

بررسی حذف داروی دیکلوفناک سدیم از محیط آبی به کمک زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت اصلاح شده با ماده سطح فعال کاتیونی هگزادسیل تری متیل آمونیم برمید

رضا نودهی^۱ و احمد رهبرکلیشمی^{۲*}

۱. کارشناس ارشد مهندسی شیمی، فرایندهای جداسازی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۲. دانشیار مهندسی شیمی، فرایندهای جداسازی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

دریافت: اردیبهشت ۹۹ بازنگری: مرداد ۹۹ پذیرش: مرداد ۹۹

چکیده: زئولیت‌ها، آلومینوسیلیکات‌های بلوری و آبدار فلزهای قلیایی و قلیایی خاکی هستند که به دلیل ساختار شیمیایی و سطح ویژه مناسب، برای حذف و جداسازی انواع متفاوتی از آلاینده‌های دارویی به کار گرفته می‌شوند. ابتدا، زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت با آسیاب توپی پودر و با ماده سطح فعال کاتیونی هگزادسیل تری متیل آمونیم برمید، سطح آن اصلاح شد. نمونه اصلاح شده برای حذف داروی آنیونی دیکلوفناک سدیم از محیط آبی با روش‌های فلورسانس پرتو ایکس، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه، میکروسکوپی الکترونی روبشی، پراش پرتو ایکس و آزمون BET شناسایی شد. برپایه آزمون BET مقدار سطح ویژه، متوسط قطر حفره‌ها و حجم کل حفره‌ها نمونه به ترتیب $12 \text{ m}^2/\text{g}$ ، $31/55$ و $0/094 \text{ cm}^3/\text{g}$ به دست آمد. شرایط محیط آبی با انحلال مقادیر مشخص از داروی دیکلوفناک سدیم در آب مقطر به دست آمد. با افزودن اسید و باز یک مولار، pH محیط تغییر می‌کند. نتایج نشان داد که بررسی عامل‌های محیطی مانند مقدار جاذب مصرفی، زمان تماس، pH، دما و غلظت اولیه محلول در بازدهی حذف دارو موثر هستند. همچنین، داده‌های آزمایشگاهی فرایند جذب دیکلوفناک با مدل هم‌دمای لانگمویر و سینتیک شبه مرتبه دوم تطابق بیشتری داشت. برپایه هم‌دمای لانگمویر، با مقدار جاذب ۲ گرم در لیتر، pH برابر با ۹، زمان تماس برابر با ۱۸۰ دقیقه و غلظت اولیه ۲۰۰ ppm، حداکثر ظرفیت جذب در دمای 25°C به $34/364 \text{ mg/g}$ رسید. در نهایت، نتایج بررسی‌های سامانه‌های ناپیوسته نشان داد که زئولیت طبیعی اصلاح شده به‌عنوان جاذب‌های ارزان قیمت قادر به حذف داروی دیکلوفناک از محیط آبی است.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، زئولیت، اصلاح سطحی، حذف دیکلوفناک سدیم.

مقدمه

برای کاهش درد، تورم و خشکی مفصل در آرتریت، نقرس و سایر بیماری‌های روماتیسمی استفاده می‌شود. حدود ۱۵ درصد از DCF پس از مصرف بدون تغییر دفع می‌شود. از این رو، این گروه از داروها در پساب تصفیه خانه‌های فاضلاب و بیشتر محیط‌های آبی و سطوح متفاوت خاک مشاهده می‌شوند [۱ تا ۴]. مطالعات

مسکن‌ها پس از پادزیست‌ها پرمصرف‌ترین داروها هستند. دیکلوفناک ۲- [۲- (۶ و ۲- دی‌کلروفنیل آمینو استیک، $(DCF)^1$] یک داروی ضدالتهابی غیراستروئیدی است که به‌طور معمول

1. Diclofenac

داروی دیکلوفناک رسیدند [۵ و ۷]. روش تبادل یونی نیز روش دیگری است که در آن یون‌های معینی در مواد تبادل‌ی غیرمحلول با یون‌های گوناگون موجود در محلول جایگزین می‌شوند. لندری^۳ و همکارانش از رزین‌های بسپاری تبادل‌یون برای جذب دیکلوفناک استفاده کردند. جذب دیکلوفناک بر رزین با دفع معادل کلرید هم‌زمان بود که نشان می‌دهد سازوکار تبادل یونی به خوبی اتفاق می‌افتد [۱۴]. صاف‌کردن غشایی^۴، یک نوع صاف‌کردن مکانیکی است که فرایند غالب حذف در آن، صاف‌کردن مکانیکی بر پایه اندازه قطر مواد است. به‌طور خلاصه جریان ورودی در این صافی‌ها به دو بخش اصلی جریان خروجی تصفیه‌شده و پساب تغلیظ‌شده تفکیک می‌شود [۷، ۱۵ تا ۱۷]. در این میان، فرایند جذب به دلیل پایین‌بودن هزینه‌های عملیاتی، انعطاف‌پذیری بالا، عدم حساسیت به ترکیبات سمی و آلاینده‌ها، عدم تولید ماده ثانویه در سامانه، امکان بازیابی و احیاء جاذب، بازده و سطح‌ویژه بالا برای حذف، یک فرایند امیدوارکننده برای کاهش آلاینده‌های دارویی، فلزی و رنگی است [۱۸]. انتخاب جاذب مناسب، یک عامل بسیار موثر در فرایند جذب سطحی بشمار می‌آید. کربن فعال به‌دلیل ویژگی‌های ساختاری و بافت متخلخل، دارای سطح ویژه بالایی است و همچنین، به‌دلیل طبیعت شیمیایی، این ماده به آسانی قابل اصلاح شیمیایی است. این ماده در کنار مزایای بسیار خوب، معایبی مانند قیمت به‌نسبت بالا نسبت به سایر جاذب‌ها، غیرانتخابی‌بودن و غیرمؤثربودن در برابر آلاینده‌ها، احیاء دوباره کربن فعال و قیمت بالای احیاء، آسان‌نبودن عمل احیاء و کاهش مقدار جذب پس از استفاده دوباره را نیز دارد. به‌همین دلیل، برای تصفیه پساب‌ها، تلاش‌های بسیاری بر جاذب‌های جایگزین ارزان‌قیمت انجام شده است. از جاذب‌های ارزان قیمت و طبیعی می‌توان به مواد معدنی رسی، ژئولیت‌ها، مواد سیلیکایی، ضایعات کشاورزی، مواد زائد صنعتی و جاذب‌های زیستی اشاره کرد [۱۹]. ژئولیت‌ها، آلومینوسیلیکات‌های بلوری و آبدار فلزهای قلیایی و

