



تخریب ماده رنگزای بازیک قرمز ۱۳ با فرآیند ترکیبی سونوالکتروشیمی در حضور

TiO₂ نانوذرات

نوید نصیری زاده^{۱*}، محمد دهقانی^۲، سعید جعفری^۳

- ۱- دانشیار، دانشکده مهندسی نساجی و پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد، یزد، ایران، صندوق پستی: ۸۹۱۶۸-۷۱۹۶۷
 - ۲- دانشجوی دکترا، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد، یزد، ایران، صندوق پستی: ۸۹۱۶۸-۷۱۹۶۷
 - ۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، انجمن علمی نانو تکنولوژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد، یزد، ایران، صندوق پستی: ۸۹۱۶۸-۷۱۹۶۷
- تاریخ دریافت: ۹۴/۷/۱۵ تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۲/۳ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۵/۹/۲۰

چکیده

شرایط رنگبری از محلول های حاوی ماده رنگزا بازیک قرمز ۱۳ با سیستم ترکیبی سونوالکتروشیمی با کمک نانوذرات دی اکسید تیتانیوم با استفاده از رویه سطح پاسخ بهینه سازی شد. اثر عوامل مختلف مؤثر بر فرآیند، شامل مدت زمان اعمال فرآیند، مقدار نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، pH محلول و مقدار ولتاژ اعمالی مورد بررسی قرار گرفت. براساس نتایج حاصل، کمترین مقدار حذف ماده رنگزا در pH=۵ و بیشترین مقدار رنگبری در شرایط محیطی قلیایی ملایم (pH=۸) حاصل شد. با افزایش مقدار نانوذرات دی اکسید تیتانیوم تا ۰.۶۸ g/l، روند رنگبری افزایشی بوده و سپس اندکی کاهش می یابد، با افزایش مقدار ولتاژ اعمالی تا ۰.۸۵ V، میزان حذف ماده رنگزا نیز با شیب ملایم به میزان ۵۷٪ افزایش یافته و بعد از آن تقریباً ثابت شده است. مدت زمان فرآیند فراصوت - الکتروشیمی تاثیر مستقیمی بر رنگبری داشته است. آنالیز واریانس داده ها مشخص کرد که pH عامل تاثیرگذار اصلی بوده و زمان و مقدار ولتاژ اعمالی و مقدار نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به ترتیب در رده بعدی تاثیرگذاری قرار دارند. بهترین شرایط جهت انجام فرآیند رنگبری شامل pH=۸، زمان ۹۱ دقیقه، ولتاژ ۰.۸۵ V و ۰.۶۸۵ g/l نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به دست آمد. نتایج نشان داد که روش ترکیبی فراصوت-الکتروشیمی با کمک نانوذرات دی اکسید تیتانیوم قابلیت حذف ماده رنگزا را داشته و می تواند همواره در کاهش و حذف ماده رنگزا مورد توجه قرار گیرد.

واژه های کلیدی: ماده رنگزای بازیک قرمز، تخریب ماده رنگزا، سونوالکتروشیمی، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم.

Discoloration of Basic Red 13 with Hybrid Process of Sonoelectrochemistry in Presence of TiO₂ Nanoparticles

N. Nasirizadeh^{1*}, M. Dehghani², S. Jafari³

¹ Department of Textile and Polymer Engineering, Yazd Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 8916871967, Yazd, Iran.

² Young Researcher and Elite Club, Yazd Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 8916871967, Yazd, Iran.

³ Scientific Society of Nanotechnology, Yazd Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 8916871967, Yazd, Iran.

Received: 07-10-2015

Accepted: 22-02-2016

Available online: 10-12-2016

Abstract

The decolorization conditions of aqueous solutions containing basic red 13 with sonoelectrochemistry system by titanium dioxide nanoparticles using central composite design was optimized. The effect of different parameters affecting on decolorization process, including time, the amount of TiO₂ nanoparticles, initial pH and the applied potential was investigated. Based on the results, lowest amount of color removal at pH = 5.0 and the highest amount of decolorization in moderate alkaline environment (pH=8) has been achieved. Decolorization was increased by increment the amount of titanium dioxide nanoparticles to 0.68 g/l and then slightly decreases. By increasing the applied potential up to 0.85 V, the Decolorization increases with mild slope and then remains constant. The time of sonoelectrochemistry process has a direct effect on decolorization. The analysis of variance (ANOVA) showed that the main influencing factor was the pH and amount of TiO₂ nanoparticles, the time and amount of applied potential followed in order to be effective. The optimum conditions for the degradation of dye were found to be as follows: pH= 8, time = 91 min, applied voltage = 0.85 V and nano TiO₂ amount = 0.685 g/l. The present results showed that sonoelectrochemistry assisted by TiO₂ nanoparticles have a good potential for dye removal from aqueous solution in the industrial application. *J. Color Sci. Tech.* 10(2016), 137-144©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Basic red dye, Discoloration, Sonoelectrochemistry, TiO₂ nanoparticles.

*Corresponding author: nasirizadeh@iauyazd.ac.ir

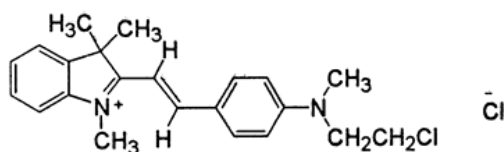
۱- مقدمه

الکتروشیمی جهت تخریب ماده رنگزای آزویی آمارانت^۱ پرداخته‌اند [۱۷]. روش فراصوت - الکتروشیمی با استفاده از الکترودهای الماس تقویت شده با بور در رنگبری از محلول‌های رنگی نسبت به روش‌های الکتروشیمی با کمک الکتروکاتالیزور و فراصوت - الکتروشیمی با الکتروکاتالیزور موثرتر بوده است، به گونه‌ای که بازده حذف ماده رنگزا به روش فراصوت - الکتروشیمی حدود ۹۹٪ به دست آمده، در حالی که در روش الکتروشیمی حداکثر ۷۵٪ رنگبری حاصل شده است. یانگ و همکارانش نیز از روش فراصوت - الکتروشیمی به منظور تخریب ماده رنگزای متیلن آبی استفاده نمودند [۱۸]. آن‌ها در مطالعه خود از الکترودهای صفحه‌ای $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ بهره برده‌اند. این پژوهشگران بیان داشتند که الکتروکاتالیزور پوشش داده شده در تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در مقایسه با الکترودهای معمول موثرتر می‌باشند. در مطالعه انجام شده توسط رادی و همکارانش، قابلیت روش‌های فراصوت، الکتروشیمی و روش ترکیبی فراصوت - الکتروشیمی در تخریب ماده رنگزای راکتیو آبی ۴۹ با یکدیگر مقایسه نمودند [۱۱]. ۹۹٪ رنگبری از محلول رنگی با روش سونوالکتروشیمی در حضور هیدروژن پروکسید حاصل گردید، این در حالی است که در غیاب هیدروژن پروکسید و در شرایط مشابه ۹۵٪ رنگبری به دست آمد. این روش به دلیل ارزان بودن و تمیز بودن به دلیل عدم استفاده از ترکیبات شیمیایی نظیر هیدروژن پروکسید می‌تواند به عنوان روشی موثر و دوست‌دار محیط‌زیست استفاده گردد. در پژوهش حاضر، شرایط تخریب ماده رنگزای بازیک قرمز ۱۳ با استفاده از روش ترکیبی فراصوت - الکتروشیمی به کمک نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم مورد مطالعه قرار گرفت. به منظور بهینه‌سازی شرایط تخریب ماده رنگزا از رویه سطح پاسخ استفاده شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

