

بررسی عملکرد فرایند پرسولفات فعال شده با امواج فراصوت جهت تخریب فناترن از محیط‌های حاکی با روش طراحی ترکیبی مرکزی

مطهره هراتی^۱، روشنگ رضایی کلانتری^{۲*}

^۱ دانشجوی دکتری مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

^۲ استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۱۲/۱۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۴/۱۹

چکیده

زمینه و هدف: PAHs و مشتقات آن‌ها با ساختار مولکولی پیچیده و پایدار و با قابلیت زیست تخریب‌پذیری پایین از ترکیبات موجود در نفت خام هستند. هدف از این مطالعه بررسی عملکرد فرایند پرسولفات فعال‌شده با امواج اولتراسونیک در حذف فناترن از محیط‌های حاکی با روش طراحی ترکیبی مرکزی بود.

مواد و روش‌ها: ابتدا نمونه خاک با الک ۲mm غربال و یکنواخت شد. سپس محلول فناترن به نمونه خاک اضافه گردید. جهت انجام فرایند اکسیداسیون شیمیایی، پراب دستگاه تولیدکننده امواج اولتراسونیک داخل محفظه واکنش حاوی محیط دوغابی خاک/پرسولفات قرار گرفت. جهت بهینه‌سازی پارامترهایی چون غلظت پرسولفات سدیم (PS)، شدت امواج فراصوت (US) و زمان انجام فرایند از روش طراحی ترکیبی مرکزی (CCD) استفاده شد. هم‌افزایی فرآیندها در سیستم در شرایط بهینه نیز بررسی گردید.

یافته‌ها: طبق نتایج آنالیز واریانس تأثیر پارامترهای غلظت پرسولفات، شدت امواج فراصوت و زمان انجام فرایند و برهم‌کنش آن‌ها در تجزیه فناترن (PHE) معنی‌دار بود. غلظت PS تأثیرگذارترین عامل در تجزیه فناترن بود. شرایط بهینه در حذف حداکثری ۵۸/۰۵٪ فناترن در غلظت PS برابر ۰/۲ mol، شدت امواج فراصوتی با توان ۷۰٪ در مدت زمان ۱۲۰min بدست آمد. پرسولفات به طور مجزا در پایان ۱۲۰min از فرآیند در حدود ۹/۲٪ از فناترن را تجزیه کرد، در همین شرایط فرآیند اولتراسونیک به تنهایی ۳/۴٪ کارایی داشت. این در حالی بود که، فرآیند توأم US/PS توانست ۵۸/۰۵٪ فناترن را حذف کند.

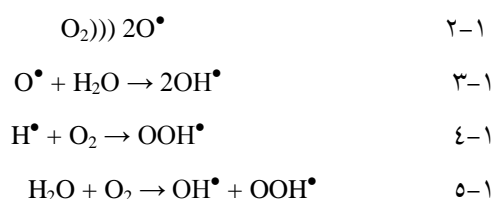
نتیجه‌گیری: نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد کاربرد فرایند فعال‌سازی فراصوتی پرسولفات، می‌تواند به عنوان روشی موثر در پالایش خاک‌های آلوده به فناترن مورد توجه قرار گیرد.

کلمات کلیدی: فناترن، پرسولفات، امواج اولتراسونیک، محیط حاکی

مقدمه

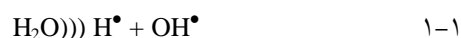
هیدروکربن‌های چندحلقه‌ای آروماتیک (PAHs) Polycyclic aromatic hydrocarbons متعلق به گروه آلاینده‌های آلی با ساختار مولکولی پایدار و متشکل از اتم‌های کربن و هیدروژن، دارای ۲ یا تعداد بیشتری حلقه‌های بنزنی می‌باشد^۱. انتشار PAHs و مشتقات آن‌ها از سوختن ناقص ترکیبات آلی طبیعی چون احتراق جنگل‌ها و آتشفشان‌ها صورت می‌گیرد. اما بیشترین میزان انتشار از طریق فعالیت‌های انسانی مانند صنایع پردازش چوب، تولید کاغذ و صنایع سرامیک و نشت و ریزش‌های تصادفی نفت در حین اکتشاف، استخراج، پالایش، انتقال، ذخیره و همچنین فرآیندهای استفاده و دفع محصولات نفتی که اغلب منجر به آلودگی آب‌های زیرزمینی می‌شود، مربوط می‌باشد^۲. برای مثال غلظت کل PHE، 5863 mg/kg در یک مکان تولید کرزوت، 18704 mg/kg در یک مکان پردازش چوب، 821 mg/kg در یک مجتمع پتروشیمی، 451 mg/kg در یک محل تولید گاز گزارش شده است^۳. از جمله ترکیبات PAH می‌توان به فنانتروتن ($C_{14}H_{10}$) با ساختار سه حلقه‌ای زاویه‌دار با وزن-مولکولی $178/23$ و با حلالیت آبی $1/18 \text{ mg/L}$ اشاره کرد. این ترکیب به دلیل داشتن ساختاری پایدار، مقاوم به تصفیه بیولوژیکی است^۴. در یکی از گزارشات موردی از 3785 لیتر نشستی، 490 لیتر بصورت فاز محلول از هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی از جمله فنانتروتن وارد آب‌های زیرزمینی شده و مابقی درون خاک باقی‌مانده است^۵. سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده (USEPA) با معرفی ۱۶ ترکیب PAHs به عنوان آلاینده‌های دارای اولویت، تخمین زده بیش از $200,000$ نشت زیرزمینی از محل تانک‌های ذخیره‌سازی در ایالات متحده رخ داده است^۶. فنانتروتن به عنوان آلاینده شایع زیست‌محیطی دارای اثر جهش‌زایی، سرطان‌زایی، اختلال در

فعالیت غدد درون‌ریز و همچنین پراکندگی گسترده با پایداری محیطی بالا^۷ در اکوسیستم‌های محیطی بوده و همین مسئله سبب شده است که مواجهه با این آلاینده‌ها تبدیل به نگرانی-هایی در جوامع گردد^۸. به همین منظور انتخاب روشی مناسب در پاکسازی خاک‌های آلوده به فنانتروتن امری اجتناب‌ناپذیر می‌باشد. روش‌های گوناگونی چون روش‌های فیزیکی از قبیل سوزاندن و واجذب حرارتی برای حذف و تجزیه این ترکیبات استفاده شده است^۹. در تحقیقی که آلکاترا و همکاران (۲۰۰۸) با دو روش ترکیبی اکسیداسیون الکتروشیمیایی و واکنش الکترونیکی برای تجزیه خاک آلوده به فنانتروتن انجام دادند از Co-solvent هایی مثل هگزان / استون 50% ، اتانول 40% ، Tween 20 30% و Triton-100 3% برای افزایش واجذب و حلالیت فنانتروتن از خاک استفاده نمودند، بیشترین میزان واجذب به کمک Tween 20 با کارایی 85% انجام گردید^{۱۰}. پالایش خاک‌های آلوده به روش بیولوژیکی با توجه به مزایایی نظیر سادگی روش و مقرون به صرفه بودن، بدلیل تجزیه فقط یک یا چند ترکیب به وسیله باکتری‌های خاص با سرعت پایین و احتمال سمیت شدید آلاینده، روش مناسبی نمی‌باشد اما در صورت پایین بودن میزان سمیت آلاینده برای میکروارگانیسم‌ها، کاربرد روش‌های بیولوژیکی یکی از بهترین گزینه‌ها می‌باشد^{۱۱}. لی و همکاران (۲۰۰۸) در بررسی که بر روی تجزیه بیولوژیکی فنانتروتن در حضور سورفکتانت‌های غیریونی انجام دادند دریافتند که تجزیه بیولوژیکی سورفکتانت‌ها با افزایش در طول زنجیره هیدروفیلیک سورفکتانت کاهش می‌یابد^{۱۲}. از جمله روش‌های شیمیایی بکار رفته به منظور تجزیه فنانتروتن، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) است. به عنوان مثال Hongjiang و همکارانش (۲۰۱۷) با استفاده از فرایندهای شیمیایی از انواع روش‌های مختلف فعالسازی پرسولفات به



