

Optimization of Ciprofloxacin Antibiotic Sonochemical Degradation with Persulfate Activated by Nano Zero-Valent Iron by Central Composite Design Method

Rahmani A.R¹, Almasi H², Bajalan S², Rezaei Vahidian H³, Zarei A⁴, Shabanloo A*⁵

1. Department of Environmental Health Engineering and Research Center for Health Sciences, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, IRAN

2. MSc of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, IRAN

3. Ph.D student, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, IRAN

4. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, IRAN

5. Ph.D student of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, IRAN

* *Corresponding author*. Tel: +989373269965, E-mail: Shabanloo_a@yahoo.com

Received: May 6, 2015 Accepted: Apr 24, 2016

ABSTRACT

Background & aim: Antibiotics considered a major problem into the environment due to their accumulation feature and drug resistance. The aim of this study was optimization of ciprofloxacin antibiotic sonochemical degradation in US/PS/nZVI process by Central Composite Design method.

Methods: In this experimental study the effects of independent variables such as pH of solution, PS and nZVI concentrations on antibiotic degradation were investigated. After optimization, the synergistic degradation and the effect of detention time was determined. Antibiotic concentration was constant at 50 mg/L for all the samples. Antibiotic concentration was measured on the basis of COD reduction according to 5220 C of Standard Methods. For characterization of prepared nZVI particle, the transmission electron microscope image (TEM) was used.

Results: The results indicated the pH as a principal variable with the optimal value of 4.5 for this process. At initial concentration of 195 mg/L COD (equal 50 mg/L antibiotic), the optimal concentration of PS and nZVI were obtained at 1200 and 120 mg/L, respectively. At this condition removal efficiency of 57% was obtained after 60 min. At optimal conditions for US/PS/nZVI process the synergistic degradation was almost 42.55%. In investigating the effects of detention time, 94% of COD was removed after 180 min.

Conclusion: The results of this study confirmed the acceptable efficiency of US/PS/nZVI process in degradation of ciprofloxacin antibiotic.

Keywords: Ciprofloxacin Antibiotic; Sonochemical; Persulfate; Nano Zero-Valent Iron; Optimization.

بهینه سازی تجزیه سونوشیمیایی آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین با پرسولفات فعال شده توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی با روش طراحی ترکیبی مرکزی

علیرضا رحمانی^۱، حلیمه الماسی^۲، سمیه باجلان^۲، هادی رضایی وحیدیان^۳، علیرضا زارعی^۴، امیر شعبانلو^{۵*}

۱. استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی همدان، ایران

۲. کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، ایران

۳. دانشجوی دکتری شیمی کاربردی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران، ایران

۴. دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران، ایران

۵. دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، ایران

* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۳۷۳۲۶۹۹۶۵ ایمیل: Shabanlo_a@yahoo.com

چکیده

زمینه و هدف: آنتی بیوتیک‌ها به دلیل خاصیت تجمعی و مقاومت دارویی مشکلات عمده زیست محیطی ایجاد نموده‌اند. هدف از این مطالعه بهینه سازی تجزیه سونوشیمیایی سیپروفلوکساسین در فرآیند US/PS/nZVI از محیط‌های آبی با کاربرد روش طراحی ترکیبی مرکزی بود.

روش کار: در این مطالعه تجربی تاثیر پارامترهای مستقل نظیر: pH محلول، غلظت PS و nZVI در تجزیه سیپروفلوکساسین مورد بررسی قرار گرفت. بعد از بهینه سازی فرآیند، هم افزایی تجزیه و تاثیر زمان ماند تعیین شد. غلظت آنتی بیوتیک در تمامی نمونه‌ها ثابت و برابر ۵۰ mg/L بود. اندازه گیری آنتی بیوتیک بر اساس کاهش COD مطابق دستورالعمل C. 5220 کتاب استاندارد متد انجام شد. برای تعیین ویژگی nZVI سنتز شده از تصویر میکروسکوپ عبور الکترونی (TEM) استفاده شد.

یافته ها: نتایج نشان داد pH اولیه محلول پارامتر اصلی در فرآیند مذکور بود و مقدار بهینه برابر ۴/۵ تعیین شد. در غلظت اولیه COD برابر ۱۹۵ mg/L (معادل ۵۰ mg/L آنتی بیوتیک)؛ غلظت بهینه PS و nZVI به ترتیب ۱۲۰۰ و ۱۲۰ mg/L بدست آمد. در این شرایط و بعد از ۶۰ min از فرآیند، کارایی حذف مشاهده شده در حدود ۵۷٪ بدست آمد. برای فرآیند US/PS/nZVI هم افزایی تجزیه در شرایط بهینه در حدود ۴۲/۵۵٪ بود. در بررسی تاثیر زمان ماند در شرایط بهینه، بعد از ۱۸۰ min در حدود ۹۴٪ از COD حذف شد.

نتیجه گیری: نتایج حاصل از این مطالعه کارایی قابل قبول فرآیند US/PS/nZVI در تجزیه آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین را تایید کرد.

واژه های کلیدی: آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین، سونوشیمیایی، پرسولفات، نانوذره آهن صفر، بهینه سازی

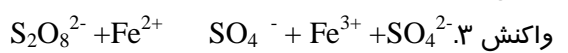
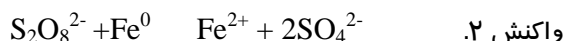
دریافت: ۹۴/۲/۱۷ پذیرش: ۹۵/۲/۵

مقدمه

از مشکلات زیست محیطی که امروزه محیط زیست را تهدید می کند می توان به پساب های حاوی ترکیبات آنتی بیوتیکی مانند پساب صنعت داروسازی اشاره نمود (۱). در میان ترکیبات آنتی بیوتیک، سیپروفلوکساسین از آنتی بیوتیک های مطرح در

خانواده بزرگ فلوروکینولون است (۲،۳). حضور اتم فلور در ترکیب این آنتی بیوتیک ها باعث ایجاد مقاومت و پایداری زیست محیطی آنها شده و لذا حضور این ترکیبات در محیط زیست به عنوان یک آلاینده مطرح می باشد (۴). آنتی بیوتیک ها در محدوده غلظتی نانو گرم تا میلی گرم در

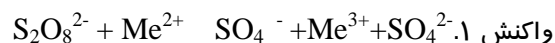
فازلاب‌های شهری و فاضلاب‌های صنعتی مرتبط با تولید آنتی بیوتیک مانند صنایع داروسازی و صنایع مرتبط با مصرف آنتی بیوتیک مانند دامداری ها و مرغداری های صنعتی یافت می‌شوند (۵). اما غلظت این آلاینده‌ها در پساب صنایع دارویی می‌تواند به 100 mg/L نیز برسد (۶، ۷). مهمترین مشکل زیست محیطی در این محدوده غلظتی ایجاد مقاومت آنتی بیوتیکی میکروب‌ها بخصوص پاتوژن ها می‌باشد (۸). به منظور حذف ترکیبات آلی مقاوم و سمی در دهه اخیر کاربرد فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته یکی از گزینه‌های مورد توجه محققان و بهره‌برداران تصفیه خانه‌های آب و فاضلاب بوده است، امروزه آنیون پرسولفات ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) یا PS^1 با پتانسیل اکسیداسیون 2.01 V یکی از ترکیبات مورد استفاده در اکسیداسیون ترکیبات آلی است که ارزان بودن، اکسیداسیون غیر انتخابی، پایداری بالای رادیکال تولید شده از آن در شرایط مختلف، حلالیت بالا، داشتن شکل جامد و در نتیجه سهولت در جابجایی و ذخیره سازی از مزایای این ماده نسبت به پراکسید هیدروژن (H_2O_2) است (۱۰). اما مطالعات گسترده در زمینه کاربرد PS در تجزیه مواد آلی نشان داده است، سینتیک تجزیه در دمای اتاق کند انجام می‌شود، لذا برای تسریع فرآیند لازم است PS فعال شود؛ حرارت، نور فرابنفش و انتقال الکترون توسط فلزات واسطه (Me^{2+}) از روش های مرسوم فعال سازی PS استفاده است، محصول نهایی فعال سازی تولید رادیکال سولفات (SO_4^-) با پتانسیل اکسیداسیون 2.06 V می‌باشد (۱۱، ۱۲). واکنش ۱ فعال سازی شیمیایی PS با فلز واسطه را نشان می‌دهد (۱۱):



