



تخریب ریز آنیلین قابل یافت در پساب صنایع تولید دارو با استفاده از تکنولوژی ازن در حضور و غیاب کاتالیزور MnO_2

ابراهیم والائی

گروه شیمی، دانشکده شیمی دارویی، واحد علوم دارویی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
E_Valaie55@gmail.com

صمد مؤتمنی طباطبایی

گروه شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

پریسا زیارتی

گروه شیمی، دانشکده شیمی دارویی، واحد علوم دارویی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

مهناز قمی

گروه شیمی، دانشکده شیمی دارویی، واحد علوم دارویی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

چکیده:

آنیلین به علت سمیت بالا و هضم بیولوژیکی پایین از اهمیت بالایی به عنوان آلوده‌کننده زیست محیطی برخوردار هستند. نگرانی جهانی در مورد آلودگی‌های وارد شده به آبهای سطحی و زیر زمینی توسط ترکیبات آلی مختلف در طول چند دهه اخیر وجود داشته است. ترکیبات آروماتیک آنیلینی به طور گسترده در تولید داروها و مواد صنعتی شیمیایی دیگر به کار می‌روند. بنابراین حذف آنیلین از پساب یک مشکل زیست محیطی جدی می‌باشد. در بین روشهای تجزیه، روش اکسیداسیون شیمیایی به عنوان یک تکنیک مؤثر برای حذف چنین ترکیبات سمی و آلوده‌کننده‌های خطرناک پیشنهاد می‌شود. به طور مشابه ثابت شده است که تصفیه به روش ازناسیون هم به طور مستقیم و هم به طور غیر مستقیم در تجزیه آلوده‌کننده‌های آلی مؤثر می‌باشد. روش اکسیداسیون پیشرفته جهت حذف مولکول آنیلین از آب مقطر با استفاده از ازن تنها و ازن در حضور کاتالیزور MnO_2 مورد بررسی قرار گرفته است. نمونه‌هایی از محلول آنیلین به غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر که به طور طبیعی در پساب‌های صنایع تولید دارو (۱۰-۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) یافت می‌شوند در سه شرایط شیمیایی

pH ۳، ۷ و ۱۰ تهیه گردید. pH اولیه نمونه برابر ۷ و غلظت ازن تزیقی ۵/۶۴ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. تأثیر pH اولیه و کاتالیزور در تخریب محلول آبی آنیلین مطالعه شده است. از نتایج حاصل از UV و HPLC جهت مطالعه و بررسی تأثیر pH اولیه و کاتالیزور بر سرعت و درصد تخریب آنیلین در طول زمان واکنش ازناسیون استفاده شده است. pH اولیه قلیایی تأثیر مثبتی در افزایش سرعت تخریب آنیلین در حضور و غیاب کاتالیزور MnO_2 داشته است. اثر کاتالیزور در pH های متفاوت مورد ارزیابی قرار گرفته است. کاتالیزور نیز در pH اولیه ۷ تأثیر مثبتی در افزایش سرعت و درصد تخریب در طول واکنش ازناسیون داشته است. درصد حذف شاخصهای COD، TOC در طول واکنش ازناسیون آنیلین مورد بررسی قرار گرفته است. تأثیر pH اولیه و کاتالیزور در حذف COD و TOC به دست آمده است. pH اولیه اسیدی تأثیر مثبتی در حذف پارامترهای COD و TOC در حضور و غیاب کاتالیزور داشته است. کاتالیزور نیز در pH اولیه ۷ تأثیر مثبتی در حذف پارامترهای شیمیایی COD و TOC داشته است. مقاله حاضر نشان می‌دهد که ازناسیون یک روش سالم، اقتصادی و مطمئن برای حذف آروماتیک‌های این چنینی (آنیلین) از پساب صنایع مختلف می‌باشد.

کلمات کلیدی: ازناسیون، آنیلین، تخریب، کاتالیزور MnO_2 ، COD، TOC

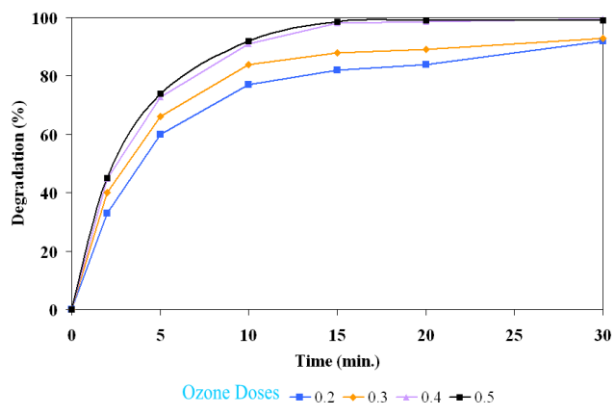
مقدمه

نیستند. در هر صورت باید اذعان نمود اگرچه مقادیر استاندارد از این ترکیبات توسط سازمان‌های بین‌المللی زیست محیطی مجاز شناخته می‌شوند ولی باز هم جا دارد که به علت حساس بودن وضعیت، صد در صد از محیط خارج شوند (کلیه ترکیبات آروماتیک در هر غلظتی جزو مواد تومورزا شناخته شده‌اند و هیچ نوع محدودیتی از نظر غلظت آن‌ها چه به صورت ریز و یا کلان از نظر بهداشت جهانی زیست محیطی وجود ندارد و در حال حاضر بدون هیچ نوع انگیزه‌ای به محیط زیست وارد می‌شوند) [۱-۴].

