

# استفاده از روش اکسیداسیون پیشرفته فنتون جهت تصفیه پسابهای حاوی

## آلاینده‌های نفتی

فریبا استوار<sup>۱</sup>، ناصر صمدی<sup>۱\*</sup>، رضا انصاری<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>گروه شیمی تجزیه-فیزیک و کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، آذربایجان غربی، ایران

<sup>۲</sup>گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گیلان، رشت، گیلان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۹/۱۱/۲۷

تاریخ تصحیح: ۹۹/۱۱/۰۷

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۸/۲۵

### چکیده

در این پژوهش، از فرآیند اکسیداسیون پیشرفته به روش فنتون، به عنوان روش تصفیه شیمیایی نوین استفاده شد. در فرآیند تصفیه فنتون،  $pH$  واکنش، غلظت کاتالیزور آهن (II)، غلظت اکسنده هیدروژن پراکسید و زمان انجام واکنش چهار پارامتر اصلی و تعیین کننده راندمان تصفیه می‌باشند. تأثیر هر یک از این پارامترها در فرآیند تصفیه بسیار مهم است. بنابراین جهت رسیدن به راندمان مطلوب و به حداقل رساندن هزینه تصفیه باید مقدار بهینه هر یک از پارامترها تعیین شود. نتایج نشان داد که بهترین  $pH$  برای روش فنتون در حذف کدورت و  $COD$  در  $pH$  برابر ۳ می‌باشد و بالاترین راندمان حذف  $COD$  و کدورت در غلظت کاتالیزور  $250\text{ mg/L}$ ، غلظت اکسنده  $50\text{ mg/L}$  و زمان انجام واکنش ۴۰ دقیقه به ترتیب با مقادیر ۸۹ و ۹۵ درصد بدست آمد که به عنوان شرایط بهینه انتخاب گردید. همچنین، بررسی مدل‌های سینتیکی جهت یافتن سرعت واکنش نیز نشان داد که مدل سینتیکی Behnajady– Modirshahla–Ghanbery (BMG) مطابقت بیشتری نسبت به مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم دارد و دارای ضریب همبستگی ۰/۹۹۳۸ می‌باشد. در نتیجه، میتوان از فرآیند فنتون، به عنوان روشی جهت تصفیه پساب‌های حاوی آلاینده نفتی استفاده نمود.

**کلمات کلیدی:** پساب نفتی، آلاینده، روش فنتون،  $COD$ ، کدورت، سینتیک.

### ۱- مقدمه

امروزه کمبود آب یکی از مهم‌ترین دغدغه‌های بشر به‌ویژه در مناطق گرم و خشک می‌باشد. کشور ما نیز از نظر جغرافیایی در منطقه‌ای گرم و خشک واقع شده است بطوریکه بیش از ۶۰ درصد کشور دارای آب و هوای گرم و خشک می‌باشد، به‌گونه‌ای که متوسط میزان بارندگی در بسیاری از مناطق آن کمتر از مقدار میانگین جهانی می‌باشد؛ به همین جهت بحران کم‌آبی یا بی‌آبی در هر چند سال یک‌بار وضعیت بغرنجی در کشور ایجاد می‌کند، لذا می‌توان کمبود آب را به عنوان یکی از مسائل و مشکلات جدی کشور در حال حاضر به حساب آورد. از این رو توجه کافی به تصفیه آب و فاضلاب دارای اهمیت بسیاری می‌باشد [۱،۲].

یکی از منابع فراوانی که می‌توان با تصفیه مناسب، آن را تبدیل به آب مورد استفاده برای مصارف صنعتی یا کشاورزی نمود و توانان از ورود آلودگی‌های بسیار مضر به طبیعت جلوگیری کرد، تصفیه پساب نفتی آب همراه (PW)<sup>۱</sup> حاوی آلاینده‌های نفتی می‌باشد. این پساب حاوی مجموعه‌ای از ترکیبات از جمله نرمال آلکان (TNA)، هیدروکربن‌های آروماتیکی چند حلقه‌ای - (PAHs) و تک حلقه‌ای، انواع ترکیبات آلیفاتیک، انواع مختلف ترکیبات معدنی، انواع ترکیبات رادیواکتیو، بنزن‌ها و فنل‌ها است [۳-۵]. غلظت نمک فاضلاب نفتی از دامنه بسیار کم تا ۳۰۰۰۰۰ mg/L متغیر می‌باشد. پساب نفتی دارای غلظت کربن آلی کل (TOC) بین ۱۵ تا ۱۵۰۰ mg/L و غلظت نفت و چربی (O&G) بین ۲ تا ۶۶۵ میلی گرم در لیتر می‌باشد. برای حذف ترکیبات هیدروکربنی، برخی روش‌های فیزیکی و شیمیایی نظیر حذف آلاینده‌ها به روش فتوالکتروکاتالیتیک، جذب سطحی [۶]، هیدروسیکلونها و انعقاد و لخته‌سازی [۷] مورد بررسی قرار گرفته اند. اغلب این روش‌ها تنها مناسب برای پیش تصفیه بوده و لذا به منظور مصرف مجدد و یا تخلیه به منابع پذیرنده مشخص نیاز به تصفیه تکمیلی و موثر خاص خود دارند [۵،۸].

از فرآیندهای بکار برده شده جهت تصفیه پساب‌های نفتی، می‌توان به فرآیندهای شناورسازی، جذب سطحی، انعقاد و لخته‌سازی، بیولوژیکی و غشائی اشاره نمود [۹]. Beyer و همکارانش از فرآیند شناورسازی جهت حذف آلاینده‌های آلی از پساب نفتی به عنوان پیش تصفیه استفاده کرده و دریافتند که مقادیر TOC و COD به ترتیب به ۱۱۵ mg/L و ۵۹۵ mg/L کاهش می‌یابد [۱۰]. استفاده از فرآیند جذب سطحی نیز توسط Halim و همکارانش انجام شد و با استفاده از کربن فعال کامپوزیت و زئولیت، به ترتیب ظرفیت جذب‌های ۳۷/۸۸ mg/g، ۲۲/۹۹ mg/g و ۲/۳۵ mg/g بدست آمد [۱۱]. در بررسی دیگری، Zhou و همکارانش با استفاده از فرآیند انعقاد و لخته‌سازی در حضور منعقدکننده‌های مختلف مانند  $FeCl_3$ ، توانستند ۹۷ ذرات معلق در پساب نفتی را از بین ببرند [۱۲]. همچنین، استفاده از فرآیندهای بیولوژیکی نیز در تصفیه پساب‌های نفتی استفاده زیادی می‌شود. Freire و همکارانش فاضلاب مخلوط ۴۵-۱۰ درصدی از پساب نفتی آب همراه (COD > 2000 mg/L TDS > 35000) را به کمک راکتور SBR دو لیتری طی چرخه‌های زمانی ۲۴ ساعته مورد بررسی قرار دادند. آنها درصد حذف COD را با درصد رقیق‌سازی ۴۵ و ۳۵ درصد (حجمی/حجمی) ۵۰-۳۰ درصد به دست آوردند و دریافتند که مواد آلی موجود در آب همراه دلیل اصلی راندمان متوسط در نتایج موجود است. لجن فعال نیز یک فرآیند متداول بیولوژیکی برای تصفیه فاضلاب است [۱۳]. در پژوهشی دیگر، COD آب همراه، کل هیدروکربن‌های نفتی (TPH) و TDS قبل از ورود به لجن فعال به ترتیب ۴۳۱، ۱۲۶ mg/L و ۳۵۰۰۰ mg/L بودند. در یک تانک هوادهی از میکروارگانیسم‌هایی در طبیعت وجود دارند استفاده گشت و واحد تصفیه لجن فعال توانست حذف TPH را تا ۹۸-۹۹٪ در زمان بارگذاری (SRT) ۲۰ روزه انجام دهد [۱۴].

