ORIGINAL ARTICLE

Evaluation of Rapid Purification of High Concentrations of 2, 4-Dinitrophenol in Wastewater Using Catalytic Ozonation with Carboneus Nanocomposite

Yousef Dadban Shahamat[1],
Mohammad Ali Zazouli[2],
Hosseinali Asgharnia[3],
Emad Dehghanifard[4]

[1] Assistant Professor, Environmental Health Research Center, Golestan University of Medical Sciences, Gorgan, Iran
[2] Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Health Sciences Research Center, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran
[3] Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Babol University of Medical Sciences, Babol, Iran
[4] Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

(Received September 12, 2015 Accepted January 3, 2015)

Abstract

Background and purpose: 2, 4-dinitrophenol (DNP) are carcinogenic and non-biodegradable pollutants that exist at high concentration in wastewater of chemical industries. In this study, treatment and removal of organic materials (COD) in wastewater was carried out by catalytic ozonation process (COP) using carbon Nano-composite catalysts.

Materials and methods: This study was conducted in cylindrical 250 mL semi-continuous reactor and the effects of several parameters including pH of the solution (4-10), the amount of catalyst concentrations (0 to 4 g/L), reaction time (0 to 60 min), and saturated catalyst was studied on treatment of high concentration of DNP and the COD removal efficiency. Also, the kinetics were compared with single ozonation (SOP).

Results: Removal efficiency of high concentrations of DNP (1500 mg/L) and kinetics of the COP process catalyst concentration of 4 g/L was 83% (0.0241 min^{-1}) while the results in SOP were 50% (0.0108 min^{-1}). The optimum pH was 6 with the reaction time of 60 min. However, the removal efficiency of COD at initial concentration of 610 mg/L in the SOP process was 61% which increased to 92% after addition of the catalyst. The main mechanism of process was chemical oxidation and a small share (3%) was due to adsorption.

Conclusion: The results showed that COP and this new catalyst effectively and quickly removed high concentrations of DNP and COD. This method is believed to be economic due to the short time of ozonation, recovery and reuse of the catalyst.

Keywords: Catalytic ozonation, Nano-carbon composite, wastewater, dinitrophenol

J Mazandaran Univ Med Sci 2015; 26(133): 138-149 (Persian).

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-14]

پژوهشی

مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران
دوره بیست و پنجم شماره ۱۳۳ بهمن سال ۱۳۹۴ (۱۴۹-۱۳۸)

بررسی تصفیه سریع غلظت های بالای ۲ و ۴- دی نیترو فنل از فاضلاب توسط روش نوین ازناسیون کاتالیزوری با نانوکامپوزیتی کربنی

یوسف دادبان شهامت[۱]
محمد علی ززولی[۲]
حسینعلی اصغرنیا[۳]
عماد دهقانی فرد[۴]

چکیده

سابقه و هدف: ۲ و ۴ دی نیتروفنل (DNP) از آلاینده‌های تجزیه ناپذیر و کارسینوژنی می‌باشد که با غلظت بالایی در فاضلاب‌های صنایع شیمیایی وجود دارد. در این تحقیق تصفیه و حذف مواد آلی (COD) این نوع فاضلاب‌ها با استفاده از فرآیند ازناسیون کاتالیزوری (COP) توسط کاتالیست نانوکامپوزیت کربنی انجام شده است.

مواد و روش‌ها: این تحقیق در راکتور استوانه‌ای ۲۵۰ mL با جریان نیمه پیوسته انجام شد و تاثیر چندین پارامتر نظیر: pH اولیه محلول (۱۰-۴)، مقدار غلظت کاتالیست (۰ تا ۴ گرم بر لیتر)، زمان واکنش (۰ تا ۶۰ دقیقه) و کاتالیست اشباع شده بر تصفیه غلظت بالای DNP و حذف COD آن بررسی شد و راندمان و سینتیک آن با فرآیند ازن زنی تنها (SOP) مقایسه گردید.

یافته‌ها: راندمان حذف غلظت بالای DNP (۱۵۰۰mg/L) و سینتیک آن در فرآیند COP با غلظت کاتالیست ۴g/L، به ترتیب به معادل ۸۳ درصد و ($۰/۰۲۴۱ min^{-1}$) بوده، که این مقادیر در فرآیند ازن زنی تنها SOP به ترتیب معادل ۵۰ درصد و ($۰/۰۱۰۸ min^{-1}$) در زمان واکنش ۶۰ دقیقه و pH بهینه معادل ۶ بوده است. این در حالی است که راندمان حذف COD با غلظت اولیه ۶۱۰ mg/L در فرآیند SOP معادل ۶۱ درصد می‌باشد که با افزودن کاتالیست به ۹۲ درصد افزایش می‌یابد. عمده‌ترین مکانیسم جذب فرآیند اکسیداسیون شیمیایی می‌باشد و سهم اندکی (۳ درصد) به واسطه جذب سطحی می‌باشد.

استنتاج: نتایج نشان دادند که فرآیند ازناسیون کاتالیزوری با این کاتالیست نوظهور به طور موثری غلظت‌های بالای DNP و مواد آلی آن را در مدت زمان کوتاهی حذف می‌نماید و با توجه به مدت زمان اندک ازن زنی، بازیابی و قابلیت استفاده مجدد کاتالیست، از لحاظ اقتصادی نیز مقرون به صرفه به نظر می‌رسد.

واژه های کلیدی: ازناسیون کاتالیزوری، نانو کامپوزیت کربنی، فاضلاب، دی نیتروفنل

مقدمه

ترکیبات نیتروفنل یکی از انواع مواد آلی پر مصرف در صنایع می باشد. این مواد به عنوان مداخله کننده در تولید مواد انفجاری، دارویی، آفت‌کش‌ها، رنگ، محافظ چوب و مواد شیمیایی پاک‌کننده می‌باشد(۱)

مولف مسئول: یوسف دادبان شهامت– گرگان: دانشگاه علوم پزشکی گلستان، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط E-mail: ydadban@gmail.com
۱. استادیار، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی گلستان، گرگان، ایران
۲. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران
۳. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بابل، بابل، ایران
۴. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران
تاریخ دریافت : ۱۳۹۴/۶/۲۱ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات : ۱۳۹۴/۱۰/۱۲ تاریخ تصویب : ۱۳۹۴/۱۰/۱۳

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-14]

