

## *Reviewing the Photocatalytic Processes Efficiency with and without Hydrogen Peroxide in Cyanide Removal from Aqueous Solutions*

Mohammad Malakootian<sup>1</sup>,  
Shidvash Dowlatshahi<sup>2</sup>,  
Majid Hashemi Cholicheh<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Professor, Environmental Health Engineering Research Center, Department of Environmental Health, School of Public Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

<sup>2</sup> Instructor, Environmental Health Engineering Research Center, Department of Environmental Health, School of Public Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

<sup>3</sup> MSc Student, Department of Environmental Health, School of Public Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

(Received February 20, 2013; Accepted July 14, 2013)

### **Abstract**

**Background and purpose:** Cyanide (CN<sup>-</sup>) is of dangerous pollutants in the environment from industries such as electroplating, mining and paint entering into environment. The present study aimed to review the efficiency of cyanide removal by zirconia photocatalytic process with and without hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

**Materials and methods:** This was an applied-fundamental study and was conducted in Environmental Health Research Center. After constructing photoreactor, by changing variables nanoparticle dosage (0.25-4 g/l), pH (4-11), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> amount (0.1-1 ml), cyanide concentration (2.5-75 mg/l) and exposure time (5-90 min), efficiency of the photocatalytic processes was studied with zirconia ZrO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the cyanide removal. Experiments were followed on real wastewater samples. 200 synthetic samples and 20 real samples were tested.

**Results:** The maximum cyanide removal (2.5 mg/l) was about 96% by UV/ZrO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process under optimal conditions (0.75 g/L nanoparticles, 0.5ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and pH = 8). Removal of cyanide (20 mg/l) by the UV/ZrO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was, 35, 38.75, 55, 56, 59, 61.25, 65, 71.5, 81 and 88.5%, respectively in 5-90 minutes. The efficiency of cyanide removal with UV/ZrO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process decreased from 95.6% to 50.4% in 2.5 to 75 mg/l of cyanide. The maximum cyanide removal (2.5 mg/l) was approximately 85.6% by UV/ZrO<sub>2</sub> process under the optimal conditions (0.75 g/l nanoparticles and pH = 4). UV/ZrO<sub>2</sub> process efficiency in the cyanide removal decreased from 85.6% to 36.4% in 2.5-75 mg/L of cyanide. The maximum cyanide removal from real wastewater was 54.08% and 72.8% with UV/ZrO<sub>2</sub> and UV/ZrO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes, respectively.

**Conclusion:** Increasing nanoparticle, exposure time and reducing pH increased UV/ZrO<sub>2</sub> process efficiency. Increasing cyanide concentration decreased efficiency of the both processes. Increasing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to optimum dosage (0.5 ml/100 ml CN) increased UV/ZrO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process efficiency, but higher levels of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decreased the process efficiency.

**Keywords:** Zirconia nanoparticle, photocatalytic processes, cyanide removal, hydrogen peroxide, electroplating industries

# بررسی کارایی فرایندهای فتوکاتالیستی با و بدون حضور آب اکسیژنه در حذف سیانید از محلول‌های آبی

محمد ملکوتیان<sup>۱</sup>

شیدوش دولتشاهی<sup>۲</sup>

مجید هاشمی چلیچه<sup>۳</sup>

## چکیده

**سابقه و هدف:** سیانید جزء آلاینده‌های خطرناک محیط زیست می‌باشد و از صنایعی مانند آبکاری، معدن کاری و رنگ‌سازی وارد محیط زیست می‌شود. هدف از این مطالعه، بررسی حذف سیانید توسط فرایند فتوکاتالیستی زیرکونیا با و بدون  $H_2O_2$  (Hydrogen peroxide) بود.

**مواد و روش‌ها:** این مطالعه یک مطالعه کاربردی-بنیادی بود که در مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط انجام شد. پس از ساخت فتوراکتور، کارایی فرایند فتوکاتالیستی با نانوذره  $ZrO_2$  (Zirconium dioxide) و  $H_2O_2$  در حذف سیانید، با تغییر متغیرهایی مانند مقدار نانوذره (۴-۲۵/۰ گرم در لیتر)، pH (۴-۱۱)، مقدار  $H_2O_2$  (۱-۰/۱ میلی‌لیتر)، غلظت سیانید (۷۵-۲/۵ میلی‌گرم در لیتر) و زمان تابش اشعه UV (Ultraviolet) (۹۰-۵ دقیقه) مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش روی نمونه واقعی فاضلاب نیز دنبال شد. تعداد ۲۰۰ نمونه سنتتیک و ۲۰ نمونه واقعی آزمایش شد. داده‌ها توسط نرم‌افزار SPSS آنالیز شد.

**یافته‌ها:** حداکثر حذف سیانید (۲/۵ میلی‌گرم در لیتر) توسط فرایند  $UV/TiO_2/H_2O_2$  تحت شرایط بهینه (۰/۷۵ گرم در لیتر نانوذره، ۰/۵ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن، و  $pH = 8$ ) حدود ۹۶ درصد بود. راندمان حذف سیانید (۲۰ میلی‌گرم در لیتر) توسط فرایند  $UV/TiO_2/H_2O_2$  در دامنه ۹۰-۵ دقیقه به ترتیب، ۳۵، ۳۸/۷۵، ۵۵، ۵۶، ۵۹، ۶۱/۲۵، ۶۵، ۷۱/۵، ۸۱ و ۸۸/۵ درصد بود. کارایی حذف سیانید توسط فرایند  $UV/TiO_2/H_2O_2$  در دامنه غلظت ۵-۲/۵ میلی‌گرم در لیتر از ۹۵/۶ به ۵۰/۴ درصد کاهش یافت. حداکثر حذف سیانید (۲/۵ میلی‌گرم در لیتر) توسط فرایند  $UV/ZrO_2$  تحت شرایط بهینه (۰/۷۵ گرم در لیتر نانوذره، و  $pH = 4$ ) حدود ۸۵/۶ درصد بود. حداکثر راندمان حذف سیانید از فاضلاب واقعی توسط فرایندهای  $UV/TiO_2/H_2O_2$  و  $UV/ZrO_2$  به ترتیب ۵۴/۰۸ درصد و ۷۲/۸ درصد بود.

**استنتاج:** افزایش مقدار نانوذره، زمان و کاهش pH کارایی فرایند  $UV/ZrO_2$  را افزایش داد. افزایش غلظت سیانید، کارایی هر دو فرایند را کاهش داد. افزایش  $H_2O_2$  تا مقدار بهینه (۰/۵ میلی‌لیتر  $H_2O_2$  در ۱۰۰ میلی‌لیتر سیانید) کارایی فرایند  $UV/TiO_2/H_2O_2$  را افزایش داد ولی مقادیر بالاتر  $H_2O_2$  راندمان فرایند را کاهش داد.

