

## Modeling the Conditions of Chemical Oxygen Demand Removal of Dairy Wastewater Using Copper Oxide Nanoparticles

### Iman Homayoonnezhad

\* Ph.D. Assistant Professor,  
Department of Agriculture,  
Technical-Engineering Faculty,  
Payam Noor University, Tehran,  
Iran. (Corresponding Author)  
Homayoonnezhad@pnu.ac.ir

### Paria Amirian

Ph.D. Environmental Health,  
Waste Management Organization  
of Shiraz Municipality, Shiraz,  
Iran.

### Abstract

**Background and Purpose:** The Management, control, and treatment of industrial wastewater are considered necessary in terms of environment, furthermore the preservation of groundwater sources. The use of scientific, and new methods, which simultaneously lack the technical complexities of advanced purification systems, are evaluated.

**Materials & Methods:** The current research is an experimental study with an applied approach on a laboratory scale, carried out in a discontinuous system with the aim of COD removal of dairy wastewater. In this research, the total sample size, and the number of experiments were determined using the response surface method of the central composite design type, and the effects of four factors (pH, nanoparticle dose, contact time, and ultrasound wave intensity) were investigated at three levels in the sonocatalytic process using copper oxide nanoparticles to remove COD of dairy wastewater. The optimal conditions of removal, and the analysis of variance (ANOVA) model were investigated, furthermore reported.

**Results:** The comparison between the experimental, and predicted efficiency of COD removal showed that the ANOVA model had an excellent fit to the data. The optimal predicted values of the variables to achieve the highest COD removal efficiency (99.85%) were obtained for pH, nanoparticle dose, contact time, and ultrasound intensity, 10.59, 0.05 g, 60 minutes, and 84.89 kHz, respectively.

**Conclusion:** It can be concluded that the response surface methodology is an efficient way to decrease the costs of tests; examining the interactions between variables can lead to a better understanding of the effect of independent variables on the dependent variables. Conducting such studies, which test, examine the latest scientific methods in industrial wastewater treatment, is the best solution to gain current knowledge, moreover reduce environmental damage.

**Keywords:** Sonocatalytic Process, Dairy Industries, Wastewater, CuO Nanoparticles, Response Surface Methodology (RSM)

**Open Access Policy:** This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited. To view a copy of this licence, visit <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Received: 2024/04/23

Accepted: 2024/09/20

Doi:10.22038/jreh.2024.25288

► **Citation:** Homayoonnezhad I, Amirian P. Modeling the Conditions of Chemical Oxygen Demand Removal of Dairy Wastewater Using Copper Oxide Nanoparticles. *Iranian Journal of Research in Environmental Health*. Autumn 2024; 10(3):81-98.

## مدل‌سازی شرایط حذف اکسیژن مورد نیاز شیمیایی فاضلاب لبنیاتی با استفاده از نانوذرات اکسید مس

ایمان همایون نژاد

\* استادیار گروه کشاورزی، دانشکده فنی-مهندسی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران. (نویسنده مسئول)  
Homayoonnezhad@pnu.ac.ir  
پریا امیریان

دکترای بهداشت محیط، سازمان مدیریت پسماند شهرداری شیراز، شیراز، ایران.

### چکیده

**زمینه و هدف:** مدیریت، کنترل و تصفیه فاضلاب‌های صنعتی به لحاظ زیست‌محیطی و حفظ آب‌های زیرزمینی یک ضرورت به‌شمار می‌رود. استفاده از روش‌هایی علمی و جدید که در عین حال فاقد پیچیدگی‌های فنی سامانه‌های پیشرفته تصفیه نیز باشند، امکان‌سنجی می‌گردند.

**مواد و روش‌ها:** پژوهش حاضر یک مطالعه تجربی با رویکرد کاربردی در مقیاس آزمایشگاهی بوده که در یک سیستم ناپیوسته انجام شد. حجم نمونه کل و تعداد آزمایش‌ها با استفاده از روش سطح پاسخ از نوع طرح مرکب مرکزی تعیین گردید و اثر چهار عامل (pH، دوز نانوذرات، زمان تماس و شدت امواج فراصوت) همگی در سه سطح، در فرآیند سونوکاتالیستی با استفاده از نانوذرات اکسید مس برای حذف COD فاضلاب لبنیاتی مورد بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه حذف و مدل آنالیز واریانس گزارش گردید.

**یافته‌ها:** مقایسه بین راندمان تجربی و پیش‌بینی شده حذف اکسیژن مورد نیاز شیمیایی طی فرآیند سونوکاتالیستی نشان داد مدل آنالیز واریانس برازش خوبی به داده‌ها داشته است و مقادیر بهینه پیش‌بینی شده متغیرها برای دستیابی به بالاترین راندمان حذف COD به ترتیب برای pH، دوز نانوذره، زمان تماس و شدت امواج فراصوت، ۱۰/۵۹، ۰/۰۵ گرم، ۶۰ دقیقه و ۸۴/۸۹ کیلوهرتز به دست آمد.

**نتیجه‌گیری:** روش طراحی آزمایش سطح-پاسخ، روشی کارآمد در کم کردن هزینه‌ها و آزمایش‌ها می‌باشد. بررسی اثرات متقابل متغیرها می‌تواند ما را در درک بهتری از اثر متغیرهای مستقل بر متغیر وابسته یاری کند. انجام چنین مطالعاتی که جدیدترین روش‌های علمی را در تصفیه پساب‌های صنعتی مورد بررسی قرار می‌دهد، بهترین راه‌حل برای دستیابی به دانش روز و کاهش خسارات زیست‌محیطی است.

**کلیدواژه‌ها:** فرآیند سونوکاتالیستی، فاضلاب، صنایع لبنی، نانوذرات اکسید مس، روش سطح پاسخ

◀ **استناد:** همایون نژاد، امیریان پ. مدل‌سازی شرایط حذف اکسیژن مورد نیاز شیمیایی فاضلاب لبنیاتی با استفاده از نانوذرات اکسید مس. *فصلنامه پژوهش در بهداشت محیط*. پاییز ۱۴۰۳؛ ۱۰(۳): ۸۱-۹۸.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۲/۰۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۶/۳۰

نوع مقاله: پژوهشی

## مقدمه

همچنین تحقیقات نشان داده‌اند که جاذب‌ها در اندازه نانو، نسبت به همان جاذب‌ها با اندازه بزرگ‌تر و حالت توده‌ای آن‌ها، ظرفیت جذب بالاتری در حذف آلاینده‌ها دارند. نانوذرات به دلیل اندازه‌ی کوچک و ساختار مولکولی و یا اتمی منحصر به فرد خود از ویژگی‌های مکانیکی، مغناطیسی، نوری، الکترونیکی، کاتالیتیکی و شیمیایی ویژه و مشخصی برخوردار هستند. این خصوصیات سبب کاربرد روزافزون آن‌ها در تصفیه‌ی آلاینده‌های زیست‌محیطی شده است. اندازه‌ی کوچک نانوذرات، موجب توزیع زیرسطحی مؤثر و آسان آن‌ها می‌شود در حالی که سطح مقطع بزرگ آن‌ها سبب واکنش پذیری بالای آن‌ها و تخریب سریع آلاینده‌ها می‌شود. مکانیسم حذف آلاینده‌ها توسط نانوذرات به این صورت است که این نانوذرات، آلاینده‌ها را به محصولات کم‌خطرتر احیا نموده و سپس آن‌ها را بر روی خود جذب می‌کنند (۷). از میان اکسید فلزات، استفاده از نانوذرات اکسید مس به دلیل دارا بودن سطح مؤثر وسیع و تأثیر بیشتر اندازه کوانتومی آن نسبت به توده‌های مس، قیمت ارزان و سهولت سنتز به عنوان کاتالیزور با کارایی بالا، از سال ۱۹۹۰ به بعد مورد توجه بسیاری از محققان واقع شده است (۷). امروزه استفاده از مدل‌های آماری پیشرفته و دقیق برای بررسی ارتباط بین متغیرها و بهینه‌سازی فرآیندهای مختلف، در رشته‌های مختلف رو به گسترش است. از مدل‌های آماری مورد استفاده در بهداشت محیط می‌توان به روش سطح پاسخ<sup>۱</sup> اشاره کرد. این تکنیک، برای ارزیابی اثرات متغیرهای مستقل روی متغیر پاسخ استفاده می‌شود. همچنین بر اساس این مدل مقدار بهینه برای پاسخ قابل پیش‌بینی است. در واقع روش سطح پاسخ از جمله روش‌های بهینه‌سازی می‌باشد که با استفاده از مجموعه‌ای از تکنیک‌های آماری به مدل‌سازی ارتباط بین متغیرها می‌پردازد و از اجزای پرهزینه و زمان‌بر آزمایش‌ها جلوگیری می‌کند (۸). در این تحقیق که باهدف حذف اکسیژن مورد نیاز شیمیایی<sup>۲</sup> فاضلاب لبنیاتی طی فرآیند سونوکاتالیستی با استفاده از نانوذرات اکسید مس انجام شد، کارایی حذف تجربی و پیش‌بینی‌شده، تأثیر متغیرهای مهم

