

Original article

Comparasion of Photochemical Oxidation Process Efficiency Based on Hydrogen Peroxide and Persulfate for the Removal of Paraquat from Aqueous Solutions

Majid Kermani¹
Seyedeh Nastaran Asadzadeh^{2*}
Mahdi Farzadkia³
Mitra Gholami³
Mitra Hashemi⁴

- 1- Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
- 2- PhD Candidate, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Bojnourd University of Medical Sciences, Bojnourd, Iran
- 3- Professor, Department of Health Engineering, School of Environmental Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
- 4- MSc in Statistics, Deputy of Research, North Khorasan University of Medical Sciences, Bojnurd, Iran

*Corresponding author: Seyedeh Nastaran Asadzadeh, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

Email: snasadzadeh3@gmail.com

Received: 13 January 2020

Accepted: 26 February 2020

ABSTRACT

Introduction and purpose: One of the most important factors in the contamination of aquatic ecosystems is agricultural pesticides. Paraquat is a water-soluble and non-selective herbicide, which has adverse health effects, such as respiratory distress and even death. This study aimed to evaluate the degradability of paraquat toxins using photochemical oxidation processes based on hydrogen peroxide (UV/HP) and persulfate (UV/NaPS/Fe²⁺).

Methods: This experimental study investigated the effects of pH variables, concentrations of UV/HP and UV/NaPS/Fe²⁺, as well as the initial concentration of the pollutant on paraquat toxicity removal in a laboratory scale using a batch reactor of one liter. Moreover, the concentration of the residual paraquat and the amount of organic carbon removal were measured using High Performance Liquid Chromatography equipped with a visible Ultraviolet (UV) detector at 259 nm and a Total Organic Carbon (TOC) meter.

Results: The UV/HP and UV/NaPS/Fe²⁺ processes were able to remove 87.75% and 92.31% paraquat, respectively, at 120 min under optimum conditions. In addition, the amount of TOC removal in the UV/HP and UV/NaPS/Fe²⁺ processes were 77.29% and 82.16%, respectively. The results showed that the kinetics of the UV/HP and UV/NaPS/Fe²⁺ processes followed the first-order reaction.

Conclusion: The UV/NaPS/Fe²⁺ process was more effective than that of UV/HP regarding paraquat removal. As a result, the studied processes are proposed as effective, fast, and efficient methods to remove paraquat from aqueous solutions, which is economically feasible due to the low reaction time. The use of this process is also recommended as a complete refinement or pre-treatment process.

Keywords: Advanced oxidation, Hydrogen peroxide, Persulfate, Paraquat, Sewage

► **Citation:** Kermani M, Asadzadeh SN, Farzadkia M, Gholami M, Hashemi M. Comparasion of Photochemical Oxidation Process Efficiency Based on Hydrogen Peroxide and Persulfate for the Removal of Paraquat from Aqueous Solutions. Journal of Health Research in Community. Winter 2020;5(4): 68-81.

مقاله پژوهشی

بررسی مقایسه‌ای راندمان فرایند اکسیداسیون فتوشیمیایی بر پایه پراکسید هیدروژن (UV/HP) و پرسولفات (UV/NaPS/ Fe²⁺) برای تجزیه پاراکوات از محلول‌های آبی

چکیده

مجید کرمانی^۱سیده نسترن اسدزاده^{۲*}مهدی فرزادکیا^۳میترا غلامی^۴میترا هاشمی^۴

مقدمه و هدف: یکی از مهم‌ترین فاکتورهای آلودگی اکوسیستم‌های آبی، دفع سموم آفات کشاورزی است. پاراکوات علف‌کشی محلول در آب، غیرانتخابی و دارای اثرات سوء بهداشتی مانند نارسایی تنفسی حتی مرگ می‌باشد. در این ارتباط، مطالعه حاضر با هدف ارزیابی تجزیه‌پذیری سم پاراکوات با استفاده از فرایندهای اکسیداسیون فتوشیمیایی فرابنفش/پراکسید هیدروژن (UV/HP) و فرابنفش/پرسولفات/آهن دو ظرفیتی (UV/NaPS/Fe²⁺) انجام شد.

روش کار: در این مطالعه تجربی، تأثیر متغیرهای pH، غلظت پراکسید هیدروژن (UV/HP)، سولفات و آهن دو ظرفیتی (UV/NaPS/Fe²⁺) و غلظت اولیه آلاینده بر تجزیه سم پاراکوات در مقیاس آزمایشگاهی توسط یک راکتور پیوسته ۱ لیتری مورد بررسی قرار گرفت. غلظت پاراکوات باقیمانده و میزان تجزیه کربن آلی نیز به ترتیب با استفاده از دستگاه HPLC (High Performance Liquid Chromatography) که مجهز به یک آشکارساز UV (Ultraviolet) مرئی در طول موج ۲۵۹ نانومتر است و یک (Total Organic Carbon) آنالیزر اندازه‌گیری شد.

یافته‌ها: فرایندهای پراکسید هیدروژن (UV/HP) در شرایط بهینه و پرسولفات (UV/NaPS/Fe²⁺) در شرایط بهینه در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه به ترتیب ۸۷/۷۵ و ۹۲/۳۱ درصد از پاراکوات را تجزیه کردند. میزان تجزیه TOC در فرایندهای پراکسید هیدروژن (UV/HP) و پرسولفات (UV/NaPS/Fe²⁺) به ترتیب ۷۷/۲۹ و ۸۲/۱۶ درصد بود. نتایج نشان دادند که سینتیک فرایند پراکسید هیدروژن (UV/HP) و پرسولفات (UV/NaPS/Fe²⁺) از واکنش درجه اول تبعیت می‌کند.

نتیجه‌گیری: فرایند پرسولفات (UV/NaPS/Fe²⁺) نسبت به فرایند پراکسید هیدروژن (UV/HP) در تجزیه پاراکوات مؤثرتر می‌باشد؛ در نتیجه فرایندهای مورد مطالعه به عنوان روشی مؤثر، سریع و کارآمد برای تجزیه پاراکوات از محلول‌های آبی پیشنهاد می‌شود. استفاده از این فرایند به عنوان یک فرایند تصفیه کامل یا پیش تصفیه توصیه می‌گردد.

کلمات کلیدی: اکسیداسیون پیشرفته، پاراکوات، پراکسید هیدروژن، پرسولفات، فاضلاب

۱. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
۲. دانشجوی دکتری تخصصی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران
۳. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
۴. کارشناس ارشد آمار معاونت تحقیقات و فن آوری دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، بجنورد، ایران

* نویسنده مسئول: سیده نسترن اسدزاده، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

Email: snasadzadeh3@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۰/۲۳

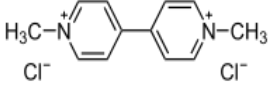
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۲/۰۷

◀ **استناد:** کرمانی، مجید؛ اسدزاده، سیده نسترن؛ فرزادکیا، مهدی؛ غلامی، میترا؛ هاشمی، میترا. بررسی مقایسه‌ای راندمان فرایند اکسیداسیون فتوشیمیایی بر پایه پراکسید هیدروژن (UV/HP) و پرسولفات (UV/NaPS/ Fe²⁺) برای تجزیه پاراکوات از محلول‌های آبی. مجله تحقیقات سلامت در جامعه، زمستان ۱۳۹۸؛ ۴(۴): ۶۸-۸۱.