**واژه‌های کلیدی:** نانوذره زیرکونیا، فرایند فتوکاتالیستی، حذف سیانید، پراکسید هیدروژن، صنایع آبکاری

## مقدمه

شیمیایی آلی و غیر آلی نظیر حلال‌های هیدروکربن، سیانید، فلزات، حشره کش‌ها و رنگ‌ها می‌باشد. سمیت، پایداری و غلظت بالای آلاینده‌ها اثرات زیست محیطی، اقتصادی و بهداشتی

سالانه مقادیر زیادی فاضلاب از منابع خانگی، کشاورزی و صنعتی وارد محیط زیست می‌شود که حاوی غلظت بالایی از مواد

این پژوهش در دانشگاه علوم پزشکی کرمان در قالب پایان‌نامه دانشجویی در مقطع کارشناسی ارشد به شماره ۱۰/۸/۱/۲۶ به انجام رسید.

E-mail: m.malakootian@yahoo.com

مؤلف مسئول: محمد ملکوتیان - کرمان: ابتدای بزرگراه هفت باغ، هفت آسمان، دانشکده بهداشت.

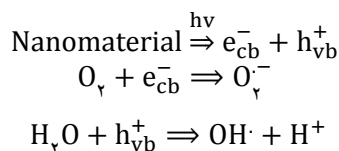
۱. استاد، مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط و گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

۲. مربی، مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط و گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

۳. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱۲/۲ ۱۳۹۲/۳/۲۲ تاریخ تصویب: ۱۳۹۲/۴/۲۳

در این فرایندها، نانوذرات در نقش کاتالیست فوتون‌های پر انرژی طیف UV (Ultraviolet) را جذب می‌کند و متعاقب آن مواد شیمیایی فعال مانند رادیکال هیدروکسیل شکل می‌گیرد (۷). هنگامی که یک نانوذره فوتونی با انرژی برابر یا بیشتر از عرض شکاف انرژی (Band gap) نانوذره دریافت کند، یک الکترون از باند ظرفیت به باند رسانا منتقل می‌شود که به موجب این جداسازی الکترون، یک فضای خالی یا حفره (Hole) در باند ظرفیت ایجاد می‌شود. اگر تفکیک بار الکتریکی صورت گیرد. الکترون و حفره روی سطح کاتالیست (نانوذره) منتقل می‌شوند و در واکنش‌های اکسیداسیون و احیا شرکت می‌کنند. باند ظرفیت ممکن است با مولکول آب یا  $\text{OH}^-$  واکنش دهد و تولید رادیکال هیدروکسیل نماید و یا این که الکترون توسط اکسیژن به دام انداخته شود و تولید آنیون رادیکال سوپراکسید ( $\text{O}_2^-$ ) نماید. واکنش‌ها به صورت زیر خلاصه می‌شوند:



$\text{OH}^-$  و  $\text{O}_2^-$  به عنوان گونه‌های اکسیدکننده در فرایندهای

فتوکاتالیستی شناخته شده‌اند (۱۱).

طبق مطالعات انجام شده، نتایج قابل قبولی از ترکیب فرایند اکسیداسیون فتوکاتالیستی با نانوذره  $\text{TiO}_2$  (Titanium dioxide) و انعقاد شیمیایی برای حذف سیانید و فلزات سنگین به دست آمده است (۹).  $\text{Lpez}$  و همکاران در مکزیک، از روش تجزیه فتوکاتالیستی با نانوذره  $\text{ZrO}_2$  (Zirconium dioxide) جهت حذف کلروفنل و دی‌کلرو فنکسی استیک اسید استفاده نمودند و نتایج قابل قبولی احراز نمودند (۱۰). بررسی‌ها نشان داده است که راندمان تجزیه فتوکاتالیستی در ترکیب با  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Hydrogen Peroxide) نتایج قابل قبول‌تری به همراه دارد. استفاده از فرایند  $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  راندمان بالایی در حذف فنل (۷۶ درصد)، کادمیوم (۹۷/۷ درصد) و سرب (۹۸/۸ درصد) نشان داده است (۱۲). با توجه به این که روش‌های معمول حذف سیانید که در بالا اشاره شد چندان کارا نمی‌باشند و هر

زیادی ایجاد می‌کند (۱). سیانید ماده‌ای شیمیایی است که به طور طبیعی و انسان ساخت در آب، خاک و هوا وجود دارد (۲). سیانید آزاد به شدت سمی می‌باشد که در غلظت‌های پایین از منابع طبیعی بوجود می‌آید (۳). سیانید در غلظت ۰/۰۵ میلی‌گرم در دسی‌لیتر در خون تولید سم می‌کند و دوز کشنده آن برای انسان ۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن بدن می‌باشد (۴، ۲). سیانید به طور مصنوعی از فرایندهای صنعتی مانند آبکاری، رنگ‌سازی، عکاسی، استخراج معادن طلا و تولید آفت‌کش‌ها وارد آب می‌شود (۷-۲). سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA) یا (United states environmental protection agency) حداکثر مقدار سیانید را در آب آشامیدنی ۰/۲ میلی‌گرم در لیتر تعیین کرده است (۷، ۲).

فرایندهای معمول تصفیه سیانید شامل تصفیه فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی می‌باشند که برای حذف سیانید آزاد و کمپلکس محلول در آب به کار می‌روند. روش‌های فیزیکی شامل تبادل یون، جذب سطحی توسط کربن فعال و فرایندهای غشایی می‌باشند که تنها با یک تغییر فاز همراه هستند و هزینه بالایی دارند. روش‌های حذف بیولوژیکی محدود به غلظت‌های پایین سیانید می‌باشند و نیاز به زمان زیاد برای خوگیری میکروارگانیسم‌ها دارند. از بین روش‌های شیمیایی، کلرزنی قلیایی رایج‌ترین تکنیک جهت حذف سیانید می‌باشد (۸، ۴، ۱). یکی از بزرگترین محدودیت‌های کلرزنی قلیایی تولید  $\text{CNCl}$  (Cyanogen chloride) می‌باشد که سمی است (۹، ۵، ۴). از آن جایی که پروژه‌های مهندسی اعم از مهندسی بهداشت محیط از دو جنبه اقتصادی و فنی مهندسی بررسی می‌شوند، با توجه به معایب روش‌های معمول حذف سیانید، فرایندهای معمول یا از لحاظ اقتصادی یا فنی-مهندسی نیاز به توجه ندارد. از این رو فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (Advanced oxidation processes یا AOP)، به دلیل کارایی بسیار بالا و همچنین عدم ایجاد آلودگی ثانویه جهت حذف بسیاری از آلاینده‌ها موضوعیت یافته است (۱). یکی از این فرایندهای AOP، فتوکاتالیز است که یک فرایند بر پایه جذب انرژی نورانی توسط یک ماده نیمه جامد (نانوذرات) می‌باشد (۱۰).

استفاده در این پژوهش در شکل شماره ۱ نشان داده شده است. راکتور از دو قسمت تشکیل شده بود: ۱- محفظه اصلی (محفظه واکنش): که دارای حجم مفیدی برابر با ۵۰۰ میلی لیتر بود که کل مراحل آزمایش در آن انجام گرفت. ۲- محفظه ثانویه: که محفظه اصلی را در بر گرفته بود و دارای حجم مفید ۳ لیتر بود و آب به طور مداوم درون آن جریان داشت. با توجه به این که آزمایشات در دمای ثابت انجام گرفت، هدف از ساخت محفظه ثانویه، کاهش دمای حاصل از تابش لامپ UV، توسط جریان مداوم آب بود. لامپ UV به طور مستقیم در بالای محفظه واکنش قرار داده شد و دیواره خارجی راکتور توسط فویل آلومینیوم پوشانده شد تا تابش به طور مؤثرتری انجام گیرد.

