



Semnan University



Research Article

Adsorption Characteristics of Amoxicillin on Activated Carbon from Eucalyptus Leave and Wheat Straw

Hossein Dashti Khavidaki^{*}, Fereshteh Sarlak, Mohammad Hossein Fekri

Department of Chemistry, Faculty of Basic Science, Ayatollah Boroujerdi University, Boroujerd, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 28/Apr/2022

Revised: 14/Oct/2022

Accepted: 05/Nov/2022

Keywords:

Adsorption, Adsorbent,
Amoxicillin, Eucalyptus
Leave, Wheat Straw

ABSTRACT

In this study, amoxicillin from aqueous solutions was adsorbed by activated carbons from eucalyptus leave and wheat straw through adsorption process. The effects of varying parameters such as initial pH of amoxicillin solution, initial concentration of amoxicillin solution, adsorbent dosage, contact time and temperature on the adsorption process were examined. Under optimum conditions containing pH 11, amoxicillin initial concentration 10 mgL^{-1} , adsorbent dosage 0.07 g, contact time 30 and 60 min for eucalyptus leave and wheat straw, respectively, and temperature $25 \pm 1^\circ\text{C}$, maximum adsorption percentages for amoxicillin on eucalyptus leave and wheat straw were obtained 72.4% and 79.2% respectively. In addition, comparison of the experimental results with Langmuir, Freundlich and Temkin adsorption isotherms, showed that the Langmuir isotherm have better fitting with the equilibrium data than the Freundlich isotherm but the fitting with Temkin isotherm is weaker for both adsorbents. Also, thermodynamic parameters of the adsorption such as ΔH^0 and ΔS^0 were calculated that their negative values showed that the amoxicillin adsorption on eucalyptus leave and wheat straw is an exothermic process and along with decrease of randomness, respectively. Meanwhile, the more negative value of ΔG^0 at 25°C compared to higher temperatures is a sign of more spontaneous adsorption process at this temperature. In addition, the study of adsorption kinetics showed that the amoxicillin adsorption on both adsorbents is pseudo-second order.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2023.26959.2066>

© 2023 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

^{*}.Corresponding author: Assistant Professor of Physical Chemistry. E-mail address: dashti@abru.ac.ir

How to cite this article: Dashti Khavidaki, H., Sarlak, F., & Fekri, M. H. (2023). Adsorption Characteristics of Amoxicillin on Activated Carbon from Eucalyptus Leave and Wheat Straw. *Applied Chemistry*, (18)67, 9-30. (in Persian)

تعیین خصوصیات جذب سطحی آموکسی سیلین بر روی کربن فعال حاصل از برگ اوکالیپتوس و کاه گندم

حسین دشتی خویدکی*، فرشته سرلک و محمدحسین فکری
گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت الله العظمی بروجردی، بروجرد، ایران

تاریخ دریافت: ۰۱/۰۲/۰۸ تاریخ تصحیح: ۰۱/۰۷/۲۲ تاریخ پذیرش: ۰۱/۰۸/۱۴

چکیده

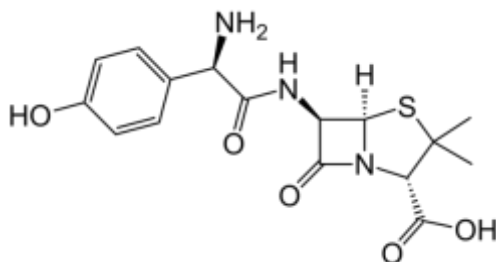
در این پژوهش، آموکسی سیلین از محلول‌های آبی توسط کربن فعال حاصل از برگ اوکالیپتوس و کاه گندم به وسیله فرآیند جذب سطحی جذب شد. اثرات پارامترهای مختلف مانند pH اولیه محلول آموکسی سیلین، غلظت اولیه محلول آموکسی سیلین، مقدار جاذب، زمان تماس و دما بر فرآیند جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط بهینه شامل $pH = 11$ ، غلظت اولیه آموکسی سیلین 10 میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب 0.07 گرم، زمان تماس 30 و 60 دقیقه به ترتیب برای برگ اوکالیپتوس و کاه گندم، و دمای $25 \pm 1^\circ C$ ، حداکثر درصد جذب آموکسی سیلین بر روی کربن فعال حاصل از برگ اوکالیپتوس و کاه گندم به ترتیب $72/4$ درصد و $79/2$ درصد به دست آمد. علاوه بر این، مقایسه نتایج تجربی با ایزوترم‌های جذب سطحی لانگمویر، فروندلیچ و تمکین نشان داد که ایزوترم لانگمویر با داده‌های تعادلی برازش بهتری نسبت به ایزوترم فروندلیچ دارد اما برازش با ایزوترم تمکین برای هر دو جاذب ضعیف‌تر است. همچنین پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی مانند ΔH^0 و ΔS^0 محاسبه شدند که مقادیر منفی آن‌ها نشان داد که جذب سطحی آموکسی سیلین بر روی کربن فعال تهیه شده از برگ اوکالیپتوس و کاه گندم به ترتیب فرآیندی گرمازا و همراه با کاهش بی‌نظمی است. ضمناً، منفی‌تر بودن مقدار ΔG^0 در دمای $25^\circ C$ نسبت به دماهای بالاتر، نشانه خودبخودی‌تر بودن فرآیند جذب سطحی در این دما می‌باشد. علاوه بر این، مطالعه سینتیک جذب سطحی نشان داد که جذب سطحی آموکسی سیلین روی هر دو جاذب از مرتبه شبه درجه دوم است.

کلمات کلیدی: جذب سطحی، جاذب، آموکسی سیلین، برگ اوکالیپتوس، کاه گندم.

۱- مقدمه

آنتی‌بیوتیک‌ها یکی از مهم‌ترین گروه‌های ترکیبات دارویی هستند که برای درمان و پیشگیری از بیماری‌ها در انسان‌ها و حیوانات استفاده می‌شوند [۱]. آنها سالانه هزاران تن در جهان تولید و مصرف می‌شوند [۲]. مشکل اصلی، ورود آنها به محیط زیست است. آنها می‌توانند از طریق منابع مختلف مانند پساب شهری، پساب شرکت‌های داروسازی و پساب‌های حاصل از فعالیت‌های دامپروری و آبی‌پروری وارد محیط شوند و در نهایت در آب‌های سطحی و زیرزمینی ظاهر شوند [۱۱-۳]. آنتی‌بیوتیک‌های باقی‌مانده در آب ممکن است مقاومت باکتریایی در محیط را افزایش داده و در نتیجه تعادل اکولوژیکی را مختل کرده و منجر به اثرات مزمن و حاد بر انسان‌ها و حیوانات شوند [۱۲ و ۱۳].

آموکسی‌سیلین (AMX) یک آنتی‌بیوتیک بتالاکتام است (شکل ۱) که به طور گسترده برای درمان بسیاری از عفونت‌های باکتریایی مانند عفونت‌های گوش میانی، گلو، ریه، پوست و ادرار استفاده می‌شود. پس از مصرف، ۱۰ تا ۲۰ درصد از این آنتی‌بیوتیک جذب شده و باقیمانده دفع شده و محیط را آلوده می‌سازد [۱۶-۱۴]. آموکسی‌سیلین برای جلبک‌ها و میکروارگانیسم‌های آبی سمی است و همچنین مقاومت آن را در برابر باکتری‌های بیماری‌زا افزایش می‌دهد و در نتیجه، توانایی ضعیف یا ناتوانی در درمان بیماری‌های متداول را ایجاد می‌کند [۱۷ و ۱۸].



شکل ۱- ساختار شیمیایی آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین

بنابراین، حذف بقایای آموکسی‌سیلین از محیط زیست به ویژه آب‌ها و پساب‌ها بسیار ضروری بوده و از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. روش‌های مختلفی برای حذف آموکسی‌سیلین از محیط‌های آبی ارائه شده است، از جمله اوزون‌زنی [۱۹ و ۲۰]، هضم بی‌هوازی و اوزون‌زنی [۲۱]، فرآیندهای اکسیداسیون/کاهش پیشرفته به ویژه فرآیند فنتون [۲۲-۲۴] روش فوتوکاتالیستی [۲۵] و فیلتراسیون غشایی [۲۶].

فرآیند جذب سطحی به دلیل هزینه کم، سهولت دسترسی به جاذب، سهولت کار و زمان کم، یکی دیگر از روش‌های موثر برای حذف آلاینده‌ها از آب یا پساب حتی در غلظت بسیار کم است [۲۷]. جاذب‌های مختلفی برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از محلول‌های آبی مانند مواد معدنی شامل کربن فعال و بنتونیت، خاک رس، ژئوتیت و دیاتومیت [۲۸-۳۱]، کیتوزان [۳۲]، گرافن و زغال زیستی [۳۳] و ترکیبات طبیعی [۳۴ و ۳۵] استفاده شده است. علاوه بر این، کربن فعال به عنوان جاذب موثر برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از آب و پساب استفاده شده است [۱۸، ۳۵-۴۰].