روش کار

ازن توسط ازناتور تشکیل و از طریق دیفیوزر متخلخل شیشه‌ای موجود در ته راکتور وارد آن شد. محلول آبی ازن از طریق ورود پیوسته گاز ازن به آب مقطر و تشکیل پیوسته حباب در راکتور ایجاد شد. واکنش ازناسیون در یک راکتور شیشه‌ای پیرکس ۱۰۰۰ میلی‌لیتری انجام شد و همزمان با انتشار گاز، برای ایجاد حباب‌های ریز یک همزن مغناطیسی به کار گرفته شد. جریان گاز اکسیژن-ازن به طور پیوسته از طریق اتصالات شیشه‌ای متخلخل وارد راکتور گردید. ازن مازاد در خروجی راکتور در محفظه

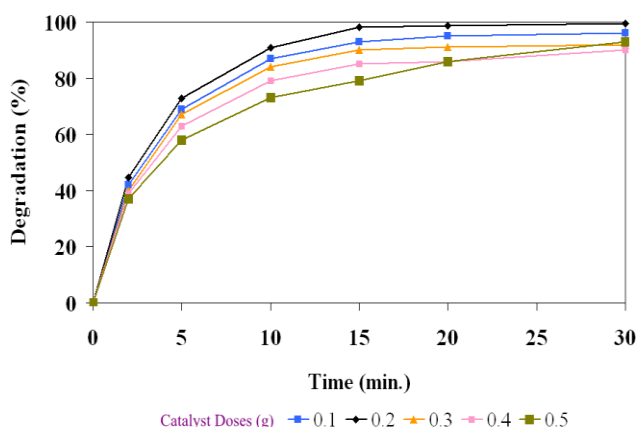
آنیلین و مشتقات آن از جمله ترکیبات صنایع تولید دارو می‌باشند. به علت تقاضای روزافزون به مشتقات تولید شده از آنیلین روز به روز به تولید آن در جهان افزوده می‌شود. متأسفانه جهت کنترل پساب‌های حاصل از عملیات تولیدی و یا حذف بعضی شاخص‌های آلاینده در طول مصرف محصولات تمام شده و یا بعد از آن هنوز در جهان یک فرآیند همه‌گیری ارائه نشده است. روش‌هایی مانند پرورش بعضی از انواع میکروارگانیسم‌ها^۱ (به روش‌های بیوتکنولوژیکی) که بتواند هضم بیولوژیکی چنین آلاینده‌هایی را در طبیعت انجام دهد، کارائی صد در صدی را در هضم بیولوژیکی از خود نشان نداده است. حتی مقادیر خیلی جزئی باقیمانده از این ریز آلاینده‌ها در طبیعت بعد از هضم بیولوژیکی، معضلات شدیدی را در طبیعت به بار می‌آورد. به طوری که لازم به ذکر نیست این نوع ترکیبات به طور لایتناهی در طبیعت باقی مانده و خود به خود تجزیه شیمیایی نمی‌گردند. آنیلین که ماده اولیه لازمه صنایع تولید دارو می‌باشد به صورت آزاد تا زمان نامعلوم در طبیعت باقی می‌مانند و با کشت میکروارگانیسم‌های مؤثر، حتی به مقادیر جزئی نیز قابل تجزیه بیولوژیکی



شکل ۱-۳: نمودار اثر دز ازن تزریقی بر سرعت تخریب آنیلین

اثر مقدار کاتالیزور

افزایش مقدار کاتالیزور سوسپانسیونی از ۰/۱ تا ۰/۲ g تأثیر جزئی در افزایش سرعت واکنش از ناسیون داشت، ولی افزایش کاتالیزور بیشتر از این مقدار تا ۰/۵ g تأثیر منفی در افزایش سرعت واکنش از ناسیونی دارد.

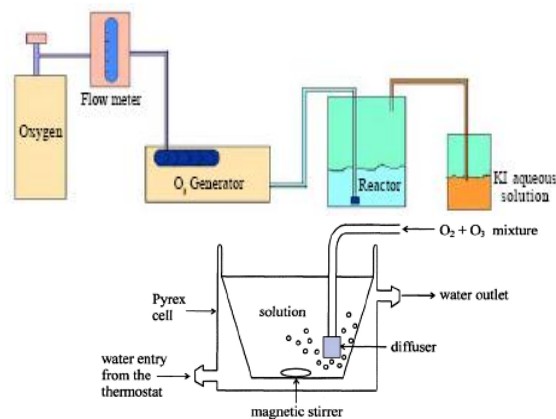


شکل ۱-۲-۳: نمودار اثر دز کاتالیزور سرعت واکنش از ناسیونی

اثر زمان واکنش از ناسیونی و pH اولیه

در مورد هر واکنش از ناسیونی pH یکی از اصلی ترین عواملی است که روی سرعت فرآیندهای از ناسیون تأثیر بسزایی دارد. محدوده تغییرات pH در این آزمایش از ۲ تا ۱۰ می باشد. از نتایج حاصل از UV جهت بررسی تغییرات جذب UV، درصد A/A_0 و درصد تخریب محلول آبی آنیلین در طول واکنش از ناسیونی استفاده شد. نتایج نشان داد که بیشترین بازده تخریب آنیلین در هر دو شرایط کاتالیتیکی و

دیگر جذب محلول یدید پتاسیم ۰/۱ نرمال شد. نمونه ها به مدت ۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ دقیقه ازن دهی شدند و بعد از هر مدت معین نمونه برداری انجام گرفت. نمونه برداری توسط سوپاپی که در ته راکتور تعبیه شده، انجام پذیرفت (شکل ۱-۲).



