

# Removal of Tamoxifen from Aqueous Solutions Using Magnetite Nanoparticles Modified with PAMAM: Study of Equilibrium and Kinetic

M. Ghoochian<sup>1</sup>, S. Sobhanardakani<sup>2</sup>, H. Ahmad Panahi<sup>3</sup>, L. Taghavi<sup>4</sup>, A. H. Hassani<sup>5</sup>

1. PhD Student, Dept. of Environment, College of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Assoc. Prof., Dept. of Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran  
(Corresponding Author) s\_sobhan@iauh.ac.ir
3. Prof., Dept. of Chemistry, College of Basic Sciences, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
4. Assoc. Prof., Dept. of Environment, College of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
5. Prof., Dept. of Environmental Engineering, College of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

(Received Jan. 10, 2018 Accepted June 3, 2018)

#### To cite this article :

Ghoochian, M., Sobhanardakani, S., Ahmad Panahi, H., Taghavi, L., Hassani, A. H., 2019, "Removal of tamoxifen from aqueous solutions using magnetite nanoparticles modified with PAMAM: study of equilibrium and kinetic." Journal of Water and Wastewater, 30(3), 49-60. Doi: 10.22093/wwj.2018.114301.2592. (In Persian)

#### Abstract

The drug residues as a contaminant in water resources can lead to risks for humans and other biologists. Therefore, removal of them from the effluents is essential for environmental protection. Therefore, this study was conducted with the aim of evaluation of the removal efficacy of tamoxifen from aqueous solutions using magnetite nanoparticles modified with PAMAM. In this study, magnetite nanoparticles modified with PAMAM were synthesized by co-precipitation method and used as an adsorbent for the removal of tamoxifen from aqueous solution. Magnetite nanoparticles modified with PAMAM were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), pHpzc, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and vibrating sample magnetometry (VSM) analysis methods. We used UV-visible spectrophotometer to determined tamoxifen in the solution at 236 nm. The results showed that removal efficiency increased until 0.03 g adsorbent, pH =7.0 and 40 min contact time. Also, the adsorption process followed the Freundlich adsorption isotherm and pseudo-second-order kinetic model. Based on the results it can be stated that the magnetite nanoparticles modified with PAMAM can be used as an effective and available adsorbent to remove tamoxifen from sewage and pharmaceutical wastewater

**Keywords:** Tamoxifen, Magnetite Nanoparticles, PAMAM, Isotherm, Kinetic, Adsorption.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۰، شماره ۳، صفحه: ۶۰-۴۹

## حذف تاموکسیفن از محیط‌های آبی با استفاده از نانوذرات مگنتایت عامل دار شده با هیدروکربن‌های درخت‌سان: مطالعه تعادلی و سینتیکی

مهرناز قوچیان<sup>۱</sup>، سهیل سبحان اردکانی<sup>۲</sup>، همایون احمد پناهی<sup>۳</sup>، لعبت تقوی<sup>۴</sup>، امیر حسام حسینی<sup>۵</sup>

۱- دانشجوی دکترای تخصصی، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- دانشیار، گروه محیط زیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران  
(نویسنده مسئول) s\_sobhan@iauh.ac.ir

۳- استاد، گروه شیمی تجزیه، دانشکده علوم پایه، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۴- دانشیار، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۵- استاد، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

پذیرش ۹۷/۳/۱۳

(دریافت ۹۶/۱۰/۲۰)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

قوچیان، م، سبحان اردکانی، س، احمد پناهی، ه، تقوی، ل، حسینی، ا، ح، ۱۳۹۸، "حذف تاموکسیفن از محیط‌های آبی با استفاده از نانوذرات مگنتایت عامل‌دار شده با هیدروکربن‌های درخت‌سان: مطالعه تعادلی و سینتیکی" مجله آب و فاضلاب، ۳۰(۳)، ۶۰-۴۹.

Doi: 10.22093/wwj.2018.114301.2592

### چکیده

باقیمانده داروها به‌عنوان ترکیبات آلاینده در منابع آبی منجر به ایجاد خطر برای انسان و دیگر جانداران می‌شود. بنابراین برای حفظ محیط زیست حذف آن‌ها از فاضلاب امری ضروری است. لذا این مطالعه با هدف بررسی کارایی حذف داروی تاموکسیفن توسط نانوذرات مگنتایت عامل‌دار شده با هیدروکربن‌های درخت‌سان از محلول آبی انجام شد. به این منظور جاذب به‌روش هم‌رسوبی شیمیایی سنتز و کارایی آن در حذف دارو مورد ارزیابی قرار گرفت. ویژگی‌های ظاهری جاذب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، دستگاه پراش پرتو ایکس، pH نقطه صفر (pH<sub>pzc</sub>)، طیف مادون قرمز، آنالیز TGA و منحنی VSM بررسی شد. غلظت باقیمانده تاموکسیفن در محلول آبی توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۳۳۶ نانومتر خوانده شد. نتایج بیانگر آن بود که با افزایش زمان تماس تا ۴۰ دقیقه، مقدار pH برابر با ۷ و مقدار جاذب تا ۰/۰۳ گرم، کارایی حذف تاموکسیفن از محلول افزایش می‌یابد. همچنین پیروی فرایند جذب از ایزوترم جذب فروندلیچ و مدل سینتیکی شبه‌مرتبه دوم به اثبات رسید. با استناد به نتایج می‌توان ادعان کرد که از نانوذرات مگنتایت عامل‌دار شده با هیدروکربن‌های درخت‌سان می‌توان به‌عنوان یک جاذب مؤثر و در دسترس برای حذف باقیمانده تاموکسیفن از فاضلاب و پساب شرکت‌های دارویی استفاده کرد.

**واژه‌های کلیدی:** تاموکسیفن، نانوذرات مگنتایت، هیدروکربن‌های درخت‌سان، ایزوترم، سینتیک، جذب

### ۱- مقدمه

جدی مورد بررسی قرار داده‌اند (Fallou et al., 2016). در پژوهشی که در بیش از ۷۱ کشور انجام شد، ۶۳۱ نوع دارو شامل انواع آنتی‌بیوتیک، ترکیبات غیر استروئیدی، داروهای ضد التهاب،

امروزه وجود داروها در محیط زیست یکی از مسائل مهم و قابل تأمل است. تنها تعدادی از کشورها مانند آمریکا، انگلستان، آلمان و ایتالیا اثرات منفی این آلاینده‌ها در محیط زیست را به‌صورت



استفاده در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی است (Sobhanardakani and Zandipak, 2015).

معمولاً فرایند جذب سطحی بر روی کربن فعال انجام می‌گیرد، ولی به دلیل بعضی از محدودیت‌ها و معایب از جمله مشکل جداسازی پودر کربن فعال از پساب و هزینه بالای مربوط به مراحل تهیه، فعال‌سازی و احیای مجدد آن، مصرف این ماده با محدودیت روبرو شده است. بنابراین، سنتز جاذب‌هایی با ظرفیت جذب بالا با قابلیت جداسازی سریع و آسان آلاینده‌ها، بیش از پیش ضروری به نظر می‌رسد (Sobhanardakani et al., 2013).

