

# Pd/AC Katalizörü Eşliğinde Karbofos'un Islak Hava Oksiadasyonu ile Arıtımında Optimum Koşulların Belirlenmesi

Zhainagul ABANOVA\*, Melike İŞGÖREN\*\*, Erhan GENGEÇ\*\*, Sevil VELİ\*

\*Kocaeli Üniversitesi, Müh.Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 41380, İzmit, Kocaeli

\*\*Kocaeli Üniversitesi, Ali Rıza Veziroğlu MYO, Çevre Teknolojileri Bölümü, 41285, İzmit, Kocaeli

(Geliş / Received : 21.04.2015 ; Kabul / Accepted : 28.08.2015)

## ÖZ

Bu çalışma pestisit türü olan organofosforlu insektisitlerden karbofos'un Islak Hava Oksiadasyon yöntemi (IHO) ile arıtımında optimum koşulların belirlenmesi üzerine yapılmıştır. Ticari Pd/AC katalizörünün kullanıldığı deneyler pH=5,5-6,0 ortamında, 500 rpm karıştırma hızında ve kesikli sistemli bir reaktörde çalışılmıştır. Deneysel çalışmalarda farklı basınç, sıcaklık ve katalizör miktarının karbofos'un giderim verimine olan etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda sıcaklık 363 K, basınç 2,0 MPa ve Pd/AC katalizör miktarı 0,03 g optimum koşullar olarak belirlenmiş ve bu koşullarda karbofos'un giderim verimi % 85,53 olmuştur. Sonuç olarak, Pd/AC katalizörünün karbofos'un IHO prosesiyle arıtımında etkili olduğu görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Karbofos, Islak Hava Oksiadasyonu, Pd/AC katalizörü, Giderim verimi

## Determination of Optimum Conditions in Treatment of Carbofos by Wet Air Oxidation with Using Pd/AC catalyst

### ABSTRACT

This study has been conducted on the determination of optimum conditions in treatment of carbofos which one of the organophosphorus insecticides, by Wet Air Oxidation (WAO) process. Experiments which commercial Pd/AC catalyst was used have been done in a batch reactor system at pH=5.5-6.0 with 500 rpm stirrer speed. In experimental studies, the effects of different pressure, temperature and amount of catalyst to the removal efficiency of carbofos were investigated. As a result of the studies, 363 K temperature, 2.0 MPa pressure and 0.03 g Pd/AC catalyst amount were found as the optimum conditions and in these optimum conditions the removal efficiency of carbofos was 85.53 %. In conclusion, it is found that Pd/AC catalyst is effective in treatment of carbofos by WAO process.

**Keywords:** Carbofos, Wet Air Oxidation, Pd/AC catalyst, Removal efficiency

### 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Insektisitler, kararlılığı, taşınabilirliği ve canlı organizmalar üzerindeki uzun vadeli etkilerinden dolayı en tehlikeli çevre kirleticilerinin arasında yer almaktadır [1]. Bunlar çeşitli su kaynaklarında bulunan en önemli kirleticilerin arasındadır. Organoklorlu insektisitlerin kullanımı yasaklandığından beri, organofosforlu insektisitler dünya çapında en çok kullanılan sınıf haline gelmiştir. Bunlar çeşitli kaynaklardan, özellikle tarımsal drenaj atıksu arıtma tesislerinden ve diğer su kaynaklarından çevreye serbest bırakılmaktadır [2]. Bu suların deşarjı ciddi çevre kirliliğine neden olmaktadır [3]. Organofosforlu insektisitlerin çevre örneklerinde bulunan konsantrasyonları yüzey ve yeraltı suyunun maksimum kirlenme düzeyini aşmıştır [4]. Organofosfatlar çevresel bozulmaya ve insan sağlığını

tehdit eden toksinlerin üretimine neden olmaktadır. Bu grup kimyasallar: karbofos (malation), diazinon, klorpirifos, azametifos, diklorvos, paration ve metilparation gibi insektisitleri içerir [5]. Bu insektisitlerin arasından, karbofos hala yaygın olarak tarımsal uygulamalar için kullanılmaktadır ve onun bu geniş kullanımı tarımsal drenaj sularında karbofos miktarının artmasına neden olmuştur [6]. Karbofos, Dünya Sağlık Örgütü tarafından orta düzeyde tehlikeli insektisit (II sınıf) olarak sınıflandırılmıştır. Karbofos bir nörotoksindir ve açık bir ortamda elde edilebilir konsantrasyonlarda, suda yaşayan organizmalar, memeliler ve kuşların bazı türleri için zehirlidir. Karbofos'un toksik etkileri asetilkolinesteraz enziminin inhibisyonu ile ilişkilidir [7]. Insektisit kirliliğine olan doğal risk, genellikle bu insektisit su içinde yüksek çözünürlüğü, toprakta düşük sorpsiyonu, toksisitesi, kimyasal kararlılığı, biyolojik birikimi ve düşük biyolojik bozunurluğundan dolayı belirgindir [8]. Bu bileşiklerin tehlikeli doğası ve geniş kullanımı, onların

