

Removal of Acetaminophen from Aqueous Solutions by H_2O_2 + UV in the Presence of Zinc Oxide Nanoparticles Using Response Surface Methodology

Ahmad Allahabadi

Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran.

Allieh Tabasi

Master of science in environmental health engineering, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran

Ayob Rastegar

Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran

Aliakbar Rodbari

Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Shahrod University of Medical Sciences, Shahrod, Iran.

Amin Masoodijozchal

* Master of science in environmental health engineering, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran. (corresponding Author):
Amin.masoodi606@gmail.com

Received: 2021/05/08

Accepted: 2021/06/24

Document Type: Research article

ABSTRACT

Background and Aim: The presence of drugs in water and wastewater sources poses risks to humans and the environment. These materials are not completely eliminated by conventional water and wastewater treatment methods. This study aimed to investigate the photocatalytic removal of acetaminophen from aqueous solutions by the advanced UV/ H_2O_2 /ZnO oxidation method.

Materials and Methods: In this experimental analytical study, zinc oxide and hydrogen peroxide were used in a 500 ml reactor under UV-C irradiation to remove acetaminophen. The effects of initial parameters of acetaminophen, solution pH, contact time, hydrogen peroxide concentration, and zinc oxide nanoparticle concentration were investigated. Experiments were designed and analyzed using the CCD method by Design Expert 10 software.

Results: The maximum removal efficiency of acetaminophen was obtained as 94% at pH 7, contact time 8 min, the initial contaminant concentration 62.5 mg/l, catalyst dose 0.0275 g, and H_2O_2 concentration 2 ml. By changing the time to 1 and 15 minutes, the removal rate decreased by 26 and 76%, respectively, and by increasing the catalyst dose from 0.0275 g to 0.05 g, the removal rate increased by 99%.

Conclusion: In this study, the efficiency decreased with increasing contaminant concentration. The removal efficiency was higher in neutral conditions than in acidic and alkaline conditions. The photocatalytic process (UV/ H_2O_2 /ZnO) is highly potent for removing acetaminophen from aqueous solutions.

Keywords: Acetaminophen, Zinc oxide nanoparticles, Hydrogen peroxide, Central composite design

► **Citation:** Allahabadi A, Tabasi A, Rastegar A, Rodbari A, Masoodijozchal A. Removal of Acetaminophen from Aqueous Solutions by H_2O_2 + UV in the Presence of Zinc Oxide Nanoparticles Using Response Surface Methodology. *Iranian Journal of Research in Environmental Health*. Summer 2021; 7(2): 105-119.

حذف استامینوفن از محلول‌های آبی با استفاده از فرآیند $H_2O_2 + UV$ در حضور نانوذره اکسید روی به روش سطح-پاسخ

چکیده

زمینه و هدف: حضور مواد دارویی در منابع آبی و فاضلاب برای انسان و محیط مخاطراتی را به وجود می‌آورد. این مواد روش‌های متعارف تصفیه آب و فاضلاب، به طور کامل حذف نمی‌گردند. مطالعه حاضر با هدف حذف فوتوکاتالیستی استامینوفن از محلول‌های آبی، توسط روش اکسیداسیون پیشرفته $(UV/H_2O_2/ZnO)$ انجام شد.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه تجربی و آزمایشگاهی، از فوتوکاتالیست اکسید روی و پراکسید هیدروژن در راکتوری با حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر و تحت تابش اشعه ماورابنفش $(UV-C)$ جهت حذف استامینوفن استفاده گردید. تأثیر پارامترهای غلظت اولیه استامینوفن، pH محلول، زمان‌های تماس، غلظت پراکسید هیدروژن و غلظت نانوذره اکسید روی بررسی شد. طراحی آزمایش‌ها و تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از روش طراحی مرکب مرکزی (CCD) نرم‌افزار دیزاین اکسپرت ۱۰ انجام شد.

یافته‌ها: بیشترین راندمان حذف استامینوفن در $pH=7$ در زمان ۸ دقیقه و غلظت اولیه آلاینده ۶۲/۵ میلی‌گرم بر لیتر، دوز کاتالیست ۰/۰۲۷۵ گرم و با افزودن H_2O_2 با غلظت ۲ میلی‌لیتر به میزان ۹۴٪ به دست آمد. با تغییر زمان به ۱ و ۱۵ دقیقه، میزان حذف به ترتیب ۲۶٪ و ۷۶٪ کاهش داشت و با افزایش دوز کاتالیست از ۰/۰۲۷۵ گرم به ۰/۰۵ گرم، میزان حذف ۹۹٪ افزایش داشت.

نتیجه‌گیری: در این مطالعه با افزایش غلظت آلاینده، راندمان کاهش یافت و کارایی حذف در شرایط خنثی بیشتر از شرایط اسیدی و قلیایی بود. فرآیند فوتوکاتالیستی $(UV/H_2O_2/ZnO)$ دارای پتانسیل بالایی در حذف استامینوفن از محلول‌های آبی است.

کلید واژه‌ها: استامینوفن، پراکسید هیدروژن، طرح مرکب مرکزی، نانوذره اکسید روی

احمد اله ابادی

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

عالیه طیبی

دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران

ایوب رستگار

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

علی اکبر رودباری

دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شاهرود، شاهرود، ایران

امین مسعودی جوزچال

* دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران. (نویسنده مسئول):
پست الکترونیک:
Amin.masoodi606@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۲/۱۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۴/۰۳

نوع مقاله: مقاله اصیل پژوهشی

◀ **استناد:** اله ابادی الف، طیبی ع، رستگار الف، رودباری ع، مسعودی جوزچال الف. حذف استامینوفن از محلول‌های آبی با استفاده از فرآیند $H_2O_2 + UV$ در حضور نانوذره اکسید روی به روش سطح-پاسخ. فصلنامه پژوهش در بهداشت محیط. تابستان ۱۴۰۰؛ ۷(۲): ۱۰۵-۱۱۹.

مقدمه

با توجه به افزایش جمعیت، نیاز به داروهای شیمیایی افزایش یافته است. بنابراین، این مواد از طریق پساب‌های صنعتی و غیره به محیط وارد شده و در نهایت منجر به آلودگی منابع آبی می‌گردند. دفع حدود ۹۰٪ از ترکیبات دارویی بدون هیچ تغییری از طریق سیستم‌های فاضلاب صورت می‌گیرد. طبیعت زیست تخریب‌ناپذیر و شبه‌مقاوم داروها سبب شده است که روش‌های متداول تصفیه در تصفیه‌خانه‌های آب و فاضلاب مؤثر نباشد. عوارض مخرب ترکیبات دارویی شامل: اختلال در محیط و عدم تعامل بیولوژیکی، سمیت برای آبزیان و مقاومت باکتریایی می‌باشد. بنابراین، پساب‌های حاوی ترکیبات مذکور باید توسط روش‌های مناسب تصفیه شود تا مخاطرات آن برای انسان و محیط به حداقل برسد (۱-۳). یکی از داروهای غیرمخدر و پرکاربرد استامینوفن^۱ یا پاراستامول^۲ با فرمول شیمیایی $C_8H_9NO_2$ است. دارویی با قابلیت حل شدن ۱۲۹۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در آب که برای کاهش دردهایی مانند سرماخوردگی، درد مفاصل و ماهیچه‌ها و به عنوان تب‌بر و در مواردی جهت اختلال در اعصاب محیطی به کار می‌رود. این دارو یکی از پرمصرف‌ترین و رایج‌ترین مسکن‌ها محسوب می‌شود که علت این امر ناشی از فروش بدون نسخه پزشک و دسترسی راحت به این دارو در داروخانه‌ها است. از سویی دیگر این ماده به تنهایی یا در ترکیب با داروهای دیگر، عنصر فعال بیش از ۱۰۰ نوع دارو می‌باشد. مصرف این دارو در غلظت‌های بالا مخاطراتی از جمله بیماری‌های گوارشی، نارسایی کبدی، خونی-کبدی و سرطان کبد را ایجاد می‌کند (۴، ۵). میسر و همکاران دریافتند که پس از مصرف استامینوفن، ۵۸-۶۸ درصد آن از بدن خارج می‌گردد (۶، ۷). در نتیجه مقدار استامینوفن در آبهای سطحی و زیرزمینی و همچنین فاضلاب‌های شهری و صنایع دارویی قابل توجه می‌باشد. به‌منظور حذف این دارو در فرآیندهای تصفیه آب و فاضلاب؛ روش‌های خاص فیزیکی، شیمیایی و

