



دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز
فصلنامه آلودگی‌های محیطی و توسعه پایدار شهری

دوره ۱، شماره ۴، پیاپی ۴
زمستان ۱۴۰۳، صفحات ۷۰-۵۹

"مقاله پژوهشی"

حذف دیکلوفناک از محیط‌های آبی توسط فرایند UV/TiO_2 در یک فوتوراکتور ناپیوسته با بستر ثابت: بهینه‌سازی به روش سطح پاسخ

آیسان رحیم پور جاوید*

دانش آموخته کارشناسی ارشد شیمی کاربردی، گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

*نویسنده مسئول مکاتبات: a.rahimpourjavid@gmail.com

(دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۰۱/۲۵، پذیرش نهایی: ۱۴۰۴/۰۲/۰۶)

چکیده

در این کار تحقیقی حذف یک آلاینده دارویی تحت عنوان دیکلوفناک (DCF) با استفاده از فرایند UV/TiO_2 در یک فوتوراکتور ناپیوسته با بستر ثابت مورد بررسی قرار گرفته و شرایط عملیاتی موثر در کارایی فرایند به روش سطح پاسخ (RSM) از نوع طراحی ترکیب مرکزی (CCD) بهینه‌سازی شده است. نتایج طراحی آزمایش نشان‌دهنده اثر مثبت پارامترهای زمان تابش نور، دبی حجمی و اثر منفی پارامترهای غلظت اولیه DCF و pH در رانندگی حذف آلاینده مورد نظر (DCF) از محیط‌های آبی می‌باشد. همچنین از پارامترهای مؤثر در رانندگی حذف، بیشترین تأثیر مربوط به پارامترهای زمان تابش و pH می‌باشد. مقدار pH بهینه برای حذف DCF در فرایند مذکور حوالی ۴/۵ می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: فوتوراکتور ناپیوسته با بستر ثابت، دیکلوفناک، روش سطح پاسخ، طراحی ترکیب مرکزی، UV/TiO_2

مقدمه

با توجه به محدودیت منابع طبیعی آب قابل شرب، استفاده بی‌رویه از آن باید کنترل شود. بنابراین، تصفیه و بازیابی پساب‌های شهری و صنعتی برای استفاده مجدد و کاهش آلودگی محیط زیست، اهمیت روزافزونی پیدا کرده است. هر چه میزان آلاینده‌ها در فاضلاب‌ها و پساب‌های صنعتی بیشتر باشد، خطر تخلیه آن‌ها به محیط طبیعی افزایش می‌یابد (۱). به منظور جلوگیری از اثرات مخرب ناشی از وجود این مواد شیمیایی، روش‌های مختلفی از قبیل جذب سطحی، تجزیه بیولوژیکی، فوتوکاتالیز و اوزونکافت از اوایل دهه ۱۹۷۰ پیشنهاد شده است تا آلاینده‌های محیطی را حذف کنند (۲،۳). امروزه اغلب ترکیبات دارویی موجود در آب، فاضلاب، لجن و رسوبات به عنوان آلاینده‌های در حال ظهور شناخته می‌شوند. این آلاینده‌ها حتی در مقادیر نانوگرم بر لیتر نیز می‌توانند اثرات زیان‌بار و مضر برای سلامت انسان‌ها و سایر موجودات داشته باشند. دیکلوفناک رایج‌ترین داروی ضد التهابی است که حتی بدون نسخه پزشک نیز قابل تهیه است. بنابراین مازاد این دارو در فاضلاب‌های خانگی به عنوان یک آلاینده پایدار در برابر محیط زیست به وفور یافت می‌شود. ورود این آلاینده از طریق فاضلاب‌های خانگی، صنعتی و تخلیه پساب‌های صنعتی به آب‌های رودخانه‌ها و دریاها اثرات نامطلوبی بر محیط زیست دارد (۴). در میان

روش‌های مختلف ارائه شده برای از بین بردن و تجزیه آلاینده‌های محیطی، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته^۱ (AOPs) به منظور حذف کامل انواع مختلف آلاینده‌ها بسیار مؤثر می‌باشند (۵ و ۶). فوتوکاتالیز ناهمگن^۲ یکی از روش‌های پیشرفته‌ای است که اخیراً مطالعات زیادی روی آن صورت گرفته است. این فرایند جزء فرایندهای AOPs می‌باشد که طی آن، آلاینده‌ها در مقابل تابش نور UV و در حضور فوتوکاتالیزورهایی مانند TiO₂ و ZnO و همینطور فوتوکاتالیست‌های چند منظوره تخریب می‌شوند (۷ و ۸). مهم‌ترین کشفی که زمینه واکنش فوتوکاتالیزوری را ترقی داد "اثر هوندا-فوجی‌شیما" بود که برای اولین بار در سال ۱۹۷۲ گزارش شد و زمینه مطالعات واکنش‌های فوتوکاتالیزوری را بطور گسترده افزایش داد (۹). در فرایند فوتوکاتالیز ناهمگن از یک نیمه‌رسانای اکسیدی نظیر تیتانیوم دی‌اکسید به عنوان فوتوکاتالیزور برای پاک‌سازی محیط زیست استفاده می‌شود. تیتانیوم دی‌اکسید به خاطر اینکه نسبتاً ارزان، غیرسمی و با حفره‌های با قدرت ترکیب شوندگی قوی با اکسیژن است، یک فوتوکاتالیزور ایده‌ال به شمار می‌آید. مطالعاتی که در زمینه حذف ترکیبات دارویی توسط فرایند فوتوکاتالیز ناهمگن صورت گرفته است، اغلب از نانوذرات نیمه‌رسانای اکسیدی به صورت دوغابی^۳ در حذف این ترکیبات بهره برده شده است (۱۰-۱۲). به عنوان نمونه ریزو^۴ و همکارانش حذف و

