ORIGINAL ARTICLE

Efficiency of Sono-nano-catalytic Process of Tio2 Nano-particle in Removal of Erythromycin and Metronidazole from Aqueous Solution

Hossein Kamani[1],
Edris Bazrafshan[1],
Seyed Davoud Ashrafi [2],
Fateme Sancholi[3]

[1] Professor, Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran
[2] Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran
[3] MSc Student in Environmental Health, Health Promotion Research Center, Faculty of Health, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

(Received February 18, 2017 Accepted April 24, 2017)

Abstract

Background and purpose: Antibiotics are non-biodegradable and wastewater treatment processes are not fully effective in their removal. Therefore, presence of some antibiotics such as erythromycin and metronidazole in environment has become a major concern in recent years. The aim of this study was to evaluate TiO_2 nano-particles for removal of these two antibiotics from aqueous solution based on the response surface methodology (RSM).

Materials and methods: Effect of independent variables including pH, catalyst dose, contact time, and initial concentrations of erythromycin and metronidazole on the removal efficiency of these antibiotics were evaluated using RSM based on Box-Behnken design. All experiments were performed under ultrasonic irradiation in ultrasonic bath at a frequency of 35 kHz.

Results: According to ANOVA analysis and the model proposed, the optimum condition of pH, nano-particle concentration, reaction time and initial concentration of antibiotics for removal of erythromycin and metronidazole were 3, 0.4 g/l, 89.8 min, and 50.0 mg/l for erythromycin and 3, 0.4 g/l, 85.5 min, and 50.0mg/l for metronidazole. Under these conditions, efficiency of COD removal in erythromycin and metronidazole was 98.5% and 99.4 %, respectively.

Conclusion: In current study, sono-catalytic process was accelerated in the presence of TiO_2 nano-particle and enhanced the removal of erythromycin and metronidazole.

Keywords: response surface methodology, sono-nanocatalytic, TiO_2 nano-particle, erythromycin, metronidazole

J Mazandaran Univ Med Sci 2017; 27 (151): 140- 154 (Persian).

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-12-22]

پژوهشی

مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران
دوره بیست و هفتم شماره 151 مرداد سال 1396 (154 -140)

بررسی کارایی فرآیند سونونانوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم در حذف آنتی بیوتیک اریترومایسین و مترونیدازول از محیط های آبی

حسین کمانی[1]
ادریس بذرافشان[1]
سید داود اشرفی[2]
فاطمه سنچولی[3]

چکیده

سابقه و هدف: آنتی‌بیوتیک‌ها غیر قابل تجزیه بیولوژیکی می‌باشند و نمی‌توانند به‌طور موثر بوسیله تصفیه متداول فاضلاب حذف شوند. و به دلیل اثرات سوء مختلف به یکی از نگرانی‌های مهم بشری تبدیل شده‌اند که از آن جمله می‌توان به اریترومایسین و مترونیدازول اشاره نمود. هدف از این مطالعه بررسی کارایی نانو ذره دی‌اکسیدتیتانیوم درحذف آنتی‌بیوتیک اریترومایسین و مترونیدازول بر اساس طراحی به روش سطح - پاسخ می‌باشد.

مواد و روش‌ها: اثر متغیرهای مستقل از جمله pH محلول، دوز نانو ذرات، زمان تماس و غلظت اولیه اریترومایسین و مترونیدازول بر عملکرد پاسخ(راندمان حذف اریترومایسین و مترونیدازول) با روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی باکس بنکن (Box- Behnken)مورد ارزیابی قرار گرفت. از آنالیز واریانس (ANOVA) ،به عنوان روش آماری آنالیز پاسخ‌ها استفاده شد. تمامی آزمایش‌ها در حضور فرکانس امواج صوتی 35 کیلو هرتز انجام گردید.

یافته‌ها: شرایط بهینه حذف براساس آنالیز واریانس و مدل مناسب به دست آمده برای متغیرهای pH، دوز نانو ذرات دی‌اکسیدتیتانیوم، زمان تماس و غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک برای اریترومایسین و مترونیدازول به ترتیب در حدود 3،0/4g/l، 89/8min ، 50mg/l و 3، 0/4g/l،85/5min ، 50mg/l حاصل شد.تحت این شرایط راندمان حذف COD اریترومایسین 98/5درصد و مترونیدازول 99/4 درصد به دست آمد.

استنتاج: نتایج حاصل از آنالیز داده‌ها نشان داد که فرآیند سونوکاتالیستی در حضور نانو ذرات دی‌اکسیدتیتانیوم سبب تسریع میزان حذف COD اریترومایسین و مترونیدازول می‌شود.

واژه های کلیدی: روش طراحی سطح -پاسخ،فرایند سونونانوکاتالیستی، نانو ذرات دی‌اکسیدتیتانیوم،آنتی‌بیوتیک اریترومایسین،آنتی‌بیوتیک مترونیدازول.

مقدمه

حضور آلاینده‌ها از جمله آلاینده‌های دارویی در منابع آبی خطری است که در دهه اخیر محیط زیست را تهدید می‌کند(1). نکته مهم در مورد مصرف مواد دارویی آن است که فقط کم‌تر از 10درصد مواد دارویی در بدن تغییر شکل می‌یابند و بقیه بدون هیچ تغییری از بدن انسان دفع می‌گردد و وارد

مولف مسئول: فاطمه سنچولی - زاهدان:دانشگاه علوم پزشکی زاهدان،دانشکده بهداشت Email: fatemesancholi70@gmail.com
1. استاد،مرکز تحقیقات ارتقاسلامت،دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان،ایران
2. استادیار ، مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان ، رشت، ایران
3. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط،مرکزتحقیقات ارتقاسلامت،دانشکده بهداشت،دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان،ایران
تاریخ دریافت : 1395/11/30 تاریخ ارجاع جهت اصلاحات : 1395/12/1 تاریخ تصویب : 1396/2/4

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-12-22]

فاضلاب می‌شوند(2). طبق مطالعات اخیر، چنین مواد دارویی پس از ورود به فاضلاب به طور کامل در تصفیه خانه فاضلاب حذف نمی‌شوند و در نهایت به محیط‌های آبی راه می‌یابند(3). در میان مواد دارویی، آنتی‌بیوتیک‌ها به دلیل تجویز زیاد در درمان بیماری‌ها، مصرف گسترده در پزشکی و دامپزشکی، مقاومت میکروبی بالا و در مقادیر کم به عنوان محرک رشد غذای حیوانات، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند (4،5). به هر حال حضور آنتی‌بیوتیک‌ها در سیستم‌های طبیعی می‌تواند باعث ارتقا مقاومت باکتریایی شود. بنابراین حذف این آنتی‌بیوتیک‌ها از فاضلاب قبل از تخلیه به سیستم‌های آبی بسیار مهم است. در سال‌های اخیر مصرف نادرست و خودسرانه داروها خصوصاً آنتی‌بیوتیک‌ها به یکی از مشکلات اساسی حوزه بهداشت و درمان ایران تبدیل گردیده است. در حقیقت ایران در ردیف 20 کشور اول مصرف کننده آنتی‌بیوتیک قرار دارد(6).

