

DEGRADATION OF O-TOLUIDINE BY FENTON PROCESSES



Miss Somporn Singhadech

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science Program in Environmental Management  
(Interdisciplinary Program)

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 2008

Copyright of Chulalongkorn University

การย่อยสลายไอโทลูอีนด้วยกระบวนการเฟนตอน

นางสาวสมพร สิงห์เดช

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2551

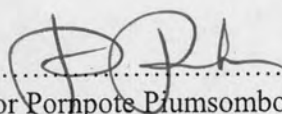
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

510741

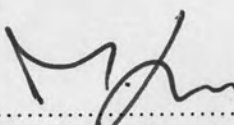
Thesis Title            DEGRADATION OF *O*-TOLUIDINE BY FENTON  
                                  PROCESSES  
By                         Miss Somporn Singhadech  
Field of study         Environmental Management  
Thesis Advisor        Associate Professor Jin Anotai, Ph.D.  
Thesis Co-advisor    Professor Ming-Chun Lu, Ph.D.

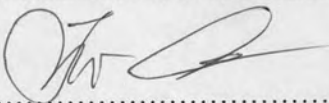
---

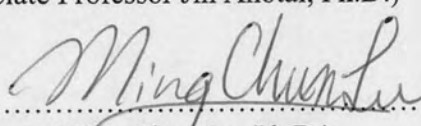
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial  
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

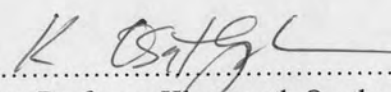
..... Dean of the Graduate School  
(Associate Professor Pornpote Plumsomboon, Ph.D.)

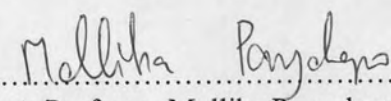
#### THESIS COMMITTEE

..... Chairman  
(Assistant Professor Manaskorn Rachakornkij, Ph.D.)

..... Advisor  
(Associate Professor Jin Anotai, Ph.D.)

..... Co-Advisor  
(Professor Ming-Chun Lu, Ph.D.)

..... Examiner  
(Assistant Professor Khemarath Osathaphan, Ph.D.)

..... External Examiner  
(Associate Professor Mullika Panyakapo, Ph.D.)

สมพร สิงหเดช: การย่อยสลายของโอโทลูอิดีนด้วยกระบวนการเฟนตอน.

(DEGRADATION OF O-TOLUIDINE BY FENTON PROCESSES)

อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์: รศ. ดร. จินต์ อโณทัย อ.ที่ปรึกษาร่วมวิทยานิพนธ์ อาจารย์ ดร. มิ่ง ชุน ฤ

, 79 หน้า.

