

Study of Thermodynamics Variables of Aldomet Drug from its Aqueous Solution on Nano-Zinc Oxide Surface

دراسة المتغيرات الترموديناميكية لإمتزاز دواء الالدوميت من محلوله المائي على سطح اوكسيد الخارصين النانوي

زينب عبد الامير حسين
كلية الزراعة – جامعة كربلاء

الخلاصة

يتناول البحث دراسة إمتزاز دواء الالدوميت على سطح اوكسيد الخارصين النانوي لدراسة مدى فعاليته في إمتزاز الدواء الذي يسبب التسمم في حالة تعاطيه بجرعات تفوق الجرعات الإعتيادية استخدمت تقنية المطيافية فوق البنفسجية لمتابعة تراكيز الدواء في المحلول المائي بعد مزجها مع 0.1 غم من اوكسيد الخارصين النانوي واستخدمت محاليل مختلفة من الدواء للحصول على ايزوثيرم الامتزاز واختبرت انطباقية معادلة لانكماير وفرندلش لايزوثيرمات الامتزاز كما جرى تقصي تأثير درجة الحرارة ضمن المدى (298- 328) كلفن وكانت افضل درجة حرارة 298 كلفن كما جرى تقصي تأثير الزمن ضمن المدى من (180 - 30) ووجد ان اكبر كمية امتزاز عند الزمن 180 دقيقة . وقد درس الإمتزاز عند الأس الهيدروجيني $pH = 1$ وحسبت الدوال الترموديناميكية ΔG , ΔH , ΔS) ووجد ان امتزاز الدواء على سطح اوكسيد الخارصين النانوي باعث للحرارة وغير تلقائي . درس تأثير الشدة الأيونية على الامتزاز بإضافة (0.1 M) من كلوريد البوتاسيوم حيث وجد ان كمية امتزاز الدواء على سطح اوكسيد الخارصين النانوي يزداد بوجود الملح وبينت الدراسة قابلية اوكسيد الخارصين النانوي على امتزاز الدواء بكفاءة عالية .

Abstract

The experiment was carried out to study the adsorption of aldomete on the surface of nano zinc oxide and its effectiveness in drug adsorption which causes poisoning in the case of doses exceeding the usual doses. UV spectroscopy technique was used to follow the concentration of the drug in the water solution after mixing it with 0.1 g of nano zinc oxide, and different solutions of the drug were used to obtain the adsorption isotherm and tested the applicability of the Langmuir and Freundlich equation for isotherm of the adsorption. The effect of temperature was investigated within the range (298 - 328) Kelvin and the best temperature was 298 Kelvin. The effect of time was also investigated within the range (30-180), and it was found that the largest amount of adsorption at time was 180 minutes. The adsorption was studied at $pH = 1$ and the thermodynamic functions (ΔG , ΔH , ΔS) were calculated, and the effect of ionic intensity on adsorption was studied by adding (0.1 M) of potassium chloride, it was found that the amount of adsorption of the drug on the surface of the nano zinc oxide increased with the presence of salt and showed the study of the ability of nano zinc oxide to adsorption the drug with highly efficiency.

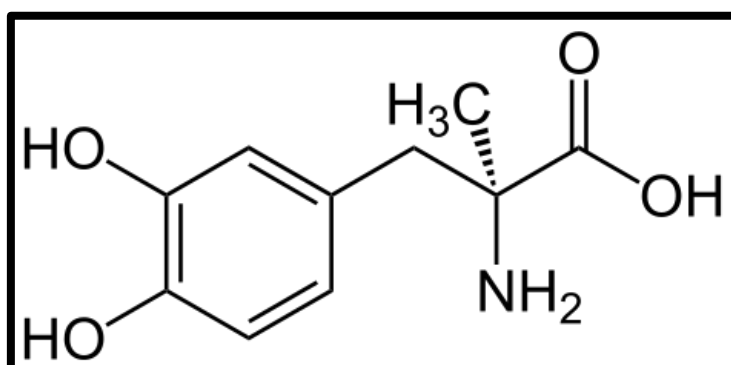
الكلمات المفتاحية : دواء الالدوميت , اوكسيد الخارصين النانوي , امتزاز , ترموديناميكية

المقدمة

ان حالة التسمم بالدواء ينتج عند تناول الدواء بكمية فوق الجرعة اولفترات طويلة مما يؤدي الى الوفاة احيانا (1) ومن الطرق الفعالة لعلاج حالات التسمم الناتجة عن الافراط بالدواء هو الامتزاز على السطوح النانوية كوسيلة حديثة وفعالة نظرا لما تتمتع به المركبات النانوية من صفات متميزة منها القابلية العالية للتبادل الايوني [2-5] المساحة السطحية العالية مما تزيد من الحجم المسامي [6,7] مما يعطيها الامكانية والكفاءة العالية لامتزاز الجزيئات الكبيرة [8,9] وقابلية الامتصاص العالية [10] والسُمومية المعدومة [11] تم اقتراح هذا العمل لامتزاز دواء الالدوميت على

سطح اوكسيد الخارصين النانوي وهو عبارة عن باودر ابيض اللون لا يذوب في الماء [12] يمتاز بثباتية عالية في خواصه الفيزيائية والكيميائية [13] لذا يتم استخدامه في عديد من المجالات منها صناعة السيراميك [14] والصناعات الدوائية والتجميلية [15] وصناعة اجهزة الاستشعار [16] والإلكترونيات [17] وامتصاص الاشعاع والامتزاز [18] واستخدامه كعامل محفز بالاضافة الى طبيعته الغير سامة [19].

