



## حذف استامینوفن از محلول‌های آبی توسط فتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ زئولیت X

نویسندگان: محمد ملکوتیان<sup>۱</sup>، محمدحسن احرامپوش<sup>۲</sup>، هیوا حسینی<sup>۳</sup>، ملیحه پورشعبان مازندرانی<sup>۴</sup>

۱. استاد مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط و گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان

۲. استاد گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد

۳. استادیار گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه

۴. نویسنده مسئول: دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی

درمانی شهید صدوقی یزد

Email: maliha.pourshaban@gmail.com

تلفن تماس: ۰۹۱۳۸۶۳۴۷۳۴

## طلوع بهداشت

### چکیده

**مقدمه:** پسماندهای دارویی در گروه آلاینده‌های نوظهور قرار دارند. این مواد با روش‌های متعارف تصفیه ی آب و فاضلاب، به‌طور کامل حذف نمی‌شوند. داروها و متابولیت‌های آن‌ها، به‌علت ایجاد خطرات احتمالی و سمیت برای انسان و محیط، بایستی از منابع آبی حذف گردند. در این تحقیق، حذف فتوکاتالیستی استامینوفن از محلول‌های آبی، توسط زئولیت X اصلاح شده با  $\text{TiO}_2$  (ZnO/TiO<sub>2</sub> زئولیت X)، مورد بررسی قرار گرفت.

**روش بررسی:** روش این تحقیق، تجربی بوده و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. جهت حذف استامینوفن از محلول‌های آبی، از فتوکاتالیست  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  زئولیت X، تحت تابش UV-C (فرآیند UV/TiO<sub>2</sub>-X) استفاده گردید. غلظت استامینوفن محلول‌ها با روش طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی در طول موج ۲۴۳ نانومتر اندازه‌گیری شد. شرایط بهینه از نظر pH محلول، دوز فتوکاتالیست، غلظت استامینوفن و زمان واکنش تعیین و سینتیک تجزیه، مورد بررسی قرار گرفت.

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد که بیشترین حذف استامینوفن (۹۵/۴۵٪) مربوط به غلظت اولیه ۱ میلی گرم بر لیتر در pH خنثی و ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر دوز کاتالیست پس از گذشت زمان ۷۵ دقیقه از شروع واکنش بوده است. با کاهش غلظت استامینوفن میزان حذف آن، افزایش یافت. سرعت واکنش تجزیه، از مدل سینتیک درجه اول کاذب با ثابت سرعت  $0.1446 \text{ min}^{-1}$  پیروی نمود.

**نتیجه‌گیری:** روش فتوکاتالیستی UV/TiO<sub>2</sub>-X در حذف استامینوفن از محلول‌های آبی، دارای کارایی بسیار بالایی بوده و قابل توصیه است.

**واژه‌های کلیدی:** فتوکاتالیز،  $\text{TiO}_2$ ، زئولیت X، استامینوفن، محلول‌های آبی

این مقاله برگرفته از پایان نامه دانشجویی کارشناسی ارشد دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد می‌باشد.

دو ماهنامه علمی پژوهشی

دانشکده بهداشت یزد

سال چهاردهم

شماره: ششم

ویژه نامه ۱۳۹۴

شماره مسلسل: ۵۴

تاریخ وصول: ۱۳۹۳/۱۰/۱۶

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۱/۲۵

## مقدمه

استامینوفن یک نوع متفاوت از ایبوپروفن و ناپروکسنی است که به‌طور گسترده، به‌صورت آزاد و یا با نسخهٔ پزشک، برای بهبود تب و درد کودکان و بزرگسالان مورد استفاده قرار می‌گیرد (۱). میور و همکاران در سال ۱۹۹۷ دریافتند که پس از مصرف استامینوفن، ۵۸ الی ۶۸٪ آن از بدن انسان خارج می‌گردد (۱). استامینوفن علاوه بر دفع ادرار یا مدفوع پس از تجویز دارو به انسان، با انتشار از مکان‌های تولید دارو و دفع مستقیم اضافی آن به فاضلاب‌های خانگی و بیمارستانی نیز به منابع آبی راه پیدا می‌نماید (۲). در تصفیه‌خانه‌های فاضلاب با روش‌های تصفیهٔ متعارف، این ترکیب دستخوش حذف ناقص و تجزیه طبیعی با سرعت کم، قرار می‌گیرد (۴، ۳). آنگاه پساب تصفیه‌خانه‌های فاضلاب که حاوی بقایای مواد دارویی متابولیزه شده و متابولیزه نشده هستند به پیکره‌های آبی (عمدتاً رودخانه‌ها) تخلیه شده و یا در آبیاری مورد استفاده مجدد قرار می‌گیرد. لجن حاصل نیز، یا در کشاورزی به‌عنوان اصلاح‌کننده خاک استفاده می‌شود و یا در محل‌های دفن بهداشتی زباله دفع می‌گردد (۲). کولپین و همکاران (۲۰۰۲)، غلظت متوسط  $0/11 \mu\text{g/L}$  استامینوفن را در جریان‌های آبی ایالات متحده آمریکا شناسایی نمودند (۶، ۵). غلظت‌هایی تا حدود ۱ الی ۶ میکروگرم در لیتر (ppb) استامینوفن در پساب تصفیه‌خانه فاضلابی در اروپا (۷)،  $6/8 \text{ ppb}$  در پساب تصفیه‌خانه فاضلابی در کره (۸)، حدود  $10 \text{ ppb}$  در نمونه‌هایی از آب‌های سطحی ایالات متحده آمریکا (۵) و حتی بیشتر از  $65 \text{ ppb}$  در رود تاین، انگلستان (۹) شناسایی شده است. پسماندهای دارویی در گروه آلاینده‌های نوظهور (Emerging contaminants) قرار گرفته‌اند. تاکنون رهنمودی برای حدود