مواد نیتروفنل به دلیل سمیت و مقاومت به تجزیه میکروبی، به‌عنوان یکی از آلاینده‌های مهم محیط زیست در نظر گرفته شده‌اند(۲). بنابراین، این ترکیبات به عنوان آلاینده‌های دارای تقدم در طبقه‌بندی سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا در نظر گرفته شده‌اند و استاندارد غلظت آن‌ها در آب‌های طبیعی باید کم‌تر از ۱۰ng/L باشد(۳). دی نیتروفنل (مخلوط تجاری ایزومر ۲ و ۳ و ۲ و ۶ و به‌طور عمده ایزومر ۲ و ۴) مهم‌ترین ترکیب نیتروفنل است که به‌طور وسیعی در صنایع شیمیایی به منظور تولید رنگ‌های نیتروز و مشتقات آن، اسید پیکریک، اسید پیکرامیک، دی‌آمینوفنل دی هیدروکلراید، چسب مواد نگهدارنده چوب، پلاستی سایزرها، حلال‌ها، مواد قابل انفجار، آفت‌کش‌هایی نظیر پاراتیون، نیتروفن و تری اولیت استفاده می‌گردد. هم‌چنین به‌عنوان بازدارنده پلیمریزاسیون در فرآیند تولید ترکیبات وینیل آروماتیک کاربرد دارد(۴). این ماده از مواد بسیار سمی بوده که تماس طولانی مدت با این ماده در انسان و حیوان از طریق استنشاق یا جذب پوستی با تاثیر بر مغز استخوان، سیستم اعصاب مرکزی و سیستم قلبی- عروقی باعث ایجاد کاتاراکت، تورم غدد لنفاوی، اگزما، از بین رفتن ناخن‌ها، افزایش نرخ متابولیسم، افزایش دمای بدن، سردرد، تعریق شدید، تشنگی و خستگی می گردد. LC_{50} این آلاینده در زمان ۴ و ۲۴ ساعت برای دافنیامگنا، به ترتیب برابر ۴/۱ و ۴/۵ میلی‌گرم در لیتر می باشد(۲)، که با توجه به اثرات سمی و زیست محیطی شدید آن و لزوم حذف و یا کاهش غلظت آن‌ها در پساب‌های صنایع، روش‌های مختلف تصفیه و حذف این آلاینده بررسی گردیده است. در حال حاضر روش‌های مختلفی برای تصفیه فاضلاب حاوی ترکیبات حاوی نیتروفنل به کار می‌رود که شامل جذب، اکسیداسیون شیمیایی، ترسیب، تغلیظ، تبخیر و سوزاندن می‌باشد(۵)، که از مشکلات این روش‌ها می‌توان به ترتیب به انتقال آلاینده از فازی به فاز دیگر، مصرف مواد شیمیایی و هزینه‌های بالا، روند کند فرآیند تصفیه و آلودگی هوا را نام برد. هم‌چنین تاکنون مطالعات زیادی در خصوص استفاده از روش‌های بیوتکنولوژی در زمینه حذف این ترکیبات با بهره‌گیری از ارگانیسم‌های مختلف نظیر باکتری‌ها و قارچ‌ها نیز انجام شده است(۶). علی‌رغم مزایای روش‌های تجزیه بیولوژیکی ترکیبات آلی نظیر کاهش آلودگی محیط، فناوری ساده و هزینه کم‌تر آن نسبت به سایر روش‌ها، نیاز به زمان طولانی، سرعت کم و قابلیت دسترسی کم میکروارگانیسم‌ها به آلاینده‌های موردنظر از مشکلات این روش‌ها است که کاربرد این روش را برای حذف آلاینده‌های آلی با مشکل مواجه نموده است. روش اکسیداسیون با ازن از دیگر فرآیندهای اکسیداسیون سنتی است که می‌تواند از طریق دو مکانیسم: الف) واکنش‌های مستقیم با ازن ملکولی و ب) واکنش‌های غیر مستقیم توسط رادیکال‌های تولید شده از تجزیه ازن تشریح شود. ازناسیون مستقیم، ملکول‌های آلی را به روش‌های مختلفی از قبیل a) شکستن پیوند دوگانه مواد و تشکیل آلدئیدها و کتون‌ها، b) افزودن اکسیژن اتمی به حلقه‌های بنزنی و c) واکنش با الکل‌ها برای تشکیل اسیدهای آلی تخریب می‌نماید. در حالی که در ازن زنی غیر مستقیم، تجزیه ازن به رادیکال‌های هیدروکسیل می‌تواند سبب افزایش چشمگیر راندمان حذف آلاینده گردد(۸،۷). مشکلات ازن زنی، حلالیت پایین و پایداری اندک در آب، سینتیک واکنش و انتقال جرم اندک و در نتیجه راندمان پایین می‌باشد؛ که هزینه بالای تولید ازن و راندمان پایین برای بعضی آلاینده ها استفاده از آن را غیر اقتصادی می‌نماید(۹). برای افزایش کارایی ازناسیون، تحقیقات زیادی صورت گرفته است که از بین آن‌ها می‌توان به ساخت کاتالیست‌های مختلف برای کاهش مدت زمان واکنش، معدنی‌سازی موثر اشاره نمود که در نهایت موجب کاهش زینه‌ها می‌گردد(۱۰).

اگر چه فلزات واسطه و اکسیدهای فلزی، کاتالیزورهای رایج در فرآیند ازن زنی می باشند، ولی اخیراً کربن فعال نیز به عنوان یک جایگزین جالب و

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-14]