تشکیل (هسته‌زایی) به دلیل ایجاد خلاء ناشی از فشار منفی، رشد سریع (گسترش) طی انقباض و انبساط امواج و در نهایت انفجار یا فروپاشی حفره یا حباب سه عاملی اصلی در تولید رادیکال در فرایندهای اولتراسونیک می‌باشد^{۱۳}. Libin و Peng همکارانش (۲۰۱۶) به بررسی کارایی فرایند پرسولفات/اولتراسونیک در تجزیه زغال‌سنگ (Coal tar) تولیدی حاوی هیدروکربن‌های سنگین در نیروگاه‌ها و پالایشگاه‌ها پرداختند. اولتراسونیک در زمان انجام فرایند گرما تولید می‌کند که باعث افزایش کارایی تجزیه می‌شود. اولتراسونیک به طور قابل توجهی باعث افزایش حلالیت هیدروکربن‌های سنگین می‌گردد. پرسولفات و امواج اولتراسونیک هرکدام به تنهایی کارایی بالایی در تجزیه Coal tar ندارد^{۱۴}. روش آماری رویه پاسخ سطح از جمله روش‌های بهینه‌سازی ایجاد مدل با استفاده از مجموعه‌ای از تکنیک‌های ریاضی و آماری مسائل است. این روش اثرات متقابل چندین عامل را در سطوح مختلف ارزیابی و ناحیه‌ای که نتایج در آن محدوده قرار دارند را به شکل یک سطح سه بعدی نشان می‌دهد^{۱۵}. از آنجایی که خاک‌های مناطق جنوبی کشور بدلیل وجود پالایشگاه‌های نفتی آلوده به ترکیبات آلی مقاومی چون PAHs هستند ضروری است فرایندی مناسب با کارایی حذف بالا بکار گرفته شود. لذا هدف از این مطالعه بررسی اثر متغیرهای غلظت پرسولفات، شدت امواج فراصوت و زمان انجام واکنش بر روی کارایی فرایند پرسولفات فعال شده با امواج اولتراسونیک در تجزیه فنانتزن با بهره‌گیری از روش طراحی ترکیبی مرکزی می‌باشد.

کمک گرما، اولتراسونیک و Fe²⁺-gluconate جهت تجزیه (BDE209) بی‌کربودی‌فنیل‌اتر استفاده کردند و گزارش نمودند که سرعت واکنش از سینتیک درجه اول پیروی می‌کند و همچنین راندمان حذف در فرایند اولتراسونیک به دلیل واجذب آلاینده و مواد آلی خاک افزایش می‌یابد. کارایی تجزیه در فرایند پرسولفات در دمای ۲۵ °C به تنهایی ۳۰٪، پرسولفات به کمک ترکیبات آهن در دمای ۲۵ °C برابر ۵۵٪، پرسولفات به کمک گرما در دمای ۵۵ °C برابر ۴۷٪ و پرسولفات به کمک امواج اولتراسونیک حدود ۴۹٪ بدست آمد^{۱۱}. در فرایندهای اکسیداسیون شیمیایی، آنیون پرسولفات (S₂O₈²⁻(PS)) با تولید رادیکال سولفات، با پتانسیل اکسیداسیون - احیا ۲/۶۷ تقریباً مشابه رادیکال هیدروکسیل (۲/۷۷) است. اما در مقایسه با آن، رادیکال سولفات دارای نیمه عمر بالاتر، پایداری بیشتر، بالابودن سرعت سینتیک و تولید محصولات جانبی مفید مانند سدیم و سولفات است که باعث می‌شود پرسولفات سدیم در فرایند اکسیداسیون پیشرفته بسیار مورد توجه قرار گیرد^{۱۱،۱۲}. با توجه به سرعت پایین واکنش‌های PS به تنهایی در دمای اتاق، فعالسازی آن مانند کاربرد امواج اولتراسونیک ضروری می‌باشد. در زمان فعالسازی، باندهای اکسیژن در ساختار PS شکسته و رادیکال‌های سولفات تولید می‌گردد^{۱۱}. تجزیه اولتراسونیک فرایندی فیزیکی است، که مواد ثانویه سمی تولید نمی‌کند. مکانیسم اصلی این فرایند، ایجاد حفره یا میکروحباب‌های بسیار، از طریق پدیده کاویتاسیون صوتی در محیط است که منجر به ایجاد حفره‌هایی در محیط شده و حاصل آن تولید فشار و دما در حدود ۳۰۰ تا ۹۷۵ بار و دمای ۴۰۰ تا ۱۰۰۰۰ درجه کلون است و در نهایت منجر به تشکیل رادیکال‌های بسیار واکنش پذیر O[•]، H[•]، OH[•]، OOH[•] در اطراف حباب‌ها خواهد شد^{۱۳}. مکانیسم فعالسازی فراصوتی PS در روابط ۱-۱ تا ۵-۱ نشان داده شده است^{۱۲}:



مواد و روش‌ها

محلول استاندارد فنانترون، متانول مورد نیاز دستگاه HPLC و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش مانند پروکسی دی سولفات سدیم، اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم از شرکت کیمیاگستر خریداری شد. جهت تنظیم pH محیط واکنش از دستگاه pH متر (مدل HACH HQ 40d) و به منظور سنجش غلظت فنانترون از دستگاه HPLC (مدل CECIL 4100) استفاده گردید. از دستگاه تولیدکننده امواج اولتراسونیک مدل FAPAN 1200UT استفاده شد.

