

رنگبری مخلوط مواد رنگزای ملاکیت سبز و اورانژ II از آبهای آلوده با استفاده از واکنشگر شبه فنتون

نظام‌الدین دانشور^۱، وحید وطن‌پور سرقین^{۲*}، علیرضا ختایی^۳، محمدحسین رسولی‌فرد^۴، مسعود رستگار^۵
آزمایشگاه تصفیه آب و پساب‌های صنعتی، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۶۶۴-۱۶۴۷۱
تاریخ دریافت: ۱۳۸۶/۷/۲۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۶/۱۱/۱۷ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۶/۱۲/۲۰

^۶ با کمال تأسف، استاد بزرگوار جناب آقای دکتر نظام‌الدین دانشور پس از عمری خدمت در راه اعتلای علم و دانش این مرز و بوم، دار فانی را وداع گفتند. این فقدان را به جامعه علمی، دانشگاهی و خانواده بزرگوار ایشان تسلیت عرض می‌نماییم. روحشان شاد.

چکیده

در این کار پژوهشی، از روش شبه فنتون (Fe^{3+}/H_2O_2) که یکی از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) می‌باشد، برای حذف مخلوط مواد رنگزای ملاکیت سبز و اورانژ II استفاده گردید. هدف از این تحقیق، بررسی امکان حذف مخلوط مواد رنگزای مذکور به روش شبه فنتون و بررسی تأثیر مواد رنگزا بر میزان رنگبری یکدیگر در حالت مخلوط می‌باشد. نتایج نشان داد که حضور اورانژ II موجب تسریع واکنش رنگبری ملاکیت سبز می‌گردد، در حالی که میزان حذف اورانژ II در حضور ملاکیت سبز کاهش می‌یابد. تأثیر عوامل مؤثر بر واکنش از قبیل غلظت H_2O_2 ، غلظت Fe^{3+} و تغییر غلظت اولیه مواد رنگزا بر میزان حذف نیز بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار غلظت Fe^{3+} میزان حذف هر دو ماده رنگزا افزایش یافت. همچنین بهترین میزان حذف رنگزا برای هر دو ماده رنگزا در نسبت مولی $H_2O_2/Fe^{3+}=20$ به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: فرآیند شبه فنتون، رنگبری، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، ملاکیت سبز، اورانژ II.

Decolorization of Mixture of Dyes Containing Malachite Green and Orange II by Fenton-like Reagent

N. Daneshvar, V. Vatanpour*, A. R. Khataee, M. H. Rasoulifard, M. Rastegar

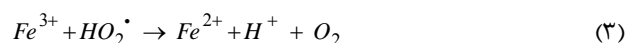
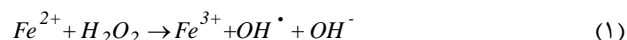
Abstract

In this work, Fenton-like reagent (Fe^{3+}/H_2O_2) that it is one of the advanced oxidation processes (AOPs) was used for the removal of mixture of dyes containing Malachite green (MG) and Orange II. Aim of this research is investigation of possibility of mixture of dyes decolorization by Fenton's reagent. In addition, effect of presence of one dyes on decolorization efficiency of another dye in mixture was examined. Results showed that in the presence of Orange II, removal efficiency of MG has been accelerated, whereas Orange II removal efficiency in the presence of Malachite green has been reduced. Influence of effective parameters on Fenton-like reaction such as H_2O_2 and Fe^{3+} concentration and initial concentration of dyes on the removal were investigated. Results showed that removal efficiency of dyes by increasing of Fe^{3+} concentration was increased. In addition, the best dye removal for both dyes were obtained at the molar ratio of $H_2O_2/Fe^{3+}=20$. J. Color Sci. Tech. 1(2008), 83-89. © Institute for Colorants, Paint and Coatings.

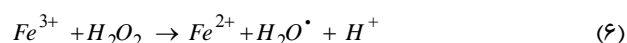
Keyword: Fenton-like process, Decolorization, Advanced oxidation processes, Malachite green, Orange II.

۱- مقدمه

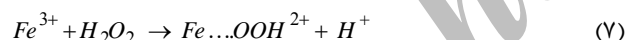
فرآیند فنتون یک سیستم الکتروشیمیایی است که در آن یون‌های Fe^{2+} به عنوان احیاء‌کننده و مولکول‌های H_2O_2 به عنوان اکسنده می‌باشند. چون سیستم فنتون ماهیت الکتروشیمیایی دارد لذا همانند یک پیل عمل می‌کند و دارای پتانسیلی بر طبق رابطه $\Delta G = -nFE$ است. از احیاء مولکول‌های H_2O_2 رادیکال‌های فعال هیدروکسیل تولید می‌شوند که هدف اصلی این فرآیند می‌باشد (معادلات ۵-۱) [۷]:



واکنش بین یون‌های Fe^{3+} و H_2O_2 به نام فرآیند شبه فنتون معروف است. مکانیسم واکنش شبه فنتون به صورت زیر می‌باشد:



معادله ۶ در حقیقت از دو مرحله تشکیل شده است که ابتدا کمپلکس $Fe...OOH^{2+}$ تشکیل می‌گردد و سپس یک انتقال الکترون در کره درونی اتفاق افتاده و یون‌های Fe^{3+} به Fe^{2+} تبدیل می‌شود [۸،۹]:



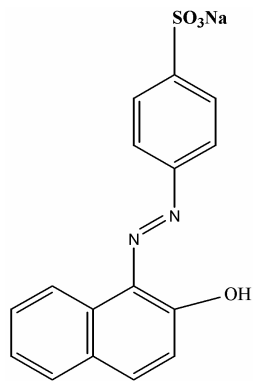
از روش فنتون و شبه فنتون برای حذف مواد رنگزای متفاوتی از قبیل مواد رنگزای آزوی راکتیو مثل راکتیو زرد ۸۴ و راکتیو قرمز ۱۲۰ [۱۰]، راکتیو آبی ۴۹ [۱۱]، راکتیو سیاه ۵ و اورانژ G [۱۲] و ... استفاده شده است.

ملاکیت سبز به روش‌های مختلفی از جمله جذب روی کربن فعال [۱۳]، سونولیز [۱۴]، روش UV/H_2O_2 [۱۵]، استفاده از فوتوکاتالیز با TiO_2 دوپ شده با قلع [۱۶]، روش بیوشیمیایی [۱۷] و فوتوفنتون [۱۸] از آب‌های آلوده حذف شده است. همچنین تخریب اورانژ II توسط چندین فرآیند اکسیداسیون پیشرفته مانند استفاده از فوتوکاتالیز TiO_2 [۱۹]، انعقاد الکتریکی [۲۰]، فوتوفنتون [۲۱] و فرآیندهای فنتون و شبه فنتون [۲۲،۲۳] مطالعه شده است. اما با توجه به اینکه پساب‌های صنعتی نساجی معمولاً شامل چند ماده

بخش بزرگی از ترکیبات آلی که باعث ایجاد آلودگی در آب‌های طبیعی می‌گردند، مواد رنگزای شیمیایی هستند که به صورت صنعتی و خانگی مورد استفاده قرار می‌گیرند. مواد رنگزا نه تنها رنگ نامطلوبی به آب می‌دهند، بلکه در بعضی موارد خودشان ترکیبات مضر بوده و می‌توانند توسط اکسایش، آبکافت یا واکنش‌های شیمیایی دیگر که در آب اتفاق می‌افتد، محصولات جانبی سمی تولید کنند [۱]. حضور مواد رنگزای شیمیایی علاوه بر آنکه بر آلودگی منابع آبی تأثیر می‌گذارند، با متوقف کردن تولید اکسیژن و جلوگیری از نفوذ نور خورشید موجب مرگ موجودات زنده و وارد آمدن صدمات جدی به محیط زیست می‌گردند [۲]. کاربرد مواد رنگزا به علت توسعه صنعتی و تقاضای روزافزون، افزایش می‌یابد. امروزه حدود ۱۰ هزار ماده رنگزا و رنگدانه در صنایع مختلف استفاده می‌گردد که تولید سالانه آنها بالغ بر 7×10^5 تن بوده و حدود ۵۰٪ از آنها رنگ‌های آزو می‌باشند [۳]. تخمین زده شده است که ۱۵-۱٪ مواد رنگزا در طی فرآیندهای رنگرزی و پرداخت، هدر می‌رود و به صورت پساب وارد محیط زیست می‌شوند [۴]. بنابراین، لزوم حذف این آلاینده‌ها ضروری به نظر می‌رسد.

در بعضی از کشورها، محدودیت‌های بسیار شدیدی برای تخلیه پساب‌ها وجود دارد که صنعت نساجی را به استفاده دوباره از آب تصفیه شده و توسعه دادن جانشین‌هایی برای مواد شیمیایی سمی، متعهد کرده است. مطالعات وسیعی برای حذف آلودگی پساب‌های تولید شده توسط صنعت نساجی از طریق فرآیندهای شیمیایی، بیولوژیکی و بیوشیمیایی انجام شده است. فرآیندهای دیگری که برای حذف فلزات سنگین و رنگ از پساب‌های آلوده به مواد رنگزا استفاده شده است شامل رسوب دادن شیمیایی، جذب سطحی روی کربن فعال، غشاهای اکسیداسیون کاتالیزی، فرآیندهای الکتروشیمیایی و تصفیه اکسیداسیونی شامل پراکسید هیدروژن، ازن و تابش نور UV می‌باشد [۵]. یکی از مهم‌ترین این روش‌ها، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) هستند. این فرآیندها بر پایه تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل فعال می‌باشند که با ترکیبات آلی واکنش داده و موجب تخریب آنها می‌شوند. رادیکال‌های هیدروکسیل آزاد به صورت غیرانتخابی با ترکیبات آلی واکنش داده و آنها را تجزیه می‌کنند. در بین فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، فرآیند فنتون یکی از جالب‌ترین روش‌های مورد مطالعه است. روش فنتون به انواع مختلفی تقسیم‌بندی می‌شود که شامل فوتوفنتون، الکتروفنتون، فنتون تاریک، شبه فنتون و ... می‌باشد که تنها شرایط عمل در آنها متفاوت است ولی اساس واکنش‌ها یکسان می‌باشد. واکنشگرهای مورد استفاده در این فرآیند در دسترس و ارزان هستند و از نظر زیست‌محیطی بی‌خطر می‌باشند [۶].

