

بررسی عملکرد فرآیندهای تلفیقی فنتون - اولتراسونیک در حذف پیش‌سازهای تری‌هالومتان‌ها از محیط‌های آبی با استفاده از آهن صفر

سیدعبدالمحمد سادات، اکرم پاد، حسین ماری اریاد، قاسم حسنی*

گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی یاسوج، یاسوج، ایران

تاریخ وصول: ۱۴۰۱/۰۵/۰۲ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۶/۲۰

چکیده

زمینه و هدف: حضور مواد آلی طبیعی (NOM) در محلول‌های آبی به سبب ایجاد محصولات جانبی گندزایی (DBP) از جمله تری‌هالومتان‌ها (THMs) و هالو استیک اسیدها (HAAs)، در نتیجه کلریناسیون محلول‌های آبی در فرآیند تصفیه متداول و با توجه به خطرات بالقوه بهداشتی برای سلامت عموم، توجهات زیادی را به خود معطوف کرده است. لذا هدف از این مطالعه تعیین و بررسی عملکرد فرآیندهای تلفیقی فنتون - اولتراسونیک در حذف پیش‌سازهای تری‌هالومتان‌ها از محیط‌های آبی با استفاده از آهن صفر بود.

روش بررسی: این یک مطالعه تجربی می‌باشد که در سال ۱۴۰۰ انجام شده است، در این روش اثر متغیرها مستقل شامل؛ غلظت اولیه آلاینده، زمان واکنش، غلظت کاتالیست مورد استفاده، میزان پروکسید هیدروژن مورد استفاده و pH در محدوده مشخص شده جهت حذف پیش‌سازهای تری‌هالومتان‌ها از محیط‌های آبی با استفاده از آهن صفر با روش سطح - پاسخ بر مبنای طراحی مرکب مرکزی (CCD) مورد ارزیابی قرار گرفت. آزمایش‌ها با استفاده از نرم‌افزار Design expert و به روش CCD-RSM طراحی گردید. نمودارها و اشکال مورد نیاز جهت تعیین سنتیک واکنش‌ها با استفاده از نرم‌افزار Excel ترسیم و پارامترهای آماری جهت تعیین شرایط بهینه فرآیند با استفاده از آزمون آنالیز واریانس، رگرسیون و فیشر تجزیه و تحلیل شدند.

یافته‌ها: نتایج حاکی از آن است که با ثابت نگهداشتن غلظت هیومیک اسید در سطح ۶۴/۷۵ میلی‌گرم در لیتر و غلظت کاتالیست ۱۰۶/۷۶ میلی‌گرم در لیتر و میزان ثابت $pH = 4/39$ ، بیشترین بازده حذف هیومیک اسید زمانی اتفاق می‌افتد که هیدروژن پراکسید و زمان انجام واکنش در بیشینه مقدار خود به ترتیب در سطح ۲۵ میلی‌مول و ۸۸/۷۵ دقیقه باشند که در این شرایط میزان حذف از ۸۰ درصد به ۹۲ درصد افزایش یافته است. همچنین با افزایش مقدار کاتالیست میزان بازده واکنش افزایش می‌یابد. طبق واکنش‌های مربوط به فرآیند فنتون، حضور آهن باعث افزایش رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود، این یکی از دلایل افزایش بازده حذف می‌تواند باشد.

نتیجه‌گیری: در فرآیند اولتراسونیک-فنتون تحت شرایط آزمایشگاهی ذکر شده، یون آهن به عنوان کاتالیست، در یک محیط اسیدی با اکسیدان مانند هیدروژن پراکسید وارد واکنش شده و تولید رادیکال هیدروکسیل می‌کند. میزان بازدهی این روش تحت تأثیر عوامل مختلفی از جمله pH، غلظت آهن و پراکسید هیدروژن، غلظت اولیه آلاینده و زمان واکنش است.

واژه‌های کلیدی: تری‌هالومتان‌ها، اولتراسونیک، فنتون، سینتیک، محلول‌های آبی

* نویسنده مسئول: قاسم حسنی، یاسوج، دانشگاه علوم پزشکی یاسوج، گروه بهداشت محیط

Email: ghassani64@gmail.com

مقدمه

مواد آلی محلول همیشه در منابع آب آشامیدنی وجود دارند و ترکیبات هیومیکی (HA) از اجزای اصلی مواد آلی محلول در آب هستند که سبب تولید رنگ و بو در آب می‌شوند (۱-۳). اسید هومیک نوعی پلی‌الکترولیت آلی طبیعی است که جزء بیشترین میزان ماده آلی محلول طبیعی را در سیستم‌های آبی می‌باشد (۴). اسیدهای هیومیک ترکیبی پیچیده از مولکول‌های آلیفاتیک و معطر با وزن مولکولی متفاوت و گروه‌های عملکردی مختلف هستند. از جمله ترکیبات هیومیکی می‌توان به فنل‌ها، کینون‌ها، کربوکسیل‌ها و اسیدهای آمینه اشاره کرد. میانگین غلظت اسید هیومیک در آب‌های طبیعی در محدوده از چند میلی‌گرم در لیتر تا صدها میلی‌گرم در لیتر می‌باشد (۵). اسید هیومیک به عنوان پیش‌سازهای ترکیبات جانبی گندزایی می‌باشند که در اثر واکنش با کلر موجود در آب می‌تواند تری‌هالومتان و هالواستیک اسیدها که ترکیباتی سرطان‌زا هستند، تولید کنند. همچنین فرآیندهای تصفیه آب که از فرآیندهای جذب یا مکانیسم‌های غشایی استفاده می‌شود، کارایی بالایی در حذف ترکیبات هیومیکی ندارند. میزان اسید هیومیک فاکتور مهمی است که کیفیت آب تصفیه شده را تحت تأثیر قرار می‌دهد (۶) و علاوه بر فرآیندهای تصفیه رایج از جمله؛ انعقاد، ته‌نشینی، فیلتراسیون، تبادل یونی، استفاده از کربن فعال یا تصفیه بیولوژیکی (۹ و ۸)، پژوهش‌هایی در زمینه تجزیه اسیدهای هیومیک با استفاده از

اکسیداسیون با ازن (۱۰)، فتوشیمیایی (۱۲ و ۱۱)، الکتروشیمیایی (۱۴ و ۱۳) و تصفیه فوتوالکتروکاتالیستی (۱۶ و ۱۵) نیز انجام شده است. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به دلیل خاصیت انتخاب‌پذیری بالا، اکسیداسیون انواع مختلف آلاینده‌های آلی و تولید گونه‌های ناپایدار و سازگاری با محیط‌زیست بسیار مورد توجه هستند. همچنین این فرآیندها به دلیل پتانسیل اکسیداتیو عالی توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند و در پیش‌تصفیه و تصفیه نهایی بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرند (۱۷ و ۱۵). از فرآیندهای تصفیه پیشرفته، فرآیند فنتون به عنوان یک فرآیند مؤثر در حذف آلاینده‌های آلی سمی و ماندگار در آب، خاک و لجن‌های فاضلاب به دلیل توانایی بالای تجزیه، زمان کوتاه واکنش و سادگی در کار استفاده شده است (۱۹ و ۱۸، ۳).

