

Efficiency Study on Nanophotocatalytic Degradation and Detoxification of C.I.direct blue 86 from Aquatic Solution Using UVA/TiO₂ and UVA/ZnO

Mehdi Ahmadi moghadam¹,
Neematalla Jaafarzadeh Haghighifard²,
Samaneh Mirali³,
Sahand Jorfi⁴,
Feyzalla Dinarvand⁵,
Nadali Alavi¹

¹ Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Environmental Technologies Research Center, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

² Professor, Department of Environmental Health Engineering, Environmental Technologies Research Center, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

³ MSc Student in Environmental Health Engineering, School of Public Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

⁴ Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Environmental Technologies Research Center, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

⁵ MSc in Environmental Health Engineering, School of Public Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

(Received January 11, 2016 ; Accepted July 18, 2016)

Abstract

Background and purpose: Textile dye effluents have some potential risks which require effective treatment before discharging into the environment. Advanced oxidation processes can remove pollutants faster than other processes due to active hydroxyl radical production; therefore, increase the efficiency of dye removal. This study was aimed at investigating dye removal process using UVA/ZnO and UVA/TiO₂ nanocatalysts.

Materials and methods: This study was done in a batch reactor on synthetic and real samples and the effects of initial dye concentrations, TiO₂ and ZnO nanoparticles dosage, time, pH and interference compounds on efficiency of dye removal was investigated. The *Daphnia Magna* was used for bioassay test.

Results: The removal rates of dye in optimum conditions were 69% and 95.5% by UVA/ZnO and UVA/TiO₂ processes, respectively and the optimum pH in the process was 9 and 2, respectively. In this study, the initial concentration of dye and COD were found to have adverse relation with removal rate of dye in two processes ($p < 0.05$, $r^2_{ZnO} = 0.99$, $r^2_{TiO_2} = 0.94$). With increasing the catalyst and exposure time at both processes the dye removal rate increased. In this study, LC50 96 h decreased from 96.7 to 44.7 mg/l.

Conclusion: The current study showed that TiO₂/UVA process with effective optimization of operational factors, has high performance in R.B 86 dye decolorization and reducing toxicity.

Keywords: Direct blue 86, UV/TiO₂, UV/ZnO, bioassay, *Daphnia Magna*

بررسی کارایی فرآیند نانو فتوکاتالیستی UVA/TiO₂ و UVA/ZnO در تجزیه و کاهش سمیت رنگزا ۸۶ C.I. Direct blue از محلولهای آبی

مهدی احمدی مقدم^۱

نعمت اله جعفرزاده حقیقی فرد^۲

سمانه میرعالی^۳

سهند جرفی^۴

فیض اله دیناروند^۵

نادعلی علوی^۱

چکیده

سابقه و هدف: به دلیل خطرات بالقوه پساب‌های نساجی، از جمله جهش زایی لازم است قبل از تخلیه به محیط، با استفاده از روشهای مؤثر تصفیه شوند. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته بدلیل تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل قادرند با سرعتی بالاتر از دیگر فرآیندها عمل کرده و کارائی حذف مواد رنگی از پساب صنایع نساجی را افزایش دهند. این مطالعه با هدف بررسی کارایی فرآیند حذف رنگ بر روی نانو کاتالیست UVA/ZnO و UVA/TiO₂ انجام شد.

مواد و روش‌ها: این مطالعه در یک راکتور منقطع روی نمونه سنتتیک و واقعی انجام و اثر متغیرهایی نظیر غلظت اولیه رنگزا، غلظت کاتالیست TiO₂ & ZnO، زمان و pH و حضور عوامل مداخله کننده بر کارایی حذف رنگزا بررسی شد. همچنین از دافنیا مگنا جهت آزمون سمیت استفاده شد.

یافته‌ها: بر اساس نتایج، فرآیند UVA/ZnO با ۶۹ درصد و فرآیند UVA/TiO₂ با ۹۵/۵ درصد در شرایط بهینه بیشترین درصد حذف رنگزا را داشته‌اند. pH بهینه در دو فرآیند به ترتیب ۹ و ۲ بود. مطالعه حاضر نشان داد که غلظت اولیه رنگزا و COD رابطه معکوسی با درصد حذف رنگزا در دو فرآیند دارند ($r^2_{TiO_2} = 0/94$ ، $r^2_{ZnO} = 0/99$ ، $p < 0/05$). با افزایش کاتالیست و زمان در دو فرآیند درصد حذف رنگزا افزایش می‌یابد. در این تحقیق ۹۶LC50 ساخته از ۹۶/۷ به ۴۴/۷ میلی گرم بر لیتر کاهش یافت.

استنتاج: به طور کلی، نتایج این مطالعه نشان داد فرآیند TiO₂/UVA با بهینه سازی عوامل عملیاتی موثر، کارایی بالایی در رنگبری R.B 86 و کاهش سمیت دارد.

واژه های کلیدی: UV/ZnO، UV/TiO₂، Direct blue 86، زیست آزمون، دافنیا مگنا

مقدمه

با توجه به محدود بودن منابع آب و گسترش روز افزون واحدهای صنعتی، افزایش تولید پساب‌های صنعتی و به تبع آن آلوده شدن منابع آب، یکی از معضلات اجتماعی و اقتصادی محسوب می‌شود (۱-۳). در میان

E-mail: samanehmiralii@ymail.com

مؤلف مسئول: سمانه میرعالی - اهواز: دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، دانشکده بهداشت

۱. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات فناوری های زیست محیطی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

۲. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات فناوری های زیست محیطی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

۳. دانشجو کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

۴. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات فناوری های زیست محیطی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

۵. کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۰/۲۱ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۴/۱۱/۴ تاریخ تصویب: ۱۳۹۵/۴/۲۸

پساب‌های صنعتی، پساب رنگی حاصل از صنایع رنگزا و نساجی به دلیل ساختار پیچیده آروماتیکی و مصنوعی مواد رنگزا، از مشکل‌ترین و خطرناک‌ترین انواع پساب به شمار می‌روند (۵،۴). یکی از بزرگترین مواد رنگزا رنگ‌های آزو هستند (۴). سالیانه در جهان بیش از ۷۰۰۰۰۰ تن مواد رنگزا سنتز می‌شود که ۵۰ درصد آن‌ها آزو هستند. سیستم رنگ‌ساز آن‌ها شامل گروه آزو ($-N=N-$) می‌باشد که به همراه آن یک یا چند گروه آروماتیک نیز حضور دارد (۷،۶). رنگزاهای آزو به طور گسترده در صنعت نساجی، صنایع جوهر سازی، کاغذسازی، پلاستیک، مواد غذایی و لوازم آرایشی و بهداشتی استفاده می‌شوند (۸،۵). ترکیبات حاوی رنگزای آزو برای موجودات آبی، سمی، سرطانزا و جهش‌زا هستند (۹،۴،۱). این رنگزاهای همچنین پایداری بالایی در محیط زیست دارند و چنانچه وارد محیط شوند برای انسان، گونه‌های جانوری و گیاهی تهدید محسوب می‌شوند (۸). کاهش کیفیت آب، عدم نفوذ نور به لایه‌های زیرین آب، سمیت خود رنگزا و یا مواد حاصل از شکست آن‌ها از جمله مشکلات دیگر ورود پساب رنگی به منابع آبی می‌باشند (۱۰،۵). با توجه به مطالب گفته شده مشخص می‌گردد که حذف این نوع مواد رنگزا برای جلوگیری از آلوده‌سازی محیط زیست بسیار ضروری می‌باشد (۸).

