

## Removal of Ibuprofen from aqueous solutions by Ozonation process

Ali Oghazyan<sup>1</sup>, Ahmadreza Yazdanbakhsh<sup>2\*</sup>, Akbar Eslami<sup>3</sup>, Anvar Asadi<sup>4</sup>

1. MSc Student, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

2. Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

3. Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

4. Ph.D. student, Department of Environmental Health Engineering, School of public Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

### Abstract

**Background and Aims:** Ibuprofen (IBU) is one of the most consumed nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) widely used in musculoskeletal and analgesic treatments. This study set out with the aim of assessing the efficiency of conventional ozonation process in a semi-batch plug-flow reactor in order to remove IBU from aqueous solutions.

**Materials and Methods:** A laboratory scale semi-batch plug-flow ozonation reactor was employed during the present study. Four variables including pH, dosage of ozone, hydraulic retention time (HRT), and initial Ibuprofen concentration, which might affect the degradation of Ibuprofen, were taken into consideration. The IBU concentration was determined using HPLC.

**Results:** Working under optimal operating conditions (pH = 8, HRT = 60 min, C=5 mg/L and Ozone dose 2/5 g/h), about 59% IBU degradation was noticed. Results also revealed that the degradation of IBU well fitted with the first-order kinetics.

**Conclusion:** The operating variables of pH, dosage of ozone, initial Ibuprofen concentration, and HRT were optimized using a plug-flow reactor to improve contact between dissolved ozone and the drug. pH and HRT were the most affecting variables. Furthermore, a predictive model allowing us to predict the percentage of IBP degradation as a function of pH and HRT under experimental conditions was obtained.

**Keywords:** Non-steroidal anti-inflammatory drugs, Ibuprofen, Ozonation, Hydraulic retention time

**Corresponding Author:** Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

**Email:** yazdanbakhsh@sbmu.ac.ir

**Received:** 5 Nov 2016

**Accepted:** 2 jan 2017

## بررسی کارایی فرآیند ازن زنی جهت حذف ایوپروفن از محلول‌های آبی

علی اوغازیان<sup>۱</sup>، احمد رضا یزدانبخش<sup>۲\*</sup>، اکبر اسلامی<sup>۳</sup>، انوراسدی<sup>۴</sup>

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران  
۲- استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران  
۳- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، رئیس مرکز تحقیقات کنترل عوامل زیان آور محیط و کار، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران  
۴- دکترای تخصصی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

### چکیده

**زمینه و اهداف:** ایوپروفن یکی از پرمصرف‌ترین داروهای ضدالتهابی غیراستروئیدی است و جهت کاهش دردهای اسکلتی عضلانی و ضد درد در طیف گسترده‌ای استفاده می‌شود. این مطالعه با هدف بررسی کارایی فرآیند ازن زنی جهت حذف ایوپروفن در راکتور نیمه پیوسته با جریان قالبی از محلول‌های آبی انجام گرفت.

**مواد و روش‌ها:** در این مطالعه از یک راکتور ازن زنی با جریان نیمه پیوسته قالبی در مقیاس آزمایشگاهی استفاده شد. چهار متغیر، pH، دوز ازن، زمان ماند هیدرولیکی و غلظت اولیه ایوپروفن که ممکن است بر روی میزان تخریب ایوپروفن تأثیرگذار باشند، مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز نمونه‌ها برای اندازه‌گیری ایوپروفن با استفاده از دستگاه HPLC صورت گرفت. در انجام این طرح و استفاده از منابع، رعایت موازین اخلاقی انجام شد.

**یافته‌ها:** تحت شرایط بهینه  $pH=8$ ، زمان ماند هیدرولیکی ۶۰ دقیقه، غلظت اولیه ایوپروفن ۵ میلی‌گرم در لیتر و غلظت ازن تزریقی ۲/۵ گرم در ساعت) میزان حذف ۵۹٪ بدست آمد. همچنین نشان داده شد، حذف ایوپروفن از سینتیک درجه اول پیروی می‌کند.

**نتیجه‌گیری:** متغیرهای عملیاتی pH، غلظت ازن تزریقی، زمان ماند هیدرولیکی و غلظت اولیه ایوپروفن با استفاده از جریان قالبی به منظور بهبود تماس بین ازن و دارو، بهینه‌سازی شد. pH و زمان ماند هیدرولیکی مهم‌ترین متغیرهای تأثیرگذار در حذف ایوپروفن بودند. همچنین مدل پیش‌بینی به دست آمد که به ما امکان پیش‌بینی کارایی تخریب ایوپروفن را به‌عنوان تابعی از pH و HRT تحت شرایط آزمایشگاهی تست شده را می‌دهد.

**کلید واژه‌ها:** داروهای ضدالتهابی غیر استروئیدی، ایوپروفن، ازن زنی، زمان ماند هیدرولیکی

\*نویسنده مسئول:

ایران، تهران، اوین، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط،

Email: yazdanbakhsh@sbm.ac.ir

تاریخ دریافت: ۹۵/۸/۱۵

تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۰/۱۳

**مقدمه:**

آلی مقاوم مورد توجه خاص قرار گرفته است. ازن و رادیکال‌های هیدروکسیل در ردیف قوی‌ترین عوامل اکسید کننده قرار دارند [۱۲]. مطالعه‌ای توسط آلن کاسترو و همکاران در سال ۲۰۰۵ با عنوان بررسی حضور چند داروی اسیدی در فرآیندهای تصفیه فاضلاب و ارزیابی خطرات آن در سوئیس انجام گرفت. در این مطالعه پنج داروی اسیدی (مفنامیک اسید، ایوپروفن، کتوپروفن، دیکلوفناک و کلوفیریک اسید) در سه نوع سیستم تصفیه فاضلاب مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج حضور تمامی پنج دارو را در پساب خروجی از سیستم تصفیه فاضلاب شهری را نشان داد. در اکثر موارد نیمی از مفنامیک اسید حذف شده بود. ایوپروفن به خوبی در حدود ۸۰ درصد توسط یک سیستم تصفیه فاضلاب حذف شده بود. حذف ایوپروفن در سیستم تصفیه فاضلاب به زمان ماند فاضلاب در سیستم بستگی دارد. بالاترین مقدار داروهای مفنامیک اسید، ایوپروفن و دیکلوفناک در پساب خروجی ۲۰۰۰-۱۵۰ نانو گرم بر لیتر بود که نشان‌دهنده توانایی بالقوه پساب در آلودگی آب‌های سطحی می‌باشد. با توجه به ارزیابی خطرات زیست محیطی داروهای ایوپروفن و مفنامیک اسید با مقدار نسبت PEC/PNEC بالاتر از یک خطرات بالایی برای محیط‌های آبی در محیط زیست دارد [۱۳]. مطالعه‌ای توسط پاستور و همکاران در سال ۲۰۱۴ با عنوان ازناسیون ایوپروفن و تعیین میزان سمیت ایوپروفن و ترکیبات جانبی در طول فرآیند اکسیداسیون مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد ایوپروفن با غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر در زمان بیهینه ۲۰ دقیقه و pH برابر ۸ و دوز ازن ۱۲ گرم بر مترمکعب به میزان ۹۸٪ حذف می‌شود. همچنین نتایج تست سمیت نشان داد که میزان سمیت ترکیبات جانبی ایوپروفن در طی فرآیند ازناسیون بیشتر از ایوپروفن در شرایطی که بر روی آن اکسیداسیون صورت نگرفته است [۱۲]. لذا این تحقیق با هدف دستیابی به کارآیی فرآیند ازن زنی با جریان قالبی جهت حذف ایوپروفن از محلول‌های آبی انجام گرفت.

**مواد و روش‌ها**

مطالعه حاضر از نوع تجربی-آزمایشگاهی بود و در این تحقیق فرآیند ازن زنی بر روی نمونه‌های سنتتیک آب حاوی غلظت‌های مشخص از داروی ایوپروفن در یک سیستم جریان نیمه پیوسته قالبی در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفت.

این سیستم یک راکتور با جریان قالبی و با ضمام شامل مخزن نگهدارنده نمونه با حجم دو لیتر از جنس پلکسی گلاس، پمپ چرخش جریان از نوع سانتریفوژی مدل ۶۰-۱ PKM شرکت Pedrollo ساخت کشور ایتالیا، دستگاه ازن ژنراتور مدل SS۴ شرکت شمیم شریف و رواتر مدل ۶-۴۰۴ ACA شرکت فیشر

بخش وسیعی از ترکیبات فعال دارویی (PhACs: Pharmaceutical Active Compound) بدون تغییر یا بصورت متابولیت دفع شده که بعد از دفع در سیستم تصفیه فاضلاب شهری وارد محیط زیست آبی و سفره‌های آب‌های زیر زمینی می‌شوند [۲،۱]. اگرچه دفع داروهای مراقبت پزشکی انسان و حیوان منبع اصلی آلودگی آب و خاک توسط PhACs می‌باشد، منابع دیگر مثل نشر از مکان‌های تولید، نشت‌های تصادفی کارخانه‌ها، دفع مستقیم داروهای اضافی در خانه‌ها، نشت‌های زیرزمینی از تاسیسات فاضلاب، درمان دارویی احشام از منابع مهم نیز می‌باشند [۴،۳،۱]. بیشتر مواد دارویی طوری طراحی شده که مسیر متابولیسمی مشخصی در بدن انسان و حیوانات اهلی داشته باشند، اما تاثیر آن‌ها بر روی ارگانیسم‌های غیرهدف ممکن است حتی در غلظت‌های پایین زیان آور باشد [۶،۵،۱]. این مسئله از طریق میزان سمیت حاد آن‌ها در آب سطحی (برحسب  $\mu\text{g/L}$ ) مشخص شده است که دلالت بر پتانسیل آنها برای فعالیت‌های بیولوژیکی و عوارض سلامتی مضر در آب آشامیدنی دارد [۸،۷]. حضور داروها در محیط‌های آبی به عنوان یک نگرانی اصلی دیگر در ارتباط با آسیب به اکوسیستم‌ها مطرح شده است، زیرا پتانسیل اکوسیستم را دچار دگرگونی می‌نماید [۷].

ایوپروفن (IBP) در فرم تجاری به صورت [۲- (۴-ایزو بوتیل فنیل) پروپیونیک اسید] موجود بوده و به صورت گسترده در درمان اختلالات روماتیسم، دردهای ماهیچه‌ای و تب استفاده می‌شود [۱۰،۹]. ایوپروفن یک داروی غیر استروئیدی، آنتی پیرتیک (پایین آورنده دمای بدن)، بدون به کار بردن بی‌هوشی بوده که نرخ مصرف جهانی بالایی دارد. ایوپروفن به سرعت به شکل کونژگت‌های مختلف مثل هیدروکسی-IBP، کربوکسی-IBP، و کربوکسی-هیدراتروپیک اسید دفع شده که نه تنها سمیت حاد بالایی دارد، بلکه همچنین مشکوک به اختلال فعالیت‌های غدد درون ریز در انسان و حیوان می‌باشد [۱۱].

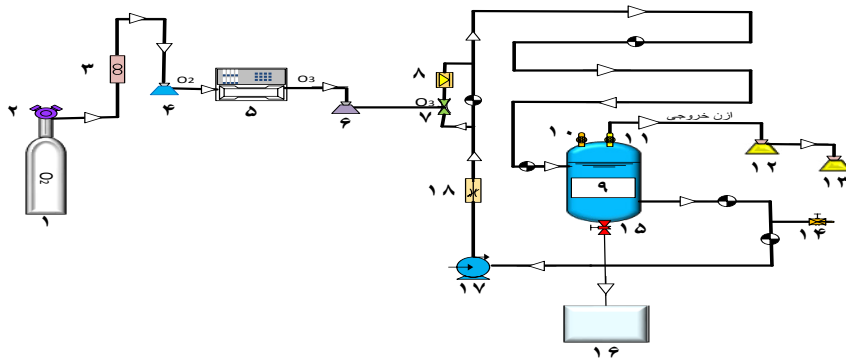
فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs: Advance Oxidation Processes) براساس تولید گونه‌های فعال از جمله رادیکال هیدروکسیل می‌باشند که محدوده وسیعی از آلاینده‌های آلی مقاوم و سمی با هر دو ترکیب آروماتیکی و آلیفاتیکی را بطور وسیعی و بدون قابلیت انتخابگری، تخریب می‌کند. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته‌ای که در فرآیندهای تصفیه مورد استفاده قرار می‌گیرند، عبارتند از: کاربرد ازن، اشعه فرابنفش، ازن همراه UV، ازن با پراکسید هیدروژن، پراکسید هیدروژن و UV، فرآیندهای فتون و UV<sub>3</sub>. ازن بخاطر قدرت اکسیداسیون بالا و خاصیت گندزدایی بالا در تکنولوژی آب به عنوان یک اکسیدکننده برای حذف آلاینده‌های

