

بررسی کارایی نانوکامپوزیت P4VP-Fe3O4 در حذف آلاینده دیکلوفناک از محیط های آبی

سکینه ملایی توانی^۱، عماد دهقانی فرد^{۲*}، محمد رفیعی^۳، سید جمال طباطبایی رضائی^۴

^۱ کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران.

^۲ استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.

^۳ استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران.

^۴ استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۰۳/۱۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۵/۱۶

چکیده

زمینه و هدف: داروهای غیراستروئیدی ضدالتهاپی (NSAIDs) به طور گسترده برای درمان های مختلف از جمله اختلالات التهابی، تسکین درد و تب مورد استفاده قرار گرفته که حضور دائمی این ترکیبات در محیط های آبی و اثرات سوء احتمالی ناشی از خصوصیات سم شناسی و شیمیایی آنها بسیار مورد توجه می باشد. هدف این مطالعه بررسی کارایی نانوکامپوزیت P4VP-Fe3O4 در حذف آلاینده دیکلوفناک از محیط های آبی می باشد.

روش کار: ویژگی های جاذب با تکنیک های TEM، SEM، VSM و FTIR تعیین گردید. اثر متغیرهای مستقل نظیر pH (۳-۹)، دوز جاذب (۰.۱-۲ g/L)، غلظت آلاینده (۲-۲۰ mg/L)، دور اختلاط (۱۰۰-۲۵۰ rpm)، دما (۲۵۰C-۴۰) و حضور یون های مداخله گر در زمان های متغیر (طی مدت ۱۲۰ min) مورد بررسی قرار گرفت. فرایند جذب با استفاده از مدل های ایزوترمی لانگمیر - فروندلیچ - تمکین، مدل های سینتیک فرآیند جذب مانند معادلات شبه درجه اول و دوم، درون ذره ای و همچنین مطالعات ترمودینامک مدل سازی گردید.

یافته ها: نتایج مطالعه نشان داد با بررسی اندازه و شکل کامپوزیت P4VP-Fe3O4 این کامپوزیت ویژگی هایی چون سایز در محدوده نانو، ساختاری چند ضلعی و شکلی غیر یکنواخت را دارا می باشند. پیک حلقه پیریدین در نتایج آنالیز FT-IR کامپوزیت P4VP@Fe3O4، نشان دهنده حضور باندهای C=C بود. در فرآیند جذب، شرایط بهینه حذف دیکلوفناک (غلظت آلاینده mg/L ۱۵، pH = ۵، زمان تماس ۷۵ min، دوز جاذب ۱ g/L) حداکثر راندمان حذف دیکلوفناک ۹۳.۳۴% و ظرفیت جذب (qe) mg/g ۹/۳۳ بدست آمد. همچنین مطالعه ایزوترم و سینتیک جذب نشان داد که جذب دیکلوفناک از ایزوترم فروندلیچ (R² > ۰/۹۵۶) و مدل سینتیک شبه درجه دوم (R² > ۰/۹۷۶) تبعیت می کند. نتایج ترمودینامک نیز بیانگر یک واکنش گرماده و خود به خودی بود. **نتیجه گیری:** کامپوزیت P4VP-Fe3O4 به دلیل دارا بودن مزایایی چون جداسازی ساده و سریع، قابل بازیافت، مقرون به صرفه و راندمان حذف بالا می تواند به عنوان یک جاذب موثر و مفید در جذب دیکلوفناک و ترکیبات دارویی از محیط های آبی مورد استفاده قرار بگیرد.

کلمات کلیدی: جذب سطحی، کامپوزیت P4VP-Fe3O4، داروهای غیر استروئیدی ضدالتهاپی (NSAIDs)، دیکلوفناک، محلول آبی.

*نویسنده مسئول: استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.

ایمیل: dehghanifard@yahoo.com - شماره تماس: ۰۲۱-۸۶۷۰۰۰۰۰

مقدمه

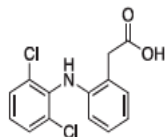
داروهای غیراستروئیدی ضدالتهابی (NSAIDs) متعلق به PPCPs شامل گروه های مختلفی از ترکیبات دارویی مورد استفاده در دامپزشکی، کشاورزی، انسان (داروهای مسکن ضدالتهابی، آنتی بیوتیک ها، داروهای کاهش دهنده چربی، هورمون ها، آرام بخش و غیره) و محصولات مراقبت های شخصی (عطر، لوازم آرایشی، رنگ مو، شامپو و غیره) می باشند ۱. در سال های اخیر، ترکیبات دارویی و متابولیت های آنها به طور فزاینده در آب های گوناگون از جمله در پساب تصفیه خانه های فاضلاب (WWTPs)، آب های سطحی، آب زیرزمینی و آب آشامیدنی شناسایی شده اند. این ترکیبات با توجه به ماندگاری بالا و تجزیه پذیری اندک، اثرات بالقوه ای حتی در غلظت های کم بر سلامت انسان و محیط زیست دارند ۲. ۸۰-۶۰٪ داروها از طریق سرویس بهداشتی دفع می گردد. و یا از طریق زباله های معمولی خانگی دور انداخته می شود ۳. یکی از فراوان ترین ترکیبات دارویی که تا کنون در آب تشخیص داده شده است، دیکلوفناک می باشد ۲. دیکلوفناک (۲) - (۲) - (۲،۶-دی کلروفیل آمینه) فنیل) اسید استیک (دیکلوفناک) یک داروی غیر استروئیدی ضد التهابی رایج (NSAID) است که به صورت قرص های خوراکی و یا یک ژل موضعی استفاده می شود ۴. این دارو به عنوان ضد درد، به منظور کاهش التهاب در مفاصل، بیماری های روماتیسمی، غیر روماتیسمی و ضد آرتیتری (ورم مفاصل) و حتی تسکین دهنده درد قاعدگی و دیسمنوره و غیره نیز توصیه شده است ۵،۶. در جدول ۱ خصوصیات فیزیکی - شیمیایی دیکلوفناک آورده شده است. مصرف سالانه دیکلوفناک حدود ۹۴۰ تن با دوز ۱۰۰ میلی گرم در روز در سطح جهانی می باشد ۳، ۵. مطابق داده های بهداشت IMS، در سال ۲۰۰۷ دیکلوفناک به میزان ۸۷۷ تن فروخته شد ۳. تقریباً ۶۵٪ دوز آن از طریق ادرار (شش متابولیت شناسایی شده است) دفع می گردد. اما مقدار واقعی

متابولیت های آن در مدفوع هنوز مشخص نیست ۳. تخمین زده می شود که ۱۵٪ از دیکلوفناک بدون تغییر پس از مصرف دفع می گردد ۷. داروها در محیط یا به صورت ترکیبات اولیه و یا به صورت متابولیت های فعال یا غیر فعال رها می شوند. بدین ترتیب، نه تنها ترکیبات اولیه موضوعی برای ارزیابی ریسک هستند بلکه متابولیت فعال آنها نیز مهم می باشد ۸. اگر چه آنها در سطوح بسیار کم (کمتر از میکرو گرم در لیتر) در منابع آب آشامیدنی و پساب فاضلاب مشاهده شده اند، تجمع آنها در موجودات آبی باعث مواجهه انسان از طریق زنجیره غذایی می شود ۹. با توجه به اینکه مقدار pKa این ترکیبات اسیدی بین ۳ تا ۵ است به طور گسترده تجزیه نمی شوند و اغلب پس از تخلیه یا دفع در آب پایدار می مانند ۱۰. همچنین به علت ساختار قطبی خود، تجزیه پذیری اندک و حلالیت بالا در آب، NSAID ها به طور کامل از طریق تصفیه خانه های فاضلاب حذف نمی شوند، و در نتیجه آنها قادر به نفوذ از طریق همه فیلترهای طبیعی بوده و وارد آب های زیر زمینی و آب آشامیدنی می شود ۱۱. با وجود غلظت های بسیار پایین این داروها عوارض جانبی متعددی در موجودات مختلف مشاهده شده است. به عنوان مثال، در کبدها و کلیه ها و آبشش ماهی قزل آلی رنگین کمان، کمترین غلظت اثر مشاهده شده برای انواع آسیب بافتی در غلظت ۱ میکروگرم در لیتر مشاهده شد ۱۲، ۱۳. همچنین اثر زیست محیطی دیگر ناشی از باقی مانده دیکلوفناک منجر به کاهش جمعیت لاشخورها در هند ۲ و پاکستان ۱۲ شده است. فرار گرفتن در معرض اثرات مزمن دیکلوفناک در انسان ممکن است باعث اثرات زیان آوری مانند تغییرات همودینامیکی و یا باعث تومورهای تیروئیدی شود ۱۴. همچنین این ترکیب علاوه بر مسمومیت مزمن، مختل کننده غدد درون ریز و بروز مقاومت در پاتوزن ها نیز شده اند ۱۵. روش هایی که تاکنون برای حذف دیکلوفناک مورد مطالعه قرار گرفته اند، عبارتند از: تجزیه بیولوژیکی، تجزیه نوری، اکسیداسیون پیشرفته (به عنوان مثال

به دیگر روش های تصفیه فاضلاب از لحاظ طراحی و بهره برداری ساده تر و برتر می باشد ۲۱. مطالعات بسیاری در زمینه استفاده از PVP به عنوان جاذب، که از جمله آن می توان به بررسی خواص AAC / PVP کوپلیمر هیدروژل و کاربرد آن ها در حذف فلزات سنگین از محلول آبی ۲۲ و حذف انتخابی پلی فنول و رنگ قهوه ای در آب میوه سیب با استفاده از غشاء PVP / PES در یک فرایند اولترافیلتراسیون ۲۳ اشاره کرد. در میان پلیمرهای متعدد، پلی (۴- وینیل پیرویدین) (P4VP) به طور گسترده مورد تحقیق قرار گرفته است که به دلیل حلقه پیریدین ویژه P4VP، می توان برای ساکن نگه داشتن کاتالیزور انتقال فلز استفاده نمود و این کاتالیزور به صورت فعال و انتخابی در اپوکسیداسیون آلکن با استفاده از تریت - باتی هیدروپروکسید یا پراکسید هیدروژن به عنوان اکسیدان یافت می شود. Fe3O4 با استفاده از یک آهنربا می تواند به صورت کاتالیزور هسته مغناطیسی در بیاید. این کاتالیزور ناهمگن خواص بسیار عالی از پلیمر و آهنربا (به عنوان مثال، گروه های عاملی آلی، ویژگی های سطحی، جداسازی مغناطیسی، پایداری عالی و قابلیت نگهداری) را دارا می باشد ۲۴. از این رو، هدف این مطالعه، بررسی کارایی نانوکامپوزیت P4VP-Fe3O4 در جذب دیکلوفناک از محیط آبی می باشد.

O3, UV / H2O2 و (TiO2 / O3)، جذب ۱۶، فتوفنتون، سونولیز ۱۷، راکتور غشاء فوتوکاتالیستی و اکسیداسیون فوتوکاتالیستی با لامپ UV و نور خورشید ۱۸. می باشد. تصفیه متداول فاضلاب در حذف این آلاینده ها بی اثر بوده و راندمان بین ۴۰-۵ درصد دارد ۱۹. علاوه بر این حلالیت پایین، دوقطبی های لحظه ای کوچک و بارهای منفی باعث عبور مقدار بالایی از دیکلوفناک از واحد نانو فیلتراسیون می گردد ۵. با توجه به نگرانی های اجتماعی و سیاسی در اتحادیه اروپا در مورد داروها و به طور خاص در مورد دیکلوفناک، انتظار می رود که قانونی در رابطه با تخلیه آن ها در آینده نزدیک وضع خواهد شد ۱۹. با توجه به ساختار شیمیایی مواد دارویی و پتانسیل واکنش های الکترواستاتیکی و غیرالکترواستاتیکی، انتظار می رود که جذب سطحی یک فرآیند موثر برای حذف انتخابی ترکیبات دارویی از ماتریکس های مختلف آبی باشد. این فرایندها نیاز به انرژی کمی داشته، می توانند در جریان پیوسته یا ناپیوسته مورد استفاده قرار گیرند، می توانند در آرایش های مختلف راکتور از جمله مخلوط دوغابی یا بستر ثابت استفاده شوند. همچنین می توانند احیاء شده و مورد استفاده مجدد قرار گیرند یا بعد از اشباع کامل به راحتی دفع شوند ۲۰. از سوی دیگر، فرایندهای جذب، محصولات جانبی ناخواسته را اضافه نمی کند و نسبت

جدول ۱: خصوصیات فیزیکی - شیمیایی دیکلوفناک ۲۶،۲۵،۴،۳.

ساختار	ترکیب	فرمول شیمیایی	طبقه	گروه شیمیایی	وزن مولکولی (گرم بر مول)	شعاع مولکولی (نانومتر)	pKa	حلالیت در آب (mg/L)	نیمه عمر (ساعت)
	دیکلوفناک - (d4)	C14H10Cl2NO2	NSAID	آلی خنثی، اسید کربوکسیلیک	۲۹۶.۲	۰.۴۱۴	۴.۱۵	۲۳.۷۳ (۲۵°C) ۲۳.۳۷ (۲۰°C)	۲

مواد و روشها

مواد مورد استفاده

مونوسدیم فسفات، اسید هیدروفلوریک، هیدروکسید سدیم، اسید هیدروکلریک، اتانول، کلرید فریک. ۶، آب، سولفات آهن. ۷، آب، آمونیوم هیدروکسید، تولوئن، ۲-وینیل پیریدین، متانول، استونیتریل از شرکت مرک خریداری شد. نمونه آنالیتیکال دیکلوفناک با خلوص ۹۹.۳ درصد از شرکت داروسازی ابوریحان خریداری شد.

