

Removal of Paraquat from Aqueous Solution Using Fenton and Fenton-like Processes

Sahar Mirzaei¹,
Mahdi Farzadkia²,
Ahmad Jonidi Jafari²,
Ali Esrafil³

¹ MSc Student in Environmental Health Engineering, School of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

² Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

³ Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

(Received November 16, 2016 Accepted April 10, 2017)

Abstract

Background and purpose: Paraquat (PQ) is a bipyridinium herbicide that is very soluble in water. This non-selective contact herbicide is widely used in agriculture for weed control. In addition to the environmental impact, paraquat affects the entire body, especially the respiratory system, central nervous system and lymph nodes. In this study degradation of paraquat was investigated using Fenton and Fenton like processes.

Materials and methods: This research was an experimental study in laboratory scale batch reactor (1L). During these processes, the effects of pH, Fenton and Fenton like agent concentrations (Fe^{2+} , Fe^{3+} and H_2O_2) and initial concentration of paraquat in the removal efficiency were studied. The residual PQ concentration and the amount of organic carbon removal were measured by HPLC (259nm) and TOC measurement device, respectively.

Results: Fenton like and Fenton processes could remove 86.44% and 84.53% of paraquat under optimal condition (pH=3, H_2O_2 =29.4 mM, Fe=0.9 mM, PQ=0.194 mM) in 120 minutes, respectively. The TOC removal in Fenton like and Fenton processes was 52.15% and 45%, respectively. The PQ removal by Fenton and Fenton like process followed a pseudo-first order reaction kinetic model.

Conclusion: Fenton process showed better performance in removal of PQ than Fenton process. So, it can be used as an appropriate and a supplementary treatment process in removing PQ from aqueous solution or final purification in a longer reaction time.

Keywords: advanced oxidation, Fenton, Fenton like, Paraquat, wastewater

J Mazandaran Univ Med Sci 2017; 27 (149):151-166 (Persian).

حذف پاراکوات از محلول های آبی با استفاده از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فنتون و شبه فنتون

سحر میرزایی^۱
مهدی فرزادکیا^۲
احمد جنیدی جعفری^۲
علی اسرافیلی^۳

چکیده

سابقه و هدف: پاراکوات علف کشی تماسی، غیرانتخابی، حلال در محلول های آبی و مهم ترین علف کش از دسته بی پیریدیل ها است. علاوه بر اثرات مخرب زیست محیطی، این ترکیب کل سیستم بدن به خصوص سیستم ریوی، اعصاب مرکزی و غدد لنفاوی را درگیر می کند. هدف از این مطالعه بررسی کارایی میزان تجزیه پذیری سم پاراکوات با استفاده از فرآیندهای فنتون و شبه فنتون بوده است.

مواد و روش ها: در مطالعه تجربی حاضر اثر متغیرهای pH، غلظت عامل های فنتون و شبه فنتون (Fe^{3+} و H_2O_2 ، Fe^{2+}) و غلظت اولیه آلاینده مذکور بر راندمان حذف سم پاراکوات در مقیاس آزمایشگاهی توسط راکتور یک لیتری به روش ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. غلظت پاراکوات باقی مانده و میزان حذف کربن آلی به ترتیب با استفاده از دستگاه HPLC مجهز به دکتور UV-visible در طول موج 259nm و TOC سنج اندازه گیری شد.

یافته ها: فرآیندهای شبه فنتون و فنتون به ترتیب قادر به حذف ۸۶/۴۴ درصد و ۸۴/۵۳ درصد سم پاراکوات تحت شرایط بهینه ($Fe^{3+}=Fe^{2+}=0.9mM$, $PQ=0.194mM$, $pH=3$, $H_2O_2=29.4mM$) در زمان ۱۲۰ دقیقه می باشند. میزان حذف TOC در فرآیندهای شبه فنتون و فنتون به ترتیب برابر ۵۲/۱۵ درصد و ۴۵ درصد می باشد. نتایج حاصله نشان داد که سینتیک فرآیند فنتون و شبه فنتون از واکنش درجه اول کاذب پیروی می کند.

استنتاج: فرآیند فنتون و شبه فنتون در حذف پاراکوات دارای عملکرد تقریباً مشابه بود با این تفاوت که در فرآیند شبه فنتون معدنی سازی بیش تری مشاهده شد. این فرآیند می تواند به عنوان پس تصفیه مناسب و قابل قبول جهت حذف سم پاراکوات محسوب گردد. برای رسیدن به استانداردهای موجود جهت تخلیه پساب باید به دنبال آن فرآیند تصفیه تکمیلی در نظر گرفته شود یا به عنوان تصفیه نهایی در زمان واکنش طولانی تر به کار گرفته شود.

واژه های کلیدی: اکسیداسیون پیشرفته، فنتون، شبه فنتون، آفت کش، پاراکوات، فاضلاب

مقدمه

مصرفی وارد منابع آب می گردند. هم چنین ریزش باران روی مناطق سم پاشی شده، قبل از این که تجزیه ای روی این سموم صورت بگیرد سبب ورود آن ها به منابع

منابع آبی از راه های مختلف می توانند به سموم آفت کش آلوده گردند. سموم آفت کش مورد استفاده، به وسیله شستشوی مستقیم و یا آبیاری از محل های

Email: Mahdi.farzadkia@gmail.com

مؤلف مسئول: مهدی فرزادکیا - تهران: دانشگاه علوم پزشکی ایران، دانشکده بهداشت

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

۲. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران


۳. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۸/۲۶ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۵/۹/۱۳ تاریخ تصویب: ۱۳۹۶/۱/۲۱

علف‌های آبرزی و نیز گل و لای بستر، کندتر صورت گرفته اغلب تا قبل از ۸ تا ۲۷ روز پس از استفاده اولیه به میزان ۱ تا ۵ میلی‌گرم در لیتر، قابل تشخیص نیست (۹). با این وجود میزان پاراکوات در آب‌های سطحی و زیر زمینی $19-2 \mu\text{g/L}$ و در آب‌های آشامیدنی بالای $3/5 \mu\text{g/L}$ برآورد شده است که این میزان بیش‌تر از حد مجاز استاندارد پاراکوات در اتحادیه اروپاست (۹). دستورالعمل اتحادیه اروپا (۸۳/۹۸ EC / و سازمان حفاظت محیط‌زیست (US EPA) به ترتیب حداکثر غلظت مجاز پاراکوات در آب آشامیدنی را $1/0$ و 3 میکروگرم بر لیتر مجاز دانسته است (۱۰-۱۲). با توجه به تحقیقات انجام شده پاراکوات در آب‌های شور در مقایسه با آب‌های شیرین بهتر حذف خواهد شد. با این حال نیمه عمر آن در آب با توجه به شرایط محیط مثل نور، عمق آب و فصل، بین ۲ تا ۸۲۰ سال تخمین زده شده است (۱۳). در نمونه‌های آب رودخانه، مشاهده شده است که پاراکوات به آسانی تجزیه نمی‌شود به طوری که بعد از ۵۶ روز از ورود پاراکوات به رودخانه بیش از ۸۰ درصد غلظت اولیه آن بدون تغییر باقی می‌ماند (۱۴). مطالعات سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا روی سمیت پاراکوات نشان داد که این علف‌کش در تقسیم بندی کلاس I قرار دارد (۱۵). این ماده اثر علف‌کشی خود را از طریق دخالت در سیستم انتقال الکترون داخل سلولی و مهار تبدیل NADPH به NADPH اعمال می‌کند (۱۶-۱۸). در مسمومیت با پاراکوات سیستم‌های تنفسی، قلب، عروق، اعصاب مرکزی، غدد، گوارش، پوست و به‌طور کلی همه سیستم‌های بدن به‌نحو جدی بسته به مقدار سم دریافت شده درگیر می‌شوند. البته اثرات عمده این مسمومیت اغلب با درگیری ریه شروع و به‌صورت سندروم زجر تنفسی ظاهر می‌شود. مطالعات نشان داده است که پاراکوات با مرگ سلولی در بافت‌های عصبی، بروز و توسعه بیماری‌های پاراکینسون، آلزایمر و سکتة مغزی را افزایش دهد (۲۱-۱۹). به‌نظر می‌رسد که هرگاه

