

## بررسی مقدار حذف ایوپروفن با نانوجاذب رس اصلاح شده و نانولوله‌های کربنی چنددیواره در محیط آبی در حضور نور UV

سجاد صداقت<sup>۱\*</sup>، پوریا سمیعی فر<sup>۲</sup> و محمد عطّار<sup>۲</sup>

۱- استاد شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهر قدس، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی کاربردی، شهر قدس، ایران  
۲- کارشناس ارشد شیمی کاربردی، گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تحقیقات، تهران، ایران

دریافت: آذر ۱۳۹۷، بازنگری: فروردین ۱۳۹۸، پذیرش: اردیبهشت ۱۳۹۸

**چکیده:** تصفیه فاضلاب‌های بیمارستانی و پساب کارخانه‌های داروسازی، اقدامی مهم برای کنترل و افزایش کیفیت آب آشامیدنی است. در چند سال اخیر، بیش‌ترین مقدار آلودگی دارویی، از راه فاضلاب بیمارستانی وارد آب‌های زیرزمینی می‌شود اقدامات مهمی در راستای حذف این مواد انجام گرفته است. در بررسی انجام شده در مقیاس آزمایشگاهی هدف، مقایسه کارایی نانوجاذب رس اصلاح شده (نانوچندسازه تیتانیوم دی‌اکسید/مونت موریلونیت) و نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNTs) برای حذف داروی ایوپروفن، در حضور نور UV بوده است. نتایج حاکی از آن است که برای حذف ایوپروفن با توجه به عملکرد بسیار ضعیف نانوجاذب رس اصلاح شده، استفاده از MWCNTs، قادر به جذب ۹۸٫۹۵٪ از ایوپروفن، در حضور ۰٫۰۶ گرم بر لیتر از جاذب، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، غلظت ایوپروفن ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر، pH خنثی و در مدت دو ساعت، است. داده‌های آزمایش با الگوهای هم‌دما فرایند جذب مقایسه شد. نتایج این مقایسه نشانگر همخوانی بهتر داده‌های به‌دست آمده با الگوی جذب لانگمویر ( $R_2 = 0.9737$ ) نسبت به جذب تمکین ( $R_2 = 0.9554$ ) و فروندلیچ ( $R_2 = 0.9503$ ) است. در نتیجه، می‌توان برای حذف ایوپروفن از فاضلاب‌های بیمارستانی و خانگی از این مطالعه بهره گرفت.

**واژه‌های کلیدی:** نانولوله‌های کربنی چنددیواره، نانوچندسازه تیتانیوم دی‌اکسید/مونت موریلونیت، الگوهای هم‌دما، محلول‌های آبی، ایوپروفن، جذب

### مقدمه

طبیعی است. مواد دارویی پایدار، از آلاینده‌های موجود در فاضلاب‌ها هستند. در چند سال اخیر، توجه به حضور گروه‌های متفاوت دارویی، در محیط‌های آبی افزایش یافته است. به‌طور کلی، این‌گونه داروها در اثر فرایندهای صنعتی و دورریزی داروهای استفاده نشده در محیط رها می‌شوند. بنابراین، ممکن است ورود

امروزه منابع آبی به دلیل افزایش جمعیت، آلودگی‌های زیست‌محیطی و تغییرات آب و هوایی با مشکلات جدی روبه‌رو هستند. از مهم‌ترین دلایل این‌گونه آلودگی‌ها، تخلیه پساب‌های صنعتی حاوی مواد شیمیایی آلی و معدنی به اکوسیستم‌های

رشدی را در مورد اثرات نهفته باقی مانده ایوپروفن بر محیط زیست به وجود آورده و سبب بروز مشکلاتی برای سلامتی می شوند. به همین دلیل، تلاش های بسیاری در جذب حذف این دارو از فاضلابها و پساب های شهری و بیمارستانی انجام شده است. حذف ایوپروفن با کربن فعال ساخته شده از گیاه سیسال که به کمک  $K_2CO_3$  فعال سازی شیمیایی شده است [۹]، کربن فعال با حفره هایی در ابعاد نانو به همراه واحدهای مولکولی آروماتیک با تعداد حلقه های متفاوت با روش GCMC [۱۰] و کربن فعال ساخته شده از منابع طبیعی مانند چوب پنبه و ضایعات شهری مانند پلاستیک [۱۱] از این موارد است. همچنین، نانولوله های کربنی چنددیواره با نام تجاری NC7000 در دو حالت خام و اکسیده شده [۱۲]، پارچه های کربنی فعال و اصلاح شده [۱۳]، فلزات آلی مشتق شده با ذرات کربنی متخلخل PCDM [۱۴] و نانوصفحه های گرافن اکسید (GONPs) [۱۵] نیز برای حذف این ماده به کار گرفته شده اند. استفاده از نانوچندسازه آهن ساخته شده با روش شیمی سبز [۱۶]، نانوچندسازه پارامغناطیسی  $Bi_2O_4/Fe_3O_4$  [۱۷]، نانوچندسازه مغناطیسی کربن-آهن [۱۸] نیز برای حذف ایوپروفن گزارش شده است. افزون بر موردهای یاد شده، روش های دیگری مانند فرایند اژون زنی [۳]، به کارگیری واکنشگاه هوازی ASSBR [۱۹]، روش الکتروشیمیایی با یک نانوصافی لوله ای کربنی چندمنظوره کربوکسیل دار شده [۲۰]، استفاده از نانوصافش در تجهیزاتی که جریان های آبی را از خود عبور می دهند [۲۱]، تجزیه کاتالیستی فراصوت در حضور و عدم حضور نانولوله های کربنی تک دیواره [۲۲ و ۲۳]، فرایندهای تجزیه سونوشیمیایی در حضور  $H_2O_2$  و شناسگر فتون [۲۴] و روشی با عنوان N-doping CNT/TiO<sub>2</sub> [۲۵] نیز برای حذف ایوپروفن به کار گرفته شده اند.

