

## *Efficiency Rate of Photocatalytic UV/ZnO in Removing Humic Acid from Aqueous Solution*

Mohammad Hadi Dehghani<sup>1</sup>  
Shahrokh Nazmara<sup>2</sup>  
Amir Zahedi<sup>2</sup>  
Majid Rezasab<sup>3</sup>  
Elham Nikfar<sup>2</sup>  
Vahideh Oskoei<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> Master of Science in Environmental Health Engineering, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>3</sup> Bachelor of Natural Resources Engineering, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

(Received July 20, 2014; Accepted January 4, 2015)

### **Abstract**

**Background and purpose:** Humic substances belong to a group of micro molecular of organic substance with different molecular weight produced by reaction of biological and geochemical process. They are known as one of the main prefabrications of disinfection byproducts. This study aimed at investigating the efficacy of (ZnO) nanoparticle under UV/ZnO radiation in removing humic acid.

**Materials and methods:** This study was conducted under laboratory condition. An interval reactor was used to eliminate humic acid by (ZnO) nanoparticle and UV lamp (125 W Philips HPLN). The humic acid was considered in 2, 5, 7 and 10 mg/lit concentrations. To measure the residue of humic acid after radiation of photo Photocatalytic, Spectrophotometer model (UV/VIS Lambda 25 Perkin Elmer, Shelton) was used.

**Results:** The results showed a decrease in efficiency rate when humic acid concentration and pH increased. By increasing the time of photocatalytic activity the removal effect increased. Also, we observed that single-step process and two-step process with higher removal efficiency at ZnO concentration of 0.2 mg/l and 0.5 mg/l, respectively. The two-step process was found more capable of removing humic acid with 98.95% efficiency at the concentration of 0.5 mg/l ZnO, detention time of 30min, and at pH 4.

**Conclusion:** This study suggests the use of UV/ZnO process as a suitable method in removing humic acid from aqueous solutions.

**Keywords:** Aqueous solution, Humic acid, Photocatalytic, Zinc oxide nanoparticles

# بررسی کارایی فرآیند فتوکاتالیستی ZnO/UV در حذف اسید هیومیک از محلول‌های آبی

محمد هادی دهقانی<sup>۱</sup>  
شاهرخ نظم آرا<sup>۲</sup>  
امیر زاهدی<sup>۲</sup>  
مجید رضانب<sup>۳</sup>  
الهام نیک فر<sup>۲</sup>  
وحیده اسکویی<sup>۲</sup>

## چکیده

**سابقه و هدف:** مواد هیومیک به گروهی از ماکرومولکول‌های آلی ناهمگن با وزن مولکولی بالا اطلاق می‌شود که حاصل واکنش‌های بیولوژیکی و ژئوشیمیایی بوده و به‌عنوان یکی از پیش‌سازهای اصلی محصولات جانبی گندزدایی شناخته شده‌اند. هدف از این تحقیق بررسی کارایی حذف اسید هیومیک با استفاده از فناوری نانو ذرات اکسید روی تحت پرتو تابی فرابنفش (UV/ZnO) است.

**مواد و روش‌ها:** این مطالعه تجربی در شرایط آزمایشگاهی به‌صورت راکتور ناپیوسته انجام شده است. در این پژوهش حذف اسید هیومیک با استفاده از نانو ذرات اکسید روی و لامپ فرابنفش با توان ۱۲۵ w مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه غلظت‌های اسید هیومیک ۲، ۵، ۷ و ۱۰ میلی‌گرم در لیتر در نظر گرفته شد. در این تحقیق از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل (Spectrometer UV/VIS Lambda25 Perkin Elmer, Shelton) برای اندازه‌گیری اسید هیومیک باقی‌مانده بعد از فرآیند فتوکاتالیستی استفاده شد.

**یافته‌ها:** نتایج آزمایش‌ها نشان داد، با افزایش غلظت اسید هیومیک و PH محیط راندمان حذف کاهش و با افزایش زمان پرتودهی راندمان حذف افزایش می‌یابد. همچنین در فرآیند تک‌مرحله‌ای و دوز نانو ذره ۰/۲ گرم در لیتر و در فرآیند دومرحله‌ای و دوز نانو ذره ۰/۵ گرم در لیتر بالاترین راندمان حذف اسید هیومیک مشاهده شد. بنابراین طبق نتایج حاصله، فرآیند دومرحله‌ای فتوکاتالیستی UV/ZnO در شرایط ZnO، برابر ۰/۵ گرم در لیتر و pH=۴ دارای بیشترین کارایی در حذف اسید هیومیک بوده و قادر است، محلول اولیه اسید هیومیک ۲ میلی‌گرم در لیتر را بعد از ۳۰ دقیقه واکنش فتوکاتالیستی به میزان ۹۸/۹۵ درصد کاهش دهد.

**استنتاج:** نتایج نشان داد، استفاده از فرآیند فتوکاتالیستی ZnO/UV در حذف اسید هیومیک از محلول‌های آبی می‌تواند به‌عنوان روشی کارآمد برای حذف اسید هیومیک از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

**واژه‌های کلیدی:** اسید هیومیک، نانو ذره اکسید روی، فتوکاتالیستی، محلول‌های آبی.

## مقدمه

مواد آلی طبیعی (NOMS) تعریفی است برای توصیف ماتریس پیچیده‌ای از ترکیبات آلی که از منابع طبیعی و مصنوعی وارد آب می‌شوند. از میان منابع طبیعی می‌توان به فعالیت‌های بیولوژیکی (از

**مؤلف مسئول: وحیده اسکویی** - گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، ایران  
Email: oskoei.v@gmail.com

۱. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، ایران
  ۲. کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، ایران
  ۳. کارشناس مهندسی منابع طبیعی، دانشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران، ایران
- تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۴/۲۹ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۳/۸/۳ تاریخ تصویب: ۱۳۹۳/۱۰/۱۴

جمله متابولیت‌های حاصل از جلبک‌ها، پروتوزوئرها، میکروارگانسیم‌ها و موجودات بزرگ‌تر)، تجزیه مواد آلی به وسیله باکتری‌ها و مواد دفعی ماهی‌ها و سایر موجودات دریایی و همچنین منشأ مصنوعی این ترکیبات از راه‌های متعددی از جمله دفع مواد زائد شیمیایی در لندفیل، نشت تصادفی هنگام نگهداری و انتقال مواد شیمیایی، مواد زائد از صنایع تولیدی و تجاری و تخلیه مستقیم فاضلاب تصفیه نشده به منابع آب از تصفیه‌خانه‌های فاضلاب شهری یا تخلیه غیرمستقیم به آب‌های زیرزمینی اشاره کرد. ترکیبات اصلی تشکیل‌دهنده مواد آلی طبیعی شامل کربوهیدرات، پروتئین و لیگنین بوده و درصد چشمگیری از وزن مولکولی‌شان به گروه‌های عامل اکسیژن‌دار مربوط می‌شود (۱-۳). معمولاً حضور این دسته از ترکیبات در مرحله کلر زنی آب باعث ایجاد ترکیبات جانبی گندزدایی می‌شود (۴). مواد آلی طبیعی از دو بخش هیدروفوبیک و هیدروفیلیک تشکیل می‌شود که به علت خواص شیمیایی متفاوت به‌طور کامل در فرآیندهای تصفیه حذف نمی‌شوند، بلکه با عبور از فرایندهای متداول باعث ایجاد محصولات جانبی و همچنین رشد مجدد میکروارگانسیم‌ها در شبکه توزیع آب می‌شوند. بخش آب‌دوست مواد آلی طبیعی نسبت به بخش آب‌گریز پتانسیل بالاتری در تشکیل هالواستیک اسیدها دارند (۵، ۶). در میان آلاینده‌های موجود، وجود مواد آلی طبیعی در آب به‌عنوان فاکتور مهم اثرگذار بر کیفیت آب، همواره در تصفیه‌خانه‌های آب شهری مسئله‌ساز بوده است. در گذشته اهمیت اسید هیومیک در آب آشامیدنی به‌واسطه اهمیت زیباشناختی و ایجاد رنگ در آب بود، که سبب اعتراض مصرف‌کنندگان می‌شد، اما امروزه به دلیل ایجاد فرآورده‌های جانبی گندزدایی نظیر تری‌هالومتان‌ها (THMs) که اغلب

