



## بررسی تغییرات سمیت رنگزای راکتیو سیاه ۵ و دیسپرس نارنجی ۲۵ در طی فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته

افشین ملکی<sup>۱\*</sup>، رضا رضایی<sup>۲</sup>

۱- استادیار، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران، صندوق پستی: ۶۶۱۳۵-۷۵۶

۲- مربی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران، صندوق پستی ۶۶۱۳۵-۷۵۶

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۱/۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۲/۲۸ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۸/۳/۲۸

### چکیده

در این تحقیق، کاهش سمیت محلول رنگی حاوی دو رنگزای تجاری متداول شامل راکتیو سیاه ۵ و دیسپرس نارنجی ۲۵ بعد از فرآیندهای فوتولیز و التراسونولیز با کمک پراکسید هیدروژن با تاکید بر اثرات انواع عوامل مؤثر بر روی روند رنگبری و بازده تخریب رنگزا بررسی شد. ارزیابی میزان سمیت با استفاده از دافینا مگنا انجام گردید. نتایج نشان داد که هر دو رنگزا واجد سمیت بر روی دافینا مگنا هستند. فرآیندهای فوتولیز و التراسونولیز منجر به کاهش سمیت هر دو ماده رنگزا شدند و فوتولیز مؤثرتر از التراسونولیز بود. در صورتی که سمیت بعد از فرآیندهای التراسونولیز - پراکسید هیدروژن و فوتولیز - پراکسید هیدروژن حتی با حذف ۱۰۰ درصد رنگزای راکتیو سیاه ۵ افزایش یافت که دلیل آن احتمالاً مربوط به پراکسید هیدروژن در نمونه‌های مورد آزمایش می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، راکتیو سیاه ۵، دیسپرس نارنجی ۲۵، سمیت، دافینا مگنا.

## Toxicity Reduction of Reactive Black 5 and Disperse Orange 25 by Advanced Oxidation Processes

A. Maleki<sup>\*</sup>, R. Rezaee

Faculty of Health, Kurdistan University of Medical Sciences, P.O. Box:66135-756, Sanandaj, Iran

### Abstract

The toxicity reduction of two commercially available dyestuffs, Reactive Black 5 and Disperse Orange 25, by means of ultraviolet radiation and ultrasonic irradiation using  $H_2O_2$  was investigated with emphasis on the effect of various parameters on decolorization and degradation efficiency. The toxicity was also evaluated in acute toxicity studies using *Daphnia magna*. Results showed that both dyes were toxic to *D. magna*. The toxicity tests with *D. magna* showed lesser toxicity than parent form of both dyes after UV and US processes. However, UV process was more effective than US process in reducing dye toxicity. The toxicity level of dyes solution after US plus  $H_2O_2$  and UV plus  $H_2O_2$  processes were even higher than the toxicity level found for the dye solution without any color removal treatment, indicating that even with a removal of 100% of the dye RB5 from the aqueous solution, an expressive mortality of the *D. magna* occurred. One possible reason for this increase in toxicity could be due to the presence of  $H_2O_2$  in the effluents. *J. Color Sci. Tech.* 3(2009), 17-23. © Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Advanced oxidation process, Reactive Black 5, Disperse Orange 25, Toxicity, *Daphnia magna*.

