

حذف نالترکسون از محیط‌های آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی چند دیواره

مهدی انصاری^۱، مریم کاظمی‌پور^۲، روشن احمدی^۳

چکیده

مقدمه: برای حذف داروها از محیط‌های آبی تحقیقات گسترده‌ای در حال انجام است و از روش‌های مختلف به این منظور استفاده می‌شود. هدف این تحقیق استفاده از نانولوله‌های کربنی چند دیواره برای حذف نالترکسون به عنوان یکی از آلاینده‌های محیط‌های آبی و بررسی مکانیسم جذب و عوامل مؤثر بر آن است.

روش‌ها: این تحقیق یک مطالعه تجربی بوده که به محلول آبی نالترکسون با غلظت‌های متفاوت از ۲۰۰ تا ۴۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر با روش سری، مقادیر مختلف از نانولوله کربنی فعال شده اضافه شده و در شرایط مختلف دما، pH و زمان، حذف دارو از محیط مورد بررسی قرار گرفت. مکانیسم جذب دارو بر روی نانولوله نیز با مدل‌های ایزوترم بررسی گردید.

نتایج: برای حذف نالترکسون از ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۴۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر، مقدار جاذب ۰/۱ گرم و زمان ۲۰ تا ۳۰ دقیقه لازم است تا بیش از ۹۰٪ از دارو از محیط حذف گردد. عواملی همچون دما و pH در محدوده‌های مورد بررسی تأثیر چندانی بر میزان حذف دارو نداشتند. دارو می‌تواند به صورت یک لایه بر اساس مدل لانگمویر بر روی نانولوله کربنی جذب گردد.

بحث و نتیجه‌گیری: حذف نالترکسون با استفاده از نانولوله‌های کربنی به دلیل مساحت سطحی بالاتر و در نتیجه قابلیت جذب بیشتر، مؤثرتر از کربن فعال بوده و به شرایط خاص دما، pH و غلظت نیاز ندارد. حضور مواد با ساختمان‌های مشابه همانند مرفین با آن بر سر جذب رقابت می‌کنند.

واژگان کلیدی: نالترکسون، نانولوله کربنی چند دیواره، حذف، محیط آبی

مقدمه

از اواسط دهه ۱۹۹۰، بررسی حضور، سرنوشت و خطرات احتمالی وجود مواد دارویی انسانی در فاضلاب‌ها، آب‌های زیرزمینی و سطحی در مطالعات زیادی توسط محققین مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفته است (۱، ۲). در مناطق متفاوت، داروها در غلظت‌های مختلف، در سطح میکروگرم تا نانوگرم بر لیتر در آب‌های سطحی مشاهده شده‌اند. مطالعات نشان داده‌اند که سامانه‌های تصفیه آب موجود، قادر به حذف داروها از فاضلاب‌ها نبوده و داروها به

آب‌های سطحی راه می‌یابند. آب‌های سطحی آلوده به آب‌های آشامیدنی و سامانه توزیع آب شهری راه یافته و می‌توانند برای سلامتی انسان خطرات زیادی به همراه داشته باشند (۳، ۴).

برای حذف داروها از آب‌های آلوده، راه‌های مختلفی توسط محققین مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. روش‌های گسترده‌ای همچون ازون‌زنی و استفاده از مواد اکسید کننده (۵)، امواج فراصوت (۶)، روش‌های بیولوژیک (۷)، روش‌های فتوشیمیایی (۸)، روش‌های اکولوژیکی (۹)، صافی‌های غشایی،

۱- استاد، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمان، کرمان، ایران

۲- دانشیار، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمان، کرمان، ایران

۳- کارشناس ارشد، مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، ایران

Email: maryam_kazempour@yahoo.com

نویسنده‌ی مسئول: دکتر مریم کاظمی‌پور

تلفن: ۰۲۴-۳۱۳۲۵۰۲۲ فاکس: ۰۲۴-۳۱۳۲۵۰۰۳

آدرس: گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمان، کرمان، ایران

الکترودیالیز و استفاده از جاذب‌هایی همچون کربن فعال در بسیاری از منابع گزارش شده است (۱۰، ۱). به علاوه، تحقیق در مورد فن‌آوری‌های جدید برای حذف داروها از محیط‌های آبی حائز اهمیت زیادی است. امروزه نانولوله‌های کربنی چند دیواره مورد توجه بسیاری از محققین برای حذف مواد زائد از محیط‌های آبی مختلف قرار گرفته‌اند (۱۱، ۱۲).

داروهای زیادی وجود دارند که برای انسان خطرناک بوده و حتی یک دوز آن‌ها می‌تواند خطرات زیادی به همراه داشته باشد (۱۷-۱۳). نالترکسون به عنوان آنتاگونیست مرفین مصرف زیادی پیدا کرده و از جمله داروهایی است که می‌تواند برای سلامتی انسان خطرات زیادی به همراه داشته باشد (۱۸).

با توجه به اطلاعات موجود، تاکنون گزارشی از مطالعه حذف نالترکسون از محیط‌های آبی با استفاده از روش‌های جذب سطحی در منابع مشاهده نشده است. با توجه به مصرف مواد اوپیوئیدی و به دنبال آن نالترکسون برای سمیت‌زدایی افراد وابسته به آن، آلودگی آب‌ها به این ماده اجتناب‌ناپذیر است (۱۴، ۱۵).

هدف اصلی این مطالعه، بررسی امکان حذف نالترکسون از محیط‌های آبی به کمک نانولوله‌های کربنی چند دیواره، تعیین عوامل مؤثر بر حذف و همچنین مشخص نمودن مکانیسم احتمالی حذف دارو توسط ماده جاذب بوده است.

مواد و روش‌ها

این تحقیق یک مطالعه تجربی بوده که در آن مواد مورد نیاز مشتمل بر نالترکسون از شرکت تولی دارو و مرفین از شرکت داروسازی تماد خریداری گردید. به علاوه، کربن فعال، اسید کلریدریک، سدیم

هیدروکساید، اسید نیتریک ساخت شرکت مرک آلمان نیز از بازار مواد شیمیایی تهیه شدند. نانولوله کربنی چند دیواره با خلوص بیش از ۹۵ درصد، تعداد دیواره به طور متوسط ۳ تا ۱۵ دیواره، قطر ۱۰ تا ۳۰ نانومتر و طول ۱ تا ۱۰ میکرون، مساحت سطحی ویژه ۲۴۰ متر مربع به ازای هر گرم ساخت شرکت پلاسما کم (Plasma Chem) آلمان تهیه گردید. دستگاه‌های مورد استفاده در این مطالعه شامل اسپکتروفتومتر مرئی-ماوراءبنفش Perkin-Elmer ساخت آمریکا، pH متر شرکت متروم سوئیس و ترازوی دیجیتال سارتوریوس با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم محصول آلمان بودند. در تمامی آزمایش‌ها از آب دیونیزه تهیه شده توسط دستگاه Milli Q waters ساخت شرکت میلی‌پور آمریکا با هدایت کمتر از ۱ میکروزیمنس استفاده شد. نتایج به دست آمده با نرم افزار اکسل مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

به منظور اندازه‌گیری غلظت دارو، ابتدا طیف اسپکتروفتومتری محلول ۲۰۰ میکروگرم در میلی‌لیتر نالترکسون در آب دیونیزه در محدوده ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر گرفته شد تا طول موج حداکثر جذب به دست آید، سپس جذب غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ میکروگرم در میلی‌لیتر که از استوک ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر نالترکسون تهیه شده بود، در طول موج حداکثر جذب اندازه‌گیری گردید تا منحنی کالیبراسیون رسم شود. این کار برای هر غلظت حداقل سه بار تکرار شده و نمودار میانگین جذب در برابر غلظت برای به دست آوردن معادله خط منحنی کالیبراسیون مورد استفاده قرار گرفت.