โอโทลูอิดีนเป็นสารประกอบอโรมาติกเอมีนที่สำคัญชนิดหนึ่ง ที่ถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมฟอกย้อมและนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายมากขึ้นในอุตสาหกรรมยางในปัจจุบัน ทำให้สามารถพบโอโทลูอิดีนได้ตามแหล่งน้ำเสียทั่วไปและเป็นการเพิ่มโอกาสในการเกิดมะเร็งในกระเพาะปัสสาวะอีกด้วย การศึกษานี้ดำเนินการการย่อยสลายและลดความเป็นพิษของโอโทลูอิดีนด้วยกระบวนการเฟนตอนในรูปแบบต่างๆ โดยได้ทำการศึกษหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการกำจัดโอโทลูอิดีนและซีโอดีด้วยโปรแกรมดีซายน์เอ็กซ์เพิร์ทของกระบวนการอิเล็กโทรเฟนตอน ซึ่งทำการหาตัวแปรอิสระที่มีนัยสำคัญด้วยการออกแบบแฟกทอเรียล ( $2^4$ ) จากนั้นทำการศึกษหาสภาวะที่เหมาะสมด้วยบล็อกซ์-เบนเคน-ฟังก์ชัน โดยมีพีเอช (2-4) ปริมาณเฟอร์รัส (0.2-1 มิลลิโมลาร์) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (1-5 มิลลิโมลาร์) และปริมาณกระแสไฟฟ้า (1-4 แอมแปร์) เป็นตัวแปรอิสระ ในขณะที่การกำจัดโอโทลูอิดีนและซีโอดีเป็นตัวแปรตอบสนอง ผลจากการออกแบบแฟกทอเรียลระบุว่า พีเอช ปริมาณเฟอร์รัส และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เป็นตัวแปรอิสระที่มีนัยสำคัญ จากนั้นจึงได้ทำการศึกษหาสภาวะที่เหมาะสมต่อไปโดยกำหนดปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ใช้ที่ค่าต่ำสุดของช่วงที่ทำการทดลอง คือ 1 แอมแปร์ จากการประเมินผลและคาดการณ์ของโปรแกรมระบุว่าสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการย่อยสลายโอโทลูอิดีนด้วยกระบวนการอิเล็กโทรเฟนตอนคือ พีเอช 2 ความเข้มข้นของเฟอร์รัสและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 1 และ 4.85 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ และกระแสไฟฟ้า 1 แอมแปร์ ซึ่งจะสามารถย่อยสลายโอโทลูอิดีนและซีโอดีได้ ร้อยละ 91 และ 41 ตามลำดับ

ผลการทดลองพบว่าโอโทลูอิดีนที่ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์สามารถถูกกำจัดได้หมดภายใน 90 และ 60 นาทีด้วยกระบวนการอิเล็กโทรเฟนตอนและโฟโตอิเล็กโทรเฟนตอนตามลำดับ ประสิทธิภาพการกำจัดซีโอดีด้วยกระบวนการเฟนตอนธรรมดา อิเล็กโทรเฟนตอน และ โฟโตอิเล็กโทรเฟนตอน เท่ากับ ร้อยละ 36, 50 และ 52 ตามลำดับ การออกซิเดชันของโอโทลูอิดีนเกิดขึ้น 2 ขั้นตอนดังนั้นจึงใช้จลนพลศาสตร์ลำดับที่ศูนย์อธิบาย ปฏิกริยาในช่วงแรก และใช้จลนพลศาสตร์ลำดับที่ 1 อธิบายปฏิกริยาในช่วงที่ 2 ซึ่งพบว่าค่าคงที่ปฏิกริยาอันดับที่ศูนย์ในช่วงแรกเท่ากับ 0.369, 0.384 และ 0.389 มิลลิโมลาร์ต่อนาที และค่าคงที่ปฏิกริยาอันดับที่ 1 ในช่วงที่ 2 เท่ากับ 0.0124, 0.0356 และ 0.0572 ต่อนาทีสำหรับเฟนตอนธรรมดา, อิเล็กโทรเฟนตอน และโฟโตอิเล็กโทรเฟนตอนตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่ากระบวนการอิเล็กโทรเฟนตอนและโฟโตอิเล็กโทรเฟนตอนสามารถลดความเป็นพิษของโอโทลูอิดีนได้ดีกว่าเฟนตอนธรรมดา กล่าวคือสามารถเพิ่มอัตราส่วนบีโอดีต่อซีโอดีจาก 0.125 ที่ผ่านการบำบัดด้วยเฟนตอนธรรมดา เป็น 0.289 และ 0.357 สำหรับอิเล็กโทรเฟนตอนและโฟโตอิเล็กโทรเฟนตอนตามลำดับ กรดมาแลอิกและกรดออกซาลิกเป็นสารกลางที่เกิดขึ้นจากการออกซิไดซ์โอโทลูอิดีนด้วยอนุมูลอิสระไฮดรอกซิล

สาขาวิชา การจัดการสิ่งแวดล้อม  
ปีการศึกษา 2551

ลายมือชื่อนิติ..... นพพร สิงหเดช.....  
ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....  
ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาร่วมวิทยานิพนธ์ร่วม.....