\* Sorumlu Yazar (Corresponding Author)

e-posta: sevilv@kocaeli.edu.tr

Digital Object Identifier (DOI) : 10.2339/2016.19.1 61-66

giderimi ile ilgili ortak yöntemleri geliştirmeye teşvik etmiştir [9].

Karbofos'un giderimi fizikokimyasal ve biyolojik süreçler ile elde edilebilir. Biyoremediasyon bakterisi, mantar, yeşil bitkileri ya da onların enzimlerini kullanan bir biyolojik arıtım olarak tanımlanabilir. Fizikokimyasal yöntemlere göre daha az enerji ve kaynak tüketir, böylece maliyeti daha ucuzdur [10]. Ama insektisitlerin, yüksek toksik madde içeriğinden dolayı biyolojik bozunması genellikle zordur. Organofosforlu insektisitlerin gideriminde, granül aktif karbon Adsorpsiyonu, Islak Hava Oksidasyonu (IHO), foto-Fenton, UV/O<sub>3</sub> veya UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Elektro-Fenton gibi çeşitli fiziksel-kimyasal işlemler uygulanmıştır [9]. Karbon adsorpsiyonunun çok etkili olduğu görülmüş, ancak karbon filtrelerinin hızla doymuş hale gelmesinden ve yan ürünlerin oluşmasından dolayı insektisitlerin giderim verimi azalmıştır. Koagülasyon/flokülasyon ve sedimantasyon yöntemleri ise, pestisit endüstri atıksuyunun gideriminde ön arıtım olarak ileri arıtım teknolojilerinden önce kullanılmaktadır [11]. IHO prosesi çeşitli atık suların arıtımında daha önce kullanılmıştır. Bu yöntem yüksek oranda organik madde (yaklaşık 10-100 g KOİ/L) ve doğrudan biyolojik arıtımı mümkün olmayan toksik kirleticileri içeren atık suyun arıtımı için yüksek bir potansiyele sahiptir [12]. IHO prosesi nispeten yüksek sıcaklıklarda (493-593 K) ve basınçlarda (5,0-20,0 MPa) uygulanır. Oksitleyici kaynağı olarak oksijen veya hava kullanılır ve atık sudaki organik bileşikler CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya dönüştürerek, toplam oksidasyonunu içerir. İşlem koşullarını azaltmak için uygun katalizörler dahil edilebilir. Son yıllarda bu amaçla çeşitli değerli metaller (Pt, Pd, Ru, Ir, vb), metal oksitleri (CuO, CeO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, vb.) ve karbon malzemelerinden oluşan heterojen katalizörler çalışılmıştır [13]. Bu katalizörler organik bileşiklerin Katalitik Islak Hava Oksidasyonu (KIHO) ile arıtımında iyi aktivite göstermişler. IHO ve KIHO yöntemleri fenol, karboksilik asit ve polietilen glikol içeren suların arıtımına uygulanmıştır [14]. Karbofos'un IHO yöntemi ile arıtımı hakkında yeterli sayıda çalışma bulunmamaktadır. Genellikle Fenton reaktifi, Foto-Fenton, elektrooksidasyon gibi oksidasyon prosesleri daha çok uygulanmıştır [6, 9, 11, 15, 16].

