



# کارایی روش سطح پاسخ در بهینه‌سازی فرایند حذف ملوکسیکام از محلول‌های آبی با استفاده از نانوچندسازه مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@HKUST-1

معصومه محمدنژاد\* | عالیه معینی‌پور

گروه شیمی، دانشکده فیزیک-شیمی، دانشگاه الزهرا (س)، ونک، تهران

چکیده: در این پژوهش، نانوچندسازه مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@HKUST-1 با استفاده از روش آب‌گرمایی و اصلاح پیش از سنتز تهیه شد. نانوچندسازه مغناطیسی با استفاده از تکنیک‌های FT-IR، SEM، XRD و VSM شناسایی شد و توانایی آن در حذف داروی ضد التهابی غیراستروئیدی ملوکسیکام از محلول‌های آبی مورد مطالعه قرار گرفت. کاربرد گسترده ملوکسیکام و تصفیه ناکارآمد فاضلاب منجر به شناسایی این دارو در منابع آبی شده است که می‌تواند بر سلامت انسان و یا اکوسیستم تأثیر منفی داشته باشد. بنابراین، فرایند حذف ملوکسیکام با Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@HKUST-1 به عنوان جاذب بررسی شد. تأثیر متغیرهای مؤثر بر فرایند حذف با استفاده از نرم افزار Design Expert (10.0.7 version) و طرح مرکب مرکزی در روش سطح پاسخ، بررسی شد و شرایط بهینه‌ی آزمایش با عملکرد مطلوب برای متغیرهای مؤثر از جمله pH (7)، مقدار جاذب (0.7 mg) و زمان مجاورت جاذب و جذب‌شونده (3 min) به دست آمد. بررسی هم‌دما جذب، رفتار جذبی مبتنی بر هم‌دما فروندلیچ و لانگمویر را تأیید می‌کند. روش سنتز سازگار با محیط‌زیست، فرایند جذب سریع، با هزینه کم، بازده بالا به واسطه‌ی مساحت سطح ویژه‌ی بالا و ساختار متخلخل از مهم‌ترین مزایای نانوچندسازه پیشنهادی به عنوان جاذب است. داده‌های حاصل، کارایی حذف (93/14٪) و ظرفیت جذب (125/11 g<sup>-1</sup>) بالای جاذب پیشنهادی را نشان دادند.

**واژگان کلیدی:** چارچوب فلز-آلی، نانوچندسازه مغناطیسی، ملوکسیکام، روش سطح پاسخ، طرح مرکب مرکزی

[m.mohammadnejad@alzahra.ac.ir](mailto:m.mohammadnejad@alzahra.ac.ir)

واسطه‌ی اندازه‌ی آنالیت و یا برهم‌کنش آنالیت-شبکه، پایداری حرارتی بالا (حدودی °C 400)، سهولت تنظیم ویژگی، انعطاف‌پذیری و پویایی شبکه، نفوذپذیری کانال‌ها و یک‌نواختی فضای نانو موجود در آن‌ها است. بنابراین برای حذف، شناسایی و اندازه‌گیری فلزات سنگین، آفت‌کش‌ها، آلودگی‌های آلی، روغن‌ها، داروها، مواد مخدر، رنگ‌ها و ... مؤثر هستند [1، 2].

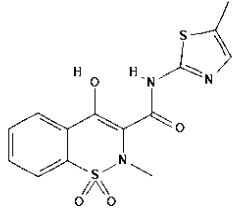
ترکیبات دارویی از جمله مهم‌ترین آلاینده‌های زیست‌محیطی هستند که تصفیه ناکارآمد فاضلاب منجر به تشخیص این ترکیبات در منابع آب از جمله آب‌های سطحی، آب‌های زیرزمینی

## ۱- مقدمه

چارچوب‌های فلز-آلی<sup>۱</sup> (MOFs)، دسته‌ی جدیدی از جاذب‌ها هستند؛ ساختارهایی متخلخل با ترکیبی از یون‌های فلزی و لیگاند‌های آلی که در ابتدا به عنوان جاذب گازها و به تازگی به عنوان جاذب در محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. مزیت اصلی MOFs به عنوان جاذب به سبب افزایش گزینش‌پذیری به

<sup>۱</sup> Metal-Organic Framework

سلامت گروه‌های سنی حساس از جمله کودکان، زنان باردار، افراد دارای سابقه‌ی بیماری‌های قلبی، تنفسی، کلیوی و ... و همچنین سالمندان خطری جدی محسوب می‌شود [۵-۹].



شکل ۱: ساختار مولکولی ملوکسیکام

هدف از این کار تحقیقاتی بررسی توانایی چارچوب فلز-آلی  $Fe_3O_4@HKUST-1$  <sup>۶</sup> به عنوان جاذب در حذف داروی ملوکسیکام از محلول‌های آبی است. ویژگی‌هایی مانند ساختار حفره‌دار، مساحت سطح ویژه‌ی بالا و سنتز آب‌گرمایی سریع، آسان، به نسبت ارزان و سازگار با محیط زیست، افزون بر خاصیت مغناطیسی که امکان جداسازی سریع و آسان به وسیله‌ی یک میدان مغناطیسی خارجی را فراهم می‌کند، سبب شد تا این MOF به عنوان جاذب پیشنهادی مورد استفاده قرار گیرد. به افزون، بهینه‌سازی متغیرهای مؤثر در فرایند حذف با استفاده از نرم افزار طراحی آزمایش، طرح مرکب مرکزی در روش سطح پاسخ، به منظور بهبود عملکرد و به حداقل رساندن خطای آزمایش‌ها انجام شد. اهمیت این روش به سبب انتخاب پارامترهای تأثیرگذار و ارزیابی اثر متقابل آن‌ها با حداقل تعداد آزمایش است. روش پیشنهادی افزون بر بررسی کاربرد نانوجندساز مغناطیسی برای فرایند حذف دارو، امکان دستیابی به نتیجه‌ی مطلوب را با انجام حداقل تعداد آزمایش و صرف زمان و هزینه‌ی کم‌تر فراهم می‌سازد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد و تجهیزات

مواد شیمیایی از شرکت‌های شیمیایی Merck و Sigma-Aldrich خریداری شد.  $100 \text{ mg L}^{-1}$  محلول استوک با انحلال

و آب‌های آشامیدنی شده است [۳]. تصفیه‌ی پساب‌های بسیار آلوده ناشی از صنایع دارویی در محل، پیش از ترکیب با فاضلاب ناشی از منابع دیگر، افزون بر تصفیه‌ی مؤثر موجب جلوگیری از برهم‌کنش این آلاینده‌ها با سایر مواد و تولید ترکیبات خطرناک می‌شود. روش‌های زیادی برای تصفیه‌ی آب به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است از جمله جذب، اکسیداسیون کاهشی<sup>۲</sup>، فیلترهای غشایی و لخته‌شدن انعقادی. در این میان، فرایند جذب به عنوان مؤثرترین واحد عملیاتی در فرایند تصفیه‌ی آب توجه زیادی را به خود جلب کرده است که این امر موجب توجه روزافزون به توسعه‌ی جاذب‌های کارآمد شده است [۴].

داروهای ضد التهابی غیر استروئیدی<sup>۳</sup> (NSAIDs) به دلیل اثرات ضد درد، تب بر، ضد التهاب و ... از جمله داروهایی هستند که به طور گسترده توسط انسان و در صنایع تولید دام و ماهی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این کاربرد گسترده افزون بر وجود این ترکیبات در پساب‌های ناشی از صنایع دارویی، امکان ورود آسان آنها را به سیستم آب را فراهم می‌سازد [۵]. اگر چه مقدار داروهای وارد شده به محیط در سطح بسیار پایینی است، اما ورود مداوم می‌تواند سبب تجمع داروها شود که عوارض ناشی از آن خطر جدی برای اکوسیستم‌ها محسوب شده و موجب کاهش کیفیت آب‌های سطحی، زیرزمینی و همچنین، آشامیدنی (به سبب تصفیه ناکارآمد) می‌شود [۶].

