

حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی با استفاده از نانوذرات اکسید روی در شرایط هوازی و بی‌هوازی: مطالعه سینتیکی

دکتر محمدرضا سمرقندی (PhD)^۱ - دکتر مهرداد فرخی (PhD)^۲ - مهدی شیرزاد سبینی (PhD Candidate)^{۳*}

* نویسنده مسؤول: گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران

پست الکترونیک: mshirzadsiboni@yahoo.com

تاریخ دریافت مقاله: ۹۲/۰۷/۰۸ تاریخ پذیرش: ۹۲/۱۱/۲۱

چکیده

مقدمه: یکی از عمده‌ترین آلاینده‌های محیط زیست که در پساب صنایع مختلف، از جمله آب کاری وجود دارد، کروم شش ظرفیتی است که برای انسان و محیط زیست، بسیار سمی است.

هدف: هدف از این تحقیق، بررسی حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی با استفاده از نانوذرات اکسید روی در شرایط هوازی و بی‌هوازی در سیستم ناپوسته بود.

مواد و روش‌ها: ابتدا طراحی و ساخت راکتور صورت گرفت و بعد از آن، تاثیر pH، غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی در مقدار اولیه اکسید روی برابر با ۱ gr/L در حضور گاز نیتروژن و اکسیژن به میزان ۲ L/min بررسی شد. غلظت باقیمانده کروم شش ظرفیتی نیز به روش ۱/۵ دی فنیل کربازاید توسط دستگاه اسپکتروفتومتر (UV/VIS Shimadzo-1700, Japan)، در طول موج ۵۴۰ نانومتر تعیین گردید.

نتایج: نتایج مشخص ساخت که کارایی حذف کروم شش ظرفیتی با افزایش pH از ۴ به ۸ در شرایط ثابت، از ۵۷/۶۵٪ به ۳۰/۶۳٪ و از ۷۹/۵٪ به ۶۸/۶۷٪ به ترتیب در شرایط هوازی و بی‌هوازی کاهش یافت. هم‌چنین با افزایش غلظت اولیه کروم از ۱۰ به ۵۰ میلی گرم بر لیتر، کارایی حذف در شرایط هوازی از ۷۹/۳۴٪ به ۳۰/۵۶٪، و در شرایط بی‌هوازی از ۹۸/۹۸٪ به ۴۰/۴۶٪ کاهش یافت. میزان کارایی حذف در شرایط هوازی کمتر از شرایط بی‌هوازی بود. هم‌چنین، در کلیه موارد، فرآیند مورد مطالعه از سینتیک درجه یک بهتر پیروی کرد.

نتیجه‌گیری: به طور کلی، نتایج نشان داد که می‌توان از فرآیند مورد استفاده، به عنوان یک روش موثر در حذف کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی استفاده کرد. هم‌چنین، میزان اکسیژن محلول از احیای کروم شش به سه ظرفیتی، به طور چشمگیری جلوگیری می‌کند.

واژه‌های کلیدی: اکسید روی / تصفیه آب / کروم شش ظرفیتی

مجله دانشگاه علوم پزشکی گیلان، دوره بیست و دوم، ویژه‌نامه بهداشت محیط، صفحات: ۱-۱۰

مقدمه

رساندن آب سالم به دست مصرف‌کننده، تصفیه آب‌های آلوده تا رسیدن به استانداردهای مورد نظر است (۱-۴). فلزات سنگین، در گروه آلاینده‌های درجه اول سمی قرار دارند. ترکیبات سمی درجه اول، موادی هستند که دارای خطرات زیست محیطی و برای سلامت انسان زیان‌آور هستند (۴). اغلب فلزات سنگین در واکنش‌های بیولوژیک سلول‌های موجودات زنده دخالت می‌کنند و فعالیت‌های متابولیکی را مختل می‌نمایند. کروم یکی از فلزات صنعتی مهم است که در فرآیندها و تولیدات مختلف استفاده می‌شود (۵). کروم از طریق فاضلاب‌های تولیدی از صنایع آبکاری، نساجی،

سالیانه، مقادیر زیادی فاضلاب از منابع خانگی، کشاورزی و صنعتی وارد محیط زیست می‌شود که حاوی غلظت بالایی از مواد شیمیایی آلی و غیرآلی نظیر حلال‌های هیدروکربنه، فلزات سنگین، حشره‌کش‌ها و رنگ‌ها هستند (۱). سمیت، پایداری و غلظت بالای آلاینده‌ها، اثرات زیست محیطی، اقتصادی و بهداشتی زیادی ایجاد می‌کند. آلودگی آب، یکی از بزرگ‌ترین مشکلات ناشی از این آلاینده‌هاست (۱-۳). ضمن این‌که آلاینده‌های ناشی از منابع طبیعی نیز به طرق مختلف، از جمله در حین عبور آب از خاک‌ها، صخره‌ها و سنگ‌ها و از طریق رواناب‌ها وارد منابع آب می‌گردد. یکی از راهکارهای

۱. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۲. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران

۳. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران

۴. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

آلاینده‌ها به مواد بی‌ضرر و کم‌ضررتر استفاده شوند. فلزات با ظرفیت صفر (مانند $F\bar{e}$ ، $Zn\bar{0}$ ، $Sn\bar{0}$ و $AP\bar{0}$) عوامل موثری برای اصلاح آب‌های زیرزمینی آلوده است. (۱۵-۱۱).