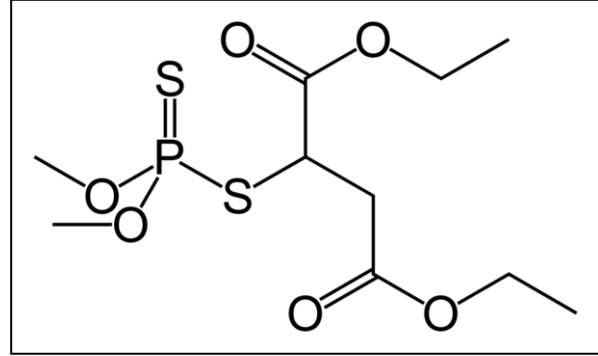
Bu araştırmanın amacı, karbofos'un Pd/AC katalizörü kullanılarak Islak Hava Oksidasyonu yöntemiyle arıtımını incelemek ve optimum koşulları belirlemektir. Çalışmada sıcaklık, basınç ve katalizör miktarı gibi faktörlerin karbofos'un giderim verimine olan etkisi araştırılmıştır.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIAL AND METHOD)

### 2.1. Kullanılan Pestisit Özelliği (The Properties of Using Pesticide)

Deneysel çalışmalar için %96 saflıktaki teknik karbofos Shenzhen Longshine Chemical Co. Ltd fabrikasından

temin edilmiştir (İzmit/Kocaeli). Karbofos'un kimyasal yapısı Şekil 1'de, teknik özellikleri ise Çizelge 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Karbofos'un kimyasal yapısı

Çizelge 1. Karbofos'un teknik özellikleri

Malation (Karbofos)
S-1,2-bis(etoksikarbonil)O,O-dimetil fosforotiyat
121-75-5
$C_{10}H_{19}O_6PS_2$
Minimum % 96
330,3 g/mol
Açık sarı renkli, homojen sıvı şeklinde
Özel kokulu
1,23 g/cm <sup>3</sup> (293 K)
Suda çözünürlüğü: 145 mg/l (oda sıcaklığında), Birçok organik çözücülerde çözünür. Petrol, eterde az çözünür
5,3 MPa (293 K'de)
Oda sıcaklığına kadar kararlıdır. Kuvvetli bir baz çözeltisinde kolayca parçalanabilir.

### 2.2. Katalizörün Özellikleri (Catalyst Properties)

Çalışmada kullanılan Pd/AC katalizörü Albar kimya San. ve Tic. Şirketinden (İzmit/Kocaeli) temin edilmiştir. %5 ağırlıklı (kuru bazda) palladium ABD'nin Sigma-Aldrich Chemistry ürünüdür. Katalizörün özellikleri Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Pd/AC'un özellikleri

Katalizör	Pd/AC
CAS numarası:	740-05-3
Pd moleküler ağırlığı	106,42 g/mol
Erime noktası	1827 K
Kaynama noktası	3243 K
Öz kütlesi (yoğunluğu)	12,02 g/cm <sup>3</sup>
Matriks	Aktif karbon, nemli destek

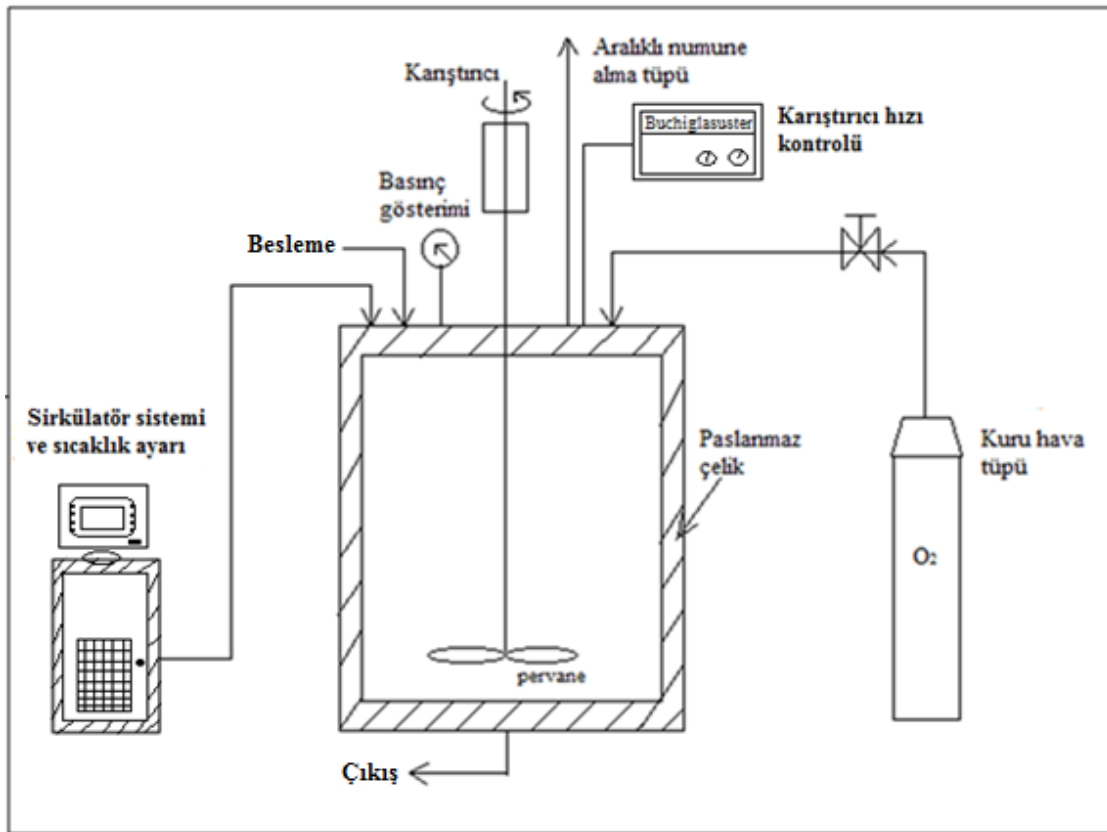
### 2.3. Islak Hava Oksidasyon Deney Düzenegi ve Deneysel Prosedür (Wet Air Oxidation Test Setup and Experimental Procedure)