آب‌های سطحی و خاک می‌شود (۱). آفت‌کش‌ها بر اساس هدف، روش و دوره مصرف یا ویژگی‌های شیمیایی به علف‌کش، حشره‌کش، قارچ‌کش، باکتری‌کش، کنه‌کش، جونده‌کش طبقه‌بندی می‌شوند (۲). در طی سال‌های گذشته همواره سهم فروش علف‌کش‌ها از کل سموم آفت‌کش‌های فروخته شده در دنیا بیش‌تر بوده است به طوری که میزان مصرف سموم علف‌کش در کشورمان را سالانه به طور میانگین ۱۲ میلیون کیلوگرم (در زراعت دنیا برای هر هکتار $0/8$ کیلوگرم سم مصرف می‌شود که در ایران این میزان حدود هفت کیلوگرم است) ذکر می‌کنند (۳). پاراکوات ۱-۱ دی‌متیل ۴-۴ بی‌پیریدیلوم، علف‌کشی تماسی غیرانتخابی است که برای کنترل علف‌های هرز خشکی‌زی و آبرزی استفاده می‌شود. جدول شماره ۱ خصوصیات فیزیکی و شیمیایی پاراکوات را نمایش می‌دهد (۴). امروزه پاراکوات در جهان جزء دومین علف‌کش پر فروش در بیش از ۱۰۰ کشور شناخته شده است (۵، ۶). استفاده بی‌رویه از علف‌کش پاراکوات به دلیل در دسترس بودن زیاد آن و هزینه کم، نگرانی عظیمی را به محیط‌های آبی و بهداشت موجودات زنده وارد نموده است (۷).

جدول شماره ۱: خصوصیات فیزیکی و شیمیایی پاراکوات

نام عمومی: پاراکوات دی‌کلراید	ساختار شیمیایی
نام شیمیایی: ۱-۱ دی‌متیل ۴-۴ بی‌پیریدیلوم دی‌کلراید	
کلاس: علف‌کش	
گروه: بی‌پیریدیل	
فرمول: $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2$	
وزن مولکولی: 257.2	
حلالیت در آب در دمای 20°C : 618 g/L	
حلالیت در متانول در دمای 20°C : 143 g/L	
ظاهر: رنگ سفید یا ته‌رنگ خاکستری یا زرد، جامد، بدون بو، جاذب رطوبت	
pH (شکل مایع پاراکوات): 6.5-7.5	

زمان ماند پاراکوات در خاک می‌تواند بسته به غلظت، ویژگی‌های خاک (مواد آلی)، دما و میزان بارندگی از $1/4$ الی $7/2$ سال متغیر باشد (۸). در اکوسیستم‌های آبی تشخیص آن به علت جذب روی

روش های جذب به کمک کربن فعال، از ناسیون و فرآیندهای غشایی می توانند در حذف پاراکوات تا حدودی موثر باشند (۱۳، ۱۴).

مطالعه Lerdsirivichai نشان داد که برای جذب پاراکوات از روان آب های کشاورزی، جاذب PAC با راندمان بالای ۹۹ درصد در زمان ۱۵ ساعت از بین جاذب های کیتوزان، آلومینا و خاک دارای عملکرد بهتری است (۳۱).

Kearney و همکارانش از فرآیند UV/از نسیون برای حذف پاراکوات استفاده نموده اند. نتایج نشان داد که ۳۲/۸ درصد پاراکوات در طی ۷ ساعت از بین رفت (۳۲). علاوه بر این Kanchanatip و همکارانش با استفاده از فرآیند V-TiO₂ توانستند ۷۰ درصد پاراکوات را در طی ۴ ساعت تخریب کنند (۳۳). برخی از این روش ها مانند فرآیندهای غشایی به دلیل هزینه های سرمایه گذاری، راهبری و نگهداری، از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیستند (۳۴). لازم به ذکر است که روش بیولوژیکی دارای تصفیه ناقص است و دفع لجن آن با مشکلاتی روبه رو است (۳۵). لذا برای حفاظت انسان و محیط زیست از اثرات مضر علف کش پاراکوات، فرآیندهای تصفیه قدرتمند و کاربردی برای حذف آن از آب مورد نیاز است. در دهه های اخیر، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) به منظور کاهش آلودگی ناشی از حضور باقی مانده آفت کش ها در آب، مورد استفاده قرار گرفته اند (۳۶). اساس این فرآیندها بر پایه تشکیل هیدروکسیل (OH⁰) است. اکسیداسیون فنتون یکی از جالب ترین روش های فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته بوده که در آن با حضور یک یون فلزی، انتقال الکترون صورت می گیرد (۳۷). در پی این فرآیند یون فرو موجب تجزیه هیدروژن پراکسید و تولید رادیکال OH⁰ می گردد. اکسیداسیون فرآیند مربوط به رادیکال هیدروکسیل است که از لحاظ فعالیت بعد از فلوئور بیش ترین پتانسیل اکسیداسیون نسبی را دارا می باشد. از مزایای این فرآیند می توان به کارایی بالا، تکنولوژی

غلظت پاراکوات در پلاسما به ۷ میکروگرم در میلی لیتر برسد، منجر به فوت بیماران بعد از ۱ الی ۴ روز می شود در حالی که اگر این غلظت به بیش از ۳۰ میکروگرم در میلی لیتر برسد، مرگ و میر تا قبل از ۲۴ ساعت حدود ۱۰۰ درصد خواهد بود (۲۲). در ارتباط با جانداران آبی، تحقیقات نشان می دهد با آن که مقداری از این ماده از طریق عرق و فضولات حیوانات دفع می شود، اما حضور آن در کبد و احشای ماهی ها اثبات شده است (۱۶).

در پژوهشی که روی تجمع زیستی (bioaccumulation) این ماده در استفاده از آن به عنوان علف کش آبی انجام گرفته، علف های نمونه برداری شده مقادیر در خور توجهی از تجمع این ماده را درون خود نشان دادند (۱۷). از سویی، اطلاعات نگران کننده ای در خصوص تأثیرات سمی پاراکوات روی جلبک های میکروسکوپی که اولین حلقه از زنجیره غذایی در آب به شمار می روند، وجود دارد. توقف رشد جلبک سبز - آبی *Gleocapsa* پس از تیمار با غلظت ۰/۰۵ mM پاراکوات مشاهده شده است (۲۳). هم چنین کاهش سرعت تقسیم سلولی و افزایش میزان رادیکال های آزاد در جلبک *Clamydomonas reinhardtii* پس از تیمار با غلظت متوسطی از پاراکوات (EC50) و نیز سفید شدگی محلول جلبکی *Dunaliella salina* تحت تأثیر پاراکوات گزارش شده است (۲۴، ۲۵). کاهش میزان تثبیت کربن که در واقع شاخص میزان فتوسنتز جلبک های آبی است نیز تحت تأثیرات مخرب این ماده مشاهده شده است (۲۶، ۲۷). پاراکوات برای زندگی بسیاری از گونه های آبی از جمله قزل آلائی رنگین کمان، ماهی فلس آبی و گربه ماهی سمی است (۲۸، ۲۹). پاراکوات در آب هیدرولیز و فتولیز اندکی دارد و نسبت به تجزیه میکروبی در شرایط هوازی و غیرهوازی مقاوم است و این ماده حتی در استفاده با غلظت های پایین نیز می تواند از طریق آبشویی از مزارع کشاورزی یا استفاده مستقیم، در آب های جاری به آبیان برسد (۳۰). مطالعات نشان داده است که

که از شرکت مرک (MERCK) تهیه شدند. به منظور اندازه‌گیری غلظت پاراکوات از دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) مدل Cecil CE4200 و با دکتور UV-visible (CECIL, England CE4200) در طول موج ۲۵۹ نانومتر در دمای اتاق مطابق روش استاندارد EPA 549.2 استفاده شد. شرایط و تنظیمات دستگاه HPLC در جدول شماره ۲ نشان داده شده است (۴۲). برای تعیین pH محلول‌ها از pH متر مدل HACH-HQ-USA و برای تعیین میزان حذف کربن آلی از دستگاه اندازه‌گیری و سنجش TOC سنچ مدل Multi N/C3100 ساخت کشور آلمان استفاده شد. تمام دستگاه‌های مورد استفاده قبل از انجام آزمایشات، مطابق با کاتالوگ مربوطه، کالیبره شدند و منحنی کالیبراسیون آن‌ها ترسیم گردید.

