف معیار این مقادیر ۲/۵۶ به دست آمده است. با توجه به میانگین اندازه ذرات آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین می توان دریافت که حفره هایی که اندازه آن ها تقریباً بزرگ تر یا مساوی ۶۰ نانومتر باشند به راحتی می توانند آنتی بیوتیک ها را از طریق سازوکار پر کردن منافذ حذف کنند. با توجه به اندازه آنتی بیوتیک ها منافذ مزو و ماکرو برای حذف آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین از طریق پر کردن منافذ مناسب نیز می باشند.

به منظور اندازه گیری سطح ویژه نمونه های سنتز شده، تأثیر عامل های موجود بر روی سطح ویژه و اندازه تخلخل ها، از آزمون BET و همچنین جهت توزیع اندازه حفره ها، قطر و حجم حفره ها از BJH استفاده شده است. حجم حفره ها در مقیاس میکرو و مزو با استفاده از روش T-PLOT محاسبه شد. جدول ۱ اطلاعات به دست آمده از آزمون ها و روش های نامبرده را نشان می دهد. با توجه به این که R/W و R/C دو عامل تأثیر گذار در ساختار ابروزل است و R/C بر روی سطح ویژه تأثیر گذار بوده است و می تواند در میزان حذف آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین تأثیر گذار باشد. R/C بین ۵۰ تا ۱۰۰۰ در نظر گرفته شد و R/W=۲ در تمامی نمونه ها ثابت نگه داشته شده است در R/C های مختلف ابروزل رزورسینول فرمالدهید خالص سنتز شد و R/C نمونه ای که در آن بیشترین سطح ویژه را نشان داد به عنوان R/C بهینه در نظر گرفته شد و اصلاح ابروزل ها بر روی (R/C=400) انجام شد.

جدول ۱ نشان می دهد که اصلاح ابروزل رزورسینول فرمالدهید خالص با فیلین دی آمین و اکسید گرافن آمین دار شده باعث افزایش سطح ویژه می شود. شکل ۴ ایزوترم های جذب-واجذب و N_2 توزیع قطر حفرات ابروزل RF و نمونه های اصلاح شده را

باید گفت که سطح اکسید گرافن ها دارای تعداد زیادی گروه های عاملی -O-C، COOH، OH و گروه های آمینی نیز می باشد که هر کدام می توانند مانند یک سایت کاتالیزور اسیدی برای رزورسینول و فرمالدهید عمل کنند [۳۲]. تصاویر FESEM در نمونه RF-PmPDA1 نشان می دهد که ساختار تشکیل شده نسبت به حالت قبل فشردگی کمتری دارد. در این نمونه نانو کره های کوچک تر به یکدیگر چسبیده و ذرات کروی شکل بزرگتری را ایجاد کرده اند. این نمونه نسبت به دو نمونه قبلی دارای یکنواختی و همگنی کمتری از لحاظ نانو ذرات کروی ایجاد شده بر روی ماتریس را دارا می باشد.

با توجه به اندازه آنتی بیوتیک ها منافذ مزو و ماکرو برای حذف آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین از طریق پر کردن منافذ مناسب نیز می باشند جهت تعیین اندازه ذرات از نرم افزار Image J با استفاده از مدل گوس صورت گرفته است و از هر ذره در چهار جهت مختلف اندازه گیری به عمل آمده است. هیستوگرام توزیع اندازه ذرات مربوط به نمونه های ابروزل RF و نمونه های اصلاح شده در ادامه نشان داده شده اند. با توجه به هیستوگرام توزیع اندازه ذرات ابروزل RF خالص اندازه ذرات در محدوده ۱۰۰-۳۰ نانومتر بوده و میانگین دقیق ذرات ۵۲/۴ نانومتر است، همچنین انحراف معیار این مقادیر ۷/۴ به دست آمده است. هیستوگرام توزیع اندازه ذرات نمونه RF-GOA1 اندازه ذرات را در محدوده ۶۰-۲۰ نانومتر نشان می دهد، میانگین اندازه ذرات با توجه به هیستوگرام توزیع اندازه ذرات و فراوانی آن ها ۳۷/۳ نانومتر و انحراف معیار این مقادیر ۱۰/۳ به دست آمده است. ابعاد ذرات نمونه RF-PmPDA1 در محدوده ۷۰-۲۰ نانومتر است که با توجه به هیستوگرام توزیع اندازه ذرات و فراوانی آن میانگین اندازه ذرات ۴۳/۷۸ نانومتر و انحراف معیار این مقادیر ۶/۷۶ به دست آمده است. با توجه به شکل ۳ اندازه ذرات در نمونه آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین در محدوده



شکل ۳. نمودارهای توزیع اندازه ذرات مربوط به (الف) RF (ب) RF-GOA1 (ج) RF-PmPDA1

صفحه ای شکل نیز می باشد.