1- Advanced oxidation processes



شکل ۲: ساختار شیمیایی رنگزای اورانژ II.

از $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ به عنوان منبع آهن III و پراکسید هیدروژن با خلوص ۳۰٪ از شرکت مرک استفاده گردید.

۲-۲- روش کار

طیف جذبی نمونه‌ها توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر Lightwave S UV-Vis رسم گردید. pH محلول توسط دستگاه pH-meter (مترام ۶۵۴) با استفاده از H_2SO_4 و NaOH با غلظت ۰٫۱ M تنظیم شد. برای اندازه‌گیری غلظت مواد رنگزا به تنهایی و در مخلوط آنها از طیف جذبی UV-Vis استفاده شد. با توجه به اینکه طول موج حداکثر جذب مالاکیت سبز در ۶۱۹ nm و طول موج حداکثر جذب اورانژ II در ۴۸۴ nm می‌باشد، تداخل بسیار کم بین پیک‌های دو ماده رنگزا وجود دارد و اندازه‌گیری همزمان آنها توسط طیف جذبی UV-Vis امکان‌پذیر می‌باشد (شکل ۳). نمودار کالیبراسیون هر یک از مواد رنگزا در حضور ماده رنگزای دیگر رسم گردید.

آزمایش‌ها در یک راکتور همزن دار ناپیوسته شیشه‌ای به حجم ۲۵۰ ml تحت دمای محیط و دور از نور انجام شد. در تمام آزمایش‌ها، حجم اولیه محلول بعد از اضافه کردن تمام محلول واکنشگرها ۱۰۰ ml بود. محلول آهن III اضافه شده و pH اولیه در مقدار ۳٫۰ تنظیم گردید. با توجه به اینکه مشخص شده است بالاترین سرعت واکنش فنتون در pH برابر ۳٫۰ می‌باشد، از این pH در تمام مراحل استفاده گردید. با اضافه نمودن مقدار معین پراکسید هیدروژن، واکنش شروع می‌شد. در فواصل زمانی مشخص، از محلول حاصل نمونه‌برداری شده و جذب آن توسط اسپکتروفوتومتر تعیین شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی تأثیر غلظت اولیه یون‌های Fe^{3+} بر میزان حذف

مواد رنگزا

به منظور بررسی اثر غلظت یون‌های Fe^{3+} بر روی سرعت و میزان حذف مواد رنگزا، محلول‌هایی با غلظت 10^{-5} M از اورانژ II و مالاکیت

رنگزای مختلف می‌باشند، لزوم حذف مخلوط مواد رنگزا ضروری به نظر می‌رسد.

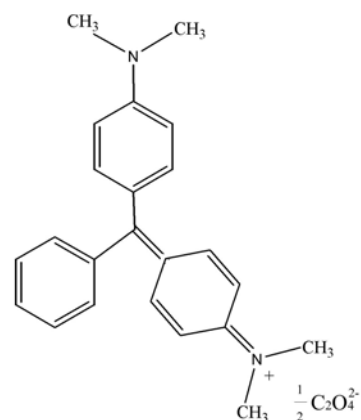
در این کار پژوهشی، از روش شبه فنتون برای حذف مخلوط مواد رنگزای مالاکیت سبز و اورانژ II استفاده شد. دو ماده رنگزا از دو خانواده متفاوت تری‌فنیل‌متان (رنگزای کاتیونی) و گروه آزو (رنگزای آنیونی) برای نشان دادن توانایی سیستم در حذف گروه‌های متفاوت از مواد رنگزا انتخاب گردید. مخلوط این دو ماده رنگزا تشکیل کمپلکس نمی‌دهد و رسوب نیز تولید نمی‌کند. تأثیر عوامل مؤثر بر واکنش مثل غلظت H_2O_2 ، غلظت Fe^{3+} و تغییر غلظت اولیه مواد رنگزا بر میزان حذف به همراه تأثیر مواد رنگزا بر حذف همدیگر مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی

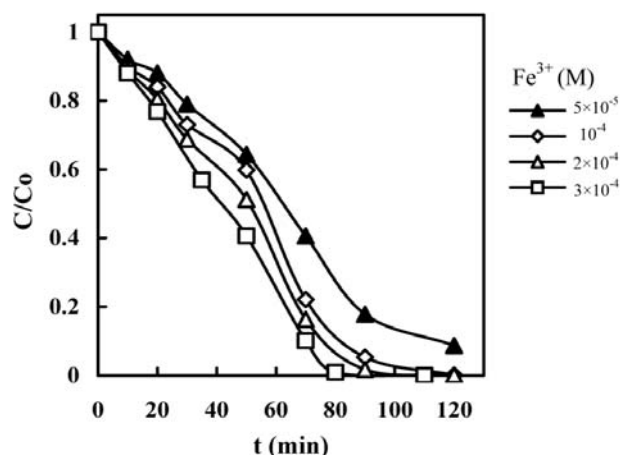
رنگزاهای مالاکیت سبز اگزالات با وزن مولکولی ۹۲۷٫۰۲ و خلوص حدود ۹۰٪ و اورانژ II با وزن مولکولی ۳۵۰٫۲۳ و خلوص حدود ۹۰٪ از شرکت مرک خریداری شدند. مالاکیت سبز (MG) ماده رنگزایی از گروه تری‌فنیل‌متان است (شکل ۱) که به طور وسیعی برای رنگرزی در صنایعی مثل ابریشم، چرم و کاغذ استفاده می‌شود.

