

جذب فلز منگنز (II) و حذف رنگزای Reactive Black B با تلفیق فرایندهای

جذب بیولوژیکی و UV/H₂O₂ در راکتور واحد از پساب

رعنا خلیل نژاد^{*۱}

Rana.khalilnezhad@gmail.com

رضا مرندی^۲

مرتضی خسروی^۳

تاریخ پذیرش: ۹۶/۵/۲۵

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۱/۲۲

چکیده

زمینه و هدف: فلزات سنگین و رنگزها به وسیله فعالیت های صنعتی و توسعه فن آوری بیشتر از میزان طبیعی در محیط زیست منتشر شده اند. این آلاینده ها به دلیل سمی بودن، اثرات نابهنجاری بر محیط زیست و سلامتی موجودات به ویژه انسان ها دارند. بنابراین توسعه روش هایی نوین که بتواند این آلاینده ها را از محیط زیست به طور همزمان حذف کند بسیار مهم است.

روش بررسی: در این تحقیق دو روش اکسیداسیون پیشرفته و جذب بیولوژیکی در راکتور واحد تلفیق گردیده و آلاینده ها را وارد راکتور کرده و در صد حذف آن ها بررسی گردید، آلاینده هایی که در این راکتور حذف می شوند رنگزای Reactive Black B (RBB) و یون منگنز می باشد. برای حذف رنگزای RBB از فرایند UV/H₂O₂ و برای حذف یون منگنز از جاذب بیولوژیکی که در سدیم آلزینات تثبیت شده بود، استفاده گردید. بعد از انجام دو فرایند مذکور در سیستم batch و با توجه به شرایط بهینه در راکتور واحد این دو فرایند با هم تلفیق شده و گرانول ها را در فیلتر پلی اتیلنی ریخته و در داخل راکتوری که در مرکز آنلامپ UV تعبیه شده، قرار گرفت.

یافته ها: با توجه به نتایج TOC و COD مشخص گردید که در حالتی که فقط از فرایند UV/H₂O₂ استفاده شده در صد حذف TOC و COD به ترتیب ۳۵٪ و ۷۹/۵٪ بوده ولی در حالت تلفیقی درصد کاهش TOC به ۵۶٪ و COD به ۹۰/۲۲٪ می رسد.

بحث و نتیجه گیری: به طور همزمان یون منگنز فقط به وسیله گرانول و رنگزا توسط فرایند UV/H₂O₂ و مقدار جزئی توسط گرانول جذب و حذف گردید.

واژه های کلیدی: تلفیقی، راکتور، فرایند، سدیم آلزینات، جذب بیولوژیکی

۱- دکترای تخصصی شیمی کاربردی، مدرس مدعو، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران* (مسوول مکاتبات).

۲- دکترای تخصصی مهندسی محیط زیست، دانشیار، عضو هیات علمی دانشگاه آزاد واحد تهران شمال.

۳- دکترای تخصصی شیمی پلیمر، استاد، عضو هیات علمی دانشگاه آزاد واحد تهران شمال.

Biosorption of Mn (II) and Removal of Reactive Black B by Combined Biosorption-UV/H₂O₂ Processes in Unit Reactor from Wastewater

Rana khalilnezhad^{1*}

Rana.khalilnezhad@gmail.com

Reza Marandi²

Morteza Khosravi³

Admission Date: August 16, 2017

Date Received: February 10, 2017

Abstract

Background and Objective: Heavy metals and dyes are released into the environment by industrial activities and technological development more than natural. Because of their toxicity, they have anomalous effects on the environment and on the health of organisms, especially humans.

Method: In this research, two methods of advanced oxidation and biological adsorption were combined in a single reactor and the pollutants were introduced into the reactor and the percentages of their removal were investigated. The UV / H₂O₂ process was used to remove the RBB dye and to remove the manganese ion from a biological adsorbent fixed in sodium alginate. After performing these two processes in the batch system and considering the optimum conditions in the unit reactor, these two processes were combined and the granules were poured into a polyethylene filter and placed inside the reactor embedded in the center of the UV lamp.

Findings: According to the results of TOC and COD, it was found that in the case of only UV / H₂O₂ process, the percent removal of TOC and COD were 35% and 79.5%, respectively, but in the combined condition, the percentage of TOC reduction was 56% and COD It reaches 90.22%.

Discussion and Conclusion: The results have shown that the removal efficiency both in terms of decolorization and mineralization is negligible when UV, H₂O₂ or biosorbent are used alone. Among combining AOP with- biological process schemes tested, we found that the UV/H₂O₂/biosorbent process was the most effective in reducing the COD, color and TOC of decolorization

Key words: combined, reactor, process, Sodium alginate, Biosorption.

1- Department of Applied Chemistry, Payamenoor University, Tehran, Iran *(Corresponding author)

2- Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, North Tehran Branch, Islamic Azad university, Tehran, Iran

3- Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Azad university, Tehran, Iran

مقدمه

به منظور دستیابی به استانداردهای کیفی تخلیه فاضلاب به منابع پذیرنده، باید پساب های دارای آلاینده های مقاوم به تجزیه بیولوژیکی، علاوه بر تصفیه بیولوژیکی متعارف، به وسیله فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی پیش تصفیه یا تصفیه نهایی شوند. تصفیه نهایی در مورد فاضلاب های حاوی مقادیر ترکیبات آلی قابل تجزیه بیولوژیکی و غلظت های کمی از ترکیبات مقاوم مفید واقع شده است. فرآیندهای تلفیقی به گونه ای طراحی می گردد که تصفیه بیولوژیکی و فیزیکی و شیمیایی بر هم اثر افزایشی دارند (۱). نمونه ای از عملیات تلفیقی برای حذف سمی ترین و مقاومترین کلروفنل ها ۲،۴،۶ تری کلرو فنل می باشد که دارای کاربردهای صنعتی مختلفی نظیر آفت کش ها، گندزداها، حفاظت چوب، چرم، فیبر و... می باشد و همچنین به عنوان محصولات جانبی ناشی از فرایند سفیدسازی در صنعت چوب و کاغذ و کلرزی آب حاوی فنل نیز تولید می گردد (۲).

