

## Efficacy of photocatalytic removal of Chromium in the presence of organic matter from aqueous medium by using TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by sol gel

Zandsalimi Y., BS<sup>1</sup>, Sadeghi Sh., MSc<sup>2</sup>, Reshadmanesh N., MSc<sup>2</sup>, Ghahramani, E., MSc<sup>3</sup>

1.MSc student of Environmental Health Engineering, Environmental Health Research Center, Student Research Committee, Kurdistan University of Medical Science, Sanandaj, Iran.

2. Environmental Health Research Center, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran.

3. Environmental Health Research Center, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran (Corresponding Author), Tel:+98-87-33664645, ghahramani64@gmail.com

### ABSTRACT

**Background and Aim:** Widespread use of Chromium and their compounds in many industries, including plating, steel production, and wood protection and tanning leather, can result in the discharge of large amounts of pollutants to receiving waters, leading to toxic effects on human health and the environment. The aim of this study was to determine the efficiency of the photocatalytic process to remove Chromium in the presence of organic matter from the aqueous medium by using nanoparticles of TiO<sub>2</sub> synthesized by sol gel.

**Materials and Methods:** This was an experimental study. After nanoparticle synthesis, we used FTIR, SEM, XRD for analysis of nanoparticles. The photocatalytic process for Chromium removal was performed using a discrete stream reactor and Uv light bulb with 30 watts intensity. Then, the effects of independent variables, including pH, concentration of nanoparticles, contact time and the presence of interfering organic matters such as phenol, EDTA, CCl<sub>4</sub>, methanol and humic acid on the efficiency of the removal of Chromium in an aqueous medium were evaluated.

**Results:** The results showed efficiency of Chromium removal increased after decreasing pH. Also, increasing the concentration of nanoparticles and contact time led to increased removal efficiency. We found reduced removal efficiency after increasing concentrations of the pollutants. Removal efficiency of Chromium increased in the presence of EDTA, but methanol, phenol, humic acid, and carbon tetrachloride reduced its removal efficiency.

**Conclusion:** Photocatalytic oxidation with titanium oxide nanoparticles synthesized by sol-gel method can be an effective way for removal of Chromium from aqueous medium.

**Keywords:** Chromium, Photocatalyst, Experimental design, Sol-gel.

**Received:** May 13, 2017    **Accepted:** Oct 16, 2017

## بررسی کارایی فرآیند فتوکاتالیستی حذف کروم در حضور مواد آلی از محیط آبی با استفاده از نانو ذرات $TiO_2$ سنتز شده به روش سل ژل

یحیی زند سلیمی<sup>۱</sup>، شهرام صادقی<sup>۲</sup>، ناصر رشادمش<sup>۲</sup>، اسمعیل قهرمانی<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد بهداشت محیط، کارشناس مرکز تحقیقات بهداشت محیط، عضو کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران.

۲. کارشناسی ارشد بهداشت محیط، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران.

۳. مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران (مولف مسوول)، تلفن ثابت: ۰۸۷-۳۳۶۶۴۴۵ داخلی ۸۵۱۵

ghahramani64@gmail.com

### چکیده

**زمینه و هدف:** استفاده گسترده از کروم و ترکیبات آن در بسیاری از صنایع از جمله آبکاری، تولید فولاد، حفاظت چوب و چرم دباغی باعث منجر به تخلیه مقدار زیادی آلاینده به آب های پذیرنده شده، بنابراین باعث سمیت برای انسان و محیطزیست است. لذا هدف از این تحقیق تعیین کارایی فرآیند فتوکاتالیستی حذف کروم در حضور مواد آلی از محیط آبی با استفاده از نانو ذرات  $TiO_2$  سنتز شده به روش سل ژل می باشد.

**روش بررسی:** مطالعه از نوع تجربی- آزمایشگاهی بود. پس از سنتز نانوذره آنالیزهای FTIR, SEM, XRD بر روی نانو ذرات انجام گردید. فرآیند فتوکاتالیستی حذف کروم با استفاده از راکتوری با جریان ناپیوسته و لامپ فرابنفش با شدت ۳۰ وات انجام گردید. در ادامه متغیرهای مستقل شامل pH، غلظت نانوذره، غلظت آلاینده، زمان تماس و حضور مواد آلی مداخله گر مانند فنل، EDTA،  $CCl_4$ ، متانول و اسید هیومیک بر راندمان حذف کروم در محیط آبی مورد آزمایش قرار گرفت.

**یافته ها:** نتایج نشان داد کاهش pH موجب افزایش راندمان حذف کروم می گردد. همچنین افزایش غلظت نانوذره و زمان تماس باعث افزایش کارایی و افزایش غلظت آلاینده موجب کاهش راندمان می شود. حضور مواد آلی EDTA موجب افزایش راندمان حذف کروم و متانول، فنل، اسید هیومیک و تترا کلرید کربن موجب کاهش راندمان حذف کروم می شوند.

**نتیجه گیری:** اکسیداسیون فتوکاتالیستی با نانوذره اکسید تیتانیم سنتز شده به روش سل-ژل می تواند روشی کارآمد برای حذف کروم از محیط های آبی باشد.

