

Survey of Electropersulfate/H₂O₂ Efficiency for Treatment Synthetic Wastewater Containing Tetracycline using Response Surface Methology (RSM)

Pezhman Gheitasian

Department of Environmental Health Engineering, Deputy of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Seyed Mohammad Tabatabaee

Associate Professor, Department of sports medicine school of medicine, Iran University of medical sciences, Tehran, Iran.

Ahmad Jonidi Jafari

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

Mohsen Farhadi

Department of Environmental Health Engineering, Deputy of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Javad Golshani asl

Department of Environmental Health Engineering, Deputy of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Behzad Valizadeh

Head of the National Tobacco Control Secretariat, Ministry of Health and Medical Education.

Maryam meserghani

* Department of Environmental Health Engineering, Deputy of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran. (corresponding author): m_eserghany@yahoo.com

Received: 2023/05/06

Accepted: 2023/09/30

Document Type: Research article

Doi:10.22038/jreh.2023.71978.1595

ABSTRACT

Background and Purpose: Tetracycline represents the most prevalent antibiotic group in production and utilization and is extensively employed for the prophylaxis and treatment of infectious diseases in both human and veterinary medicine. The primary objective of this investigation was to assess the efficacy of electro-activated persulfate (EC/PS/HR) for eliminating tetracycline from aqueous solutions.

Materials and Methods: This study was conducted in a batch mode utilizing an electro-activated persulfate (EC/PS/HR) system. All experiments were carried out under constant temperature conditions. Response surface methodology (RSM) in conjunction with a central composite design (CCD) was employed to optimize the variables associated with the electro-activated persulfate and hydrogen peroxide process, including pH, current density, and the persulfate/hydrogen peroxide molar ratio, with the aim of tetracycline removal. Data analysis in this study was performed using Data Designer 8.0.6 software.

Results: The results of this study revealed the use of a quadratic model to predict the impact of independent variables on the efficiency of tetracycline removal in the process. The exceedingly low ($p < 0.0001$) and the high correlation coefficient (R^2) of the obtained model signify a robust correlation between experimental and predicted data. The optimal conditions for achieving maximum efficiency in the degradation of tetracycline through electro-activated persulfate were determined to be a pH of 5.6, a persulfate/hydrogen peroxide molar ratio of 1.1, and a current density of 31 mA. Under these conditions, tetracycline degradation reached approximately 95.2%.

Conclusion: Based on the findings of this investigation, it can be deduced that the advanced oxidation process relying on electro-activated persulfate (EC/PS/HR) is capable of eliminating contaminants in aqueous environments, influenced by various factors such as hydrogen peroxide dosage, catalyst concentration (persulfate), and pH. The study highlights the capability of the electro-activated persulfate (EC/PS/HR) hybrid process to decompose recalcitrant pollutants like tetracycline from aqueous environments. Overall, the electro-activated persulfate process demonstrates promise for the degradation of tetracycline in aqueous solutions.

Keywords: Advanced oxidation processes, Wastewater treatment, Tetracycline, Response surface methodology.

► **Citation:** Gheitasian P, Tabatabaee M, Jonidi Jafari A, Farhadi M, Golshani asl J, Valizadeh B, Meserghani M. Survey of Electropersulfate/H₂O₂ Efficiency for Treatment Synthetic Wastewater Containing Tetracycline using Response Surface Methology (RSM). *Journal of Research in Environmental Health*. Autumn 2023; 9(3): 255-268.

بررسی کارایی فرایند ترکیبی الکتروپرسولفات با استفاده همزمان واکنش گر پرکسید هیدروژن در حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محیط آبی

چکیده

زمینه و هدف: تتراسایکلین را می‌توان یکی از متداول ترین آنتی بیوتیک‌ها از نظر تولید و مصرف در سراسر جهان برشمرد و به شکل گسترده در پزشکی و دامپزشکی به منظور پیشگیری و درمان بیماری‌های عفونی مورد مصرف قرار می‌گیرد. هدف از این مطالعه بررسی کارایی فرایند ترکیبی الکتروپرسولفات با استفاده همزمان واکنش گر پرکسید هیدروژن در حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محیط آبی است.

مواد و روش‌ها: این پژوهش به صورت ناپیوسته در مقیاس آزمایشگاهی و با استفاده از راکتور الکتروپرسولفات و واکنش گر پرکسید هیدروژن در دمای محیط انجام شد. در این پژوهش از متدولوژی سطح پاسخ بر پایه طراحی کامپوزیت مرکزی برای بهینه سازی فرایند الکتروپرسولفات و واکنشگر پرکسید هیدروژن و تاثیر متغیرهای pH، دانستیه جریان، نسبت پرسولفات به پرکسید هیدروژن بر حذف تتراسایکلین مورد مطالعه قرار گرفت.

یافته‌ها: حداکثر کارایی حذف تتراسایکلین در فرایند الکتروپرسولفات و استفاده همزمان واکنش گر پرکسید هیدروژن برابر ۹۵/۲٪ تحت شرایط ۵/۶ : pH، شدت جریان ۳۱ میلی آمپر، نسبت پرسولفات به پرکسید هیدروژن ۱/۱ بدست آمد p-value بسیار پایین ($p < 0.001$) و ضریب همبستگی بالا (R^2) برای مدل به دست آمده نشان دهنده کفایت و همبستگی بالای داده‌های تجربی و داده‌های پیش بینی شده توسط مدل است.

نتیجه‌گیری: تکنولوژی ترکیبی سازگار با محیط زیست، اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر رادیکال سولفات و پرکسید هیدروژن (EC/PS/HR) برای حذف آلاینده‌ها در محیط‌های آبی متاثر از عوامل مختلفی مانند غلظت فعال کننده، غلظت کاتالیست، pH فرایند و... است. این مطالعه نشان داد که فرایند ترکیبی (EC/PS/HR) قادر به تجزیه و تخریب آلاینده‌های مقاوم مانند تتراسایکلین از محیط‌های آبی است. در نهایت می‌توان گفت که فرایند پرسولفات فعال شده با استفاده از (H_2O_2) یک فرایند موثر، کارآمد و امیدوارکننده در حذف تتراسایکلین از محلول‌های آبی است.

کلیدواژه‌ها: اکسیداسیون پیشرفته، تصفیه فاضلاب، تتراسایکلین، روش روبه پاسخ

پژمان قیطاسیان

کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، معاونت بهداشت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی ایران، تهران، ایران.

سید محمد طباطبایی

استادیار، گروه طب ورزش دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی ایران، تهران، ایران.

احمد جنیدی جعفری

استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی ایران، تهران، ایران.

محسن فرهادی

کارشناسی ارشد، گروه سلامت محیط و کار، وزارت بهداشت و درمان آموزش پزشکی، تهران، ایران.

جواد گلشنی اصل

دکتر، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی ایران، تهران، ایران.

بهزاد ولی زاده

رییس دبیرخانه ستاد کشوری کنترل دخانیات وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی ایران.

مریم مصرقانی

* دکتر، گروه مهندسی بهداشت محیط، معاونت بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی ایران، تهران، ایران. (نویسنده مسئول):
m_eserghany@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۲/۱۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۷/۰۸

نوع مقاله: پژوهشی

◀ **استناد:** قیطاسیان پ، طباطبایی م، جنیدی جعفری ا، فرهادی م، گلشنی اصل ج، ولی‌زاده ب، مصرقانی م. بررسی کارایی فرایند ترکیبی الکتروپرسولفات با استفاده همزمان واکنش گر پرکسید هیدروژن در حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محیط آبی. *فصلنامه پژوهش در بهداشت محیط*. پاییز ۱۴۰۲؛ ۹(۳): ۲۴۸-۲۵۵.