مقدمه

حدود ۴۰ درصد از تولیدات آفت‌کش‌ها در جهان مربوط به علف‌کش‌ها است [۱]. پاراکوات علف‌کش مورد استفاده

جدول ۱: ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی پاراکوات در شرایط استاندارد (۱۰۰ کیلوپاسکال و ۲۵ درجه سانتی‌گراد) [۳]

پارامتر	واحد	مقادیر
ساختار مولکولی پاراکوات	-	
فرمول شیمیایی	-	$C_{12}H_{14}Cl_2N_2$
جرم مولکولی	گرم بر مول	۲۵۷/۱۶
شکل ظاهری	-	Off-white powder
وزن مخصوص (۲۵ درجه سلسیوس)	گرم بر سانتی‌متر مکعب	۱/۲۵
دمای ذوب	درجه سلسیوس	۱۷۵-۱۸۰
دمای جوش	درجه سلسیوس	>۳۰۰
انحلال در آب	گرم بر لیتر	۶۲۰
حد مجاز در آب آشامیدنی (U.S. EPA)	میکروگرم بر لیتر	۰/۰۰۳۶۶

ماده برای انسان و حیوانات بسیار سمی می‌باشد [۴،۱۱،۱۲]. سمیت پاراکوات در ارتباط با سیستم اکسیداسیون و احیای میتوکندری می‌باشد [۱۶-۱۳]. پاراکوات در انسان پس از جذب از راه خوراکی به دلیل حجم توزیع بالا در تمام ارگان‌های مهم بدن و به ویژه در ریه‌ها به عنوان عضو انتخابی تجمع می‌یابد؛ به طوری که در موارد مسمومیت شدید مرگ در اثر نارسایی تنفسی به دلیل ادم ریه‌ها و فیروز حادث می‌گردد [۲۳-۱۷]. اگر غلظت پاراکوات در پلاسما به ۷ میکروگرم بر میلی‌لیتر برسد، منجر به فوت بیماران پس از ۱ تا ۴ روز می‌شود؛ در حالی که اگر این غلظت به بیش از ۳۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر برسد، مرگ و میر تا قبل از ۲۴ ساعت حدود ۱۰۰ درصد خواهد بود [۲۴]. در ارتباط با جانداران آبی، مطالعات نشان می‌دهند با آن که مقداری از این ماده از طریق عرق و فضولات حیوانات دفع می‌شود؛ اما حضور آن در کبد و احشای ماهی‌ها اثبات شده است [۲۵]. با توجه به موارد ذکر شده، لزوم تجزیه این سم از محیط‌های آبی ضرورت دارد. در این باره از روش‌های فیزیکی و شیمیایی بسیاری برای تجزیه

در مناطق گرمسیری برای نابودی علف‌های هرز بوده و پس از استفاده وارد اکوسیستم آبی می‌شود [۲]. در جدول ۱ ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی سم پاراکوات نشان داده شده است [۳]. ماده پاراکوات (متیل ویولوژن دی کلراید) با فرمول شیمیایی $PQ; 1,1'$ (Dimethyl-4,4'-Bipyridinium Dichloride) علف‌کشی غیر انتخابی و غیر محلول در حلال‌های آلی است که اغلب به منظور کنترل علف‌های خشکی‌زی و آبی از آن استفاده می‌شود [۶-۴]. با این وجود میزان پاراکوات در آب‌های سطحی و زیرزمینی ۲-۱۹ و در آب‌های آشامیدنی بیشتر از ۵/۳ میکروگرم بر لیتر برآورد شده است که این میزان بیشتر از حد مجاز استاندارد پاراکوات در اتحادیه اروپا می‌باشد. دستورالعمل‌های اتحادیه اروپا (EC/۹۸/۸۳) و سازمان حفاظت محیط زیست (US EPA) به ترتیب حداکثر غلظت مجاز پاراکوات در آب آشامیدنی را ۰/۱ و ۳ میکروگرم بر لیتر مجاز دانسته‌اند [۹-۷]. مشاهده شده است که پاراکوات پس از ۵۶ روز از ورود سم به رودخانه به آسانی تجزیه نمی‌شود؛ به طوری که بیش از ۸۰ درصد از غلظت اولیه آن بدون تغییر باقی می‌ماند [۱۰]. این

کارایی فرایند مورد بررسی قرار گرفت.

روش کار

پژوهش تجربی حاضر در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. مراحل انجام پژوهش به شرح زیر بود.

مواد شیمیایی مصرفی

در این مطالعه تجربی آزمایشگاهی پاراکوات، سم پاراکوات با درصد خلوص ۴۲ درصد، هگزان سولفونیک اسید سدیم سالت ($C_6H_{13}Na O_3S$)، دی اتیل آمین ($C_4H_{11}N$)، اورتوفسفریک اسید (H_3PO_4)، نمک پرسولفات، آهن دو ظرفیتی ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)، پراکسید هیدروژن (۳۰ درصد وزنی)، $NaOH$ و H_2SO_4 با گردید آزمایشگاهی تهیه شدند.

راکتور مورد استفاده

برای انجام این پژوهش، یک دستگاه راکتور استوانه‌ای شکل حاوی یک عدد لامپ UV-C با قدرت ۱۶ وات (طول = ۲۰ سانتی متر و قطر = ۲ سانتی متر) از جنس استیل با حجم کلی ۱ لیتر طراحی شد و مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۲).

روش آنالیز نمونه‌ها

در این مطالعه جهت سنجش غلظت پاراکوات از دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC)، مدل Cecil CE4100، ساخت کشور انگلستان) مجهز به ستون ۱۸ C با طول موج ۲۵۹ نانومتر در دمای اتاق مطابق با روش استاندارد EPA 549.2 A (Environmental Protection Agency) استفاده گردید. فاز متحرک شامل: ۱ لیتر آب دیونیزه، ۱۳/۵ میلی لیتر اسید اورتوفسفریک، ۱۰/۳ میلی لیتر دی اتیل آمین و ۳ گرم هگزان سولفونیک اسید سدیم سالت و فاز ثابت متانول بود [۳۵].

این ترکیب و سایر آلاینده‌های آلی و معدنی استفاده شده است [۲۶، ۲۷].

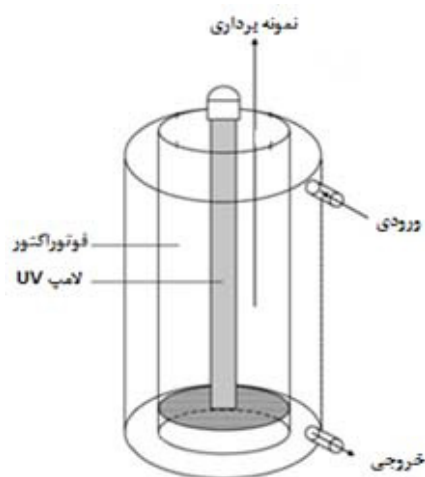
میرزایی و همکاران در پژوهش خود در ارتباط با حذف پاراکوات با استفاده از فرایند فنتون و شبه فنتون به ترتیب به راندمان ۵۳/۴۴ و ۸۴/۸۶ درصد تحت شرایط بهینه دست یافتند [۲۸].

