

Original article

Efficacy of Sulfate-based Advanced Oxidation Process (Microwave/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ / Fe^{2+}) for 4-Chlorophenol Removal from Aqueous SolutionsMohammad Malakootian^{1,2}Mehdi Ghorbanian³Nima Firouzeh⁴Nastaran Asadzadeh^{5*}

- 1- Professor, Environmental Health Engineering Research Center, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran
- 2- Professor, Department of Environmental Health, School of Public Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran
- 3- Assistant Professor, Department of Environmental Health, School of Health, North Khorasan University of Medical Sciences, Bojnourd, Iran
- 4- PhD Student in Medical Parasitology, Student Research Committee, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran
- 5- PhD Student, Student Research Committee, Department of Environmental Health, School of Public Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

*Corresponding author: Nastaran Asadzadeh, Student Research Committee, Department of Environmental Health, School of Public Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

Email: snasadzadeh3@gmail.com

Received: 19 December 2020

Accepted: 06 February 2021

ABSTRACT

Introduction and purpose: Chlorophenol is one of the most dangerous and toxic pollutants in industrial effluents and wastewater. The removal of this material from groundwater and surface water is considered a serious problem. This study aimed to evaluate the degradability of 4-Chlorophenol using microwave / $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ / Fe^{2+} process.

Methods: In this quasi-experimental study, the effects of variables, including initial pollutant concentration (0.5-5 mM), contact time (0-30 min), pH (3-11), persulfate concentration (8-80 mM), a dosage of Fe^{2+} (0.01-0.1 mM), and power output (180-600 W) were investigated on the removal of 4-chlorophenol in a modified domestic microwave. The residual 4-chlorophenol concentration was then measured using a spectrophotometer at 280 nm. The mineralization rate at optimum conditions was determined by assessing the total organic carbon (TOC) removal rate according to the B 5310 standard. Moreover, kinetic models of the process were investigated.

Results: In this study, the optimum removal efficiency of 4-chlorophenol by microwave / $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ / Fe^{2+} process was obtained at 91.38% at 60 mM sodium persulfate concentration, pH = 11, 0.5 mM initial concentration of 4-chlorophenol, and the presence of 600 W microwave radiation at 30 min exposure. In addition, it was revealed that 77% of TOC was removed at optimum conditions. The data followed the pseudo-first-order kinetic model.

Conclusion: The MW / $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ / Fe^{2+} process can be used as a post-treatment or final treatment of effluent considering the treatment objectives and existing standards for effluent discharge.

Keywords: 4-Chlorophenol, Iron (II), Microwave, Sulfate radical

► **Citation:** Malakootian M, Ghorbanian M, Firouzeh N, Asadzadeh N. Efficacy of Sulfate-based Advanced Oxidation Process (Microwave/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ / Fe^{2+}) for 4-Chlorophenol Removal from Aqueous Solutions. Journal of Health Research in Community. Winter 2021;6(4): 1-14.

مقاله پژوهشی

بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه سولفات (Microwave/Na₂S₂O₈/Fe²⁺) بر حذف ۴-کلروفنل از محلول‌های آبی

چکیده

محمد ملکوتیان^{۱*}مهدی قربانپان^۲نیما فیروزه^۳سیده نسترن اسدزاده^۴

مقدمه و هدف: کلروفنل از جمله آلاینده‌های سمی و خطرناک در پساب و فاضلاب‌های صنعتی است که حذف آن از فاضلاب صنعتی و آب زیرزمینی مشکلی جدی محسوب می‌شود. هدف از این مطالعه بررسی کارایی میزان تجزیه‌پذیری ۴-کلروفنل با استفاده از فرایند microwave/Na₂S₂O₈/Fe²⁺ است.

روش کار: در مطالعه حاضر که از نوع مداخله‌ای شبه تجربی است، اثر متغیرها شامل غلظت اولیه آلاینده (۵-۰/۵ میلی‌مولار)، زمان تماس (۳۰-۰ دقیقه)، pH (۳-۱۱)، غلظت پرسولفات (۸۰-۸ میلی‌مولار)، غلظت آهن دو ظرفیتی (۰/۱-۰/۱۰ میلی‌مولار) و توان انرژی (۶۰۰-۱۸۰ وات) روی حذف ۴-کلروفنل در یک مایکروویو اصلاح شده خانگی بررسی شد. غلظت ۴-کلروفنل باقی‌مانده با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۸۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. میزان معدنی‌سازی در شرایط بهینه از طریق سنجش میزان حذف TOC طبق روش استاندارد B ۵۳۱۰ اندازه‌گیری شد. مدل‌های سینتیکی فرایند نیز بررسی شد.

یافته‌ها: در این مطالعه، بازده بهینه حذف ۴-کلروفنل با فرایند microwave/Na₂S₂O₈/Fe²⁺ در غلظت سدیم پرسولفات ۶۰ میلی‌مولار، pH=۱۱، غلظت اولیه ۴-کلروفنل ۰/۵ میلی‌مولار و حضور اشعه مایکروویو با قدرت ۶۰۰ وات در زمان تماس ۳۰ دقیقه ۹۱/۳۸ درصد به دست آمد. علاوه بر این، در شرایط بهینه ۷۷ درصد از کل کربن آلی حذف شد. داده‌ها از مدل سینتیکی درجه اول کاذب تبعیت می‌کردند.

نتیجه‌گیری: فرایند MW/Na₂S₂O₈/Fe²⁺ با در نظر داشتن اهداف تصفیه و استانداردهای موجود برای تخلیه پساب، می‌تواند به عنوان پس تصفیه یا تصفیه نهایی پساب به کار گرفته شوند.

کلمات کلیدی: آهن (II)، ۴-کلروفنل، رادیکال سولفات، مایکروویو

۱. استاد، مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران
۲. استاد، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران
۳. استادیار، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، بجنورد، ایران
۴. دانشجوی دکتری تخصصی انگل‌شناسی پزشکی، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران
۵. دانشجوی دکتری تخصصی، کمیته تحقیقات دانشجویی، بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

* نویسنده مسئول: سیده نسترن اسدزاده، کمیته تحقیقات دانشجویی، بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

Email: snasadzadeh3@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۹/۲۹

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۱/۱۸

◀ **استناد:** ملکوتیان، محمد؛ قربانپان، مهدی؛ فیروزه، نیما؛ اسدزاده، سیده نسترن. بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه سولفات (Microwave/Na₂S₂O₈/Fe²⁺) بر حذف ۴-کلروفنل از محلول‌های آبی. مجله تحقیقات سلامت در جامعه، زمستان ۱۳۹۹؛ ۶(۴): ۱-۱۴.

مقدمه

فنل یا هیدروکسی بنزن یکی از آروماتیک‌های سمی آب و فاضلاب و از مهم‌ترین آلاینده‌های آلی محسوب می‌شود. این

بنابراین، تصفیه فاضلاب خروجی واحدهای مختلف صنایع تولیدکننده این ماده آلی ضروری است. روش‌های فیزیکی (رها سازی و جذب سطحی)، روش‌های شیمیایی (سوزاندن و اکسیداسیون شیمیایی)، اکسیداسیون پیشرفته و روش‌های بیولوژیکی مهم‌ترین روش‌های تصفیه ترکیبات آلی از جمله کلروفنل‌ها هستند [۱۱]. معمولاً روش‌های بیولوژیکی به دلیل انعطاف‌پذیری و سازگاری با محیط‌زیست در اولویت اول انتخاب قرار دارند، ولی این روش‌ها برای آلاینده‌های سمی نظیر کلروفنل کارایی کمی دارند و نیازمند پیش تصفیه یا دوره خوددهی طولانی‌مدت هستند که به کاهش محبوبیت این روش‌ها در خصوص آلاینده‌های سمی منجر خواهد شد [۱۲، ۱۳].