سرطان‌زا هستند، درخور توجه است. اگرچه مواد آلی طبیعی به تنهایی بی‌ضرر هستند، اما به‌واسطه واکنش با کلر و تشکیل فرآورده‌های جانبی گندزدایی اهمیت ویژه‌ای یافته‌اند (۳). بررسی میزان مواد آلی طبیعی در آب‌های خام ورودی تصفیه‌خانه‌ها از نظر پتانسیل تشکیل ترکیبات سرطان‌زای THMs ضروری است. کاهش منابع آب شرب و افزایش آلودگی منابع آب موجود و نیاز روزافزون به آب سالم، اعمال قوانین سخت‌گیرانه گندزدایی مبتنی بر کنترل تری‌هالومتان‌ها (THMs) و هالواستیک اسیدها (HAAS) (حد مجاز آن‌ها در آب آشامیدنی به ترتیب به حدود  $80 \mu\text{g/L}$  و  $60 \mu\text{g/L}$  (۷) است) ضرورت استفاده از فناوری‌های جدید برای تصفیه آب را روشن می‌سازد. از جمله روش‌های نوین برای حذف پیش‌سازهای DBPs می‌توان به فرآیند اکسیداسیون پیشرفته اشاره کرد (۳، ۸). مزیت اصلی این روش، معدنی‌سازی کربن آلی است (۹). این فرآیندها بر پایه تشکیل گونه‌های بسیار فعال رادیکال‌های هیدروکسیل هستند که قادر هستند طیف وسیعی از آلاینده‌ها را حذف کنند (۱۰). روش‌هایی که برای حذف اسیدهای هیومیک از آب استفاده می‌شود، شامل انعقاد شیمیایی و ته‌نشینی، تبادل یون، فرآیندهای غشایی و جذب سطحی بوده که از عمده مشکلات این موارد می‌توان به پرهزینه بودن، تولید محصولات جانبی خطرناک و تولید رسوب اشاره کرد (۳). علاوه بر روش‌های ذکر شده، فرآیند اکسیداسیون پیشرفته از قبیل فتوکاتالیزورها دارای راندمان بالایی برای حذف این ترکیبات دیر تجزیه‌پذیر است. روش فتوکاتالیز به‌طور موفقی برای اکسیداسیون بسیاری از آلاینده‌های آلی استفاده شده است. در میان پروسه‌های اکسیداسیون پیشرفته، فتوکاتالیزه‌تروژن به‌صورت نوعی تکنولوژی تخریبی در معدنی‌سازی اغلب ترکیبات آلی مورد توجه قرار

شرکت آکروس (شکل ظاهری ماده به صورت پودری و ترکیب آن به صورت نمک اسید هیومیک ۵۷ درصد) برای تهیه نمونه‌ها استفاده و بقیه مواد مصرفی استفاده شده از شرکت مرک آلمان تهیه شده است. برای انجام مطالعه ابتدا محلول ذخیره یک گرم در لیتر اسید هیومیک به ترتیب زیر تهیه شد: پودر اسید هیومیک خریداری شده مقداری ناخالصی داشت. در این روش ۱/۸۲ گرم اسید هیومیک با توجه به خلوص ۵۷ درصد وزن شد، سپس با روش زیگنون و همکاران سال ۲۰۰۷ (۱۶) خالص‌سازی به شرح زیر انجام شد. اسید هیومیک بعد از تصفیه به وسیله هیدرواکسید پتاسیم ۰/۲ مولار و کلرید پتاسیم ۰/۳ مولار به مدت ۴ الی ۵ ساعت روی شیکر هم زده شد، سپس برای حذف مواد غیر محلول نظیر هیومین عمل سانتریفوژ انجام شد. مایع شناور شده در روی محلول، برای منعقد کردن اسید هیومیک و سانتریفوژ آن به  $\text{pH} = ۰/۵$  با استفاده از اسید کلریدریک رسانده شد. هیومیک اسید ته‌نشین شده که نسبتاً خالص است، مجدداً به وسیله آب دیونیزه و اسید کلریدریک  $\text{pH} = ۴$  شسته شد و مورد سانتریفوژ قرار گرفت. سپس آب دیونیزه به این مواد ته‌نشین شده اضافه و در یک بالن ژوژه با حجم  $۱۰۰۰ \text{ mg/l}$  به حجم رسانده شد، محلول به دست آمده در یک بشر ریخته شد و مدت سه ساعت روی شیکر قرار گرفت. محلول به دست آمده بعد از سه ساعت هم زدن، محلول هیومیک اسید خالص‌سازی شده دارای غلظت  $۱ \text{ g/l}$  بود که این محلول استوک در تاریکی و در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد و سپس برای تهیه نمونه‌های آب با غلظت مشخص اسید هیومیک مورد استفاده قرار گرفت. سنجش غلظت باقی‌مانده اسید هیومیک در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه Spectrometer UV/VIS Lambda 25 Perkin Elmer, Shelton و رسم منحنی کالیبراسیون در طول موج ۲۵۴ نانومتر انجام شد (۱۷).

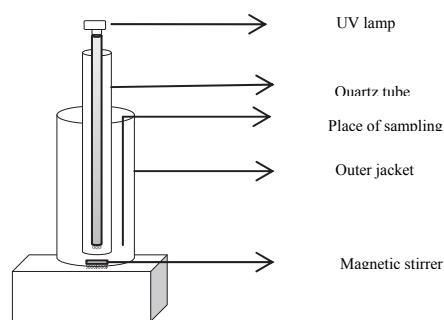
گرفته است (۱۱). در طول سال‌های اخیر اکسیدهای فلزی ناهمگن مثل ZnO به علت قابلیت بالای فتوکاتالیستی در حضور پرتوهای فرابنفش در زمینه حذف مواد آلی از محیط‌های آبی توجه زیادی را به خود معطوف کرده است. مهم‌ترین مزیت اکسیدروی که سبب شده در این مطالعه مورد استفاده قرار گیرد، قابلیت جذب طیف وسیعی از امواج الکترومغناطیسی و کارایی بالای آن در تجزیه فتوکاتالیستی ترکیبات آلی در محیط‌های مایبی است (۱۲-۱۴). در طی تحقیقی که توسط Xin Yang و همکاران در تأثیر  $\text{O}_3$  و  $\text{H}_2\text{O}_2$  برای حذف ترکیبات جانبی گندزدایی و برومات‌ها از محیط‌های مایبی صورت گرفت، میزان مثبت بودن این اکسیدکننده‌ها بر روی ترکیبات مورد نظر موفقیت‌آمیز اعلام شد و مشاهده شد، در صورت استفاده از این دو ترکیب به صورت همزمان برومات‌ها تشکیل نمی‌شوند (۱۵). هدف از انجام این تحقیق بررسی کارایی و عملکرد راکتور نانوفتوکاتالیستی UV/ZnO در حذف اسید هیومیک از محلول‌های آبی است. در این مطالعه از نانوذره اکسیدروی به عنوان کاتالیست برای حذف اسید هیومیک استفاده شده است. برای این منظور تأثیر  $\text{pH}$ ، غلظت اسید هیومیک، دوز نانو ذرات، زمان فرآیند و مطالعات جذب و سنتیک مورد بررسی قرار گرفته است. مطالعات انجام گرفته در سال‌های اخیر غالباً تأثیر دو یا چند اکسیدکننده را در حذف ترکیبات آلی بررسی کرده‌اند و در مطالعه حاضر تأثیر نانوذرات را در افزایش راندمان اکسیدکننده UV بررسی می‌کنیم.

