

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

S. Babaee Zadvarzi¹, A. A. Amooey^{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_amooey@yahoo.com

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

To cite this article:

Babaee Zadvarzi, S., Amooey, 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

Nowdays, 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 Cephalexin) (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-methylimidazolate (>99%) from Merck Germany. Amoxicillin and Cefexime, with a purity of 98% and laboratory-grade from Sigma USA, were

prepared as adsorbent substances. pH adjustment was performed using 1 mol/L 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)



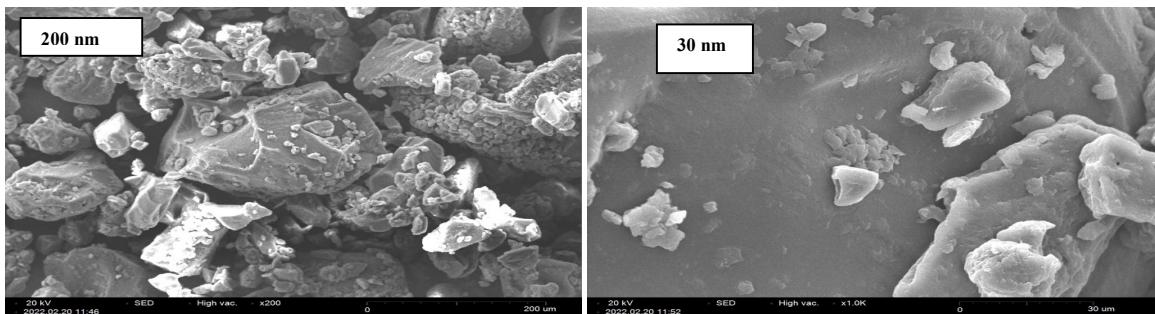


Fig. 1. SEM images of CPZ composite

Table 1. The results of thermodynamic parameters 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

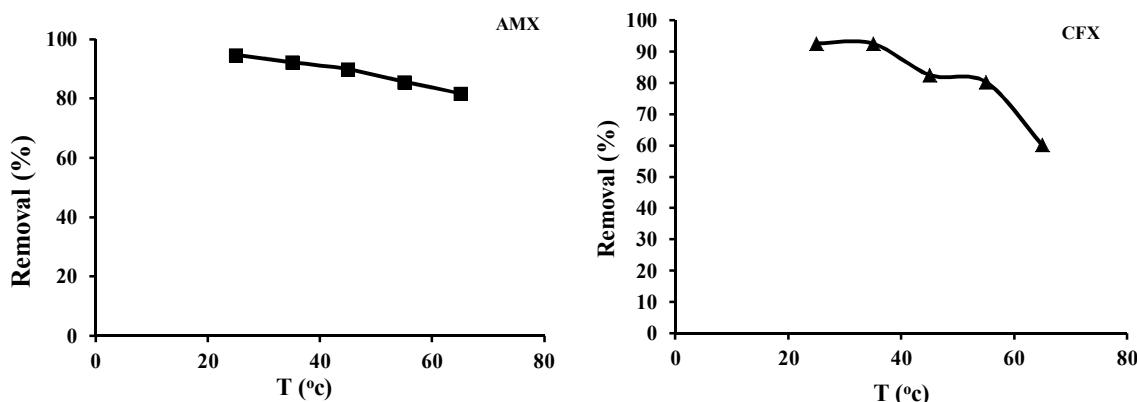


Fig. 2. Temperature influence on the removal rate of Amoxicillin and Cefixime by Cefixime composite

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°) 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: ۱-۱۲

بررسی ترمودینامیک جذب آموکسیسیلین و سفیکسیم بر روی جادب کیتوسان-پلی آکریل آمید پوشش داده با ZIF-8

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

۱- پژوهشگر پسادکترا، 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_amooey@yahoo.com