ماده رنگزای اورانژ II که اسید اورانژ ۷ (AO7) نیز نامیده می‌شود (شکل ۲)، یکی از پرمصرف‌ترین مواد رنگزای آزو بوده و جزء رنگزاهای اسیدی است. مواد رنگزای آزو به دلیل یکنواخت‌شوندگی خوب، شفافیت بالا، ثبات نوری خوب و ارزان قیمت بودن به طور وسیعی در صنایع رنگرزی، نساجی، چرم‌سازی و رنگ کردن کاغذ مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۴].



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگزای مالاکیت سبز.

- 1- Malachite green
- 2- C.I. Acid Orange 7



شکل ۵: تأثیر غلظت یون‌های Fe^{3+} روی بازده حذف اورانژ II
 $[Orange\ II]=10^{-5}\ M$, $[MG]=10^{-5}\ M$, $[H_2O_2]=2 \times 10^{-3}\ M$
 $(pH=3,0)$.

۳-۲- بررسی تأثیر غلظت اولیه پراکسید هیدروژن بر میزان حذف مواد رنگزا

انتخاب غلظت H_2O_2 مناسب برای تخریب مواد رنگزا توسط واکنشگر شبه فنتون از نظر عملی و از نظر قیمت H_2O_2 مهم می‌باشد. نسبت مناسب غلظت H_2O_2 به یون آهن (کاتالیست) به عنوان واکنشگر فنتون در منابع بین ۱۰ به ۱ تا ۴۰ به ۱ گزارش شده است [۱۰،۲۶]. در این تحقیق مقدار این نسبت در ۴، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ به ۱ انتخاب گردید (شکل‌های ۶ و ۷). مشاهده شد که با افزایش مقدار H_2O_2 در ابتدا میزان حذف افزایش می‌یابد. ولی در نسبت‌های بالاتر، مقدار بیشتر H_2O_2 تأثیر چندانی ندارد. با افزایش غلظت بیشتر H_2O_2 خود پراکسید هیدروژن به عنوان از بین برنده رادیکال‌های هیدروکسیل عمل می‌کند (معادله ۹) و به صورت رقیبی برای مواد رنگزا به حساب می‌آید [۲۷] و باعث تولید رادیکال‌های کم فعال‌تر پرهیدروکسیل (HO_2^{\cdot}) می‌شود. بنابراین، نسبت ۲۰ به ۱ مناسب‌ترین نسبت برای حذف مخلوط این دو ماده رنگزا می‌باشد.

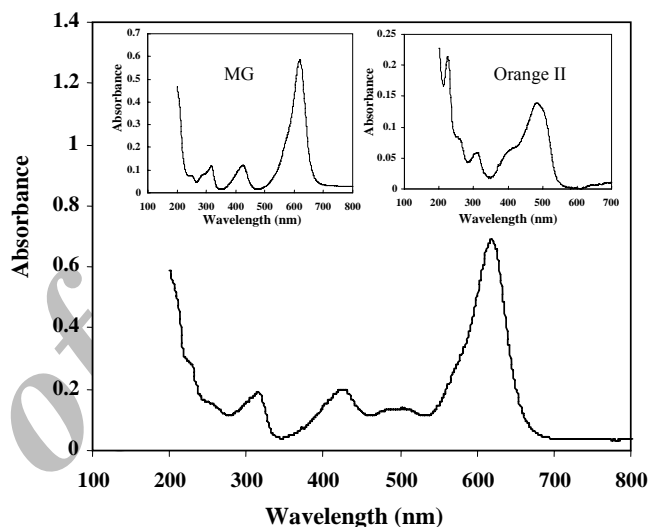


۳-۳- بررسی تخریب مالاکیت سبز به تنهایی و در حضور اورانژ II

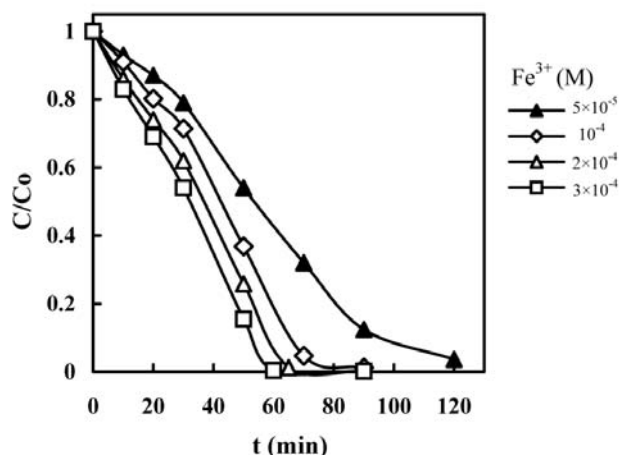
شکل ۸ تخریب مالاکیت سبز به تنهایی و در حضور اورانژ II به غلظت $10^{-5}\ M$ از هر کدام را در pH برابر ۳ و در حضور غلظت اولیه $10^{-4}\ M$ از Fe^{3+} و $4 \times 10^{-4}\ M$ پراکسید هیدروژن را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود در حضور اورانژ II میزان حذف مالاکیت سبز افزایش یافته است. اگرچه ماده رنگزای اورانژ II به عنوان رقیبی برای مصرف حدواسط‌های فعال اکسیدکننده عمل می‌کند اما چون از تخریب

