مجله علمی – پژوهشی
مهندسی عمران مدرس
دوره شانزدهم، شماره ۵، ویژه نامه سال ۱۳۹۵

یادداشت تحقیقاتی

بررسی کارایی فرایند US/H_2O_2 در حذف بنزآلدئید از محلول های آبی

پروین غربانی[1*]، علی مهری زاد[2]

۱–استادیار، گروه شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران
۲–استادیار، گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

تاریخ دریافت: [۱۳۹٤/۱۰/۲۲] تاریخ پذیرش: [۱۳۹۵/۳/۱۹]

p-gharbani@iau-ahar.ac.ir

چکیده– هدف از انجام این مطالعه، بررسی و ارزیابی فرایند اکسیداسیون پیشرفته US / H_2O_2 در تخریب ترکیب سمی بنزآلدئید می باشد. در این راستا اثر پارامترهای pH، غلظت اولیه بنزآلدئید، غلظت اولیه هیدروژن پراکسید، دامنه ارتعاش و فرکانس التراسونیک روی تخریب بنزآلدئید مطالعه شد. نتایج نشان داد که تخریب بنزآلدئید در سیستمUS / H_2O_2 تحت تاثیر پارامترهای pH، غلظت اولیه بنزآلدئید، غلظت اولیه هیدروژن پراکسید، دامنه ارتعاش و فرکانس التراسونیک است. میزان تخریب بنزآلدئید با التراسونیک تنها در غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر از بنزآلدئید، pH=۳ ، فرکانس ۱ سیکل بر ثانیه و دامنه ارتعاش ۱۰۰ میکرومتر در حدود ۸۰٪ به دست آمد. نتایج درصد حذف بنزآلدئید با پراکسید هیدروژن تنها در غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر از بنزآلدئید، غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر از هیدروژن پراکسید و pH=۳ درحدود ۱٦٪ بود. نتایج نشان داد که هیدروژن پراکسید تنها برای تخریب بنزآلدئید موثر نیست در حالیکه ترکیب H_2O_2 با التراسونیک درصد تخریب بنزآلدئید را افزایش داده است. به شکلی که در مدت زمان ٦۰ دقیقه، دامنه ارتعاش ۱۰۰، فرکانس ۱ سیکل بر ثانیه، غلظت بنزآلدئید ۱۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت هیدروژن پراکسید ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و pH=۳ بیشترین درصد حذف با راندمان ۹۱٪ حاصل شد. مطابق نتایج تخریب بنزآلدئید در فرآیند التراسونیک / هیدروژن پراکسید با سینتیک شبه مرتبه اول هماهنگی خوبی داشت. بنابراین تخریب سونوشیمیایی بنزآلدئید با فرایند US / H_2O_2 می‌تواند روش موثری برای حذف بنزآلدئید از محلول‌های آبی باشد.

واژگان کلیدی: بنزآلدئید، التراسونیک، هیدروژن پراکسید، تخریب

۱– مقدمه

امروزه حفظ منابع آب، یعنی حیاتی‌ترین ماده‌ای که بشر به آن نیاز دارد به شکل فزاینده‌ای مورد توجه مجامع مختلف بین‌المللی قرار گرفته است. رشد روز افزون جمعیت و در نتیجه بهره‌برداری بیش از حد از منابع محدود آب، از یک طرف و آلوده شدن آنها به سبب فعالیت‌های گوناگون زیستی، کشاورزی و صنعتی بشر از طرف دیگر، همگی دست به دست همدیگر داده و زنگ خطر بحران آب را در سال‌های آینده به صدا در آورده است. بنابراین حفظ کیفیت فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی منابع آب سرلوحه فعالیت بسیاری از سازمان‌هایی است که به گونه‌ای با این منابع سروکار دارند [۱]. وجود ترکیبات مقاوم و سمی در منابع آب و فاضلاب، کاربرد فرآیندهای متداول تصفیه آب و فاضلاب را ناکافی و ناتوان ساخته است. پس با توجه به لزوم تامین بهداشت عمومی و حفظ محیط زیست، توجه به تکنولوژی‌های کارآمد در این زمینه الزامی است. از جمله این فناوری‌ها، می‌توان به فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته[1] اشاره کرد. استفاده از امواج صوت[2] برای تجزیه آلاینده‌ها در آب

[1] Advanced Oxidiation Processes (AOPs)
[2] Ultrasound Waves

یکی از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته است که به عنوان یک فناوری کارآمد و پرقدرت در زمینه‌های مختلف علوم مهندسی محیط به کار می‌رود و به دلیل توانایی در حفظ محیط زیست، به عنوان یک تکنولوژی کلیدی برای آینده در آخرین سال‌های قرن بیستم در جهان مورد توجه ویژه قرار گرفته است [۲]. یکی از دلایل حمایت و استقبال از این فناوری، ضرورتی است که به لحاظ الزام رعایت قوانین و مقررات تخلیه پساب‌های صنعتی به وجود آمده است. سازوکار عمل امواج فراصوت در تجزیه ترکیبات آلی از طریق شکل‌گیری رادیکال‌های هیدروکسیل و تجزیه حرارتی در اثر نیروی برشی هیدرومکانیکی است. البته در کنار تخریب ناشی از اکسیداسیون، مسیرهای تجزیه دیگری بدون اضافه کردن مواد شیمیایی رخ خواهند داد که یکی از برجسته‌ترین مزایای این روش به حساب می‌آیند [۳ و ٤].