اهداف پژوهش حاضر عبارتند از: (۱) تهیه کربن فعال حاصل از برگ اوکالیپتوس و کاه گندم. (۲) آزمایش‌های جذب سطحی آموکسی‌سیلین از محلول‌های آبی بر روی جاذب‌های آماده شده و تأثیر برخی شرایط تجربی بر فرآیند جذب سطحی مانند pH اولیه محلول، زمان تماس، مقدار جاذب، غلظت اولیه محلول آموکسی‌سیلین و دما. (۳) مدل‌سازی فرآیند جذب سطحی با سه ایزوترم جذب سطحی. (۴) مطالعات ترمودینامیکی و سینتیکی فرآیند جذب سطحی.

۲- بخش تجربی**۲-۱- مواد**

آموکسی سیلین از شرکت سیگما-آلدریج خریداری شد. محلول اولیه آبی ۵۰۰ میلی گرم برلیتر آموکسی سیلین به صورت هفتگی تهیه شد و از آن، استانداردهای کالیبراسیون با غلظت های بین ۱۰ تا ۱۱۰ میلی گرم بر لیتر آموکسی سیلین و سایر غلظت های آن با رقیق کردن محلول اولیه با حجم های مناسب از آب دو بار تقطیر تهیه شد. سایر مواد شامل اسید سولفوریک، هیدروکسید سدیم، اتانول، بی کربنات سدیم و کلرید روی از شرکت مرک به دست آمد. این مواد دارای درجه تجزیه ای بوده و بدون هیچ گونه خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- دستگاه

غلظت آموکسی سیلین در محلول پس از جذب تعادلی توسط اسپکتروفتومتر UV-Vis دو پرتوی (Shimadzu, Model UV 1800, Japan) اندازه گیری شد. برای اندازه گیری pH محلول ها از یک pH متر (ORION, USA) استفاده شد. از یک ترموستات با دقت ۱ درجه سلسیوس برای تنظیم دما استفاده گردید. مخلوط ها بر روی یک شیکر انکوباتور اوربیت ترموستاتیک (Neolab, India) به هم زده شدند.

۲-۳- تهیه جاذب

پس از جمع آوری جاذب های شامل برگ اوکالیپتوس و کاه گندم، با آب مقطر شستشو داده شده و به مدت چند روز در دمای اتاق خشک شدند. سپس، نمونه های خشک شده توسط یک آسیاب الکتریکی آسیاب شدند تا پودرهای همگن بدست آید. نمونه های آسیاب شده از یک الک ریز با قطر منافذ ۵۰۰ میکرون عبور داده شد و سپس، از پودرهای آماده شده برای آزمایش های جذب سطحی استفاده شد.

۲-۴- فعال سازی جاذب ها

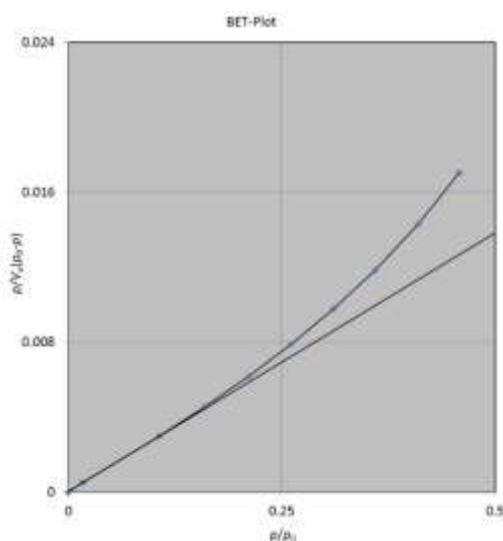
ابتدا از پودرهای جاذب شامل برگ اوکالیپتوس و کاه گندم، کربن تهیه شد. پودرهای جاذب به مدت ۲ ساعت در یک کوره با دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس قرار داده شدند. سپس کربن تهیه شده به دو روش فعال شد. برای فعال سازی نمونه های کربن با اسید سولفوریک و بی کربنات سدیم، ۲ گرم از هر نمونه کربن با ۱۰ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ مخلوط شده و به مدت ۳۰ دقیقه روی شیکر هم زده شده و سپس در یک آون با دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شدند. ماده حاصله پس از سرد شدن، با ۵ میلی لیتر بی کربنات سدیم ۱ درصد در دمای اتاق به مدت ۲ ساعت مخلوط شد. پس از آن، مخلوط صاف شده و با آب مقطر کاملاً شستشو داده شد تا pH محلول زیر صافی به حد نرمال برسد (pH=7). سپس، جاذب فعال شده در آون با دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت خشک شد تا رطوبت به طور کامل حذف شود. در فعال سازی

نمونه‌های کربن با کلرید روی، ۲ گرم از هر نمونه کربن با ۱۰ میلی‌لیتر کلرید روی ۱۰ درصد مخلوط شده و پس از ۳۰ دقیقه هم زدن، مخلوط صاف شده و با آب مقطر کاملاً شست و شو داده شده تا pH محلول زیر صافی به حد نرمال برسد (pH=7). سپس جاذب فعال شده در آون با دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت خشک شد.

۲-۵- خصوصیات فیزیکی کربن فعال

از بارزترین خواص کربن فعال می‌توان به سطح جذب داخلی بالا، تخلخل و قابلیت جذب گازها و مایعات شیمیایی، توزیع اندازه ذرات و سطح ویژه بالای آن اشاره کرد [۴۱]. کربن فعال یک جامد کاملاً آمورف با تخلخل بسیار بالا است. این ماده دارای خاصیت جذب بسیار بالایی بوده و قابلیت احیای بسیار خوبی از خود نشان می‌دهد. جذب در سطح کربن فعال عمدتاً به صورت فیزیکی انجام می‌شود اما در دماهای بالا جذب شیمیایی نیز امکان‌پذیر است. کربن فعال عمدتاً به جذب مواد غیرقطبی تمایل نشان می‌دهد. در حین فرایند فعال‌سازی کربن، گروه‌های عاملی توسط اکسیژن و نیتروژن روی سطح ایجاد می‌شوند و خواص شیمیایی آن را تغییر می‌دهند. سطوح کربن فعال عموماً آب‌گریز و دارای اندکی بار منفی است و با فرایند اسیدشویی می‌توان آن را آب‌دوست کرد [۴۲].

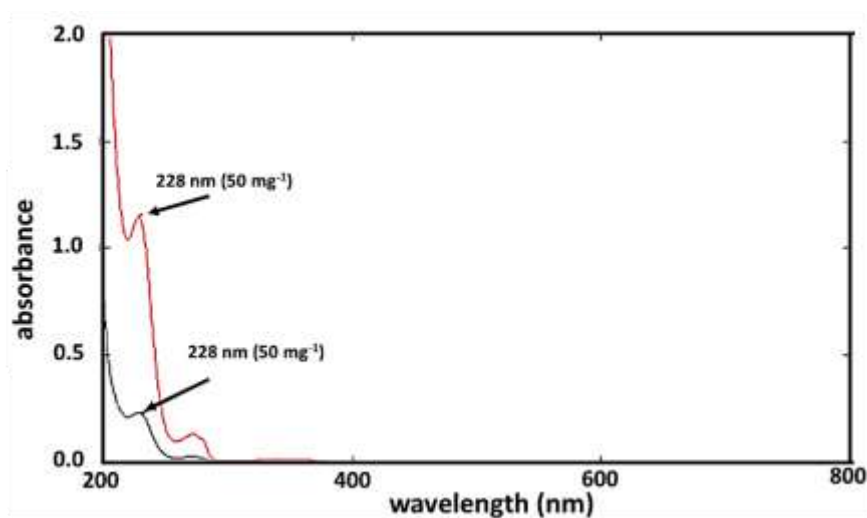
از آنجا که کربن‌های فعال، خصوصیات فیزیکی مشابهی دارند، از میان دو کربن فعال استفاده شده در این کار، خصوصیات فیزیکی کربن فعال حاصل از برگ اوکالیپتوس بر اساس آنالیز BET به دست آورده شد. بر این اساس، اندازه نانو حفرات کربن فعال حاصل حدود ۳۲ نانومتر به دست آمد. حجم کل برابر ۰/۷۱۵ سانتی‌متر مکعب به ازای یک گرم جاذب و سطح ویژه کربن فعال تهیه شده ۱۰۸/۲۳ مترمربع بر گرم حاصل شد. مساحت سطح بالای نمونه نشان دهنده این است که کربن فعال حاصل می‌تواند به عنوان یک بستر مناسب برای پیوند با آلاینده‌ها و حذف آنها به کار برده شود. شکل ۱ نمودار BET جاذب می‌باشد.



