

## EXTENDED ABSTRACT

# Treatment of Wastewater Containing Persistent Organic Pollutants Through the Advanced Oxidation Process (Ozonation)

Amir Masoud Yaseri <sup>a</sup>, Farhad Qaderi <sup>a,\*</sup>, Behnoosh Khataei <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Civil Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran

<sup>b</sup> Faculty of Earth Sciences Engineering, Arak University of Technology, Arak, Iran

**Received:** 17 October 2022; **Reviewed:** 22 January 2023; **Accepted:** 25 January 2023

### Keywords:

Wastewater, Ozonation, Advanced oxidation, Persistent organic pollutants, Experiment design.

## 1. Introduction

By cities development, population increase and industries expansion, the importance of controlling organic and phenolic pollutants is increasing. Chlorophenols have a high absorption by river sediments and remain stable due to their long life. Different methods such as absorption by adsorbents, absorption in a solvent, ion exchange, membrane process, reverse osmosis and electrochemical process have been presented to remove phenolic compounds. Today, instead of the traditional and costly methods, advanced oxidation processes (AOPs) are used to treat toxic organic compounds. Ozonation has a good effect on the oxidation of resistant pollutants due to its higher oxidation potential and formation of secondary oxidizers. Nowadays, the environmental effects of various industrial factors have been investigated many times through modeling.

Response surface methodology (RSM) is a set of mathematical and statistical techniques used for regression model and evaluation of parameters interactions, development and optimization of processes. RSM is a powerful method to determine the influence of variables on the pollutant removal process and can reveal the factors by greater impact on the process. One of its main objectives is to determine the optimum conditions of the process. According to the review of other studies, in this research, the removal of 4-chlorophenol was investigated by the ozonation method and under laboratory conditions. For this purpose, after designing the experiment with the response surface methodology, the interactions of the determined independent variables, the optimum conditions and the proposed model were evaluated.

## 2. Methodology

The pollutant 4-chlorophenol ( $C_6H_5ClO$ ) by molecular weight of 128.56g/mol was purchased from Merck, Germany. RSM is used to design the experiments, extract the model and find the optimum conditions. Based on the pretests and the review of other research, the range of independent variables was selected (Table 1).

The pollutant absorption was measured by spectrophotometer at a wavelength of 225nm. Response surface methodology (Quadratic model) and Design expert-13 software were used to present a model in this research. The P-value index is used to check the accuracy of the resulting model. An increase in P-value indicates a decrease in the accuracy of the model; therefore, when this index is less, it can be concluded that the model is highly accurate.

**Table 1.** Levels of the investigated parameters

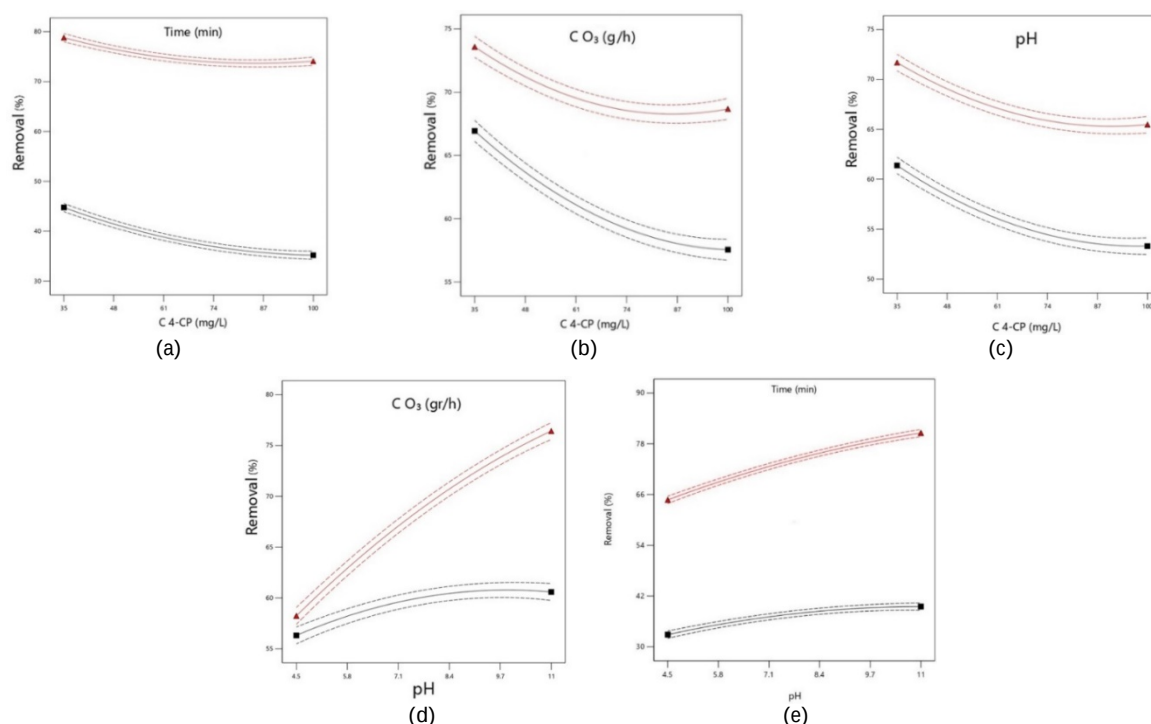
| Independent parameters  | Unit | desired range |     | Independent parameters | Unit | desired range |    |
|-------------------------|------|---------------|-----|------------------------|------|---------------|----|
|                         |      | -1            | +1  |                        |      | -1            | +1 |
| Pollutant concentration | mg/L | 35            | 100 | pH                     | -    | 4.5           | 11 |
| Ozone                   | g/h  | 2.5           | 5   | Time                   | min  | 10            | 30 |

### 3. Results and discussion

The modified Quadratic model based on effective independent parameters was proposed and analysis of variance of the new model was investigated. According to previous research, a P-value exceeding 0.05 means the significance of the parameter effect. Based on this, all variables are significant. Only the P-value of the effect of time and ozone gas shows a number of 84%, which is the result of the high effect of the ozone on the process. The parameters pH, ozone, and pollutant concentration have P-values less than 0.0001. In addition, time is valid at 95% probability level. Pollutant concentration and pH interaction have a 0.025 P-value, so there is a possibility of an effect on the model and its removal is omitted. Also, the simultaneous effect of ozone gas and time due to its high P-value shows the lack of significant interaction.

#### 3.1. The interactions of parameters

Fig. 1 shows the simultaneous effect and interaction of parameters. In Fig. 1-a, by increasing the pollutant concentration, the reaction rate and the removal efficiency decrease slightly; As a result, pollutant concentration has had a reverse effect on time. This procedure has also been reported in other research for POPs. Fig. 1-b shows the reverse effect of pollutant concentration and ozone. Other studies have reported this behavior related to the oxidizing agent using AOP. Based on Fig. 1-c, by increasing the pollutant concentration, the reaction rate decreased slightly; so, these parameters have a reducing effect on each other. Fig. 1-d displays the increasing effect of pH and ozone gas. Finally, by passing time and increase of pH, the pollutant concentration decreases, and so, the two have an additive effect on each other (Fig. 1-e).