بیولوژیکی متعددی نظیر تخریب بیولوژیکی، فیلتراسیون غشایی، انعقاد، جذب سطحی و فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته پیشنهاد شده است (۲، ۸، ۹). روش‌های فیزیکی نظیر جذب سطحی، یک واحد عملیاتی با تغییر فاز است که صرفاً سبب انتقال آلودگی به فاز دیگر (بر روی سطح جاذب) می‌گردد. ترکیبات دارویی در مقابل تجزیه بیولوژیکی مقاوم هستند. به‌طور کلی درصد کمی از ترکیبات به‌وسیله روش‌های تصفیه اولیه و بیولوژیکی فاضلاب و تصفیه متداول آب قابل حذف هستند، ولی نمی‌توان تمام مواد دارویی را از آب یا فاضلاب آلوده حذف نمود (۱۰، ۱۱). از میان روش‌های شیمیایی، فرآیند اکسیداسیون پیشرفته (AOPs)^۳ به‌علت معدنی‌سازی بالای آلاینده‌ها، قدرت تخریب و سرعت واکنش بالا به‌علت تولید رادیکال‌های آزاد، تولید کمتر محصولات فرعی، تولید لجن کم و همچنین سازگاری با محیط، بسیار مورد توجه است. فرآیندهای اکسیداسیون بر اساس تولید گونه‌های فعال از جمله رادیکال‌های هیدروکسیل (OH)^۴ می‌باشند که محدوده وسیعی از آلاینده‌های آلی مقاوم و سمی با هر دو ترکیب آروماتیکی و آلیفاتیکی را به‌طور سریع و بدون انتخاب‌گری تخریب می‌کند و تولید رادیکال‌های آزاد در این فرآیندها به اکسیدکننده‌های کمکی همانند پراکسید هیدروژن^۵، ازن یا کاتالیزهای خاصی مانند اکسید تیتانیوم، اکسید روی و ... بستگی دارد (۱۲-۱۴). استفاده از اشعه فرابنفش و یک ماده اکساینده مناسب مانند هیدروژن پراکسید، یکی از روش‌های اکسایش پیشرفته می‌باشد که برای حذف انواع آلاینده‌های آلی مقاوم در برابر تجزیه بیولوژیکی بسیار مؤثر است. اساس فرآیند UV/H_2O_2 در واقع قدرت اکسیدکنندگی بالای رادیکال‌های هیدروکسیل می‌باشد که آن را قادر به واکنش خیلی سریع با ترکیبات آلی موجود در آب می‌کند. یکی از فرآیندهای اکسایش پیشرفته که در سال‌های اخیر به‌منظور حذف انواع آلاینده‌ها از آب‌های آلوده، مطالعه و پیشنهاد شده است،

3. advanced oxidation process

4. $^{\bullet}OH$ 5. H_2O_2

1. Acetaminophen

2. paracetamol

روی در فرآیندهای فتوکاتالیستی سبب راندمان بالا در حذف آلاینده میگردد (۲۴ و ۳۰). روش طراحی آزمایش و تحلیل نتایج آزمایش به کمک روش سطح - پاسخ^۴، مجموعه‌ای از روش‌های ریاضی و آماری است که برای طراحی آزمایش‌ها و ساخت مدل‌ها و ارزیابی شرایط بهینه و اثر متغیرهای مستقل بر متغیر وابسته مورد استفاده قرار می‌گیرد.

اگرچه مطالعات متعددی به‌منظور حذف استامینوفن توسط فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته مختلف صورت گرفته است، در مطالعه حاضر برای اولین بار از روش سطح- پاسخ برای شناخت اثر متغیرهای مختلفی نظیر اثر pH، دوزاژ نانوذره، غلظت اولیه استامینوفن و زمان تماس بر فرآیند حذف استامینوفن و بهینه‌سازی فرآیند حذف، توسط فرآیند تلفیقی $H_2O_2 + UV$ با کمک نانوذره اکسید روی بررسی شد.

روش کار

این مطالعه تجربی برگرفته از پایان‌نامه با عنوان "حذف استامینوفن از محلول‌های آبی با استفاده از فرآیند $H_2O_2 + UV$ در حضور نانوذره اکسید روی به روش سطح- پاسخ"، در مقیاس آزمایشگاهی بر روی نمونه‌های سنتتیکی در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت سبزوار انجام گردید. جهت انجام آزمایش‌ها از یک راکتور استوانه‌ای به حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر تحت تابش یک لامپ فرابنفش جیوه‌ای با شدت ۵۰۰۰۰ میکرووات ثانیه بر سانتی‌متر و طول موج ۲۴۳ نانومتر با روکش محافظ کوارتز درون مخزنی از جنس پلی‌اتیلن به حجم ۵۰۰ سی‌سی استفاده شد. راکتور جهت تأمین اختلاط کافی در حین آزمایش بر روی هات پلیت قرار داشت. در هر آزمایش غلظت‌های متفاوت استامینوفن (۲۵، ۶۲/۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم برلیتر) به ظرف واکنش منتقل و سپس غلظت‌های متفاوت از اکسید روی (۰/۰۵، ۰/۰۲۷۵، ۰/۰۵) و پراکسید هیدروژن (۰/۵، ۱/۲۵، ۲ میلی‌لیتر) به ظرف واکنش اضافه گردید. پس از آن ظرف روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و در

روش‌های اکسایش فتوکاتالیستی هستند (۱۵ و ۱۶). طی این فرآیندها، مواد آلاینده موجود در آب در اثر تابش اشعه فرابنفش و در حضور نانوکاتالیستهای نیمه‌رسانا مانند دی‌اکسیدتیتانیوم (TiO_2) و اکسیدروی (ZnO) و در نتیجه تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل، به‌طور کامل به کربن دی‌اکسید (CO_2)^۱ و مولکول آب (H_2O)^۲ و یا سایر مواد بی‌ضرر تجزیه می‌شوند (۱۷-۲۲). طی تابش پرتو فرابنفش به نانوذرات نیمه‌هادی، فوتون‌هایی که انرژی مساوی و یا بیشتر از انرژی شکاف نانوذرات دارند، جذب نانوذره شده و باعث برانگیختگی الکترون میشوند و در نتیجه تعدادی از الکترون‌های برانگیخته و حفره‌های تولید شده می‌توانند به سطح نانوذرات برسند و باعث کاهش یا اکسایش گونه‌های آلی و غیرآلی جذب شده روی سطح نانوذرات شوند. اکسیژن درون محلول به‌عنوان گیرنده الکترون عمل کرده و رادیکال‌های فوق‌العاده اکسیدکننده هیدروکسیل تولید میگردد. این رادیکال هیدروکسید اکسیدکننده قوی است که باعث تخریب آلاینده‌های آلی میشود (۲۳ و ۲۴). نتایج مطالعه چلچله و همکاران که بر روی حذف آنتی‌بیوتیک سفتریاکسون از محیط‌های آبی توسط فرآیند اکسیداسیون پیشرفته $H_2O_2 + ZNO$ صورت گرفت، بیانگر قدرت بالای این فرآیند در حذف بود (۲۵). همچنین در مطالعه یزدانی و همکاران که بر روی حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین توسط فرآیند ترکیبی UV- اولتراسونیک^۳ و هیدروژن پراکسید انجام دادند، نتایج نشان داد این فرآیند تأثیر زیادی در حذف تتراسایکلین از محلول‌های آبی دارد (۲۶).

نانوذرات اکسید روی به‌عنوان یکی از مهم‌ترین فتوکاتالیست‌ها می‌باشد که مزایای زیادی مانند غیرسمی بودن و کارایی بالا در تولید رادیکال‌های هیدروکسیل دارند. نانوذرات اکسید روی به‌طور گسترده‌ای برای تصفیه فاضلاب‌های دارویی استفاده می‌شود (۲۷-۲۹). نتایج حاصل از مطالعه ززولی و همکاران، جهان‌تبخ و همکاران نشان داد که حضور نانوذرات اکسید

1. Carbon Dioxide
2. Dihydrogen Monoxide
3. US



شکل ۱. تصویر راکتور مورد استفاده در سیستم

از آب مقطر افزوده شد. سپس بر روی دستگاه سونیکت به مدت ۲ ساعت مخلوط شدند. سپس غلظت‌های مورد نیاز آزمایش از آن تهیه شد. نمونه‌های حاوی استامینوفن قبل و بعد از انجام آزمایش از صافی کاغذی عبور داده شد و پس از لحاظ نمودن شاهد (آب مقطر) مقادیر جذب قرائت شد. مقادیر جذب برای هر نمونه در فرمول منحنی کالیبراسیون قرار گرفت و مقدار آن برحسب میلی گرم بر لیتر به دست آمد. تعداد، حجم و نوع نمونه‌ها با توجه به شرایط آزمایش و متغیرهای مورد مطالعه با نرم افزار دیزاین اکسپرت (جدول ۱) تعیین شد.