یکی از روش‌هایی که در سال‌های اخیر در فرایند تصفیه آب و فاضلاب مورد توجه ویژه پژوهشگران قرار گرفته، استفاده از نانو ساختارها است. در این بین دندریمرها، نانو ساختارهای منظم و متقارنی هستند که از تکرار واحدهای مونومری بر روی یک هسته مرکزی تشکیل می‌شوند. از طرفی، ساختار و ویژگی‌های دندریمرها قابل کنترل است و می‌توانند برای حمل مولکول‌های کپسوله شده در حفره‌های خالی داخلی یا متصل به سطح، مورد استفاده قرار گیرند. این قابلیت‌های منحصربه‌فرد، منجر به طراحی دندریمرهای جدید برای کاربردهای متنوع از جمله در زیست پزشکی، تصفیه آب و طراحی و ساخت حسگرها شده است. به تازگی استفاده از این دندریمرها برای حذف آلاینده‌ها از آب بررسی شده است. اصلاح نانو ذرات مغناطیسی آهن با استفاده از دندریمرها برای حذف آلاینده‌ها از محلول آبی از جمله این پژوهش‌ها بوده است (Wang et al., 2013, Khodadust et al., 2013).

مغناطیسی کردن جاذب ضمن آن‌که سبب تسهیل جداسازی ذرات آن می‌شود، عاملی برای جذب ماده جذب‌شونده نیز محسوب می‌شود. از آن‌جا که تاکنون در مورد حذف داروی تاموکسیفن از فاضلاب شهری و صنعتی توسط نانو ساختارها گزارشی منتشر نشده است، لذا، این پژوهش با هدف سنتز نانو ذرات مغناطیسی مگنتایت به روش هم‌رسوبی به عنوان یک جاذب جدید برای حذف داروی تاموکسیفن از پساب حاوی باقیمانده دارو از طریق بررسی تأثیر پارامترهای مختلف نظیر pH اولیه، میزان جاذب، دما و زمان تماس بر فرایند جذب سطحی و تطابق فرایند با مدل‌های ایزوترم جذب تعادلی و همچنین مطالعات سینتیکی انجام شد.

مسکن‌ها، داروهای کاهش چربی، استروژن‌ها و سایر انواع داروها در منابع آبی یافت شد (Ferrando-Climent et al., 2017).

شرکت‌های تولید دارو از مهم‌ترین منابع ورود آلاینده‌های دارویی به محیط‌زیست به‌شمار می‌روند. از مهم‌ترین مشخصه‌های ترکیبات دارویی و مواد حاصل از سوخت و ساز آن‌ها می‌توان به فعالیت زیستی شدید و مقاومت نسبت به تجزیه زیستی اشاره کرد. لذا تخلیه آن‌ها در محیط زیست به واسطه مصرف مداوم، می‌تواند به بروز اثرات مخربی همچون سرطان‌زایی و جهش‌زایی منجر شود (Mater et al., 2014, Chevalier et al., 2017).

در این میان داروهای ضد سرطان، آنتی‌بیوتیک‌ها و گندزداها، کلرین‌ها و سایر داروهای مورد استفاده در رادیولوژی، مسکن‌ها، داروهای قلبی و عروقی، داروهای کاهش چربی، داروهای جلوگیری از بارداری، داروهای محرک رشد و ضد انگل‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند.

داروهای ضد سرطان علی‌رغم این‌که در مقایسه با سایر آلاینده‌های دارویی مصرف سالانه کمتری دارند، اما به علت اثرات بالقوه آن‌ها بر محیط زیست، قابلیت سرطان‌زایی و جهش‌زایی، تجزیه پذیری بسیار کم و پایداری زیاد آن‌ها در محیط، اهمیت ویژه‌ای دارند. از جمله یکی از پرمصرف‌ترین داروهای ضد سرطان می‌توان به تاموکسیفن<sup>۱</sup> اشاره کرد که برای درمان سرطان سینه مورد استفاده قرار می‌گیرد و از طریق فاضلاب‌های دارویی و انسانی به منابع آبی تخلیه می‌شود. قرار گرفتن در معرض تاموکسیفن و ترکیبات متابولیزه آن مخاطره ابتلا به سرطان، ایجاد جهش در سلول‌های جنسی و یاخته‌های جنینی را افزایش می‌دهد (Haidary et al., 2016, Wang et al., 1997).

اکثر داروهای مورد استفاده به دلیل ایجاد کمپلکس‌های قوی، غیر قابل تجزیه زیستی بوده و فرایندهای تصفیه متداول فاضلاب مانند فیلترهای غشایی، تبادل یونی، انعقاد و لخته‌سازی و اکسیداسیون، برای حذف آن‌ها کارایی مناسبی ندارند؛ به‌ویژه این‌که روش‌های رایج تصفیه معمولاً با تولید مقادیر قابل توجهی لجن به مشکلات محیط‌زیستی دیگر منجر خواهند شد (Zandipak and

Sobhanardakani, 2016, Zhang et al., 2016)

فرایند جذب سطحی یکی از معمول‌ترین فرایندهای مورد

<sup>1</sup> Tamoxifen



## ۲- مواد و روش‌ها

## ۱-۲- مواد و تجهیزات

این پژوهش کاربردی در مقیاس آزمایشگاهی و در شرایط بسته انجام شد. همه مواد و معرف‌های مورد استفاده در این پژوهش از شرکت مرک<sup>۱</sup> آلمان خریداری شد. محلول استوک تاموکسیفن با استفاده از حل کردن ماده جامد تاموکسیفن در یک لیتر آب بدون یون تهیه شد. سایر محلول‌های مورد استفاده در این پژوهش با رقیق‌سازی استوک اولیه تاموکسیفن تهیه و بلافاصله در آزمایش‌های جذب مورد استفاده قرار گرفت. دستگاه اسپکتروفتومتر Perkin Elmer مدل CT 06484، دستگاه pH متر Jenway مدل ۳۵۱۰ و ترازوی دیجیتال آزمایشگاهی با دقت  $\pm 0.0001$  گرم مدل Sartorius ED124S مورد استفاده قرار گرفت. ساختار مولکولی داروی تاموکسیفن در شکل ۱ ارائه شده است.

