

Investigation of Adsorption Thermodynamics of Amoxicillin and Cefixime on Chitosan-Polyacrylamide Coated by ZIF-8

S. Babaee Zadvarzi¹, A. A. Amooye^{2*}

1. Postdoctoral Researcher, Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Technology and Engineering, University of Mazandaran, Babolsar, Iran
2. Assoc. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Technology and Engineering, University of Mazandaran, Babolsar, Iran
(Corresponding Author) Aliakbar_amooye@yahoo.com

(Received March 25, 2023 Accepted Sep. 20, 2023)

To cite this article:

Babaee Zadvarzi, S., Amooye, A. A., 2024. "Investigation of adsorption thermodynamics of Amoxicillin and Cefixime on chitosan-polyacrylamide coated by ZIF-8" *Journal of Water and Wastewater*, 34(5), 1-12. <https://doi.org/10.22093/wwj.2023.390835.3335>

Abstract

The rise in population growth and subsequently, the spread of various diseases have led to increased production of medicines, including antibiotics. Discharging wastewater and dispersing pollutants such as drug waste in the water cycle is a very important issue that has received considerable attention in recent years. In this study, the thermodynamics of Amoxicillin and Cefixime adsorption by chitosan-polyacrylamide coated by ZIF-8 has been investigated. SEM analysis indicated that ZIF-8 is well placed in the structure of the adsorbent and no separation phases were seen. The results obtained from the temperature data in the conditions of 15 mg of adsorbent, pH 4 and adsorbent concentration of 50 ppm showed that the removal percentage decreases with increasing temperature, so it can be found that the adsorption process was exothermic. Thermodynamic parameters such as Gibbs free energy, enthalpy and entropy were also calculated. As the temperature rose, Gibbs free energy also increased, indicating that at higher temperatures, the rate of spontaneous progress of adsorption has decreased. The negative values of enthalpy and entropy in both adsorbates confirms that the reaction is exothermic and spontaneous, respectively.

Keywords: Chitosan, Polyacrylamide, Amoxicillin, Cefixime, ZIF-8, Thermodynamic.



Extended Abstract

1. Introduction

Nowadays, due to the increasing global population and consequently the prevalence of various diseases, the widespread consumption of medication has escalated. Additionally, water and environmental pollution caused by harmful agents such as these medications, due to limited available water resources, has become a public concern (Liu et al., 2012). Antibiotics are one of the extensively used types of medications, improper distribution or their discharge as effluents from manufacturing facilities can lead to water contamination (Ghauch et al., 2009).

Antibiotics are classified based on their structure, with one important classification being antibiotics with a beta-lactam ring in their structure. Accordingly, antibiotics are divided into beta-lactam and non-beta-lactam categories. 6.32 percent of them belong to the beta-lactam group (Penicillin, Amoxicillin¹, Ampicillin and Cephalixin) (Pham et al., 2020).

Amoxicillin is one of the most important groups of antibacterial drugs used for treating body infections and as an antiviral medication. Even in very small concentrations, it can contaminate water sources. The molecular structure of Amoxicillin is shown in Fig. 1 (Ren et al., 2020).

Cefexim is another important antibiotic used to treat infections. It is effectively used against various bacterial organisms and infections, including Staphylococcus, Haemophilus, Escherichia coli, Streptococcus, tonsillitis, and throat infections.

The surface adsorption method requires an effective adsorbent to remove the solute from the aqueous solution. In this study, ZIF-8-modified chitosan-polyacrylamide composite² was chosen as a novel adsorbent through a simple and cost-effective synthesis approach. After the removal of Amoxicillin and Cefixime³ by CPZ, changes in thermodynamic parameters such as Gibbs free energy (ΔG), enthalpy (ΔH) and entropy (ΔS) were calculated and investigated by evaluating temperature variations.

2. Materials and Method

2.1. Materials

The materials used for synthesizing the adsorbent included laboratory-grade chitosan (>98%), acrylamide (98%), ammonium persulfate (98%), tetraethylmethyldiamide, methylbisacrylamide, zinc nitrate, and 2-methylimidazole (>99%) from Merck Germany. Amoxicillin and Cefixime, with a purity of 98% and laboratory-grade from Sigma USA, were

prepared as adsorbent substances. pH adjustment was performed using 1 mol/Lit hydrochloric acid solution and sodium hydroxide. All solutions were diluted using deionized water.

2.2. Experimental

Initially, 10 mL of solution containing Amoxicillin and Cefixime at a concentration of 10 ppm was prepared, and the desired solution was adjusted to a pH of 4. Then, an adsorbent was added to the solution and allowed to equilibrate for 20 minutes. The drugs were adsorbed and settled by the adsorbent, and afterward, the solution was subjected to centrifugation at a speed of 5000 rpm for 30 minutes at room temperature to complete the settling process. Subsequently, the drug concentrations in the supernatant were measured using an HPLC device.

3. Results

3.1. SEM images

The SEM images of chitosan-polyacrylamide adsorbent coated with ZIF-8 are shown in Fig 1. As observed, the CPZ structure contains cavities indicating the adsorbent's affinity for creating a porous adsorbent. The addition of ZIF-8 to the adsorbent has led to an enhancement in its adsorption properties. In other words, the separation of CP⁴ and ZIF-8 phases is not observed and a homogeneous composite has been achieved as a result of the adsorbent synthesis. Furthermore, it appears that the incorporation of ZIF-8 into CP adsorbent has resulted in an improvement in effective parameters of adsorption, such as specific surface area and porosity in the final composite.

3.2. Effect of temperature

Multiple experiments were conducted to determine the optimal adsorption values of Amoxicillin and Cefixime onto an adsorbent. The results indicated that an adsorbent amount of 150 mg, an initial soluble concentration of 10 ppm, pH of 4, and a temperature of 25 °C were considered as the optimal parameters. As shown in Fig. 2, an increase in temperature resulted in a reduction in adsorption for all samples. The CPZ adsorbent exhibited very high adsorption capacity for both Amoxicillin and Cefixime at 25 °C. Since adsorption decreased with temperature increase in all tests, it can be concluded that the adsorption of Amoxicillin and Cefixime onto CPZ adsorbent is an endothermic process.