وقتی که محلول آبی تحت فرآیند التراسونیک قرار می‌گیرد گرادیان فشار زیادی در مایع ایجاد می‌شود که باعث ایجاد انبساط و انقباض حباب‌هایی در حد میکرون می‌شود. این فرآیند (حفره‌سازی صوتی) منجر به تشکیل نقاطی با دما و فشار بالا در درون محیط مایع می‌شود [۵]. سازوکارهای مسئول تخریب آلاینده‌ها در فرایند سونولیز عبارتند از :الف) انجام واکنش پیرولیز در داخل حباب‌های کاویتاسیون، ب) انجام واکنش‌های رادیکالی به وسیله‌ی رادیکال‌های هیدروکسیل حاصل از سونولیز آب. این سازوکار به طور کلی به صورت زیر قابل ارائه است:

$$R \xrightarrow{\Delta +)))} Pyrolysis \qquad (۱)$$

$$H_2O \xrightarrow{\Delta +)))} H^{\circ} + OH^{\circ}$$

$$OH^{\circ} + R \xrightarrow{\Delta +)))} \mathrm{Pr}\,oduct$$

بنابراین امواج فراصوت با تولید رادیکال هیدروکسیل و واکنش رادیکال‌های تولید شده با ترکیبات هدف، موجب تجزیه آنها را فراهم می‌آورد. نتایج این مطالعه حاکی از آن است که در صورت اضافه نمودن ماده‌ای که قابلیت تولید رادیکال هیدروکسیل داشته باشد می‌توان به افزایش کارایی سیستم امیدوار بود. مولکول‌های آب تحت تاثیر امواج التراسونیک تولید رادیکال هیدروکسیل می‌کنند که با افزودن توام ماده اکسید کننده، غلظت رادیکال هیدروکسیل افزایش یافته و راندمان حذف ماده آلی افزایش می‌یابد. در این شرایط افزایش غلظت عامل اکسید کننده تا حد معینی سرعت واکنش را افزایش می‌دهد و هنگامی که از حدی افزایش یافت اثر معکوس در حذف ترکیب مورد نظر خواهد داشت. علت آن است که هیدروژن پراکسید در غلظت بالا به عنوان مصرف کننده رادیکال آزاد عمل می کند و غلظت رادیکال آزاد را کاهش می‌دهد [٦].

مطالعات متعددی از سال ۱۹۹۰ در استفاده از التراسونیک برای تخریب مواد آلی انجام شده است، عمل التراسونیک در محلول آبی تولید رادیکال‌های H°، HO° و HOO° از طریق حفره کرده و باعث تخریب آلاینده‌ها می‌شود. به تازگی التراسونیک با تولید حفره به عنوان فناوری سبز معرفی شده است و از این فناوری برای مطالعه تخریب بسیاری از ترکیب‌های آلی استفاده شده است و نتایج نشان داده است میزان تخریب بیشتر به شرایط عملیاتی، شکل راکتور و اجزای سازنده در جریان فاضلاب بستگی دارد. بازده طیف وسیعی از راکتورهای التراسونیک که به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل منجر می‌شود با استفاده از هیدروژن پراکسید تولید شده سنجیده می‌شود. امواج التراسونیک در آب منجر به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود که مسئول حذف آلاینده‌ها است. این بهره‌وری تا حد زیادی به وسیله‌ی یک اکسید کننده افزایش می‌یابد. هیدروژن پراکسید می‌تواند یکی از این اکسیدان‌ها باشد. زمانی که H_2O_2 به محلول فراصوت اضافه می‌شود نسبت حذف به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد [۷].

۱-۲- فرآیند پراکسید هیدروژن / التراسونیک (H_2O_2 / US)

این روش شامل تزریق H_2O_2 به پساب در راکتور است. در مدت این فرآیند از التراسونیک برای شکافتن باند O – O در هیدروژن پراکسید و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل استفاده می‌شود. روند واکنش‌های US/ H_2O_2 در زیر نشان داده شده است [۸].

$$H_2O_2 + US \rightarrow 2\,OH^{\circ} \qquad (۲)$$

$$H_2O_2 + OH^{\circ} \rightarrow HO_2^{\circ} + H_2O$$

$$H_2O_2 + HO_2^{\circ} \rightarrow OH^{\circ} + H_2O + O_2$$

$$2\,OH^{\circ} \rightarrow H_2O_2$$

$$2\,HO_2^{\circ} \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

از جمله مزایای این فرآیند می‌توان به : ۱- عدم تولید هیچ نوع فرآورده جانبی سرطانزا ۲- فقدان مشکلات بو و مزه ۳- عدم نیاز به کاربرد و ذخیره سازی مواد شیمیایی خطرناک ٤- نیاز به فضای اندک برای استقرار واحد التراسونیک اشاره کرد [۹ و ۱۰].

چاکما و مولکار در سال ۲۰۱٤ با استفاده از فرایند اکسیداسیون پیشرفته هیبرید (سونولیز، فنتون و UV) تخریب ترکیب بیس فنل A را بررسی کردند. نتایج نشان داد که کوپل سونولیز/Fe^{2+}

و فنتون/سونولیز در مقایسه با فنتون/UV تخریب بیشتری از بیس فنل A را موجب شدند [۱۱]. در سال ۲۰۱۵ تخریب آمیلوز، نوعی پلیمر کربوهیدرات طبیعی، با فرایند هتروژنی سونولیز/اکسید روی بررسی شد. نتایج نشان داد که فرایند ادغامی سونولیز/اکسید روی سریعتر از فرایند سونولیز تنها بود. بررسی اثر پارامترهای عملیاتی نشان داد که با افزایش قدرت التراسونیک و افزایش مقدار کاتالیزور درصد تخریب افزایش می‌یابد [۱۲]. وانگ و جیان در سال ۲۰۱۵، حذف تتراسایکلین از پساب‌های داروئی را با ادغام فرایند سونولیز به همراه فلزات واسطه و عوامل اکسید کننده مثل یون پرسولفات و هیدروژن پر اکسید را بررسی کردند. نتایج نشان داد که افزایش Fe^{2+} و H_2O_2 همراه با سونولیز کارائی بهتری از ادغام سونولیز با Co^{2+} و Ag^{+} و $S_2O_8^{2-}$ داشت [۱۳]. لی و همکاران (۲۰۱۰) یک روش موثر و مناسب برای تخریب رنگ اسید نارنجی ۳ از محلول‌های آبی به وسیله‌ی ترکیبی از خاکستر زغال، پراکسید هیدروژن و تابش التراسونیک گزارش دادند و به حذف ۹۰٪ از رنگ در شرایط بهینه دست یافتند [۱٤]. در پژوهشی، تخریب رنگ بنفش بازی ۱٦ را به وسیله اشعه ماوراء بنفش (UV)، تابش التراسونیک (US) و فرآیندهای UV/H_2O_2 و US/H_2O_2 در یک فتوراکتور ناپیوسته در مقیاس آزمایشگاهی که مجهز به لامپ بخار جیوه با فشار کم و یک سونوراکتور بود بررسی کردند. نتایج نشان داد در فرایند US/H_2O_2 افزایش H_2O_2 تا ۱۷ mmol/L باعث افزایش درصد تخریب (۹۰٪) و پس از آن باعث کاهش درصد تخریب شده است. یعنی در غلظت ۵۰mmol/L از H_2O_2 درصد تخریب به ٤۰٪ کاهش یافته است [۱۵].