آماده‌سازی نمونه‌های خاک

خاک معمولی مورد استفاده در این مطالعه از زمین‌های اطراف شهر تهران از ارتفاع حدود ۱۰-۲۰ cm برداشته و جهت تعیین مشخصات فیزیکی و شیمیایی به آزمایشگاه خاک‌شناسی استان تهران انتقال داده شد. نتایج مربوط به نمونه‌های خاک در جدول ۱ ارائه شده است. پس از آماده‌سازی نمونه‌ها و عبور دادن آن‌ها از الک ۲mm، شستشوی خاک جهت حذف ترکیبات آلی طی چندین مرحله با استون صنعتی، سپس شستشو با آب دوبار تقطیر جهت حذف استون باقی‌مانده، خشک کردن نمونه‌ها و در نهایت پس از استریل کردن خاک در اتوکلاو (دمای ۱۲۱ °C به مدت ۱۵ min)، آزمایشات لازم بر روی خاک انجام شد. به این صورت که جهت آلوده کردن خاک به فنانترون، محلول ۵۰۰ mg فنانترون حل شده در استون به ۱ kg خاک اضافه گردید. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت بر روی شیکر (سرعت ۱۸۰ rpm) قرار داده شدند تا استون تبخیر و خاک با بار آلودگی ۵۰۰ mg/kg فنانترون، کاملاً خشک شود.^{۱۶}

روش انجام آزمایشات

پژوهش حاضر در دانشکده شیمی محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران انجام شد. طرح شماتیک و اجزای پایلوت مورد استفاده در این مطالعه در شکل ۱ نشان داده شده است. آزمایشات با افزودن مقادیر موردنظر از (براساس تحقیقات مشابه) محلول پرسولفات سدیم (۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳) به داخل ظرف واکنش به حجم ۲۵۰ ml حاوی ۱۰ g نمونه خاک با بار آلودگی ۵۰۰ mg/kg، شدت امواج اولتراسونیک با توان (۰/۳۰، ۰/۵۰ و ۰/۷۰) جهت به دست آوردن بهترین شرایط وا جذب فنانترون، در مدت زمان ۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه بر طبق آزمایشات طراحی شده توسط نرم افزار طراحی آزمایشات، اجرا شد. pH محلول دوغابی در زمان انجام آزمایشات در محدوده ۷ تا ۷/۵ بود. نمونه‌ها برای جداسازی ذرات خاک به مدت ۲۰ دقیقه و با سرعت ۲۵۰۰ rpm سانتریفیوژ شدند. در پایان، نمونه‌ها توسط فیلتر از جنس PTFE با قطر منافذ ۰/۲۲ میکرون فیلتر و برای سنجش میزان فنانترون وا جذب شده به دستگاه HPLC تزریق شدند. تمامی آزمایشات با دو بار تکرار انجام گردید. همچنین تأثیر هم‌افزایی تخریب فنانترون در شرایط بهینه مشخص گردید و در نهایت پس از انجام آزمایش، آنالیز نمونه‌ها انجام شد و درصد فنانترون تخریب شده براساس رابطه ۱ محاسبه گردید.

$$\% \text{Degradation} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

در رابطه ۱، C_0 برابر غلظت اولیه فنانترون و C_t مجموع فنانترون باقی مانده در محلول و فنانترون استخراج شده از محیط خاک بعد از مدت زمان واکنش می‌باشد. جهت انجام فرایند شیمیایی پرسولفات به کمک امواج فراصوت از دستگاه مولد امواج اولتراسونیک با مشخصات ذکر شده در جدول ۲ استفاده گردید.

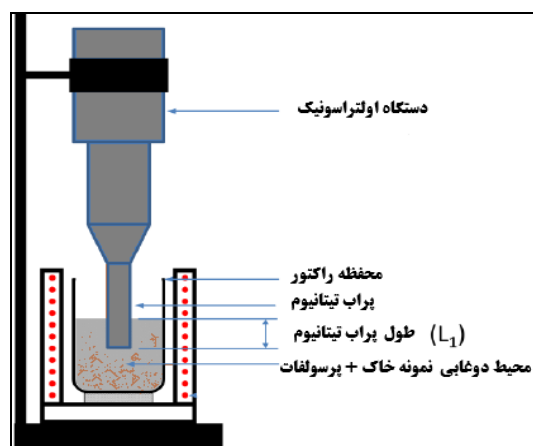
جدول ۱: مشخصات خاک مورد استفاده در این پژوهش

مشخصات فیزیکی خاک			pH	EC (Ds/m)	P (ppm)	TK (ppm)	TN (%)
Sand %	Silt %	Sand %					
۵۴	۲۸	۱۸	۷/۳۴	۲/۵۵	۴۸	۲۳۶/۶	۰/۰۷

جدول ۲: مشخصات دستگاه مولد امواج اولتراسونیک

مدل	LUC-405
رنج زمان	0-99 min
رنج دما	0-50 C°
ابعاد ظرفیت	300×155×150
ابعاد اصلی	500×258×255
جنس اتافک	Stainless steel
جنس بدنه	ABS
ساخت	Korea

با استون به کمک دستگاه اولتراسونیک استفاده شد. نمونه‌ها بعد از سانتریفیوژ و فیلترشدن به وسیله دستگاه HPLC سنجش شدند. به این صورت که ۲g خاک آلوده خشک گردید، سپس در یک ارلن ۵۰ml ریخته و ۱۰ml استون به آن اضافه شد. پراب تیتانیومی دستگاه به قطر تقریباً ۵ mm به مدت ۲ min درون ارلن قرار داده شد تا به وسیله امواج اولتراسونیک عمل استخراج صورت گیرد و فناترن وارد حلال شود^{۱۴}. جهت سنجش غلظت باقیمانده فناترن در حلال از دستگاه HPLC مدل CECIL 4100 با مشخصات ذکر شده در جدول ۳ استفاده شد.



شکل ۱: شماتیک محفظه واکنش با امواج اولتراسونیک

استخراج و آنالیز فناترن

از روش B 3550 EPA جهت استخراج فناترن از خاک

جدول ۳: مشخصات دستگاه HPLC

مشخصات	عنوان
C18 ultra sep ES PAH QC specia 60×4.6mm ID	نوع و مشخصات ستون آنالیز
Methanol-Water ratio: 90%-10%	نوع حلال فاز متحرک
1 ml/min	نوع جریان حلال فاز متحرک

20 μ l
220 nm

حجم نمونه تزریق شده
طول موج آشکارساز

طراحی آزمایش با روش CCD

در راستای طراحی آزمایش و بهینه‌سازی شرایط تخریب فنانترن با استفاده از فعالسازی فراصوتی پرسولفات و تأثیر همزمان عوامل مختلفی همچون غلظت پرسولفات، شدت امواج فراصوت و زمان انجام واکنش به روش طرح استاندارد آماری طراحی ترکیبی مرکزی CCD (Central Composite Design) با حداقل تعداد آزمایشات در پنج سطح $+\alpha$ و $-\alpha$ و 0 و -1 و $+1$ به همراه RSM (Response Surface Methodology) با استفاده از نرم افزار V.10 Design-Expert مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

کمی متغیرها براساس مطالعات مشابه و پیش‌آزمون‌های صورت گرفته انتخاب و نامگذاری شدند (جدول ۴). با توجه به مطالعات پیشین سه پارامتر اصلی که در فعالسازی فراصوتی پرسولفات متغیر در نظر گرفته شد شامل غلظت PS، شدت امواج فراصوت و زمان انجام فرایند و پارامترهای ثابت شامل غلظت فنانترن و مقدار pH (همان pH خاک) بود. در جدول ۵ داده‌های آماری (میانگین مربعات، درجه آزادی، مجموع مربعات خطاها، p-value و F-value) توسط نرم افزار گزارش داده شده است. مقدار p-value و F-value بترتیب برابر با $0/0001 <$ و $48/12$ می‌باشد که نشان می‌دهد مدل CCD از لحاظ آماری معنی‌دار می‌باشد که می‌توان از آن در پیش‌بینی نسبتاً دقیق اهداف مورد نظر استفاده کرد.

