

بررسی کاهش سمیت محلول رنگزای راکتیو و پساب واقعی نساجی با فرآیند نانوفوتوکاتالیز با استفاده از دافنیا مگنا

امیرحسین محوی^{۱*}، مرجان قنبریان^۱، کاظم نادافی^۱، نیازمحمد محمودی^۲

۱- دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۴۴۶-۱۴۱۵۵

۲- گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، پژوهشگاه صنایع رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

تاریخ دریافت: ۱۳۸۶/۹/۱۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۶/۱۲/۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۶/۱۲/۲۰

چکیده

در این تحقیق، میزان رنگبری و کاهش سمیت محلول رنگی حاوی رنگزای نساجی راکتیو نارنجی ۱۶ (RO16) و پساب واقعی نساجی به وسیله فرآیند نانوفوتوکاتالیز مورد بررسی قرار گرفت. عوامل مؤثر در رنگبری محلول رنگی مانند مقدار فوتوکاتالیست تیتانیا، غلظت رنگزا، pH و حضور نمک‌های معدنی بهینه‌سازی شدند. برای ارزیابی میزان کاهش سمیت، از روش زیست آزمونی در حضور دافنیا مگنا استفاده شد. سمیت پساب در شروع فرآیند تجزیه فوتوکاتالیزی روند افزایشی داشت و در انتهای فرآیند به میزان بسیار زیادی کاهش یافت. نتایج نشان دادند که فرآیند نانوفوتوکاتالیز قابلیت رنگبری و کاهش سمیت پساب‌های واقعی نساجی را دارد.

واژه‌های کلیدی: کاهش سمیت، فرآیند نانوفوتوکاتالیز، دافنیا مگنا، پساب واقعی نساجی، رنگبری.

Investigation of the Toxicity Reduction in Reactive Dye Solution and Real Textile Wastewater by Nanophotocatalysis Process Using *Daphnia Magna*

A. H. Mahvi^{1*}, M. Ghanbarian, K. Naddafi, N. M. Mahmoodi

Abstract

In this research, the decolorization and toxicity reduction of colored solution (C.I. Reactive Orange 16, RO16) and real textile wastewater using nanophotocatalysis process were investigated. Effective decolorization parameters such as titania photocatalyst load, dye concentration, pH and inorganic salts were optimized. The toxicity reduction of wastewater was assessed by bioassay using *Daphnia magna*. At the beginning of the process, the toxicity of wastewater increased and its toxicity decreased at the end of the process. The results showed that the nanophotocatalysis process has the decolorization and toxicity reduction capabilities of real textile wastewater. *J. Color Sci. Tech.* 1(2008), 91-96. © Institute for Colorants, Paint and Coatings.

Keyword: Toxicity reduction, Nanophotocatalysis process, *Daphnia magna*, Real textile wastewater, Decolorization.

آنیون‌ها به صورت نمک‌های معدنی و pH محیط بررسی شد و پس از بهینه‌سازی این عوامل، کاهش سمیت مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۱-۲- مواد شیمیایی

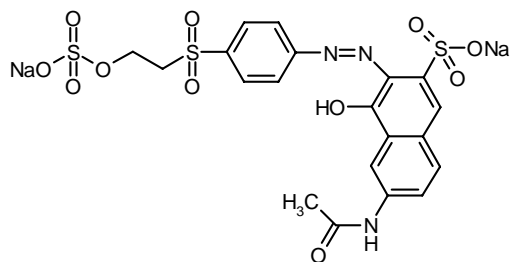
رنگزای راکتیو نارنجی ۱۶ (RO 16) که دارای گروه آزو به عنوان کروموفور و سولفاتواتیل سولفون به عنوان گروه راکتیو است از شرکت الوان ثابت تهیه شد. ساختار شیمیایی رنگزای RO 16 در شکل ۱ ارائه شده است.

نانوذرات تیتانیای دگوسا (P25)، میانگین اندازه ذرات تقریباً ۲۱ نانومتر، درجه خلوص بیش از ۹۹٫۵ درصد و سطح مخصوص $150 \pm 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ از شرکت دگوسا تهیه شد. سایر مواد شیمیایی با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک تهیه شده است.