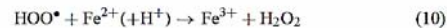
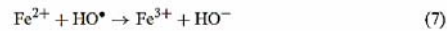
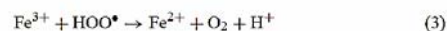
جدول شماره ۲: شرایط و تنظیمات HPLC

C ₁₈		ستون
(۲۵۰ mm × ۴٫۶ mm)		اندازه طول و قطر
1 mL/min		سرعت جریان
70 <		حداکثر دمای قابل تحمل
25 °C		دمای محیط در هنگام سنجش
100 µL		حجم نمونه تزریق
A:		فاز متحرک
1 Litre deionized water 13.5 mL H ₃ PO ₄ 10.3 mL C ₄ H ₁₁ N 3.0g C ₆ H ₁₃ NaO ₃ S		
B		
MeOH		
0.0 – 10.0 min, A: 100 درصد, B: 0 درصد;		برنامه شوی
10.1 – 11 min, A: 50 درصد, B: 50 درصد;		
11.1 – 15 min, A: 100 درصد, B: 0 درصد		
259 nm		طول موج دکتور

آزمایشات در چند مرحله به شرح زیر انجام گردید. جهت تهیه منحنی کالیبراسیون ابتدا محلول با غلظت‌های ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۵ میلی‌گرم در لیتر از پاراکوات تهیه و در طول موج ۲۵۹ نانومتر به دستگاه تزریق گردید تا از طریق محاسبه سطح زیر منحنی پیک‌های حاصله، اقدام به ترسیم منحنی جهت محاسبه غلظت‌های مجهول نمود. تصویر شماره ۱ نشان دهنده پیک خروجی پاراکوات توسط دستگاه HPLC است. قبل از انجام آزمایشات محلول استوک پاراکوات با

ساده، ارزان بودن نسبی، نگهداری و بهره‌برداری آسان و قدرت اکسیداسیون بالا اشاره نمود (۳۸).

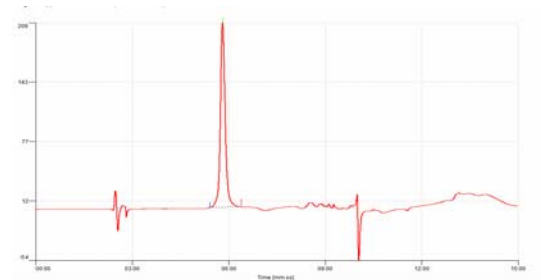
در مطالعه حاضر، کارایی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون و شبه فنتون در کاهش پاراکوات از محیط آبی مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. مطلوبیت این روش به دلیل فراوانی و غیرسمی بودن یون‌های آهن، کاربرد آسان پراکسید هیدروژن و ایمنی زیست محیطی آن می‌باشد (۳۹). تفاوت فنتون با شبه فنتون در این است که در فرآیند شبه فنتون به جای استفاده از آهن دو ظرفیتی، از آهن صفر و یا سه ظرفیتی استفاده می‌کنند که در این مطالعه از یون‌های آهن سه ظرفیتی استفاده شده است (۴۰). مکانیسم تولید رادیکال هیدروکسیل در فرایند فنتون و شبه فنتون در معادلات (۱) – (۱۰)، نشان داده شده است (۴۱).



مواد و روش‌ها

این مطالعه از نوع تجربی کاربردی بوده که به منظور ارائه یک سیستم علمی، اجرایی جهت حذف پاراکوات از محلول‌های آبی با استفاده از فرآیند فنتون و شبه فنتون در مقیاس آزمایشگاهی در راکتور بسته با ظرفیت یک لیتر انجام گردیده است. مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه شامل پاراکوات، اورتوفسفوریک اسید (H₃PO₄)، دی‌اتیل‌آمین (C₄H₁₁N)، ۱-هگزان سولفونیک اسید سدیم سالت (C₆H₁₃NaO₃S)، سولفات آهن دو و سه ظرفیتی (C₆H₁₃NaO₃S)، (Fe₂(SO₄)₃، FeSO₄ (7H₂O))، (۳۰ درصد وزنی) و H₂O₂، NaOH، H₂SO₄ و Na₂S₂O₃ بوده است

غلظت 0.194 میلی مول بر لیتر در حجم یک لیتر تهیه شد و سپس نسبت های مولی مختلف از غلظت پراکسید هیدروژن به یون های آهن (جدول شماره ۳) مورد بررسی قرار گرفت.



تصویر شماره ۱: آنالیز پاراکوات توسط دستگاه HPLC

جدول شماره ۳: متغیرها و سطوح مورد بررسی

پارامتر	سطوح متغیرها					
H ₂ O ₂ (mM)	۲/۹	۴/۴	۵/۹	۸/۸	۱۷/۷	۲۹/۴
Fe ²⁺ (mM)	۰/۲۶	۰/۳۵	۰/۴۴	۰/۵۳	۰/۷۱	۰/۸۹
Fe ³⁺ (mM)	۰/۲۶	۰/۳۵	۰/۴۴	۰/۵۳	۰/۷۱	۰/۸۹
pH=3	۳	۷	۱۱			
PQ(mM)	۰/۱۹۴	۰/۳۸				

سپس با تغییر pH و غلظت اولیه آلاینده نمونه های لازم برداشت و مورد آنالیز قرار گرفت و مقدار بهینه متغیرها به دست آمد. در طول زمان واکنش جهت همگن نگه داشتن محلول از یک همزن مکانیکی مدل ۲۰۲۰ Heidolph Promax استفاده شد. میزان معدنی سازی هر فرآیند پس از پایان زمان واکنش (۱۲۰ دقیقه) در شرایط بهینه از طریق سنجش میزان حذف TOC طبق روش ۵۳۱۰B استاندارد متد توسط آنالیز کننده کل کربن آلی اندازه گیری شد. در این مطالعه تعداد آزمایشات با دو بار تکرار ۱۰۸ آزمایش می باشد. سیستیک حذف پاراکوات با استفاده از فرآیند فنتون و شبه فنتون در محدوده زمانی صفر تا ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تعیین بهترین مدل با داده های حاصل، از ضریب رگرسیون همبستگی (R²) استفاده شد. به این معنی که بیش ترین ضریب رگرسیون نشان دهنده بهترین مدل می باشد. برای

ترسیم مدل سینتیکی درجه صفر، درجه اول، درجه اول کاذب، درجه دوم به ترتیب پارامترهای C₁، -1/C₁، Ln(C₀/C) ، Ln(C₀-C₁) گردید (۴۳). شیب خط نمودارها سرعت واکنش را نشان می دهد. لازم به ذکر است تمامی مراحل آزمایش تحت شرایط بهینه و در دمای محیط انجام شد.

یافته ها

تاثیر غلظت های H₂O₂، Fe²⁺، Fe³⁺

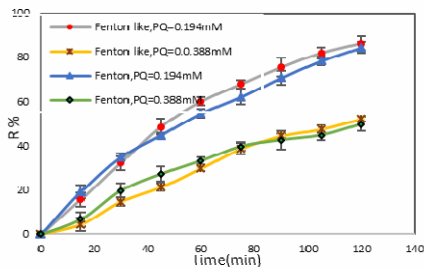
در اولین مرحله از مطالعه، اثر غلظت های H₂O₂، Fe²⁺، Fe³⁺ در شرایط غلظت پاراکوات برابر ۰/۱۹۴ میلی مول بر لیتر و pH=۳ بر کارایی حذف پاراکوات مورد بررسی قرار گرفت. راندمان حذف غلظت های مولی استفاده شده در جدول شماره ۴ آورده شده است.

