

Research Paper

Investigation of Diclofenac Removal From Aqueous Solutions Using NH_4Cl -Induced Activated Carbon

Mahnaz Torabi-Hokmabadi¹, *Ahmad Alahabadi², Abolfazl Rahmani-Sani³, Somayyeh Zarei-Tazarghi¹, Hamidreza Karimi-Sani⁴, Mohamadreza Behrozikhah⁵

1. BSc. Student, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran.
2. Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran.
3. Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran.
4. BSc., Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran.
5. MSc., Department of Nutrition and Biochemistry, School of Medicine, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran.

Citation: Torabi-Hokmabadi M, Alahabadi A, Rahmani-Sani A, Zarei-Tazarghi S, Karimi-Sani HR, Behrozikhah MR. [Investigation of Diclofenac Removal From Aqueous Solutions Using NH_4Cl -Induced Activated Carbon (Persian)]. Journal of Sabzevar University of Medical Sciences. 2016; 23(3):504-515. <http://dx.doi.org/10.21859/sums-2303504>

 <http://dx.doi.org/10.21859/sums-2303504>

Received: 05 Mar. 2016

Accepted: 04 May 2016

ABSTRACT

Background Painkillers such as diclofenac are widely used in human medicine and veterinary medicine. Because of their excretion into water resources and subsequent environmental hazards, their removal from the waters and wastewaters is essential. Since, these drugs cannot undergo biodegradation, an advanced treatment such as adsorption method must be applied for their removal and one of the best adsorbents in this regard is activated carbon. This study aimed to investigate the removal of diclofenac contaminant by NH_4Cl -induced activated carbon.

Materials & Methods Activated carbon produced from agricultural wastes was impregnated with ammonium chloride (NH_4Cl) and activated at 800°C. The experiments were conducted in a closed system using a magnet stirrer at 100 rpm. In this investigation, the effects of several variables, namely adsorbent concentration, contact time, pH, and temperature, on the removal of diclofenac were evaluated. Then, isotherms and adsorption thermodynamic were explored. We used DR 5000 spectrophotometer model for drug analysis with the wavelength of 275 nm.

Results The produced NAC (NH_4Cl -induced activated carbon), having the special surface of 1029 m^2/g and pores volume of 2.46 nm, was able to remove 0.81% of diclofenac from a solution of 50 mg/L at the sorbent concentration of 0.8 mg/L, pH 6, in 20 minutes time. The equilibrium adsorption experiments showed that the absorption of diclofenac on NAC followed the Langmuir model and the absorption capacity was 212.5 mg/g. Using the diclofenac concentration of 50 mg/L and other optimal conditions, thermodynamic studies of diclofenac adsorption on NAC showed that the amount of drug removal increased from 73% to 95% with increasing temperature from 10°C to 40°C.

Conclusion NAC can be used as a convenient and inexpensive adsorbent for the removal of diclofenac and other drug compounds from polluted waters and wastewaters.

Key words:

Adsorption,
Activated carbon,
Diclofenac

* Corresponding Author:

Ahmad Alahabadi, PhD

Address: Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran.

Tel: +98 (915) 1713424

E-mail: ahmad_health@yahoo.com

بررسی حذف دیکلوفناک از محیط‌های آبی توسط کربن فعال شده با کلرید آمونیوم

مهناز ترابی حکم‌آبادی^۱، *احمد الله‌آبادی^۲، ابوالفضل رحمانی‌ثانی^۳، سمیه زارعی طرزقی^۴، حمیدرضا کریمی‌ثانی^۵، محمدرضا بهروزی‌خواه^۶

۱- دانشجوی کارشناسی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران.

۲- استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران.

۳- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران.

۴- کارشناس، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران.

۵- کارشناس ارشد، گروه تغذیه و بیوشیمی، دانشکده پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران.

چکیده

تاریخ دریافت: ۱۵ اسفند ۱۳۹۴

تاریخ پذیرش: ۱۵ اردیبهشت ۱۳۹۵

اهداف: مسکن‌ها از جمله دیکلوفناک از داروهای پرمصرف در پزشکی و دام‌پزشکی هستند که به‌علت ورود به منابع آبی و خطرات زیست‌محیطی حذف آن‌ها از آب و فاضلاب ضروری است. به‌دلیل عدم تجزیه زیستی، برای تصفیه این مسکن‌ها از تصفیه پیشرفته نظیر روش جذب سطحی استفاده می‌شود. یکی از بهترین جاذب‌ها کربن فعال است. هدف از این مطالعه بررسی حذف آلاینده دیکلوفناک توسط کربن فعال شده با NH_4Cl است.

مواد و روش‌ها: کربن فعال که از ضایعات کشاورزی تولید می‌شود، به NH_4Cl آغشته و در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد فعال شد. آزمایش‌ها در سیستم بسته توسط مگنت با ۱۰۰ دور در دقیقه انجام شد. در این بررسی تأثیر متغیرهای دوز جاذب، غلظت دیکلوفناک، زمان تماس، pH و درجه حرارت بر حذف دیکلوفناک بررسی شد؛ سپس ایزوترم‌ها و ترمودینامیک جذب تجزیه و تحلیل شد. آنالیز دیکلوفناک با اسپکترومتر مدل DR₅₀₀₀ در محدوده طول موج ۲۷۵ نانومتر انجام گرفت.

یافته‌ها: NAC (کربن فعال شده با NH_4Cl) تولیدشده سطح مخصوص ۱۰۲۹ مترمربع بر گرم و متوسط حجم روزه‌های ۲/۴۶ نانومتر داشت و توانست در غلظت ۰/۸ گرم بر لیتر کربن، به میزان ۸۱ درصد از دیکلوفناک ۵۰ میلی‌گرم در لیتر را در pH بهینه ۶ و زمان ۱۰ دقیقه حذف کند. آزمایش‌های تعادل جذب نشان داد که جذب دیکلوفناک بر روی NAC از مدل لانگ‌مویر تبعیت می‌کند و ماکزیم ظرفیت جذب دیکلوفناک روی NAC، ۲۱۲/۵ میلی‌گرم بر گرم است. ترمودینامیک جذب دیکلوفناک روی NAC نشان می‌دهد که در غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر دیکلوفناک و دیگر شرایط بهینه، با افزایش دما از ۱۰ به ۴۰ درجه سانتی‌گراد میزان حذف دیکلوفناک از ۷۳ درصد به ۹۵ درصد افزایش می‌یابد.

نتیجه‌گیری: کربن NAC می‌تواند به‌عنوان جاذب مناسب و ارزان‌قیمت برای حذف دیکلوفناک و دیگر ترکیبات دارویی از آب‌های آلوده و فاضلاب‌ها استفاده شود.