3.3. Thermodynamic

As mentioned, based on thermodynamic equations and temperature change data, thermodynamic calculations were performed, and the results are presented in Table 1.

¹ Amoxicillin (AMX)

² Chitosan@Polyacrylamide@ZIF-8 (CPZ)

³ Cefixime (CFX)

⁴ Chitosan@Polyacrylamide (CP)



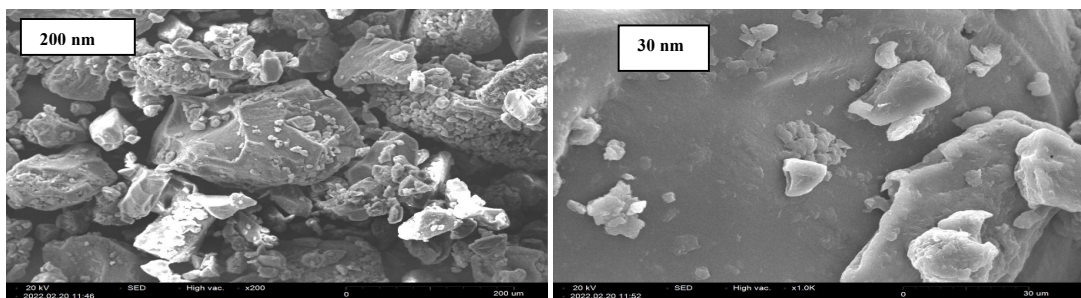


Fig. 1. SEM images of CPZ composite

Table 1. The thermodynamic parameters result in the adsorption process of Amoxicillin and Cefixime on CPZ

Drugs	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG° (kJ/mol)				
			25 °C	35 °C	45 °C	55 °C	65 °C
AMX	-7.15	-7.85	-9.49	-9.56	-9.65	-9.72	-9.8
CFX	-34.46	-26.1	-26.7	-26.4	-26.1	-25.8	-25.6

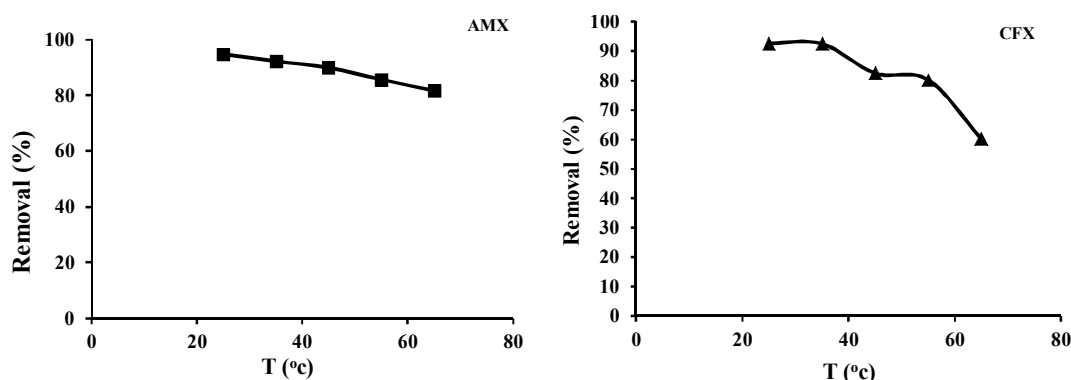


Fig. 2. Temperature influence on the removal rate of Amoxicillin and Cefixime by Cefixime composite

As observed, the ΔG values for Amoxicillin and Cefixime are negative, indicating a spontaneous and self-driven process (Oyelude et al., 2017). The Gibbs free energy increases with temperature, indicating that self-adsorption decreases at higher temperatures. ΔH values for Amoxicillin and Cefixime were calculated as kJ/mol -15.7 and kJ/mol -46.34, respectively. The negative ΔH values for both drugs suggest an endothermic nature of adsorption. The magnitude of surface enthalpy (ΔH) can characterize the type of adsorption process, whether physical or chemical. Since the forces involved in physical adsorption are weak, the surface enthalpy for such adsorption is usually less than 42 kJ/mol (Kumar et al., 2010; Zhong et al., 2011).

4. Conclusion

In this research, a thermodynamic study of the adsorption of Amoxicillin and Cefixime from an aqueous environment was carried out using the CPZ composite. SEM analysis revealed that the CPZ coated adsorbent was successfully synthesized and the observed porous structures indicated a high specific surface area, leading to effective adsorption performance.

In this study, the impact of temperature on the adsorption capacity was investigated to examine the thermodynamics. It was observed that the removal efficiency decreased with increasing temperature for both Amoxicillin and Cefixime adsorption processes. This decrease in adsorption with temperature rise signifies an endothermic



adsorption process. Negative values of Gibbs free energy (ΔG_0) indicated the feasibility and spontaneity of the process. Entropy (ΔS) suggested the randomness of the process at the adsorbent-solution interface, while the negative values of ΔH confirmed the endothermic nature

of the reaction. The thermodynamic analysis and removal percentage at 25 °C demonstrated that the CPZ adsorbent is a promising and effective option for the removal of Amoxicillin and Cefixime.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۴، شماره ۵، صفحه: ۱۲-۱

بررسی ترمودینامیک جذب آموکسی سیلین و سفیکسیم بر روی جاذب کیتوسان- پلی آکریل آمید پوشش داده با ZIF-8

صابر بابائی زادورزی^۱، علی اکبر عمویی^{۲*}

۱- پژوهشگر پسادکتر، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی و فناوری،

دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

۲- دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی و فناوری،

دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

*نویسنده مسئول (Aliakbar_amoocv@yahoo.com)

(دریافت ۱۴۰۲/۱/۵ پذیرش ۱۴۰۲/۶/۲۹)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

