ORIGINAL ARTICLE

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

Mehdi Ahmadi moghadam[1],
Neematalla Jaafarzadeh Haghighifard[2],
Samaneh Mirali[3],
Sahand Jorfi[4],
Feyzalla Dinarvand[5],
Nadali Alavi[1]

[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/TiO_2 nanocatalysts.

Materials and methods: This study was done in a batch reactor on synthetic and real samples and the effects of initial dye concentrations, TiO_2 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/TiO_2 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 TiO_2/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/TiO_2, UV/ZnO, bioassay, Daphnia Magna

J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 26(143): 145-159 (Persian).

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28]

پژوهشی

مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران
دوره بیست و ششم شماره ۱۴۳ آذر سال ۱۳۹۵ (۱۵۹-۱۴۵)

بررسی کارایی فرآیند نانو فتوکاتالیستی UVA/ZnO و UVA/TiO۲ در تجزیه و کاهش سمیت رنگزا C.I.Direct blue ۸۶ 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 فرایند حذف رنگ بر روی نانوکاتالیست UVA/ZnO و UVA/TiO_2 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 مداخله‌کننده 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/TiO_2 با ۹۵/۵ درصد در شرایط بهینه بیش‌ترین درصد حذف رنگزا را داشته‌اند. pH بهینه در دو فرایند به ترتیب ۹ و ۲ بود. مطالعه حاضر نشان دادکه غلظت اولیه رنگزا و COD رابطه معکوسی با درصد حذف رنگزا در دو فرایند دارند ($p<۰/۰۵$، $r^2_{ZnO}=۰/۹۹$، $r^2_{TiO_2}=۰/۹۴$). با افزایش کاتالیست و زمان در دو فرایند درصد حذف رنگزا افزایش می‌یابد. در این تحقیق ۹۶LC50 ساعته از ۹۶/۷ به ۴۴/۷ میلی‌گرم بر لیتر کاهش یافت.

استنتاج: به‌طور کلی، نتایج این مطالعه نشان داد فرایند TiO_2/UVA با بهینه سازی عوامل عملیاتی موثر، کارایی بالایی در رنگبری R.B 86 و کاهش سمیت دارد.

واژه های کلیدی: Direct blue 86 ، UV/TiO_2 ، UV/ZnO، 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

مولف مسئول: سمانه میرعالی- اهواز: دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز،دانشکده بهداشت E-mail: samanehmirali@ymail.com

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

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28]

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 آبزی، سمی، سرطانزا و جهش زا هستند(۹،۴،۱). این رنگزاها 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 باتوجه 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 TiO_2 و ZnO 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(۲۲،۲۱). 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(۲۴،۲۳،۱۶).

استفاده از اشعه UV و یک ماده اکسید کننده مناسب مانند ZnO و TiO_2 یکی از موثرترین روش‌های اکسیداسیون پیشرفته می‌باشد(۲۵،۲۳). 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 راه گشای 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 زیست آزمونی (Bioassay) با استفاده از گونه‌های مختلف موجودات زنده مانند انواع ماهی، جلبک، باکتری، سلول‌های

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28]

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 خانه ها 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 بهینه سازی این عوامل، با استفاده از روش زیست آزمون توسط دافنیا مگنا میزان کاهش سمیت مورد مطالعه قرار گرفت.

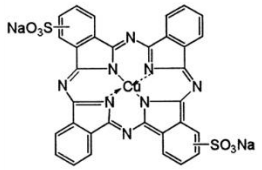
مواد و روش ها

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 TiO_2 و ZnO نیز در جدول شماره ۲ نشان داده شده است. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه شرکت مرک آلمان بود.

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 UVA =5.4 (mW/cm^2) اندازه‌گیری شدند. محدوده طول موج UVA (۴۰۰ -۳۱۵) است.