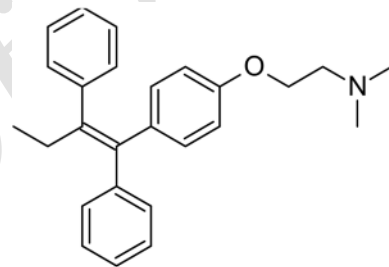


Fig. 1. Chemical structure of TMX  
شکل ۱- ساختار مولکولی داروی تاموکسیفن

## ۲-۲- آماده کردن نانوذرات مگنتایت پوشش دار شده با تتر

## اتیل ارتو سیلیکات

نانوذرات مگنتایت با استفاده از روش هم‌رسوبی شیمیایی تهیه شدند. به این منظور نمک‌های  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  و  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  به نسبت ۱:۲ در حضور گاز نیتروژن در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به شدت به هم زده شده و به خوبی حل شدند. سپس محلول آمونیاک ۲۵ درصد قطره قطره به محلول اضافه شد و رنگ محلول به سرعت به سیاه تغییر کرد. در ادامه رسوب نانو ذرات مگنتایت به ۸۰ میلی لیتر متانول اضافه شد و در نهایت ۴۰ میلی لیتر تتر اتیل ارتو سیلیکات قطره قطره به محلول اضافه و به مدت دو ساعت در دمای محیط هم زده شد. در نهایت نانوذرات مگنتایت پوشش دار شده با

سیلیکا توسط یک آهن ربا جدا و پس از سه بار شستشو با آب دوبار تقطیر در شرایط خلأ در دمای ۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت خشک شد (Sobhanardakani and Zandipak, 2017).

## ۲-۳- عامل دار کردن نانوذرات مگنتایت پوشش دار شده با سیلیکا با هیدروکربن‌های درخت سان

برای اتصال گروه‌های پلیمری از حد واسط تری متوکسی سیلیل پروپان تیول استفاده شد. به این منظور ۵۰ میلی لیتر محلول تری متوکسی سیلیل پروپان تیول ۵۰ درصد در تولوئن خشک تهیه شد. سپس محلول حاوی ۴۰ میلی لیتر اتانول، یک گرم N وینیل کاپرولاکتام به عنوان عامل حساس به دما و ۱۰ میلی لیتر الیل آمین تهیه و به رسوب مرحله قبل اضافه شد. واکنش در دمای ۶۵ درجه سلسیوس تحت جو نیتروژن انجام یافت. در نهایت برای عامل دار کردن سطح با هیدروکربن‌های درخت سان (دندریمری شدن)، محلول‌های متیل متاکریلات و اتیلن دی آمین به طور جداگانه تهیه شد. با تکرار واکنش دندریمری در دمای ۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت، شاخه‌ها بر روی سطح نانوذرات مگنتایت پوشش دار شده با سیلیکا، رشد داده شدند. در این پژوهش به منظور دستیابی به نسل پنجم، واکنش‌های دندریمری پنج مرتبه تکرار شد (Wang et al., 2013).

۲-۴- تعیین pH نقطه بار سطح صفر ( $pH_{pzc}$ )

$pH_{pzc}$  نقطه‌ای است که در آن بار سطحی جاذب خنثی است. برای تعیین این نقطه، ۱۰۰ میلی لیتر محلول کلرید سدیم ۰/۰۱ مولار در ظروف آزمایشگاه ریخته شد و محلول‌هایی در هفت pH متفاوت (۳ تا ۹) آماده شد. از اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار برای تنظیم pH محلول‌ها استفاده شد. سپس ۰/۰۳ گرم جاذب به محلول‌ها افزوده شد و نمونه‌ها در شیکر با سرعت ۱۸۰ دور در دقیقه قرار داده شدند. پس از طی ۲۴ ساعت، جاذب‌ها از محلول جدا شده و pH محلول‌ها مجدداً اندازه‌گیری شد (Sobhanardakani and Zandipak, 2015).

## ۲-۵- آزمایش‌های ناپیوسته جذب

به منظور بررسی اثر pH بر جذب سطحی داروی تاموکسیفن توسط

<sup>1</sup> Merck



همچنین به منظور بررسی ایزوترم‌های جذب تعادلی تاموکسیفن بر روی نانوذرات مگنتایت عامل‌دار شده با هیدروکربن‌های درخت‌سان، سه مدل لانگمیر، فروندلیچ و تمکین مورد برای قرار گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

تصویر SEM نانوذرات مگنتایت عامل‌دار شده با هیدروکربن‌های درخت‌سان در شکل ۲ ارائه شده است. همچنین آنالیز XRD، آنالیز TGA و منحنی VSM که بر روی نانوذرات سنتز شده انجام گرفته نیز به ترتیب در شکل‌های ۳ و ۴ (a و b) ارائه شده است.

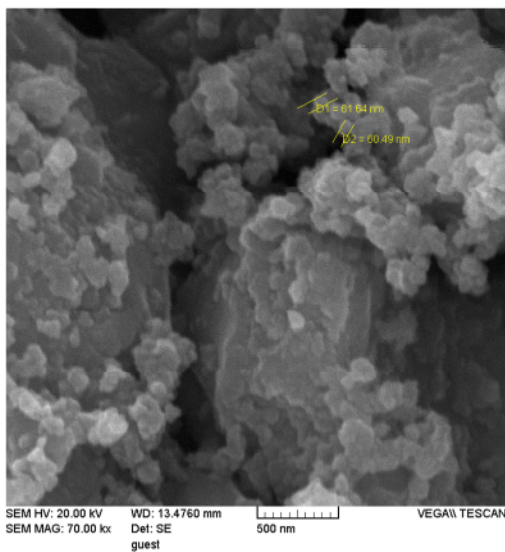


Fig. 2. SEM images of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/PAMAM nanoparticles

شکل ۲- تصویر SEM از نانوذرات مگنتایت عامل‌دار شده با هیدروکربن‌های درخت‌سان

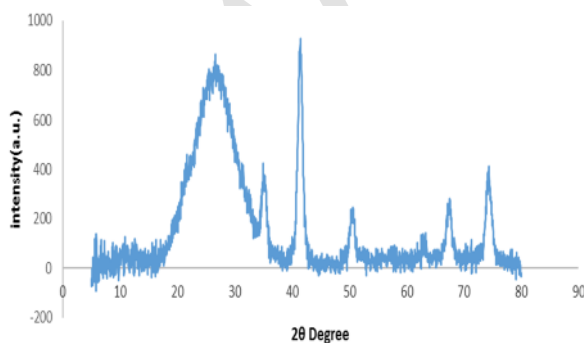


Fig. 3. XRD patterns of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/PAMAM

شکل ۳- طیف XRD نانوذرات مگنتایت عامل‌دار شده با هیدروکربن‌های درخت‌سان

نانوذرات مگنتایت عامل‌دار شده با هیدروکربن‌های درخت‌سان، محلول‌هایی با غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم در لیتر از ماده جذب‌شونده تهیه شد و pH آن‌ها با استفاده از محلول‌های اسیدکلریدریک و هیدروکسید سدیم ۰/۰۱ مولار در دامنه ۲ تا ۱۰ تنظیم شد. سپس با اضافه کردن ۰/۰۳ گرم جاذب به هر محلول، نمونه‌ها به مدت ۴۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی با سرعت ۱۸۰ دور در دقیقه و در دمای محیط به هم‌زده شدند. پس از اتمام فرایند هم‌زدن و جدا کردن جاذب توسط آهنربای مغناطیسی و تعیین طول موج بیشینه، طیف جذبی از هر محلول توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۳۶ نانومتر از طریق اسکن و رسم منحنی کالیبراسیون خوانده و در نهایت نرخ جذب داروی تاموکسیفن توسط جاذب با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد (Chevalier et al., 2017). لازم به ذکر است که به منظور افزایش دقت، آزمایش‌ها برای هر متغیر سه بار تکرار و میانگین حاصل در نظر گرفته شد.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{M} \times V \quad (1)$$

که در این معادله

$q_e$  بیانگر نرخ جذب ماده جذب‌شونده،  $C_0$  و  $C_e$  نیز به ترتیب نشان‌دهنده غلظت اولیه تاموکسیفن بر حسب میلی‌گرم در لیتر و غلظت تعادلی تاموکسیفن بر حسب میلی‌گرم در لیتر،  $M$  میزان جاذب مصرف شده بر حسب گرم و  $V$  نیز نشان‌دهنده حجم نمونه بر حسب لیتر است.