از طرفی امروزه، اکسیداسیون پیشرفته با امواج US^3 بر مبنای کاویتاسیون صوتی مورد توجه محققان قرار گرفته است، انتشار این امواج در آب سبب ایجاد میکرو حباب‌هایی می‌گردد که محیط داخلی این حباب‌ها دارای دمای 5000°K و فشار 1000 atm است، این شرایط در نهایت منجر به تشکیل رادیکال‌های OH ، OOH ، H و O در اطراف حباب‌ها خواهد شد (۱۵، ۱۶). در این رابطه زآو^۴ و همکاران از فرآیند ناهمگون شبه فنتون PS/Fe^0 ارتقا داده شده با US برای اکسیداسیون آنتی بیوتیک سولفادیازین استفاده کردند، در این مطالعه با افزایش نسبت PS به Fe^0 از ۱ به ۱/۱ تا ۱ به ۱/۱ کارایی حذف آنتی بیوتیک افزایش داشت همچنین حداکثر کارایی در pH برابر ۳ بدست آمد (۱۷). همچنین دنگ^۵ و همکاران در فرآیند Fe^0/PS آهن صفر ظرفیتی به منظور اکسیداسیون استامینوفن رابه عنوان یک منبع جایگزین به جای Fe^{2+} برای فعال سازی PS معرفی کرده اند (۱۸).

در مطالعه اونسو^۶ و همکاران در زمینه کاربرد PS فعال شده توسط حرارت/آهن در تصفیه لجن فاضلاب سازنده میکرو آلاینده‌های آنتی باکتریال، سه

فازلاب‌های شهری و فاضلاب‌های صنعتی مرتبط با تولید آنتی بیوتیک مانند صنایع داروسازی و صنایع مرتبط با مصرف آنتی بیوتیک مانند دامداری ها و مرغداری های صنعتی یافت می‌شوند (۵). اما غلظت این آلاینده‌ها در پساب صنایع دارویی می‌تواند به 100 mg/L نیز برسد (۶، ۷). مهمترین مشکل زیست محیطی در این محدوده غلظتی ایجاد مقاومت آنتی بیوتیکی میکروب‌ها بخصوص پاتوژن ها می‌باشد (۸). به منظور حذف ترکیبات آلی مقاوم و سمی در دهه اخیر کاربرد فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته یکی از گزینه‌های مورد توجه محققان و بهره‌برداران تصفیه خانه‌های آب و فاضلاب بوده است، امروزه آنیون پرسولفات ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) یا PS^1 با پتانسیل اکسیداسیون 2.01 V یکی از ترکیبات مورد استفاده در اکسیداسیون ترکیبات آلی است که ارزان بودن، اکسیداسیون غیر انتخابی، پایداری بالای رادیکال تولید شده از آن در شرایط مختلف، حلالیت بالا، داشتن شکل جامد و در نتیجه سهولت در جابجایی و ذخیره سازی از مزایای این ماده نسبت به پراکسید هیدروژن (H_2O_2) است (۱۰). اما مطالعات گسترده در زمینه کاربرد PS در تجزیه مواد آلی نشان داده است، سینتیک تجزیه در دمای اتاق کند انجام می‌شود، لذا برای تسریع فرآیند لازم است PS فعال شود؛ حرارت، نور فرابنفش و انتقال الکترون توسط فلزات واسطه (Me^{2+}) از روش های مرسوم فعال سازی PS استفاده است، محصول نهایی فعال سازی تولید رادیکال سولفات (SO_4^-) با پتانسیل اکسیداسیون 2.06 V می‌باشد (۱۱، ۱۲). واکنش ۱ فعال سازی شیمیایی PS با فلز واسطه را نشان می‌دهد (۱۱):



کاربرد آهن دو ظرفیتی (Fe^{2+}) به عنوان متداولترین فلز واسطه همواره دارای معایبی از جمله: تولید زیاد لجن آهن و جذب رادیکال‌های

² Nano-Zero Valent Iron

³ Ultrasound

⁴ Zou

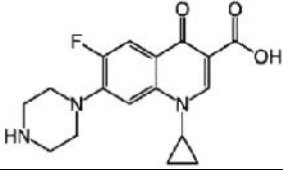
⁵ Deng

⁶ Oncu

¹ Persulfate

برای تولید امواج اولتراسوند از راکتور جریان منقطع امواج اولتراسوند مدل LUC-405 ساخت کشور کره و از اسپکتروفوتومتر DR5000 برای قرائت نمونه‌ها استفاده گردید.

جدول ۱. مشخصات کلی آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین (۲۲)

ساختار مولکولی	
ساختار شیمیایی	$C_{17}H_{18}FN_3O_3$
جرم مولکولی	$331/346 \text{ g.mol}^{-1}$

بهینه‌سازی حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین

تأثیر سه پارامتر مستقل شامل pH اولیه محلول، غلظت PS و غلظت nZVI در کارایی فرآیند مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای زمان برابر ۶۰ min، غلظت آنتی بیوتیک ۵۰ mg/L در این مرحله ثابت در نظر گرفته شد (۲۲، ۲۳). محدوده کمی پارامترها بر اساس مطالعات مشابه و پیش آزمون‌های صورت گرفته انتخاب و مطابق جدول ۲ نام گذاری شدند. در این مطالعه روش طراحی ترکیبی مرکزی CCD^۶ در پنج سطح (- ، -۱ ، ۰ ، +۱ ، +) ترکیب شده با روش آماری RSM برای طراحی آزمایش و بهینه سازی فرآیند مورد استفاده قرار گرفت، برای این منظور از نرم افزار Design-Expert نسخه ۷،۱،۳ استفاده شد. کارایی حذف مشاهده شده به عنوان متغیر وابسته (پاسخ) در نظر گرفته شد. با توجه به تعداد متغیرها و در پنج سطح، ۲۰ آزمایش طراحی شد.

میکرو آلاینده شامل اوکسی تترا سایکلین^۱، سیپروفلوکساسین^۲ و تری کلوسان^۳ بود. درصد تجزیه OTC، CIP و TCS به ترتیب ۹۵، ۸۴ و بالای ۹۹ درصد بود (۱۹).

در مطالعه حاضر به منظور بهینه‌سازی پارامترهای موثر در فرآیند، از طراحی ترکیبی مرکزی^۴ همراه با روش آماری پاسخ سطح^۵ استفاده گردید. طراحی آزمایش زمان و هزینه را کاهش داده و به فرآورده‌هایی منتهی می‌شوند که در نوع خود عملکرد بهتر و اعتمادپذیری بالایی دارند (۲۰). روش پاسخ سطح قادر است اثرات متقابل بین پارامترها را در نظر بگیرد و یک مدل ریاضی جهت پیش بینی پاسخ فرآیند ارائه کند همچنین یافتن نقطه‌ی بهینه خارج از نقاط آزمایش شده با دقتی برابر با نقاط آزمایش شده و ارائه نمودارهای دو بعدی و سه بعدی از دیگر مزایای آن است (۲۱). هدف از مطالعه حاضر بهینه‌سازی تجزیه سونوشیمیایی سیپروفلوکساسین در فرآیند US/PS/nZVI با روش CCD-RSM و در نهایت تعیین اثر هم افزایی اجزاء شرکت کننده در فرآیند بود.

