

## حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی از محلول‌های آبی با استفاده از اشعه UV در حضور نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم

مهدی شیرزاد سبینی<sup>۱</sup>، محمدتقی صمدی<sup>۲</sup>، علیرضا رحمانی<sup>۳</sup>، علیرضا ختایی<sup>۴</sup>، مریم بردبار<sup>۵</sup>، محمدرضا سمرقندی<sup>۲</sup>  
نویسنده مسئول: همدان، خیابان مهدیه، دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط [mehdi\\_dshirzad@yahoo.com](mailto:mehdi_dshirzad@yahoo.com)

پذیرش: ۸۹/۰۸/۰۴

دریافت: ۸۹/۰۵/۱۹

### چکیده

**زمینه و هدف:** یکی از عمده‌ترین آلاینده‌های محیط زیست موجود در پساب صنایع مختلف از جمله آبکاری، کروم شش و نیکل دو ظرفیتی است که برای انسان و محیط زیست بسیار سمی است. لذا هدف از این تحقیق بررسی کارایی حذف فتوکاتالیستی کروم شش و نیکل دو ظرفیتی از محیط‌های آبی با استفاده از فرایند  $UV/TiO_2$  در سیستم ناپیوسته است.

**روش بررسی:** ابتدا طراحی و ساخت راکتور صورت گرفت و بعد از آن با تغییر دادن مقدار نانوذرات  $TiO_2$  و ثابت نگه داشتن بقیه عوامل موثر، مقدار بهینه  $TiO_2$  که برابر  $1\text{ gr/L}$  بود به دست آمد. سپس با ثابت نگه داشتن مقدار نانوذرات  $TiO_2$  تاثیر  $pH$ ، غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی و زمان واکنش بررسی گردید.

**یافته‌ها:** نتایج مشخص ساخت که با افزایش زمان واکنش و مقدار  $TiO_2$  کارایی حذف در مورد هر دو یون افزایش می‌یابد. هم‌چنین مشخص گردید که کارایی حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی با افزایش  $pH$  و غلظت اولیه کروم کاهش می‌یابد، اما کارایی حذف فتوکاتالیستی نیکل دو ظرفیتی با افزایش غلظت اولیه نیکل دو ظرفیتی و  $pH$  به ترتیب کاهش و افزایش می‌یابد.

**نتیجه‌گیری:** به طور کلی نتایج نشان داد که می‌توان از فرایند  $UV/TiO_2$  به عنوان یک روش موثر در حذف کروم شش و نیکل دو ظرفیتی از محیط‌های آبی استفاده کرد.

**واژگان کلیدی:** نانوذرات  $TiO_2$ ، کروم شش ظرفیتی، نیکل دو ظرفیتی، احیای فتوکاتالیزی، محلول‌های آبی

۱- کارشناس ارشد بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان

۲- دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان

۳- دکترای بهداشت محیط، دانشیار مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی همدان

۴- دکترای شیمی، استادیار دانشکده شیمی دانشگاه تبریز

۵- دکترای شیمی، استادیار دانشکده شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد قم

## مقدمه

یکی از عمده ترین آلاینده های محیط زیست وجود فلزات سنگین در پساب های صنعتی است که از نظر شدت آلاینده گی در گروه آلاینده های درجه اول سمی قرار دارند. ترکیبات سمی درجه اول، موادی هستند که دارای خطرات زیست محیطی بوده و برای سلامت انسان زیان آورند (۱). اغلب فلزات سنگین در واکنش های بیولوژیکی سلول های موجودات زنده دخالت و فعالیت های متابولیکی آنها را مختل می نمایند (۲). کروم از جمله فلزات سنگین است که در پساب های صنعتی از قبیل پردازش فلزات، صنایع آبکاری، نساجی، چرم سازی و کود سازی یافت می شود (۳). کروم موجود در پساب های صنعتی و هم چنین در طبیعت در دو حالت کروم شش ظرفیتی و کروم سه ظرفیتی یافت می شود. کروم شش ظرفیتی در مقایسه با کروم سه ظرفیتی بسیار سمی، سرطان زا و جهش زا است (۴). تجمع کروم در بافت های حیوانی و گیاهی می تواند سبب بروز مخاطرات جدی نظیر ایجاد اختلال در کار کبد، کلیه و ریه می شود (۵). سازمان بهداشت جهانی (WHO) سرطان زا بودن کروم شش ظرفیتی در انسان را تایید کرده است (۶). حداکثر مجاز توصیه شده برای کروم در آب آشامیدنی توسط سازمان بهداشت جهانی، ۰/۰۱ میلی گرم در لیتر می باشد (۷). نیکل یکی از فلزات صنعتی مهم است که در فرایندها و تولیدات مختلف استفاده می شود. نیکل از طریق پساب تولیدی از صنایع الکترونیک، سکه زنی، جواهر سازی، رنگ سازی، ساخت استیل های ضد زنگ و غیره به محیط زیست، آب های سطحی و زیرزمینی وارد می شود. میزان حداکثر مجاز برای نیکل در آب آشامیدنی ۰/۰۲ میلی گرم در لیتر می باشد (۱). نیکل در طبیعت به دو شکل اکسید و هیدروکسید دو و سه ظرفیتی یافت می شود که فرم دو ظرفیتی آن در محیط حرکت می کند و بسیار سمی، سرطان زا و جهش زا است. تجمع نیکل در بافت های حیوانی و گیاهی سبب بروز مخاطرات جدی می گردد. عوارض و نشانه های نیکل شامل سردرد، تهوع، استفراغ، درد قفسه سینه، سرفه های