در این پژوهش، با توجه به مطالعات گذشته با سنتز نانوچندسازه تیتانیم دی اکسید/مونت موریلونیت یا TMAN [۲۶] و نانولوله های کربنی چنددیواره (MWCNTs) در محیط های آبی، حذف ایوپروفن در حضور این دو ماده بررسی شد و مناسب ترین

پیوسته آن ها در بلند مدت منجر به افزایش غلظت و حضور دائمی در محیط زیست شود. پژوهش های اخیر نشان می دهند که غلظت های پایین داروها در فاضلاب های شهری، آب های سطحی، آب های زیرزمینی و حتی آب آشامیدنی قابل تشخیص است [۲]. از آنجا که در مورد حذف این نوع مواد در بسیاری از فاضلاب ها برنامه ریزی انجام نمی شود، این گونه مواد به طور کامل حذف نمی شوند. به دلیل ویژگی های فیزیکی و شیمیایی بی همتا (قابلیت بالای حل شدن در آب و بیشتر قابلیت تخریب ضعیف) قادرند که از همه صافی های طبیعی گذر کنند. در نتیجه می توانند وارد جریان خروجی شوند و به منابع آبی زیرزمینی و سطحی برسند و به صورت یک خطر نهفته در آب آشامیدنی تولید شده باشند. بنابراین، فاضلاب ها به عنوان یک منبع مهم آلودگی، به دلیل ناکارآمدی فناوری های متداول تصفیه فاضلاب ها، از راه پساب خروجی به محیط زیست وارد شوند. این روند در سال های اخیر منجر به افزایش نگرانی در مورد حضور طیف وسیعی از مواد دارویی در محیط های آبی شده است [۳ و ۴]. ایوپروفن به عنوان یک داروی ضد التهاب غیراستروئیدی با اثرات ضد درد و تب، برای درمان رماتیسم و حالت های مشابه در سال ۱۹۶۹ میلادی توسط شرکت بوتس<sup>۱</sup> انگلستان و در سال ۱۹۷۴ توسط شرکت آپجان<sup>۲</sup> آمریکا به بازار دارویی وارد شده است. اثربخشی این دارو در آرتریت روماتوئید<sup>۳</sup> و استئوآرتریت<sup>۴</sup> در سازمان FDA<sup>۵</sup> مورد تأیید قرار گرفته است [۵]. ایوپروفن از مشتقات پروپیونیک اسید بوده و به صورت پودری بلوری، سفید رنگ و با گستره ذوب ۵۷ تا ۷۷ درجه سانتی گراد [۶] و نامحلول در آب است [۷]. ایوپروفن به سرعت به شکل مزدوج های متفاوت مثل هیدروکسی-ایوپروفن، کربوکسی-ایوپروفن و کربوکسی-هیدراتروپیک اسید دفع شده و به شدت سمی و مشکوک به اختلال فعالیت های غدد درون ریز در انسان و حیوان است [۸]. ورود ایوپروفن به محیط آبی و پایداری آن ها در محیط به عنوان یک مسئله مهم در محیط زیست مطرح است. این دارو به صورت جزئی در بدن دگرگشت<sup>۶</sup> و به سامانه فاضلاب شهری دفع می شود. این امر نگرانی های بین المللی رو به

1. Boots 2. Upjohn 3. Rheumatoid Arthritis 4. Osteoarthritis 5. Food and Drug Administration 6. Metabolism  
7. Grand Canonical Monte Carlo 8. Porous carbons derived from MOF 9. Graphene oxide nanoplatelets  
10. Aerobic Suspension-Sequencing Batch Reactor 11. Titanium dioxide montmorillonite-albumin nanocomposite

شرایط برای حذف به دست آمد.

روش ساخت نانوچندسازه تیتانیوم دی‌اکسید/مونت‌موریلونیت  
(TMAN)

## بخش تجربی

### مواد مصرفی

تمام محلول‌ها از مواد خالص آزمایشگاهی تهیه شدند. ایوپروفن خالص از شرکت مرک تهیه شد. محلول ایوپروفن به صورت محلول مادر ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتری، با حل کردن مقدار معینی از پودر خالص ایوپروفن در بافر فسفات با نسبت ۸۰ درصد بافر فسفات و ۲۰ درصد آب دوبار تقطیر شده، تهیه شد. همچنین، برای ساخت نانوچندسازه تیتانیوم دی‌اکسید/مونت‌موریلونیت (TMAN)، خاک رس (مونت‌موریلونیت) شرکت فلوکا، سفیده تخم مرغ (آلبومین)، تیتانیوم (IV) کلرید، بافر فسفات و نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNTs) ساخت شرکت مرک، به کار گرفته شدند.

