

مطالعه تجربی جذب سطحی آموکسیسیلین از آب آلوده توسط نانوهیبرید برپایه چارچوبهای فلز-آلی زیرکونیوم و پلیمرهای متخلخل

يداله يوسف زاده'، ويدا ايزدخواه'`، سهيل سبحان اردكاني''، بهاره لرستاني''، صديقه علوى نيا'

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

چکــــیده	الە:	ــــات مقـــ	لاع	اط
زمینه و هدف: آنتی بیوتیک ها آلاینده های نوظهوری هستند که به محیطزیست آسیب می رسانند. لذا این مطالعه با هدف ارزیابی کارایی حذف آموکسی سیلین (AMX) توسط نانوه یبرید روش بررسی: در این مطالعه، نانوه با گوانیدین از محلول آبی انجام شد. روش بررسی: در این مطالعه، نانوه یبرید مورد نظر به روش حلال گرمایی سنتز شد. خصوصیات ظاهری نانوهیبرید با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی مادون قرمز فوریه (FT-IR)، گرماسنجی حرارتی (TGA) و آنالیز Tal بررسی شد. همچنین، اثر متغیره ای PH (۲۱-۳)، غلظت اولیه AMX این بایی شد، به علاوه، این و تو می سینتک و	18+7/+4/17 18+7/+9/19 18+7/+9/73 18+7/17/13		ح دريافت: ح ويرايش: ح پذيرش: ح انتشار:	تاريخ تاريخ تاريخ تاريخ
رست که جذب نیز بررسی شد. یافتهها: نتایج آنالیز TGA نشان داد که نانوهیبرید مورد نظر تا دمای ° ۴۰۰ مقاوم است. یافتهها: نتایج آنالیز TGA توسط نانوهیبرید در ۲۰ ۲۵ اول اتفاق افتاد. نانوهیبرید سنتز شده دارای بیشینه جذب ۸۸X توسط نانوهیبرید در ۲۰ ۲۵ اول اتفاق افتاد. نانوهیبرید سنتز شده دارای مساحت 1/۲ m²/g ایزوترم نوع IV بود. PH نقطه صفر (pHpzc) جاذب برابر با ۲/۶ و بیانگر وجود گروههای اسیدی بر روی سطح جاذب بود. مدلهای ایزوترم لانگمویر (برای دماهای ° ۵۰ و ° ۵۰) و فروندلیچ (برای دمای ° ۶۵) و سینتیک شبه مرتبه دوم بهترین تطابق را با دادههای تجربی داشتند. بیشینه ظرفیت جذب نانوهیبرید سنتزشده برابر با ۶۹/۵، ۶۵/۶۹ و ۱۳۸۲ ۲۳۵/۲۰ به تو به تجربی داشان ۲۵ ۲۵ و ° ۵۵ حاصل شد. از طومی منابه واحذب نشان داد	ب ســطحی، آلی، کیتوسان،	ـدى: جـــذى ، تركيبات فلز-	ن کلیــ سیســیلین ،ین	واژگار آموکس گوانید
که کارایی جاذب سنتزشده در حذف AMX تا پنج مرحله، کاهشی محسوس نداشته است. که کارایی جاذب سنتزشده در حذف AMX تا پنج مرحله، کاهشی محسوس نداشته است. نتیجه گیری: نانوهیبرید Vio-66-NH کیتوسان عامل دار 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 می شود.	ىسئول: @vizadkhah	کی نویسندہ ہ jiauh.ac.ir	الكترونية	پست

Please cite this article as: Yousefzadeh Y, Izadkhah 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.

Copyright © 2024 Iranian Association of Environmental Health, and Tehran University of Medical Sciences. Published by Tehran University of Medical Sciences. This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International license (https://

مقدمه

بهدلیل 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 دسترسى به آب پاكيزه و سالم افزوده است (٢). داروها و بهویژه آنتیبیوتیکها عضو بسیار مهم و جدانشدنی زندگی مدرن امروزی بهشمار میآیند و برای درمان بیماریهای انسان و حیوان مورد استفاده قرار می گیرند. برای این که 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 نمی شوند. از طرفی، به دلیل ماندگاری و پایداری بالای این ترکیبات، انباشت آنها در منابع آبی خطری جدی برای سلامت عمومی و محیطزیست به شمار می رود (۶-۳). آنتی بیوتیکها در حدود ۱۵ درصد از مصرف کل داروها را به خود اختصاص میدهند و بعد از مصرف، در کبد متابولیزه می شوند. آن بخش از دارو که متابولیزه نشده باشد بدون تغییر به محیط وارد می شود و به عنوان ترکیب فعال در برخی مواقع می تواند نسبت به ترکیب اولیه سمی تر باشد (۷). آنتی بیوتیکها 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 می یابند (۹، ۱۰).