دواء الالدوميت اسمه العلمي ((Methyldopa)) من الأدوية الأكثر شيوعا لتخفيض ضغط الدم وهو أحد الأدوية الخافضة للضغط ومثبط مستقبلات ألفا الأدرينالية وهو أيضا محفز مستقبلات ألفا-2- الأدرينالية يعمل عن طريق تحفيز مستقبلات ألفا في الدماغ مما يجعله يقوم بإرسال الإشارات العصبية في الأوعية الدموية والتي تعمل على اتساعها واسترخائها مما يؤدي إلى انخفاض ضغط الدم إذ يستطيع الدم أن يجري وينساب بسهولة خلال الجسم حيث ان الصيغة الكيميائية للدواء هي (C₁₀H₁₃NO₄) ووزنه الجزيئي (211.21g/mol) والصيغة التركيبية له كما في الشكل (1) وهو مسحوق بلوري ذو لون أبيض إلى أصفر أو بلورات عديمة اللون في بعض الأحيان وعديم الطعم و الرائحة وغالبا يذوب في الماء [20,21]



شكل (1) الصيغة التركيبية لدواء الالدوميت

الجزء العملي

الأجهزة المستخدمة

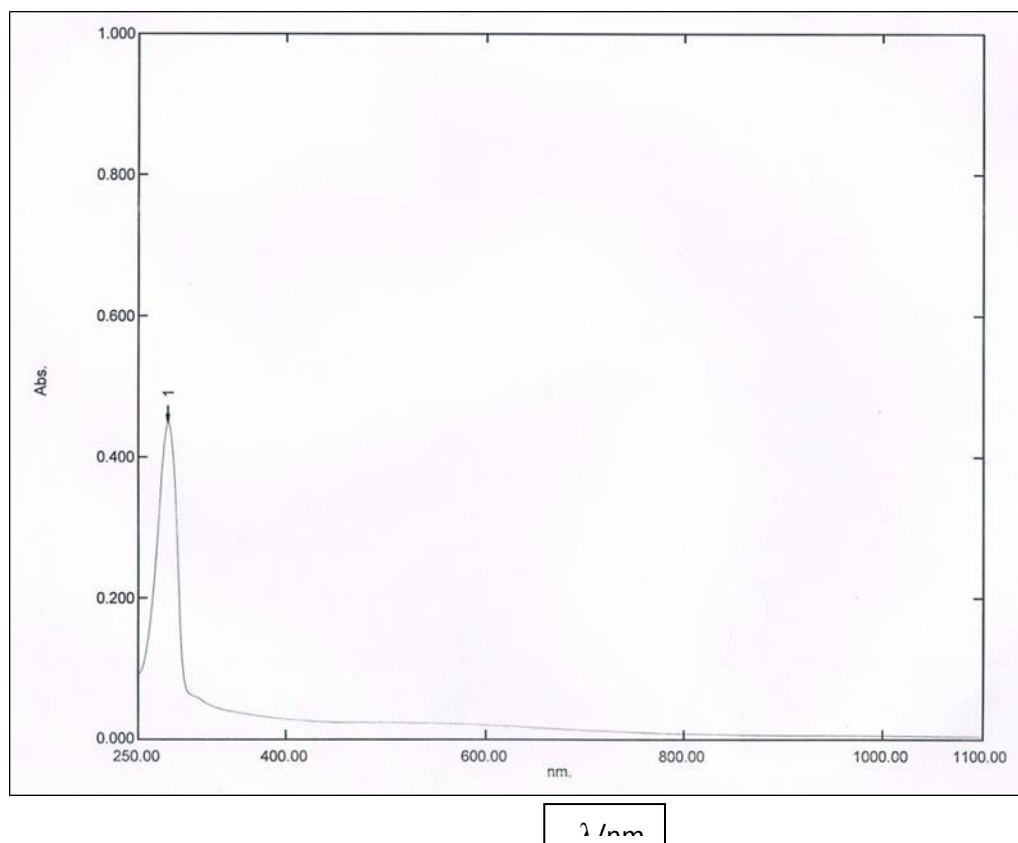
- 1 - مطياف الأشعة المرئية- فوق البنفسجية نوع Apple (PD-303 u.v.) Spectrophotometer Germany in Kerbala University
- 2- جهاز قياس الدالة الحامضية . pH-Meter –WTW-720-ionlab Germany
- 3- جهاز حمام مائي مزود بهزاز ومحكم بدرجة الحرارة Themostated Shaker Bath , GFL (D-3006) Germany
- 4- جهاز الطرد المركزي. Centrifuge , Megafuge 1.0 , Herouse Sepatech , Germany
- 5- ميزان كهربائي حساس ذو أربع مراتب عشرية Electric Sensetive Balance, Sartorius medeian, Lab. BL 210 S ,Germany