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

پارامتر	مقادیر
ساختار مولکولی رنگزا	
فرمول شیمیائی	$C_{32}H_{14}CuN_8Na_2O_6S_2$
وزن مولکولی(g/mol)	۷۸۰/۱۶
شرکت سازنده	الوان ثابت همدان

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

پارامتر	نانو ذرات TiO_2	نانوذرات 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 $mg/100ml(30^0c)$	غیرمحلول	۰/۱۶
اندازه ذره ای (nm)	۲۱	۲۰
شرکت سازنده	شرکت فن آوری نانو سبز	شرکت نانوتکنولوژی ایران

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

برای به دست آوردن λ_{max} نمونه رنگزا 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.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28]

آزمایشات فتوکاتالیستی

برای حذف رنگزا توسط دو نانوکاتالیست TiO_2 و ZnO در راکتور حاوی لامپ های UVA مراحل زیر به ترتیب انجام شد: برای بررسی و ارزیابی تاثیر تغییرات pH بر واکنش‌ها در فرایند حذف رنگزا از چهار محدوده ۲، ۵، ۷ و ۹ استفاده شده است. در ابتدا با بکارگیری غلظت های ثابت ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگ و ۲۰۰۰ میلی‌گرم در لیترکاتالیست 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 غلظت‌های اولیه متغیر رنگ با غلظت‌های ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت‌های متغیر کاتالیست نانو اکسید روی ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰ و ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و کاتالیست نانو دی اکسید تیتانیوم ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر و در بازه‌های زمانی ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ دقیقه نمونه بردای از رآکتور 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 آزمایش‌ها به صورت یک عامل در یک زمان بوده و نتایج ارائه شده حاصل میانگین ۳ بار تکرار آزمایشات می‌باشد. در این مطالعه جهت بررسی تاثیر فتوکاتالیست‌ها به تنهایی و همچنین تاثیر نور UVA به تنهایی در روند تجزیه رنگزا نمونه‌های 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 سنتیک 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 اسیدهیدروکلریک یک نرمال تنظیم شد. اندازه‌گیری 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.

نمونه‌برداری بطور متناوب و در زمان‌هایی با فواصل ۱۰ دقیقه صورت گرفت. بعد از هر نمونه‌برداری 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 اندازه‌گیری شدند.

برای تعیین سینتیک واکنش از مدل‌های در جه صفر، یک و دو استفاده و مدلی که بیش‌ترین R^2 را نشان داده است به‌عنوان 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 محلول‌های سود و اسیدکلریدریک ۰/۱ مولار به عنوان کنترل کننده pH استفاده شد. مقدار ۳۰ میلی‌لیتر از محلول الکترولیت را در شش ارلن ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و pH محلول‌ها در محدوده ۲ تا۱۲ با استفاده از اسید و سود با مولاریته مذکور تنظیم گردید. میزان جرمی ۰/۲ گرم از نانوذرات کاتالیست در هر کدام از ارلن‌ها 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 ارلن‌ها پس از سانتریفوژ (۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه) با استفاده از دستگاه pH متر خوانش گردید. قرائت‌ها سه بار تکرار شدند. نقطه pH_{zpc} از رسم مقادیر اولیه در برابر مقادیر نهایی pH تعیین گردید. مراحل تعیین pH_{zpc} برای دو نانوکاتالیست TiO_2 و ZnO تکرار شد(۳۲، ۳۳).

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28]

زیست آزمون

بمنظور 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؛ ۰/۱۹۲ گرم در لیتر بی‌کربنات سدیم، ۱۲ گرم در لیترسولفات کلسیم، ۰/۰۰۸ g/l گرم در لیتر کلورپتاسیم و مخمر است. محیط کشت‌ها با استفاده از پمپ آکواریوم روزی ۶ ساعت هوادهی شدند(۳۴).

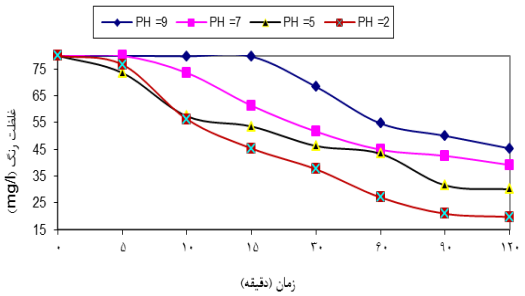
به منظور تهیه دافنیاهایی با صفات ژنتیکی یکسان، یکی از دافنیاها به تنهایی به محیط کشت آماده شده منتقل شد و بعد از تکثیر، نوزادهای به دنیا آمده نگهداری و تغذیه شدند و جهت آزمون سمیت مورد استفاده قرار گرفتند.

برای آزمایش سمیت در هر سری ۴ ظرف با غلظت‌های ۰، ۵، ۱۰ و ۲۰ میلی‌گرم 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 براساس روش‌های استاندارد و دستور العمل EPA-821-R-02-012 سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا بود. تجزیه و تحلیل داده‌ها و محاسبه غلظت‌کشنده ۵۰ درصد با استفاده از روش آماری پروبیت با نرم افزار SPSS 16.0 انجام گردید.