از میان انواع مختلف آنتی بیوتیک‌ها، تتراسایکلین دومین گروه شایع آنتی بیوتیک از نظر تولید و مصرف در سراسر جهان می‌باشد (۴-۱). تتراسایکلین آنتی بیوتیکی وسیع الطیف است و بر روی باکتری‌های گرم مثبت و منفی و تا حدودی مایکوپلاسماها و برخی از قارچها تاثیر دارند (۵، ۶). تتراسایکلین به دلیل هزینه کمتر و فعالیت ضد میکروبی بالاتر به طور گسترده‌ای در پزشکی و دامپزشکی و آبی پروری به منظور پیشگیری یا درمان عفونت‌های میکروبی استفاده می‌شود. میزان مصرف این دارو در دام بیشتر است. بعنوان مثال در طیور ۳۰-۲۰ میلی گرم به ازای هر کیلو وزن بدن مصرف می‌شود. جذب تتراسایکلین پس از مصرف توسط انسان و حیوانات بسیار ضعیف، نامنظم و متغیر بوده و تتراسایکلین جذب نشده (۵۰-۸۰٪) در بدن به عنوان ترکیبات متابولیزه نشده به فاضلاب خانگی دفع می‌شود و در نهایت منجر به آلودگی محیط زیست و منابع آبی می‌گردد (۷، ۸). علاوه بر این آنتی بیوتیک‌ها از طریق پساب کارخانجات سازنده این دارو، دفع ترکیبات غیر مصرفی و تاریخ گذشته و یا از طریق نشت از زائدات دامی و کشاورزی به محیط زیست و منابع آب راه پیدا می‌کنند. وجود این آنتی بیوتیک در محیط زیست منجر به توسعه پاتوژن‌های مقاوم به آنتی بیوتیک می‌شود که به طور بالقوه عملکرد اکوسیستم و سلامت انسان را تهدید می‌نمایند (۷، ۹). تتراسایکلین یک ترکیب شیمیایی دارای چهار حلقه بنزنی بهم چسبیده با یک گروه فعال کربوکسی آمید می‌باشد. نیمه عمر تتراسایکلین در بدن ۶-۱۲ ساعت است و دفع آن از طریق ادرار و مدفوع صورت می‌پذیرد (۸).

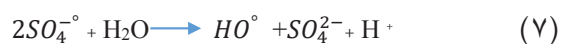
با توجه به افزایش تعداد گزارش‌ها از وجود این ترکیبات در محیط زیست و توسعه فرایندهای موثر و کارآمد برای حذف این ترکیبات از آبهای آلوده و به حداقل رساندن خطرات زیست محیطی آنها از اهمیت بیشتری برخوردار است (۱۰). در بین سیستم‌های بیولوژیکی فن آوری لجن فعال در سطح وسیعی به ویژه در تصفیه پساب صنایع بکار رفته است. سمیت بالای بسیاری

از ترکیبات کاربرد این فرایند در پساب با غلظت‌های بالای آلاینده‌ها را محدود می‌کند. در ده سال اخیر فرایندهای متداول متعددی در حذف آنتی بیوتیک‌ها از ماتریس زیست محیطی مورد بررسی قرار گرفته است. فرایندهای فیزیکوشیمیایی از قبیل انعقاد و لخته سازی و فیلتراسیون می‌توانند حداکثر تا ۳۰ درصد آنتی بیوتیک‌ها را از محیط آبی حذف کنند. از این رو به دلیل کارایی پایین روش‌های متداول گزینه‌های جدیدی مورد مطالعه قرار گرفته است (۹). در سال‌های اخیر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر رادیکال سولفات $SO_4^{\cdot-}$ در حذف آلاینده‌های مقاوم و غیرقابل تجزیه بیولوژیکی از محیط‌های آبی، به دلیل توانایی بالای اکسیدکنندگی رادیکال سولفات به طور چشمگیری مورد توجه قرار گرفته است (۶، ۱۱-۱۵). پراکسیدهای H_2O_2 ، PS و PMS دارای ساختار مشابهی بوده و همگی دارای پیوند O-O می‌باشند. یک اتم هیدروژن در H_2O_2 به وسیله SO_3 برای تولید HSO_5^- و دو اتم هیدروژن در H_2O_2 به وسیله SO_3 برای تولید $S_2O_8^{2-}$ جایگزین شده است. به دلیل تاثیر SO_3 پیوند O-O طولانی تر و انرژی پیوندی کاهش می‌یابد. فاصله پیوندهای O-O در HSO_5^- ، H_2O_2 و $S_2O_8^{2-}$ به ترتیب ۱/۴۳۵، ۱/۴۶۰ و ۱/۴۹۷ آنگستروم ($^{\circ}A$) می‌باشد. انرژی پیوندی در $S_2O_8^{2-}$ ۱۴۰ کیلوژول در مول تخمین زده می‌شود در حالیکه در H_2O_2 ۲۱۳ کیلوژول بر مول می‌باشد. انرژی پیوندی HSO_5^- بین این دو مقدار تخمین زده می‌شود (۱۶). هر سه این پراکسیدها توانایی محدودی برای اکسیداسیون ترکیبات آلی به صورت تنها و مستقل دارند اما با استفاده از حرارت، اشعه فرابنفش، امواج اولتراسونیک و یون‌های فلزی می‌توانند رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل با پتانسیل اکسیداسیون و احیای به ترتیب (۲/۵-۳/۱۷ ولت) و (۱/۸۹-۲/۷۲) تولید نمایند که توانایی اکسید نمودن اکثر آلاینده‌های آلی را در تصفیه آب و فاضلاب دارند (۱۰، ۱۷، ۱۸). رادیکال‌های سولفات دارای قابلیت انتخابی بیشتر برای اکسیداسیون ترکیبات آلی مورد هدف می‌باشد و با نیمه عمر ۳۰-۴۰ میکروثانیه نسبت

به رادیکال‌های هیدروکسیل با نیمه عمر ۳-۱۰ میکروثانیه مدت زمان بیشتری در تماس با آلاینده باقی می‌مانند. علاوه بر این رادیکال‌های سولفات پس از اکسیداسیون به سولفات غیر سمی تبدیل می‌شود که به هیچ گونه اقدامات دفعی و احتیاطی نیاز ندارند. (۱۶، ۱۹). فعال کننده‌های مختلفی مانند اشعه فرابنفش (۲۰-۲۲)، بازها (۲۳)، حرارت (۲۴-۲۶)، روش‌های الکتروشیمیایی (۲۷-۲۹)، امواج اولتراسوند (۳۰)، یون‌های فلزی (۲۸، ۳۱-۳۳)، فنتون (۳۴) و الکترون‌ها (۳۵) برای فعال سازی پرسولفات مورد استفاده قرار گرفته اند. در سال‌های اخیر روش‌های ترکیبی متشکل از چند فعال کننده برای تسریع تجزیه پرسولفات و ارتقا تولید رادیکال سولفات بسیار مورد توجه قرار گرفته است. استفاده از روش‌های سونوشیمیایی (۵)، UV/Fe²⁺ (۳۶)، اشعه فرابنفش و ازن (۳۷)، heat/UV/Fe²⁺ (۲۹)، فوتوفنتون (۳۸)، اشعه فرابنفش و حرارت (۳۹) و اشعه فرابنفش و اولتراسونیک (۴۰) از روشهایی هستند که بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. در محلول‌های آبی، برقراری جریان الکتریکی منجر به تجزیه مولکول آب و تولید رادیکال‌های آزاد بسیار واکنش پذیر از قبیل HO^{*} و H^{*} طبق معادلات زیر می‌گردد (۴۱-۴۳):

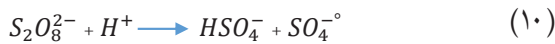
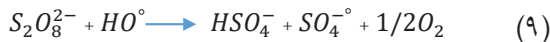
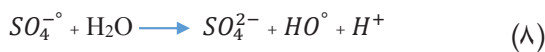


همچنین مکانیسم فعال سازی پرسولفات برای تولید رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل در معادلات زیر نشان داده شده است (۳۲، ۴۴، ۴۵).



رادیکال‌های HO^{*} و H^{*} طبق معادلات زیر می‌توانند با پرسولفات واکنش داده و منجر به تولید رادیکال‌های سولفات

گردند (۴۶، ۴۷).



به طور کلی رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل توانایی تجزیه و اکسید نمودن دامنه وسیعی از آلاینده‌های آلی را دارند اگر چه مکانیزم تجزیه آلاینده‌ها به وسیله این رادیکال‌ها به طور چشمگیری متفاوت از یکدیگر است. به طور معمول رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل با استفاده از سه مکانیزم (۱) انتزاع اتم هیدروژن (۲) افزودن اتم هیدروژن (۳) انتقال الکترون واکنش می‌دهند.

