



## مقاله پژوهشی

## بررسی کارایی فرآیند اکسیداسیون فتوشیمیایی بر پایه پراکسید هیدروژن (UV/HP) در حذف سم پاراکوات از محیط‌های آبی

مجید کرمانی<sup>۱</sup>، سیده نسترن اسدزاده<sup>۲,۳\*</sup>، مهدی فرزادکیا<sup>۴</sup>، میترا غلامی<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران  
<sup>۲</sup> دانشجوی دکتری تخصصی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بجنورد، بجنورد، ایران  
<sup>۳</sup> گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران  
<sup>۴</sup> استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران  
\* نویسنده مسئول: سیده نسترن اسدزاده، دانشجوی دکتری تخصصی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بجنورد، بجنورد، ایران و گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران. ایمیل: snasadzadeh3@gmail.com

DOI: 10.29252/nkjmd-010016

## چکیده

**مقدمه:** حدود ۴۰ درصد از تولیدات آفت کش ها در جهان مربوط به علف کش ها می‌باشد. علف کش ها یکی از مهمترین آلودگی اکوسیستم‌های آبی می‌باشد. پاراکوات علف کشی از دسته بی پیریل، غیرانتخابی و حلال در محلول‌های آبی است. هدف از این مطالعه بررسی کارایی میزان تجزیه پذیری علف‌کش پاراکوات با استفاده از فرایند UV/HP است. **روش کار:** در مطالعه حاضر اثر متغیرها شامل غلظت اولیه سم، زمان تماس، pH، غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> بر روی حذف پاراکوات در مقیاس آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت. غلظت پاراکوات باقی مانده با استفاده از دستگاه HPLC اندازه‌گیری شد. میزان معدنی‌سازی در شرایط بهینه از طریق سنجش میزان حذف TOC طبق روش B 5310 استاندارد متد اندازه‌گیری شد.

**یافته‌ها:** در این مطالعه، بازده بهینه حذف پاراکوات توسط فرایند UV/HP در غلظت پراکسید هیدروژن ۳۳ میلی مولار، pH = ۵ و غلظت اولیه پاراکوات ۲۵ میلی گرم بر لیتر در زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه ۸۷/۷۵ درصد به دست آمد. علاوه بر این در شرایط بهینه ۷۷/۲۹ درصد از کل کربن آلی حذف شد. داده‌ها از مدل سینتیکی درجه اول تبعیت داشتند. **نتیجه‌گیری:** با توجه به افزایش استفاده از اشعه فرابنفش در فرایندهای تصفیه آب و بازده قابل قبول فرایند UV/HP برای حذف آلاینده پاراکوات، پس از آنالیزهای سود-هزینه، استفاده از این روش برای حذف پاراکوات قابل پیشنهاد است. فرایندهای (UV/HP) با در نظر داشتن اهداف تصفیه و استانداردهای موجود جهت تخلیه پساب، می‌توانند به عنوان پس تصفیه و یا تصفیه نهایی پساب به کار گرفته شوند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۵/۲۸

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۲/۲۰

## واژگان کلیدی:

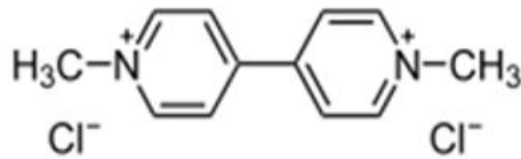
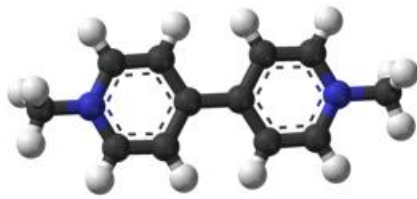
آفت‌کش  
پاراکوات  
اکسیداسیون پیشرفته  
(UV/HP)

تمامی حقوق نشر برای دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی محفوظ است.

## مقدمه

اکوسیستم آبی می‌شود [۴]. تصویر ۱ ساختار مولکولی و جدول ۱ خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن را نشان می‌دهد [۱، ۲]. ماده پاراکوات علف کشی غیر انتخابی و غیر محلول در حلال‌های آلی است، که اغلب به منظور کنترل علف‌های خشکی زی و آبی از آن استفاده می‌شود [۵-۷]. این ماده برای انسان و حیوانات بسیار سمی بوده و گزارش‌های زیادی در خصوص بیماری ریوی و تنفسی یا مرگ پس از تماس با این ماده وجود دارد [۸]. افزایش اکسیدان ها در بدن منجر به ابتلاء به بیماری‌هایی مانند بیماری‌های سیستم اعصاب، پیری، سرطان، بیماری‌های قلبی عروقی، نقص سیستم ایمنی، عملکرد غیرطبیعی مغز، کاتاراکت و دیابت می‌شود [۹-۱۲]

یکی از عوامل مهم آلودگی اکوسیستم‌های آبی سموم کشاورزی هستند، که برای مقابله با آفات، گیاهان هرز و بیماری‌های کشاورزی استفاده می‌شوند و دارای اثرات سوئی بر محیط هستند [۱]. این آفت کش ها در عرض چند هفته پس از استفاده در فعالیتهای کشاورزی از طریق روان آب‌های سطحی و زهکشی زیر سطحی، وارد اکوسیستم‌های آبی می‌شوند [۲]. حدود ۴۰٪ از تولیدات آفت کش ها در جهان مربوط به علف کش ها می‌باشد [۳]. پاراکوات (متیل ویولوژن دی کلراید) علف کش مورد استفاده در مناطق گرمسیری برای نابودی علف‌های هرز است و بعد از استفاده وارد



تصویر ۱: ساختار مولکولی پاراکوات

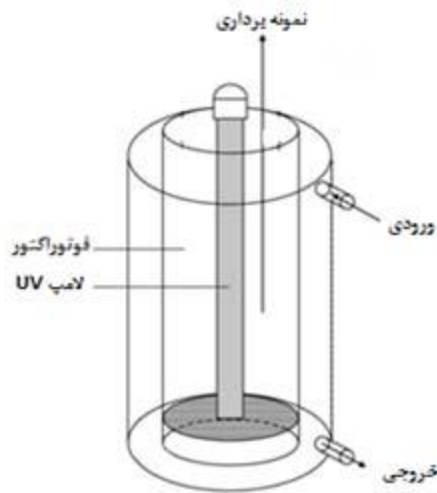
جدول ۱: مشخصات فیزیکی و شیمیایی پاراکوات در شرایط استاندارد (۲۵ °C و ۱۰۰ kPa)

نوع رنگ	درصد
نام عمومی	پاراکوات دی کلراید
نام شیمیایی	۱-۱ دی متیل ۴-۴ بی پیریدینیوم دی کلراید
کلاس و گروه	علف کش و بی پیریدیل
فرمول شیمیایی	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
وزن مولکولی	۲۵۷/۲ g/mol
ظاهر	رنگ سفید با ته رنگ خاکستری یا زرد، جامد، بدون بو، جاذب رطوبت
حلالیت در آب در دمای 20°C	۶۱۸g/L
حد مجاز در آب آشامیدنی (U.S. EPA)	۰/۰۰۳۶۶µg/L
pH(شکل مایع پاراکوات)	۶/۵-۷/۵