ساخت و تعیین مشخصات نانو جاذب P4VP-Fe3O4

- آماده سازی و اصلاح نانوذرات پارامغناطیسی

P4VP-Fe3O4

در ابتدا، $0.054 \text{ g FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $0.3 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

در 4 mL میلی لیتر آب دوبار تقطیر تحت فشار گاز آرگون قرار گرفت. محلول آمونیاک (۱.۵ مولار) با تکان های شدید به صورت قطره قطره به ظرف واکنش انتقال یافت. سپس، مخلوط واکنش در pH محیط در 80°C حرارت داده شد، و با افزودن NH_4OH آبی (۲.۵ مولار) در pH ۱۰ در طول واکنش نگهداری شد. مگنتیت به دست آمده بلافاصله با آب پنج بار و با اتانول دو بار توسط جداکننده های مغناطیسی شسته شد. پس از آن، نانوذرات مغناطیسی در یک آون خلاء در 50°C خشک شدند. نانوذرات Fe_3O_4 در 45 mL آب مقطر دوباره حل شدند. پس از آن، 0.2 میلی لیتر از ۳- (ترای متوکسی سیلیول) پروپیل متاکرلیت (TMSPMA) به نانوذرات Fe_3O_4 محلول تحت تکان های مکانیکی در 25°C تزریق شد. پوشش (salinization) سطح نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 جهت کامل شدن به مدت ۲۴ ساعت اجازه یافت. سپس سطح اصلاح شده نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 جمع آوری شد و چندین بار با آب مقطر به کمک یک آهنربا شسته شد ۲۷.

سنتز کامپوزیت P4VP-Fe3O4

سطح اصلاح شده نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 (۰.۱۵ g) و 60 mL تولوئن به فلاسک 100 mL منتقل شد، پس از آن مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه در معرض امواج اولتراسونیک قرار گرفت. سپس، $2/5 \text{ g}$ از مونومر ۴-وینیل پیریدین و 1 g اتیلن گلی کول دی متاکریلتنی (EGDMA) در مخلوط حل شد. AIBN (0.025 g)، 1 درصد وزنی ۴-وینیل پیریدین) به فلاسک تزریق شد و ظرف واکنش برای شروع پلیمریزاسیون محلول به مدت ۶ ساعت با تکان تحت فشار گاز N_2 (طرح ۱) در 70°C حرارت داده شد. پس از پلیمریزاسیون، محلول با استون یک بار و پلی آزاد (۴-وینیل پیریدین) (P4VP) شسته شد. سپس در دستگاه سوکسله با استفاده از متانول جوش به مدت ۳۶ ساعت استخراج شد ۲۷. در نهایت، کامپوزیت P4VP- Fe_3O_4 برای تعیین خصوصیات تحت خلاء خشک شد.

روش انجام آزمایش

پارامترهای مورد مطالعه شامل (۸-۴) pH ، زمان تماس (۹۰-۷۵-۶۰-۴۵ دقیقه)، غلظت اولیه دیکلوفناک (25 mg/L - 20 - 15 - 10 - 5)، غلظت جاذب (2 - 0.2 g/L) می باشد. ظروف مورد نظر بر روی شیکر (250 rpm) قرار داده شد تا پس از اختلاط و صاف نمودن نمونه با استفاده از فیلتر 0.2 میکرون در ظروف تیره ذخیره شد و بدین ترتیب برای تعیین راندمان فرایند جذب ماده دارویی آزمایش برای سایر مراحل ادامه یافت.

برای تعیین غلظت باقیمانده دیکلوفناک در نمونه از روش کروماتوگرافی هابج با کارایی بالا (Agilent 1260) استفاده گردید. ستون مورد استفاده از نوع C-18 (4.6×10 میلی متر) بود. فاز متحرک استفاده شده شامل مخلوطی از حلال استونیتریل و محلول 0.2% اسید استیک در آب با نسبت حجمی $40:60$ (V:V) با میزان جریان 0.8 میلی لیتر در دقیقه و در طول موج 200 نانومتر مورد بررسی قرار گرفت که زمان خروج آلاینده برابر 4.3 دقیقه بود.

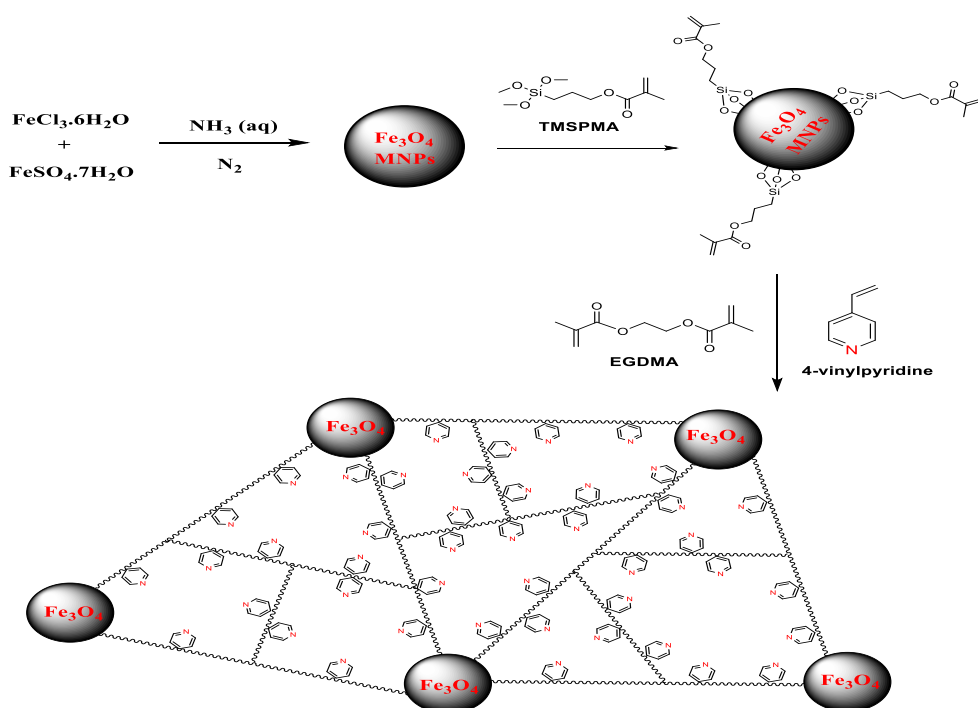
(الف)، نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مربوط به کامپوزیت P₄VP با Fe₃O₄ را نشان می دهد. با توجه به شکل، جاذب سنتز شده به صورت توده های در هم پیچیده و با قطر متوسط ۱۰۰ nm نمایان است. ذرات سفید و براق مشاهده شده در تصویر نشان دهنده اکسید آهن در سطح کامپوزیت P₄VP می باشد. اندازه و شکل نانو ذره فلزی Fe₃O₄ نشاندهنده شده روی کامپوزیت P₄VP به وسیله میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM) مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳ ب). همانطور که مشاهده می شود نانوذرات اکسید آهن دارای ساختاری چند ضلعی بوده که بطور غیر یکنواخت در سطح و بخش های داخلی قرار گرفته اند.

کلیه داده های بدست آمده در این پژوهش با استفاده از نرم افزارهای اکسل تجزیه و تحلیل گردید.

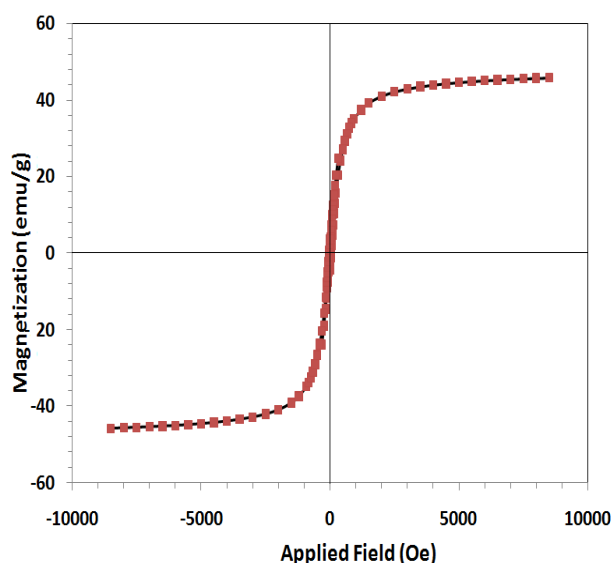
یافته ها

- تعیین خصوصیات جاذب

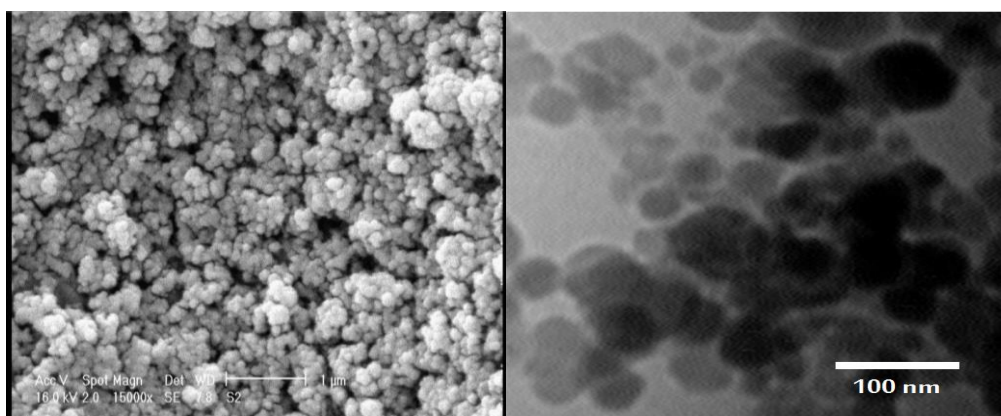
نتایج مربوط به تعیین خصوصیات مغناطیسی کامپوزیت P₄VP – Fe₃O₄ توسط آزمون VSM در شکل ۲ ارائه شده است. حداکثر میزان مغناطیس اشباع شده از کامپوزیت P₄VP با Fe₃O₄ به میزان ۴۸.۶ emu/g می باشد. این میزان نشان دهنده آن است که جاذب سنتز شده علاوه بر خاصیت مغناطیسی بسیار بالا، به سرعت می تواند از میدان مغناطیسی خارجی محلول واکنش نیز بازیافت شود. شکل ۳



شکل ۱: سنتز کامپوزیت P₄VP-Fe₃O₄



شکل ۲: منحنی مغناطیسی کامپوزیت P4VP – Fe3O4



شکل ۳: (الف) آنالیز SEM، (ب) آنالیز TEM کامپوزیت P4VP – Fe3O4

کربوکسیل باشد. پیک های ایجاد شده در محدوده 1412 cm^{-1} و 1592 cm^{-1} شان دهنده حضور باند C=C است و در نتیجه مربوط به ساختار جاذب می باشد. در این طیف کامپوزیت هیبریدی P4VP – Fe₃O₄، ویژگی های پیک حلقه پیریدین نیز تایید شد. پیک های ایجاد شده در محدوده 2894 cm^{-1} و 1917 cm^{-1} نشان دهنده حضور باند H-C است. علاوه بر این، گرافت شیمیایی زنجیره P4VP روی نانوذرات Fe₃O₄ با استفاده از آنالیز FT-IR نیز تأیید شد. در شکل ۴-۶ FT-IR

از آنالیز FT-IR به منظور تایید تشکیل ذرات اکسید آهن در ساختار کامپوزیت P4VP استفاده شد. با توجه به شکل ۴ مشخص می گردد که پیک های ایجاد شده در محدوده cm^{-1} ۵۸۶ نشان دهنده باندهای Fe - O و در نتیجه تایید کننده حضور Fe₃O₄ بر روی کامپوزیت شده P4VP می باشد. پیک های ایجاد شده در محدوده $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ نشان دهنده گروه هیدروکسیل در روی سطح نانو جاذب است. این امر می تواند در نتیجه جذب بخار آب موجود در هوا توسط جاذب یا گروه هیدروکسیل موجود در ساختار

نشان می‌دهد. با افزایش میزان دوز جاذب از ۰.۱ تا ۲ g/L، راندمان حذف و ظرفیت جذب به ترتیب از ۴۷.۱۴% به ۹۲.۹% و ۰.۹۹ mg/g به ۶.۹۶ mg/g دیکلوفناک افزایش یافت. بنابراین دوز ۰.۵ g/L جاذب، به عنوان دوز بهینه انتخاب شد.

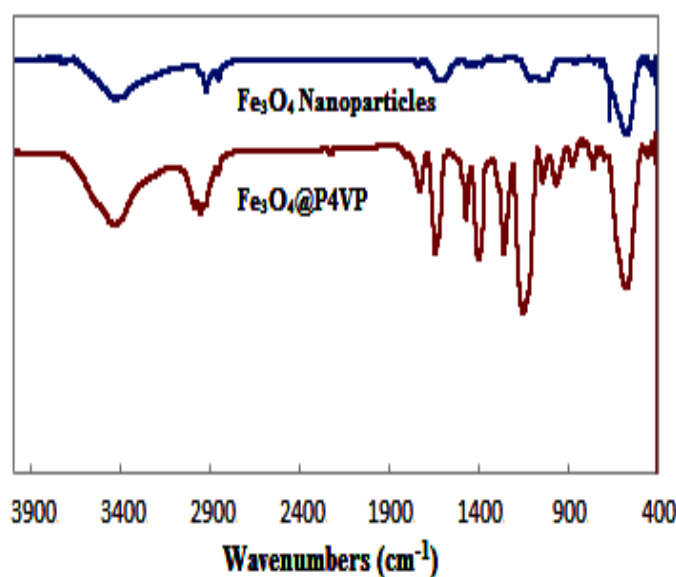
نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 و کامپوزیت $P_4VP @ Fe_3O_4$ نشان داده شده است.

