

Original article

Investigation of Photochemical Oxidation Efficiency Process Using H₂O₂ (UV/H₂O₂) in Mineralization of 4-Chlorophenol IN Aqueous Environment**Majid Kermani¹****Ali Esrafil²****Roghayeh Piri³****Seyedeh Nastaran Asadzadeh^{4*}**

- 1- Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
- 2- Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
- 3- Ph.D student of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran
- 4- MSc in Environmental Engineering, Faculty of Electrical, Computer, and Environmental Health engineering, Islamic Azad University, West Tehran Branch, Tehran, Iran

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

Email: snasadzadeh3@gmail.com

Received: 21 July 2018

Accepted: 21 September 2018

ABSTRACT

Introduction and purpose: Chlorophenol is known as one of the toxic and dangerous pollutants in industrial wastewaters that's a essential to it's removal from industrial wastewaters and ground waters. The aim of this study was to investigate the efficiency of 4-Chlorophenol (4-CP) degradation using Ultraviolet/Hydrogen Peroxide process (UV/H₂O₂).

Methods: The variables of the present study included initial concentration of pollutant, contact time, pH, and H₂O₂ concentration on 4-Chlorophenol removal on a laboratory scale. The concentration of residual 4-Chlorophenol was determined using UV/Visible at a wavelength of 280nm. In addition, the amount of mineralization in optimal conditions was evaluated using the measurement of total organic carbon (TOC) removal range according to the standard method 5310- B. Synthetic models of the process were also investigated.

Results: The optimum removal efficiency of 4-CP by UV/H₂O₂ process regarding the concentration of hydrogen peroxide was 580 mg/L. pH of 3 and initial 4-CP concentration was obtained as 380 mg/L, and the presence of UV rays with a wavelength of 254 nm during 30m contact was 84.92% . In addition, 84.69% of the TOC was removed under the optimal condition. Moreover ,it was found that the data followed the first-order synthetic models.

Conclusion: Considering the growing use of UV radiation in water treatment processes and the considerable efficiency of UV/ H₂O₂ process in removing 4-CP, this method can be proposed for the elimination of 4-CP after performing cost-benefit analyses. It can be concluded that with regard to purification goals and standards for wastewater treatment, UV/ H₂O₂ process can be used as a pre or final treatment.

Keywords: Degradation, Hydroxyl radicals, 4-Chlorophenol, Mineralization, UV/H₂O₂ process

► **Citation:** Kermani M, Esrafil A, Piri R, Asadzadeh SN. Investigation of Photochemical Oxidation Efficiency Process Using H₂O₂ (UV/ H₂O₂) in Mineralization of 4-Chlorophenol IN Aqueous Environment. Journal of Health Research in Community. Summer 2018;4(2): 1-13.

مقاله پژوهشی

بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون فتوشیمیایی بر پایه پراکسید هیدروژن (UV/H_2O_2) در معدنی سازی ۴-کلروفنل از محیط‌های آبی

چکیده

مجید کرمانی^۱علی اسرافیلی^۲رقیه پیری^۳سیده نسترن اسدزاده^{۴*}

مقدمه و هدف: کلروفنل از جمله آلاینده‌های سمی و خطرناک در پساب و فاضلاب‌های صنعتی می‌باشد که حذف آن از فاضلاب صنعتی و آب زیرزمینی ضروری است. در این ارتباط، مطالعه حاضر با هدف بررسی کارایی میزان تجزیه‌پذیری ۴-کلروفنل با استفاده از فرایند UV/H_2O_2 (Ultraviolet/ Hydrogen Peroxide) انجام شد.

روش کار: در مطالعه حاضر اثر متغیرها شامل: غلظت اولیه آلاینده، زمان تماس، pH و غلظت H_2O_2 بر حذف ۴-کلروفنل در مقیاس آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت و غلظت ۴-کلروفنل باقی‌مانده با استفاده از دستگاه $UV/Visible$ در طول موج ۲۸۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. علاوه بر این، میزان معدنی‌سازی در شرایط بهینه از طریق سنجش میزان حذف TOC (Total Organic Carbon) مطابق با روش ۵۳۱۰B استاندارد اندازه‌گیری گردید. مدل‌های سینتیکی فرایند نیز مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: در این مطالعه بازده بهینه حذف ۴-کلروفنل توسط فرایند UV/H_2O_2 در غلظت پراکسید هیدروژن ۵۸۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۳، غلظت اولیه ۴-کلروفنل ۳۸۰ میلی‌گرم بر لیتر و حضور اشعه UV با طول موج ۲۵۴ نانومتر در زمان تماس ۳۰ دقیقه معادل ۸۴/۹۲ درصد به دست آمد. علاوه بر این، در شرایط بهینه ۸۴/۶۹ درصد از کل کربن آلی حذف گردید. شایان ذکر است که داده‌ها از مدل سینتیکی درجه اول کاذب تبعیت داشتند.

نتیجه‌گیری: با توجه به افزایش استفاده از اشعه فرابنفش در فرایندهای تصفیه آب و بازده قابل قبول فرایند UV/H_2O_2 برای حذف آلاینده ۴-کلروفنل، پس از آنالیزهای سود-هزینه، استفاده از این روش برای حذف ۴-کلروفنل پیشنهاد می‌شود. بر مبنای نتایج، فرایند UV/H_2O_2 با در نظر داشتن اهداف تصفیه و استانداردهای موجود جهت تخلیه پساب می‌تواند به عنوان پس تصفیه و یا تصفیه نهایی پساب به کار گرفته شود.

کلمات کلیدی: تجزیه، رادیکال هیدروکسیل، ۴-کلروفنل، معدنی سازی

۱. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
۲. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
۳. کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست، دانشکده برق، کامپیوتر و محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران غرب، تهران، ایران
۴. دانشجوی دکتری تخصصی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

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

Email: snasadzadeh3@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۴/۳۰

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۶/۳۰

◀ **استناد:** کرمانی، مجید؛ اسرافیلی، علی؛ پیری، رقیه؛ اسدزاده، سیده نسترن. بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون فتوشیمیایی بر پایه پراکسید هیدروژن (UV/H_2O_2) در معدنی سازی ۴-کلروفنل از محیط‌های آبی. مجله تحقیقات سلامت در جامعه، تابستان ۱۳۹۷؛ ۴(۲): ۱۳-۱۱.