فتوکاتالیستی هموژنیک با فنتون، فتوکاتالیستی هتروژنیک با مواد نیمه هادی مانند دی اکسید تیتانیوم و سونولیز تحت تابش امواج اولتراسوند. فرایند فتولیز فرایندی است که طی آن فوتون‌ها بوسیله ترکیبات جذب می‌شوند و انرژی آزاد شده صرف پیشبرد فرایندهای اکسیداسیون و احیا می‌شود. پرتو فرابنفش بخشی از پرتو الکترومغناطیسی است که محدوده طول موج آن ۴۰۰-۱۰۰۰ نانومتر می‌باشد و یکی از ویژگی‌های اصلی پرتو فرابنفش این است که فوتون‌های مربوط به طول موج این پرتو دارای انرژی کافی برای ایجاد حالت الکترونیکی برانگیخته در اکثر اتم‌ها یا مولکول‌ها می‌باشند. حالت برانگیخته معمولاً ناپایدار بوده و در برگشت به حالت کم انرژی تر انرژی آزاد شده می‌تواند موجب پیشبرد واکنش‌های شیمیایی گردد [۲۱، ۲۲]. استفاده از اشعه فرابنفش به همراه یک ماده اکسیدکننده مناسب مانند H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> روش مناسبی در حذف آلاینده‌های آلی مقاوم در برابر تجزیه بیولوژیکی مانند علف کش ها است. جذب فوتون توسط مولکول H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، آن را به دو رادیکال هیدروکسیل تفکیک می‌کند. این رادیکال‌ها از طریق گرفتن هیدروژن قادرند به مولکول‌های آلی حمله کرده و تحت شرایط عملیاتی مناسب می‌توانند محصولات نهایی آب و دی اکسیدکربن و اکسیدهای معدنی را تولید نمایند [۲۳]. با توجه به اینکه کشور ایران یکی از کشورهای دارای استفاده زیاد از علف کشها می‌باشد و با توجه به خصوصیات مذکور این اکسیدان‌ها، استفاده از آن می‌تواند در آب آلوده به سموم علف کش مناسب باشد. در خصوص کارایی پراکسید هیدروژن در حذف سم به طور اختصاصی تحقیقات کمی در سطح جهانی و ایران صورت گرفته، به دلیل مصرف گسترده این علف‌کش در شهرهای مختلف ایران و آلودگی احتمالی آبهای سطحی و زیرزمینی و همچنین به دلیل عدم

علف کش پاراکوات در مناطق مختلف ایران در شرایط آب و هوایی متفاوت و فعالیت‌های کشاورزی مختلف استفاده می‌گردد و میزان پیشنهادی آن برای مزارع نیشکر ۳ لیتر در هکتار می‌باشد [۴]. سمیت پاراکوات در ارتباط با سیستم اکسیداسیون و احیاء میتوکندری است. پاراکوات اثر علف کشی خود را دخالت در سیستم انتقال الکترون داخل سلولی و مهار تبدیل NADP به NADPH در طی فتوسنتز اعمال می‌کند و باعث ایجاد سوپراکسید و رادیکال‌های آن می‌شود که به طور خطرناکی برای سلول‌ها سمی است [۱۳-۱۷]. پاراکوات در انسان پس از جذب از راه خوراکی به دلیل حجم توزیع بالا، در تمام ارگان‌های مهم بدن و به ویژه در ریه‌ها (بیش از ۱۰ برابر پلاسما) به عنوان عضو انتخابی تجمع می‌یابد. به طوری که در موارد مسمومیت شدید مرگ در اثر نارسایی تنفسی به دلیل آدم ریه‌ها و فیبروز حادث می‌گردد [۱۸-۲۰]. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، یکی از موثرترین و کارآمدترین فناوری برای تجزیه و حذف آلاینده‌های آلی خطرناک، مقاوم و غیرقابل تجزیه بیولوژیکی از محیط‌های آبی می‌باشند و در طول چند دهه گذشته در سطح وسیعی مورد استفاده قرار گرفته‌اند و جایگاه مهمی را در تصفیه آب و فاضلاب کسب کرده‌اند. مکانیسم اصلی این فرایند بر اساس تولید رادیکال هیدروکسیل بوده که یک عامل اکسیدکننده بسیار قوی و کارآمد می‌باشد و تقریباً توانایی اکسیداسیون اکثر ترکیبات آلی را به سرعت و غیرگزینشی به دی اکسیدکربن، آب و اسیدهای آلی دارد. به طور کلی معمولی‌ترین فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته که در حذف آلاینده‌های آلی به کار رفته‌اند و عمدتاً در مقیاس آزمایشگاهی و پایلوت مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند عبارتند از: فتولیز تحت تابش فرابنفش، ترکیبی از هیدروژن پراکسید، ازن و تابش اشعه فرابنفش،

سنجش قرار گرفت. برای تعیین کاهش راندمان به واسطه حضور بدام انداز رادیکال هیدروکسیل از ترت بوتانول و متانول استفاده شد. همچنین داده‌های حاصل از آزمایشات با سینتیک درجه صفر، درجه یک و درجه دو مورد بررسی قرار گرفت. جهت همگن نگه داشتن محلول از یک همزن مکانیکی مدل Heidolph Promax 2020 در طول زمان واکنش استفاده شد.



تصویر ۲: طرح ساده راکتور مورد استفاده در این مطالعه

جدول ۲: شرایط و تنظیمات HPLC طبق روش EPA

فاز متحرک
<b>A</b>
یک لیتر آب دیونیزه
13.5 mL H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
10.3 mL C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N
3 g C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NaO <sub>3</sub> S
<b>B</b>
MeOH
برنامه شوی
0-10min, A: 100%, B: 0%;
10.1 – 11 min, A:
% , B: 50%;
11.1 – 15 min, A: 100%, B: 0%
طول موج دکتور
259 nm

### یافته‌ها

#### تأثیر غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن

به منظور بررسی تأثیر غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن، این ماده در غلظت‌های ۵۰ و ۳۳،۲۵،۱۷،۱۰، ۳ میلی مولار به محلول باغلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر در pH طبیعی افزوده شد. افزایش غلظت پراکسید هیدروژن باعث افزایش راندمان فرایند فتولیز می‌شود اما این افزایش تا حد معینی می‌باشد بنابراین مقدار بهینه پراکسید هیدروژن در فرایند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> برای محلول فوق ۳۳ میلی مولار می‌باشد. در این مطالعه برای فرایند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در تصویر ۳ مشخص است که با