بابائی زادورزی، ص.، عمویی، ع.، ۱۴۰۲، "بررسی ترمودینامیک جذب آموکسی سیلین و سفیکسیم بر روی جاذب کیتوسان- پلی آکریل آمید پوشش داده با ZIF-8" مجله آب و فاضلاب، ۳۴(۵)، ۱-۱۲. <https://doi.org/10.22093/wwj.2023.390835.3335>

چکیده

گسترش بیماری‌ها به دنبال افزایش جمعیت، موجب تولید روزافزون داروها از جمله آنتی‌بیوتیک‌ها شده است. رهاسازی پساب و پخش آلاینده‌هایی مانند پسماند داروها در چرخه آب، مسئله بسیار مهمی است که توجه به آن در چند سال اخیر گسترش یافته است. در این پژوهش، به بررسی ترمودینامیک جذب داروهای مانند آموکسی سیلین و سفیکسیم از طریق جاذب کیتوسان- پلی آکریل آمید پوشش داده شده با ZIF-8 پرداخته شد. آنالیز SEM نشان داد ZIF-8 به خوبی در ساختار جاذب قرار گرفته و جدایی بین دو فاز دیده نشد و جاذب به خوبی سنتز شد. نتایج به دست آمده از داده‌های دما در شرایط ۱۵ میلی گرم جاذب در ۱۰ میلی لیتر از محلول، pH برابر ۴ و غلظت جذب شونده ۵۰ ppm نشان دادند که با افزایش دما درصد حذف کاهش می‌یابد، بنابراین دریافت فرایند جذب گرمازا بوده است. پارامترهای ترمودینامیکی مانند انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و آنتروپی نیز محاسبه شدند. انرژی آزاد گیبس با افزایش دما افزایش داشت و این نشان‌دهنده این واقعیت بود که در دماهای بالاتر میزان پیشرفت خودبه‌خودی جذب کمتر شده است. آنتالپی منفی در هر دو جذب شونده گرمازا بودن واکنش را تایید کرد. مقدار منفی آنتروپی نیز بیانگر خودبه‌خودی بودن واکنش بود.

واژه‌های کلیدی: کیتوسان، پلی آکریل آمید، آموکسی سیلین، سفیکسیم، ZIF-8، ترمودینامیک

۱- مقدمه

نگرانی عمومی شده است (Liu et al., 2012). آنتی‌بیوتیک‌ها یکی از انواع پرمصرف داروها هستند که در اثر توزیع نامناسب و یا بیشتر به عنوان پساب کارخانه‌های تولیدی این‌گونه از داروها می‌توانند موجب آلودگی آب در دسترس شوند (Ghauch et al., 2009). بنابراین حذف آنها از محیط آبی یک امر

امروزه، با توجه به افزایش جمعیت در جهان و به نسبت آن شیوع انواع بیماری‌ها، مصرف دارو به‌طور گسترده افزایش یافته است. همچنین آلودگی آب و محیط‌زیست توسط عوامل مخرب مانند همین داروها به دلیل مقدار محدود آب قابل استفاده تبدیل به یک



با توجه به شرایط و امکانات، روش‌های متفاوتی برای تصفیه این گونه آلودگی‌ها بررسی شده‌اند که از انواع آنها می‌توان روش‌های لخته‌سازی، ته‌نشینی، تبخیر، الکترودیالیز، اکسیداسیون و جذب سطحی را برشمرد (Zadvarzi and Amooey, 2023, Choi et al., 2021, González-Gaxiola et al., 2022). این بین روش جذب سطحی به دلیل اقتصادی بودن، آسان بودن، کارایی بالا و همین‌طور عدم ایجاد آلودگی ثانویه پیشنهاد می‌شود (Binaeian et al., 2020).

کیتوسان از جمله پلیمرهای طبیعی قابل توجه و با کارایی بالا است و به علت وجود گروه‌های آمینی در ساختار خود، به‌عنوان یک جاذب طبیعی استفاده می‌شود. همچنین می‌توان از کیتوسان به‌عنوان پایه‌ای مناسب برای تثبیت پلی‌آکریل‌آمید بر روی آن به‌منظور سنتز کامپوزیت پلی‌آکریل‌آمید-کیتوسان استفاده کرد. کیتوسان از استیل‌زدایی کیتین به‌دست می‌آید که به‌دلیل غیرسمی بودن، خاصیت جذب بالا، امکان تجزیه در طبیعت، سازگاری با محیط‌زیست، مقرون‌به‌صرفه بودن از نظر اقتصادی، توانایی حذف محدوده وسیعی از رنگ‌ها و فلزات، سینتیک سریع و در نهایت امکان تهیه مشتقات فراوان از آن، بسیار مورد توجه است (Zadvarzi et al., 2021).

چارچوب فلزی-آلی-زئولیتی^۳، با توجه به برخی از ویژگی‌های برجسته و منحصربه‌فرد مانند قابلیت سنتز آسان، پایداری حرارتی و شیمیایی بالا و جداسازی انتخاب‌پذیر توجه بسیاری را به‌منظور استفاده در انواع فرایندهای شیمیایی به خود جلب کرده است. شکل‌گیری تمام خصوصیات منحصربه‌فرد جاذب نانوساختار ZIF-8 قطعاً وابسته به سنتز صحیح و دقیق آن است، به گونه‌ای که عدم سنتز صحیح و مناسب می‌تواند نتایج کاملاً معکوس در عملکرد این جاذب داشته باشد (Binaeian et al., 2020).

روش جذب سطحی، نیازمند یک جاذب خوب و مؤثر به منظور حذف جذب‌شونده از محلول آبی است که در این پژوهش جاذب کیتوسان پلی‌آکریل‌آمید اصلاح شده توسط ZIF-8 به‌عنوان یک جاذب نو با روش سنتز آسان و ارزان‌قیمت انتخاب شد.

