



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## مطالعه تجربی جذب سطحی آموکسی سیلین از آب آلوده توسط نانوهیبرید بر پایه چارچوب‌های فلز-آلی زیرکونیوم و پلیمرهای متخلخل

یداله یوسف زاده<sup>۱</sup>، ویدا ایزدخواه<sup>۲\*</sup>، سهیل سبحان اردکانی<sup>۳</sup>، بهاره لورستانی<sup>۴</sup>، صدیقه علوی نیا<sup>۵</sup>

- ۱- گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده فنی و مهندسی، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران
- ۲- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران
- ۳- گروه علوم و مهندسی محیط زیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران
- ۴- گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

### چکیده

### اطلاعات مقاله:

**زمینه و هدف:** آنتی‌بیوتیک‌ها آلاینده‌های نوظهوری هستند که به محیط‌زیست آسیب می‌رسانند. لذا این مطالعه با هدف ارزیابی کارایی حذف آموکسی‌سیلین (AMX) توسط نانوهیبرید  $\text{Uio-66-NH}_2$ /کیتوسان عامل‌دار شده با گوانیدین از محلول آبی انجام شد. **روش بررسی:** در این مطالعه، نانوهیبرید مورد نظر به روش حلال گرمایی سنتز شد. خصوصیات ظاهری نانوهیبرید با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی مادون قرمز فوریه (FT-IR)، گرماسنجی حرارتی (TGA) و آنالیز BET بررسی شد. همچنین، اثر متغیرهای pH (۳-۱۲)، غلظت اولیه AMX (۶۰-۲ mg/L)، زمان تماس (۵-۶۰ min) و دما (۲۵-۶۵ °C) بر کارایی حذف AMX ارزیابی شد. به علاوه، ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب نیز بررسی شد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۷/۲۲  
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۲/۰۹/۱۹  
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۹/۲۵  
تاریخ انتشار: ۱۴۰۲/۱۲/۱۵

**یافته‌ها:** نتایج آنالیز TGA نشان داد که نانوهیبرید مورد نظر تا دمای ۴۰۰ °C مقاوم است. بیشینه جذب AMX توسط نانوهیبرید در ۲۵ min اول اتفاق افتاد. نانوهیبرید سنتز شده دارای مساحت  $1012 \text{ m}^2/\text{g}$  و ایزوترم نوع IV بود. pH نقطه صفر (pHpzc) جاذب برابر با ۴/۷ و بیانگر وجود گروه‌های اسیدی بر روی سطح جاذب بود. مدل‌های ایزوترم لانگمویر (برای دماهای ۲۵ °C و ۴۵ °C) و فروندلیچ (برای دمای ۶۵ °C) و سینتیک شبه مرتبه دوم بهترین تطابق را با داده‌های تجربی داشتند. بیشینه ظرفیت جذب نانوهیبرید سنتز شده برابر با ۵۶/۴۹، ۴۰/۱۶۵ و ۳۸۲ mg/g در دماهای ۲۵ °C، ۴۵ °C و ۶۵ °C حاصل شد. از طرفی، نتایج مطالعه واجذب نشان داد که کارایی جاذب سنتز شده در حذف AMX تا پنج مرحله، کاهش محسوس نداشت. **نتیجه‌گیری:** نانوهیبرید  $\text{Uio-66-NH}_2$ /کیتوسان عامل‌دار شده با گوانیدین، از کارایی قابل توجه برای حذف AMX از محلول آبی برخوردار بوده و استفاده از آن برای تصفیه پساب‌های حاوی این دارو پیشنهاد می‌شود.

**واژگان کلیدی:** جذب سطحی، آموکسی‌سیلین، ترکیبات فلز-آلی، کیتوسان، گوانیدین

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

vizadkxah@iauh.ac.ir

Please cite this article as: Yousefzadeh Y, Izadkxah V, Sobhanardakani S, Lorestani B, Alavinia S. Experimental study of adsorption of amoxicillin residue from water samples using nanocomposite based on zirconium metal-organic frameworks and porous polymers. Iranian Journal of Health and Environment. 2024;16(4):747-66.



## مقدمه

به دلیل کاهش نزولات جوی در سال‌های اخیر و تغییر و تحولاتی که در مسیر رودخانه‌ها ایجاد شده است، کشور ایران در حال حاضر با بحران کمبود آب مواجه است (۱). این در حالی است که تخلیه انواع آلاینده‌های آلی و معدنی در منابع آبی نیز بر بحران دسترسی به آب پاکیزه و سالم افزوده است (۲).

داروها و به‌ویژه آنتی‌بیوتیک‌ها عضو بسیار مهم و جدانشدنی زندگی مدرن امروزی به‌شمار می‌آیند و برای درمان بیماری‌های انسان و حیوان مورد استفاده قرار می‌گیرند. برای این‌که دارو بتواند در بدن موجود زنده جذب سلول‌های هدف شود، باید محلول در آب باشد. داروها نسبت به تجزیه زیستی بسیار مقاوم هستند و تحت شرایط عادی تجزیه نمی‌شوند. از طرفی، به دلیل ماندگاری و پایداری بالای این ترکیبات، انباشت آن‌ها در منابع آبی خطری جدی برای سلامت عمومی و محیط‌زیست به‌شمار می‌رود (۳-۶). آنتی‌بیوتیک‌ها در حدود ۱۵ درصد از مصرف کل داروها را به خود اختصاص می‌دهند و بعد از مصرف، در کبد متابولیزه می‌شوند. آن بخش از دارو که متابولیزه نشده باشد بدون تغییر به محیط وارد می‌شود و به‌عنوان ترکیب فعال در برخی مواقع می‌تواند نسبت به ترکیب اولیه سمی‌تر باشد (۷). آنتی‌بیوتیک‌ها از طریق تخلیه فاضلاب‌ها و پساب صنایع داروسازی و فاضلاب‌های انسانی، بیمارستان‌ها و دفع نادرست پسماندهای دارویی به محیط‌زیست و به‌طور عمده محیط‌های آبی وارد می‌شوند (۸). آنتی‌بیوتیک‌ها در خاک رسوب می‌کنند و در صورت جاری شدن روان آب‌ها بر سطح خاک، به منابع آب سطحی و زیرزمینی و در نهایت به تصفیه‌خانه‌های آب آشامیدنی راه می‌یابند (۹، ۱۰).

آموکسی‌سیلین (AMX) از دسته پنی‌سیلین‌ها، یک داروی پر مصرف در ایران است که برای درمان عفونت‌های باکتریایی مرتبط با قفسه سینه و سینوس، ادراری و برخی عفونت‌های دندان‌های تجویز می‌شود. این دارو همچنین در رژیم درمانی عفونت ناشی از هلیکوباکتر پیلوری در دستگاه گوارش که بیش‌تر در افراد با زخم‌های گوارشی دیده می‌شود، تجویز می‌شود (۳).

حذف داروها و آنتی‌بیوتیک‌ها از محیط‌زیست چالشی پیچیده است که نیازمند روش‌های علمی و عملی از جمله سیستم‌های پیشرفته تصفیه فاضلاب (۷)، فناوری نانو، نانوفیلتراسیون و نانو جاذب‌ها (۸)، استفاده از فعالیت‌های زیستی باکتری‌ها و قارچ‌ها برای تجزیه داروها (۱۱)، روش‌های فیلتراسیون، روش‌های اکسیداسیون و اولتراسونیک (۱۱، ۱۲)، ارائه آموزش‌های لازم به بیماران و پزشکان برای کاهش مصرف دارو (۱۳)، بازیافت داروها (۱۴)، حذف داروهای تاریخ مصرف گذشته و جلوگیری از ورود آن‌ها به محیط و استفاده از پرتو ماورای بنفش و اکسیداسیون پراکسید هیدروژن (۴) است.

در میان این روش‌ها، استفاده از نانوساختارها به‌عنوان جاذب‌های هوشمند و بسیار حساس به اجزای محیطی برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از آب به دلیل گزینش‌پذیری و کارایی بالا، به‌عنوان روشی جدید و کارآمد برای مقابله با آلودگی آب مطرح شده است. همان‌طور که در گزارش‌های ارائه شده توسط سایر پژوهشگران (۱۷-۱۵) نشان داده شده است، این جاذب‌ها به جای استفاده از فرآیندهای شیمیایی و فیزیکی برای حذف داروها، با استفاده از خواص نانومقیاس خود، آن‌ها را به‌طور انتخابی از آب جذب می‌کنند. برای مثال، نانوجاذب‌ها به دلیل برخورداری از سطح بزرگ‌تر در مقایسه با سایر جاذب‌ها مانند کربن فعال، می‌توانند کارایی حذف آنتی‌بیوتیک از آب را بهبود بخشند. علاوه بر این، نانوجاذب‌ها به دلیل حرکت محدود خود در محیط، می‌توانند به‌طور انتخابی آنتی‌بیوتیک‌ها را از آب جذب و سریع‌تر و با کارایی بیش‌تر حذف کنند (۱۸).

تاکنون جاذب‌های مختلفی مانند کربن فعال (۱۹)، ZnO (۱۳)، نانوذرات نقره (۲۰) و نانوذرات سیلیکا (۲۱) برای حذف داروها از فاضلاب استفاده شده‌اند. اما از آنجایی که ساخت این جاذب‌ها بسیار زمان‌بر است و سطح کمی دارند، کارایی فرآیند جذب بسیار کاهش می‌یابد. در میان جاذب‌های جدید، ترکیبات فلز آلی ((Metal Organic Framework (MOF)) به‌عنوان نسل جدیدی از مواد شناخته می‌شوند که به دلیل ساختارهای یک، دو یا سه بعدی قابل تنظیم، سطح بالایی دارند (۲۲).