اکسیداسیون پیشرفته اصولاً به روش‌هایی اطلاق می‌گردد که با تولید رادیکال‌های اکسیژن به تخریب ترکیبات آلی می‌پردازد.

<sup>۱</sup> Produced Water

در این روش‌ها با استفاده از اکسیدکننده‌های قوی، کاتالیست‌ها، تابش اشعه و همچنین ازن به تصفیه فاضلاب می‌پردازند. فرآیند فنتون به دلیل هزینه عملیاتی پایین نسبت به سایر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، سمیت کم یون آهن و هیدروژن پراکسید، تکنولوژی ساده، امکان کاربرد آن در دما و فشار محیط، زیست سازگاری بالا، مدت‌زمان کم فرآیند و مصرف پایین انرژی آن، بطور گسترده‌ای جهت کاهش مقادیر آلاینده‌ی بالا مورد توجه قرار بگیرد [۱۵]. واکنش فنتون در محیط اسیدی انجام می‌گیرد و pH مطلوب جهت انجام این واکنش ۲/۸-۳ می‌باشد. فرآیند فنتون بر مبنای انتقال الکترون بین  $H_2O_2$  و یک یون فلزی (عموماً یون آهن) که به‌عنوان کاتالیزور همگن عمل می‌کند، تعریف می‌گردد. بر اساس مکانیسم Walling C. and Kato S در محیط اسیدی در اثر واکنش هیدروژن پراکسید با یون فرو یا فروس، مکانیسم اکسایش کاهش فرآیند فنتون به شرح زیر است. بر اساس این مکانیسم رادیکال OH تولیدشده با حمله به مواد آلی (RH) موجب تخریب آن‌ها می‌گردد [۱۶-۱۸]. روابط شیمیایی فرآیند فنتون در روابط ۱ تا ۴ نشان داده شده است.



از فرآیند فنتون جهت تخریب رنگ در پساب‌های رنگی، تصفیه پساب تن ماهی و پساب‌های گوناگون استفاده شده است. به عنوان مثال در پژوهشی، استفاده از فرآیند فنتون جهت تصفیه پساب صنایع کنسرو ماهی نشان داد که با استفاده از فرآیند فنتون، راندمان حذف COD برابر ۶۸٪ با COD اولیه حدود ۲۵۰۰ mg/L و نسبت ۱:۱ از  $H_2O_2 / Fe^{2+}$  در غلظت mg/L ۴۰۰ و زمان واکنش ۶۰ دقیقه حاصل شد [۱۹]. در پژوهشی دیگر، از فرآیند اکسیداسیون فنتون در مقیاس آزمایشگاهی جهت تصفیه مواد روغنی سنتزی از آب استفاده شد، مقدار COD پساب نفتی از ۸۰۰ میلی‌گرم در لیتر به ۹۶ میلی‌گرم در لیتر رسید و راندمان ۸۸ درصدی حاصل شد. در این فرآیند از آهن (II) سولفات به‌عنوان کاتالیزور استفاده گردید. سایر شرایط عملیاتی برای فرآیند در محدوده pH بین ۶ تا ۷، غلظت آهن و هیدروژن پراکسید به ترتیب ۴۰۰ و ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر، و زمان اکسیداسیون ۱۸۰ دقیقه بود [۲۰].

در این پژوهش، از فرآیند اکسیداسیون پیشرفته به روش فنتون جهت تصفیه پساب حاوی آلاینده‌های نفتی استفاده شد و تاثیر پارامترهای موثر بر فرآیند مانند غلظت اکسنده و کاتالیزور، اثر pH اولیه و زمان واکنش بررسی گردید. سپس خروجی تصفیه شده آنالیز گردید و مقدار COD و کدورت باقی‌مانده در پساب اندازه‌گیری شد.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد و روشها

مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش، دارای خلوص آزمایشگاهی و از نظر تجاری در دسترس بودند. این مواد شامل اسیدسولفوریک ( $H_2SO_4$ )، کلسیم هیدروکسید ( $Ca(OH)_2$ )، پلی آکریل آمید، سدیم هیدروکسید (NaOH)، نقره (I) سولفات ( $Ag_2SO_4$ )، جیوه (II) سولفات ( $HgSO_4$ )، پتاسیم دی کرومات ( $K_2Cr_2O_7$ )، آهن (II) سولفات ۷ آبه ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) و هیدروژن پراکسید (30%  $H_2O_2$ ) بودند که از کمپانی مرک خریداری شدند.

برای اندازه گیری COD از دستگاه COD راکتور مدل AQUA LYTIC AL 125 و COD متر مدل AQUA LYTIC AL 250، جهت انجام فرآیند اکسیداسیون پیشرفته از دستگاه همزن مغناطیسی و راکتور، برای اندازه گیری pH از pH متر پرتابل مولتی پارامتر مدل AQUA LYTIC AL 610 و ترازو مدل ELECTRONIC BALANCE HR 120i با حساسیت  $0.001$  g و دقت چهار رقم اعشار استفاده شد. آنالیز کدورت باقیمانده در نمونه پساب نیز با استفاده از دستگاه کدورت سنچ مدل Hanna انجام گرفت.

## ۲-۲- روش تصفیه فنتون

در این پژوهش، از پساب واقعی آب همراه نفتی گرفته شده از شرکت نفت استفاده گردید و تأثیر پارامترهای موثر بر فرآیند فنتون مانند pH، غلظت  $H_2O_2$ ، غلظت کاتالیست آهن و زمان انجام واکنش تعیین شد. بدین ترتیب که ابتدا با ثابت نگه داشتن مقدار کاتالیست ( $Fe^{2+}$ ) و با تنظیم pH بهینه (مقادیر pH اسیدی همواره بهترین عملکرد را دارد) [۱۵] و زمان واکنش با تغییر میزان  $H_2O_2$ ، مقدار بهینه  $H_2O_2$  بدست آمد. سپس در مرحله بعد، با ثابت نگه داشتن مقادیر  $H_2O_2$  و pH در تمامی نمونه‌ها و تغییر دادن میزان کاتالیست آهن در ظروف، مقدار بهینه آن تعیین شد. جهت بهینه‌سازی فرآیند فنتون، حجم مشخصی از نمونه فاضلاب (۵۰۰ میلی لیتر) مورد بررسی قرار گرفت. فرآیند در فشار اتمسفری و در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد انجام شد. با توجه به pH اولیه فاضلاب، نمونه‌ها با محلول اسید سولفوریک رقیق (۰/۱ و ۱ مولار) اسیدی شد و به pH مطلوب رسید. در ادامه، نمونه‌ها به کمک دستگاه جارتست با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه مختلط شد. پس از سپری شدن مدت زمان آزمایش، محلول NaOH (۰/۱ و ۱ مولار) به محلول افزوده شد تا pH محلول به بالای ۸ رسیده و در نتیجه واکنش فنتون به اتمام برسد [۲۱].