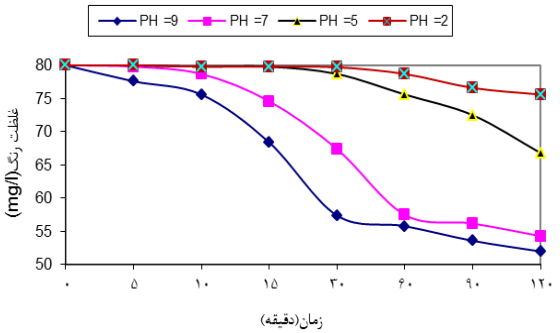
یافته ها

اثر pH

مقادیر تولید رادیکال فعال هیدروکسیل به‌وسیله 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 میلی‌گرم بر لیتر در فرایند UVA/TiO_2 در pH برابر با ۲ ۷۵/۳ درصد و در فرایند UVA/ZnO در pH برابر با ۹ ۳۵ درصد مشاهده گردید. اثر تغییرات pH بر میزان حذف رنگزا در زمان‌های مختلف در دو فرایند UVA/TiO_2 و UVA/ZnO در نمودار شماره ۱ و ۲ نشان داده شده است.



نمودار شماره ۱: اثر تغییرات pH بر میزان حذف رنگزا در زمانهای مختلف(UVAو ۲۰۰۰mg/l= TiO_2 و غلظت رنگزا = ۸۰ mg/l)



نمودار شماره ۲: اثر تغییرات pH بر میزان حذف رنگزا در زمانهای مختلف (UVA و۲۵۰ mg/l = ZnOوغلظت رنگزا ۸۰ mg/l)

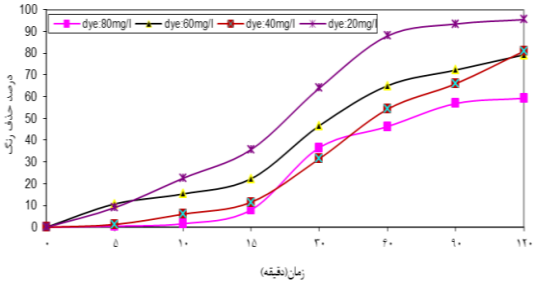
در فرایند UVA/TiO_2 در pH=2 زمان نصف شدن غلظت رنگزا و ثابت سرعت واکنش به ترتیب کم‌ترین و بیش‌ترین مقدار را داشته و برابر ۲۲۸ دقیقه و ۰/۱۷۶۶ min^{-1} می‌باشد. این مقادیر برای فرایند UVA/ZnO به ترتیب برابر ۶۳۶ دقیقه و ۰/۰۶۳۱ min^{-1} می‌باشند.

غلظت رنگزا

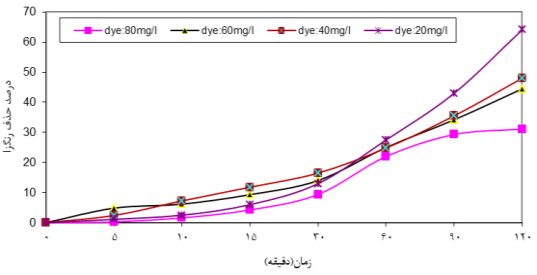
نتایج نشان می‌دهد در دو فرایند UVA/TiO_2 و UVA/ZnO با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا، میزان

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28]

حذف رنگزا با افزایش زمان تماس کاهش می‌یابد. بیش‌ترین حذف رنگزا مربوط به فتوکاتالیست UVA/TiO_2 با غلظت رنگ ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار کاتالیست ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و حذف ۹۵/۵ درصد بود. کم‌ترین راندمان حذف رنگزا در این شرایط ۶۰ درصد و غلظت ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد. نمودار شماره ۳ و ۴ به ترتیب اثر غلظت اولیه در دو راکتور فتوکاتالیستی UVA/TiO_2 و UVA/ZnO را نشان می‌دهند. همانطور که در نمودار شماره ۳ مشاهده می‌شود در فرایند UVA/TiO_2 کارایی حذف رنگزا با افزایش غلظت اولیه رنگزا کاهش یافت به‌طوری که وقتی غلظت رنگزا از ۲۰ به ۸۰ میلی‌گرم 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(UVAو TiO_2 = ۱۰۰۰ mg/lو pH=2)