**Fig. 1.** Interaction of parameters: **a)** pollutant concentration and time, **b)** pollutant concentration and ozone, **c)** pollutant concentration and pH, **d)** pH and ozone, **e)** pH and time

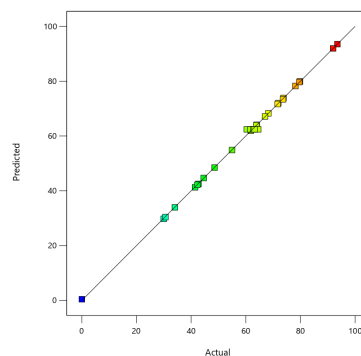
#### 3.2. Provided model by RSM

In this research, based on the variance analysis of the results, the independent variables affecting the treatment were identified. By RSM, the modified Quadratic model is proposed to predict the removal in the

form of coded and actual in equations 1-2 (A: the pollutant concentration, B: pH; C: ozone, and D: time). In Fig. 2, the accumulation of the points to the inclined line represents the closeness of predicted and actual values.

$$\begin{aligned} \text{Removal} = & 62.43 - 3.57(A) + 5.62(B) + 4.44(C) + 18.24(D) + 0.4648(AB) + 1.12(AC) + 1.21(AD) \\ & + 3.48(BC) + 2.29(BD) + 2.17(A)^2 - 1.63(B)^2 + 2.09(C)^2 + 6.38(D)^2 \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{Removal} = & 50.18188 - .599002(A) - 0.797454(B) - 14.99679(C) + 3.57867(D) + 0.0044(A)(B) \\ & + 0.027563(A)(C) + 0.003178(A)(D) + 0.856123(B)(C) + 0.7053(B)(D) + 0.002054(A)^2 \\ & - 0.154383(B)^2 + 1.34053(C)^2 - 0.06813(D)^2 \end{aligned} \quad (2)$$



**Fig. 2.** Predicted values versus the actual values of the response

#### 4. Conclusions

In this research, during the zonation process, 4-chlorophenol was investigated as a POP. Considering its dangerous level and long life, it is necessary to remove it effectively. Therefore, while achieving this goal, the optimization of the conditions governing the treatment process, the modeling to predict the process behavior and the removal efficiency of different conditions were discussed. For this purpose, using the RSM, pH, 4-chlorophenol pollutant concentration, ozone gas amount, and time were considered as independent variables, and pollutant removal efficiency was considered as response. In continue, the interactions of the parameters as well as the effects of each were evaluated. According to the optimum conditions resulting from the experiments, the removal efficiency reached more than 90%; which shows that the investigated process can successfully treat the wastewater containing 4-chlorophenol.

## تصفیه فاضلاب حاوی آلاینده سخت تجزیه پذیر از طریق فرایند اکسیداسیون پیشرفته ازن زنی

امیرمسعود یاسری<sup>1</sup>، فرهاد قادری<sup>2\*</sup>، بهنوش خطائی<sup>3</sup>

<sup>1</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی عمران - محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

<sup>2</sup> استاد دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

<sup>3</sup> استادیار دانشکده مهندسی علوم زمین، دانشگاه صنعتی اراک

دریافت: 1401/7/25، بازنگری: 1401/11/2، پذیرش: 1401/11/5، نشر آنلاین: 1401/11/5

### چکیده

کلروفنل‌ها از آلاینده‌های آلی سخت تجزیه‌پذیر هستند که با طول عمر بالا و تجزیه‌پذیری کم، در محیط زیست، خطرات بسیاری برای جانداران به‌وجود می‌آورند. ازن زنی یکی از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته می‌باشد که دارای قدرت بالایی برای حذف این نوع آلاینده‌ها است. در این پژوهش حذف 4-کلروفنل (4-Chlorophenol) با فرایند ازن زنی بررسی شده است. با توجه به مدل فیزیکی فرایند، مدل ریاضی راندمان حذف آلاینده با استفاده از روش سطح پاسخ ارائه شده است. پارامترهای زمان، غلظت 4-کلروفنل، مقدار گاز ازن ورودی و pH به‌عنوان پارامترهای مستقل و راندمان حذف آلاینده به‌عنوان پارامتر وابسته در نظر گرفته شد. بدین ترتیب، اثر هر یک از متغیرهای مستقل و اثر هم‌زمان آن‌ها بر متغیر وابسته و همچنین اثر متغیرهای مستقل بر یکدیگر نیز ارزیابی شده است. جهت انجام آزمایش‌ها از راکتور ناپیوسته استفاده گردید. با توجه به نتایج آزمایش‌ها، شرایط بهینه آزمایش در غلظت آلاینده برابر 35 میلی گرم بر لیتر، pH برابر 11، مقدار گاز ازن 5 گرم بر ساعت و زمان 30 دقیقه به‌دست آمد که منجر به حذف 93/52% آلاینده شد.

**کلیدواژه‌ها:** فاضلاب، ازن زنی، اکسیداسیون پیشرفته، آلاینده سخت تجزیه‌پذیر، طراحی آزمایش.

### 1- مقدمه

توسط رسوبات خطرات بسیاری را برای محیط زیست به‌وجود آورده و در محیط پایدار باقی می‌مانند (Häggblom و همکاران، 1991؛ López و همکاران، 2007). از آسیب‌های آلاینده‌های فنلی می‌توان به مشکلات گوارشی، کبدی و کلیوی و حتی آسیب‌های ذهنی اشاره کرد. 4-کلروفنل یکی از مشتقات فنل می‌باشد. استاندارد اتحادیه اروپا و آمریکا غلظت مورد تأیید این آلاینده را به ترتیب 0/5 و 1 میکروگرم بر لیتر تعیین کرده است (Pera-Tutis و همکاران، 2004؛ Kermani و همکاران، 2012؛ Gholizadeh و همکاران، 2013). روش‌های مختلفی مانند جذب توسط جاذب، جذب در حلال، تعویض یون، فرایند غشایی، اسمز معکوس و فرایند الکتروشیمیایی برای حذف ترکیبات فنلی ارائه شده است.

با توسعه شهرها، افزایش جمعیت و گسترش صنایع مختلف روزبه‌روز بر اهمیت کنترل آلاینده‌های آلی و فنلی در محیط زیست افزوده می‌شود که برای سلامتی انسان‌ها بسیار خطرناک هستند. 4-کلروفنل‌ها از آلاینده‌های آلی سخت تجزیه‌پذیر (POPs) هستند که از صنایع نفتی، صنایع تولید حشره‌کش‌ها، علف‌کش‌ها، عوامل ضد میکروبی و غیره تولید می‌شوند و در پژوهش‌های بسیاری حذف این آلاینده به‌روش‌های مختلف تصفیه بررسی شده است (Cheng و همکاران، 2007؛ Dixit و همکاران، 2010؛ Mohammadi و همکاران، 2014؛ Guzman و همکاران، 2020؛ Fan و همکاران، 2021).

کلروفنل‌ها خاصیت جذب بالایی توسط رسوبات رودخانه‌ای دارند و به دلیل بالا بودن طول عمر، ورود به منابع آبی و جذب

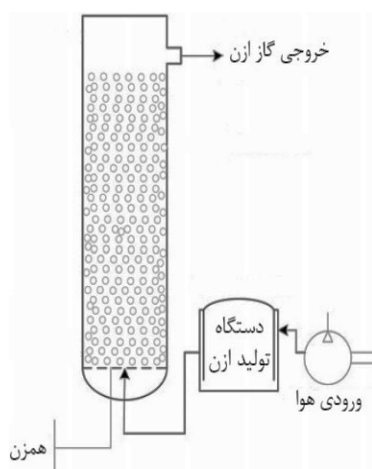
ضرایب معادله مدل درجه دوم به طور تصاعدی افزایش می یابد و تعداد تست های آزمایشگاهی نیز افزایش می یابد (Cheng و همکاران، 2002؛ Chen و همکاران، 2021). با توجه به سایر مطالعات، در این تحقیق به بررسی حذف آلاینده 4- کلروفلن به روش ازن زنی و تحت شرایط آزمایشگاهی پرداخته شد. بدین- منظور، پس از طراحی آزمایش با روش سطح پاسخ، اثرات متقابل و برهمکنش متغیرهای مستقل تعیین شده، شرایط بهینه و مدل پیشنهادی ارزیابی گردید.