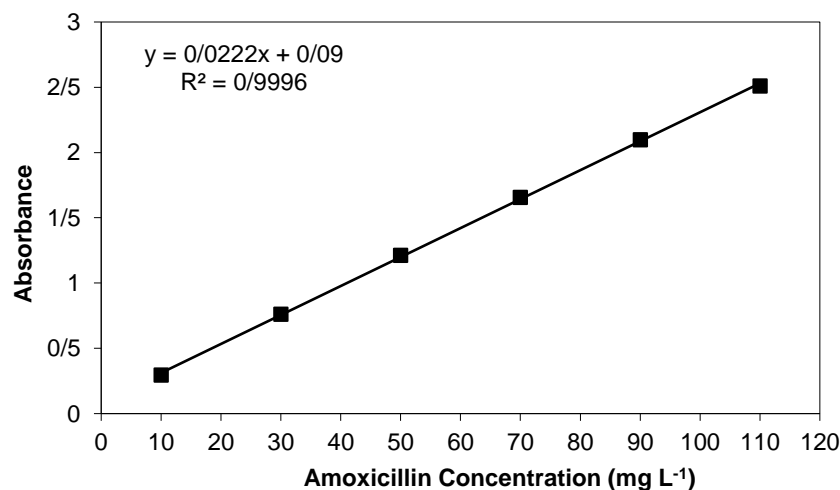
شکل ۱- نمودار BET کربن فعال

۲-۶- روش آنالیز

در ابتدا، پیمایش طول موج محلول آموکسی‌سیلین توسط اسپکتروفوتومتر UV-Vis در محدوده ۲۰۰-۴۰۰ نانومتر انجام شد. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، طول موج بیشینه جذب برای آموکسی‌سیلین ۲۲۸ نانومتر می‌باشد. مرجع نیز این طول موج بیشینه را تایید می‌کند [۴۳]. پس، طول موج ۲۲۸ نانومتر برای تمام آزمایش‌ها تنظیم شد. سپس، محلول‌های آموکسی‌سیلین با غلظت‌های ۱۰ تا ۱۱۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شده و میزان جذب آنها مشخص شدند و منحنی کالیبراسیون مربوطه ترسیم شد. یک محدوده خطی از غلظت ۱۰ تا ۱۱۰ میلی‌گرم بر لیتر با ضریب رگرسیون $(R^2 = 0/9996)$ و حد تشخیص ۱ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد (شکل ۳).



شکل ۲- طیف UV برای محلول‌های آموکسی‌سیلین ۱۰ و ۵۰ ppm (طول موج بیشینه: ۲۲۸ نانومتر).



شکل ۳- منحنی کالیبراسیون برای محلول‌های آموکسی‌سیلین ۱۰-۱۱۰ میلی‌گرم بر لیتر

۲-۷- آزمایش های جذب سطحی

در همه آزمایش ها، ۵۰ میلی لیتر از محلول آموکسی سیلین با غلظت معین با رقیق کردن محلول اولیه، در بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری ریخته شد. برای تنظیم pH محلول ها از مقدار مناسب اسید سولفوریک یا محلول هیدروکسید سدیم ۱، ۰/۵ یا ۰/۱ مول بر لیتر استفاده شد. سپس، مقدار معینی از جاذب آماده شده به بالن اضافه شد و سوسپانسیون حاصل به مدت ۳۰ دقیقه روی شیکر به هم زده شد. پس از اتمام کار، نمونه ای از سوسپانسیون از بالن خارج شد و بر روی کاغذ صافی صاف شد تا ذرات جاذب جدا شوند. محلول زیر صافی برای تعیین مقدار آموکسی سیلین باقی مانده آنالیز شد. درصد جذب سطحی به صورت معادله (۱) تعیین شد:

$$\% \text{Adsorption} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

که در آن C_i (mg L^{-1}) و C_f (mg L^{-1}) به ترتیب غلظت های اولیه و نهایی محلول آموکسی سیلین هستند. مقدار آموکسی سیلین جذب شده در واحد جرم جاذب (q_e) با استفاده از رابطه (۲) به دست آمد:

$$q_e = \frac{v}{m} (C_i - C_e) \quad (2)$$

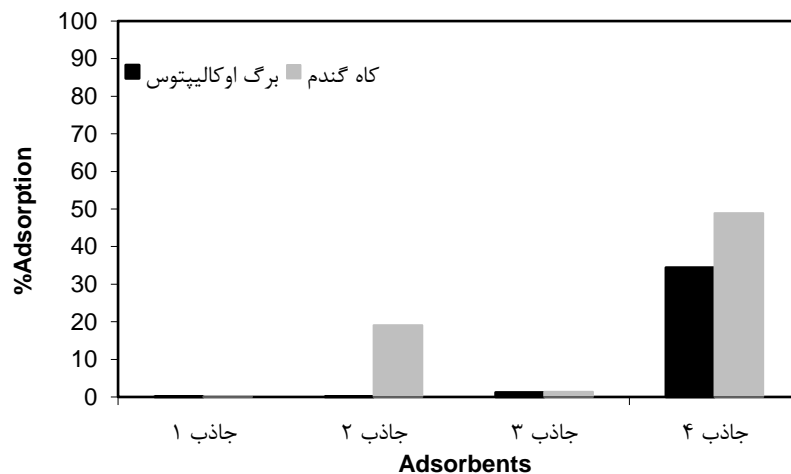
که در آن، v (L) حجم محلول و m (g) جرم جاذب است.

در اینجا، ابتدا اثر فعال سازی جاذب ها بر درصد جذب آموکسی سیلین مورد بررسی قرار گرفت. سپس، اثرات شرایط تجربی مانند pH اولیه محلول (۱۲-۱)، غلظت اولیه محلول آموکسی سیلین (۱۰-۹۰ میلی گرم بر لیتر)، مقدار جاذب (۰/۰۹-۰/۱ گرم)، زمان تماس (۱۵-۹۰ دقیقه) و دما (۲۵-۵۵ درجه سلسیوس) مورد مطالعه قرار گرفت. علاوه بر این، پارامترهای ترمودینامیکی و سینتیکی برای جذب های مورد نظر مورد بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر فعال سازی کربن حاصل از جاذب ها

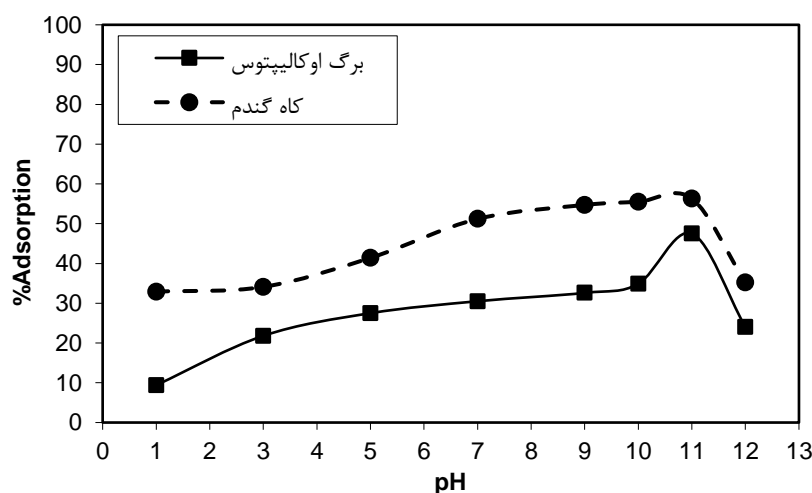
آزمایش های جذب سطحی بر روی جاذب های خام، کربن حاصل از جاذب ها و کربن فعال حاصل از اسید سولفوریک و بی کربنات سدیم و همچنین کربن فعال حاصل از کلرید روی انجام شد. نتایج در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، در هر دو جاذب، کربن فعال حاصل از کلرید روی جاذب بسیار بهتری از جاذب های دیگر برای جذب سطحی آموکسی سیلین از محلول است.



شکل ۴- فعال سازی جاذبها برای جذب سطحی آموکسی سیلین از محلول های آبی (جاذب ۱: جاذب های خام، جاذب ۲: کربن حاصل از جاذبها؛ جاذب ۳: کربن فعال حاصل از اسید سولفوریک و بی کربنات سدیم؛ جاذب ۴: کربن فعال حاصل از کلرید روی).

۲-۳- اثر pH اولیه محلول بر درصد جذب سطحی

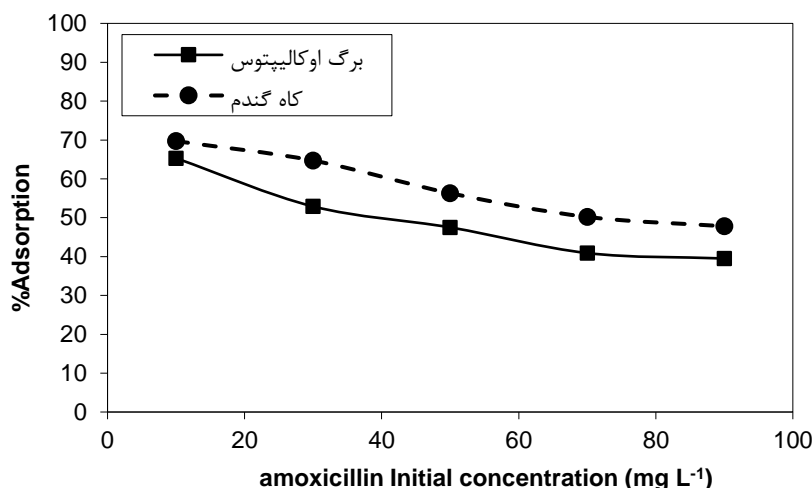
یکی از مهمترین پارامترها در فرآیند جذب سطحی، pH اولیه محلول است. pH اولیه محلول آموکسی سیلین در محدوده ۱۲-۱۱ تغییر داده شد. نتایج در شکل ۵ نشان داده شده است. طبق نتایج، درصد جذب آموکسی سیلین با افزایش pH اولیه محلول تا ۱۱ افزایش می یابد و بیشترین درصد جذب در pH=۱۱ به دست می آید. در pH=۱۱، گروه کربوکسیل در ساختار آموکسی سیلین به آنیون کربوکسیلات تبدیل می شود و جاذبه الکترواستاتیکی بین آنیون کربوکسیلات و سطح دارای بار مثبت کربن فعال افزایش می یابد. کاهش جذب در pH=۱۲ احتمالاً به دلیل افزایش تشکیل آنیون هیدروکسید در محلول و رقابت با آنیون کربوکسیلات برای جذب بر روی سطح مثبت جاذب است [۳۴ و ۴۰].