جدول شماره ۴: خلاصه نتایج بهینه کردن غلظت مولی عوامل فنتون و شبه فنتون (Time=120min و PQ=0.194mM , pH=3)

شماره آزمایش	غلظت (mM)			راندمان (درصد)	
	H ₂ O ₂	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Fe ³⁺ /H ₂ O ₂
۱	۲/۹	۱/۱	۱/۱	۸۴/۷۴	۸۷/۱۸
۲	۲/۹	۱/۱	۱/۱	۷۸/۲۲	۸۲/۷۷
۳	۲/۹	۰/۸۹	۰/۸۹	۷۴/۰۴	۸۰/۰۴
۴	۲/۹	۰/۸۹	۰/۸۹	۸۴/۵۵	۸۶/۴۴
۵	۲/۹	۰/۷۱	۰/۷۱	۷۳/۰۱	۶۱/۷۶
۶	۲/۹	۰/۵۳	۰/۵۳	۶۱/۲۰	۵۰/۷۶
۷	۱۷/۷	۰/۸۹	۰/۸۹	۸۱/۵۵	۸۰/۰۰
۸	۱۷/۷	۰/۷۱	۰/۷۱	۷۸/۵۳	۷۵/۳۲
۹	۱۷/۷	۰/۵۳	۰/۵۳	۷۹/۰۱	۶۷/۷۶
۱۰	۸/۸	۰/۸۹	۰/۸۹	۷۰/۹۱	۶۵/۰۹
۱۱	۸/۸	۰/۷۱	۰/۷۱	۶۵/۵۰	۵۸/۰۹
۱۲	۸/۸	۰/۵۳	۰/۵۳	۶۲/۳۸	۶۰/۷۲
۱۳	۵/۹	۰/۴۴	۰/۴۴	۳۹/۷۲	۳۵/۷۲
۱۴	۵/۹	۰/۳۵	۰/۳۵	۴۰/۴۴	۴۰/۷۶
۱۵	۵/۹	۰/۲۶	۰/۲۶	۳۳/۹۴	۲۹/۷۶
۱۶	۴/۴	۰/۴۴	۰/۴۴	۳۸/۱۸	۳۷/۴۴
۱۷	۴/۴	۰/۳۵	۰/۳۵	۳۰/۸۶	۳۰/۵۰
۱۸	۴/۴	۰/۲۶	۰/۲۶	۳۰/۱۶	۲۸/۲۴
۱۹	۲/۹	۰/۴۴	۰/۴۴	۲۵/۲۲	۲۰/۲۷
۲۰	۲/۹	۰/۳۵	۰/۳۵	۲۲/۷۰	۲۱/۱۸
۲۱	۲/۹	۰/۲۶	۰/۲۶	۱۵/۹۸	۱۴/۱۱

همان طور که واضح است افزایش نسبت مولی به $\frac{H_2O_2}{Fe^{2+}} = \frac{H_2O_2}{Fe^{3+}} = \frac{44.1}{1.1}$ تاثیر قابل ملاحظه ای در راندمان حذف نداشته است بنابراین به منظور کاهش هزینه ها و استفاده کم تر از مواد شیمیایی و نیز کاهش مقدار لجن تولیدی (۴۴) بهترین نسبت $\frac{H_2O_2}{Fe^{2+}} = \frac{H_2O_2}{Fe^{3+}} = \frac{29.4}{0.9}$ میلی مول بر لیتر برای هر دو فرآیند فنتون و شبه فنتون در نظر گرفته شد. نتایج این تغییرات در نمودارهای شماره ۱ نشان داده شده است.

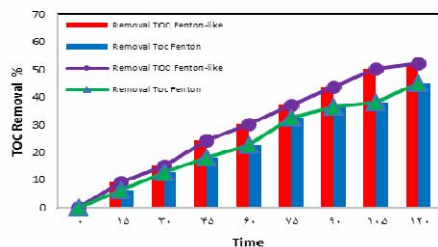
آموخته ($\text{H}_2\text{O}_2=29.4\text{mM}$, $\text{pH}=3$) روند حذف پاراکوات با غلظت‌های 0.194 و 0.388 میلی‌مول بر لیتر مورد مقایسه قرار گرفت. به وضوح می‌توان دریافت که با افزایش غلظت پاراکوات میزان راندمان حذف کاهش می‌یابد. نتایج حاصل در نمودار شماره ۳ ارائه شده است.



نمودار شماره ۳: تغییرات کارایی حذف پاراکوات نسبت به تغییرات غلظت اولیه آن در دو فرایند فنتون و شبه فنتون تحت شرایط بهینه ($\text{Fe}^{2+}=\text{Fe}^{3+}=0.9\text{mM}$, $\text{H}_2\text{O}_2=29.4\text{mM}$, $\text{pH}=3$)

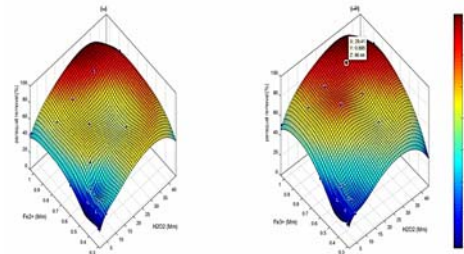
میزان کل کربن آلی

میزان معدنی‌سازی هر دو فرآیند با سنجش میزان کربن آلی توسط دستگاه TOC در شرایط بهینه به دست آمده در مراحل قبل، اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد فرآیند فنتون میزان معدنی‌سازی بیش تری نسبت به فرآیند شبه فنتون دارد. نتایج در نمودار شماره ۴ آورده شده است.



نمودار شماره ۴: مقایسه راندمان حذف TOC در دو فرایند فنتون و شبه فنتون تحت شرایط بهینه ($\text{H}_2\text{O}_2=29.4\text{mM}$, $\text{pH}=3$) ($\text{PQ}=0.194\text{mM}$, $\text{Fe}^{2+}=\text{Fe}^{3+}=0.9\text{mM}$)

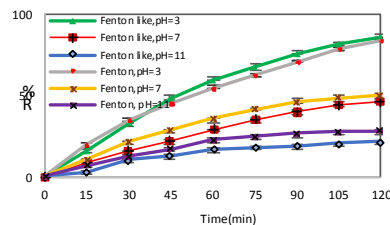
سینتیک فرآیند فنتون و شبه فنتون



نمودار شماره ۱: تاثیر غلظت‌های H_2O_2 (الف) Fe^{3+} (ب) Fe^{2+} بر کارایی حذف پاراکوات ($\text{PQ}=0.194\text{mM}$, $\text{pH}=3$) (Time=120min)

تاثیر pH

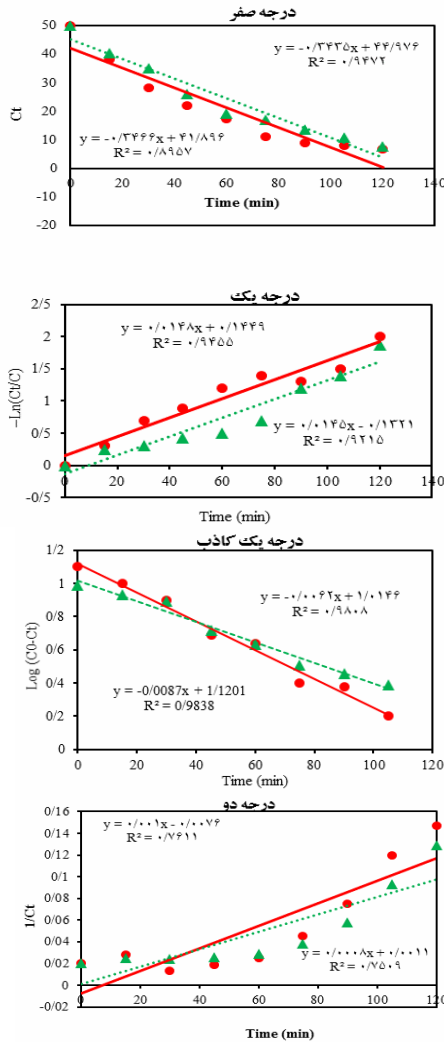
پارامتر pH یکی از عوامل اصلی اثرگذار در راندمان فرآیند فنتون در حذف مواد غیر قابل تجزیه است. مقدار pH، تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و بنابراین کارایی اکسیداسیون را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بدین منظور تاثیر pH های ۳، ۷ و ۱۱ بر کارایی فرآیند فنتون و شبه فنتون، در غلظت پاراکوات برابر 0.194 میلی‌مول بر لیتر در زمان‌های مختلف نمونه‌برداری، بررسی و غلظت پاراکوات باقی‌مانده توسط دستگاه HPLC سنجش شد. از محلول‌های NaOH و 0.1N H_2SO_4 به منظور تنظیم pH در محدوده دلخواه استفاده شد. یافته‌های حاصل در نمودار شماره ۲ نمایش داده شده است. با توجه به نمودارها، بیش‌ترین میزان حذف پاراکوات در هر دو فرآیند در محدوده اسیدی مشاهده شد.



