

کارایی فرایند اکسیداسیون فنتون در کاهش اسید هیومیک با غلظت‌های بالا از محلول آبی

میترا حسینی ناژوانی^۱، محمد مهدی امین^۲، امیر حسام حسینی^۳، محمد صادق سخاوت‌جو^۴

پذیرش ۹۲/۱۲/۶

(دریافت ۹۲/۱۰/۲۶)

چکیده

فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، منجر به تولید رادیکال‌های بسیار فعال هیدروکسیل می‌شوند که این رادیکال‌ها، پتانسیل بالایی برای اکسیداسیون ترکیبات آلی دارند. یکی از این فرایندها، فنتون است که در آن، یون آهن به‌عنوان کاتالیست، در یک محیط اسیدی با اکسیدان وارد واکنش شده و تولید رادیکال هیدروکسیل می‌نماید. این واکنش از نوع واکنش‌های اکسایش-احیا بوده که یون فلزی، انتقال یک الکترون را می‌پذیرد. کارایی این روش تحت تأثیر عوامل مختلفی از جمله pH، غلظت آهن و پراکسید هیدروژن، غلظت اولیه آلاینده و زمان واکنش است. این پژوهش با هدف بررسی حذف ترکیبات هیومیکی، از طریق اکسیداسیون پیشرفته با فناوری فنتون در غلظت‌های بالای ۱۰ میلی‌گرم در لیتر انجام شد. در این مطالعه نمونه‌های سنتتیک از اسید هیومیک تهیه شد و تأثیر pH، غلظت‌های مختلف سولفات آهن و پراکسید هیدروژن در زمان‌های مختلف، روی حذف و تصفیه‌پذیری آنها در محلول آبی مطالعه شد و با توجه به تأثیر نسبت پراکسید هیدروژن به آهن، نسبت بهینه تعیین شد. نتایج نشان داد که بالاترین راندمان حذف در شرایط بهینه pH برابر ۵، نسبت مولی پراکسید هیدروژن به آهن ۳/۳ به ۱، زمان اکسیداسیون ۴۰ دقیقه و در غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر اسید هیومیک بوده و میزان جذب اشعه UV₂₅₄ حدود ۰/۰۴ بر سانتی‌متر و راندمان حذف حدود ۸۰ درصد حاصل شد. به‌طور کلی نتایج این مطالعه نشان داد که فرایند فنتون می‌تواند غلظت اسید هیومیک موجود در محیط‌های آبی را به‌میزان بالایی کاهش دهد.

واژه‌های کلیدی: اسید هیومیک، اکسیداسیون پیشرفته، فرایند فنتون، رادیکال هیدروکسیل

Efficiency of Fenton Oxidation in Reducing High Concentrations of Humic Acid in Aqueous Solutions

M. Hosseini Nazhvani¹, M.M. Amin², A.H. Hassani³, M.S. Sekhavatjou⁴

(Received Jan. 16, 2014

Accepted Feb. 25, 2014)

Abstract

Advanced oxidation processes produce hyperactive hydroxyl radicals that have a high potential for the oxidation of organic compounds. One of these processes is the Fenton process in which iron ion as a catalyst reacts with oxidants in an acid environment to generate the hydroxyl radical. This is an oxidation-reduction reaction in which the metal ion transfers an electron. The efficiency of this method is influenced by such different factors as pH, iron and hydrogen peroxide concentrations, initial concentration of the contaminant, and reaction time. This study was conducted to investigate the removal of humic compounds in concentrations above 10 mg/L via an advanced oxidation process with Fenton technology. For this purpose, samples of synthetic humic acids were

1. Former Graduate Student of Environmental Engineering, Islamic Azad University, Khuzistan Sciences and Research Branch, Ahvaz, Iran (Corresponding Author) (+98 31) 32673375 mitra.hosseini90@gmail.com

2. Assoc. Prof., Research Center on Environmental Engineering and Faculty of Environmental Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

3. Assoc. Prof. of Environmental Engineering, Islamic Azad University, Tehran Sciences and Research Branch, Tehran, Iran

4. Ass. Prof. of Environmental Engineering, Islamic Azad University, Khuzistan Sciences and Research Branch, Ahvaz, Iran

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات خوزستان، اهواز (نویسنده مسئول) ۳۲۶۷۳۳۷۵ (۰۳۱) mitra.hosseini90@gmail.com

۲- دانشیار، مرکز تحقیقات محیط زیست و گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان

۳- دانشیار، گروه مهندسی محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، تهران

۴- استادیار گروه مهندسی محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم تحقیقات خوزستان، اهواز

prepared and the effects of pH, different considerations of ferrous sulfate and peroxide hydrogen, different reaction times on the removal and filterability of humic acids from aqueous solutions were examined. The optimal ratio was determined based on the impact level of hydrogen peroxide to iron ratio. Results showed that the highest removal efficiency of 80% was achieved under the optimal conditions with pH 5, a molar hydrogen peroxide/iron ratio of 3.3:1, an oxidation time of 40 min, an initial concentration of 10 mg/L humic acid, and a UV₂₅₄ absorbance level of 0.04/cm. In general, the results indicate that the Fenton process is capable of significantly reducing the humic acid present in aqueous environments.

Keywords: Humic Acid, AOPs, Fenton Reagent, Hydroxyl Radical.