در مطالعاتی برای حذف ۴۰۲ دی کلروفنل از فرایند UV/H₂O₂/TiO₂، تصفیه بیولوژیکی بستر لجن بی هوازی با جریان رو به بالا (UASB) و تلفیقی از این دو فرآیند استفاده شد و نتایج به این حالت بود که: وقتی برای حذف و تجزیه ۴۰۲ دی کلروفنل تنها از فرآیند بیولوژیکی (UASB) استفاده شده در صد حذف این ترکیب و COD به ترتیب ۵۲/۲۷٪ و ۷۳/۳۵٪ بود و زمانیکه تنها از UV/H₂O₂/TiO₂ استفاده شد درصد حذف ترکیب و COD، ۱۰۰٪ و ۶۲٪ می- باشد ولی تلفیق دو روش اکسیداسیون پیشرفته - بیولوژیکی درصد حذف ترکیب و COD، ۸۳/۵۱٪ و ۹۰٪ می باشد (۳). نمونه ای دیگر از فرایندهای تلفیقی، استفاده از آن برای تصفیه پساب کارخانجات زیتون می باشد که به چهار حالت آزمایش شد. حالت اول: ابتدا پساب را تحت ازوناسیون و خروجی آنرا تحت تصفیه بیولوژیکی هوازی قرارداد که درصد حذف COD به ۸۷٪ رسید. حالت دوم: پساب را تصفیه بیولوژیکی هوازی کرده و خروجی آن را تحت تاثیر ازوناسیون قرار داد و در صد حذف COD به ۸۷٪ رسید. حالت سوم: پساب را ابتدا با روش

UV/O₃ تصفیه و خروجی آن را تحت تصفیه بیولوژیکی هوازی قرار داد و درصد حذف COD به ۹۰/۷٪ رسید. نتایج نشان می دهد که تلفیق UV/O₃ بهتر از O₃ می باشد و نیز ترتیب انجام فرایندهای اکسیداسیون و بیولوژیکی در بازدهی درصد حذف تاثیر دارد (۴).

در تحقیقاتی دیگر برای تصفیه پساب کارخانه ابتدا از اکسیداسیون پیشرفته FeSO₄/H₂O₂ استفاده شد که در این حالت درصد حذف COD، BOD، رنگ و نمک به ترتیب ۶۰، ۷۲، ۸۹، ۵۵٪ بود ولی در مرحله بعد پساب را تحت تصفیه بیولوژیکی بوسیله Thiobacillus ferrooxidance قرار داد که درصد حذف به صورت ۱۹/۷، ۱۵، ۳۵ و ۲۵٪ انجام شد ولی وقتی پساب با تلفیقی از این دوروش Thiobacillus - ferrooxidanc (FeSO₄/H₂O₂) تصفیه شد در صد حذف COD، BOD، رنگ و نمک به ترتیب به ۹۵٪، ۹۵٪، ۹۵٪ افزایش یافت (۵). همچنین در مقالاتی برای حذف فرمالدئید از پساب، از فرایندهای تلفیقی O₃/MgO/H₂O₂ با تصفیه بیولوژیکی (۶) و کاهش TOC و حذف نیتروسولوز از تلفیق فتوکاتالیتیکی - بیولوژیکی (۷) بررسی و به ثبت رسیده است. در مطالعاتی حذف رنگزای ابرکتیوآبی ۱۷۱ با استفاده از فرایند تلفیقی اکسیداسیون پیشرفته UV/H₂O₂ با SBAR مورد بررسی قرار گرفت، به دلیل پیچیده بودن ساختار رنگزا سیستم بیولوژیکی قادر به حذف کامل آلاینده نیست. ولی با تلفیق دو فرایند شیمیایی UV/H₂O₂ و بیولوژیکی SBAR میزان تجزیه پذیری ترکیبات آلی افزایش می یابد (۸).

در این کار تحقیقاتی به علت بالا بودن غلظت یون فلز منگنز و رنگزای Reactive black B (RBB) در پساب کارخانه لیاف، این دو آلاینده به روش تلفیق اکسیداسیون پیشرفته و تصفیه بیولوژیکی حذف گردید. در گذشته مطالعاتی برای حذف این رنگزا مانند استفاده از روش UV/Ferrioxalate/H₂O₂ (۹) صورت گرفته است. برای جذب بیولوژیکی منگنز هم با استفاده از باکتری باسیلوس تورنجینسیس (۱۰)، بیومس

۵۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۳ نرمال NaOH منتقل نموده و با کمک شعله حرارت داده می شود پس از ۱۵ دقیقه توده حاصل توسط کاغذ صافی صاف شده با آب مقطر استریل دیونیزه توده را آن قدر شستشو داده تا $\text{pH} = 7$ شود. توده حاصل را به مدت ۲۴ ساعت در آن ۶۰ درجه سانتی گراد قرار می دهیم تا کاملاً خشک شود. بیومس خشک شده را در آسیاب برقی ریخته و پودر حاصله را در دیسکاتور برای مصارف بعدی ذخیره می گردد (۱۳، ۱۴).

روش تهیه تثبیت سلولهای قارچی در آلژینات:

۶ گرم آلژینات سدیم را در ۳۰۰ cc آب مقطر ریخته می شود، برای حل کردن پودر آلژینات سدیم مخلوط را بر روی هیتر در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد قرار داده تا پودر مذکور به طور کامل حل شود. پس از سرد شدن محلول آلژینات ۶ گرم بیومس پودر شده رابه محلول اضافه شد. پس از اختلاط کامل بیومس و محلول آلژینات در قیف دکانتور ریخته شده و به صورت قطره قطره به محلول کلرید کلسیم ۰/۲ مولار بر روی همزن قرار دارد اضافه می گردد. هر قطره پس از تماس با CaCl_2 پلیمریزه شده و به صورت گلوله های کوچکی در آمده قطر گویچه های حاصل در حدود 4mm بدست می آید. خارج کردن آهسته کلرید کلسیم ۰/۲ مولار قبلی و جایگزین کردن کلرید کلسیم ۰/۲ مولار تازه روی دانه های حاصل جهت سفت و محکم شدن آن ها و نگه داری در دمای ۴ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت شستشوی گویچه های حاصل با آب مقطر برای حذف یون های کلسیم اضافی بکار می رود (۱۵، ۱۶).

روش بررسی

ابتدا در سیستم ناپیوسته پارامترهای مهم را برای حذف رنگزا توسط فرایند $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ و پارامترهای جذب یون منگنز توسط جاذب بررسی و بهینه گردید و در سیستم ستون اثر دبی برای جذب بیولوژیکی یون منگنز توسط گرانول یا گویچه را بهینه شده و سپس در شرایط بهینه هر دو آلاینده را همزمان وارد راکتور کرده و تغییرات را بررسی می شود. در فرایند $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ آزمایشات در راکتور ۲ لیتری همراه با همزن مغناطیسی و مگنت می باشد این راکتور از جنس شیشه که در

Bacillus cereus، *Saccharomyces cerevisiae* (۱۱)

(۱۲)، و پوسته خرچنگ (۱۳) بررسی هایی انجام گرفته است.