نمودار شماره ۲: تاثیر pH بر کارایی حذف پاراکوات در دو فرایند فنتون و شبه فنتون ($\text{H}_2\text{O}_2=29.4\text{mM}$, $\text{PQ}=0.194\text{mM}$) ($\text{Fe}^{2+}=\text{Fe}^{3+}=0.9\text{mM}$)

تاثیر غلظت اولیه پاراکوات

به منظور بررسی تاثیر غلظت اولیه پاراکوات بر کارایی فرآیند فنتون و شبه فنتون در شرایط بهینه به دست



نمودار شماره ۵: سرعت واکنش تخریب پاراکوات با استفاده از فرآیند فنتون و شبه فنتون تحت شرایط بهینه (pH=3, H₂O₂=29.4mM, PQ=0.194 mM, Fe²⁺=Fe³⁺=0.9mM)

بحث

۴- تاثیر غلظت های H₂O₂, Fe²⁺, Fe³⁺

استفاده از هیدروژن پراکسید به همراه یون آهن فرو به دلیل تولید میزان زیادی رادیکال OH⁰ و در نتیجه افزایش قدرت اکسیدکنندگی H₂O₂، موجب کاهش سریع ترکیبات آلی می گردد در واقع بدون حضور یون های آهن، رادیکال های هیدروکسیل تشکیل نمی شوند (۴۶، ۴۷). با توجه به نمودار شماره ۱ می توان دریافت که با افزایش نسبت مولی در هر دو فرآیند فنتون و شبه فنتون راندمان حذف افزایش می یابد اما در

در این مطالعه از معادلات سینتیک درجه صفر، درجه اول، درجه اول کاذب و درجه دوم برای آنالیز داده ها در شرایط بهینه استفاده شد (۴۳). در این معادلات، C₀ غلظت در زمان صفر، K ثابت سرعت واکنش، C_t (min⁻¹) غلظت در زمان t و t زمان بر حسب دقیقه می باشد. در نمودارهای شماره ۵ سینتیک واکنش تجزیه پاراکوات با استفاده از فرآیند فنتون و شبه فنتون در شرایط بهینه با هم مقایسه شده است. در جدول شماره ۵ نیز خلاصه نتایج بررسی سینتیک تجزیه پاراکوات در شرایط بهینه آورده شده است. همان گونه که مشاهده می شود ضریب رگرسیون در مدل سینتیکی درجه یک کاذب در مقایسه با مدل های دیگر بیش تر بوده چنان که برای فرآیند فنتون برابر ۰/۹۸۳۸ و برای فرآیند شبه فنتون برابر ۰/۹۸۰۸ بوده است.

جدول شماره ۵: خلاصه نتایج بررسی سینتیک تجزیه پاراکوات تحت شرایط بهینه (pH=3, H₂O₂=29.4mM, Fe²⁺=Fe³⁺=0.9mM, PQ=0.194 mM)

مدل سینتیکی	معادله	پارامتر فرم خطی	Fenton-like	Fenton
درجه صفر	$r_c = \frac{dC}{dt} = k_0$	C-C0=-k0t	K0	0.3435
			R2	0.9472
درجه یک	$r_c = \frac{dC}{dt} = k_1 C$	$\ln \frac{C}{C_0} = -k_1 t$	K1	0.0145
			R2	0.9455
درجه یک کاذب	$r_c = \frac{dC}{dt} = k_2 (C_0 - C)$	$\log(ct-c_0) = \log(ct)$	K1p	0.0142
			R2	0.9808
درجه دو	$r_c = \frac{dC}{dt} = k_2 C^2$	$\frac{\frac{k_1}{2.303} t}{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}} = k_2 C_0^2$	K2	0.0010
			R2	0.7611

شد. بنابراین به منظور کاهش هزینه استفاده از مواد شیمیایی و نیز کاهش مقدار لجن تولیدی (افزایش بیش از حد مقدار آهن به دلیل تشکیل هیدروکسید آهن $Fe(OH)_3$ در محیط، میزان کدورت را افزایش می‌دهد (۴۵) بنابراین راندمان حذف پاراکوات در شرایط $pH=3$ و غلظت پاراکوات $PQ=0.194$ میلی مول بر لیتر در نسبت $\frac{H_2O_2}{Fe^{2+}} = \frac{H_2O_2}{Fe^{3+}} = \frac{1.17}{0.194}$ برابر $86/44$ درصد و $84/53$ درصد به ترتیب در فرآیند شبه فنتون و فنتون حاصل شد. سرعت حذف پاراکوات در فرآیند فنتون در ابتدای واکنش نسبت به فرآیند شبه فنتون بالاتر است. دلیل این امر را می‌توان این گونه توجیه کرد که یون‌های آهن دو ظرفیتی نسبت به یون‌های آهن سه ظرفیتی پراکسید هیدروژن را سریع‌تر تجزیه کرده و رادیکال‌های هیدروکسیل با سرعت بیش تری تولید می‌شوند هر چند با گذشت زمان، فرآیند شبه فنتون این تاخیر را جبران می‌کند (۵۴). با بالا رفتن غلظت یون‌های آهن و پراکسید هیدروژن، سرعت واکنش در فرآیند شبه فنتون افزایش می‌یابد و می‌تواند راندمانی مشابه و گاه‌آندکی بیش تر از فرآیند فنتون به دست آورد. مطالعه Shaobin Wan در سال ۲۰۰۸ با عنوان رنگ زدایی از فاضلاب با فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون و شبه فنتون و مطالعه Hsueh و همکارانش در سال ۲۰۰۵ با عنوان تخریب رنگ آزو با استفاده از فرآیند فنتون و شبه فنتون، نشان دادند سرعت واکنش در مراحل اولیه فرآیند فنتون بیش تر از فرآیند شبه فنتون بوده و با گذشت زمان راندمان فرآیند شبه فنتون بسیار مشابه فرآیند فنتون خواهد شد (۵۵، ۳۹). مطالعه دیگری که توسط Malato و همکارانش در مورد تصفیه آفت کش‌ها با فرآیند فوتوفنتون و مقایسه تاثیرات یون‌های آهن بر تجزیه پذیری و ارزیابی سمیت آفت کش ها انجام گرفت با نتایج حاصل از این پژوهش مطابقت دارد (۵۶).

۴- تاثیر pH

نسبت $\frac{H_2O_2}{Fe^{2+}} = \frac{H_2O_2}{Fe^{3+}} = \frac{4.44}{0.5}$ راندمان حذف کاهش می‌یابد. می‌توان چنین بیان نمود که در ابتدا با افزایش غلظت واکنش گرها راندمان حذف افزایش یافت اما با افزایش بیش تر غلظت H_2O_2 ، مقادیر اضافی H_2O_2 با رادیکال‌های OH^0 تولیدی در فرآیند، واکنش داده و منجر به تولید رادیکال‌های ضعیف تری گردیده که نسبت به رادیکال‌های هیدروکسیل از فعالیت کم تری برخوردار هستند (۴۷). دلیل دیگر کاهش راندمان فرآیند را می‌توان به تجزیه خود به خودی H_2O_2 به آب و اکسیژن دانست که موجب کاهش بازدهی فرآیند گردیده است (۴۸).

