

Evaluation of Photocatalytic Conversion of Hexavalent Chromium (Cr(VI)) to Trivalent Chromium (Cr(III)) in the presence of Zinc Oxide Nanoparticle from Aqueous Solution

Edris Hoseinzadeh¹,
Abbas Rezaee²,
Ghodratollah Shams Khorramabadi¹,
Salah Azizi³,
Abdolrahim Yousefzadeh¹

¹ Department of Environmental Health Engineering, Nutritional Health Research Center (NHRC), Faculty of Health, Lorestan University of Medical Sciences, Khorramabad, Iran

² Department of Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

³ Department of Environmental Health Engineering, Student Research Committee, Faculty of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

(Received April 23, 2013 ; Accepted Jan 11, 2014)

Abstract

Background and purpose: As the usage of chromium in chemical industries, electroplating, leather tanning and paint processes will increase, so the chromium pollution in water has become a considerable problem. Hexavalent chromium (Cr (VI)) has been reported toxic to aquatic organisms, animals and humans. It has been known to be carcinogenic. Thus, it should be removed from wastewater before discharge to the environment directly. Photocatalyst process is one of advanced technologies in removal of organic and inorganic pollutants from water and wastewater. The aim of this study was the use of photocatalytic removal of (Cr (VI)) using ZnO nanoparticles as catalyst in a batch reactor

Material and Methods: In this experimental study, at first commercial ZnO nanoparticle was prepared. A point of zero charge, pHPzc, of nanoparticle was obtained using batch equilibration method. In this study, different experimental conditions such as initial Cr (VI) ion concentration (10 to 50 mg·L⁻¹), pH (3 to 9) and nanoparticle loading (0.1 to 1gr) at various contact time (0 to 120min) and one UV irradiation intensity have been evaluated. In addition, kinetic models involve in the photocatalytic removal of Cr (VI) were investigated. Chromium (VI) concentration was determined colorimetrically at 540nm using the 1,5-diphenylcarbazide (DPC) method with detection limit of 5mgL⁻¹ using the UV-vis spectrophotometer (Shimadzu, Japan).

Results: The pHzpc for ZnO was 7.51. The obtained results showed that the removal efficiency of Cr (VI) increased with an increasing ZnO nanoparticles loading. The Cr (VI) removal percentage decreased as the initial Cr (VI) concentration increased. The maximum removal of Cr (VI) was obtained at acidic pH (86.65% for pH=3 vs. 42.55% for pH=9). Kinetic analysis of the photoreduction showed the removal of Cr (VI) is according to the Langmuir-Hinshelwood (L-H) model (R²=0.995) and the adsorption of Cr (VI) on the ZnO nanoparticle surfaces may be the controlling step in the entire reduction process.

Conclusion: This study results showed UV/ZnO was an effective method in the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions and maybe UV/ZnO process applied in Cr (VI) removal in low concentration and acidic pH, effectively.

Keywords: Photocatalytic Reduction, UV irradiation, ZnO nanoparticle, Hexavalent Chromium, Aqueous Solution

بررسی تبدیل فتوکاتالیستی کروم شش به کروم سه ظرفیتی در حضور نانوذرات اکسید روی از محلول های آبی

ادریس حسین زاده^۱
عباس رضایی^۲
قدرت الله شمس خرم آبادی^۱
صلاح عزیزی^۳
عبدالرحیم یوسف زاده^۴

چکیده

سابقه و هدف: باتوجه به استفاده روزافزون از کروم در صنایع شیمیایی، آبکاری فلزات، دباغی چرم و فرآیندهای رنگ رزی، آلودگی آب با کروم به یک مشکل قابل توجه تبدیل شده است. کروم شش ظرفیتی (Cr (VI) به عنوان یک ماده سمی برای موجودات آبی، حیوانات و انسان و به عنوان یک عامل سرطانزا شناخته شده است بنابراین بایستی قبل از تخلیه مستقیم فاضلاب های حاوی Cr (VI) به محیط، حذف شوند. هدف این مطالعه کاربرد حذف فتوکاتالیستی Cr (VI) با استفاده از نانوذرات اکسید روی به عنوان کاتالیست و در یک رآکتور ناپیوسته می باشد.

مواد و روش ها: در این مطالعه تجربی که از نوع بنیادی- کاربری می باشد، در ابتدا نانوذرات ZnO تجاری تهیه شدند. pH نقطه صفر بار الکتریکی (pH_{ZPC}) نانوذرات با استفاده از روش تعادل در سیستم ناپیوسته تعیین شد. شرایط مختلف آزمایشگاهی مانند غلظت اولیه Cr(VI) (۱۰ تا ۵۰ mg.L⁻¹)، pH محلول (۳ تا ۹) و دوزهای متغیر نانوذرات (۰/۱ تا ۱ gr) در زمان تماس های مختلف (صفر تا ۱۲۰ دقیقه) و در یک شدت تابش UV بررسی شدند. به علاوه مدل های سینتیکی برای حذف Cr (VI) مورد بررسی قرار گرفتند. غلظت Cr (VI) به روش رنگ سنجی با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۴۰ nm و با روش ۱،۵-دی فنیل کاربازاید (DPC) با دقت ۵mg.L⁻¹ تعیین شد.

یافته ها: مقدار pH_{ZPC} برای ZnO، ۷/۵۱ بود. نتایج نشان داد که کارایی حذف Cr (VI) با افزایش دوز نانوذرات ZnO افزایش می یابد. درصد حذف Cr (VI) با افزایش غلظت اولیه کروم کاهش نشان داد. حداکثر حذف Cr (VI) در pH اسیدی به دست آمد (۸۶/۶۵ درصد برای pH=۳ در مقابل ۴۲/۵۵ درصد در pH=۹). آنالیز مدل های سینتیکی نشان داد که حذف Cr (VI) از مدل Langmuir-Hinshelwood (L-H) تبعیت می کند (R²=۰/۹۹۵) و ممکن است جذب Cr (VI) بر روی سطح ZnO مرحله کنترل کننده پیشرفت فرآیند باشد.

استنتاج: نتایج این مطالعه نشان داد فرآیند UV/ZnO یک روش مؤثر برای حذف Cr (VI) از محلول های آبی می باشد و ممکن است فرآیند UV/ZnO به طور مؤثری در حذف Cr (VI) در غلظت های پایین و pH اسیدی کار آ باشد.

واژه های کلیدی: احیای فتوکاتالیستی، تابش UV، نانوذرات اکسید روی، کروم شش ظرفیتی، محلول آبی

مقدمه

کروم شش ظرفیتی در پساب صنایع آب کاری کروم و دباغی چرم به مقدار زیادی وجود دارد. به طور کلی کروم در دو حالت اکسیداسیون پایدار کروم شش ظرفیتی و کروم سه ظرفیتی در منابع آبی وجود دارد.

مؤلف مسئول: ادریس حسین زاده - خرم آباد: دانشگاه علوم پزشکی لرستان، دانشکده بهداشت، مرکز تحقیقات بهداشت تغذیه (NHRC) E-mail: edris-2009@live.com

۱. مرکز تحقیقات بهداشت تغذیه (NHRC)، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی لرستان، خرم آباد، ایران

۲. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۳. گروه مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۴. دانشگاه آزاد اسلامی واحد سردشت، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، سردشت، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۲/۳ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۲/۵/۲۶ تاریخ تصویب: ۱۳۹۲/۱۰/۲۱

روش احیاء فتوکاتالیستی می‌باشد (۸-۶) اما برخی از روش‌های مذکور دارای محدودیت‌هایی مانند غیر اقتصادی بودن، عدم حذف کامل کروم از محیط، افزایش نیاز به ترکیبات شیمیایی و تولید لجن یا مواد زائد نیازمند مدیریت و تصفیه می‌باشند (۱۶-۱۲). از طرفی روش احیاء فتوکاتالیستی به منظور احیاء کرومات از جمله روش‌های جدید، دوست‌دار محیط زیست و بسیار کارآ برای محیط‌های آبی می‌باشد (۱۲). روش فتوکاتالیستی بر اساس تحت تابش قرار گرفتن شبه رساناها و تولید جفت الکترون-حفره استوار می‌باشد. کروم شش ظرفیتی به طریق فتوکاتالیستی یا فتوالکتروشیمیایی به حالت سه ظرفیتی با سمیت کم‌تر تبدیل می‌شود. کروم سه ظرفیتی به آسانی در محلول‌های خنثی یا قلیایی به صورت $\text{Cr}(\text{OH})_3$ رسوب می‌نماید که به وسیله انواع جاذب‌ها قابل جذب و جداسازی می‌باشد (۷۸). اکسید روی (ZnO) به دلیل جذب اشعه فرابنفش و پایداری زیاد به طور وسیع برای تجزیه فتوکاتالیستی ترکیبات شیمیایی در محیط‌های آبی استفاده می‌شود (۱۷).

Xiong و همکارانش در تحقیقی که برای جذب جیوه توسط نانوذرات سولفید آهن تثبیت شده در یک سری آزمایش‌های با سیستم ناپیوسته و ستونی انجام داده‌اند، به این نتیجه رسیده‌اند که در آزمایش‌های با سیستم ناپیوسته، نانوذرات آهن به طور مؤثری می‌توانند جیوه را در رسوبات تثبیت کنند. هنگامی که از نانوذرات سولفید آهن برای تصفیه آب حاوی جیوه استفاده کردند نتایج به دست آمده نشان داد که غلظت جیوه به میزان ۹۷ درصد کاهش پیدا می‌کند و هم‌چنین میزان سمیت آن Toxicity characteristic leaching procedure یا TCLP به میزان ۹۹ درصد کاهش می‌یابد. در آزمایش‌های با رآکتور ستونی با غلظت ۳۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر از جیوه میزان کاهش آن توسط نانوذرات سولفید آهن ۶۷ درصد بوده است (۱۸).

