

Degradation of Methylene Blue Dye Using Fenton/PhotoFenton-Peracetic Acid (UV/Fe³⁺+CH₃COOH-H₂O₂) Processes from Aqueous Solutions

Alireza Rahmani¹,
Ghorban Asgari²,
Mostafa Leili²,
Roya Aazami Gilan³

¹ Professor, Social Determinants of Health Research Center, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran

² Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran

³ MSc Student in Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran

(Received Jan 15, 2017 Accepted June 12, 2017)

Abstract

Background and purpose: Industries are one of the main sources of producing wastewater accounting for 20% of water pollution. Treatment of dye wastewaters is one of the major challenges in textile industry. The aim of this study was to investigate the performance of advanced oxidation processes, Fenton-Peracetic acid and Photo-Fenton-Peracetic acid for removal of methylene blue (MB) dye from aqueous solutions.

Materials and methods: We conducted an experimental study in which the effects of operating parameters such as pH (3-9), contact time (2-30 min), Peracetic acid concentration (5-50 mg/L), ferric chloride concentration (5-200 mg/L), and methylene blue concentration (5-100 mg/L) were investigated on the removal efficiency of MB dye in the presence and absence of ultraviolet radiation. The experiment was conducted in a batch reactor and the efficiency of method to remove color was measured using a spectrophotometer.

Results: In current study the highest removal efficiency (99%) was attained by Fenton-Peracetic acid process under the optimized conditions as follows: pH 3, Peracetic acid concentration 30 mg/L, ferric chloride concentration 60 mg/L, methylene blue concentration 10 mg/L, and contact time of 30 min, but, the same amount of color was removed in shorter time (20 min) by Photo-Fenton-Peracetic acid process.

Conclusion: High removal efficiency of the Photo-Fenton-Peracetic acid process in a relatively short time, which is because of hydroxyl radical production, show that this process can effectively be applied to remove MB dye and can be considered as a suitable alternative to conventional systems for treatment of wastewaters containing similar organic matters.

Keywords: Advanced Oxidation Process, UV radiation, Photo-Fenton, Methylene Blue dye

تجزیه رنگ متیلن بلو با استفاده از فرآیندهای فنتون/فتو فنتون - پراستیک اسید [UV/Fe³⁺-CH₃COOH-H₂O₂] از محیط های آبی

علیرضا رحمانی¹
قربان عسگری²
مصطفی لیلی²
رویا اعظمی گیلان³

چکیده

سابقه و هدف: فاضلاب صنایع، یکی از بزرگترین بخش های تولیدکننده فاضلاب در جهان محسوب شده و 20 درصد از آلودگی آبی صنایع مربوط به آن می باشد. حذف رنگ از فاضلاب های رنگی، به بزرگ ترین مشکل موجود برای صنایع نساجی تبدیل شده است. هدف از این تحقیق، بررسی عملکرد فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فنتون-پراستیک اسید و فوتوفنتون-پراستیک اسید، در حذف رنگ متیلن بلو (MB) از محیط های آبی می باشد.

مواد و روش ها: پژوهش حاضر، یک مطالعه تجربی می باشد، که در آن تأثیر فاکتورهای محیطی شامل pH (3-9)، زمان تماس (2-30 دقیقه)، غلظت پراستیک اسید (5-50 میلی گرم در لیتر)، غلظت کلرور فریک (200-5 میلی گرم در لیتر) و غلظت رنگ متیلن بلو (100-5 میلی گرم در لیتر) بر کارایی حذف، در حضور و عدم حضور پرتو ماوراء بنفش، بررسی شد. آزمایش در یک راکتور منقطع انجام شد و کارایی روش در حذف رنگ با استفاده از دستگاه اسپکترو فتو متری اندازه گیری شد.

یافته ها: یافته های حاصل از این تحقیق نشان داد که در طی فرآیند فنتون-پراستیک اسید، بیشترین راندمان حذف رنگ (99 درصد)، تحت شرایط بهینه pH برابر 3، غلظت پراستیک اسید 30 میلی گرم در لیتر، غلظت کلرور فریک 60 میلی گرم در لیتر و غلظت رنگ متیلن بلو 10 میلی گرم در لیتر، در مدت زمان 30 دقیقه به دست آمد، در حالی که با فرآیند فوتوفنتون-پراستیک اسید، همین میزان حذف رنگ، در زمان تماس کم تر، یعنی 20 دقیقه رخ می دهد.

استنتاج: راندمان بالای حذف در فرآیند فوتوفنتون-پراستیک اسید، در یک مدت زمان نسبتاً کوتاه، که حاصل تولید رادیکال هیدروکسیل می باشد، نشان می دهد که این فرآیند می تواند به طور موثری برای حذف رنگ MB به کار گرفته شود و جایگزین مناسبی برای سیستم های متداول تصفیه فاضلاب های در بردارنده ترکیبات آلی مشابه باشد.

واژه های کلیدی: فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، اشعه UV، فوتوفنتون، رنگ متیلن بلو

مقدمه

در سال های اخیر با توجه به محدودیت منابع آبی و افزایش تعداد صنایع، تولید پساب های صنعتی هم افزایش پیدا کرده است که این پساب ها، یکی از اصلی ترین منابع آلوده کننده محیط زیست محسوب می شوند (1، 2). صنعت نساجی، یکی از مهم ترین صنایع جهان است که به دلیل نیاز به حجم بالای آب مصرفی

در سال های اخیر با توجه به محدودیت منابع آبی و افزایش تعداد صنایع، تولید پساب های صنعتی هم افزایش پیدا کرده است که این پساب ها، یکی از

Email: royazami@ymail.com

مؤلف مسئول: رویا اعظمی گیلان - همدان، دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت

1. استاد، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

2. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

3. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

تاریخ دریافت: 1395/10/25 تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: 1395/12/25 تاریخ تصویب: 1396/3/22

به دلیل قدرت اکسیداسیون بالا و تبدیل بسیاری از ترکیبات شیمیایی آلی به مواد معدنی، آب و دی اکسید کربن، برای تصفیه آب و فاضلاب مورد توجه قرار گرفته‌اند (11، 12). این فرآیندها، به دو دسته واکنش‌های هتروژن و هموژن تقسیم‌بندی می‌شوند. یکی از زیر شاخه‌های واکنش‌های هموژن، فرآیندهای فوتون (Fe(II)-H₂O₂-UV و فوتوفنتون (Fe(II)-H₂O₂) می‌باشد (13). واکنش فوتون، برای تجزیه دامنه وسیعی از آلاینده‌های آلی مقاوم، مانند رنگ‌ها، که نمی‌توانند توسط فرآیندهای بیولوژیکی اکسید شوند، به کار می‌رود (14). در واکنش فوتون، یون آهن دو ظرفیتی با هیدروژن پراکساید، ترکیب شده و رادیکال هیدروکسیل تولید شده در طی این فرآیند، می‌تواند بسیاری از آلاینده‌ها را تخریب نماید (15).

مکانیسم واکنش فوتون (رابطه 1، 2) و فوتوفنتون (رابطه 3، 4) در زیر نشان داده شده است.

بر اساس روابط موجود، در حضور پرتو UV، میزان تجزیه افزایش یافته و Fe(III) کاهش می‌یابد (رابطه 3)، که موجب تولید مقدار زیادی رادیکال هیدروکسیل جدید و Fe(II) می‌گردد. یون‌های Fe(II) تولید شده، می‌توانند با هیدروژن پراکساید، واکنش داده و موجب تولید مقدار بیش‌تری رادیکال هیدروکسیل شوند (17) (16). رادیکال هیدروکسیل، یک گونه واکنش‌پذیر و فعال بوده، دارای خاصیت غیرانتخابی است و قدرت اکسیداسیون بسیار زیادی دارد (15). از جمله اکسیدان‌هایی که در تصفیه آب یا فاضلاب مورد استفاده قرار می‌گیرد، پراستیک اسید³ می‌باشد. این اکسیدکننده، به صورت مایع است و کف تولید نمی‌کند و نیز برای سفید کردن، گند زدایی و اکسیداسیون اولفین‌ها به کار می‌رود (18).