ملوکسیکام<sup>۴</sup> (MLX) (شکل ۱)، یک کربوکسامید انول از خانواده‌ی NSAIDs است که در آب رودخانه شناسایی شده است. افزون بر مواردی که پیش از این بیان شد، استفاده از محلول‌های قلیایی برای پاک‌سازی خطوط تولید کارخانه‌های داروسازی سبب افزایش حلالیت MLX تا  $17/90 \text{ mg mL}^{-1}$  در  $\text{pH}=10/7$  می‌شود [۵-۹]. ورود مستقیم این پساب دارویی به محیط (از جمله رودخانه‌ها) افزون بر آسیب‌های زیست محیطی به سبب ایجاد عوارضی از جمله اختلال در اعصاب مرکزی، مشکلات قلبی-عروقی، تنفسی، پوستی و گوارشی، نارسایی کلیوی و کبدی، التهاب، خونریزی و زخم معده و ...<sup>۵</sup>، برای

<sup>۲</sup> Oxidation-Reduction

<sup>۳</sup> Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs

<sup>۴</sup> 4-hydroxy-2-methyl-N-(5-methyl-2-thiazolyl)-2H-1,2-benzothiazine-3-carboxamide-1,1-dioxide

<sup>۵</sup> <https://www.drugbank.ca/drugs/DB00814>

<sup>۶</sup> HKUST-1=Hong Kong University of Science and Technology

که  $K$  تعداد متغیرها و  $N_0$  تعداد نقاط مرکزی هستند. با توجه به معادله ۱، در طراحی مرکب مرکزی سه عملگر که بیانگر آزمایش‌ها در سطوح متفاوت مورد استفاده در طراحی هستند، وجود دارد که شامل:  $3^k$  نقاط فاکتوریلی که با علامت‌های  $\pm 1$  کدگذاری می‌شوند (مدل خط مرتبه اول) و نقاط محوری یا نقاط ستاره‌دار (عبارت مرتبه دوم) است. مقدار  $\alpha$  مقدار فاصله‌ی نقاط محوری از نقطه‌ی مرکزی ( $\pm\alpha$ ) را نشان می‌دهد و برابر با  $N_f^{1/2}$  است که به ساختار و اندازه طراحی آزمایش بستگی دارد. در نتیجه هر عامل در پنج سطح متفاوت ( $\pm\alpha$ ،  $\pm 1$ ،  $0$ ) وجود دارد. نقاط مرکزی  $N_0$ ، تکرار در نقاط مرکزی است که مقدار خطای آزمایش و تکرار پذیری داده‌ها را نشان می‌دهد. چرخش پذیری مدل تنها به مقدار  $\alpha$  وابسته است و با معادله ۲ تعریف می‌شود:

$$a^2 = \sqrt{N_k} \quad (2)$$

اعتبار سنجی روش با استفاده از آنالیز واریانس انجام شد. روش ANOVA، قادر به مقایسه‌ی تغییر در ترکیب سطوح متغیر با تغییر ناشی از خطاهای تصادفی ذاتی در اندازه‌گیری پاسخ‌ها است. این مقایسه با F-value، انجام می‌شود که نسبت بین میانگین مربعات مدل و خطاهای باقیمانده است. روشی دیگر برای بررسی کفایت مدل، آزمون عدم برازش است که از حساسیت بیش‌تری برخوردار است به این دلیل که تأثیرات عبارت‌های مرتبه بالاتر افزوده را از خطا جدا می‌کند. در نتیجه مدلی برای داده‌های آزمایش مناسب است که یک رگرسیون معنی‌دار و یک عدم برازش غیر قابل توجه ارائه دهد. مربع ضریب همبستگی ( $R^2$ ) به صورت کمی، ارتباط بین داده‌های آزمایش و پاسخ‌های پیش‌بینی شده است. نزدیکی مقدار  $R^2$  به یک بیانگر انطباق کامل داده‌ها با خط رگرسیون است [۱۰، ۱۱ و ۱۲].

## ۲-۳- سنتز جاذب

### ۲-۳-۱ سنتز نانوذرات $Fe_3O_4$

برای سنتز نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$ ،  $0.46 \text{ mol L}^{-1}$  از آهن کلرید شش آبه ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) و  $0.23 \text{ mol L}^{-1}$  از آهن سولفات هفت آبه ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) در  $100 \text{ mL}^{-1}$  آب دی‌یونیزه و در دمای  $80^\circ \text{C}$  حل شدند. به این محلول ۲۰ mL آمونیم

مقدار مناسب از ملوکسیکام در ۵ mL آب دی‌یونیزه تهیه شد. محلول‌های استاندارد با رقیق‌سازی از محلول استوک به صورت روزانه تهیه شدند. برای اندازه‌گیری pH از الکتروود pH شیشه‌ای (Metrohm 713 pH-meter) استفاده شد. تنظیم pH با استفاده از محلول‌های غلیظ NaOH برای محلول‌های بازی و HCl برای محلول‌های اسیدی انجام شد. اندازه‌گیری جذب با طیف‌سنجی دو پرتویی UV-Vis با استفاده از یک سلول کوارتز ۱ سانتی‌متری انجام شد (Perkin-Elmer، Lambda 35، USA). جاذب توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی با میدان نشری<sup>۷</sup> (FE-SEM) مدل KYKY-EM 3200، طیف‌سنج مادون قرمز-تبدیل فوریه<sup>۸</sup> (FT-IR) مدل Equinox 55، BRUKER، آنالیز پراش پرتو X پودری (PXRD) مدل Powder Diffractometer STOE-STADV و مغناطیس‌سنج نمونه‌برداری ارتعاشی<sup>۹</sup> (VSM) شناسایی شد. حمام فراصوت مدل Bandelin Sonore Digitec به منظور تسریع فرایند و جذب مورد استفاده قرار گرفت.

## ۲-۲- طراحی مرکب مرکزی<sup>۱۰</sup> (CCD) در روش سطح پاسخ

استفاده از طراحی آزمایش به منظور دست‌یابی به بهترین پاسخ با انجام کم‌ترین تعداد آزمایش و به افزون بررسی هم‌زمان پارامترهای تأثیرگذار بر پاسخ انجام شد. طرح مرکب مرکزی شامل دو سطح طراحی فاکتوریل کامل یا جزئی ( $N_f$ )، یک طراحی ستاره یا طراحی محوری که در آن نقاط آزمایش در فاصله‌ی  $\pm\alpha$  از مرکز طراحی قرار دارند ( $N_a$ ) و نقاط مرکزی که تکرار یک اجرا (Run) است و برای تعیین مقدار دقت طراحی در نظر گرفته شده است ( $N_0$ )، می‌شود. کل نقاط مورد نیاز برای آزمایش ( $N$ )، با استفاده از معادله ۱ محاسبه می‌شود:

$$N = 2^k + 2k + N_0 \quad (1)$$

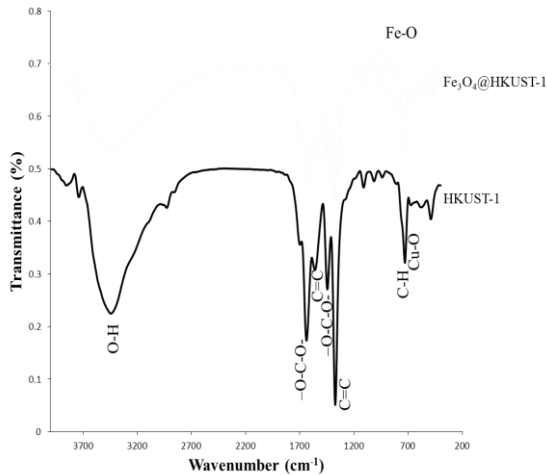
<sup>۷</sup> Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)

<sup>۸</sup> Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

<sup>۹</sup> Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

<sup>۱۰</sup> Central Composite Design (CCD)

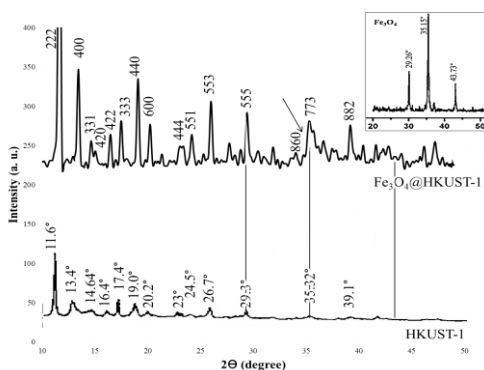
ساختار  $Fe_3O_4$  است که به دلیل شدت کم با نوارهای HKUST-1 هم‌پوشانی دارد.