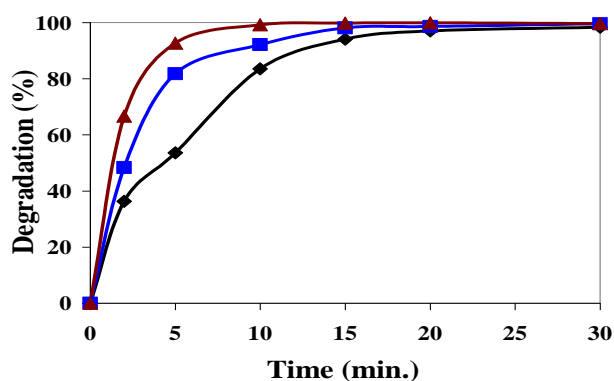
شکل ۱-۲: شماتیک پایلوت پلنت

جهت تأمین اکسیژن مورد نیاز ژنراتور ازن از کپسول اکسیژن استفاده شد. سرعت جریان اکسیژن خروجی از کپسول اکسیژن ۱ لیتر در دقیقه بود. دستگاه از ناتور توسط سازنده کالیبره شده و در سرعت جریان ۰/۳۳۸ گرم در ساعت تنظیم گردیده بود. غلظت ازن قبلاً به مقدار ۵/۶۴ میلی گرم بر لیتر اندازه گیری شد.

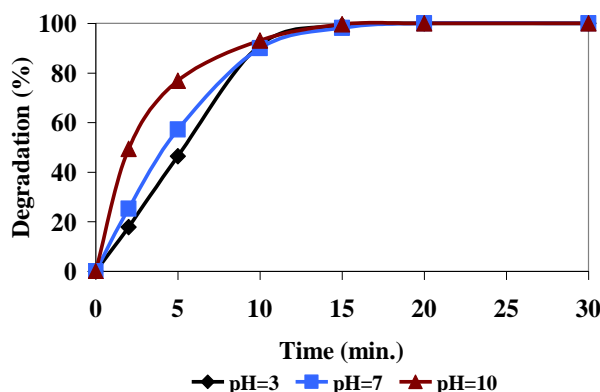
بحث و نتیجه گیری

اثر دز ازن

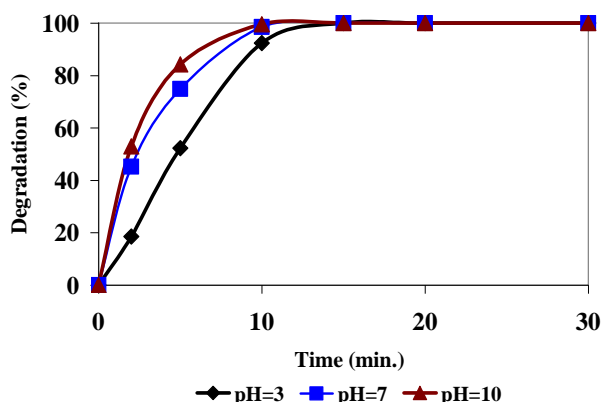
افزایش دبی تزریق ازن از ۰/۱ g/h به ۰/۳ g/h تأثیر قابل توجهی در افزایش سرعت تخریب آنیلین داشت. ولی افزایش دبی تزریق ازن تا ۰/۴ و بیشتر از این مقدار تأثیر بسیار جزئی در افزایش سرعت تخریب آنیلین داشت که قابل صرف نظر کردن است.



شکل ۳-۲: نمودار اثر pH بر تغییرات درصد تخریب آنیلین در حضور کاتالیزور بصورت تابعی از زمان

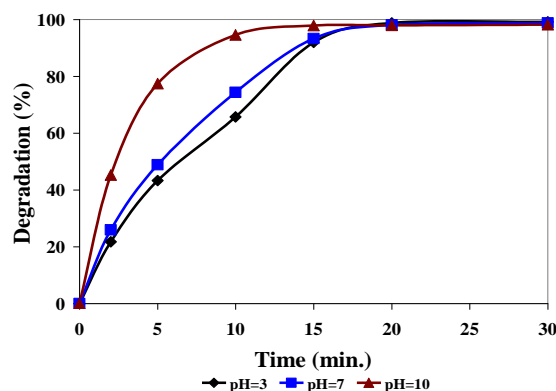


شکل ۳-۳: نمودار اثر pH بر تغییرات درصد تخریب آنیلین در غیاب کاتالیزور MnO_2 بصورت تابعی از زمان