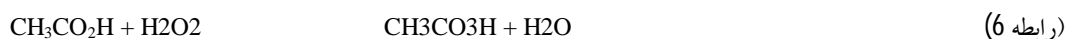
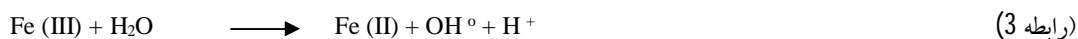
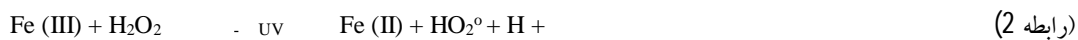
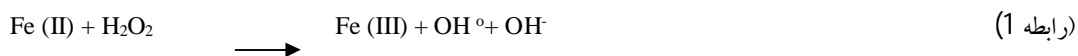
در بخش‌های مختلف، منبع تولید مقادیر زیادی فاضلاب رنگی و سمی می‌باشد (3). صنایع دیگری از قبیل صنعت چرم‌سازی، تولید مواد آرایشی، صنعت چاپ و ... پساب‌های رنگی تولید می‌نمایند (4). تخلیه پساب‌های رنگی به منابع آب، منظره ناخوشایندی ایجاد کرده و با کاهش نفوذ نور به لایه‌های عمقی، سبب اختلال در فرآیند فتوسنتز، ایجاد پدیده اوتریفیکاسیون، مسمومیت انسان‌ها و ... می‌شود (5). رنگ متیلن بلو¹ یکی از رنگ‌های با مصرف زیاد در صنعت نساجی بوده و تماس بیش از حد با این رنگ، موجب افزایش ضربان قلب، استفراغ، شوک، سیانوز، زردی، نکروز بافت و ... در انسان‌ها می‌شود (6). بنابراین با توجه به مشکلات زیست محیطی و حفظ سلامت افراد، تصفیه این نوع پساب‌ها، اهمیت زیادی پیدا کرده است.

روش‌های متعددی از قبیل روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی، برای تصفیه این نوع پساب‌ها، مورد بررسی قرار گرفته‌اند (4). بر اساس مطالعه انجام شده جذب سطحی متیلن بلو با استفاده از کربن فعال حدود 91 درصد کارایی داشته است، ولی از معایب استفاده از کربن فعال می‌توان به هزینه اولیه و احیاء بالای آن اشاره کرد (7). روش‌های بیولوژیکی زیادی برای حذف رنگ استفاده شده است ولی به دلیل پایین بودن قابلیت تجزیه زیستی رنگ‌ها اغلب کارایی کمی داشته‌اند (8). بنابراین به دلیل پایداری ترکیبات رنگی در مقابل تجزیه و نیز تولید مقادیر قابل توجه‌ای لجن، روش‌های کارآمد و مؤثری برای حذف رنگ‌ها، محسوب نمی‌شوند (9). از روش‌های دیگر مورد استفاده برای حذف رنگ می‌توان به فرایند انعقاد و لخته‌سازی اشاره کرد که نیاز به مواد شیمیایی زیاد، راندمان کم برای برخی رنگ‌ها و تولید حجم زیادی از لجن آلوده که باید بعداً تصفیه شود از معایب این روش می‌باشد (10). فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته²، بر پایه تولید رادیکال‌های هیدروکسیل،

¹ Methylene blue

² Advance Oxidation Process (AOPs)

³ Peracetic Acid



تجزیه رنگ متیلن بلو با استفاده از فرایندهای فنتون/فتو فنتون-پراستیک اسید از محیط‌های آبی می‌باشد که با توجه بررسی متون انجام شده، تاکنون تحقیقی برای بررسی کارایی این فرآیند در حذف رنگ مورد نظر انجام نشده است.

مواد و روش ها

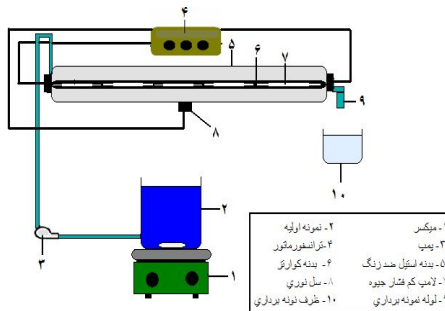
مواد و وسایل مورد نیاز

پراستیک اسید، کلرور فریک، سدیم هیدروکسید، اسید سولفوریک همه از شرکت مرک آلمان و رنگ متیلن بلو از شرکت الوان ثابت همدان خریداری شد. در جدول زیر مشخصات فیزیکی و شیمیایی رنگ متیلن بلو و پراستیک اسید نشان داده شده است (جدول شماره 1). دستگاه اسپکتروفوتومتر Hatch Co مدل DR-5000، pH متر مورد استفاده مدل Orion A 250 شرکت Hatch، برای بررسی تخریب رنگ متیلن بلو و بررسی وجود یا تشکیل مواد الکترواکتیواز روش ولتا متری با دستگاه اتولب مدل PGSTAT 20، استفاده شد. این دستگاه، شامل: الکتروود کربن شیشه ای با قطر 1/8 میلی متر، سیم پلاتین و الکتروود کالومل می‌باشد.

ضمن اینکه یکی از خصوصیات مطلوب پراستیک اسید، داشتن یک باند ضعیف O-OH است که می‌تواند منجر به تولید مقادیر بسیار زیادی رادیکال هیدروکسیل شود که این رادیکال‌ها، به آلانده هدف حمله می‌کنند (19). تنها محصول جانبی تولیدی که در اثر استفاده از پراستیک اسید گزارش شده است، کربوکسیلیک اسید می‌باشد که یک ماده بی‌ضرر محسوب می‌شود (20). پراستیک اسیدی که در حال حاضر و به صورت تجاری در بازار وجود دارد (رابطه 6)، مخلوطی از 4 قسمت: استیک اسید، هیدروژن پراکسید، پراستیک اسید و آب می‌باشد (21).

Wei-De Zhang و همکاران در سال 2011 در زمینه تجزیه ردامین B توسط فرآیند فنتون، مطالعه‌ای را انجام دادند و به راندمان حذف بالایی دست یافتند (22). هم‌چنین Ye Pan و همکاران نیز در سال 2014 کارایی فرآیند شبه فنتون با استفاده از کاتالیست آهن را مورد بررسی قرار دادند و به نتایج مطلوبی دست یافتند (23).

لذا با توجه به موارد ذکر شده و در نظر گرفتن محدودیت‌های روش‌های حذف متداول رنگ و محاسن روش‌های اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از پراستیک اسید و اشعه UV، شامل کوتاه بودن زمان انجام واکنش و نیز عدم تولید محصولات نهایی خطرناک، هدف از انجام این تحقیق، بررسی کارایی



شکل شماره 1: شکل شماتیک فرآیند فتو فتون-پراستیک

اسید

روش کار

این تحقیق، یک مطالعه تجربی می باشد که در آن، اثر متغیرهای مختلف در حذف رنگ متیلن بلو، توسط فرآیند فتون-پراستیک-اسید و فتوفتون-پراستیک اسید، مورد بررسی قرار گرفت و برای بهینه نمودن این متغیرها، از روش آماری (یک متغیر در زمان)⁴ استفاده شد. رنگ مورد بررسی، بدون هیچ تصفیه اضافی و در غلظت اولیه 100-5 میلی گرم بر لیتر به صورت سنتتیک، تهیه گردید. به منظور انجام تمامی آزمایشات، محلول استوک یا اولیه با غلظت 1000 میلی گرم بر لیتر تهیه شده و سایر غلظت‌های مورد نیاز، با رقیق سازی این محلول، تهیه شدند. به منظور جلوگیری از تغییرات غلظت رنگ، محلول استوک در یخچال نگهداری شد. برای سنجش غلظت رنگ، از دستگاه اسپکتروفوتومتر استفاده گردید. به این صورت که برای تعیین طول موج حداکثر جذب رنگ متیلن بلو (663 نانومتر)، از نمونه اسکن گرفته و منحنی کالیبراسیون در این طول موج، رسم شد که در سایر مطالعات نیز از این روش برای اندازه گیری رنگ مورد نظر استفاده شده است (7). برای تنظیم pH از سدیم هیدروکسید و اسید سولفوریک یک نرمال استفاده شد. به منظور کاهش خطا، کلیه آزمایش های این پژوهش در دمای محیط و در سه نوبت تکرار شد و میانگین آنها به عنوان نتیجه نهایی گزارش