مواد مورد استفاده شامل ماده رنگزای بازیک قرمز ۱۳ (ساختار آن در شمای ۱ نشان داده شده است) تهیه شده از شرکت Dyestuffs، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم P 25 حاوی آناتاز/روتایل با نسبت ۲۰/۸۰ و قطر تقریبی ۲۰ nm محصول شرکت US Research Nano، اسید فسفریک و هیدروکسید سدیم از شرکت مرک آلمان می‌باشند.



شمای ۱: ساختار شیمیایی ماده رنگزای بازیک قرمز ۱۳.

با پیشرفت صنعت نساجی و پیدایش حلقه‌های آروماتیک در مولکول مواد رنگزا و ثبات بالای مواد رنگزای جدید، روش‌های قدیمی دیگر مناسب نخواهد بود این موضوع موجب شد تا پژوهش‌های گسترده‌ای بر روی روش‌های نوین حذف مواد رنگزا از پساب صورت گیرد که موجب پیدایش روش‌های اکسایش پیشرفته از قبیل: کاتالیزور نوری، فراصوت، الکتروشیمی و همچنین استفاده از روش‌های ترکیبی شود [۱-۲].

شیوه اکسایش پیشرفته مرسوم که برای حذف آلودگی‌های آلی از پساب‌ها مورد بررسی قرار گرفته است، اکسایش و کاهش الکتروشیمیایی یا الکترواکسایش می‌باشد [۳]. در دهه گذشته این روش برای رنگبری و تخریب مواد رنگزا از محلول‌های آبی مورد توجه و استفاده قرار گرفته است. این روش شامل اکسایش آلودگی‌ها در یک سلول الکترولیت می‌باشد، در این روش فرآیند اکسایش کاهش شیمیایی با اعمال اختلاف پتانسیل و تولید گونه‌های فعال شیمیایی مانند اکسیژن فعال و رادیکال هیدروکسیل در آند پیش می‌رود [۴، ۵].

فراصوت کاربردهای وسیعی در زمینه‌های مختلف از جمله علوم زیستی و بیوشیمیایی پیدا کرده است. از جمله این کاربردها می‌توان به رنگبری و تخریب ترکیب‌ها و آلاینده‌های آلی، حفاظت محیط زیست، صاف کردن، گاززدایی، کف‌زدایی، همگن‌سازی، امولسیون‌سازی، انحلال و جلوگیری از تجمع و استخراج، پراکنده کردن رنگدانه‌ها و جامدات در محلول‌های رنگی اشاره نمود [۶-۹].

روش فراصوت نیاز به بسامد و توان نسبتاً بالا دارد و زمان‌های طولانی مدت تابش امواج برای رنگبری کامل از محلول‌های رنگی می‌تواند کاربرد این روش را محدود سازد. از طرفی فرآیندهای الکتروشیمیایی نیز اغلب به‌خاطر آلوده‌شدن سطح الکترودها با مشکل در انتقال یون‌ها به سطح الکتروکاتالیزور، و همچنین ایجاد محدودیت‌هایی در مسیر جریان در طول پیشروی الکترولیز روبه‌رو هستند. بر همین اساس به نظر می‌رسد ترکیب فراصوت و الکتروشیمیایی بتواند گزینه‌ای مناسب جهت رنگبری از محلول‌های رنگی باشد [۱۰]. فراصوت به منظور گسترش اساسی فرآیندهای الکتروشیمی به کار رفته و این موضوع تحت عنوان فراصوت - الکتروشیمی بررسی می‌شود. مزیت‌های خاص این شیوه عبارتند از:

۱- گاززدایی در سطح الکتروکاتالیزور [۱۱]

۲- تخریب لایه نفوذی برای تخلیه فرآورده‌های الکترولیز [۱۲]

۳- انتقال جرم توسعه‌یافته یون‌ها در طول دوگانه [۱۳، ۱۴]

۴- تمیزسازی مداوم و فعال‌سازی سطوح الکتروکاتالیزور [۱۵-۱۶].

مطالعات متعددی در زمینه استفاده از روش ترکیبی فراصوت - الکتروشیمی به منظور تخریب مواد رنگزا استفاده شده است. استتر و همکارانش به مطالعه و مقایسه روش‌های الکتروشیمی و فراصوت -

1- Amaranth

نتیجه آزمایش، میزان رنگبری به عنوان متغیر وابسته یا پاسخ نهایی در جدول ۲ نشان داده شده است. مدل رگرسیونی چند جمله‌ای درجه دوم (رابطه ۱) برای پیش بینی میزان پاسخ استفاده گردید. آزمون‌های طراحی شده با این نرم‌افزار در شرایط آزمایشگاهی ۴ مرتبه تکرار شده که میانگین درصد رنگبری حاصل در طی هر فرآیند آورده شده است.

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^q \beta_j x_j + \sum_{i=1}^q \beta_{jj} x_j^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (1)$$

Y میزان رنگبری، β_0 عدد ثابت، β_{ij} ، β_i و β_{ij} ضرایب تخمینی مدل، x_j و x_i سطوح متفاوت متغیرهای وابسته و ε باقی‌مانده حاصل از آزمایش تجربی است.

۲-۳- روش کار

برای انجام آزمایش‌ها و بررسی میزان رنگبری در شرایط بهینه در ابتدا به یک بالن ژوژه‌ی ۵۰ ml، ۵۰ ml از محلول ماده رنگزا با غلظت ۱۰۰ g/l و سپس ۵۰ ml محلول بافر فسفات با pH=۸٫۰ اضافه گردید، سپس با آب مقطر به حجم رسانده شد. محلول رنگی مورد بررسی به درون سل الکتروشیمیایی منتقل و پس از افزودن ۰٫۳۴ g نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم، در داخل حمام فراصوت قرار گرفته؛ بلافاصله اختلاف پتانسیل ۰٫۸۵ V به الکتروود کار اعمال شده و این فرآیند به مدت ۹۱ min ادامه یافت. پس از پایان فرآیند، به منظور جداسازی نانوذرات بخشی از محلول حاضر به دستگاه سانتریفیوژ با میزان چرخش ۴۰۰۰ rpm به مدت ۲۰ min منتقل گردید، سپس جذب محلول رنگی در طول موج بیشینه ۵۲۳ nm (λ_{max}) مربوط به ماده رنگزا بازیک قرمز ۱۳ قرائت گردید. میزان جذب محلول رنگی اولیه و محلول رنگی که در فرآیند رنگبری شرکت نموده با یکدیگر مقایسه شده درصد رنگبری طبق رابطه ۲ محاسبه گردید:

$$\% \text{ رنگبری} = 100 \cdot (1 - A/A_0) \quad (2)$$

که در این رابطه، A_0 بیانگر جذب اولیه محلول رنگی بدون اعمال فرآیند و A نشان‌دهنده جذب محلول رنگی بعد از فرآیند رنگبری با روش فراصوت - الکتروشیمی می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تاثیر عوامل بر تخریب ماده رنگزا

به منظور بررسی و میزان چگونگی تاثیر عوامل موثر بر فرآیند رنگبری ماده رنگزای بازیک قرمز ۱۳ نمودارهای سطح پاسخ رسم شده‌اند که در شکل ۱ نمایش داده شده است.