اخیر بر مقدار سمی‌بودن این دارو نشان‌دهنده اثرات مضر آن، حتی در غلظت کم است. از این‌رو، توسعه فناوری‌های مؤثر برای حذف این آلاینده‌ها ضروری است [۵]. DCF موجود در پساب تصفیه‌خانه فاضلاب‌ها در برابر تجزیه زیستی مقاوم و در محیط‌زیست به‌نسبت پایدار است. درصد حذف DCF در طی فرایندهای تصفیه فاضلاب به‌طور معمول در گستره ۲۱ تا ۴۰ درصد است. بنابراین، حضور آن در آب‌های سطحی و زیرزمینی قابل‌توجه است. توسعه فناوری‌های مؤثر برای حذف دیکلوفناک از محیط‌زیست به دلیل اثرات نامطلوب آن بر سلامت انسان، از جمله اختلالات گوارشی [۶ تا ۱۰] ضروری است. روش‌های متفاوتی برای جداسازی داروها از جمله دیکلوفناک از پساب وجود دارد که از میان آن‌ها می‌توان به چند روش اشاره کرد. فرایند جذب سطحی نیز یکی از معمول‌ترین فرایندهای مورد استفاده در تصفیه آب و فاضلاب و یک روش ساده و کم‌هزینه برای حذف ترکیبات دارویی است. در این روش یک جاذب با ساختار مشخص انتخاب می‌شود و در محیط آبی و در تماس با ترکیبات دارویی قرار می‌گیرد. پاولا^۱ و همکارانش از جاذب طبیعی برای حذف داروی دیکلوفناک از پساب استفاده کردند. مطالعات آن‌ها نشان می‌دهد، یک نوع جاذب طبیعی^۲ با داشتن بازده بالا برای جذب داروی دیکلوفناک، می‌تواند یک جایگزین امیدوارکننده در تصفیه فاضلاب‌های دارویی باشد [۱۱ تا ۱۳]. یکی دیگر از این روش‌ها، تخریب دارو با فرایندهای اکسایش پیشرفته است. با واکنش‌های رادیکالی متفاوت، عامل‌های شیمیایی (ازن، هیدروژن پراکسید، انتقالات فلزی و اکسیدهای فلزی) و منابع انرژی کمکی (پرتو فرابنفش، جریان الکتریکی، تابش گاما و فراصوت) ساختار دارو تخریب و به ترکیبات کم‌خطرتر تبدیل می‌شود. اکسایش پیشرفته به‌طور معمول در دما و فشار محیط اتفاق می‌دهد. دارو و همکارانش با کاتالیست FeZSM5 و عامل اکسیدکننده H₂O₂ در حضور پرتو UV به تخریب قابل‌توجهی از

1. Paula
2. Moringa oleifera pods

3. K.A. Landry
4. Membrane filtration

سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید، پتاسیم آهن(III) هگزا سیانید ($K_3Fe(CN)_6$) و آهن(III) کلراید ($FeCl_3$) از شرکت مرک خریداری شد. همچنین، پودر دیکلوفناک از شرکت داروسازی ایران دارو تهیه شد. به منظور تهیه و رقیق‌سازی محلول‌ها در همه آزمایش‌ها، از آب یون‌زدوده استفاده شد. همچنین، زئولیت مورد استفاده در این پژوهش از معدن زئولیت روستای چاه سوخته در جنوب شرق شهرستان سبزوار واقع در استان خراسان رضوی، تهیه شد. برای پودر کردن زئولیت آسیاب گلوله‌ای به‌کار گرفته شد. زئولیت آماده‌شده با آزمون‌های XRF^1 ، FTIR، SEM، XRD و BET² بررسی شد. در پایان، برای اندازه‌گیری مقدار غلظت محلول دستگاه طیف‌سنج نور مرئی-فرانفش مدل Shimadzu UV-Vis 1800 ساخت ژاپن به‌کار گرفته شد.

آماده‌سازی جاذب

آماده‌سازی جاذب با روشی که شایسته و همکارانش در سال ۲۰۱۶ به‌کار گرفتند، الگوبرداری شد [۲۲]. برای حذف ناخالصی‌های موجود شامل خاک و گل، ابتدا زئولیت چندین بار با آب شهری و در ادامه ۵ مرتبه با آب یون‌زدوده، شسته شد. شستشو با آب شهری تا زمانی ادامه پیدا کرد که محلول به‌دست آمده از شستشو، بی‌رنگ شود. زئولیت شسته شده به‌مدت ۱۲ ساعت در دمای $80^\circ C$ در آون خشک شد. پس از آن، برای تولید ذرات با مش ۲۰ تا ۵۰ (841 تا 297 میکرومتر)، از آسیاب توپی استفاده شد. زئولیت پودر شده دوباره با آب مقطر شسته و به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای $80^\circ C$ خشک شد. زئولیت آماده‌شده برای افزایش مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی با محلول سدیم کلرید، با هدف از بین بردن کاتیون‌های خاص ساختار زئولیت، اصلاح شد. به‌منظور دستیابی به این امر، زئولیت به محلول ۱ مولار سدیم کلرید افزوده و به مدت ۱۲ ساعت با سرعت 150 rpm با دستگاه

قلیایی خاکی هستند که به دلیل ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی خود از جمله غربال ملکولی و تعویض یون، توانایی جذب و جداسازی مواد را دارند. ویژگی‌های ساختاری مانند نسبت Si/Al ، حجم، اندازه و شکل حفرات و کانال‌ها در ساختار زئولیت به‌منظور جذب آلاینده‌ها موثر واقع می‌شوند [۲۰]. با توجه به پایین بودن ظرفیت جذب جاذب‌های طبیعی، اصلاح آن‌ها با یک محلول آبیونی و یا کاتیونی و یا به عبارت بهتر یک محلول اسیدی و یا یک محلول بازی، انجام می‌شود. برای این منظور محلول‌های متفاوتی مانند HCl ، $NaOH$ ، $MgCl_2$ و H_2O_2 و غیره استفاده می‌شوند. از موارد اصلی در اصلاح سطح با محلول‌ها، مواد بسیاری، زیستی و سطح‌فعال هستند که اثر افزایشی بر سطح ویژه جاذب دارند. در اثر این اصلاح در مرحله نخست، حذف ترکیبات زائد منافذ اتفاق می‌افتد. در این صورت منافذ در دسترس‌تر، در تماس با محلول قرار می‌گیرند و در نتیجه مقدار بازده حذف افزایش می‌یابد [۲۱]. در این پژوهش، با عنوان بررسی حذف داروی دیکلوفناک سدیم از محیط آبی به کمک زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت اصلاح‌شده با ماده سطح‌فعال کاتیونی هگزادسیل-تری‌متیل‌آمونیم برمید، ابتدا برای تولید ذرات جاذب با مش ۲۰ تا ۵۰ (841 تا 297 میکرومتر)، از آسیاب توپی استفاده شد. سپس، سطح جاذب با بهره‌گیری از عامل اصلاح‌کننده، پوشش داده شد. پس از شناسایی جاذب به روش‌های متفاوت، به بررسی مدل-های هم‌دما (هم‌دما تمکین، هم‌دما فرندلیچ و هم‌دما لانگمیر) و سینتیک (سینتیک شبه مرتبه اول و سینتیک شبه مرتبه دوم) فرایند جذب داروی دیکلوفناک از محیط آبی با جاذب اصلاح‌شده، پرداخته شد.