یافته‌ها

آنالیز واریانس داده‌ها و بررسی مناسب بودن مدل مقادیر

جدول ۴: محدوده متغیرهای بهینه‌سازی تخریب PHE با کاربرد CCD

متغیر	نشانه	واحد	سطوح			
			$+\alpha$	0	-1	$-\alpha$
زمان انجام فرایند	A	Min	220	120	60	20
شدت امواج اولتراسونیک (US)	C	%	80	55	40	30
پرسولفات PS	B	Mol	0/37	0/2	0/1	0/03

جدول ۵: نتایج ANOVA مربوط به تخریب PHE با کاربرد CCD

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Value	p-value	Significant
Model	4266/04	9	474/00	48/17	0/0001	Significant
A-Time	100/59	1	100/59	10/21	0/0096	
B-PS	440/67	1	440/67	44/74	0/0001	
C-US	419/80	1	419/80	42/62	0/0001	
AB	19/81	1	19/81	2/01	0/1865	
AC	15/48	1	15/48	1/57	0/2384	
BC	135/05	1	135/05	13/71	0/0041	
A ²	1547/75	1	1547/75	157/13	0/0001	
B ²	1803/03	1	1803/03	183/05	0/0001	
C ²	3/15	1	3/15	0/32	0/5840	not

Residual	۹۸/۵۰	۱۰	۹/۸۵	significant
Lack of Fit	۸۴/۷۶	۵	۱۹/۷۰	
Pure Error	۰/۲۳	۵	۰/۰۰	
Cor Total	۴۳۶۴/۵۴	۱۹		

جدول ۶: مقادیر بهینه متغیرهای سیستم با مطلوبیت بالای پاسخ در CCD

مقدار	واحد	پارامترهای سیستم
۱۲۰	min	زمان انجام فرایند
۷۰	%	شدت امواج اولتراسونیک
۰/۲	mol	غلظت PS
۵۹/۶۸	%	کارایی حذف پیش بینی شده
۵۸/۰۵	%	کارایی حذف بدست آمده

رابطه (۲) $R_1 = -40.69352 A + 0.76868 B - 0.22140 C + 322.08896$
 بهینه‌سازی متغیرهای مختلف جهت رسیدن به بالاترین درجه مطلوبیت پاسخ (تخریب PHE) در شرایط بهینه برای حذف حداکثری (۵۸٪/۰۵) در غلظت PS برابر ۰/۲ mol، شدت امواج فراصوت با توان ۷۰٪ و زمان انجام فرایند برابر ۱۲۰ min حاصل شد.

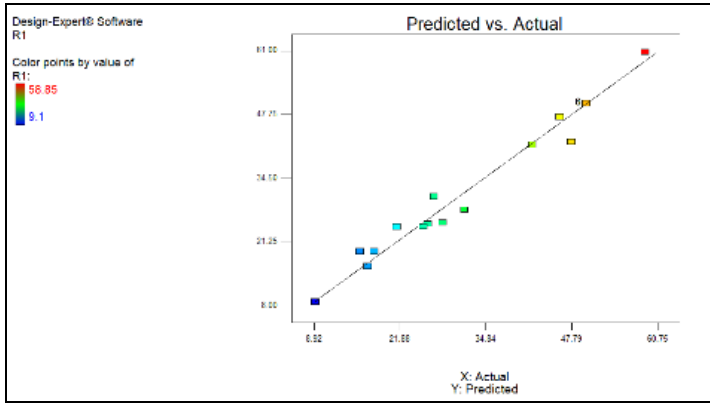
اثر بخشی مدل آماری CCD

نتایج آزمایشگاهی، مقادیر پیش بینی شده و ضرایب برای محاسبه باقی‌مانده‌ها استفاده شدند. نمودارهای ۱، ۲ و ۳، احتمال نرمال بودن توزیع باقیمانده‌ها را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از تفسیر نمودارها بیانگر این است که توزیع باقیمانده به صورت نرمال می‌باشد.

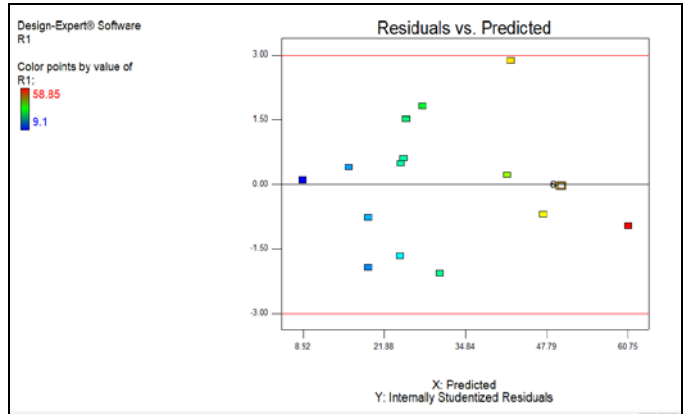
در آنالیز نتایج داده‌ها، به واسطه ارزیابی طرح مدل از آنالیز واریانس (ANOVA) داده‌ها جهت نشان دادن اثرات متقابل هریک از متغیرها و همچنین برهم‌کنش آنها استفاده می‌شود (جدول ۶). متغیرهایی که مقدار p-value بیشتر از ۰/۱ دارند، از مدل حذف می‌شوند.

اگرچه مقیاس تأثیرگذاری متغیر موردنظر داشتن p-value کمتر از ۰/۰۵ است اما متغیرهایی با p-value کمتر از ۰/۱ در مدل باقی می‌مانند. با توجه به پارامترهای باقی‌مانده در مدل (غلظت PS، زمان انجام فرایند و شدت امواج فراصوت)، رابطه ۲، مدل پیشنهادی جهت پیش‌بینی کارایی (R_i٪) فرایند فعالسازی فراصوتی پرسولفات در تخریب PHE را به صورت کدگذاری شده در نرم افزار نشان می‌دهد، که در این رابطه مقادیر کدگذاری شده A، B و C بترتیب متغیرهای زمان انجام فرایند، غلظت پرسولفات و شدت امواج فراصوتی می‌باشد.