رادیکال سولفات بیشتر در واکنش‌های انتقال الکترون شرکت می‌کند در حالی که رادیکال هیدروکسیل بیشتر در واکنش‌های ربایش و افزایش هیدروژن شرکت می‌کند. بنا براین فعالیت رادیکال هیدروکسیل نسبت به رادیکال سولفات کمتر گزینشی می‌باشد (۴۶، ۴۸). هوو و همکاران تجزیه تتراسایکلین را با فعال سازی پروکسی در سولفات بوسیله اشعه فرابنفش و Fe₄O₃ به عنوان کاتالیست مورد بررسی قرار دادند (۶). بر این اساس این مطالعه با هدف بررسی کارایی فرایند الکتروپرسولفات با کاربرد پرکسید هیدروژن به عنوان یک فرایند اکسیداسیون پیشرفته برای تجزیه و حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محیط آبی صورت گرفت.

روش کار

تجهیزات مربوط به واحد الکتروپرسولفات شامل یک مخزن با ابعاد ۱۰×۱۰×۱۵ سانتی‌متر از جنس پلکسی گلس و با حجم موثر ۷/۰ لیتر بود. نه عدد صفحه آلومینیومی با ابعاد ۱۰×۸×۳/۰ سانتی‌متر با درجه خلوص ۹۸/۵ درصد با فاصله ۱/۵ سانتی‌متر در داخل مخزن قرار گرفتند. صفحات آلومینیومی با آرایش تک قطبی

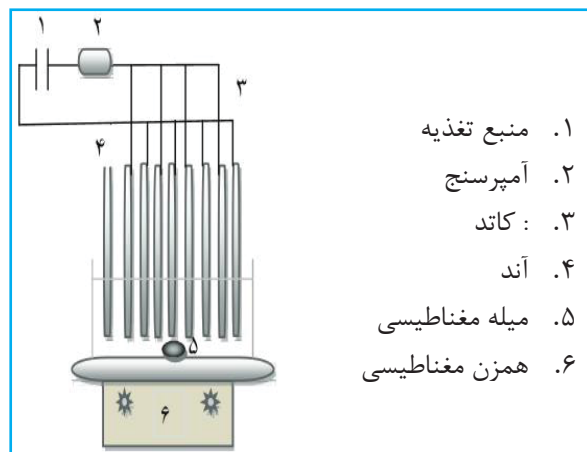
و به صورت موازی به یک منبع تغذیه-Matrix Ltd., MPS 30051 (جهت تبدیل برق شهری (AC) به جریان مستقیم (DC))

که رابطه بین یک یا چند متغیر پاسخ را با چندین متغیر مستقل (مورد مطالعه) تعیین می‌کند (۴۹-۵۱). طرح آزمایش به نحوی است که حتی بدون تکرار آزمون، نتایج آماری قابل اعتمادی به دست می‌آید. بنابراین این روش باعث تسهیل روند تحقیق، کاهش زمان و هزینه‌ها خواهد شد (۲ و ۵۲، ۵۳). طراحی کامپوزیت مرکزی^۳، یکی از کارآمدترین و پرکاربردترین ابزار طراحی، برای بهینه سازی و بررسی اثر خطی یا برهمکنشی و درجه دوم پارامترها بر متغیر پاسخ می‌باشد. چهار متغیر مستقل مورد مطالعه در این تحقیق برای حذف راندمان حذف تتراسایکلین عبارت بودند از: pH، دانسیته جریان، نسبت پرسولفات به پرکسید هیدروژن، زمان واکنش در حالی که حذف تتراسایکلین به عنوان عامل پاسخ در نظر گرفته شد. متغیر مستقل (X_1) طبق معادله زیر به مقادیر کد شده بدون بعد تبدیل می‌شود (۵۴-۵۶) در این معادله X_1 یک مقدار کدبندی شده بدون بعد متغیر مستقل بوده، X_0 مقدار مرکزی X_1 است و ΔX تفاوت بین مقادیر بالا و مرکزی متغیر است. با توجه به اصول و قواعد کامپوزیت مرکزی، ۵ سطح برای هر عامل تعیین شد. نقاط مرکزی به عنوان کد صفر، نقاط محوری بالا و پایین به عنوان کد ۲- و ۲+ و نقاط فاکتوریل کسری بالا و پایین با کد ۱ و ۱- مشخص می‌شوند. محدوده‌ها و مقادیر کدبندی شده متغیرهای فرایند در جدول ارائه شده است. محدوده‌های کاربردی پارامترهای طراحی بر اساس مطالعات اولیه و بررسی متون انتخاب شدند. تعداد کل ۳۰ ران، طراحی شده است.

تعداد runها بر اساس فرمول $2^k + 2k + 6$ replicates محاسبه شده است (۵۳ و ۵۷، ۵۸).

K تعداد متغیرهای مستقل است که در این مطالعه برابر با ۴ می‌باشد. بنابراین ۱۶ ران در نقطه فاکتوریل کسری (2^k)، ۶ ران در نقطه محوری ($2k$) و ۶ تکرار در نقطه مرکزی طراحی شد. تکرار نقاط مرکزی به منظور ارزیابی خطای آزمایش (واریانس خطای خالص و کنترل کفایت مدل استفاده می‌شود. در جدول ۱ محدوده متغیرهای مورد بررسی و مقادیر کدبندی شده برای حذف تتراسایکلین آورده شده است. اندازه گیری و آنالیز پارامترهای لازم مطابق با دستورالعمل مندرج در کتاب روش‌های استاندارد انجام شد. نوع دتکتور دستگاه

متصل شدند. جهت سنجش مشخصات جریان از یک مولتی متر دیجیتال Rogle استفاده شد. در هر بار آزمایش، مخزن با ۷۰۰ میلی لیتر از فاضلاب مورد نظر پر شد. به منظور بررسی تاثیر عوامل مختلف بر فرایند از جدول ۱ استفاده شد. نمونه‌ها تقریباً از میانه راکتور برداشت شدند. در زمان واکنش از یک همزن مغناطیسی با دور ۲۰۰rpm استفاده شد. پس از پایان هر دوره آزمایش، الکترودها به مدت ۱ دقیقه در اسید کلریدریک تمیز شدند. نمای از راکتور در شکل شماره ۱ آورده شده است. کلیه آزمایشات در دمای محیط صورت گرفت. مواد شیمیایی مصرفی از شرکت مرک آلمان خریداری شده بود.



شکل ۱. نمای راکتور

در مطالعه حاضر جهت بررسی میزان راندمان حذف تتراسایکلین از محلول‌های آبی، از تتراسایکلین آزمایشگاهی خریداری شده از شرکت مرک با درجه خلوص ۹۹/۹۹ درصد استفاده شد. برای این منظور ابتدا محلول استوک ۵۰ میلی گرم در لیتر تهیه شد. سپس نمونه‌های با غلظت مورد نظر ساخته شد. محلول‌های ساخته شده بصورت ناپیوسته^۱ در معرض فرایند الکتروپرسولفات قرار گرفتند. عمل نمونه برداری قبل و بعد از هر مرحله انجام شد تا بتوان بازدهی هر مرحله را محاسبه نمود. تعداد نمونه‌های مورد نیاز در این مطالعه با استفاده از نرم افزار سطح پاسخ^۲ تعیین گردید. روش طراحی سطح پاسخ مجموعه‌ای از روش‌های ریاضی است

1. Batch
2. RSM

جدول ۱. محدوده متغیرهای مورد بررسی و مقادیر کد بندی شده برای حذف تتراسایکلین

متغیرها	نشانه	کد متغیرها و محدوده مورد آزمایش آن ها				
		+۲	+۱	۰	-۱	-۲
pH اولیه	×۱	۸/۵	۷	۵/۵	۴	۲/۵
دانشیته جریان (mA/cm ²)	×۲	۵۰	۴۰	۳۰	۲۰	۱۰
زمان واکنش (min)	×۳	۵۰	۴۰	۳۰	۲۰	۱۰
نسبت پرسولفات به پرکسید هیدروژن	×۴	۱/۵	۱/۲۵	۱	۰/۷۵	۰/۵

پیش بینی میزان حذف تتراسایکلین از طریق تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) نیز مورد تایید بود. همچنین مقدار نزدیک به هم R^2 و R^2_{adj} با مقدار به ترتیب ۰/۹۹۴۲ و ۰/۹۹۱۳ نشان می‌دهد که عوامل غیر ضروری در مدل پیشنهادی گنجانده نشده است و مدل برای پیش بینی راندمان حذف تتراسایکلین دارای کفایت کافی است (۵۱، ۵۴، ۶۱-۶۳).