سببی و همکارانش در سال ۲۰۱۱ از فرآیند

گونه‌های کروم شش ظرفیتی به عنوان عامل سمی و سرطان‌زا شناخته شده است که می‌تواند منجر به ایجاد مشکلات بهداشتی مانند آسیب‌های کبدی، تجمع خون در ریه، استفراغ و اسهال شدید شوند. کروم شش ظرفیتی در غلظت‌های بیش از 0.05 mg/l برای ارگانسیم‌ها سمی است و برای حیوانات سرطان‌زا می‌باشد (۵-۱). در حالی که کروم سه ظرفیتی دارای سمیت کم‌تری بوده و به راحتی به صورت رسوب $\text{Cr}(\text{OH})_3$ از محیط آبی خارج می‌شود. بیش‌ترین گونه‌های محتمل کروم شش ظرفیتی موجود در محلول‌های آبی شامل $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ، CrO_4^{2-} ، H_2CrO_4 و HCrO_4^- است که توزیع نسبی هر یک از آن‌ها به pH محلول، غلظت کروم شش ظرفیتی و پتانسیل احیاء بستگی دارد (۸-۶). هیچ‌کدام از گونه‌های کروم شش ظرفیتی در محیط‌های آبی به صورت نامحلول در نمی‌آیند که بتوان با روش‌های ساده، ترتیب مستقیم آن‌ها را از محیط حذف نمود. توزیع گونه‌های شیمیایی اصلی کروم شش ظرفیتی به pH محلول و هم‌چنین پتانسیل احیاء وابسته است. البته بایستی به این نکته توجه شود که هیچ‌یک از گونه‌های کروم شش ظرفیتی در نتیجه تغییرات pH به صورت رسوب نامحلول وجود نخواهد داشت. در این حالت اکسداسیون، کروم به مقدار زیادی در محیط آب و خاک وجود خواهد داشت. جهت تشکیل کروم جامد که می‌تواند به آسانی از محیط آبی جداسازی شود تغییر حالت اکسداسیون ضروری است (۱۱-۶).

نگرانی‌های عمومی در رابطه با ورود فلزات سنگین مانند کروم شش ظرفیتی به محیط باعث تقویت اجرای تحقیق‌های جدیدی در زمینه حذف فلزات سنگین از محیط و توسعه روش‌های جدید گردیده است اگرچه بر اساس گزارشات موجود، روش‌های مختلف حذف کروم شش ظرفیتی شامل تصفیه شیمیایی، استخراج با حلال، تبادل یون، فیلتراسیون غشایی، تکنولوژی‌های تصفیه الکتروشیمیایی، فرآیندهای بیولوژیکی و اخیراً

روی تجاری برای حذف کروم شش ظرفیتی استفاده گردید. تهیه نانو ذره اکسید روی: نانو ذرات اکسید روی از محصولات کمپانی Nano Amor ایالات متحده تهیه شد. اندازه ذرات، مورفولوژی و ترکیبات ساختاری نانو ذره با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SERON- ATS-2,100, SEM) و پراش اشعه ایکس (XRD, Siemens D5000) تعیین شد. برای تعیین و اندازه گیری سطح مخصوص نانو ذرات تهیه شده، از روش ایزوترم BET (Brunauer-Emmett-Teller) اندازه گیری مولکول های گاز نیتروژن جذب شده بر روی سطح جامد در دمای ۱۹۶- درجه سلسیوس (BET; BELSORPminic)، پژوهشگاه مواد و انرژی کرج بهره گرفته شده است (۱۹). در این مطالعه از یک رآکتور به حجم ۱ لیتر استفاده شد (تصویر شماره ۱). هم چنین از لامپ UV فشار متوسط ۱۲۵ وات برای منبع پرتو دهی فرابنفش استفاده گردید (جدول شماره ۱).

جدول شماره ۱: مشخصات لامپ UV (۱۲۵ W(MPUV)) مورد استفاده در این مطالعه

مقدار	مشخصات لامپ ۱۲۵ W(MPUV)
۱۰/۲	شدت تابش (W/m^2)
۱۰۰۰۰	طول عمر بره آورد شده توسط سازنده (h)
۳/۲۵	شدت جریان (A)
۱۳۰ ± ۱۵	ولتاژ (V)
۱۰	قطر (mm)
۶۵	طول (mm)

برای تعیین شدت پرتو دهی لامپ مورد استفاده، شدت نوردهی آن در سطوح رآکتور با استفاده از رادیومتر UV (Hagner ECI-UV) اندازه گیری شد که تقریباً $10/2 W/m^2$ و طول موج آن ۳۱۳-۳۶۷ nm بود. رآکتور مورد مطالعه از دو قسمت تشکیل شده است. قسمت درونی رآکتور حاوی محلولی به حجم یک لیتر می باشد و قسمت بیرونی با رآکتور به حجم ۵ لیتر آب برای نگهداری محلول در دمای $25^{\circ}C$ پوشانده شد. در طول آزمایشات، محلول مورد آزمایش به طور مداوم هم زده می شد (۱۶، ۱۲).

فتوکاتالیستی با نانو ذرات اکسید روی سنتز شده در محیط آزمایشگاهی برای حذف کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی از محلول های آبی استفاده کردند. این محققین مشاهده کردند که بیشترین کارآیی حذف این دو فلز سنگین در اثر تماس با نانو ذرات در حالت فتوکاتالیستی با اشعه فرابنفش در محدوده pH خنثی اتفاق می افتد. هم چنین با افزایش دوز نانو ذرات در محیط، کارآیی حذف کروم و نیکل افزایش می یابد (۱۲). Idris و همکاران در مطالعه ای جذب سطحی و احیای کروم شش ظرفیتی در مهره های مغناطیسی را بررسی کردند. نتایج مطالعه آن ها نشان داد که میزان احیای Cr(VI) با افزایش مقدار کاتالیست افزایش می یابد در حالی که با افزایش غلظت اولیه Cr(VI) میزان احیای آن کاهش یافته است. هم چنین نتایج بررسی های سینتیکی فرآیند احیای فتوکاتالیستی Cr(VI) نشان داد که حذف Cr(VI) از مدل سینتیکی L-H و سینتیک درجه یک تبعیت می کند (۹).

با توجه به این که در مطالعات مشابه موجود از انواع کاتالیست های سنتز شده غیر از نانو ذرات اکسید روی استفاده شده است یا از فرآیند فتوکاتالیستی با کاتالیست های غیر فلزی برای تبدیل کروم شش ظرفیتی استفاده شده است. هم چنین در مطالعات موجود فقط برخی از متغیرها بررسی شده اند بنابراین این پژوهش به منظور احیای فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی از محیط آبی در حضور نانو ذرات اکسید روی تجاری به عنوان کاتالیست اجرا شد. هم چنین بررسی مطالعات سینتیک فرآیند، اثر متغیرهای pH، زمان تماس و غلظت آلاینده و مقدار دوز نانو ذرات بر فرآیند حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی انجام گردید.

مواد و روش ها

این مطالعه از نوع بنیادی- کاربردی است که در شرایط آزمایشگاهی و بر روی محلول های سینتیک Cr(VI) اجرا شد. در این تحقیق از نانو ذرات اکسید

با استفاده از دستگاه pH متر (schott Germany CG-824) قرائت گردید. قرائت‌ها ۳ بار تکرار شدند. نقطه pH_{ZPC} از رسم مقادیر اولیه در برابر مقادیر نهایی pH تعیین گردید. بررسی تأثیر pH: به منظور بررسی تأثیر pH در فرآیند جذب، pH همه نمونه‌ها در مقادیر ۳، ۵، ۷، ۸ و ۹ مورد بررسی قرار گرفتند. در این مرحله نمونه‌هایی با غلظت ثابت کروم به مقدار ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر و با دوز جاذب (نانو ذره اکسید روی) ۰/۶ گرم بر لیتر تهیه شد و آزمایشات برای تعیین pH بهینه در زمان ۶۰ دقیقه انجام شد. بررسی تأثیر مقادیر اولیه نانو ذرات اکسید روی: در

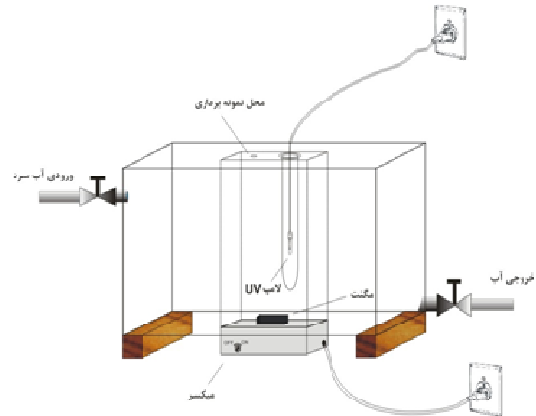
این مرحله اثر متغیر دوز جاذب نانو ذرات اکسید روی در محدوده ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸ و ۱ گرم بر لیتر مورد مطالعه قرار گرفت. در هر مرحله دوز جاذب به عنوان عامل متغیر و pH، زمان تماس و غلظت Cr(VI) ثابت نگهداشته شد و نهایتاً کارآیی حذف روش مورد مطالعه سنجیده شد.

بررسی تأثیر غلظت Cr(VI): به منظور بررسی اثر غلظت کروم در فرآیند احیای فتوکاتالیستی، نمونه با غلظت اولیه Cr(VI) ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۳۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. در هر مرحله غلظت Cr(VI) عامل متغیر و pH، زمان تماس و دوز جاذب ثابت نگه داشته شد و نهایتاً کارآیی حذف روش مورد مطالعه سنجیده شد.

در نهایت پس از انجام آزمایشات نمونه‌ها سانتریفیوژ شدند. برای جداسازی ذرات کاتالیست از نمونه‌های برداشتی جهت آنالیز مقدار باقی‌مانده کروم شش ظرفیتی، نمونه‌های برداشتی در دور ۶۰۰۰ rpm و به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شدند (۸). برای آنالیز کروم از روش ۱، ۵- دی فنیل کاربازاید استفاده گردید که با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۴۰ nm نمونه‌ها قرائت می‌شدند.

