

حذف فتوکاتالیستی کروم (VI) توسط نانوذرات TiO_2 و در حضور یون سیانید

حسن کوهستانی*

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۰۸/۰۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۰۱۰/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۱۲/۰۵

چکیده

کروم شش ظرفیتی (VI) و یون سیانید (CN) بعنوان آلاینده‌های سمی متداول در پساب‌های صنعتی به حساب می‌آیند. روش‌های متعددی برای حذف آنها در نظر گرفته شده است. ولی علیرغم اینکه این آلاینده‌ها همزمان در پساب وجود دارند این روش‌ها برای حذف جداگانه آنها بکار رفته است. از این رو هدف از این مطالعه، بررسی تاثیر حضور یون سیانید بر فرآیند حذف فتوکاتالیستی کروم (VI) توسط نانوذرات TiO_2 تحت تابش نور UV است. بعد از انجام فرآیند حذف کروم (VI) در حضور یون سیانید، پارامترهای مؤثر بر حذف کروم (VI) مانند غلظت یون سیانید، pH محلول و مقدار کاتالیست مورد ارزیابی قرار گرفت. مقدار حذف کروم (VI) در عدم حضور و حضور یون سیانید به ترتیب ۴۷ و ۸۷٪ حاصل شد. بررسی نتایج حاصل از اندازه‌گیری مقدار تبدیل کروم (VI) به کروم (III) نشان داد که با مقدار بهینه غلظت یون سیانید (۳۰ ppm) و مقدار کاتالیست (۱ g/l) بیشترین بازدهی حذف کروم (VI) (۸۹٪) حاصل می‌شود. در ضمن نتایج بازدهی حذف کروم (VI) در pHهای پایین مناسب‌تر است. با مشخص شدن شرایط بهینه فرآیند، مدل‌های سینتیکی نیز مطالعه شد. نتایج تایید می‌کند که فرآیند حذف فتوکاتالیستی کروم (VI) در حضور یون سیانید و توسط TiO_2/UV از مدل شبه درجه اول پیروی می‌کند. در واقع حذف کروم (VI) در حضور یون سیانید به عنوان عامل کمک‌کننده به جدایش الکترون-حفره، بازدهی بالاتری داشته است. چون نرخ بالای باز ترکیب الکترون-حفره در فرآیند فتوکاتالیستی از محدودیت‌های اصلی به شمار می‌آید.

واژه‌های کلیدی: کروم (VI)، یون سیانید، نانوذرات TiO_2 ، مدل سینتیکی.

۱- مقدمه

پساب‌های آلوده به آلاینده‌های آلی و یون‌های فلزات سنگین یک خطر مهم برای محیط زیست و سلامتی موجودات زنده می‌باشند [۲]. تاکنون روش‌های متعددی برای حذف آنها استفاده شده است. بکارگیری فتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی

آلودگی رو به رشد آب توسط پساب‌های صنعتی نیازمند کاربرد تکنولوژی‌های مدرن کنترل آلودگی است [۱].

* **عهده‌دار مکاتبات:** حسن کوهستانی

نشانی: سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی

تلفن: ۰۲۳-۳۳۶۵۴۱۰۰، دورنگار: ۰۲۳-۳۳۳۲۱۰۰۵، پست الکترونیکی: h.koohestani@semnan.ac.ir

تماس کوتاه مدت با سیانید سبب عوارضی مانند تنفس‌های سریع، رعشه، اثرات عصبی، و تماس طولانی مدت عوارضی مانند کمبود وزن، اثر بر تیروئید، آسیب‌های عصبی و مرگ را برای انسان در پی خواهد داشت [۴،۹].