مجاز این ترکیبات در منابع آبی تعیین نشده و این مهم توسط WHO در دست بررسی است (۱۱، ۱۰، ۲). مصرف غیرمتعارف استامینوفن منجر به تشکیل متابولیت‌های سمی توسط مسیرهای اکسیداتیو می‌شود. سمیت ناشی از استامینوفن معمولاً توسط گونه‌های اکسیژن واکنشی اتفاق می‌افتد و می‌تواند منجر به اثرات متعدد، اعم از دنا توره شدن پروتئین تا پر اکسیداسیون چربی و آسیب به DNA گردد (۱۲). از این رو مسمومیت حاد با استامینوفن می‌تواند کشنده باشد. استامینوفن در دوزهای بالا، میکروزوم‌های کبد را اکسید و N-استیل-P-بنزوکوئینین ایمین (NAPQI) را که یک متابولیت سمی بوده و منجر به نکروز کبدی می‌گردد، تولید می‌نماید؛ اما NAPQI نسبتاً ناپایدار است و به آسانی در محیط‌های آبی به سم  $1,4$ -بنزوکوئینین (Benzoquinone) هیدرولیز می‌گردد (۱۳). اکثر تحقیقات انجام شده راجع به استامینوفن روی مکانیزم عمل ضد درد و سمیت آن متمرکز شده است و تنها چند پژوهش در مورد رفتار واقعی آن انتشار یافته است (۱۸-۱۴). با این وجود استامینوفن به دلیل استفاده گسترده و شیمی ناهنجار متابولیت‌های حاصل از آن، به عنوان یک ترکیب دارویی مهم به منظور پژوهش در محیط زیست مطرح شده است (۱۳). تصفیهٔ محلول‌های آبی حاوی استامینوفن توسط چندین روش شیمیایی (۲۱-۱۹) و الکتروشیمیایی (۲۳، ۲۲) گزارش گردیده است. در چندین مطالعه نیز تجزیهٔ استامینوفن با استفاده از سیستم‌های اکسیداتیوی از قبیل  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (۲۴، ۲۱)،  $\text{O}_3/\text{UV}$  به همراه  $\text{Fe}^{2+}$  و یا  $\text{Cu}^{2+}$  به عنوان کاتالیست (۲۵)،  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  به همراه  $\text{Fe}^{2+}$  و یا  $\text{Cu}^{2+}$  به عنوان کاتالیست (۲۳) و اکسیداسیون آندی با الکتروکود الماس دوپ شده با بور (۲۲) بررسی گردیده است.



## روش بررسی

این مطالعه از نوع تجربی است و در مقیاس آزمایشگاهی انجام گردید. جهت حذف استامینوفن از ژئولیت X نوع سدیمی (غریبال مولکولی ۱۳X تحت برند سیگما-آلدریچ) اصلاح شده با  $TiO_2$  (ژئولیت X) استفاده گردید. اصلاح ژئولیت طبق روش تبادل یونی و اشباع توضیح داده شده توسط لیو و همکاران (۱۹۹۲) در کره (۲۸) انجام شد. حذف غلظت‌های مختلف استامینوفن در محلول سنتز شده با آب دیونیزه و استامینوفن، توسط فرآیند فتوکاتالیستی UV/TiO<sub>2</sub>-X، مورد بررسی قرار گرفت. جهت انجام مطالعات مربوط به تجزیه استامینوفن از رآکتور نوع ناپیوسته استفاده گردید. این رآکتور استوانه‌ای مدرج ۵۰۰ mL بود که در مرکز آن، لوله‌ای از جنس کوارتز قرار داده شد تا به واسطه آن از تماس مستقیم آب با لامپ UV ممانعت به عمل آید. آن‌گاه یک عدد لامپ جیوه‌ای فشار متوسط UV-C (TUV 15W T8, Philips) با طول موج ۲۵۴ نانومتر، توان ۱۵W، ولتاژ ۵۴V و جریان ۰/۳۴ A در مرکز آن قرار گرفت. جهت انعکاس بیشتر پرتوی فرابنفش و جلوگیری از آسیب‌های احتمالی به فرد آنالیز کننده، جدار خارجی استوانه، با فویل آلومینیومی پوشش داده شد. در این سیستم، سوسپانسیون متشکل از محلول استامینوفن و کاتالیست  $TiO_2$ /ژئولیت X به حجم ۱۰۰mL به رآکتور وارد گردیده و عمل اختلاط توسط همزن مکانیکی انجام شد. در کلیه آزمایشات جهت رسیدن به تعادل جذب قبل از تابش UV، تعلیق به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی تحت عمل اختلاط قرار گرفت. پس از انجام واکنش فتوکاتالیستی در زمان ۲ ساعت، محصول از رآکتور خارج گردیده و غلظت استامینوفن

اندروزی و همکاران (۲۰۰۳) در ایتالیا به این یافته رسیدند که استامینوفن می‌تواند با استفاده از ازناسیون تا حدود ۳۰٪ و با استفاده از فوتولیز در حضور  $H_2O_2$  تا حدود ۴۰٪ به مواد معدنی تبدیل گردد (۲۴).

هنگامی که استامینوفن با هیپوکلریت مورد تصفیه قرار می‌گیرد، پس از یک ساعت، راندمان تجزیه قابل توجهی حاصل می‌شود، اما پس از آن دو محصول جانبی کونوئیدالی (دارای ساختارهای مولکولی مخروطی شکل) حاصل از اکسیداسیون، یعنی ۱،۴-بنزوکویتین و NAPQI (که سمی‌تر از استامینوفن هستند)، به ترتیب به میزان ۲۵ و ۱/۵ درصد نسبت به غلظت اولیه استامینوفن تشکیل خواهد شد (۱۳).

مشخص شده است که فعالیت‌های فتوکاتالیستی‌ای که در آن‌ها از کاتالیست‌های نیمه هادی مانند  $TiO_2$  استفاده می‌شود، روش‌هایی امیدوار کننده برای حذف ترکیبات دارویی از آب می‌باشند. محققان امکان استفاده از فتوکاتالیست‌های نیمه هادی را با لامپ‌های جیوه‌ای گازی (۲۶) و همچنین لامپ‌های LED (۱۹) برای تجزیه استامینوفن مورد مطالعه قرار داده‌اند و به این نتیجه رسیده‌اند که فعالیت فتوکاتالیستی یک روش کارآمد برای حذف استامینوفن از منابع آبی است.

بسیاری از مواد دارویی به آسانی در معرض تغییر شکل فتولیتیک قرار می‌گیرند.

ترکیبات فعال دارویی‌ای که نور بالای ۲۹۰ نانومتر را جذب نمی‌کنند به فوتولیز مستقیم با نور طبیعی مقاوم‌تر می‌باشند (۲۷). هدف از مطالعه حاضر حذف استامینوفن توسط فرآیند UV/TiO<sub>2</sub>-X، از محلول‌های آبی می‌باشد.

منظور بررسی اثر غلظت اولیه آلاینده دارویی بر کارایی حذف، غلظت‌های ۱۰، ۵، ۳ و ۱ میلی‌گرم بر لیتر استامینوفن تحت شرایط بهینه، مورد بررسی قرار گرفت. راندمان حذف استامینوفن توسط رابطه ۱ تعیین گردید. پس از بررسی نتایج حاصل، شرایط بهینه از نظر pH محلول، دوز کاتالیست، غلظت اولیه استامینوفن و زمان واکنش تعیین و سینتیک تجزیه استامینوفن توسط واکنش فتوکاتالیستی  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  مورد بررسی قرار گرفت. آزمایشات سه مرتبه تکرار گردید و نتایج با استفاده از آمار توصیفی به صورت میانگین داده‌ها گزارش شد.