مناسب برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی رنگ و یا سایر آلاینده‌های آلی مانند اسیدهای کربوکسیلیک مورد توجه قرار گرفته است؛ زیرا ویژگی‌های شیمیایی سطح کربن فعال و گروه‌های سطحی اکسیژن دار نقش مهمی در مکانیسم واکنش دارند(۱۲،۱۱). از خصوصیات استفاده از کربن فعال به عنوان کاتالیزور می‌توان به عدم تاثیر درجه حرارت در عملکرد فرآیند، مصرف کم‌تر و استفاده بهینه ازن، عدم تاثیر عوامل رباینده رادیکال‌ها مثل بی‌کربنات‌که یکی از عوامل اصلی مداخله‌گر در فرآیندهای تصفیه پیشرفته می‌باشد و هم‌چنین عدم تاثیر pH در فرآیند اشاره کرد(۱۳). از مشکلات استفاده از کربن فعال پودری، جداسازی آن پس از واکنش و امکان بازیافت و برگشت آن به سیستم می‌باشد. از آن‌جائی‌که کاربرد اکسیدهای فلزی مانند آهن خود به عنوان کاتالیست در فرآیند ازن زنی مطرح می‌باشد(۱۵،۱۴)، با نشاندن نانوذرات Fe_3O_4، ذرات سوپر پارامگنتیک یا کربن فعال مغناطیسی تهیه خواهد شد؛ بدین صورت که ذرات سنتز شده، به شدت جذب آهنربا خواهند شد، ولی پس از جدا شدن از آن، خاصیت آهنربایی در آن‌ها القا نگردیده و دلمه نمی‌شوند و به راحتی در محیط آبی پخش می‌شوند. در این صورت امکان وجود اثر سینرژیستی کاتالیست و تاثیر بیش‌تر آن و بازیافت آسان آن برای استفاده‌های مکرر فراهم خواهد آمد، که در این صورت مشکلات بازیافت و اثربخشی موجود در کاتالیست‌های قبل نیز بر طرف خواهد شد. این کاتالیست برای اولین بار برای حذف این آلاینده مورد استفاده قرار گرفته است و مهم‌ترین مزیت آن نسبت به سایر کاتالیست‌های هموژن، هتروژن بودن و قابلیت بازیابی و استفاده مجدد آن می‌باشد. هدف از این تحقیق، تعیین کارایی کاربرد این کاتالیست در فرآیند تصفیه و شناسایی عوامل بهره‌برداری بر رانمان حذف DNP و حذف مواد آلی ناشی از آن است.

مواد و روش ها

- مواد شیمیایی مصرفی

در این مطالعه از کریستال پودری DNP (خلوص بالای ۹۸ درصد، CAS N0.: 51-28-5) ساخت شرکت مرک، برای تهیه محلول استوک DNP استفاده شد. سپس محلول‌های استاندارد با استفاده از آب مقطر دیونیزه از آن تهیه شده و در تاریکی و دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. به استثناء محلول متانل، استونیتریل و آب مقطر دیونیزه که دارای درجه خلوص HPLC بود، بقیه مواد شیمیایی از قبیل: یدید پتاسیم، هیدروکسید سدیم، تیوسولفات سدیم، سولفیت سدیم، بافر دی‌هیدروژن سدیم فسفات، کلرید آهن (III) ۶ آبه، کلریدآهن (II) ۴ آبه، آمونیاک ۲۵ درصد، اسید سولفوریک و اسید نیتریک دارای درجه خلوص آزمایشگاهی بودند. کربن فعال پودری (خلوص ۹۹/۹۹ درصد، CAS N0.: 1.02183) به عنوان ماده اولیه سنتز کاتالیست نیز از شرکت مرک آلمان تهیه شد که مشخصات آن و کاتالیست سنتز شده در بخش نتایج ارائه شده است.

- مشخصات راکتور و کاتالیست

راکتور مورد استفاده در این تحقیق از جنس شیشه‌ای ایمپینجر و به حجم ۲۵۰ میلی لیتر بود. از آن‌جائی‌که سیستم راکتور به صورت نیمه پیوسته طراحی شده بود، گاز ازن از پایین و به صورت پیوسته و جریان پساب سنتتیک به صورت منقطع وارد راکتور می‌گردید. جریان هوای حاوی گاز ازن پس از تماس با محلول از بالای راکتور خارج و پس از به دام افتادن گاز ازن مازاد در دو گازشوی حاوی یدید پتاسیم (۲۰ درصد)، از سیستم خارج می گردید. برای اتصالات بین اجزای راکتور از شیلنگ با جنس سیلیکون، که مقاوم به تاثیر توسط ازن می‌باشند، استفاده گردید. ازن تولیدی از دستگاه ازن ژنراتور خریداری شده از شرکت شکوفان توسعه بود که توسط سنگ بستر سرامیکی ازن را به

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-14]

راکتور تزریق می‌گردید و گاز ازن با استفاده از کپسول اکسیژن خلوص بالا (۹۹/۹ درصد) و یک دستگاه ازن ژنراتور مدل ARDA-COG 1A ساخت کشور فرانسه و با ظرفیت اسمی ۵ گرم در ساعت تولید می‌گردید. جریان گاز ورودی به راکتور توسط روتامتر نصب شده در قسمت انتهایی فلودیاگرام پایلوت (با ظرفیت اسمی ۳/۵ لیتر در دقیقه) با جریان ۰/۵ لیتر در دقیقه تنظیم شد، به طوری که با استفاده از روش یدید پتاسیم (۱۶) مقدار ازن ورودی به راکتور بر روی(mg/(L.min ۳۳ تنظیم گردید.کاتالیست مورد استفاده نیز مطابق روش همرسوبی از کربن فعال پودری PAC سنتز گردید. بدین صورت که پس از اختلاط ۸ گرم کلرید آهن III و ۲/۵ گرم سولفات آهن II در ارلن حاوی ۴۰۰ سی‌سی آب مقطر و ورود گاز نیتروژن خالص به آن در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و ۲۵ سی‌سی محلول آمونیوم ۲۵ درصد، نانوذرات Fe_3O_4 بر روی کربن فعال وارد شده در آن تشکیل می‌گردد؛ به‌طوری که مشخصات آن در جدول شماره ۱ آورده شده است(۱۷).

جدول شماره ۱: مشخصات کاتالیست نانو کامپوزیت کربنی و ماده اولیه آن (۱۷)

مشخصات		PAC	نانو کامپوزیت
سطح ویژه (m^2/g)		۹۰۷	۸۱۴
حجم خلل و فرج (cm^3/g)		۰/۴۲	۰/۲۶
pHzpc		۸/۹۲	۷/۷۱
میانگین اندازه نانو ذرات Fe_3O_4 (nm)		-	۳۱-۲۴
درصد کربن (٪)		۹۹/۹۹	۸۹/۲
رنگ		سیاه	سیاه
		C	Fe	O
سد اجزای کاتالیست	درصد وزنی	۷۵/۱۴	۱۸/۳۹	۶/۴۷
	درصد اتمی	۸۹/۲۰	۵/۰۴	۵/۷۶