شکل ۲: طیف FT-IR مربوط به  $Fe_3O_4@HKUST-1$  و HKUST-1

## ۲-۴-۲- آنالیز پراش پرتوی X بودری

شکل ۳ الگوی پراش پرتوی X بودری مربوط به ساختار کریستالی  $Fe_3O_4@HKUST-1$ ،  $Fe_3O_4$  و HKUST-1 را نشان می‌دهد. پیک‌های پراش در زاویه  $2\theta$  برابر  $11.6^\circ$ ،  $13.4^\circ$ ،  $14.64^\circ$ ،  $16.4^\circ$ ،  $19.17^\circ$ ،  $20.2^\circ$ ،  $23^\circ$ ،  $24.5^\circ$ ،  $26.7^\circ$ ،  $29.3^\circ$ ،  $35.32^\circ$ ،  $39.1^\circ$  و  $77.3^\circ$  هستند. پیک‌های  $Fe_3O_4$  در ناحیه  $35^\circ$  تا  $42^\circ$  و  $35/5^\circ$  تا  $42^\circ$  مربوط به الگوی XRD مربوط به  $Fe_3O_4@HKUST-1$ ، با توجه به تیز بودن پیک  $35/5^\circ$  در ساختار  $Fe_3O_4$ ، تشکیل نانوجندسازه پیشنهادی را تأیید می‌کند.



شکل ۳: الگوی پراش X بودری مربوط به  $Fe_3O_4@HKUST-1$  و HKUST-1

هیدروکسید  $(NH_4OH)$  ۲۰٪ افزوده شد تا pH محلول به ۱۱ رسید. بعد از ۴۵ min، رسوب سیاه رنگ نانوذرات  $Fe_3O_4$  توسط آهن‌ر با جدا شد و سه مرتبه با آب دیونیزه و یک مرتبه با اتانول شستشو داده و سپس، در دمای  $80^\circ C$  خشک شد [۱۳].

## ۲-۳-۲ سنتز جاذب نانوجندسازه مغناطیسی $Fe_3O_4@HKUST-1$ به روش آب‌گرمایی

مقدار ۱/۰۸۷ gr  $1/0.87$  (۴/۵ mM) از مس نیترات سه آبه  $(Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O)$  در ۱۵ mL آب دیونیزه حل شد. مقدار gr ۰/۵۲۵ از ۳و۵-بنزن تری کربوکسیلیک اسید  $(BTC)$  در ۱۵ mL اتانول حل شد. دو محلول به مدت ۳۰ min توسط هم‌زن مغناطیسی مخلوط شدند. سپس gr ۰/۰۷ از نانو ذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  به آن افزوده شد. مخلوط به اتوکلاو منتقل شد و به مدت ۱۲ ساعت در اون تحت دمای  $120^\circ C$  قرار گرفت. پودر آبی تیره‌ی به‌دست آمده چندین مرتبه با مخلوط (۱:۱ v/v) آب دیونیزه و اتانول شستشو داده و در نهایت در دمای محیط  $25^\circ C$  در فشار اتمسفر خشک شد [۱۴]. پودر آبی تیره به‌دست‌آمده در مدت ۳۰ ثانیه توسط میدان مغناطیسی خارجی جدا می‌شود. جاذب HKUST-1 نیز به همین روش با حذف مرحله افزودن  $Fe_3O_4$  به عنوان شاهد سنتز شد [۱۵].

## ۲-۴-۲- مشخصه‌یابی جاذب

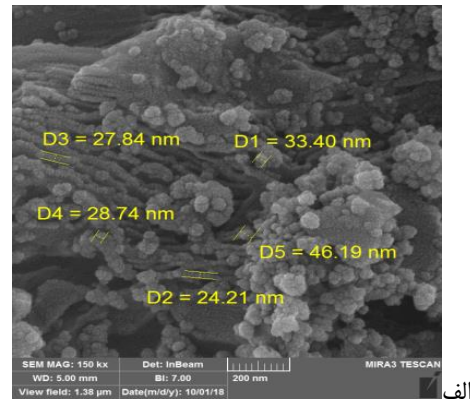
### ۲-۴-۲-۱ آنالیز طیف‌سنجی فروسرخ-تبدیل فوریه

شکل ۲ طیف FT-IR مربوط به  $Fe_3O_4@HKUST-1$  و HKUST-1 را نشان می‌دهد. باندهای  $1646\text{ cm}^{-1}$  و  $1548\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند  $O-C-O$  و باندهای  $1374\text{ cm}^{-1}$  و  $1248\text{ cm}^{-1}$  مربوط به باند کششی  $C=C$  متعلق به BTC موجود در MOFها است. باند  $750\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند  $Cu-O$  است. باند پهن در ناحیه  $3100-3600\text{ cm}^{-1}$  متعلق به پیوند کششی  $O-H$  در گروه کربوکسیلیک است که به دلیل حضور باند ضعیف مولکول‌های آب در  $[Cu_3(BTC)_2]$  از ناحیه  $3300-3500\text{ cm}^{-1}$  به  $2500\text{ cm}^{-1}$  جابه‌جا شده است [۱۶] و پیک‌های  $890\text{ cm}^{-1}$  و  $790\text{ cm}^{-1}$  متعلق به  $Fe-O$  در [۱۷].

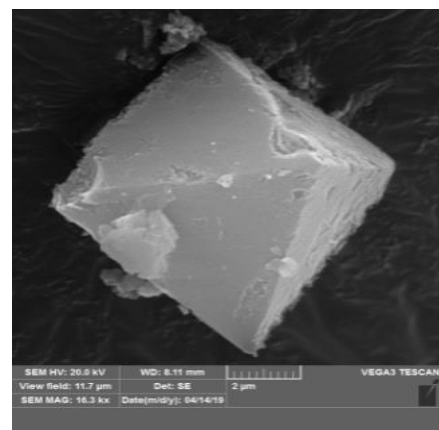
<sup>۱۱</sup> 1,3,5-Benzenetricarboxylic Acid

## ۲-۴-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی

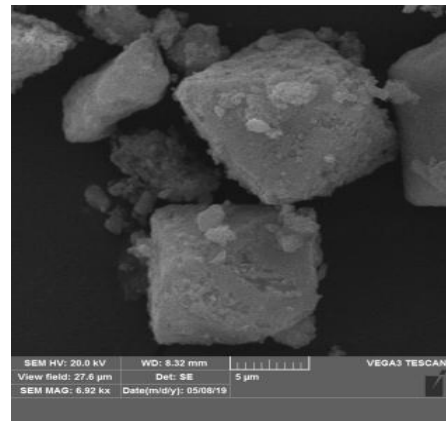
ریخت‌شناسی ترکیبات سنتز شده توسط FE-SEM مشخص شد. شکل ۴ الف، ساختار اسپینل مکعبی مربوط به  $Fe_3O_4$  با قطر متوسط  $32\text{ nm}$  را نشان می‌دهد. شکل ۴ ب، بیان‌گر ساختار هشت‌وجهی HKUST-1 است. شکل ۴ ج، تأییدی بر حفظ ساختار هشت‌وجهی در  $Fe_3O_4@HKUST-1$  است.