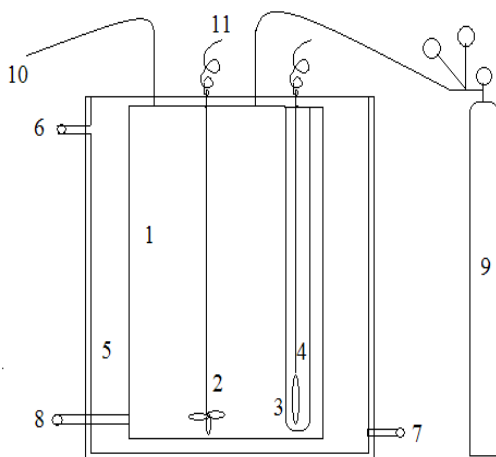
واژه فتوکاتالیست در اصل، به معنی شتاب بخشیدن به یک واکنش فوتونی توسط کاتالیست است. به عبارت دیگر، کاتالیست در شرایط تهییج شده یا عادی خود از طریق میان کنش با مواد واکنش‌گر یا محصولات اولیه، واکنش فوتونی را تسریع خواهد کرد. کاتالیست‌ها انواع مختلفی دارند. بهترین راه برای پاک‌سازی آب‌های آلوده، استفاده از کاتالیستی است که بر روی تعداد زیادی از آلاینده‌ها موثر باشد (۱۶ و ۱۷). در چنین شرایطی اکسیدهای فلزی مثل ZnO ، W_3O_3 و TiO_2 بهترین گزینه هستند. در فرآیند اکسایش پیشرفته با استفاده از تولید رادیکال هیدروکسیل ($OH\cdot$) ترکیباتی که به وسیله اکسیدکننده‌های متداول از قبیل ازن و کلر اکسید نمی‌شوند، از بین می‌رود. رادیکال هیدروکسیل در محیط‌های آبی با استفاده از H_2O_2 ، UV/H_2O_2 ، UV/TiO_2 ، UV/ZnO و سایر روش‌ها تولید می‌شود (۱۵-۹). از بین این روش‌ها، احیای فتوکاتالیستی با استفاده از فرآیند UV/ZnO می‌تواند به طور هم‌زمان، ترکیبات آلی و فلزات سنگین را احیا و ترکیبات غیرقابل تجزیه بیولوژیکی را به ترکیبات قابل تجزیه بیولوژیکی تبدیل کند. ZnO به علت جذب فرابنفش، پایداری بسیار و گاف انرژی زیاد عریض (حدود ۳/۲۲ الکترون ولت) و انرژی اکسایتون بالا (حدود ۶۰ میلی‌الکترون ولت) به طور وسیع برای تجزیه فتوکاتالیستی ترکیبات شیمیایی در محیط‌های آبی استفاده می‌شود (۱۶، ۱۷).

با توجه به این‌که یکی از مشکلات اصلی صنایع وجود فلزات سنگین است، فلزات سنگین در گروه آلاینده‌های درجه اول سمی قرار دارند که خطرات زیست محیطی دارند و برای سلامت انسان زیان‌آور هستند. اغلب فلزات سنگین در واکنش‌های بیولوژیک سلول‌های موجودات زنده دخالت می‌نمایند و فعالیت‌های متابولیکی را مختل می‌کنند و باعث آلودگی زیست محیطی می‌شوند. بنابراین، هدف اصلی از انجام این تحقیق، حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی با استفاده از نانوذرات اکسید روی در شرایط هوازی و بی‌هوازی است. هم‌چنین، متغیر اساسی مؤثر در

چرم‌سازی و کودسازی به محیط زیست، آب‌های سطحی و زیرزمینی وارد می‌شود (۵). کروم شش ظرفیتی در محیط حرکت می‌کند و بسیار سمی، سرطان‌زا و جهش‌زا است، در حالی‌که کروم سه ظرفیتی، سمیت کمتری دارد. تجمع کروم در بافت‌های حیوانی و گیاهی می‌تواند سبب بروز مخاطرات جدی گردد. کروم باعث ایجاد اختلال در کار کبد، کلیه و ریه نیز می‌شود (۶ و ۷). همچنین WHO سرطان‌زا بودن کروم شش ظرفیتی را در انسان تایید کرده است. WHO مقدار حداکثر مجاز کروم در آب آشامیدنی را ۰/۰۱ میلی‌گرم در لیتر تعیین نموده است. این مقدار، براساس استانداردهای آب آشامیدنی ایران، ۰/۰۵ میلی‌گرم در لیتر تعیین گردیده است (۸).

تحقیقات زیادی بر روی حذف کروم (VI) انجام یافته و بسیاری از فرآیندهای تصفیه بررسی شده است. جذب فیزیکی - شیمیایی جزو روش‌هایی است که مورد تحقیق و مطالعه قرار گرفته است. اما، این روش هزینه بالایی دارد و تنها کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی تبدیل می‌شود. فرآیندهای غشایی مانند اسمز معکوس و الکترودیالیز، نیز از روش‌های بسیار پرهزینه محسوب می‌گردند (۳-۸ و ۶). حذف و کاهش زیستی به وسیله برخی گونه‌های باکتری برای حذف کروم شش ظرفیتی، روشی موثر و اقتصادی است. ولی مواد سمی باکتری‌کش در جایگاه‌های دفع مواد زاید و در بسیاری از فاضلاب‌ها، باعث محدود شدن رشد و عملکرد این فرآیند می‌گردد (۹ و ۱۰). یکی از راه‌حل‌های اساسی برای رفع این چالش‌ها، استفاده از فناوری‌هایی است که دارای هزینه‌های سرمایه‌گذاری و بهره‌برداری کم در اندازه بسیار کوچک و با ظرفیت بسیار بالا هستند. نانو تکنولوژی، فرآیندی است که در جلوگیری از آلودگی، شناسایی، اندازه‌گیری و تصفیه آلاینده‌ها نقش کلیدی ایفا می‌کند. گزارش‌های زیادی در مورد استفاده از نانو تکنولوژی، به عنوان فرآیندی موثر در تصفیه و حذف آلاینده‌ها از محیط زیست وجود دارد. یکی از فناوری‌های نانو که اخیراً مقبولیت زیادی پیدا کرده است، استفاده از ذرات در مقیاس نانو برای تصفیه و حذف آلاینده‌هاست. به عنوان مثال، ذرات نانو به دلیل داشتن اندازه کوچک، سطح مقطع زیاد، شکل کریستالی و نظم شبکه‌ای منحصر به فرد و در نتیجه، واکنش‌پذیری بسیار زیاد می‌توانند برای تصفیه و تبدیل