مقدار ضریب اطمینان تنظیم شده (adjusted) معنادار بودن بالای مدل را تایید می‌کند ($adjusted R^2 = ۰/۹۹۱۳$). مقادیر کم ضریب تغییرات ($C.V = ۴/۷۶\%$) دقت بالا و قابلیت اطمینان آزمایش را پیشنهاد می‌دهد. علاوه بر این p-value کمتر از ۰/۰۰۱ نشان می‌دهد که مدل معنادار می‌باشد (۵). مقدار عدم برازش ۵/۲۵ نسبت به خطای خالص معنادار نمی‌باشد. برای یک مدل موفقیت آمیز مورد استفاده برای پیش بینی، مقدار $p > F$ lack of fit باید معنادار نباشد. نتایج آنالیز واریانس کلیه متغیرها مستقل مدنظر مطالعه دارای تاثیر معناداری بر کارایی حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین می‌باشند.

اثر پارامترهای مستقل

تاثیر هر یک از فاکتورها pH، زمان واکنش، دانشیته جریان و نسبت پرسولفات به پرکسید هیدروژن را در نمودار ۲ و ۳ نشان می‌دهد. نتایج نمودار ۲ نشان داد که تقریباً نصف باقیمانده ها، بالا و نصف دیگر پایین تر از خط صفر می‌باشند که نشان می‌دهد که کلیه باقیمانده نزدیک به صفر می‌باشند. با توجه به این نتایج، می‌توان نتیجه گرفت که مدل بدست آمده برای توضیح ارتباط بین راندمان حذف برای تجزیه تتراسایکلین بوسیله فرآیند الکتروپرسولفات با استفاده

کروماتوگرافی مایع تشخیص بالا 'مورد استفاده در این تحقیق (TEP(SHIMUDZE TEP-1600 spectrophotometer) است که طول موج ۳۶۵ nm، ستون VP-ODS-C18 با مشخصات ۴/۶×۲۵۰ mm بود و استو نیتریل / اگزالیک اسید به عنوان موبایل فاز استفاده شدند نسبت حجمی موبایل فازها ۳۱/۶۹ درصد، دبی جریان موبایل فازها ۲ ml/min، حجم تزریق ۲۰ ml و گرادیان تزریق ۲/۳۸ بود. جهت تنظیم دستگاه فوق برنامه‌های متعددی به لحاظ طول موج دستگاه، نوع و نسبت فاز متحرک مورد بررسی قرار گرفت و نهایتاً بهترین شرایط به لحاظ نوع ستون و فاز متحرک جهت آنالیز تتراسایکلین مورد استفاده قرار گرفت. میزان حذف براساس رابطه (۱) محاسبه می‌شود:

$$A\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad \text{رابطه ۱:}$$

که در آن C_0 غلظت اولیه تتراسایکلین mg/l و C_e غلظت تتراسایکلین در هر لحظه mg/l است.

یافته‌ها

آنالیز آماری

جدول ۱ و ۲ و نمودار ۲ و ۳ آنالیز آماری مدل را نشان می‌دهد. با توجه به جدول ۲ مدل رگرسیون دارای یک ضریب اطمینان بالا برای تجزیه تتراسایکلین می‌باشد ($R^2 = ۰/۹۹۴۲$) و به این معناست که مدل $99/۴۲\% >$ تغییرات برای بازدهی تخریب تتراسایکلین بوسیله متغیرهای مستقل توضیح داده می‌شود و فقط $۰/۵۸\% <$ از تغییرات را توضیح نمی‌دهد. کفایت مدل به دست آمده برای

وابسته به pH بوده و با افزایش یا کاهش pH راندمان حذف فرایند کاهش می‌یابد و افزایش دانسیته جریان تاثیر مثبت بر راندمان حذف تتراسایکلین دارد. اگرچه افزایش بیشتر دانسیته جریان به طور مداوم باعث افزایش راندمان حذف فرایند نمی‌گردد. و نهایتاً بیشترین راندمان حذف در نسبت پرسولفات به پرکسید هیدروژن معادل ۱/۳ بدست آمد. تاثیر همزمان pH و غلظت پرسولفات بر کارایی فرایند در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشخص است حذف تتراسایکلین، به ترتیب در pH ۵/۶ بالاترین راندمان حذف را داشته است و زمان واکنش بیشترین ضریب متعلق به متغیر زمان واکنش می‌باشد و نشان‌دهنده آن است که این متغیر بیشترین تاثیر را بر کارایی حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین دارد.

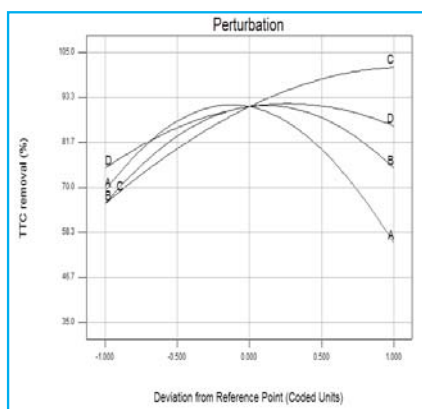
همزمان واکنش گر پرکسید هیدروژن کافی می‌باشد (۵۹ و ۶۰). طبق جدول pH دارای تاثیر قابل توجهی روی تجزیه تتراسایکلین در فرایند الکتروپرسولفات با استفاده همزمان واکنش گر پرکسید هیدروژن داشته است. کفایت (adequacy) مدل بوسیله رسم توزیع باقیمانده‌ها (residuals) مورد ارزیابی قرار گرفت. نمودارهای سه بعدی و دو بعدی نمایش گرافیکی مناسبی برای نشان دادن تاثیر همزمان دو متغیر بر کارایی فرایند است. تاثیر همزمان pH (۸/۵ - ۷-۵/۵ - ۴-۲/۵)، دانسیته جریان (۵۰-۴۰-۳۰-۲۰-۱۰ میلی آمپر) و نسبت غلظت پرسولفات به پرکسید هیدروژن (۱/۵، ۱/۲۵، ۱، ۰/۷۵، ۰/۵) و زمان تماس (۵۰-۴۰-۳۰-۲۰-۱۰ دقیقه) بر کارایی فرایند در شکل ۴ (a-c) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشخص است حذف تتراسایکلین یک فرایند

جدول ۲. ضرایب همبستگی برای مدل راندمان حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین

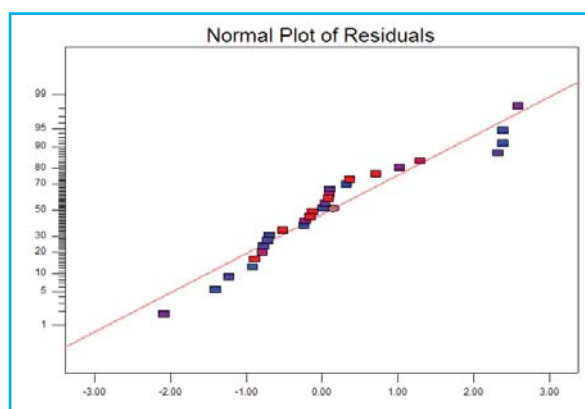
remarks	Predicted R ²	Adjusted R ²	R ²	Std. dev.	P-value	F-value	DF	میانگین مربعات	مجموع مربعات	فاکتور
	۰/۰۳۰۳	۰/۱۳۵۸	۰/۲۶۳۸	۷/۱	۰/۰۰۱<	۵۶/۷۲	۱۸	۶۴/۴۳	۱۱۵۹/۸	خطی
	-۰/۷۵۴۴	-۰/۱۴۳۴	۰/۲۸۰۱	۸/۱۷	۰/۰۰۱<	۷۵۷/۹۶	۱۲	۹۴/۵۲	۱۱۳۴/۱۸	2FI
Suggested		۰/۹۹۱۳	۰/۹۹۴۲	۰/۷۳	۰/۰۲۹۰	۶/۳	۸	۰/۷۹	۶/۲۸	مربعی
Aliased		۰/۹۹۱	۰/۹۹۹۶	۰/۳۳	۰/۵۹۰۹	۰/۳۳	۱	۰/۰۴۱	۰/۰۴۱	مکعبی