(دريافت ۱۴۰۲/۱/۵) پذيرش ۱۴۰۲/۷/۲۹

برای ارجاع به اين مقاله به صورت زير اقدام بفرمايد:
بابائی زادورزی، ص، عمومی، ع.۱، ۱۴۰۲، "بررسی ترمودینامیک جذب آموکسیسیلین 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 داروهایی مانند آموکسیسیلین و سفیکسیم از طریق جاذب کیتوسان-پلی آکریل آمید پوشش داده شده با ZIF-8 SEM نشان داد. آنالیز SEM پرداخته شد. خوبی داده ZIF-8 به 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 میلی‌گرم جاذب در ۱۰ میلی‌لیتر از محلول، pH برابر ۴ و غلظت جذب‌شونده ۵۰ ppm نشان دادند که با افزایش دما درصد حذف کاهش می‌یابد، بنابراین دریافت فرایند جذب گرمایش 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 جذب‌شونده گرمایش بودن واکنش را تایید کرد. مقدار منفی آنتروپی نیز بیانگر خودبه‌خودی بودن واکنش بود.

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

۱- مقدمه

نگرانی عمومی شده است (Liu et al., 2012). آنتی‌بیوتیک‌ها یکی از انواع پرصرف 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).

امروزه، با توجه به افزایش جمعیت در جهان و به نسبت آن شیوع انواع بیماری‌ها، مصرف دارو به طور 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، تنشینی، تبخیر، الکترودیالیز، اکسیداسیون و جذب سطحی را برشمرد (Zadvarzi and Amooey, 2023, ۲۰۲۱). (González-Gaxiola et al., 2022, Choi et al., 2021) 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، به عنوان یک جاذب طبیعی استفاده می‌شود. همچنین می‌توان از کیتوسان به عنوان پایه‌ای مناسب برای تثبیت پلی‌آکریل آمید بر روی آن به منظور سنتز کامپوزیت پلی‌آکریل آمید-کیتوسان استفاده کرد. کیتوسان از استیل زدایی کیتین به دست می‌آید که به دلیل غیرسمی بودن، خاصیت جذب بالا، امکان تجزیه در طبیعت، سازگاری با محیط‌زیست، مقرون به صرفه بودن از نظر اقتصادی، توانایی حذف محدوده وسیعی از رنگ‌ها و فلزات، سینتیک سریع و در نهایت امکان تهیه مشتقان فراوان از آن، بسیار مورد توجه است (Zadvarzi et al., 2021).

چارچوب فلزی-آلی-زئولیتی^۳، با توجه به برخی از ویژگی‌های بررسجته و منحصر به فرد مانند قابلیت سنتز آسان، پایداری حرارتی و شیمیایی بالا و جداسازی انتخاب‌پذیر توجه بسیاری را به منظور استفاده در انواع فرایندهای شیمیایی به خود جلب کرده است. شکل‌گیری تمام خصوصیات منحصر به فرد جاذب نانوساختار ZIF-8 قطعاً وابسته به سنتز صحیح و دقیق آن است، به گونه‌ای که عدم سنتز صحیح و مناسب می‌تواند نتایجی 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 پلی‌آکریل آمید اصلاح شده توسط ZIF-8 به عنوان یک جاذب نو با روش سنتز آسان و ارزان قیمت انتخاب شد.

ضروری است. آنتی‌بیوتیک‌ها بر اساس ساختارشان طبقه‌بندی می‌شوند که یکی از دسته‌بندی‌های مهم آنتی‌بیوتیک‌ها با حلقه بتالاکتان در ساختار آنها است. بر این اساس، آنتی‌بیوتیک‌ها به حلقه بتالاکتان و غیر بتالاکتان تقسیم می‌شوند. ۳۲/۶ درصد آنها متعلق به گروه بتالاکتان (پنی‌سیلین، آموکسی‌سیلین و سفیکسیم^۱) هستند (Pham et al., 2020).

آموکسی‌سیلین یکی از مهم‌ترین گروه‌های داروهای ضد باکتری است که برای درمان عفونت‌های بدن و به عنوان 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).