روش فنتون به عنوان یکی روش‌های اکسیداسیون پیشرفته نقش مهمی در تصفیه ترکیبات تجزیه‌ناپذیر که به وسیله رادیکال‌های OH که از تجزیه H_2O_2 تولید می‌شوند، دارد (۲۱ و ۲۰). در مورد واکنش‌های فنتون، تبدیل‌های پی‌اچ آهن بین Fe^{2+} و Fe^{3+} تحت تابش نور رخ خواهد داد. به راحتی رادیکال OH تولید خواهد شد (۲۲ و ۱). فرآیند فنتون بر اساس انتقال الکترون بین پراکسید هیدروژن (H_2O_2) و یک کاتالیزور فلز همگن (Fe^{2+}) است. در فرآیند فنتون، پراکسید هیدروژن به وسیله یون آهن کاتالیز می‌شود

فرآیند اکسیداسیون پیشرفته مختلف (AOP) به دلیل مکانیسم‌های واکنش مشابه در تصفیه آب و فاضلاب به کار رفته است (۲۹ و ۲۸). علاوه بر این، ترکیب دو فرآیند اکسیداسیون پیشرفته می‌تواند راندمان تخریب را ارتقا ببخشد (۳۰). گزارش شده است که تصفیه لجن به وسیله فرآیند فنتون - اولتراسونیک باعث آزاد شدن نیتروژن، فسفر و کربن آلی با بهبود هضم و قابلیت آگیری شده است (۳۱). این روش ترکیبی مزایای عملکرد اکسیداسیون قوی فنتون و به حداقل رساندن زمان هضم با امواج مافوق صوت و در نتیجه تجزیه بهتر اسیدهای هیومیکی در محیط آبی را به وجود می‌آورد. لذا هدف از این مطالعه تعیین و بررسی عملکرد فرآیندهای تلفیقی فنتون - اولتراسونیک در حذف پیش‌سازهای تری هالومتان‌ها از محیط‌های آبی با استفاده از آهن صفر بود.

روش بررسی

این مطالعه، یک مطالعه تجربی می‌باشد که در سال ۱۴۰۰ انجام شد. در این پژوهش اسید هیومیک جهت تهیه نمونه‌ها و کلیه مواد مورد نیاز شامل؛ هیدروژن پراکسید (H_2O_2 ، مرک آلمان)، سولفات آهن ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ، مرک آلمان)، پتاسیم هیدروژن فتالات (KHP، مرک آلمان) از شرکت مرک خریداری شد. همچنین دستگاه اسپکتروفتومتر DR-۵۰۰۰ و pH متر در این مطالعه استفاده شد.

محلول استوک ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر اسید هیومیک با حل کردن ۱ گرم از پودر اسید هیومیک در

و رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌شود، در معادله ۱ نشان داده شده است.



این واکنش به وسیله احیاء یون آهن تولید می‌شود، که عمدتاً به دلیل کاهش گونه‌های آهن تولید شده با پراکسید هیدروژن است (معادله ۲).



با این وجود در این واکنش‌ها، میزان ثابت معادله (۱) بین ۶۳ و ۷۶ مول بر لیتر بر ثانیه متفاوت بوده است، در حالی که میزان ثابت معادله (۲) به ترتیب $0/02 - 0/01$ مول بر لیتر بر ثانیه است. این نشان می‌دهد که مصرف یون‌های آهن سریع‌تر از تولید آن است که منجر به تشکیل مقدار زیادی لجن هیدروکسید آهن در طی فرآیند شده و مشکلات جداسازی و دفع اضافی را به وجود می‌آورد (۲۳).

مشکلات ذکر شده باعث گردیده تا محققان در مورد برخی از گزینه‌های دیگر فرآیند فنتون با راندمان تقریباً مشابه فکر کنند و تاکنون توانسته‌اند با چندین فرآیند جایگزین از جمله سرباره مبدل فولادی کاتالیز شده (۲۴)، Fe/Co کاتالیز شده (۲۵) و همچنین تعداد زیادی از مواد آلی کشاورزی با پایه آهن (۲۶) فرآیند فنتون را گسترش دهند.

اولتراسونیک به عنوان یک فناوری اکسیداسیون پیشرفته سبز برای از بین بردن آلاینده‌ها، بدون ایجاد آلودگی ثانویه در نظر گرفته شده است (۲۷ و ۲۶). بسیاری از پژوهش‌ها تأثیر تابش‌های اولتراسونیک را در از بین بردن ترکیبات آلی مانند رنگ‌های نساجی گزارش کرده‌اند (۱۵). ترکیبی از دو

شده است، در درون راکتور اولتراسونیک در معرض امواج اولتراسونیک قرار گرفت شد تا کارایی هم‌زمان فرآیند فنتون - اولتراسونیک سنجیده شود.

دستگاه اولتراسونیک کلینر (حمام اولتراسونیک) مجهز به یک تانک از جنس فولاد ضد زنگ به حجم مفید ۴ لیتر با تولید فرکانس ۳۲ کیلو هرتز که دارای یک محفظه جهت قرارگیری نمونه در آن می‌باشد و برای جلوگیری از آسیب دستگاه تا حد مناسبی آب داخل این محفظه ریخته می‌شود. پس از مشخص شدن شرایط بهینه حذف آلاینده به وسیله فرآیند فنتون- اولتراسونیک، در همین شرایط میزان حذف را به وسیله فرآیند فنتون بدون حضور میدان های اولتراسونیک جهت مقایسه راندمان حذف، اندازه‌گیری خواهد شد. سپس فرآیند بر روی نمونه واقعی از آب حاوی ترکیبات هیومیک جهت تعیین راندمان فرآیند در شرایط واقعی مورد بررسی قرار گرفت.

در این مطالعه از معادلات سینتیک درجه صفر، یک و دو استفاده شد. جدول ۱ بیانگر مدل های مورد استفاده در این تحقیق می‌باشد.

پارامترهای مربوط به معادلات ذکر شده در جدول ۱ A0 و A به ترتیب غلظت آلاینده در زمان‌های تعادل و زمان تی می‌باشد. همچنین مقادیر K_0 ، K_1 و K_2 که بیانگر مقدار حذف آلاینده می‌باشد که برابر با شیب خطی است که از طریق رسم نمودار غلظت A بر حسب تی، رسم $\ln[A]/[A_0]$ بر حسب تی و رسم نمودار $1/[A]$ بر حسب تی به ترتیب به دست می‌آیند. همچنین

۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر تهیه شد. سپس محلول‌هایی با غلظت (۲۵۰ - ۱۹۵ - ۱۴۰ - ۸۵ - ۳۰) میلی‌گرم در لیتر ساخته شد. pH را در محدوده (۸ - ۳/۵) با دستگاه pH متر تنظیم نموده و غلظت‌های (۲۰۰ - ۱۵۲/۵ - ۱۰۵ - ۵۷/۵ - ۱۰) گرم در لیتر از پراکسید هیدروژن و غلظت‌های (۱۴۰ - ۱۱۰ - ۸۰ - ۵۰ - ۲۰) میلی‌گرم در لیتر از آهن را اضافه کرده و در مدت زمان‌های (۱۲۰ - ۹۰ - ۶۰ - ۳۰ - ۱۰) دقیقه تحت تابش امواج فراصوت ۳۲ کیلوهرتز قرار داده می‌شود.

پس از گذشت زمان مورد نظر (۱۲۰-۱۰) و در انتهای هر آزمایش در فرآیند فنتون - اولتراسونیک، به منظور بررسی عملکرد و تعیین راندمان حذف اسید هیومیک، راندمان حذف COD طبق رابطه زیر تعیین گردید که تعیین مقدار COD محلول حاوی اسید هیومیک از روش ذکر شده در کتاب استاندارد متد و دستگاه اسپکتروفتومتر DR-5000 استفاده شد.

$$\text{میزان راندمان حذف COD اسید هیومیک} = \frac{c_0 - c_1}{c_0} * 100$$

$$COD = c_1 \text{ اولیه اسید هیومیک}$$

$$COD = c_0 \text{ ثانویه اسید هیومیک}$$

جذب اشعه ماورابنفش در طول موج ۲۵۴ نانومتر (UV_{254}) یک روش سریع و قابل اطمینان برای اندازه‌گیری مواد هیومیک در آب می‌باشد. (UV_{254}) با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر DR-5000 بعد از فیلتراسیون نمونه با فیلتر ۰/۴۵ میکرومتری انجام خواهد گرفت. دستگاه با استفاده از آب خالص به عنوان شاهد، کالیبره می‌شود. نمونه‌های آماده واکنش که درون ظروف مورد نظر برای فرآیند در نظر گرفته

یافته‌ها

در جدول ۲ نتایج آنالیز واریانس و تجزیه و تحلیل رگرسیون در حذف هیومیک اسید با استفاده از فرآیند فنتون و فنتون - اولتراسونیک نمایش داده شده است. با توجه به نتایج، مدل معادله درجه دوم تطابق بیشتری با نتایج به دست آمده در پژوهش‌های آزمایشگاهی مناسب دارد. اهمیت هر ضریب مربوط به متغیرهای معادله درجه دوم به وسیله سطح معنی‌داری و تست فیشر ارزیابی می‌شود. برای ارزیابی درستی مدل انتخاب شده برای توصیف متغیرها و پاسخ از نتایج تجزیه و تحلیل آنالیز واریانس، چند جامعه مستقل مورد استفاده قرار می‌گیرد. همان گونه که در جدول ۲ ارائه شده است مقدار سطح معنی‌داری برای مدل نهایی و همچنین متغیرهای مستقل اصلی میزان کاتالیست، زمان واکنش، میزان پروکسید هیدروژن و همچنین pH از ۰/۰۰۰۱ کوچک‌تر می‌باشد و چون مقدار سطح معنی‌داری از مقدار ۰/۰۵ کمتر است، نشان دهنده معنی‌دار بودن مدل نهایی و همچنین متغیرهای مستقل ذکر شده می‌باشد. به علاوه در تست فیشر هر چه مقدار f بزرگ‌تر و مقدار p کوچک‌تر باشد، نشان دهنده معنی‌دار بودن آن متغیر است.