Christin و همکاران در سال ۲۰۰۴ در مطالعه‌ای که با عنوان حذف مواد آلی از آب آشامیدنی توسط فرآیند فنتون و فوتوفنتون انجام دادند، نشان دادند که در غلظت ثابت آهن فرو با افزایش پراکسید هیدروژن راندمان حذف مواد آلی افزایش پیدا کرده و سپس با افزایش مقدار غلظت H_2O_2 راندمان حذف کاهش یافته است (۴۹). افزایش غلظت آهن (بالاتر از حد بهینه) در نسبت $\frac{H_2O_2}{Fe^{2+}} = \frac{H_2O_2}{Fe^{3+}} = \frac{2.44}{1.1}$ موجب می‌شود تا این یون فلزی با رادیکال‌های OH^0 ترکیب شده و آن را از محیط واکنش خارج سازد. به عبارت دیگر هنگامی که میزان یون آهن بیش تر می‌گردد یون فرو به عنوان واکنش دهنده (و نه کاتالیزور) در فرآیند فنتون استفاده می‌شود (۴۷).

Kang و همکاران در سال ۲۰۰۰ در مطالعه‌ای با عنوان بررسی اثر شرایط واکنش بر کارایی فرآیند فنتون، نشان دادند که با افزایش حضور یون‌های آهن فرو این یون می‌تواند فعالیت رادیکال‌های هیدروکسیل را کاهش دهد و در نتیجه باعث کاهش تجزیه آلاینده‌ها شود (۵۰). این نتایج با دیگر مطالعات در زمینه اثر غلظت یون آهن همراه با پراکسید هیدروژن در راندمان حذف آلاینده‌های مختلف مطابقت دارد (۵۳-۵۱).

با افزایش پراکسید هیدروژن به $44/1$ و یون آهن به $1/1$ میلی مول بر لیتر افزایش اندکی در راندمان مشاهده

در فرآیند فنتون ۸۴/۵۳ درصد به دست آمد که با اکثر تحقیقات هم خوانی داشته است.

در مطالعه‌ای که توسط Wang و همکارانش در سال ۲۰۱۴ در تجزیه علف کش آلاکلر به وسیله فرآیند تلفیقی اولتراسونیک/فنتون انجام شد مشخص گردید این فرآیند می تواند میزان معدنی سازی و راندمان حذف سم را در pH=3 تا ۴۸/۸ درصد و ۱۰۰ درصد افزایش دهد (۵۹). در پژوهشی که توسط Nisharg و همکارش در سال ۲۰۰۹ روی تجزیه سم دیکلروس به وسیله فرآیند سونو فنتون انجام گرفت، نشان داده شد که این فرآیند قادر است در pH اسیدی سم دیکلروس را تا ۱۰۰ درصد حذف کند (۶۰).

۳-۴- تاثیر غلظت های اولیه پاراکوات

نتایج مربوط به اثرات غلظت اولیه سم بر راندمان حذف در نمودار شماره ۳ ارائه شده است. در این بخش روند اکسیداسیون سم با سیستم های فنتون، شبه فنتون در غلظت های اولیه سم (۰/۱۹۴ mM، ۰/۳۸۸ mM) و در مقادیر بهینه متغیرهای مورد مطالعه اجرا گردید. راندمان هر یک از فرآیندهای فنتون و شبه فنتون برای غلظت سم ۰/۱۹۴ mM برابر ۸۴/۵۳ درصد و ۸۶/۴۴ درصد و برای غلظت ۰/۳۸۸ mM برابر ۴۹/۸۸ درصد و ۵۲/۳۰ درصد بود. به این ترتیب با افزایش یافتن غلظت سم، راندمان حذف کاهش یافته است. چرا که با افزایش غلظت سم میزان مولکول های موجود از سم پاراکوات در محیط های آبی بالا رفته و مزاحمت های ترکیبات واسطه حاصل از تجزیه ای اولیه بیشتر، در نتیجه رقابت بین این مولکول ها بر سر یون هیدروکسیل افزایش یافته و در نهایت راندمان حذف پایین می آید (۶۱).

پژوهش Esplugas و همکارانش در سال ۲۰۰۴ با عنوان حذف کلروفنول با استفاده از فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، دریافتند با افزایش غلظت کلروفنل راندمان

تاثیر مقادیر pH در سه محدوده اسیدی، خنثی و قلیایی (مقادیر ۳، ۷، ۱۱) با غلظت بهینه هیدروژن پراکسید (29.4mM) و غلظت معین آهن (0.9mM) در حذف سم پاراکوات مورد بررسی قرار گرفت و همان گونه که در نمودار شماره ۲ نشان داده شده بیشترین راندمان حذف مربوط به pH=3 می باشد. مطالعات نشان داده که pH بین ۳ تا ۴ بهترین محدوده برای واکنش فنتون بوده و واکنش های این فرآیند وابسته به pH است. در pH های بالا، آهن سه ظرفیتی به صورت $Fe(OH)_3$ رسوب می کند و سبب تجزیه پراکسید هیدروژن به صورت اکسیژن و آب می شود در نتیجه رادیکال های هیدروکسیل کم تری تولید می شود (۵۷). علاوه بر این تشکیل کمپلکس های آهن در pH های بالاتر سبب کاهش غلظت آن در محیط می شود و در مقابل از تولید دوباره آهن دو ظرفیتی توسط واکنش Fe^{+3} و H_2O_2 در pH های اسیدی تر جلوگیری می نماید. یکی دیگر از دلایل این است که در pH های اسیدی، بخش محلول یون آهن و نیز قدرت اکسیدکنندگی رادیکال هیدروکسیل بیش تر است و در pH های اسیدی پراکسید هیدروژن به راحتی تجزیه شده و به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می شود. هم چنین یکی دیگر از دلایل افزایش راندمان حذف در pH برابر ۳، وجود یون $Fe(OH)^{2+}$ به مقدار زیاد بوده که به شکل کاملاً محلول حضور دارد و از لحاظ فعالیت در فرآیند فنتون، به مراتب بهتر از Fe^{2+} عمل می کند. تحقیقات نشان داده است که کاهش pH به مقادیر ۲ و پایین تر باعث کاهش راندمان فرآیند فنتون شده است. دلیل آن تشکیل OH^{+2} بوده که به دنبال آن سرعت تولید یون فرسوس و رادیکال های هیدروکسیل نیز کاهش می یابد (۵۸). در مطالعه حاضر pH بهینه جهت امکان ایجاد شرایط مطلوب جهت حذف سم پاراکوات در محدوده ۳ انتخاب گردید که بیشترین راندمان حذف در pH=۳ در فرآیند شبه فنتون حدود ۸۶/۴۴ درصد و

ترتیب برابر ۸۶/۴۴ درصد و ۸۴/۳۸ درصد بود. نتایج بیان گر آن است که عملیات معدنی سازی پاراکوات کامل انجام نشده و در خلال فرآیند، محصولات واسطه تولید شده اند که همین امر موجب عدم حذف کامل TOC شده است.

در مطالعه ای که توسط David و همکاران در سال ۲۰۰۸ روی کارایی حذف ۲،۴ کلرو فنو کسسی استیک اسید به وسیله اولتراسونیک و فنتون انجام شد، راندمان حذف TOC به وسیله اولتراسونیک بعد از مدت زمان ۶۰ دقیقه ۱۱ درصد بود اما زمانی که از فرآیند تلفیقی اولتراسونیک/فنتون استفاده شد راندمان به ۶۴ درصد افزایش یافت (۶۴). لذا برای معدنی سازی بیش تر فرآیند یا باید زمان واکنش را طولانی تر نمود یا از روش های تلفیقی مانند، به کار گیری اولتراسونیک، ازن زنی و غیره در کنار این روش استفاده کرد.

در پایان می توان نتیجه گیری کرد که این مطالعه، فرآیندهای فنتون و شبه فنتون در شرایط آزمایشی مختلف (اثرات pH، غلظت های مختلف عوامل فنتون و شبه فنتون $(Fe^{2+}, Fe^{3+}, H_2O_2)$ ، غلظت اولیه پاراکوات) در حذف پاراکوات دارای عملکرد تقریباً مشابه نسبت به هم بود با این تفاوت که در فرآیند شبه فنتون معدنی سازی بیش تری مشاهده شد. در هر دو فرآیند کارایی حذف پاراکوات با کاهش pH و افزایش غلظت پراکسید هیدروژن و یون های آهن تا مقدار معینی، رابطه مستقیم داشت در حالی که با افزایش غلظت آلاینده، راندمان حذف کاهش یافت. بیش ترین راندمان حذف در pH برابر ۳، غلظت H_2O_2 برابر ۲۹/۴ میلی مول بر لیتر و غلظت یون های آهن برابر ۰/۹ میلی مول بر لیتر در زمان ۱۲۰ دقیقه در فرآیند شبه فنتون و فنتون به ترتیب برابر ۸۶/۴۴ درصد و ۸۴/۵۳ درصد به دست آمد. با توجه به نتایج به دست آمده این فرآیند می تواند به عنوان فرآیند تصفیه تکمیلی یا تصفیه نهایی در زمان واکنش طولانی تر به کار برده شود.

