وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش

available online @ www.jcst.icrc.ac.ir
نشریه علمی- پژوهشی علوم و فناوری رنگ/ ۱۲ (۱۳۹۷)، ۲۱۶-۲۰۷

نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ
Journal of Color Science and Technology
www.jcst.icrc.ac.ir

مطالعه توانایی رادیکال سولفات و رادیکال هیدروکسیل فعال شده با مولکول ازن در تجزیه ماده رنگزای دی آزو اسید آبی ۲۵ (AB25) از پساب‌های ساختگی

جمال مهرعلی‌پور[۱]، سمیرا احمدی[۲]، رقیه بهادری[۳]، زهرا شهبازی[۴]، محمدرضا سمرقندی[۵*]

۱- دانشجوی دکترا، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۶۶۵-۳۵۴

۲- عضو شورای مرکزی کمیته تحقیقات دانشجویی دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۶۶۵-۳۵۴

۳- کارشناس ارشد، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۳۵۴-۱۴۶۶۵

۴- دانش آموخته کارشناسی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران، صندوق پستی: ۶۵۳۳۱-۳۳۸۱۵

۵- استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط و عضو مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران، صندوق‌پستی: ۱۵۸۷۵-۱۷۷۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۸/۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۲/۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۷/۸/۳۰

چکیده

مواد رنگزا، در طی فرآیندهای متداول تصفیه پایدار هستند. استفاده از ازن و ترکیبات آنیون پرسولفات و هیدروژن پراکساید باعث آزادسازی رادیکال‌های فعال می‌شود. هدف مطالعه، تعیین کارایی رادیکال‌های فعال شده با مولکول ازن در تجزیه (AB25) می‌باشد. در این مطالعه از راکتور ازن‌زنی نیمه‌پیوسته استفاده شد. در فرآیند ازن/پرسولفات مقادیر pH، غلظت آنیون پرسولفات، غلظت ازن، غلظت AB25 و در فرآیند ازن/هیدروژن پراکساید مقادیر pH، غلظت هیدروژن پراکساید، غلظت ازن، غلظت AB25 مورد بررسی قرار گرفت. اثر هم‌افزایی و میزان معدنی‌سازی در شرایط بهینه تعیین شد. اندازه‌گیری AB25 با استفاده از دستگاه DR6000 صورت گرفت. نتایج نشان داد، pH، غلظت پرسولفات؛ غلظت ازن، زمان واکنش و غلظت اولیه آلاینده در فرایند ازن/ پرسولفات و pH غلظت هیدروژن پراکساید؛ غلظت ازن، زمان واکنش و غلظت اولیه آلاینده در فرایند ازن/ هیدروژن پراکساید در کارایی هر دو فرآیند تاثیر دارند. بیشترین کارایی و معدنی‌سازی فرآیند ازن/ پرسولفات در pHاسیدی مشاهده شد که بترتیب برابر ۹۸،۵۸ و ۷۸ ٪ بود. کارایی فرآیند با تغییرات افزایشی پرسولفات تا حد مشخصی دارای رابطه مستقیم است. افزایش غلظت آلاینده، کاهش کارایی فرآیند را به دنبال داشت. بیشترین کارایی و معدنی‌سازی فرآیند ازن/ هیدروژن پراکساید در pH قلیایی مشاهده شد که به ترتیب برابر ۹۸،۹۶ و ۷۴ ٪ بود. کارایی فرآیند با تغییرات افزایشی هیدروژن پراکساید تا حد مشخصی دارای رابطه مستقیم است. افزایش غلظت آلاینده، کاهش کارایی فرآیند را به دنبال داشت. فرآیند ازن‌زنی با آنیون پرسولفات و هیدروژن پراکساید به‌دلیل تولید رادیکال‌های فعال، می‌تواند روش مناسبی برای حذف آلاینده‌های مقاوم مانند AB25 باشد.

واژه‌های کلیدی: آنیون پرسولفات، هیدروژن پراکساید، ازن، ماده رنگزای اسید آبی ۲۵، پساب‌های ساختگی.

Study of the Ability of Sulfate and Hydroxyl Radicals Activated by Ozone Molecules in Degradation of Acid Blue 25 (AB25) Dye from Synthetic Effluent

J. MehrAlipour[1], S. Ahmadi[2], R. Bahadori[3], Z. Shahbazi[2], M. R. Samarghandi[*2]

1- Department of Environmental Health Engineering, Iran University of Medical Sciences, P.O. Box: 14665-354, Tehran, Iran

2- Research committee, Faculty of public health branch, Iran University of Medical Sciences, P.O. Box: 14665-354, Tehran, Iran

3- Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Tehran University of Medical Science, P.O. Box: 14665-354 Tehran, Iran

Received: 20-10-2017 Accepted: 24-02-2018 Available online: 21-11-2018

Abstract

Dyes are stable in the conventional wastewater treatment processes. Use of ozone with persulfate anions and hydrogen peroxide compounds releases active radicals. The aim of study was to determine the effectiveness of hydroxyl and sulfate radicals that activated by ozone molecules in (AB25) decomposition. This study was handled in semi batch Ozonation reactor with one liter volume. In O_3/PS process effect of pH, concentration of persulfate, concentration of Ozone and concentration of AB25 parameters and in O_3/H_2O_2 process effect of pH, H_2O_2, concentration of Ozone and concentration of AB25 parameters were investigated. Synergistic effect of parameters in processes determined. For measurement of AB25 use of DR6000 instrument. The results of study was showed that pH, persulfate anion, Ozone concentration, reaction time and initial concentration parameters in O_3/PS process and pH, H_2O_2, Ozone concentration, reaction time and initial concentration in O_3/H_2O_2 have a significant impact on performance of processes. Highest efficiency of O_3/PS process (97/58 %) is in acidic pH. Process efficiency has a direct relationship with increasing of persulfate to a certain extent. Increasing in concentration of pollutant cause reduce of efficiency. Highest efficiency of O_3/H_2O_2 process (98/96 %) is in alkaline pH. Process efficiency has a direct relationship with increasing of H_2O_2 to a certain limit. Increasing in concentration of pollutant cause reduce of efficiency. Due to the production of active radicals, Ozonation process in presence of persulfate anion and H_2O_2 is suitable process in removal of resistance pollutant such an ACID BLUE 25 dye. J. Color Sci. Tech. 12(2018), 207-216©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Persulfate anion, Hydrogen peroxide, Ozone, Acid blue 25 dye, Synthetic effluents.