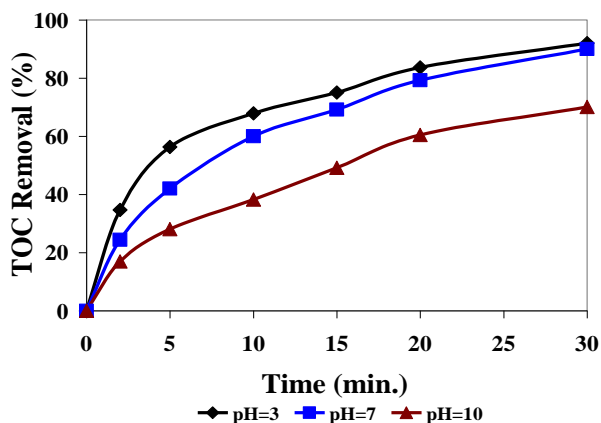


شکل ۳-۴: نمودار اثر pH بر درصد تخریب آنیلین در حضور کاتالیزور MnO_2 بصورت تابعی از زمان در طول ۳۰ دقیقه از ناسیون

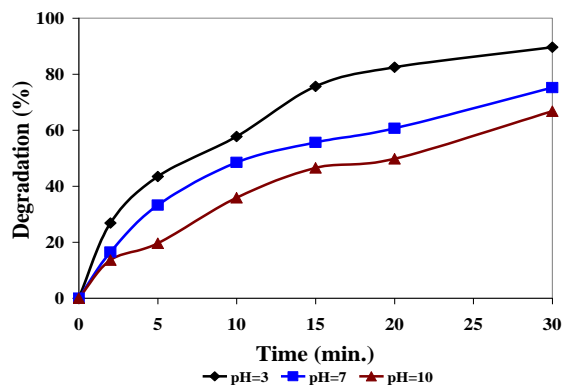
غیرکاتالیتیکی در $pH = 10$ می‌باشد. از این داده‌ها چنین بر می‌آید که انجام واکنش از ناسیونی در pH های بالا بازده تصفیه از ناسیونی را افزایش می‌دهد. در حقیقت بهترین نتایج از نمونه‌هایی در شرایط $pH = 10$ به دست می‌آید. از نتایج حاصل از HPLC نیز جهت شناسایی آنیلین در طول واکنش از ناسیونی و مقایسه نتایج با نتایج حاصل از UV استفاده شده است. نتایج حاصل از HPLC نیز مشابه نتایج UV نشان داد که بیشترین بازده تخریب محلول آبی آنیلین در هر دو شرایط کاتالیتیکی و غیرکاتالیتیکی در $pH = 10$ می‌باشد. در این مقاله همچنین شاخص‌های زیست محیطی TOC ، COD و تشکیل یون نیترات جهت بررسی روند حذف و تشکیل این پارامترها در طول واکنش از ناسیونی بررسی شده است. در این آزمایش اثر pH اولیه در سرعت حذف پارامترهای شیمیایی TOC و COD بررسی شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که تأثیر اساسی در تخریب بیولوژیکی محلول آبی آنیلین در طول واکنش از ناسیونی در $pH = 3$ به دست می‌آید. بنابراین pH تأثیر بسزایی در تخریب بیولوژیکی محصولات واکنش دارد. در $pH = 3$ محصولات جانبی واکنش از ناسیونی آنیلین کاملاً قابل هضم بیولوژیکی هستند. نتایج همچنین نشان می‌دهد که بهترین pH برای تشکیل یون نیترات در طول واکنش از ناسیونی در هر دو شرایط کاتالیتیکی و غیرکاتالیتیکی در $pH = 3$ به دست می‌آید.



شکل ۳-۱: نمودار اثر pH بر تغییرات درصد تخریب آنیلین بصورت تابعی از زمان



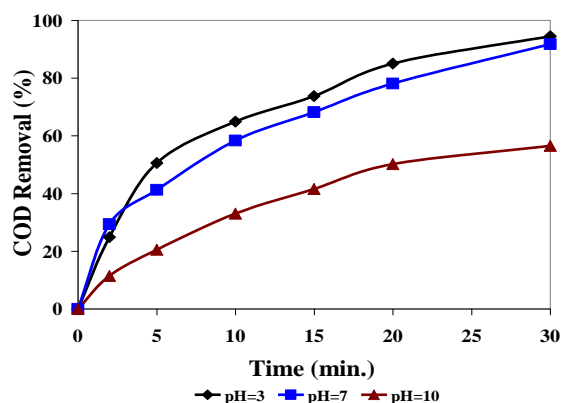
شکل ۳-۳-۸: نمودار اثر pH بر درصد حذف TOC محلول آنیلین در طول ازناسیون در حضور کاتالیزور MnO_2



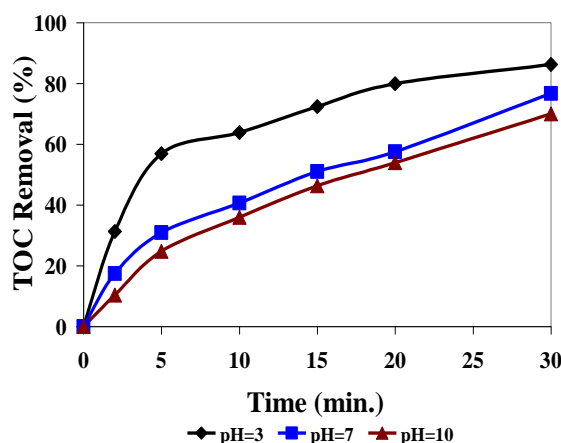
شکل ۳-۳-۵: نمودار اثر pH بر درصد حذف COD محلول آنیلین در طول ازناسیون در غیاب کاتالیزور MnO_2