آموکسی سیلین (AMX) از دسته پنی سیلین ها، یک داروی پر مصرف در ایران است که برای درمان عفونت های باکتریایی مرتبط با قفسه سینه و سینوس، ادراری و برخی عفونت های دندانی تجویز می شود. این دارو همچنین در رژیم درمانی عفونت ناشی از هلیکوباکتر پیلوری در دستگاه گوارش که بیش تر در افراد با زخم های گوارشی دیده می شود، تجویز می شود (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 بهدلیل گزینش پذیری و کارایی بالا، بهعنوان روشی جدید و کارآمد برای مقابله با آلودگی آب مطرح شده است. همان طور 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 به طور انتخابی از آب جذب می کنند. برای مثال، نانوجاذبها به دلیل برخورداری از سطح بزرگتر در مقایسه با سایر جاذبها مانند برخشند. علاوه بر این، نانوجاذبها به دلیل حرکت محدود خود در محیط، میتوانند به طور انتخابی آنتیبیوتیکها را از آب در محیط، میتوانند به طور 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 بهدلیل ساختارهای یک، دو یا سه بعدی قابل تنظیم، سطح بالایی دارند (۲۲).

> کر مستان ۱۴۰۲ نور مانزدمهم شعاره چهرم زمستان ۱۴۰۲ فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایر ان ijhe.tums.ac.ir

CS بەدلىل زىستسازگارى، زىست تخرىب پذيرى، فعالىت ضد باکتریایی و کارایی اقتصادی، کاندیدای امیدوار کنندهای برای کاربرد در زمینههای مختلف مانند حذف فاضلاب هستند (۲۶). Sallam و همکاران (۲۰۲۳) با بررسی جذب سطحی Sallam توسط جاذب Ag-MOF-NH گزارش کردند که نرخ حذف دارو برابر ۹۷ درصد و سازوکار فرآیند جذب نیروهای الکتروستاتیکی و پیوند π-π 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 ۹۳/۵ mg/g بوده و داده های تجربی از ایزوترم لانگمویر پیروی کردهاند (۲۸). Al-Musawi و همکاران (۲۰۲۴) به بررسی جذب داروی آموکسی سیلین توسط جاذب Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Fe) پرداختند. نتایج نشان داد جاذب سنتز شده، كانديد خوبي براي جذب آموكسي سيلين از آب های آلوده است (۲۹). از اینرو، مرور منابع نشان دهنده آن است که استفاده از چارچوبهای فلز- آلی از کارایی قابل قبول در حذف AMX از محلولهای آبی برخوردار بوده است. واکنش پذیری در نظر گرفته می شود. نظر به اهمیت حذف باقیمانده ترکیبات دارویی از محیطهای آبی پذیرنده، این پژوهش با هدف ارزیابی کارایی نانوهیبرید Uio-66-NH₂@CS-Iso-Gu سنتزشده 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 پیژوهیش، برای مطالعه خرواص ساختاری و فرآیندهای جذب از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)) مدل MIRA3 LMU MI2851376IR، دستگاه وزن سنجي حرارتی (Termogeravimetric 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 لیگاندهای آلی سنتز می شوند. WiO-66-NH یک MOF با سطح بالا بر یایه فلز زیرکونیم (Zr) است (۲۲). Zr با لیگاند ۱ و ۴-بنزن دى كربوكسيلات (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 تر کیبات MOF می توان به نیروهای الکترواستاتیک، آب گریزی، پيوند π-π و پيوند هيدروژني آنها اشاره كرد. اين در حالي است که ناپایداری شیمیایی و حرارتی ترکیبات MOF نقطه ضعف اصلی آنهاست، بهطوریکه بسیاری از این ترکیبات در دماهای بالا تخریب شده و تخلخل آنها کاهش مییابد. بنابراین، هیبریداسیون MOF با یلیمرهای متخلخل آلی، یک روش مفید برای بهبود خواص فیزیکوشیمیایی، سازگاری و

کیتوسان (CS) یک پلی ساکارید خطی است که از واحدهای گلوکزامین و N- استیل گلوکزامین تشکیل شده است که با پیوندهای گلیکوزیدی به هم متصل می شوند (۲۴). CS دارای چند گروه واکنش یذیر قابل پیوند از جمله گروههای آمین، گروههای OH- روی کربنهای C₃ و C₆ واحدهای استیله/دی استیله، و گروههای آمین آزاد روی واحدهای استیلهزدایی شده است. بنابراین، وجود این مکانهای واکنش پذیر، منجر به اتصال با بسیاری از مولکولهای واکنشی می شود (۲۵). گروههای NCO- با گروههای NH₂ کیتوسان واکنش نشان میدهند تا ييوند يورتان (-NH-C(O)-O) ايجاد كنند. در واقع پیوند N=C=O توسط ایزوسیانات (Iso) شکسته و منجر به تشکیل پلیآمید می شود که جذب آلاینده ها 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 می شود. مشتقات

شماره چهارم/ زمستان ۱۴۰۲ میل میک صلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایر آن ijhe.tums.ac.ir

مدل (PHS-1020 (PHSCHINA، طیفسنج مادون قرمز (Fourier Transform Iinfrared Sspectroscopy (FT-IR)) و دستتگاه میدل Perkin Elmer- spetrum 65 و دستدگاه پراش ایکس (X-Ray Diffraction (XRD)) میدل Broker AXS- D8 Advance استفاده شد.