***Corresponding author: samarghandi@umsha.ac.ir**

Archive of SID

www.SID.ir

۱ـ مقدمه

فاضلاب حاصل از صنایع مصرف کننده مواد رنگزا، حاوی این ترکیبات هستند که باعث ایجاد مشکلاتی در زمینه محیط‌زیست می‌شوند. سه گروه پرکاربرد مواد رنگزای مصنوعی شامل مواد رنگزای آزو، آنتراکینون و فتالوسیانین هستند. از خانواده آزو می‌توان به ماده رنگزای پرمصرف اسید آبی ۲۵ (به اختصار AB25 با شماره تجاری ۶۲۰۵۵، طبقه شیمیایی آنتراکینون و فرمول $C_{20}H_{13}N_2NaO_5S$) اشاره نمود [۱، ۲]. امروزه روش‌های اکسایش پیشرفته (AOPs)، جز فرآیندهای حذف آلاینده‌های مقاوم در برابر فرآیندهای تصفیه متداول آب و فاضلاب هستند[۳]. فرآیند ازن‌زنی توام با حضور رادیکال‌های اکسید کننده یک AOPs است [۴]. فرآیندهای ترکیبی مانند استفاده توام از ازن و هیدروژن پراکساید، ازن و پرتو فرابنفش و فرآیند ازن‌زنی توام با فرآیند فنتون استفاده می‌شود [۵]. رادیکال سولفات ($S_2O_8^{2-}$) از قوی‌ترین اکسیدکننده‌های محیط‌های آبی با پتانسیل ۲٫۶ v می‌باشد. رادیکال سولفات دارای ویژگی‌های خاص و منحصر بفرد از جمله بالا بودن سرعت سینتیک، پایداری بالا و وابستگی کمتر به مواد آلی طبیعی می‌باشد [۶]. از مزایای استفاده از رادیکال سولفات، می‌توان به انحلال‌پذیری بالا در محیط‌های آبی، واکنش‌پذیری غیرانتخابی، پایداری نسبی در دمای محیط، واکنش با اکثر آلاینده‌ها با پایه آلی و پایداری شیمیایی در سیستم‌های آبی اشاره نمود [۷]. پراکسید هیدروژن (H_2O_2) نیز برای حذف آلاینده‌ها به کار می‌رود. پراکسید هیدروژن ساده‌ترین پراکسید است. تجزیه این ماده باعث ایجاد رادیکال‌های هیدروکسیل ($OH^{\bullet}$) می‌شود که بیش از چند ثانیه در دسترس نمی‌باشند و در این مدت با خاصیت شدید اکسیدکنندگی خود، مواد آلی و معدنی را اکسید می‌کند [۸]. رادیکال هیدروکسیل و رادیکال سولفات هر دو اکسید کننده قوی محسوب می‌شوند. رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل در مجموعه‌ای از واکنش‌های زنجیره‌ای رادیکال که در آنها ترکیب آلی وجود دارد شرکت می‌کند [۹]. در استفاده توام از فرآیند ازن‌زنی و پرسولفات طبق معادلات زیر رادیکال آزاد سولفات تولید می‌شود و باعث افزایش چشمگیر فرآیند حذف آلاینده می‌گردد (روابط ۱ و ۲) [۱۰].

$$S_2O_8^{2-} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2\,HSO_4^{\bullet-} \quad (۱)$$

$$SO_4^{2-} + HO^{\bullet} \rightarrow SO4^{\bullet-} + OH^- \quad (۲)$$

همچنین در حین استفاده توام فرآیند ازن‌زنی و هیدروژن پراکساید، واکنش ۳ اتفاق می‌افتد [۱۱] (رابطه ۳).

$$H_2O_2 + O_3 \rightarrow OH^{\bullet} + O_2^{\bullet-} + O_2 \quad (۳)$$

عبدالعزیز و همکارانش در سال ۲۰۱۳ کارایی فرآیند ازن/پرسولفات را در ثبیت شیرابه محل دفن مورد مطالعه قرار دادند [۱۲]. رحمانی و همکارانش در سال ۲۰۱۶ فرآیند ازن‌زنی همراه پرسولفات بر روی کارایی حذف ترکیب دارویی سیروفلوکساسین مورد مطالعه قرار دادند. نتایج مطالعه نشان می‌دهد که در شرایط بهینه فرآیند، این فرآیند قادر است ۹۶ درصد از سیپروفلوکساسین اولیه را حذف نماید [۱۳]. وایت[1] و همکارانش در سال ۲۰۰۹ کارایی فرآیند ازن/هیدروژن پراکساید را در تجزیه آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین مورد مطالعه قرار دادند. نتایج این مطالعه نشان داد که بالاترین کارایی فرآیند در pH برابر ۱۰ و در پایین‌ترین میزان آلاینده به دست آمد [۱۴] گاگو فررو[2] و همکارانش در سال ۲۰۱۳ کارایی فرآیند ازن/هیدروژن پراکساید در حذف آلاینده بنزوفننون -۳ از محیط‌های آبی را مورد مطالعه قرار دادند [۱۵]. هدف از این مطالعه، بررسی توانایی رادیکال‌های پرسولفات و هیدروکسیل فعال شده با مولکول ازن در تجزیه (AB25) از پساب‌های ساختگی بود.

۲ـ بخش تجربی

۲ـ۱ـ مواد

پودر ماده رنگزای (AB25) با درجه خلوص ۹۹٫۷ درصد از شرکت الوان ثابت، پراکساید هیدروژن ۳۰ درصد، پتاسیم پرسولفات، اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم از شرکت‌های مرک و سیگما آلدریچ تهیه شد.

۲ـ۲ـ روش کار

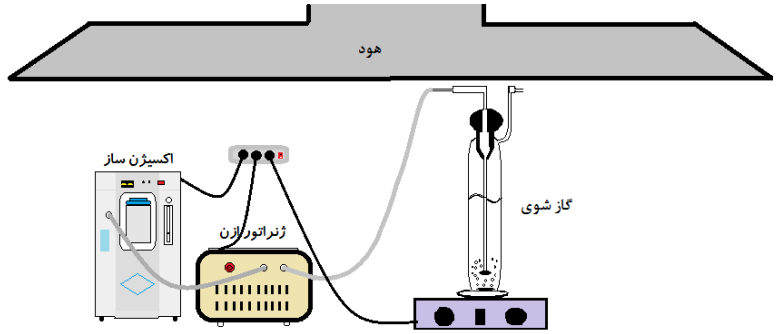
این مطالعه، یک مطالعه تجربی با رویکرد کاربردی بود که در یک پایلوت اندازه آزمایشگاهی و در دو بخش مجزا انجام گرفت. وسایل مورد استفاده شامل pH متر دیجیتال مدل Sensoal ساخت شرکت HACH، همزن مغناطیسی، اکسیژن‌ساز مدل پورسا ساخت شرکت ARDA کشور فرانسه، دستگاه مولد گاز ازن مدل ۷-۹-۱۱۰۷۵ ساخت شرکت ARDA کشور فرانسه با توان تولید ازن تا ۵ میلی‌گرم بر دقیقه در لیتر و گاز شوی یک لیتری از جنس پلکسی گلاس شرکت DURAN ساخت آلمان که در زیر هود با تهویه مناسب مورد بهره‌برداری قرار گرفت. تصویر شمایی پایلوت مورد استفاده در شکل ۱ ارایه شده است. در این مطالعه با استفاده روش آماری کلاسیک OFAT عوامل تاثیرگذار هر فرآیند در مراحل مختلف مورد بررسی قرار گرفت. عوامل اصلی تاثیرگذار بر فرآیند ازن/پرسولفات و محدوده مطالعه در جدول ۱ ارایه شده است.

