

Research Paper

Optimization of Dexamethasone Photochemical Oxidation Process Based on Sulfate Radicals using Response Surface Methodology

Kamyar Arman¹,Majid Baghdadi^{2*},Alireza Pardakhti³

¹ PhD Graduated Student, Department of Environmental Engineering, Faculty of Environment, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran. (kamyar.arman@ut.ac.ir)

² Assistant Professor, Department of Environmental Engineering, Faculty of Environment, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran. (m.baghdadi@ut.ac.ir)

³ Assistant Professor, Department of Environmental Engineering, Faculty of Environment, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran. (alirezap@ut.ac.ir)



10.22125/IWE.2023.173337

Received:
November 11, 2021
Accepted:
October 4, 2021
Available online:
June 25, 2023

Keywords:
Aqueous solutions,
Dexamethasone,
Photochemical,
Response surface
methodology, Sulfate
radical.

Abstract

The aim of this study was to investigate the removal of dexamethasone from aqueous solutions by sulfate radical under ultraviolet irradiation (UV/S₂O₈²⁻) using the Response Surface Methodology (RSM). Dexamethasone removal efficiency in this method by investigating the effect of pH variables between 3 to 9, persulfate (0.5-5 mM/L), initial concentration of dexamethasone (2-10 mg/L) and reaction time (10 to 60 minutes) Was investigated. The results showed that the UV/S₂O₈²⁻ process is effective in the complete removal of dexamethasone, so that by decreasing the pH and concentration of the initial dexamethasone as well as by increasing the concentration of persulfate and reaction time, the removal efficiency of dexamethasone increases. The results of this study showed that the UV/S₂O₈²⁻ process can be optimized using the RSM. Dexamethasone removal under optimal conditions of pH (7.7), persulfate concentration (2.7 mM/L), initial concentration of dexamethasone (5.2 mg/L) and reaction time of 34 minutes is 100 %. So, It is recommended to use UV/PS process to remove dexamethasone from aqueous solutions.

1. Introduction

Dexamethasone is a fluorinated glucocorticosteroid compound and is one of the most widely used drugs in medical centers, so the amount of this drug in medical wastewater is significant and due to its special chemical structure can not be easily removed by conventional wastewater treatment processes (Amooey et al., 2016). Advanced oxidation processes (AOPs) usually involve the production and use of free radicals as a strong oxidant to break down the structure of compounds that cannot be broken down by common oxidants such as oxygen, ozone, and chlorine (Zhang et al., 2020). Recently, AOPs based on the production of radical sulfate (SO₄⁻) in the removal of resistant organic pollutants have been considered (Devi et al., 2016). In these processes, sulfate and hydroxyl radicals that are activated by ultraviolet light are used to destroy and degradation of pharmaceutical compound in aqueous solution

* **Corresponding Author:** Majid Baghdadi

Address: Department of Environmental Engineering, Faculty of Environment, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

Email: m.baghdadi@ut.ac.ir
Tel: +98 21 61113171

(Li et al., 2017). In recent years, a study to remove dexamethasone from aqueous solutions using UV/S₂O₈²⁻ and UV/H₂O₂ processes was reviewed. The results showed that the highest dexamethasone removal efficiency was 98% (Shokoohi & Salari, 2018). This study investigates the feasibility of dexamethasone degradation as a sample of glucocorticosteroid drugs by photochemical processes using ultraviolet-based sulfate radicals from aqueous solutions in laboratory comparison.

2. Materials and Methods

The effects of pH, persulfate, initial dexamethasone concentration and reaction time were studied. The response surface method (RSM) based on the Box Benken design (BBD) was used to evaluate the effect of independent variables on the response variable and predict the best response value. The main advantage of RSM is to reduce the number of iterations of experiments to evaluate multiple parameters and their interrelationships (Bina et al., 2018). The photoreactor used in this research was made in the form of a glass. A low-pressure UV-C lamp with a quartz sleeve cover was placed in the middle of the reactor. For complete mixing of the sample, a v Peristaltic pump was used to cause continuous circulation of the contents of the photoreactor. The residual dexamethasone concentration was also measured using a high-performance liquid chromatograph at 213 nm. In the present study, pH, oxidant (persulfate) concentration, initial dexamethasone concentration and time were the independent variables of the reaction and the rate of dexamethasone removal was studied as the response variable. Design of experimental software was used to obtain the optimal conditions and data analysis. Analysis of variance (ANOVA) was performed to evaluate the significant effects of independent variables on dexamethasone removal efficiency as a response variable.

3. Results

The results showed that the increasing the oxidant dose from 0 to 2.75 mmol/L has significantly increased the dexamethasone removal efficiency. The efficiency of the removal process also significantly decreases with increasing initial dexamethasone concentration. The results of fitting different models on the data showed that the quadratic model has a higher fit. The coefficient of R² was 96.04%. Due to this, there is a good agreement between the values predicted by the model and the results of the experiment. The results showed that the quadratic model is suitable for dexamethasone removal by UV/S₂O₈²⁻ process. Based on the results, dexamethasone removal under optimal conditions of pH (7.7), persulfate concentration (2.7 mM/L), initial dexamethasone concentration (5.2 mg/L) and reaction time of 34 minutes is 100%.

4. Discussion and Conclusion

Based on the results with decreasing pH, increasing persulfate concentration and contact time, dexamethasone removal efficiency increased. The results showed the UV/S₂O₈²⁻ process can be optimized in a certain number of experiments in the optimized phase using the response level statistical model. Also, due to the maximum efficiency (100%) of dexamethasone in 34 minutes and due to the stability of persulfate and the high oxidation ability of sulfate radicals, it can be removed from the UV/S₂O₈²⁻ process to dexamethasone by aqueous solutions. It is suggested that mineralization rate of dexamethasone using UV/PS process and the possibility of creating by-products should be identified and investigated.

5. The most important references

- 1) Amooey, A. A., Amouei, A., Tashakkorian, H., & Mohseni, S. N. 2016. Performance of Clinoptilolite Zeolite in Removal of Dexamethasone from Aqueous Solutions. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 25(133), 128-137.
- 2) Bina, B., Hajizadeh, Y., Karimi, S., Ahmadnia, H., & Meserghani, M. 2018. Efficiency of Electro-Persulfate Process Optimized with Hydrogen Peroxide in Removal of Hospital Wastewater COD by Response Surface Methodology. *Journal of Rafsanjan University of Medical Sciences*, 17(5), 407-420.

- 3) Devi, P., Das, U., & Dalai, A. K. 2016. In-situ chemical oxidation: principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems. *Science of the Total Environment*, 571, 643-657.
- 4) Zhang, X., Ma, Y., Tang, T., Xiong, Y. and Dai, R., 2020. Removal of cyanobacteria and control of algal organic matter by simultaneous oxidation and coagulation-comparing the H₂O₂/Fe (II) and H₂O₂/Fe (III) processes. *Science of The Total Environment*, 720, p.137653.
- 5) Eslami, A., Asadi, A., Meserghani, M., & Bahrami, H. 2016. Optimization of sonochemical degradation of amoxicillin by sulfate radicals in aqueous solution using response surface methodology (RSM). *Journal of molecular liquids*, 222, 739-744.
- 6) Li, W., Jain, T., Ishida, K., & Liu, H. 2017. A mechanistic understanding of the degradation of trace organic contaminants by UV/hydrogen peroxide, UV/persulfate and UV/free chlorine for water reuse. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 3(1), 128-138

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgments

The authors of this article sincerely express their gratitude to all those who have cooperated.



بهینه‌سازی فرایند اکسیداسیون فتوشیمیایی دگزامتازون بر پایه رادیکال‌های سولفات به روش سطح پاسخ

کامیار آرمان^۱، مجید بغدادی^{۲*}، علیرضا پرداختی^۳

تاریخ ارسال: ۱۴۰۰/۰۸/۲۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۲/۰۷

مقاله پژوهشی

چکیده

دگزامتازون از پرمصرف‌ترین گلوکوکورتیکواستروئیدها در مراکز درمانی به شمار می‌رود که با توجه به عدم کارایی روش‌های تصفیه متداول در حذف آن از فاضلاب، امکان‌سنجی کاربرد رادیکال سولفات جهت حذف مناسب این آلاینده از محلول‌های آبی ضرورت دارد. هدف از انجام این مطالعه، بررسی حذف داروی دگزامتازون از محلول‌های آبی توسط رادیکال سولفات تحت تابش پرتو فرابنفش ($UV/S_2O_8^{2-}$) با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) می‌باشد. میزان حذف دگزامتازون با بررسی تاثیر متغیرهای pH بین ۹-۳، پرسولفات ($5-0 \text{ mM/L}$)، غلظت اولیه دگزامتازون ($10-2 \text{ mg/L}$) و زمان واکنش (۱۰ تا ۶۰ دقیقه) مورد بررسی قرار گرفت. غلظت دگزامتازون با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) در طول موج ۲۱۳ نانومتر سنجش شد. نتایج نشان داد فرایند $UV/S_2O_8^{2-}$ در حذف کامل دگزامتازون موثر است، به نحوی که با کاهش pH و غلظت دگزامتازون اولیه و همچنین با افزایش غلظت پرسولفات و زمان تماس، راندمان حذف دگزامتازون افزایش می‌یابد. نتایج این مطالعه نشان داد می‌توان با استفاده از مدل آماری سطح پاسخ، در تعداد معینی از آزمایش‌ها، فرایند $UV/S_2O_8^{2-}$ را بهینه‌سازی نمود. حذف دگزامتازون در شرایط بهینه pH (۷/۷)، غلظت پرسولفات ($2/7 \text{ mM/L}$)، غلظت اولیه دگزامتازون ($5/2 \text{ mg/L}$) و زمان واکنش ۳۴ دقیقه، ۱۰۰ درصد می‌باشد. با توجه به پایداری و توانایی اکسیداسیون بالای رادیکال‌های سولفات ($SO_4^{\cdot-}$)، پیشنهاد می‌شود که از فرایند $UV/S_2O_8^{2-}$ جهت حذف دگزامتازون از محلول‌های آبی استفاده گردد.

