

بهینهسازی فرایند هیبریدی سونوپراکسون کاتالیستی در حضور کاتالیست اکسید روی-اکسید آهن جهت تصفیه فاضلاب نفتی به روش طراحی ترکیب مرکزی

محراب آقازاده'، امیر حسام حسنی^{۲٬*}، مهدی برقعی^۳

۱- گروه علوم و مهندسی محیط زیست، دانشکده هنر و معماری، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران غرب، تهران، ایران ۲-گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران ۳- گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

چکـــــیده	اطــــــــــــــــــــــــــــــــــــ
زمینه و هدف: فاضلاب صنعت نفت براساس ویژگیهای منحصر بفردی که دارد، باید قبل از تخلیه به محیط زیست تصفیه گردد. هدف از این مطالعه، بهینهسازی فرایند سونوپراکسون کاتالیستی در تصفیه فاضلاب نفتی به روش آماری بود. روش بررسی: سنتزFe ₃ O ₄ @ZnO با روش اکسیداسیون هوا و لایه به لایه خود تجمعی انجام شد. تکنیکهای VSM ،DRS ،BET ،FT-IR ،EDAX ،SEM جهت بررسی ساختار	تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۵/۲۵ تاریخ ویرایش: ۱۴۰۱/۰۸/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۸/۱۸ تاریخ انتشار: ۱۴۰۱/۰۹/۲۹
استفاده شد. در این مطالعه از روش طراحی ترکیب مرکزی جهت بهینه سازی پارامترهای pH، زمان واکنش، غلظت گاز ازن، غلظت هیدروژن پراکساید و مقدار کاتالیست در فرایند استفاده شد. در شرایط بهینه مقادیر حذف BOD و BOD، سینتیک واکنش و اثر همافزایی مکانیزیمها مطالعه شدند. DPH و BOD، و BOD، بهترتیب توسط دستگاه (BOC000) Spectrophotometer (DR6000) و روش انکوباسیون سنجش شدند. gec-FID بهخوبی شکل گرفته است. مدل درجه	واژگان کلیــدی: فراینــد سونوپراکسـون، بهینهسـازی، کاتالیست اکسـید روی-اکسید
دوم برای مدل سازی فرایند براساس ضریب همبستگی پیشنهاد شد. براساس آنالیز ANOVA و شاخصهای p و f، مدل پیشنهادی معنیدار گزارش شد. شرایط بهینه شامل pH برابر با ۶/۶، غلظت ازن برابر mg/L.min، غلظت هیدروژن پراکساید برابر L/m mg/L.nin، زمان واکنش ۵۱ min و مقدار کاتالیست برابر 2/۶۴ g/L صل شد. در این شرایط میزان کاهش COD بهتر تیب ۸۲/۳ و ۷۰ درصد بصورت تئوریکی و تجربی بدست آمد. همچنین در شرایط بهینه میزان حذف BOD ₅ و HT بهتر تیب ۵/۹ و ۸/۵۸ درصد بدست آمد. سینتیک فرایند از سینتیک درجه اول تعبیب می کند (۹۹/۲=۲) و حضور مکانیزمهای مختلف در کنار هم، باعث اثر همچافزایس شده و	آهن، فاضلاب نفتی
کارایی فرایند را افزایش میدهد. نتیجه گیری: فرایند مذکور با کارایی مناسب در کاهش BOD، ₅ BOD و TPH توانایی تصفیه پساب نفتی را دارا است.	پست الکترونیکی نویسنده مسئول: hassani.amirhesam520@gmail.com

Please cite this article as: Aghazadeh M, Hasani A, Borghei M. Optimization of catalytic sono-praxone hybrid process in the presence of iron oxide-zinc oxide catalyst for the treatment of petroleum wastewater by central composite design. Iranian Journal of Health and Environment. 2022;15(3):419-40.

Copyright © 2022 Iranian Association of Environmental Health, and Tehran University of Medical Sciences. Published by Tehran University of Medical Sciences. This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International license (https://

مقدمه

صنعت نفت شامل پالایشگاهها، پتروشیمیها، انبارهای ذخیره نفت و خطوط انتقال نفت است. آلایندههای مختلف این صنایع مانند ترکیبات آلی، ترکیبات آلی فرار و فلزات سنگین در صورت راهیابی به محیط زیست باعث بروز پیامدهای ناگوار می گردد (۱، ۲). فاضلاب تولیدی در صنایع مرتبط به نفت، معمولا همراه با مصرف آب و متعاقبا آلوده شدن آب به آلودگیهای نفتی و روغنی است (۳). فرایندهای متداول بیولوژیکی در تصفيه فاضلاب نفتى بهدليل خصوصيات فيزيكوشيميايي منحصربفردی این فاضلاب، با مشکل مواجه هستند. جهت حل این مشکل، طی سالیان گذشته، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) مورد مطالعه قرار گرفته است (۴). این فرایندها بهدلیل توانایی تخریب و تجزیه آلایندههای مقاوم توسط رادیکالهای اکسید کننده آزاد (رادیکال هیدروکسیل، سوپر اکسیدها، رادیکال سولفات و غیره) برای پسابهای صنعتی مورد مطالعه قرار گرفتهاند. این رادیکالها بهدلیل عدد اکسیداسیون و احیای بالا و خاصیت غیرانتخابی توانایی تخریب آلایندههای سخت تجزیه پذیر و دیر تجزیه پذیر را دارند (۵). برخی از AOPs عبارتند از فرایند ازنزنی کاتالیزوری (۶)، فرايند فوتوفنتون (٧)، فرايند اكسيداسيون الكتروشيميايي و الکترواکسیداسیونی (۸) و غیره. فرایندهای هیبریدی با کاربرد همزمان دو یا بیش از دو مکانیسم اکسیداسیونی باعث ارتقای کارایی فرایند می گردد (۹). فرایند ازنزنی بهدلیل خاصیت انتخابى اكسيداسيون و انجام اكسيداسيون مستقيم براى حذف ترکیبات آلی مقاوم و تجزیه ناپذیر دارای کارایی نسبتا پایینی است. بنابراین از فرایندهای ترکیبی مانند استفاده توام از ازن و هیدروژن پراکساید (۱۰)، ازن و اشعه فرابنفش (۱۱) فرايند ازنزني توام با فرايند فنتون و فرايند ازنزني كاتاليزوري (۱۲) استفاده شده است که باعث تولید رادیکالهای اکسید كننده است. فرايند توام ازن و هيدروژن پراكسايد تحت عنوان یراکسون شناخته شده است. کاربرد همزمان این دو ماده باعث افزایش فوق العاده سینرژیستی در معدنیسازی ترکیبات آلی

مام ، ومحط

دوره یائزدهم/

ijhe.tums.ac.ir

فصلنامه علمى يژوهشي انَجمَن علمي بهداشت محيط ايران

47.

مى شود. اين خاصيت سينر ژيستى به دليل واكنش مولكول ازن با هیدروژن پراکساید و تولید رادیکالهای قوی هیدروکسیل است (۱۳). از ویژگیهای استفاده از فرایند پراکسون میتوان به قابلیت بالای این فرایند در اکسیداسیون و معدنیسازی تركيبات آلى مقاوم اشاره نمود. همچنين تركيبات حد واسط و ترکیبات جانبی خطرناکی تولید نمی کنند و محصولات نهایی این فرایند آب و اکسیژن است و بعنوان فرایند دوستدار محیط زیست تلقی می شود (۱۴). جهت ارتقای هرچه بیشتر این فرایند، استفاده از سایر مکانیسمها نیز مورد مطالعه قرار گرفته است. امواج التراسونیک دارای ویژگیهای مناسب از قبیل هزینه بهرهبرداری مناسب، کارایی بیشتر، کاهش انرژی مصرفی، عدم اضافه نمودن ترکیبات شیمیایی مضر و راهبری در یک پلتفرم كوچك است (١۵). اكسيداسيون توسط امواج التراسونيك نیازی به افزودن هیچ ماده شیمیایی ندارد و میتواند برای تصفیه محلول های با کدورت زیاد استفاده شود. در اثر دمای بالا و فشار بالای حاصل از امواج التراسونیک، میکروحبابها تشکیل میشوند. در این شرایط، گونههای رادیکال مانند رادیکالهای هیدروکسیل و اتمهای هیدروژن از طریق پیرولیز آب در حبابهای کاویتاسیون در حال فروپاشی تولید می شوند و میتوانند با ترکیبات آلی واکنش نشان دهند و یا با سایر گونههای رادیکال نوتر کیب شوند و محصولات جدید تولید کنند (۱۶). نیمههادیها بعنوان کاتالیزور در فرایندهای کاتالیستی بكار مىروند. ZnO با فعاليت كاتاليستى بالا، ويژكى سازگار با محیط زیست و هزینه نسبتا کم بهعنوان یک کاندید عالی برای واكنش كاتاليستى شناخته شده است. حاملهاى مغناطيسى با استفاده از میدانهای مغناطیسی خارجی یک روش بسیار کارآمد و راحت برای جداسازی و بازیافت کاتالیزورها ارائه میدهند. کاتالیستهای مغناطیسی حداقل دارای دو قسمت (Fe_3O_4) عملکردی هستند: یک جز مغناطیسی $\gamma - Fe_2O_3$ یا با عملکرد جداسازی از طریق یک میدان مغناطیسی خارجی و قسمت دوم جز کاتالیستی مانند نانوذرات ZnO ،SnO یا است (۱۷). $Fe_{3}O_{4}$ یکی از اعضای مهم خانواده فریت TiO₂