#### تهیه محلول استوک

تعداد ۲۰۰ نمونه سنتتیک ساخته شد و در شرایط مختلف (زمان، مقدار نانوذره، غلظت پراکسید هیدروژن، غلظت سیانید سنتتیک و pH) مورد آزمایش قرار گرفت. برای تهیه فاضلاب سنتتیک، ابتدا محلول استوک ۱۰۰۰ ذره در میلیون سیانید با حل کردن مقادیر مناسب از سیانید سدیم در آب مقطر بدون یون تهیه گردید. جهت تنظیم pH از اسید سولفوریک و سود ۱ نرمال استفاده شد.

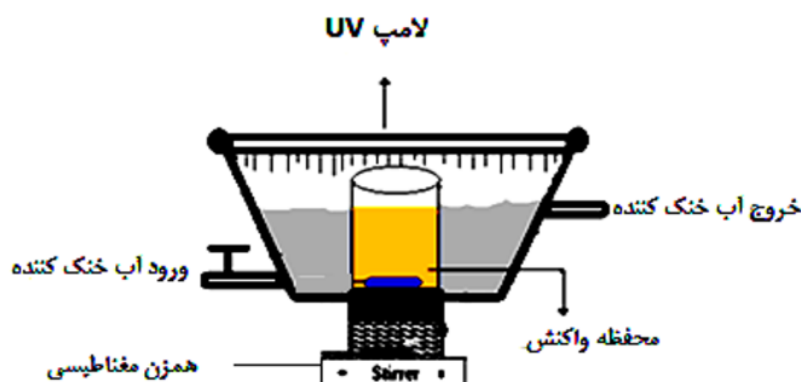
#### آزمایش‌های فتوکاتالیستی

عوامل مورد بررسی در این پژوهش شامل: مقدار نانوذره  $ZrO_2$  (۴-۲۵/۰ گرم در لیتر)، زمان واکنش (۹۰-۵ دقیقه)،

کدام دارای محدودیت‌هایی نیز هستند و به علاوه در برخی موارد دارای ترکیبات جانبی خطرناک تر از خود سیانید هستند (مانند CNCl)، ضرورت حذف این ترکیب خطرناک از فاضلاب صنعتی توسط روش‌های پیشرفته تر محسوس می باشد. مطالعه حاضر میزان حذف سیانید را توسط فرایند تجزیه فتوکاتالیستی زیر کونیا با و بدون پراکسید هیدروژن بررسی کرد.

## مواد و روش‌ها

این مطالعه کاربردی-بنیادی در فاصله زمانی فروردین لغایت تیر ماه ۱۳۹۱ در مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط کرمان انجام گرفت. نانوذره زیر کونیا ( $ZrO_2$ -monoclinic) از شرکت نانو پارس لیما و بقیه مواد شیمیایی مورد استفاده اعم از پراکسید هیدروژن (۳۵ درصد) از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. نانوذره زیر کونیا مونوکلینیک با اندازه ۲۰ نانومتر، سطح ویژه بیشتر از ۲۵ متر مربع بر گرم، درجه خلوص بیشتر از ۹۹ درصد و چگالی ۱/۱ گرم بر متر مکعب مورد استفاده قرار گرفت. نانوذره زیر کونیا یک ماده غیر آلی با کاربردهای گسترده و مشخصات منحصر به فرد می باشد. سطح نانوذره زیر کونیا، میزان جذب اکسیژن و  $OH^-$  را افزایش می دهد و فرصت را برای پذیرفتن الکترون افزایش می دهد.  $Zr^{4+}$  انتشار الکترون‌های آزاد از قسمت داخل به سطح آن را افزایش می دهد و باعث بهبود فعالیت فتوکاتالیستی آن می شود. به عنوان منبع نور از لامپ UV (۳۰ وات و شدت ۳۳۸ میلی وات بر متر مکعب) استفاده شد. شدت لامپ UV با استفاده از لوکس متر Hagner-EC1 اندازه گیری شد. راکتور ساخته شده و مورد



شکل شماره ۱: طراحی شماتیک فتوراکتور مورد استفاده در پژوهش

تعداد نمونه مورد استفاده در این قسمت ۲۰ نمونه بود. جهت جلوگیری از بروز اشتباه، آزمایشات ۳ بار تکرار شدند. کلیه آزمایشات بر اساس کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب انجام شد (۱۵). کارایی حذف نیکل توسط رابطه زیر محاسبه گردید:

$$\eta\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100$$

در این رابطه،  $\eta\%$ : کارایی فرایند (درصد)،  $C_0$ : غلظت اولیه سیانید (میلی گرم در لیتر) و  $C_e$ : غلظت سیانید پس از انجام آزمایش (میلی گرم در لیتر) می‌باشد. نتایج به دست آمده توسط نرم‌افزار SPSS مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

## یافته‌ها

نتایج حاصل از آنالیز فاضلاب خام صنعت آبکاری در جدول شماره ۱ آمده است.

در نمودار شماره ۱ تأثیر مقدار اولیه نانوذره دی اکسید زیر کونیم در حذف سیانید در pHهای مختلف با استفاده از فرایند UV/ZrO<sub>2</sub> (زمان ماند ۲۰ دقیقه و غلظت اولیه سیانید ۲۰ میلی گرم در لیتر) آمده است.

راندمان حذف سیانید (۲۰ میلی گرم در لیتر) توسط فرایند UV/ZrO<sub>2</sub> در pH ثابت (pH = ۷) و مقادیر ۴-۲۵/۰ گرم بر لیتر از نانوذره زیر کونیم به ترتیب ۲۲، ۲۳/۵، ۳۱، ۳۳، ۳۲/۵، ۳۲/۵، ۳۳، ۳۳/۵ و ۳۶/۳ درصد بود. با توجه به این که در مقادیر بیشتر از ۰/۷۵ گرم در لیتر نانوذره زیر کونیم میزان