جدول ۳. نتایج آزمون ANOVA برای مدل راندمان حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین

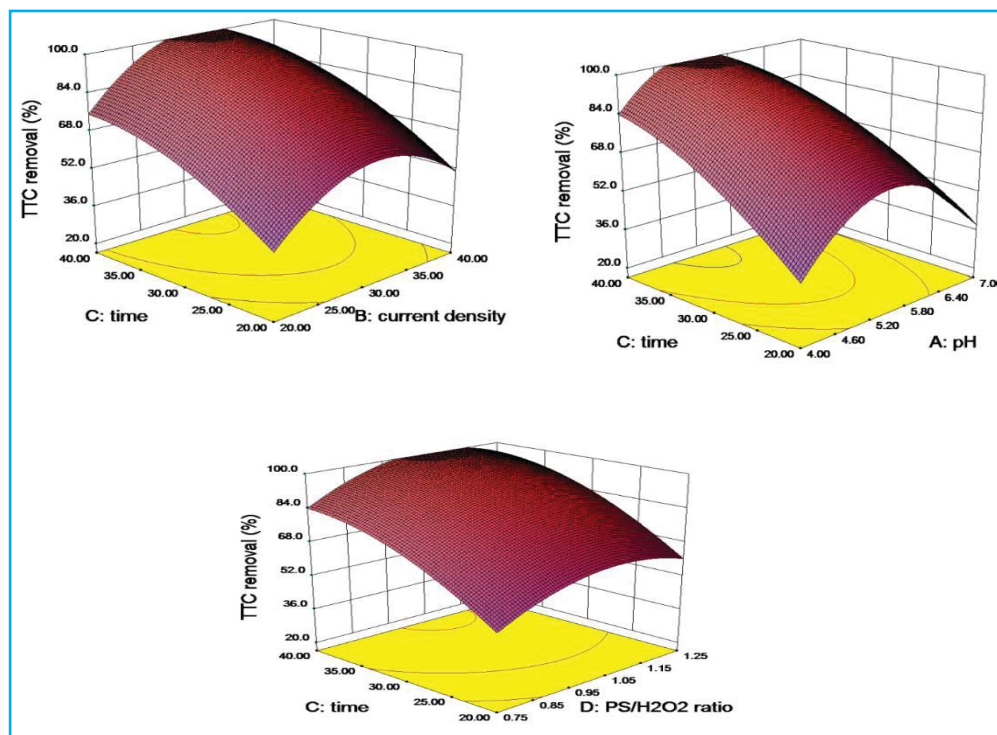
منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F مقدار	Prob>F
مدل	۱۵۶۷/۱۰	۹	۱۷۴/۱۲	۳۴۲/۹۱	۰/۰۰۰۱
A-pH	۳۹/۷۸	۱	۳۹/۷۸	۷۸/۳۴	۰/۰۰۰۱
B-CD	۱۶/۷۱	۱	۱۶/۷۱	۳۲/۹۰	۰/۰۰۰۱
C-time	۳۲۸/۱۸	۱	۳۲۸/۱۸	۶۴۶/۳۰	۰/۰۰۰۱
D-PS/H ₂ O ₂	۳۱/۹۷	۱	۳۱/۹۷	۹۲/۹۶	۰/۰۰۰۱
AC	۲۳/۳۸	۱	۲۳/۳۸	۴۶/۰۴	۰/۰۰۰۱
A ₂	۵۶۴/۶۹	۱	۵۶۴/۶۹	۱۱۲/۰۸	۰/۰۰۰۱
B ₂	۲۸۳/۳۸	۱	۲۸۲/۳۸	۵۵۶/۱۱	۰/۰۰۰۱
C ₂	۷۱/۳۴	۱	۷۱/۳۴	۱۴۰/۵۰	۰/۰۰۰۱
D ₂	۱۲۵/۰۵	۱	۱۲۵/۰۵	۲۴۶/۲۶	۰/۰۰۰۱
باقی مانده	۹/۱۴	۱۸	۰/۵۱		
نقص برازش	۸/۵۲	۱۳	۰/۶۶	۵/۲۵	۰/۱۳۹۰
خطای خالص	۰/۶۲	۵	۰/۱۲		
کل	۱۵۷۶/۲۴	۲۷			
R ² adjusted = 0/9913 R ² = 0/9942					
Adequate precision = 372/52					
C.V % = 76/4					



شکل ۳. نمودار پرشیدگی حذف تتراسایکلین



شکل ۲. نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها در حذف تتراسایکلین



شکل ۴. تاثیر زمان، نسبت پرسولفات به پرکسید هیدروژن و pH بر راندمان حذف تتراسایکلین

بحث

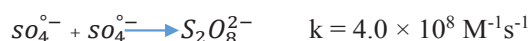
مربوط می‌شود. اما با توجه به اینکه واکنش پرسولفات در دمای اتاق واکنشی بسیار کند است لذا جهت تسریع واکنش آن با روش‌های مختلف فعال می‌شود. بطورکلی تجزیه سریع پرسولفات به رادیکال سولفات را فعال سازی می‌نامند که این امر می‌تواند با کمک افزایش دما، فلزات گذار یا انتقالی، pH، پرتودهی و افزودن پرکسید هیدروژن نام برد (۶۴، ۶۵) بنابراین در این تحقیق

در سال‌های اخیر استفاده از پرسولفات به عنوان یک اکسید کننده قوی در حذف و تجزیه ترکیبات آلی مقاوم به تجزیه از محلول‌های آبی بطور چشمگیری افزایش یافته است. استفاده از پرسولفات در حذف چنین ترکیباتی با توجه به پتانسیل ردوکس آن، تولید رادیکال‌های آزاد سولفات، حلالیت بالای آن در محلول‌های آبی همراه با خاصیت غیر انتخابی ترکیبات و ساختار پایدار

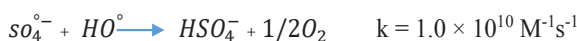
و هیدروکسیل باعث رقابت بین واکنش آلاینده با این رادیکال‌ها می‌شود. بنابراین دلایل تاثیر منفی غلظت‌های بالای پرسولفات بر راندمان حذف فرایند می‌تواند به شرح زیر باشد:

واکنش‌های رادیکال‌های سولفات با یکدیگر و یا با رادیکال‌های هیدروکسیل بجای واکنش با تتراسایکلین در غلظت‌های بالای پرسولفات بر اساس معادلات زیر:

(۱۴)

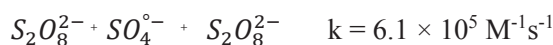


(۱۵)



(۲) مهار رادیکال‌های سولفات توسط $S_2O_8^{2-}$ و تشکیل رادیکال‌های کمتر فعال $S_2O_8^{\bullet-}$ بر اساس معادله زیر (۷۳، ۴۵):

(۱۶)



مطالعات مشابه‌ای در مورد تاثیر غلظت پرسولفات در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته انجام شده است. در مطالعه‌ای که توسط لین و همکاران در سال ۲۰۱۵ در مورد تاثیر پرسولفات فعال شده بر تخریب اسید پرفلورو اوکتانیک (PFPA) انجام شد، غلظت‌های مختلف پرسولفات از ۰ تا ۱۱۷ میلی مول بر لیتر بر کارایی فرایند مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مطالعه نشان داد که حذف کامل PFPA با اضافه نمودن ۴۶ میلی مول پرسولفات در زمان ۱۱۰ دقیقه و یا ۱۱۷ میلی مول پرسولفات در مدت زمان ۸۰ دقیقه انجام می‌شود. بنابراین انتخاب غلظت بهینه پرسولفات به زمان ماند فرایند بستگی دارد. به این ترتیب که با افزایش زمان ماند می‌توان غلظت پرسولفات مورد نیاز را کاهش داد و یا بالعکس (۷۴). مطالعه انجام شده توسط هوو و همکاران در سال ۲۰۱۲ کارایی حذف تتراسایکلین با استفاده از پرسولفات سدیم در $pH = 3/7$ بعد از مدت زمان واکنش ۹۰ دقیقه ناچیز گزارش شده است (۶).