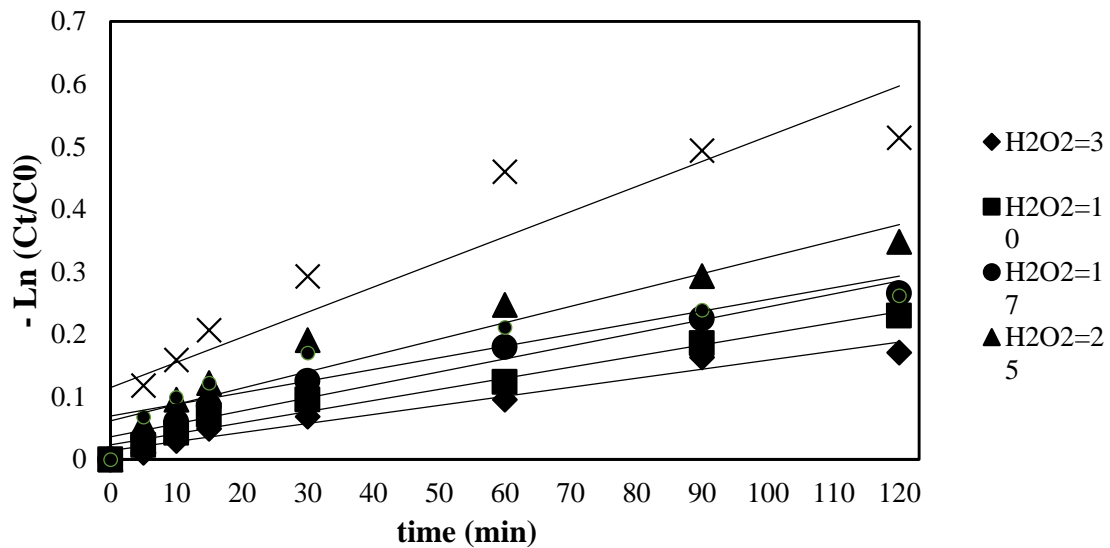
وجود تحقیقات متمرکز در دنیا و کشورمان در خصوص حذف این سم بنابراین در این مطالعه کارایی حذف پاراکوات با استفاده از فرآیند اکسیداسیون فتوشیمیایی بر پایه پراکسید هیدروژن (UV/HP) مورد بررسی قرار گرفت.

### روش کار

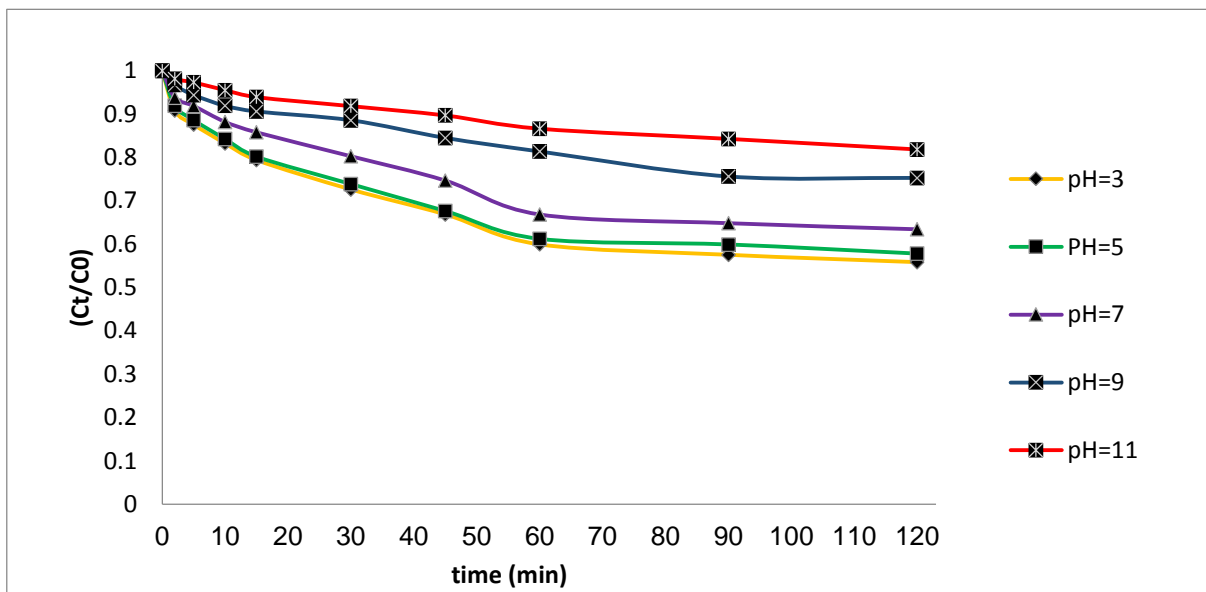
پژوهش حاضر از نوع تحلیلی- مداخله‌ای بوده که در آزمایشگاه پایلوت، گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران به صورت مقطعی در سال ۹۶-۱۳۹۵ انجام شد. اثر پارامترهایی مانند غلظت پراکسید هیدروژن، pH، غلظت اولیه پاراکوات و زمان تماس بر کارایی حذف مورد بررسی قرار گرفت. همچنین داده‌های حاصل از آزمایش با سینتیک درجه صفر، درجه یک، درجه دو مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه جهت سنجش غلظت پاراکوات از دستگاه کروماتو گرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) مدل Cecil CE4100 ساخت کشور انگلستان مجهز به ستون C 18 طول موج ۲۵۹ نانومتر در دمای اتاق مطابق روش استاندارد EPA 549.2 A استفاده گردید (جدول ۲) [24]. برای تعیین pH محلول‌ها از pH متر مدل HACH-HQ-USA و برای تعیین میزان حذف کربن آلی از دستگاه اندازه گیری و سنجش TOC سنج مدل Multi N/C3100 ساخت کشور آلمان استفاده شد [25]. تمام دستگاه‌های مورد استفاده قبل از انجام آزمایشات، مطابق کاتالوگ مربوطه، کالیبره شدند.

برای انجام این پژوهش، یک دستگاه راکتور استوانه شکل حاوی یک عدد لامپ UV-C با قدرت ۱۶ وات، از جنس استیل با حجم کلی یک لیتر طراحی و مورد استفاده قرار گرفت [26] (تصویر ۲). جهت تهیه منحنی کالیبراسیون ابتدا محلول با غلظت‌های مورد نظر در آزمایش (۲۵، ۱۰، ۵، ۱ و ۰ میلی گرم در لیتر) تهیه و در طول موج ۲۵۹ نانومتر به دستگاه تزریق می‌گردد تا از طریق محاسبه سطح زیر منحنی پیک‌های حاصله، اقدام به رسم منحنی جهت محاسبه غلظت‌های مجهول نمود. با استفاده از روش one factor at the time حجم نمونه‌ها تعیین و آزمایشات برای افزایش صحت با دو بار تکرار انجام شد. قبل از انجام آزمایشات محلول استاندارد (استوک) پاراکوات سم مورد مطالعه mg/L ۱۰۰۰ با استفاده از حل کردن ۱/۹ میلی لیتر سم ۴۲ درصد در ۱ لیتر آب مقطر یون زدایی تهیه شد و غلظت‌های مورد نظر در آزمایش (۲۵، ۱۰، ۵، ۱ و ۰ میلی گرم در لیتر) به حجم ۷۰۰ میلی لیتر تهیه شد و پس از تنظیم pH محلول در مقادیر مورد نظر (۹، ۷، ۵، ۳ و ۱) به وسیله اسیدسولفوریک و سود ۰/۱ نرمال به راکتور انتقال یافت. دوزهای اکسیدان استفاده شده در آزمایش، مقادیر ۳، ۱۰، ۱۷، ۲۵، ۳۳ و ۵۰ میلی مولار بود. نمونه در فاصله‌های زمانی ۰،۵، ۱، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ دقیقه از راکتور برداشته و توسط دستگاه HPLC اندازه گیری شده و میزان غلظت باقی مانده پاراکوات در نمونه با استفاده از بهترین خط بدست آمده از منحنی استاندارد آلاینده مشخص گردید. میزان حذف TOC نیز جهت تعیین میزان معدنی سازی طبق روش شماره B ۵۳۱۰ کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب توسط آنالیز کننده کربن آلی Multi N/C3100 مورد

افزایش زمان تماس بازده حذف آلاینده در همه غلظت‌های پراکسید هیدروژن افزایش یافته است.