## ۲-۳- سینتیک واکنش

جهت بررسی مکانیسم فرآیند تصفیه و کنترل بالقوه سرعت انتقال جرم و واکنش شیمیایی در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون، داده‌های تجربی فرآیند تصفیه پساب حاوی آلاینده‌های نفتی با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل سینتیکی Behnajady- Modirshahla-Ghanbery (BMG) مورد بررسی قرار گرفتند. در معادله شبه مرتبه اول فرض

می‌شود که تمام آلاینده‌های موجود در پساب نفتی فقط در یک مرحله معدنی می‌شوند، جایی که افزودن  $\text{OH}^\ominus$  منجر به تولید محصولات نهایی می‌شود ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) [۲۲]:



در معادله شبه مرتبه دوم دو مرحله‌ای بودن تخریب آلاینده‌ها و تبدیل آنها به آلاینده‌های معدنی را نشان می‌دهد و معادله BMG بدین معناست که اکسیداسیون ترکیبات آلی توسط فرآیندهای Fenton با استفاده از  $\text{Fe}^{2+}$  به عنوان کاتالیزور معمولاً طی دو مرحله انجام می‌شود: یک مرحله سریع و یک مرحله بسیار کندتر. مرحله سریع به یک واکنش بین  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{H}_2\text{O}_2$  نسبت داده می‌شود، در حالی که مرحله دوم با سرعت کمتر به دلیل تجمع  $\text{Fe}^{3+}$  و بازیابی کمتر  $\text{Fe}^{2+}$  توسط  $\text{H}_2\text{O}_2$  است. معادلات ۶ تا ۸ به ترتیب مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل BMG را نشان می‌دهد [۲۳-۲۸].

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = K_1 \cdot t \quad (6)$$

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = K_2 \cdot t \quad (7)$$

$$\frac{t}{1 - (C_t / C_0)} = m + b \cdot t \quad (8)$$

در معادلات ۶ تا ۸،  $C_t$  و  $C_0$  به ترتیب غلظت COD (میلی گرم در لیتر) پساب نفتی را در ابتدای فرآیند ( $t=0$ ) و زمان ثانویه نشان می‌دهند.  $k_1$  ثابت جنبشی مدل شبه مرتبه اول ( $\text{min}^{-1}$ ) و  $k_2$  ثابت جنبشی مدل شبه مرتبه دوم ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) است. همچنین،  $m$  (min) و  $b$ ، دو ثابت مشخصه مدل جنبشی BMG هستند که نشان دهنده رابطه بین ظرفیت اکسیداسیون و سینتیک واکنش می‌باشند.

### ۳- بحث و نتیجه گیری

#### ۳-۱- شناسایی ترکیبات پساب حاوی آلاینده‌های نفتی

پساب نفتی مورد بررسی، پساب واقعی گرفته شده از شرکت نفت مناطق نفت خیز جنوب کشور می‌باشد که پس از نمونه برداری، با تثبیت نمونه و نگهداری در دمای  $4^\circ\text{C}$  به آزمایشگاه منتقل شد و مورد آزمون قرار گرفت. به منظور مشخص نمودن خصوصیات پساب نفتی، آنالیز اولیه پساب انجام گرفت. نتایج آنالیز اولیه نمونه پساب و آنالیز GC-MS پساب خام نفتی مورد بررسی به ترتیب در جدول ۳-۱ و ۳-۲ نشان داده شده است.

جدول ۳-۱ ترکیبات موجود در نمونه پساب حاوی آلاینده‌های نفتی

ردیف	پارامتر	مقدار اندازه‌گیری شده	واحد
۱	pH	۵/۸۰	-
۲	هدایت	۳۸/۵	mS
۳	TSS	۱۸۶۰	mg/L
۴	BOD <sub>5</sub>	۹۱۲	mg/L
۵	کدورت	۷۵	NTU
۶	COD	۱۹۵۰	mg/L

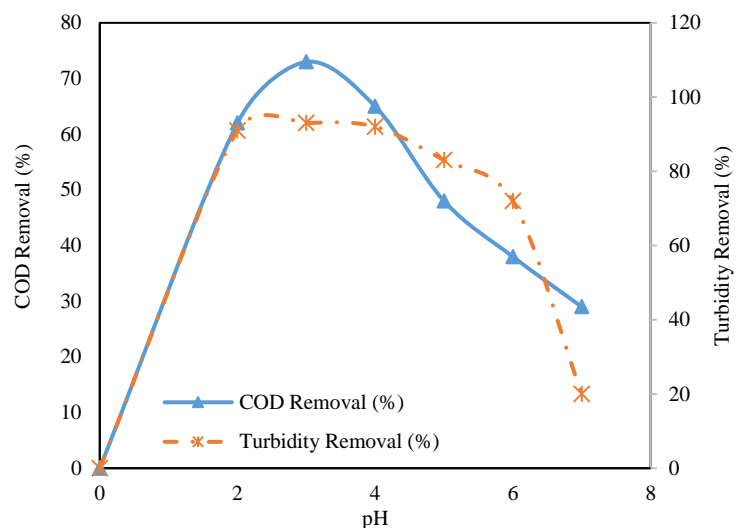
جدول ۴-۱ آنالیز GC-MS نمونه پساب نفتی

ردیف	نام ترکیبات	مقدار	واحد	ردیف	نام ترکیبات	مقدار	واحد
۱	بنزن	<۱۰	ppb	۲۱	Benzo(g,h,i)Perylene	<۱	ppb
۲	تولونن	۶۵	ppb	۲۲	Indeno(1,2,3-cd)Pyrene	<۱	ppb
۳	انیل بنزن	<۱۰	ppb	۲۳	Decane	۱/۲	ppm
۴	متا، پارا-زایلن	<۱۰	ppb	۲۴	Undecane	۲/۴	ppm
۵	ارتو-زایلن	۲۴	ppb	۲۵	Dodecane	۲/۳	ppm
۶	فنل	<۱۰	ppb	۲۶	Tridecane	۳/۰	ppm
۷	نفتالن	۳۵	ppb	۲۷	Tetradecane	۲/۸	ppm
۸	Acenaphylen	۱۵	ppb	۲۸	Pentadecane	۳/۸	ppm
۹	Acenaphten	۴	ppb	۲۹	Hexadecane	۳/۵	ppm
۱۰	Florene	<۱	ppb	۳۰	Heptadecane	۳/۰	ppm
۱۱	Phenanthrene	<۱	ppb	۳۱	Octadecane	۳/۲	ppm
۱۲	Anthracene	<۱	ppb	۳۲	Nonadecane	۲/۸	ppm
۱۳	Fluorantene	<۱	ppb	۳۳	Eicosane	۳/۰	ppm
۱۴	Pyrene	<۱	ppb	۳۴	Heneicosane	۲/۷	ppm
۱۵	Benzo(a)ant	<۱	ppb	۳۵	Docosane	۲/۴	ppm
۱۶	Chrysene	<۱	ppb	۳۶	Tricosane	۲/۱	ppm
۱۷	B(b)F	<۱	ppb	۳۷	Tetracosane	۲/۰	ppm
۱۸	B(k)F	<۱	ppb	۳۸	Pentacosane	۲/۰	ppm
۱۹	B(a)P	<۱	ppb	۳۹	TPH(total petroleum Hydrocarbons)	۶۳/۲	ppm
۲۰	Dibenzo(a,h)Anthracene	<۱	ppb				

### ۳-۲- بررسی اثر عوامل موثر بر فرآیند تصفیه فنتون

#### ۳-۲-۱- تأثیر pH

pH به‌عنوان یکی از مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار بر عملکرد فرآیند فنتون یاد می‌شود [۲۹]. به‌منظور دستیابی به حداکثر میزان رادیکال هیدروکسیل تولیدی در فرآیند فنتون، لازم است تا محیط اسیدی فراهم گردد. لذا این عامل نقش کلیدی در کنترل فعالیت کاتالیستی گونه‌های آهن و پایداری H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ایفا می‌کند [۳۰]. نتایج بررسی اثر pH در غلظت‌های ثابت هیدروژن پروکسید برابر ۵۰۰ mg/L، آهن دو ظرفیتی ۲۵۰ mg/L، مدت زمان واکنش ۴۰ دقیقه و دمای محیط برای راندمان حذف COD و کدورت پساب نفتی در شکل ۳-۱ نشان داده شده است.