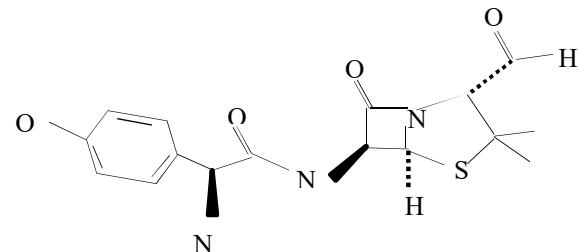


Fig. 1. Molecular structure of Amoxicillin

شکل ۱- ساختار مولکولی آموکسی‌سیلین

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

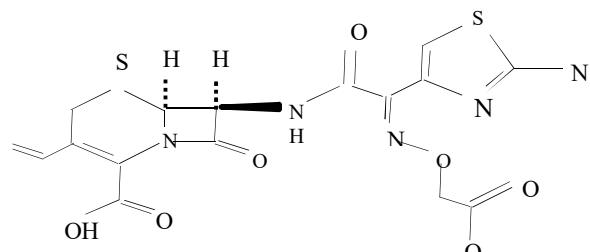


Fig. 2. Molecular structure of Cefixime

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.

۳-۲-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 تهشین شدند. بعد از آن محلول به مدت ۳۰ دقیقه توسط سانتریفیوژ با دور ۵۰۰۰ rpm در دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شود. سپس غلظت محیط قرار داده شد تا کاملاً تهشینی انجام شود. داروها در محلول بالای نمونه توسط دستگاه HPLC اندازه گیری شدند.

۴-۲-بررسی اثر دما در جذب

برای بررسی اثرات دما، جذب سفیکسیم و آموکسی سیلین روی CPZ در دمای‌های ۲۵، ۴۵، ۳۵ و ۶۵ درجه سلسیوس و غلظت ۵ mg/L با مقدار ۱۵٪/۰ گرم از هر جاذب 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.

۵-ترمودینامیک

پارامترهای ترمودینامیکی مانند انرژی آزاد گیبس (ΔG_0)، آنتالپی (ΔH_0) و آنتروپی (ΔS_0) را می‌توان 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

۱-۲-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 (٪/۹۶) از شرکت مرک^۹ آلمان باگردید 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 سیله محلول یک مولار اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم انجام شد. در تمامی محلول‌ها برای رقیق‌سازی، از آب دی یونیزه استفاده شد.

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. ۸/۸۶ گرم زینک نیترات حل شده در آب به محلول اضافه و پس از ۲۰ دقیقه هم زدن ۱۰ دقیقه نیز اولتراسونیک شد. ۹۶/۰ 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-Methylimidazolate

⁹ Merck

¹⁰ Sigma



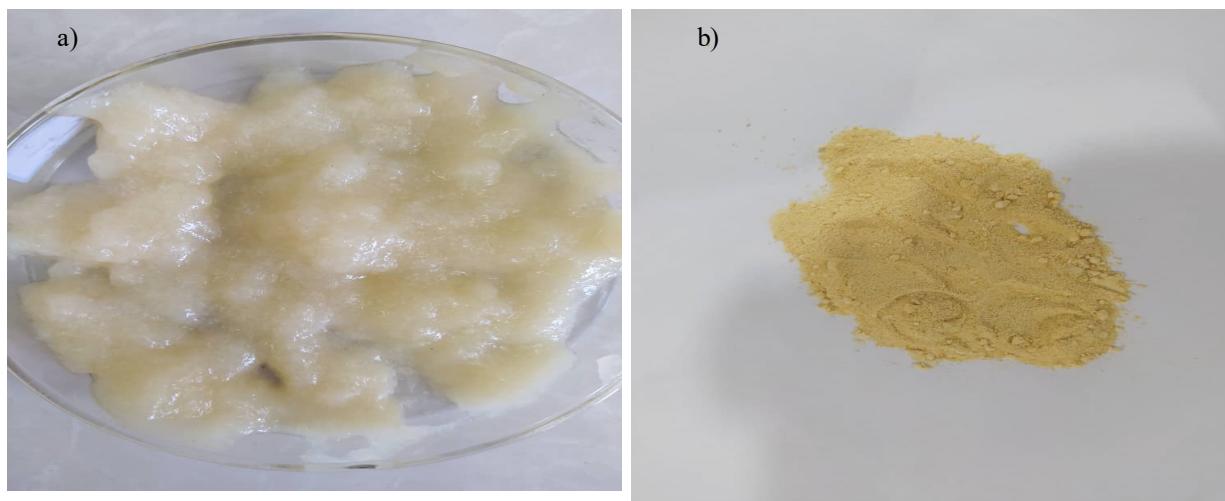


Fig. 3. Image of chitosan-polyacrylamide adsorbent coated with ZIF-8: a) before drying, b) after drying