پس از تعیین pH بهینه، محلول‌هایی با غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر از ماده جذب‌شونده و وزن‌های مختلف از نمونه جاذب در دامنه ۰/۰۰۷ گرم تا ۰/۰۵ گرم (۰/۰۰۷، ۰/۰۰۸، ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۳، ۰/۰۴، ۰/۰۵) در دمای محیط تهیه شد.

با تعیین مقدار بهینه pH، محلول‌هایی با غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر از ماده جذب‌شونده و مقادیر بهینه از جاذب بر حسب گرم در دامنه زمانی صفر تا ۱۰۰ دقیقه (۲، ۵، ۷، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۸، ۳۵، ۴۰، ۵۰، ۶۵، ۸۰ و ۱۰۰) تهیه شد.

برای آگاهی از سرعت جذب و واجد به منظور طراحی و ارزیابی سیستم جذب سطحی، داده‌های آزمایشگاهی با دو مدل سینتیکی مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مقایسه شد.

نتیجه گرفته می شود که در ناحیه  $463\text{ cm}^{-1}$  پیوند Fe-O شکل گرفته است. از طرفی پیک موجود در ناحیه  $3438\text{ cm}^{-1}$  ناشی از ارتعاشات کششی پیوند OH است. همچنین پیک ظاهر شده در ناحیه  $1087\text{ cm}^{-1}$  مربوط به Si-O-Si است. جذب خمشی Si-OH نیز در ناحیه  $805\text{ cm}^{-1}$  مشاهده شد. در این مورد می توان اذعان داشت که حضور بسیاری از گروه های هیدروکسیل منجر به واکنش با پیوندهای تری متوکسی سیلیل پروپان تیول و تشکیل گروه های Si-O شده است. پیک در نواحی  $1455\text{ cm}^{-1}$  و  $1636\text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده گروه های  $\text{NH}_2$  و CN است و بیانگر گروه های آمینی است. همچنین پیک های  $\text{cm}^{-1}$   $2925$ ،  $2930$  و  $2936$  نشان دهنده گروه های اتیل و پیوند CH است.

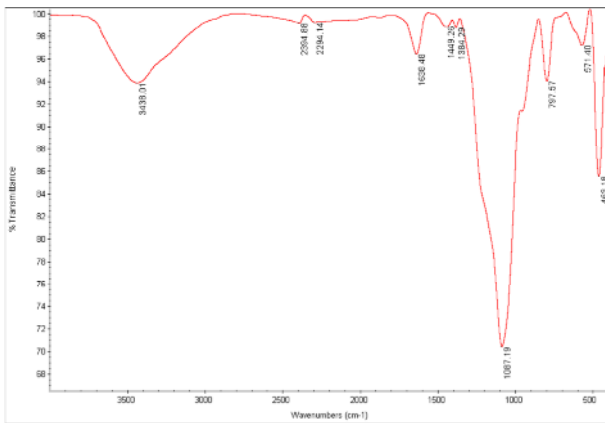


Fig. 5. FT-IR spectrum of prepared adsorbent

شکل ۵- طیف مادون قرمز جاذب سنتز شده

pH محلول نقش مهمی در فرایندهای جذب سطحی و به ویژه ظرفیت جذب دارد که ناشی از بار سطحی جاذب، میزان یونیزاسیون مواد موجود در محلول و همچنین تفکیک گروه های عاملی موجود در جایگاه های جذب است. نتایج نشان داد که  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  جاذب برابر با ۶ بود (شکل ۶-a)؛ از این رو در pH بزرگ تر از شش سطح جاذب دارای بار منفی و در pH کوچک تر از شش سطح جاذب با بار مثبت پوشیده شده بود. از طرفی نتایج بررسی تأثیر pH بر فرایند جذب سطحی داروی تاموکسیفن بیانگر آن بود که با افزایش pH، ظرفیت جذب افزایش یافته است. به طوری که بیشینه ظرفیت جذب در pH برابر با ۷ مشاهده شد (شکل ۶-b)؛ یعنی با افزایش pH از ۲ به ۷، ظرفیت جذب دارو از  $3/66$  میلی گرم در گرم به  $16/41$  میلی گرم در گرم افزایش یافت. در این زمینه برهمکنش الکتروستاتیک

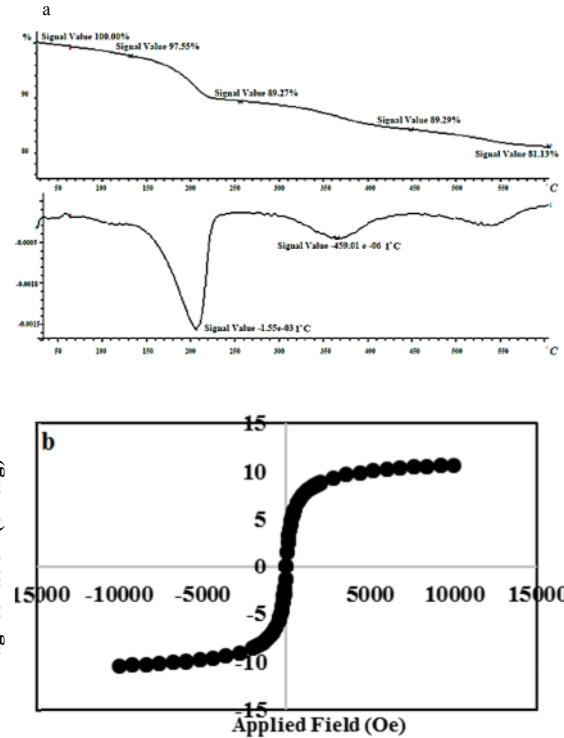


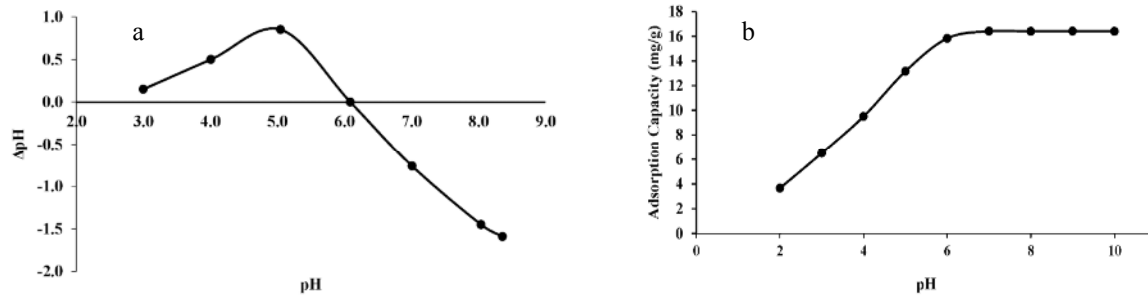
Fig. 4. (a) TGA curves of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PAMAM}$ , (b) Magnetization curves of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PAMAM}$