الف



ب

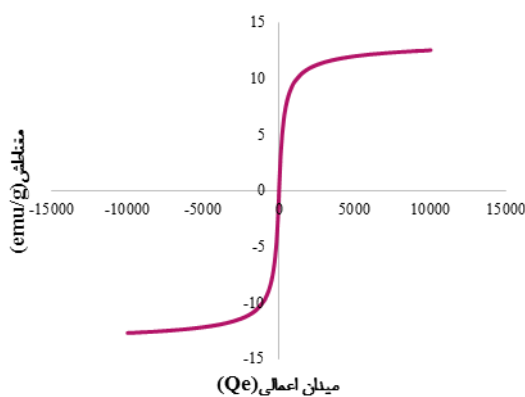


ج

شکل ۴: تصویر SEM مربوط به الف ( $Fe_3O_4$ )، ب) HKUST-1، ج)  $Fe_3O_4@HKUST-1$

## ۲-۴-۴- مغناطیس سنج نمونه برداری ارتعاشی

به منظور بررسی رفتار مغناطیسی نانوذرات  $Fe_3O_4$  در ساختار  $Fe_3O_4@HKUST-1$ ، اندازه‌های مغناطش ثبت شده توسط VSM بررسی شد. با توجه به شکل ۵، مقدار مغناطش اشباع برای نانوذرات برابر  $8/89\text{ emu g}^{-1}$  اندازه‌گیری شد. پارامتر کورسیویتی ( $H_c$ ) حلقه پسماند ( $4\text{ Oe}$ ) و مقدار مغناطش باقیمانده ( $Mr$ ) ( $0/1\text{ emu g}^{-1}$ ) ناچیز، بیان‌گر ماهیت سوپر پارامغناطیس نانوذرات  $Fe_3O_4$  سنتز شده است.



شکل ۵: نمودار VSM مربوط به  $Fe_3O_4@HKUST-1$

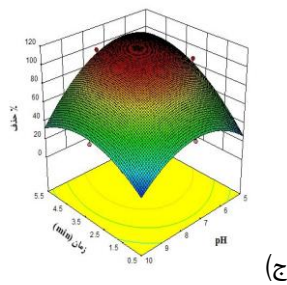
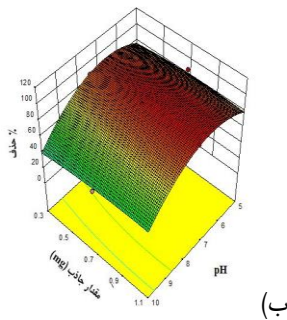
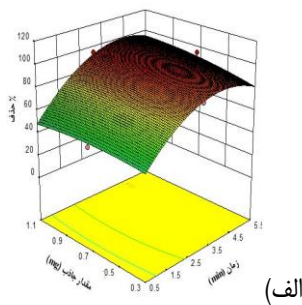
## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- فرایند جذب

به منظور دستیابی به حداکثر مقدار حذف ملوکسیکام، با استفاده از نرم افزار طراحی آزمایش، طرح مرکب مرکزی در روش طراحی سطح پاسخ (Stat-Ease, 10.0.7 trial version, Minneapolis, USA, [www.statease.com](http://www.statease.com))، شرایط مؤثر بر فرایند حذف، بررسی و بهینه‌سازی شد. مقدار حذف با افزودن  $0/7\text{ mg}$  از نانوجندسازه مغناطیسی  $Fe_3O_4@HKUST-1$  به حجم  $5\text{ mL}$  از محلول  $20\text{ mg L}^{-1}$  ملوکسیکام در  $pH=7$  و قرار گرفتن جاذب و محلول آنالیت به مدت  $3\text{ min}$  تحت هم‌زن مغناطیسی در مجاورت هم، اندازه‌گیری شد. منحنی کالیبراسیون در گستره غلظتی  $2-20\text{ mg L}^{-1}$ ، در حداکثر طول موج جذب ( $361\text{ nm}$ ) خطی است. برای بررسی و بهینه‌سازی فرایند جذب

## ۳-۲- منحنی‌های سطح پاسخ

منحنی‌های سطح پاسخ برای هر کدام از برهم کنش‌های دوتایی از متغیرهای مستقل، که معنی‌دار بودن آن‌ها در جدول تحلیل واریانس آمده است، تجسم فضایی معادله‌ی پیش‌بینی شده است. شکل ۷ نتایج حاصل از برهم کنش‌های دوتایی متغیرهای تاثیرگذار بر فرایند حذف، شامل pH، زمان مجاورت جاذب و جذب‌شونده و مقدار جاذب را نشان می‌دهد.



شکل ۷: مدل سه بعدی بیان‌گر میزان مطلوبیت پارامترها: (الف) مقدار جاذب- زمان، (ب) مقدار جاذب-pH، (ج) زمان-pH برای دست‌یابی به مقادیر بهینه با بالاترین مطلوبیت و رسیدن به حداکثر کارایی جاذب در فرایند حذف

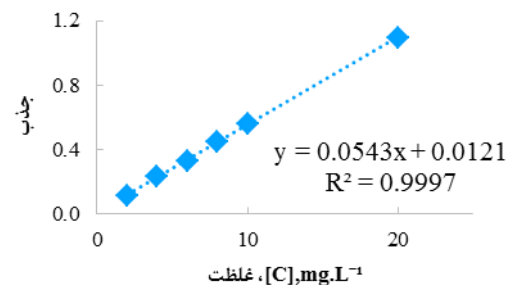
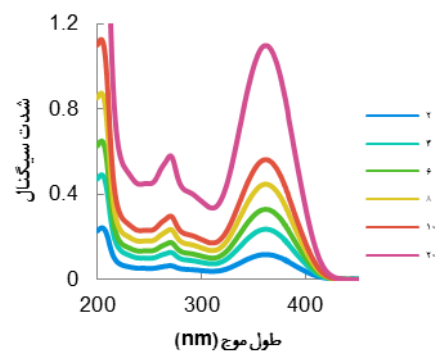
شکل ۷، طرح رنگی سه بعدی را نشان می‌دهد که رنگ قرمز با بالاترین درجه مطلوبیت و رنگ سبز و آبی با درجه مطلوبیت پایین‌تر هستند. این طرح برای توصیف پاسخ به عنوان تابعی از هر جفت پارامتر مستقل از لحاظ گرافیتی مفید است. مقادیر بهینه را می‌توان با بررسی بصری و بر اساس بالاترین مطلوبیت (رنگ

غلظت دارو با حداکثر مقدار جذب و برابر با  $20 \text{ mg L}^{-1}$  انتخاب شد (شکل ۶). برای بررسی هم‌دما، محلول‌های ساخته‌شده از دارو در شرایط بهینه در مجاورت جاذب قرار گرفتند و پس از جداسازی جاذب، طیف فرابنفش محلول باقی‌مانده با دستگاه طیف‌سنجی UV-Vis ثبت و مقادیر غلظتی با استفاده از معادله خط به دست‌آمده از منحنی کالیبراسیون محاسبه شد. بازده جذب توسط معادله (۳) بررسی شد:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m_{ads.}} \quad (3)$$

عبارات  $Q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) مقدار MLX در زمان تعادل،  $C_0$  غلظت اولیه MLX و  $C_e$  غلظت تعادلی MLX بر حسب  $\text{mg L}^{-1}$ ،  $V$  (L) حجم محلول و  $m_{ads.}$  وزن جاذب است. ایزوترم‌های جذب با این معادله بررسی شد. به منظور بررسی کارایی فرایند حذف، درصد حذف MLX با معادله (۴) محاسبه شد:

$$\% \text{Removal} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (4)$$



شکل ۶: نمودارهای غلظتی MLX: بررسی شدت سیگنال بر حسب غلظت با طیف‌سنج UV-Vis و انتخاب غلظت مناسب برای انجام آزمایش‌ها (به دلیل حداکثر تبعیت از قانون بیر-لامبرت)

مقادیر بهینه‌سازی شده با نرم افزار طراحی آزمایش (CCD) با تابع مطلوبیت=۱ را نشان می‌دهد.