مطالعات سینتیک و ایزوترم جذب

تعیین ایزوترم‌های جذب: ایزوترم‌های جذب،



تصویر شماره ۱: نمای فتورآکتور مورد استفاده در تحقیق

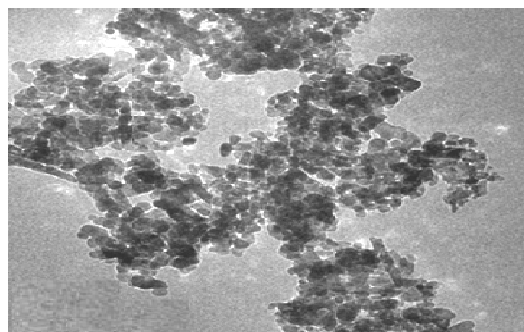
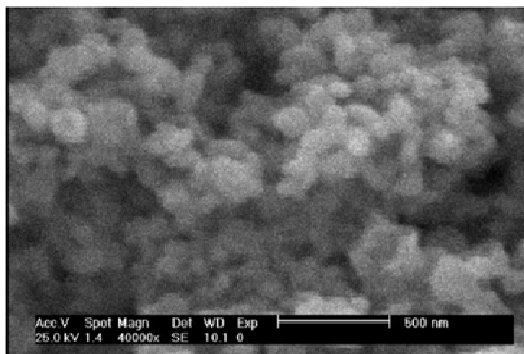
در ابتدا محلول مادر کروم شش ظرفیتی ۱۰۰ mg/l با استفاده از انحلال نمک دی کرومات پتاسیم ($K_2Cr_2O_7$) در آب مقطر تهیه شد. در همه مراحل مطالعه برای تنظیم pH از اسید نیتریک و سود یک نرمال استفاده می‌شد. سپس جهت رسم منحنی کالیبراسیون میزان جذب نور در رقت‌های تهیه شده (صفر تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با فاصله ۵ میلی‌گرم بر لیتر) توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۴۰ نانومتر اندازه‌گیری و منحنی مربوطه توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV/VIS (Perkin-Elmer, Norwalk CT) رسم گردید.

تعیین pH_{ZPC} : برای تعیین این پارامتر از محلول نمک طعام (Germany-MERCK Inc.) ۰/۰۱ مولار به عنوان الکترولیت و از محلول‌های سود و اسید کلریدریک ۰/۱ مولار به عنوان عوامل کنترل کننده pH استفاده گردید. مقدار ۳۰ میلی‌لیتر از محلول الکترولیت در ۱۱ عدد ارلن ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و pH محلول‌ها با استفاده از اسید و سود با مولاریته مذکور در محدوده ۲ تا ۱۲ تنظیم گردید. میزان جرمی ۰/۲ گرم از نانو ذرات اکسید روی در هر کدام از ارلن‌ها اضافه گردید (۲۰، ۲۱). به منظور کنترل نتایج، یک ارلن محتوی الکترولیت و فاقد نانو ذره به عنوان شاهد در نظر گرفته شد. بعد از سپری شدن ۴۸ ساعت، pH نهایی هر یک از ارلن‌ها پس از سانتریفیوژ (Hettich مدل Rotofix 32 - ۶۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه (۸)

pH، دوز جاذب و غلظت Cr(VI) ثابت نگهداشته شد. سپس با استفاده از داده‌های به دست آمده و معادلات سینتیکی درجه یک و مدل (L-H) Langmuir-Hinshelwood (۹)، سینتیک فرآیند تعیین گردید برای تجزیه و تحلیل نتایج، از نرم‌افزار Excel و با جداول و نمودارهای مناسب استفاده شد. هم‌چنین برای بررسی سینتیک و ایزوترم از مدل‌های معتبر موجود استفاده شده و میزان مطابقت با مدل‌ها با استفاده از مقدار ضریب تعیین خط رگرسیون بررسی گردید.

یافته‌ها

مشخصات نانو ذره اکسید روی: برای بررسی ساختار بلوری و فلزی نانو ذره اکسید روی از پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شده است. تصویر شماره ۲، تصویر SEM نانو ذرات اکسید روی مورد استفاده در این تحقیق را نشان می‌دهد. نمودار شماره ۱، تصویر XRD نانو ذره اکسید روی را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که ذرات اکسید روی دارای قطر ۲۰ نانومتر هستند.



تصویر شماره ۲: الف) تصویر نانو ذرات اکسید روی مورد استفاده

در این تحقیق: (a) SEM و (b) TEM

معادلاتی برای تشریح حالت تعادل جزء جاذب شونده بین فاز جامد و سیال می‌باشد. داده‌های تجربی تعادل جاذب با مدل‌های ایزوترم جاذب فروندلیچ و لانگمویر مورد بررسی قرار گرفتند. معادلات ایزوترم‌های جاذب مورد بررسی به صورت زیر می‌باشد (۲۱، ۲۲):

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log c_e \quad \text{فروندلیچ}$$

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K} + \frac{1}{q_m} c_e \quad \text{لانگمویر}$$

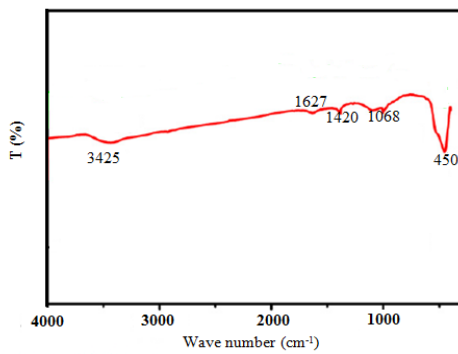
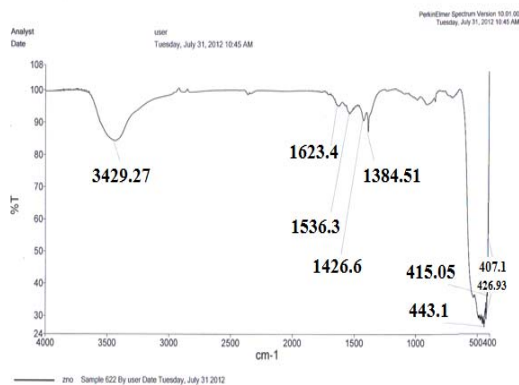
در رابطه فروندلیچ K_F ثابت ظرفیت جاذب در غلظت واحد $1/n$ شدت جاذب سطحی و C_e غلظت تعادلی ماده جاذب شدنی در محلول بعد از جاذب سطحی بر حسب میلی گرم بر لیتر می‌باشد. در معادله لانگمویر q_e مقدار ماده جاذب شونده روی جاذب در حالت تعادل، K ثابت تعادل (mg/l) و q_m حداکثر ظرفیت جاذب (mg/g) می‌باشد. مطالعات تعادلی در یک ارلن مایر به حجم ۱۰۰ سی سی حاوی ۵۰ میلی لیتر غلظت اولیه کروم بررسی شد و بعد از به تعادل رسیدن، از داده‌های بدست آمده برای تطابق با دو مدل مذکور استفاده شد. ظرفیت جاذب با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شد:

$$q_e = (C_0 - C_e) V/M$$

در این رابطه q_e مقدار ماده جاذب شده در واحد جرم ZnO بر حسب میلی گرم بر گرم، C_0 غلظت اولیه در محلول قبل از جاذب بر حسب میلی گرم بر لیتر محلول، C_e غلظت تعادلی ماده جاذب شدنی در محلول بعد از جاذب سطحی بر حسب میلی گرم بر لیتر، V حجم محلول بر حسب لیتر و M جرم جاذب بر حسب گرم می‌باشد.

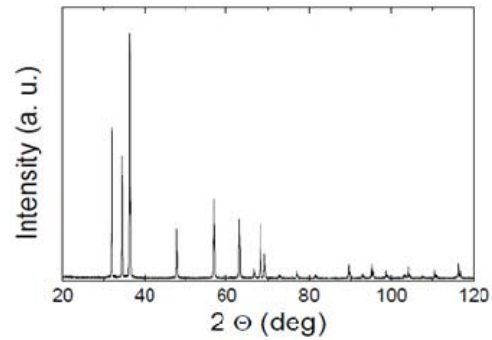
تعیین سینتیک فرآیند/حیای فتوکاتالیستی: به منظور بررسی سینتیک واکنش در این حالت زمان تماس به عنوان یک عامل متغیر و در محدوده صفر، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۹۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۱۰ و ۱۲۰ دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت. زمان تماس به عنوان عامل متغیر و

فعال سطحی مختلف استفاده شده است. نتایج طیف نگاری به دست آمده برای کاتالیست مورد استفاده در این مطالعه در نمودار شماره ۳ ارائه شده است. در طیف ۳ الف، باند جذبی پهن 3425cm^{-1} نشان دهنده گروه‌های هیدروکسیل مولکول‌های H_2O جذب شده می‌باشد. باند جذبی 450 cm^{-1} بیانگر ZnO خالص و وجود Zn-O می‌باشد. تغییرات ایجاد شده در جابه جایی پیک‌های مذکور در طیف بعد از جذب کروم شش ظرفیتی بر روی کاتالیست ZnO بیانگر جذب کروم شش ظرفیتی بر روی کاتالیست مورد استفاده می‌باشد.



نمودار شماره ۳: آزمون FTIR نانو ذرات اکسید روی مورد استفاده در این مطالعه قبل (الف) و بعد (ب) از جذب کروم شش ظرفیتی

بررسی کارآیی حذف فتوکاتالیستی Cr(VI) در pH های مختلف: کارآیی حذف فتوکاتالیستی Cr(VI) در ۷ محدودده pH، غلظت کروم ۲۰ میلی گرم در لیتر،

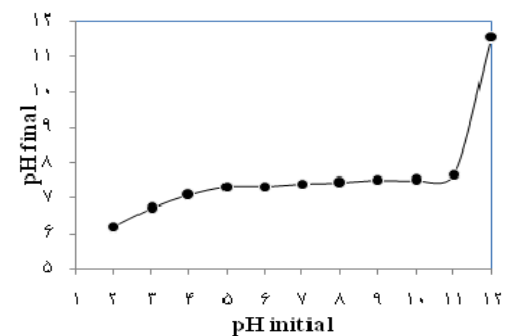


نمودار شماره ۱: تصویر XRD نانو ذره اکسید روی مورد استفاده در این تحقیق

نتایج بررسی شکل، میزان سطح مخصوص، اندازه، رنگ و میزان خلوص نانو ذرات اکسید روی (ارائه شده توسط شرکت سازنده) در جدول شماره ۲ آورده شده است. بر اساس نمودار شماره ۲، pH_{ZPC} نانو ذرات اکسید روی ۷/۵۱ به دست آمده است.