1- Witte
2- Gago Ferrero

Archive of SID
www.SID.ir

جدول ۱: عوامل اصلی تاثیرگذار بر فرآیند و محدوده مطالعه [۱۳].

پارامترها	pH اولیه محیط	غلظت گاز ازن بر حسب (میلی‌گرم بر لیتر در دقیقه)	زمان واکنش برحسب (دقیقه)	آنیون پرسولفات (mg/l) پراکساید هیدروژن (mg/l)	غلظت اولیه ماده رنگزا (میلی‌گرم در لیتر)
محدوده	۳- ۱۱	۱- ۵	۵-۳۰	۰,۲۵ - ۱	۱۰-۱۰۰



شکل ۱: طرح شمایی پایلوت مورد استفاده.

بعد از شروع به کار در هر مرحله، محتویات داخل راکتور، توسط هم‌زن مغناطیسی با سرعت ۱۴۰ rpm هم زده شد. نمونه‌برداری توسط شیر تعبیه شده در گازشوی به میزان ۱۰ میلی‌لیتر در هر بار نمونه‌برداری صورت گرفت. غلظت ماده رنگزای (AB25) بر اساس مطالعات پیشین و همچنین انجام پویش طول موج ،در طول موج ۶۰۲ نانومتر [۱۶] و با استفاده از دستگاه DR6000 ساخت شرکت HACH اندازه‌گیری شد [۱۷]. هر مرحله از آزمایشات سه بار تکرار گردید و در نهایت میانگین نتایج با استفاده از رابطه ۴ در حذف ماده رنگزا گزارش شد.

$$E=(C_0-C_e/C_0)\times 100 \qquad (۴)$$

C_0 : غلظت اولیه آلاینده (mg/lit)، C_e: غلظت باقی‌مانده آلاینده (mg/lit)، E: کارایی حذف (%)

۳ـ نتایج و بحث

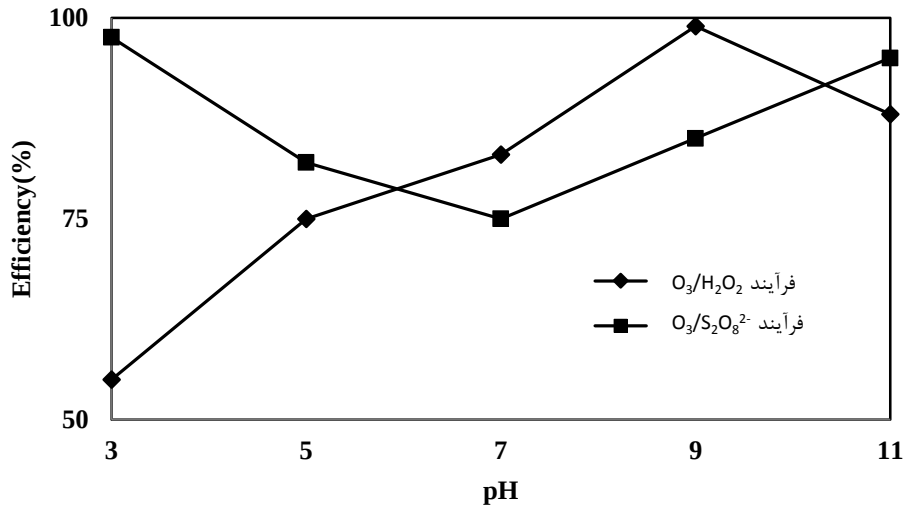
۳ـ۱ـ تعیین تاثیر زمان واکنش

در این بخش از مطالعه جهت تعیین زمان مورد نیاز برای رسیدن به بالاترین کارایی هر دو فرآیند، در شرایط یکسان و ثابت عوامل که شامل: pH برابر ۳، غلظت آنیون پرسولفات برابر ۰,۵ میلی‌گرم بر لیتر(در فرآیند ازن/پرسولفات)، pH برابر ۹ و غلظت هیدروژن پراکساید برابر ۰,۵ میلی‌لیتر در لیتر (در فرآیند ازن/هیدروژن پراکساید)، غلظت اولیه AB25 برابر۱۰ میلی‌گرم در لیتر در هر دو فرآیند، غلظت گاز ازن برابر ۵ میلی‌گرم در لیتر در دقیقه در هر دو فرآیند از بازه زمانی صفر تا ثابت شدن کارایی فرآیندها، نمونه‌برداری صورت گرفت و در نهایت زمان واکنش ۳۰ و ۲۰ دقیقه به ترتیب به عنوان زمان واکنش مناسب فرآیندهای ازن/ پراکساید هیدروژن و ازن/ پرسولفات تعیین شد. پس از این مدت زمان کارایی فرآیندها ثابت شد. در ادامه از این زمان برای هر یک از مراحل آینده استفاده شد. همان‌گونه که بدیهی است با افزایش مدت زمان حضور ازن به عنوان اکسید کننده در داخل راکتور و همچنین حضور هیدروژن پراکساید به عنوان منبع تولید رادیکال هیدروکسیل در فرآیند ازن/ پراکساید هیدروژن و پرسولفات پتاسیم به عنوان منبع تولید رادیکال سولفات، باعث افزایش تجزیه AB25 در هر دو فرآیند می‌گردد. اما همان‌گونه که نتایج نشان می‌دهد این افزایش کارایی، تا حد خاصی است و در زمانی از فرآیند، کارایی فرآیند به دلیل کاهش مقدار آلاینده و تجزیه کامل آلاینده ثابت شد. نتایج به دست آمده با نتایج مهرعلی‌پور و همکارانش در حذف آلاینده سفتریاکسون مطابقت دارد [۱۸].

۳ـ۲ـ تعیین تاثیر pH محیط بر کارایی فرآیندها

نتایج مطالعات تاثیر pH اولیه محیط در pHهای ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ بر کارایی فرآیندها در نمودار ۱ نشان داده شده است. در این مرحله، غلظت اولیه AB25 برابر ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، میزان غلظت آنیون

Archive of SID
www.SID.ir



نمودار ۱: تاثیر pH محیط بر کارایی فرآیندها (غلظت اولیه AB25=۱۰ میلی‌گرم در لیتر، پرسولفات= ۰,۵ میلی‌گرم در لیتر، هیدروژن پراکساید=۰/۵میلی‌لیتر در لیتر، دوز ازن =۵ میلی‌گرم در دقیقه بر لیتر، زمان واکنش= ۲۰ دقیقه در فرآیند ازن/پرسولفات و۳۰ دقیقه در فرآیند ازن/ هیدروژن پراکساید).