روش‌های فیزیکی مانند جذب سطحی نیز با وجود داشتن مزایایی چون فضای کم مورد نیاز، مصرف نکردن مواد شیمیایی و هزینه کم به دلیل اینکه آلاینده‌ها را صرفاً از فازی به فاز دیگر منتقل می‌کند و امکان حذف کامل آلاینده را ندارند، کاربرد زیادی در حذف آلاینده‌های سمی ندارد [۱۴]. از میان روش‌های مذکور، اکسیداسیون پیشرفته کاربرد فراوانی به منظور تجزیه مواد آلی به ویژه مواد سخت تجزیه‌پذیر دارد. همه فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته بر مبنای تولید اکسیدان‌های قوی نظیر رادیکال هیدروکسیل در محلول عمل می‌کنند که در آن اکسیداسیون مواد آلی از طریق رادیکال هیدروکسیل صورت می‌گیرد. این رادیکال‌های تولیدی می‌تواند ترکیبات آلاینده را با سرعت و به صورت غیرانتخابی اکسید کنند [۱۵]. اخیراً پرسولفات به عنوان اکسیدکننده برای انهدام آلاینده‌های آلی به کار می‌رود [۱۶]. سدیم سولفات به دلیل واکنش با آلاینده‌ها و تولید کمترین محصول جانبی خطرناک و قابلیت حلالیت در آب مورد توجه قرار گرفته است. از مزایای پرسولفات امکان کنترل راحت فرایند، پایداری زیاد، قدرت زیاد، سرعت تجزیه زیاد و امکان تجزیه ترکیبات مقاوم است [۱۷]. به منظور فعال‌سازی یون پرسولفات و تولید رادیکال‌های سولفات عوامل مختلفی مانند فلزات واسطه، حرارت، گرما و غیره استفاده می‌شوند [۱۸]. تجزیه $S_2O_8^{2-}$ در حضور یک فلز انتقالی فعال مانند

ماده سمی از طریق دفع پساب تعدادی از صنایع مانند زغال‌سنگ، کک‌سازی، پتروشیمی، علف‌کش‌ها و حشره‌کش‌ها، حلال‌ها و رزین به محیط‌زیست وارد و سبب آلودگی به‌ویژه در منابع آبی می‌شود [۱]. این ترکیبات به دلیل ساختار فیزیکی در بیشتر ترکیبات شیمیایی و حتی در فاضلاب‌های شهری نیز وجود دارند و به دلیل پایداری در محیط، قابلیت انحلال در آب و مشکلات بهداشتی مورد توجه هستند [۲]. سازمان حفاظت از محیط‌زیست (EPA: Environmental Protection Agency) آن‌ها را در دسته آلاینده‌های متقدم (دارای اولویت بالا) قرار داده است [۳]. ۴-کلروفنل یکی از انواع کلروفنل‌های پرکاربرد است که به دلیل اینکه در آن کلر جایگزین هیدروژن شماره ۴ در حلقه بنزنی فنل شده است، به نام‌های ۴-کلروفنل (4-CP - Chlorophenole) یا کلرو-۴-هیدروکسی بنزن نام‌گذاری می‌شود [۴، ۵]. جدول ۱ خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن را نشان می‌دهد [۶].

این آلاینده از طریق پوست، تنفس و گوارش وارد بدن می‌شود و سبب آسیب مجاری تنفسی، سیستم اعصاب مرکزی، سیستم ایمنی، استفراغ، کم‌اشتهایی، آسیب‌های ذهنی، کبد، کلیه و خون می‌شود [۷، ۸]. حد مجاز فنل موجود در آب و فاضلاب صنایع قبل از تخلیه به محیط‌زیست، به ترتیب ۰/۰۰۱ و ۱ میلی‌گرم بر لیتر است [۹]. کلروفنل بر اساس تقسیم‌بندی انجام‌شده آژانس حفاظت محیط‌زیست آمریکا در فهرست مهم‌ترین آلاینده‌های ایالت متحده آورده شده است [۱۰].

جدول ۱: مشخصات فیزیکی و شیمیایی ۴-کلروفنل در شرایط استاندارد (۱۰۰ کیلوپاسکال و ۲۵ درجه سانتی‌گراد)

فرمول شیمیایی	C_6H_5ClO
حالت ماده	جامد
وزن مولکولی	۱۲۸/۵۶ گرم در مول
نقطه ذوب	۴۳/۲ درجه سانتی‌گراد
دانسیته	۱/۳ گرم بر سانتی‌متر مکعب
رنگ	سفید متمایل به زرد

طراحی راکتور استفاده شده

راکتور استفاده شده در این مطالعه یک دستگاه مایکروویو خانگی ساخت شرکت سامسونگ مدل M 2349GN با توان ۶۰۰ وات بود که یک حفره در بالای آن تعبیه و یک لوله آلومینیومی معادل قطر حفره داخل حفره نصب شد. مایکروویو به یک سیستم خنک کننده و یک راکتور شیشه‌ای ۵۰۰ میلی لیتری به عنوان محوطه آزمایش مجهز شد. تمام مراحل آزمایش‌ها در ظرف شیشه‌ای با در سنباده‌ای به حجم ۵۰۰ میلی لیتر انجام شد که داخل محفظه مایکروویو تعبیه شده بود. به منظور جلوگیری از تبخیر محلول به علت بالا رفتن دمای آن پس از تابش امواج مایکروویو، محفظه اصلی راکتور به یک دستگاه تقطیر برگشتی مجهز شد.

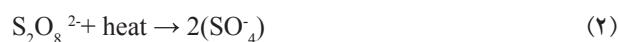
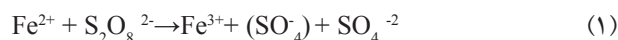
ابتدا از محلول استوک (۱۰۰۰ میلی گرم ۴- کلروفنل در لیتر) با استفاده از پیپت حباب دار حجم مشخصی از آلاینده به حجم معینی از آب مقطر اضافه شد. محلول آماده به راکتور درب سنباده‌ای منتقل و ماده اکسیدان، کاتالیزور، محلول سدیم هیدروکسید و اسید سولفوریک به منظور تنظیم pH به آن افزوده شد و پس از اختلاط کافی در آن مایکروویو تحت تابش امواج قرار گرفت. سپس در فاصله زمانی معین، نمونه برداری از قسمت بالای راکتور با استفاده از پیپت حباب دار به مقدار ۲۰ میلی لیتر انجام گرفت.

روند آزمایش‌ها

در این پژوهش که یک مطالعه شبه تجربی-کاربردی بود، تأثیر غلظت اولیه آلاینده (۵-۰/۵ میلی مولار)، زمان تماس (۳۰-۰ دقیقه)، pH (۱۱-۳)، غلظت پرسولفات (۸۰-۸ میلی مولار)، غلظت آهن دوظرفیتی (۰/۱-۰/۱۱ میلی مولار) و توان مایکروویو (۶۰۰-۱۸۰ وات) در بازه زمانی (۲، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۳۰ دقیقه) بر کارایی حذف ۴- کلروفنل بررسی شد.

روش طراحی آزمایش‌ها در این مطالعه بر اساس روش یک متغیر در یک زمان (One Factor at a Time) بود. بدین ترتیب که در مقادیر ثابت سایر متغیرها، اثر تغییرات مؤثرترین متغیر (در این مطالعه

آهن دوظرفیتی به شکل گیری رادیکال سولفات منجر می‌شود [۱۶]. واکنش کلی بین $S_2O_8^{2-}$ و Fe^{2+} در معادله ۱ ارائه شده است. اکسیداسیون سولفات در دمای اتاق معمولاً به خوبی صورت نمی‌گیرد و برای شروع و افزایش اکسیداسیون نیازمند دمای زیاد و حرارت است (معادله ۲ تا ۴) [۱۸].