**واژگان کلیدی:** کروم، فتوکاتالیست، طراحی آزمایش، سل-ژل

وصول مقاله: ۹۶/۲/۲۳ اصلاحیه نهایی: ۹۶/۵/۲ پذیرش: ۹۶/۷/۲۴

## مقدمه

در سال‌های اخیر نگرانی‌های فزاینده‌ای در رابطه با حفاظت از محیط‌زیست به وجود آمده است (۱). ترکیبات سمی درجه اول ترکیباتی هستند که دارای خطرات زیست‌محیطی بوده و برای سلامتی انسان مضرند. فلزات سنگین در این گروه جای دارند و از عمده‌ترین آلاینده‌های موجود در پساب‌های صنعتی بشمار می‌روند (۲). فلزات سنگین به شدت سمی بوده و دارای قابلیت تجمع زیستی در بدن موجودات می‌باشند. کروم فلز سنگینی است که به دو شکل سه و شش ظرفیتی در محلول‌های آبی وجود دارد پایداری کروم سه ظرفیتی نسبت به کروم شش ظرفیتی، بیش‌تر و سمیت آن کمتر است (۳-۵). به گونه‌ای که سمیت کروم شش ظرفیتی را ۵۰۰ برابر سه ظرفیتی اعلام کرده‌اند که طبق راهنمای آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان<sup>۱</sup> یک عامل سرطان‌زا برای انسان است. استفاده گسترده از کروم و ترکیبات آن در بسیاری از صنایع از جمله آبکاری، تولید فولاد، حفاظت چوب و چرم دباغی باعث شده است تا به‌عنوان یک آلاینده تهدیدکننده محیط‌زیست مورد توجه قرار گیرد (۶-۸). تاکنون روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از جمله فرآیند اسمز معکوس، الکترو دیالیز، تبادل یون و ... مورد بررسی قرار گرفته‌اند اما هر کدام از این فرآیندها به دلیل هزینه بالا و عدم حذف کامل کروم دارای محدودیت‌های خاص خود هستند (۹-۱۲). فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (Advanced Oxidation Processes) به دلیل کارایی بسیار بالا و همچنین عدم ایجاد آلودگی ثانویه مورد توجه

است (۱۳-۱۵). اساس این فرآیندها بر تولید رادیکال هیدروکسید (OH) در محیط‌های آبی با استفاده از  $UV/H_2O_2$ ،  $H_2O_2$ ،  $UV/ZnO$ ،  $UV/TiO_2$  می‌باشد (۱۶). از میان این روش‌ها فرآیند احیای فتوکاتالیستی به‌عنوان یک تکنولوژی مؤثر در اکسیداسیون آلاینده‌های زیست‌محیطی مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این فرآیند از اشعه UV به‌عنوان یک کاتالیزور برای از بین بردن آلاینده استفاده می‌شود (۱۷). تجزیه فتوکاتالیستی فرآیندی بر پایه جذب انرژی نور توسط ماده جامد نیمه‌رسانا می‌باشد. در این فرآیند، نانو ذرات در نقش کاتالیست، فتون‌های پرانرژی طیف UV را جذب نموده و متعاقب آن رادیکال هیدروکسیل که اکسیدکننده‌ای قوی است شکل می‌گیرد (۱۸). در فرآیندهای متداول فتوکاتالیستی معمولاً از  $TiO_2$  به‌عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود. این ذرات با قطر مؤثر ۰/۲ میکرون به مایع تحت تابش UV اضافه می‌شوند (۱۷). استفاده از فرآیند احیای فتوکاتالیستی با استفاده از فرآیند  $UV/TiO_2$  می‌تواند به‌طور همزمان ترکیبات آلی و فلزات سنگین را احیا و ترکیبات غیرقابل تجزیه بیولوژیکی را به ترکیبات قابل تجزیه بیولوژیکی تبدیل کند  $TiO_2$  به علت جذب فرابنفش و پایداری زیاد به‌طور وسیع برای تجزیه فتوکاتالیستی ترکیبات شیمیایی در محیط‌های آبی استفاده می‌شود (۲۰ و ۱۹). از این رو استفاده از روش فتوکاتالیستی توسط اشعه UV همراه با نانو ذرات  $TiO_2$  یکی از روش‌های مؤثر در سم‌زدایی ترکیبات خطرناک در فاز آبی می‌باشد (۲۱ و ۱۸). اخیراً محققین به دلیل ظرفیت جذب پایین و خاصیت انتخابی کم و ناپایداری در شرایط اسیدی به استفاده از ترکیبات آلی در فرایندهای جذب و تجزیه

<sup>1</sup> International Agency for Research on Cancer

تنظیم pH از اسید کلریدریک و سود یک نرمال استفاده گردید. غلظت مجهول کروم در مراحل بعدی آزمایش با استفاده از فرمول به دست آمد و برای محاسبه میزان درصد حذف رنگ از رابطه (۱) استفاده گردید:

$$R\% = [C_0 - C_t] \times 100$$

$$R\% = \text{درصد حذف کروم}$$

$$C_0 = \text{غلظت کروم در زمان صفر (mg/l)}$$

$$C_t = \text{غلظت کروم در زمان t (mg/l)}$$

متغیرهای مورد بررسی در این مطالعه شامل pH در چهار سطح ۲، ۴، ۶ و ۸، غلظت نانوذره در پنج سطح ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲ و ۳ گرم در لیتر، غلظت اولیه کروم در پنج سطح ۲/۵، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم بر لیتر و زمان تماس در شش سطح ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه می باشد. به منظور بررسی تأثیر مداخله گرها از فنل، EDTA، CCl<sub>4</sub>، متانول و اسید هیومیک با غلظت ۰/۱ مول بر لیتر استفاده گردید.

مشخصات راکتور و منبع تابش اشعه UV:

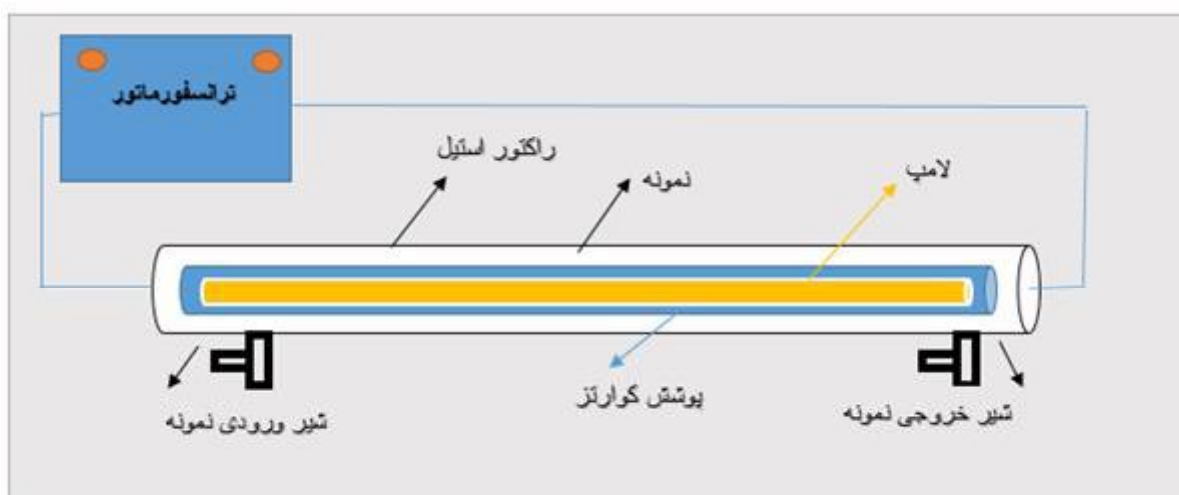
همان طور که در شکل ۱ نشان داده شده است. در این تحقیق از راکتور با جریان منقطع با حجم ۲/۸ لیتر از جنس استیل ساخت شرکت نیک آب می باشد. درون آن پوشش کوارتز و لامپ کم فشار ۳۰ وات ۹۰ سانتیمتری ساخت شرکت Philips هلند استفاده شده است.