روش کار

مواد و وسایل

سولفات فروس ۷ آبه، بورو هیدرید سدیم، نشاسته، اتانول، سدیم هیدروکسید، اسید سولفوریک و پتاسیم پرسولفات از شرکت مرک آلمان تهیه شد. سیپروفلوکساسین هیدروکلراید با درجه خلوص ۹۹/۸٪ از شرکت داروسازی البرز تهیه شد، مشخصات کلی آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در جدول ۱ نشان داده شده است (۲۲). در این مطالعه

¹ Oxytetracycline (OTC)

² Ciprofloxacin (CIP)

³ Triclosan (TCS)

⁴ Central Composite Design (CCD)

⁵ Response Surface Methodology (RSM)

⁶ Central Composite Design

جدول ۲. سطوح و دامنه‌ی متغیرهای بهینه‌سازی حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین

متغیر	نشانه	واحد	سطوح				
			-	-1	0	+1	+
pH اولیه محلول	A	-	۲/۹۷	۴/۵	۶/۷۵	۹	۱۰/۵۳
غلظت اولیه PS	B	mg/L	۱۹۴/۳۳	۴۵۰	۸۲۵	۱۲۰۰	۱۴۵۵/۶۷
غلظت اولیه nZVI	C	mg/L	۱۲/۷۳	۴۰	۸۰	۱۲۰	۱۴۷/۲۷

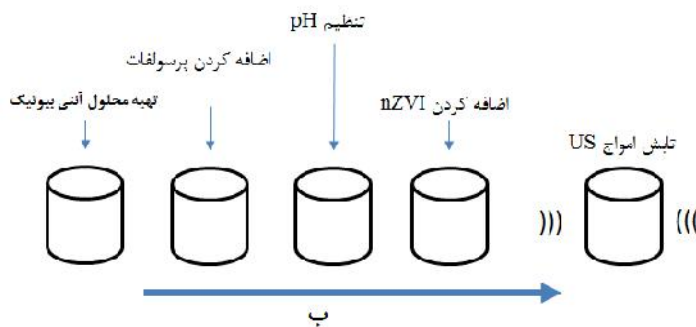
روش اجرا

این مطالعه تجربی در یک راکتور منقطع سونوشیمیایی در زمستان سال ۱۳۹۳ در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام شد. در پایان بعد از بهینه سازی سه پارامتر اصلی اثر زمان ماند در زمان‌های ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ min و هم افزایی تجزیه نیز بررسی شد. حجم هر نمونه برابر ۱۰۰ mL بود. غلظت‌های مورد نیاز PS از محلول مادر (۱ گرم پرسولفات پتاسیم در ۱۰۰۰ mL آب مقطر) تهیه شد، برای تنظیم pH از اسید سولفوریک ۰/۱ M و سود ۰/۱ N استفاده شد. به منظور جلوگیری از لخته شدن آهن در نمونه‌ها اضافه کردن غلظت‌های مورد نیاز nZVI بعد از تنظیم pH صورت گرفت. تمام نمونه‌ها در طول ۶۰ min زمان فرآیند؛ مورد تابش امواج US با فرکانس و قدرت ثابت به ترتیب برابر KHz ۴۵۰ W و ۴۰ و ۳۵۰ W بودند. شکل ۱ قسمت الف و ب به ترتیب نمای راکتور در حال کار و روند تهیه و آماده سازی نمونه‌ها

آماده‌سازی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. برای اندازه گیری آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در نمونه‌ها از روش^۱ COD استفاده شد (۲۴). به منظور رفع اثر سوء آهن باقی مانده در اندازه گیری COD، نمونه‌ها به مدت ۲ دقیقه هوادهی و سپس به مدت min ۳ با سرعت ۵۰۰ rpm سانتریفیوژ گردیدند. کارایی حذف مشاهده شده COD در نمونه از رابطه ۱ بدست آمد. COD مطابق دستورالعمل^۲ 5220.C کتاب استاندارد متد اندازه گیری شد (۲۵).

$$X = \frac{COD_0 - COD_t}{COD_0} \times 100\% \quad \text{رابطه ۱}$$

در این رابطه: X کارایی حذف COD مشاهده شده بر حسب %، COD₀ برابر ۱۹۵ mg/L که معادل ۵۰ mg/L از آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین است، COD_t مقدار COD باقی مانده در زمان t، t زمان ماند برابر ۶۰ min.



شکل ۱. قسمت الف: نمای راکتور در حال کار، ب: روند تهیه و آماده سازی نمونه‌ها

¹ Chemical Oxygen Demand

² Closed Reflux, Titrimetric Method

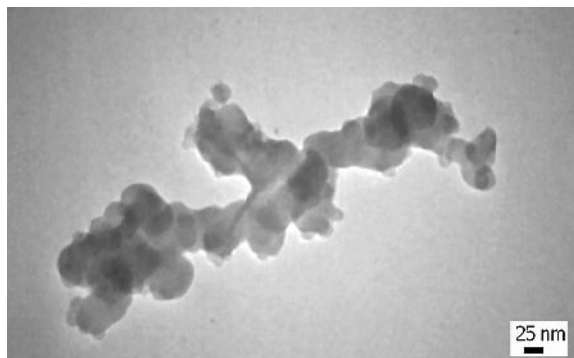
سنتز nZVI و تعیین ویژگی آن

روش احیاء بورو هیدرید سدیم (NaBH_4) به منظور سنتز nZVI استفاده شد. طبق این روش در حدود ۱۰ gr از سولفات فرو ۷ آب (FeSO₄.7H₂O) در ۱۰۰ mL از مخلوط ۳۰٪ اتاتول و ۷۰٪ آب مقطر حل شد، pH محلول روی ۶/۸ تنظیم شد. در حدود ۱/۸ از پودر NaBH_4 به صورت تدریجی به محلول در حال اختلاط اضافه شد. سپس اختلاط به مدت ۲۰ rpm انجام شد. در نهایت نانو ذرات با سانتریفیوژ ۵۰۰۰ از محلول جدا و چندین بار توسط اتانول و آب مقطر شستشو شد و سپس در دمای محیط خشک شد، nZVI به شدت در حضور اکسیژن به Fe^{3+} اکسید می‌شود به همین خاطر سنتز و مصرف باید روزانه باشد یا از ترکیباتی نظیر نشاسته برای پوشش nZVI استفاده کرد (۲۶). به منظور تایید ساختار نانو در nZVI سنتز شده از آنالیز TEM (H-800 Hitachi japan) استفاده شد.

یافته ها

نتایج تصویر TEM از nZVI

تصویر nZVI سنتز شده خالص در شکل ۲ قابل مشاهده است.



شکل ۲. تصویر TEM از nZVI

نتایج آزمایشات

جدول ۳ نتایج حاصل از کارایی حذف مشاهده شده (پاسخ) در ۲۰ نمونه مورد مطالعه را نشان می‌دهد.