شکل ۴- (a) منحنی TGA نانوذرات مگنتایت عامل دار شده با هیدروکربن های درخت سان، (b) منحنی VSM نانوذرات مگنتایت عامل دار شده با هیدروکربن های درخت سان

با توجه به شکل ۲ مشاهده می شود که اندازه نانوذرات ۶۰ نانومتر است. همچنین نتیجه آنالیز XRD (شکل ۳) نشان دهنده صفحات کریستالی (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) مربوط به مگنتایت است. از بررسی ترموگرام جاذب (شکل ۴-a) حاصل از تکنیک گرما وزن سنجی (TGA) می توان نتیجه گرفت که نمونه سنتز شده در دمای  $150^\circ\text{C}$  درجه سلسیوس با خارج شدن تدریجی آب شروع به کاهش وزن کرده است. سپس با افزایش دما تا  $400^\circ\text{C}$  درجه سلسیوس، در نتیجه تخریب ماده آلی یا پلیمر متصل شده به سطح نانوذرات مگنتایت در حدود  $4/13$  درصد کاهش وزن ایجاد شده است. از طرفی با استناد به شکل ۴-b منحنی خاصیت مغناطیسی (VSM) جاذب در حدود  $90\text{ emu/g}$  و کمتر از خاصیت مغناطیسی نانوذرات مگنتایت یعنی  $125\text{ emu/g}$  بود.

همچنین از بررسی طیف های مادون قرمز (IR) در شکل ۵ که توسط اسپکترومتر FTIR در ناحیه  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  تهیه شده اند،





**Fig. 6.** (a) Zeta-potential of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PAMAM}$  nanoparticles, (b) Effect of solution pH on the adsorption of TMX using  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PAMAM}$  nanoparticles

شکل ۶- (a) تعیین  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  نانوذرات مگنتایت عامل‌دار شده با هیدروکربن‌های درخت‌سان، (b) تأثیر  $\text{pH}$  اولیه محلول بر میزان جذب تاموکسیفن توسط نانوذرات مگنتایت عامل‌دار شده با هیدروکربن‌های درخت‌سان

کافی تاموکسیفن کاهش یافت. به طوری که در میزان جذب برابر با  $0.3/0$  گرم و غلظت اولیه ماده جذب شونده برابر با  $20$  میلی‌گرم در لیتر، کارایی جذب ثابت شد (شکل ۷). چوالیر و همکاران نیز در سال  $2017$  در پژوهش خود نتیجه گرفتند که کارایی حذف تاموکسیفن از محیط آبی با افزایش میزان جذب رابطه مستقیم دارد (Chevalier et al., 2017).

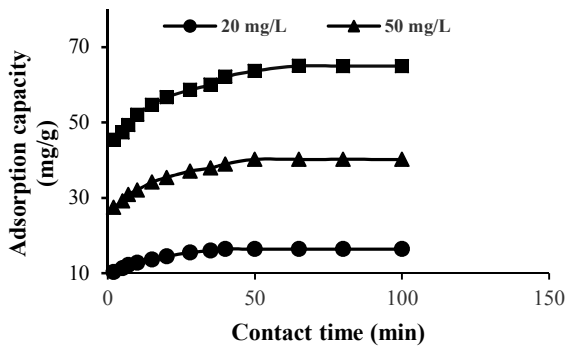
نتایج بررسی دما بر فرایند جذب سطحی تاموکسیفن توسط جاذب نشان داد که بیشینه ظرفیت جذب در دمای  $25$  درجه سلسیوس (دمای اتاق) برابر با  $16/33$  میلی‌گرم در گرم بوده است و در دماهای بالاتر، توانایی جذب به دلیل ساختار پلیمری حساس به دمای جاذب کاهش یافته است. به عبارت دیگر با افزایش دما بازوهای پلیمرها بر روی هم خم شده و آلاندها را به محیط باز می‌گردانند. همچنین نتایج بیانگر آن بود که نرخ واجذب دارو با افزایش دما، افزایش یافته است. به طوری که بیشینه واجذب در دمای  $47$  درجه سلسیوس حاصل شد (شکل ۸-a و b).

زمان تماس یکی از متغیرهای بسیار مهم در فرایند جذب سطحی است. نتایج بررسی تأثیر زمان تماس بر فرایند جذب سطحی داروی تاموکسیفن توسط جاذب بیانگر آن بود که با افزایش زمان تماس تا  $40$ ،  $50$  و  $65$  دقیقه، به ترتیب برای غلظت‌های اولیه  $20$ ،  $50$  و  $80$  میلی‌گرم در لیتر، ظرفیت جذب دارو افزایش یافته و پس از آن ثابت شده است (شکل ۹)؛ به این صورت که بعد از  $40$  دقیقه (زمان تعادل) تماس برای غلظت  $20$  میلی‌گرم در لیتر، ظرفیت جذب تاموکسیفن به  $16/42$  میلی‌گرم در گرم رسیده و پس از آن ثابت شده است. این موضوع را می‌توان

بین جاذب مورد مطالعه و ماده جذب شونده از طریق برهمکنش واندروالسی و یا تشکیل پیوند هیدروژنی می‌تواند به عنوان یک سازوکار پیشنهادی برای جذب تاموکسیفن توسط جاذب مدنظر قرار گیرد. به این معنی که افزایش  $\text{pH}$  منجر به از دست رفتن پروتون گروه‌های عامل از سطح جاذب و به تبع آن منفی شدن بار الکتریکی سطح جاذب می‌شود. همچنین در  $\text{pH}$ ‌های اسیدی، با پروتونه شدن گروه‌های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل، سطح جاذب دارای بار مثبت شده و در نتیجه افزایش نرخ جذب از طریق برهمکنش الکتروستاتیک بین جاذب و داروی تاموکسیفن رخ خواهد داد. همچنین با توجه به  $\text{pK}_a$  برابر با  $8/7$  تاموکسیفن، در  $\text{pH}$  کمتر از  $8/7$  یون‌های تاموکسیفن به شکل کاتیونی و در  $\text{pH}$ ‌های بالاتر به صورت آنیونی حضور دارند. بنابراین همان طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود در  $\text{pH}$  اسیدی به دلیل وجود نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین کاتیون‌های تاموکسیفن و سطح جاذب با بار مثبت، نرخ جذب دارو قابل توجه نیست. چامارت و همکاران نیز در سال  $1993$  در پژوهشی که با هدف جذب تاموکسیفن از محلول آبی انجام دادند، نتیجه گرفتند که بیشینه جذب تاموکسیفن در  $\text{pH}$ ‌های بالا رخ داده است (Chamart et al., 1993).