بر اساس الگوهای XRD در شکل ۵ نمونه ابروزل RF خالص و نمونه RF-PmPDA1 بدون هیچ شبکه کریستالی ای کاملاً آمورف می باشند. بر اساس کارت های JCPDS شماره ۱۶۲-۷۵ و شکل ۵ زوایای 2θ $26/23^\circ$ و $78/18^\circ$ اشاره به بلورهای گرافیت در ذرات اکسید گرافن و صفحات (۰۰۲) و (۰۰۱) در نمونه RF-GO1 دارد. جهت جذب آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین، نمونه آمورف به منظور انتقال جرم به توده‌ی ذرات دارای کارایی بهتری است زیرا این ساختار به دلیل ماهیت نفوذ پذیرش بر خلاف ساختار کریستالی مانع نفوذ آنتی بیوتیک به داخل ذرات جاذب نخواهد شد [۳۵].

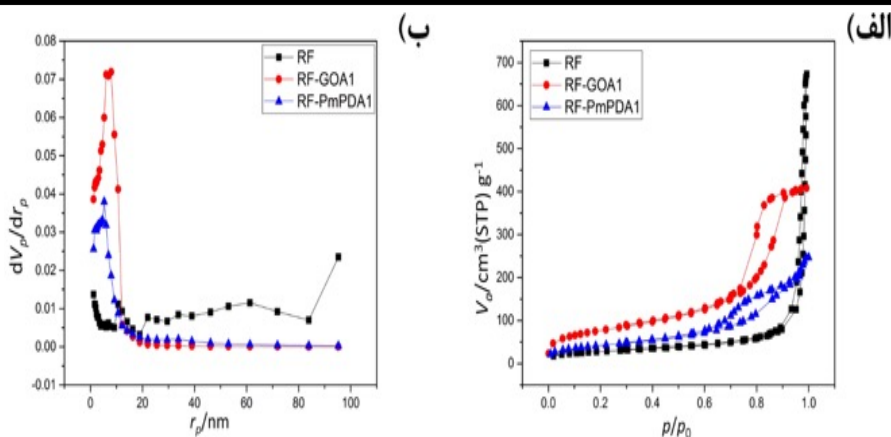
آزمون EDS درصد وزنی تمام عناصر موجود بر روی سطح ابروزل‌های سنتز شده را به جز عنصر هیدروژن نشان می‌دهد همچنین در آزمون CHNS عناصر C, H و N موجود بر روی سطوح ابروزل‌های سنتز شده مشخص خواهد شد. با استفاده از ترکیب این دو آنالیز درصد وزنی تمام عناصر موجود بر روی سطح ابروزل‌های خالص و اصلاح شده به دست آمد.

یکی از سازوکارهای جذب آنتی بیوتیک توسط ابروزل تشکیل پیوند هیدروژنی بین ابروزل و آنتی بیوتیک می‌باشد. پیوند