شکل ۳-۱: تأثیر pH بر راندمان حذف COD و کدورت (غلظت یون  $Fe^{2+}$ : ۲۵۰ mg/L، غلظت  $H_2O_2$ : ۵۰۰ mg/L، زمان: ۴۰ min، دما: K (۲۷۳)

با توجه به نتایج نشان داده شده در شکل ۳-۱، بیشترین راندمان حذف COD و کدورت در pH اسیدی اتفاق افتاده است. به طور معمول pH ۲/۸ تا ۳ به عنوان pH ایده آل جهت انجام واکنش فنتون شناخته می‌شود [۳۱، ۳۲]. در pH کمتر از ۳، کمپلکس‌های آهن از قبیل  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ ،  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$  و  $[Fe(H_2O)_5OH]^{2+}$  تشکیل می‌شوند، که این کمپلکس‌ها به‌کندی با هیدروژن پراکسید واکنش می‌دهند و موجب کاهش سرعت واکنش فنتون و تقلیل میزان تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شوند [۲۳، ۲۳]. همچنین در pH کمتر از ۳ در حضور غلظت‌های بالای  $H^+$ ، پراکسید هیدروژن حل شده و تبدیل به شکل پایدار یون اکسونیوم  $[H_3O_2]^+$  می‌شوند (واکنش ۹). واکنش‌پذیری یون اکسونیوم با یون آهن بسیار کمتر از پراکسید هیدروژن می‌باشد و در نتیجه این عامل موجب کاهش سرعت واکنش فنتون می‌گردد [۲۳].

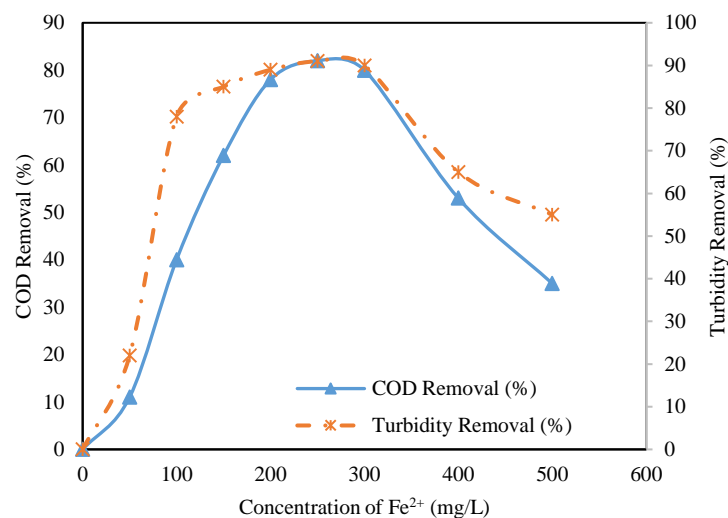


همچنین به دلیل گرفتار شدن رادیکال هیدروکسیل در دام  $H^+$  بر اساس واکنش (۹)، در محیط اسیدی بسیار بالا راندمان حذف کاهش می‌یابد. لذا به‌طور کلی در pH برابر ۳ و یا بالاتر از آن، pH مطلوب فرآیند فنتون انتخاب می‌گردد [۲۴]. بر این اساس، تغییرات pH بر بازده، بدون لحاظ نمودن سایر متغیرها، نشان می‌دهد که بیشترین بازده حذف COD و کدورت در pH=۳ اتفاق می‌افتد. در pH=۳ (محیط اسیدی) گونه‌های کمپلکس  $Fe(OH)^+$  تشکیل می‌شود، که نسبت به گونه‌های غیر کمپلکس آهن در فرآیند اکسیداسیون فنتون از فعالیت بیشتری برخوردار هستند. همان‌طور که مشاهده می‌شود در pH های بالاتر از ۳، راندمان حذف به‌صورت خطی تا pH=۴ کاهش می‌یابد. این کاهش راندمان به دلیل کاهش مقدار کاتالیست آزاد در محلول که ناشی از جایگزین شدن کمپلکس‌های هیدروکسیل از قبیل  $Fe(OH)_3$  به‌جای یون‌های آهن می‌باشد، صورت می‌گیرد [۲۵، ۱۵]. همچنین در حضور  $Fe(OH)_3$ ، هیدروژن پروکسید به اکسیژن و آب تجزیه می‌شود و در نتیجه از میزان قدرت

اکسیداسیون آن کم می‌شود [۲۷]. بر اساس نتایج تحقیقات GUNES در سال ۲۰۰۸ در pH بین ۲/۵ تا ۳ بیشترین حذف COD از فاضلاب آب همراه صورت می‌گیرد. پس از pH=۴ روند تغییرات با شیب ثابتی در حال کاهش می‌باشد. در نتیجه با توجه به بررسی‌های صورت گرفته در pH برابر با ۳ بیشترین راندمان حذف COD و کدورت صورت می‌گیرد.

### ۳-۲-۲- تأثیر غلظت کاتالیزور آهن دو ظرفیتی

مقدار یون آهن دو ظرفیتی به عنوان کاتالیست واکنش، از پارامترهای مهم و تاثیرگذار بر فرآیند فنتون می‌باشد. به طور معمول با افزایش غلظت کاتالیست سرعت تجزیه مواد آلی نیز افزایش می‌یابد [۳۴]. زیرا آهن نقش کاتالیست را در واکنش فنتون دارد و تجزیه پراکسید هیدروژن را تسریع کرده که در نتیجه آن مقدار زیادی رادیکال‌های هیدروکسیل آزاد می‌شود. بررسی اثر مقدار آهن دو ظرفیتی با ثابت نگه داشتن مقدار pH برابر ۳، غلظت هیدروژن پراکسید برابر ۵۰۰ mg/L و زمان واکنش برابر ۴۰ دقیقه، بر راندمان حذف COD و کدورت از پساب نفتی در شکل ۳-۲ نشان داده شده است.



شکل ۳-۲: تأثیر غلظت  $Fe^{2+}$  بر راندمان حذف COD و کدورت (pH: ۳، غلظت  $H_2O_2$ : ۵۰۰ mg/L، زمان: ۴۰ min، دما: ۲۷۳ K)

با توجه به نتایج به دست آمده در شکل ۳-۲، غلظت آهن تأثیر بسزایی بر حذف COD و کدورت دارد و افزایش مقدار بیش از حد آن، باعث کاهش راندمان حذف می‌شود. این امر را می‌توان در تمایل رادیکال‌های هیدروکسیل به انجام واکنش اکسایش-کاهش با  $Fe^{2+}$  و  $H_2O_2$  دنبال کرد. بر اساس شکل‌های ۳ و ۴، افزایش غلظت یون آهن تا غلظت مشخص ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، میزان راندمان حذف COD و کدورت را به ترتیب تا ۸۲٪ و ۹۴٪ افزایش می‌دهد.



