

# بهینه‌سازی فرایند سونوالکترپراکسون با الکترودهای گرافن - تیتانیوم در حذف سم ۲ و ۴- دی‌کلروفلئوکسی استیک اسید از پساب سنتتیک با استفاده از مدل رویه پاسخ

جمال مهرعلی پور<sup>۱\*</sup>، مجید کرمانی<sup>۳،۴</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری تخصصی (Ph.D) مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.

<sup>۲</sup> عضو شورای مرکزی کمیته تحقیقات دانشجویی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران

<sup>۳</sup> مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

<sup>۴</sup> دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۸/۲۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۱۶

## چکیده

**زمینه و هدف:** فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته هیبریدی توانایی تجزیه آفت‌کش‌ها را دارند. هدف از این مطالعه، بهینه‌سازی فرایند سونوالکترپراکسون در حذف (2,4 D) از محیط‌های آبی با استفاده از مدل رویه پاسخ بود.

**مواد و روش‌ها:** پیلوت مورد استفاده شامل سیستم ازن‌زنی، التراسونیک و منبع جریان مستقیم الکتریکی بود. دو الکتروده گرافن بعنوان آنود و دو الکتروده تیتانیوم بعنوان کاتد بصورت تک قطبی مستقیم به منبع وصل بودند. pH محیط، جریان الکتریکی مستقیم، غلظت گاز ازن، زمان واکنش و غلظت اولیه آلاینده بعنوان پارامترهای تأثیرگذار، بهینه‌سازی شدند. در شرایط بهینه، میزان حذف COD و TOC، سینتیک فرایند، اثر هم‌افزایی متغیرها، حضور رابنده‌های رادیکال و غلظت بهینه الکترولیت تعیین شدند.

**یافته‌ها:** بازده فرایند در محدوده ۵۵ تا ۹۰ درصد بود. شرایط بهینه مدلسازی شده عبارت است از  $pH=6/04$ ، غلظت ازن برابر ۲ میلی‌گرم در لیتر در دقیقه، جریان الکتریکی برابر ۱ آمپر، غلظت آلاینده برابر ۳۰/۳ میلی‌گرم در لیتر و زمان واکنش ۱۰۳ دقیقه در حضور امواج التراسونیک با فرکانس ۴۰ کیلوهرتز است. کارایی فرایند در این شرایط، ۹۵ درصد بدست آمد. میزان حذف COD و TOC به ترتیب ۷۱ و ۶۳ درصد بود. سینتیک فرایند از سینتیک درجه اول پیروی می‌کند. مقدار P-Value و F-Value توسط آنالیز ANOVA به ترتیب ۰۰۳۳۰ و ۲۴/۱۹ تعیین شد که بیانگر معنادار بودن مدل است. مقادیر ضرایب همبستگی، همبستگی تطبیق یافته و پیش‌بینی شده به ترتیب ۰/۹۴، ۰/۸۴ و ۰/۸۹ تعیین شد.

**نتیجه‌گیری:** فرایند مورد استفاده، دارای کارایی مناسبی در حذف آلاینده 2,4 D است. بدلیل عدم استفاده از مواد شیمیایی، این فرایند بعنوان یک فرایند دوستدار محیط زیست می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** فرایند سونوالکترپراکسون، آفت‌کش 2,4 D، بهینه‌سازی، محیط‌های آبی، مدل رویه پاسخ

## مقدمه

امروزه استفاده از آفت‌کش‌ها برای کنترل آفات افزایش یافته است. غلظت این ترکیبات در منابع مختلف مانند روان-آب‌های کشاورزی تا ۵۰۰ میلی گرم در لیتر هم می‌رسد<sup>۱،۲</sup>. استفاده گسترده از آفت‌کش‌های خانواده کلره، دلیل اصلی آلودگی منابع است. ترکیبات این خانواده دارای پتانسیل ایجاد سرطان و جهش‌زایی هستند<sup>۳</sup>. ۲ و ۴ دی‌کلروفلوئوکسی استیک اسید (2,4 D) یکی از اعضای اصلی این خانواده است که به-دلیل قیمت پایین، خاصیت انتخابی، انحلال بالا در آب (۳۰۰ میلی گرم در لیتر) و ضریب جذب پایین در خاک، بصورت گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد<sup>۱</sup>. نیمه عمر این ترکیب بین ۲۰ تا ۳۱۲ روز است<sup>۲</sup>. کمیسیون اروپا حداکثر غلظت مجاز یک نوع آفت‌کش در منابع را ۰/۱ میکروگرم در لیتر و غلظت کل آفت‌کش‌ها را ۰/۵ میکروگرم در لیتر تعیین کرده است. همچنین WHO حداکثر غلظت قابل قبول در آب آشامیدنی را ۷۰ میکروگرم در لیتر تعیین کرده است<sup>۴،۱</sup>. فرایندهای مورد استفاده در حذف 2,4 D شامل فرایندهای جذب سطحی<sup>۵</sup>، الکتروشیمیایی<sup>۶</sup>، فوتوکاتالیست، ازن‌زنی<sup>۷</sup> و فوتوفنتون<sup>۸</sup> است. که هریک دارای مزایا و معایب خاص خود هستند. گاز ازن برای گندزدایی و اکسیداسیون آلاینده‌ها در محیط‌های آبی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در طی فرایند ازن‌زنی متداول (ساده)، آلاینده‌ها توسط مولکول‌های ازن و رادیکال هیدروکسیل حاصل از تجزیه ازن تخریب می‌شوند. مولکول ازن یک اکسید کننده انتخابی است و ترجیحا با آلاینده‌های آلی که دارای ساختار الفین، ترکیبات آروماتیک فعال، سولفور یا آمین هستند، واکنش می‌دهد. رادیکال هیدروکسیل اکسید کننده غیرانتخابی است و با تمامی ترکیبات آلی سریعاً واکنش می‌دهد<sup>۹</sup>. از معایب ازن‌زنی می‌توان به تولید ترکیبات حدواسط مانند آلدهیدها، کربوکسیلیک اسید اشاره نمود. برای بهبود کارایی فرایند ازن‌زنی، از فرایندهای تلفیقی مانند ازن/هیدروژن پراکسید، ازن/اشعه ماورابنفش، ازن‌زنی کاتالیستی

استفاده می‌شود<sup>۱۱</sup>. این فرایندهای تلفیقی باعث افزایش تولید رادیکال‌های اکسید کننده بویژه رادیکال هیدروکسیل می‌گردد<sup>۱۰،۱۵</sup>. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته هیبریدی با بکارگیری همزمان چند مکانیسم باعث تسریع روند تجزیه آلاینده می‌شوند. در این فرایندها دو یا بیشتر از دو مکانیسم تلفیق شده و کارایی را افزایش می‌دهند<sup>۱۶</sup>. الکتروفنتون، فوتوالکتروفنتون و فوتوالکتروکاتالیست و سونوالکتروکاتالیست از جمله فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته هیبریدی هستند<sup>۱۷،۱۸</sup>. فرایند پراکسون، فرایندی است که طی آن هیدروژن پراکسید در حضور مولکول ازن به رادیکال هیدروکسیل تبدیل شده و افزایش کارایی را در پی دارد<sup>۱۹</sup>. اگر در این فرایند از جریان الکتریکی مستقیم با الکترودهایی بر پایه کربن استفاده شود، هیدروژن پراکسید در محل واکنش (In-situ) تولید خواهد شد که به فرایند الکتروپراکسون (EPP) شناخته می‌شود (رابطه ۱)<sup>۹</sup>.



فرایند الکتروپراکسون توانایی فایده آمدن بر کاستی‌های فرایندهای ازن‌زنی ساده و الکترولیز را دارا می‌باشد<sup>۹،۲۰</sup>. این فرایند سرعت واکنش و کارایی حذف آلاینده‌ها را بویژه آلاینده‌هایی که مولکول ازن توانایی حذف آن‌ها را ندارد، بهبود می‌بخشد<sup>۹</sup>. علاوه بر آن فرایند الکتروپراکسون مواد جانبی خطرناک مانند پلی‌مرها و برومات‌ها که در طی فرایند ازن‌زنی ساده و الکترولیز تولید می‌شوند را کاهش می‌دهد<sup>۲۰</sup>. در فرایند الکتروشیمیایی، اکسیژن ورودی در سطح کاتد به هیدروژن پراکسید تبدیل می‌شود و واکنش‌های بعدی را شکل می‌دهد<sup>۲۱،۲۲</sup>. آلاینده‌ها در فرایند الکترولیز توسط مکانیسم انتقال مستقیم الکترون در سطح آند یا بر اساس واکنش شیمیایی با عوامل اکسید کننده مانند  $\text{HClO}$ ،  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  و رادیکال هیدروکسیل که بصورت الکتروشیمیایی در سطح آند تشکیل شده‌اند، تجزیه می‌شوند<sup>۲۳</sup>. علاوه بر آن در فرایند الکتروپراکسون، آلاینده توسط واکنش‌های کاتدی مستقیم نیز

حاوی ترکیبات آلی مقاوم استفاده کرده‌اند. نتایج مطالعه بیانگر کارایی مناسب این فرایند در تصفیه فاضلاب است<sup>۲۸</sup>. بر اساس مقدمه ارایه شده، هدف از این مطالعه بهینه‌سازی و مدل سازی فرایند سونوالکتروپراکسون در حذف 2,4,D از پساب سنتتیک با طراحی ترکیبی مرکزی بود.