_ مواد مورد استفاده

همه مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش شامل ایروسیانات (CAS No. ۸-۶۸-۱۰۱)، گوانیدین (CAS No. ۸-۰۰-۱۱۳)، زیر کونیوم نیرات (CAS No. ۹-۸۹-۱۳۷۴۶)، استید کارریدرید (CAS No. ۷-۱۹-۶۴)، اسید کاریدریدرید (CAS No. ۷-۱۹-۶۴)، دیمتیل فررمآمید (CAS No. ۲-۱۲-۶۸) و استونیتریل فروم بالای (CAS No. ۲-۱۲-۶۸) از شرکت مرک آلمان با خلوص بالای

_ سنتز CS-Iso-Gu

بدین منظور، به یک بشر حاوی ۱۰ mL استونیتریل، g ۲۸/۲۵ و g ۱۲/۲ لیگاند فنیلن ایزوسیانات اضافه شد. مخلوط بهمدت ۱۵ min در حمام اولتراسونیک پراکنده شد و پس از آن، بـهمـدت ۲۴ h در دمـای ۲۵ ۵۰ هـمزده شـد. سـپس، ۱۰۸ mol مراده شد. در نهایت، مخلوط بهدست آمده ماف شده و در آون بهمدت ۲۴ h در دمای ۲۵ ۵۰ خشک شد. *__سنتز نانوذرات ,UiO-66-NH*

نانوذرات UiO-66-NH بهروش حلال گرمایی تولید شدند. بدین منظور، BDC ۰/۱۲ زیرکونیوم، BDC ۰/۱۲ و دی متیل فرم آمید ۱۲ mL استیک اسید و ۲۰ m از دی متیل فرم آمید (DMF) در یک بشر با هم مخلوط و بهمدت nin ۱۰ در حمام اولتراسونیک پراکنده شدند. سپس، مخلوط حاصل بهمدت ۱۰ min در دمای C^o ۱۰۰ همزده شد. مخلوط حاصل به اتوکلاو منتقل شد و در آون با دمای C^o ۱۰۰ بهمدت ۲۴ h نگهداری شد. در مرحله بعد و پس از سانتریفیوژ محلول حاصل،

نمونههای جامد چندین بار با DMF شسته و در آون با دمای ۶۰ °C بهمدت ۱۲ h خشک شدند (۳۰).

_ سنتز نانوهیبرید UiO-66-NH₂@CS-Iso-Gu در این پژوهش، نانوهیبرید UiO-66-NH₂@CS-Iso-Gu بهروش فیزیکی سنتز شد. بدین منظور، در یک بشر با مجم ۵۰ mL ، UiO-66-NH₂ از ۱۸/۸ mg ،۱۰۰ mL از DMF و NT/۰ mg و I۲/۰ mg با هم ترکیب شده و مخلوط حاصل بهمدت ۲۴ h در دمای C^o ۵۰ همزده شد. در پایان، محصول نهایی صاف شده و بهمدت ۲۴ h در دمای

_ آزمایشات جذب ناپیوسته

یـ کی از سیستـمهـ ای جـ ذب، آزمـ ایش جـ ذب نـ اپـ یوستـه (Batch Experiment) است که در آن جاذب پودری با محلول مخلوط شده و پس از انجام عمل جذب، جاذب فیلتر می شود. در این پژوهش، ابتدا محلول ۲۰۰ 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 شیکر استفاده شد. ظرفیت جذب تعادلی (qe) و درصد حذف فـلـظــت اولیه ۲۰۲۳)، زمانهای مختـلف min فـلــظــت اولیه ۲۰۲۲ و دمـاهـای مخـتلف محادلات ۱ و ۲ بهترتیب برای محاسبه Re، و و و استفاده شدند (۲۲):

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

$$q = \frac{\left(C_0 - C_e\right) \times V}{m} \tag{(7)}$$

در معادلات ۱ و ۲:

V (L) ،Ce (mg/L) ،C₀ (mg/L) ،Re% ،qe (mg/g) و (m بهترتیب نشاندهنده ظرفیت جذب تعادلی، درصد مرفد، غلظت اولیه AMX، غلظت تعادلی تعادلی

کر مستان ۱۴۰۲ این دوره شانزدهم/ شعاره چهارم/ زمستان ۱۴۰۲ فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایر ان ijhe.tums.ac.ir محلول و جرم جاذب هستند. _ بررسی ایزوترمهای جذب در این تحقیق، از چهار ایزوترم جذب لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و ردلیچ-پترسون (R-P) بهمنظور پردازش دادههای تجربی حذف AMX توسط نانوهیبرید سنتزشده استفاده شد تجربی 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 سنتزشده در غلظت ۲/۰ مورد بررسی قرار گرفت که بدین منظور در مجموع ۱۰ آزمایش طراحی شد. شکل خطی این معادلات در جدول ۱ نشان داده شده است.