سرانجام با انجام این آزمایش‌ها، شرایط بهینه حذف ایوپروفن در تمام متغیرها حاصل شد. بعد از پایان هر مرحله و قبل از شروع مرحله بعدی آزمایش، مخزن و کل سیستم با استفاده از آب اکسیژنه و سپس آب مقطر خالص مورد شستشو قرار می‌گرفت. بدین صورت با انجام آزمایش‌ها تا این مرحله، شرایط بهینه حذف ایوپروفن در راکتور نیمه پیوسته با جریان قالبی بدست آمد با توجه به متغیرهای مورد مطالعه، تعداد ۱۹ دور آزمایش و یک مرحله با توجه به شرایط بهینه بدست آمده جهت تعیین راندمان نهایی حذف ایوپروفن، انجام گرفت. در نهایت تعداد دور آزمایش‌ها انجام شده با ۲ بار تکرار در مجموع ۴۰ دور گردید. در نهایت میانگین داده‌های به دست آمده از آزمایشات مدنظر قرار گرفت. داده‌های بدست آمده از مراحل مختلف آزمایشات و نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های جمع‌آوری شده و سایر پارامترهای اندازه‌گیری به کمک نرم افزار Excel مورد تجزیه تحلیل قرار گرفت. همچنین کینیتیک واکنش نیز با معادله درجه اول به شکل زیر توصیف شد.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -Kt$$

که در آن  $C_0$  غلظت اولیه ایوپروفن (برحسب mg/L) و  $C$  غلظت ایوپروفن بعد از زمان  $t$  (برحسب mg/L) و  $K$  ثابت سرعت واکنش بر حسب  $\text{min}^{-1}$  می‌باشد.

ساخت کشور آلمان و کپسول اکسیژن با درصد خلوص ۹۹/۹۹٪ بود. طرح کلی این سیستم در شکل شماره ۱ ارائه شده است. نحوه کارکرد سیستم به این صورت بود که نمونه بعد از قرارگیری در مخزن نگهدارنده توسط پمپ چرخش جریان به سیستم وارد می‌گردید و فرآیند ازن زنی بر روی آن صورت می‌گرفت. به منظور طی زمان واکنش مورد نیاز، محلول وارد لوله‌ای با جریان قالبی می‌شد، در نتیجه طی مسیر، محلول در این جریان قالبی، زمان مورد نیاز برای واکنش بین ازن با ایوپروفن تأمین می‌گردید. دستگاه ازن ژنراتور مورد استفاده در این مطالعه، توانایی تولید حداکثر تا ۲۰ گرم در ساعت ازن را داشت. محلول استوک ایوپروفن از طریق حل کردن ایوپروفن تولید شرکت داروسازی حکیم با درصد خلوص (۹۹-۹۸/۵٪) در محلول آب و متانول تهیه گردید. با توجه به اینکه میزان حلالیت ایوپروفن در متانول ۵۰ میلی‌گرم در ۱ میلی‌لیتر متانول می‌باشد. متانول مورد نیاز برای انحلال یک گرم پورد ایوپروفن خالص ۲۰ میلی‌لیتر بدست آمد. بعد از انحلال ایوپروفن در متانول، محلول مورد نظر با آب مقطر به حجم یک لیتر رسانده شد و در دمای ۴ درجه سانتیگراد نگهداری می‌شد. همچنین جهت اندازه‌گیری غلظت ایوپروفن ورودی و خروجی سیستم از دستگاه HPLC مدل Knauer ساخت کشور آلمان استفاده گردید. ستون مورد استفاده در این مطالعه (۵ mm ODS/۲۵۰C۱۸ X۴، revers phase Column, UV-PDA) با دکتور در طول موج ۲۳۰ nm بود. فاز متحرک مورد استفاده ۷۰٪ استونیتریل (HPLC Grad, Merck) و ۳۰٪ آب (HPLC Grad, Merck) با pH=۳ کنترل شده با اسید فسفریک، میزان جریان ۱/۲ میلی‌لیتر بر دقیقه و حجم نمونه ۲۰ میکرو لیتر بود. میزان ازن تولیدی توسط دستگاه ازن ژنراتور با استفاده از روش E ۲۳۵۰ کتاب استاندارد متد ویرایش ۲۰ جهت تولید و تزریق ۵ مقدار ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲/۵ و ۳/۵ گرم در ساعت ازن، اندازه‌گیری و تنظیم گردید. نمونه‌های حاوی ایوپروفن در ۳ مقدار ۱، ۵ و ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه گردید. pH نمونه‌ها در مقادیر ۴، ۶، ۸ و ۱۰ با استفاده از HCl و NaOH ۰/۱ مولار تنظیم گردید. برای دستیابی به شرایط بهینه حذف، آزمایش‌ها در ۷ بازه زمانی (۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ دقیقه) انجام گرفت. جهت توقف واکنش اکسیداسیون در محل و حذف ازن باقیمانده از محلول، مقدار ۰/۵ میلی‌لیتر از سولفیت سدیم ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) ۰/۱ مولار به ۱۰ میلی‌لیتر نمونه بعد از انجام واکنش، استفاده شد [۱۴]. همچنین جهت کنترل ازن خروجی از سیستم از محلول دو درصد KI استفاده شد. روش بهینه‌سازی متغیرها استفاده از روش کلاسیک تغییر یک فاکتور برحسب زمان (One Factor at a Time) بود. بدین صورت که با اعمال تغییر بر روی یک متغیر و ثابت نگه‌داشتن سایر متغیرها، نقطه بهینه حذف در اعمال آن متغیر مشخص شد و



اجزاء سیستم :