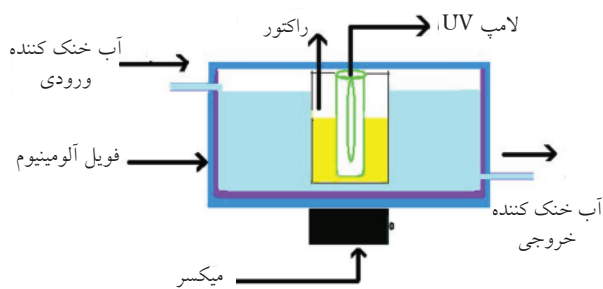
خشک و کوتاه، تحریک پوست، آسیب به سیستم های عصبی، کلیه، معده و پروستات است (۸). تا کنون روش های مختلفی از جمله فرایند جذب سطحی (۳)، اسمز معکوس (۹)، الکترودیالیز (۱۰)، تبادل یون (۱۱) و سایر روش ها برای حذف فلزات سنگین مورد بررسی قرار گرفته است. این گونه فرایندها به دلیل عدم حذف کامل کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی و هم چنین هزینه نسبتا بالا دارای محدودیت های خاص خود می باشد. امروزه فرایندهای اکسایش پیشرفته به دلیل کارایی بسیار بالا و هم چنین عدم ایجاد آلودگی های ثانویه بسیار مورد توجه قرار گرفته و برای حذف انواع مختلفی از آلایندها از قبیل مواد آلی و فلزات سنگین مورد استفاده قرار می گیرند. Andronic و همکاران در سال ۲۰۰۷ از فرایند اکسایش پیشرفته با استفاده از دی اکسید تیتانیوم در حضور نور UV برای تصفیه پساب های رنگی استفاده کرده اند (۱۲). هم چنین Ismail و همکاران در سال ۲۰۰۴ از فرایند اکسایش پیشرفته دی اکسید تیتانیوم در حضور نور UV برای حذف سیانید استفاده کرده اند (۱۳). در فرایند اکسایش پیشرفته با استفاده از تولید رادیکال هیدروکسیل ( $OH^0$ ) ترکیباتی که به وسیله اکسیدکننده های متداول از قبیل ازن و کلر اکسید نمی شوند از بین می برد. رادیکال هیدروکسیل در محیط های آبی با استفاده از  $H_2O_2$ ،  $UV/H_2O_2$ ،  $UV/TiO_2$ ،  $UV/ZnO$  و سایر روش ها تولید می شود (۱۴). از بین این روش ها احیای فتوکاتالیستی با استفاده از فرایند  $UV/TiO_2$  می تواند به طور هم زمان ترکیبات آلی و فلزات سنگین را احیا و ترکیبات غیر قابل تجزیه بیولوژیکی را به ترکیبات قابل تجزیه بیولوژیکی تبدیل کند.  $TiO_2$  به علت جذب فرابنفش و پایداری زیاد به طور وسیع برای تجزیه فتوکاتالیستی ترکیبات شیمیایی در محیط های آبی استفاده می شود (۱۴-۱۶).  $TiO_2$  دارای سه شکل کریستالی آناتاز، روتیل و بروکیت می باشد. از بین این ترکیبات آناتاز پایدارترین و بروکیت ناپایدارترین است. دگوزا P-۲۵ که از دو شکل  $TiO_2$  (تقریبا ۷۰٪ آناتاز و ۲۵٪ روتیل) به ابعاد ۲۱ نانومتر تشکیل شده که به علت

