

بررسی کارایی فرایند الکتروپرسولفات در تخریب غلظت‌های بالای آنتی‌بیوتیک سفتریاکسون از پساب‌های دارویی

محمدرضا سمرقندی^۱، امیر شعبانلو^۲، الهام نظری^۳، محبوبه صدری^۳، جمال مهرعلی‌پور^۴

۱- دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی همدان، ایران
 ۲- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، ایران
 ۳- دانشجوی کارشناسی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، ایران
 ۴- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، ایران
 (نویسنده مسئول) ۴۵۲۳۴۵۱ (۰۸۱۲) Jamalmehralipour@yahoo.com

(دریافت ۹۳/۳/۲۰ پذیرش ۹۳/۱۰/۱۲)

چکیده

استفاده از یون‌های دو ظرفیتی آهن یکی از روش‌های فعال‌سازی آنیون پرسولفات است. هدف از این پژوهش، فعال‌سازی الکتریکی آنیون پرسولفات و بررسی کارایی فرایند در تجزیه آنتی‌بیوتیک سفتریاکسون از پساب‌های سنتتیک دارویی بود. در این پژوهش، از یک راکتور منقطع به حجم مفید ۱ لیتر، مجهز به الکترودهای آهن متصل به دستگاه تولید جریان مستقیم استفاده شد. تأثیر پارامترهای pH، ولتاژ، غلظت پرسولفات و غلظت اولیه سفتریاکسون بر کارایی فرایند سنجیده شد. میزان خوردگی الکترودها، اثرات هم‌افزایی پارامترها، تعیین سینتیک واکنش و میزان حذف COD بررسی شد. نتایج نشان داد پارامترهای اشاره شده تأثیر چشمگیری بر کارایی دارند، کارایی فرایند در شرایط pH برابر ۳، ولتاژ ۱۰ ولت، غلظت پرسولفات ۵۰ میلی‌مول در لیتر و غلظت اولیه سفتریاکسون ۱/۱۸ میلی‌مول در لیتر در مدت زمان ۴۵ دقیقه، ۹۶ درصد تعیین شد. با تغییر پارامترها از حالت بهینه، کارایی فرایند کاهش یافت. کارایی فرایند در حذف COD در مدت زمان بهینه، ۷۲ درصد بود. همچنین سینتیک فرایند درجه یک بود. بهره‌گیری از فرایند الکتریکی در راستای فعال‌سازی آنیون پرسولفات دارای مزایای عمده مانند کاهش مصرف آهن دو ظرفیتی و دستیابی به کارایی بالا در حذف آنتی‌بیوتیک است. این روش می‌تواند به‌عنوان یک روش جایگزین برای تصفیه آلاینده‌های مقاوم و کاهش آلودگی‌ها باشد.

واژه‌های کلیدی: فرایند الکتروشیمیایی، آنیون پرسولفات، آنتی‌بیوتیک سفتریاکسون، پساب‌های سنتتیک

۱- مقدمه

خطرناک بوده و می‌تواند منجر به گسترش مقاومت آنتی‌بیوتیکی شود [۴]. از روش‌های حذف آلاینده‌ها از منابع آبی، استفاده از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته^۱ است. AOPs، فرایندهایی هستند که در طی آنها یک یا چند الکترون از ماده شیمیایی مورد نظر به ماده دیگر که اکسیدکننده نامیده می‌شود، منتقل می‌شود [۵]. همچنین از سایر روش‌های حذف آلاینده‌ها، می‌توان به فرایندهای الکتروشیمیایی اشاره نمود [۶]. استفاده توأم از این دو فرایند باعث بهبود شرایط تسریع واکنش‌ها و حذف آلاینده‌ها می‌شود. فرایند الکتروفنتون نمونه‌ای از کاربرد توأم فرایند است. در فرایند الکتروفنتون از پراکسید هیدروژن و یون‌های آهن دو ظرفیتی که به‌صورت الکتریکی از الکتروده‌های آهن تولید شده‌اند، استفاده می‌شود [۷]. آنیون پرسولفات ($S_2O_8^{2-}$) ترکیبی غیرانتخابی و نسبتاً پایدار و قوی‌ترین اکسیدان خانواده پراکسیژن است. پتانسیل اکسیداسیون-احیای آن ۱/۲ ولت است و در مقایسه با پراکسید هیدروژن با پتانسیل ۸/۱ ولت و پرمنگنات با پتانسیل ۷/۱ ولت،

آنتی‌بیوتیک‌ها، به‌دلیل مصرف بالا و پایداری در محیط زیست، از مهم‌ترین آلاینده‌های منابع آبی محسوب می‌شوند. آنتی‌بیوتیک از منابع مختلف مانند دفع پساب به‌ویژه پساب‌های صنایع دارویی وارد محیط زیست می‌شود؛ این ماده به‌دلیل توانایی ایجاد مقاومت آنتی‌بیوتیکی مورد توجه خاص قرار دارد [۱]. در کنار مصارف درمانی برای انسان، در دامداری‌ها نیز از آنتی‌بیوتیک به‌عنوان مکمل غذایی و افزایش‌دهنده رشد دام استفاده می‌شود. باقیمانده آنتی‌بیوتیک به‌عنوان زائدات انسانی یا حیوانی وارد شبکه جمع‌آوری فاضلاب و تصفیه‌خانه‌های فاضلاب می‌شود [۲]. عدم توانایی تصفیه‌خانه‌های فاضلاب در حذف کامل این آلاینده‌ها باعث راهیابی این ترکیبات به آب‌های سطحی و زیرزمینی و در نهایت تصفیه‌خانه‌های آب شده و سرانجام در نتیجه عدم حذف در تصفیه‌خانه‌های آب، وارد شبکه توزیع آب می‌شوند [۳]. سفتریاکسون، آنتی‌بیوتیک نسل سوم از خانواده سفالوسپورین است که در طیف گسترده برای مبارزه با باکتری‌های گرم منفی مورد استفاده قرار می‌گیرد. حضور سفتریاکسون حتی در غلظت‌های کم

¹ Advanced Oxidation Processes (AOPs)

رادیکال سولفات عمل نموده و طبق رابطه ۵ باعث تولید گونه‌های دیگر سولفات می‌شود که قدرت اکسیداسیون کمتری دارند [۱۱]



اما با استفاده از جریان الکتریکی در بخش آند، مقدار کمی آهن دو ظرفیتی تولید می‌شود و به صورت مستمر در بخش کاتد، آهن سه ظرفیتی به دو ظرفیتی احیا شده و رادیکال هیدروکسیل تولید می‌شود که به عنوان دیگر اکسید کننده قوی مورد استفاده قرار می‌گیرد. یونگ او و همکاران در سال ۲۰۱۰ از آهن صفر ظرفیتی به عنوان منبع جایگزین تولید یون‌های دو ظرفیتی آهن برای فعال سازی آنیون پرسولفات و تجزیه ۲، ۴- دی نیترو تولوئن استفاده کرده‌اند، pH مورد مطالعه در محدوده ۳ تا ۳/۲ بوده است. نتیجه مطالعه بیانگر تأثیرگذاری بهتر آهن صفر ظرفیتی نسبت به استفاده مستقیم آهن دو ظرفیتی در فعال سازی آنیون پرسولفات و حذف آلاینده مورد نظر بوده است [۱۳]. جی وو و همکاران در سال ۲۰۱۲ از فرایند الکتروآهن دو ظرفیتی / پرسولفات برای حذف رنگ اسید نارنجی ۷ استفاده کرده‌اند. در پژوهش آنها همراه کردن فرایند الکتروشیمیایی با آهن دو ظرفیتی و آنیون پرسولفات، کارایی را افزایش داده است. در این مطالعه آهن به صورت دستی به راکتور وارد شده و به عنوان کاتد به ترتیب $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ و استیل زنگ نزن استفاده شده است [۱۴].