پرسولفات ۰,۵ میلی‌گرم در لیتر (فرآیند ازن /پرسولفات) و ۰,۵ میلی‌لیتر در لیتر (فرآیند ازن/هیدروژن پراکساید)، غلظت ازن ورودی ۵ میلی‌گرم در لیتر در دقیقه و زمان واکنش بهینه ۳۰ و ۲۰ دقیقه به ترتیب برای فرآیند ازن/هیدروژن پراکساید و ازن/پرسولفات (براساس نتایج بخش ۳-۱) بود. نتایج حاکی از تاثیرگذاری بالای pH محیط بر کارایی هر دو فرآیند است. در فرآیند ازن/ پرسولفات در pH برابر ۳؛ حداکثر کارایی حذف ۹۷,۵۸ درصد به دست آمد. اما در فرآیند ازن/هیدروژن پراکساید، نتایج نشان داد که در pH برابر ۹ کارایی بالاتری نسبت به سایر مقادیر pH دارد. و در این مقدار کارایی فرآیند برابر ۹۸,۹۶ درصد به دست آمد.

از عوامل تاثیرگذار بر فرآیندهای اکسایش پیشرفته، pH محیط است. سرعت واکنش‌های شیمیایی به pH محیط بستگی دارد و به صورت مستقیم یا غیرمستقیم بر فرآیند تاثیرگذار است. در فرآیندهای AOPs تغییرات pH از طریق تولید رادیکال‌ها بر میزان اکسایش تاثیرگذار است [۱۹]. در فرآیند ازن/پرسولفات pH محیط تعیین‌کننده میزان رادیکال تولیدی سولفات است. درpH اسیدی (رابطه ۱)، یون هیدروژن به همراه عامل فعال‌کننده باعث تولید رادیکال سولفات از آنیون پرسولفات می‌شود که قدرت اکسیدکنندگی قوی‌تری نسبت به رادیکال هیدروکسیل و مولکول ازن دارد و به همراه مولکول ازن باعث تخریب ماده آلی می‌گردد. در pH قلیایی نیز رادیکال پرسولفات در حضور یون هیدروکسیل تولید می‌شود (رابطه ۲) و به همراه رادیکال هیدروکسیل باعث از بین بردن آلاینده آلی می‌گردد. بنابراین انتظار می‌رود که در pH اسیدی و قلیایی بازده فرآیند حداکثر مقدار خود باشد که نتایج به دست آمده بیانگر این موضوع است. مطالعات پیشین نیز بیانگر این است که فرآیند ازن/پرسولفات در pH اسیدی و هم pH قلیایی دارای کارایی مناسبی است. حمید عبدالعزیز[1] در سال ۲۰۱۳ و رحمانی در سال ۲۰۱۵، بالاترین کارایی فرآیند ازن پرسولفات را در حذف آلاینده، در pH برابر ۳ گزارش کردند [۱۳، ۲۰]. اما در فرآیند ازن/ هیدروژن پراکساید، pH تعیین‌کننده میزان تولید رادیکال هیدروکسیل از تجزیه هیدروژن پراکساید توسط مولکول ازن می‌باشد. سازوکار غالب در تجزیه آلاینده، رادیکال‌های هیدروکسیل آزاد شده طی واکنش مولکول ازن و هیدروژن پراکساید می‌باشد. در pH قلیایی یک رابطه متناسب بین یون‌های هیدروکسیل(OH^-) و مولکول ازن وجود دارد و باعث تولید مقادیر مناسبی از رادیکال هیدروکسیل شده (OH°) و همین امر باعث بالا بردن کارایی فرآیند می‌شود اما با کاهش pH محیط به دلیل افزایش میزان یون‌های هیدروژن و کاهش یون‌های هیدروکسیل، باعث تجزیه بیشتر مولکول ازن شده و باعث تولید مقادیر زیادی ترکیب HO_2^- می‌شود (طبق روابط ۵ تا ۷) که به عنوان رادیکال اسکاونجر عمل نموده و با ترکیب با مولکول ازن باعث دو عامل منفی کاهش غلظت محلول مولکول ازن و تجزیه هیدروژن پراکساید به ترکیبات غیرفعال و عدم تولید رادیکال هیدروکسیل می‌گردد [۲۱]. نتایج به دست آمده از این مطالعه با نتایج استنیسوا پوپیل و همکارانش

1- Hamid Abdolaziz

Archive of SID
www.SID.ir

که کارایی فرآیند ازن‌زنی ساده و فرآیند پراکسون در تجزیه دی بوتیل سولفید را مورد بررسی قرار داده‌اند مطابقت دارد. در این مطالعه بهترین کارایی فرآیند در pH قلیایی به دست آمد [۲۲].

$$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2 \quad (۵)$$

$$HO^{2-} + O_3 \rightarrow OH^\bullet + O_2^{\bullet-} + O_2 \quad (۶)$$

$$HO_2^- + OH^\bullet \rightarrow H_2O^\bullet + OH \quad (۷)$$

۳ـ۳ـ تعیین تاثیر غلظت آنیون پرسولفات و هیدروژن پراکساید بر کارایی فرآیندها

بعد از بررسی تاثیر pH و تعیین pH مناسب و زمان واکنش مناسب، در مرحله بعد تاثیر حضور آنیون پرسولفات در فرآیند ازن/پرسولفات و پراکساید هیدروژن در فرآیند ازن/ پراکساید هیدروژن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این مرحله از مطالعه در نمودار ۲ ارایه شده است. در pH و زمان واکنش بهینه هر یک از فرآیندها غلظت‌های مختلف به محیط واکنش اضافه گردید و میزان تاثیر این مواد بر حذف AB25 در هر یک از فرآیندها سنجیده شد. همان‌گونه که از نتایج بر می‌آید افزایش حضور آنیون پرسولفات به عنوان منبع تولید رادیکال سولفات و پراکساید هیدروژن به عنوان منبع رادیکال هیدروکسیل تا حد خاصی باعث افزایش تولید این رادیکال‌ها شده و این رادیکال باعث تجزیه AB25 می‌گردد. در ادامه افزایش هر دو عامل اکسیدکننده باعث کاهش کارایی فرآیندها می‌شود.

آنیون پرسولفات با داشتن دو الکترون به عنوان یک اکسیدان قوی محسوب می‌شود که طی واکنش‌هایی در حضور فعال‌کننده‌ها باعث تولید رادیکال آزاد سولفات با قدرت اکسایش و احیای بالاست که توان اکسیدکردن مواد آلی را دارد [۲۳]. رادیکال پرسولفات یکی از تاثیرگذارترین عوامل اکسیدکننده است که توانایی تجزیه ترکیبات آلی مقاوم به دی‌اکسیدکربن؛ آب و اسیدهای معدنی را دارد. این رادیکال نه تنها توانایی حمله به ترکیبات آلی به صورت مستقیم و تجزیه آنها را دارد بلکه قادر است به‌صورت غیرمستقیم با آب و یون‌های هیدروکسیل وارد واکنش شده و رادیکال‌های هیدروکسیل تولید نماید که خود عامل مهمی در تجزیه مواد آلی به شمار می‌رود. (روابط ۱۱-۸) [۲۴].