Kummerer در مطالعه خود گزارش نموده است که 70% درصد آنتی‌بیوتیک تولید شده در آمریکا که معادل 11500 تن می‌شود، توسط بخش دامپروری و برای درمان حیوانات مصرف می‌گردد(7).

اریترومایسین ($C_{37}H_{67}NO_{13}$) یک آنتی‌بیوتیک ماکرولید است که در دوز کم دارای فعالیت پروکینتیک می‌باشد. هم‌چنین اریترومایسین می‌تواند از سد خونی - مغزی عبور کند(8). مترونیدازول با فرمول ($C_6H_9N_3O_3$) و با حضور 24/55 درصد درصد وزنی نیتروژن در ترکیب آن یکی از آنتی‌بیوتیک‌هایی است که محلول در آب و اتانول بوده و از طرق مختلف وارد محیط زیست می‌شود و یکی از پرکاربردترین آنتی‌بیوتیک‌های جهان می‌باشد(9). روش‌های متعددی برای حذف انواع آنتی‌بیوتیک‌ها از محیط‌های آبی پیشنهاد شده‌است که عبارتند از جذب سطحی، کواگولاسیون، بیوفیلتراسیون، و اسمز معکوس. هر یک از روش‌های نام برده شده با وجود مزایا، معایبی نیز دارند که در اکثر موارد استفاده از آنها را با مشکل روبرو می‌سازد. برای مثال در روش جذب سطحی آلاینده جمع شده واز محیط جدا می‌شود و اما تنها از فاز مایع به فاز جامد منتقل شده و بدون هیچ تخریبی، تغلیظ می‌گردد. در روش‌های فیزیکی مانند کواگولاسیون و سانتریفیوژ سانتریفیوژ معمولا آلاینده ثانویه تولید شده و در روش‌های بیولوژیکی نیز زمان زیاد مورد نیاز و راندمان کم فرایند مشکل آفرین می‌شوند(10،11،12).در چند سال اخیر فرآیند اکسیداسیون پیشرفته[1] (AOP) به منظور حذف آلودگی مواد دارویی در آب، مورد استفاده قرار گرفته است(13،14). از میان فرآیندهای مختلف اکسیداسیون پیشرفته، فرآیند سونوکاتالیستی دی‌اکسیدتیتانیوم (TiO_2)یکی از فناوری‌های نوپدید و امیدوارکننده می‌باشد که در آن مواد سمی و آلاینده‌های آلی مقاوم به طور کامل تجزیه و به آب و دی‌اکسید کربن تبدیل می‌شوند(15).امواج فراصوت به دلیل سازگاری با محیط زیست (تکنولوژی سبز)، هزینه پایین، عدم تولید لجن، راه‌اندازی و بهره برداری ساده بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. مکانیسم اصلی فرآیند اولتراسونیک در اکسیداسیون آلاینده‌ها،مبتنی بر ایجاد حفره یا میکرو حباب‌های بسیار ریز حاصل از پدیده کاویتاسیون صوتی در آب می‌باشد. حفره‌های ایجاد شده در آب دارای دمای 5000 کلوین و فشاری برابر 1000 اتمسفر می‌باشند که در نهایت منجر به تشکیل رادیکال‌های آزاد OHو OOH و در نتیجه باعث اکسیداسیون ترکیبات آلی در محیط‌های آبی می‌شوند(16). استفاده از فرایند اولتراسونیک به‌تنهایی برای حذف آلاینده‌ها نیازمند زمان طولانی و مصرف بالای انرژی الکتریکی است بنابراین برای کاهش مدت زمان تجزیه آلاینده‌ها و هم‌چنین کاهش مصرف انرژی الکتریکی از نانو ذرات نیمه رسانایی همچون دی‌اکسیدتیتانیوم،

1. Advanced Oxidation Processes 1

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-12-22]

اکسیدروی،اکسید مس و غیره استفاده می‌کنند که ذرات TiO_2 به دلیل پایداری شیمیایی، عدم سمیت در محیط، ارزان بودن و داشتن فعالیت کاتالیستی بالا بیشتر مورد توجه قرار گرفته است(17،18). در خصوص کاربرد فرایند سونوکاتالیستی در حذف آلاینده‌های موجود در محیط‌های آبی مطالعاتی انجام پذیرفته است. حسینی و همکاران، حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین را در حضور نانو ذراتTiO_2 و پراکسید هیدروژن مورد بررسی قرار دادند نتایج نشان داد که کاربرد اولتراسونیک به تنهایی کارایی ناچیزی در حذف این آلاینده دارد در حالیکه در صورت ترکیب اولتراسونیک با Tio_2 راندمان حذف به 94/3 درصد رسید(19).

نتایج حاصل از آزمایشات نشان داد طبق مطالعات Kim و همکاران(20)، احرام پوش و همکاران(21)، Ling و همکاران(22)، Kuo و همکاران(23)، حضور نانو ذرات TiO_2 در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته باعث افزایش راندمان تجزیه آلاینده می‌شود. روش طراحی آزمایش و تحلیل نتایج آزمایش به کمک روش سطح پاسخ (RSM)[1] در بسیاری از مطالعات مورد استفاده قرار گرفته است. روش سطح - پاسخ برای طراحی آزمایش و تجزیه و تحلیل داده‌ها به نحوی که بتواند به یک نتیجه‌گیری هدفمند و قابل اطمینان منتج شود، بسیار سودمند است. RSM در واقع مجموعه خاصی از روش‌های ریاضی و آماری است که برای طراحی آزمایش‌ها، ساخت مدل، ارزیابی شرایط بهینه اثر متغیرهای مستقل بر متغیر وابسته مورد استفاده قرار می‌گیرد(24،25). روش سطح پاسخ در انجام مطالعاتی در خصوص حذف آلاینده‌هایی نظیر آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین(24)، رنگ بازی(26)،آفت‌کش دیازینون(27) نیترات(28)، فورفورال(29) و بیس‌فنل(30)، از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته است. در این روش خصوصیات بهره برداری سیستم بر حسب متغیرهای پیوسته تحت عنوان متغیرهای پاسخ سنجیده می‌شود.در این مطالعه از روش سطح - پاسخ بر مبنای مدل Box–Behnken برای مدل کردن و شناخت اثر متقابل متغیرهای مستقل شامل PH ، دوز نانو ذره، زمان تماس و غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک اریترومایسین و مترونیدازول بر فرآیند حذف آنتی‌بیوتیک اریترومایسین و مترونیدازول و همچنین بهینه سازی فرایند حذف آن با استفاده از فرایند سونونانوکاتالیستیTiO_2 استفاده شد. این روش توزیع منطقی از نقاط طراحی در سراسر ناحیه طراحی فراهم نموده و کفایت مدل را با انجام آزمون ضعف برازش (Lack of fi) مورد سنجش قرار می‌دهد. هم‌چنین این روش امکان تخمین خطاهای داخلی و خارجی را فراهم می‌آورد. از طرفی در روش سطح پاسخ، تعداد آزمایش‌ها به حداقل ممکن کاهش پیدا کرده و نیازی به تعداد سطوح زیاد برای هر متغیر مستقل نیست(31). هدف از این مطالعه استفاده از نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم بر اساس طراحی به روش سطح پاسخ برای حذف درصد قابل قبولی از آنتی‌بیوتیک اریترومایسین و مترونیدازول می‌باشد.