جدول شماره 1: مشخصات فیزیکی و شیمیایی رنگ متیلن بلو و (24، 25)PAA

نام فرمول شیمیایی	متیلن بلو $C_{16}H_{18}ClN_2S$	پراستیک اسید CH_3CO_2H
ساختار مولکولی		
وزن مولکولی	319/85 (گرم بر مول)	76
خانواده	-	پراسیدها
	668 (نانومتر)	-
قدرت اکسید کنندگی	-	1/81 E v

راکتور مقیاس آزمایشگاهی

راکتور مورد استفاده در این مطالعه از نوع منقطع یا پر و خالی شونده بود. این راکتور شیشه‌ای در واکنش فتون، دارای حجم 50 سی سی بود و محلول رنگی با غلظت مشخص به آن وارد شده و پس از افزودن پراستیک اسید و کلرور فریک و با انجام واکنش مورد نظر، در فواصل زمانی منظم نمونه برداری صورت گرفت. در فرآیند فتوفتون، از دستگاه UV استفاده شد. همان گونه که در تصویر شماره 1 مشاهده می شود این دستگاه دارای بخش‌هایی از قبیل لامپ کم فشار جیوه، بدنه کوارتز، لوله ورودی، لوله نمونه برداری و ... است. در این راکتور، واکنش در حجم 1000 سی سی انجام شد و محلول مورد نظر پس از آماده سازی در راکتور شیشه‌ای، بلافاصله از طریق لوله ورودی به دستگاه UV انتقال داده شد. سپس دستگاه روشن شده و محلول مورد نظر تحت تابش قرار گرفت. منبع نور در این راکتور، لامپ UV با شدت ثابت 70 وات بود که در آن، لامپ مورد نظر در پوششی از کوارتز قرار داشت. پس از انجام واکنش و در فواصل زمانی منظم، از طریق لوله نمونه برداری یا خروجی، نمونه برداری صورت گرفته و میزان حذف نمونه تعیین گردید.

⁴ one factor at a time (OFAT)

گردید. در نهایت داده های به دست آمده توسط نرم افزار Excel مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

فرآیند فنتون-پراستیک اسید

مراحل حذف رنگزا توسط فرآیند فنتون-پراستیک

اسید

نمونه‌هایی به حجم 50 میلی لیتر، تهیه شد و بعد از تنظیم pH، کلرور فریک و پراستیک اسید اضافه شد و توسط میکسر، اختلاط کامل انجام گردید. پس از گذشت مدت زمان‌های مورد نظر در آزمایش، مقدار حذف رنگ توسط دستگاه اسپکتروفتو متر، مورد سنجش قرار گرفت. متغیرهای مورد بررسی در این تحقیق، عبارت بودند از: pH (3، 5، 7، 9)، زمان تماس (30، 20، 10، 5، 2 دقیقه)، غلظت پراستیک اسید (50، 30، 20، 10، 5 mg/L)، غلظت رنگ متیلن بلو (100، 50، 25، 10، 5 mg/L) و غلظت کلرور فریک (200، 100، 60، 40، 20، 10، 5 mg/L). برای بهینه نمودن تمامی متغیرها بر اساس بررسی متون، ابتدا pH در مقادیر ثابت (3، 5، 7، 9)، زمان تماس (10 دقیقه)، غلظت پراستیک اسید (20 mg/L)، غلظت رنگ متیلن بلو (25 mg/L) و غلظت کلرور فریک (20 mg/L)، بهینه گردید. پس از بهینه نمودن pH، زمان تماس بهینه به دست آمد که بدین منظور، در فواصل زمانی مذکور نمونه‌برداری انجام شد و میزان حذف رنگ، مورد بررسی قرار گرفت. بعد از تعیین مقدار بهینه مربوط به این دو پارامتر، غلظت مناسب پراستیک اسید نیز تعیین شد. در مرحله بعد با داشتن مقادیر بهینه فوق، مقدار بهینه کلرور فریک انتخاب شد و در پایان، غلظت بهینه رنگ متیلن بلو تعیین گردید. راندمان حذف رنگ نمونه‌ها، بر اساس (رابطه 7) تعیین گردید.

در این رابطه، C_i و C_t به ترتیب غلظت اولیه و غلظت ثانویه رنگ، در زمان‌های صفر t و t ، و RE، راندمان حذف بر حسب درصد را نشان می‌دهد.

فرآیند فتوفنتون-پراستیک اسید

روش انجام آزمایش در این راکتور، به این صورت بود که با داشتن مقادیر بهینه pH، غلظت پراستیک اسید، غلظت کلرور فریک و غلظت رنگ متیلن بلو به دست آمده از فرآیند فنتون-پراستیک اسید، نمونه‌ای با حجم 1000 میلی لیتر تهیه شد و بلافاصله تحت تابش پرتو ماوراء بنفش قرار گرفت. سپس، در زمان‌های (30، 20، 10، 5، 2 دقیقه) از راکتور مذکور نمونه‌برداری انجام گرفته و مقدار حذف رنگ محاسبه شد.

بررسی سینتیک واکنش تجزیه رنگ متیلن بلو

در این تحقیق سینتیک های مرتبه اول و دوم برای مطالعه سینتیک واکنش‌ها حذف رنگ متیلن بلو مورد استفاده قرار گرفت. معادلات سینتیک مورد بررسی در (رابطه 8 و 9) ارائه شده است.

سینتیک مرتبه اول

$$d c/d t = -k_1 C \quad (\text{رابطه 8})$$

سینتیک مرتبه دوم

$$d c/d t = -k_2 C^2 \quad (\text{رابطه 9})$$

در معادلات فوق C غلظت رنگ MB، k_1 و k_2 به ترتیب ثابت سینتیک مرتبه اول و دوم واکنش و t زمان واکنش می‌باشند (24). با انتگرال گیری از رابطه 8 و 9 معادلات سینتیک مرتبه اول و دوم به ترتیب ذیل خواهند بود.

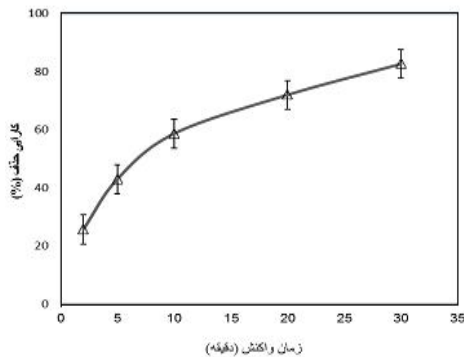
$$C_t = C_0 e^{-k_1 t} \quad (\text{رابطه 10})$$

$$1/C_t = 1/C_0 + k_2 t \quad (\text{رابطه 11})$$

(رابطه 7):

$$RE(\%) = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100$$

مطابق تصویر شماره 3، یافته‌ها نشان داد که بیش‌ترین میزان تجزیه رنگ متیلن بلو، در زمان 30 دقیقه و برابر با 82/66 درصد حاصل شد. به‌طوری‌که با افزایش زمان از 2 به 30 دقیقه، راندمان حذف از 25/69 به 82/66 درصد رسید و به‌همین دلیل زمان تماس 30 دقیقه به عنوان زمان تماس بهینه انتخاب شد.