² Heterogeneous photocatalysis³ Slurry⁴ Rizzo¹ Advanced Oxidation Processes

معدنی‌سازی DCF را در سیستم راکتور ناپیوسته مورد مطالعه قرار دادند. در این مطالعه از فوتوکاتالیست TiO_2 در وضعیت دوغابی برای حذف محدوده وسیعی از غلظت DCF ($5-80 \text{ mg L}^{-1}$) بهره بردند. در این تحقیق تحت شرایط $\text{DCF} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ و $\text{TiO}_2 = 200 \text{ mg L}^{-1}$ حذفی در حدود ۹۸٪ برای زمان تابش ۶۰ دقیقه گزارش گردید (۱۳). اکیوس^۱ و همکارانش نیز به مطالعه حذف فوتوکاتالیزوری DCF در حضور انواع مختلف فوتوکاتالیست TiO_2 تجاری در وضعیت دوغابی پرداختند و نشان دادند TiO_2 -P25 و TiO_2 -UV100 که به ترتیب محصول شرکت‌های دگوسا^۲ و زاختلبن^۳ می‌باشند بیش‌ترین فعالیت نوری را در مقایسه با سایر انواع تجاری TiO_2 در حذف DCF دارند. در این کار تحت شرایط $\text{DCF} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ و $\text{TiO}_2 = 250 \text{ mg L}^{-1}$ حذفی در حدود ۸۰٪ برای زمان تابش ۲۴۰ دقیقه گزارش گردید (۱۴). در سال ۲۰۲۴ تحقیقی در خصوص مقایسه کارایی جذب سطحی و فوتوکاتالیز ناهمگن (UV/TiO_2) در وضعیت دوغابی در حذف چهار آلاینده دارویی (ایوپروفن، دیکلوفناک، کاربامازپین، و سولفامتوکسازول) صورت گرفت. نتایج تحقیق به وضوح نشان داد که فرایند فوتوکاتالیز کارایی بیشتری از جذب سطحی این ترکیبات بر روی کربن فعال دارد (۱۵). استفاده از نانوذرات اکسیدی در وضعیت دوغابی دارای یکسری معایب است که از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: تیرگی محلول و عدم

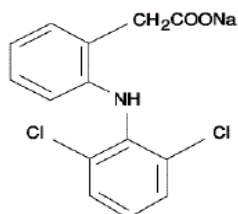
رسیدن نور به تمام بخش‌های نمونه، عدم امکان جداسازی کامل کاتالیزور بویژه در مواردی که از نانوذرات کاتالیزوری استفاده می‌شود، اتلاف کاتالیزور، نیاز به یک مرحله جداسازی جامد-مایع و مشکلات ناشی از حالت دوغابی در راکتورهای پیوسته بویژه مشکل ته‌نشست کاتالیزور و افت قابل توجه فعالیت آن (۱۶).

هدف از انجام این تحقیق، بهینه‌سازی پارامترهای موثر در حذف DCF (غلظت اولیه دیکلوفناک، pH اولیه محلول، دبی حرکت سیال و زمان تابش نور) در یک فوتوراکتور با جریان چرخشی و پر شده از نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید تثبیت شده بر روی گلوله‌های شیشه‌ای می‌باشد. برای این منظور از روش سطح پاسخ (RSM^4) از نوع طراحی ترکیب مرکزی (CCD^5) بهره برده خواهد شد.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده

DCF محصول شرکت EXIR, Wien, Austria بوده و ساختار آن در شکل (۱) ارایه شده است. پودر تیتانیوم دی‌اکسید P25 (TiO_2 -P25) محصول شرکت دگوسا می‌باشد. HCl و NaOH از شرکت مرک (Merck) تهیه شده است.



شکل (۱): ساختار مولکولی DCF

⁴ Response Surface Methodology (RSM)

⁵ Central Composite Design (CCD)

¹ Achilleos

² Degussa

³ Sachtleben

فوتوراکتور با بستر پر شده (PBR)^۱

کلیه کارهای عملی این پروژه در یک سیستم چرخشی متشکل از یک فوتوراکتور لوله‌ای و یک تانک همزده انجام شده است. در فوتوراکتور لوله‌ای نانوذرات TiO₂-P25 به صورت لایه‌ای نازک با استفاده از روش اتصال حرارتی^۲ که به روش PMTP^۳ نیز موسوم است بر روی گلوله‌های شیشه‌ای تثبیت شده و داخل فوتوراکتور پر شده‌اند. لامپ در داخل فوتوراکتور لوله‌ای غوطه‌ور شده و با تابش از مرکز فوتوراکتور بکار گرفته شده است. جنس فوتوراکتور از استیل بوده و دارای قطر داخلی ۳۲ mm، ضخامت ۲ mm و ارتفاع ۲۸۸ mm می‌باشد. در مرکز فوتوراکتور لامپ UV-C (16 W, Philips, Holland) با طول موج نشری ۲۵۴ nm در داخل یک غلاف از جنس کوارتز با قطر داخلی ۲۰ mm و ضخامت ۱ mm قرار گرفته است. برای تزریق محلول به داخل فوتوراکتور، از یک پمپ پریستالتیک (Heidolph, PD 5001) با قابلیت تغییر شدت جریان ورودی، استفاده شده است. جریان محلول پس‌اب از قسمت پایین فوتوراکتور (ورودی سیستم) وارد و از بالای راکتور (خروجی سیستم) خارج و مجدداً وارد تانک همزده می‌شود.