### دستگاه‌ها

pH متر Mettler Toledo مدل MA 235 برای اندازه‌گیری pH، همزن مدل ۳۰۰۵ ساخت شرکت GFL برای هم‌زدن نمونه‌ها، طیف‌سنج دو پرتوی UV-1800 SHIMADZU برای اندازه‌گیری غلظت ایوپروفن نمونه‌ها، ترازوی اندازه‌گیری با دقت ۰٫۰۰۰۱ گرم مدل PW 254 ساخت شرکت ژاپنی ea ADAM، همزن مغناطیسی مجهز به گرم‌کننده مدل MR Hei-end ساخت آلمان در ساخت نانوجاذب TMAN، دستگاه گریزانه مدل EBA 20 ساخت شرکت Hettich آلمان برای تسریع در ته‌نشینی محلول حاوی جاذب، دستگاه فراصوت ULTRASONIC CLEANER مدل JP-030S ساخت چین برای پخش شدن ذرات داخل محلول و در نتیجه یکنواخت شدن مخلوط به کار گرفته شدند. همچنین، از دستگاه‌های پراش پرتو ایکس (XRD) مدل EQUINX 3000 ساخت شرکت Inel فرانسه، آب مقطرگیری مدل ۲۱۰۸ ساخت شرکت GFL، میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل SIGMAVP، آون Memment مدل 100-800 ساخت آلمان و لامپ UV مدل PHILIPS (HG) TL 8W در این پژوهش استفاده شد.

سنتر نانوچندسازه تیتانیوم دی‌اکسید/مونت‌موریلونیت در دو مرحله انجام شد. در مرحله نخست، ۳۰ میلی‌لیتر از سفیده تخم مرغ در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. سپس، محلول مونت‌موریلونیت و تیتانیوم (IV) کلرید تهیه شد. برای تهیه آن، ۱ گرم از مونت‌موریلونیت در ۳۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر با یک همزن مغناطیسی به صورت تعلیق در آمد و با کاغذ صافی، صاف شد. سپس، ۱۰ میلی‌لیتر از تیتانیوم کلرید در زیر هود به آن افزوده و با آب دوبار تقطیر به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده و از آن به‌عنوان پیش‌ران استفاده شد. مرحله دوم مربوط به سنتر نانو چندسازه تیتانیوم دی‌اکسید/مونت‌موریلونیت بود. در این مرحله ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول سفیده تخم مرغ قطره، قطره به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول پیش‌ران درحالی که با یک همزن مغناطیسی هم‌زده می‌شد، افزوده شد. پس از آن مخلوط به دست آمده به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه فراصوت قرار داده شد. سپس، مخلوط به مدت ۵ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد با یک همزن مغناطیسی، هم‌زده شد و رسوب آن با دستگاه گریزانه در مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ rpm به خوبی جدا شد. رسوب به دست آمده درون آون در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در طول شب خشک شد. بلورهای خشک شده، خرد و در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد برای ۵ ساعت کلسینه شد تا ترکیبات آلی آن جدا شود و فقط ترکیبات معدنی آن باقی بماند. تشکیل نانوچندسازه تیتانیوم دی‌اکسید/مونت‌موریلونیت با روش‌های متفاوتی مانند SEM، TEM، FT-IR، UV-Vis، XRD به اثبات رسید [۲۶].

### روش آزمون جذب

برای بررسی مقدار جذب این جاذب، در سامانه ناپیوسته، ۲۰ میلی‌لیتر از محلول ایوپروفن با غلظت مشخص و pH معلوم (که با کلریدریک اسید و سود ۱ نرمال تنظیم شد)، تهیه شد. از آنجایی که ایوپروفن در آب خالص حل نمی‌شود، از محلولی شامل

در این بررسی، غلظت‌های ۱۵، ۲۰ و ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر به‌کارگرفته شد. سایر مقادیر شامل مناسب‌ترین مقدار جاذب و دمای به‌دست آمده از مراحل پیش، ۲ ساعت زمان هم‌زدن و pH محیط نمونه بود.

#### تأثیر تغییرات مدت بر جذب

در این بررسی مدت‌های ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰ و ۲۴۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. سایر مقادیر شامل مناسب‌ترین مقدار جاذب، دما و غلظت ایوپروپوفن به‌دست آمده از مراحل پیش و pH محیط نمونه بود.

#### تأثیر تغییرات pH بر جذب

در این بررسی pHهای ۵، ۷ و ۹ مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، همانند آزمایش‌های پیشین سایر مقادیر شامل مناسب‌ترین مقدار جاذب، دما، غلظت ایوپروپوفن و مدت به‌دست آمده از مراحل پیش در ۲۰ میلی‌لیتر مقدار نمونه است. برای به‌دست آوردن مقادیر درصد حذف و ظرفیت جذب از معادله‌های ۱ و ۲ استفاده شده است.

$$q_e = \frac{V \times (C_i - C_f)}{m} \quad (1)$$

(ظرفیت جذب)

$$R \% = \left( \frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (2)$$

(درصد حذف)

که در آن‌ها V حجم محلول بر حسب میلی‌لیتر،  $C_i$  غلظت اولیه بر حسب میلی‌گرم بر لیتر،  $C_f$  غلظت نهایی بر حسب میلی‌گرم بر لیتر و m جرم جاذب بر حسب گرم است.

### نتیجه‌ها و بحث

#### نمودار واسنجی محلول‌های استاندارد ایوپروپوفن

پیش از انجام آزمایش‌ها، نمودار واسنجی مربوط به محلول‌های استاندارد ایوپروپوفن رسم شد. با خواندن مقدار جذب نمونه‌ها با دستگاه طیف‌سنجی و قراردادن آن در فرمول خطی که از نمودار