روش‌های مختلفی جهت حذف مواد رنگزا از پساب وجود دارد که می‌توان به تصفیه بیولوژیکی، انعقاد و لخته‌سازی، روش‌های جذب، فرایندهای غشایی و اکسیداسیون پیشرفته اشاره کرد (۱۱-۱۴). جذب و انعقاد تنها آلودگی را از فاز آبی به فاز جامد منتقل کرده و به دلیل مشکلات محیط زیستی به تصفیه دوباره نیاز دارند. علاوه بر این، در این روش‌ها تجزیه آلاینده‌ها نیز صورت نمی‌گیرد (۱۵،۱۴). روش‌های بیولوژیکی متداول نیز قادر به تجزیه این آلاینده‌ها نیستند و بیشتر جذب سطحی روی لجن اتفاق می‌افتد (۱۶،۱۴). فرایندهای متداول تصفیه آب مانند رسوب‌گذاری، فیلتراسیون،

تکنولوژی‌های غشایی هزینه‌های عملیاتی بالایی دارند و می‌توانند آلاینده‌های سمی ثانویه‌ای در اکوسیستم تولید کنند (۴). اکسیداسیون پیشرفته با توجه به کارایی بسیار بالا و همچنین عدم ایجاد آلودگی‌های ثانویه بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند و برای حذف انواع مختلفی از آلاینده‌ها از قبیل رنگ‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند (۱۸،۱۷،۵). بطوری که جرفی و همکاران در سال ۲۰۱۶ در زمینه تجزیه فتوکاتالیستی رنگزای اسید رد ۷۳ مطالعه‌ای انجام دادند (۵). همچنین صاین و دهقانی حذف رنگ‌های آزو را با استفاده از فتوکاتالیست‌های ZnO و TiO_2 مورد بررسی قرار دادند (۲۰،۱۹).

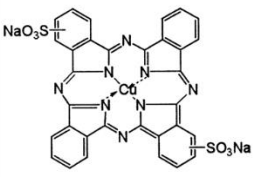
به‌طور کلی فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته فرایندهایی هستند که در آن‌ها با روش‌های مختلف، از جمله یک ماده اکسیدکننده قوی مانند آب اکسیژنه، ازن و یک کاتالیست مانند اکسید روی، دی‌اکسید تیتانیوم، آهن در حضور یا عدم حضور تابش اشعه فرابنفش، رادیکال‌های فعال هیدروکسیل تولید می‌کنند (۲۱،۲۲). رادیکال‌های هیدروکسیل بدلیل ظرفیت اکسایش بالای خود ($2.8 V$) قادر به تبدیل آلاینده‌های شیمیایی آلی به مواد معدنی می‌شوند و کارایی بالایی در اکسیداسیون ترکیبات آلی مقاوم دارند (۱۶،۲۳،۲۴).

استفاده از اشعه UV و یک ماده اکسیدکننده مناسب مانند ZnO و TiO_2 یکی از موثرترین روش‌های اکسیداسیون پیشرفته می‌باشد (۲۳،۲۵). با توجه به موارد فوق انجام مطالعات در زمینه‌های جدید از قبیل فرایند نانو فتوکاتالیست به منظور ارتقای کیفیت پساب‌های خروجی و افزایش بازدهی تصفیه می‌تواند راه‌گشای حل برخی مشکلات در زمینه‌های موجود از قبیل عدم اکسیداسیون کامل ترکیبات، احتمال خروج مواد با پتانسیل خطر زیست محیطی و بهداشتی باشند (۷). با توجه به احتمال تبدیل مواد اولیه به ترکیبات واسطه با سمیت بیش‌تر در این فرایندها، مطالعات زیست‌آزمونی (Bioassay) با استفاده از گونه‌های مختلف موجودات زنده مانند انواع ماهی، جلبک، باکتری، سلول‌های

طراحی و ساخت راکتور

در این مطالعه از یک فتوراکتور از نوع منقطع یا پر و خالی شونده از جنس پلکسی گلاس با حجم مؤثر ۱/۵ لیتر (قطر ۱۵ و ارتفاع ۱۰ سانتیمتر) استفاده شد. منبع نور این فتوراکتور ۶ عدد لامپ UVA (PL, HHZM.Co) ۹ واتی بود که در آن لامپ‌ها در پوششی از کوارتز در کف راکتور در محلول رنگی غوطه ور بودند. شدت تابش لامپ‌ها با رادیومتر UV-A EC1 = 5.4 W/cm² اندازه گیری شدند. محدوده طول موج UVA (۴۰۰-۳۱۵) است.

جدول شماره ۱: مشخصات رنگ C.I. direct blue 86

پارامتر	مقادیر
ساختار مولکولی رنگزا	
فرمول شیمیایی	C ₃₂ H ₁₄ CuN ₈ Na ₂ O ₆ S ₂
وزن مولکولی (g/mol)	۷۸۰/۱۶
شرکت سازنده	الوان ثابت همدان

جدول شماره ۲: مشخصات فیزیکی و شیمیایی نانو ذرات ZnO و TiO₂

پارامتر	نانو ذرات TiO ₂	نانو ذرات ZnO
جرم مولکولی (g/mol)	۸۹/۸۶۶	۸۱/۴۰۸
وضعیت ظاهری	جامد سفید رنگ	جامد سفید رنگ
چگالی (g/cm ³)	۴/۲۳	۵/۶۰۶
حلالیت در آب (۳۰°C)	غیر محلول	۰/۱۶
اندازه ذره ای (nm)	۲۱	۲۰
شرکت سازنده	شرکت فن آوری نانو سبز	شرکت نانو تکنولوژی ایران

تهیه منحنی کالیبراسیون برای رنگزای C.I. direct blue 86

برای به دست آوردن λ_{max} نمونه رنگزا برای C.I. direct blue 86 در ابتدا با اسکن نمودن نمونه رنگزا توسط دستگاه Shimadzu/UV Probe طول موج مربوط به جذب حداکثر رنگزا بدست آمد. پس از تهیه محلول مادر ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر از رنگزا، غلظت‌های استاندارد بین ۰/۲۵ تا ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر از محلول مادر تهیه و منحنی کالیبراسیون جذب رنگزا رسم گردید.

حیوانی، زئوپلانکتون‌ها و انواع موجودات آب‌های شیرین و دریا مانند دافنیا مگنا انجام می‌شود (۲۶،۲۰). دافنیا مگنا با توجه به تولید مثل کوتاه، حساسیت بالا، سهولت استفاده از آن، پایین بودن هزینه‌های آزمایشگاهی و از همه مهم‌تر توان بکرزایی و تولید نوزادهایی از یک جنس با همانندی ژنتیکی، جهت پایش پساب خروجی و تعیین راندمان تصفیه خانه‌ها به منظور کاهش سمیت بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است (۲۸،۲۷). در تحقیقی که از دافنیا مگنا و ویبریو فیشری استفاده شده است، آزمایشات نشان داد از بین این موجودات، دافنیا مگنا حساسیت بیش‌تری به آلاینده‌های محیطی دارد (۳۰،۲۹). مومنی‌ها و دوبرادران در مطالعاتی که انجام دادند از دافنیا مگنا به عنوان شاخص سمیت و بازدهی تصفیه فاضلاب‌های صنایع نساجی استفاده کردند. در این مطالعه، رنگبری و کاهش سمیت محلول رنگی حاوی رنگزای C.I. direct blue 86 و پساب واقعی نساجی با فرایند نانوفتوکاتالیست با استفاده از دافنیا مگنا مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر عوامل موثر در کارایی فرایند رنگبری محلول رنگی مانند نوع کاتالیست و مقدار آن، غلظت رنگزا، مدت زمان تماس، pH و تاثیر عوامل مداخله‌کننده در محیط بررسی شد و پس از بهینه‌سازی این عوامل، با استفاده از روش زیست‌آزمون توسط دافنیا مگنا میزان کاهش سمیت مورد مطالعه قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

رنگزای دایرکت بلو ۸۶ در این مطالعه دارای ساختار آزو می‌باشد. این رنگزا از شرکت الوان ثابت همدان تهیه شده که مشخصات آن در جدول شماره ۱ ارائه شده است. مشخصات فیزیکی و شیمیایی نانو ذرات ZnO و TiO₂ نیز در جدول شماره ۲ نشان داده شده است. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه شرکت مرک آلمان بود.