CS به دلیل زیست‌سازگاری، زیست تخریب پذیری، فعالیت ضد باکتریایی و کارایی اقتصادی، کاندیدای امیدوارکننده‌ای برای کاربرد در زمینه‌های مختلف مانند حذف فاضلاب هستند (۲۶). Sallam و همکاران (۲۰۲۳) با بررسی جذب سطحی AMX توسط جاذب  $\text{Ag-MOF-NH}_2$  گزارش کردند که نرخ حذف دارو برابر ۹۷ درصد و سازوکار فرآیند جذب نیروهای الکتروستاتیکی و پیوند  $\pi-\pi$  بوده است (۲۷). Ukachuku و همکاران (۲۰۲۳) با ارزیابی جذب سطحی AMX توسط جاذب چارچوب فلز-آلی Zn/BDC گزارش کردند که ظرفیت جذب دارو برابر با  $93/5 \text{ mg/g}$  بوده و داده‌های تجربی از ایزوترم لانگمویر پیروی کرده‌اند (۲۸). Al-Musawi و همکاران (۲۰۲۴) به بررسی جذب داروی آموکسی سیلین توسط جاذب  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIL-101(Fe)}$  پرداختند. نتایج نشان داد جاذب سنتز شده، کاندید خوبی برای جذب آموکسی سیلین از آب‌های آلوده است (۲۹). از این‌رو، مرور منابع نشان‌دهنده آن است که استفاده از چارچوب‌های فلز-آلی از کارایی قابل قبول در حذف AMX از محلول‌های آبی برخوردار بوده است. نظر به اهمیت حذف باقی‌مانده ترکیبات دارویی از محیط‌های آبی پذیرنده، این پژوهش با هدف ارزیابی کارایی نانوهیبرید  $\text{Uio-66-NH}_2@\text{CS-Iso-Gu}$  سنتز شده با استفاده از واکنش گوانیدینیم و روش حلال گرمایی که طی آن برای اولین بار مونومرهای گوانیدین و ایزوسیانات با کیتوزان پیوند داده شدند برای حذف AMX از محلول آبی انجام یافت.

## مواد و روش‌ها

\_ دستگاه‌های مورد استفاده

در این پژوهش، برای مطالعه خواص ساختاری و فرآیندهای جذب از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)) مدل MIRA3 LMU MI2851376IR، دستگاه وزن‌سنجی حرارتی (Termogravimetric Analysis (TGA)) مدل Perkin Elmer-4000، دستگاه آنالیز مساحت سطح (BET)

همچنین، ترکیبات MOF قابلیت استفاده مجدد و انتخاب جذب بسیار بالایی دارند و با استفاده از فلزات لیگندهای آلی سنتز می‌شوند.  $\text{UiO-66-NH}_2$  یک MOF با سطح بالا بر پایه فلز زیرکونیم (Zr) است (۲۲). Zr با لیگاند ۱ و ۴-بنزن دی کربوکسیلات (1,4-Benzene Dicarboxylate, BDC) پیوند دارد و پایداری حرارتی/شیمیایی فوق‌العاده بالایی دارد (۲۳). این MOF به روشی آسان تهیه شده و دارای ساختاری سه بعدی، متخلخل و مستحکم است که پارامترهای موثری برای فرآیند جذب هستند. از عوامل موثر بر ظرفیت جذب ترکیبات MOF می‌توان به نیروهای الکتروستاتیک، آب‌گریزی، پیوند  $\pi-\pi$  و پیوند هیدروژنی آن‌ها اشاره کرد. این در حالی است که ناپایداری شیمیایی و حرارتی ترکیبات MOF نقطه ضعف اصلی آن‌هاست، به طوری که بسیاری از این ترکیبات در دماهای بالا تخریب شده و تخلخل آن‌ها کاهش می‌یابد. بنابراین، هیبریداسیون MOF با پلیمرهای متخلخل آلی، یک روش مفید برای بهبود خواص فیزیکوشیمیایی، سازگاری و واکنش‌پذیری در نظر گرفته می‌شود.

کیتوسان (CS) یک پلی ساکارید خطی است که از واحدهای گلوکزآمین و N-استیل گلوکزآمین تشکیل شده است که با پیوندهای گلیکوزیدی به هم متصل می‌شوند (۲۴). CS دارای چند گروه واکنش‌پذیر قابل پیوند از جمله گروه‌های آمین، گروه‌های -OH روی کربن‌های  $\text{C}_3$  و  $\text{C}_6$  واحدهای استیل‌دی استیل، و گروه‌های آمین آزاد روی واحدهای استیل‌زدایی شده است. بنابراین، وجود این مکان‌های واکنش‌پذیر، منجر به اتصال با بسیاری از مولکول‌های واکنشی می‌شود (۲۵). گروه‌های -NCO با گروه‌های  $\text{NH}_2$  کیتوسان واکنش نشان می‌دهند تا پیوند یورتان (-NH-C(O)-O-) ایجاد کنند. در واقع پیوند  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$  توسط ایزوسیانات (Iso) شکسته و منجر به تشکیل پلی‌آمید می‌شود که جذب آلاینده‌ها را در سطح جاذب افزایش می‌دهد. به عبارت دیگر، برای افزایش خاصیت آب‌دوستی، گروه‌های Iso آزاد با گوانیدین (Gu) واکنش می‌دهند و پلیمر سنتز شده با Gu عامل‌دار می‌شود. مشتقات

نمونه‌های جامد چندین بار با DMF شسته و در آون با دمای  $60^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۲ h خشک شدند (۳۰).

– سنتز نانوهیبرید  $UiO-66-NH_2@CS-Iso-Gu$

در این پژوهش، نانوهیبرید  $UiO-66-NH_2@CS-Iso-Gu$  به روش فیزیکی سنتز شد. بدین منظور، در یک بشر با حجم ۱۰۰ mL، ۰/۱۸ mg از  $UiO-66-NH_2$ ، ۵/۰ mL از DMF و ۱۲/۰ mg از  $CS-Iso-Gu$  با هم ترکیب شده و مخلوط حاصل به مدت ۲۴ h در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  هم‌زده شد. در پایان، محصول نهایی صاف شده و به مدت ۲۴ h در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  خشک شد (۳۱).

– آزمایشات جذب ناپیوسته

یکی از سیستم‌های جذب، آزمایش جذب ناپیوسته (Batch Experiment) است که در آن جاذب پودری با محلول مخلوط شده و پس از انجام عمل جذب، جاذب فیلتر می‌شود. در این پژوهش، ابتدا محلول ۱۰۰ mg/L دارو با حل کردن مقدار لازم AMX در آب تهیه شد. سپس با رقیق کردن محلول حاصل، محلول‌هایی با غلظت کم‌تر تهیه شد. برای انجام آزمون‌های جذب در دماها و زمان‌های مورد آزمایش از دستگاه شیکر استفاده شد. ظرفیت جذب تعادلی (qe) و درصد حذف (Re%) در pH (۳-۱۲)، زمان‌های مختلف ۵-۶۰ min، غلظت اولیه AMX ۲-۶۰ mg/L و دماهای مختلف  $25-65^{\circ}\text{C}$  مورد بررسی قرار گرفت. معادلات ۱ و ۲ به ترتیب برای محاسبه Re% و qe استفاده شدند (۲۲):

$$Re\% = \frac{(C_0 - C_{res.})}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2)$$

در معادلات ۱ و ۲:

$V$  (L)،  $C_e$  (mg/L)،  $C_0$  (mg/L)، Re%،  $q_e$  (mg/g) و  $m$  (g) به ترتیب نشان‌دهنده ظرفیت جذب تعادلی، درصد حذف، غلظت اولیه AMX، غلظت تعادلی AMX، حجم

مدل (PHSCHINA) PHS-1020، طیف‌سنج مادون قرمز (Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)) مدل Perkin Elmer- spectrum 65 و دستگاه پراش ایکس ((X-Ray Diffraction (XRD)) مدل Broker AXS- D8 Advance استفاده شد.

– مواد مورد استفاده

همه مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش شامل ایزوسیانات (CAS No. ۸-۶۸-۱۰۱)، گوانیدین (CAS No. ۸-۰۰۰-۱۱۳)، زیرکونیوم نیترات (CAS No. ۹-۸۹-۱۳۷۴۶)، استیک اسید (CAS No. ۷-۱۹-۶۴)، اسید کلریدریک (CAS No. ۰۰۰۱-۷۶۴۷)، دی‌متیل فرم‌آمید (CAS No. ۲-۱۲-۶۸) و استون‌نیتریل (CAS No. ۸-۰۵-۷۵) از شرکت مرک آلمان با خلوص بالای ۹۸ درصد تهیه شدند.

– سنتز  $CS-Iso-Gu$

بدین منظور، به یک بشر حاوی ۱۰ mL استونیتریل، ۰/۲۵ g و ۱۲/۲ g لیگاند فنیلن ایزوسیانات اضافه شد. مخلوط به مدت ۱۵ min در حمام اولتراسونیک پراکنده شد و پس از آن، به مدت ۲۴ h در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  هم‌زده شد. سپس، ۰/۱۳۸ mol گوانیدین به مخلوط حاصل اضافه شد و به مدت ۲۴ h در دمای اتاق هم‌زده شد. در نهایت، مخلوط به دست آمده صاف شده و در آون به مدت ۲۴ h در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  خشک شد.