کروم معمولاً با ظرفیت ۳ و ۶ در پساب وجود دارد. کروم (III) به راحتی در آب به اکسید کروم (III) مبدل شده و ته نشین می‌شود در حالی که کروم (VI) با تشکیل کمپلکس‌های محلول در آب مدت زیادی در آب باقی می‌ماند. فرم ۶ ظرفیتی آن یک سرطان‌زای قطعی برای انسان قلمداد می‌گردد و ریسک ابتلا به سرطان ریه در اثر آن بیش از بنزن و آزبست است. مشاغل زیادی با آن درگیر هستند مانند جوشکاری، فولاد ضد زنگ، فولاد کربنی، رنگ‌زنی و اسپری رنگ، رنگ‌های بکار رفته در صنایع هوایی، آبکاری با کروم، سیمان پرتلند، آفت کش و ... [۱۰-۱۲]. تحقیقات متعددی در رابطه با حذف همزمان آلاینده‌ها از پساب و فاضلاب توسط فتوکاتالیست‌ها انجام شده است. اما در مورد حذف همزمان کروم (VI) و یون سیانید موجود در پساب‌های صنعتی توسط کاتالیست‌های پایه TiO_2 اطلاعاتی وجود ندارد. البته جنیدی و همکاران [۱۳] حذف همزمان یون سیانید و کروم (VI) را با استفاده از فرآیند انعقاد و لخته‌سازی بررسی نموده‌اند. آنها گزارش دادند که این آلاینده‌ها روی حذف یکدیگر تاثیر مثبتی خواهند داشت و استفاده از pH‌های بالا برای حذف کروم مناسب نیست. البته در این روش مشکل فیلتر کردن و جدا کردن لخته‌ها وجود دارد. از طرفی روش استفاده از فتوکاتالیست، کم هزینه‌تر، آسان‌تر و کارآمدتر است.

تحقیقاتی نیز پیرامون حذف همزمان کروم (VI) و آلاینده‌های دیگر انجام شده است. در تحقیقی یانگ و همکاران [۱۰] تاثیر اسید هومیک (HA) بعنوان یک آلاینده بر حذف فتوکاتالیستی کروم (VI) توسط نانوذرات TiO_2 اصلاح شده را بررسی نمودند و نشان دادند که حضور HA بعنوان به دام اندازنده حفره در باند ظرفیت و حساس کننده فرآیند فتوحیای کروم (VI) به کروم (III)، می‌تواند حذف

روشی نسبتاً جدید در حذف آلاینده‌ها از آب و پساب می‌باشد. این روش فتوکاتالیستی بر اساس خواص واکنشی جفت الکترون-حفره تولید شده در ذره نیمه‌هادی تحت تابش نور با انرژی بزرگتر از گاف انرژی نیمه‌هادی است. در بین نیمه‌هادی‌های مختلف، دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) بخاطر ویژگی‌های منحصر بفرد، بهترین فتوکاتالیست در کاتالیست‌های ناهمگن محسوب می‌شود [۱،۳،۴]. با این وجود نانوذرات TiO_2 محدودیت‌هایی دارد که کاربردهای فتوکاتالیستی آن را تحت الشعاع قرار داده است. نرخ بالای باز ترکیب الکترون و حفره از این محدودیت‌ها به حساب می‌آید. روش‌های زیادی برای جدایش حامل‌های بار از یکدیگر اجرا شده است که در بیشتر آنها از ماده‌ای برای به دام انداختن الکترون یا حفره استفاده می‌شود [۵].

با تهیج نانوذرات TiO_2 توسط نور، حفره‌ها برای اکسیداسیون آلاینده‌های آلی و الکترون‌ها برای احیای یون‌های فلزات سنگین بکار می‌روند [۲]. بر این اساس فتوحیای یک یون فلزی اگر با اکسیداسیون یک ترکیب آلی همراه باشد بهبود چشمگیری خواهد یافت. علت آن اینست که ترکیب آلی بعنوان لیگاند یا "فداشونده دهنده الکترون" عمل کرده و از این رو جدایش الکترون-حفره تولید شده با نور بهبود می‌یابد [۱].

معمولاً ترکیبات آلی و یون‌های فلزی همزمان در پساب‌ها وجود دارند و روش‌های معمول، اغلب با هدف حذف جداگانه آنها اجرا شده‌اند که این مساله نیازمند صرف هزینه، توان و زمان بیشتری بوده است. بنابراین حذف همزمان فلزات سنگین و آلاینده‌های آلی به منزله یک ایده جالب و مهم محسوب می‌گردد [۲،۶]. سیانید و کروم از مواد شیمیایی هستند که بطور همزمان در فاضلاب صنایع مختلف مانند صنایع آهن و فولاد، ذغال سنگ، تولید قطعات خودرو، عکاسی، داروسازی، پلاستیک سازی، تولید فلزات غیر آهنی و آبکاری فلزی وجود دارند. اکثر ترکیبات آنها سمی است و وجودشان در آب و پساب به عنوان خطری جدی برای سلامتی موجودات زنده به شمار می‌آید [۷،۸].