فاضلاب صنایع لبنیاتی در بین فاضلاب صنایع مواد غذایی به عنوان یک منبع غنی از مواد آلی از ته و کربنه شناخته شده است، این‌گونه فاضلاب‌ها محیط مناسبی برای رشد میکروارگانیسم‌ها را فراهم می‌کنند. تنوع تولید در کارخانه‌های لبنیاتی باعث تنوع در حجم و غلظت این فاضلاب‌ها است. فاضلاب لبنیاتی با دارا بودن میزان بار آلی بالا، از آلوده‌کننده‌ترین فاضلاب‌ها به‌شمار می‌روند، به طوری که فاضلاب حاصل از ۱۰۰۰ لیتر شیر می‌تواند به اندازه‌ی فاضلاب تولیدی ۲۰۰ نفر، مخاطرات و آلودگی ایجاد کند (۱، ۲). بدیهی است مدیریت و کنترل این عوامل آلاینده نسبت به جبران صدمات وارده به اکوسیستم، کم‌هزینه‌تر است. بنابراین لازم است روش‌هایی که به لحاظ اقتصادی هزینه‌ی کمتری داشته و در عین حال فاقد پیچیدگی‌های فنی سامانه‌های پیشرفته‌ی تصفیه‌ی فاضلاب باشند امکان‌سنجی گردند (۱). فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر تولید گونه‌های بسیار فعال مانند رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکسید می‌باشند که قادرند گستره‌ی وسیعی از آلاینده‌های آلی را به سرعت اکسید کنند (۳). فرآیند سونوکاتالیستی نیز مانند فرآیند فتوکاتالیستی از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته محسوب شده و بر اساس تولید رادیکال‌های هیدروکسیل، سوپراکسید و پدیده کاویتاسیون صوتی کار می‌کند که این رادیکال‌ها قادرند تقریباً تمامی ترکیبات آلی را اکسید نمایند (۴، ۵). شایان ذکر است، فرآیند سونوکاتالیستی سال‌هاست که به عنوان یکی از راه‌کارهای زیست‌محیطی در کشورهای صنعتی دنیا به کار می‌رود، همچنین فناوری نانو با ایجاد رویکردی نوین در صنعت سونوکاتالیست آینده‌ای بسیار وسیع را در این زمینه نوید می‌دهد. فرآیند سونوکاتالیستی به تنهایی و به‌طور مستقیم، یا غیرمستقیم و به همراه روش‌های دیگر مانند استفاده از ازن، اشعه‌ی ماورای بنفش به منظور تجزیه‌ی آلاینده‌هایی مثل ترکیبات آلی فرار، ترکیبات آلی کلره، ترکیبات بنزن، متیل ترشیاری بوتیل اتر، سموم آلی، تری هالومتان‌ها بسیار کارآمد بوده و منجر به نتایج بهتری در مقایسه با کاربرد مجزای هر کدام از روش‌ها می‌شود (۶).

<sup>2</sup> Chemical Oxygen Demand (COD)

<sup>1</sup> Response Surface Methodology (RSM)

رسوب‌های جدا شده روی کاغذ صافی‌ها در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت در آون خشک گردید. سپس رسوب‌ها درون بوتله چینی ریخته شد و در کوره معمولی در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت قرار داده شد و بدین ترتیب محصول نهایی جهت ارسال به آزمایشگاه و ادامه کار حاصل گردید. ضمناً پس از سنتز، به‌منظور تعیین خصوصیات نانوذرات اکسید مس سنتز شده در آزمایشگاه جهت دریافت مجوز استفاده در آزمایش‌ها، نمونه‌ای از نانوذرات سنتزی جهت آنالیز به آزمایشگاه‌های دانشگاه سیستان و بلوچستان و دانشگاه تهران ارسال شد.

### طراحی آزمایش

پژوهش حاضر یک مطالعه‌ی تجربی با رویکرد کاربردی در مقیاس آزمایشگاهی بوده که در یک سامانه‌ی ناپیوسته انجام شد. در این پژوهش از روش پیشرفته آماری سطح پاسخ برای طراحی آزمایش‌ها، جمع‌آوری داده‌ها، مدل‌بندی، ارتباط بین عوامل اصلی و در نظر گرفتن اثرات متقابل بین آن‌ها به‌طور هم‌زمان و هم‌چنین دستیابی به شرایط بهینه استفاده شد. حجم نمونه با استفاده از روش سطح پاسخ از نوع طرح مرکب مرکزی<sup>۳</sup> تعیین شد. روش سطح پاسخ طی مراحل بهترین شرایط عملیاتی را در محدوده‌ی متغیرهای کاربردی تحقیق اعم از pH، دوز نانوذرات اکسید مس، زمان تماس و شدت امواج فراصوت، انتخاب و پیش‌بینی می‌نماید که به‌عنوان بهترین شرایط قابل‌دستیابی فرآیند مطرح است. این برنامه شرایط مطلوب برای هر متغیر را به‌صورت ویژه جستجو کرده و سپس بر پایه‌ی هدف، پاسخ موردنظر را بهینه‌سازی می‌کند. در واقع فرآیند بهینه‌سازی در جستجوی ترکیبی از سطوح متغیرهاست که حداکثر حذف پارامتر هدف طی فرآیند موردنظر رخ دهد (۱۰، ۱۱). لذا مطابق با این روش و با هدف بررسی اثر چهار عامل در سه سطح مختلف، pH (۳، ۷ و ۱۱)، دوز نانوذرات اکسید مس (۰/۰۲، ۰/۰۳۵ و ۰/۰۵ گرم)، زمان واکنش (۱۰، ۳۵ و ۶۰ دقیقه) و شدت امواج فراصوت (۳۵، ۳۷ و ۱۳۰ کیلوهرتز)، در فرآیند سونوکاتالیستی و با در نظر گرفتن سه بار تکرار، تعداد ۹۳ ترتیب آزمایش<sup>۴</sup> مورد نیاز بود

تأثیرگذار اعم از اسیدیتته<sup>۱</sup>، دوز نانوذره، زمان تماس، شدت امواج فراصوت<sup>۲</sup> بر کارایی حذف، شرایط بهینه‌ی حذف، مدل آنالیز واریانس حذف، مقایسه کارایی حذف با استفاده از نانوذرات اکسید مس تجاری و سنتزی تحت شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش از روش پیشرفته آماری سطح پاسخ برای طراحی آزمایش‌ها، جمع‌آوری داده‌ها، مدل‌بندی ارتباط بین عوامل اصلی و در نظر گرفتن اثرات متقابل بین آن‌ها به‌طور هم‌زمان و هم‌چنین دستیابی به شرایط بهینه استفاده شده است. نانوکاتالیست مورد استفاده در پژوهش حاضر، اکسید مس (CuO) است که طبق بررسی‌های به‌عمل آمده در مورد فاضلاب لبنیاتی موردتحقیق، تاکنون مورد استفاده و بررسی قرار نگرفته است. لازم به ذکر است که نتایج این تحقیق برای شناسایی نقش pH، نانو جاذب‌ها (کاتالیست‌ها)، زمان تماس، شدت امواج فراصوت در فرآیند سونوکاتالیستی مفید خواهد بود.

### روش کار

#### مواد شیمیایی

طی این پژوهش از نانوذرات اکسید مس محصول شرکت سیگمآلدریچ با سطح مؤثر برابر با ۲۰-۱۵ گرم بر مترمربع و اندازه متوسط کمتر از ۵۰ نانومتر استفاده شد. بقیه موارد مورد استفاده در این مطالعه از شرکت مرک آلمان تهیه شد. لازم به ذکر است که جهت سنتز نانوذرات که در بخشی از این پژوهش موردنیاز بود، نانوذرات اکسید مس بر پایه روش رسوب‌دهی مستقیم در محلول آبی تهیه شد (۹). در ابتدا برای تهیه‌ی محلول ۰/۱ مولار از نیترات مس سه آبه (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O)، ۲/۴۱۶ گرم نیترات مس سه آبه در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. سپس pH این محلول به‌سرعت با استفاده از محلول ۱ مولار حاصل انحلال ۱۰/۵۶ گرم کربنات سدیم در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر کربنات سدیم و هم‌زدن مداوم، به ۱۰ رسانده شد. پس از دادن زمان ماند ۱۲ ساعت به محلول موردنظر، محصول نهایی با استفاده از فیلتراسیون با کاغذ صافی و شستشوی مدام با آب دیونیزه برای خروج هرچه بهتر ناخالصی‌ها، برداشت گردید.

<sup>4</sup> Run

<sup>1</sup> pH

<sup>2</sup> Ultrasound (US)

<sup>3</sup> Central Composite Design (CCD)

Run ها با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد:

رابطه‌ی (۱)

$$\text{COD Removal Efficiency \%} = (C_i - C_e) / C_i \times 100$$

$C_i$  (mg/l)، غلظت اولیه و  $C_e$  (mg/l) غلظت نهایی است.

### تحلیل آماری

به منظور توصیف داده‌ها با توجه به ماهیت کمی متغیرهای پاسخ، از شاخص‌های مرکزی و پراکندگی مانند میانگین و انحراف معیار استفاده شد. هم‌چنین تحلیل واریانس برای شناسایی اثرات مهم، برازش مدل آنالیز واریانس و برآورد ضرایب، محاسبه‌ی شاخص‌های نیکویی برازش مدل، برآورد پاسخ‌ها از روی مدل برازش داده شده و محاسبه‌ی باقیمانده‌ها انجام شد. لازم به ذکر است توصیف و تحلیل تمامی داده‌ها و رسم نمودارهای سه‌بعدی و تراز با استفاده از نرم‌افزار مینی تب<sup>۷</sup> نسخه ۱۶ انجام گرفت (۱۵، ۱۶).

### یافته‌ها

#### مشخصات اولیه فاضلاب لبنیاتی

در هر بار نمونه‌برداری، فاضلاب لبنیاتی ورودی از نظر پارامترهای BOD، COD، TDS، TKN و TP مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج آنالیز نمونه‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است.

تا با بررسی برهم‌کنش بین این عوامل، به شرایط بهینه حذف COD و مدل رگرسیونی بهینه دست پیدا کرد.