المواد المستخدمة

- كلوريد البوتاسيوم KCl Fluka – Garantie , Switzeland
 حامض الهيدروكلوريك HCl BDH Chemical , ltd . poole , England
 دواء الالدوميت Iraq SDI
 اوكسيد الخارصين النانوي Mknano, Mississauga, Canada.

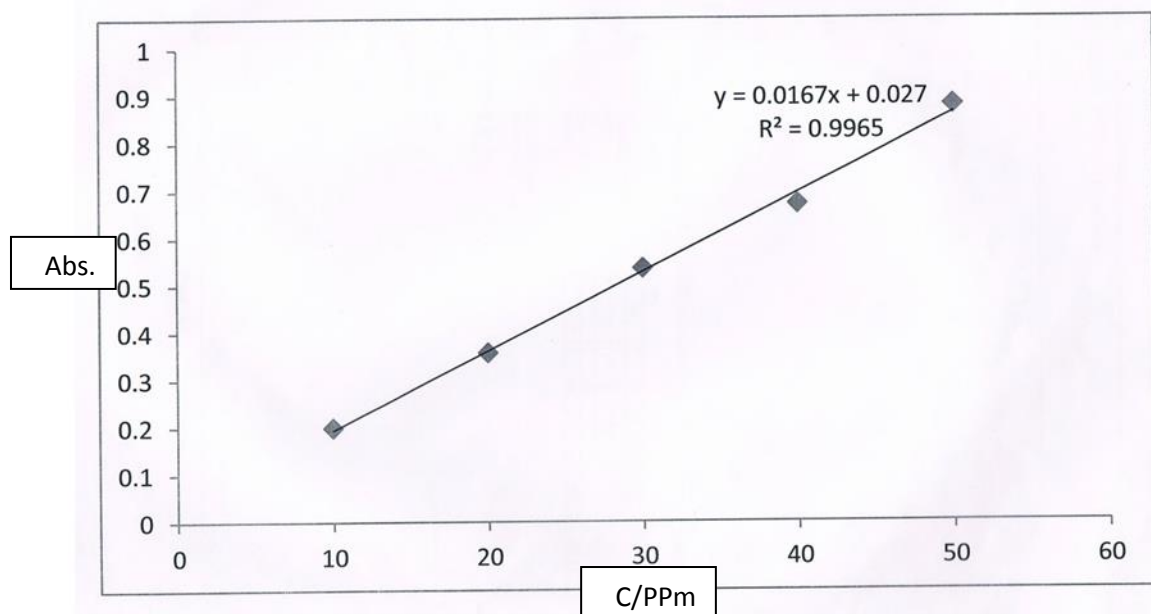
طرائق العمل

تعيين الطول الموجي للالدوميت ومنحني المعايرة : لتعيين الطول الموجي الأعظم الذي يحدث عنده أعلى امتصاص (λ_{max}) تم أخذ طيف الامتصاص ل (Aldomet) باستعمال مطياف الأشعة المرئية-فوق البنفسجية ضمن المدى (1100- 250) نانومتر وكان الطول الموجي الأعظم (280) نانومتر كما في الشكل (2)



شكل (2) طيف الأشعة فوق البنفسجية لدواء $\lambda_{\max}=280\text{nm}$ (Aldomet)

كما تم تعيين منحنى المعايرة الذي يمثل العلاقة بين الامتصاص والتركيز عن طريق تحضير خمسة تراكيز متتابعة ضمن المدى (10- 50) جزء من مليون من محلول (Aldomet) المستخدم في الدراسة وتم قياس الامتصاص لهذه التراكيز عند الطول الموجي الأعظم (λ_{\max}) وبعدها رسم المنحنى القياسي بين الامتصاص والتركيز كما مبين في الشكل (3).