مقدمه

با گسترش روزافزون صنایع و افزایش آلودگی‌های ناشی از آن، توجه به مسأله حفظ محیط زیست و کنترل آلاینده‌ها

جدول ۱: مشخصات فیزیکی و شیمیایی ۴-کلروفل در شرایط استاندارد (۱۰۰ کیلو پاسکال؛ ۲۵ درجه سانتی گراد)

فرمول شیمیایی	C ₆ H ₅ ClO
حالت ماده	جامد
وزن مولکولی	۱۲۸/۵۶ گرم در مول
نقطه ذوب	۴۳/۲ درجه سانتی گراد
دانسیته	۱/۲۶۵ گرم بر سانتی متر مکعب
رنگ	زرد

سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا (ESEPA) حد مجاز فلن موجود در آب‌های سطحی و حد مجاز غلظت فلن در فاضلاب صنایع قبل از تخلیه به محیط زیست را به ترتیب ۰/۰۰۱ و ۱ میلی گرم بر لیتر اعلام نموده است [۱۲]. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته یکی از مؤثرترین و کارآمدترین فناوری‌ها برای تجزیه و حذف آلاینده‌های آلی خطرناک، مقاوم و غیرقابل تجزیه بیولوژیکی از محیط‌های آبی می‌باشند که در طول چند دهه گذشته در سطح وسیعی مورد استفاده قرار گرفته‌اند و جایگاه مهمی را در تصفیه آب و فاضلاب کسب نموده‌اند. مکانیسم اصلی این فرایند براساس تولید رادیکال هیدروکسیل است که یک عامل اکسیدکننده بسیار قوی و کارآمد بوده و تقریباً از توانایی اکسیداسیون بیشتر ترکیبات آلی (به سرعت و غیرگزینشی) به دی‌اکسیدکربن، آب و اسیدهای آلی برخوردار می‌باشد. به‌طور کلی، معمولی‌ترین فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته که در حذف آلاینده‌های آلی به کار رفته‌اند و به‌طور عمده در مقیاس آزمایشگاهی و پایلوت مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند، عبارت هستند از: فتولیز تحت تابش فرابنفش، ترکیبی از هیدروژن پراکسید، ازن و تابش اشعه فرابنفش، فتوکاتالیستی هموژنیک با فتون، فتوکاتالیستی هتروژنیک با مواد نیمه‌هادی مانند دی‌اکسید تیتانیوم و سونولیز تحت تابش امواج اولتراسوند [۱۵-۱۳].

بیش از پیش احساس می‌گردد. در حال حاضر، صنایع علت اصلی آلودگی قسمت وسیعی از منابع آبی مختلف در کره زمین به شمار می‌آیند [۱]. در بین ترکیبات شیمیایی موجود در پساب‌های صنعتی، ترکیبات فنلی (فلن و مشتقات آن) یکی از ترکیبات فراگیری است که علاوه بر روش‌های مصنوعی، از طریق طبیعی نیز وارد منابع آب می‌شود [۲]. فلن یا هیدروکسی بنزن به‌عنوان یکی از آروماتیک‌های سمی در آب و فاضلاب از مهم‌ترین آلاینده‌های آلی محسوب می‌شود. این ماده از طریق دفع پساب تعدادی از صنایع مانند زغال سنگ، کک‌سازی، پتروشیمی، علف‌کش‌ها و حشره‌کش‌ها، حلال‌ها و رزین به محیط زیست وارد شده و سبب ایجاد آلودگی به‌ویژه در منابع آبی می‌گردد [۳]. این ترکیبات به دلیل ساختمان 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 [۴]. سازمان حفاظت از محیط زیست (EPA: Environmental Protection Agency) این ترکیبات را در گروه آلاینده‌های متقدم (دارای اولویت بالا) قرار داده است [۲]. ۴-کلروفلن با فرمول شیمیایی C₆H₅ClO یکی از انواع کلروفلن‌هایی می‌باشد که به دلیل اینکه در آن کلر جایگزین هیدروژن شماره ۴ در حلقه بنزنی فلن شده است، به نام‌های ۴-کلروفلن و یا کلرو-۴-هیدروکسی بنزن در بازار موجود می‌باشد [۷-۵]. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ۴-کلروفلن در جدول ۱ نشان داده شده است [۵].

این آلاینده به وسیله پوست، تنفس و گوارش وارد بدن می‌شود و منجر به آسیب به مجاری تنفسی، سیستم اعصاب مرکزی، سیستم ایمنی، آسیب‌های ذهنی، آسیب به کبد، کلیه و خون، استفراغ و کم‌اشتهایی می‌گردد [۸-۱۱]. بر این اساس، پژوهشگران حد مجاز فلن موجود در آب آشامیدنی را ۰/۰۰۱ میلی گرم بر لیتر برآورد نموده‌اند [۱۱].

۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، $\text{pH}=3-4$ و زمان تماس ۳۰ دقیقه به راندمان حذف ۹۶ درصد دست یافتند [۲۱].

با توجه به مصرف گسترده ۴-کلروفنل در صنایع و آلودگی احتمالی آب‌های سطحی و زیرزمینی و نیز از آنجایی که تاکنون پژوهشی در ارتباط با تجزیه و معدنی‌سازی این آلاینده با استفاده از فرایند $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ صورت نگرفته است، در مطالعه حاضر کارایی حذف ۴-کلروفنل با استفاده از فرایند اکسیداسیون فتوشیمیایی بر پایه پراکسید هیدروژن مورد بررسی قرار گرفت.

روش کار

پژوهش مقطعی حاضر از نوع مطالعات تجربی در مقیاس آزمایشگاهی بود و در آزمایشگاه پایلوت دانشگاه آزاد اسلامی واحد غرب تهران انجام شد. در این پژوهش اثر پارامترهایی مانند غلظت پراکسید هیدروژن، pH محلول، غلظت اولیه ۴-کلروفنل و زمان تماس بر کارایی حذف بررسی گردید. سینتیک تجزیه ۴-کلروفنل نیز مورد مطالعه قرار گرفت.

راکتور مورد استفاده

برای انجام این پژوهش یک دستگاه راکتور استوانه‌ای شکل حاوی یک عدد لامپ فرابنفش جیوه‌ای با شدت ۵۰۰۰۰ میکرووات در ثانیه بر سانتی‌متر مربع و طول موج ۲۵۴ نانومتر با روکش محافظ استیل که در داخل مخزنی از جنس پلی‌اتیلن به حجم ۱/۵ لیتر قرار داشت، مورد استفاده قرار گرفت.

