

Optimization of Catalytic Ozonation Process for Removal of Reactive Black 5 dye Using Bone Char Ash Modified by Magnesium Oxide and Applying Taguchi Design

Ghorban Asgari¹,
Halimeh Almasi²,
Javad Fardmal³,
Farshid Ghanbari⁴,
Zahra Darai²,
Somayeh Akbari²

¹ Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran

² MSc Student in Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Hamedan University of Medical sciences, Hamedan, Iran

³ Assistant Professor, Department of Biostatistics and Epidemiology, Faculty of Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran

⁴ Ph.D Student in Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

(Received December 14, 2014 ; Accepted February 25, 2015)

Abstract

Background and purpose: Chemical dyes are widely used in textile industries and have harmful effects on the environment. They also contain carcinogenic and mutagenic substances. The goal of this study was optimization of the catalytic ozonation process using bone char ash modified by magnesium oxide in removal of reactive black 5 dye from textile wastewater based on Taguchi design.

Materials and methods: In this study ozonation was performed in a batch ozonation reactor. In order to remove the dyes, Bone char ash (BCA) was modified by magnesium oxide. The effect of various parameters such as reaction time, initial dye concentration, adsorbent dose, and initial pH at 4 different levels were investigated using an L-16 Taguchi method. Analysis and interpretation of data was done using Minitab 16.

Results: The optimum conditions for removal of dye were found to be contact time of 20 min, pH 8, dye concentration of 50 mg/l, adsorbent dosage of 0.3 g/L. The efficiency of dye removal was 98% and COD removal was 85%. Analysis of variance indicated that the dye concentration was the most important variable influencing the dye removal percentage (51.8%) and pH was the least influencing variable (3.8%) in removal of dye.

Conclusion: The results showed that ozonation process was an effective method in reducing the concentration of pollutants in textile wastewater effluent.

Keywords: Catalytic ozonation, reactive black5, bone char ash, magnesium oxide, Taguchi

بهینه سازی فرایند ازن زنی کاتالیزوری در حذف رنگ راکتیو بلاک ۵ توسط خاکستر استخوان تثبیت شده با MgO با مدل تاگوچی

قربان عسگری^۱
حلیمه الماسی^۲
جواد فردمال^۳
فرشید قنبری^۴
زهرا دارائی^۲
سمیه اکبری^۲

چکیده

سابقه و هدف: رنگ‌های شیمیایی مورد استفاده در فاضلاب نساجی علاوه بر پیامدهای زیست محیطی اثرات سرطان زایی و جهش زایی بر سلامت انسان دارند. لذا هدف از این مطالعه بهینه سازی فرایند ازن زنی کاتالیزوری در حذف رنگ راکتیو بلاک ۵ با مدل آماری تاگوچی بوده است.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه تجربی آزمایشات ازن زنی در راکتور نیمه منقطع انجام گرفت. پودر خاکستر استخوان با نانو ذرات اکسید منیزیم اصلاح گردید و تاثیر پارامترهای زمان واکنش، غلظت اولیه آلاینده، دز جاذب و pH اولیه در ۴ سطح با طرح ماتریکس ترکیبی L₁₆ روش تاگوچی مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز و تفسیر داده‌ها با نرم افزار Minitab 16 انجام شد.

یافته‌ها: طبق نتایج حاصل از آنالیز داده‌ها شرایط بهینه حذف رنگ در زمان ۲۰ دقیقه، pH برابر ۸، غلظت اولیه رنگ ۵۰ mg/L، دز کاتالیزور ۰/۳ g/L به دست آمد. در این شرایط راندمان حذف رنگ ۹۸ درصد و حذف COD برابر با ۸۵ درصد گزارش شد. براساس آنالیز میانگین داده‌ها، بیشترین تاثیر مربوط به غلظت اولیه آلاینده با ۵۱/۸ درصد و کمترین تاثیر مربوط به pH با ۳/۸ درصد بود.

استنتاج: نتایج این مطالعه نشان داد که فرایند ازن زنی یک روش موثر در کاهش غلظت رنگ از پساب فاضلاب نساجی می‌باشد.

واژه های کلیدی: ازن زنی کاتالیزوری، راکتیو بلاک ۵، خاکستر استخوان، اکسید منیزیم، تاگوچی

مقدمه

است ۵۰ درصد از رنگ‌ها در رنگرزی بدون تثبیت روی پارچه‌ها وارد فاضلاب می‌گردند (۳). پساب‌های رنگی علاوه بر اثرات زیباشناختی، به دلیل تداخل در نفوذ نور به اعماق رودخانه‌ها، سبب برهم زدن حیات آبی و تعادل اکولوژیکی و پدیده اتریفیکاسیون می‌گردند.

بسیاری از صنایع از قبیل تولید مواد آرایشی، چرم‌سازی، کاغذ، صنایع نساجی پساب‌های رنگی تولید می‌نمایند. سالانه حدود ۴۰ میلیون تن منسوجات در جهان تولید می‌شود که پساب تولیدی این صنایع ۴ تا ۸ میلیون متر مکعب در سال می‌باشد (۲،۱). تخمین زده شده

E-mail: s.akbari26@yahoo.com

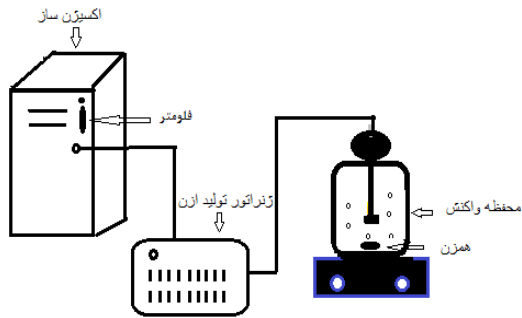
مؤلف مسئول: سمیه اکبری - همدان: علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت

۱. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
 ۲. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
 ۳. استادیار، گروه آمار زیستی و اپیدمیولوژی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
 ۴. دانشجوی دکتری مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران
- تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۹/۲۳ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۳/۱۱/۱ تاریخ تصویب: ۱۳۹۳/۱۲/۶