مقدار جاذب، عامل مهمی در تعیین ظرفیت جذب است. نتایج بررسی تأثیر مقدار جاذب بر فرایند جذب سطحی داروی تاموکسیفن توسط جاذب، بیانگر آن بود که با افزایش مقدار جاذب تا  $0.3/0$  گرم، کارایی حذف به دلیل افزایش سطح و محل‌های جذب قابل دسترس برای تاموکسیفن افزایش یافت. اما در حضور مقادیر بیشتر از جاذب، ظرفیت جذب به دلیل در دسترس نبودن میزان

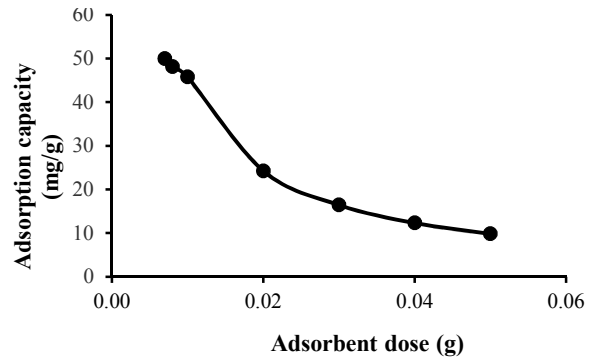




**Fig. 9.** Effect of contact time on the adsorption of TMX using  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PAMAM}$  nanoparticles

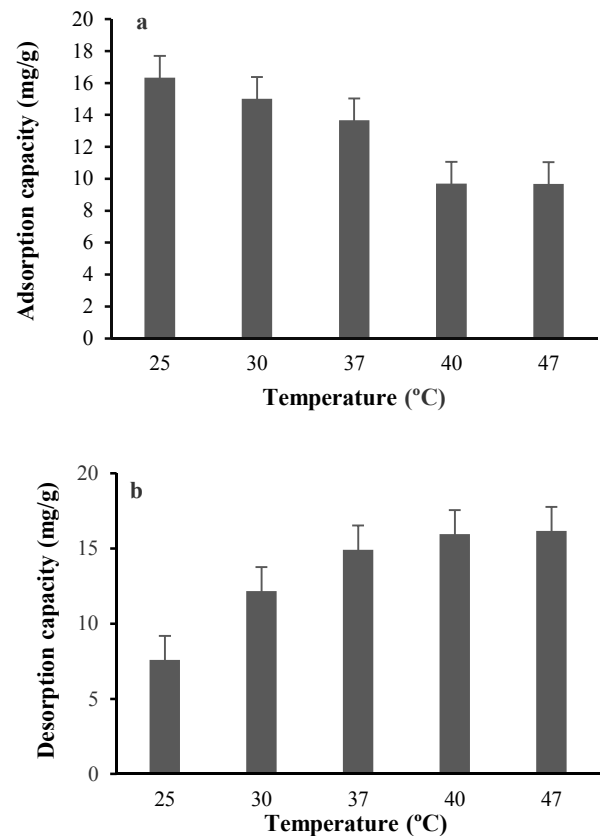
شکل ۹- تأثیر مدت زمان تماس جاذب بر میزان جذب تاموکسیفن توسط نانوذرات مگنتایت عامل دار شده با هیدروکربن های درخت سان

با جذب دو مرحله ای تاموکسیفن یعنی مرحله سریع جذب روی سطح جاذب و مرحله آهسته انتقال جرم داخلی مرتبط دانست. به این صورت که در مرحله اول به دلیل خالی بودن بیشتر سایت های جاذب، فرایند جذب به سرعت روی جاذب انجام می شود و با گذشت زمان و پر شدن تدریجی سایت ها، نفوذ مولکول های تاموکسیفن از بین مولکول های جذب شده و اتصال به سایت های خالی باعث کندتر شدن فرایند و در نهایت ثابت شدن روند جذب می شود. این در حالی است که با استناد به نتایج، شدت جذب دارو توسط جاذب کاهش یافته است. نتایج پژوهش حیدری و همکاران در سال ۲۰۱۶ نیز بیانگر آن بود که با افزایش زمان تماس، ظرفیت جذب تاموکسیفن از محلول آبی افزایش یافته است (Haidary et al., 2016). به منظور تعیین سینتیک واکنش حذف داروی تاموکسیفن از محلول آبی از روش رگرسیون خطی استفاده شد. بر اساس پارامترهای حاصل از دو مدل سینتیکی مرتبه اول و شبه مرتبه دوم که در جدول ۱ ارائه شده اند، مدل شبه مرتبه دوم با  $R^2$  برابر با ۰/۹۹۹، ۰/۹۹۹ و ۰/۹۹۹ به ترتیب برای غلظت های اولیه برابر با ۲۰ میلی گرم در لیتر، ۵۰ میلی گرم در لیتر و ۸۰ میلی گرم در لیتر و همچنین مشابه بودن ظرفیت جذب حاصل از این مدل با ظرفیت جذب حاصل از محاسبات، با داده ها نسبت به مدل مرتبه اول تطابق بیشتری دارد (شکل ۱۰- a و b). از این رو می توان نتیجه گرفت که جذب شیمیایی کنترل کننده فرایند جذب است. نتایج پژوهش وانگ و همکاران ۱۹۹۷ که با هدف حذف داروی تاموکسیفن انجام شد، بیانگر پیروی فرایند جذب از مدل شبه مرتبه دوم بود (Wang et al., 1997). مدل های ایزوترم جذب،



**Fig. 7.** Effect of dose of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PAMAM}$  nanoparticles on the adsorption of TMX

شکل ۷- تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب تاموکسیفن توسط نانوذرات مگنتایت عامل دار شده با هیدروکربن های درخت سان



**Fig. 8.** (a) Effect of temperature on the adsorption of TMX using  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PAMAM}$  nanoparticles, (b) Effect of temperature on desorption of TMX using  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PAMAM}$  nanoparticles

شکل ۸- تأثیر دمای جذب (a) و دمای واجذب (b) بر میزان جذب تاموکسیفن توسط نانوذرات مگنتایت عامل دار شده با هیدروکربن های درخت سان