۲-۳- فرآیند فتوکاتالیستی

آزمایشات در یک بطری پیرکس ۲۵۰ mL انجام شد. این بطری برای حفظ دما، توسط سیستم آبگرد خنک شده و لامپ UV (دو لامپ ۶ W) در فاصله ۱۰ cm از محلول آن قرار گرفت. محلولی از یون سیانید حاوی غلظت‌های مشخص تهیه گردید و مقدار معینی دی کرومات پتاسیم ($[Cr(VI)]=50 \text{ ppm}$) به آن اضافه شد. برای ایجاد تعادل جذب، محلول یک ساعت در تاریکی همزده شد و با تابش نور UV، هر ۳۰ min از محلول نمونه برداری انجام گرفت. مقادیر پارامترهای مورد بررسی بصورت غلظت یون سیانید: $10-30 \text{ ppm}$ ، $pH: 3/5-5/5$ و مقدار کاتالیست نانوذره $2-5 \text{ g/l}$ بوده است.

۲-۴- آنالیزها

برای بررسی فازها از دستگاه پراش پرتو ایکس ساخت کشور آلمان (Spectro Xepos) با تابش و طول موج $1/54059 \text{ \AA}$ استفاده شده است. بررسی ریزساختار نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) گسیل میدانی (Mira 3-XMU; Tescan) انجام شد. غلظت کروم (VI) توسط روش رنگ‌سنجی diphenylcarbazine [۱۵] در طول موج 540 nm با دستگاه اسپکتروفوتومتر (UV-1650) بدست آمد. بازدهی حذف کروم (VI) در زمان‌های مختلف نمونه برداری از رابطه زیر تعیین شده است:

$$\eta\% = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

که C_0 غلظت اولیه کروم (VI) و C_t غلظت کروم (VI) بعد از زمان t است [۲]. برای بررسی مکانیزم جذب، معادلات مدل شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای داده‌های تجربی بکار می‌رود. معادله شبه درجه اول بصورت زیر است:

کروم (VI) را بهبود بخشید. با توجه به حضور همزمان کروم (VI) و یون سیانید در پساب‌های صنعتی و نبود پژوهشی پیرامون بررسی اثر سیانید بر حذف کروم (VI)، ضرورت انجام مطالعات دقیق و جامع در این زمینه احساس می‌شود. از طرفی همانطور که بیان شد از محدودیت‌های مهم نانوذرات TiO_2 نرخ بالای باز ترکیب الکترون-حفره تولید شده توسط نور است. یکی از راه‌حل‌ها حضور آلاینده‌های دیگر می‌باشد. از این رو حضور یون سیانید با مصرف حفره تا حدودی نرخ باز ترکیب را کاهش داده و می‌تواند حذف کروم (VI) را بهبود بخشد. بنابراین در این مطالعه، حذف کروم (VI) توسط نانوذرات TiO_2 و نور UV در حضور یون سیانید بررسی می‌گردد. در ادامه نیز تاثیر عوامل مختلف بر فرآیند ارزیابی خواهد شد و پس از تعیین شرایط بهینه حذف کروم (VI) مدل‌های سینتیکی بررسی می‌شود.

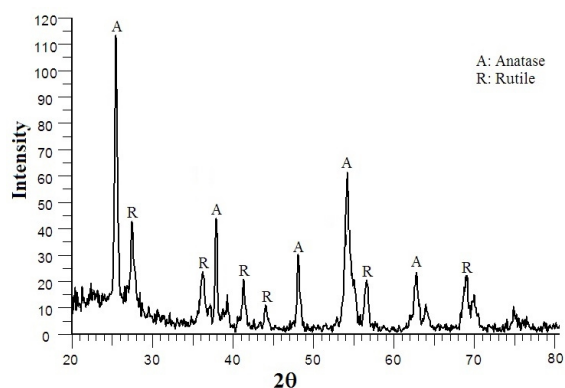
۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