روش آنالیز در مطالعه در مقیاس ناپیوسته

غلظت استامینوفن در محلول توسط یک دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا، با مارک تجاری KNAUER آلمان (۵×۴/۶×۲۵۰ ستون ODS₁₈ C₁₈) با یک دتکتور اشعه فرابنفش در طول موج ۳۶۰ نانومتر اندازه گیری شد. فاز متحرک مخلوطی از ۴۰٪ استونیتریل و ۶۰٪ اسید اگزالیک یک صدم مولار و pH=۸ با نسبت حجمی ۴۰ به ۶۰ میزان جریان ۱ میلی لیتر بر دقیقه و میزان تزریق ۲۰ میکرولیتر می باشد.

یافته‌ها

با انجام آنالیز رگرسیون برای مقادیر پیش بینی شده، راندمان به دست آمد و برازش داده‌های به دست آمده برای راندمان حذف صورت گرفت.

مدت زمان ۱، ۸ و ۱۵ دقیقه تحت تابش لامپ UV قرار گرفت. بعد از گذشت زمان‌های تماس تعیین شده، نمونه برداری از محلول‌های درون راکتور انجام شد. بعد از سپری شدن مدت زمان مورد نظر برای هر آزمایش مایع درون ظرف با استفاده از فیلتر سلولزی ۲/۲ میکرومتر جهت جداسازی ذرات اکسید روی و سنجش استامینوفن باقی مانده فیلتر شد. راندمان حذف استامینوفن توسط دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) در طول موج ۳۶۰ نانومتر سنجش شد. راندمان طبق رابطه زیر تعیین گردید.

رابطه (۱)

$$RE = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100$$

RE: درصد راندمان حذف

C₀: غلظت اولیه استامینوفن بر حسب میلی گرم بر لیتر

C_e: غلظت ثانویه استامینوفن بر حسب میلی گرم بر لیتر

بهینه سازی حذف استامینوفن با روش سطح- پاسخ انجام شد.

متغیرهای (A) pH، زمان تماس (B)، غلظت اولیه استامینوفن (C) و غلظت نانوذره اکسید روی (D)، (در مجموع تعداد ۵۰ آزمایش) توسط نرم افزار طراحی گردید. تعداد نمونه با توجه به رابطه ۲ تعیین شد.

رابطه (۲)

$$N = 2K(K-1) + C_0$$

در این رابطه N تعداد نمونه آزمایش، K تعداد متغیرها و C₀

تعداد نقطه مرکزی می باشد. آنالیز ضرایب با استفاده از آزمون آنالیز واریانس صورت گرفت و میزان p کمتر از ۰/۰۵ به عنوان سطح معنی دار در نظر گرفته شد. به طور کلی بهترین روش تعیین پایایی ابزار، تکرار آزمایش است که در این تحقیق آزمایش‌ها با ۲ بار تکرار صورت گرفت. طراحی آزمایش‌ها، بهینه سازی و تجزیه و تحلیل نتایج با استفاده از روش طراحی مرکب مرکزی (CCD) نرم افزار دیزاین اکسپرت ۱۰، روش سطح- پاسخ (RSM) و اکسل ۲۰۱۰ انجام شد. راکتور مورد استفاده در شکل ۱ مشاهده می گردد.

تهیه محلول‌های سنتتیک:

جهت تهیه محلول استامینوفن، ۰/۵ گرم از پودر استامینوفن خالص

جدول ۱. حجم نمونه و ران‌های آزمایش

Run	A.pH	زمان: B Min	غلظت آلاینده: C mg/l	دوز کاتالیزت: D G	پراکسید هیدروژن: E MI	واقعی (درصد)	پیش‌بینی شده (درصد)
۱	۱۱	۱۵	۱۰۰	۰/۰۰۵	۲	۷۶/۳۶	۷۷/۲۱
۲	۳	۱۵	۲۵	۰/۰۵	۲	۹۲/۳۶	۹۸/۴۲
۳	۱۱	۱۵	۱۰۰	۰/۰۵	۲	۸۷/۶۴	۹۷/۷۶
۴	۱۱	۱	۲۵	۰/۰۵	۰/۵	۵۵/۶۶	۵۳/۶۰
۵	۳	۱۵	۱۰۰	۰/۰۵	۲	۹۰/۶۹	۸۳/۷۶
۶	۷	۸	۶۲/۵	۰/۰۲۷۵	۱/۲۵	۹۶/۴۷	۹۰/۱۶
۷	۱۱	۱۵	۲۵	۰/۰۵	۰/۵	۸۵/۶۰	۸۳/۰۶
۸	۱۱	۸	۶۲/۵	۰/۰۲۷۵	۱/۲۵	۸۰/۲۴	۷۷/۲۷
۹	۱۱	۱	۲۵	۰/۰۰۵	۲	۲۸/۹۶	۳۵/۰۶
۱۰	۳	۱	۲۵	۰/۰۰۵	۰/۵	۵۹/۶۹	۵۳/۷۳
۱۱	۱۱	۱	۱۰۰	۰/۰۰۵	۰/۵	۱۴/۳۹	۸/۸۷
۱۲	۷	۸	۶۲/۵	۰/۰۲۷۵	۱/۲۵	۸۳/۶۸	۹۰/۱۶
۱۳	۷	۱	۶۲/۵	۰/۰۲۷۵	۱/۲۵	۷۰/۴۱	۶۴/۱۸
۱۴	۳	۱	۲۵	۰/۰۵	۲	۸۹/۵۹	۸۹/۳۴
۱۵	۱۱	۱۵	۲۵	۰/۰۵	۲	۹۴/۷۹	۹۲/۴۴
۱۶	۷	۸	۶۲/۵	۰/۰۲۷۵	۱/۲۵	۹۷/۲۳	۹۰/۱۶
۱۷	۳	۸	۶۲/۵	۰/۰۲۷۵	۱/۲۵	۷۷/۸۳	۸۵/۱۲
۱۸	۱۱	۱	۱۰۰	۰/۰۰۵	۲	۲۶/۳۲	۳۰/۱۲
۱۹	۷	۸	۲۵	۰/۰۲۷۵	۱/۲۵	۹۷/۳۲	۹۳/۱۵
۲۰	۷	۸	۶۲/۵	۰/۰۲۷۵	۱/۲۵	۹۲/۱۱	۹۰/۱۶
۲۱	۱۱	۱۵	۱۰۰	۰/۰۵	۰/۵	۸۰/۴۹	۷۸/۱۵
۲۲	۳	۱۵	۱۰۰	۰/۰۵	۰/۵	۵۵/۷۸	۵۴/۵۲
۲۳	۷	۸	۶۲/۵	۰/۰۵	۱/۲۵	۹۵/۸۲	۹۸/۹۲
۲۴	۱۱	۱۵	۲۵	۰/۰۰۵	۰/۵	۵۵/۳۹	۶۴/۶۷
۲۵	۷	۸	۶۲/۵	۰/۰۲۷۵	۰/۵	۷۳/۳۷	۷۷/۵۱
۲۶	۳	۸	۲۵	۰/۰۰۵	۲	۷۸/۴۵	۷۴/۴۰
۲۷	۷	۸	۶۲/۵	۰/۰۲۷۵	۱/۲۵	۸۸/۹۶	۹۰/۱۶
۲۸	۳	۱۵	۱۰۰	۰/۰۰۵	۲	۸۳/۳۷	۷۸/۶۷
۲۹	۳	۱	۱۰۰	۰/۰۵	۰/۵	۳۰/۴۷	۳۳/۹۸
۳۰	۳	۱۵	۲۵	۰/۰۰۵	۰/۵	۷۵/۱۷	۷۶/۵۰
۳۱	۱۱	۱	۱۰۰	۰/۰۵	۲	۷۰/۹۲	۶۱/۸۴
۳۲	۷	۸	۶۲/۵	۰/۰۰۵	۱/۲۵	۸۰/۳۸	۸۱/۶۰
۳۳	۷	۱۵	۶۲/۵	۰/۰۲۷۵	۱/۲۵	۸۲/۹۶	۹۳/۵۱
۳۴	۳	۱	۱۰۰	۰/۰۰۵	۲	۴۳/۷۳	۴۹/۴۶
۳۵	۳	۱۵	۲۵	۰/۰۰۵	۲	۹۰/۱۲	۹۴/۶۵
۳۶	۱۱	۱	۱۰۰	۰/۰۵	۰/۵	۳۵/۴۲	۳۹/۷۳
۳۷	۱۱	۱۵	۲۵	۰/۰۰۵	۲	۸۵/۱۲	۷۳/۲۰
۳۸	۷	۸	۶۲/۵	۰/۰۲۷۵	۲	۹۷/۴۶	۹۷/۶۴
۳۹	۷	۸	۱۰۰	۰/۰۲۷۵	۱/۲۵	۶۹/۷۴	۷۸/۲۳
۴۰	۳	۱۵	۲۵	۰/۰۵	۰/۵	۸۵/۹۶	۷۹/۴۱
۴۱	۱۱	۱	۲۵	۰/۰۰۵	۰/۵	۲۰/۸۶	۲۴/۰۴
۴۲	۳	۱	۱۰۰	۰/۰۰۵	۰/۵	۱۸/۳۲	۱۸/۵۸
۴۳	۷	۸	۶۲/۵	۰/۰۲۷۵	۱/۲۵	۹۲/۱۳	۹۰/۱۶
۴۴	۳	۱۵	۱۰۰	۰/۰۰۵	۰/۵	۵۰/۶۵	۵۰/۲۹
۴۵	۱۱	۱۵	۱۰۰	۰/۰۰۵	۰/۵	۶۲/۳۲	۵۸/۴۶
۴۶	۷	۸	۶۲/۵	۰/۰۲۷۵	۱/۲۵	۹۳/۶۶	۹۰/۱۶
۴۷	۳	۱	۱۰۰	۰/۰۵	۲	۶۸/۷۹	۶۵/۷۱
۴۸	۱۱	۱	۲۵	۰/۰۵	۲	۶۰/۵۶	۶۵/۴۷
۴۹	۷	۸	۶۲/۵	۰/۰۲۷۵	۱/۲۵	۹۴/۴۲	۹۰/۱۶
۵۰	۳	۱	۲۵	۰/۰۵	۰/۵	۶۳/۴۹	۶۷/۸۴