شکل ۵- اثر pH اولیه محلول آموکسی سیلین بر جذب آن بر روی کربن فعال حاصل از برگ اوکالیپتوس و کاه گندم (شرایط تجربی: غلظت اولیه محلول آموکسی سیلین، ۵۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب، ۰/۰۵ گرم، زمان تماس، ۳۰ دقیقه، دما، 25 ± 1 °C).

۳-۳- اثر غلظت اولیه محلول آموکسی سیلین

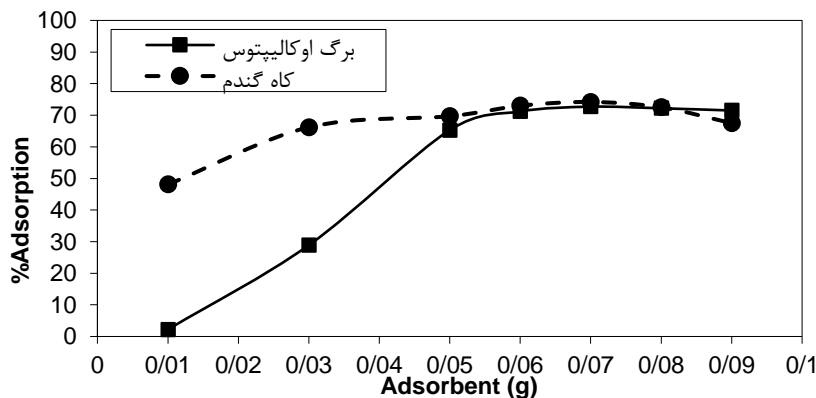
غلظت اولیه ماده جذب شونده عاملی است که می‌تواند بر فرآیند جذب سطحی اثر بگذارد. همانطور که داده‌های شکل ۶ نشان می‌دهد، درصد جذب سطحی با افزایش غلظت اولیه محلول آموکسی سیلین کاهش می‌یابد به طوری که غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم برلیتر رضایت‌بخش‌تر از سایر غلظت‌ها است. دلیل این امر آن است که با افزایش جذب سطحی بر روی جاذب، محل‌های جذب به سرعت اشباع شده و جذب کاهش می‌یابد.



شکل ۶- اثر غلظت اولیه محلول آموکسی سیلین بر جذب سطحی آن بر روی کربن فعال حاصل از برگ اوکالیپتوس و کاه گندم (شرایط تجربی: pH=۱۱، مقدار جاذب، ۰/۰۵ گرم، زمان تماس، ۳۰ دقیقه، دما، ۲۵±۱°C).

۳-۴- اثر مقدار جاذب

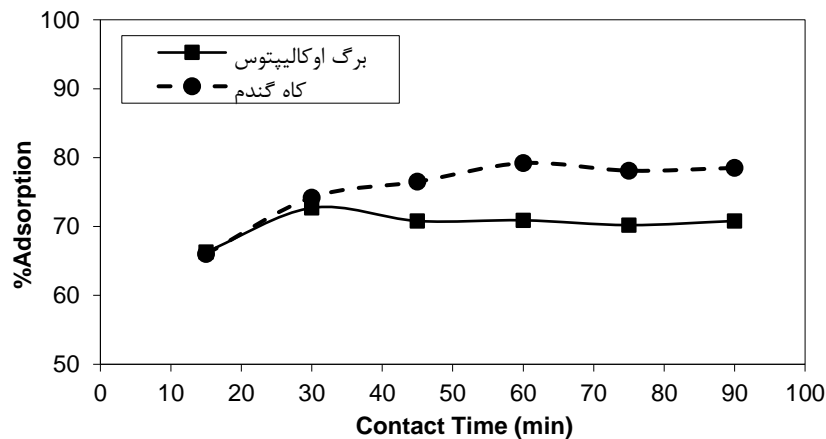
در شکل ۷ اثر کربن فعال حاصل از جاذب‌ها بر جذب سطحی محلول آموکسی سیلین نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که مقدار ۰/۰۷ گرم جاذب بهینه برای جذب سطحی آموکسی سیلین از محلول‌های آبی است. درصد جذب با افزایش مقدار جاذب به دلیل افزایش برخورد مؤثر بین آموکسی سیلین و کربن فعال افزایش می‌یابد.



شکل ۷- اثر مقدار جاذب بر جذب سطحی آموکسی سیلین بر روی کربن فعال حاصل از برگ اوکالیپتوس و کاه گندم (شرایط تجربی: pH=۱۱، غلظت اولیه محلول آموکسی سیلین، ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان تماس، ۳۰ دقیقه، دما ۲۵±۱°C).

۳-۵- اثر زمان تماس

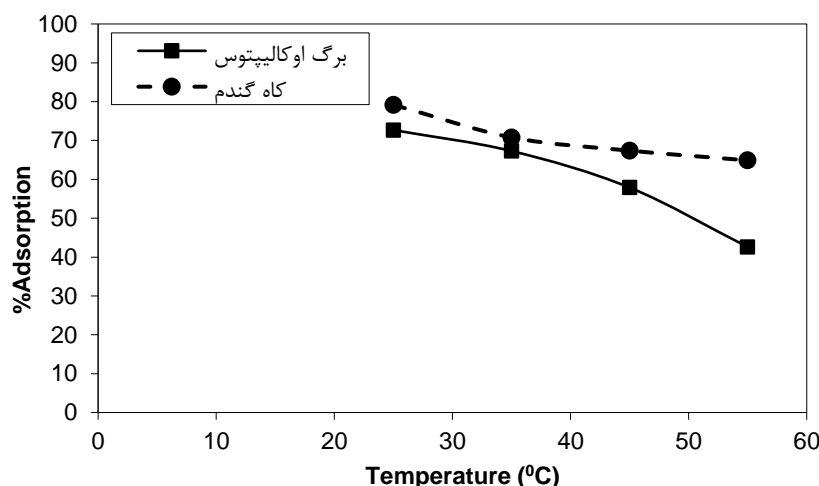
اثر زمان تماس بر درصد جذب آموکسی سیلین بر روی کربن‌های فعال در زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵ و ۹۰ دقیقه بررسی شد. نتایج در شکل ۸ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، با افزایش زمان تماس، درصد جذب آموکسی سیلین از محلول تا ۶۰ دقیقه افزایش می‌یابد، زیرا آموکسی سیلین شانس بیشتری برای جذب بر روی جاذب دارد. کاهش درصد جذب بعد از ۶۰ دقیقه می‌تواند به دلیل دفع جزئی آموکسی سیلین از جاذب‌ها باشد.



شکل ۸- اثر زمان تماس بر جذب سطحی آموکسی سیلین بر روی کربن فعال حاصل از برگ اوکالیپتوس و کاه گندم (شرایط تجربی: $\text{pH}=11$ ، غلظت اولیه محلول آموکسی سیلین، ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب، ۰/۰۷ گرم، دما 25 ± 1 °C).

۳-۶- اثر دما

برای ارزیابی اثر دما، آزمایش‌های جذب سطحی در دماهای مختلف ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سلسیوس انجام شد. همانطور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، بیشترین درصد جذب (به ترتیب ۷۲/۴٪ و ۷۹/۲٪ برای برگ اوکالیپتوس و کاه گندم) در دمای ۲۵ درجه سلسیوس به دست آمد. درصد جذب با افزایش دما کاهش می‌یابد زیرا فرآیند جذب سطحی آموکسی سیلین بر روی جاذب‌های مورد نظر مانند اغلب فرآیندهای جذب سطحی گرمازا است.



شکل ۹- اثر دما بر جذب سطحی آموکسی سیلین بر روی کربن فعال حاصل از برگ اوکالیپتوس و کاه گندم (شرایط تجربی: pH=۱۱، غلظت اولیه محلول آموکسی سیلین، ۱۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب، ۰/۰۷ گرم، زمان تماس ۳۰ دقیقه برای برگ اوکالیپتوس و ۶۰ دقیقه برای کاه گندم).