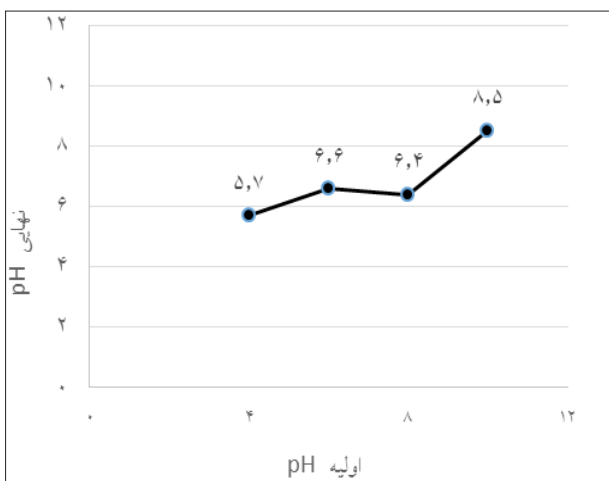
۱- کپسول اکسیژن خالص ۲- مانومتر ۳- روماتر ۴- سولنوئید ۵- ازن ژنراتور ۶- تله ایگیر ۷- ونتوری ۸- شیر یکطرفه ۹- راکتور پلکسی گلاس ۱۰- شیر تزریق نمونه ۱۱- شیر هوا ۱۲ و ۱۳- محلول پتاسیم یدید دو درصد ۱۴- شیر نمونه برداری ۱۵- شیر تخلیه راکتور ۱۶- دفع پساب ۱۷- پمپ سانتریفوژی ۱۸- شیر فشار شکن

شکل ۱- شمایی از سیستم ازن زنی با جریان قالبی جهت حذف داروی ایوپروفن از محلول‌های آبی

## یافته‌ها

### تاثیر pH بر حذف ایوپروفن

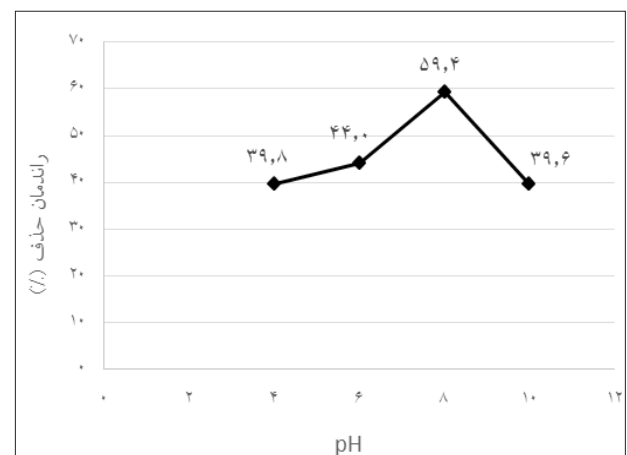
در این مرحله تاثیر pH بر حذف ایوپروفن بررسی شد. نمودار شماره ۱، نتایج آزمایشها با pH برابر ۴، ۶، ۸ و ۱۰ را نشان می‌دهد. در این مرحله غلظت اولیه ایوپروفن ۵ میلی‌گرم در لیتر، زمان واکنش ۶۰ دقیقه و دوز ازن تزریقی ۲/۵ گرم در ساعت در ۴ مرحله، مشابه در نظر گرفته شد. با توجه به نتیجه این مرحله، میزان pH بهینه برابر ۸ در نظر گرفته شد. نتایج تغییرات pH نمونه‌ها بعد از فرایند در نمودار شماره ۲ نشان داده شده است.



نمودار ۲- تغییرات pH نمونه‌های ورودی به سیستم بعد از اتمام واکنش (غلظت اولیه ایوپروفن ۵ mg/L، میزان ازن تزریقی ۲/۵ g/h و مدت زمان واکنش ۶۰ دقیقه)

### تاثیر غلظت ازن تزریقی بر حذف ایوپروفن

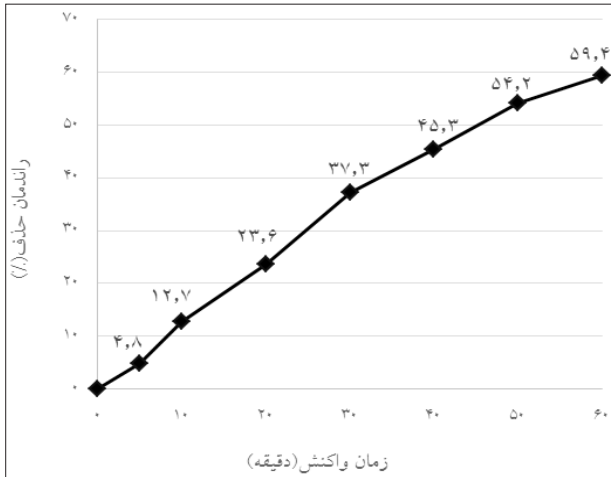
در این مرحله تاثیر غلظت ازن تزریقی به سیستم (راکتور) بر میزان حذف ایوپروفن مورد بررسی قرار گرفت (نمودار شماره ۳). در این مرحله، ازن تزریقی در مقادیر ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲/۵ و ۳/۵ گرم در ساعت در نظر گرفته شد. میزان غلظت ایوپروفن در نمونه ورودی، زمان واکنش و pH (بهینه شده در مرحله قبل) و دیگر شرایط در هر پنج مرحله مشابه در نظر گرفته شد. با توجه به نتیجه این مرحله، میزان غلظت بهینه تزریق ازن، برابر ۲/۵ گرم در ساعت در نظر گرفته شد. نتایج حاصل از تغییرات pH نمونه‌های ورودی به سیستم در دوزهای مختلف ازن تزریقی به سیستم و تغییرات ازن خروجی از سیستم در دوزهای مختلف ازن تزریقی به سیستم در نمودارهای ۴ و ۵ آورده شده است.