فتوکاتالیستی روی آورده اند که این امر موجب افزایش ظرفیت جذب، قابلیت انتخابی و پایداری آن را توسط برخی ترکیبات مثل صمغ، کیتوزان، اسید هیومیک و دی اتیلن تری آمین ارتقاء دهند (۲۳ و ۲۲). در مطالعه ای که توسط Marios و همکاران با عنوان مطالعه سیستماتیک از حلالیت کروم در حضور مواد آلی و پیامد آن برای تصفیه فاضلاب حاوی کروم انجام دادند نشان داد که حضور مواد آلی در محیط موجب می شود رفتار حلالیت کروم تغییر یافته و حذف آن از فاز محلول را راحت تر صورت پذیرد (۲۴). لذا هدف از این تحقیق تعیین کارایی فرآیند فتوکاتالیستی حذف کروم در حضور مواد آلی از محیط آبی با استفاده از نانو ذرات TiO<sub>2</sub> سنتز شده به روش سل ژل می باشد.

## روش بررسی

روش انجام آزمایشها:

این تحقیق یک مطالعه نیمه تجربی - کاربردی است که در مقیاس آزمایشگاهی انجام گردیده است. دستگاه اسپکتروفتومتر (Spectrometer UV/VIS, DR-5000, HACH) برای سنجش غلظت کروم استفاده گردید. تعیین غلظت کروم طبق روش ۳۵۰۰ استاندارد متد با روش فتومتر ۱-۵ دی فنیل کاربازید در طول موج ۵۴۰ نانومتر تعیین گردید (۲۱). محلول استوک کروم (VI) با استفاده از حل کردن کرومات پتاسیم (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) در آب مقطر تهیه گردید. جهت



شکل ۱. شماتیک راکتور مورد استفاده

اکسید روی استفاده شده است. طیف‌سنجی اشعه ایکس (XRD) به منظور بررسی ساختار کریستالی و نظم شبکه بلوری نانوذره استفاده می‌گردد، با دستگاه Inel مدل EQUINOX 3000 ساخت کشور فرانسه انجام شد. طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه FTIR با دستگاه Bruker مدل Tensor 27 ساخت کشور آلمان انجام گردید.

#### یافته‌ها

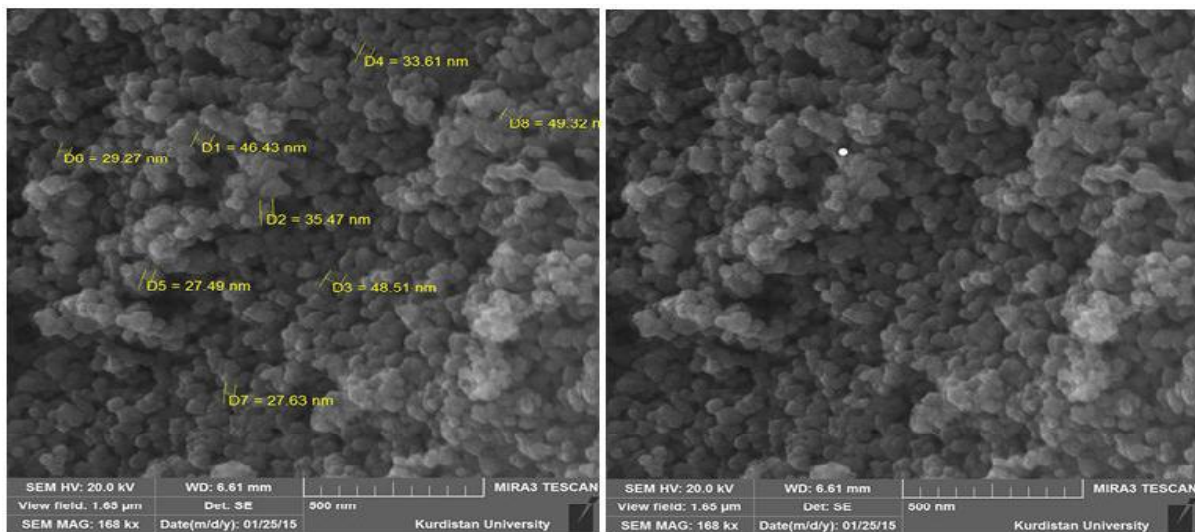
تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذره  $TiO_2$  سنتز شده با روش سل ژل با بزرگ‌نمایی ۵۰۰ نانومتر در شکل ۲ نشان داده شده است.

روش سنتز نانوذره:

به منظور سنتز نانو ذرات ۵۰ میلی لیتر اتانول را در یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری ریخته و قطره قطره  $TiCl_4$  را به آن اضافه تا رنگ محلول زرد و حالت ژله‌ای پیدا کند، در این حالت چون بخارات اسید  $HCl$  از محلول خارج می‌شود سنتز در زیر هود شیمیایی انجام می‌گیرد. سپس محلول ژله‌ای را به مدت ۲۴ ساعت در دمای آزمایشگاه قرار داده تا خشک و به پودر سفیدرنگی تبدیل گردد، در ادامه نانوذره حاصله را در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد کوره کلسینه می‌گردد (۲۲).