۳-۷- ایزوترم‌های تعادلی جذب سطحی

در مطالعات جذب سطحی، به منظور تطبیق نتایج تجربی با مدل‌های نظری، از ایزوترم‌های جذب سطحی استفاده می‌شود. یکی از مهم‌ترین ایزوترم‌ها ایزوترم لانگمویر است که شکل خطی آن به صورت معادله (۳) است.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{q_m K_L}\right) \frac{1}{C_e} \quad (3)$$

که در آن C_e (mg L⁻¹) غلظت تعادلی جاذب در محلول و q_e (mg g⁻¹) مقدار جاذب در واحد جرم جاذب است. K_L (L mg⁻¹) ثابت ایزوترم لانگمویر است. q_m (mg g⁻¹) حداکثر ظرفیت جذب ایزوترم لانگمویر است. در ایزوترم لانگمویر، نمودار $1/q_e$ در مقابل $1/C_e$ یک خط مستقیم به دست می‌دهد که K_L از روی شیب آن ($1/q_m K_L$) و q_m توسط عرض از مبدا ($1/q_m$) تعیین می‌شود (شکل ۱۰ الف).

دومین ایزوترم مهم، ایزوترم فروندلیچ است که شکل خطی آن به صورت معادله (۴) نوشته می‌شود.

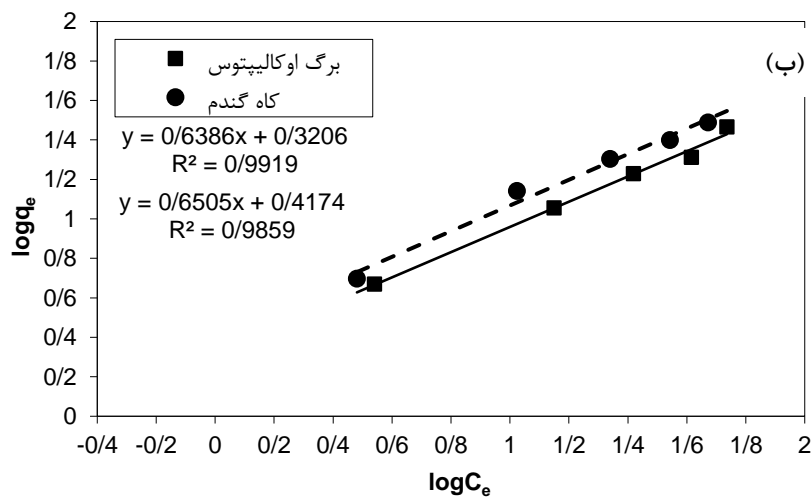
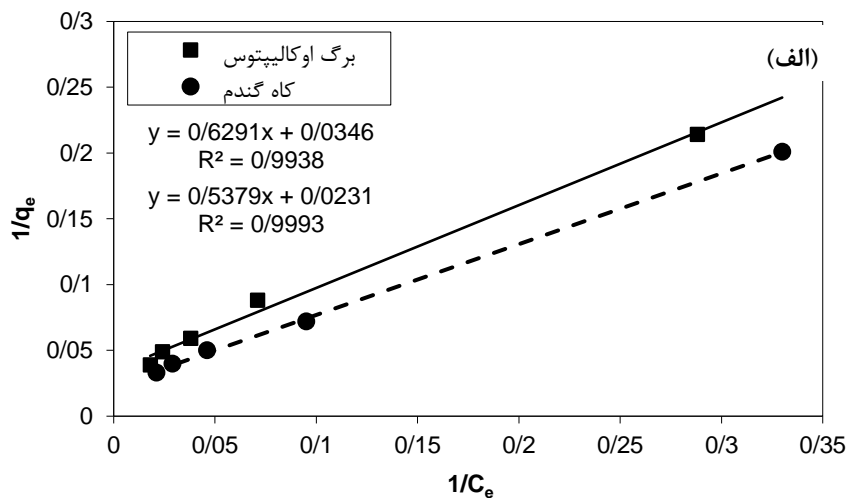
$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

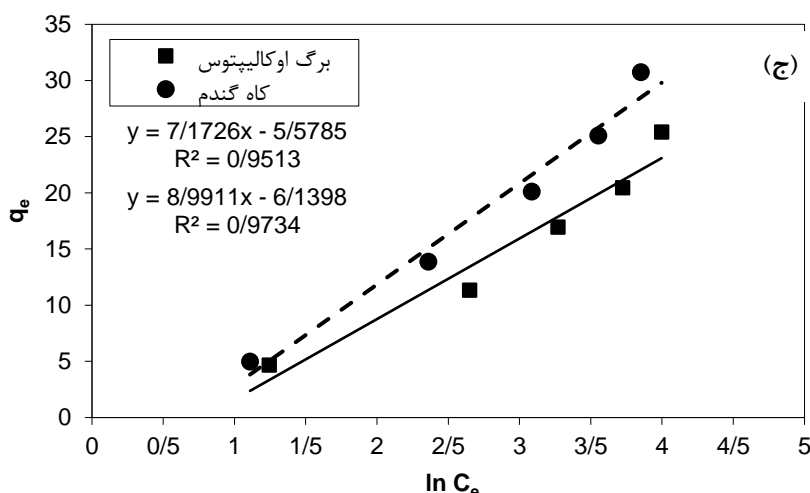
که در آن K_F (mg^{1-(1/n)} L^{1/n} g⁻¹) ثابت فروندلیچ و n شدت جذب است. برای ایزوترم فروندلیچ، نمودار $\log q_e$ در مقابل $\log C_e$ یک خط راست به دست می‌دهد که n از روی شیب خط ($1/n$) و K_F توسط عرض از مبدا ($\log K_F$) تعیین می‌شود (شکل ۱۰ ب).

ایزوترم تمکین ایزوترم دیگری است که شکل خطی آن به صورت معادله (۵) است.

$$q_e = B_1 \ln C_e + B_1 \ln K_T \quad (5)$$

که در آن $B_1=RT/b$ ثابتی است که به گرمای جذب بستگی دارد و K_T ($L g^{-1}$) ثابت ایزوترم تمکین است. در ایزوترم تمکین، نمودار q_e در مقابل $\ln C_e$ یک خط راست به دست می‌دهد که B_1 از روی شیب خط (B_1) و K_T توسط عرض از مبدا ($B_1 \ln K_T$) تعیین می‌شود (شکل ۱۰ ج)) [۴۴ و ۴۵]. نتایج مربوط به پارامترهای ایزوترم‌های جذب سطحی در جداول ۱ و ۲ نشان داده شده است. در این پژوهش، نتایج نشان می‌دهد که داده‌های تجربی تطابق بهتری با ایزوترم لانگمویر دارند تا ایزوترم فروندلیچ اما برازش با ایزوترم تمکین برای هر دو جاذب ضعیف‌تر است. تطابق با ایزوترم لانگمویر بیانگر این واقعیت است که جذب به صورت تک لایه می‌باشد که به توزیع همگن سایت‌های فعال بر سطح جاذب دلالت دارد.





شکل ۱۰- ایزوترم‌های جذب سطحی برای جذب آموکسی سیلین بر روی کربن فعال حاصل از برگ اوکالیپتوس و کاه گندم: (الف) ایزوترم لانگمویر، (ب) ایزوترم فروندلیچ و (ج) ایزوترم تمکین (شرایط تجربی: pH=۱۱، غلظت اولیه محلول آموکسی سیلین، ۱۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب، ۰/۰۷ گرم، زمان تماس، ۳۰ دقیقه برای برگ اوکالیپتوس و ۶۰ دقیقه برای کاه گندم، دما، ۲۵±۱°C).

جدول ۱. پارامترهای ایزوترم‌های جذب سطحی برای جذب آموکسی سیلین روی کربن فعال حاصل از برگ اوکالیپتوس

لانگمویر			فروندلیچ			تمکین		
K_L (Lmg^{-1})	q_m ($mg g^{-1}$)	R^2	K_F ($mg^{1-(1/n)}L^{1/ng^{-1}}$)	n	R^2	$K_T(Lg^{-1})$	B_1	R^2
۰/۰۵۵	۲۸/۹	۰/۹۹۳۸	۲/۰۹۲	۱/۵۶۶	۰/۹۹۱۹	۰/۴۵۹	۷/۱۷۳	۰/۹۵۱۳

جدول ۲. پارامترهای ایزوترم‌های جذب سطحی برای جذب آموکسی سیلین بر روی کربن فعال حاصل از کاه گندم

لانگمویر			فروندلیچ			تمکین		
K_L (Lmg^{-1})	q_m ($mg g^{-1}$)	R^2	K_F ($mg^{1-(1/n)}L^{1/ng^{-1}}$)	n	R^2	$K_T(Lg^{-1})$	B_1	R^2
۰/۰۴۳	۴۳/۳	۰/۹۹۹۳	۲/۶۱۵	۱/۵۳۷	۰/۹۸۵۹	۰/۵۰۵	۸/۹۹۱	۰/۹۷۳۴

مشخصه اساسی ایزوترم لانگمویر با استفاده از یک پارامتر تعادلی، ضریب جداسازی (R_L)، که یک ثابت بدون بعد است، مطابق معادله (۶) نشان داده می‌شود [۴۶ و ۴۷].