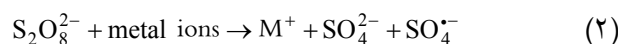
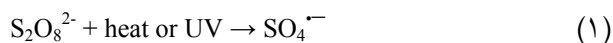
با توجه به مزایا و ویژگی‌های خاص فرایندهای الکتروشیمیایی در حذف ترکیبات آلی، و با توجه به کارایی بالای آنیون پرسولفات در صورت فعال شدن با یون‌های آهن، هدف از این پژوهش، فعال سازی آنیون پرسولفات با کمک الکترودهای آهن و به کارگیری این فرایند در حذف آنتی بیوتیک سفتریاکسون بود و به این منظور تأثیر پارامترهای بهره‌برداری نظیر pH، ولتاژ، غلظت آنیون پرسولفات و غلظت اولیه آنتی بیوتیک بررسی شد. همچنین میزان تغییرات pH در خلال فرایند، مطالعه سینتیک بهینه فرایند به عنوان تعیین کننده سرعت واکنش و مدل سازی و اجرای بهتر فرایند در مقیاس کاربردی، تعیین میزان خوردگی تئوریک و واقعی الکترودها، تعیین ضریب فی، تعیین میزان مصرف انرژی الکتریکی، بررسی اثرات هم افزایی پارامترها و تعیین میزان کارایی فرایند در حذف COD در شرایط بهینه بررسی شد.

۲- مواد و روش‌ها

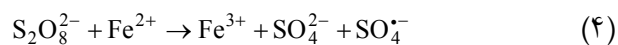
۲-۱- مواد و وسایل

در این پژوهش، پودر سفتریاکسون سدیم با درجه خلوص ۹۹/۸ درصد، از شرکت داروسازی البرز دارو تهیه شد. همچنین سایر مواد

اکسید کننده قوی تری محسوب می‌شود. رادیکال سولفات $\text{SO}_4^{\bullet-}$ یکی از قوی ترین اکسیدکننده‌های محیط‌های آبی با پتانسیل ۶/۱ ولت است که مشابه رادیکال هیدروکسیل با پتانسیل ۷/۱ ولت است. آنیون پرسولفات و رادیکال سولفات تولید شده از آن دارای ویژگی‌های انحلال پذیری بالا در محیط‌های آبی، واکنش پذیری غیر انتخابی، پایداری نسبی در دمای محیط، واکنش با اکثر آلاینده‌ها با پایه آلی و پایداری شیمیایی در سیستم‌های آبی، بالا بودن سرعت واکنش، پایداری در حد میلی ثانیه و وابستگی کمتر به مواد آلی طبیعی است [۸]. اکسیداسیون پرسولفات تأثیر زیادی بر حذف آلایندها ندارد. اما چنانچه از گرما، نور و یا یون‌های فلزی خاصی به عنوان کاتالیزور استفاده شود، واکنش پرسولفات به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. فرایندهای رخ داده در حالت استفاده از پرسولفات به صورت روابط ۱ و ۲ است [۸]

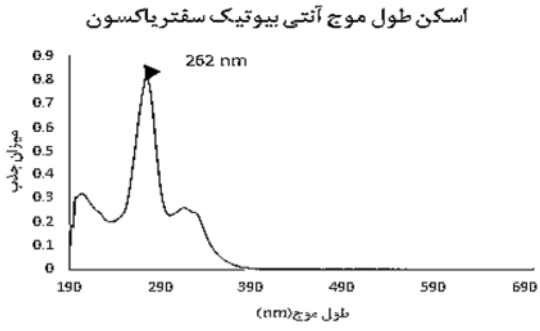
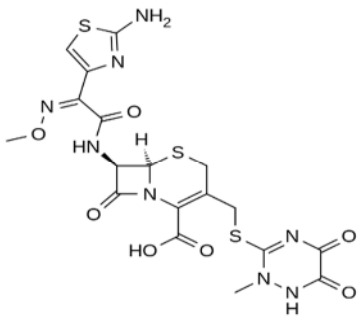


اکسید کننده رادیکال سولفات برای تجزیه ترکیبات مختلف از جمله اتیل کلرینات، کلروفل‌ها و بیس فنل A استفاده شده است [۹، ۱۰ و ۱۱]. برای بسیاری از ترکیبات آلی، رادیکال سولفات، اکسید کننده قوی تری نسبت به رادیکال هیدروکسیل محسوب می‌شود. برای فعال سازی آنیون پرسولفات، آهن به دلیل غیرسمی بودن، ارزان قیمت بودن و مؤثر بودن مورد توجه است. واکنش‌هایی که با حضور یون آهن رخ می‌دهد، شامل واکنش‌های زیر است (روابط ۳ و ۴) [۱۲]



فعال سازی با یون آهن دو ظرفیتی دارای دو ایراد اساسی است. ایراد اول این است که با اضافه کردن آهن دو ظرفیتی به راکتور، فرایند در چند دقیقه ابتدایی کارایی مناسبی دارد و در ادامه با تبدیل یکطرفه آهن دو ظرفیتی به سه ظرفیتی، کارایی فرایند متوقف خواهد شد. بنابراین باید غلظت بالایی از آهن دو ظرفیتی را به محیط اضافه نمود که این اقدام باعث مصرف بالای آهن دو ظرفیتی و متعاقباً تولید حجم بالایی از لجن خواهد شد. ایراد دوم این است که اگر آهن دو ظرفیتی بیش از حد اضافه شود؛ به عنوان رباینده

جدول ۱- مشخصات آنتی بیوتیک سفتریاکسون و اسکن طول موج

اسکن طول موج سفتریاکسون با غلظت ۱۰۰ mg/L	سفتریاکسون سدیم	نام شیمیایی
		ساختر مولکولی
	$C_{18}H_{18}N_8O_7S_3$ 554.58 g/mol	ساختر شیمیایی جرم مولکولی

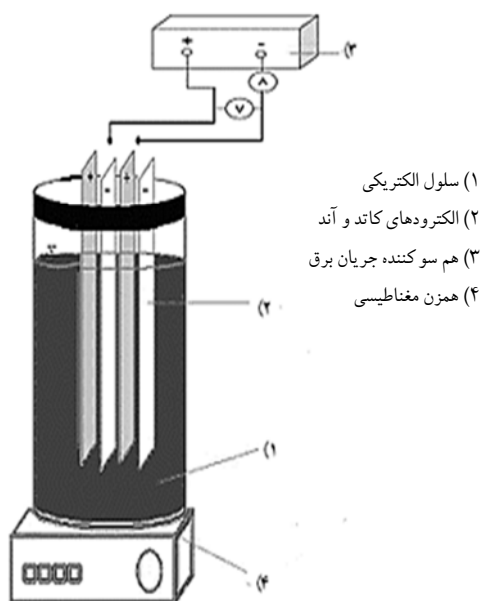
استفاده شد. شماتیک راکتور مورد استفاده در این پژوهش در شکل ۱ نشان داده شده است.