## 2- روش تحقیق

در این بخش پس از ارائه ویژگی های راکتور مورد استفاده و آلاینده مورد نظر، به شرح طراحی آزمایش ها پرداخته شده است.

### 2-1- راکتور مورد استفاده

راکتور مورد استفاده، استوانه ای شکل به ابعاد 16 سانتی متر قطر و 22 سانتی متر ارتفاع می باشد. در داخل راکتور منفذی در کف جهت ورود گاز ازن تعبیه شده است. آلاینده به حجم 150 سی سی در داخل این استوانه منتقل می شود و سپس با کاربرد همزن مغناطیسی یکنواختی تمام نقاط سیستم تأمین می شود. گاز ورودی ازن به سیستم از دستگاه ازن ژنراتور ساخت شرکت دانش بنیان ساتیا بوده که تا 5 گرم بر ساعت توان تولید گاز ازن را دارد. گاز مورد نیاز ازن ژنراتور از طریق کپسول اکسیژن تأمین شده است. جهت کاربرد روش ازن زنی باید راکتوری طراحی نمود که تأثیر منفی بر عملکرد حذف آلاینده نداشته و در شرایط بهینه فرایند انجام شود. شکل (1)، سیستم تصفیه مورد استفاده در این تحقیق شامل راکتور، دستگاه ازن ژنراتور و ... را نشان می دهد؛ در آن از اتصالات پلاستیکی و لوله های پنوماتیکی استفاده شده تا گاز ازن انتقالی و حذف آلاینده تحت تأثیر جنس راکتور قرار نگیرد.



شکل 1- راکتور ازن زنی

امروزه به جای روش های متداول قدیمی و پرهزینه از روش های اکسیداسیون پیشرفته در تصفیه آلودگی های آلی سمی استفاده می شود (Khalegh و Qaderi، 2019؛ Sheikholeslami و همکاران، 2020؛ Bustillo-Lecompte، 2020).

ازن زنی به دلیل پتانسیل اکسیداسیون بالاتر و تشکیل اکسیدکننده ثانویه (رادیکال های هیدروکسیل)، تأثیر خوبی بر حذف آلاینده های شیمیایی، آلی، ترکیبات سخت تجزیه پذیر و پیوندهای آروماتیک دارد (Schumacher و همکاران، 2004؛ Yang و همکاران، 2020؛ Liang و همکاران، 2021). پراکسید هیدروژن عامل شروع کننده بسیار مهم برای واکنش است که بر فرایند ازن زنی تأثیر می گذارد. تأثیر مستقیم رادیکال هیدروکسیل بر عملکرد حذف آلاینده از طریق ازن زنی، قابل توجه بسیاری پژوهشگران بوده است. با این وجود، توصیف شرایط تولید آن و بررسی پراکسید هیدروژن در حین ازن زنی 4- کلروفلن در مطالعات گذشته محدود است (Trapido و همکاران، 1997؛ Yang و همکاران، 2020).

امروزه بررسی اثرات زیست محیطی عوامل مختلف صنعتی بارها از طریق مدل سازی بررسی شده است (Babanezhad و همکاران، 2017؛ Ebrahimi Ghadi و همکاران، 2019؛ Ebrahimi و Qaderi، 2021). روش سطح پاسخ (RSM)<sup>1</sup> مجموعه ای از تکنیک های ریاضی و آماری است که برای مدل رگرسیون و ارزیابی اثرات متقابل پارامترها، توسعه و بهینه سازی فرایندها کاربرد دارد (Ashrafi و همکاران، 2016؛ Miranzadeh و همکاران، 2020؛ Dabbaghi و همکاران، 2021؛ Wang و همکاران، 2022). RSM روشی قدرتمند برای تعیین تأثیر متغیرها بر فرایند حذف آلاینده است و می تواند عواملی را که تأثیر بیشتری بر فرایند تصفیه دارد نشان دهد (Ferreira و همکاران، 2007؛ Fard و همکاران، 2012؛ Tamadoni و Qaderi، 2019). یکی از اهداف اصلی RSM تعیین شرایط عملیاتی بهینه برای فرایند تعریف شده در طراحی آزمایش می باشد (Essam و همکاران، 2007؛ Mourabet و همکاران، 2012؛ Tavakoli Moghadam و Qaderi، 2019). این امر مستلزم تعیین سطوح متغیرهای ورودی مستقل است که منجر به حالت بهینه خروجی می شود؛ بنابراین می توان از آن برای بهینه سازی و مدل سازی فرایند تصفیه استفاده کرد. علاوه بر این، نیاز به اجرای کمتر یکی از مهم ترین مزایای RSM است که منجر به صرفه جویی در مصرف مواد شیمیایی، زمان و هزینه می شود (Granato و همکاران، 2010؛ Ashrafi و همکاران، 2016).

در رویکردهای طراحی تجربی سنتی مورد استفاده در RSM، مانند طراحی مرکب مرکزی، با افزایش فاکتورهای تجربی، تعداد

## 2-2- آلاینده مورد نظر

آلاینده 4- کلروفلن با فرمول شیمیایی  $(C_6H_5ClO)$  و وزن مولکولی 128/56 گرم بر مول از شرکت مرک آلمان خریداری شد.

## 2-3- طراحی آزمایش‌ها

در این پژوهش به منظور طراحی آزمایش‌ها، استخراج مدل و یافتن شرایط بهینه از روش سطح پاسخ استفاده می‌شود. این روش با معیار قرار دادن تعداد متغیرها و حدود پیشینه و کمینه تعیین شده برای هر متغیر، ماتریس آزمایش را طراحی می‌کند. بدین ترتیب تعداد آزمون‌ها و سطوح هر متغیر در هر آزمایش مشخص می‌شود. زمانی که تعداد متغیرها زیاد باشد، این روش در مقایسه با روش‌های پرحجمی مانند فاکتوریل کامل ارجحیت دارد. طرح آزمایش به نحوی است که حتی بدون تکرار آزمون، نتایج آماری قابل اعتمادی به دست می‌آید. در این تحقیق، ابتدا آزمایش‌های اولیه انجام گرفت و بر اساس آن‌ها و نیز بررسی سایر پژوهش‌ها، محدوده متغیرهای مستقل انتخاب گردید. سطوح انتخابی برای متغیرهای مستقل در جدول (1) و آزمایش‌های طراحی شده در جدول (2) ارائه شده است.

جدول 1- سطوح انتخابی پارامترهای مورد بررسی

| متغیرهای مستقل | واحد | بازه مورد نظر |     |
|----------------|------|---------------|-----|
|                |      | -1            | +1  |
| غلظت آلاینده   | mg/L | 35            | 100 |
| مقدار گاز ازن  | g/h  | 2/5           | 5   |
| pH             | -    | 4/5           | 11  |
| زمان           | min  | 10            | 30  |

## 2-3-1- متغیرهای مستقل و وابسته

متغیرهای مستقل در این پژوهش غلظت آلاینده  $(\frac{mg}{l})$ ، pH، مقدار گاز ازن  $(\frac{mg}{h})$  و زمان (min) می‌باشد. میزان جذب آلاینده با دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج 225 نانومتر (طول موج حداکثر جذب) سنجیده شد و غلظت آلاینده با استفاده از منحنی کالیبراسیون تعیین و راندمان حذف محاسبه گردید.

## 2-3-2- ارائه مدل و انتخاب شرایط بهینه

بهینه‌سازی با روش‌های مختلف مشکلاتی را به همراه دارد که به منظور غلبه بر آن، روش‌های تحلیلی با استفاده از تکنیک‌های آماری چندمتغیره به کار گرفته شده‌است. از مهم‌ترین این تکنیک‌ها، روش سطح پاسخ می‌باشد. این روش مجموعه‌ای از تکنیک‌های ریاضی و آماری بر اساس تناسب یک معادله چندجمله‌ای به داده‌های تجربی است که باید رفتار یک مجموعه داده را که با هدف پیش‌بینی‌های آماری تنظیم گشته، توصیف کند.