روش انجام کار

حجم نمونه با استفاده از روش One Factor at the Time تعیین گردید و آزمایشات با دو بار تکرار انجام شدند. محلول مادر ۴-کلروفنل مورد مطالعه (۱۲۸/۵۶ میلی گرم بر لیتر) با استفاده از حل کردن ۱۲۸/۵۶ گرم ۴-کلروفنل در یک لیتر آب مقطر تهیه

فرایند فتولیز فرایندی است که طی آن فوتون‌ها به وسیله ترکیبات جذب می‌شوند و انرژی آزاد شده صرف پیشبرد فرایندهای اکسیداسیون و احیا می‌گردد. پرتو فرابنفش بخشی از پرتو الکترومغناطیسی است که محدوده طول موج آن ۴۰۰-۱۰۰ نانومتر می‌باشد. یکی از ویژگی‌های اصلی پرتو فرابنفش این است که فوتون‌های مربوط به طول موج این پرتو از انرژی کافی برای ایجاد حالت الکترونیکی برانگیخته در بیشتر اتم‌ها یا مولکول‌ها برخوردار می‌باشند. باید خاطر نشان ساخت که حالت برانگیخته معمولاً ناپایدار بوده و در برگشت به حالت کم‌انرژی‌تر، انرژی آزاد شده می‌تواند موجب پیشبرد واکنش‌های شیمیایی گردد [۱۶، ۱۷].

استفاده از اشعه فرابنفش به همراه یک ماده اکسیدکننده مناسب مانند H_2O_2 روش مناسبی برای حذف آلاینده‌های آلی مقاوم در برابر تجزیه بیولوژیکی مانند علف‌کش‌ها می‌باشد. جذب فوتون توسط مولکول H_2O_2 آن را به دو رادیکال هیدروکسیل تفکیک می‌کند. این رادیکال‌ها از طریق گرفتن هیدروژن قادر هستند به مولکول‌های آلی حمله کنند و تحت شرایط عملیاتی مناسب، محصولات نهایی آب، دی‌اکسید کربن و اکسیدهای معدنی را تولید نمایند [۱۸]. در سال‌های اخیر پژوهشگران بسیاری حذف آلاینده فنل و مشتقات آن با استفاده از فرایند فتوکاتالیزی را مطالعه نموده‌اند. همچنین، برخی از پژوهشگران به بررسی میزان حذف فنل با استفاده از پوست سبز گردو در محیط آبی پرداخته و نشان داده‌اند که حذف فنل به میزان ۹۹/۹ درصد در شرایط آزمایشی رخ می‌دهد [۱۹].

Gaya و همکاران در مطالعه‌ای در سال ۲۰۰۹ با استفاده از فرایند UV/ZnO به بررسی تجزیه فتوکاتالیزی ۴-کلروفنل پرداختند که بالاترین راندمان حذف در مدت زمان سه ساعت با غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر آلاینده به دست آمد [۲۰]. ملکوتیان و همکاران نیز در سال ۱۳۹۰ به بررسی حذف فنل با استفاده از فرایند فتون پرداختند که در شرایط بهینه با غلظت فنل

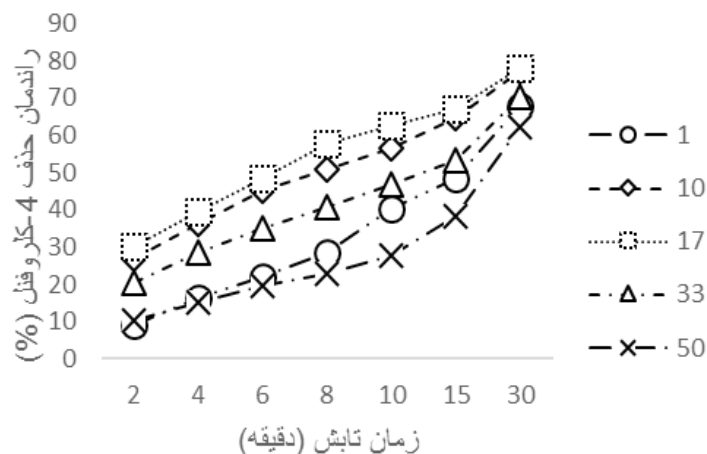
نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های جمع‌آوری شده و سایر پارامترهای اندازه‌گیری به کمک نرم‌افزار Excel تجزیه و تحلیل گردیدند. سینتیک تجزیه ۴-کلروفنل در شرایط بهینه به‌دست آمده نیز مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها

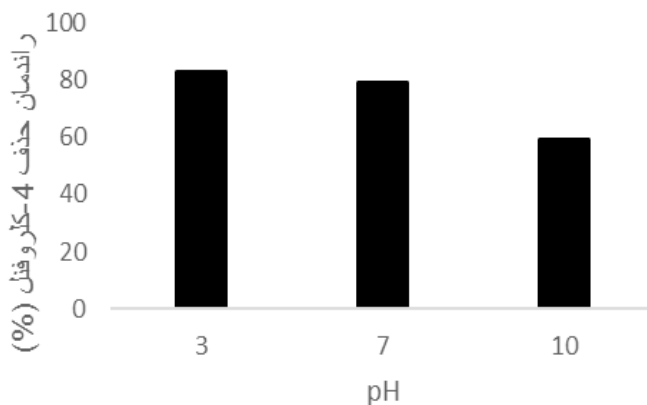
تأثیر غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن

به‌منظور بررسی تأثیر غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن، این ماده در غلظت‌های ۳۴، ۳۴۰، ۵۸۰، ۱۱۲۰ و ۱۷۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به محلول با غلظت ۶۴۰ میلی‌گرم بر لیتر ۴-کلروفنل در pH طبیعی (pH=۸/۵) افزوده شد. شایان ذکر است که افزایش غلظت پراکسید هیدروژن باعث افزایش راندمان فرایند فتولیز می‌شود؛ اما این افزایش تا حد معینی (۵۸۰ میلی‌گرم بر لیتر) است؛ بنابراین مقدار بهینه پراکسید هیدروژن در فرایند UV/H₂O₂ برای محلول فوق ۵۸۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. در نمودار ۱ در ارتباط با فرایند UV/H₂O₂ مشاهده می‌شود که