واژه‌های کلیدی: دگزامتازون، رادیکال سولفات، روش سطح پاسخ، فتوشیمیایی، محلول‌های آبی.

^۱ - دانشجوی دکتری، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران. kamyar.arman@ut.ac.ir، تلفن تماس: ۰۹۱۸۳۴۳۱۲۳۶

^{۲*} - دانشیار، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران. m.baghdadi@ut.ac.ir، تلفن تماس: ۰۲۱۶۱۱۱۲۷۷۸ (نویسنده مسئول)

^۳ - دانشیار، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران. alirezap@ut.ac.ir، تلفن تماس: ۰۹۱۲۱۰۰۸۲۳۰



مقدمه

علاوه بر کمبود آب، آلودگی‌های زیست محیطی نیز یکی از معضلاتی هستند که این منابع حیاتی را تهدید می‌کند. این آلودگی‌ها در ادامه‌ی چرخه آب به روش‌های مختلف به منابع آبی منتقل شده و پتانسیل منابع آب را برای مصارف آشامیدنی کاهش می‌دهند (Kazemi et al., 2021). بخاطر استفاده وسیع از مواد دارویی و ورود پیوسته آن‌ها به محیط زیست، قابلیت انتقال این مواد به آب‌های سطحی و حتی آب‌های آشامیدنی افزایش می‌یابد (Obotey Ezugbe et al., 2020). اگر چه اکثر مواد دارویی در غلظت‌های پایین در محیط زیست یافت می‌شوند ولی ورود متوالی این مواد در دراز مدت و تاثیر هم زمان با دیگر مواد دارویی و شیمیایی باعث بروز مسائل جدی زیست محیطی خواهد شد (Hopanna et al., 2020). آنتی بیوتیک‌ها و مواد دارویی از طریق مصرف و دفع انسان وارد فاضلاب شهری شده و از آنجا که اکثر مواد دارویی در محیط زیست پایدار هستند از طریق ورود به آب‌های پذیرنده سبب به خطر انداختن زندگی آبزیان و زنجیره غذایی انسان می‌شوند (Xiang et al., 2020). حضور ترکیبات دارویی در محیط زیست نه تنها باعث اختلال در فرایندهای متداول تصفیه فاضلاب در سیستم‌های تصفیه بیولوژیکی می‌شود بلکه بر بدن انسان‌ها و دیگر موجودات زنده نیز اثرات سمی داشته و از اینرو حذف آنها مورد توجه محققین قرار گرفته است (Shajari et al., 2020).

داروهای کورتیکواستروئید از پرکاربردترین داروها در پزشکی هستند که برای درمان بیماری‌های مختلفی از جمله: بیماری‌های آلرژیک، خود ایمنی و التهاب به کار می‌روند، این موضوع باعث شده است که مقادیر بالایی از این ترکیبات به فاضلاب‌ها وارد شده و در نهایت به منابع آبی ورود پیدا کنند (Nahar & Sarker, 2019). دگزامتازون یک ترکیب گلوکوکورتیکواستروئید فلئوئوردار است و یکی از پر مصرف‌ترین داروها در مراکز درمانی به حساب می‌آید، از این رو مقدار این دارو در فاضلاب مراکز درمانی قابل توجه می‌باشد و به دلیل ساختار شیمیایی خاص خود به راحتی توسط فرایندهای متداول تصفیه

فاضلاب حذف نمی‌شود (Amooy et al., 2016). خاصیت انحلال پذیری دگزامتازون در آب بسیار کم است از این رو به منظور تهیه یک ترکیب دارویی با خاصیت انحلال پذیری بالا در آب از ترکیب دگزامتازون سدیم فسفات^۱ استفاده شده است. این ترکیب دارویی شبیه به هورمون طبیعی است که توسط غدد فوق کلیوی تولید می‌شود و زمانی که به اندازه کافی در بدن وجود نداشته باشد، معمولاً برای جایگزین آن از این دارو استفاده می‌گردد (Arsand et al., 2013 & Sharma et al., 2015). مطالعه‌ای که توسط Shi و همکارانش در سال ۲۰۱۲ در کشور چین انجام شد نشان داد علاوه بر افزایش مصرف داروی دگزامتازون در این کشور، وجود این دارو در منابع آبی نیز شناسایی و مورد تایید قرار گرفت. آنها همچنین غلظت دگزامتازون را در پساب تصفیه خانه‌های فاضلاب اندازه‌گیری کردند که نتایج نشان داد غلظت دگزامتازون در خروجی تصفیه خانه فاضلاب مراکز پرورش خوک در حدود ۱۰۵۰ نانوگرم در لیتر است (Shi et al., 2012).

یکی از روش‌هایی که امروزه برای حذف ترکیبات دارویی پیشنهاد می‌گردد، استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته^۲ است. مکانیزم تخریب اصلی AOP ها بر اساس واکنش رادیکال‌های هیدروکسیل با مواد آلی محلول است. با این حال، رادیکال‌های هیدروکسیل مسیرهای چند مرحله‌ی غیر انتخابی را دنبال می‌کنند که این امر سبب محدود شدن کارایی آنها در ماتریس‌های پیچیده زیست محیطی می‌شود. برای غلبه بر چنین محدودیت‌هایی، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته بر اساس تولید رادیکال‌های سولفات توسعه یافته و به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است (Zhang et al., 2020, Abbas, 2020). این رادیکال‌ها تقریباً قادرند اکثر ترکیبات آلی را با سرعت و به طور گزینشی اکسید نمایند. همین امر سبب شده است تا فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر تولید رادیکال سولفات (SO₄^{-•}) در حذف آلاینده‌های آلی مقاوم مورد توجه قرار گیرند (Devi et al., 2016). هرچند تلاش‌های زیادی برای استفاده از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته برای

² Advanced Oxidation Processes (AOPs)

¹Dexamethasone Sodium Phosphate (DSP)



دگزامتازون از فاضلاب بیمارستانی پرداختند. نتایج این مطالعه نشان داد که فرایند حذف دگزامتازون هنگام افزایش جریان الکتریکی بیشتر است. بر اساس نتایج کارایی فرایند الکتروکواگولاسیون در حذف دگزامتازون در شرایط بهینه فقط ۳۸٪ بود (Arsand et al., 2013). در مطالعه‌ای دیگر تخریب دگزامتازون تحت پرتو فرابنفش و نورمرئی در حضور یک فوتوکاتالیست تولید شده از پسماندهای پتروشیمی، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد این روش‌ها طی فرآیندهای تصفیه یا آلودگی ثانویه تولید می‌کند یا بهره‌وری حذف آنها نسبتاً کم است (Da Silva et al., 2016). گروهی دیگر از محققان در مطالعه‌ای حذف دگزامتازون از محلول‌های آبی را با استفاده از فرایند سونونانو کاتالیز مورد بررسی قرار دادند. هدف اصلی این مطالعه ارزیابی عملکرد ذرات نانو آهن صفر ظرفیتی در حضور پراکسید هیدروژن و امواج اولتراسونیک^۲ برای تخریب دگزامتازون در محلول آبی بود. نتایج این مطالعه نشان داد که استفاده از امواج اولتراسونیک تاثیر معنی داری بر ارتقاء و افزایش عملکرد سیستم دارد و در شرایط بهینه، راندمان حذف دگزامتازون ۹۲٪ است (Rahmani et al., 2015). در سال‌های اخیر نیز مطالعه‌ای به منظور حذف دگزامتازون از محلول‌های آبی با استفاده از فرایندهای UV/S₂O₈²⁻ و UV/H₂O₂ مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه اثر فاکتورهای pH، زمان تماس، غلظت دگزامتازون و دوز S₂O₈²⁻ و H₂O₂ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این تحقیق نشان داد که در حذف داروی دگزامتازون کارایی فرایند UV/S₂O₈²⁻ با راندمان ۹۸٪ از کارایی فرایند UV/H₂O₂ با راندمان ۷۲٪ بیشتر است (Shokoochi & Salari, 2018).

این مطالعه به امکان سنجی تجزیه داروی دگزامتازون به‌عنوان نمونه‌ای از داروهای گلوکوکورتیکواستروئیدی توسط فرایندهای فتوشیمیایی با استفاده از رادیکال‌های سولفات بر پایه پرتو فرابنفش از محلول‌های آبی در مقایسه آزمایشگاهی می‌پردازد. در این مطالعه اثر پارامترهای pH، اکسیدان پرتو سولفات^۱، غلظت اولیه دگزامتازون^۲، زمان واکنش و شدت تابش پرتو فرابنفش مورد مطالعه قرار گرفتند.

حذف ترکیبات دارویی صورت گرفته است اما انجام این روش‌ها باید تا مرحله معدنی شدن کامل ادامه یابند زیرا امکان دارد ترکیبات واسط تولید شده از ماده آلاینده اولیه خطرناک‌تر باشند (Saien et al., 2015).