بررسی آنالیز واریانس برای تجزیه استامینوفن با استفاده از نانو کاتالیست انتخابی

بر اساس نتایج آنالیز واریانس به دست آمده از جدول ۲- ب، مدل انتخابی معنی دار بود و متغیرهای pH، غلظت آلاینده، غلظت کاتالیست و غلظت H_2O_2 و زمان تماس بر میزان واکنش تأثیر معنی داری داشتند. برهمکنش متغیرها نیز نشان دهنده معنی داری اثر برهم کنش متغیرها بود. فرمول‌های حاصل از نرم افزار (کدبندی شده و واقعی) در جدول ۲- پ مشاهده می گردد. متغیرهایی که از نظر آماری معنی دار بودند، در فرمول نهایی قرار گرفتند.

به منظور تجزیه و تحلیل مدل آماری، از تحلیل واریانس (ANOVA) استفاده شد، مقدار F مدل ۲۶/۷۲ دلالت بر معنادار بودن مدل دارد. فقط ۰/۰۱ احتمال دارد که مقدار F-value به این بزرگی به دلیل سروصدا رخ دهد. "مقادیر" $\text{Prob} > F$ "کمتر از ۰/۰۵ نشان می دهد که عبارات مدل معنی دار هستند." در حالت B,A, B², CE, BD, AD, AB, AC, E, D, C اصطلاحات معنی دار هستند. مقادیر بیشتر از ۰/۱ نشان دهنده این است که اصطلاحات مدل معنی دار نیستند. اگر بسیاری از اصطلاحات بی اهمیت مدل وجود داشته باشد، کاهش مدل ممکن است مدل را بهبود بخشد.

در معادله زیر از عوامل کدگذاری شده می توان برای پیش بینی پاسخ در مورد سطوح معین هر عامل استفاده کرد. به طور پیش فرض، سطوح بالای فاکتورها به صورت ۱+ و سطوح پایین فاکتورها به صورت ۱- کد میشوند. معادله کدگذاری شده برای شناسایی تأثیر نسبی عوامل با مقایسه ضرایب عامل مفید است.

رابطه (۳)

$$\begin{aligned} \text{Acetaminophen degradation} = & +90.17 - 3.92^* \\ & A + 14.67^* B - 7.46^* C + 8.66^* \\ & D + 10.06^* E + 4.47^* AB + 5.00^* AC + 3.87^* AD \\ & - 2.79^* BD + 2.56^* CE - 11.32^* B^2 \end{aligned}$$

بر اساس نتایج به دست آمده، مدل درجه دوم با p-value کمتر و ضریب همبستگی بالاتر، پیشنهاد میگردد. نتایج Lack of fit انتخاب بهترین مدل برای توصیف فرآیند تجزیه استامینوفن در جدول ۲- الف نشان داده شده است. p-Value برای استامینوفن برابر با ۰/۰۵۹۴ بود که قابل قبول می باشد. ضریب همبستگی مدل انتخابی برای آلاینده مذکور بالای ۰/۹۱ بود که نشان از دقت بالای مدل انتخابی دارد. همچنین تفاوت ضریب همبستگی تعدیل یافته با مقدار قابل پیش بینی باید کمتر از ۰/۲ باشد که این شرط نیز برآورده شده است.

جدول ۲. الف. Lack of fit برای انتخاب بهترین مدل جهت حذف

خلاصه	Predicted R-Squared	Adjusted R-Squared	Lack of Fit p-value	Sequential p-value
خطی	۰/۴۲۵۷	۰/۴۸۸۹	۰/۰۰۰۳	<۰/۰۰۰۱
۲FI	۰/۲۴۸۱	۰/۴۷۰۲	۰/۰۰۰۲	۰/۵۹۰۵
مربع	۰/۸۲۱۷	۰/۹۱۳۰	۰/۰۵۹۴	<۰/۰۰۰۱
مکعب	۰/۰۹۵۳	۰/۹۳۷۹	۰/۱۰۰۰	۰/۱۴۱۰

اعتبارسنجی مدل

طبق نتایج به دست آمده در جدول ۲- ب، مقادیر R-Squared و Adj R-Squared به ترتیب ۰/۹۴۸۵ و ۰/۹۱۳۰ بود. این مقادیر بالای R^2 همبستگی خوبی بین نتایج تجربی و اعتبار بالاتر مدل ارائه شده دارد. درصد ضریب تغییر (CV%) برای متغیرهای وابسته ۰/۰۹٪ بود که نشانگر دقت اندازه گیری ها و پایایی آزمون ها بود. مقادیر کم انحراف معیار، مناسب بودن مدل انتخاب شده برای داده های تجربی را نشان می دهد. Adeq Precision نسبت سیگنال به نویز را اندازه گیری میکند. این نسبت بیشتر از ۴ مطلوب است. نسبت ۲۰/۱۰۱ نشانگر سیگنال کافی می باشد. از این مدل می توان برای پیمایش در فضای طراحی استفاده کرد.

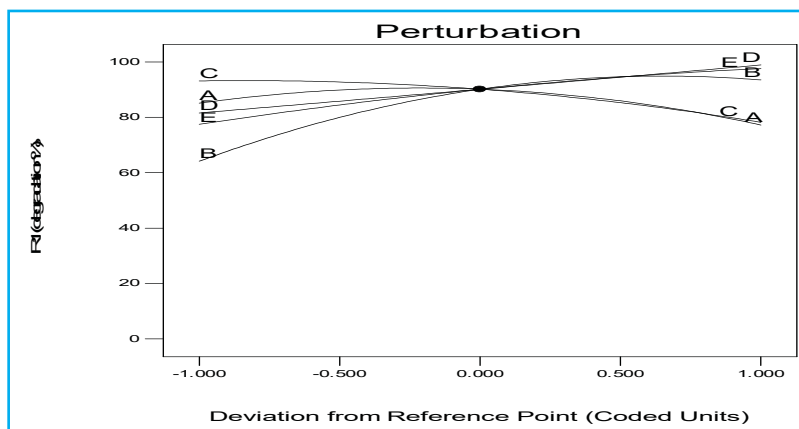
جدول ۲. ب. ضرایب همبستگی برای مدل درجه دوم سطح پاسخ

Std. Dev	۶/۹۱	R-Squared	۰/۹۴۸۵
Mean	۷۱/۶۳	Adj R-Squared	۰/۹۱۳۰
% C.V	۹/۶۵	Pred R-Squared	۰/۸۲۱۷
PRESS	۴۸۰۱/۱۸	Adeq Precision	۲۰/۱۰۱