اثر کاتالیزور

اثر کاتالیزور MnO_2 در اکسایش آنیلین با ازن در محدوده pH ۳-۱۰ مورد ارزیابی قرار گرفته است. pH یک پارامتر کلیدی در پایداری ازن و فعالیت کاتالیزور در محلول آبی می‌باشد، بنابراین بررسی تأثیر pH در واکنش ازناسیون کاتالیتیکی بسیار حائز اهمیت می‌باشد. بدیهی است که pH محلول تأثیر زیادی در جذب آنیلین روی کاتالیزور دارد و این می‌تواند دلیل محکمی بر وابستگی شدید عملکرد کاتالیزور به pH باشد. واضح است که تحت هیدراسیون، سطح MnO_2 گروه‌های هیدروکسیل را توسعه می‌دهد که منجر به واکنش‌های جذب و تفکیک پروتون می‌شود. محصولات حاصل از این واکنش MnO_2 ، $MnOH$ ، MnO_2 به ترتیب گروه‌های عاملی مثبت، خنثی و منفی سطح MnO_2 در pH های مختلف می‌باشد. به عبارت دیگر اندرکنش با الکترون دهنده و الکترون گیرنده های کاتیونی در pH بالاتر از pH_{zpc} انجام می‌شود، در حالیکه الکترون دهنده و الکترون گیرنده های آنیونی در pH های کمتر از pH_{zpc} مطلوب است و این نشان می‌دهد که آنیلین به مقدار زیادی در pH برابر pH_{zpc} جذب سطحی کاتالیزور خواهد شد. تعیین pH_{zpc} کاتالیزور MnO_2 برابر ۷ می‌باشد. از این رو حداکثر جذب آنیلین روی کاتالیزور در $pH = 7$ می‌باشد. نمودارهای ۳-۲۹ الی ۳-۳۴ نشان دهنده مقایسه فرآیند ازناسیون کاتالیتیکی و غیرکاتالیتیکی در سرعت تخریب آنیلین می‌باشد.

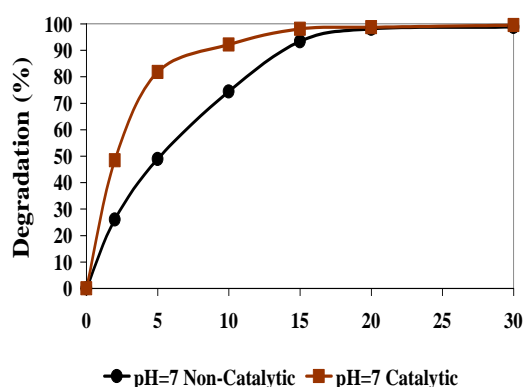


شکل ۳-۳-۶: نمودار اثر pH بر درصد حذف COD محلول آنیلین در طول ازناسیون در حضور کاتالیزور MnO_2

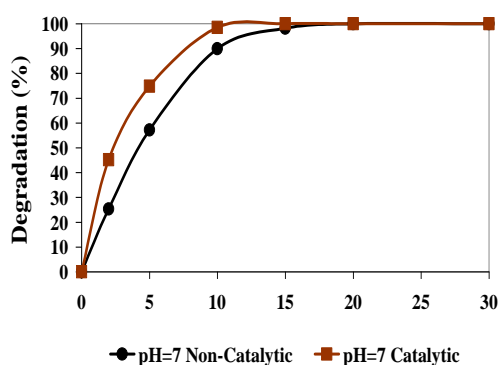


شکل ۳-۳-۷: نمودار اثر pH بر درصد حذف TOC محلول آنیلین در طول ازناسیون در غیاب کاتالیزور MnO_2

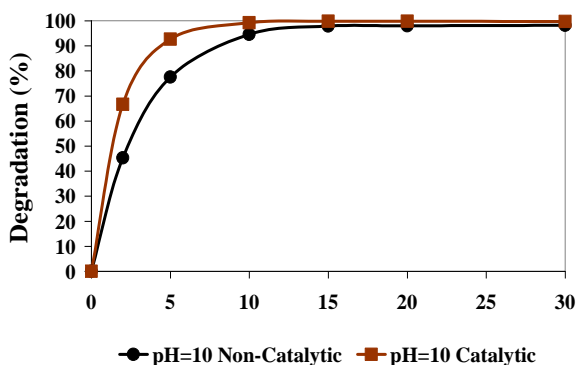
شکل ۳-۴: نتایج HPLC. نمودار اثر کاتالیزور MnO_2 بر درصد تخریب آنیلین در طول واکنش از ناسیونی در $pH = 3$



شکل ۳-۴: نتایج UV. نمودار اثر کاتالیزور MnO_2 بر درصد تخریب آنیلین در طول واکنش از ناسیونی در $pH = 7$