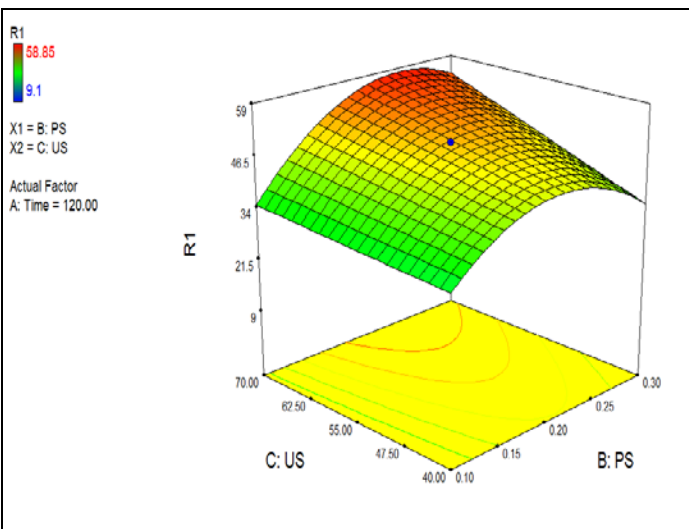
بررسی عملکرد فرایند پرسولفات فعال شده با امواج فراصوت جهت تخریب فنانتزن از محیط‌های حاکی با روش طراحی ترکیبی مرکزی



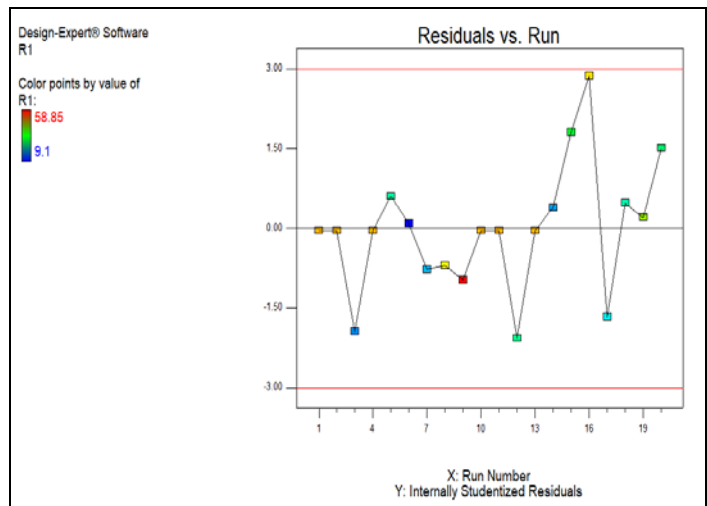
شکل ۳: نمودار نتایج تجربی در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده در سیستم تخریب PHE با استفاده از فرآیند US/PS



شکل ۱: نمودار باقی‌مانده‌ها در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده در سیستم تخریب PHE با استفاده از فرآیند US/PS



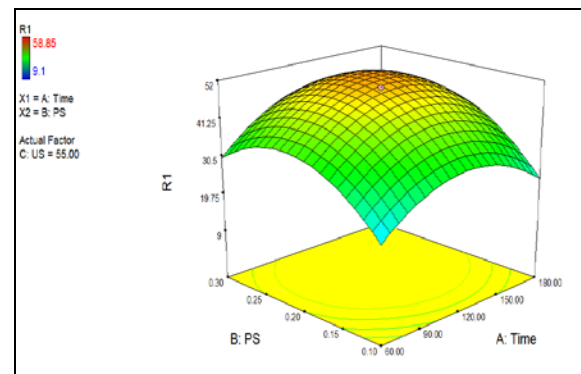
شکل ۴: نمودار سطحی سه بعدی کارایی تخریب PHE با غلظت US و PS در زمان ۱۲۰ min به عنوان تابعی از PS و US



شکل ۲: نمودار باقی‌مانده‌ها در مقابل شماره آزمایش در سیستم تخریب PHE با استفاده از فرآیند US/PS

تأثیر متقابل US و PS

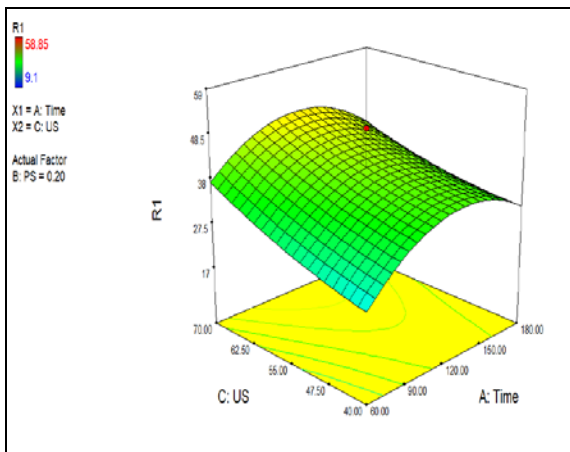
نتایج حاکی از تأثیر تخریب PHE توسط پرسولفات در معرض سیستم فعالسازی فراصوتی پرسولفات می‌باشد. همان‌طور که از نمودار ۴ مشخص است در غلظت PS برابر mol ۰/۲ و با مقدار ۷۰٪ توان US کارایی تخریب PHE در بیشترین مقدار خود قرار دارد و با افزایش PS و کاهش توان US کارایی حذف کاهش می‌یابد. با افزایش توان امواج



شکل ۵: نمودار سطحی سه بعدی کارایی تخریب PHE با غلظت Time و PS به عنوان تابعی از PS و Time

نمودار ۷ آورده شده است. همان طور که نمودار نشان می‌دهد فرایند PS به تنهایی در تخریب PHE ۹٪/۲ کارایی دارد. فرایند مجزای امواج اولتراسونیک در پایان تنها ۳٪/۴ از PHE را تخریب کرد. این در حالی بود که، توام کردن دو فرایند باهم باعث افزایش کارایی تخریب می‌شود. بطوریکه در کاربرد ترکیبی فرایند PS/US کارایی ۵۸٪/۰۵ بدست آمد. میزان هم‌افزایی به صورت فرایند توام PS/US منهای مجموع کارایی فرایند PS به تنهایی و US به تنهایی تهیه و مورد بررسی قرار گرفت.

در جدول ۷ کارایی فرایند فعالسازی فراصوتی پرسولفات در تخریب PHE با مطالعات مشابه مقایسه شده است.



شکل ۶: نمودار سطحی سه بعدی کارایی تخریب PHE با غلظت ۵۰۰ mg/kg به عنوان تابعی از Time و US

اولتراسونیک از ۳۰٪ به ۷۰٪ روند افزایشی در نرخ تخریب PHE را خواهیم داشت.

تأثیر متقابل PS و Time

نمودار ۵ نتایج مربوط به تأثیر متقابل غلظت PS و زمان انجام فرایند را در میزان تخریب PHE نشان می‌دهد. با توجه به نمودار کارایی تخریب PHE با افزایش غلظت PS تا ۰/۲ افزایش یافته است و در مقادیر بالاتر از آن شیب نمودار به آرامی افزایش می‌یابد. با توجه به نمودار، با افزایش PS و افزایش زمان انجام فرایند تا ۱۲۰ min افزایش کارایی فرایند را خواهیم داشت. بطوریکه در PS‌های بیشتر از ۰/۱ mol و زمان‌های بیشتر از ۶۰ min کارایی فرایند به بیش از ۴۵٪ می‌رسد.