با توجه به نتایج به دست آمده، این روش‌ها به دلیل وجود نیاز به انرژی و هزینه بالا چندان موفق نبوده و راندمان تجزیه بالایی ندارند. امروزه فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به دلیل سهولت استفاده و کارایی بالا مورد توجه قرار دارند [۲۹، ۳۰]. استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته شامل: ترکیب منابع و موادی با پتانسیل اکسیداسیون بسیار بالا مانند اشعه فرابنفش (UV)، پرسولفات (PS) و پراکسید هیدروژن (H_2O_2) و استفاده از کاتالیست‌هایی چون آهن دو ظرفیتی (Fe^{2+}) و آهن سه ظرفیتی (Fe^{3+}) می‌باشد. هدف از این فرایندها، تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل است. رادیکال هیدروکسیل با مواد آلی و غیر آلی موجود در آب به صورت غیر انتخابی واکنش نشان می‌دهند [۳۱، ۳۲]. رادیکال‌های موجود در فرایند AOP (Advanced Oxidation Process) معمولاً شامل رادیکال‌های هیدروکسیل OH° و سولفات $SO_4^{\circ-}$ می‌باشند [۳۳]. رادیکال‌های هیدروکسیل می‌توانند از ترکیب هیدروژن پراکسید با تابش‌های مرئی ایجاد شوند. رادیکال‌های پرسولفات نیز می‌توانند از تجزیه پرسولفات و مشتقات آن مانند پروکسی دی سولفات و پروکسی مونوسولفات به همراه گرما در حضور فلزاتی مانند مس و آهن دو ظرفیتی، فرایندهای فتوشیمیایی و تابش‌های فرابنفش/نور مرئی UV/Visible ایجاد شوند [۳۴، ۳۵]. با توجه به مطالب بیان شده، هدف از مطالعه حاضر بررسی تجزیه علف کش پاراکوات در حضور پرسولفات و پراکسید هیدروژن با استفاده از اشعه UV و مقایسه کارایی هر یک از این عوامل می‌باشد. در این مطالعه تأثیرات pH، دوز پرسولفات و پراکسید هیدروژن، دوز آهن دو ظرفیتی و غلظت‌های مختلف سم در زمان‌های مختلف جهت بررسی

(the Time)، حجم نمونه تعیین گردید و آزمایشات برای افزایش صحت با دو بار تکرار انجام شد. قبل از انجام آزمایشات، محلول استاندارد (استوک) ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر پاراکوات با استفاده از حل کردن ۱/۹ میلی لیتر سم ۴۲ درصد در ۱ لیتر آب مقطر یون زدایی تهیه شد و در ادامه، غلظت‌های مورد نظر سم مورد مطالعه تهیه گردید. پس از تنظیم pH محلول در مقادیر ۱۱-۳ به وسیله اسید سولفوریک و سود ۰/۱ نرمال به راکتور انتقال یافت. دوزهای پراکسید هیدروژن مورد استفاده در فرایند UV/H₂O₂ در مقادیر ۳-۵۰ میلی مولار بودند. همچنین دوزهای پرسولفات و کاتالیزور آهن دو ظرفیتی استفاده شده در فرایند UV/PS/Fe²⁺ به ترتیب مقادیر ۶-۱ میلی مولار و غلظت ۰/۵-۰/۱ میلی مولار بودند. نمونه در فاصله زمانی ۱۲۰-۵ دقیقه از راکتور برداشته شد و غلظت باقیمانده پاراکوات توسط دستگاه HPLC اندازه‌گیری گردید. از نرم‌افزار SPSS 18 نیز جهت آنالیز و تجزیه و تحلیل نمونه استفاده شد.

یافته‌ها

تعیین pH بهینه و تأثیر آن بر کارایی تجزیه پاراکوات آزمایش pH بهینه فرایند فتوشیمیایی توأم با پراکسید هیدروژن UV/H₂O₂ در pH ۹، ۷، ۵، ۳ و ۱۱ با غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر پاراکوات، غلظت پراکسید هیدروژن ۳۳ میلی مولار و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه انجام شد. نتایج در pH=۳ و pH=۵ نشان‌دهنده آن بودند که در pH=۵ (۴۲/۱۸ درصد) بسیار نزدیک به pH=۳ (۴۴/۲ درصد) است؛ به همین دلیل در فرایند UV/H₂O₂ به منظور صرفه‌جویی در مصرف مواد شیمیایی برای اسیدی کردن محیط واکنش، pH=۵ به عنوان بهینه انتخاب شد (نمودار ۱ (a)). تعیین pH بهینه در فرایند UV/PS/Fe²⁺ در pH ۹، ۷، ۵، ۳ و ۱۱ با غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر پاراکوات و غلظت پرسولفات ۱ میلی مولار، غلظت آهن دو ظرفیتی ۰/۱ میلی مولار و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه



شکل ۲: طرح ساده راکتور مورد استفاده در این مطالعه

جهت تعیین pH محلول‌ها از pH متر (مدل HACH-HQ-USA) و برای تعیین میزان تجزیه کربن آلی از دستگاه اندازه‌گیری و سنجش TOC (مدل Multi N/C3100، ساخت کشور آلمان) استفاده گردید [۳۶].

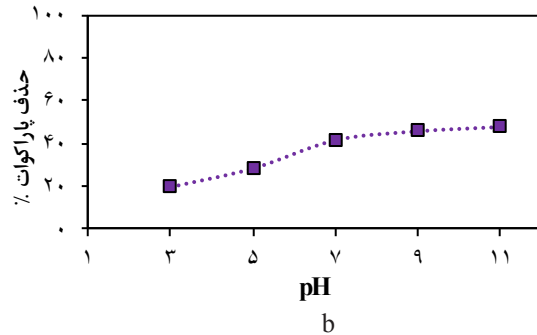
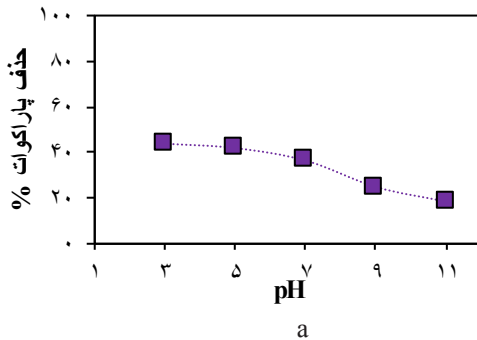
تمام دستگاه‌های مورد استفاده قبل از انجام آزمایشات، مطابق با کاتالوگ مربوطه کالیبره شدند.

رسم منحنی کالیبراسیون PQ

مطابق با روش استاندارد ابتدا محلول مادر (استوک) با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شد. در ادامه، با استفاده از آن رقت‌های مورد نظر برای ترسیم منحنی کالیبراسیون تهیه گردید. سپس به منظور رسم منحنی استاندارد، ابتدا محلول با غلظت‌های مشخص (۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر) از ترکیب مورد نظر توسط دستگاه HPLC در طول موج ۲۵۹ نانومتر خوانده شد و از طریق محاسبه ارتفاع پیک‌های حاصل شده با استفاده از معادله خط $y = 294x + 1334$ ، منحنی کالیبراسیون رسم گردید.

روش کار

با استفاده از روش یک فاکتور در زمان (One Factor at)

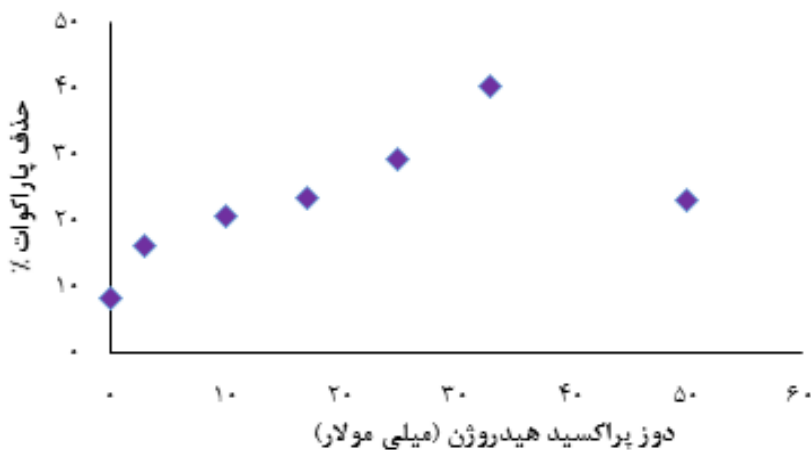


نمودار ۱: تأثیر pH اسیدی، خنثی و بازی در کارایی تجزیه پاراکوات در غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر و زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه (a: غلظت پراکسید هیدروژن = ۳۳ میلی مولار در فرایند UV/H₂O₂; b: غلظت پرسولفات = ۱ میلی مولار، غلظت آهن دو ظرفیتی = ۰/۱ میلی مولار در فرایند UV/NaPS/Fe²⁺)