### روش پژوهش

پس از تهیه مواد و لوازم مورد نیاز، نمونه‌برداری به صورت هفتگی از پساب صنعتی مدنظر در زمان مشخص و از حوضچه‌ی یکنواخت‌سازی انجام پذیرفت و نمونه‌ها با حفظ زنجیره‌ی سرما به محل آزمایشگاه منتقل گردیدند. پس از نمونه‌برداری و انجام پیش‌تصفیه اولیه مانند ته‌نشینی ساده و انعقاد شیمیایی با پلی‌آلومینیوم کلراید<sup>۳</sup>، آزمایش‌های اولیه طبق روش‌های استاندارد (۱۲) به منظور اندازه‌گیری اولیه و ثبت مقادیر اولیه COD در فاضلاب انجام شد و نتایج ثبت شد. لازم به ذکر است در هر بار نمونه‌برداری، فاضلاب لبنیاتی ورودی علاوه بر COD از نظر پارامترهای اکسیژن مورد نیاز بیولوژیکی<sup>۲</sup>، کل جامدات محلول<sup>۳</sup>، کل نیتروژن کج‌دال<sup>۴</sup> و کل فسفر<sup>۵</sup> مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج آنالیز نمونه‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است. سپس طبق ترتیب تصادفی ارائه‌شده در روش سطح پاسخ هر یک از Run ها به ترتیب بر روی فاضلاب اعمال شد. سپس در انتهای هر Run، به منظور بررسی عملکرد و تعیین کارایی حذف و به منظور دستیابی به اهداف ذکرشده در تحقیق و ارزیابی کارایی فرآیند، پس از خروج نانوذرات با استفاده از فیلتر سرنگی، مجدداً مقادیر پارامتر COD در فاضلاب بر اساس روش استاندارد (صفحه ۹۵۷ استاندارد متد، آزمایش ۵۲۲۰ D) اندازه‌گیری و ثبت شد (۱۳، ۱۴) و میزان کارایی حذف پارامتر هدف در تک‌تک

جدول ۱. مشخصات نمونه فاضلاب لبنیاتی

فاکتور	فاضلاب خام	بعد از انعقاد با PAC	حد مجاز جهت تخلیه به آب‌های سطحی
BOD <sub>5</sub> (mg/l)	۱۸۴۰/۰	۹۸۰/۰	۳۰
COD (mg/l)	۴۱۲۷/۵	۲۶۸۶/۵	۶۰
TDS (mg/l)	۹۶۰/۰	۶۰۰/۰	-
TKN (mg/l)	۱۰۱/۳	۸۱/۲	۲/۵
TP (mg/l)	۳۱/۴	۱۸/۳	۶

<sup>۵</sup>Total Phosphorus(TP)

<sup>۳</sup> Poly Aluminium Chloride(PAC)

<sup>۲</sup> Biological Oxygen Demand(BOD)

<sup>۳</sup>Total Dissolved Oxygen(TDS)

<sup>۴</sup>Total Kjeldahl Nitrogen(TKN)

### ارزیابی راندمان حذف پارامتر COD طی فرایند سونوکاتالیستی

با توجه به ثبت مقادیر اولیه COD موجود در نمونه‌ها و محاسبه COD باقی‌مانده پس از انجام فرآیند سونوکاتالیستی، راندمان حذف در هر آزمایش محاسبه شد و مشخص گردید که بالاترین راندمان حذف (۹۶/۲۴٪) مربوط به حالتی است که در آن شدت امواج ماورای صوت در ماکزیمم حالت (۱۳۰ کیلوهرتز) و سایر متغیرها در حالت میانه (۷، ۰/۰۳۵ گرم و ۳۵ دقیقه به ترتیب برای pH، دوز

نانوذره و زمان تماس) قرار دارند (جدول ۲). مقایسه‌ی بین راندمان واقعی و پیش‌بینی‌شده حذف COD در فرآیند سونوکاتالیستی با استفاده از نانوذرات اکسید مس نشان می‌دهد که مدل آنالیز واریانس برازش خوبی به داده‌ها داشته است.

با استفاده از اطلاعات جدول ۲ و به‌کارگیری روش آماری سطح پاسخ، مدل آنالیز واریانس زیر که نشان‌دهنده ارتباط بین متغیرهای مستقل کدگذاری شده و راندمان حذف می‌باشد، به‌صورت رابطه (۲) حاصل گردید:

$$\text{COD Removal Efficiency \%} = 95.00 - 2.01 \text{ pH} + 0.43 \text{ CuO} + 0.36 \text{ time} + 1.10 \text{ US} - 6.03 \text{ pH}^2 + 0.14 \text{ pH} \times \text{US} - 0.15 \text{ CuO} \times \text{time} - 0.18 \text{ time} \times \text{US} + \varepsilon \quad (\text{رابطه } 2)$$

جدول ۲. طراحی آزمایش‌ها بر اساس طرح مرکب مرکزی در سطوح مختلف عوامل و راندمان تجربی و پیش‌بینی‌شده حذف پارامتر COD در فرآیند سونوکاتالیستی فاضلاب لبنیاتی (کدهای ۱، ۰ و -۱ به ترتیب معادل بیشترین، میانه و کمترین مقدار هر عامل است)

ترتیب آزمایش	pH	نانوذره (گرم بر لیتر)	زمان تماس (دقیقه)	شدت امواج ماورای صوت (کیلوهرتز)	راندمان حذف (درصد) (تجربی)	راندمان حذف (درصد) (پیش‌بینی‌شده)
۱	۰	۰	۱	۰	۹۶/۱۳	۹۵/۳۶
۲	۰	۰	۰	-۱	۹۳/۸۴	۹۳/۹۰
۳	-۱	-۱	۱	۱	۹۲/۱۷	۹۱/۸۵
۴	۰	۰	۰	۰	۹۵/۵۰	۹۵/۰۰
۵	-۱	۱	۱	-۱	۹۱/۱۲	۹۰/۸۵
۶	۱	۱	-۱	-۱	۸۶/۳۲	۸۵/۷۴
۷	۰	۰	۰	۰	۹۴/۲۵	۹۵/۰۰
۸	۰	۰	۰	۰	۹۴/۲۵	۹۵/۰۰
۹	-۱	۱	-۱	-۱	۹۰/۵۰	۹۰/۲۷
۱۰	۰	۰	۰	۰	۹۵/۹۲	۹۵/۰۰
۱۱	۰	۰	۰	۱	۹۵/۹۲	۹۶/۱۱
۱۲	-۱	۱	۱	-۱	۹۰/۷۱	۹۰/۸۵
۱۳	-۱	-۱	-۱	-۱	۸۸/۸۳	۸۸/۸۹
۱۴	۰	-۱	۰	۰	۹۵/۳۰	۹۴/۵۷
۱۵	-۱	۱	-۱	۱	۹۲/۴۹	۹۲/۳۶
۱۶	-۱	-۱	-۱	-۱	۸۹/۲۵	۸۸/۸۹
۱۷	۰	۰	۰	۰	۹۵/۹۲	۹۵/۰۰
۱۸	۱	۱	-۱	۱	۸۸/۶۲	۸۸/۴۰
۱۹	۰	۰	۰	۰	۹۴/۹۴	۹۵/۰۰
۲۰	۱	۱	۱	-۱	۸۶/۷۷	۸۶/۷۴
۲۱	۱	-۱	-۱	-۱	۸۳/۷۳	۸۴/۳۵
۲۲	۱	-۱	۱	-۱	۸۵/۴۷	۸۵/۹۷
۲۳	۰	۰	۰	۰	۹۵/۳۷	۹۵/۰۰
۲۴	۰	۰	۰	۰	۹۴/۶۱	۹۵/۰۰
۲۵	۱	۱	۱	۱	۸۸/۵۲	۸۸/۶۵
۲۶	۰	۱	۰	۰	۹۴/۸۳	۹۵/۴۳
۲۷	-۱	-۱	-۱	۱	۹۱/۲۹	۹۱/۴۰
۲۸	-۱	-۱	۱	-۱	۸۹/۳۹	۹۰/۰۸
۲۹	۱	-۱	۱	-۱	۸۵/۹۰	۸۵/۹۷
۳۰	۰	-۱	۰	۰	۹۴/۳۹	۹۴/۵۷
۳۱	۱	۰	۰	۰	۸۶/۹۹	۸۶/۹۵