- روش انجام کار

این مطالعه تجربی در مقیاس پایلوت در آزمایشگاه دانشکده بهداشت گلستان انجام شد. به طور کلی مراحل آزمایش از رسم منحنی استاندارد DNP و COD آن شروع گردید و در مراحل بعدی به تعیین اثر پارامترهای مختلف بهره برداری، مانند pH اولیه، غلظت کاتالیست و زمان ماند بر راندمان حذف ۲ و ۴- دی نیترو فنل و COD آن مورد بررسی قرار گرفتند. پس از تعیین مکانیسم و سینتیک فرآیند در شرایط بهینه، سهم تاثیر جذب توسط کاتالیست با کاربرد کاتالیست اشباع شده از آلاینده مورد سنجش قرار گرفت. غلظت DNP در نمونه‌های اولیه و تصفیه شده توسط دستگاه HPLC مدل Cecil CE4100، ساخت کشور انگلستان و با طول موج ۲۶۰ نانومتر، سنجش گردید. فاز متحرک نیز حاوی مخلوط آب مقطر دیونیزه و متانل با نسبت ۵۰:۵۰ و مقدار جریان ۱ میلی‌لیتر بر دقیقه بود. به این صورت که کاتالیست موجود در نمونه توسط آهنربای قوی (۱ تسلا) و فیلتر سرسرنگی ۰/۲۲ µm از جنس PTFE حذف می‌گردید و مقدار ۲ میلی‌لیتر آن به سرعت وارد ظرف حاوی ۱۰۰ میکرولیتر محلول ۰/۱ مولار سولفیت سدیم، برای حذف ازن محلول باقیمانده، می‌گردید. سپس ۶۰ میکرولیتر از آن، برای سنجش DNP، توسط سرنگ هامیلتون ۱۰۰ میکرولیتری به دستگاه HPLC دارای ستون C18، فاز متحرک استو نیتریل/ بافر فسفات (۵۰/۵۰)، مقدار جریان (mL/min)۱ و دتکتور با طول موج ۲۵۴nm در دمای اتاق (۲ ±۲۵ °C) تزریق می‌گردید. برای سنجش راندمان حذف مواد آلی از آزمایش COD با استفاده از روش تقطیر برگشتی و بر اساس روش شماره ۵۲۲۰C کتاب استاندارد انجام شد(۱۶). حجم نمونه‌ها شامل ۵۹ نمونه DNP و ۲۰ نمونه COD است که شرایط پارامترهای مختلف بر اساس طراحی آزمایش بر مبنای "One factor at a time" است که در جدول شماره ۲ نشان داده شده است.

جدول شماره ۲: مراحل و شرایط عملیاتی انجام مطالعه

ردیف	مراحل آزمایش		شرایط آزمایشگاهی		
۱	رسم منحنی استاندارد DNP و COD آن	۰-۱۵۰۰	-	-	-
۲	تاثیر pH اولیه بر راندمان و سینتیک	۵۰۰	۲	۴-۱۰	۰-۶۰
۳	تاثیر غلظت کاتالیست بر راندمان و سینتیک	۱۵۰۰	۰-۴	۶[a]	۰-۶۰
۴	تاثیر کاربرد کاتالیست اشباع شده در COP	۵۰۰	۲[b]	۶[a]	۰-۶۰
۵	سینتیک و راندمان حذف COD در COP	۵۰۰[c]	۲[b]	۶[a]	۰-۶۰

[a] شرایط بهینه pH به دست آمده در فاز ۲

[b] غلظت بهینه کاتالیست به دست آمده برای غلظت اولیه آلاینده ۵۰۰mg/L

[c] همین شرایط آزمایش برای فرآیند SOP نیز تکرار گردید.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-14]

یافته ها

در ابتـدای مطالعـه نسـبت بـه رسـم منحنـی‌هـای استاندارد DNP و COD آن اقدام شـد کـه نتـایج آن در تصـویر شـماره ۱ نشـان داده شـده اسـت؛ کـه R^2 خـط رگرسیون خطی در نمودارها نشـان دهنـده دقـت بـالای سنجش پارامترها می‌باشد.

- تعیین اثر pH اولیه

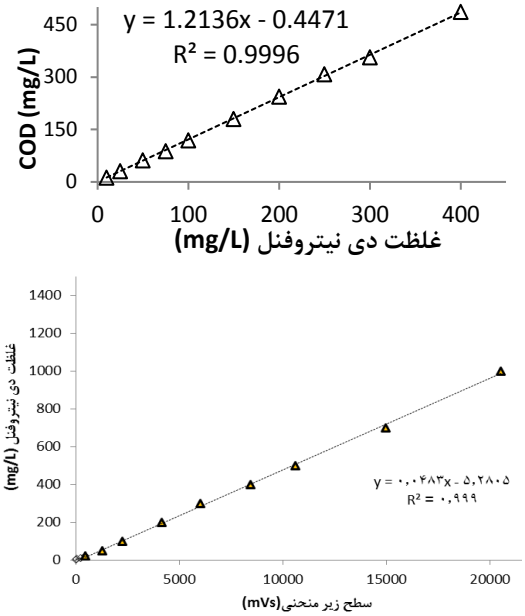
مطابق تصویر شماره ۲، نتایج نشان مـی‌دهـد کـه در فرآینـد COP بـا افـزایش pH رانـدمان حـذف DNP از pH =۴ (۶۷درصـد) تـا pH=۱۰ (۷۷ درصـد) در مـدت زمان واکنش ۱۵ دقیقه، حـدود۱۰درصـد افـزایش یافتـه است؛ در حالی که بیش‌تـرین رانـدمان حـذف DNP در فرآینـد COP در pH =۶ (۸۶ درصـد) صـورت گرفـت. هم‌چنین سینتیک فرآیند از درجه اول تبعیت می کند که کم‌ترین آن برای pH=۴ (۰/۰۳ min^{-1}) و بـیش‌تـرین آن در pH=۶ (۰/۰۷۲ min^{-1}) مشاهده گردید.

- تعیین اثر غلظت کاتالیست

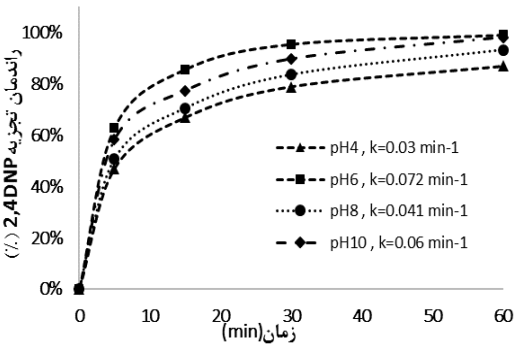
نتایج تصویر شـماره ۳ نشـان مـی‌دهـد کـم‌تـرین راندمان حـذف غلظـت DNP ۱۵۰۰mg/L در انتهـای زمـان واکـنش ۶۰ دقیقـه مربـوط بـه فرآینـد SOP می‌باشد (۵۰ درصد) که با افزایش کاتالیست تا ۴g/L (۸۳ درصـد) رونـد افزایشـی ۳۳ درصـدی مـی‌یابـد. هم‌چنین نتایج نشان می‌دهد که سرعت تجزیه DNP با افـزایش غلظـت کاتالیسـت از صـفر گـرم بـر لیتـر (min^{-1} ۰/۰۱۰۸) تا ۴ g/L (۰/۰۲۴۱ min^{-1}) نیز افزایش یافته است.