جدول 2- آزمایش‌های طراحی شده

| شماره | زمان (min) | ازن (g/h) | pH   | آلاینده (mg/L) |
|-------|------------|-----------|------|----------------|
| 1     | 30         | 5         | 11   | 35             |
| 2     | 10         | 2/5       | 4/5  | 35             |
| 3     | 20         | 3/75      | 7/75 | 67/5           |
| 4     | 0          | 3/75      | 7/75 | 67/5           |
| 5     | 20         | 3/75      | 7/75 | 132/5          |
| 6     | 30         | 2/5       | 11   | 35             |
| 7     | 30         | 5         | 11   | 100            |
| 8     | 20         | 3/75      | 7/75 | 67/5           |
| 9     | 40         | 3/75      | 7/75 | 67/5           |
| 10    | 20         | 6/25      | 7/75 | 67/5           |
| 11    | 10         | 2/5       | 4/5  | 100            |
| 12    | 10         | 5         | 11   | 35             |
| 13    | 30         | 2/5       | 4/5  | 100            |
| 14    | 20         | 3/75      | 7/75 | 67/5           |
| 15    | 20         | 3/75      | 7/75 | 67/5           |
| 16    | 20         | 3/75      | 1/25 | 67/5           |
| 17    | 20         | 3/75      | 7/75 | 67/5           |
| 18    | 10         | 5         | 11   | 100            |
| 19    | 10         | 5         | 4/5  | 35             |
| 20    | 10         | 2/5       | 11   | 35             |
| 21    | 30         | 2/5       | 4/5  | 35             |
| 22    | 20         | 3/75      | 7/75 | 2/5            |
| 23    | 30         | 5         | 4/5  | 35             |
| 24    | 30         | 2/5       | 11   | 100            |
| 25    | 30         | 5         | 4/5  | 100            |
| 26    | 20         | 3/75      | 7/75 | 67/5           |
| 27    | 10         | 5         | 4/5  | 100            |
| 28    | 10         | 2/5       | 11   | 100            |
| 29    | 20         | 1/25      | 7/75 | 67/5           |
| 30    | 20         | 3/75      | 14   | 67/5           |

متغیرهای متعددی ممکن است بر پاسخ مورد مطالعه تأثیر بگذارند و عملاً شناسایی و کنترل مقدار کوچکی از هر متغیر را غیرممکن کند. بنابراین، باید متغیر با بیشترین اثر انتخاب شود و غربالگری‌های لازم برای تعیین این که کدام یک از چندین متغیر تجربی و اثرشان روی هم، تأثیر قابل توجهی دارد، انجام گیرد. ارائه مدل در این تحقیق بر اساس آزمایش‌های حاصل از روش سطح پاسخ انجام گرفت. برای ارزیابی رفتار غیرخطی نتایج، مدل Quadratic و نرم‌افزار Design expert-13 استفاده گردید. طبق این مدل ضروری است بر اساس پاسخ‌های به دست آمده ضرایب معادله (1) محاسبه و جایگزین گردد. در این معادله  $k$  تعداد متغیرها،  $\beta_0$  ثابت،  $\beta_i$  نشان دهنده ضرایب پارامترهای خطی،  $X_i$  نشان دهنده متغیرها،  $\varepsilon$  باقی‌مانده مربوط به آزمایش‌ها،  $\beta_{ij}$  ضرایب پارامترهای متقابل و  $\beta_{ii}$  نشان دهنده پارامترهای دوگانه است.

بر اساس تحقیقات پیشین، مقدار P-value فراتر از 0/05 به معنای معنی‌داری اثر پارامتر است (Dabbaghi و همکاران، 2021؛ Wang و همکاران، 2022). بر این اساس، در جدول (4) تمام متغیرها معنی‌دار هستند. در میان تمامی پارامترها فقط مقدار P-value پارامتر CD که مربوط به تأثیر پارامترهای زمان و مقدار گاز ازن است، عدد 84% را نشان می‌دهد که در نتیجه تأثیر بسیار بالای مقدار گاز ازن بر فرایند در مقابل تأثیر زمان است. پارامترهای pH و مقدار گاز ازن و غلظت آلاینده از پارامترهایی هستند که دارای مقدار P-value کمتر 0/0001 می‌باشند و پارامتر زمان نیز در سطح احتمالی 95% معتبر است. بر اساس جدول (4) اثر هم-زمان و متقابل متغیرها بین پارامترهای pH و غلظت آلاینده (AB) چون دارای عدد p-value نزدیک به 0/025 هست، احتمال داشتن تأثیر در مدل در آن وجود دارد و از حذف آن صرف‌نظر می‌شود. همچنین از اثر هم‌زمان مقدار گاز ازن و زمان (CD) به دلیل داشتن p-value بالای آن نیز چنین برداشت می‌شود که در نتیجه نداشتن برهمکنش قابل ملاحظه آن‌ها می‌باشد.

سایر اثرات هم‌زمان مانند غلظت آلاینده و مقدار گاز ازن (AC)، غلظت آلاینده و زمان (AD)، pH و مقدار گاز ازن (BC)، pH و زمان (BD) معنی‌دار است و در ادامه نتایج مربوط به اثر هم‌زمان و برهمکنش این متغیرها مورد بحث قرار خواهد گرفت. به‌علاوه، سایر پارامترهای تأثیرگذار بر مدل (دما و ...) کنترل شده تا بیشترین دقت و اعتبار مدل (R<sup>2</sup> نزدیک به 1) به‌دست آید.

همچنین در مدل Quadratic برای تعیین نقطه بحرانی (حداکثر، حداقل)، لازم است تابع چند جمله‌ای دارای معادلات درجه دوم مطابق معادله (1) باشد.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{1 \leq i < j}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (1)$$

برای بررسی دقت مدل حاصل از شاخصی به‌نام P-value استفاده می‌شود. P-value شاخصی جهت بررسی احتمال خطا در مدل طراحی شده برای فرایند است که برای تعیین اعتبار مدل بررسی می‌شود. افزایش مقادیر P-value، نشان‌دهنده کاهش دقت مدل است؛ بنابراین با کمتر بودن این شاخص می‌توان دقت بالای مدل را نتیجه گرفت.

### 3- نتایج و بحث

#### 3-1- آنالیز واریانس و تعیین پارامترهای مؤثر

آنالیز واریانس نتایج آزمایش‌ها برای مدل Quadratic در جدول (3) ارائه شده است. مطابق جدول (3)، پارامترهای با p-value بیشتر از 0/025 در سطح معنی‌داری 95 درصد دارای اثر معنی‌داری بر راندمان حذف آلاینده نیستند. بر این اساس پارامترهای غیرمؤثر حذف گردید و مدل اصلاح شده Quadratic بر اساس پارامترهای مستقل مؤثر مطرح و آنالیز واریانس مدل جدید در جدول (4) ارائه گردید.