– سنتز نانوذرات  $UiO-66-NH_2$

نانوذرات  $UiO-66-NH_2$  به روش حلال گرمایی تولید شدند. بدین منظور، ۰/۱۴ g نیترات زیرکونیوم، ۰/۱۲ g BDC، ۱۲ mL استیک اسید و ۷۰ mL از دی‌متیل فرم‌آمید (DMF) در یک بشر با هم مخلوط و به مدت ۱۰ min در حمام اولتراسونیک پراکنده شدند. سپس، مخلوط حاصل به مدت ۱۰ min در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  هم‌زده شد. مخلوط حاصل به اتوکلاو منتقل شد و در آون با دمای  $100^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ h نگهداری شد. در مرحله بعد و پس از سانتریفیوژ محلول حاصل،

محللول و جرم جاذب هستند.

– بررسی ایزوترم‌های جذب

در این تحقیق، از چهار ایزوترم جذب لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و ردلیچ-پترسون (R-P) به منظور پردازش داده‌های تجربی حذف AMX توسط نانوهیبرید سنتز شده استفاده شد (۲۲) که بدین منظور در مجموع ۲۴ آزمایش طراحی شد. شکل خطی این معادلات در جدول ۱ آورده شده است.

– بررسی سینتیک جذب

در این مطالعه، مدل‌های سینتیکی مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و انتشار درون ذره (Intraparticle Diffusion) برای ارزیابی سازوکار جذب بررسی شدند. بدین منظور، سینتیک حذف AMX توسط نانوهیبرید سنتز شده در غلظت ۴/۰ mg/L مورد بررسی قرار گرفت که بدین منظور در مجموع ۱۰ آزمایش طراحی شد. شکل خطی این معادلات در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- فرم خطی مدل‌های ایزوترم و سینتیک جذب مورد مطالعه (۲۲)

ایزوترم	فرم خطی	پارامترها
لانگمویر	$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{c_e}{q_m}$	$q_m$ (mg/g): بیشینه ظرفیت جذب $K_L$ (L/mg): ثابت لانگمویر
فروندلیچ	$\text{Log} q_e = \text{Log} K_F + \frac{1}{n} \text{Log} C_e$	$n$ : شدت جذب $K_F$ : ظرفیت جذب
تمکین	$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e$ $B_1 = \frac{RT}{b}$	$B_1$ (J/mol) and $K_T$ (L/g): ثابت تمکین $K$ : بیشینه انرژی پیوند
ردلیچ-پترسون	$\ln \left( \frac{C_e}{q_e} \right) = \beta \ln(C_e) - \ln K_{R-P}$	$K_{R-P}$ (L/g): ثابت جذب
سینتیک	فرم خطی	پارامترها
شبه مرتبه اول	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 \cdot t}{2.303}$	$q_t$ (mg/g): ظرفیت جذب در زمان $t$ $q_e$ (mg/g): ظرفیت جذب در زمان تعادل $k_1$ (1/min): ثابت سرعت مرتبه اول
شبه مرتبه دوم	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e(t)}$	$K_2$ (g/mg/min): ثابت سرعت شبه مرتبه دوم
انتشار درون ذره	$q_t = K_{dif} \frac{1}{t^2} + C$	$C$ (mg/g): ثابت سرعت

– بررسی ترمودینامیک جذب

در این پژوهش، پارامترهای ترمودینامیکی برای تعیین ماهیت خودبده خودی جذب AMX توسط نانوهیبرید سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت که بدین منظور در مجموع ۲۴ آزمایش طراحی شد. همچنین، تغییرات آنترپی ( $\Delta S^\circ$ )، تغییر آنتالپی ( $\Delta H^\circ$ )، تغییر انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^\circ$ ) و ثابت‌های ترمودینامیکی برای بررسی ماهیت خودبده خودی فرآیند جذب محاسبه شدند. بدین منظور، برای محاسبه تغییرات انرژی آزاد گیبس و  $\ln K^\circ$  در فرآیند جذب از معادلات ۳ و ۴ استفاده شد (۲۲):

$$\ln K^\circ = \frac{q_e}{C_e} \quad (۳)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K^\circ) \quad (۴)$$

در معادلات ۳ و ۴؛ پارامترهای  $K^\circ$ ،  $T$  (K) و  $R$  (۸/۳۱۴ J/mol/K) به ترتیب نشان‌دهنده ثابت تعادل، دما و ثابت گاز جهانی هستند.

– مشخصه‌یابی نانوذرات سنتز شده

در این پژوهش، از FT-IR برای شناسایی گروه‌های عاملی سطح CS-Iso-Gu، UiO-66-NH<sub>2</sub> و نانوهیبرید سنتز شده استفاده شد. برای بررسی ساختار کریستالی نمونه‌های CS-Iso-Gu و UiO-66-NH<sub>2</sub>@CS-Iso-Gu از آنالیز XRD استفاده شد. برای بررسی پایداری حرارتی نانو مواد از آنالیز TGA استفاده شد. به‌علاوه، از پردازش نتایج SEM برای بررسی تغییرات مورفولوژیکی و شیمیایی نمونه‌های سنتز شده استفاده شد. همچنین، از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) برای پردازش ساختاری نانوهیبرید سنتز شده استفاده شد.

– تعیین pH نقطه صفر (pHpzc)

بدین منظور، هفت ارلن مایر حاوی آب مقطر که pH اولیه (pH<sub>i</sub>) آن‌ها با استفاده از محلول‌های NaOH و HCl در محدوده ۱ تا ۸ تنظیم شده بود، تهیه شد. سپس، به هر کدام

از آن‌ها مقدار ۰/۰۴ g جاذب اضافه شد و به مدت ۲۴ h در دمای محیط هم‌زده شد. مقادیر pH نهایی (pH<sub>f</sub>) در سوسپانسیون‌های باقی‌مانده مجدداً اندازه‌گیری و ثبت شد. مقدار  $\Delta pH$  یعنی اختلاف بین pH<sub>f</sub> و pH<sub>i</sub> با استفاده از معادله ۵ محاسبه شد (۳۱).

$$\Delta pH = pH_f - pH_i \quad (۵)$$

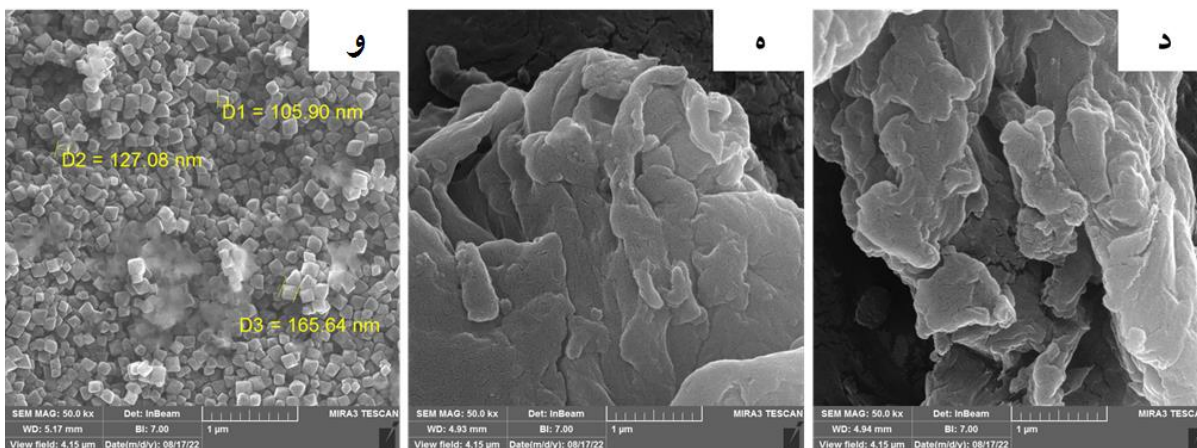
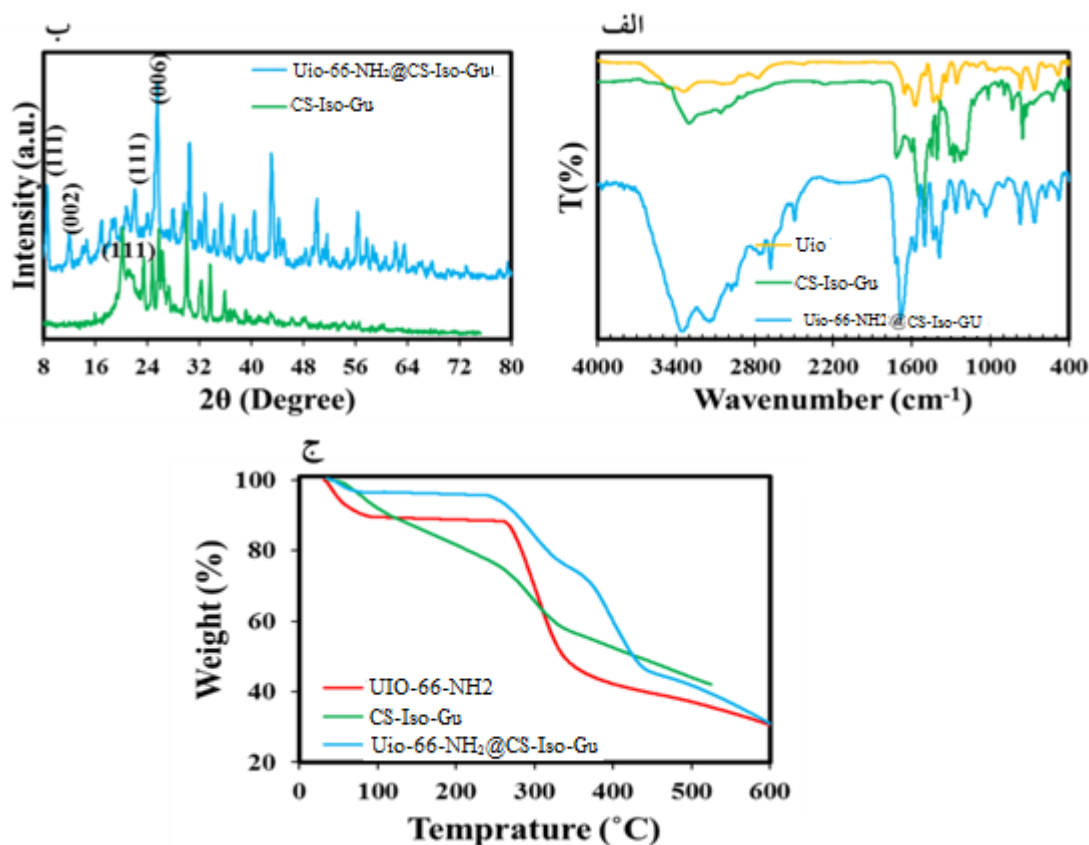
از رسم مقادیر  $\Delta pH$  در برابر pH<sub>i</sub>، یک نمودار حاصل شد که محور افقی را قطع می‌کند و این نقطه، pH<sub>pzc</sub> نمونه بود.