pH (۱۱-۴)، مقدار پراکسید هیدروژن (۱-۰/۱ میلی لیتر در ۱۰۰ میلی لیتر سیانید) و غلظت سیانید سنتتیک (۷۵-۵ میلی گرم در لیتر) بود. با توجه به این که دو فرایند مهم حذف فتوکاتالیستی احیا و جذب می‌باشد، برای آغاز آزمایش‌های فتوکاتالیستی، ابتدا محلول حاوی نانوذرات و یون‌های سیانید به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی گذاشته شد تا به تعادل برسد (۱۴، ۱۳). لامپ UV روشن و محلول مورد آزمایش توسط هم‌زن مغناطیسی (مدل Heidolph MR 3001) هم زده شد. با تغییر یک متغیر و ثابت نگهداشتن دیگر متغیرها در مجموع تعداد نمونه مورد نیاز ۲۰۰ نمونه سنتتیک برای هر دو فرایند به دست آمد. پس از انجام آزمایشات فتوکاتالیستی توسط دو فرایند UV/ZrO<sub>2</sub> و UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، محلول به مدت ۳۰ دقیقه سانتریفیوژ (مدل Centrifuge-150) در دور ۳۸۰۰ دور در دقیقه و غلظت باقی مانده سیانید با استفاده از روش تیتراسیون (برای مقادیر بالای ۱ میلی گرم در لیتر) و روش رنگ‌سنجی توسط دستگاه اسپکتروفتومتر مدل UV-1800 Shimadzu (برای مقادیر کمتر از ۱ میلی گرم در لیتر) اندازه‌گیری شد (روش 4500-CN'E و 4500-CN'D استاندارد متد) (۱۵). شرایط بهینه به دست آمده از انجام آزمایشات روی محلول سنتتیک، بر روی محلول واقعی (فاضلاب صنعت آبکاری) نیز آزمایش شد. پارامترهایی مانند غلظت سیانید، غلظت نیکل و غلظت روی در فاضلاب واقعی اندازه‌گیری شد. فلزات نیکل و روی توسط دستگاه جذب اتمی (مدل Philips-PU 9100X) تعیین مقدار شدند (۱۵).

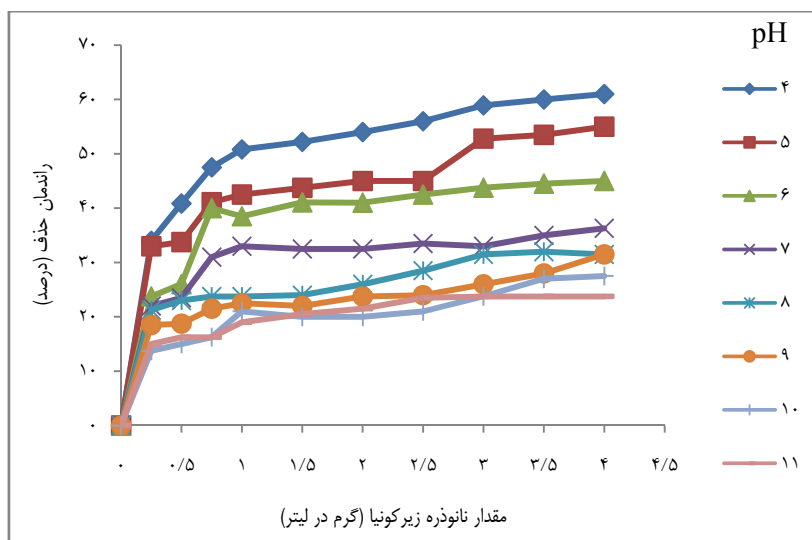
جدول شماره ۱: نتایج حاصل از آنالیز فاضلاب خام (آبکاری)

پارامتر	واحد اندازه‌گیری	مقدار حداقل در فاضلاب	مقدار متوسط در فاضلاب	مقدار حداکثر در فاضلاب
سیانید	میلی گرم در لیتر	۵۸/۵۰	۶۲/۵۰ ± ۳/۸۳	۶۶/۲۰
نیکل	میلی گرم در لیتر	۲۹/۷۵	۳۱/۷۵ ± ۱/۸۰	۳۳/۵۰
روی	میلی گرم در لیتر	۲۲/۶۰	۲۴/۰۰ ± ۱/۷۳	۲۶/۰۰
pH	---	۱۱/۳۰	۱۱/۶۰ ± ۰/۲۶	۱۱/۸۰
*BOD	میلی گرم در لیتر	۱۵۸/۵۰	۱۶۶/۰۰ ± ۷/۰۵	۱۷۲/۵۰
**COD	میلی گرم در لیتر	۳۲۲/۴۰	۳۲۶/۰۰ ± ۶/۰۲	۳۳۲/۰۰
***TSS	میلی گرم در لیتر	۲۹۸/۰۰	۳۰۵/۰۰ ± ۷/۹۶	۳۱۳/۷۰

\* BOD: Biochemical oxygen demand

\*\* COD: Chemical oxygen demand

\*\*\* TSS: Total suspended solid



نمودار شماره ۱: تأثیر مقدار اولیه نانوذره زیرکونیا در حذف سیانید در pH های مختلف با استفاده از فرایند UV/ZrO<sub>2</sub> (زمان ماند ۲۰ دقیقه و -غلظت اولیه سیانید ۲۰ میلی گرم در لیتر).

در لیتر نانوذره زیرکونیا و مقادیر ۱-۰/۱ میلی لیتر پراکسید هیدروژن در ۱۰۰ میلی لیتر سیانید به ترتیب ۱۸/۴، ۱۸/۴، ۲۳/۷۵، ۳۷/۵، ۴۸/۸، ۴۹، ۳۶/۲۵، ۳۶ و ۲۸ درصد بود. در همین دامنه pH و مقدار ۰/۷۵ گرم در لیتر زیرکونیا و ۰/۵ میلی لیتر پراکسید هیدروژن، راندمان حذف سیانید توسط فرایند UV/ZrO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> به ترتیب ۲۵، ۲۹، ۳۳/۵، ۴۸/۸، ۵۵، ۴۶، ۱۸/۷۵، ۲۱/۲۵ درصد بود. مقدار بهینه پراکسید هیدروژن در این فرایند ۰/۵ میلی لیتر پراکسید هیدروژن در ۱۰۰ میلی لیتر سیانید به دست آمد.

نتایج حاصل از تأثیر غلظت اولیه سیانید بر روی کارایی حذف فتوکاتالیستی توسط فرایند UV/ZrO<sub>2</sub> و UV/ZrO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در نمودار شماره ۳ آمده است.

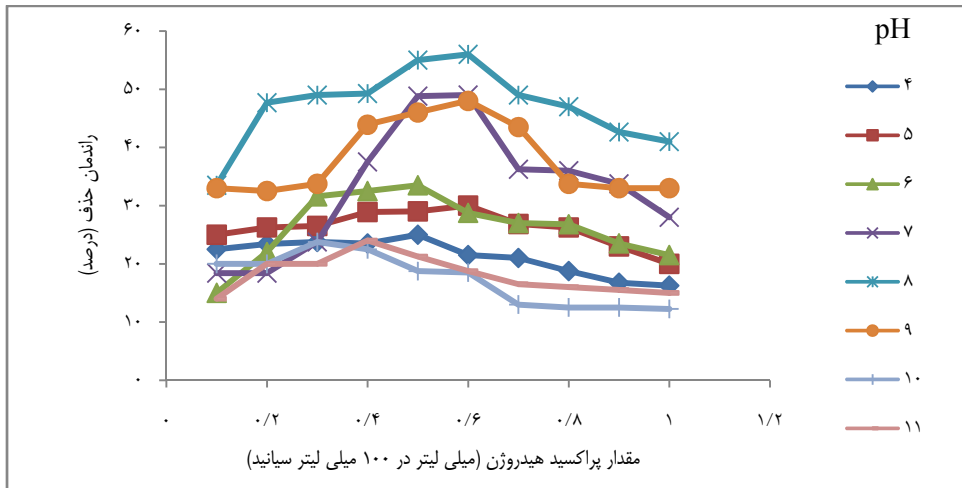
بر اساس تحلیل آماری، بین غلظت اولیه سیانید و راندمان حذف آن ارتباط معنی داری وجود داشت ( $P < 0/001$ ). با توجه به این که ضریب همبستگی Pearson نسبت معکوس و قوی را نشان داد ( $r = -0/879$ )، در نتیجه با افزایش غلظت سیانید راندمان فرایند فتوکاتالیستی UV/ZrO<sub>2</sub> کاهش یافت.