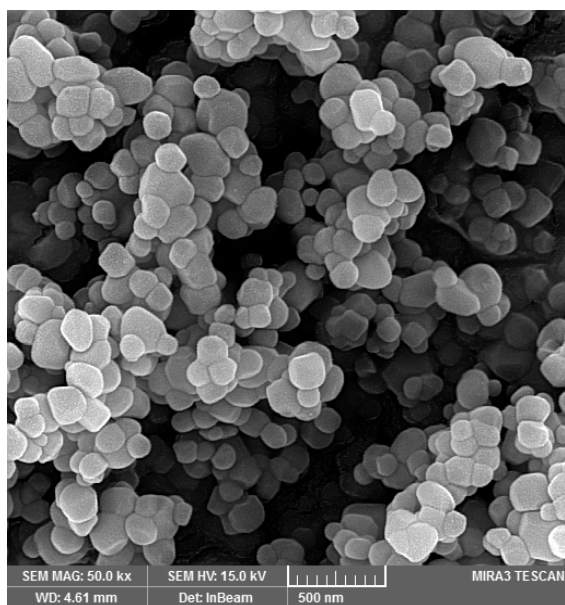
اسید هیدروکلریک (HCl)، ۲- پروپانول، تیتانیوم ایزوپروپاکساید (TTIP) و سیانید پتاسیم (KCN) از Merck و دی کرومات پتاسیم از Sigma-Aldrich تهیه شد. آب مقطر و اتانول بکار رفته آزمایشگاهی می‌باشند.

۲-۲- سنتز نانوذرات TiO_2

آب مقطر (۸۵ mL)، اسید هیدروکلریک (۶ mL) و ۲- پروپانول (۶ mL) در دمای محیط با هم مخلوط شدند. سپس تیتانیوم ایزوپروپاکساید (۵ mL) قطره‌قطره به آن اضافه گردید. پس از یک ساعت و با شفاف شدن، محلول به مدت دو ساعت در دمای 60°C حرارت داده شد. بعد از یک شبانه روز، رسوب حاصل ابتدا خشک و سپس در دمای 450°C به مدت ۲ ساعت کلسینه شد [۱۴].

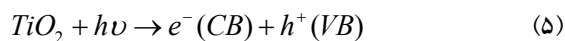


شکل ۱: طیف XRD نمونه نانوذرات TiO_2 سنتز شده.



شکل ۲: تصویر FESEM از نانوذرات TiO_2 سنتز شده.

مکانیزم حذف آلاینده‌ها بر پایه جذب انرژی نور بیشتر از گاف انرژی (بزرگتر از $3/2 \text{ eV}$) توسط نانوذرات TiO_2 و ایجاد زوج الکترون-حفره در آنست. با توجه به سطح ویژه بالا در نانوذرات، این حامل‌های بار با ملکول‌های آب و اکسیژن جذب شده روی سطح نانوذرات TiO_2 واکنش داده و رادیکال‌های خیلی فعال هیدروکسیل (OH^\cdot) در سطح و یا حین واکنش‌های اکسایش-کاهش تولید می‌کنند [۳،۴]. واکنش‌ها بصورت زیر می‌باشند [۱۴]:



$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (2)$$

که q_e و q_t مقدار جذب در حالت تعادل و در زمان t (mg/g) و k_1 ثابت سرعت جذب شبه درجه اول (1/min) می‌باشد. بر اساس رسم منحنی $\log(q_e - q_t)$ بر حسب t پارامترهای سینتیکی محاسبه می‌گردد [۱۶]. مدل شبه درجه دوم نیز بصورت زیر است:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (3)$$

k_2 ثابت سرعت جذب شبه درجه دوم (g/mg.min) است. پارامترهای سینتیکی را می‌توان از رسم منحنی t/q_t بر حسب t بدست آورد [۱۷].

۳- نتایج و بحث

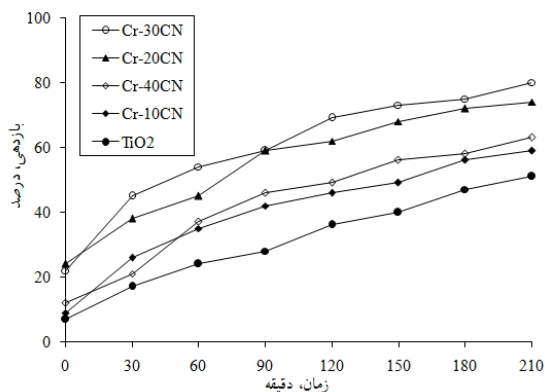
شکل ۱ طیف XRD نمونه TiO_2 سنتز شده را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه نمونه در 450°C به مدت دو ساعت کلسینه شده است طیف XRD حضور دو فاز آاناتاز و روتایل را نشان می‌دهد. برای تعیین کسر فاز آاناتاز از رابطه زیر استفاده شده است که بر اساس آن مقدار فاز آاناتاز ۷۶٪ بوده است.