مواد و روش ها

الف: مشخصات نانو ذرات دی‌اکسیدتیتانیوم

این مطالعه یک، تحقیق کاربردی است که به صورت تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی در آزمایشگاه دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی زاهدان در سال 1395 انجام گردید. در مرحله نخست نانو ذرات دی‌اکسیدتیتانیوم و آنتی‌بیوتیک اریترومایسین و مترونیدازول محصول شرکت سیگما آلدریچ برای تهیه نمونه‌ها و بقیه مواد مورد نیاز با درجه آزمایشگاهی از شرکت‌های معتبر خریداری شد. نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم دارای مشخصات ذیل می‌باشند: اندازه ذرات 10 تا 25 نانومتر، درصد خلوص < 99 درصد مساحت سطح مخصوص 24 تا 200 مترمربع بر گرم به رنگ سفید و کروی می‌باشد(32).

1. esponse Surface Methodology

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-12-22]

ب : روش تهیه محلول‌های سنتتیک

محلول استوک 1000 میلی گرم بر لیتر اریترومایسین و مترونیدازول با حل کردن 1 گرم پودر اریترومایسین و مترونیدازول در 1000 میلی لیتر آب مقطر تهیه شد. و سپس محلول‌هایی با غلظت (150،100،50)میلی گرم درلیتر ساخته می‌شود. pH را در محدوده (11،7،3) با دستگاه pH متر تنظیم نموده و غلظت‌های(0/6،0/4،0/2)گرم در لیتر از نانو ذره دی‌اکسیدتیتانیوم را اضافه کرده و در مدت زمان‌های (90،60،30) دقیقه تحت تابش امواج فراصوت (35) کیلوهرتز قرار می‌دهیم.

پ: روش اندازه‌گیری COD اریترومایسین و مترونیدازول

پس از گذشت زمان مورد نظر(30 تا 90 دقیقه) ، و در انتهای هر Run در فرایند سونوکاتالیستی، به منظور بررسی عملکرد و تعیین راندمان حذف آنتی‌بیوتیک‌ها پس از خروج نانوذرات با استفاده از فیلتر سرنگی، میزان راندمان حذف COD به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتری اندازه‌گیری و گزارش خواهند شد. جهت اندازه‌گیری مقدار اریترومایسین و مترونیدازول با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری uv/visible مدل DR5000 طول موج حداکثر جذب اریترومایسین در محدوده 280 نانومتر و طول موج حداکثر جذب مترونیدازول در محدوده 191 نانومتر تعیین شد . و راندمان حذف COD طبق رابطه زیر تعیین گردید.

$$\text{راندمان حذف COD آنتی‌بیوتیک} = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100$$

C_0=COD اولیه آنتی‌بیوتیک

C_1=COD ثانویه آنتی‌بیوتیک

هم‌چنین برای تعیین مقدار COD تولید شده از محلول حاوی اریترومایسین و مترونیدازول از روش ذکر شده در کتاب استاندارد متد و دستگاه اسپکتروفتومتر DR5000استفاده شد. این پارامتر جهت تعین مقدار اکسیژن موردنیاز موادآلی برای تجزیه در حضور دی کرومات پتاسیم و اسید در حال جوش می‌باشد که نشان دهنده بخشی از مواد آلی است که در شرایط آزمون قابل تجزیه می‌باشد. در این مطالعه COD اندازه‌گیری شده در واقع همان مقدارآنتی‌بیوتیک است. برای اندازه‌گیری COD کافی است که 2/5 میلی لیتر از نمونه را به همراه 1/5 میلی‌لیتر محلول هضم و 3/5 میلی لیتر معرف مخلوط کرده و در دستگاه COD Reactor با دمای 150 سانتیگراد$150C^0$ برای مدت 2 ساعت قرار دهیم و پس از سرد شدن شدت جذب نمونه را در طول موج 600 نانومتر قرائت نماییم(32).

ج:خصوصیات پایلوت

دستگاه اولتراسونیک کلینر (حمام اولتراسونیک): حمام اولتراسونیک در واقع یک ظرف فلزی است که مقداری آب داخل آن می‌باشد. دستگاه متصل به این ظرف امواج ماورای صوت ایجاد می‌کند. این راکتور که،مشتمل بر یک دستگاه اولتراسونیک دیجیتال مدلElmasonic TI-H ساخت کشورآلمان مجهز به یک تانک از جنس فولاد ضد زنگ به حجم مفید 3/5 لیتر و ابعاد 300×340×370 با تولید فرکانس 35 کیلو هرتزبود، مورد استفاده قرار گرفت(34).

د: روش طراحی نمونه و آنالیز آماری

بهینه سازی حذف اریترومایسین و مترونیدازول با استفاده از روش سطح پاسخ با به کارگیری مدل باکس بنکن (Box-Behnken) انجام شد. چهار متغیر مستقل شامل(PH(A، مقدار نانو ذرات دی‌اکسیدتیتانیوم(B) ،غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک اریترومایسین و مترونیدازول (C) و زمان تماس (D) در سه سطح زیاد(1+)،

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-12-22]

متوسط (0) و کم (-1) با 5 نقطه تکرار مرکزی (جهت تخمین درصد خطای مجموع مربعات)، درمجموع تعداد 29 آزمایش، توسط نرم افزار Design Expert طراحی گردید. تعداد آزمایشات مورد نیاز برای مدل از رابطه (2) تعیین گردید(35).

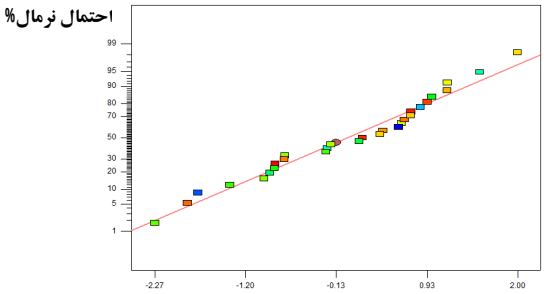
$$N=2K(K-1)+C_0$$

که N تعداد نمونه آزمایش، Kتعداد فاکتور (متغیرها) و C_0 تعداد نقطه مرکزی می‌باشد.آزمایشات انجام شده در جدول شماره 1 آورده شده است. مدل بر هم‌کنش تقاطعی برای ارزیابی داده‌های آزمایش مورد استفاده قرار گرفت. جهت جلوگیری از خطای سیستمیک آزمایشات به صورت تصادفی انجام شد. ضرایب مدل بر هم‌کنش تقاطعی تفسیر کننده میزان حذف اریترومایسین و مترونیدازول (پاسخ) به عنوان عملکرد فاکتورهای مستقل می‌باشد. داده‌های تحقیق به وسیله رگرسیون چند جانبه آنالیز گردید. ضرایب با استفاده از آزمون آنالیز واریانس (ANOVA) آنالیز گردید و مقدار $P \geq 0/05$ به عنوان سطح معنی داری،درنظرگرفته شد. علت استفاده از این مدل آماری هزینه بالای نانو ذرات،کم شدن حجم نمونه و دادن معادله خط نهایی می‌باشد(36).