پساب‌های سنتتیک حاوی غلظت‌های مورد نظر از آنتی‌بیوتیک (۱۸۱/۰ تا ۹/۰ تا میلی‌مول در لیتر) با استفاده از محلول (۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌مول در لیتر) به صورت جریان منقطع وارد محفظه استوک در آب دی‌یونیزه در آزمایشگاه تهیه شد. همچنین آنیون پرسولفات به صورت منقطع وارد محفظه واکنش شد، تنظیم ولتاژ در محدوده (۱ تا ۱۰ ولت) به همراه کنترل میزان جریان انجام شد. بعد از شروع به کار، اختلاط لازم در محفظه واکنش توسط مگنت مغناطیسی با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه فراهم شد. در مراحل مختلف آزمایش تأثیر پارامترهای عنوان شده در بخش قبل سنجیده شد و در نهایت شرایط بهینه پژوهش تعیین شد. مقدار

از جمله هیدروکسید سدیم، اسید سولفوریک، پتاسیم پرسولفات، سدیم سولفات و ویال COD از شرکت مرک^۱ و سیگما آلدریج^۲ تهیه شد. از دستگاه‌های تولیدکننده جریان مستقیم (DC) مدل PS-405 ساخت شرکت آداک^۳ کشور چین، pH متر دیجیتالی مدل سنسوال^۴ ساخت شرکت هچ^۵، ترازوی دیجیتال مدل ۶۲۰ وی تی ساخت شرکت هچ، دستگاه سانتریفوژ سیگما^۶ ساخت شرکت هچ و اسپکتروفوتومتر DR5000 ساخت شرکت هچ در این پژوهش استفاده شد. مشخصات آنتی‌بیوتیک سفتریاکسون و پیک موجود در اسکن طول موج طیف UV-Vis در جدول ۱ نشان داده شده است.

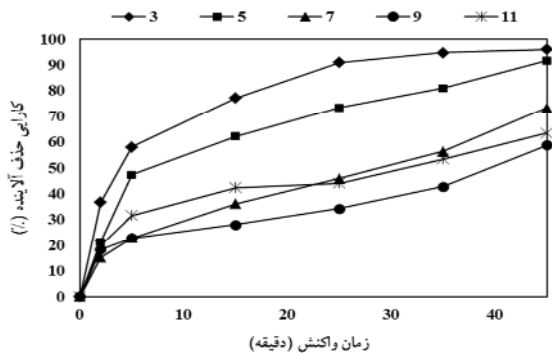
۲-۲- مشخصات پایلوت و روش کار

این پژوهش تجربی با رویکرد کاربردی، در مقیاس آزمایشگاهی در یک محفظه واکنش به حجم مفید ۱ لیتر با جریان ناپوسته و از جنس پلکسی‌گلاس انجام گرفت. چهار الکتروود آهن (دو الکتروود به عنوان آند و دو الکتروود به عنوان کاتد)، به صورت یک در میان با فاصله دو سانتی‌متر از هم به صورت عمودی داخل راکتور تعبیه شد. ابعاد همه الکتروودها مساوی و برابر ۲۰×۲۰×۲ میلی‌متر بود. هر چهار الکتروود به صورت مستقیم به منبع تغذیه جریان مستقیم به صورت اتصال تک قطبی متصل شدند. از هیدروکسید سدیم و اسید سولفوریک ۱ نرمال برای تنظیم pH نمونه‌ها استفاده شد. تمامی محلول‌ها در آب دی‌یونیزه تهیه شد و برای بهبود خاصیت یونی و ایجاد هدایت الکتریکی مناسب در محفظه واکنش از سدیم سولفات به مقدار ثابت ۰/۷۵ میلی‌مول در لیتر در تمام آزمایش‌ها

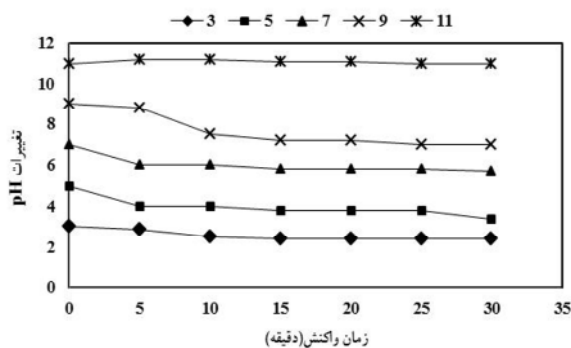


شکل ۱- شماتیک راکتور مورد استفاده در فرایند الکترو / پرسولفات

1 Merck
2 Sigma Aldrich
3 ADAK
4 Sensoal
5 HACH
6 Sigma



شکل ۲- تأثیر pH بر کارایی فرایند الکتروپرسولفات (غلظت سفتریاکسون برابر ۱۸/۰ میلی مول در لیتر، پرسولفات برابر ۵۰ میلی مول در لیتر، ولتاژ ۱۰ ولت، سدیم سولفات ۷۵/۰ میلی مول در لیتر)



شکل ۳- تأثیر فرایند الکتروپرسولفات بر تغییرات pH نمونه‌ها

اندازه‌گیری شد (شکل ۳). همان‌طور که مشاهده می‌شود در طی عملیات، حذف آنتی‌بیوتیک باعث تغییر pH در نمونه‌های مورد مطالعه شد. در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته و فرایندهای الکتروشیمیایی، تأثیرگذارترین پارامتر در راهبری و کارایی فرایند، pH محیط انجام واکنش است. در فرایند اکسیداسیون پیشرفته با آنیون پرسولفات که از آهن دو ظرفیتی برای فعال‌سازی و تولید رادیکال سولفات استفاده می‌شود، pH بر گونه و حالت آهن موجود در محلول و همچنین بر واکنش‌های آنیون پرسولفات با آلاینده‌ها تأثیر می‌گذارد [۱۷]. با افزایش تدریجی pH از حدود اسیدی به محدوده قلیایی، بیشتر آهن موجود در سیستم اکسیداسیون الکتروپرسولفات به صورت گونه‌های سه ظرفیتی آهن تغییر می‌کنند و از آنجا که تنها آهن دو ظرفیتی قادر به فعال‌سازی آنیون پرسولفات است، با کاهش نسبت آهن دو ظرفیتی به سه ظرفیتی کارایی فرایند افت می‌کند. این نتایج در رابطه با کاربرد معرف فنتون نیز صادق است. همچنین در pH های بالای ۴، حلالیت یون‌های دو ظرفیتی باقیمانده در محلول به شکل کلوئیدی در

حذف سفتریاکسون باقیمانده در طول موج ۲۶۲ نانومتر اندازه‌گیری شد [۱۵]. برای انتخاب این طول موج، غلظت مشخصی از سفتریاکسون در pH طبیعی تهیه شد. سپس با استفاده از سل کوارتز و اسپکتروفتومتر DR5000 در طول موج ۱۹۸ تا ۷۰۰ نانومتر، اسکن طول موج صورت گرفت و پیک مورد نظر در طول موج ۲۶۲ نانومتر به دست آمد. برای بررسی تأثیر pH بر این طول موج، همین عملیات برای نمونه‌ای با pH برابر ۳ صورت گرفت؛ اسکن طول موج نشان داد تغییر pH باعث جابجایی و کاهش پیک نمی‌شود. برای تبدیل مقدار جذب به غلظت بر مبنای میلی‌مول در لیتر، منحنی استاندارد غلظت-جذب تهیه شد. در مدت نمونه‌برداری میزان تغییرات pH و جریان الکتریکی آمپر به‌عنوان شاخصی برای بیان میزان هدایت الکتریکی ثبت شد. در بخش دیگر پژوهش در شرایط بهینه میزان COD حذف شده بر اساس روش کلوز ارائه شده در کتاب آزمایش‌های مرجع آب و فاضلاب، میزان خوردگی الکترودها به صورت تئوری و عملی، میزان انرژی مصرفی و سینتیک بهینه واکنش تعیین شد [۱۶].