جدول ۲. پ. آنالیز واریانس برای حذف استامینوفن

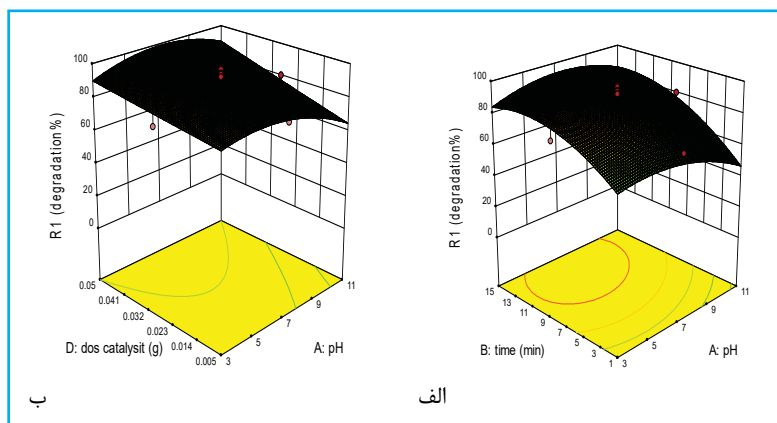
ضرایب مدل رگرسیون و نتایج آنالیز واریانس برای متغیر پاسخ						
	p-value	F	Mean	Sum of		
منابع تغییرات	سطح معنی داری	مقدار F	میانگین مربعات خطا	درجه آزادی	مجموع مربعات خطا	
Model	معنی دار	۲۶/۷۲	۱۲۷۶/۷۵	۲۰	۲۵۳۴/۹۸	
A-pH	۰/۰۰۲۵	۱۰/۹۶	۵۲۳/۵۶	۱	۵۲۳/۵۶	
B-time	معنی دار	۱۵۳/۱۰	۷۳۱۵/۹۳	۱	۷۳۱۵/۹۳	
C-concentration	معنی دار	۳۹/۶۱	۱۸۹۲/۹۰	۱	۱۸۹۲/۹۰	
D-dos catalysit	معنی دار	۵۳/۳۶	۲۵۴۹/۱۴	۱	۲۵۴۹/۱۴	
E-H ₂ O ₂	معنی دار	۷۲/۰۷	۳۴۴۴/۶۹	۱	۳۴۴۴/۶۹	
AB	۰/۰۰۱۰	۱۳/۳۸	۶۳۹/۴۸	۱	۶۳۹/۴۸	
AC	۰/۰۰۰۳	۱۶/۷۳	۷۹۹/۵۰	۱	۷۹۹/۵۰	
AD	۰/۰۰۳۶	۱۰/۰۱	۴۷۸/۴۱	۱	۴۷۸/۴۱	
AE	۰/۰۵۸۵	۳/۸۸	۱۸۵/۴۳	۱	۱۸۵/۴۳	
BC	۰/۰۷۷۰	۳/۳۶	۱۶۰/۶۱	۱	۱۶۰/۶۱	
BD	۰/۰۲۹۸	۵/۲۲	۲۴۹/۵۹	۱	۲۴۹/۵۹	
BE	۰/۶۱۴۱	۰/۲۶	۱۲/۴۱	۱	۱۲/۴۱	
CD	۰/۷۹۰۴	۰/۰۷۲	۳/۴۴	۱	۳/۴۴	
CE	۰/۰۴۵۲	۴/۳۸	۲۰۹/۳۶	۱	۲۰۹/۳۶	
DE	۰/۸۶۲۶	۰/۰۳۱	۱/۴۶	۱	۱/۴۶	
A ²	۰/۰۵۰۵	۴/۱۶	۱۹۹/۰۰	۱	۱۹۹/۰۰	
B ²	۰/۰۱۵۴	۶/۶۳	۳۱۶/۹۳	۱	۳۱۶/۹۳	
C ²	۰/۳۱۷۱	۱/۰۴	۴۹/۵۳	۱	۴۹/۵۳	
D ²	۰/۹۸۲۹	۰/۰۰۰۴۶	۰/۰۲۲	۱	۰/۰۲۲	
E ²	۰/۵۶۰۳	۰/۳۵	۱۶/۵۹	۱	۱۶/۵۹	
Residual			۴۷/۷۹	۲۹	۱۳۸۵/۸۲	
Lack of Fit	not significant	۲/۹۸	۵۶/۹۲	۲۲	۱۲۵۲/۲۶	
Pure Error			۱۹/۰۸	۷	۱۳۳/۵۵	
Cor Total				۴۹	۲۶۹۲/۸۰	

معادله را از نظر عوامل واقعی می توان برای پیشبینی پاسخ در نمودار ۱ نشان داده شده است. در بین متغیرهای مورد آزمایش، زمان مورد سطوح داده شده از هر عامل استفاده کرد. در اینجا، باید سطحها و دوز کاتالیست و هیدروژن پراکسید، pH اثر مثبت بر تجزیه در واحدهای اصلی برای هر عامل مشخص شود. بررسی متغیرها آلاینده ها دارد. نسبت به هم بر میزان تجزیه استامینوفن به صورت دوبعدی در

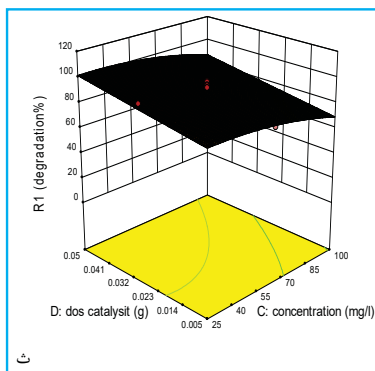


نمودار ۱. نمودار بررسی متغیرهای انتخابی نسبت به هم بر تجزیه استامینوفن

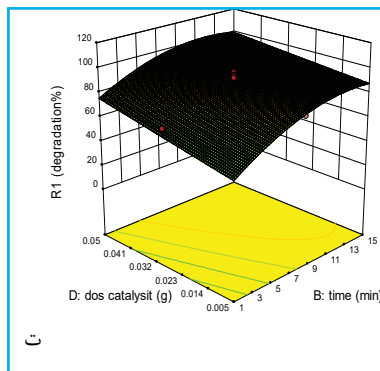
در شکل ۲ (الف تا ث) پلات‌های سه‌بعدی مربوط به اثر متغیرهای مورد مطالعه نشان داده شده است.



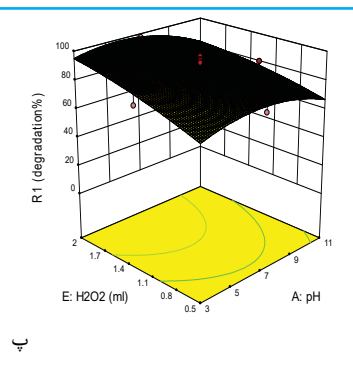
الف



ث



ت



پ

شکل ۲. نمودار اثر متغیرهای مستقل بر راندمان حذف الف: اثر pH و زمان تماس ب) اثر دوز نانوذره و pH، پ: اثر دوز پراکسید هیدروژن و pH، ت: اثر دوز و زمان تماس نانوذره، ث: اثر دوز نانوذره و غلظت آلاینده

بررسی اعتبار مدل در تجزیه استامینوفن با استفاده از نانو

فرآیند $UV/H_2O_2/ZNO$

و Box-Cox (و همچنین از نمودارهای رسم شده (نتایج واقعی در

برابر نتایج پیش‌بینی شده) استفاده شد که در شکل ۲ (الف تا ث) برای بررسی اعتبارسنجی مدل پیشنهاد شده از روش نرمال پلات

برای پیش‌بینی مقادیر راندمان حذف استامینوفن توسط فرآیند فوتوکاتالیستی استفاده گردد. نمودار ۳ (الف) و (ب) توافق بین مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده را به خوبی نشان می‌دهد.