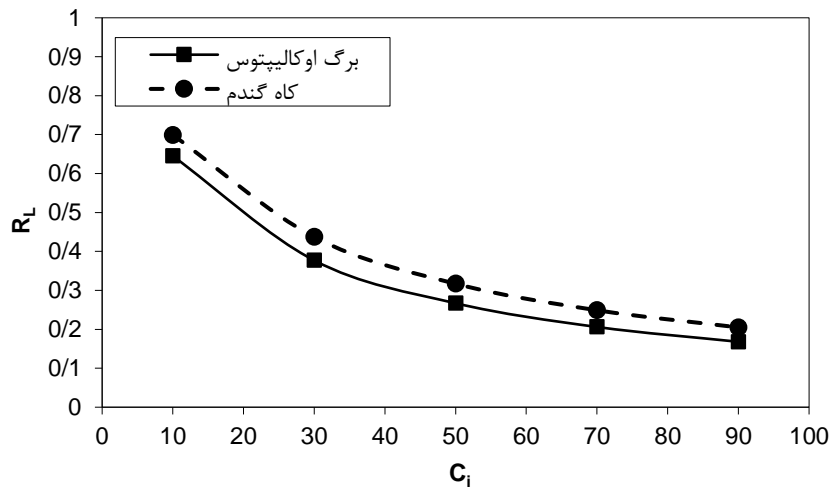
$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (۶)$$

که در آن K_L ثابت لانگمویر و C_i غلظت اولیه ماده جاذب در محلول است. این پارامتر برای بررسی توانایی ایزوترم لانگمویر استفاده می‌شود. اطلاعات مربوط به این پارامتر تعادلی در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۳. ماهیت فرآیند جذب سطحی بر اساس مقادیر فاکتور جداسازی [۴۶].

ماهیت فرایند	مقدار R_L
نامطلوب	$R_L > 1$
خطی	$R_L = 1$
مطلوب	$0 < R_L < 1$
برگشت ناپذیر	$R_L = 0$

مقادیر این پارامتر در برابر غلظت اولیه آموکسی سیلین در محلول در شکل ۱۱ آورده شده است. مقادیر فاکتور جداسازی در محدوده ۰-۱ است، بنابراین جذب بر اساس ایزوترم لانگمویر مطلوب است.



شکل ۱۱- فاکتور جداسازی برای جذب سطحی آموکسی سیلین روی کربن فعال حاصل از برگ اوکالیپتوس و کاه گندم.

۳-۸- توابع ترمودینامیکی جذب سطحی

بررسی یک واکنش معمولاً با مطالعات ترمودینامیکی شروع می‌شود که می‌تواند امکان‌سنجی یا غیرممکن بودن یک واکنش را پیش‌بینی کند. تغییر انرژی آزاد استاندارد گیبس (ΔG^0) برای فرآیند جذب در دمای معین، با استفاده از ثابت تعادل ترمودینامیکی، از رابطه (۷) تعیین می‌شود [۴۸].

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_0 \quad (7)$$

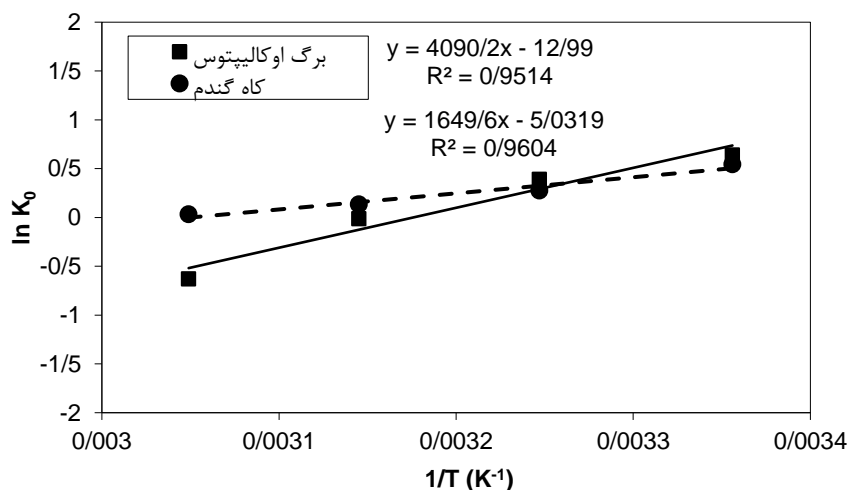
$$K_0 = \frac{q_e}{C_e} \quad (8)$$

که در آن T دمای مطلق، R ثابت گاز ایده‌آل و K_0 ($L \cdot mol^{-1}$) ثابت تعادل ترمودینامیکی است. آنتالپی استاندارد (ΔH^0) و آنتروپی استاندارد (ΔS^0) با معادله (۹) به دست می‌آیند [۴۸].

$$\ln K_0 = \frac{-\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (9)$$

آنتالپی استاندارد و آنتروپی استاندارد از نمودار $\ln K_0$ در مقابل $1/T$ به دست می‌آید (شکل ۱۲). شیب این خط $-\Delta H^0/R$ و عرض از مبدا آن $\Delta S^0/R$ است که با آن می‌توان ΔH^0 و ΔS^0 را محاسبه کرد. همانطور که در جداول ۴ و ۵ نشان داده شده‌اند، با توجه به مقادیر منفی آنتالپی استاندارد و آنتروپی استاندارد، می‌توان نتیجه گرفت که اولاً، فرآیندهای جذب سطحی آموکسی سیلین بر روی کربن فعال حاصل از برگ اوکالیپتوس و کاه گندم گرمازا هستند و ثانیاً، این فرآیندهای جذب با کاهش بی‌نظمی همراه است. همچنین، منفی‌تر بودن مقدار ΔG^0 در دمای $25^\circ C$ نسبت به دماهای بالاتر، نشانه خودبخودی بودن تر بودن فرآیند جذب

سطحی در این دما می‌باشد. ضمناً با توجه به مقادیر ΔG^0 می‌توان فهمید که با افزایش دما تمایل به جذب کاهش می‌یابد که ناشی از غلبه انرژی جنبشی ذرات بر نیروی جاذبه بین جاذب و جذب شونده است و به عبارتی واجذب صورت می‌گیرد [۴۹].



شکل ۱۲- نمودار $\ln K_0$ در مقابل $1/T$ برای پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب سطحی آموکسی سیلین روی کربن فعال حاصل از برگ اوکالیپتوس و کاه گندم.

جدول ۴. پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب سطحی آموکسی سیلین بر روی کربن فعال حاصل از برگ اوکالیپتوس (شرایط تجربی: $\text{pH}=11$ ، غلظت اولیه محلول آموکسی سیلین، ۱۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب، ۰/۰۷ گرم، زمان تماس، ۳۰ دقیقه).

T / K	ΔG^0 / (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 / (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 / (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
۲۹۸	-۱/۵۸۱		
۳۰۸	-۰/۹۹۸	-۳۴/۰	-۱۰۸/۰
۳۱۸	۰/۰۳۶		
۳۲۸	۱/۷۲۰		

جدول ۵. پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب سطحی آموکسی سیلین بر روی کربن فعال حاصل از کاه گندم (شرایط تجربی: $\text{pH}=11$ ، غلظت اولیه محلول آموکسی سیلین، ۱۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب، ۰/۰۷ گرم، زمان تماس، ۶۰ دقیقه).

T / K	ΔG^0 / (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 / (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 / (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
۲۹۸	-۱/۳۴۹		
۳۰۸	-۰/۷۰۱	-۱۳/۷	-۴۱/۸
۳۱۸	-۰/۳۴۹		
۳۲۸	-۰/۰۸۶		

۹-۳- سینتیک جذب سطحی

پس از مطالعه ترمودینامیکی، بررسی یک واکنش با مطالعه سینتیکي دنبال می‌شود. در اینجا، اثر زمان تماس با درصد جذب بررسی می‌شود. مدل سینتیکي جذب سطحی بر اساس معادله شبه مرتبه اول توسط لاگرگرن (معادله (۱۰)) ارائه شده است [۵۰].

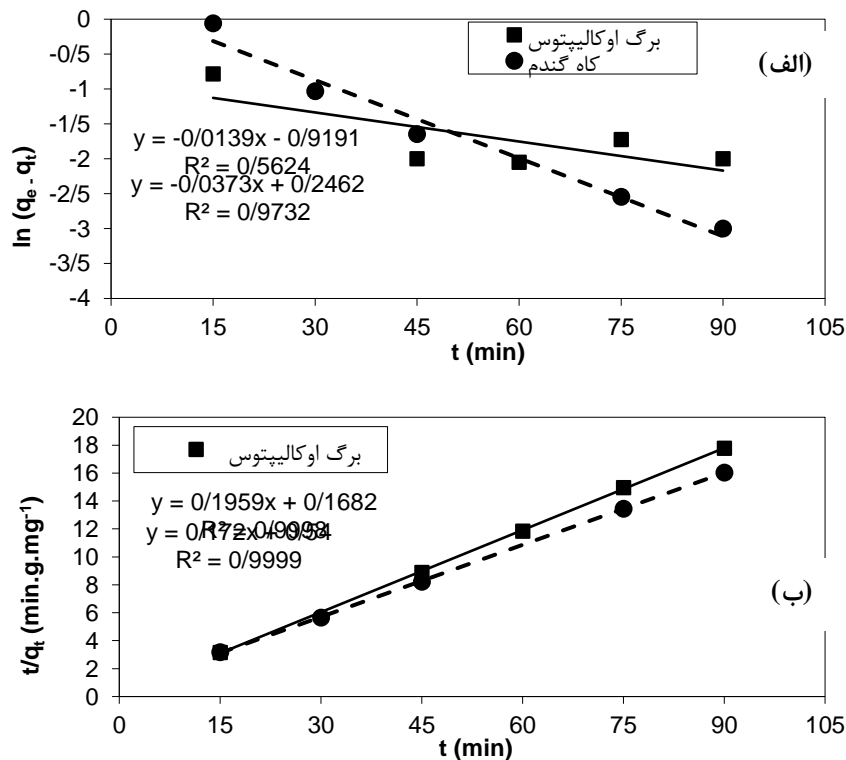
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (10)$$

که در آن $k_1 (h^{-1})$ ثابت سرعت شبه مرتبه اول لاگرگرن است، q_e و q_t به ترتیب مقادیر آموکسی سیلین جذب شده در واحد جرم جاذب در زمان تعادل و زمان t هستند. در آزمایش‌ها، نمودار $\ln(q_e - q_t)$ در مقابل t نشان داده شده در شکل ۱۳ (الف) یک خط راست نیست. بنابراین، فرآیندهای جذب سطحی آموکسی سیلین بر روی کربن فعال حاصل از برگ اوکالیپتوس و کاه گندم شبه مرتبه اول نیستند.