۹۵/۳۶	۹۵/۳۷	.	۱	.	.	۳۲
۹۵/۰۰	۹۴/۱۸	.	.	.	.	۳۳
۹۰/۹۹	۹۰/۰۴	.	.	.	-۱	۳۴
۹۱/۸۵	۹۱/۱۳	۱	۱	-۱	-۱	۳۵
۹۰/۰۸	۹۰/۰۴	-۱	۱	-۱	-۱	۳۶
۸۵/۹۷	۸۵/۹۳	-۱	۱	-۱	۱	۳۷
۸۸/۳۰	۸۸/۳۰	۱	۱	-۱	۱	۳۸
۹۵/۴۳	۹۴/۷۵	.	.	۱	.	۳۹
۹۲/۱۹	۹۲/۱۹	۱	۱	۱	-۱	۴۰
۸۴/۳۵	۸۴/۳۱	-۱	-۱	-۱	۱	۴۱
۹۰/۹۹	۹۰/۹۱	.	.	.	-۱	۴۲
۹۵/۰۰	۹۴/۵۴	.	.	.	.	۴۳
۹۶/۱۱	۹۵/۸۱	۱	.	.	.	۴۴
۹۰/۸۵	۹۱/۱۳	-۱	۱	۱	-۱	۴۵
۸۶/۹۵	۸۷/۲۹	.	.	.	۱	۴۶
۹۶/۱۱	۹۶/۲۴	۱	.	.	.	۴۷
۹۵/۰۰	۹۴/۵۴	.	.	.	.	۴۸
۹۴/۶۴	۹۴/۳۲	.	-۱	.	.	۴۹
۹۳/۹۰	۹۴/۳۲	-۱	.	.	.	۵۰
۹۵/۰۰	۹۵/۶۰	.	.	.	.	۵۱
۹۴/۵۷	۹۵/۳۹	.	.	-۱	.	۵۲
۸۶/۹۵	۸۶/۶۵	.	.	.	۱	۵۳
۹۴/۶۴	۹۴/۷۵	.	-۱	.	.	۵۴
۸۸/۳۰	۸۸/۵۷	۱	۱	-۱	۱	۵۵
۹۱/۴۰	۹۱/۳۴	۱	-۱	-۱	-۱	۵۶
۹۰/۹۹	۹۰/۷۰	.	.	.	-۱	۵۷
۹۵/۰۰	۹۵/۱۷	.	.	.	.	۵۸
۸۷/۴۴	۸۷/۷۲	۱	-۱	-۱	۱	۵۹
۹۰/۰۸	۹۰/۲۷	-۱	۱	-۱	-۱	۶۰
۹۴/۶۴	۹۴/۵۴	.	-۱	.	.	۶۱
۸۸/۶۵	۸۸/۵۷	۱	۱	۱	۱	۶۲
۸۴/۳۵	۸۴/۵۲	-۱	-۱	-۱	۱	۶۳
۹۲/۳۶	۹۳/۴۷	۱	-۱	۱	-۱	۶۴

۹۵/۳۶	۹۵/۳۹	۰	۱	۰	۰	۶۵
۸۵/۷۴	۸۵/۵۵	-۱	-۱	۱	۱	۶۶
۹۲/۱۹	۹۲/۶۲	۱	۱	۱	-۱	۶۷
۸۷/۴۴	۸۷/۰۸	۱	-۱	-۱	۱	۶۸
۹۵/۰۰	۹۵/۸۱	۰	۰	۰	۰	۶۹
۹۵/۴۳	۹۴/۹۶	۰	۰	۱	۰	۷۰
۹۰/۲۷	۸۹/۶۳	-۱	-۱	۱	-۱	۷۱
۸۶/۷۴	۸۶/۸۶	-۱	۱	۱	۱	۷۲
۸۸/۴۰	۸۸/۳۶	۱	-۱	۱	۱	۷۳
۹۱/۸۵	۹۲/۱۹	۱	۱	-۱	-۱	۷۴
۹۵/۰۰	۹۴/۱۱	۰	۰	۰	۰	۷۵
۹۵/۰۰	۹۴/۷۵	۰	۰	۰	۰	۷۶
۹۲/۳۶	۹۱/۷۷	۱	-۱	۱	-۱	۷۷
۹۵/۰۰	۹۴/۹۶	۰	۰	۰	۰	۷۸
۸۶/۷۴	۸۷/۰۸	-۱	۱	۱	۱	۷۹
۸۵/۷۴	۸۵/۵۹	-۱	-۱	۱	۱	۸۰
۹۰/۲۷	۹۰/۲۹	-۱	-۱	۱	-۱	۸۱
۸۸/۶۵	۸۸/۲۰	۱	۱	۱	۱	۸۲
۹۵/۰۰	۹۵/۵۰	۰	۰	۰	۰	۸۳
۸۸/۴۰	۸۹/۰۴	۱	-۱	۱	۱	۸۴
۹۱/۴۰	۹۱/۳۳	۱	-۱	-۱	-۱	۸۵
۹۲/۱۹	۹۲/۳۸	۱	۱	۱	-۱	۸۶
۸۸/۳۰	۸۸/۵۲	۱	۱	-۱	۱	۸۷
۹۵/۰۰	۹۵/۰۹	۰	۰	۰	۰	۸۸
۹۵/۰۰	۹۵/۰۹	۰	۰	۰	۰	۸۹
۹۵/۰۰	۹۴/۴۶	۰	۰	۰	۰	۹۰
۹۳/۹۰	۹۴/۴۶	-۱	۰	۰	۰	۹۱
۸۷/۴۴	۸۷/۱۶	۱	-۱	-۱	۱	۹۲
۸۸/۸۹	۸۹/۴۵	-۱	-۱	-۱	-۱	۹۳

که پارامترهای pH، شدت امواج ماورای صوت، دوز نانوذره اکسید مس و زمان تماس تأثیر قابل توجهی بر فرآیند حذف COD طی فرآیند سونوکاتالیزستی داشته‌اند (pH>US>CuO>time)، بنابراین مدل برازش شده به‌خوبی قادر به توصیف ارتباط بین متغیرهای مستقل با متغیر وابسته است.

در این مطالعه مقادیر بالای ضریب تبیین<sup>۱</sup> (۹۸/۴۲) و ضریب تبیین تعدیل‌شده<sup>۲</sup> (۹۸/۲۳) نشان‌دهنده تبیین سهم بسیار زیاد تغییرات متغیر پاسخ توسط عوامل مستقل موردنظر است و غیر معنادار بودن مقدار شاخص کمبود برازش (P=۰/۱۳) دلیلی بر برازش خوب مدل آنالیز واریانس می‌باشد (جدول ۳). همچنین نتایج حاصل از آنالیز واریانس حاکی از آن است

<sup>2</sup> R<sup>2</sup> adjusted

<sup>1</sup> R<sup>2</sup>



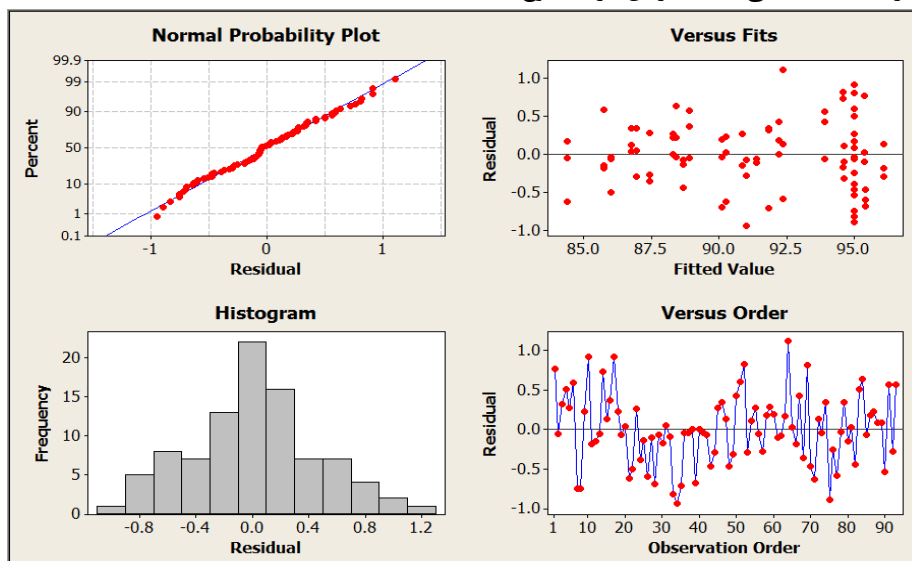
جدول ۳. نتایج تحلیل واریانس حذف COD طی فرآیند سونوکاتالیستی از فاضلاب لبنیاتی

منبع تغییرات	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مجموع مربعات	F	P
مدل	۱۰	۱۱۳۲/۸۸	۱۱۳/۲۸۸	۵۱۰/۲۷	<۰/۰۰۱
pH	۱	۲۲۰/۰۵	۲۲۰/۰۵۵	۹۹۱/۱۶	<۰/۰۰۱
دوز نانوذره	۱	۱۰/۱۰	۱۰/۰۹۶	۴۵/۴۷	<۰/۰۰۱
زمان تماس	۱	۷/۱۰	۷/۱۰۲	۳۱/۹۹	<۰/۰۰۱
ماورای صوت	۱	۶۶/۰۵	۶۶/۰۵۱	۲۹۷/۵۱	<۰/۰۰۱
pH × pH	۱	۸۲۴/۷۲	۸۲۴/۷۱۷	۳۷۱۴/۶۶	<۰/۰۰۱
pH × تماس	۱	۰/۵۲	۰/۵۲۴	۲/۳۶	۰/۱۲۸
pH × US	۱	۰/۹۸	۰/۹۸۴	۴/۴۳	۰/۰۳۸
زمان تماس × دوز نانوذره	۱	۱/۱۲	۱/۱۲۵	۵/۰۷	۰/۰۲۷
ماورای صوت × دوز نانوذره	۱	۰/۵۳	۰/۵۳۳	۲/۴۰	۰/۱۲۵
ماورای صوت × زمان تماس	۱	۱/۶۹	۱/۶۸۹	۷/۶۱	۰/۰۰۷
خطای باقی مانده‌ها	۸۲	۱۸/۲۱	۰/۲۲۲	-	-
شاخص کمبود برازش	۱۴	۴/۳۱	۰/۳۰۸	۱/۵۱	۰/۱۳۳
خطای خالص	۶۸	۱۳/۹۰	۰/۲۰۴	-	-
کل	۹۲	۱۱۵۱/۰۸	-	-	-

۹۸/۴۲=ضریب تبیین  
۹۸/۲۳=ضریب تبیین تعدیل شده

با توجه به نمودار فوق در تأیید مفروضات مدل و همچنین مقادیر شاخص‌های  $R^2$  و  $R^2$  adjusted می‌توان گفت مدل انتخاب شده برای توصیف و تحلیل داده‌ها کاملاً مناسب است.