دقیقه بود که به صورت جداگانه در دو شرایط هوایی (حضور گاز اکسیژن) و بی‌هوایی (حضور گاز نیتروژن) به میزان 2 L/min در مقدار اولیه نانوذرات ایتیم به دست آمده برابر با 1 g/L از مقاله قبلی ما انجام شد (۱۵). برای آغاز آزمایش‌های فتوکاتالیستی، ابتدا محلول حاوی نانوذرات کروم شش ظرفیتی، در تاریکی بعد از ۳۰ دقیقه به تعادل رسید. بعد از به تعادل رسیدن، لامپ UV روشن و محلول به طور مداوم توسط همزن مغناطیسی (H1-190 M, Singapore) هم زده شد. با توجه به دوز بهینه نانوذرات برابر با 1 g/L از مقاله پیشین ما، آزمایش‌ها با ثابت نگه داشتن سه متغیر و تغییر دادن یک متغیر انجام گردید. برای اجتناب از نور خورشید، همه نمونه‌ها با فویل آلومینیوم پوشیده شد. جهت حذف نانوذرات، نمونه با دور 4000 rpm به ترتیب، به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شد (Sigma-301, Japan) و غلظت باقیمانده کروم شش ظرفیتی به روش ۵.۱ دی فنیل کربازاید، توسط دستگاه اسپکتروفتومتر (Shimadzo-1700, Japan) و در طول موج 540 nm ، مطابق کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب (۱۸) تعیین گردید.



شکل ۱. شماتیک راکتور مورد استفاده در مطالعه حاضر

۱. راکتور مخصوص انجام واکنش شیمیایی-۲. همزن-۳. راکتور کوآرتز مخصوص لامپ UV-۴. لامپ UV-۵. راکتور مخصوص خنک کردن-۶. آب خنک کننده ورودی-۷. آب خنک کننده خروجی-۸. محل نمونه برداری-۹. کپسول گاز نیتروژن و اکسیژن-۱۰. خروجی گاز نیتروژن و اکسیژن-۱۱. پریز برق و ترانس مربوطه

انجام این فرآیند، مانند تغییرات غلظت ورودی کروم شش ظرفیتی، تغییرات pH و زمان مواجهه مطالعه شد. هم‌چنین، نتایج حاصل آزمایشات با سینتیک درجه صفر، یک و دو، مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

این تحقیق، یک مطالعه تجربی و بنیادی-کاربردی بود. به طور کلی، مراحل تحقیق شامل تهیه مواد و وسایل مورد نیاز، ساخت محلول استوک کروم شش ظرفیتی، طراحی و ساخت راکتور، آزمایشات فتوکاتالیستی، تجزیه و تحلیل داده‌ها بود که به صورت جداگانه در زیر شرح داده شده است.

تهیه مواد شیمیایی مورد نیاز: همه مواد شیمیایی مورد نیاز، از شرکت مرک آلمان تهیه شد. نانوذرات ZnO با ابعاد 20 nm نانومتر، سطح ویژه $90\text{ m}^2/\text{g}$ و چگالی ظاهری 0.65 g/m^3 از شرکت نانو پارس لیما تهیه گردید. لامپ UV فشار متوسط 125 W با طول موج 254 nm نانومتر نیز، از شرکت شکوفان توسعه (ShokooffanToseh Iran) تهیه شد.

تهیه محلول استوک کروم شش ظرفیتی: محلول مادر کروم شش ظرفیتی (1000 mg/l) با استفاده از حل کردن دی‌کرومات پتاسیم ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)، در آب بدون یون تهیه شد. برای جلوگیری از تغییرات غلظت، محلول مادر در یخچال نگهداری شد. جهت تنظیم pH نیز از اسید کلریدریک و سود یک نرمال استفاده گردید (۱۸).

طراحی و ساخت راکتور: راکتور مورد استفاده در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، راکتور مورد مطالعه، از دو قسمت تشکیل شده است. قسمت بیرونی راکتور، حاوی محلولی به حجم ۲ لیتر و قسمت درونی، برای محفظه نصب لامپ UV است. قسمت بیرونی، با یک راکتور بزرگ‌تر به حجم ۱۰ لیتر با آب، برای نگهداری محلول در دمای 25°C پوشیده شده است. همه آزمایش‌های فتوکاتالیستی در راکتور به حجم 1000 ml انجام شد. در طول آزمایش‌های، محلول به‌طور مداوم هم زده شد.

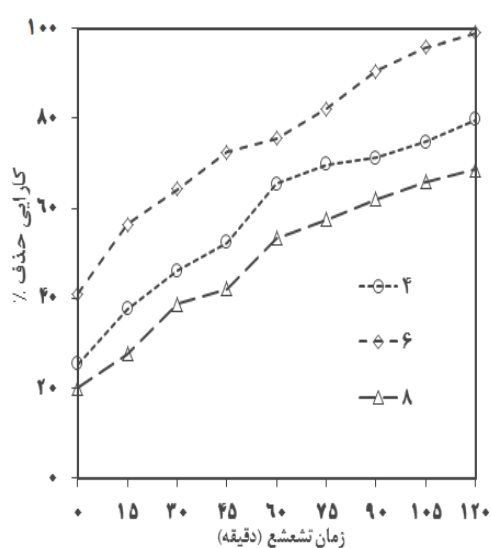
آزمایشات فتوکاتالیستی: عوامل مورد بررسی در این پژوهش، شامل غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ($40, 50\text{ mg/l}$)، pH اولیه ($4, 6, 8$) و زمان واکنش ۱۵ تا 120

