

# بررسی کارایی روش فنتون/اولتراسونیک در حذف رنگ راکتیو قرمز ۲ از محلول‌های آبی

علی الماسی<sup>۱</sup>، یونس یوسفی<sup>۲</sup>، محمد سلطانیان<sup>۳</sup>، امیرحسین هاشمیان<sup>۴</sup>، علیرضا موسوی<sup>۳</sup>

(دریافت ۹۳/۲/۱۹ پذیرش ۹۳/۷/۴)

## چکیده

رنگ‌های موجود در پساب صنایع رنگرزی و نساجی به دلیل سمیت و سرطان‌زایی از جمله خطرناک‌ترین منابع آلوده‌کننده محیط‌زیست به‌شمار می‌آیند. یکی از روش‌های مؤثر در حذف رنگ موجود در پساب صنایع اکسیداسیون به‌وسیله فرایند فنتون/اولتراسونیک به‌دلیل کارایی بالا در حذف رنگ است. هدف از این تحقیق حذف رنگ راکتیو قرمز ۲ به وسیله فرایند فنتون/اولتراسونیک و بررسی عوامل مؤثر بر آن بود. این مطالعه از نوع تجربی بود که در مقیاس آزمایشگاهی بر روی رنگ راکتیو قرمز ۲ انجام شد. سپس تأثیر  $\text{pH}$ ،  $\text{H}_2\text{O}_2$ ،  $\text{Fe}^{2+}$  بر کارایی حذف رنگ راکتیو قرمز ۲ مورد ارزیابی قرار گرفت. بعد از پیدا کردن نسبت‌های بهینه اثر دما، سرعت اختلاط و غلظت‌های متفاوت رنگ بر کارایی فرایند فنتون/اولتراسونیک سنجیده شد. در این مطالعه از دستگاه اولتراسونیک با فرکانس ۲۰ کیلوهرتز و قدرت ۱۰۰ وات استفاده شد. مقدار پارامترهای بهینه برای فرایند فنتون/اولتراسونیک به صورت  $\text{pH}$  برابر ۳ و غلظت پراکسید هیدروژن و یون فرو به ترتیب ۲ و ۰/۲ میلی‌مول در مدت زمان ۴۵ دقیقه بود. به‌طوری که در نسبت بهینه پراکسید هیدروژن به یون فرو برابر ۱۰، راندمان حذف ۹۸/۹۱ درصد حاصل شد. نتیجه بررسی نشان داد که فرایند فنتون/اولتراسونیک کارایی بالایی در حذف رنگ راکتیو قرمز ۲ از محلول‌های آبی دارد.

**واژه‌های کلیدی:** اکسیداسیون پیشرفته، فرایند فنتون / اولتراسونیک، رنگ راکتیو قرمز ۲

## Investigation of Efficiency on Reactive Red 2 Dye Decolorization by Fenton/Ultrasonic Process

A. Almasi<sup>1</sup>, Y. Yousefi<sup>2</sup>, M. Soltanian<sup>3</sup>, A.H. Hashemian<sup>4</sup>, A.R. Mousavi<sup>3</sup>

(Received May 9, 2014 Accepted Sep. 26, 2014)

### Abstract

The colors present in the effluent from dyeing and textile plants are one of the most dangerous sources of environmental pollution due to their toxicity and carcinogenesis. Dye removal is, therefore, necessary to prevent their discharge into the environment. A number of methods are available for dye removal from industrial effluents, among which Fenton/Ultrasonic oxidation process is an effective one due to its high efficiency in color removal. The objective of this pilot-scale experimental study was to investigate the operational parameters involved in the removal of Reactive Red 2 dye (RR2) using the Fenton/Ultrasonic process and its efficiency. The effects of  $\text{pH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , and  $\text{Fe}^{2+}$  were evaluated using an ultrasonic reactor at 40 KHz with a power of 100W.

1. Prof. of Environmental Engineering, Faculty of Public Health, Social Development and Health Promotion Research Center, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah

2. Former Graduate Student of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah (Corresponding Author) 09189241044 younes1044@yahoo.com

3. Assist. Prof. of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah

4. Ass. Prof. of Biostatistics, Faculty of Public Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah

۱- استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، عضو مرکز تحقیقات توسعه اجتماعی و ارتقاء سلامت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه

۲- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه (نویسنده مسئول) ۰۹۱۸۹۲۴۱۰۴۴ younes1044@yahoo.com

۳- استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه

۴- دانشیار گروه آمار زیستی و اپیدمیولوژی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه

Once the parameters had been optimized, the effects of temperature, mixing speed, and different dye concentrations on the Fenton/Ultrasonic process efficiency were measured. The optimal parameters of pH, hydrogen peroxide, and ferrous ion concentration in the were determined to be 3, 2, and 0.2 mmole, respectively, in 45 minutes so that a removal efficiency of 98.91% was obtained for an optimum hydrogen peroxide to ferrous ion ratio of 10. The results indicated that the Fenton process has a good performance in the removal of Reactive Red 2.

**Keywords:** Advanced Oxidation, Fenton / Ultrasonic Process, Reactive Red 2 Dye.

## ۱- مقدمه

سالانه در سراسر دنیا بیش از هفتصد هزار تن مواد رنگزا تولید می‌شود که از لحاظ ساختاری در گروه‌های مختلف آزو<sup>۱</sup>، آنتراکینون<sup>۲</sup>، فتالوسیانین<sup>۳</sup> و از لحاظ کاربردی به دسته‌های راکتیو<sup>۴</sup>، اسیدی، خمی، مستقیم، دیسپرس<sup>۵</sup> و غیره تقسیم‌بندی می‌شوند [۱]. رنگ‌های آلی مصنوعی به‌طور گسترده در صنایع مختلف از جمله صنایع نساجی، صنایع چاپ و کاغذ، دباغی، آرایشی و بهداشتی، غذایی، آبکاری و غیره مصرف می‌شوند [۲ و ۳]. رنگ‌ها از جمله خطرناک‌ترین گروه‌های ترکیبات شیمیایی شناخته شده در پساب‌های صنایع مذکور هستند که اخیراً به دلیل به وجود آوردن مشکلات محیط‌زیستی از جمله کاهش نفوذ نور و به دنبال آن اختلال در فرایند فتوسنتز در منابع آبی، اثرات نامطلوبی را بر زنجیره غذایی و حیات آبزیان داشته‌اند [۴]. این رنگ‌ها علاوه بر تأثیر بر روی کیفیت آب مصرف شرب و دیگر مصارف، باعث مشکلاتی بر روی سلامت انسانی از جمله آلرژی، درماتیت، تحریک پوستی، سرطان و جهش‌های ژنتیکی می‌شوند [۵].

از میان رنگ‌ها، رنگ‌های راکتیو به‌عنوان رنگ محلول در آب و آنیونی در رنگ‌رزی مورد استفاده قرار می‌گیرند که تا حد زیادی جایگزین رنگ‌های دایرکت<sup>۶</sup>، آزو و وات<sup>۷</sup> شده‌اند [۶]. تنوع این گروه از رنگ‌ها به دلیل سهولت در کاربرد، پایداری مطلوب در طی شستشو و مصرف انرژی کم از مهم‌ترین عواملی هستند که موجب شده این گروه از رنگ‌ها کاربرد گسترده‌ای در رنگ‌رزی پیدا کنند [۷]. تخلیه کنترل نشده پساب‌های حاوی این ترکیبات به محیط زیست، مشکلات جدی زیانبار و غیر قابل جبرانی را در بر دارد زیرا رنگ‌های راکتیو در مقابل عوامل شیمیایی مقاوم بوده و در محیط‌های طبیعی بسیار پایداری دارند. بنابراین حذف رنگ‌های مذکور از محیط‌های آبی امری ضروری است [۸، ۹ و ۱۰].