Deneysel çalışmalar Büchiglasuster Hade C25P markalı 600 ml kapasiteli Islak Oksidasyon cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihaz, paslanmaz çelikten yapılmış basınçlı reaktörden (Büchiglasuster Ecoclave 600 ml, 423 K, 6,0 MPa basınçlı reaktör sistemi), yağ ısıtmalı sirkülötör sisteminden (Thermo Scientific Phoenix II-HAAKE C25P sirkülötör sistemi) ve karıştırıcıdan (Büchiglasuster cyclone 075) oluşmaktadır. Bu çalışmada kullanılan IHO cihazının şematik gösterimi Şekil 2’de verilmiştir.

aralıklı numuneler (5 ml) reaktörün yüksek kısmındaki numune alma tüpünden alınmıştır. Numuneler 0,45 mikron filtre kağıdı ile süzülerek küçük kaplara konulmuş ve sonuçlar HPLC cihazında okunmuştur.

### 2.4. Analiz Yöntemleri (Analysis Methods)

Deneylerde pH ölçümleri Thermo Scientific markalı, Orion Star 111 modelli pH metre ile yapılmıştır. pH ayarlamaları 0,5N H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile yapılmıştır. Çözelti hazırlamada MS300HS model manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Tüm deney sonuçlarına Agilent Technologies markalı HPLC-UV cihazında bakılmıştır.



Şekil 2. IHO cihazının şematik gösterimi

Deneysel çalışmalarda teknik karbofostan 84 µl alınarak 10 ml asetonla çözüldükten sonra 1 L’e saf suyla tamamlanmıştır. Bu çözelti, 100 mg/l stok çözelti olup, bundan 20 mg/l standart çözelti elde edilmiştir. Standart çözeltiden 400 ml alınarak farklı miktarlarda Pd/AC katalizörü numuneye eklenmiş ve cihazın üst kısmındaki numune koyma yerinden, hüni yardımıyla reaktöre verilmiştir. Reaktör kesikli olarak çalıştırılmıştır. Deneyler çözeltinin pH değeri 5,5-6,0’ya ayarlanarak yapılmıştır. Çünkü karbofos’un sudaki bozunması pH’a bağlıdır ve pH>7 olduğunda hızlı bozunur [17]. Sirkülötör sistemi ile farklı sıcaklık ve kuru hava tüpünden farklı basınç reaktöre verilmiştir. Homojenliği sağlamak için reaktör sürekli 500 rpm karıştırıcı hızıyla karıştırılmıştır. Reaksiyon süresi 120 dakika sürerek, t=0; 5; 45; 85 ve 120 dakikalarda

### 2.5. HPLC Cihazı (HPLC Device)

HPLC-UV cihazına ait konfigürasyon ve metot bilgileri aşağıda özetlenerek Çizelge 3’de verilmiştir.