تصویر شماره 3: تأثیر زمان تماس بر روی کارایی حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از فرآیند فنتون-پراستیک اسید (20 mg/l = غلظت اولیه پراستیک اسید، 20 mg/l = غلظت اولیه کلرور فریک، 25 mg/l = غلظت اولیه رنگ و pH = 3)

اثر مقدار پراستیک اسید

غلظت پراستیک اسید در مقادیر (20، 30، 50 mg/L)، 5، 10، 20 و شرایط ثابت غلظت اولیه کلرور فریک (mg/L) و غلظت اولیه رنگ متیلن بلو (25 mg/L)، pH = 3 و زمان تماس بهینه 30 دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که در تصویر شماره 4 مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت اولیه پراستیک اسید، از 5 به 30 میلی‌گرم بر لیتر، کارایی حذف افزایش یافته و میزان تجزیه رنگ، از 56/31 درصد در غلظت 5 میلی‌گرم بر لیتر، به 89/03 درصد در غلظت 30 mg/l می‌رسد. اما با افزایش بیش‌تر این غلظت به 50 mg/L، راندمان حذف کاهش یافته و به 74 درصد می‌رسد.

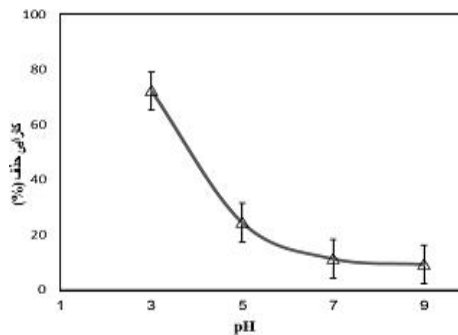
که Ct غلظت رنگ MB در زمان t می‌باشد (24).

یافته‌ها

فرآیند فنتون-پراستیک اسید

اثر pH

در شرایط ثابت زمان تماس (10 دقیقه)، غلظت اولیه پراستیک اسید (20 mg/L)، غلظت اولیه کلرور فریک (20 mg/L) و غلظت اولیه رنگ متیلن بلو (25 mg/L)، تأثیر pH اولیه در مقادیر (3، 5، 7، 9) بررسی شد. با توجه به تصویر شماره 2، یافته‌ها نشان می‌دهد که بهترین راندمان حذف در pH برابر 3 و به میزان 72/17 درصد می‌باشد. اگر pH را از شرایط اسیدی به شرایط قلیایی تغییر دهیم، میزان تجزیه رنگ، کاهش می‌یابد. چنان‌چه که با افزایش pH از 3 به 9 پس از گذشت زمان 10 دقیقه، میزان تجزیه رنگ متیلن بلو، از 72/17 درصد به 9/24 درصد می‌رسد.



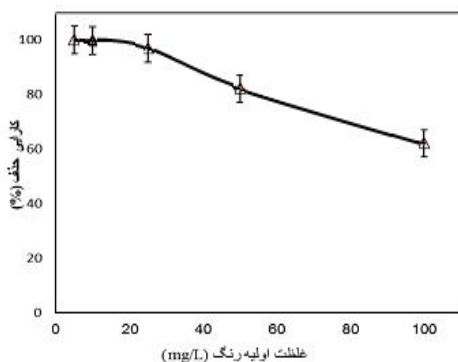
تصویر شماره 2: تأثیر pH بر روی کارایی حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از فرآیند فنتون-پراستیک اسید (20 mg/l = غلظت اولیه پراستیک اسید، 20 mg/l = غلظت اولیه کلرور فریک، mg/l = 25 غلظت اولیه رنگ و 10 دقیقه = زمان تماس)

اثر زمان تماس

در شرایط ثابت غلظت اولیه پراستیک اسید (mg/l) 20، غلظت اولیه کلرور فریک (20 mg/L) و غلظت اولیه رنگ متیلن بلو (25 mg/L) و pH بهینه 3، اثر زمان تماس در مقادیر (2، 5، 10، 20، 30) دقیقه بررسی شد.

اثر غلظت اولیه رنگ متیلن بلو

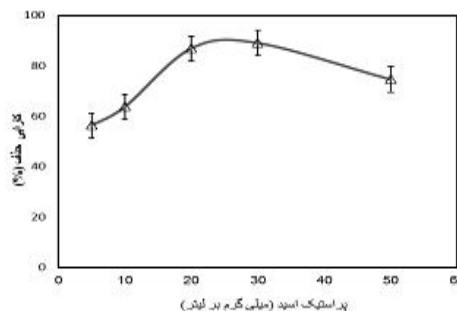
غلظت رنگ متیلن بلو در مقادیر (25, 50, 100 mg/L)، 5، 10 و در شرایط ثابت $\text{pH} = 3$ ، زمان 30 دقیقه، غلظت پراستیک اسید (30 mg/l) و غلظت کلرور فریک (60 mg/l) مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در تصویر شماره 4 مشاهده می شود، بیشترین راندمان حذف، در غلظت 10 میلی گرم در لیتر از رنگ متیلن بلو به دست آمده است. به عبارتی با افزایش غلظت رنگ متیلن بلو، از 5 به 10 میلی گرم بر لیتر، میزان تجزیه افزایش یافته و به 99 درصد رسید، اما با افزایش بیش تر غلظت رنگ، از 10 به 100 میلی گرم بر لیتر، میزان تجزیه، کاهش یافته و به 62/11 درصد رسید.



تصویر شماره 6: تأثیر غلظت اولیه رنگ متیلن بلو بر روی کارایی حذف با استفاده از فرآیند فنتون-پراستیک اسید (30 mg/l) = غلظت پراستیک اسید، 60 mg/l = غلظت کلرور فریک، 30 دقیقه = زمان تماس و $\text{pH} = 3$

اثر فرآیند فتو فنتون-پراستیک اسید

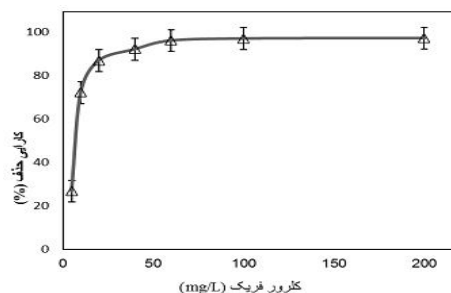
برای بررسی اثر فرآیند فتو فنتون-پراستیک اسید با دیگر فرآیندها، مقادیر بهینه به دست آمده در شرایط فنتون-پراستیک اسید (30 mg/L) = غلظت پراستیک اسید، 60 mg/L = غلظت کلرور فریک، 10 mg/L = غلظت رنگ متیلن بلو و $\text{pH} = 3$ را ثابت در نظر گرفته و اثر فرآیند مورد نظر در زمان های (5، 10، 20، 30، 60) دقیقه



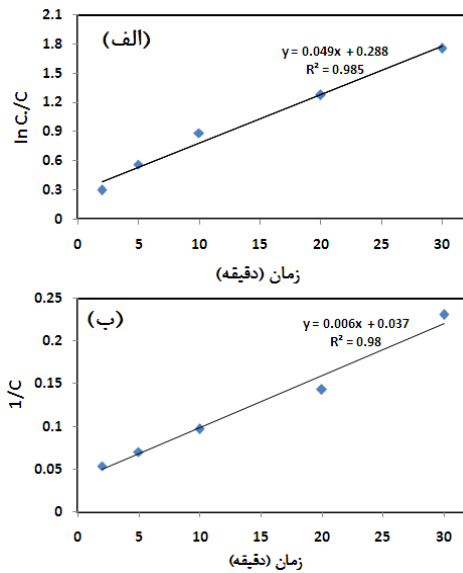
شکل شماره 4: تأثیر غلظت اولیه پراستیک اسید بر روی کارایی حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از فرآیند فنتون-پراستیک اسید (30 mg/l) = غلظت اولیه کلرور فریک، 25 mg/l = غلظت اولیه رنگ، 30 دقیقه = زمان تماس و $\text{pH} = 3$

اثر غلظت کلرور فریک

با ثابت بودن غلظت اولیه رنگ متیلن بلو (25 mg/l) و مقادیر بهینه $\text{pH} = 3$ ، زمان تماس 30 دقیقه و غلظت پراستیک اسید (30 mg/L)، تأثیر غلظت کلرور فریک در مقادیر (5, 10, 20, 40, 60, 100, 200 mg/L) بررسی گردید. بر اساس تصویر شماره 5، با افزایش غلظت یون آهن از 5 به 60 و 100 میلی گرم بر لیتر و بعد از گذشت زمان 30 دقیقه، میزان تجزیه متیلن بلو، از 26/78 درصد به ترتیب به 96 و 99/9 درصد افزایش پیدا می کند. اما با افزایش بیش تر این غلظت به 200 میلی گرم بر لیتر، راندمان حذف کاهش می یابد و به حدود 97 درصد می رسد.