به علاوه اغلب رنگ‌ها به دلیل ساختارهای سنتتیک، مقاوم به تجزیه بیولوژیکی بوده و با بروز عوارض پوستی، آلرژی، سرطان و جهش مرتبط می‌باشند (۵،۴). از جمله رنگ‌های مورد استفاده در صنایع نساجی رنگ‌های راکتیو می‌باشند. این رنگ‌ها با توجه به توانایی تشکیل پیوند کووالانسی با الیاف و کاربرد ساده به‌طور گسترده‌ای جهت رنگرزی پارچه‌های کتان، سلولزی و ابریشمی مورد استفاده قرار گرفته‌اند (۶). رنگ راکتیو بلاک ۵ به دلیل حلالیت بالا در آب و پایداری در محیط زیست به سختی تجزیه می‌شود. براساس مطالعات انجام شده استفاده از این رنگ‌ها با پایه بنزیدین سبب ایجاد سرطان مثنانه و اختلالات شدیدی در عملکرد کلیه‌ها، دستگاه تناسلی، کبد و مغز می‌گردند (۷). لذا با در نظر گرفتن مسائل زیست‌محیطی و حفظ سلامتی جامعه اهمیت تصفیه پساب‌های نساجی ضرورت می‌یابد. روش‌های متفاوتی جهت تصفیه پساب‌های رنگی مورد مطالعه قرار گرفته است. از جمله این روش‌ها به کارگیری فرایندهای بیولوژیکی، استفاده از منعقدکننده‌ها، اشعه UV، جذب سطحی و انواع روش‌های الکتروشیمیایی می‌باشند (۴). غلظت بالای رنگ به دلیل ایجاد سمیت و اختلال در عملکرد میکروارگانیسم‌ها، فرایندهای بیولوژیکی را جهت تصفیه پساب‌های رنگی غیرکارآمد نموده است (۸). فرایند جذب یکی از روش‌های موثر در حذف رنگ از محلول‌های آبی است که در این میان کرین فعال گسترده‌ترین جاذب برای حذف رنگ است اما بیش از حد گران بوده و مشکل باقیمانده مواد جاذب وجود دارد (۹). ازن یکی از اکسیدکننده‌های موثر در تصفیه پساب‌های رنگی می‌باشد. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته بر مبنای تولید رادیکال‌های اکسیدکننده با پتانسیل اکسیداسیون و احیای بالا می‌باشند. یکی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته فرایند ازن زنی

(Single ozonation processes SOPs) است. فرایند ازن زنی به خاطر قدرت اکسیداسیون و خاصیت گندزدائی بالا در تکنولوژی آب و فاضلاب به عنوان یک اکسیدکننده برای حذف ترکیبات آلی طبیعی و سخت تجزیه شونده مورد توجه قرار گرفته است. در بسیاری از موارد به کارگیری ازن به تنهایی برای حذف ترکیبات آلی مقاوم و تجزیه ناپذیر راندمان نسبتاً پایینی دارد. هم‌چنین ازن به تنهایی نمی‌تواند ترکیبات آلی را کاملاً اکسید کرده و سبب معدنی شدن آن‌ها شود (۱۳-۱۰)، لذا تولید مواد حد واسط سمی و خطرناک بیش‌تر می‌گردد. به همین منظور طی چند سال اخیر، از ناسیون کاتالیستی رواج یافته است. در فرایندهای از ناسیون کاتالیستی (Catalytic ozonation processes COPs) یک ماده جامد به عنوان کاتالیست به فرایند از ناسیون افزوده می‌شود که با تجزیه بیش‌تر ازن و ایجاد رادیکال‌های فعال سبب افزایش میزان اکسیداسیون و تخریب بیش‌تر آلاینده می‌گردد (۱۴). براساس نوع کاتالیست به کار برده شده فرایند ازن زنی کاتالیستی به دو نوع هموزن و هتروژن تقسیم می‌گردد که مکانیسم‌های معدنی‌سازی آلاینده از طریق دو روش مستقیم توسط مولکول‌های ازن و غیرمستقیم توسط تولید رادیکال هیدروکسیل صورت می‌گیرد. فرایند ازن زنی هتروژنی به دلیل عدم تولید آلاینده ثانویه، قابلیت بازیافت مجدد کاتالیست و کم هزینه بودن در تصفیه فاضلاب کاربرد گسترده‌ای یافته است. نگرانی اصلی فرایندهای از ناسیون کاتالیستی توسعه کاتالیست‌های فعالتر با هزینه تولید کم‌تر و ساده‌تر است (۱۵، ۱۶). یکی از موادی که می‌تواند به عنوان یک کاتالیست مناسب و جایگزین مواد کاتالیستی مورد استفاده قرار بگیرد خاکستر استخوان می‌باشد. خاکستر استخوان به دلیل هزینه کم‌تر، قابلیت دسترسی بیش‌تر، عدم نیاز به مرحله فعال سازی،

دو روزنه در بالای آن، یکی به منظور ورود ازن و دیگری به منظور تخلیه گاز خروجی بود و به منظور پخش بهتر ازن در محلول یک دیفیوزر در انتهای لوله ورودی ازن نصب شد. هم‌چنین از یک دستگاه اکسیژن ساز و یک ژنراتور تولید گاز ازن نیز استفاده شد (تصویر شماره ۱).



تصویر شماره ۱: شماتیک راکتور مورد استفاده در تحقیق

جهت انجام کلیه آزمایش‌ها محلول ذخیره رنگ ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر تهیه و غلظت‌های مورد استفاده در آزمایشات با رقیق سازی محلول ذخیره آماده شدند. سنجش غلظت رنگ با استفاده از اسپکتروفتومتر و بعد از تعیین طول موج ماکزیمم ۵۹۷ نانومتر از طریق اسکن و رسم منحنی کالیبراسیون در این طول موج انجام گرفت. جهت تعیین pH_{ZPC} ابتدا محلول کلرید سدیم ۰/۰۱ مولار به عنوان الکترولیت تهیه و به میزان ۳۰ میلی لیتر در ۶ بشر ۵۰ میلی لیتری ریخته شد. سپس با اسید هیدروکلریک و سود ۰/۰۱ مولار pH محلول‌ها در محدوده ۲-۱۲ تنظیم گردید و در هر بشر میزان جرمی ۰/۵ گرم از کاتالیست اضافه شد. بشرها به مدت ۴۸ ساعت روی شیکر با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه قرار گرفتند. پس از گذر زمان pH نهایی محلول‌ها قرائت گردید و در نهایت بعد از رسم منحنی تغییرات pH در مقابل pH اولیه، pH_{ZPC} به دست آمد (۲۰). کلیه آزمایش‌های این پژوهش در دمای محیط انجام یافت. در این مطالعه از یک دستگاه اکسیژن ساز با ظرفیت تولید اکسیژن ۵ لیتر

مقاومت فیزیکی بالاتر نسبت به کربن فعال کاربرد زیادی پیدا کرده است (۱۶). یکی از روش‌هایی که امروزه جهت افزایش کارایی کاتالیست صورت می‌گیرد، اصلاح آن به وسیله نانو ذرات می‌باشد. اکسید منیزیم به دلیل واکنش پذیری بالا و کاهش دمای واکنش سبب افزایش کارایی خاکستر استخوان می‌گردد (۱۷).