آزمایش‌های جذب

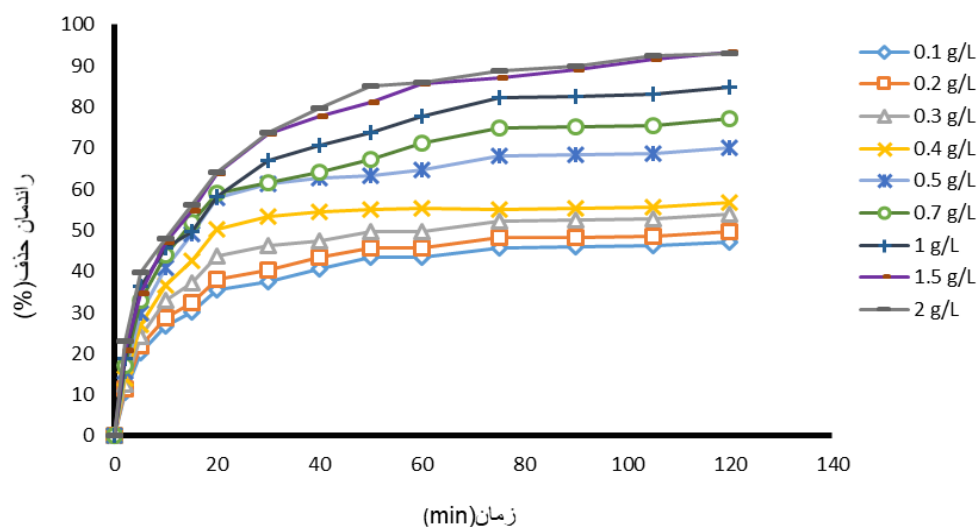
- اثر مقدار جاذب

در شکل ۵ اثر دوزهای مختلف جاذب کامپوزیت P_4VP

Fe_3O_4 - در حذف دیکلوفناک در محدوده ۰.۱ - ۲ g/L را



شکل ۴: طیف FT-IR نانوذرات Fe_3O_4 و کامپوزیت $P_4VP @ Fe_3O_4$



شکل ۵: تاثیر مقادیر مختلف جاذب $P_4VP - Fe_3O_4$ بر راندمان حذف دیکلوفناک در pH ۵، دمای ۲۵ °C، غلظت اولیه ۱۵ mg/L دیکلوفناک و با دور اختلاط ۲۵۰ rpm.

اثر pH نمونه

شکل ۶ نشان دهنده تاثیر pH (در محدوده ۳-۹) بر جذب دیکلوفناک به وسیله کامپوزیت P4VP - Fe₃O₄ است. با مشاهده نتایج اینگونه دریافت می شود که با افزایش pH از ۳ تا ۵، راندمان حذف دیکلوفناک از ۳۳.۵۴ به ۷۰.۰۹٪ افزایش می یابد. با ادامه روند افزایش pH، راندمان حذف دیکلوفناک در pH=۹ به ۱۷.۸۳٪ کاهش یافت. ظرفیت جذب از pH=۵ تا pH=۹ از ۹.۳۳ mg/g به ۱.۶۷ mg/g کاهش یافت. بنابراین pH=۵ به عنوان pH بهینه آزمایش انتخاب شد.

اثر زمان تماس

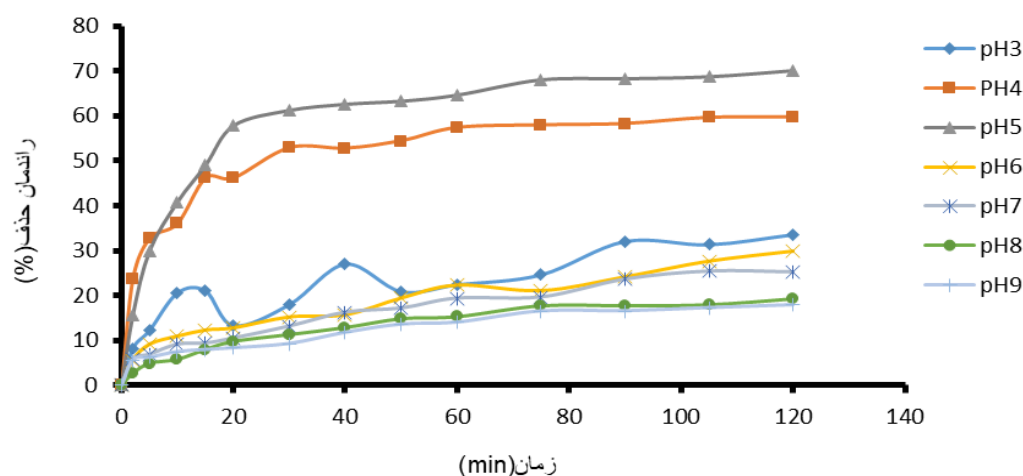
بر اساس شکل ۷ می توان دریافت که میزان حذف دیکلوفناک تا غلظت ۱۵ میلی گرم بر لیتر و تا زمان ۴۰ دقیقه به سرعت در حال افزایش است. با افزایش زمان تماس تا ۴۰ min راندمان حذف و ظرفیت جذب به ترتیب بیش از ۷۰٪ افزایش یافت و پس از آن به روند تقریباً ثابتی رسید. در نتیجه زمان تماس ۴۰ min به عنوان زمان بهینه آزمایش انتخاب شد.

اثر غلظت اولیه دیکلوفناک

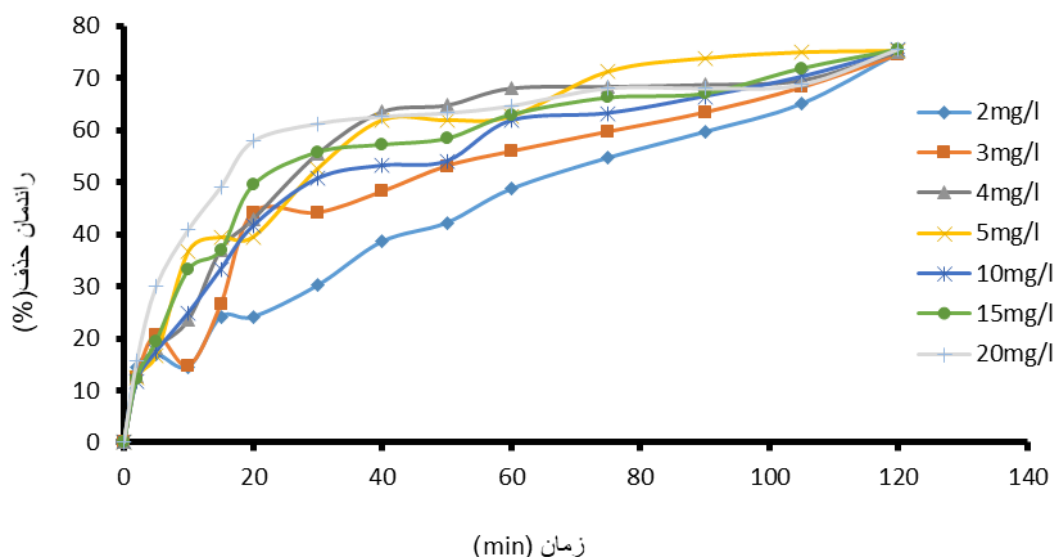
دیکلوفناک در غلظت های اولیه (۲-۳-۴-۵-۱۰ mg/L) بر روی کامپوزیت P4VP - Fe₃O₄ مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۷ نشان می دهد که با افزایش غلظت اولیه دیکلوفناک از ۲ mg/L تا ۱۵ mg/L، راندمان حذف آلاینده توسط جاذب کاهش یافت و برای غلظت ۵ mg/L دیکلوفناک و در زمان ۷۵ دقیقه، به ۷۵.۵۳٪ رسید. بنابراین دیکلوفناک با غلظت اولیه ۵ mg/L به عنوان غلظت بهینه آزمایش انتخاب شد.

اثر دما

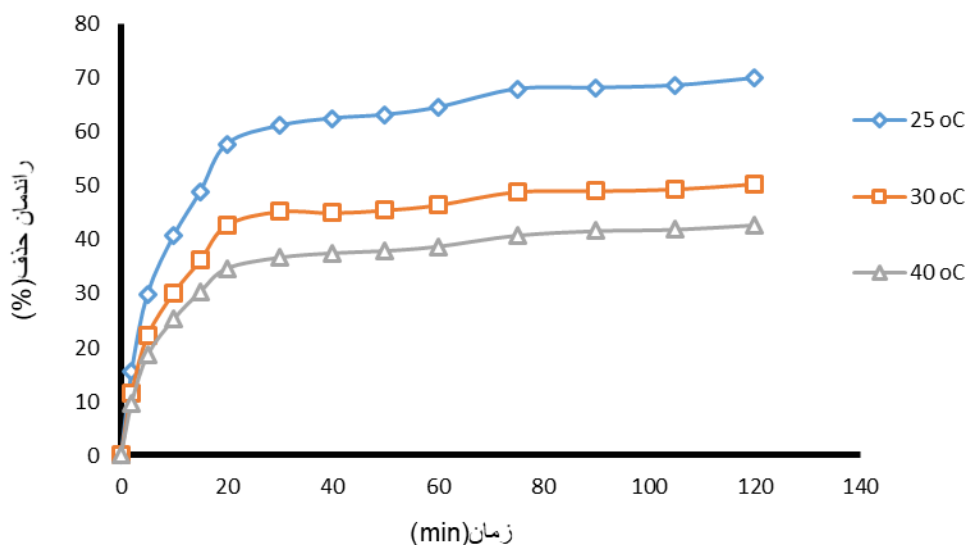
اثرات افزایش دماهای مختلف (۲۵-۳۰-۴۰ °C) در جهت حذف دیکلوفناک مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۸ نشان دهنده آن است که با افزایش دما از ۲۵ تا ۴۰ °C راندمان حذف دیکلوفناک کاهش یافت. بطوری که از دمای ۲۵ °C تا ۳۰ °C راندمان حذف از ۷۰.۰۹٪ به ۵۰.۶۶٪ و در نهایت در دمای ۴۰ °C به ۴۲.۷۵٪ رسید. ظرفیت جذب نیز از دمای ۲۵ °C تا ۴۰ °C از ۹.۳۳ mg/g به ۳.۸۴ mg/g کاهش یافت. بنابراین دمای ۲۵ °C به عنوان دمای بهینه آزمایش انتخاب شد.



شکل ۶: تاثیر مقادیر مختلف pH بر راندمان حذف دیکلوفناک با دوز جاذب ۰.۵ g/L، غلظت اولیه ۱۵ mg/L دیکلوفناک، دمای ۲۵ °C، و دور اختلاط ۲۵۰ rpm.



شکل ۷: تاثیر مقادیر مختلف غلظت‌های اولیه دیکلوفناک بر راندمان حذف با دوز جاذب ۰.۵ g/L در pH ۵، دمای ۲۵ °C، و دور اختلاط ۲۵۰ rpm.



شکل ۸: تاثیر دماهای مختلف بر راندمان حذف دیکلوفناک با دوز جاذب ۰.۵ g/L، غلظت اولیه ۱۵ mg/L دیکلوفناک، pH ۵ و دور اختلاط ۲۵۰ rpm.

حذف ۳۸.۵۵٪ به ۸۰.۶۰٪ و ظرفیت جذب از ۱.۵۹ mg/g به ۹.۰۱ mg/g افزایش یافت. بنابراین دور اختلاط ۲۵۰ rpm به عنوان سرعت بهینه اختلاط بر جذب دیکلوفناک انتخاب شد.

اثر یون‌های مداخله‌گر

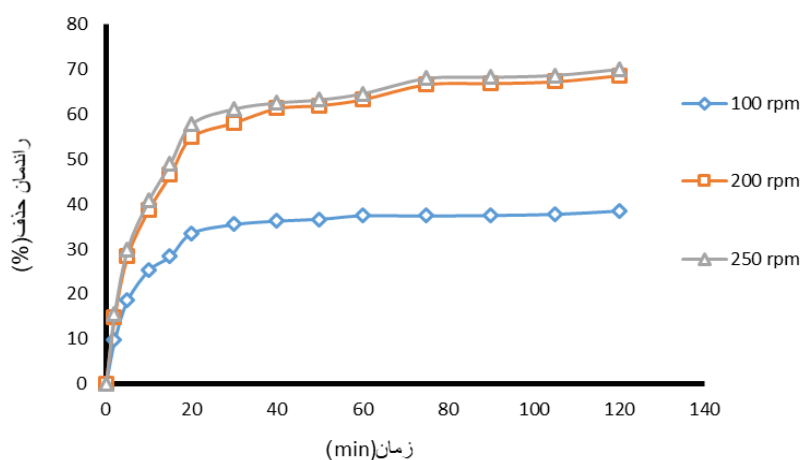
اثر سرعت اختلاط

در شکل ۹ اثر سرعت اختلاط (۱۰۰-۲۰۰-۲۵۰ rpm) بر جذب دیکلوفناک بر روی نانو ذرات پارامغناطیس - P₄VP - Fe₃O₄ ارائه شده است. جذب دیکلوفناک بر روی جاذب با افزایش دور اختلاط از ۱۰۰ تا ۲۵۰ دور در دقیقه با راندمان

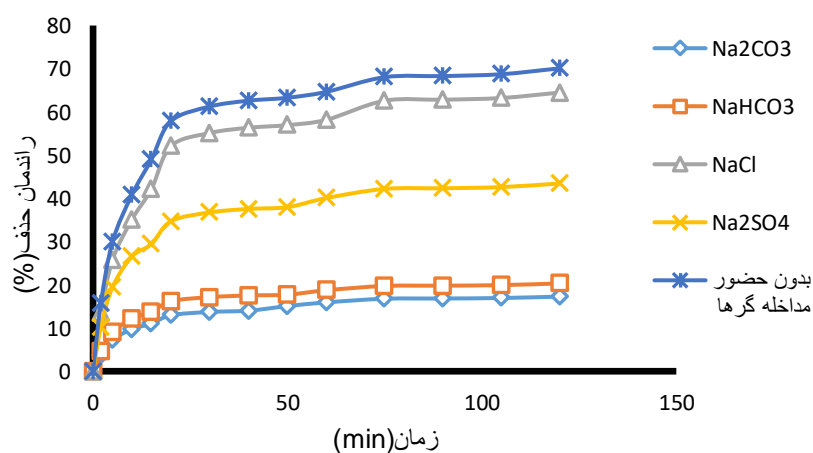
تعیین قابلیت استفاده مجدد جاذب P₄VP – Fe₃O₄

برای تعیین قابلیت استفاده مجدد جاذب P₄VP – Fe₃O₄ دیکلوفناک با دو غلظت ۱۰ و ۲۰ mg/L، PH = ۵، زمان تماس ۷۵ min، دوز جاذب ۱ g/L استفاده شد. همان طور که در شکل ۱۱ مشاهده می شود، دیکلوفناک با غلظت ۱۰ mg/L نسبت به غلظت ۲۰ mg/L نتایج بهتری را نشان داد.