– مطالعه واجذب

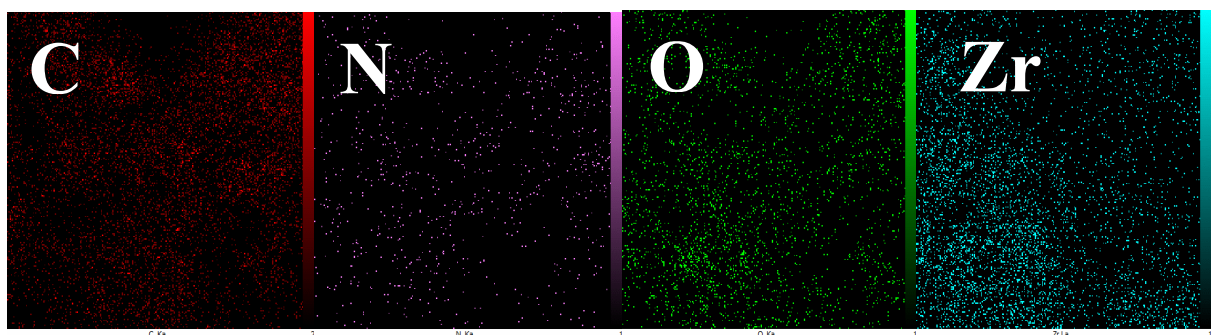
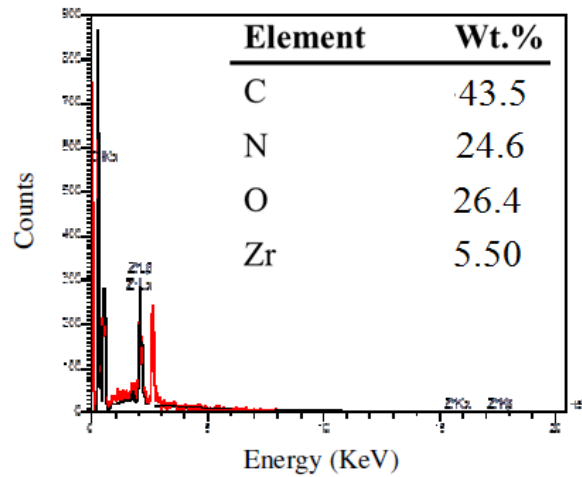
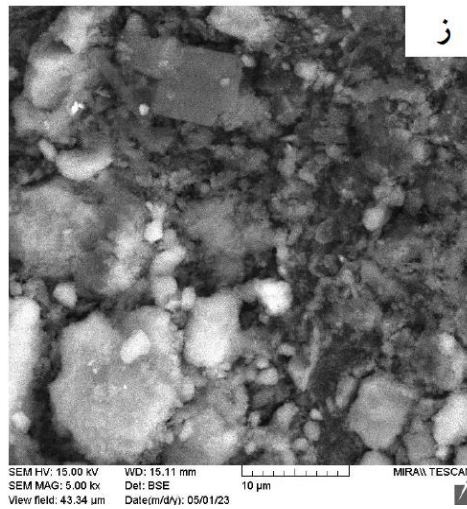
یک عامل اساسی در انتخاب جاذب‌ها قابلیت استفاده مجدد و پایداری آن‌هاست. برای این منظور، ابتدا به ۱۰ mL محلول AMX با غلظت ۴/۰۰ mg/L، مقدار ۰/۰۰۵ g از جاذب اضافه شد و در شرایط بهینه (pH=۴، زمان ۲۵ min و دمای ۲۵ °C) آزمایش جذب انجام شد. سپس، نرخ جذب محلول حاصل ثبت شد. رسوب حاصل در مرحله بعدی جذب، چندین بار با اتانول و استون شسته و پس از آن خشک شد و فرآیند جذب مجدداً روی این رسوب تکرار شد. این عمل تا جایی که تغییر قابل توجهی در نرخ حذف مشاهده نشود، تکرار شد (۲۰).

### یافته‌ها

نتایج طیف‌سنجی FT-IR و آنالیزهای XRD، TGA، SEM و EDX و از طرفی نتایج مربوط به بررسی مساحت سطحی نمونه‌ها به ترتیب در شکل ۱ (الف تا ز) و جدول ۲ آورده شده است. به‌علاوه، نتایج بررسی اثر پارامترهای pH، زمان تماس، غلظت اولیه دارو و دما بر کارایی جاذب سنتز شده در حذف AMX در نمودار ۱ (الف تا ه) نشان داده شده است. همچنین، نتایج مطالعه واجذب در نمودار ۲ و ضرایب همبستگی و ثابت مدل‌های ایزوترم و سینتیک مورد بررسی در جدول ۳ آورده شده است. از دیگر سو، پارامترهای ترمودینامیکی حذف AMX توسط نانوهیبرید سنتز شده در جدول ۴ درج شده است.



شکل ۱- الف) طیف FT-IR نمونه‌های  $\text{UiO-66-NH}_2$  NPs،  $\text{CS-Iso-Gu}$  و  $\text{UiO-66-NH}_2@CS-Iso-Gu$ ، ب) طیف XRD نمونه‌های  $\text{CS-Iso-Gu}$  و  $\text{UiO-66-NH}_2@CS-Iso-Gu$ ، ج) منحنی‌های TGA نمونه‌های  $\text{CS}$ ،  $\text{CS-Iso-Gu}$  و  $\text{UiO-66-NH}_2@CS-Iso-Gu$ ، د) تصویر SEM نمونه  $\text{UiO-66-NH}_2@CS-Iso-Gu$ ، ه) تصویر SEM نمونه  $\text{CS-Iso-Gu}$ ، و) تصویر SEM نمونه  $\text{UiO-66-NH}_2@CS-Iso-Gu$  نتایج EDX و MAP نمونه  $\text{UiO-66-NH}_2@CS-Iso-Gu$