رنگ‌های راکتیو، سولفوناته و بسیار محلول در آب بوده، جذب آن‌ها بر روی توده‌های بیولوژیکی ضعیف است و تحت شرایط

هوازی تجزیه نمی‌شوند [۱۱]. به دلیل قابلیت تجزیه بیولوژیکی کم رنگ‌های مصنوعی، از فرایندها و روش‌های متداول فیزیکی و شیمیایی نظیر فیلتراسیون غشایی، تجزیه الکتروشیمیایی، پرتودهی، رسوب‌دهی، ازن‌زنی، احیای شیمیایی و غیره به‌منظور تجزیه ترکیبات نامبرده استفاده می‌شود [۱۲]. با توجه به محدودیت‌هایی از جمله مقرون به صرفه نبودن و کارایی نسبتاً کم روش‌های مذکور می‌توان از روش‌های دیگر مانند اکسیداسیون پیشرفته استفاده کرد. اساس فرایند اکسیداسیون پیشرفته تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل با قدرت اکسیداسیون بالا است که بسیاری از ترکیبات شیمیایی آلی را به مواد معدنی و آب تبدیل می‌کنند [۱۳].

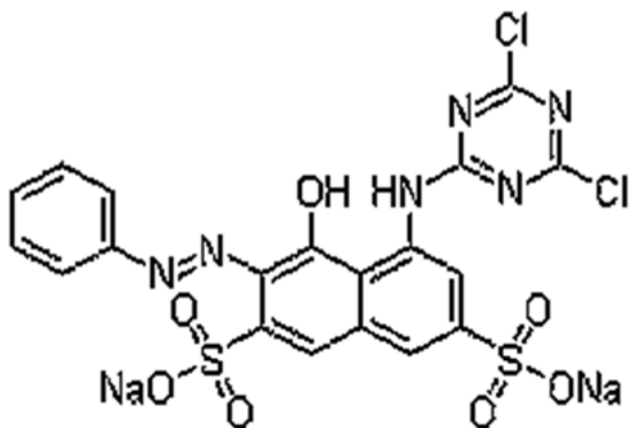
یکی از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته، امواج اولتراسونیک<sup>۸</sup> است که به‌منظور تجزیه مواد آلی به دلیل راه‌اندازی آسان، بهره‌برداری راحت، عدم تولید محصولات جانبی، عدم نیاز به افزودن مواد شیمیایی و پایین تر بودن هزینه راه‌اندازی نسبت به دیگر روش‌ها، به تنهایی یا در تلفیق با دیگر روش‌ها از جمله فنتون مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۴]. اولتراسونیک به‌عنوان یک فرایند اکسیداسیون پیشرفته قادر به تجزیه ترکیبات آلی است. وقتی که محلول آبی تحت فرایند اولتراسونیک قرار می‌گیرد، گردآیدان فشار زیادی در مایع ایجاد می‌شود که باعث انبساط و انقباض حباب‌های در حد میکرون می‌شود. این فرایند منجر به تشکیل نقاطی با دما و فشار بالا در درون محیط مایع می‌شود که این نقاط می‌توانند موجب پیرولیز مواد آلی شوند. به‌علاوه در یک محیط آبی، رادیکال‌های  $HO^{\bullet}$  و  $HOO^{\bullet}$  در نتیجه کواپتاسیون تشکیل می‌شوند که مواد آلی را در داخل و یا خارج از حباب تجزیه می‌کنند [۱۵].

از دیگر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته می‌توان به فرایند فنتون اشاره کرد که بر مبنای تولید رادیکال هیدروکسیل با قدرت اکسیداسیون بالا در نتیجه واکنش بین یون آهن و پراکسید هیدروژن در محیط اسیدی است [۱۶]. رادیکال هیدروکسیل دارای توانایی حمله به مولکول‌های آلی و تخریب آنها، تا معدنی شدن کامل آنها به آب و دی‌اکسیدکربن است [۱۷]. در مطالعه‌ای که توسط دیوید و همکاران در سال ۲۰۰۸ بر روی کارایی حذف ۲،۴-کلروفنوکسی استیک اسید<sup>۹</sup> به‌وسیله اولتراسونیک و فنتون

1 Azo  
2 Anthraquinone  
3 Phthalocyanine  
4 Reactive  
5 Disperse  
6 Direct  
7 Vat

8 Ultrasonic

9 2,4-dichlorophenoxyacetic



شکل ۱- ساختار مولکولی ماده رنگزای راکتیو قرمز ۲

به منظور تهیه یون‌های فرو موجود در این تحقیق از سولفات فرو آبدار<sup>۵</sup> پراکسید هیدروژن با خلوص ۳۵ درصد، اسید سولفوریک ۹۷ درصد و هیدروکسید سدیم با خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک آلمان استفاده شد. غلظت ماده مورد نظر در نمونه‌ها در بیشینه طول موج ۵۳۸ نانومتر با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل جنوای ۶۳۰۵<sup>۶</sup> پس از تعیین منحنی کالیبراسیون و منحنی برازش خطی تعیین شد. همچنین pH به وسیله pH متر مدل MADC ساخت کشور آلمان و تنظیم آن با استفاده از اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ نرمال انجام گرفت.

## ۲-۲- نمونه برداری

این تحقیق تجربی بر پایه راه‌اندازی یک سیستم طرح پایلوت<sup>۷</sup> بود که به منظور بررسی کارایی فرایند فنتون / اولتراسونیک در حذف رنگ راکتیو قرمز ۲، از محیط‌های آبی انجام گرفت. کارایی سیستم از طریق نمونه برداری قبل و بعد از اعمال فرایند مورد مطالعه قرار گرفت. البته برای افزایش ضریب اطمینان و صحت و دقت آزمایش‌ها، تعداد نمونه‌ها با توجه به رابطه آماری برآورد با سطح اطمینان ۹۵ درصد، برآوردی از انحراف معیار با توجه به مطالعات مشابه مقدار ۰/۵ درصد به دست آمده است و میزان دقت ۰/۱ درصد با حداکثر خطای مجاز محاسبه شد. دقت عملیات نمونه برداری و آنالیز نمونه‌ها در هر مرحله چهار بار تکرار شد و با احتساب نمونه برداری و تکرار آزمایش‌ها در مجموع ۱۳۲ نمونه مورد آزمایش قرار گرفت.

انجام شد، راندمان حذف TOC به وسیله اولتراسونیک بعد از مدت زمان ۶۰ دقیقه ۱۱ درصد بود. ولی هنگامی که از فرایند فنتون / اولتراسونیک به صورت ترکیبی استفاده شد، راندمان حذف به ۶۴ درصد رسید [۱۸]. همچنین در مطالعه‌ای که به وسیله نیشارگ و پاراگ در سال ۲۰۰۹ بر روی تجزیه سم دیکلروس<sup>۱</sup> به وسیله فرایند فنتون / اولتراسونیک انجام شد، نشان داده شد که این فرایند قابلیت حذف سم دیکلروس را با کارایی ۱۰۰ درصد دارد [۱۹]. در مطالعه‌ای که توسط مانیشا و همکاران در سال ۲۰۱۳ بر روی تجزیه ۲،۴-دی‌نیترو فنتل انجام شد، مشخص شد که استفاده از روش اولتراسونیک می‌تواند ۵/۸ درصد ترکیب مورد نظر را تجزیه کند در صورتی که فرایند تلفیقی فنتون / اولتراسونیک کارایی برابر با ۹۸/۷ درصد را نشان داد [۲۰]. همچنین در مطالعه‌ای که توسط چی کانگ و چونگ هان در سال ۲۰۱۴ در تجزیه علف‌کش آلاکلر<sup>۲</sup> به وسیله فرایند تلفیقی فنتون / اولتراسونیک انجام گرفت مشخص شد که این فرایند قابلیت تجزیه علف‌کش مورد نظر را به میزان ۱۰۰ درصد دارد [۲۱].