تصویر ۳: تأثیر غلظت اولیه پراکسید هیدروژن در بازده حذف پاراکوات (غلظت PQ = ۲۰۰ mg/l و pH طبیعی، زمان واکنش = ۱۲۰ دقیقه) در فرایند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



تصویر ۴: تأثیر pH اسیدی، خنثی و بازی در بازده حذف پاراکوات (غلظت PQ = ۲۰۰ mg/l و غلظت پراکسید هیدروژن بهینه = ۳۳ mM، زمان واکنش = ۱۲۰ دقیقه) در فرایند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

استفاده از سود و اسید سولفوریک ۰/۱ نرمال تنظیم شد. تغییرات راندمان حذف پاراکوات به عنوان تابعی از pH محلول در تصویر ۴ آورده شده است که طبق این نمودار با کاهش pH راندمان حذف پاراکوات افزایش می‌یابد به نحوی که در محیط اسیدی (pH = ۳) دارای

### تأثیر pH

به منظور بررسی اثر pH بر روی راندمان حذف پاراکوات، محلول ۲۰۰ میلی گرم در لیتر سم و غلظت بهینه پراکسید هیدروژن (۳۳ میلی مولار) با pH های متفاوت (۱۱ و ۹، ۷، ۵، ۳) تماس داده شد. pH با

دقیقه تماس داده شد. با توجه به تصویر ۵ مشاهده می‌گردد که با افزایش غلظت سم و ثابت ماندن مقدار و سایر شرایط، میزان حذف سم به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد.

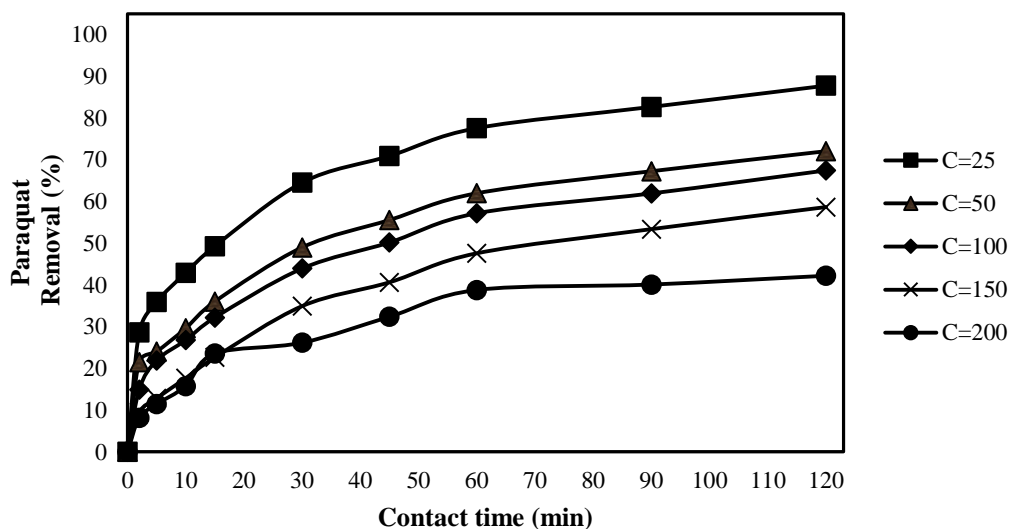
### بررسی سینتیک تجزیه پاراکوات

مدل‌های سینتیکی درجه صفر، درجه اول، درجه اول کاذب، درجه دوم و درجه دوم کاذب (فرم‌های خطی نوع ۱ تا ۴) بررسی شد که نتیجه حاصل از آن در تصویر ۶ ارائه شده است. سینتیک تجزیه پاراکوات از سینتیک درجه یک پیروی کرده و ثابت سرعت واکنش در شرایط بهینه  $0.148 \text{ min}^{-1}$  می‌باشد (تصویر ۶).

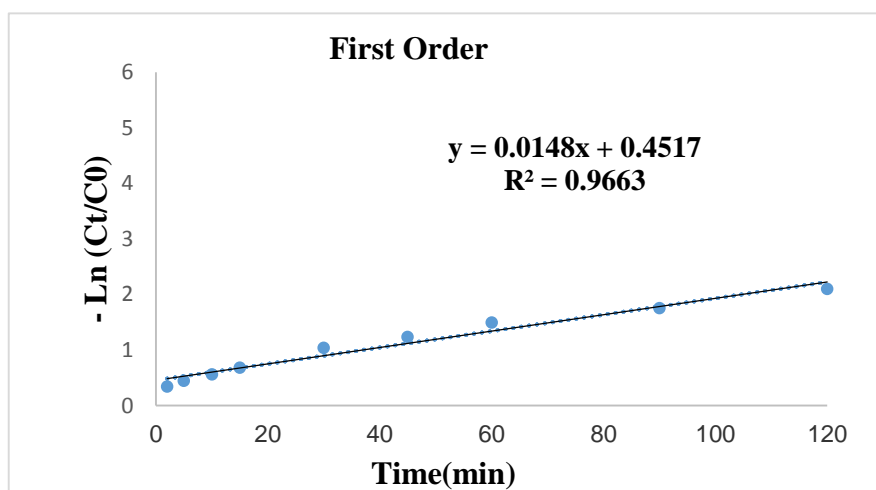
بیشترین راندمان حذف می‌باشد. نتایج در ۳ و ۵ pH نشان دهنده این مطلب بود که در ۵ pH بسیار نزدیک ۳ pH است. به همین دلیل در فرآیند  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  به منظور صرفه جویی در مصرف موادشیمیایی برای اسیدی کردن محیط واکنش، ۵ pH به عنوان بهینه انتخاب شد.