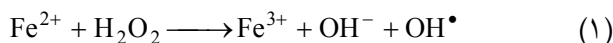
۱- مقدمه

ترکیبات هیومیک مخلوط غیر یکنواختی از ترکیبات آلی هستند که از گیاهان، حیوانات و میکروارگانیسم‌های زنده و مرده و مواد زائد تولیدی آنها مشتق می‌شوند و از تجزیه این منابع وارد آب می‌شوند [۱]. به مواد هیومیک به عنوان عمومی‌ترین آلاینده آلی در آب خام طبیعی، با اثرات تجزیه‌ای گوناگون بر روی آب آشامیدنی، رنگ، بار آلی و تجزیه بیولوژیکی در شبکه‌های توزیع آب بسیار توجه شده است [۲]. ترکیبات هیومیک از مهم‌ترین مواد آلی طبیعی^۱ موجود در منابع آبی و یکی از پیش‌سازهای اصلی محصولات جانبی گندزدایی^۲، خصوصاً تری‌هالومتان‌ها^۳ و هالواستیک اسیدها^۴ هستند که احتمال سرطان‌زایی و تأثیر نامطلوب بر بافت‌های کلیوی، کبدی، عصبی و تناسلی از جمله عوارض بهداشتی آنها محسوب می‌شود. برای عمل به اصلاحات سال ۱۹۸۶ قانون آب آشامیدنی سالم^۵ در آمریکا و نگرانی‌هایی که درباره پتانسیل اثرات بهداشتی DBPs وجود داشت، مرحله اول قانون DBPs در سال ۱۹۹۸، توسط سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا تصویب شد. این قانون که با ایجاد موازنه میان مخاطرات میکروبیولوژیکی و شیمیایی ارائه شده است، حداکثر غلظت^۶ را برای کل تری‌هالومتان‌ها، ۸۰ ppb و برای مجموع پنج هالواستیک اسید، ۶۰ ppb اعلام نموده است. در مرحله دوم قانون یاد شده^۷، عدم لزوم ارزیابی اولیه سیستم توزیع آب بسته به این است که در هر یک از نمونه‌های برداشته شده از نقاط مختلف سیستم، این مقادیر به ترتیب کمتر از ۴۰ و ۳۰ ppb باشند [۳-۶]. نظر به اینکه بیشتر فرایندهای متداول تصفیه آب، قادر به تأمین حداقل DOC باقیمانده برای حصول استاندارد محصولات جانبی گندزدایی از جمله THMs نیستند، در سال‌های اخیر در راستای افزایش آلودگی منابع آبی، به استفاده از روش‌های جدید برای حذف مواد آلی طبیعی بیش از پیش توجه شده است که از جمله این روش‌ها برای حذف

پیش‌سازهای DBPs می‌توان به فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته^۸ اشاره نمود [۶].

به‌طور کلی فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته دربرگیرنده تمامی فرایندهایی هستند که در آنها با روش‌های مختلف، رادیکال‌های فعال به‌ویژه رادیکال هیدروکسیل تولید می‌شوند [۷ و ۸]. از آنجایی که رادیکال‌های هیدروکسیل قدرت اکسیدکنندگی بسیار بالایی دارند (E₀=۲/۸ eV)، باعث تجزیه کامل اکثر آلاینده‌ها به‌ویژه آلاینده‌های آلی می‌شوند [۹]. وسترهوف و همکاران در سال ۲۰۰۷، مستقیماً اقدام به اندازه‌گیری ثابت سرعت واکنش بین رادیکال‌های هیدروکسیل و هفت ماده آلی حل شده از منابع مختلف کردند. نتایج این مطالعه حاکی از آن بود که ثابت‌های سرعت، ۳ یا ۴ برابر بیشتر از ثابت سرعت برای کلرین و ازن است. رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده در طول فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته توانایی کاهش TOC و DBPFP آب خام را دارند [۹]. از جمله فرایندهای اکسیداسیون شیمیایی که در تصفیه آب و فاضلاب کاربرد دارد، فرایند فنتون است. از جمله مزایای استفاده از فنتون این است که یون فرو که معمول‌ترین کاتالیزور مورد استفاده در روش فنتون است، ماده‌ای فراوان با سمیت کم و تصفیه‌پذیری ساده است و تولید فرآورده‌های جانبی سمی ضمن فرایند فنتون در مقایسه با دیگر روش‌های اکسیداسیون به‌طور قابل ملاحظه‌ای کمتر است و سادگی بهره‌برداری و قابلیت حمل و نقل مواد آن درخور توجه است. به‌علاوه پراکسید هیدروژن دوست‌دار طبیعت است و به‌سادگی به آب و اکسیژن تبدیل می‌شود [۱۰].

مکانیسم واکنش اکسیداسیون از نوع واکنش‌های اکسایش-احیا است که در آن یون فلزی یک الکترون را منتقل می‌کند [۱۰]. وایس و وبر اولین واکنش پیشنهادی را به‌صورت رابطه ۱ ارائه کردند



باتوجه به اینکه pH پایین، برای نگه‌داشتن یون آهن به‌صورت محلول مهم است، در مطالعاتی که سدلاک و دیگر پژوهشگران از نظر تأثیر pH بر فرایند فنتون انجام داده‌اند، محدوده ۳ تا ۴ بهترین

⁸ Advanced Oxidation Processes

¹ Natural Organic Matter (NOM)

² Disinfection By-Products (DBPs)

³ Trihalomethanes (THMs)

⁴ Haloacetic Acids (HAAs)

⁵ Safe Drinking Water Act (SDWA)

⁶ Maximum Contaminant Level (MCL)

⁷ Stage 2 DBPR, 2002

دامنه برای استفاده از فرایند فنتون پیشنهاد شده است. میزان اکسیداسیون مشخصاً به مقدار پراکسید هیدروژن مصرفی بستگی دارد. پراکسید هیدروژن، یک عامل اصلی و تأثیرگذار در فرایند فنتون است و تولید رادیکال هیدروکسیل نتیجه حضور آن است و همچنین رادیکال هیدروکسیل دارای طبیعت نامشخصی در اکسیداسیون مواد آلی است، بنابراین ضروری به نظر می‌رسد که بر طبق آزمون‌های آزمایشگاهی، اقدام به تعیین مقدار غلظت پراکسید هیدروژن و به دست آوردن نسبت بهینه آن به ماده آلی شود [۱۱].

یانو و همکاران طی مطالعاتی در سال ۲۰۱۱، با استفاده از فرایند فنتون به این نتیجه رسیدند که زمان اکسیداسیون بهینه ۱۲۰ دقیقه با کاربرد غلظت اولیه ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر اسید هیومیک، pH برابر ۴، یون فرو ۴۰ میلی‌مول و پراکسید هیدروژن ۱۲۰ میلی‌مول در دمای ۳۰ درجه سلسیوس بالاترین راندمان را به دست می‌دهد [۱۲].

بیگلری و همکاران در سال ۱۳۹۱، با انجام پژوهشی نشان دادند که بیشترین راندمان حذف کربن آلی محلول با فرایند فنتون، در نسبت ۱۰ به یک پراکسید هیدروژن به یون فرو، pH مساوی ۳ و غلظت اولیه ۲ میلی‌گرم در لیتر کربن آلی محلول، در زمان اکسیداسیون ۴۰ دقیقه، حدود ۹۷ درصد است [۱۰].

بیگلری و همکاران در سال ۱۳۹۲، طی پژوهشی به این نتیجه رسیدند که کمترین غلظت باقیمانده اسید هیومیک با اکسیداسیون فنتون، در نسبت ۴۰ به ۴ پراکسید هیدروژن به سولفات آهن در pH برابر ۳، غلظت اولیه ۲ میلی‌گرم در لیتر اسید هیومیک و زمان اکسیداسیون ۴۰ دقیقه، حدود ۰/۰۳۱ میلی‌گرم در لیتر است [۱۳].