جدول ۳. آزمایش های طراحی شده برای حذف سیپروفلوکساسین ($\text{COD}_0 = 195 \text{ mgL}^{-1}$ و زمان ۶۰ min)

شماره آزمایش	متغیر های ورودی			شماره آزمایش	متغیر های ورودی			شماره آزمایش
	nZVI (mg/L)	PS (mg/L)	pH اولیه		حذف (%)	nZVI (mg/L)	PS (mg/L)	
۱	۴۰	۴۵۰	۹	۱۱	۱۴/۲۵	۴۰	۴۵۰	۹
۲	۱۲۰	۴۵۰	۹	۱۲	۱۵/۷۵	۱۲۰	۴۵۰	۹
۳	۱۲۰	۱۲۰۰	۴/۵	۱۳	۵۶/۴۵	۱۲۰	۱۲۰۰	۴/۵
۴	۸۰	۸۲۵	۶/۷۵	۱۴	۲۳/۵۵	۸۰	۸۲۵	۶/۷۵
۵	۸۰	۱۴۵۵/۶۷	۶/۷۵	۱۵	۳۵/۲۵	۸۰	۱۴۵۵/۶۷	۶/۷۵
۶	۸۰	۸۲۵	۶/۷۵	۱۶	۲۴/۲۵	۸۰	۸۲۵	۶/۷۵
۷	۸۰	۱۹۴/۳۳	۶/۷۵	۱۷	۲/۲۵	۸۰	۱۹۴/۳۳	۶/۷۵
۸	۴۰	۴۵۰	۴/۵	۱۸	۲۸/۷۵	۴۰	۴۵۰	۴/۵
۹	۴۰	۱۲۰۰	۹	۱۹	۲۴/۲۵	۴۰	۱۲۰۰	۹
۱۰	۱۴۷/۲۷	۸۲۵	۶/۷۵	۲۰	۳۰/۵	۱۴۷/۲۷	۸۲۵	۶/۷۵

درجه دوم^۱ استفاده شد. مدل ارائه شده برای سیستم شامل سه ترم اثرات یگانه (A, B, C)، سه ترم مربوط به اثرات متقابل (AB, AC, BC) و سه ترم مربوط به اثرات انحنای (A^2 , B^2 , C^2) است. اما همه این

آنالیز واریانس نتایج

اولین مرحله در آنالیز نتایج انتخاب یک مدل مناسب برای سیستم است که بتواند نتایج را با دقتی مناسب پیش بینی کند. برای این منظور از مدل پیشنهادی

^۱ Quadratic

پارامترهای باقی مانده در سیستم در نهایت مدلی برای پیش بینی راندمان حذف آنتی بیوتیک ارائه شد. این مدل شامل اثرات یگانه، اثرات متقابل فاکتورها و اثرات مربوط به انحنا است. رابطه ۲ مدل پیشنهادی را نشان می‌دهد:

رابطه ۲.

$$X' = +65.1013 - 18.193 \text{pH} + 0.046482 \text{PS} + 0.093629 \text{nZVI} - 3.11 \times 10^{-3} \text{pH} \cdot \text{PS} + 1.16313 \text{pH}^2$$

که در این رابطه: X' کارایی حذف COD پیش بینی شده بر حسب % می‌باشد، pH بدون واحد، PS بر حسب mg/L و nZVI بر حسب mg/L.

پارامترها در مدل اثرات مهم ندارند و با حذف این پارامترها براساس معنی دار بودن یا معنی دار نبودن، مدل ساده تر می‌شود. معمولا برای ارزیابی مدل و امتحان معنی داری آن از آنالیز واریانس ANOVA استفاده می‌شود. نتایج ANOVA مربوط به حذف سیپروفلوکساسین با استفاده از فرآیند US/PS/nZVI در جدول ۴ نشان داده شده است. فاکتورهایی که اثرات یگانه و اثر متقابل معنی داری آنها دارای p-value بیشتر از ۰/۱ است از مدل حذف می‌شوند. اگر چه مقیاس تاثیر گذاری فاکتور داشتن p-value کمتر از ۰/۰۵ است اما فاکتورهایی با p-value کمتر از ۰/۱ در مدل باقی ماند. با توجه به

جدول ۴. نتایج ANOVA مربوط به معادله حذف سیپروفلوکساسین

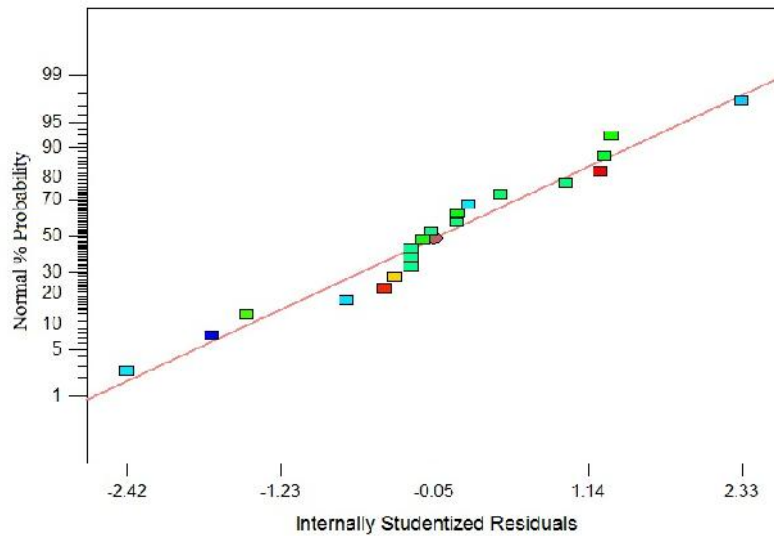
Source	Sum of squares	DF	Mean square	F-value	p-value	
Model	3770.79	5	754.16	55.91	< 0.0001	Significant
A-pH	1768.31	1	1768.31	131.09	< 0.0001	
B-PS	1247	1	1247	92.45	< 0.0001	
C-nZVI	191.56	1	191.56	14.2	0.0021	
AB	55.13	1	55.13	4.09	0.0628	
A ²	508.81	1	508.81	37.72	< 0.0001	
Residual	188.85	14	13.49			
Lack of Fit	183.99	9	20.44	21.04	0.0019	Significant
Pure Error	4.86	5	0.97			
Cor.total	3959.64	19				

بررسی نمودار تابع نرمال باقی مانده‌ها

اختلاف میان پاسخ حاصل از آزمایش و پاسخ برآزش شده توسط مدل را باقیمانده می‌نامند. نقاط حاصل از آزمایش باید بر روی یک خط مستقیم قرار بگیرند تا نشان دهنده نرمال بودن داده؛ باشند، این خط مستقیم معمولا بر مبنای مشاهده نظری و ترجیحا با تاکید بر نقاط مرکزی تا انتهای داده می‌شود. طبق شکل ۳ نقاط تقریبا در امتداد یک خط مستقیم قرار دارند و در نتیجه به طور شهودی می‌توان نتیجه گرفت که باقیمانده دارای توزیع نرمال می‌باشد.

شاخص‌های رگرسیونی مدل پیشنهادی

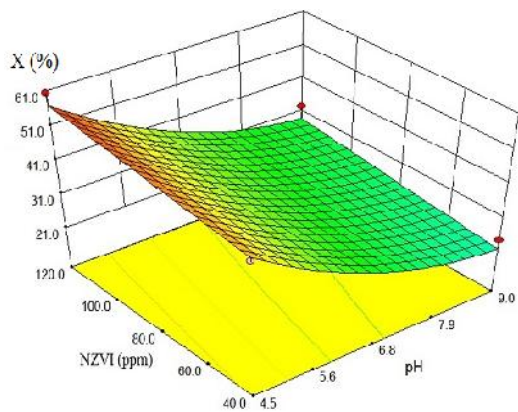
کیفیت مدل پیشنهاد شده با استفاده از ضریب تبیین (R^2) ارزیابی می‌شود که مقدار عددی آن بین ۰-۱ تغییر می‌کند، هرچه مقدار R^2 به یک نزدیک‌تر باشد مدل انتخابی اعتبار بیشتری دارد، وقتی R^2 بیشتر از ۰/۹ باشد با اطمینان می‌توان مدل پیشنهاد شده را برای بهینه سازی پاسخ به کار برد. در این مورد R^2 برای فرآیند ۰/۹۵۲۳ است که نشان می‌دهد مدل دارای دقت قابل قبولی است.