## ۱- مقدمه

داشت. ارتباط بین آمین‌های آروماتیک و سرطان مثانه انسان منجر به بررسی وسیع در این زمینه شد [۹]. اگرچه رنگزاهای آزوی کاملاً خالص، پتانسیل سرطان‌زایی کمتری نشان می‌دهند اما مهمترین مورد در خصوص این ترکیبات شیمیایی، ناخالصی‌هایی است که غالباً در تمام رنگزاهای آزوی تجارتي وجود دارد. ناخالصی‌ها می‌تواند ناشی از مواد اولیه مورد استفاده در فرآیند ساخت یا نگهداری باشند. رنگزاهای آزو بر اساس آمین آروماتیک اولیه خود ممکن است این آمین را به صورت ناخالصی فرآیند تولید، به همراه داشته باشند. ویژگی‌های زیست‌محیطی و خاصیت سرطان‌زایی اکثر رنگزاهای آزو به صورت خالص، بررسی شده است. نکته‌ی حائز اهمیت، تفاوت رنگزاهای خالص با رنگزاهای تجاری است که درجه خلوص پایین‌تری داشته و ممکن است به همراه رنگزای اصلی، ناخالصی‌های خطرناکی وجود داشته باشند [۱۰]. از این رو تصفیه این نوع از مواد رنگزا از دیدگاه زیست‌محیطی اهمیت زیادی دارد. به همین دلیل مطالعات وسیعی برای حذف آلودگی پساب‌های تولید شده توسط صنعت نساجی از طریق فرآیندهای شیمیایی، بیولوژیکی و بیوشیمیایی انجام شده است. یکی از مهم‌ترین این روش‌ها، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته است. این فرآیندها بر پایه‌ی تشکیل گونه‌های بسیار فعال رادیکال‌های هیدروکسیل می‌باشند که قادرند طیف وسیعی از آلاینده‌ها را سریع و به صورت غیرانتخابی تجزیه نمایند. در سال‌های اخیر، از میان این فرآیندها، فرآیندهای التراسونولیز و فوتولیز به تنهایی و توأم با پراکسید هیدروژن با توجه به اکسایش کامل اکثر آلاینده‌ها توجه زیادی را به خود جلب کرده است و به عنوان یکی از روش‌های مؤثر تصفیه پساب‌های رنگی مورد توجه قرار گرفته است [۱۱، ۱۲]. با این حال در کنار کارایی بالای این نوع از فرآیندها، باز هم نگرانی‌هایی در خصوص خطرات حاصل از شکسته شدن پیوندهای آزو که می‌تواند مولد ترکیبات سمی، خطرناک و گاهی اوقات سرطان‌زا باشند، وجود دارد. لذا اندازه‌گیری سمیت محلول‌های آبی به دلیل احتمال تولید مواد واسطه سمی ضروری به نظر می‌رسد. برای این منظور 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 رنگزاهای و سایر آلاینده‌ها در محیط‌های آبی انجام شده است [۱۳]. مشخص شده است که دافنیا مگنا علاوه بر داشتن حساسیت بیشتر به آلاینده‌های محیطی، به دلیل زمان تولید مثل کوتاه، حساسیت بالا، ساده بودن آزمایش و پایین بودن هزینه‌های آزمایشگاهی و از همه مهم‌تر به خاطر بکرزا بودن آنها و تولید نوزادهایی از یک جنس با همانندی ژنتیکی که در اعتبار نتایج حاصل بسیار مهم است، امروزه جایگاه ویژه‌ای در آزمایشات زیست‌آزمونی پیدا کرده است [۱۴، ۱۵]. از آنجایی که ویژگی‌های زیست‌محیطی و خاصیت سرطان‌زایی اکثر رنگزاهای آزو به صورت خالص، بررسی شده است و نکته‌ی حائز اهمیت، تفاوت رنگزاهای خالص با رنگزاهای تجاری

در سال‌های اخیر اثرات فاضلاب‌های خروجی از صنایع بر روی اکوسیستم به طور گسترده‌ای مورد توجه قرار گرفته است و محدودیتی در روند توسعه صنایع به دنبال داشته است، زیرا اکثر فاضلاب‌ها حاوی طیف وسیعی از آلاینده‌ها می‌باشند که توسط روش‌های متداول قابل شناسایی نیست و همچنین در صورت شناسایی و تعیین مقدار، حفظ حیات آبزیان در آب‌های پذیرنده این نوع فاضلاب‌ها با داشتن چنین اطلاعاتی به دلیل عدم آگاهی از اثرات هم‌زمان و تشدیدکنندگی آلاینده‌ها قابل تضمین نیست. در این خصوص ویلگاسو و همکارانش ارزیابی پساب خروجی و تعیین بازده حذف سمیت در پنج تصفیه خانه صنایع نساجی در مکزیک را انجام دادند و تفاوت بین استفاده از معیارهای فیزیکی شیمیایی و معیار بیولوژیکی برای تعیین کیفیت و سمیت فاضلاب را نشان دادند و مشخص نمودند که هر دوی این روش‌ها برای ارزیابی کیفیت پساب ضروری و مکمل یکدیگرند [۱]. در بین انواع پساب‌های صنعتی، تخلیه پساب‌های رنگی صنایع مختلف مانند نساجی، کاغذ، آرایشی و بهداشتی، پلاستیک و چرم معضلات زیست‌محیطی شدیدی را به وجود آورده است. در واقع رنگزاهای نساجی یکی از متداول‌ترین مواد شیمیایی مصرفی با گستره‌ای در حدود ده هزار نوع رنگزای مختلف، یکی از بزرگترین گروه ترکیبات آلی هستند که سالانه حدود هفتصد هزار تن تولید می‌شوند [۲، ۳]. تخمین زده شده است که حدود ۱۵ درصد مواد رنگزا در طی فرآیندهای رنگرزی و پرداخت هدر رفته و به صورت پساب وارد محیط زیست می‌شود [۴]. این مواد نه تنها رنگ نامطلوبی به آب می‌دهند، بلکه در بعضی موارد خودشان ترکیبات مضر بوده و می‌توانند توسط اکسایش، آبکافت یا واکنش‌های شیمیایی دیگر که در آب اتفاق می‌افتد، محصولات جانبی سمی تولید کنند [۵]. حضور مواد رنگزای شیمیایی علاوه بر آنکه بر آلودگی منابع آبی تأثیر می‌گذارند، با متوقف کردن تولید اکسیژن و جلوگیری از نفوذ نور خورشید موجب مرگ موجودات زنده می‌شود. لذا رهایی این پساب‌های رنگی به محیط، جدای از برهم زدن جنبه زیبایی محیط زیست باعث وارد آمدن صدمات جدی به محیط زیست می‌گردد [۶]. با توجه به وجود طیف وسیعی از رنگزاهای ساختارهای مختلف، بیشتر از پنجاه درصد رنگزاهای تولیدی رنگزاهای آزو می‌باشند [۴]. ترکیبات آزو، بزرگترین گروه رنگزاهای آلی سنتزی را تشکیل می‌دهند، به طوری که در نمایه رنگزاهای بیش از ۲۰۰۰ ترکیب آزو قید شده است [۷]. رنگزاهای آزو از دی‌آزوتاسیون آمین‌های آروماتیک و جفت شدن با ترکیباتی نظیر فنل‌ها و ... سنتز می‌شوند. آنچه که اهمیت توجه به این نوع از رنگزاهای را تأکید می‌نماید خواص سمی، جهش‌زایی و سرطان‌زایی برخی رنگزاهای آزو و یا ترکیبات حاصل از تجزیه آنها می‌باشد [۸]. از اواسط قرن نوزدهم صنعت رنگزاهای سنتزی و به ویژه صنعت رنگزاهای آزوی بر پایه آمین‌های آروماتیک رشد چشمگیری