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 متخالخل شده است. اضافه شدن ZIF-8 به جاذب منجر به بهبود خواص جاذب شده است. به عبارت دیگر، جدایی دو فاز CP و ZIF-8 دیده نشده و یک کامپوزیت همگن در نتیجه سنتر جاذب به دست آمده است. علاوه بر این، به نظر می رسد 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.

۲-۳- بررسی اثر دما

آزمایش های متعددی برای تعیین مقدار بهینه جذب آموکسیسیلین و سفیکسیم بر روی جاذب انجام شده که نتایج نشان دادند مقدار جاذب ۱۵۰ میلی گرم، غلظت اولیه حل شونده ۱۰ ppm، pH برابر ۴ و دمای ۲۵ درجه سلسیوس به عنوان پارامترهای بهینه در نظر گرفته شدند. همان طور که در شکل ۵ دیده می شود، 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 تست ها با افزایش دما میزان جذب کاهش یافته، می توان نتیجه گرفت که جذب آموکسیسیلین و سفیکسیم بر روی جاذب CPZ گرمایش هستند.

² Chitosan@Polyacrylamide (CP)

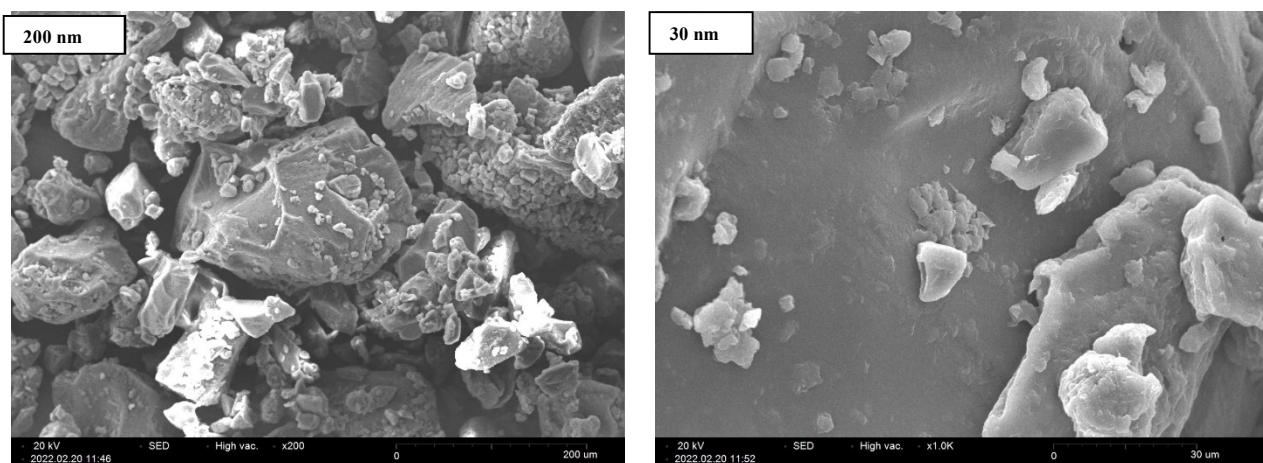
که در آنها k_e ثابت تعادل، C_{Ae} غلظت تعادلی در محلول (mg/L) و C_{Ac} مقدار رنگ جذب شده بر روی جاذب به ازای هر لیتر محلول در حالت تعادل است. ΔH_0 , ΔG_0 و ΔS_0 تغییرات در آنتالپی، انرژی آزاد گیبس و آنتروپی بر حسب (J/mol.K) هستند.
مقدار ΔH_0 و ΔS_0 از روی شبیه و عرض از مبدأ حاصل از رسم نمودار $\log \frac{C_{Ae}}{C_{Ac}}$ در برابر $1/T$ به دست می آید (معادله ۴). مقدار ΔG_0 از معادله ۳ محاسبه می شود. اگر جذب رنگ روی جاذب با افزایش دما کاهش یابد، نشان دهنده گرمایش بودن فرایند است. ΔG_0 امکان پذیر بودن و خود به خودی بودن طبیعت فرایند را مشخص می کند. مقدار ΔG_0 منفی نشان می دهد که فرایند امکان پذیر و خود به خود است. ΔH_0 منفی بیانگر طبیعت گرمایشی جذب و برای بیان اتفاقی بودن فرایند در سطح مشترک جاذب- محلول در حین فرایند جذب است (Esmaeili Bidhendi et al., 2020).