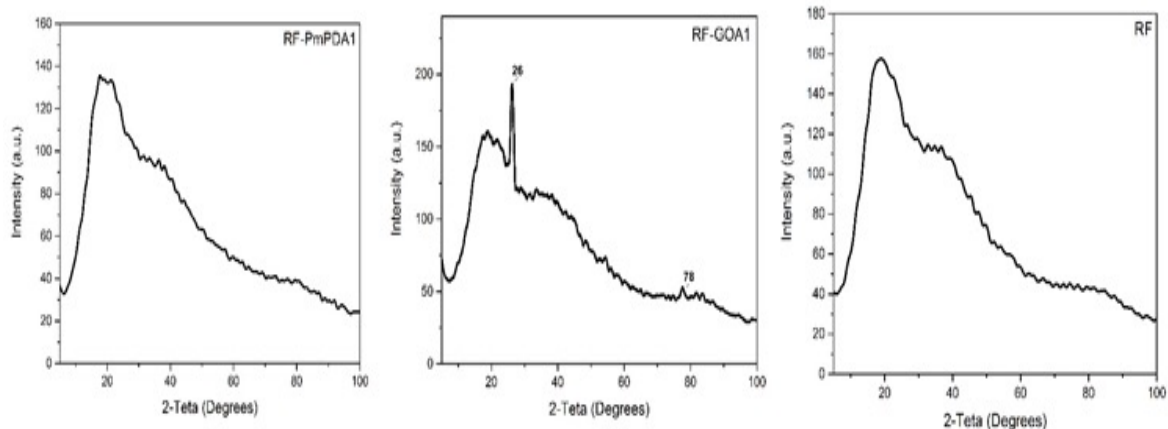
نشان می‌دهد. ایزوترم‌های جذب ابروزل‌های سنتز شده به نوع IV بر اساس طبقه بندی IUPAC نسبت داده می‌شوند [۳۳]. در شکل (۴ ب) توزیع اندازه حفره‌ها به طور کلی نشان می‌دهد که حفره‌ها در چند مقیاس در محدوده ۱۰۰-۱/۲۱ نانومتر وجود دارند که این امر نشان می‌دهد میکرو حفره‌ها، مزوحفره‌ها و ماکرو حفره‌ها در ابروزل‌های سنتز شده وجود دارند. توزیع اندازه حفره‌ها عمدتاً در محدوده مزو وجود دارند. تمامی نمودارهای ایزوترم‌های جذب-واجذب N_2 دارای هیسترسیس می‌باشند. هیسترسیس در محدوده چندلایه‌ها از ایزوترم‌های جذب فیزیکی ظاهر می‌شوند که معمولاً با تراکم موبینگی در ساختارهای مزو حفره‌ها مرتبط می‌باشد. هیسترسیس در نمودار جذب-واجذب نشان دهنده حضور تخلخل و حفره‌های مزو داخل نمونه‌های سنتز شده می‌باشد. همچنین شکل (۴ الف) نشان دهنده‌ی آن بوده که لوپ تشکیل شده در نمودارهای جذب-واجذب RF-GO1 و RF-PmP- DA1 مرتبط به طبقه بندی H_3 می‌باشد که نشان می‌دهد منافذ مزو عمدتاً از منافذ به شکل لایه‌ای شکل بین لایه‌های گرافیت ریشه گرفته است [۳۴]. همچنین در نمونه‌های RF-GO1 و RF-PmPDA1 شکل حفرات بر اساس اطلاعات به دست آمده از لوپ هیسترسیس نمودار جذب-واجذب به ترتیب استوانه و

جدول ۱. میزان سطح ویژه، اندازه حفرات و حجم حفرات برای نمونه ابروزل خالص و نمونه‌های اصلاح شده

نمونه	سطح ویژه (m^2/g)	اندازه حفره‌ها (nm)	V_{mic} (cm^3/g)	V_{mes} (cm^3/g)	V_{total} (cm^3/g)	S_{mes} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)
RF	96	47	0/015	0/950	0/965	15	81
RF-PmPDA1	111	41	0/016	0/96	0/976	26/5	94/5
RF-GO1	266	9/5	0/02	0/61	0/63	10	256



شکل ۴. الف) نمودارهای جذب-واجذب N_2 در نمونه‌های ساخته شده ب) نمودار مربوط به توزیع اندازه‌ی حفرات موجود در نمونه‌ها



شکل ۵. تصاویر XRD مربوط به نمونه های RF، RF-GOA1 و RF-PmPDA1

حذف آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین شده است.

۳-۲ تأثیر pH بر میزان حذف آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین

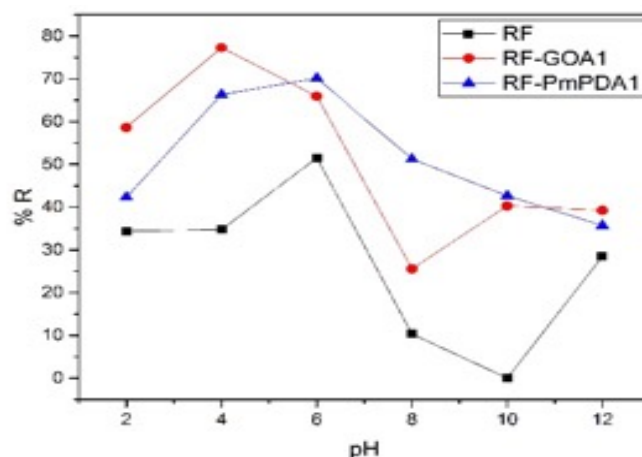
تأثیر pH بر روی حذف آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین توسط RF-GOA1 و RF-PmPDA1 به ساختار مولکولی آنتی-بیوتیک اکسی تتراسایکلین و گروه های عاملی بر روی سطح ابروژل های سنتز شده مربوط می باشد. اکسید گرافن به عنوان دهنده-پذیرنده الکترون به دلیل انباشته $\pi-\pi$ و پیوند های $\pi-\pi$ کاتیون عمل می کند که کمک کننده در فرآیند جذب می باشند. همچنین پیوندهای دوگانه (اشباع نشده)، ساختارهای کانجوگیت شده و گروه های هیدروکسیل در ساختار نمونه های RF-GOA1 و RF-PmPDA1 نیز جهت فرآیند جذب آنتی بیوتیک های تتراسایکلین مناسب می باشند. بار آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین به مقدار pH محلول بستگی دارد و گونه های کاتیونی، زویتریون و آنیونی در محیط اسیدی، خنثی و بازی ایجاد می شود [۳۷]. همان طور که در شکل ۶ مشخص است، شرایط بازی ($pH < 7$) باعث ایجاد دافعه الکترواستاتیک بین بار منفی بر روی سطح ابروژل RF و نمونه های اصلاح شده و بار منفی موجود در گونه های آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین

هیدروژنی بین عناصر N، O، F با هیدروژن رخ می دهد و با توجه به نتایج مشخص شد که در بین نمونه های آنالیز شده با توجه به درصد وزنی عناصر ارائه شده، نمونه RF-GOA1 بیشترین احتمال تشکیل پیوند هیدروژنی با آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین را دارا می باشد، همچنین بالا بودن درصد وزنی عنصر هیدروژن در سایر نمونه ها باعث افزایش احتمال تشکیل پیوند هیدروژنی بین آنتی بیوتیک و ابروژل های سنتز شده می شود زیرا آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین بر روی سطح خود دارای عناصر اکسیژن و نیتروژن بوده و می تواند با هیدروژن موجود بر روی ابروژل های سنتز شده تشکیل پیوند هیدروژنی دهد. نتایج به دست آمده در جدول ۲ نشان می دهد که اصلاح ابروژل RF به صورت موفقیت آمیز انجام شده است [۳۶].

کارایی حذف آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین به وسیله RF-GOA1 و RF-PmPDA1 تحت عوامل مختلف مانند pH (۱۲-۲)، مقدار جاذب (۸-۱ میلی گرم)، زمان تماس جاذب شده، آنتی بیوتیک (۲۴-۳ ساعت) و غلظت اولیه آنتی بیوتیک (۱۰۰-۴۰ میلی گرم بر لیتر) ارزیابی شده است. بر اساس شکل ۶، pH بهینه جهت جذب آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین برای ابروژل RF، RF-GOA1 و RF-PmPDA1 به ترتیب ۶/۴ و ۶ به دست آمده است. نتایج نشان می دهد که اصلاح ابروژل RF باعث بهبود

جدول ۲. جدول مربوط به سنجش عنصری نمونه های ساخته شده با استفاده از آزمون های EDS و CHNS

	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
RF	72	4	-	24
RF-GOA1	60	8	3	29
RF-PmPDA1	65	6	2	27



شکل ۶. میزان حذف آنتی بیوتیک در مجاورت جاذب‌های ساخته شده در pH های محیطی متفاوت

باشد مقدار گروه های H^{-} و N^{+} کاهش و مقدار گروه های خنثی $N=$ بر روی سطح ذرات افزایش می یابد که این موضوع باعث افزایش جذب اکسی تتراسایکلین در محیط اسیدی می شود. همچنین در محیط بازی میزان جذب توسط نمونه RF-PmP-DA1 به مانند RF-GOA1 به دلیل دافعه الکترواستاتیک ایجاد شده کاهش می یابد [۳۸].

۳-۳ تاثیر مقدار جاذب بر میزان حذف آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین

با افزایش مقدار جاذب (ایروژل خالص و اصلاح شده) میزان حذف آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین افزایش می یابد که این موضوع می تواند به سبب مکان های فعال بیشتر باشند (شکل ۷).

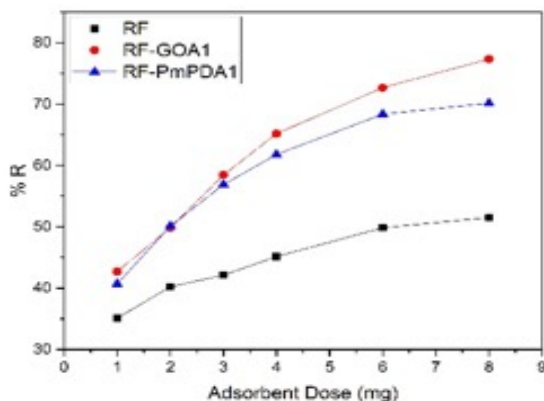
۳-۴ تاثیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک بر میزان حذف آن

کلیدی جاذب ها ظرفیت جذب بالاتری را با افزایش غلظت اولیه آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین نشان می دهند. زیرا غلظت اولیه آنتی بیوتیک بالاتر می تواند شرایط لازم جهت رقابت بین مولکول های آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین با مکان های جذب بر روی ایروژل های سنتز شده ایجاد کند که باعث ایجاد یک نیروی محرکه برای جذب بیشتر آنتی بیوتیک مورد نظر می شود (شکل ۸).