تصویر شماره 5: تأثیر غلظت اولیه کلرور فریک بر روی کارایی حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از فرآیند فنتون-پراستیک اسید (30 mg/l) = غلظت اولیه رنگ، 25 mg/l = غلظت پراستیک اسید، 30 دقیقه = زمان تماس و $\text{pH} = 3$



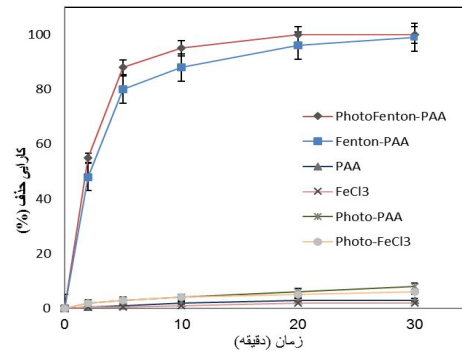
شکل شماره 8: تعیین سینتیک واکنش الف: واکنش درجه یک، ب: واکنش درجه دو

بحث

اثر pH

فرآیند فتون، واکنشی است که در شرایط اسیدی، بسیار مؤثر بوده و قدرت اکسیداسیون رادیکال‌های هیدروکسیل تحت این شرایط بسیار زیاد می‌باشد (26). نتایج حاصل از این تحقیق، بر اساس تصویر شماره 2 نشان می‌دهد که بهترین راندمان حذف در pH برابر 3 و به مقدار 72/17 درصد می‌باشد. این یافته‌ها، نشان می‌دهد که pH محیط، در سرعت واکنش و تجزیه متیلن بلو، اثر قابل توجهی را از خود نشان می‌دهد. یکی از دلایل احتمالی افزایش تجزیه رنگ در pH اسیدی، کمتر بودن گونه‌های با واکنش پذیری کم مانند رادیکال پرهیدروکسی ($^{\circ}\text{OOH}$) نسبت به رادیکال هیدروکسیل است (27). اما با افزایش pH، ممکن است یون‌های اضافی OH^- ، کمپلکس‌های هیدروکسید فریک را تشکیل داده و در نتیجه میزان تولید رادیکال هیدروکسیل کاهش یافته و سبب کاهش میزان تجزیه‌پذیری شوند (28). علاوه بر آن، بالا بودن pH محلول، سبب تولید مقادیر زیادی عامل از بین برنده

(مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس تصویر شماره 7، نتایج نشان می‌دهد که در زمان 5 دقیقه، راندمان حذف به حدود 88 درصد می‌رسد و بهترین کارایی حذف در زمان 20 دقیقه و در حدود 99/9 درصد به دست می‌آید.



تصویر شماره 7: مقایسه کارایی فرآیند‌های پراستیک اسید، کلرور فریک، فتو-پراستیک اسید، فتو-کلرور فریک، فتون-پراستیک اسید و فتوفتون پراستیک اسید، در حذف رنگ متیلن بلو در زمان‌های مختلف (30 mg/l = غلظت پراستیک اسید، 60 mg/l = غلظت کلرور فریک، 10 mg/l = غلظت رنگ متیلن بلو و 3 = pH)

تعیین سینتیک واکنش

در این تحقیق سینتیک‌های مرتبه اول و دوم برای مطالعه سینتیک واکنش حذف رنگ متیلن بلو مورد استفاده قرار گرفت. در تصویر شماره 8، نمودار درجه یک و دو رسم شده است و مکانیسم حذف با استفاده از سینتیک مرتبه اول و دوم قابل توجیه است که (واکنش سینتیک یک $R^2 = 0/985$ و واکنش سینتیک دو $R^2 = 0/98$) سرعت واکنش در 20 دقیقه برای سینتیک مرتبه اول و دوم به ترتیب $5/2 \times 10^{-2}$ و 6×10^{-3} mol/L.S می‌باشد.

رادیکال هیدروکسیل (مانند کربنات‌ها و بی‌کربنات‌ها) می‌شود که در اثر معدنی سازی مواد آلی به وجود می‌آیند و در نتیجه سبب کاهش غلظت OH^- می‌شوند (29). در مطالعه‌ای که توسط مینگ ژوا و همکارانش در سال 2007، با عنوان (استفاده از روش الکترو فنتون جهت حذف رنگ متیل رد) صورت گرفت، نتایج نشان داد که راندمان حذف این آلاینده در $\text{pH} = 3$ ، بالاترین مقدار و نزدیک به 80 درصد و پایین‌ترین مقدار حذف نیز در $\text{pH} = 5$ و حدود 50 درصد می‌باشد (30). نتایج این آزمایش، هم‌چنین با مطالعاتی که Yoshinori Kawase و همکاران در سال 2011، برای حذف رنگ Orange II در فرآیند اکسیداسیون فتوفنتون، انجام دادند، مطابقت دارد. آن‌ها نیز به این نتیجه دست یافتند که بهترین راندمان حذف رنگ در pH اسیدی (برابر 3) نسبت به حالت خنثی، بیشتر است (31).

اثر زمان تماس

واکنش تجزیه رنگ متیلن بلو، در زمان نسبتاً کوتاهی اتفاق می‌افتد. مطابق با شکل شماره 3، بیش‌ترین راندمان حذف در زمان تماس 30 دقیقه به دست می‌آید. علت این افزایش راندمان را می‌توان این‌گونه بیان نمود که پراستیک اسید، دارای یک باند ضعیف O-OH است که می‌تواند منجر به تولید مقادیر بسیار زیادی رادیکال هیدروکسیل شود و این رادیکال‌ها، به آلاینده هدف حمله می‌کنند (13). از طرفی، این موضوع نشان می‌دهد که به دلیل انجام واکنش در زمان نسبتاً کوتاه، اندازه تأسیسات کاهش یافته و در هزینه‌های ساخت و بهره‌برداری صرفه‌جویی زیادی به عمل خواهد آمد و می‌توان این سیستم را در مقیاس واقعی و در صنعت، اجرایی نمود. نتایج این تحقیق با مطالعه‌ای که محمد ملود و همکاران در سال 2010 تحت عنوان (پراکسید های واکنش گر در محیط‌های آبی) انجام دادند، مطابقت دارد. آن‌ها در

این مطالعه، میزان حذف 17 رنگ انتخابی را در زمان‌های 2 تا 10 دقیقه مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه دست یافتند که بیش‌ترین میزان حذف رنگ‌ها در حضور یون فلزی آهن و در زمان 10 دقیقه، رخ می‌دهد (32).

اثر مقدار پراستیک اسید

با افزایش غلظت اولیه پراستیک اسید تا حد معینی، راندمان حذف افزایش می‌یابد. می‌توان گفت که علت افزایش تجزیه رنگ این است که یون آهن موجود در محلول آبی، با رنگ متیلن بلو، کمپلکس تشکیل داده و سپس این کمپلکس، با پراستیک اسید وارد واکنش شده و میزان تجزیه را افزایش می‌دهد. اما با افزودن مقادیر بیشتر پراستیک اسید، میزان تجزیه رنگ کاهش می‌یابد. علل اصلی این کاهش، عبارتند از:

1- محصولات به دست آمده در اثر تجزیه رنگ، با یون آهن ترکیب شده و به همین دلیل، مانع از تشکیل کمپلکس رنگ-آهن می‌شوند و میزان اکسیداسیون کاهش پیدا می‌کند (31).