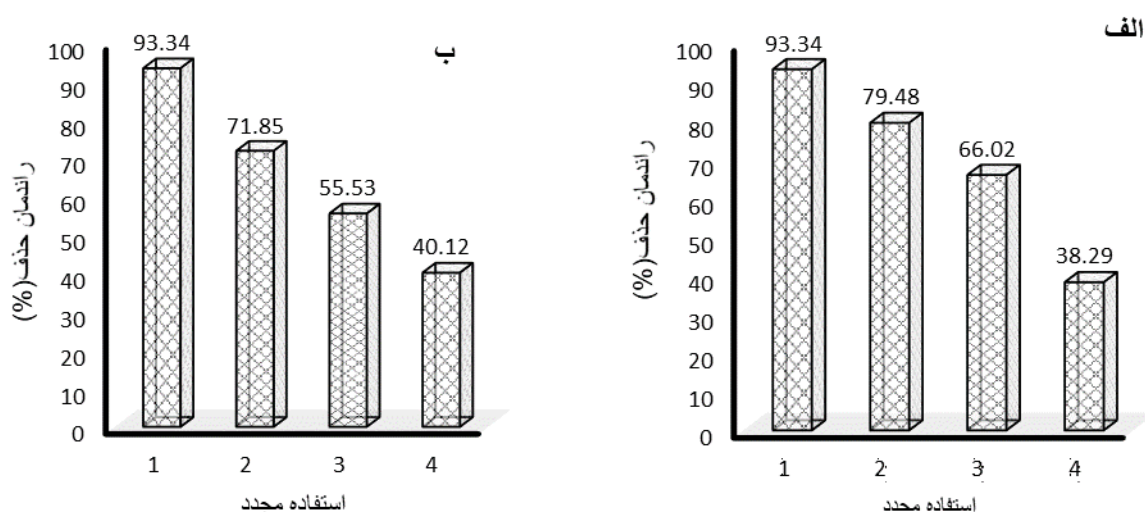
در این مطالعه به منظور بررسی اثر آنیون های مداخله گر بر جذب دیکلوفناک بر روی نانو ذرات پارامغناطیس P₄VP – Fe₃O₄ آنیون های کربنات، بی کربنات، سولفات و کلراید مورد بررسی قرار گرفتند. شکل ۱۰، حضور این یون ها باعث کاهش راندمان جذب دیکلوفناک بر روی جاذب شد. بطوری که بیشترین راندمان حذف و ظرفیت جذب را NaCl با ۶۴.۴۸% و ۷.۲۳ mg/g کمترین راندمان حذف را Na₂CO₃ به میزان ۱۷.۲۷% و ۱.۰۸ mg/g به خود اختصاص داد.



شکل ۹: تاثیر دوره های مختلف اختلاط بر راندمان حذف دیکلوفناک با دوز جاذب ۰.۵ g/L، غلظت اولیه ۱۵ mg/L دیکلوفناک، pH = ۵، در دمای ۲۵ °C.



شکل ۱۰: تاثیر یون های مداخله گر بر راندمان حذف دیکلوفناک با دوز جاذب ۰.۵ g/L، غلظت اولیه ۱۵ mg/L دیکلوفناک، pH = ۵، دمای ۲۵ °C و دور اختلاط ۲۵۰ rpm



شکل ۱۱: تعیین قابلیت استفاده مجدد جاذب $P_4VP - Fe_3O_4$ با دو غلظت ۰.۵ g/L (الف) و ۰.۲۵ (ب).

بحث

- ویژگی‌های جاذب کامپوزیت $P_4VP - Fe_3O_4$ در حذف دیکلوفناک

ویژگی‌های پایه لوئیز خود برای برخی از واکنش‌های خاص، مانند اپوکسیداسیون از اولفین مفید باشد^{۲۸}. این ویژگی‌ها باعث افزایش فعالیت کاتالیزوری و در نتیجه جداسازی سریع، قابل بازیافت و راندمان حذف بالا شده است، و می‌تواند به عنوان یک جاذب موثر و مفید مورد استفاده قرار بگیرد.

جذب داروها بر روی یک سطح جاذب خاص از طریق مکانیسم‌های فیزیکی و یا مکانیسم‌های تعاملی کنترل می‌گردد. جذب فیزیکی داروها بسته به سطح جاذب دارد. جذب تعاملی یک مسیر غالب در جذب ترکیبات دارویی است. چون داروها حاوی سایت‌های فعال مختلف مانند گروه‌های عاملی (- , -NH₂, C=O, =O, -CHO, -NH₂, -OH, COOH, SO₂= و نقاط الکترواستاتیک حاوی اتم‌های ناهمگن (-F, -Cl, ...)) می‌باشند. جذب دارو ممکن است از طریق مکانیسم‌های تعاملی مانند نیروهای ولندروالس، تعاملات الکترواستاتیک، پروتونه، تبادل یون، تعاملات دو قطبی-دوقطبی، پیوند هیدروژنی و مشتقات پیچیده رخ دهد. جذب تعاملی، نیز برهم‌کنش گروه عاملی جاذب و گونه دارویی است. گروه کربوکسیلیک (-COOH) تمایل بیشتری نسبت به

هنگامی که نانو ذرات Fe_3O_4 با اندازه‌های کوچک توزیع می‌گردند، توزیع هسته‌های مغناطیسی همگن روی ماتریس پلیمری و بخش مگنتیت (از ۷۰ درصد)، با موفقیت بیشتری توسط امولسیون‌های کوچک پلیمریزاسیون صورت می‌گیرد. کامپوزیت غنی از گروه عاملی بر پایه N بدون هیچ گونه تغییر سطح و فراوانی هسته Fe_3O_4 با یک واکنش مغناطیسی قوی به منظور افزایش راندمان جداسازی می‌گردند. این ساختار برای تجمع و بازیافت سریع کاتالیزور پیچیده همگن بسیار مفید است. مونومر ۴-ونیل پیریدین، پلیمری است، بر روی سطح اسید اولئیک (OA) اصلاح شده با نانو ذرات Fe_3O_4 به شکل نانواسپرس‌های کامپوزیت P_4VP/Fe_3O_4 که در آن نانو ذرات Fe_3O_4 به صورت همگن در P_4VP پراکنده شده است. فراوانی گروه عاملی پیریدین P_4VP ممکن است از طریق تجمع کاتالیزور و افزایش فعالیت کاتالیزوری همچنین با توجه به

گرفت. در مطالعه Jodeh و همکاران (۲۰۱۶)، حذف دیکلوفناک سدیم با استفاده از جاذب (CTAC) در دوزهای ۰.۱-۰.۷ g با زمان جذب ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. افزایش دوز جاذب در غلظت ثابت دیکلوفناک، باعث افزایش سایت های جذب در دسترس و در نتیجه افزایش میزان حذف دیکلوفناک می شود^{۳۱}. در مطالعه Xian و همکاران (۲۰۱۶)، با بررسی اثر دوزهای مختلف (۰.۲ mL/L تا ۱.۴ mL/L) جاذب رزین MIEX بر حذف دیکلوفناک نشان داده شد که با افزایش دوز جاذب از ۰.۲ mL/L تا ۱ mL/L راندمان حذف دیکلوفناک از ۷۵.۸۱% به ۹۶.۱۴% رسید. با افزایش دوز تا ۱.۴ mL/L راندمان حذف به ۹۵.۰۷% رسید. نتایج نشان داد که وقتی دوز جاذب از ۱ به ۱.۴ mL/L افزایش یافت. راندمان حذف هیچ تغییر قابل ملاحظه ای نداشت با توجه نتایج به دست آمده، دوز ۱ mL/L به عنوان جاذب مطلوب تعیین گردید^{۱۶}. اثر دوز جاذب های CTAC و Eucarbon در حذف دیکلوفناک با میزان ۰.۱-۰.۷ g در مطالعه Shehdeh و همکاران (۲۰۱۶) نشان دهنده این بود که، درصد حذف دیکلوفناک با افزایش دوز برای هر دو نوع جاذب افزایش یافت. افزایش جذب با دوز ۰.۷ بر روی CTAC تا ۸۲% و بر روی Eucarbon تا ۷۶% افزایش یافت. در واقع افزایش دوز جاذب در غلظت ثابت دیکلوفناک محل های جذب بیشتری را فراهم کرد و در نتیجه باعث افزایش میزان حذف دیکلوفناک گردید^{۳۱}. در مطالعه ترابی حکم آبادی و همکاران (۱۳۹۵) دوز جاذب با غلظت های ۰.۴-۲۰ g/L از پودر کربن فعال شده با NH₄CL انتخاب شد. همانطور که مشاهده شد، غلظت ۰.۸ g/L با راندمان حذف ۸۱% به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد که این میزان دوز بهینه جاذب اندکی از دوز بهینه جاذب مورد مطالعه بیشتر بود.^{۳۲}

اثر زمان تماس بر فرایند جذب

گروه های سیلانول قطبی (SiOH-) در سطح جاذب دارد. گروه کربونیل (C=O) به راحتی می تواند با گروه سطح OH- جاذب از طریق مکانیزم کاتیونی یا پیوند هیدروژنی وصل شوند. ظرفیت جذب وابسته به سطح BET جاذب می باشد. مواد پلیمری با توجه به توانایی احیاء خود، به عنوان یک جاذب جایگزین و مناسب برای ترکیبات دارویی آبریز توصیه می گردند^{۲۹}.

سه مکانیسم برای جذب دیکلوفناک بر روی جاذب و مشتقات جاذب عامل دار آن وجود دارد. مکانیزم اول تعامل الکترواستاتیک (قانون کولن) بین دی پروتونه (بار منفی) مولکول دیکلوفناک و بار سطحی جاذب است. مکانیسم دوم پیوند هیدروژنی است، یک شکل از برهم کنش دو قطبی - دو قطبی و مکانیسم سوم برهم کنش آبریزی است. اگر جاذب دارای بار سطحی مثبت باشد، انتظار می رود که با برهم کنش الکترواستاتیک، جذب دیکلوفناک بر روی جاذب افزایش یابد، و ظرفیت جذب افزایش یابد. در مقابل مکانیزم دیگر (پیوند هیدروژنی و برهم کنش آبریزی) واکنش های الکتریکی نقش مهمی، در جذب بیشتر دیکلوفناک بازی می کنند. یک توضیح احتمالی برای این یافته ها میل آنها به قرار گرفتن در آب است که در نتیجه رقابت بین مولکول های آب و دیکلوفناک برای جذب بر روی جاذب می باشد^{۳۰}.