نتایج

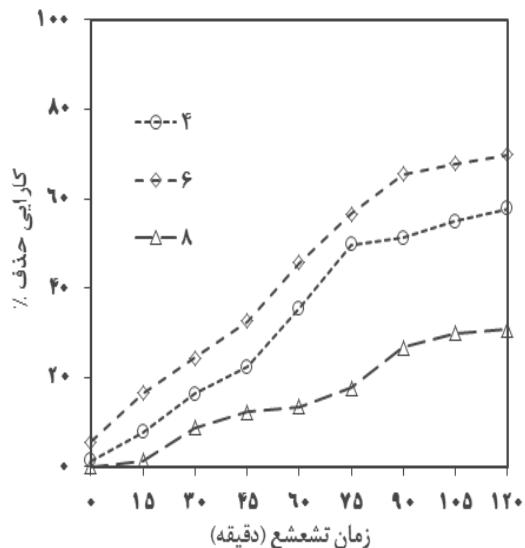
و سپس کاهش می‌یابد. به طوری که pH از ۴ به ۶ و سپس به ۸ افزایش می‌یابد. کارایی حذف کروم شش ظرفیتی به ترتیب، از ۵۷/۶۵٪ به ۶۹/۷۲٪ افزایش و سپس به ۳۰/۶۳٪ در شرایط هوازی کاهش یافت، هم‌چنین کارایی حذف در شرایط بی‌هوازی به ترتیب، از ۷۹/۵٪ به ۹۸/۹۸٪ افزایش و سپس به ۶۸/۶۷٪ کاهش یافت. اما کارایی حذف در حضور گاز اکسیژن، کمتر از گاز نیتروژن بود.

تاثیر pH بر روی کارایی حذف کروم شش ظرفیتی: تاثیر pH

بر روی کارایی حذف کروم شش ظرفیتی با تغییر در pH اولیه ۴، ۶ و ۸ در غلظت ثابت کروم شش ظرفیتی ۱۰ mg/L و دوز کاتالیست ۱ g/L در زمان‌های مختلف بررسی شد. در شکل ۲، نتایج حاصل از تاثیر pH بر روی کارایی حذف در شرایط هوازی (الف) و شرایط بی‌هوازی (ب) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش pH، کارایی حذف ابتدا افزایش

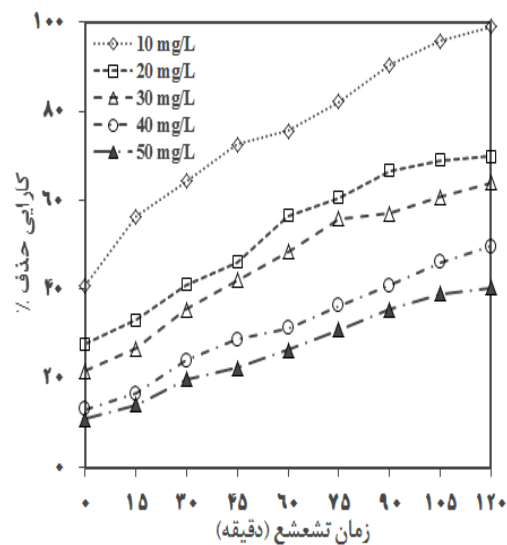


(ب)

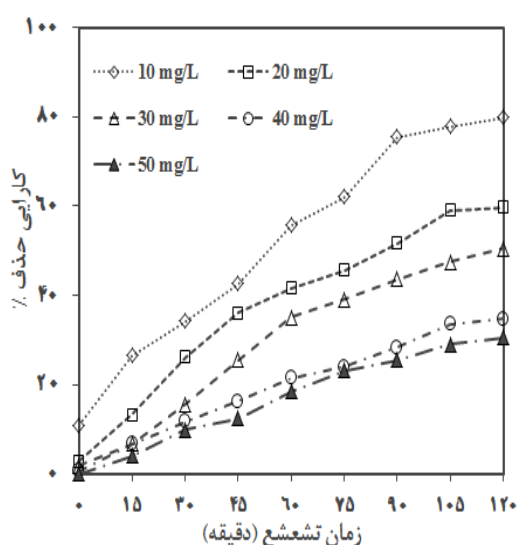


(الف)

شکل ۲. تاثیر pH بر روی کارایی حذف الف: شرایط هوازی ب: شرایط بی‌هوازی (غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ۱۰ mg/L، دوز کاتالیست ۱g/l)



(ب)



(الف)

شکل ۳ تاثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی بر روی کارایی حذف الف: شرایط هوازی ب: شرایط بی‌هوازی (pH=۶، دوز کاتالیست ۱g/l)

دو بررسی گردید. فرم خطی این معادلات به ترتیب، به صورت زیر نوشته می‌شوند.

$$\text{Cr(VI)}_0 - \text{Cr(VI)}_t = k_0 t \quad (1)$$

$$\ln(\text{Cr(VI)}_0 / \text{Cr(VI)}_t) = k_1 t \quad (2)$$

$$1/\text{Cr(VI)}_0 - 1/\text{Cr(VI)}_t = k_2 t \quad (3)$$

Cr(VI)_0 = غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی (mg/L)

Cr(VI)_t = غلظت کروم شش ظرفیتی در زمان t (mg/L)

$K_{0,1,2}$ = ثابت سینتیک درجه صفر، یک و دو (1/min)

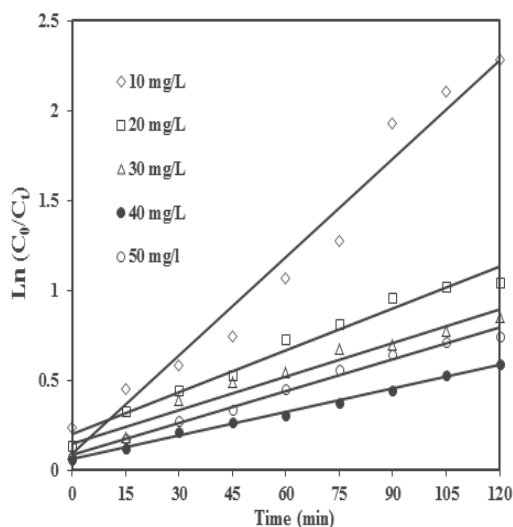
t = زمان مواجهه (min)

به علت این‌که غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی، در این مطالعه پایین بود، سینتیک واکنش در این سیستم، با معادله شبه درجه یک Langmuir-Hinshelwood توصیف شد. به طور کلی، نتایج حاصل از داده سینتیکی در شکل ۴ الف و ب و جدول‌های ۱ و ۲، به ترتیب، برای شرایط هوازی و بی‌هوازی نشان‌دهنده شده‌است.