با توجه به مطالعات دیگران در ارتباط با اثرات جبران ناپذیر رنگ‌ها به خصوص رنگ‌های راکتیو و میزان افزایش مصرف این رنگ‌ها که تهدیدی بسیار جدی بر روی محیط زیست و سلامت جامع می‌باشند، حذف ترکیبات رنگ‌زا در صنایع حاوی رنگ مذکور از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. همچنین مطالعات نشان می‌دهد که فرایندهای ترکیبی اکسیداسیون پیشرفته کارایی بالایی در حذف آلاینده‌های محیط‌زیستی دارند. به این ترتیب هدف از این تحقیق بررسی کارایی فرایند فنتون / اولتراسونیک در حذف راکتیو قرمز ۲<sup>۳</sup> و بررسی عوامل مؤثر بر آن مانند غلظت یون فرو، غلظت پراکسید هیدروژن، pH، دما، سرعت اختلاط، غلظت‌های متفاوت رنگ و نسبت بهینه مولی پراکسید هیدروژن می‌بود، تا در صورت کارا بودن این فرایند، از این فناوری به عنوان فرایندی مناسب در پساب صنایع حاوی رنگ مذکور استفاده قرار شود.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد

در این مطالعه که بر اساس پیدا کردن شرایط بهینه انجام شده است، از رنگ راکتیو قرمز ۲ ساخت شرکت مرک<sup>۴</sup> کشور آلمان، با فرمول شیمیایی  $C_{19}H_{10}Cl_2N_6O_7S_2Na_2$  و جرم مولکولی ۶۱۵/۳۳ گرم بر مول استفاده شد (شکل ۱).

<sup>۵</sup> FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O

<sup>۶</sup> Jenway6305

<sup>۷</sup> Bench Scale

<sup>۱</sup> Dichlorvos

<sup>۲</sup> Alachlor

<sup>۳</sup> Reactive Red 2

<sup>۴</sup> Merck

## ۲-۳- روش‌ها

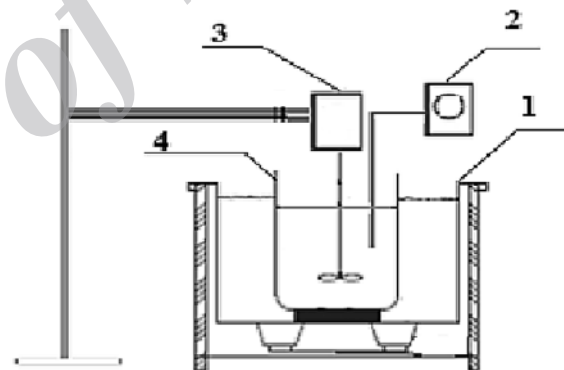
### ۲-۳-۱- راه‌اندازی دستگاه (حمام آبی اولتراسونیک)

به منظور اثر امواج صوتی بر فرایند رنگ‌زدایی رنگ راکتیو قرمز ۲ از حمام آبی اولتراسونیک ساخت کشور چین با ظرفیت چهار لیتر که قابلیت تنظیم دما و تایمر را داشت با مشخصات ذکر شده استفاده شد (جدول ۱).

جدول ۱- مشخصات دستگاه ذکر شده

مدل دستگاه	DSA100-SK2-4.0
ابعاد داخلی	۱۵۰×۱۳۵×۲۳۵ میلی‌متر
ابعاد خارجی	۲۹۰×۱۶۵×۲۶۵ میلی‌متر
فرکانس	۴۰ کیلوهرتز
شدت	۱۰۰ وات

هنگام شروع آزمایش حمام آبی راکتور اولتراسونیک از آب مقطر خنثی، pH برابر ۷ پر می‌شد تا به سطح داخلی دستگاه آسیب نزنند. همچنین در داخل حمام آبی اولتراسونیک تجهیزات اختلاط، pH متر و ظرف واکنش تعبیه شده بود (شکل ۲).



شکل ۲- اجزای راکتور مورد استفاده

۱- حمام اولتراسونیک، ۲- pH متر، ۳- همزن، ۴- ظرف واکنش

### ۲-۳-۲- روش انجام آزمایش

به منظور تهیه رنگ با غلظت‌های متفاوت در ابتدا محلولی از رنگ راکتیو قرمز ۲ با غلظت ۲ میلی‌مول در لیتر با آب مقطر تهیه شد. با رقیق شدن این محلول، محلول‌های مختلف با غلظت‌های مورد نیاز (۰/۱ تا ۰/۴) میلی‌مول در لیتر تهیه شد. غلظت اولیه رنگ برای تعیین نسبت‌های بهینه پراکسید هیدروژن به یون فرو برابر ۰/۲ میلی‌مول در لیتر در نظر گرفته شد. در ابتدا با در نظر گرفتن pH برابر ۳، غلظت یون فرو ۰/۲ میلی‌مول در لیتر ثابت، دمای ۲۰ درجه سلسیوس، سرعت همزن ۱۰۰ دور در دقیقه، غلظت‌های متفاوت پراکسید هیدروژن ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۳، ۴ و ۶ میلی‌مول

در لیتر بر فرایند اعمال شد. در نهایت نمونه‌های آماده واکنش به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر در درون راکتور در حمام اولتراسونیک در معرض امواج اولتراسونیک قرار گرفت تا کارایی همزمان فرایند فنتون/ اولتراسونیک سنجیده شود. بعد از پیدا کردن غلظت مناسب پراکسید هیدروژن با استفاده از آزمون‌های آماری، اثر غلظت‌های متفاوت یون فرو شامل ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶ و ۰/۸ میلی‌مول در لیتر بر فرایند اعمال شد تا نسبت بهینه پراکسید هیدروژن به یون فرو، به دست آید. بعد از پیدا کردن نسبت بهینه پراکسید هیدروژن به یون فرو، اثر pH های متفاوت شامل ۱، ۱/۵، ۲، ۲/۵، ۳، ۳/۵، ۴، ۵، ۶ و ۷ و ۸ سنجیده شد. همچنین اثر دما ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سلسیوس، سرعت همزن ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ دور در دقیقه و غلظت‌های متفاوت رنگ با نسبت‌های مولی بهینه  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  بر فرایند رنگ‌زدایی رنگ راکتیو قرمز ۲ به وسیله فرایند فنتون/ اولتراسونیک سنجیده شد. در نهایت داده‌های حاصل با انجام آزمون‌های آماری توسط نرم‌افزار ورژن SPSS-16 برای مقایسه میزان حذف رنگ اثر غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن، غلظت یون فرو، pH، غلظت رنگ، دما و سرعت اختلاط از آزمون آماری آنوا<sup>۱</sup> یک طرفه در سطح معنی‌داری  $\alpha=0/05$  و متعاقب آن Tukey HSD استفاده شد.