با توجه به غلظت بالای اسید هیومیک در آب‌های طبیعی یعنی بیش از ۱۵ میلی‌گرم در لیتر، به‌عنوان یکی از مهم‌ترین پیش‌سازهای آلی از آب و لزوم حذف پیش‌سازهای آلی با توجه به مشکلات و هزینه‌های قابل توجه حذف فرآورده‌های جانبی گندزدایی پس از تشکیل و همچنین با توجه به اینکه عمده پژوهش‌های انجام شده در کشور در استفاده از فرایند فنتون در غلظت‌های پایین اسید هیومیک و زیر ۱۰ میلی‌گرم در لیتر بوده است، این پژوهش با هدف بررسی حذف ترکیبات هیومیکی آب از طریق اکسیداسیون پیشرفته با فناوری فنتون در غلظت‌های بالای ۱۰ میلی‌گرم در لیتر انجام شد.

۲- مواد و روش‌ها

پژوهش حاضر از نوع توصیفی مقطعی و مبتنی بر انجام بررسی‌هایی در مقیاس آزمایشگاهی است. آزمایش‌ها به صورت ناپیوسته و در درون یک بشر ۱۰۰۰ میلی‌لیتری انجام گرفت. مواد

مورد استفاده در پژوهش شامل: اسید هیومیک^۱ خریداری شده از شرکت سیگما آلدریج^۲، اسید پرکلریک ۹۸ درصد، سولفات آهن دو ظرفیتی، پراکسید هیدروژن و هیدروکسید سدیم ساخت شرکت مرک^۳ بودند. وسایل به‌کار رفته در این پژوهش شامل یک همزن مغناطیسی مدل RH Basic ساخت شرکت IKA آلمان، دستگاه اسپکتروفتومتر محصول شرکت هیچ^۴ آمریکا، دستگاه سانتیریفیوژ ساخت شرکت سنتوریون ساینترفیک^۵ انگلیس، دستگاه pH متر دیجیتالی محصول شرکت اسکات-گریت^۶ کشور آلمان غربی، ترازوی دیجیتالی (با دقت ده هزارم گرم)، ساخت شرکت متلر^۷ آلمان بود.

مقادیر در نظر گرفته شده برای پارامترهای مؤثر بر فنتون بر اساس مطالعات و پژوهش‌های انجام شده قبلی تعیین شد. در این مطالعه برای تعیین شرایط بهینه، ابتدا همه متغیرها ثابت و یک متغیر تغییر داده شد و پس از آن در شرایط بهینه آن متغیر و ثابت ماندن سایر متغیرها، متغیر دیگری تغییر داده شد و نتایج ثبت شد. برای شروع آزمایش‌ها، ابتدا اسید هیومیک از محلول مادر ۱ گرم در لیتر به غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر با حجم مؤثر ۱ لیتر، تزریق شد. سپس با استفاده از اسید پرکلریک و هیدروکسید سدیم، به ترتیب ۱ و ۱۰ نرمال، pH نمونه‌ها از ۳ تا ۱۰ (۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹ و ۱۰) تنظیم شد و پس از افزودن غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر نمک آهن و غلظت ۱۰ میلی‌گرم پراکسید هیدروژن، نمونه‌ها با همزن با چرخش ثابت ۵۰ دور بر دقیقه در زمان تماس ۳۰ دقیقه قرار گرفتند. راندمان حذف اسید هیومیک با برداشت نمونه‌های ۳۰ میلی‌لیتری، پس از قرار دادن در دستگاه سانتیریفیوژ با دور ۶۰۰۰ rpm به مدت ۱۰ دقیقه با استفاده از روش سنجش پارامتر مواد آلی به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر DR-5000 مطابق با کتاب روش‌های استاندارد، میزان جذب اشعه فرابنفش در طول موج ۲۵۴ نانومتر (UV₂₅₄) اندازه‌گیری شدند. پس از تعیین pH بهینه، اثر زمان تماس با توجه به پژوهش‌های گذشته در زمان‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۵ و ۹۰ دقیقه بررسی شد.

زمان در انجام فرایندهای شیمیایی از دو نظر اهمیت دارد: یکی در مصرف مواد شیمیایی و دیگری هزینه ساخت تأسیسات. بنابراین لازم بود زمان بهینه واکنش مشخص شود. پس از آن تأثیر راندمان حذف اسید هیومیک با افزایش مستقیم پراکسید هیدروژن در غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۵۰، ۱۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر بررسی و پس از تعیین غلظت بهینه پراکسید هیدروژن، تأثیر

¹ C₁₈₇H₁₈₆O₈₉N₉S₁ 50-60% (as humic acid)

² Sigma-Aldrich

³ Merck

⁴ Hatch\DR-500

⁵ Centurion Scientific LTD

⁶ Scott-Gerate\CG 824

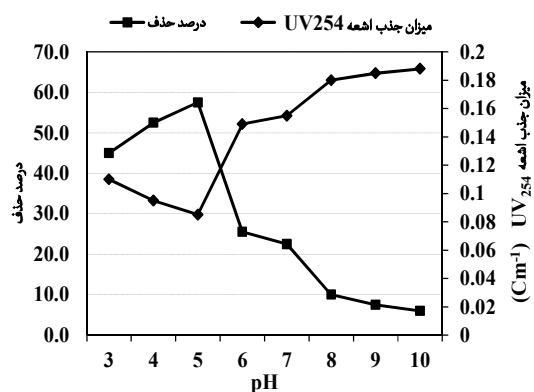
⁷ Mettler\AE200

غلظت سولفات آهن در غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ میلی‌گرم در لیتر تعیین شد. پس از آن تأثیر افزایش غلظت اسید هیومیک اولیه بر راندمان حذف آن در شرایط بهینه در سه غلظت ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، طی زمان‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ دقیقه تعیین شد. در تمامی آزمایش‌ها یک نمونه شاهد و یک نمونه تکرار شده برای افزایش اعتبار داده‌های خروجی سنجش شد. در پایان، راندمان حذف با مقایسه میزان جذب در نمونه شاهد و میزان جذب باقیمانده در نمونه‌ها توسط نرم افزار اکسل 2007 محاسبه شد.

۳- نتایج و بحث

در فرایند اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از فنتون اثر متغیرهای pH، غلظت پراکسید هیدروژن، غلظت سولفات آهن و زمان واکنش بر میزان حذف اسید هیومیک در سه غلظت اسید هیومیک (۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی‌گرم در لیتر) بررسی شد.