نسبت ۸۰ به ۲۰ بافر فسفات و آب دوبار تقطیر، به‌عنوان حلال استفاده شد. این حلال و ایوپروپوفن در یک ارلن ۱۰۰ میلی‌لیتری به مدت ۱ ساعت بر همزن مغناطیسی با سرعت معین هم‌زده شد تا ایوپروپوفن حل شود. پس از افزودن مقدار معینی از جاذب، مخلوط بر یک همزن با دما و سرعت مشخص قرار داده شد. برای اثربخشی بیشتر جاذب و با فرض فعال‌تر شدن رادیکال‌های آزاد  $TiO_2$  موجود در جاذب TMAN در حضور نور UV [۲۶]، تمام آزمایش‌ها درون UV-Box انجام شد. همچنین، به منظور یکسان‌شدن شرایط آزمایش برای هر دو جاذب، تمام مراحل آزمایش‌های مربوط به MWCNTs نیز در حضور نور UV و درون UV-Box انجام شد. در نهایت، پس از پایان هم‌زدن، جذب نمونه‌ها با دستگاه طیف‌سنج در طول موج ۲۲۳ نانومتر خوانده شد. انجام آزمایش‌ها با دو جاذب در شرایطی یکسان انجام شد و تأثیر تغییرات مقدار جاذب، دما، غلظت ایوپروپوفن، زمان و pH مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، برای افزایش دقت و صحت نتایج، تمام مراحل سه بار تکرار شد.

#### تأثیر تغییرات مقدار جاذب بر جذب

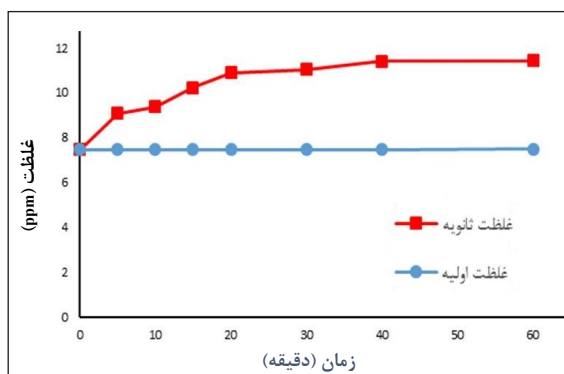
هدف از این بررسی، تعیین کمترین مقدار جاذب برای بیشترین مقدار حذف بود. برای این منظور از مقادیر ۰٫۰۱، ۰٫۰۲، ۰٫۰۳، ۰٫۰۴ و ۰٫۰۶ گرم بر لیتر از MWCNTs و مقادیر ۰٫۰۰۴، ۰٫۰۰۸، ۰٫۰۱۲، ۰٫۰۱۶ گرم بر لیتر از TMAN استفاده شد. همچنین، از ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر غلظت ایوپروپوفن، ۲۵ درجه سانتی‌گراد، ۲ ساعت هم‌زدن و pH محیط نمونه، استفاده شد.

#### تأثیر تغییرات دما بر جذب

در این بررسی دماهای ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شد. سایر مقادیر شامل مناسب‌ترین مقدار جاذب به‌دست آمده از مرحله قبل، ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر غلظت ایوپروپوفن، ۲ ساعت زمان هم‌زدن و pH محیط نمونه بود.

#### تأثیر تغییرات غلظت ایوپروپوفن بر جذب

جدیدی شده که خود را به صورت واجذب نشان داده است. فرضیه دیگر آن است، که حفره‌های موجود در نانوجندسازه برای جذب داروی ایبوپروفن که یک ترکیب آلی است، به شکل مطلوبی عمل نمی‌کنند.



شکل ۱ نمودار افزایش غیرمنتظره غلظت ثانویه پس از افزودن جاذب TMAN در حضور نور UV

نتایج آزمایش جذب با نانولوله‌های کربنی چنددیواره (*MWCNTs*) با انجام آزمایش‌های متفاوت در حضور نور UV، شرایط بهینه برای جذب ایبوپروفن با نانولوله‌های کربنی چنددیواره طی مراحل زیر به دست آمد.

#### بررسی اثر تغییرات مقدار جاذب بر جذب

در این بررسی مقادیر جاذب متغیر در نظر گرفته شده است. نتیجه آزمایش‌های انجام شده، نشان دادند که هر چقدر مقدار جاذب بیشتر شود، درصد حذف بیشتر می‌شود. به طوری که در مقدار ۰/۰۶ گرم بر لیتر حذف مطلوبی انجام شد. دلیل این نتیجه را می‌توان افزایش سطح مؤثر جاذب نسبت به مقدار ثابت ماده جذب شونده، در هر مرحله نسبت به مرحله پیش دانست (شکل ۲).

#### بررسی اثر تغییرات دما بر جذب

در این بررسی با افزایش دما، مقدار ظرفیت جذب و درصد حذف کاهش یافت. با افزایش دما، و به دنبال آن افزایش مقدار

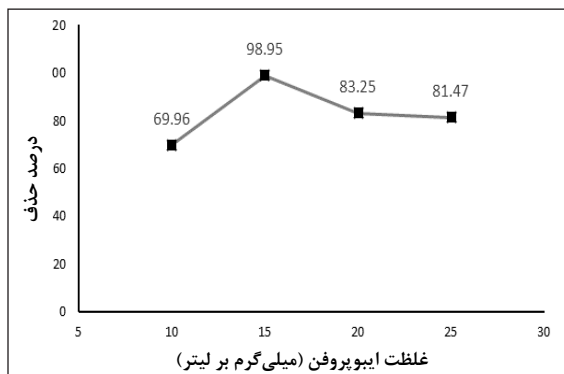
واسنجی به دست آمد، مقدار غلظت نمونه‌ها برآورده شد. برای رسم نمودار واسنجی غلظت‌های معلوم از محلول ایبوپروفن تهیه و سپس، جذب نمونه‌ها با دستگاه طیف‌سنج در طول موج ۲۲۳ نانومتر خوانده شد. نمودار خطی که از رسم محور جذب نمونه‌ها در مقابل غلظت نمونه‌ها به دست می‌آید، نمودار واسنجی ایبوپروفن است. این نمودار بیانگر یک معادله خطی با ضریب همبستگی  $(R^2)$  است. هر چقدر ضریب همبستگی به عدد یک نزدیک‌تر باشد، معادله به دست آمده مطلوب‌تر خواهد بود.