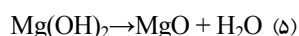
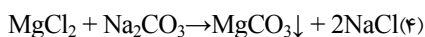
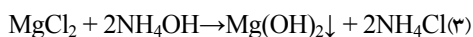
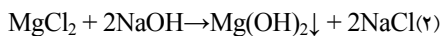
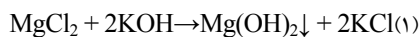
رحمانی و همکاران در سال ۹۱ حذف پنتا کلروفل از محیط‌های آبی توسط فرایند ازن زنی کاتالیزوری با استفاده از آلومینای فعال را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج مطالعه نشان داد میزان تجزیه پذیری پنتا کلروفل در ازن زنی ساده برابر ۸۹ درصد و در ازن زنی کاتالیزوری برابر ۱۰۰ می‌باشد (۱۸).

روش‌های آماری همانند روش تاگوچی یک روش تحلیل آزمایش است که بر مبنای آن می‌توان با تعداد معینی آزمایش و براساس ترکیب‌های خاص و از پیش تعیین شده سطوح، میزان تاثیر عوامل و سطوح بهینه مطالعات تجربی و آزمایشگاهی را تعیین کرد. از مزایای روش تاگوچی می‌توان به سادگی، هزینه کم تر، تسریع انجام آزمایش‌ها و کاهش تعداد نمونه‌ها اشاره کرد (۱۹). هدف از این مطالعه بهینه‌سازی حذف رنگ توسط ازن زنی کاتالیزوری با استفاده از خاکستر استخوان اصلاح شده با اکسید منیزیم با روش تاگوچی می‌باشد.

مواد و روش‌ها

مطالعه حاضر یک مطالعه تجربی با رویکرد کاربردی می‌باشد که در یک راکتور با جریان منقطع در آزمایشگاه آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان به انجام رسید. در این مطالعه در مرحله اول به منظور بررسی تاثیر کاتالیزور استفاده شده در تجزیه ازن یک گازشوی به حجم ۵۰۰ سی سی طراحی و ساخته شد. این گازشوی از جنس پیرکس و به شکل استوانه دارای

بتاس یک نرمال با ۵ گرم خاکستر استخوان به مدت ۲ ساعت توسط شیکر با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه اختلاط گردید. محلول مورد نظر در فور با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد و پس از خشک شدن در دسیکاتور در کوره الکتریکی با دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت اصلاح گردید. کلرید منیزیم به عنوان ماده اولیه در تهیه اکسید منیزیم می باشد که با توجه به واکنش های زیر MgO بر سطح خاکستر استخوان با فرایند کلسینه شدن می نشیند (۲۲، ۲۳).



جهت اثبات نشان دادن اکسید منیزیم بر سطح خاکستر استخوان و تعیین میزان ترکیبات آنالیز XRF و SEM از کاتالیست مورد نظر تهیه گردید. همچنین عسگری و همکاران نیز در مطالعات قبل مشخصات خاکستر استخوان را تعیین نمودند (۲۴).

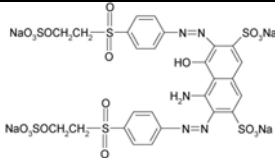
طراحی آزمایش براساس تاگوجی: در این تحقیق به منظور بررسی عملکرد کاتالیست خاکستر استخوان اصلاح شده با اکسید منیزیم در حذف رنگ تاثیر ۴ پارامتر در نظر گرفته شد که سطوح انتخابی هر یک از آنها برای ارائه به روش تاگوجی در جدول شماره ۲ ارائه شده است.

جدول شماره ۲: آرایه ها و سطوح مختلف انتخاب شده برای طرح آزمایش (۲۱)

عامل (آرایه)	پارامترهای موثر	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳	سطح ۴
آرایه اول	زمان واکنش (دقیقه)	۵	۱۰	۱۵	۲۰
آرایه دوم	غلظت آلاننده (میلی گرم در لیتر)	۱۰	۵۰	۱۰۰	۲۰۰
آرایه سوم	دوز کاتالیزور (گرم)	۰/۱	۰/۳	۰/۵	۰/۷
آرایه چهارم	pH	۲	۴	۸	۱۰

در دقیقه استفاده شد که دارای فلومتر تنظیم میزان اکسیژن تولیدی بود. جهت تامین گاز ازن نیز از ژنراتور ARDA ساخت کشور فرانسه مدل COG-1A با ظرفیت اسمی ۵ گرم ازن در ساعت استفاده شد. در این مطالعه با ثابت نگه داشتن میزان اکسیژن ورودی به دستگاه ازن ساز میزان ازن تولیدی بر اساس روش یدومتری محاسبه و به میزان ۰/۰۳ گرم بر ساعت به دست آمد (۲۰). مواد مصرفی در این مطالعه شامل رنگ راکتیو بلاک ۵، کلرید منیزیم و کلیه مواد مورد نیاز جهت انجام آزمایش COD ساخت شرکت مرک بود. همچنین pH متر دیجیتالی مدل Sensoal ساخت شرکت (HACH-Germany)، دستگاه اسپکتروفتومتر DR5000 ساخت شرکت (HACH-Germany) و کوره الکتریکی، فور، شیکر اوربیتالی (3017GFL)، ساتریفوژ Sigma مورد استفاده قرار گرفتند. مشخصات رنگ مورد استفاده در جدول شماره ۱ ارائه شده است.

جدول شماره ۱: مشخصات رنگ راکتیو بلاک ۵ (۲۱)

ساختار مولکولی	نوع رنگ
	دی آزو
	فرمول تجربی
	وزن مولکولی
	طول موج جذب حداکثر (نانومتر)

تهیه کاتالیست

خاکستر استخوان در شرایط آزمایشگاهی با استفاده از کوره الکتریکی در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۲ ساعت تهیه شد. سپس خاکستر به دست آمده توسط آسیاب برقی خرد گردید و با استفاده از الک های استاندارد ASTM در محدوده ۱۰ تا ۱۶ مش جهت انجام آزمایش ها دانه بندی شد. جهت اصلاح خاکستر استخوان با اکسید منیزیم ابتدا محلول ۱ مولار کلرید منیزیم و

می‌گردند. لذا در این مطالعه نیز تاثیر مداخله گره‌های سفات و ترت بوتانل به میزان ۵ میلی مول بر لیتر در شرایط بهینه در حذف رنگ سنجیده شد (۲۴). به منظور مشخص شدن تغییرات ایجاد شده در ساختار ترکیب رنگی در شرایط بهینه اسکن طول موج در محدوده ۱۹۰ تا ۷۰۰ نانومتر انجام شد و همچنین در شرایط بهینه آزمایش COD بمنظور تعیین میزان معدنی سازی حذف رنگ طبق روش استاندارد متد و با استفاده از دستگاه سوکسله و روش تیتراسیون انجام یافت (۱۸).