در تحلیل آزمایش‌ها و استفاده از مدل‌های آنالیز واریانس فرض می‌شود که باقیمانده‌ها دارای توزیع نرمال با میانگین صفر و واریانس ثابت  $\delta^2$  بوده و از هم مستقل باشند. نمودار ۱ درستی این فرض‌ها را کاملاً تأیید می‌کند. بنابراین در مجموع



نمودار ۱. بررسی گرافیکی مفروضات مدل آنالیز واریانس در حذف COD در فرآیند سونوکاتالیستی

### تأثیر متقابل pH و شدت امواج ماورای صوت

همان‌طور که در قسمت (الف) نمودار ۲ ملاحظه می‌شود با افزایش pH از ۳ تا ۷ و افزایش امواج ماورای صوت (از ۳۵ تا ۱۳۰ کیلوهرتز) افزایش راندمان حذف COD رخ می‌دهد، طوری که در pH برابر با ۷ و امواج ماورای صوت برابر با ۱۳۰ کیلوهرتز بیش از ۹۶٪ راندمان حذف COD اتفاق می‌افتد و با افزایش pH از ۷ به ۱۱ کاهش راندمان حذف پدیدار می‌شود، به این‌صورت که در pH برابر ۱۱ و امواج صوت برابر ۳۵ کیلوهرتز کمتر از ۸۶٪ راندمان حذف اتفاق می‌افتد.

### تأثیر متقابل دوز نانوذره اکسید مس و زمان تماس

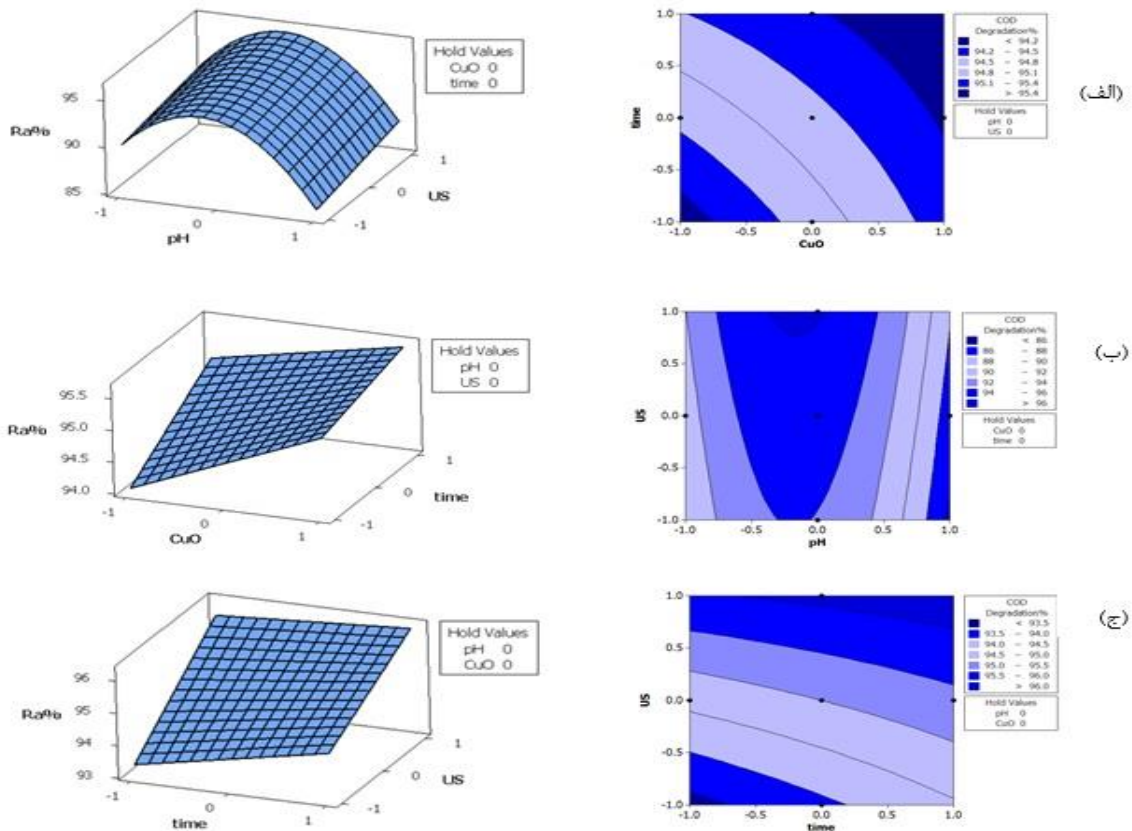
در قسمت (ب) نمودار ۲ با شرط نگه‌داشتن سایر متغیرها در حد متوسط ملاحظه می‌شود که با افزایش دوز نانوذره (از

۰/۰۲ تا ۰/۰۵ گرم بر لیتر) و زمان تماس (از ۱۰ تا ۶۰ دقیقه)، راندمان حذف افزایش می‌یابد، به طوری که بیش از ۹۵/۴٪ راندمان حذف در دوز ۰/۰۵ نانوذره و زمان تماس ۶۰ دقیقه حاصل شده است.

### تأثیر متقابل زمان تماس و شدت US

در قسمت (ج) نمودار ۲ ملاحظه می‌شود که با افزایش زمان تماس (از ۱۰ تا ۶۰ دقیقه) و US (از ۳۵ تا ۱۳۰ کیلوهرتز)، راندمان حذف افزایش می‌یابد، به طوری که بیش از ۹۶٪ راندمان حذف در زمان تماس ۶۰ دقیقه و شدت امواج برابر با ۱۳۰ کیلوهرتز حاصل شده است.

نمایش نموداری نقش متغیرها بر راندمان حذف COD



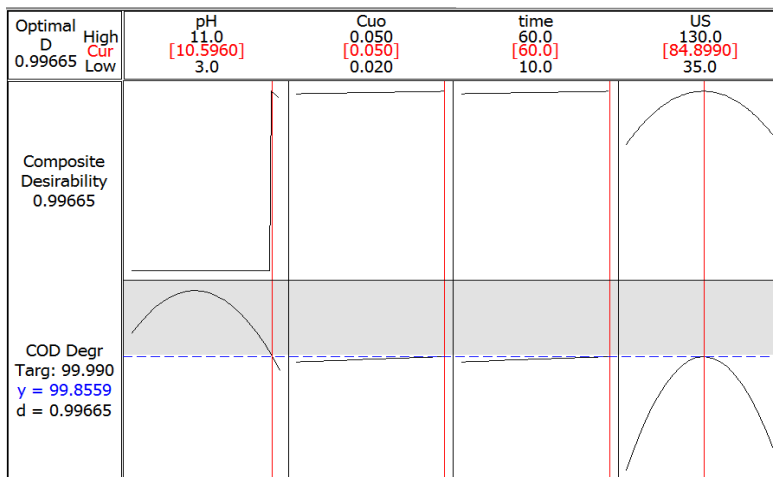
نمودار ۲. نمودارهای دوبعدی و سه‌بعدی: الف- اثر متقابل pH و شدت امواج ماورای صوت بر حذف COD، ب- اثر متقابل دوز نانوذره اکسید

مس و زمان تماس بر حذف COD، ج- اثر متقابل شدت امواج ماورای صوت و زمان تماس بر حذف COD

۸۴/۸۹ کیلوهرتز به ترتیب برای pH، دوز نانوذره، زمان تماس و شدت امواج ماورای صوت.

### بهینه سازی فرآیند حذف COD و اعتبارسنجی

همان طور که در نمودار ۳ مشاهده می شود، مقادیر بهینه ی پیش بینی شده ی متغیرها برای دستیابی به بالاترین راندمان حذف COD، عبارتند از ۱۰/۵۹، ۰/۰۵ گرم، ۶۰ دقیقه و



نمودار ۳. شرایط بهینه طراحی شده با روش سطح پاسخ جهت حذف COD فاضلاب لبنیاتی طی فرآیند سونوکاتالیستی

واریانس بود، جدول ۴ نیز مقادیر بهینه پارامترها و راندمان حذف COD بر حسب درصد را نشان می دهد.

در ادامه برای تأیید اعتبار نتایج حاصل از بهینه سازی، شرایط بهینه سه بار مورد آزمایش قرار گرفت که گزارش میانگین تجربی، تأییدکننده ی مقادیر پیش بینی شده با مدل آنالیز

جدول ۴. مقادیر بهینه متغیرها و مقدار پیش بینی شده و میانگین راندمان تجربی حذف COD

پارامتر		مقدار بهینه	COD راندمان حذف (درصد)	
			پیش بینی شده	تجربی
pH		۱۰/۵۹		
دوز نانوذره اکسید مس	۰/۰۵ گرم بر لیتر		۹۹/۸۵	۹۷/۹۹
زمان تماس	۶۰ دقیقه			
شدت امواج ماورای صوت	۸۴/۸۹ کیلوهرتز			

### بحث

تبیین سهم بسیار زیاد تغییرات متغیر پاسخ توسط عوامل مستقل مورد نظر است و غیرمعنادار بودن مقادیر شاخص کمبود برازش دلیلی بر برازش خوب مدل های آنالیز واریانس می باشند. نتایج حاصل از آنالیز واریانس حاکی از آن است که پارامترهای pH، دوز نانوذره اکسید مس و شدت امواج

مقایسه ی بین راندمان واقعی و پیش بینی شده ی حذف پارامتر COD در فرآیند سونوکاتالیستی با استفاده از نانوذرات اکسید مس نشان می دهد که مدل آنالیز واریانس ارائه شده، برازش خوبی به داده ها داشته است. هم چنین در این تحقیق مقادیر بالای ضریب تبیین و ضریب تبیین تعدیل شده نشان دهنده ی

فراصوت تأثیر قابل توجهی بر فرآیند حذف پارامتر COD طی فرآیند سونوکاتالیستی داشته است؛ بنابراین مدل برازش شده به خوبی قادر به توصیف ارتباط بین متغیرهای مستقل با متغیر وابسته می‌باشد. در مجموع با توجه به بررسی گرافیکی مفروضات مدل آنالیز واریانس در حذف پارامتر COD در فرآیند سونوکاتالیستی در تأیید مفروضات مدل و همچنین مقادیر شاخص‌های ضریب تبیین و ضریب تبیین تعدیل شده در جدول تحلیل واریانس ارائه شده، می‌توان گفت مدل انتخاب شده برای توصیف و تحلیل داده‌ها کاملاً مناسب است (۱۷، ۱۸، ۱۹).