۳-۱- اثر pH بر کارایی حذف اسید هیومیک در فرایند فنتون
برای بررسی تأثیر pH بر کارایی فرایند فنتون، در شرایط غلظت اسید هیومیک اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، پراکسید هیدروژن ۱۰ میلی‌گرم در لیتر و یون فرو ۱۰ میلی‌گرم در لیتر و زمان اکسیداسیون ۳۰ دقیقه، روند تغییرات UV₂₅₄ با pH بین ۳ تا ۱۰ مقایسه شدند (شکل ۱). به استناد این یافته‌ها فرایند فنتون در pH برابر ۵ با ۵۷/۵ درصد حذف UV₂₅₄ بیشترین راندمان را دارد. فرایند یادشده در pH برابر ۵، بعد از ۳۰ دقیقه واکنش میزان UV₂₅₄ را به ۰/۰۷۹ بر سانتی‌متر کاهش داد. شکل ۱ نشان می‌دهد که در دامنه pH بین ۳ تا ۵ با افزایش pH، راندمان حذف افزایش یافته است.



شکل ۱- مقایسه راندمان و میزان اسید هیومیک باقیمانده در pHهای مختلف

در شکل ۱ راندمان حذف در pHهای مختلف در شرایط اسید هیومیک برابر ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، پراکسید هیدروژن برابر ۱۰

میلی‌گرم در لیتر، یون فرو برابر ۱۰ میلی‌گرم در لیتر و زمان ۳۰ دقیقه بررسی شده است. مطابق با این شکل راندمان حذف در pHهای بالاتر از ۵ کاهش می‌یابد و دلیل آن تبدیل فرم یون فرو به یون فریک است که موجب کاهش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در فرایند فنتون و در نتیجه کاهش راندمان حذف می‌شود [۱۴ و ۱۵].

در مطالعه یانیو و همکاران حذف ترکیبات هیومیکی از شیرابه زباله توسط فرایند اکسیداسیون فنتون و الکتروکواگولاسیون مطالعه شد که راندمان حذف مواد آلی در pHهای بالاتر از ۵ کاهش یافت؛ دلیل آن، تبدیل فرم یون فرو به یون فریک است که موجب کاهش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در فرایند فنتون و در نتیجه کاهش راندمان حذف می‌شود.

هو و همکاران اسید هیومیک واسط میان آهن آزاد شده در فریتین و ارتقاء مایعات پراکسیداسیون در محیط آزمایشگاه را بررسی کردند که بهترین بازه pH برای حذف ترکیبات هیومیکی ۲ تا ۶ بود و این به دلیل قابلیت مواد آلی در کاهش فرم یون فریک به فرم یون فرو در محیط‌های آبی بود.

پیگ ناتلو و همکاران، استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته را در تجزیه مواد آلی آلوده کننده بر پایه واکنش‌های فنتون و شیمی آن بررسی کردند و دریافتند که در pHهای اسیدی، واکنش بین پراکسید هیدروژن و یون فرو اتفاق می‌افتد که موجب تجزیه بسیاری از آلاینده‌های آلی می‌شود.

در مطالعه بیگلری و همکاران که با هدف حذف اسید هیومیک از محیط‌های آبی توسط فرایند اکسیداسیون فنتون انجام شد، غلظت باقیمانده اسید هیومیک تا pH برابر ۳ کاهش یافت و به کمترین میزان خود رسید و سپس غلظت باقیمانده آن تا pH برابر ۵ افزایش یافت.

در این مطالعه pH اسیدی با غلظت باقیمانده اسید هیومیک کمتر، به عنوان pH کاربردی بهتر برای کاهش غلظت اسید هیومیک در محیط‌های آبی معرفی شد. pH بهینه در این مطالعات ۵ بود که با مطالعات اشاره شده و همچنین مطالعات زلماندو و همکاران در سال ۲۰۰۸ مطابقت دارد. در اکسیداسیون پیشرفته محلول‌های آلی با نانوذرات آهن، pH مناسب بالای ۵ به دست آمد.

۳-۲- تأثیر زمان اکسیداسیون بر کارایی حذف اسید هیومیک در فرایند فنتون

شکل ۲ راندمان و میزان اسید هیومیک باقیمانده هنگام استفاده از غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر اسید هیومیک در غلظت ثابت یون فرو ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، پراکسید هیدروژن ۱۰ میلی‌گرم در لیتر و pH برابر ۵ در زمان‌های اکسیداسیون ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰،

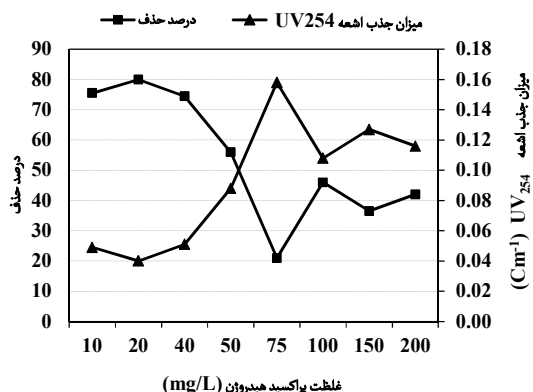
رادیکال‌های هیدروکسیل در طی فرایند و در طول زمان اکسیداسیون نسبت داد [۱۲ و ۱۳].

در مطالعه یانیو و همکاران، حذف هیومیک اسید با استفاده از فرایند فنتون با مکانیسم اکسیداسیون و انعقاد، با افزایش زمان واکنش، حذف اسید هیومیک تا زمان مشخصی افزایش یافت و پس از آن راندمان حذف به‌کندی پیش رفت.

ونگ و همکاران تجزیه اسید هیومیک در محیط آبی را با استفاده از تابش پرتو فرابنفش و پراکسید هیدروژن بررسی کردند که با گذشت زمان اکسیداسیون، نرخ کاهش غلظت اسید هیومیک به مرور کم شد. یکی از علل این اتفاق را می‌توان به‌خاطر حضور ترکیبات کربنات و بی‌کربنات به‌عنوان خاموش‌کننده رادیکال‌های هیدروکسیل در طی فرایند و در طول زمان اکسیداسیون دانست. در مطالعه حاضر، زمان اکسیداسیون بهینه ۴۰ دقیقه به‌دست آمد.