نحوه انجام آزمایش در فوتوراکتور PBR

ابتدا یک محلول به حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر و با غلظت ۱۰ mg L⁻¹ از DCF از محلول مادر تهیه، سپس به یک بشر منتقل گردیده و با همزن مغناطیسی با دور مشخص، هم‌زده شد. پمپ پریستالتیک در دبی مشخص قرار داده و روشن شد. بعد از اینکه محلول

آزمایشی به طور کامل در سیستم چرخشی مورد نظر سیرکوله شد و سیستم به حالت پایداری رسید، لامپ فوتوراکتور و کرنومتر را همزمان روشن نموده و در فواصل زمانی ۱۵ دقیقه از محلول داخل تانک همزده نمونه‌گیری کرده و توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر (Shimadzu, UV mini-1240) جذب آن در طول موج ۲۷۶ nm توسط یک سل کوارتز خوانده شد. بعد از اینکه جذب خوانده شد با استفاده از نمودار کالیبراسیون رسم شده در طول موج ۲۷۶ nm غلظت DCF را در هر لحظه محاسبه کرده و از روی آن میزان درصد حذف در هر لحظه محاسبه می‌شود. این آزمایش در شرایط مختلف تکرار و میزان حذف DCF بررسی شد.

نتایج و بحث

جهت بدست آوردن آثار اصلی و متقابل متغیرهای مستقل تأثیرگذار بر میزان پاسخ، در فرایند حذف DCF در فوتوراکتور با بستر پر شده از روش RSM استفاده شده است. مطالعه صورت گرفته از نوع طراحی ترکیب مرکزی (CCD) می‌باشد. در این روش تأثیر ۴ فاکتور pH، غلظت اولیه DCF، دبی حجمی و زمان تابش نور بر میزان پاسخ (درصد حذف DCF) مورد بررسی قرار گرفته است. حدود و سطوح کلیه فاکتورهای مورد استفاده در جدول (۱) ارائه شده است. لازم به ذکر است، مقدار α را از رابطه $\alpha = 2k/4$ می‌توان محاسبه نمود. در این رابطه k بیانگر تعداد فاکتور می‌باشد. با توجه به تعداد ۴ فاکتور در طراحی، مقدار α برابر با ۲ می‌باشد. آزمایشات طراحی شده و نتایج تجربی مربوطه نیز در جدول (۲) قابل مشاهده می‌باشد.

³ Previously Made Titania Powder (PMTP)¹ Packed Bed Reactor (PBR)² Heat attachment

جدول (۱): فاکتورها و سطوح آنها

محدوده ها و سطوح					فاکتور
+α	+۱	۰	-۱	-α	
۳۵	۳۰	۲۵	۲۰	۱۵	A: غلظت اولیه DCF (mg L ⁻¹)
۲۴۰	۲۰۰	۱۶۰	۱۲۰	۸۰	B: دبی حجمی جریان (mL min ⁻¹)
۱۲۰	۹۰	۱۶۰	۳۰	۰	C: زمان تابش نور (min)
۸	۷	۶	۵	۴	pH :D

$$R = ۲۳/۴۶ - ۵/۵۰ \times A + ۰/۳۴ \times B + ۱۱/۲۶ \times C - ۹/۵۲ \times D - ۲/۶۰ \times A \times B - ۱/۰۷ \times A \times C + ۱/۰۷ \times A \times D - ۲/۴۲ \times B \times C - ۳/۱۸ \times B \times D - ۱/۴۶ \times C \times D + ۰/۵۵ \times A^2 + ۴/۱۸ \times B^2 + ۲/۰۲ \times C^2 + ۵/۱۰ \times D^2 \quad (۱)$$

در این معادله R، درصد حذف DCF (پاسخ) می باشد. برای بررسی کفایت مدل به دست آمده، از روش آنالیز واریانس استفاده شده است. نتایج این آنالیز در جدول (۳) ارائه شده است.

پس از استخراج نتایج حاصل از انجام آزمایش ها، امکان ارائه یک مدل ریاضی مناسب بین متغیرهای مستقل و میزان پاسخ (متغیر وابسته) مورد مطالعه قرار گرفته وجود خواهد داشت. معادله بدست آمده بین پاسخ و هر کدام از فاکتورها در حالت کدبندی شده با معادله (۱) بیان می شود:

جدول (۲): آزمایشات طراحی شده به روش CCD و نتایج تجربی مربوطه

فاکتورها و پاسخ های تجربی بدست آمده					شماره
R _{Exp.} % پاسخ های تجربی	D: pH	C: Irradiation time (min)	B: Flow (mL min ⁻¹)	A: [DCF] (mg L ⁻¹)	آزمایش
۱۳/۴۹	۷	۳۰	۲۰۰	۳۰	۱
۵۳/۱۶	۵	۹۰	۱۲۰	۳۰	۲
۶۶/۱۳	۵	۹۰	۲۰۰	۲۰	۳
۳۵/۳۰	۷	۹۰	۱۲۰	۳۰	۴
۱۸/۰۱	۶	۶۰	۱۶۰	۲۵	۵
۳۵/۳۲	۷	۹۰	۲۰۰	۲۰	۶
۲۶/۶۵	۵	۳۰	۱۲۰	۳۰	۷
۱۷/۶۰	۷	۳۰	۱۲۰	۳۰	۸
۲۱/۰۳	۶	۶۰	۱۶۰	۲۵	۹
۶۷/۸۸	۴	۶۰	۱۶۰	۲۵	۱۰
۴۷/۲۴	۷	۹۰	۱۲۰	۲۰	۱۱
۲۱/۶۰	۶	۶۰	۱۶۰	۲۵	۱۲
۲۲/۵۱	۷	۹۰	۲۰۰	۳۰	۱۳
۴۱/۷۱	۵	۹۰	۲۰۰	۳۰	۱۴
۱۵/۶۱	۶	۶۰	۱۶۰	۳۵	۱۵
۱۸/۹۸	۷	۳۰	۲۰۰	۲۰	۱۶