مواد و روش ها

قارچ *Penicillium camemberti* را کشت داده و به صورت قارچ مرده تبدیل می شود واز آن برای جذب یون منگنز از پساب استفاده می گردد. ماده رنگزای Reactive Black B (RBB) با وزن ملکولی 991.8g/mol موجود در پساب را هم از طریق فرایند اکسیداسیون $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ حذف می گردد. برای تعیین مقدار طول موج ماکزیمم و مقادیر جذب محلول های رنگی از اسپکتروفوتومتر T90+ UV/Vis و برای اندازه گیری جذب اتمی فلز منگنز از دستگاه جذب اتمی VARIAN - AA240 استفاده می گردد. در سیستم ناپیوسته اثر pH، غلظت محلول را برای حذف رنگزا و همچنین اثر pH، غلظت فلز واثر دبی را برای جذب بیولوژیکی یون منگنز بهینه شده و بعد با توجه به شرایط بهینه دوآلاینده را به طور همزمان در یک راکتور دولیتری عمودی بررسی گردید.

آماده سازی توده قارچی

قارچ مورد استفاده در این پژوهش *Penicillium camemberti* می باشد. به منظور کشت پنی سیلیوم کامبرتی از محیط سابروبراث استفاده می شود. تهیه محیط کشت مایع برای رشد قارچ، در هر یک از ارلن های ۲۰۰۰ میلی لیتری حدود ۴۸ گرم سابروبراث ریخته و تا ۱۶۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه کرده و حل می گردد محیط ها اتوکلاو کرده و بعد سرد می شود تا آماده برای تلقیح باشد به منظور تلقیح به محیط ۳ میلی لیتر از سوسپانسیون قارچ به محیط کشت مایع تلقیح می شود. سپس ارلن های حاوی محیط کشت و سوسپانسیون قارچی به شیکرانکوباتور که در دور ۱۵۰ rpm و دمای ۴۷ درجه سانتی گراد تنظیم شده تلقیح می شود. نمونه ها پس از گذشت ۵ تا ۶ روز به طور کامل رشد کرده و مورد استفاده قرار می گیرند به منظور فعال سازی دیواره سلولیت و **ده** قارچی از ۰/۳ نرمال استفاده شده است. پس از گذشت ۴ الی ۵ روز، توده سلولیت وسط کاغذ صافی واتمن ۱۲۵ صاف شده و توسط آب مقطر به دفعات شسته شده را به

بیولوژیکی یون منگنز بوسیله ذرات قارچ مرده *Penicillium camemberti* استفاده گردید. برای صرفه جویی در مصرف انرژی و زمان این دو فرایند را با هم در راکتور واحد تلفیق گردید، تا کنون کارهای تلفیقی انجام شده به این حالت بود که پساب را ابتدا تحت اکسیداسیون پیشرفته قرار می دادند و خروجی حاصل را تصفیه بیولوژیکی می کردند ویا بالعکس. ولی در این کار به طور همزمان پساب را تحت تصفیه بیولوژیکی و اکسیداسیون پیشرفته UV/H_2O_2 قرار می گیرد. پسابی مصنوعی را در حجم ۵ لیتری که متشکل از رنگزای RBB با غلظت ۳۰ ppm، منگنز ۵ ppm و پراکسید هیدروژن ۵۰۰ ppm درست کرده با توجه به شرایط بهینه که بدست آمده pH ۵۰۰ محلول را در ۶ تنظیم کرد و راکتور مورد استفاده ۲ لیتری و به صورت مکعبی و عمودی می باشد. ذرات قارچ مرده *Penicillium camemberti* را به صورت گرانول درآورده و داخل فیلترهای پلی اتیلنی ریخته می شود و فیلترهای حاوی گرانول را در فتوراکتور که دارای لامپ UV، ۱۵ وات می باشد، قرار داده می شود. پساب را از طریق ورودی راکتور به داخل راکتور پمپ کرده و خروجی پساب دوباره وارد ظرف اولیه پساب می شود راکتور به صورت پیوسته کار می کند پساب طی ۱ ساعت و نیم و چندین بار وارد راکتور شده و از آن خارج می شود و در این مدت از داخل راکتور در زمانهای مساوی نمونه برداری می گردد. در شکل زیر ساختار این راکتور تلفیقی نشان داده شده است.

مرکز آن لامپ UV ۱۵ وات با پوشش شیشه کوارتز تعبیه گردیده است. ماده اکسید کننده در این فرایند پراکسید هیدروژن (H_2O_2) ۳۰ درصد بوده و جهت تنظیم pH از سود سوزآور و اسید کلریدریک با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت (Merk) استفاده گردید. تاثیر عوامل مختلف بر رنگبری RBB شامل غلظت پراکسید هیدروژن (ppm) ۹۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰، غلظت رنگزا (ppm) ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و pH (۳، ۶، ۹) مورد مطالعه قرار گرفتند. در این تحقیق جهت تعیین طول موج بیشینه (λ_{max}) طیف جذبی محلولی از رنگ مورد نظر به غلظت ۳۰ میلی گرم بر لیتر در ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر مشخص گردید که حداکثر جذب در طول موج ۵۹۷nm میباشد.

برای جذب بیولوژیکی یون منگنز توسط قارچ مرده پارامتر غلظت و pH در سیستم ناپیوسته و اثر دبی در ستون بررسی گردید. ستون مورد استفاده در سیستم پیوسته برای جذب $Mn(II)$ ، ستونی شیشه ای به قطر داخلی ۱.۵cm و قطر خارجی ۲cm طراحی شد و انتهای آن شیری تعبیه شد. ارتفاع ۲۰ cm از ستون توسط گویچه های آلژیناتی حاوی پودرهای قارچ مرده پر شد. از بالای ستون محلول فلزی ۵ppm با سرعت های مختلف ۲ml/min و ۴ ml/min و ۶ ml/min وارد ستون شد و هر ۱۵ دقیقه محلول های خروجی از ستون جمع آوری شد و برای اندازه گیری غلظت باقی مانده و جذب شده توسط دستگاه جذب اتمی آماده شد. حداکثر مدت زمان برای عملیات جذب در ستون ۲ ساعت در نظر گرفته شد.