#### نتایج آزمایش جذب با نانوجاذب تیتانیم دی‌اکسید/مونت موریلونیت (TMAN)

با انجام آزمایش در شرایط متفاوت و در حضور نور UV، هنگامی که جاذب تیتانیم دی‌اکسید/مونت موریلونیت به محلول ایبوپروفن افزوده شد نه تنها جذبی انجام نشد بلکه با گذشت زمان مقدار جذبی از طیف‌سنج خوانده می‌شد. به بیان دیگر، غلظت به جای کمتر شدن، بیشتر هم شد (شکل ۱). نتایج آورده شده از میانگین داده‌ها پس از سه بار تکرار این آزمایش به دست آمده است. آزمایش با مونت موریلونیت خالص نیز انجام و پس از مدت چند دقیقه نتایج مشابهی به دست آمد.

توضیح اینکه در ساختار مونت موریلونیت ترکیب شیمیایی ثابت نبوده و به مقدار زیادی، به مقدار آب موجود در شبکه بلوری آن بستگی دارد. گاهی مقداری  $K_2O$  و  $Na_2O$  نیز در آن یافت می‌شود. همچنین، به علت قابلیت زیاد جانشینی یون‌ها در شبکه بلوری آن هرگز یک فرمول ثابت ندارد. ساختار مونت موریلونیت، لایه‌ای هشتوجهی در بین دو لایه چهاروجهی محبوس شده است و تنها نیروی موجود بین این صفحه‌ها، نیروهای واندروالسی ضعیف است. به همین دلیل، در هنگام تماس با آب، ساختار بلوری آن به راحتی مولکول‌های آب را جذب و تا شش برابر حجم اولیه خود متورم می‌شود. می‌توان این نتیجه را گرفت، هنگامی که نانوجندسازه TMAN به محلول ایبوپروفن افزوده شده است، واکنش بین ساختار مونت موریلونیت با ساختار مولکولی ایبوپروفن یا حتی بافر فسفات موجود در حلال موجب ایجاد فراورده جانبی

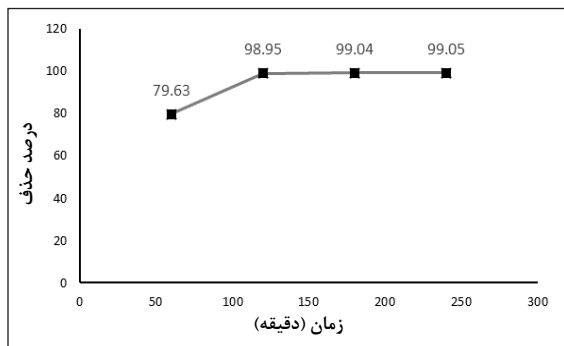
این غلظت و رسیدن به ۲۵ میلی گرم بر لیتر با شیبی ملایم درصد حذف کاهش یافت. علت این نتیجه را می توان به اشغال شدن تمام مکان های خالی جاذب به علت ازدحام مولکول های ایوپروفن در محیط دانست. بیش ترین حذف در غلظت ۱۵ ppm ایوپروفن برابر ۹۸٫۹۵٪ بود.



شکل ۴ نمودار تأثیر تغییرات غلظت ایوپروفن بر جذب آن با جاذب نانولوله های کربنی چنددیواره در حضور نور UV

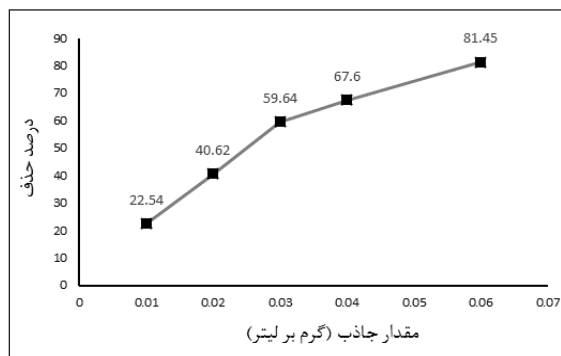
#### اثر تغییرات زمان بر جذب

با شروع آزمایش به مدت ۶۰ دقیقه حذف ایوپروفن روند خوبی را از خود نشان داد. و از زمان ۶۰ الی ۱۲۰ دقیقه نیز تغییرات بسیار اندکی ایجاد شد. اما از ۱۲۰ الی ۲۴۰ دقیقه مقدار جذب به طور تقریبی ثابت ماند و تغییرات چشمگیری نداشت (شکل ۵). دلیل این روند را می توان رسیدن تعادل بین مکان های خالی و مقدار مولکول های ایوپروفن در محیط دانست. از این رو، زمان بهینه برای انجام این آزمون ۱۲۰ دقیقه در نظر گرفته شد.