پارامترها	فرم خطى	ايزوترم
qm (mg/g): بيشينه ظرفيت جذب	c _e 1 c _e	EN
KL (L/mg): ثابت لانگمویر	$\frac{d}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m}$	د تحموير
n: شدت جذب	1	
K _F : ظرفیت جذب	$Logq_e = LogK_F + \frac{1}{n}LogC_e$	فروندليچ
ثابت تمکین: B_1 (J/mol) and K_T (L/g)	$q_e = B_1 lnK_T + B_1 lnC_e$	تمكير
K: بیشینه انرژی پیوند	$B_1 = \frac{RT}{b}$	0
K _{R-P} (L/g): ثابت جذب	$\ln\left(\frac{C_e}{q_e}\right) = \beta \ln(C_e) - \ln K_{R-P}$	ردليچ-پترسون
پارامترها	فرم خطی	سينتيک
qt (mg/g): ظرفیت جذب در زمان t		
q _e (mg/g): ظرفیت جذب در زمان تعادل	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 \cdot t}{2.303}$	شبه مرتبه اول
k1 (1/min): ثابت سرعت مرتبه اول		
K ₂ (g/mg/min): ثابت سرعت شبه مرتبه دوم	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e(t)}$	شبه مرتبه دوم
C (mg/g): ثابت سرعت	$q_t = K_{dif} t^{\frac{1}{2}} + C$	انتشار درون ذره

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

دوره شانزدهم/ شماره چهارم/ زمستان ۱۴۰۲ سال صلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایر اُن ijhe.tums.ac.ir

_ بررسی ترمودینامیک جذب در این پژوهش، پارامترهای ترمودینامیکی برای تعیین ماهیت خودبهخودی جذب AMX توسط نانوهیبرید سنتزشده مورد بررسی قرار گرفت که بدین منظور در مجموع ۲۴ آزمایش طراحی شد. همچنین، تغییرات آنتروپی (۵S^۵)، تغییر آنتالپی (۵H^۵)، تغییر انرژی آزاد گیبس (۵G^۵) و ثابتهای ترمودینامیکی برای بررسی ماهیت خودبهخودی فرآیند جذب محاسبه شدند. بدین منظور، برای محاسبه تغییرات انرژی آزاد گیبس و ۱n K⁶ در فرآیند جذب از معادلات ۳ و ۴ استفاده شد (۲۲):

$$\ln K^{\circ} = \frac{q_e}{C_e} \tag{(7)}$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln(K^{\circ}) \tag{(f)}$$

در مـــعـادلات ۳ و ۴؛ پـارامـتـرهـای ۲ (K)، K و R (۸/۳۱۴J/mol/K) بهترتیب نشاندهنده ثابت تعادل، دما و ثابت گاز جهانی هستند.

_ مشخصه یابی نانوذرات سنتز شده

در این پژوهش، از FT-IR برای شناسایی گروههای عاملی سطح CS-Iso-Gu،UiO-66-NH₂ و نانوهیبرید سنتزشده استفاده شد. برای بررسی ساختار کریستالی نمونههای CS-Iso-Gu و UiO-66-NH₂@CS-Iso-Gu از آنالیز XRD استفاده شد. برای بررسی پایداری حرارتی نانو مواد از آنالیز TGA استفاده شد. به علاوه، از پردازش نتایج SEM برای بررسی تغییرات مورفولوژیکی و شیمیایی نمونههای سنتزشده استفاده شد. همچنین، از طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) برای پردازش ساختاری نانوهیبرید سنتزشده استفاده شد.

_ تعيين pH نقطه صفر (pHpzc)

بدین منظور، هفت ارلن مایر حاوی آب مقطر که pH اولیه بدین منظور، هفت ارلن مایر حاوی آب مقطر که pH اولیه (pH_i) 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 pH جاذب اضافه شد و به مدت pH از آنها مقدار pH_f) در دمای محیط همزده شد. مقادیر pH نهایی (pH_f) در سوسپانسیونهای باقیمانده مجدداً اندازه گیری و ثبت شد. مقدار ΔpH یعنی اختلاف بین pH_i و pH_f با استفاده از معادله ۵ محاسبه شد (۳۱).

$$\Delta pH = pH_f - pH_i \tag{(a)}$$

از رسم مقادیر ΔpH در برابر pH_i ، یک نمودار حاصل شد که محور افقی را قطع می کند و این نقطه، pHpzc نمونه بود. <u>مطالعه واجذب</u> یک عامل اساسی در انتخاب جاذبها قابلیت استفاده مجدد و پایداری آنهاست. برای این منظور، ابتدا به M ۱۰ محلول AMX با غلظت J/0 mc، مقدار g ۲۰۰/۰ از جاذب اضافه شد و در شرایط بهینه (۴=pH، زمان min ۲۵ و دمای شد و در شرایط بهینه (۴) محاصل 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).

يافتهها

SEM ، TGA ، XRD و آنالیزهای FT-IR و آنالیزهای SEM ، TGA ، XRD و FT-IR و آنالیزهای EDX و EDX و EDX و EDX و از طرفی نتایج مربوط به بررسی مساحت سطحی نمونهها بهترتیب 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 سنتزشده 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. آورده شده است. از دیگر سو، پارامترهای ترمودینامیکی حذف AMX

Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2024-07-22

کر مستان ۱۴۰۲ این دوره شانزدهم/ شعاره پهارم/ زمستان ۱۴۰۲ فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایر ان ijhe.tums.ac.ir





شكل ۱- الف) طيف FT-IR نمونههای CS-Iso-Gu ،UiO-66-NH₂NPs و UiO-66-NH₂@CS-Iso-Gu ،ب) طيف XRD و نمونههای CS-Iso-Gu و CS-Iso-Gu ،ج) منحنیهای TGA نـمــونههــای CS-Iso-Gu ،CS و CS-Iso-Gu ،CS و UiO-66-NH₂@CS-Iso-Gu نمونه SEM نمونه SEM نمونه SEM نمونه UiO-66-NH₂@CS-Iso-Gu و MAP و MAP و MAP و MAP نمونه-UiO-66-NH₂@CS-Iso-Gu