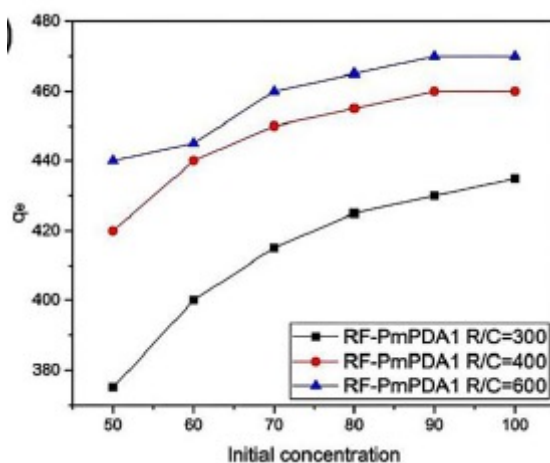
۳-۵ تاثیر زمان تماس جاذب و آنتی بیوتیک بر روی درصد حذف آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین

تاثیر زمان تماس جاذب و آنتی بیوتیک بر روی درصد حذف آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین با استفاده از ایروژل RF خالص و نمونه های اصلاح شده در شکل ۹ نمایش داده شده است. این شکل نشان می دهد که درصد حذف آنتی بیوتیک اکسی

شده و نهایتاً باعث کاهش جذب در شرایط محیطی بازی می شود. همچنین در این شرایط قابلیت دهنده-پذیرنده الکترون در نمونه RF در پیوندهای $\pi-\pi$ کاتیون و انباشته $\pi-\pi$ تضعیف شده و این امر مجدداً سبب کاهش جذب آنتی بیوتیک توسط اکسید گرافن در این شرایط خواهد شد. بنابراین می توان نتیجه گرفت که با افزایش pH محیطی میزان جذب آنتی بیوتیک توسط نمونه RF-GOA1 کاهش خواهد یافت. در نمونه RF-PmPDA1 به دلیل تشکیل کمپلکس بین آنتی بیوتیک و سطح ایروژل اصلاح شده با فنیل دی آمین و همچنین وجود گروه های NH_2 بر روی زنجیر Pmda باعث جذب بهتر و بیشتر آنتی بیوتیک توسط این ذرات می گردد. با افزایش pH گونه های کاتیونی کاهش و گونه های آنیونی و زوئتریونی آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین افزایش می یابد. از طرفی دیگر، وجود سایت های $N=$ در زنجیره های ماکرومولکول ایروژل اصلاح شده با فنیل دی آمین در نمونه RF-PmPDA1 سبب جذب آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین توسط این ذرات می باشد. یک اتم نیتروژن دارای یک جفت الکترون منفرد بوده که می تواند به وسیله ای اتصال به گونه های مختلف آنتی-بیوتیک به وسیله اشتراک گذاشتن جفت الکترون و تشکیل کمپلکس با آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین موثر باشد. مسیر دیگر برای جذب آنتی بیوتیک در نمونه ای اصلاح شده توسط فنیل دی آمین، تعویض یون بین گونه های آنتی بیوتیک و یون H^{+} از گروه H^{-} و N^{+} می باشد. این گونه ها در ساختار نانو ذرات موجود در محلول تحت شرایط اسیدی و خنثی تشکیل می شوند. در ایروژل های اصلاح شده به وسیله ای فنیل دی آمین در محدوده pH ۶-۲ جذب آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین افزایش می یابد که می تواند به رقابت جذب اکسی تتراسایکلین با یون H^{+} از اتم های نیتروژن بر روی سطح ذرات PmPDA نسبت داده شود. هنگامی که pH محلول در محیط اسیدی در محدوده ۶-۲