اخیراً استفاده از امواج مایکروویو برای تجزیه مواد آلی مورد توجه قرار گرفته است. امواج مایکروویو امواجی الکترومغناطیس با طول موج کمتر از یک متر و بیشتر از یک میلی متر با فرکانس بین ۳۰۰ مگاهرتز تا ۳۰۰ گیگاهرتز هستند [۱۹]. اثرات امواج مایکروویو در واکنش‌های شیمیایی ترکیبی از اثرات گرمایی (Thermal Effect) نظیر گرمای بیش از حد و نقاط داغ و اثرات غیرگرمایی (Non-Thermal Effect) نظیر افزایش جنبش مولکولی و تثبیت میدان است [۲۰].

این مطالعه با هدف فعال سازی پرسولفات در حضور انرژی گرمایی و کاتالیزور آهن و تولید رادیکال آزاد سولفات و تعیین کارایی حذف ۴- کلروفنل از محیط آبی با فرایند اکسیداسیون پیشرفته (microwave/ $Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$) طراحی و اجرا شد.

روش کار

مواد

سدیم پرسولفات (۹۹.۰٪، $Na_2S_2O_8$, SPS)، آهن دوظرفیتی (۹۴٪، $FeSO_4 \cdot 7H_2O$)، ترت بوتیل الکل، سود ۹۸/۵ درصد (NaOH)، اسید سولفوریک (۹۸٪، H_2SO_4) و کریستال ۴- کلروفنل از شرکت مرک (MERCK) آلمان تهیه شدند.

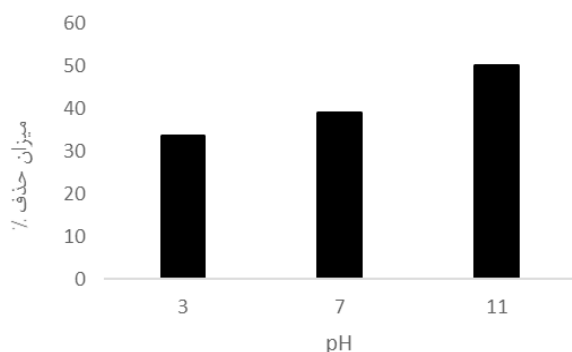
غلظت پرسولفات ۸۰ میلی مولار، غلظت یون فرو ۰/۱ میلی مولار، غلظت ۴- کلروفنل ۵ میلی مولار و توان اشعه مایکروویو ۶۰۰ وات، تأثیر تغییرات pH محلول در ناحیه اسیدی، خنثی و بازی به ترتیب در محدوده‌های ۳، ۷ و ۱۱ بررسی شد. همان‌طور که در نمودار ۱ مشاهده می‌شود بیشترین راندمان حذف ۴- کلروفنل در شرایط قلیایی و در pH=۱۱ معادل ۵۰/۲۵ درصد به دست آمد.

تأثیر غلظت اولیه یون پرسولفات

اثر غلظت اکسیدان پرسولفات بر راندمان حذف آلاینده در غلظت‌های بین ۸ تا ۸۰ میلی مولار بررسی شد. همان‌طور که در نمودار ۲ مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت پرسولفات از ۸ تا ۶۰ میلی مولار راندمان حذف افزایش می‌یابد. سپس با افزایش غلظت پرسولفات از ۶۰ تا ۸۰ میلی مولار راندمان کاهش می‌یابد. از این رو غلظت ۶۰ میلی مولار به‌عنوان غلظت بهینه اکسیدان انتخاب شد.

تأثیر غلظت یون آهن دوظرفیتی

نتایج مربوط به تأثیر غلظت آهن دوظرفیتی در شکل ۳ نشان داده شده است. افزایش غلظت آهن دوظرفیتی به‌عنوان



نمودار ۱: اثر pH بر کارایی حذف ۴-کلروفنل در فرایند MW⁺ /S₂O₈²⁻/Fe²⁺ (غلظت سولفات = ۸۰ میلی مولار، غلظت آهن دوظرفیتی = ۰/۱ میلی مولار، غلظت ۴-کلروفنل = ۵ میلی مولار، قدرت مایکروویو = ۶۰۰ وات)

pH) سنجیده شد. سپس اثر متغیر بعدی در مقدار ثابت pH بهینه و مقادیر ثابت سایر متغیرها بررسی شد. این رویه برای تمام متغیرها تکرار شد تا مقادیر بهینه تمام متغیرها به دست آمد [۲۱]. پارامترهای بهره‌برداری از جمله غلظت ماده اکسیدکننده و کاتالیزور، شدت امواج مایکروویو و غلظت اولیه آلاینده نیز بررسی شد. غلظت ۴-کلروفنل در نمونه ورودی و خروجی با اسپکتروفتومتر مدل T80⁺ ساخت شرکت PG Instrument انگلستان در طول موج ۲۸۰ نانومتر قرائت شد [۲۲]. میزان TOC (کل کربن آلی) با استفاده از روش ذکر شده در استاندارد متد با دستگاه TOC Analyzer مدل TOC-L Shimadzu سنجیده شد [۲۳]. داده‌های به دست آمده از مراحل گوناگون آزمایش‌ها و نتایج حاصل از تحلیل نمونه‌های جمع‌آوری شده و سایر پارامترهای اندازه‌گیری شده به کمک نرم‌افزار اکسل تجزیه و تحلیل شدند. برای محاسبه بازده حذف ۴-کلروفنل از معادله ۵ استفاده شد.

$$R = C_0 - C_e / C_0 * 100 \quad (5)$$

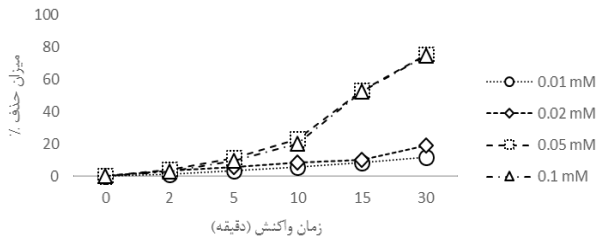
C₀ و C_e موجود در معادله ۵، به ترتیب بیانگر غلظت اولیه و نهایی ۴-کلروفنل برحسب میلی گرم در لیتر و R بیانگر بازده حذف ۴-کلروفنل برحسب درصد است [۲۴].

به منظور بررسی مدل‌های سینتیکی، تجزیه ۴-کلروفنل در فرایند $MW / S_2O_8^{2-} / Fe^{2+}$ تحت شرایط بهینه به دست آمد. مدل‌های سینتیکی درجه صفر، درجه اول و درجه دوم بررسی شدند. نتایج به دست آمده به منظور معرفی مناسب‌ترین مدل، از نظر سازگاری مقایسه شدند. در این مقایسه R² ملاک قرار داده شد؛ به این معنی که بیشترین ضریب رگرسیون نشان‌دهنده بهترین مدل است.