حذف کاهش می یابد. هم چنین مطالعه Adhoum و همکارش در سال ۲۰۰۹ با عنوان تخریب علف کش پاراکوات با روش های الکتروشیمیایی اکسیداسیون پیشرفته نشان داد با افزایش غلظت پاراکوات راندمان حذف کاهش می یابد که این نتایج موید نتایج حاصل از مطالعه حاضر است (۶۲).

۴-۴- بررسی سینتیک فرآیند فنتون و شبه فنتون

به منظور بررسی سینتیک حذف پاراکوات در هر دو فرآیند فنتون و شبه فنتون، بر اساس ثابت های سرعت واکنش های به دست آمده در فرآیندها، نتایج تفسیر گردید. نتایج آزمایشات نشان دادند که سرعت کاهش غلظت پاراکوات تابع زمان واکنش و غلظت آلاینده بوده و از واکنش درجه یک کاذب پیروی می کند. ضریب ثابت سرعت واکنش بر پایه غلظت پاراکوات برای فرآیند شبه فنتون و فنتون به ترتیب برابر ۰/۱۴۲ و ۰/۰۲ بر دقیقه بود. مطالعه Adhoum و همکارانش در سال ۲۰۰۹ با عنوان تخریب علف کش پاراکوات با روش های الکتروشیمیایی اکسیداسیون پیشرفته و هم چنین مطالعه Moctezuma و همکارانش در سال ۲۰۰۶ با عنوان تخریب فوتوکاتالیستی پاراکوات نشان دادند که سینتیک واکنش از درجه یک کاذب تبعیت می کند که با مطالعه حاضر هم خوانی دارد (۶۲، ۶۳).

۵-۵- تاثیر فرآیندهای فنتون و شبه فنتون در حذف TOC

بر اساس نتایج حاصل از فرآیندهای فنتون و شبه فنتون در شرایط بهینه بهره برداری که در نمودار شماره ۴ نشان داده شده است، با افزایش زمان تماس به تدریج و ضمن کاهش غلظت مواد آلی، میزان حذف TOC افزایش می یابد. بر این اساس و با اندازه گیری مقدار TOC در فرآیندهای فنتون و شبه فنتون به ترتیب برابر ۴۵ درصد و ۵۲/۱۵ درصد بود این در حالی است که مقدار حذف پاراکوات در فرآیند شبه فنتون و فنتون به

سپاسگزاری

محیط‌های آبی " با کد طرح ۲۶۶۵۹-۲۷-۰۳-۹۴ می‌باشد، که با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی ایران اجرا گردید.

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی ایران با عنوان " تجزیه پذیری و سمیت زدایی پاراکوات با استفاده از فرآیندهای سونو-فتون و سونو-شبه‌فتون در

References

1. Rao JV. Sublethal effects of an organophosphorus insecticide (RPR-II) on biochemical parameters of tilapia, *Oreochromis mossambicus*. Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology. 2006; 143(4): 492-8.
2. Arias-Estevez M, Lopez-Periago, E., Martinez- Carballo, E., Simal-Gandara, J., Mejuto,, J.C. and Garia-Rio L. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. Agriculture Ecosystem and Environment. 2008; 123(4): 247-60.
3. Zand E, Baghestani M, Nezamabadi N, Shimi P. Application guide of registered herbicides in Iran. Jihade-e-Daneshgahi Press, Mashhad. 2010.
4. Pavlovic MD, Buntić, A.V., Šiler-Marinković, S.S., Antonović, D.G., Milutinovic, M.D., Radovanović, N.R., Dimitrijević-Branković, S.I. Spent coffee grounds as adsorbents for pesticide paraquat removal from its aqueous solutions. International Conference on Civil, Biological and Environmental Engineering (CBEE-2014); May; Istanbul (Turkey) 2014. p. 27-8.
5. Kim S-j, Gil H-W, Yang J-O, Lee E-Y, Hong S-Y. The clinical features of acute kidney injury in patients with acute paraquat intoxication. Nephrology Dialysis Transplantation. 2009; 24(4): 1226-32.
6. Li C, Li X, Wang Z, Jiang C, Peng A. Serum paraquat concentration detected by spectrophotometry in patients with paraquat poisoning. World J Emerg Med. 2011; 2(3): 179-84.
7. Oliveira C, Santos, M.S.F., Maldonado-Hódar, F.J., Schaule, G., Alves, A., Madeira, L.M. Use of pipe deposits from water networks as novel catalysts in paraquat peroxidation. Chem Eng J. 2012;210(339-349).
8. CHEAH UBK, R.C. & LUM, K.Y. Degradation of four commonly used pesticides in Malaysian agricultural soils. Agric Food Chem. 1998; 46:1217-23.
9. Fischer H, Summers LA. Synthesis, polarography and herbicidal activity of quaternary salts of 2 (4 pyridyl) 1, 3, 5 triazines, 5 (4 pyridyl) pyrimidine, 2 (4 pyridyl) pyrimidine and related compounds. Journal of Heterocyclic Chemistry. 1980; 17(2): 333-6.
10. Carneiro MC, Puignou, L., Galceran, M.T. Comparison of capillary electrophoresis and reversed-phase ion-pair high-performance liquid chromatography for the determination of paraquat, diquat and difenzoquat. J Chromatogr A. 1994;669(1-2): 24.
11. Hodgeson J, Bashe W, Eichelberger JW. Method 549.2: Determination of Diquat

- and Paraquat in Drinking Water by Liquid-solid Extraction and High Performance Liquid Chromatography with Ultraviolet Detection: United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Exposure Research Laboratory; 1997.
12. Rial-Otero R, Cancho-Grande, B., Perez-Lamela, C., Simal-Gándara, J., Arias-Estévez, M. Simultaneous determination of the herbicides diquat and paraquat in water. *J Chrom Sci*. 2006;44:539-43.
 13. Maksuk M, Malaka T, Suheryanto S, Umayah A. Environmental Health Risk Analysis of Paraquat Exposure in Palm Oil Plantations. *International Journal of Public Health Science (IJPHS)*. 2016;5(4):465-9.
 14. Wang Y, Yen J, Hsien Y, Chen Y. Dissipation of 2,4-D glyphosate and paraquat in river water. *Water, Air, and Soil Pollution*. 1994; 72(1): 1-7.
 15. Decision RE. Paraquat dichloride. Washington, DC: US Environmental Protection Agency. 1997.
 16. Arias GS, Martinez Tabche, L. and Galar, I. Effects of paraquat and lead on fish *Oreochromis hornorum*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 1991;46(237):241.
 17. Walker MMaL, H. K. EPAS pesticide fact sheet database. Chelsea.: Lewis Publishers; 1992.
 18. Hoffmann MR, Hua I, Höchemer R. Proceedings of the Symposium on the Chemical Effects of Ultrasound in the 1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water. *Ultrasonics sonochemistry*. 1996; 3(3):S163-S72.
 19. McCarthy S, Somayajulu M, Sikorska M, Borowy-Borowski H, Pandey S. Paraquat induces oxidative stress and neuronal cell death; neuroprotection by water-soluble Coenzyme Q 10. *Toxicology and applied pharmacology*. 2004;201(1):21-31.
 20. Dinis-Oliveira R, Remiao F, Carmo H, Duarte J, Navarro AS, Bastos M, et al. Paraquat exposure as an etiological factor of Parkinson's disease. *Neurotoxicology*. 2006;27(6):1110-22.
 21. Purisai MG, McCormack AL, Cumine S, Li J, Isla MZ, Di Monte DA. Microglial activation as a priming event leading to paraquat-induced dopaminergic cell degeneration. *Neurobiology of disease*. 2007; 25(2): 392-400.
 22. ee S, Ameno K, In S, Yang J, Kim K, Koo K, et al. Levels of paraquat in fatal intoxications. *International journal of legal medicine*. 1999;112(3):198-200.
 23. Hammouda OHE. Superoxide dismutase level in response to paraquat and high temperature in the cyanobacterium *Gloeocapsa sp*. *Biologia Plantarum* 1994; 36: 229-36.
 24. Rainowitch HD, Privalle, C. T. and Freidovich, I. Effects of paraquat on the green alga *Dunaliella salina*: protection by the mimic of superoxide dismutase, desferal-Mn (IV). *Free Radical Biology and Medicine*. 1987;3(125-131).
 25. Jamers ADC, W. *Toxicol Chem*. 2010; 29:893.
 26. Wong PK. Effects of 2, 4-D, glyphosphate and paraquat on growth, photosynthesis and chlorophyll-a synthesis of *Scenedesmus quadricauda* Berb 614. *Chemosphere* 2000; 41(177-182).