نمودار شماره ۴ : اثر تغییرات غلظت اولیه رنگزا بر میزان حذف رنگزا در زمان های مختلف (UVA و ZnO=۲۰۰mg/l و pH=9)

برای کنترل مراحل آزمایش فوق در شرایط بهینه pH، غلظت اولیه رنگزا ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت ۲۵۰ و ۱۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب کاتالیست ZnO و TiO_2 ۱۵۰۰ ولی بدون تابش اشعه UVA (در تاریکی) یک نمونه شاهد گرفته شد که نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد 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 میلی‌گرم بر لیتر رنگزا و تابش اشعه UVA (بدون حضور کاتالیست) اندازه‌گیری 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=۰/۰۶۲۷ و در فرایند UVA/TiO_2، ۰/۴۴۵۸ min^{-1} می‌باشد، که در هر دو فرایند نشان‌دهنده بالاترین سرعت واکنش در غلظت‌های ذکر شده اکسید روی و دی اکسید تیتانیوم و غلظت اولیه رنگزا نسبت به سایر غلظت‌ها می‌باشد. همچنین بر اساس این معادلات مدت زمانی که طول می‌کشد تا مقدار رنگزا به نصف برسد ($t_{1/2}$) برای هر دو فرایند در غلظت اولیه رنگزا ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر کم‌ترین مقدار بوده است.

غلظت کاتالیست ها

با افزایش غلظت کاتالیست در هر دو فرآیند درصد حذف رنگزا افزایش می‌یابد، و این افزایش در فرآیند UV/TiO_2 بیش‌تر از فرآیند UV/ZnO می‌باشد. نمودار شماره ۵ و۶ فرایند دو فتوکاتالیست TiO_2 و ZnO در معرض تابش UVA را نشان داده است. بالاترین میزان رنگبری در فرایند UV/TiO_2 ، در حضور غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگزای D.B 86 و ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کاتالیست برابر با ۹۵/۵ درصد بود.

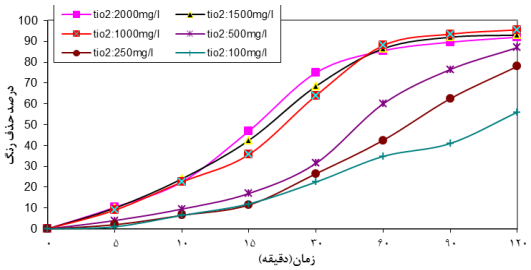
تاثیر عوامل مداخله کننده

میزان COD و TSS در فاضلاب واقعی به ترتیب ۵۳۰ و ۲۴۳ میلی‌گرم در لیتر بودند. برای ادامه روند کار با روش رقیق‌سازی غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شد. بیش‌ترین میزان حذف رنگزا در غلظت COD برابر با ۵۰ میلی‌گرم درلیتر و در فرآیند UVA/TiO_2

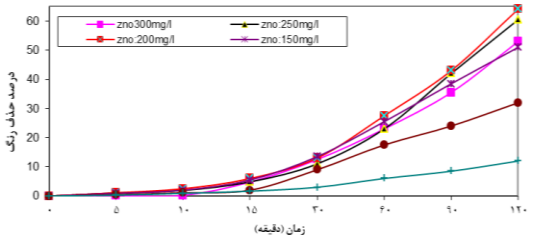
[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28]

و با درصد حذف برابر ۸۸ درصد می‌باشد. راندمان حذف رنگزا در فرایند فتوکاتالیستی UVA/TiO_2 در غلظت‌های ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب ۷۸ و ۷۴درصد به‌دست 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/TiO_2 به ترتیب در محدوده ۰/۰۴-۰/۰۲ و ۰/۳۲-۰/۱۹ گزارش شده است در حالی که در همین شرایط سرعت واکنش در نمونه سنتتیک بیش‌تر و به ترتیب در محدوده ۰/۰۶-۰/۰۵ و ۰/۴۴-۰/۱۴ محاسبه شد.