جدول ۱: مقادیر بهینه‌سازی شده با نرم افزار طراحی آزمایش (CCD)

| عنوان         | واحد | مقدار بهینه | گستره‌ی پایین | گستره‌ی بالا |
|---------------|------|-------------|---------------|--------------|
| A: زمان       | min  | ۳           | ۰٫۵           | ۵٫۵          |
| B: pH         | -    | ۷           | ۵             | ۱۰           |
| C: مقدار جاذب | mg   | ۰٫۷         | ۰٫۳           | ۱٫۱          |

### ۳-۳- آنالیز واریانس

با استفاده از جدول ۲ آنالیز واریانس، معنی‌دار بودن پارامترها و در نتیجه مدل پیشنهادی برای حذف ملوکسیکام تعیین شد. مقادیر  $p$  کمتر از  $0.05$  برای هر پارامتر نشان دهنده‌ی معنی‌دار بودن آن در سطح اطمینان  $95\%$  است و مقادیر  $p$  مربوط به عدم برآزش بزرگ‌تر از  $0.05$  نشان‌دهنده‌ی معنی‌دار نبودن خطای مربوط به مدل است و بنابراین، بخش عمده‌ی باقی‌مانده مربوط به خطای رندوم است. مقادیر  $p > 0.05$  برای پارامترهای تأثیرگذار و مقادیر  $p < 0.05$  یعنی عدم برآزش مربوط به عدم تأثیرگذاری خطا در مدل است به این معنی که بین مدل و داده‌های تجربی تطابق خوبی وجود دارد [۲۱].

جدول ۲: ANOVA برای مدل درجه دوم سطح پاسخ

| منبع           | مجموع مربعات | درجه آزادی | حداقل مربعات | مقدار F | p, مقدار Prob > F |                 |
|----------------|--------------|------------|--------------|---------|-------------------|-----------------|
| مدل            | 18581.73     | 9          | 2064.64      | 144.27  | < 0.0001          | significant     |
| A- زمان        | 3855.72      | 1          | 3855.72      | 269.43  | < 0.0001          |                 |
| B- pH          | 2722.83      | 1          | 2722.83      | 190.26  | < 0.0001          |                 |
| مقدار جاذب-C   | 106.47       | 1          | 106.47       | 7.44    | < 0.0233          |                 |
| AB             | 1531.26      | 1          | 1531.26      | 107.00  | < 0.0001          |                 |
| AC             | 120.44       | 1          | 120.44       | 8.42    | < 0.017           |                 |
| BC             | 34.53        | 1          | 34.53        | 2.41    | < 0.1548          |                 |
| A <sup>2</sup> | 1273.10      | 1          | 1273.10      | 88.96   | < 0.0001          |                 |
| B <sup>2</sup> | 2171.42      | 1          | 2171.42      | 151.73  | < 0.0001          |                 |
| C <sup>2</sup> | 27.29        | 1          | 27.21        | 1.91    | 0.2006            |                 |
| باقیمانده      | 128.80       | 9          | 14.31        |         |                   |                 |
| عدم برآزش      | 103.63       | 5          | 20.73        | 3.29    | 0.1357            | not significant |
| Pure Error     | 25.17        | 4          | 6.29         |         |                   |                 |
| Cor Total      | 18710.53     | 18         |              |         |                   |                 |

قرمز) انتخاب کرد. بهترین پاسخ در شرایط محلول آنالیت با  $pH=7$ ،  $0.7\text{ mg}$  از جاذب و زمان جذب  $3\text{ min}$  به دست آمد. در شکل ۷ قسمت الف نتیجه‌ی حاصل از بررسی هم‌زمان اثر زمان و مقدار جاذب مشاهده می‌شود که نشان می‌دهد با افزایش زمان تا  $3\text{ min}$  و همین‌طور افزایش مقدار جاذب تا  $0.7\text{ mg}$  درصد حذف افزایش یافته و پس از آن روند ثابتی را نشان می‌دهد. در قسمت ب اثر هم‌زمان دو پارامتر مقدار جاذب و  $pH$ ، و در قسمت ج اثر هم‌زمان پارامترهای زمان و  $pH$  نشان داده شده است. با توجه به نتایج قابل مشاهده در شکل ۷ قسمت ب و ج، در  $pH$ های خنثی و اسیدی مقدار جذب در سطح مطلوب است و در  $pH$ های بازی از درجه مطلوبیت آن کاسته می‌شود. با توجه به این که بار نقطه صفر<sup>۱۲</sup>  $Fe_3O_4@HKUST-1$  نزدیک به  $pH=4$  است در نتیجه در  $pH$ های کمتر از ۴ به فرم کاتیونی، در  $pH=4$  به فرم خنثی و در  $pH$ های بیشتر از ۴ به فرم آنیونی وجود دارد [۱۸]. از این رو می‌توان گفت در  $pH=7$  از محلول آنالیت، برهم کنش‌های الکترواستاتیک تا حدودی می‌تواند در افزایش مقدار حذف تأثیرگذار باشد [۱۹]، بنابراین،  $pH=7$  برای مطالعات بیش‌تر انتخاب شد. در مورد مقدار جاذب، به نظر می‌رسد افزایش مقدار حذف به دلیل افزایش سایت‌های فعال با افزایش مقدار جاذب باشد. با افزایش بیش‌تر مقدار جاذب به دلیل افزایش سایت‌های فعال، انرژی سطحی MOF افزایش می‌یابد. ذرات جاذب برای رهایی از این انرژی شروع به برهم کنش با یکدیگر می‌کنند. تجمع<sup>۱۳</sup> این مواد فعال منجر به کاهش سایت‌های فعال می‌شود [۲۰]. بنابراین مقدار  $0.7\text{ mg}$  به عنوان بهینه مقدار جاذب انتخاب شد.

### ۳-۲-۱- بهینه‌سازی پاسخ با استفاده از تابع مطلوبیت<sup>۱۴</sup>

هدف از انجام طراحی آزمایش، تعیین شرایط بهینه برای رسیدن به بهترین پاسخ است. تابع مطلوبیت برای تعیین مقادیر بهینه مورد استفاده قرار گرفت. هر چه تابع مطلوبیت (که مقدار آن بین صفر تا یک متغیر است) به یک نزدیک‌تر باشد، احتمال این که مقدار بیش‌بینی شده نقطه‌ی بهینه باشد بیش‌تر است. جدول ۱

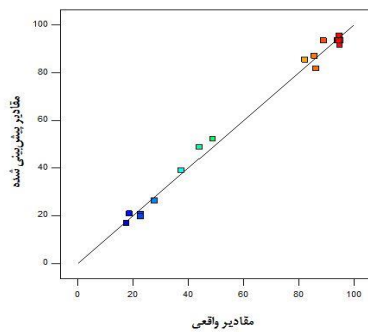
<sup>۱۲</sup> Point of Zero Charge

<sup>۱۳</sup> Agglomeration

<sup>۱۴</sup> Desired Function

جدول ۳: مقادیر بیانگر دقت و صحت به دست آمده توسط CCD

|                  |       |                     |        |
|------------------|-------|---------------------|--------|
| انحراف استاندارد | 3.78  | R <sup>2</sup>      | 0.9931 |
| میانگین          | 65.68 | Adj R <sup>2</sup>  | 0.9862 |
| % ضریب تغییرات   | 5.77  | Pred R <sup>2</sup> | 0.9297 |



شکل ۸: نمودار مقادیر پیش‌بینی شده توسط نرم افزار Design Expert بر حسب مقادیر حاصل از آزمایش‌های تجربی

ANOVA برای بررسی عبارات معنی‌دار در مدل با استفاده از F-تست داده‌ها انجام شد (جدول ۲). مقدار p کمتر از ۰/۰۵ بیان‌گر اثر معنی‌دار از پارامتر در سطح اطمینان ۹۵٪ است. براساس ANOVA، مقادیر p برای عدم برازش<sup>۱۵</sup> مدل‌ها ۲۵/۱۷ بود، که نشان می‌دهد این مدل با داده‌های تجربی مطابقت دارد.

