



Research Paper

Evaluation of the Effect of pH and Kinetic Changes in the Combined Process of ZVI/PS/UV in Order to Remove Phenol from Wastewater

Mahdi Salehzadeh¹, Arezoo Nejaei², Mohammad Ebrahim Rezaei², Parvin Alizadeh Islami² and Mohammad Shokri³

¹PhD Student, Department of Environment, Faculty of Agriculture and Natural Resources, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran

²Assist. Professor, Department of Environment, Faculty of Agriculture and Natural Resources, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran

³Assist. Professor, Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran

Article information

Received: April 03, 2021

Revised: May 29, 2021

Accepted: May 30, 2021

Keywords:

Advanced Oxidation

Persulfate

Phenol

Zero-Valent Iron

*Corresponding author:

arezoonejaei@iaut.ac.ir



Abstract

The advanced oxidation process using zero-valent iron particles and radicals activated by ultraviolet sulfate to remove phenol from synthetic wastewater is known as a highly efficient method. The aim of this study was to investigate the pH and kinetic changes in ZVI/PS/UV process for the removal of phenol from wastewater. Each experiment was performed in a Plexiglas reactor equipped with 2 sources of ultraviolet radiation (254 nm). The characterization of zero valent iron was determined by XRD, SEM, EDAS, and BET analyzes. The results showed that the specific surface area of zero valent iron was 4.43 m²/g. The average size of iron nanoparticles was 35.48 nm. SEM analysis showed that the crystals had a suitable crystalline structure. The adsorption results showed that at an initial pH of 6, the highest phenol removal rate of 94.87%±3.85 was obtained. The kinetic study showed that the ZVI/PS/UV process for phenol removal follows second order and pH is effective in removing phenol from wastewater.



Introduction

Nowadays, pollution of water resources with various organic and inorganic pollutants is the most important issue and cause of concern for water purification officials. In recent years, due to the development of industry and urban growth, various pollutants, have caused devastating effects on human health and the environment. Therefore, several laws have been proposed related to the permissible concentration of pollutants in order to prevent the destruction of ecosystems and ultimately to prevent harmful effects on human health. It is also suggested to pay attention to optimal water and wastewater treatment methods. Phenol-based compounds are among the toxic pollutants in wastewater. Among organic pollutants, phenol and its derivatives are the most common pollutants that exist. They in low concentrations prevent the use of water resources and its pollution. Various methods have been used to remove phenol from wastewater and aqueous solutions. The advanced oxidation process using zero-valent iron particles and radical-activated sulfate with ultraviolet light in the removal of phenol from synthetic wastewater is known as a highly efficient method. Phenolic compounds are very dangerous and toxic to human health and the health effects of exposure to phenol depend on the duration of contact and the amount of phenol absorbed. The aim of this study was to investigate the changes in pH and morphology of ZVI adsorbent particles as the main parameter of the process and the reaction kinetics in increasing its efficiency.

Materials and Methods

The experiments were performed in a 3-liter Plexiglas reactor equipped with two sources of ultraviolet radiation (254 nm). The effects of variables such as initial pH, amount of ZVI, amount of persulfate, phenol concentration and contact time were investigated. The Phenol measurement has been done based on colorimetric method using direct photometric method, which is common standard methods in water and wastewater analysis. The adsorption of the solution was measured using a spectrophotometer at 500 nano meter in front of the control sample and compared with the standard series absorption of phenol concentration to determine the concentration of unknown phenol. BET analysis was performed to determine the structural properties of ZVI adsorbent and the suitability of these particles in the combined ZVI/PS/UV process to remove

phenol from synthetic wastewater. BET analysis is based on the amount of nitrogen adsorbed on the surface of ZVI particles. In fact, under specific pressure conditions and the application of nitrogen gas based on the action of adsorption and desorption of nitrogen from the surface of ZVI particles at a temperature of 77 K, the specific area characteristics of the ZVI surface are determined. The rate of phenol degradation was investigated by combining different processes in terms of reaction kinetics and finally their results have been compared. In this regards, the reaction kinetics have been evaluated to determine the efficiency of the ZVI/PS/UV process during the reaction time to remove the desired contaminant.

Results

Through comparing the results of scanning electron microscope method with the values obtained from Scherer's relation from XRD analysis, it is observed that ZVI particle size is in nanometers and has a suitable crystal structure. In terms of particle size, scanning electron microscope analysis confirms the fineness of the particles with appropriate porosity. The results showed that at the initial pH of 6, the highest rate of phenol removal was obtained. Examination of zero, one and two order kinetics for ZVI/UV/PS process showed that the combined process mentioned to remove phenol follows the second order model. This means that the reaction rate is related to the power of 2 concentrations of phenol. Reaction kinetics basically express how the contaminant is removed by the reaction under consideration, which can be used to better model and design the process for contaminant removal at a practical scale. Also, the results of the assessing the zero, one and two degree kinetics for the ZVI/UV/PS process showed that the integrated process to remove phenol followed the second degree. The EDS analysis was performed to determine the surface chemistry of ZVI particles. The adsorbent surface elements included O and Fe. This indicates that the ZVI level before persulfate (PS) deposition is more Fe⁰ and also similar to the XRD pattern for zero valnet iron. The other compound identified was oxygen with a weight percentage of 3.88%. Operating conditions included X-ray irradiation time of 15 s, which was detected using a silicon detector and the amount of elements has been determined. The presence of low-intensity broad peaks in the XRD pattern of ZVI particles showed small particle size and poor quality of

high crystals of ZVI particles. The surface area of ZVI adsorbent determined by BET was $4.43 \text{ m}^2/\text{g}$. In addition, the results of zero-valent iron particle analysis showed a crystal structure. In terms of minerals, iron and oxygen compounds with 96.12 and 3.88 percent were present in ZVI sample. Morphologically, scanning electron microscope analysis showed that the crystals had a suitable crystalline structure. The adsorption results showed that at an initial pH of 6, the highest phenol removal rate of 94.87 ± 3.85 was obtained.

Conclusion

Examination of zero-, one- and two-degree kinetics for ZVI/UV/PS process showed that the mentioned integrated process for phenol removal followed grade two and pH is efficient in the removal of phenol from wastewater. According to the studies and results of laboratory analyzes in this study, the following results can be summarized: a) By increasing the pH of the solution from 2 to 5, the rate of phenol degradation increased from $1.67 \pm 13.02\%$ to $2.51 \pm 86.89\%$, Which indicates the effect of near-neutral acidic environments on increasing process efficiency. b) Morphology and area of

special surface of ZVI adsorbent was $4.43 \text{ m}^2/\text{g}$, which indicates that the ZVI particle size is suitable for advancing the process. c) The results of zero valent iron particle analysis showed a crystalline structure with a size of 35.48 nanometers. d) In terms of minerals, iron and oxygen compounds with 96.12 and 3.88 percent were present in ZVI sample. e) Based on BET analysis, the average pore diameter was about 17 nanometers.

Acknowledgement

The authors are thankful to the Islamic Azad University, Tabriz Branch for the financial support provided through the Grant No. 10350508973009.

Data Availability

The data used in this research are presented in the paper.

Conflicts of interest

The authors of this article declared no conflict of interest regarding the authorship or publication of this article.