### بررسی تأثیر مقادیر pH بر راندمان حذف طی فرآیند سونوکاتالیستی

مقدار pH محلول از جمله پارامترهای بسیار مهم و تأثیرگذار بر انجام واکنش‌های شیمیایی است که بر ساختار آلاینده‌ی مورد بررسی، خواص سطحی نانوذره (نانوکاتالیست) و مسیر و سینتیک واکنش مواد واکنش‌گر اثر می‌گذارد (۲۰، ۲۱). از طرفی در سامانه‌های کاتالیستی ناهمگن، pH می‌تواند بر خواص سطحی اکسیدهای فلزی که توسط گروه هیدروکسیل در حضور آب تولید می‌شوند اثر بگذارد. علاوه بر این در حالت طبیعی بار الکتریکی سطحی مؤثر در سطح انواع مختلف کاتالیزورها ممکن است به صورت مثبت یا منفی باشد که به خصوصیات سطحی به‌ویژه گروه‌های عامل سطحی و اجزاء تشکیل‌دهنده کاتالیزور بستگی دارد (۲۲، ۲۳). این پدیده در بررسی مکانیسم‌های سونوکاتالیستی بسیار مهم است. بدون پروتون و پروتون‌دار شدن گروه‌های عاملی سطحی سبب می‌شود که کاتالیست به‌عنوان اسید و باز لوئیس عمل کند که این پدیده یکی از مهم‌ترین پدیده‌هایی است که در عملکرد نانوذرات اکسیدمس به‌عنوان کاتالیست نقش دارد. در واقع افزایش pH محلول، سبب افزایش سرعت در واکنش‌های سونوکاتالیستی ناهمگن می‌شود. این واکنش‌ها منجر به تشکیل رادیکال‌های بسیار فعال هیدروکسیل و دیگر رادیکال‌ها (رادیکال‌های OH، HO<sub>2</sub> و HO<sub>3</sub>) می‌شود بنابراین می‌تواند افزایش تجزیه آلاینده‌ها را به دنبال داشته باشد (۲۴). در بررسی اثر متقابل متغیرها در حذف پارامتر COD از فاضلاب لبنیاتی طی فرآیند سونوکاتالیستی، اثر متقابل pH با شدت امواج ماورای صوت معنادار گردید و

با افزایش هم‌زمان pH از ۳ تا ۷ و US از ۳۵ تا ۱۳۰ کیلوهرتز افزایش راندمان حذف COD رخ می‌دهد، به طوری که در pH برابر با ۷ و ماورای صوت برابر با ۱۳۰ کیلوهرتز بالاترین راندمان حذف COD اتفاق می‌افتد و با افزایش pH از ۷ به ۱۱ کاهش راندمان حذف پدیدار می‌شود، به طوری که در pH برابر ۱۱ و US برابر ۳۵ کیلوهرتز کمترین راندمان حذف COD مشاهده می‌شود. در کل نتایج حاکی از آن است که متغیر pH نقش بسیار مهمی را در حذف آلاینده هدف از فاضلاب لبنیاتی طی فرآیند سونوکاتالیستی ایفا می‌کند. به طوری که با افزایش میزان pH تا حد خنثی راندمان حذف افزایش می‌یابد، سپس با افزایش میزان قلیابیت راندمان حذف کاهش می‌یابد و بالاترین راندمان حذف آلاینده هدف در pH خنثی اتفاق می‌افتد. این مسئله می‌تواند به دلیل تشکیل زیاد رادیکال‌های فعالی مثل هیدروکسیل، OH، HO<sub>2</sub> و HO<sub>3</sub> در pH برابر با ۷ باشد، چرا که از pH های اسیدی تا خنثی تولید رادیکال‌های هیدروکسیل طی فرآیندهای کاتالیستی به تدریج افزایش می‌یابد، در pH های پایین‌تر به دلیل شارژ مثبت سطحی کاتالیست، گروه‌های هیدروکسیل مورد نیاز جهت تهیه رادیکال‌های هیدروکسیل به مقدار لازم مهیا نمی‌گردد، این در حالی است که در pH های بالاتر مقادیر زیادی از یون‌های هیدروکسیل برای واکنش با حفره‌ها و تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌گردد، اما راندمان حذف هنگام افزایش pH به مقدار بالاتر از ۷، کاهش می‌یابد، زیرا در این شرایط یون‌های هیدروکسیل با مولکول‌های آلی در جذب بر روی سطح نانوکاتالیست وارد رقابت شدید می‌شوند و همین عامل باعث کاهش راندمان حذف آلاینده‌های موجود در محلول می‌گردد (۲۵، ۲۶). همچنین گفتنی است از بین ۴ متغیر اصلی مؤثر در فرآیند سونوکاتالیستی pH بیشترین تأثیر را در حذف آلاینده داشته است که در مدل آنالیز واریانس گزارش شده، با بررسی ضرایب این موضوع کاملاً مشهود است. در مطالعه‌ی دیگری با موضوع حذف اسید هیومیک در حضور کروم به‌وسیله‌ی تجزیه فتوکاتالیستی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، مشاهده شد که با افزایش pH از ۴ تا ۷ راندمان افزایش می‌یابد و با افزایش pH از ۷ تا ۱۱ راندمان کاهش می‌یابد (۲۷). در مطالعه‌ی دیگر که با موضوع حذف فتوکاتالیستی آنیلین با استفاده از نانوذرات

می‌یابد. نتایج این پژوهش حاکی از آن است که با افزایش دوز نانوذره اکسید مس، راندمان حذف افزایش می‌یابد. مطالعات نشان داده‌اند که افزایش حضور نانوذرات اکسید مس در فرآیندهای سونوکاتالیستی، هسته‌های اضافی تولید می‌نماید که متعاقب آن تعداد حباب‌ها و رادیکال‌ها افزایش خواهند یافت. علاوه بر آن احتمال دارد آستانه کایتاسیون به علت بخار و گازهای موجود در منافذ نانوذرات پایین آید. به عبارت دیگر نانوذرات سطوح اضافی برای کایتاسیون فراهم می‌آورند (۳۳). از دلایل دیگر افزایش درصد حذف آلاینده با افزایش دوز نانوذرات، طول فاز تأخیری است که به شدت و میزان دوز نانوذرات بستگی دارد. افزایش راندمان حذف با افزایش دوز نانوذرات، احتمالاً مربوط به حضور جایگاه‌های فعال بیشتر در سطح کاتالیست و امکان برخورد بیشتر بین آلاینده با نانوذرات اکسید مس و اثر بیشتر فرکانس امواج فراصوت در دوزهای بیشتر می‌باشد (۳۴). البته گفتنی است مطالعات اثبات کردند که میزان حذف به‌طور قابل توجهی به تعداد مکان‌های فعال و جذب توسط کاتالیست بستگی دارد و با افزایش دوز نانوذره تا یک حد مناسب، راندمان حذف هم افزایش می‌یابد ولی با توجه به آزمایش‌ها اگر مقدار نانوذره از حدی بالاتر رود، دیگر تأثیری روی حذف نخواهد داشت و حتی ممکن است منجر به کاهش راندمان هم بشود (۳۵). این رفتار کاتالیزور را می‌توان این‌گونه توصیف نمود که با افزایش میزان دوز کاتالیزور، خود کاتالیزور به‌عنوان اسکاونجر عمل نموده و باعث جلوگیری از تولید رادیکال هیدروکسیل و حتی مصرف رادیکال هیدروکسیل‌های تولیدی می‌شود یعنی با افزایش میزان دوز کاتالیزور، کاتالیزور به‌عنوان جاذب عمل نموده و باعث افزایش میزان جذب فیزیکی آلاینده بر روی سطح کاتالیزور می‌گردد (۳۶). از میان اکسید فلزات، استفاده از نانوذرات اکسید مس به دلیل دارا بودن سطح مؤثر وسیع و تأثیر بیشتر اندازه کوانتومی آن نسبت به توده‌های مس، قیمت ارزان و سهولت سنتز به‌عنوان کاتالیزور با کارایی بالا، از سال ۱۹۹۰ به بعد مورد توجه بسیاری از محققان واقع شده است (۱۹). نتایج مطالعات گروهی از محققان نشان داد که افزایش دوز نانوذرات مس می‌تواند موجب افزایش راندمان حذف نیترات گردد (۳۷). مطالعات دیگری نشان داد که افزایش

اکسید منیزیم انجام شد، مشاهده شد که با افزایش pH تا حد خنثی راندمان حذف افزایش یافته و با افزایش میزان قلیائیت، راندمان حذف کاهش می‌یابد. در این مطالعه بهترین میزان pH برای فرآیند فتوکاتالیستی آنیلین، ۷ گزارش شد (۲۸). نتایج مطالعات نشان می‌دهد که علت کاهش راندمان در محیط‌های قلیایی به این دلیل است که pH های بالا زمینه مساعدی را برای تشکیل یون‌های کربنات به وجود می‌آورند که رابنده مؤثر یون‌های OH<sup>-</sup> است و می‌تواند سرعت تجزیه را کاهش دهد (۲۹). هم‌چنین مطالعات نشان داده‌اند که با افزودن نانوذرات، pH محلول تدریجاً قلیایی شده و زمانی که pH در شرایط قلیایی تنظیم می‌شود، محیط بیش از حد قلیایی می‌شود و در این شرایط نانوذرات با مولکول‌های آب واکنش داده و تجزیه می‌شوند و در نتیجه در pH های بسیار بالا (قلیایی) نانوذره خاصیت خود را از دست‌داده و راندمان حذف آلاینده‌ها کاهش می‌یابد (۳۰). در مطالعه‌ای دیگر به این نتیجه رسیدند که افزایش بیش از اندازه pH هم باعث افزایش تشکیل یون‌های HO<sub>2</sub><sup>-</sup> و مصرف رادیکال‌های OH<sup>-</sup> به‌وسیله یون‌های کربنات و بی‌کربنات می‌شود (۳۱). مطالعه‌ای که جهت تجزیه فتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین با UV<sup>۱</sup> و UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> انجام شد، بالاترین راندمان تجزیه را در pH برابر با ۷ گزارش کردند (۳۲).