بعد از طراحی و ساخت راکتور ابتدا محلول مادر کروم شش ظرفیتی ( $100 \text{ mg/L}$ ) با استفاده از حل کردن دی کرومات پتاسیم ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) در آب بدون یون تهیه شد. جهت تنظیم pH از اسید نیتریک و سود یک نرمال استفاده گردید. محلول مادر نیکل دو ظرفیتی ( $100 \text{ mg/L}$ ) نیز با اضافه کردن  $0.1$  گرم فلز نیکل در  $10$  میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ و حل شدن نیکل در دمای  $70-60^\circ\text{C}$  و افزایش حجم آن به  $1000$  میلی لیتر تهیه شد. برای جلوگیری از تغییرات غلظت، محلول مادر کروم شش ظرفیتی در یخچال نگه داری شده و محلول مادر نیکل دو ظرفیتی نیز با اسید نیتریک غلیظ در  $\text{pH}=2$  تنظیم شد. عوامل مورد بررسی در این پژوهش شامل مقدار اولیه نانوذرات  $\text{TiO}_2$  ( $0.25 \text{ g/L}$ )،  $0.5$ ،  $0.75$ ،  $1$ ،  $1.25$ ، زمان واکنش ( $15$  به  $120$  دقیقه)، pH اولیه ( $3$ ،  $7$  و  $11$ ) و غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی ( $20$ ،  $15$ ،  $5 \text{ mg/L}$ ) می باشند. با توجه به این که دو فرایند مهم برای حذف فتوکاتالیستی احیای و جذب است، لذا برای آغاز آزمایش های فتوکاتالیستی ابتدا محلول حاوی نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و یون های کروم و نیکل در تاریکی به مدت  $30$  دقیقه جذب شد تا به تعادل رسید. بعد از به تعادل رسیدن، لامپ UV روشن و محلول به طور مداوم توسط همزن مغناطیسی ( $\text{HI-190M}$ ) و محلول به طور مداوم توسط همزن مغناطیسی ( $\text{Singapore}$ ) هم زده شد. آزمایش ها با ثابت نگه داشتن سه متغیر و تغییر دادن یک متغیر انجام گردید. برای مثال در  $\text{pH}=7$  و غلظت اولیه دی اکسید تیتانیوم  $1 \text{ g/L}$ ، غلظت های مختلف کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی به راکتور اضافه گردیده و در زمان های واکنش مشخص،  $10 \text{ mL}$  از محلول جهت تعیین غلظت باقی مانده کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی برداشته شده و برای اجتناب از نور خورشید همه نمونه ها با فویل آلومینیوم پوشیده شد. جهت حذف نانوذرات  $\text{TiO}_2$ ، نمونه با دور  $3000 \text{ rpm}$  به مدت  $30$  دقیقه سانتریفوژ شده ( $\text{Sigma-301}$ , Japan) و غلظت باقی مانده کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی به ترتیب به روش  $5.1$  دی فنیل کربازاید ( $17$ ) توسط دستگاه اسپکتروفتومتر ( $\text{UV/VIS Simadzo-1700}$ , Japan) در طول موج  $540$  نانومتر و دستگاه جذب اتمی ( $17$ ) اندازه گیری گردید.

پایداری شیمیایی، قابلیت تحرک و فعال بودن، به طور وسیعی در مطالعات تجزیه فتوکاتالیستی استفاده می شود ( $17$  و  $18$ ). در این مطالعه کارایی حذف کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی با استفاده از اشعه UV در حضور نانوذرات دی اکسید تیتانیوم مورد بررسی قرار گرفته است. عوامل موثر مورد بررسی شامل مقدار اولیه نانوذرات  $\text{TiO}_2$ ، زمان واکنش، pH و غلظت اولیه کروم شش و نیکل دو ظرفیتی می باشند.

## مواد و روش ها

$\text{TiO}_2$  دگوزا  $\text{P-25}$  ( $75\%$ : آناز و  $25\%$ : روتیل) با درجه خلوص  $99.5\%$  و سطح ویژه  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $\pm 5.0$ ) و اندازه ذرات  $21$  نانومتر از شرکت آئروکسید، ( $\text{Evonik-industrial}$  Germany) تهیه گردید. از لامپ UV فشار متوسط  $125$  وات با طول موج  $254$  نانومتر ( $\text{Nojan Teb}$ ) به عنوان منبع نوری استفاده گردید. شکل راکتور مورد استفاده در شکل ۱ نشان داده شده است. همان طور که در شکل مشاهده می شود، راکتور مورد مطالعه از دو قسمت تشکیل شده است. قسمت بیرونی راکتور حاوی محلولی به حجم  $2$  لیتر و قسمت درونی برای محفظه نصب لامپ UV می باشد. قسمت بیرونی با یک راکتور بزرگ تر به حجم  $10$  لیتر با آب برای نگه داری محلول در دمای  $25^\circ\text{C}$  پوشیده شده است. همه آزمایشات فتوکاتالیستی در راکتور به حجم  $2$  لیتر انجام شده است. در طول آزمایش ها محلول به طور مداوم هم زده می شود.