## مواد و روش‌ها

این تحقیق مطالعه‌ای تجربی است که در سیستم ناپیوسته و در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب انجام شده است. در این مطالعه از اسید هیومیک محصول

جدول شماره ۱: مشخصات نانو ذره اکسید روی (۱۸)

نام محصول	نانو ذره اکسید روی
فرمول شیمیایی	ZnO
درصد خلوص	۹۹/۸ درصد
اندازه دانه	۶-۱۲ nm
سطح ویژه	۴۰-۱۵۰ m <sup>2</sup> /g
شکل ظاهری	توده اسفنجی سبک پودری
رنگ	سفید متمایل به زرد
شکل ذره	متمایل به کره
چگالی	۱۰۵kg/m <sup>2</sup>
ساختار کریستالی	هگزاگونال
دیگر عناصر	Al, Ca, Fe...
فاز قالب	ZnO



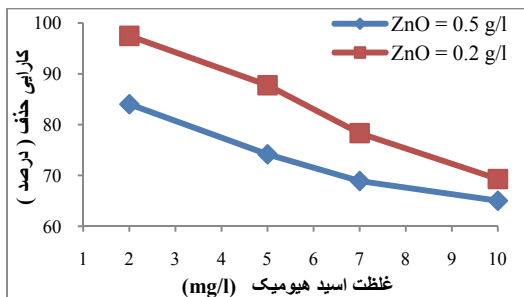
تصویر شماره ۱: شماتیک راکتور فتوکاتالیستی

(الف) ZnO، (ب) UV انجام گرفت. در حالت تک مرحله‌ای ابتدا نمونه‌هایی به حجم ۲۵۰ میلی لیتر تهیه و به طور همزمان ZnO، در دوزهای مورد نظر به نمونه‌ها اضافه شد، سپس نمونه‌ها روی دستگاه همزن مغناطیسی تحت تابش پرتو فرابنفش قرار گرفت. از نمونه‌ها در فواصل زمانی مذکور نمونه برداشت شد، حجم برداشتی نمونه‌ها ۱۰ mL بود تا تغییر محسوسی در حجم محلول سنتتیک ایجاد کند. با توجه به خاصیت ته‌نشینی خودبه‌خودی که این نانو ذره داشت، نمونه به مدت ۳۰ دقیقه به صورت بی‌حرکت نگهداری شد. به این ترتیب قسمت اعظم نانو ذرات ته‌نشین شد. سپس نمونه‌ها به مدت ده دقیقه در سانتریفوژ (مدل Hettich-Universal) با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه قرار داده شد تا باقی‌مانده ذرات نیز ته‌نشین شود. بعد از سانتریفوژ نمونه‌هایی که دارای کدورت بود، از صافی با منافذ ۰/۴۵ میکرون به وسیله پمپ مکشی عبور داده شد و در نهایت غلظت باقی‌مانده اسید هیومیک توسط اسپکتروفوتومتر در طول موج ۲۵۴ نانومتر با روش رنگ سنجی قرائت شد. در حالت دوم مرحله‌ای مجدداً نمونه‌هایی به حجم ۲۵۰ میلی لیتر ساخته شد، ZnO در غلظت‌های مورد نظر به نمونه‌ها افزوده شد و روی دستگاه شیکر در مدت زمان معین قرار گرفت. سپس از کل نمونه مشابه روش قبل، نانو ذره حذف شد. محلول به دست آمده روی دستگاه همزن

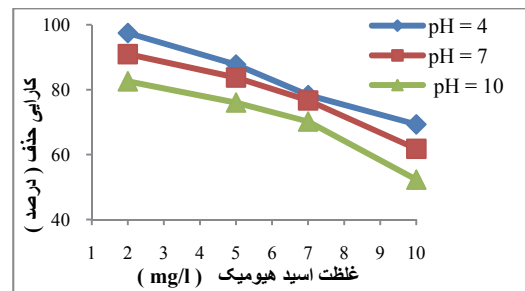
راکتور مورد استفاده در این تحقیق شامل استوانه‌ای به حجم یک لیتر بود. در داخل این استوانه از یک همزن مغناطیسی برای اختلاط کامل نمونه جهت پرتو تابی در راکتور استفاده شد. در این پایلوت به علت ایجاد دمای زیاد در اثر پرتو تابی لامپ UV از خنک‌کننده برای تنظیم دما استفاده می‌شد. برای این منظور از استوانه‌ای چهار لیتری با قطر ۲۵ سانتی متر استفاده شد، به طوری که استوانه یک لیتری درون آن قرار می‌گیرد. برای تنظیم دما، فضای خالی بین دو استوانه همواره با یخ پر می‌شد و با استفاده از یک دماسنج دمای نمونه در دمای محیط آزمایشگاه ثابت نگه داشته می‌شد. این سیستم برای جلوگیری از بازتابش در داخل یک پایلوت از پیش تهیه شده قرار گرفت. پرتو UV توسط یک لامپ جیوه‌ای فشار متوسط با قدرت ۱۲۵ W ساخت کمپانی آردا تأمین شد. لامپ مذکور درون پوشش کوارتز بسیار شفاف به قطر سه سانتی متر قرار داشت.

کاتالیست نانو ذره اکسید روی از شرکت نانو پارس اسپادانای اصفهان تهیه شد. مشخصات این نانو ذره در جدول شماره ۱ آمده است.

عملیات آزمایشگاهی در فرآیند ZnO/UV در ۴ غلظت اسید هیومیک (۲، ۵، ۷ و ۱۰ میلی گرم در لیتر)، زمان‌های تماس (۳، ۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰ دقیقه)، pH های (۴، ۷ و ۱۰) و نانو ذره در دو دوز (۰/۲ و ۰/۵ گرم در لیتر) در دو حالت تک مرحله‌ای و دوم مرحله‌ای



تصویر شماره ۳: تأثیر دوزهای مختلف ZnO در فرآیند تلفیقی تک مرحله‌ای (UV = ۱۲۵ w, pH = ۴ UV / ZnO)



تصویر شماره ۲: تأثیر pH در فرآیند تلفیقی تک مرحله‌ای UV/ZnO (UV = ۱۲۵ w, ZnO = ۰/۲ g/l)

تأثیر دوز جاذب بر راندمان فرآیند تلفیقی تک مرحله‌ای  
UV/ ZnO

بررسی تصویر شماره ۳ نشان می‌دهد، با افزایش دوز جاذب از ۰/۲ به ۰/۵ گرم در لیتر میزان حذف اسید هیومیک برای غلظت‌های ۲، ۵، ۷ و ۱۰ میلی گرم در لیتر به ترتیب از ۹۷/۴۷، ۸۷/۷۶، ۷۸/۳۳ و ۶۹/۲۹ به ۸۴/۰۲، ۷۴/۱۶، ۶۸/۹۱ و ۶۵/۰۲ کاهش یافته است.