جهت بهینه‌سازی متغیرها شامل؛ pH (A) در سطح ۳/۵ تا ۸، مقدار پراکسید هیدروژن (B) در پنج سطح از ۱۰ تا ۲۰۰ میلی‌مول در لیتر، آهن فرو (C) در پنج سطح از ۲۰ تا ۱۴۰ میلی‌گرم در لیتر، غلظت اولیه ماده آلی (ترکیبات هیومیک) (D) در پنج سطح از ۳۰ تا ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر و زمان تماس (E) در پنج سطح از ۱۰ تا ۱۵۰ دقیقه و نیز به منظور استخراج مدل و یافتن بیشترین تأثیر از متد مرکب مرکزی^(۱) و سطح پاسخ (RSM) استفاده شد. مطالعه متغیرها در پنج سطح انجام پذیرفت، به طوری که برای هر پارامتر پنج سطح که به صورت کدگذاری با (+a) و +۱ و ۰ و -۱ و (-a) تعریف می‌شود. سطح میانی پایین به عنوان سطح منفی یک (-۱)، سطح صفر با مرکزی (۰) و سطح میانی بالا به عنوان سطح مثبت یک (+۱) مقداری بین مقدار کمینه و بیشینه است. انتخاب سطوح مختلف برای متغیرها براساس پژوهش‌های گذشته و همچنین در مرحله پیش آزمایشات براساس نتایج آزمایشگاهی انتخاب گردیده است، با استفاده از نرم‌افزار Design-Expert برای هر فرآیند تعداد ۵۰ آزمایش طراحی گردید که در نهایت با پیش‌آزمایشات و نمونه‌های مورد نیاز برای بررسی سینتیک، ارزیابی شرایط بهینه و همچنین بررسی نمونه‌های واقعی ۳۴۰ نمونه مورد آزمایش قرار گرفت.

داده‌های جمع‌آوری شده با استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمایش Design Expert و آزمون‌های آماری آنالیز واریانس، رگرسیون و فیشر تجزیه و تحلیل شدند.

1-Central Composite Design(CCD)

جدول ۱: معادلات سینتیکی مورد استفاده

معادلات	مدل‌های سینتیک
$[A] - [A_0] = k_0 * t$	درجه صفر
$\ln [A/A_0] = k_1 * t$	درجه یک
$1/[A] - 1/[A_0] = k_2 * t$	درجه دو

و غلظت کاتالیست در سطح ۱۱۰ میلی‌گرم در لیتر و هم‌چنین میزان ثابت $pH=4/39$ ، بیشترین بازده حذف هیومیک اسید زمانی اتفاق می‌افتد که غلظت هیدروژن پراکسید و زمان انجام واکنش در بیشینه مقدار خود به ترتیب در سطوح ۲۵ میلی‌مول و ۸۸/۷۵ دقیقه باشند و در این شرایط میزان حذف تری هالومتان‌ها از ۴۸ درصد به ۷۳ درصد افزایش پیدا می‌کند. شکل ۲- ب رسم سه بعدی میزان حذف هیومیک اسید در برابر غلظت هیدروژن پراکسید و زمان واکنش را نشان می‌دهد. طبق شکل ۲- ب با ثابت گرفتن غلظت هیومیک اسید ۶۴/۷۵ میلی‌گرم در لیتر و غلظت کاتالیست ۱۰۶/۷۶ میلی‌گرم در لیتر و $pH=4/49$ ، بیشترین بازده حذف هیومیک اسید زمانی اتفاق می‌افتد که هیدروژن پراکسید و زمان انجام واکنش در بیشینه مقدار خود ۲۵ میلی‌مول و ۸۸ دقیقه باشند و میزان حذف از ۸۰ درصد تا ۹۲ درصد افزایش یافته است. نمودار سه بعدی بررسی اثر غلظت اولیه هیومیک اسید و کاتالیست در مقادیر ثابت $pH=4/25$ ، ۶۵/۳۳ میلی‌مول هیدروژن پراکسید و زمان واکنش ۵۰/۶۲ دقیقه بر میزان حذف هیومیک اسید با استفاده از فرآیند فنتون در شکل ۲-ج رسم شده است، با افزایش کاتالیست از ۵۰ به ۱۱۰ میلی‌گرم در لیتر و

شکل ۱ مقادیر پیش‌بینی شده به وسیله مدل را در مقابل مقادیر واقعی به دست آمده در شرایط آزمایشگاهی نشان می‌دهد، در این نمودار هر چقدر داده‌ها بر روی خط مورب یا رگرسیون وسط نمودار نزدیک‌تر باشد، حاکی از تطابق بالای داده‌های به دست آمده در شرایط واقعی با نتایج پیش‌بینی شده توسط مدل است و عدم وجود پراکندگی زیاد داده‌ها در نمودار نیز تأیید کننده تطابق بالای داده‌ها با مدل پیشنهادی نرم افزار است. نمودار داده‌های پیش‌بینی شده در مقابل داده‌های واقعی در فرآیند حذف هیومیک به وسیله فرآیند فنتون و فنتون-اولتراسونیک تقریباً خطی می‌باشد و نقاط نزدیکی قابل قبولی به مقادیر پیش‌بینی شده دارند.

اثر متقابل پارامترهای عملیاتی در حداکثر حذف هیومیک با استفاده از نمودارهای سه بعدی نرم‌افزار طراحی آزمایش بیان شده است. در این نمودارهای سه بعدی پاسخ در برابر دو پارامتر عملیاتی و با ثابت در نظر گرفتن سه متغیر دیگر، ترسیم شده است. شکل ۲- الف رسم سه بعدی میزان حذف هیومیک اسید در برابر غلظت هیدروژن پراکسید و زمان واکنش را نشان می‌دهد، با ثابت نگهداشتن غلظت هیومیک اسید در سطح ۶۴/۷۵ میلی‌گرم در لیتر

پراکسید با ثابت گرفتن سایر متغیرها، بر کارایی حذف اسید هیومیک بررسی شده است، طبق نمودار با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترهای عملیاتی، در ۳۵ میلی‌مول هیدروژن پراکسید و ۱۱۰ گرم در لیتر کاتالیست، فرآیند فنتون بیشترین مقدار بازده را از خود نشان داده است. همین‌طور در نمودار مشاهده می‌شود که در این شرایط مقدار بازده حذف از ۵۰ به ۷۰ درصد افزایش یافته است و در فرآیند فنتون اولتراسونیک با افزایش هیدروژن پراکسید از ۱۵ میلی‌مول به ۳۵ میلی‌مول و کاهش pH از ۷ به ۴/۲۵ مقدار بازده از ۶۶ به ۹۰ درصد بهبود یافته است. همچنین شکل ۳-د اثر هم‌زمان غلظت کاتالیست و غلظت پراکسید هیدروژن در فرآیند فنتون- اولتراسونیک نشان داده است.