Çizelge 3. HPLC cihazının konfigürasyon ve metot bilgileri

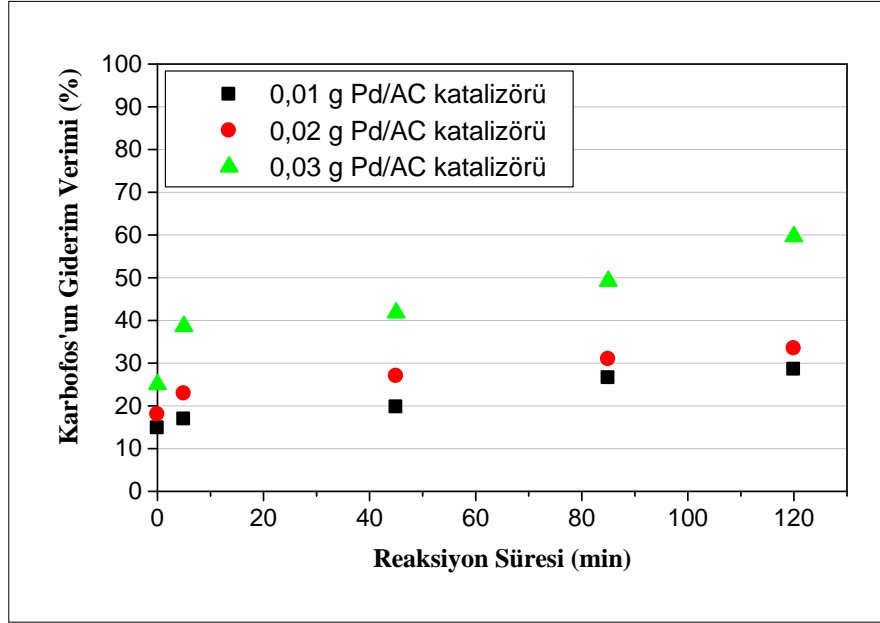
Dalga boyu, λ	215 nm
Kolon akış hızı	1 ml/min
Kolon sıcaklığı	298 K
Taşıyıcılar	%50 Asetonitril, %50 saf su
Kolon türü	Proshell 120 EC-C18, (4,6x50 mm, 2,7 mikron), 6,0 MPa basınç dayanımlı

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

#### 3.1.Katalizör Miktarının Etkisi (Effect of Catalyst Amount)

Karbofos'un IHO'la arıtımında katalizör miktarının etkisini incelemek için 0,01; 0,02 ve 0,03g Pd/AC katalizörü kullanarak deneyler yapılmıştır. Deneyler

süren deney sonunda 0,01 g, 0,02 g ve 0,03 g Pd/AC miktarları için en yüksek giderim verimleri sırasıyla %28,53, %33,45 ve %59,64 olarak elde edilmiştir. En iyi giderim veriminin 0,03 g Pd/AC katalizör miktarı kullanımında elde edildiği görülmüştür ve deneylere 0,03 g Pd/AC ile devam edilmiştir.



Şekil 3. Karbofos'un IHO yöntemi ile arıtımında katalizör miktarının etkisi

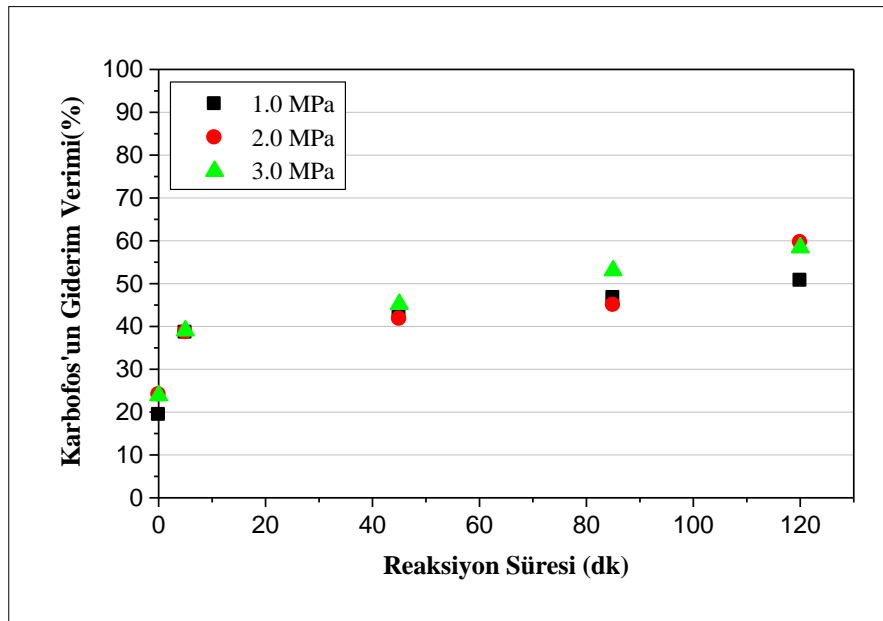
çözeltinin pH değeri 5,5-6,0, sıcaklık 333 K, basınç 2,0 MPa ve 500 rpm karıştırıcı hızında, 120 dakikada yürütülmüştür. Aralıklı numuneler t= 0; 5; 45; 85 ve 120 dakikalarda alınmıştır. Bu deney şartlarında elde edilen sonuçlar Şekil 3'te verilmiştir.