تأثیر زمان تماس و غلظت اولیه اسید هیومیک بر راندمان فرآیند تلفیقی تک مرحله‌ای UV/ ZnO

همان‌طور که در تصویر شماره ۴ دیده می‌شود، با افزایش زمان تماس از ۳ به ۱۰ دقیقه راندمان حذف افزایش می‌یابد و از ۱۰ تا ۳۰ دقیقه افزایشی قطعی و بعد از ۳۰ دقیقه راندمان حذف تقریباً ثابت می‌شود. میزان حذف اسید هیومیک در مراحل ابتدایی بیشتر است. همچنین با افزایش غلظت اولیه اسید هیومیک راندمان حذف کاهش می‌یابد، به نحوی که حذف اسید هیومیک در غلظت‌های ۲، ۵، ۷ و ۱۰ در pH بهینه در دوز کاتالیست برابر ۰/۲ گرم در لیتر به ترتیب برابر با ۹۷/۴۷، ۸۷/۷۶، ۷۸/۳۳ و ۶۹/۲۹ به دست آمده است. بنابراین زمانی که غلظت اسید هیومیک از پنج میلی گرم بر لیتر به ده میلی گرم بر لیتر افزایش می‌یابد، راندمان حذف برای دوز ۰/۲ گرم در لیتر جاذب از ۸۷/۷۶ به ۶۹/۲۹ درصد کاهش می‌یابد. همچنین برای دوزهای ۰/۵ گرم در لیتر جاذب با افزایش غلظت اولیه اسید هیومیک از پنج میلی گرم بر لیتر به ده میلی گرم بر لیتر

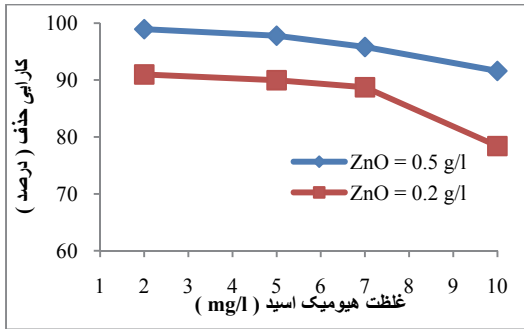
مغناطیسی تحت تابش پرتو فرابنفش در همان مدت زمانی قرار گرفت و از نمونه‌ها در فواصل زمانی مذکور نمونه برداشت و غلظت باقی مانده اسید هیومیک توسط اسپکتروفتومتر قرائت شد.

با توجه به اینکه در این مرحله هدف تعیین بهترین شرایط از نظر بهره‌برداری سیستم نانوفتوکاتالیستی بود، سعی شد با به کار بردن متغیرهای مورد نظر، در میزان و مقادیر متفاوت، شرایط بهینه بهره‌برداری راکتور نانوفتوکاتالیستی به دست آید. همچنین بررسی سینتیک فرآیند نانوفتوکاتالیستی پس از به دست آمدن شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت.

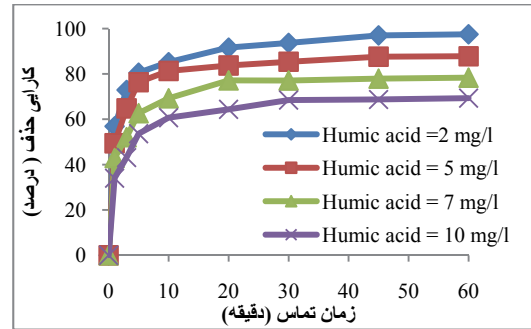
## یافته ها

تأثیر pH بر راندمان فرآیند تلفیقی تک مرحله‌ای UV/ ZnO

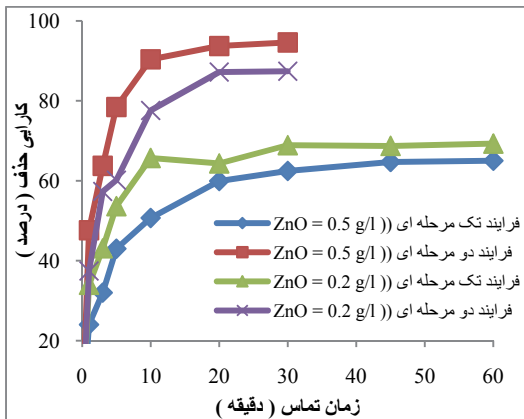
بررسی تصویر شماره ۲ نشان می‌دهد، در pH اسیدی برای غلظت‌های ۲، ۵، ۷ و ۱۰ میلی گرم در لیتر اسید هیومیک دارای کارایی حذف به ترتیب ۹۷/۴۷، ۸۷/۷۶، ۷۸/۳۳ و ۶۹/۲۹ است، در حالی که میزان کارایی حذف از pH قلیایی (به ترتیب ۸۲/۵۶، ۷۶/۰۲، ۷۰/۱۸ و ۵۳/۲۹) بیشتر است. همچنین نتایج نشان داد، کارایی حذف در pH خنثی به ترتیب ۹۰/۹۵، ۸۳/۷۶، ۷۶/۶۹ و ۶۱/۷۹ است. به عبارت دیگر در pH اسیدی میزان کارایی تجزیه نسبت به pH خنثی بیشتر و در pH خنثی میزان کارایی حذف نسبت به pH بازی بیشتر است.



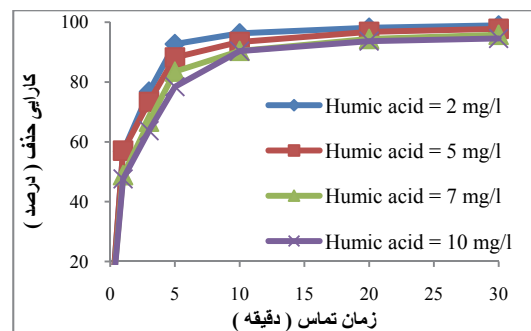
تصویر شماره ۵: تأثیر دوز ZnO در فرآیند تلفیقی دومرحله‌ای



تصویر شماره ۴: تأثیر زمان و غلظت اولیه اسید هیومیک در فرآیند تلفیقی تک‌مرحله‌ای (UV / ZnO) (UV=۱۲۵ w و pH=۴, ZnO=۰٫۲g/l)



تصویر شماره ۲: مقایسه فرآیندهای تلفیقی تک‌مرحله‌ای و دومرحله‌ای UV / ZnO از نظر کارایی حذف و زمان تماس در دوزهای مختلف نانوذره اکسید روی (UV=۱۲۵ w و pH=۴, Humic acid=۱۰mg/l)



تصویر شماره ۶: تأثیر زمان تماس در فرآیند تلفیقی دومرحله‌ای UV / ZnO (الف: UV / ZnO، ب: UV (ZnO=۰٫۵ g/l, pH=۴, UV=۱۲۵ w)

راندمان حذف از ۷۴/۱۶ به ۶۵/۰۲ درصد کاهش می‌یابد.

تأثیر دوز جاذب بر راندمان فرآیند تلفیقی دومرحله‌ای UV / ZnO (الف: ZnO) (ب: UV)

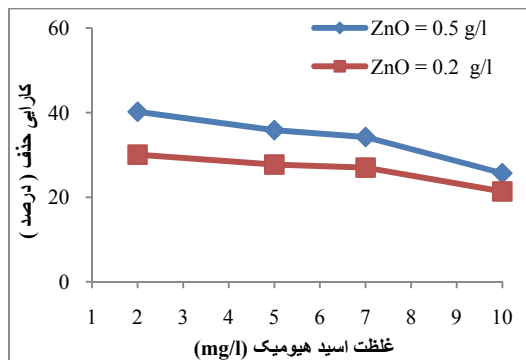
در این بررسی بر اساس نتایج حاصله مشخص شد، با افزایش دوز جاذب میزان حذف اسید هیومیک افزایش یافته است. همان‌طور که در تصویر شماره ۵ مشاهده می‌شود، برای اسید هیومیک با غلظت دو میلی‌گرم در لیتر با افزایش دوز جاذب از ۰/۲ گرم در لیتر به ۰/۵ گرم در لیتر راندمان حذف اسید هیومیک از ۹۰/۹۸ به ۹۸/۹۵ درصد افزایش می‌یابد.