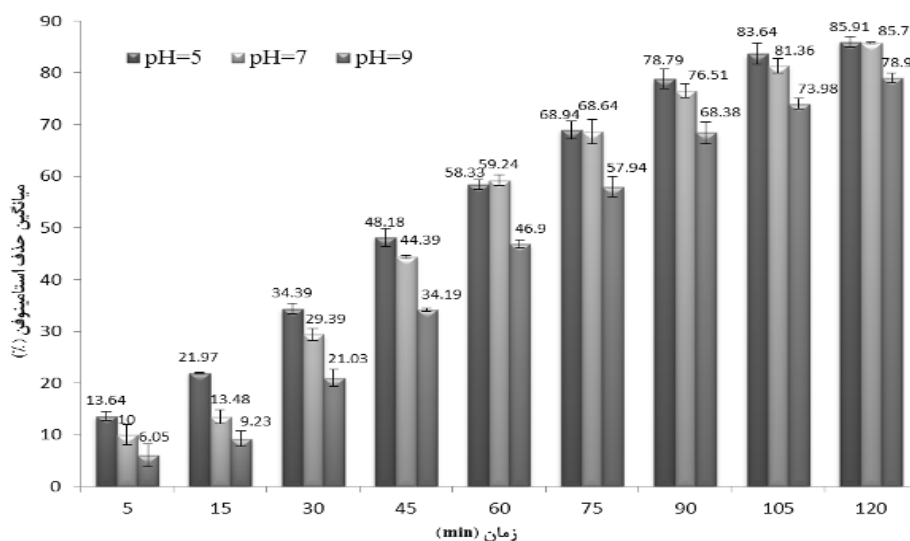
#### یافته‌ها

اثر pH محلول- نتایج حاصل از اثر pH های ۵، ۷ و ۹ روی حذف استامینوفن با غلظت اولیه ۱۰ mg/L، با حضور ۱۰۰۰ mg/L  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  تحت تابش نور UV در شکل ۱ آمده است.

محلول‌ها، توسط دستگاه اسپکتروفتومتر ماوراءبنفش-مرئی (Shimadzu (UV-1800)) در طول موج nm ۲۴۳/۲ اندازه-گیری شد. به منظور تعیین pH بهینه، اثر pH های ۵، ۷ و ۹ بر میزان تجزیه استامینوفن به صورت مجزا بررسی گردید. آزمایشات در زمان ۲ ساعت انجام شده و در ۹ زمان مختلف، نمونه‌گیری از رآکتور صورت گرفت. در نهایت غلظت استامینوفن باقیمانده در نمونه‌های اخذ شده، اندازه‌گیری شد. راندمان حذف استامینوفن توسط رابطه ۱ تعیین گردید:

$$\text{Removal} (\%) = \left( \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (\text{رابطه ۱})$$

در این رابطه  $C_0$  غلظت اولیه استامینوفن است و  $C_t$  غلظت استامینوفن پس از زمان  $t$  از شروع واکنش می‌باشد. جهت تعیین دوز بهینه کاتالیست، کارایی غلظت‌های مختلف ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۵۰ میلی-گرم بر لیتر  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ ، در حذف استامینوفن با غلظت اولیه ۱۰ mg/L تحت pH خنثی، مورد بررسی قرار گرفت. به

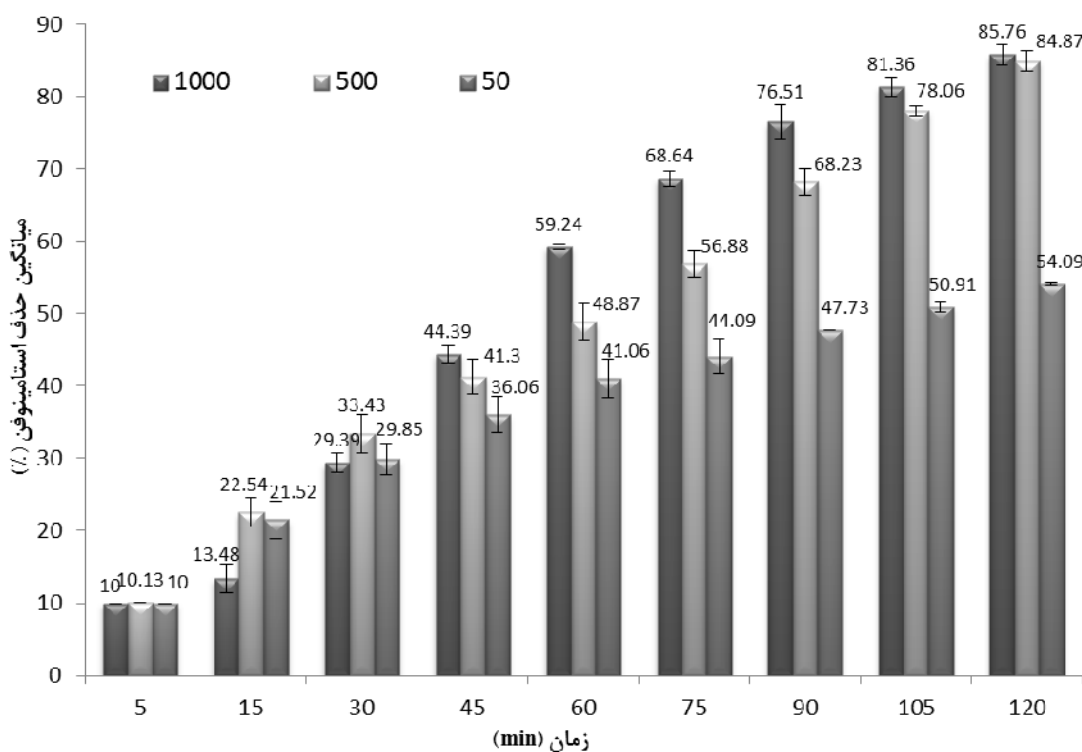


شکل ۱: اثر pH های اسیدی، خنثی و قلیایی در کارایی حذف استامینوفن توسط فرآیند  $\text{UV}/\text{TiO}_2\text{-X}$  (غلظت محلول استامینوفن: ۱۰ mg/L؛ غلظت  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ : ۱۰۰۰ mg/L؛ pH محلول: ۷، ۵ و ۹؛ توان لامپ UV: ۱۵W؛ زمان واکنش: ۱۲۰ دقیقه).