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

در این پژوهش، تمام مواد شیمیایی مورد استفاده شامل ماده سطح‌فعال هگزادسیل‌تری‌متیل‌آمونیم برمید (HDTMAB)،

1. X-ray fluorescence

2. Brunauer-Emmett-Teller

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{M} \quad (2)$$

که در آن‌ها، C_0 ، C_e و R به ترتیب غلظت اولیه، غلظت تعادلی دارو (mg/l) و بازده دارو جذب‌شده، V حجم محلول (لیتر) و M مقدار وزن جاذب (گرم) است.

نتیجه‌ها و بحث

آزمون XRF

زئولیت مورد بررسی در این پژوهش از روستای چاه تلخ، واقع در جنوب شهرستان سبزوار تهیه شد. برپایه نتایج به دست آمده از شناسایی زئولیت منطقه سبزوار با دستگاه XRF، ۷۶ درصد زئولیت طبیعی منطقه سبزوار، کلینوپتیلولیت و بقیه آن کلسیت است. نتیجه تجزیه نمونه زئولیت با XRF در جدول شماره ۱ آمده است. برپایه این نتیجه نسبت جرمی SiO_2/Al_2O_3 در این زئولیت برابر ۶/۵۵ و درصد ترکیب‌های فرار ۱۶/۹۴۹ درصد است.

جدول ۱ نتیجه تجزیه نمونه زئولیت طبیعی به‌کارگرفته شده با روش XRF

ترکیب	درصد وزنی
SiO ₂	۶۲٫۶۸
Al ₂ O ₃	۹٫۵۷
K ₂ O	۱٫۷۶
Fe ₂ O ₃	۰٫۴۱
CaO	۵٫۵۱
Na ₂ O	۲٫۴۳
MgO	۰٫۷۷
P ₂ O ₅	۰٫۰۳
SO ₃	۰٫۰۰
TiO ₂	۰٫۱۷
MnO	۰٫۰۹
ترکیب‌های فرار	۱۶٫۹۵

آزمون FTIR

شکل ۱، طیف FTIR به‌دست آمده در گستره ۵۰۰ تا cm^{-1}

آن لرزاننده هم‌زده شد. در پایان، زئولیت چندین بار با آب یون‌زدوده شسته شد و در دمای $80^{\circ}C$ به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. در ادامه، ۴۰ گرم زئولیت به ۴۰۰ میلی‌لیتر محلول یک درصد HDTMAB ($\sim 0.3/0$ مولار) افزوده شد. سپس، با تهنشین و صاف کردن زئولیت اصلاح‌شده به‌منظور حذف ماده سطح‌فعال اضافی بر سطح زئولیت، چندین بار با آب شهری و سپس، با آب یون‌زدوده شسته و در پایان در دمای $70^{\circ}C$ به مدت ۸ ساعت خشک شد. همچنین، به‌منظور اطمینان از حذف ماده سطح‌فعال باقی‌مانده بر سطح زئولیت، عملیات شستن یک‌بار دیگر نیز انجام شد.

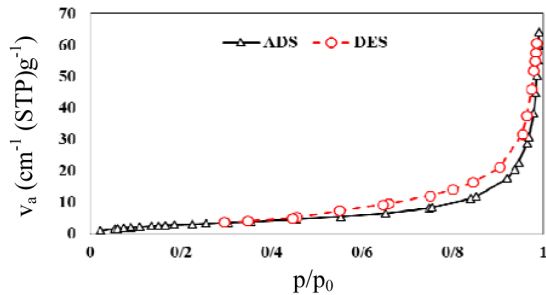
روش اندازه‌گیری دیکلوفناک در محلول‌های آبی

برای اندازه‌گیری مقدار غلظت دیکلوفناک در محیط، از روشی که عبدول بری^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۵ گزارش کردند، استفاده شد. برپایه این روش ابتدا ۱/۵ میلی‌لیتر از محلول ۰/۰۱ مولار $K_3Fe(CN)_6$ را با ۱ میلی‌لیتر از محلول ۰/۰۳ مولار $FeCl_3$ درون شیشه آزمایشگاهی به حجم ۱۰ میلی‌لیتر افزوده شد و به مدت ۲ دقیقه در شرایط اختلاط گردابی قرار گرفت. سپس، ۶ میلی‌لیتر از محلول حاوی دیکلوفناک را به آن افزوده شد. پس از ۱۵ دقیقه واکنش کامل شد و محلول به رنگ سبز تغییر رنگ داد. مقدار جذب دیکلوفناک با دستگاه UV در طول موج ۷۱۰ nm گزارش شد. رنگ ایجاد شده فقط برای ۳۰ دقیقه پایدار است و پس از این مدت پایداری خود را از دست می‌دهد [۲۳]. در این پژوهش، برای محاسبه تغییرات غلظت باقی‌مانده محلول دیکلوفناک از منحنی استاندارد جذب در برابر غلظت، ضریب جذب مولی دیکلوفناک محاسبه و با قانون بیرلامبرت^۲ غلظت‌های نهایی به‌دست آمد. همچنین، نمودارهای هم‌دما جذب برای توضیح حالت تعادل جذبی در محلول‌های آبی بررسی شدند. درصد حذف دیکلوفناک از معادله (۱) و مقدار ظرفیت جذب از معادله (۲) به دست آمد.

1. Abdul Barry M.

2. Beer Lambert Law

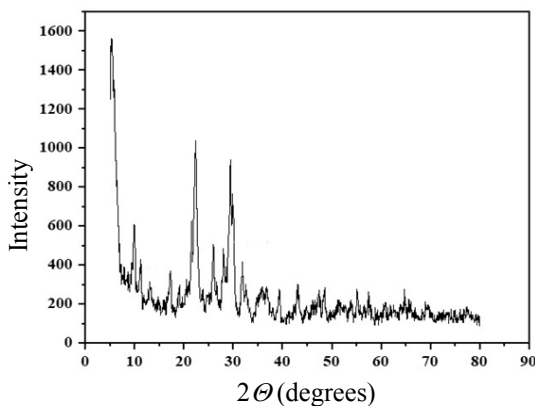
شکل ۴ مشاهده می‌شود، زئولیت از مدل هم‌دمای نوع IIb بر پایه گروه‌بندی IUPAC پیروی می‌کند. بر این پایه، مقدار سطح ویژه، میانگین قطر حفره‌ها و حجم کل حفره‌های نمونه به ترتیب $12 \text{ m}^2/\text{g}$ ، $31/55 \text{ nm}$ و $0/094 \text{ cm}^3/\text{g}$ به دست آمد.