ترکیب مدل انتخاب شده در این طرح بنزآلدئید است. بنزآلدئید مایعی بی‌رنگ تا متمایل به زرد است که بوی بادام تلخ دارد و در تهیه رنگ‌ها، عطرها و به عنوان حلال کاربرد دارد. این ترکیب در لیست مواد سمی طبقه بندی شده است و استنشاق آن خطرناک بوده و سبب تنگی نفس و التهاب در بینی و گلو می‌شود. تماس با آن نیز سبب حساسیت می‌شود [۱٦].

هدف از انجام این مطالعه، بررسی تخریب ترکیب سمی بنزآلدئید در سیستم US / H_2O_2 است که در این راستا اثر پارامترهای pH، غلظت بنزآلدئید، غلظت پراکسید هیدروژن ، دامنه ارتعاش و فرکانس التراسونیک مورد مطالعه قرار خواهند گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

این پژوهش یک مطالعه تجربی بوده و به منظور ارائه یک سیستم برای حذف بنزآلدئید با استفاده از امواج فراصوت در مقیاس آزمایشگاهی و به شکل ناپیوسته انجام شده است. در این کار پژوهشی از بنزآلدئید شرکت مرک آلمان و هیدروژن پراکسید با درجه خلوص ۳۵ ٪ ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد. در ضمن به منظور تولید امواج فراصوت از دستگاه التراسونیک مدل UP 400S ساخت کشور آلمان و برای اندازه گیری طیف جذبی نمونه ها از دستگاه اسپکتروفتومتر UV – Vis هک مدل DR 5000- V 15 ساخت کشور آمریکا استفاده شد. با توجه به هدف اصلی مطالعه به منظور تعیین شرایط بهینه فرآیند مورد نظر، اثر pH، غلظت بنزآلدئید، غلظت هیدروژن پراکسید، دامنه ارتعاش و فرکانس التراسونیک مطالعه شد.

در این آزمایش، برای تعیین غلظت بنزآلدئید در هر لحظه، ابتدا نمودار کالیبراسیون با استفاده از غلظت های مختلف بنزآلدئید رسم شد. ضریب همبستگی نمودار کالیبراسیون در حدود ۰/۹۹۸ به دست آمد. سپس محلول بنزآلدئید و هیدروژن پراکسید با غلظت‌های اولیه مختلفی تهیه شد. از آنجایی که بعد از شروع بکار دستگاه التراسونیک، محلول شدیدا گرم می‌شود پس برای کنترل دما، ظرف حاوی نمونه در داخل حمام آب و یخ قرار گرفت و دمای محلول در محدوده ۲۲ تا ۲۵ درجه سانتی‌گراد کنترل شد. آزمایش ٦۰ دقیقه ادامه یافته و هر پنج دقیقه یک‌بار نمونه‌برداری انجام گرفت و سپس جذب محلول‌ها به وسیله‌ی دستگاه اسپکتروفتومتر UV- Vis اندازه‌گیری شد. آزمایش‌ها در فرکانس و دامنه های ارتعاش متفاوت دستگاه التراسونیک، غلظت‌های اولیه متفاوت از پراکسید هیدروژن، بنزآلدئید و pH مورد مطالعه قرار گرفت.

همه آزمایش‌ها سه مرتبه تکرار شد و محاسبات آماری با استفاده از آزمون t به دست آمد. در تمام آزمون‌ها احتمال کمتر از ۵٪ ($p<۰/۰۵$)، به عنوان مرز معنی‌دار بودن تفاوت‌ها در نظر گرفته شده است. وقتی t تجربی کمتر از t بحرانی باشد به این معنی است که اختلاف معنی‌داری بین نتایج وجود ندارد و در این صورت فرض صفر حفظ می‌شود.

۳- یافته‌ها و بحث

از جمله پارامترهای موثر دستگاه التراسونیک، اثر دامنه ارتعاش و فرکانس دستگاه می باشد. منظور از دامنه ارتعاش در واقع همان دامنه نوسانات حباب‌های ایجاد شده است که با واحد نانومتر یا میکرومتر(μm) سنجیده می‌شود. در واقع هر چه دامنه ارتعاش بالا می رود شعاع حباب‌های کاویتاسیون حاصل شده افزایش یافته، در نتیجه محدوده وسیع‌تری از مایع تحت تاثیر امواج صوتی قرار می گیرد. فرکانس دستگاه نیز تعداد امواج صوتی ایجاد شده در واحد زمان است که با واحد سیکل بر ثانیه (cycle/s) بیان می‌شود. بررسی میزان تخریب بنزآلدئید با استفاده از التراسونیک تنها و پروکسید هیدروژن تنها انجام شد. نتایج نشان داد در شرایط مشابه با فرایند US/H_2O_2، درصد تخریب بنزالدئید به ترتیب برابر با ۸۰٪ و ۱۶٪ بود. شکل (۱) اثر تغییرات دامنه ارتعاش دستگاه التراسونیک را در فرایند US/H_2O_2 روی درصد حذف بنزآلدئید نسبت به زمان نشان می دهد. مطابق شکل (۱)، با افزایش دامنه ارتعاش دستگاه التراسونیک، درصد تخریب بنزآلدئید افزایش می‌یابد. زیرا با افزایش دامنه ارتعاش امواج التراسونیک، حباب‌ها شعاع بیشتری پیدا کرده و قسمت وسیعتری از محلول تحت تاثیر امواج قرار می‌گیرند. در این حالت رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری تولید شده و بنابراین میزان تخریب افزایش می‌یابد [۱۷]. کاتسوماتا و همکارانش نیز در تخریب مواد آلی با التراسونیک به نتیجه مشابهی رسیدند [۱۸].