نمودار ۱- درصد حذف ایوپروفن در pHهای متفاوت در سیستم (غلظت اولیه ایوپروفن ۵ mg/L، میزان ازن تزریقی ۲/۵ g/h و مدت زمان واکنش ۶۰ دقیقه)

### به تاثیر زمان واکنش بر حذف ایوپروفن

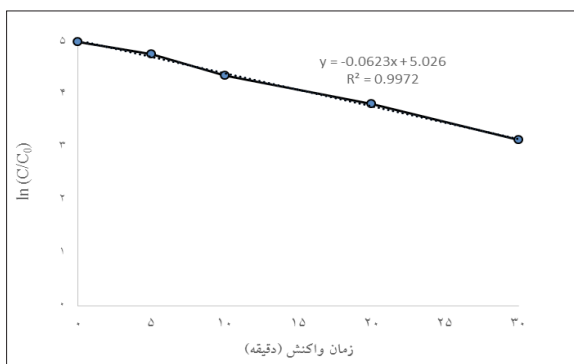
در این مرحله تاثیر زمان واکنش بر حذف ایوپروفن مورد بررسی قرار گرفت. نمودار ۶ نتایج آزمایشات را در ۷ زمان ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ دقیقه را نشان می‌دهد. میزان غلظت ازن تزریقی و pH (بهینه شده در مرحله قبل) و غلظت اولیه ایوپروفن ۵ میلی گرم در لیتر در ۷ مرحله، مشابه در نظر گرفته شد. با توجه به نتیجه این مرحله، مدت زمان واکنش ۶۰ دقیقه، مقدار بهینه برای مراحل بعدی در نظر گرفته شد.



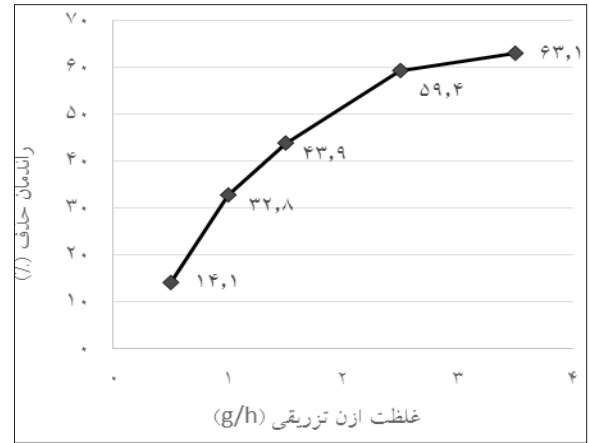
نمودار ۶- درصد حذف ایوپروفن در زمان‌های مختلف واکنش در سیستم نیمه پیوسته ازن زنی با جریان قالبی (میزان ازن تزریقی ۲/۵ g/h، غلظت اولیه ایوپروفن ۵ mg/L و pH=۸)

### مطالعه کینتیکی

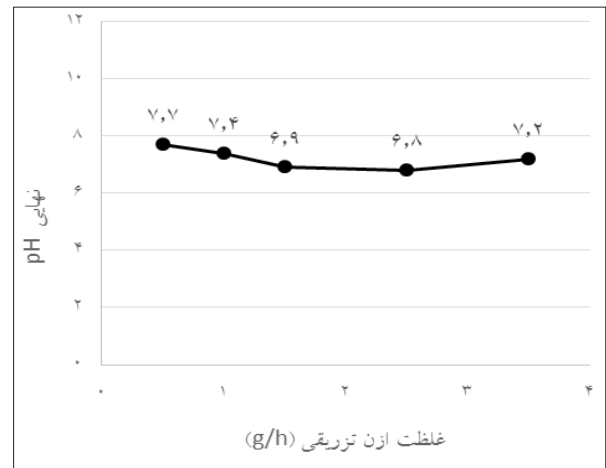
کاهش در مقدار غلظت ایوپروفن تابعی از زمان واکنش با گاز ازن است که براساس مطالعات انجام شده در این پژوهش اطلاعات بدست آمده با واکنش درجه اول هماهنگی داشته و مدل سنتتیک پیشنهادی در فرآیندهای اکسیداسیون درجه اول در نظر گرفته شده است. نمودار ۷ سنتتیک درجه اول واکنش ازن با ایوپروفن را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. مقدار ثابت سرعت واکنش)) $K = -0.0623 \text{ min}^{-1}$  و  $R^2 = 0.9972$  بدست آمد.



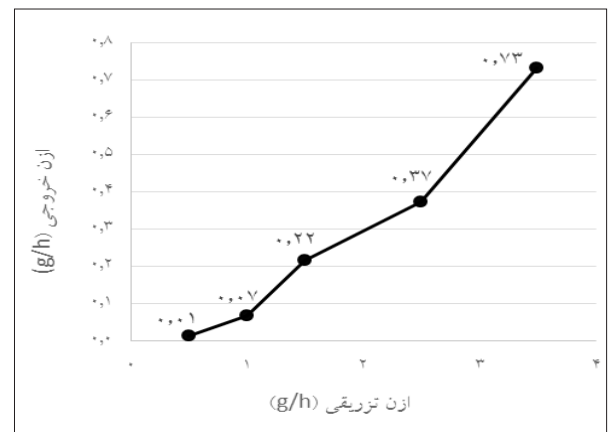
نمودار ۷- سنتتیک درجه اول واکنش ازن با ایوپروفن در زمان‌های مختلف



نمودار ۳- درصد حذف ایوپروفن در غلظت‌های مختلف ازن تزریقی در سیستم با جریان قالبی (غلظت اولیه ایوپروفن ۵ mg/L، زمان واکنش ۶۰ دقیقه، pH=۸)



نمودار ۴- تغییرات pH نمونه‌های ورودی در دوزهای مختلف ازن تزریقی به سیستم (غلظت اولیه ایوپروفن ۵ mg/L، زمان واکنش ۶۰ دقیقه، pH=۸)



نمودار ۵- تغییرات ازن خروجی از سیستم در دوزهای مختلف ازن تزریقی (غلظت اولیه ایوپروفن ۵ mg/L، زمان واکنش ۶۰ دقیقه، pH=۸)



می‌باشد و همچنین نحوه واکنش ازن با ماده‌ی آلی را تعیین می‌کند. ازن در pH های اسیدی به صورت مستقیم با ماده آلی که سرعت واکنش پذیری بالایی دارند، واکنش می‌دهد. در pH های قلیایی، گاز ازن به ترکیباتی مثل رادیکال هیدروکسیل، رادیکال پراکسیل، رادیکال سوپر اکسید که خاصیت اکسیداسیون بالایی دارد، تجزیه می‌شود. بهترین pH برای تولید رادیکال هیدروکسیل در اثر تجزیه گاز ازن در محدوده ۵/۸-۶ می‌باشد [۱۶].