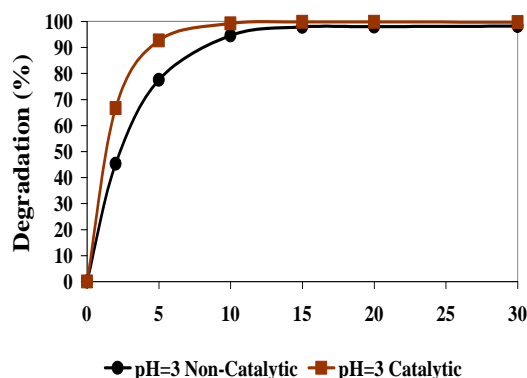


شکل ۳-۴: نتایج HPLC. نمودار اثر کاتالیزور MnO_2 بر درصد تخریب آنیلین در طول واکنش از ناسیونی در $pH = 7$

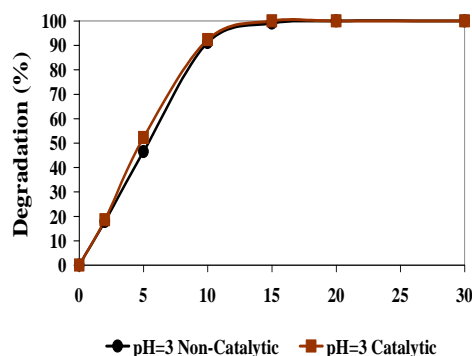


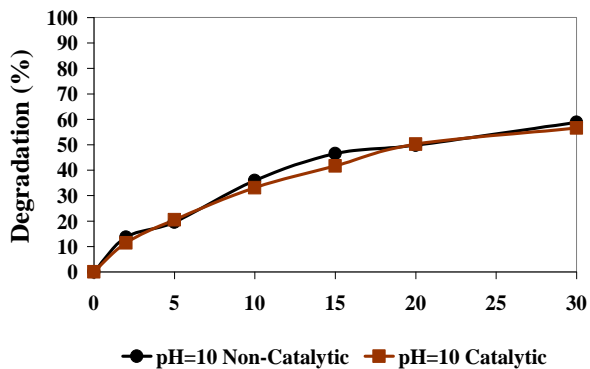
شکل ۳-۴: نتایج UV. نمودار اثر کاتالیزور MnO_2 بر درصد تخریب آنیلین در طول واکنش از ناسیونی در $pH = 10$

باشد که توسط روشهای UV-Visible و HPLC در pH های مختلف به دست آمده است. از این داده‌ها چنین نتیجه گیری می شود که روند سرعت تخریب در نمونه های کاتالیست شده مشابه نمونه‌های غیر کاتالیست شده می باشد و کاتالیزور در $pH = 7$ بسیار فعال می باشد. همچنین بیشترین تأثیر کاتالیزور در تخریب آنیلین در همان ۱۵ دقیقه اول زمان انجام واکنش به دست آمد. در این آزمایش همچنین اثر کاتالیزور بر سرعت حذف پارامترهای زیست محیطی COD و TOC و تشکیل یون نیترات در طول واکنش از ناسیونی بررسی شده است. نمودارهای ۳-۳۵ الی ۳-۴۳ نشان دهنده مقایسه فرآیند از ناسیون کاتالیتیکی و غیر کاتالیتیکی در حذف شاخص های COD و TOC می باشد. از این داده ها چنین نتیجه گیری می شود که سرعت حذف COD و TOC در نمونه های کاتالیست شده در $pH = 7$ بیشتر است.

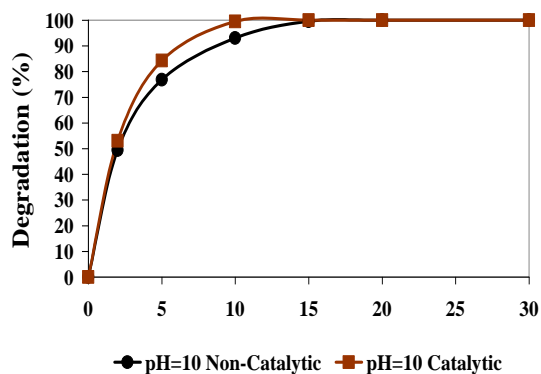


شکل ۳-۴: نتایج UV. نمودار اثر کاتالیزور MnO_2 بر درصد تخریب آنیلین در طول واکنش از ناسیونی در $pH = 3$

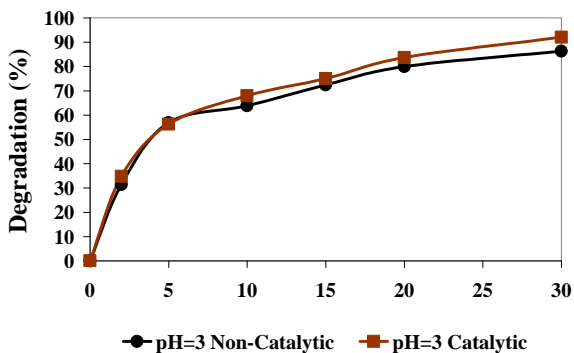




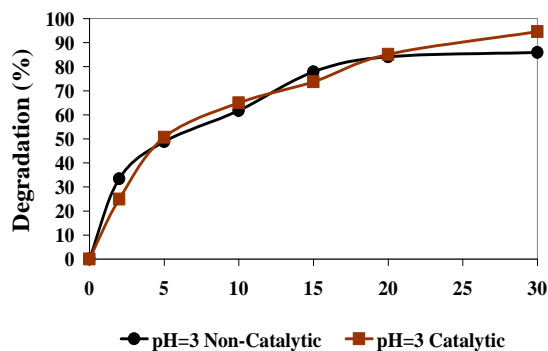
شکل ۳-۴-۹: نمودار اثر کاتالیزور MnO_2 بر درصد حذف COD در $pH = 10$