ادامه جدول (۲):

۲۵/۶۴	۵	۳۰	۲۰۰	۳۰	۱۷
۳۲/۰۴	۶	۶۰	۱۶۰	۲۵	۱۸
۵۷/۸۶	۵	۹۰	۱۲۰	۲۰	۱۹
۳۴/۱۸	۶	۶۰	۸۰	۲۵	۲۰
۴۶/۷۲	۶	۶۰	۲۴۰	۲۵	۲۱
۶۰/۴۵	۶	۱۲۰	۱۶۰	۲۵	۲۲
۲۵/۷۷	۶	۶۰	۱۶۰	۲۵	۲۳
۲۲/۳۲	۶	۶۰	۱۶۰	۲۵	۲۴
۲۰/۴۱	۸	۶۰	۱۶۰	۲۵	۲۵
۲۷/۹۶	۵	۳۰	۱۲۰	۲۰	۲۶
۴۹/۱۰	۵	۳۰	۲۰۰	۲۰	۲۷
۳/۱۸	۶	۰	۱۶۰	۲۵	۲۸
۳۶/۲۹	۶	۶۰	۱۶۰	۱۵	۲۹
۲۴/۱۶	۷	۳۰	۱۲۰	۲۰	۳۰

جدول (۳): جدول آنالیز واریانس

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P Prob > F	وضعیت
مدل	۷۴۶۵/۵۵	۱۴	۵۳۳/۲۵	۱۵/۵۶	< ۰/۰۰۰۱	قابل توجه
A: [DCF] (mg L ⁻¹)	۷۲۶/۶۶	۱	۷۲۶/۶۶	۲۱/۲۰	۰/۰۰۰۳	–
B: Flow (mL min ⁻¹)	۲/۷۰	۱	۲/۷۰	۰/۰۷۹	۰/۷۸۲۷	–
C: Time (min)	۳۰۴۲/۴۹	۱	۳۰۴۲/۴۹	۸۸/۷۸	< ۰/۰۰۰۱	–
D: pH	۲۱۷۶/۷۰	۱	۲۱۷۶/۷۰	۶۳/۵۲	< ۰/۰۰۰۱	–
AB	۱۰۸/۴۲	۱	۱۰۸/۴۲	۳/۱۶	۰/۰۹۵۶	–
AC	۱۸/۱۶	۱	۱۸/۱۶	۰/۵۳	۰/۴۷۷۸	–
AD	۱۸/۳۰	۱	۱۸/۳۰	۰/۵۳	۰/۴۷۶۲	–
BC	۹۳/۷۲	۱	۹۳/۷۲	۲/۷۳	۰/۱۱۹۰	–
BD	۱۶۲/۲۹	۱	۱۶۲/۲۹	۴/۷۴	۰/۰۴۵۹	–
CD	۳۴/۱۳	۱	۳۴/۱۳	۱/۰۰	۰/۳۳۴۱	–
A ²	۸/۳۸	۱	۸/۳۸	۰/۲۴	۰/۶۲۸۱	–
B ²	۴۷۸/۶۴	۱	۴۷۸/۶۴	۱۳/۹۷	۰/۰۰۲۰	–
C ²	۱۱۱/۹۰	۱	۱۱۱/۹۰	۳/۲۷	۰/۰۹۰۹	–
D ²	۷۱۳/۷۲	۱	۷۱۳/۷۲	۲۰/۸۳	۰/۰۰۰۴	–
باقیمانده	۵۱۴/۰۴	۱۵	۳۴/۲۷	–	–	–
Lack of Fit	۳۹۴/۶۳	۱۰	۳۹/۴۶	۱/۶۵	۰/۳۰۱۷	غیر قابل توجه
خطای خالص	۱۱۹/۴۱	۵	۲۳/۸۸	–	–	–
کل تصحیح شده	۷۹۷۹/۵۹	۲۹	–	–	–	–

ادامه جدول (۳):

$$R^2 = 0.9356$$

$$\text{Adj. } R^2 = 0.8755$$

$$\text{Pred. } R^2 = 0.6936$$

$$\text{Adequate precision} = 14.66$$

$$\text{C.V. \% (Coefficient of Variation)} = 17.77$$

مقدار F برابر با $15/56$ و همچنین مقدار p کم تر از 0.0001 برای مدل انتخابی بیانگر کفایت بسیار مناسب آن می باشد و فقط 0.01% امکان این هست که مقدار F برای مدل ناشی از نویز باشد. مقدار F برابر با $1/65$ برای Lack of Fit بیانگر عدم اهمیت آن می باشد. عدم اهمیت Lack of Fit بیانگر این مطلب است که مدل مورد نظر در تخمین نتایج به اندازه کافی دقیق می باشد. مقدار کم ضریب تغییر ($17/77$) دقت بالای مدل و قابل اعتماد بودن نتایج آزمایش ها را نشان می دهد. Adequate precision نیز بیانگر نسبت سیگنال به نویز می باشد و مقدار مطلوب برای آن عددی بیش تر از 4 می باشد. مقدار 14.66 در این کار نشان دهنده یک سیگنال مناسب در کل فضای طراحی می باشد (۱۷).