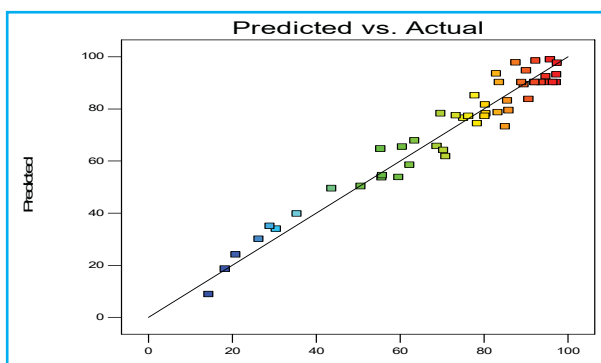
بحث

بررسی میزان اکسیداسیون استامینوفن با استفاده از

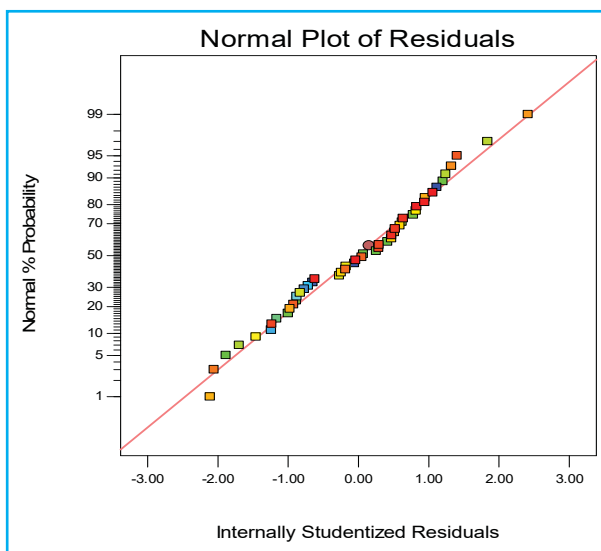


کارایی فرآیند فوتوکاتالیست برای اکسیداسیون استامینوفن با استفاده از $ZnO/UV/H_2O_2$ در گستره ۸۹٪ تا ۹۸٪ بود. علاوه بر این مقدار p-value در Lack of fit باید بزرگ‌تر از ۰/۰۵ باشد که در این مدل برازش شده برای استامینوفن برابر ۰/۰۷ بود، در نتیجه این مقادیر نشان‌دهنده کفایت مدل می‌باشد. ضریب همبستگی مدل انتخابی برای استامینوفن برابر ۰/۹۴۸۵ بود که نشان از دقت بالای مدل انتخابی دارد. همچنین تفاوت ضریب همبستگی تعدیل یافته با مقدار قابل پیش‌بینی باید کمتر از ۰/۲ باشد که این شرط نیز برآورده شده است. ضریب تغییرات، به‌عنوان قابلیت تکرارپذیری مدل تعریف می‌گردد. زمانی یک مدل تکرارپذیر در نظر گرفته می‌شود که مقدار CV آن کمتر از ۱۰٪ باشد. در این مدل برازش شده ضریب تغییرات برای حذف استامینوفن ۹٪ بود که این امر نشان‌دهنده مناسب بودن مدل می‌باشد. تأثیر در برازش مدل معنی‌داری این متغیرها با هم اثر برهمکنشی دارند و در مدل معنادار هستند. بر اساس معادلات به‌دست آمده از مدل برازش شده، علامت‌های + و - در فرمول نهایی نشان‌دهنده تأثیر مثبت یا منفی متغیرهای مورد مطالعه در میزان اکسیداسیون می‌باشد. بر این اساس غلظت اولیه آلایندگی اثر منفی دارد، یعنی با افزایش این متغیر، میزان اکسیداسیون کاهش می‌یابد. زمان، pH، دوز کاتالیست و پراکسید هیدروژن تأثیر مثبت دارد، یعنی با افزایش این متغیرها میزان اکسیداسیون افزایش می‌یابد. مطالعه یزدانی و همکاران که بر روی اکسیداسیون پیشرفته اولتراسونیک/ تابش فرابنفش/ پراکسید هیدروژن در حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از محلول‌های آبی انجام شد،

نشان داده شده است. بر اساس نتایج Box-Cox، بهترین Lambda برای استامینوفن برابر ۰/۹۸ بود که در این مدل برابر ۱ شده است و نشان‌دهنده معتبر بودن مدل فیت شده می‌باشد. مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل با مقادیر واقعی آزمون برای کارایی حذف استامینوفن مقایسه شده است. بر اساس نتایج، امتیازات ارائه شده در این طرح نسبتاً نزدیک به خط مستقیم بوده و همبستگی‌های رضایت‌بخشی را نشان می‌دهد.



شکل ۳- الف. نمودار نتایج واقعی در برابر نتایج پیش‌بینی شده



شکل ۳- ب. نمودار پلات نرمال پلات باقی‌مانده پارامترها

مطابق نتایج احتمال نرمال و مقادیر باقی‌مانده نمودار ۳ (الف) و (ب)، مدل به شیوه رضایت بخشی داده‌های جدول آنالیز واریانس را پوشش می‌دهد.

مقادیر باقی‌مانده، نشان از توزیع نرمال متغیرهای کاربردی در نزدیکی مقادیر میانگین را دارند. بنابراین مدل رگرسیون می‌تواند

کاهش کارایی حذف می‌گردد. از سوی دیگر در غلظت‌های بسیار بالای آلایند به دلیل آنکه محصولات و حد واسط‌های مقاوم بیشتری تولید می‌شود، رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتر تمایل به شرکت در واکنش‌های جانبی دارند که به خودی خود منجر به کاهش راندمان حذف می‌شود. نتیجه مطالعه حاضر با مطالعه چلچپه و همکاران که بر روی حذف سفتریاکسون انجام دادند، مطابقت داشت. در مطالعه مذکور مشاهده شد که برای افزایش کارایی در غلظت‌های بالا نیاز به افزایش H_2O_2 و ZnO در محیط واکنش است (۲۵). در مطالعه دهقانی و همکاران که بر روی حذف سولفادiazین از محیط انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که ترکیبات حد واسط، مصرف‌کننده رادیکال هیدروکسیل هستند و با آلایند مذکور رقابت دارند (۳۶).

بررسی اثر مقدار نانوذره در راندمان حذف استامینوفن

یکی از مهم‌ترین عوامل مؤثر در واکنش‌های فتوکاتالیستی، یافتن مقدار بهینه نانوکاتالیست است. همچنین گزارش‌های پژوهشگران نشان داده است که اندازه و ساختار کریستال نانوذرات بر کارایی فرآیندهای فتوکاتالیستی اثر می‌گذارد. با افزایش مقدار کاتالیست، کارایی حذف افزایش یافت. این امر به دلیل افزایش تعداد مکان‌های فعال در سطح کاتالیست و جفت‌های الکترون ایجاد شده توسط نور می‌باشد که به نوبه خود مقدار رادیکال‌های هیدروکسیل را افزایش می‌دهد و سپس بیشتر مولکول‌های آلایند از بین می‌رود. به عبارت دیگر با افزایش مقدار کاتالیست، تعداد فوتون‌های جذب شده افزایش یافته، در نتیجه سایت‌های فعال شده در دسترس افزایش یافته و تعداد مولکول‌های آلایند جذب شده نیز افزایش می‌یابد. در مطالعه ملکوتیان و همکاران که بر روی حذف ۴-نیتروآنیلین با استفاده از فرآیند $UV/ZnO/O_3$ انجام دادند، با افزایش مقدار کاتالیزور از ۱ به ۳ گرم بر لیتر، راندمان حذف از ۷۵٪ به ۹۲٪ افزایش یافت (۳۷). مطالعه مدیر شهلا و همکاران که بر روی حذف نیتروفتول انجام شد، نشان داد که با افزایش بارگذاری نانوذره، کارایی حذف نیتروفتول نیز افزایش می‌یابد (۳۸).

اثر میزان پراکسید هیدروژن در راندمان حذف استامینوفن

همان‌طور که در نمودار ۱ مشاهده می‌گردد، با افزایش میزان

نشان داد که مدل برازش شده برای اکسیداسیون تتراسایکلین مدلی مناسب و با حداقل خطا می‌باشد. در این مدل برازش شده ۴ پارامتر پراکسید هیدروژن، غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک، pH و زمان ماند اثر معنی‌داری بر راندمان حذف آنتی‌بیوتیک داشتند (۳۱).

اثر pH محلول در راندمان حذف استامینوفن

pH محلول مورد آزمایش می‌تواند ویژگی‌های بار سطح کاتالیست را مشخص کند و بر مقدار فعالیت فتوکاتالیستی آن اثر بگذارد، بنابراین عامل بسیار مهمی در واکنش‌های اکسیداسیون پیشرفته شناخته می‌شود. همان‌طور که در شکل ۲- الف و ب نشان داده شده است. افزایش pH محلول در ابتدای واکنش بر راندمان حذف اثر مثبتی دارد؛ به‌صورتی که با افزایش pH محلول، راندمان حذف نیز افزایش می‌یابد که علت را می‌توان افزایش ذرات ZnO برانگیخته شده و بنابراین افزایش تعداد رادیکال‌های OH و حفره‌های مثبت تولید شده دانست (۳۲). از سوی دیگر با افزایش pH و ایجاد شرایط قلیایی، کارایی حذف کاهش می‌یابد. علت این است که با افزایش pH، یون‌های OH با غلظت بالا به‌طور فزاینده‌ای حفره‌های تولید شده را که هم‌زمان با آن گونه‌های OH بسیار اکسیداتیو تولید می‌کنند، از بین می‌برند (۳۳). در مطالعه المولا و همکاران که بر روی حذف آموکسی‌سیلین توسط فرآیند UV/ZnO انجام گرفت، مشاهده شد که با افزایش pH، راندمان حذف نیز افزایش می‌یابد (۳۴). مطالعه کریمی و همکاران نشان داد که افزایش مقدار pH باعث کاهش کارایی حذف ASA می‌شود (۳۵).