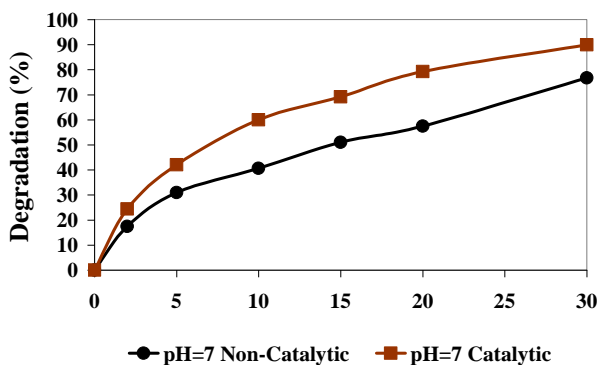
شکل ۳-۴-۶: نتایج HPLC. نمودار اثر کاتالیزور MnO_2 بر درصد تخریب آنیلین در طول واکنش ازناسیونی در $pH = 10$



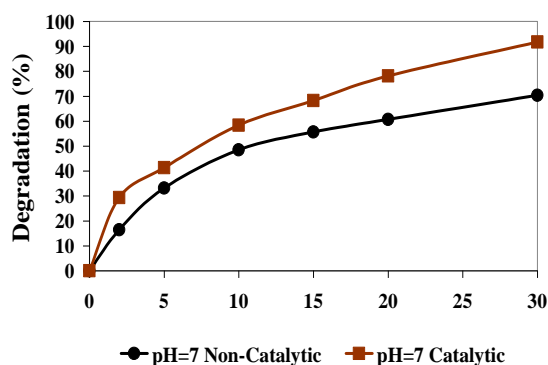
شکل ۳-۴-۱۰: نمودار اثر کاتالیزور MnO_2 بر درصد حذف TOC در $pH = 3$



شکل ۳-۴-۷: نمودار اثر کاتالیزور MnO_2 بر درصد حذف COD در $pH = 7$

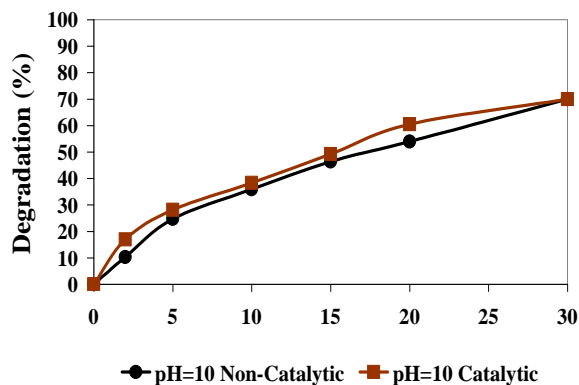


شکل ۳-۴-۱۱: نمودار اثر کاتالیزور MnO_2 بر درصد حذف TOC در $pH = 7$



شکل ۳-۴-۸: نمودار اثر کاتالیزور MnO_2 بر درصد حذف COD در $pH = 7$

آمد. در سه بازه ۵ دقیقه‌ای دیگر زمان انجام واکنش در هر سه شرایط شیمیایی pH، تغییرات درصد تخریب ترکیب یک روند ثابت کندی را دنبال می‌کند (به دلیل اتمام تقریباً کامل ترکیب). همچنین نتایج مؤید تخریب نزدیک به صد درصد ترکیب در پایان ۳۰ دقیقه زمان واکنش از ناسیونی در هر سه شرایط شیمیایی pH می‌باشد. تغییرات حذف COD و TOC برای ۳ شرایط شیمیایی pH تقریباً از یک روند مشابهی پیروی می‌کند. در مقایسه ۳ بازه زمانی ۱۰ دقیقه‌ای انجام واکنش، در ۱۰ دقیقه اول زمان واکنش در غیاب و حضور کاتالیزور MnO_2 ، به طور کلی سرعت و روند تغییرات حذف COD و TOC در هر سه pH مورد مطالعه تند بوده، به طوری که بیشترین درصد حذف COD و TOC در این بازه به دست آمد. در ۱۰ دقیقه دوم زمان انجام واکنش، تغییرات حذف نسبتاً کند شده و در ۱۰ دقیقه آخر زمان انجام واکنش تغییرات روند کندی به خود می‌گیرد. نمودارها نشان می‌دهد که بیشترین حذف COD و TOC نسبت به ۳ بازه ۱۰ دقیقه‌ای زمان انجام واکنش از ناسیونی، در ۱۰ دقیقه اول زمان انجام واکنش رخ می‌دهد. نتایج این مطالعه حاکی از این است که سرعت حذف پارامترهای COD و TOC در pH های اسیدی سریعتر از pH های خنثی و در pH های خنثی سریعتر از pH های قلیایی می‌باشد. مهم‌ترین عامل در بالا بودن سرعت حذف COD و TOC در pH های اسیدی، ناپایدار بودن محصولات جانبی حاصل از واکنش از ناسیونی می‌باشد که منجر به کاهش سریع این پارامترها می‌شود. از روی این نمودارها استنباط می‌شود که در طول زمان واکنش از ناسیونی در pH های مورد مطالعه، در گستره‌ی دز ازن تزریقی، روند کاهش بر طبق پیش‌بینی است و در طی مسیر، افت و خیزهایی در روند حذف COD و TOC مشاهده نمی‌شود. از طرفی نتایج اثر کاتالیزور بر سرعت تخریب آنیلین در طول واکنش از ناسیونی نشان داد که در pH های ۳ و ۱۰ اثر کاتالیزور بر سرعت و درصد تخریب آنیلین نامحسوس ولی در pH = ۷ چشمگیرتر است. همچنین نتایج مربوط به حذف COD و TOC نشان داد که در pH های ۳ و ۱۰ اثر کاتالیزور بر سرعت و درصد حذف