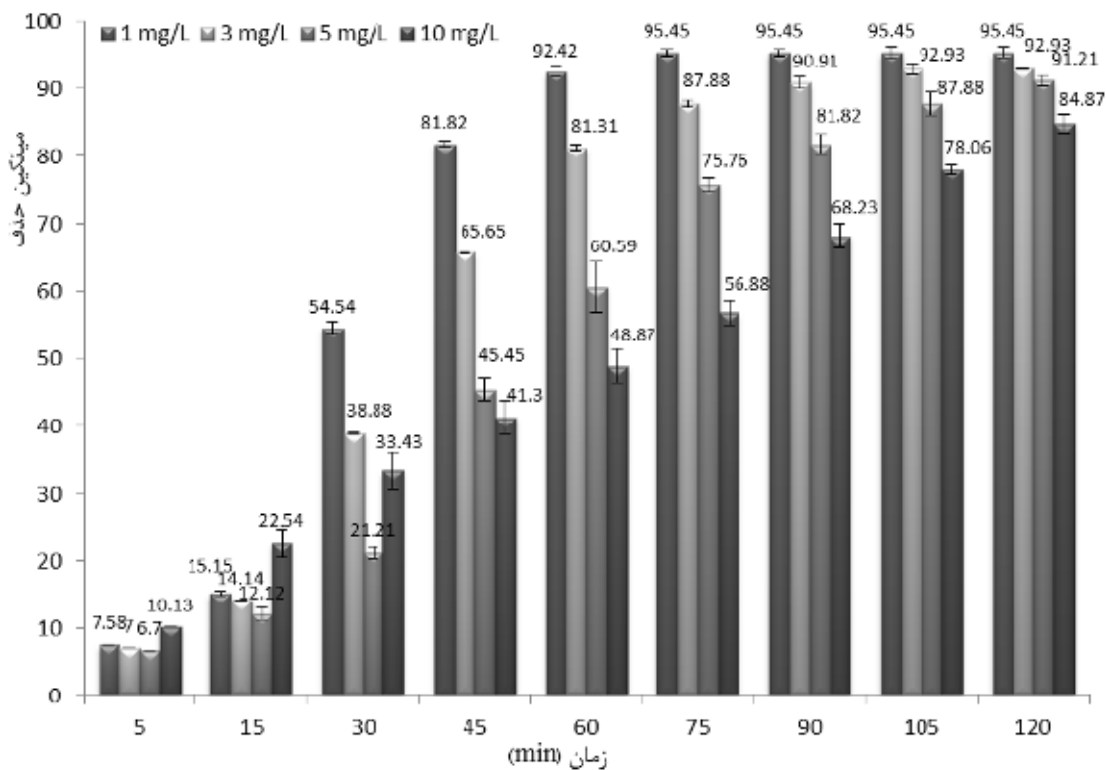
می‌شوند و همچنین با توجه به قابل‌اغماض بودن تفاوت بین کارایی‌های حذف استامینوفن در pH های اسیدی و خنثی، pH برابر ۷ به‌عنوان مناسب‌ترین pH برای فرآیند UV/TiO<sub>2</sub>-X، مورد توجه و انتخاب قرار گرفت. اثر دوز کاتالیست - یافته‌های حاصل از کارایی حذف استامینوفن با غلظت اولیه ۱۰ mg/L تحت pH خنثی، توسط غلظت‌های مختلف ۵۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر TiO<sub>2</sub>/زنولیت X، تحت تابش UV در شکل ۲ نشان داده شده است.

در کلیه pH ها، با افزایش زمان واکنش، میزان حذف استامینوفن، افزایش یافته است. این افزایش راندمان تا حدود زمان ۱۰۰ دقیقه به سرعت پیش رفته، اما پس از آن، روند کند گردیده است. این در حالی است که پس از گذشت زمان ۲ ساعت از آغاز فرآیندهای فتوکاتالیستی، pH محلول استامینوفن به دلیل فرآیندهای اکسیداسیون، تا مقادیر متوسط ۲ واحد، کاهش نشان داده است. با توجه به این که اکثر فرآیندهای تصفیه آب و فاضلاب در محدوده pH ۶/۵ الی ۸/۵ بهره‌برداری



شکل ۱۲: اثر غلظت‌های مختلف فتوکاتالیست روی حذف استامینوفن از محلول‌های آبی (غلظت محلول استامینوفن: ۱۰ mg/L؛ غلظت TiO<sub>2</sub>/زنولیت X: ۱۰۰۰، ۵۰۰ و ۵۰ mg/L؛ pH محلول: ۷؛ توان لامپ UV: ۱۵W؛ زمان واکنش: ۱۲۰ دقیقه).

نمی‌شود و پس از ۲ ساعت انجام واکنش، راندمان‌های حذف آلاینده توسط این دو غلظت، بسیار به یکدیگر نزدیک است، بنابراین دوز کاتالیست کمتر، یعنی  $500 \text{ mg/L}$  به‌عنوان دوز بهینه انتخاب و مابقی آزمایش‌های با این غلظت کاتالیست دنبال شد. اثر غلظت اولیه استامینوفن - نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت‌های ۱، ۳، ۵ و ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر استامینوفن بر کارایی حذف، تحت شرایط بهینه، در شکل ۳ آمده است.



شکل ۳: اثر غلظت اولیه استامینوفن روی کارایی فرآیند  $\text{UV}/\text{TiO}_2\text{-X}$  (غلظت محلول‌های استامینوفن: ۱، ۳، ۵ و  $10 \text{ mg/L}$ )؛ غلظت  $\text{TiO}_2/\text{X}$  زنولیت:  $500 \text{ mg/L}$ ؛ pH محلول: ۷؛ توان لامپ UV:  $15 \text{ W}$ ؛ زمان واکنش: ۱۲۰ دقیقه).

$\text{UV}/\text{TiO}_2\text{-X}$  تابع زمان واکنش است، به‌طوری‌که راندمان حذف آلاینده با پیشرفت زمان واکنش افزایش می‌یابد. این نتیجه در شکل ۳ به‌وضوح قابل مشاهده است. در غلظت‌های پایین استامینوفن، تجزیه سریع‌تر است و نرخ تبدیل کلی در زمان کمتری رخ می‌دهد. برعکس، زمانی که غلظت بالا است، تجزیه

حداکثر میزان حذف استامینوفن،  $85/76$  درصد گزارش گردید که مربوط به  $0/1$  گرم  $\text{TiO}_2/\text{X}$  زنولیت در  $100$  میلی‌لیتر محلول استامینوفن با غلظت اولیه  $10 \text{ mg/L}$  در زمان  $120$  دقیقه است. راندمان حذف استامینوفن با افزایش دوز کاتالیست  $\text{TiO}_2/\text{X}$  زنولیت یافت. از آنجا که بین کارایی حذف آلاینده دارویی توسط غلظت‌های  $500 \text{ mg/L}$  و  $1000 \text{ mg/L}$  کاتالیست  $\text{TiO}_2/\text{X}$  زنولیت تفاوت قابل ملاحظه‌ای مشاهده

حداکثر میزان حذف ( $95/45$ ٪) مربوط به غلظت اولیه  $1 \text{ mg/L}$  در زمان  $120$  دقیقه بوده است. شکل ۳ نشان می‌دهد که با کاهش غلظت اولیه استامینوفن، راندمان حذف توسط فرآیند  $\text{UV}/\text{TiO}_2\text{-X}$  افزایش می‌یابد. اثر زمان واکنش و سنتیک تجزیه استامینوفن - تجزیه استامینوفن در آب توسط فرآیند