جهت تعیین سینتیک حذف، نمودار میزان حذف بر حسب زمان با فرض سینتیک درجه صفر، درجه اول و درجه دوم در اکسل رسم می‌شود در نهایت نموداری که مقدار R^2 بیشتری را دارد، بهترین معادله برای توصیف سینتیک واکنش گزارش داده شد. جدول ۳ نتایج بررسی سینتیک واکنش حذف ترکیبات هیومیکی با فرآیند فنتون و فنتون - اولتراسونیک را نشان می‌دهد. همان‌طور که از نتایج مشخص است معادله درجه دوم بیشترین هم‌خوانی را با داده‌های آزمایشگاهی دارد (جدول ۳).

در این مطالعه مدل پیشنهادی بین بازده حذف هیومیک اسید و متغیرهای انتخاب شده (غلظت

کاهش غلظت اولیه هیومیک اسید از ۱۸۸ به ۶۴ میلی‌گرم بر لیتر مقدار بازده از ۵۶ به ۶۸ درصد بهبود یافته است. شکل ۲-د نمودار سه بعدی بازدهی حذف اسید هیومیک در برابر غلظت کاتالیست و غلظت اولیه هیومیک اسید در واکنش فنتون را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشهود است در مقادیر ثابت $pH=4/25$ و مقدار هیدروژن پراکسید $34/46$ میلی‌مول و زمان واکنش $88/75$ دقیقه، بیشترین مقدار حذف زمانی رخ می‌دهد که غلظت اولیه هیومیک اسید $64/75$ میلی‌گرم در لیتر و کاتالیست بیشترین مقدار خود ۱۱۰ میلی‌گرم در لیتر باشد. در این حالت میزان حذف از ۶۹ درصد تا ۸۷ درصد افزایش یافته است. در شکل ۳-الف اثر هم‌زمان غلظت پراکسید هیدروژن و pH در فرآیند فنتون در حذف اسید هیومیک دیده می‌شود، در فرآیند فنتون، بیشترین مقدار حذف زمانی رخ می‌دهد که $pH=4/25$ باشد و هیدروژن پراکسید در بیشترین مقدار خود ۳۵ میلی‌گرم در لیتر باشد. در این حالت میزان حذف از ۴۵ درصد تا ۶۸ درصد افزایش یافته است. طبق شکل ۳-ب با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترهای عملیاتی، در ۳۵ میلی‌مول هیدروژن پراکسید و ۱۱۰ گرم در لیتر فرآیند فنتون اولتراسونیک بیشترین مقدار حذف را از خود نشان داده است. همین‌طور در نمودار مشاهده می‌شود که در این شرایط مقدار حذف از ۷۸ به ۹۱ درصد افزایش یافته است. در شکل ۳-ج تأثیر متقابل دو پارامتر عملیاتی غلظت کاتالیست و غلظت هیدروژن

درستی مدل انتخاب شده برای توصیف متغیرها و پاسخ از نتایج تجزیه و تحلیل آنالیز واریانس (ANOVA) استفاده شده است که در جدول ۲ ارائه شده است.

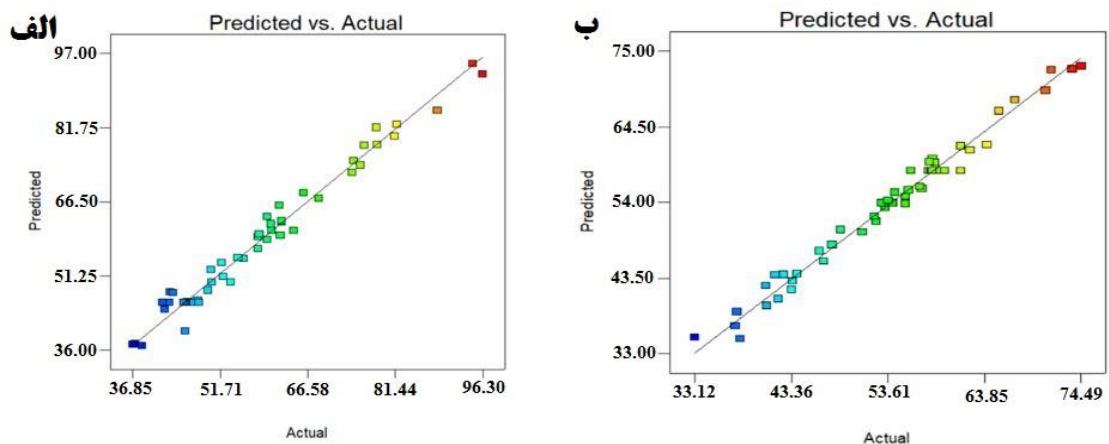
$$Efficiency = 45/78 + 5/47X_1 + 3/94X_2 - 10/31X_3 + 3/19X_4 + 5/86X_5 - 1/42X_1X_2 + 1/58X_1X_3 - 0/93X_1X_4 - 0/58X_1X_5 - 2/61X_2X_3 + 1/13X_2X_4 - 0/24X_2X_5 - 1/19X_3X_5 + 7/15X_1^2 + 3/01X_2^2 + 2/93X_3^2 + 2/1X_4^2 + 0/77X_5^2$$

هیومیک اسید، pH، غلظت کاتالیست، مقدار پراکسید هیدروژن و زمان تماس) به وسیله معادلات انتخاب شده از نوع چند متغیره درجه دوم به شکل رابطه ۳ به وسیله نرم افزار طراحی آزمایش محاسبه شده است و بین متغیرهای مستقل و وابسته رابطه ریاضی برقرار شده است.

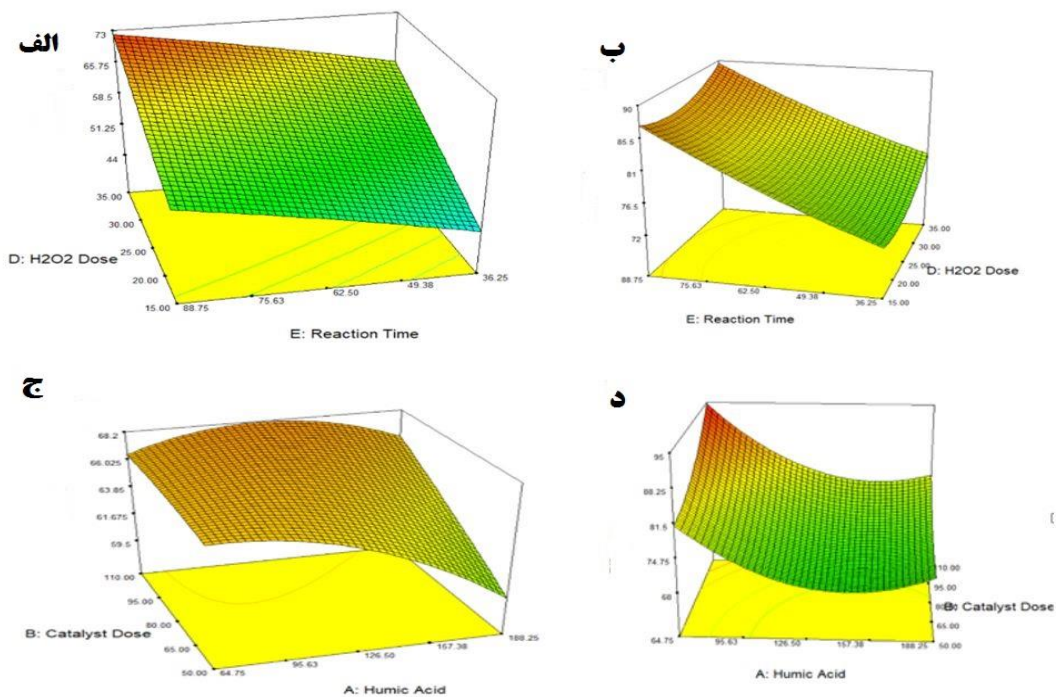
معادله نهایی مدل بر حسب عوامل کد شده بصورت زیر محاسبه شده است که برای ارزیابی

جدول ۲: نتایج تخمین ضرایب برای معادله رگرسیون کارایی حذف هیومیک اسید به وسیله فرایند فنتون و فنتون-اولتراسونیک