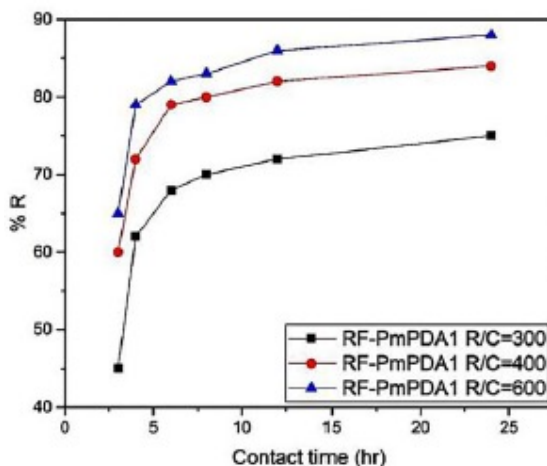
شکل ۷. میزان حذف آنتی بیوتیک در مقادیر مختلف از جاذب های ساخته شده



شکل ۸. میزان حذف آنتی بیوتیک در غلظت های اولیه ای متفاوت از اکسی تتراسایکلین

تتراسایکلین با افزایش زمان تماس جاذب و جذب شونده افزایش می یابد. همچنین نتایج نشان دهنده آن بوده که سرعت حذف آنتی بیوتیک بعد از ۴ ساعت به سرعت افزایش می یابد. متفاوت بودن درصد حذف آنتی بیوتیک ها در زمان تماس های مختلف به مقادیر بالای مکان های فعال بر روی سطح جاذب و نانو حفرات خالی در شبکه سه بعدی نسبت داده می شود که به سرعت توسط

آنتی بیوتیک جذب می شوند اما پس از مدت زمان ۱۲ ساعت به دلیل پر شدن حفرات خالی، میزان حذف آنتی بیوتیک با مقدار اندکی تفاوت نسبت به قبل صورت گرفته و در مدت زمان ۲۴ ساعت به تعادل رسیده است.



شکل ۹. تاثیر زمان تماس بین جاذب و آنتی بیوتیک بر میزان حذف آن

۴- نتیجه گیری

نتایج نشان دادند که ابروژل های تهیه شده دارای ساختار متخلخل سه بعدی به هم پیوسته بوده و همچنین قادر به جذب آنتی بیوتیک تتراسایکلین می باشند. همچنین نتایج بدست آمده مشخص کرد که ابروژل RF به صورت موفقیت آمیزی توسط اکسید گرافن آمین دار شده و فیلن دی آمین اصلاح شد و این امر افزایش جذب آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین را سبب گردید. نتایج مربوط به مشخصه یابی نمونه ها نشان داد که گروه های آمینی با موفقیت بر روی سطح ابروژل RF تشکیل شده اند و همچنین وجود اکسید گرافن آمین دار شده و پلی متا فیلن دی آمین در نمونه های RF-GOA1 و RF-PmPDA1 نیز تأیید شد. همچنین وجود مواد اصلاح کننده باعث افزایش سطح ویژه ابروژل RF خالص شد که به جذب بهتر آنتی بیوتیک توسط نمونه ها کمک کرده است. بیشترین درصد حذف آنتی بیوتیک اکسی تتراسایکلین برای ابروژل RF، RF-GOA1 و RF-PmPDA1 در pH بهینه ۶/۴ و ۶ به ترتیب برابر با ۵۱/۵، ۷۷/۳ و ۷۰/۱٪ بود. همچنین مشخص شد که با افزایش غلظت اولیه آنتی بیوتیک، مدت زمان تماس جاذب و جذب شونده و میزان جاذب، مقادیر حذف آنتی بیوتیک افزایش یافت.