نمودار شماره ۵ : اثر تغییرات غلظت کاتالیست TiO_2 بر میزان حذف رنگزا در زمان های مختلف (۲۰mg/l= غلظت اولیه رنگزا و pH=2)



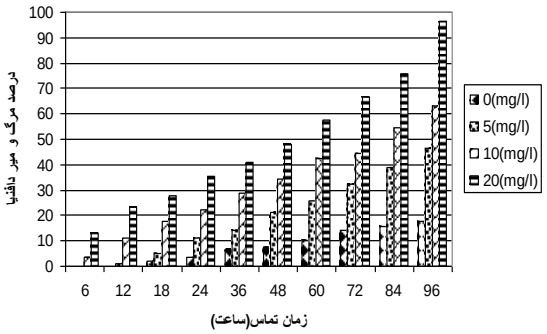
نمودار شماره ۶ : اثر تغییرات غلظت کاتالیست ZnO بر میزان حذف رنگزا در زمان‌های مختلف (۲۰mg/l = غلظت اولیه رنگزا و pH=9)

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

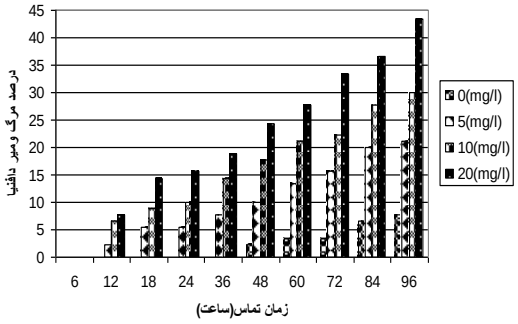
TiO_2/UVA		ZnO/UVA		COD (mg/l)
$t_{1/2}$ (min)	K (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	K (min^{-1})	
۱۰۲	۰/۱۹۸۷	۸۵۷	۰/۰۲۳۴	۱۵۰
۸۵	۰/۲۴۰۱	۵۸۹	۰/۰۳۴۱	۱۰۰
۶۴	۰/۳۲۱۳	۴۱۱	۰/۰۴۸۹	۵۰

بررسی سمیت

با بررسی نمودار شماره ۷که 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/TiO_2 است، مشاهده می‌شود که رنگزای Direct blue 86 قبل از تصفیه دارای سمیت بالائی می‌باشد. به این ترتیب که درصد مرگ و میر دافنیا مگنا در اثر تماس با غلظت ۲۰ میلی‌گرم 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/TiO_2 با همان غلظت رنگزا و زمان تماس، برابر ۴۳/۳ درصد می باشد.



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



نمودار شماره ۸ : درصد مرگ و میر دافنیای حاصل از تماس با غلظتهای مختلف پساب رنگزا Direct blue 86 بعد از تجزیه توسط فرآیند UVA/TiO_2 در شرایط بهینه (تعداد دافنیای اولیه ۱۰ عدد)

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28]

بحث

اثر pH

طبق نتایج حاصل در فرایند فتوکاتالیستی UVA/TiO_2 با کاهش pH میزان حذف رنگزا افزایش یافته است. علت این پدیده به ساختار آنیونی رنگ D.B 86 و pH_{zpc} کاتالیست TiO_2 که در نقطه pH برابر با ۶ است، برمی گردد. بر این اساس و باتوجه به اینکه بار سطحی TiO_2 در pH پایین‌تر از ۶ مثبت است، با کاهش pH تعداد بارهای مثبت و نیروی جاذبه الکتروستاتیکی میان کاتالیست و آلاینده افزایش یافت و در نتیجه راندمان حذف افزایش می‌یابد(۳۶-۳۸). با افزایش pH، تعداد سایت‌های با بار منفی افزایش می‌یابد و از آن‌جایی‌که سایت‌های منفی روی سطح فتوکاتالیست نمی توانند در جذب آنیون‌های رنگی موثر باشند، در نتیجه افزایش pH با کاهش توانایی تخریب و رنگزدایی فتوکاتالیست همراه خواهد بود(۳۹). به علاوه گزارش شده که تغییر pH در حوالی نقطه ZPC باعث به هم چسبیدن ذرات کاتالیست و در نتیجه ته نشین شدن ذرات می‌شود و این ته نشینی کاهش بازده حذف را در پی خواهد داشت(۳۸-۴۰).