آزمایشات فتوکاتالیتی

برای حذف رنگزا توسط دو نانو کاتالیست TiO_2 و ZnO در راکتور حاوی لامپ های UVA مراحل زیر به ترتیب انجام شد: برای بررسی و ارزیابی تاثیر تغییرات pH بر واکنش ها در فرایند حذف رنگزا از چهار محدوده ۲، ۵، ۷ و ۹ استفاده شده است. در ابتدا با بکارگیری غلظت های ثابت ۸۰ میلی گرم بر لیتر رنگ و ۲۰۰۰ میلی گرم در لیتر کاتالیست TiO_2 و ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر کاتالیست ZnO ، pH بهینه به دست آمد. در مرحله بعد با کاربرد pH بهینه برای هر فرایند، به ترتیب با کاربرد غلظت های اولیه متغیر رنگ با غلظت های ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ میلی گرم بر لیتر و غلظت های متغیر کاتالیست نانو اکسید روی ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰ و ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر و کاتالیست نانو دی اکسید تیتانیوم ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰ میلی گرم در لیتر و در بازه های زمانی ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ دقیقه نمونه برداری از راکتور انجام شد. در این مطالعه تاثیر متغیرهای pH، نوع کاتالیست، مقدار کاتالیست، غلظت اولیه رنگزا، مدت زمان تماس و حضور مواد مداخله کننده بر میزان کارایی فرایندهای مورد مطالعه بررسی گردید. طرح آزمایش ها به صورت یک عامل در یک زمان بوده و نتایج ارائه شده حاصل میانگین ۳ بار تکرار آزمایشات می باشد. در این مطالعه جهت بررسی تاثیر فتوکاتالیست ها به تنهایی و همچنین تاثیر نور UVA به تنهایی در روند تجزیه رنگزا نمونه های شاهد در نظر گرفته شدند.

همچنین به منظور بررسی تاثیر حضور مداخله کننده، آزمایشات در شرایط بهینه و با فاضلاب واقعی رنگرزی تکرار گردید و ثابت سرعت واکنش با شرایط سنتتیک مورد مقایسه قرار گرفت. برای تعیین مشخصات فاضلاب واقعی آزمایش COD با روش تقطیر برگشتی و TSS به روش وزن سنجی انجام شده است (۳۱).

pH اولیه برای محلول مورد آزمایش به وسیله هیدروکسید سدیم و اسید هیدروکلریک یک نرمال تنظیم

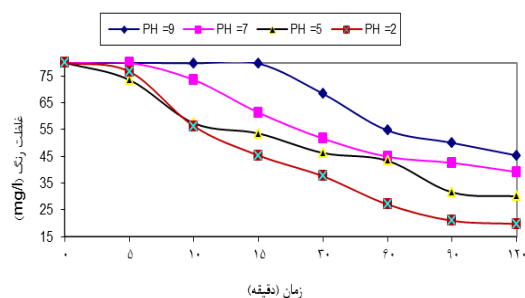
شد. اندازه گیری pH توسط دستگاه pH متر مدل Cyberscan ساخت آلمان انجام شده است. برای مخلوط کردن و تهیه محلول همگن در طول آزمایش از یک پمپ تزریق (AEG-MS633-4 Germany, 60 Lit/h, 220v) استفاده شد.

نمونه برداری بطور متناوب و در زمان هایی با فواصل ۱۰ دقیقه صورت گرفت. بعد از هر نمونه برداری جهت جداسازی نانوذرات یک بار عمل سانتریفوژ با دستگاه (Hettich Universal x 1000U/min) با شرایط ۴۰۰۰ دور در دقیقه در دمای محیط و به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد و غلظت باقیمانده رنگزا توسط دستگاه اسپکتوفتومتر (Genesys 8 Type Spectrophotometr) در طول موج حداکثر ۶۲۹/۵ نانومتر اندازه گیری شدند. برای تعیین سینتیک واکنش از مدل های درجه صفر، یک و دو استفاده و مدلی که بیش ترین R^2 را نشان داده است به عنوان مدل واکنش تعیین و پارامترهای سینتیک آن گزارش شده است.

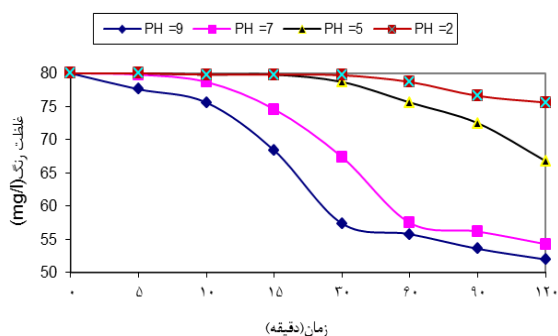
تعیین pH_{zpc} : برای تعیین این پارامتر از نمک طعام ۰/۱ مولار به عنوان الکترولیت و از محلول های سود و اسید کلریدریک ۰/۱ مولار به عنوان کنترل کننده pH استفاده شد. مقدار ۳۰ میلی لیتر از محلول الکترولیت را در شش ارلن ۵۰ میلی لیتری ریخته و pH محلول ها در محدوده ۲ تا ۱۲ با استفاده از اسید و سود با مولاریته مذکور تنظیم گردید. میزان جرمی ۰/۲ گرم از نانوذرات کاتالیست در هر کدام از ارلن ها اضافه گردید. به منظور کنترل نتایج یک ارلن محتوی الکترولیت و فاقد نانوذره به عنوان شاهد در نظر گرفته شد. بعد از سپری شدن زمان فوق، pH نهایی هر یک از ارلن ها پس از سانتریفوژ (۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه) با استفاده از دستگاه pH متر خوانش گردید. قرائت ها سه بار تکرار شدند. نقطه pH_{zpc} از رسم مقادیر اولیه در برابر مقادیر نهایی pH تعیین گردید. مراحل تعیین pH_{zpc} برای دو نانو کاتالیست TiO_2 و ZnO تکرار شد (۳۲، ۳۳).

زیست آزمون

میلی گرم بر لیتر در فرایند UVA/TiO₂ در pH برابر با ۲ و ۷۵/۳ درصد و در فرایند UVA/ZnO در pH برابر با ۹ و ۳۵ درصد مشاهده گردید. اثر تغییرات pH بر میزان حذف رنگزا در زمان‌های مختلف در دو فرایند UVA/ZnO و UVA/TiO₂ در نمودار شماره ۱ و ۲ نشان داده شده است.



نمودار شماره ۱: اثر تغییرات pH بر میزان حذف رنگزا در زمانهای مختلف (UVA و $\text{TiO}_2 = 2000 \text{ mg/l}$ و غلظت رنگزا 1 mg/l)



نمودار شماره ۲: اثر تغییرات pH بر میزان حذف رنگزا در زمانهای مختلف (UVA و $\text{ZnO} = 250 \text{ mg/l}$ و غلظت رنگزا 1 mg/l)

در فرایند UVA/TiO₂ در pH=2 زمان نصف شدن غلظت رنگزا و ثابت سرعت واکنش به ترتیب کم‌ترین و بیش‌ترین مقدار را داشته و برابر ۲۲۸ دقیقه و 0.1766 min^{-1} می‌باشد. این مقادیر برای فرایند UVA/ZnO به ترتیب برابر ۶۳۶ دقیقه و 0.0631 min^{-1} می‌باشند.

غلظت رنگزا

نتایج نشان می‌دهد در دو فرایند UVA/TiO₂ و UVA/ZnO با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا، میزان

منظور انجام آزمایشات زیست آزمونی از دافنیا مگنای تهیه شده از آزمایشگاه میکروبیولوژی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران استفاده شد. محیط کشت استفاده شده جهت کشت دافنیا بر اساس روش استاندارد بود که شامل آب کلرزدایی شده معمولی شهری همراه با مواد مغذی؛ 0.192 g/l گرم در لیتر بی کربنات سدیم، 12 g/l گرم در لیتر سولفات کلسیم، 0.08 g/l گرم در لیتر کلروپیتاسیم و مخمر است. محیط کشت‌ها با استفاده از پمپ آکوارיום روزی ۶ ساعت هوادهی شدند (۳۴).