در این غلظت میزان تولید رادیکال هیدروکسیل در بالاترین مقدار خود قرار دارد. پس از آن، با افزایش بیش از حد بهینه غلظت آهن، مقدار نمک‌های آهن موجود در محلول زیاد خواهند شد که این امر علاوه بر اینکه موجب افزایش مقدار جامدات محلول می‌شود، سبب واکنش رادیکال‌های هیدروکسیل با یون‌های آهن باقی‌مانده نیز خواهد شد (با توجه به واکنش اصلی فنتون)؛ که

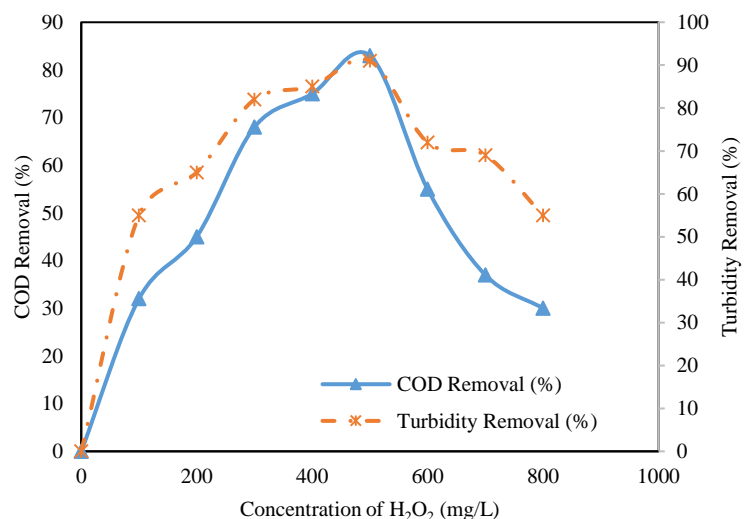


متعاقب این امر تعداد رادیکال‌های آزاد در دسترس کم می‌شود و در نتیجه کاهش راندمان فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون کاهش می‌یابد [۳۵،۳۶].

همچنین افزایش بیش‌ازحد مقدار آهن باعث تشکیل  $Fe(OH)_3$  می‌شود که باعث تولید رنگ قهوه‌ای در پساب می‌گردد. با افزایش غلظت آهن، مطابق با واکنش (۲)، باعث افزایش تولید یون  $OH^-$  می‌شود، که با افزایش  $OH^-$  و واکنش آن با رسوبات تولیدشده باعث یونی شدن رسوبات می‌شود؛ در نتیجه در داخل محلول پراکنده می‌شوند که باعث افزایش رنگ می‌گردد. به همین منظور مقدار بهینه  $250 \text{ mg/L}$ ، کاتالیزور لازم را در اختیار آب‌اکسیژنه قرار داده و با تولید به مقدار کافی از رادیکال هیدروکسیل، بالاترین راندمان حذف COD و کدورت را می‌دهد.

### ۳-۲-۳- تأثیر غلظت اکسیدانت هیدروژن پروکسید

به‌منظور بررسی تأثیر هیدروژن پروکسید بر راندمان حذف و تعیین مقدار بهینه آن، غلظت آن در سطوح مختلف  $800-0 \text{ mg/L}$  مورد ارزیابی قرار گرفت. در بررسی این پارامتر، اثر پارامترهای دیگر ثابت نگه داشته شد. مقدار pH پساب حدود ۳، زمان انجام واکنش، ۴۰ دقیقه و مقدار بهینه کاتالیزور برابر  $250 \text{ mg/L}$  به عنوان مقادیر ثابت در نظر گرفته شد. نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت  $H_2O_2$  بر راندمان حذف COD و کدورت پساب نفتی، در شکل ۳-۳ نشان داده شده است.



شکل ۳-۳: تأثیر غلظت  $H_2O_2$  بر راندمان حذف COD و کدورت (pH: ۳، غلظت یون  $Fe^{2+}$ :  $250 \text{ mg/L}$ ، زمان:  $40 \text{ min}$ ، دما:  $273 \text{ K}$ )

شکل ۳-۳ راندمان حذف COD و کدورت حاصل از بررسی تأثیر غلظت  $H_2O_2$  را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت  $H_2O_2$  تا  $500 \text{ mg/L}$ ، به دلیل افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل راندمان حذف فرآیند در حال افزایش است. به‌طورمعمول با افزایش غلظت اکسیدان سرعت تجزیه مواد آلی نیز افزایش می‌یابد [۳۷،۳۸]. با بررسی تغییرات غلظت هیدروژن پروکسید می‌توان مشاهده نمود که با افزایش غلظت آن تا  $500 \text{ mg/L}$ ، راندمان حذف افزایش می‌یابد، اما پس از آن با افزایش غلظت تا  $800 \text{ mg/L}$ ، روند تغییرات با شیب زیادی در حال کاهش است به‌طوری‌که تأثیر محسوسی بر بازده دارد. با

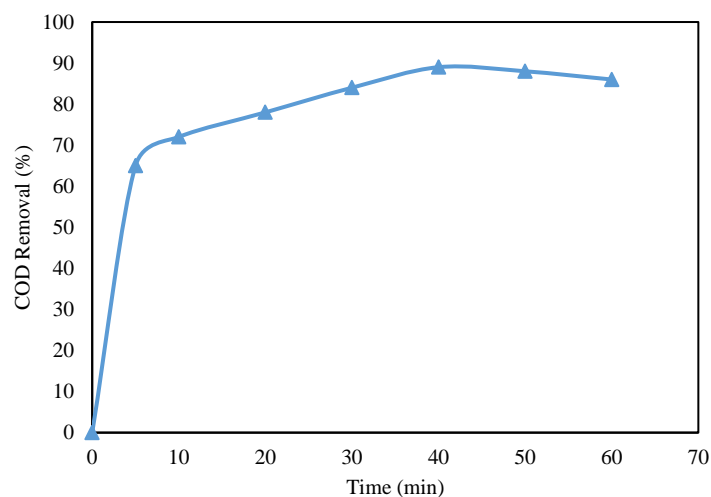
افزایش غلظت تا  $800 \text{ mg/L}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  به‌عنوان رادیکال خوار عمل نموده و در اثر واکنش با رادیکال هیدروکسیل، بر اساس واکنش ۱۰ و ۱۱، موجب تشکیل رادیکال هیدروپروکسیل می‌شوند و به‌اصطلاح پدیده مهار به وجود می‌آید، که رادیکال در مقایسه با رادیکال هیدروکسیل از قابلیت اکسیدکنندگی کمتر و عمر بیشتری برخوردار است [۳۹]. به‌علاوه رادیکال قادر است که با رادیکال هیدروکسیل واکنش دهد که در نتیجه باعث کاهش بازده فرآیند اکسیداسیون پیشرفته می‌شود [۴۰، ۴۱].



از طرفی  $\text{H}_2\text{O}_2$  باقیمانده نیز باعث افزایش مقدار COD می‌شود به‌خصوص زمانی که روش تعیین COD نمونه بر پایه کرومات باشد. براساس تحقیقات صورت گرفته توسط Talinli and Anderson در سال ۱۹۹۲ به‌منظور بررسی تأثیر  $\text{H}_2\text{O}_2$  بر مقدار COD، دریافتند که بین غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$  و مقدار COD یک رابطه خطی وجود دارد. هر ۱ میلی‌گرم بر لیتر از  $\text{H}_2\text{O}_2$  معادل COD  $0.43 \text{ g/L}$  است. نتایج تحقیقات مشابه نیز تأثیر غلظت‌های اکسیدان و آهن را در حذف انواع ترکیبات آلی تأیید نموده است [۴۲-۴۴].