2- یکی از اجزای تشکیل‌دهنده پراستیک اسید، هیدروژن پراکسید می‌باشد که افزایش غلظت آن در محلول، منجر به افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل می‌شود، اما با افزایش بیش از حد غلظت پراستیک اسید و در نتیجه افزایش غلظت هیدروژن پراکسید، کارایی کاهش می‌یابد که علت آن این است که هیدروژن پراکسید، در غلظت‌های بالا به عنوان عامل از بین برنده رادیکال هیدروکسیل، عمل نموده و موجب به وجود آمدن گونه‌های با واکنش‌پذیری کم‌تر مانند رادیکال پرهیدروکسیل، می‌شود. این گونه واکنش‌ها، احتمال حمله رادیکال‌های OH^- به مولکول‌های رنگ را کاهش می‌دهند (32) Mei-Qiang Cai و همکاران، در مطالعه‌ای که در سال 2016 برای رنگ‌بری سریع رنگ Orange G توسط واکنش شبه فنتون، انجام دادند، به نتایج مشابهی دست یافتند. بر اساس یافته‌های حاصل از

ندارد و حدود 3 درصد می‌باشد، به دلیل اقتصادی بودن فرآیند، مقدار 60 میلی گرم بر لیتر از کلرور فریک به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید. در مطالعه‌ای که Gaoke Zhang و همکاران در سال 2017 برای تجزیه رنگ‌های آلی در بسترهای ثابت و منقطع، توسط فرآیند فنتون و با استفاده از نوعی کاتالیست انجام دادند به نتایج مشابه‌ای دست یافتند. بر اساس نتایج حاصل از مطالعات صورت گرفته توسط آن‌ها، با افزایش دوز یون آهن در محلول، میزان تجزیه رنگ‌های رد امین B و متیلن بلو، هم افزایش می‌یابد. اما پس از مدتی با افزودن بیش تر آهن، نتیجه عکس حاصل شده و راندمان حذف رنگ کاهش می‌یابد، زیرا در این حالت، یون‌های آهن به عنوان اسکاونجر عمل می‌نمایند (37). بر اساس مطالعات دیگر که توسط Emine Basturk و همکاران در سال 2014 و تحت عنوان (اکسیداسیون پیشرفته رنگ راکتیو بلو 181، مقایسه بین فرآیند فنتون و سونوفنتون) انجام گردید، افزایش غلظت اولیه یون آهن، سبب افزایش کارایی می‌شود. اما افزایش بیش تر از حد بهینه، تأثیری بر راندمان حذف نداشته و تقریباً ثابت می‌باشد (38).

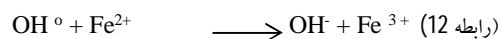
اثر غلظت رنگ متیلن بلو

مطابق با شکل شماره 6 با افزایش غلظت اولیه رنگ متیلن بلو تا حد معینی، راندمان حذف افزایش یافته اما پس از آن و با افزایش بیش تر غلظت، نتیجه عکس حاصل می‌شود. علت اصلی کاهش تجزیه، این است که در غلظت بالای رنگ، مواد اکسید کننده بیش تری برای تجزیه کامل نیاز داریم و در این حالت، مقدار رادیکال OH- تولید شده برای حذف کامل رنگ بسیار کم بوده، لذا با افزایش مقدار رنگ، باید مقدار پراستیک اسید و کلرور فریک بیش تری استفاده کنیم تا مقدار رادیکال OH- بیش تری تولید شود. نتایج تحقیقات مشابه صورت گرفته نیز نشان می‌دهد در فرآیندهای AOP، نسبت رادیکال OH- تولیدی به مقدار آلاینده بسیار حائز اهمیت می‌باشد و با افزایش مقدار آلاینده، باید مواد

آزمایشات آن‌ها، با افزایش غلظت هیدروژن پراکساید در 16 دقیقه پس از انجام واکنش، میزان رنگ‌زدایی هم افزایش می‌یابد، اما افزودن بیش از حد آن، سبب کاهش میزان تجزیه می‌گردد. آن‌ها علت این کاهش تجزیه را کمتر بودن قدرت اکسیدکنندگی گونه‌های OOH^o و O₂ تولید شده، نسبت به رادیکال هیدروکسیل بیان داشتند (34). J.Saien و همکاران نیز در مطالعه‌ای در سال 2011، تحت عنوان (استفاده از فرآیند اکسیداسیون پیشرفته برای حذف تریتون ایکس-100⁵ از محیط‌های آبی با استفاده از تابش UV، نانو ذرات تیتانیوم، هیدروژن پراکساید و پتاسیم پرسولفات) به نتایج مشابه‌ای دست یافتند (35).

اثر غلظت کلرور فریک

در ابتدا با افزودن کلرور فریک، راندمان حذف افزایش می‌یابد، اما پس از آن با افزودن بیش تر کلرور فریک، راندمان حذف کاهش می‌یابد، که به علت تشکیل کمپلکس رنگ/آهن می‌باشد که با پراستیک اسید وارد واکنش می‌شود (31). افزودن بیش تر یون آهن (بیش از 100 میلی گرم بر لیتر)، اثری بر بهبود راندمان واکنش ندارد و سبب کاهش تجزیه می‌شود. علت اصلی این کاهش، محصولات حاصل از تجزیه هستند که با آهن، ترکیب شده و سبب کاهش میزان اکسیداسیون می‌شوند. به علاوه، مطابق با رابطه 12، یون‌های آهن اضافی موجود در محلول، می‌توانند با رادیکال‌های OH- واکنش داده و سبب کاهش رادیکال‌های OH- در دسترس و محدود شدن میزان اکسیداسیون شوند (35).



با توجه به این که بین مقدار 60 و 100 میلی گرم بر لیتر از کلرور فریک، تفاوت حذف چشمگیری وجود

⁵ Triton X-100

اکسید کننده بیش تری تولید شود (21، 38، 39). هم چنین در مطالعه ای مشابه که از فرآیند فتو فنتون با استفاده از نوعی کاتالیست پوشش داده شده با آهن برای تجزیه رد امین B استفاده کردند، به همین نتیجه دست یافتند که بیش ترین میزان تجزیه، در غلظت 50 میلی گرم بر لیتر از رنگ، رخ می دهد و با افزایش غلظت رنگ، این مقدار حذف، کاهش می یابد (26). مطالعه ای دیگر توسط علیرضا خطایی و همکاران در سال 2017 و تحت عنوان (فرآیند اولتراسوند با استفاده از فنتون و به کمک نانو ذرات سیدریت برای حذف رنگ راکتیو زرد 81 از محیط های آبی) انجام شد. در این آزمایش اثر غلظت رنگ راکتیو زرد 81 در محدوده بین 100 تا 500 میلی گرم در لیتر و در مدت زمان 30 دقیقه، مورد بررسی قرار گرفت. یافته ها نشان داد که با کاهش غلظت رنگ، از 500 به 100 میلی گرم در لیتر، راندمان حذف به شدت افزایش می یابد و از 49/59 به 92/09 درصد می رسد. آن ها علت کاهش راندمان حذف در غلظت های بالای رنگ را عدم وجود مقدار کافی رادیکال هیدروکسیل در محلول، بیان نموده اند (41).