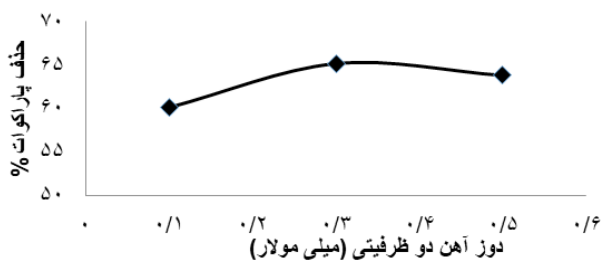
تأثیر غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن

به منظور بررسی تأثیر غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن، این اکسیدان در غلظت‌های ۱۷، ۱۰، ۳۳، ۲۵، ۵۰ و ۳ میلی مولار به محلول با غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر پاراکوات در pH بهینه افزوده شد. افزایش غلظت پراکسید هیدروژن باعث افزایش راندمان فرایند فتولیز می‌شود؛ اما این افزایش تا حد معینی است؛ بنابراین مقدار بهینه پراکسید هیدروژن در فرایند UV/H₂O₂ برای محلول فوق ۳۳ میلی مولار می‌باشد (نمودار ۲).

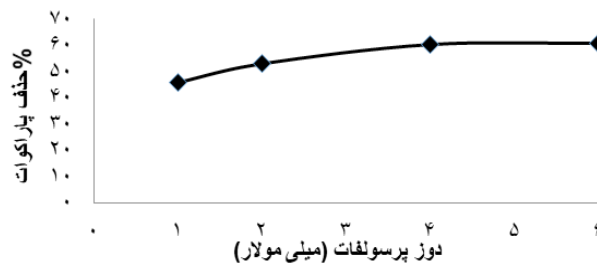
انجام شد. نتایج در نمودار ۱ (b) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، با افزایش pH، راندمان تجزیه پاراکوات افزایش می‌یابد؛ به نحوی که در محیط بازی (pH=۱۱) دارای بیشترین راندمان تجزیه می‌باشد. نتایج در pH=۹ و pH=۱۱ نشان‌دهنده این مطلب بودند که در pH=۹ بسیار نزدیک به pH=۱۱ است؛ به همین دلیل به منظور صرفه‌جویی در مصرف مواد شیمیایی، برای بازی کردن محیط واکنش، pH=۹ به عنوان بهینه انتخاب شد (نمودار ۱ (b)).



نمودار ۲: تأثیر غلظت اولیه پراکسید هیدروژن در کارایی تجزیه پاراکوات (غلظت پاراکوات = ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر؛ pH بهینه = ۹؛ زمان واکنش = ۱۲۰ دقیقه) در فرایند UV/H₂O₂



نمودار ۴: تأثیر غلظت اولیه آهن دو ظرفیتی در کارایی تجزیه پاراکوات (غلظت PQ = ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر؛ pH بهینه = ۹؛ غلظت بهینه پرسولفات = ۴ میلی مولار؛ زمان واکنش = ۱۲۰ دقیقه) در فرایند UV/NaPS/Fe²⁺



نمودار ۳: تأثیر غلظت اولیه پرسولفات بر کارایی تجزیه پاراکوات (غلظت پاراکوات = ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر؛ pH بهینه = ۹؛ غلظت Fe²⁺ = ۰/۱ میلی مولار؛ زمان واکنش = ۱۲۰ دقیقه) در فرایند UV/NaPS/Fe²⁺

داشت؛ به همین دلیل غلظت ۰/۳ میلی مولار به عنوان غلظت بهینه کاتالیزور انتخاب گردید.

تأثیر غلظت پاراکوات بر راندمان تجزیه پاراکوات در فرایند UV/H₂O₂ و UV/NaPS/Fe²⁺

در این مطالعه تأثیر غلظت اولیه پاراکوات بر کارایی تجزیه در فرایندهای UV/H₂O₂ و UV/NaPS/Fe²⁺ با تغییر غلظت اولیه پاراکوات ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر در شرایط بهینه به دست آمد و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه بررسی شد. همان طور که در نمودار مشاهده می‌شود، کارایی تجزیه در هر دو فرایند با افزایش غلظت اولیه پاراکوات کاهش می‌یابد (نمودار ۵)؛ از این رو در هر دو فرایند، کمترین غلظت (دوز ۲۵ میلی گرم بر لیتر) به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید.

مطالعه سینتیکی تجزیه پاراکوات توسط فرایندهای UV/H₂O₂ و UV/NaPS/Fe²⁺

مدل‌های سینتیکی درجه صفر، درجه اول و درجه دوم برای فرایندهای UV/H₂O₂ و UV/NaPS/Fe²⁺ بررسی شدند (نمودار ۶). سینتیک تجزیه پاراکوات در هر دو فرایند از سینتیک درجه یک پیروی نموده و ثابت سرعت واکنش آن‌ها در شرایط بهینه به ترتیب

تأثیر غلظت‌های مختلف پرسولفات سدیم (Na₂S₂O₈) بر راندمان تجزیه پاراکوات در فرایند UV/NaPS/Fe²⁺

به منظور بررسی تأثیر غلظت‌های مختلف پرسولفات، این ماده در غلظت‌های ۱، ۲، ۴، ۶ میلی مولار به محلول با غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر پاراکوات افزوده شد. افزایش غلظت پرسولفات موجب افزایش راندمان فرایند می‌شود؛ اما این افزایش تا حد معینی است. افزودن بیش از ۴ میلی مولار از پرسولفات سدیم سبب کاهش تجزیه پاراکوات می‌گردد؛ بنابراین مقدار بهینه پرسولفات در فرایند UV/NaPS/Fe²⁺ برای محلول فوق ۴ میلی مولار می‌باشد (نمودار ۳).

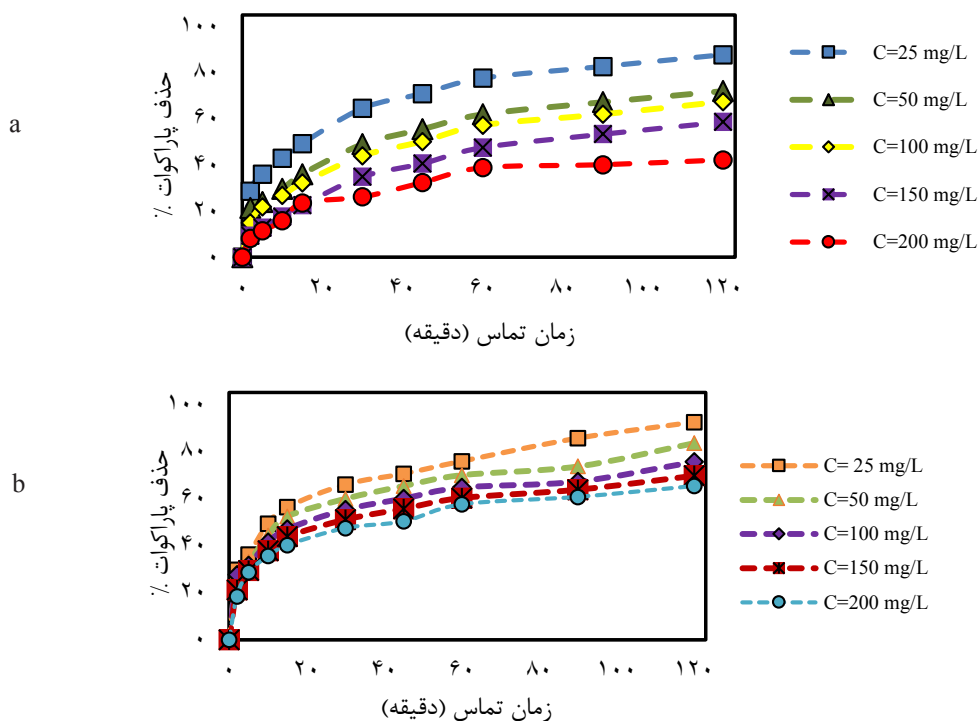
بررسی تأثیر غلظت‌های مختلف آهن دو ظرفیتی (Fe²⁺) بر راندمان تجزیه پاراکوات در فرایند UV/NaPS/Fe²⁺