یافته‌ها

تأثیر pH اولیه

به منظور تعیین تأثیر pH بر کارایی حذف ۴-کلروفنل، در



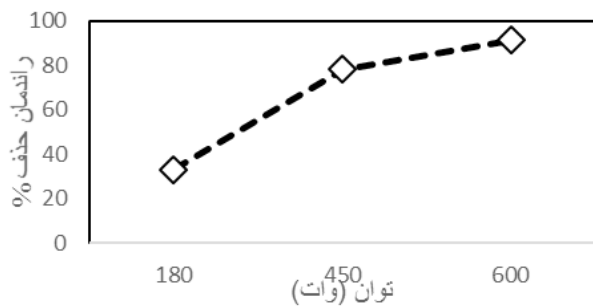
نمودار ۳: اثر غلظت آهن دوظرفیتی بر کارایی حذف ۴-کلروفنل در فرایند $MW/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ (pH=11). غلظت ۴-کلروفنل = ۵ میلی مولار، غلظت سولفات = ۶۰ میلی مولار، قدرت مایکروویو = ۶۰۰ وات

داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، با افزایش غلظت ۴-کلروفنل بازده حذف کاهش می یابد. از این رو کمترین غلظت (۰/۵ میلی مولار) به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

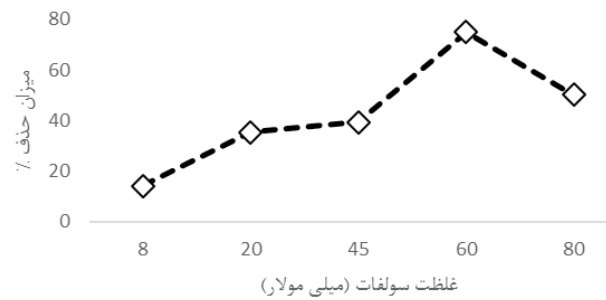
تأثیر توان مایکروویو

نتایج تأثیر مقادیر متفاوت توان مایکروویو در مقادیر ۶۰۰، ۴۵۰ و ۱۸۰ وات بر تجزیه ۴-کلروفنل در نمودار ۵ نشان داده شده است.

در این مطالعه میزان حذف ۴-کلروفنل در توان ۶۰۰، ۴۵۰ و ۱۸۰ وات به ترتیب ۹۱/۳۸، ۷۸/۲ و ۳۳/۱ درصد بود. بیشترین درصد حذف در توان ۶۰۰ وات به دست آمد. به همین دلیل توان ۶۰۰ وات به عنوان توان بهینه انتخاب شد.



نمودار ۵: اثر توان مایکروویو بر کارایی حذف ۴-کلروفنل در فرایند $MW/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ (pH=11). غلظت سولفات = ۶۰ میلی مولار، غلظت آهن دوظرفیتی = ۰/۵ میلی مولار، زمان واکنش = ۳۰ دقیقه، غلظت ۴-کلروفنل = ۰/۵ میلی مولار

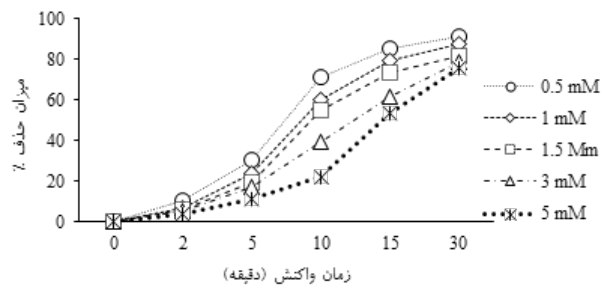


نمودار ۲: اثر غلظت پرسولفات بر کارایی حذف ۴-کلروفنل در فرایند $MW/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ (pH=11). غلظت ۴-کلروفنل = ۵ میلی مولار، غلظت آهن دوظرفیتی = ۰/۱ میلی مولار، قدرت مایکروویو = ۶۰۰ وات

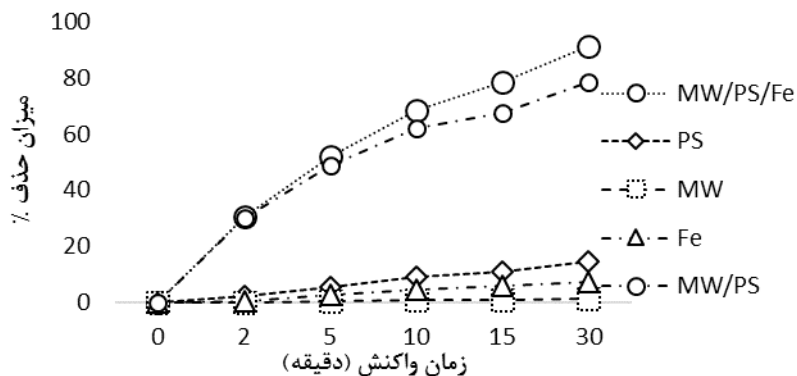
کاتالیزور از ۰/۱ تا ۰/۵ میلی مولار باعث افزایش کارایی حذف می شود. در غلظت بیشتر از ۰/۵ میلی مولار کارایی چندانی در افزایش راندمان ندارد و به دلیل نزدیک بودن کارایی حذف در دو غلظت ۰/۱ و ۰/۵ میلی مولار به دلیل صرفه جویی در مصرف مواد، غلظت ۰/۵ میلی مولار به عنوان غلظت بهینه کاتالیزور انتخاب شد.

تأثیر غلظت اولیه ۴-کلروفنل

به منظور بررسی تأثیر غلظت های گوناگون ۴-کلروفنل بر بازده حذف، پنج غلظت از CP-4 انتخاب و در شرایط بهینه به دست آمده در مراحل قبلی آزمایش شدند. در نمودار ۴ نتایج به دست آمده از تأثیر غلظت اولیه ۴-کلروفنل در فرایند $MW/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ نشان



نمودار ۴: اثر غلظت ۴-کلروفنل بر کارایی حذف آن در فرایند $MW/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ (pH=11). غلظت سولفات = ۶۰ میلی مولار، غلظت آهن دوظرفیتی = ۰/۵ میلی مولار، قدرت مایکروویو = ۶۰۰ وات



نمودار ۶: بررسی کارایی فرایندهای مختلف بر حذف ۴-کلروفنل تحت شرایط بهینه به دست آمده

بررسی کارایی فرایندهای مختلف و تعیین ثابت سینتیکی

نتایج تأثیر امواج مایکروویو و پرسولفات و آهن دوظرفیتی به صورت مجزا و مقایسه تأثیر هریک از این عوامل با تأثیر توأم آن‌ها در شرایط بهینه بهره‌برداری در حذف ۴-کلروفنل در نمودار ۶ نشان داده شده است.

نتایج این مرحله از آزمایش‌ها که به منظور تعیین درجه واکنش انجام شده، نشان‌دهنده آن است که سرعت کاهش غلظت ۴-کلروفنل تابع اول غلظت آلاینده بوده است و مطابق معادله ۶، از واکنش درجه ۱ پیروی می‌کند.

$$\ln(C_t / C_0) = -kt \quad (6)$$

در این معادله C_0 و C_t به ترتیب غلظت ۴-کلروفنل در زمان واکنش t و صفر برحسب میلی‌گرم در لیتر، k ثابت سرعت واکنش درجه اول و t زمان تابش بر حسب دقیقه است.

همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، با در نظر گرفتن واکنش درجه اول در مقادیرهای بهینه به دست آمده، سرعت فرایندهای مختلف بررسی شدند. در جدول ۲ میزان ثابت سرعت واکنش و همچنین $T_{1/2}$ (میزان نیمه عمر) مربوط به این فرایندها نشان داده شده است.

داده‌های به دست آمده نشان‌دهنده این است که در فرایند

$MW/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ سرعت واکنش تجزیه ۴-کلروفنل ۱۶۳ برابر فرایند MW به تنهایی و ۶۳/۶ برابر PS به تنهایی و ۲۳/۵ برابر Fe^{2+} به تنهایی است. بر اساس این نتایج در شرایط بهینه و زمان تماس ۳۰ دقیقه، بازده حذف ۴-کلروفنل با مایکروویو به تنهایی، آهن دوظرفیتی به تنهایی، پرسولفات سدیم به تنهایی و فرایند توأم مایکروویو و سولفات سدیم به ترتیب برابر ۱، ۶/۹۴، ۱۴/۵۵ و ۷۸/۲۶ درصد به دست آمد.