شکل ۱- ۱ : تاثیر دامنه ارتعاش دستگاه التراسونیک در تخریب بنزآلدئید با استفاده از فرآیند US/ H_2O_2

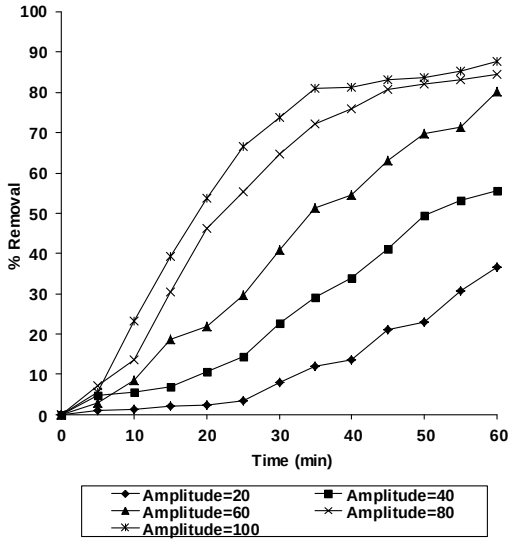

Fig. 1. [BZ] =10 mg/L; $[H_2O_2]$ =100 mg/L; US Frequency = 1 cycle/s

مطابق آزمون t، ارتباط مابین تغییرات دامنه ارتعاش دستگاه التراسونیک و درصد حذف معنی‌دار است ($p<۰/۰۵$).

شکل (۲) اثر تغییرات فرکانس امواج دستگاه التراسونیک بر حسب زمان روی درصد حذف بنزالدئید را نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود با افزایش فرکانس دستگاه، درصد حذف بنزآلدئید با استفاده از فرآیند US/H_2O_2 افزایش می‌یابد. پروکسید هیدروژن در حضور امواج التراسونیک رادیکال‌های هیدروکسیل تشکیل می‌دهد که با افزایش فرکانس، میزان رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی افزایش می‌یابد [۱۹]. در پژوهشهای متعدد روی تخریب سونو شیمیایی ترکیبات آلی نیز با افزایش فرکانس دستگاه، درصد تخریب افزایش یافت [۲۲-۲۰]. مطابق آزمون t، ارتباط مابین تغییرات فرکانس‌دستگاه التراسونیک و درصد حذف معنی‌دار است ($p<۰/۰۵$).

شکل ۲: تاثیر فرکانس دستگاه التراسونیک در تخریب بنزآلدئید با استفاده از فرآیند US/H_2O_2

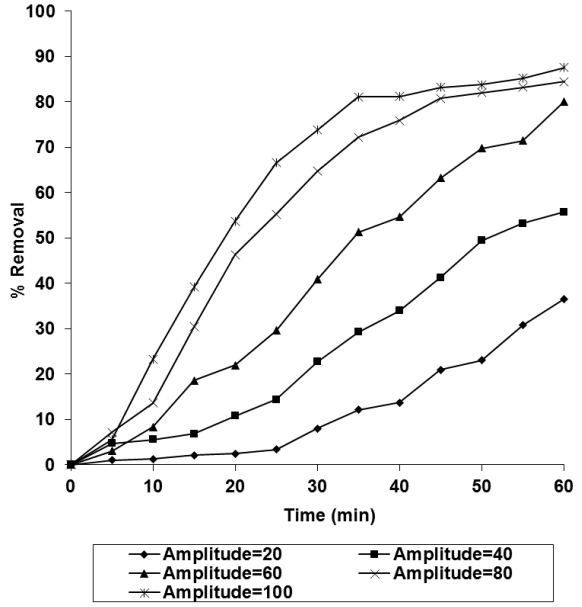

Fig. 2. [BZ] =10 mg/L; $[H_2O_2]$ =100 mg/L; US Amplitude= 100 μm

نتایج اثر میزان پروکسید هیدروژن در تخریب بنزآلدئید درفرایند US/ H_2O_2 نشان می‌دهد که فرایند تخریب وابسته به غلظت اولیه H_2O_2 است و با افزایش اولیه غلظت پروکسید هیدروژن تا حدی میزان تخریب ابتدا افزایش و بعد کاهش می‌یابد (شکل ۳). مطابق این شکل با افزایش پروکسید هیدروژن تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، به علت افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتر، میزان تخریب افزایش

می‌یابد [٤]. اما با افزایش بیشتر غلظت اولیه H_2O_2 شاهد کاهش تخریب بنزآلدئید هستیم. این رفتار به این صورت توضیح داده می‌شود که در غلظت‌های بالاتر از H_2O_2 ، خود H_2O_2 به عنوان یک گیرنده رادیکال هیدروکسیل موثر عمل می‌کند، باعث کاهش رادیکال هیدروکسیل در محیط شده و بنابراین میزان تخریب کاهش می‌یابد [۱۵].