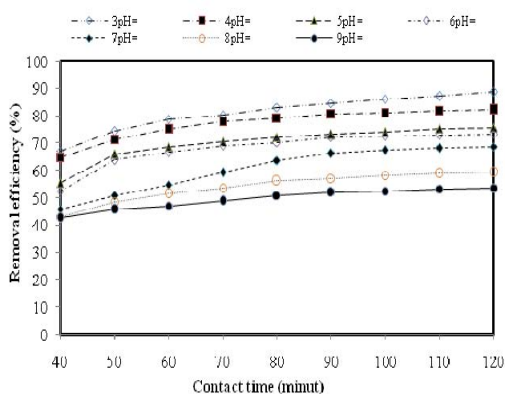
جدول شماره ۲: مشخصات کلی نانو ذرات اکسید روی مورد استفاده در این تحقیق

پارامترها	قطر ذرات (nm)	سطح ویژه (m^2/g)	شکل ذرات	رنگ	درصد خلوص
مقادیر	۲۰	۹۰	کروی	سفید	> ۹۹

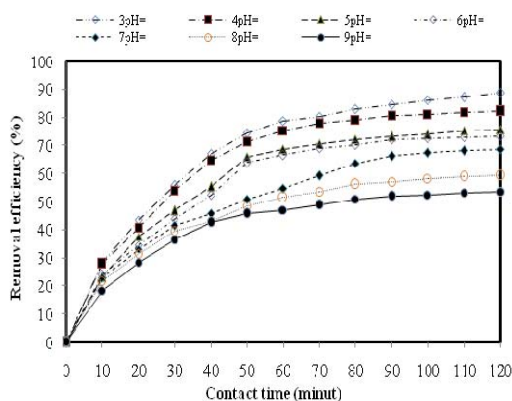


نمودار شماره ۲: pH_{ZPC} نانو ذرات اکسید روی مورد استفاده در این مطالعه

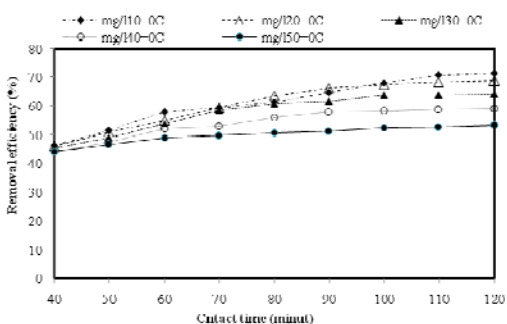
FTIR اسپکتروسکوپی برای تشخیص تغییرات بسامد ارتعاشی در نانو ذرات اکسید روی قبل و بعد از جذب کروم شش ظرفیتی استفاده شد. طیف جذبی در محدوده $4000-400\text{cm}^{-1}$ برای تشخیص گروه‌های



نمودار شماره ۴ الف: کارآیی حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی از محلول در زمان تماس ۸۰ دقیقه (بدون احتساب جذب اولیه) و pH متغیر (دوز نانو ذره=۰/۶ گرم، شدت لامپ=۱۲۵ وات، غلظت کروم=۶۰ میلی گرم بر لیتر)



نمودار شماره ۴ ب: کارآیی حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی از محلول در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه (با احتساب جذب اولیه) و pH متغیر (دوز نانو ذره=۰/۶ گرم، شدت لامپ=۱۲۵ وات، غلظت کروم=۶۰ میلی گرم بر لیتر)

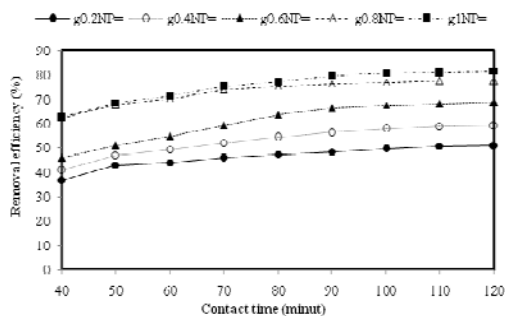


نمودار شماره ۴ ج: کارآیی حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی از محلول در زمان تماس ۸۰ دقیقه (بدون احتساب جذب اولیه) و غلظت اولیه متغیر کروم در محلول (دوز نانو ذره=۰/۶ گرم، شدت لامپ=۱۲۵ وات، pH=۷)

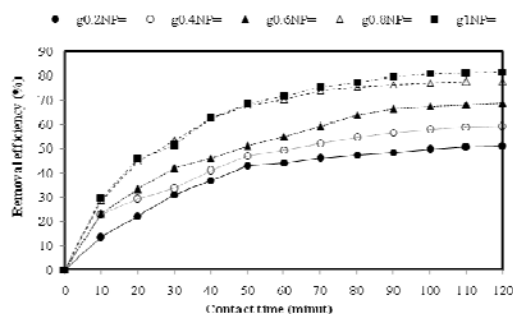
دوز نانو ذره ۰/۶ گرم، شدت تابش ثابت لامپ و برای زمان تماس ۱۲۰ دقیقه بررسی شد. با توجه به این که خود نانو ذرات می توانند به عنوان جاذب عمل کنند بنابراین با شرایط ثابت و بدون اعمال تابش اشعه فرابنفش ساطع شده از لامپ، حذف کروم از محلول آبی بررسی شد. نتایج به دست آمده نشان دادند که جذب کروم شش ظرفیتی از محلول در مدت زمان تماس ۴۰ دقیقه ابتدایی کامل می شود بنابراین بعد از زمان تماس ۴۰ دقیقه، کارآیی تابش لامپ فرابنفش بر درصد حذف کروم بررسی شد (نمودار شماره ۴). همان گونه که در نمودار شماره ۴ مشاهده می شود با افزایش pH از ۳ به ۹ کارآیی حذف کروم از محلول کاهش می یابد. هم چنین با افزایش زمان تماس از ۴۰ به ۱۲۰ دقیقه همواره درصد کروم حذف شده از محلول افزایش می یابد و در ۱۲۰ دقیقه به حداکثر خود رسیده است. به طوری که بیشترین کارآیی حذف کروم از محلول در pH=۳ و در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه (۸۶/۶۵ درصد) و کمترین کارآیی حذف در pH=۹ و زمان تماس ۴۰ دقیقه (۴۲/۵۵ درصد) به دست آمده است.

بررسی کارآیی حذف فتوکاتالیستی Cr(VI) در غلظت های مختلف کروم: برای بررسی اثر غلظت اولیه متفاوت کروم بر حذف فتوکاتالیستی آن، همانند مرحله پیشین ابتدا بدون اعمال تابش نور فرابنفش اثر خاصیت جذب کاتالیست (نانو ذره اکسید روی) بررسی گردید که نتایج آن در نمودار شماره ۵ ارائه شده است. همان گونه که از نمودار شماره ۵ مشهود است با افزایش زمان تماس از ۴۰ به ۱۲۰ دقیقه درصد حذف کروم از محلول افزایش یافته است. در حالی که با افزایش غلظت اولیه کروم در محلول، درصد حذف آن کاهش می یابد. بیشترین درصد حذف کروم برای غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه (۷۱/۴ درصد) و کمترین درصد حذف در انتهای زمان تماس ۱۲۰ دقیقه برای غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر وجود داشته است (۵۱/۳ درصد).

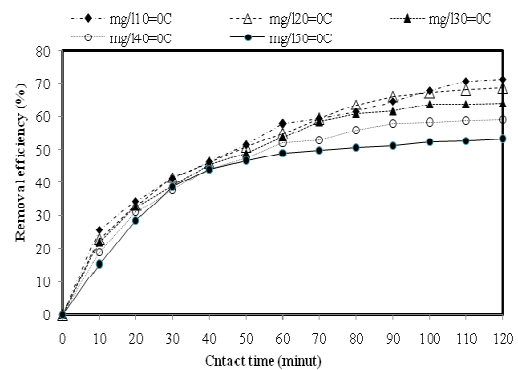
که سرعت احیاء و تجزیه فتوکاتالیستی بسیاری از مواد غیر آلی که در فرآیند فتوکاتالیستی آن‌ها از اکسید فلزی به عنوان کاتالیست استفاده می‌شود از مدل سینتیکی Langmuir-Hinshelwood (L-H) تبعیت می‌کند. مدل سینتیکی L-H سرعت واکنش‌های کاتالیستی سطحی که در آن سطح کاتالیست پوشیده از آلاینده است را با هم‌دیگر ارتباط می‌دهد. مطابق با مدل L-H سرعت یک واکنش سطحی تک مولکولی متناسب با پوشیدگی سطح کاتالیست می‌باشد. وقتی که $\ln \left(\frac{C_0}{C_t} \right)$ در مقابل زمان ترسیم گردد، مطابق با نمودار شماره ۷ یک خط مستقیم به دست می‌آید که ثابت سرعت ظاهری سینتیک درجه یک (k_{app}) شیب خط می‌باشد.



نمودار شماره ۶ الف: کارایی حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی از محلول در زمان تماس ۸۰ دقیقه (بدون احتساب جذب اولیه) و مقدار متغیر کاتالیست در محلول (غلظت اولیه کروم = ۲۰ میلی گرم بر لیتر، شدت لامپ = ۱۲۵ وات، pH=۷)



نمودار شماره ۶ ب: کارایی حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی از محلول در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه (با احتساب جذب اولیه) و مقدار متغیر کاتالیست در محلول (غلظت اولیه کروم = ۲۰ میلی گرم بر لیتر، شدت لامپ = ۱۲۵ وات، pH=۷)



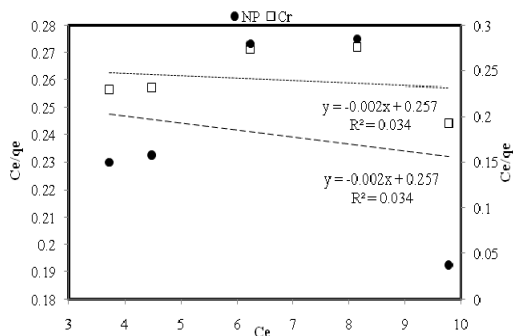
نمودار شماره ۵ ب: کارایی حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی از محلول در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه (با احتساب جذب اولیه) و غلظت اولیه متغیر کروم در محلول (دوز نانو ذره = ۰/۶ گرم، شدت لامپ = ۱۲۵ وات، pH=۷)

با توجه به نمودار مشاهده می‌شود که میزان افزایش درصد حذف کروم با زمان تماس برای غلظت اولیه پایین کروم نسبت به غلظت‌های بالاتر آن در محلول بیش‌تر است، به عبارتی با افزایش غلظت اولیه کروم، کارایی حذف فتوکاتالیستی آن نسبت به زمان افزایش زیادی ندارد.