سبز که حاوی $2 \times 10^{-3}\ M$ پراکسید هیدروژن بود، تهیه شدند و pH محلول‌ها در ۳،۰ تنظیم شد و در حضور غلظت‌های متفاوت از یون‌های Fe^{3+} ، آزمایش‌ها حذف رنگزا انجام شدند که نتایج در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است.

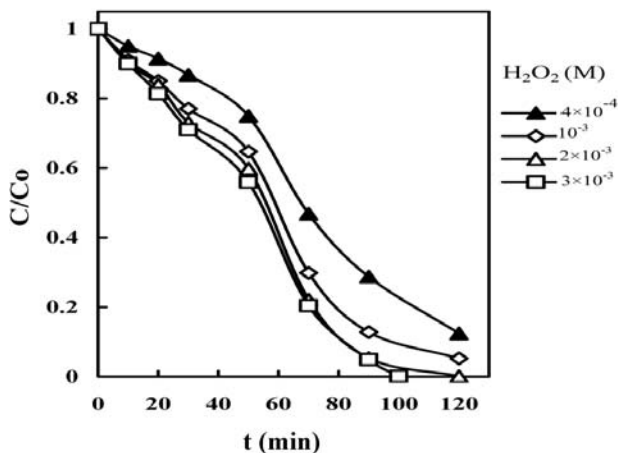
مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت یون‌های فریک، میزان حذف هر دو ماده رنگزا افزایش می‌یابد. چون غلظت H_2O_2 مازاد است و غلظت Fe^{3+} تعیین‌کننده سرعت واکنش است، با افزایش غلظت آن سرعت حذف آلاینده‌ها به علت تولید بیشتر حدواسط‌ها افزایش می‌یابد [۲،۲۵].



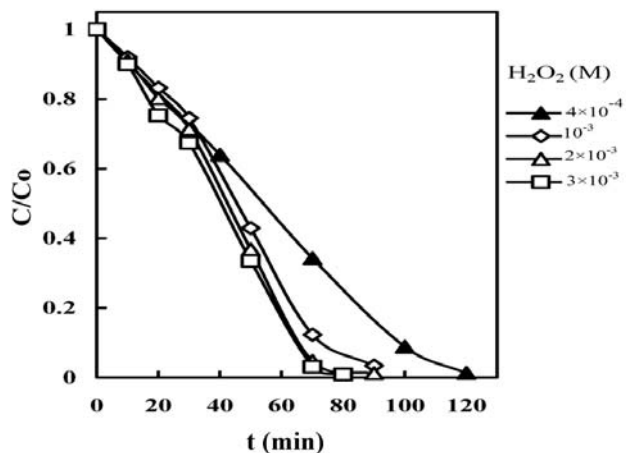
شکل ۳: طیف جذبی مالاکیت سبز و اورانژ II و مخلوط آنها با غلظت $10^{-5}\ M$ و $pH=3,0$



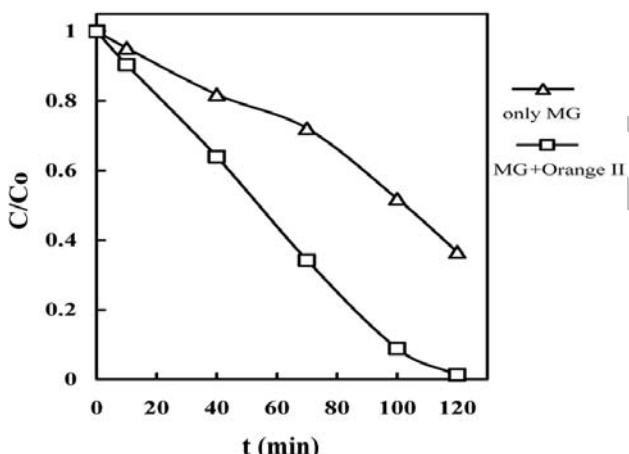
شکل ۴: تأثیر غلظت یون‌های Fe^{3+} بر بازده حذف مالاکیت سبز
 $[Orange\ II]=10^{-5}\ M$, $[MG]=10^{-5}\ M$, $[H_2O_2]=2 \times 10^{-3}\ M$
 $(pH=3,0)$.



شکل ۷: تأثیر غلظت H_2O_2 بر بازده حذف اورانژ II ($[Fe^{3+}] = 10^{-4} M$), $[MG] = 10^{-5} M$ و $[Orange II] = 10^{-5} M$, $pH = 3,0$.