##5087546120 : MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT  
 KEY WORDS: *O*-TOLUIDINE/ DESIGN-EXPERT/ OPTIMIZATION/  
 DETOXIFICATION

SOMPORN SINGHADECH: DEGRADATION OF *O*-TOLUIDINE BY  
 FENTON PROCESSES. ADVISOR: ASSO. PROF. JIN ANOTAI, Ph.D. CO-  
 ADVISOR: PROF. MING-CHUN LU, Ph.D. 79 pp.

*O*-toluidine (OT) is an important aromatic amines that used in the dyestuffs industry and more recently in the rubber industry. OT can be found in several wastewaters and is associated with an increased incidence of bladder cancer. This study investigated the degradation and detoxification of OT by several Fenton processes. In the Design-Expert software, factorial design ( $2^4$ ) approach was used for the selection of significant parameters after that the Box-Benhken response surface function was used for optimization of degradation conditions for OT and COD removals by electro-Fenton process. The amount of  $\text{Fe}^{2+}$  (0.2-1.0 mM) and  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1-5 mM), pH (2-4), and current (1-4 A) were selected as independent variables while OT and COD removal efficiency were considered as the response functions. The pH,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentrations were found to be the key parameters and; hence were used to find the optimum condition with constant current of 1 A. The model suggested that the optimum condition for OT oxidation should be obtained at pH 2, 1 mM of  $\text{Fe}^{2+}$ , 4.85 mM of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and 1 A of constant current and would provide 91% and 41% removal for OT and COD, respectively.

Experimental results revealed that 1 mM of OT could be removed completely within 90 and 60 minutes by electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes, respectively. COD abatement by ordinary, electro- and photoelectro-Fenton processes were 36%, 50% and 52%, respectively. The OT oxidation was a two-step process; hence, characterized separately by using zero-order kinetics for the initial stage and first-order kinetics for the second stage. The initial rate constants for OT oxidation were 0.369, 0.384 and 0.389  $\text{mMmin}^{-1}$  where as the second-stage, first-order rate constants were 0.0124, 0.0356 and 0.0572  $\text{min}^{-1}$  for ordinary, electro- and photoelectro-Fenton processes, respectively. Electro- and photoelectro-Fenton processes could effectively detoxify the OT better than the ordinary Fenton, i.e., the  $\text{BOD}_5:\text{COD}$  ratio increased from 0.125 of the ordinary Fenton to 0.289 and 0.357 for electro- and photoelectro-Fenton processes, respectively. Maleic and oxalic acids were identified as the intermediates of OT oxidation by hydroxyl radicals.

Field of Study: Environmental Management  
 Academic Year: 2008

Student's Signature.....*Somporn Singhadech*  
 Advisor's Signature.....*Jin Anotai*  
 Co-Advisor's Signature.....*MingChun Lu*

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere gratitude to my advisor, Assoc. Prof. Jin Anotai for his remarkable guidance, comprehension, supervision and valuable encouragement throughout this research. I would also like to express my appreciation to my co-advisors, Prof. Ming-Chun Lu, who provided constant supervision, valuable suggestions, encouragement and new experiences during the period of my stay in Taiwan. It has been a great opportunity to work with him. His every support had been precious to my study.

I would like to express my gratitude towards all members of committee, Assoc. Prof. Manaskorn Rachakornkij, Assoc. Prof. Mullika Punyakapo and Assist. Prof. Khemarath Osathaphan, for their valuable suggestions and for serving as members of the committees.

I would also like to express my appreciation to International Postgraduate Program in Environmental Management, Graduate School, Chulalongkorn University, for financial support. I would like to thanks to all staffs and colleagues both of International Postgraduate Program in Environmental Management, Graduate School, Chulalongkorn University, and Department of Environmental Engineering, King Mongkut's University of Technology Thonburi (KMUTT). Special thanks should go to Department of Environmental Resources Management, Chia Nan University of Pharmacy and Science, Tainan, Taiwan for the helps and research instruments support.