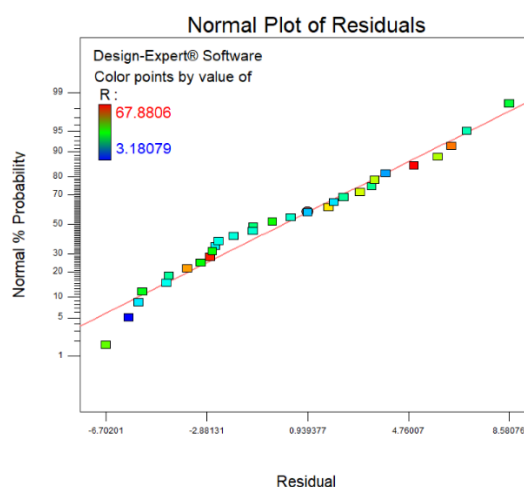
مقدار R^2 نیز می تواند معیاری برای تعیین اهمیت مدل باشد. مقدار R^2 باید به 1 نزدیک باشد در این حالت داده های تجربی می توانند با مدل مورد نظر به خوبی مطابقت نمایند. نتایج حاصله نشان دهنده این واقعیت است که مدل حاصله دارای ضریب همبستگی $R^2 = 0.9356$ است. مقدار R^2 نشان دهنده این امر است که $93/56\%$ از تغییرات در راندمان حذف DCF از متغیرهای مستقل ناشی می شود و این مدل فقط $6/44\%$ از تغییرات را نمی تواند توصیف کند. پارامتر مهم دیگری که می تواند معیاری برای اعتبار مدل ارائه شده باشد پارامتر $\text{Pred. } R^2$ هست. این پارامتر مناسب

بودن مدل در پیش بینی یک مقدار پاسخ را نشان می دهد. این پارامتر در توافق مناسب با $\text{Adj. } R^2$ هست چرا که تفاوت این دو پارامتر با یکدیگر کم تر از 0.2 می باشد.

از آنجاییکه در آنالیز واریانس پارامترهای با مقدار p کم تر از 0.05 ، پارامترهای قابل توجه مدل ارائه شده می باشند، بنابراین پارامترهای: غلظت اولیه DCF (A)، زمان تابش نور (C) و pH (D)، (دبی حجمی - pH) BD، 2 (دبی حجمی) B^2 و 2 (pH) D^2 پارامترهای قابل توجه در مدل ارائه شده می باشند. همچنین مقدار p پارامترها در جدول واریانس و همچنین ضرایب پارامترها در رابطه (۱) به خوبی بیانگر این مطلب است که تأثیر پارامتر pH و زمان تابش نور به مراتب از تأثیر سایر پارامترها بیش تر است. همچنین ضرایب پارامترها در این رابطه نشان می دهد که دبی حجمی و زمان تابش نور در پاسخ (درصد حذف DCF) تأثیر مثبت دارند در صورتیکه پارامترهای غلظت اولیه DCF و pH در پاسخ تأثیر منفی دارند. یعنی با افزایش دبی حجمی و زمان تابش نور، درصد حذف DCF افزایش می یابد؛ در صورتیکه با افزایش غلظت اولیه DCF و pH ، درصد حذف DCF کاهش می یابد.

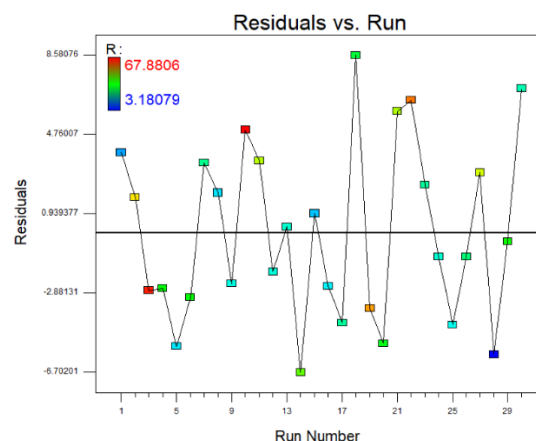
به منظور مطالعه بیش تر اعتبار معادله حاصل، مقادیر باقیمانده (اختلاف بین پاسخ های تجربی و پاسخ های پیش بینی شده) محاسبه شده و در شکل (۲) نمودار درصد احتمال نرمال رسم شده است. خطی بودن شکل

بیانگر توزیع نرمال باقیمانده‌ها و صحیح بودن مدل ارائه شده است.



شکل (۲): منحنی فراوانی توزیع نرمال

در شکل (۳) مقادیر باقیمانده بر حسب شماره آزمایش‌ها نشان داده شده است. تصادفی بودن توزیع باقیمانده‌ها نشان دهنده صحت مدل می‌باشد.