جدول 3- آنالیز واریانس نتایج آزمایش‌ها (مدل Quadratic)

| Source         | Sum of Squares | df | Mean Square | F-value  | p-value  |                 |
|----------------|----------------|----|-------------|----------|----------|-----------------|
| Model          | 11478.01       | 14 | 819.86      | 1155.14  | < 0.0001 | significant     |
| A-C 4CP        | 306.22         | 1  | 306.22      | 431.45   | < 0.0001 |                 |
| B-pH           | 756.68         | 1  | 756.68      | 1066.12  | < 0.0001 |                 |
| C-C O3         | 473.30         | 1  | 473.30      | 666.86   | < 0.0001 |                 |
| D-Time         | 7983.14        | 1  | 7983.14     | 11247.85 | < 0.0001 |                 |
| AB             | 3.46           | 1  | 3.46        | 4.87     | 0.0433   |                 |
| AC             | 20.06          | 1  | 20.06       | 28.27    | < 0.0001 |                 |
| AD             | 23.37          | 1  | 23.37       | 32.92    | < 0.0001 |                 |
| BC             | 193.54         | 1  | 193.54      | 272.69   | < 0.0001 |                 |
| BD             | 84.07          | 1  | 84.07       | 118.45   | < 0.0001 |                 |
| CD             | 0.0289         | 1  | 0.0289      | 0.0407   | 0.8428   |                 |
| A <sup>2</sup> | 129.08         | 1  | 129.08      | 181.87   | < 0.0001 |                 |
| B <sup>2</sup> | 72.93          | 1  | 72.93       | 102.76   | < 0.0001 |                 |
| C <sup>2</sup> | 120.34         | 1  | 120.34      | 169.55   | < 0.0001 |                 |
| D <sup>2</sup> | 1116.87        | 1  | 1116.87     | 1573.62  | < 0.0001 |                 |
| Residual       | 10.65          | 15 | 0.7097      |          |          |                 |
| Lack of Fit    | 0.4376         | 10 | 0.0438      | 0.0214   | 1.0000   | not significant |
| Pure Error     | 10.21          | 5  | 2.04        |          |          |                 |
| Cor Total      | 11488.66       | 29 |             |          |          |                 |

جدول 4- آنالیز واریانس نتایج آزمایش‌ها (مدل Quadratic اصلاح شده)

| Source         | Sum of Squares | df | Mean Square | F-value  | p-value  |                 |
|----------------|----------------|----|-------------|----------|----------|-----------------|
| Model          | 11477.98       | 13 | 882.92      | 1323.33  | < 0.0001 | significant     |
| A-C 4CP        | 306.22         | 1  | 306.22      | 458.97   | < 0.0001 |                 |
| B-pH           | 756.68         | 1  | 756.68      | 1134.12  | < 0.0001 |                 |
| C-C O3         | 473.30         | 1  | 473.30      | 709.39   | < 0.0001 |                 |
| D-Time         | 7983.14        | 1  | 7983.14     | 11965.23 | < 0.0001 |                 |
| AB             | 3.46           | 1  | 3.46        | 5.18     | 0.0370   |                 |
| AC             | 20.06          | 1  | 20.06       | 30.07    | < 0.0001 |                 |
| AD             | 23.37          | 1  | 23.37       | 35.02    | < 0.0001 |                 |
| BC             | 193.54         | 1  | 193.54      | 290.09   | < 0.0001 |                 |
| BD             | 84.07          | 1  | 84.07       | 126.01   | < 0.0001 |                 |
| A <sup>2</sup> | 129.08         | 1  | 129.08      | 193.47   | < 0.0001 |                 |
| B <sup>2</sup> | 72.93          | 1  | 72.93       | 109.32   | < 0.0001 |                 |
| C <sup>2</sup> | 120.34         | 1  | 120.34      | 180.36   | < 0.0001 |                 |
| D <sup>2</sup> | 1116.87        | 1  | 1116.87     | 1673.98  | < 0.0001 |                 |
| Residual       | 10.68          | 16 | 0.6672      |          |          |                 |
| Lack of Fit    | 0.4665         | 11 | 0.0424      | 0.0208   | 1.0000   | not significant |
| Pure Error     | 10.21          | 5  | 2.04        |          |          |                 |
| Cor Total      | 11488.66       | 29 |             |          |          |                 |

بر اساس نتایج حاصل، بیشترین راندمان حذف برای تصفیه در غلظت آلایندة برابر با 35 میلی‌گرم بر لیتر گزارش شده است. این رفتار غلظت آلایندة در سایر تحقیقات در زمینه آلایندة‌های سخت تجزیه‌پذیر نیز گزارش شده است (Tavakoli Moghadam و Qaderi، 2019).

### 2-3- اثر هر یک از متغیرهای مستقل

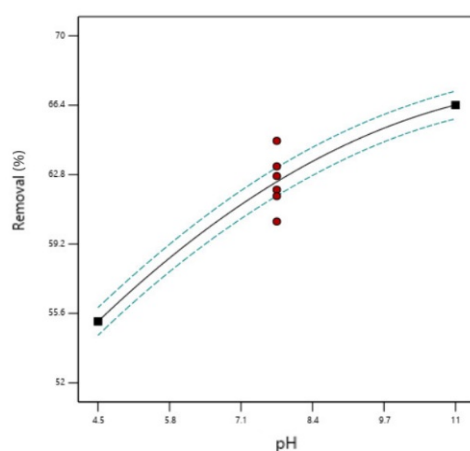
در این قسمت اثر هر یک از متغیرهای pH، غلظت آلایندة، مقدار گاز ازن و زمان بر راندمان حذف آلایندة از آب بررسی شده است.

#### 3-1-2-3- اثر غلظت آلایندة

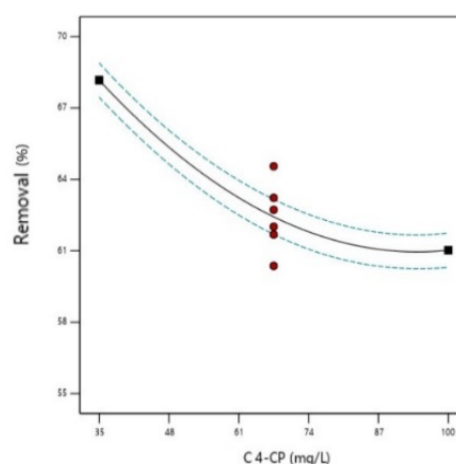
در شکل (2) اثر غلظت آلایندة بر روند تصفیه ارائه شده است. بر اساس نتایج حاصل در مقادیر ثابت برای سایر پارامترها، با افزایش غلظت آلایندة راندمان تصفیه با شیبی چشمگیر در حال کاهش می‌باشد. غلظت آلایندة از 35 تا 74 با شیبی قابل توجه برای حذف آلایندة، کاهش یافته است. راندمان حذف مشاهده شده در غلظت آلایندة برابر با 100، با راندمان پایین حذف آلایندة قابل توجه است و افزایش راندمان با تغییر حالت از غلظت پایین‌تر به غلظت بالاتر دلیل کاهش راندمان حذف است.

#### 3-2-2-3- اثر pH

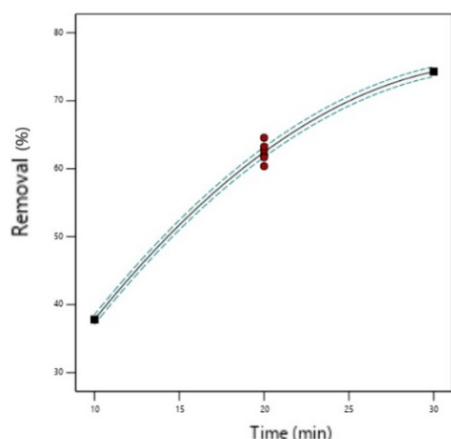
در شکل (3)، اثر افزایش pH بر راندمان حذف آلایندة در شرایط ثابت برای سایر پارامترها ارائه شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش pH از 4/5 تا 11، راندمان حذف آلایندة، روند افزایشی دارد. با زیاد شدن pH، سطح تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش پیدا کرده و برای حذف با سرعت و شدت بیشتر در زمان کمتر، شرایط فراهم می‌شود در نتیجه راندمان حذف آلایندة افزایش می‌یابد.