- تعیین سهم جذب در فرآیند

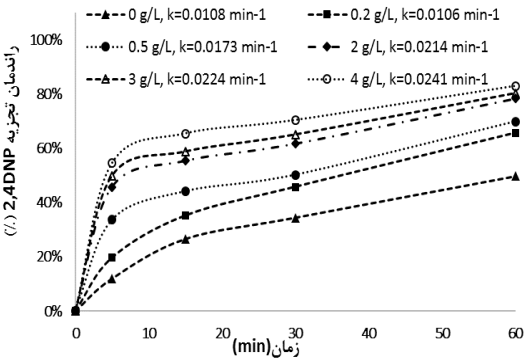
همان‌طـوری کـه نتـایج در تصـویر شـماره ۴ نشـان می‌دهد، در دقایق اولیه فرآیند، راندمان حذف DNP بـا کاتالیسـت تـازه، ۶۳ درصـد اسـت کـه در مقایسـه بـا کاتالیسـت اشـباع بـه کـار رفتـه (۵۴/۲ درصـد)، حـدود ۸/۸ درصد افـزایش راندمـان دارد. این در حالی است که در



تصویر شماره ۱: الف) نمودار COD مقادیر مختلف DNP ؛ ب) نمودار منحنی استاندارد DNP در جذب طول موج ۲۶۰nm دستگاه HPLC



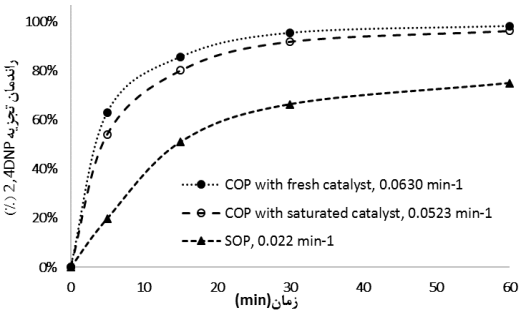
تصویر شماره ۲: اثـر pH اولیـه در رانـدمان و سـینتیک تجریـه DNP؛ غلظت اولیه آلاینده ۵۰۰mg/L، غلظت کاتالیست ۲g/L .



تصویر شماره ۳: اثر غلظت های کاتالیست در راندمان و سینتیک تجریه DNP؛ غلظت اولیه آلاینده ۱۵۰۰mg/L، pH = ۶.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-14]

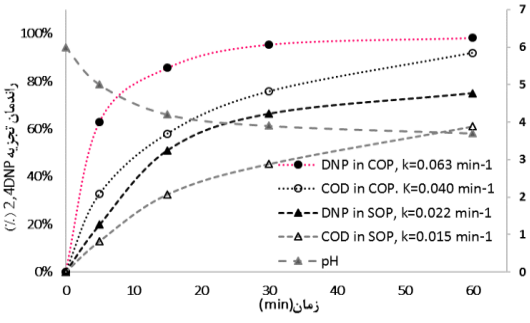
انتهای زمان واکنش، راندمان کاتالیست تازه (۹۸/۲ درصد) تنها ۱/۸ درصد نسبت به کاتالیست اشباع (۹۶/۴ درصد) افزایش راندمان نشان می‌دهد. هم‌چنین سینتیک واکنش کاتالیست اشباع ($۰/۰۵۲۳ min^{-1}$) تنها ۱۶درصد از سینتیک واکنش کاتالیست تازه ($۰/۰۶۳۰ min^{-1}$) کم‌تر می‌باشد.



تصویر شماره ۴: تاثیر کاتالیست اشباع شده با آلاینده در سینتیک و راندمان تجزیه DNP؛ غلظت اولیه آلاینده ۱۵۰۰mg/L، غلظت کاتالیست ۲g/L، pH = ۶.

- سینتیک و راندمان حذف COD

مطابق نتایج ارائه شده در شکل شماره ۵، راندمان حذف DNP برای فرآیند SOP و COP در انتهای زمان واکنش به ترتیب ۷۵ درصد و ۹۸ درصد با سینتیک‌های واکنش ($۰/۰۲۲ min^{-1}$) و ($۰/۰۶۳ min^{-1}$) اندازه‌گیری گردید. این در حالی است که راندمان حذف COD در فرآیند SOP معادل ۶۱ درصد می‌باشد که با افزودن کاتالیست راندمان حذف حدود ۳۱ درصد افزایش می‌یابد (۹۲ درصد).



تصویر شماره ۵: تاثیر کاربرد کاتالیست در سینتیک و راندمان تجزیه DNP و حذف COD؛ غلظت اولیه آلاینده ۵۰۰mg/L، COD اولیه ۶۱۰ mg/L، غلظت کاتالیست ۲g/L، pH = ۶.

بحث

- مشخصات کاتالیست نانوکامپوزیتی Fe_3O_4 تثبیت شده بر روی کربن فعال

راندمان فرآیند ازن زنی کاتالیزوری به عوامل مختلفی از قبیل نوع و خصوصیات سطحی و شیمیایی کاتالیست و هم‌چنین pH محلول بستگی بستگی دارد. ویژگی‌های سطحی و ترکیبات شیمیایی یک کاتالیست از مهم‌ترین خصوصیات آن است که در تبدیل ازن به رادیکال‌های فعال نقش دارد(۱۸). با توجه به نتایج آزمایشات مخالف صورت گرفته توسط Dadban و همکارانش بر روی کاتالیست که نتیجه آن در جدول شماره ۱ نشان داده شده است، ترکیب شیمیایی کاتالیست از کربن، آهن و اکسیژن تشکیل شده است که درصد اتمی آن‌ها به ترتیب ۸۹/۲۰ درصد، ۵/۰۴ درصد و ۵/۷۶ درصد می‌باشد و هیچ ناخالصی دیگری در آن دیده نمی‌شود(۱۷). هم‌چنین نوع ترکیب آهن دار موجود در کاتالیست پایه کربنی را ذرات Fe_3O_4 در اندازه حدود ۳۰-۲۵ nm شناسایی نموده‌اند که دارای خاصیت سوپر پارامگنتیک می‌باشد. به این معنی که جذب آهنربا می‌گردد؛ ولی خاصیت پایدار مغناطیسی در آن به وجود نمی‌آید. هم‌چنین سطح ویژه کربن فعال به عنوان ماده اولیه این کاتالیست معادل $۹۰۷ m^2/g$ سنجش گردید که با توجه به سطح ویژه کاتالیست که معادل $۸۱۴ m^2/g$ اندازه‌گیری شد، به اندازه ۱۰ درصد کاهش سطح به علت پر شدن حفره‌های کربن توسط نانوذرات Fe_3O_4 می‌باشد که تقریباً ناچیز می‌باشد. به طور کلی این مقدار سطح ویژه در مقایسه با سایر کاتالیست‌هایی که در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری مورد استفاده قرار گرفته اند، بسیار بالا می باشد؛ که این یکی از مهم‌ترین مزیت‌های این کاتالیست می‌باشد. پر واضح است که فرآیند ازن زنی سبب تغییرات فیزیکی و شیمیایی کاتالیست می‌گردد. برای مثال افزودن گروه‌های عملیاتی اکسیژن دار به سطح کاتالیست در فرآیند ازن زنی سبب اصلاح آن شده(۱۹) و سطح ویژه حفرات را