## ۳- نتایج و بحث

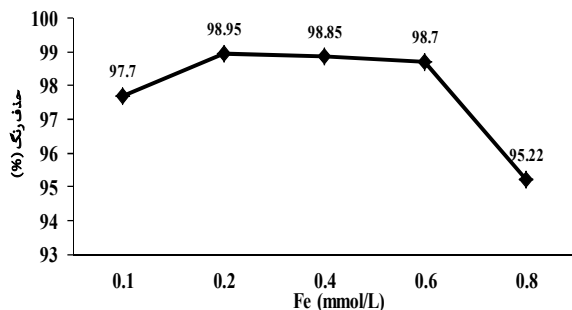
### ۳-۱- اثر غلظت پراکسید هیدروژن

نتایج مربوط به اثر غلظت‌های متفاوت پراکسید هیدروژن در غلظت رنگ و یون فرو ۰/۲ میلی‌مول در لیتر، pH برابر ۳، دمای ۲۰ درجه سلسیوس، سرعت اختلاط ۱۰۰ دور در دقیقه در مدت زمان ۴۵ دقیقه نشان داد که با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن از ۰/۵ تا ۲ میلی‌مول در لیتر، راندمان حذف از ۵۹ به ۹۸/۹۱ درصد رسید ولی با افزایش بیشتر غلظت پراکسید هیدروژن، راندمان حذف رنگ کاهش یافت به طوری که راندمان در غلظت ۶ میلی‌مول در لیتر نسبت به غلظت ۲ میلی‌مول در لیتر پراکسید هیدروژن، ۱۱/۹۱ درصد کاهش را نشان داد ( $p < 0/05$ ). همچنین بیشترین کارایی فرایند فنتون/ اولتراسونیک در نسبت مولی پراکسید هیدروژن به یون فرو برابر ۱۰ به دست آمد و در نسبت‌های بالاتر و پایین‌تر، راندمان حذف رنگ کاهش یافت (شکل ۳). از دلایل مربوط به افزایش راندمان با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن می‌توان به تولید بیشتر رادیکال‌های هیدروکسیل اشاره کرد [۲۲]. علاوه بر آن از دیگر علل تخریب رنگ می‌توان به وجود

<sup>1</sup> ANOVA

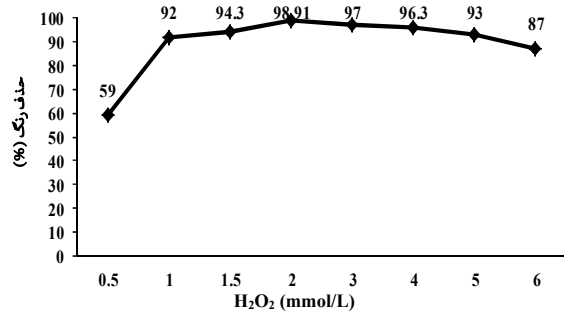
به وسیله فرایند فنتون / اولتراسونیک پرداخته شد و با توجه به مرحله نخست، مقدار ۲ میلی مول در لیتر پراکسید هیدروژن به عنوان غلظت بهینه و ثابت در نظر گرفته شد. دیگر شرایط آزمایش همانند مرحله قبل ثابت بود. سپس اثر غلظت های متفاوت یون فرو بر راندمان رنگزدایی به وسیله فرایند فنتون / اولتراسونیک بررسی شد (شکل ۴).

نتایج این مرحله از مطالعه نشان داد که با افزایش غلظت های متفاوت یون فرو در محلول، راندمان حذف رنگ به وسیله فرایند فنتون / اولتراسونیک تفاوت معنی داری را نشان می دهد ( $p < 0.05$ ). به طوری که با افزایش غلظت یون فرو از مقدار ۰/۱ تا ۰/۲ میلی مول در لیتر راندمان حذف رنگ از ۹۷/۷ به ۹۸/۹۱ درصد رسید (شکل ۴).



شکل ۴- کارایی حذف رنگ در فرایند فنتون / اولتراسونیک بر حسب غلظت های مختلف یون فرو

یون فرو در محلول باعث افزایش رادیکال هیدروکسیل و رنگزدایی بیشتر می شود، که این یکی از دلایل افزایش راندمان حذف رنگ با افزایش یون فرو است [۲۷]. همچنین از دیگر دلایلی که فرایند فنتون / اولتراسونیک موجب افزایش راندمان حذف رنگ می شود، می توان به این مهم اشاره کرد که یون های فرو که در اثر از دست دادن الکترون به یون  $Fe^{+3}$  تبدیل شده اند با پراکسید هیدروژن واکنش می دهند و ترکیبات پیچیده  $(Fe-O_2H_2^+)$  را تولید می کنند که این ترکیب در اثر امواج ناشی از اولتراسونیک به یون  $Fe^{2+}$  و  $HOO^*$  تجزیه می شوند. جدا شدن  $Fe^{2+}$  منتج به واکنش با پراکسید هیدروژن و تولید رادیکال هیدروکسیل می شود و به همین ترتیب سیکل تولید رادیکال هیدروکسیل ادامه می یابد و موجب افزایش راندمان حذف رنگ می شود [۲۸]. با افزایش بیش از حد یون فرو از مقدار ۰/۱ به ۰/۲ میلی مول راندمان حذف رنگ افزایش یافت. همچنین افزایش بیشتر یون فرو تا ۰/۸ میلی مول در لیتر باعث کاهش راندمان حذف رنگ در فرایند فنتون / اولتراسونیک شد (شکل ۳). این کاهش راندمان تفاوت



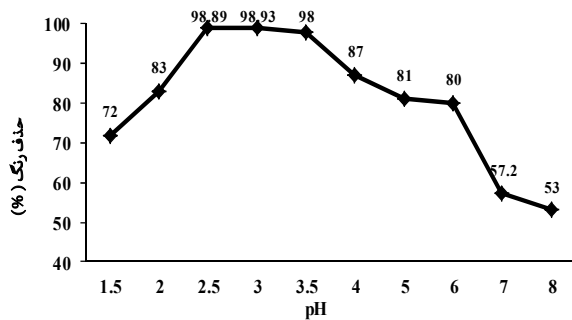
شکل ۳- کارایی حذف رنگ در فرایند فنتون / اولتراسونیک بر حسب غلظت های مختلف پراکسید هیدروژن

فرایند اولتراسونیک اشاره کرد که از طریق دو مکانیسم پیرولیز<sup>۱</sup> و تولید رادیکال هیدروکسیل باعث افزایش بیشتر راندمان حذف رنگ می شود [۱۵]. اهمیت مرحله افزایش غلظت پراکسید هیدروژن در این است که افزایش غلظت از جایی به بعد مانع تولید بیشتر رادیکال هیدروکسیل و مانع افزایش راندمان حذف رنگ به وسیله رادیکال هیدروکسیل می شود و در نتیجه راندمان کاهش پیدا می کند. همچنین مصرف بیش از اندازه آن از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیست [۲۲]. نتایج مشابه دیگری توسط دیگر محققان به دست آمده است. مطالعه ژانمی و همکاران بر روی حذف رنگ سبز اسیدی ۲۰ به وسیله فرایند فنتون / اولتراسونیک نشان داد که افزایش غلظت پراکسید هیدروژن از ۰/۸ به ۱/۹۴ میلی مول در لیتر باعث افزایش راندمان فرایند می شود و بعد از آن، غلظت بیشتر باعث کاهش راندمان می شود [۲۳]. همچنین مطالعه ای که توسط جیون و همکاران به وسیله فرایند فتوفنتون بر روی حذف رنگ راکتیو قرمز اچ ای-۳<sup>۲</sup> انجام شد نشان داد که با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن تا حدی راندمان حذف افزایش و بعد از آن کاهش می یابد [۲۴]. موتیاگودو و همکاران از روش فتوفنتون برای تصفیه پساب صنایع داروسازی استفاده کردند. نتایج نشان داد که افزایش غلظت پراکسید هیدروژن تا یک غلظت مشخص باعث افزایش راندمان و بعد از آن باعث کاهش راندمان می شود [۲۵]. همچنین مطالعه وین سنتو و همکاران نشان داد که افزایش غلظت پراکسید هیدروژن راندمان تجزیه بیس فنول<sup>۳</sup> به وسیله فرایند فنتون را تا یک حدی افزایش می دهد [۲۶].