شکل 3- اثر pH بر راندمان فرایند



شکل 2- اثر غلظت آلایندة بر راندمان فرایند



شکل 5- اثر زمان بر راندمان فرایند

### 3-3-1- برهمکنش غلظت آلاینده و زمان

مطابق شکل (6) می‌توان گفت که برهمکنش دو پارامتر زمان و غلظت آلاینده کاهنده بوده، بدین‌صورت که با افزایش غلظت آلاینده از سطح 1- (خط قرمز رنگ) به سطح 1+ (خط با رنگ سیاه) سرعت واکنش کاهش پیدا کرده و راندمان حذف کمی رو به کاهش رفته است؛ در نتیجه غلظت آلاینده بر زمان، اثر معکوس داشته است.

### 3-3-2- برهمکنش غلظت آلاینده و مقدار گاز ازن

شکل (7) نشان دهنده برهمکنش دو پارامتر غلظت آلاینده و مقدار گاز ازن می‌باشد. همان‌طور که در نمودار مشخص است با توجه به شیب 2 خط سیاه (سطح 1- پارامتر غلظت آلاینده) نسبت به خط قرمز (سطح 1+ پارامتر غلظت آلاینده) که مقدار آن کاهش یافته، می‌توان گفت که این دو پارامتر بر یکدیگر اثر کاهنده یا معکوس دارند. این موضوع با توجه به نمودارهای تأثیر پارامترها به تنهایی قابل بیان نیست، زیرا رفتارهای متفاوتی دارند.

### 3-3-3- برهمکنش غلظت آلاینده و pH

طبق شکل (8) که برهمکنش دو پارامتر غلظت آلاینده و pH را نشان می‌دهد، می‌توان دریافت که با افزایش غلظت آلاینده از سطح 1- (خط سیاه رنگ) به سطح 1+ (خط قرمز رنگ) سرعت واکنش کمی کاهش پیدا کرده، بنابراین دو پارامتر مورد نظر بر یکدیگر اثر کاهنده دارند.

### 3-3-4- برهمکنش pH و مقدار گاز ازن

شکل (9) که برهمکنش دو پارامتر pH و مقدار گاز ازن را ارائه می‌دهد، نشان‌دهنده آن است که با افزایش pH از سطح 1- به سمت 1+ (از خط سیاه به سمت خط قرمز) روی نمودار، سرعت واکنش و راندمان حذف به‌صورت چشمگیری افزایش پیدا کرده و

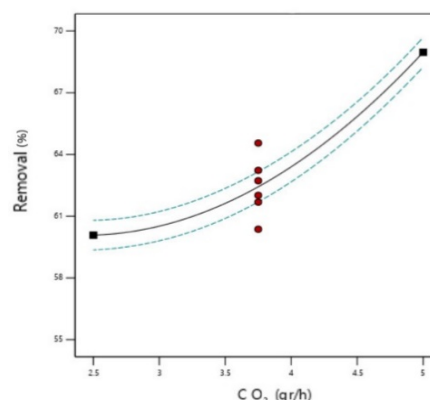
از طرفی می‌توان گفت در فضای بازی و شرایط یکسان برای سایر پارامترها بیشترین راندمان حذف دیده شده است. این رفتار متغیر pH در سایر تحقیقات در ازن‌زنی نیز مشاهده می‌شود (Tamadoni و Qaderi، 2019).

### 3-2-3- اثر مقدار گاز ازن

اثر مقدار گاز ازن بر راندمان حذف در شرایط ثابت برای سایر پارامترها در شکل (4) ارائه شده است. طبق آن، با افزایش مقدار گاز ازن از 2/5 تا 5 گرم بر لیتر، راندمان تصفیه افزایش داشته است. دلیل این امر افزایش مقدار گاز ازن و در نتیجه افزایش سطح تماس آلاینده با ازن و افزایش تعداد واکنش‌ها می‌باشد. سایر تحقیقات در زمینه استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته نیز این روند مربوط به عامل اکساینده را گزارش کرده‌اند (Khalegh و Qaderi، 2019؛ Sheikholeslami و همکاران، 2020).

### 3-2-4- اثر زمان

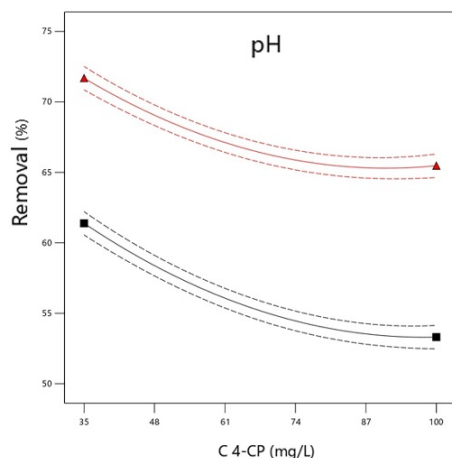
در شکل (5) اثر زمان بر راندمان تصفیه، در شرایط ثابت برای سایر پارامترها ارائه شده است. طبق این شکل، با افزایش زمان، سرعت تصفیه افزایش می‌یابد. دلیل رفتار مشاهده شده با توجه به فرصت بیشتر برای واکنش بین آلاینده و عامل حذف‌کننده آن تفسیر می‌گردد. اما این افزایش سرعت به‌صورت خطی نبوده و با نزدیک شدن به انتهای بازه تصفیه (حدود 30 دقیقه) کمی کاهش یافته است. این تفسیر از شیب انتهای نمودار نیز مشهود است.



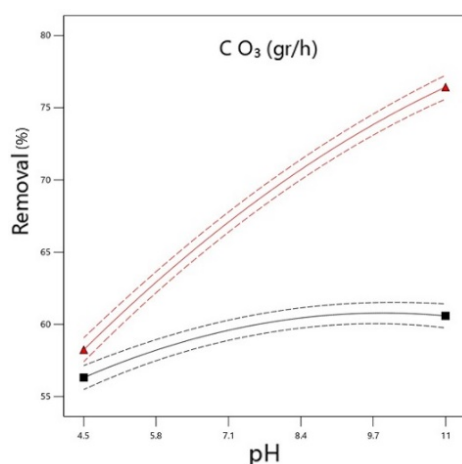
شکل 4- اثر مقدار گاز ازن بر راندمان فرایند

### 3-3- برهمکنش متغیرها

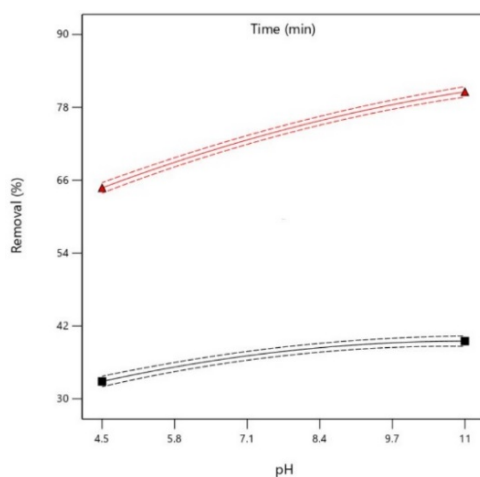
بر اساس آنالیز واریانس نتایج در فرایند تصفیه مورد مطالعه مشاهده گردید که برخی از متغیرهای مستقل بر یکدیگر اثرات معکوس و یا هم‌افزایی دارند؛ که در شکل‌های (6) تا (10) این اثرات ارائه شده است.