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-14]

به طور چشمگیری افزایش می‌دهد(۲۰). با این حال در بعضی از مطالعات گزارش گردید زمانی که کربن فعال ازن زنی شد، سطح ویژه آن کاهش یافته است(۲۱). بنابراین همان‌طورکه پیدا است، اثر ازن بر کاتالیست‌های پایه کربنی به ویژگی‌ها و ساختار آن‌ها بستگی دارد و از مهم‌ترین کاتالیست‌های استفاده شده در فرآیندهای ازن زنی کاتالیزوری اکسیدهای فلزی می‌باشند و یکی از مهم‌ترین آن‌ها ذرات Fe_3O_4 می‌باشند(۱۴). این ذرات در نقش سایت‌های فعال در تجزیه ازن و هم‌چنین در تشکیل گروه‌های عاملی در سطح کربن فعال نقش دارند و هنگامی که در آب قرار گیرند، با ملکول‌های تجزیه شده آب پوشیده می‌شوند و تشکیل گروه های عاملی متالیکی در سطح کربن فعال را می‌دهند(۲۲).

- تاثیر pH اولیه محلول

بر اساس بیش‌ترین راندمان حذف DNP در فرآیند COP، در pH=۶ معادل ۸۶ درصد، به‌طوری که این راندمان حتی بالاتر از pH= ۱۰ که ۷۷/۳ درصد است، بوده است. هم‌چنین افزودن کاتالیست به فرآیند ازن زنی، تنها سبب افزایش سرعت تجزیه DNP تا حدود ۱/۵ برابر در شرایط اسیدی و قلیایی و تا ۳/۲ برابر در شرایط pH اپتیمم (pH ۶) افزایش یافته است. این پدیده می‌تواند به علت ویژگی‌های سطح کاتالیست باشد(۹، ۲۳). در فرآیند COP، تغییرات pH می‌توانند سبب تغییر در مقدار یون‌های محلول، حالت یونیزه DNP و ویژگی‌های سطح کاتالیست گردند. هم‌چنین pH محلول به طور مستقیم بر شکل ملکول‌های آلاینده تاثیر می‌گذارند. با توجه به این که ثابت اسید و باز DNP(pKa) معادل ۴/۱۱ است، یا به عبارتی در pH بالاتر از این مقدار، DNP به صورت آنیون‌های ۲ و ۴- دی نیتروفنوکسی می‌باشد(۲۴)، بهترین pH برای این که فنل جذب کاتالیست شود، محدوده بین (pHzpc تا pKa) یا ۷/۷۱ تا ۴/۱۱ یا همان pH معادل ۶ می باشد. به عبارت دیگر DNP به صورت خنثی و یا دارای بار منفی بوده و سطح کاتالیست دارای بار مثبت می‌باشد و این دو همدیگر را به شدت جذب می‌کنند.

هم‌چنین در این pH، ازن شدیدتر به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌گردد و سبب افزایش راندمان تصفیه می‌گردد(۲۵). مطالعات نشان داده است که در این روش اصلاح کربن، گروه‌های عملیاتی عمده در سطح کاتالیست، گروه‌های هیدروکسیلیک و فنلیک می‌باشند و در نتیجه افزایش تجزیه ازن و تولید رادیکال‌های فعال در سطح کاتالیست شده‌اند و افزایش راندمان حذف آلاینده را به دنبال داشته‌اند(۲۵). در این زمینه، در سایر مطالعات نیز نتایج مشابه به دست آمده است. به طور مثال Zhao و همکارانش(۲۶) دریافتند که با افزایش pH از ۳ به ۱۱، در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری با کریستال‌های منگنز، راندمان حذف نیتروبنزن افزایش می‌یافت. از طرفی دیگر بعضی مطالعات، کاهش معدنی سازی ترکیبات فنلی را در COP با کاتالیست‌های Mn-Ce-O با افزایش pH از ۳ به ۱۰ را گزارش نموده اند(۲۷). هم‌چنین گزارش شده است که مناسب‌ترین pH برای رنگ‌زدایی و معدنی‌سازی یک رنگ آزو در COP با نانوذرات اکسید منیزیوم در شرایط قلیایی و pH بالای ۸ می‌باشد(۱۰). روی هم رفته، این‌طور نتیجه‌گیری می‌شود که pH محلول، بر تجزیه آلاینده در COP موثر بوده و بستگی به هم ساختار و نوع ترکیبات آلاینده و هم ویژگی‌های سطح کاتالیست دارد. از این رو انتخاب مناسب ترین pH برای COP بر اساس شرایط ویژه هر آزمایش تعیین می‌شود.