ISSN: 2476-3683

محیط زیست و مهندسی آب

Homepage: www.jewe.ir



مقاله پژوهشی

بررسی میزان تأثیر تغییرات pH و سینتیک واکنش در فرایند ترکیبی ZVI/PS/UV به منظور حذف فنل از فاضلاب

مهدی صالحزاده^۱، آرزو نجایی^{۲*}، محمدابراهیم رضائی^۲، پروین علیزاده اسلامی^۳ و محمدشکری^۳

^۱دانشجو دکتری، گروه محیط زیست، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز، تبریز، ایران
^۲استادیار، گروه محیط زیست، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز، تبریز، ایران
^۳استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز، تبریز، ایران

چکیده

اطلاعات مقاله

تاریخ دریافت: [۱۴۰۰/۰۱/۱۴]

اریخ بازنگری: [۱۴۰۰/۰۳/۰۸]

تاریخ پذیرش: [۱۴۰۰/۰۳/۰۹]

واژه‌های کلیدی:

آهن صفر ظرفیتی
 اکسیداسیون پیشرفته
 پرسولفات
 فنل

*نویسنده مسئول:

arezoonejai@iaut.ac.ir

فرآیند اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از ذرات آهن صفر ظرفیتی و رادیکال‌های فعال شده توسط سولفات فرابنفش برای حذف فنل از فاضلاب مصنوعی به‌عنوان یک روش بسیار کارآمد شناخته می‌شود. هدف از این مطالعه تعیین تغییرات pH و سینتیک در فرآیند ZVI/PS/UV برای حذف فنل از فاضلاب بود. هر آزمایش در یک راکتور پلکسی گلاس مجهز به دو منبع تابش فرابنفش (۲۵۴ nm) انجام شد. ویژگی‌های آهن صفر ظرفیتی توسط آنالیزهای EDAS، SEM، XRD و BET تعیین شد. نتایج نشان داد که سطح ویژه آهن صفر ظرفیت $4/43 \text{ m}^2/\text{g}$ بود. اندازه متوسط نانوذرات آهن $35/48 \text{ nm}$ بود. تحلیل SEM نشان داد که بلورها دارای ساختار کریستالی مناسبی هستند. نتایج جذب نشان داد که در pH اولیه ۶، بیش‌ترین میزان حذف فنل $94/87 \pm 3/85\%$ به دست آمد. مطالعه سینتیکی نشان داد که فرآیند ZVI/PS/UV برای حذف فنل از مرتبه دوم پیروی می‌کند و pH در حذف فنل از فاضلاب موثر است.

(Dalvand et al. 2009; Xu et al. 2012; Ramos et

۱- مقدمه

al. 2007

آلودگی منابع آب با انواع آلاینده‌های آلی و غیر آلی، مهم‌ترین مسئله و عامل نگرانی مسئولین امور تصفیه آب می‌باشد (Hameed and Rahman 2008). در بین آلاینده‌های آلی، فنل و مشتقات آن متداول‌ترین آلاینده‌هایی هستند که وجود آن‌ها در غلظت‌های کم باعث عدم استفاده از منابع آبی و آلودگی آن می‌شود (Suresh et al. 2011). فنل با فرمول شیمیایی $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ و وزن مولکولی $94/11 \text{ g/mol}$ یک

در سال‌های اخیر با توجه به توسعه صنایع و رشد شهری، ورود آلاینده‌های مختلف که به‌راحتی تجزیه نمی‌شوند، باعث اثرات مخرب بر سلامت انسان و محیط‌زیست شده‌اند. لذا جهت جلوگیری از تخریب بوم‌سازگان و در نهایت جلوگیری از ایجاد اثرات زیان‌بار بر سلامت انسان، قوانین مرتبط با غلظت مجاز تخلیه آلاینده‌ها و همچنین توجه به روش‌های تصفیه مطلوب آب و فاضلاب پیشنهاد شده است. از جمله آلاینده‌های سمی در فاضلاب، ترکیبات بر پایه فنل می‌باشد

در بین روش‌های حذفی که برای ترکیبات فنل مورد استفاده قرار گرفته است، روش‌های اکسیداسیون پیشرفته فرایندی بر مبنای تولید گونه‌های واکنش‌پذیری شامل هیدروکسیل، سوپراکسید، سولفات و اکسیژن مجزا است که برای تخریب آلاینده‌های آلی از آن استفاده می‌شود.

یکی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته استفاده از آهن صفر ظرفیتی (ZVI) و رادیکال سولفات فعال شده با نور ماورابنفش (UV) در حذف فنل از فاضلاب سنتتیک است. در این روش از توانایی نور UV برای فعال‌سازی رادیکال سولفات جهت حذف فنل استفاده شده است. آهن صفر ظرفیتی نیز می‌تواند یکی از دو نقش کاتالیستی و یا جذب سطحی را داشته باشد. به علت سادگی فرایند و نبود مواد سمی در به‌کارگیری فرایند این روش که جزو روش‌های پیشرفته تصفیه می‌باشد، می‌تواند به‌عنوان یک روش برای حذف فنل مورد استفاده قرار گیرد (Zhang et al. 2018). همچنین در کارهای قبلی نیز عنوان شده است که فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته بسیار پیچیده بوده و باید پارامترهای مؤثر بر آن به‌طور جداگانه و عملی مورد بررسی قرار گیرد. هدف از این پژوهش تعیین pH بهینه برای انجام واکنش تجزیه کاتالیستی و تعیین سینتیک واکنش حذف فنل از فاضلاب سنتتیک توسط فرایند تلفیقی آهن صفر ظرفیتی و رادیکال پرسولفات فعال شده مورد بررسی بود تا با استفاده از انتخاب بهترین مدل از این فرایند راندمان بهتری حاصل شود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی

تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از جمله سدیم پرسولفات ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)، استاندارد فنل و ZVI با درصد خلوص بالا بودند. ZVI از شرکت سیگما آلدریج تهیه شد. استاندارد فنل ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)، کلریدریک اسید و سدیم هیدروکسید جهت تنظیم pH، از شرکت مرک آلمان، تهیه شدند. همچنین در این مطالعه از آب دیونیزه با استفاده از دستگاه دو بار اسمز معکوس همراه با رزین تبادل یون برای تهیه نمونه‌های سنتتیک استفاده شد. محلول‌های استوک سدیم پرسولفات با غلظت 1 mol/l به‌طور مرتب با استفاده از آب دیونیزه به‌صورت تازه و روزانه تهیه شد. کلیه محلول‌های استوک پس از تهیه با آب دیونیزه در دمای 4°C در یخچال نگهداری شدند.

هیدروکربن آروماتیک از مشتقات بنزن است و به‌طور سالانه حدود ۶ M.tons در سراسر جهان تولید می‌شود (Lazo-Cannata et al. 2011).

این ترکیب حلالیت بالایی در آب داشته و سمی می‌باشد. همچنین از طریق پساب صنایع نظیر کارخانجات رزین‌سازی، پتروشیمی، پالایشگاه‌های نفت، پلاستیک، چرم‌سازی، داروسازی، صنعت فولاد، آفت‌کش‌ها (Manojlovic et al. 2007; Busca et al. 2008) صنایع تولید زغال‌سنگ وارد محیط‌زیست می‌شوند (Hemmati et al. 2015; Zhang et al. 2015). فنل به‌صورت مصنوعی در اثر حرارت دادن سولفات بنزن سدیمی آبدار و به‌صورت طبیعی از قطران زغال‌سنگ و تقطیر بنزن تولید می‌شود (Ghaneian and Ghanizadeh 2009).