در طی سال‌های اخیر فرآیندهای فتوشیمیایی همچون فرایندهای UV/HOCl & OCl⁻ و UV/S₂O₈²⁻ و UV/H₂O₂ به‌عنوان فرایندهای AOPs توسعه چشمگیری داشته‌اند (Li et al., 2017). این فرایندها قادر هستند ترکیبات دارویی را تجزیه کرده و بسته به نوع فرایند انتخاب شده قسمتی از آن ترکیب دارویی را معدنی سازی کنند. در این فرایندها از رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل فعال‌سازی شده توسط پرتو فرابنفش به منظور تخریب و تجزیه ترکیبات دارویی از محیط‌های آبی استفاده می‌شود (Shokoochi & Salari, 2018).

در مطالعه‌ای که به منظور تجزیه فتوشیمیایی اسید سالیسیلیک با استفاده از پرسولفات و پراکسید هیدروژن صورت گرفت مشخص شد تحت شرایط بهینه برای فرآیند UV/S₂O₈²⁻ و فرآیند UV/H₂O₂، به ترتیب کاهش ۹۴٪ و ۹۸٪ بعد از ۶۰ دقیقه حاصل شد (Saien et al., 2015). نتایج تحقیقی که به منظور ارزیابی مقایسه‌ای حذف داروی ایبوپروفن با فرایندهای UV/H₂O₂ و UV/PS انجام شد، نشان داد UV/H₂O₂ و UV/PS می‌توانند ایبوپروفن را به طور قابل توجهی حذف کنند (Kwon et al., 2015). در سال ۲۰۱۶ عملکرد فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر اساس فرایندهای پرسولفات سدیم و پراکسید هیدروژن در تصفیه شیرابه مراکز دفن زباله مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با استفاده از این روش ۸۱٪ COD و ۸۳٪ نیترژن حذف خواهند شد (Hilles et al., 2016). در مطالعه‌ای دیگر تخریب آزاتیوپرین (AZA) به‌عنوان یک فاکتور مهار کننده سیستم ایمنی با استفاده از فرایندهای UV/H₂O₂ و UV/PS در پساب بیمارستانی مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد فرایند UV/PS برای تخریب آزاتیوپرین فرآیندی ارزاتر از سایر فرایندهای دیگر مبتنی بر پرتو فرابنفش است (Zhang et al., 2016). گروهی از محققان برای اولین بار به بررسی ویژگی‌های الکتروکواگولاسیون و اثر بخشی آن در حذف

² Initial Dexamethasone

¹ Persulfate (S₂O₈²⁻)



مواد و روش‌ها

این مطالعه، یک مطالعه تجربی با رویکردی کاربردی بوده که در مقیاس آزمایشگاهی و در شرایط ناپوسته انجام شده است (Walter et al., 1961). مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه اسید سولفوریک (H_2SO_4) ۰/۱ مولار، سدیم هیدروکسید (NaOH) ۰/۱ مولار، سدیم پرسولفات ($Na_2S_2O_8$) (۹۹ درصد) (CAS Number: 7775-27-1)، هیدروژن پراکساید (۳۰ درصد) و هیپوکلریت سدیم (NaClO) بوده که از نمایندگی‌های شرکت Merck آلمان تهیه شده‌اند. پودر دگزامتازون نیز با درجه خلوص ۹۹ درصد نیز از نمایندگی شرکت Alfa Aesar (CAS Number: 1177-87-3) تهیه گردیده است.

طراحی آزمایش

در این مطالعه از روش سطح پاسخ^۱ بر مبنای طراحی باکس بنکن^۲ جهت ارزیابی اثر متغیرهای مستقل بر متغیر پاسخ و پیشگویی بهترین مقدار پاسخ استفاده شد. در این روش با تعیین حدود بیشینه و کمینه برای هر متغیر، ماتریس آزمایش طراحی گردید. به این ترتیب تعداد آزمون‌ها و سطوح هر متغیر مشخص شد. به ویژه زمانی که تعداد متغیرها زیاد باشد این روش در مقایسه با روش‌های پرجمی مانند فاکتوریل کامل بدلیل کاهش تعداد آزمون‌ها، نتایج آماری قابل اعتماد، کاهش زمان و هزینه‌ها مزیت دارد. مزیت اصلی RSM کاهش تعداد تکرارهای آزمایش‌ها برای ارزیابی پارامترهای چندگانه و روابط متقابل آنهاست (Bina et al., 2018).

در مطالعه حاضر، pH، غلظت اکسیدانت (پرسولفات)، غلظت اولیه دگزامتازون و زمان متغیرهای مستقل واکنش بودند و میزان حذف دگزامتازون به‌عنوان متغیر پاسخ مورد مطالعه قرار گرفت. جهت طراحی آزمایشات و شرایط بهینه از طرح باکس بنکن (BB) از روش سطح پاسخ (RSM) توسط نرم افزار طراحی آزمایشات^۳ برای تجزیه و تحلیل پایین و توان اسمی ۱۶ وات ساخت شرکت فیلیپس با پوشش اسلیو کوارتری به قطر ۲/۵ سانتیمتر در وسط

داده‌ها استفاده شد. با توجه به در نظر گرفتن چهارمتغیر تعداد ۲۷ مرحله آزمایش برای هر کدام از فرایندهای این مطالعه محاسبه گردید. این تعداد به تفکیک شامل (۲^K) آزمایش از نقاط فاکتوری بعلاوه (۲^K) آزمایش از نقاط محوری و یک آزمایش با دو بار تکرار از نقاط مرکزی به-منظور اطمینان بیشتر است. مقادیر کدگذاری شده متغیرهای مستقل مطابق جدول ۱ در دو سطح طراحی شد.

پارامتر pH و دما توسط دستگاه پرتابل pH متر مدل HQ11D شرکت Hach قرائت گردید. پس از اسکن نمودن نمونه‌ی دگزامتازون و مشخص شدن طول موج حداکثر جذب در طول موج ۲۱۳ نانومتر برای آن، غلظت دگزامتازون باقیمانده با استفاده از دستگاه گروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا^۴ مدل Prominence ساخت شرکت شیمادزو با فاز متحرک استونیتریل/آب با نسبت‌های حجمی ۴۰ به ۶۰ درصد با میزان جریان تزریقی ترکیبی فاز متحرک یک میلی‌لیتر بر دقیقه اندازه‌گیری شد. سایر پارامترهای اندازه‌گیری شده در این مطالعه با استفاده از روش‌های استاندارد متد برای تصفیه آب و فاضلاب انجام خواهد یافت (Federation, W.E. & Aph Association, 2005). همچنین برای انجام محاسبات در این مطالعه از نرم افزار Microsoft Excel 2017 و برای ترسیم گراف‌ها از نرم افزار Design Expert 10.0.1 استفاده گردیده است.

فتوراکتور

همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، فوتوراکتور مورد استفاده در این پژوهش به شکل استوانه‌ای به قطر داخلی سه سانتیمتر و طول ۳۸ سانتیمتر ساخته شد که ورودی‌ها و خروجی‌هایی در پایین و بالای فوتوراکتور به منظور چرخش محلول توسط پمپ پرستالتیک تعبیه گردید. لامپ UV-C دارای طول موج ۲۵۴ نانومتر با فشار راکتور قرار گرفت. همچنین به منظور جلوگیری از اثر افزایش درجه حرارت محلول و ایجاد خطا به واسطه تجزیه

³ Design Of Expert (DOE)

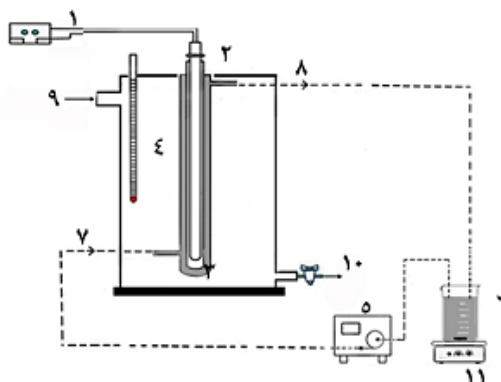
⁴High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

¹ Response Surface (RSM)

² Box-Behnken (BB)

و مطمئن نمونه از یک پمپ پرستالتیک ساخت شرکت اتاترون ایتالیا استفاده شد تا سبب چرخش پیوسته محلول درون فتوراکتور در مدت زمان انجام آزمایش گردد

حرارتی دگزامتازون، آزمایشات در شرایطی انجام گرفت که دمای اطراف فتوراکتور به طور مداوم با استفاده از مخزن فلزی حاوی آب خنک کننده مجهز به یک ترمومتر اتوماتیک در دمای ثابت کنترل می‌شد. جهت اختلاط کامل



شکل (۱): طرح شماتیک فتوراکتور مورد استفاده در این مطالعه؛ ۱. منبع تغذیه لامپ UV ۲. لامپ UV ۳. پوشش کوارتز ۴. دماسنج ۵. پمپ پرستالتیک ۶. مخزن نمونه ۷. ورودی ۸. خروجی ۹. ورودی آب خنک کننده ۱۰. خروجی آب خنک کننده ۱۱. همزن مغناطیسی پرسولفات (در سه سطح ۰/۵، ۲/۷۵ و ۵ میلی‌مول بر لیتر) در فرایند فتواکسیداسیون دگزامتازون با متغیر مستقل زمان واکنش در گستره‌ی صفر تا ۶۰ دقیقه در سه سطح زمانی ۱۰، ۳۵ و ۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی متغیر pH (در سه سطح سه، شش و نه)، غلظت اولیه دگزامتازون (در سه سطح دو، شش و ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر) نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. جدول ۱ سطوح تجربی هر کدام از مقادیر متغیرهای مستقل را نشان می‌دهد.