استامینوفن در برابر زمان واکنش، خطی بود. در شکل ۴ نمودار سینتیک تجزیه استامینوفن توسط فرآیند UV/TiO<sub>2</sub>-X نشان داده شده است؛ که بر اساس آن می توان نتیجه گرفت که تجزیه فوتوکاتالیستی استامینوفن در آب در جریان فرآیند UV/TiO<sub>2</sub>-X تابع یک مدل سرعت واکنش درجه اول کاذب است. این مدل به شرح زیر است (۳۰):

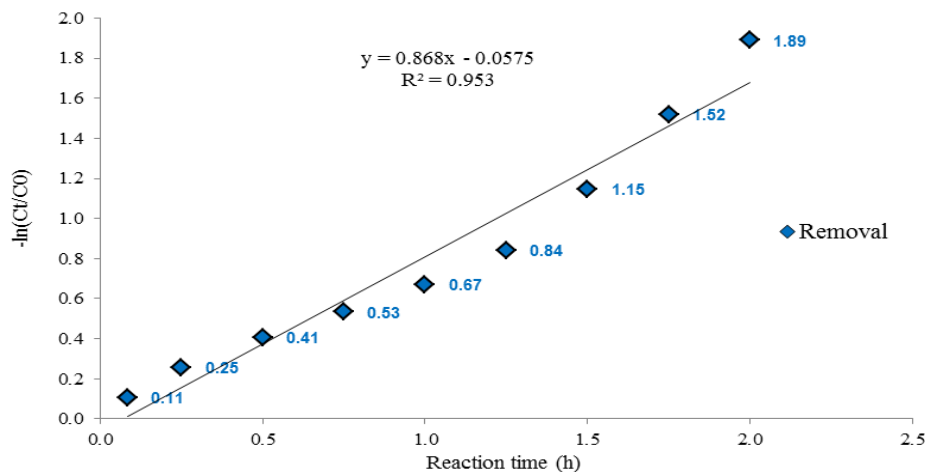
$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = -k_{app}t \quad (\text{رابطه ۲})$$

که در آن C<sub>0</sub> غلظت اولیه استامینوفن است، C<sub>t</sub> غلظت استامینوفن در زمان t از واکنش است و k<sub>app</sub> ثابت سرعت در مدل واکنش درجه اول کاذب برای تجزیه فوتوکاتالیستی استامینوفن است.

بر طبق شکل ۴ ضریب همبستگی ۰/۹۵۳ متناسب با داده های تجربی بود. ثابت سرعت واکنش درجه اول کاذب (k<sub>app</sub>) برای تجزیه استامینوفن در محلول های آبی ۰/۰۱۴۴۶ min<sup>-1</sup> به دست آمد.

به زمان بیشتری نیاز دارد (۲۹). به طوری که بعد از گذشت زمان ۷۵ دقیقه از واکنش، میزان استامینوفن با غلظت اولیه ۱ mg/L به ۰/۰۴۵ mg/L می رسد و آنگاه ثابت باقی می ماند. درحالی که نقطه شروع تعادل برای ۳ mg/L غلظت اولیه استامینوفن پس از ۱۰۵ دقیقه از شروع واکنش، ۰/۲۱ mg/L ثبت شد. درواقع نقطه شروع تعادل برای غلظت های اولیه ۵ و ۱۰ mg/L در زمان های بیشتر از ۱۲۰ دقیقه واقع شده است که خارج از محدوده زمانی تعیین شده برای آزمایش های بوده است.

در واکنش های تجزیه فوتوکاتالیستی به طور گسترده از معادله لانگمویر-هینشلوود (Langmuir-Hinshelwood Equation) استفاده می شود؛ که در غلظت های پایین به مدل درجه اول کاذب تغییر پیدا می نماید (۴۰). در واکنش های درجه اول کاذب، سرعت متناسب با غلظت مواد واکنش گر است، و نظر به اینکه در این مطالعه، نمودار نیمه لگاریتمی غلظت

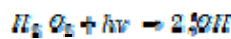
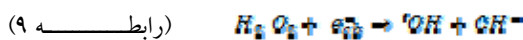
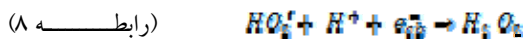
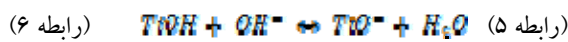
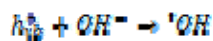
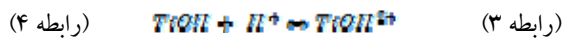


شکل ۴: سینتیک تجزیه استامینوفن توسط فرآیند UV/TiO<sub>2</sub>-X (غلظت محلول های استامینوفن: ۱، ۳، ۵ و ۱۰ mg/L؛ غلظت TiO<sub>2</sub>/زئولیت X: ۱۰۰۰ mg/L؛ pH محلول: ۷؛ توان لامپ UV: ۱۵W؛ زمان واکنش: ۲ h).

## بحث و نتیجه‌گیری

نتایج مطالعه حاکی از این است که هراندازه pH محیط واکنش کمتر شود، میزان حذف آلاینده افزایش می‌یابد. چراکه pH نقطه صفر بار ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ) برای کاتالیست حدود ۶/۳ بوده و pH ۵- پایین‌تر از  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  کاتالیست است، از این رو سطح کاتالیست بار مثبت می‌گیرد (رابطه ۳)؛ از سوی دیگر، از آنجا که pH ۵- پایین‌تر از pKa استامینوفن (۹/۷۱) نیز است، استامینوفن در محلول به شکل کاتیونی حضور خواهد داشت. بنابراین جذب استامینوفن روی سطح کاتالیست اتفاق نمی‌افتد. این امر باعث می‌شود که یون‌های  $\text{OH}^-$  حاصل از تفکیک یونی مولکول‌های آب، روی سطح جذب گردیده و با تابش UV،  $\text{OH}^-$ ‌های موجود در سطح کاتالیست تحریک و به شکل  $^*\text{OH}$  یا  $^*\text{O}_2^-$  درآیند؛ که این رادیکال‌های آزاد به نوبه خود باعث تجزیه آلاینده هدف خواهند شد. اما راندمان حذف آلاینده، در pH ۹- کاهش قابل‌ملاحظه‌ای نشان داده است. در pH‌های قلیایی تشکیل  $^*\text{OH}$  افزایش می‌یابد، زیرا بیشتر یون‌های هیدروکسیل در دسترس، قادرند به آسانی اکسیدشده و  $^*\text{OH}$  بیشتری تولید نمایند (رابطه ۴)، که در نتیجه این امر، راندمان تجزیه استامینوفن نیز افزایش می‌یابد (۳۲، ۳۱، ۲۶). همچنین در شرایط قلیایی سطح کاتالیست بار منفی خواهد گرفت (رابطه ۵) و چون pKa محلول استامینوفن برابر ۹/۷۱ است (۲۶)، چنانچه pH محلول، بالاتر از pKa استامینوفن قرار گیرد، ماده استامینوفن در محلول به شکل آنیونی حضور می‌یابد؛ و چنانچه pH محلول پایین‌تر از pKa استامینوفن باشد، ماده به صورت کاتیونی درمی‌آید. بنابراین، افزایش pH به تدریج باعث افزایش دافعه الکترواستاتیک بین سطح  $\text{TiO}_2$  و استامینوفنی می‌شود،