در لیتر تهیه شد، سپس هشت نمونه به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر که هر یک به ترتیب حاوی ۱،۵۶، ۳،۱۲، ۶،۲۵، ۱۲،۵، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ درصد از محلول استوک اولیه بود جهت مراحل بعدی تهیه شد. به منظور تعیین سمیت محصولات حاصل از تجزیه هر یک از رنگزاهای توسط فرآیندهای التراسونولیز، التراسونولیز به همراه پراکسید هیدروژن، فوتولیز و فوتولیز به همراه پراکسید هیدروژن، نمونه‌های اولیه برای آزمایش از محلول خروجی از هر یک از راکتورها که غلظت اولیه ماده رنگزای آنها ۵۰ میلی‌گرم در لیتر بود، تهیه گردید. در این مرحله به دلیل مجهول بودن غلظت محصولات مختلف موجود در نمونه‌ها، نمونه‌های مورد نیاز برای آزمایش زیست آزمون بر اساس درصد حجمی به تعداد هشت نمونه که هر یک به ترتیب حاوی ۱،۵۶، ۳،۱۲، ۶،۲۵، ۱۲،۵، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ درصد حجمی از نمونه اولیه (خروجی از هر راکتور) بود، جهت زیست آزمون تهیه شد و قبل از انجام آزمایشات سمیت pH نمونه‌ها تعدیل و در حد خنثی تنظیم شد. جهت انجام آزمایشات، ابتدا نوزادهای دافنیا (نوزادهای سه تا چهار روزه) از محیط کشت جمع‌آوری شده و سه مرتبه در آب رقیق‌سازی و به مدت پنج دقیقه شستشو داده شد. سپس تعداد ۱۰ عدد دافنیا به هر یک از ظروف آزمایش اضافه گردید. تعداد ظروف مورد استفاده در هر یک از آزمایشات یکسری نه تایی بود که یکی از ظروف به عنوان شاهد در نظر گرفته شد و غلظت ماده مورد ارزیابی در آن صفر بود. در مرحله بعد به هر یک از ظروف آزمایش مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر از نمونه تهیه شده اضافه گردید. مدت زمان آزمایش ۴۸ ساعت بود، لذا بعد از ۲، ۴، ۶، ۸، ۲۴ و ۴۸ ساعت تعداد دافنیاهای مرده در فرم مخصوص ثبت گردید. روش انجام آزمایشات بر اساس کتاب استاندارد متد و روش EPA-821-R-02-012 سازمان حفاظت محیط زیست امریکا [۱۷،۱۸] صورت گرفت و تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از روش آماري پروبیت انجام شد و نتایج بر مبنای درصد دوز کشنده پنجاه<sup>۲</sup> (LC<sub>50</sub>) و واحد سمیت<sup>۱</sup> (TU) در دوره زمانی ۲۴ و ۴۸ ساعت بیان گردید.