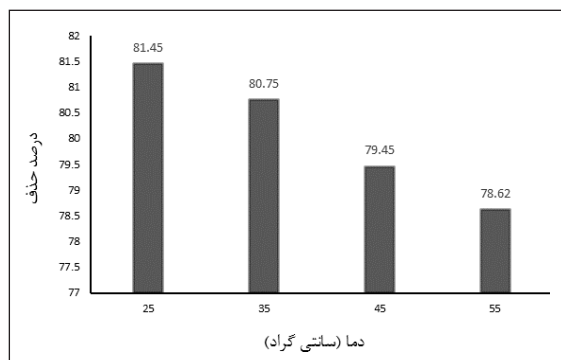


شکل ۵ نمودار تأثیر تغییرات زمان بر جذب ایوپروفن با جاذب نانولوله های کربنی چنددیواره در حضور نور UV

تحرك مولکول های ایوپروفن موجب شده تا مولکول های دارویی از دسترس ذرات جاذب خارج شود و مقدار جذب کاهش یابد. در فرضیه ای محتمل تر می توان گفت که افزایش دما موجب تغییر در ساختار شیمیایی دارو شده و موجب اختلال در اتصال آن به سطح جاذب می شود. به دنبال افزایش دما این احتمال نیز افزایش می یابد. بهینه ترین دما در این آزمایش ۲۵ درجه سانتی گراد است (شکل ۳).



شکل ۲ نمودار تأثیر تغییرات مقدار جاذب نانولوله های کربنی چنددیواره بر جذب ایوپروفن در حضور نور UV



شکل ۳ نمودار تأثیر تغییرات دما بر جذب ایوپروفن، با جاذب نانولوله های کربنی چنددیواره در حضور نور UV

#### بررسی اثر تغییرات غلظت ایوپروفن بر جذب

بر پایه آزمایش های انجام شده با افزایش مقدار غلظت ایوپروفن، ظرفیت جذب نیز بیشتر شد، در حالی که درصد حذف رفتار متفاوتی را از خود نشان داد، به گونه ای که از غلظت ۱۰ به ۱۵ میلی گرم بر لیتر افزایش ناگهانی دیده شد (شکل ۴). با عبور از

لانگمویر (l/mg) است.

همدمای فروندلیچ:

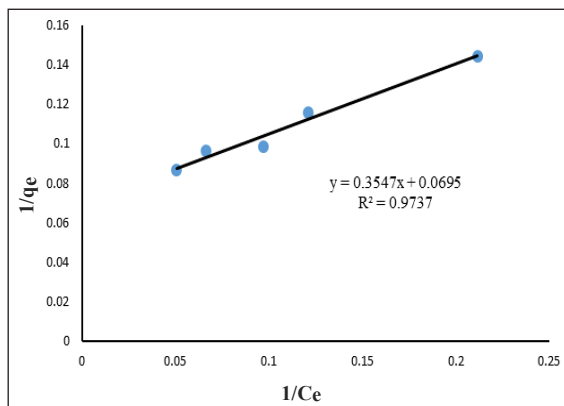
$$\ln q_e = \ln kf + (1/n) \ln C_e \quad (4)$$

که در آن،  $K_f$  ثابت فروندلیچ، نشان دهنده ظرفیت جاذب  $(\text{mg/g})$  و  $n$  ثابت فروندلیچ، نشان دهنده شدت جذب است.

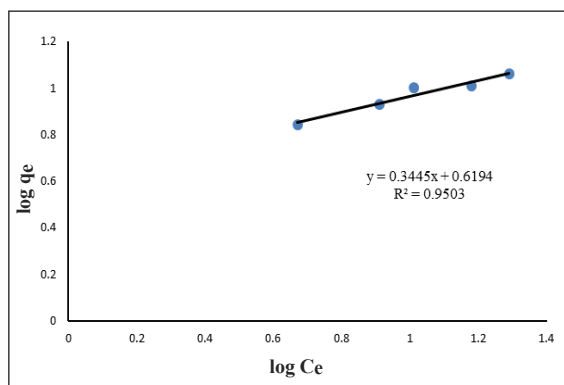
همدمای تمکین:

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (5)$$

که در آن،  $B$  ثابت همدمای تمکین ( $\text{kJ/mol}$ ) و  $A$  ثابت پیوندی، نشان دهنده حداکثر انرژی پیوندی ( $\text{l/g}$ ) است.



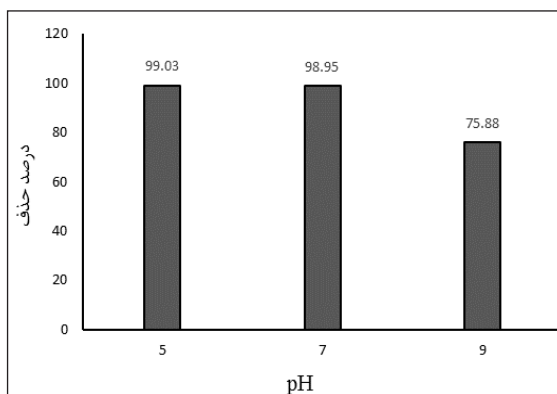
شکل ۷ نمودار لانگمویر برپایه داده‌های تجربی



شکل ۸ نمودار فروندلیچ برپایه داده‌های تجربی

اثر تغییرات pH بر جذب

نتایج این بررسی نشان داد که در pH برابر با ۵، درصد حذف به مقدار اندکی بالاتر از pH برابر با ۷ بود، ولی در محیط بازی (pH برابر با ۹) درصد حذف کاهش یافت (شکل ۶). دلیل این روند را می‌توان به ماهیت اسیدی محلول حاوی ایوپروفن نسبت داد. از آنجایی که در pH های خنثی و اسیدی تغییرات چشمگیری دیده نشد. برای حفظ ماهیت کاربردی، pH برابر با ۷ به‌عنوان pH مناسب انتخاب شد.