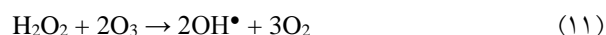
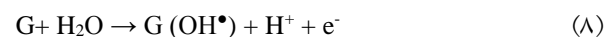
## مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی مورد استفاده: سم 2,4 D با خلوص ۹۸ درصد (جدول ۱) از شرکت سیگما-آلد ریچ، سدیم سولفات، پتاسیم مونو فسفات، متانول از شرکت مرک و ویال COD از شرکت لاوی باند تهیه شدند. الکترودهای گرافن و تیتانیوم با ابعاد (۱۵×۲ سانتی‌متر) از شرکت ایمن گستر ایرانیان خریداری شدند. محلول‌های مورد استفاده با آب دیونایز، بصورت روزانه تهیه شدند. در این مطالعه جهت تامین اکسیژن خالص از کپسول اکسیژن، ازن ژنراتور (OI80F/DST, Oznone service, Canada Philips, P405, ADAK, China)، دستگاه اولتراسونیک (Alfa, USA)، pH متر (sensual.HACH, USA)، میکسر (Alfa, USA G1238C)، دستگاه کاروماتوگرافی با کارایی بالا (Agilent Tec, DR 6000, HACH)، اسکتروفوتومتر (Multi N/C3100, AnalytivJena) استفاده شدند.

## راه‌اندازی پایلوت فرایند سونوالکتروپراکسون

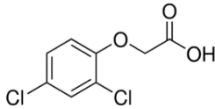
پایلوت مورد استفاده در این مطالعه شامل یک محفظه واکنش از جنس پلاکسی گلاس با حجم مفید ۵۰۰ سی‌سی بود (شکل ۱). گاز ازن بصورت مستمر توسط ازن ژنراتور تولید شده و به داخل راکتور توسط دیفیوزر حباب ریز تزریق شد. غلظت گاز ازن تزریقی توسط ازن ژنراتور، تنظیم شد. دو الکتروده گرافن بعنوان آند و دو الکتروده تیتانیوم بعنوان کاتد بصورت یک در میان و با فاصله یک سانتی‌متر از هم بصورت تک قطبی مستقیم به دستگاه تولید جریان مستقیم، متصل شدند.

تجزیه می‌شوند<sup>۲۴</sup>. الکترودهای گرافن به دلیل دارا بودن سطح خنثی، کارایی بالایی در تولید هیدروژن پراکساید و رادیکال هیدروکسیل دارند<sup>۲۳</sup>. مجموعه فعلل انفعالات رخ داده در فرایند الکتروپراکسون در روابط ۲ تا ۱۱ نشان داده شده است.



استفاده از امواج التراسونیک در فرایند الکتروپراکسون باعث افزایش هرچه بیشتر فعال‌سازی مولکول‌های ازن و هیدروژن پراکساید می‌شود. این فرایند هیبریدی سونوالکتروپراکسون (US-EP) نام‌گذاری می‌شود. در واقع فرایند سونوالکتروپراکسون تلفیقی از سه مکانیسم ازن‌زنی ساده، الکترولیز و سونولیز است که بصورت مستقیم و غیر مستقیم آلاینده را تجزیه می‌کند<sup>۲۵</sup>. مدل رویه پاسخ (RSM) مدل تجربی ریاضی که رفتارهای واقعی و شبیه سازی شده کارایی فرایند بر اساس متغیرهای مختلف را بهینه سازی می‌کند<sup>۲۶</sup>. طراحی ترکیبی مرکزی (CCD) زیرمجموعه RSM است که برای مدل سازی و بهینه سازی مطالعات تجربی استفاده می‌شود. کرمانی و همکارانش در سال ۲۰۱۸، کارایی فرایند پرسولفات فعال شده با استفاده از هماتیت طبیعی را در حذف آفت‌کش 2,4 D از محیط‌های آبی را مورد بررسی قرار داده‌اند. در شرایط بهینه، فرایند مذکور قادر است ۶۸/۱ درصد از آلاینده اولیه را حذف نماید<sup>۲۷</sup>. Dawei Liang و همکارانش در سال ۲۰۱۹، از فرایند الکتروپراکسون در تصفیه فاضلاب

جدول ۱: برخی مشخصات علفکش 2, 4 D

اطلاعات، خصوصیات و شماتیک	ساختمان
	<chem>C8H6Cl2O3</chem>
	
خصوصیات شیمیایی و ساختاری	
جرم مولی	۲۲۱/۰۴ گرم بر مول
نقطه ذوب	۱۴۰/۵ درجه سلسیوس
نقطه جوش	۱۶۰ درجه سلسیوس
شکل ظاهری	سفید متمایل به زرد
انحلال در آب	۹۰۰ میلی گرم در لیتر
LD50	۵۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم (دهانی، همستر) ۱۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم (دهانی، سگ) ۳۴۷ میلی گرم بر کیلوگرم (دهانی، موش) ۶۹۹ میلی گرم بر کیلوگرم (دهانی، رت)
pKa in 298.15 k	۲/۸

رابطه ۱۲ استفاده شد.

$$\text{Removal efficiency}(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (11)$$

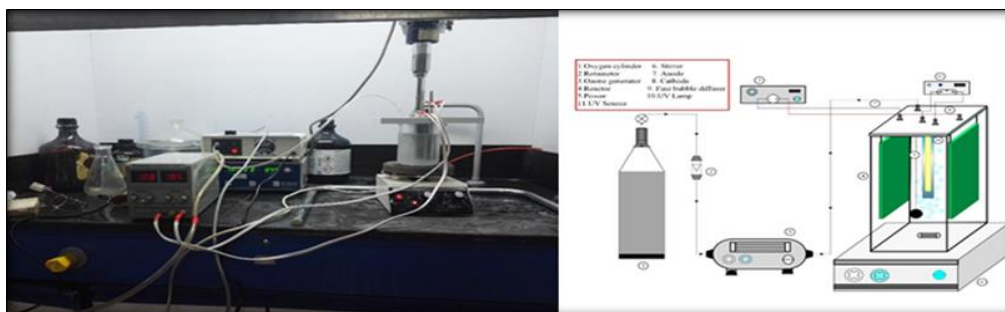
$C_0$ : غلظت اولیه بر حسب میلی گرم در لیتر،  $C_e$ : غلظت

نهایی بر حسب میلی گرم در لیتر

پس از تعیین شرایط بهینه فرایند، اثر هم افزایی متغیرها، سینتیک واکنش، تاثیر غلظت الکترولیت، تاثیر حضور رایبدهای رادیکال، میزان کاهش COD و TOC تعیین شدند.

پراپ التراسونیک با توان ۳۵۰ وات و فرکانس ۴۰

کیلوهرتز در میانه راکتور تعبیه شد. نمونه برداری از عمق ۱۰ سانتی متر توسط پی پیت انجام گرفت. جهت قرائت آلاینده از HPLC با فاز متحرک متانول و بافر فسفات به نسبت ۷۰ به ۳۰ در طول موج ۲۸۳ نانومتر و مدت زمان ۱۰ دقیقه استفاده شد.<sup>۲۷</sup> همچنین TOC و COD بر اساس دستورالعمل ارایه شده در کتاب مرجع آزمایشات آب و فاضلاب اندازه گیری شد.<sup>۲۹</sup> جهت تعیین کارایی حذف 2, 4 D، COD و TOC از



شکل ۱: طرح شماتیک و واقعی پایلوت فرایند US-EP

جدول ۲: خلاصه طراحی فرایند بر اساس CCD

نشانه	نام	واحد	پایین ترین سطح	بالا ترین سطح	حد پایین	حد بالا	میانگین	انحراف معیار
A	pH	-	۲	۱۰	۴	۸	۶	۱/۸۱
B	غلظت ازن	Mg/l.hr	۰/۵	۲/۵	۱	۲	۱/۵	۰/۴۵
C	جریان الکتریکی	A	۰/۲۵	۱/۲۵	۰/۵	۱	۰/۷۵	۰/۲۲
D	غلظت 2, 4 D	Mg/l	۵	۱۰۵	۳۰	۸۰	۵۵	۲۲/۵۹
E	زمان واکنش	min	۳۰	۱۵۰	۶۰	۱۲۰	۹۰	۲۷/۱۱

### طراحی آزمایش: طراحی آزمایش، جهت بهینه سازی

متغیرها در راستای بهبود کارایی و کاهش خطای آزمایش استفاده شد. برای طراحی، آنالیز، مدل سازی و پیش بینی شرایط بهینه فرایند در حذف 2,4 D، از طراحی ترکیبی مرکزی با نرم افزار دیزاین اکسپرت نسخه ۱۰ استفاده شد. محدوده و سطوح متغیرها در جدول ۲ ارائه شده است. طراحی بر اساس small fraction انجام گرفت. پاسخ های اندازه گیری شده شامل حذف 2,4 D در مراحل مختلف بود. نتایج بدست آمده، با آنالیز آماری ANOVA بررسی شد. نتایج توسط گراف های سه بعدی بر اساس تاثیر متغیرها نمایش داده شد. P-Value با سطح اطمینان ۹۵ درصد به منظور ارزیابی اثر توابع مدل مورد استفاده قرار گرفت.

در ادامه ترم های تک جزیی و برهمکنش های بین متغیرهای تاثیر گذار بر کارایی فرایند فیت شدند و بهینه سازی با مدل درجه دو چند جمله ای در ۵ متغیر تک جزیی، ۱۰ متغیر برهمکنشی و ۵ متغیر انحنای انجام شد. ضرایب همبستگی ( $R^2$ ,  $R^2$  adj.  $R^2$  predict) تعیین شد.

### یافته ها

#### طراحی ترکیبی مرکزی: برای یافتن بهترین شرایط فرایند،

مدل رویه پاسخ، استفاده شد. در جدول ۳، مقادیر پیش بینی شده و واقعی ارائه شده است. بر اساس نتایج بدست آمده، حداکثر و حداقل کارایی فرایند ۹۰ و ۵۵ درصد است.