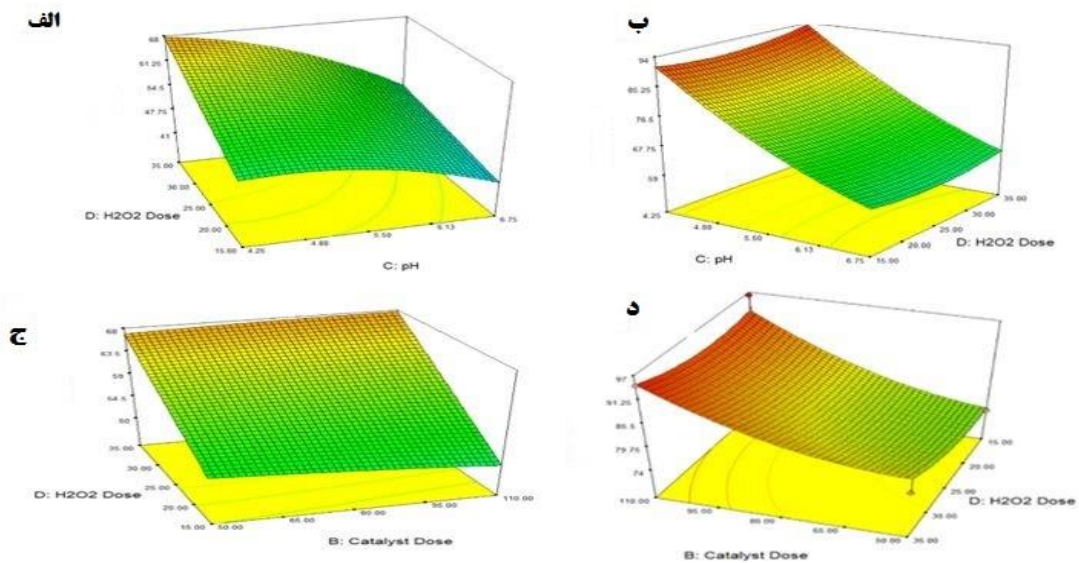
فنتون			فنتون - اولتراسونیک			پارامتر
سطح معنی داری	تست فیشر	مجموع مربعات	سطح معنی داری	تست فیشر	مجموع مربعات	
<0/0001	80/01	4584/87	<0/0001	60/46	10706/44	مدل
0/0965	2/95	8/45	<0/0001	135/33	1198/26	A- غلظت هیومیک اسید
<0/0001	13/06	37/42	<0/0001	69/98	619/61	B- میزان کاتالیست
<0/0001	331/82	950/72	<0/0001	480/37	4253/29	pH - C
<0/0001	353/33	1012/34	<0/0001	46/05	407/75	D- میزان پروکسید هیدروژن
<0/0001	572/33	1639/81	<0/0001	155/23	1374/4	E- زمان واکنش
<0/0001	26/01	74/51	0/0117	7/25	64/16	AB
<0/0001	45/81	131/26	0/0054	9/04	80/04	AC
			<0/0001	24/71	218/77	BC
0/0049	9/27	26/55	0/0396	4/64	41/11	BD
<0/0001	77/09	220/87	0/3644	0/85	7/52	CD
0/465	0/55	1/57	0/0318	5/09	45/05	CE
<0/0001	36/8	105/15	<0/0001	184/58	1634/35	A ²
0/5354	0/39	1/12	<0/0001	32/83	290/71	B ²
<0/0001	124/23	355/95	<0/0001	30/93	273/84	C ²
0/8255	0/044	0/12	0/0004	15/92	140/99	D ²
		83/09			256/77	باقیمانده
0/3615	1/35	67/2	0/1689	2/04	222/1	عدم انطباق
		15/89			34/67	خطای مطلق
		4667/96			10963/21	مقادیر کلی
	0/9822			0/9766		R ²
	0/9424			0/9181		R ² پیش بینی شده
	1/69			2/98		انحراف استاندارد
	3/15			5/08		ضریب تغییرات



شکل ۱: نمودار مقادیر پیش‌بینی شده در مقابل مقادیر واقعی (الف) در فرآیند فنتون اولتراسونیک و (ب) در فرآیند فنتون



شکل ۲: نمودارهای سه بعدی تاثیر متقابل متغیرها بر کارایی حذف هیومیک: (الف) اثر هم‌زمان غلظت پراکسید هیدروژن و زمان تماس در فرآیند فنتون (ب) اثر هم‌زمان غلظت پراکسید هیدروژن و زمان تماس در فرآیند فنتون اولتراسونیک (ج) اثر هم‌زمان غلظت کاتالیست و غلظت اولیه آلایند در فرآیند فنتون و (د) اثر هم‌زمان غلظت کاتالیست و غلظت اولیه آلایند در فرآیند فنتون اولتراسونیک



شکل ۳: نمودارهای نمودارهای سه بعدی تاثیر متقابل متغیرها بر کارایی حذف هیومیک: (الف) اثر همزمان غلظت پراکسید هیدروژن و pH در فرآیند فنتون (ب) اثر همزمان غلظت پراکسید هیدروژن و pH در فرآیند فنتون - اولتراسونیک (ج) اثر همزمان غلظت کاتالیست و غلظت پراکسید هیدروژن در فرآیند فنتون و (د) اثر همزمان غلظت کاتالیست و غلظت پراکسید هیدروژن در فرآیند فنتون - اولتراسونیک

جدول ۳: نتایج بررسی سینتیک حذف پیش سازهای تری هالومتانها با فرآیند فنتون و فنتون/اولتراسونیک

معادله درجه صفر		معادله درجه یک		معادله درجه دو		فرآیند
K_2	R^2	K_2	R^2	K_2	R^2	
-۰/۴۹۵۹	-۰/۶۹	-۰/۰۱۳۷	-۰/۸۶	-۰/۰۰۰۵	-۰/۹۵	فنتون
۱/۹۹۱۵	-۰/۸۳	۳/۶۶۴	-۰/۶۷	-۰/۰۰۱۰۹	-۰/۹۸	فنتون-اولتراسونیک

حذف آلاینده مورد هدف، خوردگی تأسیسات فلزی، فراهم کردن یک بستر نامطلوب رشد بیولوژیکی در سیستم آبرسانی و مخازن ذخیره آب ایجاد کنند (۸)، لذا هدف از این مطالعه تعیین و بررسی عملکرد فرآیندهای تلفیقی فنتون - اولتراسونیک در حذف پیش سازهای تری هالومتانها از محیطهای آبی با استفاده از آهن صفر بود.

بحث

حذف ترکیبات آلی طبیعی مانند تری هالومتانها از آب یک مسئله مهم برای صنعت آب آشامیدن می باشد که این مواد می توانند بر روی کیفیت آب آشامیدنی اثرات نامناسب زیادی از جمله: ایجاد رنگ، طعم و بو در آب آشامیدنی، افزایش نقل و انتقالات فلزات سنگین و ترکیبات مصنوعی سمی، کاهش اثر مطلوب فرآیندهای متداول تصفیه آب بر

فرآیندهای اولتراسونیک - فنتون گزارش شد که در صورت اضافه نمودن ماده‌ای که قابلیت تولید رادیکال هیدروکسیل داشته باشد، می‌توان به افزایش کارایی سیستم امیدوار بود (۳۴). در فرآیند فنتون با افزایش کاتالیست از ۵۰ میلی‌گرم در لیتر به ۱۱۰ میلی‌گرم در لیتر و کاهش غلظت اولیه هیومیک اسید از ۱۸۸ به ۶۴ میلی‌گرم در لیتر مقدار بازده از ۵۶ به ۶۸ درصد بهبود یافته است. غلظت اولیه هیومیک اسید ۶۴/۷۵ میلی‌گرم در لیتر و میزان کاتالیست ۱۱۰ میلی‌گرم در لیتر، میزان حذف از ۶۹ درصد به ۸۷ درصد افزایش یافته است. تغییرات درصد حذف هیومیک اسید نسبت به تغییرات غلظت اولیه هیومیک اسید نشان داده شد، با افزایش غلظت هیومیک اسید نسبت رادیکال‌های OH به هیومیک اسید کاهش می‌یابد که این امر موجب کاهش بازده فرآیند فنتون شده است. همچنین در فرآیند اولتراسونیک افزایش غلظت اولیه مواد آلی باعث اشباع شدن حباب‌ها و به دنبال آن کاهش بازدهی حذف می‌شود. بنابراین با ثابت در نظر گرفتن سایر متغیرها، افزایش اولیه غلظت هیومیک باعث کاهش بازدهی فرآیند فنتون - اولتراسونیک می‌شود (۴). در فرآیند فنتون از آهن به عنوان کاتالیست استفاده می‌شود. همان‌طور که از وظیفه کاتالیست در واکنش مشخص است، با افزایش مقدار کاتالیست میزان بازده واکنش افزایش می‌یابد طبق واکنش‌های مربوط به فرآیند فنتون، حضور آهن باعث افزایش رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود، این یکی از دلایل افزایش بازدهی حذف می‌تواند باشد (۳۵).