$$W_A = \frac{1}{1 + 1.26 \frac{I_R}{I_A}} \quad (4)$$

که W_A کسر وزنی فاز آاناتاز و I_A و I_B به ترتیب شدت پیک‌های (101) فاز آاناتاز و (110) فاز روتایل هستند. توسط رابطه دبای-شرر نیز اندازه کریستالیت‌های آاناتاز و روتایل به ترتیب ۱۸ nm و ۲۲ nm بدست آمد. تصویر FESEM از ذرات TiO_2 سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده است. بر اساس شکل اندازه ذرات ۸۰-۳۰ nm می‌باشد.

(VI) در حضور ۱۰ mg/l فنول توسط نانوذرات TiO_2 به بالاترین مقدار (۹۱٪) رسید [۶، ۱۰].

در این تحقیق، مقدار بهینه غلظت یون سیانید ۳۰ ppm در زمان ۲۱۰ min است. در مقادیر بیشتری از آن، نفوذ نور به محلول کاهش یافته و نیز رسوب آن روی نانوذرات TiO_2 نرخ تولید الکترون-حفره را کاهش می‌دهد. از این رو نرخ تبدیل کروم (VI) مانند آنچه که نشان داده شد افت داشته است. با این حال همچنان نرخ احیاء بیشتر از زمان عدم حضور یون سیانید است.



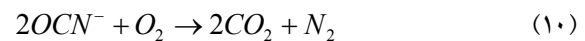
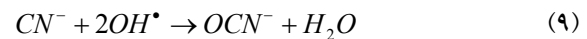
شکل ۳: تاثیر غلظت یون سیانید بر بازدهی احیاء کروم (VI) ($\text{pH}: 3$, $[\text{TiO}_2]: 0.5 \text{ g/l}$, $[\text{Cr(VI)}]: 50 \text{ ppm}$)

یکی از مهمترین عوامل موثر بر واکنش‌های فتوکاتالیستی، pH محلول است که بر بار سطحی نانوذرات نیمه‌هادی و بنابراین روی انتقال الکترون و فرآیند اکسایش-کاهش تأثیر می‌گذارد. از طرفی فرم‌های کروم در pHهای مختلف متفاوت خواهد بود. در pH کمتر از ۶ گونه‌های کروم (VI) بصورت کرومات (HCrO_4^-) و دی کرومات ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) بوده و در pHهای بالاتر فرم‌های CrO_4^{2-} و $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ در محلول وجود خواهد داشت [۶].

شکل ۴ تاثیر pH محلول بر نرخ احیاء فتوکاتالیستی کروم (VI) در محدوده ۱/۵ تا ۳/۵ را نشان می‌دهد. بیشترین بازدهی (۸۵٪) در $\text{pH}=2/5$ حاصل شد. با این حال نرخ تبدیل کروم (VI) با افزایش pH کاهش می‌یابد. مقادیر بالای نرخ حذف کروم (VI) در pH پایین تر از نقطه بار صفر (pH_{pzc}) مربوط به

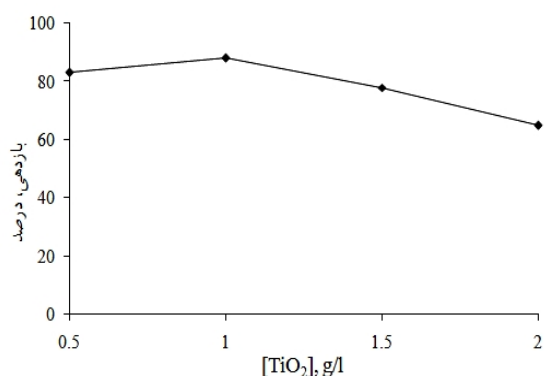


در این شرایط واکنش‌هایی که بر روی یون سیانید و کروم (VI) می‌تواند رخ می‌دهد بصورت زیر بیان می‌شود [۱۱، ۱۲، ۱۴، ۱۸]:



شکل ۳ تغییرات غلظت کروم (VI) در حضور غلظت‌های مختلف یون سیانید و تحت شرایط $\text{pH}=3$, $[\text{TiO}_2]=0.5 \text{ g/L}$ و $[\text{Cr(VI)}]=50 \text{ ppm}$ را نشان می‌دهد. بر اساس واکنش (۸)، کروم (VI) در اثر اکسیداسیون آب و با سه الکترون به کروم (III) تبدیل می‌شود. این فرآیند از لحاظ سینتیکی آهسته است و از این رو احیاء فتوکاتالیستی کروم (VI) کند پیش خواهد رفت [۱۹]. نتایج شکل ۳ نشان می‌دهد حضور یون سیانید به احیاء کروم (VI) کمک می‌کند که البته این بهبود تا مقدار بهینه‌ای از یون سیانید مشاهده شده است. مقدار حذف کروم (VI) بعد از ۲۱۰ min و عدم حضور یون سیانید ۴۷٪ است ولی در حضور ۳۰ ppm یون سیانید این مقدار به ۷۸٪ افزایش پیدا کرده است. در حضور آلاینده آلی قابل تجزیه مانند یون سیانید، حفره‌ها به رادیکال‌های OH^* تبدیل شده و با به دام انداختن حفره‌های مثبت در باند ظرفیت TiO_2 ، جدایش بین الکترون-حفره ایجاد کرده و الکترون‌های فرصت بیشتری برای احیاء کروم (VI) بر اساس واکنش (۸) خواهند داشت. نتایج مشابه در احیاء فتوکاتالیستی کروم (VI) در حضور فنول گزارش شده است. ملکوتیان و همکاران نشان دادند که بازدهی حذف کروم

سبب سطح ویژه بالا در نانوذرات و تمایل به آگلومره شدن، افزایش احتمال بهم چسبیدن ذرات و کاهش مقدار نور رسیده به عمق محلول سبب کاهش نرخ تولید الکترون-حفره و رادیکال هیدروکسیل شده و از این رو نرخ حذف کروم (VI) افت می کند [۱۷]. در تحقیقی Cid و همکاران نشان دادند افزایش مقدار نانوذرات TiO_2 سبب افزایش بازدهی حذف کروم (VI) در حضور اسید هیومیک می شود ولی بیشترین بازدهی (۶۵٪) در مقدار ۱۵۰۰ ppm نانوذرات TiO_2 حاصل می گردد [۳].



شکل ۵: تاثیر غلظت کاتالیست TiO_2 بر تجزیه کروم (VI) در حضور یون سیانید ($[Cr(VI)]=50ppm$, $[CN]=30ppm$, $pH=2.5$).

شکل ۶ منحنی های سینتیکی مربوط به حذف کروم (VI) در حضور یون سیانید را نشان می دهد. این منحنی ها مربوط به شرایط $pH=2.5$, $[CN]=30ppm$, $[Cr(VI)]=50ppm$ و $[TiO_2]=1g/l$ می باشد. پارامترهای سینتیکی (k_1 و k_2) بدست آمده نیز در جدول ۱ ارائه شده است.

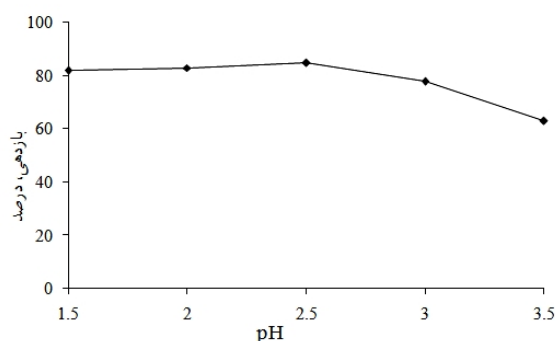
جدول ۱: پارامترهای سینتیکی بدست آمده برای حذف کروم (VI) در حضور یون سیانید.

| شبه درجه اول | | شبه درجه دوم | |
|--------------|-------|--------------|-------|
| k_1 | R^2 | k_2 | R^2 |
| ۰/۰۰۳ | ۰/۹۷۵ | ۰/۳۲۹ | ۰/۹۶۱ |

