

## Study on the Effective Process Parameters for Degradation of Herbicide Bentazone in Contaminated Water by Nano Metal Oxides of Titanium (IV) and Iron (III) Based on Natural Zeolite

Arash Saki<sup>1</sup>, Mehrdad Farhadian<sup>2\*</sup> and Nila Davari<sup>3</sup>

1- Assistant Professor, Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, University of Isfahan, Isfahan, Iran.

2- M.Sc. Student, School of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, University of Shiraz, Shiraz, Iran.

3- M.Sc., Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Isfahan, Isfahan, Iran.

\* Corresponding Author, Email: m.farhadian@eng.ui.ac.ir

Received: 16/7/2017

Revised: 17/10/2017

Accepted: 17/10/2017

### Abstract

In this study, the photocatalyst of  $TiO_2/Fe_2O_3$  based on clinoptilolite natural zeolite was synthesized by co-precipitation method and its function in degradation of Bentazone, as one of the most widely used herbicides in agriculture, was evaluated. The effect of process parameters simultaneously including pollutant concentration (1-40 mg/l), pH (4-10) and hydrogen peroxide concentration (25-100 mg/l) on photocatalytic degradation efficiency of Bentazone was investigated using design of experiments in response surface methodology. Synthesized photocatalyst was characterized by XRD, XRF, FT-IR, FE-SEM and EDX analyses. The results of XRD, FT-IR, and EDX confirmed the presence of  $TiO_2$  and  $Fe_2O_3$  nanoparticles on the surface of clinoptilolite. The FE-SEM results confirmed the deposition of  $TiO_2/Fe_2O_3$  on the surface of clinoptilolite zeolite and also the approximate particle size of  $TiO_2/Fe_2O_3$  was 52 nm. According to XRF results, the synthesized nanoparticles had  $Fe^{3+}/TiO_2$  optimal molar ratio of 0.06. The results showed that Bentazone concentration, pH and hydrogen peroxide concentration were the most effective factors on photocatalytic degradation efficiency of Bentazone, respectively. According to the experimental data at optimal conditions (pH, pollutant concentration and hydrogen peroxide concentration are 10, 10 mg/l and 50 mg/l, respectively), degradation efficiency of Bentazone was obtained 97% and the degradation efficiency was 78% at maximum concentration of pollutant (40 mg/l). This study showed that the synthesized photocatalyst has acceptable efficiency for degradation of non-biodegradable pollutant and removal pesticides from contaminated water.

**Keywords:** Bentazone, Herbicide, Photocatalyst, Water treatment, Environment.

## بررسی عوامل موثر فرآیندی در تخریب علف کش بنتازون در آب های آلوده توسط نانو اکسیدهای فلزی تیتانیوم (IV) و آهن (III) بر پایه زئولیت طبیعی

مهرداد فرهادیان<sup>۱\*</sup>، آرش ساکی<sup>۲</sup> و نیلا داوری<sup>۳</sup>

۱- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران.

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران.

۳- دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

\* نویسنده مسئول، ایمیل: m.farhadian@eng.ui.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۴/۲۵

تاریخ اصلاح: ۱۳۹۶/۷/۲۵

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۷/۲۵

### چکیده

در این پژوهش فتوکاتالیست ترکیبی اکسید تیتانیوم و اکسید آهن بر پایه زئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت به روش هم رسوبی شیمیایی سنتز شد و عملکرد آن در تخریب بنتازون به عنوان یکی از پرمصرف ترین علف کش ها در کشاورزی مورد ارزیابی قرار گرفت. اثر همزمان عوامل فرآیندی شامل غلظت آلاینده (۱-۴۰ mg/l)، pH محلول (۱۰-۴) و غلظت هیدروژن پراکساید (۲۵-۱۰۰ mg/l) بر بازده تخریب فتوکاتالیستی بنتازون با استفاده از طراحی آزمایش ها به روش سطح پاسخ بررسی شد. مشخصه یابی فتوکاتالیست سنتز شده توسط تحلیل های XRD، XRF، FT-IR، FE-SEM و EDX انجام شد. نتایج تحلیل های XRD، FT-IR و EDX حضور نانوذرات اکسید تیتانیوم و اکسید آهن را بر سطح زئولیت کلینوپتیلولایت تأیید کردند. نتایج FE-SEM ضمن تأیید لایه نشانی اکسید تیتانیوم و اکسید آهن بر سطح زئولیت کلینوپتیلولایت، اندازه تقریبی نانو ذرات را ۵۲ nm نشان داد. مطابق با نتایج XRF، نانوذرات سنتز شده با نسبت مولی بهینه  $Fe^{3+}$  به  $TiO_2$  برابر با ۰/۰۶ حاصل شدند. نتایج این پژوهش نشان داد که غلظت محلول بنتازون، pH اولیه محلول و غلظت هیدروژن پراکساید به ترتیب بیشترین اثر را بر بازده تخریب فتوکاتالیستی بنتازون دارند. مطابق با نتایج تجربی در شرایط بهینه (pH اولیه محلول، غلظت آلاینده و غلظت هیدروژن پراکساید به ترتیب برابر با ۱۰، ۱۰ mg/l و ۵۰ mg/l) بازده تخریب بنتازون ۹۷٪ به دست آمد و در حداکثر غلظت آلاینده (۴۰ mg/l) بازده تخریب ۷۸٪ حاصل شد. این پژوهش نشان داد که فتوکاتالیست سنتز شده بازده قابل قبولی در تخریب آلاینده زیست تخریب ناپذیر و حذف سموم کشاورزی از آب های آلوده دارد.

**کلمات کلیدی:** بنتازون، علف کش، فتوکاتالیست، تصفیه آب، محیط زیست.

دیگر برای حذف بنتازون از آب‌های آشامیدنی، فیلتر کردن با کربن فعال مورد استفاده قرار گرفت (Heijman and Hopman, 1999). کاستی‌های روش‌های ذکر شده مانند مشکلات بازیابی جاذب و تولید آلاینده‌های ثانویه در روش جذب سطحی (Homem and Santos, 2011) و نیاز به زمان و هزینه بالا در روش فیلتراسیون (Heijman and Hopman, 1999) را می‌توان با کاربرد فناوری‌های جایگزین بهبود بخشید.

در سال‌های اخیر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به دلیل کارایی بسیار بالا و همچنین عدم ایجاد آلودگی‌های ثانویه بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند و فرآیندهایی از جمله  $UV/H_2O_2$ ،  $UV/O_3$ ،  $UV/ZnO$ ،  $UV/TiO_2$  و  $UV/Fenton$  به‌طور گسترده برای حذف انواع مختلفی از آلاینده‌ها مانند سموم کشاورزی (علف‌کش‌ها) کاربرد دارند (Jonidi-Jafari et al., 2015). فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته آن دسته واکنش‌هایی هستند که با تولید و کاربرد رادیکال آزاد هیدروکسیل به عنوان یک اکسیدکننده قوی همراه بوده و به‌عنوان روشی موثر برای تخریب آلاینده‌های منابع آب زیرزمینی، سطحی و فاضلاب صنعتی حاوی آلاینده‌های آلی زیست‌تخریب‌ناپذیر در نظر گرفته می‌شوند (Mahamuni and Adewuyi, 2010; Kaur et al., 2015; Esmaili et al., 2017).