حمام فراصوت E Euronda S.P.A مدل 4D از شرکت Vicenza به منظور انجام آزمایش فراصوت استفاده شد. همچنین به منظور انجام آزمایش‌های تخریب الکتروشیمیایی از دستگاه تخریب الکتروودی Electro Analyzer System مدل ۵۰۰ Sama ساخت مرکز تحقیقات سما مدل ۲/۰۱ ساخت ایران به همراه یک سلول سه الکتروودی شامل یک الکتروود کار زغال کربن (جهت کولومتري با پتانسیل ثابت یا CPC) و یک الکتروود کمکی پلاتین تیغه‌ای و یک الکتروود کالومل اشباع شده به عنوان الکتروود مرجع استفاده گردید که این الکتروودها از شرکت آذرالکتروود ارومیه تهیه شده‌اند. به منظور بررسی میزان رنگبری از محلول‌های ماده رنگزا و به دست آوردن جذب محلول‌ها از دستگاه طیف‌سنج جذبی UV-Visible Cray 100 از شرکت Varian استرالیا استفاده گردید. از طرفی جهت تهیه محلول‌های بافر از pH متر Metrohm مدل ۶۹۱ ساخت کشور سوئیس استفاده شد.

۲-۲- طراحی آزمایش

در این پژوهش، تاثیر متغیرهای مستقل زمان (۱۲۰ - ۵) min، pH محلول (۱۱-۲)، ولتاژ اعمال شده (۱٫۱ V - ۰٫۲) و میزان نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم (۰٫۱ - ۰٫۰۰۱ g/l) بر میزان رنگبری (%) از محلول‌های رنگی حاوی ماده رنگزای بازیک قرمز ۱۳ به عنوان متغیر وابسته و همچنین بهینه‌سازی شرایط رنگبری با روش فراصوت - الکتروشیمی از نرم‌افزار طراحی آزمون (Design-Expert 8.1.7.1)، روش پاسخ سطحی استفاده گردید. این روش از سه طرح متفاوت استفاده می‌نماید که از میان آن‌ها روش آماری مخلوط^۱، کامل‌ترین است و در این آزمایش با ۵ سطح برای هر متغیر استفاده شد (جدول ۱). این طرح از نتایج ۳۰ آزمایش در ۳۰ نقطه پیشنهادی استفاده کرد (جدول ۲).

جدول ۱: عامل‌ها و شرایط مورد استفاده در بهینه‌سازی شرایط رنگبری.

| عامل‌ها | نشانه | -a | -۱ | ۰ | ۱ | a |
|----------------------|-------|-----|-------|-------|-------|-----|
| pH محلول | A | ۲ | ۴ | ۶ | ۸ | ۱۰ |
| میزان نانوذرات (g/l) | B | ۰٫۱ | ۰٫۳۲۵ | ۰٫۵۵۰ | ۰٫۷۷۵ | ۱ |
| زمان (دقیقه) | C | ۵ | ۳۳٫۷۵ | ۶۲٫۵ | ۹۰٫۷۵ | ۱۲۰ |
| ولتاژ اعمالی (V) | D | ۰٫۲ | ۰٫۴۲۵ | ۰٫۶۵۰ | ۰٫۸۷۵ | ۱٫۱ |

1- Central Composite Design

هیدروکسیل (OH⁻) افزوده می شود. در محیط قلیایی، آنیون های اصلی گروه های OH⁻ هستند، که با از دست دادن الکترون در سطح آند به رادیکال های OH[•] تبدیل می شود [۱۹]. همچنین در این شکل ملاحظه می گردد که با افزایش زمان از ۳۱ دقیقه تا حدود ۸۵ دقیقه روند رنگبری از محلول با افزایش زمان رو به افزایش بوده و در ادامه با افزایش مدت زمان بدون تغییر می ماند یعنی با گذشت زمان بعد از ۸۵ دقیقه، مقدار رنگبری تغییر چشم گیری نداشته است. نتایج حاصل نشان می دهد هر چه قدر میزان زمان تماس و فرآیند فراصوت - الکتروشیمی افزایش یابد، تعداد مولکول های مواد رنگزای بیشتری در معرض عمل فراصوت - الکتروشیمی و رادیکال های آزاد حاصل از این روش قرار می گیرد در نتیجه، میزان تخریب مولکول های مواد رنگزا در بازه زمانی اعمال شده افزایش می یابد [۱۶-۱۱، ۱۱].

در شکل (۱ - ب) تاثیر هم زمان متغیرهای ولتاژ اعمال شده در دامنه ۷ V -۰,۸۷۵ تا ۰,۴۲۵ و مقدار نانوذرات دی اکسید تیتانیوم از ۰,۳۲۵ g/l تا ۰,۷۷۵ g/l و در شرایط ثابت بودن زمان ۹۰ دقیقه و pH=۸ به صورت سه بعدی به تصویر کشیده شده است. در این نمودار می توان مشاهده کرد درصد رنگبری همراه با افزایش مقدار نانوذرات از ۰,۳۲۵ g/l تا حدود ۰,۶۶ g/l افزایش می یابد، سپس با افزایش بیش از مقدار ذکر شده مقدار رنگبری روند کاهشی پیدا می کند. این مشاهده ها را می توان چنین تفسیر نمود که، پیوند هیدروکسی (O⁻) پروکسید هیدروژن ایجاد شده در اثر امواج فراصوت در حضور نانوذرات دی اکسید تیتانیوم راحت تر شکسته شده و فرآیند تشکیل رادیکال هیدروکسیل در محلول تسریع می شود. بنابراین رادیکال های OH[•] به عنوان مهم ترین عامل تخریب ماده رنگزا با بازده بیشتری در محیط عمل ایجاد شده؛ بازده فرآیند افزایش می یابد [۱۹]. از سوی دیگر می توان چنین پیشنهاد نمود که پیرامون نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، روند تشکیل حباب ها در فرآیند فراصوت - الکتروشیمی تقویت شده و در نتیجه تشکیل حباب ها افزایش می یابد. دلیل کاهش بازده رنگبری در اثر استفاده از مقادیر بالای دی اکسید تیتانیوم را می توان چنین عنوان نمود که با افزایش غلظت نانوذرات در محلول و به دلیل حضور سایر کاتیون ها و آنیون ها در محلول امکان تجمع این ذرات و خارج شدن از اندازه نانویی را در برداشته بنابراین کارایی و عملکرد سیستم کاهش می یابد [۲۰]. از سوی دیگر با تغییر میزان ولتاژ اعمالی در بازه یاد شده، همان طور که در شکل مشخص است روند تخریب ماده رنگزا در محدوده اعمال ولتاژ ۷ V -۰,۷۵ تا ۰,۴۲۵ افزایش بوده، سپس در پتانسیل ۷ V -۰,۷۵ به بیشینه مقدار خود رسیده و در ادامه تقریباً ثابت می گردد. این مشاهده به دلیل اعمال نیروی بیشتر در راستای تولید رادیکال های هیدروکسیل فعال می باشد. در حقیقت با افزایش پتانسیل اعمال شده تعداد رادیکال های آزاد جهت تخریب ماده رنگزا افزایش یافته است.