برای تأیید اعتبار روش به کار رفته، پارامترهایی

همچون دقت روش، با تکرار اندازه‌گیری غلظت‌های منحنی کالیبراسیون در ۳ نوبت و صحت روش اندازه‌گیری، با مقایسه مقادیر محاسبه شده از منحنی کالیبراسیون با غلظت‌های واقعی ارزیابی گردید. برای بیان دقت از درصد انحراف معیار نسبی (RSD) و برای بیان صحت از درصد خطا (Error) استفاده شده است.

برای به دست آوردن مناسب‌ترین مقدار جاذب لازم است که ابتدا روی نانولوله کربنی چند دیواره به عنوان جاذب، عمل آماده‌سازی و فعال‌سازی انجام گردد. بنابراین مقداری از نانولوله کربنی را در اسید نیتریک غلیظ ریخته و به مدت ۱۲ ساعت بر روی همزن مغناطیسی در دمای حدود ۴۰ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده تا ناخالصی‌ها و مواد زائد از آن جدا شوند. سپس محلول اسیدی با صافی شیشه‌ای sintered glass با اندازه منافذ ریز، صاف شده و نانولوله کربنی باقی‌مانده بر روی صافی چندین بار با آب دیونیزه شسته شد تا باقی‌مانده اسید حذف شود. سرانجام نانولوله کربنی باقی‌مانده بر روی صافی با اتانول شسته شده و بر روی یک شیشه ساعت در کوره ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت خشک گردید. نمونه خشک شده را در یک ویال کاملاً تمیز درب‌دار ریخته و تا زمان آزمایش در دسیکاتور نگهداری شد (۱۱). در کلیه مراحل بعدی از این نمونه نانولوله کربنی استفاده گردید. برای بررسی جذب نالترکسون، در یک ارلن مایر ۱۰۰ میلی‌لیتری مقدار ۰/۱ گرم از نانولوله کربنی چند دیواره، ریخته و به آن ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۴۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر نالترکسون اضافه گردید. در ابتدا، برای پخش یکنواخت نانولوله کربنی، محلول حاوی دارو و نانولوله کربنی به مدت یک تا دو دقیقه در حمام

اولتراسوند قرار گرفت، سپس با همزن مغناطیسی و به کمک یک مگنت کوچک که در داخل محلول قرار داشت هم زده شد. از محلول نمونه‌گیری شده و با کمک کاغذ صافی با قطر منافذ ۰/۲ میکرون که نانولوله را از خود عبور نمی‌دهد صاف‌سازی و از آن طیف اسپکتروفتومتری در ناحیه ۲۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر گرفته شد، تا غلظت نالترکسون باقی‌مانده در محلول، با قرار دادن میزان جذب محلول صاف شده در منحنی کالیبراسیون به دست آید. با تقسیم مقدار باقی‌مانده دارو بر مقدار اولیه، درصد حذف شده محاسبه گردید و در منحنی‌ها و محاسبات بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

برای تعیین مقدار بهینه جاذب، آزمایش‌های بررسی میزان حذف نالترکسون با مقادیر ۰/۰۵، ۰/۲ و ۰/۲۵ گرم از نانولوله کربنی و با ثابت نگهداشتن حجم و غلظت محلول نالترکسون حداقل برای هر متغیر ۳ بار تکرار شد.

برای بررسی تأثیر زمان بر حذف نالترکسون توسط نانولوله کربنی، در زمان‌های ۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه بعد از افزودن ۰/۱ گرم از نانولوله کربنی به ۲۰ میلی‌لیتر از محلول ۴۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر نالترکسون، طیف جذبی محلول پس از طی زمان مانده‌های گفته شده خوانده شد تا مقدار و درصد حذف دارو به دست آید.

برای بررسی تأثیر pH بر حذف نالترکسون توسط نانولوله کربنی، pH محلول نالترکسون در مقادیر ۴، ۷ و ۹ تنظیم شده و سپس درصد حذف نالترکسون از ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۱۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر با حضور ۰/۰۵ گرم از جاذب در pH‌های ذکر شده مورد ارزیابی قرار گرفت.

به منظور تعیین تأثیر غلظت نالترکسون بر میزان

نالترکسون در آن‌ها وجود دارد، انتخاب گردید و حذف نالترکسون در حضور غلظت ۱۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر از مرفین بر روی نانولوله کربنی مورد مطالعه قرار گرفت.

سرانجام برای تعیین قابلیت حذف نانولوله کربنی برای حذف نالترکسون در مقایسه با جاذب‌های رایج مثل کربن فعال، در یک ارلن مایر ۱۰۰ میلی‌لیتری مقدار ۰/۱ گرم از کربن فعال ریخته و به آن ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۱۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر نالترکسون افزوده شد. ابتدا برای پراکنده شدن کربن فعال به مدت یک تا دو دقیقه در حمام اولتراسوند قرار داده و سپس با همزن مغناطیسی و به کمک یک مگنت کوچک هم زده شد. از محلول نمونه‌گیری شده و با کمک کاغذ صافی با قطر منافذ ۰/۲ میکرون که کربن فعال را از خود عبور نمی‌دهد کاملاً صاف شده و از آن طیف اسپکتروفتومتری در ناحیه ۲۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر گرفته شد. سپس مقدار نالترکسون باقیمانده در محلول که توسط کربن فعال حذف نشده، با قرار دادن میزان جذب محلول صاف شده در منحنی کالیبراسیون و محاسبه غلظت به دست آمد. با تقسیم مقدار باقی‌مانده بر مقدار اولیه دارو ضرب در عدد ۱۰۰، درصد حذف شده محاسبه گردید و در محاسبات بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

برای بررسی مکانیسم جذب نالترکسون توسط نانولوله‌های کربنی، نتایج درصد حذف در زمان‌های مختلف و برای غلظت‌های مختلف تا رسیدن به تعادل بر معادلات پر استناد در این زمینه منطبق شده تا بیشترین تطابق مورد ارزیابی قرار گیرد. معادلات به کار رفته عبارت بودند از ایزوترم جذب لانگمویر (۱۹):

$$\frac{C_s}{q_s} = \frac{1}{bq_{max}} + \frac{C_s}{q_{max}}$$

حذف آن توسط نانولوله کربنی دو نوبت آزمایش انجام شد. در نوبت اول در حضور ۰/۰۵ گرم از جاذب، درصد حذف در غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر از نالترکسون مورد بررسی قرار گرفت و در نوبت دوم در حضور ۰/۱ گرم از جاذب، درصد حذف در غلظت‌های ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر ارزیابی گردید.