۲-۲- روش کار

فوتوکاتالیست TiO_2 به صورت سوسپانسیون در پساب استفاده شد و عمل اختلاط توسط همزن مغناطیسی انجام گردید. برای جداسازی ذرات کاتالیست TiO_2 از محلول رنگی از سانتریفوژ در 6000 rpm به مدت ۱۰ دقیقه و صافی $0.45 \mu\text{m}$ استفاده گردید. برای بررسی میزان رنگبری از دستگاه اسپکتروفوتومتر پرکین-لامبر (Lambda 25) استفاده شد.

برای بررسی کاهش سمیت پساب، از دافنیا مگنا استفاده شد. دافنیا مگنا بزرگترین دافنیا است که اندازه بالغ آن به ۵-۲ mm می‌رسد. مهم‌ترین مرحله برای انجام زیست‌آزمونی با استفاده از دافنیا مگنا، مرحله نوزادی است که اندازه نوزادان آنها به ۱-۰٫۸ mm می‌رسد. دافنیا مگنا را می‌توان در یک فضای کوچک با امکانات ساده آزمایشگاهی به تعداد زیاد پرورش داد. برای انجام آزمایش‌ها بر روی پساب واقعی، از صنعت نساجی بافت آزادی نمونه پساب واقعی تهیه شد.



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگزای RO 16

۱- مقدمه

رنگزاهای نساجی یکی از بزرگترین گروه ترکیبات آلی هستند که سالانه حدود ۷۰۰۰۰۰ تن تولید می‌شوند. حدود ۲۰-۱٪ از کل تولیدات جهانی رنگزاهای در طی فرآیندهای رنگرزی وارد پساب‌های نساجی می‌شود [۱-۶]. رهایی این پساب‌های رنگی به محیط، سبب برهم زدن جنبه زیبایی محیط زیست و اوتروفیکاسیون می‌شود و می‌تواند منشأ محصولات جانبی خطرناک از طریق واکنش‌های شیمیایی مانند اکسیداسیون، هیدرولیز و غیره باشد [۱۰-۶]. به همین دلیل استانداردهای بین‌المللی زیست‌محیطی (ایزو ۱۴۰۰، ۱۹۹۶) در مورد تخلیه پساب‌های رنگی از نظر قانونی بسیار شدیدتر و سخت‌تر شده است [۱۱]. یکی از فرآیندهایی که قادرند رنگزاهای را در سیستم‌های آبی تخریب کنند فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته است. این فرآیندها گونه‌های بسیار فعال رادیکال‌های هیدروکسیل (OH^\bullet) تولید می‌کنند که قادرند طیف وسیعی از آلاینده‌ها را سریع و به صورت غیرانتخابی تجزیه نمایند. در میان این فرآیندها، فرآیند نانوفوتوکاتالیز ناهمگن با استفاده از تیتانیا (TiO_2)، فناوری بسیار مؤثر برای تجزیه آلاینده‌ها می‌باشد [۱۸-۱۲].

در فرآیند اکسیداسیون فوتوکاتالیزی هنگامی که یک فوتون با انرژی کافی به ذره تیتانیا برخورد کند، یک الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت منتقل می‌شود و یک حفره در نوار ظرفیت (h^+) تولید می‌گردد. سپس واکنش‌های مختلفی اتفاق می‌افتد تا گونه‌های بسیار فعال رادیکال هیدروکسیل تولید شود که قدرت اکسیدکنندگی بسیار بالایی دارند و باعث تجزیه سریع طیف وسیعی از آلاینده‌های آلی (مانند رنگزاهای) می‌شوند [۱۴-۱۲، ۲].