کلیدواژه‌ها:

جذب سطحی، کربن فعال، دیکلوفناک

مقدمه

از بین داروهای مصرفی مسکن‌ها پس از آنتی‌بیوتیک‌ها پرمصرف‌ترین داروها هستند. دیکلوفناک یک داروی ضدالتهابی غیراستروئیدی است که در درمان و کنترل علائم بسیاری از بیماری‌های التهابی و دردناک استفاده می‌شود. دیکلوفناک با شکل‌های متفاوتی عرضه می‌شود؛ به‌همین دلیل مصرف آن نسبت به مسکن‌های دیگر بیشتر است [۵-۱]. این گروه از داروها در پساب تصفیه‌خانه‌های فاضلاب و اکثر محیط‌های آبی و سطوح مختلف خاک مشاهده می‌شوند. مطالعات اخیر بر روی میزان سمی بودن این دارو نشان‌دهنده اثرات مضر آن، حتی در غلظت کم است. از این رو توسعه فناوری‌های مؤثر برای حذف این

داروها عناصری بسیار مهم و جزئی جدانشدنی از زندگی مدرن امروزی به‌شمار می‌آیند و از آن‌ها برای درمان بیماری‌های انسان و حیوان استفاده می‌شود. داروها یکی از آلاینده‌های محیط‌زیست به‌شمار می‌آیند. در دهه اخیر تعداد معدودی از کشورها و دانشمندان اثرات منفی این آلاینده‌ها را بر روی موجودات زنده بررسی کرده‌اند. ترکیبات داروها غیرقابل تجزیه زیستی هستند و بیش از ۹۰ درصد آن‌ها پس از مصرف، بدون تغییر به محیط‌زیست وارد می‌شوند [۱].

* نویسنده مسئول:

دکتر احمد الله‌آبادی

نشانی: سبزوار، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط.

تلفن: ۱۷۱۳۴۲۴ (۹۱۵) ۹۸+

پست الکترونیکی: ahmad_health@yahoo.com

آلاینده‌ها ضروری است [۸-۶].

مطالعات نشان می‌دهد که تصفیه بیولوژیک برای تجزیه این ترکیب کافی نیست و برای جلوگیری از آلودگی آب‌های طبیعی باید از روش‌های جدیدی مثل فرایند اکسیداسیون پیشرفته (AOP) یا جذب سطحی استفاده شود [۹، ۱۰].

اگرچه فرایندهای شیمیایی به خصوص روش‌های اکسیداسیون پیشرفته می‌تواند سبب تجزیه مسکن‌ها به مولکول‌های ترکیبات ساده‌تر یا معدنی‌سازی آن‌ها شود، ولی این فرایندها برای حذف کامل ترکیبات سخت مثل مسکن‌ها بسیار مشکل و گران است [۱۱].

تکنیک‌های فیزیکی مناسب‌ترین راه برای تصفیه این مواد است. روش‌های جذب بیشترین بهره‌وری را در بین روش‌های فیزیکی برای حذف ترکیبات آلی از فاضلاب‌های صنعتی دارد [۱۲]. طراحی و عملکرد روش جذب بسیار ساده است و مواد سمی تولید نمی‌کند، همچنین گران نیست [۱۳]. بنابراین از روش جذب به‌عنوان روشی مؤثر و اقتصادی در بُعد وسیعی استفاده می‌شود که سبب جداسازی ترکیبات آلی از منابع آب می‌شود. تاکنون برای جذب مواد آلی چند ماده از قبیل کربن فعال و مواد زائد و مواد معدنی به‌شکل اولیه و اصلاح‌شده در بُعد وسیع آزمایش‌هایی شده است؛ ولی از بین جاذب‌ها، کربن فعال به‌علت داشتن منافذ زیاد و سطح مخصوص و ظرفیت جذب بسیار بالا بیشترین استفاده را داشته است [۱۱]. به‌عنوان مثال در مطالعه تورس‌پرز^۱ و همکاران (۲۰۱۲) از کربن‌های فعال تهیه‌شده از ضایعات کشاورزی برای حذف آنتی‌بیوتیک اکسی‌تتراسایکلین توسط عمل استفاده شد. این نتایج نشان داد که جذب اکسی‌تتراسایکلین بر روی جاذب‌های کربن فعال حاصل از کشاورزی در اشل آزمایشگاهی موفق بوده است [۱۴].

همچنین موسوی و همکاران (۲۰۱۳) حذف دیازینون با استفاده از کربن فعال فرآوری‌شده با کلرید آمونیوم را بررسی

کردند. در این مطالعه pH بهینه ۶ بود و کارایی حذف دیازینون با افزایش غلظت اولیه جاذب افزایش می‌یافت. همچنین نتایج ایزوترم جذب به‌خوبی از مدل جذب فروندلیچ و لانگ‌مویر تبعیت می‌کرد [۱۵]. مطالعات دیگری نیز بر روی حذف داروها با کربن‌های فعال مختلف انجام شده است؛ ولی جذب مسکن‌ها از جمله دیکلوفناک بر روی کربن فعال به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای تحت‌تأثیر خواص کربن فعال، خواص آلاینده و شرایط محیطی است [۱۱]؛ لذا در این پژوهش عوامل مؤثر در جذب دیکلوفناک را روی یک نوع کربن فعال اصلاح‌شده با NH_4Cl بررسی کردیم.

مواد و روش‌ها

آماده‌سازی مواد

دیکلوفناک با فرمول شیمیایی $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ با وزن مولکولی ۳۶۵ گرم بر مول از شرکت سیگما خریداری و استفاده شد. کربن فعال از ضایعات باغی با استفاده از فعال‌سازی شیمیایی با NH_4Cl تهیه شد؛ به‌طوری‌که ابتدا چوب انار به‌عنوان ماده پایه، پوست کنی و قطعه‌قطعه شد، سپس در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت دو ساعت در خلأ کربنیزه شد. پس از مش‌بندی، در مش ۱۶ تا ۲۰ به‌مدت ۲۴ ساعت با محلول NH_4Cl ۲ درصد آغشته و در آن در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد، سپس کربن‌ها در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت دو ساعت در اتمسفر گاز نیتروژن فعال‌سازی شدند و سپس آزمایش‌های شناسایی کربن شامل FTIR، SEM BET و pH_{zpc} کربن انجام شد.

آزمایش‌های جذب

آزمایش‌ها در یک راکتور شیشه‌ای با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه انجام شد. در هر آزمایش ۵۰ سی‌سی از آب آلوده سنتتیک، حاوی غلظت‌های مختلف دیکلوفناک ریخته شد و متغیرهای دُز جاذب، دیکلوفناک، pH، زمان تماس و درجه حرارت بر حذف دیکلوفناک بررسی شد. مراحل و شرایط آزمایش‌ها در جدول شماره ۱ آمده است.