به منظور تهیه دافیاهایی با صفات ژنتیکی یکسان، یکی از دافیاهای به تنهایی به محیط کشت آماده شده منتقل شد و بعد از تکثیر، نوزادهای به دنیا آمده نگهداری و تغذیه شدند و جهت آزمون سمیت مورد استفاده قرار گرفتند. برای آزمایش سمیت در هر سری ۴ ظرف با غلظت‌های ۰، ۵، ۱۰ و ۲۰ میلی گرم بر لیتر رنگزا تهیه شد و در هر غلظت از ۱۰ عدد دافنیا با صفات ژنتیکی یکسان استفاده شد. نمونه فاقد رنگ به عنوان نمونه شاهد به کار برده شد. تمام آزمایشات سه بار تکرار شدند. روش انجام آزمایشات بر اساس روش‌های استاندارد و دستور العمل EPA-821-R-02-012 سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا بود. تجزیه و تحلیل داده‌ها و محاسبه غلظت کشنده ۵۰ درصد با استفاده از روش آماری پروبیت با نرم افزار SPSS 16.0 انجام گردید.

یافته‌ها

اثر pH

مقادیر تولید رادیکال فعال هیدروکسیل به وسیله اشعه UV و میزان حذف موثر رنگزا به مقدار زیادی وابسته به مقادیر pH محلول واکنش است (۳۵). "نقطه بار صفر" یا pH_{zpc} برای کاتالیست TiO_2 و ZnO به ترتیب برابر ۶ و ۹ به دست آمد. بیش‌ترین راندمان حذف رنگزای Direct blue 86 در غلظت رنگزای ۸۰

یک نمونه شاهد گرفته شد که نتایج به دست آمده نشان می دهد درصد حذف رنگزا در این شرایط بسیار ناچیز و به ترتیب برابر ۰/۶ و ۰/۵۱ درصد بود.

همچنین بعنوان نمونه شاهد، میزان حذف رنگزا در شرایط ۸۰ میلی گرم بر لیتر رنگزا و تابش اشعه UVA (بدون حضور کاتالیست) اندازه گیری شد که درصد حذف رنگزا در این شرایط بسیار کم و در حدود ۰/۰۷ درصد به دست آمد.

بر اساس معادله سینتیکی درجه یک بدست آمده، بیشترین ثابت نرخ واکنش برای فرایند UVA/ZnO برابر $K=0.0627$ و در فرایند UVA/TiO₂، 0.4458 min^{-1} می باشد، که در هر دو فرایند نشان دهنده بالاترین سرعت واکنش در غلظت های ذکر شده اکسید روی و دی اکسید تیتانیوم و غلظت اولیه رنگزا نسبت به سایر غلظت ها می باشد. همچنین بر اساس این معادلات مدت زمانی که طول می کشد تا مقدار رنگزا به نصف برسد ($t_{1/2}$) برای هر دو فرایند در غلظت اولیه رنگزا ۲۰ میلی گرم بر لیتر کمترین مقدار بوده است.

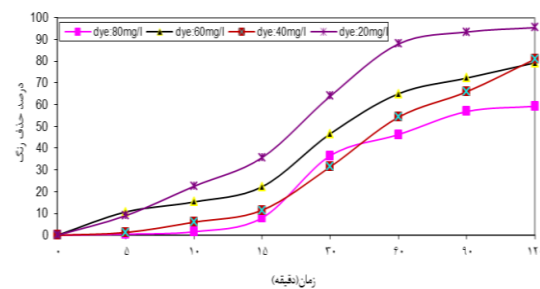
غلظت کاتالیست ها

با افزایش غلظت کاتالیست در هر دو فرآیند درصد حذف رنگزا افزایش می یابد، و این افزایش در فرآیند UVA/TiO₂ بیش تر از فرآیند UV/ZnO می باشد. نمودار شماره ۵ و ۶ فرایند دو فتوکاتالیست TiO₂ و ZnO در معرض تابش UVA را نشان داده است. بالاترین میزان رنگبری در فرایند UVA/TiO₂، در حضور غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم بر لیتر رنگزای D.B 86 و ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر کاتالیست برابر با ۹۵/۵ درصد بود.

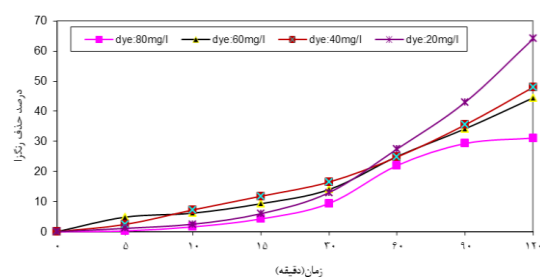
تاثیر عوامل مداخله کننده

میزان COD و TSS در فاضلاب واقعی به ترتیب ۵۳۰ و ۲۴۳ میلی گرم در لیتر بودند. برای ادامه روند کار با روش رقیق سازی غلظت های ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شد. بیشترین میزان حذف رنگزا در غلظت COD برابر با ۵۰ میلی گرم در لیتر و در فرآیند UVA/TiO₂

حذف رنگزا با افزایش زمان تماس کاهش می یابد. بیشترین حذف رنگزا مربوط به فتوکاتالیست UVA/TiO₂ با غلظت رنگ ۲۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار کاتالیست ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر و حذف ۹۵/۵ درصد بود. کمترین راندمان حذف رنگزا در این شرایط ۶۰ درصد و غلظت ۸۰ میلی گرم بر لیتر به دست آمد. نمودار شماره ۳ و ۴ به ترتیب اثر غلظت اولیه در دو راکتور فتوکاتالیستی UVA/TiO₂ و UVA/ZnO را نشان می دهند. همانطور که در نمودار شماره ۳ مشاهده می شود در فرایند UVA/TiO₂ کارایی حذف رنگزا با افزایش غلظت اولیه رنگزا کاهش یافت به طوری که وقتی غلظت رنگزا از ۲۰ به ۸۰ میلی گرم بر لیتر افزایش یافت کارایی حذف رنگزا به ترتیب از ۶۴/۱ به ۳۱/۱ درصد رسید.



نمودار شماره ۳: اثر تغییرات غلظت اولیه رنگزا بر میزان حذف رنگزا در زمان های مختلف (UVA و $\text{TiO}_2 = 1000 \text{ mg/l}$ و $\text{pH}=2$)

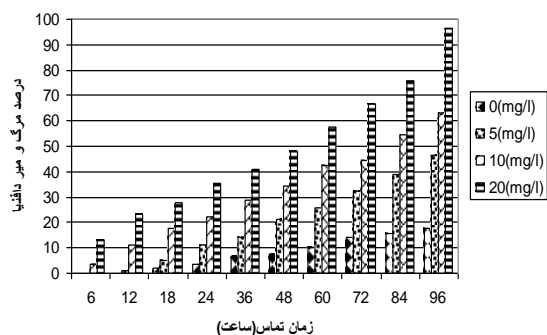


نمودار شماره ۴: اثر تغییرات غلظت اولیه رنگزا بر میزان حذف رنگزا در زمان های مختلف (UVA و $\text{ZnO}=200 \text{ mg/l}$ و $\text{pH}=9$)

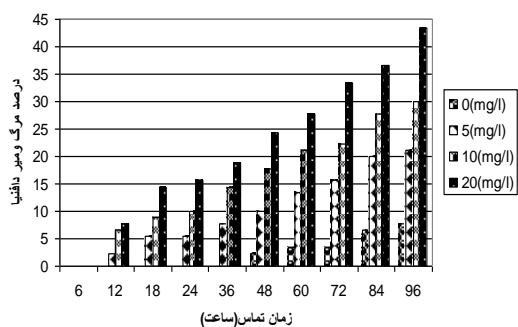
برای کنترل مراحل آزمایش فوق در شرایط بهینه pH، غلظت اولیه رنگزا ۲۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت ۲۵۰ و ۱۵۰۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب کاتالیست ZnO و ۱۵۰۰ TiO₂ ولی بدون تابش اشعه UVA (در تاریکی)