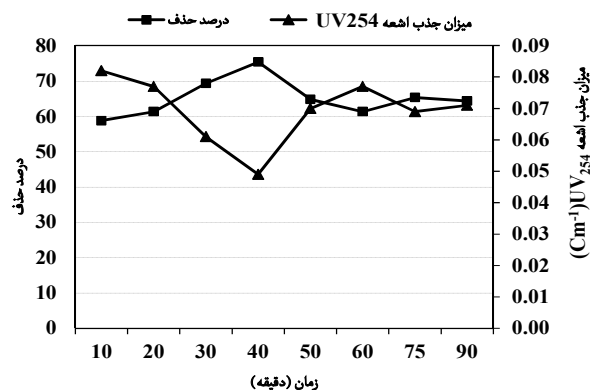
۳-۳- تأثیر پراکسید هیدروژن در کارایی فرایند فنتون

شکل ۳ اثر غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر پراکسید هیدروژن بر حذف اسید هیومیک در شرایط اسید هیومیک برابر ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، یون فرو برابر ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر ۵ میلی‌گرم در لیتر و زمان اکسیداسیون ۴۰ دقیقه را نشان می‌دهد. بررسی این شکل نشان می‌دهد که با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن تا ۲۰ میلی‌گرم در لیتر در حضور ۱۰ میلی‌گرم در لیتر یون فرو، میزان حذف افزایش یافته و سپس تا غلظت ۴۰ میلی‌گرم در لیتر، اندکی کاهش و پس از آن با شیب بیشتری کاهش می‌یابد. در غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر پراکسید هیدروژن، میزان حذف به‌مقدار چشمگیری کاهش یافته است. کمترین مقدار اسید هیومیک باقیمانده در این شکل با ۰/۰۴ سانتی‌متر در هنگام استفاده از غلظت اولیه پراکسید هیدروژن ۲۰ میلی‌گرم در لیتر حاصل شده است.



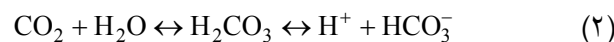
شکل ۳- راندمان حذف و میزان هیومیک اسید باقیمانده در زمان استفاده از غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن

۶۰، ۷۵ و ۹۰ دقیقه را نشان می‌دهد. بررسی این اطلاعات نشان می‌دهد که با افزایش زمان از ۱۰ به ۴۰ دقیقه، روند حذف اسید هیومیک زیاد بوده و از این زمان به بعد با افزایش زمان، راندمان کاهش یافته است و بالاترین راندمان در زمان ۴۰ دقیقه حاصل شده است.

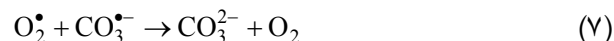
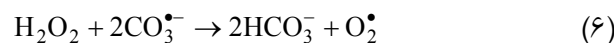


شکل ۲- مقایسه راندمان و میزان هیومیک اسید باقیمانده در زمان‌های اکسیداسیون مختلف

در فرایند فنتون، کربن آلی طی واکنش‌های اکسیداسیون و احیا به کربن معدنی (غیر آلی) از جمله دی‌اکسید کربن در محیط آبی تبدیل شده و دی‌اکسید کربن نیز خود مطابق با روابط زیر به کربنات و بی‌کربنات تبدیل می‌شوند [۱۳، ۱۶ و ۱۷]



در برخی از مطالعات عنوان شده است که تشکیل کربنات و بی‌کربنات در طی فرایند فنتون مطابق روابط زیر به‌عنوان خاموش‌کننده^۱ رادیکال‌های هیدروکسیل عمل می‌کند و به مرور موجب کاهش راندمان حذف ناشی از حضور رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود [۱۸]



بر اساس مطالعات اخیر با افزایش زمان واکنش حذف اسید هیومیک تا زمان مشخصی افزایش می‌یابد و پس از آن راندمان حذف به‌کندی پیش می‌رود که یکی از علل این اتفاق را می‌توان به حضور ترکیبات کربنات و بی‌کربنات به‌عنوان خاموش‌کننده

^۱ Scavenger

توسط یون‌های Fe^{+2} می‌شود و راندمان حذف آلاینده‌ها را کاهش می‌دهد [۱۳ و ۱۹]. بر اساس مطالعات کنگ و هونگ افزایش بیش از اندازه غلظت یون فرو اثر بازدارندگی در تولید رادیکال‌های هیدروکسیل دارد و موجب کاهش سرعت و بازده تخریب مواد آلاینده هدف می‌شود [۲۰]. بر اساس نتایج این مطالعه، با افزایش غلظت یون فرو از ۵ به ۱۰ میلی‌گرم در لیتر در غلظت ثابت پراکسید هیدروژن ۲۰ میلی‌گرم در لیتر، میزان باقیمانده اسید هیومیک کاهش و با افزایش غلظت یون فرو، این مقدار افزایش یافته است.

در مطالعه کنگ و هونگ با بررسی اثر عوامل مؤثر بر کارایی فرایند فنتون، افزایش بیش از اندازه غلظت یون فرو اثر بازدارندگی در تولید رادیکال‌های هیدروکسیل نشان داد و موجب کاهش سرعت و بازده تخریب مواد آلاینده هدف شد [۲۰]. طبق یافته‌های کیتیس و همکاران در حذف مواد آلی طبیعی توسط فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، با استفاده از پراکسید هیدروژن و ذرات پامیس پوشیده شده از آهن، کاربرد ۵۰ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر ماده پراکسید هیدروژن تنها ۷ درصد از غلظت اولیه کربن آلی محلول را کاهش داده است. یانیو و همکاران، غلظت صفر تا ۲۴۰ میلی‌مول بر حذف اسید هیومیک در غلظت ثابت ۱۶۰ میلی‌مول پراکسید هیدروژن، pH برابر ۴ و زمان اکسیداسیون ۱۲۰ دقیقه، مقدار بهینه آن را با راندمان حذف ۷۹ درصد بررسی کردند که در شرایط بالا راندمان حذف تا کاربرد غلظت یون فرو ۶۰ میلی‌مول افزایش و کاربرد غلظت‌های بالاتر راندمان حذف کاهش یافته است. بیگری و همکاران نیز دریافتند که با افزایش غلظت یون فرو از ۴ به ۱۶ میلی‌گرم در لیتر در غلظت ثابت پراکسید هیدروژن ۴۰ میلی‌گرم در لیتر، غلظت باقیمانده هیومیک اسید افزایش می‌یابد. نسبت وزنی به حجمی پراکسید هیدروژن به یون فرو ۴۰ به ۴، به ترتیب غلظت و نسبت بهینه معرفی شد. در این مطالعه، با افزایش غلظت یون فرو از ۵ به ۱۰ میلی‌گرم در لیتر در غلظت ثابت پراکسید هیدروژن ۲۰ میلی‌گرم در لیتر، میزان باقیمانده اسید هیومیک کاهش و با افزایش غلظت یون فرو، این مقدار افزایش یافت [۱۳ و ۱۵].