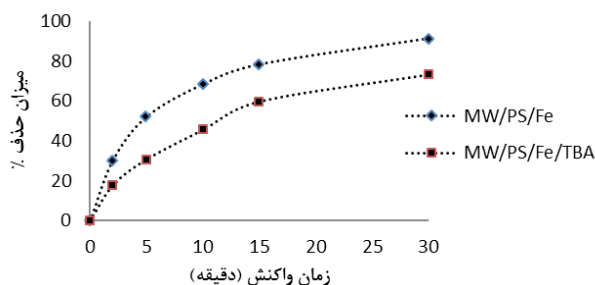
تعیین میزان معدنی‌سازی فرایند $MW/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$

همان‌طور که در تصویر ۷ نشان داده شده، بازده حذف ۴-کلروفنل در زمان تابش ۳۰ دقیقه در فرایند $MW/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$

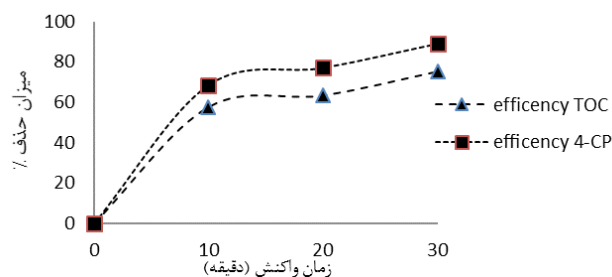
جدول ۲: ضرایب ثابت سینتیکی حذف ۴-کلروفنل در فرایندهای

$MW/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ ، $MW/S_2O_8^{2-}$ ، Fe^{2+} ، $S_2O_8^{2-}$ ، MW

انواع فرایند	k' (min^{-1})	$T_{1/2}$ (دقیقه)
MW	۰/۰۰۰۶۵	>۳۰
$S_2O_8^{2-}$	۰/۰۱۶	>۳۰
Fe^{2+}	۰/۰۰۴۵	>۳۰
$MW/S_2O_8^{2-}$	۰/۰۹۴	<۱۵
$MW/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$	۰/۱۰۶	<۵



نمودار ۸: اثر رادیکال اسکاونجر بر کارایی حذف ۴-کلروفنل در فرایند $MW/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ در شرایط بهینه به دست آمده ($pH=11$)، غلظت سولفات = 60 میلی مولار، غلظت آهن دو ظرفیتی = 0.05 میلی مولار، قدرت مایکروویو = 600 وات، زمان واکنش = 30 دقیقه، غلظت ۴-کلروفنل = 0.5 میلی مولار)



نمودار ۷: کارایی حذف TOC با فرایند $MW/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ در شرایط بهینه به دست آمده ($pH=11$)، غلظت سولفات = 60 میلی مولار، غلظت آهن دو ظرفیتی = 0.05 میلی مولار، قدرت مایکروویو = 600 وات، زمان واکنش = 30 دقیقه، غلظت ۴-کلروفنل = 0.5 میلی مولار)

برابر با حدود $91/38$ درصد گزارش شده است، در حالی که بازده حذف TOC در شرایط بهینه با استفاده از همان فرایند 77 درصد به دست آمد.

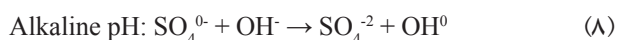
بررسی اثر رادیکال اسکاونجرها بر کارایی فرایند $MW/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$

در این مطالعه از ترت بوتیل الکل با غلظت 0.04 مول در لیتر به عنوان رادیکال اسکاونجر در شرایط بهینه بهره برداری استفاده و نقش آن بررسی شد که نتایج در نمودار ۸ آمده است. پس از 30 دقیقه از انجام واکنش، کارایی حذف ۴-کلروفنل از $91/38$ به $73/29$ درصد کاهش یافت.

بحث و نتیجه گیری

سرعت واکنش های شیمیایی به pH محیط بستگی دارد و pH محلول به صورت مستقیم و غیرمستقیم بر اکسیداسیون مواد شیمیایی تأثیرگذار است [۳]. در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، تغییرات pH از طریق تولید رادیکال های متنوع بر میزان اکسیداسیون مواد آلی تأثیرگذار است. در سیستم تلفیقی $MW/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ رادیکال های متنوعی بسته به شرایط بهره برداری تولید می شوند.

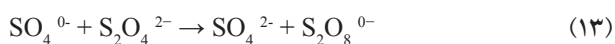
یکی از مهم ترین این شرایط تأثیرگذار بر نوع گونه های درگیر در واکنش به ویژه رادیکال های آزاد تولید شده، pH محیط واکنش است. بر اساس شرایط آزمایش یکی از واکنش های زیر می تواند رخ دهد [۲۵]:



در سیستم $MW/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ توانایی مایکروویو در تشکیل رادیکال سولفات و رادیکال هیدروکسیل به pH قلیایی نسبت داده شده است. این رادیکال ها در pH های نسبتاً بالای قلیایی پتانسیل اکسیداسیون زیادی نسبت به شرایط اسیدی دارند [۲۵].

مطالعات دیگر نشان دادند در $pH=3-10$ میزان رادیکال هیدروکسیل بیشتر از رادیکال سولفات است، اما در $pH>10.5$ میزان رادیکال سولفات بیشتر از رادیکال هیدروکسیل است [۲۶]. با توجه به اینکه پتانسیل اکسیداسیون رادیکال سولفات ($2/5$ تا $3/1$ ولت) بیشتر از رادیکال هیدروکسیل ($1/9$ تا $2/85$ ولت) است، راندمان حذف آلاینده در شرایط قلیایی بیشتر از اسیدی و خنثی است. یکی دیگر از دلایل افزایش راندمان حذف ۴-کلروفنل

انتظار می‌رود افزایش غلظت یون پرسولفات به‌عنوان ماده اکسیدکننده تا حد بهینه، سرعت واکنش را افزایش دهد؛ اما افزایش بیش‌ازحد غلظت پرسولفات می‌تواند به دلیل تشدید خاصیت رادیکال‌خواری، نتیجه عکس داشته باشد؛ زیرا یون پرسولفات می‌تواند مطابق معادله ۱۲ رادیکال سولفات را مصرف کند و به یون سولفات تبدیل کند و از طرف دیگر وجود مقادیر فراوان یون پرسولفات به افزایش رادیکال سولفات منجر می‌شود که مطابق معادله ۱۴ می‌تواند در اثر باندشدن دو رادیکال سولفات و تشکیل آنیون پرسولفات، به‌عنوان رادیکال اسکاونجر عمل کند و کارایی حذف را کاهش دهد [۳۴]. ضمن اینکه رادیکال سولفات تولیدشده می‌تواند با رادیکال هیدروکسیل که طی معادله ۱۱ حاصل شده است، نیز واکنش دهد و بدین ترتیب کارایی رادیکال هیدروکسیل را در اکسیداسیون مواد آلی کاهش دهد [۳۵].



نتایج مطالعه عسگری و همکاران روی حذف پنتاکلروفنل با فرایند مایکروویو و پرسولفات نشان داد با افزایش غلظت ماده اکسیدکننده، مقدار بهینه سرعت انجام واکنش و میزان تجزیه پنتاکلروفنل افزایش یافت و در مقادیر بیش از بهینه، میزان حذف آلاینده کاهش یافت [۲۵]. در مطالعه پیری و همکاران روی حذف ۴-کلروفنل با استفاده از فرایند PS/UV نتایج نشان داد افزایش پرسولفات تا حد معینی باعث افزایش راندمان حذف شده است و بیشتر از حد معین به‌عنوان اسکاونجر عمل می‌کند و باعث کاهش راندمان حذف می‌شود [۳۶]. نتایج مربوط به تأثیر غلظت آهن دوظرفیتی در شکل ۳ نشان داده شده است. افزایش غلظت آهن دوظرفیتی به‌عنوان کاتالیزور از ۰/۰۱ تا ۰/۰۵ میلی‌مولار باعث افزایش کارایی حذف می‌شود. در غلظت بیشتر از ۰/۰۵ میلی‌مولار کارایی چندانی در افزایش راندمان ندارد و به دلیل

توسط تشعشع مایکروویو در شرایط قلیایی این است که در این شرایط به دلیل حضور آنیون‌ها، جذب امواج مایکروویو توسط ۴-کلروفنل افزایش می‌یابد و بیشتر تحت تأثیر واکنش قرار می‌گیرد [۲۷، ۲۸]. نتایج مطالعات مشابه نیز اثربخشی امواج مایکروویو با اکسیدان‌های مختلف را در pH قلیایی نشان داده است [۲۹، ۳۰]. همان‌طور که در نمودار ۲ مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت پرسولفات از ۸ تا ۶۰ میلی‌مولار، راندمان حذف افزایش می‌یابد. سپس با افزایش غلظت پرسولفات بیش از ۶۰ میلی‌مولار، راندمان کاهش می‌یابد.