برای بررسی کیفیت مدل درجه دوم از ضریب تعیین (R<sup>2</sup> و R<sup>2</sup> Adjusted) استفاده شد. R<sup>2</sup> و Adjusted R<sup>2</sup> به ترتیب ۰/۹۹۳ و ۰/۹۸۶ بود (جدول ۳). مقادیر نزدیک به یک این پارامترها بیان‌گر این است که داده‌های آزمایشی با مدل همبستگی دارند. آن‌جا که مقدار p برای LOF کمتر از ۰/۰۵ است، به نظر می‌رسد مدل برای داده‌های مشاهده شده در سطح اطمینان ۹۵/۰٪ مناسب باشد و با داده‌ها قابل تطبیق است و تغییرات در پاسخ‌ها را به خوبی توصیف می‌کند.

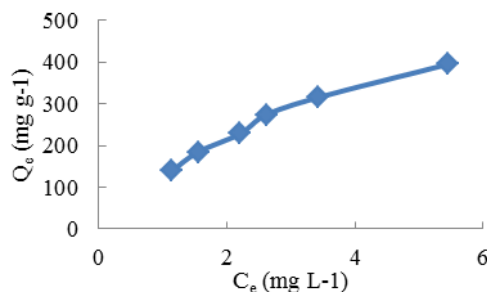
باقی‌مانده‌ها، انحرافات مقادیر واقعی از مقادیر پیش‌بینی شده هستند. هر چه مقدار باقی‌مانده‌ها کوچک‌تر و از توزیع نرمال برخوردار باشد مدل مناسب‌تر است. به عبارت دیگر نرمال بودن باقی‌مانده‌ها نشان‌دهنده عدم وجود خطای سیستماتیک است. در واقع، اختلاف بین پاسخ‌های مشاهده شده و پیش‌بینی شده توسط مدل مربوط به خطای رندم است. با توجه به شکل ۸، قرار گرفتن تمام پاسخ‌های پیش‌بینی شده و واقعی روی یک خط ۴۵ درجه پاسخ خوبی برای مدل نشان می‌دهد [۱۶، ۱۷].

معادله‌ی چند جمله‌ای درجه دوم با توجه به جدول تحلیل واریانس، پارامترهای تعیین‌کننده‌ی اعتبار مدل و با در نظر گرفتن عوامل اصلی توسط نرم افزار پیشنهاد شد:

$$\%R = -211/55841 + 42/46235A + 66/24302B + 8/58941C - 2/21360AB + 3/88000AC + 2/07750BC - 3/45366A^2 - 4/51046B^2 - 19/75226C^2$$

### ۳-۴- هم‌دماهای جذب

از بین مدل‌های ایزوترم جذب، لانگمویر و فروندلیچ برای توصیف و بررسی مکانیسم جذب استفاده شد. رابطه تعادل بین جاذب و MLX توسط ایزوترم‌های جذب تحت غلظت‌های اولیه متفاوت در MLX در pH=۷ و دمای ۲۹۸ K توصیف شد. نمودار Q<sub>e</sub> بر حسب C<sub>e</sub> در شکل ۹ نشان می‌دهد مقدار جذب MLX روی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@HKUST-1 با افزایش غلظت دارو افزایش می‌یابد و این بیان‌گر ظرفیت بالای جذب این MOF است.



شکل ۹: هم‌دما جذب: ظرفیت جذب جاذب بر حسب مقدار MLX

معادلات لانگمویر و فروندلیچ در زیر آورده شده است:

<sup>۱۵</sup> Lack Of Fit (LOF)



معادله لانگمویر

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

معادله فروندلیچ

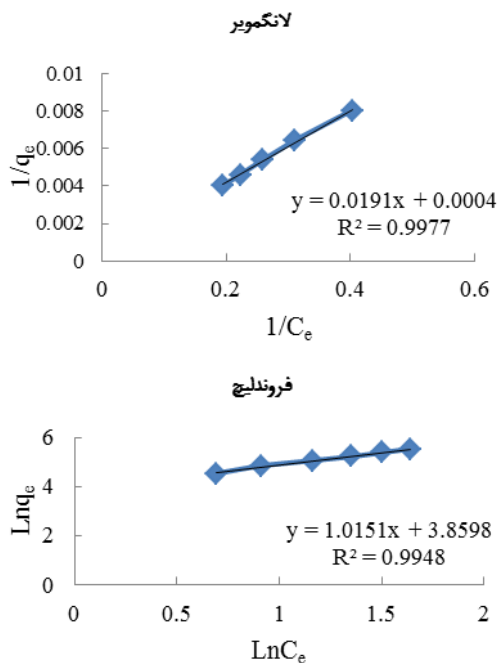
$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

در این روابط،  $q_e$  ظرفیت تعادل جاذب ( $\text{mg g}^{-1}$ )،  $C_e$  غلظت تعادلی MLX ( $\text{mg L}^{-1}$ )،  $q_{max}$  حداکثر ظرفیت جاذب ( $\text{mg g}^{-1}$ )،  $K_L$  ثابت جذب تعادلی لانگمویر و  $K_F$  و  $n$  به ترتیب توانایی جذب ( $\text{L g}^{-1}$ ) و شدت جذب ( $\text{g L}^{-1}$ ) هستند. نمودار متناسب با هر یک از دو ایزوترم رسم شد (شکل ۱۰). پارامترهای تصحیح شده‌ی این دو مدل در جدول ۴ آمده است. مقادیر ضرایب همبستگی ( $R^2$ ) برای هر دو مدل لانگمویر و فروندلیچ (جدول ۴) نزدیک به یک است. بنابراین، فرایند با هر دو مدل منطبق و قابل توصیف است. در نتیجه، جذب MLX در این نانوچندسازه می‌تواند یک جذب یک لایه و برهم‌کنش شیمیایی از نوع  $\pi$ - $\pi$  یا پیوند هیدروژنی در نظر گرفته شود. به افزون،  $q_{max}$  بالا نشان‌دهنده‌ی تمایل زیاد جاذب به جذب‌شونده است.  $n < 1$  در مدل فروندلیچ نشان‌دهنده جذب شیمیایی MLX در جاذب است.

جدول ۴: پارامترهای محاسبه شده با استفاده از معادلات

لانگمویر و فروندلیچ برای جاذب  $\text{Fe}_3\text{O}_4@HKUST-1$

| لانگمویر  |       |        |
|---|-------|--------|
| $q_{max} (\text{mg g}^{-1})$                      | $K_L$ | $R^2$  |
| $2.5 \times 10^3$                                 | 0.02  | 0.9977 |
| فروندلیچ  |       |        |
| $K_F (\text{mg g}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{1/n})$ | $n$   | $R^2$  |
| $7.24 \times 10^3$                                | 0.99  | 0.9948 |



شکل ۱۰: مدل خطی هم‌دماهای لانگمویر و فروندلیچ برای ملوکسیکام جذب شده بر  $\text{Fe}_3\text{O}_4@HKUST-1$

### ۵-۳- بررسی قابلیت استفاده از جاذب در پساب سنتزی

برای تهیه پساب سنتزی با غلظت  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ، حجم ۲ mL از محلول استوک به بالن ۱۰ mL منتقل و با آب شهری به حجم رسانده شد. سپس تحت شرایط بهینه، فرایند حذف مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ی حاصل از این بررسی نشان داد که جاذب پیشنهادی قادر به حذف ۹۱/۳٪ از ملوکسیکام موجود در پساب سنتزی است.