### بررسی تأثیر غلظت اولیه پاراکوات

به منظور بررسی غلظت اولیه پاراکوات بر روی راندمان حذف، غلظت‌های متفاوتی از پاراکوات در محدوده ۲۵ تا ۲۰۰ میلی گرم در لیتر در شرایط بهینه پراکسید هیدروژن و pH و زمان تابش ۱۲۰



تصویر ۵: تغییرات کارایی حذف پاراکوات نسبت به تغییرات غلظت اولیه آن در شرایط بهینه (۵ pH,  $\text{H}_2\text{O}_2 = 33 \text{ mM}$ , زمان واکنش ۱۲۰ min)



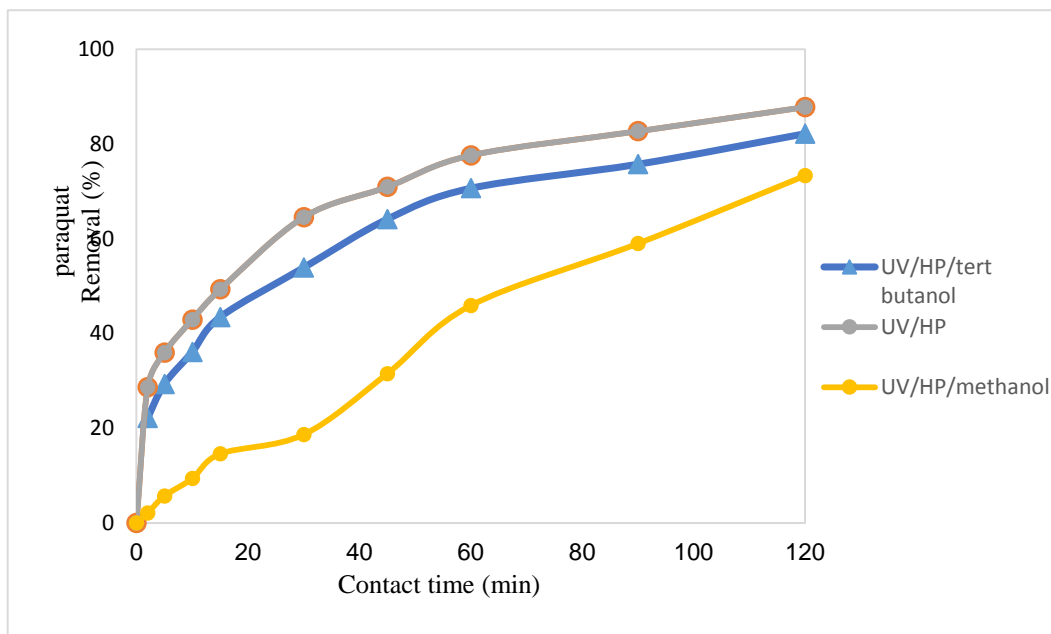
تصویر ۶: مدل سینتیک درجه یک کاذب تجزیه پاراکوات در فرآیند  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  در شرایط بهینه (غلظت پاراکوات  $5 \text{ mg/l}$ , pH = ۲۲/۵، غلظت بهینه پراکسید هیدروژن  $33 \text{ mM}$ )

### بررسی تأثیر بدام انداز رادیکال ( Radical scavenger) بر کارایی حذف پاراکوات

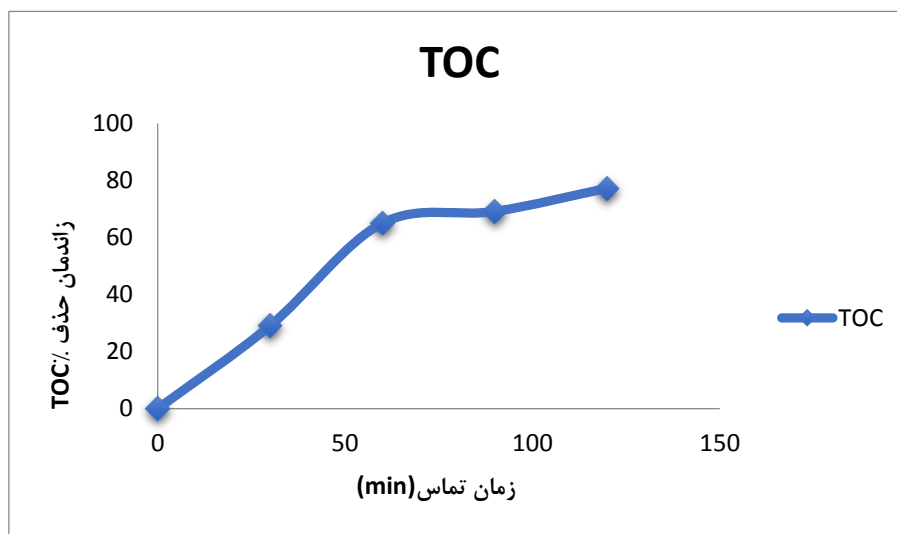
برای تشخیص تولید رادیکال هیدروکسیل در فرایند  $UV/H_2O_2$  از بدام انداز رادیکال ترت بوتانول و متانول استفاده شد. ملاحظه گردید که کاهش راندمان حذف پاراکوات در فرایند  $UV/H_2O_2$  با ترت بوتانول و متانول (۱ گرم در لیتر)، پس از پایان واکنش به ترتیب درصد ۸۲/۱۴ و ۷۳/۲۷ می باشد (تصویر ۷).

### بررسی میزان معدنی سازی محلول

میزان حذف TOC تحت شرایط بهینه و پس از پایان زمان واکنش (۱۲۰ دقیقه) مورد سنجش قرار گرفت. مقدار TOC در ورودی راکتور حاوی غلظت ۲۵ میلی گرم در لیتر پاراکوات در شرایط بهینه، ۳۳/۵۶ میلی گرم بر لیتر بود که پس از ۱۲۰ دقیقه به ۷/۶۲ میلی گرم بر لیتر در خروجی رسیده است که نشان دهنده ۷۷/۲۹٪ درصد معدنی سازی می باشد.



تصویر ۷: بررسی تأثیر ترت بوتانول و متانول بر راندمان حذف پاراکوات در فرایند  $UV/H_2O_2$  (غلظت پاراکوات  $1 \text{ mg/l}$ ،  $pH = 2.5$ ، غلظت بهینه پراکسید هیدروژن  $33 \text{ mM}$ ، دوز ترت بوتانول  $1 \text{ gr/l}$ )



تصویر ۸: راندمان حذف TOC در فرایند  $UV/H_2O_2$  تحت شرایط بهینه (غلظت پاراکوات  $1 \text{ mg/l}$ ،  $pH = 2.5$ ، غلظت بهینه پراکسید هیدروژن  $33 \text{ mM}$ )

جدول ۳: ضرایب ثابت سینتیکی حذف پاراکوات در فرایندهای UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، UV

R <sup>2</sup>	T <sub>1/2</sub> (min)	K (min <sup>-1</sup> )	Process
۰/۹۸۱۳	۱۲۰ >	۰/۰۰۲۶	UV alone
۰/۹۸۱۸	۱۲۰ >	۰/۰۰۰۳	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> alone
۰/۹۳۴۶	۳۰ <	۰/۰۱۵۹	UV/HP

آلی در این مطالعه تأثیر مقادیر pH در مقادیر مختلف در غلظت بهینه پراکسید هیدروژن ۳۳ میلی مولار در زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت و همانطور که در تصویر ۴ نشان داده شده است بیشترین راندمان حذف مربوط به محیط اسیدی می‌باشد که به دلیل افزایش یافتن خاصیت آبدوستی ترکیبات واسطه در pH اسیدی می‌باشد علاوه بر این بر محیط اسیدی رادیکال‌های هیدروکسیل به عنوان اکسیدان غالب عمل می‌کنند و خاصیت اکسیدکنندگی بیشتری خواهند داشت که باعث افزایش راندمان حذف سم گردیده است [۳۲]. نتایج به دست آمده در این مطالعه با نتایج پژوهش انجام شده توسط Sengul و Maleki با استفاده از فرایند فتوکاتالیستی UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> بر روی حذف آلاینده مطابقت دارد و کاهش pH باعث افزایش راندمان حذف رنگ گردیده است [۳۳، ۳۴].