شد. سپس از محلول مادر، محلول واسطه ۳۸ میلی‌گرم بر لیتر و از آن، محلول‌های استاندارد ۰/۰۶۴ تا ۰/۶۴ میلی‌گرم بر لیتر برای انجام آزمایش تهیه گردیدند. لازم به ذکر است که میزان pH با استفاده از دستگاه pH متر (مدل Crison، ساخت کشور اسپانیا) و اضافه کردن اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید ۰/۱ نرمال در مقادیر ۳، ۷ و ۱۰ تنظیم شد. براساس مطالعات صورت‌گرفته، ابتدا غلظت پراکسید هیدروژن (۳۴، ۳۴۰، ۵۸۰، ۱۱۲۰ و ۱۷۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، سپس pH (۳، ۷ و ۱۰)، غلظت اولیه آلاینده (۶۴، ۱۲۸، ۱۹۰، ۳۸۰ و ۶۴۰ میلی‌گرم بر لیتر) و در نهایت میزان معدنی‌سازی در شرایط بهینه به‌دست آمده در زمان‌های تماس ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۵ و ۳۰ دقیقه سنجیده شد. باید عنوان نمود که غلظت ۴-کلروفنل ورودی و خروجی توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Visible (مدل 80 T+)، ساخت کشور ژاپن) در طول موج ۲۸۰ نانومتر قرائت گردید [۲۲-۲۴]. تعیین میزان معدنی‌سازی نیز با استفاده از روش ذکر شده در روش استاندارد با استفاده از دستگاه TOC Analyzer (مدل TOC-L Shimadzu) انجام شد [۲۲]. در نهایت، داده‌های به‌دست آمده از مراحل گوناگون آزمایش‌ها و



نمودار ۱: مقایسه سرعت واکنش تجزیه غلظت نسبی ۴-کلروفنل با استفاده از فرایند UV/H₂O₂ (غلظت‌های اولیه مختلف H₂O₂: غلظت ۴-کلروفنل = ۶۴۰ میلی‌گرم بر لیتر؛ pH طبیعی = ۸/۵)



نمودار ۲: راندمان حذف ۴-کلروفنل با استفاده از فرایند UV/H₂O₂ در pH مختلف پس از زمان تابش ۳۰ دقیقه (غلظت ۴-کلروفنل = ۶۴۰ میلی گرم بر لیتر؛ H₂O₂ = ۵۸۰ میلی گرم بر لیتر)

pH و زمان تابش ۳۰ دقیقه تماس داده شد. با توجه به شکل مشاهده می گردد که با افزایش غلظت آلاینده و ثابت ماندن مقدار و سایر شرایط، میزان حذف ۴-کلروفنل به طور قابل ملاحظه ای کاهش یافته است (نمودار ۳).

بررسی سینتیک تجزیه ۴-کلروفنل

در این مرحله مدل های سینتیکی درجه صفر، اول و دوم بررسی شدند که نتایج حاصل از آن در نمودار ۴ ارائه شده است. بر مبنای نتایج، سینتیک تجزیه ۴-کلروفنل از سینتیک درجه یک کاذب پیروی کرده و ثابت سرعت واکنش در شرایط بهینه ۰/۰۳۹۸ دقیقه می باشد. شایان ذکر است که ملاک انتخاب مناسب ترین و مطابق ترین مدل، ضریب رگرسیون خطی می باشد.

بررسی میزان معدنی سازی محلول

در این مرحله میزان حذف TOC تحت شرایط بهینه و پس از پایان زمان واکنش (۳۰ دقیقه) مورد سنجش قرار گرفت. مقدار TOC در ورودی راکتور حاوی غلظت ۳۸۵/۶۸ میلی گرم بر لیتر ۴-کلروفنل در شرایط بهینه ۱۴۷/۳ میلی گرم بر لیتر بود که پس

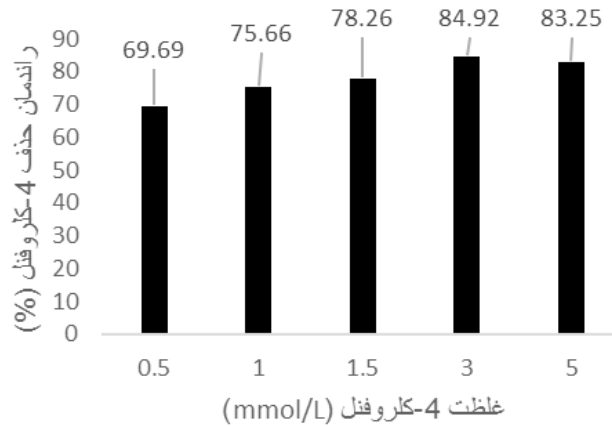
با افزایش زمان تماس، بازده حذف آلاینده در تمامی غلظت های پراکسید هیدروژن افزایش یافته است.

تأثیر pH

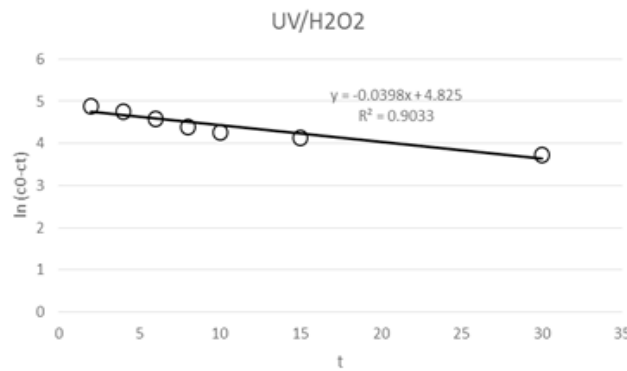
به منظور بررسی اثر pH بر راندمان حذف ۴-کلروفنل، محلول ۶۴۰ میلی گرم بر لیتر آلاینده و غلظت بهینه پراکسید هیدروژن (۵۸۰ میلی گرم بر لیتر) با pH متفاوت (۳، ۷ و ۱۰) تماس داده شد و pH با استفاده از سود و اسید سولفوریک ۰/۱ نرمال تنظیم گردید. تغییرات راندمان حذف ۴-کلروفنل به عنوان تابعی از pH محلول در نمودار ۲ ارائه شده است. مطابق با این نمودار با کاهش pH، راندمان حذف ۴-کلروفنل افزایش می یابد؛ به نحوی که در محیط اسیدی (pH=۳) دارای بیشترین راندمان حذف می باشد.