- 1- Sheep manure
- 2- Lethal concentration, 50%
- 3- Toxicity unit

است که درجه خلوص پایین‌تری داشته و ممکن است به همراه رنگزای اصلی، ناخالصی‌های خطرناکی وجود داشته باشند. در این تحقیق، سمیت رنگزاهای تجاری راکتیو سیاه ۵ و دیسپرس نارنجی ۲۵ و تغییرات سمیت آنها در طی فرآیندهای التراسونولیز و فوتولیز به تنهایی و توأم با پراکسید هیدروژن با استفاده از دافنیا مگنا مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی و وسایل

راکتیو سیاه ۵ یک رنگزای سولفوناته با دو پیوند آزو، محلول در آب و سیاه رنگ، سرطان‌زا و سمی است که در صنایع نساجی مصرف زیادی دارد و دیسپرس نارنجی ۲۵ با یک پیوند آزو، یک رنگزای نامحلول در آب است که به صورت دیسپرس شده در آب برای رنگرزی الیاف پلی‌استر به کار می‌رود از شرکت الوان ثابت تهیه شد. مشخصات رنگزاهای در جدول ۱ ارائه شده است [۱۶]. برای انجام آزمایشات زیست آزمون از دافنیا مگنا استفاده گردید. آزمایشات رنگبری با استفاده از یک فوتوراکتور مجهز شده به یک لامپ کم فشار بخار جیوه و با توان ۵۵ وات و یک سنوراکتور مجهز شده به یک مبدل صفحه‌ای ۴۲ کیلو هرتز با توان ۱۷۰ وات در مقیاس آزمایشگاهی با تأکید بر اثرات انواع عوامل مؤثر بر روی روند رنگبری و راندمان تخریب رنگزاهای انجام شده است.

### ۲-۲- روش کار

به منظور تهیه دافنیاهایی با همانندی ژنتیکی یکسان، در مرحله اول یکی از دافنیاهای به تنهایی در محیط کشت تهیه شده کشت داده شد. سپس نوزادهای به دنیا آمده نگهداری و تغذیه شده تا به مرحله بلوغ رسیده و جهت تولید انبوه استفاده گردید. محیط کشت مورد نیاز برای کشت دافنیا بر اساس روش استاندارد با استفاده از کود گوسفندی<sup>۱</sup> خشک (۵ گرم) و خاک باغچه (۲۵ گرم) و آب زیر زمینی ساخته شد. این محلول به همراه سوسپانسیون محتوی مخمر خشک به صورت یک روز در میان جهت تغذیه دافنیا به کار رفت. در خصوص تعیین سمیت از هر یک از رنگزاهای، ابتدا محلول استوک با غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم

جدول ۱: خصوصیات رنگزاهای راکتیو سیاه ۵ و دیسپرس نارنجی ۲۵ [۱۶].

نام تجاری	نام مترادف	فرمول شیمیایی	وزن مولکولی (g/mol)	تعداد پیوند آزو	طول موج جذب (nm)
راکتیو سیاه ۵	Remazol Black B	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> Na <sub>4</sub> O <sub>19</sub> S <sub>6</sub>	۹۹۱،۸۲	۲	۵۹۷
دیسپرس نارنجی ۲۵	3-[N-Ethyl-4-(4-nitrophenylazo)phenylamino]propionitrile	O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N=NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	۳۲۳،۳۵	۱	۴۵۷

## ۳- نتایج و بحث

را برای انواع رنگزها گزارش داده‌اند که دلیل اصلی آن شرایط حاکم بر سیستم در زمان انجام آزمون بوده است. تمامی صاحب‌نظران در این زمینه معتقد هستند که عوامل فیزیکی، شیمیایی و عوامل محیطی نقش بسزایی در رفتار بایو اندیکاتور و در نتیجه میزان پذیرش و انطباق آن با ماده سمی دارند. از مقایسه واحد سمیت دو رنگزا مشاهده می‌شود رنگزای دیسپرس نارنجی ۲۵ (با واحد سمیتی برابر ۴۴,۶ در مدت ۴۸ ساعت) به مراتب سمی تر از رنگزای راکتیو سیاه ۵ (با واحد سمیتی برابر ۳۳,۸ در مدت ۴۸ ساعت) می‌باشد.