زمان واکنش به عنوان زمان مورد نیاز برای رسیدن به اهداف مورد نظر در یک فرایند تصفیه، یکی از متغیرهای مهم به منظور طراحی و راهبری یک فرایند اکسیداسیون محسوب می‌شود [۳۵]. طبق تصویر ۳ با افزایش زمان تماس راندمان حذف پاراکوات افزایش می‌یابد. که علت افزایش راندمان با افزایش زمان این واقعیت است که که افزایش زمان باعث افزایش روند اکسایش و کاهش و تولید رادیکال‌های مختلف از جمله رادیکال هیدروکسیل می‌شود که بنابراین پاراکوات با سرعت بیشتری تجزیه می‌گردد [۳۳]. در مطالعه verma و همکارانش روی حذف ۴ کلو ۲ نیترو فنل با استفاده از فرایند فتوکاتالیستی و سونوفتوکاتالیستی، دریافتند با افزایش زمان تماس راندمان حذف افزایش یافت [۳۶]. در فرایند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> با افزایش غلظت سم سرعت واکنش تجزیه کاهش یافت، که این کاهش در سرعت تخریب سم مربوط به کاهش جذب نور UV و در نتیجه کاهش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل است و همچنین با افزایش غلظت سم میزان مولکول‌های موجود از سم در محیط‌های آبی افزایش یافته و مزاحمت‌های ترکیبات واسطه حاصل از تجزیه اولیه بیشتر در نتیجه رقابت این مولکول‌ها بر سر رادیکال هیدروکسیل افزایش یافته و در نهایت راندمان حذف کاهش پایین می‌آید. نظر به اینکه در تمامی غلظت‌ها مقدار پراکسید هیدروژن و زمان تماس و pH یکسان بوده در نتیجه مقدار رادیکال هیدروکسیل تولید شده نیز در هر ۵ غلظت یکسان می‌باشد. بنابراین حذف پاراکوات در نمونه‌هایی با غلظت کمتر بیشتر خواهد بود [۳۷، ۳۸]. پژوهش Dhaouadi و همکارانش در سال ۲۰۰۹ با عنوان حذف پاراکوات با استفاده از فرایندهای الکتروشیمیایی اکسیداسیون پیشرفته، دریافتند با افزایش غلظت علف کش پاراکوات راندمان حذف کاهش می‌یابد این نتایج موید نتایج حاصل از مطالعه حاضر است [۳۹]، و همچنین در مطالعات فتوشیمیایی دیگر نشان داده شد که با افزایش غلظت آلاینده راندمان حذف کاهش می‌یابد [۴۰-۴۲] در ارتباط با بررسی میزان تجزیه و معدنی سازی پاراکوات (تصویر

## مقایسه سرعت واکنش فرایندهای UV به تنهایی و

### H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> به تنهایی و UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

همانطور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، با در نظر گرفتن واکنش درجه اول در مقدارهای بهینه بدست آمده، سرعت فرایند فتوشیمیایی فتولیز (UV) و H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> به تنهایی و UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> بررسی شدند. داده‌های بدست آمده از جدول ۳، نشان دهنده این مطلب است که در فرایند فتوشیمیایی UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، سرعت واکنش تجزیه پاراکوات ۵۳ برابر فرایند H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> به تنهایی و ۶ برابر فرایند فتولیز به تنهایی می‌باشد. بر اساس این نتایج در شرایط بهینه و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، بازده حذف بوسیله پرتو فرابنفش به تنهایی، پراکسید هیدروژن به تنهایی و فرایند توأم فرابنفش و پراکسید هیدروژن به ترتیب برابر با ۲۶/۵، ۳/۲ و ۸۷/۷۵ درصد به دست آمد.

## بحث

در این مطالعه مشخص شد که راندمان حذف سم به دلیل مقاومت سم در برابر تابش امواج UV و H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> به تنهایی کمتر از فرایند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> است. ترکیب امواج فرابنفش با پراکسید هیدروژن باعث تولید سریعتر رادیکال‌های هیدروکسیل شده و باعث افزایش در سرعت واکنش تجزیه سم می‌گردد [۲۷]. همچنین بازده بهینه حذف پاراکوات توسط فرایند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در غلظت پراکسید هیدروژن ۳۳ میلی مولار، pH = ۵ و غلظت اولیه پاراکوات ۲۵ میلی گرم بر لیتر و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه حاصل گردید. نتایج حاصل از این تحقیق با نتایج بدست آمده دانشور و همکارانش که با تابش فرابنفش و پراکسید هیدروژن به طور مجزا انجام گرفت، مطابقت دارد که به دلیل اینکه عامل اصلی تجزیه در محلول‌های پراکسید هیدروژن که رادیکال آزاد هیدروکسیل است نمی‌تواند به اندازه کافی تشکیل شود [۲۸]. افزودن پراکسید هیدروژن در اکثر موارد منجر به افزایش نرخ اکسیداسیون فتوشیمیایی می‌گردد. به منظور حفظ کارایی H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> اضافه شده، انتخاب غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> متناسب با نوع و غلظت آلاینده ضرورت دارد. با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن در گستره ۳ تا ۳۳ میلی مولار در غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر پاراکوات و pH طبیعی راندمان حذف افزایش یافت اما افزایش غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> بیشتر از ۳۳ میلی مولار باعث کاهش راندمان حذف شد. که این ممکن است به دلیل واکنش بیش از حد H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> با رادیکال هیدروکسیل و تشکیل آب [29] و همچنین ترکیب مجدد رادیکال‌های هیدروکسیل ها و از بین رفتن آن‌ها می‌باشد [۲۷، ۳۰]. که نتایج این مطالعه با نتایج حاصل از Wu و همکاران بر روی حذف پاراتیونین با استفاده از فرایند UV به تنهایی و UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> مطابقت دارد و فرایند تلفیقی UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> دارای راندمان بالاتری نسبت به فرایند UV و H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> به تنهایی است [۳۱]. با توجه به اهمیت بالای pH در فرایند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و یونیزه شدن ترکیبات

است که رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل در این فرایند نقش مهمی در حذف پاراکوات دارند [۴۵].

### نتیجه گیری

نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که سرعت تجزیه پاراکوات به وسیله فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته شدیداً افزایش می‌یابد. سرعت اکسیداسیون به عوامل زیادی همچون غلظت پراکسید هیدروژن، مقدار pH، مدت زمان تابش فرابنفش و غلظت اولیه سم دارد. شرایط بهینه برای بهترین حذف غلظت ۳۳ میلی مولار پراکسید هیدروژن، pH برابر ۵ و غلظت سم ۲۵ میلی گرم بر لیتر در زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه می‌باشد. این روش با داشتن مزیت‌هایی مانند کاهش هزینه‌ها، عدم نیاز به دستگاهها و سائل آزمایشگاهی گران قیمت، سادگی روش و هم چنین به کارگیری این روش در مناطق مختلف جهت جلوگیری از آلودگی محیط زیست می‌تواند به عنوان فرایند تصفیه نهایی یا تصفیه تکمیلی در زمان واکنش طولانی‌تر یا تلفیق با سایر روش‌های تصفیه مانند روش بیولوژیکی به کار برده شود.