1. Torres-Perez

جدول ۱. متغیرها و مراحل و شرایط کاری آزمایش‌ها.

مرحله	هدف	pH	C_{NAC} (g/L)	C_{di} (mg/L)	زمان (min)
۱	اثر pH	۱۰ تا ۲	۰/۸	۵۰	۱۰
۲	دُز جاذب	بهینه	۲ تا ۰/۲	۵۰	۱۰
۳	اثر غلظت دیکلوفناک و زمان تماس	بهینه	بهینه	۱۰ تا ۱۰۰	۱ تا ۵۰
۴	اثر درجه حرارت (۱۰ تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد)	بهینه	بهینه	۵۰	بهینه
۵	تعادل جذب	بهینه	۰/۸	۵۰ تا ۵۰۰	۳۶۰

آفتابگردان فعال شده با بخار گزارش کردند [۱۷].

اثر pH

برای تعیین تأثیر pH محلول بر جذب دیکلوفناک توسط کربن در محدوده pH ۲ تا ۱۰ با غلظت ۰/۸ گرم در لیتر کربن و غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر دیکلوفناک و زمان ۱۰ دقیقه آزمایش انجام شد که نتایج آن در تصویر شماره ۳ آمده است. طبق این تصویر، pH=۶ بهترین pH برای حذف دیکلوفناک است. با افزایش pH از ۲ به ۶ بهره‌وری حذف از ۵۳/۵ درصد به ۷۹ درصد افزایش می‌یابد، سپس با افزایش pH به ۱۰ بهره‌وری تا ۳۵ درصد کاهش می‌یابد.

تأثیر غلظت جاذب

برای یافتن دُز بهینه غلظت‌های مختلف جاذب از ۰/۴ تا ۲ گرم در لیتر از پودر کربن فعال شده با NH_4Cl در زمان تماس ۱۰ دقیقه استفاده شد که نتایج آن در تصویر شماره ۴ آمده است. باتوجه به این تصویر با افزایش غلظت کربن، درصد حذف دیکلوفناک افزایش می‌یابد. غلظت ۰/۸ گرم بر لیتر به‌عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

تأثیر غلظت دیکلوفناک و زمان تماس

برای تعیین تأثیر متغیر غلظت دیکلوفناک و زمان تماس بر جذب دیکلوفناک توسط کربن در زمان‌های تماس ۱، ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ دقیقه در pH بهینه و دُز بهینه ۰/۸ گرم بر لیتر کربن در سه غلظت ۱۰ و ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر دیکلوفناک آزمایش انجام شد. نتایج حاصل در تصویر شماره ۵ آمده است. برطبق این نمودار به‌علت سرعت جذب بالای کربن، زمان تماس ۱۰ دقیقه به‌عنوان زمان بهینه انتخاب شد. نتایج نشان می‌دهد که در غلظت

نمونه‌ها پس از هربار اختلاط توسط فیلتر پلی‌آمید ۰/۴۵ میکرومتر صاف شد و پس‌اب فیلترشده برای تعیین دیکلوفناک باقی‌مانده توسط دستگاه اسپکتروفتومتر مدل DR_{5000} در طول موج ۲۷۵ نانومتر تحلیل شد. منحنی استاندارد دیکلوفناک در غلظت‌های ۲، ۵، ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر ترسیم شد.

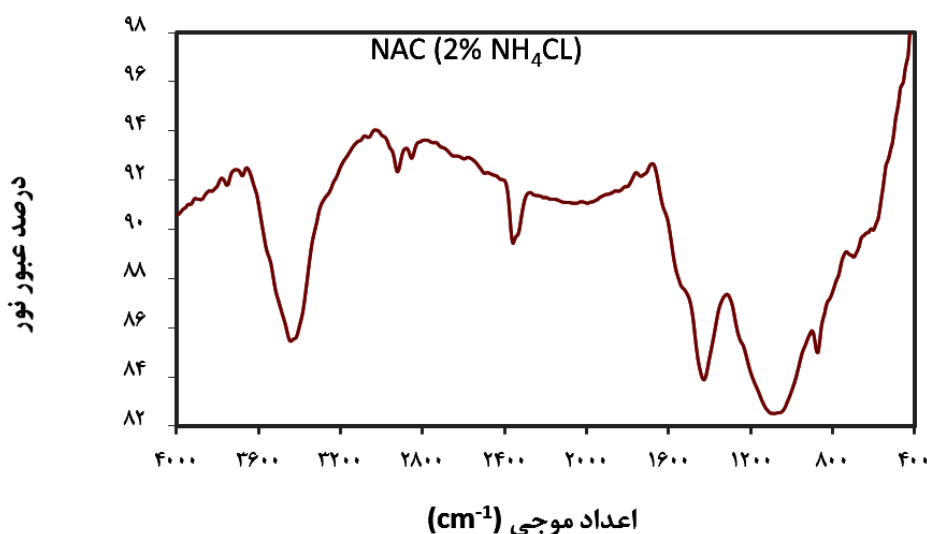
یافته‌ها

خواص کربن

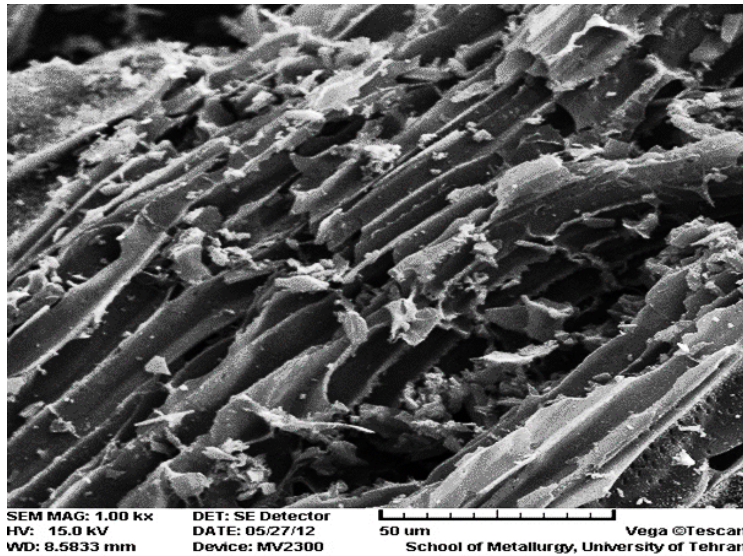
نتایج حاصل از آزمایش‌های شناسایی کربن فوق نشان‌دهنده BET $1029 \text{ m}^2/\text{g}$ (حجم تک لایه) و $236/4$ و قطر متوسط روزنه‌ها $2/46$ نانومتر و $\text{pH}_{\text{zpc}}=6/6$ و ثابت BET برابر $1088/7$ بود. نتایج حاصل از FTIR در تصویر شماره ۱ آمده است. در این شکل چندین پیک جالب، تعدادی از گروه‌های فعال سطحی بر روی کربن فوق را نشان می‌دهد. باندهای جذب در عدد موج cm^{-1} ۳۴۴۳، نشانه حضور گروه‌های هیدروکسیل روی سطح کربن انتخابی است. جذب در عدد موج cm^{-1} ۲۹۲۲ برهم‌کنش‌های C-H آلیفاتیک با سطح جاذب را نشان می‌دهد. جذب در عدد موج cm^{-1} ۲۳۵۰ نشان‌دهنده ارتعاش کششی نامتقارن C=O در CO_2 است. باندهای جذب قوی در عدد موج‌های cm^{-1} ۱۴۲۰ تا cm^{-1} ۱۰۹۰ نشان‌دهنده عملکرد اکسیژن در کشش گروه‌های کربوکسیلیک و کربوکسیلات در سطح کربن فعال است [۱۶].