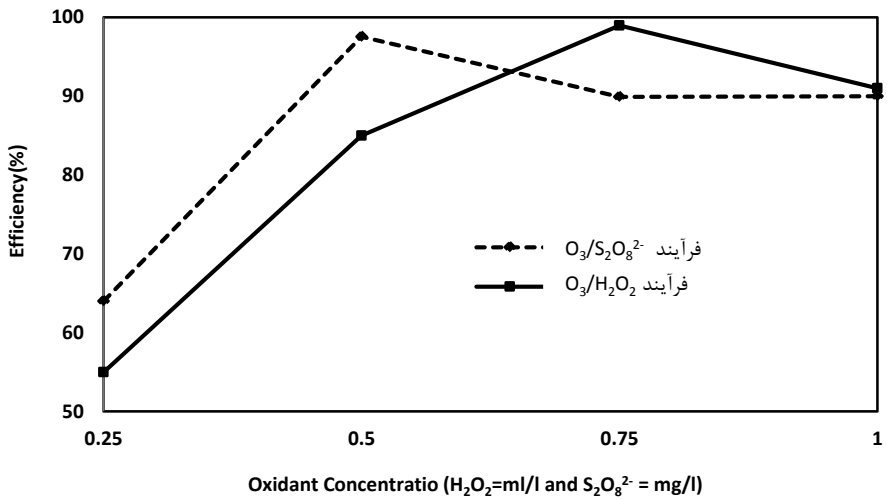
$$S_2O_8^{2-} \rightarrow 2SO_4^{\bullet-} \quad (۸)$$

$$SO_4^{\bullet-} + M \rightarrow Product \quad (۹)$$

$$SO_4^{\bullet-} + H_2O \rightarrow HO^\bullet \quad (۱۰)$$

$$HO^\bullet + M \rightarrow Product \quad (۱۱)$$

با افزایش غلظت ماده اکسید کننده به بیش از مقدار بهینه، رادیکال پرسولفات از طرفی به عنوان رادیکال اسکاونجر عمل کرده و به عاملی برای تبدیل رادیکال سولفات به پرسولفات عمل می‌کند و به طور کلی باعث از بین رفتن رادیکال‌های سولفات می‌شود.



نمودار۲: تاثیر غلظت عوامل اکسید کننده بر کارایی فرآیندها (غلظت اولیه AB25=۱۰میلی‌گرم در لیتر، مقدار ازن=۵ میلی‌گرم در دقیقه بر لیتر، زمان واکنش و pH= ۲۰ دقیقه و ۳ در فرآیند ازن/پرسولفات و۳۰ دقیقه و ۹ در فرآیند ازن/ پراکساید هیدروژن).

www.SID.ir

نتایج به دست آمده با مطالعه هوی ژانگ[1] و همکارانش در سال ۲۰۱۳ بر روی حذف بیس فنل‌آ با فرآیند پرسولفات فعال‌شده به روش الکتریکی انجام داده‌اند هم‌خوانی دارد [۲۵]. همچنین مطالعات دیگر بر روی حذف ماده رنگزای نارنجی ۷ با فرآیند مذکور با افزایش غلظت پرسولفات از ۲ به ۱۲ میلی‌مولار بازده افزایش یافته است و در ادامه ثابت مانده است [۲۶]. عسگری و همکارانش در ۲۰۱۶، کارایی فرآیند ازن/پرسولفات در حضور امواج فراصورت در حذف مترونیدازول را مورد بررسی قرار دادند. نتایج بیانگر این است که در غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر آنیون پرسولفات در دامنه ۱۰۰۰-۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر دارای بیشترین کارایی حذف مترونیدازول است [۲۷]. این رفتار پرسولفات را می‌توان با واکنش زیر (رابطه شماره ۱۲) توصیف نمود.

$$S_2O_8^{2-} + SO_4^{\bullet-} \rightarrow S_2O_8^{\bullet-} + SO_4^{2-} \quad (۱۲)$$

نتایج ارایه شده بیانگر این موضوع است که حضور هیدروژن پراکساید در غلظت‌های مختلف بر انجام واکنش بهمراه مولکول ازن تاثیرگذار است. همان‌گونه که از نتایج مشخص است با تغییر میزان غلظت هیدروژن پراکساید در محیط کارایی فرآیند نیز دستخوش تغییر قرار می‌گیرد. بطور کلی در فرآیند ازن/ هیدروژن پراکساید مولکول ازن با فرم دپروتئینه هیدروژن پراکساید طبق روابط ۱۷-۱۳ واکنش می‌دهد.

$$H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^+ \quad (۱۳)$$

$$O_3 + HO_2^- \rightarrow HO_2^{\bullet} + O_3^{\bullet-} \quad (۱۴)$$

$$HO_2^{\bullet} \rightarrow H^+ + O_2^{\bullet-} \quad (۱۵)$$

$$O_2^{\bullet-} + O_3 \rightarrow O_2 + O_3^{\bullet-} \quad (۱۶)$$

$$O_3^{\bullet-} + H^+ \rightarrow HO_3^{\bullet} \quad (۱۷)$$

با افزایش میزان نسبت بهینه هیدروژن پراکساید نسبت به میزان گاز ازن در داخل محیط انجام واکنش، واکنش‌های سری ثانویه یا واکنش‌های جانبی انجام می‌گیرند که در نهایت باعث مصرف رادیکال هیدروکسیل و تولید ترکیباتی می‌شود که به مانند رادیکال هیدروکسیل فعال نیستند یا ترکیبات غیرفعالی هستند. واکنش‌های سری ثانویه در روابط ۱۸-۲۰ ارایه شده است [۲۸]. اوتریلا و همکارانش در سال ۲۰۱۳ حذف دی فتیل اتالات را از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار داده‌اند. نتایج مشخص نمود که کارایی فرآیند با افزایش میزان غلظت هیدروژن پراکساید از ۰,۴۵ تا ۱,۸ میلی‌مول بر لیتر باعث افزایش کارایی شده است که میزان افزایش کارایی در غلظت های نزدیک به ۱,۸ میلی مول بر لیتر بسیار ناچیز است [۳۰].

$$HO^{\bullet} + O_3 \rightarrow HO_4^{\bullet} \quad (۱۸)$$

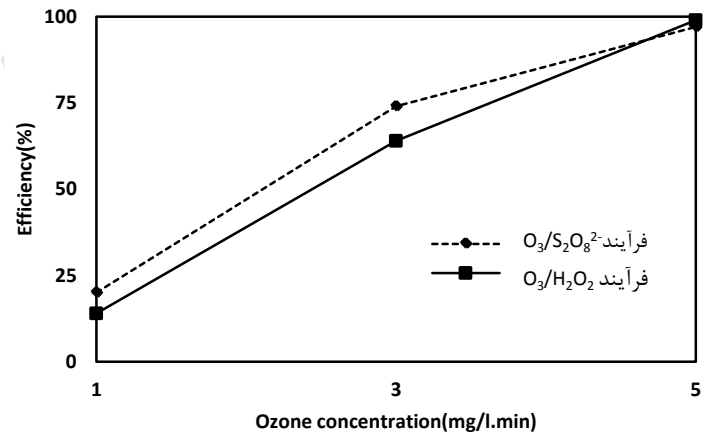
$$HO_4^{\bullet} \rightarrow HO_2^{\bullet} + O_2 \quad (۱۹)$$

$$HO_4^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow O_3 + O_2 + H_2O \quad (۲۰)$$

۳-۴- تعیین تاثیر غلظت ازن بر کارایی فرآیندها

در این بخش از مطالعه و در شرایط بهینه به دست آمده هر یک از فرآیندها، غلظت‌های مختلفی از گاز ازن (۱، ۳ و ۵ میلی‌گرم در دقیقه در لیتر) وارد راکتور با غلظت AB25 برابر ۱۰ میلی‌گرم در لیتر شده و کارایی هر دو فرآیند با تغییر این مقدار ازن سنجیده شد. نتایج ارایه شده در نمودار ۳ بیانگر این موضوع است که با افزایش دبی ازن ورودی به محفظه واکنش کارایی هر دو فرآیند افزایش می‌یابد.