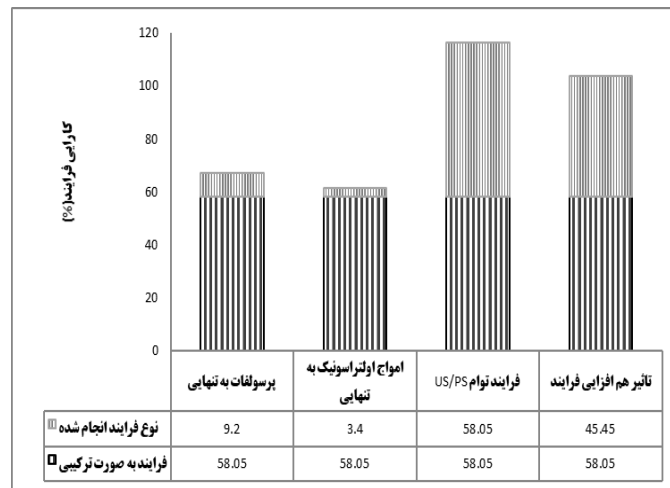
تأثیر متقابل US و Time

در نهایت کارایی تخریب PHE به عنوان تابعی از توان US و زمان انجام فرایند در نمودار ۶ نشان داده شده است. نتایج بیانگر این است که با کاهش توان US و کاهش زمان واکنش، کارایی فرایند روند کاهشی خواهد داشت. به گونه‌ای که با توان US برابر ۳۰٪ و زمان انجام فرایند به میزان ۲۰ min کارایی فرایند به کمتر از ۲۰٪ می‌رسد.

تأثیر هم‌افزایی PS/US در تخریب PHE

نتایج تأثیر هم‌افزایی تخریب PHE بصورت مقایسه‌ای در

بررسی عملکرد فرایند پرسولفات فعال شده با امواج فراصوت جهت تخریب فنانتزن از محیط‌های حاکی با روش طراحی ترکیبی مرکزی



شکل ۷: کارایی فرایندها به صورت مجزا، ترکیبی و هم افزایی (PS برابر ۰.۲ mol، US با توان ۰.۷٪، Time برابر ۱۲۰ min)

جدول ۷: مقایسه کارایی تخریب PHE توسط فرایند فعالسازی فراصوتی پرسولفات با مطالعات مشابه

فرایند انجام واکنش	آلاینده	کارایی فرایند (%)	سال	منبع
Heat/PS	PAHs در خاک	< ۸۰	۲۰۱۴	(۱۸)
Heat/PS	HCHs در خاک	۵۰/۵	۲۰۱۵	(۱۹)
US/PS	Coal tar در خاک	۶۱	۲۰۱۶	(۱۴)
nZVI/PS	PHE در خاک	۸۰	۲۰۱۶	(۲۰)
فرایند فعالسازی فراصوتی پرسولفات	PHE در خاک	۵۸/۰۵	-	پژوهش حاضر

بحث و نتیجه گیری

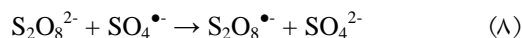
شرایط بهره‌برداری بهینه برای بیان تأثیر پارامترهای مختلف بر روی یکدیگر و نیز کاهش زمان و هزینه لازم جهت بهینه‌کردن شرایط در تخریب فنانتزن، با استفاده از طراحی ترکیبی مرکزی بدست آمد. به طور کلی هدف طراحی آزمایش این است که با کمترین تعداد آزمایش، پارامترهای مؤثر بر واکنش و برهم‌کنش آنها را مشخص نموده و از این طریق بهترین نتیجه جهت دستیابی به بالاترین ضریب تأثیر را که مطابق با کارهای آماری می باشد، گزارش گردد. به منظور به حداقل رساندن متغیرهایی که به هر دلیل قابل کنترل نیستند، ترتیب آزمایشات به صورت تصادفی انتخاب گردید. ابتدا با استفاده از نرم‌افزار آماری براساس ۳ پارامتر اصلی، تعداد ۲۰ آزمایش با در نظر گرفتن پارامترهای موثر (غلظت

پرسولفات، شدت امواج فراصوت و زمان انجام فرایند) طراحی شد. داده‌های بدست آمده در جدول ۴ آمده است. درصد تخریب تحت شرایط متغیرهای مورد آزمایش با تأکید بر توانایی فرایند فعالسازی فراصوتی پرسولفات و نیز اهمیت مدل‌سازی فرایند در محدوده ۹/۰۱ تا ۵۸/۰۵ درصد قرار دارد. نحوه تغییرات باقی‌مانده استودنت (Studentzed) در مقابل مقادیر برازش شده (پیش‌بینی شده) در نمودار ۱ ارائه شده است. در این نمودار نقاط باید به صورت اتفاقی توزیع شده باشند، نمودار گویای این است که نقاط از یک الگوی خاص پراکنندگی تصادفی تبعیت می‌کنند^{۱۷}. نمودار ۲، نمودار خطا بر-حسب ترتیب انجام آزمایش نشان‌دهنده خطاهای مخفی و تأثیرگذار بر روی پاسخ است. در حالت عادی این نمودار باید از الگوی تصادفی پیروی کند. وجود روند خاص در نمودار ۲

سولفات، انتقال الکترون و مکانیسم واکنش رادیکال‌های هیدروکسیل، ربودن هیدروژن از باندهای O-H و C-H، N-H و افزودن آن به بخش اولفینی و یا حلقه‌های آروماتیک می‌باشد.^{۱۶}



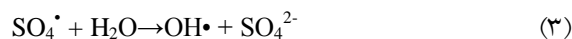
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ به عنوان عامل اکسیدکننده در فرآیند و منبع تولید $\text{SO}_4^{\bullet-}$ شناخته شده است، با افزایش غلظت $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ رادیکال سولفات بیشتری تولید شده که به طبع کارایی فرآیند را افزایش می‌دهد. طبق مطالعات انجام شده افزایش غلظت $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ بیش از حد معینی نه تنها کارایی فرآیند را در تخریب آلاینده افزایش نمی‌دهد، بلکه به عاملی جهت ربایش و مصرف رادیکال $\text{SO}_4^{\bullet-}$ موجود در محیط دوغابی خاک تبدیل می‌شود که کاهش کارایی فرآیند را در پی خواهد داشت. رابطه ۸ گویای این مطلب است.^{۱۴}



در این پژوهش نیز افزایش غلظت پرسولفات سدیم تا 0.2 mol باعث افزایش کارایی فرآیند در تخریب PHE شده است، که نمودارهای ۴ و ۵ این مطلب را تایید می‌کند. Libin و همکارانش (۲۰۱۶) تخریب هیدروکربن‌های سنگین موجود در زغال‌سنگ موجود در خاک‌های پالایشگاه را توسط فرآیند پرسولفات/اولتراسونیک بررسی نموده و گزارش کردند که راندمان حذف فرآیند اولتراسونیک به تنهایی پایین است. آن‌ها همچنین گزارش کردند که پرسولفات/امواج اولتراسونیک کارایی بالاتری را نسبت به پرسولفات/حمام آب، دارا می‌باشند بطوریکه در فرآیند اولی کارایی فرآیند با توان 60% شدت امواج اولتراسونیک با مقدار 0.25 mol (80°C) در مدت زمان 140 min ، 65% و در فرآیند دومی با همان شرایط به میزان 46% بدست آمد که با پژوهش حاضر تقریباً مطابقت دارد و تفاوت در کارایی فرآیند بدلیل دمای بالا در سرعت انجام واکنش در