Finally, I would love to thanks my family especially both my mother and my sister for their love, understanding, important encouragement and patient supports throughout my life.

## CONTENTS

	Page
ABSTRACT (ENGLISH).....	iv
ABSTRACT (THAI).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	ix
LIST OF FIGURES.....	x
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 Rational.....	1
1.2 Objectives.....	1
1.3 Hypotheses.....	1
1.4 Scopes of Study.....	2
CHAPTER II THEORIES AND LITERATURE REVIEWS.....	3
2.1 Advanced Oxidation Processes.....	3
2.1.1 Hydrogen peroxide.....	5
2.1.2 Fenton Processes.....	6
2.1.2.1 Electro-Fenton Process.....	6
2.1.2.2 Photoelectro-Fenton process.....	8
2.1.2.3 Effect of pH.....	10
2.1.2.4 Effect of catalysts $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ .....	10
2.2 <i>o</i> -Toluidine.....	11
2.2.1 Properties of <i>o</i> -toluidine.....	11
2.2.2 Human health effect.....	12
2.2.3 Treatment application of nitroaromatic amines.....	13
CHAPTER III EXPERIMENTAL AND METHODOLOGY.....	14
3.1 Chemical substances.....	14
3.2 Experimental Instruments.....	14
3.3 Analytical methods.....	15
3.3.1 Measurement of <i>o</i> -toluidine concentration.....	15
3.3.2 TOC analysis.....	15
3.3.3 Ferrous analysis.....	16
3.3.4 Hydrogen peroxide analysis.....	16
3.3.5 COD analysis.....	16
3.3.6 BOD analysis.....	16
3.3.7 Organic acid analysis.....	16
3.4 Reactor.....	16
3.4.1 Fenton reactor.....	16
3.4.2 Electro-Fenton Reactor.....	17
3.4.3 Photoelectro-Fenton reactor.....	18
3.5 Experimental procedures.....	18
3.5.1 Determination the optimum condition by Design-Expert software.....	19
3.5.1.1 Identification of key parameters by using 2-levels factorial function.....	19
3.5.1.2 Optimization condition for OT and COD removal by using Box-Behnken response surface function.....	20
3.5.2 Degradation and biodegradability of OT.....	20

	<b>Page</b>
3.5.2.1 Degradation of OT procedure.....	20
3.5.2.2 Biodegradability of OT procedure.....	21
3.5.2.3 Conventional Fenton experiment.....	21
3.5.2.4 Electro-Fenton experiment.....	22
3.5.2.5 Photoelectro-Fenton experiment.....	22
3.6 Experimental scenarios.....	23
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION.....	26
4.1 Design-Expert Software.....	26
4.1.1 The 2-level Factorial Design.....	26
4.1.2 Box-Benhken Design.....	28
4.2 Kinetic information.....	31
4.2.1 Effect of pH.....	32
4.2.2 Effect of Fe <sup>2+</sup> .....	32
4.2.3 Effect of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	33
4.3 Control Experiments.....	37
4.4 OT oxidation by several Fenton processes.....	39
4.5 Two stages reaction of OT decomposition.....	40
4.6 Biodegradability of OT.....	41
4.7 Intermediate of OT.....	41
CHAPTER V CONCLUSIONS AND SUGGESTIONS FOR FUTURE WORKS.....	45
5.1 Conclusions.....	45
5.2. Suggestions for future work.....	45
REFERENCES.....	45
APPENDICES.....	54
APPENDIX A Analytical Method for H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	55
APPENDIX B Experimental Figures.....	58
APPENDIX C Experimental Data.....	66
APPENDIX D Reaction rate Determination.....	74
BIOGRAPHY.....	79