اندازه‌گیری سمیت محلول‌های آبی به دلیل احتمال تولید مواد واسطه سمی ضروری به نظر می‌رسد. مطالعات گوناگونی با استفاده از گونه‌های مختلف موجودات زنده مانند باکتری‌ها، قارچ‌ها، سلول‌های حیوانی و زئوپلانکتون‌ها برای بررسی کارایی فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته در کاهش میزان سمیت آلاینده‌ها در محیط‌های آبی انجام شده است [۲]. در تحقیقی که از دافنیا مگنا، ویبریوفیشری و ریزجلبک‌ها استفاده شده است نتایج آزمایشات نشان دادند که از بین این موجودات، دافنیا مگنا و پس از آن ویبریوفیشری حساسیت بیشتری به آلودگی محیط دارند [۱۹].

در این تحقیق، رنگبری و کاهش سمیت محلول رنگی حاوی رنگزای راکتیو نارنجی ۱۶ (RO 16) و پساب واقعی نساجی که حاوی رنگزای RO 16 نیز می‌باشد با فرآیند نانوفوتوکاتالیز با استفاده از دافنیا مگنا مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر عوامل مؤثر در بازده فرآیند رنگبری محلول رنگی مانند مقدار فوتوکاتالیست، غلظت رنگزا، حضور

فرآیند تجزیه نانوفوتوکاتالیزی (در شرایط بهینه) از محلول‌های رنگزای RO 16 نمونه‌برداری شده و کاهش سمیت آنها مورد بررسی قرار گرفت. در بخش دوم، فرآیند تجزیه فوتوکاتالیزی پساب واقعی کارخانه نساجی بافت آزادی انجام شده و آزمون سمیت برای آن نیز بررسی شد.

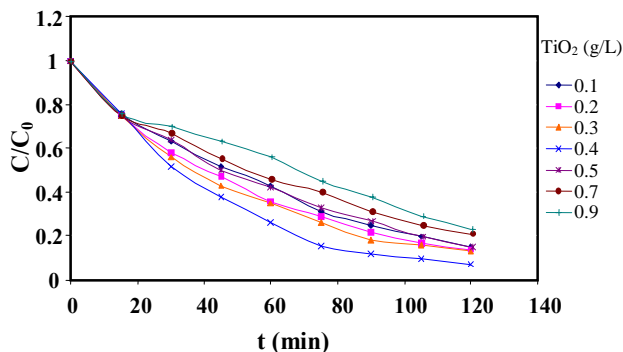
۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر مقدار تیتانیا در میزان رنگبری

شکل ۳ رابطه بین میزان رنگبری محلول و مقدار TiO_2 را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود وقتی مقدار TiO_2 به 0.4 g/L افزایش یابد حداکثر جذب فوتون به وسیله کاتالیست اتفاق می‌افتد. یعنی با افزایش میزان سطح فعال کاتالیست، مقدار رنگبری افزایش می‌یابد [۱۱، ۱۷]. در بالاتر از این مقدار، ذرات معلق کاتالیست، عبور نور UV را مسدود می‌کنند و باعث پراکندن شدن بیشتر نور می‌شوند. بنابراین، افزایش بیشتر مقدار کاتالیست هیچ تأثیری روی بازده تجزیه فوتوکاتالیزی ندارد. در نتیجه مقدار 0.4 g/L تیتانیا به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

۳-۲- تأثیر غلظت رنگزا در میزان رنگبری

شکل ۴ میزان رنگبری را با افزایش زمان تابش در غلظت‌های اولیه گوناگون رنگزا نشان می‌دهد (۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و 150 mg/L). با افزایش غلظت رنگزا، بازده رنگبری رنگزا کاهش می‌یابد. علت این پدیده این است که در غلظت‌های بالای رنگزا مکان‌های فعال کاتالیست، به وسیله مولکول‌های رنگزا که بار منفی دارند پوشیده می‌شود. اثر جذب‌کنندگی تابش فرابنفش به وسیله خود مولکول‌های رنگزا نیز نقش مهمی در کاهش میزان رنگبری دارد. این عوامل، تولید رادیکال‌های OH^{\bullet} در سطح کاتالیست را کاهش می‌دهند [۲]. همچنین ممکن است مواد واسطه تولید شده نیز برای تجزیه شدن با مولکول‌های رنگزای مادر رقابت نمایند [۱۲].



شکل ۳: تأثیر مقدار TiO_2 بر میزان رنگبری رنگزای RO 16 (C_0 و C : غلظت رنگزا به ترتیب در زمان‌های صفر و t).