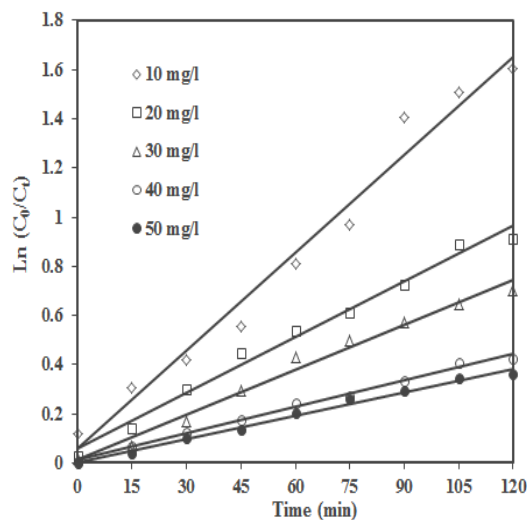
تاثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی بر روی کارایی حذف:

تاثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی بر روی کارایی حذف کروم شش ظرفیتی، با تغییر در غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ mg/l) در pH=۶ و دوز کاتالیست ۱ g/L در زمان‌های مختلف بررسی شد. در شکل ۳، نتایج حاصل از تاثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی در شرایط هوازی (الف) و شرایط بی‌هوازی (ب) بر روی کارایی حذف نشان داده شده‌است. همان‌طوری که مشاهده می‌گردد، با افزایش غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی، کارایی فرآیند در هر دو حالت کاهش یافت؛ به طوری‌که وقتی غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی از ۱۰ mg/L به ۵۰ mg/L افزایش یافت، کارایی حذف در شرایط هوازی از ۷۹/۳۴٪ به ۳۰/۵۶٪، و در شرایط بی‌هوازی از ۹۸/۹۸٪ به ۴۰/۴۶٪ کاهش یافت. اما کارایی حذف در حضور گاز اکسیژن کمتر از گاز نیتروژن بود.

مطالعه سینتیکی: به طور کلی، داده‌های حاصل از یافته‌ها، از لحاظ سینتیک واکنش با معادلات سینتیکی درجه صفر، یک و



(ب)



(الف)

شکل ۴. سینتیک حذف کروم شش ظرفیتی الف (شرایط هوازی) ب (شرایط بی‌هوازی) (pH=۶، دوز کاتالیست ۱g/l)

جدول ۱. داده‌های سینتیکی حذف کروم شش ظرفیتی، با استفاده از UV/ZnO در شرایط هوازی

Cr(VI) (mg/L)	Zero-order		First-order		Second-order	
	k_0 (mol L ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	k_1 (min ⁻¹)	R ²	k_2 (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
۱۰	۰/۰۴۴۲	۰/۶۷۳۷	۰/۰۱۳۲	۰/۹۷۷۵	۰/۰۴۵	۰/۶۳۵۳
۲۰	۰/۰۵۱۹	۰/۶۹۷۷	۰/۰۰۷۵	۰/۹۸۷۱	۰/۰۰۵	۰/۹۱۳۷
۳۰	۰/۰۹۷۹	۰/۷۳۷۶	۰/۰۰۶۱	۰/۹۸۵۲	۰/۰۰۳۴	۰/۹۷۴۴
۴۰	۰/۰۱۸۵	۰/۹۵۶۹	۰/۰۰۳۶	۰/۹۹۴۳	۰/۰۰۰۸	۰/۹۳۳۹
۵۰	۰/۰۹۵۸	۰/۸۳۴۹	۰/۰۰۳۲	۰/۹۹۰۳	۰/۰۰۰۲	۰/۸۷۴۹

جدول ۲. داده‌های سینتیکی حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از UV/ZnO در شرایط بی‌هوایی

Cr(VI) (mg/L)	Zero-order		First-order		Second-order	
	k_0 (mol L ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	k_1 (min ⁻¹)	R ²	k_2 (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
۱۰	۰/۰۷۳۷	۰/۸۷۲۰	۰/۹۷۵۶	۰/۰۰۲۷	۰/۰۰۲۳	۰/۹۳۴۹
۲۰	۰/۰۳۶۴	۰/۷۳۵۴	۰/۹۶۶۷	۰/۰۱۸۲	۰/۰۳۹	۰/۹۲۷۳
۳۰	۰/۱۵۹۴	۰/۸۲۷	۰/۹۶۲۵	۰/۰۰۶۳	۰/۰۴۰۵	۰/۹۸۷۳
۴۰	۰/۰۳۷۴	۰/۷۳۸۴	۰/۹۹۵۱	۰/۰۰۴۴	۰/۰۰۴۷	۰/۷۳۴۸
۵۰	۰/۴۷۴	۰/۶۵۷۸	۰/۹۸۸۸	۰/۰۰۵۹	۰/۰۳۷۴	۰/۶۳۷۹

بحث و نتیجه‌گیری

چشم‌گیری نسبت به شرایط هوایی افزایش یافت. به علت این‌که پتانسیل تجزیه ZnO نسبت به H₂O₂ کمتر است، الکترون‌ها از ZnO به حفره‌های تولید شده فوتونی منتقل و در اثر خوردگی نوری ZnO طبق معادله ۴ اکسیده می‌شود (۹). هم‌چنین، ZnO در شرایط اسیدی و بازی، به ترتیب، بر طبق معادله ۵ و ۶ محلول است. همان‌طور که در معادلات ۵ و ۶ مشاهده می‌شود، علت اصلی احیا، خوردگی فتوشیمیایی ZnO در pH اسیدی و قلیایی است. هم‌چنین، تشکیل Zn(OH)₂ بدون بار بر طبق معادله ۷ نیز می‌تواند علت اصلی این پدیده باشد (۱۵).