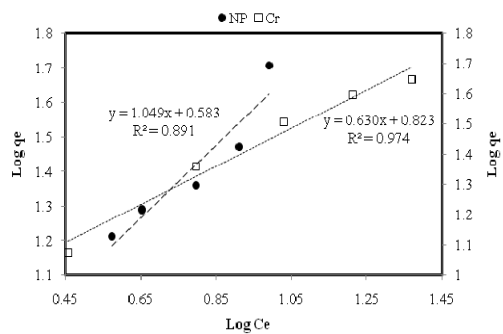
بررسی کارایی حذف فتوکاتالیستی Cr(VI) در مقادیر مختلف (ZnO): برای بررسی اثر مقادیر اولیه متفاوت کاتالیست نانو ذرات اکسید روی بر حذف فتوکاتالیستی Cr(VI)، همانند مرحله پیشین، کارایی فرآیند فتوکاتالیستی پس از اتمام جذب کروم توسط کاتالیست (بدون اعمال اثر تابش اشعه فرابنفش) بررسی گردید که نتایج آن در نمودار شماره ۶ ارائه شده است. با توجه به نتایج ارائه شده، با افزایش مقدار کاتالیست نانو ذره اکسید روی در فرآیند فتوکاتالیستی درصد حذف Cr(VI) از محلول افزایش یافته است. در انتهای زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، بیش‌ترین درصد حذف برای مقدار ۱ گرم کاتالیست به میزان ۸۱/۳ درصد و کم‌ترین درصد حذف برای مقدار ۰/۲ گرم کاتالیست و به میزان ۵۱ درصد به دست آمد.

بررسی سینتیک حذف Cr(VI) از محلول در فرآیند فتوکاتالیستی: محققین بسیاری مشاهده کرده‌اند

محاسبه شده از روی معادلات ایزوترمی در جدول شماره ۳ آورده شده است.



نمودار شماره ۹ الف: نتایج حاصل از تطبیق داده های آزمایشات با ایزوترم جذب لانگمویر بر اساس تغییر غلظت اولیه کروم و دوز متغیر نانو ذره اکسیدروی

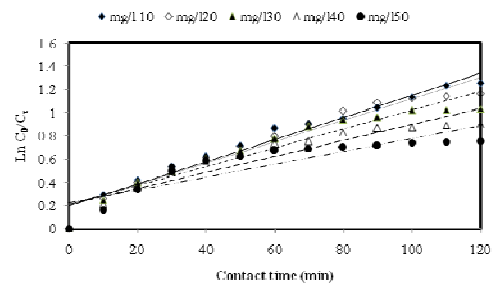


نمودار شماره ۹ ب: نتایج حاصل از تطبیق داده های آزمایشات با ایزوترم جذب فروندلیچ بر اساس تغییر غلظت اولیه کروم و دوز متغیر نانو ذره اکسیدروی

نتایج حاصل از مطالعات ایزوترمی نشان داد که جذب Cr(VI) بر روی نانو ذرات ZnO با معادله ایزوترم تعادلی فروندلیچ ($R^2 = 0.974$) مطابقت بیشتری دارد. به طوری که مقدار بیش تر مربوط به ضریب تعیین خط رگرسیونی این موضوع را نشان می دهد. پارامترهای محاسبه شده مربوط به هر یک از مدل ها در جدول شماره ۴ به صورت خلاصه آورده شده اند.

جدول شماره ۴: پارامترهای محاسبه شده برای مدل های ایزوترمی جذب Cr(VI) بر روی نانو ذرات ZnO

پارامترهای مدل های ایزوترمی				مدل ایزوترمی
q_{max}	n	K	R^2	فروندلیچ
-	1/59	6/65	0.974	$y = 0.630x + 0.823$
b	-	$5/1 \times 10^{-7}$	0.25	لانگمویر
50/100	-	-	-	$y = -0.0026x + 0.2572$



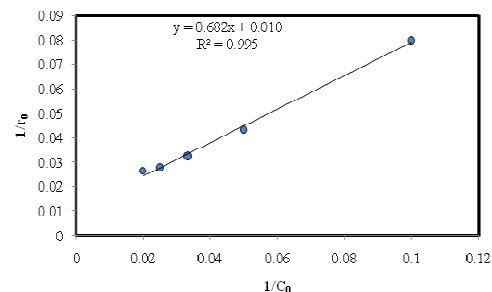
نمودار شماره ۷: نتایج بررسی سینتیک درجه یک برای داده های فرآیند احیای فتوکاتالیستی Cr(VI)

مقادیر به دست آمده برای سینتیک درجه یک در ۵ غلظت مورد بررسی در جدول شماره ۳ ارائه شده است.

جدول شماره ۳: مقادیر به دست آمده برای ثابت سرعت ظاهری سینتیک درجه یک در احیای فتوکاتالیستی Cr(VI)

r_0 (mg/L min ⁻¹)	R^2	k_{app} (min ⁻¹)	Line Equ.	C_0 (mg/L)
0.09	0.961	0.009	$Y = 0.009x + 0.194$	10
0.18	0.946	0.009	$Y = 0.009x + 0.193$	20
0.24	0.915	0.008	$Y = 0.008x + 0.208$	30
0.24	0.879	0.006	$Y = 0.006x + 0.211$	40
0.25	0.781	0.005	$Y = 0.005x + 0.224$	50

برای بررسی مطابقت داده های فرآیند احیای فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی با مدل L-H بایستی $\frac{1}{r_0} \frac{1}{C_0}$ در مقابل $\frac{1}{C_0}$ ترسیم شود. همان گونه که در نمودار شماره ۸ دیده می شود با $\frac{1}{r_0} \frac{1}{C_0}$ دارای رابطه خوبی است بنابراین احیای فتوکاتالیستی Cr(VI) از مدل سینتیکی L-H تبعیت می کند.



نمودار شماره ۸: رابطه بین $\frac{1}{r_0} \frac{1}{C_0}$ با $\frac{1}{C_0}$ در غلظت های مختلف Cr(VI)

نتایج بررسی ایزوترم جذب: ایزوترم های حاصله از نتایج در نمودار شماره ۹ الف و ب و پارامترهای

بحث

در بررسی مشخصات نانو ذرات مورد استفاده در این مطالعه پیک‌های حاصل از پراش اشعه ایکس در آزمون XRD بیانگر ساختار شش وجهی نانو ذرات بوده است. در الگوی پراش، مقدار شاخص‌های ۱۰۰ و ۱۱۰ از بقیه شاخص‌ها بالاتر بوده است که نشان دهنده دو پلان بلوری (۱۰۰ و ۱۱۰) در ساختاری شش وجهی نانو ذرات ZnO مورد استفاده است. به عبارتی دیگر می‌توان نتیجه گرفت که نانو ذرات مورد استفاده در این مطالعه در ساختار شش وجهی خود به خوبی از حالت بلوری (کریستالی) برخوردارند. برخی محققین ذکر کرده‌اند که تبدیل Cr(VI) به حالت Cr(III) نسبت به ساختار کاتالیست حساس بوده و هم‌چنین اثرات هندسی (ژئومتریکی) کاتالیست نقش مهمی در احیای کاتالیستی Cr(VI) ایفا می‌نماید (۹).

Yamamoto و همکاران در مطالعه خود مقادیر اندکی ناخالصی گوگرد در بلورهای نانو ذرات ZnO تهیه شده با روش شیمیایی گزارش کرده‌اند (۲۳). در مطالعه حاضر به منظور بررسی ناخالصی‌های موجود بر روی بلورهای نانو ذرات اکسید روی، آنالیز عنصری با استفاده از طیف سنجی تفرق انرژی اشعه ایکس نیز انجام شد. نتایج حاصل از این آنالیز نشان داد که هیچ‌گونه گوگردی در ترکیب نانو ذرات مورد استفاده در این مطالعه وجود ندارد اما ناخالصی‌هایی چون مس (۳ppm)، منیزیم (۵ppm)، سرب (۹ppm) و کادمیوم (۹ppm) در مقادیر بسیار اندک تشخیص داده شد. پیک $3429/27 \text{ cm}^{-1}$ که یک پیک پهن می‌باشد و بعد از جذب کروم شش ظرفیتی جابه جا شده است (از پیک 3425 cm^{-1} نشان دهنده تشکیل باند H-O (فنول‌ها و کتون‌ها) می‌باشد البته در این محدوده باند قوی آمینی (N-H) نیز قرار دارد که هر دو در جذب کروم شش ظرفیتی بر سطح ZnO شرکت می‌کنند.

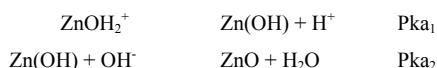
همان‌گونه که از نمودار شماره ۳ مشهود است پیک 1627 cm^{-1} در طیف نانو ذرات ZnO، حضور گروه‌های

عاملی آمینی (N-H) را نشان می‌دهد و در طیف کروم شش ظرفیتی جذب شده بر روی کاتالیست این پیک به $1623/4 \text{ cm}^{-1}$ شیفت پیدا می‌کند. یک پیک در $1536/3 \text{ cm}^{-1}$ در طیف کروم شش ظرفیتی جذب شده بر روی کاتالیست وجود دارد که می‌تواند مربوط به اتصال گروه‌های آمینی (NH_2 یا NH) بر سطح ZnO باشد. این پیک می‌تواند نشان دهنده پیوستن گونه‌های کروم شش ظرفیتی به گروه‌های آمینی بوده و پیوند شیمیایی شکل گرفته باشد. هم‌چنین این پیک جدید می‌تواند به شکل‌گیری باند $\text{C}=\text{O}$ مربوط باشد. پیک 1420 cm^{-1} موجود در طیف ZnO بعد از جذب کروم شش ظرفیتی به پیک $1426/6 \text{ cm}^{-1}$ جابه جا می‌شود. این پیک نشان دهنده تغییر شکل CH_3 و CH_2 و باند H-O می‌باشد که می‌تواند ناشی از اتصال کروم شش ظرفیتی باشد. در این محدوده باند $\alpha\text{-CH}_2$ (آلدهیدها و کتون‌ها) و باند C-O-H (کربوکسیلیک اسید) هم محتمل هستند. در مطالعه مشابهی توسط Idris و همکاران برای احیای فتوکاتالیستی Cr(VI) از کاتالیست مگنتیک فرو استفاده کردند که در بررسی گراف‌های FESEM، مگنتیک فرو پس از احیای فتوکاتالیستی Cr(VI) مشاهده کردند بخش‌هایی از سطح کاتالیست حالت ناهموارتر و شفاف‌تری داشت که ممکن است به دلیل پوشیده شدن برجستگی‌های سطح آن با $\text{Cr}(\text{OH})_3$ باشد. حالت یونی کروم (III) به صورت $\text{Cr}(\text{OH})_3$ می‌باشد (۹).