بررسی تأثیر غلظت اولیه ۴-کلروفنل

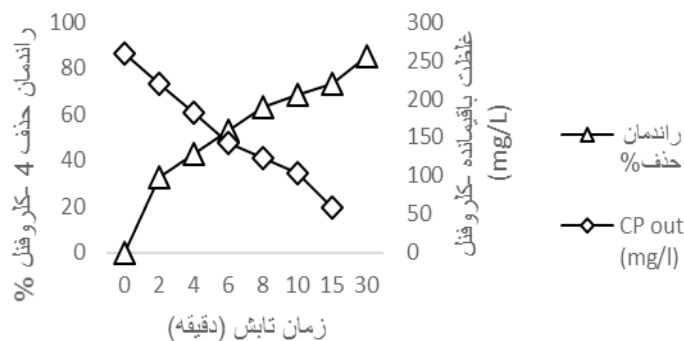
به منظور بررسی غلظت اولیه ۴-کلروفنل بر راندمان حذف، غلظت های متفاوتی از ۴-کلروفنل در محدوده ۶۴، ۱۲۸، ۱۹۰، ۳۸۰ و ۶۴۰ میلی گرم بر لیتر در شرایط بهینه پراکسید هیدروژن،



نمودار ۳: راندمان حذف ۴-کلروفنل با استفاده از فرایند UV/H₂O₂ در غلظت‌های مختلف آلاینده پس از زمان تابش ۳۰ دقیقه (H₂O₂ = ۵۸۰ میلی گرم بر لیتر؛ pH=۳)



نمودار ۴: مدل سینتیک درجه یک کاذب تجزیه ۴-کلروفنل در فرایند UV/H₂O₂ در شرایط بهینه (غلظت ۴-کلروفنل = ۳۸۰ میلی گرم بر لیتر؛ H₂O₂ = ۵۸۰ میلی گرم بر لیتر؛ pH=۳)



نمودار ۵: راندمان حذف ۴-کلروفنل با استفاده از فرایند UV/H₂O₂ (غلظت ۴-کلروفنل = ۳۸۰ میلی گرم بر لیتر؛ H₂O₂ = ۵۸۰ میلی گرم بر لیتر؛ pH=۳)

از ۳۰ دقیقه به ۳۳ میلی گرم بر لیتر در خروجی رسید که این امر نشان دهنده ۸۴/۶۹ درصد معدنی سازی می باشد.

مقایسه سرعت واکنش فرایندهای UV به تنهایی، H_2O_2 به تنهایی و UV/H_2O_2

فرایند UV و پراکسید هیدروژن هر یک به تنهایی به اندازه کافی قادر به تشکیل رادیکال آزاد هیدروکسیل نمی باشند؛ از این رو، دارای ثابت سرعت واکنش پایین تری نسبت به فرایند توأم UV/H_2O_2 هستند و نیاز به زمان واکنش بالاتری برای تجزیه آلاینده دارند (جدول ۲).

جدول ۲: ضرایب ثابت سینتیکی حذف ۴-کلروفنل در فرایندهای UV/H_2O_2 و H_2O_2 , UV

R ²	T _{1/2} (min)	K(min ⁻¹)	Process
۰/۷۴۱۳	>۳۰	۰/۰۰۴	UV alone
۰/۳۲۲۱	>۳۰	۰/۰۰۲۵	H ₂ O ₂ alone
۰/۹۰۳۳	<۶	۰/۰۳۹۸	UV/H ₂ O ₂

بحث و نتیجه گیری

در این مطالعه مشخص شد که بازده حذف آلاینده به دلیل مقاومت ۴-کلروفنل در برابر تابش امواج UV و H_2O_2 به تنهایی کمتر از فرایند UV/H_2O_2 می باشد. ترکیب امواج فرابنفش با پراکسید هیدروژن باعث تولید سریع تر رادیکالهای هیدروکسیل شده و منجر به افزایش سرعت واکنش تجزیه آلاینده می گردد [۲۵]. بر مبنای نتایج، بازده بهینه حذف ۴-کلروفنل توسط فرایند UV/H_2O_2 در غلظت ۵۸۰ میلی گرم بر لیتر پراکسید هیدروژن، pH=۳، غلظت اولیه ۳۸۰ میلی گرم بر لیتر ۴-کلروفنل و زمان تماس ۳۰ دقیقه حاصل گردید.

یافته های حاصل از این پژوهش با نتایج به دست آمده از پژوهش دانشور و همکاران که با تابش فرابنفش و پراکسید هیدروژن به طور مجزا انجام شد، مطابقت دارد. از آنجایی که عامل اصلی تجزیه در محلول های پراکسید هیدروژن رادیکال آزاد هیدروکسیل است، توسط اشعه فرابنفش و پراکسید هیدروژن به تنهایی نمی تواند به اندازه کافی رادیکال هیدروکسیل تشکیل شود [۲۶].

تأثیر غلظت پراکسید هیدروژن

افزودن پراکسید هیدروژن در بیشتر موارد منجر به افزایش نرخ اکسیداسیون فتوشیمیایی می گردد. به منظور حفظ کارایی H_2O_2 اضافه شده، انتخاب غلظت H_2O_2 متناسب با نوع و غلظت آلاینده ضرورت دارد. در پژوهش حاضر با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن در گستره ۳۴ تا ۱۷۰۰ میلی گرم بر لیتر در غلظت ۶۴۰ میلی گرم بر لیتر ۴-کلروفنل و pH طبیعی، راندمان حذف افزایش یافت؛ اما افزایش غلظت H_2O_2 بیشتر از ۵۸۰ میلی گرم بر لیتر باعث کاهش راندمان حذف شد که دلیل آن ممکن است ناشی از این باشد که در غلظت های بالای پراکسید هیدروژن، این ترکیب به عنوان جمع کننده رادیکال های آزاد عمل می کند؛ بنابراین باعث کاهش رادیکال هیدروکسیل و افت تجزیه ماده ۴-کلروفنل طی زمان خواهد شد؛ در نتیجه، آب اکسیژنه به عنوان از بین برنده رادیکال های هیدروکسیل (از طریق ترکیب مجدد رادیکال های هیدروکسیل) عمل نموده و کارایی حذف را کاهش می دهد [۳۱-۲۷]. در این زمینه، در مطالعه ای که در ارتباط با یک ماده آلی انجام شد، اثرات بازدارندگی H_2O_2 مازاد مشاهده گردید؛ به طوری که در غلظت پراکسید هیدروژن ۴ درصد، میزان اکسیداسیون ماده آلی به حدود ۷۰ درصد کاهش یافت [۳۲]. همچنین در مطالعه ای که در سال ۲۰۱۰ توسط صید محمدی و همکاران در مورد تجزیه ۴-کلروفنل با استفاده از فرایند فنتون/ اولتراسونیک انجام شد،

بیشترین راندمان حذف فنل را دارد که این مهم با نتایج مطالعه حاضر همخوان می‌باشد [۳۷].