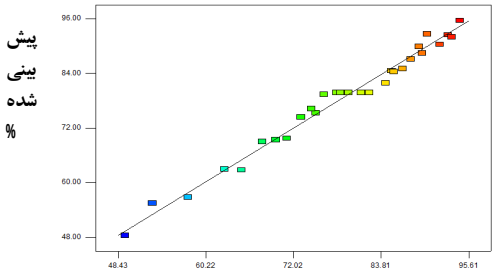
یافته ها

بهینه سازی مدل و آنالیز آماری

با انجام آنالیز رگرسیونی برای مقادیر پیش‌بینی شده،راندمان حذف حاصل گردید و برازش داده‌های به دست آمده برای میزان راندمان حذف صورت گرفت. ضرایب مدل بر هم‌کنش تقاطعی[1] تفسیر کننده میزان حذف اریترومایسین و مترونیدازول (پاسخ) که به عنوان عملکرد فاکتورهای مستقل می‌باشد، که در جدول شماره1و2و3 آورده شده است. علاوه بر آن نتایج حاصل از آنالیز داده‌ها نشان داد که دوز کاتالیست (برای اریترومایسین Pvalue= 0/0187 و مترونیدازول Pvalue= 0/0280) و زمان تماس (برای اریترومایسین Pvalue= 0/0014 و مترونیدازول Pvalue=0/0075) بیشترین تأثیر را بر روی متغیر پاسخ (درصد حذف COD اریترومایسین و مترونیدازول) داشته‌اند. در نمودار شماره 1، مدل پیشنهادی برای راندمان حذف اریترومایسین و مترونیدازول به ترتیب با مقادیر R_2 و R_2 اصلاح شده برابر 0/9660 و 0/9716 به خوبی بر داده‌های آزمایش منطبق است.



نمودار شماره 1(الف): ارتباط بین درصد مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده (توسط RSM)حذف اریترومایسین توسط فرایند سونونانوکاتالیستی



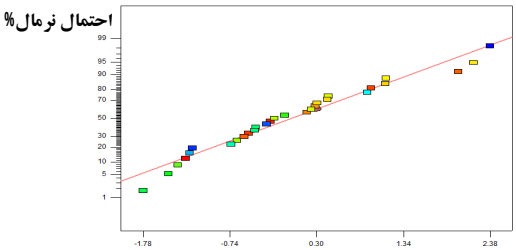
نمودار شماره 1 (ب): نمودار توزیع احتمال نرمال برای باقیمانده‌های حذف اریترومایسین توسط فرآیند سونونانوکاتالیستی

نتایج آنالیز واریانس برای داده‌های حذف اریترومایسین و مترونیدازول در جدول شماره 2و3 ارائه شده است. مطابق این جدول مقدار F برابر 57/81 برای اریترومایسین و F برابر 43/97 برای مترونیدازول بیانگر معنی‌داری مدل پیشنهادی برای فرآیند سونوکاتالیستی در حذف اریترومایسین و مترونیدازول است. از طرفی مقدار P کوچک‌تر از 0/0001> برای هر دو

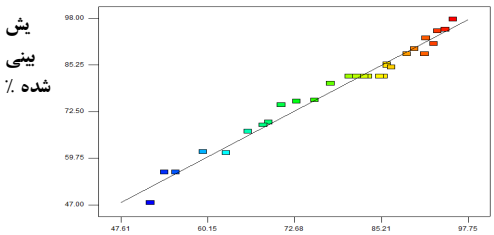
[1] Full Quadratic Model

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-12-22]

آنتی‌بیوتیک نیز برای معادله درجه دوم نشان دهنده معنی‌دار بودن مدل از نظر آماری می‌باشد. مقدار ضریب همبستگی مدل پیشنهادی (برای اریترومایسین =0/9000 و برای مترونیدازول = 0/8672) به صورت معقولی مطابق با مقدار ضریب همبستگی تعدیل شده (برای اریترومایسین = 0/9660 و برای مترونیدازول = 0/9716) می‌باشد. هم‌چنین مطابق نتایج احتمال نرمال و مقادیر باقیمانده استیودنت شده و باقیمانده‌های نمودار شماره 1(الف) و 2(الف)، مدل به شیوه رضایت بخشی داده‌های جدول ANOVA را پوشش می‌دهد. مقادیر باقیمانده نشان از توزیع نرمال متغیرهای کاربردی در نزدیکی مقادیر میانگین را دارند، بنابراین مدل رگرسیون می‌تواند برای پیش‌بینی مقادیر راندمان حذف اریترومایسین و مترونیدازول توسط فرآیند سونونانوکاتالیستی استفاده گردد. نمودار شماره 1(ب) و 2 (ب)، توافق بین مقادیر تجربی و پیش بینی شده را به خوبی نشان می‌دهد.

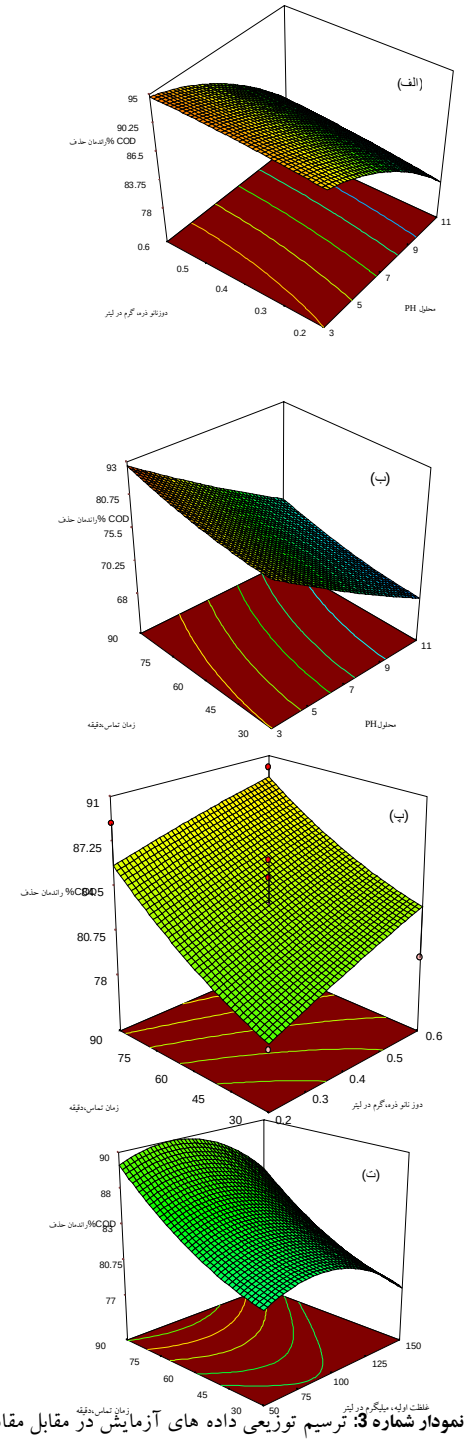


نمودار شماره 2(الف): ارتباط بین درصد مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده (توسط RSM)حذف مترونیدازول توسط فرایند سونونانوکاتالیستی



نمودار شماره2(ب): نمودار توزیع احتمال نرمال برای باقیمانده‌های حذف مترونیدازول توسط فرآیند سونونانوکاتالیستی

هم‌چنین در نمودار شماره 3، پلات‌های سه بعدی مربوط به اثر همزمان متغیرهای حائز اهمیت در واکنش‌های مربوط به حذف اریترومایسین و مترونیدازول توسط فرآیند سونوکاتالیستی نمایش داده شده است.