دوره شانزدهم/ شعاره چهارم/ زمستان ۱۶۰۲ سر محمل و گیلیز فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایر آن ijhe.tums.ac.ir







ادامه شکل ۱- الف) طیف FT-IR نمونههای FT-IR دادامه شکل ۱- الف) طیف CS-Iso-Gu ،UiO-66-NH₂NPs و CS-Iso-Gu ،CS د CS-Iso-Gu و CS-Iso-Gu و UiO-66-NH₂@CS-Iso-Gu ،ج) منحنیهای TGA نـمــونههــای CS-Iso-Gu ،CS و CS-Iso-Gu ، ج) منحنیهای MAP نـمـونه SEM نمونه SEM دمونه SEM دمونه SEM دمونه UiO-66-NH₂@CS-Iso-Gu ،cS د) تصویر MAP و MAP دمونه UiO-66-NH₂@CS-Iso-Gu

حجم کل حفرہ (cm³/g)	قطر متوسط حفره (nm)	مساحت سطحی (m²/g)	ئمونه
•/• \ \	۱۸/۸۲	12/07	CS-Iso-Gu
•/•0•	۲/۷٥	۱۰۱/۹	Uio-66-NH ₂ @CS-Iso- Gu

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



نمودار ۱- الف) منحنی کالیبراسیون ب) منحنی اثر pH بر حذف AMX، ج) منحنی pHpzc نمونه UiO-66-NH₂@CS-Iso-Gu، د) منحنی اثر زمان اختلاط بر حذف AMX، ه) منحنی اثر غلظت اولیه AMX در دمــاهای. °C ۲۵ °C و °C ۶۵ بر حذف دارو، ی) منحنی اثر دما بر حذف دارو

دوره شانزدهم/ شعاره چهارم/ زمستان ۱۶۰۲ سر محمل و گرار فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایر آن ijhe.tums.ac.ir



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 مدل های سینتیکی مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و انتشار درون ذره

\mathbb{R}^2	K ₁	q _m	T (°C)	
•/٩٧	•/1•٨	07/297	٢٥	
•/٩٩	•/111	٤ • /٦٥ •	٤٥	
•/٩٦	•/٣٥٥	• / ٣٨٢	٦٥	
	ليچ	فروند		
R ²	K _f	n	T (°C)	
•/٩•	V/9V9	1/978	۲٥	
٠/٩٥	0/729	1/934	٤٥	
•/٩٨	٧/٦٤ •	T/ITV	٦٥	
	بن	تمك		
R ²	K _t	B_1	T (°C)	
•/٨٤	۲/۸۹.	YA/1Y1	۲٥	
•/\\	2/292	۲٤/٨٤ •	٤٥	
• /AA	1/777	22/11.	٦٥	
ردليچ-پترسون				
\mathbb{R}^2	K_{r}	β	T (°C)	
•/9V	٧/٩٨٠	• / ٤٩ •	۲٥	
۰/٩٥	0/701	•/214	٤٥	
•/٩٨	٤/٣٠٥	•/079	٦٥	

(الف)

کر می و محطر این مدوره شانزدهم/ شعاره وچارم/ زمستان ۱۴۰۲

فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران ijhe.tums.ac.ir

شبه خطی مرتبه اول				
\mathbb{R}^2	K ₁	q e		
•/٩٢	·/\EV	۲/۰۰		
	شبه خطی مرتبه دوم			
\mathbb{R}^2	K_2	q e		
•/٩٨	• / • • ۲	V/AV		
	انتشار درون ذره			
\mathbb{R}^2	K_{diff}	С		
•/٦٣	•/٦٤	٣/•٣		

(ب)

بحث

نتایج آنالیز FT-IR نشان داد که در طیف نمونه نانوذرات ViO-66-NH₂ و W۳۵۷/cm و ۳۳۵۷/cm و ۳۴۴۶/cm ظاهر شده است که این پیکها حالتهای کششی متقارن و نامتقارن H-N را تأیید میکنند (۳۰). پیک ظاهرشده در N-H را تأیید میکنند (۳۰). پیک ظاهرشده در N-۵۳/cm و NA۵/cm است. همچنین، پیک دوگانه که حالتهای کششی نامتقارن و متقارن گروههای کربوکسیلات مربوط بوده است (۳۰). پیکهای مربوط به N-D آروماتیک اکششی و H-N ارتعاشی بهترتیب در N۳۷/cm و ۱۶۵۲/cm ظاهر شدند. علاوه بر این، پیکهای ناحیه ۱۹۵۷/۰۲۰ و ۱۹۹۷/cm نیز با حالت ارتعاشی حلقه آروماتیک C-D مطابقت دارد وجود C=C را تایید میکنند. پیک مشاهده شده در ۱۹۵۱/۲۰ نیز با حالت ارتعاشی حلقه آروماتیک C-D مطابقت دارد (۳۰). پیکهای ظاهرشده در نواحی N۵۹۶/cm، اک۵۴/cm ارتعاش کششی باند آمید I و پیوند آمیدII هستند. پیک مربوط به

ارتعاش کششی C-O-C حلقه پیران در ۱۰۲۸/cm ظاهر شده است و پیک ناحیه ۱۰۷۲/cm نیز به ارتعاش کششی OH- مربوط است. از طرفی، پیکهای ۱۱۵۷/cm و ۸۹۷/cm مشخصه پیوند گلیکوزیدی کیتوزان هستند. از اینرو، ظهور این پیکها میتواند موید تشکیل CS-Iso-Gu در ساختار نانوهیبرید سنتز شده باشد (شکل ۱-الف).