یافته ها

نتایج حاصل از آزمایشات و محاسبه S/N در جدول شماره ۴ و نمودار شماره ۱ و نتایج آنالیز واریانس در جدول شماره ۵ نشان داده شده است.

بیشترین میزان S/N در هر سطح به صورت خط دار مشخص شد. افزایش نرخ S/N نشان‌دهنده بهتر شدن شرایط است. در این مطالعه پارامتر زمان به عنوان اولین آرایه در نظر گرفته شد. همان‌گونه که در جدول شماره ۴

جدول شماره ۴: نتایج میزان حذف رنگ و محاسبه میزان S/N

شماره آزمایش	راندمان ۱ (درصد)	راندمان ۲ (درصد)	S/N ₁	S/N ₂	S/N ₃	S/N ₄	میانگین S/N
۱	۹۱	۹۳	۲۷/۳۹	۳۸/۶۲	۳۷/۶۲	۳۶/۵۴	۳۸/۰۲
۲	۹۲	۸۰	۳۹/۲۲	۳۹/۲۱	۳۸/۸۲	۳۵/۶۲	۳۸/۲۲
۳	۷۷	۷۶	۳۹/۲۲	۳۹/۴۱	۳۷/۹۱	۳۸/۸۳	۳۸/۸۵
۴	۸۰	۵۹	۳۹/۲۲	۳۹/۷۷	۳۸/۹۷	۳۸/۴۵	۳۹/۱۱
۵	۹۰	۹۳	۳۹/۲۷	۳۹/۲۲	۳۹/۲۲	۳۹/۲۲	۳۹/۲۳
۶	۹۴	۸۹	۳۸/۶۲	۳۹/۲۱	۳۹/۴۱	۳۹/۷۷	۳۹/۲۶
۷	۹۰	۸۵	۳۷/۶۷	۳۸/۸۲	۳۷/۹۱	۳۸/۹۷	۳۸/۳۴
۸	۶۲	۵۹	۳۶/۵۴	۳۵/۶۲	۳۸/۸۳	۳۸/۴۵	۳۷/۳۶
۹	۹۱	۹۲	۳۹/۲۷	۳۹/۲۱	۳۷/۹۱	۳۸/۴۵	۳۸/۷۱
۱۰	۹۴	۹۳	۳۸/۶۲	۳۹/۲۲	۳۸/۸۳	۳۸/۹۷	۳۸/۹۲
۱۱	۷۵	۸۳	۳۷/۶۷	۳۵/۶۲	۳۹/۲۲	۳۹/۷۷	۳۸/۰۷
۱۲	۸۷	۸۸	۳۶/۵۴	۳۸/۸۲	۳۹/۴۱	۳۹/۲۲	۳۸/۵
۱۳	۹۱	۹۲	۳۹/۲۷	۳۵/۶۲	۳۸/۹۷	۳۸/۳۲	۳۸/۳۲
۱۴	۹۷	۹۸	۳۸/۶۲	۳۸/۸۲	۳۹/۰۲	۳۸/۳۵	۳۸/۷۱
۱۵	۸۶	۹۲	۳۷/۶۷	۳۹/۲۱	۳۸/۸۳	۳۹/۲۲	۳۸/۷۴
۱۶	۸۰	۸۸	۳۶/۵۴	۳۹/۲۲	۳۷/۶۲	۳۹/۷۷	۳۸/۳۶

معادله شماره ۱:

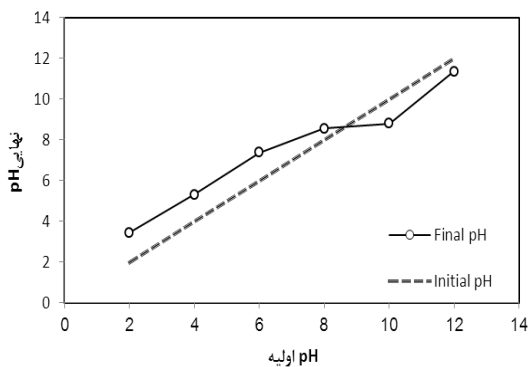
$$M_{S/N} = M_{\text{Level} - i} - \frac{1}{\text{Factor} - i} \left[\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n S_{ij}^2 - \left(\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n S_{ij} \right)^2 \right]$$

در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به ویژه ازن زنی کاتالستی عوامل رباینده رادیکال آزاد هیدروکسیل سبب کاهش عملکرد فرایند بر حذف آلاینده

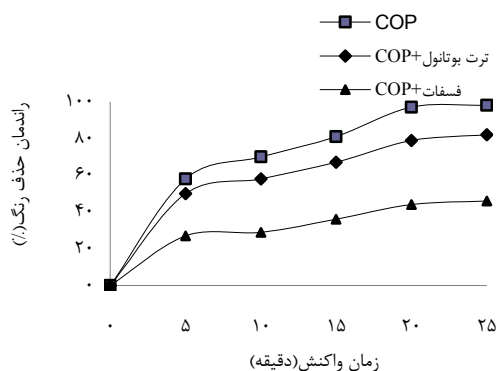
جدول شماره ۵: نتایج آنالیز واریانس پارامترهای موثر بر حذف رنگ

عامل	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	مجموع میانگین مربعات	سطح معنی داری	سهم مشارکتی (درصد)
زمان	۳	۲۳۳/۸	۲۳۳/۸	۷۷/۹۳	۰/۰۰۲	۱۶/۷
غلظت	۳	۷۶۰/۶۷	۲۵۳/۶۷	۲۵۳/۶۷	۰/۰۰۱	۵۱/۸
دز	۳	۱۰۵/۰۵	۱۰۵/۰۵	۳۵/۰۲	۰/۰۰۱	۱۳/۸
pH	۳	۳۵/۸	۳۵/۸	۱۱/۹۳	۰/۰۰۳	۸/۳

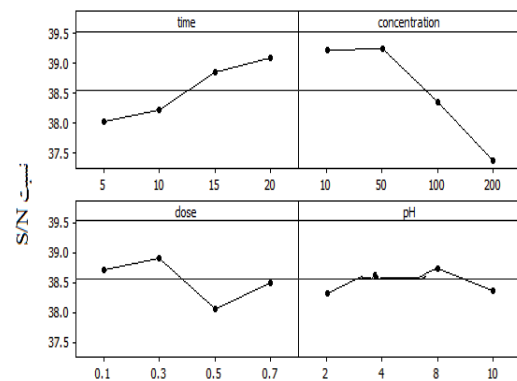
pH_{ZPC} برابر ۸/۶ به دست آمد. این pH از محل تلاقی نمودار حاصل گردیده است. نتایج حاصل از آنالیز XRF در جدول شماره ۶ نشان داده شده است، خاکستر استخوان قبل از اصلاح با اکسید منیزیم دارای ۰/۶ درصد اکسید منیزیم بود در صورتیکه بعد از اصلاح میزان آن به ۵ درصد تغییر یافت. همچنین تصویر حاصل از SEM خاکستر استخوان اصلاح شده نشان داد کاتالیست دارای سطح متخلخل با توزیع یکنواخت در کل سطح می باشد و اندازه ذرات برابر ۵۱ نانومتر می باشد. در این مطالعه تاثیر رباینده های رادیکال همانند ترت بوتانول، پتاسیم دی هیدروژن فسفات در فرایند ازن زنی کاتالیستی در شرایط بهینه سنجیده شد (نمودار شماره ۳).