Şekil 3'ten görüldüğü gibi katalizör miktarı arttıkça karbofos'un giderim verimi de artmıştır. 120 dakika

#### 3.2. Basıncın Etkisi (Effect of Pressure)

Çalışmada basıncın etkisini incelemek için 1,0; 2,0 ve 3,0 MPa kuru hava basıncı reaktöre verilmiş ve belirlenen 0,03 g katalizör miktarı, 333 K sıcaklık, aynı pH, basınç ve karıştırıcı hızıyla deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4'te gösterilmiştir.

Basıncın, oksidasyon deneylerini etkileyen önemli



Şekil 4. Karbofos'un IHO yöntemi ile arıtımında basıncın etkisi

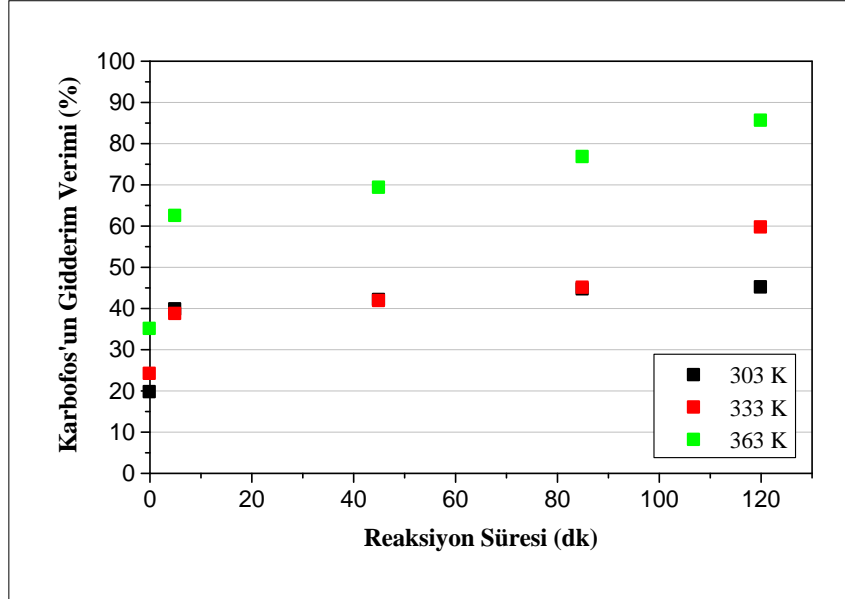
parametrelerden biridir. Şekil 4'ten görüldüğü gibi basınç arttıkça karbofos'un giderim veriminde de artış gözlenmiştir. 1,0; 2,0 ve 3,0 MPa basınç için karbofos'un giderim verimi reaksiyon sonunda sırasıyla %50,74; %59,64 ve %58,37 olarak elde edilmiştir. Basınç artması ile giderim verimindeki artış diğer çalışmalardan da görülmektedir [18, 19]. 2,0 ve 3,0 MPa basınç aralığında anlamlı bir değişim olmadığı için sonraki deneylere 2,0 MPa basınç ile devam edilmiştir.

### 3.3. Sıcaklığın Etkisi (Effect of Temperature)

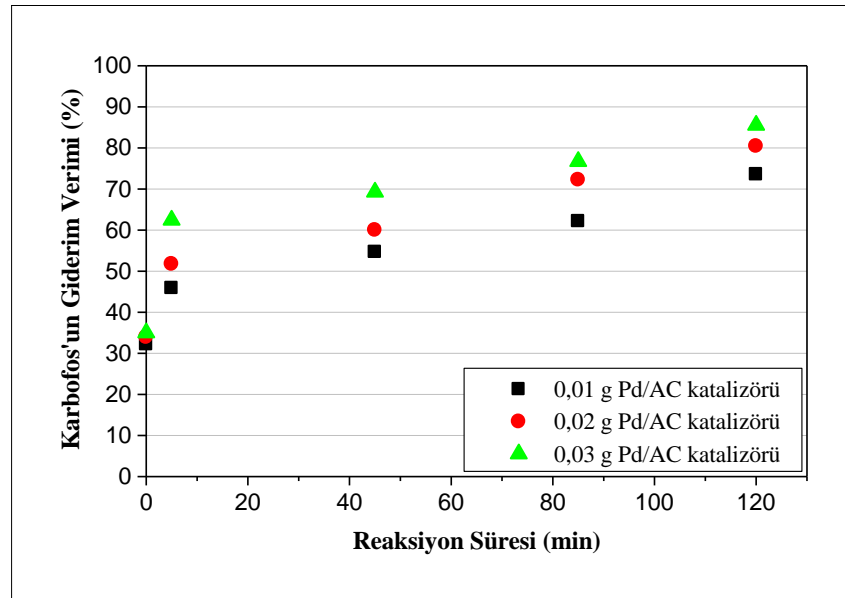
Sıcaklığın giderim verimine olan etkisini incelemek için