ضروری است. آنتی‌بیوتیک‌ها بر اساس ساختارشان طبقه‌بندی می‌شوند که یکی از دسته‌بندی‌های مهم آنتی‌بیوتیک‌ها با حلقه بتالاکتام در ساختار آنها است. بر این اساس، آنتی‌بیوتیک‌ها به حلقه بتالاکتام و غیر بتالاکتام تقسیم می‌شوند. ۳۲/۶ درصد آنها متعلق به گروه بتالاکتام (پنی‌سیلین، آموکسی‌سیلین^۱، آمپی‌سیلین و سفیکسیم^۲) هستند (Pham et al., 2020). آموکسی‌سیلین یکی از مهم‌ترین گروه‌های داروهای ضد باکتری است که برای درمان عفونت‌های بدن و به‌عنوان یک داروی ضد ویروسی برای درمان استفاده می‌شود، حتی غلظت بسیار کمی از آن می‌تواند منابع آب را آلوده کند. ساختار مولکولی آموکسی‌سیلین در شکل ۱ نشان داده شده است (Ren et al., 2020).

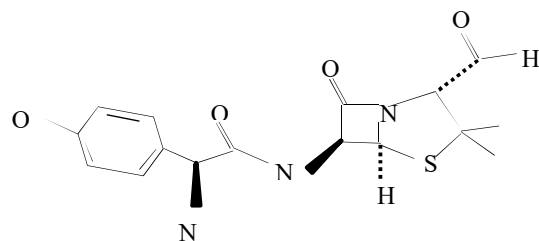


Fig. 1. Molecular structure of Amoxicillin

شکل ۱- ساختار مولکولی آموکسی‌سیلین

سفیکسیم نیز یکی از مهم‌ترین آنتی‌بیوتیک‌هایی است که برای درمان عفونت‌ها استفاده می‌شود و همچنین به‌طور مؤثر در برابر ارگانسیم‌ها و عفونت‌های مختلف باکتریایی از جمله استافیلوکوک، هموفیلی، اشریشیاکلی، تب استرپتوکوک، التهاب لوزه‌ها و عفونت‌های گلو استفاده می‌شود. در شکل ۲ ساختار مولکولی سفیکسیم قابل مشاهده است (Hasanzadeh et al., 2020).

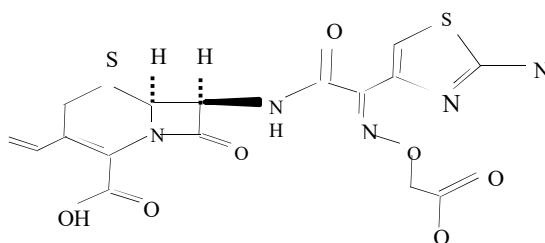


Fig. 2. Molecular structure of Cefixime

شکل ۲- ساختار مولکولی سفیکسیم

¹ Amoxicillin (AMX)

² Cefixime (CFX)

³ Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8)



اضافه شد، سپس ۱ ساعت هم زده و ۱۵ دقیقه اولتراسونیک شد. جاذب موردنظر پس از شستشو، در دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک و برای انجام مراحل بعدی آزمایشات آماده شد. در شکل ۳ تصویر جاذب CPZ قبل و بعد از خشک شدن نشان داده شده است.

۲-۳- روش انجام آزمایش

ابتدا ۱۰ میلی لیتر از محلول حاوی آموکسی سیلین و سفیکسیم با غلظت ۱۰ ppm آماده شد و محلول موردنظر در pH برابر ۴ تنظیم شد، سپس جاذب به محلول اضافه و به مدت ۲۰ دقیقه هم زده شد. داروها توسط جاذب جذب شده و ته نشین شدند. بعد از آن محلول به مدت ۳۰ دقیقه توسط سانتریفیوژ با دور ۵۰۰۰ rpm در دمای محیط قرار داده شد تا کاملاً ته نشینی انجام شود. سپس غلظت داروها در محلول بالای نمونه توسط دستگاه HPLC اندازه گیری شدند.

۲-۴- بررسی اثر دما در جذب

برای بررسی اثرات دما، جذب سفیکسیم و آموکسی سیلین روی CPZ در دماهای ۲۵، ۳۵، ۴۵، ۵۵ و ۶۵ درجه سلسیوس و غلظت ۵ mg/L با مقدار ۰/۰۱۵ گرم از هر جاذب و در pH بهینه در زمان تعادل انجام شد. در نهایت نمونه‌ها در ۵۰۰۰ rpm و به مدت ۳۰ دقیقه سانتریفیوژ شدند. غلظت بخش شناور توسط دستگاه HPLC خوانده شد.

۲-۵- ترمودینامیک

پارامترهای ترمودینامیکی مانند انرژی آزاد گیبس (ΔG_0)، آنتالپی (ΔH_0) و آنتروپی (ΔS_0) را می توان از معادلات زیر محاسبه کرد

$$k_c = \frac{C_{Ae}}{C_e} \quad (1)$$

$$\Delta G_0 = -RT \ln k_c \quad (2)$$

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0 \quad (3)$$

$$\log k_c = \frac{\Delta S_0}{2.303R} - \frac{\Delta H_0}{2.303RT} \quad (4)$$

در این پژوهش، پس از حذف آموکسی سیلین و سفیکسیم توسط جاذب کیتوسان پلی آکریل آمید زیف^۱ با ارزیابی تغییرات دما پارامترهای ترمودینامیکی مانند انرژی آزاد گیبس (ΔG)، آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) محاسبه و بررسی شدند.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

مواد استفاده شده برای سنتز جاذب شامل: کیتوسان^۲ (>۹۸٪)، آکریل آمید^۳ (۹۸٪)، آمونیوم پرسولفات^۴ (>۹۸٪)، تترا اتیل متیل دی آمید^۵، متیل بیس آکریل آمید^۶، زینک نیترات^۷ و ۲- متیل ایمیدازولات^۸ (>۹۹٪) از شرکت مرک^۹ آلمان با گرید آزمایشگاهی تهیه شدند. آموکسی سیلین و سفیکسیم با خلوص ۹۸ درصد و گرید آزمایشگاهی از شرکت سیگما^{۱۰} کشور آمریکا به عنوان ماده جذب، تهیه شدند. تنظیم pH به وسیله محلول یک مولار اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم انجام شد. در تمامی محلول‌ها برای رقیق سازی، از آب دی یونیزه استفاده شد.