مشخصات نانو ذرات:

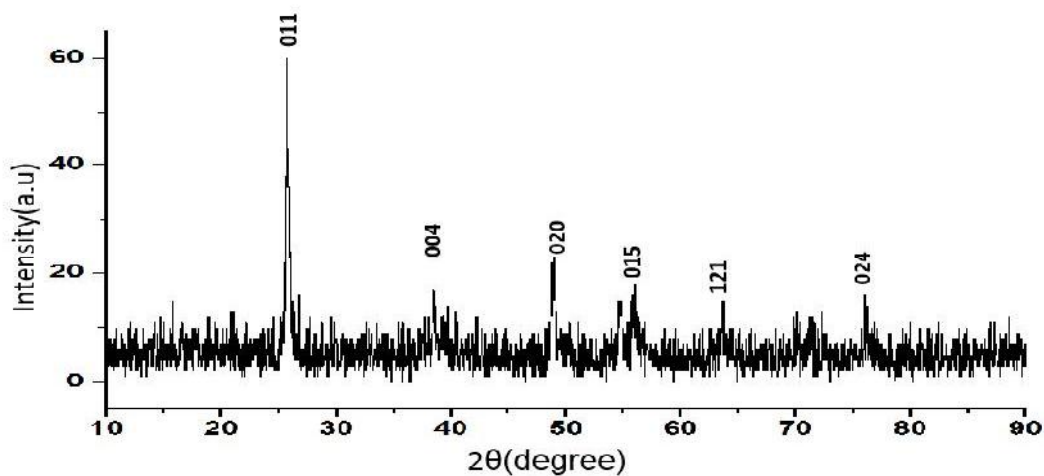
از میکروسکوپ الکترونی روبشی Tscan مدل MIRA3 ساخت کشور چک برای توصیف شکل و اندازه ذرات



شکل ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذره  $\text{TiO}_2$

طیف پراش اشعه ایکس نانوذره  $\text{TiO}_2$  سنتز شده با روش سل ژل در شکل ۳ نشان داده شده است.

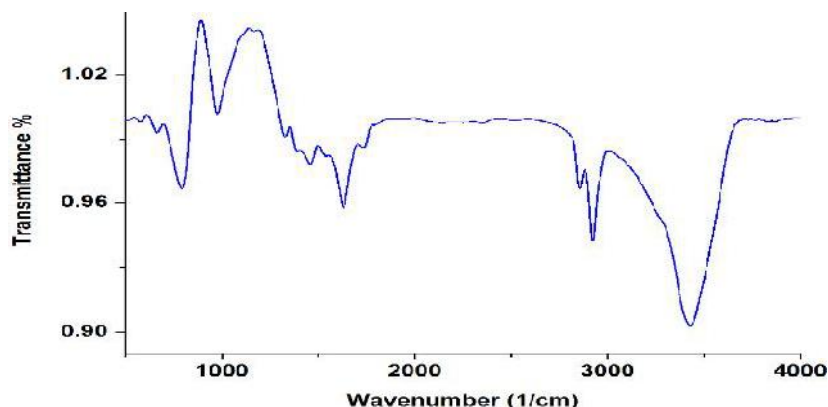
طیف پراش اشعه ایکس برای تأیید ساختار کریستالی و خلوص نانو ذرات دی اکسید تیتانیم استفاده شده است.



شکل ۳. طیف پراش اشعه ایکس نانوذره  $\text{TiO}_2$

آلی به کار می‌رود، زیرا طیف‌های این ترکیبات معمولاً پیچیده هستند و تعداد زیادی پیک‌های ماکسیمم و مینیمم دارند که می‌توانند برای اهداف مقایسه‌ای به کار گرفته شوند. طیف مادون‌قرمز تبدیل فوریه نانوذره  $\text{TiO}_2$  سنتز شده با روش سل ژل در شکل ۴ نشان داده شده است.

طیف‌سنجی مادون‌قرمز بر اساس جذب تابش و بررسی جهش‌های ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چنداتمی صورت می‌گیرد. این روش به‌عنوان روشی پر قدرت و توسعه‌یافته برای تعیین ساختار و اندازه‌گیری گونه‌های شیمیایی به کار می‌رود. همچنین این روش عمدتاً برای شناسایی ترکیبات

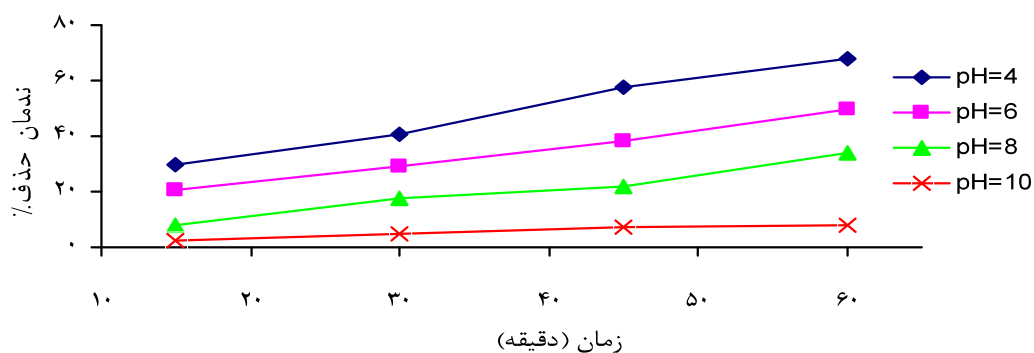


شکل ۴. طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نانوذره  $TiO_2$

نمونه برداری انجام گردیده و پس از سانتریفیوژ ۴۰۰۰ rpm مطابق روش استاندارد در طول موج ۵۴۰ نانومتر جذب آن قرائت و درصد حذف با استفاده از رابطه ۱ محاسبه گردید. نتایج در شکل ۵ نشان داده شده است.