در واقع در غلظت‌های بالاتر از H_2O_2، OH های رادیکالی تولید شده احتمالاً از طریق واکنش‌های دیگر مانند اثر رادیکال گیرندگی H_2O_2 و ترکیب دوباره رادیکال‌های OH مطابق واکنش‌های زیر مصرف می‌شوند [۲۳].

$$\begin{aligned} &H_2O_2 + OH^{\circ} \rightarrow HOO^{\circ} + H_2O \\ &HOO^{\circ} + OH^{\circ} \rightarrow H_2O + O_2 \\ &2OH^{\circ} \rightarrow H_2O_2 \end{aligned} \qquad (۳)$$

بنابراین زمان تخریب کامل بنزآلدئید در غلظت‌های اولیه بالاتر H_2O_2، طولانی‌تر خواهد بود و کنترل میزان پراکسید هیدروژن در تخریب بنزآلدئید حائز اهمیت است. مطابق آزمون t، ارتباط میزان پروکسید هیدروژن و درصد حذف معنی‌دار است ($p<۰/۰۵$).

مالانی و همکاران در پژوهشی به این نتیجه رسیدند که افزایش غلظت پراکسید هیدروژن تا حد مشخصی باعث افزایش درصد تخریب بنزآلدئید شده و بعد ازآن باعث افت درصد تخریب خواهد شد [۳]. همین رفتار در مطالعات دیگر نیز دیده شده است [۷].

شکل۳ : تاثیر میزان پروکسید هیدروژن در تخریب بنزآلدئید با استفاده از فرآیند US/ H_2O_2

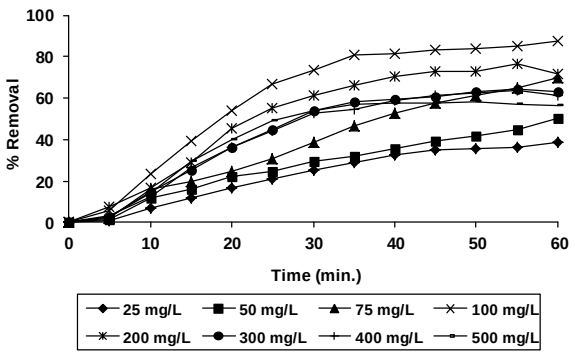

Fig. 3. [BZ] =10mg/L; US Amplitude = 100 µm; Frequency = 1 cycle/s

برای مطالعه اثر غلظت بنزآلدئید در تخریب بنزآلدئید، غلظت بنزآلدئید مابین ۵۰-۱۰ میلی‌گرم بر لیتر انتخاب شد در حالیکه متغیرهای دیگر ثابت نگه داشته شده بودند. در شکل ٤ تغییرات درصد حذف بنزآلدئید نسبت به تغییرات غلظت بنزآلدئید در زمان‌های مختلف با فرآیند ترکیبی التراسونیک و پروکسید هیدروژن نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه بنزآلدئید، درصد تخریب آن کاهش می‌یابد. در واقع بالا بودن غلظت ماده آلی در محیط باعث کاهش بازده فرآیند شده است. دلیل این پدیده را چنین می‌توان توجیه کرد که وقتی غلظت اولیه بنزآلدئید افزایش می‌یابد رقابت مابین حد واسطهای تولید شده و خود بنزآلدئید برای واکنش با رادیکال‌های هیدروکسیل افزایش می‌یابد. از آنجا که رادیکال‌های هیدروکسیل گونه‌های غیر انتخابی است به راحتی با گونه‌های فعال واکنش می‌دهند. از طرفی در فرایند التراسونیک افزایش غلظت اولیه بنزآلدئید باعث اشباع شدن حباب‌ها می‌شود یعنی حباب‌ها به حد اشباع می‌رسند و در نتیجه درصد حذف کاهش می‌یابد [۲۵ و ۲٦].

از طرفی از آنجا که واکنش در فرکانس ثابت انجام می‌گیرد بنابراین در همه غلظت‌ها، مقدار امواج صوتی تولید شده ثابت است و در نتیجه امواج صوتی به سطح کلیه ذرات نمی‌رسند که این عامل موجب کاهش اکسیداسیون آنها و در نتیجه کاهش مقدار آنها خواهد شد [۲٤]. ارتباط مابین غلظت بنزآلدئید و کارائی درصد حذف معنی‌دار است ($p<۰/۰۵$).

شکل ٤ : تاثیر غلظت بنزآلدئید در تخریب بنزآلدئید با استفاده از فرآیند US/ H_2O_2

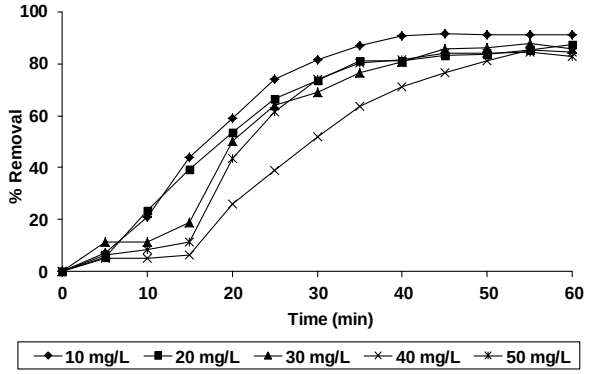

Fig.4. [H_2O_2] =100 mg/L; US Amplitude = 100 µm; Frequency = 1 cycle/s

جدول ۱: داده های آماری نتایج تخریب بنزآلدئید در سیستم US/ H_2O_2 در $p<0.05$

Parameter	μ	X±μ	t Exp.	t Critical	Support or reject of null hypothesis
Amplitude	1.58	68.84±1.58	3.16	1.96	Reject
Frequency	5.54	32.68±5.54	3.31	1.96	Reject
[H2O2]0	1.11	39.85±7.11	4.26	1.96	Reject
[Bz]0	1.06	33.65±7.06	3.13	1.96	Reject
pH	1.01	31.51±8.8	1.63	2.01	Support

Tabel. 1. Statistical data of benzaldehyde degradation in US/ H_2O_2 system ($p<0.05$)

تخریب بنزآلدئید در pH های ۳، ۷و ۱۰ تحت فرایند اکسیداسیون پیشرفته انجام شد. (شکل ۵) تغییرات حذف بنزآلدئید را نسبت به تغییرات pH در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد که مطابق نمودار تفاوت چشمگیری در درصد حذف با افزایش pH مشاهده نمی‌شود. اما با کمی دقت می‌توان مشاهده کرد که بیشتر درصد حذف بنزآلدئید در pH= ۳ اتفاق افتاده است. دلیل افزایش درصد حذف با کاهش pH را می توان به دو دلیل دانست:

۱- بنزآلدئید در محیط اسیدی به صورت مولکولی یافت شده، در نتیجه میزان نفوذ به داخل حباب بیشتر و تخریب بیشتر خواهد شد.