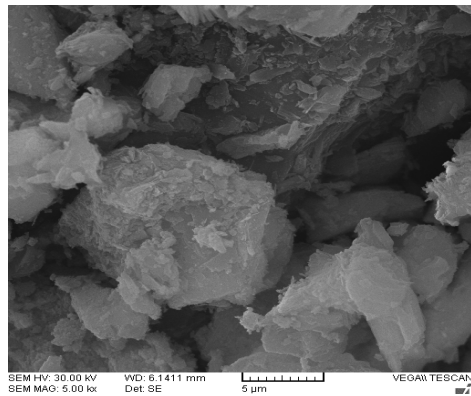
شکل ۴ هم‌دمای جذب و دفع گاز N_2

آزمون XRD

برای بررسی ساختار بلوری و بی‌شکل نمونه، آزمون XRD به کار گرفته شد. گستره زوایای 2θ برای انجام آزمون XRD بین $5/15$ تا 80 انتخاب شد. با بررسی نمودار الگوی پراش پرتو ایکس (شکل ۵)، مشاهده شد که درصدی از ماده را کلسیم کریئات تشکیل داده است. با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس نمونه زئولیتی، می‌توان دریافت که نمونه چند فاز بلوری دارد.

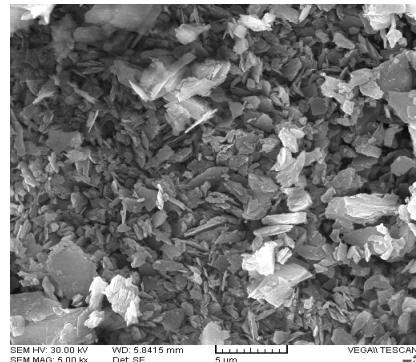


شکل ۵ الگوی پراش پرتو ایکس زئولیت طبیعی به کار گرفته شده



شکل ۲ تصویر SEM زئولیت طبیعی پیش از اصلاح

از طرفی، پس از اصلاح سطح زئولیت با ماده سطح فعال HDTMAB، ساختار سطحی نمونه دچار تغییر محسوس شد (شکل ۳). به عبارت بهتر، سطح خارجی نمونه با ماده سطح فعال پوشیده و سطحی به نسبت یکنواخت و هموار ایجاد شده است، ولی همچنان ساختار بلوری حفظ شده است.

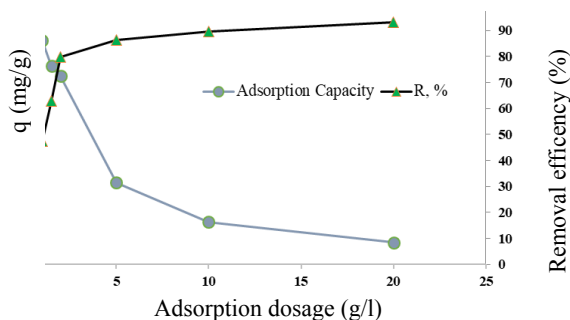


شکل ۳ تصویر SEM زئولیت طبیعی اصلاح شده با HDTMAB

آزمون BET

اطلاعات ساختار زئولیت با آزمون جذب گاز N_2 در دمای $77/3 \text{ K}$ و در گستره فشار نسبی (P/P_0) $0/988$ مشخص شد. نمونه مورد آزمایش به مدت دو ساعت در دمای 120°C گاززدایی شد. همچنین، مقدار سطح ویژه، حجم کلی حفرات و میانگین قطر حفرات با روش استاندارد BET اندازه‌گیری شد. همان‌طور که در

مکان‌های جذب می‌شود، به طوری که ظرفیت جذب تعادلی کاهش می‌یابد.



شکل ۶ تاثیر مقدار جاذب طبیعی اصلاح شده بر فرایند حذف داروی دیکلوفناک از محیط آبی

تاثیر pH بر فرایند حذف داروی دیکلوفناک

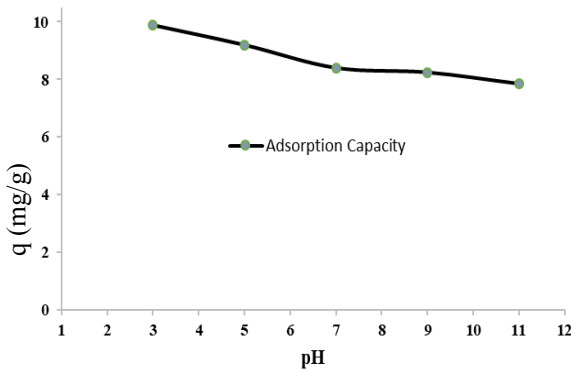
در این بررسی، مقدار ۲ گرم در لیتر جاذب در تماس با محلول حاوی دیکلوفناک با غلظت ۲۰ ppm در pHهای متفاوت و دمای ۲۵ °C قرار گرفت. مقدار ظرفیت جذب دیکلوفناک با افزایش pH، روند نزولی به خود می‌گیرد (شکل ۷). دیکلوفناک سدیم از جمله داروهای آنیونی است. با توجه به این موضوع که سطح جاذب در pHهای پایین‌تر از pH_{pzc} بار مثبت دارد، بنابراین، به دلیل جاذبه بین سطح جاذب و داروی دیکلوفناک و برهم‌کنش شدید بین H^+ و داروی دیکلوفناک، ظرفیت جذب افزایش پیدا می‌کند [۲۸]. در pHهای بالاتر انتظار می‌رود که جذب دیکلوفناک بر جاذب طبیعی اصلاح شده بیشتر شود، ولی در pHهای بالا غلظت یون OH^- در محیط بیشتر است و یک رقابت شدید بین دیکلوفناک و یون هیدروکسیل برای جذب بر سطح جاذب به وجود می‌آید. چون قدرت یونی OH^- از دیکلوفناک بیشتر بوده و جذب OH^- نسبت به دیکلوفناک بیشتر است، از این رو، در محیط‌های بازی جاذب طبیعی اصلاح شده، دیکلوفناک کمتری جذب می‌کند.