یکی از جدیدترین و کاربردی‌ترین فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، فرآیندهای فتوکاتالیستی است. در این فرآیندها، آلاینده در حضور ذرات فتوکاتالیستی، تحت تأثیر تابش اشعه UV قرار گرفته و با تولید رادیکال‌های هیدروکسیل، اکسید و تجزیه می‌شود (Zazouli et al., 2017). بین انواع فتوکاتالیست‌های مورد استفاده در فرآیند فتوکاتالیستی، نانوذرات اکسید تیتانیوم به دلیل هزینه کم، سمی نبودن، جذب فرابنفش و پایداری زیاد و واکنش‌پذیری بالا برای تجزیه ترکیبات آلی بسیار مورد توجه قرار گرفته است (Ahmad et al., 2016).

به‌منظور بازیابی راحت‌تر فتوکاتالیست، پژوهشگران مختلف از بسترهای گوناگون برای تثبیت نانوذرات استفاده کرده‌اند. کربن فعال، فایبرگلاس و زئولیت نمونه‌هایی از این بسترها هستند (Arimi et al., 2016). استفاده از زئولیت‌های طبیعی به‌علت فراوانی نسبی در کشور ایران و بهای بسیار پایین آن‌ها در سال‌های اخیر توجه ویژه‌ای را در حوزه راکتورهای کاتالیستی به خود جلب کرده‌اند. یکی از فراوان‌ترین و

مصرف جهانی سموم کشاورزی در حدود دو میلیون تن در سال است که ۴۵ درصد از سموم تنها توسط اروپا، ۳۰ درصد در ایالات متحده آمریکا و ۲۵ درصد در سایر نقاط جهان مصرف می‌شود. سهم مصرف سموم کشاورزی در جهان شامل ۴۷/۵ درصد علف‌کش‌ها، ۲۹/۵ درصد حشره‌کش‌ها، ۱۷/۵ درصد قارچ‌کش‌ها و ۵/۵ درصد سایر سموم است (De et al., 2014). انواع مختلفی از سموم کشاورزی که در سیستم‌های آبی یافت می‌شوند، ناشی از فعالیت‌های مختلف از جمله نشت مواد شیمیایی، فاضلاب‌های صنعتی و روان آب‌های کشاورزی هستند (Jonidi-Jafari et al., 2015). این ترکیبات آلی و سمی در آب‌های سطحی و زیرزمینی، صدمات جبران‌ناپذیری به محیط زیست وارد می‌کنند. همچنین سموم کشاورزی به‌روش‌های مختلف وارد جو، خاک و در نهایت زنجیره غذایی می‌شوند و تأثیر قابل توجهی بر اکوسیستم‌های کشاورزی و محصولات باغی و زراعی خواهند داشت (Fadaei et al., 2012).

علف‌کش بنتازون با نام تجاری بازاگران یکی از سموم کشاورزی است که به‌طور نسبتاً وسیعی برای از بین بردن علف‌های هرز پهن‌برگ در مزارع لوبیا، ذرت، برنج و غیره به‌کار برده می‌شود (Gholami et al., 2016). علف‌کش بنتازون اغلب به‌صورت محلول نمک سدیم در بازار عرضه می‌شود و پس از رقیق‌سازی در آب، مورد استفاده قرار می‌گیرد (Pourata et al., 2009). بنتازون به‌علت ماندگاری زیاد، زیست‌تخریب‌ناپذیری، سمیت و حلالیت بالا، نگرانی‌های بسیاری برای محیط زیست ایجاد می‌کند (Njoku et al., 2014; Gholami et al., 2016). همچنین بنتازون از طریق مصرف خوراکی یا جذب پوستی برای انسان سمی است و می‌تواند منجر به التهاب چشم شود (Wei et al., 2016). به‌منظور از بین بردن اثرات مخرب بنتازون بر محیط زیست و بهداشت عمومی، مطالعاتی برای حذف بنتازون از آب‌های آلوده انجام شده است. (Ayranci and Hoda (2004) برای حذف بنتازون، روش جذب سطحی به‌کمک کربن فعال را مورد بررسی قرار دادند که بیش‌ترین میزان جذب بنتازون ۷۵٪ در مدت ۲ ساعت گزارش شد. Mukherjee et al. (2016) با روش جذب زیستی توانستند علف‌کش بنتازون را در ۱۳۵ روز حدود ۲۵٪ حذف کنند. در پژوهشی

جدول ۱ ارائه شده است.

## ۲-۲- روش تهیه فتوکاتالیست

برای آماده‌سازی زئولیت ابتدا ناخالصی‌های همراه با بلورهای زئولیت، به‌روش‌های مکانیکی جدا و سپس با استفاده از هاون چینی، نمونه‌ها آسیاب و تبدیل به پودر شد. پودر حاصل با استفاده از غربال‌های استاندارد (ASTM) با اندازه  $200\ \mu\text{m}$  الک شد، با آب دیونیزه شستشو و سپس در دمای محیط خشک شد. برای دستیابی به بیش‌ترین بازده تخریب براساس آزمایش‌های غربال‌گری، نسبت مولی  $\text{Fe}^{3+}$  به  $\text{TiO}_2$  برابر با مقدار بهینه  $0.06$  انتخاب و pH محلول در حدود ۲ تنظیم شد (Wang et al., 2011). سایر نسبت‌های مولی  $\text{Fe}^{3+}$  به  $\text{TiO}_2$  نشان داد که تخریب بنتازون کمتر است، به‌طوری‌که کاهش نسبت مولی  $\text{Fe}^{3+}$  به  $\text{TiO}_2$  از  $0.06$  به  $0.03$ ، منجر به کاهش تخریب بنتازون از  $80\%$  تا  $70\%$  می‌شود. علاوه بر این، افزایش نسبت مولی  $\text{Fe}^{3+}$  به  $\text{TiO}_2$  از  $0.06$  به  $0.09$  باعث کاهش تخریب بنتازون از  $80\%$  تا  $65\%$  می‌شود. به‌منظور سنتز کاتالیست به‌روش هم‌رسوبی شیمیایی، ابتدا  $0.47\ \text{g}$  پودر زئولیت آماده‌سازی شده، با آب مقطر دیونیزه مخلوط و تا دمای  $70\ ^\circ\text{C}$  به آن حرارت داده شد. سپس تیتانیوم کلراید ( $0.686\ \text{ml}$ ) و آهن کلراید ( $0.609\ \text{g}$ ) به‌صورت هم‌زمان به پودر زئولیت افزوده و مخلوط شدند. محلول تهیه شده در دمای  $70\ ^\circ\text{C}$  به‌مدت ۴ ساعت مورد اختلاط قرار گرفت. پس از آن محلول به‌مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط قرار گرفت تا واکنش‌ها به‌طور کامل انجام شود. سپس محصول تشکیل‌شده با آب دیونیزه شستشو داده شد و پس از آن به‌مدت ۲ ساعت در دمای  $80\ ^\circ\text{C}$  در آون خشک شد. در نهایت فرآیند کلسیناسیون در کوره مافلی با دمای  $400\ ^\circ\text{C}$  به‌مدت ۲ ساعت انجام شد تا فتوکاتالیست اکسید تیتانیوم/اکسید آهن/زئولیت حاصل شود.

ارزان‌ترین زئولیت‌های طبیعی، کلینوپتیلولایت است که دارای قابلیت جذب بالا، سازگاری با محیط و پایداری حرارتی تا دمای  $800\ ^\circ\text{C}$  است (Faramarzpour et al., 2009).