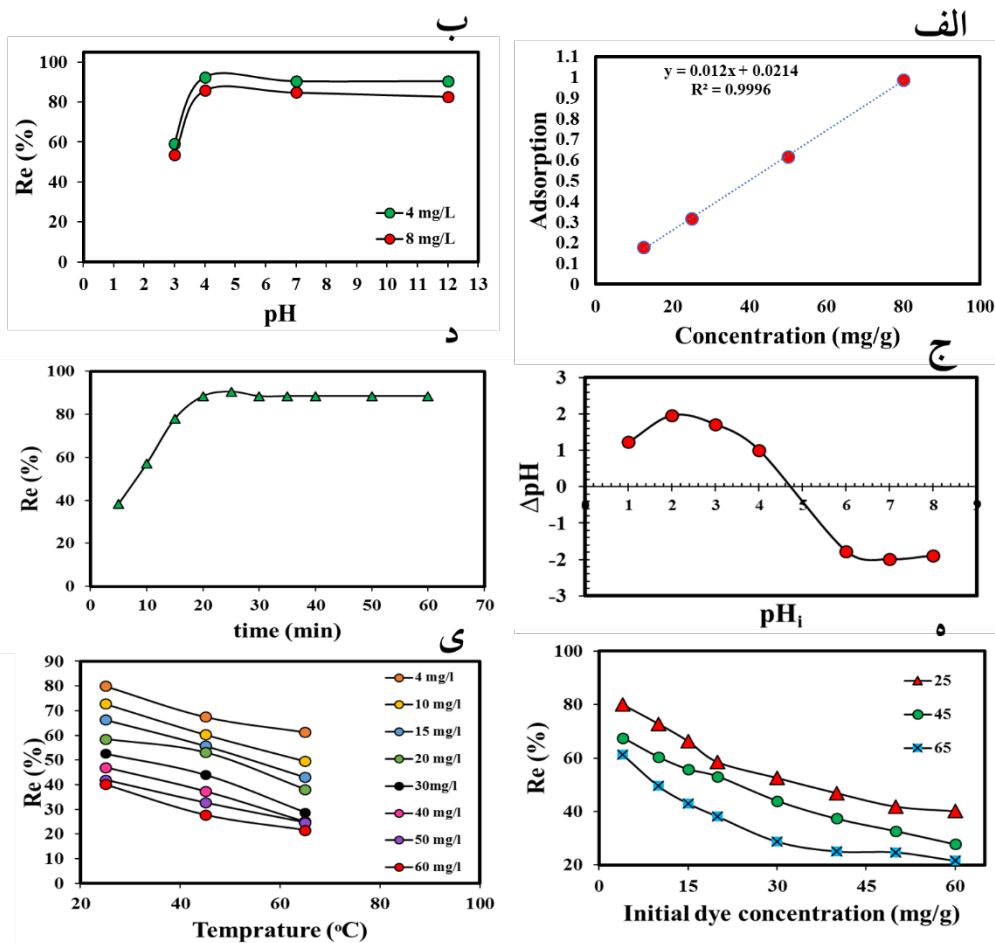


ادامه شکل (۱-الف) طیف FT-IR نمونه‌های  $\text{UiO-66-NH}_2$  NPs،  $\text{CS-Iso-Gu}$  و  $\text{UiO-66-NH}_2@CS-Iso-Gu$ ، (ب) طیف XRD نمونه‌های  $\text{CS-Iso-Gu}$  و  $\text{UiO-66-NH}_2@CS-Iso-Gu$ ، (ج) منحنی‌های TGA نمونه‌های  $\text{CS-Iso-Gu}$ ،  $\text{CS-Iso-Gu}$  و  $\text{UiO-66-NH}_2@CS-Iso-Gu$ ، (د) تصویر SEM نمونه  $\text{CS-Iso-Gu}$ ، (ه) تصویر SEM نمونه  $\text{UiO-66-NH}_2@CS-Iso-Gu$  و تصویر SEM نمونه  $\text{UiO-66-NH}_2@CS-Iso-Gu$ ، (ز) نتایج EDX و MAP نمونه  $\text{UiO-66-NH}_2@CS-Iso-Gu$

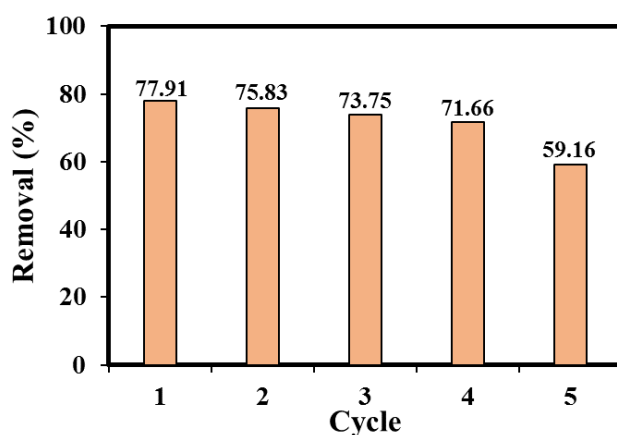


جدول ۲- مساحت سطح، حجم کل حفره و قطر متوسط حفره‌های نمونه سنتز شده

نمونه	مساحت سطحی (m <sup>2</sup> /g)	قطر متوسط حفره (nm)	حجم کل حفره (cm <sup>3</sup> /g)
CS-Iso-Gu	۱۴/۵۶	۱۸/۸۲	۰/۰۶۸
Uio-66-NH <sub>2</sub> @CS-Iso-Gu	۱۰۱/۹	۲/۷۵	۰/۰۵۰



نمودار ۱- الف) منحنی کالیبراسیون ب) منحنی اثر pH بر حذف AMX، ج) منحنی pHpzc نمونه نمودار ۲- الف) منحنی اثر زمان اختلاط بر حذف AMX، د) منحنی اثر غلظت اولیه AMX در دماهای ۲۵ C°، ۴۵ C° و ۶۵ C° بر حذف دارو، ی) منحنی اثر دما بر حذف دارو



نمودار ۲- نتایج ارزیابی قابلیت استفاده مجدد از جاذب

جدول ۳- الف) ضرایب همبستگی و ثابت مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و R-P، و ب) ضرایب همبستگی و ثابت مدل‌های سینتیکی مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و انتشار درون ذره

(الف)

لانگمویر			
$R^2$	$K_L$	$q_m$	T (°C)
۰/۹۷	۰/۱۰۸	۵۶/۴۹۷	۲۵
۰/۹۹	۰/۱۱۱	۴۰/۶۵۰	۴۵
۰/۹۶	۰/۳۵۵	۰/۳۸۲	۶۵
فروندلیچ			
$R^2$	$K_f$	n	T (°C)
۰/۹۰	۷/۹۷۹	۱/۹۶۴	۲۵
۰/۹۵	۵/۶۴۹	۱/۹۳۷	۴۵
۰/۹۸	۷/۶۴۰	۲/۱۲۷	۶۵
تمکین			
$R^2$	$K_t$	$B_1$	T (°C)
۰/۸۴	۲/۸۹۰	۲۸/۱۲۱	۲۵
۰/۸۸	۲/۴۹۲	۲۴/۸۴۰	۴۵
۰/۸۸	۱/۶۲۲	۲۲/۸۶۰	۶۵
ردلیچ-پترسون			
$R^2$	$K_r$	$\beta$	T (°C)
۰/۹۷	۷/۹۸۰	۰/۴۹۰	۲۵
۰/۹۵	۵/۶۵۱	۰/۴۸۳	۴۵
۰/۹۸	۴/۳۰۵	۰/۵۲۹	۶۵

(ب)

شبه خطی مرتبه اول		
$R^2$	$K_1$	$q_e$
۰/۹۲	۰/۱۴۷	۲/۰۰
شبه خطی مرتبه دوم		
$R^2$	$K_2$	$q_e$
۰/۹۸	۰/۰۰۲	۷/۸۷
انتشار درون ذره		
$R^2$	$K_{diff}$	C
۰/۶۳	۰/۶۴	۳/۰۳

## بحث

ارتعاش کششی C-O-C حلقه پیران در  $1028/cm$  ظاهر شده است و پیک ناحیه  $1072/cm$  نیز به ارتعاش کششی OH- مربوط است. از طرفی، پیک‌های  $1157/cm$  و  $897/cm$  مشخصه پیوند گلیکوزیدی کیتوزان هستند. از این‌رو، ظهور این پیک‌ها می‌تواند مویید تشکیل CS-Iso-Gu در ساختار نانوهیبرید سنتز شده باشد (شکل ۱-الف).

طیف XRD نمونه CS-Iso-Gu یک پیک در  $2\theta = 20/25^\circ$  را نشان می‌دهد که صفحه (۱۱۱) CS را تایید می‌کند (شکل ۱-ب). همچنین، این پیک در نمونه اصلاح شده نانوهیبرید سنتز شده در مقایسه با نمونه خالص CS-Iso-Gu جابجا شده و با شدت کم‌تری ظاهر شده است (۲۰). از طرفی، وجود پیک‌ها در ناحیه  $8^\circ$ ،  $12/54^\circ$  و  $25/35^\circ$  به ترتیب مربوط به صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۰۰۲) و (۰۰۶) هستند که وجود نانوذرات  $UiO-66-NH_2$  در نمونه نهایی را تایید می‌کند (۲۳).

نتایج نشان داد که اولین کاهش وزن نمونه‌ها در دمای کم‌تر

نتایج آنالیز FT-IR نشان داد که در طیف نمونه نانوذرات  $UiO-66-NH_2$  دو پیک جذب  $3357/cm$  و  $3446/cm$  ظاهر شده است که این پیک‌ها حالت‌های کششی متقارن و نامتقارن N-H را تایید می‌کنند (۳۰). پیک ظاهر شده در  $1653/cm$  به دلیل DMF است. همچنین، پیک دوگانه که در  $1385/cm$  و  $1571/cm$  ظاهر شده است، به ترتیب به حالت‌های کششی نامتقارن و متقارن گروه‌های کربوکسیلات مربوط بوده است (۳۰). پیک‌های مربوط به C-N آروماتیک کششی و N-H ارتعاشی به ترتیب در  $1337/cm$  و  $1621/cm$  ظاهر شدند. علاوه بر این، پیک‌های ناحیه  $1400-1501/cm$  وجود C=C را تایید می‌کنند. پیک مشاهده شده در  $767/cm$  نیز با حالت ارتعاشی حلقه آروماتیک C-C مطابقت دارد (۳۰). پیک‌های ظاهر شده در نواحی  $1596/cm$ ،  $1654/cm$  و  $1560/cm$  به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی NH، ارتعاش کششی باند امید I و پیوند امید II هستند. پیک مربوط به

مورفولوژی متفاوتی را در مقایسه با شکل ۱-و نشان می‌دهد. مورفولوژی اسفنج مانند با اندازه میکرومتر CS-Iso-Gu که از نانوصفات سلسله مراتبی تشکیل شده است (شکل ۱-و)، نشان می‌دهد که نانوذرات UiO-66-NH<sub>2</sub> ساختار کریستالی مکعبی خود را پس از هیبرید شدن با CS-Iso-Gu حفظ کرده‌اند (۳۲).

آنالیز EDX عناصر نشان داد که پیک‌های Zr به دلیل درصد کم Zr در ساختار نانو هیبرید، از شدت ضعیف‌تری نسبت به N، C و O برخوردارند. تصاویر MAP (شکل ۱-ز) توزیع یکنواخت عناصر O، N، C و Zr را در سطح نانو هیبرید نشان می‌دهد.