مقایسه نتایج آزمایشات زیستی محصولات حاصل از تجزیه رنگزای راکتیو سیاه ۵ با سمیت اولیه رنگزای راکتیو سیاه ۵ نشان می‌دهد سمیت محلول اولیه (رنگزای راکتیو سیاه ۵ با شاخص واحد سمیت معادل ۳۳,۸) بعد از اعمال فرآیندهای التراسونولیز و فوتولیز به ترتیب به ۲۳,۷ و ۷,۵ برای دوره ۴۸ ساعته کاهش یافته است. بنابراین، نتیجه گرفته می‌شود که هر کدام از فرآیندها تا حدودی پتانسیل حذف و تخریب رنگزای راکتیو سیاه ۵ و کاهش سمیت را داشته‌اند. در خصوص رنگزای دیسپرس نارنجی ۲۵ نیز سمیت محلول اولیه (رنگزای دیسپرس نارنجی ۲۵ با شاخص واحد سمیت معادل ۴۴,۶) بعد از اعمال فرآیندهای التراسونولیز و فوتولیز به ترتیب به ۳۵ و ۱۷,۹ برای دوره ۴۸ ساعته کاهش یافته است. وضعیت مشابهی توسط منتزایونوس در طی ۹۰ دقیقه تجزیه فوتوکاتالیزی رنگزای راکتیو بلاک ۵ و کاهش سمیت آن گزارش شده است [۱۹]. در مقابل وضعیت متضادی توسط فورسید در حین تجزیه رنگزای راکتیو بلاک ۵ و افزایش سمیت گزارش شده است [۲۰]. لذا روش‌های مختلف رنگبری منجر به تولید محصولات جانبی متفاوتی از یک نوع رنگزا خواهد شد که از لحاظ سمیت با هم تفاوت دارند [۲۰].

- 1- Mantzavinou
- 2- Forsythe
- 3- Vajnhandl

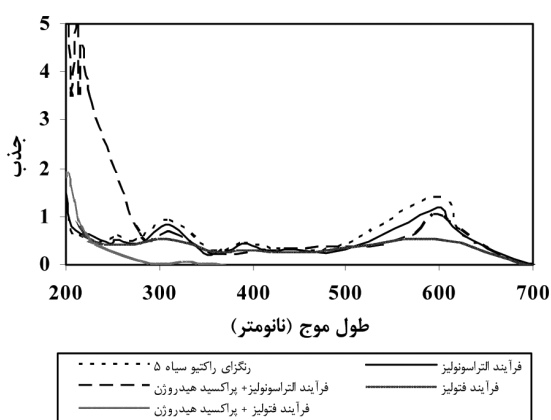
در این تحقیق، سمیت رنگزهای دیسپرس نارنجی ۲۵ و راکتیو سیاه ۵ قبل و بعد از فرآیندهای التراسونولیز، فوتولیز، التراسونولیز-پراکسید هیدروژن و فوتولیز-پراکسید هیدروژن با تأکید بر بهترین شرایط هر یک از فرآیندها از لحاظ pH بهینه و بازده حذف رنگزا به منظور بررسی تغییرات شاخص سمیت ( $LC_{50}$  و TU) در یک دوره ۴۸ ساعته انجام گردید. تغییرات سمیت رنگزهای دیسپرس نارنجی ۲۵ و راکتیو سیاه ۵ بعد از پنج، دو، پنج و دو ساعت به ترتیب برای فرآیندهای التراسونولیز، فوتولیز، التراسونولیز-پراکسید هیدروژن و فوتولیز-پراکسید هیدروژن تعیین شد.

نتایج حاصل از آزمایشات زیست آزمونی هر دو رنگزا و محصولات حاصل از تجزیه آنها توسط فرآیندهای مورد مطالعه در طی یک دوره ۴۸ ساعته با تناوب ۲۴ ساعته در جدول ۲ نمایش داده شده است. مشخص است که  $LC_{50}$  ۲۴ ساعته رنگزای راکتیو سیاه ۵ و دیسپرس نارنجی ۲۵ بر روی دافنیا به ترتیب برابر ۱۰,۸ و ۵,۳ درصد (حجمی) است. بنابراین، با توجه به  $LC_{50}$  حاصل ملاحظه می‌شود که هر دو رنگزا واجد درجاتی از سمیت هستند. نتایج مشابهی در خصوص بیان سمیت رنگزای راکتیو بلاک ۵ توسط منتزایونوس<sup>۱</sup> و همکارانش بیان شده است، به طوری که آنها سمیت رنگزای راکتیو بلاک ۵ در غلظت ۶۰ میلی‌گرم در لیتر را با کمک باکتری ویبریو فیشری تعیین و بر اساس  $EC_{50}$  برابر ۸ درصد اعلام نمودند [۱۹] که نماینده سمیت بالای رنگزای راکتیو بلاک ۵ است. فورسید<sup>۲</sup> و همکارانش نیز سمیت بالای رنگزای راکتیو بلاک ۵ را توسط باکتری ویبریو فیشری گزارش نمودند [۲۰]. در صورتیکه وجهندل<sup>۳</sup> و همکارانش هیچگونه سمیتی در محلول رنگزای راکتیو سیاه ۵ با غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر مشاهده نکردند [۲۱]. البته نتایج مطالعات سمیت دارای طیف نسبتاً وسیعی می‌باشد و مشاهده می‌شود که محققین مختلف دامنه خاصی از  $LC_{50}$