به منظور مشخص کردن غلظت بهینه Fe²⁺ در تجزیه پاراکوات با فرایند UV/NaPS/Fe²⁺ در غلظت PQ ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر در زمان‌های مختلف نمونه‌برداری انجام شد و تأثیر تغییرات Fe²⁺ در تجزیه PQ مورد بررسی قرار گرفت (نمودار ۴). نتایج نشان دادند که افزایش غلظت کاتالیزور آهن تا دوز ۰/۳ میلی مولار باعث افزایش کارایی فرایند شده و در غلظت بالاتر، کارایی فرایند افزایش قابل توجهی نخواهد

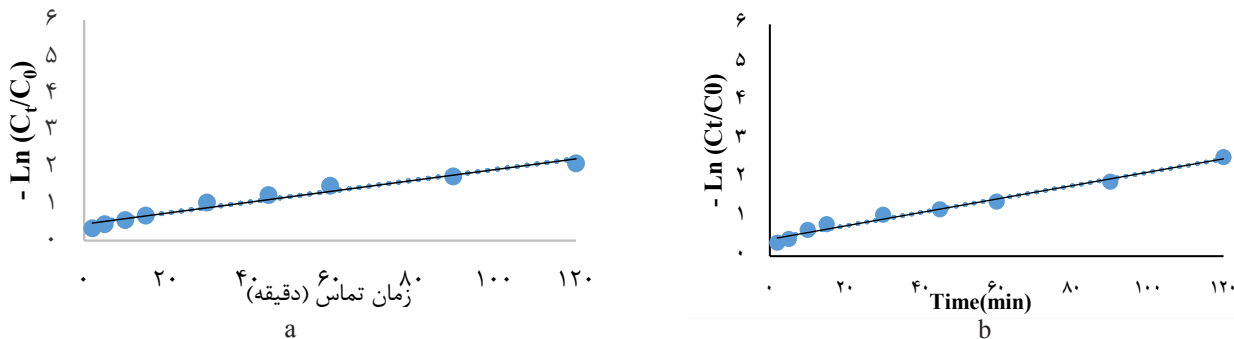
۰/۰۱۴۸ و ۰/۰۱۷۳ یک بر دقیقه می باشد (جدول ۲).

پاراکوات ایجاد شده اند، انجام می شود. در این مطالعه راندمان تجزیه TOC تولیدی توسط پاراکوات با استفاده از فرایند UV/H₂O₂ و UV/NaPS/Fe²⁺ در شرایط بهینه به ترتیب برابر با ۷۷/۲۹ و ۸۲/۱۶ درصد به دست آمد که نشان دهنده معدنی سازی مولکول های پاراکوات می باشد (نمودار ۷).

بررسی میزان تجزیه پاراکوات و معدنی سازی آزمایش TOC به منظور اندازه گیری غلظت کل کربن آلی که به صورت ترکیبات واسطه اکسیداسیون در اثر تخریب



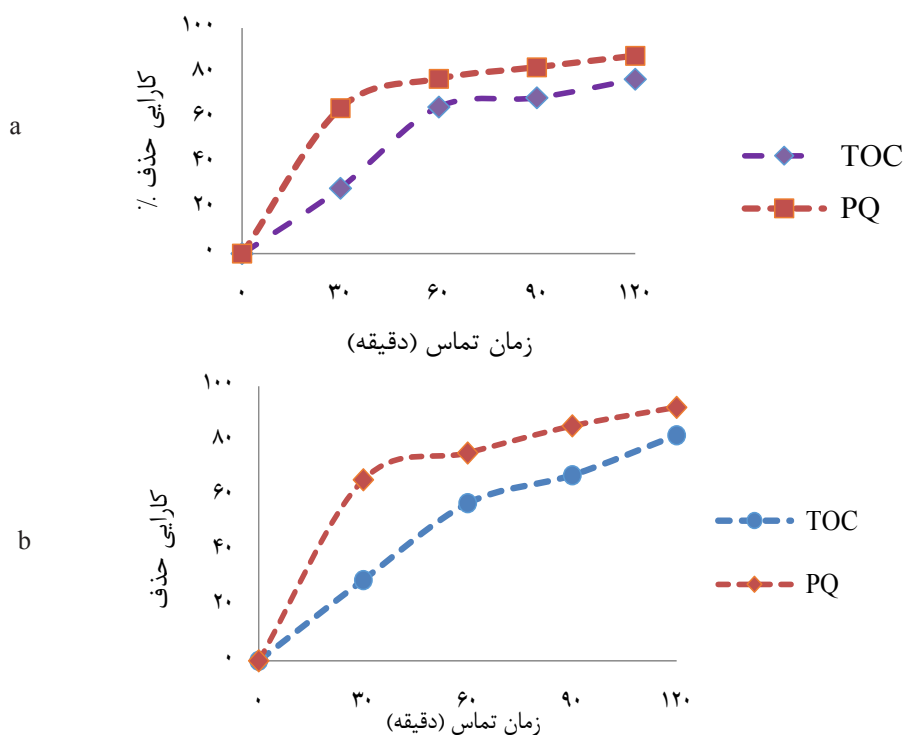
نمودار ۵: تغییرات کارایی تجزیه پاراکوات نسبت به تغییرات غلظت اولیه آن در شرایط بهینه: a= فرایند UV/H₂O₂ (pH=۵، ۳۳ میلی مولار H₂O₂)؛ b= فرایند UV/NaPS/Fe²⁺ غلظت بهینه پرسولفات = ۴ میلی مولار و غلظت Fe²⁺ = ۰/۳ میلی مولار



نمودار ۶: مدل سینتیک درجه یک تجزیه پاراکوات تحت شرایط بهینه: a= فرایند UV/H₂O₂؛ b= فرایند UV/NaPS/Fe²⁺

جدول ۲: مدل کینتیکی و ثابت سرعت واکنش فرایندهای UV/H₂O₂ و UV/NaPS/Fe²⁺

ردیف	مدل کینتیکی	K (یک بر دقیقه)
فرایند UV/H ₂ O ₂	درجه صفر	-۰/۱۵۳۴
	درجه اول	۰/۰۱۴۸
	درجه دوم	۰/۰۰۱۷
	درجه صفر	-۰/۱۳۲۳
فرایند UV/NaPS/Fe ²⁺	درجه اول	۰/۰۱۷۳
	درجه دوم	۰/۰۰۱۵



نمودار ۷: راندمان تجزیه TOC تحت شرایط بهینه: a= فرایند UV/H₂O₂; b= فرایند UV/NaPS/Fe²⁺

بحث و نتیجه گیری

تجزیه سم، رادیکال سولفات بود؛ اما در فرایند UV/H₂O₂ رادیکال تولیدی هیدروکسیل بود. از آنجایی که پتانسیل روداکس و قدرت اکسیدکنندگی رادیکال سولفات بیشتر از رادیکال هیدروکسیل

در این مطالعه مشخص شد که راندمان حذف سم توسط فرایند UV/NaPS/Fe²⁺ بیشتر از فرایند UV/H₂O₂ بوده است. در فرایند UV/NaPS/Fe²⁺ رادیکال غالب تولیدی به منظور