۲- در pHهای بالا، OHهای رادیکالی تشکیل شده با هم واکنش داده و H2O2 ایجاد می‌کنند. در واقع از آنجا که در pHهای اسیدی رادیکال هیدروکسیل اکسیدان فعال غالب است پس میزان تخریب در این شرایط افزایش می‌یابد [۲۷]. ارتباط مابین pH (۳،۷،۱۰) و کارائی درصد حذف درسه pH معنی دار نیست ($p<۰/۰۵$). در واقع تغییر pH تاثیری بر درصد حذف ندارد.

شکل ۵ : تاثیر pH در تخریب بنزآلدئید در تخریب بنزآلدئید با استفاده از فرآیند US/ H_2O_2

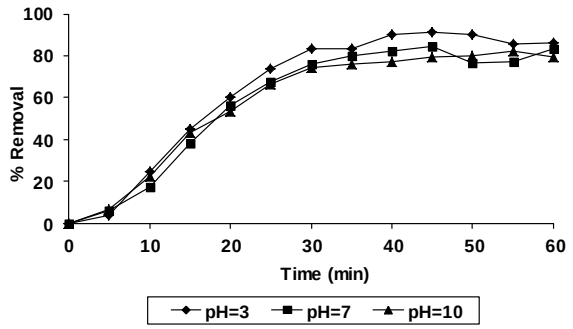

Fig. 5. [BZ] =10 mg/L; $[H_2O_2]$ =100 mg/L; US Amplitude= 100 µm; Frequency= 1cycle/s

جدول (۱) نتایج آماری را در $p<۰/۰۵$ نشان می‌دهد. مطابق نتایج فقط در مورد اثر pH اختلاف معنی‌داری وجود ندارد یعنی تغییر pH در حذف بنزآلدئید با فرایند US/H_2O_2 اثر چندانی دارد.

در شکل (٦) سینتیک تخریب بنزآلدئید با استفاده از ترکیب التراسونیک و پروکسید هیدروژن بررسی شده است. در این پژوهش سینتیک شبه درجه اول و دوم مطالعه شد. از روی نمودارهای به دست آمده مقادیر ثابت سرعت و R^2 محاسبه شده و در جدول (۲) نشان داده شده است.

شکل ٦ : نمودار سرعت شبه درجه اول (a) و شبه درجه دوم (b) در تخریب بنزآلدئید

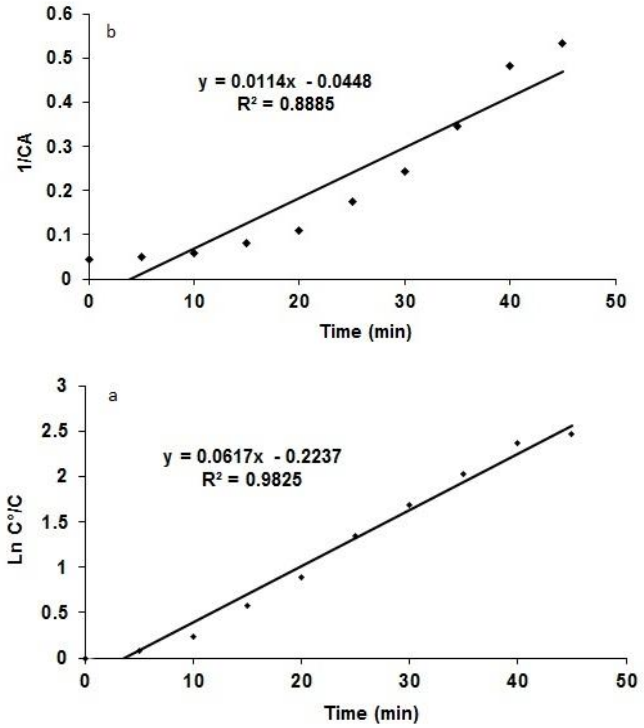

Fig. 6. [BZ] =10 mg/L; $[H_2O_2]$ =100 mg/L; US Amplitude= 100 µm; Frequency= 1cycle/s

جدول ۲: مقادیر ثابت سرعت سنتیک شبه مرتبه اول و دوم تخریب بنزآلدئید در سیستم US/ H_2O_2

Rate Constant	R2	k
Pseudo first order	0.9982	0.0617 min-1
Pseudo second order	0.888	0.0114 L.mol-1.min-1

Table. 2. Pseudo first and second order constant kinetic values of benzaldehyde degradation in US/ H_2O_2 system

با توجه به اینکه مقدار R^2 در شکل (٦a) به یک نزدیک‌تر است بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که سرعت این واکنش از سینتیک شبه درجه‌ی اول تبعیت می‌کند [۲۹–۲۸].

نتیجه اینکه مکانیسم سرعت تخریب بنزآلدئید به صورت زیر است:

(٤)

$$BZ + OH^{\circ} \rightarrow Products$$

$$-\frac{d[BZ]}{dt} = k[BZ][OH^{\circ}]$$

از آنجا که رادیکال هیدروکسیل گونه بسیار فعال است و در طول فرایند واکنش مقدار آن ثابت می‌ماند، پس می‌توان نوشت:

$$\ln\frac{[BZ]}{[BZ]_{\circ}} = -K' \times t \qquad (۵)$$

$$K' = K[OH^{\circ}]$$

که در اینجا $[BZ]_{\circ}$ و $[BZ]$ به ترتیب غلظت اولیه و غلظت در هر لحظه از بنزآلدئید است. $[OH^{\circ}]$ غلظت رادیکال هیدروکسیل، K ثابت سرعت واکنش درجه اول و K' ثابت سرعت ظاهری یا شبه درجه اول واکنش است.