جدول ۲: طراحی شرایط تخریب ماده رنگزای بازیگ قرمز ۱۳ براساس روش آماری مخلوط و نتایج آن.

| Run | pH | TiO ₂ (g/L) | Time (min) | Potential (V) | De% |
|-----|----|------------------------|------------|---------------|------|
| ۱ | ۸ | ۰,۳۲۵ | ۳۳,۷۵ | ۰,۸۷۵ | ۳۲,۵ |
| ۲ | ۶ | ۰,۵۵۰ | ۶۲,۵ | ۰,۶۵۰ | ۶۵ |
| ۳ | ۱۰ | ۰,۵۵۰ | ۶۲,۵ | ۰,۶۵۰ | ۹۰ |
| ۴ | ۶ | ۰,۱ | ۶۲,۵ | ۰,۶۵۰ | ۳۷ |
| ۵ | ۶ | ۰,۵۵۰ | ۵ | ۰,۶۵۰ | ۱۵ |
| ۶ | ۶ | ۰,۵۵۰ | ۶۲,۵ | ۰,۲ | ۳۴ |
| ۷ | ۶ | ۰,۵۵۰ | ۶۲,۵ | ۰,۶۵۰ | ۵۷ |
| ۸ | ۸ | ۰,۷۷۵ | ۹۱/۲۵ | ۰,۴۲۵ | ۵۳ |
| ۹ | ۸ | ۰,۷۷۵ | ۳۳/۷۵ | ۰,۴۲۵ | ۴۸ |
| ۱۰ | ۶ | ۰,۵۵۰ | ۶۲,۵ | ۰,۶۵۰ | ۵۲ |
| ۱۱ | ۶ | ۰,۵۵۰ | ۶۲,۵ | ۰,۶۵۰ | ۴۹ |
| ۱۲ | ۴ | ۰,۷۷۵ | ۳۳/۷۵ | ۰,۸۷۵ | ۳۳ |
| ۱۳ | ۸ | ۰,۷۷۵ | ۹۱/۲۵ | ۰,۸۷۵ | ۷۱ |
| ۱۴ | ۸ | ۰,۳۲۵ | ۳۳/۷۵ | ۰,۴۲۵ | ۴۰ |
| ۱۵ | ۲ | ۰,۵۵۰ | ۶۲,۵ | ۰,۶۵۰ | ۷۸ |
| ۱۶ | ۸ | ۰,۳۲۵ | ۹۱/۲۵ | ۰,۸۷۵ | ۴۵ |
| ۱۷ | ۴ | ۰,۷۷۵ | ۹۱/۲۵ | ۰,۴۲۵ | ۴۴ |
| ۱۸ | ۴ | ۰,۳۲۵ | ۳۳/۷۵ | ۰,۴۲۵ | ۲۲ |
| ۱۹ | ۶ | ۰,۵۵۰ | ۶۲,۵ | ۰,۶۵۰ | ۵۷ |
| ۲۰ | ۴ | ۰,۳۲۵ | ۹۱/۲۵ | ۰,۸۷۵ | ۳۲ |
| ۲۱ | ۶ | ۰,۵۵۰ | ۶۲,۵ | ۰,۶۵۰ | ۶۱ |
| ۲۲ | ۴ | ۰,۳۲۵ | ۹۱/۲۵ | ۰,۴۲۵ | ۳۵ |
| ۲۳ | ۶ | ۰,۵۵۰ | ۱۲۰ | ۰,۶۵۰ | ۷۱ |
| ۲۴ | ۴ | ۰,۳۲۵ | ۳۳/۷۵ | ۰,۸۷۵ | ۳۳ |
| ۲۵ | ۶ | ۱ | ۶۲,۵ | ۰,۶۵۰ | ۳۹ |
| ۲۶ | ۴ | ۰,۷۷۵ | ۹۱/۲۵ | ۰,۸۷۵ | ۴۴ |
| ۲۷ | ۸ | ۰,۷۷۵ | ۳۳/۷۵ | ۰,۸۷۵ | ۵۵ |
| ۲۸ | ۴ | ۰,۷۷۵ | ۳۳/۷۵ | ۰,۴۲۵ | ۳۷ |
| ۲۹ | ۶ | ۰,۵۵۰ | ۶۲,۵ | ۱,۱ | ۶۵ |
| ۳۰ | ۸ | ۰,۳۲۵ | ۹۱,۲۵ | ۰,۴۲۵ | ۴۶ |

این شکل ها تأثیر برهم کنش های میان دو عامل از چهار عامل مورد بررسی بر بازده رنگبری از محلول های رنگی را در حالی که دو متغیر دیگر ثابت در نظر گرفته شده باشند را نشان می دهند. شکل (۱ - الف) تاثیر تغییرات هم زمان pH (۰,۸-۴,۰) و زمان (۳۳,۷۵ - ۹۱,۲۵ min) بر درصد رنگبری در شرایط ثابت بودن دی اکسید تیتانیوم ۰,۶۸۵ g/l و مقدار ولتاژ اعمال شده ۷ V -۰,۶۹ را نشان می دهد. در این شکل می توان دید که با افزایش pH از ۴,۰ تا ۵,۰ میزان رنگبری اندکی کاهش یافته است. کمترین میزان رنگبری در pH = ۵,۰ به دست آمده، در ادامه با افزایش pH محلول در بازه ۸,۰ - ۵,۰ میزان رنگبری نیز بیشتر می شود. می توان پیشنهاد نمود که با افزایش pH محلول رنگی، رفته رفته بر غلظت گروه