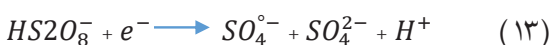
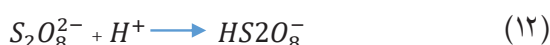
مطالعات مشابه‌ای در مورد تاثیر غلظت پرسولفات در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته انجام شده است. در مطالعه‌ای که توسط لین و همکاران در سال ۲۰۱۵ در مورد تاثیر پرسولفات

پرسولفات با کمک اکتیواتور پرکسید هیدروژن فعال و پارامترهای اثر گذار بر روی فرایند مورد بررسی قرار گرفت. می‌توان گفت فرایند مذکور یک فرایند وابسته به pH بوده و در شرایط اسیدی یا قلیایی راندمان حذف فرایند کاهش می‌یابد. دلیل روند معکوس حذف تتراسایکلین با افزایش pH را می‌توان این گونه توجیه کرد.

(۱) تبدیل $SO_4^{\bullet-}$ به $HO^{\bullet}$ با پتانسیل اکسیداسیون کمتر در شرایط قلیایی بر اساس معادله ۱۱ (۶۶-۶۸).



(۲) تولید بیشتر رادیکال‌های سولفات از طریق تجزیه اسید کاتالیزوری پرسولفات در شرایط اسیدی طبق معادلات (۱۲ و ۱۳)



بنابراین میزان حذف تتراسایکلین تحت شرایط اسیدی منجر به پایداری بیشتر رادیکال‌های سولفات می‌گردد (۱۸). نهایتاً استفاده از NaOH برای تنظیم pH در شرایط قلیایی باعث تولید بیشتر یون‌های OH^- در محلول می‌گردد. علاوه بر این، غلظت بسیار بالای یون‌ها اثر سیستم را با دخالت در توانایی تتراسایکلین، آموکسی سیلین و COD در جذب حباب‌ها کاهش می‌دهد. این یافته‌ها با نتایج مطالعات قبلی که تاثیر منفی افزایش pH را بر مکانیزم حذف تتراسایکلین، آموکسی سیلین و COD با استفاده از پرسولفات نشان داد مطابقت دارد (۷۰، ۷۱).

بر اساس شکل ۴ با افزایش نسبت غلظت پرسولفات به پرکسید هیدروژن تا حدود ۱ راندمان حذف تتراسایکلین افزایش می‌یابد. افزایش بیشتر تاثیر منفی بر راندمان حذف تتراسایکلین دارد. تاثیر مثبت نسبت پرسولفات به پرکسید هیدروژن بر راندمان حذف آلاینده در مطالعات دیگر نیز گزارش شده (۶۹، ۷۲) و می‌تواند به وسیله افزایش تولید رادیکال‌های فعال سولفات در محلول توجیه شود. تاثیر منفی غلظت‌های بیشتر از نسبت ۱/۵ بر راندمان فرایند می‌تواند به علت مکانیزم خودبازدارندگی رادیکال سولفات باشد. در غلظت‌های بسیار بالای پرسولفات ترکیب دوباره رادیکال‌های سولفات با یکدیگر و یا ترکیب رادیکال‌های سولفات

فعال شده بر تخریب اسید پرفلورو اوکتانیک (PFPA) انجام شد، غلظت‌های مختلف پرسولفات از ۰ تا ۱۱۷ میلی مول بر لیتر بر کارایی فرایند مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مطالعه نشان داد که حذف کامل PFPA با اضافه نمودن ۴۶ میلی مول پرسولفات در زمان ۱۱۰ دقیقه و یا ۱۱۷ میلی مول پرسولفات در مدت زمان ۸۰ دقیقه انجام می‌شود. درحالی‌که نشان داد در pH برابر ۴/۳ میزان حذف ناچیز می‌باشد (۷۴). به طور معمول فرایندهای بر پایه پرسولفات توانایی تجزیه ساختاری آلاینده‌های آلی و در نهایت معدنی سازی کامل به CO₂ را دارند. معدنی سازی کامل اکثر آنتی بیوتیک‌ها به دلیل پایداری بالای آن‌ها بسیار مشکل می‌باشد. (۶۴، ۶۵، ۷۵-۷۷) نتایج حاصله نشان می‌دهد که فرایند الکتروپرسولفات و استفاده همزمان واکنشگر پرکسید هیدروژن توانایی معدنی سازی تتراسایکلین به ترتیب ۹۵/۲٪ می‌باشد. عدم معدنی سازی کامل تتراسایکلین توسط این فرایند می‌تواند بیانگر تشکیل فرآورده‌های جانبی ناشی از تجزیه تتراسایکلین در طول فرایند باشد (۵).

نتیجه گیری

در این مطالعه یک طرح مرکب مرکزی چهار فاکتوری - پنج سطحی بر اساس روش سطح پاسخ به منظور کارایی فرایند الکتروپرسولفات با استفاده همزمان واکنش گر پرکسید هیدروژن در حذف تتراسایکلین مورد مطالعه قرار گرفت. به منظور طراحی آزمایشات و مدلسازی فرآیند و نهایتاً بدست آوردن مقادیر بهینه از تکنیک RSM بر پایه طرح کامپوزیت مرکزی استفاده گردید. استفاده از CCD قادر به تعیین رفتار فرآیند در حذف تتراسایکلین بدون نیاز به تعداد زیاد آزمایشات وقت گیر و پرهزینه اطلاعات کافی و مناسبی را در اختیار ما گذاشت. علاوه بر آن تعیین مقادیر بهینه را تسهیل می‌نماید. نتایج حاصل از میزان F و $\text{prob} > F$ (۰/۰۰۱) مشخص کرد که مدل از نظر آماری معنی دار می‌باشد. آزمون عدم برازش (lack of fit test) مدل نهایی حذف تتراسایکلین معنی دار نبود، بنابراین برازش مدل تأیید شد که بیانگر آن است که مدل های نهایی با داده‌های آزمایش همخوانی دارد تحت شرایط

بهینه حذف تتراسایکلین با p-value بسیار پایین ($< 0/0001$) و ضریب همبستگی بالا ($R^2 = 0/9942$) برای مدل به دست آمده نشان دهنده کفایت و همبستگی بالای داده‌های تجربی و داده‌های پیش بینی شده توسط مدل است. با توجه همخوانی و تایید مقادیر پیش بینی شده به وسیله RSM بر پایه CCD اینطور می‌توان نتیجه گرفت که استراتژی برای بهینه سازی تجزیه تتراسایکلین و به دست آوردن حداکثر بازده تخریب توسط RSM برای اکسیداسیون تتراسایکلین با فرایند الکتروپرسولفات با استفاده همزمان واکنش گر پرکسید هیدروژن موفقیت آمیز بوده است.

ملاحظات اخلاقی

نویسندگان تمام نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده سازی را در این مقاله رعایت کرده اند. همچنین هر گونه تضاد منافع حقیقی یا مادی که ممکن است بر نتایج یا تفسیر مقاله تاثیر بگذارد را رد می‌کنند.

تشکر و قدردانی

این مقاله برگرفته از طرح پژوهشی با شماره طرح ۲۶۰۶۷-۸-۲-۱۴۰۲ است که با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی ایران انجام شد. بدین وسیله از تمام کسانی که در انجام این تحقیق همکاری کردند، تشکر و قدردانی می‌شود.