تأثیر زمان تماس بر کارایی فرآیند تلفیقی دومرحله‌ای UV / ZnO (الف: ZnO) (ب: UV)

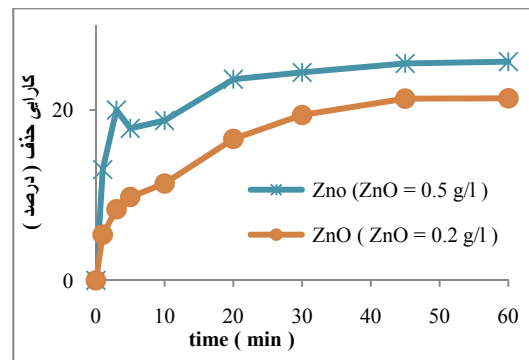
بررسی تصویر شماره ۶ نشان می‌دهد، با افزایش

زمان تماس از ۳ به ۵ دقیقه راندمان حذف افزایش می‌یابد و از ۵ تا ۱۰ دقیقه افزایشی قطعی بعد از ۱۰ دقیقه راندمان حذف تقریباً ثابت می‌شود.

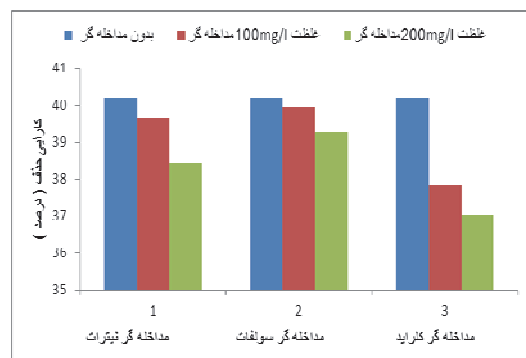
مقایسه فرآیند تک‌مرحله‌ای و دومرحله‌ای UV / ZnO بررسی تصویر شماره ۷ نشان می‌دهد، در فرآیند دومرحله‌ای نانوفتوکاتالیستی UV / ZnO با افزایش دوز جاذب از ۰/۲ گرم در لیتر به ۰/۵ گرم در لیتر راندمان حذف اسید هیومیک از ۸۷/۴ به ۹۴/۶ درصد افزایش می‌یابد؛ درحالی که فرآیند تک‌مرحله‌ای نانوفتوکاتالیستی UV / ZnO با افزایش دوز جاذب از ۰/۲ گرم در لیتر به ۰/۵ گرم در لیتر راندمان حذف اسید هیومیک از ۶۹/۲۹ به ۶۵/۰۲ درصد کاهش می‌یابد.



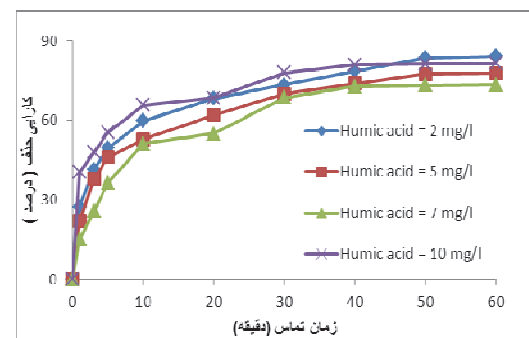
تصویر شماره ۹: تأثیر تغییرات غلظت اولیه اسید هیومیک در فرآیند مجزای ZnO (pH=۴)



تصویر شماره ۸: تأثیر زمان تماس و دوزهای مختلف ZnO در فرآیند مجزای ZnO (Humic acid = mg/l۱۰، pH=۴)



تصویر شماره ۱۱: تأثیر مداخله گر نیترات، سولفات و کلراید در فرآیند مجزای ZnO در شرایط بهینه (Humic acid = ۲mg/l، ZnO = ۰/۵ g/l، pH=۴)



تصویر شماره ۱۰: تأثیر غلظت اولیه اسید هیومیک در فرآیند UV (pH=۴)

حذف اسید هیومیک تنها با استفاده از نانو ذره اکسید روی

بررسی تصاویر شماره ۸ و ۹ نشان می‌دهد، بالاترین راندمان حذف اسید هیومیک در دوز ۰/۵ گرم در لیتر از نانو ذره بعد از ۴۵ دقیقه است. با توجه به تصویر شماره ۹ نتایج این آزمایش نشان‌دهنده کاهش میزان اسید هیومیک با استفاده از نانو ذره به تنهایی حدود ۲۱ تا ۴۰ درصد است و با افزایش دوز نانو ذره و کاهش غلظت اسید هیومیک راندمان حذف افزایش می‌یابد. علاوه بر آن در صورت استفاده از فرآیند تلفیقی UV / ZnO مدت زمان کمتری برای حذف اسید هیومیک لازم است. همچنین راندمان حذف اسید هیومیک در فرآیند تلفیقی UV / ZnO بالاتر است که دلیل این امر تولید رادیکال‌های هیدروکسیل زیاد و تأثیر آن در حذف اسید هیومیک است.

حذف اسید هیومیک تنها با استفاده از پرتو فرابنفش (فرآیند فتولیز)

همان‌طور که در تصویر شماره ۱۰ مشاهده می‌شود، در صورت استفاده از فرآیند فتولیز مدت زمان بیشتری برای حذف اسید هیومیک نسبت به فرآیند تلفیقی لازم است و راندمان حذف در این روش با تغییر زمان تماس از یک دقیقه به ۳۰ دقیقه افزایش می‌یابد و از ۳۰ تا ۵۰ دقیقه افزایشی قطعی بعد از ۵۰ دقیقه تقریباً ثابت می‌شود و بالاترین راندمان حذف اسید هیومیک بعد از ۵۰ دقیقه اختلاط است.

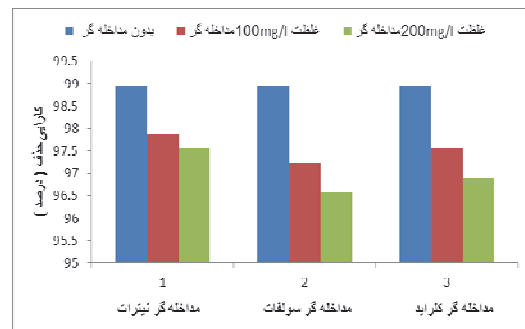
تأثیر مداخله گرها در حذف اسید هیومیک

در دو غلظت ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات، سولفات و کلراید برای غلظت دو میلی‌گرم در لیتر



می‌شکند، هیدروژن به واسطه  $\bullet\text{OH}$  جانشین و  $\text{H}^+$  تشکیل می‌شود؛ ۳) پرتو UV انرژی لازم برای شکستن پیوندهای کووالانسی را ایجاد می‌کند. در طی فرآیند نیز  $\text{H}^+$  و  $\bullet\text{H}$  از طریق اکسیژن‌های موجود در محلول رادیکال‌های  $\text{HO}_2$  را تشکیل می‌دهند که در نهایت تبدیل به رادیکال‌های  $\bullet\text{OH}$  می‌شوند (۱۹). لذا با وجود رادیکال‌های  $\bullet\text{OH}$  دیگری که در فرآیند فتوکاتالیتیک حاصل می‌شود، تخریب اسید هیومیک بالا می‌رود. از طرف دیگر هیدراکسیل به تنهایی باعث بالا رفتن سرعت واکنش نمی‌شود، این رادیکال‌های آزاد هستند که سرعت واکنش را جابجا می‌کنند و با توجه به اینکه در محیط اسیدی رادیکال آزاد  $\bullet\text{H}$  تولید می‌شود، بنابراین در محیط اسیدی حذف راندمان حذف بالا است (۲۰).