آزمایش‌ها در یک راکتور استوانه‌ای شکل با حجم ۲،۳ لیتر از جنس شیشه انجام گرفت (شکل ۲). منبع تابش یک لامپ UV-C (18W) است که دارای یک روپوش کوارتزی می‌باشد. فوتوکاتالیست تیتانیا به صورت پودر به محلول رنگی اضافه شد و عمل اختلاط توسط همزن مغناطیسی انجام گردید. برای جداسازی ذرات کاتالیست از محلول رنگی، از سانتریفوژ با دور ۶۰۰۰ rpm به مدت ۱۰ دقیقه استفاده شد.

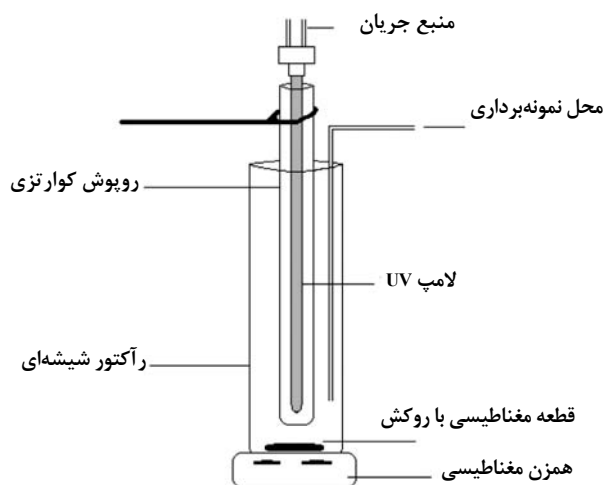
برای تعیین مقدار بهینه فوتوکاتالیست در رنگبری محلول 50 mg/L رنگزا با pH طبیعی ۶،۵ (pH محلول رنگزا) در طول موج حداکثر جذب ۴۷۹ نانومتر، آزمایش‌ها در حضور مقادیر متفاوت کاتالیست از $0.1-0.9 \text{ g/L}$ انجام شدند.

برای مطالعه اثر غلظت رنگزا بر میزان رنگبری، غلظت‌های مختلفی از رنگزای RO 16 ($25-150 \text{ mg/L}$) مورد استفاده قرار گرفت در حالی که سایر پارامترها ثابت نگه داشته شده بودند (pH طبیعی و $TiO_2=0.4 \text{ g/L}$).

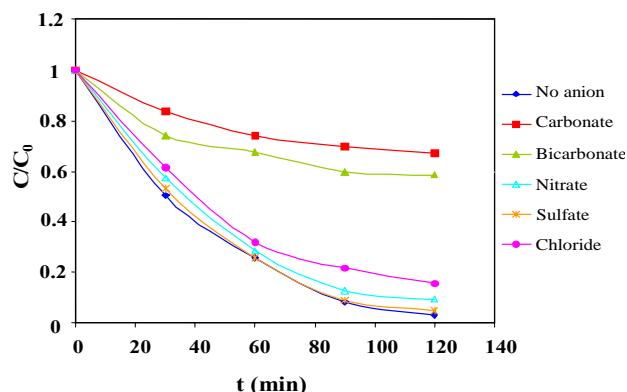
برای بررسی تأثیر یون‌های معدنی محلول بر میزان رنگبری فوتوکاتالیزی RO 16، مقدار یکسان (2.5 mM) از نمک‌های Na_2CO_3 ، $NaHCO_3$ ، Na_2SO_4 ، $NaNO_3$ و $NaCl$ استفاده شد (pH طبیعی و $TiO_2=0.4 \text{ g/L}$).

همچنین به دلیل این که پساب‌ها دارای pH های مختلفی هستند و مقدار pH بر خصوصیات بار سطحی فوتوکاتالیست تأثیر می‌گذارد، آزمایش‌های تجزیه‌ای در سه مقدار pH اسیدی ($pH = 2$)، بازی ($pH = 10.5$) و طبیعی ($pH = 6.5$) انجام شد.