در این تحقیق از اکسیداسیون پیشرفته UV/H_2O_2 برای حذف رنگ RBB (مقدار جزئی هم توسط قارچ مرده) و جذب



شکل ۱- راکتور تلفیقی

Figure 1. Combined reactor

نتایج و بحث

بررسی اثر UV، pH، غلظت رنگزا و H_2O_2 در حذف

RBB در سیستم ناپیوسته

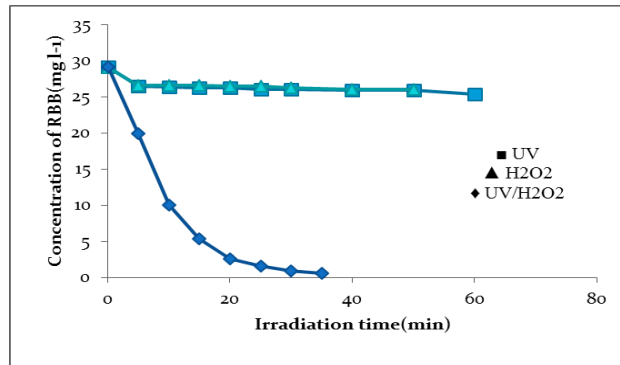
بررسی تاثیر اشعه UV، H_2O_2 و UV/ H_2O_2 در حذف رنگ

RBB

در مرحله اول، تأثیر اشعه UV را به تنهایی بر روی حذف رنگ بررسی می شود، بدین صورت که محلول 30 mg l^{-1} از محلول مادر رنگ تهیه نموده و تحت تابش UV قرار داده و در بازه های زمانی مساوی جذب محلول را خوانده و غلظت رنگ موجود در محلول تعیین می گردد.

در مرحله دوم، تأثیر غلظت H_2O_2 را بدون حضور اشعه UV در حذف رنگ بررسی می شود، بنابراین غلظت 100 mg l^{-1} از آب اکسیژنه تهیه شده، بدین صورت که 100 cc از محلول مادر آب اکسیژنه 1000 mg l^{-1} و 150 cc از محلول رنگ مادر برداشته و در بالون ۲ لیتری به حجم رسانده تا محلول 1 mg l^{-1} H_2O_2 و رنگ 30 mg l^{-1} حاصل شود. محلول حاصل را در راکتور ریخته و جذب آنها را در فواصل زمانی یکسان اندازه گیری می گردد.

در مرحله سوم، تأثیر اشعه UV را همراه با غلظت های متفاوت H_2O_2 بر روی حذف رنگ بررسی می شود، محلول ها را بر طبق مرحله قبلی تهیه نموده و آنها را در داخل راکتور تحت تابش UV قرار داده و جذب هر یک از آنها را در بازه های زمانی مساوی قرائت می گردد. جدول (۳-۴) غلظت RBB را در حضور اشعه UV، تنها، H_2O_2 تنها و اشعه UV در حضور H_2O_2 را نشان می دهد. همانطوریکه در شکل مشاهده می شود هیچگونه تغییر قابل ملاحظه ای در غلظت RBB برای آزمایشات انجام گرفته در حضور اشعه UV و H_2O_2 تنها مشاهده نمی شود در صورتیکه غلظت RBB در فرایند UV/ H_2O_2 بطور قابل ملاحظه ای کاهش می یابد و در مدت زمان 45 min از تابش به صفر می رسد که علت این مسأله در واقع مربوط به تولید رادیکال های بسیار قوی هیدروکسیل در فرایند UV/ H_2O_2 می باشد. همانطوریکه در شکل (۲) مشاهده می شود سرعت کاهش غلظت RBB در مراحل ابتدایی زیاد بوده و به تدریج کاهش می یابد که این مسأله در واقع به علت زیاد بودن غلظت رنگ در مراحل ابتدایی است



شکل ۲- تأثیر H₂O₂ و اشعه فرابنفش (UV) بصورت کوپل و مجزا در تخریب نوری RBB

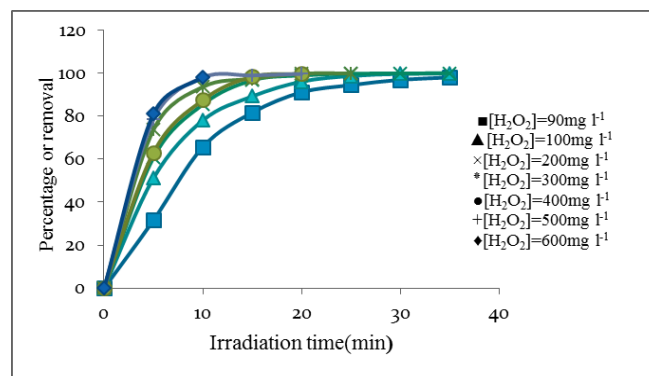
Figure 2. Effect of H₂O₂, UV and coupling UV/H₂O₂ for Decolourisation of RBB dye

می ماند. در ابتدا افزایش H₂O₂ سبب تولید رادیکال های هیدروکسیل می شود که در نتیجه برخورد اشعه UV با H₂O₂، تولید می گردند و موجب حذف رنگ می شوند. ولی بعد از غلظت ۵۰۰ mg l⁻¹، سرعت حذف بطور چشمگیری کاهش می یابد که علت آن ترکیب مجدد رادیکال های هیدروکسیل می باشد و یا اینکه رادیکال های هیدروکسیل بطور موثری با H₂O₂ وارد واکنش شده و تولید رادیکال های پرهیدروکسیل را می نماید که فعالیت کمتری از رادیکال های هیدروکسیل دارند (۱۷،۱۸)

بررسی تأثیر غلظت های متفاوت H₂O₂ در رنگ زدایی

RBB تحت تابش UV

در این مرحله از آزمایش، محلول هایی حاوی ۳۰ mg l⁻¹ از رنگ و غلظت های متفاوتی از H₂O₂ تهیه نموده و هر یک از محلول ها را داخل فتوراکتور با تابش ۱۵ W/m² قرار داده و در بازه های زمانی ۵ min نمونه برداری کرده و جذب اندازه گیری می شود. از روی نمودار غلظت H₂O₂ بر حسب درصد حذف در یک زمان تابش خاص غلظت بهینه و مؤثر H₂O₂ را بدست می آید. با توجه به نتایج دیده می شود بازده حذف با افزایش غلظت H₂O₂ تا ۵۰۰ mg l⁻¹ افزایش یافته و پس از آن تقریباً ثابت



شکل ۳- تأثیر غلظت اولیه H₂O₂ در میزان درصد حذف رنگ RBB

Figure 3. Effect of initial concentration of H₂O₂ on the percentage of removal of RBB dye of the simulated corresponding values, calculated from 100 30-years simulated series

بررسی اثر غلظت اولیه رنگ RBB

صورت ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰) mg l⁻¹ تهیه نموده به همراه مقدار بهینه H₂O₂ در شدت تابش ۱۵ W/m² عمل

از نقطه نظر کاربردی بررسی غلظت اولیه RBB در بازده حذف اهمیت ویژه ای دارد. بنابراین غلظت های متفاوتی از رنگ به

است. آزمایش نشان می دهد بهترین pH که ماکزیم جذب در فارچ مرده دیده می شود برای فلز Mn(II) ، $\text{pH}=6$ می باشد که در صد حذف در این pH حدود $58/41\%$ بدست آمده است. طبق نتایج بدست آمده میزان جذب با افزایش pH تا رنج ۶ افزایش یافته و در pH های بالای ۶ کاهش می یابد و در محیط با pH پایین تر از ۳ جذب فلز توسط جاذب خیلی کم می باشد.