نشان می‌دهد که یک فاکتور مربوط به زمان روی پاسخ تأثیر دارد و برای رفع این عیب باید آزمایشات را به ترتیب تصادفی انجام داد یا آن‌ها را بلوک‌بندی کرد. نمودار ۲ بیانگر این است که داده‌ها به صورت تصادفی پراکنده شده و هیچ یک از داده‌ها از محدوده انحراف معیار خارج نشده‌اند. در نمودار ۳ مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل برحسب مقادیر واقعی (نتایج تجربی) رسم شده است. این نمودار نیز تأکید می‌کند که مدل انتخاب شده، مقادیر تجربی را به خوبی تشریح می‌کند زیرا نقاط حول خطی با شیب واحد قرار دارند که این امر نشان‌دهنده تطابق خوب مدل و داده‌ها می‌باشد.^{۱۸} مطابق با داده‌های جدول ۴ مقدار F (برابر $48/12$) نشان‌دهنده معنی‌دار بودن مدل است. براساس مقدار F محاسبه شده برای هر متغیر، معنی‌دار بودن تأثیر آن بر پاسخ، تایید شده است. مطابق با تجزیه و تحلیل صورت گرفته، غلظت پرسولفات ($F=74/44$) تأثیر گذارترین عامل در کارایی فرآیند شناخته شد و متغیرهای شدت امواج فراصوت و زمان انجام فرآیند بترتیب در رده‌های بعدی اهمیت هستند.

با توجه به اینکه pH خاک در محدوده خنثی و به میزان $7/34$ می‌باشد رادیکال‌های سولفات با $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ محیط دوغابی واکنش داده و رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌شوند.^{۱۶} (رابطه ۳ و ۴).



رادیکال‌های هیدروکسیل در مقایسه با رادیکال‌های سولفات پتانسیل اکسیداسیون بالاتری را با توجه به نیمه عمر بالا دارند اما به دلیل واکنش انتخابی به راحتی به وسیله گونه‌های غیرهدف ربایش و یا تبدیل به H_2O_2 می‌شود (روابط ۷-۵) در حالی که رادیکال‌های سولفات بصورت واکنش‌های انتخابی عمل می‌کنند.^{۱۶} اختلاف در مکانیسم‌های واکنش نیز می‌تواند منجر به تفاوت در میزان تخریب PHE در شرایط اسیدی و قلیایی خاک شود زیرا مکانیسم واکنش رادیکال‌های

از آن است که از دیگر فاکتورهای مؤثر در فرایند اکسیداسیون PS با استفاده از US جهت تخریب فنانترون، زمان انجام فرایند ($P < 0.0096$) می‌باشد. با افزایش زمان انجام فرایند، تولید رادیکال‌های سولفات افزایش یافته و به موازات آن کارایی تخریب افزایش می‌یابد.^{۱۹} نتایج مطالعه پیش‌رو با مطلب فوق همخوانی دارد، بدین صورت که با افزایش زمان ماند، میزان درصد تخریب افزایش می‌یابد که به دلیل بیشتر شدن تعداد برخورد و تماس اکسیدکننده با مولکول‌های فنانترون و در نتیجه اکسیداسیون بیشتر فنانترون می‌باشد. نتایج مطالعات دیگر نیز با نتایج این مطالعه در زمینه تأثیر زمان تماس همخوانی دارد.^{۱۹-۲۱} نتایج پژوهش Libin Peng و همکارانش (۲۰۱۶) در حذف هیدروکربن‌های سنگین توسط فرایند PS/US نشان داد که تخریب کامل آلاینده با غلظت پرسولفات برابر $mol\ 0.1$ تا 0.4 در بازه‌های زمانی $30\ min$ ، 60 و 120 بترتیب برابر 0.54% ، 0.76% و 0.83% اتفاق می‌افتد. در این پژوهش زمان بهینه $120\ min$ به دست آمد و با افزایش زمان واکنش کارایی حذف فنانترون افزایش قابل توجهی نیافت که زمان بهینه بدست آمده با مطالعه حاضر همخوانی دارد.^{۱۹}

نتایج مطالعه پیش رو نشان داد که فعالسازی فراصوتی پرسولفات توانست $0.58/0.05\%$ از فنانترون را از خاک با بار آلودگی $500\ mg/kg$ با شرایط بهینه غلظت PS برابر $mol\ 0.2$ ، زمان واکنش $120\ min$ و شدت امواج فراصوتی با توان 0.70% ، با طراحی روش ترکیبی مرکزی همراه با رویه سطح پاسخ حذف نماید. بنابراین با توجه به بالابودن بار آلودگی خاک در مطالعه حاضر و نتایج حاصل، می‌توان اذعان داشت فرایند اکسیداسیون شیمیایی فعالسازی فراصوتی پرسولفات روشی مؤثر در پاکسازی خاک‌های آلوده به فنانترون می‌باشد.

سپاسگزاری

این طرح با حمایت‌های مادی و معنوی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی ایران انجام شده است. لذا بدین وسیله

مطالعه صورت گرفته، می‌باشد.^{۱۹} استفاده از امواج فراصوت یک تکنولوژی موفق جهت تخریب آلاینده‌های آلی بوده که با تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در فرآیند حباب‌سازی و حمله به ساختار ترکیبات آلی باعث شکسته شدن پیوندها و در نتیجه حذف این ترکیبات می‌گردد. انرژی امواج فراصوت با تولید رادیکال‌های آزاد واکنش‌پذیر با طول عمر کوتاه که در نتیجه کاویتاسیون شدید ایجاد می‌شوند، بر واکنش‌های شیمیایی تأثیر می‌گذارد. به علاوه امواج فراصوت نسبت انتقال جرم در یک محیط را از راه اغتشاش و آشفتگی افزایش می‌دهد.^{۱۹} امواج اولتراسونیک هنگامیکه درون یک سیستم، تولید و پخش می‌شود سبب منقبض و منبسط شدن محیط به طور متناوب می‌شود که می‌تواند انرژی بالایی را در محیط پخش کند. اگر هنگام انبساط محیط، تنش کششی ایجاد شده از تنش کششی محیط تجاوز کند حباب ایجاد می‌شود که مبتنی بر حفره‌سازی صوتی است که شامل شکل‌گیری، رشد و فروپاشی حباب‌ها در محیط است، به بیان دیگر با ایجاد سیکل‌های انقباض و انبساط مداوم، ملکول‌های محیط دوغابی مرتعش می‌شوند و با افزایش فاصله ملکولی بیش از حد بحرانی یا همان شعاع اندروالسی، حباب‌هایی با فشار و انرژی درونی بالایی تولید شده که موقع ترکیدن انرژی زیادی ایجاد می‌کنند.^{۲۰}

کارایی کم فرآیند US به تنهایی در تخریب PHE می‌تواند به این دلیل باشد که اگرچه امواج فراصوت باعث تولید حفره، ایجاد حباب و انفجار ناحیه‌ای می‌شود و این انفجارها موجب شکست مولکول‌های محیط و زنجیره‌های مولکولی ترکیبات آلی می‌گردد، اما علی‌رغم محاسن و کاربردهایی که امواج US دارد، نتایج مطالعات متعدد در چند سال اخیر نشان داد که کاربرد این فرآیند به تنهایی در تخریب، ضعیف عمل می‌کند. در نتیجه برای غلبه بر این مشکل فرآیند فعالسازی فراصوتی به صورت ترکیبی با فرآیندهای دیگر نظیر US/H_2O_2 و یا فرایند US/PS، انجام می‌شود.^{۲۰،۲۱} نتایج آنالیز واریانس حاکی