در اولین مرحله از مراحل تجزیه مواد آلی، رادیکال سولفات SO_4^{0-} تحت تأثیر امواج مایکروویو تولید می‌شود. انرژی اکتیواسیون مورد نیاز برای تولید رادیکال سولفات از دو طریق اثرات گرمایی و غیرگرمایی تأمین می‌شود که عمدتاً ناشی از جذب انرژی گرمایی توسط دو اتم اکسیژن باندشده O-O است [۳۱].

ابتدا ماده اکسیدکننده پرسولفات به رادیکال سولفات تبدیل می‌شود که این رادیکال از قوی‌ترین اکسیدکننده‌ها و قادر به تجزیه ترکیبات آلی مقاوم و تبدیل آن‌ها به دی‌اکسید کربن، آب و اسیدهای معدنی است [۳۲]. رادیکال سولفات به‌طور غیرمستقیم با آب و یون‌های هیدروکسیل واکنش می‌دهد و رادیکال هیدروکسیل تولید می‌کند که قادر به تجزیه مواد آلی است (معادله ۹ تا ۱۲) [۳۳].



مطابق معادله ۸ و ۱۰، با افزایش غلظت یون پرسولفات، رادیکال‌های آزاد سولفات و هیدروکسیل بیشتری تولید می‌شود و در نتیجه کارایی اکسیداسیون مواد آلی افزایش می‌یابد. از این‌رو

غلظت ۴- کلروفنل بازده حذف کاهش می‌یابد. علت این کاهش را می‌توان به ایجاد ترکیبات آلی واسطه در غلظت‌های زیاد ۴- کلروفنل دانست که سبب ایجاد فرایند رقابتی حذف توسط رادیکال‌های اکسیداسیون می‌شود که نتیجه آن، کاهش بازده حذف آلاینده خواهد بود [۹].

در مطالعه‌ای که صید محمدی و همکاران در زمینه حذف ۴- کلروفنل با کاربرد توأم فناوری اکسیداسیون پیشرفته و اولتراسونیک انجام دادند، بعد از زمان تماس ۹۰ دقیقه برای غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، راندمان حذف ۸۲ درصد حاصل شد و برای غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر راندمان حذف ۱۶ درصد به دست آمد [۲۵]. نتایج تأثیر مقادیر متفاوت توان مایکروویو در مقادیر (۱۸۰، ۴۵۰، ۶۰۰ وات) بر تجزیه ۴- کلروفنل در نمودار ۵ نشان داده شده است.

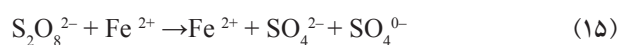
همچنین مطالعات نشان داده‌اند شدت انرژی بیشتر به افزایش راندمان حذف منجر می‌شود و معمولاً خواص اکسیدان‌ها و حلال‌ها در انتخاب شدت انرژی بهینه تأثیرگذار است [۴۲، ۴۱]. نتایج این مرحله از آزمایش‌ها بیانگر آن است که با افزایش مقدار انرژی مایکروویو، میزان تجزیه ماده آلی افزایش یافته است. اثرات گرمایی و غیرگرمایی پولاریزاسیون دوقطبی و افزایش جنبش مولکول‌ها در فرایندهای مایکروویو به تجزیه آلاینده، افزایش راندمان و کاهش زمان واکنش کمک می‌کند [۴۳].

لذا با افزایش شدت انرژی، میزان جذب امواج مایکروویو و به تبع آن میزان تولید رادیکال سولفات که نقش مستقیم در تجزیه ماده آلی دارد افزایش می‌یابد [۴۴]. نتایج تحقیقات مشابه نیز تأثیر شدت انرژی امواج مایکروویو را در حذف ترکیبات آلی تأیید کرده است [۴۵].

آزمایش TOC به منظور اندازه‌گیری غلظت کل کربن آلی است که به صورت ترکیبات واسطه اکسیداسیون در اثر تخریب ۴- کلروفنل به وجود آمده‌اند و نشان‌دهنده عدم معدنی‌سازی کامل است که TOC را به وجود می‌آورد [۴۶].

نزدیک‌بودن کارایی حذف در دو غلظت ۰/۰۵ و ۰/۱ میلی‌مولار به دلیل صرفه‌جویی در مصرف مواد، غلظت ۰/۰۵ میلی‌مولار به‌عنوان غلظت بهینه کاتالیزور انتخاب شد. همچنین نتایج نشان داد با افزایش غلظت اولیه آهن، سرعت واکنش و راندمان حذف ۴- کلروفنل افزایش می‌یابد. نقش عمده آهن به‌عنوان کاتالیزور در اثر واکنش با پرسولفات، تولید رادیکال سولفاتی است که سبب تجزیه مواد آلی می‌شود (معادله ۱۴)؛ بنابراین، در غلظت‌های کم آهن امکان تولید رادیکال سولفات و تجزیه مواد آلی کمتر فراهم می‌شود [۳۷].

سایر مطالعات نیز تأثیرگذاری غلظت آهن را بر انجام واکنش بررسی کردند و به این نتیجه دست یافتند که افزایش غلظت کاتالیزور باعث افزایش سرعت واکنش می‌شود؛ بنابراین، انجام واکنش در شرایط بهینه مستلزم تزریق مقدار مشخص آهن است [۳۸]. در صورت افزایش غلظت آهن، سرعت واکنش در ابتدا افزایش می‌یابد و همین موضوع به تولید غلظت بالای رادیکال سولفات منجر می‌شود که نقش رادیکال اسکاونجر را دارد و سبب کاهش تجزیه مواد آلی می‌شود [۳۹، ۳۳].



در مطالعه‌ای که روی حذف ۴- کلروفنل با استفاده فرایند اولتراسونیک/فنتون انجام شد، غلظت بهینه آهن در فرایند ۱ میلی‌مولار به‌دست آمد که با افزایش غلظت آهن بیش از حد معینی، راندمان حذف ماده آلی کاهش یافت. همان‌طور که نتایج این مطالعه نشان داد افزایش غلظت آهن بیش از مقدار بهینه باعث کاهش راندمان حذف شد [۴۰].

به‌منظور بررسی تأثیر غلظت‌های گوناگون ۴- کلروفنل بر بازده حذف، پنج غلظت از CP-4 انتخاب و در شرایط بهینه به‌دست آمده در مراحل قبلی آزمایش شد. در نمودار ۴ نتایج به‌دست آمده از تأثیر غلظت اولیه ۴- کلروفنل در فرایند $Fe^{2+} MW / S_2O_8^{2-}$ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش

سولفات و سپس رادیکال HO⁰ تولید می‌شود.