است، کارایی آن به منظور حذف سم نیز بیشتر می‌باشد. در این مطالعه بازده بهینه حذف پاراکوات توسط فرایند UV/H₂O₂ در غلظت پراکسید هیدروژن ۳۳ میلی‌مولار، غلظت اولیه پاراکوات ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۵ و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه حاصل شد (راندمان حذف ۸۵/۷۸ درصد). همچنین بازده بهینه حذف پاراکوات توسط فرایند UV/NaPS/Fe²⁺ در غلظت پرسولفات ۴ میلی‌مولار، غلظت آهن دو ظرفیتی ۰/۳ میلی‌مولار و غلظت اولیه پاراکوات ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۹ و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه حاصل شد (راندمان حذف ۹۲/۳۱ درصد). با توجه به اهمیت pH در یونیزه شدن آلاینده‌ها، در پژوهش حاضر تأثیر مقادیر pH مختلف طی فرایندهای UV/H₂O₂ و UV/NaPS/Fe²⁺ مورد بررسی قرار گرفت. در فرایند UV/H₂O₂ بیشترین راندمان تجزیه مربوط به محیط اسیدی بود که ناشی از افزایش یافتن خاصیت آب‌دوستی ترکیبات واسطه در pH اسیدی می‌باشد. علاوه بر این، در محیط اسیدی رادیکال‌های هیدروکسیل به عنوان رادیکال غالب عمل می‌کنند و خاصیت اکسیدکنندگی بیشتری خواهند داشت که این امر موجب افزایش راندمان تجزیه سم می‌گردد [۳۷]. نتایج مطالعه شکوهی و همکاران در ارتباط با حذف مالانیون توسط فرایند فتوکاتالیستی توأم با پرسولفات و پراکسید هیدروژن با نتایج مطالعه حاضر همخوانی داشته و نشان می‌دهند که در شرایط اسیدی فرایند فتوکاتالیستی دارای بهترین راندمان می‌باشد [۳۸]. نتایج در ارتباط با فرایند UV/NaPS/Fe²⁺ نشان دادند که pH=۹ بسیار نزدیک به pH=۱۱ است؛ به همین دلیل به منظور صرفه‌جویی در مصرف مواد شیمیایی برای بازی کردن محیط واکنش، pH=۹ به عنوان pH بهینه انتخاب شد. دلیل این امر تأثیر متغیر pH بر نوع و میزان رادیکال‌های تولیدی است که باعث تولید بیشتر رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل می‌شود [۳۹]. علاوه بر این تحت شرایط قلیایی، رادیکال‌های هیدروکسیل از واکنش رادیکال سولفات با آنیون هیدروکسیل تشکیل می‌شود و احتمالاً رادیکال هیدروکسیل، رادیکال غالب در اکسیداسیون آلاینده‌های آلی

تحت شرایط قلیایی می‌باشد [۴۰، ۴۱].

در فرایند فتوشیمیایی، افزودن پراکسید هیدروژن در اکثر موارد منجر به افزایش نرخ اکسیداسیون می‌گردد. متناسب با نوع و غلظت آلاینده، انتخاب غلظت پراکسید هیدروژن بهینه ضروری است. در فرایند UV/H₂O₂ افزودن H₂O₂ از ۳ تا ۳۳ میلی‌مولار موجب افزایش کارایی فرایند می‌شود و در غلظت بالاتر از ۳۳ میلی‌مولار، راندمان کاهش می‌یابد. این امر ممکن است ناشی از واکنش بیش از حد H₂O₂ با رادیکال هیدروکسیل و تشکیل آب و نیز ترکیب مجدد رادیکال‌های هیدروکسیل و از بین رفتن آن‌ها باشد [۴۴-۳۹]. در این راستا در مطالعه شکوهی و همکاران به منظور حذف اسید گرین توسط فرایند فتوشیمیایی، با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن از دوز ۱۰ تا ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر، کارایی حذف افزایش یافت و در غلظت بالاتر از ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر راندمان به طور قابل توجهی کاهش پیدا کرد [۴۵]. در فرایند UV/NaPS/Fe²⁺ افزایش غلظت اولیه پرسولفات به عنوان اکسیدان سبب افزایش تولید رادیکال‌های آزاد می‌شود که موجب افزایش سرعت اکسیداسیون گشته و در نتیجه سبب افزایش سرعت واکنش و تجزیه مواد آلاینده می‌شود [۴۶، ۴۳، ۴۲].

در مرحله اول از تجزیه مواد آلی، رادیکال سولفات بر اثر تابش فرابنفش و آهن دو ظرفیتی تولید می‌شود که این رادیکال توانایی بالایی در تجزیه ترکیبات آلی به دی‌اکسید کربن، آب و اسیدهای معدنی دارد [۴۸].

با افزایش دوز پرسولفات، SO₄⁰⁻ بیش از حد تولید می‌شود که به عنوان رادیکال اسکاونجر عمل نموده و باعث می‌شود رادیکال سولفات به پرسولفات تبدیل گردد. از سوی دیگر، رادیکال پرسولفات با پرسولفات واکنش نشان داده و آنیون سولفات تولید می‌کند که این موارد باعث از بین رفتن رادیکال پرسولفات شده و کارایی حذف را کاهش می‌دهند [۴۹].

نتایج به دست آمده در این مرحله با یافته‌های مطالعه یگانه و همکاران که در آن از فرایند توأم اشعه فرابنفش، پرسولفات و آهن دو ظرفیتی در حذف دی‌اتیل فتالات استفاده نمودند، مطابقت

دارد [۵۰].

آهن دو ظرفیتی یکی از ترکیباتی است که به عنوان کاتالیزور قادر خواهد بود پرسولفات را به رادیکال سولفات تبدیل کند و حضور آن به طور قابل توجهی باعث افزایش تجزیه آلاینده می‌گردد [۴۵،۴۶،۵۱،۵۲]. با افزایش Fe^{2+} تا یک مقدار خاص، سرعت تجزیه افزایش می‌یابد و پس از آن با افزایش میزان Fe^{2+} ، تجزیه ثابت باقی مانده و تغییر نمی‌کند [۴۷،۵۳]. در این ارتباط، در مطالعه یگانه و همکاران که در آن به بررسی حذف دی‌اتیل فتالات با استفاده از فرایند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ پرداخته شد، گزارش گردید که با افزایش غلظت آهن دو ظرفیتی تا مقدار بهینه، راندمان حذف افزایش می‌یابد؛ اما در غلظت بالاتر، میزان حذف ثابت باقی مانده و تغییر نمی‌کند [۵۰].

در پژوهش حاضر با افزایش غلظت سم در فرایندهای UV/H_2O_2 و $UV/PS/Fe^{2+}$ ، سرعت واکنش تجزیه کاهش یافت که این کاهش در سرعت تخریب سم مربوط به کاهش جذب نور UV و در نتیجه کاهش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و سولفات بود. همچنین با افزایش غلظت سم، میزان مولکول‌های موجود از سم در محیط‌های آبی افزایش یافت و مزاحمت‌های ترکیبات واسطه حاصل از تجزیه اولیه بیشتر در نتیجه رقابت این مولکول‌ها بر سر رادیکال هیدروکسیل افزایش پیدا کرد و در نهایت راندمان حذف کاهش یافت [۴۸،۴۹،۵۴،۵۵]. در این زمینه در مطالعه کرمانی و همکاران که در آن به بررسی حذف ۴-کلروفلن توسط فرایند فتوشیمیایی پرداختند، غلظت‌های بالای آلاینده منجر به کاهش راندمان حذف گردید [۵۶].