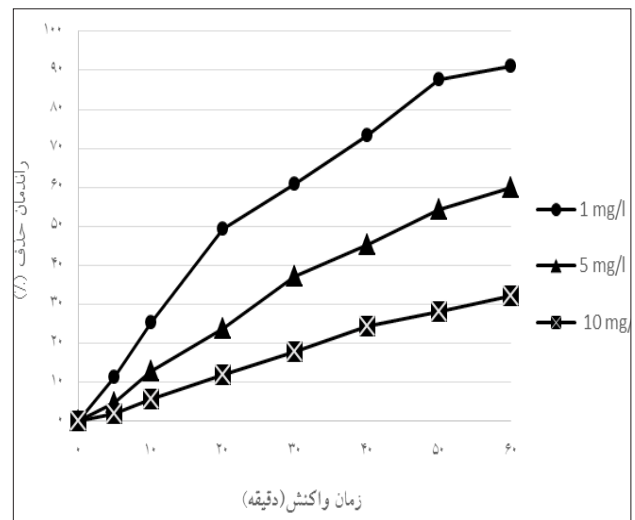
همچنین در pH های اسیدی بدلیل آنکه سرعت تجزیه گاز ازن کاهش می‌یابد و باعث کاهش غلظت رادیکال هیدروکسیل می‌شود و بدین صورت باعث کاهش راندمان حذف می‌شود و در pH های اسیدی اثر گاز ازن بر فرآیند اکسیداسیون به صورت مستقیم می‌باشد و بخاطر سرعت خیلی پایین واکنش‌پذیری ایوپروفن با گاز ازن، راندمان حذف دارو در pH های اسیدی نسبت به حالت قلیایی و خنثی کمتر می‌باشد [۱۷]. در مطالعه پاستور و همکاران در سال ۲۰۱۴ با عنوان ازناسیون ایوپروفن و تعیین میزان سمیت ایوپروفن و ترکیبات جانبی در طول فرآیند اکسیداسیون مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد، ایوپروفن با غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در زمان بهینه ۲۰ دقیقه و pH برابر ۸ و دوز ازن ۱۲ گرم بر مترمکعب به میزان ۹۸٪ حذف می‌شود [۱۲]. همچنین براز و همکاران در سال ۲۰۱۴، مطالعه‌ای با عنوان تخریب فتوکاتالیستی ایوپروفن با استفاده از  $TiO_2$  انجام دادند. در این مطالعه بالاترین میزان تخریب ایوپروفن در غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر کاتالیزور  $TiO_2$  در pH برابر ۷/۸ و غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر در زمان ۶۰ دقیقه مشاهده شد [۱۵].

### تاثیر غلظت دوز ازن تزریقی بر حذف ایوپروفن

در فرآیند ازن زنی، ازن قادر است ترکیبات سخت تجزیه‌پذیر موجود در فاضلاب را در یک بازه زمانی به ترکیبات با وزن مولکولی پایین تبدیل و سپس حذف نماید. بر اساس مطالعه انجام شده، همانطور که در نمودار شماره ۳ مشخص می‌باشد، با افزایش میزان ازن تزریقی، درصد حذف ایوپروفن افزایش می‌یابد، بطوری که در شرایط زمان ماند هیدرولیکی ۶۰ دقیقه، غلظت اولیه ایوپروفن برابر ۵ میلی‌گرم در لیتر و در pH برابر ۸، با تزریق ازن در ۵ غلظت ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲/۵ و ۳/۵ گرم در ساعت، کارایی سیستم ازن زنی با جریان قالبی به ترتیب (۱/۴، ۳/۲، ۴/۳، ۵/۴، ۶۳/۱ درصد) بوده است. در سیستم مورد مطالعه با افزایش غلظت ازن از ۲/۵ به ۳/۵ گرم در ساعت در حذف ایوپروفن تغییر قابل توجهی ملاحظه نشد و همچنین با افزایش ازن تزریقی از ۲/۵ به ۳/۵ گرم در ساعت با توجه به نمودار شماره ۵ باعث افزایش دو برابری ازن خروجی از سیستم می‌شود. لذا با در نظر گرفتن صرفه‌جویی‌های اقتصادی از نظر مصرف منابع و انرژی، در این مطالعه، غلظت ازن تزریقی در سیستم ۲/۵ گرم

### تاثیر غلظت اولیه ایوپروفن بر حذف ایوپروفن

در نمودار ۸ تاثیر تغییرات غلظت اولیه ایوپروفن بر میزان حذف ایوپروفن بررسی شد. pH، میزان ازن تزریقی و زمان واکنش (بهینه شده در مراحل قبل) و سایر شرایط در ۵ مرحله مشابه در نظر گرفته شد.



نمودار ۸- تاثیر تغییرات غلظت اولیه ایوپروفن بر میزان حذف ایوپروفن (pH=۸، زمان واکنش ۶۰ دقیقه، میزان ازن تزریقی ۲/۵ g/h)

### بحث

تاثیر pH بر حذف ایوپروفن: مطالعات نشان داده است که pH نقش کلیدی در کارایی فرآیند ازن زنی ایفا می‌کند. بنابراین به منظور بررسی اثر آن با شرایط ثابت، آزمایشات در ۴ مقدار pH برابر ۴، ۶، ۸ و ۱۰ انجام شد. نتایج نشان داد، راندمان حذف ایوپروفن در pH برابر ۸، بالاترین میزان را داشته است. مواد آلی براساس ضریب تفکیک یونی به دو صورت مولکولی یا آنیونی در آب حل می‌شوند. زمانی که pH محلول آبی بالاتر از ضریب تفکیک یونی باشد، ماده آلی به صورت یونی در محلول آبی حل می‌شوند. اگر pH محیط بیشتر از ضریب تفکیک یونی آن باشد، ماده آلی به صورت مولکولی در آب حل می‌شود. داروی ایوپروفن یک داروی ضد التهاب غیراستروئیدی با ضریب تفکیک یونی ۴/۹ و ضریب اکتانول به آب ۳/۹۷ که از دسته داروهای آب دوست می‌باشد. این دارو در محیط‌های آبی با pH های اسیدی به صورت مولکولی در آب حل می‌شود، در حالی که در شرایط قلیایی به صورت یونی در آب حل می‌شود. فرم یونی ایوپروفن نسبت به فرم مولکولی آن تمایل به واکنش پذیری بالایی با رادیکال هیدروکسیل دارد و بیشترین فرم یونی ایوپروفن در pH برابر ۷/۸، صورت می‌گیرد و بعد از این مقدار pH، فرم یونی ایوپروفن در محلول آبی ثابت می‌باشد [۱۵]. pH از عوامل موثر در تجزیه گاز ازن در محیط آبی

در ساعت در نظر گرفته شد.