مکانیسم شبه مرتبه دوم توسط هو و همکاران ارائه شده است (معادله (۱۱)) [۵۰].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (11)$$

که در آن k_2 که ثابت سرعت شبه مرتبه دوم است، از نمودار t/q_t در مقابل t (min) به دست می‌آید. شیب این خط راست $1/q_e$ و عرض از مبدا آن $1/k_2 q_e^2$ است که با آن، k_2 و q_e را می‌توان محاسبه کرد (شکل ۱۳ (ب)). طبق نمودارها، فرآیندهای جذب سطحی آموکسی سیلین بر روی کربن فعال حاصل از برگ اوکالیپتوس و کاه گندم شبه مرتبه دوم با رگرسیون به ترتیب $0/9998$ و $0/9999$ است. علاوه بر این، پارامترهای سینتیکی شامل k_2 و q_e در جدول ۶ نشان داده شده‌اند. از آنجا که سینتیک شبه مرتبه دوم، رفتار جذب سطحی را توصیف می‌کند و ثابت سرعت آن مستقل از قطر ذرات و وابسته به غلظت جذب شونده در محلول و دماست، این پژوهش نشان می‌دهد جذب شیمیایی که شامل انتقال الکترون متناظر با تشکیل پیوند شیمیایی بین جذب شونده و سطح جاذب است، مرحله کنترل کننده سرعت است [۵۱].



شکل ۱۳- سینتیک جذب سطحی آموکسی سیلین بر روی کربن فعال حاصل از برگ اوکالیپتوس و کاه گندم با (الف) مدل شبه مرتبه اول و (ب) مدل شبه مرتبه دوم.

جدول ۶. پارامترهای سینتیکی برای جذب سطحی آموکسی سیلین بر روی کربن فعال حاصل از برگ اوکالیپتوس و کاه گندم			
جاذب	$K_2(\text{mg/g min})$	$q_e(\text{mg/g})$	R^2
برگ اوکالیپتوس	۰/۲۲۸	۵/۱۰۵	۰/۹۹۹۸
کاه گندم	۰/۰۵۵	۵/۸۱۴	۰/۹۹۹۹

۳-۱۰- مقایسه چند جاذب مختلف

بیشینه ظرفیت جذب سطحی، حداکثر مقدار جذب شونده بر واحد جرم جاذب می‌باشد و می‌تواند از معادله ایزوترم لانگمویر به دست آید. این پارامتر برای چند جاذب در جدول ۷ با یکدیگر مقایسه شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود بیشینه ظرفیت جذب سطحی برای کربن‌های فعال کار حاضر از سه جاذب دیگر بیشتر است و جاذب‌های حاضر جاذب‌های مناسبتری برای جذب سطحی آموکسی سیلین هستند.

جدول ۷. مقایسه بیشینه ظرفیت جذب سطحی برای جذب سطحی آموکسی سیلین بر روی چند جاذب مختلف		
جاذب	$q_e (\text{mg/g})$	مرجع
خاکستر پوست بادام	۳/۶	[۳۴]
کربن فعال حاصل از چوب تاک	۲/۶۹	[۵۲]
کربن فعال آماده	۳/۱۶۱	[۵۳]
کربن فعال حاصل از برگ اوکالیپتوس	۲۸/۹	کار حاضر
کربن فعال حاصل از کاه گندم	۴۳/۳	کار حاضر

۴- نتیجه‌گیری

کار حاضر نشان می‌دهد که کربن فعال حاصل از برگ اوکالیپتوس و کاه گندم می‌تواند به عنوان یک جاذب موثر برای جذب سطحی آموکسی سیلین از محلول‌های آبی استفاده شود. داده‌های تجربی نشان داد که درصد جذب سطحی به متغیرهای عملیاتی مانند pH اولیه محلول آموکسی سیلین، غلظت اولیه محلول آموکسی سیلین، مقدار جاذب، زمان تماس و دما وابسته است. شرایط بهینه عبارتند از: $\text{pH}=11$ ، غلظت اولیه محلول ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب ۰/۰۷ گرم، زمان تماس ۳۰ و ۶۰ دقیقه به ترتیب برای برگ اوکالیپتوس و کاه گندم و دمای $25 \pm 1^\circ\text{C}$. در این شرایط حداکثر درصد جذب سطحی آموکسی سیلین روی برگ اوکالیپتوس و کاه گندم به ترتیب ۷۲/۴ و ۷۹/۲ درصد به دست آمد. نتایج تجربی با ایزوترم‌های جذب سطحی لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مقایسه شد. مدل لانگمویر نسبت به مدل فروندلیچ به برآزش بهتری دست یافت اما برآزش با مدل تمکین برای هر دو جاذب ضعیف‌تر بود. مقادیر منفی ΔH^0 و ΔS^0 نشان داد که جذب سطحی آموکسی سیلین روی جاذب‌های مورد نظر به ترتیب یک فرآیند گرمازا و همراه با کاهش بی‌نظمی در سطح مشترک محلول جامد در طی فرآیند جذب سطحی است. همچنین، مقدار ΔG^0 در دمای 25°C نسبت به دماهای بالاتر منفی‌تر است که این، نشانه خودبخودی بودن فرآیند جذب سطحی در این دما می‌باشد. ضمناً با افزایش دما تمایل به جذب کاهش می‌یابد. مطالعه سینتیکی فرآیند جذب سطحی نشان داد که مدل سینتیکی برای جذب سطحی آموکسی سیلین از محلول‌های آبی روی جاذب‌های مذکور با یک مدل شبه مرتبه دوم

مطابقت دارد. علاوه بر این، نتایج حاصل از پارامتر بیشینه ظرفیت جذب سطحی، نشان می‌دهد که جاذب‌های حاضر، جاذب‌های مناسبتری نسبت به خاکستر پوست بادام، کربن فعال حاصل از چوب تاک و کربن فعال آماده می‌باشند.

۵- مراجع

- [1] Halling-Sørensen, B. N. N. S., Nielsen, S. N., Lanzky, P. F., Ingerslev, F., Lützhøft, H. H., & Jørgensen, S. E. (1998). Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. *Chemosphere*, 36(2), 357-393.
- [2] Kümmerer, K. (2003). Significance of antibiotics in the environment. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 52(1), 5-7.
- [3] Hirsch, R., Ternes, T. A., Haberer, K., Mehlich, A., Ballwanz, F., & Kratz, K. L. (1998). Determination of antibiotics in different water compartments via liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of chromatography A*, 815(2), 213-223.
- [4] Golet, E. M., Alder, A. C., Hartmann, A., Ternes, T. A., & Giger, W. (2001). Trace determination of fluoroquinolone antibacterial agents in urban wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography with fluorescence detection. *Analytical chemistry*, 73(15), 3632-3638.
- [5] Ternes, T. A. (2001). Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 20(8), 419-434.
- [6] Sacher, F., Lange, F. T., Brauch, H. J., & Blankenhorn, I. (2001). Pharmaceuticals in groundwaters: analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. *Journal of chromatography A*, 938(1-2), 199-210.
- [7] Lindsey, M. E., Meyer, M., & Thurman, E. M. (2001). Analysis of trace levels of sulfonamide and tetracycline antimicrobials in groundwater and surface water using solid-phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry. *Analytical chemistry*, 73(19), 4640-4646.
- [8] de Alda, M. J. L., Díaz-Cruz, S., Petrovic, M., & Barceló, D. (2003). Liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry of selected emerging pollutants (steroid sex hormones, drugs and alkylphenolic surfactants) in the aquatic environment. *Journal of Chromatography a*, 1000(1-2), 503-526.
- [9] Díaz-Cruz, M. S., de Alda, M. J. L., & Barceló, D. (2003). Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22(6), 340-351.
- [10] Soliman, M. A., Pedersen, J. A., & Suffet, I. M. (2004). Rapid gas chromatography-mass spectrometry screening method for human pharmaceuticals, hormones, antioxidants and plasticizers in water. *Journal of Chromatography A*, 1029(1-2), 223-237.
- [11] Benito-Peña, E., Partal-Rodera, A. I., León-González, M. E., & Moreno-Bondi, M. C. (2006). Evaluation of mixed mode solid phase extraction cartridges for the preconcentration of beta-lactam