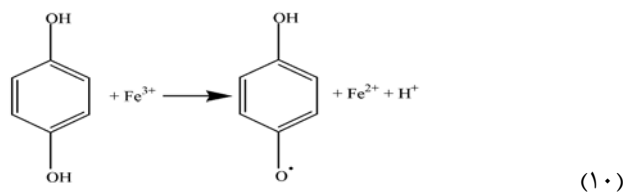


شکل ۶: تأثیر غلظت H_2O_2 بر بازده حذف مالاکیت سبز ($[Fe^{3+}] = 10^{-4} M$), $[MG] = 10^{-5} M$ و $[Orange II] = 10^{-5} M$, $pH = 3,0$.



شکل ۸: تأثیر حضور اورانژ II در حذف مالاکیت سبز ($[MG] = 10^{-5} M$), $[Orange II] = 10^{-5} M$, $[H_2O_2] = 4 \times 10^{-4} M$ و $[Fe^{3+}] = 10^{-4} M$, $pH = 3,0$.

اورانژ II توسط رادیکال‌های هیدروکسیل، حدواسط‌های شبه هیدروکینونی تولید می‌گردد، این حدواسط‌ها می‌توانند باعث تبدیل بیشتر Fe^{3+} به Fe^{2+} شده و باعث افزایش سرعت واکنش فنتون شوند (معادلات ۱۰ و ۱۱) و در نتیجه باعث افزایش تخریب ماده رنگزای مالاکیت سبز گردند [۲۸]. تشکیل حدواسط‌های شبه هیدروکینونی مثل ۲۱ و ۲۰ دی هیدروکسی نفتا کینون از تخریب اورانژ II گزارش شده است [۲۹]. غلظت H_2O_2 کم انتخاب شد تا سرعت حذف کم بوده و نقش حدواسط‌ها به خوبی مشخص شود. مکانیسم واکنش کاتالیز کینون در زیر نشان داده شده است [۳۰، ۳۱]:

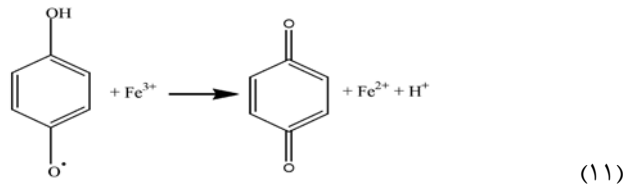


$$k = 4,4 \times 10^{-2} M^{-1} s^{-1}$$

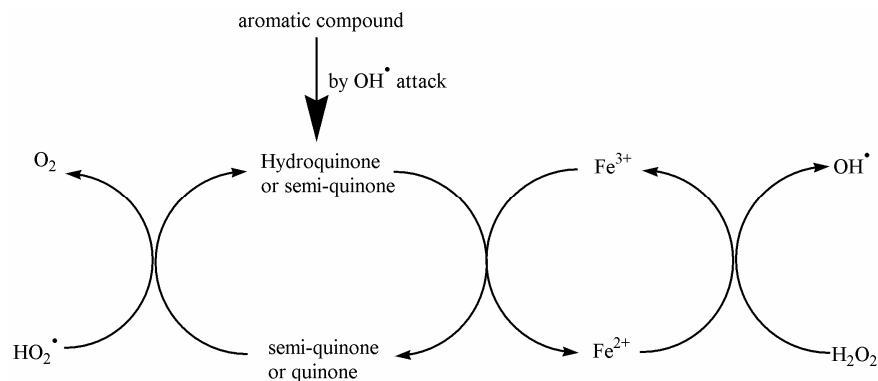
۳-۴- بررسی تخریب اورانژ II به تنهایی و در حضور مالاکیت سبز

شکل ۱۰ تخریب اورانژ II به تنهایی و در حضور مالاکیت سبز با غلظت $10^{-5} M$ از هر کدام را در pH برابر ۳,۰ و در حضور غلظت اولیه $10^{-4} M$ از Fe^{3+} و $4 \times 10^{-4} M$ از پراکسید هیدروژن نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که بازده حذف اورانژ II در حضور مالاکیت سبز کاهش یافته است که به اثر غلظت بالاتر مواد آلی در محلول و کاهش واکنش مولکول‌های اورانژ II با حدواسط‌های فعال به دلیل واکنش مقداری از این حدواسط‌ها با مالاکیت سبز مربوط می‌شود [۲۹].

شکل ۹ تأثیر حدواسط‌های آروماتیکی را در فرآیند فنتون نشان می‌دهد [۳۲]:



$$k = 4,4 \times 10^{-4} M^{-1} s^{-1}$$



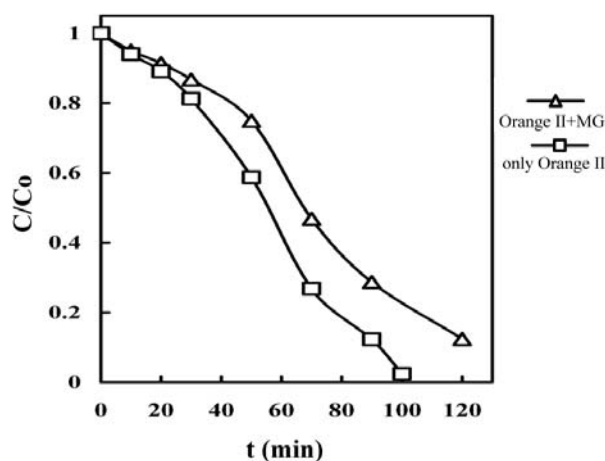
شکل ۹: فرآیند فنتون در حضور حدواسط‌های هیدروکینونی [۳۵].