بررسی سمیت

با بررسی نمودار شماره ۷ که میزان مرگ و میر حاصل از تماس با غلظت‌های مختلف پساب رنگزای دایرکت بلو ۸۶ قبل از تصفیه را نشان می‌دهد و مقایسه آن با نمودار شماره ۸ که میزان مرگ و میر بعد از تصفیه با فرایند فتوکاتالیستی UVA/TiO₂ است، مشاهده می‌شود که رنگزای Direct blue 86 قبل از تصفیه دارای سمیت بالایی می‌باشد. به این ترتیب که درصد مرگ و میر دافنیا مگنا در اثر تماس با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر رنگزا در پساب قبل از تصفیه در حداکثر زمان تماس ۹۶ ساعت برابر ۹۶/۷ درصد بود، در صورتی که در صد مرگ و میر دافنیا بعد از تماس با پساب رنگی تصفیه شده با فرایند UVA/TiO₂ با همان غلظت رنگزا و زمان تماس، برابر ۴۳/۳ درصد می‌باشد.



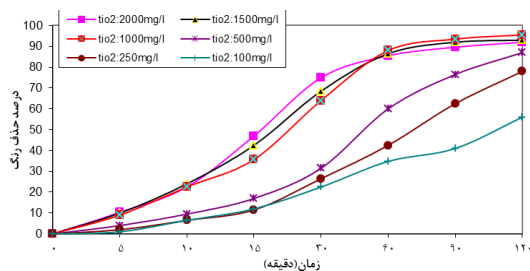
نمودار شماره ۷: درصد مرگ و میر دافنیا حاصل از تماس با غلظت‌های مختلف پساب رنگزا Direct blue 86 قبل از تصفیه (تعداد دافنیا اولیه ۱۰ عدد)



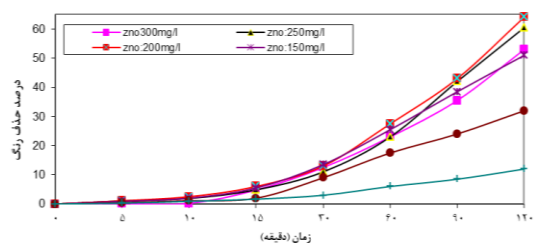
نمودار شماره ۸: درصد مرگ و میر دافنیا حاصل از تماس با غلظت‌های مختلف پساب رنگزا Direct blue 86 بعد از تجزیه توسط فرآیند UVA/TiO₂ در شرایط بهینه (تعداد دافنیا اولیه ۱۰ عدد)

و با درصد حذف برابر ۸۸ درصد می‌باشد. راندمان حذف رنگزا در فرایند فتوکاتالیستی UVA/TiO₂ در غلظت‌های ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب ۷۸ و ۷۴ درصد به دست آمد. در فرایند فتوکاتالیستی UVA/ZnO راندمان حذف در COD ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ به ترتیب برابر با ۵۵، ۴۲ و ۳۲ درصد بود.

همانطور که در جدول شماره ۳ مشاهده می‌گردد ثابت سرعت واکنش در فاضلاب واقعی در شرایط بهینه برای فرایند ZnO/UVA و UVA/TiO₂ به ترتیب محدود به ۰/۰۴-۰/۰۲ و ۰/۱۹-۰/۳۲ گزارش شده است در حالی که در همین شرایط سرعت واکنش در نمونه سنتتیک بیش تر و به ترتیب در محدوده ۰/۰۵-۰/۰۶ و ۰/۱۴-۰/۴۴ محاسبه شد.



نمودار شماره ۵: اثر تغییرات غلظت کاتالیست TiO₂ بر میزان حذف رنگزا در زمان‌های مختلف (غلظت اولیه رنگزا و pH=2)



نمودار شماره ۶: اثر تغییرات غلظت کاتالیست ZnO بر میزان حذف رنگزا در زمان‌های مختلف (غلظت اولیه رنگزا و pH=9)

جدول شماره ۳: پارامترهای سینتیک معادله سرعت درجه اول حذف رنگزا در فاضلاب واقعی رنگزایی

TiO ₂ /UVA		ZnO/UVA		COD (mg/l)
t _{1/2} (min)	K (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	K (min ⁻¹)	
۱۰۲	۰/۱۹۸۷	۸۵۷	۰/۰۲۳۴	۱۵۰
۸۵	۰/۲۴۰۱	۵۸۹	۰/۰۳۴۱	۱۰۰
۶۴	۰/۳۲۱۳	۴۱۱	۰/۰۴۸۹	۵۰

بحث

اثر pH

طبق نتایج حاصل در فرایند فتوکاتالیستی UVA/TiO₂ با کاهش pH میزان حذف رنگزا افزایش یافته است. علت این پدیده به ساختار آنیونی رنگ 86 D.B و pH_{ZPC} کاتالیست TiO₂ که در نقطه pH برابر با 6 است، برمی گردد. بر این اساس و با توجه به اینکه بار سطحی TiO₂ در pH پایین تر از 6 مثبت است، با کاهش pH تعداد بارهای مثبت و نیروی جاذبه الکتروستاتیکی میان کاتالیست و آلاینده افزایش یافت و در نتیجه راندمان حذف افزایش می یابد (36-38). با افزایش pH، تعداد سایت های با بار منفی افزایش می یابد و از آنجایی که سایت های منفی روی سطح فتوکاتالیست نمی توانند در جذب آنیون های رنگی موثر باشند، در نتیجه افزایش pH با کاهش توانایی تخریب و رنگزدایی فتوکاتالیست همراه خواهد بود (39). به علاوه گزارش شده که تغییر pH در حوالی نقطه ZPC باعث به هم چسبیدن ذرات کاتالیست و در نتیجه ته نشین شدن ذرات می شود و این ته نشینی کاهش بازده حذف را در پی خواهد داشت (38-40).

Saien و همکاران در سال 2007 تخریب فتوکاتالیستی رنگزای 86 D.B را با استفاده از UV/TiO₂ مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد بیشترین حذف رنگزا در محدوده pH اسیدی صورت می گیرد که با نتایج مطالعه حاضر همخوانی دارد (19). در مطالعه ای که Kaur و همکاران در سال 2007 انجام دادند این نتیجه به دست آمد که با کاهش pH مولکول های یونیزه شده رنگزا جذب سطح کاتالیست TiO₂ می شوند (41). دانشور در سال 2004، Chen در سال 2008 و شفایی در سال 2010 طی مطالعاتی دریافتند که در pH کم تر از 9 سطوح فعال کاتالیست اکسید روی (که دارای بار مثبت هستند) بوسیله مولکول های رنگ پوشانده می شوند، بنابراین تولید یون های هیدروکسیل و به تبع آن رادیکال های هیدروکسیل کاهش می یابد. از

سوی دیگر در pH بالاتر از 9 در اثر حضور یون های هیدروکسیل، سطح کاتالیست دارای بار منفی بوده و جذب رنگزا با توجه به ساختار آن بر سطح کاتالیست کاهش می یابد (42-44). این مطالعات تایید کننده نتایج مطالعه حاضر می باشند.

اثر غلظت اولیه رنگزا

افزایش غلظت اولیه رنگزا یکی از پارامترهای مهم در میزان تجزیه رنگزا توسط فرایند فتوکاتالیستی به حساب می آید که تاثیر قابل توجهی در راندمان تجزیه دارد. بر اساس قانون بیر-لامبرت با افزایش غلظت رنگزا، میزان عبور نور و فوتون های اشعه فرابنفش به درون محلول کاهش یافته و با به دام افتادن و جذب شدن بر سطح ذرات رنگزا، باعث کاهش جذب فوتون ها روی کاتالیست، کاهش میزان تولید رادیکال های فعال هیدروکسیل و در نهایت کاهش میزان تجزیه می شود (44-47).