میزان کارایی فرایند با استفاده از رابطه ۶ به دست می‌آید

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (6)$$

که در این رابطه

C_0 غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک بر حسب میلی‌مول در لیتر، C_e غلظت باقیمانده آنتی‌بیوتیک بر حسب میلی‌مول در لیتر و E درصد کارایی حذف آنتی‌بیوتیک است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین pH بهینه فرایند و تعیین تغییرات pH در طی فرایند نتایج حاصل از تأثیر pH اولیه بر کارایی فرایند در شکل ۲ نشان داده شده است. در این مرحله غلظت اولیه سفتریاکسون ۱۸/۰ میلی‌مول در لیتر، غلظت آنیون پرسولفات ۵۰ میلی‌مول در لیتر، ولتاژ ۱۰ ولت و pH محیط برابر ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ در نظر گرفته شد. بیشترین کارایی فرایند در حذف آنتی‌بیوتیک، مربوط به pH برابر ۳ است. در این pH بعد از ۴۵ دقیقه از زمان واکنش کارایی فرایند در حذف آنتی‌بیوتیک به ۹۶ درصد رسید و ثابت ماند. با تغییر pH، کارایی حذف، کاهش پیدا کرد، به طوری که در pH برابر ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ و بعد از زمان واکنش ۴۵ دقیقه به ترتیب ۹۱، ۷۳، ۵۸ و ۶۳ درصد از آنتی‌بیوتیک حذف شد. هم زمان با انجام فرایند میزان تغییرات pH

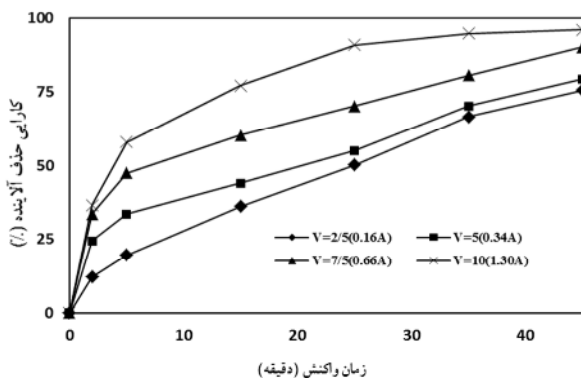
¹ Close



رائو و همکاران با فرایند آهن دو ظرفیتی / آنیون پرسولفات به بررسی تجزیه کاربامازین^۱ پرداختند. pH بهینه برابر ۳ به دست آمد و همچنین مشخص شد فرایند مذکور باعث کاهش pH نمونه‌ها می‌شود [۲۲]. رومرو و همکاران در مطالعه‌ای به حذف دیورن^۲ با آنیون پرسولفات فعال شده با آهن دو ظرفیتی در سه محدوده pH برابر ۳، ۵ و ۸ پرداختند. افزایش pH کارایی فرایند در حذف آلانینده را کاهش داد و همچنین کاهش pH در خلال فرایند گزارش شد [۲۳].

۳-۲- تعیین ولتاژ بهینه در فرایند

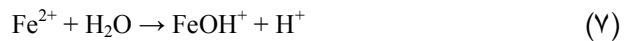
در این بخش از پژوهش، غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک برابر ۰/۱۸ میلی‌مول در لیتر، غلظت آنیون پرسولفات ۵۰ میلی‌مول در لیتر، غلظت سدیم سولفات برابر ۰/۷۵ میلی‌مول در لیتر، pH محلول برابر ۳ و ولتاژ در ۲/۵، ۵، ۷/۵ و ۱۰ ولت (با کنترل آمپر بر حسب ولتاژ) تنظیم شد. شکل ۴ تأثیر ولتاژ بر کارایی فرایند در حذف سفتریاکسون را نشان می‌دهد. همان‌گونه که شکل نشان می‌دهد، افزایش ولتاژ از ۲/۵ تا ۱۰ ولت کارایی فرایند را افزایش می‌دهد؛ به طوری که در ولتاژهای ۲/۵، ۵، ۷/۵ و ۱۰ ولت در شرایط بهینه فرایند به ترتیب ۷۶/۷۶، ۷۹/۴۳، ۹۰/۱۷ و ۹۶/۰۷ درصد از آنتی‌بیوتیک حذف شد. با توجه به نتایج به دست آمده در این بخش از پژوهش، ولتاژ ۱۰ ولت به عنوان بهترین ولتاژ در نظر گرفته شد. از آنجا که در فرایند الکتروپرسولفات، تنها منبع حضور یون‌های دو ظرفیتی برای فعال‌سازی آنیون پرسولفات، الکتروند آند



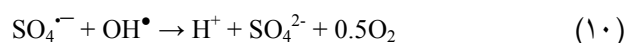
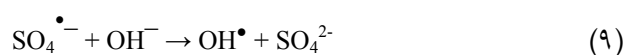
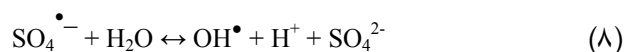
شکل ۴- تأثیر ولتاژ بر کارایی فرایند الکتروپرسولفات

(غلظت سفتریاکسون ۰/۱۸ میلی‌مول در لیتر، پرسولفات ۵۰ میلی‌مول در لیتر، pH برابر ۳، سدیم سولفات ۰/۷۵ میلی‌مول در لیتر)

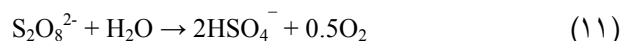
می‌آید؛ این پدیده نیز به نوبه خود کارایی را کاهش می‌دهد (رابطه [۱۸]).



افزایش pH به بالای ۹، باعث تشکیل گونه‌های اوکسی هیدروکسیدهای فریک ($\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ ، $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ ، FeOH^{3+}) و $\text{Fe}_2(\text{OH})_3^{4+}$ می‌شود که توانایی بسیار ناچیزی در فعال‌سازی آنیون پرسولفات دارند [۱۹]. محصول فعال‌سازی آنیون پرسولفات با آهن دو ظرفیتی که به تولید رادیکال سولفات منجر می‌شود، می‌تواند با تغییر pH تا حدودی تغییر کند و رادیکال هیدروکسیل تولید شود. در شرایط قلیایی این واکنش‌ها بیشتر اتفاق می‌افتد. در pHهای زیر ۷، به خصوص ۳ تا ۵، برتری با رادیکال سولفات است. در pH بین ۷ تا ۹، حضور هر دو رادیکال را می‌توان مشاهده کرد (واکنش ۸). بنابراین تغییرات pH در این فرایند ویژه نقش تعیین کننده دارد و در شرایط بسیار قلیایی به ویژه pHهای بالای ۱۲، رادیکال هیدروکسیل برتری دارد (واکنش ۹) و از آنجا که در شرایط قلیایی، پتانسیل اکسیداسیون رادیکال هیدروکسیل به شدت کاهش پیدا می‌کند، کارایی فرایند حتی در حضور غالب این رادیکال کم می‌شود [۲۰]. همچنین در pHهای بالا، رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل با هم واکنش ربایشی دارند و این واکنش نیز به نوبه خود کارایی فرایند را دچار کاهش بیشتری می‌کند، زیرا سیستم اکسیداسیون از رادیکال تهی می‌شود (واکنش ۱۰) [۱۸ و ۱۹].