27. Kosinski JRaM, M. G. The effect of four terrestrial herbicides on the productivity of artificial stream algal communities. The effect of four terrestrial herbicides on the productivity of artificial stream algal communities. 1984; 13 (75-82).
28. Vencill WK. Herbicide Handbook: Weed Science Society of America; 2002.
29. Clark D, McElligott T, Hurst EW. The toxicity of paraquat. British journal of industrial medicine. 1966;23(2):126-32.
30. Ladipo MKaD, V.F. Acute Toxicity, Behavioural Changes and Histopathological Effect of Paraquat Dichloride on Tissues of Catfish (*Clarias Gariepinus*). Int J Biol. 2011; 3(2): 67-74.
31. Lerdsirivichai C. Membrane technology based hybrid system to removal paraquat from agricultural run-off water. Thailand.: Asian Institute of Technology; 2011.
32. Kearney PCR, J. M.; Zeng, Q.; Mazzocchi, P. UV-ozonation of paraquat. J Agric Food Chem. 1985;33:953-7.
33. Kanchanatip E, Grisdanurak, N., Thongruang, R., Neramittagapong, A. Degradation of paraquat under visible light over fullerene modified V-TiO₂. React Kinet Mech Catal. 2011;103:227-37.
34. Garoma T, Umamaheshwar SK, Mumper A. Removal of sulfadiazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, and sulfathiazole from aqueous solution by ozonation. Chemosphere. 2010;79(8):814-20.
35. Maria K, Graciela, C., Zauscher, F. Biodegradation of two commercial herbicides (Gramoxone and Matancha) by the bacteria *Pseudomonas putida*. EJB J Env Biotech. 2002; 5(2).
36. Heringa MB HD, Beerendonk EF, Reus AA, Krul CAM, Metz DH, et al. Formation and removal of genotoxic activity during UV/H₂O₂/GAC treatment of drinkingwater. Water Res 2011; 45(1): 366-74.
37. R. B. Consider Fentons chemistry for wastewater treatment. Chemical engineering progress. 1995;91(12).
38. Farzadkia M, Dehghani M, Moafian M. The effects of Fenton process on the removal of petroleum hydrocarbons from oily sludge in Shiraz oil refinery, Iran. Journal of Environmental Health Science and Engineering. 2014;12(1):1.
39. Maciel R. Sant'Anna Jr., GL, Dezotti, M.(2004). Phenol Removal from High Salinity Effluents using Fenton's Reagent and Photo-Fenton Reactions. Chemosphere. 57(7): 711-9.
40. YAZDANBAKHSH AR, MANSHOURI M, SHEIKHMOHAMMADI A, SARDAR M. Investigation the Efficiency of Combined Coagulation and Advanced Oxidation by Fenton Process in the Removal of Clarithromycin Antibiotic COD. 2012.
41. Wang S. A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. Dyes and Pigments. 2008; 76(3): 714-20.
42. Fisher JA, Scarlett MJ, Stott AD. Accelerated solvent extraction: an evaluation for screening of soils for selected US EPA semivolatile organic priority pollutants. Environmental science & technology. 1997; 31(4): 1120-7.
43. Metcalf E. Inc., wastewater engineering, treatment and reuse. New York: McGraw-Hill. 2003.

44. Kušić H, Božić AL, Koprivanac N. Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters: Part I: Processes optimization. *Dyes and Pigments*. 2007;74(2):380-7.
45. Mousavi A. Survey on Fenton efficiency for improve the biological wastewater treatment taking industrial detergent and cleaner effluent. Tehran: Tehran University of Medical Sciences; 2004.
46. Bahmani P. Study of efficiency of hybrid Fenton oxidation and biological treatment process on removal of the Ractive Black 5 dye (RB-5) from synthetic wastewater. Tehran university of medical sciences: Iran, Tehran. 2010.
47. P. B. Study of efficiency of hybrid Fenton oxidation and biological treatment process on removal of the Ractive Black 5 dye(RB-5) from synthetic wastewater. Tehran: Iran University of Medical Sciences; 2010.
48. Farrokhi MK, M; Mousavi, GR; Takdastan, A. The Study on Biodegradability Enhancement of Landfill Leachate by Fenton Oxidation. *Iran J Health & Environ*. 2009; 2(2): 114-23.
49. Christine A MSA, Parsons. . Removal of NOM from drinking water:Fenton's and photo- fenton's processes. *Chemosphere*. 2004; 54:1017-23.
50. Kang Y W HKY. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in theFenton process. *Water research*. 2000;34:2786-90.
51. Parkinson A RFA, Hobday M D. UV photooxidation of NOM: Issues related todrinking water treatment. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*. 2003;52(8):877-586.
52. Hideyuki Katsumata MS, Satoshi Kaneco, Tohru Suzuk, Kiyohisa Ohta a, Yoshihiro Yobiko. Humic acid degradation in aqueous solution by the photo-Fentonprocess. *Chemical Engineering Journal*. 2008;137:225-30.
53. Chow C W K VLJA, Fabris R, Drikas M. . Optimised coagulation usingaluminium sulphate for the removal of dissolved organic carbon. *Desalination*. 2009;245(1-3):120-34.
54. Topudurtir K, Tay S, Monschein E. *Advanced Photochemical Oxidation Processes*. Handbook. 1998.
55. Hsueh C, Huang Y, Wang C, Chen C-Y. Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system. *Chemosphere*. 2005;58(10):1409-14.
56. Zapata A, Velegraki T, Sánchez-Pérez J, Mantzavinos D, Maldonado M, Malato S. Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009;88(3):448-54.
57. Farrokhi M, Mesdaghinia A, Naseri S, Yazdanbakhsh A. Oxidation of pentachlorophenol by Fenton's reagent. *Iranian Journal of Public Health*. 2003; 32(1): 6-10.
58. Lipczynska-Kochany E. Degradation of aqueous nitrophenols and nitrobenzene by means of the Fenton reaction. *Chemosphere*. 1991; 22(5-6): 529-36.
59. Wang C, Liu C. Decontamination ofalachlor herbicide wastewater by a continuous dosing mode ultrasound/Fe 2+/H 2 O 2 process. *Journal of Environmental Sciences*. 2014;26(6):1332-9.

60. Golash N, Gogate PR. Degradation of dichlorvos containing wastewaters using sonochemical reactors. *Ultrasonics sonochemistry*. 2012;19(5):1051-60.
61. Ben W, Qiang Z, Pan X, Chen M. Removal of veterinary antibiotics from sequencing batch reactor (SBR) pretreated swine wastewater by Fenton's reagent. *Water research*. 2009;43(17):4392-402.
62. Dhaouadi A, Adhoum N. Degradation of paraquat herbicide by electrochemical advanced oxidation methods. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2009;637(1):33-42.
63. Moctezuma E, González-García R, Zamarripa H, Palestino G, Oros S. Kinetic Studies of the Photocatalytic Degradation of the Herbicide" Paraquat". *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING AND MANAGEMENT*. 2006;16(5):343.
64. Bremner DH, Di Carlo S, Chakinala AG, Cravotto G. Mineralisation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by acoustic or hydrodynamic cavitation in conjunction with the advanced Fenton process. *Ultrasonics sonochemistry*. 2008;15(4):416-9.