[DOR: 20.1001.1.20082029.1401.15.3.3.6]

Downloaded from journals.tums.ac.ir on 2024-11-13

از نوع اسپینل است و به طور گستردهای در جداسازی مواد معدني، انتقال حرارت، الكتروفوتو گرافي، هايپر ترمي كارآمد براي درمان سرطان و سایر کاربردها استفاده می شود (۱۸). بنابراین، توسعه كاتاليستهاى مغناطيسي با قابليت استفاده مجدد، به یک موضوع مهم تبدیل شد (۱۹). طراحی آزمایشات بصورت کلاسیک دارای ایرادات اساسی از قبیل تعداد بالای آزمایشات، هزینه بالا، عدم بررسی برهم کنش بین متغیرها و خطای انسانی است، بنابراین امروزه به دنبال استفاده از روشهای آماری هستند. طراحی ترکیب مرکزی (CCD) یک مدل آماری است که برای دادههای کمی حاصل از آزمایشات تجربی جهت تخمین مدل رگرسیونی و شرایط عملیاتی کاربرد دارد. CCD برای بهینهسازی شرایط آزمایشگاهی استفاده میشود. این مدل آماری کمک میکند روابط بین متغیرهای تاثیرگذار در آزمایش تعیین و محاسبه شود. طراحی آزمایشات بصورت آماری می تواند تعداد آزمایشات، زمان آزمایشات و هزینهها را کاهش دهد و در نتیجه خروجی بهتر و قابل قبولی ارائه دهد (۲۰). Najem و هـمـکاران طی مطالعهای به بررسی کارایی فرايند انعقاد الكتريكي تركيبي و فوتوكاتاليستي (EC-PC) برای تصفیه فاضلاب نفتی با استفاده از نانو کاتالیزور پرداختهاند. نتايج مطالعه افزايش قابل توجهي را در راندمان تصفيه فاضلاب از نظر حذف کدورت، رنگ و COD در شرایط بهینه نشان داد. حذف COD با استفاده از فرایند EC و فرایندهای ترکیبی EC-PC نشان داد که EC به تنهایی منجر به حذف ۵۸ درصد از COD شد در حالی که EC-PC درصد حذف COD داشت. هر دو فرایند در کاهش روغن ۹۸، رنگ ۹۹/۵، کدورت ۹۹/۹، اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی (BOD) ۶۰ و فنل ۹۵ درصد موثر بودند (۲۱). Elmobarak و همکاران طی مطالعهای به بررسی مروری بر تصفیه پساب پالایشگاه نفت با استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته پرداختند. تصفيه فاضلاب نفتى با استفاده از AOPs شامل فنتون و فوتوفنتون، H₂O₂/UV، فوتوكاتاليز، ازنزنی و فرايندهای بیولوژیکی انجام شده است. این بررسی گزارش میدهد که

کارایی تصفیه به شدت به نوع AOP انتخابی، خواص فیزیکی و شیمیایی آلایندههای هدف و شرایط عملیاتی بستگی دارد (۲۲). فاضلاب صنايع نفتي جز آلودهترين فاضلابهاي صنعتي قرار می گیرند و فرایندهای بیولوژیکی در تصفیه این گونه به دلیل ناتوانی میکروارگانیسمها در تخریب آلایندههای آلی تخريب ناپذير يا مقاوم در برابر تصفيه بيولوژيكي داراي عملكرد مطلوبی نیستند. بنابراین AOPs بر پایه رادیکالهای آزاد یکی از راهكارهای ارتقای عملكرد تصفیه اینگونه فاضلابها هستند. در مطالعات پیشین کارایی مناسبی از فرایند سونوپراکسون، به عنوان یک فرایند تلفیقی AOPs، در تخریب آلایندههای مختلف گزارش شده است (۲۲، ۲۴). بنابراین هدف از این مطالعه سنتز Fe₃O₄@ZnO و استفاده از فرایند هیبریدی سونوپراکسون در تصفیه فاضلاب نفتی بود. در این مطالعه ابتدا سنتز کاتالیست و تعیین مشخصات آن انجام شد. در ادامه بهینه سازی متغیرهای تاثیر گذار بر کارایی فرایند توسط روش CCD و سایر مطالعات (تعیین سینتیک واکنش، اثر همافزایی و میزان کاهـش BOD₅ و TPH) مـورد بـررسـی قرار گرفت.

مواد و روشها

_ مواد و تجهیزات:

تجهیزات شامل اسپکتروفتومتر (DR6000)، دستگاه هاضم ویال PH،COD متر، ترازوی دیجیتالی، دستگاه ازن ژنراتور، کپسول اکسیژن، دستگاه التراسونیک (۳۵۰ K+۲، W،۳۰)، GC-FID، انکوباتور، همزن مغناطیسی، کوره الکتریکی، آون وکیوم، کاغذ صافی و شیشه آلات آزمایشگاهی بوده است. مـواد اسـتـفـاده شـده شـامـل هـیدروکـسید COD مـواد اسـتـفاده شـده شـامـل هـیدروکـسید COD مـواد اسـتـفراد شـده شـامـل (H₂SO₄)، ویال COD سدیم (NaOH)، اسید سولفوریک (₄SO₄)، ویال (FeSO₄.7H₂O)، آب مقطر دوبار تقطیر شده، سدیم دودسیل سولفات (SDS)، روی استات (₄SO₄)، اتانول (C₂H₅OH) بوده است. این مطالعه تجربی در دو بخش انجام شد. در بخش نخست

بهینهسازی فرایند هیبریدی ...

سنتز کاتالیست $Fe_{3}O_{4}@ZnO$ انجام شد و در بخش دوم از یک راکتور سونوشیمیایی استوانهای با حجم mL جهت

تصفیه فاضلاب استفاده شده است، که بصورت نیمه پیوسته مورد بهره برداری قرار گرفتند (شکل ۱).



شكل ۱- تصوير واقعى پايلوت فرايند سونوپراكسون كاتاليستى

_ سنتز کاتالیست:

> ل کی دورہ پنزدهم/ شمارہ سوم/ پلیز ۱۴۰۱ فصلنامہ علمی پژوهشی انجمن علمی بھداشت محیط ایر ان ijhe.tums.ac.ir

۶ خــشـک شـد (۲۵). در خاتمه آزمون های SEM ،XRD بهمراه VSM ،DRS ،BET ،FT-IR ،EDAX و TGA جهت بررسی خصوصیات کاتالیست انجام شد (۲۵). _ نمونهبرداری و تعیین مشخصات فیزیکوشیمیایی: جمعیت مورد مطالعه در این مطالعه، فاضلاب نفتی خام وارد شده به تصفیه خانه شهر ری بود. نمونه برداری از ورودی بخش API تصفيه خانه جهت تعيين مشخصات فيزيكوشيميايي فاضلاب

براساس دستورالعملهای ارائه شده در مرجع آزمونهای آب و فاضلاب بصورت نمونه برداری لحظهای (به دلیل ثابت بودن مشخصات فیزیکوشیمیایی و جریان ورودی) صورت گرفت اما جهت اطمینان از عدم تغییرات ویژگی فاضلاب در چند نوبت نمونه برداری انجام و نتایج بصورت میانگین گزارش شد (۲۶). جهت انجام مطالعات L ۲۰ نمونه در چند نوبت برداشت شد. نتایج در جدول ۱ ارائه شده است.

مقدار	فاكتور	مقدار	فاكتور
199.	اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) (mg/L)	٥٤٧	هدایت الکتریکی (µs/cm)
٤٧٨	اکسیژن مورد نیاز بیولوژیکی (BOD) (mg/L)	٨/٥	рН
1754	کل جامدات (mg/L)	170	کدورت (NTU)
370	كل جامدات معلق (mg/L)	37/21	شوری (درصد)
٣٩	آمونيوم (mg/L)	1014	کل جامدات محلول (mg/L)
٥٨	فسفات (mg/L)	201/3	کلراید (mg/L)
١٦٢	روغن و گریس (mg/L)	0/10	سولفات (mg/L)
1209	(mg/L) TOC	177/V	نیتروژن کل (mg/L)
1911	(mg/L) TPH	١٠٩	فسفر کل (mg/L)

جدول ۱- مشخصات فيزيكوشيميايي فاضلاب نفتي

دوره پانزدهم/ شماره سوم/ پاییز ۱۴۰۱

فصلنامه علمى پژوهشى انجمن علمى بهداشت محيط اير أن ijhe.tums.ac.ir

بهینهسازی فرایند هیبریدی ...