اثر تغییرات pH بر فرآیند احیای فتوکاتالیستی Cr(VI)

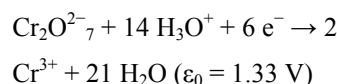
در کاربرد فرآیندهای تصفیه‌ای در بحث تصفیه آب و فاضلاب یکی از عوامل مهم و تأثیرگذار بر سرعت و هم‌چنین نتیجه فرآیند، عامل pH محلول مورد واکنش می‌باشد. در بیش تر موارد از نظر سهولت بهره برداری و عدم مصرف مواد شیمیایی جهت تغییر pH به محدوده قلیایی یا اسیدی، pH محدوده خنثی ارجح می‌باشد اما در مطالعات بنیادی نیاز است که اثر همه طیف‌های pH بررسی گردد لذا در این مطالعه علاوه بر

حذف کروم شش ظرفیتی از محلول آبی از pH=7 استفاده شد. به طور کلی تأثیر pH بر روی حذف فتوکاتالیستی آلاینده‌ها به برقراری تعادل اسید قلیای حاکم بر شیمی سطح اکسیدهای فلزی در آب مربوط می‌شود که در مورد اکسید روی تعادل‌های اسید-قلیا به صورت زیر می‌باشند:

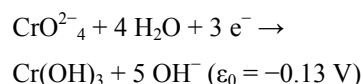


در این مطالعه، pH=7/51 به عنوان pH ای که اکسید روی بدون بار سطحی می‌باشد (pH ایزوالکتریک) به دست آمد. به این مفهوم که در pHهای کم‌تر از 7/51، ZnO دارای بار سطحی مثبت و در pHهای بالاتر از 7/51 دارای بار منفی است. از طرف دیگر کروم شش ظرفیتی دارای 4/3 تا 6/3 PK_a است (در pHهای کم‌تر از 4/3 تا 6 پروتونه شده است و بی بار و در pHهای بزرگ‌تر از 4/3 تا 6 دپروتونه می‌گردد و دارای بار منفی است) بنابراین اثر pH بر روی فرآیند فتوکاتالیستی می‌تواند در قالب نیروهای الکترواستاتیکی مابین سطح کاتالیست و آلاینده شرح داده شود. با توجه به مقدار pK_a مربوط به کروم شش ظرفیتی، در مقادیر pH بالای 4/3 تا 6 دارای بار منفی می‌باشد. همچنین با توجه به مقدار pHzpc، نانو ذرات اکسید روی در مقادیر پایین‌تر از 7/51 دارای بار سطحی مثبت هستند. به عبارت دیگر شرایط بهینه برای حذف Cr(VI) در محدوده $\text{pH} < \text{pHzpc} < \text{pK}_a^{\text{Cr(VI)}}$ می‌باشد. کاهش pH تا محدوده اسیدی می‌تواند تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در محیط را تقلیل دهد و این به دلیل کاهش در غلظت آنیون‌های OH⁻ در محیط است که این رادیکال‌ها به سهولت به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌شوند. البته توجه رفتار فتوکاتالیستی به صورت تابعی از pH، منحصراً براساس نیروهای الکترواستاتیکی مقدور نمی‌باشد. به طوری که واکنش‌های زیر می‌توانند رفتار فتوکاتالیستی نانو ذرات اکسید روی را تحت تأثیر قرار دهند (26):

pH خنثی در دو محدوده pH اسیدی و قلیایی نیز آزمایش فتوکاتالیستی انجام شد. در بررسی نتایج به دست آمده برای اثر تغییرات pH بر کارایی فرآیند حذف فتوکاتالیستی Cr(VI) دیده شد که با افزایش pH محلول میزان Cr(VI) حذف شده توسط فرآیند کاهش می‌یابد. در pHهای اسیدی Cr(VI) بیش‌تر به صورت HCrO_4^- ، CrO_4^{2-} و $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ وجود خواهد داشت (16) و میزان جذب این گونه‌های Cr(VI) بر روی نانوذرات اکسیدروی بیش‌تر خواهد بود که این حالت در مطالعات مشابه انجام شده توسط Domenech و Ku نیز گزارش شده است (24، 25). pH محلول در فرآیندهای فتوکاتالیستی می‌تواند بر احیای Cr(VI) تأثیر داشته باشد و آن را تغییر دهد به صورتی که احیای کروم شش ظرفیتی در pH اسیدی به صورت رابطه زیر می‌باشد:

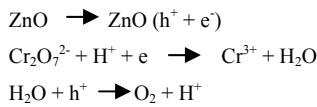


در حالی که احیای آن در pH قلیایی به صورت زیر خواهد بود:



در فرآیند احیای Cr(VI) به حالت سه ظرفیتی آن در شرایط اسیدی، گونه‌های پروتون موجود در محیط مصرف می‌شوند و در صورتی که pH محلول قلیایی باشد، نتیجه فرآیند احیای فتوکاتالیستی، تولید گونه‌های هیدروکسیل خواهد بود (16). همان‌گونه که از نمودار شماره 4 مشهود است با افزایش pH محلول درصد حذف Cr(VI) کاهش یافته است (88/65 درصد برای pH=3 نسبت به 53/7 درصد برای pH=9) یعنی با افزایش pH محلول به محدوده قلیایی، درصد حذف Cr(VI) کاهش می‌یابد. اگرچه بیش‌ترین درصد حذف کروم شش ظرفیتی در pH=3 به دست آمده است اما با توجه به این که pHهای خیلی اسیدی یا قلیایی برای کاتالیست‌های فلزی از جهت انحلال آن‌ها نامناسب است لذا در ادامه بررسی فرآیند فتوکاتالیستی برای

می‌شود که منجر به احیای Cr(VI) به حالت Cr(III) می‌شود (۹،۱۶). پس از مهاجرت این گونه‌ها به سطح ذرات، الکترون‌های مولد از فوتون تابشی، کروم را احیاء کرده و حفره‌های آب را اکسید می‌کنند، به صورت زیر:

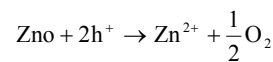


همان‌گونه که از نمودار شماره ۵ ب مشهود است بررسی تأثیر غلظت‌های اولیه مختلف از کروم شش ظرفیتی در فرآیند حذف فتوکاتالیستی آن نشان داد که با افزایش غلظت اولیه آلاینده درصد حذف Cr(VI) از محیط کاهش می‌یابد. با توجه به اعمال شرایط یکسان برای تمام نمونه‌ها، مقدار رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده در هر غلظت اولیه کروم نیز برابر خواهد بود بنابراین درصد حذف Cr(VI) در نمونه‌هایی با غلظت کم‌تر آن بیش‌تر خواهد بود. هم‌چنین با افزایش غلظت Cr(VI) در محیط، فوتون‌های فرابنفش قبل از رسیدن به سطح کاتالیزور توسط مولکول‌های Cr(VI) متوقف شده و در نتیجه جذب فوتون توسط کاتالیزور کاهش می‌یابد و هم‌چنین در یک دوز ثابت کاتالیست، با افزایش غلظت اولیه Cr(VI) همه مکان‌های جذب در دسترس محدود قرار می‌گیرد و اشغال می‌شود که همین امر نیز می‌تواند منجر به کاهش درصد حذف آلاینده گردد (۱۶،۱۲،۹).

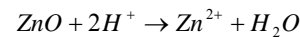
بررسی کارآیی حذف فتوکاتالیستی Cr(VI) در مقادیر مختلف کاتالیست (ZnO)

در بررسی اثر دوز نانو ذره اکسید روی بر حذف Cr(VI) از محیط (نمودار شماره ۶) با افزایش دوز نانو ذره، درصد حذف افزایش می‌یابد. بیش‌ترین درصد حذف برای دوز یک گرم به دست آمد. با توجه به این‌که به دلیل انجام گرفتن واکنش‌های اکسایش فتوکاتالیستی در سطح کاتالیزور، با افزایش مقدار ZnO، مساحت سطح کاتالیست و در نتیجه مراکز فعال آن

الف- نانو ذرات اکسید روی می‌توانند طی واکنش خوردگی نوری، دچار خود اکسایشی شوند:



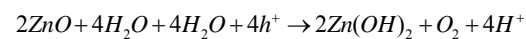
ب- نانو ذرات اکسید روی با کاهش pH ممکن است تمایل به انحلال داشته باشند:



ج- هم‌چنین نانو ذرات اکسید روی می‌توانند در محیط‌های قلیایی قوی طی واکنش زیر دچار انحلال شوند:



د- در اثر تابش نور UV، تشکیل لایه‌های سطحی Zn(OH)₂، بی‌اثر از نظر فتوکاتالیستی می‌تواند طی واکنش زیر در محیط‌های آبی امکانپذیر شود:



بنابراین با توجه به روابط ارائه شده کاهش فعالیت فتوکاتالیستی نانو ذرات اکسید روی در محیط‌های خیلی اسیدی و یا خیلی قلیایی قابل توجه می‌باشد. هم‌چنین واکنش‌های الف، ج و د با تشکیل رادیکال هیدروکسیل در سطح کاتالیزور با کاهش حفره‌ها و یون‌های هیدروکسیل سطحی رقابت می‌کنند.