شكل (3) منحنى المعايرة لمحلول (Aldomet) عند $\lambda_{\max}=280\text{nm}$

تعيين زمن الاتزان : لتعيين زمن الاتزان بين السطح الماز والمادة الممتزة تم وضع 0.1 غم من اوكسيد الخارصين النانوي بتماس مع 25 مل من محلول دواء الالدوميت بتركيز 10 جزء من مليون بدرجة حرارة 303 كلفن وجرى متابعة الامتصاصية عند ازمان مختلفة (180,150,120,90,60,30 دقيقة) ووجد ان زمن الاتزان للدواء هو 180 دقيقة

أيزوثيرمات الامتزاز: تم التحديد بأخذ (0.1) غم من سطح اوكسيد الخارصين النانوي بتماس مع (25) مل من المحلول المائي للدواء لكل تركيز ضمن المدى (10- 50) جزء من مليون ثم وضعت في حمام مائي مزود بهزاز وثبتت درجة الحرارة عند 298k وعند الوصول الى زمن الاتزان المحدد مسبقا , بعدها وضعت المحاليل في انابيب اختبار ووضعت في جهاز الطرد المركزي وبسرعة 3000 دورة /الدقيقة ثم تم ترشيح المحاليل وقيس لها الامتصاص باستخدام جهاز مطياف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية , ثم حسبت كمية المادة الممتزة Q_e (mg/g) بحسب العلاقة التالية [22]

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) v_{sol}}{m} \dots\dots\dots(1)$$

تأثير درجة الحرارة : لغرض دراسة تأثير درجة الحرارة في الامتزاز تم دراسة ايزوثيرم الامتزاز للدواء بدرجات حرارية متتالية هي (328,318,308,298) كلفن

تأثير الشدة الايونية: لدراسة تأثير الشدة الايونية على الامتزاز جرى تحضير تركيز (0.1M) من كلوريد البوتاسيوم ودراسة ايزوثيرم الامتزاز للمادة الدوائية من ثم مقارنتها بمحلول المادة الدوائية الخالي من كلوريد البوتاسيوم.

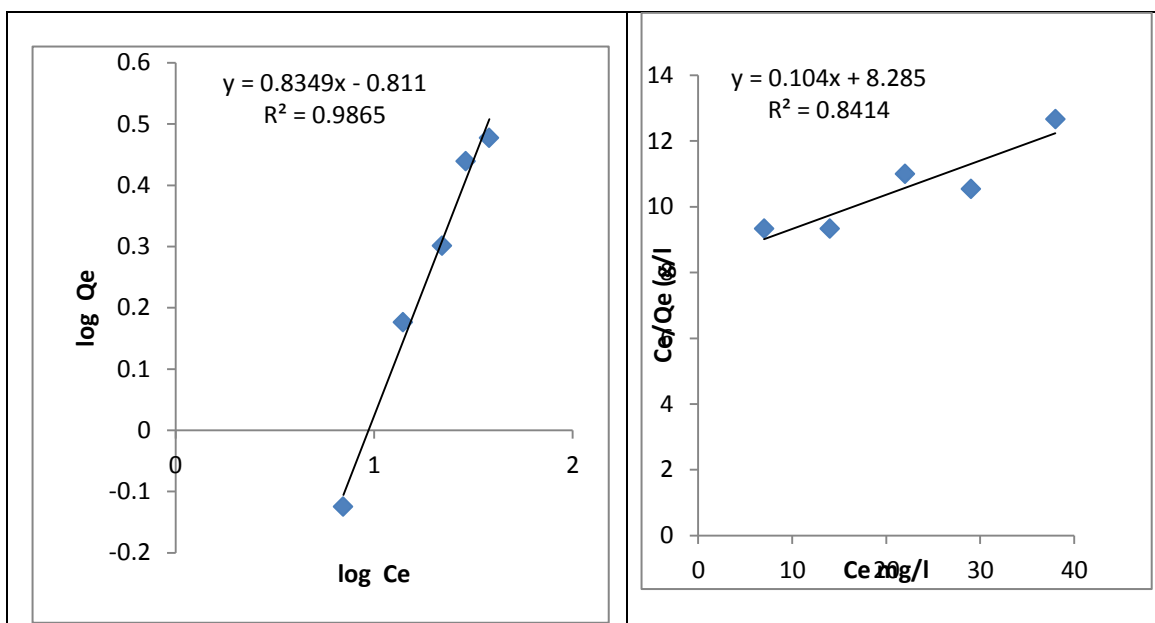
النتائج والمناقشة.

أيزوثيرمات الامتزاز :

اجريت دراسة امتزاز دواء الالدوميت من محلوله المائي على سطح اوكسيد الخارصين النانوي وتم حساب الكمية الممتزة المقابلة لكل قيمة من قيم تراكيز الاتزان عند تراكيز مختلفة ودالة حامضية pH=1 التي تمثل قيمة الدالة الحامضية المثلى للمعدة ودرجة حرارة 298 كلفن اذ يتم الامتزاز بقوى مختلفة على الاجزاء المختلفة من السطح ، كذلك تقل طاقة الامتزاز بزيادة الجزء المغطى من السطح اذ لوحظ ان الامتزاز يزداد بزيادة تركيز الاتزان [23] ومن النتائج المبينة في الجدول (1) والشكل (4) يلاحظ انها تتبع معادلة فريندلش لاعطائها صورة خطية من خلال رسم قيم $(\log Q_e)$ مقابل $(\log C_e)$ وكذلك تتبع معادلة لانكماير لاعطائها علاقة خطية عند رسم (C_e / Q_e) مقابل (C_e) كما في الشكل (5).