طیف XRD نیمونیه CS-Iso-Gu یک پیک در Srb ایید (۱۱۱) CS را تایید $r\theta = 70/70^{\circ}$ را نشان میدهد که صفحه (۱۱۱) CS را تایید می کند (شکل ۱-ب). همچنین، این پیک در نمونه اصلاح شده CS-Iso-Gu نانوهیبرید سنتزشده در مقایسه با نمونه خالص CS-Iso-Gu جابجا شده و با شدت کمتری ظاهر شده است (۲۰). از طرفی، جابجا شده و با شدت کمتری ظاهر شده است (۲۰). از طرفی، وجود پیکها در ناحیه $^{\circ}$ ، $^{\circ}$ (۱۱۱) و $^{\circ}$ (۲۵/۳۵ بهترتیب مربوط به صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۰۰) 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

دوره شانزدهم/ شماره چهارم/ زمستان ۱۴۰۲ 🗸 🖉 صلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایر آن ijhe.tums.ac.ir

از ^C ۱۰۰ 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 ^C ۲۹۰ داشتند که ناشی از تجزیه زنجیرههای پلیمری و گروههای حاوی اکسیژن است (۳۱). مرحله سوم تجزیه در نمونه نانوهیبرید سنتزشده، حذف DMF و دهیدروکسیلاسیون خوشههای فلز Zr را نشان میدهد (۳۳)، بنابراین پایداری بیشتر کامپوزیت عامل دار نشاندهنده سنتز موفق آن است.

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

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

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

$\Delta S^{\circ}(j/mol)$	$\Delta H^{\circ}(j/mol)$	∆G°(j/mol)	K°	T (K)	غلظت
		-7220/9	۲/۹۹٥	291/10	
-21/200	-19099	-719•/2	۲/۳٤ •	۳۱۸/۱٥	٤ mg/L
		-011/9	۲/• ٦ ٧	۳۳۸/۱٥	
		$-\epsilon$) TT/A	1/789	291/10	
-00/117	$-\Upsilon/\Upsilon$ Å	-Y9EY/V	1/117	۳۱۸/۱٥	ヽ・mg/L
		-1/41/0	•/7/7	۳۳۸/۱٥	
		-۳۳۹۹/۳	1/301	291/10	
-•/٦٤٥	-722/07	-7227/0	•/970	311/10	\o mg/L
		-1107/٣	•/٤١١	۳۳۸/۱٥	
		-7079/7	1/• 37	291/10	
-•/01٦	-722/07	-717./1	•/٨١٦	311/10	۲۰ mg/L
		$-0\Lambda\Upsilon/\Upsilon\Upsilon$	•/7•V	۳۳۸/۱٥	
		-1922/14	•/\4\	291/10	
-0/•27	-٣٠٦/٠٤	-1190/0	•/210	311/10	۳۰ mg/L
		-1.1/1.1	•/510	۳۳۸/۱٥	
		-1217/7	•/0V1	291/10	
-7/VA2	-244/01	-271/12	•/177	۳۱۸/۱٥	٤٠ mg/L
		-1177/28	• / 2 • 1	۳۳۸/۱٥	

جدول ۴- پارامترهای ترمودینامیکی حذف AMX توسط UiO-66-NH2@CS-Iso-Gu

و کی دوره شانزدهم/ شداره چهارم/ زمستان

یداله یوسف زاده و همکاران

$\Delta S^{\circ}(j/mol)$	$\Delta H^{\circ}(j/mol)$	$\Delta G^{\circ}(j/mol)$	K°	T (K)	غلظت
-1/11V		-9·V/91	•/٣٦٦	291/10	
	-729/•9	-V1/VEE	•/• 7V	۳۱۸/۱٥	٥٠ mg/L
		-11//.٤	•/••1	۳۳۸/۱٥	
-٩/•٦٢		- / / / / / /	•/290	291/10	
	-292/15	-٦٨٦/٥٦٩	•/٢٥٩	۳۱۸/۱٥	٦• mg/L
		VA/V	•/171	۳۳۸/۱٥	

ادامه جدول ۴- پارامترهای ترمودینامیکی حذف AMX توسط UiO-66-NH₂@CS-Iso-Gu

مساحت سطح ویژه نـمونههای CS-Iso-Gu و نانوهیبرید سنتزشده بهترتیب برابر با N^2/g و N^2/g مونهها، بهدست آمد (جدول ۲). نتایج ایزوترمهای جذب N_2 نمونهها، ایزوترم نوع IV را با حلقههای هیسترزیس H_2 نشان داد که ساختار مزوپور آنها را تایید میکند (۳۱). پارامتر مهم دیگر مربوط به تخلخل جاذب سنتزشده، منحنیهای BJH هستند که بر اساس طبقهبندی CIUPAC، قطر منافذ را میتوان به سه دسته میکروپور (با اندازه کوچکتر از ۳m ۲)، مزوپور (با اندازه که رد. از آنجایی که قطر منافذ نمونههای سنتز شده از ۲۰۰۰ تا میرا ۲۰۰۰ نانومتر متغیر بود، ساختار مزوپور آنها تایید