یافته های پژوهش

بر اساس جدول طراحی آزمایشات این پژوهش، میزان تاثیرگذاری اکسیدانت پرسولفات در حذف دگزامتازون با بررسی متغیرهای مستقل pH، غلظت اولیه دگزامتازون و زمان واکنش مورد بررسی قرار گرفتند. در ادامه بر اساس طراحی آزمایشات صورت گرفته اثر بخشی حضور اکسیدانت

جدول (۱): بررسی سطوح تجربی مقادیر متغیرهای مستقل

متغیر های مستقل	واحد اندازه گیری	محدوده مورد مطالعه
pH	-	سطح پایین ۳
دوز اکسیدانت (پرسولفات)	mM/L	سطح بالا ۹
غلظت اولیه دگزامتازون	mg/L	۰.۵
زمان	min	۲
		۱۰
		۶۰

دقیقه مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج نشان داد در گستره سه سطح pH تعیین شده، تابش پرتو فرابنفش به تنهایی حتی در زمان ۶۰ دقیقه در حذف دگزامتازون اثر بخش نبوده و با راندمان حداکثر ۷/۴ درصد حذف، بهره وری بسیار پایینی دارد.

بر اساس طراحی آزمایشات صورت گرفته بیشترین زمان برای بررسی اثر حضور اکسیدکننده‌ها مدت زمان ۶۰ دقیقه طراحی شده است. در ابتدای کار به منظور بررسی اثر تابش پرتو فرابنفش به تنهایی، مقدار دو میلی‌گرم بر لیتر دگزامتازون در pH های سه، شش و نه در مدت زمان ۶۰



زمان، اکسیدانت، مقدار اولیه دگزامتازون و pH پیشنهاد شده است، انجام و نتایج حذف دگزامتازون با استفاده از فرایند $UV/S_2O_8^{2-}$ در جدول ۲ آمده است.

نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد حضور اکسیدان پرسولفات در فرایند فتواکسیداسیون پرتو فرابنفش، کارایی فرایند را به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش داده است. افزایش دوز اکسیدانت مورد مطالعه از صفر تا $2/75$ میلی‌مول بر لیتر به‌طور چشمگیری منجر به افزایش راندمان حذف دگزامتازون شده است اما این افزایش راندمان در مقدار پنج میلی‌مول بر لیتر نسبت به $2/75$ میلی‌مول بر لیتر قابل توجه نیست. کارایی فرایند حذف با افزایش غلظت اولیه دگزامتازون نیز به طور آشکاری با کاهش راندمان مواجه است.

امروزه استفاده از روش سطح پاسخ RSM جهت طراحی آزمایش به صورت گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد (Agarwal et al., 2016). نتایج برازش مدل‌های مختلف بر داده‌های بدست آمده در حذف دگزامتازون در این مطالعه نشان داد مدل مرتبه دوم (Quadratic) برازش بالاتری دارد. میزان ضریب تعیین R^2 برابر $96/04$ درصد، R^2 تعدیل شده برابر $91/42$ درصد بدست آمد. مقدار R^2 پیش‌بینی شده نیز معادل $0/7718$ شد که با R^2 تعدیل شده تناسب منطقی داشت. شایان ذکر است هر چقدر مقادیر R به یک نزدیک باشد بیانگر مطابقت بالای نتایج حاصل از مدل با نتایج واقعی یا آزمایشگاهی است و بایستی $0/8$ و بالاتر از آن باشد (Xu et al., 2010).

در نهایت با تحلیل نتایج بدست آمده و مقایسه با نتایج پیش‌بینی شده مدل روش سطح پاسخ میزان تطابق این دو با سطح اطمینان بالاتر از ۹۹ درصد بررسی گردید. آنالیز واریانس^۱ برای ارزیابی اثرات معنی‌دار متغیرهای مستقل بر روی متغیر پاسخ یعنی راندمان حذف دگزامتازون انجام پذیرفت. کیفیت برازش مدل چند جمله‌ای با ضریب R^2 بیان شد. به‌منظور انتخاب مدل‌های تجربی برای پیش‌بینی پاسخ، رابطه خطی (Linear)، چند جمله‌ای درجه دوم (Quadratic) و درجه سوم (Cubic) بر داده‌های بدست آمده از آزمایش‌ها برازش شدند. از نظر آماری مدلی مناسب است که آزمون برازش آن معنی‌دار نباشد و R^2 ، $R^2_{adjusted}$ (تعدیل شده^۲)، $R^2_{predicted}$ (پیش‌بینی شده^۳) بالاتری داشته و مجموع مربعات باقی‌مانده (خطای پیش‌بینی شده^۴) پایینی را داشته باشند (Eslami et al., 2016).

بر اساس مبانی و اصول حاکم بر این پژوهش درصد حذف دگزامتازون با استفاده از رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$CR\% \left(\frac{mg}{L} Dex. \right) = \frac{(C_0 - C_t) \times 100}{C_0} \quad (1)$$

که در آن:

C_0 : غلظت اولیه دگزامتازون بر حسب میلی‌گرم بر لیتر؛
 C_t : غلظت نهایی دگزامتازون بر حسب میلی‌گرم بر لیتر
پس از انجام واکنش.

آزمایشات مطابق جدول طراحی شده با نرم افزار طراحی آزمایشات که در آن مقادیر مربوط به متغیرهای مستقل

جدول (۲): بررسی حذف دگزامتازون با استفاده از فرایند $UV/S_2O_8^{2-}$

³ Predicted

⁴ Press

¹ Analysis of variance (ANOVA)

² Adjusted

شماره آزمایش	pH	پرسولفات (mM/L)	غلظت اولیه دگزامتازون (mg/L)	زمان (دقیقه)	غلظت دگزامتازون باقیمانده (mg/L)
۱	۶	۵	۱۰	۳۵	۰
۲	۶	۲/۷۵	۱۰	۶۰	۱/۵
۳	۶	۲/۷۵	۶	۳۵	۰/۲
۴	۹	۰/۵	۶	۳۵	۳/۲
۵	۳	۲/۷۵	۶	۱۰	۱/۵
۶	۶	۰/۵	۲	۳۵	۰/۷
۷	۶	۵	۲	۳۵	۰
۸	۶	۵	۶	۶۰	۰
۹	۶	۲/۷۵	۲	۶۰	۰
۱۰	۳	۲/۷۵	۱۰	۳۵	۱/۲
۱۱	۶	۰/۵	۶	۱۰	۳/۹
۱۲	۶	۲/۷۵	۲	۱۰	۰/۲
۱۳	۹	۲/۷۵	۶	۶۰	۰
۱۴	۹	۵	۶	۳۵	۰
۱۵	۹	۲/۷۵	۶	۱۰	۱/۲
۱۶	۶	۵	۶	۱۰	۰
۱۷	۶	۲/۷۵	۶	۳۵	۰/۲
۱۸	۹	۲/۷۵	۶	۳۵	۰/۲
۱۹	۹	۲/۷۵	۲	۳۵	۰
۲۰	۳	۲/۷۵	۶	۶۰	۰
۲۱	۶	۲/۷۵	۱۰	۱۰	۵/۲
۲۲	۶	۰/۵	۱۰	۳۵	۷/۳
۲۳	۳	۲/۷۵	۲	۳۵	۰
۲۴	۹	۲/۷۵	۱۰	۳۵	۲/۶
۲۵	۳	۵	۶	۳۵	۰
۲۶	۶	۰/۵	۶	۶۰	۳
۲۷	۳	۰/۵	۱۰	۳۵	۲/۹

دهنده نسبت مربعات مدل به نسبت مربعات خطاهاست، که مقدار بالای F نشانگر مقدار کم خطا و تطابق بالای مدل را نشان می‌دهد. از طرفی هر چقدر مقدار P کمتر باشد ضریب مرتبط با آن فاکتور (متغیر مستقل) تاثیرگذارتر بوده و اهمیت بیشتری دارد. با توجه به این موضوع بین مقادیر پیش بینی شده توسط مدل با نتایج

بر اساس نتایج آنالیز آماری ANOVA در مواردی که آزمون فقدان برازش^{۱۶} معنی‌دار نباشد، تناسب مدل در برازش داده‌ها اثبات می‌گردد (Eslami et al., 2016). در این مطالعه برای فقدان برآزش مقداری تعیین نگردیده است و باعث گردید نسبت معنی‌داری بین فقدان برازش و مقدار خطای خالص وجود نداشته باشد. میزان F نشان

¹⁶ Lack of Fit



در این پژوهش برای هر متغیر پاسخ یک مدل مرتبه دوم برازش گردید. همچنین تجزیه و تحلیل آنالیز واریانس (ANOVA) برای برازش مدل و تعیین معنی داری آماری متغیرهای مدل انجام شد. علامت مثبت ضرایب رگرسیون تخمین زده شده حاصله از مدل طرح باکس بنکن به مفهوم تأثیر مستقیم متغیرهای مستقل بر متغیرهای پاسخ و علامت منفی مدل به مفهوم تأثیر غیر مستقیم متغیرهای مستقل بر متغیرهای پاسخ بود (Chen et al., 2008). مقدار ضرایب نشان دهنده این است که آن متغیر مستقل بیشترین تأثیر را بر مقدار متغیر پاسخ دارد. نتایج آنالیز واریانس عوامل مدل مرتبه دوم سطح پاسخ در فرایند حذف دگزامتازون در جدول ۳ نشان داده شده است.