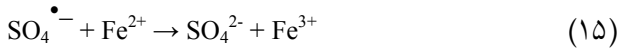


فعال‌سازی آنیون پرسولفات با یون‌های دو ظرفیتی آهن که در نهایت به تولید رادیکال سولفات در شرایط اسیدی می‌انجامد، می‌تواند باعث کاهش بیشتر pH سیستم اکسیداسیون شود. رادیکال‌ها تمایل به تولید یون هیدروژن و مصرف رادیکال هیدروکسیل دارند که نتیجه این دو واکنش کاهش pH محیط آبی است. همچنین از طریق واکنش‌های زنجیره‌ای تفکیک HSO_4^- در آب، یون‌های هیدروژن ایجاد می‌شود، که این واکنش‌ها نیز باعث کاهش بیشتر pH می‌شود (واکنش‌های ۱۱ و ۱۲) [۱۱ و ۲۱].



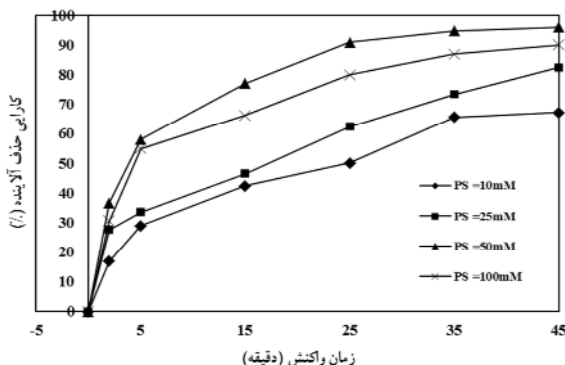
¹ Carbamazepine

² Diuron



۳-۳- تعیین غلظت بهینه آنیون پرسولفات در فرایند

در این بخش از پژوهش، تأثیر غلظت‌های مختلف آنیون پرسولفات برابر ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌مول در لیتر بر کارایی فرایند بررسی شد. غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک برابر ۰/۱۸ میلی‌مول در لیتر، ولتاژ ورودی برابر ۱۰ ولت، غلظت سولفات سدیم برابر ۰/۷۵ میلی‌مول در لیتر و pH برابر ۳ تنظیم شد. نتایج این مرحله از پژوهش در شکل ۵ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود تغییرات غلظت این ترکیب به‌عنوان منبع اصلی تولید رادیکال آزاد سولفات، تأثیر شگرفی در کارایی حذف دارد، به‌طوری‌که در غلظت‌های آنیون پرسولفات برابر ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌مول در لیتر کارایی فرایند بعد از ۴۵ دقیقه به ترتیب ۶۷/۲۳، ۸۲/۵۲، ۹۶، ۹۰ و ۹۰/۱۱ درصد به‌دست آمد. افزایش آنیون پرسولفات تا ۵۰ میلی‌مول در لیتر باعث افزایش کارایی فرایند در حذف آنتی‌بیوتیک شد، بنابراین افزایش آنیون پرسولفات به بیش از این مقدار، باعث کاهش کارایی فرایند در حذف آنتی‌بیوتیک می‌شود. در نتیجه غلظت ۵۰ میلی‌مول در لیتر به‌عنوان غلظت بهینه به‌دست آمد. تأثیر غلظت مصرفی آنیون پرسولفات بر کارایی حذف آلاینده به‌صورت دوگانه ظهور می‌کند. افزایش غلظت این ماده اکسیدان از حد خاصی، نه تنها کارایی حذف آلاینده را افزایش نمی‌دهد، بلکه به‌عنوان عاملی برای ربایش و مصرف رادیکال‌های $\text{SO}_4^{\bullet-}$ موجود در محلول آبی، باعث کاهش کارایی فرایند خواهد شد. رابطه ۱۶ این موضوع را بهتر نشان می‌دهد [۲۸].



شکل ۵- تأثیر غلظت آنیون پرسولفات بر کارایی فرایند الکترو

پرسولفات (غلظت سفتریاکسون ۰/۱۸ میلی‌مول در لیتر، ولتاژ ۱۰ ولت، pH برابر ۳، سولفات سدیم ۰/۷۵ میلی‌مول در لیتر)

آهن بود، تعیین میزان و غلظت یون‌های آهن آزاد شده از الکتروند آهن (واکنش ۱۳) و انجام فرایند دوباره‌سازی یون‌های دو ظرفیتی از طریق احیای مداوم یون‌های سه ظرفیتی در سطح کاتد (واکنش ۱۴) با ولتاژ اعمال شده به سلول الکتریکی کنترل شد [۱۱] و [۱۳].



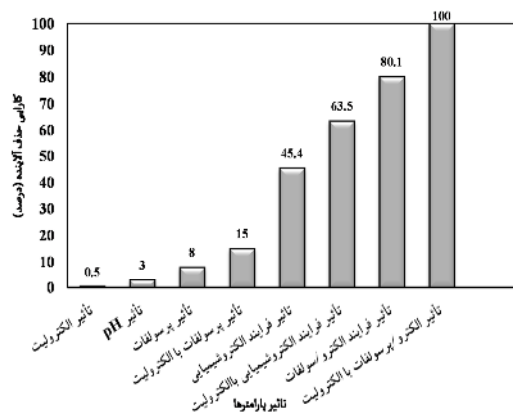
بعد از فعال‌سازی آنیون پرسولفات با یون‌های دو ظرفیتی آهن، آهن اکسید می‌شود و به فرم سه ظرفیتی در می‌آید و به دلیل فقدان فعال‌ساز اصلی، مجبور به استفاده زیاد و دائمی یون‌های دو ظرفیتی می‌شود. این امر تولید لجن را افزایش می‌دهد و از نظر هزینه روشی گران محسوب می‌شود. یکی از روش‌های کاهش هزینه‌های مربوط به تولید و احیای مجدد آهن، تلفیق فرایند آنیون پرسولفات با روش الکتروشیمیایی با الکترودهای آند آهن است؛ به این ترتیب به‌طور مداوم از طریق الکترودهای آند، آهن تولید می‌شود و بعد از اکسید شدن به آهن سه ظرفیتی، از طریق احیای کاتدی در سطح الکتروند کاتد، به فرم آهن دو ظرفیتی تبدیل می‌شود. این احیا در شرایط اسیدی بهترین کارایی را دارد [۲۴]. همچنین با افزایش میزان ولتاژ ورودی، بدیهی است که کارایی فرایند به دلیل افزایش میزان تولید آهن دو ظرفیتی در بخش آند و احیای بیشتر آهن سه ظرفیتی در بخش کاتد، به‌عنوان عامل اصلی فعال‌کننده آنیون پرسولفات، افزایش پیدا می‌کند. همچنین در pH‌های اسیدی، کوآگولاسیون آلاینده توسط فرایند الکتروکوآگولاسیون به دلیل حضور گونه‌های دو ظرفیتی آهن و عدم حضور طولانی مدت یون‌های آهن سه ظرفیتی مطرح نیست [۲۵]. وانگ و همکاران در فرایند الکتروآهن دو ظرفیتی، از ورقه‌های آند آهن برای فعال‌سازی ازن^۱ و اکسیداسیون ۲ و ۴-تری کلرو فنوکسی استیک استفاده کرده‌اند، هر یک مول از ترکیب ازن قادر به تولید ۲ مول از HSO_3^- است، که بعد از فعال‌سازی، رادیکال سولفات تولید می‌شود. در این پژوهش از الکتروند $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ به‌عنوان کاتد استفاده شد. البته افزایش غلظت یون‌های دو ظرفیتی آهن از مقادیر مشخص نه تنها باعث افزایش کارایی سیستم نخواهد شد، بلکه از معایب این افزایش غلظت می‌توان به افزایش حجم لجن و کاهش کارایی فرایند با پدیده جذب رادیکال‌های سولفات با آهن دو ظرفیتی اشاره کرد (واکنش ۱۵) [۲۶ و ۲۷].