۳- نتایج

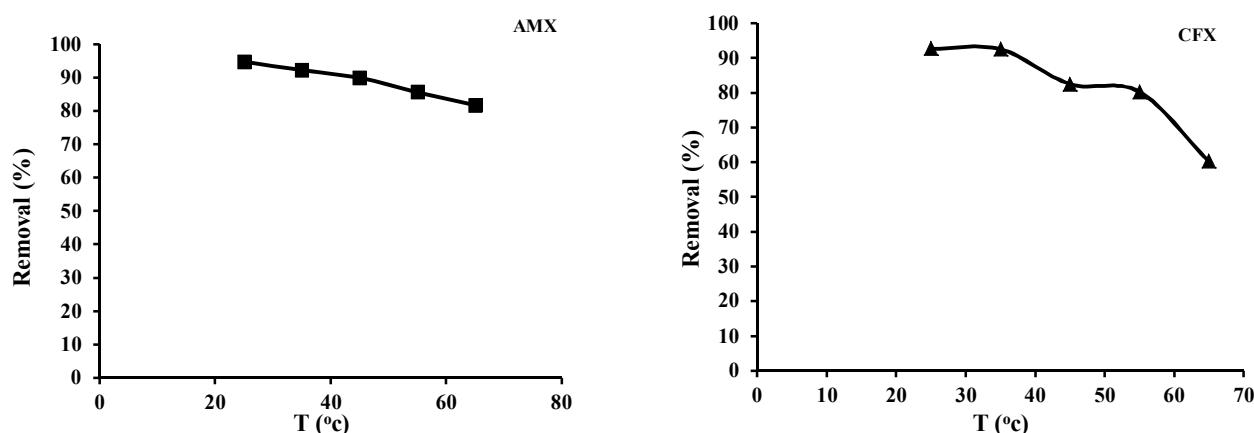
۱-۱- تصویر SEM¹ جاذب

تصاویر SEM مربوط به جاذب کیتوسان- پلی آکریل آمید پوشش داده شده با ZIF-8 در شکل ۴ نشان داده است. همان طور که دیده می شود در ساختار CPZ حفراتی وجود دارد که نشان دهنده

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. آزمایش ها با غلظت ۵۰ ppm و جاذب ۱۵mg 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 گرمایش بودن فرایند جذب بود.

همان طور که بیان شد، با توجه به معادلات ترمودینامیک و داده های 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 امکان پذیر و خود به خودی است (Oyelude et al., 2017). با توجه به جدول ۱، انرژی آزاد گیبس با افزایش دما، افزایش داشته و این نشان دهنده این واقعیت است