عامل بعدی که مورد ارزیابی قرار گرفت، اثر دما بر میزان حذف بود. به این منظور، دمای ۲۰ میلی‌لیتر از محلول‌های ۵۰ و ۱۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر از نالترکسون در مقادیر ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد در حضور ۰/۰۵ گرم از نانولوله کربنی تنظیم شده و میزان حذف نالترکسون در هر دما مورد سنجش قرار گرفت.

در مرحله بعد، برای تعیین حداکثر مقدار حذف نالترکسون توسط نانولوله کربنی، به ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۱۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر از نالترکسون، ۰/۰۵ گرم جاذب اضافه شده و میزان حذف اندازه‌گیری گردید. سپس نانولوله مرحله قبل مجدداً به ۲۰ میلی‌لیتر از محلول ۱۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر نالترکسون تازه اضافه شده و کار تکرار گردید، این کار تا آنجا ادامه پیدا کرد تا جذب محلول باقی‌مانده بدون تغییر ماند. مقادیر حذف شده در مراحل مختلف به هم اضافه شده تا حداکثر مقدار حذف نالترکسون توسط جاذب محاسبه گردد.

نکته دیگری که در حذف نالترکسون حائز اهمیت می‌باشد آن است که مشخص شود آیا موادی با ساختمان شیمیایی مشابه می‌توانند با حذف نالترکسون تداخل نمایند. برای تعیین این تداخل، مرفین به عنوان ملکولی با ساختار مشابه و همچنین احتمال حضور بیشتر نسبت به سایر مواد در محلول‌هایی که

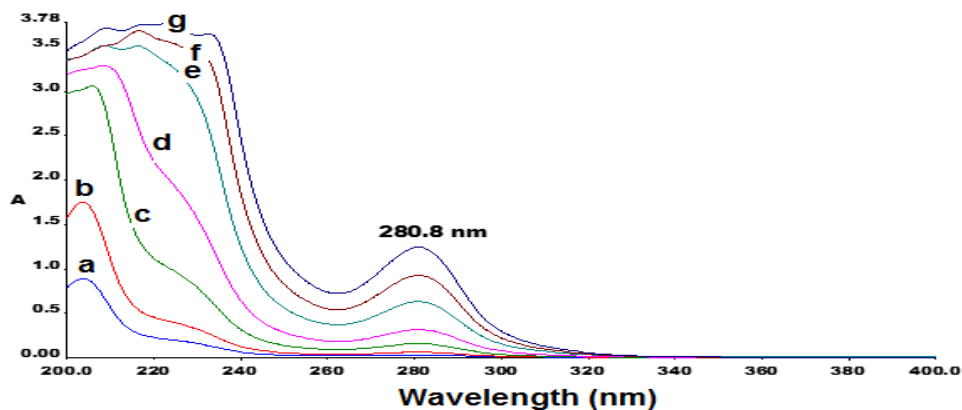
بوده و A و B ثابت‌های معادله هستند که به نوع جاذب و جذب شونده بستگی دارند. معادله دوپینین-رادوشکویچ (۱۹):

$$\ln q_{\varepsilon} = \ln q_m - K_{DR} \varepsilon^2$$

که این معادله نیز دارای همان پارامترهای قبلی بوده و ثوابت q_m و K مورد ارزیابی قرار می‌گیرند.

نتایج

طیف اسپکتروفوتومتری نالترکسون در محدوده ۲۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر و طول موج حداکثر جذب که در مراحل بعدی از آن استفاده گردید، در شکل ۱ نمایش داده شده است.



شکل ۱: طیف اسپکتروفوتومتری نالترکسون در غلظت‌های (a) ۰٫۱۰، (b) ۰٫۲۰، (c) ۰٫۵۰، (d) ۱٫۰۰، (e) ۲٫۰۰، (f) ۳۰۰ و (g) ۴۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر

نالترکسون با استفاده از غلظت‌های ذکر شده در جدول ۱ آورده شده است و در شکل ۲ رسم شده است.

که در آن C_e ، غلظت نالترکسون در حالت تعادل در حضور جاذب بوده و q_e نشان دهنده مقدار حذف شده از نالترکسون به ازای واحد وزن جاذب می‌باشد. q_{max} و b نیز ثابت‌های معادله لانگمویر بوده و به ترتیب نشان دهنده حداکثر حذف توسط جاذب و انرژی جذب می‌باشند. معادله فروندلیخ برای ایزوترم جذب (۱۹) به صورت زیر است:

$$\ln q_{\varepsilon} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{\varepsilon}$$

که در این معادله نیز C_e و q_e دارای همان تعاریف قبلی بوده و K_F نشان دهنده انرژی جذب است. معادله تمکین (۱۰):

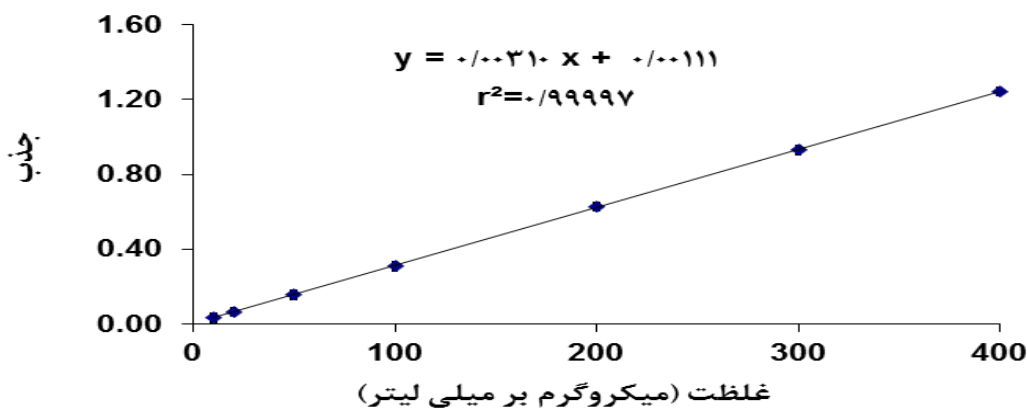
$$q_{\varepsilon} = B \ln A + B \ln C_{\varepsilon}$$

در این معادله نیز C_e و q_e دارای همان تعاریف قبلی

نتایج اندازه‌گیری جذب غلظت‌های مختلف نالترکسون در طول موج ۲۸۰/۸ نانومتر در جدول ۱ خلاصه شده است. نتایج رسم منحنی کالیبراسیون