نتایج حاصل از SEM در تصویر شماره ۲ نشان می‌دهد که مورفولوژی NAC شکلی مانند فیبرهای فشرده شده با کانال‌های صاف، مشابه، موازی و طولانی دارد. لوان‌نیدو^۲ و همکاران نیز چنین مورفولوژی مشابهی را برای کربن تهیه شده از ساقه

2. Loannidou



تصویر ۱. نمودار FTIR کربن تولیدشده.



تصویر ۲. تصویر میکروسکوپی الکترونی کربن تولیدشده.

درحالی که با افزایش غلظت دیکلوفناک به ۵۰۰ میلی گرم در لیتر، بهره‌وری حذف به ۲۸/۲ درصد کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت دیکلوفناک ظرفیت جذب طبق تصویر شماره ۷ افزایش می‌یابد؛ به طوری که با افزایش غلظت دیکلوفناک از ۵۰ به ۵۰۰ میلی گرم در لیتر ظرفیت جذب از ۶۲/۵ میلی گرم بر گرم به ۱۷۹ میلی گرم بر گرم افزایش می‌یابد.

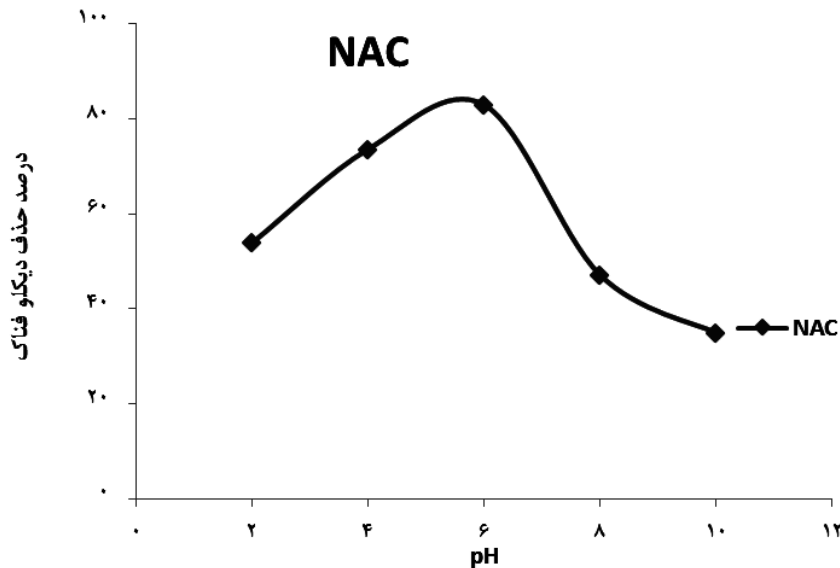
برای بررسی تعادل جزء جذب شونده و جاذب از دو ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد.

$$C_e/q_e = 1/bq_{max} + C_e/q_{max}$$

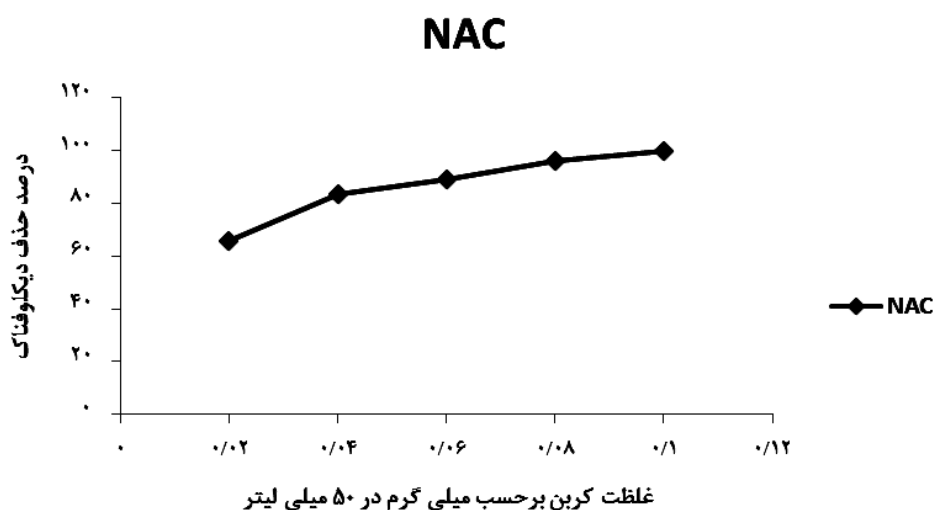
متوسط ۵۰ میلی گرم در لیتر با افزایش زمان تماس از ۱۰ به ۴۰ دقیقه درصد حذف از ۶۲/۵ درصد به ۱۰۰ درصد افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت دیکلوفناک به ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر بهره‌وری حذف کاهش می‌یابد، به طوری که در زمان بهینه ۱۰ دقیقه، ۳۳ درصد و در زمان ۶۰ دقیقه، ۷۲ درصد حذف اتفاق افتاد.

تعادل جذب و مدل ایزوترم آن

تعادل جذب دیکلوفناک در غلظت ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر به مدت ۶ ساعت با ۰/۸ گرم بر لیتر ماده جاذب انجام شد که نتایج آن در تصاویر شماره ۶ و ۷ آمده است. تصویر شماره ۶ نشان می‌دهد که کربن تولیدشده در غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر ۱۰۰ درصد حذف را نشان می‌دهد؛



تصویر ۳. اثر pH محلول در حذف دیکلوفناک از آب آلوده.