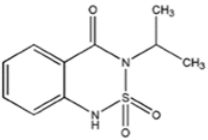
در این پژوهش با درنظر گرفتن قابلیت فتوکاتالیستی نانوذرات اکسید آهن (Yalçın et al., 2010; Davari et al., 2017)، با تثبیت هم‌زمان نانو ذرات اکسید تیتانیوم و اکسید آهن بر زئولیت طبیعی ایرانی (کلینوپتیلولایت)، فتوکاتالیستی با قدرت تخریب بیشتر سنتز شد. فتوکاتالیست سنتز شده پس از مشخصه‌یابی در یک راکتور اکسیداسیون پیشرفته به‌کار گرفته شد و اثر عوامل عملیاتی همچون غلظت آلاینده، غلظت هیدروژن پراکساید و pH اولیه محلول بر بازده فرآیند تخریب علف‌کش بنتازون مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد شیمیایی

مواد شیمیایی اصلی مورد استفاده برای آماده‌سازی فتوکاتالیست اکسید تیتانیوم/اکسید آهن بر پایه زئولیت طبیعی شامل تیتانیوم کلراید (Cas#812382) و آهن کلراید (Cas#803945) بود. سولفوریک اسید (Cas#7664939)، سدیم هیدروکسید (Cas#1310732) و هیدروژن پراکساید (Cas#822287) به ترتیب با خلوص ۹۷، ۹۵ و  $30\%$  در طی آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفتند. مواد شیمیایی مصرفی در این پژوهش از شرکت مرک خریداری و زئولیت طبیعی ایرانی (کلینوپتیلولایت) از معادن سمنان تهیه شد. همچنین از علف‌کش بنتازون با خلوص ۹۷ درصد وزنی در آزمایش‌ها استفاده شد که مرکز تحقیقات گیاه‌پزشکی تهران این نمونه را در اختیار قرار داد. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی بنتازون در

جدول ۱- مشخصات علف‌کش بنتازون (Njoku et al., 2014; Gholami et al., 2016)

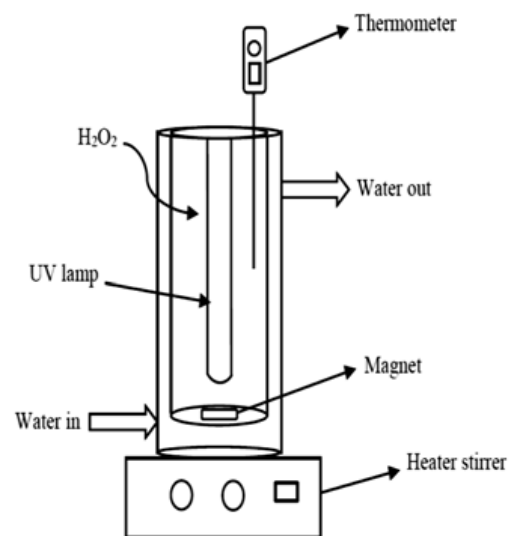
طول موج حداکثر جذب (nm)	حداکثر غلظت مجاز در آب آشامیدنی (mg/l)	حلالیت در آب (mg/l)	وزن مولکولی (g/mol)	ساختار علف‌کش	فرمول شیمیایی	نام علف‌کش
۳۳۵	۰/۰۳	۵۷۰	۲۴۰/۲۸		$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$	بنتازون

## ۲-۳- مشخصه یابی فتوکاتالیست

برای مشخصه یابی فتوکاتالیست سنتز شده، تحلیل XRF با استفاده از دستگاه فلورسانس پرتو ایکسی (مدل S4-Pioneer آلمان) و تحلیل XRD با دستگاه پراش سنج پرتو ایکسی (مدل D-8 Advance آلمان) تعیین شد. تحلیل FT-IR با طیف نگار فرسرخ تبدیل فوریه (مدل FT/IR-6300 ژاپن) انجام شد. عکس های میکروسکوپ الکترونی با دستگاه FE-SEM (مدل S-4160 ژاپن) با دقت ۵ nm به دست آمد. همچنین شکل و ساختار ژئولیت طبیعی و فتوکاتالیست سنتز شده، توسط یک دستگاه SEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی، سری، فیلیپس XL30) مجهز به تحلیل EDX (AIS2300C, SERON Technology) مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲-۴- سامانه آزمایشگاهی

در این پژوهش از یک راکتور شیشه ای دو جداره به حجم ۲۵۰ ml استفاده شد که از نوع ناپوسته بود و توسط عبور آب از ژاکت دمای آن ثابت نگه داشته شد و برای اندازه گیری دما یک دماسنج دیجیتالی بر روی درب راکتور تعبیه شده است. یکنواختی محلول در طول انجام واکنش با همزن مغناطیسی و مگنت تامین شد. از یک لامپ UV به توان ۶ W و طول موج ۲۵۴ nm در داخل راکتور استفاده شد. سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده در شکل ۱ ارائه شده است.



شکل ۱- سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده

## ۲-۵- طراحی آزمایش ها به روش سطح پاسخ

به منظور تخریب فتوکاتالیستی علف کش بنتازون در راکتور اکسیداسیون پیشرفته از روش سطح پاسخ استفاده شد. در این پژوهش مطابق با جدول ۲، عوامل عملیاتی شامل غلظت بنتازون، غلظت هیدروژن پراکساید و pH اولیه محلول مورد بررسی قرار گرفت. سایر عوامل نظیر دما ( $25 \pm 1^\circ C$ ) و شدت تابش لامپ UV (توان ۶ W و طول موج ۲۵۴ nm) ثابت فرض شدند و با توجه به آزمایش های غربالگری، مقادیر بهینه برای غلظت فتوکاتالیست در محدوده ۱ - ۰/۲۵ g/l و زمان ماند ۳۰ تا ۹۰ دقیقه به ترتیب برابر با ۰/۵ و ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد.

## ۲-۶- روند انجام آزمایش های اکسیداسیون پیشرفته

برای هر آزمایش، pH محلول بنتازون تنظیم و همراه با غلظت نانوفتوکاتالیست (۰/۵ g/l) به محفظه راکتور منتقل شد. pH محلول با استفاده از محلول های رقیق شده هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید، با کمک یک pH سنج (مدل UB-10 ساخت شرکت دنور) تنظیم شد. دمای واکنش با کمک چرخش آب در لوله های خنک کننده تعبیه شده دور راکتور، در دمای  $25 \pm 1^\circ C$  ثابت نگه داشته شد. به منظور جداسازی نانو ذرات فتوکاتالیست در نمونه های سوسپانسیونی از سانتریفوژ (مدل UniCen-Herolab ساخت شرکت هرولب آلمان) در زمان ۱۰ min و سرعت ۵۰۰۰ rpm استفاده شد. سپس غلظت خروجی بنتازون به روش اسپکتروفتومتری با استفاده از منحنی کالیبراسیون در طول موج حداکثر جذب آن (۳۳۵ nm) تعیین شد. بازده تخریب علف کش بنتازون (E) از طریق معادله (۱) محاسبه شد که  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب، غلظت های اولیه و نهایی بنتازون بر حسب mg/l هستند.