بین غلظت اولیه سیانید و راندمان حذف سیانید ارتباط معنی داری وجود داشت ( $P = 0/003$ ) و همچنین با توجه به ضریب همبستگی Pearson این ارتباط به صورت معکوس بود ( $r = -0/823$ ). نتایج حاصل از تأثیر غلظت سیانید بر

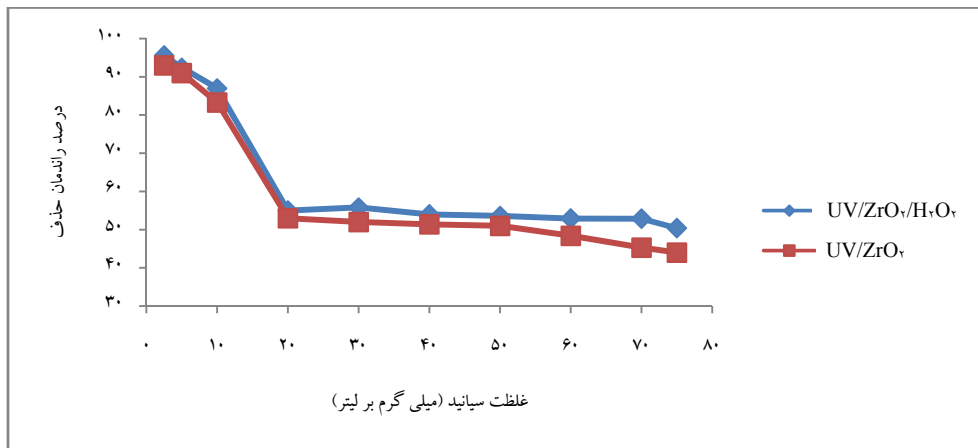
افزایش راندمان حذف سیانید توسط فرایند UV/ZrO<sub>2</sub> چندان چشمگیر نبود، مقدار ۰/۷۵ گرم در لیتر به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. در دامنه pH = ۴-۱۱ و در مقدار بهینه نانوذره زیرکونیا (۰/۷۵ گرم در لیتر)، راندمان حذف سیانید توسط فرایند UV/ZrO<sub>2</sub> به ترتیب ۴۷/۵، ۴۱/۱، ۴۰، ۳۱، ۲۳/۷۵، ۲۱/۵، ۱۶/۲۵، ۱۶/۲۵ درصد بود. بر این اساس برای فرایند UV/ZrO<sub>2</sub>، pH = ۴ به عنوان pH بهینه انتخاب شد. بر اساس تجزیه و تحلیل آماری ارتباط معنی داری بین مقدار نانوذره زیرکونیا و pH با راندمان حذف سیانید در فرایند UV/ZrO<sub>2</sub> وجود داشت ( $P < 0/001$ ). همچنین با توجه به ضریب همبستگی Pearson بین pH و راندمان حذف سیانید، رابطه معکوس وجود داشت ( $r = -0/846$ ) یعنی با افزایش pH راندمان فرایند UV/ZrO<sub>2</sub> کاهش یافت.

مقدار بهینه نانوذره زیرکونیا در مرحله قبل، ۰/۷۵ گرم در لیتر به دست آمد. در نمودار شماره ۲ تأثیر مقدار اولیه H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در حذف سیانید در pH های مختلف توسط فرایند UV/ZrO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (زمان ماند ۲۰ دقیقه، غلظت سیانید ۲۰ میلی گرم در لیتر و مقدار نانوذره زیرکونیا ۰/۷۵ گرم در لیتر) نشان داده شد.

راندمان حذف سیانید (۲۰ میلی گرم در لیتر) توسط فرایند UV/ZrO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در pH ثابت (pH = ۷)، مقدار ۰/۷۵ گرم



نمودار شماره ۲: تأثیر مقدار اولیه پراکسید هیدروژن در حذف سیانید در pHهای مختلف توسط فرایند  $UV/ZrO_2/H_2O_2$  (زمان ماند ۲۰ دقیقه، غلظت سیانید ۲۰ میلی گرم در لیتر و مقدار نانوذره زیر کونیا ۰/۷۵ گرم در لیتر)



نمودار شماره ۳: تأثیر غلظت اولیه سیانید بر روی راندمان فرایند فتوکاتالیستی  $UV/ZrO_2$  و  $UV/ZrO_2/H_2O_2$  در حذف سیانید تحت شرایط بهینه

شماره ۲ آمده است. در بررسی تأثیر زمان تابش بر روی کارایی حذف سیانید در زمان‌های تابش ۵-۹۰ دقیقه، راندمان حذف سیانید توسط فرایند فتوکاتالیستی  $UV/ZrO_2$  (تحت شرایط بهینه) از ۳۹ به ۶۸/۵ درصد افزایش پیدا کرد. تأثیر زمان تابش بر روی کارایی حذف سیانید توسط فرایند فتوکاتالیستی  $UV/ZrO_2/H_2O_2$  در جدول شماره ۳ آمده است. بر اساس آنالیز آماری، با افزایش زمان تابش کارایی فرایند  $UV/ZrO_2/H_2O_2$  در حذف سیانید افزایش یافت ( $r = 0/869$ ). در بررسی تأثیر زمان تابش بر روی کارایی حذف سیانید در زمان‌های تابش ۵-۹۰ دقیقه، راندمان حذف سیانید توسط فرایند فتوکاتالیستی  $UV/ZrO_2/H_2O_2$  (تحت

راندمان فرایند فتوکاتالیستی  $UV/ZrO_2/H_2O_2$  در نمودار شماره ۳ آمده است. راندمان حذف سیانید در دامنه غلظت ۲/۵-۷۵ میلی گرم در لیتر از محلول سیانید سنتتیک در مقادیر بهینه pH و پراکسید هیدروژن توسط فرایند  $UV/ZrO_2/H_2O_2$  به ترتیب ۹۵/۶، ۹۲/۴، ۸۷، ۵۵، ۵۵/۸۳، ۵۴، ۵۳/۶، ۵۲/۹۲، ۵۲/۸۶، ۵۰/۴ درصد بود. بررسی‌های آماری نشان داد که بین افزایش زمان تابش و کارایی فرایند  $UV/ZrO_2$  رابطه‌ی معنی‌داری وجود داشت ( $P < 0/001$ ) و رابطه مستقیمی بین افزایش زمان تابش اشعه UV و افزایش راندمان حذف سیانید وجود داشت ( $r = 0/754$ ). نتایج حاصل از این مرحله از پژوهش در جدول