در مطالعه ای که توسط قنبریان در سال 1391 انجام شد یکی از دلایل کاهش راندمان حذف رنگزای راکتیو اورنج را UV-Screening خود رنگزا عنوان کرد. این محقق خاطر نشان کرد در غلظت بالای رنگ، مقدار عمده ای از اشعه UV بجای آنکه توسط ذرات TiO₂ جذب شود ممکن است توسط مولکول های رنگ جذب شود که این موضوع راندمان واکنش کاتالیستی را به خاطر کاهش غلظت رادیکال های فعال هیدروکسیل و O₂⁻، کاهش می دهد (48). در مطالعه Barakat (2010) کاهش غلظت رنگزا در پساب به دلیل بوجود آوردن کدورت و همچنین جذب روی سطح کاتالیست و به دنبال آن کاهش سطوح فعال موجود عنوان شد (49).

همچنین مطالعات قبلی وابستگی نرخ واکنش کاتالیستی UV-TiO₂ به غلظت اولیه آلاینده ها را گزارش داده اند. بر اساس این مطالعات افزایش غلظت اولیه رنگزا در این فرایند باعث اشباع سطح کاتالیست شده، در نتیجه باعث کاهش بارگذاری اشعه UV بر

سطح کاتالیست و کاهش میزان تجزیه فتوکاتالیستی می شود (۵۱،۵۰).

نتایج مطالعه Mai و Chakrabarti این مسئله را تایید می کند که در فرایند تجزیه فتوکاتالیستی UVA/ZnO برای حذف رنگزا با افزایش غلظت اولیه میزان حذف کاهش می یابد. یکی از دلایل این کاهش، جذب مواد آلاینده بر سطح کاتالیست و به تبع آن کاهش سطوح فعال بر سطح کاتالیست است (۴۵،۴۴).

بر اساس معادلات سینتیکی به دست آمده، ثابت نرخ واکنش برای فرایند UVA/ZnO در غلظت ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر کاتالیست و غلظت اولیه رنگ ۲۰ میلی گرم بر لیتر بیشترین مقدار را داشت و برابر $K=0/081$ می باشد. این پارامتر برای فرایند UVA/TiO₂ در غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر دی اکسید تیتانیوم و همان غلظت قبلی رنگزا برابر $K=0/4458$ می باشد که هر دو فرایند نشان دهنده سرعت بالاتر واکنش نسبت به سایر غلظت های کاتالیست و رنگزا در این واکنش ها می باشد. همچنین بر اساس این معادلات مدت زمانی که طول می کشد تا مقدار رنگزا به نصف برسد ($t_{1/2}$) برای فرایند UVA/ZnO و UVA/TiO₂ با شرایط فوق، برابر با ۱۱۶ و ۲۴/۷ دقیقه می باشد.

اثر مقدار فتوکاتالیست

همانطور که قبلاً ذکر شد افزایش غلظت کاتالیست، باعث افزایش سطوح فعال کاتالیست شده و به این ترتیب این فرایند باعث افزایش میزان تولید رادیکال هیدروکسیل و دیگر رادیکال های اکسید کننده می شود (۵۲). ولی این افزایش غلظت کاتالیست تا حدی اثرات مثبت بر فرایند تجزیه فتوشیمیایی دارد و با افزایش غلظت تا بالاتر از غلظت بهینه به دلیل افزایش در میزان کدورت و اثر پراکنده کنندگی نور و جلوگیری از نفوذ اشعه UV باعث کاهش میزان تجزیه می شود (۵۳).

نتایج مطالعه Chakrabarti در سال ۲۰۰۴ نشان داد که با افزایش غلظت کاتالیست ZnO میزان تجزیه

فتوکاتالیستی افزایش می یابد و دلیل آن هم افزایش سطوح فعال بر روی کاتالیست و به تبع آن افزایش تولید رادیکال های هیدروکسیل و سوپر اکساید می باشد. از سوی دیگر افزایش غلظت کاتالیست بیش از مقدار بهینه باعث کاهش نرخ تجزیه می شود، که دلیل اصلی آن افزایش کدورت و تداخل در عبور نور به درون محلول می باشد (۴۵). مطالعه Barakat و همکاران در سال ۲۰۱۰ نشان داد که با افزایش میزان کاتالیست TiO₂ در محلول تا حد بهینه میزان تجزیه رنگ افزایش می یابد. دلیل این امر افزایش جذب رنگ بر سطح کاتالیست به دلیل افزایش غلظت آن می باشد (۴۹). نتایج مشابه در خصوص حذف رنگزای راکتیو قرمز با استفاده از کاتالیست های ZnO و TiO₂ در معرض تابش نور فرابنفش توسط Peternel حاصل شده است (۵۴).

فرایند کاتالیستی در شرایط حضور و عدم حضور نور UV

درصد ناچیز تجزیه رنگزای RB 86 در نمونه شاهد [در کاتالیست ZnO و TiO₂ (به ترتیب ۰/۰۶٪ و ۰/۵۱٪)] ناشی از نقش عمده تابش نور UV در تولید رادیکال های بسیار فعال هیدروکسیل می باشد (۴۹). در شرایطی که نور UV به تنهایی مورد بررسی قرار گرفت، کارایی حذف رنگ دایرکت بلو ۸۶ بسیار پایین و در حدود ۰/۰۷ درصد به دست آمد. این مسئله نشان می دهد که تولید رادیکال های هیدروکسیل که لازمه تشکیل آن ها وجود کاتالیست است نقش اصلی را در شروع تجزیه رنگزا ایفا می کنند. همچنین این امر ثابت می کند که مهم ترین عامل در شروع و تسریع واکنش فتوشیمیایی حضور کاتالیست و اشعه UV همراه هم می باشد (۴۹).

تاثیر عوامل مداخله کننده

حضور عوامل مداخله کننده در فاضلاب واقعی به دلیل مصرف بخشی از هیدروکسیل تولید شده در فرایند باعث کاهش سرعت واکنش می گردد. Chakrabarti در سال ۲۰۰۴ ضمن مطالعه ای دریافت که افزایش

سمیت در فرایندهای تجزیه فتوکاتالیزوری استفاده شده است. نتایج آزمایشات نشان دادند که از بین این موجودات، دافنیا مگنا و پس از آن ویبریو فیشری حساسیت بیش تری به آلودگی محیط دارند (۵۵). محوی و همکاران در مطالعه‌ای که در سال ۱۳۸۶ در زمینه حذف و کاهش سمیت رنگزای RO16 انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که فرایند فتوکاتالیزوری UV/TiO_2 اثر مطلوبی بر میزان حذف و کاهش سمیت رنگزای مذکور دارد (۵۶). کلیه نتایج ارائه شده در مطالعات قبلی ذکر شده تایید کننده نتایج به دست آمده از مطالعه حاضر می‌باشند.

جدول شماره (۴): نتایج غلظت کشنده ۵۰ و واحد سمیت رنگزای Direct blue 86 قبل و بعد از تجزیه فتوکاتالیزوری توسط UVA/TiO_2

معیار سنجش سمیت	زمان (ساعت)			
	۲۴	۴۸	۷۲	۹۶
LC ₅₀ (mg/l) (قبل از تصفیه)	۶۶	۴۸۳	۲۷/۹	۱۶
واحد سمیت (TU) (قبل از تصفیه)	۱/۵۲	۲۰۸	۳/۲۳	۶/۲۵
LC ₅₀ (mg/l) (بعد از تصفیه)	۱۱۵	۱۰۰	۷۰/۸	۴۴/۷
واحد سمیت (TU) (بعد از تصفیه)	۰/۸۷	۱	۱/۴۱	۲/۲۴

سپاسگزاری

این مقاله حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد به عنوان طرح تحقیقاتی مصوب به شماره u-88194 می‌باشد. بدینوسیله نویسندگان مقاله از معاونت محترم توسعه پژوهش و فناوری دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز به دلیل حمایت مالی از این تحقیق و فراهم کردن امکانات لازم تشکر و قدردانی می‌کنند.