۳-۵- تعیین نسبت بهینه پراکسید هیدروژن به آهن

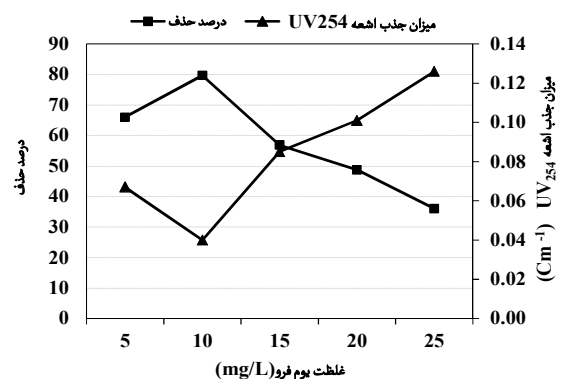
تعیین نسبت بهینه مولی پراکسید هیدروژن به آهن، به لحاظ اقتصادی و بهره‌برداری اهمیت دارد. در این مطالعات برای تعیین این نسبت، راندمان حذف و میزان اسید هیومیک باقیمانده در زمان اکسیداسیون ۴۰ دقیقه، pH برابر ۵، غلظت اولیه اسید هیومیک ۱۰ میلی‌گرم در لیتر و غلظت آهن به‌طور ثابت و برابر ۰/۱۸

کاربرد غلظت مناسب پراکسید هیدروژن در فرایند فنتون نقش مهمی در حذف اسید هیومیک از محیط‌های آبی ایفا می‌کند. کاربرد یون فرو به تنهایی با توجه به اینکه رادیکال‌های هیدروکسیل تشکیل نخواهند شد، اثر قابل اندازه‌گیری بر اکسیداسیون اسید هیومیک نخواهند داشت [۱۲]. در این پژوهش مطابق با سایر مطالعات، در غلظت بالای پراکسید هیدروژن، راندمان حذف اسید هیومیک با توجه به دو عمل خاموش شدن رادیکال هیدروکسیل و افزایش تولید OOH مصرف کننده رادیکال‌های هیدروکسیل، به شدت کاهش یافت. با کاربرد غلظت بالای پراکسید هیدروژن مطابق با رابطه ۸ رادیکال‌های HO_2^* بیشتری تولید می‌شوند که در مقایسه با رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی قدرت اکسندهای کمتری دارند [۱۲]



۳-۴- تأثیر کاتالیست $FeSO_4$ در کارایی فرایند فنتون

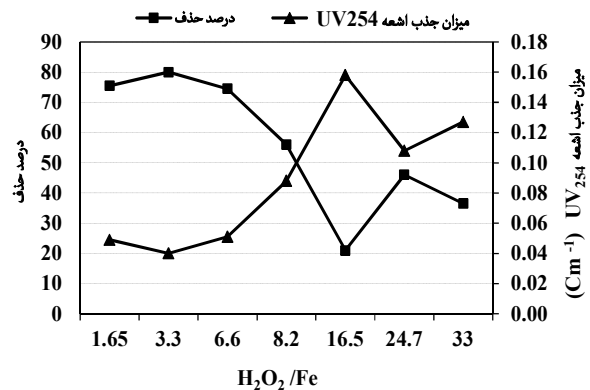
شکل ۴ راندمان و میزان اسید هیومیک باقیمانده در هنگام استفاده از غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ میلی‌گرم در لیتر یون فرو در غلظت ثابت و بهینه پراکسید هیدروژن ۲۰ میلی‌گرم در لیتر، اسید هیومیک اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان اکسیداسیون ۴۰ دقیقه و pH برابر ۵ را نشان می‌دهد. بررسی این شکل نشان می‌دهد که غلظت بهینه یون فرو در هنگام استفاده از غلظت پراکسید هیدروژن ۲۰ میلی‌گرم در لیتر، برابر ۱۰ میلی‌گرم در لیتر با بیشترین کاهش اسید هیومیک برابر ۰/۰۴ بر سانتی‌متر است. شکل ۴ نشان می‌دهد که در غلظت ثابت پراکسید هیدروژن، کمترین میزان حذف اسید هیومیک، در غلظت ۲۵ میلی‌گرم در لیتر برابر ۰/۱۲۶ بر سانتی‌متر است.



شکل ۴- راندمان حذف و میزان اسید هیومیک باقیمانده در زمان استفاده از غلظت‌های مختلف یون فرو

در مطالعات مختلف گزارش شده است که کاربرد غلظت‌های بالای یون فرو موجب خودخاموشی رادیکال‌های هیدروکسیل

مولار و نسبت بین پراکسید هیدروژن به آهن بین ۱/۶ تا ۳۳ بررسی شده است (شکل ۵).



شکل ۵- راندمان حذف و میزان باقیمانده اسید هیومیک در نسبت‌های مولی مختلف پراکسید هیدروژن به آهن

سمت غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر میزان حذف به آرامی و در غلظت‌های بالاتر از ۱۰ به‌طور ناگهانی کاهش یافت که این نتایج با یافته‌های مطالعات بالا مطابقت دارد. در این مطالعه غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر پراکسید هیدروژن در حضور غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر یون فرو، به‌عنوان غلظت بهینه معرفی شد. در این راستا نسبت مولی بهینه پراکسید هیدروژن به آهن برابر ۳/۳ به ۱ است که با مطالعات یانگ و همکاران که ۴ به ۱ بوده نزدیک است. پارک و تای در سال ۲۰۰۷، با بررسی تأثیر گونه‌های آهن و ذرات معدنی بر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته در حذف اسیدهای هیومیک دریافتند که نرخ تجزیه پراکسید هیدروژن با افزودن آهن اصلاح شده (FeOH⁺) افزایش می‌یابد. همچنین افزودن بنتونیت به فرایند اکسیداسیون آهن کاتالیزستی اثر منفی بر تجزیه پراکسید هیدروژن داشت. نمک‌های آهن بر سطح بنتونیت جذب شده و در واکنش بین آهن و پراکسید هیدروژن تداخل ایجاد می‌کند. برعکس، افزایش پودر شیشه تجزیه پراکسید هیدروژن را بهبود می‌بخشد.

تانگ و تاسوس با مطالعه سینتیک و مکانیسم اکسیداسیون تری‌هالومتان توسط معرف فنتون، دز بهینه پراکسید هیدروژن و آهن را در اکسیداسیون برموفرم ۱/۹ تا ۳/۷ میلی‌مول برای تمام غلظت‌ها در pH برابر ۳/۵ تعیین کردند.