شکل ۶ نمودار تأثیر تغییرات pH بر جذب ایوپروفن، با جاذب نانولوله‌های کربنی چنددیواره در حضور نور UV

مقایسه داده‌های تجربی با الگوهای همدمای جذب

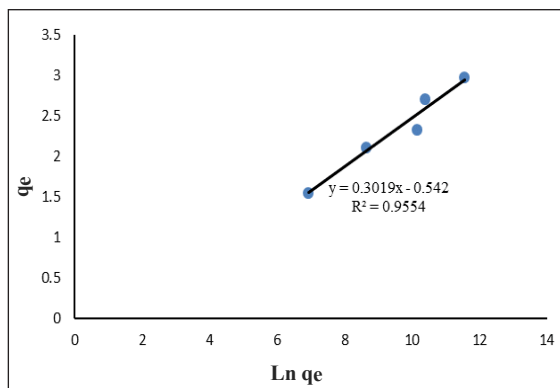
برپایه نتایج به‌دست آمده از فرایند جذب ایوپروفن با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و معادله‌های فروندلیچ و لانگمویر و تمکین (که در زیر آورده شده‌اند)، نمودارهای مربوط رسم شدند (شکل‌های ۷ تا ۹).

همدمای لانگمویر:

$$(C_e/q_e) = (C_e/q_{max}) + 1/(b.q_{max}) \quad (3)$$

که در آن،  $C_e$  غلظت نهایی ماده جذب‌شونده در محلول پس از برقراری تعادل ( $\text{mg/l}$ )،  $q_e$  مقدار ماده جذب شده در شرایط تعادل ( $\text{mg/g}$ )،  $q_{max}$  ظرفیت جذب ( $\text{mg/g}$ ) و  $b$  ثابت

تیتانیم دی اکسید/مونت موریلونیت و نانولوله های کربنی چنددیواره مورد بررسی قرار گرفت. در ساختار نانوجندسازه TMAN، نانورس به دلیل ساختار ورقه ای بی همتهای خود و با توجه به توانایی جذب بسیار بالا نقش جاذب را ایفا می کند. تیتانیم دی اکسید عامل دار شده، به عنوان جاذب UV یا فتوکاتالیست، وظیفه تخریب آلاینده دارویی را با نور UV عهده دار است. با توجه به الگوی XRD، این جاذب فاز آناتاز  $TiO_2$  موجود بود در آزمایش های متفاوت مشاهده شد که این جاذب (TMAN) در حذف ایوپروفرن مؤثر نبود، بلکه باعث وا جذب نیز شد. نانوجاذب MWCNTs نتایجی بسیار قابل قبول تر را از خود نشان داد. در بررسی های انجام شده مناسب ترین شرایط آزمایشگاهی که شامل ۰.۰۶ گرم بر لیتر از جاذب MWCNTs، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، غلظت ایوپروفرن ۱۵ میلی گرم بر لیتر، ۲۰ میلی گرم مقدار نمونه آزمایشی، pH خنثی و در مدت دو ساعت مقدار جذب ۹۸.۹۵٪ را از خود نشان داد. با توجه به آزمون های انجام شده مناسب ترین الگوی جذبی، الگوی لانگمویر با ضریب همبستگی برابر با ۰.۹۷۴ بود. در این همدمای پیوندهای سطحی، ناشی از نیروهای فیزیکی (نیروهای الکترواستاتیکی لندن- واندروالس) در نظر گرفته شده است. به بیان دیگر، جذب تنها به صورت تک لایه ای بر سطح جاذب که مکان های جذب محدود و یکسان معتبر دارد، انجام می شود.



شکل ۹ نمودار تمکین برپایه داده های تجربی

همان گونه که از نتایج مشاهده می شود (جدول ۱)، مناسب ترین الگوی جذب در این پژوهش، الگوی لانگمویر با ضریب همبستگی  $(R^2)$  برابر با ۰.۹۷۳۷ است. این همدمایها به طور معمول برای تعیین کمیت و سنجش کارایی جاذب های متفاوت استفاده می شود. در این همدمای پیوندهای سطحی، ناشی از نیروهای فیزیکی (نیروهای الکترواستاتیکی لندن- واندروالس) در نظر گرفته شده است. پس جذب تنها به صورت تک لایه ای انجام می شود، که بر سطح جاذب، دارای مکان های جذب محدود و یکسان معتبر است.

جدول ۱ عامل های معادله های فروندلیچ و لانگمویر و تمکین برای جذب ایوپروفرن با نانولوله های کربنی چنددیواره

$q_{max}$	۱۴,۳۸۸	لانگمویر
$b_i$ (l/mg)	۰,۱۹۵	
$R^2$	۰,۹۷۴	
$K_f$	۴,۱۶۲	فروندلیچ
$n_f$	۲,۹۰۲	
$R^2$	۰,۹۵۰	
A	۰,۱۶۶	تمکین
B	۰,۳۰۱	
$R^2$	۰,۹۵۵	

## مراجع

- [1] Zarei, S.; Dehvari, M.; Jamshidi, B.; Sadani, M.; Journal of Rafsanjan University of Medical Sciences 13, 897-908, 2015.
- [2] Sayadi, M.; Trivedy, R.; Pathak, R.; Control Pollution 26, 89-94, 1970.
- [3] Oghazyan, A.; Yazdanbakhsh, A.; Eslami, A.; Asadi, A.; Journal of Health in the Field 4, 17-19, 2017.
- [4] Heberer, T.; Toxicology Letters 131, 5-17, 2002.
- [5] Moghbel, A.; Salimi, E.; Jundishapur Scientific