### ۳-۲- اثر غلظت یون فرو

در این مرحله از آزمایش ها به بررسی کارایی اثر غلظت های متفاوت یون فرو بر راندمان رنگزدایی رنگ راکتیو قرمز ۲،

<sup>1</sup> Pyrolysis  
<sup>2</sup> Reactive Red HE-3B  
<sup>3</sup> Bisphenol A



شکل ۵- کارایی حذف رنگ بر حسب pH های مختلف

می دهد و باعث کاهش رادیکال های هیدروکسیل می شود و بنابراین راندمان کاهش می یابد. همچنین در pH های قلیایی نیز دسترس برای تولید رادیکال هیدروکسیل بیشتر حذف می شود [۳۳]. در مطالعه سوسانا و ادگار در سال ۲۰۱۲ بر روی رنگ زدایی رنگ آزو ب در pH های متفاوت بین ۱/۵ تا ۴، در pH بین ۲/۵ تا ۳ بیشترین راندمان رنگ زدایی مشاهده شده است [۳۴]. همچنین مطالعه رائلولی و همکاران که بر روی حذف آنتی بیوتیک سولفادیاژین<sup>۳</sup> به وسیله فرایند فتوفنتون انجام شده است نشان داده که فرایند مذکور در pH برابر با ۳ بیشترین راندمان حذف را دارد [۳۵]. نتایج پژوهشی که بر روی تجزیه بیس فنول آ به وسیله فرایند شبه فتون انجام شده است نیز با مطالعه حاضر تطابق داشت [۳۶].

#### ۳-۴- بررسی اثر دما

برای مشاهده اثر دماهای متفاوت بر فرایند رنگ زدایی رنگ راکتیو قرمز ۲ توسط فرایند فتون / اولتراسونیک در نسبت بهینه پراکسید هیدروژن به یون فرو (۱۰ به ۱)، pH برابر ۳، غلظت رنگ ۰/۲ میلی مول در لیتر و سرعت همزن ۱۰۰ دور در دقیقه اثر دماهای ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ درجه سلسیوس مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که نتایج حاصل از مطالعه نشان می دهد، راندمان حذف رنگ با افزایش دما بیشتر شد ولی این افزایش راندمان چشمگیر نبود (شکل ۶). بر اساس آنالیز آماری مشخص شد که تفاوت میزان حذف در دماهای متفاوت معنی دار نیست ( $p > 0.05$ ).

از دلایل افزایش راندمان حذف رنگ با افزایش دما می توان به این مطلب اشاره کرد که با افزایش دما، سرعت و بازده رنگ زدایی افزایش پیدا می کند زیرا دمای بالاتر باعث افزایش سرعت واکنش پراکسید هیدروژن و یون فرو در محیط می شود و تولید عوامل اکسید کننده نظیر رادیکال هیدروکسیل به شدت افزایش می یابد و

معنی داری را نشان داد ( $p < 0.05$ ). از دلایلی که سبب کاهش راندمان می شود می توان به این مطلب اشاره کرد که افزایش غلظت یون فرو تا یک نسبت بهینه هیدروژن به یون فرو باعث تولید بیشتر رادیکال هیدروکسیل می شود و افزایش بیشتر یون فرو به دلیل ترکیب این یون با رادیکال هیدروکسیل و از دسترس خارج شدن رادیکال هیدروکسیل، مانع افزایش راندمان حذف رنگ به وسیله رادیکال هیدروکسیل می شود [۲۹]. در مطالعه هایدیوکی و همکاران که به وسیله فرایند فتوفنتون و اولتراسونیک برای تجزیه علف کش لینورون<sup>۱</sup> انجام شده است، راندمان حذف به وسیله فرایند فتوفنتون / اولتراسونیک با افزایش غلظت یون فرو از غلظت ۰/۰۵ تا ۰/۱ میلی مول در لیتر افزایش یافته ولی بعد از آن راندمان کم شده است [۳۰]. در مطالعه ای که توسط هنگ لین و همکاران بر روی حذف رنگ اورنج ۲ با استفاده از روش الکتروفنتون انجام شد، مشخص شده که غلظت یون فرو باعث افزایش راندمان رنگ زدایی تا یک غلظت مشخص شده و بعد از آن راندمان کاهش یافته است [۳۱]. همچنین مطالعات دیگری توسط لی ژو و همکاران بر روی تجزیه پی نیترو فنل<sup>۲</sup> توسط فرایند الکتروفنتون انجام شده که در آن مشخص شده افزایش غلظت یون فرو تا یک حدی باعث افزایش راندمان و افزایش بیشتر باعث کاهش راندمان می شود [۳۲].

#### ۳-۳- بررسی اثر pH

در این مرحله از مطالعه به منظور بررسی تأثیر pH بر کارایی فرایند فتون / اولتراسونیک در حذف رنگ راکتیو قرمز ۲، اثر pH های متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. شرایط انجام آزمایش مانند مراحل قبل و نسبت مولی پراکسید هیدروژن به یون فرو برابر ۱۰ بود. نتایج تحقیق نشان داد که pH بهینه برای فرایند فتون / اولتراسونیک برابر ۳ بود. به طوری که در pH های بین ۲/۵ تا ۳/۵ راندمان حذف رنگ بین ۹۸ تا ۹۸/۸۹ درصد بود و از لحاظ آماری راندمان حذف در این محدوده معنی دار بود ( $p < 0.05$ ). ولی در دامنه بالاتر و پایین تر، راندمان حذف رنگ در این فرایند به مقدار قابل ملاحظه ای کاهش یافت (شکل ۵).

از دلایلی که در pH برابر ۳ راندمان حذف رنگ افزایش پیدا می کند می توان به این مطلب اشاره کرد که در محیط های اسیدی مقدار زیادی رادیکال هیدروکسیل تشکیل می شود و از عللی که در pH کمتر از ۲/۵ و بالاتر از ۳/۵ راندمان حذف رنگ به طور چشمگیری کاهش پیدا می کند می توان گفت که در pH های پایین  $Fe(OH)_2^{2+}$  تشکیل شده با پراکسید هیدروژن به آرامی واکنش

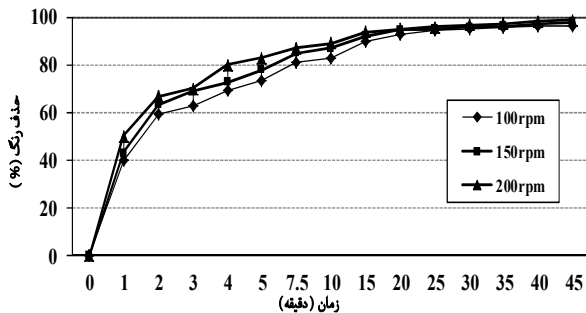
<sup>1</sup> Linuron

<sup>2</sup> P-nitrophenol

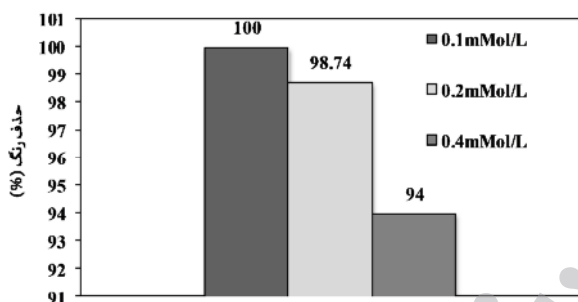
<sup>3</sup> Sulfadiazine

### ۳-۶- بررسی اثر غلظت‌های متفاوت رنگ

همانطور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت رنگ، راندمان حذف کاهش می‌یابد به طوری که راندمان حذف رنگ برای غلظت‌های اولیه ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴ میلی‌مول در لیتر به ترتیب در فرایند فنتون / اولتراسونیک برابر با ۱۰۰، ۹۸/۹۱، ۹۴ درصد بود. شرایط انجام آزمایش مانند مراحل قبل بود.