تصویر ۴. اثر غلظت جاذب بر درصد حذف دیکلوفناک از آب آلوده.

معادله لانگ‌مویر^۳

$$\ln q_m = \ln q_e - K_{DR} E^2$$

در این معادله مقدار C_e نشان‌دهنده غلظت جاذب باقی‌مانده در زمان تعادل است. q_{max} (mg/g) نشان‌دهنده حداکثر ظرفیت جذب و متغیر b (mg/l) ثابت لانگ‌مویر است. طبق معادله فوق و نتایج آزمایش تعادل جذب، نمودار ایزوترم لانگ‌مویر در تصویر شماره ۱۰ نشان داده شده است.

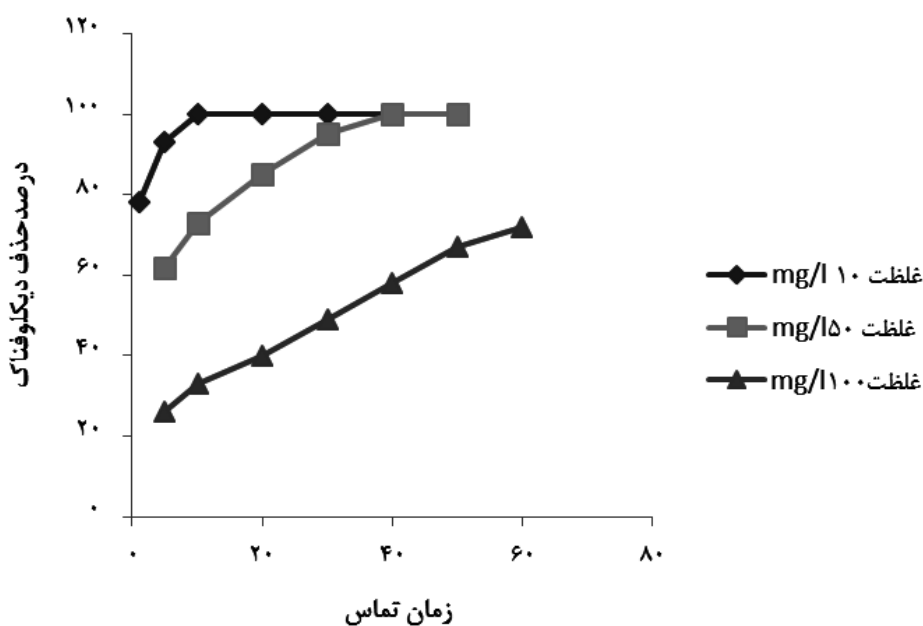
مقدار q_{max} و b از نمودار رگرسیون خطی C_e/q_e در مقابل C_e به‌دست می‌آید. در این بررسی منحنی ایزوترم لانگ‌مویر میزان q_{max} را ۱۸۸ و b را ۰/۰۴۴ و R^2 را ۰/۹۸ نشان می‌دهد.

معادله فروندلیچ^۴

$$\ln q_e = \ln k_f + 1/n \ln C_e$$

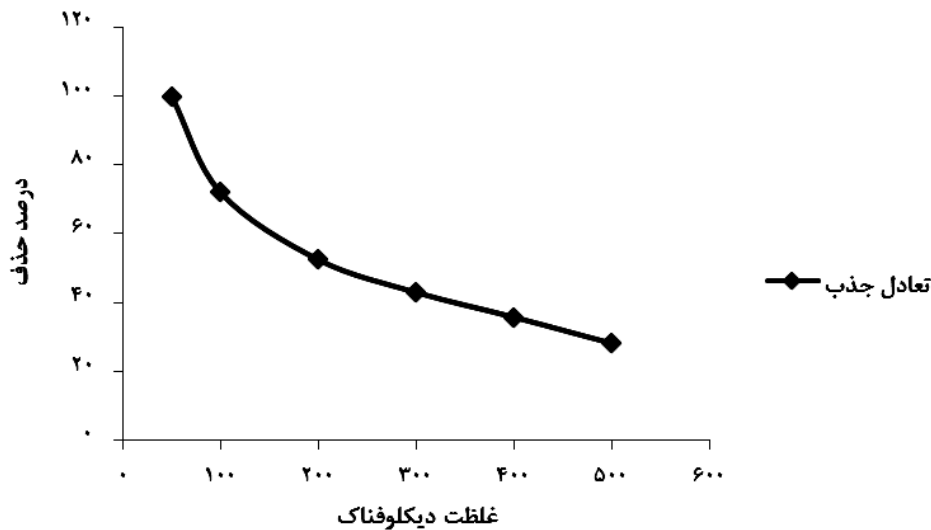
در این معادله k_f و n ثابت‌های معادله فروندلیچ هستند. ثابت k_f ظرفیت جذب جاذب و $1/n$ عکس درجه واکنش را نشان می‌دهند. معادله رگرسیون خطی $\ln q_e$ در مقابل $\ln C_e$ مقادیر

3. Langmuir



تصویر ۵. تعادل جذب و مدل ایزوترم آن.

تعادل جذب



تصویر ۶. بهره‌وری و ظرفیت جذب دیکلوفناک در غلظت‌های مختلف (۵۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) روی کربن.

است. این تصویر نشان می‌دهد که با افزایش دما از ۱۰ به ۲۰ درجه سانتی‌گراد بهره‌وری حذف از ۷۳ درصد به ۸۰ درصد افزایش می‌یابد؛ اما با افزایش بیشتر دما تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد بهره‌وری تا ۶۵/۷ درصد کاسته می‌شود.

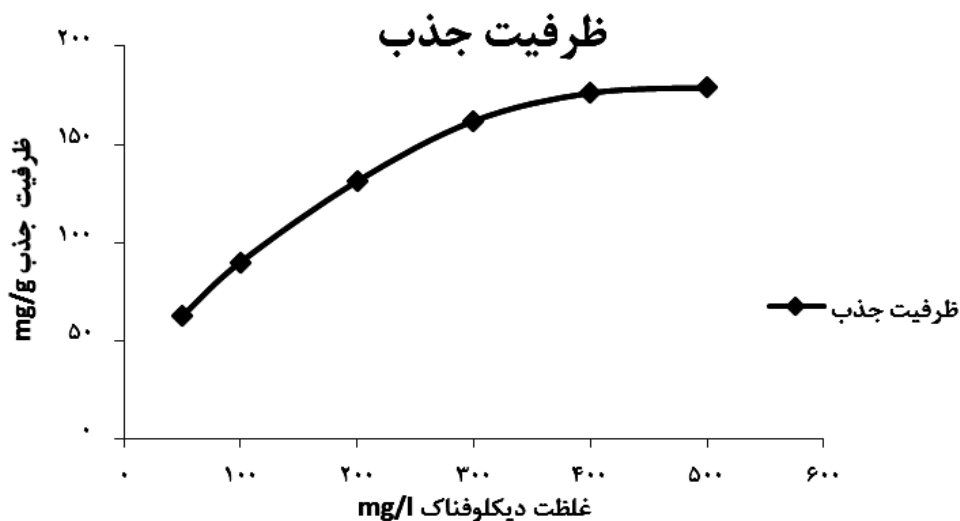
بحث

نتایج حاصل از این مطالعه نشان می‌دهد که کربن فعال شده با NH_4Cl ظرفیت و سرعت جذب بالایی از دیکلوفناک دارد. علت بالا بودن ظرفیت جذب، سطح مخصوص بالای این کربن و وجود گروه‌های عامل فعال سطحی آن است. سطح مخصوص