ترکیبات فنلی به‌دلیل سمیت و تجزیه‌ناپذیری، به‌عنوان آلاینده‌های دارای اولویت (دارای تقدم) زیست‌محیطی شناخته می‌شوند. ترکیبات فنلی برای سلامتی انسان بسیار خطرناک و سمی می‌باشند و اثرات بهداشتی در اثر مواجهه با فنل به مدت زمان تماس و میزان فنل جذب شده، بستگی دارد. این اثرات از تحریک، سوزش و سوختگی‌های پوستی شروع شده و تا مسمومیت‌های سیستماتیک همراه با کاهش فشارخون، افزایش ضربان قلب و کما متغیر است (Veeresh et al. 2005). همچنین فنل موجود در منابع آبی می‌تواند سبب شکل‌گیری ترکیبات جانبی فرایندهای گندزایی و اکسیداسیون شود (Lazo-Cannata et al. 2011). فنل و ترکیبات آن به‌علت تجزیه‌پذیری بیولوژیکی کم و سمیت بالا، می‌توانند باعث تخریب پروتئین بافت‌ها (Rajkumar and Palanivelu 2003; Saeed and Ilyas 2013) از کارافتادگی سیستم اعصاب مرکزی، آسیب به کلیه‌ها، کبد و پانکراس شوند (Fierro et al. 2008; Yousef et al. 2011).

فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs)^۱ معمولاً با تولید رادیکال‌های هیدروکسیل (OH^\bullet) که پتانسیل اکسیداسیون بالایی دارند شناخته می‌شوند. رادیکال‌های تولید شده قابلیت اکسیداسیون و معدنی‌سازی اکثر مواد آلی به CO_2 و یون‌های معدنی را دارند. ترکیب این نوع فرایند با کاتالیست‌ها پیشرفت خوبی برای تجزیه کامل ترکیبات فنلی را نشان داده است (Zhang et al. 2018).

¹Advanced Oxidation Processes

۲-۲- طراحی و ساخت پایلوت آزمایشگاهی

به منظور انجام واکنش‌های اکسیداسیون، یک دستگاه پایلوت ساخته شد. شماتیک پایلوت مورداستفاده در شکل (۱) ارائه شده است. حجم راکتور (جنس پلکسی گلاس) در حدود ۳۱ بوده که به منظور حفظ دمای نسبتاً ثابت حین انجام کار مجهز به ترموستات و همزن با دور ۵۰ rpm بود. به منظور تولید نور، از دو عدد لامپ UV (طول موج: Angstrom ۲۵۷۰ و ۱۵۰w) استفاده شد (Fu et al. 2019; Tian et al. 2018).

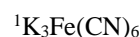


شکل ۱- تصویر پایلوت ساخته شده برای حذف فنل از فاضلاب سنتزی

Fig. 1 Photograph of photoreactor developed for removal of the synthetic wastewater

۲-۳- اندازه گیری غلظت فنل

اندازه گیری فنل براساس روش رنگ سنجی (5530 D Direct Photometric Method)، از روش‌های مندرج در کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب بود (Association 2017; Lopes et al. 2011). بعد از ترکیب کردن نمونه‌ها در راکتور طی مدت‌زمان‌های موردنظر در مطالعه، نمونه‌ها با استفاده از کاغذ صافی واتمن ۴۱ با استفاده از پمپ خلأ، صاف‌سازی شد. در ادامه به ازای هر ml ۱۰۰ از نمونه، مقدار ۲/۵ ml از محلول آمونیاک (۰/۵ N) افزوده و pH آن با استفاده از بافر فسفات در حدود ۰/۱ ± ۷/۹ تنظیم شد. سپس مقدار ۱ ml محلول ۴-آمینوآنتی-پیرین و ۱ ml از محلول فری سیانید پتاسیم^۱ به آن اضافه و



به خوبی مخلوط شد. پس از ۱۵ min، جذب محلول با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ۵۰۰ nm در مقابل نمونه شاهد اندازه‌گیری شده و با جذب سری استاندارد غلظت فنل مقایسه تا غلظت فنل مجهول تعیین شود.

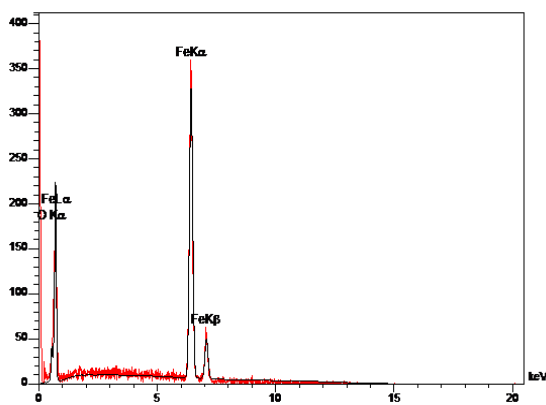
۲-۴- تعیین ویژگی ZVI

به منظور تعیین ویژگی‌های ساختاری جاذب ZVI و مناسب بودن این ذرات در فرایند تلفیقی ZVI/PS/UV برای حذف فنل از فاضلاب سنتتیک، آنالیز BET صورت گرفت. آنالیز BET بر مبنای میزان نیتروژن جذب شده روی سطح ذرات ZVI است. در واقع تحت شرایط فشار خاص و اعمال گاز نیتروژن بر مبنای عمل جذب و واجذب نیتروژن از سطح ذرات ZVI در دمای ۷۷ K، ویژگی‌های مساحت ویژه سطح ZVI مشخص می‌شود. الگوی XRD با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس جهت تعیین تطابق بین الگوی کتابخانه‌ای مربوط به ذرات ZVI و نمونه ZVI استاندارد خریداری شده، استفاده شد. دستگاه دیفراکتومتر پراش اشعه ایکس (XRD) مورداستفاده، با تابش اشعه ایکس از آند Cu با زاویه تابش ۸۰-۱۰° که زاویه نرمال می‌باشند، صورت گرفت. هر نمونه توسط پرتوهای اشعه ایکس با طول موج ۱/۵۴۲۵۱۵ Å و مرحله تعیین اندازه ۰/۰۵ به ازای هر ثانیه، بمباران شد. حاصل کار یک دیفراکتوگرام یا الگوی پراش بود. تصاویر SEM/EDS نیز تهیه شد. با استفاده از تصاویر SEM اندازه ذرات ZVI و ریخت‌شناسی فتوکاتالیست مشخص شد. قابل ذکر است آنالیز EDS برای بررسی نحوه قرارگیری و ثبات عناصر در قسمت‌های عمیق، میانه و سطح ذرات ZVI را به کار رفت. جهت تعیین سطح ویژه فتوکاتالیست از آنالیز BET استفاده شد.

۲-۵- سینتیک واکنش

آهنگ تخریب فنل تحت ترکیب فرایندهای مختلف از جهت سینتیک‌های واکنش و مقایسه آن‌ها، بررسی شد. هدف از بررسی سینتیک‌های واکنش، بررسی کارایی فرایند ZVI/PS/UV در مدت‌زمان انجام واکنش برای حذف آلاینده موردنظر می‌باشد (Jafari et al. 2018). معادلات مربوط به سینتیک درجه صفر (رابطه ۱)، اول (رابطه ۲) و دوم (رابطه ۳) در زیر آورده شده است.

آنالیز EDS جهت مشخص نمودن شیمی سطح ذرات ZVI (Eglal and Ramamurthy (2014) صورت گرفت. یعنی تغییرات اساسی عناصر قبل و بعد از رسوب پرسولفات (PS) بر روی سطح جاذب با استفاده از EDS نشان داده خواهد شد (Yamaguchi et al. 2018). در این مطالعه مطابق شکل (۳)، طیف‌سنجی انرژی پراش اشعه ایکس (EDS) برای ZVI قبل از فرایند تلفیقی UV/ZVI/PS آورده شده است. عناصر سطح جاذب شامل O و Fe بود. این امر نشان می‌دهد که سطح ZVI قبل از رسوب پرسولفات (PS) بیشتر شامل Fe^0 (۹۶/۱۲٪ از وزن ZVI) و همچنین مانند الگوی XRD برای ZVI است (Yamaguchi et al. 2018). دیگر ترکیب شناسایی شده اکسیژن با درصد وزنی ۳/۸۸٪ بود. شرایط بهره‌برداری شامل زمان تابش اشعه ایکس به مدت ۱۵ بود که با استفاده از آشکارساز جنس سیلیسیم، مقدار عناصر موجود شناسایی شد.