بررسی سینتیک فرآیند براساس پارامتر R^2 صورت گرفته است. همانطور که مشخص است مدل شبه درجه اول R^2

TiO_2 ، به سبب جذب الکترواستاتیک قوی بین گونه های آنیونی کرومات و بار مثبت $TiOH_2^+$ بوده است [۱۲،۲۰]. نیروی محرکه ترمودینامیکی برای احیای کروم (VI) متناسب با اختلاف پتانسیل بین باند هدایت TiO_2 و فلز است. با توجه به اینکه نقطه بار صفر ۶/۵ است بنابراین منطقی است که گونه های آنیونی کروم (VI) مانند CrO_4^{2-} و $HCrO_4^-$ در پایین تر از pH_{pzc} روی سطح نانوذرات TiO_2 جذب شوند. یانگ و همکاران نشان دادند که حذف کروم (VI) در حضور اسید هیومیک در pH های اسیدی بیشترین بازدهی را دارد و افزایش pH سبب کاهش بازدهی می گردد [۱۰]. در تحقیق دیگر نتایج بررسی Xie و همکاران حاکی از آن بود که حذف کروم (VI) در حضور فنول توسط نانوذرات $BiVO_4$ در pH خیلی اسیدی به بیشترین مقدار خود می رسد [۱].

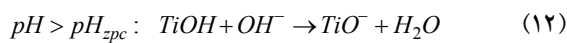
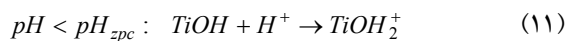
اثر مقدار نانوذرات TiO_2 روی تبدیل کروم (VI) در شکل ۵ نشان داده شده است. مشاهده می شود که با افزایش مقدار کاتالیست تا مقدار بهینه نرخ تجزیه کروم (VI) افزایش یافته و با افزایش بیشتر مقدار کاتالیست نرخ تجزیه کاهش می یابد. بیشترین بازدهی (۸۹٪) از استفاده ۱ g/l کاتالیست حاصل شده است.



شکل ۴: تاثیر pH بر حذف کروم (VI) در حضور یون سیانید ($[Cr(VI)]: 50 ppm$, $[TiO_2]: 0.5 g/l$, $[CN]: 30 ppm$).

در واقع با افزایش غلظت کاتالیست به بیش از حد بهینه، نه فقط مکان های فعال بلکه تولید رادیکال هیدروکسیل نیز افزایش می یابد. در صورتیکه در مقادیر بالاتر کاتالیست به

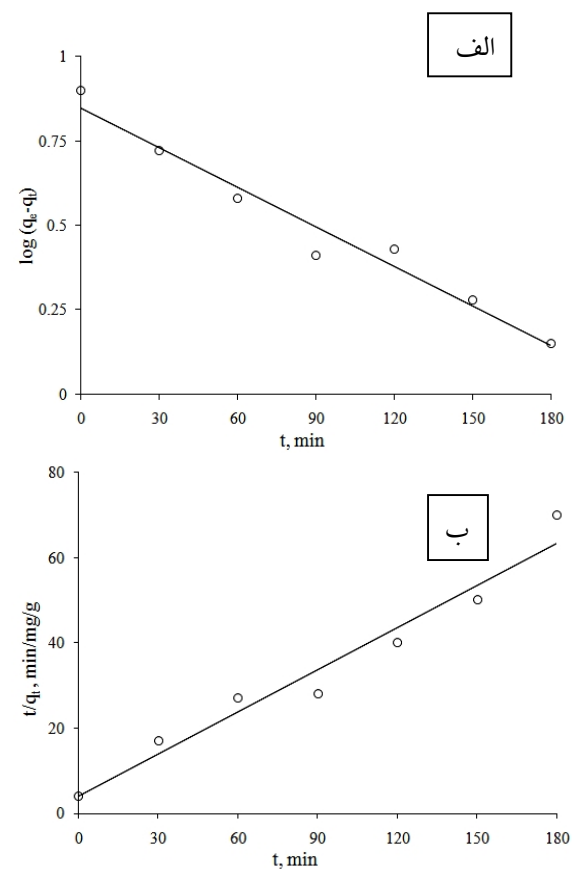
محلول خواهد شد [۲۱]. نتایج مربوط به بررسی تاثیر pH نشان داد که حذف کروم (VI) در حضور یون سیانید در مقادیر پایین تر pH بیشتر بوده است. علت آن وجود بار مثبت در سطح نانوذرات TiO_2 در پایین تر از نقطه بار صفر آن (طبق واکنش ۱۱) و جذب آنها توسط گروه‌های آنیونی کرومات است [۲۰].