که در pH بالا بار منفی گرفته‌اند. از این رو جذب ضعیف استامینوفن بیشتر از قبل کاهش می‌یابد. بنابراین میزان تجزیه استامینوفن، در pH‌های قلیایی کاهش می‌یابد. علاوه بر این، ممکن است در pH‌های بالاتر، تشکیل آنیون رادیکال سوپراکساید ( $^*\text{O}_2^-$ ) نیز از طریق احیاء اکسیژن توسط الکترون‌ها متوقف گردد (رابطه ۶)، که منجر به شکل‌گیری کمتر  $\text{H}_2\text{O}_2$  و  $^*\text{OH}$  شده (روابط ۷ تا ۹)، و در نهایت منجر به کاهش تجزیه استامینوفن خواهد شد (۳۱، ۲۶).

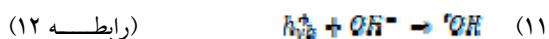
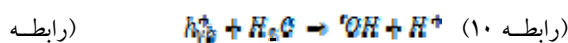


در مجموع، درحالی‌که نقش PH‌های خنثی و اسیدی ناچیز است، اما جهت ارزیابی تغییرات در تجزیه استامینوفن، بایستی تأثیر pH‌های قلیایی روی راندمان حذف، در نظر گرفته شود. نتایج نشان می‌دهند که راندمان حذف استامینوفن با افزایش دوز کاتالیست  $\text{TiO}_2/\text{زنولیت X}$ ، افزایش می‌یابد. این سیر صعودی در راندمان تجزیه را می‌توان به افزایش کلی مناطق سطحی کاتالیست (یعنی تعداد سایت‌های فعال در دسترس برای واکنش فوتوکاتالیستی) نسبت داد. این نتایج و تفسیر بیان‌شده با تفسیر وانگ و چو وهمکاران (۲۰۰۳) در هنگ‌کنگ و همچنین ژونگ وهمکاران (۲۰۱۲) در سنگاپور هم‌راستا است (۳۴، ۳۳).





یافته‌های حاصل از مطالعات یانگ و همکاران (۲۰۰۸) در سنگاپور (۶) و ژونگ و همکاران (۲۰۱۲) در سنگاپور (۳۴) و چن و همکاران (۱۹۹۸) در ژاپن (۳۹) و ژانگ و همکاران (۲۰۰۸) در چین (۶) نیز مطابقت دارد. در غلظت اولیه بالاتر، دو عامل می‌تواند از تجزیه استامینوفن ممانعت نماید. نخست این که افزایش میزان استامینوفن ممکن است تعداد بیشتری از سایت‌های فعال  $TiO_2$  را اشغال نماید، که متعاقباً منجر به توقف تولید اکسیدانت‌ها می‌گردد (روابط ۱۰-۱۲) و در نتیجه میزان تجزیه کاهش می‌یابد. دوم این که، غلظت بیشتر مولکول‌های استامینوفن، باعث جذب فوتون‌ها شده و متعاقب آن فوتون‌های در دسترس برای فعالیت  $TiO_2$  کاهش می‌یابد (۶). لذا کمبود فوتون برای فعال نمودن سطح  $TiO_2$ ، به‌طور اساسی تجزیه استامینوفن در غلظت‌های اولیه بالاتر را به تعویق می‌اندازد. از این رو، سرعت واکنش کلی با افزایش غلظت اولیه استامینوفن کاهش می‌یابد. این مسئله که در بسیاری از واکنش‌های فتوشیمیایی که در آن‌ها فعال نمودن با جذب فوتون اتفاق می‌افتد، مشاهده شده است (۶).



در اکثر مطالعات در دسترس، تجزیه فوتوکاتالیستی مواد دارویی از سینتیک واکنش درجه اول کاذب تبعیت نموده است (۴۲)، (۲۹-۴۰).

در مجموع داده‌های تجربی به‌دست آمده از آزمایش‌های حذف استامینوفن توسط فرآیند  $UV/TiO_2-X$  نشان داد که با کاهش غلظت استامینوفن میزان حذف آن بیشتر خواهد شد. غلظت بهینه

همچنین دلیل دیگری برای این وقوع، افزایش تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل در اثر تابش UV به فتوکاتالیست است. ضمن این که با افزایش دوز کاتالیست، میزان جذب آلاینده توسط آن نیز افزایش می‌یابد. چنانچه زو ژانگ و همکاران نیز در سال ۲۰۰۸ در چین به این دو مورد اشاره نمودند (۶). اما با افزایش بیشتر در بارگذاری  $TiO_2$ /زئولیت X از میزان تجزیه کاسته و شیب منحنی راندمان هموارتر می‌گردد. دلیل این امر را می‌توان افزایش کدورت ناشی از ذرات کاتالیست دانست که منجر به کاهش دسترسی ذرات به نور UV خواهند شد. از این رو تعداد سایت‌های فعال در سطح کاتالیست با توجه به کاهش نفوذ نور به درون آن تقریباً ثابت می‌ماند و پراکندگی نور پس از برخورد با ذرات کاتالیست افزایش و افت در مناطق فعال سطحی اتفاق می‌افتد. علاوه بر این، مقدار محدود مولکول‌های سوبسترا نیز برای اشغال نمودن سایت‌های فعال سطحی کاتالیست کافی نخواهند بود. بنابراین افزایش دوز کاتالیست در محیط آبی منجر به افزایش راندمان حذف نخواهد شد و بین کارایی حذف آلاینده دارویی توسط ۵۰۰ و ۱۰۰۰ mg/L کاتالیست  $TiO_2$ /زئولیت X، تفاوت قابل ملاحظه‌ای مشاهده نمی‌شود. نتایج به‌دست آمده به‌خوبی با نتایج مطالعات انجام شده توسط لیمینگ یانگ و همکاران (۲۰۰۸) در سنگاپور (۶)، پی ژونگ و همکاران (۲۰۱۲) در سنگاپور (۳۴)، ویشنیوسکی و همکاران (۲۰۰۳) در لهستان (۳۵)، گور و همکاران (۲۰۰۷) در هند (۳۶)، تور و همکاران (۲۰۰۶) در هند (۳۷) و اوگنیدو و همکاران (۲۰۰۷) در یونان (۳۸) هم‌راستا بوده است.