شکل ۳- تصویر EDS تهیه شده از ذرات ZVI
Fig 3. EDS image made of ZVI particles

پراش اشعه ایکس (XRD)، جهت تعیین ساختار مینرالی ذرات ZVI صورت گرفت. هدف از انجام این آنالیز، تطابق نمونه مورد استفاده با الگوی کتابخانه‌ای خود و همچنین تأیید ساختار و تعیین اندازه ذرات با استفاده از فرمول‌های مربوطه است. قابل ذکر است هرچه اندازه ذرات ZVI در سایزهای کوچکتر (براساس nm) باشد، کارایی ذرات در افزایش راندمان حذف افزایش می‌یابد (Nickheslat et al. 2013). تابش اشعه ایکس تحت زاویه نرمال 80° – 10° از آند مسی (Cu Kα) صورت گرفت. قبل از انجام واکنش تلفیقی UV/ZVI/PS، در 2θ برابر 45° و $65/5^{\circ}$ پیک استاندارد ZVI برای ذرات مشاهده شد. پیک شار ذرات ZVI مربوط به 2θ برابر $45/0.9^{\circ}$ بوده است که بیشترین پهنای باند را در این ناحیه داشته است و مربوط به وجود عنصر آهن

$$C - C_0 = -K_0t \quad (1)$$

$$\ln C/C_0 = -K_1t \quad (2)$$

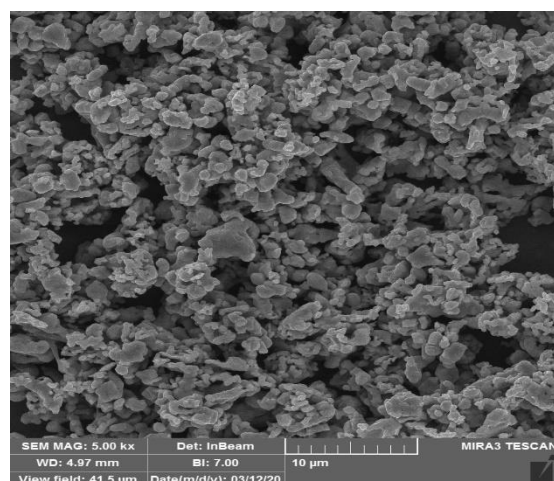
$$1/C - 1/C_0 = -K_2t \quad (3)$$

که، k_0 ، k_1 و k_2 به ترتیب ثابت سرعت واکنش درجه صفر، یک و دو می‌باشد. t ، مربوط به زمان واکنش برحسب min است. C غلظت نهایی واکنش پس از مدت زمان طی شده برحسب mg/l است و C_0 غلظت اولیه فنل در واکنش می‌باشد.

۳- یافته‌ها و بحث

۳-۱- نتایج تعیین ویژگی ZVI

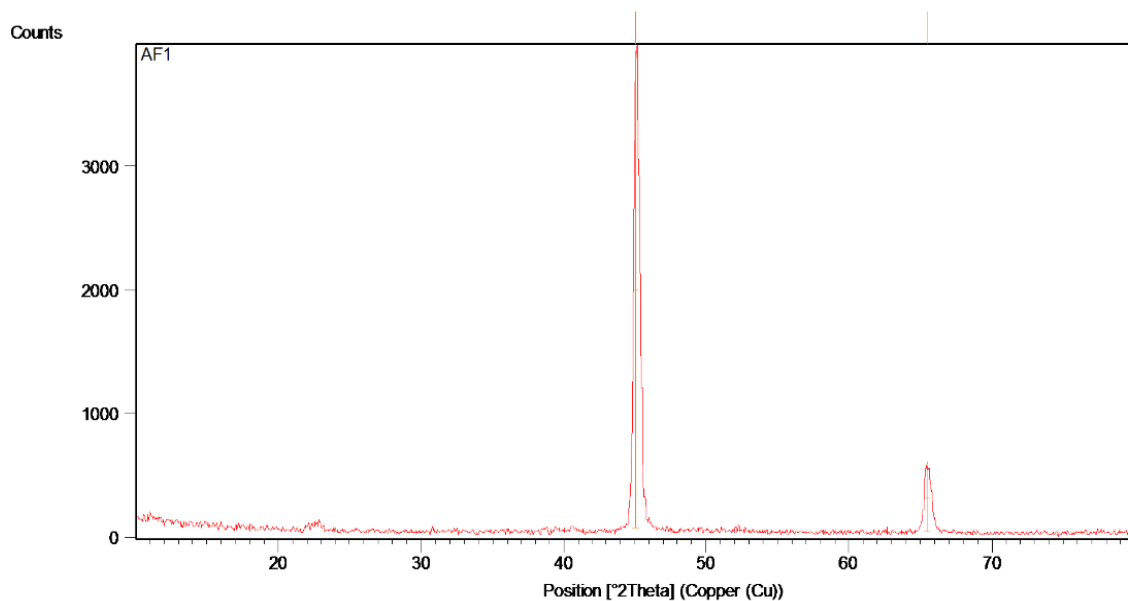
آنالیز SEM جهت تعیین ریختشناسی و شکل سطح جاذب کاربرد دارد (Nguyen and Oh. 2019). در شکل (۲)، تصویر تهیه شده از ZVI با استفاده از میکروسکوپ الکترون رویشی، قبل از انجام فرایند اکسیداسیون را نشان می‌دهد. مطابق تصویر، اندازه ZVI در محدوده خوبی برای سایز نانوذرات بوده و تخلخل روی سطح جاذب به صورت لانه‌زنبوری مشاهده شده است که نشان از مناسب بودن اندازه ذرات ZVI بود (Kamani. 2018). با مقایسه نتایج حاصل از فن SEM با مقادیر به دست آمده از رابطه شرر از آنالیز XRD مشاهده می‌شود که اندازه ذرات ZVI در حد نانومتر و دارای ساختار بلوره‌ای مناسب است و از لحاظ اندازه سایز ذرات نیز نتایج آنالیز SEM تأییدکننده ریز بودن و در حد نانومتر بودن سایز ذرات با تخلخل مناسب بود.



شکل ۲- تصویر SEM تهیه شده از ذرات آهن صفر ظرفیتی
Fig. 2 SEM image prepared from zero-valent iron particles

نشدن آن‌ها است (Jafari et al. 2018). در مطالعه حاضر دو قله نشان داده شده مرتبط با ترکیبات آهن و اکسیژن بوده است که متناسب با شدت پیک، بیش‌ترین مربوط به Fe و پیک کوچک‌تر مربوط به اکسیژن می‌باشد. بررسی‌های انجام‌شده نشان می‌دهد که طیف XRD نمونه آنالیز شده تطابق کامل با طیف XRD ماده ZVI با شماره کارت ۰۱-۰۸۷-۰۷۲۱ دارد. فاصله بین صفحاتی که انعکاس از آن‌ها منجر به شکل‌گیری این پیک شار شده است، ۲/۰۱۰۷۱ می‌باشد و پهنای پیک در نصف شدت بیشینه (FWHM) مربوط به آن ۰/۲۴۶۰۰۰° است.