References

1. Soltani RDC, Jorfi S, Ramezani H, Purfadakari S. Ultrasonically induced ZnO–biosilica nanocomposite for degradation of a textile dye in aqueous phase. *Ultrason Sonochem* 2016; 28: 69-78.
2. Nemr AE, Abdelwahab O, El-Sikaily A, Khaled A. Removal of direct blue-86 from

غلظت مواد آلی در محلول با جذب بر روی سطح کاتالیست باعث کاهش میزان تجزیه فتوکاتالیستی می‌شود (۴۵). دانشور در سال ۲۰۰۷ دریافت که افزایش مواد آلی، با افزایش کدورت در محلول باعث جلوگیری از نفوذ نور و کاهش جذب فوتون‌های اشعه UV بر سطح کاتالیست و کاهش میزان تجزیه رنگ می‌شوند (۴۵،۴۳). نتیجه فوق در تایید نتایج حاصل از مطالعه حاضر است.

میزان سمیت

نتایج آزمون سمیت بر روی دافنیا مگنا نشان داد که با توجه به اینکه غلظت کشنده ۵۰ درصد (LC₅₀) تا ۲۴ تا ۹۶ ساعته رنگزای C.I. Direct blue 86 قبل از تصفیه از ۶۶ تا ۱۶ میلی گرم بر لیتر متغیر است، بر اساس تقسیم‌بندی EPA این رنگ در گروه نسبتاً سمی قرار دارد (LC₅₀ بزرگتر از ۱۰۰ در گروه نسبتاً غیر سمی، ۱۰-۱۰۰ در گروه نسبتاً سمی، ۱-۱۰ بسیار سمی و کمتر از ۱ در نهایت سمیت قرار دارد). بر اساس نتایج به دست آمده شاخص واحد سمیت (TU) رنگزای برای زمان‌های فوق از ۱/۵۲ تا ۶/۲۵ متغیر است. با توجه به نتایج نشان داده شده در جدول شماره ۴ بر اساس تقسیم‌بندی EPA پس از فرایند فتوکاتالیزوری UVA/TiO_2 در گروه نسبتاً غیر سمی قرار دارد (LC₅₀ ۲۴ ساعته برابر ۱۱۵ میلی گرم بر لیتر).

در مطالعه ernandez و همکاران، از دافنیا مگنا، ویبریو فیشری و ریز جلبک‌ها برای بررسی میزان کاهش

aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel. *J Hazard Mater* 2009 161(1): 102-110.

3. Samarghandi M, SHirzadsibni M, Maleki A, Jaafari SJ, Nazemi F. Kinetic Determination and Efficiency of Titanium Dioxide Photocatalytic Process in Removal of

- Reactive Black 5 (RB5) Dye and Cyanide from Aquatic Solution. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2011; 21(81): 44-52 (Persian).
- Singh RL, Singh PK, Singh RP. Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes e A review. *Int Biodeterior Biodegradation* 2015; 104: 21-31.
 - Jorfi S, Barzegar G, Ahmadi M, Soltani RDC, Haghighifard NJ, Takdastan A, et al. Enhanced coagulation-photocatalytic treatment of Acid red 73 dye and real textile wastewater using UVA/synthesized MgO nanoparticles. *J Environ Manage* 2016; 177: 111-118.
 - Saggioro EM, Oliveira AS, Pavesi T, Maia CG, Ferreira LFV, Moreira JC. Use of Titanium Dioxide Photocatalysis on the Remediation of Model Textile Wastewaters Containing Azo Dyes. *Molecules* 2011; 16(12): 10370-10386.
 - Rizzo L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water Res* 2011; 45(15): 4311-4340.
 - Dutta M, Ghosh P, Basu JK. Application of artificial neural network for the decolorization of direct blue 86 by using microwave assisted activated carbon. *J Taiwan Inst Chem* 2012; 43(6): 879-888.
 - Yousefi Z, Bandpei AM, Tileki RAd, Malaki A, Mohamadpur RA, Ghahramani E. Evaluation of the Combined GAC-SBR System Performance in the Removal of Yellow 3 and Disperse Yellow 3 Reactive Dyes from the Waste. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2012; 21(1): 41-49 (Persian).
 - Asgari G, Ramavandi B, Farjadfard S. Abatement of Azo Dye from Wastewater Using Bimetal-Chitosan. *Scientific World Journal* 2013; 2013: 1-10.
 - Ahmadi M, Ghanbari F, Moradi M. Photocatalysis assisted by peroxymonosulfate and persulfate for benzotriazole degradation: effect of pH on sulfate and hydroxyl radicals. *Water Sci Technol* 2015; 72(11): 2095-2102.
 - Esmaeli R, Hassani AH, Eslami A, Moghadam MA, Safari A. Di-(2-Ethylhexyl) Phthalate oxidative degradation by Fenton process in synthetic and real petrochemical wastewater. *Iran J Environ Health Sci Eng* 2011; 8(3): 201-206.
 - Ramavandi B, Farjadfard S, Ardjmand M. Mitigation of orange II dye from simulated and actual wastewater using bimetallic chitosan particles: Continuous flow fixed-bed reactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2014; 2(3): 1776-1784.
 - Ghodsian M, Ayati B, Ganjidoust H. Determination of Optimum Amounts of Effective Parameters in Reactive Dyes Removal Using Photocatalytic Reactions by Immobilized TiO₂ Nano Particles on Concrete Surface. *Water and Waste Water* 2012; 24(3): 45-53 (Persian).
 - Alijani S, Vaez M, Moghadam AZ. Comparative Study on the Photodegradation of Acid Black 26 from Synthetic Wastewater using Slurry and Immobilized TiO₂ on the Sackcloth Fiber. *IJHE* 2013; 6(2): 243-256 (Persian).
 - Aziz ARA, Asghar A, Daud WMAW. Comparison of different oxidizing agents for textile waste water treatment. *Journal of Selçuk University Natural and Applied Science* 2014; 968-984.
 - Zazouli MA, Ahanjan M, Kor Y, Eslamifar M, Hosseini M, Yousefi M. Water Disinfection Using Photocatalytic Process with Titanium Dioxide Nanoparticles. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2015; 24(122): 227-238.