(حد مرکزی، حدود بالا و پایین و حدود بالاتر و پایین تر از حدود کناری) مورد بررسی قرار می گیرند. همچنین جهت کاهش خطای انسانی برخی از مراحل به انتخاب نرم افزار با دوبار تکرار انجام شدند. جهت تنظیم PH نمونهها از اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید N ۱۰/۱ استفاده شد. محتویات داخل راکتور توسط همزن مکانیکی مخلوط شد و نمونه برداری از راکتور توسط همزن مکانیکی مخلوط شد و نمونه برداری از راکتور توسط موزن مکانیکی مخلوط شد و مونه برداری از راکتور توسط موزن مکانیکی مخلوط شد و مونه برداری از راکتور توسط موزن مکانیکی مخلوط شد و مونه برداری از راکتور توسط موزن میکرومتر و سانتریفیوژ و حذف باقیماندهها) توسط روش Close reflex با دستگاه DR6000 قرائت شدند (۲۷). _ بهرهبرداری از پایلوت و بهینهسازی متغیرها براساس روش طراحی ترکیب مرکزی (CCD): پایلوت مورد مطالعه شامل کپسول اکسیژن متصل به ازن ژنراتور (توان g/h ۵)، راکتور واکنش ۸۰۰ مجهز به همزن مکانیکی و دستگاه التراسونیک (با توان ۳۵۰ مجهز و فرکانس ۴۰ kHz). طراحی آزمایشات با استفاده از روش CCD، صورت گرفت (جدول ۲). طراحی انجام شده توسط نرمافزار ANOVA) است. براساس طراحی، تعداد مراحل آزمایش، ۵۰ عدد است. در این روش هر متغیر در پنج سطح

جدول ۲- پارامترها و محدوده انتخاب شده در فرایندهای مورد مطالعه

انحراف معيار	میانگین	حداكثر	حداقل	واحد	نام	فاكتورها
١/٨١	٦	١.	٢	-	рН	А
۱۳/٥٥	٤٥	Vo	١٥	min	زمان واکنش	В
•/20	١/٥	۲/٥	•/0	mg/L-min	غلظت ازن	С
•/20	۲/٥	٣/٥	١/٥	mg/L	غلظت هيدروژن پراکسايد	D
•/77	•/\0	۱/۲٥	•/٢٥	g/L	<i>مقد</i> ار كاتاليست	E

474

_ مطالعات تکمیلی: تعیین سینتیک واکنش: سرعت واکنش براساس سینتیک درجه اول در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفتند (معادله ۱).

$$n\frac{C_0}{C_t} = k_1 t \tag{1}$$

کر کی کر کی دورہ پنزدهم/ شمارہ سوم/ پلیز ۱۴۰۱ فصلنامہ علمی پژوهشی انجمن علمی بھداشت محیط ایر ان ijhe.tums.ac.ir

C₀: غلظت اولیه آلایندهها برحسب ppmv، C₁: غلظت آلایندهها برحسب mg/L، خلظت آلایندهها برحسب mg/L در زمان t،t: زمان واکنش برحسب K₁،min: ثابت سینتیکی واکنش درجه اول. تعیین همافزایی مکانیزمهای فرایند: چهار مرحله مکانیسم تک جزئی شامل فوتولیز، جذب توسط کاتالیست، ازنزنی، حضور

هیدروژن پراکساید به تنهایی، در ادامه شش مرحله آزمایش بصورت مکانیزمهای دوتایی، چهار مرحله بصورت سه جزئی و درنهایت یک مرحله آزمایش در شرایط بهینه انجام شد. معادله ۲، میزان همافزایی سیستم را نمایش میدهد.

Synergestic effect = $\frac{\text{Hybride process}}{\text{sorption+Photolysis+Ozonation+HP}}$ (Y)

هدف اصلی این پژوهش، تعیین مقدار کاهش COD بعنوان شاخص بار آلی فاضلاب نفتی بود. همچنین دو پارامتر دیگر شامل TPH و ₅BOD نیز در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفتند. برای دستیابی به این موضوع، مقدار COD براساس روش ارائه شده در منابع معتبر اندازه گیری شد (۲۷). جهت سنجش اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی از روش بطری ₅BOD متر استفاده شد. اندازه گیری کل هیدروکربنهای نفتی توسط دستگاه GC یا همان کارماتو گرافی گازی انجام شد. درنهایت میزان کارایی فرایند در حذف COD، ₅BOD و TPH براساس معادله ۳ بدست آمد.



$$Performance(\%) = \frac{C0 - Ce}{C0} \times 100$$
 (°)

C₀: غـلظـت در زمـان صـفر (mg/L)، C_e: غـلظـت در زمـان t (mg/L) t: زمان (min)

يافتهها

_ نتايج مربوط به سنتز كاتاليست

در شکل ۲، تصاویر TEM ، FESEM و EDS از کاتالیست Core-shell و TeM ارائه شده است. ساختار Core-shell در تصاویر TEM مشخص است که ذرات اکسید آهن سطح ZnO را پوشاندهاند. تشکیل این ساختارهای عمدتا کروی شکل ZnO را پوشاندهاند. تشکیل این ساختارهای عمدتا کروی مشکل مطالعه حاضر با شکل Fernández و همکاران همخوانی دارد (۲۸). نتایج مطالعه جا Ezzatzadeh و مکاران همکاران تطابع با Ezzatzadeh و ممکاران همکاران تطابع با محاور و کربن همکاران تطابع دارد (۲۹).





شكل ۲- تصاوير EDS: د و TEM:b و TEM:b از ساختار FESEM (a) از ساختار ZnO@Fe

دوره پانزدهم شعاره سوم/ پلیز ۱۴۰۱ فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایر آن ijhe.tums.ac.ir

در شکل ۳ الف، تصویر آنالیز XRD ارائه شده است. براساس نتایج ارائه شده در این تصویر ساختارهای کریستالی مربوط به جزهای ZnO@Fe₃O₄ در کاتالیست Fe₃O₄ کا ZnO@He شده است. پیکهای شارپ در موقعیت ۲/۱۳، ۳۴/۸، ۳۶/۴ شده است. پیکهای شارپ در موقعیت ۱/۳۱، (۳۲/۱ زینک اکساید (۱۰۰)، (۲۰۰)، (۱۰۰)، (۱۰۱) و (۱۰۰) زینک اکساید با رفرنس کد (1451-36 JCPDS) نسبت داد (۳۰). سایر پیکها به خوبی با صفحات ساختار مکعبی Fe_3O_4 روبهمرکز مطابقت دارند (2016-65 JCPDS) (۳۳). بهطور قابل توجهی، شدت پیکهای پراش ZnO بهدلیل ساختار هسته-پوسته کاهش

یافته است. نتایج این مطالعه با مطالعه Zou و همکاران تطابق دارد (۳۲). در شکل ۳ ب، نتایج مربوط به جذب و واجذب گاز ZnO@Fe $_{3}O_{4}$ نیتروژن (آنالیز BET) مربوط به کاتالیست ZnO@Fe $_{3}O_{4}$ مربوط به کاتالیست $H_{3}O_{4}$ ارائه شده است. همانگونه که از نتایج مشخص است الگوی جذب و واجذب گاز نیتروژن کاتالیست از مدل H تبعیت میکند. همچنین پیک قطر خلل و فرج نیز در محدوده زیر no nm است. بالاترین میزان سطح فعال کاتالیست Radua plas جاری با محرم خلل و فرج کانیج مطالعه جاری با معالیه مطالعه ای در $P_{3}O_{4}$



شکل ۳- الف: آنالیز XRD، ب: ایزوترم جذب و واجذب گاز نیتروژن و پراکنش قطر منافذ کاتالیست ZnO@Fe₃O₄ .

 $ZnO@Fe_{3}O_{4}$ آرائه شده است. همانگونه که از تصویر ZnO و ZnO و $Fe_{3}O_{4}$ و $Pe_{3}O_{4}$ مشخص است، عمده گروههای عاملی ZnO و ZnO آر ZnO آمین است. نتایج در کاتالیست $ZnO@Fe_{3}O_{4}$ ظاهر شده است. نتایج طیف FTIR بیانگر طیف مربوط به نانوذرات AO $Fe_{3}O_{4}$ است. نتایج ZnO $Fe_{3}O_{4}$ است. باند فرکانس ¹⁻ ۵۸۵ در طیف و PTIO آمد $Pre_{3}O_{4}$ است. باند فرکانس ¹⁻ ۵۸۵ در طیف مربوط به دلیل ارتعاش کششی بین اکسیژن و آهن است (۳۵). باندهای در موقعیت ۸۴۸، ۵۰۱ و ¹⁻ ۲۰۰ در میاوت در طیف متفاوت در طیف مربوط به ملیل حالتهای کشش متفاوت در طیف مربوط به کیش می به غلظت بالای ZnO در

در شکل ۴ الف، نتایج مربوط به طیف UV-Vis ارائه شده است. هـمانگونـه که از نتایج مشخص است، کاتالیست است. هـمانگونـه که از نتایج مشخص است، کاتالیست روی دارد. طیف جذب ZnO یک لبه شیبدار در طول موج دری دارد. طیف جذب ZnO یک لبه شیبدار در طول موج حدود nm م۲۵ نشان میدهد که نشان دهنده جذب اصلی در ناحیه نور فرابنفش است. در حالی که کاتالیست اصلی جذب گستردهای را در طول موج ۳۸۰ تا ۲۰۰ nm را نشان میدهد. نتایج حاصل با مطالعه Liu و همکاران تطابق دارد (۳۴). در شـکل ۴ ب، آنـالـیـز FT-IR کـاتـالیست