با توجه به نتایج به دست آمده از پژوهش در شرایط آزمایشگاهی، بالاترین بازده حذف هیومیک اسید در مدت زمان ۸۸/۵ دقیقه مشاهده شده است. به موازات افزایش زمان واکنش، فرصت برای انجام واکنش‌های مربوط به فرآیند فنتون بیشتر شده است، در نتیجه راندمان حذف افزایش یافته است. با افزایش میزان هیدروژن پراکسید، مقدار رادیکال‌های آزاد OH موجود در محیط واکنش افزایش می‌یابد. با افزایش پراکسید هیدروژن، مقدار بازده فرآیند فنتون افزایش یافته است. در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون، رادیکال‌های هیدروکسیل از احیای مولکول‌های پراکسید هیدروژن آزاد می‌شوند، بنابراین با افزایش میزان هیدروژن پراکسید، میزان رادیکال‌های هیدروکسیل موجود در محیط واکنش برای اکسید کردن آلاینده افزایش می‌یابد در نتیجه بازده افزایش می‌یابد.

طی مطالعه‌ای مشابه که از سیستم اولتراسونیک- فنتون جهت حذف ماده آلی استفاده شد، مشاهده گردید که امواج فراصوت با تولید رادیکال هیدروکسیل و واکنش رادیکال‌های تولید شده با ترکیبات هدف موجبات تجزیه آنها را فراهم می‌آورد. در این پژوهش و در حین عدم اضافه نمودن ماده اکسید کننده، کارایی سیستم در تجزیه ماده آلی پایین بود به گونه‌ای که در زمان ۴۰ دقیقه تنها ۱۰ درصد از ماده آلی تجزیه شد (۳۳). به علاوه در مطالعه انجام شده به وسیله لیانگ و همکاران در زمینه حذف هیدروکربن‌های آروماتیک به وسیله

همچنین یون‌های فرو در فرآیند فنتون - اولتراسونیک با شرکت در واکنش‌های اکسایش، الکترون از دست می‌دهند و تبدیل به Fe^{+3} تبدیل می‌شوند که این ترکیب نیز با هیدروژن پراکسید واکنش می‌دهند و منجر به تولید محصولات پیچیده ($FeO_2H_2^+$) می‌شوند که این محصولات پیچیده در حضور امواج اولتراسونیک شکسته می‌شوند و تبدیل به Fe^{2+} و $HOO\cdot$ می‌شوند که Fe^{2+} مجدداً با هیدروژن پراکسید واکنش می‌دهند و تولید رادیکال می‌دهند و این روند تولید رادیکال ادامه می‌یابد (۳۶ و ۳۷). برخلاف مطالعه موجود، در پژوهشی با استفاده از سیستم اولتراسونیک- فنتون تأثیر غلظت آهن عامل مؤثری در حذف ۴- کلروفنل نشان داده شده است و غلظت بهینه، ۱ میلی‌مولار معرفی شده است که با افزایش غلظت آهن راندمان حذف ماده آلی کاهش یافته است (۳۸).

بازدهی و عملکرد فرآیند به وسیله pH کنترل می‌شود و با افزایش pH بازده حذف به صورت چشمگیری کاهش می‌یابد. در محیط‌های قلیایی رسوب $Fe(OH)_3$ تشکیل می‌شود که این امر منجر به کاهش رادیکال‌های در دسترس برای حذف مواد آلی می‌شود، همچنین در pH‌های بالا، OH‌های رادیکالی تشکیل شده با هم واکنش داده و H_2O_2 ایجاد می‌کنند (۳۹). از دیگر دلایل آن می‌توان به تولید مقدار زیاد رادیکال‌های هیدروکسیل در محیط اسیدی اشاره کرد. البته در pH‌های کمتر از ۲/۵ نیز راندمان این فرایند کاهش می‌یابد که به دلیل تشکیل $Fe(OH)^{2+}$ و واکنش با هیدروژن پراکسید می‌باشد و باعث کاهش

رادیکال‌های هیدروکسیل و به دنبال آن باعث کاهش بازده می‌شود (۴۰). در واقع محیط‌های اسیدی، برای انجام فرآیند فنتون در حذف آلاینده‌های آلی و سموم موجود در محیط‌های آبی مناسب‌تر است و در pH‌های بالا هیدروژن پراکسید بدون کمک واکنش اکسیداسیون و از راه‌های دیگر تجزیه می‌شود و رادیکال هیدروکسیلی تولید نمی‌شود. نتایج مطالعه مشابهی که به وسیله محمدی و همکاران انجام گرفت حاکی از آن بود که در pH اسیدی نسبت به شرایط قلیایی و خنثی میزان حذف ماده آلی بسیار بیشتر است، به گونه‌ای که در زمان ۴۰ دقیقه پس از انجام واکنش و در شرایط بهینه از نظر غلظت آهن و پراکسید هیدروژن میزان حذف در محیط اسیدی، خنثی و قلیایی به ترتیب برابر با ۰/۹۹، ۴۰ و ۸ درصد بود. این نتایج بیانگر آن است که pH محیط واکنش تأثیر بسیار زیادی در سرعت واکنش و تجزیه ماده آلی دارد. دلیل عمده را می‌توان چنین بیان کرد که آهن دو ظرفیتی در pH کمتر از ۳ محلول بوده و در pH بین ۳ تا ۵ به صورت OH_2O_2F کلوئیدی درمی‌آید، این در حالی است که در محیط قلیایی و حتی در pH بیش از ۵ رسوب می‌کند. بالا بودن pH باعث تشکیل هیدرات آهن و تولید گونه‌های فریک می‌شود که خود باعث تجزیه سریع HO_2 به اکسیژن و آب شده و در نتیجه رادیکال هیدروکسیل ایجاد نمی‌گردد، اما در بخش اسیدی بخش محلول یون فرو بیشتر است، ضمن آن

پایینی دارند و به مرور سرعت آنها شدت می‌گیرد و برعکس بعضی واکنش‌ها با سرعت زیاد شروع می‌شوند و به تدریج کاهش می‌یابند. این بخش از مطالعه به مدل‌سازی و اجرای بهتر فرآیند در مقیاس کاربردی کمک خواهد نمود. در این مطالعه برای مطالعه سینتیک واکنش از سه مدل سینتیک درجه صفر، درجه یک و دو استفاده شد. نتایج بررسی سینتیک حذف پیش‌سازهای تری هالومتان‌ها با فرآیند فنتون و فنتون- اولتراسونیک و ضرایب همبستگی آنها ارائه شده است. نتایج آزمایش‌های سینتیک نشان داد که مدل شبه مرتبه درجه دوم برای حذف ترکیبات هیومیک با استفاده از فرآیند فنتون و فرآیند فنتون- اولتراسونیک به ترتیب با ضریب تشخیص (R^2) $0.95 > R^2$ و $0.98 > R^2$ بهترین معادله برای توصیف سنتیک واکنش گزارش داده شد.