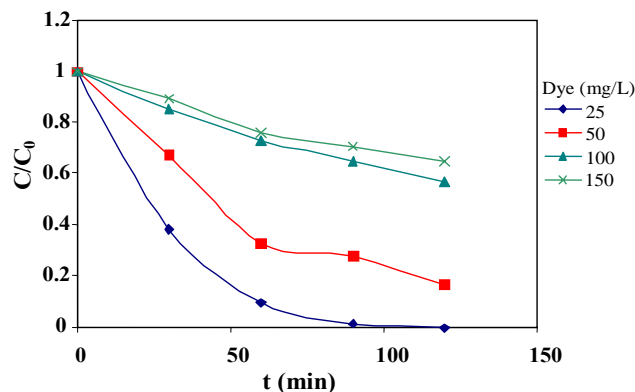
برای بررسی کاهش سمیت، ابتدا دافنیا مگنا به منظور کشت و تکثیر از محل طبیعی زندگی آن صید شد. پس از کشت و تکثیر، تحقیق در دو بخش انجام شد. در بخش اول در زمان‌های مختلف



شکل ۲: راکتور مورد استفاده در فرآیند نانو فوتوکاتالیز.



شکل ۵: تأثیر آنیون‌های معدنی بر میزان رنگبری رنگزای RO 16 (C و C₀): غلظت رنگزا به ترتیب در زمان‌های صفر و t)



شکل ۴: تأثیر غلظت رنگزای RO 16 بر میزان رنگبری (C و C₀): غلظت رنگزا به ترتیب در زمان‌های صفر و t)

جدول ۲: پارامترهای ثابت سرعت و ضریب همبستگی در فرآیند رنگبری در حضور آنیون‌های معدنی مختلف.

آنیون‌ها	RO 16	
	k(L mol ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
بدون آنیون	۰,۰۲۷	۰,۹۸۴
نیترات	۰,۰۲۱	۰,۹۸۵
سولفات	۰,۰۲۵	۰,۹۸۹
بی‌کربنات	۰,۰۰۵	۰,۸۰۹
کربنات	۰,۰۰۴	۰,۸۷۲
کلرید	۰,۰۱۶	۰,۹۸۳

ندارند. همچنین جذب کم RO 16 در سطح کاتالیست در pH قلیایی، ناشی از حضور یون‌های اضافی OH⁻ است که با آنیون‌های رنگزا برای مکان‌های جذب رقابت می‌کنند. به هر حال، توصیف اثر pH بر بازده فرآیند رنگبری فوتوکاتالیزی کار مشکلی است، چون مکانیسم‌های گوناگون واکنش مثل حمله رادیکال هیدروکسیل، اثر اکسیداسیون مستقیم به وسیله حفره مثبت و احیاء مستقیم به وسیله الکترون در نوار هدایت می‌تواند به تجزیه رنگزا کمک کند که اهمیت هر کدام به طبیعت ماده رنگزا و pH بستگی دارد [۵].

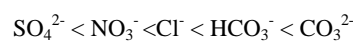
همان‌طور که در شکل ۵ و جدول ۲ نشان داده شد، آنیون سولفات اثر ناچیزی بر میزان رنگبری دارد، بنابراین، H₂SO₄ و NaOH برای تنظیم pH محلول رنگزا استفاده شدند. اثر pH بر رنگبری RO 16 در شکل ۶ نشان داده شده است. جدول ۳ نشان می‌دهد ثابت سرعت رنگبری رنگزای RO 16 در محیط‌های مختلف به صورت زیر است:

$$pH_{Acidic} > pH_{Natural} > pH_{Alkaline}$$

در این مطالعه، pH اسیدی به عنوان pH بهینه در شرایط آزمایشگاهی داده شده، انتخاب شد.