۲-۳- تجزیه و تحلیل آماری و ارایه مدل

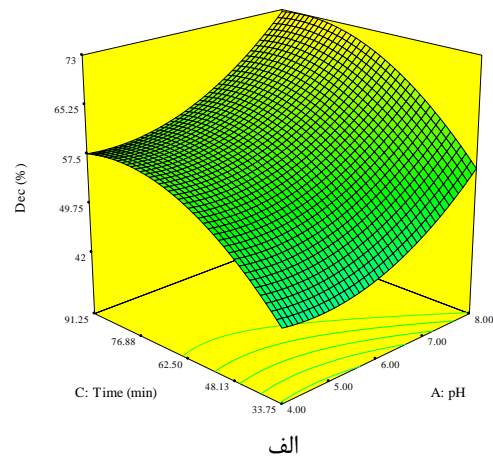
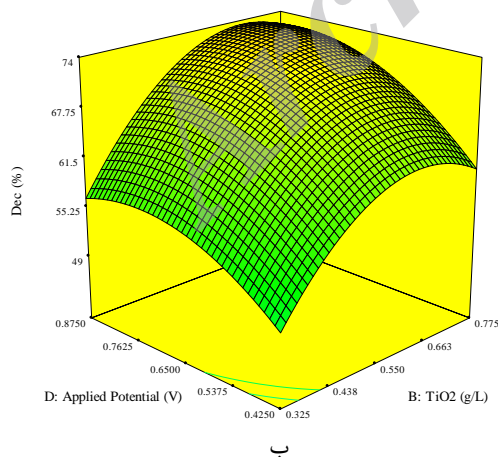
آنالیز واریانس نتایج درصد رنگبری از محلول‌های رنگی حاوی ماده رنگزای بازیک قرمز ۱۳ در جدول ۳ آورده شده است. مقدار عامل F محاسبه شده (۲۱,۲۶) نشان می‌دهد که مدل ارایه شده برای پیش‌بینی رفتار رنگبری از پساب‌های حاوی ماده رنگزای بازیک قرمز ۱۳ با $F > \text{Prob} > p\text{-value}$ کوچک‌تر از ۰,۰۰۱ معنادار می‌باشد. همچنین نتایج این جدول نشان می‌دهد که تمامی عوامل مورد بررسی به صورت کدبندی شده یعنی A, B, C, D, لازم به ذکر است که $A = \text{pH}$, $B = \text{TiO}_2$, $C = \text{time}$, $D = E$ می‌باشد. همچنین برهم‌کنش میان عوامل مختلف نظیر AB, AC, AD, BC, BD, CD و نیز مجذور عوامل یاد شده از قبیل A^2 , B^2 , C^2 و D^2 از نظر آماری در بازه‌های معرفی شده تاثیر معناداری بر میزان رنگبری از محلول‌های رنگی دارند. در میان عوامل یاد شده مجذور عامل pH بیشترین تاثیر را بر بازده رنگبری داشته است. زمان، مجذور عامل ولتاژ اعمال شده و مجذور عامل میزان استفاده از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به ترتیب از جمله عوامل تاثیرگذار بعدی می‌باشد. هرچه مقدار عامل F مربوط به متغیرها بزرگ‌تر باشد، به معنای تاثیرگذاری بیشتر است [۲۱]. براساس نتایج آزمون مشخص گردید که، مدل F با مقدار $F < 0,0001$ گواهی می‌دهد مدل ارایه شده قابل قبول می‌باشد. سازگاری مدل به‌وسیله ضریب رگرسیون $R^2 = 0,9520$ تعیین شده است، که به این اشاره دارد تغییرات بازده رنگبری به عنوان متغیر وابسته بیش از ۹۵,۲۰٪ به متغیرهای مستقل نسبت داده شده بستگی دارد و تنها ۴,۸٪ از مجموع تغییرات به‌وسیله مدل نمی‌تواند توضیح داده شود. ضریب تعیین پیش‌بینی شده ($\text{Pred } R^2 = 0,752$) مسئول موافقت با ضریب تعیین سازگار شده ($\text{Adj } R^2 = 0,9072$) است، که

ضریب آماری برای تصدیق سازگاری مدل می‌باشد. مقدار کم ضریب تغییرات ($CV = 3,28\%$) نشان می‌دهد که رفتار آزمایش‌ها صحیح و قابل اعتماد می‌باشد. مقدار "Adeq Precision" نسبت سیگنال به نویز (خطا) را اندازه می‌گیرد. نسبت بزرگ‌تر از ۴ مطلوب است. نسبت ۲۳,۹۶ سیگنال مناسبی را نشان می‌دهد، این موضوع دلالت بر این دارد که مدل می‌تواند برای هدایت فضای طرح استفاده شود. داده‌های تجربی به دست آمده از این مطالعه برای طراحی مدل چندجمله‌ای درجه دو جهت پیش‌بینی رنگبری بیشتر با استفاده از عوامل مؤثر بر رنگبری به کار گرفته شده‌اند. مدل چند جمله‌ای در زیر آورده شده است:

$$D = +76.71 - 33.67 * \text{pH} - 59.96 * \text{TiO}_2 + 1.49 * \text{time} + 48.23 * \text{potential} - 4.71 * \text{pH} * \text{TiO}_2 + 0.03 * \text{pH} * \text{time} + 4.80 * \text{pH} * \text{potential} - 0.40 * \text{TiO}_2 * \text{time} + 22.38 * \text{TiO}_2 * \text{potential} - 0.21 * \text{TiO}_2 * \text{time} * \text{potential} + 2.62 * \text{pH}^2 + 72.54 * \text{TiO}_2^2 - 0.07 * \text{time}^2 - 39.84 * \text{potential}^2$$

۳-۳- معرفی شرایط بهینه جهت تخریب ماده رنگزای بازیک قرمز ۱۳

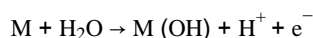
براساس مدل ارایه شده و شرایط بهینه تعیین شده توسط نرم‌افزار پیش‌بینی شد که بیشینه بازده حذف ماده رنگزا ۹۷٪ در شرایطی که $\text{pH} = 8$ ، زمان ۹۱ دقیقه، مقدار ولتاژ اعمال شده ۰,۸۵ V و ۰,۶۸ g/l نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم استفاده شود می‌تواند به دست آید. آزمایشی براساس شرایط بهینه انجام شد و سه مرتبه تکرار گردید و بازده حذف ماده رنگزا ۹۵,۱٪، ۹۳,۵٪ و ۹۱,۸٪ به دست آمد. مقدار میانگین به دست آمده برابر ۹۳,۴٪ است که توافق خوبی با مقدار پیش‌بینی شده مدل دارد.



شکل ۱: نمودار سه‌بعدی تاثیر هم‌زمان عوامل مختلف بر میزان تخریب ماده رنگزای بازیک قرمز ۱۳.