نمودار شماره 3: ترسیم توزیعی داده های آزمایش در مقابل مقادیر پیش بینی شده به صورت سه بعدی

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-12-22]

جدول شماره 1: ماتریکس طراحی آزمایشات در سطوح مختلف متغیرها و راندمان حذف COD آنتی‌بیوتیک اریترومایسین و مترونیدازول

شماره آزمایش	PH	دوز نانو ذره (گرم بر لیتر)	زمان تماس (دقیقه)	آنتی بیوتیک (میلی گرم بر لیتر)	راندمان حذف COD اریترومایسین ٪		راندمان حذف COD مترونیدازول ٪	
					پیش بینی شده	تجربی	پیش بینی شده	تجربی
1	11	0/4	60	150	48/42	49/3	51/85	47/61
2	7	0/4	60	100	79/80	82/2	85	82/17
3	7	0/2	30	100	75/36	75	75/55	75/69
4	7	0/4	60	100	81/1	79/80	83/28	82/17
5	7	0/6	90	50	88/9	89/86	90	89/71
6	11	0/4	60	50	67/8	69/01	65/92	67/10
7	7	0/6	60	50	87/8	87/11	88/88	88/31
8	3	0/2	60	100	90	92/60	91/66	92/62
9	7	0/4	60	100	79/4	79/80	82/77	82/17
10	7	0/4	30	50	85/5	84/41	86/66	84/65
11	7	0/6	30	100	76/1	79/35	77/88	80/27
12	3	0/6	60	150	93/3	92/05	94/44	94/95
13	7	0/4	60	100	78/3	79/80	81/66	82/17
14	7	0/4	30	150	69/6	69/41	68/14	68/85
15	7	0/4	60	100	77/8	79/80	80/55	82/17
16	3	0/6	90	100	89/3	88/41	91/48	88/26
17	7	0/2	60	150	71/1	69/75	68/88	59/69
18	3	0/4	60	100	92/8	92/46	93/33	94/55
19	11	0/4	90	100	62/7	63/04	59/44	61/55
20	11	0/2	60	100	53	55/53	53/88	55/96
21	11	0/6	60	100	65	62/79	62/77	61/19
22	7	0/6	90	100	85/2	84/58	58/14	86
23	7	0/4	90	150	74/4	76/26	72/96	75/39
24	11	0/4	30	100	57/8	56/79	55/5	55/93
25	3	0/4	30	100	91/7	90/35	92/77	91/09
26	3	0/4	60	50	94/44	95/60	95/55	97/74
27	7	0/2	90	100	84/4	81/85	85/55	82/15
28	7	0/2	60	50	86/7	85/08	86/05	85/48
29	7	0/6	60	150	73	74/42	70/74	74/33

جدول شماره2:نتایج آنالیز واریانس(ANOVA) برای مدل درجه دو حذف COD آنتی‌بیوتیک اریترومایسین توسط فرایند سونوکاتالیستی

پارامتر	مجموع مربعات	درجه آزادی (Df)	مقدار F	خطای استاندارد	Prob >F	سطح معنی داری
مدل	79/80	1	57/81	0/97	<0/0001	معنی دار
PH	-16/58	1	570/29	0/69	<0/0001	معنی دار
دوز نانو ذره	1/68	1	7/07	0/63	0/0187	معنی دار
غلظت اولیه آنتی بیوتیک	2/93	1	15/62	0/72	0/0012	معنی دار
زمان تماس	-7/01	1	150/75	0/68	<0/0001	معنی‌دار
خطای باقیمانده	71/12	1	5/08	-	-	-
عدم برازش	57/22	1	5/72	1/65	0/2218	-
خطای خالص	13/85	1	2/46	-	-	-
Cor Total	4182/91	28	-	-	-	-

Pvalue 0</0001 معنی‌دار ، Pvalue=0/3318 غیر معنی‌دار

جدول شماره 3: نتایج آنالیز واریانس(ANOVA) برای مدل درجه دو حذف COD آنتی‌بیوتیک مترونیدازول توسط فرایند سونوکاتالیستی

پارامتر	مجموع مربعات	درجه آزادی (Df)	مقدار F	خطای استاندارد	Prob >F	سطح معنی داری
مدل	82/18	1	43/97	1/18	<0/0001	معنی‌دار
PH	-17/60	1	429/01	0/85	<0/0001	معنی‌دار
دوز نانو ذره	1/89	1	6/01	0/77	0/0280	معنی دار
غلظت اولیه آنتی بیوتیک	2/83	1	9/79	0/91	0/0075	معنی دار
زمان تماس	-7/47	1	80/16	0/83	<0/0001	معنی‌دار
خطای باقیمانده	106/52	14	7/61	-	-	-
عدم برازش	20/95	10	9/52	2/46	0/1269	-
خطای خالص	11/22	4	2/82	-	-	-
Cor Total	4790/29	28	-	-	-	-

Pvalue <0/0001 معنی‌دار، Pvalue=0/1269 غیر معنی‌دار

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-12-22]

بحث

تاثیر PH بر راندمان حذف آنتی‌بیوتیک اریترومایسین و مترونیدازول

pH از مهم‌ترین پارامترهای موثر بر راندمان حذف آلاینده‌ها در تصفیه فاضلاب می‌باشد که بر ظرفیت جذب و تجزیه ترکیبات هدف، توزیع بار الکتریکی بر سطح فتوکاتالیست‌ها و پتانسیل اکسیداسیون باند ظرفیت تاثیر می‌گذارد. هم‌چنین مطالعات قبلی نشان داده‌اند که PH نقش مهمی را در تجزیه و حذف آنتی‌بیوتیک‌ها ایفا می‌کند(37).در مطالعه فوق نیز PH محلول نقش مهمی در راندمان فرآیند داشت. مطابق نمودار 3(الف)، با کاهش PH و افزایش دوز نانو ذره راندمان حذف افزایش یافته است. مطابق با این نمودار تاثیر PH در افزایش راندمان نسبت به نانوذره محسوس تر است، به نحوی که تحت شرایط اسیدی 95 درصد راندمان حذف COD حاصل گردید. علاوه بر این همان‌گونه که در نمودار3 (ب)، به طور واضح نشان داده شده است با کاهش PH و رسیدن به 3 و در زمان تماس 90 دقیقه 93 درصد راندمان حذف COD حاصل گردید.