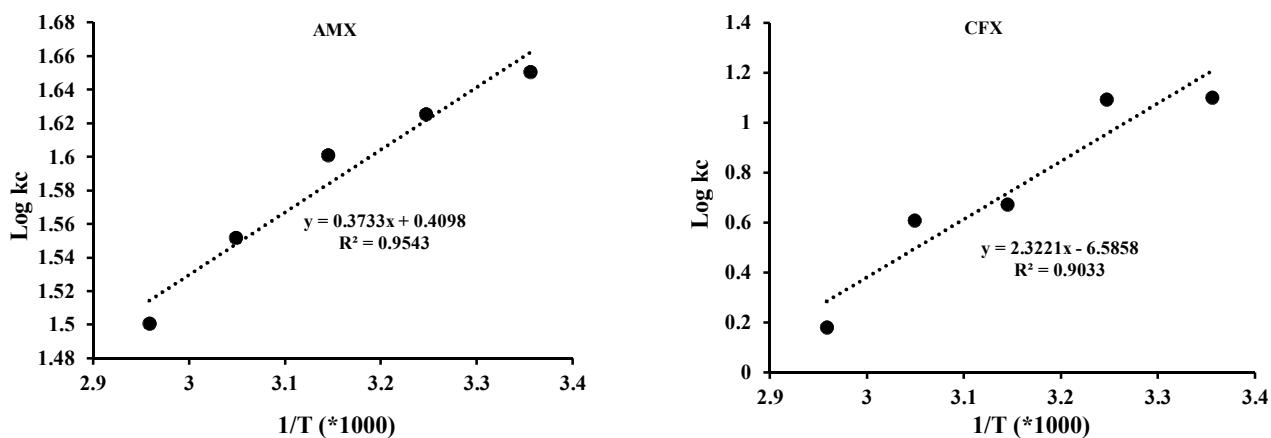
سمرفندی و همکاران در سال ۲۰۱۹، ترمودینامیک حذف آموکسی سیلین را بر روی جاذب *Saccharomyces cerevisiae* بررسی کردند و دریافتند که با افزایش دما درصد حذف کاهش یافته و فرایند جذب گرمایش بوده است (Samarghandi et al., 2019) (Rahman et al., 2020).

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

۳-۳- مطالعات ترمودینامیک

با توجه به نتایج بدست آمده از داده های دما، محاسبات



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

شکل ۶- بررسی ترمودینامیکی جذب آموکسیسیلین و سفیکسیم بر روی CPZ

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

Table 1. The thermodynamic parameters results 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 آموکسیسیلین و سفیکسیم روی CPZ یک فرایند جذب سطحی فیزیکی است (Pirom et al., 2015).

۴- نتیجه‌گیری
در این پژوهش، بررسی ترمودینامیکی جذب آموکسیسیلین و سفیکسیم از محیط آبی توسط کامپوزیت CPZ انجام شد. بررسی آنالیز SEM نشان داد جاذب کیتوسان-پلی‌اکریل 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 آموکسیسیلین و سفیکسیم مشاهده شد. کاهش میزان جذب با افزایش دما، بیانگر گرمایش بودن فرایند جذب بود. مقدار انرژی آزاد گیبس (ΔG°) منفی نشان داد که فرایند امکان‌پذیر و

که در دماهای بالاتر میزان پیشرفت خودبه‌خودی جذب کمتر می‌شود. ΔH° مربوط به آموکسیسیلین و سفیکسیم به ترتیب $-7/15 \text{ kJ/mol}$ و -34.46 kJ/mol محاسبه شد. مقدار منفی ΔH° به دست آمده هر دو دارو بیانگر طبیعت گرمایشی 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 قوی تر از جذب سطحی فیزیکی است و گرمای جذب سطحی در جذب سطحی شیمیایی مانند گرمای واکنش‌های شیمیایی در حدود 40 kJ/mol تا 400 kJ/mol است (Kumar et al., 2010; Zhong et al., 2011). با توجه به مقدار به دست آمده برای ΔH° و مطالعه بیان شده،



۵- قدردانی

این پژوهش، در دانشکده مهندسی فناوری دانشگاه مازندران انجام شد. نویسنده‌گان، از استاد 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.

خوب‌به‌خودی است. آنتروپی (ΔS°) بیانگر اتفاقی بودن فرایند در سطح مشترک جاذب- محلول است و همچنین مقدار منفی ΔH° نیز گرمایزا بودن واکنش را تأیید می‌کند. ترمودینامیک فرایند و همچنین درصد حذف در دمای ۲۵ درجه سلسیوس نشان دادند، جاذب CPZ به عنوان 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>.
- Esmaeili Bidhendi, M., Poursoorkh, Z., Sereshti, H., Rashidi Nodeh, H., Rezania, 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., Niranjanaa, 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/wwj.2018.97745.2486>.



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](#)