افزایش جذب با افزایش pH به دلیل در دسترس بودن گروه های باردار منفی (فسفات، نیترات، نیتريت و کربنات) در سطح دیواره سلولی جاذب است. کاتیون Mn^{+2} توسط گروه های عاملی فوق که دارای بار منفی هستند از محلول حاوی فلز جذب سطحی می شوند. در مقادیر pH پایین تر، ازدیاد یون های هیدرونیوم (H^+) در محلول میزان جذب کاتیون فوق را کاهش می دهد زیرا بین کاتیون فلزی منگنز و یون های هیدرونیوم در اتصال به گروه های عاملی منفی رقابت بوجود آمده و جذب را کاهش می دهد. در pH های بالاتر میزان یون های H^+ کاهش یافته و جذب زیاد می شود. اما برای فلز مذکور نمی توان pH را بیشتر از ۷ افزایش داد زیرا در pH های بالاتر از ۷ فلز منگنز به صورت هیدروکسید در محلول ته نشین شده و از محلول خارج می گردد و جذب به دلیل کاهش غلظت فلزی در محلول کاهش می یابد (۲۳، ۲۴).

بررسی اثر تغییرات غلظت محلول فلز بر روی جذب

تغییرات غلظت فلز $5, 10, 20, 40 \text{ ppm}$ در نظر گرفته شده. نتایج بدست آمده حاکی از این است که با افزایش غلظت محلول فلزی درصد جذب کاهش می یابد و دلیل این پدیده رami توان اینگونه توجیه کرد: به علت پر شدن سایت های جذب توسط کاتیون ها بوده و جاذب در غلظت های بالاتر قدرت جذب بیشتر کاتیون ها را ندارد و یا می توان گفت که به علت سریع اشباع شدن آن و وجود گروه های فعال خالی برای جذب فلز در محلول های رقیق، درصد جذب بالایی داشته باشد اما در محلول هایی با غلظت بالاتر به دلیل رقابت بین یون های فلزی برای پر کردن و اتصال به محل های فعال جاذب، باعث اشباع شدن سطح جاذب شده و میزان جذب دیگر افزایش قابل

فتواکسیداسیون قرار داده می شود و در زمانهای یکسان برای اندازه گیری جذب، نمونه برداری می شود. با توجه به نتایج بدست آمده مشاهده می شود که بازده حذف با کاهش غلظت اولیه RBB در غلظت های H_2O_2 به طور قابل ملاحظه ای افزایش می یابد. اما در غلظت های بالا حذف کاهش می یابد. علت این امر بدین ترتیب توجیه می شود که چون در تمامی محلول ها مقدار H_2O_2 و زمان تابش نور یکسان است، در نتیجه تعداد رادیکال های هیدروکسیل تولید شده نیز در نمونه ها یکسان خواهد بود. بنابراین سرعت تجزیه در نمونه هایی با غلظت پایین از آلاینده بیشتر خواهد بود. همچنین در غلظت های بالا رنگ خود به عنوان یک فیلتر داخلی عمل می کند و مانع رسیدن نور به داخل محلول شده و در نتیجه سرعت حذف کاهش می یابد (۱۹، ۲۰).

بررسی تأثیر pH در میزان حذف RBB

در این مرحله، محلول هایی 30 mg l^{-1} از رنگ و 500 mg l^{-1} از H_2O_2 تهیه می گردد. pH اولیه محلول $4/91$ می باشد، pH محلول ها را با اضافه نمودن HCl و NaOH (0.1 N) در ۳، ۶ و ۹ تنظیم نموده و تحت اشعه UV جذب هر یک از محلول ها را در بازه های زمانی 5 min اندازه گیری و نتایج نشان می دهد که در $\text{pH}=6$ بیشتر از بقیه pH ها می باشد. افزایش کارایی رنگبری در این pH می تواند به افزایش رادیکال های هیدروکسیل حاصله در این pH نسبت داده شود (۲۱، ۲۲).

بررسی اثر pH و غلظت در جذب یون منگنز توسط فارچ

مرده در سیستم ناپیوسته

بررسی تغییرات pH روی جذب

pH فاکتور بسیار مهمی در فرآیند جذب بیولوژیکی است. تغییرات pH بر روی فعالیت شیمیایی یون های فلزی موجود در محلول و همچنین فعالیت گروه های پایه در سطح دیواره سلولی فارچ و رقابت یون های فلزی با یکدیگر بسیار موثر است. در این آزمایش محدوده تغییرات pH برای فلز منگنز در محدوده ۲ تا ۸ متغیر است. تغییرات pH با استفاده از نیتریک اسید (HNO_3) و سدیم هیدروکسید (NaOH) انجام شده

دوم پیروی می کند زیرا در حالت درجه دوم مقادیر q_{cal} به مقادیر q_{exp} نزدیک است و نیز مقادیر $R^2 > 0.97$ می باشد (۲۷،۲۸).

بررسی اثر دبی در جذب یون منگنز توسط گرانول جاذب در ستون

در سیستم پیوسته با جاذب معمولی گویچه ها از ۵۰٪ جاذب و ۵۰٪ سدیم آلزینات تشکیل شده اند. مطالعات در میزان سرعت جریان های مختلف ۲ و ۴ ml/min انجام شد. نتایج نشان داد که درصد حذف محلول منگنز با غلظت ۵ ppm از پساب با سرعت جریان ۲ ml/min بیشتر است. با افزایش سرعت جریان میزان در صد حذف کاهش می یابد. با افزایش سرعت جریان ورودی به درون راکتور زمان داده شده برای جذب کاهش می یابد و سیستم سریعتر اشباع می شود ولی با سرعت جریان ورودی کمتر، میزان فلز جذب شده افزایش می یابد. از سوی دیگر در سرعت جریان بالاتر فقط از نظر صرفه جویی در زمان دارای اهمیت می باشد. در بررسی اثر غلظت های مختلف در سیستم پیوسته نشان داد که با افزایش غلظت فلز منگنز ستون سریعتر به نقطه شکست می رسد (۱۵،۲۹،۳۰).

ملاحظه ای ندارد و همچنین می توان گفت که به دلیل ممانعت فضایی درصد جذب کاهش می یابد (۱۵،۲۵).