۵- مراجع

1. BL. Phoon, CC. Ong, M. Shuaib, M. Saheed, PL. Show, JS. Chang, TC. Ling, SS. Lam, and J C. Juan. "Conventional and emerging technologies for removal of antibiotics from wastewater." *Journal of hazardous materials* 400. (2020): 122-961.
2. L.Leng, L. Wei, Q. Xiong, S. Xu, W. Li, S. Lv, Q. Lu, L. Wan, Z. Wen, and W. Zhou. "Use of microalgae based technology for the removal of antibiotics from wastewater: A review." *Chemosphere* 238 (2020): 124-680.
3. MB. Ahmed, JL. Zhou, HH. Ngo, W. Guo, NS. Thomaidis, J. Xu. "Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: a critical review." *Journal of hazardous materials* 323. (2017): 274-298.
4. F. Yu, J. Ma, J. Wang, M. Zhang, J. Zheng. "Magnetic iron oxide nanoparticles functionalized multi-walled carbon nanotubes for toluene, ethylbenzene and xylene removal from aqueous solution." *Chemosphere* 146. (2016): 162-172.
5. A. Gülgün, M. Okan, M. Duman, HM. Aydin. "Study on Cost-Efficient Carbon Aerogel to Remove Antibiotics from Water Resources." *ACS omega* 5, no. 27. (2020): 16635-16644.
6. M. Li, J. Wang, C. Jiao, C. Wang, Q. Wu, Z. Wang. "Magnetic porous carbon derived from a Zn/Co bimetallic metal-organic framework as an adsorbent for the extraction of chlorophenols from water and honey tea samples." *Journal of separation science* 39, no. 10. (2016): 1884-1891.
7. G. Aschermann, F. Zietzschmann, M. Jekel. "Influence of dissolved organic matter and activated carbon pore characteristics on organic micropollutant desorption." *Water research* 133. (2018): 123-131.
8. ME. Fernandez, B. Ledesma, S. Román, PR. Bonelli, AL. Cukierman. "Development and characterization of activated hydrochars from orange peels as potential adsorbents for emerging organic contaminants." *Bioresource technology* 183. (2015): 221-228.
9. M. Zambianchi, M. Durso, A. Liscio, E. Treossi, C. Bettini, ML. Capobianco, A. Aluigi et al. "Graphene oxide doped polysulfone membrane adsorbents for the removal of organic contaminants from water." *Chemical Engineering Journal* 326. (2017): 130-140.
10. S. Tian, J. Dai, Y. Jiang, Z. Chang, A. Xie, J. He, R. Zhang, Y. Yan. "Facile preparation of intercrossed-stacked porous carbon originated from potassium citrate and their highly effective adsorption performance for chloramphenicol." *Journal of colloid and interface science* 505 (2017): 858-869.
11. F. Rechberger, M. Niederberger. "Synthesis of aerogels: from molecular routes to 3-dimensional nanoparticle assembly." *Nanoscale horizons* 2, no. 1 (2017): 6-30.
12. CJ. Brinker, GW. Scherer. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press, (2013).
13. H. Maleki, N. Hüsing. "Current status, opportunities and challenges in catalytic and photocatalytic applications of aerogels: Environmental protection aspects." *Applied Catalysis B: Environmental* 221. (2018): 530-555.
14. JE. Amonette, J. Matyáš. "Functionalized silica aerogels for gas-phase purification, sensing, and catalysis: A review." *Microporous and Mesoporous Materials* 250. (2017): 100-119.
15. H. Li, J. Li, A. Thomas, Y. Liao. "Ultra-High Surface Area Nitrogen-Doped Carbon Aerogels Derived From a Schiff-Base Porous Organic Polymer Aerogel for CO₂ Storage and Supercapacitors." *Advanced Functional Materials* 29, no. 40. (2019): 1904785.
16. J. Xi, Y. Li, E. Zhou, Y. Liu, W. Gao, Y. Guo, J. Ying, Z. Chen, G. Chen, C. Gao. "Graphene aerogel films with expansion enhancement effect of high-performance electromagnetic interference shielding." *Carbon* 135. (2018): 44-51.
17. Z. Shariatnia, A. Esmaeilzadeh. "Hybrid silica aerogel nanocomposite adsorbents designed for Cd (II) removal from aqueous solution." *Water Environment Research* 91, no. 12. (2019): 1624-1637.
18. O. Czakkel, K. Marthi, E. Geissler, K. László. "Influence of drying on the morphology of resorcinol-formaldehyde-based carbon gels." *Microporous and Mesoporous Materials* 86, no. 1-3 (2005): 124-133.
19. D. Fairén-Jiménez, F. Carrasco-Marín, C. Moreno-Castilla. "Porosity and surface area of monolithic carbon aerogels prepared using alkaline carbonates and organic acids as polymerization catalysts." *Carbon* 44, no. 11 (2006): 2301-2307.
20. D.Qiao, Z.Li, J. Duan, and X. He. "Adsorption and photocatalytic degradation mechanism of magnetic graphene oxide/ZnO nanocomposites for tetracycline contaminants." *Chemical Engineering Journal* 400 (2020): 125-952.
21. M.Li, Y. Liu, C. Yang, S. Liu, X. Tan, Y. He, N. Liu, L. Zhou, X. Cai, and J. Wen. "Effects of heteroaggregation with metal oxides and clays on tetracycline adsorption by graphene oxide." *Science of The Total Environment* 719 (2020): 137-283.
22. Y.Ai, Y. Liu, Y. Huo, C. Zhao, L. Sun, B. Han, X. Cao, and X. Wang. "Insights into the adsorption mechanism and dynamic behavior of tetracycline antibiotics on reduced graphene oxide (RGO) and graphene oxide (GO) materials." *Environmental Science* 11 (2019): 3336-3348.
23. Q. Yao, B. Fan, Ye. Xiong, C. Jin, Q. Sun, C. Sheng. "3D assembly based on 2D structure of cellulose nanofibril/graphene oxide hybrid aerogel for adsorptive removal of antibiotics in water." *Scientific reports* 7, no. 1 (2017): 1-13.
24. S. Motahari, M. Nodeh, K. Maghsoudi. "Absorption of heavy metals using resorcinol formaldehyde aerogel modified with amine groups." *Desalination and Water Treatment* 57, no. 36 (2016): 16886-16897.
25. SH. Kwon, E. Lee, BS. Kim, SG. Kim, BJ. Lee, MS. Kim, JC. Jung. "Activated carbon aerogel as electrode material for coin-type EDLC cell in organic electrolyte." *Current Applied Physics* 14, no. 4 (2014): 603-607.
26. BST. Sembodo, H. Sulisty, WB. Sediawan, M. Fahrurrozi.