اثر غلظت اولیه Cr(VI) بر فرآیند احیاء فتوکاتالیستی

احیای Cr(VI) به Cr(III) زمانی روی می‌دهد که محلول Cr(VI) حاوی نانو ذرات اکسید روی تحت تابش فوتون‌های با انرژی بزرگ‌تر از انرژی شکاف ظرفیت نیمه رسانا قرار گیرد (۱۶،۹). طی فرآیند فتوکاتالیست ابتدا وقتی که نانو ذرات ZnO در محیط آبی حاوی یون‌های فلزی Cr(VI) پراکنده می‌شود فرآیند جذب یون‌های فلزی بر روی سطح نانو ذرات اتفاق می‌افتد که فرآیندی برگشت پذیر بوده و فقط در عدم حضور پرتو اتفاق می‌افتد. با تابش پرتوهای پر انرژی به نیمه رساناها، جفت‌های الکترون-حفره ایجاد

محدوده‌های غلظت ثابت می‌ماند بنابراین بخش پوشیده شده کاتالیست به وسیله آب، ثابت می‌باشد. در این حالت همه متغیرهای آزمایش نظیر pH و دوز کاتالیست ثابت می‌باشند؛ بنابراین C فقط متغیری در واکنش‌های ابتدایی بوده و رابطه بالا به صورت رابطه زیر قابل تغییر می‌باشد:

$$r = \frac{-dC}{dt} = \frac{(k_f k_{LH} C)}{(1 + k_{LH} C)}$$

طی احیای فتوکاتالیستی Cr(VI)، به دلیل شکل‌گیری محصولات واسطه و هم‌چنین به خاطر وجود رقابت در جذب و احیاء ممکن است در تعیین مدل‌های سینتیکی تداخل ایجاد شود بنابراین محاسبات مربوط به تعیین مدل سینتیکی در دوره زمان تماس ابتدایی انجام می‌شود. در این بازه زمانی هر گونه تغییری مانند اثر واسطه‌ها یا تغییرات pH نادیده گرفته شده و سرعت احیای فتوکاتالیستی بر اساس عامل غلظت به صورت زیر بیان می‌شود:

$$r_0 = \frac{-dC}{dt} = k_f \left(\frac{k_f k_{LH} C_0}{1 + k_{LH} C_0} \right)$$

در این رابطه r_0 (mg.L⁻¹ min) سرعت احیای فتوکاتالیستی Cr(VI) در زمان‌های ابتدایی واکنش، C_0 (mg.L⁻¹) غلظت اولیه Cr(VI) و k_{LH} (L.mg⁻¹) ثابت تعادل جذب می‌باشد. در مواردی که غلظت شیمیایی C_i بسیار کم است (C_0 کوچک) رابطه ساده‌تر شده و به صورت یک معادله درجه یک می‌باشد، به صورت زیر:

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_t} \right) = k_f k t = k_{app} t$$

در رابطه بالا $k_f k = k_{app}$ و C_t غلظت کروم شش ظرفیتی در زمان t و C_0 غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی می‌باشد. به طور کلی سرعت احیای اولیه می‌تواند به صورت رابطه زیر ساده گردد:

$$r_0 = k_{app} C_0$$

وقتی که $\ln \left(\frac{C_0}{C_t} \right)$ در مقابل زمان ترسیم گردد مطابق با نمودار شماره ۸ یک خط مستقیم به دست می‌آید که ثابت سرعت ظاهری سینتیک درجه یک

افزایش می‌یابد. به طوری که مولکول‌های آلاینده بیش‌تری در سطح کاتالیست جذب و در نتیجه حذف آلاینده با مقدار و سرعت بالاتری انجام می‌گیرد. افزایش بیش‌تر مقدار کاتالیست می‌تواند منجر به افزایش کدورت محلول شده و در نتیجه نفوذ نور UV به محلول به دلیل افزایش اثر پخش نور، کاهش یابد (۱۶، ۱۲، ۹). هم‌چنین در مقادیر بالای کاتالیست، همگن نگهداشتن سوسپانسیون به دلیل متراکم شدن ذرات مشکل می‌باشد. نتایج این بخش از مطالعه با نتایج دیگر مطالعات مشابه انجام شده هم‌خوانی دارد.

بررسی سینتیکی واکنش

برای بررسی سینتیکی فرآیند احیای فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی از مدل سینتیکی (L-H) Langmuir-Hinshelwood و مدل سینتیک واکنش درجه یک استفاده شد. نتایج نشان داد که داده‌های آزمایش به خوبی از دو مدل سینتیکی درجه یک و L-H تبعیت می‌کنند. بار سطح نانو ذرات اکسید روی در pH‌های مختلف محیط تغییر کرده و در pH_{ZPC} طبیعی است. در pH کم‌تر از pH_{ZPC} سطح نانو ذرات به صورت مثبت باردار میشود و در نتیجه جذب آنیون‌ها احتمال بیش‌تری دارد (۲۲-۲۰). در محلول‌های آبی، مولکول‌های آب و کروم شش ظرفیتی از طریق پیوندهای هیدروژنی به سطح نانو ذرات اکسید روی جذب می‌شوند که با توجه به رقابت موجود برای دسترسی به مکان‌های فعال مشابه موجود، مدل L-H به صورت رابطه زیر بیان می‌شود (۹):

$$r = \frac{-dC}{dt} = k_f \theta = \frac{(k_f k_{LH} C)}{(1 + k_{LH} C + k_{H_2O} C_{H_2O})}$$

در این رابطه r سرعت احیای فتوکاتالیستی واکنش گر (mg.L⁻¹ min)، C غلظت واکنش گر (mg.L⁻¹)، t زمان پرتو تابشی، k_f ثابت سرعت واکنش (mg.L⁻¹ min)، k_{LH} ضریب جذب واکنش گر (L.mg⁻¹)، k_{H_2O} ثابت جذب حلال و C_{H_2O} غلظت آب می‌باشد. با توجه به این که $C \gg C_{H_2O}$ و $C_{H_2O} \gg C$ در همه

مقدار برابری نبوده که منجر به ایجاد جذب چند لایه‌ای برای Cr(VI) می‌شود. مقادیر مربوط به Q_m مدل لانگمویر برای Cr(VI) حدود 500 mg.g^{-1} می‌باشد. مقدار مربوط به دو پارامتر n و K در مدل فروندلیچ نشان دهنده میزان انرژی جذب می‌باشد. هرچه مقدار $1/n$ به صفر نزدیک‌تر باشد، حالت هتروژنی سطوح بیش‌تر خواهد بود (۲۲). زمانی که محلول Cr(VI) در معرض نانوذرات اکسید روی و در تاریکی قرار داده شد، جذب Cr(VI) از محلول در مدت زمان تماس ۴۰ دقیقه ابتدایی کامل گردید لذا بعد از زمان تماس ۴۰ دقیقه، کارایی تابش لامپ فرابنفش بر درصد حذف کروم بررسی شد که بیش‌ترین درصد حذف کروم از محیط در حالت تاریکی ۶۷/۳ درصد بوده و زمانی که محلول حاوی آلاینده به همراه نانوذرات اکسید روی در معرض تابش نور UV قرار گرفت، درصد حذف در مدت ۸۰ دقیقه، به میزان ۸۸/۶۵ درصد افزایش یافت.

جذب سریع Cr(VI) (در حدود ۴۰ دقیقه) توسط نانو ذرات اکسید روی ممکن است مستقیماً ناشی از فرآیند جذب سطحی باشد (۹). با توجه به این که همه مکان‌های جذب موجود در نانو ذرات اکسید روی بر روی سطح آن‌ها قرار دارد لذا دسترسی به سایت‌های فعال برای Cr(VI) آسان خواهد بود و در نتیجه زمان به تعادل رسیدن آن کوتاه به دست آمد. در مقایسه با زمان تعادل گزارش شده در سایر مطالعات مشابه زمان تعادل به دست آمده در مطالعه حاضر بسیار کوچک‌تر می‌باشد برای مثال در مطالعه احیای Cr(VI) به وسیله ذرات تیتانیوم تثبیت شده، زمان تعادل بیش از ۳۰ ساعت گزارش شده است (۲۹) و هم‌چنین در جذب Cr(VI) بر روی کربن فعال زمان تعادل در محدوده ۱۰ تا ۵۰ ساعت گزارش شده است (۳۰). البته در مطالعه Idris و همکاران زمان تعادل گزارش شده برای جذب Cr(VI) بر روی ذرات مهره‌های مغناطیسی (در فرآیند احیای فتوکاتالیستی)، ۴۰ دقیقه گزارش شده است (۹) که کاملاً با مقدار به دست آمده در مطالعه حاضر هم‌خوانی دارد.

(k_{app}) شیب خط می‌باشد. وقتی که رابطه فوق به شکل خطی نوشته شود رابطه زیر حاصل می‌شود:

$$\frac{1}{x_e} = \left(\frac{1}{k_f k_{LH}}\right) \left(\frac{1}{C_e}\right) + \frac{1}{k_f}$$

با توجه به مطالب مذکور وقتی که $\frac{1}{x_e}$ در مقابل $\frac{1}{C_e}$ ترسیم شود $\frac{1}{x_e}$ با $\frac{1}{C_e}$ دارای رابطه خوبی است لذا احیای فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی از مدل سینتیکی L-H تبعیت می‌کند.

بر اساس فرمول مدل L-H، یک خط مستقیم با عرض از مبدا $\frac{1}{k_f}$ و شیب $\frac{1}{k_f k_{LH}}$ به دست می‌آید. بر اساس محاسبات انجام شده مقدار k_f و k_{LH} به ترتیب 100 mg/L min و 0.147 L/mg به دست آمد. مقدار ضریب تعیین برای خط رگرسیون 0.995 می‌باشد. با توجه به نتایج به دست آمده $k_{LH} > k_f$ که نشان دهنده یک واکنش سطحی در فرآیند احیای فتوکاتالیستی است یعنی وقتی که Cr(VI) بر روی کاتالیست جذب شود، مرحله کنترل کننده فرآیند خواهد بود (۹). یافته‌های مطالعه حاضر با مطالعات مشابه انجام شده توسط Idris و همکاران (۹)، Sun و همکاران (۲۷) و Guettai و همکاران (۲۸) هم‌خوانی دارد.