> مال من و گرار دوره پنزدهم/ شماره سوم/ پاییز ۱۴۰۱ فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایر ان ijhe.tums.ac.ir

ZnO@Fe₃O₄ ، نوار وسیعی بین ۴۵۰ و TnO@Fe₃O₄ مشاهده می تواند به ارتعاشات ZnO دسبت داده شود. این غلظت بالای اکسید روی، تفکیک پیکهای ۱ و ۲ را دشوار می کند. با این حال، یک شانه در حدود ¹⁻ ۵۸۵ مشاهده می شود که می توان آن را به دو ارتعاش، یعنی

ارتعاشات بین اکسیژن و آهن نسبت داد. قلههای وسیع در ۳۴۴۷ و ۱۶۶۵ cm⁻¹ به دلیل ارتعاشات کششی و خمشی پیوند OH مولکول آب جذب شده بر روی سطح نانوذرات است (۳۶). نتایج مطالعه جاری با نتایج مطالعه Menon و همکاران تطابق دارد (۳۷).



شكل ۴- الف) اسكن طول موج در محدوده UV-Vis، ب) آناليز FT-IR كاتاليست ZnO@Fe₃O₄

مطالعه Abbasi و همکاران همخوانی دارد (۳۸). شکل ۵ ب، نتایج مربوط به آنالیز TGA ارائه شده است. براساس نتایج حاصل، مشخص شد که کاتالیست ZnO@Fe₃O₄ دارای پایداری حرارتی مناسبی است. براساس نتایج حاصل، مشخص شد که کاتالیست ZnO@Fe₃O₄ دارای پایداری حرارتی مند که کاتالیست و تغییرات محسوس در وزن کاتالیستها مشاهده نشد. میزان ناچیز کاهش وزن امکان دارد به آزاد شدن مولکولهای آب ارتباط داشته باشد. نتایج این مطالعه با مطالعه Rakati و همکاران در شکل ۵ الف، نتایج مربوط به آنالیز VSM ارائه شده است. همانگونه که از تصویر مشخص است، Fe_3O_4 خالص دارای خاصیت مغناطیسی بیشتری از کاتالیست Pe_3O_4 خالص دارای ولی همچنان خاصیت مغناطیسی قابل توجهی دارد که بتوان با میدان مغناطیسی کاتالیست را جمع آوری نمود. همانگونه که از تصویر مشخص است، Fe_3O_4 خالص دارای خاصیت که از تصویر مشخص است، Fe_3O_4 خالص دارای خاصیت مغناطیسی بیشتری از کاتالیست Pe_3O_4 خالص دارای خاصیت معناطیسی بیشتری از کاتالیست ولی دارد که بتوان با مینان خاصیت مغناطیسی قابل توجهی دارد که بتوان با میدان مغناطیسی کاتالیست را جمع آوری نمود. مغناطیس اشباع کاتالیست و ۲۷/۷ emu/g تعیین شد. نتایج مطالعه با

Downloaded from journals.tums.ac.ir on 2024-11-13

فصلنامه علمى پژوهشى انجمن علمى بهداشت محيط اير اُن ijhe.tums.ac.ir

ملام ی و کچط

بهینهسازی فرایند هیبریدی ...



شكل ۵- الف) آناليز VSM كاتاليست ZnO@Fe₃O₄، ب) آناليز TGA كاتاليست VSM كاتاليست

_ بهینه سازی فرایند با روش طراحی ترکیب مرکزی نتایج آنالیزهای آماری حـداقـل، حـداکـشـر و مـیـانـگـیـن کـارایـی فـرایـنـد US/O₃/H₂O₂/ZnO@Fe₃O₄ در محدوده تعریف شده (جدول

۲)، برای حذف COD، به ترتیب ۲/۱، ۵/۹۲ و ۶۵ درصد بود. در جدول ۳، خلاصه فیت کردن مدل ارائه شده است. براساس Adjusted R² و Adjusted R²، مدل Predicted R² پیشنهاد شده است.

ضریب تعیین پیش بینی شده	ضريب تعيين تنظيم شده	ضريب P فقدان انطباق	ضریب P تقریبی	منابع
•/0٦	•/0٦	< • /• • • • ١	< •/••••	خطى
•/٤١	•/٤٤	< •/••••	١	2FI
•/٩٩	•/٩٩	•/•Y	< •/••••	دوجملهاي
•/٩٦	•/٩٩	•/•٣	•/\\	مكعبى
ــــــــــــــــــــــــــــــــــــــ	مــدل انـــجـام شــد و نــ شده است.	یــشـنــهاد شده برای ANOV بــــر روی	دل Quadratic پـــ لــــيـــز آمــــاری A	ب_راس_اس م ف_راي_نـد، آن_ا

جدول ۳- مقایسه مدلهای برازش

ملام <u>د کوط</u> دوره يانزدها فصلنامه علمى پژوهشى انُجَمن علمى بهداشت محيط اير ان ijhe.tums.ac.ir

ضريب p	ضريب فيشر	میانگین مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات	منبع
<u></u> <u></u> <u></u> <u></u> <u></u> <u></u> <u></u> <u></u> <u></u> <u></u> <u></u> <u></u> <u></u> <u></u>	\land 0 $\checkmark/\lor\land$	215/22	۲.	2710/71	مدل
•/• ٤	•/••£	•/••1	١	•/••1	A-pH
<u>≤</u> •/•••١	٣٩٦٦/ ٨٦	997/•7	١	997/•7	زمان واکنش-B
<u>≤</u> •/••• \	29.4/00	VYV/71	١	VTV/71	غلظت ازن-C
<u>≤</u> •/•••١	2741/27	91./17	١	91./17	غلظت هيدروژن پراکسايد-D
•/•12	1/92	•/٤٨	١	•/٤٨	دوز كاتاليست-E
•/•0	٣/٩٢	•/٩٨	١	•/٩٨	AB
•/••٨٤	٨	٢	١	۲	AC
• / • • • ٤	$Y/\Lambda\Lambda$	• /VY	١	•/٧٢	AD
•/9٤	•/••0	•/••1٣	١	•/••1٣	AE
•/•1	١/٦٢	•/٤	١	• / ٤	BC
• / • • ٩	•/•A	•/•Y	١	•/•۲	BD
• / • • VV	1/17	•/۲٨	١	•/۲٨	BE
•/•• ٤٢	٩/٦٨	2/22	١	٢/٤٢	CD
•/•۲	•/٤	•/1	١	• / 1	CE
•/•۲	•/٢٤	•/•٦	١	•/•٦	DE
<u>≤</u> •/••• \	2011/1	787/97	١	787/92	A ²
≤•/•••١	۲٥٨/•۲	78/07	١	78/07	B ²
≤• /••• \	1977/7	٤٩٤/AV	١	٤٩٤/٨٧	C^2
≤• /••• \	٨٩٥/٢	TTT/AV	١	TTT/AV	D^2
≤• /••• \	$\Lambda\Lambda$ ٦/V	771/VJ	١	YY1/V7	E ²
-	-	•/٢٥	79	V/Y0	باقيمانده
•/07	١/٥٤	• /٣	77	٦/٧٨	عدم تناسب
-	-	•/•٦	٧	•/2V	خطای محض
-	-	-	٤٩	2292/27	Cor Total

جدول ۴- نتايج آناليز واريانس (ANOVA) مدل Quadratic فرايند VS/O₃/H₂O₂/ZnO@Fe₃O₄ جدول ۲-

دوره بانزدهم/ شعاره سوم/ باینز ۱۶۰۱ فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایر آن iiho tums ac.jr ijhe.tums.ac.ir

مدل انتخاب شده برای فیت کردن فرایند، براساس شاخصهای $p \ e \ f$ و f معنی دار است. در این مدل شاخص $g \ e \ f$ به ترتیب برابر ۸۵۶/۸ و ۲۰۰۰ است که با فرض معنی داری کمتر از ۲۰۰۵ سنجیده می شود. بر این اساس، ضریب تعیین، ضریب تعیین سنجیده مدل به تطبیق یافته، ضریب تعیین پیش بینی شده مدل به ترتیب ۱۹۹۰ و ۹۹/۰ حاصل شد. درنهایت مدل برای فرایند 19/9 - 19/9 - 10 در معادله برای فرایند 19/9 - 10 - 10 در معادله برای فرایند 100 - 10 - 10 در معادله برای فرایند 100 - 10 - 10

COD Removal (%) = $\sqrt{7/1} - \sqrt{100} A + \frac{100}{4} A B$ + $\frac{100}{7} C + \frac{100}{7} V D + \sqrt{100} E + \sqrt{100} AB + \sqrt{7} AC$ + $\frac{100}{7} AD + \sqrt{100} AE - \sqrt{100} BC - \sqrt{100} CB + \frac{100}{7} AE$ + $\frac{100}{7} ABE + \sqrt{7} V CD - \sqrt{100} CE - \sqrt{100} E - \frac{100}{7} E^2$

بررسی برهمکنش متغیرها و بهینهسازی فرایند برهمکنش بین متغیرهای مورد بررسی (pH، غلظت گاز ازن، غلظت هیدروژن پراکساید، مقدار کاتالیست و زمان واکنش) در فرایند مذکور مورد بررسی قرار گرفتند (نمودار ۱).