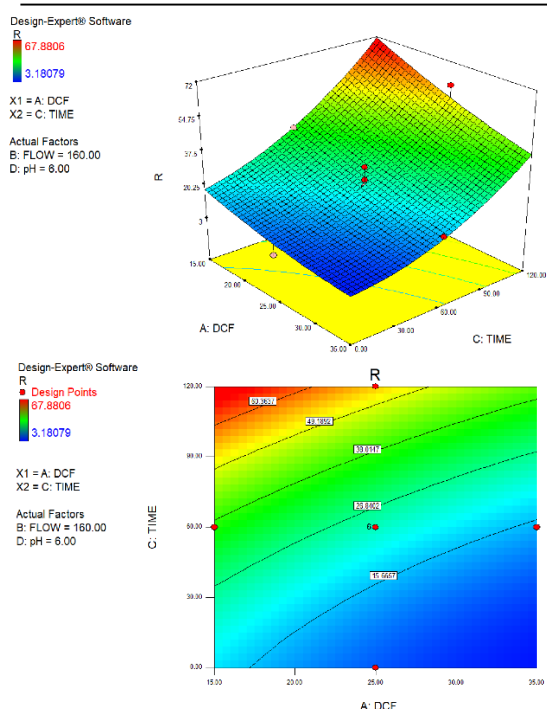
شکل (۳): مقادیر باقیمانده بر حسب شماره آزمایش

DCF را نشان می‌دهد. همانطوریکه از شکل مشخص است با افزایش غلظت اولیه DCF، درصد حذف کاهش می‌یابد. علت این امر این است که با افزایش غلظت اولیه DCF مقدار جذب نور توسط محلول افزایش می‌یابد و کسر بالاتری از نور UV قبل از رسیدن به سطح کاتالیزور، توسط محلول جذب می‌شود، در نتیجه راندمان حذف کاهش پیدا می‌کند (۱۷). از سوی دیگر در شکل (۴) مشاهده می‌شود که با افزایش دبی حجمی، راندمان حذف افزایش می‌یابد، به عبارت دیگر با افزایش دبی حجمی، دفعات چرخش سیال از داخل راکتور و نیز از مقابل لامپ UV و فوتوکاتالیزور بیش‌تر شده و در نتیجه راندمان حذف افزایش می‌یابد.

شکل (۵) تأثیر پارامترهای غلظت اولیه DCF و زمان تابش نور UV در راندمان حذف DCF را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، بالاترین راندمان حذف در بالاترین زمان تابش اتفاق می‌افتد. دلیل این امر این است که با افزایش زمان تابش نور، الکترون‌های بیش‌تری از فوتوکاتالیزور برانگیخته شده و نهایتاً موجب افزایش راندمان حذف می‌شود (۱۷).

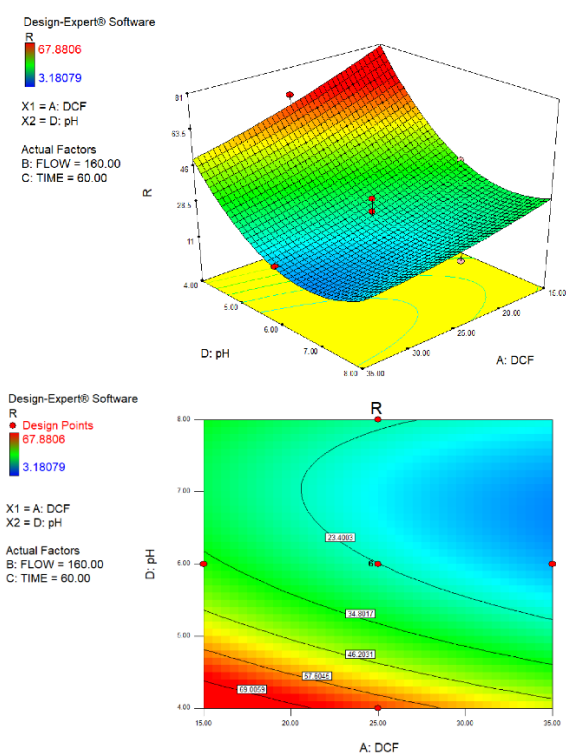
شکل (۶) تأثیر پارامترهای غلظت اولیه DCF و pH، در راندمان حذف DCF را نشان می‌دهد. همانطوری که در شکل مشخص است با افزایش pH، راندمان حذف DCF بطور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر pH مناسب برای حذف DCF، pH بین ۴ تا ۴/۵ می‌باشد. در pH‌های اسیدی نزدیک شدن مولکول‌های غنی از الکترون DCF به سطح با بار مثبت کاتالیزور بهتر صورت گرفته و سبب افزایش راندمان حذف می‌گردد.

به منظور مشاهده و بررسی اثر پارامترها بر روی پاسخ از شکل‌های دوبعدی (کانتور) و سه بعدی حاصله از مدل به دست آمده از روش CCD استفاده شده است. شکل (۴) تأثیر پارامترهای غلظت اولیه DCF و دبی حجمی سیال ورودی بر راندمان حذف