با فتوکاتالیست  $TiO_2$  در همین زمان ۸۰ درصد بدست آمد [۱۸].

### تاثیر غلظت اولیه ایوپروپون بر حذف ایوپروپون

جهت بررسی تاثیر غلظت اولیه ایوپروپون بر راندمان حذف از غلظت‌های ۱، ۵ و ۱۰ میلی‌گرم در لیتر استفاده شد. همان‌گونه که در نمودار شماره ۸ مشخص شده است در شرایط pH برابر ۸، زمان واکنش ۶۰ دقیقه و میزان ازن تریقی  $2/5 \text{ g/h}$  با افزایش غلظت اولیه ایوپروپون از ۱ به ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، درصد حذف ایوپروپون از ۹۱ درصد به ۳۲ درصد رسیده است. پریس کیاندرو و همکاران، در سال ۲۰۱۵، مطالعه‌ای با عنوان تخریب ایوپروپون با اشعه UV انجام دادند. در این مطالعه پارامترهای تاثیر حجم راکتور و pH بر حذف ایوپروپون با اشعه UV مورد ارزیابی قرار گرفت. در این مطالعه از اشعه UV با طول موج  $254 \text{ nm}$  با شدت اشعه ۴۰۰ میلی‌ژول بر سانتی‌متر مربع استفاده شد و در شرایط بهینه pH برابر ۶/۶ و زمان ۶۰ دقیقه، بالاترین میزان ایوپروپون حذف شده در حجم ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میلی‌لیتر از دارو ایوپروپون با غلظت  $45/9$  میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب ۷۰، ۶۶ و ۶۳ درصد آمد [۲۱]. سلطان و همکاران در سال ۲۰۱۵، مطالعه‌ای با عنوان معدنی‌سازی ایوپروپون و اسید هیومیک به روش ازناسیون کاتالیزوری انجام دادند. در این مطالعه از کاتالیزور  $Al_2O_3$  و  $MnO_2$  استفاده شد. در این مطالعه غلظت داروی ایوپروپون ۵ میلی‌گرم بر لیتر بود و تاثیر حضور اسید هیومیک بر فرآیند حذف مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد، معدنی‌سازی ایوپروپون زمانی که از ازن زنی به تنهایی استفاده می‌شود، ۲۷ درصد است، درحالی که زمانی از کاتالیزور استفاده می‌شود، میزان معدنی‌سازی به ۵۵٪ افزایش می‌یابد [۲۲].

### نتیجه‌گیری

مطالعات زیادی در خصوص حذف آلاینده‌های دارویی از آب و فاضلاب انجام شده است که نشان می‌دهد از میان روش‌های بررسی شده، روش‌های اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر تولید رادیکال هیدروکسیل توانایی حذف و معدنی‌سازی داروها را دارا می‌باشند. در این مطالعه، فرآیند حذف ایوپروپون با استفاده از ازن مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. با توجه به نتایج بدست آمده از آزمایش‌های انجام شده، متغیرهای عملیاتی pH، غلظت ازن تریقی، زمان ماند هیدرولیکی و غلظت اولیه ایوپروپون با استفاده از جریان قالبی به‌منظور بهبود تماس بین ازن و دارو، بهینه‌سازی شد. مشخص شد pH و زمان ماند هیدرولیکی مهم‌ترین متغیرهای تأثیرگذار در حذف ایوپروپون بودند. همچنین مدل پیش‌بینی به دست آمد که به ما امکان پیش‌بینی کارایی تخریب ایوپروپون را به‌عنوان تابعی از pH

آگیونکو و همکاران در سال ۲۰۱۲، مطالعه‌ای با عنوان استفاده از روش ازناسیون فتوکاتالیزوری جهت حذف دیکلوفناک از محلول‌های آبی انجام دادند. در این مطالعه تاثیر پارامترهای میزان جریان گاز، غلظت اولیه دیکلوفناک و مقدار کاتالیزور  $TiO_2$  و میزان ازن مصرفی جهت حذف داروی دیکلوفناک مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد، پارامترهای غلظت دارو و گاز ازن، تاثیر زیادی بر روی فرآیند حذف و معدنی‌سازی دیکلوفناک دارد [۱۸]. همچنین یو و همکاران در سال ۲۰۱۴، مطالعه‌ای با عنوان تخریب ایوپروپون با استفاده از روش الکتروپراکسون انجام دادند. در این تحقیق، تاثیر پارامترهای غلظت گاز ازن و pH بر روی حذف و معدنی‌سازی ایوپروپون مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد، افزایش غلظت ازن ورودی از ۱۰ به ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر، راندمان معدنی‌سازی ایوپروپون را ۴۰ به ۹۰ درصد افزایش می‌دهد [۱۹].