در ساختار نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی بوده است. همچنین در فاز 2θ حدود ۶۵/۵° نیز پیکی مشاهده شده است. این امر نشان می‌دهد که هیچ‌گونه اکسیداسیون آهن/هیدروکسیدها در پیک‌های XRD رخ نداده است (Yamaguchi et al. 2018). وجود پیک‌های پهن با شدت کم در الگوی XRD ذرات ZVI، کوچک بودن اندازه ذرات و عدم کیفیت بلوره‌ای بالای ذرات ZVI را نشان داد. همچنین این نکته را باید در نظر گرفت به دلیل اینکه تنها ترکیبات بلوره‌ای از خود قله طیف نشان می‌دهند، دلیل عدم مشاهده سایر ترکیبات به-دلیل آمورف بودن آن‌ها، توجیه می‌شود. علاوه بر این، ناچیز بودن میزان این ترکیبات در نمونه نیز دلیل دیگر بر مشاهده



شکل ۴- تصویر XRD تهیه شده برای ذرات ZVI
Fig. 4 XRD image prepared for ZVI particles

مطابق با نتایج آنالیز BET، سطح ویژه جذب ZVI قبل از انجام واکنش اکسیداسیون، برابر ۴/۴۳۸۳ m²/g به دست آمد. همچنین متوسط قطر منافذ ذرات ZVI برابر ۱۷/۴۰۹ nm به دست آمد که سطح‌فعال جاذب و میزان تخلخل ZVI استفاده شده با این آنالیز مشخص شد (Yamaguchi et al. 2018).

۳-۲- pH_{pzc}

pH_{pzc} نقطه‌ای از pH که بارهای سطحی ZVI برابر صفر شود که تحت عنوان نقطه ایزوالکتریک نیز نامیده می‌شود. اهمیت مشخص کردن این نقطه به دلیل تعیین خصوصیات سطح جاذب می‌باشد، بدین معنی که در بالاتر از نقطه pH مذکور سطح جاذب دارای بار منفی می‌شود و به این ترتیب

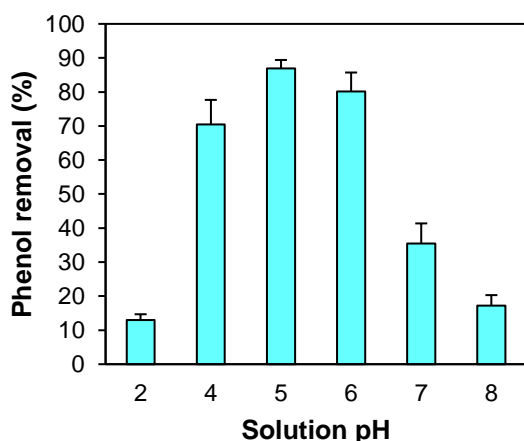
با استفاده از رابطه شرر (رابطه ۴) امکان محاسبه مقدار تقریبی اندازه کریستال‌ها وجود دارد.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

که، D اندازه‌ی بلوره، β عرض پیک در نصف شدت بیشینه (0.246000*3.14 / 180) برابر ۰/۰۴۳ رادیان، θ زاویه براگ مربوط به پیک (۲۲/۵۴۵) و λ طول موج مربوط به کاتد مسی (۰/۱۵۴) هستند. با جایگذاری مقدار FWHM مربوط به شدیدترین پیک (۰/۲۴۶)، برحسب رادیان و مقدار K برابر با ۰/۹، مقدار D حدود ۳۵/۴۸ nm به دست آمد (لازم به ذکر است که در این رابطه تنش پسماند و خطای دستگاه در نظر گرفته نشده است).

شد. همچنین با افزایش pH محلول از ۵ تا ۸، راندمان حذف فنل از $۲/۵۱ \pm ۸۶/۸۹$ به $۳/۰۵ \pm ۱۷/۲۶$ کاهش یافت. از طرفی نتایج مربوط به pH_{PZC} مقدار ۶/۴ به دست آمد. بنابراین در pH برابر ۶، چون بار سطحی ذرات ZVI مثبت است، مولکول‌های فنل موجود در محلول دارای بار منفی بوده و به راندمان حذف روند افزایشی داشته است. به عبارت دیگر در pH کمتر از نقطه صفر بار، سطح جاذب با عوامل کربوکسیلیک حاوی پروتون احاطه می‌شود که این امر منجر به افزایش بار سطحی مثبت جاذب می‌شود که با توجه به ماهیت آنیونی فنل با نقطه ایزوالکتریک حدود ۱۰ (pka) منجر به افزایش راندمان جذب فنل بر روی سطح ذرات آهن صفر ظرفیتی خواهد شد (Rahmani et al. 2011). بنابراین pH برابر ۶ به عنوان pH بهینه واکنش در نظر گرفته شد.

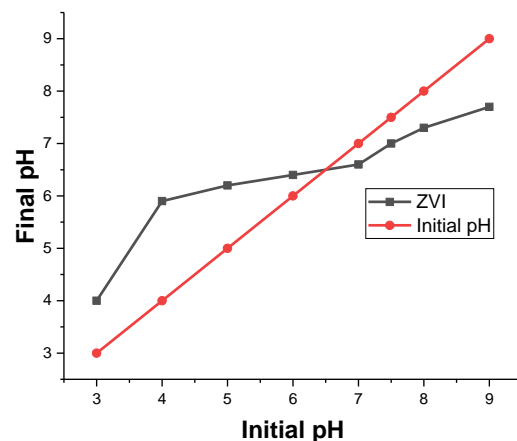
pH محیط از فاکتورهای مؤثر در تعیین کارایی فرایند است که بر سرعت واکنش‌های شیمیایی مؤثر می‌باشد. در واکنش‌های AOPs نوع و تعداد رادیکال‌های تشکیل شده از جمله عوامل مؤثر در میزان اثرگذاری pH بر روند و راندمان تخریب و تجزیه ترکیبات آلی می‌باشند (Movahedian et al. 2009). همچنین زمانی که از پرسولفات به عنوان اکسیدان استفاده می‌شود علاوه بر پتانسیل اکسیداسیون-احیای بالای رادیکال پرسولفات، با اثرگذاری بر روی مولکول آب و یون هیدروکسیل، رادیکال هیدروکسیل نیز در کنار رادیکال‌های پرسولفات تولید می‌نماید که روند افزایش کارایی فرایند تخریب را به دنبال دارد (Ai et al. 2005).



شکل ۶- تأثیر pH محلول بر کارایی فرایند حذف فنل توسط فرایند ZVI/PS/UV

Fig. 6 The effect of solution pH on the efficiency of the phenol removal process by the ZVI/PS/UV process

یون‌های با بار مخالف (یون‌های مثبت) به آسانی جذب می‌شوند و همچنین در pH پایین‌تر نیز بارهای سطحی مثبت می‌شود و یون‌های با بار منفی سریع‌تر جذب می‌شوند. به منظور تعیین pH_{PZC} ابتدا ۵۰۰ ml محلول ۰/۱ Molar از NaCl تهیه شد و درون هر ظرف میزان ۵۰ ml از محلول سدیم کلراید ۰/۱ Molar ریخته شد و در pH های ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸ و ۹ با استفاده از NaOH و HCl (۰/۱ Molar) تنظیم شد. سپس به هر ظرف میزان ۰/۱۵ g ZVI اضافه و پس از طی زمان ۴۸ hr، مجدد pH محلول‌ها با pH متر دیجیتالی سنجش شد (Mohan et al. 2011). مطابق با نتایج میزان pH_{PZC} مقدار ۶/۴ به دست آمد که در شکل (۵) نشان داده شده است. این بدین معنا است که در pH های کمتر از ۶/۴، سطح جاذب مثبت بوده و مولکول‌های فنل دارای بار منفی بوده و روی سطح جاذب ZVI جذب می‌شوند و در pH های بیش‌تر از ۶/۴، به دلیل دافعه بین سطح جاذب و ماده فنل، راندمان حذف کاهش می‌یابد.