حاصل از آزمایش تطابق خوبی وجود دارد که نشان دهنده توافق خوب بین پاسخ‌های تجربی و پیش‌بینی شده است. این نتایج نشان می‌دهد که مدل استفاده شده برای پیش‌بینی پاسخ‌ها قابل اعتبار است. با بکارگیری روش آماری سطح پاسخ، معادلات زیر که نشان‌دهنده ارتباط تجربی متغیرهای مورد آزمایش و راندمان حذف به صورت کدگذاری شده است، بدست آمد. بدین ترتیب مدل پیشنهادی برای برآورد مقدار راندمان حذف دگزامتازون مطابق رابطه ۲ تعیین گردید.

$$Y = +0.67 - 0.184 X + 0.156 Z - 0.03 T - 0.118 XZ - 0.175 ZT + 0.21 (X)^2 + 0.04 (Z)^2 + 0.008 (T)^2 \quad (2)$$

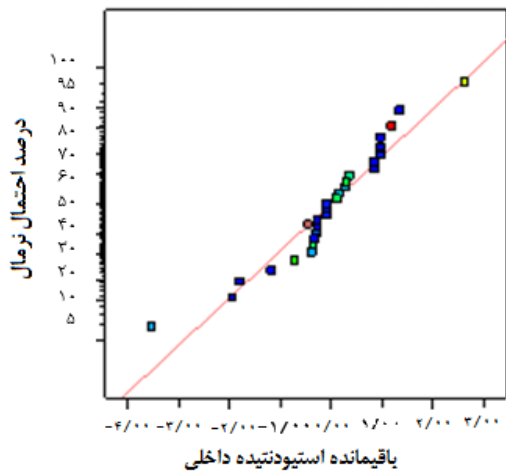
که در آن؛ Y: راندمان حذف دگزامتازون، X: دوز پرسولفات ($S_2O_8^{2-}$)، Z: غلظت اولیه دگزامتازون، T: زمان واکنش است.

جدول (۳): بررسی آنالیز واریانس و اثرات متقابل بین متغیرها

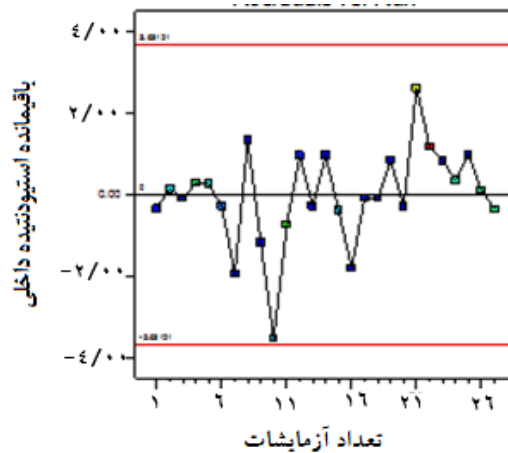
منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P
مدل	۸۸/۰۳	۸	۱۱	۴۳/۰۷	<۰/۰۰۰۱
A-pH	۰/۱۶	۱	۰/۱۶	۰/۶۳	۰/۴۳۸۷
اکسیدانت (B)	۳۶/۷۵	۱	۳۶/۷۵	۱۴۴/۴۶	<۰/۰۰۰۱
آلاینده (C)	۲۳/۸۰	۱	۲۳/۸۰	۹۳/۵۶	<۰/۰۰۰۱
زمان (D)	۴/۶۹	۱	۴/۶۹	۱۸/۴۳	۰/۰۰۰۴
BC	۱۰/۸۹	۱	۱۰/۸۹	۴۲/۸۱	<۰/۰۰۰۱
CD	۳/۰۶	۱	۳/۰۶	۱۲/۰۴	۰/۰۰۲۷
B ²	۶/۹۷	۱	۶/۹۷	۲۷/۴۰	<۰/۰۰۰۱
C ²	۳/۷۵	۱	۳/۷۵	۱۴/۷۳	۰/۰۰۱۲
D ²	۱/۵۹	۱	۱/۵۹	۶/۲۶	۰/۰۲۲۲
باقیمانده	۴/۵۸	۱۸	۰/۲۵	-	-
فقدان برازش	۴/۵۸	۱۶	۰/۲۹	-	-
خطای خالص	۰/۰۰	۲	۰/۰۰	-	-
کل	۹۲/۶۱	۲۶	-	-	-

در مقایسه با سایر متغیرهای مستقل دیگر به دلیل داشتن مقدار P بیشتر از ۰/۰۱ کمتر تأثیرگذار بوده و یا به عبارتی ارقام مربوط به pH دارای ارتباط معنی داری نبوده اند ($P > 0.01$) و به همین دلیل در ادامه مطالعه از مدل طراحی شده حذف شده است.

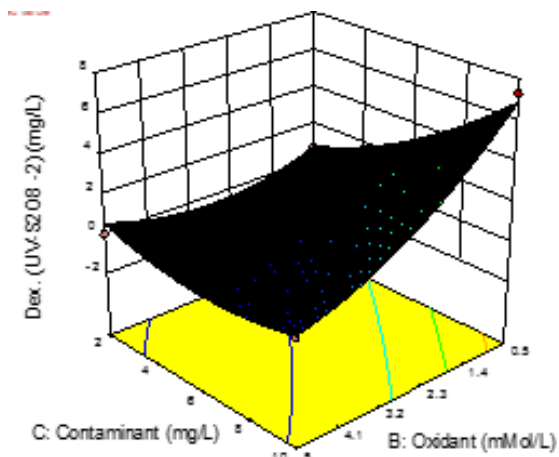
همچنین معناداری مدل، توسط مقادیر F و P بررسی شد. مقادیر بزرگتر F و کوچکتر P به معنای این است که مدل کاربردی معنادارتر است. همانطور که در جدول ۳ آمده است نتایج حاصل از آنالیز واریانس (ANOVA) داده نشان داد که متغیر مستقل pH



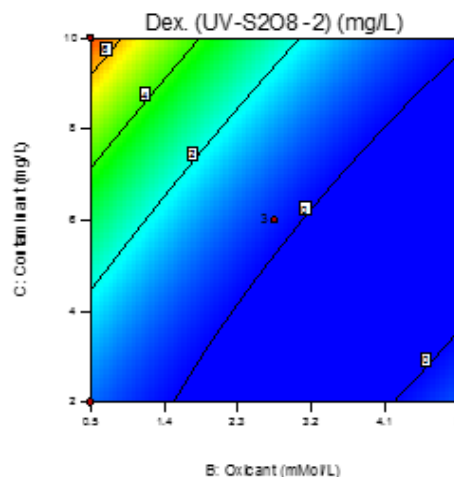
شکل (۳): احتمال نرمال برای باقی مانده های مدل



شکل (۲): مقادیر تجربی در برابر پیش بینی شده با مدل

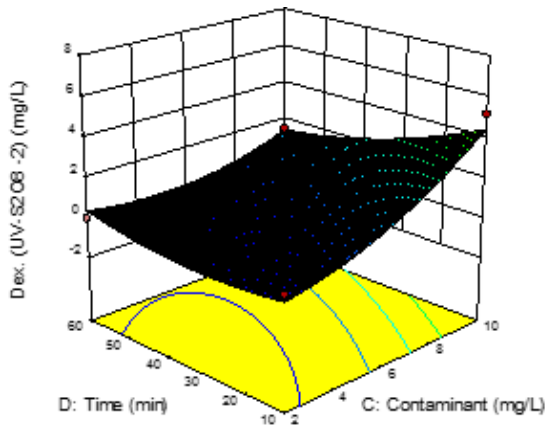


(a)

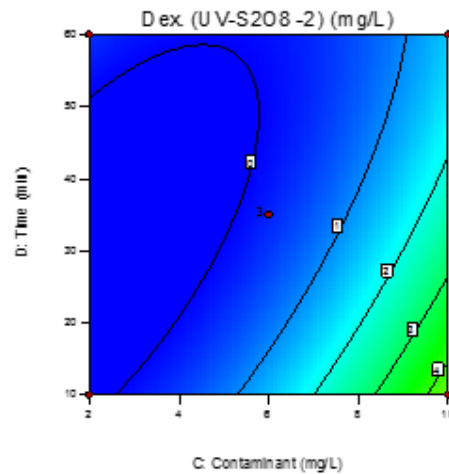


(b)

شکل (۴): تاثیر همزمان پرسولفات به عنوان ماده اکسید کننده و غلظت اولیه دگزامتازون به عنوان آلاینده



(a)



(b)

شکل (۵): تاثیر همزمان پرسولفات به عنوان ماده اکسنده و زمان تماس

بهینه، آزمایشات در حضور غلظت‌های متفاوت از پرسولفات و در زمان‌های مختلف تکرار گردید که نتایج آن در جدول ۴ آمده است

در ادامه مطالعه راندمان حذف دگزامتازون در شرایط بهینه از نظر pH برابر ۷/۷ و غلظت اولیه آلاینده (۲/۷ میلی گرم در لیتر)، با دوزهای متفاوت پرسولفات به منظور صحت سنجی مدل مورد پایش قرار گرفت. با در نظر گرفتن شرایط