علاوه بر دلایل مذکور کارایی بیشتر تجزیه اسید هیومیک آنیونی در محیط اسیدی توسط  $\text{ZnO}$  را می‌توان به دلیل مثبت بودن بار نانوذره دانست. البته دلیل مستندی مبنی بر مثبت بودن بار  $\text{ZnO}$  وجود ندارد و لیکن با توجه به دلایل مستندی که مبنی بر مثبت بودن بار دی‌اکسید روی در محیط اسیدی وجود دارد، می‌توان نتیجه گرفت، بار غالب  $\text{ZnO}$  نیز در محیط اسیدی مثبت است که می‌تواند آنیون‌های اسید هیومیک تشکیل شده در محیط را جذب الکتروستاتیک کند. همه این دلایل موجب می‌شود، کارایی حذف اسید هیومیک در محیط اسیدی بیشتر از دو محیط دیگر باشد (۲۱-۲۳). در مطالعه‌ای که توسط آقای شین-هو<sup>۱</sup> و همکاران در سال ۲۰۱۰ تحت عنوان «مقایسه مطالعه‌ای: تجزیه رنگ مشکی راکتیو C.I در سیستم‌های  $\text{UV}/\text{Tio}_2$  و  $\text{UV}/\text{oxidant}$  و  $\text{UV}/\text{Tio}_2/\text{oxidant}$  در سه محدوده pH ۷ و ۴ و ۱۰ انجام شد، بهترین میزان تجزیه در pH اسیدی مشاهده شد (۲۰).



تصویر شماره ۱۲: تأثیر مداخله گر نیترات، سولفات و در فرآیند تلفیقی دو مرحله‌ای UV/ZnO در شرایط بهینه (Humic acid = ۲mg/l, pH=4 و ZnO = ۰.۵ g/l, UV=۱۲۵)

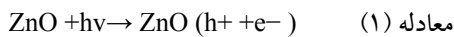
اسید هیومیک در شرایط بهینه اثر مداخله گرها در حذف اسید هیومیک و تأثیر آن بر روی کارایی حذف اسید هیومیک مورد مطالعه قرار گرفت (تصاویر ۱۱ و ۱۲). نتایج به دست آمده از این مطالعه نشان داد، کارایی حذف در حضور مداخله گرهای نیترات، سولفات و کلراید در شرایط استفاده از فرآیند  $\text{ZnO}$  در محدوده ۳۷ الی ۳۹ درصد و در شرایط استفاده از فرآیند تلفیقی UV/ZnO در محدوده ۹۶ الی ۹۸ درصد است.

## بحث

تأثیر pH بر راندمان فرآیند تلفیقی تک مرحله‌ای UV/ZnO  
اسید هیومیک در محیط اسیدی (pH=۴) بیشترین مقدار تجزیه را دارد زیرا در محیط‌های اسیدی یون‌های  $\text{H}^+$  (هیدروژن) بیشتری وجود دارد که می‌تواند منجر به تشکیل رادیکال‌های  $\bullet\text{H}$  شود.  $\bullet\text{H}$  از سه طریق دیگر نیز می‌تواند تولید شود: (۱) مولکول‌های آب با حفره‌ها در جفت‌های الکترون-حفره برای تشکیل  $\bullet\text{OH}$  و  $\text{H}^+$  واکنش می‌دهند.  $\text{H}^+$  با الکترون‌های حاصل از جفت‌های الکترون-حفره ترکیب می‌شود؛ (۲) طی فرآیند،  $\bullet\text{OH}$  به حلقه آروماتیک حمله می‌کند، پیوند کربن-هیدروژن

<sup>1</sup> Chien- Hwa Yu

خصوصیات شیمیایی مشابه هستند، در مطالعه حاضر نیز نتایج مشابهی به دست آمد (۲۸).



تأثیر غلظت اولیه اسید هیومیک بر راندمان فرآیند تلفیقی تک مرحله‌ای UV/ZnO

علت کاهش راندمان با افزایش غلظت اولیه اسید هیومیک این است که در غلظت‌های پایین‌تر سطح بیشتری بر روی جاذب وجود دارد که اسید هیومیک را جذب می‌کند، اما با افزایش غلظت این سطح کاهش می‌یابد و از طرفی نیروی‌های دافعه بین مولکول‌های اسید هیومیک جذب شده بر روی سطح جاذب افزایش می‌یابد (۲۹). از طرفی غلظت رادیکال‌های تولید شده در تمام محلول‌ها برابر بود؛ بنابراین محلول با غلظت کم اسید هیومیک با همان میزان رادیکال هیدروکسیل میزان تجزیه بیشتری نسبت به محلول با غلظت زیادتر پیدا خواهد کرد. جیا وانگ و همکاران در سال ۲۰۱۲ جذب اسید هیومیک بر روی پلی آنیلین را مورد بررسی و مطالعه قرار دادند و متوجه شدند، با افزایش غلظت اسید هیومیک راندمان جذب کاهش می‌یابد (۲۹).

تأثیر دوز جاذب بر راندمان فرآیند تلفیقی دو مرحله‌ای UV/ZnO (الف) ZnO (ب) UV

با افزایش دوز جاذب میزان حذف اسید هیومیک افزایش یافته است، به این دلیل که با افزایش دوز جاذب سطح تماس جذب افزایش یافته، در نتیجه میزان جذب افزایش می‌یابد. نتایج حاصله نشان می‌دهند، با افزایش دوز جاذب کارایی حذف نیز افزایش یافته اما ظرفیت جذب (میزان جذب بر واحد جرم جاذب) کاهش پیدا کرده است. دلیل کاهش میزان ظرفیت جذب را می‌توان به واکنش‌های داخل ذره‌ای از جمله تراکم، به علت افزایش میزان جاذب نسبت داد که موجب کاهش

تأثیر دوز جاذب بر راندمان فرآیند تلفیقی تک مرحله‌ای UV/ZnO

افزایش بیشتر دوز نانو ذره بر میزان نفوذ نور به‌عنوان منبع فتون اثر منفی خواهد داشت. افزایش پراکندگی نور از سطح نانو ذره، کلوخه شدن و انباشتگی نانو ذره از دلایل دیگر کاهش کارایی فرآیند است (۲۱، ۲۲، ۲۴، ۲۵)؛ بنابراین در این آزمایش مقدار ۰/۲ گرم در لیتر از ZnO به‌عنوان مقدار بهینه برای انجام آزمایش تعیین شده است.