Saien و همکاران درسال۲۰۰۷ تخریب فتوکاتالیستی رنگزای D.B 86 را با استفاده از UV/TiO_2 مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد بیش‌ترین حذف رنگزا در محدوده pH اسیدی صورت می‌گیرد که با نتایج مطالعه حاضر همخوانی دارد(۱۹). در مطالعه‌ای که Kaur و همکاران در سال ۲۰۰۷ انجام دادند این نتیجه به دست آمد که با کاهش pH مولکول‌های یونیزه شده رنگزا جذب سطح کاتالیست TiO_2 می‌شوند(۴۱). دانشور در سال ۲۰۰۴، Chen در سال ۲۰۰۸ و شفایی در سال ۲۰۱۰ طی مطالعاتی دریافتند که در pH کم‌تر از ۹ سطوح فعال کاتالیست اکسید روی (که دارای بار مثبت هستند) بوسیله مولکول‌های رنگ پوشانده می‌شوند، بنابراین تولید یون‌های هیدروکسیل و به تبع آن رادیکالهای هیدروکسیل کاهش می‌یابد. از سوی دیگر درpH بالاتر از ۹ در اثر حضور یون‌های هیدروکسیل، سطح کاتالیست دارای بار منفی بوده و جذب رنگزا با توجه به ساختار آن برسطح کاتالیست کاهش می‌یابد(۴۲-۴۴). این مطالعات تاییدکننده نتایج مطالعه حاضر می‌باشند.

اثرغلظت اولیه رنگزا

افزایش غلظت اولیه رنگزا یکی از پارامترهای مهم در میزان تجزیه رنگزا توسط فرایند فتو کاتالیستی 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 فوتون‌های اشعه فرابنفش به درون محلول کاهش یافته و با به دام افتادن و جذب شدن بر سطح ذرات رنگزا، باعث کاهش جذب فوتون‌ها روی کاتالیست، کاهش میزان تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل و در نهایت کاهش میزان تجزیه می‌شود(۴۴-۴۷).

در مطالعه‌ای که توسط قنبریان در سال ۱۳۹۱ 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 عمده‌ای از اشعه‌ی UV بجای آنکه توسط ذرات TiO_2 جذب شود ممکن است توسط مولکول‌های رنگ جذب شودکه این موضوع راندمان واکنش کاتالیستی را به خاطر کاهش غلظت رادیکال‌های فعال هیدروکسیل و O^{-}_2، کاهش می‌دهد(۴۸). در مطالعه Barakat (۲۰۱۰) 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(۴۹).

همچنین مطالعات قبلی وابستگی نرخ واکنش کاتالیستی $UV\text{-}TiO_2$ 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 اشعهUV بر

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28]

سطح کاتالیست وکاهش میزان تجزیه فتوکاتالیستی می‌شود(۵۱،۵۰).

نتایج مطالعه Chakrabarti و Mai این مسئله را تایید می‌کند که در فرایند تجزیه فتوکاتالیستی UV/ZnO برای حذف رنگزا با افزایش غلظت اولیه میزان حذف کاهش می‌یابد. 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 به‌دست آمده، ثابت نرخ واکنش برای فرایند UVA/ZnO در غلظت ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر کاتالیست و غلظت اولیه رنگ ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر بیش‌ترین مقدار را داشت و برابر K=۰/۰۸۸۱ می‌باشد. این پارامتر برای فرایند UVA/TiO_2 در غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر دی اکسید تیتانیوم و همان غلظت قبلی رنگزا برابر K= ۰/۴۴۵۸ می‌باشد که هر دو فرایند نشان دهنده سرعت بالاتر واکنش نسبت به سایر غلظت‌های کاتالیست و رنگزا در این واکنش‌ها می‌باشد. همچنین بر اساس این معادلات مدت زمانی که طول می‌کشد تا مقدار رنگزا به نصف برسد($t_{1/2}$) برای فرایند UVA/ZnO و UVA/TiO_2 با شرایط فوق، برابر با ۱۱۶ و۲۴/۷ دقیقه می باشد.

اثر مقدار فوتوکاتالیست

همانطور که قبلا 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 رادیکال‌های اکسید کننده می‌شود(۵۲). ولی این افزایش غلظت کاتالیست تا حدی اثرات مثبت بر فرایند تجزیه فتوشیمیائی 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 می‌شود(۵۳).