از ۱۰۰ °C رخ داده است (شکل ۱-ج)، که می‌تواند به تبخیر مولکول‌های آب جذب شده در ساختار نمونه‌ها مربوط باشد. از طرف دیگر نمونه‌ها، کاهش وزن عمده‌ای در حدود ۲۹۰ °C داشتند که ناشی از تجزیه زنجیره‌های پلیمری و گروه‌های حاوی اکسیژن است (۳۱). مرحله سوم تجزیه در نمونه نانو هیبرید سنتز شده، حذف DMF و دهیدروکسیلاسیون خوشه‌های فلز Zr را نشان می‌دهد (۲۳)، بنابراین پایداری بیش‌تر کامپوزیت عامل‌دار نشان‌دهنده سنتز موفق آن است.

تصویر SEM نمونه CS (شکل ۱-د) یک سطح به نسبت همگن را بدون مورفولوژی خاص نشان می‌دهد. شکل ۱-ه

جدول ۴- پارامترهای ترمودینامیکی حذف AMX توسط UiO-66-NH<sub>2</sub>@CS-Iso-Gu

غلظت	T (K)	K°	$\Delta G^\circ$ (j/mol)	$\Delta H^\circ$ (j/mol)	$\Delta S^\circ$ (j/mol)
	۲۹۸/۱۵	۲/۹۹۵	-۷۴۲۵/۹		
۴ mg/L	۳۱۸/۱۵	۲/۳۴۰	-۶۱۹۰/۴	-۱۹۵۹۹	-۴۱/۲۳۷
	۳۳۸/۱۵	۲/۰۶۷	-۵۸۱۱/۹		
۱۰ mg/L	۲۹۸/۱۵	۱/۶۷۹	-۴۱۶۲/۸		
	۳۱۸/۱۵	۱/۱۱۲	-۲۹۴۲/۷	-۲/۳۸۶	-۵۵/۷۱۲
	۳۳۸/۱۵	۰/۶۷۳	-۱۸۹۲/۵		
۱۵ mg/L	۲۹۸/۱۵	۱/۳۷۱	-۳۳۹۹/۳		
	۳۱۸/۱۵	۰/۹۲۵	-۲۴۴۷/۵	-۲۴۴/۵۲	-۰/۶۴۵
	۳۳۸/۱۵	۰/۴۱۱	-۱۱۵۶/۳		
۲۰ mg/L	۲۹۸/۱۵	۱/۰۳۶	-۲۵۶۹/۲		
	۳۱۸/۱۵	۰/۸۱۶	-۲۱۶۰/۱	-۲۴۴/۵۲	-۰/۵۱۶
	۳۳۸/۱۵	۰/۲۰۷	-۵۸۲/۳۳		
۳۰ mg/L	۲۹۸/۱۵	۰/۷۹۷	-۱۹۷۷/۳		
	۳۱۸/۱۵	۰/۴۱۵	-۱۱۹۵/۵	-۳۰۶/۰۴	-۵/۰۴۶
	۳۳۸/۱۵	۰/۲۱۵	-۶۰۶/۶۰۱		
۴۰ mg/L	۲۹۸/۱۵	۰/۵۷۱	-۱۴۱۶/۲		
	۳۱۸/۱۵	۰/۱۷۶	-۴۶۸/۱۴	-۲۹۹/۵۱	-۶/۷۸۴
	۳۳۸/۱۵	۰/۴۰۱	-۱۱۲۷/۴۳		

ادامه جدول ۴- پارامترهای ترمودینامیکی حذف AMX توسط UiO-66-NH<sub>2</sub>@CS-Iso-Gu

غلظت	T (K)	K°	ΔG°(j/mol)	ΔH°(j/mol)	ΔS°(j/mol)
	۲۹۸/۱۵	۰/۳۶۶	-۹۰۷/۹۱		
۵۰ mg/L	۳۱۸/۱۵	۰/۰۲۷	-۷۱/۷۴۴	-۲۴۹/۰۹	-۶/۶۶۷
	۳۳۸/۱۵	۰/۰۰۱	-۱۱۸۰/۰۴		
	۲۹۸/۱۵	۰/۲۹۵	-۷۳۳/۱۸		
۶۰ mg/L	۳۱۸/۱۵	۰/۲۵۹	-۶۸۶/۵۶۹	-۲۹۳/۱۴	-۹/۰۶۲
	۳۳۸/۱۵	۰/۱۲۱	۶۷۸/۳		

افزایش pH، نرخ حذف AMX نیز افزایش یافته و در pH = ۵ برای هر دو غلظت به تعادل رسیده است. pH<sub>Hpzc</sub> نانوهیبرید نیز ۴/۷۰ بود (نمودار ۱-ج).

در pH < pH<sub>Hpzc</sub>، سطح نانوهیبرید دارای بار مثبت است و از آنجایی که AMX بار منفی دارد، جاذبه الکترواستاتیکی بین مولکول‌های AMX و سطح نانوهیبرید و به تبع آن نرخ حذف افزایش می‌یابد. از طرفی، در pH > pH<sub>Hpzc</sub> که سطح نانوهیبرید دارای بار منفی است، رقابت بین آنیون‌های AMX و یون‌های OH<sup>-</sup> در سطح جاذب منجر به کاهش جاذبه الکترواستاتیکی می‌شود، در نتیجه نرخ حذف کاهش می‌یابد (۳۱).

زمان تعادل، یکی دیگر از پارامترهای تاثیرگذار در ارزیابی کارایی جذب است. زمان جذب پایین و رسیدن سریع به زمان تعادل نشان‌دهنده کارایی بالای جاذب در حذف آلاینده‌ها و تصفیه فاضلاب است (۳۳). نتایج بررسی اثر زمان تماس بر حذف AMX توسط نانوهیبرید سنتز شده در غلظت ۴/۰۰ mg/L (نمودار ۱-د) نشان داد که سرعت جذب AMX در زمان‌های اولیه سریع بوده و با افزایش زمان تا رسیدن به نقطه تعادل، کند شده است. به طوری که بیشینه نرخ حذف AMX در ۲۵ min اول رخ داده است. به عبارت دیگر، می‌توان اذعان داشت که تعادل پس از ۲۵ min حاصل شده است. به طور کلی، به دلیل اشباع شدن مکان‌های فعال جاذب و انتشار آهسته در منافذ

مساحت سطح ویژه نمونه‌های CS-Iso-Gu و نانوهیبرید سنتز شده به ترتیب برابر با ۱۴/۵۶ m<sup>2</sup>/g و ۱۰۱/۹ m<sup>2</sup>/g به دست آمد (جدول ۲). نتایج ایزوترم‌های جذب N<sub>2</sub> نمونه‌ها، ایزوترم نوع IV را با حلقه‌های هیستریز H<sub>2</sub> نشان داد که ساختار مزوپور آن‌ها را تایید می‌کند (۳۱). پارامتر مهم دیگر مربوط به تخلخل جاذب سنتز شده، منحنی‌های BJH هستند که بر اساس طبقه‌بندی IUPAC، قطر منافذ را می‌توان به سه دسته میکروپور (با اندازه کوچک‌تر از ۲ nm)، مزوپور (با اندازه ۲-۵۰ nm) و ماکروپور (با اندازه بزرگ‌تر از ۵۰/۰ nm) تقسیم کرد. از آنجایی که قطر منافذ نمونه‌های سنتز شده از ۲/۰۰ تا ۵۰/۰ nm نانومتر متغیر بود، ساختار مزوپور آن‌ها تایید می‌شود که با نتایج منحنی‌های BJH مطابقت داشت (۳۱).

برای ترسیم منحنی کالیبراسیون، از تعدادی محلول دارای غلظت‌های مشخص استفاده شد که به عنوان محلول‌های استاندارد شناخته می‌شود. برای بدست آوردن معادله خط، منحنی کالیبراسیون ترسیم شد که به صورت نمودار خطی بود (نمودار ۱-الف).

pH محلول یک عامل مهم برای جذب دارو است که با تغییر بار سطحی اجزاء، بر تعامل جاذب با دارو تاثیر می‌گذارد. نمودار ۱-ب اثر pH محلول را بر جذب AMX توسط نانوهیبرید سنتز شده در ۲۹۸ K و pH = ۳-۱۲ برای دو غلظت ۴/۰۰ mg/L و ۸/۰۰ mg/L نشان می‌دهد. بر این اساس، با

(جدول ۳-الف)، از آنجایی که  $R^2$  ایزوترم لانگمویر در  $25^\circ\text{C}$  و  $R^2$  ایزوترم فروندلیچ در دماهای  $45^\circ\text{C}$  و  $65^\circ\text{C}$ ، بزرگتر از سایر مدل‌های ایزوترمی مورد مطالعه بود، می‌توان ادعان داشت که این ایزوترم‌ها با داده‌های تجربی سازگارتر بوده‌اند. از طرفی، نتایج نشان داد که مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم قادر به توصیف داده‌های تجربی حاصل برای جذب AMX بوده است (جدول ۳-ب).

نتایج مطالعه ترمودینامیک جذب نشان داد که مقادیر  $\Delta G^\circ$  برای همه غلظت‌های مورد مطالعه منفی بوده است (جدول ۴) که این موضوع جذب خودبه‌خودی AMX را تأیید می‌کند (۳۵).

نتایج نشان داد که بیشینه نرخ جذب AMX توسط جاذب سنتز شده برابر با  $56/49\text{ mg/g}$  بوده است. کارایی نانو هیبرید سنتز شده در حذف AMX با سایر جاذب‌ها در جدول ۵ مقایسه شده است.