 $US/O_3/H_2O_2/ZnO@Fe_3O_4$ نمودار ۱- تاثیر پارامترهای فرایند بر کارایی فرایند بر

لام في ولخط دوره يائزده فصلنامه علمى پژوهشى انَجَمَن علمى بهداشت محيط اير ان ijhe.tums.ac.ir

با افزایش پارامتر pH از حالت اسیدی تا محدوده خنثی، کارایی فرایند افزایش پیدا می کند و بالاترین کارایی در pH محدوده خنثی حاصل می شود و در ادامه با افزایش pH از محدوده خنثی بسمت محدوده قلیایی، کارایی کاهش پیدا می کند. در رابطه با پارامتر زمان واکنش، این پارامتر دارای اثرات افزایشی بر کارایی فرایند است. بگونهای که با افزایش زمان واکنش، کارایی فرایند افزایش پیدا می کند و بالاترین کارایی فرایند در مقادیر بالای این پارامتر بدست آمد. تاثیر غلظت گاز ازن بر

کارایی فرایند ابتدا بصورت افزایشی است و در ادامه، کارایی فرایند نسبتا ثابت باقی میماند. نتایج تاثیر پارامتر غلظت هیدروژن پراکساید بر کارایی فرایند بصورت افزایشی است. این افزایش ابتدا با شیب تند و در ادامه با شیب کند ادامه پیدا میکند و در مقادیر بالاتر نسبتا ثابت است. پیش بینی شرایط بهینه فرایند میدول ۵ شرایط بهینه پیش بینی شده توسط نرم افزار را ارائه میدود.

كارايي تجربي	کارایی	نقطه بهينه	واحد	پارامتر	کد پارامتر
	تئوريكى				
		٦/٤	-	рН	А
		٥١	min	زمان واکنش	В
٧٠	٧٢/٣	١/٣	mg/L-min	غلظت گاز ازن	С
		۲/۵	mg/L	غلظت هيدروژن پراکسايد	D
		•/٦٤	g/L	مقدار كاتاليست	E

جدول ۵- نتایج بهینه سازی فرایند

<u>مطالعات تکمیلی</u> حذف BOD5 و TPH در شرایط بهینه در فرایند US/O₃/H₂O₂/ZnO@Fe₃O₄ حذف همزمان پارامترهای BOD₅ و TPH در کنار پارامتر COD انجام شد. بــراســاس نــتـایـج حـاصـلـه، کــارایــی فــرایـنـد مذکـور در حــذف پــارامـتـرهـای BOD₅ و TPH در

دوره پانزدهم/ شعاره سوم/ پاییز ۱۴۰۱ فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایر آن ijhe.tums.ac.ir

4771



 ${\rm US/O_3/H_2O_2/ZnO@Fe_3O_4}$ نمودار ۲- سینتیک درجه اول واکنش شیمیایی در فرایند

منوان مكانيىزمهاى دو جىزئى، O₃/catalyst ،O₃/H₂O₂ ،US/H₂O₂/catalyst ،US/O₃/catalyst ،US/O₃/H₂O₂ ،US/H₂O₂/catalyst ،US/O₃/H₂O₂/catalyst ، O₃/H₂O₂/catalyst بعنوان مكانيزمهاى سه جزئى مورد بررسى قرار گرفتند (نمودار ۳).

اثر همافزایی مکانیزمها بر فرایند در فرایند US/O₃/H₂O₂/ZnO@Fe₃O₄، مکانیزمهای امواج التراسونیک، گاز ازن، حضور هیدروژن پراکساید و کاتالیست بعنوان مکانیزمهای تک جزئی، US/O₃، US/C₁₂O₂، US/C₁



 ${\rm US/O_3/H_2O_2/ZnO@Fe_3O_4}$ نمودار ۳- اثر همافزایی مکانیزمها در فرایند

ملام و و کھ دوره پانزده فصلنامه علمى پژوهشى انُجَمن علمى بهداشت محيط اير ان ijhe.tums.ac.ir

در فرایند اکسیداسیون پیشرفته مانند فرایندهایی بر پایه گاز ازن، که از مولکول ازن در راستای انجام اکسیداسیون مستقیم توسط خود مولکول ازن و تولید رادیکالهای بسیار فعال هیدروکسیل و متعاقبا انجام اکسیداسیون با این رادیکالهای فعال (اکسیداسیون غیرمستقیم) استفاده می شود، pH بطور کلی در فرایند اکسیداسیون مستقیم و غیرمستقیم نقش تعیین کنندهای در میزان واکنش و تشکیل گونههای فعال تولیدی دارد (۳۹). در فرایند ازن زنی متداول، با افزایش pH محیط به محدوده قلیایی، مولکول ازن با یون هیدروکسید در محیط واکنش داده و تولید تر کیب HO₂⁻ مینماید (معادله ۵). سپس این ترکیب طبق معادله ۶ با مولکول ازن واکنش داده و تولید راديكال هيدروكسيل مي گردد (۴۰). تشكيل -HO از واكنش بین یون هیدروکسیل با مولکول ازن (معادله ۷) بعنوان یک واكنش جانبى محسوب مىشود كه باعث كاهش غلظت ازن H_2O_2 محلول در محیط واکنش شده و میزان واکنش با -HO کاهش می یابد و در نتیجه رادیکال هیدروکسیل کمتری تولید می شود. از سویی دیگر به دلیل کاهش ازن محلول و افزایش میزان HO_2^{-1} نسبت به ازن در محیط، HO_2^{-1} بعنوان رادیکال اسکاونجر عمل کرده و با آلاینده در مصرف رادیکال هیدروکسیل رقابت مینماید (۴۱).

 $O_3 + OH^- \to HO_2^- + O_2 \tag{(a)}$

$$\mathrm{HO}^{2-} + \mathrm{O}_3 \to \mathrm{OH}^{\bullet} + \mathrm{O}_2^{\bullet-} + \mathrm{O}_2 \tag{(\%)}$$

$$\mathrm{HO}_{2}^{-} + \mathrm{OH}^{\bullet} \to \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}^{\bullet} + \mathrm{OH}^{-} \tag{(Y)}$$

در pH نسبتا اسیدی یک رابطه متناسب بین یونهای هیدروکسیل و مولکول ازن وجود دارد و باعث تولید مقادیر مناسبی از رادیکال هیدروکسیل شده و همین امر باعث بالا بردن کارایی فرایند می شود اما با افزایش pH محیط به دلیل

افزایش میزان یون های هیدرو کسیل، باعث تجزیه بیشتر مولکول ازن شده و باعث تولید مقادیر زیادی ترکیب -HO می شود که بعنوان رادیکال اسکاونجر عمل نموده و با ترکیب با مولکول ازن باعث دو عامل منفى كاهش غلظت محلول مولكول ازن و تجزيه هیدروژن پراکساید به ترکیبات غیرفعال و عدم تولید رادیکال هیدروکسیل می گردد (۴۲). نتایج بدست آمده از این مطالعه با نتایج Popiel و همکاران که کارایی فرایند ازن زنی ساده و فرایند پراکسون در تجزیه دی بوتیل سولفید مطابقت دارد. در این مطالعه بهترین کارایی فرایند در pH اسیدی بدست آمد (۴۳). همانگونه که بدیهی است با افزایش مدت زمان حضور ازن و ساير عوامل مانند امواج التراسونيک بعنوان اکسيدکننده در داخل راکتور و متعاقب آن رادیکال هیدروکسیل در فرایندها در داخل راکتور و هیدروژن پراکساید بعنوان منبع تولید رادیکال هيدروكسيل، باعث افزايش تجزيه آلايندهها مى گردد. كارايي فرايند به دليل كاهش مقدار آلاينده و تجزيه كامل آلاينده ثابت شد. نتایج بدست آمده با نتایج Wang و همکاران در حذف رنگ اسید نارنجی ۲ مطابقت دارد، در این مطالعه حذف رنگ در مدت زمان پنج دقیقه ابتدایی فرایند بصورت صعودی است و پس از آن کارایی ثابت شده است (۲۹). همچنین در مطالعهای دیگر توسط Wang و همکاران، تجزیه ترکیبات آلی مقاوم در شیرابه محل دفن زبالههای شهری را مورد بررسی و مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد که کارایی فرایند در مدت زمان min ۱۲۰ حالت افزایشی داشته است و پس از این مقدار شیب منحنی کاهش یافته است که نشان دهنده کاهش کارایی فرایند با گذشت زمان است (۳۳). تاثیر غلظت گاز ازن بر کارایی فرایند ابتدا بصورت افزایشی است و در ادامه، كارايى فرايند نسبتا ثابت باقى مىماند. كارايى فرايند رابطه مستقیمی با غلظت گاز ازن ورودی ازن به محفظه واکنش دارد. براساس تئوری انتقال جرم، افزایش میزان غلظت ورودی ازن به محفظه واكنش باعث افزایش غلظت ازن محلول در محیط می گردد و از آنجایی که ازن دارای نقش دو گانه بعنوان عامل توليد كننده راديكالهاي اكسيد كننده هيدروكسيل از واكنش