شکل (۵): منحنی دو بعدی و سه بعدی و سه بعدی تأثیر غلظت اولیه

DCF و زمان تابش نور بر راندمان حذف DCF

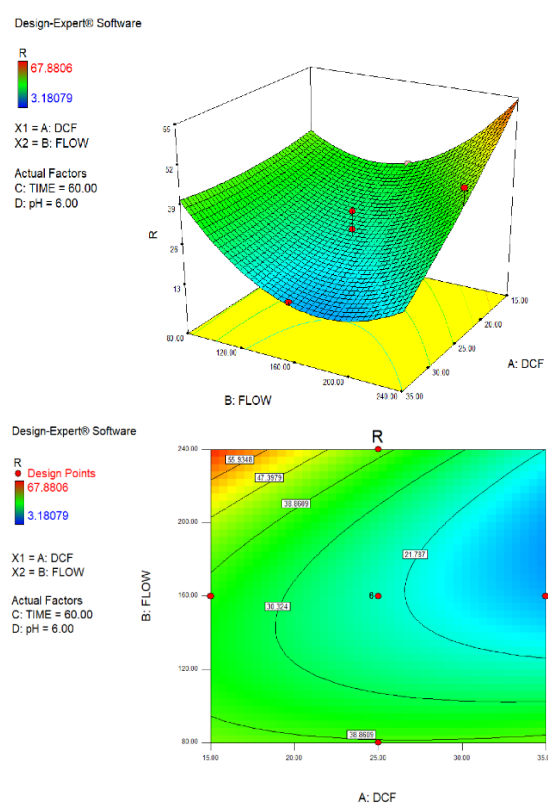


شکل (۶): منحنی دو بعدی و سه بعدی و سه بعدی تأثیر غلظت اولیه

DCF و pH بر راندمان حذف DCF

نتایج حاصل از انجام آزمایشات ارائه شده به روش CCD و نتایج پیش‌بینی شده توسط این روش، در شکل (۷) ارائه شده است. همخوانی مناسبی بین نتایج تجربی و نتایج پیش‌بینی شده وجود دارد. مقدار R^2 برای ۰/۹۳۵۶ و مطابق خوب بین داده‌های تجربی و پیش‌بینی شده را نشان می‌دهد.

به منظور مطمئن شدن از شرایط بهینه به دست آمده، سه مورد از شرایط بهینه پیشنهادی به روش CCD در شکل (۸) نشان داده شده است. در این حالت مقدار درصد پیش‌بینی شده به روش CCD با مقدار تجربی آن مطابقت خوبی دارد. توافق خوب بین مقدار پیش‌بینی شده و مقدار تجربی، اعتبار مدل برای بهینه‌سازی حذف DCF توسط فرایند فوتوکاتالیز ناهمگن در راکتور PBR را تایید می‌کند.



شکل (۷): منحنی دو بعدی و سه بعدی و سه بعدی تأثیر غلظت اولیه

DCF و دبی حجمی بر راندمان حذف DCF

نتیجه‌گیری

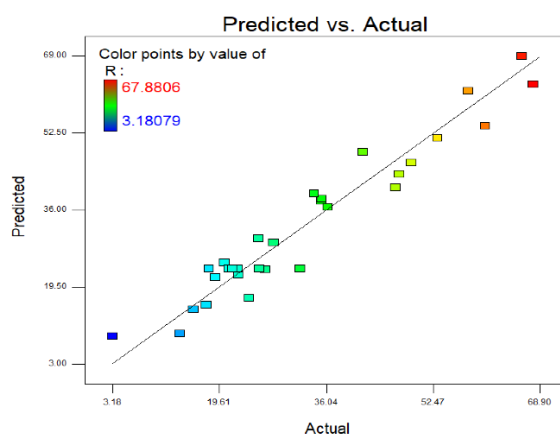
نتایج حذف DCF از محیط‌های آبی به عنوان یک ترکیب آلاینده محیط زیست با استفاده از یک فوتوراکتور با جریان چرخشی پر شده از نانوذرات تیتانیا بر روی گلوله‌های شیشه‌ای به خوبی بیانگر کارایی بالای فرایند مذکور می‌باشد. نتایج طراحی آزمایش به روش CCD بیانگر وجود یک رابطه چند جمله‌ای مابین متغیرهای مستقل (غلظت اولیه DCF، زمان تابش نور، دبی حجمی سیال و pH) و متغیر وابسته (راندومان حذف DCF) می‌باشد. بر اساس مدل پیشنهادی و نتایج آنالیز واریانس مشخص گردید تأثیر پارامتر pH و زمان تابش نور به مراتب از تأثیر دو پارامتر دیگر در راندومان حذف DCF بیش‌تر است. دبی حجمی و زمان تابش نور در درصد حذف DCF تأثیر مثبت دارند در صورتیکه پارامترهای غلظت اولیه DCF و pH در پاسخ تأثیر منفی دارند. همچنین pH مناسب برای حذف DCF، pH بین ۴ تا ۴/۵ به دست آمد.

تعارض منافع

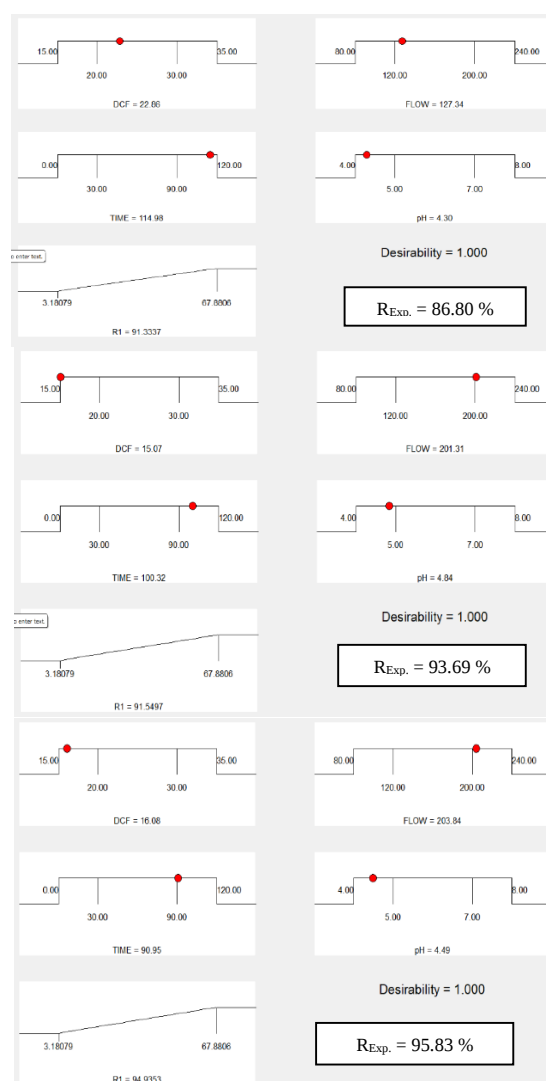
نویسنده هیچگونه تعارض منافی برای اعلام ندارد.