اثر pH بر کارایی حذف کروم:

در بررسی تأثیر pH بر کارایی حذف کروم در حضور نور فرابنفش، نمونه‌ای با غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر از کروم، غلظت نانوذره ۱/۵ گرم در لیتر، pH ۴، ۶، ۸ و ۱۰ در معرض نور قرار گرفته و در زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه

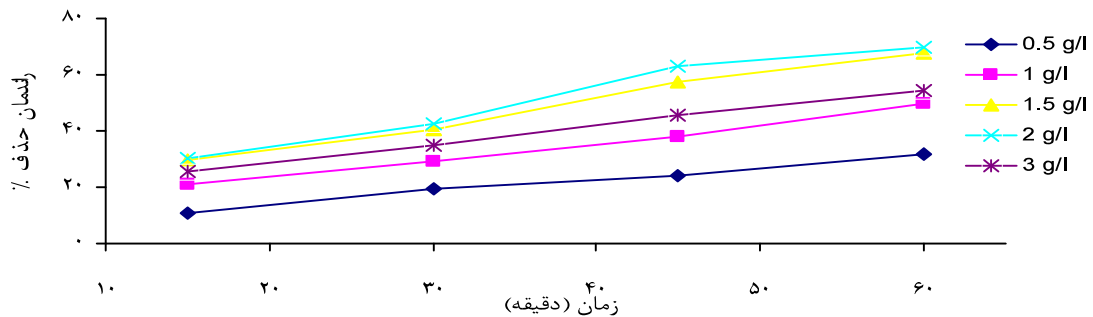


شکل ۵. تأثیر pH بر کارایی حذف کروم

در زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه نمونه برداری انجام گردید، پس از سانتریفیوژ در طول موج ۵۴۰ نانومتر جذب آن قرائت و درصد حذف محاسبه گردید. نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است.

اثر غلظت نانوذره بر کارایی حذف کروم:

در بررسی تأثیر غلظت نانوذره بر کارایی حذف کروم در حضور نور فرابنفش، نمونه‌ای با غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر از کروم، بهینه شده از مرحله اول برابر ۴، غلظت نانوذره ۱/۵، ۱، ۲ و ۳ گرم در لیتر، در معرض نور قرار گرفته و

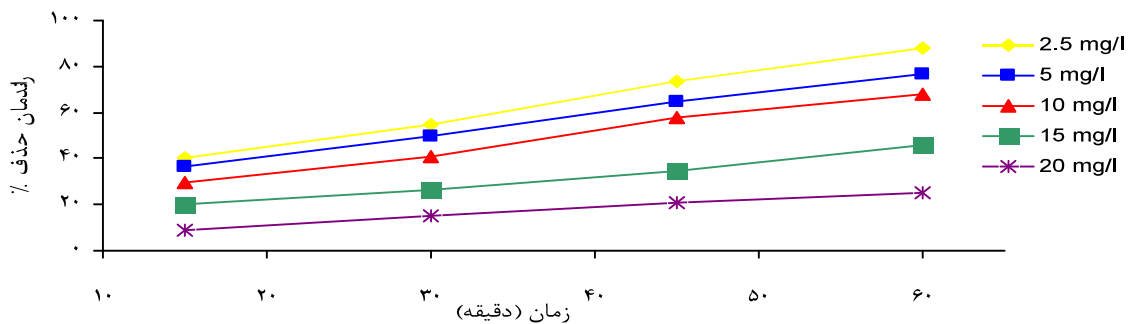


شکل ۶. تأثیر غلظت نانوذره بر کارایی حذف کروم

۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه نمونه برداری انجام گردید، پس از سانتریفیوژ در طول موج ۵۴۰ نانومتر جذب آن قرائت و درصد حذف محاسبه گردید. نتایج در شکل ۷ نشان داده شده است

اثر غلظت اولیه کروم بر کارایی حذف:

در بررسی تأثیر غلظت اولیه کروم بر کارایی حذف کروم در حضور نور فرابنفش، نمونه‌ای با  $pH=7$ ، غلظت نانوذره ۲ گرم در لیتر و غلظت ۲/۵، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم در لیتر از کروم در معرض نور قرار گرفته و در زمان‌های ۱۵،

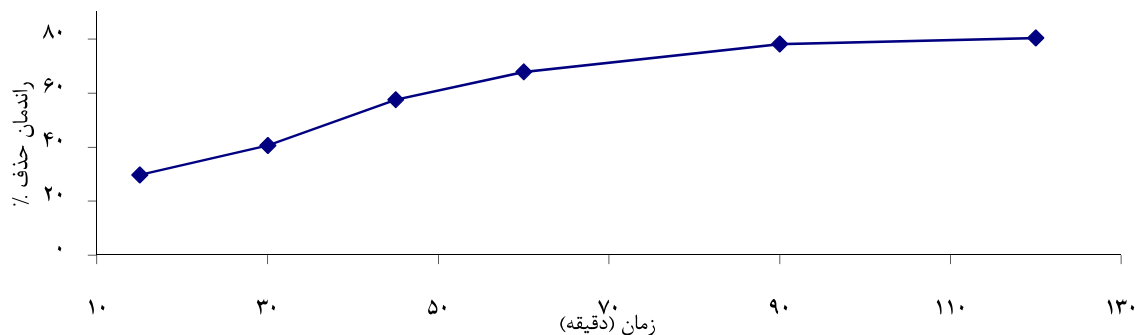


شکل ۷. تأثیر غلظت اولیه کروم بر کارایی حذف کروم

۹۰ و ۱۲۰ دقیقه نمونه برداری انجام گردید. پس از سانتریفیوژ در طول موج ۵۴۰ نانومتر جذب آن قرائت و درصد حذف محاسبه گردید. نتایج در شکل ۸ نشان داده شده است.