بررسی تأثیر زمان تماس

زمان واکنش به عنوان زمان مورد نیاز برای رسیدن به اهداف مورد نظر در یک فرایند تصفیه، یکی از متغیرهای مهم به منظور طراحی و راهبری یک فرایند اکسیداسیون محسوب می‌شود [۴۱-۳۸].

مطابق با نمودار ۱ با افزایش زمان تماس، راندمان حذف آلایندة افزایش می‌یابد که علت آن این واقعیت است که افزایش زمان باعث افزایش روند اکسایش و کاهش تولید رادیکال‌های مختلف از جمله رادیکال هیدروکسیل می‌شود؛ بنابراین آلایندة با سرعت بیشتری تجزیه می‌گردد [۴۲]. در پژوهشی که Lin و همکاران در مورد تجزیه فنل با استفاده از پرسولفات فعال شده با التراسونیک انجام دادند، دریافتند که با افزایش زمان تماس، بازده حذف فنل افزایش خواهد یافت [۴۳].

بررسی تأثیر غلظت‌های اولیه ۴- کلروفنل

همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت ماده ۴- کلروفنل، سرعت واکنش کاهش یافته است؛ به صورتی که سرعت واکنش برای غلظت ۳۸۰ میلی‌گرم بر لیتر ماده ۴- کلروفنل، بیشتر از سرعت واکنش مربوط به غلظت ۶۴ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. علت کاهش راندمان فنل‌زدایی و تجزیه ۴- کلروفنل در غلظت‌های بالاتر این است که با افزایش غلظت ۴- کلروفنل، نفوذ فوتون‌های نوری UV به داخل محلول کمتر می‌شود و به دنبال کاهش نفوذ این فوتون‌ها، تجزیه پراکسید هیدروژن به رادیکال‌های هیدروکسیل کاهش می‌یابد. بدین ترتیب هرچه بر میزان غلظت ماده ۴- کلروفنل افزوده شود، نفوذ فوتون‌های UV و به دنبال آن تولید رادیکال‌های هیدروکسیل کمتر شده و راندمان حذف کاهش خواهد یافت [۴۳]. نتایج سایر مطالعات نیز نشان‌دهنده این مطلب هستند که با افزایش

گزارش گردید که افزایش غلظت پراکسید هیدروژن به عنوان عامل اکسیدکننده، تا حد معینی سرعت واکنش را افزایش می‌دهد و زمانی که از آن حد معین بیشتر گردد، اثری معکوس در حذف آلایندة دارد [۱].

ملکوتیان و همکاران نیز در سال ۲۰۱۷ طی مطالعه‌ای تخریب ۴- کلروفنل به وسیله فرایند اکسیداسیون پیشرفته به روش پراکسون در غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن (۰/۰۱، ۰/۰۱، ۰/۰۱، ۰/۰۰۱، ۰/۰۰۵، ۰/۰۰۰۵ مولار) را مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که غلظت ۰/۰۰۱ مولار بهترین بازده را در حذف ۴- کلروفنل دارد [۳۳].

بررسی تأثیر pH

با توجه به اهمیت بالای pH در فرایند UV/H₂O₂ و یونیزه شدن ترکیبات آلی، در این مطالعه تأثیر pH در مقادیر مختلف در غلظت بهینه پراکسید هیدروژن (۵۸۰ میلی‌گرم در لیتر) در زمان واکنش ۳۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در نمودار ۲ نشان داده شده است، بیشترین راندمان حذف مربوط به محیط اسیدی می‌باشد که دلیل این امر افزایش یافتن خاصیت آب‌دوستی ترکیبات واسطه در pH اسیدی است. علاوه بر این، رادیکال‌های هیدروکسیل در محیط اسیدی به عنوان اکسیدان غالب عمل نموده و خاصیت اکسیدکنندگی بیشتری خواهند داشت؛ درحالی که در شرایط قلیایی، رادیکال هیدروکسیل از حداکثر توان اکسیدکنندگی خود برخوردار نمی‌باشد [۳۶-۳۴].

با توجه به نمودار ۲ در غلظت ۶۴۰ میلی‌گرم بر لیتر ۴- کلروفنل، با استفاده از پراکسید هیدروژن با غلظت ۵۸۰ میلی‌گرم بر لیتر و PH محیط برابر با ۳، پس از ۳۰ دقیقه تابش اشعه UV راندمان حذف ۴- کلروفنل معادل ۸۳/۲۵ درصد به دست می‌آید. در این راستا، در مطالعه یوسفی و همکاران که در سال ۲۰۱۷ به بررسی حذف پاراکلروفنل با استفاده از فرایند الکتروفوتون و UV/TiO₂ پرداختند، گزارش گردید که pH=۳

غلظت آلاینده، سرعت واکنش کاهش یافته و به دنبال آن راندمان حذف نیز کاهش می‌یابد [۴۴-۴۶].

در این ارتباط، منشوری و همکاران در سال ۲۰۱۱ به بررسی حذف پاراکلروفنل و عوامل مؤثر بر آن توسط فرایند شبه فتون پرداختند و با مقایسه غلظت‌های مختلف پاراکلروفنل به این نتیجه رسیدند که بین پارامترهای غلظت اولیه آلاینده (۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) بیشترین راندمان حذف مربوط به غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد [۴۷].