Downloaded from journals.tums.ac.ir on 2024-11-13

_{دوره پانزدهم/ شعاره سوم/ پاییز ۱۴۰۱} فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایر آن ijhe.tums.ac.ir

با پراکساید هیدروژن و اکسیداسیون مستقیم توسط خود مولکول ازن است انتظار می رود با افزایش غلظت ازن ورودی به راکتور باعث افزایش کارایی فرایند شود (۴۴). مطالعهای که توسط Wang و همکاران بر روی رنگبری رنگ اسید نارنجی ۲ صورت گرفته است مشخص نـمود که با افـزایـش دبی ازن از ۳۵ به mg/L باعث افزایش کارایی حذف از ۸۰ به ۹۸ درصد شد (۴۵). همچنین نتایج مطالعه Li و همکاران بر روى حذف ايبوبروفن با فرايند پراكسون مشخص كرد كه افزایش غلظت ازن از ۱۰ به ۴۰ mg/L باعث افزایش کارایی حذف ترکیب شیمیایی و افزایش کارایی حذف TOC شده است (۴۶). نتایج تاثیر پارامتر غلظت هیدروژن پراکساید بر كارایی فرایند بصورت افزایشی است. این افزایش ابتدا با شیب تند و در ادامه با شیب کند ادامه پیدا می کند و در مقادیر بالاتر نسبتا ثابت است. همانگونه که از نتایج مشخص است با تغییر میزان غلظت هیدروژن پراکساید در محیط کارایی فرایند نیز دستخوش تغییر می شود. بطور کلی مولکول ازن با هیدروژن يراكسايد طبق معادلات ٨ تا ١٢ واكنش مي دهد.

$$\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2} \to \mathrm{H}\mathrm{O}_{2}^{-} + \mathrm{H}^{+} \tag{(A)}$$

$$O_3 + HO_2^{-} \rightarrow HO_2^{\bullet} + O_3^{\bullet}$$
 (9)

$$\mathrm{HO}_{2}^{\bullet} \to \mathrm{H}^{+} + \mathrm{O}_{2}^{\bullet} \tag{(1)}$$

$$O_2^{\bullet-} + O_3 \longrightarrow O_2 + O_3^{\bullet-} \tag{11}$$

$$O_3^{\bullet-} + H^+ \to HO_3^{\bullet} \tag{11}$$

با افزایش میزان نسبت بهینه هیدروژن پراکساید نسبت به میزان گاز ازن در داخل محیط انجام واکنشهای سری ثانویه یا واکنشهای جانبی شروع به انجام می گیرند که درنهایت باعث مصرف رادیکال هیدروکسیل و تولید ترکیباتی می شود

474

کر کی دورہ پنزدمم، شمارہ سوم/ پلیز ۱۴۰۱ فصلنامہ علمی پژوهشی انجمن علمی بھداشت محیط ایر ان ijhe.tums.ac.ir

که به مانند رادیکال هیدروکسیل فعال نیستند یا کلا ترکیبات غیرفعالی هستند. واکنشهای سری ثانویه در معادلات ۱۳ تا ۱۵ ارائه شده است (۴۷). Zou و همکاران حذف دی فتیل اتالات را از محیطهای آبی با فرایندهای مختلف اکسیداسیون پیشرفته مورد بررسی قرار دادهاند. نتایج بخش مربوط به فرایند ازن/ هیدروژن پراکساید مشخص نمود که کارایی فرایند با ازن/ هیدروژن پراکساید مشخص نمود که کارایی فرایند با افزایش میزان غلظت هیدروژن پراکساید از ۲۰۴۵ تا افزایش کارایی در غلظتهای نزدیک به ۱/۸ mmol/L بسیار ناچیز است (۳۰).

$$\mathrm{HO}^{\bullet} + \mathrm{O}_3 \longrightarrow \mathrm{HO}_4^{\bullet} \tag{19}$$

 $\mathrm{HO}_{4}^{\bullet} \to \mathrm{HO}_{2}^{\bullet} + \mathrm{O}_{2} \tag{14}$

$$\mathrm{HO}_{4}^{\bullet} + \mathrm{HO}_{2}^{\bullet} \longrightarrow \mathrm{O}_{3} + \mathrm{O}_{2} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \tag{12}$$

برای غلبه بر معایب کاتالیزورهای همگن، سیستمهای کاتالیزوری ناهمگن با پایداری و کارایی بالا به طور گسترده در سیستمهای ازن زنی مورد مطالعه قرار گرفتند (۴۸). فرایند ازن زنی کاتالیزوری ناهمگن پیچیده و درگیر بسیاری از واکنشها و چندین مرحله است که تحت تاثیر عوامل مختلفی قرار گرفت. کاتالیست ممکن است نقشهای مختلفی را در این فرایند ایفا کند، مانند ایجاد مکانهای واکنش برای جذب و کاتالیز (۴۹). جذب مواد آلی به قطبیت ترکیبات و ویژگی سطحی کاتالیزور، مانند بار مواد، که به شدت به PH محلول وابسته است، بستگی دارد. به مواد که به شدت به pH محلول است به راحتی بر روی سطح جذب شوند، در حالی که مواد آلی غیرقطبی به سختی بر روی سطح جذب می شوند، مگر اینکه برخی از مکانهای آب گریز وجود داشته باشند. علاوه بر این، کاتالیزور تا حدی ظرفیت جذب بالایی برای یونهای آلی دارد که به بار سطحی کاتالیزور و ثابت تفکیک ترکیبات بستگی

دارد. یکی دیگر از عوامل کلیدی برای تعیین میزان فعالیت کاتالیست، جذب و تجزیه ازن است که اعتقاد بر این است که روی سطح کاتالیست در سیستم ازن زنی کاتالیستی انجام می شود. علاوه بر این، جذب ازن و تجزیه بعدی آن معمولا منجر به رادیکالهای اکسیدکننده متصل به سطح و هیدروکسیل در سطوح كاتاليست مى شود كه حذف مواد آلى را افزايش مى دهد (۴۸). در مطالعه Khuntia و همکاران، دوز بهینه کاتالیست بر پایه آلومینیوم در فرایند ازنزنی g/L ۰/۵ g/۱ گزارش شده است (۴۹). با حضور امواج التراسونیک در حضور گاز ازن باعث ایجاد فرايند US/O₃ می گردد. اين فرايند به دليل مزايای غيرانتخابی بودن، عدم آلودگی ثانویه و موثر بودن در حذف آلایندههای پایدار و مقاوم در برابر آلایندههای غیرقابل تخریب در آب، مورد توجه قرار دارد. تخريب آلايندههاى آلى توسط امواج التراسونیک یک فرایند شیمی فیزیکی است، یعنی تغییرات فیزیکی و شیمیایی ناشی از اثر کاویتاسیون مافوق صوت، شامل سه مسیر: اکسیداسیون رادیکالهای آزاد، تجزیه آلایندهها در دمای بالا و اکسیداسیون آب فوق بحرانی است. در US/O₃، انتقال جرم و فرايند تجزيه ازن را مى توان با امواج التراسونيك افزایش داد تا تولید رادیکالهای آزاد هیدروکسیل برای اثر تخريب بهتر افزايش يابد (۵۰).

بحث دیگر که در طراحی و اجرای فرایندها کمک شایانی در راهبری فرایند دارد مطالعه سینتیک واکنش است. در بخش مطالعه سینتیک؛ به مدلسازی و اجرای بهتر فرایند در مقیاس کاربردی کمک خواهد نمود (۵۱). براساس نتایج بدست آمده در مطالعه هر کدام از سینتیکها، و تعیین ضریب همبستگی (R²) مشخص شد که کارایی فرایند از سینتیک درجه اول تبعیت مینماید. در سینتیک درجه اول، سرعت واکنش با میزان مواد واکنش دهنده که در این مطالعه، غلظت اولیه آلاینده است رابطه مستقیم و خطی دارد. در اکثر فرایندهای مورد مطالعه در این حیطه سینتیک فرایند از مدل سینتیکی درجه اول پیروی مینماید. طبق مطالعه الحسم اول تبعیت میکند

(۵۲). نتایج نشان داد که کارایی تمامی مکانیزمهای تک، دو و سه جزئی از فرایند US/O₃/H₂O₂/ZnO@Fe₃O₄ کمتر است و این بیانگر اثر همافزایی مکانیزمها در کنار همدیگر است. مطالعهای که Kishimoto و همکاران انجام دادهاند مشخص نمود که کارایی فرایند ازنزنی ساده و فرایند الکترولیز بصورت جداگانه در حذف ۱-۴ دی اکساین بعنوان شاخص ترکیبات آلی بسیار پایینتر از هنگامی است که دو فرایند با هم ادغام میشوند (۵۳).