جدول (1) يبين قيم $\log Q_e$, $\log C_e$ لدواء الالدوميت على سطح ZnO النانوي عند pH =1

C_0 (mg/l)	C_e (mg/l)	Q_e (mg/g)	C_e / Q_e	$\log C_e$	$\log Q_e$
10	6	1	9.33	0.845098	-0.12494
20	14	1.5	9.33	1.146128	0.176091
30	22	2	11	1.342423	0.30103
40	30	2.5	10.54	1.462398	0.439333
50	38	3	12.66	1.579784	0.477121



شكل (4) مستقيم فريندلش لامتزاز دواء الالوميت على سطح النانوي بدرجة حرارة 298 كلفن وعند الدالة الحامضية pH=1

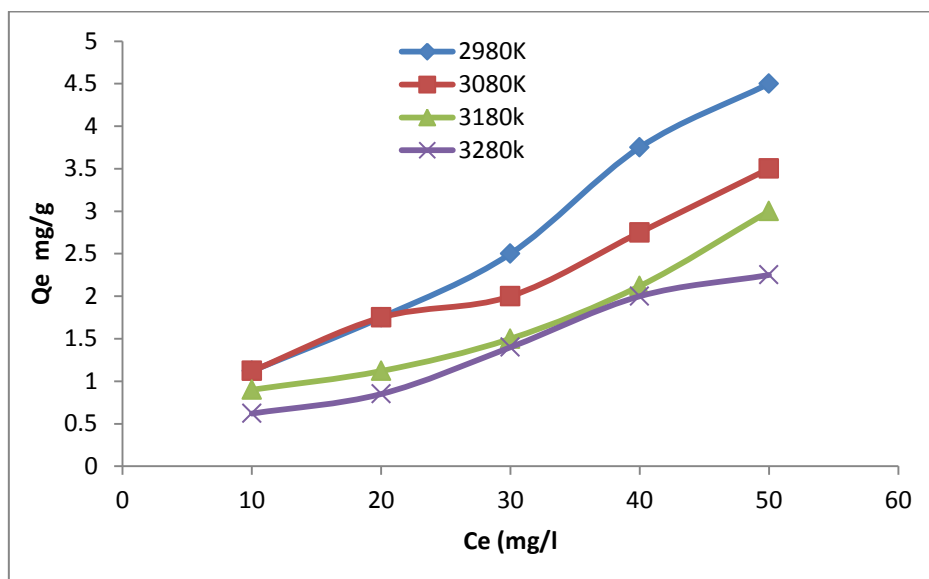
شكل (5) مستقيم لانكماير لامتزاز دواء الالوميت على ZnO النانوي بدرجة حرارة 298 كلفن وعند الدالة الحامضية pH= 1

تأثير درجة الحرارة

أجريت دراسة تأثير درجة الحرارة في امتزاز دواء الالوميت سطح اوكسيد الخارصين النانوي في المدى الحراري التجريبي (298 - 328) كلفن وبينت النتائج في الجدول (2) والشكل (6) الى ان امتزاز الدواء يقل بزيادة درجة الحرارة وهذا ينطبق مع الخواص الترموديناميكية [24] وقد وجد ان اعلى كمية امتزاز تقع عند 298 كلفن

جدول (2) يوضح تأثير درجة الحرارة على امتزاز دواء الالوميت على سطح ZnO النانوي في مدى تجريبي (298-328) كلفن

C ₀ (mg/l)	298 K		308 K		318K		328K	
	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)
10	5.50	1.12	5.50	1.12	6.50	0.90	7.50	0.62
20	13.00	1.75	13.00	1.75	15.50	1.12	16.60	0.85
30	20.00	2.50	22.00	2.00	24.00	1.50	24.40	1.40
40	25.00	3.75	29.00	2.75	31.50	2.12	32.00	2.00
50	32.00	4.50	36.00	3.50	38.00	3.00	40.00	2.25



شكل (6) تأثير درجة الحرارة في امتزاز دواء الالوميت على سطح ZnO النانوي في مدى تجريبي (298 - 328) كلفن وعند الدالة الحامضية pH= 1

ومن خلال قيمة ΔH في الجدول (5) السالبة وجد ان عملية باعثة للحرارة وهذا يدل على ان العملية هي عملية امتزاز فقط ويدل على أن الجزيئات الممتزة المنتشرة على السطح تقل سرعة إنتشارها مما يؤدي إلى انخفاض الفعل المتبادل بين السطح والجزيئة الممتزة ومع زيادة درجة الحرارة سوف تنفصل الروابط فيما بينها [25] وتم حساب ΔH من رسم لوغارتم أعظم كمية أمتزاز $\log x/m$ مقابل مقلوب درجة الحرارة $1/T$ كما في الجدول (3) والشكل (7) وفق المعادلة التالية [26]