### ۳-۲-۴- تأثیر مدت زمان واکنش

زمان واکنش یکی از مهم‌ترین متغیرهای تأثیرگذار بر طراحی و عملکرد هر فرآیند شیمیایی و از جمله فرآیند اکسیداسیون است. در واقع زمان واکنش، زمان مورد نیاز برای رسیدن به اهداف تصفیه مورد نظر است. شکل ۳-۴ تأثیر مدت زمان واکنش بر کارایی حذف COD را در شرایط بهینه هیدروژن پروکسید، آهن دو ظرفیتی و pH نشان می‌دهد. بهینه‌سازی زمان در واکنش‌های حذف، باعث صرفه‌جویی در هزینه‌های بهره‌برداری و انرژی مصرفی می‌شود.

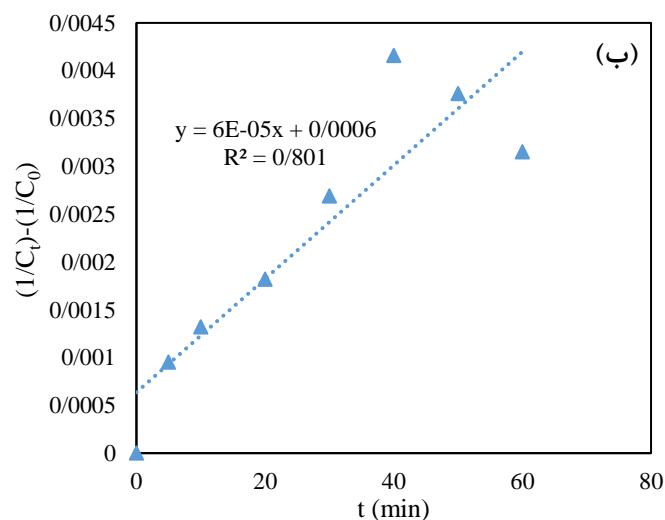
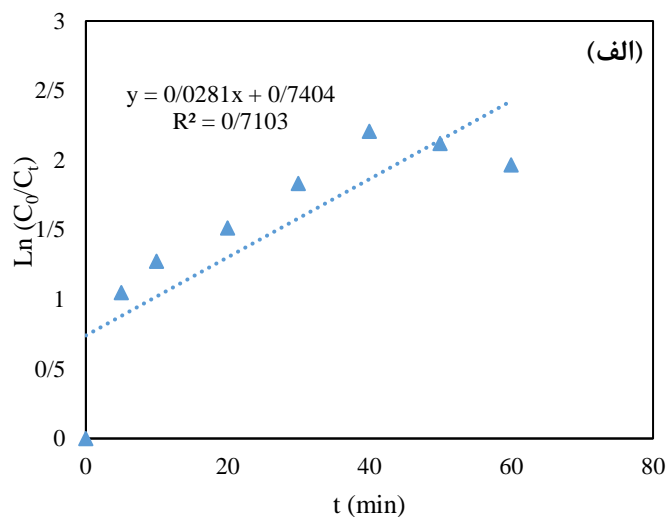


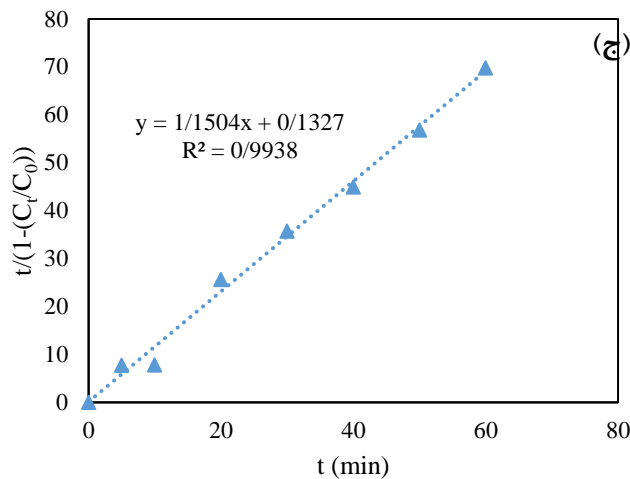
شکل ۳-۴: تأثیر مدت زمان واکنش بر راندمان حذف COD و کدورت (pH: ۳، غلظت یون  $\text{Fe}^{2+}$ :  $250 \text{ mg/L}$ ، غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $500 \text{ mg/L}$ ، دما:  $273 \text{ K}$ )

با توجه به شکل ۳-۴، افزایش زمان انجام واکنش، سبب افزایش راندمان حذف می شود. به طور کلی با افزایش مدت زمان واکنش، بر اثر مدت تماس بیشتر هیدروژن پروکسید و یون های آهن رادیکال هیدروکسیل بیشتری تولید می شود [۴۵،۴۶]. همان طور که مشاهده می شود، در زمان های اولیه میزان حذف COD به دلیل تخریب و تجزیه رادیکال های هیدروکسیل بسیار پایین است و با گذشت زمان تغییرات با شیب ثابتی صورت می گیرد. بنابراین می توان گفت که زمان واکنش بهینه برای این فرآیند ۴۰ دقیقه است.

### ۳-۳ مدل های سینتیکی

فرآیند تخریب مواد آلی در طی فرآیند فنتون را می توان با استفاده از سینتیک واکنش تفسیر نمود. در این مطالعه، مدل های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل BMG با استفاده از معادلات ۵ تا ۷ مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفتند. در گزارش های برخی از محققان نشان داده شده که مدل BMG تخریب فرآیندهای Fenton را به طور موثر پیش بینی کرده است [۴۷-۵۰]. نتایج حاصل از این بررسی در شکل های ۳-۵ تا ۳-۷ و داده های حاصل در جدول ۳-۲ نشان داده شده است.





شکل ۳-۵: مدل‌های سینتیکی تخریب COD در فرایند فنتون (الف) شبه مرتبه اول، (ب) شبه مرتبه دوم، (ج) مدل BMG

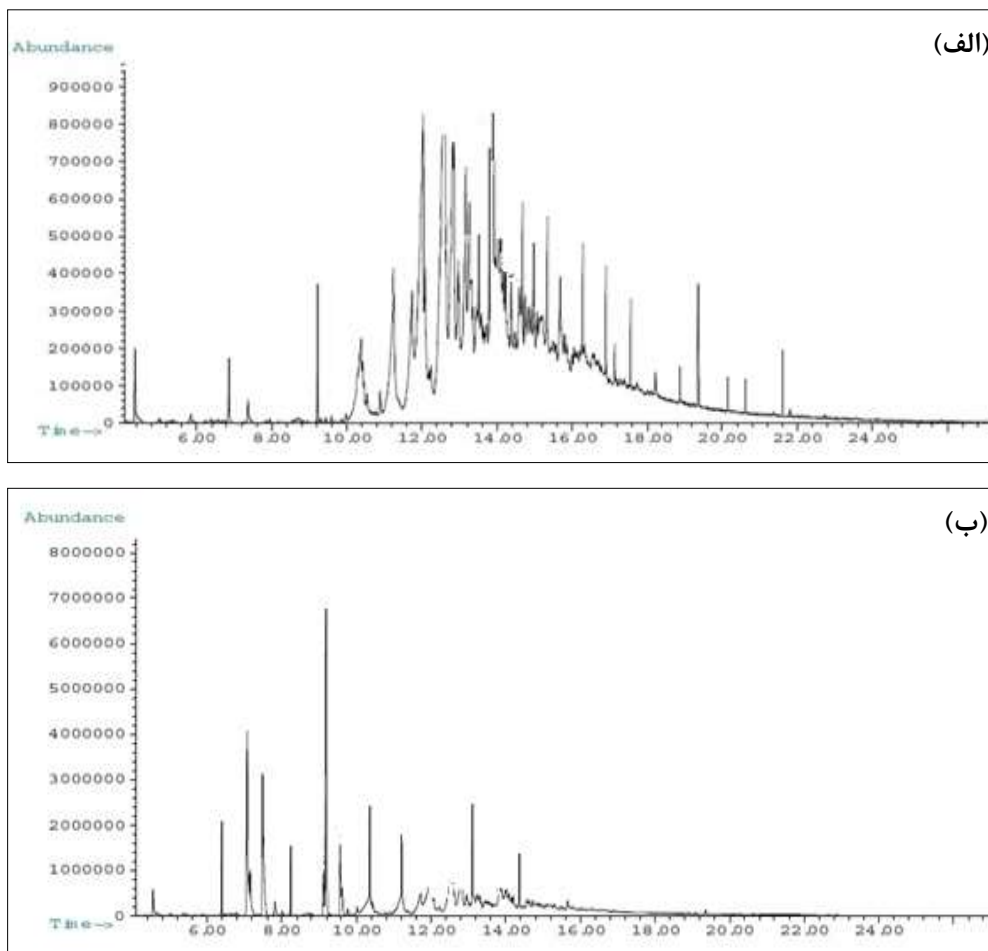
جدول ۳-۲: داده‌های حاصل از بررسی مدل‌های سینتیکی فرآیند تصفیه فنتون پساب نفتی