References

1. Xie Y, Chen L, Liu R. Oxidation of AOX and organic compounds in pharmaceutical wastewater in RSM-optimized-Fenton system. *Chemosphere*. 2016;155:217-24.
2. Shaykhi ZM, Zinatizadeh AAL. Statistical modeling of photocatalytic degradation of synthetic amoxicillin wastewater (SAW) in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor using response surface methodology (RSM). *J Taiwan Inst Chem Eng*. 2014;45(4):1717-176.
3. Yazdani M, Najafpoor A, Dehghan A, Alidadi H, Dankoob M, Zangi R, Nourbakhsh S, Ataei R, Navaei fezabady A. Performance evaluation of com-bined Ultrasonic/UV process in removal of Tetracycline Antibiotic from aqueous Solutions using Response surface Methodology. *Iranian Journal of Research in Environmental Health*. Spring 2017;3 (1) : 11-20.
4. Devi P, Das U, Dalai A. In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems. *Science of The Total Environment*. 2016;571:643-57.
5. Eslami A, Bahrami H, Asadi A, Alinejad A. Enhanced sonochemical degradation of tetracycline by sulfate radicals. *Water Science and Technology*. 2016;73(6):1293-300.
6. 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.
7. Jeong J, et al.,. Degradation of tetracycline antibiotics: mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes. *Chemosphere*. 2010;75(5):533-40.
8. Ji Y, Shi Y, Dong W, Wen X, Jiang M, Lu J. Thermo-activated persulfate oxidation system for tetracycline antibiotics degradation in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*. 2016;298:225-33.
9. Fakhri A, Rashidi S, Tyagi I, Agarwal S, Gupta VK. Photodegradation of Erythromycin antibiotic by γ -Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposite: Response surface methodology modeling and optimization. *Journal of Molecular Liquids*. 2016;214:378-83.
10. Eslami A, Asadi A, Meserghani M, Bahrami H. Optimization of sonochemical degradation of amoxicillin by sulfate radicals in aqueous solution using response surface methodology (RSM). *Journal of Molecular Liquids*. 2016;222:739-44.
11. Yang S, Wang P, Yang X, Shan L, Zhang W, Shao X, et al. Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;179(1):552-8.
12. Ahmed MM, Barbati S, Doumenq P, Chiron S. Sulfate radical anion oxidation of diclofenac and sulfamethoxazole for water decontamination. *Chemical engineering journal*. 2012;197:440-7.
13. Gao Y-q, Gao N-y, Deng Y, Yang Y-q, Ma Y. Ultraviolet (UV) light-activated persulfate oxidation of sulfamethazine in water. *Chemical Engineering Journal*. 2012;195:248-53.
14. Wang C-W, Liang C. Oxidative degradation of TMAH solution with UV persulfate activation. *Chemical Engineering Journal*. 2014;254:472-8.
15. Qi C, Liu X, Lin C, Zhang X, Ma J, Tan H, et al. Degradation of sulfamethoxazole by microwave-activated persulfate: kinetics, mechanism and acute toxicity. *Chemical Engineering Journal*. 2014;249:6-14.
16. Olmez-Hanci T, Arslan-Alaton I. Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol. *Chemical Engineering Journal*. 2013;224:10-6.
17. Rodríguez-Chueca J, Moreira SI, Lucas MS, Fernandes JR, Tavares PB, Sampaio A, et al. Disinfection of simulated and real winery wastewater using sulphate radicals: Peroxymonosulphate/transition metal/UV-A LED oxidation. *Journal of Cleaner Production*. 2017;149:805-17.
18. Wang J, Wang C, Tong S. A novel composite Fe-N/O catalyst for the effective enhancement of oxidative capacity of persulfate at ambient temperature. *Catalysis Communications*. 2018;103:105-9.
19. Su S, Guo W, Yi C, Leng Y, Ma Z. Degradation of amoxicillin in aqueous solution using sulphate radicals under ultrasound irradiation. *Ultrasonics sonochemistry*. 2012;19(3):469-74.
20. Dhaka S, Kumar R, Khan MA, Paeng K-J, Kurade MB, Kim S-J, et al. Aqueous phase degradation of methyl paraben using UV-activated persulfate method. *Chemical Engineering Journal*. 2017;321:11-9.
21. Fang C, Lou X, Huang Y, Feng M, Wang Z, Liu J. Monochlorophenols degradation by UV/persulfate is immune to the presence of chloride: Illusion or reality? *Chemical Engineering Journal*. 2017;323:124-33.
22. Izadifard M, Achari G, Langford CH. Degradation of sulfolane using activated persulfate with UV and UV-Ozone. *Water Research*. 2017;125:325-31.
23. Hyk W, Kitka K. Highly efficient and selective leaching of silver from electronic scrap in the base-activated persulfate-ammonia system. *Waste Management*. 2017;60:601-8.
24. Chen X, Murugananthan M, Zhang Y. Degradation of

- p-Nitrophenol by thermally activated persulfate in soil system. *Chemical Engineering Journal*. 2016;283:1357-65.
25. Manz KE, Carter KE. Investigating the effects of heat activated persulfate on the degradation of furfural, a component of hydraulic fracturing fluid chemical additives. *Chemical Engineering Journal*. 2017;327:1021-32.
 26. Zheng L, Wang X, Wang X. Reuse of reverse osmosis concentrate in textile and dyeing industry by combined process of persulfate oxidation and lime-soda softening. *Journal of Cleaner Production*. 2015;108:525-33.
 27. Bu L, Zhou S, Shi Z, Bi C, Zhu S, Gao N. Iron electrode as efficient persulfate activator for oxcarbazepine degradation: Performance, mechanism, and kinetic modeling. *Separation and Purification Technology*. 2017;178:66-74.
 28. Huang X, An D, Song J, Gao W, Shen Y. Persulfate/electrochemical/FeCl₂ system for the degradation of phenol adsorbed on granular activated carbon and adsorbent regeneration. *Journal of Cleaner Production*. 2017;165:637-44.
 29. Song H, Yan L, Jiang J, Ma J, Zhang Z, Zhang J, et al. Electrochemical activation of persulfates at BDD anode: Radical or nonradical oxidation? *Water research*. 2018;128:393-401.
 30. Li Y, Yuan X, Wu Z, Wang H, Xiao Z, Wu Y, et al. Enhancing the sludge dewaterability by electrolysis/electrocoagulation combined with zero-valent iron activated persulfate process. *Chemical Engineering Journal*. 2016;303:636-45.
 31. Duan X, Sun H, Tade M, Wang S. Metal-free activation of persulfate by cubic mesoporous carbons for catalytic oxidation via radical and nonradical processes. *Catalysis Today*. 2017.
 32. Matzek LW, Carter KE. Sustained persulfate activation using solid iron: Kinetics and application to ciprofloxacin degradation. *Chemical Engineering Journal*. 2017;307:650-60.
 33. Pu M, Guan Z, Ma Y, Wan J, Wang Y, Brusseau ML, et al. Synthesis of iron-based metal-organic framework MIL-53 as an efficient catalyst to activate persulfate for the degradation of Orange G in aqueous solution. *Applied Catalysis A: General*. 2018;549:82-92.
 34. Wang S, Wang J. Trimethoprim degradation by Fenton and Fe (II)-activated persulfate processes. *Chemosphere*. 2018;191:97-105.
 35. Criquet J, Leitner NKV. Electron beam irradiation of aqueous solution of persulfate ions. *Chemical Engineering Journal*. 2011;169(1):258-62.
 36. De Luca A, He X, Dionysiou DD, Dantas RF, Esplugas S. Effects of bromide on the degradation of organic contaminants with UV and Fe²⁺ activated persulfate. *Chemical Engineering Journal*. 2017;318:206-13.
 37. Goi A, Viisimaa M. Integration of ozonation and sonication with hydrogen peroxide and persulfate oxidation for polychlorinated biphenyls-contaminated soil treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2015;3(4):2839-47.
 38. Shiraz AD, Takdastan A, Borghei SM. Photo-Fenton like degradation of catechol using persulfate activated by UV and ferrous ions: Influencing operational parameters and feasibility studies. *Journal of Molecular Liquids*. 2018;249:463-9.
 39. Peng L, Wang L, Hu X, Wu P, Wang X, Huang C, et al. Ultrasound assisted, thermally activated persulfate oxidation of coal tar DNAPLs. *Journal of hazardous materials*. 2016;318:497-506.
 40. Duran A, Monteagudo J, Exposito A, Monsalve V. Modeling the sonophoto-degradation/mineralization of carbamazepine in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*. 2016;284:503-12.
 41. Asghar A, Raman AAA, Daud WMAW. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. *Journal of cleaner production*. 2015;87:826-38.
 42. Monteagudo J, Durán A, González R, Expósito A. In situ chemical oxidation of carbamazepine solutions using persulfate simultaneously activated by heat energy, UV light, Fe²⁺ ions, and H₂O₂. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015;176:120-9.
 43. Expósito A, Monteagudo J, Durán A, Fernández A. Dynamic behavior of hydroxyl radical in sono-photo-Fenton mineralization of synthetic municipal wastewater effluent containing antipyrine. *Ultrasonics sonochemistry*. 2017;35:185-95.
 44. Mercado DF, Bracco LL, Arques A, Gonzalez MC, Caregnato P. Reaction kinetics and mechanisms of organosilicon fungicide flusilazole with sulfate and hydroxyl radicals. *Chemosphere*. 2018;190:327-36.
 45. Liu X, Yuan S, Tong M, Liu D. Oxidation of trichloroethylene by the hydroxyl radicals produced from oxygenation of reduced nontronite. *Water Research*. 2017;113:72-9.
 46. Xie P, Ma J, Liu W, Zou J, Yue S, Li X, et al. Removal of 2-MIB and geosmin using UV/persulfate: contributions of hydroxyl and sulfate radicals. *Water research*. 2015;69:223-33.
 47. Yang Y, Jiang J, Lu X, Ma J, Liu Y. Production of sulfate radical and hydroxyl radical by reaction of ozone with peroxymonosulfate: a novel advanced oxidation process.