- “Effect of sodium carbonate catalyst weight on production of bio-oil via thermochemical liquefaction of corncobs in ethanol-water solution.” In AIP Conference Proceedings, vol. 1931, no. 1, p. 030009. AIP Publishing LLC, 2018.
27. M. Aghabararpour, M. Mohsenpour, S. Motahari. “Effect of crosslinker molecular structure on mechanical and thermal properties of resorcinol formaldehyde aerogel.” *Materials Research Express* 6, no. 7 (2019): 075059.
28. Q. Yao, B. Fan, Y. Xiong, C. Jin, Q. Sun, C. Sheng. “3D assembly based on 2D structure of cellulose nanofibril/graphene oxide hybrid aerogel for adsorptive removal of antibiotics in water.” *Scientific reports* 7, no. 1 (2017): 1-13.
29. L. Jin, L. Huang, L. Ren, Y. He, J. Tang, S. Wang, W. Yang, H. Wang, L. Chai. “Preparation of stable and high-efficient poly (m-phenylenediamine)/reduced graphene oxide composites for hexavalent chromium removal.” *Journal of Materials Science* 54, no. 1 (2019): 383-395.
30. W. Yu, L. Zhang, H. Wang, L. Chai. “Adsorption of Cr (VI) using synthetic poly (m-phenylenediamine).” *Journal of hazardous materials* 260 (2013): 789-795.
31. RS. Dassanayake, N. Abidi. “CELLULOSE AEROGELS: PREPARATION, CHARACTERIZATION AND APPLICATIONS.” *COTTON FIBRES*: 207.
32. SJ. Taylor, MD. Haw, J. Sefcik, AJ. Fletcher. “Gelation mechanism of resorcinol-formaldehyde gels investigated by dynamic light scattering.” *Langmuir* 30, no. 34 (2014): 10231-10240.
33. Z. Ling, G. Wang, Q. Dong, B. Qian, M. Zhang, C. Li, J. Qiu. “An ionic liquid template approach to graphene-carbon xerogel composites for supercapacitors with enhanced performance.” *Journal of Materials Chemistry A* 2, no. 35 (2014): 14329-14333.
34. S. Wang, D. Ábrahám, F. Vallejos-Burgos, K. Laszlo, E. Geissler, K. Takeuchi, M. Endo, K. Kaneko. “Distorted graphene sheet structure-derived latent nanoporosity.” *Langmuir* 32, no. 22 (2016): 5617-5622.
35. Z. Ling, G. Wang, Q. Dong, B. Qian, M. Zhang, C. Li, J. Qiu. “An ionic liquid template approach to graphene-carbon xerogel composites for supercapacitors with enhanced performance.” *Journal of Materials Chemistry A* 2, no. 35 (2014): 14329-14333.
36. Y. Qiufang. “3D assembly based on 2D structure of cellulose nanofibril/graphene oxide hybrid aerogel for adsorptive removal of antibiotics in water.” *Scientific reports* 7.1 (2017): 1-13
37. C. Gu, KG. Karthikeyan, SD. Sibley, JL. Pedersen. “Complexation of the antibiotic tetracycline with humic acid.” *Chemosphere* 66, no. 8 (2007): 1494-1501.
38. PH. Chang, Zh. Li, TL. Yu, S. Munkhbayer, TH. Kuo, YC. Hung, JS. Jean, KH. Lin. “Sorptive removal of tetracycline from water by palygorskite.” *Journal of Hazardous Materials* 165, no. 1-3 (2009): 148-155.