بر اساس نتایج حاصل از این مطالعه، فرایند پرتو مایکروویو/پرسولفات/آهن دوظرفیتی یک روش ساده و سریع برای تجزیه آلاینده‌های آلی در فاضلاب بر اساس رادیکال سولفات است. همچنین غلظت پرسولفات ۶۰ میلی‌مولار و غلظت آهن دوظرفیتی ۰/۰۵ میلی‌مولار، توان مایکروویو ۶۰۰ وات و زمان واکنش ۳۰ دقیقه به‌عنوان شرایط بهینه انتخاب شدند. نتایج مطالعه نشان داد آهن دوظرفیتی و اشعه مایکروویو یک روش سریع برای فعال کردن پرسولفات است. همچنین فرایند MW/S₂O₈²⁻/Fe²⁺ توانایی حذف بیش از ۹۱ درصد از ۴-کلروفل را دارد. به همین دلیل این فرایند می‌تواند به‌عنوان پس‌تصفیه یا تصفیه نهایی پساب یا حذف سایر آلاینده‌های آلی به کار رود.

قدردانی

مطالعه حاضر از پایان‌نامه مصوب با عنوان «بررسی مقایسه‌ای کارایی فرایند اکسیداسیون فتوشیمیایی توأم با پراکسید هیدروژن و پرسولفات در حذف ۴-کلروفل از فاضلاب سنتتیک» گرفته شده که مصوب دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران غرب در سال ۱۳۹۳ با کد ۲۲۸۴۰۴۲۵۹۳۱۰۱۴ است. بدین وسیله از تمامی نویسندگان این مقاله و مسئول محترم آزمایشگاه تقدیر و تشکر می‌شود.

همان‌طور که در تصویر ۷ آمده است، بازده حذف ۴-کلروفل در زمان تابش ۳۰ دقیقه در فرایند MW/S₂O₈²⁻/Fe²⁺ حدود ۹۱/۳۸ درصد گزارش شده است، درحالی‌که بازده حذف TOC در شرایط بهینه با استفاده از همان فرایند ۷۷ درصد به‌دست آمده است. در مطالعه Olmez-Hanci و همکاران در زمینه حذف فنل، بازده حذف TOC طی فرایند UV/NaPS پس از ۱۲۰ دقیقه، ۶۵ درصد اعلام شد [۴۷].

Sharma و همکاران که از این روش در حذف بیسفنل استفاده کردند، به بازده حذف TOC برابر ۴۰ درصد طی ۲۴۰ دقیقه و ۵۵ درصد طی ۳۶۰ دقیقه دست یافتند [۴۸]. یون‌های پرسولفات بر اثر فرایندهای شیمیایی و حرارتی فعال می‌شود و محصولات واسطه‌ای نظیر رادیکال سولفات را تولید می‌کند که یک عامل اکسیدان بالقوه است. حضور رادیکال سولفات در محلول‌های آبی می‌تواند به سلسله واکنش‌هایی منجر شود که در نهایت به تولید یون هیدروکسیل منجر می‌شود. هر دو رادیکال تولیدشده در این فرایند توانایی تجزیه ترکیبات آلی را دارند [۴۹].

اولین بار Anipsitakis و Dionysiou با افزودن متانول و ترت بوتیل الکل به فرایند مایکروویو-پرسولفات میزان اثربخشی و قدرت هر یک از رادیکال‌های اشاره‌شده را مشخص کردند [۵۰]. ترت بوتانول نقش رادیکال اسکاونجر را دارد و قادر است به نحو مطلوب رادیکال هیدروکسیل را تجزیه کند، درحالی‌که رادیکال سولفات در برابر ترت بوتانول مقاومت می‌کند و در محلول باقی می‌ماند. بر اساس معادله‌های ۱۶ تا ۲۱، در سیستم MW/S₂O₈²⁻/Fe²⁺ رادیکال‌های SO₄⁰⁻ و HO⁰ هر دو می‌توانند باعث تجزیه ۴-کلروفل شوند، اما رادیکال سولفات SO₄⁰⁻ نقش غالب‌تری دارد و نقش رادیکال هیدروکسیل HO⁰ ناچیز است. به‌عبارتی دیگر، طی فرایند رادیکال سولفات نقش مؤثرتری در تجزیه آلاینده داشته است [۵۱]. در این سیستم تحت تأثیر امواج مایکروویو، ابتدا رادیکال

References

1. Olmez-Hanci T, Arslan-Alaton I, Genc B. Bisphenol A treatment by the hot persulfate process: oxidation products and acute toxicity. *J Hazard Mater* 2013; 263(Pt 2): 283-90.
2. Assadi A, Naseri S, Mohammadian Fazli M. Investigation of phenol removal by proxy-electrocoagulation process with iron electrodes from aqueous solutions. *J Hum Environ Heal Prom* 2017; 2(4): 212-9.
3. Movahedian H, Mohammadi AS, Assadi A. Comparison of different advanced oxidation processes degrading p-chlorophenol in aqueous solution. *J Environ Health Sci Eng* 2009; 6(3): 153-60.
4. Gholizadeh A, Kermani M, Gholami M, Farzadkia M, Yaghmaeian K. Removal efficiency, adsorption kinetics and isotherms of phenolic compounds from aqueous solution using rice bran ash. *Asian J Chem* 2013; 25(7): 3871.
5. Eslami A, Aghayani E, Joshani G, Hezarkhani N, Momayyezi MH, Djahed B, et al. Removal of parachlorophenol from the aquatic environment by recycled used tires as an adsorbent: Characterization, adsorption, and equilibrium studies. *J Adv Environ Health Res* 2014; 2(1): 44-53.
6. Afsharnia M, Saeidi M, Zarei A, Narooie MR, Biglari H. Phenol removal from aqueous environment by adsorption onto pomegranate peel carbon. *Electron Physician* 2016; 8(11): 3248.
7. Dianati Tilaki RM, Zazoli MA, Yazdani J, Alamgholilu M. Efficiency and kinetics studies of photocatalytic degradation of 4-chlorophenol from aqueous solutions by sunlight in the presence of zinc oxide nanoparticles. *J Health* 2015; 6(2): 134-43.
8. Dyanati-Tilaki RA, Zazooli MA, Yazdani J, Alam-Ghaliloo M, Rostamali E. Degradation of 4-chlorophenol by sunlight using catalyst of zinc oxide. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 23(2): 196-201 [In Persian].
9. Shokoohi R, Ebrahimzadeh L, Rahmani AR, Ebrahimi SJ, Samarghandi MR. Comparison of the advanced oxidation processes in phenol degradation in laboratory scale. *J Water Wastewater* 2010; 20(4): 30-5 [In Persian].
10. Qasim SR. Wastewater treatment plants: planning, design, and operation. London: Routledge; 2017.
11. Rodríguez M. Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement. Barcelona, Spain: University of Barcelona; 2003.
12. Ghorbanian M, Moussavi G, Farzadkia M. Investigating the performance of an up-flow anoxic fixed-bed bioreactor and a sequencing anoxic batch reactor for the biodegradation of hydrocarbons in petroleum-contaminated saline water. *Int Biodeterior Biodegradation* 2014; 90: 106-14.
13. Moussavi G, Ghorbanian M. The biodegradation of petroleum hydrocarbons in an upflow sludge-blanket/ fixed-film hybrid bioreactor under nitrate-reducing conditions: Performance evaluation and microbial identification. *Chem Eng J* 2015; 280: 121-31.
14. Farzadkia M, Ghorbanian M, Biglari H, Gholami M, Mehrizi EA. Application of the central composite design to optimization of petroleum hydrocarbons removal from oil field water using advanced oxidation process. *Arch Environ Prot* 2018; 44: 3-4.
15. Ghaneian MT, Ehrampoush MH, Ghanizadeh G, Dehvari M, Aboutorabi M, Jasemizad T. Application of solar irradiation/K₂S₂O₈ photochemical oxidation process for the removal of reactive blue 19 dye from aqueous solutions. *Iran J Health Environ* 2010; 3(2): 165-77.
16. 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.
17. Tsitonaki A, Petri B, Crimi M, Mosbæk H, Siegrist RL, Bjerg PL. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review. *Crit Rev Environ Sci Technol* 2010; 40(1): 55-91.
18. Block PA, Brown RA, Robinson D. Novel activation technologies for sodium persulfate in situ chemical oxidation. Proceedings of the Fourth International Conference on the remediation of chlorinated and recalcitrant compounds. Columbus, OH: Battelle Press; 2004. P. 24-7.
19. Jou CJ, Wu CR. Granular activated carbon coupled with microwave energy for treating pentachlorophenol-containing wastewater. *Environ Prog* 2008; 27(1): 111-6.
20. Robinson J, Kingman S, Irvine D, Licence P, Smith A, Dimitrakis G, et al. Understanding microwave heating effects in single mode type cavities-theory and experiment. *Phys Chem Chem Phys* 2010;