1- Zhang



نمودار ۳: تاثیر غلظت گاز ازن بر کارایی فرآیندها (غلظت اولیه AB25=۱۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان واکنش، غلظت پرسولفات و pH= ۲۰ دقیقه، ۰,۵ میلی‌گرم در لیتر و ۳ در فرآیند ازن/پرسولفات و ۳۰ دقیقه، ۰,۷۵ میلی‌لیتر در لیتر و ۹ در فرآیند ازن/ هیدروژن پراکساید).

Archive of SID
www.SID.ir

افزایش میزان غلظت ورودی ازن به محفظه واکنش باعث افزایش غلظت ازن محلول در محیط می‌گردد و از آنجایی‌که ازن دارای نقش دوگانه به عنوان عامل تولیدکننده رادیکال‌های اکسید کننده از ترکیبات آنیون پرسولفات و هیدروژن پراکساید و انجام اکسایش غیر مستقیم و مستقیم توسط خود مولکول ازن می‌باشد. انتظار می‌رود با افزایش دبی ازن ورودی به راکتور، کارایی فرآیند افزایش یابد که نتایج به دست آمده تاییدکننده این امر می‌باشد. مطالعه‌ای که توسط وانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۳ بر روی رنگبری ماده رنگزای اسید نارنجی ۲ صورت گرفته است مشخص نمود که با افزایش دبی ازن از ۳۵ به ۱۱۸ میلی‌گرم در لیتر کارایی حذف از ۸۰ به ۹۸ درصد افزایش یافت [۲۹].

۳ـ۵ـ تعیین تاثیر غلظت AB25 بهینه بر کارایی فرآیند

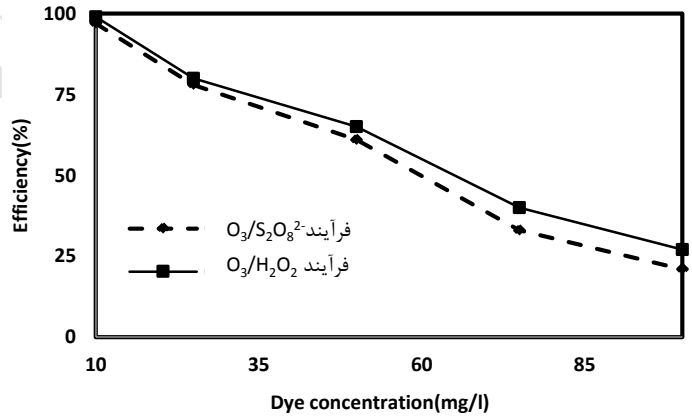
در این بخش، در شرایط بهینه عوامل مؤثر هر یک از فرآیندها، غلظت‌های مختلف AB25 (۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰میلی‌گرم در لیتر) را وارد محیط واکنش نموده و کارایی فرآیندها بررسی شد. نتایج ارایه شده در نمودار۴ بیانگر این موضوع است که با افزایش AB25 کارایی هر دو فرآیند کاهش می‌یابد.

همان‌گونه که مشخص است غلظت AB25 در غلظت‌های مختلف در محیط یافت می‌شود. بنابراین تعیین تاثیر غلظت اولیه AB25 بر کارایی فرآیندها از جمله فرآیندهای مورد مطالعه و انتخاب روش مناسب بر اساس غلظت اولیه و کارایی فرآیند امری ضروری است. بدیهی است که با افزایش غلظت آلاینده در محیط باعث مصرف بیشتر مواد اکسیدان مانند رادیکال سولفات؛ رادیکال هیدروکسیل و مولکول ازن می‌شود. کاهش بازده حذف با افزایش میزان حضور آلاینده را می‌توان اینگونه تفسیر نمود که در شرایطی که تمامی عوامل از قبیل میزان ازن ورودی، غلظت پرسولفات، رادیکال هیدروکسیل و زمان واکنش ثابت است در این حالت میزان مشخص و ثابتی از رادیکال سولفات، رادیکال هیدروکسیل و مولکول ازن به عنوان عوامل اکسید کننده تولید و وارد محفظه واکنش می‌شود زیرا میزان غلظت ازن ورودی و میزان آنیون پرسولفات و هیدروژن پراکساید موجود در محفظه واکنش ثابت می‌باشد. در این حالت غلظت اولیه آلاینده، به عنوان مصرف‌کننده عوامل اکسیدکننده افزایش می‌یابد در نتیجه فرآیند تجزیه آلاینده در غلظت‌های بالا به دلیل حضور بیشتر آلاینده در محیط به صورت کامل صورت نمی‌گیرد و باعث کاهش بازده و تولید محصولات حد واسط می‌گردد. نتایج به دست آمده از این مطالعه با نتایج مطالعه ادریان[1] و همکارانش در سال ۲۰۱۱ و هوانگ [2] و همکارانش در سال ۲۰۱۲ هم‌خوانی دارد و در این مطالعات نیز بالاترین کارایی فرآیندها در پایین ترین مقدار آلاینده مشاهده شد [۳۰، ۳۱].

۳ـ۶ـ تعیین تاثیر عوامل موثر بر کارایی فرآیندها و معدنی‌سازی

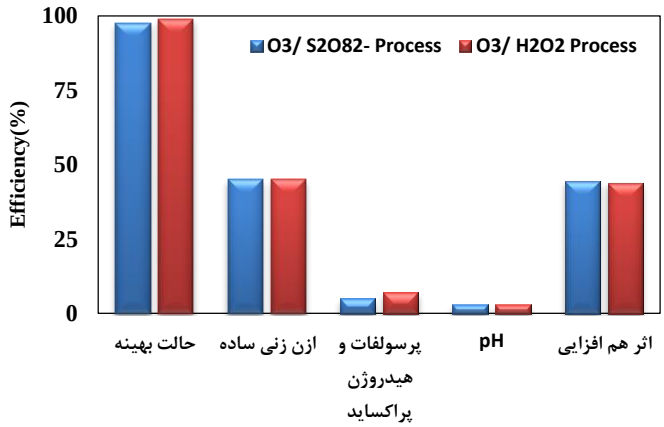
در این مرحله، بصورت جداگانه تاثیر عوامل مورد مطالعه در هر یک از فرآیندها مورد بررسی قرار گرفت. عامل ازن‌زنی ساده؛ آنیون پرسولفات؛ pH محیط در فرآیند ازن/ پرسولفات و ازن‌زنی ساده؛ هیدروژن پراکساید؛ pH محیط در فرآیند ازن/ هیدروژن پراکساید عوامل مهم فرآیندها می‌باشند که کارایی تفکیکی شده هر کدام در نمودار ۵ نمایش داده شده است.