جدول ۳: آنالیز واریانس داده‌های حاصل از نتایج تخریب ماده رنگزای بازیگ قرمز ۱۳ با استفاده از مدل‌های سطح پاسخ.

| Source | Sum of Squares | df | Mean Square | F Value | p-value Prob > F | |
|--------------------|----------------|----|-------------|---------|------------------|-----------------|
| Model | ۸۰۲۶,۸۸ | ۱۴ | ۵۷۳,۳۵ | ۲۱,۲۶ | ۰,۰۰۰۱< | Significant |
| A-pH | ۱۲,۶۴ | ۱ | ۱۲,۶۴ | ۰,۰۴۷ | ۰,۵۰۴ | |
| B-TiO ₂ | ۶۴,۴۳ | ۱ | ۶۴,۵۳ | ۲,۳۹ | ۰,۱۴۲ | |
| C-Time | ۲۰۵۹,۹۸ | ۱ | ۲۰۵۹,۹۸ | ۷۶,۳۷ | ۰,۰۰۰۱< | |
| D-Potential | ۱۸۷,۰۶ | ۱ | ۱۸۷,۰۶ | ۶,۹۹۴ | ۰,۰۱۸ | |
| AB | ۷۲,۰۷ | ۱ | ۷۲,۰۷ | ۲,۶۷ | ۰,۱۲۲ | |
| AC | ۵۷,۶۱ | ۱ | ۵۷,۶۱ | ۲,۱۴ | ۰,۱۶۴ | |
| AD | ۷۴,۸۷ | ۱ | ۷۴,۸۷ | ۲,۷۸ | ۰,۱۱۶ | |
| BC | ۳۰,۶۸ | ۱ | ۳۰,۶۸ | ۱,۱۴ | ۰,۳۰۳ | |
| BD | ۲۰,۵۶ | ۱ | ۲۰,۵۶ | ۰,۷۶ | ۰,۳۹۶ | |
| CD | ۱۰۸,۷۵ | ۱ | ۱۰۸,۷۵ | ۴,۰۳ | ۰,۰۶۳ | |
| A ² | ۳۰۱۴,۱۱ | ۱ | ۳۰۱۴,۱۱ | ۱۱۱,۷۵ | ۰,۰۰۰۱< | |
| B ² | ۳۶۹,۹۷ | ۱ | ۳۶۹,۹۷ | ۱۳,۷۲ | ۰,۰۰۲ | |
| C ² | ۱۱۶۶,۴۰ | ۱ | ۱۱۶۶,۴۰ | ۴۳,۲۴ | ۰,۰۰۰۱< | |
| D ² | ۱۱۱,۶۱ | ۱ | ۱۱۱,۶۱ | ۴,۱۴ | ۰,۰۴ | |
| Residual | ۴۰۴,۵۸ | ۱۵ | ۲۶,۹۷ | ۵,۱۱ | ۰,۰۴۲ | Not significant |
| Lack of Fit | ۳۶۸,۵۱ | ۱۰ | ۳۶,۸۵ | - | - | |
| Pure Error | ۳۶,۰۷ | ۵ | ۷,۲۱ | - | - | |
| Cor Total | ۸۱۳۴,۴۶ | ۲۹ | - | - | - | |



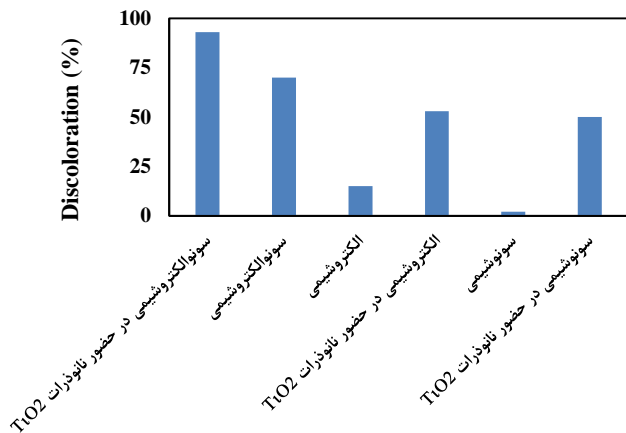
همچنین رادیکال‌های هیدروکسیل یا گونه‌های اکسیژن ایجاد شده در سطح الکتروود نیز با مولکول ماده رنگزا برهم‌کنش دارند [۱۰]. با مطالعه فرآیند فراصوت مشخص شده است که امواج فراصوت در محیط آبی با فرآیند حفره‌زایی منجر به تولید H₂O₂ می‌شوند. فرآیند فراصوت اساساً مبتنی بر حفره‌سازی صوتی است که شامل شکل‌گیری، رشد و فروپاشی حباب‌ها در مایع می‌باشد. حباب شکل گرفته تحت تاثیر و تداخل حباب‌های اطراف آن قرار گرفته و ناپایدار می‌شود، در نتیجه برخی حباب‌ها تا حد ناپایداری گسترش یافته و به شدت منفجر می‌شوند. به طور کلی تولید، رشد و انفجار حباب‌ها باعث تولید انرژی در مایع گردیده که این انرژی سرچشمه تاثیرات فیزیکی و شیمیایی فراصوت می‌باشد. در اثر انفجار حباب‌ها در محلول مقادیر ناچیزی از رادیکال‌های H و OH در حباب به وجود می‌آید. در لحظه فروپاشی حباب، غلظت منطقه‌ای رادیکال‌های هیدروکسیل به بیشینه مقدار خود رسیده، و بیشتر رادیکال‌های هیدروکسیل به وجود آمده در سطح مشترک گاز - مایع ترکیب می‌شوند [۸]. از سوی دیگر، در اثر حضور نانوذرات TiO₂ پیوند پراکسی (-O-O-) راحت‌تر شکسته می‌شود. به عبارت دیگر، نانوذرات TiO₂ شکست پیوند پراکسی H₂O₂ را تسریع می‌نمایند، در نتیجه رادیکال‌های OH* به عنوان مهم‌ترین عامل تخریب

۳-۴- مقایسه روش‌های الکتروشیمی، سونوشیمی و فراصوت

الکتروشیمی در حضور و غیاب نانوکاتالیزور جهت تخریب

ماده رنگزای بازیگ قرمز ۱۳

برای بررسی کارایی روش پیشنهادی و مقایسه آن با روش‌های مختلف شامل الکتروشیمی در حضور و غیاب نانوذرات TiO₂، فراصوت در حضور و غیاب نانوذرات TiO₂، فراصوت - الکتروشیمی در حضور و غیاب نانوذرات TiO₂ جهت تخریب ماده رنگزای بازیگ قرمز ۱۳، آزمایشی براساس شرایط بهینه یاد شده شامل pH= ۸، زمان ۹۱ دقیقه، مقدار ولتاژ اعمال شده ۰,۸۵ V و ۰,۶۸ g/l - نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم انجام شد. نتایج این بررسی در شکل ۲ نشان داده شده است. کمترین مقدار رنگبری به دست آمده با روش الکتروشیمی و فراصوت در غیاب نانوذرات TiO₂ بوده است. با افزودن مقادیری نانوذرات TiO₂ در محلول‌های حاوی ماده رنگزای بازیگ قرمز ۱۳ بازده رنگبری در دو روش الکتروشیمی و فراصوت تا ۵۰٪ افزایش می‌یابد. براساس نتایج به دست آمده می‌توان پیشنهاد نمود که در فرآیند الکتروشیمی، تخریب آلاینده‌های رنگی مستقیماً بر روی سطح آند اتفاق می‌افتد. مواد آلاینده در سطح آند جذب شده و سپس بواسطه واکنش انتقال الکترون آندی به صورت رابطه ۳ تجزیه می‌شوند [۲۲، ۲۳].