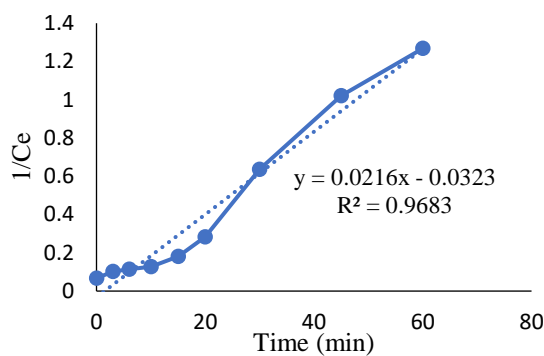


شکل ۵- نمودار مربوط به pH_{PZC} ذرات آهن صفر ظرفیتی
Fig. 5 Diagram of pH_{PZC} of zero-valent iron particles

۳-۳- اثر pH اولیه بر روی راندمان حذف

pH محلول از فاکتورهای مؤثر در تعیین کارایی فرایند است. در مطالعه حاضر نیز به منظور بررسی اثر pH محلول در فرایند حذف فنل با غلظت اولیه فنل برابر ۱۵ mg/l آزمایش‌ها صورت گرفت. تنظیم pH با استفاده از کلریدریک اسید و سدیم هیدروکسید ۰/۱ نرمال برای pH های ۲-۸ صورت گرفت. مقدار ZVI برابر ۰/۱ mmol/l، زمان بهینه واکنش ۳۰ min و مقدار PS برابر ۰/۲ mmol/l بود. مطابق نمودار شکل (۶)، با افزایش pH محلول از ۲ تا ۵، راندمان حذف فنل از $۱/۶۷ \pm ۱۳/۰۲$ به $۲/۵۱ \pm ۸۶/۸۹$ افزایش یافت. روند کاهش حذف فنل در pH های بالاتر از ۵ مشاهده

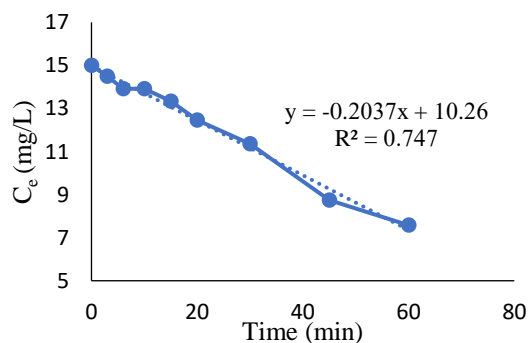
در سال ۲۰۱۲ در مطالعه‌ای اثر سینتیک واکنش در راندمان حذف داروی سولفامتازین بررسی شد. در این مطالعه فرایند PS/UV از سینتیک درجه صفر تبعیت می‌کرد که با نتایج مطالعه حاضر همخوانی ندارد (Gao et al. 2012). همچنین در مطالعه دیگری، سینتیک واکنش برای حذف بیسفنل A با استفاده از فرایند UV/H₂O₂ و UV/K₂S₂O₈ نیز از واکنش درجه یک تبعیت می‌کرد (Sánchez-Polo et al. 2013). ممکن است علت تبعیت از واکنش درجه صفر به دلیل افزایش ثابت K، با افزایش نرخ مولاریته اکسیدانت/فنول از ۰/۰۱ به ۰/۰۵ باشد. که در سایر مطالعات نیز همین دلیل بیان شد (Sánchez-Polo et al. 2013). علاوه بر این، در پژوهشی دیگر آهنگ تخریب تری کلرواتان تحت شرایط UV/S₂O₈²⁻ در دمای محیط سینتیک واکنش از مرتبه یک تبعیت نمود و نتایج مؤید افزایش ثابت سرعت واکنش یعنی K بود (Liang et al. 2007).



شکل ۷- نمودار سینتیک درجه دو برای تخریب فنل تحت فرایند

ZVI/PS/UV

Fig. 7 Second order kinetics diagram for phenol degradation under ZVI/PS/UV process



شکل ۸- سینتیک واکنش درجه صفر

Fig. 8 Zero order reaction kinetics

همچنین نتایج بررسی سینتیک‌های درجه صفر، یک و دو برای فرایند ZVI/UV/PS نشان داد که فرایند تلفیقی ذکرشده جهت حذف فنل از درجه دو تبعیت می‌کرد. نتایج

بر اساس منحنی‌های توزیع ریخت‌شناسی یون‌های S(IV)، Fe³⁺ و Fe²⁺ pH واکنش می‌تواند به‌طور مستقیم شکل یون‌های آهن و S(IV) را در راکتور واکنش به‌عنوان نتیجه‌ای از تخریب آلاینده‌های آلی هنگامی که از سیستم آهن فعال‌شده با سولفات استفاده می‌شود، تحت تأثیر قرار دهد (Chen et al. 2012). در شرایط نزدیک به خنثی یا اسیدی ضعیف (pH محلول در محدوده ۴-۶)، کارایی فرایند اکسیداسیون مشابه به دست آمد که شبیه به مطالعات گذشته صورت گرفته با استفاده از آهن/سولفات برای تصفیه فاضلاب بود (Zhang et al. 2017). این حدس زده شد که HSO₃⁻ دارای بیش‌ترین توانایی جهت ایجاد کمپلکس با Fe³⁺ و Fe²⁺ است که S(IV) گونه غالب در این محدوده pH (۴-۶) بود (Xie et al., 2017)، که می‌تواند بازده بالای حذف فنل در pH برابر ۴-۶ را نشان دهد. بنابراین هنگامی که مقدار pH اولیه در محدوده ۴، ۵ و ۶ بود، کارایی تخریب فنل تقریباً پایدار و مداوم بود. اگرچه با Fe³⁺ و Fe²⁺ می‌تواند در طول سیر تکاملی خوردگی هیدروژن تولید شود، مقدار زیادی از S(IV) در محلول SO₂ در محدوده pH برابر ۲ و ۳ وجود دارد که کاهش غلظت HSO₃⁻ به‌عنوان نتیجه‌ای جهت توجیه کاهش راندمان حذف فنل است (Chen et al. 2012; Xie et al. 2017). کاهش قابل توجه حذف فنل در ۱۱ محلول با pH > ۶ ممکن است به دلیل وجود کم‌تر HSO₃⁻، هیدرولیز یون‌های آهن و تشکیل فیلم غیرفعال بر روی سطح ZVI باشد (Guan et al. 2015).

۳-۴- بررسی سینتیک واکنش

نتایج نشان داد که فرایند تلفیقی ذرات ZVI و PS تحت اشعه UV، با ثابت‌های واکنش درجه دو به‌دست آمده از شیب نمودار شکل (۵)، قابل مقایسه است. سینتیک‌های درجه صفر، یک و دو نیز برای بررسی کارایی زمان تماس در حذف فنل توسط فرایند ترکیبی ZVI/PS/UV مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که سینتیک واکنش از مدل درجه دو پیروی می‌کرد. این بدان معنا است که سرعت واکنش با توان ۲ غلظت فنل ارتباط دارد. سینتیک‌های واکنش در اصل بیانگر چگونگی نحوه حذف آلاینده توسط واکنش مورد بررسی هستند که به کمک آن می‌توان مدل‌سازی بهتر و طراحی مناسب فرایند برای حذف آلاینده در مقیاس کاربردی داشت (Secula et al. 2012). در پژوهشی اثر فرایند UV/S₂O₈²⁻ برای حذف بوتیل هیدروکسیل نیز از مدل سینتیکی درجه یک تبعیت نمود (Lau et al. 2007).