Şekil 5'ten görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça karbofos'un giderim verimi de artmıştır. Deney sonunda 303; 333 ve 363 K için karbofos'un giderim verimi sırasıyla %45,07; %59,64 ve %85,53'dir. En iyi giderim verimi de 363 K'de elde edilmiştir. Sonuçlardan görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile giderim verimi de önemli derecede artmıştır. Bu durum literatürdeki diğer çalışmalarda da gözlenmiştir [20, 21].

Deney sonuçları sıcaklığın oksidasyon deneylerinde, basınç ve katalizör miktarı gibi diğer parametrelere göre daha etkili olduğunu göstermiştir.



Şekil 5. Karbofos'un IHO yöntemi ile arıtımında sıcaklığın etkisi



Şekil 6. Optimum koşullarda katalizörün az miktarlarının denenmesi

0,03 g katalizör miktarı ve 2,0 MPa basınç ile yukarıdaki aynı deney şartları sağlanarak sisteme 303; 333 ve 363K sıcaklık verilmiştir. Sıcaklığın etkisi Şekil 5'te gösterilmiştir.

### 3.4. Optimum Koşulların Etkisi (Effect of Optimum Conditions)

Belirlenen optimum basınç 2,0 MPa ve optimum

sıcaklık 363 K şartlarında katalizörün az miktarları da denenmiştir. Bu şartlarda elde edilen deney sonuçları Şekil 6'da verilmiştir.

Şekil 6'dan görüldüğü gibi 120 dakika süren deney sonunda 0,01; 0,02 ve 0,03 g katalizör miktarları için %73,57; %80,42 ve %85,53 karbofos giderim verimi elde edilmiştir. Şekil 3 ile kıyasladığımızda sıcaklığın artması ile giderim veriminin arttığı görülmüştür. Burada katalizörün az miktarlarında bile iyi giderimi sağlayan faktörün sıcaklık etkisi olduğu görülmektedir.

#### 4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada karbofos'un Islak Hava Oksidasyonu ile arıtımı Pd/AC katalizörü kullanılarak incelenmiştir. Bu kapsamda sıcaklık, basınç ve katalizör miktarının giderim verimine olan etkisi araştırılmıştır. Deneyler 120 dakikada aralıklı numuneler alınarak kesikli yapılmıştır. Bu çalışma için optimum koşullar belirlenmeye çalışılmıştır. Optimum katalizör miktarı 0,03 g olduğunda %59,64, optimum basınç 2,0 MPa'da %59,64 ve optimum sıcaklık 363 K'de % 85,53 karbofos giderilmiştir. Kullanılan Pd/AC katalizörünün çalışmada etkili olduğu görülmüştür.

Elde edilen deney sonuçlarından, Islak Hava Oksidasyon yönteminin Pd/AC katalizörü kullanılarak karbofos'un giderimi için iyi bir arıtım yöntemi olarak uygulanabilirliği sonucuna varılmıştır.

#### 5. TEŞEKKÜRLER (ACKNOWLEDGEMENTS)

Bu çalışma Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimi (BAP) (Proje No: 2013/073) tarafından desteklenmiştir.