چنانچه اشاره شد، با کاهش غلظت اولیه استامینوفن، راندمان حذف توسط فرآیند  $UV/TiO_2-X$  افزایش می‌یابد. این نتیجه با

فرآیندهای تصفیه، نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  را روی یک پایه مناسب ثابت نمود؛ همچنین بدین وسیله، با افزایش دوز کاتالیست مشکل توده‌ای شدن نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  مشاهده نخواهد شد. فتوکاتالیست پیشنهاد شده در این تحقیق، مدیایی سازگار با محیط زیست، با قابلیت ته‌نشینی در محلول‌های آبی و استفاده مجدد است.

### تقدیر و تشکر

مطالعه حاصل اجرای پایان‌نامه دانشجویی دوره کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد است؛ که با همکاری مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط گروه بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی کرمان انجام گردید. لذا بدین وسیله از همکاری کلیه دست‌اندرکاران تقدیر و تشکر به عمل می‌آید.

### References

- 1-Muir N, Nichols JD, Clifford JM, Sykes J. Comparative bioavailability of aspirin and acetaminophen following single dose administration of soluble and plain tablets. *Curr Med Res Opin.* 1997;13(9):491-500.
- 2-Dixit D, Parmar N. Treatment of Pharmaceutical Waste Water by Electro-Coagulation and Natural Coagulation Process: Review. *VSRD International Journal of Technical & Non-Technical Research.* 2013;4(5):79-88.
- 3-Martucci A, L LP, Nassi M, Sarti E. Adsorption of Pharmaceuticals from Dilute Aqueous Solutions into Synthetic Beta Zeolite. 4th International Conference on Medical Geology Italy: GeoMed; 2011. p. 85.
- 4-Martucci A, Pasti L, Marchetti N, Cavazzini A, Dondi F, Alberti A. Adsorption of Pharmaceuticals from Aqueous Solutions on Synthetic Zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2012;148(1):174-83.
- 5-Kolpin DW, E Furlong, M Meyer, EM Thurman, S Zaugg. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999–2000: a national reconnaissance. *Environmental Science & Technology.* 2002;36(1):1202-11.

فتوکاتالیست برای حذف استامینوفن  $500 \text{ mg/L}$  برآورد، و pH خنثی برای محلول در نظر گرفته شد. بیشترین کارایی حذف استامینوفن با اعمال شرایط بهینه دوز فتوکاتالیست ( $\text{mg/L}$ )  $500$  و pH برابر ۷، مربوط به غلظت  $1 \text{ mg/L}$  بود که پس از گذشت ۷۵ دقیقه از شروع واکنش فتوکاتالیستی اتفاق می‌افتد. در این زمان راندمان حذف به میزان  $95/45\%$  بوده و غلظت استامینوفن از  $1 \text{ mg/L}$  به  $0/04 \text{ mg/L}$  رسیده است. سرعت واکنش تجزیه از مدل سینتیک درجه اول با  $\text{min}^{-1} \sim K_{\text{app}}$   $0/01446$  پیروی می‌نماید. بدین معنی که هر چه غلظت استامینوفن در آب کم‌تر باشد، تجزیه سریع‌تر انجام شده و در مدت زمان کم‌تری به حداکثر میزان تجزیه خواهیم رسید. نتایج حاصل از این تحقیق بیانگر این مطلب است که می‌توان جهت کنترل و به حداقل رساندن انتشارات نامطلوب نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  پس از انجام فرآیندهای تصفیه آب و فاضلاب، و نیز به حداقل رساندن هزینه‌های مربوط به جداسازی این ذرات پس از اعمال



- 6-Zhang X, Wu F, Wu XW, Chen P, Deng N. Photodegradation of acetaminophen in TiO<sub>2</sub> suspended solution. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;157(2-3):300-7.
- 7-Ternes TA. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res*. 1998;32(11):3245-60.
- 8-Sim WJ, Lee JW, Oh JE. Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea. *Environmental Pollution* 2010;158(5):1938-47.
- 9-Roberts PH, Thomas KV. The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Science of the Total Environment*. 2006;356(1-3):143-53.
- 10.Petrovic M, Radjenovic J, Barcelo D. Advanced Oxidation Processes (AOPS) Applied for Wastewater and Drinking Water Treatment. Elimination of pharmaceuticals. *The Holistic Approach to Environment*. 2011;1(2):63-74.
- 11-WHO/HSE/WSH/11.05. Pharmaceuticals in Drinking-water. Public Health and Environment Water, Sanitation, Hygiene and Health. World Health Organization; 2011.
- 12-Antunes SC, Freitas R, Figueira E, Gonçalves F, Nunes B. Biochemical Effects of Acetaminophen in Aquatic Species: Edible Clams *Venerupis Decussata* and *Venerupis Philippinarum*. *Environ Sci Pollut Res Int*. 2013;20(9):6658-66
- 13-Bedner M, MacCrehan WA. Transformation of acetaminophen by chlorination produces the toxicants 1,4-benzoquinone and N-acetyl-pbenzoquinone imine. *Environ Sci Technol*. 2006;40(1):516-22.
- 14-Chandrasekharan NV, Dai H, Roos KLT, Evanson NK, Tomsik J, Elton TS, et al. Acetaminophen-induced antinociception via central 5-HT<sub>2A</sub> receptors. *Proc Natl Acad Sci USA*. 2002;99(21):13926-31
- 15-Flower RJ, Vane JR. Inhibition of prostaglandin synthetase in brain explains the antipyretic activity of acetaminophen (4-acetamidophenol). *Nature*. 1972;240(5381): 410-1.
- 16-Kim YH, Choi KH, Jung JY. Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea. *Environ Int*. 2007;33(1):370-5.
- 17--L'opez-Molina D, Hiner ANP, Tudela J, Garc'ia-C'anvas F, Rodr'iguez-L'opez JN. Enzymatic removal of phenols from aqueous solution by artichoke (*Cynara scolymus* L.) extracts, *Enzyme. Microb Technol*. 2003;33(5-8):738-42.
- 18-Srikiatkhachorn A, Tarasub N, Govitrapong P. COX-3, a cyclooxygenase-1 variant inhibited by acetaminophen and other analgesic/antipyretic drugs: cloning, structure, and expression. *Neurochem Int*. 1999;34(1):491-8.