### بررسی تأثیر مقادیر دوز نانوذره بر راندمان حذف طی فرآیند سونوکاتالیستی

یکی از مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار بر کارایی و عملکرد مطلوب فرآیندهای هیبریدی، فرآیندهای جذبی و اکسیداسیون کاتالیستی، دوز نانوذره یا جاذب (کاتالیست) مورد استفاده در فرآیند است. همان‌طور که در نتایج تحلیل واریانس و نمایش نموداری نقش متغیرها بر راندمان حذف پارامتر هدف از فاضلاب لیبیاتی مشاهده گردید، اثر متقابل دوز نانوذره اکسید مس با زمان تماس معنادار گردید، به‌طوری‌که با افزایش هم‌زمان دوز نانوذره (از ۰/۰۲ تا ۰/۰۵ گرم بر لیتر) و زمان تماس (از ۱۰ تا ۶۰ دقیقه) و شدت امواج ماورای صوت (از ۳۵ تا ۱۳۰ کیلوهرتز) راندمان حذف افزایش



غلظت نانوذرات منجر به افزایش راندمان حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول می‌گردد (۲۳). نتایج مطالعه دیگری که بر روی حذف کروم شش ظرفیتی توسط نانوذره‌های آهن بود نیز با نتایج این پژوهش هم‌خوانی داشته است (۷). در مطالعه‌ای که توسط گروهی از محققان با عنوان بررسی اثر نور خورشید و اشعه فرابنفش با نانوذره  $TiO_2$  در حذف فورفورال صورت گرفت، مشخص شد که با افزایش دوز نانوذره، راندمان حذف افزایش می‌یابد ولی بیشتر شدن مقدار نانوذره از حد مشخص، باعث کاهش راندمان حذف می‌شود (۳۸). در مطالعه دیگری که با موضوع حذف رنگ‌های آزو از فاضلاب‌های صنعتی توسط نانوذرات  $MgO$  انجام شد، مشخص شد که با افزایش میزان دوز نانوذرات، راندمان حذف افزایش می‌یابد (۳۸).

### بررسی تأثیر مقادیر زمان تماس بر راندمان حذف طی

#### فرآیند سونوکاتالیستی

زمان واکنش یکی از مهم‌ترین متغیرهای تأثیرگذار بر طراحی و عملکرد هر فرآیند شیمیایی و از جمله فرآیند اکسیداسیون است. در واقع زمان واکنش، زمان موردنیاز برای رسیدن به اهداف تصفیه موردنظر است (۳۹). همان‌طور که در نتایج تحلیل واریانس و نمایش نموداری نقش متغیرها بر راندمان حذف پارامتر هدف از فاضلاب لبنیاتی مشاهده گردید، اثر متقابل زمان تماس با دوز نانوذره اکسید مس و شدت امواج فراصوت معنادار گردید، به طوری که با افزایش هم‌زمان دوز نانوذره (از ۰/۰۲ تا ۰/۰۵ گرم بر لیتر) و زمان تماس (از ۱۰ تا ۶۰ دقیقه) و شدت امواج ماورای صوت (از ۳۵ تا ۱۳۰ کیلوهرتز) راندمان حذف افزایش می‌یابد. در کل نتایج حاکی از آن است که با افزایش زمان تماس، راندمان حذف آلاینده هدف افزایش می‌یابد. مطالعات نیز نشان دادند که با افزایش زمان تماس، درصد حذف آلاینده افزایش می‌یابد، این به علت افزایش برانگیختگی نانوذرات با زمان و متعاقب آن افزایش تعداد رادیکال‌های  $OH$  و حفره‌های مثبت تولید شده و در نتیجه افزایش سطح مقطع جذب و کارایی حذف است (۳۱). در مطالعه‌ای که با عنوان بررسی کارایی پودر کربن فعال مغناطیسی شده با نانوذرات اکسید آهن جهت حذف آموکسی‌سیلین از محیط‌های آبی انجام شد، بهترین راندمان حذف آموکسی‌سیلین در زمان تماس ۹۰ دقیقه به دست آمد (۳۹). نتایج مطالعه‌ای که بر روی حذف آموکسی‌سیلین و

آمی‌سیلین با استفاده از نانوذرات آهن صفر انجام شد نیز با نتایج این پژوهش هم‌خوانی دارد (۹). در مطالعه‌ای که توسط گروهی از محققین تحت عنوان تجزیه فتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین با نانوذرات اکسید روی انجام گرفت، به این نتیجه رسیدند که بالاترین راندمان حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین در ۶۰ دقیقه زمان تماس رخ می‌دهد (۳۶). در مطالعه‌ای دیگر نیز بالاترین راندمان حذف آنتی‌بیوتیک را تحت تابش در ۶۰ دقیقه گزارش کردند (۳۶).

### بررسی تأثیر مقادیر شدت امواج فراصوت بر راندمان

#### حذف طی فرآیند سونوکاتالیستی

فرکانس امواج صوتی پارامتر مهم تأثیرگذار بر اندازه، تعداد و ترکیب حباب‌ها، تولید رادیکال هیدروکسیل و در نهایت بر کل عملکرد فرآیند سونوکاتالیستی است (۴۰). همان‌طور که در نتایج تحلیل واریانس و نمایش نموداری نقش متغیرها بر راندمان حذف پارامتر هدف از فاضلاب لبنیاتی مشاهده گردید، اثر متقابل شدت ماورای صوت با  $pH$  معنادار گردید، به طوری که در  $pH$  برابر با ۷ و ماورای صوت برابر با ۱۳۰ کیلوهرتز بالاترین راندمان حذف اتفاق می‌افتد و با افزایش  $pH$  از ۷ به ۱۱ کاهش راندمان حذف پدیدار می‌شود، به طوری که در  $pH$  برابر با ۱۱ و ماورای صوت برابر با ۳۵ کیلوهرتز کمترین راندمان حذف اتفاق می‌افتد. در واقع با افزایش فرکانس امواج فراصوت راندمان حذف افزایش می‌یابد، این به علت افزایش برانگیختگی نانوذرات و افزایش تعداد حفره‌های مثبت تولیدشده و در نتیجه افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل و کارایی حذف است، نتایج مشابهی نیز توسط گروهی دیگر از محققین نیز گزارش شده است (۴۰).

### نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این پژوهش به شرح زیر هستند:

- مدل حذف آلاینده‌ها به وسیله‌ی فرآیند تلفیقی مناسب بوده و طراحی انجام‌شده سطح پاسخ برای ارزیابی اثر تعداد زیادی از متغیرها با کمترین تعداد آزمایش‌ها قابل بررسی است.

- بین مقادیر پیش‌بینی شده به وسیله مدل، با نتایج حاصل از آزمایش‌ها تطابق خوبی وجود داشت.



قدردانی خود را از حمایت‌های متخصصان دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی زاهدان اعلام می‌دارند.

**تعارض منافع:** پژوهش حاضر دارای تعارض منافع نمی‌باشد.

**حمایت مالی:** حمایت مالی وجود نداشته است.

**ملاحظات اخلاقی:** نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند، هم‌چنین هرگونه تضاد منافع حقیقی یا مادی که ممکن است بر نتایج یا تفسیر مقاله تأثیر بگذارد را رد می‌کنند.

**سهم نویسندگان:** نویسنده مسئول در تهیه پیش‌نویس اولیه مقاله، طراحی آزمایشات با نرم افزار، انجام آزمایشات و نگارش بحث همکاری داشتند و نویسنده دوم در آنالیز دیتاهای جمع‌آوری شده و تهیه نمودارها و بیان نتیجه‌گیری همکاری داشتند.

- روش طراحی آزمایش سطح پاسخ، روشی کارآمد در کم-کردن هزینه‌ها و آزمایش‌ها بوده و بررسی اثرات متقابل متغیرها می‌تواند ما را در درک بهتری از اثر متغیرهای مستقل بر متغیر وابسته یاری کند. به‌طورکلی کاهش اکسیژن موردنیاز شیمیایی فاضلاب لبنیاتی با روش سونوکاتالیستی با کاربرد نانوذرات اکسیدمس به‌خوبی امکان‌پذیر است و بهره‌گیری از این مدل می‌تواند کارایی بالایی داشته باشد.

تغییرات ویژگی فاضلاب لبنیاتی ورودی و تغییرات پارامترهایی مثل TSS، TDS، مواد آلی که می‌توانند به‌عنوان عامل مخدوش‌کننده بر روی مدل و P-Value مدل تأثیرگذار باشند، در این مطالعه غیرقابل واپایش هستند. با توجه به استفاده از سامانه ناپیوسته در این مطالعه پیشنهاد می‌شود سامانه پیوسته نیز مورد بررسی قرار گیرد. هم‌چنین پیشنهاد می‌گردد کاربرد تلفیقی نانوذرات اکسید مس با دیگر نانوذرات در حذف COD فاضلاب لبنیاتی مورد بررسی قرار گیرد.