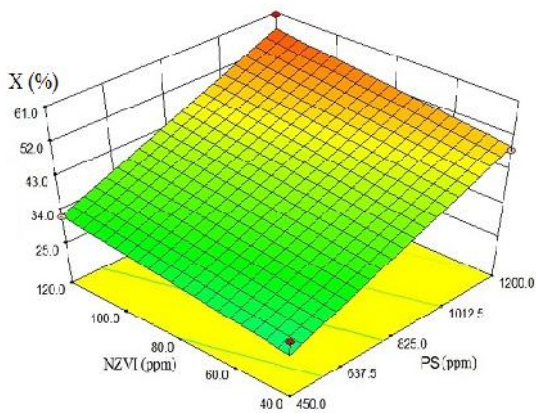
شکل ۳. نمودار تابع نرمال باقی مانده در سیستم حذف سیپروفلوکسازین

بررسی تاثیر همزمان پارامترهای موثر در حذف سیپروفلوکسازین

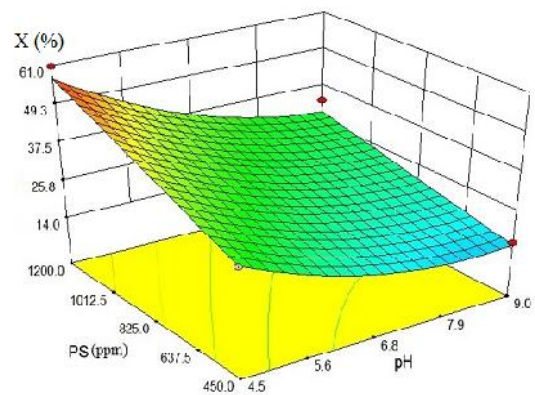
نمودار ۱ راندمان حذف سیپروفلوکسازین را به عنوان تابعی از pH و غلظت PS نشان می دهد. نمودار ۲ مربوط به تاثیر متقابل غلظت nZVI و اثر pH بر کارایی حذف سیپروفلوکسازین است و نمودار ۳ اثر متقابل غلظت PS و nZVI در کارایی حذف است. ملاحظه می شود که با افزایش غلظت PS و nZVI و با کاهش pH راندمان حذف افزایش می یابد. در pH های کمتر از ۴/۵ و PS بیشتر از ۱۲۰۰ mg/L و غلظت nZVI بیشتر از ۱۲۰ mg/L کارایی حذف در حدود ۵۷٪ مشاهده شد.



نمودار ۲. کارایی حذف سیپروفلوکسازین به عنوان تابعی از pH و غلظت nZVI (برابر ۱۹۵ mg/L، زمان ۶۰ min)



نمودار ۳. کارایی حذف سیپروفلوکسازین به عنوان تابعی از PS و غلظت nZVI (برابر ۱۹۵ mg/L، زمان ۶۰ min)



نمودار ۱. کارایی حذف سیپروفلوکسازین به عنوان تابعی از pH و غلظت PS (برابر ۱۹۵ mg/L، زمان ۶۰ min)

هم افزایی تجزیه در فرآیند US/PS/nZVI

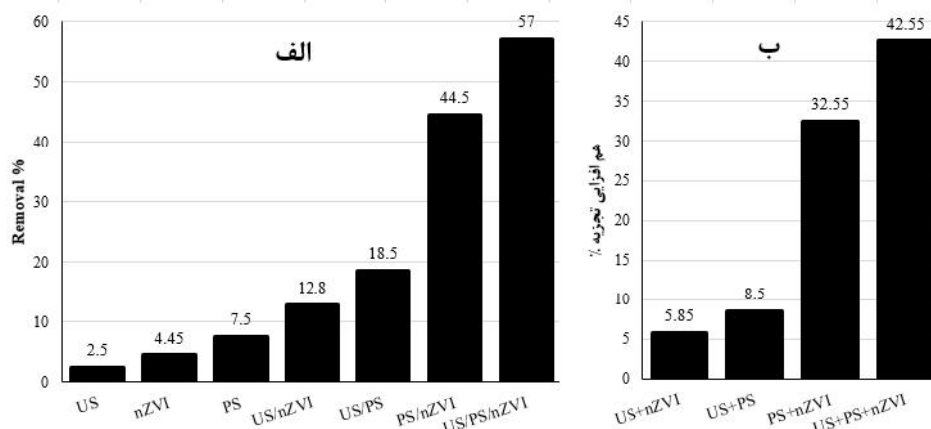
بدین منظور نمونه‌های مختلف از آنتی بیوتیک با غلظت اولیه ۵۰ mg/L تهیه شد. در هر کدام از این نمونه‌ها به مدت ۶۰ min اجزاء شرکت کننده در فرآیند به صورت مجزا و ترکیبی در شرایط بهینه خود انجام شد. نتایج در نمودار ۴ قسمت الف به صورت مقایسه‌ای نشان داده شده است. همانطور که مشخص است در کاربرد مجزا بیشترین کارایی مربوط به PS با ۷/۵٪ کارایی حذف است. توام کردن اجزا تصفیه با هم سبب افزایش کارایی شد. به طوری که هم افزایی تجزیه در تمام فرآیندهای ترکیبی در نمودار ۴ قسمت ب قابل مشاهده است. به طور مثال کارایی PS و US به صورت مجزا به ترتیب برابر ۷/۵ و ۲/۵٪ است اما در کاربرد ترکیبی فرآیند PS/US کارایی ۱۸/۵٪ بدست آمد لذا میزان هم افزایی در این مورد به صورت: کارایی فرآیند PS/US منهای (مجموع کارایی PS و US به صورت مجزا) محاسبه می‌شود که در این حالت برابر ۸/۵٪ هم افزایی تجزیه در حذف آنتی بیوتیک است. هم افزایی تجزیه برای فرآیند US/PS/nZVI برابر ۴۲/۵۵٪ بود. نتایج حاصل از کاربرد مجزای nZVI نیز در نمودار ۴ قابل مشاهده است.

شرایط بهینه در حذف سیپروفلوکساسین و تایید اعتبار مدل

روش بهینه‌سازی موجود در نرم افزار، جهت رسیدن به بیشترین راندمان حذف سیپروفلوکساسین مورد استفاده قرار گرفت. بنابراین هدف پاسخ، بیشینه سازی تعیین شد. حد پایین راندمان ۲/۲۵٪ انتخاب شد که کم ترین درصد مشاهده شده در نتایج تجربی است و حد بالای آن بر روی ۱۰۰٪ تنظیم شد زیرا بالاترین مقدار نظری می‌باشد. شرایط بهینه توسط نرم افزار به صورت جدول ۵ پیش‌بینی شد، سپس آزمایش بهینه با توجه به مقادیر پارامترهای ذکر شده انجام شد و نتیجه در همان جدول ارائه شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود راندمان حذف تجربی خطایی برابر ۰/۹۴ نسبت به راندمان پیش بینی شده دارد و این اختلاف کم نشان دهنده اعتبار مدل برازش شده می‌باشد.