جدول (۴): بررسی حذف غلظت دگزامتازون در شرایط بهینه با استفاده از فرایند $UV/S_2O_8^{2-}$

زمان				غلظت پرسولفات بر حسب (mM/L)
۶۰	۴۰	۲۰	۱۰	
راندمان حذف دگزامتازون بر حسب درصد				
۲۷/۱	۲۵/۴	۲۰/۶	۱۴/۱	۰/۲
۵۳/۶	۴۹/۱	۳۸/۹	۳۱/۶	۰/۴
۷۳/۷	۶۸/۴	۵۹/۲	۵۱/۰	۱
۹۶/۵	۹۱/۱	۸۲/۳	۶۳/۸	۲
-	۱۰۰	۹۶/۷	۷۸/۸	۳
-	-	۱۰۰	۸۶/۴	۵

حذف دگزامتازون استفاده شد. پس از گذشت ۳۴ دقیقه از زمان واکنش، راندمان ۱۰۰ درصدی حذف دگزامتازون (در pH برابر ۷/۷ در غلظت اولیه دگزامتازون ۲/۷ میلی گرم در لیتر، و دوز پرسولفات سدیم ۵/۲ میلی مول بر لیتر) بدست آمد. در این شرایط که شرایط بهینه تعیین شده در طراحی آزمایشات بوده است میزان دگزامتازون باقی مانده برابر صفر است. نتایج مطالعه‌ای که بر روی حذف داروی دگزامتازون از محلول‌های آبی به روش انعقاد الکتریکی انجام شد نشان

همانطور که در جدول ۴ قابل مشاهده است راندمان حذف دگزامتازون با افزایش غلظت پرسولفات افزایش یافته و این امر موجب شده است میزان حذف مشابه در زمان‌های کمتر نیز اتفاق بیفتد. بر اساس نتایج بدست آمده در این مطالعه و با توجه به عدم تجربه پذیری زیستی ترکیبات دارویی و از جمله دگزامتازون، از پرسولفات در فرایند فتواکسیداسیون پرتو فرابنفش جهت تولید رادیکال‌های سولفات SO_4^{2-} به منظور

در ادامه در بخش بهینه‌سازی پس از تعیین محدودیت و دامنه متغیرهای مستقل، توسط نرم افزار نسبت به حل معادلات مربوط به مدل و شرایط واکنش اقدام شد. در این مطالعه دامنه pH، غلظت اولیه دگزامتازون، دوز پرسولفات سدیم و زمان فرایند محدوده تعریف شده از مدل (in range) تعیین گردید اما مقدار صفر میلی‌گرم در لیتر برای دگزامتازون باقی‌مانده به‌عنوان هدف (target = 0) تعیین گردید. در این مرحله نرم افزار موارد متعدد با مطلوبیت بالا از مقادیر هر کدام از متغیرهای مستقل و وابسته را به ترتیب نمایش می‌دهد و گزینه اول را که همان شرایط بهینه است انتخاب می‌کند. پس از تعیین شرایط بهینه برای این مطالعه، جهت بیان اثرات منفرد و بر همکنش متغیرها از پلات‌های دو بعدی (2D) و سه‌بعدی (3D) استفاده شد. شکل‌های ۴ و ۵ که نمای سه بعدی از سطح حذف دگزامتازون با تاثیر متغیرهای مستقل است را نشان می‌دهد. برای تجسم اثرات متقابل دو متغیر مستقل روی هر متغیر پاسخ، منحنی‌های تراز و پلات‌های سه‌بعدی سطح پاسخ برای هر مدل برآزش شده ایجاد شد. شکل ۴ و ۵ (a و b) به ترتیب با استفاده از پلات سه‌بعدی سطح پاسخ و منحنی‌های تراز، اثر متقابل پرسولفات، غلظت اولیه دگزامتازون و زمان تماس را بر حذف دگزامتازون، نشان می‌دهد.

پرتو فرابنفش می‌تواند باندهای موجود در یک ترکیب آلی را شکسته و در ادامه با توجه به واکنش‌های دیگر، شکل‌های ساده تری از آن ترکیب را حاصل نماید. این ویژگی اساساً به جذب فوتون نوری از سوی ویژگی‌های ساختاری ترکیب آلی مرتبط می‌باشد. به طور کلی فوتون‌های منتشره باعث تحریک الکترون‌ها شده و این امر منجر به ناپایداری ترکیب اصلی و تبدیل آن به محصولات میانی ساده‌تر می‌گردد. اما پرتو فرابنفش به تنهایی در تجزیه ترکیبات آلی راندمان و سرعت پایینی دارد به صورتی که بر ترکیبات آلی پیچیده اثرگذاری بسیار اندکی دارد (Yuan et al., 2011). در این مطالعه نیز نتایج نشان داد که پرتو فرابنفش به مقدار خیلی کم قادر به حذف دگزامتازون است به طوری که راندمان حذف در طول زمان

داد میزان حذف دگزامتازون ۳۸٪ بود (Arsand et al., 2013). همچنین نتایج مطالعه‌ای دیگری که در آن از فرایندهای $UV/S_2O_8^{2-}$ و UV/H_2O_2 به منظور حذف دگزامتازون استفاده شد، نشان داد که فرایند $UV/S_2O_8^{2-}$ با راندمان ۹۸٪ در حذف داروی دگزامتازون از کارایی بالاتری نسبت به فرایند UV/H_2O_2 با راندمان ۷۲٪ برخوردار می‌باشد (Shokoohi & Salari, 2018).

در مطالعه حاضر متغیرهای غلظت اولیه دگزامتازون و مقدار اکسیدانت (پرسولفات سدیم) هر دو با p-value کمتر از ۰/۰۰۰۱ و همینطور زمان فرایند با p-value برابر ۰/۰۰۰۴ نشان دادند که پارامترهای تاثیرگذاری هستند. مقادیر کفایت دقت (Adequate Precision) بیانگر اختلاف مقدار پاسخ پیش‌بینی شده مدل با مقدار متوسط خطای پیش‌بینی می‌باشد و مقادیر بیش از ۴ بیانگر کفایت مدل است و مدل‌های پیش‌بینی کننده بدست آمده از طرح باکس بنکن تبعیت می‌کند، در این مطالعه میزان کفایت دقت معادل ۲۵/۶۱۲ بدست آمد. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که راندمان حذف دگزامتازون با استفاده از فرایند $UV/S_2O_8^{2-}$ تحت تاثیر پارامترهای pH، زمان واکنش، غلظت پرسولفات و غلظت اولیه دگزامتازون قرار می‌گیرد.

در قسمت امکانات عیب‌یابی^۱ طراحی آزمایشات به روش باکس بنکن BB، شکل ۲ نمودار پراکنش باقیمانده‌ها نسبت به ترتیب انجام آزمایش‌ها را نشان می‌دهد. این نمودار به منظور بررسی استقلال بین داده به کار می‌رود و در صورت مشاهده نشدن تغییرات سینوسی، فرض استقلال داده‌های بدست آمده پذیرفته می‌شود. همچنان که در شکل ۲ مشخص است تغییرات سینوسی دیده نمی‌شود، بنابراین فرض استقلال داده‌های بدست آمده پذیرفته می‌شود. شکل ۳ نیز احتمال نرمال برای باقی‌مانده‌های مدل را نشان می‌دهد. این نمودار مقادیر پراکنش باقی‌مانده‌ها نسبت به مقادیر برآزش شده داخلی را نشان می‌دهد و در آن روندی که نشان‌دهنده زیاد یا کم شدن واریانس باشد مشخص نیست. بنابراین فرض ثلثت بودن واریانس و همچنین توزیع نرمال باقی‌مانده‌ها پذیرفته شد.

¹ Diagnostics



داد در مقایسه با سایر متغیرهای واکنش تاثیر بیشتری بر راندمان حذف دگزامتازون ندارد.

زمان واکنش یکی از مهم‌ترین متغیرهای تاثیرگذار بر طراحی و عملکرد هر فرایند شیمیایی و از جمله فرایند اکسیداسیون است. در واقع زمان واکنش زمان مورد نیاز برای رسیدن به اهداف تصفیه مورد نظر می‌باشد (Goslan et al., 2006). هرچند راندمان حذف در همه‌ی آزمایش‌های صورت گرفته به واسطه‌ی افزایش میزان تماس بین اکسیدکننده و آلاینده با گذشت زمان افزایش یافته است اما میزان سرعت تخریب و حذف دگزامتازون نسبت به زمان‌های ابتدایی شروع فرایند با کاهش قابل توجهی مواجه شده است. این کاهش سرعت حذف دگزامتازون با وجود افزایش زمان واکنش ناشی از کاهش غلظت اولیه دگزامتازون و پرسولفات نسبت به زمان شروع فرایند است که به کاهش تماس بین آنها و در نهایت کاهش سرعت حذف دگزامتازون منتهی شده است (Elmorsi et al., 2010).

همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود راندمان حذف با افزایش زمان تماس افزایش یافته به طوری که در ۱۵ تا ۲۰ دقیقه اول حداکثر راندمان حذف اتفاق افتاده است و پس از آن شیب نمودار که همان سرعت حذف تجزیه می‌باشد با گذر زمان کاهش یافته و همانطور که پیشتر گفته شد این کاهش سرعت ناشی از کاهش غلظت اولیه دگزامتازون و پرسولفات است.