جدول شماره ۲: تأثیر فرایند فتوکاتالیستی  $UV/ZrO_2$  (مقدار بهینه نانوذره  $0.75$  گرم در لیتر و  $pH = 4$ ) در حذف سیانید، نیکل و روی

سیانید سنتتیک (میلی گرم در لیتر)	میانگین غلظت در فاضلاب واقعی (میلی گرم در لیتر)			زمان (دقیقه)	راندمان حذف (درصد)		
	غلظت سیانید	غلظت روی	غلظت نیکل		سیانید سنتتیک	سیانید واقعی	روی
۲۰	$62.5 \pm 3.83$	$24 \pm 1.73$	$31.75 \pm 1.8$	۵	۳۹/۰۰	۱۴/۷۲	۱۱/۲۵
۲۰	$62.5 \pm 3.83$	$24 \pm 1.73$	$31.75 \pm 1.8$	۱۰	۴۳/۵۰	۱۹/۳۶	۱۷/۹۲
۲۰	$62.5 \pm 3.83$	$24 \pm 1.73$	$31.75 \pm 1.8$	۲۰	۴۷/۵۰	۳۱/۶۸	۲۳/۳۳
۲۰	$62.5 \pm 3.83$	$24 \pm 1.73$	$31.75 \pm 1.8$	۳۰	۵۵/۵۰	۳۸/۰۸	۲۵/۰۰
۲۰	$62.5 \pm 3.83$	$24 \pm 1.73$	$31.75 \pm 1.8$	۴۰	۵۸/۵۰	۴۷/۸۴	۲۸/۳۳
۲۰	$62.5 \pm 3.83$	$24 \pm 1.73$	$31.75 \pm 1.8$	۵۰	۶۲/۰۰	۴۹/۷۶	۳۴/۸۰
۲۰	$62.5 \pm 3.83$	$24 \pm 1.73$	$31.75 \pm 1.8$	۶۰	۶۴/۰۰	۵۰/۴۰	۳۶/۴۶
۲۰	$62.5 \pm 3.83$	$24 \pm 1.73$	$31.75 \pm 1.8$	۷۰	۶۶/۲۵	۵۰/۷۲	۳۸/۳۳
۲۰	$62.5 \pm 3.83$	$24 \pm 1.73$	$31.75 \pm 1.8$	۸۰	۶۷/۵۰	۵۰/۷۲	۳۹/۵۸
۲۰	$62.5 \pm 3.83$	$24 \pm 1.73$	$31.75 \pm 1.8$	۹۰	۶۸/۵۶	۵۴/۰۸	۴۰/۶۲

جدول شماره ۳: تأثیر فرایندهای فتوکاتالیستی  $UV/ZrO_2/H_2O_2$  (مقادیر بهینه نانوذره  $0.75$  گرم در لیتر، پروکسید هیدروژن  $0.5$  میلی لیتر در  $100$  میلی لیتر سیانید و  $pH = 8$ ) در حذف سیانید، نیکل و روی

سیانید سنتتیک (میلی گرم در لیتر)	میانگین غلظت در فاضلاب واقعی (میلی گرم در لیتر)			زمان (دقیقه)	راندمان حذف (درصد)		
	غلظت سیانید	غلظت روی	غلظت نیکل		سیانید سنتتیک	سیانید واقعی	روی
۲۰	$62.5 \pm 3.83$	$24 \pm 1.73$	$31.75 \pm 1.8$	۵	۳۵/۰۰	۲۸/۴۸	۲۱/۲۵
۲۰	$62.5 \pm 3.83$	$24 \pm 1.73$	$31.75 \pm 1.8$	۱۰	۳۸/۷۵	۳۹/۲۰	۳۵/۶۲
۲۰	$62.5 \pm 3.83$	$24 \pm 1.73$	$31.75 \pm 1.8$	۲۰	۵۵/۰۰	۴۸/۴۸	۴۴/۸۰
۲۰	$62.5 \pm 3.83$	$24 \pm 1.73$	$31.75 \pm 1.8$	۳۰	۵۶/۰۰	۵۹/۰۴	۴۹/۱۷
۲۰	$62.5 \pm 3.83$	$24 \pm 1.73$	$31.75 \pm 1.8$	۴۰	۵۹/۰۰	۶۴/۱۶	۵۴/۶۷
۲۰	$62.5 \pm 3.83$	$24 \pm 1.73$	$31.75 \pm 1.8$	۵۰	۶۱/۲۵	۶۶/۰۰	۵۷/۳۰
۲۰	$62.5 \pm 3.83$	$24 \pm 1.73$	$31.75 \pm 1.8$	۶۰	۶۵/۰۰	۷۰/۸۸	۵۹/۱۷
۲۰	$62.5 \pm 3.83$	$24 \pm 1.73$	$31.75 \pm 1.8$	۷۰	۷۱/۵۰	۷۱/۶۸	۶۰/۶۳
۲۰	$62.5 \pm 3.83$	$24 \pm 1.73$	$31.75 \pm 1.8$	۸۰	۸۱/۰۰	۷۲/۴۰	۶۵/۰۰
۲۰	$62.5 \pm 3.83$	$24 \pm 1.73$	$31.75 \pm 1.8$	۹۰	۸۸/۵۰	۷۲/۸۰	۷۰/۸۳

شرایط بهینه) از  $28/48$  به  $72/8$  درصد افزایش پیدا کرد.

بررسی راندمان فرایندهای فتوکاتالیستی  $UV/ZrO_2$  و  $UV/ZrO_2/H_2O_2$  در حذف سیانید از فاضلاب واقعی در جداول شماره ۲ و ۳ نشان داده شده است. غلظت اولیه سیانید در فاضلاب واقعی  $62.5$  میلی گرم در لیتر بود. تحت شرایط بهینه به دست آمده از آزمایشات فتوکاتالیستی بر روی سیانید سنتتیک، راندمان حذف سیانید از محلول واقعی در دامنه زمان تابش از ۵ تا ۹۰ دقیقه توسط فرایندهای  $UV/ZrO_2$  به ترتیب  $14/72$ ،  $19/36$ ،  $31/68$ ،  $38/08$ ،

$47/84$ ،  $49/76$ ،  $50/4$ ،  $50/72$ ،  $50/72$ ،  $54/08$  درصد و توسط فرایند  $UV/ZrO_2/H_2O_2$  به ترتیب  $28/48$ ،  $39/2$ ،  $48/48$ ،  $48/48$ ،  $59/04$ ،  $64/16$ ،  $66$ ،  $70/88$ ،  $71/68$ ،  $72/4$  و  $72/8$  درصد بود. طبق آنالیز صورت گرفته بر روی فاضلاب واقعی، نیکل با غلظت  $31/75$  میلی گرم در لیتر و روی با غلظت  $24$  میلی گرم در لیتر در فاضلاب وجود داشت. حداکثر راندمان فرایندهای  $UV/ZrO_2$  و  $UV/ZrO_2/H_2O_2$  به ترتیب در حذف نیکل  $50/24$  و  $69/13$  و در حذف روی  $40/62$  و  $70/83$  درصد بود.