$$\text{Log } x/m = - \Delta H / (2.303 RT) + \text{log}C \dots\dots\dots (2)$$

إذ تم الحصول على علاقة خطية كما في الشكل (7) كذلك تم الحصول على قيمة (ΔG) من المعادلة التالية

$$\Delta G = -RT \ln [Qe / Ce] \dots\dots\dots (3)$$

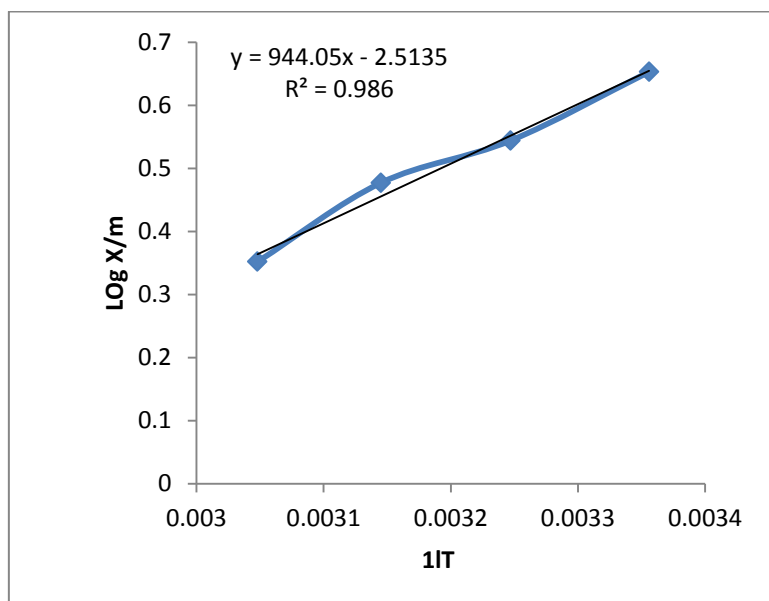
وتم الحصول على قيم الانتروبي من خلال المعادلة الآتية

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots (4)$$

والجدول (4) يبين قيم ΔH و ΔG و ΔS بدرجات حرارة مختلفة

جدول (4) قيم $1/Tk$ و $\text{Log } X/m$ للامتزاز دواء الالوميت على سطح ZnO النانوي في مدى التجريبي (298 - 328) كلفن

C°	TK	1/TK ⁻¹	X/m	Log X/m
25	298	0.003356	4.50	0.653
35	308	0.003247	3.50	0.544
45	318	0.003145	3.00	0.477
55	328	0.003048	2.25	0.352



الشكل (7) Log X_m مقابل 1/Tk لدواء الالوميت على سطح ZnO النانوي

جدول (5) قيم ΔH و ΔG و ΔS لدواء الالوميت على سطح ZnO النانوي وبدرجة حرارة 298 كلفن

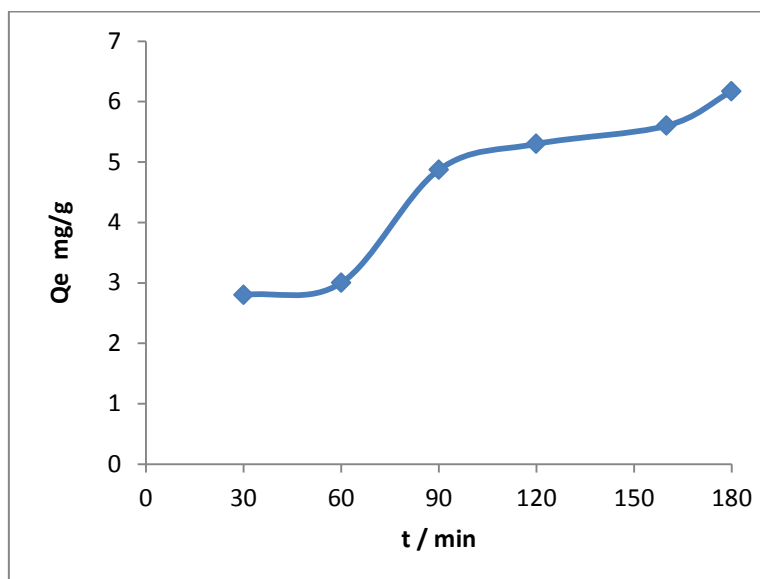
ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J. mol ⁻¹)
-18.06	4.87	-0.07

زمن الإتزان : contact time

أن لزمن الإتزان تأثير على قابلية إمتزاز الصبغة على سطح اوكسيد الخارصين النانوي للوصول إلى حالة الإتزان حيث يتم وضع (0.1) غم من السطح في تماس مع (25) مل من الصبغة بتركيز 50 جزء من مليون وذلك بأخذ عشرة دوارق ووضع هذه الدوارق في حمام مائي مزود بهزاز ومسيطر على درجة الحرارة وثبتت درجة الحرارة عند 298 كلفن ثم تم سحب الدورق الأول بعد خمس دقائق ورشح ووضع في جهاز الطرد المركزي ثم رشح وقيس له الإمتصاصية وهكذا بالنسبة لبقية الدوارق اي تم العمل بعد كل خمس دقائق إلى حد 180 دقيقة ولوحظ أن الوقت اللازم لحدوث الإتزان هو (180) دقيقة، وتفسر ميكانيكية التفاعل إلى هجرة وانتقال جزيئات الدواء من المحلول إلى السطح الماز. بتأثير قوى التوزيع والتشتت إلى أن تصل إلى حالة الإتزان عند الزمن المذكور [27] كما في الجدول (6) والشكل (8).