اثر زمان تماس بر کارایی حذف کروم:

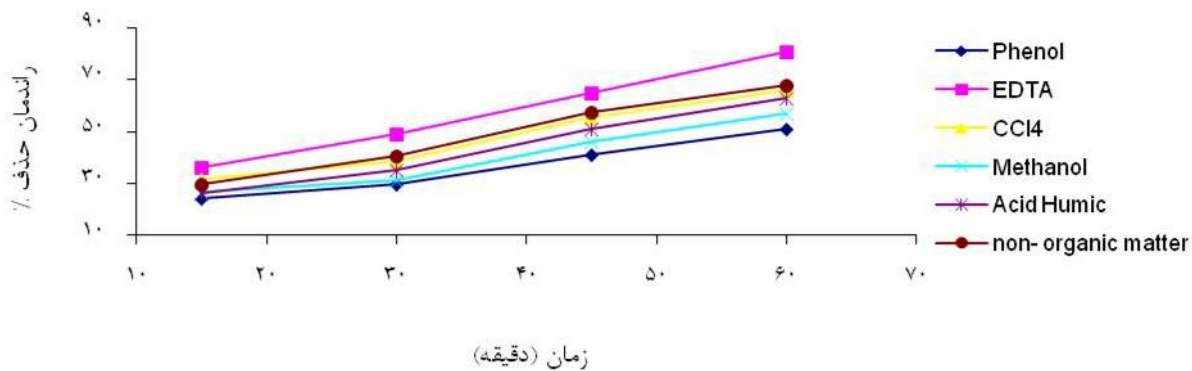
در بررسی تأثیر زمان تماس بر کارایی حذف کروم در حضور نور فرابنفش، نمونه‌ای با  $pH=4$ ، غلظت نانوذره بهینه ۲ گرم در لیتر و غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر از کروم در معرض نور قرار گرفته و در زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰،



شکل ۸. تأثیر غلظت نانوذره بر کارایی حذف کروم

معرض نور لامپ قرار گرفته و در زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه نمونه برداری انجام و پس از سانتریفیوژ در طول موج ۵۴۰ نانومتر جذب آن قرائت و درصد حذف محاسبه گردید. نتایج در شکل ۹ نشان داده شده است.

اثر حضور مواد آلی بر کارایی حذف کروم: در بررسی تأثیر حذف کروم در حضور مواد آلی، نمونه‌ای با pH بهینه، غلظت نانوذره بهینه ۲ گرم در لیتر، غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر کروم و ۰/۱ مول از مواد آلی فنل، EDTA، تتراکلرید کربن، متانول و اسید هیومیک در



شکل ۹. تأثیر حضور مواد آلی بر کارایی حذف کروم

## بحث

اسکن میکروسکوپ الکترونی به منظور بررسی مرفولوژی سطح نانو ذره انجام شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانوذره در شکل ۲ نشان می‌دهد، نانوذره دی‌اکسید تیتانیم کاملاً شکل کریستالی، به صورت یکنواخت کروی بوده، هیچگونه کلوخه شدن، تجمع ذرات و تشکیل توده در نانو ذرات دیده نمی‌شود. بررسی سایز ذرات میانگینی برابر ۳۷/۲۱ نانومتر را نشان می‌دهد. که کاملاً با نتایج XRD همخوانی دارد. بررسی طیف XRD اطلاعاتی در مورد تعیین فازها و ساختار مواد کریستالی ارائه می‌دهد. بررسی‌های طیف XRD نانوذره دی‌اکسید تیتانیم نشان می‌دهد  $a = 3.7850 \text{ \AA}$  و  $c = 9.5196 \text{ \AA}$  می‌باشد. سه قله اصلی این طیف‌ها به ترتیب (۰۱۱)، (۰۰۴) و (۰۲۰) منطبق بر ساختار بلوری دی‌اکسید تیتانیم در شاخص میلر (JCPDS no.36-1451) می‌باشند، پیک‌های تیز نشان‌دهنده تبلور خوب نانوذره دی‌اکسید تیتانیم می‌باشد (۲۵، ۲۶). شدت ماکزیمم طیف‌ها در صفحه (۰۱۱) در زاویه  $2\theta = 25/75$  نمایان شده است. طیف FTIR دی‌اکسید تیتانیم که در شکل ۴ نشان داده شده است که بسیاری از نوارهای جذب متعلق به گروه‌های آلی مانند آلکان و هیدروکسیل ظاهر شده است. در نانو ذرات سنتز شده طیفی در ناحیه  $3000-3800 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند کششی O-H به نمایندگی از آب به عنوان رطوبت است. طیف  $2922 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-H می‌باشد. طیف  $1589 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمیدگی آب است. همچنین طیف  $450-800 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند کششی بانده اختصاصی Ti-O می‌باشد (۲۷-۲۹).

در شکل ۵ نشان داده شده است که با افزایش pH کارایی حذف کروم کاهش می‌یابد. دلیل کاهش کارایی آن است که در pH های پایین گونه غالب یون  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  می‌باشد. با تشکیل این یون از غلظت کروم کاسته شده و بنابراین کارایی افزایش می‌یابد. همچنین در pH های بالا کروم

به صورت هیدروکسید روی سطح کاتالیست رسوب کرده و از تابیدن نور به نانوذره جلوگیری و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل را کاهش داده و موجب کاهش راندمان می‌گردد (۳۰). در مطالعه‌ای که Kuvuran و همکاران بر روی حذف فتوکاتالیستی کروم از فاضلاب صنایع آبکاری انجام دادند مشخص شد که بیشترین حذف کروم در pH اسیدی حدود ۴-۳ صورت می‌گیرد (۳۱).

در شکل ۶ نتایج اثر غلظت نانو کاتالیست بر کارایی حذف فتوکاتالیستی کروم نشان می‌دهد که با افزایش غلظت نانوذره از ۰/۵ تا ۲ g/l راندمان افزایش و از این مقدار بیشتر ۳g/l راندمان کاهش پیدا می‌کند. در فرایند فتوکاتالیستی به دلیل افزایش میزان نانو ذرات سطح فعال کاتالیست افزایش یافته و موجب می‌شود کارایی نانوذره افزایش یابد. همچنین با افزایش نانوذره در مقابل نور فرابنفش رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری آزاد می‌شود. نفیسی و همکارانش (۲۰۱۶) به این نتیجه رسیدند که غلظت نانو کاتالیزور تا اندازه خاصی باعث افزایش راندمان می‌شود و بعد از آن به دلیل ایجاد کدورت در محلول و کاهش نفوذ نور باعث کاهش راندمان تجزیه آلاینده می‌گردد (۳۲).