جدول ۵. مقادیر بهینه پارامترهای موثر در فرایند حذف سیپروفلوکساسین

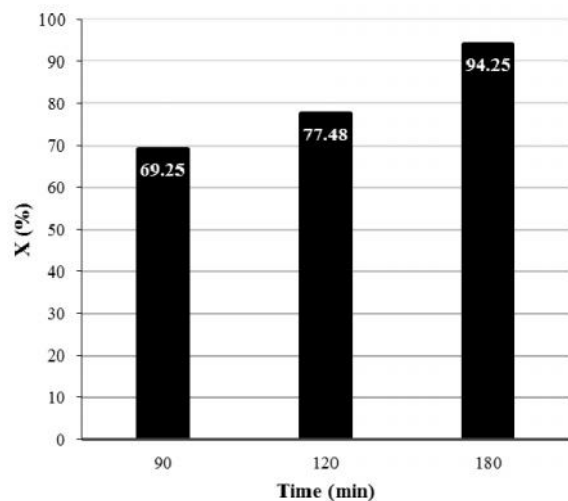
پارامترهای سیستم	واحد	مقدار
pH اولیه محلول		۴/۵
غلظت PS	mg/L	۱۲۰۰
غلظت nZVI	mg/L	۱۲۰
راندمان حذف پیش‌بینی شده (X')	%	۵۷/۹۳۹۸
راندمان حذف مشاهده شده (X)	%	۵۷



نمودار ۴. الف: کارایی حذف پارامترهای موثر در فرآیند به صورت مجزا و ترکیبی در شرایط بهینه ب: هم افزایی تجزیه پارامترها (COD₀ برابر ۱۹۵ mg/L، زمان ۶۰ min)

تأثیر زمان ماند بر کارایی حذف سیپروفلوکساسین در شرایط بهینه

بعد از بهینه کردن فاکتورهای pH، غلظت PS و غلظت nZVI در زمان ثابت ۶۰ min، تأثیر تغییر زمان ماند در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت، نمودار ۵ نتایج این بخش را نشان می‌دهد، همانطور که مشخص است در پایان ۱۸۰ min از فرآیند کارایی حذف COD از آنتی بیوتیک برابر ۹۴/۲۵ درصد بدست آمد.



نمودار ۵. تأثیر زمان ماند در حذف COD در شرایط بهینه (COD₀ برابر ۱۹۵ mg/L)

بحث

نتایج مربوط به آنالیز TEM در شکل ۲، ایجاد ساختار متراکم کروی با اتصال زنجیره مانند در ساختار nZVI سنتز شده را نشان می‌دهد. با توجه به مقیاس تصویر، قطر نانو ذرات سنتز شده در حدود ۱۲/۵ تا ۵۰ nm است. نتایج مربوط به آنالیز تصویر TEM با مطالعه یانگ پنگ^۱ در زمینه کاربرد ذرات نانو مقیاس آهن همراه با امواج مایکروویو در حذف رنگ حلال آبی^۲ و راکتیو زرد^۳ (۲۷)، و مطالعه پما^۴

در رابطه با جذب آنتیموان با nZVI دارای مطابقت است (۲۸).

pH محلول تأثیر گذارترین پارامتر در کارایی فرآیندهای شیمیایی می‌باشد، در فرآیند فعال سازی PS با آهن، pH هم دارای تأثیر مستقیم بر گونه و حالت آهن مورد نیاز PS دارد و هم بر تعیین گونه غالب رادیکال تولیدی مؤثر است. در pH های بالای ۴ یونهای Fe²⁺، به گونه Fe³⁺ تبدیل می‌شود، که توانایی کمی در فعال سازی PS و تولید رادیکال SO₄⁻ دارد، با افزایش بیشتر pH، یونهای Fe³⁺ به صورت هیدروکسید فریک در می‌آید و تولید لجن را افزایش می‌دهد (۱۴)، همچنین با افزایش pH آهن به فرم جامد و کلوئیدی (FeOH⁺) در می‌آید، که توانایی شرکت در فرآیند فعال سازی را ندارد، چرا که یونهای آهن تنها در حالت محلول قادر به فعال سازی PS هستند (واکنش ۴) (۲۹).



با افزایش بیشتر pH به بالای ۹، گونه‌های اوکسی هیدروکسیدهای فریک (FeOH³⁺، Fe(OH)₄⁻)، گونه از آهن ها توانایی بسیار اندکی در فعال سازی PS دارند (۳۰). همچنین با تغییر pH محصول فعال سازی PS با Fe²⁺ که به تولید رادیکال SO₄⁻ منجر می‌شود، می‌تواند تا حدودی تغییر کند و واکنش را به سمت تولید رادیکال هیدروکسیل (OH) سوق دهد امکان انجام این واکنش‌ها در شرایط قلیایی بیشتر است. طبق واکنش ۳ در pH های زیر ۷ به خصوص ۳ تا ۵ برتری با واکنش تولید رادیکال SO₄⁻ است، مطابق واکنش ۵ هنگامی که pH بین ۷ تا ۹ باشد هر دو رادیکال در سیستم حضور دارند و در شرایط قلیایی به خصوص pH های بالای ۱۲ همانطور که واکنش ۶ نشان می‌دهد رادیکال SO₄⁻ با یونهای هیدروکسیل (OH⁻) واکنش می‌دهد و OH تولید می‌گردد، لذا حضور رادیکال OH برتری خواهد داشت و از آنجایی که در شرایط قلیایی پتانسیل

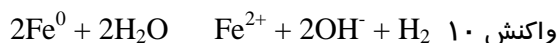
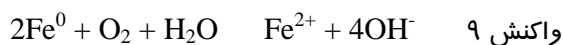
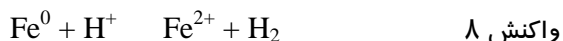
¹ Yanpeng

² Solvent Blue

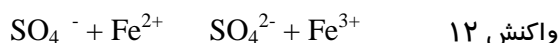
³ Reactive Yellow

⁴ Pema

وارد چرخه فعال سازی کند و مصرف آهن را کم کند (۱۸، ۳۵).



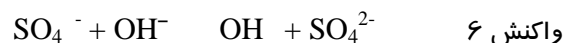
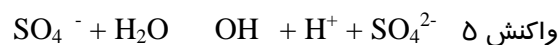
مطابق نمودارهای ۲ و ۳، افزایش غلظت nZVI سبب افزایش کارایی فرآیند در حذف سیروفلوکساسین می گردد، غلظت بهینه این پارامتر مطابق جدول ۵ برابر ۱۲۰ mg/L مشخص گردید، در همین زمینه؛ در مطالعه‌ای که قوآج^۵ به بررسی کارایی فرآیند PS/ micrometric Fe⁰ در حذف سولفامتازول پرداخت، افزایش غلظت Fe⁰ به ۲/۲۳ mM سبب افزایش کارایی فرآیند در حذف آلایندگی مورد نظر گردید، اما با افزایش غلظت Fe⁰ به ۴/۴۶، ۸/۹۲ و ۱۸/۸۵ mM کارایی فرآیند کاهش یافت (۱۲). دلیل این کاهش کارایی وقوع پدیده خود فرونشانی و جذب رادیکال‌های SO₄⁻ با Fe²⁺ توسط واکنش ۱۲ است (۱۴):



به دلیل محدود در نظر گرفتن غلظت nZVI در مطالعه حاضر، پدیده کاهش کارایی فرآیند با افزایش بیش از حد غلظت nZVI مشاهده نگردید.

افزایش غلظت PS به عنوان منبع اصلی تولید رادیکال SO₄⁻ سبب افزایش کارایی خواهد شد، هائو^۶ در مطالعه‌ای به بررسی اثر تشدید PS در تجزیه سونو شیمیایی آمونیوم پر فلورو اوکتانوات (APFO) که دارای ویژگی‌هایی چون مقاومت و قابلیت تجمع بیولوژیکی بود پرداخت. پارامترهایی چون قدرت اولتراسونیک، غلظت PS، pH و غلظت APFO بررسی شد. در غلظت اولیه APFO برابر ۱۲۰ min و ۴۶/۴ μmol/L و در عدم حضور PS کارایی برابر ۳۵/۵٪ بود، زمانی که ۱۰ mmol/L

اکسیداسیون OH⁻ به شدت کاهش پیدا می کند کارایی فرآیند حتی در حضور غالب این رادیکال کم خواهد بود (۳۱).