بررسی تاثیر تغییرات هم‌زمان زمان تماس و pH بر کارایی حذف کروم (VI): در این مرحله از آزمایش‌ها، غلظت نانوذرات اکسید روی (۱ گرم در لیتر) و غلظت کروم (VI) (۱۰ میلی‌گرم در لیتر) ثابت در نظر گرفته شد و تاثیر تغییر هم‌زمان زمان تماس و pH بر کارایی حذف بررسی شد. این نتایج در شکل‌های ۲ الف و ب، به ترتیب، برای شرایط هوایی و بی‌هوایی آورده شده‌است. بر اساس این نتایج، با افزایش زمان تماس در همه مقادیر pH (۶، ۷، ۸)، کارایی حذف کروم (VI) افزایش یافت. هم‌چنین، در همه شرایط با افزایش pH، کارایی حذف ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت. هم‌چنین مشاهده شد که در حضور گاز نیتروژن، کارایی حذف به طور



با تغییرات pH بر طبق واکنش‌های ۱۰-۸ انجام می‌شود (۲۱)-

به‌طور کلی، حذف کروم شش ظرفیتی در فرآیند مورد مطالعه (۱۹).

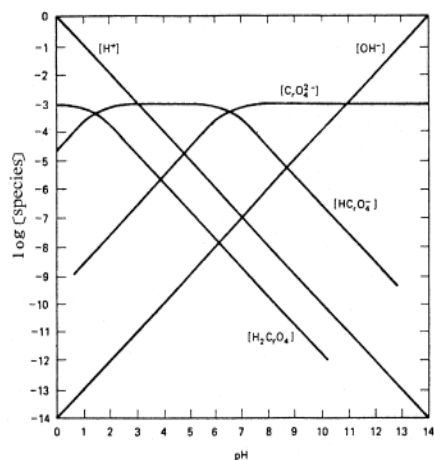


بر اساس تغییرات pH در شکل ۵ نشان داده شده‌است (۲۲، ۱۴، ۵، ۲۳).

به‌طور کلی، توزیع گونه‌ای کروم شش ظرفیتی در محلول آبی

بین آن‌ها جلوگیری می‌کند. بنابراین، کارایی فرآیند کاهش می‌یابد (۵، ۱۴، ۱۹، ۲۰ و ۲۵). به طوری که نتایج به دست آمده با نتیجه تحقیق پیشین ما - حذف کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی با استفاده از دی اکسید تیتانیوم - مطابقت دارد (۱۵). همان‌طور که در شکل ۴ الف و ب نشان داده شده است، به علت این‌که غلظت اولیه کروم (VI) در این مطالعه پایین بود، سینتیک واکنش با معادله درجه یک Langmuir-Hinshelwood توصیف شد. همان‌طور که در جدول‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است، در شرایط ثابت $\text{pH}=6$ غلظت نانو ذرات اکسید روی 1 g/L ، با افزایش غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی از 10 به 50 میلی‌گرم در لیتر ضریب سینتیکی (k_1) و نیز، ضریب رگرسیون (R^2) در همه شرایط کاهش یافت. به طور مثال، مقدار ضریب سینتیکی (k_1) و نیز، ضریب رگرسیون (R^2) برای غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی برابر با 10 میلی‌گرم در لیتر $0.0132/0.9775$ و $0.027/0.9756$ به ترتیب، در شرایط هوازی و بی‌هوازی است.

بررسی تأثیر شرایط هوازی (حضور گاز اکسیژن) و بی‌هوازی (حضور گاز نیتروژن) بر کارایی حذف کروم (VI) توسط نانو ذرات اکسید روی: همان‌طور که در قسمت نتایج آورده شده است، مقدار گاز اکسیژن و نیتروژن برابر با 2 لیتر در دقیقه با استفاده از کپسول گاز اکسیژن و نیتروژن متصل به مانومتر وارد راکتور گردید و این مقدار گاز از یک طرف وارد و از طرف دیگر خارج شد؛ به طوری‌که این میزان، در کل آزمایشات ثابت باقی ماند. به طور کلی، در شرایط ثابت کارایی حذف در شرایط بی‌هوازی، بیشتر از هوازی بود. البته، در هر دو حالت، تفسیر همه متغیرها یکسان بود و فقط کارایی حذف فرق کرد (به‌طور مثال، با افزایش pH ، کارایی حذف در دو شرایط، ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت). علت اصلی کاهش کارایی حذف در حضور گاز اکسیژن آن است که بر طبق معادلات $20-11$ رادیکال آزاد بیشتری در واکنش O_2 با ZnO تولید شده است و در حضور اکسیژن، اکسید روی تمایل به واکنش بیشتر با اکسیژن داشته، در نتیجه، باعث کاهش واکنش کروم شش ظرفیتی با اکسید روی شده است و در نهایت، کارایی حذف کاهش یافت. اما



شکل ۵. توزیع گونه‌های کروم شش ظرفیتی در محلول آبی بر اساس pH

طی مطالعه‌ای که گوردون و شنگ در سال 2008 بر روی حذف کروم (VI) با استفاده از اشعه نور مرئی در حضور نانوذرات اکسید روی سنتز شده انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که در شرایط ثابت (غلظت کروم (VI) برابر با 20 میلی‌گرم در لیتر و غلظت نانوذرات اکسید روی برابر با 1 گرم در لیتر) بیشترین کارایی حذف در pH برابر با 7 مشاهده گردید (۲۴). همچنین، نتایج به دست آمده، با مطالعه پیشین ما - حذف کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی با استفاده از نانوذرات اکسید روی سنتز شده - مطابقت دارد (۱۵).

بررسی تأثیر غلظت اولیه کروم (VI) بر کارایی حذف آن توسط نانو ذرات اکسید روی: نتایج تأثیر تغییرات غلظت اولیه کروم (VI) در آزمایش‌های حذف این ماده توسط نانو ذرات اکسید روی در شکل ۳ الف و ب به ترتیب در شرایط هوازی و بی‌هوازی نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، کارایی حذف با افزایش غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی کاهش یافت و در حضور گاز نیتروژن، کارایی حذف به طور چشم‌گیری نسبت به گاز اکسیژن افزایش یافت. دلیل این امر، آن است که با افزایش غلظت اولیه کروم (VI)، مولکول‌های کروم (VI) بیشتری روی سطح نانو ذرات اکسید روی احیا و اکسید می‌شود. مقدار زیاد احیا و اکسید کروم (VI) از واکنش مولکول‌های کروم (VI) با حفره‌های فوتونی تولید شده و رادیکال هیدروکسیل به علت عدم تماس مستقیم

ختی است. به طور کلی، نتایج حاصل از این تحقیق، به صورت زیر است.