شکل ۲: مقایسه روش‌های مختلف در رنگبری از محلول 0.05 g/l ماده رنگزای بازیک قرمز ۱۳ در شرایط $\text{pH}=8$ ، زمان ۹۱ دقیقه، ولتاژ اعمال شده 0.85 V و نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم 0.68 g/l .

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش تخریب ماده رنگزای بازیک قرمز ۱۳ با فرآیند فراصوت - الکتروشیمی در حضور نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بررسی شد. نتایج بررسی‌ها نشان داد، بیشترین میزان رنگبری در شرایط قلیایی حاصل شده است؛ افزایش پتانسیل و مدت زمان تا مقدار 0.85 V و 91 دقیقه موجب افزایش رنگبری می‌شود، افزایش مقدار نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم تا میزان 0.68 g/l موجب افزایش میزان رنگبری شده و افزودن مقادیر بیشتر نانوذرات کمی از مقدار رنگبری کاسته است. براساس داده‌های آماری و آنالیز واریانس ANOVA مشخص گردید که pH عامل تاثیرگذار اصلی بوده، زمان و مقدار ولتاژ اعمال شده و مقدار نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به ترتیب در رده بعدی تاثیرگذاری قرار داشتند. مقایسه‌ای میان روش‌های الکتروشیمی، فراصوت و نیز فراصوت - الکتروشیمی در حضور و در غیاب نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به منظور تخریب ماده رنگزای بازیک قرمز ۱۳ صورت گرفت. روش‌های الکتروشیمی و فراصوت در حضور نانوذرات توانایی حذف ماده رنگزای به میزان 50% را دارند. ترکیب روش فراصوت و الکتروشیمی با یکدیگر جهت رنگبری از ماده رنگزای بازیک قرمز ۱۳ به دلیل تاثیر امواج فراصوت در پاک نمودن و انتقال یون به سطح الکتروود روشی مناسب می‌باشد، که توانایی رنگبری به میزان 70% در 90 دقیقه را دارد. در نهایت تاثیر افزودن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در تخریب ماده رنگزای بازیک قرمز ۱۳ با روش فراصوت - الکتروشیمی (93%) به مراتب کارآمدتر از روش‌های دیگر می‌باشد.

تشکر و قدردانی

این مقاله مستخرج از طرح پژوهشی و تحت حمایت مالی باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد انجام شده است.

ماده رنگزای بازیک قرمز ۱۳ با بازده بیشتری در محیط عمل ایجاد شده و بازده فرآیند تخریب ماده رنگزای افزایش می‌یابد [۲۴، ۱۰]. از طرفی در تعدادی از مقالات اشاره شده که در پیرامون نانوذرات TiO_2 تشکیل حباب‌های فرآیند فراصوت تقویت شده و در نتیجه تشکیل حباب‌ها افزایش می‌یابد [۲۲، ۱۰].

بیشترین میزان رنگبری با فرآیند فراصوت - الکتروشیمی در حضور نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (93%) به دست آمده است، در صورتی که میزان 70% رنگبری با روش فراصوت - الکتروشیمی در غیاب نانوذرات TiO_2 حاصل شد. تفاوت چشمگیر در این دو روش به دلیل استفاده از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم است. در واقع، افزودن نانوذرات به عنوان کاتالیزور موجب افزایش 23% بازده تخریب ماده رنگزای شده است. پژوهشگران معتقدند که یکی از عوامل کاهش کارایی فرآیندهای الکتروشیمیایی، آلودگی سطح الکتروودها با گذشت زمان می‌باشد. در حقیقت تشکیل و تثبیت گونه‌های آلاینده در سطح الکتروودها از بازده روش می‌کاهد. حضور امواج فراصوت در طی فرآیندهای الکتروشیمیایی به واسطه تمیز نمودن دائمی سطح الکتروود از تشکیل گونه‌های آلاینده جلوگیری نموده و به عبارتی سطح الکتروود را تازه و تمیز می‌نماید [۱۴]. از طرفی حضور امواج فراصوت با ایجاد تلاطم در سیستم به انتقال سریع مولکول‌ها و یون‌ها کمک نموده، باعث افزایش کارایی و تخریب مولکول‌های ماده رنگزای می‌گردد [۱۶].

در گزارش‌های منتشر شده در زمینه استفاده از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم ادعا شده است که این ترکیب یک کاتالیزور و ایجاد کننده رادیکال در محیط می‌باشد. در حقیقت نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در طی فرآیند فراصوت موجب تخریب پروکسید هیدروژن ایجاد شده در اثر فراصوت و ایجاد رادیکال هیدروکسیل می‌شود [۲۴، ۲۵]. همچنین یکی از مواردی که تشکیل حباب‌ها در محلول را تسریع و تقویت می‌نماید، استفاده از نانوذراتی نظیر TiO_2 می‌باشد [۱۸]. از طرفی TiO_2 می‌تواند پیوند $(-O-O-)$ پروکسید هیدروژن موجود در محیط را شکسته و آن را به رادیکال هیدروکسیل تبدیل نماید. علاوه بر این حضور امواج فراصوت از تجمع نانوذرات جلوگیری نموده، اندازه آن‌ها را در محلول آبی حفظ می‌نماید. در حقیقت چنین فرآیندی باعث افزایش سطح ویژه نانوذرات بهبود عملکرد نقش نانوذرات در فرآیند تخریب مواد رنگزای می‌گردد [۲۶-۲۸].

در پایان می‌توان نتیجه گرفت که با روش فراصوت - الکتروشیمی در حضور نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم 93% رنگبری در مدت زمان 90 دقیقه به دست آمده است. ضمن آنکه در این کار تنها از جریان برق و نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم که در طی فرآیند از محلول جداسازی شد، هیچ‌گونه ماده شیمیایی نظیر پروکسید هیدروژن یا ترکیبات کلردار که به محیط زیست آسیب برساند، استفاده نشده است.