نتایج به دست آمده از بررسی فرایند حذف دیکلوفناک

در این پژوهش، حذف داروی دیکلوفناک از محیط آبی به کمک جاذب طبیعی زئولیت اصلاح شده، انجام شد. به منظور بررسی بهتر فرایند، اثر عامل‌های متفاوتی همچون زمان، pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه محلول و دما بررسی شد. برای انجام آزمایش‌ها از بالن‌های ۱۰۰ میلی‌لیتری استفاده شد. در هر بالن مقدار مشخصی محلول دیکلوفناک سدیم بود که مقدار مشخصی جاذب درون آن ریخته شد. برای آب‌بندی بالای بالن‌ها برای جلوگیری از تماس مستقیم محلول با هوا، از فویل‌های آلومینیمی استفاده شد. فرایند جذب درون دستگاه تکاننده با سرعت ۱۳۵ دور بر دقیقه، در مدت زمان‌های متفاوت انجام شد و نتایج آن در پایان هر بررسی، ثبت و گزارش شد. پس از انجام آزمایش‌ها، برای جداسازی جاذب از محلول دارو از دستگاه گریزانه با سرعت ۶۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت یک ساعت استفاده شد.

تاثیر مقدار جاذب مصرفی بر فرایند حذف داروی دیکلوفناک

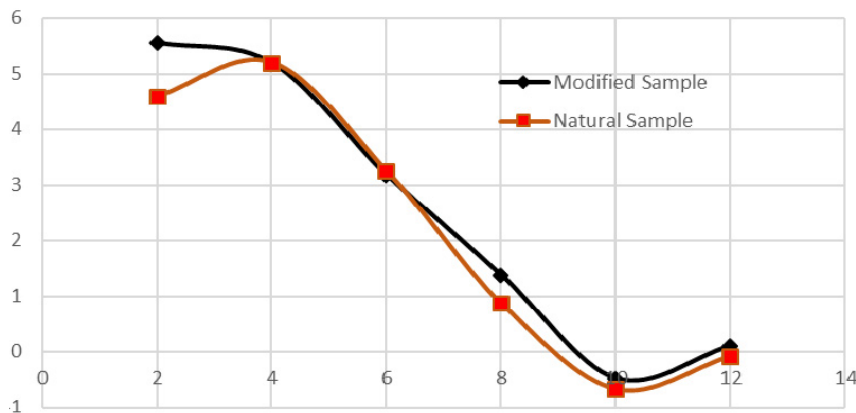
تاثیر مقدار جاذب مصرفی بر فرایند حذف داروی دیکلوفناک با غلظت ۲۰ ppm و pH برابر با ۷ در مدت ۱۸۰ دقیقه در دمای محیط بررسی شد. نتایج در شکل ۶ نشان می‌دهد که با افزایش مقدار جاذب از ۰/۵ تا ۲۰ گرم در لیتر، ظرفیت جذب کاهش ولی بازده جذب افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار جاذب، بازده حذف افزایش یافته که این خود به دلیل افزایش بیشتر دسترسی به مکان‌های فعال جذب با مولکول‌های داروی دیکلوفناک است که باعث افزایش بازده فرایند حذف خواهد شد. در مطالعه حاضر نیز، با افزایش مقدار جاذب، بازده حذف داروی دیکلوفناک افزایش چشمگیری را از خود نشان داده است. از طرفی با افزودن مقدار جاذب در محیط جذب، ظرفیت جذب کاهش پیدا می‌کند. کاهش در ظرفیت جذب سطحی می‌تواند به دو دلیل نسبت داده شود. نخست، ذرات جاذب با افزایش غلظت جاذب متراکم می‌شوند. از این رو، مساحت کل ماده جاذب کاهش می‌یابد. دوم، افزایش مقدار جاذب در غلظت و حجم ثابت دارو منجر به غیراشباع باقی‌ماندن



شکل ۷ تاثیر pH بر فرایند حذف داروی دیکلوفناک از محیط آبی

اندازه‌گیری نقطه بار صفر (pH_{pzc})

اندازه‌گیری نقطه بار صفر زئولیت و زئولیت اصلاح‌شده با افزودن نمک سدیم کلرید ۰/۰۱ مولار به‌عنوان الکترولیت انجام شد. به‌طور خلاصه، ابتدا ۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۰۱ مولار سدیم کلرید داخل تعدادی ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد. سپس، pH اولیه این محلول‌ها با افزودن سدیم هیدروکسید و کلریدریک اسید رقیق بین ۲ تا ۱۲ تنظیم شد و پس از افزودن ۰/۵ گرم جاذب، به مدت ۴۸ ساعت در دستگاه آون-تکاننده در دمای 25°C هم‌زده شد. سپس، محلول‌ها از دستگاه خارج و pH نهایی هر یک اندازه‌گیری شد. با رسم نمودار pH نهایی بر حسب pH اولیه، نقطه‌ای که در آن pH نهایی با pH اولیه برابر است به‌عنوان pH_{pzc} تعیین شد (شکل ۸).



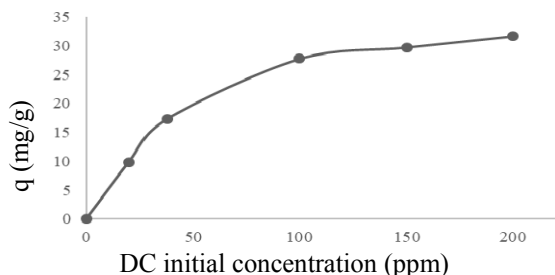
شکل ۸ تعیین نقطه بار صفر (pH_{pzc}) زئولیت طبیعی و زئولیت اصلاح‌شده با ماده سطح‌فعال HDTMAB

بر جاذب اصلاح‌شده در این پژوهش، با تغییرات زمان تماس را می‌توان شامل دو مرحله دانست؛ جذب اولیه سریع و جذب آهسته در مرحله انتهایی فرایند. سرعت جذب اولیه سریعتر، به حضور تعداد زیاد محل‌های جذب و دسترسی بیشتر این محل‌ها برای دارو و سرعت جذب کندتر در پایان به دلیل اشباع محل‌های پیوند، ایجاد دافعه بین مولکول‌های جذب شده بر سطح و مولکول‌های موجود در فاز محلول و دستیابی به تعادل دینامیکی نسبت داده می‌شود [۲۹].

تاثیر زمان تماس بر فرایند حذف دیکلوفناک

در این بررسی مقدار ۲ گرم در لیتر جاذب در تماس با ۵۰ میلی‌لیتر محلول دیکلوفناک با غلظت ۲۰ ppm در pH برابر ۷ و دمای 25°C قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب داروها با افزایش زمان تماس، روندی افزایشی داشته و پس از مدت معینی با گذشت زمان، این روند کاهش یافته و پس از رسیدن به حالت تعادل با گذشت زمان، تغییری در مقدار جذب رخ نمی‌دهد. فرایند جذب دارو دیکلوفناک

بیشتر می‌شود. از طرفی، با افزایش غلظت اولیه، احتمال برخوردی بیشتر بین مولکول‌های دارو و جاذب، وجود دارد.