٤. نتیجه گیری

مطالعه بررسی اثر پارامترهای عملیاتی روی تخریب بنزآلدئید US/H_2O_2 نشان داد که التراسونیک می‌تواند در حضور پروکسید هیدروژن، بنزآلدئید را تخریب کند. در واقع حضور پروکسید هیدروژن باعث تسریع در تخریب بنزآلدئید می‌شود که به دلیل تولید رادیکال‌های هیدروکسیل فراوان در محیط است. همچنین نتایج نشان داد که افزایش زمان، فرکانس و شدت دامنه ارتعاش التراسونیک اثر مثبت در تخریب بنزآلدئید دارند، در حالیکه افزایش غلظت پروکسید هیدروژن و بنزآلدئید باعث کاهش در تخریب بنزآلدئید می‌شوند. مطالعه اثر pH در تخریب بنزآلدئید نشان داد که در این سیستم تغییرpH اثر چندانی روی تخریب ندارد. در شرایط بهینه فرایند ترکیبی التراسونیک / پروکسید هیدروژن قادر است ۹۱ ٪ از بنزآلدئید را در مدت زمان ٦۰ دقیقه تخریب کند که نشان دهنده قابلیت این روش در تخریب بنزآلدئید است.

۵. مراجع References

1. José Gonz lez-Garcia J., Saez V., Tudela i., Diez-Garcia M.I., Deseada Esclapez M. & Louisnard O. 2010 Sonochemical Treatment of Water Polluted by Chlorinated Organocompounds, A Review. *Water*, **2**(1), 28-74.
2. Zhang K., Gao N., Deng Y., Lin T. F., Ma Y., Li L. & Sui M. 2011 Degradation of Bisphenol−A using ultrasonic irradiation assisted by low−concentration hydrogen peroxide. *J. Environ. Sci.*, **23**(1), 31-36.
3. Malani R. S., Khanna S., Chakma S. & Moholkar V. S. 2014 Mechanistic insight into sono-enzymatic degradation of organic pollutants with kinetic and thermodynamic analysis. *Ultrasonics Sonochemistry*, **21**(4), 1400-1406.
4. Chakma S. & Moholkar V.S. 2013 Physical mechanism of sonofenton Process. *American Institute of Chemical Engineers*, **59**(11), 4303-4313.
5. Bhasarkar J. B., Chakma S. & Moholkar V. S. 2013 Mechanistic features of oxidative desulfurization usingsono−fenton−peraceticacid(Ultrasound/Fe2+−CH3 COOH−H2O) system. *Industrial & Engineering Chemistry* Research**, 52**(26), 9038-9047.
6. Seid Mohammadi A. & Movahedian Attar H. 2011 p-Chlorophenol oxidation in industrial effluent by ultrasonic/fenton technology. *Water and Wastewater*, **22**(4), 43-49.
7. Duran A., Monteagudo J. M., Sanmartin, I. & Gomez P. 2013 Homogeneous sonophotolysis of food processing industry wastewater: Study of synergistic effects, mineralization and toxicity removal. Ultrasonics *sonochemistry***, 20**(2), 785-791.
8. Upadhyay K. & Khandate G. 2012 Ultrasound assisted oxidation process for the removal of aromatic contamination from effluents: A Review. *Universal Journal* of *Environmental Research* and *Technology* **, 2**(6), 458-464.
9. Ji G., Zhang B. & Wu Y. 2012 Combined ultrasound/ozone degradation of carbazole in APG1214 surfactant solution. *Journal of Hazardous* Materials, **225−226** (1),1-7.
10. Park J. S., Her N., Oh J. & Yoon Y. 2011 Sonocatalytic degradation of Bisphenol−A and 17 α−ethinyl estradiol in the presence of stainless steel wire mesh catalyst in aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, **78** (2), 228-236.
11. Chakma S. & Moholkar V.S. 2014 Investigations in Synergism of Hybrid Advanced Oxidation Processes with Combinations of Sonolysis + Fenton Process + UV for Degradation of Bisphenol A. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **53**(6), 6855–6865.
12.Taghizadeh M.T. & Abdollahi R. 2015 Sonophotocatalytic degradation of amylose in the precence

21. Guo Z., Feng R., Li J., Zheng Z. & Zheng Y. 2008 Degradation of 2,4-dinitrophenol by combining sonolysis and different additives. *Journal of Hazardous Materials*. **158**(1), 164-169.
22. Verma A., Kaur H. & Dixit D. 2013 Photocatalytic, Sonolytic and Sonophotocatalytic Degradation of 4-Chloro-2Nitro Phenol. *Archives of Environmental Protection*, **196** (2), 63-74.
23. Shokoohi, R., Mahvi, A.H., Bonyadi, Z., Samarghandi, M.R. & Karimi, M. 2011 The use of sonochemical technology for cyanide removal from aqueous solutions in the presence of hydrogen peroxide. *Water and Wastewater*, **22**(3), 32-37.
24. Maleki A., Mahvi A.H., Ebrahimi R. & Zandsalimi Y. 2010 Study of photochemical and sonochemical processes efficiency for degradation of dyes in aqueous Solution. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **27**(6), 1805–1810.
25. Zhang H. & Zhang Y. 2007 Decolorisation and mineralisation of CI Reactive Black 8 by the Fenton and ultrasound/Fenton methods. *Coloration Technology*, **123** (2),101–105.
26. Hou L., Zhang H., Wang L. & Chen L. 2013 Ultrasound-enhanced magnetite catalytic ozonation of tetracycline in water. *Chemical Engineering Journal*, **229**(1) , 577–584.
27. Bali U., Catalkaya E. & Şengül F. 2004 Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 using UV, UV/H2O2and UV//H2O2/Fe2+:A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*. **114** (1-3), 159–166.
28. Esplugas S., Gimenez J., Contreras S., Pascual E. & Rodriguez M. 2002 Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, **36**(4), 1034–1042.