از جمله محدودیت‌های این مطالعه عدم امکان انجام مطالعه در تصفیه خانه فاضلاب و همچنین به دلیل پاندمی کووید-۱۹ و نبود شرایط لازم برای حفظ ایمنی مجریان، به خصوص در مواجهه با عوامل بیولوژیکی به ویژه ویروس کووید-۱۹، انجام مطالعه در شرایط واقعی بوده است. در نهایت پیشنهاد می‌گردد که از فرآیند فنتون و فنتون اولتراسونیک در حذف ترکیبات آلی و آلاینده‌های انسان‌ساز ورودی به محیط زیست، و همچنین تلفیق فرآیندهای اکسیداسیون برپایه ازون با فرآیند فنتون در حذف ترکیبات پیش‌ساز تری هالومتان‌ها و بررسی ترکیبات

که در این حالت قدرت اکسید کنندگی رادیکال هیدروکسیل افزایش می‌یابد (۴۱ و ۳۳). طی مطالعه محمدی و همکاران نشان داده شد که تأثیر غلظت آهن در سرعت انجام واکنش است. به گونه‌ای که در زمان ۴۰ دقیقه درصد حذف ماده آلی در غلظت‌های 0.01 ، 0.025 ، 0.05 و 0.1 میلی‌مولار به ترتیب: $86/7$ ، $99/5$ ، $95/5$ ، $91/1$ درصد بوده و حداکثر تجزیه ماده آلی در غلظت 0.025 میلی‌مولار آهن حاصل شد. همچنین با افزایش غلظت اولیه آهن راندمان حذف ماده آلی کاهش یافت. نقش عمده آهن در اثر واکنش با پراکسید هیدروژن تولید رادیکال‌های هیدروکسیلی است که سبب تجزیه مواد آلی می‌شود. بنابراین در غلظت کم آهن امکان تولید رادیکال هیدروکسیل و تجزیه مواد آلی کمتر فراهم می‌گردد. نتایج سایر پژوهش‌ها نیز حکایت از تأثیرگذاری غلظت آهن در انجام واکنش دارد (۴۲ و ۳۲). به علاوه در مطالعه انجام شده به وسیله لیانگ و همکاران در زمینه حذف هیدروکربن‌های آروماتیک به وسیله فرآیندهای اولتراسونیک- فنتون گزارش شد که در صورت اضافه نمودن ماده‌ای که قابلیت تولید رادیکال هیدروکسیل داشته باشد، می‌توان به افزایش کارایی سیستم امیدوار بود (۳۴).

سینتیک علم مطالعه سرعت واکنش هاست که عامل زمان را در واکنش‌های شیمیایی مورد بررسی قرار می‌دهد. بعضی واکنش‌ها با سرعت یکنواختی انجام می‌شوند، بعضی واکنش‌ها در آغاز سرعت

تشکر و قدردانی خود را از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه به لحاظ حمایت مالی پروژه، اعلام می‌داریم.

حاصل از تخریب اکسیداسیون پیش‌سازهای تری‌هالومتان‌ها در فرآیند فنتون و فنتون‌اولتراسونیک در پژوهش‌های آینده مورد توجه قرار گیرد.

نتیجه‌گیری

این مطالعه نشان داده است که فرآیند فنتون و همچنین تلفیق فرآیند فنتون با امواج اولتراسونیک می‌تواند روشی مناسب برای حذف پیش‌سازهای آلی ترکیبات جانبی گندزدایی مانند تری‌هالومتان‌ها باشد. همچنین بهینه‌سازی مناسب متغیرهای ورودی تأثیرگذار بر روی فرآیند از مزایای عمده طراحی مطالعه به روش سطح-پاسخ می‌باشد

حذف ترکیبات هیومیکی با استفاده از فرآیند فنتون تحت تأثیر عوامل مختلفی از جمله غلظت پراکسید هیدروژن، میزان کاتالیست و زمان واکنش و pH قرار می‌گیرد، این عوامل به علت افزایش میزان رادیکال هیدروکسیل تولیدی باعث افزایش راندمان حذف ترکیبات هیومیکی می‌شوند. همان‌گونه که نتایج نهایی مطالعه نشان می‌دهد، فرآیند فنتون و فرآیند تلفیقی فنتون-اولتراسونیک می‌تواند در زمان واکنش مناسبی راندمان بالایی در حذف ترکیبات هیومیکی داشته باشد.

تقدیر و تشکر

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی یاسوج با کد اخلاق IR.YUMS.REC.1397.099 می‌باشد. بدین وسیله مراتب

REFERENCES

- 1.Chen Y, Deng P, Xie P, Shang R, Wang Z, and Wang S, Heat-activated persulfate oxidation of methyl-and ethyl-parabens: effect, kinetics, and mechanism. *Chemosphere* 2017; 168: 1628-36.
- 2.Song S, Huang S, Zhang R, Chen Z, Wen T, Wang S, et al. Simultaneous removal of U (VI) and humic acid on defective TiO₂- x investigated by batch and spectroscopy techniques. *Chemical Engineering Journal* 2017; 325: 576-87.
- 3.Wang N, Wang P. Study and application status of microwave in organic wastewater treatment—a review. *Chemical Engineering Journal* 2016; 283: 193-214.
- 4.Hou L, Zhang H, Wang L, and Chen L. Ultrasound-enhanced magnetite catalytic ozonation of tetracycline in water. *Chemical Engineering Journal* 2013; 229: 577-84.
- 5.Neppolian B, Jung H, Choi H, Lee JH, Kang JW. Sonolytic degradation of methyl tert-butyl ether: the role of coupled fenton process and persulphate ion. *Water Research* 2002. 36(19): 4699-708.
- 6.Im JK, Cho IH, Kim SK, Zoh KD. Optimization of carbamazepine removal in O₃/UV/H₂O₂ system using a response surface methodology with central composite design. *Desalination* 2012; 285: 306-14.
- 7.Özdemir C, Öden MK, Şahinkaya S, Güçlü D. The sonochemical decolorisation of textile azo dye CI Reactive Orange 127. *Coloration Technology* 2011; 127(4): 268-73.
- 8.Alborzfar M, Jonsson G, Grøn C. Removal of natural organic matter from two types of humic ground waters by nanofiltration. *Water Research* 1998; 32(10): 2983-94.
- 9.Ruohomäki K, Väisänen P, Metsämuuronen S, Kulovaara M, Nyström M, Characterization and removal of humic substances in ultra-and nanofiltration. *Desalination* 1998; 118(1-3): 273-83.
- 10.Singer PC. Assessing ozonation research needs in water treatment. *Journal-American Water Works Association* 1990; 2(10): 878-88.
- 11.Hustert K, Moza P, Kettrup A. Photochemical degradation of carboxin and oxycarboxin in the presence of humic substances and soil. *Chemosphere* 1999; 38(14): 3423-9.
- 12.Kamiya M and Kameyama K. Photochemical effects of humic substances on the degradation of organophosphorus pesticides. *Chemosphere* 1998; 36(10): 2337-44.
- 13.Chaing LC, Chang JE, Wen TC. Destruction of refractory humic acid by electromechanical oxidation process. *Water Science and Technology* 2000; 42(3-4): 225-32.
- 14.Motheo AJ, Pinhedo L. Electrochemical degradation of humic acid. *Science of the Total Environment* 2000; 256(1): 67-76.
- 15.Selcuk H, Sene J, Sarikaya H, Bekbolet M, Anderson M. An innovative photocatalytic technology in the treatment of river water containing humic substances. *Water Science and Technology* 2004; 49(4): 153-8.
- 16.Li X, Li F, Fan C, Sun Y. Photoelectrocatalytic degradation of humic acid in aqueous solution using a Ti/TiO₂ mesh photoelectrode. *Water Research* 2002; 6(9): 2215-24.-
- 17.Antonopoulou M, Evgenidou E, Lambropoulou D, Konstantinou I. A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. *Water Research* 2014; 53: 215-34.
- 18.Hu C, Huang D, Zeng G, Cheng M, Gong X, Wang R, et al., The combination of Fenton process and Phanerochaete chrysosporium for the removal of bisphenol A in river sediments: Mechanism related to extracellular enzyme, organic acid and iron. *Chemical Engineering Journal* 2018; 338: 432- 39.
- 19.He DQ, Wang LF, Jiang H, Yu HQ. A fenton-like process for the enhanced activated sludge dewatering. *Chemical Engineering Journal* 2015; 272: 128-34.