k_f و n را به ما می‌دهد [۱۱]. نتایج بررسی این ایزوترم در تصویر شماره ۹ آمده است. در این بررسی منحنی ایزوترم فروندلیچ میزان k_f را ۵۷/۷۸ و میزان n را ۵/۲۹ و R^2 را ۰/۹۵ نشان می‌دهد.

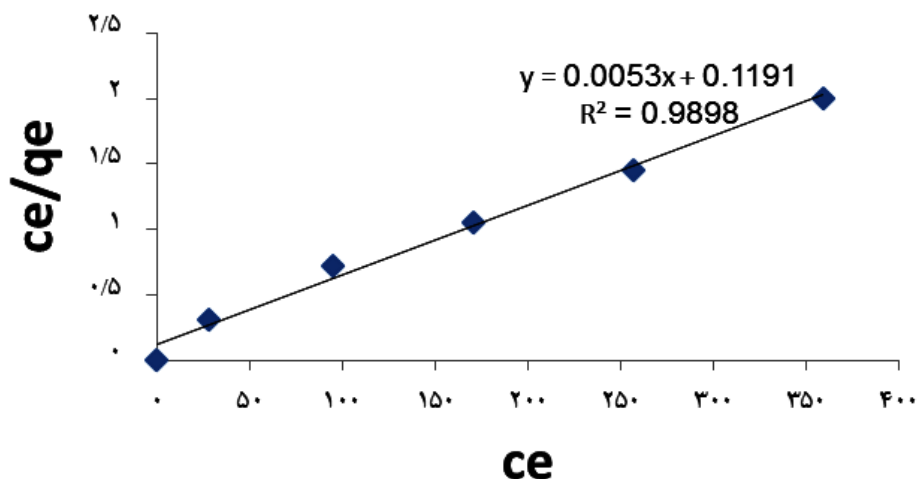
اثر دما

به‌منظور بررسی اثر دما در جذب دیکلوفناک توسط کربن در دماهای ۱۰ تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد، محلول ۵۰ میلی‌گرم در لیتر دیکلوفناک به مدت زمان ۱۰ دقیقه و غلظت کربن ۰/۸ گرم در لیتر اختلاط انجام گرفت که نتایج آن در تصویر شماره ۸ آمده



تصویر ۷. ظرفیت جذب دیکلوفناک در غلظت‌های مختلف (۵۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) روی کربن.

لانگمیر



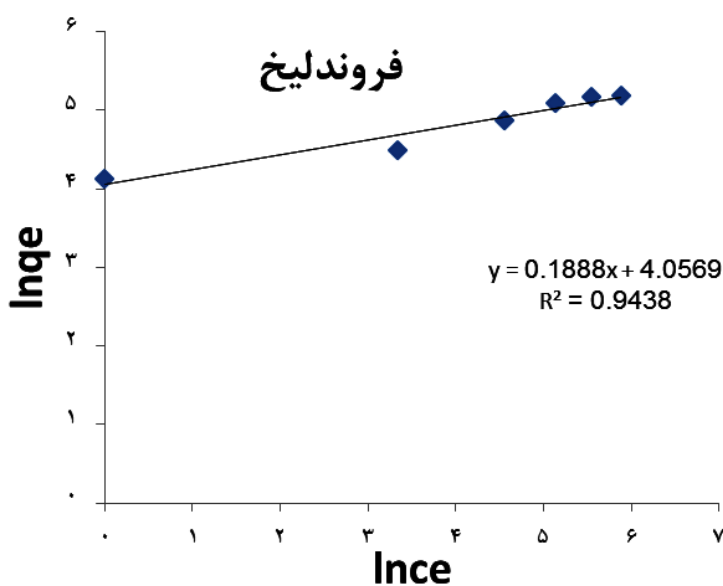
تصویر ۸. ایزوترم لانگمویر تعادل جذب دیکلوفناک بر روی کربن.

دانشگاه تبریز

صفر می‌رسد و در pH بالای pH_{zpc} ، کربن یون‌های OH^- را جذب می‌کند؛ لذا با جذب یون‌های H^+ و OH^- تعدادی از مکان‌های جذب اشغال و جذب دیکلوفناک کاهش می‌یابد. از این رو بیشترین میزان جذب در نزدیک نقطه شارژ صفر است. طبق تصویر شماره ۴ با افزایش غلظت جاذب میزان جذب دیکلوفناک افزایش می‌یابد. علت این امر افزایش مکان‌های جذب با افزایش غلظت جاذب با توجه به یکسان بودن غلظت دیکلوفناک اولیه است. در تحقیق دکتر موسوی و همکاران (۲۰۱۱) در زمینه حذف آموکسی‌سیلین توسط کربن مرک نیز نتیجه مشابهی به دست

بالا و ظرفیت بالای جذب آن می‌تواند به علت پایه چوب کربن تولید شده باشد که NH_4Cl نیز به علت خاصیت انفجاری به افزایش منافذ آن در زمان فعال‌سازی کمک می‌کند.

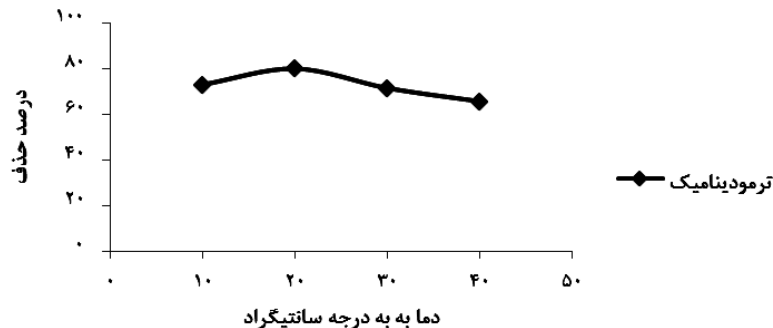
همان‌گونه که در نتایج حاصل از آزمایش pH آمده است، جذب در pH ۶ بیشترین بهره‌وری جذب را دارد. علت کاهش بهره‌وری در pH های پایین و بالا می‌تواند مربوط به رقابت بین مولکول دیکلوفناک و H^+ در pH های پایین‌تر از pH_{zpc} و OH^- در pH های بالاتر از pH_{zpc} باشد؛ چون طبق آزمایش pH_{zpc} در pH های پایین میزان جذب H^+ بر روی کربن بیشتر بوده و در نقطه ۶/۶ به



تصویر ۹. ایزوترم فروندلیچ تعادل جذب دیکلوفناک روی کربن.