بررسی سنتیکی سیستم Batch:

به منظور بررسی روند مکانیسم جذب بیولوژیکی از مدل های سنتیکی درجه اول (معادله ۱) و درجه دوم (معادله ۲) استفاده شد (۲۶)

$$(1) \text{Log}(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303}$$

k_1 : ثابت مدل ریاضی Lagergren (min^{-1}) ،

q_e : مقدار فلز جذب شده در حالت تعادل (mg/gr)

q_t : مقدار فلز جذب شده در زمانهای مختلف (mg/gr) ،
t: زمان (min)

$$(2) \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

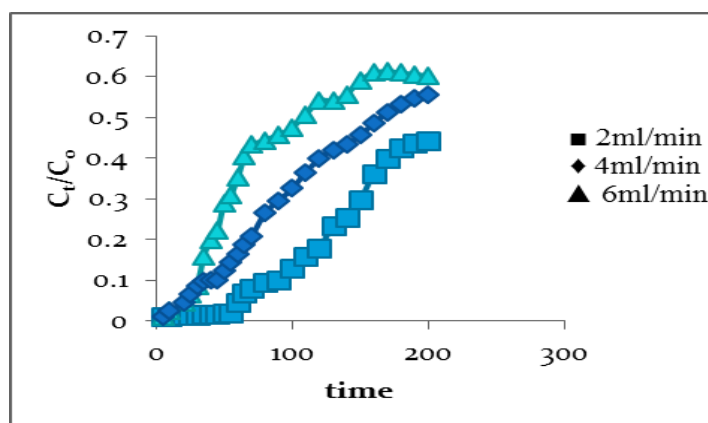
k_2 : ثابت سرعت واکنش ($\frac{\text{gr}}{\text{mg min}}$) ،

q_e : مقدار فلز جذب شده در زمانهای تعادل (mg/gr)

q_t : مقدار فلز جذب شده در زمانهای مختلف (mg/gr) ،

t: زمان انجام واکنش (min)

با توجه به نتایج بدست آمده در جدول زیر مشخص می شود که جذب بیولوژیکی منگنز بوسیله قارچ مرده از معادله درجه



شکل ۴- اثر دبی در جذب یون منگنز ($C_0=5\text{ppm}$, $\text{pH}=6.25$ ، ارتفاع بستر = 20cm)

Figure 4. Effect of flow rate of Mn(II) on biosorption ($C_0 = 5\text{ppm}$, $\text{pH} = 6.25$, bed height = 20 cm)

شده بدین حالت بود که پساب را ابتدا تحت اکسیداسیون پیشرفته قرار می دادند و خروجی حاصل را تصفیه بیولوژیکی می کردند و یا بالعکس، ولی در این کار به طور همزمان پساب را تحت تصفیه بیولوژیکی و اکسیداسیون پیشرفته UV/H_2O_2 قرار می گیرد.

بررسی سنتیکی حالت تلفیقی

با استفاده از نتایج حاصل که در آن $\ln C/C_0$ بر حسب زمان ترسیم می گردد که نتایج حاصله مبنی بر حذف رنگ به طور کامل در گرانول UV/H_2O_2 و مقدار جزئی در مابقی روش ها می باشد.

تلفیق اکسیداسیون پیشرفته UV/H_2O_2 با جذب بیولوژیکی

راکتورهای ترکیبی

منظور از راکتورهای ترکیبی ادغام و بکارگیری همزمان دو سیستم در قالب راکتور واحد برای دستیابی به عملکرد مطلوبتر و مناسبتر در هر یک از سیستم ها است. مصرف کمتر انرژی، فضای کمتر مورد نیاز و هزینه های پایین نگه داری و کاربری، برخی از مزایای این نوع سیستم ها می باشد.

روش کار عملیات تلفیقی در راکتور ترکیبی

در آزمایشات Batch اکسیداسیون پیشرفته UV/H_2O_2 برای حذف رنگ RRB و آزمایشات جذب بیولوژیکی یون منگنز بوسیله ذرات قارچ مرده *Penicillium camemberti* شرایط بهینه را با انجام مراحل گفته شده، مشخص گردید. برای صرفه جویی در مصرف انرژی و زمان این دو فرایند را با توجه به شرایط بهینه تلفیق می شود، تا کنون کارهای تلفیقی انجام

جدول ۱- نتایج ثابت سرعت در اثر روش های گرانول، گرانول/UV، گرانول/ H_2O_2 و گرانول/ H_2O_2/UV در حذف رنگ

RBB

Table 1. Results constant speed (K) from granul, granul / UV, granular / H_2O_2 and granular / H_2O_2/UV system in removing RBB dye

روش ها	k_{ap}	R^2
گرانول	۰	۰/۷۲۳
گرانول/UV	۰/۰۰۱	۰/۹۱۶
گرانول/ H_2O_2	۰/۰۰۱	۰/۶۶۶
گرانول/ H_2O_2/UV	۰/۱۱۵	۰/۹۷۷

Weber و Morris مدل نفوذ درون ذره ای را بصورت زیر بیان کردند (۳۱):

$$q_t = K_p t^{1/2} + C \quad (3)$$

که در آن q_t مقدار ماده جذب شده ($mg \cdot g^{-1}$) در زمان t و K_p ثابت سرعت نفوذ درون ذره ای و C ثابت جذب است. نمودار q_t بر حسب $t^{0.5}$ یک رابطه چند خطی بوده و بیانگر این است که دو یا چند مرحله در فرایند جذب سطحی اتفاق می افتد.

در پساب ورودی به راکتور تلفیقی علاوه بر رنگ، یون منگنز نیز وجود داشت که بطور همزمان بارینگ، برای آزمایشات جذب فلز توسط گرانول موجود در راکتور هر ۵ min نمونه برداری شده و بررسی های لازم انجام گرفته است. نتایج اندازه گیری جذب اتمی یون منگنز بعد از ۱۲۰ min نشان می دهد که در این مدت زمان در راکتور پیوسته که به طور مداوم پساب وارد و خارج می گردد غلظت منگنز از ۵ ppm به ۰/۶۵۹ ppm می -

رسد

جدول ۲- ثابت نفوذ درون ذره ای برای ذرات در حالت گرانول در راکتور تلفیقی

Table 2. Intra-particle diffusion constant for particles in granul state in the combined reactor

parameter	گرانول ذرات قارچ		
	Intraparticle diffusion		
Initial Mn(II) Concentration(mg g ⁻¹)	K _p	C	R ²
۵ ppm	۰/۰۵۸	۰/۰۳۸	۰/۹۴۴

بررسی COD و TOC در حالت تلفیقی

برای بررسی و مقایسه درصد حذف COD در دو سیستم UV/H₂O₂/biosorbent و حالت تلفیقی UV/H₂O₂/biosorbent پساب حاوی رنگ RBB با غلظت ۳۰ ppm، منگنز ۵ ppm تهیه و در شرایط pH حدود ۶ و آب اکسیژنه با غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر اضافه و تحت دو روش بالا قرار داده و سپس در فواصل زمانی مختلف از محلول نمونه برداری شده، نتایج نشان می دهد که درصد حذف COD در حالت UV/H₂O₂ بعد از گذشت ۲۰ دقیقه به ۲۱/۴۳٪ ولی بعد از ۱۲۰ دقیقه به ۷۹/۵٪ می رسد. ولی در روش تلفیقی