آنالیز واریانس بر اساس P-Value با فاصله اطمینان ۹۵ درصد، متغیرهای تاثیر گذار را مشخص نمود و ترم هایی که دارای مقادیر بالاتر از P-Value ۰/۰۵ بودند، حذف شدند. جدول ۴ نتایج حاصل از آنالیز واریانس مطالعه را نمایش می دهد.

بر اساس نتایج آنالیز، مقادیر P-Value و F-Value به ترتیب ۰/۰۰۳ و ۲۴/۱۹ بدست آمد. همچنین P-Value پارامتر فقدان تناسب (Lack of fit) ۰/۵۴ بدست آمد که بیان کننده این موضوع است که مدل انتخاب شده دارای تناسب است. رابطه ۱۳، رابطه ریاضی بین متغیرها در فرایند را نمایش می دهد.

$$\begin{aligned} \text{Efficiency (\%)} = & 72.9 - (2.8 \times \text{pH}) - (27.9 \times \text{Ozone}) - \\ & (7.8 \times \text{Current}) - (0.4 \times 2.4 \text{ D}) + (0.01 \times \text{Time}) - \\ & (0.5 \times \text{pH} \times \text{Ozone}) - (4.0 \times \text{pH} \times \text{Current}) + (1.0 \times \text{Ozone} \times \text{Current}) \\ & + (0.02 \times \text{Ozone} \times 2.4 \text{ D}) - (0.1 \times \text{Ozone} \times \text{Time}) - (0.07 \times \\ & \text{Current} \times 2.4 \text{ D}) + (1.6 \times \text{Current} \times \text{Time}) \end{aligned}$$

ضرایب همبستگی ( $R^2$ ,  $R^2$  adj.  $R^2$  predict) تطبیق یافته و  $R^2$  پیش بینی شده) به ترتیب (۰/۹۴، ۰/۸۴ و ۰/۸۹) تعیین شد که دارای همبستگی مطلوبی بین مقادیر پیش بینی شده و تجربی هستند. شکل ۱ نمودار تشخیص مدل بر اساس نرمال پلات و مقادیر پیش بینی در مقابل مقادیر باقی مانده مطالعه را نشان می دهد. بر اساس این تصویر، همبستگی مناسبی بین نتایج وجود دارد و مطالعه دارای صحت قابل قبول است.

بهینه‌سازی فرایند سونوالکترپراکسون با الکترودهای گرافن-تیتانیوم در....

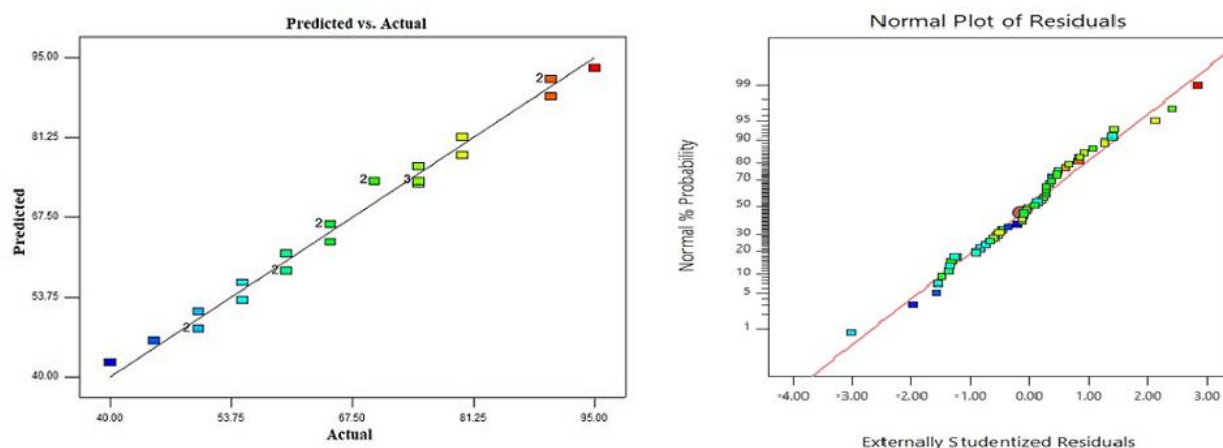
**جدول ۳:** مراحل آزمایش فرایند US-EP و مقادیر تجربی و تئوریک

مراحل آزمایش	متغیرها						کارایی فرایند (درصد)
	pH	غلظت گاز ازن (میلی گرم در لیتر در دقیقه)	جریان الکتریکی (آمپر)	غلظت اولیه سم (میلی گرم در لیتر)	زمان واکنش (دقیقه)	تئوری	تجربی
۱	۸	۲	۰/۵	۳۰	۱۲۰	۶۶	۶۵
۲	۶	۱/۵	۰/۲۵	۵۵	۹۰	۶۲	۶۰
۳	۴	۲	۱	۸۰	۶۰	۷۴	۷۵
۴	۲	۱/۵	۰/۷۵	۵۵	۹۰	۵۲	۵۰
۵	۸	۱	۱	۸۰	۶۰	۵۴	۵۵
۶	۴	۲	۰/۵	۸۰	۱۲۰	۶۶	۶۵
۷	۶	۱/۵	۰/۷۵	۵۵	۹۰	۷۰	۷۰
۸	۴	۱	۱	۸۰	۱۲۰	۶۱	۶۰
۹	۶	۱/۵	۰/۷۵	۵۵	۱۵۰	۷۵	۷۵
۱۰	۶	۱/۵	۰/۷۵	۵۵	۹۰	۷۶	۷۵
۱۱	۶	۱/۵	۱/۲۵	۵۵	۹۰	۹۶	۹۵
۱۲	۴	۱	۰/۵	۳۰	۶۰	۴۲	۴۰
۱۳	۸	۱	۱	۳۰	۱۲۰	۸۱	۸۰
۱۴	۶	۱/۵	۰/۷۵	۵۰	۹۰	۸۹	۹۰
۱۵	۶	۱/۵	۰/۷۵	۵۵	۳۰	۵۵	۵۵
۱۶	۸	۲	۰/۵	۸۰	۶۰	۵۱	۵۰
۱۷	۶	۱/۵	۰/۷۵	۵۵	۹۰	۷۲	۷۰
۱۸	۴	۲	۱	۳۰	۱۲۰	۹۱	۹۰
۱۹	۶	۱/۵	۰/۷۵	۱۰۵	۹۰	۶۲	۶۰
۲۰	۱۰	۱/۵	۰/۷۵	۵۵	۹۰	۵۱	۵۰
۲۱	۸	۱	۰/۵	۸۰	۱۲۰	۴۶	۴۵
۲۲	۶	۰/۵	۰/۷۵	۵۵	۹۰	۶۶	۶۵
۲۳	۶	۲/۵	۰/۷۵	۵۵	۹۰	۸۲	۸۰
۲۴	۶	۱/۵	۰/۷۵	۵۵	۹۰	۷۷	۷۵
۲۵	۶	۱/۵	۰/۷۵	۵۵	۹۰	۷۶	۷۵
۲۶	۸	۲	۱	۳۰	۶۰	۹۲	۹۰

**جدول ۴:** نتایج حاصل از آنالیز واریانس

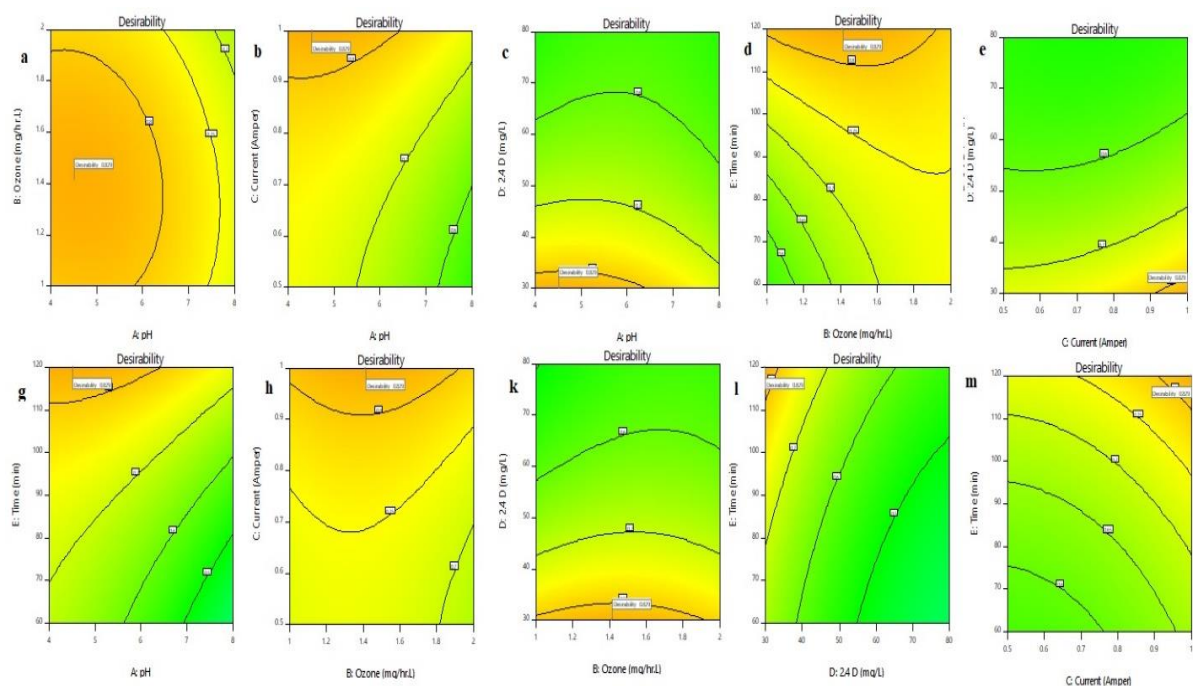
منابع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	ارزش F (F-Value)	ارزش P (p-value)	
مدل	۱۹۴۴/۱	۲۰	۹۷/۲۱	۲۴/۱۹	۰/۰۰۳۳	معنادار
A pH	۴۴۸/۹	۱	۴۴۸/۹۰	۱۳/۹۶	۰/۰۰۰۸	
B: ازن	۱۰۲/۴	۱	۱۰۲/۴	۳/۱۹	۰/۰۰۸۴	
C: جریان الکتریکی	۱۰۸/۹	۱	۱۰۸/۹	۳/۳۹	۰/۰۰۵۹	
D: غلظت 2,4	۳۷۲/۱	۱	۳۷۲/۱	۱۱/۵۸	۰/۰۰۲	
E: زمان واکنش	۴۷۶/۱	۱	۴۷۶/۱	۱۴/۸۱	۰/۰۰۰۶	
AB	۸	۱	۸	۰/۲۴۸۹	۰/۰۲۱۶	
AE	۱۲۸	۱	۱۲۸	۳/۹۸	۰/۰۵۵۵	
BC	۰/۴۹۷	۱	۰/۴۹۷	۰/۱۵۶	۰/۰۰۹۶	
BD	۳/۱۲	۱	۳/۱۲	۰/۹۷۲	۰/۰۴۷۴	
BE	۸۴/۵	۱	۸۴/۵	۲/۶۳	۰/۰۱۵۸	
CD	۶/۱۲	۱	۶/۱۲	۰/۱۹۰۵	۰/۰۴۵۷	
CE	۲/۲۱۳۴	۱	۲/۲۱۳۴	۷/۰۷۳	۰/۰۱۴۵	
باقی مانده	۹۳۲/۲۲	۲۹	۳۲/۱۵			
فقدان انطباق	۸۹۴/۲۲	۲۲	۴۰/۶۵	۷/۴۹	۰/۵۴	بی معنا
خطای خالص	۳۸	۷	۵/۴۳			
کل	۲۸۷۶/۳۲	۴۹				