نتیجه این پژوهش با مطالعه یزدانبخش وهمکاران(38)،صیدمحمدی و همکاران(39)و هم‌چنین DE BEH و همکاران(37) مطابقت داشته است. Guyer و همکاران (40) نیز در مطالعه خود به این نتیجه رسیدند که کاهش PH سبب افزایش میزان حذف مترونیدازول می‌گردد که با نتایج حاصل از این مطالعه همخوانی دارد. یکی از دلایل افزایش راندمان اریترومایسین و مترونیدازول در PHهای اسیدی احتمالا به این دلیل است که در محلول‌های اسیدی غلظت بالای یون H^+ سبب تشکیل رادیکال هیدروکسیل (OH^0) می‌گردد که از طریق اکسیژن‌های موجود در محلول، رادیکال سوپراکساید را تشکیل می‌دهند که در نهایت تبدیل به رادیکال هیدروکسیل می‌شود. علت کارایی بالای این فرایند در pH اسیدی را می توان به انجام واکنش‌های زیر در محیط اسیدی نسبت داد.

$$2HO20 \rightarrow O_2^0 + H_2O_2 \quad (1)$$

$$H_2O_2 + O_2^0 \rightarrow OH^0 + OH- + O_2 \quad (2)$$

$$e- + O_2 \rightarrow O_2^0- \quad (3)$$

$$O_2^0- + H+ \rightarrow 2HO_2^0 \quad (4)$$

از آن‌جا که اساس کار فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر مبنای تولید رادیکال هیدروکسیل می‌باشد تولید این رادیکال سبب اکسیداسیون و تجزیه بیش‌تر آلاینده می‌شود. علاو بر این د pHهای بالاتر، H_2O_2به سرعت به اکسیژن مولکولی و H_2O تجزیه می شود و در نتیجه رادیکال هیدروکسیل در pH بالاتر کاهش می‌یابد. از طرفی در PHهای بالاترسیب نانوذرات Tio_2 اتفاق می‌افتد .این رسوب،جایگاه‌های فعال سطحی بر روی نانو ذرات را اشغال می‌کند(41).

تاثیر دوز کاتالیست دی‌اکسیدتیتانیوم بر راندمان حذف اریترومایسین و مترونیدازول

نمودار شماره 3(پ)، پلات سه بعدی تاثیر مقدار نانو ذره دی‌اکسیدتیتانیوم و زمان تماس بر راندمان حذف را در شرایطی که PH و غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک به طور متوسط در سطح میانی 7،100 میلی گرم در لیتر ثابت نگه داشته شده است را نشان می‌دهد. همانگونه که در شکل نشان داده شده است با افزایش همزمان نانو ذره دی‌اکسیدتیتانیوم و زمان تماس راندمان حذف افزایش یافته است.مطابق نمودار با مصرف 0/6 گرم در لیتر نانو ذره دی‌اکسیدتیتانیوم و زمان تماس 90 دقیقه، راندمان حذف اریترومایسین و مترونیدازول به 91 درصد رسید. در زمان‌های تماس بیش‌تر از 75 دقیقه تاثیر Tio_2 کمتر از زمان تماس بود به طوری‌که در مقدار Tio_2 بیش‌تر از 0/3 گرم در لیتر و در زمان تماس 45 دقیقه راندمان حذف به حدود 78 درصد رسید.همچنین نمودار 3(الف)، تاثیر کاهشPH (حالت اسیدی) و افزایش نانو ذره دی‌اکسیدتیتانیوم در افزایش راندمان را نشان

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-12-22]

می‌دهد. مطالعات Fang و همکاران(42) نشان داد که افزایش غلظت نانو ذرات منجر به افزایش راندمان حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول می‌گردد. در مطالعه عماد و همکاران(43) که از فرآیند UV/Tio_2 جهت تجزیه آنتی‌بیوتیک‌های آموکسی سیلین،آمپی سیلین و کلوکساسیلین از محلول‌های آبی استفاده شد مشخص گردید که میزان تجزیه آنتی‌بیوتیک‌ها با افزایش غلظت Tio_2افزایش یافت. علت افزایش راندمان با افزایش دوز نانو ذره این است که، حضور نانو ذرات دی‌اکسیدتیتانیوم در فرایند سونوکاتالیستی،هسته‌های اضافی تولید می‌نماید که متعاقب آن تعداد حباب‌ها و رادیکال‌ها افزایش خواهند یافت. علاوه بر آن احتمال دارد آستانه کاویتاسیون به علت بخار و گازهای موجود در منافذ نانو ذرات پایین آید. به عبارت دیگر نانو ذرات سطوح اضافی برای کاویتاسیون فراهم می‌آورند(44). از دلایل دیگر افزایش حذف با افزایش دوز نانو ذرات، طول فاز تاخیری است که به شدت و میزان دوز نانو ذرات دی‌اکسیدتیتانیوم بستگی دارد، به طوری که در دوزهای پایین تر نانو ذرات، علاوه بر اینکه فاز تاخیری را بسیار طولانی می‌کند و در نتیجه ،سبب حذف کمتر آنتی‌بیوتیک اریترومایسین و مترونیدازول می‌شود. افزایش راندمان حذف با افزایش دوز نانو ذرات،احتمالا مربوط به حضور جایگاه‌های فعال بیشتر در سطح کاتالیست و امکان برخورد بیشتر بین آنتی‌بیوتیک با نانو ذرات دی‌اکسیدتیتانیوم و اثر بیشتر فرکانس امواج صوتی در دوزهای بیشتر می‌باشد(45).

تاثیر زمان تماس بر راندمان حذف اریترومایسین و مترونیدازول

زمان واکنش یکی از مهم‌ترین متغیرهای تأثیر گذار 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 است(46). همانطور که نمودار شماره 3(پ)، نشان می‌دهد با افزایش زمان و نیز افزایش نانو ذرات ورودی به فرآیند، تجزیه اریترومایسین و مترونیدازول از 78 درصد به 91 درصد افزایش می‌یابد. در نتیجه همان‌طور که نمودار شماره 3(ت) نشان می‌دهد، با افزایش زمان تماس تا 90 دقیقه و نیز کاهش غلظت آنتی‌بیوتیک اریترومایسین و مترونیدازول راندمان حذف COD به 90% درصد رسید. هم‌چنین نمودار نتایج این پژوهش مطالعه با مطالعات انجام شده در زمینه کلاریترومایسین، اریترومایسین، آزیترومایسین و تتراسایکلین با فرآیند UVمطابقت دارد(47). در مطالعه صفری و همکاران (19) بهترین راندمان حذف تتراسایکلین در زمان تماس 90 دقیقه به‌دست آمد.

بهینه‌سازی زمان در واکنش‌های حذف،باعث صرفه‌جویی در هزینه‌های بهره برداری و انرژی مصرفی می‌شود. در غلظت‌های کم اریترومایسین و مترونیدازول،افزایش زمان واکنش باعث ادامه تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و تماس بیشتر این رادیکال‌ها با آنتی‌بیوتیک و در نهایت تجزیه بیشتر اریترومایسین و مترونیدازول می شود(48). ا گذشت زمان جایگاه‌های فعال برای جذب آنتی‌بیوتیک تغییر می‌کند و تعداد محصولات حاصل از واکنش دی‌اکسیدتیتانیوم در محیط آبی افزایش می‌یابد که این موضوع نیز سبب افزایش کارایی حذف با افزایش زمان ماند می‌شود(49). مطالعاتی که توسط Elmolla و همکاران (41)، و هم‌چنین کاکاوندی و همکاران(50) انجام شد حاکی از آن بود که افزایش غلظت آنتی‌بیوتیک سبب کاهش در میزان حذف آنتی‌بیوتیک شده است.