۲-۲- سنتز جاذب کیتوسان-پلی آکریل آمید پوشش داده شده

با ZIF-8

۱ گرم کیتوسان در ۲۰ cc محلول ۱٪ (v/v) استیک اسید ریخته، ۲۰ دقیقه هم زده و ۵ دقیقه اولتراسونیک شد. ۲ گرم آکریل آمید در ۱۰ cc آب مقطر ریخته تا کاملاً حل شود و سپس به محلول اضافه و ۱ ساعت هم زده شد. ۴۰۰ میلی گرم متیل بیس آکریل آمید ۸۰ میلی گرم آمونیوم پرسولفات در ۱۰ cc آب مقطر حل شد، سپس به محلول اصلی اضافه و نیم ساعت هم زده شد. ۰/۸۶ گرم زینک نیترات حل شده در آب به محلول اضافه و پس از ۲۰ دقیقه هم زدن ۱۰ دقیقه نیز اولتراسونیک شد. ۰/۹۶ گرم ۲- متیل ایمیدازول را در ۱۰ cc آب تقطیر شده ریخته و پس از حل شدن به سوسپانسیون

¹ Chitosan@Polyacrylamide@ZIF-8 (CPZ)

² Chitosan

³ Acrylamide

⁴ Ammonium Persulfate

⁵ TEMED

⁶ Methylenebisacrylamide

⁷ Zinc Nitrate

⁸ 2-Methylimidazole

⁹ Merck

¹⁰ Sigma



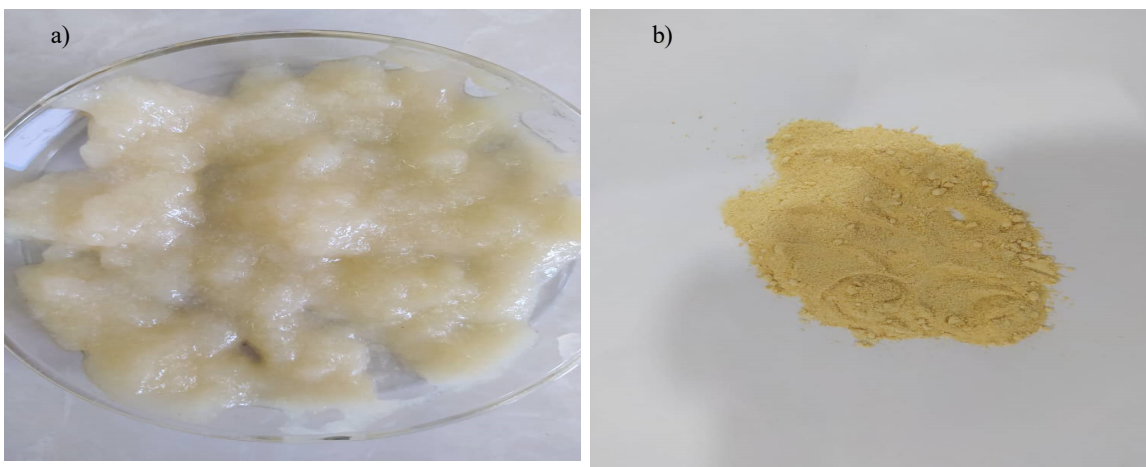


Fig. 3. Image of chitosan-polyacrylamide adsorbent coated with ZIF-8: a) before drying, b) after drying

شکل ۳- تصویر جاذب کیتوسان- پلی آکریل آمید پوشش داده شده با ZIF-8: (a) قبل از خشک شدن، (b) بعد از خشک شدن

میل جاذب به سمت ایجاد جاذبی متخلخل شده است. اضافه شدن ZIF-8 به جاذب منجر به بهبود خواص جاذب شده است. به عبارت دیگر، جدایی دو فاز CP^۲ و ZIF-8 دیده نشده و یک کامپوزیت همگن در نتیجه سنتز جاذب به دست آمده است. علاوه بر این، به نظر می‌رسد که اضافه شدن ZIF-8 به جاذب CP، منجر به بهبود پارامترهای مؤثر در جذب مانند سطح ویژه و تخلخل در کامپوزیت نهایی شده است.

۳-۲- بررسی اثر دما

آزمایش‌های متعددی برای تعیین مقدار بهینه جذب آموکسی‌سیلین و سفیکسیم بر روی جاذب انجام شده که نتایج نشان دادند مقدار جاذب ۱۵۰ میلی‌گرم، غلظت اولیه حل‌شونده ۱۰ ppm، pH برابر ۴ و دمای ۲۵ درجه سلسیوس به‌عنوان پارامترهای بهینه در نظر گرفته شدند. همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود، با افزایش دما در همه نمونه‌ها، کاهش میزان جذب حاصل شد. جاذب CPZ برای هر دو داروی آموکسی‌سیلین و سفیکسیم در دمای ۲۵ درجه میزان جذب بسیار زیادی از خود نشان داد. با توجه به این که در همه تست‌ها با افزایش دما میزان جذب کاهش یافته، می‌توان نتیجه گرفت که جذب آموکسی‌سیلین و سفیکسیم بر روی جاذب CPZ گرمازا هستند.

که در آنها

k_c ثابت تعادل، C_e غلظت تعادلی در محلول (mg/L) و C_{Ae} مقدار رنگ جذب شده بر روی جاذب به ازای هر لیتر محلول در حالت تعادل است. ΔS_o ، ΔH_o ، ΔG_o ، انرژی آزاد گیبس و آنتروپی برحسب (J/mol.K) هستند.