شکل ۱: شکل راکتور مورد استفاده در مطالعه حاضر

## یافته ها

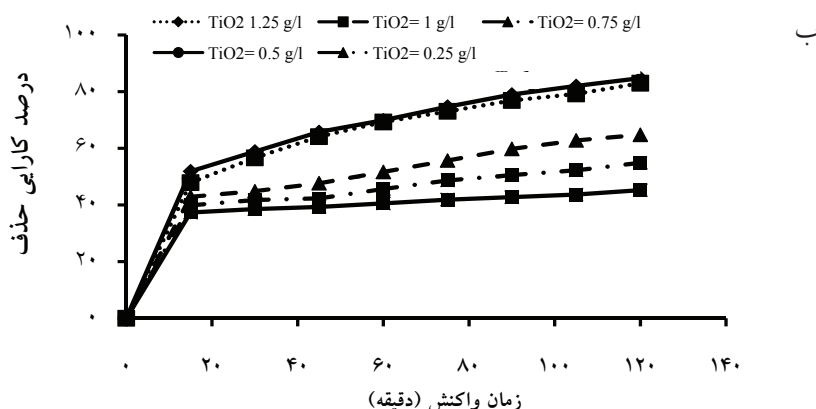
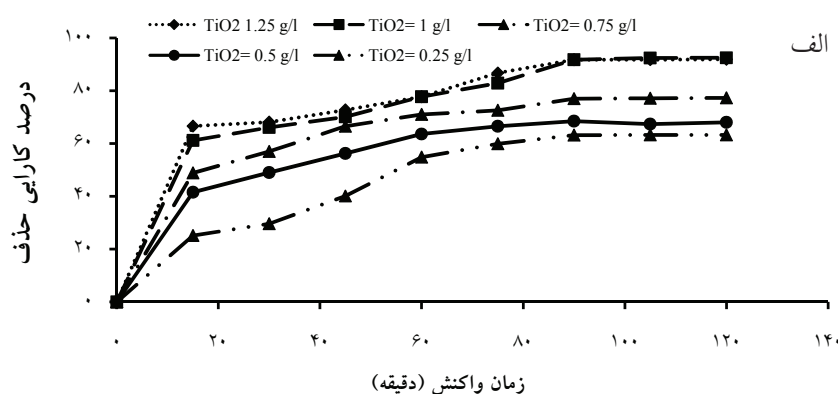
تاثیر مقدار اولیه نانو ذرات  $TiO_2$  و زمان واکنش بر روی کارایی فرایند حذف فتوکاتالیستی

تاثیر مقدار اولیه نانو ذرات  $TiO_2$  و زمان واکنش بر روی کارایی فرایند حذف فتوکاتالیستی با تغییر در مقدار اولیه نانو ذرات  $TiO_2$  ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱/۲۵ g/L در  $pH=7$  و غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی ۱۵ mg/L در زمان های واکنش ۱۵ به ۱۲۰ دقیقه بررسی شد. در شکل ۲ نتایج حاصل از تاثیر مقدار اولیه نانو ذرات  $TiO_2$  و زمان واکنش بر روی کارایی فرایند حذف نشان داده شده است. همان طور که از شکل ۲ مشخص است کارایی حذف با افزایش مقدار اولیه نانو ذرات  $TiO_2$  و زمان واکنش افزایش می یابد به طوری که وقتی مقدار اولیه نانو ذرات  $TiO_2$  از ۰/۲۵ به ۱/۲۵ g/L افزایش

می یابد کارایی حذف کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی به ترتیب از ۴۵٪ به ۸۴٪ و از ۶۱٪ به ۹۳٪ افزایش می یابد. (چون در مقدار اولیه نانو ذرات  $TiO_2$  بالای ۱ g/L کارایی حذف جزئی بود، مقدار اولیه نانو ذرات  $TiO_2$  اپتیمم ۱ g/L انتخاب شد). هم چنین وقتی زمان واکنش از ۱۵ به ۱۲۰ دقیقه افزایش می یابد. کارایی حذف کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی به ترتیب از ۴۷/۸۸٪ به ۸۲/۹۶٪ و از ۶۱/۱۶٪ به ۹۲/۵۳٪ در مقدار اولیه نانو ذرات  $TiO_2$  برابر با ۱ g/L افزایش می یابد.

تاثیر  $pH$  بر روی کارایی فرایند حذف فتوکاتالیزی

تاثیر  $pH$  اولیه محلول بر کارایی فرایند احیا فتوکاتالیستی با تغییر  $pH$  اولیه محلول (۳، ۷ و ۱۱) تحت شرایط ثابت غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی ۱۵ mg/L و مقدار نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم ۱ g/L در زمان های مختلف



شکل ۲: تاثیر مقدار اولیه نانو ذرات  $TiO_2$  و زمان واکنش بر روی کارایی فرایند حذف کروم شش ظرفیتی (الف) نیکل دو ظرفیتی (ب) ( $pH=7$ )، غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی (۱۵ mg/L)