## LIST OF TABLES

	<b>Page</b>
<b>Table 2.1:</b> Advance oxidation processes.....	4
<b>Table 2.2:</b> Reaction rate constants ( $k$ , $M^{-1}s^{-1}$ ) of hydroxyl radical.....	5
<b>Table 2.3:</b> Formation potential of typical chemical reactants.....	7
<b>Table 3.1:</b> Experimental setting for 2-levels factorial function.....	20
<b>Table 3.2:</b> Experimental setting for Box-Behnken response surface function.....	20
<b>Table 3.3:</b> Details for scenario A.....	24
<b>Table 3.4:</b> Details for scenario C.....	24
<b>Table 3.5:</b> Details for scenario D.....	25
<b>Table 3.6:</b> Details for scenario E.....	25
<b>Table 3.7:</b> Details for scenario F.....	25
<b>Table 4.1:</b> The result from 2-level factorial design.....	27
<b>Table 4.2:</b> The correlation values of variable parameter.....	27
<b>Table 4.3:</b> ANOVA test for the response function $Y_1$ (OT removal).....	28
<b>Table 4.4:</b> ANOVA test for the response function $Y_2$ (COD removal).....	29
<b>Table 4.5:</b> The results from Box-Benhken design.....	29
<b>Table 4.6:</b> The correlation value of significant factors.....	30
<b>Table 4.7:</b> Solution predicts from the Design-Expert software.....	30
<b>Table 4.8:</b> The comparison of the kinetic rate constants for OT degradation.....	31
<b>Table 4.9:</b> Effect of pH on $H_2O_2$ efficiency and reaction rate (1.0 mM of $[Fe^{2+}]$ , 4.85 mM of $[H_2O_2]$ and 1 A of current).....	34
<b>Table 4.10:</b> Effect of $Fe^{2+}$ on $H_2O_2$ efficiency and reaction rate (at pH 2, 4.85 mM of $[H_2O_2]$ and 1 A of current).....	35
<b>Table 4.11:</b> Reaction rate constant of OT oxidation by several Fenton processes.....	40
<b>Table C.1:</b> Effect of processes on the OT oxidation.....	67
<b>Table C.2:</b> Effect of processes on the COD removal.....	68
<b>Table C.3:</b> OT degradation by several Fenton processes.....	69
<b>Table C.4:</b> COD removal by several Fenton processes.....	70
<b>Table C.5:</b> The oxidation of maleic acid by various Fenton processes.....	71
<b>Table C.6:</b> The oxidation of oxalic acid by various Fenton processes.....	72
<b>Table C.7:</b> TOC removal of OT solution by electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes.....	73