اثر غلظت اولیه استامینوفن در راندمان حذف

غلظت آلایند پیوسته با تغییر در جریان فاضلاب ممکن است نوسان داشته باشد، لذا بررسی اثر غلظت بر میزان تخریب بسیار مهم است. همان‌طور که در نمودار ۱ مشاهده می‌گردد، افزایش غلظت اولیه استامینوفن سبب کاهش راندمان حذف شده است. علت آن است که در غلظت‌های بالاتر با افزایش غلظت اولیه آلایند، جذب مولکول‌های دارویی بر سطح کاتالیست بیشتر شده و با جذب یون‌های هیدروکسیل (OH) در سطح آن رقابت می‌کند که این امر سبب کاهش مکان‌های فعال کاتالیست و در نتیجه

پراکسید هیدروژن، راندمان حذف افزایش می‌یابد. یک واکنش فوتوکاتالیستی در حضور پراکسید هیدروژن باعث افزایش غلظت رادیکال‌های هیدروکسیل در محلول می‌شود و در نتیجه سرعت اکسیداسیون فوتوکاتالیستی را افزایش می‌دهد. مشخص شده است که سرعت اولیه واکنش در حضور اکسید روی و پراکسید هیدروژن افزایش می‌یابد و در نتیجه رادیکال‌های هیدروکسیل بر روی اکسید روی توسط تابش تولید می‌شود. در مطالعه الجبوری و همکاران که بر روی تصفیه فاضلاب پالایشگاه نفت به‌وسیله روش $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{H}_2\text{O}_2$ انجام گرفت، به بررسی اثر پراکسید هیدروژن در راندمان حذف آلاینده‌ها پرداخته شد. در این مقاله علل افزایش راندمان حذف در حضور این اکسیدکننده را بهبود واکنش تبادل یونی فوتوکاتالیست ZnO و فرآیند انتقال یون، انتقال محصولات جانبی و سایر یون‌های معدنی به فاز رزین و تولید و استفاده دوباره از فوتوکاتالیست ZnO دانستند (۳۹). سالاری و همکاران بیان کردند محیط قلیایی در روش $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ با کاهش سرعت تجزیه ترکیبات حد واسط، سبب کاهش سرعت تجزیه آلاینده‌ها می‌شود. البته محیط با pH های بسیار پایین نیز مطلوب نیست. طبق مطالعات انجام شده در صورت استفاده از پراکسید هیدروژن به‌عنوان عامل اکسیداسیون، راندمان حذف در محیط‌های بسیار اسیدی پایین می‌باشد (۳۳). در مطالعه روما و همکاران که بر روی تجزیه و حذف سیپروفلوکساسین به‌وسیله $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ انجام دادند، مشاهده کردند که افزودن پراکسید هیدروژن به راکتور UV باعث دو برابر شدن سرعت تجزیه نسبت به UV بدون پراکسید هیدروژن می‌شود (۴۰).

اثر زمان تماس در راندمان حذف استامینوفن

در بررسی تأثیر زمان ماند، تجزیه و تحلیل آماری رابطه قوی بین زمان تماس و راندمان حذف را نشان داد ($p < 0.0001$). همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌گردد، با افزایش زمان تماس، مقدار استامینوفن باقی‌مانده در محلول کاهش یافته و میزان تجزیه افزایش می‌یابد. در واقع با افزایش زمان تماس، احتمال برخورد مولکول‌های استامینوفن با نانوذرات اکسیدروی افزایش یافته و در

نتیجه بازده حذف افزایش می‌یابد. دلیل حذف مناسب در لحظات اولیه، تعداد موقعیت‌های فعال موجود برای دریافت فوتون‌های UV است و با گذشت زمان، این سایت‌ها اشباع شده و با سرعت تخریب شدند و در نهایت به شرایط تعادل رسیدند. نتایج مطالعه حاضر با مطالعه چلچله و همکاران و کریمی و همکاران مطابقت داشت (۲۵ و ۳۵). همچنین مطالعه یزدانی و همکاران نشان داد که با افزایش زمان تماس، راندمان حذف آنتی‌بیوتیک افزایش چشمگیری می‌یابد (۲۶ و ۳۱).

بررسی اعتبار مدل در تجزیه استامینوفن با استفاده از $\text{ZnO}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$

مدل‌های مختلف برای تجزیه فوتوکاتالیستی استامینوفن توسط نرم‌افزار دیزاین اکسپرت برازش گردید که مدل درجه دوم، با کمترین p -value مناسب‌ترین مدل بر اساس نتایج بود. همخوانی تقریباً مناسبی بین نتایج آزمایشگاهی (تجربی) و نتایج پیش‌بینی‌شده مشاهده گردید. ضریب تعیین (R^2) ارتباط بین نتایج آزمایشگاهی و پاسخ‌های پیش‌بینی‌شده را به‌صورت کمی بیان می‌کند. میزان F -value برابر با $26/72$ و مقدار عددی " $\text{Prob} > F$ " کمتر از 0.05 بود؛ بنابراین مدل برازش شده معنی‌دار بود و برای پارامترهای $B, A, C, D, E, AC, AB, AD, BD, CE, B^2$ مدل Step-wise متناسب‌سازی شده توسط نرم‌افزار Design Expert برای به‌دست آوردن متناسب‌ترین مدل مورد استفاده قرار گرفت. نرم‌افزار مدل درجه دو را پیشنهاد می‌کند که کفایت مدل بر اساس آنالیز واریانس چک شده است. Lack-of-fit برای یک مدل زمانی اتفاق می‌افتد که مدل به‌صورت مناسب پاسخ میانگین برحسب تابعی از سطح فاکتور را نشان نمی‌دهد. اگر مقدار P -value برای LOF یک مدل معنی‌دار باشد، به این معنی است که بر اساس شواهد موجود، مدل برای این داده‌ها مطابقت ندارد. معنی‌دار نبودن Lack of Fit نشان‌دهنده قابلیت پیش‌بینی مناسب مدل می‌باشد که برای مدل برازش شده در این تحقیق برای حذف هر استامینوفن مقدار Lack of Fit غیرمعنی‌دار بود که نشان‌دهنده مناسب بودن مدل برازش شده است. بر اساس نتایج Box-Cox، بهترین Lambda برابر $1/0.4$

شرکت‌های آب و فاضلاب معرفی نمود. در انتها پیشنهاد می‌گردد که اثر اکسیدان‌های مختلف مانند ازن و همچنین اثر نانوذرات دیگر در جهت بررسی کارایی حذف فرآیند مورد بررسی قرار گیرد. همچنین تأثیر سایر پارامترها مانند دما و UVA بر فرآیند ZnO/UV/H₂O₂ سنجیده شود.

ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند. همچنین، هرگونه تضاد منافع حقیقی یا مادی که ممکن است بر نتایج یا تفسیر مقاله تأثیر بگذارد را رد می‌کنند.

تشکر و قدردانی

بدین‌وسیله از معاونت تحقیقات دانشگاه علوم پزشکی سبزوار به‌خاطر حمایت‌های مالی جهت انجام این تحقیق با کد ۹۸۰۸۸ و شناسه اخلاق IR.MEDSAB.REC.1398.048 تشکر و قدردانی می‌شود.

References

1. Malakootian M, Pourshaban-Mazandarani M, Hossaini H, Ehrampoush MH. Preparation and characterization of TiO₂ incorporated 13X molecular sieves for photocatalytic removal of acetaminophen from aqueous solutions. *Process Safety and Environmental Protection*. 2016;104:334-45.
2. Goodarzi S, Khoramabadi G, Esmaty M, Karami M, Panahi A. Investigating the efficiency of chemical coagulation/ Electro-Fenton process in the removal of organic matter from pharmaceutical industry wastewater. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2019;12(2).
3. Renita AA, Kumar PS, Srinivas S, Priyadharshini S, Karthika M. A review on analytical methods and treatment techniques of pharmaceutical wastewater. *Desalination and Water Treatment*. 2017;87:160-78.
4. Pocostales P, Álvarez P, Beltrán F. Catalytic ozonation promoted by alumina-based catalysts for the removal of some pharmaceutical compounds from water. *Chemical Engineering Journal*. 2011;168(3):1289-95.
5. Aguinaco A, Beltrán FJ, García-Araya JF, Oropesa A. Photocatalytic ozonation to remove the pharmaceutical diclofenac from water: influence of variables. *Chemical Engineering Journal*. 2012;189:275-82.
6. Rosario-Ortiz FL, Wert EC, Snyder SA. Evaluation of UV/H₂O₂ treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater. *Water research*. 2010;44(5):1440-8.
7. Moussavi G, Alizadeh R. The integration of ozonation catalyzed with MgO nanocrystals and the biodegradation for the removal of phenol from saline wastewater. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010;97(1-2):160-7.
8. Taylor D, Senac T. Human pharmaceutical products in the environment—the “problem” in perspective. *Chemosphere*. 2014;115:95-9.
9. Wexler P, Anderson BD, Gad SC, Hakkinen PB, Kamrin M, De Peyster A, et al. *Encyclopedia of toxicology*: Academic Press; 2005.
10. Carballa M, Omil F, Lema JM, Llompart Ma, García-Jares C, Rodríguez I, et al. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water research*. 2004;38(12):2918-26.
11. Kanakaraju D, Glass BD, Oelgemöller M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review. *Journal of environmental management*. 2018;219:189-207.
12. Wang J, Wang S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the

می‌باشد که در این مدل برابر ۱ شده است و نشان‌دهنده معتبر بودن مدل برازش شده می‌باشد. ضریب تغییرات، نسبت خطای استاندارد تخمین به متوسط مقدار پاسخ پیش‌بینی شده است و به‌عنوان قابلیت تکرارپذیری مدل تعریف می‌گردد. زمانی یک مدل تکرارپذیر در نظر گرفته می‌شود که مقدار CV آن کمتر از ۱۰٪ باشد. در این مدل برازش شده ضریب تغییرات برای حذف استامینوفن ۹٪ بود که این امر نشان‌دهنده مناسب بودن مدل می‌باشد.