1- Adrian
2- Huang



نمودار ۴: تاثیر غلظت اولیه AB25 بر کارایی فرآیندها (غلظت گاز ازن، زمان واکنش، غلظت پرسولفات و pH: ۵ میلی‌گرم در لیتر، ۲۰ دقیقه، ۰,۵ میلی‌گرم در لیتر و ۳ در فرآیند ازن/پرسولفات و ۵ میلی‌گرم در لیتر، ۳۰ دقیقه، ۰,۷۵ میلی‌لیتر در لیتر و ۹ در فرآیند ازن/ هیدروژن پراکساید).

Archive of SID
www.SID.ir



نمودار ۵: تعیین تاثیر متقابل عوامل مؤثر مورد مطالعه بر روی یکدیگر در شرایط بهینه هر فرآیند.

هدف از این بخش، تعیین تاثیر نسبی هر کدام از عوامل بر کارایی فرآیندها و اثر هم‌افزایی عوامل در شرایط بهینه هر یک از فرآیندها بود. بر اساس نسبت هم‌افزایی (R)، در فرآیند ازن/ پرسولفات و ازن/ هیدروژن پراکساید به ترتیب ۱,۸۳ و ۱,۷۹ به دست آمد که بیانگر هم‌افزایی عوامل مورد مطالعه در هر دو فرآیند می‌باشد.

مطالعه تاثیر پارامترهای دخیل در مطالعه می‌تواند به خوبی رابطه متقابل بین عوامل را مشخص نماید. در این مطالعه ازن به عنوان عامل اکسیدکننده مستقیم و عامل فعال‌سازی رادیکال رادیکال سولفات، آنیون پرسولفات به عنوان منبع تولید رادیکال‌های سولفات، pH محیط در فرآیند ازن/ پرسولفات و ازن به عنوان عامل اکسید کننده مستقیم و عامل فعال‌سازی رادیکال هیدروکسیل، پراکساید هیدروژن به عنوان منبع تولید رادیکال‌های هیدروکسیل، pH محیط در فرآیند ازن/ پراکساید هیدروژن به عنوان اصلی‌ترین عوامل تاثیرگذار محسوب می‌شوند. نتایج نشان داد که هر یک از عوامل بصورت مجزا دارای بازده خیلی پایین‌تری نسبت به استفاده توام عوامل می‌باشند. طی مطالعه‌ای که توسط هوی ژانگ در حذف بیس فنل‌آ با استفاده از فرآیند الکتروپرسولفات انجام داده است تاثیرگذاری عوامل پرسولفات به تنهایی یون آهن سه ظرفیتی و پرسولفات، جریان الکتریکی(EC)، جریان الکتریکی و یون آهن سه ظرفیتی، جریان الکتریکی و پرسولفات و پرسولفات و جریان الکتریکی و یون آهن سه ظرفیتی را مورد مطالعه قرار داده است و نتایج مطالعه وی نشان می‌دهد که بالاترین کارایی مربوط به استفاده از سه عامل پرسولفات جریان الکتریکی و یون آهن سه ظرفیتی است [۲۵]. همچنین باید اشاره شود که یکی از شاخص‌های اصلی تعیین میزان معدنی‌سازی در فرآیندهای اکسایش، COD است. این شاخص میزان اکسیژن مورد نیاز جهت معدنی‌سازی را نمایش می‌دهد. بالاتر بودن این عدد بیانگر پیشروی بیشتر واکنش بسوی معدنی‌سازی کامل است. در این مطالعه و شرایط بهینه فرآیند ازن/ پرسولفات و فرآیند ازن/هیدروژن پراکساید به ترتیب برابر ۷۸ و ۷۴ درصد حذف COD به دست آمد. معدنی‌سازی بالاتر نیازمند صرف زمان بیشتر فرآیند است. نتایج مطالعه، با نتایج به دست آمده مطالعه پانیزا[1] و همکارانش هم‌خوانی دارد.

۴ـ نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد عوامل مورد مطالعه در هر فرآیند تاثیر چشم‌گیری در کارایی هر دو فرآیند دارند. بیشترین کارایی فرآیند ازن/پرسولفات در pH اسیدی (pH=۳) مشاهده شد. با افزایش pH تا محدوده قلیایی (pH=۱۱) کاهش و مجددا افزایش یافت. کارایی فرآیند با تغییرات افزایشی پرسولفات تا حد مشخصی دارای رابطه مستقیم است. افزایش غلظت اولیه آلاینده، کاهش کارایی فرآیند را به دنبال داشت و بیشترین میزان حذف AB25 در پایین‌ترین غلظت انتخابی آلاینده صورت گرفت. بیشترین کارایی فرآیند ازن/ هیدروژن پراکساید در pH قلیایی (pH=۹) مشاهده شد. با کاهش pH تا محدوده اسیدی کاهش یافت. کارایی فرآیند با تغییرات افزایشی هیدروژن پراکساید تا حد مشخصی دارای رابطه مستقیم است. افزایش غلظت اولیه آلاینده، کاهش کارایی فرآیند را به دنبال داشت و بیشترین میزان حذف AB25 در پایین‌ترین غلظت آلاینده صورت گرفت. زمان واکنش به عنوان یک رکن اصلی در طراحی حجم واحدهای تصفیه محسوب می‌شود که در تمامی مطالعات به تعیین مقدار این عامل اشاره شده است. با افزایش زمان واکنش بهینه در فرآیندهای مختلف نیازمند حجم بالایی از واحد و در نتیجه افزایش هزینه راهبری فرآیند خواهیم بود. بنابر نتایج ارایه شده، زمان واکنش این فرآیندها از نظر اقتصادی بسیار مقرون به صرفه می‌باشند. همچنین این فرآیندها به دلیل عدم تولید هرگونه باقی‌مانده، به عنوان فرآیند دوستدار محیط‌زیست شناخته می‌شوند.

1- Panizza

Archive of SID
www.SID.ir

تشکر و قدردانی

پژوهش اخیر با استفاده از منابع مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان به انجام رسیده است که نویسندگان مقاله از همکاری آن معاونت کمال تشکر را دارند.