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad (1)$$

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- مشخصه یابی فتوکاتالیست

#### ۳-۱-۱- تحلیل XRD

الگوهای XRD ژئولیت طبیعی و فتوکاتالیست سنتز شده در شکل ۲ ارائه شده است. نتایج شکل ۲ نشان داد که الگوی

### ۳-۱-۲- تحلیل XRF

تحلیل‌های XRF زئولیت طبیعی و فتوکاتالیست سنتز شده در جدول ۳ ارائه شده است. نتایج نشان داد که مقدار از پیش محاسبه شده نسبت مولی  $Fe^{3+}$  به  $TiO_2$  برابر ۰/۰۶ با موفقیت به دست آمده و فتوکاتالیستی حاوی ۵۵ درصد وزنی اکسید تیتانیوم سنتز شده است. با تحلیل XRD، پیک مربوط به آهن به طور واضح قابل تشخیص نبوده که به دلیل کم بودن میزان آهن است (Wang et al., 2011). به طوری که ۵۲/۳ درصد وزنی از فتوکاتالیست سنتز شده را آهن تشکیل می‌دهد.

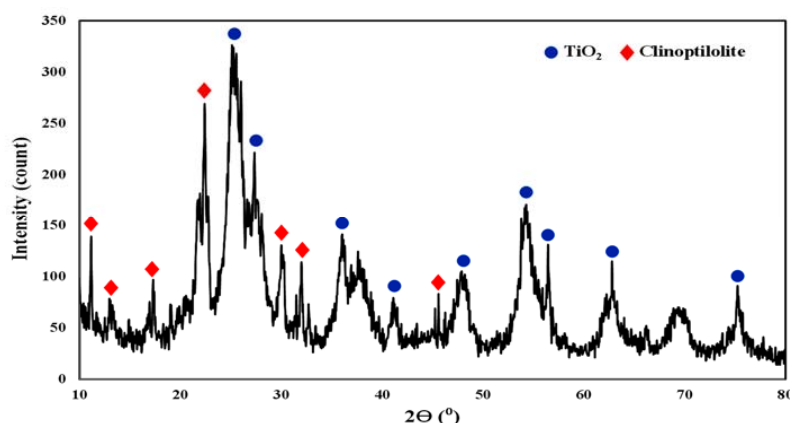
### ۳-۱-۳- تحلیل FT-IR

مطابق با شکل ۳ در طیف FT-IR، پیک‌های مربوط به زئولیت طبیعی در فتوکاتالیست نیز تکرار شده است. در فتوکاتالیست سنتز شده در مقایسه با زئولیت طبیعی، سه پیک اضافه در

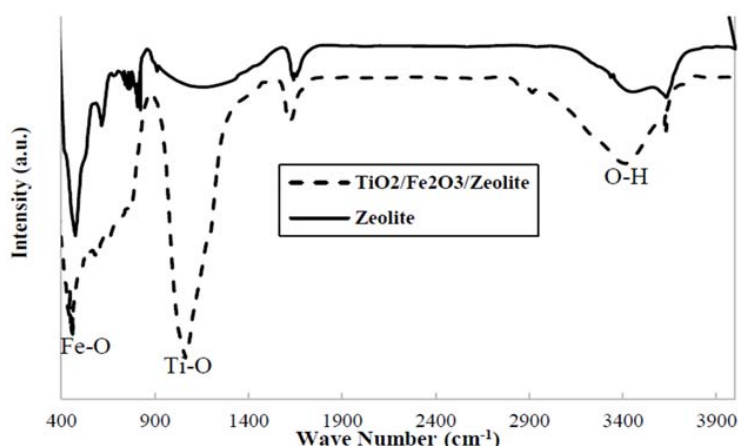
XRD زئولیت طبیعی در  $2\theta = 11/35$  و  $13/01$  و  $22/31$  دارای پیک‌های اصلی است که با پیک‌های مراجع هم‌خوانی دارد (Korkuna et al., 2006). اگرچه به علت تفاوت ساختار زئولیت طبیعی استخراج شده از منابع مختلف، تفاوت‌هایی در الگوی XRD آن‌ها مشاهده می‌شود. پیک‌های  $4/54$  و  $2/27$  و  $8/25 = 2\theta$  در الگوی XRD فتوکاتالیست سنتز شده در شکل ۲ مرتبط با اکسید تیتانیوم قابل مشاهده است. موقعیت پیک‌های اصلی زئولیت طبیعی تقریباً بدون تغییر بوده که بیانگر ساختار زئولیت طبیعی به عنوان پایه‌ی کاتالیست است.

جدول ۲- عوامل و سطوح انتخابی در طراحی آزمایش‌ها

سطوح			عوامل
۴۰	۱۰	۱	غلظت علف کش بنتازون (mg/l)
۱۰۰	۵۰	۲۵	غلظت هیدروژن پراکساید (mg/l)
۱۰	۷	۴	pH اولیه محلول



شکل ۲- آنالیز XRD برای زئولیت طبیعی و فتوکاتالیست سنتز شده



شکل ۳- طیف FT-IR نمونه زئولیت طبیعی و فتوکاتالیست ترکیبی شامل اکسید تیتانیوم و اکسید آهن تثبیت شده



جدول ۳- تحلیل XRF برای ژئولیت طبیعی و فتوکاتالیست سنتز شده

ترکیب	ژئولیت طبیعی (درصد وزنی)	فتوکاتالیست سنتز شده (درصد وزنی)
TiO <sub>2</sub>	۰/۱۹۸	۵۵/۵۰
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱/۴۶	۳/۵۰
SiO <sub>2</sub>	۷۹/۸۰	۳۲/۸۵
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱۱/۵۳	۴/۹۵
Cl	-	۰/۷۵۵
Na <sub>2</sub> O	۱/۹۳	۰/۸۸۳
K <sub>2</sub> O	۱/۸۰	۰/۶۶۹
MgO	۱/۰۴	۰/۴۲۸
CaO	۱/۹۱	۰/۲۷۴
SO <sub>3</sub>	۰/۱۲۰	۰/۱۴۰
CuO	۰/۰۳۷	۰/۰۲۹
SrO	۰/۱۸۰	۰/۰۳۱
Total	۱۰۰	۱۰۰

است. در حدود ۲۰٪ از ذرات فتوکاتالیست دارای قطری معادل با ۱۰-۲۰ nm و کمترین سهم مربوط به ذرات فتوکاتالیست با قطر ۹۰ - ۸۰ nm است.

### ۳-۲- نتایج آزمایش‌های فتوکاتالیستی بنتازون و تحلیل واریانس داده‌ها

در این پژوهش تخریب بنتازون با استفاده از فتوکاتالیست سنتز شده در یک فتوراکتور و با تغییر عواملی نظیر غلظت محلول بنتازون، غلظت هیدروژن پراکساید و pH اولیه محلول در سه سطح مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در جدول ۴ گردآوری شده است. بازده هر یک از واکنش‌های فتوکاتالیستی (میانگین دو تکرار) به‌عنوان پاسخ گزارش شد. برای تجزیه و تحلیل نتایج و بهینه‌سازی شرایط از نرم‌افزار Design Expert version 7.0.0 استفاده شد. در این مدل‌سازی در شرایط بهینه (pH اولیه محلول، غلظت بنتازون و غلظت هیدروژن پراکساید به‌ترتیب برابر با ۱۰ mg/l، ۱۰ mg/l و ۵۰ mg/l) بازده تخریب بنتازون ۹۸٪ حاصل شد و با حداکثر غلظت بنتازون (mg/l) ۴۰) بازده تخریب به ۸۰٪ رسید.