جدول ۱: نتایج رسم منحنی کالیبراسیون نالترسون در آب در طول موج ۲۸۰/۸ نانومتر (تکرار=۳ مرتبه)

غلظت (میکروگرم بر میلی لیتر)	جذب بار اول	جذب بار دوم	جذب بار سوم	میانگین	انحراف معیار	درصد انحراف معیار نسبی
۱۰	۰/۰۳۱۴	۰/۰۳۲۰	۰/۰۳۳۹	۰/۰۳۲۴	۰/۰۰۱۳۱	۴/۰
۲۰	۰/۰۶۴۲	۰/۰۶۳۲	۰/۰۶۲۳	۰/۰۶۳۴	۰/۰۰۰۵۵	۰/۹
۵۰	۰/۱۵۵۵	۰/۱۵۵۰	۰/۱۵۵۹	۰/۱۵۵۵	۰/۰۰۰۴۵	۰/۳
۱۰۰	۰/۳۰۸۵	۰/۳۰۹۳	۰/۳۰۹۰	۰/۳۰۸۹	۰/۰۰۰۴۰	۰/۱
۲۰۰	۰/۶۲۹۵	۰/۶۳۰۳	۰/۶۲۱۷	۰/۶۲۷۲	۰/۰۰۴۷۵	۰/۸
۳۰۰	۰/۹۳۳۷	۰/۹۲۸۱	۰/۹۲۸۴	۰/۹۳۰۱	۰/۰۰۳۱۵	۰/۳
۴۰۰	۱/۲۴۳۴	۱/۲۳۵۱	۱/۲۴۹۲	۱/۲۴۲۶	۰/۰۰۷۰۹	۰/۶



شکل ۲: منحنی کالیبراسیون نالترسون در آب دیونیزه در محدوده غلظت ۱۰ تا ۴۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر در طول موج ۲۸۰/۸ نانومتر

دقت روش با تکرار اندازه گیری غلظت‌های منحنی کالیبراسیون در ۳ نوبت، اندازه گیری شده است که نتایج آن در جدول ۲ آمده است

جدول ۲: نتایج بررسی دقت روش اندازه گیری نالترسون در آب دیونیزه در طول موج ۲۸۰/۸ نانومتر

غلظت (میلی گرم بر لیتر)	غلظت محاسبه شده بار اول	غلظت محاسبه شده بار دوم	غلظت محاسبه شده بار سوم	میانگین	انحراف معیار	درصد انحراف معیار نسبی
۱۰	۹/۸	۱۰/۰	۱۰/۶	۱۰/۱	۰/۴	۴/۲
۲۰	۲۰/۴	۲۰/۰	۲۰/۱	۲۰/۲	۰/۲	۰/۹
۵۰	۴۹/۸	۴۹/۶	۴۹/۹	۴۹/۸	۰/۱	۰/۳
۱۰۰	۹۹/۲	۹۹/۴	۹۹/۳	۹۹/۳	۰/۱	۰/۱
۲۰۰	۲۰۲/۷	۲۰۳/۳	۲۰۰/۲	۲۰۲/۰	۱/۵	۰/۸
۳۰۰	۳۰۰/۸	۲۹۹/۰	۲۹۹/۱	۲۹۹/۷	۱/۰	۰/۳
۴۰۰	۴۰۰/۷	۳۹۸/۱	۴۰۲/۶	۴۰۰/۵	۲/۳	۰/۶

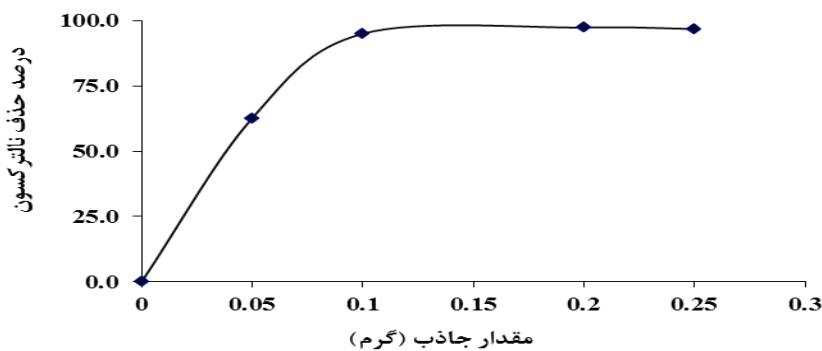
دست آمده با مقادیر اولیه محاسبه گردیده که در جدول ۳ آمده است.

صحت روش اندازه گیری با تعیین غلظت دارو با استفاده از جذب‌های به دست آمده و قرار دادن آن‌ها در منحنی کالیبراسیون و مقایسه مقادیر غلظت به

جدول ۳: نتایج بررسی صحت روش اندازه‌گیری نالترکسون در آب دیونیزه در طول موج ۲۸۰/۸ نانومتر

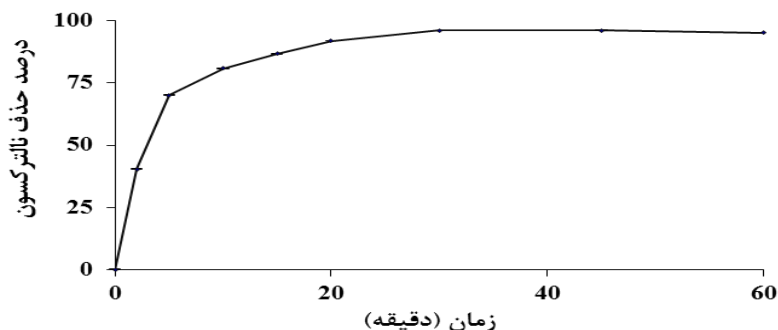
غلظت (میلی گرم بر لیتر)	میانگین	درصد انحراف معیار نسبی
۱۰	۱۰/۱	-۱/۱
۲۰	۲۰/۲	-۰/۸
۵۰	۴۹/۸	۰/۴
۱۰۰	۹۹/۳	۰/۷
۲۰۰	۲۰۲/۰	-۱/۰
۳۰۰	۲۹۹/۷	۰/۱
۴۰۰	۴۰۰/۵	-۰/۱

نتایج اثر مقادیر مختلف نانولوله کربنی بر میزان حذف نالترکسون از ۲۰ میلی لیتر محلول ۴۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر در شکل ۳ نشان داده شده است.