نمودار شماره ۲: تعیین pH_{ZPC}

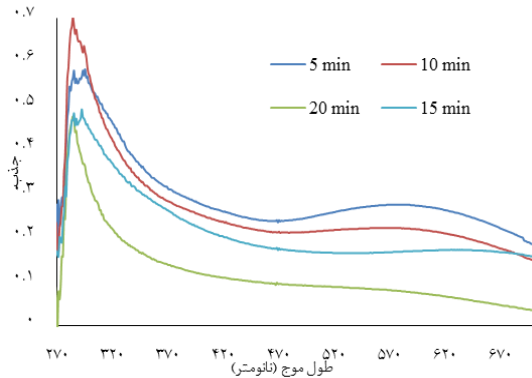


نمودار شماره ۳: تاثیر میزان رباینده رادیکال بر بازده حذف رنگ (pH=۸، زمان ۳۰ دقیقه، غلظت رنگ ۵۰ میلی گرم بر لیتر، دز کاتالیست ۰/۳ گرم بر لیتر، غلظت رباینده رادیکال همیلی مول)

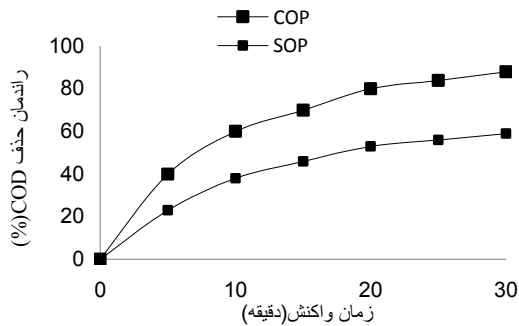


نمودار شماره ۱: نتایج نسبت S/N پارامترهای موثر بر حذف رنگ

مشخص است بیشترین میزان S/N برابر ۳۹/۱۱ و در سطح چهارم یعنی زمان بهینه ۲۰ دقیقه به دست آمد. براساس نتایج حاصل از آنالیز واریانس در جدول شماره ۵ این پارامتر از لحاظ تاثیر گذار بودن به میزان ۱۶/۷ درصد در مکان دوم پارامترهای انتخابی قرار گرفت. غلظت اولیه رنگ نیز در ۴ سطح و به عنوان دومین آرایه انتخاب گردید. نتایج حاصل گویای تاثیر بسزای غلظت اولیه رنگ در بین سایر پارامترها می باشد. این آرایه در سطح دوم غلظت برابر ۵۰ میلی گرم بر لیتر با نسبت S/N برابر ۳۹/۲۶ و با سهم مشارکتی ۵۱/۸ درصد از لحاظ تاثیر گذار بودن در حذف رنگ در الویت نخست قرار گرفت. مقادیر مختلف دز کاتالیست به عنوان سومین آرایه در نظر گرفته شد. براساس نتایج به دست آمده این آرایه با نسبت S/N برابر ۳۸/۹۲ در غلظت بهینه دز کاتالیست به میزان ۰/۳ گرم بر لیتر در مکان سوم تاثیر گذاری و با سهم مشارکتی ۱۳/۸ درصد جای گرفت. آخرین آرایه مربوط به pH واکنش می باشد. نتایج نشان داد راندمان حذف در شرایط کاملاً اسیدی و کاملاً قلیایی با کاهش مواجه است. طبق آنالیز آماری نشان داده شده در جدول شماره ۴ نسبت S/N برابر ۳۸/۷۴ در pH برابر ۸ بدست آمد. این پارامتر در آخرین الویت تاثیر گذاری قرار گرفت. طبق نتایج حاصل از آنالیز واریانس میزان مشارکت این پارامتر ۸/۳ درصد در فرایند بود. در این مطالعه طبق نمودار شماره ۲ میزان



نمودار شماره ۴: طیف UV-Vis تجزیه رنگ راکتیو بلاک ۵ (pH برابر ۸، غلظت رنگ ۵۰ mg/L، دز کاتالیست ۰/۳ g/L)



نمودار شماره ۵: مقایسه میزان حذف COD در COP, SOP (pH=۸، زمان ۲۰ دقیقه، غلظت رنگ ۵ میلی گرم بر لیتر، دز کاتالیست ۰/۳ گرم بر لیتر جهت COP)

بحث

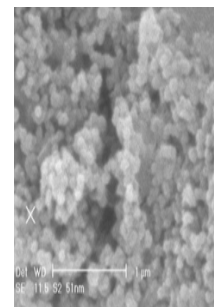
رادیکال هیدروکسیل در فرایند ازن زنی به دلیل واکنش پذیری و پتانسیل اکسیداسیون و احیای بالاتر به صورت غیر انتخابی با مواد آلی واکنش می دهد. با گذر زمان تخریب ازن جهت تولید گونه های رادیکال هیدروکسیل افزایش می یابد. با افزایش گونه های اکسیدکننده امکان تماس و تخریب بیش تر آلاینده با رادیکال هیدروکسیل فراهم می آید و در نتیجه سبب افزایش بازده حذف و افزایش راندمان واکنش می گردد (۲۵).