تأثیر زمان تماس بر راندمان فرآیند تلفیقی تک مرحله‌ای UV/ZnO

میزان حذف اسید هیومیک در مراحل ابتدایی بیشتر است و علت آن تماس بیشتر جاذب با محلول اسید هیومیک و تعداد زیاد محل‌های خالی بر روی سطح جاذب است که با گذشت زمان تعداد این محل‌ها کاهش می‌یابد و با اشغال تدریجی این محل‌ها به‌وسیله اسید هیومیک، نیروی دافعه بین مولکول‌های ماده جذب شونده بیشتر می‌شود و بالاخره میزان حذف یا همان جذب اسید هیومیک کاهش می‌یابد. علاوه بر دلایل مذکور با افزایش زمان تماس برخورد پرتو UV با سطح ZnO موجب آزاد شدن جفت الکترون-حفره بیشتری خواهد شد، بنابراین هر چه زمان تابش افزایش یابد، میزان بیشتری الکترون تولید شده و در نتیجه میزان حذف افزایش پیدا خواهد کرد (معادله ۱) (۲۶، ۲۷). در مطالعه‌ای که آقای ززولی و همکاران در سال ۲۰۱۳ تحت عنوان «تأثیر نور خورشید و اشعه ماوراءبنفش بر نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم برای حذف فورفورال از محیط‌های آبی» انجام دادند، با افزایش زمان ماند میزان حذف فورفورال افزایش می‌یافت. همچنین بالاترین میزان حذف در استفاده همزمان Tio2/UV به دست آمد. با توجه به اینکه تیتانیوم و روی از لحاظ

مساحت سطحی جاذب شده و همچنین باعث افزایش سایت‌های غیراشباع روی سطح جاذب می‌شود (۳۰)، (۳۱). در تحقیقی که توسط موسوی و همکاران برای حذف اسید هیومیک با استفاده از زئولیت طبیعی اصلاح نشده انجام گرفت، نتایج مشابهی به دست آمد و دریافته‌اند با افزایش دوز ماده جاذب از دو گرم در لیتر به ده گرم در لیتر راندمان حذف از ۳۰ به ۸۰ درصد افزایش می‌یابد. دلیل افزایش راندمان حذف را با افزایش دوز ماده جاذب، افزایش نیروی‌های جذب واندروالس و نیروهای جذب الکترواستاتیکی بین زئولیت طبیعی و مولکول‌های اسید هیومیک عنوان کردند (۳۰).

#### تأثیر زمان تماس بر کارایی فرآیند تلفیقی دومرحله‌ای UV/ZnO (الف)

میزان حذف اسید هیومیک در مراحل ابتدایی برای هر دو عامل بیشتر است، که ناشی از تماس بیشتر جاذب با محلول اسید هیومیک و تعداد محل‌های خالی بر روی سطح جاذب بیشتر است که با گذشت زمان تعداد این محل‌ها کاهش می‌یابد و با اشغال تدریجی این محل‌ها توسط ماده اسید هیومیک نیروی دافعه بین مولکول‌های ماده جاذب شونده بیشتر می‌شود و میزان حذف کاهش می‌یابد (۲۶).

#### مقایسه فرآیند تک‌مرحله‌ای و دومرحله‌ای UV/ZnO

در فرآیند دومرحله‌ای UV/ZnO با افزایش دوز جاذب راندمان حذف اسید هیومیک افزایش یافت، درحالی که در فرآیند تک‌مرحله‌ای UV/ZnO با افزایش دوز جاذب راندمان حذف اسید هیومیک کاهش یافت. دلیل این پدیده به این صورت قابل توجیه است که با افزایش بیشتر دوز نانو ذره بر میزان نفوذ نور به‌عنوان منبع فتون اثر منفی خواهد داشت. البته باید

توجه داشت، در فرآیند پیشرفته اکسیداسیون که در آن‌ها از پرتو فرابنفش کمک گرفته می‌شود در آب‌های شدیداً کدر یا رنگی چندان موفق نخواهند بود (۳۲). افزایش پراکندگی نور از سطح نانو ذره، کاهش حجم پراکنده شده به‌وسیله نور و کلوخه شدن و انباشتگی نانو ذره از دلایل دیگر کاهش راندمان در اثر افزایش دوز نانو ذره است (۲۱، ۲۲، ۲۴، ۲۵)، اما در فرآیند دومرحله‌ای چون فرآیند در دو مرحله ناپیوسته انجام شد؛ بنابراین مداخله‌گر کدورت از بین رفت. پس با افزایش میزان دوز جاذب تماس سطح جاذب افزایش یافته و در نتیجه میزان جذب افزایش می‌یابد. نتایج حاصله نشان می‌دهند، با افزایش میزان جاذب کارایی حذف نیز افزایش یافته اما ظرفیت جذب (میزان جذب بر واحد جرم جاذب) کاهش پیدا کرده است. دلیل کاهش میزان ظرفیت جذب را می‌توان به واکنش‌های داخل ذره‌ای از جمله تراکم، به علت افزایش میزان جاذب نسبت داد که موجب کاهش مساحت سطحی جاذب شده و همچنین باعث افزایش سایت‌های غیراشباع روی سطح جاذب می‌شود (۲۴، ۲۵). در مطالعه‌ای که توسط هارتومو و همکاران برای حذف اسید هیومیک از محلول‌های آبی با استفاده از اکسید گرافیت انجام شد، نتایج نشان داد، جذب توسط این جاذب‌ها با افزایش دوز جاذب تا حد مشخصی باعث افزایش مقدار ماده جذب‌شده در واحد جاذب می‌شود، ولی بعد از آن مقدار دوباره کاهش پیدا می‌کند که این می‌تواند به علت کاهش سطح جاذب در اثر پدیده تراکم و نیز خالی ماندن تعداد بیشتر سایت‌های غیراشباع باشد (۳۳).

در خصوص زمان تماس نیز همان‌طور که اشاره شد، در فرآیند دومرحله‌ای به علت حذف عامل کدورت در مدت زمان کمتر دارای راندمان بیشتری در حذف اسید هیومیک است.

و غلظت اولیه اسید هیومیک است. در فرآیند نانو فتوکاتالیستی با افزایش زمان فرآیند، راندمان حذف افزایش یافته و در زمان‌های اولیه راندمان حذف بالاتر است و در شرایط اسیدی کارایی این فرآیند بیشتر است. در فرآیند تک‌مرحله‌ای با توجه به دلایل ذکر شده با افزایش دوز نانو ذره راندمان حذف کاهش می‌یابد، اما در فرآیند دومرحله‌ای بین افزایش دوز نانو ذره و راندمان فرآیند رابطه مستقیمی وجود دارد. با توجه به نتایج به دست آمده از این تحقیق می‌توان گفت فرآیند فتوکاتالیستی به کمک نانو ذرات اکسید روی تحت پرتو دهی فرابنفش، قادر است ۲ تا ۱۰ میلی‌گرم در لیتر اسید هیومیک را در مدت ۳۰ تا ۶۰ دقیقه به‌طور مؤثری کاهش دهد؛ بنابراین فناوری تجزیه بسیار مؤثری برای حذف ترکیبات هیومیکی و سایر مواد آلی در محیط‌های آبی است.

### سپاسگزاری

بدین وسیله از کارشناسان محترم آزمایشگاه آب و فاضلاب دانشکده بهداشت قدرتانی می‌نمایم.

### References

1. Jeswiet J, Duflou J, Dewulf W, Luttrup C, Hauschild M. A curriculum for life cycle engineering design for the environment. The first Annual CDIO Conference. Canada: Queen's University; 2005.
2. Manual EG. Alternative disinfectants and oxidants. Guidance Manual. Washington, DC: EPA; 1999.
3. Clase T, Nadakatti S, Menon S. Microbiological performance of a water treatment unit designed for household use in developing countries. Trop Med Int Health. 2006; 11(9):1399-1405.

حذف اسید هیومیک تنها با استفاده از پرتو فرابنفش (فرآیند فتولیز)

با افزایش زمان تماس در اثر تابش پرتو فرابنفش رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری تولید شده و در نتیجه میزان اکسیداسیون افزایش می‌یابد (۳۴، ۳۵). نتایج این آزمایش نشان داد، میزان کاهش اسید هیومیک در فرآیند فتولیز حدود ۷۳/۴۲ تا ۸۱/۴ درصد است که نشان‌دهنده کارایی بالای فرآیند فتولیز در حذف اسید هیومیک است و با افزایش زمان تماس و کاهش غلظت اسید هیومیک راندمان حذف افزایش می‌یابد. کاهش میزان حذف در اثر افزایش غلظت را می‌توان به علت رقابت برای واکنش با رادیکال‌های هیدروکسیل در غلظت‌های بالا دانست.