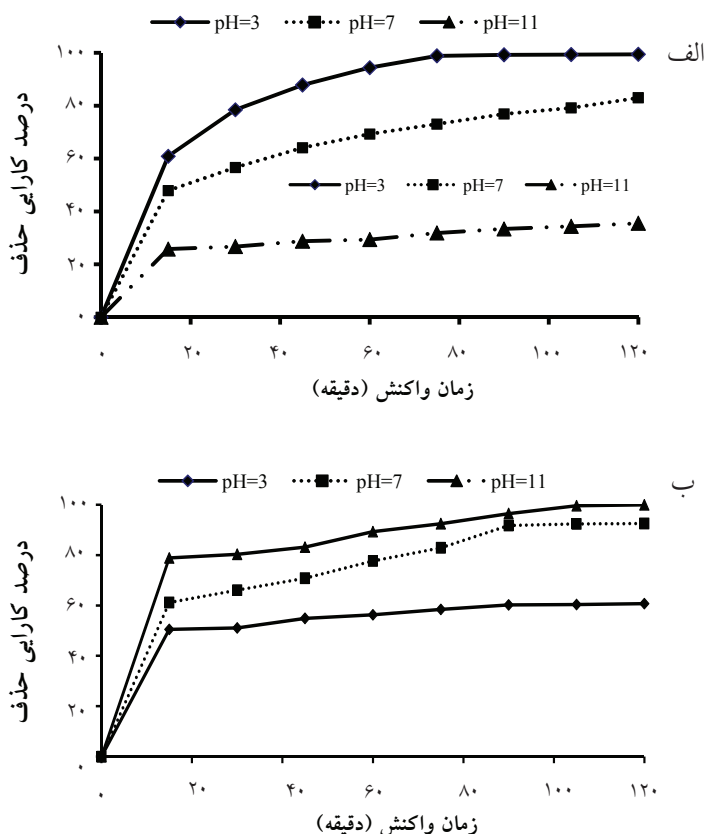
و مقدار دی اکسید تیتانیوم  $1 \text{ g/L}$  در زمان های مختلف بررسی شد. در شکل ۴ نتایج حاصل از تاثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی بر روی کارایی فرایند حذف نشان داده شده است. همان طور که از شکل ۴ مشخص است کارایی حذف با افزایش غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی کاهش می یابد. به طوری که وقتی غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی از  $5 \text{ mg/L}$  به  $20 \text{ mg/L}$  افزایش می یابد کارایی حذف به ترتیب از  $86/32\%$  به  $60/37\%$  و  $99\%$  به  $60\%$  کاهش می یابد.

#### تاثیر مقدار اولیه نانوذرات $\text{TiO}_2$ و زمان واکنش بر روی کارایی فرایند حذف فتوکاتالیزی

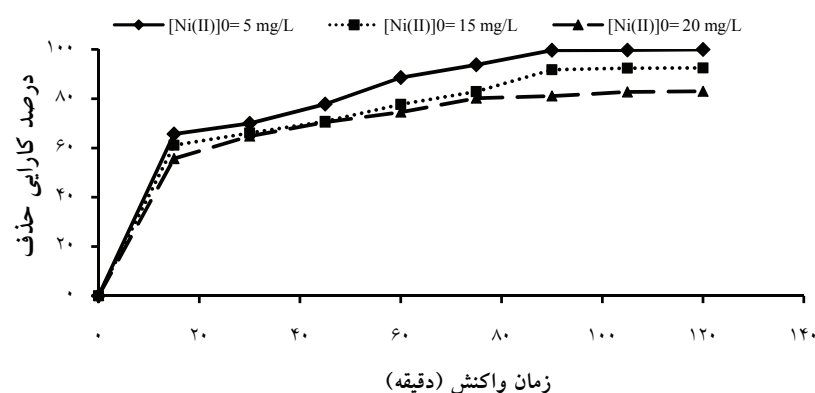
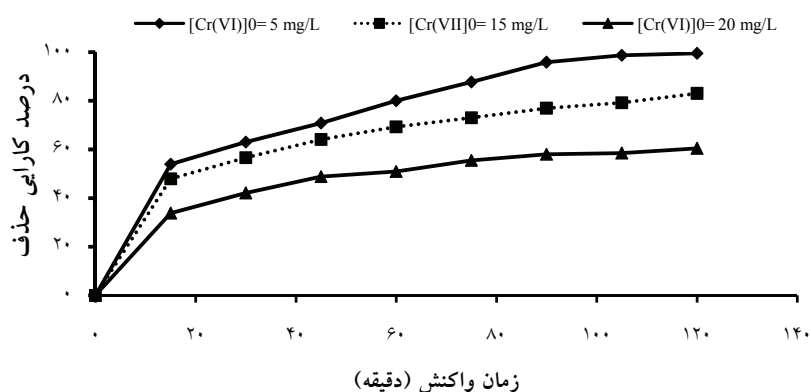
حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی با افزایش مقدار نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و زمان واکنش افزایش

بررسی شد. در شکل ۳ نتایج حاصل از تاثیر pH بر کارایی فرایند حذف فتوکاتالیستی نشان داده شده است. همان طوری که مشاهده می گردد در مورد کروم، با افزایش pH کارایی فرایند کاهش می یابد. به طوری که با افزایش pH از ۳ به ۱۱ کارایی حذف به ترتیب از  $99/42\%$  به  $35/5\%$  کاهش می یابد. اما در مورد نیکل با افزایش pH از ۳ به ۱۱ کارایی به ترتیب از  $55\%$  به  $99\%$  افزایش می یابد. تاثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی بر روی کارایی فرایند حذف فتوکاتالیزی

تاثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی بر روی کارایی فرایند حذف فتوکاتالیستی با غلظت های  $\text{mg/L}$  ۱۵ و ۲۰ کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی در  $\text{pH}=7$