### سپاسگزاری

این مقاله بخشی از پایان نامه و طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی ایران در سال ۱۳۹۵ با عنوان بررسی مقایسه‌ای کارایی فرایندهای اکسیداسیون فتوشیمیایی بر پایه پراکسید هیدروژن (UV/HP) و پرسولفات (UV/NaPS/Fe<sup>2+</sup>) در حذف سم پاراکوات از محیط‌های آبی و به کد ۳۱۵۸۸۰ می‌باشد که نویسندگان نهایت تقدیر و تشکر را از حمایت‌های دانشگاه دارند.

### References

- Sarikaya R, Yilmaz M. Investigation of acute toxicity and the effect of 2,4-D (2,4-dichlorophenoxyacetic acid) herbicide on the behavior of the common carp (*Cyprinus carpio* L., 1758; Pisces, Cyprinidae). *Chemosphere*. 2003;52(1):195-201. DOI: 10.1016/S0045-6535(03)00106-1 PMID: 1272 9702
- Banaee M, Mirvagefei A, Rafei G, Majazi Amiri B. Effect of sub-lethal diazinon concentrations on blood plasma biochemistry. *Int J Environ Res*. 2008;2(2):189-98.
- Ovie K-S, Kabir A, Jennifer O. Sublethal Effects of Paraquat on Some Plasma Organic Constituents (Metabolic Parameters) of African Catfish: *Clarias gariepinus* (Osteichthys-Clariidae). *Int J Zool Res*. 2007;3(4):213-7. DOI: 10.3923/ijzr.2007.213.217
- Ovie K-S, Mohammed AK, Theresa MI. Acute Haematological Effects of Sublethal Levels of Paraquat on the African Catfish, *Clarias Gariepinus* (Osteichthyes: Clariidae). *Res J Environ Sci*. 2007;1(6):331-5. DOI: 10.3923/rjes.2007.331.335
- Saenz ME, Alberdi JL, Di Marzio WD, Accorinti J, Tortorelli MC. Paraquat toxicity to different green algae. *Bull Environ Contam Toxicol*. 1997;58(6):922-8. PMID: 9136655
- Eisler R. Paraquat hazards to fish wildlife, and invertebrates, a synoptic review. Washington DC: Elsevier, 1990.
- Ecobichon D. Toxic effects of pesticides in casarett and doull's toxicology. In: Klaassen D, editor. The basic science of poisons. New York: Pergamon Press; 1991. p. 284.
- Stevens J. Classes of pesticides. In: Hayes WJ, Law E, editors. *Herbicides in handbook of pesticide toxicology*. 3. New York: Academic Press; 1991.
- Dhalla NS, Temsah RM, Neticadan T. Role of oxidative stress in cardiovascular diseases. *J Hypertens*. 2000; 18(6):655-73. PMID: 10872549
- Chrisobolis S, Miller AA, Drummond GR, Kemp-Harper BK, Sobey CG. Oxidative stress and endothelial dysfunction in cerebrovascular disease. *Front Biosci (Landmark Ed)*. 2011;16:1733-45. PMID: 21196259
- Sultana R, Butterfield DA. Role of oxidative stress in the progression of Alzheimer's disease. *J Alzheimers Dis*. 2010; 19(1):341-53. DOI: 10.3233/JAD-2010-1222 PMID: 20061649
- Reuter S, Gupta SC, Chaturvedi MM, Aggarwal BB. Oxidative stress, inflammation, and cancer: how are they linked? *Free Radic Biol Med*. 2010;49(11):1603-16. DOI: 10.1016/j.freeradbiomed.2010.09.006 PMID: 20840865
- Martin-Rubi JC, Marruecos-Sant L, Palomar-Martinez M, Martinez-Escobar S. [Immunosuppressive treatment due to paraquat poisoning]. *Med Intensiva*. 2007;31(6):331-4. PMID: 17663959
- Gregus Z, Klaassen C. Mechanisms of toxicology. In: Klaassen C, Amdur M, editors. *Casarett & Doull's Toxicology the basic Science of Poison*. New York: Mcgraw-Hill Companies; 1996. p. 39-41.
- Suntres ZE. Role of antioxidants in paraquat toxicity. *Toxicology*. 2002;180(1):65-77. PMID: 12324200
- Cocheme HM, Murphy MP. Complex I is the major site of mitochondrial superoxide production by paraquat. *J Biol Chem*. 2008;283(4):1786-98. DOI: 10.1074/jbc.M708597 200 PMID: 18039652
- Chen Q, Niu Y, Zhang R, Guo H, Gao Y, Li Y, et al. The toxic influence of paraquat on hippocampus of mice: involvement of oxidative stress. *Neurotoxicology*. 2010;31 (3):310-6. DOI: 10.1016/j.neuro.2010.02.006 PMID: 20211647
- Day BJ, Patel M, Calavetta L, Chang LY, Stampler JS, editors. A mechanism of paraquat toxicity involving nitric oxide