شکل ۱۰ تاثیر غلظت اولیه محلول بر فرایند حذف داروی دیکلوفناک از محیط آبی

بررسی هم‌دماهای جذب

برای بررسی وضعیت تعادلی یک سامانه در این پژوهش هم‌دماهای لانگمویر، فرنلیچ و تمکین بررسی شدند. هم‌دما لانگمویر، توصیف یک سامانه جاذب-جذب‌شونده است که در آن مقدار پوشش جذب‌شونده به صورت تک‌لایه است. افزون‌براین، هم‌دما لانگمویر به آسانی برای توصیف رفتار سامانه‌های دوتایی نیز توسعه یافته است. معادله هم‌دما لانگمویر به صورت غیرخطی و خطی به مانند زیر بیان می‌شود.

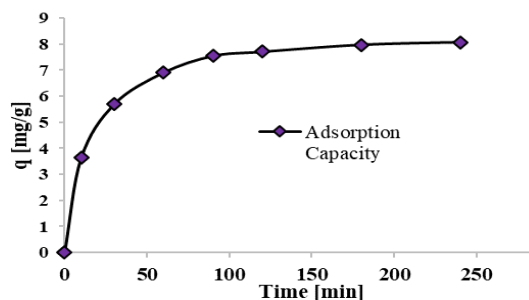
$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L C_e} \quad (4)$$

که در آن، q_e (mg/g) مقدار ماده جذب‌شده در حال تعادل، C_e غلظت ماده جذب‌شده در حالت تعادل، q_m حداکثر مقدار ظرفیت جذب و K_L ثابت لانگمویر است. یکی از عوامل مهم مدل لانگمویر عامل R_L است که به صورت زیر بیان می‌شود:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5)$$

که در آن، C_0 غلظت اولیه ماده جذب‌شده است.



شکل ۹ تاثیر زمان تماس بر فرایند حذف داروی دیکلوفناک از محیط آبی

تاثیر دمای محلول بر فرایند حذف دیکلوفناک

دمای محلول یکی دیگر از عوامل مهم و تاثیرگذار بر فرایند جذب سطحی است و در بیشتر موارد، فرایند جذب سطحی گرماده است. بنابراین، در فرایند جذب سطحی با افزایش دمای محلول، ظرفیت جذب کاهش خواهد یافت. در برخی از موارد نیز، فرایند جذب سطحی گرماگیر بوده و با افزایش دمای محلول کارایی حذف افزایش می‌یابد. در مطالعه حاضر، برای بررسی اثر دما، جذب سطحی داروی دیکلوفناک در دماهای 25°C تا 45°C بررسی شد. با افزایش دما از 25°C تا 45°C ، ظرفیت جذب دیکلوفناک از $8/339 \text{ mg/g}$ به $6/668 \text{ mg/g}$ کاهش پیدا می‌کند که بیانگر گرماده بودن جذب دیکلوفناک بر ژئولیت اصلاح شده با ماده سطح‌فعال HDTMAB است.

تاثیر غلظت اولیه محلول بر فرایند حذف دیکلوفناک

در این بررسی مقدار ۲ گرم در لیتر از جاذب در تماس با محلول‌های دیکلوفناک در حدود غلظت ۲۰ تا ۲۰۰ ppm، pH برابر با ۹ و دمای 25°C قرار گرفت. با توجه به شکل ۱۰، با افزایش غلظت اولیه محلول دیکلوفناک از ۲۰ تا ۲۰۰ ppm، ظرفیت جذب دیکلوفناک از $9/87 \text{ mg/g}$ به $31/65 \text{ mg/g}$ افزایش پیدا می‌کند. زیرا با افزایش غلظت اولیه در اثر غلبه بر مقاومت انتقال جرم، نیروی محرکه برای انتقال جرم بین فاز محلول و جاذب

حالت غیرخطی و خطی همدمای تمکین با معادله‌های ۸ و ۹ بیان می‌شوند.

$$q_e = \frac{RT}{b_1} \ln(k_f C_e) \quad (۸)$$

$$q_e = B_1 \ln(k_f) + B_1 \ln C_e \quad (۹)$$

که در آن‌ها، $B_1 = RT/b_1$ و b_1 گرمای جذب سطحی k_f (kJ/mol) ثابت تعادل پیوند مربوط به بیشینه انرژی جذب است. مقدار بالای b_1 نمایانگر این است که در مرحله اولیه، مقدار جذب ماده جذب‌شونده سریع است و مقدار k_f کم، اشاره به پیوند ضعیف میان جذب‌شونده و جاذب دارد [۳۰ و ۳۱].

نتایج به‌دست آمده از بررسی هم‌دماهای جذب لانگمویر، فرندلیچ و تمکین برای جذب داروی دیکلوفناک سدیم با ژئولیت اصلاح شده در جدول ۲ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با در نظر گرفتن ضرایب همبستگی خطی در جذب سطحی داروی دیکلوفناک بر ژئولیت اصلاح‌شده، می‌توان گفت که همدمای لانگمویر برای دیکلوفناک همخوانی بیشتری با داده‌های تجربی دارند (شکل ۱۱).

در حالت $R_L > ۱$ ، جذب سطحی نامطلوب، در حالت $R_L = ۱$ ، جذب خطی، در حالت $۰ < R_L < ۱$ ، جذب مطلوب و در حالت $R_L = ۰$ جذب غیرقابل برگشت است [۳۰].

هم‌دما فرندلیچ برای سامانه‌های ناهمگن مفید است. حالت خطی و غیرخطی معادله همدمای فرندلیچ به صورت معادله‌های ۶ و ۷ بیان می‌شوند.

$$q_e = k_f C_e^n \quad (۶)$$

$$\text{Log} q_e = \text{Log} k_f + \frac{1}{n \text{Log} C_e} \quad (۷)$$

که در آن‌ها، q_e (mg/g) مقدار ماده جذب‌شده در حال تعادل، C_e غلظت ماده جذب‌شده در حالت تعادل، K_f و n ثابت‌های جذب فرندلیچ است. به مقدار $1/n$ شدت جذب نیز گفته می‌شود [۳۰]. برپایه مدل تمکین، به دلیل برهمکنش‌های بین جاذب و جذب‌شونده، مقدار گرمای جذب در تمام مولکول‌های سطح، به‌صورت خطی کاهش یافته و جذب با توزیع یکنواخت از انرژی‌های پیوند مشخص می‌شود.