۳-۳- تأثیر حضور آنیون‌های معدنی در میزان رنگبری

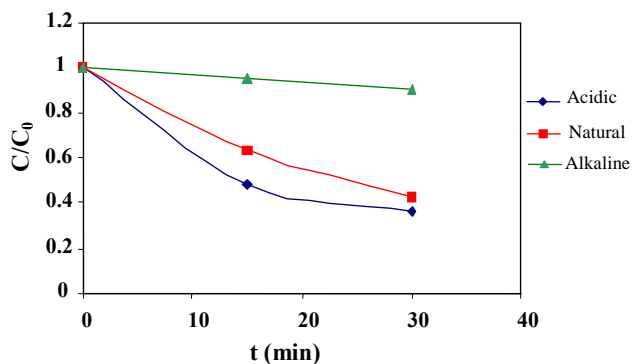
وجود یون‌های معدنی محلول در پساب‌ها نسبتاً رایج است. این مواد ممکن است برای تجزیه شدن با گونه‌های موجود در محلول رقابت کنند یا فوتوکاتالیست را غیرفعال کنند و در نتیجه باعث کاهش میزان رنگبری شوند. رادیکال‌های هیدروکسیل به دلیل فعالیت بسیار زیاد و تجزیه غیرانتخابی خود با ترکیبات غیرهدف مانند مواد کمکی مصرف شده در حمام رنگ، نیز واکنش می‌دهند. این موضوع باعث افزایش مقدار رادیکال‌های هیدروکسیل مورد نیاز برای رنگبری شده و بازده فرآیند را کاهش می‌دهد. شکل ۵ تأثیر آنیون‌ها را بر رنگبری فوتوکاتالیزی RO 16 نشان می‌دهد. پارامترهای k (ثابت سرعت) و R² (ضریب همبستگی) فرآیند رنگبری در جدول ۲ نشان داده شده است. اثر تأخیری مشاهده شده بر رنگبری فوتوکاتالیزی RO 16 از روند زیر پیروی می‌کند:



اثرات بازدارنده آنیون‌ها می‌توانند به صورت واکنش حفره‌های مثبت و رادیکال هیدروکسیل با آنیون‌ها شرح داده شود، که به عنوان از بین برنده‌های OH[•] و h_{νB}⁺ رفتار می‌کنند و باعث طولانی شدن رنگبری می‌شوند [۲،۱۷].

۳-۴- تأثیر pH در میزان رنگبری

نقطه بار صفر برای ذرات تیتانیا، pH_{pzc} = ۶,۸ است. سطح TiO₂ در محیط اسیدی بار مثبت دارد (pH < ۶,۸)، بنابراین، جذب الکترواستاتیک بین سطوح بار مثبت TiO₂ و رنگزاهای آنیونی وجود دارد. همان‌طور که pH سیستم افزایش می‌یابد، تعداد مکان‌هایی که بار منفی دارند افزایش می‌یابد. مکان‌های سطحی با بار منفی بر روی TiO₂ تمایلی به جذب آنیون‌های رنگزا به دلیل دافعه الکترواستاتیکی



شکل ۶: تأثیر pH بر میزان رنگبری رنگزای RO 16 (C و C₀): غلظت رنگزا به ترتیب در زمان‌های صفر و t).

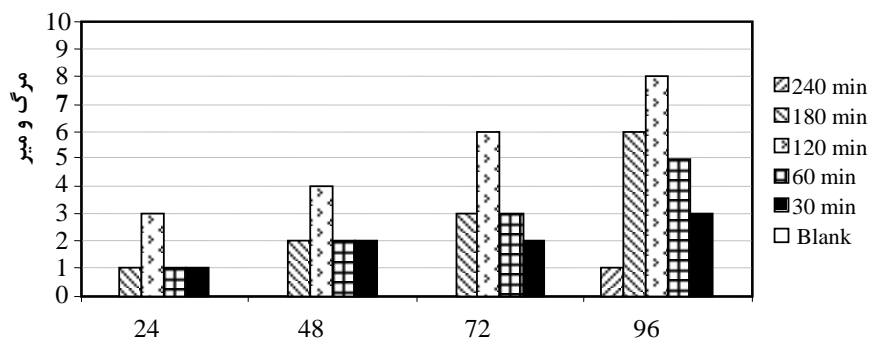
جدول ۳: پارامترهای ثابت سرعت و ضریب همبستگی در فرآیند رنگبری در pH های مختلف در رنگبری رنگزای RO 16.