- تاثیر غلظت کاتالیست

در این بخش تجزیه DNP در فرآیند ازن زنی تنها و ازن زنی کاتالیزوری در محدوده غظت کاتالیست صفر تا ۴ گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. به‌طوری که در تصویر شماره ۳ دیده می‌شود، تجزیه DNP تابع غلظت کاتالیست می‌باشد و با افزایش آن، میزان تجزیه و سرعت آن، مخصوصاً در زمان‌های اولیه فرآیند افزایش می‌یابد که بیان گر نقش موثر کاتالیست در تجزیه ازن در زمان کوتاه می‌باشد. برای نمونه مقدار راندمان و ثابت سرعت تجزیه برای غلظت اولیه بالای آلاینده ۱۵۰۰mg/L، با مقدار کاتالیست صفر گرم در لیتر در ۵ دقیقه اول، معادل

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-14]

به ترتیب ۱۲ درصد با ثابت سرعت ($0.0108\ min^{-1}$) بود که این مقادیر در غلظت کاتالیست ۴ گرم در لیتر در زمان مشابه معادل ۵۵ درصد و با ثابت سرعت ($0.0241\ min^{-1}$) سنجش شده است و مقدار راندمان و سرعت تجزیه DNP به ترتیب تقریباً ۴/۵ و ۲/۲ برابر افزایش یافته است که علت این پدیده را می‌توان در افزایش سطح کاتالیست برای واکنش سایت‌های فعال سطحی آن با ازن و تولید رادیکال‌های آزاد(۲۸) و هم‌چنین ازن با ملکول‌های DNP با سطح کاتالیست جستجو نمود(۲۹). از دیگر علت‌های این که کم‌ترین راندمان حذف DNP در غلظت‌های پایین کاتالیست اتفاق می‌افتد، این است که به علت سطح محدود کاتالیست و گروه‌های عامل اکسیژندار فعالی که در سطح کاتالیست می‌باشد و هم‌چنین اختلاف پتانسیل الکتریکی سطح کاتالیست و آلاینده، DNP به سرعت جذب سطح کاتالیست شده و با اشباع شدن سطح، مانع دسترسی ملکول‌های ازن به گروه‌های اکسیژن دار فعال برای تولید رادیکال‌های فعال می‌شود و روند حذف فقط بر اساس ازناسیون مستقیم از طریق حذف DNP توسط ملکول‌های ازن در محلول اتفاق می‌افتد. با پیشرفت فرآیند و آزاد شدن سطح کاتالیست از DNPهای اشباع شده در آن، مشاهده می‌گردد که در انتهای زمان واکنش، سرعت تجزیه مجدداً افزایش یافته و راندمان حذف DNP توسط غلظت‌های پایین کاتالیست به راندمان حذف در غلظت‌های بالا نزدیک می‌شوند. این موضوع پدیده‌ای است که در سایر مطالعات مشابه نیز اتفاق افتاده است؛ به طوری که Subbaramaiah و همکارانش در گزارش خود غلظت بهینه کاتالیست را به دست آورده‌اند و غلظت بیش‌تر از حدی از کاتالیست، سبب افزایش محسوس راندمان نمی گردد(۳۰).

- مکانیسم فرآیند

همان‌طوری که در تصویر شماره ۴ مشاهده می‌شود، راندمان و سینتیک COP با استفاده از کاتالیست اشباع شده از DNP مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که اشباع بودن کاتالیست در دقایق اولیه واکنش اثر اندکی بر فرآیند حذف DNP داشته است، ولی با پیشرفت واکنش، اشباع بودن کاتالیست، هیچ‌گونه تاثیر محسوسی بر فرآیند تجزیه DNP نداشته است. به عبارت دیگر عامل جذب سطحی، سهم اندکی در فرآیند حذف آلاینده دارد و موثرترین مکانیسم حذف، اکسیداسیون کاتالیزوری می‌باشد. این نشان‌دهنده آن است که در ابتدای فرآیند، آلاینده‌ها به سبب اختلاف بار الکتریکی به سرعت جذب کاتالیست می‌شوند و سپس آلاینده جذب شده در سطح کاتالیست، به واسطه رادیکال‌های فعال تشکیل شده توسط واکنش ازن و گروه‌های عامل، اکسید می‌شوند(۲۵) و مطابق نتایج سایر مطالعات، یکی از دلایل بالا بودن اثر کاتالیستی کاتالیست، اصلاح آن توسط خود فرآیند ازن زنی می‌باشد(۳۱). به عبارت دیگر ازن سبب بهبود خاصیت کاتالیست از طریق افزایش سطح ویژه کاتالیست و ایجاد حفره‌های ریز و هم‌چنین ایجاد گروه‌های عامل مختلف، از قبیل گروه‌های اکسیژن دار، که باعث تجزیه ازن به رادیکال‌های فعال می‌گردند، می‌شود(۱۹).

- حذف مواد آلی

همان‌طوری که تصویر شماره ۵ مشاهده می‌شود، نتایج مربوط به حذف مواد آلی نشان می‌دهد مقدار COD اولیه معادل ۶۱۰ mg/L می باشد که با راندمان حذف ۹۲ درصد در انتهای زمان واکنش به ۴۹/۵ mg/L رسیده است. به‌طوری که حدود ۶ درصد کم‌تر از راندمان حذف آلاینده می‌باشد. این پدیده که در اکثر فرآیندهای حذف به روش اکسیداسیون پیشرفته مشاهده شده است، به این علت می‌باشد که در فرآیند حذف و معدنی‌سازی کامل DNP بعضی از ترکیبات واسطه‌ای، مانند اسیدهای آلی تشکیل می‌شوند؛ به‌طوری که هنوز تولید COD می‌کنند و مطابق نمودار تصویر شماره ۵، مقدار pH را از ۶ در ابتدای فرآیند به حدود

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-14]

۳/۸ در انتهای فرآیند رسانیده‌اند. هم‌چنین مهم‌ترین ترکیبات واسطه ای اکسیداسیون DNP شامل اسیدهای کربوکسیلیک می‌باشند که سهم عمده ای از COD به علت حضور آن‌ها می‌باشد(۳۲). از آن‌جایی که این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی و بر روی پساب سنتتیک می‌باشد، لازم است مطالعات بیش‌تری بر روی پساب واقعی و در مقیاس‌های بزرگتری انجام گیرد و هزینه‌های سرمایه‌ای و بهره‌برداری آن محاسبه و مورد مقایسه قرار گیرد.

سپاسگزاری

این مقاله حاصل بخشی از طرح پژوهشی با عنوان "بررسی عملکرد ازن زنی کاتالیزوری هتروژنیکی با کاتالیست نانوذرات سوپرپارامگنتیک اکسید آهن تثبیت شده روی بسترکربن فعال در حذف ۲ و ۴ دی نیتروفنل از پساب سنتتیک" در سال ۱۳۹۱ و کد ۹۱۰۸۳۰۱۶۱ است که با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی گلستان اجرا شده است که نویسندگان از همکاری آن معاونت کمال تشکر و قدردانی را دارند.