- Environmental science & technology. 2015;49(12):7330-9.
48. Yang Y, Pignatello JJ, Ma J, Mitch WA. Comparison of halide impacts on the efficiency of contaminant degradation by sulfate and hydroxyl radical-based advanced oxidation processes (AOPs). *Environmental science & technology*. 2014;48(4):2344-51.
 49. Myers RH, Montgomery DC, Vining GG, Borror CM, Kowalski SM. Response surface methodology: a retrospective and literature survey. *Journal of quality technology*. 2004;36(1):53.
 50. Keshtegar B, Mert C, Kisi O. Comparison of four heuristic regression techniques in solar radiation modeling: Kriging method vs RSM, MARS and M5 model tree. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018;81:330-41.
 51. Tan YH, Abdullah MO, Nolasco-Hipolito C, Zauzi NSA. Application of RSM and Taguchi methods for optimizing the transesterification of waste cooking oil catalyzed by solid ostrich and chicken-eggshell derived CaO. *Renewable Energy*. 2017;114:437-47.
 52. Milani Shirvan K, Mamourian M, Mirzakhani S, Ellahi R. Two phase simulation and sensitivity analysis of effective parameters on combined heat transfer and pressure drop in a solar heat exchanger filled with nanofluid by RSM. *Journal of Molecular Liquids*. 2016;220:888-901.
 53. Singh A, Garg H, Lall AK. Optical polishing process: Analysis and optimization using response surface methodology (RSM) for large diameter fused silica flat substrates. *Journal of Manufacturing Processes*. 2017;30:439-51.
 54. Ragavendran M, Chandrasekhar N, Ravikumar R, Saxena R, Vasudevan M, Bhaduri A. Optimization of hybrid laser-TIG welding of 316LN steel using response surface methodology (RSM). *Optics and Lasers in Engineering*. 2017;94:27-36.
 55. Soundararajan R, Ramesh A, Mohanraj N, Parthasarathi N. An investigation of material removal rate and surface roughness of squeeze casted A413 alloy on WEDM by multi response optimization using RSM. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;685:533-45.
 56. Long A, Zhang H, Lei Y. Surfactant flushing remediation of toluene contaminated soil: Optimization with response surface methodology and surfactant recovery by selective oxidation with sulfate radicals. *Separation and Purification Technology*. 2013;118:612-9.
 57. Trinh H, Yusup S, Uemura Y. Optimization and kinetic study of ultrasonic assisted esterification process from rubber seed oil. *Bioresource Technology*. 2018;247:51-7.
 58. Salarian A-A, Hami Z, Mirzaei N, Mohseni SM, Asadi A, Bahrami H, et al. N-doped TiO₂ nanosheets for photocatalytic degradation and mineralization of diazinon under simulated solar irradiation: Optimization and modeling using a response surface methodology. *Journal of Molecular Liquids*. 2016;220:183-91.
 59. Charoen K, Prapainainar C, Sureeyatanapas P, Suwannaphisit T, Wongamornpitak K, Kongkachuichay P, et al. Application of response surface methodology to optimize direct alcohol fuel cell power density for greener energy production. *Journal of Cleaner Production*. 2017;142:1309-20.
 60. Malik D, Pakzad L. Experimental investigation on an aerated mixing vessel through electrical resistance tomography (ERT) and response surface methodology (RSM). *Chemical Engineering Research and Design*. 2018;129:327-43.
 61. Ohale P, Uzoh CF, Onukwuli OD. Optimal Factor Evaluation for the Dissolution of Alumina from Azaraegbelu Clay in Acid Solution using RSM and ANN comparative analysis. *South African Journal of Chemical Engineering*. 2017;24:43-54.
 62. Morero B, Groppelli ES, Campanella EA. Evaluation of biogas upgrading technologies using a response surface methodology for process simulation. *Journal of Cleaner Production*. 2017;141:978-88.
 63. Sharma J, Anand P, Pruthi V, Chaddha AS, Bhatia J, Kaith B. RSM-CCD optimized adsorbent for the sequestration of carcinogenic rhodamine-B: Kinetics and equilibrium studies. *Materials Chemistry and Physics*. 2017;196:270-83.
 64. Bu L, Zhu S, Zhou S. Degradation of artazine by electrochemically activated persulfate using BDD anode: Role of radicals and influencing factors. *Chemosphere*. 2018;195:236-44.
 65. Cai J, Zhou M, Liu Y, Savall A, Serrano K. Indirect electrochemical oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using electrochemically-generated persulfate. *Chemosphere*. 2018;204:163-9.
 66. Bekkouch S, Merouani S, Hamdaoui O, Bouhelassa M. Efficient photocatalytic degradation of Safranin O by integrating solar-UV/TiO₂/Persulfate treatment: Implication of sulfate radical in the oxidation process and effect of various water matrix components. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2017.
 67. Lu X, Shao Y, Gao N, Chen J, Deng H, Chu W, et al. Investigation of clofibric acid removal by UV/persulfate and UV/chlorine processes: Kinetics and formation of disinfection byproducts during subsequent chlor(am)ination. *Chemical Engineering Journal*. 2018;331:364-71.
 68. Qi C, Liu X, Lin C, Zhang H, Li X, Ma J. Activation of

- peroxymonosulfate by microwave irradiation for degradation of organic contaminants. *Chemical Engineering Journal*. 2017;315:201-9.
69. Feng Y, Song Q, Lv W, Liu G. Degradation of ketoprofen by sulfate radical-based advanced oxidation processes: Kinetics, mechanisms, and effects of natural water matrices. *Chemosphere*. 2017;189:643-51.
70. Dong H, Zhang C, Hou K, Cheng Y, Deng J, Jiang Z, et al. Removal of trichloroethylene by biochar supported nanoscale zero-valent iron in aqueous solution. *Separation and Purification Technology*. 2017;188:188-96.
71. Liang C, Wang Z-S, Bruell CJ. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. *Chemosphere*. 2007;66(1):106-13.
72. Ghanbari F, Moradi M, Gohari F. Degradation of 2, 4, 6-trichlorophenol in aqueous solutions using peroxymonosulfate/activated carbon/UV process via sulfate and hydroxyl radicals. *Journal of Water Process Engineering*. 2016;9:22-8.
73. Durán A, Monteagudo J, San Martín I, Amunategui F, Patterson D. Mineralization of aniline using hydroxyl/sulfate radical-based technology in a waterfall reactor. *Chemosphere*. 2017;186:177-84.
74. Lin J-C, Lo S-L, Hu C-Y, Lee Y-C, Kuo J. Enhanced sonochemical degradation of perfluorooctanoic acid by sulfate ions. *Ultrasonics sonochemistry*. 2015;22:542-7.
75. Caia C, Zhanga Z, Zhang H. Electro-assisted heterogeneous activation of persulfate by Fe/SBA-15 for the degradation of Orange II. *Hazardous Materials*. 2016;313:209-18.
76. Chakma S, Praneeth S, Moholkar VS. Mechanistic investigations in sono-hybrid (ultrasound/Fe²⁺/UVC) techniques of persulfate activation for degradation of Azorubine. *Ultrasonics sonochemistry*. 2016.
77. chen w, Huang C. Mineralization of aniline in aqueous solution by electro-activated persulfate oxidation enhanced with ultrasound. *Chemical Engineering Journal*. 2015;266:279-88.