- 19-Klamerth N, Malato S, Maldonado MI, Agüera A, Fernández-Alba AR. Application of photo-fenton as a tertiary treatment of emerging contaminants in municipal wastewater. *Environmental Science and Technology* 2010;44(5):1792-8.
- 2-Tabassum S, Sabir S, Sulaiman O, Hashim R. Transformation of acetaminophen by dichromate oxidation produces the toxicants 1,4-benzoquinone and ammonium ions. *Journal of Dispersion Science and Technology* 2011;23(1):710-6.
- 21-Vogna D, Marotta R, Napolitano A, d'Ischia M. Advanced oxidation chemistry of paracetamol. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-induced hydroxylation/degradation pathways and 15N-aided inventory of nitrogenous breakdown products. *J Org Chem.* 2002;67(17):6143-51.
- 22-Brillas E, Sirés I, Arias C, Cabot P, Centellas F, Rodríguez R, et al. Mineralisation of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. *Chemosphere.* 2005;58(4):399-406.
- 23-Sires I, Garrido JA, Rodriguez RM, Cabot PLL, Centellas F, Arias C, et al. Electrochemical degradation of paracetamol from water by catalytic action of Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and UVA Light on electrogenerated hydrogen peroxide. *Journal of the Electrochemical Society.* 2006;153(1):D1D9.
- 24-Andreozzi R, Caprio V, Marotta R, Vogna D. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system. *Water Res.* 2003b;37(5):993-1004.
- 25-Skoumal M, Cabot PL, Centellas F, Arias C, Rodríguez RM, Garrido JA, et al. Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and UVA light. *Appl Catal B: Environ.* 2006;66(3-4):228-40.
- 26-Yang L, Yua LE, Ray MB. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO<sub>2</sub> Photocatalysis. *Water Research.* 2008;42(13):3480-8.
- 27-Khetan S, Collins T. Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Challenge to Green Chemistry. *Chem Rev.* 2007;107(6):2319-64.
- 28-Liu X, Iu KK, Thomas JK. Encapsulation of TiO<sub>2</sub> in zeolite Y. *Chemical Physics Letters.* 1992;195(2-3):163-8.
- 29-Aguilar CA, Montalvo C, Ceron JG, Moctezuma E. Photocatalytic Degradation of Acetaminophen. *Int J Environ Res.* 2011;5(4):1071-8.
- 30-Dudukovic MP. *Chemical Kinetics: Rate and Mechanistic Models (CHE 505).* Chemical Reaction Engineering Laboratory (CREL). Washington University, St. Louis, MO. ChE 505- Chapter 4N. Updated 01/28/05.



- 31-Brunner M, Schmiedberger A, Schmid R, Jager D, Piegler E, Eichler HG, et al. Direct assessment of peripheral pharmacokinetics in humans: comparison between cantharides blister fluid sampling, in vivo microdialysis and saliva sampling. *Br J Clin Pharmacol*. 1998;46(5):425-31.
- 3-Zheng SR, Huang QG, Zhou J, Wang BK. A study on dye photoremoval on TiO<sub>2</sub> suspension solution. *J Photochem Photobiol A Chem*. 1997;108(2-3):235-8.
- 33-Wong CC, Chu W. The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO<sub>2</sub> and UV sources. *Chemosphere*. 2003;50(8):981-7.
- 34-Xiong P, Hu J. Degradation of acetaminophen by UVA/LED/TiO<sub>2</sub> process. *Separation and Purification Technology*. 2012;91:89-95.
- 35-Wiszniewski J, Robert D, Surmacz-Gorska J, Miksch K, Weber J. Photocatalytic mineralization of humic acids with TiO<sub>2</sub>: effect of pH, sulfate and chloride anions. *Int J Photoenergy* 2003;5(1):69-74.
- 36-Kaur S, Singh V. TiO<sub>2</sub> mediated photocatalytic degradation studies of Reactive Red 198 by UV irradiation. *Journal of Hazardous Materials* 2007;141(1):230- 6.
- 37-Toor AP, Verma A, Jotshi CK, Bajpai PK, Singh V. Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO<sub>2</sub> in a shallow pond slurry reactor. *Dyes and Pigments* 2006;68(1):53-60.
- 38-Evgenidou E, Bizani E, Christophoridis C, Fytianos K. Heterogeneous photocatalytic degradation of prometryn in aqueous solutions under UV-vis irradiation. *Chemosphere* 2007;68(10):1877-82.
- 39-Chen G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep Purif Tech*. 2004;38(1):11-4.
- 40-Czech B, Rubinowska K. TiO<sub>2</sub>-Assisted Photocatalytic Degradation of Diclofenac, Metoprolol, Estrone and Chloramphenicol as Endocrine Disruptors in Water. *Adsorption*. 2013;19(2-4):619-30.
- 41-Radjenović J, Sirtori C, Petrović M, Barceló D, Malato S. Solar photocatalytic degradation of persistent pharmaceuticals at pilot-scale: Kinetics and characterization of major intermediate products. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009;89(1-2):255-64.
- 42-Rizzo L, Meric S, Guida M, Kassinos D, Belgiorno V. Heterogenous photocatalytic degradation kinetics and detoxification of an urban wastewater treatment plant effluent contaminated with pharmaceuticals. *AOPs for Effluent Treatment*. *Water Research*. 2009;43(16):4070-8.

## Acetaminophen Removal from Aqueous Solutions by $\text{TiO}_2\text{-X}$ photo catalyst

Malakootian M(PhD)<sup>1</sup>, Ehrampoush MH (PhD)<sup>2</sup>, Hossaini H (PhD)<sup>3</sup>, Pourshaban Mazandarani M(MSc)<sup>4</sup>

1. Professor, research center and Department of Environmental Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran
2. Professor, Department of Environmental Health, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran
3. Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran
4. Corresponding Author: MSc Student in Environmental Health Engineering, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran

### Abstract

**Introduction:** Pharmaceutical wastes are in group of emerging contaminants. These materials cannot be removed completely with conventional treatment methods of water and wastewater. Drug and its metabolites, due to the potential risks toxic and toxicity potential to humans and environment should be removed from the water resources. In this study, Acetaminophen photo catalytic removal from aqueous solutions was investigated by X zeolite modified with  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2/\text{X}$  zeolite).

**Methods:** This study was experimental and carried out on a laboratory scale. To remove acetaminophen from aqueous solution,  $\text{TiO}_2/\text{X}$  zeolite photo-catalyst under UV-C radiation (UV/ $\text{TiO}_2\text{-X}$  process) was used. Acetaminophen concentration of soluble was measured using by spectrophotometer UV/Vis in  $\lambda_{\text{max}} \sim 243\text{nm}$ . The optimal conditions of pH, catalyst dosage, acetaminophen initial concentration and reaction time were determined and also acetaminophen disintegration reaction kinetics was studied by  $\text{TiO}_2\text{-X}$  catalyst. Data analysis was performed using descriptive statistics.

**Results:** The results indicated that maximum removal of acetaminophen(95.45%) was related to 1 mg/L of initial concentration in the neutral pH and a catalyst concentration of 500 mg/L after 75min of start of photo-catalytic reaction. By decreasing concentration of acetaminophen its removal rates will increase. The Acetaminophen degradation kinetic with UV/ $\text{TiO}_2\text{-X}$  process followed a pseudo-first order reaction with rate constants of  $0.01446 \text{ min}^{-1}$ .

**Conclusion:** The Photocatalytic method of UV/ $\text{TiO}_2\text{-X}$  to remove acetaminophen from aqueous solutions has a high efficiency and is recommended.

**Keywords:** Photo catalysis,  $\text{TiO}_2$ , X zeolite, Acetaminophen, Aqueous solutions