می شود که با نتایج منحنی های BJH مطابقت داشت (۳۱). برای ترسیم منحنی کالیبراسیون، از تعدادی محلول دارای غلظت های مشخص استفاده شد که به عنوان محلول های استاندارد شناخته می شود. برای بدست آوردن معادله خط، منحنی کالیرسیون 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 تأثیر می گذارد. نمودار ۱-ب اثر pH محلول را بر جذب AMX توسط نانوهیبرید سنتز شده در ۲۹۸ K و ۲۰۰۳ = pH برای دو غلظت ۴/۰۰ mg/L و ۴/۰۰ mg/L نشان میدهد. بر این اساس، با

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

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

زمان تعادل، یکی دیگر از پارامترهای تاثیر گذار 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 سنتزشده در غلظت ۲۸۰۰ 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 اشت که کتا اول رخ داده است. به عبارت دیگر، می توان اذعان داشت که تعادل پس از ۲۵ min حاصل شده است. به طور کلی، به دلیل اشباع شدن مکانهای فعال جذب و انتشار آهسته در منافذ

ستان ١٠٠١ ملام ، وکچط فصلنامه علمى پژوهشى انجمن علمى بهداشت محيط اير اُن ijhe.tums.ac.ir

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 نانوهیبرید سنتز شده است که بر این اساس میتوان آنرا بهعنوان یک کاندیدای مناسب برای تصفیه فاضلاب معرفی کرد.

نمودار ۱-ه اثر غلظت اولیه AMX را در سه دمای مختلف ۲۵، ۴۵ و ^C ۵۵ 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 سـه دمـای ۲۵، ۴۵ و C^o ۶۵ در محدوده غلظت Mg/L ۶۰ 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 نانوهیبرید سنتزشده 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 نانوهیبرید سنتزشده در دماهای ۲۵، ۴۵ و C° ۶۵

(جدول ۳-الف)، از آنجایی که R^2 ایزوترم لانگمویر در Ω° ۲۵ و R^2 ایزوترم فروندلیچ در دماهای ۴۵ و Ω° ۵۵، بزرگتر از سایر مدلهای ایزوترمی مورد مطالعه بود، میتوان اذعان 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).

 ΔG° نتایج مطالعه ترمودینامیک جذب نشان داد که مقادیر ΔG° برای همه غلظتهای مورد مطالعه منفی بوده است (جدول ۴) که این موضوع جذب خودبه خودی AMX را تأیید می کند (۳۵).

نتایج نشان داد که بیشینه نرخ جذب AMX توسط جاذب سنتز شده برابر با ۵۶/۴۹ mg/g بوده است. کارایی نانوهیبرید سنتزشده در حـذف AMX با سـایـر جـاذبهـا در جـدول ۵ مقایسه شده است.

همانطور که در نمودار ۲ مشاهده می شود، نانوهیبرید 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 نانوهیبرید سنتز شده نشان دهنده مناسب بودن این جاذب برای حذف دارو است.

منبع	q _e (mg/g)	جاذب
(٣٦)	۳٥/٩٢	Palm bark
(* V)	31/10	Tartaric acid modified wheat grains
(٣٨)	Λ/V)	Chitosan beads
(٣٩)	۲۳/۳	Natural phosphate rock (francolite)
(٤•)	٤/٣٩٥	کربن گرانولی
مطالعه حاضر	०٦/٤٩	UiO-66-NH2@CS-Iso-Gu

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

و کی دوره شانزدهم، شماره چهاره فصلنامه علمى يژوهشي انَجمَن علمي بهداشت محيط ايران ijhe.tums.ac.ir

نتيجهگيرى

در این تحقیق، نانوهیبرید حاوی نانوذرات ,Uio-66-NH، گوانیدین و CS سنتز و کارایی آن در حذف داروی AMX از محلولهای آبی بررسی شد. نتایج نشان داد که نانوهیبرید سنتزشده 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 C° ۴۵) و فروندلیچ (در دمای C° ۶۵) با موفقیت دادههای تعادل جذب را توصیف کردهاند. همچنین، نتایج pHpzc ثابت کرد که سطح نانوهیبرید واجد بار مثبت بوده است. بیشینه ظرفیت جذب نانوهیبرید (mg/g) در دماهای ۲۵، ۴۵ و C° ۶۵ بهترتیب برابر با ۵۶/۴۹، ۴۰/۶۵ و ۴۰/۶۲ 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 سنتزشده جدید، از کارایی قابل توجه برای حذف AMX برخوردار بوده و استفاده از آن برای تصفیه پسابهای حاوی این دارو پیشنهاد می شود.

از طرفی، با توجه به محدودیتهای زمانی و مالی مترتب با این مطالعه، نسبت به ارزیابی توجیه پذیری اقتصادی استفاده از جاذب سنتزشده و نیز استفاده از جاذب برای حذف باقیمانده سایر ترکیبات دارویی از نمونههای حقیقی در مطالعههای آتی توصیه می شود.