بهینه‌سازی حذف سونوکاتالیستی اریترومایسین و مترونیدازول بااستفاده از نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم

به منظور به دست آوردن شرایط بهینه برای حذف CODآنتی‌بیوتیک اریترومایسین و مترونیدازول با استفاده از فرایند سونوکاتالیستی، فرایند بهینه‌سازی در جستجوی ترکیبی از سطوح متغیرهاست که حداکثر

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-12-22]

حذف آنتی‌بیوتیک اریترومایسین و مترونیدازول در آن رخ دهد. نرم افزار سطح پاسخ طی مراحلی بهترین شرایط عملیاتی را در محدوده متغیرهای کاربردی pH، دوز نانو ذرات دی‌اکسیدتیتانیوم،زمان و غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک اریترومایسین و مترونیدازول 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 جستجو کرده و سپس بر پایه هدف، پاسخ مورد نظر را بهینه سازی می کند. تحلیل‌های آماری و پارامتری حداکثر حذف آنتی‌بیوتیک اریترومایسین و مترونیدازول را تحت شرایط بهینه، جهت دستیابی به بیشترین راندمان حذف برای متغیرهایpH، دوز نانو ذرات دی‌اکسیدتیتانیوم،غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک و زمان تماس برای آنتی‌بیوتیک اریترومایسین و مترونیدازول را به ترتیب درحدود 3،0/4g/l،50mg/l، 89/8min و 3،0/4g/l،50mg/l،85/5min نشان دادند. تحت شرایط بهینه راندمان حذف COD اریترومایسین 98/5درصد و مترونیدازول 99/4 درصد قابل دستیابی است. ضریب مطلوبیت در این شرایط برای آنتی‌بیوتیک اریترومایسین و مترونیدازول به ترتیب 0/999 و 0/988 بیان شده است.

در پایان می‌توان نتیجه‌گیری کرد نتایج مطالعه حاضر نشان داد،مدل بر هم‌کنش تقاطعی در حذف آنتی‌بیوتیک اریترومایسین و مترونیدازول توسط فرایندتلفیقی مناسب بوده و طراحی انجام شده سطح پاسخ برای ارزیابی تعداد زیادی از متغیرها با کم‌ترین تعدادآزمایش قابل بررسی می‌باشد. تحلیل‌های آماری برای حداکثر حذف اریترومایسین و مترونیدازول مقدار بهینه برای دستیابی به بیشترین راندمان حذف برای متغیرهای pH،دوز نانوذره،زمان واکنش و غلظت اولیه اریترومایسین و مترونیدازول را به ترتیب درحدود 3،0/4g/l،50mg/l،89/8min و 3،0/4g/l،50mg/l،85/5min نشان دادند. تحت شرایط بهینه راندمان حذف COD اریترومایسین 98/5درصد و مترونیدازول 99/4درصد قابل دستیابی است. نتایج حاصل بیانگراین موضوع می‌باشد،که می‌توان با استفاده از مدل آماری سطح پاسخ، در تعداد معینی از آزمایشات در مراحل نهایی و بهینه شده، فرایندتلفیقی حذف اریترومایسین و مترونیدازول را بهینه‌سازی نمود. در این مطالعات مشخص شد روش بهینه‌سازی اریترومایسین و مترونیدازول یک روش مناسب و با قابلیت بالا در تأمین استانداردهای زیست محیطی می‌باشد.

سپاسگزاری

این مقاله حاصل پایان نامه‌ی دانشجویی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط فاطمه سنچولی (شماره طرح7718) می‌باشد. بدین وسیله از دانشگاه علوم پزشکی زاهدان جهت حمایت مالی این پژوهش تشکروقدرانی می گردد.

References

1. Kurwadkar S, Sicking V. Preliminary studies on occurrence of monensin antibiotic in Bosque RiverWatershed. Journal of Environmental Sciences. 2013;25(2):268-273.
2. Adriano WS, Veredas V, Santana CC, Goncalves LRB. Adsorption of amoxicillin on chitosan beads: Kinetics, equilibrium and validation of finite bath models. Biochem Engin J. 2005; 27(2):132-137.
3. Ghauch A, Tuqan A, Assi HA. Elimination of amoxicillin and ampicillin by micro scale and nano

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-12-22]

scale iron particles. Environ Pollut . 2009; 157(5):1626-1635.

4. Lin AY, Yu TH , Lin CF. Pharmaceutical contamination in residential, industrial and agricultural waste streams: Risk to aqueous environments in Taiwan. Chemosphere.2008;74(1):131-141.
5. Bazrafshan E, Biglari H, Mahvi AH. Phenol removal by electrocoagulation process from aqueous solutions. Fresenius Environmental Bulletin 2012; 21(2): 364-371.(persian).
6. Balcioglu IA, Otker M. Pre-treatment of antibiotic formulation wastewater by O_3, O_3/H_2O_2, and O_3/UV processes. Turkish J Eng Env Sci. 2004; 28 :331-325.
7. Kümmerer K. Significance of antibiotics in the environment. J Antimicrob Chemother. 2003; 52(1): 5-7.
8. Schlossberg D. Azithromycine and clarithromycin. Med Clin North Am . 1995; 79(1): 3-15.
9. Bendesky A, Menéndez D, Ostrosky Wegman P. Is metronidazole carcinogenic? Mutat Res . 2002; 511(2): 133-144.
10. Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices-A review. J Environ Manage . 2011; 92(10): 2304-2347.
11. Kamani H, Nasseri S, Khoobi M, Nodehi RN, Mahvi AH . Sonocatalytic degradation of humic acid by N doped TiO2 nano-particle in aqueous solution. Journal of Environmental Health Science and Engineering . 2016; 14 :p1. (persian).
12. Kamani H, Vaezi F, Nabizadeh R, Mesdaghinia A, Alimohammadi M . Application of medium pressure UV lamp for wastewater disinfection of milk production industry. Journal of Applied Sciences. 2006; 6(4):731-734.
13. Seid MA, Movahedian AH. P-chlorophenol oxidation in industrial effluent by ultrasonic fenton technology. Water And Wastewater. 2011;22(4):43-49.(persian).
14. Kamani H, Bazrafshan E, Ghozikali MG, Askari M, Ameri R. Photocatalyst Decolorization of CI Sulphur Red 14 From Aqueous Solution by UV Irradiation in the Presence of ZnO Nanopowder. Health Scope. 2015; 4 (2): e22248.
15. Kim KD, Lee TJ , Kim HT. "Optimal Conditions for Synthesis of TiO_2 Nanoparticles in Semibatch Reactor. Colloid Surace A .2003; 224(1-3): 1-9.
16. Yulun N, Chun H, Zhou L, Qu J, Wei Q, Wang D. Degradation Characteristics of Humic Acid over Iron Oxides/FeO Core-Shell Nanoparticles with UVA/H_2O_2. J Hazard Mater. 2010; 173(3): 474-479.
17. Pang YL, Abdullah AZ, Bhatia S. Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater. Desalination 2011; 277(1-3): 1-14.
18. Hoseini M, Safari GH, Kamani H, Jaafari J, Ghanbarain M, Mahvi AH . Sonocatalytic degradation of tetracycline antibiotic in aqueous solution by sonocatalysis.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-12-22]

Toxicological & Environmental Chemistry. 2013; 95 (10):1680-1689.