فرآیند فنتون	مدل سینتیکی
۰/۲۸۱ ۰/۷۱۰۳	شبه مرتبه اول K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> ) R <sup>2</sup>
	شبه مرتبه دوم K <sub>2</sub> (L.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) R <sup>2</sup>
۶× ۱۰ <sup>-۵</sup> ۰/۸۰۱	شبه مرتبه دوم K <sub>2</sub> (L.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) R <sup>2</sup>
۷/۵۴ ۰/۸۷ ۰/۹۹۳۸	مدل سینتیکی BMG 1/m (min <sup>-1</sup> ) 1/b R <sup>2</sup>

داده های تجربی نشان داده شده در شکل ۳-۵ و جدول ۳-۲، یک واکنش سریع را نشان می دهد که با گذشت زمان، از سرعت تصفیه کاسته شده و تفاوت راندمان حذف COD نامحسوس می شود. با توجه به داده‌های نشان داده شده در جدول ۳-۲، داده های تجربی از مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول یا شبه درجه دوم مدل تبعیت کمتری نسبت به مدل BMG داشته به طوریکه، ضرایب همبستگی در مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به ترتیب ۰/۷۱۰۳ و ۰/۸۰۱ می باشد؛ اما ضریب همبستگی مدل جنبشی BMG برابر ۰/۹۹۳۸ شده است. همچنین، مقادیر 1/m و 1/b که ثابتهای سرعت مدل سینتیکی BMG می باشد؛ بالاتر از مقادیر ثابتهای سرعت مدل‌های شبه مرتبه اول (k<sub>1</sub>) و مدل شبه مرتبه دوم (k<sub>2</sub>) می باشد. 1/b نشان دهنده حداکثر تبدیل نظری است که می تواند پس از یک زمان واکنش بسیار طولانی یا بی نهایت حاصل شود، و به عنوان حداکثر ظرفیت اکسیداسیون نامگذاری می شود و 1/m مربوط به میزان تخریب اولیه می باشد که در این فرآیند مقادیر 1/b و 1/m به ترتیب ۰/۸۷ و ۷/۵۴ بدست آمد. در نتیجه، مدل BMG بیانگر سینتیک واکنش فنتون بوده و در بسیاری از مطالعات گذشته نیز، تبعیت فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فنتون از مدل BMG ثابت شده است [۴۷، ۵۱، ۵۲].

## ۳-۴ نتایج آزمون GC-MS نمونه پساب نفتی

پس از دستیابی به حداکثر راندمان تصفیه پساب نفتی به روش اکسیداسیون پیشرفته فنتون در شرایط عملیاتی pH برابر ۳، غلظت اکسنده هیدروژن پراکسید برابر ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت کاتالیزور  $Fe^{2+}$  برابر ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر، نسبت اکسنده به کاتالیزور برابر ۲:۱ و زمان واکنش ۴۰ دقیقه، ترکیبات PAH در نمونه پساب نفتی قبل و بعد از تصفیه مورد آنالیز GC-MS قرار گرفت و میزان آلاینده‌ها بررسی شد. نتایج قبل و پس از تصفیه، به ترتیب در شکل ۳-۶ الف و ب نشان داده شده است.



شکل ۳-۶: طیف GC/MS ترکیبات PAH (الف) قبل از تصفیه، (ب) بعد از تصفیه

گستره پیک‌ها در شکل ۳-۶ الف، حکایت از وجود تنوع ترکیبات هیدروکربنی در داخل نمونه آب نفتی دارد. بعد از فرآیند فنتون در شکل ۴-۳ ب، مشخص است که مقدار ترکیبات حلقوی کاهش یافته‌اند. هدف از این آزمایش شناسایی اجزای آلی در آب نفتی قبل از تصفیه و پس از تصفیه به روش فنتون است. محصولات حد واسط و محصولات جانبی در این آزمایش شامل اتم‌های اکسیژن هستند. در این آزمایش مشخص شد که محصولات حد واسط و محصولات جانبی در خروجی فرآیند فنتون، عمدتاً اسیدها بودند که لزوم تنظیم pH در انتهای فرایند را ایجاد می‌کند. این پدیده به دلیل واکنش اجزای نمونه‌ها و گونه‌های رادیکالی حاصل از شکستن  $H_2O_2$  با آب یا ترکیبات آلی اتفاق می‌افتد. به عبارتی فرآیند فنتون باعث ایجاد محصولات جانبی می‌شود که

امکان وجود محصولات جانبی هم‌تا در نمونه اول وجود دارد. لذا امکان وقوع گونه‌های حد واسط به همراه محصولات جانبی در ازن‌زنی وجود دارد که نوع آنها با توجه به طول زمان ازن‌زنی متفاوت است.

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، جهت بررسی تصفیه پذیری نمونه پساب حاوی آلاینده‌های نفتی از فرآیند اکسیداسیون پیشرفته به روش فنتون استفاده شد. تاثیر پارامترهای موثر بر این فرآیند، مانند اثر pH، اثر غلظت کاتالیزور آهن دو ظرفیتی، اثر غلظت اکسند هیدروژن پراکسید، و اثر زمان انجام واکنش بررسی گردید. تصفیه پذیری با استفاده از بررسی و آنالیز میزان اکسیژن خواهی شیمیایی (COD) و کدورت انجام گرفت. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که مقادیر بهینه برای فرآیند فنتون تحت شرایط غلظت آهن دو ظرفیتی ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار pH برابر با ۳، غلظت هیدروژن پراکسید ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، و زمان واکنش ۴۰ دقیقه می‌باشد که بر اساس نتایج به‌دست آمده تحت این شرایط راندمان حذف COD و کدورت به ترتیب برابر با ۸۹٪ و ۹۵٪ به دست آمد. بررسی داده‌های سینتیکی نیز نشان داد که مدل BMG مطابقت بهتری نسبت به مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم دارد و دارای ضریب همبستگی ۰/۹۹۳۸ می‌باشد. در نتیجه این نتایج، نشان‌دهنده راندمان بالای روش اکسیداسیون پیشرفته فنتون جهت حذف ترکیبات آلاینده پساب حاوی مواد نفتی می‌باشد و از این روش می‌توان به عنوان روش تصفیه مناسب استفاده نمود.