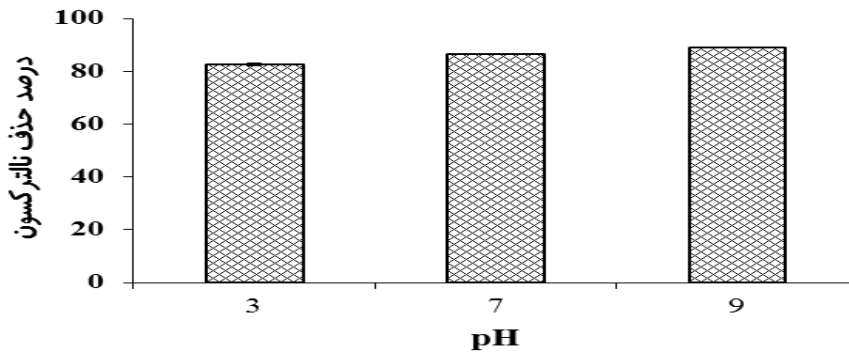
شکل ۳: نتایج تأثیر مقدار جاذب بر درصد حذف نالترکسون از ۲۰ میلی لیتر محلول ۴۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر

نتایج اثر زمان‌های مختلف در مجاورت قرار گرفتن نالترکسون ۴۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر بر میزان حذف در شکل ۴ نمایش داده شده است.



شکل ۴: نمودار درصد حذف نالترکسون از ۲۰ میلی لیتر محلول ۴۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر توسط ۰/۱ گرم نانولوله کربنی در زمان‌های مختلف

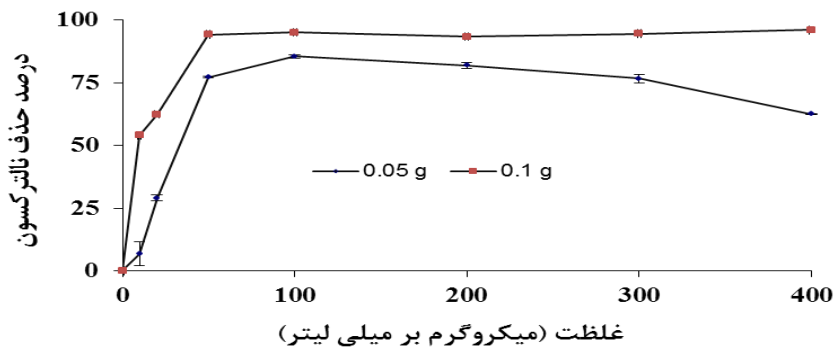
تأثیر pH محلول نالترکسون بر درصد حذف آن توسط نانولوله کربنی در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵: تأثیر pH بر درصد حذف نالترکسون از ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۴۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر توسط ۰/۰۵ گرم جاذب

بررسی تأثیر غلظت نالترکسون بر درصد حذف آن توسط نانولوله کربنی با دو مقدار ۰/۰۵ و ۰/۱ گرم از جاذب انجام شده که نتایج بررسی حذف نالترکسون

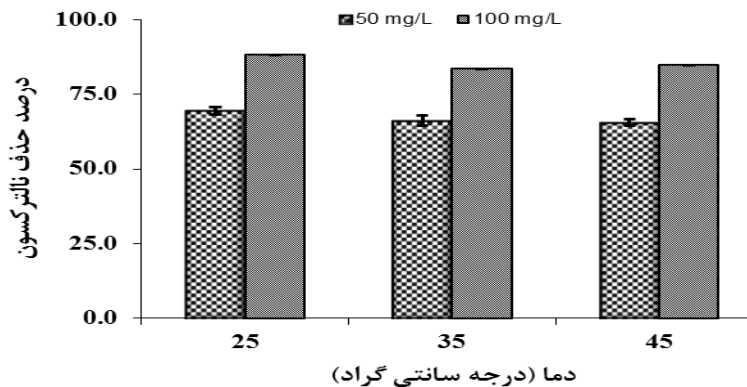
توسط نانولوله‌های کربنی در حجم ۲۰ میلی‌لیتر از غلظت‌های متفاوت نالترکسون در شکل ۶ آمده است.



شکل ۶: درصد حذف نالترکسون در غلظت‌های مختلف توسط ۰/۰۵ و ۰/۱ گرم جاذب

اثر دما در حضور ۰/۰۵ گرم جاذب در ۲۰ میلی‌لیتر از محلول نالترکسون در دو غلظت ۵۰ و ۱۰۰ میکروگرم

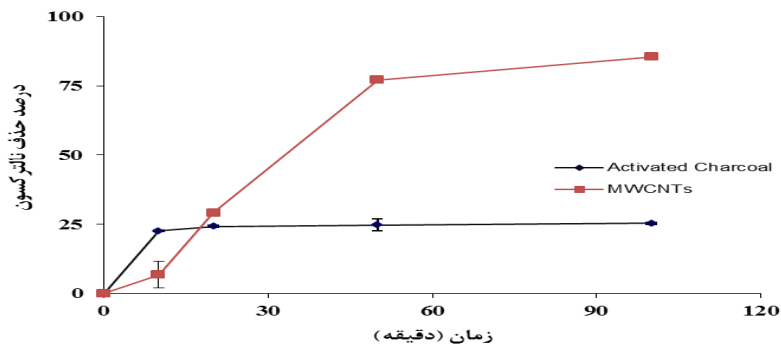
در میلی لیتر در شکل ۷ نمایش داده شده است.



شکل ۷: درصد حذف نالترکسون از محلول ۵۰ و ۱۰۰ میکروگرم در میلی‌لیتر، در دماهای مختلف در حضور ۰/۰۵ گرم نانولوله کربنی

نالترکسون در حضور ۰/۱ گرم از کربن فعال مورد بررسی قرار گرفته که نتایج آن در شکل ۸ نشان داده شده است.

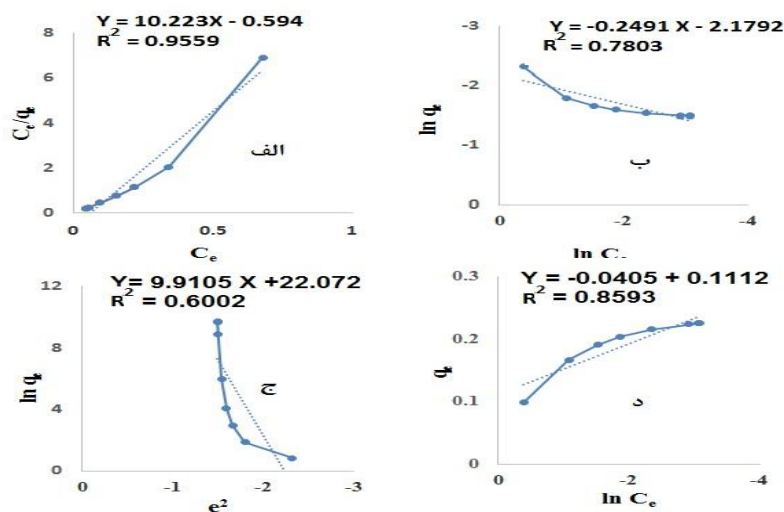
به منظور مقایسه توانایی حذف نالترکسون توسط نانولوله کربنی و کربن فعال، حذف نالترکسون از ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۱۰۰ میکروگرم در میلی‌لیتر



شکل ۸: حذف نالترکسون توسط کربن فعال در زمان‌های مختلف در مقایسه با نانولوله کربنی چند جداره

برای تعیین مکانیسم حذف نالترکسون توسط نانولوله کربنی نتایج بررسی انطباق نتایج بر معادلات ایزوترم (شکل ۹)، مشتمل بر پارامترهای معادله و ضرایب خط حاصله شامل شیب خط، عرض از مبدأ و ضریب همبستگی به دست آمده در جدول ۴ خلاصه شده است.