ملاحظات اخلاقي

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 O-66-/ViO/کیتوسان عامل دار شده در جذب آلاینده های آلی از آب های آلوده" و با کد ۱۹۵۱۲۴۸۳۲۸۷۱۴۰۹۰۰۶۰۰۱۲۱۶۲۶۵۲۳۲۸ است.

References

- 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, JahangardA. 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 $Fe_3O_4/SiO_2/CTAB-SiO_2$ 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 Fe₃O₄/SiO₂/thermosensitive/ PAMAM-CS nanoparticles as a novel adsorbent for removal of tamoxifen from water samples. Microchemical Journal. 2019;145:1231-40.
- 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.
- Ghafoori M, Cheraghi M, Kiani Sadr M, Lorestani, B, Sobhanardakani, S. Magnetite graphene oxide modified with β-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.

- 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.
- Haghgoo AA, Cheraghi M, Sobhanardakani S, Lorestani B, Izadkhah V. Preparation of AC/KOH and AC/Fe₃O₄/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).
- Ghafoori M, Cheraghi M, Kiani Sadr M, Lorestani B, Sobhanardakani, S. Removal of tetracycline from aqueous solution using magnetite graphene oxide modified with β-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 highefficiency nanocatalyst with eco-friendly aqueous

ی دوره شانزدهم/ شماره چهارم/ زمستان ن دوره شانزدهم/ شماره چهارم/ زمستان

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.
- Babaei B, Bezaatpour A, Basharnavaz H. Robust and fast oxidation of sulfides by immobilized Mo (VI) complex on magnetic nanoparticles in solventfree 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. Nanoadsorbents an effective candidate for removal of toxic pharmaceutical compounds from aqueous environment: A critical review on emerging trends. Chemosphere. 2021;272:129852.
- Prathna T, Sharma SK, Kennedy M. Nanoparticles in household level water treatment: an overview. Separation and Purification Technology.

2018;199:260-70.

- 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.
- 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.
- 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.
- 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

دوره شنزدهم/ شماره چهارم/ زمستان ۱۴۰۲ سر المربح و المحکور فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایر اُن ijhe.tums.ac.ir 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, Rahimpoor R, Mengelizadeh N, Hjazi A, Alazbjee AAA, Balarak D. Enhanced sonophotocatalytic degradation of amoxicillin antibiotics using Fe₃O₄@ SiO₂/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.
- Sharafinia S, Farrokhnia A, Ghasemian E. Comparative study of adsorption of safranin o by TiO₂/activated carbon and chitosan/TiO₂/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 CuFe_2O_4 nanofibers as an effective adsorbent for removal of estrogenic contaminants (Bisphenol A and 17- α 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.
- Bouyarmane H, El Hanbali I, El Karbane M, Rami A, Saoiabi A, Saoiabi S, Masse S, Coradin T,

Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2024-07-22

الم مر من و مناز دهم شماره چیارم / زمستان ۲ ن ۲۰۰۰ - محرط ایم فصلنامه علمى يژوهشى انُجَمن علمى بهداشت محيط ايران ijhe.tums.ac.ir

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.

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2024-07-22]

دوره شانزدهم/ شماره چهارم/ زمستان ۱۴۰۲ ا فصلنامه علمي بثروهشي انجمن علمي بهداشت محيط ايران ijhe.tums.ac.ir

Iran. J. Health & Environ., 2024, Vol. 16, No.4





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 Yousefzadeh¹, Vida Izadkhah^{2,*}, Soheil Sobhanardakani³, Bahareh Lorestani³, Sedigheh Alavinia⁴

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:		ABSTRACT
Received: Revised: Accepted: Published:	14 October 2023 10 December 2023 16 December 2023 05 March 2024	 Background and Objective: Antibiotics as emerging pollutants are harmful to environmental health. Therefore, this study was conducted to investigate the efficiency of Uio-66-NH₂@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-NH₂@CS-Iso-Gu nanohybrid was characterized using X-ray diffraction (XRD), Scanning electronic microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Therefore, and DET methods. Also, the effects of rule initial
Keywords: Adsorption, Amoxicil- lin, Metal-organic framework, Chi- tosan, Guanidine Keywords: Adsorption, Amoxicil- lin, Metal-organic framework, Chi- tosan, Guanidine Results: The results of TGA analysis showed that Uio-66-NH ₂ @CS-Iso was resistant to temperatures up to 400 °C. Also, optimal adsorption of A the first 25 min. The synthesized nanohybrid has a surface area of 101.2 IV isotherm. Acidic groups were present on the synthesized nanohybrid s the pHpzc = 4.7. Langmuir (for 25 °C and 45 °C) and Freundlich (for models and pseudo-second-order kinetic models are more appropriate to f		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 ₂ @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 ² /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
*Correspon vizadkhah@	ding Author: iauh.ac.ir	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 ₂ @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 ₂ @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.

Please cite this article as: Yousefzadeh Y, Izadkhah 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.

Copyright © 2024 Iranian Association of Environmental Health, and Tehran University of Medical Sciences. Published by Tehran University of Medical Sciences. This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International license (https:// creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/). Noncommercial uses of the work are permitted, provided the original work is properly cited.