غلظت اولیه آلاینده ورودی از پارامترهای تاثیر گذار در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته می باشد. طبق نتایج حاصل در نمودار شماره ۱ با افزایش غلظت به

تاثیر رباینده رادیکال فسفات نسبت به ترت بوتانول در کاهش راندمان چشمگیرتر بود. فسفات و ترت بوتانول به ترتیب سبب کاهش راندمان به میزان ۷۰ درصد و ۴۰ درصد شدند. بررسی طیف UV-Vis تجزیه رنگ اسید بلاک ۵ در زمان های مختلف و در شرایط بهینه فرایند در نمودار شماره ۴ نشان داده شده است. نتایج حاکی از تغییر ساختاری رنگ با گذشت زمان در شرایط بهینه بود. هر دو پیک موجود در ساختار رنگ راکتیو که به ترتیب مربوط به طول موج ۲۸۰ و ۵۹۷ نانومتر است با گذشت زمان روند کاهشی داشت. این میان پیک مربوط به طول موج ۵۹۷ نانومتر (گروه دی آزو) بیش ترین کاهش و طول موج مربوط به ۲۸۰ نانومتر کم ترین کاهش (حلقه های مقاوم رنگ راکتیو بلاک ۵) را دارا بود. به منظور مقایسه کارایی فرایند ازن زنی ساده و ازن زنی کاتالیزوری در کاهش ترکیبات واسط آلی، حذف COD تحت شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. میزان COD اولیه غلظت ۱۰ برابر ۱۰۲، غلظت ۵۰ برابر ۲۵۳، غلظت ۱۰۰ برابر ۴۷۶، غلظت ۱۰۰ برابر ۴۷۶، غلظت ۲۰۰ برابر ۸۴۲ میلی گرم بر لیتر به دست آمد. هم چنین راندمان حذف در شرایط بهینه در فرایند ازن زنی کاتالیستی در زمان ۲۰ دقیقه برابر ۸۵ درصد و در ازن زنی ساده ۵۳ درصد گزارش گردید (نمودار شماره ۵).

جدول شماره ۶: تصویر SEM و آنالیز XRF کاتالیست

آنالیز XRF قبل و بعد از اصلاح خاکستر		تصویر SEM از کاتالیست خاکستر استخوان اصلاح شده با اکسید منیزیم	
درصد اجزاء	درصد اجزاء	ترکیب شیمیایی	درصد اجزاء
بعد از اصلاح	قبل از اصلاح	CaO	۹۳/۵۶
۹۰/۰۹۶	۹۳/۵۶	P ₂ O ₅	۲/۹۵۴
۱/۸۹۰	۰/۶۷۲	MgO	۰/۶۷۲
۵/۰۷۸	۰/۶	Na ₂ O	۰/۶
۰/۱۶۶	۰/۰۹۵	SiO ₂	۰/۰۹۵
۰/۰۳۶	۲/۰۶	کاهش اجزاء	۲/۰۶
۲/۰۳	در اثر سوختن	مواد دیگر	۰/۰۵۹
۰/۰۳۲	کل		۱۰۰
۱۰۰			۱۰۰



بیش از ۵۰ میلی گرم بر لیتر راندمان حذف کاهش یافت. با افزایش غلظت اولیه رنگ مولکول‌های رنگ در محیط واکنش افزایش می‌یابد اما به دلیل کم بودن میزان رادیکال هیدروکسیل تولیدی از تخریب ازن، تجزیه مولکول‌های رنگ در غلظت‌های بالا به کندی صورت می‌گیرد (۲۶). نتایج مشابه این تحقیق توسط محققین دیگری از جمله ززولی و دیانتی تیلکی در حذف رنگ نیز گزارش شده است (۲۸،۲۷). یکی از اصلی‌ترین پارامترها در تداوم فرایند ازن زنی کاتالیزوری تعیین میزان مورد نیاز کاتالیزور می‌باشد. براساس مطالعات انجام شده کاتالیست‌ها سبب افزایش مساحت سطحی و جایگاه‌های فعال جهت جذب و تخریب بیش‌تر ازن می‌گردند. از طرفی مشخصات سطحی کاتالیست نقش بسیار مهمی در فرایند خواهد داشت. یکی از این مشخصات گروه‌های هیدروکسیل سطحی بوده که به عنوان جایگاه‌های فعال در ازن زنی کاتالیستی شناخته می‌شوند. بررسی‌ها نشان می‌دهد بیش‌ترین ترکیبات موجود در ساختار خاکستر استخوان مربوط به CaO و P_2O_5 می‌باشد. این ترکیبات در ساختار خاکستر استخوان به صورت هیدروکسی آپاتیت ($Ca_5(PO_4)_3OH$) می‌باشند. با توجه به وجود گروه هیدروکسیل در ساختار خاکستر استخوان و افزایش مساحت سطحی آن با نانو ذرات اکسید منیزیم طبق واکنش (۶-۱) تولید رادیکال هیدروکسیل و واکنش‌های سطحی افزایش یافته و راندمان حذف به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد (۱۶، ۱۷). تاثیر گذاری کم‌تر افزایش دز کاتالیست به بیش از ۰/۳ گرم بر لیتر را نیز می‌توان با مساحت سطحی بالای کاتالیست توجیه نمود. در تحقیقات موسوی و همکاران نیز مشخص شد افزایش دز کاتالیست اکسید منیزیم به بیش از ۵ گرم بر لیتر سبب کاهش راندمان حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ می‌گردد (۱۷). در سیستم‌های ازن زنی کاتالیزوری ناهمگن، pH دارای دو اثر مستقیم بر فرآیند اکسیداسیون می‌باشد: تجزیه ازن و تعیین مشخصات سطح کاتالیست. به عبارت دیگر در سیستم‌های ازن

زنی کاتالیزوری ناهمگن، pH تاثیر بسزایی در تعیین مشخصات سطح اکسیدهای فلزی و واکنش ازن با مولکول‌های آلی و همچنین عاملی بسیار مهم در تجزیه ازن و تولید رادیکال هیدروکسیل به شمار می‌آید (۲۹). همان‌گونه که در نمودار شماره ۱ مشاهده می‌شود افزایش راندمان تا محدوده قلیایی متوسط، ناشی از تشدید انتقال جرم ازن و سرعت تجزیه آن می‌باشد که متعاقباً سبب افزایش تولید رادیکال‌های واکنش‌پذیر می‌گردد (۳۰).