¹ Oxone

در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر برابر ۱۰۰ درصد است در حالی که در غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر، کارایی فرایند تنها ۲۸ درصد است [۳۰].

۳-۵- هم‌افزایی اجزای شرکت کننده در فرایند

به منظور مشخص نمودن اثر هم‌افزایی اجزای شرکت کننده در فرایند الکتروپرسولفات هشت نمونه مجزا تهیه شد. نمونه اول، دوم و سوم به ترتیب به بررسی تأثیر مجزای الکترولیت Na_2SO_4 ، pH و آنیون پرسولفات در حذف آنتی‌بیوتیک اختصاص داشت. در ادامه نمونه‌هایی به منظور بررسی تأثیر کاربرد آنیون پرسولفات در حضور الکترولیت، فرایند الکتروشیمیایی در حضور و عدم حضور الکترولیت و فرایند الکتروپرسولفات در شرایط بهینه خود و در حضور و عدم حضور الکترولیت تهیه و مورد مطالعه قرار گرفت. زمان ماند در تمام نمونه‌ها ۴۵ دقیقه بود و نتایج آن در شکل ۷ به صورت مقایسه‌ای نشان داده شده است. فرایند مجزای آنیون پرسولفات در پایان تنها در حدود ۸ درصد از آنتی‌بیوتیک را حذف کرد، در همین شرایط فرایند الکتروشیمیایی در حضور الکترولیت با الکتروکود آهن ۶۴ درصد کارایی داشت؛ این در حالی بود که تلفیق این دو فرایند ۹۶ درصد آنتی‌بیوتیک را حذف کرد. این نتایج حاکی از تأثیر مثبت ۳۱ درصد حضور پرسولفات در تلفیق این دو فرایند با هم بود.



شکل ۷- هم‌افزایی اجزای شرکت کننده در فرایند الکتروپرسولفات (pH برابر ۳، زمان فرایند ۴۵ دقیقه، پرسولفات ۵۰ میلی‌مول در لیتر، ولتاژ ۱۰ ولت، غلظت سفتریاکسون ۰/۱۸ میلی‌مول در لیتر، سولفات سدیم ۰/۷۵ میلی‌مول در لیتر)

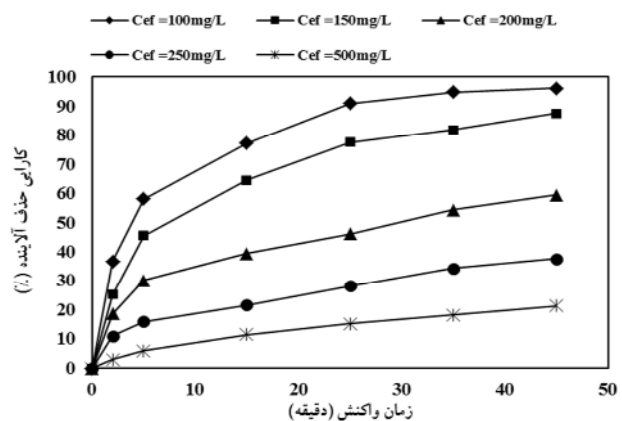
۳-۶- تعیین میزان خوردگی الکترودها

در این مرحله از پژوهش، در شرایط بهینه فرایند، میزان خوردگی تئوری الکترودها، میزان خوردگی عملی الکترودها بر اساس وزن

لذا در این پژوهش غلظت ۵۰ میلی‌مول در لیتر آنیون پرسولفات به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد. در مطالعات پیشین در این زمینه، تأثیر غلظت آنیون پرسولفات بر کارایی فرایند سنجیده شده است. یونگ کوبین کارایی فرایند آهن دوظرفیتی / پرسولفات در حذف آنیلین را در غلظت یک میلی‌مول در لیتر، بالاترین مقدار ممکن گزارش کرده است [۱۴].

۳-۴- تعیین غلظت بهینه آنتی‌بیوتیک در فرایند

در این بخش از پژوهش، تمامی پارامترهایی که در مراحل قبل بهینه شده‌اند، در شرایط بهینه تنظیم شد و تأثیر غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک (۰/۱۸، ۰/۲۷، ۰/۳۶، ۰/۴۵ و ۰/۹ میلی‌مول در لیتر) بر کارایی فرایند سنجیده شد. تأثیر تغییرات غلظت آنتی‌بیوتیک بر کارایی فرایند در شکل ۶ نشان داده شده است. نتایج حاکی از کاهش کارایی فرایند با افزایش غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک بود، با افزایش غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک از ۰/۱۸ میلی‌مول در لیتر به ۰/۹ میلی‌مول در لیتر در پایان ۴۵ دقیقه از فرایند، کارایی از ۹۶ به ۲۱ درصد کاهش یافت. در اکثر مطالعات مربوط به اکسیداسیون ترکیبات آلی، افزایش غلظت آلاینده مورد مطالعه با کاهش کارایی فرایند همراه بوده است که علت‌های متفاوتی دارد. کاهش نسبت رادیکال تولیدی به غلظت آلاینده و همچنین افزایش مواد حد واسط که تمایل به مصرف رادیکال دارند، از جمله این علت‌ها است [۲۹]. رحمانی و همکاران کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته الکتروشیمیایی با استفاده از پرسولفات در تخریب رنگ اسید بلوی ۱۱۳ از محیط‌های آبی را در غلظت‌های مختلف رنگ در محدوده ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر مطالعه کردند. نتایج به دست آمده از این مطالعه مشخص نمود که کارایی فرایند در مدت زمان ۳۰ دقیقه



شکل ۶- تأثیر غلظت سفتریاکسون بر کارایی فرایند الکتروپرسولفات (غلظت پرسولفات ۵۰ میلی‌مول در لیتر، ولتاژ ۱۰ ولت، pH برابر ۳، سولفات سدیم ۰/۷۵ میلی‌مول در لیتر)

که در این رابطه

UED میزان انرژی مصرفی بر حسب کیلووات ساعت بر کیلوگرم، U ولتاژ بر حسب ولت، I شدت جریان بر حسب آمپر، T زمان واکنش بر حسب ساعت، C_0 غلظت اولیه آنتی بیوتیک بر حسب کیلوگرم بر مترمکعب، V حجم راکتور بر حسب مترمکعب و Y_1 درصد کارایی فرایند بر حسب درصد است.

$$UED = \frac{1.3 \times 10 \times 0.75}{1000 \times 0.001 \times 0.01 \times 0.95} = 1015 \text{ Kwh / kg}$$

بر اساس این رابطه میزان هزینه مصرفی در زمان واکنش بهینه در راستای حذف آنتی بیوتیک سفتریاکسون ۱۰۱۵ کیلو وات ساعت بر کیلوگرم آلاینده تعیین شد. تعیین مصرف انرژی مصرفی به طراحی و اجرای فرایند در مقیاس کاربردی کمک شایانی می نماید.