of ZnO nanoparticles. *The 15th Iranian National Congress of Chemical Engineering (IChEC 2015)*, University of Tehran,Tehran,Iran, 17-19Feb. 2015.
13. Wang C. & Jian J.J. 2015 Degradation and Detoxicity of Tetracycline by an Enhanced Sonolysis. *Journal of Water and Environment Technology*, **13** (4) , 325-334.
14. Li, J.T., Bai, B. & Song, Y.L 2010 Degradation of acid orange 3 in aqueous solution by combination of fly ash/H2O2 and ultrasound irradiation. *Indian Journal of Chemical Technology*, **17**(1), 198-203.
15. Rahmani Z., Kermani M., Gholami M., Jonidi Jafari A. & Mahmoodi N.M. 2012 Effectiveness of photochemical and sonochemical processes in degradation of basic violet 16 dye from aqueous solutions. *Journal* of *Environmental Health Science* & *Engineering*, 9(1),1735-1979.
16. Rajoriya R.K., Prasad B., Mishra I.M. & Wasewar K.L. 2007 Adsorption of Benzaldehyde on Granular Activated Carbon:Kinetics, Equilibrium, and Thermodynamic. *Chemical* and *Biochemical Engineering* Quarterly, **21**(3), 219–226.
17.Pourzamani H., Samani Majd A.M., Movahedian Attar H. & Baina B. 2015 Natural Organic Matter Degradation Using Combined Process of Ultrasonic and Hydrogen Peroxide Treatment. *Anuario do Instituto de Geociencias*, **38**(1), 63-72.
18. Katsumata H., Kaneco S., Suzuki T., Ohta K.. & Yobiko Y. 2007 Sonochemical degradation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxins in aqueous solution with Fe(III)/UV system. *Chemosphere*, **69**(8), 1261-1266.
19. Mohod A.V. & Gogate P.R. 2011 Ultrasonic degradation of polymers: Effect of operating parameters and intensification using additives for carboxymethyl cellulose (CMC) and polyvinyl alcohol (PVA). Ultrasonics *Sonochemistry*, **18**(3), 727–734.
20. Zhang K., Gao N., Deng Y., Lin T.F., Ma Y., Li L. & Sui M. 2011 Degradation of bisphenol-A using ultrasonic irradiation assisted by low-concentration hydrogen peroxide. *Journal* of *Environmental* Sciences, **23**(1), 31-36.

Evaluation of Ultrasound/H_2O_2 Process Efficiency in Removal of Benzaldehyde from Aqueous Solutions

P. Gharbani[1*], A. Mehrizad[2]

1- Assistant professor, Department of Chemistry, Ahar Branch, Islamic Azad University, Ahar, Iran
2- Assistant professor, Department of Chemistry, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran

p-gharbani@iau-ahar.ac.ir

Abstract:
Aromatic aldehydes are toxic compounds present in different waste-waters coming from the chemical and petrochemical industries. Their environmental fate may end up by their occurrence in the ground water through the infiltration/deep percolation processes of rain and snow water. Therefore, this kind of substances is contained not only in various industrial wastewaters, but occasionally also in drinking water. Hence, the degradation of such compounds in water and wastewater is still of special interest for many researchers. Benzaldehyde is an aromatic aldehydes used chiefly as a precursor to other organic compounds, ranging from pharmaceuticals to plastic additives and it has been classified as a hazardous substance by the United States Environmental Protection Agency. As a result, the use of alternative treatment technologies, aiming to mineralize or transform refractory molecules into others which could be further biodegraded, is a matter of great concern. Among them, advanced oxidation processes (AOPs) have already been used for the treatment of water and wastewater containing recalcitrant organic compounds such as pesticides, surfactants, colouring matters, pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals. Moreover, they have been successfully used as pretreatment methods in order to reduce the concentrations of toxic organic compounds that inhibit biological wastewater treatment processes. The main mechanism of AOPs function is the generation of highly reactive free radicals. Hydroxyl radicals (HO•) are effective in destroying organic chemicals because they are reactive electrophiles (electron preferring) that react rapidly and nonselective with nearly all electron-rich organic compounds. They have an oxidation potential of 2.33 ev and exhibit faster rates of oxidation reactions comparing to conventional oxidants such as O3. The diverse methods used for generating these radicals are photo catalysis and sonochemistry methods. A new alternative sonochemistry approach offers a solution for combating the persistent water and wastewater organic pollutants. Sonochemical degradation could be used for organic pollutant removal in aqueous solutions. The advantages of using ultrasound irradiation are the simplicity of its use , the ultrasound does not require additional chemicals, and it can be used for treatment of turbid solutions. In this research, ultrasonic/H2O2 advanced oxidation process has been studied for degradation of aqueous solution of benzaldehyde. The effect of key parameters such as ultrasonic frequency, ultrasonic amplitude, time, pH of solution and initial concentration of the benzaldehyde on the removing rate of benzaldehyde are investigated. Different concentrations of benzaldehyde and H2O2 were prepared and the solutions were exposed to ultrasonic treatment (UP 400S model). The experiments was carried out in a batch reactor for 60 min and each 5 min an aliquot was taken from the solutions. Absorbance of sampling solutions was recorded by UV-Vis spectrophotometer of Hack (DR 5000-15 V model). The results show that, the removal rate increases with the increase of time, ultrasonic frequency and amplitude and decreases with the increase of solution pH, H_2O_2 and benzaldehyde concentrations. As data shown, the degradation of benzaldehyde in ultrasonic/ H_2O_2 process best fitted by pseudo first order kinetic. It can be conclude the combined of ultrasonic/ H_2O_2 led to 91% degradation of benzaldehyde after 60 min.

Keywords: Benzaldehyde, Ultrasound, H2O2, Degradation.