نتیجه‌گیری

نتایج مطالعه حاضر نشان داد که کارایی فرآیند فتوکاتالیست برای اکسیداسیون استامینوفن با استفاده از ZnO/UV/H₂O₂ در گستره ۸۹٪ تا ۹۸٪ است و فرآیند مذکور یک روش مناسب با قابلیت بالا در حذف استامینوفن بوده که می‌تواند استانداردهای زیست‌محیطی را تأمین نماید. همچنین از این روش می‌توان در حذف آلاینده‌های مقاوم در پساب‌های دارویی استفاده کرد. همچنین می‌توان این روش را به‌دلیل مزایا و راندمان بالا؛ در جهت تصفیه پیشرفته به

- degradation of emerging contaminants. *Chemical Engineering Journal*. 2018;334:1502-17.
13. Khan AH, Khan NA, Ahmed S, Dhingra A, Singh CP, Khan SU, et al. Application of advanced oxidation processes followed by different treatment technologies for hospital wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*. 2020;269:122411.
 14. Kermani M, Farzadkia M, Esrafil A, DadbanShahama Yt, FallahJokandan S. The Investigation of the Catechol Removal from Aqueous Solutions by the Oxidation Process with Ozone and Identification of Its Intermediate Products. *Journal of Rafsanjan University of Medical Sciences*. 2018;16(10):939-52.
 15. Vo HNP, Le GK, Nguyen TMH, Bui X-T, Nguyen KH, Rene ER, et al. Acetaminophen micropollutant: Historical and current occurrences, toxicity, removal strategies and transformation pathways in different environments. *Chemosphere*. 2019;236:124391.
 16. Aboudalle A, Djelal H, Fourcade F, Domergue L, Assadi AA, Lendormi T, et al. Metronidazole removal by means of a combined system coupling an electro-Fenton process and a conventional biological treatment: By-products monitoring and performance enhancement. *Journal of hazardous materials*. 2018;359:85-95.
 17. Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Ferro-García MÁ, Prados-Joya G, Ocampo-Pérez R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*. 2013;93(7):1268-87.
 18. Li WC. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. *Environmental pollution*. 2014;187:193-201.
 19. Mashayekh-Salehi A, Moussavi G. Removal of acetaminophen from the contaminated water using adsorption onto carbon activated with NH₄Cl. *Desalination and Water Treatment*. 2016;57(27):12861-73.
 20. Bahramifar N, Golzadeh B. Malachite green elimination from aqueous solution by magnetic graphene nanocomposit.
 21. Khashab M, Tector AJ, Kwo PY. Epidemiology of acute liver failure. *Current gastroenterology reports*. 2007;9(1):66-73.
 22. Rosenkranz HS, Cunningham SL, Mermelstein R, Cunningham AR. The challenge of testing chemicals for potential carcinogenicity using multiple short-term assays: an analysis of a proposed test battery for hair dyes. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*. 2007;633(1):55-66.
 23. Dehghani MH, Mahmoodi M, Zarei A. Toxicity study of UV/ZnO treated solution containing Reactive blue 29 using *Daphnia magna* as a biological indicator. *MethodsX*. 2019;6:660-5.
 24. Jahantigh A, Kamani H, Norabadi E, Bazrafshan E, Sancholi F, Meshkinian A. Efficiency evaluation of photocatalytic process using ZnO nano catalyst for removal of 2, 4, 6-trichlorophenol by response surface methodology. *Journal of Research in Environmental Health*. 2019;5(3):205-16.
 25. Noroozi Cholchek M, Fadaei A, Mohammadi-Moghadam F, Mardani G. Efficiency of Advanced H₂O₂/ZnO Oxidation Process in Ceftriaxone Antibiotic Removal from Aqueous Solutions. *Journal of Water and Wastewater; Ab va Fazilab (in persian)*. 2017;28(5):39-47.
 26. Yazdani M, Najafpoor Aa, Dehghan Aa, Alidadi H, Dankob M, Zangi R, Et Al. Performance Evaluation Of Advanced Oxidation Process Us/Uv/H₂O₂ On Removal Of Tetracycline Antibiotic From Aqueous Solutions. 2018.
 27. Özgür Ü, Alivov YI, Liu C, Teke A, Reshchikov M, Doğan S, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics*. 2005;98(4):11.
 28. Georgekutty R, Seery MK, Pillai SC. A highly efficient Ag-ZnO photocatalyst: synthesis, properties, and mechanism. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(35):13563-70.
 29. Ba-Abbad MM, Kadhum AAH, Mohamad AB, Takriff MS, Sopian K. Visible light photocatalytic activity of Fe³⁺-doped ZnO nanoparticle prepared via sol-gel technique. *Chemosphere*. 2013;91(11):1604-11.
 30. Zazouli MA, Abouee Mehrizi E, Yazdani Charati J, Ghorbanpour R. Efficiency of Photocatalytic Ozone Process Combined with Zinc Oxide in Removal of Amoxicillin from Hospital Wastewater. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2019;29(176):126-39.
 31. Yazdani M, Najafpoor A, Dehghan A, Alidadi H, Dankoob M, Zangi R, et al. Performance evaluation of Advanced oxidation process US/UV/H₂O₂ on Removal of Tetracycline Antibiotic from Aqueous Solutions. *Journal of Sabzevar University of Medical Sciences*. 2018;25(1):143-9.
 32. Parastar S, Poureshg Y, Nasser S, Vosoughi M, Golestanifar H, Hemmati S, et al. Photocatalytic removal of nitrate from aqueous solutions by ZnO/UV process. *Journal of Health*. 2012;3(3):54-61.
 33. Hasanbeiki O, Miranzadeh MB, Mostafaei GR, Rabbani D, Akbari H. Feasibility of formaldehyde removal from aqueous solutions by advanced oxidation process (UV/H₂O₂). *KAUMS Journal (FEYZ)*. 2014;17(6):568-74.
 34. Elmolla ES, Chaudhuri M. Photocatalytic degradation

- of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. *Desalination*. 2010;252(1-3):46-52.
35. Karimi P, Baneshi MM, Malakootian M. Photocatalytic degradation of aspirin from aqueous solutions using the UV/ZnO process: modelling, analysis and optimization by response surface methodology (RSM). *Desalination and Water Treatment*,. 2019.
 36. Dehghani S, Jonidi Jafari A, Farzadkia M, Gholami M. Investigation of the efficiency of Fenton's advanced oxidation process in sulfadiazine antibiotic removal from aqueous solutions. *Journal of Arak University of Medical Sciences*. 2012;15(7):19-29.
 37. Malakootian M, Gharaghani MA, Dehdarirad A, Khatami M, Ahmadian M, Heidari MR, et al. ZnO nanoparticles immobilized on the surface of stones to study the removal efficiency of 4-nitroaniline by the hybrid advanced oxidation process (UV/ZnO/O₃). *Journal of Molecular Structure*. 2019;1176:766-76.
 38. Modirshahla N, Behnajady MA, Jangi Oskui MR. Investigation of the Efficiency of ZnO Photocatalyst in the Removal of p-Nitrophenol from Contaminated Water. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*. 2009;28(1):49-55.
 39. Aljuboury DadA, Palaniandy P, Aziz HBA, Feroz S, editors. Evaluation of the photocatalyst of TiO₂/Fenton/ZnO to treat the petroleum wastewater. *AIP Conference Proceedings*; 2017: AIP Publishing LLC.
 40. Weller MF, Roma MJ, Wentzell SL. Removal of ciprofloxacin from water using adsorption, UV photolysis and UV/H₂O₂ degradation. 2011.