تصویر شماره ۲ تصاویر کانتور پاسخ‌های فیت شده را نمایش می‌دهد که نشان دهنده مطلوبیت حذف 2,4 D است.

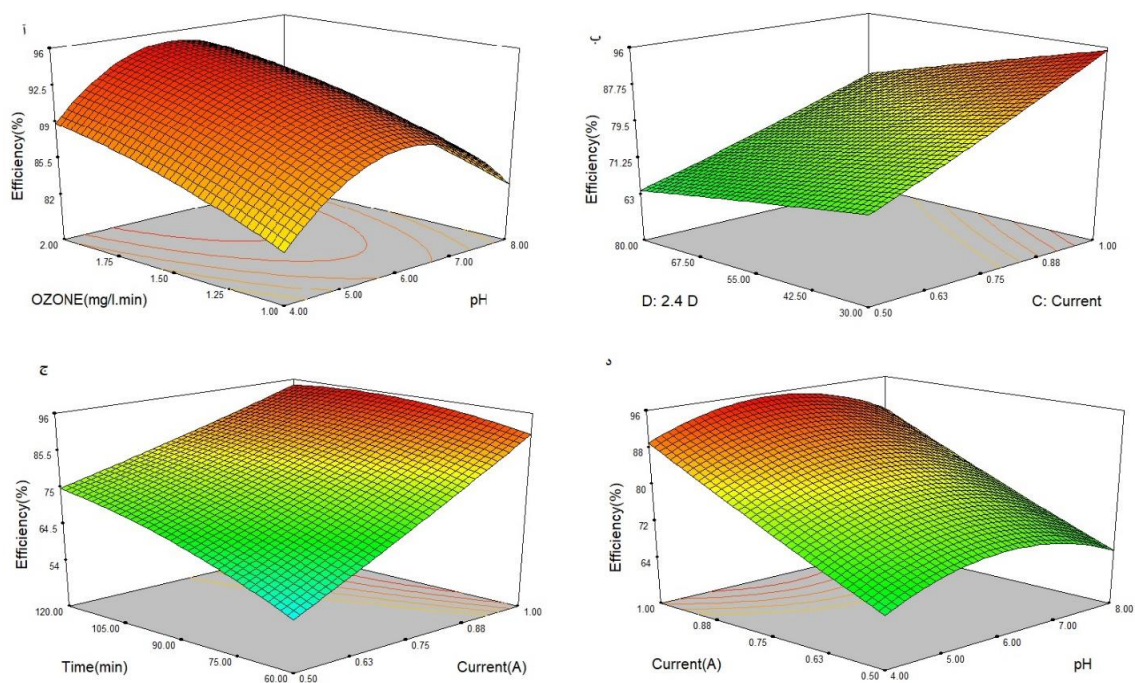


**شکل ۱:** نمودار نرمال پلات فرایند US-EP

بهینه‌سازی فرایند سونوالکترپراکسون با الکترودهای گرافن-تیتانیوم در....



شکل ۲: تصاویر کانتور پاسخها بر اساس متغیرهای فرایند



شکل ۳: تصاویر سه بعدی از متغیرهای فرایند و اثر آن‌ها بر کارایی حذف آلاینده



**جدول ۵:** شرایط بهینه فرایند US-EP با در نظر گرفتن و بدون در نظر گرفتن شرایط اقتصادی بهره‌برداری

شرایط بهره‌برداری	pH	غلظت ازن (mg/L.min)	جریان الکتریکی (آمپر)	غلظت 2,4 D (mg/L)	زمان واکنش (دقیقه)	کارایی تئوریک (%)	کارایی تجربی (%)
بدون در نظر گرفتن هزینه	۶/۰۴	۲	۱	۳۰/۳۳	۱۰۳	۹۶/۶۴	۹۵/۰۱
با در نظر گرفتن هزینه	۵/۲۳	۱	۰/۵	۸۰	۱۲۰	۶۲/۰۲	۶۱/۶

بر اساس این تصاویر، مشخص شد که کارایی فرایند تحت تاثیر متغیرهای مستقل انتخابی (pH اولیه، غلظت گاز ازن، زمان واکنش، غلظت اولیه سم و جریان الکتریکی مستقیم) است. با افزایش مقادیر متغیرهای غلظت گاز ازن، جریان الکتریکی و زمان واکنش و همچنین کاهش مقادیر متغیرهای pH و غلظت اولیه آلاینده، کارایی فرایند افزایش پیدا می‌کند. در ادامه تصاویر گرافیکی سه بعدی برای تعیین ترم‌های تک جزئی و برهمکنش بیان آن‌ها در حذف سم 2,4 D در فرایند ارایه شده است.

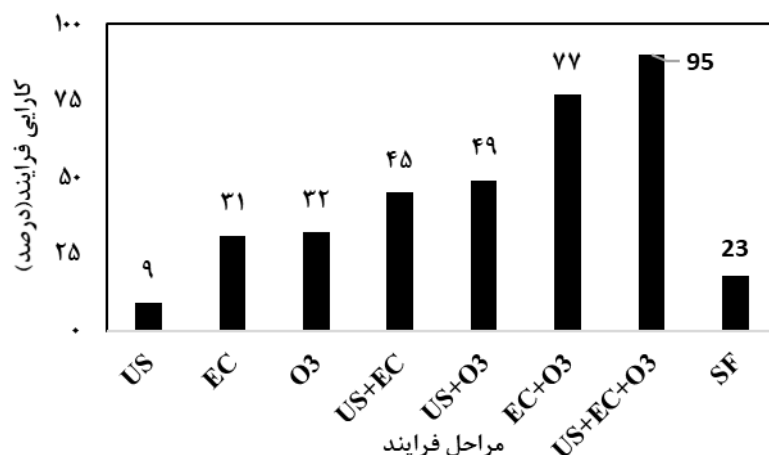
بر اساس تصویر ۳.۳، متغیرهای pH و غلظت ورودی گاز ازن بعنوان متغیرهای مستقل در نظر گرفته شدند و سایر متغیرهای مطالعه، در نقطه مرکزی ثابت در نظر گرفته شدند. بر اساس نتایج بدست آمده، مشخص شد که کارایی فرایند US-EP تحت تاثیر این متغیرها است و با افزایش غلظت ازن در محفظه واکنش، کارایی فرایند افزایش پیدا می‌کند. اما با تغییر pH در محدوده در نظر گرفته شده، کارایی فرایند بصورت دوگانه تغییر می‌کند. بدین صورت که با افزایش pH تا حدود ۶، کارایی فرایند افزایش یافته و پس از عبور از این pH، روند کاهشی در پیش گرفته است.

بر اساس تصویر ۳.۴، متغیر غلظت اولیه 2,4 D و جریان الکتریکی مستقیم، متغیرهای مستقل در نظر گرفته شده هستند. بر اساس نتایج بدست آمده، جریان الکتریکی مستقیم متغیری بسیار مهم و تاثیر گذار بر کارایی فرایند است. اما تاثیر غلظت اولیه آلاینده بر کارایی فرایند رابطه معکوس دارد بنحوی که بالاترین کارایی فرایند در حذف آلاینده در بالاترین مقدار جریان الکتریکی و پایین‌ترین غلظت آلاینده بدست آمد.

بر اساس تصویر ۳.۵، متغیرهای زمان واکنش و جریان الکتریکی، بعنوان متغیرهای مستقل در این مرحله در نظر گرفته شدند و سایر متغیرها در مقدار مرکزی ثابت در نظر گرفته شدند. نتایج نشان داد که با افزایش جریان، کارایی بالاتری از فرایند را شاهد هستیم و بالاترین کارایی فرایند در pH حدود ۶ مشاهده شد.