۵- مراجع

۱. م. ملکوئیان، خ. گل‌میرزایی، بررسی کارایی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته به روش پراکسون به منظور حذف رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ از محیط‌های آبی، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۹(۱۳۹۴)، ۲۰۵-۱۹۹.
2. X. Wang, L. Wang, J. Li, J. Qiu, C. Cai, H. Zhang, Degradation of acid orange 7 by persulfate activated with zero valent iron in the presence of ultrasonic irradiation. *Sep. Purif. Technol.* 122 (2014) 41-46.
۳. ج. مهرعلی‌پور، ا. شعبانلو، م. سمرقندی، ه. ذوالقدر، بهینه‌سازی عوامل تاثیرگذار بر کارایی فرآیند انعقاد الکتروشیمیایی / شناورسازی الکتروشیمیایی با الکترودهای ترکیبی (تیتانیم-آلومینیم) در رنگبری رنگزای اسید سیاه ۱ از محیط‌های آبی، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۸ (۱۳۹۳)، ۳۳۲-۳۲۵.
4. J. Wu, F. Liu, H. Zhang, J. Zhang, L. Li, Decolorization of CI Reactive Black 8 by electrochemical process with/without ultrasonic irradiation. *Desalin. Water Treat.* 44 (2012) 36-43.
5. M. E. H. Bergmann, A. S. Koparal, T. Iourtchouk, Electrochemical Advanced Oxidation Processes, Formation of Halogenate and Perhalogenate Species: A Critical Review. *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.* 44 (2014), 348-390.
6. A. Eslami, M. Moradi, F. Ghanbari, F. Mehdipour, Decolorization and COD removal from real textile Waste water by chemical and electrochemical Fenton processes: a comparative study, Iran. *J. Environ. Healt.* 11 (2013), 31-39.
7. A. Maleki, A. H. Mahvi, R. Ebrahimi, Y. Zandsalimi, Study of photochemical and Sonochemical processes efficiency for degradation of dyes in aqueous solution. *Korean J. Chem. Eng.* 27 (2010), 1805-1810.
8. Z. Eren, Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation: A review. *J. Environ. Manage.* 104(2012), 127-141.
9. T. J. Mason, V. S. Bernal, Power ultrasound in electrochemistry: From versatile laboratory tool to engineering solution, John Wiley & Sons, Ltd. 2012, 21-44.
10. M. A. Radi, N. Nasirizadeh, M. Rohani-Moghadam, M. Dehghani, The comparison of sonochemistry, electrochemistry and sonoelectrochemistry techniques on decolorization of C.I Reactive Blue 49. *Ultrason. Sonochem.* 27(2015), 609-615.
11. X. Liu, Z. Zhang, W. Hu, Q. Le, L. Bao, J. Cui, J. Jiang, Study on hydrogen removal of AZ91 alloys using ultrasonic argon degassing process. *Ultrason. Sonochem.* 26(2015), 73-80.
12. V. Zin, K. Brunelli, M. Dabala, Characterization of Cu-Ni alloy electrodeposition and synthesis of nanoparticles by pulsed sonoelectrochemistry. *Mater. Chem. Phys.* 144 (2014), 272-279.
13. P. Finkbeiner, M. Franke, F. Anschuetz, A. Ignaszak, M. Stelter, P. Braeutigam, Sonoelectrochemical degradation of the anti-inflammatory drug diclofenac in water. *Chem. Eng. J.* 273 (2015) 214-222.
14. B. Thokchom, A. B. Pandit, P. Qiu, B. Park, J. Choi, J. Khim, A review on sonoelectrochemical technology as an upcoming alternative for pollutant degradation. *Ultrason. Sonochem.* 27(2015), 210-234.
15. A. Somayajula, P. Asaithambi, M. Susree, M. Matheswaran, Sono-electrochemical oxidation for decolorization of Reactive Red 195. *Ultrason. Sonochem.* 19 (2012) 803-811.
16. A. Yaqub, H. Ajab, Applications of sonoelectrochemistry in wastewater treatment system. *Rev. Chem. Eng.* 29 (2013) 123-130.
17. J. R. Steter, W. R. P. Barros, M. R. V. Lanza, A. J. Motheo, Electrochemical and sonoelectrochemical processes applied to amaranth dye degradation. *Chemosphere.* 117(2014), 200-207.
18. B. Yang, J. Zuo, X. Tang, F. Liu, X. Yu, X. Tang, H. Jiang, L. Gan, Effective ultrasound electrochemical degradation of methylene blue wastewater using a nanocoated electrode. *Ultrason. Sonochem.* 21(2014), 1310-1317.
19. Y. Duc, Response surface optimization for decolorization of Basic Blue 41 by Fentons reagent, *Int. J. ChemTech Res.* 6 (2014) 3943-3948.
20. J. Yao, C. Wang, Decolorization of Methylene Blue with Sol via UV Irradiation Photocatalytic Degradation. *Int. J. Photoenergy.* (2010), 1-6.
21. N. Nasirizadeh, H. Dehghanizadeh, M. E. Yazdanshenas, M. Rohani Moghadam, A. Karimi, Optimization of wool dyeing with rutin as natural dye by central composite design method. *Ind. Crop. Prod.* 40 (2012), 361-366.
22. W. R. P. Barros, J. R. Steter, M. R.V. Lanza, A. J. Motheo, Degradation of amaranth dye in alkaline medium by ultrasonic cavitation coupled with electrochemical oxidation using a boron-doped diamond anode, *Electrochim. Acta.* 143 (2014), 180-187.
23. S. Rasalingam, R. Peng, R. Koodali, Removal of Hazardous Pollutants from Wastewaters: Applications of TiO₂-SiO₂ Mixed Oxide Materials. *J. Nanomater.* (2014), 1-42.
24. Y. L. Pang, A. Zuhairi Abdullah, Comparative study on the process behavior and reaction kinetics in sonocatalytic degradation of organic dyes by powder and nanotubes TiO₂. *Ultrason. Sonochem.* 19 (2012) 642-651
25. J. Wang, Z. Jiang, L. Zhang, P. Kang, Y. Xie, Y. Lv, R. Xu, X. Zhang, Sonocatalytic degradation of some dyestuffs and comparison of catalytic activities of nano-sized TiO₂, nano-sized ZnO and composite TiO₂/ZnO powders under ultrasonic irradiation. *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009), 225-231
26. B. Bethi, S.H. Sonawane, G.S. Rohit, C.R. Holkar, D.V. Pinjari, B.A. Bhanvase, A.B. Pandit, Investigation of TiO₂ photocatalyst performance for decolorization in the presence of hydrodynamic cavitation as hybrid AOP. *Ultrason. Sonochem.* 28(2016), 150-160.
27. P. Sathishkumar, R. V. Mangalaraja, O. Rozas, H. D. Mansilla, M.A. Gracia-Pinilla, S. Anandan, Low frequency ultrasound (42 kHz) assisted degradation of Acid Blue 113 in the presence of visible light driven rare earth nanoclusters loaded TiO₂ nanophotocatalysts. *Ultrason. Sonochem.* 21(2014). 1675-1681.
28. M. D. Esclapez, I. Tudela, M. I. Diez-Garcia, V. Saez, P. Bonete, Towards the complete dechlorination of chloroacetic acids in water by sonoelectrochemical methods: Effect of the cathode material on the degradation of trichloroacetic acid and its degradation by-products. *Appl. Catal. B-Environ.* 166 (2015), 66-74.