نتایج تعیین ظرفیت حذف نالترکسون توسط نانولوله کربنی نشان می‌دهد که هر گرم از نانولوله کربنی قادر به جذب ۶۶/۳ میلی‌گرم از نالترکسون می‌باشد. به علاوه نتایج بررسی حذف مرفین توسط نانولوله کربنی نشان می‌دهد که مرفین با مقدار حدود ۱۰٪ نالترکسون جذب نانولوله کربنی می‌شود.



شکل ۹: انطباق داده‌ها با ایزوترم‌های الف) لانگمویر ب) فروندلیخ ج) دوینین-رادشکوویچ د) تمکین برای بررسی حذف نالترکسون توسط نانولوله‌های کربنی چند دیواره

جدول ۴: نتایج محاسبه ثوابت ایزوترم‌های جذب و معادله خط حاصله

نوع مدل ایزوترم	شیب خط	عرض از مبدأ	مجدور ضریب همبستگی	ثابت‌های معادله
لانگمویر	۱۰/۲۲۳۰	-۰/۵۹۴۰	۰/۹۷۷۷	q_{max} b ۰/۰۹۷۸ -۱۷/۲۱۰۴
فروندلیخ	-۰/۲۴۹۱	-۲/۱۷۹۲	۰/۸۸۳۳	k_f n ۱۱/۳۲ -۴/۰۱۴۵
دوبینین-رادشکوچ	۹/۹۱۰۵	۲۲/۰۷۲۰	۰/۷۷۴۷	q_m k ۰/۰۰۰ ۲۲/۷۲۰
تمکین	-۰/۰۴۰۵	۰/۱۱۱۲	۰/۹۲۷۰	A B ۰/۰۶۴۲ -۰/۰۴۰۵

بحث

در این مطالعه از نانولوله‌های کربنی برای جداسازی نالترکسون، که یک آلاینده بالقوه منابع آبی است، استفاده شده است. آلودگی آب‌ها با انواع داروها، نگرانی زیادی در خصوص عوارض این داروها در انسان که مصرف کننده نهایی آب و یا محصولات حاصل از مصرف آب اعم از کشاورزی و یا دامپروری و صیادی است، به وجود آورده است. مطالعات متعددی برای جداسازی و حذف آلاینده‌های دارویی از آب به هنگام تصفیه آب در مقیاس آزمایشگاهی و صنعتی صورت گرفته و هر روز نیز این اقدامات به طور گسترده‌تری در حال انجام است (۲۰).

با توسعه روزافزون نانوتکنولوژی و مزیت‌های فراوان آن، استفاده از مواد با اندازه نانو در حذف داروها از آب نقش ویژه‌ای ایفا کرده است. در این میان نانولوله‌های کربنی به دلیل خصوصیات منحصر به فرد خود مورد توجه خاص محققین بوده‌اند (۲۲)، (۲۱). El-Didamony و همکاران (۲۳) برای اندازه‌گیری نالترکسون در محیط‌های آبی از روش تهیه مشتق نالترکسون با سریم (IV) استفاده نموده و Sarsambi و همکاران از تهیه یک مشتق رنگی برای تعیین مقدار نالترکسون استفاده نمودند (۲۴) که وقت‌گیر بوده و نیاز به مصرف معرف‌های گوناگون دارد. حال آن‌که در این مطالعه یک روش ساده

اسپکتروفتومتری ماوراء بنفش برای اندازه‌گیری نالترکسون در طول موج ۲۸۸/۸ نانومتر توسعه داده شده و پارامترهای اعتبار روش، همانند منحنی کالیبراسیون نشان دهنده رابطه خطی بسیار خوب، دقت بالا با درصد انحراف معیار نسبی کمتر از ۴/۲٪ و صحت خوب با درصد خطای نسبی کمتر از ۱/۱٪ بوده که به دلیل سادگی و سهولت بر روش‌های ذکر شده ارجحیت دارد. لذا کلیه کارهای بعدی برپایه اندازه‌گیری جذب محلول حاوی نالترکسون در این طول موج صورت گرفته است.

نانولوله‌های کربنی به دلیل مساحت سطحی بالا، به طور گسترده‌ای در تحقیقات حذف مواد زائد مورد بررسی قرار گرفته‌اند (۲۵، ۲۱، ۱۱). مقدار ماده جاذب برای حذف آلاینده مورد نظر باید در حد کمترین مقدار و بیشترین کارایی تنظیم شود. نتایج مطالعه حاضر نشان می‌دهد که درصد حذف تا مقادیر ۰/۱ گرم از جاذب افزایش یافته و به حداکثر خود می‌رسد و از این مقدار به بعد، افزایش مقدار جاذب تأثیری بر درصد حذف ندارد. لذا برای غلظت ۴۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر مقدار ۰/۱ گرم از جاذب به عنوان مقدار بهینه انتخاب شده و در کلیه مراحل بعدی این مقدار مورد استفاده قرار گرفت. این مقدار جاذب قادر به جذب بیش از ۷ میلی‌گرم از نالترکسون به ازاء هر گرم از جاذب بوده که در حد مقادیر گزارش شده برای سایر آلاینده‌های آلی

همچون رنگ‌ها می‌باشد (۱۱).

زمان تماس جاذب و آلاینده از اهمیت خاصی در جذب برخوردار است که هر چه کوتاه‌تر باشد بهتر است. زمان تماس‌های گزارش شده برای حذف حداکثری آلاینده‌ها می‌تواند بسیار متغیر باشد. به عنوان مثال برای حذف کروم توسط دهقانی و همکاران از ۳۰ دقیقه (۲۶) تا ۲۱۰ دقیقه برای حذف بیس فنل که توسط ززولی و همکاران (۲۷) گزارش شده است، متغیر است.

در مطالعه حاضر زمان بهینه ۳۰ دقیقه، به خوبی نشان دهنده آن است که نانولوله‌های کربنی قادرند با حداکثر توان خود نالترکسون را از محیط آبی حاوی آن حذف نمایند که زمان قابل قبولی است. برای ترکیبات اسیدی و قلیایی ضعیف، pH نقش مهمی در حذف آلاینده از محیط ایفا می‌کند. سبحانی اردکانی و همکاران (۲۱) نشان دادند که حذف آمونیاک به کمک نانولوله‌های کربنی به مقدار قابل توجهی با تغییر pH از ۵ به ۷ افزایش می‌یابد. نتایج مطالعه حاضر نشان می‌دهد که تفاوت اندکی در درصد حذف نالترکسون در pHهای مختلف وجود دارد، هرچند با افزایش pH، جاذب تمایل بیشتری برای حذف نالترکسون از خود نشان می‌دهد. این پدیده را شاید بتوان این گونه توجیه نمود که از آنجا که نالترکسون یک ترکیب قلیایی است و افزایش pH سهم فرم غیر یونیزه دارو را افزایش می‌دهد و از طرف دیگر نانولوله کربنی یک جاذب آب‌گریز می‌باشد، تمایل جذب دارو توسط نانولوله کربنی در pHهای بالاتر نیز بیشتر می‌گردد. البته این اختلاف ناچیز است و تنظیم pH محلول در pHهای بالاتر مستلزم اضافه نمودن مواد قلیایی کننده به محیط آبی است که خود به عنوان آلاینده به شمار می‌رود. لذا در مطالعات بعدی تنظیم pH انجام نشده

و در pH طبیعی محلول، حذف دارو مورد مطالعه قرار گرفت.