شکل ۳: تاثیر pH اولیه محلول بر روی کارایی فرایند حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی (الف) و نیکل دو ظرفیتی (ب) (غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی  $15 \text{ mg/L}$ ، مقدار نانو ذرات  $1 \text{ g/L TiO}_2$ )



شکل ۴: تاثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی (الف) و نیکل دو ظرفیتی (ب) بر روی کارایی فرایند حذف فتوکاتالیستی (مقدار نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  ۱ g/L، pH = ۷)

می یابد. به علت این که محل های جذب و هم چنین تولید الکترون های آزاد در باند رسانا با افزایش مقدار نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و زمان واکنش افزایش می یابد. به علت این که کارایی حذف در مقدار نانوذرات  $\text{TiO}_2$  بالای ۱ g/L، جزئی بود، مقدار نانوذرات  $\text{TiO}_2$  ۱ g/L تعیین گردید. افزایش کارایی حذف با افزایش غلظت دی اکسید تیتانیوم به عنوان اثر مثبت تلقی شده، اما جزئی بودن کارایی حذف در غلظت بالای ۱ g/L که به عنوان اثر منفی تلقی شده به علت کاهش شدت لامپ UV در اثر بلوکه شدن با افزایش غلظت دی اکسید تیتانیوم است. ولی چون اثر مثبت نسبت به اثر منفی بیش تر بوده، در نتیجه با افزایش غلظت اولیه دی اکسید تیتانیوم کارایی حذف در سیستم مورد مطالعه افزایش می یابد.

طی مطالعه ای که Yang و همکاران و Liu بروی حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از UV/ $\text{TiO}_2$  انجام دادند، نشان دادند که با افزایش دوز  $\text{TiO}_2$  و زمان واکنش کارایی حذف افزایش می یابد (۱۸ و ۱۹). هم چنین طی مطالعه ای که Mohapatra و همکاران در حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی با استفاده از  $\text{TiO}_2$  انجام شد به این نتیجه رسیدند که با افزایش دوز  $\text{TiO}_2$  و زمان واکنش کارایی حذف افزایش می یابد (۲۰).

#### تاثیر pH بر روی کارایی فرایند حذف فتوکاتالیزی

حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی با کاهش pH افزایش می یابد. با روشن شدن لامپ UV از رنگ ظاهری زرد اولیه محلول کروم شش ظرفیتی به تدریج کاسته شده و رنگ سفید  $\text{TiO}_2$  به سبز به علت احیا کروم شش ظرفیتی

می یابد. به علت این که محل های جذب و هم چنین تولید الکترون های آزاد در باند رسانا با افزایش مقدار نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و زمان واکنش افزایش می یابد. به علت این که کارایی حذف در مقدار نانوذرات  $\text{TiO}_2$  بالای ۱ g/L، جزئی بود، مقدار نانوذرات  $\text{TiO}_2$  ۱ g/L تعیین گردید. افزایش کارایی حذف با افزایش غلظت دی اکسید تیتانیوم به عنوان اثر مثبت تلقی شده، اما جزئی بودن کارایی حذف در غلظت بالای ۱ g/L که به عنوان اثر منفی تلقی شده به علت کاهش شدت لامپ UV در اثر بلوکه شدن با افزایش غلظت دی اکسید تیتانیوم است. ولی چون اثر مثبت نسبت به اثر منفی بیش تر بوده، در نتیجه با افزایش غلظت اولیه دی اکسید تیتانیوم کارایی حذف در سیستم مورد مطالعه افزایش می یابد.

غالب  $Ni^{+2}$  است، افزایش pH منجر به تبدیل  $Ni^{+2}$  به رسوب  $Ni(OH)_2$  خواهد شد. به طوری که طی مطالعه ای Lin و Rajeshwar در سال ۱۹۹۷ بر روی حذف  $Ni(II)$  با استفاده از فتوکاتالیزور  $UV/TiO_2$  انجام دادند به این نتیجه رسیدند که در pH خنثی احیا  $Ni(II)$  به  $Ni^0$  بهتر صورت می گیرد (۲۲). به طور کلی احیا کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی در فرایند حذف فتوکاتالیستی بر طبق واکنش های ۴-۶ انجام می شود (۲۱ و ۱۹):



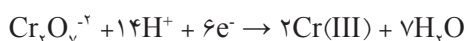
تأثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی بر روی کارایی فرایند حذف فتوکاتالیزی

حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی با افزایش غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی کاهش می یابد. دلیل این امر آن است که با افزایش غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی مولکول های کروم و نیکل بیش تری روی سطح نانوذرات  $TiO_2$  احیا می شود.

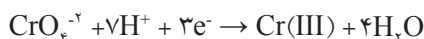
مقدار زیاد احیا کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی از واکنش مولکول های کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی با حفره های فوتونی تولید شده و رادیکال هیدروکسیل به علت عدم واکنش مستقیم بین آنها جلوگیری می کند بنابراین کارایی فرایند کاهش می یابد. طی مطالعه ای که Yang و همکاران و Liu و همکاران بر روی حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از  $UV/TiO_2$  انجام دادند، مشخص گردید که با افزایش غلظت کروم شش ظرفیتی کارایی حذف کاهش می یابد (۱۸ و ۱۹).