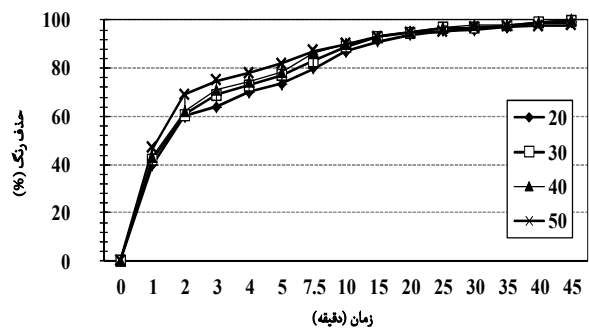
شکل ۷- کارایی حذف رنگ بر حسب سرعت اختلاط‌های مختلف



شکل ۸- کارایی حذف رنگ بر حسب غلظت‌های مختلف رنگ

بر اساس نتایج آنالیز آماری، تأثیر افزایش و کاهش غلظت رنگ بر میزان کارایی آن توسط فرایند ترکیبی فنتون / اولتراسونیک معنی‌دار بود ( $p < 0.05$ ). غلظت اولیه آلاینده‌ها یک عامل مهم در کارایی راندمان فرایند است به طوری که افزایش بیشتر غلظت رنگ باعث کاهش راندمان می‌شود [۴۱]. از دیگر دلایل آن می‌توان به این مطلب اشاره کرد که با افزایش غلظت رنگ، مولکول‌های واسطه بیشتری به وجود می‌آیند که موجب می‌شود رادیکال‌ها وارد واکنش با این ترکیبات شده و از نقش اصلی آن یعنی تجزیه آلاینده اصلی کاسته شود و راندمان فرایند کاهش یابد [۴۲]. فن‌گلیان و همکاران در سال ۲۰۱۰ در طی مطالعه‌ای که بر روی حذف رنگ اسید قرمز ۷۳ به وسیله فرایند فنتون انجام دادند، نشان دادند که با افزایش غلظت رنگ، راندمان حذف کاهش می‌یابد [۴۳]. نتایج مطالعه تران و همکاران بر روی تجزیه پنتاکلوروفنل<sup>۴</sup> به وسیله فرایند فتوفنتون نشان داده است که افزایش

<sup>4</sup> Pentachlorophenol



شکل ۶- کارایی حذف رنگ در شرایط بر حسب دماهای مختلف

راندمان و سرعت واکنش بیشتر می‌شود [۳۷].

مطالعه کارمن و همکاران در سال ۲۰۰۹ بر روی کارایی حذف رنگ پروسیون قرمز اچ-ای ایکس ال<sup>۱</sup> با اکسیداسیون توسط فرایند فنتون نشان داد که افزایش دما باعث افزایش سرعت واکنش می‌شود ولی راندمان در نهایت مشابه خواهد بود [۳۸]. نتایج مطالعه جیانگ وانگ و همکاران که از فرایند ترکیبی کاپتاسیون و فنتون برای رنگ‌زدایی رنگ راکتیو بریلیانت قرمز کا-۲ بی پی<sup>۲</sup> استفاده کردند، نشان داد که افزایش دما، تفاوت قابل توجهی در رنگ‌زدایی رنگ مذکور ندارد [۳۹].

### ۳-۵- بررسی اثر سرعت اختلاط

در این مرحله از مطالعه اثر سرعت اختلاط‌های متفاوت ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ دور در دقیقه بر راندمان رنگ‌زدایی رنگ راکتیو قرمز ۲ به وسیله فرایند فنتون / اولتراسونیک در نسبت مولی پراکسید هیدروژن به آهن برابر ۱۰، زمان ۴۵ دقیقه، غلظت رنگ ۰/۲ میلی‌مول در لیتر و pH برابر ۳ مورد بررسی قرار گرفت و نتایج به دست آمده نشان داد که با ایجاد اختلال در محلول به دلیل افزایش احتمال برخوردهای مؤثر و آسان‌تر شدن تشکیل رادیکال هیدروکسیل، سرعت اختلاط در بازده رنگ‌زدایی مؤثر است به طوری که راندمان رنگ‌زدایی افزایش پیدا می‌کند ولی این افزایش راندمان حذف رنگ تفاوت چشمگیری را نشان نداد و از لحاظ آماری معنی‌دار نبود ( $p > 0.05$ ) (شکل ۷).

در مطالعه‌ای که توسط بای و همکاران در سال ۲۰۱۲ به وسیله فرایند فنتون برای رنگ‌زدایی رنگ رودامین ب<sup>۳</sup> با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، پراکسید هیدروژن ۱۰ گرم در لیتر و دمای ۳۰ درجه سلسیوس انجام شد، نشان داده شد که سرعت واکنش با افزایش سرعت اختلاط بیشتر می‌شود ولی در نهایت راندمان‌ها مشابه بود [۴۰].

<sup>1</sup> Procion Red H-EXL  
<sup>2</sup> Reactive brilliant red K-2BP  
<sup>3</sup> Rhodamine B

جدول ۲- نتایج آزمون آماری pH و غلظت پراکسید هیدروژن

نتایج آزمون آماری pH			نتایج آزمون آماری غلظت پراکسید هیدروژن		
Sig.	pH	pH	Sig.	غلظت پراکسید هیدروژن (میلی مول در لیتر)	غلظت پراکسید هیدروژن (میلی مول در لیتر)
۰/۰۰۰	۱/۵		۰/۰۰۰	۰/۵	
۰/۰۰۰	۲		۰/۰۰۰	۱	
۰/۹۴	۲/۵		۰/۰۰۰	۱/۵	
۰/۰۴۱	۳/۵		۰/۰۵۶	۳	۲
۰/۰۰۰	۴	۳	۰/۰۱۵	۴	
۰/۰۰۰	۵		۰/۰۰۱	۵	
۰/۰۰۰	۶		۰/۰۰۰	۶	
۰/۰۰۰	۷				
۰/۰۰۰	۸				

نتایج آزمون آماری غلظت رنگ			نتایج آزمون آماری غلظت یون فرو		
Sig.	غلظت رنگ (میلی مول در لیتر)	غلظت رنگ (میلی مول در لیتر)	Sig.	غلظت یون فرو (میلی مول در لیتر)	غلظت یون فرو (میلی مول در لیتر)
۰/۰۰۰	۰/۱		۰/۰۰۴	۰/۱	
۰/۰۰۰	۰/۴	۰/۲	۰/۵۳۷	۰/۴	
			۰/۵۸۲	۰/۶	۰/۲
			۰/۰۰۰	۰/۸	

نتایج آزمون آماری سرعت اختلاط			نتایج آزمون آماری دما		
Sig.	سرعت اختلاط (دور در دقیقه)	سرعت اختلاط (دور در دقیقه)	Sig.	دما (درجه سلسیوس)	دما (درجه سلسیوس)
۰/۳۸۳	۱۵۰		۰/۱۵۲	۳۰	
۰/۰۹۳	۲۰۰	۱۰۰	۰/۹۷۴	۴۰	۲۰
			۰/۹۶۸	۵۰	

غلظت رنگ باعث کاهش راندمان می شود [۴۴].