۴- نتیجه‌گیری

با توجه به مطالعات و نتایج آنالیزهای آزمایشگاهی در این پژوهش نتایج زیر قابل‌بیان است:

۱- با افزایش pH محلول از ۲ به ۵، آهنگ تخریب فنل از $1/67 \pm 13/02$ به $2/51 \pm 86/89$ ٪ افزایش یافت. که نشان‌دهنده تأثیر محیط‌های اسیدی نزدیک به خنثی در افزایش راندمان فرایند دارد.

۲- ریخت‌شناسی و مساحت سطح ویژه جاذب ZVI، میزان $4/43 \text{ m}^2/\text{g}$ بود. که نشان از مناسب بودن اندازه ذرات ZVI برای پیشبرد فرایند دارد.

۳- نتایج آنالیز ذرات آهن صفر ظرفیتی نشان از ساختار بلوره‌ای و مطلوب با اندازه $35/48 \text{ nm}$ بود.

۴- از لحاظ مینرالی نیز ترکیبات آهن و اکسیژن با درصدی ۹۶/۱۲ و ۳/۸۸ در نمونه ZVI وجود داشت.

۵- براساس آنالیز BET، میانگین قطر منافذ حدود 17 nm به‌دست آمد.

۶- نتایج بررسی سینتیک‌های درجه صفر، یک و دو برای فرایند ZVI/UV/PS نشان داد که فرایند تلفیقی ذکر شده جهت حذف فنل از درجه دو تبعیت می‌کند.

سپاسگزاری

نویسندگان از دانشگاه آزاد اسلامی تبریز (شماره اعطای ۱۰۲۵۰۵۰۸۹۷۲۰۰۹) برای حمایت مالی این پژوهش تشکر می‌کنند.

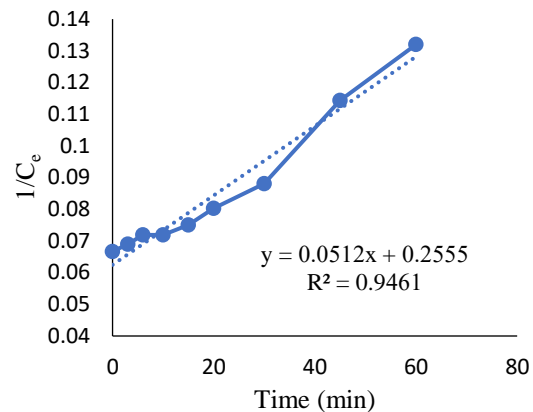
دسترسی به داده‌ها

داده‌های استفاده شده در این پژوهش در متن مقاله ارائه شده است.

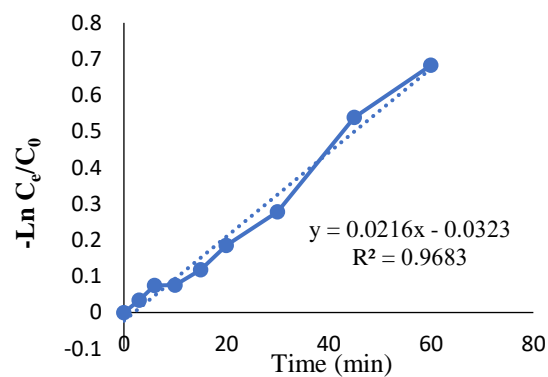
تضاد منافع نویسندگان

نویسندگان این مقاله اعلام می‌دارند که هیچ گونه تضاد منافی در رابطه با نوشتن و یا انتشار این مقاله ندارند.

برای هر سه مدل سینتیک واکنش در شکل‌های (۸-۱۰) نشان داده شده است.



شکل ۹- سینتیک واکنش درجه یک
Fig. 9 First order reaction kinetics



شکل ۱۰- سینتیک درجه دو
Figure 10 - Second order kinetics

زمان انجام یک واکنش و رسیدن به نقطه تعادل از فاکتورهای مهم در بررسی کارایی فرایند مورد مطالعه می‌باشد. نکته قابل‌توجه در زمینه زمان انجام واکنش توجیه‌پذیری اقتصادی مدت‌زمان صرف شده است. یعنی درست است که با افزایش زمان واکنش، کارایی حذف و فرایند افزایش می‌یابد اما بحث اقتصادی بسیار اهمیت دارد (Oturán et al. 2013). در بسیاری از واکنش‌های تصفیه‌ای، افزایش زمان ماند منجر به افزایش میزان تماس ماده آلاینده و عامل تصفیه‌کننده می‌شود که در نهایت راندمان فرایند افزایش می‌یابد. چنانچه در مطالعه Dedong Sun راندمان حذف DMP تحت فرایند $\text{UV}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Ag}^+$ با افزایش زمان واکنش، افزایش یافت (Sun et al. 2013)، که با نتایج حاصل از مطالعه حاضر همسو بود.

References

- Ai, Z., Yang, P. and Lu, X. (2005). Degradation of 4-chlorophenol by a microwave assisted photocatalysis method. *J. Hazard. Mater.*, 124, 147-152.
- Association, A. P. H. (2017). American water works association and water environment federation. Phenols. 5530 D. Direct photometric method. Standard methods for the examination of water and wastewater. 23RD Edition. 5-39.
- Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C. and Arrighi, L. (2008). Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. *J. Hazard. Mater.*, 160, 265-288.
- Chen, L., Peng, X., Liu, J., Li, J. and Wu, F. (2012). Decolorization of Orange II in aqueous solution by an Fe (II)/sulfite system: replacement of persulfate. *Indust. Eng. Chem. Res.*, 51, 13632-13638.
- Dalvand, A., Gholami, M., Joneidi, A. and Mahmoodi, N. (2009). Investigation of electrochemical coagulation process efficiency for removal of reactive red 198 from colored wastewater. *J. Color Sci. Technol.*, 3, 97-105.
- Eglal, M. M. and Ramamurthy. A. S. (2014). Nanofer ZVI: morphology. particle characteristics. kinetics. and applications. *J. Nanomater.*, 2014. DOI: [10.1155/2014/152824](https://doi.org/10.1155/2014/152824)
- Fierro, V., Torné-Fernández, V., Montané, D. and Celzard, A. (2008). Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 111, 276-284.
- Fu, Y., Wu, G., Geng, J., Li, J., Li, S. and Ren, H. (2019). Kinetics and modeling of artificial sweeteners degradation in wastewater by the UV/persulfate process. *Water Res.*, 150, 12-20.
- Gao, Y. Q., Gao, N. Y., Deng, Y., Yang, Y. Q. and Ma, Y. (2012). Ultraviolet (UV) light-activated persulfate oxidation of sulfamethazine in water. *Chem. Eng. J.*, 195, 248-253.
- Ghaneian, M. and Ghanizadeh, G. (2009). Application of enzymatic polymerization process for the removal of phenol from synthetic wastewater. *Iran. J. Health Environ.*, 2(1), 46-55 [In Persian].
- Guan, X., Sun, Y., Qin, H., Li, J., Lo, I. M., He, D. and Dong, H. (2015). The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: the development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994–2014). *Water Res.*, 75, 224-248.
- Hameed, B. and Rahman, A. (2008). Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *J. Hazard. Mater.*, 160, 576-581.
- Heath, J. and Taylor, N. (2015). Energy dispersive spectroscopy. *Essent. Knowl. Briefings*. 32.
- Hemmati, M., Nazari, N., Hemmati, A. and Shirazian, S. (2015). Phenol removal from wastewater by means of nanoporous membrane contactors. *J. Indust. Eng. Chem.*, 21, 1410-1416.
- Jafari, K., Heidari, M. and Rahmanian, O. (2018). Wastewater treatment for Amoxicillin removal using magnetic adsorbent synthesized by ultrasound process. *Ultrason. Sonochem.*, 45, 248-256.
- Kamani, H. (2018). Investigation of magnesium oxide nanoparticles efficiency in phenol removal from aquatic solution. *Mag.*, 3, 267.
- Lau, T. K., Chu, W. and Graham, N. J. (2007). The aqueous degradation of butylated hydroxyanisole by UV/S₂O₈²⁻: study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 613-619.
- Lazo-Cannata, J. C., Nieto-Márquez, A., Jacoby, A., Paredes-Doig, A. L., Romero, A., Sun-Kou, M. R. and Valverde, J. L. (2011). Adsorption of phenol and nitrophenols by carbon nanospheres: Effect of pH and ionic strength. *Separ. Purif. Technol.*, 80, 217-224.
- Liang, C., Wang, Z. S. and Bruell, C. J. (2007). Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. *Chemosphere*, 66, 106-113.
- Lopes, P. R., Montagnolli, R. N. and Bidoia, E. D. (2011). Analytical methods in