در ارتباط با بررسی میزان تجزیه و معدنی‌سازی پاراکوات، نتایج نشان‌دهنده این مطلب بودند که پس از ۱۲۰ دقیقه زمان تابش در شرایط بهینه، معدنی‌سازی به طور کامل صورت نگرفته و محصولات واسطه از پاراکوات تولید شده است. همچنین مشاهده گردید که میزان راندمان کاهش TOC نسبت به راندمان

کاهش غلظت سم پاراکوات کمتر است که علت این امر تجزیه سم پاراکوات به محصولاتی با سمیت کمتر است که دارای TOC می‌باشند؛ اما در غلظت باقیمانده سم نقشی ندارد [۵۰،۵۸]. نتایج حاصل از مطالعه حاکی از آن است که پارامترهایی از جمله pH ، غلظت اکسیدان، غلظت کاتالیزور، غلظت آلاینده و همچنین زمان واکنش در تولید رادیکال هیدروکسیل و سولفات در فرایندهای اکسیداسیون فتوشیمیایی بر پایه پراکسید هیدروژن (UV/HP) و پرسولفات ($UV/NaPS/Fe^{2+}$) نقش به سزایی دارند. در مقایسه فرایندهای ذکر شده می‌توان گفت که فرایند $UV/NaPS/Fe^{2+}$ کارایی تجزیه بالاتری داشته و به عنوان یک روش سریع برای تجزیه پاراکوات پیشنهاد می‌شود. این روش با داشتن مزیت‌هایی چون عدم نیاز به دستگاه‌ها و وسایل آزمایشگاهی گران‌قیمت، سادگی روش و همچنین به کار رفتن در مناطق مختلف جهت جلوگیری از آلودگی محیط زیست می‌تواند به عنوان فرایند تصفیه نهایی یا تصفیه تکمیلی در زمان واکنش طولانی‌تر و یا تلفیق با سایر روش‌های تصفیه همچون روش بیولوژیکی به کار برده شود.

قردردانی

این مقاله بخشی از پایان‌نامه و طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی-درمانی ایران در سال ۱۳۹۵ با عنوان "بررسی مقایسه‌ای کارایی فرایندهای اکسیداسیون فتوشیمیایی بر پایه پراکسید هیدروژن (UV/HP) و پرسولفات ($UV/NaPS/Fe^{2+}$) در تجزیه سم پاراکوات از محیط‌های آبی با شماره ۶۱۵۸۸۴ می‌باشد. بدین وسیله نویسندگان از حمایت‌های این دانشگاه تقدیر و تشکر می‌نمایند. هیچ‌گونه تعارض در منافی بین نویسندگان وجود ندارد.

References

- Somu B, Shankar SH, Baitha U, Biswas A. Paraquat poisoning. *QJM* 2020; 29:hcaa009.
- Iyyadurai R, Mohan J, Jose A, Das S, Johnson J, Gunasekaran K. Paraquat poisoning management. *Curr Med Issues* 2019; 17(2):34.
- Kumar H, Singh VB, Meena BL, Gaur S, Singla R. Paraquat poisoning: a case report. *J Clin Diagn Res* 2016; 10(2):OD10-1.
- Goel A, Singh O. Herbicides poisoning: paraquat and diquat. Principles and practice of critical care toxicology. New Delhi: Jaypee Brothers Medical Publishers (P) Ltd; 2019. P. 312.
- Pavlović MD, Buntić AV, Šiler-Marinković SS, Antonović DG, Milutinović MD, Radovanović NR, et al. Spent coffee grounds as adsorbents for pesticide paraquat removal from its aqueous solutions. International Conference on Civil, Biological and Environmental Engineering (CBEE-2014), Istanbul Turkey; 2014.
- Hosseini M, Pourabadeh A, Fakhri A, Hallajzadeh J, Tahami S. Synthesis and characterization of Sb₂S₃-CeO₂/chitosan-starch as a heterojunction catalyst for photo-degradation of toxic herbicide compound: optical, photo-reusable, antibacterial and antifungal performances. *Int J Biol Macromol* 2018; 118(Pt B):2108-12.
- Ardiwinata AN, Harsanti ES, Kurnia A, Sulaeman E, Fauriah R, Paputri DM. Contamination of paraquat residues in soil and water from several provinces in Indonesia. AIP Conference Proceedings. New York: AIP Publishing LLC; 2019.
- Phuinthiang P, Kajitvichyanukul P. Degradation of paraquat from contaminated water using green TiO₂ nanoparticles synthesized from *Coffea arabica* L. in photocatalytic process. *Water Sci Technol* 2019; 79(5):905-10.
- Huang Y, Zhan H, Bhatt P, Chen S. Paraquat degradation from contaminated environments: current achievements and perspectives. *Front Microbiol* 2019; 10:1754.
- Mukherjee A, Saha S, Ghosh S, Purkait A, Biswas PK, Kole RK. Removal of pesticide residues by mesoporous alumina from water. *IJCS* 2019; 7(3):1719-25.
- Junthip J, Jumrernsuk N, Klongklaw P, Promma W, Sonsupap S. Removal of paraquat herbicide from water by textile coated with anionic cyclodextrin polymer. *SN Appl Sci* 2019; 1(1):106.
- Al-Gubury HY, Hassan AF, Alteemi HS, Alqaragully MB, Bennecer A, Alkaim AF. Photo catalytic removal of paraquat dichloride herbicide in aqueous solutions by using TiO₂ nanoparticle, 16. *J Global Pharma Technol* 2017; 12(9):458.
- Ovie KS, Kabir A, Jennifer O. Sublethal effects of paraquat on some plasma organic constituents (metabolic parameters) of African catfish: *Clarias gariepinus* (Osteichthys-Clariidae). *Int J Zool Res* 2007; 3:213-7.
- Kori-Siakpere D, Adamu K, Madukelum I. Acute haematological effect of sub lethal levels of Paraquat on the African catfish, *Clarias gariepinus* (Osteichthyes: Clariidae). *J Res Environ Sci* 2007; 1(6):335-1.
- Janeela MA, Oommen A, Misra AK, Ramya I. Paraquat poisoning: case report of a survivor. *J Family Med Prim Care* 2017; 6(3):672-3.
- Gupta PK. Toxicity of herbicides. Veterinary toxicology. Massachusetts: Academic Press; 2018. P. 553-67.
- Liu XL, Liu XR, Lu CZ. Acute lung injury mechanism and therapy induced by paraquat poisoning. *J Acute Dis* 2017; 6(6):260.
- Wang JW, Yang X, Ning BY, Yang ZY, Luo LH, Xiao H, et al. The successful treatment of systemic toxic induced paraquat poisoning by skin absorption: case reports and a literature review. *Int J Clin Exp Pathol* 2019; 12(9):3662-70.
- Mohan C, Shetty P, Gohil SM, Sharma J, Roy S. Management of oral lesions in paraquat poisoning-a case report. *Nitte Univ J Health Sci* 2017; 7(1):74-7.
- Petejova N, Martinek A, Zadrazil J, Teplan V. Acute toxic kidney injury. *Ren Fail* 2019; 41(1):576-94.
- Alipour N, Namazi H. Removing Paraquat and Nile blue from aqueous solution using double-oxidized graphene oxide coated by polydopamine nanocomposite. *Int J Environ Sci Technol* 2019; 16(7):3203-10.
- Das A, Neera NS, Chowdhury FU, Kahhar MA. Acute lung fibrosis following paraquat poisoning. *Bangladesh J Med* 2018; 29(1):41-4.
- Isha IT, Alam ZN, Shaha BK, Bari MS, Bari MZ, Chowdhury FR. Paraquat induced acute kidney injury and lung fibrosis: a case report from Bangladesh. *BMC Res Notes* 2018; 11(1):344.