نتایج نشان داد با افزایش دوز $S_2O_8^{2-}$ راندمان حذف نیز افزایش می‌یابد. افزایش غلظت پرسولفات و فتولیز ناشی از پرتو فرابنفش منجر به تولید رادیکال‌های سولفات ($SO_4^{\cdot-}$) خواهد شد. البته باید به این نکته توجه کرد که افزایش بیش از حد غلظت $S_2O_8^{2-}$ سبب مهار شدگی رادیکال سولفات می‌شود (Saien et al., 2015). همچنین با توجه به تکرار آزمایشات در شرایط بهینه برای غلظت‌های متفاوت پرسولفات در مدت زمان‌های مختلف، مشخص شد که راندمان حذف دگزامتازون با افزایش غلظت پرسولفات افزایش می‌یابد به نحوی که می‌توان با افزایش غلظت پرسولفات، در زمان‌های کمتر به راندمان حذف مشابه دست یافت.

۶۰ دقیقه کمتر از ۱۰ درصد بود. این در حالی است که راندمان حذف دگزامتازون در حضور پرسولفات سدیم به مراتب افزایش یافت. افزایش راندمان حذف دگزامتازون به واسطه‌ی حضور رادیکال‌های سولفات است که از فتولیز پرسولفات سدیم به وسیله‌ی تابش پرتو فرابنفش حاصل شده است (Saien et al., 2015).

در بررسی اثر پرتو فرابنفش به‌تنهایی و کاربرد همزمانش با پرسولفات سدیم مشاهده شد که در تمام زمان‌های آزمایش، استفاده تلفیقی پرسولفات و پرتو فرابنفش بالاتر از کاربرد آن به‌تنهایی می‌باشد. راندمان حذف دگزامتازون در مدت زمان ۶۰ دقیقه زمان انجام واکنش با استفاده از فرایندهای UV و $UV/S_2O_8^{2-}$ به ترتیب ۷/۴ و ۱۰۰ درصد حاصل شد، به طوری که کاربرد همزمان پرتو فرابنفش و پرسولفات باعث افزایش ۹۳ درصدی راندمان حذف گردید.

نتایج بدست آمده در این مطالعه نشان داد افزایش pH منجر به کاهش راندمان حذف در شرایط یکسان انجام فرایند $UV/S_2O_8^{2-}$ شده است اما در pH‌های پایین‌تر با مقادیر کمتر اکسیدلنت و در مدت زمان کمتر، راندمان بالاتر حذف دگزامتازون حاصل گردیده است. به عبارت دیگر در شرایط اسیدی و در حضور پرسولفات سدیم راندمان حذف بیشتری به ثبت رسیده است. به طور کلی میزان تولید رادیکال سولفات با افزایش pH کاهش می‌یابد، این اتفاق به دلیل ایجاد شرایط مناسب‌تر برای واکنش‌های تولید رادیکال هیدروکسیل صورت می‌گیرد. در نتیجه به طور کلی افزایش pH با کاهش تولید و حضور رادیکال سولفات و تغییر گونه‌های اکسیدکننده از رادیکال سولفات به رادیکال هیدروکسیل و در نهایت کاهش پتانسیل اکسیداسیون، قابل توجیه می‌باشد (Xu et al., 2017). همچنین نتایج نشان داد که در هر سه سطح pH (۳، ۶، ۹) راندمان حذف ۱۰۰ درصدی دگزامتازون امکانپذیر می‌باشد. بنابراین علیرغم تاثیر بسزای pH در فرایند $UV/S_2O_8^{2-}$ اما در این مطالعه با توجه به نتایج آزمون ANOVA و تاثیر همزمان سایر پارامترهای مستقل یعنی غلظت اولیه آلاینده، میزان دوز پرسولفات و زمان فرایند، pH با مقدار P برابر ۰/۴۳۸۷ و مقدار F برابر ۰/۶۳ نشان

پرسولفات سدیم ۲/۷ میلی مول بر لیتر و برای غلظت اولیه دگزامتازون ۵/۲ میلی گرم در لیتر تعیین گردید.

نتیجه گیری

نتایج مطالعه حاضر نشان داد مدل درجه دوم در حذف دگزامتازون توسط فرایند $UV/S_2O_8^{2-}$ مناسب بوده و طراحی سطح پاسخ برای ارزیابی تعداد زیادی از متغیرها با کمترین تعداد آزمایش‌ها قابل بررسی می‌باشد. با کاهش pH، غلظت دگزامتازون اولیه و نیز با افزایش غلظت پرسولفات و زمان تماس راندمان حذف دگزامتازون افزایش یافت. با توجه به این موضوع بین مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل با نتایج حاصل از آزمایش‌ها تطابق خوبی وجود دارد.

نتایج حاصل از این مطالعه بیانگر این موضوع است که می‌توان با استفاده از مدل آماری سطح پاسخ، در تعداد معینی از آزمایش‌ها در مرحله بهینه شده، فرایند $UV/S_2O_8^{2-}$ را بهینه‌سازی نمود. همچنین با توجه به راندمان حداکثری (۱۰۰ درصدی) دگزامتازون در مدت زمان ۳۴ دقیقه و با توجه به پایداری پرسولفات و توانایی اکسیداسیون بالای رادیکال‌های سولفات ($SO_4^{\cdot-}$)، می‌توان از فرایند $UV/S_2O_8^{2-}$ جهت حذف دگزامتازون از محلول‌های آبی استفاده نمود. پیشنهاد می‌گردد تاثیر یون‌هایی مانند بی کربنات، نیتريت، نیترات، سولفات و کلراید بر روی این فرایند مورد بررسی قرار گیرد. همچنین میزان معدنی‌سازی دگزامتازون با استفاده از روش پرسولفات و احتمال ایجاد محصولات جانبی نیز شناسایی و مورد بررسی قرار گیرد.

سپاسگزاری

این مقاله حاصل نتایج پایان نامه دانشجویی آقای کامیار آرمان برای اخذ درجه دکتری تخصصی در رشته مهندسی محیط زیست - آب و فاضلاب از دانشگاه تهران است. بدینوسیله نویسندگان مقاله سپاس و تشکر خود را به حضور مسئولین محترم دانشکده محیط زیست دانشگاه تهران، استاتید محترم دانشکده و کلیه کسانی که به هر نحو در اجرای این تحقیق همکاری و مساعدت نموده اند صمیمانه ابراز می‌دارند.

همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود افزایش غلظت اولیه دگزامتازون به عنوان آلاینده باعث کاهش راندمان حذف دگزامتازون با استفاده از فرایند $UV/S_2O_8^{2-}$ می‌گردد. واضح است که افزایش غلظت آلاینده (غلظت اولیه دگزامتازون) و ثابت بودن غلظت ترکیبات اکسید کننده (پرسولفات) باعث می‌شود که مقدار لازم ترکیبات اکسید کننده و رادیکال‌های اکساینده سولفات ($SO_4^{\cdot-}$) برای حذف دگرماتازون فراهم نگردد و بخش قابل توجهی از غلظت اولیه دگزامتازون بدون حذف باقی بماند. از طرفی غلظت‌های بالای دگزامتازون می‌تواند باعث جذب پرتو فرابنفش شده و به این ترتیب سبب کاهش فرایند فتولیز پرسولفات و در نتیجه کاهش تولید رادیکال‌های سولفات شود (Shokoochi & Salari, 2018).

بهینه‌سازی فرایند فرایند $UV/S_2O_8^{2-}$

به‌منظور بدست آوردن شرایط بهینه برای حذف دگزامتازون با استفاده از فرایند $UV/S_2O_8^{2-}$ از محلول‌های آبی، فرایند بهینه‌سازی در جستجوی ترکیبی از سطوح متغیرهاست که حداکثر حذف در آن رخ دهد. نرم‌افزار سطح پاسخ طی مراحل بهتری شرایط عملیاتی را در محدوده متغیرهای کاربردی pH، زمان تماس، غلظت پرسولفات و غلظت اولیه دگزامتازون ورودی به فرایند را انتخاب و پیش‌بینی می‌نماید که به عنوان بهترین شرایط قابل دستیابی فرایند مطرح می‌باشد. این برنامه شرایط مطلوب برای هر متغیر را به صورت ویژه و سپس بر پایه هدف، پاسخ مورد نظر را بهینه می‌کند.