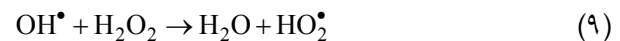
بر اساس نتایج ارائه شده مقدار بهینه نسبت مولی پراکسید هیدروژن به آهن، ۳/۳ به ۱ با راندمان ۸۰ درصد است که با مطالعات یانگ و همکاران که ۴ به ۱ بوده نزدیک است [۱۲].

۳-۶- بررسی تأثیر غلظت اولیه اسید هیومیک

در بسیاری مطالعات اثر افزایش غلظت اولیه آلاینده بر کارایی و توان عملکرد فرایند مورد نظر بررسی شده است. در مطالعاتی که الانازنه و همکاران انجام داده‌اند به این نتیجه دست یافتند که در حضور غلظت بالای اولیه آلاینده مورد نظر، این مواد با پراکسید هیدروژن وارد واکنش شده و موجب کاهش قدرت اثر پراکسید هیدروژن و منجر به کاهش راندمان حذف در فرایند می‌شوند. در پژوهش‌هایی که لیپزینسکا و همکاران بر روی اثر ترکیبات هیومیک بر تصفیه‌پذیری فاضلاب‌ها در شرایط pH خنثی و اسیدی انجام دادند، مشخص شد که مواد آلی در هنگام تجزیه، ترکیبات ثانویه‌ای ایجاد می‌کنند که در شکسته شدن حلقه‌های آروماتیکی خود مؤثر بوده و با گذشت زمان به آرامی موجب افزایش راندمان حذف آلاینده تا مقدار مشخصی می‌شوند [۱۳].

شکل ۶ راندمان حذف و میزان اسید هیومیک باقیمانده در هنگام استفاده از غلظت‌های اولیه ۱۰، ۲۰، ۳۰ میلی‌گرم در لیتر

در مطالعه یانیو و همکاران با هدف حذف ترکیبات هیومیکی از شیرابه زباله توسط فرایند اکسیداسیون فنتون و الکتروکواگولاسیون، با کاربرد غلظت بالای پراکسید هیدروژن راندمان حذف اسید هیومیک با توجه به دو عمل خاموش شدن رادیکال هیدروکسیل و افزایش تولید OOH مصرف کننده رادیکال‌های هیدروکسیل به شدت کاهش یافت. این پدیده به دلیل آن است که با کاربرد غلظت بالای پراکسید هیدروژن مطابق با رابطه ۹، رادیکال‌های HO₂ بیشتری تولید می‌شوند که در مقایسه با رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی قدرت اکسندگی کمتری دارند.



کریستین و همکاران حذف مواد آلی طبیعی را از آب آشامیدنی توسط فرایند فنتون و فتو-فنتون مطالعه نمودند که بر اساس نتایج آنها، در غلظت ثابت یون فرو، با افزایش پراکسید هیدروژن تا غلظت مشخصی راندمان حذف مواد آلی افزایش می‌یابد. آنها کاربرد غلظت مناسب پراکسید هیدروژن به یون فرو را به ترتیب ۱۰، ۱، ۲۰، ۱ و ۵ به ۱ گزارش کردند [۳].

در مطالعه حذف اسید هیومیک از محیط‌های آبی توسط فرایند اکسیداسیون فنتون توسط بیگلری و همکاران، با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن تا حد ۴۰ میلی‌گرم در لیتر میزان حذف اسید هیومیک افزایش و سپس به سمت غلظت ۸۰ میلی‌گرم در لیتر میزان حذف به آرامی کاهش یافت.

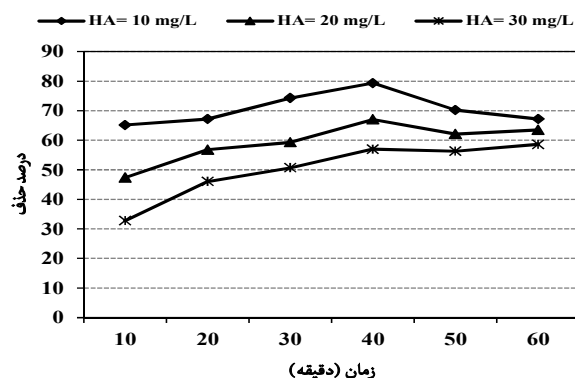
در این مطالعه، با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن تا حد ۲۰ میلی‌گرم در لیتر میزان حذف اسید هیومیک افزایش و سپس به

بیشتر بود و نتایج این مطالعه با نتایج مطالعات بالا مطابقت دارد. در این مطالعه غلظت اولیه بهینه اسید هیومیک ۱۰ میلی‌گرم در لیتر تعیین شد. اگرچه در غلظت‌های ۱۰ و ۲۰ میلی‌گرم در لیتر راندمان حذف در زمان ۴۰ دقیقه بالاترین مقدار را داشته و به ترتیب ۷۰ و ۶۷ درصد است. ولی در غلظت بالاتر یعنی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، بالاترین راندمان در ۶۰ دقیقه و برابر ۵۹ درصد است که نشان می‌دهد در غلظت‌های بالاتر نیاز به زمان اکسیداسیون بیشتر می‌شود.

۴- نتیجه‌گیری

حذف اسید هیومیک با استفاده از فرایند فنتون تحت تأثیر پارامترهای مختلفی از جمله غلظت اکسیدان، کاتالیست، غلظت آلاینده و همچنین زمان واکنش است. این عوامل به علت افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل و همچنین زمان مناسب واکنش با ماده آلی، در افزایش کارایی فرایند مؤثر هستند. از جمله عوامل محدود کننده، pH محیط است که در اثر کنترل نکردن، نتایج مناسبی به دست نمی‌آید. در این مطالعه اثر پارامترهای pH، زمان اکسیداسیون، غلظت اولیه هیومیک اسید، غلظت پراکسید هیدروژن و یون فرو بر کاهش غلظت اسید هیومیک با غلظت‌های بالا از محیط‌های آبی توسط فرایند فنتون بررسی شد. نتایج این مطالعه نشان داد تنظیم نسبت وزنی به حجمی پراکسید هیدروژن بر یون فرو یک پارامتر راهبردی و اقتصادی مهم و pH یک پارامتر کلیدی مهم در کنترل فرایند فنتون است. کمترین میزان باقیمانده اسید هیومیک در شرایط بهینه pH برابر ۵، نسبت مولی پراکسید هیدروژن به آهن ۳/۳ به ۱، زمان اکسیداسیون ۴۰ دقیقه و در غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر هیومیک اسید، حدود ۰/۰۴ بر سانتی‌متر و راندمان حذف، حدود ۸۰ درصد حاصل شد و با افزایش غلظت علاوه بر کاهش راندمان حذف، نیاز به زمان اکسیداسیون نیز افزایش یافت. به گونه‌ای که در غلظت ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، بالاترین راندمان حذف در زمان ۶۰ دقیقه و برابر ۵۹ درصد بود. به‌طور کلی نتایج این مطالعه نشان داد که فرایند فنتون می‌تواند اسید هیومیک موجود در محیط‌های آبی با غلظت بالا را به میزان مناسبی کاهش دهد.