- antibiotics in wastewater using liquid chromatography with UV-DAD detection. *Analytica Chimica Acta*, 556(2), 415-422.
- [12] Matsui, Y., Ozu, T., Inoue, T., & Matsushita, T. (2008). Occurrence of a veterinary antibiotic in streams in a small catchment area with livestock farms. *Desalination*, 226(1-3), 215-221.
- [13] Babić, S., Ašperger, D., Mutavdžić, D., Horvat, A. J., & Kaštelan-Macan, M. (2006). Solid phase extraction and HPLC determination of veterinary pharmaceuticals in wastewater. *Talanta*, 70(4), 732-738.
- [14] Gillies, M., Ranakusuma, A., Hoffmann, T., Thorning, S., McGuire, T., Glasziou, P., & Del Mar, C. (2015). Common harms from amoxicillin: a systematic review and meta-analysis of randomized placebo-controlled trials for any indication. *Cmaj*, 187(1), E21-E31.
- [15] Hernando, M. D., Mezcua, M., Fernández-Alba, A. R., & Barceló, D. (2006). Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, 69(2), 334-342.
- [16] Homem, V., Alves, A., & Santos, L. (2010). Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments. *Science of the total environment*, 408(24), 6272-6280.
- [17] Pan, X., Deng, C., Zhang, D., Wang, J., Mu, G., & Chen, Y. (2008). Toxic effects of amoxicillin on the photosystem II of *Synechocystis* sp. characterized by a variety of in vivo chlorophyll fluorescence tests. *Aquatic Toxicology*, 89(4), 207-213.
- [18] Putra, E. K., Pranowo, R., Sunarso, J., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2009). Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: mechanisms, isotherms and kinetics. *Water research*, 43(9), 2419-2430.
- [19] Andreozzi, R., Canterino, M., Marotta, R., & Paxeus, N. (2005). Antibiotic removal from wastewaters: the ozonation of amoxicillin. *Journal of hazardous Materials*, 122(3), 243-250.
- [20] Balcıoğlu, I. A., & Ötker, M. (2003). Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. *Chemosphere*, 50(1), 85-95.
- [21] Qiting, J., & Xiheng, Z. (1988). Combination process of anaerobic digestion and ozonation technology for treating wastewater from antibiotics production. *Water Treat*, 3, 285-291.
- [22] Ostovar, F., Samadi, N., & Ansari, R. (2021). Using of Fenton advanced oxidation method for treatment of oily-contaminated wastewater. *Applied Chemistry*, 16(61), 85-100.
- [23] Song, W., Cooper, W. J., Mezyk, S. P., Greaves, J., & Peake, B. M. (2008). Free radical destruction of β -blockers in aqueous solution. *Environmental science & technology*, 42(4), 1256-1261.
- [24] Reyes, C., Fernandez, J., Freer, J., Mondaca, M. A., Zaror, C., Malato, S., & Mansilla, H. D. (2006). Degradation and inactivation of tetracycline by TiO₂ photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 184(1-2), 141-146.

- [25] Farrokhi, A., Bivareh, F., Dejbakhshpour, S., & Zeraatkar Moghaddam, A. (2021). Photocatalytic application of a phosphonate-based metal-organic framework for the removal of bisphenol A under natural sunlight. *Applied Chemistry*, 16(60), 9-24.
- [26] Li, S. Z., Li, X. Y., & Wang, D. Z. (2004). Membrane (RO-UF) filtration for antibiotic wastewater treatment and recovery of antibiotics. *Separation and Purification Technology*, 34(1-3), 109-114.
- [27] Arjang, S., & Motahari, K. (2019). Adsorption of organic chloride compounds from naphtha fraction of contaminated crude oil by sintered γ -Al₂O₃ nanoparticles at constant temperature of 303 K: Equilibrium, kinetic and thermodynamic. *Applied Chemistry*, 14(52), 9-26.
- [28] Khalil, S. A., Mortada, L. M., & El-Khawas, M. (1984). The uptake of ampicillin and amoxycillin by some adsorbents. *International journal of pharmaceutics*, 18(1-2), 157-167.
- [29] Gao, J., & Pedersen, J. A. (2005). Adsorption of sulfonamide antimicrobial agents to clay minerals. *Environmental science & technology*, 39(24), 9509-9516.
- [30] Zhang, H., & Huang, C. H. (2007). Adsorption and oxidation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines with goethite. *Chemosphere*, 66(8), 1502-1512.
- [31] Chao, Y., Zhu, W., Chen, F., Wang, P., Da, Z., Wu, X., ... & Li, H. (2014). Commercial diatomite for adsorption of tetracycline antibiotic from aqueous solution. *Separation Science and Technology*, 49(14), 2221-2227.
- [32] Adriano, W. S., Veredas, V., Santana, C. C., & Gonçalves, L. B. (2005). Adsorption of amoxicillin on chitosan beads: Kinetics, equilibrium and validation of finite bath models. *Biochemical engineering journal*, 27(2), 132-137.
- [33] Peng, B., Chen, L., Que, C., Yang, K., Deng, F., Deng, X., Shi, G., Xu, G., & Wu, M. (2016). Adsorption of antibiotics on graphene and biochar in aqueous solutions induced by π - π interactions. *Scientific reports*, 6(1), 1-10.
- [34] Homem, V., Alves, A., & Santos, L. (2010). Amoxicillin removal from aqueous matrices by sorption with almond shell ashes. *International journal of environmental and analytical chemistry*, 90(14-15), 1063-1084.
- [35] Aksu, Z., & Tunç, Ö. (2005). Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon. *Process biochemistry*, 40(2), 831-847.
- [36] Dutta, M., Baruah, R., & Dutta, N. N. (1997). Adsorption of 6-aminopenicillanic acid on activated carbon. *Separation and purification technology*, 12(2), 99-108.
- [37] Çalışkan, E., & Göktürk, S. (2010). Adsorption characteristics of sulfamethoxazole and metronidazole on activated carbon. *Separation Science and Technology*, 45(2), 244-255.

- [38] Fu, H., Li, X., Wang, J., Lin, P., Chen, C., Zhang, X., & Suffet, I. M. (2017). Activated carbon adsorption of quinolone antibiotics in water: Performance, mechanism, and modeling. *Journal of environmental sciences*, 56, 145-152.
- [39] Ahmed, M. J. (2017). Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons. *Environmental toxicology and pharmacology*, 50, 1-10.
- [40] Moussavi, G., Alahabadi, A., Yaghmaeian, K., & Eskandari, M. (2013). Preparation, characterization and adsorption potential of the NH₄Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. *Chemical engineering journal*, 217, 119-128.
- [41] Qu, S., Huang, F., Yu, S., Chen, G., & Kong, J. (2008). Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes filled with Fe₂O₃ particles. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3), 643-647.
- [42] Burchell, D. T. (1999). Carbon materials for advanced technology. Elsevier Science.
- [43] Norabadi, E., Panahi, A. H., Ghanbari, R., Meshkinian, A., Kamani, H., & Ashrafi, S. D. (2020). Optimizing the parameters of amoxicillin removal in a photocatalysis/ozonation process using Box-Behnken response surface methodology. *Desalin Water Treat*, 192(192), 234-240.
- [44] He, C., Ren, L., Zhu, W., Xu, Y., & Qian, X. (2015). Removal of mercury from aqueous solution using mesoporous silica nanoparticles modified with polyamide receptor. *Journal of colloid and interface science*, 458, 229-234.
- [45] Mihaly-Cozmuta, L., Mihaly-Cozmuta, A., Peter, A., Nicula, C., Tutu, H., Silipas, D., & Indrea, E. (2014). Adsorption of heavy metal cations by Na-clinoptilolite: Equilibrium and selectivity studies. *Journal of environmental management*, 137, 69-80.
- [46] Al-Degs, Y., Khraisheh, M. A. M., Allen, S. J., & Ahmad, M. N. (2000). Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Research*, 34(3), 927-935.
- [47] Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A., & Vermeulen, T. (1966). Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Industrial & engineering chemistry fundamentals*, 5(2), 212-223.
- [48] Lyklema, J. (2005). *Fundamentals of interface and colloid science: soft colloids* (Vol. 5). Elsevier.
- [49] Lima, E. C., Hosseini-Bandegharai, A., Moreno-Piraján, J. C., & Anastopoulos, I. (2019). A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of molecular liquids*, 273, 425-434.
- [50] El-Halwany, M. M. (2010). Study of adsorption isotherms and kinetic models for Methylene Blue adsorption on activated carbon developed from Egyptian rice hull (Part II). *Desalination*, 250(1), 208-213.
- [51] Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process safety and environmental protection*, 76(4), 332-340.

[52] Pouretedal, H. R., & Sadegh, N. (2014). Effective removal of amoxicillin, cephalixin, tetracycline and penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. *Journal of Water Process Engineering*, 1, 64-73.

[53] de Franco, M. A. E., de Carvalho, C. B., Bonetto, M. M., de Pelegrini Soares, R., & Féris, L. A. (2017). 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*, 161, 947-956.