اثر فرآیند فتو فنتون-پراستیک اسید

همان گونه که در تصویر شماره 7 نشان داده شده است، این فرآیند، در زمان تماس 5 دقیقه نیز راندمان بسیار مناسبی دارد و در حدود 88 درصد می باشد، اما بیش ترین راندمان حذف رنگ در زمان 20 دقیقه و در حدود 99/9 درصد رخ می دهد. بر اساس نتایج به دست آمده از این شکل، هیچ کدام از فرآیندهای پراستیک اسید، کلرور فریک، فتو-پراستیک اسید و فتو-کلرور فریک، کارایی مناسبی در حذف رنگ متیلن بلو ندارند. اما با استفاده از فرآیند فتون-پراستیک اسید، رنگ متیلن بلو، به میزان بسیار زیادی تخریب شده و در زمان 30 دقیقه حذف کاملی از رنگ حاصل می شود. اما با فرآیند تلفیقی فتوفنتون-پراستیک اسید، زمان تماس مورد نیاز برای حذف کامل رنگ، 20 دقیقه می باشد.

علت بالا بودن کارایی در این روش، تشکیل رادیکال های آزاد OH^\cdot است که در اثر فتولیز پراستیک اسید در حضور پرتوهای UV رخ می دهد. یعنی پرتوهای UV، می توانند باند O-O را در مولکول پراستیک اسید بشکنند و به طور پیوسته، رادیکال OH^\cdot تولید می گردد. هم چنین، حضور هیدروژن پراکساید، در ساختار پراستیک اسیدهای تجاری، سبب به وجود آمدن رادیکال های OH^\cdot جدید می شود که این رادیکال ها، سبب افزایش سرعت تجزیه مولکول های آلاینده می شوند (26). نتایج به دست آمده در این آزمایش، با مطالعاتی که توسط J.Saien و همکاران، در سال 2011 و تحت عنوان (بهینه سازی پارامتری فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) و یون فعال شده پرسولفات $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ، برای حذف سریع رنگ از محیط های آبی) انجام دادند، مطابقت دارد. آن ها نیز به این نتیجه دست یافتند که در سیستم فتوفنتون-پراستیک اسید، راندمان حذف، بیش تر از سیستم فتون-پراستیک اسید و سایر فرآیند ها، می باشد و علت این راندمان بالاتر را اثر سینرژیک فرآیند فتوفنتون ($\text{Fe}^{2+}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ، بیان نموده اند (42). در مطالعه ای دیگر که در سال 2008 توسط Yao-Hui Huang و همکاران تحت عنوان (مقایسه میزان حذف رنگ راکتیو بلاک B توسط فرآیند های اکسیداسیون پیشرفته فنتون، الکترو فنتون و فتوفنتون) صورت گرفت، نتایج نشان داد که با تابش پرتو UV به تنهایی حذفی صورت نمی گیرد و راندمان حذف در سیستم فتو فنتون، نسبت به سیستم فنتون، بیش تر است (43).

بررسی سینتیک واکنش فتو فنتون-پراستیک اسید مطابق با تصویر شماره 8 مکانیسم حذف رنگ متیلن بلو با فرآیند فتوفنتون-پراستیک اسید با استفاده از سینتیک مرتبه اول و دوم قابل توجه می باشد. چنانچه که مقدار R^2 برای واکنش سینتیک مرتبه اول 0/985 و برای واکنش سینتیک مرتبه دوم 0/98 می باشد. سرعت

می‌توانند در مدت زمان کوتاهی سبب حذف رنگ متیلن بلو شود. نتایج به دست آمده نشان داد که میزان حذف رنگ متیلن بلو، در حضور نور ماوراء بنفش، کاهش زمان واکنش، کاهش pH، کاهش غلظت اولیه رنگ، افزایش پراستیک اسید و کلرور فریک تا حد معینی، افزایش می‌یابد. لذا می‌توان از روش‌های بر پایه فتون و نور ماوراء بنفش، نظیر فتون-پراستیک اسید و فتون-پراستیک اسید، به‌عنوان یک روش مناسب برای تصفیه پساب‌های رنگی استفاده نمود.

سپاسگزاری

این مقاله، حاصل پایان‌نامه در مقطع کارشناسی ارشد مصوب دانشگاه علوم پزشکی همدان می‌باشد. نویسندگان مقاله از دانشگاه علوم پزشکی همدان، به خاطر حمایت مالی از این طرح، کمال تشکر و قدر دانی را می‌نمایند.

واکنش در 20 دقیقه برای سینتیک مرتبه اول و دوم به ترتیب $5/2 \times 10^{-2}$ mol/L.S و 6×10^{-3} می‌باشد و مکانیزم حذف رنگ توسط این فرایند عمدتاً به واسطه تولید اکسیدان‌های قوی مانند رادیکال هیدروکسیل اتفاق افتاده و تخریب آن به واسطه تولید و مصرف این اکسیدان‌ها می‌باشد (43). در مطالعه Ozcan و همکاران که در ارتباط با حذف سم کاربامات prophan از آب با استفاده از فرایند الکترو فتون بود، بررسی سینتیک واکنش حذف سم با سینتیک مرتبه اول مطابقت داشت (44). اما Sun و همکاران در رنگ زدایی رنگ آزو Orange G با فرایند اکسیداسیون فتون در بررسی سینتیک، مدل سینتیک مرتبه دوم را به عنوان مدل بهتر معرفی کردند چنان‌چه ضریب رگرسیون سینتیک واکنش مرتبه دوم را در شرایط بهینه $pH = 4$ و دمای 20 درجه، گزارش کردند و مقدار ثابت k_2 را $5/26 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ به دست آوردند (24). در پایان می‌توان نتیجه گرفت که، فرآیندهای فتون-پراستیک اسید و فتون-پراستیک اسید،

References

- Ahmadi Moghadam M, Jaafarzadeh Haghighifard N, Mirali S, Jorfi S, Dinarvand F, Alavi N. Efficiency Study on Nanophotocatalytic Degradation and Detoxification of C.I. direct blue 86 from Aquatic Solution Using UVA/TiO₂ and UVA/ZnO. J Mazandaran Univ Med Sci. 2016; 26(143): 145-159. (persian).
- Zazouli MA, Yazdani Cherati J, Balarak D, Ebrahimi M, Mahdavi Y. Investigating the Removal Rate of Acid Blue 113 from Aqueous Solution by Canola (Brassica Napus). J Mazandaran Univ Med Sci. 2013; 23(1-2): 71-78. (persian).
- Kuriechen S K, Murugesan S, Paul Raj S, Maruthamuthu P. Visible light assisted photocatalytic mineralization of Reactive Red 180 using colloidal TiO₂ and oxone. Chem Eng J. 2011; 174(2-3): 530-538.
- Asgari Gh, Almasi H, Fardmal J, Ghanbari F, Darai Z, Akbari S. Optimization of Catalytic Ozonation Process for Removal of Reactive Black 5 dye Using Bone Char Ash Modified by Magnesium Oxide and Applying Taguchi Design. J Mazandaran Univ Med Sci. 2015; 25(122): 252-264. (persian).
- seyed Mohammadi A, Dargahi A, Asgari Gh, Mobarakian S A.