برای بررسی و مقایسه درصد حذف COD در دو سیستم UV/H₂O₂/biosorbent و حالت تلفیقی UV/H₂O₂/biosorbent پساب حاوی رنگ RBB با غلظت ۳۰ ppm، منگنز ۵ ppm تهیه و در شرایط pH حدود ۶ و آب اکسیژنه با غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر اضافه و تحت دو روش بالا قرار داده و سپس در فواصل زمانی مختلف از محلول نمونه برداری شده، نتایج نشان می دهد که درصد حذف COD در حالت UV/H₂O₂ بعد از گذشت ۲۰ دقیقه به ۲۱/۴۳٪ ولی بعد از ۱۲۰ دقیقه به ۷۹/۵٪ می رسد. ولی در روش تلفیقی

برای بررسی و مقایسه درصد حذف COD در دو سیستم UV/H₂O₂/biosorbent و حالت تلفیقی UV/H₂O₂/biosorbent پساب حاوی رنگ RBB با غلظت ۳۰ ppm، منگنز ۵ ppm تهیه و در شرایط pH حدود ۶ و آب اکسیژنه با غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر اضافه و تحت دو روش بالا قرار داده و سپس در فواصل زمانی مختلف از محلول نمونه برداری شده، نتایج نشان می دهد که درصد حذف COD در حالت UV/H₂O₂ بعد از گذشت ۲۰ دقیقه به ۲۱/۴۳٪ ولی بعد از ۱۲۰ دقیقه به ۷۹/۵٪ می رسد. ولی در روش تلفیقی

جدول ۳- بررسی سنتیکی k_{COD} و R² در سیستم های تلفیقی و UV/H₂O₂Table 3. Study kinetice of k_{COD} and R² in combination systems and UV / H₂O₂

	ˆR	codk
biosorbent / _۲ O _۲ H/UV	۰/۹۹۹	۰/۰۱۹
_۲ O _۲ H/UV	۰/۹۹۲	۰/۰۱۲

دقیقه به ۵۶٪ می باشد ولی در روش UV/H₂O₂ این در صد بعد از ۳۰ دقیقه به ۳۵٪ می رسد. (۳۲،۳۳،۳۴) از رسم ln(TOC)/(TOC)₀ بر حسب t مشخص می گردد که تخریب رنگزای این فرایند از درجه اول پیروی میکند

برای بررسی TOC در حالت تلفیقی نیز در زمان های (۰، ۱۵، ۳۰ min) از پساب موجود در راکتور نمونه برداری کرده و نتایج نشان می دهد که در صد حذف TOC بعد از گذشت ۳۰

جدول ۴- مقادیر سنتیکی k_{TOC} و R² در سیستم های تلفیقی و UV/H₂O₂Table 4. Values of k_{TOC} and R² in combination systems and UV / H₂O₂

	ˆR	TOCk
biosorbent / _۲ O _۲ H/UV	۰/۷۹	۰/۰۲۳
_۲ O _۲ H/UV	۰/۷۷	۰/۰۱۲

3. Dixit, A., Tirpude, A. J., Mungray, A.K. 2011. Degradation of 2, 4 DCP by sequential biological-advanced oxidation process using UASB and UV/TiO₂/H₂O₂, Desalination. Vol. 272, pp. 265-269.
4. Lafi, W., Shannak, B., Al-Shannag, M., Al-Anber, Z., Al-Hasan, M. 2009, Treatment of olive mill wastewater by combined advanced oxidation and biodegradation. Separation and purification Technology, Vol. 70, pp. 141-146.
5. Mandal, T., Maity, S., Dasgupta, D., Datta, S. 2010. Advanced oxidation process and biotreatment: Their roles in combined industrial wastewater treatment. Desalination, Vol. 250, pp. 87-94.
6. Moussavi, G., Yazdanbakhsh, A., Heidarizad, M. 2009, the removal of formaldehyde from concentrated synthetic wastewater using O₃/MgO/H₂O₂ process integrated with the biological treatment. Hazardous Materials, Vol. 171, pp. 907-913.
7. Barreto-Rodrigues, M., Souza, V. B. J., Silva, E. S., Silva, F. T., Paiva, T. C. B. 2007. Combined photocatalytic and fungal processes for the treatment of nitrocellulose industry wastewater. Hazardous Materials, Vol. 161, pp. 1560-1573.
8. Moradi Pasand, L., Ayati B. 1392. Study of reactive blue 171 dye degradation in hybrid system of UV/H₂O₂ & SBAR. Iran. J. Health & Environ., 2013, Vol.6, No. 3, pp.393-406. (Persian)
9. Yao-Hui Huang*, Shu-Ting Tsai, Yi-Fong Huang, Chuh-Yung Chen. 2007, Degradation of commercial azo dye reactive Black B in photo/ferrioxalate

نتیجه گیری

فرایند تلفیقی UV/H₂O₂/granol قادر به حذف بهتر رنگزا RBB در مقایسه با هر یک از فرایندها به صورت مجزا است. زیرا با شکسته شدن و تجزیه ساختار رنگ توسط UV/H₂O₂، قابلیت سیستم بیولوژیکی در حذف رنگزا بهبود می یابد. در این تحقیق ابتدا در دو سیستم جداگانه پارامترهای مهم جذب فلز منگنز توسط گرانول و حذف رنگزا توسط فرایند UV/H₂O₂ را بررسی کرده و سپس در شرایط بهینه به طور همزمان فلز منگنز و رنگزای RBB در راکتور تلفیقی حذف می گردد. راکتور عمودی دو لیتری که در مرکز آن لامپ UV و جاذب را به صورت گرانول (تثبیت شده در آلژینات) در فیلتر پلی اتیلینی پر شده و این فیلتر داخل راکتور قرار می گیرد. جذب فلز منگنز توسط گرانول و حذف رنگزا توسط UV/H₂O₂ صورت گرفته و مشخص گردید در صد حذف رنگزا هنگامی که UV/H₂O₂/granol بیشتر می باشد زیرا با شکسته شدن و تجزیه ساختار رنگ توسط UV/H₂O₂، قابلیت سیستم بیولوژیکی در حذف رنگزا بهبود می یابد ولی جذب منگنز فقط به وسیله جاذب صورت می گیرد. روند TOC و COD بررسی شده و مشخص گردید که در حالی که فقط از فرایند UV/H₂O₂ استفاده شده، در صد حذف TOC و COD به ترتیب ۳۵٪ و ۷۹/۵٪ بوده ولی در حالت تلفیقی درصد کاهش TOC به ۵۶٪ و COD به ۹۰/۲۲٪ می رسد.