اثر مقدار جاذب بر فرایند جذب

با توجه به شکل ۵، افزایش راندمان حذف با افزایش دوز جاذب به علت دسترسی به مساحت سطح بالا و فراوانی محل های جذب آزاد می باشد. با افزایش دوز جاذب کاهش دسترسی جزء جذب شونده در محل جذب و عدم اشباع سایت های فعال سطح جاذب در فاز محلول در پی خواهد بود^{۱۶}. با توجه به نتایج حاصل این گونه تفسیر می شود که، دوز ۰.۵ g/L با راندمان راندمان حذف ۷۰.۰۹% به عنوان دوز بهینه جاذب برای بخش های دیگر مطالعه مورد استفاده قرار

اثر اولیه pH (در محدوده ۹-۳) بر جذب دیکلوفناک به وسیله کامپوزیت $P_4VP - Fe_3O_4$ در شکل ۶ نشان داده شد که می توان دریافت که در $pH = 5$ ، دیکلوفناک عمدتاً به حالت آنیونی در محلول حضور دارند. بنابراین با تبادل محل های فعال جاذب از محلول آبی حذف می شود. کاهش جذب در pH های بالا می تواند در نتیجه رقابت یون های OH با آنیون های دیکلوفناک برای جذب در محل های فعال جاذب نسبت داد^{۳۳، ۳۶}. جذب در حالت خنثی و تبادل یون به علت تعامل بین مولکول های جذب شونده و سایت های فعال جاذب در این pH ها تضعیف شده و منجر به کاهش ظرفیت جذب می شود^{۱۶}. می توان $pH = 5$ با راندمان حذف ۷۰/۰۹% را به عنوان pH بهینه در نظر گرفت. آزمون های vivo نشان داد که بیشترین جذب دیکلوفناک در $pH = 5$ می باشد. با توجه به مقدار pKa ، pH محلول تعادلی از ۲.۲ تا ۵.۷ افزایش یافت، و جذب دیکلوفناک به میزان کمی از ۷۷ تا ۷۹ میلی مول در کیلوگرم افزایش یافت. در نتیجه افزایش pH محلول باعث کاهش جذب دیکلوفناک تا ۷۰ میلی مول در کیلوگرم در $pH = 11$ شد. از آنجایی که دیکلوفناک در pH کمتر از ۴ حلالیت کمی دارد. هنگامی که pH محلول بیش از مقدار pKa ماده حل شونده باشد، ماده حل شونده به شکل اولیه آن خواهد بود. در این صورت، دیکلوفناک دارای بار منفی و سطح جاذب دارای بار مثبت خواهد بود^{۳۵}. در مطالعه Xiang و همکاران (۲۰۱۵)، اثر مقدار pH محلول بر راندمان حذف دیکلوفناک نشان داد که حداکثر مقدار در $pH = 5$ و کاهش قابل توجهی در $pH = 7$ و کاهش آهسته تر در مقادیر pH های بالا رخ داد. در pH پایین، وفور پروتون در محلول در جهت جذب دیکلوفناک در سطح سایت های فعال جاذب است. با افزایش pH محلول، غلظت و توانایی رقابت پروتون ها کاهش می یابد و غالباً گروه های عاملی کربوکسیلی جدا می شوند. این فرایند برای جذب مطلوب نمی باشد. به عبارت دیگر اثر جذب در محلول اسیدی بهتر از محلول قلیایی است^{۳۴}. در مطالعه Xian و

اثر زمان تماس بر فرایند جذب دیکلوفناک توسط کامپوزیت $P_4VP - Fe_3O_4$ در غلظت های اولیه مختلف ($20 - 10 - 5 - 3 - 2$ mg/L) نشان داد که، میزان حذف دیکلوفناک تا غلظت ۵ mg/L و تا زمان ۴۰ دقیقه به سرعت افزایش یافت. سپس به روند تقریباً ثابتی رسید. می توان زمان ۴۰ دقیقه با راندمان حذف بیش از ۷۰% را به عنوان زمان تعادل در نظر گرفت. این امر در نتیجه وفور محل های جذب در آغاز زمان واکنش دانست و سطح خالی باقی مانده در نتیجه نیروهای دافعه میان مولکول های دیکلوفناک و جاذب به تدریج پر شده و بصورت توده انباشته می شود^{۳۳}. در مطالعه Xiang و همکاران (۲۰۱۵)، با افزایش زمان تماس (از ۵ تا ۶۰ min) راندمان حذف (۸۶.۵% به ۹۳.۳%) نیز افزایش یافت^{۳۴}. در مطالعه Xian و همکاران (۲۰۱۶)، اثر زمان تماس بر جذب دیکلوفناک روی رزین MIEEX به سرعت در مراحل اولیه افزایش و سپس کم شد. روند رو به افزایش تا یک حالت تعادل پس از ۹۰ دقیقه به دست آمد^{۱۶}. جذب دیکلوفناک با استفاده از Cyclamen persicum مبتنی بر کربن فعال (CTAC) در مطالعه Shehdeh و همکاران (۲۰۱۶) نشان داد که، میزان جذب دیکلوفناک بر روی جاذب های CTAC و Eucarbon با افزایش زمان تماس افزایش می یابد، جذب دیکلوفناک حدود ۱۲۰ دقیقه بر روی CTAC با راندمان حذف ۷۲% و ۱۵۰ دقیقه بر روی Eucarbon و راندمان حذف ۷۰% بود^{۳۱}. در مطالعه ترابی حکم آبادی و همکاران (۱۳۹۵) زمان تماس های مورد مطالعه ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰، ۱۶۰، ۱۸۰، ۲۰۰ min انتخاب شد. همانطور که دریافت می شود، زمان تماس ۱۰ min با راندمان حذف ۸۱% به عنوان زمان تماس بهینه انتخاب شد^{۳۳}. زمان تماس های انتخاب شده در مطالعه حاضر بیشتر بوده و تا ۱۲۰ min آزمایش ادامه یافته است.

اثر pH بر فرایند جذب

دیکلوفناک برای دو نوع جاذب ۲ بود، این نتیجه نشان داد که PH کمتر از pKa این دارو (pKa=۴.۲)، در حالت خنثی حلالیت آن در آب کاهش می یابد. به همین ترتیب کاهش PH از طریق فرایندهای فیزیکی جذب باعث افزایش برهمکنش نیروی واندروالس بین دیکلوفناک و سطح جاذب می گردد^{۳۱}. برای به دست آوردن تأثیر pH محلول بر جذب دیکلوفناک توسط جاذب، بطور کلی مقدار $K_d = CS / CL$ مرتبط با تابع جرمی (α) و تعاملات K_d به شرح زیر است:

رابطه (۱)

$$K_d = K_d^{Fe_3O_4-PVP+DC^0} \alpha^0 + K_d^{Fe_3O_4-PVP+DC^-} \alpha^-$$

اندیس $P_4VP - Fe_3O_4 + DC^0$ و $P_4VP - Fe_3O_4 + DC^-$

به ترتیب نشان دهنده تعاملات بین بار مثبت جاذب و خنثی مولکول دیکلوفناک و بار مثبت جاذب و آنیون دیکلوفناک است. این معادله نشان می دهد که تعاملات الکترواستاتیک نقش مهمی در جذب دیکلوفناک بر روی جاذب دارد^{۳۵}.

اثر غلظت اولیه دیکلوفناک بر فرایند جذب

غلظت اولیه دیکلوفناک نیروی محرکه لازم جهت مقابله با انتقال روی جاذب را فراهم می کند. این اثر، ناشی از افزایش نیروی محرکه است که در گرادیان غلظت های بالای جاذب ایجاد می شود. با افزایش غلظت اولیه دیکلوفناک درصد حذف جاذب به دلیل وجود مولکول های دیکلوفناک کاهش می یابد و سایت های جذب روی مواد جاذب محدود می شود^{۱۶}. در حقیقت با افزایش مولکول های دیکلوفناک در محل های جذب جاذب محدودیت ایجاد شده و جاذب اشباع می شود^{۳۳}. بنابراین می توان ۱۵ mg/L را به عنوان غلظت بهینه دیکلوفناک در نظر گرفت. در مطالعه Xian و همکاران (۲۰۱۶)، جذب دیکلوفناک بر روی رزین MIEX در غلظت های اولیه ۵-۱۰-۱۵ mg/L مشاهده شد که جذب دیکلوفناک به سرعت در مرحله اولیه افزایش و سپس کم شد. غلظت اولیه ۱۰ mg/L به

همکاران (۲۰۱۶)، جذب دیکلوفناک بر روی رزین MIEX در PH ۳-۱۱ مورد بررسی قرار گرفت. در PH ۵ تا ۹ دیکلوفناک حالت آنیونی در آب پیدا می کند. بنابراین آن را قادر می سازد که در تبادل با سایت های فعال رزین از آب حذف شود. عمدتاً جذب در حالت خنثی و تبادل یونی به علت تعامل بین مولکول های جذب شونده و محل های فعال جاذب در این pH ها تضعیف می گردد. کاهش شدید جذب در pH ۱۱ به علت ترکیب یون های OH^- با آنیون های دیکلوفناک بر روی سایت های فعال رزین می باشد. در این مطالعه بنابراین pH ۵ تا ۹ به عنوان pH بهینه انتخاب گردید^{۱۶}. انتخاب pH ۵ در این مطالعه می تواند تطابق با مطالعه حاضر را تأیید کند. جذب دیکلوفناک بر عملکرد MoS_2 در مطالعه Zhang و همکاران (۲۰۱۶)، در pH محلول ۱۱-۳ مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه نیز راندمان حذف دیکلوفناک با افزایش pH کاهش یافت. در pH بین ۹ تا ۱۰ کاهش شدیدی مشاهده شد. وقتی $pH > pKa$ باشد، از هیدرولیز دیکلوفناک جلوگیری شده و گونه منفی آن غالب می شود. هنگامی که پتانسیل زتا جاذب منفی باشد. با افزایش pH محلول (از ۳ تا ۱۱) کاهش می یابد. هنگامی که pH محلول بالاتر از نقطه ایزوالکتریک جاذب باشد. سطح جاذب یک بار منفی را حمل می کند. بنابراین گونه های دیکلوفناک با بار منفی را دفع می کند^{۳۶}. در مطالعه ترابی حکم آبادی و همکاران (۱۳۹۵) که تحت عنوان بررسی حذف دیکلوفناک از محیط های آبی توسط کربن فعال شده با کلرید آمونیوم در محدوده pH ۲ تا ۱۰ کار کردند. در این مطالعه با افزایش pH از ۲ تا ۶ راندمان حذف از ۵۳/۵ به ۷۹٪ افزایش و با ادامه افزایش pH به ۱۰ راندمان تا ۳۵٪ کاهش یافت. بنابراین $pH = 6$ به عنوان pH بهینه انتخاب شد^{۳۲}. نتایج این مطالعه به نتایج مطالعه حاضر نزدیک است. در بررسی تأثیر pH بر حذف دیکلوفناک با استفاده از *Cyclamen persicum* مبتنی بر کربن فعال (CTAC) در مطالعه Shehdeh و همکاران (۲۰۱۶)، pH بهینه برای جذب

(micelles) دارای ماهیت اگزوترمیک است^{۳۵}. در مطالعه Xiang و همکاران (۲۰۱۵)، افزایش دما باعث کاهش راندمان حذف شد. دمای °C ۲۵ به عنوان دمای مناسب جهت حذف دیکلوفناک با نانولوله‌های کربنی چند جداره اصلاح شده با اسید نیتریک انتخاب شد^{۳۴}. اثر دما (در محدوده ۴۵-۱۵ درجه سانتی‌گراد) بر جذب دیکلوفناک بر روی جاذب‌های CTAC و Eucarbon در مطالعه Shehdeh و همکاران (۲۰۱۶)، مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده شد که جذب دیکلوفناک سدیم با افزایش دما کاهش یافت. بالاترین درصد جذب در ۱۵ درجه سانتی‌گراد CTAC به ۸۳/۵۸٪ و ۷۴٪ توسط Eucarbon رسید. در حقیقت افزایش دما سبب افزایش حلالیت در آب شده و کاهش فرایند جذب و نیروهای جاذبه بین دیکلوفناک به دنبال دارد^{۳۱}. در مطالعه ترابی حکم آبادی و همکاران (۱۳۹۵) اثر دماهای مختلف در فرایند جذب دیکلوفناک توسط کربن فعال شده با کلرید آمونیوم نشان داد که با افزایش دما از ۱۰ به ۲۰ درجه سانتی‌گراد راندمان حذف از ۷۳٪ به ۸۰٪ افزایش یافت. اما با افزایش دما تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد راندمان به ۶۵.۷٪ کاهش یافت^{۳۳}. این نتایج مشابه، نتایج مطالعه حاضر است. مشاهده شد که افزایش دما نتایج معکوسی در فرایند جذب دیکلوفناک دارد.

اثر سرعت اختلاط بر فرایند جذب

اثر سرعت اختلاط (rpm ۱۰۰-۲۰۰-۲۵۰) بر جذب دیکلوفناک بر روی نانو ذرات پارامغناطیس $P_4VP - Fe_3O_4$ در شکل ۹ نشان داد که، جذب دیکلوفناک بر روی جاذب با افزایش دور اختلاط از ۱۰۰ تا ۲۵۰ دور در دقیقه افزایش یافت. این افزایش جذب می‌تواند به کاهش ضخامت لایه مرزی پوشیده شده با ذرات جاذب نسبت داده شود و منجر به تقویت جذب دیکلوفناک گردد^{۳۳}. جذب دیکلوفناک بر روی رزین MIEX در مطالعه Xian و همکاران (۲۰۱۶)، نشان داد که با افزایش سرعت اختلاط از ۵۰ تا ۱۰۰ دور در دقیقه

عنوان غلظت بهینه انتخاب شدند^{۱۶}. اثر غلظت‌های اولیه در جذب دیکلوفناک با استفاده از *Cyclamen persicum* مبتنی بر کربن فعال (CTAC) در مطالعه Shehdeh و همکاران (۲۰۱۶)، نشان داد که افزایش غلظت اولیه باعث افزایش درصد حذف دیکلوفناک، توسط جاذب‌های فوق گردید. با افزایش غلظت دیکلوفناک سدیم از ۲۰ mg/L به ۷۰ mg/L، درصد حذف از ۴۲٪ به ۸۱٪ برای CTAC و از ۳۰٪ تا ۷۷٪ برای Eucarbon افزایش یافت^{۳۱}. در مطالعه ترابی حکم آبادی و همکاران (۱۳۹۵) که تحت عنوان بررسی حذف دیکلوفناک از محیط‌های آبی توسط کربن فعال شده با کلرید آمونیوم غلظت دیکلوفناک در سه محدوده ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ mg/L انجام شد. در غلظت ۵۰ mg/L با افزایش زمان تماس از ۱۰ تا ۴۰ min راندمان حذف از ۶۲/۵٪ به ۱۰۰٪ یافت. با افزایش غلظت به ۱۰۰ mg/L راندمان حذف در زمان تماس ۱۰ min به ۳۳٪ رسید. غلظت ۵۰ mg/L به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید^{۳۳}. غلظت‌های دیکلوفناک انتخاب شده در این مطالعه در مقایسه با غلظت‌های مطالعه حاضر بسیار بالا و در محدوده‌های محدود بودند.