- Equilibrium and Synthetic Equations for Index Removal of Methylene Blue Using Activated Carbon from Oak Fruit Bark, *J Mazandaran Univ Med Sci.* 2015; 25(121): 172-187.(persian).
6. Ding F, Xie Y, Peng W, Peng YK. Measuring the bioactivity and molecular conformation of typically globular proteins with phenothiazine-derived methylene blue in solid and in solution: A comparative study using photochemistry and computational chemistry. *J Photochem Photobiol B.* 2016; 158: 69-80.
 7. Poormand H, Leili M, Khazaei M. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions using water treatment sludge modified with sodium alginate as a low cost adsorbent. *Water Sci Technol.* 2017;75(2):281-295.
 8. Almeida CA, Debacher NA, Downs AJ, Cottet L, Mello CA. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *J Colloid Interface Sci.* 2009;332(1):46-53.
 9. Samarghandi M, Shirzad Syboni M, Maleki A, Jafari SJ, Nazemi F. Synthetic and efficiency study on photocatalytic Dioxid Titanium process inthe Removal of Reactive Black 5 Dye from from Aquatic Solution. *J Mazandaran Univ Med Sci.* 2012; 21(81): 44-52.(persian).
 10. dos Santos AB, Cervantes FJ, van Lier JB. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresour Technol.* 2007;98(12):2369-2385.
 11. Al-Momani F, Touraud E, Degorce-Dumas J, Roussy J, Thomas O. Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by VUV photolysis. *J Photoch Photobio A.* 2002; 153(1-3): 191-197.
 12. Malakootian M, Yaghmaeian K, Momenzadeh R. Efficiency of titanium dioxide photocatalytic activity in removing anionic surfactant of sodium dodecyl sulfate from waste water. *Koomesh.* 2015; 16(80): 648-654.(persian).
 13. Poyatos J M, Muño M M, Almecija M C, Torres J C, Hontoria E, Osorio F. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment:State of the Art. *Water Air Soil Pollut.* 2010; 205: 187–204.
 14. Rahmani AR, Shabanloo A, Mehralipour J, Fazlzadeh M, Poureshgh Y. Degradation of Phenol in Aqueous Solutions Using Electro-Fenton Process. *Research Journal of Environmental Sciences.* 2015; 9(7): 332-342.
 15. Rahmani AR, Rezaevahidian H, Almasi M, Shabanlo A, Almasi H. A comparative study on the removal of phenol from aqueous solutions by electro-Fenton and electro-persulfate processes using iron electrodes. *Research on Chemical Intermediates.* 2015;7(2): 253-264. (persian).
 16. Yu L, Chen J, Liang Z, Xu W, Chen L, Ye D. Degradation of phenol using Fe₃O₄-GO nanocomposite as a

- heterogeneous photo-Fenton catalyst. Separation and Purification Technology. 2016; 171: 80-87.
17. Papoutsakis S, Pulgarin C, Oller I, Sánchez-Moreno R, Malato S. Enhancement of the Fenton and photo-Fenton processes by components found in wastewater from the industrial processing of natural products: The possibilities of cork boiling wastewater reuse. Chem Engin J. 2016; 304: 890-896.
 18. Luukkonen T, Heyninck T, Rämö J, Lassi U. Comparison of organic peracids in wastewater treatment: Disinfection, oxidation and corrosion. Water Res. 2015; 85: 275-285.
 19. Zhou F, Lu C, Yao Y, Sun L, Gong F, Li D, et al. Activated carbon fibers as an effective metal-free catalyst for peracetic acid activation: Implications for the removal of organic pollutants. Chem Engin J. 2015; 281: 953-960.
 20. Dell'Erba A, Falsanisi D, Liberti L, Notarnicola M, Santoro D. Disinfection by-products formation during wastewater disinfection with peracetic acid. Desalination. 2007; 215(1-3): 177-186.
 21. Kitis M. Disinfection of wastewater with peracetic acid: a review. Environ Int. 2004; 30(1): 47-55.
 22. Hou MF, Liao L, Zhang W-D, Tang X-Y, Wan H-F, Yin G-C. Degradation of rhodamine B by Fe (0)-based Fenton process with H₂O₂. Chemosphere. 2011; 83(9): 1279-1283.
 23. Wang X, Pan Y, Zhu Z, Wu J. Efficient degradation of rhodamine B using Fe-based metallic glass catalyst by Fenton-like process. Chemosphere. 2014; 117: 638-643.
 24. Sun SH, Li CH, Sun J, Shi SH, Fan M, Zhou Q. Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study. J Hazard Mater. 2009; 161 (2-3): 1052-1057.
 25. Daneshvar E, Vazirzadeh A, Niazi A, Sillanpää M, Bhatnagar A. A comparative study of methylene blue biosorption using different modified brown, red and green macroalgae—Effect of pretreatment. Chem Engin J. 2017; 307: 435-346.
 26. Babuonnuami A, Muthukumar K. Advanced oxidation of phenol: a comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. Chem Engin J. 2012; 183: 1-9.
 27. Gan PP, Li SFY. Efficient removal of Rhodamine B using a rice hull-based silica supported iron catalyst by Fenton-like process. Chem Engin J. 2013; 229: 351-363.
 28. Nidheesh P, Gandhimathi R, Sanjini N. NaHCO₃ enhanced Rhodamine B removal from aqueous solution by graphite-graphite electro Fenton system. Sep Purif Technol. 2014; 132: 568-576.
 29. Cuiping B, Xianfeng X, Wenqi G, Dexin F, Mo X, Zhongxue G, Nian X. Removal of rhodamine B by ozone-

- based advanced oxidation process. *Desalination*. 2011; 278(1-3): 84-90.
30. Zhou M, Yu Q, Lei L, Barton G. Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system. *Sep Purif Technol*. 2007; 57(2): 380-387.
 31. Maezono T, Tokumura M, Sekine M, Kawase Y. Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II. *Chemosphere*. 2011; 82(10): 1422-1430.
 32. U. Melod Mohamed, Peroxide Reactions of Environmental Relevance in Aqueous Solution, A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements of the University of Northumbria at Newcastle For the degree of Doctor of Philosophy, Research undertaken in the School of Applied Sciences at Northumbria University. 2010
 33. Guo S, Zhang G, Wang J. Photo-Fenton degradation of rhodamine B using Fe₂O₃-Kaolin as heterogeneous catalyst: Characterization, process optimization and mechanism. *J Colloid Interface Sci*. 2014; 433: 1-8.
 34. Cai MQ, Zhu YZ, Wei ZS, Hu JQ, Dong Pan S, Yang Xiao R, et al. Rapid decolorization of dye Orange G by microwave enhanced Fenton-like reaction with delafossite-type CuFeO₂. *Sci Total Environ*. 2016;580: 966-973.
 35. Saien J, Ojaghloo Z, Soleymani A, Rasoulifard M. Homogeneous and heterogeneous AOPs for rapid degradation of Triton X-100 in aqueous media via UV light, nano titania hydrogen peroxide and potassium persulfate. *Chem Engin J*. 2011; 167(1): 172-182.
 36. Guerreiro LF, Rodrigues CS, Duda RM, de Oliveira RA, Boaventura RA, Madeira LM. Treatment of sugarcane vinasse by combination of coagulation/flocculation and Fenton's oxidation. *J Environ Manage*. 2016; 181: 237-248.
 37. Fida H, Zhang G, Guo S, Naeem A. Heterogeneous Fenton degradation of organic dyes in batch and fixed bed using La-Fe montmorillonite as catalyst. *J Colloid Interf Sci*. 2017; 490:859-868.
 38. Basturk E, Karatas M. Advanced oxidation of reactive blue 181 solution: A comparison between fenton and sono-fenton process. *Ultrason Sonochem*. 2014; 21(15): 1881-1885.
 39. Azarian G, Nematollahi D, Rahmani A R, Godini K, Bazdar M, ZolghadrnasabH. Monopolar electro-coagulation process for Azo Dye CI Acid Red 18 removal from aqueous solutions. *Avicenna. Avicenna J Environ Health Eng*. 2014; 1(1): e354.
 40. Rahmani AR, Godini K, Nematollahi D, Azarian G, Maleki S. Degradation of azo dye C.I. Acid Red 18 using an eco-friendly and continuous electrochemical process. *Korean J Chem Eng*. 2016; 33(2): 532-538.
 41. Acisli O, Khataee A, Soltani RDC, Karaca S. Ultrasound-assisted Fenton

- process using siderite nanoparticles prepared via planetary ball milling for removal of reactive yellow 81 in aqueous phase. *Ultrason Sonochem.* 2017; 35(Pt): 8-21.
42. Huang YH, Huang YF, Chang PS, Chen CY. Comparative study of oxidation of dye-Reactive Black B by different advanced oxidation processes: Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton. *J Hazard Mater.* 2008; 154(1-3): 655-662.
43. Ozcan A, Sahin Y, Oturan M. Removal of prophan from water by using electro-Fenton technology: Kinetics and mechanism. *Chemosphere.* 2008; 73(5): 737-744.