تأثیر غلظت اولیه کروم در حذف آن که در شکل ۷ نشان داده شده است مشخص کرد با افزایش غلظت اولیه آلاینده کارایی حذف کاهش می‌یابد. دلیل آن این است که با افزایش غلظت اولیه کروم مولکول‌های کروم بیشتری روی سطح نانو کاتالیست احیا می‌شود. مقدار زیاد احیا کروم موجب ایجاد حفره‌های فوتونی روی نانوذره شده و واکنش مستقیم بین رادیکال‌های هیدروکسیل و آلاینده کروم اتفاق نمی‌افتد بنابراین کارایی فرایند کاهش می‌یابد (۳۳ و ۳۴).

در شکل ۸ زمان تماس مورد بررسی قرار گرفت نتایج نشان داد در زمان‌های ۱۵ تا ۹۰ دقیقه راندمان افزایش قابل توجهی پیدا کرده است. همچنین با افزایش زمان از ۹۰ تا ۱۲۰ دقیقه افزایش راندمان چشمگیر نمی‌باشد. واضح است با افزایش زمان تماس کارایی حذف کروم افزایش می‌یابد زیرا تولید

حضور آنیون‌هایی چون  $\text{Cl}^-$ ،  $\text{HCO}_3^-$ ،  $\text{CO}_3^{2-}$  به علت اسکاونج کردن تعداد زیادی از رادیکال‌های هیدروکسیل کاهش می‌یابد (۳۸).

### نتیجه‌گیری

به‌طور کلی pH محلول، غلظت نانوذره و غلظت اولیه کروم نقش مهمی را در راندمان فرایند مورد مطالعه ایفا می‌کنند. با افزایش مقدار نانو ذرات به دلیل امکان دسترسی بیشتر مولکول‌های آلاینده به سطح آن، مقدار حذف کروم افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش غلظت اولیه کروم کارایی کاهش می‌یابد، زیرا نقاط در دسترس کمتر می‌شود. با توجه به نتایج مطلوب فرایند تجزیه فوتوکاتالیستی حذف کروم با نانو ذرات سنتز شده اکسید تیتانیم به روش سل ژل پیشنهاد می‌گردد که کارایی فرایند مورد نظر در حذف سایر آلاینده‌ها نیز مورد بررسی قرار گیرد تا با تعیین دامنه عملکرد این فرایند قابلیت استفاده از آن برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی آلاینده‌های مختلف تعیین گردد.

### تشکر و قدردانی

این پژوهش توسط معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی کردستان حمایت مالی شده است. لذا نویسندگان مراتب تشکر و قدردانی خود را ابراز می‌دارند.

### Reference

- Gode F, Pehlivan E. Removal of chromium (III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: the effect of pH, time, metal concentration and temperature. *J Hazard Mater* 2006;136:330-7.
- Yadanaparathi SKR, Graybill D, Von Wandruszka R. Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters. *J Hazard Mater* 2009;171:1-15.
- Muthukumaran K, Beulah S. Removal of chromium (VI) from wastewater using chemically activated Syzygium jambolanum nut carbon by batch studies. *Procedia Environ Sci* 2011;4:266-80.
- Mor S, Ravindra K, Bishnoi N. Adsorption of chromium from aqueous solution by activated alumina and activated charcoal. *Bioresour Technol* 2007;98:954-7.

رادیکال‌های هیدروکسیل آزاد در باند رسانا با افزایش زمان تماس افزایش می‌یابد (۳۶ و ۳۵).

برای بررسی تأثیر مداخله‌گرها بر کارایی حذف کروم که در شکل ۹ نشان داده شده است، مشخص کرد که این مداخله‌گرها می‌توانند تأثیر مثبت یا منفی بر راندمان حذف داشته باشند. EDTA در فرایندهای فوتوکاتالیستی به‌عنوان الکترون دهنده و اسکاونجر حفره باند ظرفیت عمل می‌کنند و با به تعویق انداختن ترکیب مجدد الکترون حفره در سطح ذرات و ایجاد زمان کافی برای فرایندهای فوتوکاتالیستی شرایط را برای ایجاد تعداد بیشتری از رادیکال‌ها فراهم می‌کنند. نتایج مطالعات عسگری و آیتی نشان داد که سرعت سینتیک فرایند فوتوکاتالیستی در حضور EDTA، بیشتر از سرعت واکنش در غیاب EDTA در حذف ماده‌ی رنگ‌زا بود که با نتایج مطالعات حاضر مطابقت دارد (۳۷).

$\text{CCl}_4$ ، متانول، فنل و اسید هیومیک نسبت به حالت عدم استفاده از آن‌ها با درصد حذف در شرایط یکسان، بر کارایی سیستم تأثیر منفی داشته‌اند؛ که علت آن ترکیب یون‌های آزاد شده مانند  $\text{Cl}^-$  با رادیکال‌های هیدروکسیل آزاد و در نتیجه کاهش مقدار رادیکال‌های هیدروکسیل آزاد و کاهش راندمان حذف می‌باشد. نتایج مطالعات دانشور و همکاران در بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی در تصفیه Rhodamine B نشان داد که تجزیه و تخریب RB در