۵ـ مراجع

1. M. H. Rasoulifard, M. Fazli, M. Inanlou, R. Ahmadi. Evaluation of the effectiveness of process in removal trace anthraquinone CI Acid Blue 25 from wastewater. *Chem. Eng. Com.* 202(2015), 467-74.
2. K. Balapure, N. Bhatt, D. Madamwar. Mineralization of reactive azo dyes present in simulated textile waste water using down flow microaerophilic fixed film bioreactor. *Bioresource Technol.* 175(2015), 1-7.
3. E. Yarahmadi, kh. Didehban, M. Shabanian, S. High-performance starch-modified graphene oxide/epoxy nanocomposite coatings: A glimpse at cure kinetics and fracture behavior. *Prog. Color Colorants Coat*. 6(2018),55-62.
4. F. J. Beltrán, F. J. Rivas, R. Montero-de-Espinosa. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO_2 slurry reactor. *Appl Catal B-Environ.* 39(2002), 221-31.
5. MS. Lucas, JA. Peres, GL. Puma. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O_3, O_3/UV and O_3/UV/H_2O_2) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Sep Purif Technol*. 72(2010), 235-41.
6. R. Salehi, F.Dadashian, E. Ekrami. Acid *dyes r*emoval from textile wastewater using waste cotton activated carbon: Kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. *Prog. Color Colorants Coat.* 6(2018):9-20.
7. N. Masomboon, C. Ratanatamskul, M-C. Lu. Chemical oxidation of 2, 6-dimethylaniline by electrochemically generated Fenton's reagent. J Hazard Mater. 176(2010), 92-8.
8. T. F. Brewer, F. J. Garcia, C. S. Onak, K. S. Carroll, C. J. Chang. Chemical approaches to discovery and study of sources and targets of hydrogen peroxide redox signaling through NADPH oxidase proteins. *Annu Rev Biochem.* 84(2015), 765-90.
9. Z. Y. Gu, Z. Zhong, Z. Qiu, F. C. Sun, Z. L. Zhang. Potential for *persulfate degradation of semi volatile organic compounds contamina*tion. Adv Mat Res. 651(2013), 109-14.
10. A. Rahmani, J. Mehralipour, S. Majidi. Performance evaluation of ozonation combined with persulfate application for removal of furfural from aqueous solutions. *J. Environ Health Eng*. 4(2017), 115-125.

۱۱. ج. مهرعلی‌پور، ع. ر. دیاری، ه. رضایی وحیدیان، م. ر. سمرقندی، ف. عزیزی،بهینه‌سازی فرآیند الکتروپراکسون با بهره‌گیری از مدل آماری رویه پاسخ در رنگبری ماده رنگزای اسید نارنجی ۷ از پساب ساختگی. *نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ*. (۱۳۹۵)۱۰، ۲۵۸-۲۴۷.

12. S. S. Abu Amr, H. A. Aziz, M. N. Adlan. Optimization of stabilized leachate treatment using ozone/persulfate in the advanced oxidation process. *Waste Manage*. 33(2013), 1434-41.
13. A. Rahmani, A. Shabanlo, S. Majidi, M. Tarlani, J. Mehralipour. Efficiency of ciprofloxacin (CIP) removal from pharamaceutical effelunt using the ozone/persulfate (O3/PS) process. *J. Water Wastewater*. 7(2016),25-32.
14. B. De Witte, J. Dewulf, K. Demeestere, H. Van Langenhove. Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water. *J Hazard Mater*.161(2009), 701-708.
15. P. Gago-Ferrero, K. Demeestere, M. Silvia Díaz-Cruz, D. Barceló. Ozonation and peroxone oxidation of benzophenone-3 in water: Effect of operational parameters and identification of intermediate products. S*ci Total Environ.* 443 (2013), 209-217.
16. H. Ghodbane, O. Hamdaoui. Decolorization of antraquinonic dye, CI Acid Blue 25, in aqueous solution by direct UV irradiation, UV/H_2O_2 and UV/Fe(II) processes. *Chem Eng. J.* 160(2010), 226-231.
17. C. Way. Standard methods for the examination of water and wastewater. 2012.
18. M. Samarghandi, A. Shabanlo, E. Nazari, M. Sadra, J. Mehralipour. Efficiency of electro/persulfate (eps) process in degrading high concentrations of ceftriaxone in pharmaceutical effluents. *J. Water Wastewater*. 4(2016), 29-37.
19. S. Rahim Pouran, A. A. Abdul Raman, W. M. A. Wan Daud. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *J Clean Prod.* 64(2014), 24-35.
20. S. S. Abu Amr, H. A. Aziz, M. N. Adlan. Optimization of stabilized leachate treatment using ozone/persulfate in the advanced oxidation process. *Waste Manage.* 33(2013), 1434-41.
21. Y. Liu, J. Jiang, J. Ma, Y. Yang, C. Luo, X. Huangfu, et al. Role of the propagation reactions on the hydroxyl radical formation in ozonation and peroxone (ozone/hydrogen peroxide) processes. *Water Res.* 68(2015), 750-758.
22. S. Popiel, T. Nalepa, D. Dzierżak, R. Stankiewicz, Z. Witkiewicz. Rate of dibutylsulfide decomposition by ozonation and the O_3/H_2O_2 advanced oxidation process. *J Hazard Mater*. 164(2009), 1364-71.
23. S. Yang, P. Wang, X. Yang, G. Wei, W. Zhang, L. Shan. A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: Microwave-activated persulfate oxidation. *J Environ. Sci.* 21(2009), 1175-80.
24. N. Ta, J. Hong, T. Liu, C. Sun. Degradation of atrazine by microwave-assisted electrodeless discharge mercury lamp in aqueous solution. *J Hazard Mater*.138(2006),187-94.
25. H. Lin, J. Wu, H. Zhang. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by a novel electro/Fe^{3+}/peroxydisulfate process. *Sep Purif Technol.* 117(2013), 18-23.
26. J. Wu, H. Zhang, J. Qiu. Degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe^{2+}/peroxydisulfate process. *J Hazard Mater.* 215(2012), 138-45.
27. A. Seidmohammadi, G. Asgari, L. Torabi. Removal of Metronidazole using ozone activated persulfate from aqua solutions in presence of ultrasound. *J. Mazan Uni of Mel Sci.* 26(2016), 160-73.
28. NA. Medellin-Castillo, R. Ocampo-Pérez, R. Leyva-Ramos, M. Sanchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, JD. Méndez-Díaz. Removal of

www.SID.ir

diethyl phthalate from water solution by adsorption, photo-oxidation, ozonation and advanced oxidation process (UV/H_2O_2, O_3/H_2O_2 and O_3/activated carbon). *Sci Total Environ.* 442(2013), 26-35.
29. B. Bakheet, S. Yuan, Z. Li, H. Wang, J. Zuo, S. Komarneni, Y. Wang. Electro-peroxone treatment of Orange II dye wastewater. *Water Res.* 47(2013), 6234-43.
30. M. Sui, S. Xing, L. Sheng, S. Huang, H. Guo. Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst. *J Hazard Mater.* 227(2012), 227-36.
31. A. Prieto, M. Möder, R. Rodil, L. Adrian, E. Marco-Urrea. Degradation of the antibiotics norfloxacin and ciprofloxacin by a white-rot fungus and identification of degradation products. *Bioresource Technol.* 95(2010), 987-95.

Archive of SID

www.SID.ir