Reference

1. Oller, I., Malato, S., Sanchez-Perez, J.A. 2011. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. Science of the Total Environment. Vol.409, pp.4141-4166.
2. Mesdaghinia, A.R., Farrokhi, M., Nasser, S. 2003. Biodegradability of 2, 4, 6 trichlorophenol (TCP) by fenton, s oxidation process. Hakim Research Journal, Vol. 2(7), pp. 23-40.

16. Preetha, B., Viruthagiri, T. 2007, Batch and continuous biosorption of chromium (VI) by *Rhizopus Arrhizus*, Separation and Purification Technology. Vol. 57, pp. 126–133.
17. Ghodbane, H., Hamdaoui, O. 2010. Decolorization of antraquinonic dye, C.I. Acid Blue 25, in aqueous solution by direct UV irradiation, UV/H₂O₂ and UV/Fe(II) processes, Chemical Engineering Journal, Vol. 160 , pp. 226–231.
18. Afzal, A., Oppenlander, T. R., Bolton, J., Mohamed Gamal El-Din, M. 2010. Anatoxin-a degradation by Advanced Oxidation Processes: Vacuum-UV at 172 nm, photolysis using medium ressure UV and UV/H₂O₂. WATER RESERCH, Vol.44 , pp. 278 – 286
19. Gul, S. S., Ozcan-Yildirim, O. 2009, Degradation of Reactive Red 194 and Reactive Yellow 145 azo dyes by O₃ and H₂O₂/UV-C processes, Journal Chemical Engineering, Vol. 155, pp. 684–690.
20. Schrank, S. G., Santos, J. N .R., Santos Souza, D., Santos Souza, E. E. 2007. Decolourisation effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using H₂O₂/UV process, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. Vol. 186, pp. 125–129
21. Huang, Y. H., Tsai, S. T., Huang, Y.F., Chen, C. Y. 2007. Degradation of commercial azo dye reactive Black B in photo/ferrioxalate system, Journal of Hazardous Materials, Vol.140 , pp. 382–388
22. Shu, H. Y., Chang, M .C. 2006. Development of a rate expression for predicting decolorization of C.I. AcidBlack 1 in a UV/H₂O₂ process, Dyes and Pigments, Vol.70, pp. 31-37.
- system, Journal of Hazardous Materials, 140, 382–388.
10. Sedighi M, khosravi V, Ramedani A, 2012. Estimating the Impact of Important Parameters on Biosorption of Cu and Mn Ions by *Bacillus Thuringiensis*. NCMBJ. 2 (8) ,45-51. (Persian)
11. Fadel, M., Hassanein, N.M., Elshafei, M.M., Mostafa, A.H, Ahmed , M.A., Khater, H.M, 2015, Biosorption of manganese from groundwater by biomass of *Saccharomyces cerevisiae* Housing and Building National Research Center, 1-8
12. Hassimi Abu Hasan , H., Sheikh Abdullah, S.R., Tan Kofli., N., Yeoh, S.J, 2016, Interaction of environmental factors on simultaneous biosorption of lead and manganese ions by locally isolated *Bacillus cereus*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 37 , 295–305
13. K. Vijayaraghavan, Heng Yun Ni Winnie, R. Balasubramanian, Biosorption characteristics of crab shell particles for the removal of manganese(II) and zinc(II) from aqueous solutions, Desalination 266 (2011) 195–200
14. Kapoor, A., Viraraghavan, T., Cullimore, D. R. 1999. Removal of heavy metals the fungus *Aspergillus niger*. Bioresource Technology, Vol. 70, pp. 95-104.
15. Marandi. R. 2011. Biosorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Dead Fungal Biomass of *Phanerochaete crysosporium*: Batch and Fixed Bed Studies. Chemical Engineering & Technology, Vol. 2, pp.8-22.

- chromium from aqueous solutions by pretreated *Aspergillus niger*: Batch and column studies, *Colloids and Surfaces, A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol.301, pp. 214–223.
30. Han, R., Wang, Y., Yu, W., Zou, W., Shi, J., Liu, H. 2007. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 141, pp. 713–718.
31. Areco, M.M., Afonso, M.D.S. 2010, Copper, zinc, cadmium and lead biosorption by *Gymnogongrus torulosus*. Thermodynamics and kinetics studies, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol.81, pp. 620-628.
32. Zhang, H., Wu, X., Li, X. 2012. Oxidation and coagulation removal of COD from landfill leachate by Fered–Fenton process, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 210, pp. 188-194.
33. Xueming Tang, X., Linda, K., Weavers, L.K. 2008. Using photoactivated periodate to decompose TOC from hydrolysates of chemical warfare agents, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol.194, pp. 212-219.
34. Aleboye, A., Olya, M.E., Aleboye, H. 2008. Electrical energy determination for an azo dye decolorization and mineralization by UV/H₂O₂ advanced oxidation process, *Chemical Engineering Journal*, Vol.137, pp. 518–524.
23. Yang, Y., Wang, G., Wang, B., Li, Z., Jia, X., Zhou, Q., Zhao, Y., 2011, Biosorption of Acid Black 172 and Congo Red from aqueous solution by nonviable *Penicillium YW 01*: Kinetic study, equilibrium isotherm and artificial neural network modeling, *Bioresource Technology*, Vol.102, PP. 828–834.
24. Pathak, C.S., Agarwala, V., Mandal, M.K., 2012, Mechano-chemical synthesis and optical properties of ZnS nanoparticles, *Physica B: Condensed Matter.*, Vol. 407, PP. 3309-3312
25. Yang, C., Wang, J., Lei, M., Xie, G., Zeng, G., Luo, S., 2010, Biosorption of zinc(II) from aqueous solution by dried activated sludge, *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 22, PP. 675–680.
26. Vijayaraghavan, K., Teo, T. T. 2009. Application of Sargassum biomass to remove heavy metal ions from synthetic multi-metal solution and urban storm water runoff Balasubramanian, R; Joshi, U.M; *Hazardous Materials*, Vol. 164, pp. 1019-1023.
27. Joo, J.H., Hassan, S.H.A., Oh, S.E., 2010, Comparative study of biosorption of Zn⁺² by *Pseudomonas aeruginosa* and *Bacillus cereus*, *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 64, PP. 734-741
28. Areco, M.M., Afonso, M.D.S., 2010, Copper, zinc, cadmium and lead biosorption by *Gymnogongrus torulosus*. Thermodynamics and kinetics studies, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.*, Vol. 81, PP. 620-628
29. Mungasavalli, D. P, Viraraghavan, T., Jin, Y. C. 2007. Biosorption of