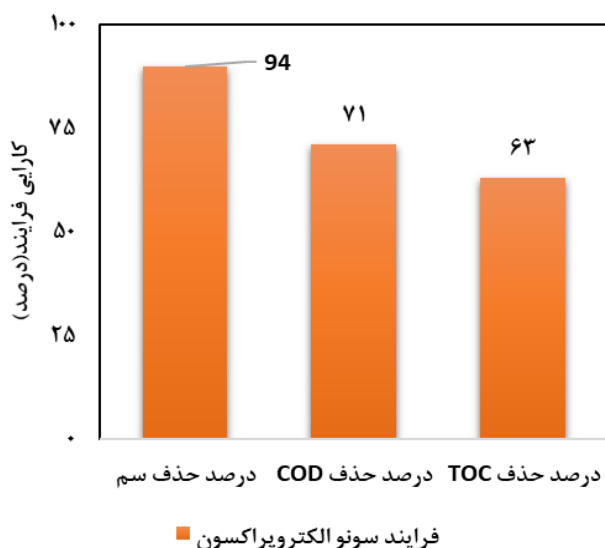
پس از بهینه‌سازی فرایند، شرایط بهینه فرایند بصورت جدول شماره ۵ تعیین شد. در این جدول، شرایط بهینه بدون در نظر گرفتن و با در نظر گرفتن شرایط اقتصادی بهره‌برداری (حداقل استفاده از انرژی) ارایه شد.

**تاثیر هم‌افزایی متغیرها و تاثیر مقدار الکترولیت:** در این مطالعه، سه متغیر غلظت گاز ازن (بعضاً اکسید کننده مستقیم و عامل تولید رادیکال هیدروکسیل)، جریان الکتریکی مستقیم (بعضاً عامل اکسیداسیون آندی و عامل تولید هیدروژن پراکساید و رادیکال هیدروکسیل) و امواج التراسونیک (بعضاً مکانیسم سونولیز و عامل ایجاد کننده هیدروژن پراکساید و رادیکال هیدروکسیل) بعنوان متغیرهای اصلی تاثیر گذار بر روی فرایند تعیین شدند. بنابر نتایج بدست آمده در این بخش نشان داد که هر یک از پارامترها بصورت جداگانه کارایی پایین‌تری نسبت به فرایند US-EP دارند (نمودار ۱).



**نمودار ۱:** بررسی هم افزایی متغیرهای تاثیرگذار بر کارایی فرایند US-EP

قرار گرفت. در این مطالعه، سینتیک فرایند بر اساس سینتیک درجه صفر، درجه یک و درجه دو مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در نمودار ۳ ارائه شده است. نتایج مشخص کننده تبعیت فرایند از سینتیک درجه یک می‌باشد.



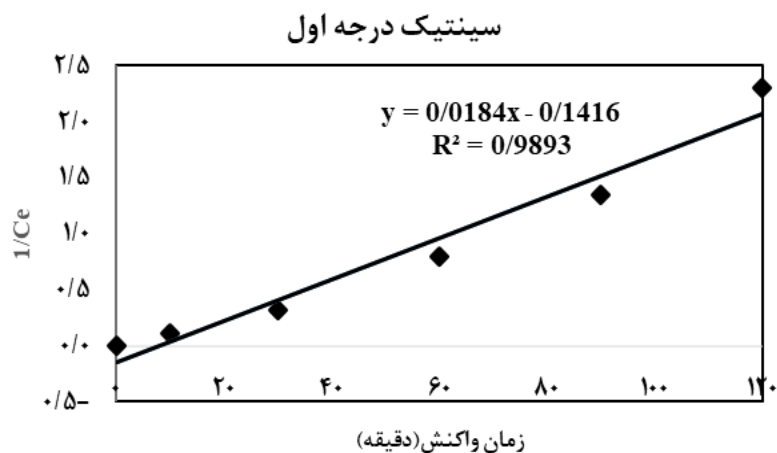
**نمودار ۲:** میزان کارایی فرایند در حذف آلاینده، COD و TOC

حضور غلظت‌های مختلف سدیم سولفات بعنوان الکترولیت در فرایند باعث ایجاد رسانایی محلول از نظر انتقال الکترون و انجام فرایندهای الکتروشیمی و اکسیداسیون توسط رادیکال‌های تولیدی می‌شود. در این مطالعه غلظت‌های صفر، ۰/۲۵، ۰/۵ و یک گرم در لیتر از سدیم سولفات مورد استفاده قرار گرفت و نتایج بدست آمده مشخص نمود که کارایی فرایند تحت تاثیر میزان غلظت الکترولیت است بطوری‌که کارایی فرایند در غلظت‌های اشاره شده به ترتیب برابر ۶۳، ۷۹، ۹۵ و ۹۵ درصد بود. در نتیجه غلظت ۰/۵ گرم در لیتر سدیم سولفات بعنوان غلظت بهینه الکترولیت انتخاب شد.

### حذف COD و TOC و بررسی سینتیک فرایند

در این بخش از مطالعه، در شرایط بهینه فرایند، کارایی این فرایند در کاهش مقدار COD و TOC مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج بدست آمده مشخص شد که در شرایط بهینه تعیین شده، کارایی فرایند در حذف شاخص‌های COD و TOC کمتر از مقدار حذف خود آلاینده است. نمودار ۲ نتایج این بخش از مطالعه را نشان می‌دهد.

در بخش دیگر این مطالعه، سینتیک فرایند مورد مطالعه

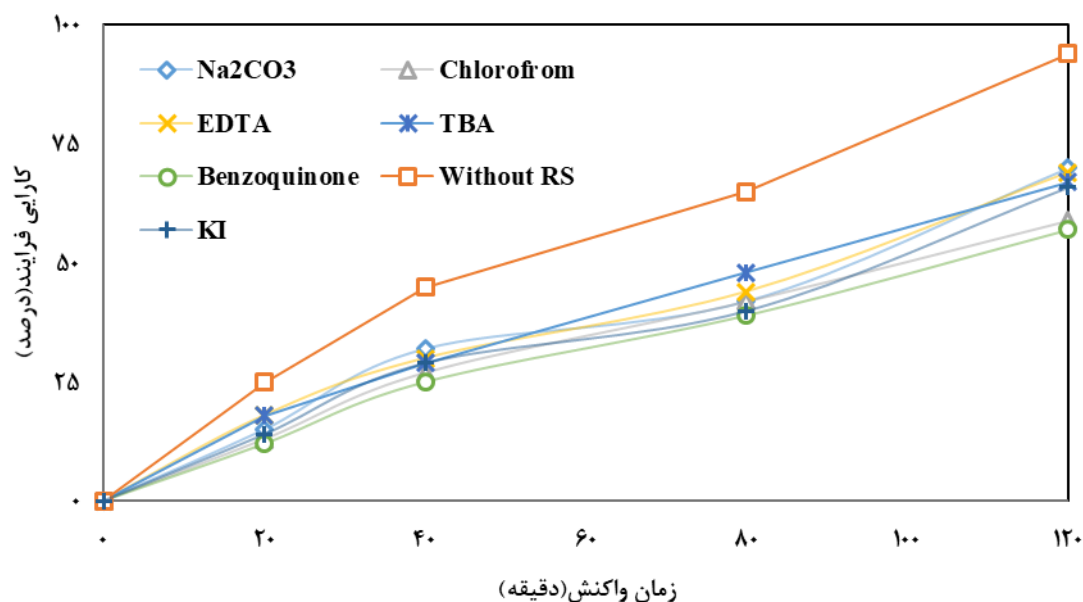


**نمودار ۳:** تعیین سینتیک درجه یک در شرایط بهینه فرایند US-EP

### بررسی تاثیر حضور رباینده های رادیکال بر کارایی فرایند در شرایط بهینه

در این بخش از مطالعه، تاثیر حضور رباینده های آلی و

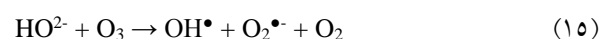
معدنی رادیکال های اکسید کننده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بخش از مطالعه در نمودار ۴ ارائه شده است.



**نمودار ۴:** بررسی تاثیر حضور رباینده های رادیکال بر کارایی فرایند در شرایط بهینه

## بحث

پارامتر pH، پارامتری تاثیرگذار بر کارایی فرایندهای شیمیایی بویژه فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته می‌باشند. سرعت واکنش‌های شیمیایی به pH محیط بستگی دارد. این پارامتر بصورت مستقیم و غیر مستقیم بر روی کارایی فرایند تاثیرگذار است. در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته با تغییر pH در محدوده‌ی اسیدی و بازی، بر روی تولید رادیکال‌های اکسید کننده تاثیرگذار است<sup>۳۲</sup>. در فرایند US-EP نتایج مشخص نمود کارایی فرایند در حذف آلاینده 2,4 D در محدوده‌ی وسیعی از pH امکان‌پذیر است. هرچند که با افزایش pH از محدوده‌ی اسیدی به قلیایی، کارایی تا حدودی کاهش پیدا کرد. طبق مطالعات گذشته، در فرایند ازن‌زنی متداول، با افزایش pH به شرایط قلیایی، مولکول‌های ازن با یون‌های هیدروکسیل واکنش می‌دهند و یون  $\text{HO}_2^-$  تشکیل می‌دهند. در ادامه این یون با مولکول ازن واکنش می‌دهد و رادیکال هیدروکسیل تشکیل می‌دهد (روابط ۱۴ و ۱۵).



اما در فرایند US-EP، محیط اسیدی، شرایط مناسب‌تری برای تولید الکتریکی هیدروژن پراکساید است (رابطه ۱۶).