## LIST OF FIGURES

	Page
Figure 2.1: electro-Fenton reaction.....	4
Figure 2.2: Chemical structure of <i>o</i> -toluidine.....	11
Figure 3.1: Reactor configuration of Fenton process.....	17
Figure 3.2: Reactor configuration of electro-Fenton process.....	17
Figure 3.3: Reactor configuration of photoelectro-Fenton process.....	18
Figure 3.4: Flow chart for determination of the optimum condition.....	19
Figure 3.5: Experimental design for degradation and detoxification of OT.....	19
Figure 3.6: Flow chart for Fenton process experiment.....	21
Figure 3.7: Flow chart for electro-Fenton process experiment.....	22
Figure 3.8: Flow chart for photoelectro-Fenton process experiment.....	23
Figure 4.1: Variation of Fe <sup>2+</sup> concentration and pH on OT removal.....	32
Figure 4.2: Variation of Fe <sup>2+</sup> concentration and pH on COD removal of OT solution.....	33
Figure 4.3: Effect of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> on OT and COD removals and H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> efficiency (at pH 2, 1 mM of [Fe <sup>2+</sup> ] and 1 A of current).....	35
Figure 4.4: Effect of pH on OT and COD removals and H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> efficiency (1.0 mM of [Fe <sup>2+</sup> ], 4.85 mM of [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] and 1 A of current).....	36
Figure 4.5: Effect of Fe <sup>2+</sup> concentration on OT and COD removals and H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> efficiency (at pH 2, 4.85 mM of [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] and 1 A of current).....	36
Figure 4.6: Effect of involving processes on OT abatement at pH 2; electrolysis (■); photolysis (☼); photo-electrolysis (▲); H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (▼); H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV (◆); H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + current (◀); Fe <sup>2+</sup> + current (▶); Fe <sup>2+</sup> + UV (●).....	37
Figure 4.7: Effect of involving processes on COD reduction at pH 2; electrolysis (■); photolysis (☼); photo-electrolysis (▲); H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (▼); H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV (◆); H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + current (◀); Fe <sup>2+</sup> + current (▶); Fe <sup>2+</sup> + UV (●).....	38
Figure 4.8: Degradation of OT at the optimum condition (at pH 2, [Fe <sup>2+</sup> ] = 1 mM, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 4.85 mM); Fenton (■); electro-Fenton (●); photoelectro-Fenton(▲).....	39
Figure 4.9: COD reduction at the optimum condition (at pH 2, [Fe <sup>2+</sup> ] = 1 mM, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 4.85 mM); Fenton (■); electro-Fenton(●); photoelectro- Fenton(▲).....	39
Figure 4.10: Toxicity reduction by various Fenton processes.....	41
Figure 4.11: The oxidation of maleic acid by Fenton (■); electro-Fenton (●); photoelectro-Fenton(▲).....	42
Figure 4.12: The oxidation of oxalic acid by Fenton (■); electro-Fenton (●); photoelectro-Fenton(▲).....	42
Figure 4.13: TOC abatement by electro-Fenton(■); photoelectro-Fenton(●).....	43
Figure A.1: Standard calibration curve for determination of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> concentration.	57
Figure B.1: pH meter.....	59
Figure B.2: DI water.....	59

	<b>Page</b>
<b>Figure B.3:</b> Fenton reactor setup.....	60
<b>Figure B.4:</b> DC power supply.....	60
<b>Figure B.5:</b> Electrode (Anodic).....	61
<b>Figure B.6:</b> Top view of electro-Fenton setup.....	61
<b>Figure B.7:</b> Electro-Fenton setup.....	62
<b>Figure B.8:</b> UV lamps.....	62
<b>Figure B.9:</b> Top view of photoelectro-Fenton setup.....	63
<b>Figure B.10:</b> Photoelectro-Fenton setup.....	63
<b>Figure B.11:</b> Spectrophotometer.....	64
<b>Figure B.12:</b> HPLC.....	64
<b>Figure B.13:</b> IC.....	65
<b>Figure B.14:</b> TOC.....	65
<b>Figure D.1:</b> First-order kinetic reaction determination for the whole reaction of an example from the results of Design-Expert software by electro-Fenton process at pH 2, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mM}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ mM}$ and 4 A of current.....	75
<b>Figure D.2:</b> First-order kinetic reaction determination for no initial reaction of an example from the results of Design-Expert software by electro-Fenton process at pH 2, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mM}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ mM}$ and 4 A of current.....	75
<b>Figure D.3:</b> Second-order kinetic reaction determination for the whole reaction of an example from the results of Design-Expert software by electro-Fenton process at pH 2, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mM}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ mM}$ and 4 A of current.....	76
<b>Figure D.4:</b> Second-order kinetic reaction determination for no initial reaction of an example from the results of Design-Expert software by electro-Fenton process at pH 2, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mM}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ mM}$ and 4 A of current.....	76
<b>Figure D.5:</b> First-order kinetic reaction for Fenton process at the optimum condition; pH 2, $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4.85 \text{ mM}$ and 1 A of current.....	77
<b>Figure D.6:</b> First-order kinetic reaction for electro-Fenton process at the optimum condition; pH 2, $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4.85 \text{ mM}$ and 1 A of current.....	77
<b>Figure D.7:</b> First-order kinetic reaction for photoelectro-Fenton process at the optimum condition; pH 2, $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4.85 \text{ mM}$ and 1 A of current.....	78