نتيجەگىرى

بــراسـاس نــتـایج مـشـخـص شــد کـه فـرایــنـد US/O₃/H₂O₂/ZnO@Fe₃O₄ دارای کارایسی مناسبی در کاهش پارامترهای COD، BOD₅ و TPH دارد و می توان این فرایند را برای تصفیه آلایندههای محیطهای آبی بویژه فاضلاب های صنعتی پیشنهاد داد. مقادیر خروجی پارامترهای BOD₅ ،COD و TPH بـــه تــرتــيـــب ۵۹۷ و ۲۸۲/۱ mg/L بود که می توان این پساب را به تصفیه خانه فاضلاب صنعتى تخليه نمود. از نقاط قوت اين فرايند، سادگى آن در راهاندازی و راهبری است و در این فرایند آلایندههای سخت تجزیه، مانند ترکیبات آلی دیر تجزیه پذیر، معمولا حذف و تثبیت آلاینده به صورت کامل و مؤثر انجام می شود. براساس نتایج مشخص شد امکان استفاده از این فرایند براساس کارایی مطلوب، به عنوان یک فرایند گزینه تصفیه در دسترس است. نکته حائز اهمیت بهره برداری این فرایند در مقیاس واقعی است که در حال حائز ممکن است به دلیل هزینه بالاتر نسبت به فرایندهای سادهتر مانند لجن فعال، با تردید مواجه باشد. اما نتایج در مقیاس آزمایشگاهی حاکی از کارایی مناسب این فرایند است.

ملاحظات اخلاقي

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف دادهها و دادهسازی را در این مقاله رعایت کردهاند.

DOR: 20.1001.1.20082029.1401.15.3.3.6]

جهت ارتقای کیفیت پساب خروجی تصفیه خانههای صنعت نفت به روش آماری" در مقطع (دکترا) در سال ۱۳۹۹/۱۱/۰۷ و کد 2284804510671931399162378820 است که با حمایت دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران غرب اجرا شده است.

References

- Bird K, Boopathy R, Nathaniel R, LaFleur G. Water pollution and observation of acquired antibiotic resistance in Bayou Lafourche, a major drinking water source in Southeast Louisiana, USA. Environmental Science and Pollution Research. 2019:1-13.
- 2. Teng Q, Hu X-F, Luo F, Wang J, Zhang D-m. Promotion of rice-duck integrated farming in the water source areas of Shanghai: its positive effects on reducing agricultural diffuse pollution. Environmental Earth Sciences. 2019;78(5):171.
- 3. Sun Y, Zhang Y, Quan X. Treatment of petroleum refinery wastewater by microwave-assisted catalytic wet air oxidation under low temperature and low pressure. Separation and purification Technology. 2008;62(3):565-70.
- 4. Monteoliva-García A, Martín-Pascual J, Muñío M, Poyatos J. Effects of carrier addition on water quality and pharmaceutical removal capacity of a membrane bioreactor–Advanced oxidation process combined treatment. Science of The Total Environment. 2020;708:135104.
- 5. Garrido-Cardenas JA, Esteban-García B, Agüera A, Sánchez-Pérez JA, Manzano-Agugliaro F. Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Process and Their Worldwide Research Trends. International Journal of Environmental Research

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل (بخشی از) پایان نامه با عنوان "بهینه سازی فرایندهای فوتوازناسیون و سونوازناسیون در حضور نانوساختارهای هیبریدی Fe₃O₄/ZnO و هیدروژن پراکساید

and Public Health. 2020;17(1):170.

- Lucas MS, Peres JA, Puma GL. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/ H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. Separation and Purification Technology. 2010;72(3):235-41.
- Velegraki T, Mantzavinos D. Solar photo-Fenton treatment of winery effluents in a pilot photocatalytic reactor. Catalysis Today. 2015;240:153-59.
- Canizares P, Lobato J, Paz R, Rodrigo M, Sáez C. Advanced oxidation processes for the treatment of olive-oil mills wastewater. Chemosphere. 2007;67(4):832-38.
- Zhen G, Wang J, Lu X, Su L, Zhu X, Zhou T, et al. Effective gel-like floc matrix destruction and water seepage for enhancing waste activated sludge dewaterability under hybrid microwaveinitiated Fe (II)-persulfate oxidation process. Chemosphere. 2019;221:141-53.
- Lucas MS, Peres JA, Puma GL. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/ H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. Separation and Purification Technology. 2010;72(3):235-41.
- 11. Rosenfeldt EJ, Linden KG, Canonica S, Von Gunten U. Comparison of the efficiency of OH

مرا می و مراجع دوره پنزدهم/ شعاره سوم/ پلیز ۱۴۰۱ فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایر ان ijhe.tums.ac.ir

radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O_3/H_2O_2 and UV/ H_2O_2 . Water Research. 2006;40(20):3695-704.

- Nawrocki J, Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. Applied Catalysis B: Environmental. 2010;99(1):27-42.
- 13. Samarghandi M, Rahmani A, Darabi Z, Mehralipour J. Performance evaluation of electroproxone process in degradation of ceftriaxone pharmaceutical compound from synthetic solution. Iranian Journal of Health and Environment. 2020;12(4):515-30.(in Persian)
- 14. Li Z, Yuan S, Qiu C, Wang Y, Pan X, Wang J, et al. Effective degradation of refractory organic pollutants in landfill leachate by electro-peroxone treatment. Electrochimica Acta. 2013;102:174-82.
- 15. Tong H, Li H-L, Zhang X-G. Ultrasonic synthesis of highly dispersed Pt nanoparticles supported on MWCNTs and their electrocatalytic activity towards methanol oxidation. Carbon. 2007;45(12):2424-32.
- Peller J, Wiest O, Kamat PV. Sonolysis of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solutions. Evidence for• OH-radical-mediated degradation. The Journal of Physical Chemistry A. 2001;105(13):3176-81.
- 17. Kaur M, Sharma C, Sharma N, Jamwal B, Paul S.
 Pd Nanoparticles Decorated on ZnO/Fe₃O₄ Cores and Doped with Mn²⁺ and Mn³⁺ for Catalytic C–C Coupling, Nitroaromatics Reduction, and the Oxidation of Alcohols and Hydrocarbons. ACS Applied Nano Materials. 2020;3(10):10310-25.
- Ghoorchibeigi M, Larijani K, Azar PA, Zare K, Mehregan I. ZnO/Fe₃O₄ nanoparticles promoted

green synthesis of pyrazolo pyrimidinones: Study of antioxidant activity. Journal of Heterocyclic Chemistry. 2020;57(10):3612-21.

- 19. Wang Y, Gao J, Liu Y, Li M, Zhang M, He G, et al. Facile fabrication of ZnO nanorods modified Fe₃O₄ nanoparticles with enhanced magnetic, photoelectrochemical and photocatalytic properties. Optical Materials. 2020:110608.
- 20. Khoramipour S, Mehralipour J, Hosseini M. Optimisation of ultrasonic-electrocoagulation process efficiency in the landfill leachate treatment: a novel advanced oxidation process. International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 2021:1-19.
- Al-Rubaiey NA, Albrazanjy MG, Kadhim WA. Combined electrocoagulation and photocatalytic for oily wastewater treatment using TiO₂ nanocatalysts. Egyptian Journal of Chemistry. 2022;65(7):55-64.
- 22. Elmobarak WF, Hameed BH, Almomani F, Abdullah AZ. A review on the treatment of petroleum refinery wastewater using advanced oxidation processes. Catalysts. 2021;11(7):782.
- Mehralipour J, Kermani M. Optimization of the ultrasonic-electroproxone process via graphene-titanium electrodes in removal of 2, 4 D from synthetic wastewater by RSM. Journal of Environmental Health Engineering. 2019;7(1):11-28.
- 24. Khani MR, Kuhestani H, Kalankesh LR, Kamarehei B, Rodríguez-Couto S, Baneshi MM, et al. Rapid and high purification of olive mill wastewater (OMV) with the combination electrocoagulation-catalytic sonoproxone processes. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2019;97:47-53.

دوره پنزدهم/ شعاره سوم/ پاییز ۱۳۰۱ فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایر آن ijhe.tums.ac.ir

- 25. Liu Q, Zhou L, Liu L, Li J, Wang S, Znad H, et al. Magnetic ZnO@Fe₃O₄ composite for self-generated H₂O₂ toward photo-Fenton-like oxidation of nitrophenol. Composites Part B: Engineering. 2020;200:108345.
- 26. Rice EW, Baird RB, Eaton AD, Clesceri LS. Standard methods for the examination of water and wastewater: American public health association Washington, DC; 2012.
- 27. LaPara TM, Alleman JE, Pope PG. Miniaturized closed reflux, colorimetric method for the determination of chemical oxygen demand. Waste Management. 2000;20(4):295-98.
- 28. Fernández L, Gamallo M, González-Gómez M, Vázquez-Vázquez C, Rivas J, Pintado M, et al. Insight into antibiotics removal: Exploring the photocatalytic performance of a Fe_3O_4/ZnO nanocomposite in a novel magnetic sequential batch reactor. Journal of Environmental Management. 2019;237:595-608.
- 29. Ezzatzadeh E, Hossaini Z. 2D $ZnO/Fe_{3}O_{4}$ nanocomposites as a novel catalyst-promoted green synthesis of novel quinazoline phosphonate derivatives. Applied Organometallic Chemistry. 2020;34(7):e5596.
- Hong R, Pan T, Qian J, Li H. Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles. Chemical Engineering Journal. 2006;119(2-3):71-81.
- Feng J, Mao J, Wen X, Tu M. Ultrasonicassisted in situ synthesis and characterization of superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles. Journal of Alloys and Compounds. 2011;509(37):9093-97.
- 32. Zou P, Hong X, Chu X, Li Y, Liu Y. Multifunctional Fe_3O_4/ZnO nanocomposites with magnetic and

optical properties. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2010;10(3):1992-97.