۳-۵- بررسی تأثیر غلظت اورانژ II بر میزان حذف مالاکیت سبز

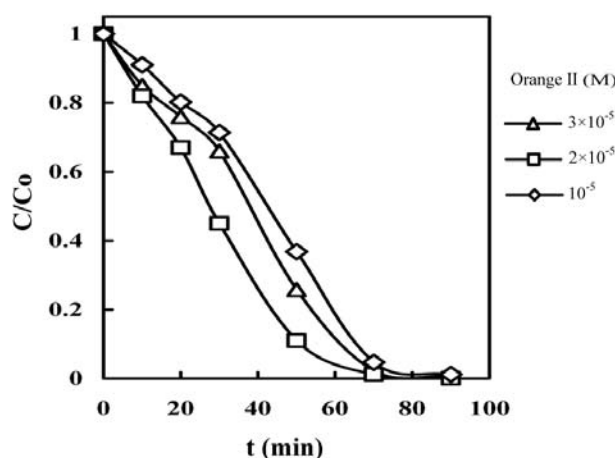
با توجه به اینکه اورانژ II منبع حدواسط‌های شبه هیدروکینونی است که سرعت حذف را افزایش می‌دهند، بررسی تأثیر غلظت آن در مخلوط مواد رنگزا مهم می‌باشد. شکل ۱۱ نشان می‌دهد که تا غلظت 2×10^{-5} M از اورانژ II، سرعت واکنش به علت تبدیل بیشتر Fe^{3+} به Fe^{2+} تحت حدواسط‌های شبه هیدروکینونی افزایش می‌یابد ولی در غلظت 3×10^{-5} M به دلیل غلبه تأثیر رقابت جذب رادیکال‌های هیدروکسیل توسط اورانژ II و مالاکیت سبز بر تأثیر حدواسط‌ها در افزایش سرعت واکنش فنتون، بازده حذف کاهش یافته است.

۴- نتیجه‌گیری

تخریب مخلوط مواد رنگزای مالاکیت سبز و اورانژ II به روش شبه فنتون در یک سیستم ناپیوسته انجام گرفت و تأثیر حضور مواد رنگزا بر میزان حذف ماده رنگزا مقابل بررسی گردید. نتایج نشان داد که اورانژ II با توجه به ساختار شیمیایی خود، می‌تواند در اثر واکنش‌های ابتدایی با رادیکال‌های هیدروکسیل تولید حدواسط‌های شبه هیدروکینونی نماید [۲۷] که این حدواسط‌ها باعث تبدیل یون‌های Fe^{3+} به Fe^{2+} شده و میزان حذف مالاکیت سبز را افزایش می‌دهد. اما حضور ماده رنگزا MG باعث کاهش میزان حذف اورانژ II می‌شود. مشاهده شد که با افزایش غلظت یون‌های Fe^{3+} میزان حذف هر دو ماده رنگزا افزایش می‌یابد. اما به دلیل مسائل زیست‌محیطی، غلظت پایین از یون‌های آهن مناسب‌تر به نظر می‌رسد. همچنین نسبت مناسب H_2O_2 به یون‌های آهن III برابر ۲۰ به ۱ به دست آمد.



شکل ۱۰: تأثیر حضور مالاکیت سبز بر میزان حذف اورانژ II
 $[H_2O_2] = 4 \times 10^{-4}$ M, $[Orange II] = 10^{-5}$ M, $[MG] = 10^{-5}$ M
 $[Fe^{3+}] = 10^{-4}$ M و $pH = 3,0$.



شکل ۱۱: تأثیر غلظت اورانژ II بر میزان حذف مالاکیت سبز
 $[Fe^{3+}] = 10^{-4}$ M, $[H_2O_2] = 2 \times 10^{-3}$ M, $[MG] = 10^{-5}$ M
 و $pH = 3,0$.