شکل 8- برهمکنش غلظت آلاینده و pH



شکل 9- برهمکنش pH و مقدار گاز ازن

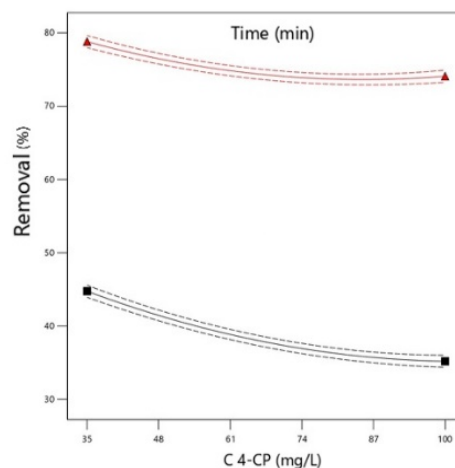


شکل 10- برهمکنش pH و زمان

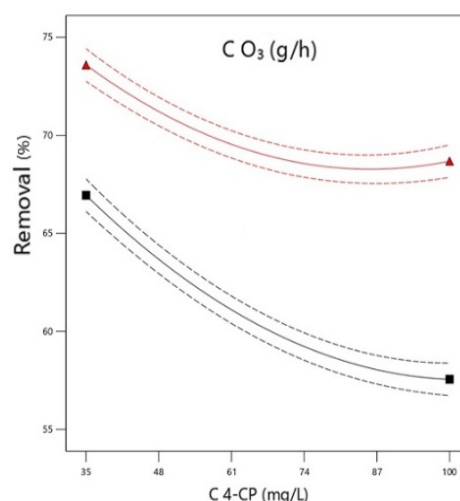
### 4-3-4 ارائه و اعتبار سنجی مدل و تعیین شرایط بهینه

در این تحقیق بر اساس آنالیز واریانس نتایج، متغیرهای مستقل مؤثر بر تصفیه مشخص گردید. در ادامه، به کمک روش سطح پاسخ مدل اصلاح شده Quadratic برای پیش‌بینی مقدار

این دو پارامتر بر یکدیگر اثر افزایشده دارند. این موضوع همچنین با استناد بر رفتار آن‌ها به صورت مجزا بر راندمان حذف، قابل پیش‌بینی بوده، زیرا هر کدام با افزایش مقادیرشان تأثیر افزایشی بر راندمان حذف داشته‌اند.



شکل 6- برهمکنش غلظت آلاینده و زمان



شکل 7- برهمکنش غلظت آلاینده و مقدار گاز ازن

### 3-3-5 برهمکنش pH و زمان

شکل (10) نشان دهنده برهمکنش دو پارامتر pH و زمان است و از آن چنین دریافت می‌شود که با گذشت زمان و افزایش پارامتر pH از سطح 1- (خط سیاه رنگ) به سطح 1+ (خط قرمز رنگ) روند کاهش غلظت آلاینده در سیستم افزایش پیدا کرده و در نتیجه پارامتر زمان و pH بر یکدیگر اثر افزایشده و کمک‌کننده دارند. این برداشت در نمودارهای تأثیر هر یک از پارامترهای مستقل به تنهایی نیز مشهود بود، زیرا که هر یک از آن‌ها سرعت راندمان حذف را افزایش می‌دهند.

آن با راندمان حداکثری وجود دارد. لذا در این تحقیق، ضمن رسیدن به این هدف، به بهینه‌سازی شرایط حاکم بر فرایند تصفیه و مدل‌سازی آن جهت پیش‌بینی رفتار فرایند و راندمان تصفیه تحت شرایط مختلف پرداخته شد. بدین منظور با بهره‌گیری از روش سطح پاسخ، متغیرهای pH، غلظت آلایند 4- کلروفلن، مقدار گاز ازن و زمان به‌عنوان متغیرهای مستقل و راندمان حذف آلایند به‌عنوان پاسخ در نظر گرفته شد. به‌علاوه، اثرات متقابل پارامترها به‌علاوه اثرات هر یک به‌طور مجزا ارزیابی گردید. طبق شرایط بهینه حاصل از انجام آزمایش‌ها راندمان حذف به بیش از 90% رسید؛ که نشان می‌دهد فرایند ازن‌زنی مورد بررسی می‌تواند در تصفیه فاضلاب حاوی 4- کلروفلن بسیار مؤثر باشد.

## 5- مراجع

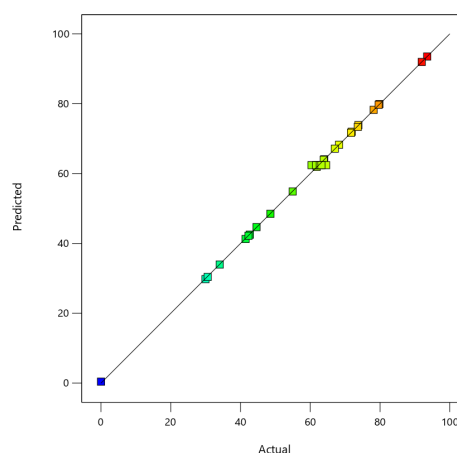
- Ashrafi SD, Kamani H, Arezomand, HS, Yousefi N, Mahvi AH, "Optimization and modeling of process variables for adsorption of Basic Blue 41 on NaOH-modified rice husk using response surface methodology", *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57 (30), 14051-14059. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1060903>
- Babanezhad E, Amini Rad H, Hosseini Karimi SS, Qaderi F, "Investigating nitrogen removal using simultaneous nitrification-denitrification in transferring wastewater through collection networks with small-diameter pipes", *Water Pract Technol*, 2017, 12, 396-405. <https://doi.org/10.2166/wpt.2017.044>
- Bustillo-Lecompte C, "Advanced Oxidation Processes: Applications, Trends, and Prospects", *IntechOpen*, 2020. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.85681>
- Chen X, Zhan S, Chen D, He C, Tian S, Xiong Y, "Grey Fe-CeO<sub>2</sub>-σ for boosting photocatalytic ozonation of refractory pollutants: Roles of surface and bulk oxygen vacancies", *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 286, 119928. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.119928>
- Cheng B, Zhu N, Fan R, Zhou C, Zhang G, Li W, Ji K, "Computer aided optimum design of rubber recipe using uniform design", *Polymer testing*, 2002, 21 (1), 83-88. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00052-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00052-6)
- Cheng Y, Sun H, Jin W, Xu N, "Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with combustion synthesized TiO<sub>2</sub> under visible light irradiation", *Chemical Engineering Journal*, 2007, 128 (2-3), 127-133. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.09.009>
- Dabbaghi F, Rashidi M, Nehdi ML, Sadeghi H, Karimaei M, Rasekh H, Qaderi F, "Experimental and informational modeling study on flexural strength of eco-friendly concrete incorporating coal waste", *Sustainability*, 2021, 13 (13), 7506. <https://doi.org/10.3390/su13137506>
- Dixit A, Mungray AK, Chakraborty M, "Photochemical oxidation of phenol and chlorophenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> process: a kinetic study", 2nd

تصفیه به‌صورت Coded رابطه (2) و به‌صورت Actual رابطه (3) پیشنهاد شده است.

$$\begin{aligned} \text{Removal} = & 62.43 - 3.57(A) + 5.62(B) + 4.44(C) \\ & + 18.24(D) + 0.4648(AB) \\ & + 1.12(AC) + 1.21(AD) + 3.48(BC) \\ & + 2.29(BD) + 2.17(A)^2 \\ & - 1.63(B)^2 + 2.09(C)^2 \\ & + 6.38(D)^2 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{Removal} = & 50.18188 - .599002(A) - 0.797454(B) \\ & - 14.99679(C) + 3.57867(D) \\ & + 0.0044(A)(B) + 0.027563(A)(C) \\ & + 0.003178(A)(D) \\ & + 0.856123(B)(C) + 0.7053(B)(D) \\ & + 0.002054(A)^2 - 0.154383(B)^2 \\ & + 1.34053(C)^2 - 0.06813(D)^2 \end{aligned} \quad (3)$$

که در آن، A غلظت آلایند، B مقدار pH، C مقدار گاز ازن و D زمان هستند. شکل (11) نشان‌دهنده دقت و اعتبار مدل مطرح در رابطه (3) است. در آن، درواقع نزدیک بودن و تجمع نقاط پیش‌بینی شده به خط مایل که بیانگر مقدار واقعی به‌دست آمده از آزمایش‌های طراحی شده است، گویای کارآمد بودن مدل برای پیش‌بینی رفتار متغیر پاسخ می‌باشد. بر اساس نتایج این تحقیق و به‌کمک روش سطح پاسخ شرایط بهینه متغیرهای مستقل برای دستیابی به بیشترین راندمان حذف آلایند در pH برابر با 11، مقدار گاز ازن برابر با 5 گرم بر ساعت، غلظت آلایند 35 میلی‌گرم بر لیتر و زمان واکنش برابر با 30 دقیقه، برابر با 93/52% به‌دست آمد که با تکرار آن اعتبارسنجی مدل ثابت گردید.