## بحث

همان گونه که در نمودار شماره ۱ نشان داده شده است، کارایی فرایند حذف سیانید توسط فرایندهای  $UV/ZrO_2$  و  $UV/ZrO_2/H_2O_2$  به ترتیب در pH های ۴ و ۸ بیشترین راندمان را نشان داد که این pH ها به عنوان pH بهینه انتخاب شدند. با افزایش pH در فرایند  $UV/ZrO_2$  سطح کاتالیست ها (نانوذرات) دارای شارژ منفی بیشتری شد. در نتیجه کارایی فرایند  $UV/ZrO_2$  با افزایش pH کاهش می یابد (۱۶، ۱۵). نتایج حاصل با نتایج پژوهش سمرقندی و همکاران بر روی تجزیه فتوکاتالیستی سیانید با  $TiO_2$  همخوانی داشت (۱). با افزایش pH از ۴ تا ۸ راندمان فرایند  $UV/ZrO_2/H_2O_2$  افزایش پیدا کرد ولی افزایش pH از ۸ تا ۱۱ راندمان فرایند را کاهش داد. کاهش راندمان در مقادیر pH بیشتر از ۸ به دلیل افزایش قلیایی بودن محلول می باشد. در نتیجه پراکسید هیدروژن به اکسیژن و مولکول آب تبدیل می شود.  $pH = 8$  به عنوان pH بهینه انتخاب شد. نتایج با یافته های  $Chu$  و  $Wong$  در هنگ کنگ که بر روی حذف علف کش دیکاما با استفاده از تجزیه فتوکاتالیستی  $TiO_2$  به همراه پراکسید هیدروژن صورت گرفت، همخوانی دارد (۱۷).

راندمان حذف سیانید توسط فرایند  $UV/ZrO_2$  در  $pH = 4$  (بهینه) با افزایش مقادیر نانوذره زیر کونیا افزایش داشت. افزایش کارایی حذف سیانید با افزایش مقدار نانوذره به عنوان یک اثر مثبت تلقی می شود ولی جزیی بودن افزایش کارایی حذف در غلظت های بالای  $0.75$  گرم در لیتر (غلظت بهینه) نانوذره  $ZrO_2$  به عنوان یک اثر منفی تلقی می شود. جزیی بودن کارایی فرایندهای فتوکاتالیستی در غلظت های بالای نانوذرات به دلیل کاهش شدت لامپ UV در اثر بلوکه شدن با افزایش غلظت نانوذرات می باشد. نتایج با یافته های شیرزاد سینی و همکاران در ایران بر روی حذف فتوکاتالیستی کروم و نیکل دو ظرفیتی همخوانی دارد (۱۳). همان گونه که در نمودار شماره ۲ نشان داده شد، راندمان حذف سیانید توسط فرایند  $UV/ZrO_2/H_2O_2$  در  $pH = 8$  و غلظت  $0.75$  گرم در لیتر نانوذره زیر کونیا، با افزایش مقدار پراکسید هیدروژن از

$0.1$  به  $0.6$  میلی لیتر افزایش یافت ولی با افزایش مقادیر بیشتر پراکسید هیدروژن از  $0.6$  به  $1$  میلی لیتر راندمان فرایند کاهش یافت. افزایش راندمان با افزودن پراکسید هیدروژن از  $0.5$  به  $0.6$  میلی لیتر چندان چشم گیر نبود. در نتیجه میزان بهینه پراکسید هیدروژن معادل  $0.5$  میلی لیتر در  $100$  میلی لیتر سیانید انتخاب شد. در مقادیر بیش از حد پراکسید هیدروژن رادیکال های هیدروپراکسیل که فعالیت کمتری دارند تشکیل می شود و مقادیر مازاد رادیکال هیدروکسیل از طریق دایمر شدن به طور مجدد به پراکسید هیدروژن تبدیل می شود. رادیکال های هیدروپرواکسیل در واکنش اکسیداسیون شرکت نمی کند و دست خوش واکنش های زنجیره ای قرار می گیرد. در نتیجه پراکسید هیدروژن به آنیون های  $HO_2$  و  $O_2$  تجزیه می شود (۱۸، ۱۷، ۴). حضور پراکسید هیدروژن در مقادیر بهینه باعث بهبود فرایند فتوکاتالیستی می گردد ولی در مقادیر مازاد شرایط بهینه به دلایل ذکر شده راندمان فرایند کاهش می یابد.

در مطالعه  $Monteagudo$  و همکاران در اسپانیا بر روی تجزیه فتوکاتالیستی سیانید و فرمات با استفاده از  $TiO_2$  و  $H_2O_2$ ، افزایش مقادیر بیش از  $12$  گرم در لیتر پراکسید هیدروژن (مقدار بهینه) راندمان فرایند را کاهش داد (۱۹) که با یافته های منتج از این پژوهش مطابقت دارد.

در این مطالعه در بررسی تأثیر غلظت اولیه سیانید بر روی کارایی فرایندهای فتوکاتالیستی مشخص شد که حذف فتوکاتالیستی سیانید با افزایش غلظت اولیه کاهش یافت. دلیل این امر آن است که با افزایش غلظت اولیه مولکول های سیانید بیشتری روی سطح نانوذره جذب می شود و از واکنش مولکول های سیانید با حفره های فوتونی تولید شده و رادیکال هیدروکسیل به دلیل عدم تماس مستقیم بین آن ها جلوگیری می کند (۱). در مطالعه ای که سمرقندی و همکاران در ایران بر روی حذف فتوکاتالیستی سیانید با  $TiO_2$  انجام دادند، نتایج مشابهی حاصل شد (۱).

در بررسی تأثیر زمان تابش بر روی کارایی حذف سیانید، به دلیل این که با افزایش زمان تابش محل های جذب و همچنین تولید الکترون های آزاد در باند رسانا افزایش داشت، راندمان

هیدروکسید تولید شده صرف اکسید کردن ترکیباتی چون نیکل و روی می شود.

با توجه به این که بیشترین میزان راندمان حذف سیانید از فاضلاب واقعی توسط فرایند UV/ZrO<sub>2</sub> در زمان ۹۰ دقیقه ۵۴/۰۸ درصد و توسط فرایند UV/ZrO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ۷۲/۸ درصد بود، در نتیجه استفاده از فرایند UV/ZrO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> می تواند به عنوان فرایندی مؤثر در حذف سیانید از فاضلاب واقعی پیشنهاد گردد. از طرفی فرایند UV/ZrO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در غلظت های پایین سیانید قادر با تأمین استانداردهای تخلیه پساب می باشد. در نتیجه این روش زمانی کاربرد دارد که غلظت سیانید توسط روش های پیش تصفیه کاهش یافته باشد.

### سپاسگزاری

این پژوهش زیر نظر مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط و با حمایت مالی معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی کرمان در قالب پایان نامه دانشجویی در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۹۱-۱۳۹۰ به انجام رسید که بدینوسیله از دست اندرکاران آن سپاسگزاری می نماید.