pH	RO 16	
	k (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
اسیدی	۰,۰۳۷	۰,۹۲۸
طبیعی	۰,۰۲۷	۰,۹۹۶
قلیایی	۰,۰۰۳	۱

۵-۳- بررسی کارایی فرآیند نانوفوتوکاتالیزی در کاهش سمیت پساب

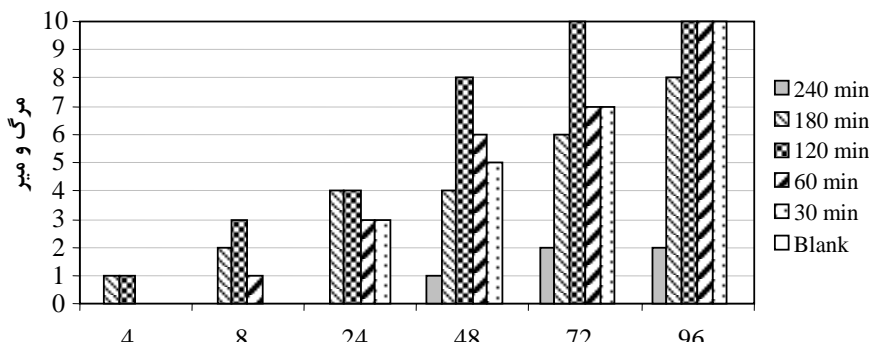
امکان تولید ترکیبات حدواسط در طی تجزیه فوتوکاتالیزی که می‌توانند از خود مولکول‌های رنگزا سمی تر باشند، اندازه‌گیری سمیت را بخش اجباری آزمایشات می‌سازد. این عامل برای بهره‌برداری تصفیه خیلی مهم است.

نتایج حاصل از بررسی کارایی فرآیند نانوفوتوکاتالیزی (UV/TiO₂) در کاهش سمیت رنگزای RO 16 و پساب واقعی نساجی حاوی رنگزای RO 16 در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در فرآیند نانوفوتوکاتالیزی با گذشت زمان تابش تا زمان خاص، سمیت افزایش می‌یابد (زمان ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه) سپس با گذشت زمان تابش، محصولات واسطه سمی شکسته شده و محصولات با سمیت کمتر و در نهایت محصولات غیرسمی (زمان ۲۴۰ دقیقه) تشکیل می‌شود. کاهش سمیت در پساب واقعی تا حدودی کندتر از محلول رنگزای RO 16 است که علت آن، وجود مواد آلی و معدنی در پساب واقعی نساجی است. این مواد به دلیل گزینش‌پذیر نبودن فعالیت رادیکال‌های هیدروکسیل، مورد حمله آنها قرار می‌گیرند در نتیجه کارایی تجزیه فوتوکاتالیزی را کاهش می‌هند.



زمان مواجهه دافنیا با ماده سمی (ساعت)

شکل ۷: کاهش سمیت محلول رنگزای RO 16 با استفاده از فرآیند تجزیه نانوفوتوکاتالیز.



زمان مواجهه دافنیا با ماده سمی (ساعت)

شکل ۸: کاهش سمیت پساب واقعی نساجی با استفاده از فرآیند تجزیه نانوفوتوکاتالیز.

۴- نتیجه گیری

گذشت زمان تابش تا زمان خاص، سمیت افزایش می یابد (زمان ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه) سپس با گذشت زمان تابش محصولات واسطه سمی شکسته شده و محصولات با سمیت کمتر و در نهایت محصولات غیرسمی (زمان ۲۴۰ دقیقه) تشکیل می شود. با توجه به نتایج به دست آمده از این تحقیق می توان نتیجه گرفت که فرآیند تجزیه فوتوکاتالیزی با استفاده از تابش UV و فوتوکاتالیست TiO_2 برای کاهش سمیت پساب های حاوی مواد آلی کارایی خوبی دارد.