جدول ۲ نتایج به‌دست آمده از هم‌دماها برای جذب دیکلوفناک با ژئولیت طبیعی اصلاح شده

هم‌دما لانگمویر				هم‌دما فرندلیچ				هم‌دما تمکین		
q_m (mg/g)	K_L (l/mg)	R_L	R^2	K_f (mg/g)(l/mg) ^{1/n}	n	(1/n)	R^2	b_T (J/mol)	K_T (l/g)	R^2
۳۴/۳۶۴	۰/۰۷۹۱	۰/۰۶-۰/۳۸	۰/۹۹۶۳	۷/۶۰۸	۳/۰۵۹	۰/۳۳	۰/۹۳۶۳	۷۳۳۴	۷/۰۴	۰/۹۳۸

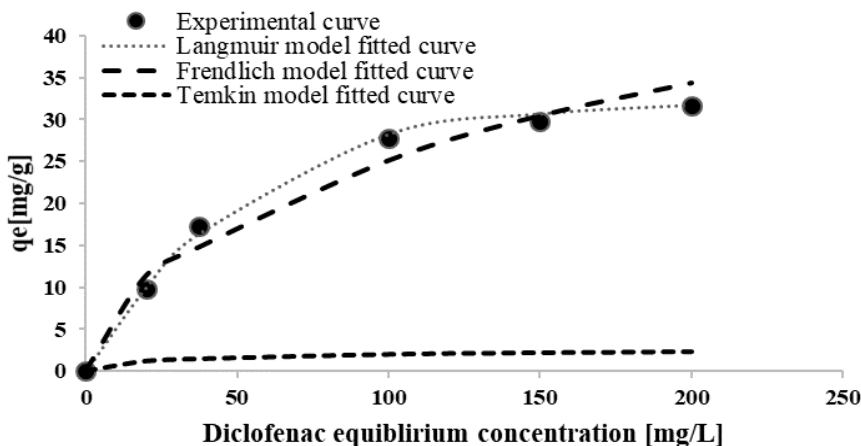
مدل‌های ارائه‌شده، عامل‌های محاسبه‌شده از هر مدل در جدول ۳ گزارش شده است. برپایه نتایج بدست آمده و با مقایسه ضرایب همبستگی (R^2) معادلات سینتیک، مشخص می‌شود که معادله سینتیک شبه مرتبه دوم، دارای مطابقت بهتری با داده‌های آزمایشگاهی دارد. افزون بر این، از جدول ۳ می‌توان دریافت که مقدار ظرفیت تعادلی محاسبه‌شده ($q_{e,calc}$) از معادله شبه مرتبه دوم با ظرفیت تعادلی بدست آمده از آزمایش‌ها ($q_{e,exp}$) مطابقت

بررسی سینتیک جذب

انتقال جرم جذب بر مکان‌های سطحی جاذب و انتشار مولکول‌های جذب‌شده، مراحل متفاوت سینتیک فرایند جذب سطحی هستند. از این رو، بررسی صحیح از روند فرایند جذب، نیازمند درک صحیح از سینتیک جذب است. به همین دلیل، برای شناسایی مدل مناسب سینتیکی، مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت. برحسب

پژوهش را پیش‌بینی کند.

بهتری دارند. از این‌رو، معادله شبه مرتبه دوم با دقت بیشتری می‌تواند جذب داروی دیکلوفناک بر جاذب مورد استفاده در این



شکل ۱۱ نمودار هم‌دماهای لانگمویر، فرنلیدج و تمکین و مقایسه آن‌ها با داده‌های تجربی

عامل k_2 ($g/mg \text{ min}$) ثابت سرعت معادله است. با انتگرال‌گیری از معادله ۱۲، در گستره t از صفر تا t و q_t از صفر تا q_t و بازنویسی آن به صورت خطی معادله ۱۳ به دست می‌آید.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (13)$$

جدول ۳ نتایج به دست آمده از سینتیک جذب برای جذب دیکلوفناک با ژئولیت اصلاح‌شده

سینتیک شبه مرتبه دوم			سینتیک شبه مرتبه اول		
R^2	k_2 ($g/mg \text{ min}$)	$q_{e, calc}$ (mg/g)	R^2	k_1 ($1/min$)	$q_{e, calc}$ (mg/g)
۰.۹۹۹۹	۰.۰۰۸۴	۸.۵۶۹۰	۰.۵۱۳۷	۰.۰۱۱۹۷	۱.۶۶۴۶

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، اصلاح سطح جاذب طبیعی ژئولیتی با ماده سطح‌فعال کاتیونی هگزادسیل‌تری‌متیل‌آمونیم برمید انجام شد. با توجه به تصاویر SEM، می‌توان گفت که جاذب پر روزه و بلوری است. برپایه آزمون BET، مقدار سطح ویژه، میانگین قطر و حجم

در سال ۱۸۹۸ لاگ‌گرن^۱ معادله سرعت شبه مرتبه اول را به صورت معادله ۱۰ بیان کرد.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (10)$$

که در آن q_e و q_t به ترتیب، مقدار ماده جذب‌شده (میلی‌گرم) بر حسب مقدار جاذب (گرم) در حالت تعادل و در زمان t (دقیقه) هستند. عامل k_1 (min^{-1}) ثابت سرعت معادله است و با انتگرال‌گیری از معادله ۱۰، در گستره t از صفر تا t و q_t از صفر تا q_t ، معادله ۱۱ به دست می‌آید.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (11)$$

در سال ۱۹۹۵، هو^۲ جذب یون‌های فلزی دوظرفیتی را بر نمونه مورد استفاده شرح داد [۳۲]. این مدل که به مدل شبه مرتبه دوم معروف است، به صورت معادله ۱۲ بیان می‌شود.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

1. Lagergren

2. Ho

برابر با ۱۸۰ دقیقه، دمای ۲۵ °C و غلظت اولیه ۲۰۰ ppm است. بررسی هم‌دما برای جذب داروی دیکلوفناک نشان داد که فرایند جذب با مدل لانگمویر سازگاری بیشتری نسبت به مدل فرندلیچ و تمکین دارد. نتایج نشان داد که جذب داروی دیکلوفناک بر جذب زئولیتی اصلاح‌شده از سینتیک شبه‌مرتب دوم پیروی می‌کند.