- حذف کروم شش ظرفیتی با کاهش و افزایش pH نسبت به pH ختی، به علت کمتر بودن پتانسیل تجزیه ZnO نسبت به H_2O_2 کاهش یافت.

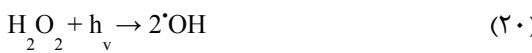
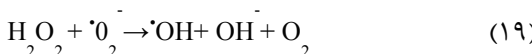
- حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی با افزایش غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی، به علت احیای بیشتر مولکول‌های کروم شش ظرفیتی روی سطح نانوذرات ZnO کاهش یافت و به علت پایین بودن غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی در مطالعه سینتیک فرآیند از سینتیک درجه یک پیروی می‌کند.

- در مجموع، نتایج حاصل از انجام آزمایش‌های مشخص ساخت که می‌توان از فرآیند UV/ZnO، به عنوان یک روش موثر در جهت حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی، استفاده کرد. همچنین، در مجموع، نتایج حاصل از انجام آزمایش‌ها مشخص ساخت که در شرایط ثابت، کارایی حذف در شرایط بی‌هوازی، بیشتر از هوازی بود و میزان اکسیژن محلول از احیای کروم شش به سه ظرفیتی، به طور چشم‌گیری جلوگیری می‌کند.

تشکر و قدردانی: از معاونت محترم تحقیقات و فن‌آوری دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی همدان و نیز معاونت محترم تحقیقات و فن‌آوری دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی گیلان به خاطر حمایت مالی از این تحقیق و فراهم نمودن امکانات لازم تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

نویسندگان اعلام می‌دارند که هیچ‌گونه تضاد منافی ندارند.

در شرایط بی‌هوازی در حضور گاز نیتروژن، عکس این عمل رخ خواهد داد (۲۶ و ۲۷).



به طوری که نتایج حاصل با مطالعه لین و همکاران بر روی احیای کروم شش ظرفیتی با استفاده از دی‌اکسید تیتانیوم در حضور گاز نیتروژن و اکسیژن، مطابقت دارد (۲۷). همچنین، نتایج حاصله با مطالعه یانگ و همکاران بر روی حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از دی‌اکسید تیتانیوم در حضور گاز نیتروژن و اکسیژن، مطابقت دارد (۲۶).

گزارش‌های زیادی در مورد استفاده از نانوتکنولوژی، به عنوان فرآیندی مؤثر در تصفیه و حذف آلاینده‌ها از محیط زیست، وجود دارد. یکی از فناوری‌های نانو که اخیراً مقبولیت زیادی پیدا کرده است، استفاده از ذرات در مقیاس نانو برای تصفیه و حذف آلاینده‌هاست. از جمله این آلاینده‌ها، می‌توان به فلزات سنگین، حشره‌کش‌ها، علف‌کش‌ها، رنگ‌ها، هیدروکربن‌های کلرینه اشاره نمود. نتایج نشان می‌دهد که کروم شش ظرفیتی در محدوده کمی از pH توسط نانوذرات اکسید روی حذف می‌گردد؛ به طوری که pH موثر برای حذف این فلز، pH

منابع

1. Namasivayam C, Ranganathan K. Removal of Cd(II) From Wastewater by Adsorption on waste Fe(III) Cr(III) Hydroxide. *Water Research* 1995; 29: 1737-1744
2. Raji C, Anirudhan TS. Batch Cr(VI) Removal by Polyacrylamide-grafted Sawdust: Kinetics and Thermodynamics. *Water Research* 1998; 32: 3772-3780.
3. Rengaraj S, Yeon K-H, Moon S-H. Removal of Chromium from Water and Wastewater by ion Exchange Resins. *J HAZARD MATER* 2001; 87: 273-287.
4. Babel S, Kurniawan TA. Cr(VI) Removal from Synthetic Wastewater Using Coconut Shell Charcoal and Commercial Activated Carbon Modified with Oxidizing Agents and/or Chitosan. *Chemosphere* 2004; 54: 951-967.
5. Shirzad Siboni M, Samadi M-T, Yang J-K, Lee S-M. Photocatalytic Removal of Cr(VI) and Ni(II) by UV/TiO₂: Kinetic Study. *Desalination and Water Treatment* 2011; 40: 77-83.