۷-۳- تعیین سینتیک فرایند در شرایط بهینه و کارایی فرایند در حذف COD

در این پژوهش برای مطالعه سینتیک واکنش از سه مدل سینتیک درجه صفر، درجه یک و درجه دو استفاده شد که اطلاعات مربوط به سینتیکها در جدول ۲ و نتایج مطالعات سینتیک فرایند در شکل ۸ آمده است. نتایج نشان می دهد که سینتیک واکنش در شرایط بهینه این پژوهش، از سینتیک درجه یک پیروی می کند. در تمامی فرایندها به ویژه فرایندهای الکتروشیمیایی برای پی بردن به نحوه انجام واکنش حذف آلاینده، مطالعه سینتیک واکنش انجام می شود. مطالعه سینتیک، به مدل سازی و اجرای بهتر فرایند در مقیاس کاربردی کمک خواهد نمود [۳۲].

در پایان برای مشخص شدن توانایی این فرایند در کاهش COD حاصل از تجزیه آنتی بیوتیک، شرایط بهینه این فرایند در نظر گرفته شد.

نتایج حاکی از تأثیرگذاری فرایند الکترو/پرسولفات در حذف COD بود. غلظت اولیه COD با غلظت اولیه ۰/۱۸ میلی مول بر لیتر آنتی بیوتیک برابر ۰/۲۶۷ میلی مول در لیتر تعیین شد. در پایان زمان نمونه برداری ۷۲ درصد از COD اولیه حذف شد.

نمودن الکترودهای آند، تعیین ضریب فی (نسبت میزان خوردگی عملی به خوردگی تئوری) و میزان انرژی مصرفی در طی فرایند استفاده از جریان الکتریکی در راستای فعال سازی پرسولفات با محاسبه فنی صورت گرفت. برای تعیین میزان خوردگی تئوری الکترودها از قانون فارادی که به صورت رابطه ۱۷ ارائه شده است استفاده شد [۳۱]

$$\Delta M.theo = \frac{M \times I \times \Delta t}{N \times F} \quad (17)$$

که در این رابطه

ΔM میزان خوردگی تئوری الکترودها بر حسب گرم در بخش آند، M جرم مولکولی آهن برابر ۵۶ گرم بر مول، I شدت جریان بر حسب آمپر، Δt زمان واکنش بر حسب دقیقه، N تعداد الکترودها در بخش آند و F ثابت فارادی برابر ۹۶/۴۸۷ است. با استفاده از رابطه ۱۷ و شرایط بهینه به دست آمده پژوهش، میزان خوردگی تئوری الکترودهای آلومینیم به صورت زیر قابل محاسبه است.

$$\Delta M.theo = \frac{56 \times 1.2 \times 45}{2 \times 96.487} = 15.6 \text{ gr}$$

در طول مدت زمان بهینه واکنش میزان ۱۵/۶ گرم فلز آهن در بخش الکترو آند خورده می شود. همچنین بر اساس رابطه ۱۸ میزان ضریب فی به دست آمد

$$\phi = \frac{\Delta M.exp}{[\Delta M.tho]} \quad (18)$$

بر اساس رابطه بالا و اندازه گیری میزان وزن الکترودها در بخش آند قبل و بعد فرایند در شرایط بهینه، میزان ضریب فی ۰/۶ محاسبه شد

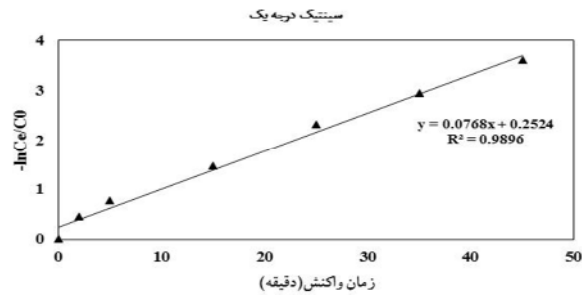
$$\phi = \frac{[9.5]}{[15.6]} = 0.6$$

در گام بعد میزان انرژی مصرفی در طول فرایند تخمین زده شد. برای به دست آوردن میزان انرژی مصرفی از رابطه ۱۹ استفاده شد [۲۹]

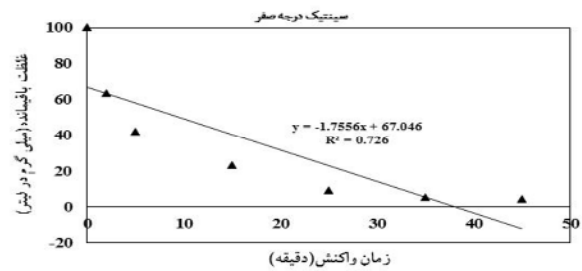
$$UED = \frac{1 \times U \times T}{1000 \times V \times C_0 \times \eta} \quad (19)$$

جدول ۲- رابطه سینتیکهای درجه صفر، یک و دو

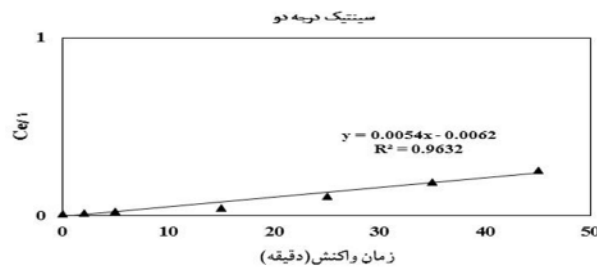
شکل خطی	رابطه	مدل سینتیکی
$C - C_0 = -K_0 t$	$r_c = dc / dt = K_0$	سینتیک درجه صفر
$\ln C / C_0 = -K_1 t$	$r_c = dc / dt = K_1 C$	سینتیک درجه یک
$1/C - 1/C_0 = -K_2 t$	$r_c = dc / dt = K_2 C^2$	سینتیک درجه دو



(ب) سینتیک درجه یک



(ف) سینتیک درجه صفر



(ج) سینتیک درجه دو

شکل ۸- سینتیک فرایند الکتروپرسولفات در شرایط بهینه

پرسولفات با فرایند الکتروشیمیایی به منظور تولید الکتریکی آهن و فعال سازی پرسولفات، دارای توانایی بیشتری در مقایسه با استفاده مجزا از این فرایندها است.

۵- قدردانی

پژوهش اخیر با استفاده از منابع مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان به انجام رسیده است که نویسندگان مقاله از همکاری آن معاونت کمال تشکر را دارند.