در مطالعه حاضر تأثیر غلظت نالترکسون بر میزان حذف آن به ترتیب توسط دو مقدار ۰/۰۵ و ۰/۱ گرم از جاذب نشان می‌دهد که با افزایش غلظت در محدوده ۰ تا ۴۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر، از غلظت ۱۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر به بعد برای ۰/۰۵ گرم از جاذب، درصد حذف کاهش یافته است، در حالی که برای ۰/۱ گرم از جاذب، درصد حذف در محدوده نزدیک به حداکثر ثابت باقی می‌ماند (نمودار ۶). این نتایج نشان می‌دهد که با روش سری در بررسی درصد حذف، نانولوله کربنی در مقادیر پایین اشباع شده و غلظت‌های بالاتر از ۱۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر تا ۴۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر به مقادیر بالاتر از نانولوله کربنی نیازمند است، به عبارتی برای حذف حداکثری دارو از محیط لازم است غلظت نالترکسون نیز مد نظر باشد. تأثیر دما بر میزان حذف نالترکسون از دو محلول با غلظت‌های مختلف توسط نانولوله کربنی نشان می‌دهد که در دمای محیط یعنی ۲۵ درجه سانتی‌گراد بیشترین درصد حذف وجود داشته و افزایش دما باعث کاهش میزان حذف می‌گردد. این مسئله احتمالاً به دلیل افزایش انرژی جنبشی ملکول‌ها در دمای بالاتر و ماهیت جذب فیزیکی نالترکسون با پیوندهای ضعیف وانداروالسی بر روی جاذب مربوط می‌شود. به علاوه جذب در دمای محیط دارای این مزیت می‌باشد که برای جذب بهتر نیازی به صرف انرژی برای گرم کردن محیط نیست. در مطالعه حاضر مقایسه حذف نالترکسون توسط کربن فعال و نانولوله کربنی به وضوح کارایی بالاتر نانولوله کربنی را که دارای مساحت سطحی بیشتری می‌باشد را نشان می‌دهد. درصد جذب تقریباً سه برابری توسط

چشم‌انداز امید بخشی را برای حذف مواد مضر موجود در آب نمایان می‌سازد، اما سمیت نانو ذرات برای انسان و موجودات زنده، آلاینده‌گی نانو ذرات برای محیط زیست، جدا شدن مواد جذب شده از سطح نانو ذرات، قابلیت مصرف مجدد نانو ذرات و قیمت بالا، از جمله چالش‌های مهم پیش روی محققین برای استفاده گسترده از این ترکیبات در حذف آلاینده‌ها می‌باشند

در پایان می‌توان پیشنهاد کرد که در مطالعات آینده با اضافه نمودن گروه‌های عاملی بر روی نانولوله کربنی به خصوص عوامل اختصاصی، شرایط حذف اختصاصی نالترکسون توسط نانولوله کربنی عامل‌دار شده مورد ارزیابی قرار گیرد.

نتیجه‌گیری

نانولوله کربنی از ظرفیت قابل قبولی برای حذف نالترکسون از محیط‌های آبی بدون نیاز به تنظیم دما و یا pH برخوردار بوده و با سرعت قابل قبول دارو را از محیط‌های آبی حذف می‌کند. ملکول‌های این آلاینده، به صورت تک لایه بر روی جاذب قرار می‌گیرد و بنابراین جداسازی آن را برای استفاده مجدد و فعال‌سازی جاذب ممکن می‌نماید.

تشکر و قدردانی

از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمان که حمایت مالی انجام این تحقیق را بر عهده داشته است، قدردانی و تشکر می‌شود.

نانولوله کربنی نسبت به وزن مشابه از کربن فعال برای جذب نالترکسون از محیط آبی احتمالاً به دلیل مساحت سطحی بسیار بالاتر نانولوله‌های کربنی و فضاهای بین لوله‌ای و داخل لوله‌ای در نانولوله کربنی چند دیواره می‌باشد (۲۵).

بررسی ظرفیت جاذب، توصیف‌کننده ظرفیت بالای جذب نانولوله کربنی است که یک گرم از آن قادر است بیش از ۶۰ میلی‌گرم نالترکسون را حذف نماید. برای بررسی حذف مواد با ساختمان‌های شیمیایی مشابه نالترکسون، مرفین مورد مطالعه قرار گرفت که این ترکیب نیز توسط نانولوله کربنی حذف می‌شود، اما مقدار حذف آن در مقایسه با نالترکسون از ۱۰٪ تجاوز نمی‌کند. به علاوه در محیط‌هایی که نالترکسون ممکن است وجود داشته باشد، امکان حضور برخی مواد مخدر مثل متادون، مپریدین، آلفنتانیل و غیره وجود دارد که به دلیل مشکلات در تهیه آن‌ها امکان بررسی تداخلات آن‌ها وجود نداشت. برای بررسی مکانیسم جذب نیز از معادلات ایزوترم‌های مختلف جذب استفاده شد که نتایج محاسبه پارامترهای معادلات در جدول ۴ خلاصه شده است. این نتایج نشان می‌دهند که جذب نالترکسون بر روی نانولوله کربنی به مقدار زیادی بر معادله لانگمویر منطبق است ($R^2=0.98$). در این صورت می‌توان پیش‌بینی نمود که نالترکسون به صورت تک لایه با اتصالات ضعیف و اندروالسی به نانولوله کربنی متصل شده است.

هر چند در این مطالعه قابلیت بالای نانولوله کربنی برای حذف نالترکسون نشان داده شد و این خود

References

1. Zhang D, Gersberg RM, Ng WJ, Tan SK. Removal of pharmaceuticals and personal care products in aquatic plant-based systems: a review. *Environ Pollut.* 2014 Jan;184:620-39.
2. Mompelat S, Le Bot B, Thomas O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-

products, from resource to drinking water. *Environ Int.* 2009 Jul;35(5):803-14.