الجدول (6) تأثير زمن التماس في امتزاز دواء الالوميت على سطح ZnO النانوي وبدرجة حرارة 298 كلفن

Time (min)		30	60	90	120	150	180
50 ppm	Ce (mg/l)	38.80	38.00	30.50	28.80	27.60	25.30
	Qe (mg/g)	2.80	3.00	4.87	5.30	5.60	6.17



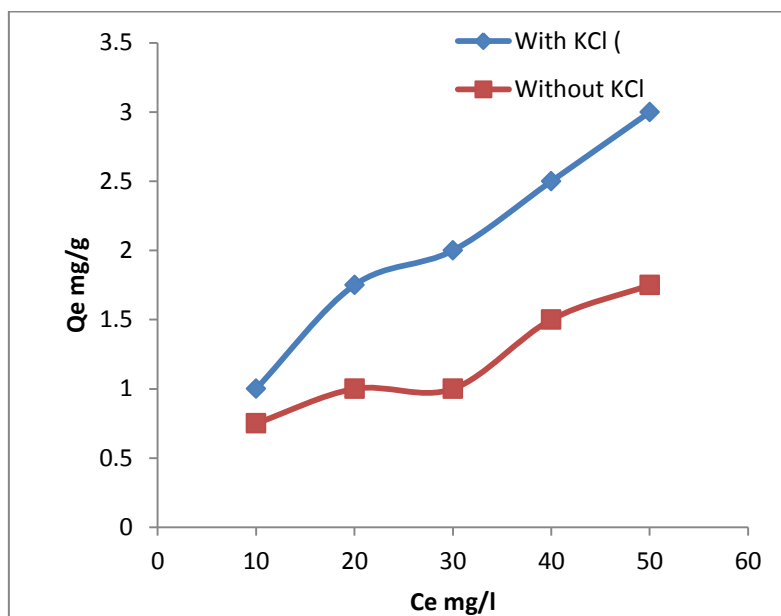
الشكل (8) تأثير الزمن في امتزاز دواء الالذوميت على سطح ZnO النانوي وبدرجة حرارة 298 كلفن وعند pH=1 وزمن التماس 180 دقيقة

تأثير الشدة الأيونية في الامتزاز:

أجريت دراسة تأثير الشدة الأيونية في الامتزاز على سطح اوكسيد الخارصين النانوي عند درجة حرارة 298 كلفن للصبغة و pH = 1 ويبين الجدول (7) والشكل (9) أن تأثير اضافة KCl بتركيز 0.1M كعامل محفز يكون الامتزاز اكثر فعال مما لو كان بدون ملح لهذا فان امتزاز العامل الحفز يعطي استقرار اضافي الى الموقع الفعال مقابل التداخلات الالكتروستاتيكية [28].

جدول (6) تأثير الشدة الأيونية لامتزاز دواء الالذوميت على سطح ZnO النانوي عند درجة حرارة 298 كلفن و pH = 1

C ₀ (mg/l)	With KCl (0.1M)		Without KCl	
	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)
10	6	1	7	0.75
20	13	1.75	16	1
30	22	2	26	1
40	30	2.5	34	1.5
50	38	3	43	1.75



شكل (9) تأثير الشدة لامتنزاز دواء الالوميت على سطح ZnO النانوي عند درجة حرارة 298 كلفن و $pH = 1$

الاستنتاجات

- 1- يمكن الاستفادة من اوكسيد الخارصين النانوي لمعالجة التسمم من الالوميت
- 2- وجد ان ايزوثيرمات الامتنزاز على سطح اوكسيد الخارصين النانوي تتبع معادلة فريندلش
- 4- ان امتزاز الدواء باعث للحرارة وغير تلقائي
- 5- اضافة ملح KCl يؤدي الى زيادة امتزاز الدواء على السطح