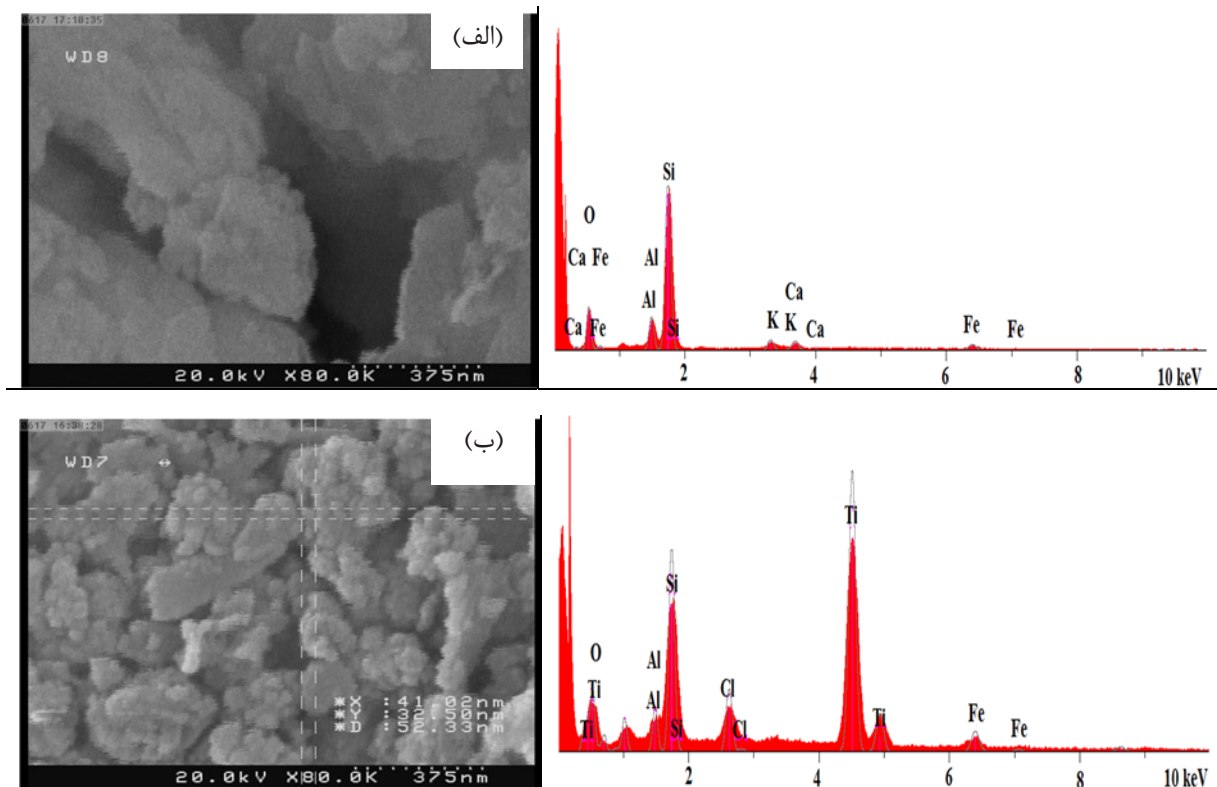
بعد از ثبت نتایج آزمایش‌های تخریب بنتازون در سامانه اکسیداسیون پیشرفته، تحلیل آماری داده‌ها با استفاده از روش تحلیل واریانس صورت گرفت. نتایج تحلیل واریانس داده‌های حاصل از آزمایش در جدول ۵ ارائه شده است. ارزیابی و تحلیل

اعداد موج حدود ۵۶۰، ۱۱۰۰ و ۳۵۰۰ مشاهده می‌شود که به‌ترتیب مربوط به ارتعاش کششی گروه عاملی Fe-O نانو ذرات اکسید آهن (Battisha et al., 2006)، گروه عاملی Ti-O نانو ذرات اکسید تیتانیوم (Kannaiyan et al., 2010) و گروه هیدروکسیل O-H سطحی ذرات اکسید تیتانیوم و اکسید آهن است.

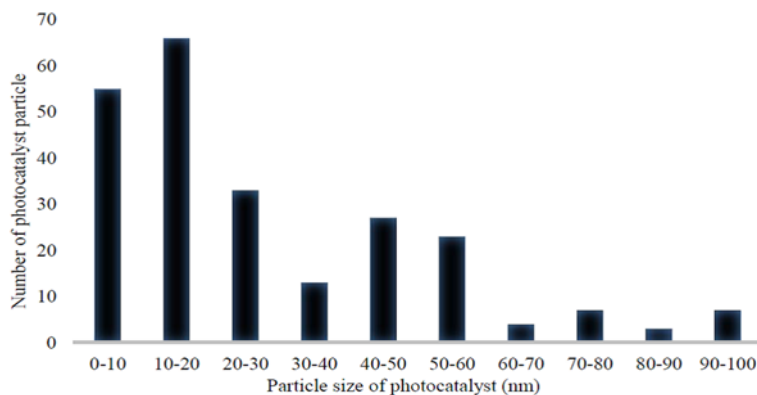
### ۳-۱-۴- تحلیل‌های FE-SEM و EDX

تصاویر FE-SEM و طیف EDX برای ژئولیت طبیعی و فتوکاتالیست سنتز شده با مقیاس ۳۷۵ nm در شکل ۴ ارائه شده است. تصاویر FE-SEM در شکل ۴-الف، سطح صاف ژئولیت طبیعی و شکل ۴-ب، سطح فتوکاتالیست سنتز شده را نشان می‌دهد که حضور نانو ذرات تثبیت شده (TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) قابل ملاحظه است. براساس تصویر تهیه شده، اندازه تقریبی یک نمونه از نانوذرات تثبیت شده برابر با ۵۲ nm است. همچنین نتایج حاصل از طیف EDX، بارگذاری تیتانیوم و آهن (بر فتوکاتالیست سنتز شده) و آلومینیوم و سیلیس (بر ژئولیت طبیعی) را تأیید می‌کند.

قطر ذرات فتوکاتالیست سنتز شده با استفاده از نرم‌افزار ImageJ 1.44p اندازه‌گیری شد که در شکل ۵، نمودار توزیع اندازه ذرات ارائه شده است. مطابق با شکل ۵، توزیع اندازه ذرات فتوکاتالیست سنتز شده در این پژوهش، بین ۱ تا ۱۰۰ nm



شکل ۴- تصاویر FE-SEM و طیف EDX برای: (الف) زئولیت طبیعی و (ب) فتوکاتالیست سنتز شده



شکل ۵- توزیع اندازه ذرات فتوکاتالیست سنتز شده

برهم‌کنشی بین عوامل در این پژوهش وجود ندارد.