### ۳-۷- نتایج آزمون های آماری تأثیر پارامترهای مختلف

نتایج حاصل از فرایند حذف رنگ توسط فرایند فنتون/اولتراسونیک نشان داد که راندمان حذف رنگ با استفاده از سیستم ادغام یافته مذکور قابل توجه است. آنالیز آماری مشخص نمود، افزایش غلظت پراکسید هیدروژن تا ۲ میلی مول در لیتر بیشترین راندمان را دارد و از لحاظ آماری تفاوت معنی داری با راندمان حذف دیگر غلظت ها داشت. همچنین مشخص شد که افزایش غلظت یون فرو از ۰/۱ تا ۰/۲ میلی مول در لیتر باعث افزایش راندمان می شود به طوری که افزایش راندمان تفاوت معنی داری را نشان داد. افزایش بیشتر باعث کاهش راندمان شد با توجه به اینکه افزایش غلظت یون فرو بیش از ۰/۲ میلی مول در لیتر تفاوت معنی داری را نشان نداد و باعث کاهش راندمان سیستم شد. افزایش مصرف یون فرو از نظر اقتصادی نیز مقرون به صرفه نیست. غلظت ۰/۲ میلی مول در لیتر یون فرو به عنوان غلظت بهینه

انتخاب شد. همچنین این فرایند در pH برابر با ۳ بیشترین راندمان را داشت و از لحاظ آماری با تمام pH های اندازه گیری شده به غیر از pH برابر ۲/۵ تفاوت معنی داری نشان داد ( $p \leq 0.05$ ). راندمان سیستم متأثر از غلظت رنگ است زیرا مقایسه راندمان بین غلظت ۰/۲ میلی مول در لیتر با غلظت ۰/۱ میلی مول در لیتر و ۰/۴ میلی مول در لیتر اختلاف معنی داری را از جنبه میزان رنگ زدایی نشان داد ( $p \leq 0.05$ ). راندمان بین دمای ۲۰ درجه سلسیوس با دماهای بالاتر (۳۰، ۴۰ و ۵۰) تفاوت چشمگیری نشان نداد ( $p \geq 0.05$ ). همچنین سرعت اختلاط بیشتر از ۱۰۰ دور در دقیقه تفاوت های آماری معنی داری را با سرعت اختلاط های بالاتر ۱۵۰ و ۲۰۰ دور در دقیقه نشان نداد (جدول ۲).

### ۴- نتیجه گیری

نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که فرایند فنتون/اولتراسونیک به عنوان یک روش مناسب با کارایی بالا در حذف رنگ راکتیو قرمز ۲ از منابع آبی و پساب صنایع حاوی رنگ مذکور است. از



افزایش غلظت رنگ، کارایی فرایند کاهش می‌یابد زیرا رادیکال هیدروکسیل صرف تجزیه مولکول‌های واسطه می‌شود. دما و سرعت اختلاط از دیگر پارامترهای مورد مطالعه بودند که باعث افزایش سرعت واکنش می‌شدند ولی در راندمان حذف رنگ تأثیر چندانی نداشتند به طوری که راندمان حذف نهایی آنها تفاوت خیلی چشمگیری را نشان نداد.

#### ۵- قدردانی

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند که از کمیته پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی کرمانشاه به خاطر تأمین هزینه‌های مالی این طرح تحقیقاتی (با شماره ثبت ۹۲۰۲۶) و نیز به خاطر همکاری لازم در انجام این تحقیق قدردانی نمایند. ضمناً مقاله حاضر استخراج از یک پایان‌نامه تحصیلی است.

دیگر نتایج این مطالعه به این مطلب می‌توان اشاره کرد که میزان رنگ‌زدایی به وسیله فرایند فنتون / اولتراسونیک تحت تأثیر غلظت پراکسید هیدروژن، غلظت یون فرو ( $\text{Fe}^{2+}$ )، pH، غلظت اولیه رنگ، زمان واکنش، سرعت اختلاط و دما است. به طوری که افزایش غلظت پراکسید هیدروژن و یون فرو به فرایند تا یک حدی باعث افزایش راندمان حذف رنگ مذکور می‌شوند و بعد از آن، راندمان فرایند کاهش می‌یابد. لازم به ذکر است که غلظت مناسب برای  $\text{H}_2\text{O}_2$  و یون فرو ( $\text{Fe}^{2+}$ ) به ترتیب برابر با ۲ و ۰/۲ میلی‌مول در لیتر یعنی نسبت مولی ( $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} = 10$ ) به دست آمد و pH بهینه برای حذف رنگ بین ۲/۵ تا ۳/۵ به دست آمد به طوری که pH برابر ۳، بالاترین راندمان حذف را داشت زیرا در این pH، رادیکال هیدروکسیل بیشتری تولید می‌شود. همچنین مشخص شد که با

#### ۶- مراجع

1. Xu, X., Li, H., Wang, W., and Gu, J. (2004). "Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process." *J. of Chemosphere*, 57, 595-600.
2. Gupta, V., Ali, I., and Vipin, K. (2007). "Adsorption studies on the removal of Vertigo Blue 49 and Orange DNA13 from aqueous solutions using carbon slurry developed from a waste material." *J. of Coll. Interf. Sci.*, 315, 87-96.
3. Shi, B., Li, G., Wang D., Feng, C., and Tang, H. (2007). "Removal of direct dyes by coagulation: The performance of preformed polymeric aluminum species." *J. of Hazard Mater.*, 143, 567-574.
4. Lima, E.C., Royer, B., Vagheti, J.C.P, Simon, N.M., Cunha, B.M., Pavan, F.A., et al. (2008). "Application of Brazilian pine-fruit shell as a bio sorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution Kinetics and equilibrium study." *J. of Hazard Mater.*, 155(3), 536-550.
5. Carneiro, P.A., Umbuzeiro, G.A., Oliveira, D.P., and Zanoni, M.V. (2010). "Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent / dye house effluent bearing disperse dyes." *J. of Hazard Mater*, 174(1-3), 694-699.
6. Jared, M., and Chen-Lu, Y. (2005). "Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization." *J. of Hazard Mater*, B127, 40-47.
7. Lee, Y.H., and Pavlostathis, S.G. (2004). "Decolorization and toxicity of reactive anthraquinone textile dyes under methanogenic conditions." *J. of Water Res.*, 38, 1838-1852.
8. Ramalho, P.A. (2005). "Degradation of dyes with microorganisms studies with ascomycete yeasts [dissertation]." University of Minho, Portugal.
9. Jesionowski, T. (2003). "Influence of aminosilane surface modification and dyes adsorption on zeta potential of spherical silica particles formed in emulsion system." *J. of Colloids Surf A*, 222, 87-94.
10. Peralta-Zamora, P., Kunz, A., De Moraes S.G., Pelegrini, R., Moleiro, P., and Reyes, J. (1999). "Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes." *J. of Chemosphere*, 4, 835-852.
11. Andrade, L.S., Ruotolo, L.A.M., Rocha-Filho, R., Bocchi, N., Biaggio, S.R, Iniesta, J., et al. (2001). "On the performance of Fe and Fe, F doped Ti-Pt/PbO<sub>2</sub> electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater." *J. of Chemosphere*, 66, 2035-2043.
12. Fu, Y., and Viraraghavan, T. (2001). "Fungal decolorization of dye wastewaters: A review." *J. of Bioresour. Technol.*, 79, 251-262.