هرچند در محیط قلیایی، هیدروژن پراکساید تولید شده به‌صورت الکتریکی بصورت مکانیسم خودتخریبی به اکسیژن و مولکول‌های آب تبدیل می‌شود. همچنین در شرایط قلیایی واکنش بین یون هیدروکسیل و مولکول ازن باعث تشکیل یون  $\text{HO}_2^-$  می‌شود که یک واکنش جانبی است که غلظت ازن را در محیط کاهش می‌دهد. از سوی دیگر با احیای ازن و افزایش  $\text{HO}_2^-$ ، این ترکیب بعنوان رباینده رادیکال عمل کرده و با آلاینده بر سر مصرف رادیکال هیدروکسیل رقابت می‌کنند (رابطه ۱۷).



نکته حائز اهمیت درباره این فرایند، کارایی فرایند در محدوده‌ی وسیعی از pH مناسب است و از آنجایی که فاضلاب‌های صنعتی دارای pH متفاوتی هستند بنابراین از این فرایند می‌توان برای تصفیه آنها استفاده نمود. در مطالعات قبلی بسیاری از محققان تاثیر pH بر کارایی فرایند را مورد بررسی قرار داده‌اند. مهرعلی‌پور و همکارانش، کارایی فرایند الکتروپراکسون را در حذف رنگزای اسید نارنجی ۷ را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد که بالاترین کارایی فرایند در pH اسیدی بدست آمده است<sup>۳۰</sup>. همچنین مطالعات Hongwei Yang و همکاران نشان می‌دهد که فرایند الکتروپراکسون در رنج نسبتاً گسترده‌ای از pH کارایی مناسبی دارد<sup>۳۱</sup>. بر اساس تئوری انتقال جرم، افزایش میزان غلظت ورودی ازن به محفظه واکنش، باعث افزایش غلظت ازن محلول در محیط مایع می‌گردد. از آنجایی که ازن دارای نقش مستقیم (اکسیداسیون مستقیم آلاینده) و غیر مستقیم (تجزیه و واکنش با هیدروژن پراکساید و تولید رادیکال هیدروکسیل) در فرایند US-EP است<sup>۳۲</sup>. انتظار می‌رفت با افزایش غلظت ورودی ازن به داخل محفظه واکنش، این فرایند دارای کارایی بالاتری باشد که نتایج ارایه شده موید این موضوع است. اما باید به این نکته اشاره نمود که بر اساس ضریب هنری، انحلال گاز ازن تحت تاثیر درجه حرارت آب، غلظت گاز ازن و فشار آب دارد<sup>۳۳</sup>. این مطالعه در شرایط STP مورد مطالعه قرار گرفت. با در نظر گرفتن رابطه  $\text{CL} = \text{CG} \times \text{S} \times \text{P}$ ؛  $\text{CL}$ : غلظت محلول در مایع (mg/l)،  $\text{CG}$ : غلظت گاز ( $\text{g/m}^3$ )،  $\text{S}$ : ضریب بونسن (نسبت حلالیت)، وابسته به دما،  $\text{P}$ : فشار گاز (در اتمسفر)؛ حداکثر میزان انحلال گاز ازن در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد ۱۹ میلی‌گرم در لیتر است که در این مطالعه مقادیر خیلی کمتر برای اطمینان از انحلال این گاز در نظر گرفته شده است. بر اساس مطالعه‌ای که توسط وانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۳ بر روی رنگبری رنگ اسید نارنجی ۲ صورت گرفته است

مشخص شد که با افزایش غلظت ازن از ۳۵ به ۱۱۸ میلی گرم در لیتر باعث افزایش کارایی حذف از ۸۰ به ۹۸ درصد شد.<sup>۳۳</sup> همچنین نتایج مطالعه گانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۴ بر روی حذف ایوبروفن با فرایند الکتروپراکسون مشخص کرد که افزایش غلظت ازن از ۱۰ به ۴۰ میلی گرم در لیتر باعث افزایش کارایی حذف و افزایش کارایی حذف TOC شده است.<sup>۳۴</sup> دلیل افزایش کارایی فرایند US-EP با افزایش جریان الکتریکی مستقیم، افزایش تولید الکتریکی هیدروژن پراکساید در الکترودهای کاتدی گرافن می باشد و متعاقب آن تولید رادیکال هیدروکسیل با واکنش هیدروژن پراکساید و مولکول ازن است. هرچند که پس از مقدار بهینه جریان الکتریکی، کارایی فرایند ثابت باقی ماند. برای این موضوع دو دلیل وجود دارد. دلیل اول توانایی واکنش بین هیدروژن پراکساید و ازن است که محدودیت انحلال گاز ازن در مقدار مشخص در محلول است و دلیل دوم این است که با افزایش جریان الکتریکی مستقیم واکنش های تداخلی در محلول تسریع می شود در مقادیر بالاتر از حد بهینه در حالیکه در تولید الکتریکی هیدروژن پراکساید اختلال ایجاد شده است، مولکول ازن احیا و به مولکول آب تبدیل می شود. همچنین در غلظت بالاتر جریان، هیدروژن پراکساید در قسمت آند اکسید می شود (رابطه ۱۸).



از سوی دیگر، انحلال کمتر مولکول ازن در محلول، باعث می شود که تبدیل هیدروژن پراکساید به رادیکال هیدروکسیل بصورت محسوسی کاهش یابد و هیدروژن پراکساید در محیط باقی بماند و از آنجایی که این ترکیب اکسید کننده قوی نیست، کارایی فرایند کاهش پیدا کند. بر اساس مطالعه کیشیمو<sup>۳۵</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۵ گزارش کردند که در فرایند ازناسیون و الکترولیز با الکترودهای استیل، فرایند تحت تاثیر جریان الکتریکی کمتر از ۱۰ آمپر بر مترمربع می باشد اما آنچه عامل اصلی در محدودیت فرایند می باشد، توانایی محدود

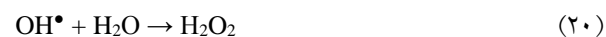
انتقال مولکول ازن از فاز گازی به فاز محلول به دلیل محدودیت در انحلال ازن می باشد. نتایج مطالعه Yujue Wang<sup>۳۶</sup> نیز تایید کننده این موضوع می باشد. در این مطالعه نیز با افزایش غلظت هیدروژن پراکساید تولیدی از صفر به ۳۰۰ میلی گرم در لیتر، کارایی فرایند افزایش پیدا می کند، شیب نمودار افزایش کارایی فرایند در غلظت های پایینی بیشتر از غلظت های بالایی است.<sup>۳۶</sup>

غلظت آلاینده های آلی مانند D 2,4 در مقادیر مختلفی در محیط یافت می شوند. بنابراین ضروری است که تاثیر غلظت اولیه آلاینده مورد بررسی قرار گیرد و بهترین فرایند را با بالاترین کارایی حذف انتخاب شود. مشخص است که با افزایش غلظت آلاینده در محیط واکنش، مصرف بالاتری از عوامل اکسید کننده مانند رادیکال هیدروکسیل و ازن و همچنین اکسیداسیون مستقیم توسط سونولیز، الکترولیز و هیدرولیز صورت می گیرد. کاهش کارایی فرایند با افزایش غلظت آلاینده را می توان اینگونه تفسیر نمود که در حالی که پارامترهایی مانند غلظت ورودی ازن، جریان الکتریکی و متعاقب آن تولید هیدروژن پراکساید و رادیکال هیدروکسیل و زمان واکنش ثابت است، غلظت های بالاتری از آلاینده وجود دارد و تجزیه کامل آن در غلظت های بالا امکان پذیر نیست. نتایج بدست آمده از این مطالعه با نتایج مطالعه Adrian و Huang<sup>۳۷</sup> بر روی حذف CIP با فرایند ازن زنی کاتالیزوری همخوانی دارد و در این مطالعات نیز بالاترین کارایی فرایندها در پایین ترین مقدار CIP مشاهده شد<sup>۳۷، ۳۸</sup>.

نتایج مربوط به تاثیر مستقل هر کدام از پارامترهای مورد مطالعه در هر فرایند، نتایج نشان داد که هر یک از پارامترها بصورت مجزا دارای راندمان خیلی پایین تری نسبت به استفاده توأم پارامترها می باشند. مطالعه ای که میزوتانی و همکارانش در سال ۲۰۱۴ انجام داده اند مشخص نمود که کارایی فرایند ازن زنی ساده و فرایند الکترولیز بصورت جداگانه در حذف ۱-۴ دی اکساین بعنوان شاخص ترکیبات آلی بسیار پایین تر از

هنگامی است که دو فرایند با هم ادغام می‌شوند.<sup>۳۹</sup>

امواج التراسونیک به دلیل توانایی در تولید مستقیم  $H_2O_2$  در محلول و همچنین شکست مولکول‌های آب به یون‌های هیدروژن و هیدروکسیل، می‌تواند کارایی فرایند همزمان التراسونیک و فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مانند سونوالکترپراکسون را افزایش دهد که روابط ۱۹ تا ۲۱ موید این مطلب است. هنگامی که محلولی تحت تاثیر امواج فراصوت قرار می‌گیرد، بخار آب موجود در حباب‌های ناشی از کاویتاسیون، می‌تواند به اشکال یون هیدروژن یا یون هیدروکسیل درآید که ناشی از pH محیط است.<sup>۴۰</sup>