از طرفی دیگر با توجه به حضور گروه هیدروکسیل در ساختار خاکستر استخوان، تغییرات pH محلول می‌تواند تاثیر بسزایی بر روی میزان حذف رنگ داشته باشد. کاهش راندمان در شرایط بسیار قلیایی را نیز می‌توان با توجه به مقدار pH_{zpc} توجیه نمود. در تحقیق حاضر pH_{zpc} کاتالیست ۸/۶ بود، لذا افزایش pH به مقادیر بالاتر از ۸/۶ موجب گسترش بارهای منفی بر سطح جاذب خواهد شد. به عبارت دیگر در pH های خیلی پایین‌تر و بالاتر از pH_{zpc} سطح کاتالیزور، راندمان تجزیه رنگ کاهش می‌یابد (۱۷). حضور عوامل مصرف‌کننده رادیکال در فرآیندهای ازن زنی کاتالیزوری ناهمگن از تولید رادیکال‌های فعال در محلول جلوگیری می‌نماید. در حالت عادی و در غیاب عوامل مداخله‌گر ازن بر سطح اکسید فلزی جذب شده و با گروه‌های هیدروکسیل سطح کاتالیست واکنش می‌دهد که این واکنش به عنوان واکنش اولیه و کلیدی در تولید رادیکال‌های هیدروکسیل فعال تلقی می‌گردد. در حضور عوامل رباینده رادیکال به علت وجود عوامل مداخله‌گر بر سطح کاتالیست ازن قادر به واکنش با گروه‌های هیدروکسیل سطحی موجود بر سطح کاتالیست نخواهد بود و در نتیجه واکنش‌های بعدی جهت تولید رادیکال‌های فعال مختل و کارآیی حذف ماده آلی مورد نظر کاهش خواهد یافت (۳۱). در این مطالعه نقش فسفات و ترت بوتانول به عنوان مداخله‌گر مورد بررسی قرار گرفتند. همان‌گونه که در نمودار شماره ۵ مشاهده می‌شود راندمان حذف رنگ در

غلظت اولیه آلاینده ۵۰ میلی گرم در لیتر و pH برابر ۸، میزان COD ورودی را از ۲۵۳ میلی گرم بر لیتر به ۳۹ میلی گرم بر لیتر در خروجی کاهش داده است که این میزان معادل ۸۵ درصد حذف COD می باشد. همان گونه که در نمودار شماره ۴ مشاهده می شود، راندمان فرایند ازن زنی ساده در حذف COD کم تر از فرایند مذکور می باشد. از علل این امر می توان به حضور کاتالیست مورد نظر در افزایش جایگاه سطحی و سرعت بخشیدن به زمان اکسیداسیون و کاهش زمان مورد نیاز جهت کامل شدن واکنش ها نسبت داد (۱۷). اسلامی و همکاران نیز در تصفیه فاضلاب واقعی نساجی مشاهده نمودند، راندمان معدنی سازی توسط فرایند الکتروشیمیایی کم تر از راندمان رنگبری است (۳۶). با نگرشی کلی بر یافته های این تحقیق می توان دریافت با استفاده از مدل آماری تاگوشی می توان طراحی شرایط بهینه جهت حذف رنگ را تعیین نمود. این مطالعه نشان داد که فرایند ازن زنی کاتالیزوری قابلیت بالا در تامین استانداردهای زیست محیطی به دلیل راندمان بالا در کاهش غلظت رنگ و معدنی سازی آن دارد. همچنین کاتالیست خاکستر استخوان اصلاح شده با اکسید منیزیم به دلیل مساحت سطحی بالا، ارزان بودن و در دسترس بودن می تواند به عنوان یک کاتالیست کارآمد جهت فرایند ازن زنی پیشنهاد گردد.

سپاسگزاری

این پژوهش حاصل طرح تحقیقاتی دانشجویی مصوب معاونت تحقیقات و فناوری خدمات بهداشتی درمانی همدان با کد ۹۳۱۰۳۰۵۴۱۰، با حمایت مالی آن دانشگاه اجرا شده است. نویسندگان این مقاله از معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان به دلیل حمایت از این پژوهش کمال تشکر را دارد.

References

1. Harrelkas F, Azizi A, Yaacoubi A, Benhammou A, Pons MN. Treatment of textile

حضور مداخله گر ترت بوتانول در مقایسه با مداخله گر فسفات کم تر تحت تاثیر بود. مداخله گر فسفات به دلیل تشکیل پیوند قوی تر با گروه های عامل سطح کاتالیست مانع عملکرد مناسب اکسیداسیون هتروژنی می گردد. در مطالعه ای توسط موسوی در کاربرد این دو مداخله گر در بررسی عملکرد راندمان ازن زنی کاتالیستی توسط بیوجار تهیه شده از پوست پسته جهت حذف آلاینده های آلی مقاوم، نتایج مشابه به دست آمد (۳۲).

طبق آنالیز صورت گرفته و تغییر ترکیب ساختاری خاکستر استخوان و افزایش میزان درصد اکسید منیزیم بعد از اصلاح، نتایج نشان دهنده اصلاح خاکستر استخوان با اکسید منیزیم بود. در بررسی طیف مربوط به تجزیه رنگ در زمان های مختلف دو پیک مشاهده گردید که این دو پیک مربوط به گروه رنگ زا و حلقه های آروماتیک می باشند. در مطالعه شعبانلو و همکاران در ساختار رنگ اسید بلو ۱۱۳ سه پیک موجود شامل طول موج های ۵۶۷، ۲۰۳، ۲۷۶ نانومتر بود. پیک طول موج های ۲۰۳ و ۲۷۶ نانومتر مربوط به حلقه های آروماتیک و پیک ۵۶۷ نانومتر مربوط به عامل رنگ زا بود. در این مطالعه نیز پیک مربوط به باند آزو با سرعت بیشتری نسبت به حلقه های آروماتیک کاهش پیدا کرد (۳۳). از آنجایی که یکی از استانداردهای تخلیه پساب های صنعتی به آب های پذیرنده بر اساس میزان COD پساب مورد نظر می باشد، لذا بررسی کارایی فرایند تصفیه مورد استفاده در حذف و کاهش این فاکتور امری ضروری است. همچنین اندازه گیری شاخص COD در کنار حذف رنگ نشان از میزان معدنی سازی مولکول های رنگ در فرایند می باشد (۳۶-۳۴). بررسی میزان تاثیر فرایند ازن زنی کاتالیزوری در کاهش COD حاکی از آن است که فرایند مذکور در شرایط بهینه مدت زمان واکنش ۲۰ دقیقه، دز کاتالیزور ۰/۳ گرم،