**تشکر و قدردانی:** نویسندگان این مقاله مراتب تشکر و

## References

1. Kocakaplan N, Ertugay N, Malkoç E. The degradation of landfill leachate in the presence of different catalysts by sonolytic and sonocatalytic processes. *Particulate Science and Technology*. 2018;36(6):734-41. <https://doi.org/10.1080/02726351.2017.1297338>
2. Tripathy BK, Ramesh G, Debnath A, Kumar M. Mature landfill leachate treatment using sonolytic-persulfate/hydrogen peroxide oxidation: Optimization of process parameters. *Ultrasonics sonochemistry*. 2019;54:210-9. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.01.036> PMID:30770274
3. Al-Bsoul A, Al-Shannag M, Tawalbeh M, Al-Taani AA, Lafi WK, Al-Othman A, et al. Optimal conditions for olive mill wastewater treatment using ultrasound and advanced oxidation processes. *Science of The Total Environment*. 2020;700:134576. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134576> PMID:31706092

4. Ran J, Duan H, Srinivasakannan C, Yao J, Yin S, Zhang L. Effective removal of organics from Bayer liquor through combined sonolysis and ozonation: Kinetics and mechanism. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2022;88:106106. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.106106> PMID:35921714 PMID:PMC9352555
5. Torkashvand J, Rezaei Kalantary R, Heidari N, Kazemi Z, Kazemi Z, Farzadkia M, et al. Application of ultrasound irradiation in landfill leachate treatment. *Environmental Science and Pollution Research*. 2021;28:47741-51. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15280-9> PMID:34283355
6. Han W-K, Choi J-W, Hwang G-H, Hong S-J, Lee J-S, Kang S-G. Fabrication of Cu nano particles by direct electrochemical reduction from CuO nano particles. *Applied surface science*. 2006;252(8):2832-8. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.04.049>
7. Abdolalian S, Qaderi F. Optimization of sludge supernatant treatment using advanced

oxidation processes via Response surface methodology. *Environment, Development and Sustainability*. 2023;25(8):7483-502. <https://doi.org/10.1007/s10668-022-02351-1>

8. Hossini H, Rezaee A. Optimization of nitrate reduction by electrocoagulation using response surface methodology. 2014. <https://doi.org/10.17795/jhealthscope-17795>

9. Rice EW, Baird RB, Eaton AD, Clesceri LS. Standard methods for the examination of water and wastewater. USA: American Public Health Association; ISBN 978-087553-013-0; 2012.

10. Ayare SD, Gogate PR. Sonocatalytic treatment of phosphonate containing industrial wastewater intensified using combined oxidation approaches. *Ultrasonics sonochemistry*. 2019;51:69-76. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.10.018> PMID:30514487

11. Jiang Y, Pétrier C, Waite TD. Effect of pH on the ultrasonic degradation of ionic aromatic compounds in aqueous solution. *Ultrasonics sonochemistry*. 2002;9(3):163-8. [https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(01\)00114-6](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(01)00114-6) PMID:12154691

12. Chen K, Lu C, Chang T, Lai Y, Wu C, Chen C. Comparison of photodegradative efficiencies and mechanisms of Victoria Blue R assisted by Nafion-coated and fluorinated TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Journal of hazardous materials*. 2010;174(1-3):598-609. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.094> PMID:19815344

13. Bansal P, Chaudhary GR, Mehta S. Comparative study of catalytic activity of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles for sonocatalytic and photocatalytic degradation of cationic and anionic dyes. *Chemical Engineering Journal*. 2015;280:475-85. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.039>

14. Wang S, Wu X, Wang Y, Li Q, Tao M. Removal of organic matter and ammonia nitrogen from landfill leachate by ultrasound. *Ultrasonics sonochemistry*. 2008;15(6):933-7. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.04.006> PMID:18522871

15. Yang J-K, Lee S-M. Removal of Cr (VI) and humic acid by using TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Chemosphere*. 2006;63(10):1677-84. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.10.005> PMID:16325231

16. Bazrafshan E, Noorzai S, KordMostafapour F. Photocatalytic degradation of aniline in aqueous solutions using magnesium oxide nanoparticles. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2016;26(139):126-36.

17. AH M, AH J. [Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solutions by Fe [III]-doped TiO<sub>2</sub>/UV process]. 2011.

18. Sasaki K, Fukumoto N, Moriyama S, Hirajima T. Sorption characteristics of fluoride on to magnesium oxide-rich phases calcined at different temperatures. *Journal of hazardous materials*. 2011;191(1-3):240-8. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.071>

19. Bobu M, Yediler A, Siminiceanu I, Schulte-Hostede S. Degradation studies of ciprofloxacin on a pillared iron catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008;83(1-2):15-23. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.029>

20. Guo H-G, Gao N-Y, Chu W-H, Li L, Zhang Y-J, Gu J-S, et al. Photochemical degradation of ciprofloxacin in UV and UV. *Environmental science and pollution research international*. 2013;20(5):3202-13. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1229-x> PMID:23054793

21. Haddadi S, Naseri S, Vaezi F, Mahvi AH, Nabizadeh R. Determining the Effects of Various Factors on the Effectiveness of Ultrasonic Treatment of Secondary Effluent. *Journal of Water and Wastewater; Ab va Fazilab (in persian)*. 2007;18(3):31-8.

22. Mason TJ, Lorimer JP. *Applied sonochemistry: the uses of power ultrasound in chemistry and processing*; Wiley-Vch Weinheim; 2002. <https://doi.org/10.1002/352760054X>

23. Liao C-H, Kang S-F, Hsu Y-W. Zero-valent iron reduction of nitrate in the presence of ultraviolet light, organic matter and hydrogen peroxide. *Water Research*. 2003;37(17):4109-18.  
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00248-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00248-3) PMID:12946892
24. Dianati Tilaki R, Alamgholilu M, Veisi F. Photocatalytic Degradation of Bisphenol A from Aqueous Solutions by ZnO Nanoparticles. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2014;24(115):81-92.
25. Molinari R, Pirillo F, Loddo V, Palmisano L. Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO<sub>2</sub> and a nanofiltration membrane reactor. *Catalysis Today*. 2006;118(1-2):205-13.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.11.091>
26. Dianatitilaki R, Safarpour M. Nitrate Removal from Water by Nano zero Valent Iron in the Presence and Absence of ultraviolet light. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2014;24(113):151-61.
27. 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(1-3):60-7.  
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.09.051>
28. Abdolshahi Nezhad S, Borghei SM, Sayedi M. Removal of Hexavalent Chromium by Ferrite Nano Particles. *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran*. 2015;34(1):29-37.
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<sub>2</sub>) nanoparticles for removal of furfural from water. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2013;23(107):126-38.
30. Moussavi G, Mahmoudi M. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *Journal of hazardous materials*. 2009;168(2-3):806-12.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.097> PMID:19303210
31. Bazrafshan E, Mohammadi L, Kord Mostafapour F, Zazouli MA. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions onto low-cost ZnCl<sub>2</sub> treated pistachio-nut shell ash. *Wulfenia*. 2013;20(11):149-63.
32. Bazrafshan E, Mostafapour FK, Hosseini AR, Raksh Khorshid A, Mahvi AH. Decolorisation of reactive red 120 dye by using single-walled carbon nanotubes in aqueous solutions. *Journal of chemistry*. 2013;2013.  
<https://doi.org/10.1155/2013/938374>
33. Parastar S, Poureshg Y, Nasser S, Vosoughi M, Golestanifar H, Hemmati S, et al. Photocatalytic removal of nitrate from aqueous solutions by ZnO/UV process. *Journal of Health*. 2012;3(3):54-61.
34. Kakavandi B, Rezaei Kalantary R, Jonidi Jafari A, Esrafily A, Gholizadeh A, Azari A. Efficiency of powder activated carbon magnetized by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for amoxicillin removal from aqueous solutions: Equilibrium and kinetic studies of adsorption process. *Iranian journal of health and environment*. 2014;7(1):21-34.
35. Ghauch A, Tuqan A, Abou Assi H. Antibiotic removal from water: elimination of amoxicillin and ampicillin by microscale and nanoscale iron particles. *Environmental pollution*. 2009;157(5):1626-35.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.12.024> PMID:19168269
36. El-Kemary M, El-Shamy H, El-Mehasseb I. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin drug in water using ZnO nanoparticles. *Journal of Luminescence*. 2010;130(12):2327-31.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.07.013>
37. Liu X, Lv P, Yao G, Ma C, Tang Y, Wu Y, et al. Selective degradation of ciprofloxacin with modified NaCl/TiO<sub>2</sub> photocatalyst by surface molecular imprinted Colloids and surfaces A: physicochemical

and engineering aspects. 2014;441:420-6.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.10.005>

38. Joshi SM, Gogate PR. Treatment of landfill leachate using different configurations of ultrasonic reactors combined with advanced oxidation processes. Separation and Purification Technology. 2019;211:10-8.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.060>

39. Khataee A, Karimi A, Arefi-Oskoui S, Soltani RDC, Hanifehpour Y, Soltani B, et al. Sonochemical synthesis of Pr-doped ZnO

nanoparticles for sonocatalytic degradation of Acid Red 17. Ultrasonics sonochemistry. 2015;22:371-81.

<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.05.023> PMID:24931424

40. Joo SH, Cheng F. Nanotechnology for environmental remediation: Springer Science & Business Media; 2006.

<https://doi.org/10.1007/b137366>