بررسی میزان تجزیه ۴-کلروفنل و معدنی‌سازی

در ارتباط با بررسی میزان تجزیه و معدنی‌سازی ۴-کلروفنل (نمودار ۵) نتایج نشان‌دهنده این مطلب هستند که پس از ۳۰ دقیقه تابش UV در شرایط بهینه، معدنی‌سازی به‌طور کامل صورت نگرفته و محصولات واسطه از ۴-کلروفنل تولید شده‌اند که به‌وجودآورنده TOC و دلیل عدم حذف کامل آن هستند؛ از این رو به‌منظور معدنی‌سازی بیشتر فرایند، یا باید زمان واکنش را طولانی‌تر کرد و یا از روش‌های تلفیقی مانند روش بیولوژیکی و غیره همراه با آن استفاده نمود [۴۸]. در نمودار ۵ نشان داده شده است که با افزایش تدریجی زمان تماس همراه با کاهش غلظت مواد آلی، میزان حذف TOC افزایش می‌یابد. در مطالعه Sharma که در ارتباط با حذف بیسفنول با استفاده از فرایند UV/PS انجام شد، بازده حذف TOC طی ۲۴۰ دقیقه معادل ۴۰ درصد و در زمان تماس ۳۶۰ دقیقه برابر با ۵۵ درصد گزارش گردید [۴۹].

بررسی سینتیک تجزیه ۴-کلروفنل

نتایج حاصل از مطالعه سینتیک تجزیه ۴-کلروفنل توسط فرایند UV/HP (نمودار ۴) نشان می‌دهد که مدل سینتیک درجه

یک کاذب، مدل مناسبی برای توصیف سرعت واکنش می‌باشد و ثابت سرعت واکنش با افزایش غلظت ۴-کلروفنل کاهش می‌یابد. نتایج نشان دادند که سرعت تجزیه ۴-کلروفنل به وسیله فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به‌شدت افزایش می‌یابد. باید توجه داشت که سرعت اکسیداسیون به عوامل زیادی همچون غلظت پراکسید هیدروژن، مقدار pH، مدت زمان تابش فرابنفش و غلظت اولیه آلاینده بستگی دارد. بر مبنای نتایج، شرایط بهینه برای بهترین حذف غلظت ۵۸۰ میلی‌گرم بر لیتر پراکسید هیدروژن، pH=۳ و غلظت آلاینده ۳۸۰ میلی‌گرم بر لیتر در زمان واکنش ۳۰ دقیقه می‌باشد.

این روش با داشتن مزیت‌هایی مانند کاهش هزینه‌ها، عدم نیاز به دستگاه‌ها و وسایل آزمایشگاهی گران‌قیمت، سادگی و قابلیت به‌کارگیری در مناطق مختلف به‌منظور جلوگیری از آلودگی محیط زیست می‌تواند به‌عنوان فرایند تصفیه نهایی یا تصفیه تکمیلی در زمان واکنش طولانی‌تر و یا تلفیق با سایر روش‌های تصفیه مانند روش بیولوژیکی به کار برده شود.

قدردانی

مطالعه حاضر برگرفته از پایان‌نامه مصوب با عنوان "بررسی مقایسه‌ای کارایی فرایند اکسیداسیون فتوشیمیایی توأم با پراکسید هیدروژن و پرسولفات در حذف ۴-کلروفنل از فاضلاب سنتتیک" مصوب دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران غرب در سال ۱۳۹۳ با کد ۲۲۸۴۰۴۲۵۹۳۱۰۱۴ می‌باشد. لذا نویسندگان مقاله از همکاری معاونت پژوهشی دانشگاه کمال تشکر را دارند.

References

1. Mohammadi AS, Attar HM. P-chlorophenol oxidation in industrial effluent by ultrasonic/fenton technology. *J Water Wastewater* 2011; 22(4):80 (Persian).
2. Movahedyan H, Seid Mohammadi AM, Assadi A. Comparison of different advanced oxidation processes degrading p-chlorophenol in aqueous solution. *Iran J Environ Health Sci Eng* 2009; 6(3):153-60 (Persian).
3. 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; 263:283-90.
4. Jamshidi N, Torabian A, Azimi A, Nabi Bidhendi GR, Jafarzadeh MT. Investigation of phenol removal in aqueous solutions using advanced photochemical oxidation (APO). *J Water Wastewater* 2010; 72:24-9 (Persian).
5. Du Y, Fu QS, Li Y, Su Y. Photodecomposition of 4-chlorophenol by reactive oxygen species in UV/air system. *J Hazard Mater* 2011; 186(1):491-6.
6. 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.
7. 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):3871-8.
8. Kermani M, Pourmoghaddas H, Bina B, Khazaei Z. Removal of phenol from aqueous solutions by rice husk ash and activated carbon. *Pak J Biol Sci* 2006; 9(10):1905-10.
9. 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 (Persian).
10. Shahamat YD, Zazouli MA, Asgharnia H, Dehghanifard E. Evaluation of rapid purification of high concentrations of 2, 4-dinitrophenol in wastewater using catalytic ozonation with carboneous nanocomposite. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2016; 25(133):138-49 (Persian).
11. Dianati-Tilaki RA, Zazoli MA, Yazdani J, Alam Gholilu M, Rostamali E. Degradation of 4-chlorophenol by sunlight using catalyst of zinc oxide. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 23(2):196-201 (Persian).
12. Akbari Jonoush Z, Farzadkia M, Dadban Shahamat Y, Esrafilizadeh A. Rapid removal of phenol from aqueous solutions by AC-Fe₃O₄ nano-composite: kinetics and equilibrium studies. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2015; 24(122):158-68 (Persian).
13. Jimenez-Becerril J, Martinez-Hernandez A, Granados-Correa F, Zavala Arce RE. Methylene blue and 4-chlorophenol photodegradation using gamma-irradiated titanium oxide. *J Chem Soc Pak* 2013; 35(1):23-6.
14. Astarki S, Jafari A. 2-chlorophenol removal from aqueous solutions using electro/persulfate process. *Yafteh* 2015; 17(3):26-37 (Persian).
15. Akbari S, Ghanbari F, Moradi M. Bisphenol A degradation in aqueous solutions by electrogenerated ferrous ion activated ozone, hydrogen peroxide and persulfate: applying low current density for oxidation mechanism. *Chem Eng J* 2016; 294:298-307.
16. Masschelein WJ, Rice RG. Ultraviolet light in water and wastewater sanitation. Florida: CRC Press; 2016.
17. Gao YQ, Gao NY, Deng Y, Yang YQ, Ma Y. Ultraviolet (UV) light-activated persulfate oxidation of sulfamethazine in water. *Chem Eng J* 2012; 195:248-53.
18. Oppenländer T. Photochemical purification of water and air: advanced oxidation processes (AOPs)-principles, reaction mechanisms, reactor concepts. New Jersey: John Wiley & Sons; 2007.
19. Hashemi F, Godini H, Shams Khorramabadi G, Mansouri L. Assessing performance of walnut green hull adsorbent in removal of phenol from aqueous solutions. *Iran J Health Environ* 2014; 7(2):265-76.
20. Gaya UI, Abdullah AH, Zainal Z, Hussein MZ. Photocatalytic treatment of 4-chlorophenol in aqueous ZnO suspensions: intermediates, influence of dosage and inorganic anions. *J Hazard Mater* 2009; 168(1):57-63.
21. Malakootian M, Asadi M. Efficiency of fenton