### تاثیر مدت زمان واکنش بر حذف ایوپروپون

زمان تماس از پارامترهای مهم در فرآیند حذف آلاینده‌هاست. این عامل، همچنین در بهره‌برداری از فرآیند ازن زنی تاثیر می‌گذارد. افزایش زمان واکنش، منجر به افزایش کارایی فرآیند ازن زنی با جریان قالبی جهت حذف ایوپروپون از محلول‌های آبی می‌شود. همانطور که در نمودار شماره ۶ نشان داده شده است، در شرایط با غلظت اولیه ایوپروپون ۵ میلی‌گرم در لیتر، میزان ازن تریقی برابر  $2/5$  گرم در ساعت و pH برابر ۸، با افزایش زمان واکنش از ۵ به ۶۰ دقیقه، حذف ایوپروپون از ۴ به  $59/4$  درصد رسید. با توجه به نتایج بدست آمده، زمان بهینه در این مطالعه ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد. چانگ و همکاران در سال ۲۰۱۲، مطالعه‌ای تحت عنوان تخریب مفنمیک اسید در محلول‌های آبی با استفاده از فرآیند ازناسیون و  $UV/O_3$  انجام دادند. نتایج نشان داد که استفاده از ازناسیون و اشعه UV در تخریب مفنمیک اسید موثر است. همچنین مشخص شد، حضور اسید هیومیک باعث کاهش حذف مفنمیک اسید می‌شود و در pH برابر ۸، زمان تماس ۴۰ دقیقه و دوز ثابت ازن  $0/7$  میلی‌گرم بر لیتر، زمانی که غلظت داروی مفنمیک اسید  $0/54$  میلی‌گرم بر لیتر بود، میزان معدنی‌سازی مفنمیک اسید در روش ازناسیون و ازناسیون همراه با اشعه UV به ترتیب ۳۴ و ۶۱ درصد بدست آمد [۲۰]. همچنین آرایا و همکاران، مطالعه‌ای را در سال ۲۰۱۰ با عنوان حذف دیکلوفناک از آب با ازن و فتوکاتالیست  $TiO_2$  انجام دادند. نتایج این مطالعه نشان داد، دیکلوفناک در فرآیند ازناسیون در pH بافری ازن واکنش سریعی با دیکلوفناک دارد و این در صورتی است که میزان معدنی‌سازی دیکلوفناک در زمان ۹۰ دقیقه فقط ۵۰٪ بود و همچنین میزان معدنی‌سازی دیکلوفناک در فرآیند ازناسیون همراه



مهندسی بهداشت محیط تحت عنوان "بررسی کارایی سیستم ترکیبی ازن زنی و UV جهت حذف ایبوپروفن از محلول‌های آبی" که در قالب طرح مصوب شماره ۷۴۰۶ انجام گرفته است. بدین وسیله نویسندگان مقاله از معاونت فن‌آوری و تحقیقات دانشگاه و معاونت پژوهشی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی به خاطر مساعدت در انجام این پژوهش قدرانی می‌شود. همچنین از کارشناس آزمایشگاه شیمی گروه مهندسی بهداشت محیط، سرکار خانم مهندس سیمین دخت میرشفیعیان سپاسگزاری می‌نماید.

و HRT تحت شرایط آزمایشگاهی تست شده را می‌دهد. با توجه به نتایج بدست آمده، می‌توان به این موضوع اشاره نمود که این روش می‌تواند به عنوان روشی موثر در حذف ایبوپروفن و سایر آلاینده‌های مشابه مورد استفاده قرار گیرد.

## تشکر و قدردانی

این مقاله برگرفته از بخشی از نتایج پایان‌نامه کارشناسی ارشد

## Reference

1. Heberer T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters* 2002; 131(1):5-17.
2. Zhang Y, Geißen S-U, Gal C. Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere* 2008; 73(8):1151-61.
3. Heberer T. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *Journal of Hydrology* 2002; 266(3):175-89.
4. Narvaez JFN, Jimenez CC. Pharmaceutical products in the environment: sources, effects and risks. *Vitae* 2012; 19(1):93-108.
5. Daughton CG, Ternes TA. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environmental Health Perspective* 1999;107(Suppl 6):907-38.
6. Szabó RK. Decomposition of some pharmaceuticals by advanced oxidation processes [dissertation]. France: Université de Poitiers; 2010.
7. Masters RW. Pharmaceuticals and endocrine disruptors in rivers and on tap. *Journal of Contemporary Water Research and Education* 2011; 120(1):1-3.
8. Ziylan A, Ince NH. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: treatability by conventional and non-conventional processes. *Journal of Hazardous Materials* 2011; 187(1):24-36.
9. Méndez-Arriaga F, Torres-Palma R, Pétrier C, Esplugas S, Gimenez J, Pulgarin C. Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen. *Water Research* 2008; 42(16):4243-48.
10. Buser H-R, Poiger T, Müller MD. Occurrence and environmental behavior of the chiral pharmaceutical drug ibuprofen in surface waters and in wastewater. *Environmental Science & Technology* 1999; 33(15):2529-35.
11. Boynton CS, Dick CF, Mayor GH. NSAIDs: an overview. *The Journal of Clinical Pharmacology* 1988; 28(6):512-17.
12. Quero-Pastor M, Garrido-Perez M, Acevedo A, Quiroga J. Ozonation of ibuprofen: a degradation and toxicity

study. *Science of the Total Environment* 2014; 466:957-64.

13. Tauxe-Wuersch A, De Alencastro LF, Grandjean D, Tarradellas J. Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment. *Water Research* 2005; 39(9):1761-72.
14. Shahamat YD, Farzadkia M, Nasser S, Mahvi AH, Gholami M, Esrafil A. Magnetic heterogeneous catalytic ozonation: a new removal method for phenol in industrial wastewater. *Journal of Environmental Health Science and Engineering* 2014; 12(1):1.
15. Braz FS, Silva MR, Silva FS, Andrade SJ, Fonseca AL, Kondo MM. Photocatalytic degradation of ibuprofen using  $TiO_2$  and ecotoxicological assessment of degradation intermediates against *Daphnia similis*. *Journal of Environmental Protection* 2014; 5(7):620-26.
16. Von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research* 2003; 37(7):1443-67.
17. Rosal R, Rodríguez A, Perdigón-Melón JA, Mezcua M, Hernando MD, Letón P, et al. Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by  $O_3/H_2O_2$  in a biotreated municipal wastewater. *Water Research* 2008; 42(14):3719-28.
18. 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.
19. Li X, Wang Y, Yuan S, Li Z, Wang B, Huang J, et al. Degradation of the anti-inflammatory drug ibuprofen by electro-peroxone process. *Water Research* 2014;63:81-93.
20. Chang E, Liu T-Y, Huang C-P, Liang C-H, Chiang P-C. Degradation of mefenamic acid from aqueous solutions by the ozonation and  $O_3/UV$  processes. *Separation and Purification Technology* 2012; 98:123-29.
21. Chianese S, Iovino P, Canzano S, Prisciandaro M, Musmarra D. Ibuprofen degradation in aqueous solution by using UV light. *Desalination and Water Treatment* 2016; 57(48-49):22878-86.
22. Betancur-Corredor B, Soltan J, Peñuela GA. Mineralization of ibuprofen and humic acid through catalytic ozonation. *Ozone: Science & Engineering* 2016; 38(3):203-10.