در این تحقیق حذف اسید هیومیک با استفاده از فرآیند نانو فتوکاتالیستی UV/ZnO مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این تحقیق نشان داد، راندمان حذف اسید هیومیک در زمان یک تا ۶۰ دقیقه برای فرآیند تک‌مرحله‌ای و یک تا ۳۰ دقیقه برای فرآیند دومرحله‌ای وابسته به زمان فرآیند، شرایط اسیدی محیط

4. Zazouli M, Nasser S, Mahvi AH, Mesdaghinia AR, MYounecian M, Gholami M. Determination of hydrophobic and hydrophilic fractions of natural organic matter in raw water of Jalalieh and Tehranspars water treatment plants (Tehran). Journal of Applied Sciences. 2007; 7(18): 2651-2655.
5. Hyung H, Fortner JD, Hughes JB, Kim JH. Natural organic matter stabilizes carbon nanotubes in the aqueous phase. Environ Sci Technol. 2007; 41(1):179-184.
6. Zazouli M, Nasser S, Mahvi AH, Gholami M, Mesdaghinia AR, Younesian M.

- Retention of humic acid from water by nanofiltration membrane and influence of solution chemistry on membrane performance. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 2008; 5(1):11-18.
7. Hammer MJ. *Water and wastewater technology*. 7<sup>th</sup> ed. New Jersey: Prentice Hall; 2011.
  8. Iriarte-Velasco U, Álvarez-Urriarte JI, Noemí Chimeno-Alanís N, González-Velasco JR. Natural organic matter adsorption onto granular activated carbons: Implications in the molecular weight and disinfection byproducts formation. *Ind eng chem Res*. 2008; 47(20): 7868-7876.
  9. Pare B, Jonnalagadda SB, Tomar H, Singh P, Bhagwat VW. ZnO assisted photocatalytic degradation of acridine orange in aqueous solution using visible irradiation. *Desalination*. 2008; 232(1):80-90.
  10. Maleki A, Rezaee R. Toxicity reduction of reactive black 5 and disperse orange 25 by advanced oxidation processes. *Journal of Color Science and Technology*. 2009; 3(1): 17-23.
  11. Dung NT, NKhoa NV, Herrmann JM. Photocatalytic degradation of reactive dye RED-3BA in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension under UV-visible light. *International Journal of Photoenergy*. 2005; 7(1):11-15.
  12. Behnajady M, Modirshahla N, Hamzavi R. Kinetic study on photocatalytic degradation of CI Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *J Hazard Mater*. 2006; 133(1):226-232.
  13. Pirkanniemi K, Sillanpää M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*. 2002; 48(10):1047-1060.
  14. Konstantinou IK, Albanis TA. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004; 49(1): p. 1-14.
  15. Yang X, Peng J, Chen B, Guo W, Liang Y, Liu W, et al. Effects of ozone and ozone/peroxide pretreatments on disinfection byproduct formation during subsequent chlorination and chloramination. *J Hazard Mater*. 2012; 239: 348-354.
  16. Zaccone C, Miano T, Shotykh W. Qualitative comparison between raw peat and related humic acids in an ombrotrophic bog profile. *Organic Geochemistry*. 2007; 38(1):151-160.
  17. Rand M, Greenberg A, Taras M. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Standard methods for the examination of water and wastewater. 14<sup>th</sup> ed. 1976.
  18. Dehghani MH, Fadaei AM. Photocatalytic oxidation of organophosphorus pesticide using Zinc oxide. *Research Journal of Chemistry and Environment*. 2012; 16(3):104-109.
  19. Guo Z, Ma R, Li G. Degradation of phenol by nanomaterial TiO<sub>2</sub> in wastewater. *Chemical engineering journal*. 2006; 119(1): 55-59.
  20. Yu CH, Wu CH, Ho TH, Andy Hong PKA. Decolorization of CI Reactive Black 5 in UV/TiO<sub>2</sub>, UV/oxidant and UV/TiO<sub>2</sub>/oxidant systems: A comparative study. *Chemical Engineering Journal*. 2010. 158(3): p. 578-583.

21. Kashif N, Ouyang F. Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO<sub>2</sub>. *J Environ Sci*. 2009; 21(4):527-533.
22. Byrappa K, Subramani AK, Ananda S, Lokanatha Rai KM, Dinesh R, Yoshimura M. Photocatalytic degradation of rhodamine B dye using hydrothermally synthesized ZnO. *Bull Mater Sci*. 2006; 29(5):433-438.
23. Paz Y. Preferential photodegradation—why and how?. *Comptes Rendus Chimie*. 2006; 9(5-6): 774-787.
24. Mahvi AH, Ghanbarian M, Nasser S, Khairi A. Mineralization and discoloration of textile wastewater by TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Desalination*, 2009. 239(1):309-316.
25. Sobczyński A, Duczmal L, Zmudziński W. Phenol destruction by photocatalysis on TiO<sub>2</sub>: an attempt to solve the reaction mechanism. *Journal of molecular catalysis A :chemical*. 2004; 213(2):225-230.
26. Chakrabarti S, Chaudhuri B, Bhattacharjee S, Ray AK, Dutta BK. Photo-reduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of zinc oxide as semiconductor catalyst. *Chemical Engineering Journal*. 2009; 153(1):86-93.
27. Daneshvar N, Rasoulifard MH, Khataee AR, Hosseinzadeh F. Removal of CI Acid Orange 7 from aqueous solution by UV irradiation in the presence of ZnO nanopowder. *J Hazard Mater*. 2007. 143(1-2): 95-101.
28. Zazouli MA, Ebrahimzadeh MA, Yazdani Charati J, Shiralizadeh Dezfoli A, Rostamali E, Veisi F. Effect of Sunlight and Ultraviolet Radiation in the Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) Nanoparticles for Removal of Furfural from Water. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2013; 23(107):126-138.
29. Wang J, Ding S, Zheng C, Hongrui Ma, Yanfen Ji. Efficient removal of humic acid in aqueous solution using polyaniline adsorbent. *Desalination and Water Treatment*, 2012. 40(1-3): 92-99.
30. Moussavi G, Talebi S, Farrokhi M, Mojtabae Sabouti R. The investigation of mechanism, kinetic and isotherm of Efficient removal of humic acid in aqueous solution using polyaniline adsorbent. ammonia and humic acid co-adsorption onto natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*. 2011; 171(3):1159-1169.
31. Dal Bosco SM, Jimenez RS, Carvalho WA. Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite. *J Colloid Interface Sci*. 2005; 281(2):424-431.
32. Yannas I, Burke JF. Design of an artificial skin. I .Basic design principles. *J Biomed Mater Res*. 1980; 14(1): 65-81.
33. Hartono T, Wang S, Ma Q, Zhu Z. Layer structured graphite oxide as a novel adsorbent for humic acid removal from aqueous solution. *J Colloid Interface Sci*. 2009; 333(1):114-119.
34. Mason T, Paniwnyk L, Lorimer JP. The uses of ultrasound in food technology. *Ultrasonics sonochemistry*. 1996; 3(3):S253-S260.
35. Wu C, Liu X, Wei D, Fan J, Wang L. Photosonochemical degradation of phenol in water. *Water Res*. 2001; 35(16): 3927-3933.