همانطور که در نمودار ۲ مشاهده می‌شود، نانو هیبرید سنتز شده از این قابلیت برخوردار است که بدون کاهش قابل توجهی در کارایی، تا پنج دوره AMX را حذف کند. بنابراین برخورداری از قابلیت تکرارپذیری برای حذف دارو و دوام و پایداری نانو هیبرید سنتز شده نشان‌دهنده مناسب بودن این جاذب برای حذف دارو است.

جاذب تعادل ایجاد شده و در این زمان، جذب بیش‌تری رخ نداده است که این مورد در مطالعه‌ای مشابه نیز گزارش شده است (۳۴). رسیدن سریع به زمان تعادل نشان‌دهنده کارایی بالای نانو هیبرید سنتز شده است که بر این اساس می‌توان آن را به‌عنوان یک کاندیدای مناسب برای تصفیه فاضلاب معرفی کرد.

نمودار ۱- اثر غلظت اولیه AMX را در سه دمای مختلف  $25^\circ\text{C}$ ،  $45^\circ\text{C}$  و  $65^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد. بر این اساس، برای هر سه دما، بیشینه نرخ جذب در غلظت‌های پایین AMX رخ داده است. همچنین با افزایش دما، نرخ جذب کاهش یافته است که نشان‌دهنده گرماده بودن فرآیند جذب است.

اثر سه دمای  $25^\circ\text{C}$ ،  $45^\circ\text{C}$  و  $65^\circ\text{C}$  در محدوده غلظت  $4-60\text{ mg/L}$  برای مطالعه ماهیت گرمازا یا گرماگیر بودن فرآیند AMX مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج حاصل (نمودار ۱-و)، جذب AMX توسط نانو هیبرید سنتز شده با افزایش دما کاهش یافته که در فرآیند جذب گرمازا متداول است (۲۲، ۳۱). کاهش جذب با افزایش دما نشان‌دهنده برهمکنش‌های جذب ضعیف بین مولکول‌های AMX و سطوح جاذب است.

بر اساس پارامترها و مقادیر ثابت ایزوترم‌های جذب AMX توسط نانو هیبرید سنتز شده در دماهای  $25^\circ\text{C}$ ،  $45^\circ\text{C}$  و  $65^\circ\text{C}$

جدول ۵- مقایسه کارایی جاذب سنتز شده با سایر جاذب‌ها در حذف AMX

منبع	$q_e$ (mg/g)	جاذب
(۳۶)	۳۵/۹۲	Palm bark
(۳۷)	۳۱/۲۵	Tartaric acid modified wheat grains
(۳۸)	۸/۷۱	Chitosan beads
(۳۹)	۲۳/۳	Natural phosphate rock (francolite)
(۴۰)	۴/۳۹۵	کربن گرانولی
مطالعه حاضر	۵۶/۴۹	UiO-66-NH <sub>2</sub> @CS-Iso-Gu

## نتیجه‌گیری

در این تحقیق، نانوهیبرید حاوی نانوذرات  $\text{Uio-66-NH}_2$ ، گوانیدین و CS سنتز و کارایی آن در حذف داروی AMX از محلول‌های آبی بررسی شد. نتایج نشان داد که نانوهیبرید سنتز شده از  $q_m$  درخور توجه برای جذب AMX برخوردار بوده است. مطالعه سینتیک و ایزوترم جذب نشان داد که مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و مدل‌های ایزوترم لانگمویر (در دماهای ۲۵ و ۴۵ °C) و فروندلیچ (در دمای ۶۵ °C) با موفقیت داده‌های تعادل جذب را توصیف کرده‌اند. همچنین، نتایج  $\text{pHpzc}$  ثابت کرد که سطح نانوهیبرید واجد بار مثبت بوده است. بیشینه ظرفیت جذب نانوهیبرید (mg/g) در دماهای ۲۵، ۴۵ و ۶۵ °C به ترتیب برابر با ۵۶/۴۹، ۴۰/۶۵ و ۰/۳۸۲ حاصل شد که در مقایسه با بسیاری از جاذب‌های مورد استفاده در سایر مطالعه‌ها برای حذف AMX بیش‌تر بوده است. در مجموع، نتایج حاصل نشان داد که نانوهیبرید سنتز شده جدید، از کارایی قابل توجه برای حذف AMX برخوردار بوده و استفاده از آن برای تصفیه پساب‌های حاوی این دارو پیشنهاد می‌شود.

از طرفی، با توجه به محدودیت‌های زمانی و مالی مترتب با این مطالعه، نسبت به ارزیابی توجیه‌پذیری اقتصادی استفاده از جاذب سنتز شده و نیز استفاده از جاذب برای حذف باقی‌مانده سایر ترکیبات دارویی از نمونه‌های حقیقی در مطالعه‌های آتی توصیه می‌شود.

## ملاحظات اخلاقی

نویسندگان همه نکات اخلاقی از جمله عدم سرقت ادبی، عدم انتشار مقاله در سایر نشریه‌ها، عدم تحریف داده‌ها و پرهیز از داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند.

## تشکر و قدردانی

این مقاله مستخرج از رساله دکتری تخصصی مهندسی محیط‌زیست-آب و فاضلاب مصوب واحد همدان دانشگاه آزاد اسلامی با عنوان "بررسی کارایی نانوکامپوزیت  $\text{Uio-66}$ /کیتوسان عامل‌دار شده در جذب آلاینده‌های آلی از آب‌های آلوده" و با کد ۱۷۱۱۴۸۸۳۸۷۱۴۰۹۰۰۶۰۰۱۲۱۶۲۶۵۲۳۲۸ است.

## References

1. Alizamir M, Sobhanardakani S. An artificial neural network - particle swarm optimization (ANN- PSO) approach to predict heavy metals contamination in groundwater resources. *Jundishapur Journal of Health Sciences*. 2018;10(2):e67544.
2. Sobhanardakani S, Taghavi L, Shahmoradi B, Jahangard A. Groundwater quality assessment using the water quality Pollution indices in Toyserkan Plain. *Environmental Health Engineering and Management Journal*. 2017;4(1):21-7.
3. Zandipak R, Sobhanardakani S. Novel mesoporous  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CTAB-SiO}_2$  as an effective adsorbent for the removal of amoxicillin and tetracycline from water. *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2018;20(4):871-85.
4. Ghoochian M, Ahmad Panahi H, Sobhanardakani S, Taghavi L, Hassani AH. Synthesis and application of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ /thermosensitive/PAMAM-CS nanoparticles as a novel adsorbent for removal of tamoxifen from water samples. *Microchemical Journal*. 2019;145:1231-40.
5. Leder C, Suk M, Lorenz S, Rastogi T, Peifer C, Kietzmann M, et al. Reducing environmental pollution by antibiotics through design for environmental degradation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2021;9(28):9358-68.
6. Ghafoori M, Cheraghi M, Kiani Sadr M, Lorestani B, Sobhanardakani S. Magnetite graphene oxide modified with  $\beta$ -cyclodextrin as an effective adsorbent for the removal of methotrexate and doxorubicin hydrochloride from water. *Environmental Science and Pollution Research*. 2022;29(23):35012-24.
7. Sobhanardakani S, Cheraghi M, Jafari A, Zandipak R. PECVD synthesis of ZnO/Si thin film as a novel adsorbent for removal of azithromycin from water samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2022;102(17):5229-46.
8. Haghgoo AA, Cheraghi M, Sobhanardakani S, Lorestani B, Izadkhah V. Preparation of AC/KOH and AC/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZnO nanocomposite from waste rice straw for the removal of Cyclophosphamide from aqueous solutions. *Toxin Reviews*. 2023;42(1):275-84.
9. Rashtchi N, Sobhanardakani S, Cheraghi M, Goodarzi AR, Lorestani B. Photocatalytic removal of amoxicillin from aqueous solution using magnetic graphene oxide functionalized with cerium dioxide nanocomposite. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2022;15(2):307-20 (In Persian).
10. Ghafoori M, Cheraghi M, Kiani Sadr M, Lorestani B, Sobhanardakani S. Removal of tetracycline from aqueous solution using magnetite graphene oxide modified with  $\beta$ -cyclodextrin as a novel adsorbent: equilibrium and kinetic studies. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2023;16(2):257-72 (In Persian).
11. Fatta-Kassinos D, Meric S, Nikolaou A. Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2011;399:251-75.
12. Bezaatpour A, Askarizadeh E, Akbarpour S, Amiria M, Babaei B. Green oxidation of sulfides in solvent-free condition by reusable novel Mo (VI) complex anchored on magnetite as a high-efficiency nanocatalyst with eco-friendly aqueous