24. Sun B, Chen Y. Advances in the mechanism of paraquat-induced pulmonary injury. *Eur Rev Med Pharmacol Sci* 2016; 20(8):1597-602.
25. Kumari P, Kumar S, Nisa K, Sharma DK. Efficient system for encapsulation and removal of paraquat and diquat from aqueous solution: 4-sulfonatocalix [n] arenes and its magnetite modified nanomaterials. *J Environ Chem Engin* 2019; 7(3):103130.
26. Yadav C, Rajor AG. Photocatalytic degradation of paraquat using TiO₂ and photo-fenton. [Doctoral Dissertation]. Punjab: Thapar Institute of Engineering And Technology; 2016.
27. Sirival R, Patdhanagul N, Preecharram S, Phocharin S. Removal of paraquat solution onto zeolite material. *AIP Conference Proceedings*, New York, USA; 2018.
28. Mirzaei S, Farzadkia M, Jonidi Jafari A, Esrafil A. Removal of paraquat from aqueous solution using fenton and fenton-like processes. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2017; 27(149):151-66 (Persian).
29. Malakootian M, Sepehr MN, Bahraini S, Zarrabi M. Capacity of natural and modified zeolite with cationic surfactant in removal of antibiotic tetracycline from aqueous solutions. *Koomesh* 2016; 17(3):779-88 (Persian).
30. Pourzad A, Sobhi HR, Behbahani M, Esrafil A, Kalantary RR, Kermani M. Efficient visible light-induced photocatalytic removal of paraquat using N-doped TiO₂@ SiO₂@ Fe₃O₄ nanocomposite. *J Mol Liquids* 2019; 299:112167.
31. Nagaraju P, Khunphonoi R, Puttaiah SH, Suwannaruang T, Kaewbuddee C, Wantala K. Photocatalytic paraquat degradation over TiO₂ modified by hydrothermal technique in alkaline solution. *J Adv Oxid Technol* 2017; 20(2):20170004.
32. Kruanetr S, Wanchanthuek R. Photocatalytic studies using a very low surface area catalyst: TiO₂ over CaCO₃ from waste shell (*Pomacea canaliculata*) in paraquat degradation. India: NISCAIR-CSIR; 2018.
33. Adhami S, Fazlzadeh M, Hazrati S. Photocatalytic removal of cephalixin by UV/ZnO process from aqueous solutions. *J Environ Health Engin* 2018; 5(2):173-83.
34. Samarghandi MR, Leili M, Harati R, Tarlani Azar M. Efficiency of electro/persulfate process by iron electrode in removing furfural from aqueous solution. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 24(119):95-108 (Persian).
35. Rahmani A, Masoumi Z, Shabanlo A, Akbari S, Zolghadnasab H, Almasi H. Investigation of sonochemical oxidation process in the presence of SiO₂, CuSO₄ and Na₂SO₄ in removal of acid black 1 azo dye from aqueous solution. *J Rafsanjan Univ Med Sci* 2015; 13(12):1115-28 (Persian).
36. Rice EW, Baird RB, Eaton AD. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, DC: American Public Health Association; 2017.
37. Mishra NS, Reddy R, Kuila A, Rani A, Mukherjee P, Nawaz A, et al. A review on advanced oxidation processes for effective water treatment. *Curr World Environ* 2017; 12(3):470.
38. Shokoohi R, Ahmadi S, Samadi M, Seid Mohammadi A, Vanaei Tabar M. Investigation of malathion removal from aqueous solutions by photocatalytic process combined with persulfate and hydrogen peroxide. *J Health* 2018; 9(1):87-99 (Persian).
39. Dbira S, Bensalah N, Zagho MM, Ennahoui M, Bedoui A. Oxidative degradation of tannic acid in aqueous solution by UV/S₂O₈²⁻ and UV/H₂O₂/Fe²⁺ processes: a comparative study. *Appl Sci* 2019; 9(1):156.
40. Azadbakht F, Esrafil A, Yeganeh Badi M, Sajedifar J, Amiri M, Gholami M. Efficiency of persulfate-based advanced oxidation process (UV/Na₂S₂O₈) in removal of metronidazole from aqueous solutions. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2017; 27(154):119-29 (Persian).
41. Yan N, Liu F, Liu B, Brusseau ML. Treatment of 1, 4-dioxane and trichloroethene co-contamination by an activated binary persulfate-peroxide oxidation process. *Environ Sci Pollut Res* 2018; 25(32):32088-95.
42. Poblete R, Pérez N. Use of sawdust as pretreatment of photo-Fenton process in the depuration of landfill leachate. *J Environ Manag* 2020; 253:109697.
43. Daneshvar N, Rabbani M, Modirshahla N, Behnajady M. Critical effect of hydrogen peroxide concentration in photochemical oxidative degradation of CI Acid Red 27 (AR27). *Chemosphere* 2004; 56(10):895-900.
44. Behnajady M, Modirshahla N, Daneshvar N, Rabbani M. Photocatalytic degradation of CI Acid Red 27 by immobilized ZnO on glass plates in continuous-mode. *J Hazard Mater* 2007; 140(1-2):257-63.
45. Shokoohi R, Salari M, Faraji H. Performance of UV/H₂O₂ advanced oxidation process in decolorization of acid green 3 from aqueous solutions. *J Environ Health Engin* 2018; 5(2):123-32 (Persian).
46. Watts RJ, Teel AL. Treatment of contaminated soils and groundwater using ISCO. *Pract Period Hazard Toxic Radioact Waste Manag* 2006; 10(1):2-9.
47. Mokhtari SA, Farzadkia M, Esrafil A, Kalantari RR, Jafari AJ, Kermani M, et al. Bisphenol A removal from

- aqueous solutions using novel UV/persulfate/H₂O₂/Cu system: optimization and modelling with central composite design and response surface methodology. *J Environ Health Sci Engin* 2016; 14(1):19.
48. Seid-Mohammadi A, Asgari G, Poormohammadi A, Ahmadian M, Rezaeivahidian H. Removal of phenol at high concentrations using UV/Persulfate from saline wastewater. *Desalinat Water Treat* 2016; 57(42):19988-95.
 49. Asgari G, Chavoshani A, Seid-Mohammadi A, Rahmani A. Removal of pentachlorophenol using microwave assisted persulfate from synthetic wastewater. *J Water Wastewater* 2013; 25(4):1-10 (Persian).
 50. Esrafil A, Rezaei Kalantary R, Azari A, Ahmadi E, Gholami M. Removal of diethyl phthalate from aqueous solution using persulfate-based (UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺) advanced oxidation process. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2016; 25(132):122-35 (Persian).
 51. Anipsitakis GP, Dionysiou DD. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants. *Environ Sci Technol* 2004; 38(13):3705-12.
 52. Salimi M, Esrafil A, Gholami M, Jonidi Jafari A, Kalantary RR, Farzadkia M, et al. Contaminants of emerging concern: a review of new approach in AOP technologies. *Environ Monit Assess* 2017; 189(8):414.
 53. Zhao L, Hou H, Fujii A, Hosomi M, Li F. Degradation of 1, 4-dioxane in water with heat-and Fe²⁺-activated persulfate oxidation. *Environ Sci Pollut Res* 2014; 21(12):7457-65.
 54. Shen YS, Wang DK. Development of photoreactor design equation for the treatment of dye wastewater by UV/H₂O₂ process. *J Hazard Mater* 2002; 89(2-3):267-77.
 55. Safari G, Hoseini M, Kamali H, Moradirad R, Mahvi A. Photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic from aqueous solutions using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂. *J Health Hyg* 2014; 5(3):203-13 (Persian).
 56. Kermani M, Esrafil A, Piri R, Asadzadeh N. Investigation of photochemical oxidation efficiency process using H₂O₂ (UV/ H₂O₂) in mineralization of 4-chlorophenol IN aqueous environment. *J Health Res Commun* 2018; 4(2):1-13 (Persian).