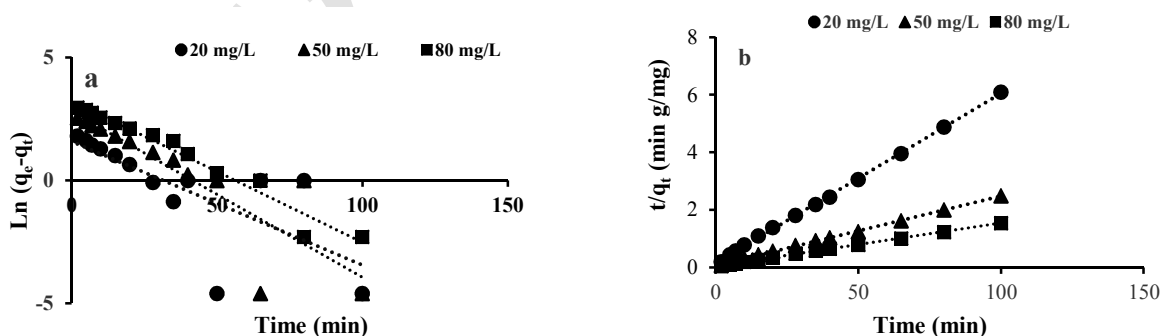
بیانگر ناهمگن بودن جذب و یکسان نبودن پیوندهای جذبی بین جاذب و ماده جذب‌شونده است. با توجه به این‌که در مدل فروندلیچ سایت‌های جاذب متفاوت دارای انرژی‌های جاذب متفاوتی هستند، بنابراین به نظر می‌رسد که جذب تاموکسیفن بر روی جاذب به صورت چند لایه‌ای انجام یافته است. از طرفی مقدار  $n > 1$  حاصل از مدل فروندلیچ را نیز می‌توان با کشش بالا بین جاذب و ماده جذب‌شونده مرتبط دانست. همچنین لازم به ذکر است که بیشترین ظرفیت جذب ( $q_m$ ) تاموکسیفن در دمای ۲۵ درجه سلسیوس برابر با ۱۵/۳۸ میلی‌گرم در گرم به دست آمد. برای بررسی قابلیت استفاده مجدد از جاذب، آزمایش واجذب انجام شد. به این منظور از محلول اسید هیدروکلریدریک ۰/۱ مولار به همراه

نشان‌دهنده رابطه تعادلی بین ماده جذب شده در سطح جاذب و غلظت ماده جذب‌شونده باقیمانده در داخل محلول است. برای به دست آوردن اطلاعات در مورد مدل جذب سیستم مورد مطالعه، نتایج بررسی داده‌های تجربی تعادل جذب بر روی سه ایزوترم لانگمیر، فروندلیچ و تمکین اعمال شد (شکل ۱۱). مقادیر  $R^2$  و ثابت‌های مربوط به ایزوترم‌های جذب بر اساس نتایج حاصل از نمودارهای ایزوترم در جدول ۲ ارائه شده است. مطابق جدول ۲، ضریب همبستگی ( $R^2$ ) ایزوترم‌های لانگمیر، فروندلیچ و تمکین به ترتیب برابر با ۰/۹۷۷، ۰/۹۹۳ و ۰/۹۵۲ بود که در این میان بیشترین ضریب همبستگی مربوط به ایزوترم فروندلیچ است. مطابقت فرایند جذب تاموکسیفن توسط جاذب با مدل فروندلیچ

جدول ۱- پارامترهای مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای جذب تاموکسیفن توسط نانوذرات مگنتایت عامل‌دار شده با هیدروکربن‌های درخت‌سان

**Table 1.** Pseudo first-order kinetic and pseudo second-order kinetic constants (Azizian, 2004) for adsorption of TMX onto  $Fe_3O_4/SiO_2/PAMAM$  nanoparticles

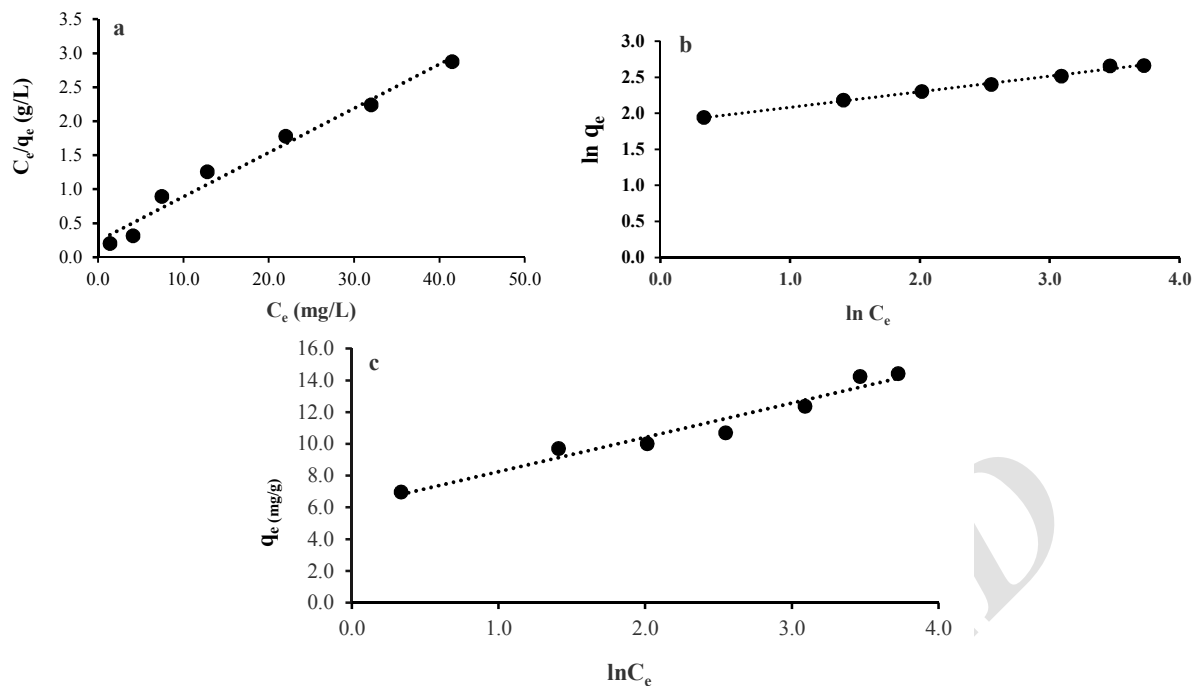
Isotherm	Parameters	TMX (mg/L)		
		20	50	80
PFO	$q_{e1}$ (mg/g)	4.91	16.62	25.68
	$k_1$ (min)	0.050	0.067	0.057
	$r^2$	0.541	0.756	0.963
PSO	$q_{e2}$ (mg/g)	16.94	41.32	66.66
	$k_2$ (g/mg min)	0.023	0.009	0.005
	$r^2$	0.999	0.999	0.999
	$q_e \exp$ (mg/g)	16.42	40.21	65.00



**Fig. 10.** (a) Pseudo first-order kinetic plot, (b) Pseudo second-order kinetic plot for the adsorption of TMX onto  $Fe_3O_4/SiO_2/PAMAM$  nanoparticles

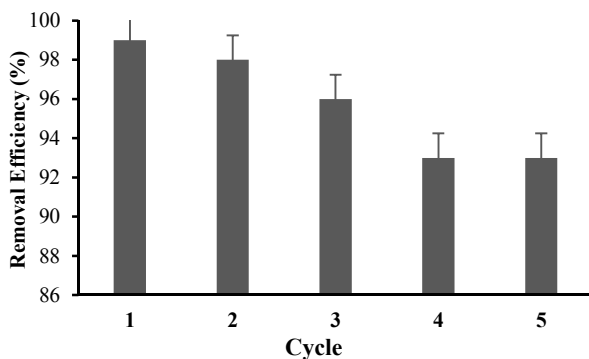
شکل ۱۰- جذب سطحی تاموکسیفن توسط نانوذرات مگنتایت عامل‌دار شده با هیدروکربن‌های درخت‌سان بر اساس مدل سینتیکی (a) مرتبه اول و (b) شبه مرتبه دوم