دانشگاه تبریز

ترمودینامیک



تصویر ۱۰. اثر دما در حذف دیکلوفناک از آب آلوده.

این یافته‌ها با نتایج محققان دیگر نیز همخوانی دارد. برای مثال در تحقیق موسوی و همکاران (۲۰۱۱) در جذب آموکسی سیلین توسط همین جاذب نیز نتایج مشابهی داشته‌اند [۱۱]. همچنین حمّدی^۶ و همکاران (۲۰۰۱) نیز روند مشابه سرعت و میزان جذب را به‌عنوان تابعی از غلظت اولیه جذب‌شونده (کروم ۶ ظرفیتی) روی جاذب (پوست بادام) گزارش کرده‌اند [۲۱].

براساس اطلاعات دو ایزوترم فروندلیچ و لانگ‌مویر در مقایسه با مطالعات مشابه در این مطالعه، q_m با نشان‌دهنده ظرفیت جذب بالای کربن تولیدشده است؛ به‌عنوان مثال در مطالعه جورج و همکاران (۲۰۱۳)، ایزوترم‌های جذب با معادله لانگ‌مویر و فروندلیچ در pH بهینه برای کربن خام و کربن‌های فعال شده با ۷۰ درصد حجم HNO_3 برای ۱، ۳، ۴ و ۵ ساعت اکسیداسیون به ترتیب q_m ۷۹، ۱۱۲، ۱۱۶، ۱۱۷ و ۹۱ میلی‌گرم بر گرم داشتند که از q_m این مطالعه کمتر است [۲۲].

مقدار R^2 (ضریب تعیین) در ایزوترم لانگ‌مویر نسبت به ایزوترم فروندلیچ بیشتر است. این بدان معنی است که جذب مولکول‌های دیکلوفناک روی ذرات NAC با معادله لانگ‌مویر بهتر توصیف می‌شود و حاکی از آن است که مولکول‌های دیکلوفناک به‌صورت تک‌لایه در محل‌های جذب که روی سطح ذرات NAC توزیع یکنواختی دارند، جذب می‌شوند [۲۳].

بررسی نتایج حاصل از اثر دما نشان‌دهنده بهبود جذب دیکلوفناک با افزایش دمای حاصل از افزایش برهم‌کنش مولکول‌های دیکلوفناک و محل‌های جذب روی جاذب است [۲۴].

همچنین افزایش جذب دیکلوفناک با افزایش دما نشان می‌دهد که جذب دیکلوفناک بر روی NAC در شرایط انتخاب‌شده در این آزمایش فرایندی آندوترمیک است [۲۵]؛ لذا

آمد و با افزایش غلظت کربن گرانولی مرک از ۰/۴ به ۱/۶ گرم بر لیتر میزان حذف از ۳۵ به ۷۲ درصد افزایش یافت [۱۸].

در بررسی اثر افزایش غلظت دیکلوفناک و زمان تماس مشخص شد که NAC تولیدشده، سرعت جذب دیکلوفناک بالایی دارد و در محدوده وسیع و زمان تماس رضایت‌بخشی عمل می‌کند. جذب سریع دیکلوفناک روی NAC می‌تواند مربوط به انتقال جرم سطحی باشد که متأثر از در دسترس بودن محل‌های جذب روی جاذب است. در تصویر شماره ۱ نیز وجود تعداد بیشتری از گروه‌های سطحی به معنی وجود تعداد بیشتر محل‌های جذب فعال سطحی است که علت برهم‌کنش بالای مولکول‌های دیکلوفناک با سطح جاذب خواهد بود که موجب جذب بالای آن می‌شود [۱۹].

حمید و شاران^۵ (۲۰۱۱) نیز نتایج مشابهی برای جذب ۲ و ۴ دی‌کلوروفنل روی کربن فعال اصلاح‌شده با آمونیاک گزارش کرده‌اند [۲۰]. نتیجه افزایش غلظت اولیه دیکلوفناک، افزایش نیروی انتقال است که سبب بهبود میزان انتقال جرم می‌شود؛ ولی به‌علت اشغال شدن محل‌های جذب روی کربن در غلظت‌های بالای دیکلوفناک، بهره‌وری حذف آن کاهش می‌یابد.

بررسی نتایج آزمایش‌های تعادل جذب دیکلوفناک و مدل ایزوترم آن، کاهش بهره‌وری جذب دیکلوفناک را با افزایش غلظت آن نشان می‌دهد که مربوط به محدود شدن محل جذب بر روی کربن برای تعداد بیشتر مولکول‌های دیکلوفناک در محلول است. افزایش ظرفیت جذب با افزایش غلظت دیکلوفناک در این آزمایش و با مقدار ثابت ماده جاذب در واکنش، می‌تواند چنین توجیه شود که افزایش غلظت دیکلوفناک منجر به افزایش انتقال جرم مولکول‌های آلاینده روی مقدار ثابت جاذب می‌شود و در نتیجه ظرفیت جذب افزایش می‌یابد.