اثر دما بر فرایند جذب

اثرات افزایش دماهای مختلف (°C ۲۵-۳۰-۴۰) در جهت حذف دیکلوفناک در شکل ۸ نشان داد که با افزایش دما از ۲۵ تا °C ۴۰ راندمان حذف دیکلوفناک کاهش یافت. افزایش دما باعث افزایش حلالیت در آب و در نتیجه باعث کاهش جذب و نیروی جاذبه دیکلوفناک شده و حذف دیکلوفناک کاهش می‌یابد^{۳۱}. بنابراین دمای °C ۲۵ با راندمان حذف ۷۰.۰۹٪ به عنوان دمای بهینه این مطالعه انتخاب شد. در مطالعه Sun و همکاران (۲۰۱۶)، اثرات دمای بر روی جذب دیکلوفناک لندک بود، افزایش دما از °C ۲۰ تا ۴۰ منجر به کاهش ظرفیت جذب دیکلوفناک از ۸۹ تا ۴ mg/g شد. براساس مطالعات انجام شده جذب دیکلوفناک بر روی جاذب (CTAB)

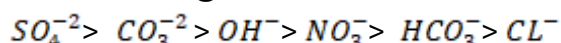
در مدل تمکین ($R^2 > 0/929$) مشخص شد که جذب دیکلوفناک بر روی جاذب سنتز شده از ایزوترم فروندلیچ پیروی می کند (جدول ۲، شکل ۱۲). ایزوترم فروندلیچ نشان می دهد که جذب با افزایش غلظت دیکلوفناک سدیم در سیستم های چند لایه نسبت به سیستم تک لایه افزایش می یابد. بنابراین جذب مطلوب زمانی رخ می دهد که ثابت فروندلیچ (n) بین ۱ تا ۱۰ باشد. هنگامی که n بالاتر از آن محدوده باشد، تعامل قوی میان جاذب و جزء جذب شونده بوجود می آید. از آنجایی که در این مطالعه n بین ۱ تا ۱۰ قرار دارد نشان دهنده این است که جذب دیکلوفناک بر روی جاذب $P_4VP - Fe_3O_4$ مناسب است. یافته ها حاکی از آن است که جذب فیزیکی چند لایه ای بین جسم جذب شونده (دیکلوفناک) و سطح جاذب ($P_4VP-Fe_3O_4$) بوجود آمده است.^{۳۱} در مطالعه Xian و همکاران (۲۰۱۶)، در جذب دیکلوفناک بر روی رزین MIEX برتری مدل فروندلیچ ($R^2 > 0.98$) نسبت به مدل لانگمویر ($R^2 > 0.90$) مشاهده شد.^{۱۶} توصیف ایزوترم جذب در مطالعه Shehdeh و همکاران (۲۰۱۶)، با استفاده از مدل لانگمویر ($R^2 > 0.95$) و فروندلیچ ($R^2 > 0.99$) نشان داد که مقادیر R^2 در ایزوترم فروندلیچ از ایزوترم لانگمویر بیشتر است. بنابراین از ایزوترم فروندلیچ پیروی کرد.^{۳۱} پیروی از مدل ایزوترمی فروندلیچ در جذب دیکلوفناک توسط سیلیکای مزوپور SBA-15 در مطالعه Tung و همکاران (۲۰۰۹) نیز اثبات شد.^{۳۷} در مطالعه Xiang و همکاران (۲۰۱۵)، حذف دیکلوفناک با نانولوله های کربنی چند جداره اصلاح شده با اسید نیتریک نیز از ایزوترم فروندلیچ تبعیت کرد.^{۳۴} این نتایج با نتایج مطالعه حاضر مطابقت دارد.

ظرفیت جذب به 6.67 mg/mL رسید. با افزایش سرعت اختلاط از ۵۰ به ۱۵۰ دور در دقیقه حداکثر جذب به $9/35 \text{ mg/mL}$ رسید. در این مطالعه سرعت اختلاط ۱۵۰ دور در دقیقه به عنوان سرعت اختلاط بهینه انتخاب شد.^{۱۶}

اثر یون های مداخله گر بر فرایند جذب

بطور طبیعی آب دارای آنیون های متعددی می باشد که در نتیجه رقابت برای نشستن در سایت های جذب باعث کاهش حذف می شوند.^{۱۶} در این مطالعه به منظور بررسی اثر آنیون های مداخله گر بر جذب دیکلوفناک بر روی نانو ذرات پارامغناطیس $P_4VP - Fe_3O_4$ آنیون های کربنات، بی کربنات، سولفات و کلراید مورد بررسی قرار گرفتند (شکل ۱۰). بطور کلی آنیون هایی با ظرفیت بالا (مانند سولفات و کربنات) اثر تداخلی بیشتری نسبت به آنیون هایی با ظرفیت کم (کلراید و بی کربنات) دارند.^{۱۶} حضور این یون ها باعث کاهش راندمان جذب دیکلوفناک بر روی جاذب شد. در این مطالعه اثر آنیون ها بر کاهش جذب دیکلوفناک بر روی جاذب به ترتیب عبارتند از: $HCO_3^- > CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > CL^-$

در مطالعه Xian و همکاران، نیز حضور این یون ها منجر به تضعیف جذب دیکلوفناک در رزین MIEX شده بود. در نتیجه رقابت بین دیکلوفناک و آنیون ها با ظرفیت بالا مانند سولفات و کربنات در محل های سطح جاذب مشاهده شد.^{۱۶}



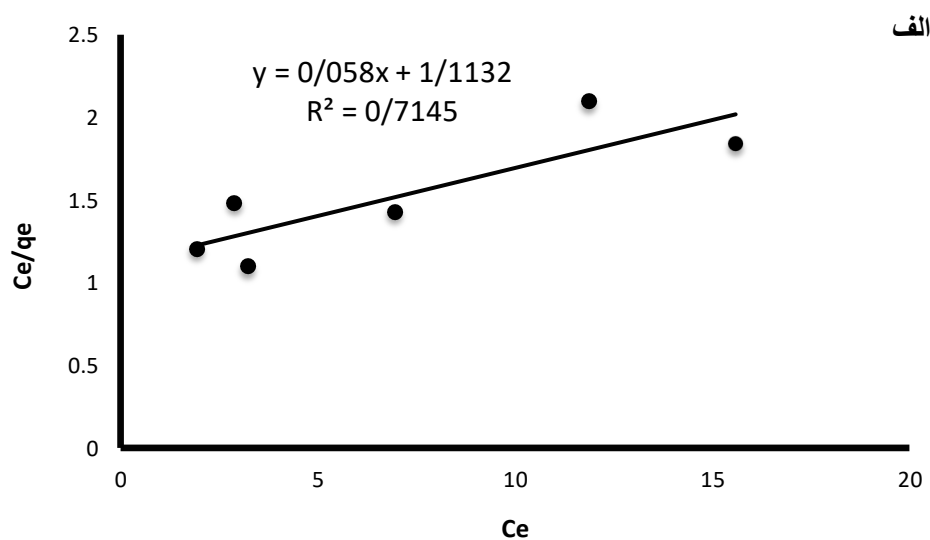
مطالعات جذب

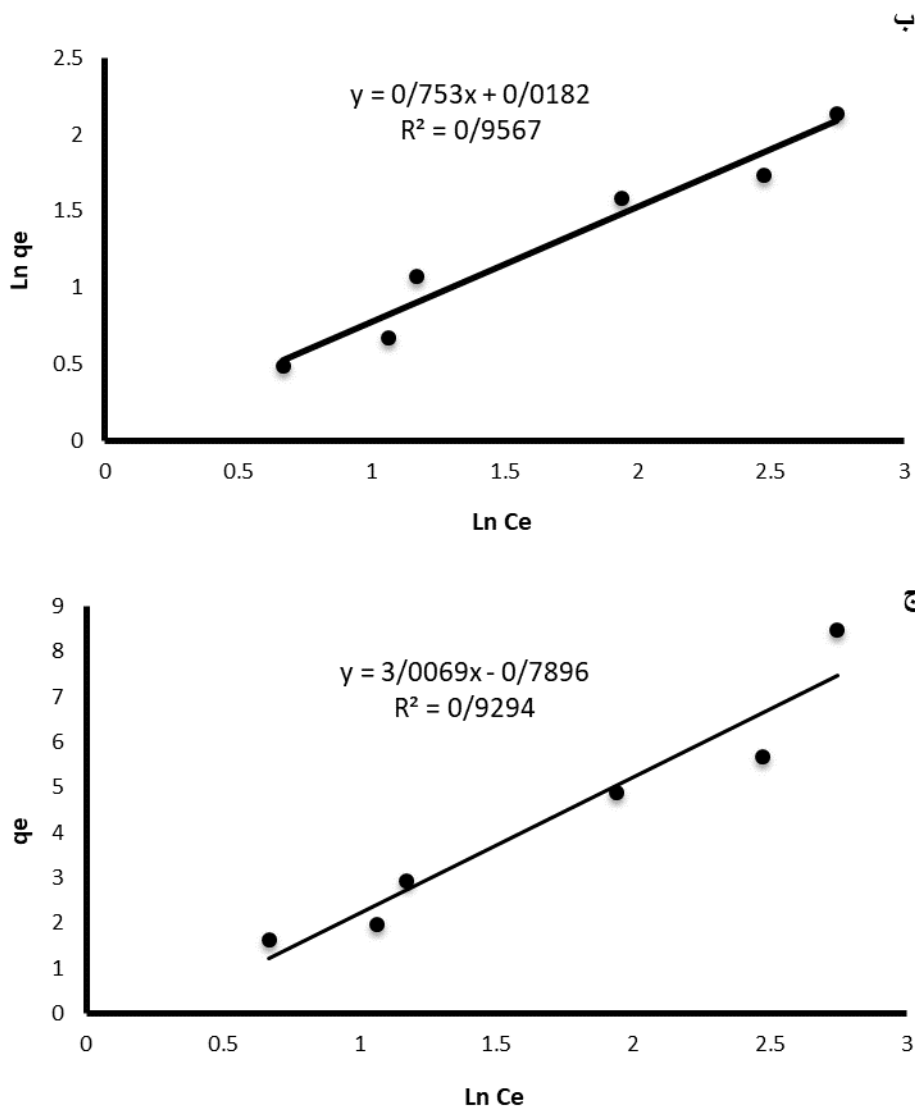
- مطالعات ایزوترم جذب

بررسی معادلات سینتیکی جذب دیکلوفناک با $P_4VP - Fe_3O_4$ و مقایسه ضریب همبستگی مدل فروندلیچ ($0/956 > R^2$) و مقادیر به دست آمده برای مدل لانگمویر ($0/714 > R^2$) و

جدول ۲: پارامترهای ایزوترم‌های جذب دیکلوفناک توسط $P4VP-Fe_3O_4$ در دماهای مختلف

R^2	K_L	q_m	دما (کلوین)	مدل لانگمویر
۰.۷۱۴	۰.۰۵۲	۱۷.۲۴۱	۲۹۸	
R^2	$1/n$	K_F	دما (کلوین)	مدل فروندلیچ
۰.۹۵۶	۰.۷۵۳	۱.۰۱۸	۲۹۸	
R^2	b_T	A_T	دما (کلوین)	مدل تمکین
۰.۹۲۹	۸۲۵۸۵۷	۰.۷۶۸	۲۹۸	





شکل ۱۲: ایزوترم لانگمویر (الف)، فروندلیچ (ب)، تمکین (ج).