المصادر

- 1- Gosse, .T. A and Bricker, J. D. (2006). Principles of Clinical Toxicology. Raven press, New York. 3rd Edition. p45-62, 342 – 395.
- 2- Smita, B., Brjmohan, Montgomery, T. (2007). shaw (Magnetic ion-exchange nanoparticles and their application in proton exchange membranes) Journal of membrane science. 303: 64-71.
- 3- Tjong, S. C. and Chen, H. (2004). Nanocrystalline materials and coating , Mater.Sci. Eng, R. 45:.1-88.
- 4- Sharma, U. D. and Kumar, M. (2011). Analysis of equation of state for nano materials, Physica. B. 406: 794-800.
- 5- Kharisov, B.I.; Kharissova, O.V.; Vald'es, J.J .R. and P'erez, V. M. J. (2010). Coordination and organometallic nanomaterials :a microreview, Synth. React. Inorg.Met-Org.chem.40: 640-650.
- 6—Pandey, P.; Datta, M. and Malhotra, B. D. (2008). Prospects of nanomaterials in biosensors,Anal.lett. 41:159-209.
- 7- Xiao, J. and huang, Y. (2009). Towards nanomaterials design automation: hierarchical computational architecture development:,Comput. Aided Chem.Eng. 26:81-86.
- 8- Goh, K. H.; Lim, T. T.; Banas, A. and Dong, Z. (2010). Sorption characteristics and mechanisms of oxyanions and oxyhalides having different molecular properties on Mg/Al layered double hydroxide nanoparticles. Journal of Hazardous Materials.179 (1-3):818-827.
- 9- Lv, L., and Li, L. (2007). Adsorption behavior of calcined layered double hydroxides towards removal of iodide contaminants. J. Radioanal. Nuclear Chem.273: 221-226.

- 10- Takahashi, K.; Yoshikawa, A.; Sandhu, A. (2007). Wide bandgap semiconductors: fundamental properties and modern photonic and electronic devices. Springer. p. 357. ISBN 3540472347.
- 11- Nohavica, D. and Gladkov, P. (2010). ZnO nanoparticles and their applications-new achievements, Olomouc, Czech Republic. Olomouc, Czech Republic, EU.
- 12- Abdulsattar, M. A. (2015). Capped ZnO (3, 0) nanotubes as building blocks of bare and H passivated wurtzite ZnO nanocrystals. Science Direc. 85: 813-819
- 13- Ananthu, C.; Mohana; Renjanadevi, B. b. (2016). Preparation of Zinc Oxide Nanoparticles and its Characterization Using Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction(XRD). ScienceDirec Procedia Technology 24:761-766.
- 14- Bhattacharyya, S. and Gedanken, A. (2008) A template-free, sonochemical route toporous ZnO nano-disks. Microporous Mesoporous Mater. 110: 553-559
- 15- Abhulimen, U. (2005). Mater.Res.Soc.Symp.Proc.,1: 27.
- 16- Ludi, B. and Niederberger, M. (2013). Zinc oxide nanoparticles: Chemical mechanism and classical and non-classical crystallization. Dalton Trans. 42: 12554-12568.
- 17- P. SUTRADHAR and Saha, M. (2015). Synthesis of zinc oxide nanoparticles using tea leaf extract and its application for solar cell) Bull. Mater. Sci. 38(3): 653–657.
- 18- Abd Elhady, M. M. (2012). Preparation and Characterization of Chitosan/Zinc Oxide Nanoparticles for Imparting Antimicrobial and UV Protection to Cotton Fabric) International Journal of Carbohydrate Chemistry. ID 840591. P. 6.
- 19- Meruvu, H.; Vangalapati; Chippada S. C. and Bammid, S.R. (2011). Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles and its antimicrobial activity against bacillus subtilis and escherichia coli. Rasayan G.Chem. 4(1): 217-222.
- 20- The American Society of Health – System Pharmacist, Inc, Consumer Medication Information copyright ght. 2014
- 21- Uesawa, Y. and Mohri, K. (2010). Degradation of Methyldopa by Banana, Pharmaceuticals..3: 441-447.
- 22- Murrel, J. N. and Bucher, E. A. (1982). properties of Liquids and solution. New York. 255. ISBN-10: 0471102024.
- 23- Abdul Rahman, E. A and Kadhum, M. U. (2015). Kinetic and thermodynamic studies of adsorption Pb (II) Ion on the micelles on anionic and nonionic surfactant) Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. 7(10): 964-971.
- 24- Kreem, H.S. (2008). Theoretical study of the factors affecting the equilibrium constant of some azo dye compounds , M.Sc., University of Tikrit.
- 25- Baskaran, P. k .; Venkaramen, B. R . and Saivoli. (2011). Adsorption of malachite Green Dye and by acid activated carbon , Kinetic thermodynamic and Equilibrium studies) E. Journal of chemistry 8(1): 9-18.
- 26- Chakrabarty, D.K. (1991). Adsorption and catalysis by solids) 1st ed., New Delhi, India. P.7.
- 27- AL-Bayati, R. A. (2010). Adsorption desorption isotherm of one of anti-diabetic drug from aqueous solutions as some pharmaceutical adsorbent. J. Eur. Sci. Res. (40)4: 580–588.
- 28- Nagarnaik , P. B.; Bhole, A. G. and Natarajan , G. C. (2002). Arsenate (III) removal by Adsorption of rice husks carbon. Int. J. Environ. Studies. 1097-1164.