منابع

- [1] Daneshvar, N., 2009, Chemistry of water & wastewater treatment, First Edition, Amidi Pub., pp. 215-269. (in Persian)
- [2] Sathishkumar, P., Mangalaraja, R.V., Anandan, S., 2016, Review on the recent improvements in sonochemical and combined sonochemical oxidation processes – A powerful tool for destruction of environmental contaminants, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 55, 426.
- [3] Gharbani, P., 2024, Investigating the efficiency of graphene oxide in the adsorption of 2-chlorophenol from aqueous solutions as an environmental pollutant, Environmental



شکل (۷): نمودار داده‌های تجربی در مقابل پاسخ‌های حاصله از روش CCD



شکل (۸): سه نمونه از شرایط بهینه پیشنهادی به روش CCD

- [13] Rizzo, L., Meric, S., Kassinos, D., Guida, M., Russo, F., Belgiorno, V., 2009, Degradation of diclofenac by TiO_2 photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays, *Water Research*, 43, 979.
- [14] Achilleos, A., Hapeshi, E., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavinos, D., Fatta-Kassinos, D., 2010, Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/ TiO_2 photocatalysis, *Chemical Engineering Journal*, 161, 53.
- [15] Całus-Makowska, K., Grosser, A., Grobelak, A., Białek, H., Siedlecka, E., 2024, Kinetic study of the simultaneous removal of ibuprofen, carbamazepine, sulfamethoxazole, and diclofenac from water using biochar and activated carbon adsorption, and TiO_2 photocatalysis, *Desalination and Water Treatment*, 320, 100817.
- [16] Amini-Badr, A., Behnajady, M.A., 2024, Photocatalytic removal of cefazolin in a photoreactor packed with TiO_2 -P25 nanoparticles supported on glass beads: An artificial neural network modeling, *International Journal of Environmental Analytical*, 104, 5713.
- [17] Shargh, M., Behnajady, M.A., 2016, Optimization of photocatalytic activity of immobilized TiO_2 -P25 nanoparticles in the removal of phenazopyridine using response surface methodology, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 89, 1544.
- Pollution and Sustainable Urban Development, 1(3), 63. (in Persian)
- [4] Guyer, G.T., Ince, H., N., 2010, Degradation of diclofenac in water by homogeneous and heterogeneous sonolysis, *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, 114.
- [5] Eskandarloo, H., 2024, A review of new methods of removing environmental pollutants: Photolysis and UV/ H_2O_2 processes, *Environmental Pollution and Sustainable Urban Development*, 1(1), 1. (in Persian)
- [6] Zafari, S.H., 2024, Removal of p-nitrophenol from aqueous environments by UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ process in a continuous photoreactor: Optimization by Taguchi method, *Environmental Pollution and Sustainable Urban Development*, 1(1), 33. (in Persian)
- [7] Airemlou, L., 2024, Synthesis of ZnO/SnO_2 nanocomposite loaded with silver via liquid impregnation method and investigation of its photocatalytic activity in removing an environmental pollutant under visible light irradiation, *Environmental Pollution and Sustainable Urban Development*, 1(2), 85. (in Persian)
- [8] Mohammadpour Koselar, Z., Ghazi Tabatabaei, Z., 2024, Design of multifunctional photocatalysts with g- C_3N_4 and its applications in sustainable technologies, *Environmental Pollution and Sustainable Urban Development*, 1(3), 29. (in Persian)
- [9] Fujishima, A., Honda, K., 1972, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238, 37.
- [10] Park, Y., Kim, S., Kim, J., Khan, S., Han, C., 2022, UV/ TiO_2 photocatalysis as an efficient livestock wastewater quaternary treatment for antibiotics removal, *Water*, 14, 958.
- [11] Silva, V., Louros, V.L., Silva, C.P., Tacão, M., Otero, M., Calisto, V., Lima, D.L.D., 2024, A solar flow photo-reactor for antibiotic removal from aquaculture effluents using TiO_2 /carbon quantum dots, *Chemosphere*, 348, 140723.
- [12] Hu, Y.-L., Liu, Y., Fu, W., Yang, H., 2024, Efficiency and mechanism of enhanced norfloxacin removal using amorphous TiO_2 -modified biochar, *Environmental Pollution*, 351, 124027.

“Research article”

Removal of diclofenac from aqueous media by UV/TiO₂ process in a fixed-bed batch photoreactor: Optimization by response surface methodology

Aysan Rahimpour-Javid*

Department of Chemistry, Ta.C., Islamic Azad University, Tabriz, Iran

*Corresponding author: a.rahimpourjavid@gmail.com

(Received: 14 April 2025, Accepted: 26 April 2025)

Abstract

In this study, the removal of a pharmaceutical contaminant, diclofenac (DCF), using the UV/TiO₂ process in a fixed-bed batch photoreactor was investigated. The effective operating conditions influencing the process efficiency were optimized using Response Surface Methodology (RSM) of the Central Composite Design (CCD) type. The results of the experimental design indicated a positive effect of light irradiation time and volumetric flow rate, and a negative effect of initial DCF concentration and pH on the removal efficiency of DCF from aqueous media. Among the studied parameters, irradiation time and pH were found to be the most influential. The optimal pH for DCF removal in this process was approximately 4.5.

Conflict of interest: None declared.

Keywords: Fixed-bed batch photoreactor, Diclofenac, Response surface methodology, Central composite design, UV/TiO₂