در پژوهشی که وانگ^۱ بر حذف اسید هیومیک با فرآیند PS فعال شده با امواج US انجام داد، pH مناسب برای حذف اسید هیومیک در شرایط اسیدی و برابر ۳ مشاهده شد، در مطالعه حاضر نیز طبق نمودار ۱ و ۲، افزایش pH نمونه‌ها سبب کاهش کارایی حذف آنتی بیوتیک گردید (۳۲). در همین زمینه رآو^۲ و همکاران با فرآیند PS/Fe²⁺ به بررسی تجزیه کاربامازپین^۳ پرداختند که pH بهینه در فرآیند برابر ۳ بدست آمد (۲۹). همچنین باگال^۴ در پژوهشی که به بررسی حذف ۲، ۴-دی نیتروفلن با فرآیندهای هیبریدی بر پایه امواج اولتراسوند پرداخته بود، بیشترین کارایی حذف را در شرایط اسیدی با pH برابر ۲/۵ تا ۴ بدست آورد (۳۳). همچنین در راکتور سونولیز تحت شرایط اسیدی رادیکال سوپراکسید (O₂⁻) موجود با یون‌های هیدروژن موجود در محلول واکنش داده و رادیکال پرهیدروکسیل (HO₂) تولید می کند (واکنش ۷) که در نهایت به تولید رادیکال OH ختم می شود (۳۴).



در واکنش بین PS/nZVI، nZVI قادر است به عنوان منبعی برای تولید آهسته و پیوسته یون‌های Fe²⁺ عمل کند، واکنش‌های ۹ تا ۱۱ تولید Fe²⁺ از nZVI را نشان می دهد، در بین این واکنش‌ها، واکنش ۹ تنها در شرایط اسیدی با pH حدود ۳ انجام می شود، مزیت دیگر nZVI این است که قادر است توسط واکنش ۱۱ Fe³⁺ را به Fe²⁺ احیاء و دوباره

¹ Wang

² Rao

³ Carbamazepine

⁴ Bagal

⁵ Ghauch

⁶ Hao

PS و Fe^0 کارایی حذف مشاهده نشد، اما در فرآیند همزمان $US/PS/Fe^0$ در حدود ۹۰ درصد رنگ در ۲۰ min حذف گردید (۴۰). در مطالعه‌ایی که لیو^۲ در زمینه کاربرد فرآیند $US/Fenton$ در تجزیه فاضلاب رنگرزی اسید قرمز روشن^۳ انجام داد کارایی فرآیند مجزای فنتون و US به ترتیب برابر ۴۰ و ۴ درصد بود هم افزایی فرآیند ترکیب شده $US/Fenton$ بسیار چشم گیر و دارای کارایی ۹۰ درصد بود (۴۱). نتایج حاصل از این مطالعات مشابه با نتایج پژوهش حاضر همخوانی دارد.

نتیجه گیری

با توجه به نتایج حاصل از این مطالعه مهمترین پارامتر موثر در فرآیند، پارامتر pH بود و pH بهینه برابر ۴/۵ تعیین گردید و با افزایش pH کارایی حذف کاهش یافت. غلظت بهینه PS و nZVI به ترتیب برابر ۱۲۰۰ و ۱۲۰ mg/L بدست آمد. در شرایط بهینه شده کارایی فرآیند $US/PS/nZVI$ در پایان ۶۰ min از فرآیند برابر ۵۷ درصد بود. پارامترهای شرکت کننده در فرآیند دارای هم افزایی تجزیه بودند، به طوری که کارایی فرآیند های مجزای PS، nZVI و US به ترتیب ۷/۵، ۴/۴۵ و ۲/۵ درصد بود ولی کارایی فرآیند ترکیبی $US/PS/nZVI$ برابر ۵۷ درصد بود. افزایش زمان ماند در شرایط بهینه شده سبب افزایش کارایی حذف تا ۹۴ درصد در پایان زمان ۱۸۰ min شد.

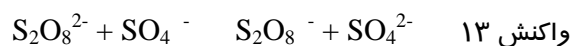
تشکر و قدردانی

پژوهش حاضر حاصل بخشی از طرح تحقیقاتی با عنوان «مقایسه کارایی آهن صفر و روی صفر سنتز شده در فعال سازی پرسولفات در حضور امواج اولتراسونیک در حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از محیط های آبی» مصوب

از PS به واکنش اضافه شد، کارایی حذف به ۵۱/۲ درصد رسید. افزایش غلظت PS از ۱۰ mmol/L نه تنها کارایی را افزایش نداد بلکه سبب کاهش کارایی نیز گردید (۳۶). با توجه به نمودارهای ۱ و ۳ نتایج حاصل از این مطالعه در بحث تاثیر افزایش غلظت PS بر افزایش کارایی فرآیند با مطالعه حاضر همخوانی دارد.

در رابطه با غلظت مصرفی PS افزایش غلظت این ماده از حد خاصی نه تنها کارایی حذف آلاینده مورد نظر را افزایش نمی دهد بلکه به عاملی برای ربایش و مصرف رادیکال های SO_4^- موجود در محلول آبی شده که باعث کاهش کارایی فرآیند خواهد شد

واکنش ۱۳ این پدیده را نشان می دهد (۳۷):



در راکتور سونوشیمیایی تحت تاثیر مستقیم امواج US بر مولکول های آب و اکسیژن طبق واکنش های ۱۴ و ۱۵ رادیکال های OH، H و O ایجاد می گردد (۳۸) در ادامه طبق واکنش های ۱۶ و ۱۷ رادیکال های OOH، OH، تولید می شود (۳۹).



مطابق نمودار ۴ قسمت الف در شرایط بهینه شده کارایی حذف آنتی بیوتیک در کاربرد مجزا امواج US، nZVI و PS به ترتیب حدود ۲/۵، ۴/۴۵ و ۷/۵ درصد بدست آمد ولی زمانی که این اجزا در مشارکت با هم قرار گرفتند کارایی حذف آنتی بیوتیک از مجموع جبری پارامترها به صورت مجزا بیشتر شد، لذا میتوان اثر هم افزایی برای این فرآیند را مطابق نمودار ۴ قسمت ب، محاسبه نمود. در همین رابطه طبق مطالعه وانگ^۱ و همکاران در زمینه کاربرد فرآیند $US/PS/Fe^0$ برای اکسیداسیون رنگ اسید نارنجی ۷ در کاربرد مجزای امواج US،

² Liu

³ Acid Scarlet

¹ Wang

و فناوری دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی همدان اجرا شده است که بدین وسیله قدردانی می گردد.

معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی همدان در سال ۹۳ با کد ۹۳۰۱۰۲۳۵۲۹۳ است، که با حمایت معاونت تحقیقات

References

- 1-Chen M, Chu W. Degradation of antibiotic norfloxacin in aqueous solution by visible-light-mediated C-TiO₂ photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*. 2012;219–220:183-9.
- 2-Ji Y, Ferronato C, Salvador A, Yang X, Chovelon J-M. Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics. *Science of The Total Environment*. 2014;472:800-8.
- 3-Capriotti AL, Cavaliere C, Piovesana S, Samperi R, Laganà A. Multiclass screening method based on solvent extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the determination of antimicrobials and mycotoxins in egg. *Journal of Chromatography A*. 2012;1268:84-90.
- 4-Peng H, Pan B, Wu M, Liu Y, Zhang D, Xing B. Adsorption of ofloxacin and norfloxacin on carbon nanotubes: Hydrophobicity- and structure-controlled process. *Journal of Hazardous Materials*. 2012;233–234:89-96.
- 5-LaPara TM, Burch TR, McNamara PJ, Tan DT, Yan M, Eichmiller JJ. Tertiary-treated municipal wastewater is a significant point source of antibiotic resistance genes into Duluth-Superior Harbor. *Environmental science & technology*. 2011;45(22):9543-9.
- 6-Li Z, Hong H, Liao L, Ackley CJ, Schulz LA, MacDonald RA, et al. A mechanistic study of ciprofloxacin removal by kaolinite. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2011;88(1):339-44.
- 7-Watkinson AJ, Murby EJ, Costanzo SD. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Research*. 2007;41(18):4164-76.
- 8-Gu C, Karthikeyan KG, Sibley SD, Pedersen JA. Complexation of the antibiotic tetracycline with humic acid. *Chemosphere*. 2007;66(8):1494-501.
- 9-Wei R, Ge F, Huang S, Chen M, Wang R. Occurrence of veterinary antibiotics in animal wastewater and surface water around farms in Jiangsu Province, China. *Chemosphere*. 2011;82(10):1408-14.
- 10-Hou L, Zhang H, Xue X. Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water. *Separation and Purification Technology*. 2012;84:147-52.
- 11-Oh S-Y, Kang S-G, Kim D-W, Chiu PC. Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with iron sulfides. *Chemical Engineering Journal*. 2011;172(2–3):641-6.
- 12-Ghauch A, Ayoub G, Naim S. Degradation of sulfamethoxazole by persulfate assisted micrometric Fe⁰ in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*. 2013;228:1168-81.
- 13-Oh S-Y, Kang S-G, Chiu PC. Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron. *Science of The Total Environment*. 2010;408(16):3464-8.
- 14-Rodriguez S, Vasquez L, Costa D, Romero A, Santos A. Oxidation of Orange G by persulfate activated by Fe(II), Fe(III) and zero valent iron (ZVI). *Chemosphere*. 2014;101:86-92.
- 15-Li Y, Hsieh W-P, Mahmudov R, Wei X, Huang CP. Combined ultrasound and Fenton (US-Fenton) process for the treatment of ammunition wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 2013;244–245:403-11.
- 16-Ioan I, Wilson S, Lundanes E, Neculai A. Comparison of Fenton and sono-Fenton bisphenol A degradation. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;142(1–2):559-63.
- 17-Zou X, Zhou T, Mao J, Wu X. Synergistic degradation of antibiotic sulfadiazine in a heterogeneous ultrasound-enhanced Fe⁰/persulfate Fenton-like system. *Chemical Engineering Journal*. 2014;257:36-44.
- 18-Deng J, Shao Y, Gao N, Deng Y, Tan C, Zhou S. Zero-valent iron/persulfate(Fe⁰/PS) oxidation acetaminophen in water. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2013;11(4):881-90.

- 19-Bilgin Oncu N, Mercan N, Akmehmet Balcioglu I. The impact of ferrous iron/heat-activated persulfate treatment on waste sewage sludge constituents and sorbed antimicrobial micropollutants. *Chemical Engineering Journal*. 2015;259:972-80.
- 20-Roosta M, Ghaedi M, Daneshfar A, Sahraei R, Asghari A. Optimization of the ultrasonic assisted removal of methylene blue by gold nanoparticles loaded on activated carbon using experimental design methodology. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2014;21(1):242-52.
- 21-Yazdani M, Bahrami H, Arami M. Preparation and Characterization of Chitosan/Feldspar Biohybrid as an Adsorbent: Optimization of Adsorption Process via Response Surface Modeling. *The Scientific World Journal*. 2014;2014:13.
- 22-El-Shafey E-SI, Al-Lawati H, Al-Sumri AS. Ciprofloxacin adsorption from aqueous solution onto chemically prepared carbon from date palm leaflets. *Journal of Environmental Sciences*. 2012;24(9):1579-86.
- 23-Githinji LJM, Musey MK, Ankumah RO. Evaluation of the Fate of Ciprofloxacin and Amoxicillin in Domestic Wastewater. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2010;219(1):191-201.
- 24-De Bel E, Dewulf J, De Witte B, Van Langenhove H, Janssen C. Influence of pH on the sonolysis of ciprofloxacin: biodegradability, ecotoxicity and antibiotic activity of its degradation products. *Chemosphere*. 2009;77(2):291-5.
- 25-APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21th Edition, Washington DC, 2005.
- 26-Babuponnusami A, Muthukumar K. Removal of phenol by heterogenous photo electro Fenton-like process using nano-zero valent iron. *Separation and Purification Technology*. 2012;98:130-5.
- 27-Mao Y, Xi Z, Wang W, Ma C, Yue Q. Kinetics of Solvent Blue and Reactive Yellow removal using microwave radiation in combination with nanoscale zero-valent iron. *Journal of Environmental Sciences*. 2015;30:164-72.
- 28-Dorjee P, Amarasiriwardena D, Xing B. Antimony adsorption by zero-valent iron nanoparticles (nZVI): Ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry (IC-ICP-MS) study. *Microchemical Journal*. 2014;116:15-23.
- 29-Rao YF, Qu L, Yang H, Chu W. Degradation of carbamazepine by Fe(II)-activated persulfate process. *Journal of Hazardous Materials*. 2014;268:23-32.
- 30-Zhou L, Zheng W, Ji Y, Zhang J, Zeng C, Zhang Y, et al. Ferrous-activated persulfate oxidation of arsenic(III) and diuron in aquatic system. *Journal of Hazardous Materials*. 2013;263, Part 2:422-30.
- 31-Romero A, Santos A, Vicente F, González C. Diuron abatement using activated persulphate: Effect of pH, Fe(II) and oxidant dosage. *Chemical Engineering Journal*. 2010;162(1):257-65.
- 32-Wang S, Zhou N, Wu S, Zhang Q, Yang Z. Modeling the oxidation kinetics of sono-activated persulfate's process on the degradation of humic acid. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2015;23:128-34.
- 33-Bagal MV, Lele BJ, Gogate PR. Removal of 2,4-dinitrophenol using hybrid methods based on ultrasound at an operating capacity of 7 L. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2013;20(5):1217-25.
- 34-Ninomiya K, Takamatsu H, Ohnishi A, Takahashi K, Shimizu N. Sonocatalytic-Fenton reaction for enhanced OH radical generation and its application to lignin degradation. *Ultrasonics sonochemistry*. 2013(20):1092-7.
- 35-Taha MR, Ibrahim AH. Characterization of nano zero-valent iron (nZVI) and its application in sono-Fenton process to remove COD in palm oil mill effluent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014;2(1):1-8.
- 36-Hao F, Guo W, Wang A, Leng Y, Li H. Intensification of sonochemical degradation of ammonium perfluorooctanoate by persulfate oxidant. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2014;21(2):554-8.
- 37-Liang C, Wang Z-S, Bruell CJ. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. *Chemosphere*. 2007;66(1):106-13.
- 38-Chen F, Li Y, Cai W, Zhang J. Preparation and sono-Fenton performance of 4A-zeolite supported -Fe₂O₃. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;177(1-3):743-9.
- 39-Naddeo V, Belgiorno V, Kassinos D, Mantzavinos D, Meric S. Ultrasonic degradation, mineralization and detoxification of diclofenac in water :Optimization of operating parameters. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2010;17(1):179-85.

40-Wang X, Wang L, Li J, Qiu J, Cai C, Zhang H. Degradation of Acid Orange 7 by persulfate activated with zero valent iron in the presence of ultrasonic irradiation. *Separation and Purification Technology*. 2014;122:41-6.

41-Liu T, He FW, Zhang YQ, editors. Synergistic degradation of acid scarlet dyeing wastewater by the ultrasound/fenton method. *Applied Mechanics and Materials*; 2014;448-453:34-37.