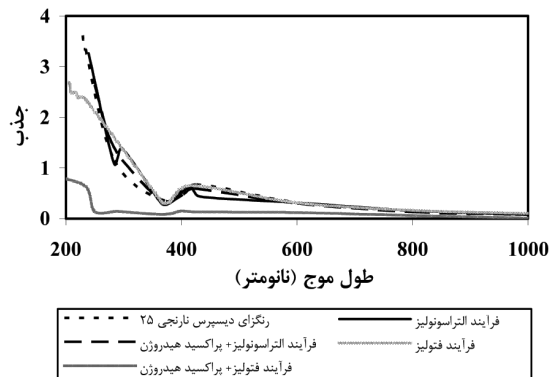
جدول ۲: نتایج آزمایشات سمیت رنگزهای راکتیو سیاه ۵، دیسپرس نارنجی ۲۵ و محلول خروجی از راکتورهای اکسیداسیون پیشرفته بر روی دافنیا مگنا.

دیسپرس نارنجی ۲۵				راکتیو سیاه ۵				نوع محلول مورد آزمایش
واحد سمیت		دوز کشنده پنجاه (درصد حجمی)		واحد سمیت		دوز کشنده پنجاه (درصد حجمی)		
زمان (ساعت)	زمان (ساعت)	زمان (ساعت)	زمان (ساعت)	زمان (ساعت)	زمان (ساعت)	زمان (ساعت)	زمان (ساعت)	
۴۸	۲۴	۴۸	۲۴	۴۸	۲۴	۴۸	۲۴	رنگزا (قبل از فرآیند)
۴۴,۶	۱۸,۹	۲,۲۴	۵,۳	۳۳,۸	۹,۳	۲,۹۶	۱۰,۸	خروجی راکتور التراسونولیز
۳۵	۱۰,۷	۲,۸۵	۹,۴	۲۳,۷	۵,۱	۴,۲۱	۱۹,۸	خروجی راکتور فوتولیز
۱۷,۹	۴,۹	۵,۵۸	۲۰,۶	۷,۵	۱,۹	۱۳,۲۵	۵۳,۳	خروجی راکتور التراسونولیز-پراکسید هیدروژن
۷۴	۷۴	۱,۳۵	۱,۳۵	۷۴	۷۴	۱,۳۵	۱,۳۵	خروجی راکتور فوتولیز-پراکسید هیدروژن
۷۴	۷۴	۱,۳۵	۱,۳۵	۷۴	۷۴	۱,۳۵	۱,۳۵	خروجی راکتور التراسونولیز-پراکسید هیدروژن

نارنجی ۲۵ بوده است. به همین منظور جهت درک بیشتر شرایط میزان جذب نور توسط هر دو رنگزا قبل و بعد از هر یک از فرایندها در محدوده طیف اپتیکی انجام شد. همانطوری که از شکل ۱ مشخص است در مورد رنگزای راکتیو سیاه ۵ حداکثر جذب در طول موج ۵۹۷ نانومتر می‌باشد که در طول فرایندهای مختلف کاهشی متناسب با نوع فرآیند در مقدار ماده رنگزا با توجه به طول موج حداکثر رنگزای راکتیو سیاه ۵ مشاهده می‌شود. نکته قابل توجه در خصوص کارایی رنگبری فرآیند فوتولیز- پراکسید هیدروژن است که علاوه بر حذف ۱۰۰ درصد رنگزای مذکور عملاً در محدوده طول موج ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر هیچ‌گونه پیکی در خصوص سایر محصولات میانی قابل مشاهده نیست. به همین صورت نتایج مشابهی در مورد رنگزای دیسپرس نارنجی ۲۵ (طول موج حداکثر جذب ۴۵۷ نانومتر) با توانایی پایین‌تری در میزان رنگبری مشاهده می‌شود (شکل ۲). بنابراین، دلیل افزایش سمیت بویژه در مورد رنگزای راکتیو سیاه ۵ با حذف ۱۰۰ درصد ماده رنگزا و نبود محصولات جانبی در محدوده طول موج ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر، احتمالاً می‌تواند مربوط به وجود پراکسید هیدروژن در نمونه‌های مورد آزمایش و تأثیر آن در مرگ دافنیا باشد.



شکل ۱: تغییرات طیف جذب رنگزای راکتیو سیاه ۵ قبل و بعد از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته.