۴- نتیجه گیری

نتایج به دست آمده از این پژوهش نشان داد کارایی فرایند الکترو/پرسولفات با افزایش pH کاهش می یابد. تأثیر غلظت پرسولفات در فرایند دوگانه بود. با افزایش غلظت از ۱۰ به ۵۰ میلی مول در لیتر کارایی فرایند در حذف آنتی بیوتیک افزایش یافت. این در حالی بود که با افزایش بیش از این مقدار، کارایی فرایند کاهش یافت. همچنین نتایج حاکی از تأثیر فرایند بر pH محیط آبی در خلال فرایند بود. نتایج نشان داد تلفیق فرایند آنیون

۶- مراجع

1. Homem, V., and Santos, L. (2011). "Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices— A review." *J. of Environmental Management*, 92(10), 2304-2347.
2. Magureanu, M., Piroi, D., Mandache, N.B., David, V., Medvedovici, A., Bradu, C., and Parvulescu, V.I. (2011). "Degradation of antibiotics in water by non-thermal plasma treatment." *J. Water Research*, 45(11), 3407-3416.
3. Dimitrakopoulou, D., and Rethemiotaki, I., Frontistis, Z., Xekoukoulotgakis, N.P., Veniem, D., and Mantzavinos, D. (2012). "Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/TiO₂ photocatalysis." *J. of Environmental Management*, 98, 168-1674.
4. Jeong, J., Song, W., Cooper, W.J., Jung, J., and Greaves, J. (2010). "Degradation of tetracycline antibiotics: Mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes." *J. Chemosphere*, 78(5), 533-540.

5. Cho, J.Y. (2010). "Evaluation of degradation of antibiotic tetracycline in pig manure by electron beam irradiation." *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 84(4), 450-453.
6. Peterson, J.W., Petrasky, L.J., Seymour, M.D., Burkhart, R.S., and Schuiling, A.B. (2012). "Adsorption and breakdown of penicillin antibiotic in the presence of titanium oxide nanoparticles in water." *J. Chemosphere*, 87(8), 911-917.
7. Xian, Q., Hu, L., Chen, H., Chang, Z., and Zou, H. (2010). "Removal of nutrients and veterinary antibiotics from swine wastewater by a constructed macrophyte floating bed system." *J. of Environmental Management*, 91(12), 2657-2661.
8. Xu, W., Zhang, G., Zou, S.-Ch., Li, X.-D., and Liu, Y.-Ch. (2007). "Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl river, South China using high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry." *J. Environmental Pollution*, 145(3), 672-679.
9. Mompelat, S., Le Bot, B., and Thomas, O. (2009). "Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water." *J. Environment International*, 35(5), 803-814.
10. Hernando, M.D., Mezcua, M., Fernandez-Alba, A.R., and Barcelo, D. (2006). "Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments." *Talanta*, 69(2), 334-342.
11. Carabineiro, A., Thavorn-Amornsri, T., Pereira, M.F.R., and Figueiredo, J. L. (2011). "Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials." *J. Water Research*, 45, 4583-4591.
12. Matilainen, A., and Sillanpää, M. (2010). "Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes." *J. Chemosphere*, 80(4), 351-365.
13. El-Desoky, H.S., Ghoneim, M.M., El-Sheikh, R., and Zidan, N.M. (2010). "Oxidation of Levafix CA reactive azo-dyes in industrial wastewater of textile dyeing by electro-generated Fenton's reagent." *J. Hazardous Materials*, 175(1), 858-865.
14. Rosales, E., Sanromán, M., and Pazos, M. (2012). "Application of central composite face-centered design and response surface methodology for the optimization of electro-fenton decolorization of Azure B dye." *J. Environmental Science and Pollution Research*, 19(5), 1738-1746.
15. Waldemer, R.H., Tratnyek, P.G., Johnso, R.L., and Nurmi, J.T. (2007). "Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: Kinetics and products." *J. Environmental Science and Technology*, 41(3), 1010-1015.
16. Wang, W.H., Hoag, G.E., Colins, J. B., and Naida, R. (2013). "Evaluation of surfactant-enhanced in situ chemical oxidation (S-ISCO) in contaminated soil." *J. Water, Air, and Soil Pollution*, 224 (12), 1-9.
17. Zhou, L., Zheng, W., (2013). "Ferrous-activated persulfate oxidation of arsenic (III) and diuron in aquatic system." *Journal of Hazardous Materials*, 263, 422-430.
18. Gu, Z.Y., Zhong, Z., Qiu, Z., Sun, F.C., and Zhang, Z.L. (2013). "Potential for persulfate degradation of semi volatile organic compounds contamination." *J. Advanced Materials Research*, 651, 109-114.
19. Sohrabi, V., Ross, M. S., Martin, J.W., and Barker, J.F. (2013). "Potential for in situ chemical oxidation of acid extractable organics in oil sands process affected groundwater." *Chemosphere*, 93(11), 2698-2703.

20. Romero, A., Santos, A., Cicente, F., and Gonzalez, C. (2010). "Diuron abatement using activated persulphate: Effect of pH, Fe(II) and oxidant dosage." *J. Chemical Engineering*, 162(1), 257-265.
21. Jiang, X., Wu, Y., Wang, P., Li, H., and Dong, W. (2013). "Degradation of bisphenol a in aqueous solution by persulfate activated with ferrous ion." *J. Environmental Science and Pollution Research*, 20 (7), 4947-4953.
22. Hussain, I., Zhang, Y., Huang, S., and Du, X. (2012). "Degradation of p-chloroaniline by persulfate activated with zero-valent iron." *Chemical Engineering Journal*, 203, 269-276.
23. Fang, G-D., Dionysiou, D.D., Wang, Y., Al-Abed, S., and Zhou, D.M. (2012). "Sulfate radical-based degradation of polychlorinated biphenyls: Effects of chloride ion and reaction kinetics." *J. Hazardous Materials*, 227, 394-401.
24. Ahmad M., Teel, A.L., and Wattes, R.J. (2013). "Mechanism of persulfate activation by phenols." *J. Environmental Science and Technology*, 47(11), 5864-5871.
25. Oh, S-Y., Kang, S-G., and Chiu, P.C. (2010). "Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron." *J. Science of the Total Environment*, 408(16), 3464-3468.
26. Wu, J., Zhang, H., and Qium, J. (2012). "Degradation of acid orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe²⁺/peroxydisulfate process." *J. Hazardous Materials*, 215-216,138-145.
27. Ji, Y., Ferronato, C., Salvador, A., Yang, X., and Chovelon, J.M. (2014). "Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics." *J. Science of the Total Environment*, 472, 800-808.
28. Liang, C., Wang, Z-S., and Bruell, C.J. (2007). "Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures." *J. Chemosphere*, 66(1),106-113.
29. Zhao, W., Zhang, Y., and Li, Q. (2008). "Indirect spectrophotometric determination of sodium ceftriaxone with n-propyl alcohol-ammonium sulfate-water system by extraction flotation of copper (II)." *J. Clinica Chimica Acta*, 391(1), 80-84.
30. Rahmani, A., Mehralipour, J., Shabanlo, N., Zaheri, F., Poureshragh, Y., and Shbanlo, A. (2014). "Persformance evaluation of advanced eletrochemical process with the using persulfate in degradation of acid blue 113 from aqueous solutions." *J. of Sabzevar University of Medical Sciences*, 21 (5), 797-807. (In Persian)
31. Xu, H., Yang Z-H.I., Zeng, G.M., Luo, Y.L., Huang, J., Wang, L.K. Song, P.P., and Mo, X. (2014). "Investigation of pH evolution with Cr (VI) removal in electrocoagulation process: Proposing a real-time control strategy." *J. Chemical Engineering*, 239, 132-140.
32. Secula, M.S., Cagnon, B., de Oliveria, 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 Institute of Chemical Engineers*, 43(5), 767-775.