18. Zazouli M, Balarak. D, Mahdavi Y, Ebrahimi M. Adsorption rate of 198 reactive red dye from aqueous solutions by using activated red mud. *Iran J Health Sci* 2013; 1(1): 36-43.
19. Saien J, Shahrezaei F. Decolorization and mineralization of Direct Blue86 by UV/TiO₂ process: Investigations on the effect of operational parameters. *J Sci I A U* 2007; 17(64): 8-18.
20. Dehghani MH, Nasserli S, Mahdavi P, Mahvi AH, Naddafi K, Jahed GR. Evaluation of Acid 4092 Dye Solution Toxicity After UV/ZnO Mediated Nanophotocatalysis Process Using Daphnia Magna Bioassay. *Journal of Color Science and Technology* 2011; 5(4): 285-292 (Persian).
21. Farsani MH, Moghaddam MA, Shirmardi M, Mengelizadeh N-A, Farsani AH, Naeimabadi A. The effectiveness of the UV/H₂O₂/UV/H₂O₂ and ZrO₂/SiO₂ processes in removal of the nickel from the aqueous environments. *Journal of North Khorasan University of Medical Sciences* 2013; 5(4): 741-750 (persian).
22. Jorfi S, Rezaee A, Moheb-ali G-A, Jaafarzadeh NA. Pyrene removal from contaminated soils by modified Fenton oxidation using iron nano particles. *Journal of Environmental Health Sciences & Engineering* 2013: 11-17.
23. Zazouli MA, Ebrahimzadeh MA, Charati JY, Dezfoli AS, Rostamali E, Veisi F. Effect of Sunlight and Ultraviolet Radiation in the Titanium Dioxide (TiO₂) Nanoparticles for Removal of Furfural from Water. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 23(107): 126-138 (Persian).
24. Maleki A, Salimi YZ, Shahmoradi B, Rezaei R, Pordel MA. Compare the efficiency of photochemical processes combined with hydrogen peroxide and titanium dioxide in removal of Acid Red 18 from aqueous solutions. *SJKU* 2011; 16: 101-108 (Persian).
25. Moussavi G, Borghee M, Farzadkia M, Asl RA. Decolorization and mineralization of reactive red 198 in saline water: performance comparison of photolysis, UV/TiO₂, and UV/ZnO processes. *Environ Eng Manag J* 2015; 14(5): 1027-1036.
26. Dobaradaran S, Mahvi AH, Nabizadeh R, Ramavandi B, Nazmara S, Zarei S. Bioassay comparison of trichloroethylene (TCE) toxicity on daphnia magna (D. MAGNA) before and after ultrasound and photolysis processes. *Fresenius Environmental Bulletin*. 2012; 21.
27. Ranjbar M, JaafarZadeh N, Piri M, Khodadady M. Survey of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) toxicity using bioassay on Daphnia magna. *Iranian Journal of Fisheries Sciences* 2011; 10(3): 541-545 (Persian).
28. Jaafarzadeh N, Hashempour Y, Angali KA. Acute toxicity test using cyanide on Daphnia magna by flow-through system. *Journal of Water Chemistry and Technology* 2013; 35(6): 281-286 (Persian).
29. Czech B, Joško I, Oleszczuk P. Ecotoxicologicalevaluationofselectedpharmaceuticalsto Vibrio fischeri and Daphnia magna beforeandafterphotooxidationprocess. *Ecotoxicol Environ Saf* 2014; 104: 247-253.
30. Momeniha F, Naddafi K, Hassanvand MS, Nabizadeh R, Heidari M. Bioassay of Zinc Oxide Nanoparticles Exposed-to Reactive Blue 29 by Using Daphnia Magna. *Health System Research* 2012; 8(2): 267-274 (Persian).
31. APHA, AWWA, WPCF. Standard method for the examination water and wastewater. 20thed. Washington DC. APHA, AWWA, WPCF. 2005.

32. Hoseinzadeh E, Samargandi MR, Alikhani MY, Roshanaei G, Asgari G. Antimicrobial Efficacy of Zinc Oxide Nanoparticles Suspension Against Gram Negative and Gram Positive Bacteria. *IJHE* 2012; 5(3): 331-342 (Persian)
33. Azizi S, Shookohi R, Fredmal J. Biosorption of Pentachlorophenol from Aqueous Solutions Using *Phanerochaete Chrysosporium* Biomass. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 24(113): 105-117 (Persian).
34. U.S. Environmental Protection Agency Office of Water. Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms. Washington, DC. EPA .5th ed. 2002.
35. Nishio J, Tokumura M, Znad HT, Kawase Y. Photocatalytic decolorization of azo-dye with zinc oxide powder in an external UV light irradiation slurry photoreactor. *J Hazard Mater* 2006; 138(1): 106-115.
36. Ghaneian MT, Ehrampoush MH, Dehvary M, Jamshidi B, Amrollahi M. A Survey of the Efficacy of Cuttle Fish Bone Powder in the Removal of Reactive Red 198 dye from Aqueous Solution. *Tolooe Behdasht* 2012; 10(3-4): 127-138 (Persian).
37. Mahvi AH, Ghanbarian M, Naddafi K, Mahmoodi N. Investigation of the Toxicity Reduction in Reactive Dye Solution and Real Textile Wastewater by Nanophotocatalysis Process Using *Daphnia Magna*. *Journal of Color Science and Technology* 2008; 1(2): 91-96 (Persian).
38. Naik L, Devi G, Kottam, Nagaraju. Photocatalytic Degradation of Azo Dyes over Mn²⁺ Doped TiO₂ Catalyst under UV/Solar Light: An Insight to the Route of Electron Transfer in the Mixed Phase of Anatase and Rutile. *Chin J Chem* 2010; 28(11): 2151-2161.
39. KHodadadi A, Ganjidoust H, Panah H. purification and kinetics of synthetic wastewater containing naphthalene using titanium dioxide nanoparticles stabilized on activated carbon. *IJHE* 2012; 4(4): 401-410 (Persian).
40. Venkatachalam N, Palanichamy M, Arabindoo B, Murugesan V. Alkaline earth metal doped nanoporous TiO₂ for enhanced photocatalytic mineralisation of bisphenol-A. *Catalysis Communications*. *Catalysis Communications* 2007; 8(7): 1088-1093.
41. Kaur S, Singh V. Visible light induced sonophotocatalytic degradation of Reactive Red dye 198 using dye sensitized TiO₂. *Ultrason Sonochem* 2007; 14(5): 531-537.
42. Shafaei A, Nikazar M, Arami M. Photocatalytic degradation of terephthalic acid using titania and zinc oxide photocatalysts: Comparative study *Desalination* 2010; 252(1-3): 8-16.
43. Daneshvar N, Rasoulifard MH, Khataee AR, F.Hosseinzadeh. Removal of C.I. Acid Orange 7 from aqueous solution by UV irradiation in the presence of ZnO nanopowder. *J Hazard Mater* 2007; 143(1-2): 95-101.
44. Mai FD, Chen CC, Chen JL, Liu SC. Photodegradation of methyl green using visible irradiation in ZnO suspensions Determination of the reaction pathway and identification of intermediates by a high-performance liquid chromatography-photodiode array-electrospray ionization-mass spectrometry method. *J Chromatogr A* 2008; 1189(1-2): 35-365.
45. Chakrabarti S, Dutta BK. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *J Hazard Mater* 2004; 112(30): 269-278.

46. Mai FD, Lu CS, Wu CW, Huang CH, Chen JY, Chen CC. Mechanisms of photocatalytic degradation of Victoria Blue R using nano-TiO₂. *Sep Purif Technol* 2008; 62(2): 423-436.
47. Kansal SK, Singh M, Sud D. Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts. *J Hazard Mater* 2007; 141(3): 581-590.
48. Ghanbarian M, Mahvi AH, Nabizadeh R, Saeedniya S. A Pilot Study of RO16 Discoloration and Mineralization in Textile Effluents Using the Nanophotocatalytic Process. *Journal of water and waste water* 2008; 1: 45-51 (Persian).
49. Barakat MA. Adsorption and photodegradation of procion Yellow H-EXL dyes in textile waste ater over TiO₂ suspension. *Journal of Hydro-environment Research* 2011; 5(2): 137-142.
50. Chong MN, Jin B, Chow CWK, Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res* 2010; 44(10): 2997-3027.
51. Ochuma IJ, Fishwick RP, Wood J, Winterbottom JM. Optimisation of degradation conditions of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene in water and reaction kinetics analysis using a cocurrent downflow contactor photocatalytic reactor. *Appl Catal B* 2007; 73(3-4): 259-268.
52. Konstantinou IK, Albanis TA. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. *Appl Catal B* 2004; 49(1): 1-14.
53. Behnajady MA, Modirshahla N, Hamzavi R. Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *J Hazard Mater* 2006; 133(1-3): 226-232.
54. Peternel IT, Koprivanac N, Bozi'AM, Kusic HM. Comparative study of UV/TiO₂, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution. *J Hazard Mater* 2007; 148(1-2): 477-484.
55. Fernandez-Alba AR, Hernando D, Aguera A, Caceres J, Malato S. Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency. *Water Res* 2002; 36(17): 4255-4262.
56. Mahvi AH, Ghanbarian M, Naddafi K, Mahmoodi NM. Investigation of the Toxicity Reduction in Reactive Dye Solution and Real Textile Wastewater by Nanophotocatalysis Process Using *Daphnia Magna*. *Journal of Color Science and Technology* 2007;1(2): 91-96.