مقدار ΔS_o و ΔH_o ، از روی شیب و عرض از مبدا حاصل از رسم نمودار $\log k_c$ در برابر $1/T$ به دست می‌آیند (معادله ۴). مقدار ΔG_o از معادله ۳ محاسبه می‌شود. اگر جذب رنگ روی جاذب با افزایش دما کاهش یابد، نشان‌دهنده گرمازا بودن فرایند است. ΔG_o امکان‌پذیر بودن و خودبه‌خودی بودن طبیعت فرایند را مشخص می‌کند. مقدار ΔG_o منفی نشان می‌دهد که فرایند امکان‌پذیر و خودبه‌خود است. ΔH_o منفی بیانگر طبیعت گرمازای جذب و ΔS_o برای بیان اتفاقی بودن فرایند در سطح مشترک جاذب- محلول در حین فرایند جذب است (Esmaeili Bidhendi et al., 2020).

۳- نتایج

۳-۱- تصویر SEM^۱ جاذب

تصاویر SEM مربوط به جاذب کیتوسان- پلی آکریل آمید پوشش داده شده با ZIF-8 در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود در ساختار CPZ حفراتی وجود دارد که نشان‌دهنده

² Chitosan@Polyacrylamide (CP)

¹ Scanning Electron Microscope (SEM)



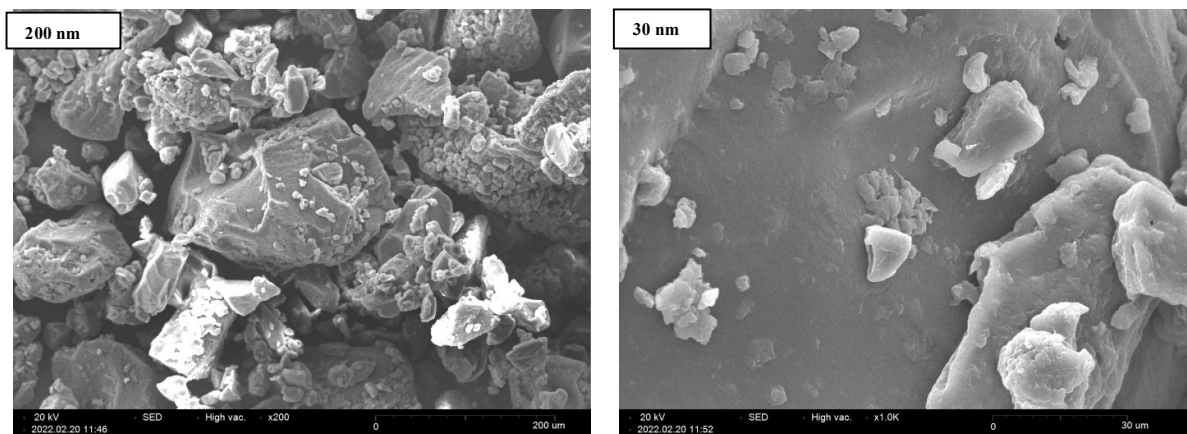


Fig. 4. SEM images of CPZ composite

شکل ۴- تصاویر SEM مربوط به کامپوزیت CPZ

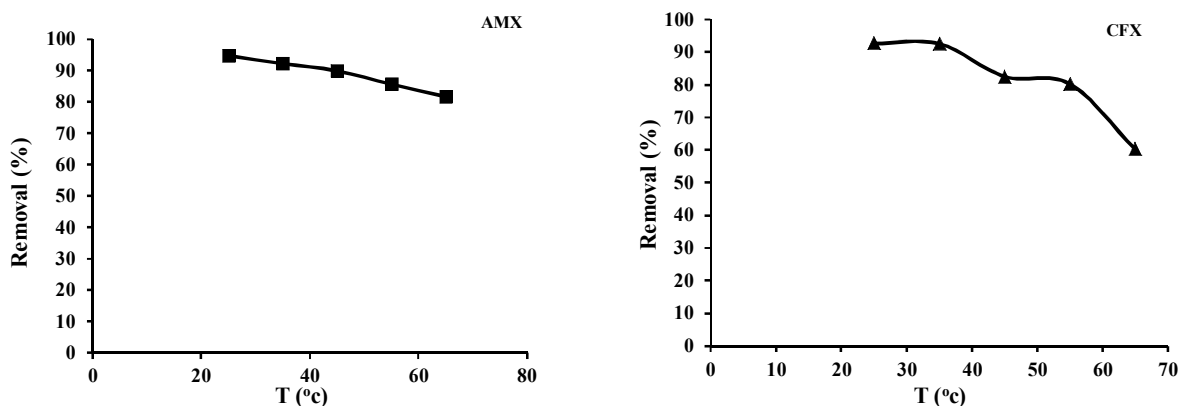


Fig. 5. Temperature influence on the removal rate of Amoxicillin and Cefixime by Cefixime composite

شکل ۵- بررسی اثر دما بر میزان حذف آموکسی سیلین و سفیکسیم توسط کامپوزیت سفیکسیم

ترمودینامیک حذف آموکسی سیلین و سفیکسیم بر روی CPZ انجام شد. آزمایش‌ها با غلظت ۵۰ ppm و جاذب ۱۵ mg و pH برابر ۴ و نیز زمان بهینه ۳۰ دقیقه انجام شد. با توجه به شکل ۶، با افزایش دما جذب داروها از ۲۵ تا ۶۵°C کاهش یافت که به معنای گرمازا بودن فرایند جذب بود.

همان طور که بیان شد، با توجه به معادلات ترمودینامیک و داده‌های مربوط به تغییرات دما، محاسبات ترمودینامیک انجام و نتایج در جدول ۱ ارائه شد. نتایج ΔG° منفی برای آموکسی سیلین و سفیکسیم نشان داد که فرایند امکان‌پذیر و خودبه‌خودی است (Oyelude et al., 2017). با توجه به جدول ۱، انرژی آزاد گیبس با افزایش دما، افزایش داشته و این نشان‌دهنده این واقعیت است

سمرقندی و همکاران در سال ۲۰۱۹، ترمودینامیک حذف آموکسی سیلین را بر روی جاذب *Saccharomyces cerevisiae* بررسی کردند و دریافتند که با افزایش دما درصد حذف کاهش یافته و فرایند جذب گرمازا بوده است (Samarghandi et al., 2019).