- 33. Rakati KK, Mirzaei M, Maghsoodi S, Shahbazi A. Preparation and characterization of poly aniline modified chitosan embedded with ZnO-Fe₃O₄ for Cu (II) removal from aqueous solution. International Journal of Biological Macromolecules. 2019;130:1025-45.
- 34. Liu Q, Zhou L, Liu L, Li J, Wang S, Znad H, et al. Magnetic ZnO@ Fe₃O₄ composite for self-generated H₂O₂ toward photo-Fenton-like oxidation of nitrophenol. Composites Part B: Engineering. 2020;200:108345.
- 35. Du N, Xu Y, Zhang H, Zhai C, Yang D. Selective synthesis of Fe₂O₃ and Fe₃O₄ nanowires via a single precursor: a general method for metal oxide nanowires. Nanoscale Research Letters. 2010;5(8):1295-300.
- 36. Malhotra R, Chug A. Software maintainability: Systematic literature review and current trends. International Journal of Software Engineering and Knowledge Engineering. 2016;26(08):1221-53.
- 37. Kulkarni SD, Kumbar SM, Menon SG, Choudhari K, Santhosh C. Novel magnetically separable Fe_3O_4 @ ZnO core-shell nanocomposite for UV and visible light photocatalysis. Advanced Science Letters. 2017;23(3):1724-29.
- 38. Abbasi S, Ahmadpoor F, Imani M, Ekrami-Kakhki M-S. Synthesis of magnetic Fe₃O₄@ ZnO@ graphene oxide nanocomposite for photodegradation of organic dye pollutant. International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 2020;100(2):225-40.
- 39. Heebner A, Abbassi B. Electrolysis catalyzed ozonation for advanced wastewater treatment.

DOR: 20.1001.1.20082029.1401.15.3.3.6

Journal of Water Process Engineering. 2022;46:102638.

- 40. Von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. Water Research. 2003;37(7):1443-67.
- 41. De Witte B, Dewulf J, Demeestere K, Van Langenhove H. Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water. Journal of Hazardous Materials. 2009;161(2):701-08.
- 42. Liu Y, Jiang J, Ma J, Yang Y, Luo C, Huangfu X, et al. Role of the Propagation Reactions on the Hydroxyl Radical Formation in Ozonation and Peroxone (Ozone/Hydrogen Peroxide) Processes. Water Research. 2014.
- 43. Popiel S, Nalepa T, Dzierżak D, Stankiewicz R, Witkiewicz Z. Rate of dibutylsulfide decomposition by ozonation and the O_3/H_2O_2 advanced oxidation process. Journal of Hazardous Materials. 2009;164(2):1364-71.
- 44. Cussler EL. Diffusion: mass transfer in fluid systems: Cambridge university press; 2009.
- 45. Bakheet B, Yuan S, Li Z, Wang H, Zuo J, Komarneni S, et al. Electro-peroxone treatment of Orange II dye wastewater. Water Research. 2013;47(16):6234-43.
- 46. Li X, Wang Y, Yuan S, Li Z, Wang B, Huang J, et al. Degradation of the anti-inflammatory drug ibuprofen by electro-peroxone process. Water Research. 2014;63:81-93.
- 47. Medellin-Castillo NA, Ocampo-Pérez R, Leyva-Ramos R, Sanchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, Méndez-Díaz JD. Removal of diethyl phthalate from water solution by adsorption, photooxidation, ozonation and advanced oxidation process (UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂ and O₃/activated

carbon). Science of The Total Environment. 2013;442:26-35.

- 48. Wang J, Chen H. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: recent advances and perspective. Science of The Total Environment. 2020;704:135249.
- 49. Khuntia S, Sinha MK, Singh P. Theoretical and experimental investigation of the mechanism of the catalytic ozonation process by using a manganese-based catalyst. Environmental Technology. 2021;42(4):632-39.
- Song S, He Z, Chen J. US/O₃ combination degradation of aniline in aqueous solution. Ultrasonics Sonochemistry. 2007;14(1):84-88.
- 51. Secula MS, Cagnon B, de Oliveira TF, Chedeville O, Fauduet H. Removal of acid dye from aqueous solutions by electrocoagulation/ GAC adsorption coupling: Kinetics and electrical operating costs. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2012;43(5):767-75.
- 52. Kermani M, Shahsavani A, Ghaderi P, Kasaee P, Mehralipour J. Optimization of UV-Electroproxone procedure for treatment of landfill leachate: the study of energy consumption. Journal of Environmental Health Science and Engineering. 2021;19(1):81-93.
- 53. Kishimoto N, Nakagawa T, Okada H, Mizutani H. Effect of separation of ozonation and electrolysis on effective use of ozone in ozone-electrolysis process. Ozone: Science & Engineering. 2011;33(6):463-69.

Downloaded from journals.tums.ac.ir on 2024-11-13

دوره پانزدهم/ شماره سوم/ پاییز ۱۴۰۱ فصلنامه علمى پژوهشى انجمن علمى بهداشت محيط اير اُن ijhe.tums.ac.ir





Available online: https://ijhe.tums.ac.ir Orginal Article



Optimization of catalytic sono-praxone hybrid process in the presence of iron oxide-zinc oxide catalyst for the treatment of petroleum wastewater by central composite design

Mehrab Aghazadeh¹, Amirhesam Hasani^{2,*}, Mehdi Borghei³

1- Department of Environmental Sciences and Engineering, Faculty of Art and Architecture, Islamic Azad University, West Tehran Branch, Tehran, Iran

2- Department of Environmental Engineering, Faculty of Natural Resource and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

3- Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

ARTICLE	INFORMATION:	ABSTRACT
Received:	16 August 2022	Background and Objective: Based on its unique characteristics, oil industry wastewater
Revised:	6 November 2022	must be treated before discharging into the environment. The study aimed to optimize the
Accepted:	9 November 2022	catalytic sonopraxone process in the treatment of petroleum wastewater using a statistical
Published	20 December 2022	method.
i ublishcu.		Materials and Methods: The synthesis of Iron Oxide-Zinc Oxide was carried out by
		air oxidation and layer-by-layer self-assembly method. XRD, SEM, EDAX, FT-IR,
		BET, DRS, VSM and TGA techniques were used to investigate the structure. In this
		study, applied CCD method optimization of pH parameters, reaction time, ozone gas
		concentration, hydrogen peroxide concentration and catalyst amount in the process. In
		optimal conditions, BOD, and TPH removal values, reaction kinetics and synergistic effect
Keywords: Sonoproxon process, Optimization, Iron oxide-zinc ox- ide catalyst, Petroleum wastewater		of mechanisms were studied. COD, TPH and BOD, were measured by spectrophotometer
		(DR6000), GC-FID and incubator, respectively.
		Results: The results indicated that the Fe ₃ O ₄ $@$ ZnO structure is well formed. A quadratic
		model was proposed to model the process based on the correlation coefficient. Based on
		ANOVA analysis and p and f indices, the proposed model was reported to be significant.
		Optimum conditions include pH 6.4, ozone concentration 1.3 mg/L.min, hydrogen
		peroxide concentration 2.5 mL/L, reaction time 51 min and catalyst amount equal to 0.64
		g/L. In these conditions, the amount of COD reduction was 82.3 and 70% theoretically
		and experimentally, respectively. Also, in optimal conditions, BOD, and TPH removal
*Corresponding Author: hassani.amirhesam520@gmail.com		rates were 90.5% and 85.8%, respectively. The kinetics of the process follows the kinetics
		of the first order (R ² =0.98) and the presence of different mechanisms together causes a
		synergistic effect and increases the efficiency of the process.
		Conclusion: This process can improve the quality of oil effluent based on COD, BOD.,
		and TPH removal.

Please cite this article as: Aghazadeh M, Hasani A, Borghei M. Optimization of catalytic sono-praxone hybrid process in the presence of iron oxide-zinc oxide catalyst for the treatment of petroleum wastewater by central composite design. Iranian Journal of Health and Environment. 2022;15(3):419-40.

Copyright © 2022 Iranian Association of Environmental Health, and Tehran University of Medical Sciences. Published by Tehran University of Medical Sciences. This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International license (https:// creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/). Noncommercial uses of the work are permitted, provided the original work is properly cited.