۳-۳- مدل استخراجی برای تخریب فتوکاتالیستی بنتازون مدل آماری مرتبه دومی که طراحی Design Expert برای تخریب بنتازون در این پژوهش ارائه می‌دهد، در رابطه (۲) نشان داده شده است.

$$E = +61.67 - 27.75 * A + 4.87 * B + 3.88 * C \quad (2)$$

داده‌ها بر اساس مقدار  $P$  (به‌عنوان شاخص اهمیت عوامل) و مقدار  $F$  (شاخص اولویت تأثیرگذاری عوامل) انجام شد. براساس مبانی روش سطح پاسخ عواملی که  $P$ -value آن‌ها کمتر از ۰/۰۵ باشد، جزء عوامل مؤثر به حساب می‌آیند. از طرفی مقدار  $F$ -value، نشانگر میزان اثر هر عامل است؛ بنابراین مطابق با جدول ۵، غلظت محلول بنتازون، pH اولیه محلول و غلظت هیدروژن پراکساید عوامل مؤثر هستند و به ترتیب بیش‌ترین اثر را بر بازده تخریب فتوکاتالیستی بنتازون دارند. همچنین

جدول ۴- نتایج تخریب فتوکاتالیستی بنتازون به روش سطح پاسخ

شماره آزمایش	pH	غلظت اولیه بنتازون (mg/l)	غلظت هیدروژن پراکساید (mg/l)	بازده تخریب بنتازون (%)
۱	۱۰ ± ۰/۰۱	۱ ± ۰/۰۵	۵۰ ± ۱	۹۱/۵ ± ۰/۲
۲	۷ ± ۰/۰۱	۴۰ ± ۰/۲۰	۱۰۰ ± ۱	۳۹/۱ ± ۰/۱
۳	۴ ± ۰/۰۱	۱ ± ۰/۰۵	۵۰ ± ۱	۸۹/۳ ± ۰/۲
۴	۱۰ ± ۰/۰۱	۴۰ ± ۰/۲۰	۵۰ ± ۱	۴۲/۵ ± ۰/۱
۵	۷ ± ۰/۰۱	۱۰ ± ۰/۰۱	۵۰ ± ۱	۶۲/۶ ± ۰/۲
۶	۷ ± ۰/۰۱	۱۰ ± ۰/۰۱	۵۰ ± ۱	۵۹/۷ ± ۰/۱
۷	۷ ± ۰/۰۱	۱ ± ۰/۰۵	۲۵ ± ۱	۸۳/۴ ± ۰/۳
۸	۱۰ ± ۰/۰۱	۱۰ ± ۰/۰۱	۲۵ ± ۱	۶۴/۱ ± ۰/۱
۹	۱۰ ± ۰/۰۱	۱۰ ± ۰/۰۱	۱۰۰ ± ۱	۷۱/۳ ± ۰/۲
۱۰	۷ ± ۰/۰۱	۱ ± ۰/۰۵	۱۰۰ ± ۱	۹۶/۲ ± ۰/۲
۱۱	۴ ± ۰/۰۱	۱۰ ± ۰/۰۱	۲۵ ± ۱	۵۶/۳ ± ۰/۱
۱۲	۷ ± ۰/۰۱	۱۰ ± ۰/۰۱	۵۰ ± ۱	۶۴/۲ ± ۰/۱
۱۳	۷ ± ۰/۰۱	۴۰ ± ۰/۲۰	۲۵ ± ۱	۳۰/۶ ± ۰/۱
۱۴	۴ ± ۰/۰۱	۴۰ ± ۰/۲۰	۵۰ ± ۱	۲۶/۱ ± ۰/۱
۱۵	۴ ± ۰/۰۱	۱ ± ۰/۰۵	۱۰۰ ± ۱	۵۸/۲ ± ۰/۲

جدول ۵- تحلیل واریانس داده‌ها برای تخریب فتوکاتالیستی بنتازون

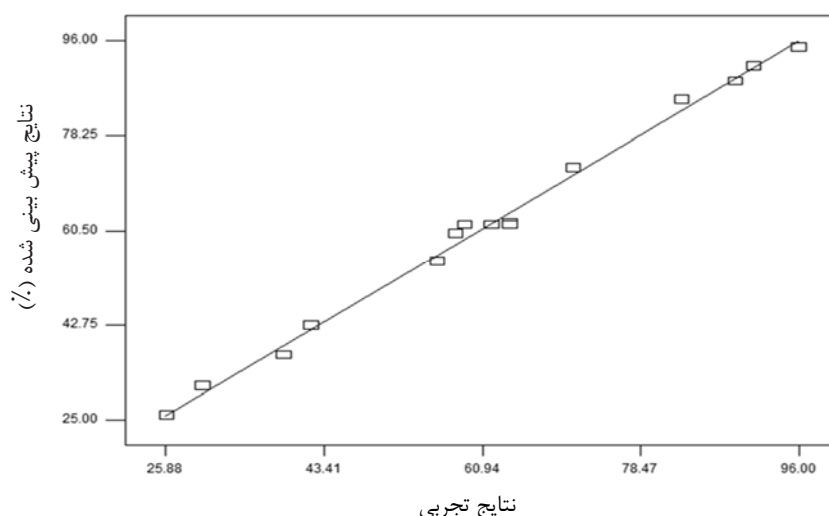
عامل	مجموع مربعات	درجه آزادی	متوسط مربعات	مقدار F	مقدار P
مدل	۶۵۳۰/۵۸	۹	۷۲۵/۶۲	۱۰۲/۴۴	< ۰/۰۰۰۱
غلظت محلول بنتازون	۶۱۶۰/۵۰	۱	۶۱۶۰/۵۰	۸۶۹/۷۲	< ۰/۰۰۰۱
pH اولیه محلول	۱۹۰/۱۲	۱	۱۹۰/۱۲	۲۶/۸۴	< ۰/۰۰۳۵
غلظت هیدروژن پراکساید	۱۲۰/۱۳	۱	۱۲۰/۱۳	۱۶/۹۶	< ۰/۰۰۹۲
غلظت محلول بنتازون × pH	۴۹/۰۰	۱	۴۹/۰۰	۶/۹۲	< ۰/۰۶۶۵
غلظت محلول بنتازون × غلظت هیدروژن پراکساید	۴/۰۰	۱	۴/۰۰	۰/۵۶	< ۰/۴۸۶۲
pH × غلظت هیدروژن پراکساید	۶/۲۵	۱	۶/۲۵	۰/۸۸	< ۰/۳۹۰۷

(شکل ۶). همچنین مقدار  $R^2$  اصلاح شده برابر ۰/۹۸ است که بیانگر دقت برازش مدل است. با انجام آزمایش در شرایط واقعی، بازده تخریب بنتازون با غلظت‌های ۱۰ mg/l و ۴۰ mg/l بنتازون به ترتیب برابر با ۹۷٪ و ۷۸٪ حاصل شد ( $pH = 10$ ) و غلظت هیدروژن پراکساید برابر با ۵۰ mg/l). همچنین داده‌های تجربی در شرایط بهینه فرآیندی نشان داد که غلظت فتوکاتالیست ۰/۵ g/l کارایی مناسب‌تری در تخریب بنتازون (۹۷٪) نسبت به مقادیر ۱/۰۲۵ (۸۷٪) و ۱ g/l (۹۶/۸٪) دارد.

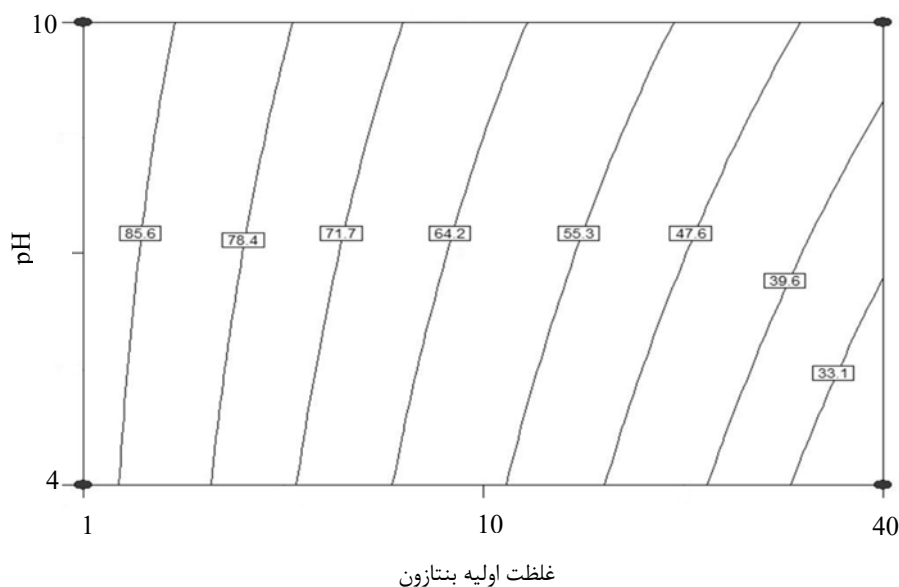
که در آن  $A, B, C$  و  $E$  به ترتیب، غلظت محلول بنتازون،  $pH$ ، اولیه محلول، غلظت هیدروژن پراکساید و بازده تخریب بنتازون هستند