کل حفره‌های جاذب به ترتیب ۱۲ m²/g، ۳۱/۵۵ nm و ۳۱/۵۵ cm³/g به دست آمد. نتایج این پژوهش نشان داد که مقدار حذف داروی دیکلوفناک با زمان تماس و مقدار جاذب افزایش یافته ولی با افزایش غلظت اولیه مقدار حذف کاهش پیدا می‌کند. همچنین، با افزایش دما، ظرفیت جذب روند نزولی به خود می‌گیرد. بدین ترتیب، شرایط بهینه برای جذب دیکلوفناک در این پژوهش به صورت، مقدار جاذب ۲ گرم در لیتر، pH برابر با ۹، زمان تماس

مراجع

- [1] Cherek, D.; Benali, M.; Louhab, K.; World Scientific News 10, 116-144. 2015.
- [2] Giri, A.S.; Golder, A.K.; Groundwater for Sustainable Development 7, 343-347. 2018.
- [3] Elmolla, E.S.; Chaudhuri, M.; Desalination 256(1-3), 43-47, 2010.
- [4] Yilmaz, B.; Ciltas, U.; Journal of Pharmaceutical Analysis 5(3), 153-160. 2015.
- [5] Perisic, D.J.; Gila, V.; Stankov, M.N.; Katancic, Z.; Kusic, H.; Stangar, U.L.; Dionysiou, D.D.; Bozic, A.L.; Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 321, 238-247, 2016.
- [6] Vieno, N.; Sillanpää, M.; Environment international 69, 28-39, 2014.
- [7] Lee, S.H.; Kim, K.H.; Lee, M.; Lee, B.D.; Journal of Water Process Engineering 31, 100828, 2019.
- [8] Lonappan, L.; Rouissi, T.; Liu, Y.; Brar, S.K.; Surampalli, R.; Journal of Environmental Chemical Engineering 7(1), 102894. 2019
- [9] Li, S.; Cui, J.; Wu, X.; Zhang, X.; Hu, Q.; Hou, X.; Journal of Hazardous Materials 373, 408-416, 2019.
- [10] Daniele, G.; Fieu, M.; Joachim, S.; James-Casas, A.; Andres, S.; Baudoin, P.; Bonnard, I.; Geffard, A.; Vulliet, F.; Talanta 155, 1-7. 2016.
- [11] Cantarella, M.; Carroccio, S.C.; Dattilo, S.; Avolio, R.; Privitera, V.; Chemical Engineering Journal 367, 180-188, 2019.
- [12] Dos Santos, J.M.; Pereira, C.R.; Foletto, E.L.; Dotto, G.L.; International Journal of Biological Macromolecules 131, 301-308, 2019.
- [13] Viotti, P.V.; Moreira, W.M.; Dos Santos, O.A.A.; Bergamasco, R.; Vieira, A.M.S.; Vieira, M.F.; Journal of Cleaner Production 219, 809-817, 2019.
- [14] Landry, K.A.; Boyer, T.H.; Water Research 47(17), 6432-6444, 2013.
- [15] Heberer, T.; Toxicology Letters 131(1-2), 5-17, 2002.
- [16] Pebdani, A.A.; Shabani, A.M.H.; Dadfarnia, S.; Khodadoust, S.; Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 147, 26-30, 2015.
- [17] Vergil, I.; Journal of Environmental Management 127, 177-187, 2013.
- [18] Kerkez-Kuyumcu, Ö.; Bayazit, Ş.S.; Salam, M.A.; Journal of Industrial and Engineering Chemistry 36, 198-205, 2016.
- [19] Crini, G.; Bioresource Technology 97(9), 1061-1085, 2006.
- [20] Davis, M.E.; Lobo, R.F.; Chemistry of Materials 4(4), 756-768, 1992.
- [21] Sepehr, M.N.; Amrane, A.; Karimaian, K.A.; Zarrabi, M.; Ghaffari, H.R.; Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 45(2), 635-647, 2014.
- [22] Shayesteh, H.; Rahbar-Kelishami, A.; Norouzbeigi, R.; Journal of Molecular Liquids 221, 1-11, 2016.
- [23] Kamath, B.; Shivram, K.; Analytical Letters 26(5), 903-911, 1993.
- [24] Kowalczyk, P.; Sprynskyy, M.; Terzyk, A.P.; Lebedynets, M.; Namieśnik, J.; Buszewski, B.;

- Journal of Colloid and Interface Science 297(1), 77-85, 2006.
- [25] Mollahosseini, A.; Toghroli, M.; Journal of Asian Scientific Research 5(3), 120-125, 2015.
- [26] Favvas, E.P.; Tsanaktsidis, C.G.; Sapalidis, A.A.; Tzilantonis, G.T.; Papageorgiou, S.K.; Mitropoulos, A.C.; Microporous and Mesoporous Materials 225, 385-391, 2016.
- [27] Kumar, H.; Katal, A.; Rawat, P.; Journal of Molecular Liquids 249, 227-232, 2018.
- [28] Sun, K.; Shi, Y.; Wang, X.; Li, Z.; Journal of Hazardous Materials 323, 584-592, 2017.
- [29] Chowdhury, S.; Mishra, R.; Saha, P.; Kushwaha, P.; Desalination 265(1-3), 159-168, 2011.
- [30] Sepehr, M.N.; Kazemian, H.; Ghahramani, E.; Amrane, A.; Sivasankar, V.; Zarrabi, M. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 45(4), 1821-1834, 2014.
- [31] Allen, S.; Mckay, G.; Porter, J.F.; Journal of Colloid and Interface Science 280(2), 322-333, 2004.
- [32] Qiu, H.; Lv, L.; Pan, B.C.; Zhang, Q.J.; Zhang, W.M.; Zhang, Q.X.; Journal of Zhejiang University-Science A 10(5), 716-724, 2009.

Study on the removal of diclofenac sodium from an aqueous medium using natural clinoptilolite zeolite modified with Hexadecyltrimethylammonium bromide cationic surfactant

Reza Nodehi¹, Ahmad Rahbar-Kelishami^{2,*}

1. M.Sc. in Chemical Engineering, Separation Process, Faculty of Chemical Engineer, Iran University Science & Technology, Tehran, Iran.
2. Ph.D. of Chemical Engineering, Separation Process, Faculty of Chemical Engineer, Iran University Science & Technology, Tehran, Iran.

Abstract :Zeolites are crystalline and hydrated aluminosilicates from earth alkali and alkaline metals, which are used to the removal and separation of pharmaceutical pollutants due to their chemical structure and proper surface area. In the present study, first, natural zeolite was powdered by ball mill, and after that, it was modified by a cationic surfactant of the Hexadecyltrimethylammonium bromide. The modified zeolite was investigated by XRF, FTIR, SEM, BET, and XRD techniques. According to BET results, surface area, average pore diameter, and pore volume of the sample were 12 m²/g, 31.55 nm, and 0.094 cm³/g, respectively. Additionally, the efficiency of the sample was studied for removal of diclofenac from the aqueous medium. The results showed that environmental factors, such as adsorbent dose, contact time, pH, temperature, and diclofenac concentration were effective in removal percentage. In addition, the kinetic data were described better with pseudo-second-order kinetic model, also, the equilibrium data for adsorption of diclofenac were fitted well by Langmuir isotherm and the maximum adsorption capacity was 34.364 mg/g at 298 K approximately.

Keywords: Adsorption, Zeolite, Surface modification, Diclofenac sodium removal.