19. Safari G, Hoseini M, Seyedsalehi M, Kamani H, Jaafari J, Mahvi A . Photocatalytic degradation of tetracycline using nanosized titanium dioxide in aqueous solution. International Journal of Environmental Science and Technology. 2015; 12 (2):603-616.
20. Kim DH, Park HS, Lee KS. "Synthesis of Novel TiO2 by Mechanical Alloying and Heat Treatment-Derived Nanocomposite of TiO2 and $NiTiO_3$". Catal Lett . 2006; 106: 29-33.
21. Ehrampoosh M, Moussavi GH, GHaneian M, Rahimi S. Removal of Methylene Blue Dye from Synthetic Textile Wastewater Using TiO_2/UVC Photocatalytic Process. Enviromental Health Conference Iran. 2012:11-13 November(Persian).
22. Ling, C, Mohamed, A, Bahatia, S. Photo degradation of methylene blue dye in aqueous system. Jurnal Teknologi . 2004; 40(F): 91-103.
23. Kuo, WS, HO PH. Solar Photocatalytic decolorization of Methylene in water. Chemosphere. 2001; 45(1): 77- 83.
24. Wu J, Zhang H, Oturan N, Wang Y, Chen L, Oturan MA. Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO2–IrO_2) anode. Chemosphere. 2012; 87(6): 614-620.
25. Ashrafi S, Kamani H, Soheil Arezomand H, Yousefi N, Mahvi A . Optimization and modeling of process variables for adsorption of Basic Blue 41 on NaOH-modified rice husk using response surface methodology. Desalination and Water Treatment. 2016; 57 (30):14051-14059.
26. Azari A, Gholami M, Torkshavand Z, Yari AR, Ahmadi E, Babak Kakavandi. Evaluation of basic violet 16 adsorption from aqueous solution by magnetic zero valent iron-activated carbon nanocomposite using response surface method: isotherm and kinetic studies. J Mazandaran Univ Med Sci. 2015; 25(121): 333-347 (Persian).
27. Bazrafshan E, Mohammadi L, Balarak D, Keikhaei S, Mahvi AH. Optimization of diazinon removal from aqueous environments by electrocoagulation process using response surface methodology. J Mazandaran Univ Med Sci. 2016; 26(138): 118-130 (Persian).
28. Zazouli M A, Dianatitilaki1 R, Safarpour M. Nitrate removal from water by nano zero valent iron in the presence and absence of ultraviolet light. J Mazandaran Univ Med Sci. 2016; 24 (113) :151-161.
29. Zazouli M, Ebrahimzadeh MA, Yazdani Charati J, Shiralizadeh Dezfoli A, Rostamali E, Veisi F. Effect of sunlight and ultraviolet radiation in the titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles for removal of furfural from water. J Mazandaran Univ Med Sci. 2013; 23 (107):126-138 (Persian)
30. Zazouli MA, Veisi F, Veisi A. Modeling Bisphenol A removal from aqueous solution by activated carbon

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-12-22]

and eggshell. J Mazandaran Univ Med Sci. 2013; 22 (2):129-138 (Persian).

31. Pavasupree S , Suzuki Y, Pivasa Art S, Yoshikawa S. Synthesis and Characterization of Nanoporous, Nanorods, Nanowires Metal Oxides. Sci Tech Adv Mater. 2005; 6(3-4:224–229.
32. Pang YL, Abdullah AZ, Bhatia S. Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater. Desalination . 2011; 277(1-3): 1-14.
33. Tamimi M, Qourzal S, Barka N, Assabbane A, Ait-Ichou Y. Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system. Sep Purif Technol. 2008;61(1):103-108.
34. Pan J, Yao H, Li X, Wang B, Huo P, Xu W, et al. Synthesis of chitosan/gamma- Fe_2O_3/fly-ash-cenospheres composites for the fast removal of bisphenol A and 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solutions. J Hazard Mater. 2011; 190(1-3): 276-284.
35. Ray S, Lalman JA, Biswas N. Using the Box- Benkhen technique to statistically model phenol photocatalytic degradation by titanium dioxide nanoparticles. Chem Eng J. 2009; 150(1): 15-24.
36. Kim K, Cho E, Thokchom B, Cui M, Jang M, Khim J. Synergistic sonoelectrochemical removal of substituted phenol: Implications of ultrasonic parameters and physicochemical properties. Ultrason Sonochem. 24(2015):172-177.
37. De Bel E, Dewulf J, Witte BD, Langenhove VH, Janssen C. Influence of pH on the sonolysis of ciprofloxacin:-biodegradability, ecotoxicity and antibiotic activity of its degradation products. Chemosphere. 2009;77(2):95-291.
38. Yazdanbaksh AR, Massoudinejad MR, Elyasi S. An experimental investigation of proxy electrocoagulation process efficiency for COD removal from Azithromycin contaminated aqueous solution .Journal of Health in The Field . 2014; 2(2): :11-17. (Persian).
39. Seid Mohammadi AM, Asgari GH, Shokuhi R. Survey of Catalytic O zonation Process with MgO-Modified Activated Carbon for the Removal of Metronidazole from Aqueous Solutions through a Fluidized Bed Reactor. J Sabzevar Univ Med Sci. 2016; 26 (143) :160-173. (Persian).
40. Guyer GT, Ince NH. Degradation of diclofenac in water by homogeneous and heterogeneous sonolysis. Ultrason Sonochem. 2009;18(1):11–19.
41. Elmolla E, Chaudhuri M. Phtocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO_2 and UV/H_2O_2/TiO_2 photocatalysis. Desalination. 2010; 252(1-3):46-52.
42. Fang Z, Chen J, Qiu X, Qiu X, Cheng W, Zhu L. Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles. Desalination. 2011; 268(1):6-7.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-12-22]

43. Emad SE, Chaudhuri M. Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibioticaqueous solution. Desalination. 2010; 256(1-3):43-47.
44. Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. Chemosphere. 2009;75(4):34-417.
45. Bazrafshan E, Kord Mostafapour F, Hosseini AR, Rakhsh Khorshid A, Mahvi AH. Decolorisation of reactive red (120) dye by using single-walled carbon nanotubes in aqueous solutions. J Chem. 2013; 1-8.
46. Bazrafshan E, Mohammadi L, Kord Mostafapour F, Zazouli MA. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions onto low-cost $ZnCl_2$ treated pistachio-nut shell ash. Wulfenia. 2013; 20(11):149-163.
47. Kim I, Yamashita N, Tanaka H. Performance of UV and UV/H_2O_2 processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan. J Hazard Mater. 2009; 166(2): 1134-1140.
48. Meskin PE, Ivanov VK , Barantchikov AE , Churagulov BR, Tretyakov YD. Ultrasonically Assisted Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline ZrO_2-TiO2-$NiFe_2O_4$ and NiO.5ZnO.5Fe_2O_4 Powders. Ultrason Sonochem. 2006; 13(1): 47–53.
49. Billik P , Plesch G. Mechanochemical synthesis of nanocrystalline TiO_2 from liquid $TiCl_4$. Scrip Mater.2007; 56(2007): 979-982.
50. Kakavandi B, Rezaee Kalantari R, Ahmadi E, Mokhtari M, Azari A. Synthesis and efficiency evaluation of magnetic nanocomposite of activated carbon- zero valent iron/silver (PAC-Fe^o/Ag) in phenol removal from aqueous solution . Iran J Health & Environ. 2014;7(1):21-34(Persian)
.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-12-22]