۵- مراجع

1. A. B. Prevot, C. Baiocchi, M. Brussino, E. Pramauro, P. Savarino, V. Augugliaro. Photocatalytic degradation of acid blue 80 in aqueous solutions containing TiO₂ suspensions. *Environ. Sci. Technol.* 35(2001), 971-976.
2. S. Wang. A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes Pigments.* 76(2008), 714-720.
3. C. Zhu, L. Wang, L. Kong, X. Yang, L. Wang, S. Zheng, F. Chen, F. Maizhi, H. Zong. Photocatalytic degradation of azo dyes by supported TiO₂+UV in aqueous solution. *Chemosphere.* 41(2000), 303-309.
4. S. V. Mohan, C. N. Roa, K. K. Prasad, J. Karthikeyan. Treatment of simulated reactive yellow 22 (azo) dye effluents using Spirogyra species. *Waste Manage.* 22(2002), 575-582.
5. T. H. Y. Tebbutt, Principles of water Quality Control, translated by N. Daneshvar, Tabriz university Press. (2005), 117-120.
6. J. J. Pignatello. Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 26(1992), 944-951.
7. N. Uri, Inorganic free radicals in solutions. *Chem. Rev.* 50(1952), 375-454.
8. E. Neyens, J. Baeyens, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.* 98(2003), 33-50.
9. J. D. Rush, B. H. J. Bielski, Pulse radiolytic studies of the reactions of HO₂/O₂[•] with Fe(II)/Fe(III) ions. The reactivity of HO₂/O₂[•] with ferric ions and its implication on the occurrence of the Haber-Weiss reaction. *J. Phys. Chem.* 89(1985), 5062-5066.
10. M. Neamtu, A. Yediler, I. Siminiceanu, A. Kettrup, Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 161(2003), 87-93.
11. H. Kušić, A. L. Božić, N. Koprivanac, Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters: Part I: Processes optimization. *Dyes Pigments.* 74(2007), 380-387.
12. C. L. Hsueh, Y.H. Huang, C. C. Wang, C. Y. Chen, Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system. *Chemosphere.* 58(2005), 1409-1414.
13. Y. Onal, C. Akmil-Basar, C. Sarıcı-Ozdemir, Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 128(2006), 150-159.
14. C. Berberidou, I. Poullos, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, Sonolytic, photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions. *Appl. Catal. B: Environ.* 74(2007), 63-72.
15. N. Modirshahla, M. A. Behnajady, Photooxidative degradation of Malachite Green (MG) by UV/H₂O₂: Influence of operational parameters and kinetic modeling. *Dyes Pigments.* 70(2006), 54-59.
16. F. Sayilkan, M. Asilturk, P. Tatar, N. Kiraz, E. Arpac, H. Sayilkan, Photocatalytic performance of Sn-doped TiO₂ nanostructured mono and double layer thin films for Malachite Green dye degradation under UV and vis-lights. *J. Hazard. Mater.* 144(2007), 140-146.
17. N. Daneshvar, A. R. Khataee, M. H. Rasoulifard, M. Pourhassan, Biodegradation of dye solution containing Malachite Green: Optimization of effective parameters using Taguchi method. *J. Hazard. Mater.* 143(2006), 214-219.
18. K. Wu, Y. Xie, J. Zhao, H. Hidaka, Photo-Fenton degradation of a dye under visible light irradiation. *J. Mole. Catal. A: Chem.* 144(1999), 77-84.
19. G. Li, X. S. Zhao, M. B. Ray, Advanced oxidation of orange II using TiO₂ supported on porous adsorbents: The role of pH, H₂O₂ and O₃. *Sep. Pur. Technol.* 55(2007), 91-97.
20. M. Y. A. Mollah, S. R. Pathak, P. K. Patil, M. Vayuvegula, T. S. Agrawal, J. A. G. Gomes, M. Kesmez, D. L. Cocke, Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes. *J. Hazard. Mater.* 109(2004), 165-171.
21. D. Gummy, P. Fernandez-Ibanez, S. Malato, C. Pulgarin, O. Enea, J. Kiwi, Supported Fe/C and Fe/Nafion/C catalysts for the photo-Fenton degradation of Orange II under solar irradiation. *Catal. Today.* 101(2005), 375-382.
22. H. Kusic, N. Koprivanac, L. Srsan, Azo dye degradation using Fenton type processes assisted by UV irradiation: A kinetic study. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 181(2006), 195-202.
23. J. H. Ramirez, C. A. Costa, L. M. Madeira, Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent. *Catal. Today.* 107-108(2005), 68-76.
24. H. F. Mark, O. F. Othmer, C. G. Overbrger, G. T. Seaborg, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons. USA. 3(1987), 387-406.
25. F. Herrera, J. Kiwi, A. Lopez, V. Nadtochenko, Photochemical Decoloration of Remazol Brilliant Blue and Uniblue A in the Presence of Fe³⁺ and H₂O₂. *Environ. Sci. Technol.* 33(1999), 3145-3151.
26. M. Perez, F. Torrades, X. Domenech, J. Peral, Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Res.* 36(2002), 2703-2710.
27. K. Dutta, S. Mukhopadhyay, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri, Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *J. Hazard. Mater.* 84(2001), 57-71.
28. Y. Du, M. Zhou, L. Lei, Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process. *J. Hazard. Mater.* 136(2006), 859-865.
29. N. Daneshvar, S. Aber, V. Vatanpour, M. H. Rasoulifard, Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II: Influence of operational parameters. *J. Electroanal. Chem.* (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2007.12.005>).
30. F. Chen, J. He, J. Zhao, J. C. Yu, Photo-Fenton degradation of malachite green catalyzed by aromatic compounds under visible light irradiation. *New J. Chem.* 26(2002), 336-341.
31. R. Chen, J. J. Pignatello, Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 31(1997), 2399-2406.
32. J. Ma, W. Ma, W. Song, C. Chen, Y. Tang, J. Zhao, Fenton degradation of organic pollutants in the presence of low-molecular-weight organic acids: cooperative effect of quinone and visible light. *Environ. Sci. Technol.* 40(2006), 618-624.