### ۳-۶- بررسی قابلیت استفاده مجدد نانوچندسازه مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@HKUST-1$

آزمایش‌های جذب و واجذب به منظور بررسی قابلیت استفاده مجدد از جاذب پیشنهادی انجام شد. در یک چرخه معمول جذب و واجذب، فرایند جذب با افزودن  $0.7 \text{ mg}$  از نانوچندسازه مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4@HKUST-1$  به حجم ۵ mL از محلول

جدول ۵: مقایسه‌ی جاذب پیشنهادی با سایر جاذب‌های مورد استفاده برای حذف ملوکسیکام

| مرجع          | ظرفیت جذب (mg g <sup>-1</sup> ) | مقدار جاذب (mg) | زمان تعادل | درصد حذف        | جاذب  |
|---------------|---------------------------------|-----------------|------------|-----------------|---|
| present study | 125.11                          | 0.7             | 3 min      | 93.14           | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @HKUST-1                             |
| [۲۳]          | NR <sup>7</sup>                 | 25              | 4 h        | 55 ± 2          | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> /GM A-S-SH         |
| [۲۳]          | NR <sup>7</sup>                 | 25              | 48 h       | 88 ± 2          |   |
| [۲۳]          | NR <sup>7</sup>                 | 25              | 4 h        | 60 ± 2          | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> /GM A-S-SH/laccase |
| [۲۳]          | NR <sup>7</sup>                 | 25              | 48 h       | 92              |   |
| [۲۴]          | 123.1                           | 40              | 2 h        | NR <sup>7</sup> | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @MIL-100(Fe)                         |
| [۲۵]          | 169.6                           | 17.5            | 4 min      | NR <sup>7</sup> | PAni-CF <sup>1</sup>  |
| [۲۵]          | 86.22                           | 17.5            | 6 min      | NR <sup>7</sup> | PAni <sup>2</sup>   |
| [۲۵]          | 160.8                           | 17.5            | 2 min      | NR <sup>7</sup> | CF <sup>3</sup>   |

<sup>1</sup>Polyaniline-Deposited Cellulose Fiber Composite (PAni-CF)

<sup>2</sup>Polyaniline (PAni)

<sup>3</sup>Cellulose Fiber (CF)

<sup>4</sup>Ultraviolet-Visible Spectrophotometry (UV-Vis)

<sup>5</sup>Magnetic Solid Phase Extraction - Ultraviolet-Visible Spectrophotometry (MSPE-UV)

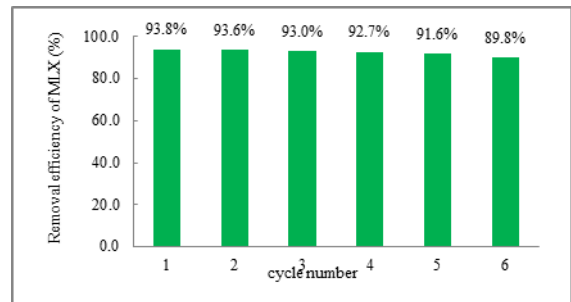
<sup>6</sup>Liquid Chromatograph Coupled with a Diode Array Detector (HPLC-DAD)

<sup>7</sup>Not Reported (NR)

## ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوجندسازه مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@HKUST-1 به روش هیدروترمال و سازگار با محیط زیست سنتز شد. عوامل مؤثر بر فرایند حذف از جمله pH (۷)، مقدار گرم جاذب (mg) (۰/۷) و زمان مجاورت جاذب و جذب‌شونده (۳ min) با نرم افزار طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ و طرح مرکب مرکزی بهینه‌سازی شدند. کارایی حذف جاذب پیشنهادی به وسیله‌ی طیف‌سنج UV-Vis بررسی شد و مقدار ۹۳/۱۴٪ حذف به دست آمد. نتایج آزمایش تطابق خوبی با ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ نشان می‌دهند و بیان‌گر ظرفیت جذب بالای این جاذب (g<sup>-1</sup> ۱۲۵/۱۱) است. و همچنین امکان استفاده مجدد از جاذب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد پس از ۵ چرخه جاذب قابلیت حذف بالای ۹۰٪ از ملوکسیکام را دارد. همچنین، جاذب پیشنهادی عملکرد مناسبی را در حذف ملوکسیکام از پساب سنتزی نشان داد. این نتایج نشان می‌دهد که نانوجندسازه پیشنهادی جاذبی کارآمد است و می‌تواند کاربردهای بالقوه‌ای برای حذف آلاینده‌های زیست‌محیطی (مانند داروها) از آب و فاضلاب به منظور تصفیه داشته باشد.

۲۰ mg L<sup>-1</sup> ملوکسیکام در pH=۷ و قرار گرفتن جاذب و محلول آنالیت به مدت ۳ min تحت هم‌زن مغناطیسی در مجاورت هم، انجام شد. سپس، جاذب با گریزانه از محلول جدا شد و به منظور انجام فرایند واجذب به آن ۵ mL حلال استونیتریل افزوده شد. مخلوط حاصل به مدت یک دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. جاذب با گریزانه از محلول جدا و خشک شد. و مجدد مورد استفاده قرار گرفت. فرایند جذب و واجذب شش مرتبه تکرار شد و در هر مرحله توانایی جاذب در حذف ملوکسیکام بررسی شد. با توجه به نتایج حاصل در شکل ۱۱ جاذب پس از ۵ چرخه توانایی حذف بالای ۹۰٪ از ملوکسیکام را نشان می‌دهد. حلال استونیتریل به دلیل قابلیت بالای انحلال NSAIDs به ویژه ملوکسیکام [۲۲] برای انجام فرایند واجذب انتخاب شد. به افزون امواج فراصوت به منظور افزایش فرایند پخش جاذب در حلال استونیتریل و همچنین، افزایش سطح تماس و تسریع انتقال جرم از جاذب به حلال و در نتیجه بهبود و تسریع فرایند واجذب مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۱۱: قابلیت استفاده مجدد جاذب Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@HKUST-1 تحت شرایط بهینه حذف و شرایط واجذب ۵ mL حلال استونیتریل و مدت زمان یک دقیقه تحت امواج فراصوت

## ۷-۳- مقایسه‌ی جاذب پیشنهادی با جاذب‌های معرفی شده در سایر مقالات

در جدول ۵ نانوجندسازه پیشنهادی با جاذب‌های معرفی شده در مقالات دیگر برای حذف ملوکسیکام از محلول‌های آبی مقایسه شد. در این مقایسه درصد حذف، مقدار جاذب، زمان تعادل و ظرفیت جذب بررسی شد. با توجه به کم‌ترین میزان جاذب مورد استفاده (۰/۷ mg) و زمان تعادل کوتاه (۳ min)، جاذب پیشنهادی درصد حذف (۹۳/۱۴٪) بالایی دارد و از ظرفیت جذب (g<sup>-1</sup> ۱۲۵/۱۱) بسیار خوبی نسبت به دیگر جاذب‌ها برخوردار است.

pharmaceuticals and some of their metabolites in surface and treated waters by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-linear ion trap tandem mass spectrometry,” *J. Chromatogr. A*, 1248, 104-121, 2012.

[8] N. Seedher, S. Bhatia, “Solubility enhancement of cox-2 inhibitors using various solvent systems,” *AAPS PharmSciTech*, 4, 36-44, 2003.

[9] L. Zhao, N. Liang, X. Lun, X. Chen, X. Hou, “LC-QTOF-MS method for the analysis of residual pharmaceuticals in wastewater: application to a comparative multiresidue trace analysis between spring and winter water,” *Anal. Methods*, 6, 6956-6962, 2014.

[10] C. Pizarro, C. Saenz-Gonzalez, N. Perez-del-Notario, M. J. Gonzalez-Saiz, “development of an ultrasound-assisted emulsification-microextraction method for the determination of the main compounds causing cork taint in wines,” *J. Chromatogr. A*, 1229, 63-71, 2012.