dye effluents using coagulation-flocculation coupled with membrane processes or

-
- adsorption on powdered activated carbon. *Desalination* 2009; 235(1-3): 330-339.
2. Wang LK, Hung YT, Lo HH, Yapijakis C. Handbook of industrial and hazardous wastes treatment. 2nd ed. New York: CRC Press; 2004.
 3. Daneshvar N, Salari D, Khataee A. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. *J Photoch Photobio A* 2003; 157(1): 111-116.
 4. Khaled A, El Nemr A, El-Sikaily A, Abdelwahab O. Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies. *J Hazard Mater* 2009; 165(1-3): 100-110.
 5. Muthukumar M, Karuppiah MT, Raju GB. Electrochemical removal of CI Acid orange 10 from aqueous solutions. *Sep Purif Technol* 2007; 55(2): 198-205.
 6. Merzouk B, Madani K, Sekki A. Using electrocoagulation–electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies. *Desalination* 2010; 250(2): 573-577.
 7. Golka K, Kopps S, Myslak ZW. Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability. *Toxicol Lett* 2004; 151(1): 203-210.
 8. Lin SH, Shyu CT, Sun MC. Saline wastewater treatment by electrochemical method. *Wat Res* 1998; 32(4): 1059-1066.
 9. Balla W, Essadki AH, Gourich B, Dassaa A, Chenik H, Azzi M. Electrocoagulation/ electroflotation of reactive, disperse and mixture dyes in an external-loop airlift reactor. *J Hazard Mater* 2010; 184(1): 710-716.
 10. Kruithof JC, Kamp PC, Martijn BJ. UV/H₂O₂ treatment: A practical solution for organic contaminant control and primary disinfection. *Ozone: Sci Eng* 2007; 29(4): 273-280.
 11. Busca G, Berardinelli S, Resini C, Arrighi L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *J Hazard Mater* 2008; 160(2-3): 265-288.
 12. Eltran FJ, Rivas FJ, Montero-de-Espinosa R. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor. *Appl Catal B- Environ* 2002; 39(3): 221-231.
 13. Li L, Zhu W, Zhang P, Lu P, Zhang Q, Zhang Z. UV/O₃ BAC process for removing organic pollutants in secondary effluents. *Desalination* 2007; 207(1-3): 114-124.
 14. Rosenfeldt EJ, Linden KG, Canonica S, Von Gunten U. Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂. *Water Res* 2006; 40(20): 3695-3704.
 15. Einaga H, Ogata A. Benzene oxidation with ozone over supported manganese oxide catalysts: effect of catalyst support and reaction conditions. *J Hazard Mater* 2009; 164(2-3): 1236-1241.
 16. Asgari G, Hoseinzadeh E, Taghavi M, Jafari J, Sidmohammadi A. Removal of Reactive Black 5 from Aqueous solution Using Catalytic Ozonation Process with Bone Char. *Jundishapur Sci Med J* 2012; 2: 22-30 (Persian).
 17. Moussavi G, Mahmoudi M. Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals. *Chem Eng J* 2009; 152(1): 1-7.
-

18. Rahmani AR, Asgari G, Samiee F. Evaluation of Performance Catalytic Ozonation with Activated Alumina in the Removal of Pentachlorophenol from Aqueous Solutions and Study of the Intermediates. *J Hamadan Univ Med Sci* 2014; 20(1): 77-85 (Persian).
19. Ramavandi B, Asgari G, Faradmal J, Sahebi S, Roshani B. Abatement of Cr (VI) from wastewater using a new adsorbent, cantaloupe peel: Taguchi L16 orthogonal array optimization. *Korean J Chem Eng* 2014; 31(12): 2207-2214.
20. Asgari GH, Mortazavi SB, Hashemian SI, Musavi SG. The performances of the catalytic ozonation of humic acid removal by activated carbon From aqueous solutions. *J Hamadan Univ Med Sci* 2011; 17(58): 25-33 (Persian).
21. Sengil IA, Ozacar M. The decolorization of CI Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes. *J Hazard Mater* 2009; 161(2-3): 1369-1376.
22. Moussavi G, Mahmoudi M. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *J Hazard Mater* 2009; 168(2-3): 806-812.
23. Mehta M, Mukhopadhyay M, Christian R, Mistry N. Synthesis and characterization of MgO nanocrystals using strong and weak bases. *Powder Technol* 2012; 226: 213-221.
24. Asgari G, Mohammadi AS, Mortazavi SB, Ramavandi B. Investigation on the pyrolysis of cow bone as a catalyst for ozone aqueous decomposition: Kinetic approach. *J Anal Appl Pyrol* 2013; 99: 149-154.
25. Beltran FJ. Ozone-UV radiation-hydrogen peroxide oxidation technologies. *Environ Sci Pollut R* 2003; 1-76.
26. Song S, He Z, Qiu J, Xu L, Chen J. Ozone assisted electrocoagulation for decolorization of CI Reactive Black 5 in aqueous solution: An investigation of the effect of operational parameters. *Sep Purif Technol* 2007; 55(2): 238-245.
27. Zazouli MA, Yazdani Cherati J, Balarak D, Ebrahimi M, Mahdavi Y. Investigating the Removal Rate of Acid Blue 113 from Aqueous Solution by Canola. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 22(2): 71-78 (Persian).
28. Dianati Tilaki R, Kavyani S, Hsani Nejad-Darzi SK, Yazdani Cahрати J. Kinetics Study on Adsorption of Three Azo Dyes (Reactive Red 198, Cationic Red GTL 18 and Cationic Red GRL 46) by Zeolite Clinoptilolite. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 24(118): 158-169 (Persian).
29. Beltran FJ, Rivas FJ, Fernandez LA, Alvarez PM, Montero-de-Espinosa R. Kinetics of catalytic ozonation of oxalic acid in water with activated carbon. *Ind Eng Chem Res* 2002; 41(25): 6510-6517.
30. Lei L, Gu L, Zhang X, Su Y. Catalytic oxidation of highly concentrated real industrial wastewater by integrated ozone and activated carbon. *Appl Catal A-Gen* 2007; 327(2): 287-294.
31. Buxton GV, Greenstock CL, Helman WP, Ross AB. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals In Aqueous Solution. *J Phys Chem Ref Data* 1988; 17(2): 513-534.
32. Moussavi G, Khosravi R. Preparation and characterization of a biochar from pistachio hull biomass and its catalytic potential for ozonation of water recalcitrant contaminants. *Bioresource Technol* 2012; 119: 66-71.

-
33. Rahmani AR, Mehralipour J, Shabanlo N, Zaheri F, Poureshgh Y, Shabanlo A. performance evaluation of advanced electrochemical oxidation process with the using persulfate in degradation of acid blue 113 from aqueous solutions. J Sabzevar Univ Med Sci 2014; 21(5): 797-807 (Persian).
34. Subramani AK, Byrapp K, Ananda S, Lokanatha RAI KM, Ranganathaiah C, Yoshimura M. Photocatalytic degradation of indigo carmine dye using TiO₂ impregnated activated carbon. Bull Mater Sci 2007; 30(1): 37-41.
35. Guivarch E, Trevin S, Lahitte C, Oturan MA. Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process. Environ Chem Lett 2003; 1: 38-44.
36. Eslami A, Massoudinejad M-R, Ghanbari F, Veisi F, Moradi M, Mehdipour F. Decolorization and Mineralization of Real Textile Wastewater Using Electrogenerated Hydrogen Peroxide in the Presence of Copper Ion. J Mazandaran Univ Med Sci 2013; 23(106): 103-111 (Persian).