راندمان ۱۰۰ درصدی حذف دگزامتازون به وسیله مدل تحت شرایط بهینه پیش‌بینی شد. به عبارتی ضریب مطلوبیت در شرایط بهینه طراحی شده با روش سطح پاسخ برای حذف دگزامتازون، ۱۰۰ درصد بیان شده است. بعد از تایید آزمون‌های تجربی با مقادیر پیش‌بینی شده، مشخص شد حداکثر راندمان زمانی بدست می‌آید که هر متغیر در مقدار بهینه خود قرار داشته باشد. این شرایط برای پارامترهای pH معادل ۷/۷، زمان تماس ۳۴ دقیقه، غلظت



منابع

- Abbas, M., 2020. Experimental investigation of activated carbon prepared from apricot stones material (ASM) adsorbent for removal of malachite green (MG) from aqueous solution. *Adsorption Science & Technology*, 38(1-2), 24-45.
- Agarwal, S., Tyagi, I., Gupta, V. K., Dastkhon, M., Ghaedi, M., Yousefi, F., & Asfaram, A. 2016. Ultrasound-assisted adsorption of Sunset Yellow CFC dye onto Cu doped ZnS nanoparticles loaded on activated carbon using response surface methodology based on central composite design. *Journal of Molecular Liquids*, 219, 332-340.
- Amooy, A. A., Amouei, A., Tashakkorian, H., & Mohseni, S. N. 2016. Performance of Clinoptilolite Zeolite in Removal of Dexamethasone from Aqueous Solutions. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 25(133), 128-137.
- Arsand, D. R., Kümmerer, K., & Martins, A. F. 2013. Removal of dexamethasone from aqueous solution and hospital wastewater by electrocoagulation. *Science of the Total Environment*, 443, 351-357.
- Bina, B., Hajizadeh, Y., Karimi, S., Ahmadnia, H., & Meserghani, M. 2018. Efficiency of Electro-Persulfate Process Optimized with Hydrogen Peroxide in Removal of Hospital Wastewater COD by Response Surface Methodology. *Journal of Rafsanjan University of Medical Sciences*, 17(5), 407-420.
- Chen, X., Du, W., & Liu, D. 2008. Response surface optimization of biocatalytic biodiesel production with acid oil. *Biochemical Engineering Journal*, 40(3), 423-429.
- Da Silva, W. L., Lansarin, M. A., dos Santos, J. H. Z., Da Rocha, Z. N., & Pepe, I. M. 2016. Electrochemical and catalytic studies of a supported photocatalyst produced from petrochemical residue in the photocatalytic degradation of dexamethasone and guaifenesin drugs. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227(7), 1-9.
- Devi, P., Das, U., & Dalai, A. K. 2016. In-situ chemical oxidation: principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems. *Science of the Total Environment*, 571, 643-657.
- Elmorsi, T. M., Riyad, Y. M., Mohamed, Z. H., & Abd El Bary, H. M. 2010. Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 352-358.
- Eslami, A., Asadi, A., Meserghani, M., & Bahrami, H. 2016. Optimization of sonochemical degradation of amoxicillin by sulfate radicals in aqueous solution using response surface methodology (RSM). *Journal of molecular liquids*, 222, 739-744.
- Federation, W.E. and Aph Association, 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA, 21.
- Goslan, E. H., Gurses, F., Banks, J., & Parsons, S. A. 2006. An investigation into reservoir NOM reduction by UV photolysis and advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 65(7), 1113-1119.
- Hilles, A. H., Amr, S. S. A., Hussein, R. A., El-Sebaie, O. D., & Arafa, A. I. 2016. Performance of combined sodium persulfate/H₂O₂ based advanced oxidation process in stabilized landfill leachate treatment. *Journal of environmental management*, 166, 493-498.



Hopanna, M., Mangalgiri, K., Ibitoye, T., Ocasio, D., Snowberger, S. and Blaney, L., 2020. UV-254 transformation of antibiotics in water and wastewater treatment processes. In *Contaminants of Emerging Concern in Water and Wastewater* (pp. 239-297). Butterworth-Heinemann.

Kazemi, F., Zamani, H., Abedi, M., Ebrahimi, M. 2021. 'Photodegradation of Tramadol Using α -Fe₂O₃ nanoparticles/ 12-tungstosilicic Acid as an Efficient Photocatalyst in Water Sample Employing Box-Behnken Design', *Chemical Methodologies*, 5(6), 522-533.

Kwon, M., Kim, S., Yoon, Y., Jung, Y., Hwang, T. M., Lee, J., & Kang, J. W. 2015. Comparative evaluation of ibuprofen removal by UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ processes for wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 269, 379-390.

Li, W., Jain, T., Ishida, K., & Liu, H. 2017. A mechanistic understanding of the degradation of trace organic contaminants by UV/hydrogen peroxide, UV/persulfate and UV/free chlorine for water reuse. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 3(1), 128-138.

Nahar, L., & Sarker, S. D. 2019. *Chemistry for pharmacy students: general, organic and natural product chemistry*. John Wiley & Sons.

Obotey Ezugbe, E. and Rathilal, S., 2020. Membrane technologies in wastewater treatment: a review. *Membranes*, 10(5), p.89.

Rahmani, H., Rahmani, K., Rahmani, A., & Zare, M. R. 2015. Removal of dexamethasone from aqueous solutions using sono-nanocatalysis process. *Research Journal of Environmental Sciences*, 9(7), 320.

Saien, J., Osali, M., & Soleymani, A. R. 2015. UV/persulfate and UV/hydrogen peroxide processes for the treatment of salicylic acid: effect of operating parameters, kinetic, and energy consumption. *Desalination and Water Treatment*, 56(11), 3087-3095.

Shajari, M., Rostamizadeh, K., Shapouri, R. and Taghavi, L., 2020. Eco-friendly curcumin-loaded nanostructured lipid carrier as an efficient antibacterial for hospital wastewater treatment. *Environmental Technology & Innovation*, 18, p.100703.

Sharma, J., Mishra, I. M., Dionysiou, D. D., & Kumar, V. 2015. Oxidative removal of Bisphenol A by UV-C/peroxymonosulfate (PMS): Kinetics, influence of co-existing chemicals and degradation pathway. *Chemical Engineering Journal*, 276, 193-204.

Shi, Z.Q., Zhou, Y.Z., Yang, Z.B., DAI, W., SHANG, J.C., DENG, X.C. and HE, D.P., 2012. Approach the contamination of dexamethasone in the effluent water. *Guide of China Medicine*, 10(9), pp.319-321.

Shokoohi, R. and Salari, M., 2018. Performance survey of the advanced oxidation process of UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈ in Dexamethasone removal from aqueous solutions. *J Neyshabur Univ Med Sci*, 6(1), pp.81-92.

Walter, W.G., 1961. *Standard methods for the examination of water and wastewater*.

Xiang, W., Zhang, X., Chen, J., Zou, W., He, F., Hu, X., Tsang, D.C., Ok, Y.S. and Gao, B., 2020. Biochar technology in wastewater treatment: A critical review. *Chemosphere*, 252, p.126539.



Xu, X. R., & Li, X. Z. 2010. Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion. *Separation and purification technology*, 72(1), 105-111.

Xu, Z., Shan, C., Xie, B., Liu, Y., & Pan, B. 2017. Decomplexation of Cu (II)-EDTA by UV/persulfate and UV/H₂O₂: efficiency and mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, 200, 439-447.

Yuan, F., Hu, C., Hu, X., Wei, D., Chen, Y., & Qu, J. 2011. Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/H₂O₂ process. *Journal of hazardous materials*, 185(2-3), 1256-1263.

Zhang, X., Ma, Y., Tang, T., Xiong, Y. and Dai, R., 2020. Removal of cyanobacteria and control of algal organic matter by simultaneous oxidation and coagulation-comparing the H₂O₂/Fe (II) and H₂O₂/Fe (III) processes. *Science of The Total Environment*, 720, p.137653.

Zhang, Y., Zhang, J., Xiao, Y., Chang, V. W., & Lim, T. T. 2016. Kinetic and mechanistic investigation of azathioprine degradation in water by UV, UV/H₂O₂ and UV/persulfate. *Chemical Engineering Journal*, 302, 526-534.



Optimization of Dexamethasone Photochemical Oxidation Process Based on Sulfate Radicals using Response Surface Methodology

Kamyar Arman¹, Majid Baghdadi^{2*}, Alireza Pardakhti³

Abstract

Dexamethasone is one of the most widely used glucocorticosteroids in medical centers. Due to the inefficiency of conventional treatment methods in its removal from wastewater, it is necessary to evaluate the use of sulfate radicals to properly remove this contaminant from aqueous solutions. The aim of this study was to investigate the removal of dexamethasone from aqueous solutions by sulfate radical under ultraviolet irradiation ($UV/S_2O_8^{2-}$) using the Response Surface Methodology (RSM). Dexamethasone removal efficiency in this method by investigating the effect of pH variables between 3 to 9, persulfate (0.5-5 mM/L), initial concentration of dexamethasone (2-10 mg/L) and reaction time (10 to 60 minutes) Was investigated. Dexamethasone concentrations were measured using a high-performance liquid chromatography (HPLC) at 213 nm. The results showed that the $UV/S_2O_8^{2-}$ process is effective in the complete removal of dexamethasone, so that by decreasing the pH and concentration of the initial dexamethasone as well as by increasing the concentration of persulfate and reaction time, the removal efficiency of dexamethasone increases. The results of this study showed that the $UV/S_2O_8^{2-}$ process can be optimized in a certain number of experiments using the response surface methodology. Dexamethasone removal under optimal conditions of pH (7.7), persulfate concentration (2.7 mM/L), initial concentration of dexamethasone (5.2 mg/L) and reaction time of 34 minutes is 100 %. Due to the stability and high oxidation ability of sulfate radicals ($SO_4^{\cdot-}$), It is recommended to use $UV/S_2O_8^{2-}$ process to remove dexamethasone from aqueous solutions.

Keywords: Aqueous solutions, Dexamethasone, Photochemical, Response surface methodology, Sulfate radical

¹ - PhD Graduated Student, Department of Environmental Engineering, Faculty of Environment, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran (kamyar.arman@ut.ac.ir)

² *- Assistant Professor, Department of Environmental Engineering, Faculty of Environment, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran (m.baghdadi@ut.ac.ir)

³ - Assistant Professor, Department of Environmental Engineering, Faculty of Environment, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran (alirezap@ut.ac.ir)