امواج التراسونیک همچنین قادر است، ترکیبات شیمیایی موجود در محیط مانند هیدروژن پراکساید را تجزیه کرده و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل کند و در نتیجه با کنار هم قرار گرفتن چند عامل باعث افزایش کارایی حذف آلاینده‌ها می‌شود. عسگری و همکارانش، حذف ترکیب دارویی میترونیدازول با استفاده از فرایند التراسونیک/پرسولفات/ازن را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج بدست آمده بیانگر تاثیرگذاری امواج التراسونیک بر راندمان حذف آلاینده می‌باشد.<sup>۴۱</sup> همچنین سونگ و همکارانش کارایی فرایند  $US/O_3$  را در تصفیه فاضلاب صنعت تولید روغن را مورد بررسی قرار داد. نتایج بدست آمده از این مطالعه مشخص کرد که کارایی فرایند تلفیقی التراسونیک/ازناسیون باعث افزایش راندمان پلیمریزاسیون و کاهش ویسکوزیته فاضلاب شده است.<sup>۴۲</sup> یکی از روش‌های ساده و در عین حال سریع در راستای تعیین میزان معدنی‌سازی در طی فرایند، آزمایش COD و TOC است. در این مطالعه به دلیل ساختار خاص سم مورد مطالعه و حضور حلقه‌های آروماتیک در ساختمان این ترکیب بدیهی است که کارایی فرایند در حذف COD و TOC کمتر و با

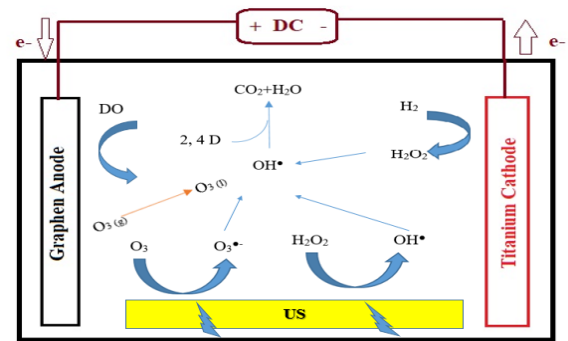
سرعت کندتری صورت گیرد که نتایج ارایه شده، موید این مطلب است. در اکثر مطالعات انجام شده، میزان حذف COD در کنار حذف آلاینده مورد بررسی قرار گرفته است که می‌توان به مطالعات وانگ، یوان، گوانگ اشاره نمود که در تمامی مطالعات سرعت حذف COD کندتر از سرعت تجزیه و حذف آلاینده مورد مطالعه بوده است<sup>۳۳، ۳۴، ۴۳</sup>. مطالعه سینتیک؛ به مدل سازی و اجرای بهتر فرایند در مقیاس کاربردی کمک خواهد نمود. بر اساس نتایج بدست آمده در مطالعه هر کدام از سینتیک‌ها، و تعیین ضریب همبستگی ( $R^2$ ) مشخص شد که کارایی فرایند از سینتیک درجه یک تبعیت می‌نماید. در سینتیک درجه یک، سرعت واکنش با میزان مواد واکنش دهنده که در این مطالعه، غلظت اولیه آلاینده است رابطه مستقیم و خطی دارد. بر اساس مطالعه Shen و همکاران<sup>۳۲</sup> نیز مشخص شد که تخریب آلاینده ۱۷ دی اکسین با استفاده از فرایند الکتروپراکسون از سینتیک درجه اول پیروی می‌کند. فاضلاب و پساب واقعی حاوی ترکیبات آلی و معدنی هستند که بر روی فعالیت رادیکال هیدروکسیل و سایر عوامل اکسید کننده تاثیر گذار است. حضور رباینده‌های رادیکال در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته یکی از مواردی است که باید مورد بررسی قرار گیرد. نتایج نشان می‌دهد که حضور رباینده‌های رادیکال کارایی فرایند را کاهش می‌دهد. در این مطالعه، کربنات، فلوراید و ید بعنوان رباینده‌های معدنی و کلروفرم، EDTA، تری بوتانول و بنزوکواپن بعنوان رباینده‌های آلی تاثیر گذار بر تجزیه آلاینده مورد بررسی قرار گرفتند. در حضور رباینده‌ها، ازن بخوبی نمی‌تواند با گروه‌های هیدروکسیل واکنش دهد و واکنش‌های بعدی برای تولید رادیکال هیدروکسیل رخ نمی‌دهد در نتیجه کارایی کاهش پیدا می‌کند. نمودار ۴ بیان کننده نتایج این بخش است. نتایج بدست آمده با مطالعات Barazesh و همکاران<sup>۴۴</sup> و Wang و همکاران<sup>۴۵</sup> همخوانی دارد. در شکل ۴ شماتیک فرایند ارایه شده است.

می‌باشد و در این فرایند آلاینده‌های سخت تجزیه، مانند 2,4 D، معمولاً حذف و تثبیت آلاینده به صورت کامل و مؤثر انجام می‌شود. همین مزایای فرایندها بر پایه ازن باعث شده است که اخیراً این فرایندها به عنوان یک تکنولوژی جدید مورد توجه قرار گیرد. بنابراین در تجزیه و معدنی سازی آلاینده‌های سمی و سخت تجزیه از تلفیق مکانیسم‌های گوناگون با عواملی نظیر US، پراکسید هیدروژن، اکسیداسیون الکتریکی و ازن استفاده شد؛ که نتایج قابل قبولی را به همراه داشت. در این مطالعه تأثیر پارامترهای بهره‌برداری هر فرایند بر کارایی حذف سم با استفاده از نرم افزار مورد بررسی قرار گرفت و مقدار بهینه هر یک مشخص شد. بر اساس نتایج، مشخص شد که فرایند مورد استفاده دارای کارایی مناسبی در تصفیه محیط‌های آبی آلوده به این آلاینده است و امکان استفاده از این فرایند، به عنوان یک فرایند تصفیه کامل و یا پیش تصفیه نیز فراهم می‌باشد.

**سپاسگزاری:** این مقاله حاصل بخشی از طرح تحقیقاتی با عنوان "بهینه‌سازی فرایند فوتوالکترورپراکسون و فرایند سونوالکترپراکسون با الکترودهای گرافن-تیتانیوم در حذف سم ۲ و ۴- دی کلروفتوکسی استیک اسید از محیط‌های آبی با استفاده از مدل آماری رویه پاسخ" مصوب دانشگاه علوم پزشکی ایران با کد ۳۱۹۱۸-۲۱۲-۰۱-۹۷ می باشد که با حمایت‌های مالی و معنوی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی ایران اجرا شده است.

## References

1. Samarghandi MR, Nemattollahi D, Asgari G, et al. Electrochemical process for 2, 4-D herbicide removal from aqueous solutions using stainless steel 316 and graphite Anodes: optimization using response surface methodology. SEP SCI TECHNOL. 2018;1-16.
2. Islam F, Wang J, Farooq MA, et al. Potential impact of the herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems. ENVIRON INT. 2017;332-51.
3. Aziz KHH, Miessner H, Mueller S, et al. Comparative



**تصویر ۴:** شماتیک انجام فرایند و مکانیسم‌ها

بر اساس این شماتیک تجزیه آلاینده به دو مکانیسم اصلی اکسیداسیون مستقیم و اکسیداسیون غیر مستقیم صورت می‌گیرد. در اکسیداسیون مستقیم، مولکول‌های ازن، الکترولیز و سونولیز نقش دارند که باعث تخریب 2,4 D می‌شوند و در اکسیداسیون مستقیم مجموعه مکانیسم‌های موجود در فرایند باعث تشکیل هیدروژن پراکساید و متعاقب آن رادیکال هیدروکسیل شده و باعث اکسیداسیون و تخریب آلاینده می‌شود.

## نتیجه‌گیری

فرایند سونوالکترورپراکسون به دلیل کارایی بالا و عدم اضافه نمودن ترکیبات شیمیایی به محیط واکنش، می‌تواند برای تجزیه و معدنی‌سازی محیط‌های آبی که حاوی غلظت‌های مختلف سم علف‌کش 2,4 D هستند، مورد استفاده قرار گیرد. از نقاط قوت این فرایند، سادگی آن در راه‌اندازی و راهبری

study on 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and 2, 4-dichlorophenol removal from aqueous solutions via ozonation, photocatalysis and non-thermal plasma using a planar falling film reactor. J HAZARD MATER. 2018;343:107-15.

4. Aquino A, Tunega D, Haberhauer G, et al. Interaction of the 2, 4- dichlorophenoxyacetic acid herbicide with soil organic matter moieties: a theoretical study. EUR J SOIL SCI. 2007;58(4):889-99.