به سه ظرفیتی تبدیل می شود. دلیل افزایش کارایی حذف در pH های از حد متوسط به پایین آن است که در pH متوسط به پایین گونه غالب، یون  $Cr_2O_7^{2-}$  می باشد که با تشکیل این یون از غلظت اولیه کروم کاسته شده و بنابراین کارایی حذف افزایش می یابد. کاهش کارایی در pH بالا به علت تشکیل و رسوب هیدروکسید سه ظرفیتی کروم  $Cr(OH)_3$  روی سطح دی اکسید تیتانیوم می باشد که باعث جلوگیری از تابیدن نور UV به سطح دی اکسید تیتانیوم شده و تشکیل رادیکال هیدروکسیل را کاهش می دهد بنابراین کارایی حذف کاهش می یابد (۱۹). به طور کلی حذف کروم شش ظرفیتی در فرایند مورد مطالعه با تغییرات pH بر طبق واکنش های ۱-۳ انجام می شود (۱۹).

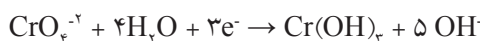
(۱) تحت شرایط pH اسیدی



(۲) تحت شرایط خنثی



(۳) تحت شرایط بازی



به طوری که طی مطالعه ای که Liu و همکاران بر روی حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی انجام دادند به این نتیجه رسیدند که بیش ترین حذف کروم شش ظرفیتی در pH کم تر از ۵ اتفاق می افتد (۱۹). هم چنین طی مطالعه ای که Kusvuran و همکاران بر روی حذف فتوکاتالیستی کروم شش و سه ظرفیتی از فاضلاب صنایع آبکاری انجام دادند به این نتیجه رسیدند که بیش ترین حذف کروم شش ظرفیتی در pH اسیدی حدود ۳-۴ اتفاق می افتد (۲۱).

از طرف دیگر حذف فتوکاتالیستی نیکل دو ظرفیتی با افزایش pH افزایش یافت. زیرا در pH پایین گونه

## نتیجه گیری

حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی با افزایش مقدار نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و زمان واکنش افزایش می یابد به علت این که محل های جذب و هم چنین تولید الکترون های آزاد در باند رسانا با افزایش مقدار نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و زمان واکنش افزایش می یابد.

احیای فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی با افزایش pH به علت غالب بودن گونه  $\text{Cr}(\text{OH})_6$  و  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  به ترتیب در pH متوسط به پایین و pH بالا کاهش می یابد، در حالی که حذف

فتوکاتالیستی نیکل دو ظرفیتی با افزایش pH به علت غالب بودن گونه  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  در pH بالا افزایش می یابد. حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی با افزایش غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی، به علت احیای بیش تر مولکول های کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی روی سطح نانوذرات  $\text{TiO}_2$  کاهش می یابد. به طور کلی نتایج نشان داد که می توان از فرایند UV/ $\text{TiO}_2$  به عنوان یک روش موثر در حذف کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی از محیط های آبی استفاده کرد.

## منابع

1. Yadanaparthi SKR, Graybill D, Wandruszka RV. Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters. J Hazard Mater. 2009;171(1-3):1-15.
2. Echeverra JC, Morera MT, Mazkiarán C, Garrido JJ. Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. Environ Pollu. 1998;101(2):275-84.
3. Levankumar L, Muthukumaran V, Gobinath MB. Batch adsorption and kinetics of chromium (VI) removal from aqueous solutions by *Ocimum americanum* L. seed pods. J Hazard Mater. 2009;161(2-3):709-13.
4. Khambhaty Y, Mody K, Basha S, Jha B. Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*. Chem Eng J. 2009;145(3):489-95.
5. Pérez-Candela M, Martín-Martínez J, Torregrosa-Macia R. Chromium(VI) removal with activated carbons. Water Res. 1995;29(9):2174-80.
6. Graham N. Guidelines for Drinking-Water Quality, 2nd edition, Addendum to Volume 1 - Recommendations, World Health Organisation, Geneva, 1998, 36 pages. Urban Water. 1999;1(2):183.
7. Hespánhol I, Prost AME. WHO guidelines and national standards for reuse and water quality. Water Res. 1994;28(1):119-24.
8. Ewecharoen A, Thiravetyan P, Wendel E, Bertagnolli H. Nickel adsorption by sodium polyacrylate-grafted activated carbon. J Hazard Mater. 2009;171(1-3):335-39.
9. Hafez AI, El-Manharawy MS, Khedr MA. RO membrane removal of unreacted chromium from spent tanning effluent. A pilot-scale study, Part 2. Desalination. 2002;144(1-3):237-42.
10. Velizarova E, Ribeiro AB, Mateus E, Ottosen LM. Effect of different extracting solutions on the electro-dialytic remediation of CCA-treated wood waste Part I.: Behaviour of Cu and Cr. J Hazard Mater. 2004;107(3):103-13.
11. Dabrowski A, Hubicki Z, Podkoscielny P, Robens E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. Chemosphere. 2004; 56(2): 91-106.
12. Andronic L, Duta A.  $\text{TiO}_2$  thin films for dyes photodegradation. Thin Solid Films. 2007;515(16):6294-97.
13. Ismail AA, Ibrahim IA, Ahmed MS, Mohamed RM, El-Shall H. Sol-gel synthesis of titania-silica photocatalyst for cyanide photodegradation. J Photochem and Photobiology A: Chem. 2004;163(3):445-51.
14. Chang HT, Wu N-M, Zhu F. A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film  $\text{TiO}_2$  catalyst. Water Res. 2000;34:407-16.