شکل ۳-۴-۱۲: نمودار اثر کاتالیزور MnO_2 بر درصد حذف TOC در pH = ۱۰

نتیجه‌گیری کلی

در مورد هر واکنش از ناسیونی pH یکی از اصلی‌ترین عامل‌هایی است که روی سرعت فرآیندهای از ناسیون تأثیر بسزایی دارد. در این مقاله از ناسیون کاتالیتیکی و غیرکاتالیتیکی آنیلین در pH ۳، ۷ و ۱۰ جهت بررسی درصد تخریب این ترکیب، حذف پارامترهای زیست محیطی COD، TOC مورد بررسی قرار گرفته است. در مقایسه ۶ بازه زمانی ۵ دقیقه‌ای انجام واکنش، در ۵ دقیقه اول زمان واکنش در غیاب و حضور کاتالیزور MnO_2 ، برای pH = ۱۰ سرعت و روند تغییرات درصد تخریب این ترکیب بسیار تند بوده، به طوری که بیشترین درصد تخریب ترکیب (تخریب متوسط ۹۰ درصدی) در این بازه به دست آمد. در pH برابر ۳ و ۷ سرعت و روند تغییرات درصد تخریب ترکیب در مقایسه با pH = ۱۰ نسبتاً کند بوده ولی در کل بیش‌ترین درصد تخریب ترکیب در این بازه به دست آمد (تخریب متوسط ۵۰ درصدی). در ۵ دقیقه دوم زمان انجام واکنش، برای pH = ۱۰ تغییرات ناچیز بوده (به دلیل تخریب تقریباً کامل ترکیب)، در حالیکه برای pH برابر ۳ و ۷ سرعت و روند تغییرات درصد تخریب ترکیب نسبتاً تند می‌باشد. در ۵ دقیقه سوم زمان انجام واکنش تغییرات درصد تخریب ترکیب برای pH = ۱۰ بسیار ناچیز (در حد صفر به دلیل تخریب تقریباً کامل ترکیب) و در حالیکه برای pH برابر ۳ و ۷ نسبتاً تند می‌باشد، به طوری که تخریب بالای ۹۰ درصدی ترکیب در این بازه به دست

می دهد که آنیلین و ترکیبات واسطه ناشی از تخریب آنیلین به مقدار زیادی در pH برابر pHzpc جذب سطحی کاتالیزور خواهد شد. تعیین pHzpc کاتالیزور MnO_2 که برابر ۷ می باشد [۵].

شاخص های نامحسوس ولی در pH = ۷ این اثر چشمگیرتر است. دلیل نتایج فوق که در مقاله ای دیگر آورده شده است این است که واکنش با الکترون دهنده و الکترون گیرنده های کاتیونی در pH بالاتر از pHzpc انجام می شود، در حالیکه الکترون دهنده و الکترون گیرنده های آنیونی در pH های کمتر از pHzpc مطلوب می باشند و این نشان

catalyzed ozonation using the $O_3/Fe^{2+}/UVA$ system Appl. Catal. B: Environ, 46, 381.

[4] L. A. Tahmassebi, S. Nelieu, L. Kerhoas, 2002, Ozonation of chlorophenylurea pesticides in water: reaction monitoring and degradation pathways, J. Einhorn, The Science of the Total Environment, 291, 33.

[5] Yang, Y. Ma, J. Qin, Q. Zhai, X., 2007, Degradation of nitrobenzene by nano-TiO₂ catalyzed ozonation, J. Mol. Catal. A: Chem, 267, 41-48.

[1] Hoigne, J., Bader, H., 1983, Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water: II. Dissociating organic compounds, Water Research, Vol. 17, PP 184-194.

[2] Langlais, B., Reckhow, D.A., Brink, D.R., 2002, Ozone in Water Treatment: Application and Engineering, Lewis Publishers.

[3] Brillas, E. Cabot, P. L. Rodriguez, R. M. Arias, C. Garrido, J. A. Oliver, R. 2004, Degradation of the herbicide 2,4-DP by

منابع