5. Muthukumaran K, Beulah S. Removal of Chromium (VI) from wastewater using chemically activated *Syzygium jambolanum* nut carbon by batch studies. *Procedia Environ Sci* 2011;4: 266–80.
6. Demir A, Arisoy M. Biological and chemical removal of Cr (VI) from waste water: cost and benefit analysis. *J Hazard Mater* 2007;147:275-80.
7. Volesky B. Advances in biosorption of metals: selection of biomass types. *FEMS Microbiol Rev* 1994;14:291-302.
8. Kumar PA, Ray M, Chakraborty S. Hexavalent chromium removal from wastewater using aniline formaldehyde condensate coated silica gel. *J Hazard Mater* 2007;143:24-32.
9. Hafez A, El-Manharawy M, Khedr M. RO membrane removal of unreacted chromium from spent tanning effluent. A pilot-scale study, Part 2. *Desalination* 2002;144:237-42.
10. Ribeiro AB, Mateus EP, Ottosen LM, Bech-Nielsen G. Electrodialytic removal of Cu, Cr, and As from chromated copper arsenate-treated timber waste. *Environ Sci Technol* 2000;3:784-8.
11. Dabrowski A, Hubicki Z, Podkościelny P, Robens E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere* 2004;56:91-106.
12. Selvi K, Pattabhi S, Kadirvelu K. Removal of Cr (VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon. *Bioresour Technol* 2001;80:87-9.
13. Hossini H, Darvishi Cheshmeh Soltani R, Safari M, Maleki A, Rezaee R, Ghanbari R. The application of a natural chitosan/bone char composite in adsorbing textile dyes from water. *Chem Eng Commun* 2017;204:1082-93.
14. Jafari A, Mahvi AH, Nasserri S, Rashidi A, Nabizadeh R, Rezaee R. Ultrafiltration of natural organic matter from water by vertically aligned carbon nanotube membrane. *J Environ Health Sci Eng* 2015;13:51.
15. Jafari A, Rezaee R, Nasserri S, Mahvi AH, Maleki A, Safari M, et al. Application of micellar enhanced ultrafiltration (MEUF) for arsenic (v) removal from aqueous solutions and process optimization. *J Dispers Sci Technol* 2017;38:1588-93.
16. Emami-Karvani Z, Chehrazai P. Antibacterial activity of ZnO nanoparticle on gram-positive and gram-negative bacteria. *Afr J Microbiol Res* 2011;5:1368-73.
17. Chang HT, Wu N-M, Zhu F. A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO<sub>2</sub> catalyst. *Water Res* 2000;34:407-16.
18. Lopez T, Alvarez M, Tzompantzi F, Picquart M. Photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and 2, 4, 6-trichlorophenol with ZrO<sub>2</sub> and Mn/ZrO<sub>2</sub> sol-gel materials. *J Sol-Gel Sci Technol* 2006;37:207-11.
19. Mo J, Zhang Y, Xu Q, Lamson JJ, Zhao R. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: a literature review. *Atmos Environ* 2009;43:2229-46.
20. Shivaraju H, Midhun G, Anil Kumar K, Pallavi S, Pallavi N, Behzad S. Degradation of selected industrial dyes using Mg-doped TiO<sub>2</sub> polyscales under natural sun light as an alternative driving energy. *Appl Water Sci* 2017;7:3937–48.
21. Shivaraju H, Muzakkira N, Shahmoradi B. Photocatalytic treatment of oil and grease spills in wastewater using coated N-doped TiO<sub>2</sub> polyscales under sunlight as an alternative driving energy. *Int J Environ Sci Technol* 2016;9:2293-302.
22. Liu Y, Chen M, Yongmei H. Study on the adsorption of Cu (II) by EDTA functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nano-particles. *Chem Eng J* 2013;218:46-54.

23. Pirsahab M, Shahmoradi B, Khosravi T, Karimi K, Zandsalimi Y. Solar degradation of malachite green using nickel-doped TiO<sub>2</sub> nanocatalysts. *Desalination Water Treat* 2016;57:9881-8.
24. Remoundaki E, Hatzikioseyan A, Tsezos M. A systematic study of chromium solubility in the presence of organic matter: consequences for the treatment of chromium-containing wastewater. *J Chem Technol Biotechnol* 2007;82:802-8.
25. Fosso-Kankeu E, Waanders F, Geldenhuys M. Photocatalytic Degradation of Dyes using TiO<sub>2</sub> Nanoparticles of Different Shapes. 7th International Conference on Latest Trends in Engineering and Technology (ICLETET'2015), 2015.
26. Salehi K, Shahmoradi B, Bahmani A, Pirsahab M, Shivaraju H. Optimization of reactive black 5 degradation using hydrothermally synthesized NiO/TiO<sub>2</sub> nanocomposite under natural sunlight irradiation. *Desalination Water Treat* 2016;57:25256-66.
27. Ba-Abbad MM, Kadhum AAH, Mohamad AB, Takriff MS, Sopian K. Synthesis and catalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photochemical oxidation of concentrated chlorophenols under direct solar radiation. *Int J Electrochem Sci* 2012;7:4871-88.
28. Shrivastava V. Photocatalytic degradation of methylene blue dye and chromium metal from wastewater using nanocrystalline TiO<sub>2</sub> semiconductor. *Arch Appl Sci Res* 2012;4:1244-54.
29. Shahmoradi B, Maleki A, Byrappa K. Removal of Disperse Orange 25 using in situ surface-modified iron-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Desalination Water Treat* 2015;53:3615-22.
30. Liu S, Qu Z, Han X, Sun C. A mechanism for enhanced photocatalytic activity of silver-loaded titanium dioxide. *Catalysis Today* 2004;93:877-84.
31. 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* 2005;58:211-16.
32. Ghaneian M, Salmani M, Ehrampoush M, Dehghani A, NafisI M. Application of the Photocatalytic Process of Ag-ZnO / UV-C for the Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid In Aqueous Aolutions. *Tolooebehdasht* 2016;14:227-35. [In Persian]
33. Shirzad Siboni M, Samadi M-T, Yang J-K, Lee S-M. Photocatalytic removal of Cr (VI) and Ni (II) by UV/TiO<sub>2</sub>: kinetic study. *Desalination Water Treat* 2012;40:77-83.
34. Liu Z, Wang G, Zhao X. Removal of Cr (VI) from aqueous solution using ultrafine coal fly ash. *J Wuhan Univ Technol, Mater Sci Ed* 2010;25:323-7.
35. Shahmoradi B, Ibrahim I, Namratha K, Sakamoto N, Ananda S, Somashekar R, et al. Surface modification of indium doped ZnO hybrid nanoparticles with n-butylamine. *Inte J Chem Eng Res* 2010;2:107-17.
36. Mehrizi EA, Sadan M, Karimaei M, Ghahramani E, Ghadiri K, Taghizadeh MS. Isotherms and kinetics of lead and cadmium uptake from the waste leachate by natural absorbent. *World Appl Sci J* 2011;15:1678-86.
37. Asgari R, Ayati B. Using the EDTA Hole Scavenger to Accelerate Decolorization in the Immobilized Photocatalytic Process. *J Water Wastewater* 2015;26:19-27.
38. Daneshvar N, Behnajady M, Mohammadi MKA, Dorraji MS. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of Rhodamine B in aqueous solution: Influence of operational parameters and kinetic modeling. *Desalination* 2008;230:16-26.