شیمیایی مکانیسم غالب و کنترل کننده در فرایند جذب سطحی بوده و بر مبنای جذب فاز جامد بیان می کند که جذب شیمیایی مرحله کند کننده فرایند جذب سطحی است. در مطالعه Czech و همکاران (۲۰۱۶)، در بررسی سینتیکی جذب دیکلوفناک بر روی از نانو لوله های کربنی (CNT) از مدل شبه درجه دوم پیروی کرد^{۳۸}. سینتیک جذب شبه درجه دوم در مطالعه Lawrence و همکاران (۲۰۱۶)، نشان دهنده جذب شیمیایی و اتصال مولکول های هدف به دو یا چند

مطالعات سینتیکی جذب

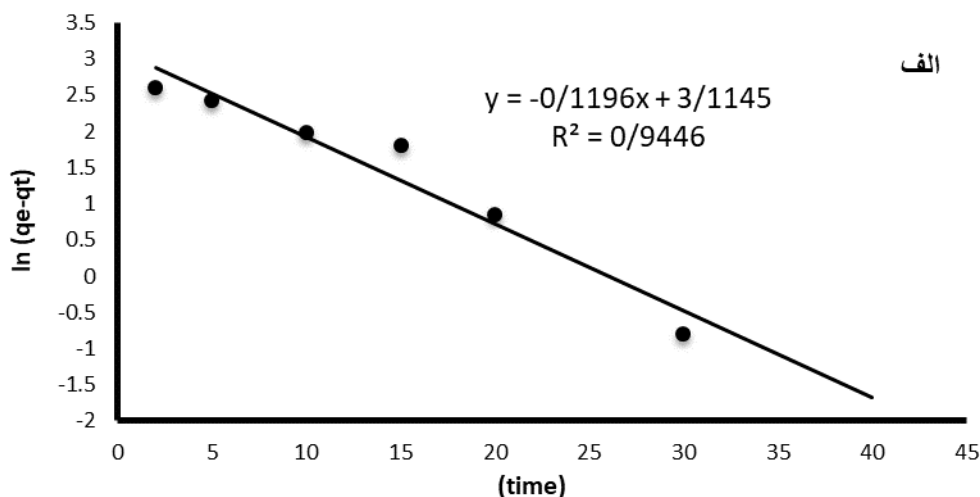
بررسی معادلات سینتیکی جذب دیکلوفناک با P4VP و Fe₃O₄ و مقایسه ضریب همبستگی معادله شبه درجه اول ($R^2 > 0.944$)، معادله شبه درجه دوم ($R^2 > 0.976$) و معادله درون ذره ای ($R^2 > 0.936$) مشخص شد که جذب دیکلوفناک بر روی جاذب ذکر شده از معادله شبه درجه دوم با $R^2 = 0.976$ تبعیت می کند (جدول ۳، شکل ۱۳). سینتیک شبه درجه دوم یا مرحله نفوذ لایه ای نشان می دهد که جذب

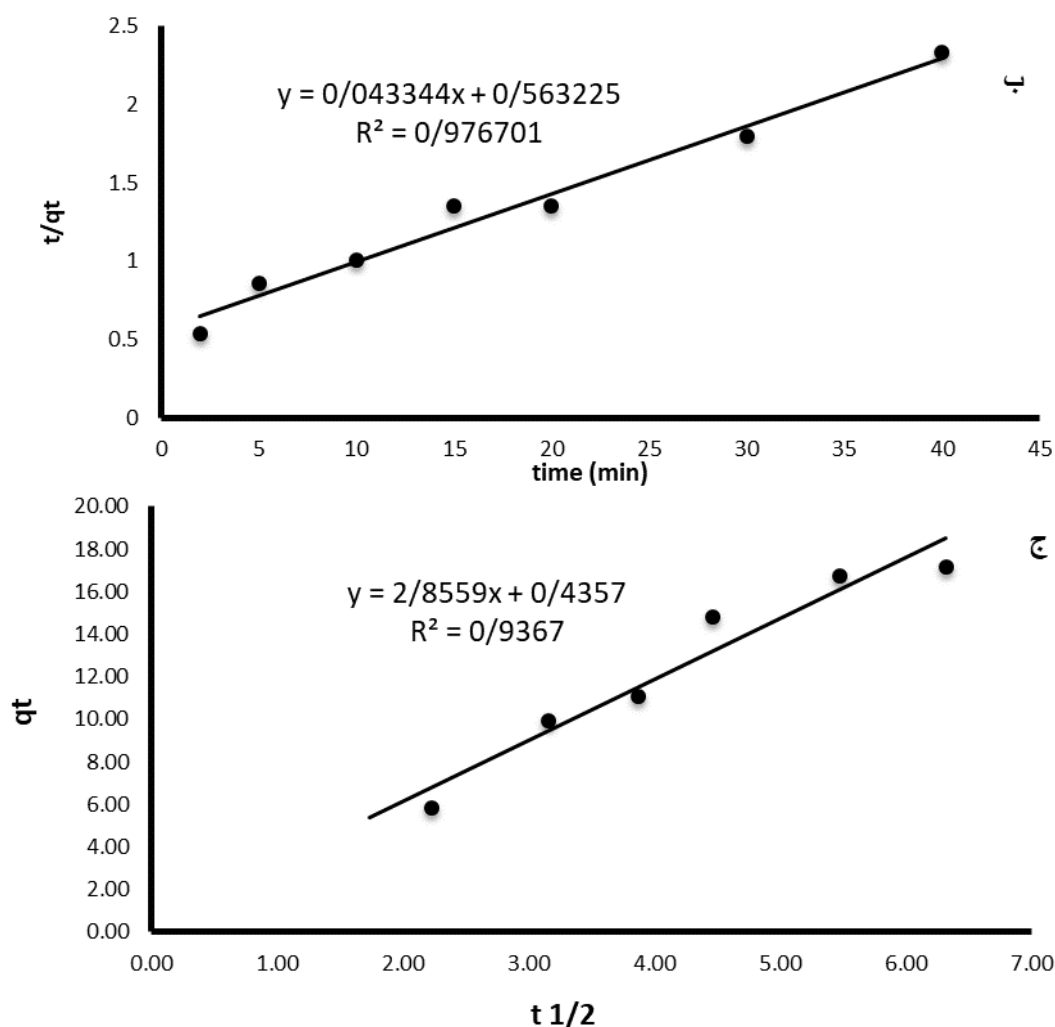
تحت تأثیر جذب شیمیایی و ظرفیت جذب متناسب با تعداد سایت‌های فعال در جاذب است^{۳۶}. جذب دیکلوفناک با استفاده از کربن فعال تهیه شده از هسته زیتون در مطالعه Larous و همکاران (۲۰۱۶)، از مدل ستیک شبه درجه دوم تبعیت کرد^{۴۲}. مدل ستیک شبه درجه دوم در جذب دیکلوفناک توسط سیلیکای مزوپور SBA-15 در مطالعه Tung و همکاران (۲۰۰۹)^{۳۷} و حذف دیکلوفناک با نانولوله‌های کربنی چند جداره اصلاح شده با اسید نیتریک در مطالعه Xiang و همکاران (۲۰۱۵) نیز مشاهده شد^{۳۴}. نتایج این مطالعات مطابق با نتایج مطالعه حاضر دارد.

سایت فعال در سطح پلیمر است^{۳۹}. فرایند جذب دیکلوفناک بر روی نانولوله‌های کربنی چند جداره اصلاح شده با اسید نیتریک در مطالعه Xiang و همکاران (۲۰۱۵)^{۳۴}، جذب دیکلوفناک با فیبر PPy یا سلولزی در مطالعه Bruna و همکاران (۲۰۱۷)^{۴۰} و در مطالعه Álvarez و همکاران (۲۰۱۵)^{۴۱} از ستیک جذب شبه درجه دوم پیروی کرد. ستیک جذب دیکلوفناک بر عملکرد MoS₂ در مطالعه Zhang و همکاران (۲۰۱۶)، با توجه به مقادیر R² استفاده از مدل شبه درجه دوم بهتر از مدل شبه درجه اول می‌باشد. این نتیجه نشان می‌دهد که فرایند جذب دیکلوفناک در MoS₂

جدول ۳: پارامترهای ستیک جذب دیکلوفناک با نانوجاذب P4VP-Fe3O4

R ²	K ₁ (1/min)	q _{e,exp} (mg/mL)	C ₀ (mg/L)	معادله شبه درجه اول
۰.۹۴۴	۰.۱۱۹	۲۲.۵۲۲	۱۵	
R ²	K ₂ (mg/mL/min)	q _{e,exp} (mg/mL)	C ₀ (mg/L)	معادله شبه درجه دوم
۰.۹۷۶	۰.۰۰۳	۲۳.۰۷۳	۱۵	
R ²	K _{ld} (1/min)	q _{e,exp} (mg/mL)	C ₀ (mg/L)	معادله انتشار درون ذره‌ای
۰.۹۳۷	۲۸۵۰	۰.۴۳۶	۱۵	





شکل ۱۳: نمودارهای سینتیک شبه درجه اول (الف)، سینتیک شبه درجه دوم (ب)، نفوذ درون ذره ای وبر-موریس (ج).

دیکلوفناک با نانوجاذب P₄VP - Fe₃O₄ می باشد. مقادیر مثبت آنتروپی استاندارد (ΔS^0) هم بیان می کند که راندمان با افزایش دما در فاز مشترک جامد و مایع در طول فرایند جذب افزایش می یابد. هنگامی که درجه حرارت افزایش می یابد. جذب مواد دارویی به دلیل افزایش حلالیت در آب و تبادل انرژی کاهش می یابد. همچنین کاهش نیروی جاذبه موجب افزایش تحریک مواد شیمیایی حل شده و کاهش برهمکنش فیزیکی با جاذب می گردد. فرایندهای گرماده نشان می دهند که کاهش جذب باتوجه به افزایش دما باعث انتقال گرما به سیستم شده و تعادل به سمت مخالف واکنش حرکت می کند. از آنجایی که

۳-۴ مطالعات ترمودینامیکی جذب مطالعات ترمودینامیکی جذب اطلاعات زیادی در مورد انرژی های داخلی طی فرآیند جذب فراهم می کند^{۱۶}. براساس پارامترهای کمی بدست آمده از جدول ۴، میزان آنتالپی استلندارد (ΔH^0) و انرژی آزاد گیبس (ΔG^0) منفی و میزان آنتروپی استاندارد (ΔS^0) مثبت است. منفی بودن (ΔH^0) نشانه گرماده بودن فرایند جذب دیکلوفناک بر روی جاذب سنتز شده است. به عبارت دیگر افزایش دما تاثیر منفی بر فرایند جذب دارد (برتری دمای ۲۵ به ۴۰ °C) و مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس نیز نشان دهنده خود به خودی بودن فرایند جذب

مطالعه حاضر ΔG^0 (-۱۴) بین ۰ تا ۲۰ kJ/mol - قرار داشت. بنابراین جذب دیکلوفناک بر روی نانو ذرات پارامغناطیس $P_4VP - Fe_3O_4$ یک فرایند فیزیکی است. جذب دیکلوفناک با استفاده از Cyclamen persicum مبتنی بر کربن فعال (CTAC) در مطالعه Shehdeh و همکاران (۲۰۱۶)، که در دماهای ۳۵، ۲۵، ۱۵ و ۴۵ انجام شد. ΔH^0 ۱۷.۴۵- و ΔG^0 منفی و ΔS^0 ۵۰.۰۸ j/mol. k بود. این مطالعه یک فرایند گرما ده و خود به خودی است. راندمان حذف نیز با افزایش دما در طول فرایند جذب کاهش می یابد ^{۳۱}. در مطالعه Xiang و همکاران (۲۰۱۵)، حذف دیکلوفناک با نانولوله های کربنی چند جداره اصلاح شده با اسید نیتریک ΔH^0 برابر kJ ۱۷.۹۴- و ΔS^0 برابر ۴۵.۷۸ J/K بود. منفی بودن ΔH^0 و ΔG^0 نشان دهنده این است که جذب دیکلوفناک بر روی نانولوله های کربنی چند جداره اصلاح شده با اسید نیتریک آگزوترمیک و خود بخودی است. در واقع جذب دیکلوفناک در دماهای بالا کاهش می یابد. مقادیر مثبت ΔS^0 نیز نشان می دهد که راندمان حذف با افزایش دما افزایش می یابد ^{۳۲}. این نتایج با نتایج مطالعه حاضر مطابقت دارد.

میزان ΔH^0 کمتر از ۴۰ kJ/mol است، نشان دهنده یک فرایند فیزیکوشیمیایی است. تغییر انرژی آزاد نیز نشان دهنده یک فرایند خود به خودی است. که بستگی به درجه حرارت دارد ^{۳۱}. در بررسی جذب دیکلوفناک از محلول آبی مبتنی بر Cyclamen persicum کربن فعال توسط Shehdeh و همکاران (۲۰۱۶)، مقادیر ΔH^0 و ΔG^0 منفی بود. نشان دهنده این است که جذب دیکلوفناک بر روی جذب یک فرایند گرما ده و خود به خودی است ^{۳۱}. در مطالعه Xiang و همکاران (۲۰۱۵)، نیز فرایند جذب دیکلوفناک بر روی نانولوله های کربنی چند جداره اصلاح شده با اسید نیتریک به صورت یک فرایند گرما ده گزارش شد ^{۳۲}. جذب دیکلوفناک بر روی رزین MIEX در مطالعه Xian و همکاران (۲۰۱۶)، در دماهای ۱۵- ۲۵- ۳۵ درجه سانتی گراد مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه ΔH^0 مثبت، ΔS^0 مثبت و ΔG^0 منفی بود. این مطالعه نشان دهنده گرما گیر و خود به خودی بودن واکنش جذب است. مقادیر مثبت ΔS^0 هم بیان می کند که راندمان با افزایش دما در طول فرایند جذب افزایش می یابد ^{۱۶}. به عنوان یک قاعده کلی، مقدار ΔG^0 بین ۰ تا ۲۰ kJ/mol - جذب فیزیکی و بین ۸۰- تا ۴۰۰ kJ/mol - جذب شیمیایی است ^{۳۳}. در

جدول ۴: پارامترهای ترمودینامیک جذب دیکلوفناک با نانوجاذب $P_4VP-Fe_3O_4$ در دماهای مختلف

ΔH^0	ΔG^0 (KJ/mol)	ΔS^0	LnKd	T (K)
-۰.۰۷۰۳	-۱۴.۴۴۲	۴۵.۴۷۷	۵.۸۲۹	۲۹۸
	-۱۴.۴۶۱		۵.۷۴۱	۳۰۳
	-۱۴.۸۳۲		۵.۷۰۰	۳۱۳

اقتصادی تصفیه فاضلاب می باشد ^۲. برای تعیین قابلیت استفاده مجدد جاذب برای استفاده های بعدی، برای حذف دیکلوفناک، از تکنیک های شستشو برای بازیابی جاذب می توان از حلال های ساده استفاده کرد ^{۴۴}. همان طور که در شکل ۱۱ مشاهده می گردد، راندمان حذف و ظرفیت جذب پس از هر

تعیین قابلیت استفاده مجدد $P_4VP - Fe_3O_4$

یک پارامتر مهم در کاربردهای تجاری، به ویژه برای اثربخشی هزینه ها بازیافت جاذب می باشد ^{۴۴}. از این رو استفاده مکرر از جاذب یکی از عوامل کلیدی در بهبود فرایند

مرحله تا حدودی کاهش می یافت. از نظر علمی این روند کاملا منطقی می باشد. با توجه به نتایج حاصل پیشنهاد می گردد، کامپوزیت P4VP - Fe₃O₄ به دلیل دارا بودن مزایایی چون جداسازی ساده و سریع، قابل بازیافت، و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه و راندمان حذف بالا می توانند به عنوان یک جاذب موثر و مفید در جذب دیکلوفناک از محلول های آبی مورد استفاده قرار بگیرد. جاذب های پلیمری ظرفیت جذب پایین تری در مقایسه با کربن فعال یا جاذب های مزوپور دارند، اما این جاذب ها دارای مزایای خاصی هستند. این مواد پلیمری کاربردهای بالقوه در تصفیه آب به عنوان جایگزین کربن فعال با توجه به مقاومت مکانیکی و سطح بزرگ شان می باشند. جاذب های پلیمری مقاومت مکانیکی بالایی دارند و توزیع یکسان اندازه منافذ و توانایی بازیابی آسان در شرایط ضعیف را دارند. به رسوب مقاوم هستند و ماندگاری بالا تا ۲۰۰۰ سیکل بازیابی را دارند. بر خلاف کربن فعال که به طور منظم نیاز به بازیابی دارند. جاذب های پلیمری می تواند به صورت یونی و یا آبگریزی با توجه به جهت حذف قطبی و غیرقطبی داروها از آب اصلاح شوند^{۲۹}. نتایج مشابهی را می توان در مطالعه انجام شده در حذف دیکلوفناک با استفاده از اکسید فعال کربن دنبال کرد^{۴۴}. نتایج حاصل از مطالعه Dai و همکاران، در حذف انتخابی دیکلوفناک از آب آلوده با استفاده از میکروسفیرهای پلیمری مولکولی حک شده نشان داد که MIP بارها و بارها می تواند، استفاده شود. و بازیابی آسان MIP در بیش از چندین مرحله جذب یا دفع در بسیاری از برنامه های کاربردی در مقیاس بزرگ در مقایسه با استفاده تنها از کربن فعال (که بازیابی دشوار و تمایل به اشباع در بارگذاری پایین تر دارد) می تواند سودمند باشد^۲.