نتایج مطالعه‌ی Chakrabarti در سال ۲۰۰۴ نشان داد که با افزایش غلظت کاتالیست ZnO میزان تجزیه فتوکاتالیستی افزایش می‌یابد و دلیل آن هم افزایش سطوح فعال بر روی کاتالیست و به تبع آن افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپر اکساید می باشد. از سوی دیگر افزایش غلظت کاتالیست بیش از مقدار بهینه باعث کاهش نرخ تجزیه می‌شود، که دلیل اصلی آن افزایش کدورت و تداخل در عبور نور به درون محلول می باشد(۴۵). مطالعه‌ی Barakat و همکاران در سال ۲۰۱۰ نشان داد که با افزایش میزان کاتالیست TiO_2 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 می‌باشد(۴۹). نتایج مشابه در خصوص حذف رنگزای راکتیو قرمز با استفاده از کاتالیست‌های ZnO و TiO_2 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 TiO_2 (به ترتیب ۰/۶٪و ۰/۵۱٪)] ناشی از نقش عمده تابش نور UV در تولید رادیکال‌های بسیار فعال هیدروکسیل می‌باشد(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 می‌دهد که تولید رادیکال‌های هیدروکسیل که لازمه تشکیل آن‌ها وجود کاتالیست است نقش اصلی را در شروع تجزیه رنگزا ایفا می کنند. همچنین این امر ثابت می‌کند که مهم‌ترین عامل در شروع و تسریع واکنش فتوشیمیائی حضور کاتالیست و اشعه UV همراه هم می‌باشد(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 می‌گردد. Chakrabarti در سال ۲۰۰۴ ضمن مطالعه‌ای دریافت که افزایش

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28]

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 (LC_{50}) ۲۴ تا ۹۶ ساعته رنگزای C.I. Direct blue 86 قبل از تصفیه از ۶۶ تا ۱۶ میلی‌گرم بر لیتر متغیر است، بر اساس تقسیم‌بندی EPA این رنگ در گروه نسبتا سمی قرار دارد(LC50 بزرگتر از ۱۰۰ در گروه نسبتا غیر سمی، ۱۰- ۱۰۰ در گروه نسبتا سمی، ۱- ۱۰ بسیارسمی و کمتر از ۱ در نهایت سمیت قرار دارد). بر اساس نتایج به دست آمده شاخص واحد سمیت(TU) رنگزا برای زمان‌های فوق از ۱/۵۲ تا ۶/۲۵ متغیر است. با توجه به نتایج نشان داده شده در جدول شماره ۴ براساس تقسیم‌بندی EPA پساب پس از فرایند فتوکاتالیزوری UVA/ TiO_2 در گروه نسبتا غیر سمی قرار دارد (LC_{50} ۲۴ ساعته برابر ۱۱۵ میلی‌گرم بر لیتر).

در مطالعه ernandez و همکاران، از دافنیا مگنا، ویبریو فیشری و ریز جلبک‌ها برای بررسی میزان کاهش 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 بیش‌تری 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 برمیزان حذف و کاهش سمیت رنگزای مذکور دارد(۵۶). کلیه نتایج ارائه شده در مطالعات قبلی ذکر شده تایید‌کننده نتایج به‌دست آمده از مطالعه حاضر می‌باشند.

جدول شماره(٤): نتایج غلظت کشنده ۵۰ و واحد سمیت رنگزای Direct blue 86 قبل و بعد از تجزیه فتو کاتالیستی توسط UVA/TiO_2

معیار سنجش سمیت	زمان (ساعت)			
	۲۴	۴۸	۷۲	۹۶
LC_{50} (mg/l) (قبل از تصفیه)	۶۶	۴۸/۳	۲۷/۹	۱۶
واحد سمیت(TU) (قبل از تصفیه)	۱/۵۲	۲/۰۸	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 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

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28]

Reactive Black 5 (RB5) Dye and Cyanide from Aquatic Solution. J Mazandaran Univ Med Sci 2011; 21(81): 44-52 (Persian).

4. Singh RL, Singh PK, Singh RP. Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes e A review. Int Biodeterior Biodegradation 2015; 104: 21-31.
5. 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.
6. 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.
7. Rizzo L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. Water Res 2011; 45(15): 4311-4340.
8. 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.
9. 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).
10. Asgari G, Ramavandi B, Farjadfard S. Abatement of Azo Dye from Wastewater Using Bimetal-Chitosan. Scientific World Journal 2013; 2013: 1-10.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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).
15. 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).
16. 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.
17. 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.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28]

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, Nasseri 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 mineraization of reactive red 198 in saline water: performance comparison of photolysis, UV/TiO_2, 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, Jośko I, Oleszczuk P. Ecotoxicologicalevaluationofselectedpharma ceuticalsto 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. 20t^hed. Washington DC. APHA, AWWA, WPCF. 2005.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28]

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. Photo Catalytic Degradation of Azo Dyes over Mn^{2+} 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.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28]

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 TiO_2 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.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28]