- 12(18): 4750-8.
21. Frey DD, Engelhardt F, Greitzer EM. A role for "one-factor-at-a-time" experimentation in parameter design. *Res Eng Des* 2003; 14(2): 65-74.
 22. Krystynik P, Kluson P, Hejda S, Buzek D, Masin P, Tito DN. Semi-pilot scale environment friendly photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with singlet oxygen species-Direct comparison with H₂O₂/UV-C reaction system. *Appl Catal B Environ* 2014; 160: 506-13.
 23. Liang HY, Zhang YQ, Huang SB, Hussain I. Oxidative degradation of p-chloroaniline by copper oxidate activated persulfate. *Chem Eng J* 2013; 218: 384-91.
 24. Soleymani AR, Saien J, Bayat H. Artificial neural networks developed for prediction of dye decolorization efficiency with UV/K₂S₂O₈ process. *Chem Eng J* 2011; 170(1): 29-35.
 25. Seid Mohammadi A, Asgari G, Almasi H. Removal of 2, 4 di-chlorophenol using persulfate activated with ultrasound from aqueous solutions. *J Environ Health Eng* 2014; 1(4): 259-70.
 26. Neta P, Huie RE, Ross AB. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *J Phys Chem Ref Data* 1988; 17(3): 1027-284.
 27. Amr SS, Aziz HA, Adlan MN, Bashir MJ. Pretreatment of stabilized leachate using ozone/persulfate oxidation process. *Chem Eng J* 2013; 221: 492-9.
 28. Lin YT, Liang C, Chen JH. Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol. *Chemosphere* 2011; 82(8): 1168-72.
 29. Lu Y, Shen Y, Zhang S, Li J, Fu Y, Huang A. Enhancement of removal of VOCs and odors from wood by microwave-activated persulfate. Washington: ACS Omega; 2021.
 30. Zhang X, Ding Z, Yang J, Cizmas L, Lichtfouse E, Sharma VK. Efficient microwave degradation of humic acids in water using persulfate and activated carbon. *Environ Chem Lett* 2018; 16(3): 1069-75.
 31. Yang Y, Wang P, Shi S, Liu Y. Microwave enhanced Fenton-like process for the treatment of high concentration pharmaceutical wastewater. *J Hazard Mater* 2009; 168(1): 238-45.
 32. Shiyong Y, Ping W, Xin Y, Guang WE, Zhang W, Liang S. A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: microwave-activated persulfate oxidation. *J Environ Sci* 2009; 21(9): 1175-80.
 33. Sun DD, Yan XX, Xue WP. Oxidative degradation of dimethyl phthalate (DMP) by persulfate catalyzed by Ag⁺ combined with microwave irradiation. *Advanced materials research*. Freienbach, Switzerland: Trans Tech Publications Ltd; 2013. P. 1209-12.
 34. Chen W, Gu Z, Guo S, Li Q. Microwave-assisted Fe⁰-activated persulfate process for treating explosives in production wastewater. *Chem Eng J* 2020; 391: 123497.
 35. Li Z, Hong H, Liao L, Ackley CJ, Schulz LA, MacDonald RA, et al. A mechanistic study of ciprofloxacin removal by kaolinite. *Colloids Surf B Biointerfaces* 2011; 88(1): 339-44.
 36. Piri R, Kermani M, Esrafil A. Using persulfate-based photochemical oxidation (UV/NA₂S₂O₈) in eliminating 4-chlorophenol from aqueous solutions. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2017; 27(147): 358-70 [In Persian].
 37. Li S, Cui J, Wu X, Zhang X, Hu Q, Hou X. Rapid in situ microwave synthesis of Fe₃O₄@ MIL-100 (Fe) for aqueous diclofenac sodium removal through integrated adsorption and photodegradation. *J Hazard Mater* 2019; 373: 408-16.
 38. Chen W, Zhang A, Gu Z, Li Q. Enhanced degradation of refractory organics in concentrated landfill leachate by Fe⁰/H₂O₂ coupled with microwave irradiation. *Chem Eng J* 2018; 354: 680-91.
 39. Liu ST, Huang J, Ye Y, Zhang AB, Pan L, Chen XG. Microwave enhanced Fenton process for the removal of methylene blue from aqueous solution. *Chem Eng J* 2013; 215: 586-90.
 40. Seid Mohammadi A, Movahedian Attar H. p-Chlorophenol oxidation in industrial effluent by ultrasonic/fenton technology. *J Water Wastewater* 2012; 22(4): 43-9 [In Persian].
 41. Ju Y, Yang S, Ding Y, Sun C, Gu C, He Z, et al. Microwave-enhanced H₂O₂-based process for treating aqueous malachite green solutions: intermediates and degradation mechanism. *J Hazard Mater* 2009; 171(1-3): 123-32.
 42. Zeng H, Lu L, Liang M, Liu J, Li Y. Degradation of trace nitrobenzene in water by microwave-enhanced H₂O₂-based process. *Front Environ Sci Eng* 2012; 6(4): 477-83.
 43. Wang P, Yang S, Shan L, Niu R, Shao X. Involvements of chloride ion in decolorization of Acid Orange 7 by activated peroxydisulfate or peroxymonosulfate oxidation. *J Environ Sci* 2011; 23(11): 1799-807.
 44. Li S, Zhang G, Wang P, Zheng H, Zheng Y. Microwave-enhanced Mn-Fenton process for the removal of BPA in water. *Chem Eng J* 2016; 294: 371-9.

45. Kan H, Wang T, Yu J, Qu G, Zhang P, Jia H, et al. Remediation of organophosphorus pesticide polluted soil using persulfate oxidation activated by microwave. *J Hazard Mater* 2021; 401: 123361.
46. Rahmani Z, Kermani M, Gholami M, Jafari AJ, Mahmoodi NM. Effectiveness of photochemical and sonochemical processes in degradation of Basic Violet 16 (BV16) dye from aqueous solutions. *Iran J Environ Health Sci Eng* 2012; 9(1): 1-7.
47. Olmez-Hanci T, Arslan-Alaton I. Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol. *Chem Eng J* 2013; 224: 10-6.
48. Sharma J, Mishra IM, Kumar V. Degradation and mineralization of Bisphenol A (BPA) in aqueous solution using advanced oxidation processes: UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ oxidation systems. *J Environ Manage* 2015; 156: 266-75.
49. Xu XR, Li S, Hao Q, Liu JL, Yu YY, Li HB. Activation of persulfate and its environmental application. *Int J Environ Bioener* 2012; 1(1): 60-81.
50. Anipsitakis GP, Dionysiou DD. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt. *Environ Sci Technol* 2003; 37(20): 4790-7.
51. Miao D, Zhao S, Zhu K, Zhang P, Wang T, Jia H, et al. Activation of persulfate and removal of ethyl-parathion from soil: Effect of microwave irradiation. *Chemosphere* 2020; 253: 126679.