6. Hamadi

5. Hameed and Shaarani

References

- [1] Sallmann AR. The history of diclofenac. *American Journal of Medicine*. 1986; 80(4):29-33. doi: 10.1016/0002-9343(86)90076-8
- [2] Laneuville O, Breuer DK, Dewitt DL, Hla T, Funk CD, Smith WL. Different inhibition of human prostaglandin endoperoxide H synthases-1 and -2 by nonsteroidal anti-inflammatory drugs. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*. 1994; 271(2):927-34. PMID: 7965814
- [3] Brogden RN, Heel RC, Pakes GE, Speight TM, Avery GS. Diclofenac sodium: a review of its pharmacological properties and therapeutic use in rheumatic diseases and pain of varying origin. *Drugs*. 1980; 20(1):24-48. doi: 10.2165/00003495-198020010-00002
- [4] Jick SS, Kaye JA, Jick H. Diclofenac and acute myocardial infarction in patients with no major risk factors. *British Journal of Clinical Pharmacology*. 2007; 64(5):662-67. doi: 10.1111/j.1365-2125.2007.02942.x
- [5] Cheraghali AM. Injectable diclofenac: a painful shot into Iran's health system. *Social Science & Medicine*. 2006; 63(6):1597-601. doi: 10.1016/j.socscimed.2006.05.013
- [6] Sayadi MH, Trivedy RK, Pathak RK. Pollution of pharmaceutical in environment. *Journal of Industrial Pollution Control*. 2010; 26(1):89-94.
- [7] Derksen JG, Rijs GB, Jongbloed RH. Diffuse pollution of surface water by pharmaceutical products. *Water Science and Technology*. 2004; 49(3):213-21. PMID: 15053118
- [8] Jones OA, Voulvoulis N, Lester JN. Potential impact of pharmaceuticals on environmental health. *Bulletin of the World Health Organization*. 2003; 81(10):768-69.
- [9] Petrovic M, Gonzalez S, Barcelo D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2003; 22(10):685-96. doi: 10.1016/S0165-9936(03)01105-1
- [10] Carballa M, Omil F, Lema JM, Llopart M, Garcia-Jares C, Rodriguez I, et al. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research*. 2004; 38(12):2918-926. doi: 10.1016/j.watres.2004.03.029
- [11] Moussavi Gh, Alahabadi A, Yaghmaeian K, Eskandari M. Preparation, characterization and adsorption potential of the NH₄Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. *Chemical Engineering Journal*. 2013; 217:119-28. doi: 10.1016/j.cej.2012.11.069
- [12] Lin SH, Juang RS. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: a review. *Journal of Environmental Management*. 2009; 90(3):336-349. doi: 10.1016/j.jenvman.2008.09.003
- [13] Han R, Ding D, Xu Y, Zou W, Wang Y, Li Y, et al. Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. *Bioresource Technology*. 2008; 99(8):2938-346. doi: 10.1016/j.biortech.2007.06.027
- [14] Torres-Perez J, Gerente C, Andre Y. Sustainable activated carbons from agricultural residues dedicated to antibiotic removal by adsorption. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2012; 20(3):524-29. doi: 10.1016/s1004-9541(11)60214-0
- [15] Moussavi Gh, Hosseini H, Alahabadi A. The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorp-

افزایش دمای محلول تا حد بهینه باعث افزایش سرعت انتقال مولکول‌های دیکلوفناک به داخل حفره‌های ذرات جامد NAC شده و درصد حذف بیشتر می‌شود. در مطالعه احمد و سیدان^۷ نیز جذب آنتی‌بیوتیک‌های سیپروفلوکساسین توسط کربن فعال شده با پیرولیز ماکرونی نیز نتیجه‌ای مشابه داشت و با افزایش دما ظرفیت جذب سیپروفلوکساسین افزایش یافت. این نشان دهنده آندوترمیک بودن طبیعت سیپروفلوکساسین در جذب بر روی کربن است [۲۶]. کاهش جذب دیکلوفناک با افزایش دما در دمای بالاتر از دمای تعادل مربوط به اتلاف دیکلوفناک جذب شده و وارد شدن آن به درون محلول است.

جاذب تهیه شده در این تحقیق ظرفیت جذب بسیار بالاتری نسبت به دیگر جاذب‌های مطالعه شده دارد. ظرفیت جذب بالا، سادگی تولید و در دسترس بودن مواد پایه برای تهیه آن که از مواد طبیعی است، NAC را به عنوان یک جاذب مناسب با بهره‌وری بالا و اقتصادی برای حذف مؤثر داروهای مسکن و دیگر آلاینده‌های جدید از آب‌های آلوده تأیید می‌کند.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی مصوب کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی سبزوار در سال ۱۳۹۳ است که با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی سبزوار در مجموعه آزمایشگاه‌های بهداشت محیط دانشکده بهداشت اجرا شده است. بدین وسیله از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه و کمیته تحقیقات دانشجویی و کارشناس محترم مجموعه آزمایشگاهی بهداشت محیط تقدیر و تشکر می‌شود.

- tion onto NH_4Cl -induced activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. 2013; 214:172-79. doi: 10.1016/j.cej.2012.10.034
- [16] Fu R, Liu L, Huang W, Sun P. Studies on the structure of activated carbon fibers activated by phosphoric acid. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003; 87(14):2253-261. doi: 10.1002/app.11607
- [17] Ioannidou OA, Zabaniotou AA, Stavropoulos GG, Islam MA, Albanis TA. Preparation of activated carbons from agricultural residues for pesticide adsorption. *Chemosphere*. 2010; 80(11):1328-336. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.06.044
- [18] Moussavi Gh, Yaghmaeian K, Alahabadi A, Karimi HR. [Adsorption potential of the granular activated carbon for the removal of amoxicillin from water (Persian)]. *Journal of Sabzevar University of Medical Sciences*. 2013; 20(4):573-82.
- [19] Liu Y. New insights into pseudo-second-order kinetic equation for adsorption. *Colloid Surface A*. 2008; 320(1-3):275-78. doi: 10.1016/j.colsurfa.2008.01.032
- [20] Shaarani FW, Hameed BH. Ammonia-modified activated carbon for the adsorption of 2, 4-dichlorophenol. *Chemical Engineering Journal*. 2011; 169(1):180-85. doi: 10.1016/j.cej.2011.03.002
- [21] Hamadi NK, Chen XD, Farid MM, Lu MGQ. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. *Chemical Engineering Journal*. 2001; 84(2):95-105. doi: 10.1016/s1385-8947(01)00194-2
- [22] Kyzas GZ, Lazaridis NK, Deliyanni EA. Oxidation time effect of activated carbons for drug adsorption. *Chemical Engineering Journal*. 2013; 234:491-99. doi: 10.1016/j.cej.2013.06.024
- [23] Moussavi Gh, Khosravi R. Removal of cyanide from wastewater by adsorption onto pistachio hull wastes: Parametric experiments, kinetics and equilibrium analysis. *Journal of Hazardous Materials*. 2010; 183(1-3):724-30. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.07.086
- [24] Moussavi Gh, Talebi S, Farrokhi M, Sabouti RM. The investigation of mechanism, kinetic and isotherm of ammonia and humic acid co-adsorption onto natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*. 2011; 171(3):1159-169. doi: 10.1016/j.cej.2011.05.016
- [25] Zheng H, Han L, Ma H, Zheng Y, Zhang H, Liu D, et al. Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X. *Journal of Hazardous Materials*. 2008; 2(158):577-82. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.115
- [26] Ahmed MJ, Theydan SK. Fluoroquinolones antibiotics adsorption onto microporous activated carbon from lignocellulosic biomass by microwave pyrolysis. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2014; 45(1):219-26. doi: 10.1016/j.jtice.2013.05.014