References

1. Dai R, Chen J, Lin J, Xiao S, Chen S, Deng Y. Reduction of nitro phenols using nitroreductase from E. coli in the presence of NADH. J Hazard Mater 2009; 170(1): 141-143.
2. Agency for Toxic Substances and Disease Registry A (ATSDR). Toxicological Profile for Dinitrophenols. Atlanta: Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, 1995 .
3. Shen J, Zhang J, Zuo Y, Wang L, Sun X, Li J, et al. Biodegradation of 2, 4, 6-trinitrophenol by Rhodococcus sp. isolated from a picric acid-contaminated soil. J Hazard Mater 2009; 163(2-3): 1199-206
4. Wang H-L, Liang W-Z, Zhang Q, Jiang W-F. Solar-light-assisted Fenton oxidation of 2, 4-dinitrophenol (DNP) using Al 2 O 3-supported Fe (III)-5-sulfosalicylic acid (ssal) complex as catalyst. Chemical Engineering Journal 2010; 164(1): 115-120.
5. Ahmadimoghaddam M, Mesdaghinia A, Naddafi K, Nasseri S, Mahvi A, Vaezi F, et al. Degradation of 2, 4-dinitrophenol by photo fenton process. Asian J Chem 2010; 22(2): 1009-1016.
6. Liu P-P, Zhang J-J, Zhou N-Y. Characterization and mutagenesis of a two-component monooxygenase involved in para-nitrophenol degradation by an Arthrobacter strain. Int Biodeterior Biodegrad 2010; 64(4): 293-299.
7. Pocostales P, Alvarez P, Beltran FJ. Catalytic ozonation promoted by alumina-based catalysts for the removal of some pharmaceutical compounds from water. Chemical Enginearing Journal 2011; 168(3): 1289-1295.
8. Wang LK, Hung YT, Shammas NK. Advanced Physicochemical Treatment Processes: New Jersey: Humana Press; 2010.
9. Rao Y-f, Luo H-j, Wei C-h, Luo L-f. Catalytic ozonation of phenol and oxalic acid with copper-loaded activated carbon. Journal of Central South University of Technology 2010; 17(2): 300-306.
10. 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 .

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-14]

11. Orge CA, Sousa JPS, Gonçalves F, Freire C, Órfão JJM, Pereira MFR. Development of Novel Mesoporous Carbon Materials for the Catalytic Ozonation of Organic Pollutants. Catal Lett 2009; 132(1-2): 1-9.
12. Valdés H, Murillo F, Manoli J, Zaror C. Heterogeneous catalytic ozonation of benzothiazole aqueous solution promoted by volcanic sand. J Hazard Mater 2008; 153(3): 1036-1042.
13. Pratarn W, Pornsiri T, Thanit S, Tawatchai C, Wiwut T. Adsorption and Ozonation Kinetic Model for Phenolic Wastewater Treatment. Chinese J Chem Eng 2011; 19(1): 76-82.
14. Tong S, Shi R, Zhang H, Ma C. Catalytic performance of Fe3O4-CoO/Al2O3 catalyst in ozonation of 2-(2,4-dichlorophenoxy) propionic acid, nitrobenzene and oxalic acid in water. J Environ Sci 2010; 22(10): 1623-1628.
15. Ling W, Qiang Z, Shi Y, Zhang T, Dong B. Fe(III)-loaded activated carbon as catalyst to improve omethoate degradation by ozone in water. Journal of Mollecular Catalysis A: Chemical 2011; 342-343: 23-29.
16. American Public Health Association (APHA), *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21th ed, APHA, AWWA, WEF. USA: Washington DC, (2005).
17. Dadban Shahamat Y, Farzadkia M, Nasseri S, Mahvi AH, Gholami M, Esrafili A. Magnetic heterogeneous catalytic ozonation: a new removal method for phenol in industrial wastewater. J Environ Health Sci Eng 2014; 12(1): 50.
18. Kasprzyk-Hordern B, Ziółek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. Appl Catal B- Environ 2003; 46(4): 639-669.
19. Chiang H-L, Chiang PC, Huang CP. Ozonation of activated carbon and its effects on the adsorption of VOCs exemplified by methylethylketone and benzene. Chemosphere 2002; 47(3): 267-275.
20. Qu X, Zheng J, Zhang Y. Catalytic ozonation of phenolic wastewater with activated carbon fiber in a fluid bed reactor. J Colloid Interf Sci 2007; 309(2): 429-434.
21. Sánchez-Polo M, von Gunten U, Rivera-Utrilla J. Efficiency of activated carbon to transform ozone into OH radicals: Influence of operational parameters. Water Research 2005; 39(14): 3189-3198.
22. Valdés H, Farfán VJ, Manoli JA, Zaror CA. Catalytic ozone aqueous decomposition promoted by natural zeolite and volcanic sand. J Hazard Mater 2009; 165(1-3): 915-922.
23. Beltrán FJ, Rivas FJ, Montero-de-Espinosa R. Mineralization improvement of phenol aqueous solutions through heterogeneous catalytic ozonation. J Chem Technol Biot 2003; 78(12): 1225-1233.
24. Yin H, Zhou Y, Han R, Qiu Y, Ai S, Zhu L. Electrochemical oxidation behavior of 2, 4-dinitrophenol at hydroxylapatite film-modified glassy carbon electrode and its determination in water samples. J Solid State Electr 2012; 16(1): 75-82.
25. Moussavi G, Khosravi R. Preparation and characterization of a biochar from pistachio hull biomass and its catalytic potential for ozonation of water recalcitrant contaminants. Bioresour Technol 2012; 119: 66-71.
26. Zhao L, Ma J, Sun Z-z, Zhai X-d. Catalytic ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb-supported manganese. Appl Catal B-Environ 2008; 83(3-4): 256-264.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-14]

27. Martins RC, Quinta-Ferreira RM. Catalytic ozonation of phenolic acids over a Mn–Ce–O catalyst. Appl Catal B-Environ 2009; 90(1): 268-77.
28. Liu Z-Q, Ma J, Cui Y-H, Zhao L, Zhang B-P. Factors affecting the catalytic activity of multi-walled carbon nanotube for ozonation of oxalic acid. Sep Purif Technol 2011; 78(2): 147-153.
29. Bhatnagar A, Hogland W, Marques M, Sillanpää M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. Chem Eng J 2013; 219: 499-511.
30. Subbaramaiah V, Srivastava VC, Mall ID. Catalytic wet peroxidation of pyridine bearing wastewater by cerium supported SBA-15. J Hazard Mater 2013; 248-249: 355-363.
31. Chaichanawong J, Yamamoto T, Ohmori T. Enhancement effect of carbon adsorbent on ozonation of aqueous phenol. J Hazard Mater 2010; 175(1-3): 673-679.
32. Altenor S, Carene B, Emmanuel E, Lambert J, Ehrhardt J-J, Gaspard S. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. J Hazard Mater 2009; 165(1): 1029-1039.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-14]