**Fig. 11.** (a) Langmuir, (b) Freundlich, and (c) Temkin isotherms for the adsorption of TMX onto  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PAMAM}$  nanoparticles

شکل ۱۱- جذب سطحی تاموکسیفن توسط نانوذرات مگنتایت عامل دار شده با هیدروکربن های درخت سان بر اساس مدل جذب (a) لانگمیر، (b) فروندلیچ و (c) تمکین



**Fig. 12.** The reusability of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PAMAM}$  nanoparticles

شکل ۱۲- قابلیت استفاده مجدد جاذب از نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PAMAM}$

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش نانوذرات مغناطیسی که به روش هم رسوبی شیمیایی سنتز شده بودند برای حذف داروی تاموکسیفن از محلول های آبی مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که بهترین کارایی جذب دارو در pH برابر با ۷، زمان تماس برابر با ۴۰ دقیقه و مقدار جاذب

جدول ۲- پارامترهای ایزوترم لانگمیر، فروندلیچ و تمکین برای جذب

TMX بر روی نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PAMAM}$

**Table 2.** Langmuir (Azizian, 2004), Freundlich (Azizian, 2004), and Temkin (Azizian, 2004) parameters for adsorption of TMX onto  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PAMAM}$  nanoparticles

Isotherm	Parameters	Value
L	b (L/mg)	0.274
	$q_m$ (mg/g)	15.38
	$R_L$	0.154
	$r^2$	0.977
	F	$K_F$ ( $\text{mg}^{1-(1/n)}\text{L}^{1/n}/\text{g}$ )
n		4.62
$r^2$		0.993
T	B	2.15
	$K_t$ (L/mg)	16.70
	$r^2$	0.952

آب مقطر استفاده شد. نتایج نشان داد که کارایی جذب توسط جاذب تا پنج بار استفاده همچنان بیشتر از ۹۰ درصد است (شکل ۱۲).



بالای جاذب، هزینه بالای سنتز آن را می‌توان از جمله مهم‌ترین محدودیت‌های این پژوهش محسوب کرد. در مجموع نتایج بیانگر آن بود که نانوذرات مگنتایت عامل‌دار شده با هیدروکربن‌های درخت‌سان، ظرفیت جذب قابل توجهی در حذف داروی تاموکسیفن دارند و کاربرد آن در تصفیه پساب‌های حاوی این دارو پیشنهاد می‌شود.

برابر با ۰/۰۳ گرم حاصل شده است. همچنین با توجه به مقادیر ضرایب همبستگی مشخص شد که داده‌های جذب از مدل سینتیکی شبه‌مرتبه دوم و داده‌های تعادلی از ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کنند. از این رو می‌توان اذعان کرد که جذب شیمیایی کنترل‌کننده فرایند جذب است. بیشترین ظرفیت جذب جاذب نیز برابر با ۱۵/۳۸ میلی‌گرم در گرم برآورد شد. علیرغم سنتز ساده و کارایی

## References

- Azizian, S. 2004. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of colloid and Interface Science*, 276, 47-52.
- Chamart, S., Hanocq, M., Leclercq, G. & Devleeschouwer, N. 1993. Adsorption of tamoxifen and 2-methyl derivatives under cell culture conditions. *International Journal of Pharmaceutics*, 99, 59-65.
- Chevalier, M. T., Rescignano, N., Martin-Saldaña, S., González-Gómez, Á., Kenny, J. M., San Román, J., et al. 2017. Non-covalently coated biopolymeric nanoparticles for improved tamoxifen delivery. *European Polymer Journal*, 95, 348-357.
- Fallou, H., Cimetière, N., Giraudet, S., Wolbert, D. & Le Cloirec, P. 2016. Adsorption of pharmaceuticals onto activated carbon fiber cloths—modeling and extrapolation of adsorption isotherms at very low concentrations. *Journal of Environmental Management*, 166, 544-555.
- Ferrando-Climent, L., Gonzalez-Olmos, R., Anfruns, A., Aymerich, I., Corominas, L., Barceló, D., et al. 2017. Elimination study of the chemotherapy drug tamoxifen by different advanced oxidation processes: Transformation products and toxicity assessment. *Chemosphere*, 168, 284-292.
- Haidary, S. M., Mohammed, A. B., Córcoles, E. P., Ali, N. K. & Ahmad, M. 2016. Effect of coatings and surface modification on porous silicon nanoparticles for delivery of the anticancer drug tamoxifen. *Microelectronic Engineering*, 161, 1-6.
- Khodadust, R., Unsoy, G., Yalcin, S., Gunduz, G. & Gunduz, U. 2013. PAMAM dendrimer-coated iron oxide nanoparticles: Synthesis and characterization of different generations. *Journal of Nanoparticle Research*, 15, Article No. 1488.
- Mater, N., Geret, F., Castillo, L., Faucet-Marquis, V., Albasi, C. & Pfohl-Leszkowicz, A. 2014. In vitro tests aiding ecological risk assessment of ciprofloxacin, tamoxifen and cyclophosphamide in range of concentrations released in hospital wastewater and surface water. *Environment International*, 63, 191-200.
- Sobhanardakani, S. & Zandipak, R. 2015. 2, 4-Dinitrophenylhydrazine functionalized sodium dodecyl sulfate-coated magnetite nanoparticles for effective removal of Cd (II) and Ni (II) ions from water samples. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187, 1-14.
- Sobhanardakani, S. & Zandipak, R. 2017. Synthesis and application of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as novel adsorbent for removal of Cd (II), Hg (II) and Ni (II) ions from water samples. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 19, 1913-1925.
- Sobhanardakani, S., Zandipak, R. & Sahraei, R. 2013. Removal of Janus Green dye from aqueous solutions using oxidized multi-walled carbon nanotubes. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 95, 909-918.



- Wang, J., Cai, X., Fernandes, J. R., Ozsoz, M. & Grant, D. H. 1997. Adsorptive potentiometric stripping analysis of trace tamoxifen at a glassy carbon electrode. *Talanta*, 45, 273-278.
- Wang, Y., Su, P., Wang, S., Wu, J., Huang, J. & Yang, Y. 2013. Dendrimer modified magnetic nanoparticles for immobilized BSA: a novel chiral magnetic nano-selector for direct separation of racemates. *Journal of Materials Chemistry B*, 1, 5028-5035.
- Zandipak, R. & Sobhanardakani, S. 2016. Synthesis of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for removal of anionic dyes from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 57, 11348-11360.
- Zhang, S., Dong, Y., Yang, Z., Yang, W., Wu, J. & Dong, C. 2016. Adsorption of pharmaceuticals on chitosan-based magnetic composite particles with core-brush topology. *Chemical Engineering Journal*, 304, 325-334.

Archive of SID