15. Mo J, Zhang Y, Xu Q, Lamson JJ, Zhao R. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review. *Atmospher Environ*. 2009;43(14):2229-46.
16. Fujishima A, Rao TN, Tryk DA. Titanium dioxide photocatalysis. *J Photochem and Photobio C: Photochem Rev*. 2000;1(1):1-21.
17. Jenkins SH. Standardized methods of water examination. Examination of water for pollution control, a reference handbook: edited by M. J. Suess. Vol. 1 Sampling, data analysis and laboratory equipment, 360 pp. Vol. 2 Physical, chemical and radiological examination, 555 pp. Vol. 3 Biological, bacteriological and virological examination, 531 pp. *Water Res*. 1983;17(6):719-20.
18. Yang J-K, Lee S-M. Removal of Cr(VI) and humic acid by using TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Chemosphere*. 2006;63(10):1677-84.
19. Liu SX, Qu ZP, Han XW, Sun CL. A mechanism for enhanced photocatalytic activity of silver-loaded titanium dioxide. *Catal Tod*. 2004;93-95:877-84.
20. Mohapatra P, Samantaray SK, Parida K. Photocatalytic reduction of hexavalent chromium in aqueous solution over sulphate modified titania. *J Photochem and Photobio A: Chem*. 2005;170(2):189-94.
21. Kusvuran E, Samil A, Atanur OM, Erbatur O. Photocatalytic degradation kinetics of di- and tri-substituted phenolic compounds in aqueous solution by TiO<sub>2</sub>/UV. *Appl Catal B: Environ*. 2005;58(3-4):211-16.
22. Lin W, Rajeshwar K. Photocatalytic removal of nickle from aqueous solution using UV-Irradated TiO<sub>2</sub>. *J electrochem Soc*. 1997;97:2-20.

# **Photocatalytic Removal of Hexavalet Chromium and Divalent Nickel from Aqueous Solution by UV Irradiation in the Presence of Titanium Dioxide Nanoparticles**

**\*Shirzad Siboni M.<sup>1</sup>, Samadi M. T.<sup>1</sup>, Rahmani A.R.<sup>1</sup>, Khataee A.R.<sup>2</sup>, Bordbar M.<sup>3</sup>, Samarghandi M.R.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Department of Environmental Health, School of Public Health, Hamadan University of Medical Science, Hamedan, Iran

<sup>2</sup>Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, East Azarbaijan, Iran

<sup>3</sup>Department of Chemistry, Faculty of Chemistry, Eslamic Azad University of Qom Branch, Qom, Iran

Received; 10 August 2010 Accepted; 28 October 2010

## **ABSTRACT**

**Backgrounds and Objectives:** Industrial wastewater included the heavy metal is one of the important sources of environmental pollution. Hexavalent chromium and divalent nickel are founded in plating wastewater which is harmful for human health and environment. Therefore, the purpose of this research is investigation of photocatalytic removal of hexavalent chromium and divalent nickel from aqueous solution using UV/TiO<sub>2</sub> process in a batch system.

**Materials and Methods:** At first, reactor was designed. Then, optimum dosage of TiO<sub>2</sub> was obtained equal to 1 g/L, with variation TiO<sub>2</sub> dosage at constant pH and initial concentrations of hexavalent chromium and divalent nickel. The effect of pH, contact time and initial concentration of hexavalent chromium was studied at the constant amount of TiO<sub>2</sub> (1gr/L).

**Results:** The result showed that photocatalytic removal efficiency increased with increasing reaction time and TiO<sub>2</sub> dosage. In addition, it was found that removal efficiency of hexavalent chromium was decreased by increasing initial chromium concentration and pH. But, photocatalytic removal efficiency of nickel ion was increased and decreased by increasing of pH and initial nickel concentration, respectively.

**Conclusion:** The results showed that UV/TiO<sub>2</sub> was an effective method in removal of hexavalent chromium and divalent nickel from aqueous solutions.

**Key words:** TiO<sub>2</sub> nanoparticles, Divalent nickel, Hexavalent Chromium, Photocatalytic reduction, Aqueous solution

---

**\*Corresponding Author:** mehdi\_dshirzad@yahoo.com

**Tel:** +98 9356801630 **Fax:** +98 811 8255301