رحمان و همکاران در سال ۲۰۲۰، فرایند ترمودینامیکی جذب سفیکسیم بر روی الکترولیت‌های مختلف را با توجه به آن مقدار آنتاپی، آنتروپی بررسی کردند و در نهایت فرایند جذب گرمازا گزارش شد (Rahman et al., 2020).

۳-۳- مطالعات ترمودینامیک

با توجه به نتایج به دست آمده از داده‌های دما، محاسبات



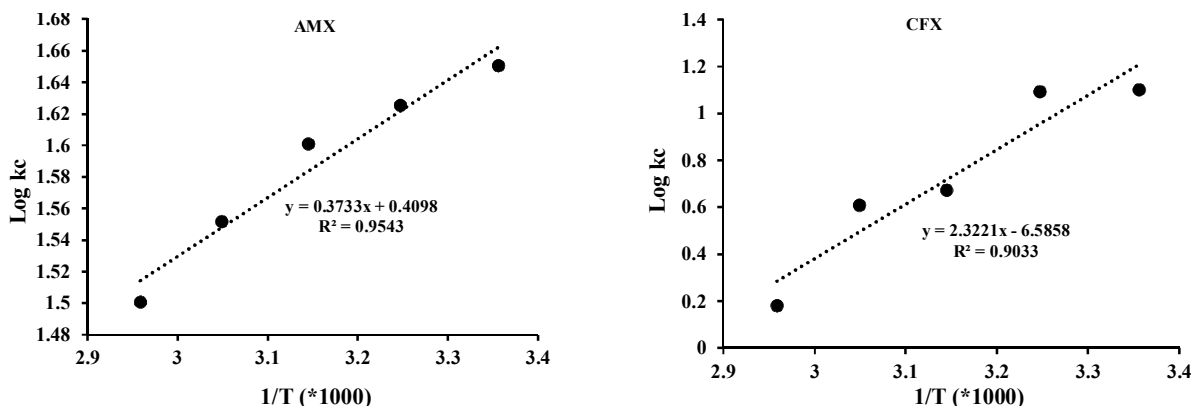


Fig. 6. Thermodynamic study of the adsorption of Amoxicillin and Cefixime on CPZ

شکل ۶- بررسی ترمودینامیکی جذب آموکسی سیلین و سفیکسیم بر روی CPZ

جدول ۱- نتایج پارامترهای ترمودینامیکی در فرایند جذب آموکسی سیلین و سفیکسیم بر روی CPZ

Table 1. The thermodynamic parameters result in the adsorption process of Amoxicillin and Cefixime on CPZ

Drugs	$\Delta H^{\circ}(\text{kJ/mol})$	$\Delta S^{\circ}(\text{J/mol.K})$	$\Delta G^{\circ}(\text{kJ/mol})$				
			25 °C	35 °C	45 °C	55 °C	65 °C
AMX	-7.15	-7.85	-9.49	-9.56	-9.65	-9.72	-9.8
CFX	-34.46	-26.1	-26.7	-26.4	-26.1	-25.8	-25.6

فرایند جذب آموکسی سیلین و سفیکسیم بر روی CPZ یک فرایند جذب سطحی فیزیکی است (Pirrom et al., 2015).

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، بررسی ترمودینامیکی جذب آموکسی سیلین و سفیکسیم از محیط آبی توسط کامپوزیت CPZ انجام شد. بررسی آنالیز SEM نشان داد جاذب کیتوسان-پلی آکریل آمید پوشش داده شده با ZIF-8 به خوبی سنتز شد. تخلخل‌های موجود در جاذب که در تصویر هم نشان داده شده، بیانگر سطح ویژه بالا در نتیجه عملکرد خوب جاذب در فرایند جذب بود. در این پژوهش، به منظور بررسی ترمودینامیک تأثیر دما بر میزان جذب آزمایش شد که با توجه به آن، کاهش میزان حذف با افزایش دما در هر دو جذب شونده آموکسی سیلین و سفیکسیم مشاهده شد. کاهش میزان جذب با افزایش دما، بیانگر گرمازا بودن فرایند جذب بود. مقدار انرژی آزاد گیبس (ΔG°) منفی نشان داد که فرایند امکان پذیر و

که در دماهای بالاتر میزان پیشرفت خودبه خودی جذب کمتر می‌شود. ΔH° مربوط به آموکسی سیلین و سفیکسیم به ترتیب $-7/15 \text{ kJ/mol}$ و $-34/46 \text{ kJ/mol}$ محاسبه شد. مقدار منفی ΔH° به دست آمده هر دو دارو بیانگر طبیعت گرمازای جذب است. بزرگی گرمای جذب سطحی (ΔH°) می‌تواند نوع فرایند جذب را مشخص کند. فرایند جذب سطحی ممکن است از نوع فیزیکی یا شیمیایی باشد.

از آنجایی که نیروهای درگیر در فرایند جذب سطحی فیزیکی نیروهای ضعیفی هستند، گرمای جذب سطحی برای این جذب به طور معمول کمتر از 42 kJ/mol است، اما در جذب سطحی شیمیایی نیروهای درگیر خیلی قوی‌تر از جذب سطحی فیزیکی است و گرمای جذب سطحی در جذب سطحی شیمیایی مانند گرمای واکنش‌های شیمیایی در حدود 40 تا 400 kJ/mol است (Kumar et al., 2010, Zhong et al., 2011)

با توجه به مقدار به دست آمده برای ΔH° و مطالب بیان شده،



۵- قدردانی

این پژوهش، در دانشکده مهندسی فناوری دانشگاه مازندران انجام شد. نویسندگان، از اساتید و دانشجویان دانشکده که در انجام این پژوهش یاری کرده‌اند، قدردانی می‌کنند. امید است جمیع تلاش‌ها در حوزه علم و فناوری موجب بهبود سطح رفاه عمومیت بشریت شود.