- oxidation process in removal of phenol in aqueous solutions. *J Water Wastewater* 2011; 3:46-52 (Persian).
22. Federation WE, Association AP. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, DC, USA: American Public Health Association (APHA); 2005.
 23. 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 Cataly B Environ* 2014; 160:506-13.
 24. 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.
 25. Daneshvar N, Rabbani M, Modirshahla N, Behnajady MA. Critical effect of hydrogen peroxide concentration in photochemical oxidative degradation of CI Acid Red 27 (AR27). *Chemosphere* 2004; 56(10):895-900.
 26. Daneshvar N, Khatayyi AR. Acid Blue 9 dye removal process modeling in the presence of hydrogen peroxide under UVC. *Proceeding of 9th National Conference of Chemical Engineering*; Tehran, Iran; 2004 (Persian).
 27. Bali U, Catalkaya E, Sengul F. Photodegradation of reactive black 5, direct red 25 and direct yellow 12 using UV, UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe²⁺: a comparative study. *J Hazard Mater* 2004; 114(1-3):159-66.
 28. Behnajady MA, Modirshahla N, Fathi H. Kinetics of decolorization of an azo dye in UV alone and UV/H₂O₂ processes. *J Hazard Mater* 2006; 136(3):816-21.
 29. Kritikos DE, Xekoukoulotakis NP, Psillakis E, Mantzavinos D. Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: Effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation. *Water Res* 2007; 41(10):2236-46.
 30. 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 Eng* 2016; 14(1):19.
 31. 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):14.
 32. Tehrani-Bagha AR, Amini FL. Decolorization of a reactive dye by UV-enhanced ozonation. *Prog Color Colorants Coat* 2010; 3:1-8.
 33. Malakootian M, Golmirzaee K, Loloei M. Study of the efficiency of proxone method as advanced oxidation process to remove 4-chlorophenol from aqueous solution. *J Ilam Univ Med Sci* 2017; 25(2):133-43 (Persian).
 34. Alnaizy R, Akgerman A. Advanced oxidation of phenolic compounds. *Adv Environ Res* 2000; 4(3):233-44.
 35. Peternel I, Koprivanac N, Kusic H. UV-based processes for reactive azo dye mineralization. *Water Res* 2006; 40(3):525-32.
 36. Kermani M, Farzadkia M, Esrafil A, Fallah Jokandan S, Yeganeh Badi M. Removal of catechol from aqueous solutions using catalytic ozonation by magnetic nanoparticles of iron oxide doped with silica and titanium dioxide: a kinetic study. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2016; 26(142):139-54 (Persian).
 37. Tahergorabi M, Esrafil A, Kermani M, Shirzad-Siboni M. Application of thiol-functionalized mesoporous silica-coated magnetite nanoparticles for the adsorption of heavy metals. *Desalination Water Treat* 2016; 57(42):19834-45.
 38. Yousefi M, Ghanbari F, Zazouli MA, Ahmadi Moghaddam M, Akbari S. Investigation of the efficiency of electro-fenton and UV/TiO₂ processes for para-chlorophenol removal from aqueous solutions. *J Health* 2017; 7(5):600-10.
 39. Maleki A, Zandsalimi Y, Shahmoradi B, Rezaee R, Pordel M. Comparison of the efficiency of photochemical processes combined with UV/H₂O₂ and UV/TiO₂ in removal of Acid Red 18 from aqueous solutions. *Sci J Kurdistan Univ Med Sci* 2012; 16(4):101-8 (Persian).
 40. 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.
 41. Bahrami Asl F, Kermani M, Farzadkia M, Esrafil A, Salahshour Arian S, Mokammel A, et al. Removal of metronidazole from aqueous solution using ozonation process. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2015; 24(121):131-40. (Persian)

42. Kermani M, Bahrami Asl F, Farzadkia M, Esrafil A, Salahshour Arian S, Khazaei M, et al. Heterogeneous catalytic ozonation by Nano-MgO is better than sole ozonation for metronidazole degradation, toxicity reduction, and biodegradability improvement. *Desalination Water Treat* 2016; 57(35):16435-44.
43. Çatalkaya EC, Şengül F. Application of Box–Wilson experimental design method for the photodegradation of 36- bakery's yeast industry with UV/H₂O₂ and UV/ H₂O₂/Fe(II) process. *J Hazard Mater* 2006; 128(2-3):201-7.
44. Lin YT, Liang C, Chen JH. Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol. *Chemosphere* 2011; 82(8):1168-72.
45. 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 (Persian).
46. Kermani M, Mohammadi F, Kakavandi B, Esrafil A, Rostamifasih Z. Simultaneous catalytic degradation of 2,4-D and MCPA herbicides using sulfate radical-based heterogeneous oxidation over persulfate activated by natural hematite (α -Fe₂O₃/PS). *J Phys Chem Solids* 2018; 117:49-59.
47. Seid Mohammadi A, Asghari 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 (Persian).
48. Manshuri M, Yazdanbakhsh AR, Sardar M, Mohamadi A. Factors affecting fenton process the removal of phenol from aqueous solution of parachloroethyl. *Health Safety* 2011; 3:381-8 (Persian).
49. 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* 2009; 20(4):30-5 (Persian).
50. Sharma J, Mishra I, Kumar V. Degradation and mineralization of Bisphenol A (BPA) in aqueous solution using advanced oxidation processes: UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈(²⁻) oxidation systems. *J Environ Manage* 2015; 156:266-75.