شکل 11- دقت و اعتبار مدل

## 4- نتیجه‌گیری

در این پژوهش طی فرایند ازن‌زنی، آلایند آلی سخت تجزیه‌پذیر 4- کلروفلن مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به‌میزان خطرناک بودن این آلایند و طول عمر بالای آن، ضرورت حذف

- Removal of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions, Equilibrium and Kinetics Studies", Iranian Journal of Health and Environment, 2012, 5 (2).
- Khalegh R, Qaderi F, "Optimization of the effect of nanoparticle morphologies on the cost of dye wastewater treatment via ultrasonic/ photocatalytic hybrid process", Applied Nanoscience, 2019, 9, 1869-1889. <https://doi.org/10.1007/s13204-019-00984-9>
- Liang Z, Xu X, Cao R, Wan Q, Xu H, Wang J, Lin Y, Huang T, Wen G, "Synergistic effect of ozone and chlorine on inactivating fungal spores: Influencing factors and mechanisms", Journal of Hazardous Materials, 2021, 420, 126610. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126610>
- López A, Pic JS, Benbelkacem H, Debellefontaine H, "Influence of t-butanol and of pH on hydrodynamic and mass transfer parameters in an ozonation process", Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2007, 46 (7), 649-655. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.08.010>
- Miranzadeh M, Afshari F, Khataei B, Kassaei M, "Adsorption and photocatalytic removal of arsenic from water by a porous and magnetic nanocomposite: Ag/TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@GO", Advanced Journal of Chemistry, Section A, 2020, 3 (4), 408-421. <https://doi.org/10.33945/SAMI/AJCA.2020.4.3>
- Mohammadi A, Asgari G, Almasi H, "Removal of 2, 4 dichlorophenol using persulfate activated with ultrasound from aqueous solutions", Journal of Environmental Health Engineering, 2014, 1 (4), 259-270.
- Mourabet M, El Rhilassi A, El Boujaady H, Bennani-Ziatni M, El Hamri R, Taitai A, "Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on apatitic tricalcium phosphate using Box-Behnken design and desirability function", Applied Surface Science, 2012, 258 (10), 4402-4410. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.125>
- Pera-Titus M, García-Molina V, Baños MA, Giménez J, Esplugas S, "Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review", Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 47 (4), 219-256. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.09.010>
- Schumacher J, Pi YZ, Jekel M, "Ozonation of persistent DOC in municipal WWTP effluent for groundwater recharge", Water Science and Technology, 2004, 49 (4), 305-310. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0291>
- Sheikholeslami Z, Yousefi Kebria D, Qaderi F, "Application of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles for pollution removal from water with visible light", Journal of Molecular Liquids, 2020, 299, 112-118. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112118>
- Tamadoni A, Qaderi F, "Optimization of soil remediation by ozonation for PAHs contaminated soils", Ozone: Science and Engineering, 2019, 41 (5), 454-472. <https://doi.org/10.1080/01919512.2019.1615865>
- Tavakoli Moghadam M, Qaderi F, "Modeling of petroleum wastewater treatment by Fe/Zn International Conference on Chemical, Biological and Environmental Engineering, 2010, IEEE, 153-157. <https://doi.org/10.1109/ICBEE.2010.5650921>
- Ebrahimi M, Qaderi F, "Determination of the most effective control methods of SO<sub>2</sub> pollution in Tehran based on adaptive neuro-fuzzy inference system", Chemosphere, 2021, 263, 128002. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128002>
- Ebrahimi Ghadi M, Qaderi F, Babanezhad E, "Prediction of mortality resulted from NO<sub>2</sub> concentration in Tehran by Air Q+ software and artificial neural network", International Journal of Environmental Science and Technology, 2019, 16 (3), 1351-1368. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1818-4>
- Essam T, Amin MA, El Tayeb O, Mattiasson B, Guieysse B, "Sequential photochemical-biological degradation of chlorophenols", Chemosphere, 2007, 66 (11), 2201-2209. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.08.036>
- Fan W, An W, Huo M, Xiao D, Lyu T, Cui J, "An integrated approach using ozone nanobubble and cyclodextrin inclusion complexation to enhance the removal of micropollutants", Water Research, 2021, 196, 117039. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117039>
- Fard ED, Jafari AJ, Kalantari RR, Gholami MITRA, Esrafil A, "Photocatalytic removal of aniline from synthetic wastewater using ZnO nanoparticle under ultraviolet irradiation", Iranian Journal of Health and Environment, 2012, 5 (2), 167-178.
- Ferreira SC, Bruns RE, Ferreira HS, Matos GD, David JM, Brandão GC, da Silva EP, Portugal LA, Dos Reis PS, Souza AS, Dos Santos WNL, "Box-Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods", Analytica Chimica Acta, 2007, 597 (2), 179-186. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.011>
- Gholizadeh AM, Kermani M, Gholami M, Farzadkia M, "Comparative investigation of 2-Chlorophenol and 4-Chlorophenol removal using granulated activated Carbon and Rice Husk Ash", Toloebehdasht, 2013, 11 (3), 66-78.
- Granato D, Ribeiro JCB, Castro IA, Masson ML, "Sensory evaluation and physicochemical optimization of soy-based desserts using response surface methodology", Food Chemistry, 2010, 121 (3), 899-906. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.01.014>
- Guzmán IC, Rodríguez JL, Poznyak T, Chairez I, Hernández I, Hernández RT, "Catalytic ozonation of 4-chlorophenol and 4-phenolsulfonic acid by CeO<sub>2</sub> films", Catalysis Communications, 2020, 133, 105827. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105827>
- Häggblom M, Salkinoja-Salonen M, "Biodegradability of chlorinated organic compounds in pulp bleaching effluents", Water Science and Technology, 1991, 24 (3-4), 161-170. <https://doi.org/10.2166/wst.1991.0472>
- Kermani M, Gholami M, Gholizade A, Farzadkia M, Esrafil A, "Effectiveness of Rice Husk Ash in

- nanoparticles using the response surface methodology and enhancing the efficiency by scavenger", *Results in Physics*, 2019, 15, 102566.  
<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102566>
- Trapido M, Veressinina Y, Hentunen JK, Hirvonen A, "Ozonation of chlorophenols: kinetics, by-products and toxicity", *Environmental technology*, 1997, 18 (3), 325-332.  
<https://doi.org/10.1080/09593331808616543>
- Wang L, Qi C, Lu Y, Arowo M, Shao L, "Degradation of Bisphenol A by ozonation in a rotating packed bed: Modeling by response surface methodology and artificial neural network", *Chemosphere*, 2022, 286, 131702.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131702>
- Yang J, Luo C, Li T, Cao J, Dong W, Li J, Ma J, "Superfast degradation of refractory organic contaminants by ozone activated with thiosulfate: Efficiency and mechanisms", *Water Research*, 2020, 176, 115751.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115751>