نتایج تجربی و نتایج پیش‌بینی‌شده از مدل برای بازده تخریب بنتازون در شکل ۶ ارائه شده است. برای نشان دادن تطابق خوب بین پاسخ‌های تجربی و پاسخ‌های پیش‌بینی‌شده توسط مدل، از معیار  $R^2$  استفاده می‌شود که مقدار این متغیر بین صفر تا یک است. مقدار  $R^2$  در مدل این پژوهش ۰/۹۹ است که نشان از تطابق خوب داده‌های تجربی با داده‌های پیش‌بینی‌شده از مدل دارد





شکل ۶- نتایج تجربی (مربع‌ها) و نتایج پیش‌بینی‌شده از مدل (خط تیره) برای تخریب فتوکاتالیستی بنتازون



شکل ۷- بازده تخریب فتوکاتالیستی بنتازون برحسب تغییرات غلظت اولیه بنتازون و pH

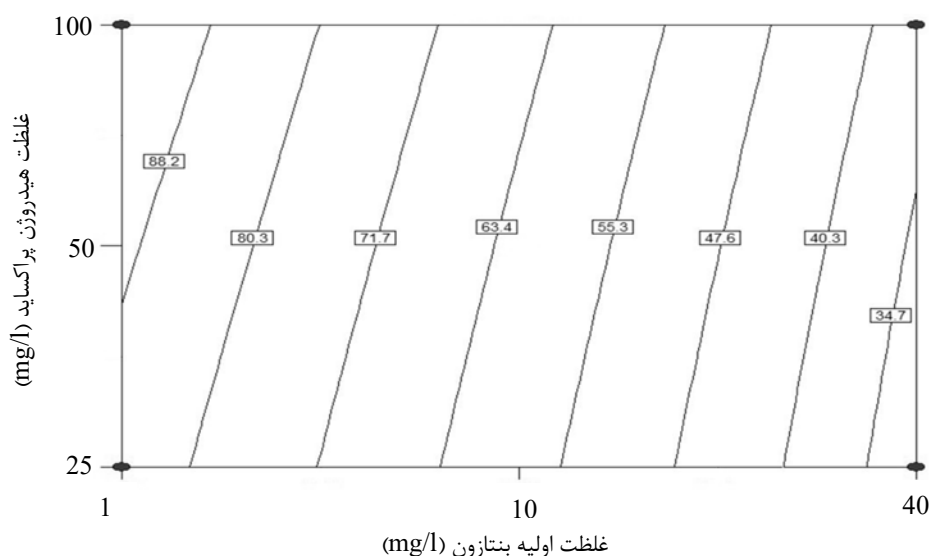
مولکول‌های بنتازون در سطح فتوکاتالیست افزایش می‌یابد که می‌تواند در کاهش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل مؤثر باشد. نتایج این پژوهش با یافته‌های (Pourata و Seck et al., 2012) و (2009) et al. مطابقت دارد.

### ۳-۵- تأثیر pH بر تخریب فتوکاتالیستی بنتازون

همان‌طور که از شکل ۷ مشاهده می‌شود در pH بالا (10) = pH، تخریب بنتازون به ۹۶٪ می‌رسد. به‌طور کلی با افزایش pH در غلظت ثابت بنتازون، میزان تخریب بنتازون افزایش می‌یابد. pH محلول در این پژوهش از عوامل مهم و تأثیرگذار

### ۳-۴- تأثیر غلظت اولیه علف‌کش بنتازون بر تخریب فتوکاتالیستی بنتازون

شکل ۷ نمودار خطوط هم‌تراز بازده واکنش را برحسب تغییرات غلظت اولیه بنتازون و pH اولیه محلول نشان می‌دهد. مطابق شکل ۷، بیش‌ترین بازده تخریب بنتازون در غلظت‌های پایین محلول بنتازون (1 mg/l) صورت می‌گیرد. علت این امر می‌تواند تولید ذرات حد واسط به‌دلیل افزایش غلظت بنتازون و اشغال سایت‌های فعال فتوکاتالیست توسط این ذرات باشد (Seck et al., 2012). با افزایش غلظت بنتازون، تعداد جذب



شکل ۸- بازده تخریب فتوکاتالیستی بنتازون برحسب تغییرات غلظت اولیه بنتازون و غلظت هیدروژن پراکساید

#### ۴- نتیجه گیری

این پژوهش نشان داد که فتوکاتالیست ترکیبی اکسید تیتانیوم و اکسید آهن بر پایه زئولیت طبیعی ایرانی (کلینوپتیلولایت) می تواند به عنوان روشی کارآمد برای تخریب بنتازون از فاضلاب های کشاورزی و منابع آبی مورد استفاده قرار گیرد. تحلیل نتایج با استفاده از نرم افزارهای آماری بر اساس روش سطح پاسخ بیانگر این است که افزایش غلظت هیدروژن پراکساید و pH محلول، بازده تخریب بنتازون را افزایش می دهد در حالی که با افزایش غلظت آلاینده، بازدهی تخریب کاهش می یابد.

#### ۵- سپاسگزاری

این مقاله با همکاری و حمایت پژوهشکده محیط زیست دانشگاه اصفهان اجرا شده است. نویسندگان این مقاله بدین وسیله مراتب تقدیر و سپاسگزاری خود را اعلام می نمایند.

#### ۶- مراجع

Ahmad, R., Ahmad, Z., Khan, A.U., Mastoi, N.R., Aslam, M., and Kim, J., (2016), "Photocatalytic sys-

است (مطابق با مقادیر  $F$  و  $P$  در جدول ۵). pH محلول تأثیر مهمی بر فتولیز هیدروژن پراکساید دارد، به طوری که مقدار فتولیز هیدروژن پراکساید در pH بالا (pH = ۱۰) افزایش می یابد. این امر می تواند به علت ضریب جذب مولی بالاتر آنیون پراکساید ( $\text{HO}_2^-$ ) در ۲۵۴ nm ( $240 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) و در اثر جذب قسمت بار مثبت سطح فتوکاتالیست  $\text{TiO}_2$  توسط قسمت بار منفی مولکول های بنتازون باشد (Mir et al., 2014). نتایج حاصل با پژوهش Beltran-Heredia هم خوانی دارد (Beltran-Heredia, 1996).

#### ۳-۶- تأثیر غلظت هیدروژن پراکساید بر تخریب فتوکاتالیستی بنتازون

نمودار خطوط هم تراز بازده واکنش برحسب تغییرات غلظت اولیه بنتازون و غلظت هیدروژن پراکساید در شکل ۸ ارائه شده است. رابطه مستقیم pH و غلظت هیدروژن پراکساید با بازده تخریب بنتازون در شکل ۸ مشاهده می شود. با افزایش غلظت هیدروژن پراکساید، مقدار تولید رادیکال های هیدروکسیل در اثر هیدرولیز مستقیم هیدروژن پراکساید افزایش می یابد که منجر به تخریب بیشتر بنتازون می شود (Chen and Liu, 2007). نتایج حاصل با یافته های (Kruithof et al., 2003) و (Seck et al., 2012) مطابقت دارد.