نتیجه گیری

در بررسی کارایی سنتز و رفتار کامپوزیت P4VP - Fe₃O₄ به منظور بررسی جذب و جلوگیری از حضور دیکلوفناک در

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می دانند از دانشگاه علوم پزشکی البرز به جهت حمایت های مالی این طرح تحقیقاتی (کد طرح: ۱۳۹۴-۰۱-۰۵-۱۱۸۱) تشکر و قدردانی نمایند.

Reference

- Zhang H, Du Z, Ji Y, Mei M. Simultaneous trace determination of acidic non-steroidal anti-inflammatory drugs in purified water, tap water, juice, soda and energy drink by hollow fiber-based liquid-phase microextraction and ultra-high pressure liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Talanta* 2013;109: 177-84.
- Dai C-m, Geissen S-U, Zhang Y-l, et al. Selective removal of diclofenac from contaminated water using molecularly imprinted polymer microspheres. *Environ Pollut* 2011;159(6):11660-6.
- Zhang Y, Geißen S-U, Gal C. Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere* 2008;73(8):1151-61.
- Vieno N, Sillanpää M. Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant—a review. *Environ Int* 2014;69:28-39.
- Tiwari D, Lalhriatpuia C, Lee S-M. Hybrid materials in the removal of diclofenac sodium from aqueous solutions: Batch and column studies. *J Ind Eng Chem* 2015;30:167-73.
- Beltrán FJ, Pocostales P, Alvarez P, Oropesa A. Diclofenac removal from water with ozone and activated carbon. *J Hazard Mater* 2009;163(2): 768-76.
- Perisic DJ, Gilja V, Stankov MN, et al. Removal of diclofenac from water by zeolite-assisted advanced oxidation processes. *J Photochem Photobiol A* 2016;321:238-47.
- Kosjek T, Heath E, Krbavčič A. Determination of non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAIDs) residues in water samples. *Environ Int* 2005;31(5):679-85.
- Nam S-W, Jung C, Li H, et al. Adsorption characteristics of diclofenac and sulfamethoxazole to graphene oxide in aqueous solution. *Chemosphere* 2015;136:20-6.
- Lee CH, Shin Y, Nam MW, et al. A new analytical method to determine non-steroidal anti-inflammatory drugs in surface water using in situ derivatization combined with ultrasound-assisted emulsification microextraction followed by gas chromatography–mass spectrometry. *Talanta* 2014;129:552-9.
- Dawod M, Breadmore MC, Guijt RM, Haddad PR. Counter-flow electrokinetic supercharging for the determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in water samples. *J Chromatogr A* 2009;1216(15):3380-6.
- Yu H, Nie E, Xu J, et al. Degradation of diclofenac by advanced oxidation and reduction processes: kinetic studies, degradation pathways and toxicity assessments. *Water Res* 2013;47(5):1909-18.
- Hartmann J, Bartels P, Mau U, et al. Degradation of the drug diclofenac in water by sonolysis in presence of catalysts. *Chemosphere* 2008;70(3):453-61.
- Hasan Z, Khan NA, Jhung SH. Adsorptive removal of diclofenac sodium from water with Zr-based metal–organic frameworks. *Chem Eng J* 2016;284:1406-13.
- Sotelo J, Rodríguez A, Álvarez S, García J. Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. *Chem Eng Res Design* 2012;90(7):967-74.
- Lu X, Shao Y, Gao N, et al. Adsorption and removal of clofibric acid and diclofenac from water with MIEX resin. *Chemosphere* 2016;161:400-11.
- Ghauch A, Assi HA, Bdeir S. Aqueous removal of diclofenac by plated elemental iron: bimetallic systems. *J Hazard Mater* 2010;182(1):64-74.
- Beltrán FJ, Aguinaco A, García-Araya JF. Kinetic modelling of TOC removal in the photocatalytic ozonation of diclofenac aqueous solutions. *Appl Catal B* 2010;100(1):289-98.
- Escapa C, Coimbra R, Paniagua S, et al. Comparative assessment of diclofenac removal from water by different microalgae strains. *Alg Res* 2016;18:127-34.
- Crittenden JC, Trussell RR, Hand DW, et al. *MWH's water treatment: principles and design*: John Wiley & Sons; 2012.
- Jana P, Bruzzoniti MC, Appendini M, et al. Processing of polymer-derived silicon carbide foams and their adsorption capacity for non-steroidal anti-inflammatory drugs. *Ceram Int* 2016;42(16):18937-43.
- Ali AE-H, Shawky H, El Rehim HA, Hegazy E. Synthesis and characterization of PVP/AAC copolymer hydrogel and its applications in the removal of heavy metals from aqueous solution. *Eur Polym J* 2003;39(12):2337-44.

23. Borneman Z, Gökmen V, Nijhuis HH. Selective removal of polyphenols and brown colour in apple juices using PES/PVP membranes in a single-ultrafiltration process. *J Membran Sci* 1997;134(2):191-7.
24. Huang X, Guo W, Wang G, et al. Synthesis of Mo-Fe₃O₄@ SiO₂@ P4VP core-shell-shell structured magnetic microspheres for alkene epoxidation reactions. *Mater Chem Phys* 2012;135(2):985-90.
25. Vergili I. Application of nanofiltration for the removal of carbamazepine, diclofenac and ibuprofen from drinking water sources. *J Environ Manag* 2013;127:177-87.
26. Lin K, Gan J. Sorption and degradation of wastewater-associated non-steroidal anti-inflammatory drugs and antibiotics in soils. *Chemosphere* 2011;83(3):240-6.
27. Miao Z, Yang F, Luan Y, et al. Synthesis of Fe₃O₄@P4VP@ZIF-8 core-shell microspheres and their application in a Knoevenagel condensation reaction. *J Solid State Chem* 2017;256:27-32.
28. Guo W, Wang G, Wang Q, et al. A hierarchical Fe₃O₄@ P4VP@ MoO₂ (acac)₂ nanocomposite: Controlled synthesis and green catalytic application. *J Molec Catal A* 2013;37:344-89.
29. Akhtar J, Amin NAS, Shahzad K. A review on removal of pharmaceuticals from water by adsorption. *Desalin Water Treat* 2016;57(27):12842-60.
30. Suriyanon N, Punyapalakul P, Ngamcharussrivichai C. Mechanistic study of diclofenac and carbamazepine adsorption on functionalized silica-based porous materials. *Chem Eng J* 2013;214:208-18.
31. Jodeh S, Abdelwahab F, Jaradat N, et al. Adsorption of diclofenac from aqueous solution using Cyclamen persicum tubers based activated carbon (CTAC). *J. Assoc. Arab U Basic Appl Sci* 2016;20:32-8.
32. Torabi-Hokmabadi M, Alahabadi A, Rahmani-Sani A, et al. Investigation of Diclofenac Removal From Aqueous Solutions Using NH₄Cl-Induced Activated Carbon. *J Sabzevar U Med Sci* 2016;23(3):504-15. [In persian].
33. Sellaoui L, Mechi N, Lima ÉC, et al. Adsorption of diclofenac and nimesulide on activated carbon: Statistical physics modeling and effect of adsorbate size. *J Phys Chem Solid* 2017;109:117-23.
34. Hu X, Cheng Z. Removal of diclofenac from aqueous solution with multi-walled carbon nanotubes modified by nitric acid. *Chin J Chem Eng* 2015;23(9):1551-6.
35. Sun K, Shi Y, Wang X, Li Z. Sorption and retention of diclofenac on zeolite in the presence of cationic surfactant. *J Hazard Mater* 2017;323:584-92.
36. Zhang Y, Yin Z, Dai C, et al. Interfacial thermodynamics and kinetics of sorption of diclofenac on prepared high performance flower-like MoS₂. *J Colloid Interf Sci* 2016;481:210-9.
37. Bui TX, Choi H. Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15. *J Hazard Mater* 2009;168(2):602-8.
38. Czech B, Oleszczuk P. Sorption of diclofenac and naproxen onto MWCNT in model wastewater treated by H₂O₂ and/or UV. *Chemosphere* 2016;149:272-8.
39. Madikizela LM, Chimuka L. Synthesis, adsorption and selectivity studies of a polymer imprinted with naproxen, ibuprofen and diclofenac. *J Environ Chem Eng* 2016;4(4):4029-37.
40. Pires BC, Dutra FVA, Nascimento TA, Borges KB. Preparation of PPy/cellulose fibre as an effective potassium diclofenac adsorbent. *React Funct Polym* 2017;113:40-9.
41. Álvarez S, Ribeiro R, Gomes H, et al. Synthesis of carbon xerogels and their application in adsorption studies of caffeine and diclofenac as emerging contaminants. *Chem Eng Res Design* 2015;95:229-38.
42. Larous S, Meniai A-H. Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones. *Int J Hyd Energ* 2016;41(24):10380-90.
43. Kakavandi B, Jahangiri-rad M, Rafiee M, et al. Development of response surface methodology for optimization of phenol and p-chlorophenol adsorption on magnetic recoverable carbon. *Micropor Mesopor. Mater* 2016;231:192-206.
44. Bhadra BN, Seo PW, Jhung SH. Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon. *Chem Eng J* 2016;301:27-34.

Evaluation of the efficiency of P4VP-Fe₃O₄ nanocomposite on the removal of diclofenac from aqueous solutions

Sakineh Mollai Tavani¹, Emad Dehghanifard^{2*}, Mohammad Rafiee³, Seyed Jamal Tabatabai Rezaei⁴

¹ M.Sc of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran.

² Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

³ Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

⁴ Assistant Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Zanjan University, Zanjan, Iran.

Email: dehghanifard@yahoo.com

Received: 9 June 2021; Accepted: 7 August 2021

ABSTRACT

Background and Objectives: Nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) have been widely used in various treatments including inflammatory disorders, pain relief and fever. The permanent presence of these compounds in water resources and possible adverse effects due to toxicological and chemical properties is very important. The aim of this study was to evaluate of the efficiency of P4VP-Fe₃O₄ nanocomposite on the removal of diclofenac from aqueous solutions.

Methods: Adsorbent properties were determined by TEM, SEM, VSM and FTIR techniques. Effect of independent variables such as pH (3-9), adsorbent dose (0.1-2 g/L), contaminant concentration (2-20 mg/L), mixing speed (100-250 rpm), temperature (25-40°C) and the presence of interfering ions (120 min) were investigated. The adsorption process was evaluated using Langmuir, Freundlich, Tamkin isotherm models, and kinetic models of the adsorption process as well as thermodynamic studies.

Results: Results showed that by examining the size and shape of P4VP-Fe₃O₄ composite, the composite had properties such as nano range size, polygonal structure and non-uniform shape. The peak of the pyridine ring in the results of FT-IR analysis of P4VP@Fe₃O₄ composite indicated the presence of C=C bands. In the adsorption process, the optimal removal conditions for diclofenac (contaminant concentration 15 mg/L, pH=5, contact time 75 min, adsorbent dose 1 g/L), the maximum removal efficiency of diclofenac 93.34% and adsorption capacity (q_e) 9.33 mg/g was obtained. Also, the study of adsorption isotherm and kinetics showed that diclofenac adsorption followed Freundlich isotherm (R² <0.956) and quasi-quadratic kinetic model (R² <0.976). The results of thermodynamics also showed a spontaneous reaction.

Conclusion: P4VP-Fe₃O₄ composite can be used as an effective and useful adsorbent in the adsorption of diclofenac and pharmaceutical compounds from aqueous media due to its advantages such as simple and fast separation, recyclable, cost-effective and high removal efficiency.

Keywords: Adsorption, P4VP-Fe₃O₄ composite, Non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), Diclofenac, Aqueous solution.