20. Yang Y, Pignatello JJ, Ma J, Mitch WA. Comparison of halide impacts on the efficiency of contaminant degradation by sulfate and hydroxyl radical-based advanced oxidation processes (AOPs). *Environmental Science & Technology* 2014; 48(4): 2344-51.
21. Guo S, Zhu Y, Yan Y, Min Y, Fan J, and Xu Q, Holey structured graphitic carbon nitride thin sheets with edge oxygen doping via photo-Fenton reaction with enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental* 2016; 185: 315-21.
22. Moreira NF, Narciso-da-Rocha C, Polo-López MI, Pastrana-Martínez LM, Faria JL, Manaia C, et al. Solar treatment (H₂O₂, TiO₂-P25 and GO-TiO₂ photocatalysis, photo-Fenton) of organic micropollutants, human pathogen indicators, antibiotic resistant bacteria and related genes in urban wastewater. *Water Research* 2018; 135: 195-206.
23. Babuponnusami A, Muthukumar K. Advanced oxidation of phenol: a comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. *Chemical Engineering Journal* 2012; 183: 1-9.
24. Cheng M, Zeng G, Huang D, Lai C, Xu P, Zhang C, et al., Degradation of atrazine by a novel Fenton-like process and assessment the influence on the treated soil. *Journal of Hazardous Materials* 2016; 312: 184-91.
25. Cheng M, Zeng G, Huang D, Lai C, Liu Y, Zhang C, et al. Efficient degradation of sulfamethazine in simulated and real wastewater at slightly basic pH values using Co-SAM-SCS/H₂O₂ Fenton-like system. *Water Research* 2018; 138: 7-18.
26. Zhu YP, Ren TZ, Yuan ZY. Hollow cobalt phosphonate spherical hybrid as high-efficiency Fenton catalyst. *Nanoscale* 2014;6(19): 11395-402.
27. Eren Z. Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation: A review. *Journal of Environmental Management* 2012; 104: 127-141.
28. Weng CH, Lin YT, Chang CK, Liu N, Decolourization of direct blue 15 by Fenton/ultrasonic process using a zero-valent iron aggregate catalyst. *Ultrasonics Sonochemistry* 2013; 20(3): 970-77.
29. Siddique M, Farooq R, Price G J. Synergistic effects of combining ultrasound with the Fenton process in the degradation of Reactive Blue 19. *Ultrasonics Sonochemistry* 2014; 21(3): 1206-12.
30. Bagal MV, Gogate PR. Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: a review. *Ultrasonics Sonochemistry* 2014; 21(1): 1-14.
31. Gong C, Jiang J, Li DA. Ultrasound coupled with Fenton oxidation pre-treatment of sludge to release organic carbon, nitrogen and phosphorus. *Science of The Total Environment* 2015; 532: 495-500.
32. Lin JG, Chang CN, Wu JR, Ma YS., Enhancement of decomposition of 2-chlorophenol with ultrasound/H₂O₂ process. *Water Science and Technology* 1996; 34(9): 41-8.
33. Mohammadi AS, Attar HM. P-chlorophenol oxidation in industrial effluent by ultrasonic/fenton technology. *Water and Wastewater* 2012; 22(4): 43-9.
34. Liang J, Komarov S, Hayashi N, Kasai E. Recent trends in the decomposition of chlorinated aromatic hydrocarbons by ultrasound irradiation and Fenton's reagent. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 2007; 9(1): 47-55.
35. Varanasi L, Coscarelli E, Khaksari M, Mazzoleni LR, Minakata D. Transformations of dissolved organic matter induced by UV photolysis, Hydroxyl radicals, chlorine radicals, and sulfate radicals in aqueous-phase UV-Based advanced oxidation processes. *Water Research* 2018; 135: 22-30.
36. Liu Y, He X, Fu Y, Dionysiou DD. Degradation kinetics and mechanism of oxytetracycline by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal* 2016; 284: 1317-27.

37. Xiang Y, Fang J, Shang C. Kinetics and pathways of ibuprofen degradation by the UV/chlorine advanced oxidation process. *Water Research* 2016; 90: 301-8.
38. Eckenfelder W. *Industrial water pollution control*. 3rd edition. New York: McGraw-Hill; 2000; 174-234.
39. Xing M, Xu W, Dong C, Bai Y, Zeng J, Zhou Y, et al. Metal sulfides as excellent co-catalysts for H₂O₂ decomposition in advanced oxidation processes. *Chem* 2018; 4(6): 1359-1372.
40. Drzewicz P, Perez-Estrada L, Alpatova A, Martin JW, Gamal El-Din M. Impact of peroxydisulfate in the presence of zero valent iron on the oxidation of cyclohexanoic acid and naphthenic acids from oil sands process-affected water. *Environmental Science & Technology* 2012; 46(16): 8984-91.
41. Mohammadi S, Movahedian A. P-chlorophenol oxidation in industrial effluent by ultrasonic/fenton technology. *Water and Wastewater* 2011; 22(4): 80.
42. Ku Y, Tu YH, Ma CM. Effect of hydrogen peroxide on the decomposition of monochlorophenols by sonolysis in aqueous solution. *Water Research* 2005; 39(6): 1093-8.

Evaluating the Efficiency of the Fenton-Ultrasonic Process in Degradation of Trihalomethanes Precursors from Aqueous Environments Using Zero Iron by Response Surface Method

Sadat SA, Pad A, Mari Oryad H, Hassani G*

¹Department of Environmental Health Engineering, Yasuj University of Medical sciences, Yasuj, Iran

Received: 24 Jul 2022 Accepted: 01 Sep 2022

Abstract:

Background & aim: The presence of natural organic substances (NOM) in aqueous solutions due to the creation of disinfection by-products (DBP) including trihalomethanes (THMs) and haloacetic acids (HAAs), as a result of the chlorination of aqueous solutions in the conventional purification process and according to Potential health risks for public health have attracted a lot of attention. Therefore, the aim of the present study was to determine and investigate the performance of combined Fenton-ultrasonic processes in removing the precursors of trihalomethanes from aqueous environments using zero iron.

Methods: In the present experimental study conducted in 2021, the effect of independent variables included: the initial concentration of the pollutant, the reaction time, the concentration of the catalyst used, the amount of hydrogen peroxide used and the pH in the specified range to remove the precursors of trihalomethanes from water environments using zero iron with the surface-response method based on composite design. Central (CCD) was evaluated. Experiments were designed using Design expert software and CCD-RSM method. The graphs and figures required to determine the kinetics of the reactions were drawn using Excel software and the statistical parameters were analyzed to determine the optimal conditions of the process using analysis of variance, regression and Fisher tests.

Results: The results indicated that by keeping the humic acid concentration at 64.75 mg/liter and the catalyst concentration at 106.76 mg/liter and the constant pH=4.39, the highest humic acid removal efficiency occurs when it happens that the hydrogen peroxide and the reaction time are at their maximum level of 35 mmol and 88.75 minutes, respectively, and in this condition, the removal rate has increased from 80% to 92%, and also with the increase in the amount of the catalyst, the reaction efficiency increases. According to the reactions related to the Fenton process, the presence of iron causes an increase in hydroxyl radicals, this can be one of the reasons for increasing the removal efficiency.

Conclusion: In the mentioned Ultrasonic-Fenton process under laboratory conditions, iron ion as a catalyst reacted with an oxidant such as hydrogen peroxide in an acidic environment and produces hydroxyl radicals. The efficiency of this method was influenced by various factors such as pH, concentration of iron and hydrogen peroxide, initial concentration of the pollutant and reaction time.

Keywords: Trihalomethanes, Ultrasonic, Fenton, Kinetics, Aqueous solutions

*Corresponding author: Hassani G, Department of Environmental Health Engineering, Yasuj University of Medical sciences, Yasuj, Iran.

Email: Ghassani64@gmail.com

Please cite this article as follows: Sadat SA, Pad A, Mari Oryad H, Hassani G. Evaluating the Efficiency of the Fenton-Ultrasonic Process in Degradation of Trihalomethanes Precursors from Aqueous Environments Using Zero Iron by Response Surface Method. Armaghane-danesh 2022; 28(1): 13-30.