5. Cansado I, Mourão P, Gomes J, et al. Adsorption of MCPA, 2, 4-D and diuron onto activated carbons from wood composites. *Ciência & Tec Mater.* 2017;29(1):e224-e8.
6. Wang Y, Chu WJWr. Degradation of 2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic acid by a novel Electro-Fe (II)/Oxone process using iron sheet as the sacrificial anode. *WATER RES.* 2011;45(13):3883-9.
7. Li J, Guan W, Yan X, et al. Photocatalytic Ozonation of 2, 4-Dichlorophenoxyacetic Acid using LaFeO<sub>3</sub> Photocatalyst Under Visible Light Irradiation. *CATAL LETT.* 2018;148(1):23-9.
8. González GC, Julcour C, Chaumat H, et al. Degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by photolysis and photo-Fenton oxidation. *J environ chemic enginee.* 2018;6(1):874-82.
9. Wang H, Zhan J, Yao W, et al. Comparison of pharmaceutical abatement in various water matrices by conventional ozonation, peroxone (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and an electro-peroxone process. *WATER RES.* 2018;130:127-38.
10. Yao W, Rehman SWU, Wang H, et al. Pilot-scale evaluation of micropollutant abatements by conventional ozonation, UV/O<sub>3</sub>, and an electro-peroxone process. *WATER RES.* 2018;138:106-17.
11. Rahmani A, Mehralipour J, Shabanlo A, Majidi S. Efficiency of ciprofloxacin removal by ozonation process with calcium peroxide from aqueous solutions. *JQUMS.* 2015;19(2):55-64. [In persain]
12. Lu T, Chen Y, Liu M, et al. Efficient degradation of evaporative condensing liquid of shale gas wastewater using O<sub>3</sub>/UV process. *PROCESS SAF ENVIRON.* 2019;121:175-83.
13. Asaithambi P, Sajjadi B, Aziz ARA, et al, Technology P. Ozone (O<sub>3</sub>) and sono (US) based advanced oxidation processes for the removal of color, COD and determination of electrical energy from landfill leachate. *SEP PURIF TECHNOL.* 2017;172:442-9.
14. Wang H-w, Li X-y, Hao Z-p, et al. Transformation of dissolved organic matter in concentrated leachate from nanofiltration during ozone-based oxidation processes (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>/UV). *J ENVIRON MANAGE.* 2017;191:244-51.
15. Parsons S. Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: IWA publishing; 2004.
16. Chakma S, Das L, Moholkar VSJS, Technology P. Dye decolorization with hybrid advanced oxidation processes comprising sonolysis/Fenton-like/photo-ferrioxalate systems: A mechanistic investigation. *SEP PURIF TECHNOL.* 2015;156:596-607.
17. Chakma S, Moholkar V. Mechanistic analysis of hybrid sono-photo-ferrioxalate system for decolorization of azo dye. *J TAIWAN INST CHEM E.* 2016;60:469-78.
18. Rahmani AR, Shabanloo A, Mehralipour J, et al. Degradation of phenol in aqueous solutions using electro-fenton process. *RES J OF ENVIRON SCI.* 2015;9(7):332-42.
19. Ehsanifar M, Jonidi Jafari A, Shirzad Siboni M, et al. Effect of ozonation and hydrogen peroxide on reducing the volume and chemical oxygen demand of waste water treatment plants sludge. *SEP PURIF TECHNOL.* 2018;3(1):15-9.
20. Lin Z, Yao W, Wang Y, et al. Perchlorate formation during the electro-peroxone treatment of chloride-containing water: effects of operational parameters and control strategies. *WATER RES.* 2016;88:691-702.
21. Yao W, Qu Q, Von Gunten U, et al. Comparison of methylisoborneol and geosmin abatement in surface water by conventional ozonation and an electro-peroxone process. *WATER RES.* 2017;108:373-82.
22. Xia G, Wang Y, Wang B, et al. The competition between cathodic oxygen and ozone reduction and its role in dictating the reaction mechanisms of an electro-peroxone process. *WATER RES.* 2017;26:118-38.
23. Mao Y, Guo D, Yao W, et al. Effects of conventional ozonation and electro-peroxone pretreatment of surface water on disinfection by-product formation during subsequent chlorination. *WATER RES.* 2018;130:322-32.
24. Von Sonntag C, Von Gunten U. Chemistry of ozone in water and wastewater treatment: IWA publishing; 2012.
25. Jaafarzadeh N, Barzegar G, Ghanbari FJPS. Photo assisted electro-peroxone to degrade 2, 4-D herbicide: the effects of supporting electrolytes and determining mechanism. *PROCESS SAF ENVIRON.* 2017;111:520-8.
26. Arslan A, Topkaya E, Bingöl D, Veli SJSER. Removal of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate from aqueous solutions by O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process: Process optimization with response surface methodology approach. *SUS ENVIRON RES.* 2018;28(2):65-71.
27. Kermani M, Mohammadi F, Kakavandi B, et al. Simultaneous catalytic degradation of 2, 4-D and MCPA herbicides using sulfate radical-based heterogeneous oxidation over persulfate activated by natural hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PS). *J PHYS CHEM SOLIDS.* 2018;117:49-59.
28. Qu C, Lu S, Liang D, et al. Simultaneous electro-oxidation and in situ electro-peroxone process for the degradation of refractory organics in wastewater. *J HAZARD MATER.* 2019;364:468-74.
29. Young I, Lipták B. Biochemical Oxygen Demand (BOD), Chemical Oxygen Demand (COD), and Total Oxygen Demand (TOD). *Analytical Instrumentation: Routledge;* 2018. p. 59-68.



30. Mehralipour J, Dayari A, Rezaei VH, et al. Optimazation of electro-proxone via response surface statistical model in decolorization od acid orange 7 dye from synthetic. J COLOR SCI AND TEC . 2017; 247-58.[persian]
31. Li Y, Shen W, Fu S, et al. Inhibition of bromate formation during drinking water treatment by adapting ozonation to electro-peroxone process. CHEM ENG J. 2015;264:322-8.
32. Shen W, Wang Y, Zhan J, et al. Kinetics and operational parameters for 1, 4-dioxane degradation by the photoelectro-peroxone process. CHEM ENG J. 2017;310:249-58.
33. Bakheet B, Yuan S, Li Z, et al. Electro-peroxone treatment of Orange II dye wastewater. WATER RES. 2013;47(16):6234-43.
34. Mehrjerdi MHM, Tahmasebi N, FiroozAbadi AB, et al. The investigation of exposure to benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) with Solid Phase Microextr action Method in gas station in Yazd province. Tıbb-i junüb. 2014;16(6):419-27.
35. Kishimoto N, Morita Y, Tsuno H, et al. Advanced oxidation effect of ozonation combined with electrolysis. WATER RES. 2005;39(19):4661-72.
36. Xia G, Wang Y, Wang B, et al. The competition between cathodic oxygen and ozone reduction and its role in dictating the reaction mechanisms of an electro-peroxone process. WATER RES. 2017;118:26-38.
37. Sui M, Xing S, Sheng L, et al. Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst. . J HAZARD MATER.. 2012;227:227-36.
38. Prieto A, Möder M, Rodil R, et al. Degradation of the antibiotics norfloxacin and ciprofloxacin by a white-rot fungus and identification of degradation products. BIORESOURCE TECHNOL. 2011;102(23):10987-95.
39. Kishimoto N, Nakagawa T, Okada H, et al. Effect of separation of ozonation and electrolysis on effective use of ozone in ozone-electrolysis process. Ozone: SCI & ENG. 2011;33(6):463-9.
40. Chen W, Yu H, Liu Yet al. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. CELLULOSE. 2011;18(2):433-42.
41. Seidmohammadi A, Asgari G, Torabi L. Removal of Metronidazole Using Ozone Activated Persulfate from Aqua Solutions in Presence of Ultrasound. JMUMS. 2016;26(143):160-73.
42. Song W, Yu S, Zhang L, et al. Study of ultrasonic-assisted ozone treatment on oil recovery wastewater from polymer flooding. Proceedings of Meetings on Acoustics 61CU; 2017: ASA.
43. Yuan S, Li Z, Wang Y. Effective degradation of methylene blue by a novel electrochemically driven process. Electrochem Commun. 2013;29:48-51.
44. Barazesh JM, Prasse C, Sedlak D. Electrochemical transformation of trace organic contaminants in the presence of halide and carbonate ions. Electrochem Commun. 2016;50(18):10143-52.
45. Wang H, Zhan J, Yao W, et al. Comparison of pharmaceutical abatement in various water matrices by conventional ozonation, peroxone ( $O_3/H_2O_2$ ), and an electro-peroxone process. Water Res. 2018;130:127-38.

# Optimization of the Ultrasonic-Electroperoxone Process Via Graphene-Titanium Electrodes in Removal of 2, 4 D from Synthetic Wastewater by RSM

Jamal Mehralipour<sup>1,2</sup>, Majid Kermani<sup>3,4\*</sup>

1. Ph.D Student of Environmental Health Engineering, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

2. Student Research Committee, Faculty of public health Branch, Iran University of medical sciences, Tehran, Iran

3. Research Center for Environmental Health Technology, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

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

\* E-mail: Jamalmehralipour@yahoo.com

Received: 17 Nov 2018 ; Accepted: 5 Feb 2019

## ABSTRACT

**Background:** Advanced Hybrid Oxidation Processes(AHOPs) have the ability to remove the pesticides. The aim of this study was optimization of sono-electroperoxone process (US-EP) in the removal of 2,4 D from aqueous via RSM.

**Methods:** The pilot that used to in this study included an ozone generator, an ultrasonic generator and an electric direct current source. Two graphene electrodes as anodes and two titanium electrodes as cathodes were used. This electrodes connected to DC as direct monopolar connection. pH, direct electric current, ozone gas concentration, reaction time and initial 2,4 D concentration were optimized as an independent and influence parameters. COD and TOC removal, kinetics of reaction, synergist effects of variables, presence of radical scavengers and optimal electrolyte concentration were determined in optimum condition.

**Results:** Efficiency of process was 55-90 percent in different runs. The optimized conditions are modeled was pH=6/04, ozone concentration equal to 2 mg/L.min, electric current equal to 1 amperes, 2, 4 D concentration equal to 30.3 mg/L and in 103 minutes reaction time in the presence of ultrasonic waves with frequencies 40 kHz. The Efficiency of US-EP in this situation was 95 percent. COD and TOC removal were 71% and 63%, respectively. The kinetics of the process follow the first order kinetics. The P-Value and F-value was determined by ANOVA analysis 0.0033 and 24.19 respectively, which indicates the model is significant.  $R^2$ ,  $R^2$  adj and  $R^2$  predicted were 0.94, 0.84 and 0.89, respectively.

**Conclusion:** US-EP process had a high performance in removing of 2.4 D. The process is an environmentally friendly process because don't use of chemicals.

**Keywords:** Ultrasonic-Electroperoxone process, 2, 4 D pesticide, Optimazation, Aqueous