- H2O2. *Molecular Catalysis*. 2017;436:199-209.
13. Babaei B, Bezaatpour A, Amiri M, Szunerits S, Boukherroub R. Magnetically reusable  $MnFe_2O_4$  nanoparticles modified with oxo-peroxo Mo (VI) schiff-base complexes: A high efficiency catalyst for olefin epoxidation under solvent-free conditions. *ChemistrySelect*. 2018;3(10):2877-81.
14. Babaei B, Bezaatpour A, Basharnavaz H. Robust and fast oxidation of sulfides by immobilized Mo (VI) complex on magnetic nanoparticles in solvent-free condition. *Polyhedron*. 2020;179:114382.
15. Eniola JO, Kumar R, Barakat MA. Adsorptive removal of antibiotics from water over natural and modified adsorbents. *Environmental Science and Pollution Research*. 2019;26:34775-88.
16. Liu L, Cui W, Lu C, Zain A, Zhang W, Shen G, et al. Analyzing the adsorptive behavior of Amoxicillin on four Zr-MOFs nanoparticles: Functional groups dependence of adsorption performance and mechanisms. *Journal of Environmental Management*. 2020;268:110630.
17. Pooresmaeil M, Namazi H. Chitosan coated  $Fe_3O_4@Cd$ -MOF microspheres as an effective adsorbent for the removal of the amoxicillin from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021;191:108-17.
18. Neha R, Adithya S, Jayaraman RS, Gopinath KP, Pandimadevi M, Praburaman L, et al. Nano-adsorbents an effective candidate for removal of toxic pharmaceutical compounds from aqueous environment: A critical review on emerging trends. *Chemosphere*. 2021;272:129852.
19. Prathna T, Sharma SK, Kennedy M. Nanoparticles in household level water treatment: an overview. *Separation and Purification Technology*. 2018;199:260-70.
20. Alakhras F, Ouachtak H, Alhajri E, Rehman R, Al-Mazaideh G, Anastopoulos I, et al. Adsorptive removal of cationic rhodamine B dye from aqueous solutions using chitosan-derived schiff base. *Separation Science and Technology*. 2022;57(4):542-54.
21. Tso C-p, Zhung C-m, Shih Y-h, Tseng Y-M, Wu S-c, Doong R-a. Stability of metal oxide nanoparticles in aqueous solutions. *Water Science and Technology*. 2010;61(1):127-33.
22. Sharafinia S, Farrokhnia A, Lemraski EG. The adsorption of cationic dye onto ACPMG@ ZIF-8 core-shell, optimization using central composite response surface methodology (CCRSM). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022;634:128039.
23. Sharafinia S, Farrokhnia A, Lemraski EG. Optimized safranin adsorption onto poly (vinylidene fluoride)-based nanofiber via response surface methodology. *Materials Chemistry and Physics*. 2022;276:125407.
24. Monier M, Abdel-Latif D, Youssef I. Preparation of ruthenium (III) ion-imprinted beads based on 2-pyridylthiourea modified chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018;513:266-78.
25. Gallego R, Arteaga JF, Valencia C, Franco JM. Isocyanate-functionalized chitin and chitosan as gelling agents of castor oil. *Molecules*. 2013;18(6):6532-49.
26. Thakur VK, Thakur MK. Recent advances in graft copolymerization and applications of chitosan: a review. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2014;2(12):2637-52.
27. Sallam S, Alorabi AQ, Almotairy AR, Ibarhiam

- SF, Aljuhani E, Al-Qahtani SD, El-Metwaly NM. Superior and effective adsorption of amoxicillin by using novel metal organic framework and its composite: Thermodynamic, kinetic, and optimization by Box–Behnken design. *Applied Organometallic Chemistry*. 2023;37(8):e7184.
28. Ukachuku S, Amaebi D, Dike C. Adsorption of methyl orange and amoxicillin from water using metal-organic framework prepared from solvothermal mixing of Zn ions and 1, 4-benzenedicarboxylic acid moieties. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*. 2023;27(2):283-9
29. Al-Musawi TJ, Kozlitina IA, Moradi M, Rahimpour R, Mengelizadeh N, Hjazai A, Alazbjee AAA, Balarak D. Enhanced sonophotocatalytic degradation of amoxicillin antibiotics using  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{PAEDTC}$  surrounded by MIL-101 (Fe) in aquatic environment under the COVID-19 pandemic. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2024;446:115140.
30. Izadkhah V, Ghorbani-Vaghei R, Alavinia S, Asadabadi S, Emami N, Jamehbozorgi S. Fabrication of zirconium metal-organic-framework/poly triazine-phosphanimine nanocomposite for dye adsorption from contaminated water: Isotherms and kinetics models. *Journal of Molecular Structure*. 2023;1275:134691.
31. Sharafinia S, Farrokhnia A, Ghasemian E. Comparative study of adsorption of safranin o by  $\text{TiO}_2/\text{activated carbon}$  and chitosan/ $\text{TiO}_2/\text{activated carbon}$  adsorbents. *Physical Chemistry Research*. 2021;9(4):605-21.
32. Salama A, Hesemann P. Synthesis and characterization of N-guanidinium chitosan/silica ionic hybrids as templates for calcium phosphate mineralization. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020;147:276-83.
33. Sobhanardakani S, Zandipak R. Cerium dioxide nanoparticles decorated on  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanofibers as an effective adsorbent for removal of estrogenic contaminants (Bisphenol A and 17- $\alpha$  ethinylestradiol) from water. *Separation Science and Technology*. 2018;53(15):2339-51.
34. Rajak R, Saraf M, Mohammad A, Mobin SM. Design and construction of a ferrocene based inclined polycatenated Co-MOF for supercapacitor and dye adsorption applications. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017;5(34):17998-18011.
35. Halsey GD. The role of surface heterogeneity in adsorption. *Advances in Catalysis*. 1952;4: 259-69.
36. Balarak D, Joghatayi A, Mostafapour FK, Azarpira H. Biosorption of amoxicillin from contaminated water onto palm bark biomass. *International Journal of Life Science & Pharma Research*. 2017;7(1): L-9-L-16.
37. Boukhelkhal A, Benkortbi O, Hamadache M, Ghalem N, Hanini S, Amrane A. Adsorptive removal of amoxicillin from wastewater using wheat grains: equilibrium, kinetic, thermodynamic studies and mass transfer. *Desalination and Water Treatment*. 2016;57(56):27035-47.
38. Adriano W, Veredas V, Santana C, Gonçalves LB. Adsorption of amoxicillin on chitosan beads: Kinetics, equilibrium and validation of finite bath models. *Biochemical Engineering Journal*. 2005;27(2):132-7.
39. Bouyarmane H, El Hanbali I, El Karbane M, Rami A, Saoiabi A, Saoiabi S, Masse S, Coradin T,

Laghzizil A. Parameters influencing ciprofloxacin, ofloxacin, amoxicillin and sulfamethoxazole retention by natural and converted calcium phosphates. *Journal of Hazardous Materials*. 2015;291:38-44.

40. de Franco MAE, de Carvalho CB, Bonetto MM, de Pelegrini Soares R, Féris LA. Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling. *Journal of Cleaner Production*. 2017;161:947-56.



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Experimental study of adsorption of amoxicillin residue from water samples using nanocomposite based on zirconium metal-organic frameworks and porous polymers

Yadollah Yousefzadeh<sup>1</sup>, Vida Izadkhan<sup>2,\*</sup>, Soheil Sobhanardakani<sup>3</sup>, Bahareh Lorestani<sup>3</sup>, Sedigheh Alavinia<sup>4</sup>

1- Department of Environmental Engineering, College of Engineering, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

2- Department of Chemistry, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

3- Department of the Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

4- Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 14 October 2023

**Revised:** 10 December 2023

**Accepted:** 16 December 2023

**Published:** 05 March 2024

### ABSTRACT

**Background and Objective:** Antibiotics as emerging pollutants are harmful to environmental health. Therefore, this study was conducted to investigate the efficiency of Uio-66-NH<sub>2</sub>@CS-Iso-Gu nanohybrid for the removal of amoxicillin (AMX) from aqueous solutions.

**Materials and Methods:** In this study, for the first time, guanidine and isocyanate monomers are cross-linked with chitosan. The combination of this polymer with organometallic compounds contributes to its chemical/thermal stability and reusability. Uio-66-NH<sub>2</sub>@CS-Iso-Gu nanohybrid was characterized using X-ray diffraction (XRD), Scanning electronic microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric analysis (TGA), and BET methods. Also, the effects of pH, initial concentration of AMX, contact time, and temperature were evaluated. Moreover, isotherm, kinetic and thermodynamics studies were performed.

**Results:** The results of TGA analysis showed that Uio-66-NH<sub>2</sub>@CS-Iso-Gu nanohybrid was resistant to temperatures up to 400 °C. Also, optimal adsorption of AMX occurred in the first 25 min. The synthesized nanohybrid has a surface area of 101.2 m<sup>2</sup>/g and a type IV isotherm. Acidic groups were present on the synthesized nanohybrid surface based on the pHPzc = 4.7. Langmuir (for 25 °C and 45 °C) and Freundlich (for 65 °C) isotherm models and pseudo-second-order kinetic models are more appropriate to fit the adsorption data with the experimental data. The maximum adsorption capacity of the synthesized nanohybrid was equal to 56.49, 40.65, and 0.382 mg/g at temperatures of 25°C, 45°C, and 65°C, respectively. Based on the findings, Uio-66-NH<sub>2</sub>@CS-Iso-Gu nanohybrid could be used for up to five cycles without significantly reducing their performance.

**Conclusion:** The results showed that Uio-66-NH<sub>2</sub>@CS-Iso-Gu nanohybrid has a significant efficiency for removing AMX and could be used as an effective adsorbent for the treatment of wastewater containing pharmaceutical residues.

**Keywords:** Adsorption, Amoxicillin, Metal-organic framework, Chitosan, Guanidine

**\*Corresponding Author:**

vizadkhan@iauh.ac.ir

Please cite this article as: Yousefzadeh Y, Izadkhan V, Sobhanardakani S, Lorestani B, Alavinia S. Experimental study of adsorption of amoxicillin residue from water samples using nanocomposite based on zirconium metal-organic frameworks and porous polymers. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2024;16(4):747-66.