[11] M. Rajabi, M. Kamalabadi, M. Jamali, J. Zolgharnein, N. Asanjarani, “Application of response surface methodology for optimization of ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction of cadmium from water samples, *Human & experimental toxicology*,” 32(6), 620-631, 2013.

[12] D. B. Hibbert, “Experimental design in chromatography: a tutorial review,” *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci.*, 910, 2-13, 2012.

[13] R. Abhinayaa, G. Jeevitha, D. Mangalaraj, N. Ponpandian, K. Vidhya, J. Angayarkanni, “cytotoxic consequences of halloysite nanotube/iron oxide nanocomposite and iron oxide

[1] T. Rodenas, I. Luz, G. Prieto, B. Seoane, H. Miro, A. Corma, F. Kapteijn, F. X. Llabrés i Xamena, J. Gascon, “Metal-organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation,” *Nat. Mater.*, 14(1), 48-55, 2015.

[2] A. Dhakshinamoorthy, H. Garcia, “Catalysis by metal nanoparticles embedded on metal – organic frameworks,” *Chem. Soc. Rev*, 41, 5262-5284, 2012.

[3] R. De Andrade, M. F. Oliveira, M. G. C. Da Silva, M. G. A. Vieira, “adsorption of pharmaceuticals from water and wastewater using nonconventional low-cost materials: A review,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57 (9), 3103-3127 2018.

[4] Y. Bian, N. Xiong, G. Zhu, “Technology for the remediation of water pollution: a review on the fabrication of metal organic frameworks,” *Processes*, 6 (8), 122, 2018.

[5] S. Liu, W. Yang, f. Gu, H. Xu, T. Wang, D. Sun, X. Hou, “Magnetic nanoparticle of metal-organic framework with core-shell structure as an adsorbent for magnetic solid phase extraction of non-steroidal anti-inflammatory drug,” *Talanta*, 194, 514-521, 2019.

[6] M. Petrovic, B. Skrbic, J. Zivancev, L. Ferrando-Climent, D. Barcelo, “Determination of 81 pharmaceutical drugs by high performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry with hybrid triple quadrupole-linear ion trap in different types of water in Serbia,” *Sci. Total Environ.*, 468, 415-428, 2014.

[7] M. Gros, S. Rodr'iguez-Mozaz, D. Barcelo, “Fast and comprehensive multi-residue analysis of a broad range of human and veterinary

pharmaceutical wastewater treatment,” RSC Adv., 5, 104981-104990, 2015.

[20] D. Yu, B. Wu, L. Ge, L. Wu, H. Wang, T. Xu, “Decorating nanoporous ZIF-67-derived  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  shells on a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowire array core for batterytype electrodes with enhanced energy storage performance,” J. Mater. Chem. A, 4, 10878-10884, 2016.

[21] E. Rappeport, “low temperature infrared spectroscopy of hydrogen in HKUST-1,” Physics and Astronomy, Oberlin College, 2016.

[22] T. Peng, A. L. Zhu, Y. N. Zhou, T. Hu, Z. F. Yue, D. D. Chen, G. M. Wang, J. Kang, Ch. L. Fan, Y. Chen, H. Y. Jiang, “Development of a simple method for simultaneous determination of nine subclasses of non-steroidal anti-inflammatory drugs in milk and dairy products by ultra-performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry,” J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci., 933, 15–23, 2013.

[23] S. M. Siddeeg, A. Amari, M. A. Tahooun, N. S. Alsaiari, F. B. Rebah, “Removal of meloxicam, piroxicam and  $\text{Cd}^{+2}$  by  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{glycidyl methacrylate-S-SH}$  nanocomposite loaded with laccase,” Alexandria Engineering Journal, 59, 905–914, 2020.

[24] S. Liu, Y. Zhao, T. Wang, N. Liang, X. Hou, “Core-shell  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL-100}(\text{Fe})$  magnetic nanoparticle for effective removal of meloxicam and naproxen in aqueous solution,” J. Chem. Eng. Data, 64, 2997–3007, 2019.

[25] F. V. A. Dutra, B. C. Pires, T. A. Nascimento, V. Mano, K. B. Borges, “Polyaniline-deposited cellulose fiber composite prepared via in situ polymerization: enhancing

nanoparticles upon interaction with bacterial, non-cancerous and cancerous cells,” Colloids Surfaces B Biointerfaces, 169, 395-403, 2018.

[14] L. Li, X. L. Liu, M. Gao, W. Hong, G. Z. Liu, L. Fan, B. Hu, Q. H. Xia, L. Liu, G. W. Song, Z. S. Xu, “The adsorption on magnetic hybrid  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HKUST-1}/\text{GO}$  of methylene blue from water solution,” J. Mater. Chem. A, 2, 1795-1801, 2014.

[15] M. Mohammadnejad, A. Moeinipour, “Rapid determination of mefenamic acid by ion mobility spectrometry after ultrasound-assisted extraction by HKUST-1 metal-organic framework: a simple strategy for food safety control,” Int. J. Ion Mobil. Spec., 2020.

[16] Q. Zhang, J. Yu, J. Cai, R. Song, Y. Cui, Y. Yang, B. Chen, G. Qian, “A porous metal-organic framework with -COOH groups for highly efficient pollutant removal,” Chem. Commun., 50 (92), 14455-14458, 2014.

[17] F. Ke, L. G. Qiu, Y. P. Yuan, F. M. Peng, X. Jiang, A. J. Xie, Y. H. Shen, J. F. Zhu, “Thiol-functionalization of metal-organic framework by a facile coordination-based postsynthetic strategy and enhanced removal of  $\text{Hg}^{2+}$  from water,” J. Hazard. Matererials, 196, 36-43, 2011.

[18] S. Lin, Z. Song, G. Che, A. Ren, P. Li, C. Liu, J. Zhang, “Adsorption behavior of metal-organic frameworks for methylene blue from aqueous solution,” Microporous Mesoporous Mater., 193, 27-34, 2014.

[19] A. H. Nadim, M. A. Al-ghobashy, M. Nebsen, M. A. Shehata, “Gallic acid magnetic nanoparticles for photocatalytic degradation of meloxicam: synthesis, characterization and application to

adsorption properties for removal of meloxicam from aqueous media,” RSC Adv., 7, 12639, 2017.



# Efficiency of response surface methodology for optimizing of removal of meloxicam from aqueous solutions using $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1 magnetic nanocomposite

Masoumeh Mohammadnejad\*, Alieh Moeinipour

Department of Chemistry, Faculty of Physics and Chemistry, Alzahra University, Vanak, Tehran

**Abstract:** In the present study, HKUST-1 magnetic nanocomposite was prepared using the hydrothermal method and pre-synthesis modification. The aforementioned magnetic nanocomposite was characterized by the FT-IR, SEM, XRD and VSM techniques. In addition, the ability of this metal-organic framework to remove of the non-steroidal anti-inflammatory drug, Meloxicam, from aqueous solutions was studied. The widespread application of Meloxicam and the inefficient treatment of wastewater have resulted in the detect of the drug in water resources which can affect human health and/or ecosystems negatively. Therefore, the removal process of meloxicam was investigated by  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1 as the sorbent. Thus, the effect of variables factors on the removal process such as pH (7), absorbent weight (0.7 mg) and absorbent and absorbed proximity time (3 min) were optimized by the Central Composite Design at Design Expert software (10.0.7 version), the optimal conditions with desired function were obtained by the response surface methodology. Investigating the absorption isotherm confirms the adsorption behavior based on Freundlich and Langmuir isotherm. The most important advantages of the proposed nanocomposite as the absorbent include fast absorption process, low costs, high efficiency due to the large surface area and the porous structure of the Metal-organic framework. The resulted data showed the high removal efficiency (93.14%) and adsorption capacity ( $125.11\text{mg g}^{-1}$ ) of the proposed sorbent.

**Keywords:** Metal-organic framework; Magnetic nanocomposite; Meloxicam; Response surface methodology; Central composite design