13. Al-Momani, F., Touraud, E., Degorce-Dumas, J.R., Roussy, J., and Thomas, O. (2002). "Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by VUV photolysis." *J. of Photochem Photobiol* , 153, 191-197.
14. Naddeo, V., Belgiorno, V., and Napoli, R.M.A. (2007). "Behavior of natural organic mater during ultrasonic irradiation." *J. of Desalination*, 210, 175-182.
15. Mason, T., and Lorimer, J.P. (2002). *Applied sonochemistry: Uses in chemistry and processing*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Federal Republic of Germany.
16. Patricia, B., Angel, M. J. A., Jose, C., Juan, Z., and Juan, R. (2008). "An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment." *J. of Chem. Technol. Biotechnol.*, 83, 1323-1338.
17. Oturan, M.A., and Brillas, E. (2007). "Electrochemical advanced oxidation processes [EAOPs] for environmental applications." *J. of Portugaliae Electrochimica, Acta*, 25,1-18.
18. David, H.B., Stefano, D.C., Anand, G.C., and Giancarlo, C. (2008). "Mineralisation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by acoustic or hydrodynamic cavitation in conjunction with the advanced Fenton process." *J. of Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 416-419.
19. Nisharg, G., and Parag, R.G. (2012). "Degradation of dichlorvos containing wastewaters using sonochemical reactors." *J. of Ultrasonics Sonochemistry*, 19, 1051-1060.
20. Manisha, V. B., Bhagyashree, J. L., and Parag, R. G. (2013). "Removal of 2,4-dinitrophenol using hybrid methods based on ultrasound at an operating capacity of 7L." *J. of Ultrasonics Sonochemistry*, 20, 1217-1225.
21. Chikang, W., and Chunghan, L. (2014). "Decontamination of alachlor herbicide wastewater by a continuous dosing mode ultrasound/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process." *J. of Environmental Sciences*, 26, 1332-1339.
22. Liang, J., Komarov, S., Hayashi, N., and Kasai, E. (2007). "Improvement in sonochemical degradation of 4-chlorophenol by combined use of Fenton-like reagents." *J. of Ultrason Sonochem.*, 14, 201-207.
23. Zhanmei, Z., and Huaili, Z. (2009). "Optimization for decolorization of azo dye acid green 20 by ultrasound and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> using response surface methodology." *J. of Hazardous Materials*, 172,1388-1393.
24. Jiyun, F., Xijun, H., Po, L., Huai, Y.Z., and Gao, Q.L. (2003). "Discoloration and mineralization of Reactive Red HE-3B by heterogeneous photo-Fenton reaction." *J. of Water Research*, 37, 3776-3784.
25. Monteagudo, J.M., Duran, A., and San Martín, I. (2014). "Mineralization of wastewater from the pharmaceutical industry containing chloride ions by UV photolysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II) and ultrasonic irradiation." *J. of Environmental Management*, 141, 61-69.
26. Vincent, C., Jon-Paul, B., and Eunsung, K. (2014). "Heterogeneous Fenton degradation of bisphenol a by carbon nanotube-supported Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>." *J. of Separation and Purification Technology*, 133, 388-395.
27. Celalettin, O., Muhammed K. O., and Serkan, S. (2011). "The sonochemical decolorisation of textile azo dye CI Reactive Orange." *J. of Color Technol.*, 127, 268-273.
28. Pang, Y. L., Abdullah, A.Z., and Bhatia, S. (2011). "Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater." *J. of Desalination*, 277, 1-14.
29. Celalettin, O., Muhammed K., O., Serkan, S., and Erkan, K. (2011). "Research article color removal from synthetic textile wastewater by Sono-Fenton process." *J. of Clean – Soil, Air, Water*, 39 (1), 60-67.
30. Hideyuki, K., Takuya, K., Satoshi, K., Tohru, S., and Kiyohisa, O. (2011). "Degradation of linuron by ultrasound combined with Photo-Fenton treatment." *J. of Chemical Engineering*, 166, 468-473.
31. Heng, L., Hui, Z., Xue, W., Ligu, W., and Jie, W. (2014). "Electro-Fenton removal of orange II in a divided cell: Reaction mechanism, degradation pathway and toxicity evolution." *J. of Separation and Purification Technology*, 122, 533-540.

32. Lei, Zh., Minghua Zh., Chao, Z., Yonghai J., Zhaoheng B., and Jie, Y. (2013). "Electro-Fenton degradation of p-nitrophenol using the anodized graphite felts." *J. of Chemical Engineering Journal*, 223, 185-192.
33. Neppolian, B., Jung, H., Choi, H., Lee, H., and Kang, J.W. (2002). "Sonolytic degradation of methyl tert 1014 butyl ether: The role of coupled Fenton process and persulfate ion." *J. of Water Research*, 36, 4699-4708.
34. Susana, S.M., and Edgar, V.U. (2012). "Enhanced sonochemical degradation of azure B dye by the electro Fenton process." *Ultrasonics Sonochemistry*, 19, 174-178.
35. Xiaoli Zou, Tao Zhou, Juan Mao, Xiaohui Wu. (2014). "Synergistic degradation of antibiotic sulfadiazine in a heterogeneous ultrasound-enhanced F0e/persulfate Fenton-like system." *J. of Chemical Engineering Journal*, 257, 36-44.
36. Xinyue, Zh., Yaobin, D., Heqing, T., Xiaoyan, H., Lihua, Zh., and Nan W. (2014). "Degradation of bisphenol a by hydrogen peroxide activated with CuFeO<sub>2</sub> microparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst: Efficiency, stability and mechanism." *Chemical Engineering Journal*, 236, 251-262.
37. Sun, S.P., Li, C.J., Sun, J.H., Shi, S.H., Fan, M.H., and Zhou, Q. (2009). "Decolorization of an azo dye orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study." *J. of Hazard. Mater.*, 161, 1052-1057.
38. Carmen, S.D.R., Luis M.M, and Rui, A.R.B. (2009). "Optimization of the azo dye Procion Red H-EXL degradation by Fenton's reagent using experimental design." *J. of Hazardous Materials*, 164, 987-994.
39. Jingang, W., Yunleiyu, G., Peiquan, G., Jiemei, Yu., Weilin, G., and Xikui, W. (2014). "Degradation of reactive brilliant red K-2BP in water using a combination of swirling jet-induced cavitation and Fenton process." *J. of Separation and Purification Technology*, 130, 1-6.
40. Bai, C., Gong, W., Feng, D., Xian, M., Zhou, Qi, Chen., Ge, Z., and Zhou, Y. (2012). "Natural graphite tailings as heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of rhodamine B." *Chemical Engineering Journal*, 197, 306-313.
41. Parag, R. G., Vinayak, S., and Aniruddha, B. P. (2011). "Sonochemical reactors: Important design and scale up considerations with a special emphasis on heterogeneous systems." *J. of Chem. Eng.*, 166, 1066-1082.
42. Qiuqiang, C., Pingxiao, W., Yuanyuan, L., Nengwu, Z., and Zhi, D. (2009). "Heterogeneous Photo-Fenton photodegradation of reactive brilliant orange X-GNover iron-pillared montmorillonite under visible irradiation." *J. of Hazardous Materials*, 168, 901-908.
43. Fenglian, F., Qi, W., and Bing, T. (2010). "Effective degradation of C.I. Acid Red 73 by advanced Fenton process." *J. of Hazardous Materials*, 174, 17-22.
44. Tran, T., Thanh, T., Hui, F., and Qingyun, C. (2013). "Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on ZnSe/TiO<sub>2</sub> supported by Photo-Fenton system." *Chemical Engineering Journal*, 223, 379-387.