## نتیجه گیری

در این پژوهش، حذف ایوپروفرن با جاذب های نانوجندسازه



- Medical Journal 1, 98-99, 2009.
- [6] Yong, C.S.; Oh, Y.K.; Jung, S.H.; Rhee, J.D.; Kim, H.D.; Kim, C.K.; Choi, H.G.; European Journal of Pharmaceutical Sciences 23, 347-353, 2004.
- [7] Galichet, L.; Moffat, A.; Osselton, M.; Widop, B.; "Clarke's analysis of drugs and poisons", Pharmaceutical Press, London, 2004.
- [8] Boynton, C.S.; Dick, C.F.; Mayor, G.H.; The Journal of Clinical Pharmacology 28, 512-517, 1988.
- [9] Mestre, A.S.; Bexiga, A.S.; Proença, M.; Andrade, M.; Pinto, M.L.; Matos, I.; Fonseca, I.M.; Carvalho, A.P.; Bioresource Technology 102, 8253-8260, 2011.
- [10] Bahamon, D.; Carro, L.; Guri, S.; Vega, L.F.; Journal of Colloid and Interface Science 498, 323-334, 2017.
- [11] Mestre, A.S.; Pires, J.; Nogueira, J.M.; Parra, J.B.; Carvalho, A.P.; Ania, C.O.; Bioresource Technology 100, 1720-1726, 2009.
- [12] Dutko, O.; Chovanec, O.; Mikeska, M.; Martynková, G.S.; Plachá, D.; Advanced Science Letters 22, 647-650, 2016.
- [13] Guedidi, H.; Reinert, L.; Soneda, Y.; Bellakhal, N.; Duclaux, L.; Arabian Journal of Chemistry 10, S3584-S3594, 2017.
- [14] Bhadra, B.N.; Ahmed, I.; Kim, S.; Jung, S.H.; Chemical Engineering Journal 314, 50-58, 2017.
- [15] Banerjee, P.; Das, P.; Zaman, A.; Das, P.; Process Safety and Environmental Protection 101, 45-53, 2016.
- [16] Ali, I.; AL-Othman, Z.A.; Alwarthan, A.; Journal of Molecular Liquids 219, 858-864, 2016.
- [17] Xia, D.; Lo, I.M.; Water Research 100, 393-404, 2016.
- [18] Singh, K.P.; Singh, A.K.; Singh, U.V.; Verma, P.; Environmental Science and Pollution Research 19, 724-738, 2012.
- [19] Hasan, H.A.; Abdullah, S.R.S.; Al-Attabi, A.W.N.; Nash, D.A.H.; Anuar, N.; Rahman, N.A.; Titah, H.S.; Separation and Purification Technology 157, 215-221, 2016.
- [20] Bakr, A.R.; Rahaman, M.S.; Chemosphere 153, 508-520, 2016.
- [21] Vergili, I.; Journal of Environmental Management 127, 177-187, 2013.
- [22] Al-Hamadani, Y.A.; Chu, K.H.; Flora, J.R.; Kim, D.H.; Jang, M.; Sohn, J.; Joo, W.; Yoon, Y.; Ultrasonics Sonochemistry 32, 440-448, 2016.
- [23] Al-Hamadani, Y.A.; Jung, C.; Im, J.K.; Boateng, L.K.; Flora, J.R.; Jang, M.; Heo, J.; Park, C.M.; Yoon, Y.; Chemical Engineering Science 162, 300-308, 2017.
- [24] Adityosulindro, S.; Barthe, L.; González-Labrada, K.; Haza, U.J.J.; Delmas, H.; Julcour, C.; Ultrasonics Sonochemistry 39, 889-896, 2017.
- [25] Su, C.-Y.; Xu, Y.; Zhang, W.; Zhao, J.; Tang, X.; Tsai, C.H.; Li, L.J.; Chemistry of Materials 21, 5674-5680, 2009.
- [26] Varmazyar, A.; Sedaghat, S.; Khalaj, M.; RSC Advances 7, 37214-37219, 2017.



## Comparing the ability of modified nanoclays with multiwall carbon nanotubes in adsorption of ibuprofen from aqueous solutions in the presence of UV light

S. Sedaghat <sup>\*1</sup>, P. Samieifar<sup>2</sup>, M. Attar<sup>2</sup>

1. Prof. of Applied Chemistry, Department of Chemistry, College of Science, Shahr-e-Qods Branch, Islamic Azad University, Shahr-e-Qods, Iran
2. M.Sc. in Applied Chemistry, Department of Chemistry, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Received: December 2018, Revised: March 2019, Accepted: April 2019

**Abstract:** The treatment of groundwater in order to remove the pharmaceutical contaminants from hospital wastewater and household sewage has always been a crucial issue as the most pharmaceutical pollution of groundwater is derived from hospital wastewater. In recent years important steps have been taken for removing the pharmaceutical compounds from water bodies. This research was an experimental study on a laboratory scale with the aim of comparing the efficiency of modified nanoclays (titanium dioxide/montmorillonite/nanocomposite) and multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) on removing ibuprofen in the presence of UV light. The results showed low efficiencies in ibuprofen removal using the modified nanoclays whereas the 98.95% efficiency was obtained using MWCNTs and the optimized experimental parameters were 0.06 g/l, 25 °C, 15 mg/l, 7, and 2 hours as adsorbent amount, temperature, ibuprofen amount, pH, and the contact time, respectively. Equilibrium adsorption data fit to isotherm models and attained a better correlation with the order of models as Temkin ( $R_2 = 0.9737$ ) > Langmuir ( $R_2 = 0.9554$ ) > Freundlich ( $R_2 = 0.9503$ ). The results of this research can be used in removing ibuprofen from hospital waste waters.

**Keywords:** Multiwalled carbon nanotubes, Albumin/titanium dioxide/montmorillonite, nanocomposite, Isotherm models, Aqueous solutions, Ibuprofen, Adsorption