6. Kobya M. Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions by Adsorption onto Hazelnut Shell Activated Carbon: Kinetic and Equilibrium Studies. *Bioresource Technology* 2004; 91: 317-321.
7. Namasivayam C, Yamuna RT. Adsorption of Chromium (VI) by a low-cost Adsorbent: Biogas Residual Slurry. *Chemosphere* 1995; 30: 561-578.
8. Selvi K, Pattabhi S, Kadirvelu K. Removal of Cr(VI) From Aqueous Solution by Adsorption onto Activated Carbon. *Bioresource Technology* 2001; 80: 87-89.
9. A. Akyol, Yatmaz HC and Bayramo M. Photocatalytic Decolourization of Remazol Red RR in Aqueous ZnO Suspensions. *Appl Catal B* 2004; 54: 19-24.
10. Akyol A, Yatmaz, Bayramo M. Photocatalytic decolourization of Remazol Red RR in Aqueous ZnO Suspensions. *Appl Catal B* 2004; 54: 19-24.
11. Cimino G, Passerini A, Toscano G. Removal of Toxic Cations and Cr(VI) from Aqueous Solution by Hazelnut shell. *Water Research* 2000; 34: 2955-2962.
12. Dai Y, Zhang Y, Li QK, Nan CW. Synthesis and Optical Properties of Tetrapod-like Zinc Oxide Nanorods. *Chem Phys Lett* 2002; 385: 83-86.
13. Kajitvichyanukul P, Changul AC. Photocatalytic Removal Of Tri- And Hexa-Valent Chromium Ions From Chrome-Electroplating Wastewater. *AJSTD* 2005; 22: 355-362.
14. Papadam T, Xekoukoulotakis NP, Poullos I, Mantzavinos D. Photocatalytic Transformation of Acid Orange 20 and Cr(VI) in Aqueous TiO₂ Suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2007; 186: 308-315.
15. Shirzad Siboni M, Samadi MT, Yang JK and Lee SM. Photocatalytic Reduction of Cr(VI) and Ni(II) in Aqueous Solution by Synthesized Nanoparticle ZnO Under Ultraviolet light Irradiation: a Kinetic Study. *Environmental Technology* 2011; 32: 1573-1579.
16. Yang CC, Chan SW. Photocatalytic Reduction of Chromium(VI) in Aqueous Solution Using dye-Sensitized Nanoscale ZnO Under Visible Light Irradiation. *J Nanopart Res* 2008; 11: 221-230.
17. Dadong S, Xiangke W, Qiaohui F. Photocatalytic Reduction of Cr(VI) to Cr(III) in Solution Containing ZnO or ZSM-5 Zeolite Using Oxalate as Model Compound in Environment. *Microporous Mesoporous Mater* 2009; 117: 243-248.
18. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21 Edition. Washington: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation; 2005. Available from: http://www.mwa.co.th/download/file_upload/SMWW_1000-3000.pdf
19. Liu SX. Removal of Copper (VI) from Aqueous Solution by Ag/TiO₂; Photocatalysis. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*; 74: 706-714.
20. Liu Z, Wang G, Zhao X. Removal of Cr (VI) from Aqueous Solution Using Ultrafine Coal Fly Ash. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed* 2010; 25: 323-327.
21. Sun B, Reddy EP, Smirniotis PG. Visible Light Cr(VI) Reduction and Organic Chemical Oxidation by TiO₂ Photocatalysis. *Environmental Science & Technology* 2005; 39: 6251-6259.
22. Ku Y, Jung I-L. Photocatalytic Reduction of Cr(VI) in Aqueous Solutions by UV Irradiation with the Presence of Titanium Dioxide. *Water Research* 2001; 35: 135-142.
23. Shirzad Siboni M, Samarghandi MR, Azizian S, Kim WG, Lee SM. The Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions Using Modified Holly Sawdust: Equilibrium and Kinetic Studies. *Environmental Engineering Research* 2011; 16: 1-6.
24. Gordon C, Yang C, Chan CW. Photocatalytic Reduction of Chromium(VI) in Aqueous Solution Using Dye-sensitized Nanoscale ZnO Under Visible Light Irradiation. *Journal of Nanoparticle Research* 2008; 10: 221-230.
25. Shirzad Siboni M, Samarghandi M, Yang J-K, Lee S-M. Photocatalytic Removal of Reactive Black-5 Dye from Aqueous Solution by UV Irradiation in Aqueous TiO₂: Equilibrium and Kinetics Study. *J Adv Oxid Technol* 2011; 14: 267-278.
26. Yang JK, Lee SM, Farrokhi M, Giahi O, Shirzad Siboni M. Photocatalytic Removal of Cr(VI) with Illuminated TiO₂. *Desalination and Water Treatment* 2012; 46: 375-380.
27. Wen-Yuan Lin, Wei C, Krishnan Rajeshwar. Photocatalytic Reduction and Immobilization of Hexavalent Chromium at Titanium Dioxide in Aqueous Basic Media. *J Electrochem Soc* 1993; 140: 2477-2482.

Photocatalytic Removal of Hexavalent Chromium from Aquatic Solution by Using of Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticle in Aerobic and Anaerobic Condition: Kinetic Study

Samarghandi M.R.(PhD)¹- Farrokhi M.(PhD)²- *Shirzad-Siboni M.(PhD Candidate)^{3,4}

*Corresponding Address: Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran

Email: mshirzadsiboni@yahoo.com

Received: 30 Sep/2013 Accepted : 10 Feb/2014

Abstract

Introduction: Industrial wastewater containing heavy metals, is one of the important sources of environmental pollution. As a heavy metal, hexavalent chromium exists in electroplating wastewater and is harmful for human health and environment

Objective: The research was carried out to investigate the photocatalytic removal of hexavalent chromium from aquatic solution using zinc Oxide (ZnO)nanoparticle in aerobic and anaerobic conditions in batch system.

Materials and Methods: At first, a reactor was designed and made. Effects of solution pH, contact time and initial Cr(VI) concentration on the purging of oxygen and nitrogen gas were investigated, with ZnO dosage equal to 1g/L. Cr(VI) residual concentration was analyzed by the 1,5-diphenylcar-bazide method using a spectrophotometer (Shimadzu UV-160A), at a wavelength of 540 nm.

Results: The results showed that removal efficiency of chromium in constant condition was decreased from 57.65% to 30.63% and 79.5% to 68.67% by increasing of pH from 4 to 8 in aerobic and anaerobic conditions, respectively. Also, by increasing of initial chromium concentration from 10 to 50 mg/L, removal efficiency was decreased from 79.34% to 30.56% in aerobic condition and 98.98% to 40.46% in anaerobic condition. Removal efficiency in the presence of nitrogen gas was more than that of oxygen gas. The reduction pattern was better described by the first-order kinetic model.

Conclusion: Overall, the results of this study show that the studied methodology in this research can be used as an effective method in the removal of hexavalent chromium from aquatic solution. Finally, dissolved oxygen shows a greater inhibition effect on the reduction of Cr(VI) than the nitrogen gas which exhibits a noticeable reduction.

Conflict of interest: non declared

Key word: Chromium Hexavalent/ Water Purification/Zinc Oxide

Journal of Guilan University of Medical Sciences, Supplement 1, 2014, Pages: 1-10

Please cite this article as: Samarghandi MR, Farrokhi M, Shirzad-Siboni M. Photocatalytic Removal of Hexavalent Chromium from Aquatic Solution by Using of Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticle in Aerobic and Anaerobic Condition: Kinetic Study. J of Guilan University of Med Sci 2014; 22(Supplement 1):1-10

1. Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.

2. Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

3. Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran

4. Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.