- photoelectrochemical treatment of phenol. *J. Brazil. Chem. Soc.*, 22, 1758-1764.
- Manojlovic, D., Ostojic, D., Obradovic, B., Kuraica, M. M., Krsmanovic, V. and Puric, J. (2007). Removal of phenol and chlorophenols from water by new ozone generator. *Desal.*, 213, 116-122.
- Mohan, D., Sarswat, A. Singh, V. K., Alexandre-Franco, M. and Pittman, C. U. (2011). Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water. *Chem. Eng. J.*, 172, 1111-1125.
- Movahedian, H., Mohammadi, A. S. and Assadi, A. (2009). Comparison of different advanced oxidation processes degrading p-chlorophenol in aqueous solution. *J. Environ. Health Sci. Eng.*, 6, 153-160.
- Nguyen, T. H. A. and Oh, S. Y. (2019). Biochar-mediated oxidation of phenol by persulfate activated with zero-valent iron. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 94, 3932-3940.
- Nickheslat, A., Amin, M. M., Izanloo, H., Fatehizadeh, A. and Mousavi, S. M. (2013). Phenol photocatalytic degradation by advanced oxidation process under ultraviolet radiation using titanium dioxide. *J. Environ. Public Health*, 2013, DOI: [10.1155/2013/815310](https://doi.org/10.1155/2013/815310)
- Oturan, N., Wu, J., Zhang, H. Sharma, V. K. and Oturan, M. A. (2013). Electrocatalytic destruction of the antibiotic tetracycline in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes: effect of electrode materials. *Appl. Catal. B. Environ.*, 140, 92-97.
- Rahmani, A. R., Asgari, G., Barjesteh Asgari, F., Hedayati Kamran, E. and Alijani, F. (2011). Investigation of phenol removal from aqueous solutions using copper-impregnated pumice. *Avicenna J. Clinic. Med.*, 17, 1-18.
- Rajkumar, D. and Palanivelu, K. (2003). Electrochemical degradation of cresols for wastewater treatment. *Indust. Eng. Chem. Res.*, 42, 1833-1839.
- Ramos, A., Gomez, M. Hontoria, E. and Gonzalez-Lopez, J. (2007). Biological nitrogen and phenol removal from saline industrial wastewater by submerged fixed-film reactor. *J. Hazard. Mater.*, 142, 175-183.
- Saeed, M. and Ilyas, M. (2013). Oxidative removal of phenol from water catalyzed by nickel hydroxide. *Appl. Catal. B. Environ.*, 129, 247-254
- Sánchez-Polo, M., Ocampo-Pérez, R., Rivera-Utrilla, J. and Mota, A. J. (2013). Comparative study of the photodegradation of bisphenol A by HO, SO₄⁻ and CO₃⁻/HCO₃ radicals in aqueous phase. *Sci. Total Environ.*, 463, 423-431.
- Secula, M. S., Cagnon, B., De Oliveira, T. F., Chedeville, O. and Fauduet, H. (2012). Removal of acid dye from aqueous solutions by electrocoagulation/GAC adsorption coupling: Kinetics and electrical operating costs. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 43, 767-775.
- Shiying, Y., Ping, W., Xin, Y., Guang, W., Zhang, W. and Liang, S. (2009). A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: Microwave-activated persulfate oxidation. *J. Environ. Sci.*, 21, 1175-1180
- Sun, D. D., Yan, X. X. and Xue, W. P. (2013). Oxidative degradation of dimethyl phthalate (DMP) by persulfate catalyzed by Ag⁺ combined with microwave irradiation. *Adv. Mater. Res.*, 610-613, 1209-1212.
- Suresh, S., Srivastava, V. C. and Mishra, I. M. (2011). Adsorptive removal of phenol from binary aqueous solution with aniline and 4-nitrophenol by granular activated carbon. *Chem. Eng. J.*, 171, 997-1003.
- Tian, J., Wu, C., Yu, H. Gao, S., Li, G., Cui, F. and Qu, F. (2018). Applying ultraviolet/persulfate (UV/PS) pre-oxidation for controlling ultrafiltration membrane fouling by natural organic matter (NOM) in surface water. *Water Res.*, 132, 190-199.
- Veeresh, G. S., Kumar, P. and Mehrotra, I. (2005). Treatment of phenol and cresols in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) process :a review. *Water Res.*, 39, 154-170.
- Xie, P., Guo, Y., Chen, Y., Wang, Z., Shang, R., Wang, S., Ding, J., Wan, Y., Jiang, W. and Ma, J. (2017). Application of a novel advanced oxidation process using sulfite and zero-valent iron in treatment of organic pollutants. *Chem. Eng. J.*, 314, 240-248.
- Xu, P., Zeng, G. M., Huang, D. L., Feng, C. L., Hu, S., Zhao, M. H., Lai, C., Wei, Z.,

- Huang, C. and Xie, G. X. (2012). Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review. *Sci. Total Environ.*, 424,1-10.
- Yousef, R. I., El-Eswed, B. and Ala'a, H. (2011). Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. *Chem. Eng. J.*, 171, 1143-1149.
- Yamaguchi, R., Kurosu, S., Suzuki, M. and Kawase, Y. (2018). Hydroxyl radical generation by zero-valent iron/Cu (ZVI/Cu) bimetallic catalyst in wastewater treatment: Heterogeneous Fenton/Fenton-like reactions by Fenton reagents formed *in-situ* under oxic conditions. *Chem. Eng. J.*, 334, 1537-1549.
- Zhang, C., Li, J., Cheng, F. and Liu, Y. (2018). Enhanced phenol removal in an innovative lignite activated coke-assisted biological process. *Bioresour. Technol.*, 260, 357- 363.
- Zhang, Y., Zhang, Q. and Hong, J. (2017). Sulfate radical degradation of acetaminophen by novel iron-copper bimetallic oxidation catalyzed by persulfate: mechanism and degradation pathways. *Appl. Surf. Sci.*, 422, 443-451.
- Zhang, F., Wei, C., Hu, Y. and Wu, H. (2015). Zinc ferrite catalysts for ozonation of aqueous organic contaminants: phenol and bio-treated coking wastewater. *Separ. Purif. Technol.*, 156, 625-635.