- catalysis of a herbicide (Bentazon)", *Desalination and Water Treatment*, 57, 13632-13644.
- Heijman, S.G.J. and Hopman, R., (1999), "Activated carbon filtration in drinking water production: model prediction and new concepts", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 151, 303-310.
- Homem, V., and Santos, L., (2011), "Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review", *Journal of Environmental Management*, 92, 2304-2347.
- Jonidi-Jafari, A., Shirzad-Siboni, M., Yang, J.-K., Naimi-Joubani, M., and Farrokhi, M., (2015), "Photocatalytic degradation of diazinon with illuminated ZnO-TiO<sub>2</sub> composite", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 50, 100-107.
- Kannaiyan, D., Kochuveedu, S.T., Jang, Y.H., Jang, Y.J., Lee, J.Y., Lee, J., Lee, J., Kim, J., and Kim, D.H., (2010), "Enhanced photophysical properties of nanopatterned titania nanodots/nanowires upon hybridization with silica via block copolymer templated sol-gel process", *Polymers*, 2, 490.
- Kaur, T., Toor, A.P., and Wanchoo, R.K., (2015), "UV-assisted degradation of propiconazole in a TiO<sub>2</sub> aqueous suspension: identification of transformation products and the reaction pathway using GC/MS", *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 95, 494-507.
- Korkuna, O., Lebeda, R., Skubiszewska-Zie'ba, J., Vrublevs'ka, T., Gun'ko, V.M., and Ryczkowski, J., (2006), "Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite", *Microporous and Mesoporous Materials*, 87, 243-254.
- Kruithof, J.C., Kamp, P.C., Lute, N.W., Belosevic, M., and Williams, G., (2003), "Implementation of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment for inactivation of microorganisms and pesticide control", *2<sup>nd</sup> International Congress on Ultraviolet Technologies*, Vienna, Austria.
- Mahamuni, N.N., and Adewuyi, Y.G., (2010), "Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation", *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 990-1003.
- Mir, N.A., Haque, M.M., Khan, A., Muneer, M., and Vijayalakshmi, S., (2014) "Photocatalytic degradation of herbicide Bentazone in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub>: Mineralization, identification of intermediates and reaction pathways", *Environmental Technology*, 35, 407-415.
- Mukherjee, S., Tappe, W., Weihermueller, L., Hofmann, D., Köppchen, S., Laabs, V., Schroeder, T., Vereecken, H., and Burauel, P., (2016), "Dissipation of bentazone, pyrimethanil and boscalid in biochar
- tems as an advanced environmental remediation: Recent developments, limitations and new avenues for applications", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 4143-4164.
- Arimi, A., Farhadian, M., Solaimany Nazar, A.R., and Homayoonfal, M., (2016), "Assessment of operating parameters for photocatalytic degradation of a textile dye by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/clinoptilolite nanocatalyst using Taguchi experimental design", *Research on Chemical Intermediates*, 42, 4021-4040.
- Ayranci, E., and Hoda, N., (2004), "Adsorption of bentazon and propanil from aqueous solutions at the high area activated carbon-cloth", *Chemosphere*, 57, 755-762.
- Battisha, I.K., Afify, H.H., and Ibrahim, M., (2006), "Synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentrations and sintering temperature on FTIR and magnetic susceptibility measured from 4 to 300K of monolith silica gel prepared by sol-gel technique", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 306, 211-217.
- Beltran-Heredia, J., (1996), "Photolytic decomposition of bentazone", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 66(2), 206-212.
- Chen, S., and Liu, Y., (2007), "Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO<sub>2</sub> photocatalyst", *Chemosphere*, 67, 1010-1017.
- Davari, N., Farhadian, M., Solaimany Nazar, A.R., and Homayoonfal, M., (2017), "Metronidazole degradation from contaminated water using TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/clinoptilolite nanophotocatalyst", *Iranian Chemical Engineering Journal*, 15, 51, (In Persian).
- De, A., Bose, R., Kumar, A., and Mozumdar, S., (2014), Chapter 2: Worldwide Pesticide Use. *Targeted Delivery of Pesticides Using Biodegradable Polymeric Nanoparticles*, Chapter 2: Worldwide pesticide use, Springer Briefs in Molecular Science.
- Esmaili, Z., Cheshmberah, F., Solaimany Nazar, A.R., and Farhadian, M., (2017), "Treatment of florfenicol of synthetic trout fish farm wastewater through nanofiltration and photocatalyst oxidation", *Environmental Technology*, 38, 2040-2047.
- Fadaei, A., Dehghani, M.H., Nasseri, S., Mahvi, A.H., Rastkari, N., and Shayeghi, M., (2012), "Organophosphorous pesticides in surface water of Iran", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 88, 867-869.
- Faramarzpour, M., Vossoughi, M., and Borghei, M., (2009), "Photocatalytic degradation of furfural by titania nanoparticles in a floating-bed photoreactor", *Chemical Engineering Journal*, 146, 79-85.
- Gholami, M., Shirzad-Siboni, M., Farzadkia, M., and Yang, J.-K., (2016) "Synthesis, characterization, and application of ZnO/TiO<sub>2</sub> nanocomposite for photo-

- and digestate based soil mixtures for biopurification systems”, *Science of The Total Environment*, 544, 192-202.
- Njoku, V.O., Islam, M.A., Asif, M., and Hameed, B.H., (2014), “Utilization of sky fruit husk agricultural waste to produce high quality activated carbon for the herbicide bentazon adsorption”, *Chemical Engineering Journal*, 251, 183-191.
- Pourata, R., Khataee, A.R., Aber, S., and Daneshvar, N., (2009), “Removal of the herbicide Bentazon from contaminated water in the presence of synthesized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powders under irradiation of UV-C light”, *Desalination*, 249, 301-307.
- Seck, E.I., Doña-Rodríguez, J.M., Fernández-Rodríguez, C., González-Díaz, O.M., Araña, J., and Pérez-Peña, J., (2012), “Photocatalytical removal of bentazon using commercial and sol-gel synthesized nanocrystalline TiO<sub>2</sub>: Operational parameters optimization and toxicity studies”, *Chemical Engineering Journal*, 203, 52-62.
- Wang, C., Shi, H., and Li, Y., (2011) “Synthesis and characteristics of natural zeolite supported Fe<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> photocatalysts”, *Applied Surface Science*, 257, 6873-6877.
- Wei, X., Gao, N., Li, C., Deng, Y., Zhou, S., and Li, L., (2016), “Zero-valent iron (ZVI) activation of persulfate (PS) for oxidation of bentazon in water”, *Chemical Engineering Journal*, 285, 660-670.
- Yalçın, Y., Kılıç, M., and Çınar, Z., (2010), “Fe<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub>: A combined experimental and computational approach to the evaluation of visible light activity”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 99, 469-477.
- Zazouli, M.A., Ghanbari, F., Yousefi, M., and Madhi-Bidgoli, S., (2017), “Photocatalytic degradation of food dye by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> nanoparticles in presence of peroxymonosulfate: The effect of UV sources”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 2459-2468.