#### 6. KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Tankiewicz M., Fenik J., Biziuk M., "Determination of organophosphorus and organonitrogen pesticides in water samples", *Trends in Analytical Chemistry*, 29 (9): 1050-1063, (2010)
- [2] Moussavi G., Hosseini H., Alahabadi A., "The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH<sub>4</sub>Cl-induced activated carbon", *Chemical Engineering Journal*, 214: 172-177, (2013)
- [3] Chunli Z., Ling Z., Xiaobai Z., Zhimin Fu., An Li., "Treatment technologies for organic wastewater", In: W. Elshorbagy, R.K. Chowdhury [ed.s], *Water Treatment*, InTech, pp. 249-286, 392 pps, Chapter 11, (2013) (<http://dx.doi.org/10.5772/52665>)
- [4] Chen Sh., Cao G., "Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using floating photocatalyst TiO<sub>2</sub> SiO<sub>2</sub> /beads by sunlight", *Solar Energy*, 79: 1-9, (2005)
- [5] Edwards F.L., Tchounwou P.B., "Environmental toxicology and health effects associated with methyl parathion exposure – A Scientific Review", *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2 (3): 430-441, (2005)
- [6] Ramos-Delgado A., Gracia-Pinilla M.A., Maya-Trevino L., Hinojosa-Reyes L., Guzman-Mar J.L., Hernandez-Ramirez A., "Solar photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> modified with WO<sub>3</sub> on the degradation of an organophosphorus pesticide", *Journal of Hazardous Materials*, 263P: 36-44, (2013)
- [7] Uygun U., Senoz B., Ozturk S., Koksel H., "Degradation of organophosphorus pesticides in wheat during cookie processing", *Food Chemistry*, 117: 261-264, (2009)
- [8] Moreira F.C., Vilar V.C.P., Ferreira A.C.C., dos Santos F.R.A., Dezotti M., Sousa M.A., Goncalves C., Boaventura R.A.R., Alpendurada M.F., "Treatment of a pesticide-containing wastewater using combined biological and solar-driven AOPs at pilot scale", *Chemical Engineering Journal*, 209: 429-441, (2012)
- [9] Kukurina O., Elemensova Z., Syskina A., "Mineralization of organophosphorus pesticides by electro-generated oxidants", *Procedia Chemistry*, 10: 209-216, (2014)
- [10] Abdi N., Grib H., Lounici H., Pauss A., Mameri N., "Comparison of different models of substrate inhibition in aerobic batch biodegradation of malathion", *Turkish J Eng Env Sci*, 37: 221-230, (2013), doi:10.3906/muh-1211-7
- [11] Zhang Y., Pagilla K., "Treatment of malathion pesticide wastewater with nanofiltration and photo-Fenton oxidation", *Desalination*, 263: 36-44, (2010)
- [12] Kim K-H., Ihm S-K., "Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review", *Journal of Hazardous Materials*, 186: 16-34, (2011)
- [13] Gomes H.T., Figueiredo J.L., Faria J.L., "Catalytic wet air oxidation of olive mill wastewater", *Catalysis Today*, 124:254-259, (2007)
- [14] Yang Sh., Zhengqian L., Xiaohui H., Beiping Z., "Wet air oxidation of epoxy acrylate monomer industrial wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, 178: 786-791, (2010)
- [15] Sheoran M., "Advanced oxidation processes for the degradation of pesticides", *Masters thesis*, 60601005, Thapar University, Department of Biotechnology and Environmental Sciences, Patiala, (2008)
- [16] Abdel-Gawad S.A., Omran K. A., Mokhtar M. M., Baraka A. M., "Electro chemical degradation of some pesticides in agricultural wastewater", *Journal of American Science*, 7 (4): 134-145, (2011)
- [17] Newhart K., "Environmental fate of malathion", *California Environmental Protection Agency*, Department of Pesticide Regulation, Environmental Monitoring Branch, [www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/efate\\_malathion.pdf](http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/efate_malathion.pdf) (Ziyaret tarihi: 13.01.2015), (2006)
- [18] Oulego P., Collado S., Garrido L., Laca A., Rendueles M., Diaz M., "Wet oxidation of real coke wastewater containing high thiocyanate concentration", *Journal of Environmental Management*, 132: 16-23, (2014)
- [19] Yanga Sh., Liuc Zh., Huangc X., Zhang B., "Wet air oxidation of epoxy acrylate monomer industrial wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, 178: 786-791, (2010)
- [20] Subbaramaiah V., Srivastava V.C., Deo Mall I., "Catalytic wet peroxidation of pyridine bearing wastewater by cerium supported SBA-15", *Journal of Hazardous Materials* 248- 249: 355- 363, (2013)
- [21] Dominguez C.M., Quintanilla A., Casas J.A., Rodriguez J.J., "Treatment of real winery wastewater by wet oxidation at mild temperature", *Separation and Purification Technology* 129: 121-128, (2014)