بررسی ایزوترم‌های جذب

ایزوترم‌های جذب، خواص جذبی و داده‌های تعادلی هستند که به توصیف چگونگی واکنش آلاینده‌ها با مواد جاذب می‌پردازند و در بهینه‌سازی مصرف جاذب نقش اساسی دارند. به عبارتی ایجاد ارتباط مناسب برای منحنی تعادل و بهینه کردن طراحی یک سیستم جذب سطحی برای حذف آلاینده‌ها امری مهم می‌باشد. در این مطالعه داده‌های حاصل از آزمایش با مدل‌های ایزوترم جذب فروندلیچ و لانگمویر بررسی شدند. نتایج این مطالعه نشان داد که جذب Cr(VI) از ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کند. ایزوترم فروندلیچ فرآیند جذب بر روی سطوح هتروژن را تشریح می‌نماید لذا انرژی جذب برای همه سایت‌های جذب دارای

در مجموع با توجه به نتایج ارائه شده، فرآیند احیای فتوکاتالیستی Cr(VI) برای حذف آن در غلظت پایین از آب بسیار مناسب و کارآمد می‌باشد البته کارایی فرآیند برای حذف غلظت‌های بالای Cr(VI) در شرایط آزمایشگاهی گزارش شده در این مطالعه پایین بوده و رسیدن به کارایی بالاتر نیاز به صرف زمان و هزینه بیش‌تری دارد. با توجه به این که مطالعه حاضر، یک مطالعه بنیادی بوده و در شرایط آزمایشگاهی و بر روی محلول سنتتیک اجرا شده است لذا برای استفاده از نتایج این مطالعه در شرایط واقعی و تصفیه فاضلاب حاوی Cr(VI) بایستی در ابتدا کارایی فرآیند در مقیاس بزرگ‌تر و با نمونه‌های فاضلاب صنعت مربوطه انجام گردد. هم‌چنین در این مطالعه هیچ‌گونه برآورد اقتصادی برای مقایسه با آن با دیگر فرآیندهای معمول موجود برای حذف Cr(VI) از محیط‌های آبی انجام نشده است که در مطالعات آتی می‌توان به این مهم پرداخته شود.

سپاسگزاری

این مقاله بخشی از طرح پژوهشی مصوب دانشگاه علوم پزشکی لرستان می‌باشد لذا نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند از معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه به خاطر حمایت‌های مادی و معنوی در اجرای این طرح تشکر نمایند.

References

1. Samarghandi MR, Ahmadzadeh A, Yamini Y, Asgari Gh. Synthesis of Fe₃O₄ Nanoparticles and Its Performance on the Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions. J Mazand Univ Med Sci 2013; 23(Supple 1): 175-187 (Persian).
2. Liu X, Pan L, Zhao Q, Lv T, Zhu G, Chen T, et al. UV-assisted photocatalytic synthesis of ZnO-reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic activity in reduction of Cr(VI). Chemical Engineering Journal 2012; 183: 238-243.
3. Wang X, Pehkonen SO, Ray KA. Removal of Aqueous Cr(VI) by a Combination of Photocatalytic Reduction and Coprecipitation. Ind Eng Chem Res 2004; 43(7): 1665-1672.
4. Assadi A, Dehghanian MH, Rastkari H, Mahvi AH. Photocatalytic Reduction of Hexavalent

در این مطالعه فرآیند تجزیه فتوکاتالیستی Cr(VI) در یک سیستم ناپیوسته با استفاده از نانو ذرات اکسید روی به عنوان کاتالیست بررسی شد.

در پایان می‌توان نتیجه‌گیری کرد که کارایی حذف Cr(VI) با افزایش دوز نانو ذرات اکسید روی افزایش می‌یابد. هم‌چنین کارایی فرآیند در pH اسیدی نسبت به pH قلیایی بیش‌تر بوده و افزایش غلظت Cr(VI) باعث کاهش کارایی فرآیند می‌شود. سنتتیک فرآیند با دو مدل سینتیکی درجه اول و مدل L-H بررسی گردید و با توجه به مقدار ضریب تعیین خط رگرسیون به دست آمده برای تطابق داده‌ها با دو مدل مذکور، سینتیک حذف فتوکاتالیستی Cr(VI) با مدل L-H تطابق بیش‌تری دارد و چون در این مدل $k_1 > k_2$ کوچک‌تر از k_2 است لذا می‌توان نتیجه گرفت که حذف فتوکاتالیستی Cr(VI) یک واکنش سطحی است یعنی جذب Cr(VI) بر روی کاتالیست مرحله کنترل‌کننده سرعت فرآیند می‌باشد.

در ابتدای فرآیند فتوکاتالیستی بدون تابش اشعه فربنفش، Cr(VI) در تماس با نانو ذرات اکسید روی قرار گرفت تا جذب سطحی Cr(VI) بر روی نانو ذرات کامل شده و به تعادل برسد که به دلیل سرعت بالای جذب، در ۴۰ دقیقه به تعادل می‌رسید و تطابق داده‌های حاصله با مدل‌های ایزوترمی جذب نشان داد که از مدل فروندلیچ پیروی می‌کند.

- Chromium Aqueous Solutions with Zinc Oxide Nanoparticles and Hydrogen Peroxide. *Environment Protection Engineering* 2012; 38(4): 6-16.
5. Chowdhury SR, Yanful EK. Arsenic and chromium removal by mixed magnetite–maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal. *J Environ Manage* 2010; 91(11): 2238-2247.
 6. Barrera-Díaz EC, Lugo-Lugo V, Bilyeu B. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction. *J Hazard Mater* 2012; 223-224: 1-12.
 7. Yang CCG, Chan ShW. Photocatalytic reduction of chromium(VI) in aqueous solution using dye-sensitized nanoscale ZnO under visible light irradiation. *J Nanopart Res* 2009; 11(1): 221-230.
 8. Qiu R, Zhang D, Diao Z, Huang X, He Ch, Morel J-L, et al. Visible light induced photocatalytic reduction of Cr(VI) over polymer-sensitized TiO₂ and its synergism with phenol oxidation. *Water Research* 2012; 46(7): 2299-e2306
 9. Idris A, Hassana N, Rashida R, Ngomsik A-F. Kinetic and regeneration studies of photocatalytic magnetic separable beads for chromium (VI) reduction under sunlight. *J Hazard Mater* 2011; 186(1): 629-635.
 10. Di Natale F, Lancia A, Molino A, Musmarra D. Removal of chromium ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon and char. *J Hazard Mater* 2007; 145(3): 381-390.
 11. Nickens KP, Patierno SR, Ceryak S. Chromium genotoxicity: A double-edged sword. *Chemico-Biological Interactions*. 2010; 188(2): 276-288.
 12. Siboni MS, Samadi MT, Yang JK, Lee SM. Photocatalytic reduction of Cr(VI) and Ni(II) in aqueous solution by synthesized nanoparticle ZnO under ultraviolet light irradiation: a kinetic study. *Environ Technol* 2011; 32(14): 1573-1579.
 13. Luo S, Xiao Y, Yang L, Liu C, Su F, Li Y, et al. Simultaneous detoxification of hexavalent chromium and acid orange 7 by a novel Au/TiO₂ heterojunction composite nanotube arrays. *Separation and Purification Technology* 2011; 79(1): 85-91.
 14. Pagana AE, Sklari SD, Kikkinides ES, Zaspalis VT. Combined adsorption–permeation membrane process for the removal of chromium (III) ions from contaminated water. *Journal of Membrane Science* 2011; 367(1-2): 319-324.
 15. Hespagnol I, Prost AME. WHO guidelines and national standards for reuse and water quality. *Water Res* 1994; 28(1): 119-124.
 16. Rengaraj S, Venkataraj S, Jei-Won Y, Younghun K, Li XZ, Pang GKH. Preparation, characterization and application of Nd–TiO₂ photocatalyst for the reduction of Cr(VI) under UV light illumination. *Applied Catalysis. B: Environmental* 2007; 77(1-2): 157-165.
 17. Um W, Mattigod S, Jeffrey Serne R, Fryxell GE, Kim DH, Troyer LD. Synthesis of nanoporous zirconium oxophosphate and application for removal of U(VI). *Water Research* 2007; 41(15): 3217-3226.
 18. Xiong Z, He F, Zhao D, Barnett MO. Immobilization of mercury in sediment using stabilized iron sulfide nanoparticles. *Water Research* 2009; 43(20): 5171-5179.
 19. Hoseinzadeh E, Alikhani M-Y, Samarghandi M-R, Shirzad-Siboni M. Antimicrobial potential of synthesized zinc oxide

- nanoparticles against gram positive and gram negative bacteria. *Desalination and Water Treatment* 2013; DOI: 10.1080/19443994.2013.810356, 2013: In press
20. Hoseinzadeh E, Samargandi MR, Alikhani MY, Roshanaei Gh, Asgari G, Antimicrobial Efficacy of Zinc Oxide Nanoparticles Against Gram negative and positive Bacteria, *Iranian Journal of Health and Environment* 2012; 5(3): 463-474.
 21. Samarghandy MR, Hoseinzadeh E, Taghavi M, Hoseinzadeh S. Biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass from potato peel waste. *Bioresources* 2011; 6(4): 4840-4855.
 22. Hoseinzadeh E, Rahmani AR, Asgari G, McKay G, Dehghanian AR. Adsorption of Acid Black 1 by using activated carbon prepared from scrap tires: Kinetic and equilibrium studies. *JSIR* 2012; 71(10): 682-689.
 23. Yamamoto O, Sawai J, Sasamoto T. Change in antibacterial characteristics with doping amount of ZnO in MgO \AA ZnO solid solution. *International Journal of Inorganic Materials* 2000; 2(5): 451-454.
 24. Ku Y, Jung IL. Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solution by UV irradiation with the precens of titanium dioxide. *Wat Res* 2001; 35(1): 135-142.
 25. Domenech J, Munoz J. Photocatalytical reduction of Cr(VI) over ZnO powder. *Electrochimica Acta* 1987; 32: 1383-1386.
 26. Redisher RG. *Surfactant Biodegradation*. New York: Marcel-Decker; 1990. p. 663-683.
 27. Sun J, Wang X, Sun J, Sun R, Sun S, Qiao L. Photocatalytic degradation and kinetics of Orange G using nanosized Sn(IV)/TiO₂/AC photocatalyst. *J Mol Catal A Chem* 2006; 260(1-2): 241-246.
 28. Guettai N, Ait Amar H. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part II. *Desalination and the Environment* 2005; 185(1-3): 439-448.
 29. Tuprakay S, Liengcharernsit W. Lifetime and regeneration of immobilized titania for photocatalytic removal of aqueous hexavalent chromium. *J Hazard Mater* 2005; B124(1-3): 53-58.
 30. Lalvani SB, Hubener A, Wiltowski TS. Chromium adsorption by lignin. *Energy Sources* 2000; 22(1): 45-56.