3. Ternes TA, Meisenheimer M, McDowell D, Sacher F, Brauch H-J, Haist-Gulde B, et al. Removal of pharmaceuticals during drinking water

- treatment. *Environ Sci Technol.* 2002 Sep 1;36(17):3855-63.
4. Zhang J, Chang VWC, Giannis A, Wang JY. Removal of cytostatic drugs from aquatic environment: a review. *Sci Total Environ.* 2013 Feb 15;445-446:281-98.
 5. Ikehata K, Jodeiri Naghashkar N, Gamal El-Din M. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review. *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association.* 2006;28(6):353-414.
 6. Im JK, Heo J, Boateng LK, Her N, Flora JR, Yoon J, et al. Ultrasonic degradation of acetaminophen and naproxen in the presence of single-walled carbon nanotubes. *J Hazard Mater.* 2013 Jun 15;254-255:284-92.
 7. Lester Y, Mamane H, Zucker I, Avisar D. Treating wastewater from a pharmaceutical formulation facility by biological process and ozone. *Water Res.* 2013 Sep 1;47(13):4349-56.
 8. Oppenländer T. *Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs) - Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts.* 1th ed. Germany: John Wiley & Sons; 2003.
 9. Matamoros V, Arias C, Brix H, Bayona JM. Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) from Urban Wastewater in a Pilot Vertical Flow Constructed Wetland and a Sand Filter. *Environ Sci Technol.* 2007; 41 (23): 8171-7.
 10. Yousefi N, Fatehizadeh A, Ahmadi A, Rajabizadeh A, Toolabi A, Ahmadian M. The Efficiency of Modified Wheat Brad in Reactive Black 5 Dye Removal from Aqueous Solutions. *Journal of Health and Development.* 2013;2(2):157-69.
 11. Gong JL, Wang B, Zeng GM, Yang CP, Niu C-G, Niu QY, et al. Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. *J Hazard Mater.* 2009;164(2-3):1517-22.
 12. Malakootian M, Mansoorian HJ, Hosseini A, Khanjani N. Evaluating the efficacy of alumina/carbon nanotube hybrid adsorbents in removing Azo Reactive Red 198 and Blue 19 dyes from aqueous solutions. *Process Safety and Environmental Protection.* 2015;96:125-37.
 13. Fick J, Söderström H, Lindberg RH, Phan C, Tysklind M, Larsson DG. Contamination of surface, ground, and drinking water from pharmaceutical production. *Environmental Toxicology and Chemistry.* 2009;28(12):2522-7.
 14. Kasprzyk-Hordern B, Dinsdale RM, Guwy AJ. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water Res.* 2008 Jul;42(13):3498-518.
 15. Kasprzyk-Hordern B, Dinsdale RM, Guwy AJ. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Res.* 2009 Feb;43(2):363-80.
 16. Kasprzyk-Hordern B, Dinsdale RM, Guwy AJ. Illicit drugs and pharmaceuticals in the environment--forensic applications of environmental data. Part 1: Estimation of the usage of drugs in local communities. *Environ Pollut.* 2009 Jun;157(6):1773-7.
 17. Magureanu M, Mandache NB, Parvulescu VI. Degradation of pharmaceutical compounds in water by non-thermal plasma treatment. *Water Res.* 2015 Sep 15;81:124-36.
 18. Comer SD, Sullivan MA, Hulse GK. Sustained-release naltrexone: novel treatment for opioid dependence. *Expert Opin Investig Drugs.* 2007 Aug;16(8):1285-94.
 19. Kinniburgh DG. General purpose adsorption isotherms. *Environ Sci Technol.* 1986;20(9):895-904.
 20. Jain S, Kumar P, Vyas R, Pandit P, Dalai A. Occurrence and removal of antiviral drugs in environment: a review. *Water Air Soil Pollut.* 2013;224(2):1-19.
 21. Sobhan Ardakani S, Shirzadi A, Sahraei R. Evaluation of Efficiency of Ammonia Removal from Ekbatan Dam Water Sample Using Modified Multi-wall Carbon Nanotube. *Journal of Health & Development.* 2013;2(4):262-73. Persian.
 22. Long RQ, Yang RT. Carbon Nanotubes as Superior Sorbent for Dioxin Removal. *J Am Chem Soc.* 2001;123(9):2058-9.
 23. El-Didamony AM, Hassan WS. Spectrophotometric and fluorometric methods for determination of naltrexone in urine, serum, and tablets by oxidation with cerium(IV). *J Chilean Chem Soc.* 2012;57(4):1404-8.
 24. Sarsambi PS, Faheem A, Sonawane A, Malipatil S. Development and Validation of Quantitative Spectrophotometric Methods for Determination of Naltrexone Hydrochloride. *J Ind Council Chem.* 2010;27(2):205-8.
 25. Mubarak NM, Sahu JN, Abdullah EC, Jayakumar NS. Removal of heavy metals from wastewater using carbon nanotubes. *Separation & Purification Reviews.* 2013;43(4):311-38.
 26. Dehghani MH, Taher MM, Bajpai AK, Heibati B, Tyagi I, Asif M, et al. Removal of noxious Cr (VI) ions using single-walled carbon nanotubes and multi-walled carbon nanotubes. *Chem Eng J.* 2015;279:344-52.
 27. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y, Barafrashtehpour M, Ebrahimi M. Adsorption of bisphenol from industrial wastewater by modified red mud. *Journal of Health and Development.* 2013;2(1):1-11. Persian.

Naltrexone Removal from Aqueous Media by Multi-Walled Carbon Nanotubes

Mehdi Ansari¹, Maryam Kazemipour², Roushan Ahmadi³

Abstract

Background: Extensive researches with different techniques are being carried out for removal of pharmaceuticals from aqueous media. The aim of this study was to use multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) to remove naltrexone as a pollutant of the aquatic environment and to investigate the mechanism of adsorption and factors affecting it.

Methods: In this experimental study, different amounts of MWCNTs were added to different concentrations (200 to 400 mg/L) of naltrexone and adsorption at various conditions including temperature, pH, and time of adsorption was studied. Adsorption on multi-walled carbon nanotubes was adopted on isotherm model equations to estimate the adsorption mechanism.

Results: Optimum conditions to remove 90% of naltrexone from 20 ml of its 400µg/ml solution were at adsorbent amount of 0.1g and time of 20 to 30 minutes. Temperature and pH had no effect on adsorption in the examined ranges. The drug can be adsorbed as one layer and according to the Langmuir isotherm, on carbon nanotubes.

Conclusion: Naltrexone removal by MWCNTs, due to higher surface area and therefore more efficient adsorption properties, is more efficient than by activated carbon and requires no specific conditions in regard to pH, temperature, and concentration. Substances with similar structures, like morphine, compete with naltrexone on adsorption.

Keywords: Naltrexone, MWCNTs, Removal, Aqueous Media

1- Professor, Department of Chemistry, Kerman Branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran

2- Associate Professor, Department of Chemistry, Kerman Branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran

3- MSc, Environmental Health Engineering Research Center, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

Corresponding Author: Dr. Maryam Kazemipour **Email:** maryam_kazemipour@yahoo.com

Address: Department of Chemistry, Kerman Branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran

Tel: 034-31325022 **Fax:** 034-31325003