شکل ۲: تغییرات طیف جذب رنگزای دیسپرس نارنجی ۲۵ قبل و بعد از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته

مقایسه نتایج آزمایشات زیستی محلول‌های حاصل از فرایندهای التراسونولیز و فوتولیز نشان می‌دهد که واحد سمیت ۲۴ و ساعته ۴۸ ساعته برای رنگزای راکتیو سیاه ۵ و دیسپرس نارنجی ۲۵ بعد از انجام فرایندهای التراسونولیز و فوتولیز به ترتیب کاهش یافته است (هر چند که در رابطه با هر کدام از نمونه‌های مورد نظر با افزایش زمان غلظت کسند و واحد سمیت مربوطه یک روند روبه افزایشی را نشان می‌دهد). نکته قابل توجه تأثیر نوع فرآیند در کاهش سمیت می‌باشد. بنابراین، نتیجه گرفته می‌شود که هر کدام از فرایندها تا حدودی پتانسیل حذف و تخریب رنگزا و کاهش سمیت را دارند. اما کارایی روش سونوشیمیایی در مقایسه با سایر روش‌ها در سطح پایین‌تری قرار دارد (در شرایط به کار رفته در این آزمایش). در نتیجه التراسونولیز با فرکانس پایین (به دلیل تولید کم رادیکال) به عنوان یک فرآیند غالب برای تخریب رنگزا توانایی لازم را نداشته و بدین ترتیب میزان کاهش سمیت نیز طی فرآیند مذکور پایین می‌باشد در عوض فرآیند فوتولیز واجد کارایی بالاتری در حذف رنگزا می‌باشد زیرا فعالیت فوتولیز مربوط به مشارکت دامنه گسترده‌تری از گونه‌های فعال مانند رادیکال‌ها و الکترون‌ها می‌باشد و نهایتاً میزان کاهش سمیت نیز طی فرآیند مذکور بالاتر خواهد بود. همچنین مشخص است که رنگزای دیسپرس نارنجی ۲۵ در مقابل اشعه فرابنفش در مقایسه با رنگزای راکتیو سیاه ۵ مقاوم‌تر بوده و راندمان تجزیه به مراتب کمتری را نشان داده و میزان کاهش سمیت آن پایین‌تر است. در این راستا ذکر این نکته نیز حائز اهمیت است که راندمان تخریب نوری رنگزا وابسته به حساسیت نوری آن می‌باشد. لذا در اکثر کاربردهای تجاری رنگزاهای معمولاً تغییراتی در ساختمان آنها به وجود می‌آوردند تا در مقابل نور مقاوم باشند و این هم عاملی است که تخریب این رنگزا را در حضور اشعه فرابنفش مشکل می‌سازد [۲۲]. لذا به منظور افزایش راندمان تخریب رنگزاهای و به طبع آن کاهش میزان سمیت ناشی از آنها، پراکسید هیدروژن همراه با فرایندهای التراسونولیز و فوتولیز جهت اضافه کردن اثرات سونوشیمیایی و فوتوشیمیایی در جهت ارتقاء تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و بالا بردن راندمان تخریب ماده رنگزای مورد نظر و محصولات حاصل از تجزیه آن انجام شد. اما نتایج حاصل نشان داد اولاً برای هر دو رنگزای مورد مطالعه میزان سمیت بعد از فرایندهای التراسونولیز- پراکسید هیدروژن و فوتولیز- پراکسید هیدروژن افزایش یافته است و ثانیاً این افزایش برای هر دو رنگزا بدون توجه به نوع فرآیند یکسان است به عبارتی ربطی به نوع رنگزا و فرآیند ندارد. این در حالی است که طبق نتایج حاصل رنگزای دیسپرس نارنجی ۲۵ سمی‌تر از رنگزای راکتیو سیاه ۵ است و فرآیند فوتولیز کارآمدتر از فرآیند التراسونولیز در کاهش رنگزا بوده است. به همین ترتیب فرآیند التراسونولیز- پراکسید هیدروژن کارآمدتر از فرآیند التراسونولیز و فرآیند فوتولیز- پراکسید هیدروژن کارآمدتر از تمامی فرایندها در حذف رنگزای راکتیو سیاه ۵ و بعد رنگزای دیسپرس

این فرآیند سمیت بالاتری را نشان داد که علت آن احتمالاً مربوط به وجود پراکسید هیدروژن و اثر آن در مرگ دافنیا می‌باشد. لذا در کاربرد روش‌های متکی بر استفاده از پراکسید هیدروژن، مصرف متناسب پراکسید هیدروژن و خنثی سازی مازاد پراکسید هیدروژن قبل از دفع پساب به منظور جلوگیری از اثرات سوء آن در محیط زیست ضروری می‌باشد.

#### تشکر و قدردانی

این تحقیق با حمایت مالی مدیریت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی کردستان انجام شده است. لذا بدینوسیله از مدیریت پژوهشی دانشگاه، شرکت الون ثابت و کلیه عزیزانی که همکاری و مساعدت لازم را در اجرای این پروژه داشته‌اند، تشکر و قدردانی می‌شود.

#### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق کاهش سمیت محلول رنگی حاوی رنگزاهای دیسپرس نارنجی ۲۵ و راکتیو سیاه ۵ به وسیله فرآیندهای التراسونولیز، فوتولیز، التراسونولیز-پراکسید هیدروژن و فوتولیز-پراکسید هیدروژن با تاکید بر بهترین شرایط هر یک از فرآیندها از لحاظ pH بهینه (pH برابر ۴ برای کلیه فرآیندها) و بازده حذف رنگزا مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج به دست آمده از این تحقیق می‌توان نتیجه گرفت که اولاً هر دو رنگزا واجد سمیت بر روی دافنیا مگنا می‌باشند و ثانیاً مخلوط محصولات حاصل از تجزیه رنگزاهای توسط فرآیندهای التراسونولیز و فوتولیز واجد سمیت کمتر و متفاوت (بسته به نوع فرآیند) است. همچنین فرآیند فوتولیز-پراکسید هیدروژن برای رنگبری واجد کارایی بسیار بالایی می‌باشد اما محلول حاصل از

#### ۵- مراجع

1. A. V. Navarro, M. Gonzalez, E. Lopez, R. Aguilar, W. Marcal, Evaluation of daphnia magna as an indicator of toxicity and treatment efficacy of textile wastewaters. *Environ. International*. 25(1999), 619-624.
2. 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.
3. 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<sub>2</sub> as a photocatalyst. *Chem. Eng. J.* 112(2005), 191-196.
4. C. Zhu, L. Wang, L. Kong, X. Yang, L. Wang, S. Zheng, F. Chen, F. Maizhi, H. Zong, Photocatalytic degradation of azo dyes by supported TiO<sub>2</sub>+UV in aqueous solution. *Chemosphere*. 41(2000), 303-309.
5. A. B. Prevot, C. Baiocchi, M. Brussino, E. Pramauro, P. Savarino, V. Augugliaro, Photocatalytic degradation of acid blue 80 in aqueous solutions containing TiO<sub>2</sub> suspensions. *Environ. Sci. Technol.* 35(2001), 971-976.
6. S. Wang, A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes Pigments*. 76(2008), 714-720.
7. R. M. Christie, Colour chemistry, Royal Society of Chemistry., Cambridge, (2001), 206-218.
8. K. Chung, C. Cerniglia, Mutagenicity of azo dyes: structure activity relationships. *Mutat. Res.* 277(1992), 201-220.
9. R. O. Alves de Lima, A. P. Bazo, D. M. Salvadori, C. M. Rech, D. de Palma Oliveira, G. de Aragao Umbuzeiro, Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. *Mutat. Res.* 626(2007), 53-60.
10. M. S. Tsuboy, J. P. Angeli, M. S. Mantovani, S. Knasmuller, G. A. Umbuzeiro, L. R. Ribeiro, Genotoxic, mutagenic and cytotoxic effects of the commercial dye CI Disperse Blue 291 in the human hepatic cell line HepG2. *Toxicol. In Vitro.* (2007), 223-229.
11. N. M. Mahmoodi, M. Arami, N. Y. Limaee, N. S. Tabrizi, Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO<sub>2</sub> photocatalytic reactor. *J. Colloid Interface Sci.* 295(2006), 159-164.
12. 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.
13. K. Konstantinou, T. A. Albanis, TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations, A review. *Appl. Catal. B: Environ.* 49(2004), 1-14.
14. R. Fernandez-Alba, D. Hernando, A. Aguera, J. Cáceres, S. Malato, Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency. *Water Res.* 36(2002), 4255-4262.
15. A. P. Serafini Immich, A. A. Ulson de Souza, S. A. Guelli Ulson de Souza, Removal of Remazol Blue RR dye from aqueous solutions with Neem leaves and evaluation of their acute toxicity with Daphnia magna. *J. Hazard. Mater.* 164(2008), 1580-1585.
16. Dye properties, <http://www.sigmaaldrich.com>
17. APHA, AWWA, WEF, Standard methods for the examination of water and wastewater. Nineteenth Editions., Washington. 1998.

18. U.S. Environmental Protection Agency, Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms, Fifth Edition., 2002, EPA-821-R-02-012.
19. D. E. Kritikos, N. P. Xekoukoulotakis, E. Psillakis, D. Mantzavinos, Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: Effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation. *Water Res.* 41(2007), 2236-2246.
20. A. Gottlieb, C. Shaw, A. Smith, A. Wheatley, S. Forsythe, The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation. *J. Biotechnol.* 101(2003), 49-56.
21. S. Vajnhandl, A. Majcen, Sonochemical decoloration of textile azo dye Reactive Black 5. *Dyes Pigments.* 12(2006), 145-149.
22. I. Peternel, N. Koprivanac, H. Kusic, UV-based processes for reactive azo dye mineralization. *Water Res.* 40(2006), 525-532.

Archive of SID