References

1. Rezaei Kalantary R, Esrafil A, et al. Modification of PAHs Biodegradation with Humic Compounds. *Soil Sediments*. 2013; 22(2):185-98.
2. Baneshi MM, Kalantary RR, Jonidi Jafari A, Nasser S, Jaafarzadeh N and Esrafil A. Effect of bioaugmentation to enhance phytoremediation for removal of phenanthrene and pyrene from soil with Sorghum and Onobrychis sativa. *J Environ Health Scie Eng* 2014; 317(4): 169-79.
3. Khosravi M. 2007. Oil Chemistry: Methods and refined products, refineries. Iran: University of Tehran press.
4. Li R, Liu Y, Cheng W, Zhang W, Xue G, Ognier S. Study on remediation of phenanthrene contaminated soil by pulsed dielectric barrier discharge plasma: The role of active species. *Chem Eng J*. 2016; 296(9): 132-40.
5. Atlas RM, Philp J. 2005. Bioremediation: applied microbial solutions for real-world environmental cleanup: ASM press, Washington, DC.
6. yang I, jin M, tong C. & xie S. Study of dynamic sorption and desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons in silty-clay soil. *J Hazard Mater* 2013(244)245, 77-85.
7. Flotron V, Delteil C, Padellec Y, Camel V. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. *Chemosphere* 2005; 59(10): 1427-37.
8. Lee GT, Ro HM, Lee SM. Effects of triethyl phosphate and nitrate on electrokinetically enhanced biodegradation of diesel in low permeability soils. *Environ Technol* 2008; 28(8): 853-60.
9. Liu S-H, Zeng G-M, Niu Q-U, Liu Y, et al. Bioremediation mechanisms of combined pollution of PAHs and heavy metals by bacteria and fungi: A mini review. *Bioresource Technol* 2017; 224(1): 25-33.
10. Alcántara MT, Gómez J, Pazos M, Sanromán MA. Combined treatment of PAHs contaminated soils using the sequence extraction with surfactant-electrochemical degradation. *Chemosphere* 2008; 70(8): 1438-44.
11. Hongjiang P, Liya Xu, Wei Zh, Fuwen Li, Xin Lu, Wei Lu, Kuangfei L. Different kinds of persulfate activation with base for the oxidation and mechanism of BDE209 in a spiked soil system. *Sci Total Environ* 2017; (574): 307-13.
12. Rocío M, Pedro M. D.G, Antonio J. Remediation of a soil chronically contaminated with hydrocarbons through persulfate oxidation and bioremediation. *Sci Total Environ* 2018; 618: 518-30.
13. Monteagudo JM, Durán A, Latorre J, Expósito AJ. Application of activated persulfate for removal of intermediates from antipyrine wastewater degradation refractory towards hydroxyl radical. *J Hazard Mater* 2015; 306: 77-86.
14. Libin P, Li W, Xingting Hu, Peihui Wu, Xueqing W. Ultrasound assisted, thermally activated persulfate oxidation of coal tar DNAPLs. *J of Hazard Mat*. 2016(318): 497-506.
15. Sayara T, Sarrà M, Sánchez A. Optimization and Enhancement of Soil Bioremediation by Composting Using the Experimental Design Technique. *Biodegradation* 2010; 21(3): 345-56.
16. Xiaoyong L, Dan Zh, Xiulan Y, Scott G. Hulingba. Identification of persulfate oxidation products of polycyclic aromatic hydrocarbon during remediation of contaminated soil. *J Hazard Mater* 2014; 276: 26-34.
17. Lazic Ž.R. Design of Experiments in Chemical Engineering: A Practical Guide: Federal Republic of Germany: Wiley-Vch. 2004.
18. L.M. Martínez Álvarezac, A.Lo. Balbob, W.P. Mac CormackacL, A.M. Rubertoac. Bioremediation of a petroleum hydrocarbon-contaminated Antarctic soil: Optimization of a biostimulation strategy using response-surface methodology (RSM). *Cold Reg Sci Technol* 2015; 119: 61-7.
19. Xie J-H, Shen M-Y, Nie S-P, Li C, Xie M-Y. Decolorization of polysaccharides solution from *Cyclocarya paliurus* (Batal.) Iljinskaja using ultrasound/H₂O₂ process. *Carbohydr Polym* 2011; 84(1): 255-61.
20. Libin P, Dayi D, Mengyun Gu, Xuteng F, Qiyu Zh. Remediation HCHs POPs-contaminated soil by activated persulfate technologies: Feasibility, impact of activation methods and mechanistic implications. *Sep Purif Technol* 2015; 150: 215-22.
21. Peluffo M, Pardo F, Santos A, Romero A. Use of different kinds of persulfate activation with iron for the remediation of a PAH-contaminated soil. *Sci Total Environ* 2016; 563-564: 649-56.

Evaluation of Efficiency of Persulfate Activated with Ultrasonic Waves in Phenanthrene Degradation from Soil Environments by Central Composite Design Method

Motahareh Harati¹, Roshanak Rezaei Kalantary^{2*}

1. PhD Student in Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health,
Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

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

* E-mail: roshanak.r.k@gmail.com

Received: 4 Mar 2018 ; Accepted: 10 Jul 2018

ABSTRACT

Background and Purpose: PAHs and their derivatives have a complex and stable molecular structure with low biodegradability and have from the compounds in the crude oil. The object of this study was to evaluation of efficiency of persulfate activated with ultrasonic waves in Phenanthrene degradation from Soil environments by central composite design.

Methods: The soil samples were homogenized and filtered using a 2.0 mm sieve. Then, Phenanthrene solution (PHE) was added into soil sample. In order to carry out the chemical oxidation process, Probe Ultrasonic Wave Generator place out inside the reaction chamber Contains Persulfate/soil slurry environment. A central composite design (CCD) was used for designing and optimizing the operation parameters such as sodium Persulfate concentration, Ultrasound intensity and contact time. The synergy of processes in the system was also studied in optimal conditions.

Results: ANOVA results indicated that the effect of persulfate concentration, ultrasound intensity and contact time and binary interactions were significant. The Persulfate concentration, has the most significant effect on the phenanthrene degradation. The highest efficacy of the phenanthrene degradation (%58.05) was obtained in the conditions: initial concentration of persulfate =0.2 mol, ultrasonic waves with power = %70, and contact time = 120 min. By applying $S_2O_8^{2-}$ in a separate approach after 120 min the efficiency was 9.2% while at these conditions, the efficiency of the ultrasonic process was only 3.4%. By contrast, the combined PS/US process could remove %58.05 of phenanthrene.

Conclusion: The results of this study indicated that, the application of the PS/US process is an effective method for purification of Phenanthrene contaminated soils.

Keywords: Phenanthrene, $S_2O_8^{2-}$, ultrasonic waves, soil