در این تحقیق، میزان رنگبری و کاهش سمیت محلول رنگی حاوی رنگزای نساجی راکتیو نارنجی ۱۶ (RO 16) و پساب واقعی نساجی به وسیله فرآیند نانوفوتوکاتالیز مورد بررسی قرار گرفت. عوامل مؤثر در رنگبری محلول رنگی مانند مقدار فوتوکاتالیست تیتانیا، غلظت رنگزا، pH و حضور نمک های معدنی بهینه سازی شدند. در این مطالعه رنگزای RO 16 با استفاده از راکتور فوتوکاتالیزی در حضور نانوذرات تیتانیا به صورت سوسپانسیونی به خوبی سمیت زدایی شد. در فرآیند نانوفوتوکاتالیزی با

۵- مراجع

1. C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO_2 . *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 140(2001), 87-92.
2. K. Konstantinou, T. A. Albanis, TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations. A review. *Appl. Catal. B: Environ.* 49(2004), 1-14.
3. N. M. Mahmoodi, M. Arami, Bulk phase degradation of Acid Red 14 by nanophotocatalysis using immobilized titanium (IV) oxide nanoparticles. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 182(2006), 60-66.
4. N. M. Mahmoodi, M. Arami, N. Y. Limaee, Photocatalytic degradation of triazinic ringcontaining azo dye (Reactive Red 198) by using immobilized TiO_2 photoreactor: Bench scale study. *J. Hazard Mater.* 133(2006), 113-118.
5. N. M. Mahmoodi, M. Arami, N. Y. Limaee, N. S. Tabrizi, Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO_2 as a photocatalyst. *Chem. Eng. J.* 112(2005), 191-196.
6. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J. M. Hermann, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Appl. Catal. B: Environ.* 31(2001), 145-157.
7. U. Pagga, D. Bruan, The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere.* 15(1986), 479-491.
8. A. Alaton, I. A. Balcioglu, D. W. Bahnemann, Advanced oxidation of a rective dyesbath effluent: comparison of O_3 , $H_2O_2/UV-C$ and $TiO_2/UV-A$ processes. *Water Res.* 36(2002), 1143-1154.
9. B. Neppolian, H. C. Choi S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan, Solar light induced and TiO_2 assisted degradation of textile dye reactive blue 4. *Chemosphere.* 46(2002), 1173-1181.
10. M. Saquib, M. Muneer, TiO_2 -mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. *Dyes Pigments.* 56(2003), 37-49.
11. F. Caliman, C. Cojocarru, A. Antoniadis, L. Poulis, Optimized photocatalytic degradation of Alcian Blue 8 GX in the presence of TiO_2 suspensions. *J. Hazard. Mater.* 144(2007), 265-273.
12. N. M. Mahmoodi, M. Arami, N. Y. Limaee, N. S. Tabrizi, Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO_2 photocatalytic reactor. *J. Colloid Interface Sci.* 295(2006), 159-164.
13. M. Stylidi, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO_2 suspensions. *Appl. Catal. B: Environ.* 40(2003), 271-286.
14. N. M. Mahmoodi, M. Arami, N. Y. Limaee, K. Gharanjig, F. Nourmohammadian, Nanophotocatalysis using immobilized titanium dioxide nanoparticle. Degradation and mineralization of water containing organic pollutant: case study of Butachlor. *Mater. Res. Bull.* 42(2007), 797-806.
15. N. M. Mahmoodi, M. Arami, K. Gharanjig, F. Nourmohammadian, Decolorization and Mineralization of Basic Dye using Nanophotocatalysis: Pilot Scale Study. *J. Color Sci. Tech.* 1(2007), 1-6. (In Persian).
16. C. M. So, M. Y. Cheng, J. C. Yu, P. K. Wong, Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation. *Chemosphere.* 46(2002), 905-912.
17. W. Z. Tang, Z. Zhang, H. An, M. O. Quintana, D. F. Torres, TiO_2/UV photodegradation of azo dyes in aqueous solutions. *Environ. Technol.* 18(1997), 1-12.
18. J. Grzechulska, A. W. Morawski, Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide. *Appl. Catal. B: Environ.* 36(2002), 45-51.
19. R. Fernandez-Alba, D. Hernando, A. Agüera, J. Cáceres, S. Malato, Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency. *Water. Res.* 36(2002), 4255-4262