#### ۵- تقدیر و تشکر

مولفان مقاله از گروه شیمی دانشگاه گیلان و گروه شیمی دانشگاه ارومیه جهت حمایت‌های مالی و معنوی کار پژوهشی حاضر صمیمانه تقدیر و تشکر می‌نمایند.

#### ۶- مراجع

- [1] M. Esmhosseini, S. Solatifar, A. Mirzanejad, N. Solatifar, *J. Of Applied Chemistry*, **3** (2008), 13, in Persian.
- [2] M. Esmhosseini, M. Esmhosseini, S. Solatifar, A. Mirzanejad, N. Solatifar, *J. Of Applied Chemistry*, **5** (2010), 75, in Persian.
- [3] S. Jiménez, M.M. María, A. Marina, F. Enrique, J.M. Jorge, M. Francisco, C. Sandra, *Chemosphere*, **168** (2017) 309.
- [4] S. Jiménez, M. Andreozzi, M.M. Micó, M.G. Álvarez, S. Contreras, *Sci Total Environ*, **666** (2019) 12.
- [5] A. Fakhru'l-Razi, A.R. Pendashteh, L.C. Abdullah, D.R.A. Biak, S.S. Madaeni, Z.Z. Abidin, *J. Hazard. Mater*, **170** (2009) 530.
- [6] A. Hasani, M. Defe Jafari, Z. Hejri, M.Omidvar, *J. Of Applied Chemistry*, **14** (2019), 89, in Persian.
- [7] A. Arabi, J. Mahmoudi, M. Ghadiri, M. Sedaghat, *J. Of Applied Chemistry*, **5** (2010) 33.
- [8] S. Jiménez, M. Micó, M. Arnaldos, F. Medina, S. Contreras, *Chemosphere*, **192** (2018) 186.
- [9] M.A. Al-Ghouti, M.A. Al-Kaabi, M.Y. Ashfaq, D.A. Da'na, *J. Water Process. Eng.* **28** (2019) 222.

- [10] L. Palmer, A. Beyer, J. Stock, *J. Pet. Technol.* **33** (1981) 131.
- [11] N.J. Vickers, *Curr. biol.* **27** (2017) R713-R715.
- [12] F. Zhou, M. Zhao, W. Ni, Y. Dang, C. Pu, F. Lu, *Oilfield Chem.*, **17** (2000) 256.
- [13] D. Freire, M. Cammarota, G. Sant'Anna, *Environ. Technol.*, **22** (2001) 1125.
- [14] G.T. Tellez, N. Nirmalakhandan, J.L. Gardea-Torresdey, *Advanc. Environ.l Res.*, **6** (2002) 455.
- [15] C. Bouasla, M.E. Samar -H, F. Ismail, *Desalination*, **254** (2010) 35.
- [16] C.K. Duesterberg, T.D. Waite, *Environ Sci Technol*, **40** (2006) 4189.
- [17] Y. Mokhbi, M. Korichi, Z. Akchiche, *Appl. Water Sci.*, **9** (2019) 35.
- [18] SH. Lin, C.C. Lo, *Water res.*, **31** (1997) 2050.
- [19] F. Ostovar, N. Abedinzadeh, S. Pourkarim, H. Mirblooki, M. Yazdi, *Desalination Water Treat.*, **211** (2021) 131.
- [20] Y. Mokhbi, M. Korichi, Z. Akchiche, *Appl. Water Sci.*, **9** (2019) 1.
- [21] J. Bergendahl, S. Hubbard, D. Grasso, *J. Hazard. Mater*, **99** (2003) 43.
- [22] B. Hasan, A.A. Abdul Raman, W.M.A. Wan Daud, *Sci. World J.*, **2014** (2014) 1.
- [23] P. Bautista, A. Mohedano, M. Gilarranz, J. Casas, J. Rodriguez, *J. Hazard. Mater*, **143** (2007) 128.
- [24] C. Walling, *Al-Khwarizmi Eng. J.*, **8** (1975) 125.
- [25] M. Ebrahim, AI. Alwared, Y.A. Mustafa, *Al-Khwarizmi Eng. J.*, **10** (2014) 53.
- [26] C.S. Santana, M.D.N. Ramos, C.C.V. Velloso, A. Aguiar, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **16** (2019) 1602.
- [27] B. Hameed, T. Lee, *J. Hazard. Mater*, **164** (2009) 468.
- [28] F. Barreto, C.S. Santana, A. Aguiar, *Desalin. Water Treat.*, **57** (2016) 431.
- [29] M. Neamtu, A. Yediler, I. Siminiceanu, A. Kettrup, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **161** (2003) 87.
- [30] M. Muruganandham, R. Suri, S. Jafari, M. Sillanpää, G-J. Lee, J. Wu, M. Swaminathan, *Int. j. photoenergy*, **2014** (2014).
- [31] F. Benitez, J. Acero, F. Real, F. Rubio, A. Leal, *Water Res.*, **35** (2001) 1338.
- [32] B.G. Kwon, D.S. Lee, N. Kang, J. Yoon, *Water Res.*, **33** (1999) 2110.
- [33] R. Chen, J.J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol.*, **31** (1997) 2399.
- [34] D.A.D.A. Aljbourya, P. Palaniandy, H.B.A. Aziz, S. Feroz, *Hung. J. Ind. Chem.*, **43** (2015) 97.
- [35] B. Lodha, S. Chaudhari, *J. Hazard. Mater*, **148** (2007) 459.
- [36] E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, *J. Hazard. Mater*, **98** (2003) 91.
- [37] A. Mukherji, C. Sun, S.C. Smith, G.Q. Lu, L. Wang, *J. Phys. Chem.*, **115** (2011) 15674.
- [38] M.A. Tony, Y. Zhao, P.J. Purcell, M. El-Sherbiny, *J. Environ. Sci. Health A*, **44** (2009) 488.
- [39] A. Coelho, A.V. Castro, M. Dezotti, Jr. G. Sant'Anna, *J. Hazard. Mater*, **137** (2006) 178.
- [40] Y. Deng, *J. Hazard. Mater*, **146** (2007) 334.
- [41] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, **36** (2006) 1.

- [42] S. Rodriguez, L. Vasquez, D. Costa, A. Romero, A. Santos, *Chemosphere*, **101** (2014) 86.
- [43] X-R. Xu, X-Z. Li, *Sep. Purif. Technol.*, **72** (2010) 105.
- [44] Y-q. Zhang, X-f. Xie, W-l. Huang, S-b. Huang, *J Cent. South. Univ.*, **20** (2013) 1010.
- [45] M. Samadi, E.Z. KASHITARASH, K. Naddafi, *Int. J. Environ. Res.*, **7** (2013) 187.
- [46] J. De Laat, G.T. Le, B. Legube, *Chemosphere*, **55** (2004) 715.
- [47] C. Sidney Santana, M.D. Nicodemos Ramos, C.C. Vieira Velloso, A. Aguiar, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **16** (2019) 1602.
- [48] D.C. Hakika, S. Sarto, A. Mindaryani, M. Hidayat, *Catalysts*, **9** (2019) 881.
- [49] Q. Zhang, C. Wang, Y. Lei, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **19** (2016) 125.
- [50] Y. Chen, Y. Cheng, X. Guan, Y. Liu, J. Nie, C. Li, *Sci. Rep.*, **9** (2019) 1.
- [51] N. Ertugay, F.N. Acar, *Arab. J. Chem.*, **10** (2017) S1158-S1163.
- [52] B. Palas, G. Ersöz, S. Atalay, *Sep. Sci. Technol.*, **52** (2017) 404.