خودبه‌خودی است. آنتروپی (ΔS°) بیانگر اتفاقی بودن فرایند در سطح مشترک جاذب-محللول است و همچنین مقدار منفی ΔH° نیز گرمازا بودن واکنش را تأیید می‌کند. ترمودینامیک فرایند و همچنین درصد حذف در دمای ۲۵ درجه سلسیوس نشان دادند، جاذب CPZ به‌عنوان جاذب خوب و مؤثر برای حذف آموکسی‌سیلین و سفیکسیم ارائه شده است.

References

- Binaeian, E., Mottaghizad, M., Kasgary, A. H. & Zadvarzi, S. B. 2020. Bovine serum albumin adsorption by Bi-functionalized HMS, nitrilotriacetic acid-amine modified hexagonal mesoporous silicate. *Solid State Sciences*, 103, 106194. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106194>.
- Binaeian, E., Zadvarzi, S. B. & Yuan, D. 2020. Anionic dye uptake via composite using chitosan-polyacrylamide hydrogel as matrix containing TiO₂ nanoparticles; comprehensive adsorption studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 162, 150–162. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.158>.
- Choi, J. H., Kim, J. G., Kim, H. B., Shin, D. H. & Baek, K. 2021. Dual radicals-enhanced wet chemical oxidation of non-biodegradable chemicals. *Journal of Hazardous Materials*, 401, 123746. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123746>.
- Esmaili Bidhendi, M., Poursorkh, Z., Sereshti, H., Rashidi Nodeh, H., Rezaia, S. & Afzal Kamboh, M. 2020. Nano-size biomass derived from pomegranate peel for enhanced removal of Cefixime antibiotic from aqueous media: kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(12), 4223. <https://doi.org/10.3390/ijerph17124223>.
- Ghauch, A., Tuqan, A. & Abou Assi, H. 2009. Antibiotic removal from water: elimination of Amoxicillin and Ampicillin by microscale and nanoscale iron particles. *Environmental Pollution*, 157(5), 1626–1635. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.12.024>.
- González-Gaxiola, O., Biswas, A., Yildirim, Y. & Alshehri, H. M. 2022. Highly dispersive optical solitons in birefringent fibers having Kerr law of refractive index by Laplace-Adomian decomposition. *Optik*, 257, 168788. <https://doi.org/10.3390/math10091589>.
- Hasanzadeh, V., Rahmanian, O. & Heidari, M. 2020. Cefixime adsorption onto activated carbon prepared by dry thermochemical activation of date fruit residues. *Microchemical Journal*, 152, 104261. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104261>.
- Kumar, P. S., Ramalingam, S., Senthamarai, C., Niranjana, M., Vijayalakshmi, P. & Sivanesan, S. 2010. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination*, 261(1–2), 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.032>.
- Liu, X., Lee, J., Ji, K., Takeda, S. & Choi, K. 2012. Potentials and mechanisms of genotoxicity of six pharmaceuticals frequently detected in freshwater environment. *Toxicology Letters*, 211(1), 70–76. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2012.03.003>.
- Oyelude, E. O., Awudza, J. A. M. & Twumasi, S. K. 2017. Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of removal of eosin yellow from aqueous solution using teak leaf litter powder. *Scientific Reports*, 7(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12424-1>.



- Pham, T. D., Bui, T. T., Truong, T. T. T., Hoang, T. H., Le, T. S., Duong, V. D., et al. 2020. Adsorption characteristics of beta-lactam cefixime onto nanosilica fabricated from rice HUSK with surface modification by polyelectrolyte. *Journal of Molecular Liquids*, 298, 111981. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111981>.
- Pirom, T., Sunsandee, N., Wongsawa, T., Ramakul, P., Pancharoen, U. & Nootong, K. 2015. The effect of temperature on mass transfer and thermodynamic parameters in the removal of Amoxicillin via hollow fiber supported liquid membrane. *Chemical Engineering Journal*, 265, 75–83. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.037>.
- Rahman, M., Rub, M. A., Hoque, M. A., Khan, M. A. & Asiri, A. M. 2020. Clouding and thermodynamic behaviours of nonionic surfactant: effects of cefixime trihydrate drug and different electrolytes. *Journal of Molecular Liquids*, 312, 113366. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113366>.
- Ren, L., Zhou, D., Wang, J., Zhang, T., Peng, Y. & Chen, G. 2020. Biomaterial-based flower-like MnO₂@ carbon microspheres for rapid adsorption of Amoxicillin from wastewater. *Journal of Molecular Liquids*, 309, 113074. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113074>.
- Samarghandi, M. R., Asgari, G., Shokoohi, R., Dargahi, A., Arabkouhsar, A., et al. 2019. Removing Amoxicillin antibiotic from aqueous solutions by *Saccharomyces cerevisiae* bioadsorbent: kinetic, thermodynamic and isotherm studies. *Desalination Water Treat*, 152, 306–315. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23941>.
- Zadvarzi, S. B. & Amooey, A. A. 2023. Amoxicillin and Cefixime simultaneous adsorption by facile synthesized chitosan@ polyacrylamide@ ZIF-8: isotherm and kinetic study. *Environmental Sciences Europe*, 35(1), 1–13. <https://doi.org/10.1186/s12302-023-00774-9>.
- Zadvarzi, S. B., Khavarpour, M., Vahdat, S. M., Baghbanian, S. M., & Rad, A. S. 2021. Synthesis of Fe₃O₄@ chitosan@ ZIF-8 towards removal of malachite green from aqueous solution: theoretical and experimental studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 168, 428–441. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.067>.
- Zhong, Q. Q., Yue, Q. Y., Li, Q., Xu, X. & Gao, B. Y. 2011. Preparation, characterization of modified wheat residue and its utilization for the anionic dye removal. *Desalination*, 267(2–3), 193–200. <https://doi.org/10.22093/wvj.2018.97745.2486>.



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