فرایندهای فتوکاتالیستی نیز افزایش یافت. نتایج حاصل از این بررسی با پژوهشی که Kim و همکاران در کره، بر روی تجزیه سیانید توسط فتوکاتالیستی با TiO<sub>2</sub> انجام دادند هم خوانی دارد (۲۰). در مطالعه ای که سمرقندی و همکاران نیز که مطالعه ای بر روی تجزیه فتوکاتالیستی سیانید با استفاده از TiO<sub>2</sub> انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که با افزایش زمان تابش از ۱۵ به ۱۸۰ دقیقه راندمان فرایند از ۵۶/۴ درصد به ۸۴/۴ درصد افزایش یافت (۱). نتایج مشابهی نیز از مطالعه Wahaab و همکاران در مصر، بر روی حذف سیانید توسط فرایند UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> حاصل شد که با نتایج این پژوهش هم خوانی دارد (۹).

راندمان حذف فرایندهای فتوکاتالیستی UV/ZrO<sub>2</sub> و UV/ZrO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در حذف سیانید از فاضلاب واقعی، با افزایش زمان تابش (تحت شرایط بهینه به دست آمده از آزمایش روی محلول سنتتیک) افزایش پیدا کرد. با افزایش زمان از ۵ به ۹۰ دقیقه راندمان فرایند UV/ZrO<sub>2</sub> و UV/ZrO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> به ترتیب از ۱۴/۷۲ به ۵۴/۰۸ درصد و از ۲۸/۴۸ به ۷۲/۸ درصد افزایش پیدا کرد. در مقایسه با محلول سنتتیک میزان راندمان فرایند های مذکور در حذف سیانید از فاضلاب واقعی کمتر بود. تعدادی از رادیکال های

### References

- Samarghandi MR, Shirzad Siboni M, Maleki A, Jafari SJ, Nazemi F. Kinetic Determination and Efficiency of Titanium Dioxide Photocatalytic Process in Removal of Reactive Black 5 (RB5) Dye and Cyanide from Aquatic Solution. J Mazandaran Univ Med Sci 2010; 21(81): 44-53. (Persian).
- Shokuhi R, Mahvi A, Bonyadi Z. Efficiency Compare of Both Sonochemical and Photosonochemical Technologies for Cyanide Removal from Aqueous solutions. Iran J Health Environ 2010; 3(2): 177-84. (Persian).
- Dabrowski B, Hupka J, Zurawska M, Miller JD. Laboratory and pilot scale photodegradation of cyanide-containing wastewaters. Physicochemical Problems of Mineral Processing 2005; 39: 229-48.
- Malhotra S, Pandit M, Kapoor JC, Tyagi DK. Photo-oxidation of cyanide in aqueous solution by the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 2005; 80(1): 13-9.
- Kim JH, Lee HI. Effect of surface hydroxyl groups of pure TiO<sub>2</sub> and modified TiO<sub>2</sub> on the photocatalytic oxidation of aqueous cyanide. Korean Journal of Chemical Engineering 2004; 21(1): 116-22.
- Marugán J, van Grieken R, Cassano AE, Alfano OM. Comparison of Empirical and Kinetic Modeling of the Photocatalytic Oxidation of Cyanide. International Journal of Chemical Reactor Engineering 2007; 5(1). Available from: URL: <http://www.degruyter.com/view/j/ijcre.2007.5.1/ijcre.2007.5.1.1529/ijcre.2007.5.1.1529.xml/>
- Parga JR, Shukla SS, Carrillo-Pedroza FR. Destruction of cyanide waste solutions using chlorine dioxide, ozone and titania sol. Waste Manag 2003; 23(2): 183-91.
- Karunakaran C, Gomathisankar P, Manikandan G. Solar photocatalytic detoxification of cyanide by different forms of TiO<sub>2</sub>. Korean Journal of Chemical Engineering 2011; 28(5): 1214-20.
- Wahaab RA, Moawad AK, Taleb EA, Ibrahim HS, El-Nazer HA. 3Combined Photocatalytic Oxidation and Chemical Coagulation for Cyanide

- and Heavy Metals Removal from Electroplating Wastewater. *World Applied Sciences Journal* 8 (4): 462-469, 2010 2010; 8(4): 462-9.
10. Lopez T, Alvarez M, Tzompantzi F, Picquart M. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2,4,6-trichlorophenol with  $ZrO_2$  and  $Mn/ZrO_2$  sol-gel materials. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2006; 37(3): 207-11.
  11. Saquib M, Abu TM, Haque MM, Muneer M. Photocatalytic degradation of disperse blue 1 using UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *J Environ Manage* 2008; 88(2): 300-6.
  12. Samarghandi MR, Nouri J, Mesdaghinia AR, Mahvi AH, Nasser S, Vaezi F. Efficiency removal of phenol, lead and cadmium by means of UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *International Journal of Environmental Science and Technology* 2007; 4(1): 19-25.
  13. Shirzad Siboni M, Samadi MT, Rahmani AR, Khataee AR, Bordbar M, Samarghandi MR. Photocatalytic Removal of Hexavalent Chromium and Divalent Nickel from Aqueous Solution by UV Irradiation in the Presence of Titanium Dioxide Nanoparticles. *Iran J Health Environ* 2010; 3(3): 261-70. (Persian).
  14. Malakootian M, Hashemi Cholicheh M. Efficacy of Photocatalytic Processes Using Silica and Zirconia Nanoparticles in the Bivalent Nickel Removal of Aqueous Solutions and Determining the Optimum Removal Conditions. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2012; 22(93): 87-69. (Persian).
  15. Clesceri LS, Eaton AD, Greenberg AE. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20<sup>th</sup> ed. Washington, DC: American Public Health Association; 1998.
  16. Joshi KM, Patil BN, Shirsath DS, Shrivastava VS. Photocatalytic removal of Ni (II) and Cu (II) by using different Semiconducting materials. *Advances in Applied Science Research* 2011; 2(3): 445-54.
  17. Chu W, Wong CC. The photocatalytic degradation of dicamba in TiO<sub>2</sub> suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations. *Water Res* 2004; 38(4): 1037-43.
  18. Zhang Q, Jiang WF, Wang HL, Chen MD. Oxidative degradation of dinitro butyl phenol (DNBP) utilizing hydrogen peroxide and solar light over a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Fe (III)-5-sulfosalicylic acid (ssal) catalyst. *J Hazard Mater* 2010; 176(1-3): 1058-64.
  19. Monteagudo JM, Duran A, Guerra J, Garcia-Pena F, Coca P. Solar TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of IGCC power station effluents using a Fresnel lens. *Chemosphere* 2008; 71(1): 161-7.
  20. Kim HJ, Lu L, Kim JH, Lee CH, Hyeon T, Choi W, et al. UV Light Induced Photocatalytic Degradation of Cyanides in Aqueous Solution over Modified TiO<sub>2</sub>. *Bull Korean Chem Soc* 2001; 22(12): 1371-4.