اسید هیومیک در غلظت ثابت یون فرو ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، پراکسید هیدروژن ۲۰ میلی‌گرم در لیتر و pH برابر ۵ در زمان‌های اکسیداسیون ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰ دقیقه را بر اساس نتایج این پژوهش نشان می‌دهد. بررسی شکل ۶ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه اسید هیومیک در محیط فرایند با ثابت ماندن سایر پارامترهای تأثیرگذار در فرایند مورد بررسی، غلظت باقیمانده اسید هیومیک با افزایش غلظت اولیه افزایش می‌یابد؛ زیرا پارامترهایی مانند پراکسید هیدروژن، آهن و pH یکسان است و در نتیجه میزان رادیکال هیدروکسیل تولید شده در تمامی نمونه‌ها یکسان است، پس راندمان حذف در نمونه‌های با غلظت پایین بیشتر است. در این مطالعه غلظت اولیه بهینه اسید هیومیک ۱۰ میلی‌گرم در لیتر تعیین شد. در مطالعاتی که بیگلری و همکاران انجام دادند به این نتیجه دست یافتند که با ثابت ماندن کلیه پارامترهای بهینه مورد بررسی، غلظت باقیمانده اسید هیومیک با کاربرد غلظت اولیه به ترتیب ۲، ۴ و ۸ میلی‌گرم در لیتر اسید هیومیک افزایش یافته است.



شکل ۶- راندمان حذف اسید هیومیک در غلظت‌های اولیه و زمان ماندهای مختلف

در این مطالعه با افزایش غلظت اولیه اسید هیومیک در محیط فرایند با ثابت ماندن تمامی پارامترهای بهینه مورد بررسی، باقیمانده اسید هیومیک افزایش یافت؛ زیرا در تمامی نمونه‌ها مقدار پراکسید هیدروژن، آهن و pH یکسان بود و در نتیجه تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده نیز در تمام نمونه‌ها برابر بود. از این رو راندمان حذف در نمونه‌ای با غلظت اولیه کمتر اسید هیومیک،

۵- مراجع

1. Crittenden, J., Rhodes, R., Hand, D., and Tchobanoglous, G., (2005). *Water treatment: Principles and design*, John Wiley, USA.
2. Mileta, P. (2006). *NOM and Arsenic removal from natural water by enhanced coagulation*, E-water, Serbia.

3. Christine, A., Murray, C.A., and Parson, S.A. (2006). "Preliminary laboratory investigation of disinfection by-product precursor removal using an advanced oxidation process." *J. of Water and Environmental*, 20(3), 123-129.
4. USEPA. (1999). *Enhanced coagulation and enhanced precipitative softening guidance manual*, EPA 815-R99-012, Office of Water, Washington DC.
5. USEPA. (2006). *Initial distribution system evaluation guidance manual for the final stage disinfectants and disinfection by products rule*, EPA-Office of Water, Washington, D.C.
6. Khorsandi, H., Bina, B., and Amin, M.M. (2009). "Removal of Humic substances from water by advanced oxidation process using UV/TiO₂ photo catalytic technology." *J. of Water and Wastewater*, 68, 25-32. (In Persian)
7. Daneshvar, N., Khataee, A., Rasoulifard, M.H., and Seyed Dorraji, M.S. (2007). "Removal of organic dyes from industrial wastewaters using UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe (II), UV/H₂O₂/Fe (III) processes." *J. of Water and Wastewater*, 61, 34-42. (In Persian)
8. Matilainenm, A., and Sillanpaa, M. (2010). "Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes." *J. of Chemosphere*, 80(4), 351-365.
9. Daneshvar, N. (2009). *Chemical treatment of industrial water and wastewater*, Amid Pub., Tehran. (In Persian)
10. Qin, J.J., Oo., M.H., Kekre, K.A., Knops, F., and Miller, P. (2006). "Impact of coagulation pH on enhanced removal of natural organic matter in treatment of reservoir water." *J. of Separation Purification Tech.*, 49(3), 295-298.
11. Biglari, H., Joneidi Jafarai, A., Kord Mostafapour, F., and Bazrafshan, E. (2012). "Removal of dissolved organic carbon from aqueous solution by Fenton oxidation process." *Scientific J. of Birjand University of Medical Sciences*, 19(1), 70-80. (In Persian)
12. Mousavi, A., Mahvi, A.H., Mesdaghinia, A., Nasser, S., and Honari, H.R. (2010). "Fenton oxidation efficiency in removal of detergents from water." *J. of Water and Wastewater*, 72, 16-23. (In Persian)
13. Wu, Y., Zhou, Sh., Ye, X., Zhao, R., and Chen, D. (2011). "Oxidation and coagulation removal of humic acid using Fenton process." *J. of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 379, 151-156.
14. Biglari, H., Kord Mostafapour, F., Joneidi Jafarai, A., and Bazrafshan, A. (2013). "Removal of Humic acid from aqueous solution using fenton oxidation." *J. of Khorasan Shomali University of Medical Sciences*, 5(1), 37-45. (In Persian)
15. Murray, C.A., and Parsons, S.A. (2004). "Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes." *J. of Chemosphere*, 54(7), 1017-1023.
16. Ho, K.J., Liu, T.K., Huang, T.S., and Lu, F.J. (2003). "Humic acid mediates iron release from ferritin and promotes lipid peroxidation in vitro: a possible mechanism for Humic acid-induced cytotoxicity." *J. of Arch. Toxicol.*, 77, 100-109.
17. Neyens, E., and Baeyens, J. (2003). "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique." *J. of Hazardous Materials*, 98(1/3), 33-50.
18. Larson, T.E., and Buswell, A.M. (1942). "Calcium carbonate saturation index and Alkalinity interpretations." *J. of American Water Works Association*, 13(11), 1667-1684.
19. Al-Ananzeh, N.M. (2004). "Oxidation processes: Experimental study and theoretical investigations." Doctorial Dissertation, Worcester Polytechnic Institute, MA, USA.
20. Kang, Y.W., and Hwang, K.Y. (2000). "Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process." *J. of Water Res.*, 34(10), 2786-2790.