- synthase. Proceedings of the National Academy of Sciences; 1999.
19. Darr D, Combs S, Murad S, Pinnell S. Studies on the inhibition of collagen synthesis in fibroblasts treated with paraquat. *Arch Biochem Biophys.* 1993;306(1):267-71. DOI: 10.1006/abbi.1993.1510 PMID: 8215414
  20. Lasky JA, Ortiz LA. Antifibrotic therapy for the treatment of pulmonary fibrosis. *Am J Med Sci.* 2001;322(4):213-21. PMID: 11678519
  21. Masschelein W, Rice R. Ultraviolet light in water and wastewater sanitation: CRC Press; 2002.
  22. Gao Y-q, Gao N-y, Deng Y, Yang Y-q, Ma Y. Ultraviolet (UV) light-activated persulfate oxidation of sulfamethazine in water. *Chem Eng J.* 2012;195-196:248-53. DOI: 10.1016/j.cej.2012.04.084
  23. Oppenlander T. Photochemical purification of water and air. 1st ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag; 2002.
  24. Fisher JA, Scarlett MJ, Stott AD. Accelerated Solvent Extraction: An Evaluation for Screening of Soils for Selected U.S. EPA Semivolatile Organic Priority Pollutants. *Environ Sci Technol.* 1997;31(4):1120-7. DOI: 10.1021/es9606283
  25. Arnold E, Greenberd L, S, Clesceri AD. Standard methods for the examination of water and wastewater: Water Environment Federation. Alexandria, USA: Hardcover; 1995.
  26. Esrafil A, Rezaei Kalantary R, Azari A, Ahmadi E, Gholami M. Removal of diethyl phthalate from aqueous solution using persulfate-based (UV/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>2+</sup>) advanced oxidation process. *J Mazandaran Univ Med Sci.* 2016;25(132):122-35.
  27. Daneshvar N, Rabbani M, Modirshahla N, Behnajady MA. Critical effect of hydrogen peroxide concentration in photochemical oxidative degradation of C.I. Acid Red 27 (AR27). *Chemosphere.* 2004;56(10):895-900. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.06.001 PMID: 15268955
  28. Daneshvar N, Khatayyi AR, editors. [Acid Blue 9 dye removal process modeling in the presence of hydrogen peroxide under UVC]. Tehran, Iran; 2003; Proceeding of 9th National Conference of chemical engineering.
  29. Beltran F. Ozone-UV radiation-hydrogen peroxide oxidation technologies. In: Tarr M, editor. Chemical degradation methods for wastes and pollutants: environmental and industrial applications. New York: Marcel Dekker, Inc; 2003.
  30. Behnajady MA, Modirshahla N, Daneshvar N, Rabbani M. Photocatalytic degradation of C.I. Acid Red 27 by immobilized ZnO on glass plates in continuous-mode. *J Hazard Mater.* 2007;140(1-2):257-63. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.07.054 PMID: 16950565
  31. Wu C, Linden KG. Degradation and byproduct formation of parathion in aqueous solutions by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment. *Water Res.* 2008;42(19):4780-90. DOI: 10.1016/j.watres.2008.08.023 PMID: 18834610
  32. Tehrani-Bagha A, Amini F. Decolorization of a reactive dye by UV-enhanced ozonation. *Progr Col Color Coat.* 2010;3(1):1-8.
  33. Catalkaya EC, Sengul F. Application of Box-Wilson experimental design method for the photodegradation of bakery's yeast industry with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II) process. *J Hazard Mater.* 2006;128(2-3):201-7. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.07.052 PMID: 16162392
  34. Maleki A, Zandsalimi Y, Sahmoradi B, Rezaee R, Pordel M. [Comparison of the efficiency of photochemical processes combined with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/TiO<sub>2</sub> in removal of Acid Red 18 from aqueous solutions]. *Sci J Kurdistan Univ Med Sci.* 2011;16(4).
  35. Kermani M, Bahrami Asl F, Farzadkia M, Esrafil A, Salahshur Arian S, Arfaeinia H, et al. Degradation efficiency and kinetic study of metronidazole by catalytic ozonation process in presence of mgo nanoparticles. *J Urmia Univ Med Sci.* 2013;24(10):839-50.
  36. Verma A, Kaur H, Dixit D. Photocatalytic, sonolytic and sonophotocatalytic degradation of 4-chloro-2-nitro phenol. *Arch Environ Prot.* 2013;39(2):17-28.
  37. Shen YS, Wang DK. Development of photoreactor design equation for the treatment of dye wastewater by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *J Hazard Mater.* 2002;89(2-3):267-77. PMID: 11744210
  38. Safari G, Hoseini M, Kamali H, Moradirad R, Mahvi A. Photocatalytic Degradation of Tetracycline Antibiotic from Aqueous Solutions Using UV/TiO<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. *J Health Hyg.* 2014;5(3):203-13.
  39. Dhaouadi A, Adhoum N. Degradation of paraquat herbicide by electrochemical advanced oxidation methods. *J Electroanal Chem.* 2009;637(1-2):33-42. DOI: 10.1016/j.jelechem.2009.09.027
  40. Gunes Y. Removal of COD from oil recovery industry wastewater by the advanced oxidation processes (AOP) based on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Glob NEST J.* 2008;10(1):31-8.
  41. Evgenidou E, Fytianos K, Poullos I. Photocatalytic oxidation of dimethoate in aqueous solutions. *J Photochem Photobiol Chem.* 2005;175(1):29-38. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2005.04.021
  42. Giri R, Ozaki H, Takayanagi Y, Taniguchi S, Takanami R. Efficacy of ultraviolet radiation and hydrogen peroxide oxidation to eliminate large number of pesticides compounds in mixed solution. *Int J Environ Sci Technol.* 2011;8(1):19-30. DOI: 10.1007/BF03326192
  43. Mirzaei S, Farzadkia M, Jonidi Jafari A, Esrafil A. Removal of paraquat from aqueous solution using fenton and fenton-like processes. *J Mazandaran Univ Med Sci.* 2017;27(149):151-66.
  44. Qi F, Xu B, Chen Z, Ma J, Sun D, Zhang L. Influence of aluminum oxides surface properties on catalyzed ozonation of 2,4,6-trichloroanisole. *Separat Purificat Technol.* 2009;66(2):405-10. DOI: 10.1016/j.seppur.2009.01.013
  45. Moussavi G, khavanin A, Alizadeh R. The integration of ozonation catalyzed with MgO nanocrystals and the biodegradation for the removal of phenol from saline wastewater. *Appl Catal B Environ.* 2010;97(1-2):160-7. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.03.036



Research Article

## Using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Based Photochemical Oxidation (UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in Eliminating Paraquat from Aqueous Solutions

Majid Kermani <sup>1</sup> , Seyedeh Nastaran Asadzadeh <sup>2, 3, \*</sup> , Mahdi Farzadkia <sup>4</sup> , Mitra Gholami <sup>4</sup> 

<sup>1</sup> Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>2</sup> PhD Student, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Bojnourd University of Medical Sciences, Bojnourd, Iran

<sup>3</sup> Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

<sup>4</sup> Professor, Department of Health Engineering, School of Environmental Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

\* **Corresponding author:** Seyedeh Nastaran Asadzadeh, PhD Student, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Bojnourd University of Medical Sciences, Bojnourd, Iran and Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran. E-mail: snasadzadeh3@gmail.com

DOI: [10.29252/nkjmd-010016](https://doi.org/10.29252/nkjmd-010016)

### How to Cite this Article:

Kermani M, Asadzadeh S N, Farzadkia M, Gholami M. Using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Based Photochemical Oxidation (UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in Eliminating Paraquat from Aqueous Solutions. JNKUMS. 2018; 10 (1) :36-45  
URL: <http://journal.nkums.ac.ir/article-1-1412-fa.html>

Received: 19 Aug 2017

Accepted: 11 Mar 2018

### Keywords:

Pesticide

Paraquat (PQ)

Photochemical Oxidation  
(UV/HP)

© 2018 North Khorasan  
Medical Sciences

### Abstract

**Introduction:** About 40% of pesticide production in the world is related to herbicides. Herbicides are one of the major contaminants of aquatic ecosystems. Paraquat (PQ) is a noble, non-selective, and solvent-free herbicide in aqueous solutions. In this study, degradation of paraquat was investigated using the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process.

**Methods:** In the present study, variables, including initial concentration of toxin, contact time, pH, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration on paraquat removal in a laboratory scale were investigated. The concentration of the residual paraquat was determined using HPLC. The amount of mineralization under optimal conditions was measured by measuring the amount of TOC removal according to the standard method 5310- B.

**Results:** The optimum removal efficiency of PQ by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process was 87.75% with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration of 33 mmol/L, pH of 5, initial PQ concentration of 25 mg/L, and reaction time of 120 minutes. Moreover, 77.29% of the Total Organic Carbon (TOC) was removed under similar conditions. In addition, the data was found to follow the first-order kinetics.

**Conclusions:** Considering the growing use of UV radiation in water treatment processes and the considerable efficiency of UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process in removing PQ, this method can be proposed for the elimination of PQ after performing cost-benefit analyses.

This research showed that according to purification goals and standards for wastewater treatment, UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process can be used as a past or final treatment.