با توجه به اینکه pH_{zpc} کاتالیست TiO_2 برابر با ۶/۵ است، در pH های قلیایی یون سیانید از سطح نانوذره دفع می‌گردد. از طرف دیگر با افزایش pH و تراکم یون‌های هیدروکسیل، میزان نفوذ پرتو UV کاهش یافته و از این رو تاثیر منفی بر حذف کروم ایجاد کند.

در واکنش‌های فتوکاتالیستی فرآیند جذب نقش مهمی را ایجاد می‌کند. از این رو جذب همزمان ملکول آلی و یون‌های فلزی روی سطح فتوکاتالیست اطلاعات مهمی در زمینه مکانیزم فرآیند ارائه می‌دهد. از لحاظ تئوری حضور ملکول‌های آلی بازدهی جذب کروم (VI) را کاهش می‌دهد. ژیانگ و همکاران [۲۲] حذف همزمان کروم شش ظرفیتی و متیل ترت-بوتیل (MTBE) توسط TiO_2/UV را بررسی نمودند. نتایج آنها نشان داد که MTBE تاثیر اندکی بر جذب کروم (VI) در pH اسیدی دارد و کروم (VI) در pH قلیایی تقریباً تاثیری روی جذب MTBE ندارد. در واقع در شرایط اسیدی MTBE جذب اندکی بر روی ذرات TiO_2 دارد. در این راستا تاثیر اسید اگزالیک، ۴-کلروفنول و اسید آترولاتیک بر جذب کروم (VI) بررسی شده است. در همه آنها به نوعی بیان داشتند که در pH های اسیدی تاثیر منفی بر جذب کروم (VI) ایجاد نمی‌شود و pH بهینه ۳ تا ۵ اعلام گردیده است [۲۲].

بزرگتری نسبت به مدل شبه درجه دوم دارد. بنابراین تخریب فتوکاتالیستی کروم (VI) در حضور یون سیانید از مدل شبه درجه اول پیروی می‌کند. نتایج حاصل از تحقیق نشان داد فرآیند نانوفتوکاتالیستی TiO_2/UV برای حذف کروم (VI) در حضور یون سیانید، حداکثر کارایی حذف کروم (VI) در زمان ۲۱۰ min، غلظت اولیه سیانید = ۳۰ ppm، غلظت کروم (VI) = ۵۰ ppm، pH = ۲/۵ و مقدار کاتالیست = ۱ g/l حاصل شد.



شکل ۶: منحنی‌های سینتیکی کروم (VI) در حضور یون سیانید: الف) مدل شبه درجه اول و ب) مدل شبه درجه دوم.

با افزایش مقدار نانوکاتالیست، سطح تماس و نیز تعداد محل‌های فعال جذب افزایش یافته و به تبع آن مقدار فوتون جذب شده و نرخ تولید الکترون-حفره افزایش می‌یابد. البته افزایش بیش از حد بهینه باعث کاهش بازدهی فرآیند به سبب ایجاد کدورت محلول و کاهش میزان نفوذ نور UV در

که بازدهی حذف کروم (VI) تنها، بعد از ۲۱۰ دقیقه ۴۷٪ و در حضور ۳۰ ppm یون سیانید ۷۸٪ بوده است. با pH=2.5 مقدار کاتالیست ۱ g/l بازدهی به ۸۹٪ رسید. حذف کروم (VI) در حضور یون سیانید در pHهای پایین بهتر بوده و از مدل سینتیکی شبه درجه اول پیروی می کند.

مراجع

- [1] B. Xie, H. Zhang, P. Cai, R. Qiu. *Chemosphere*, **63**, 2006, 956.
- [2] M. Antonopoulou, A. Giannakas, I. Konstantinou, *International Journal of Photoenergy*, **2012**, 2012, 1.
- [3] L.d.C. Cid, M.D.C. Grande, E.O. Acosta, B. Ginzberg, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **51**, 2017, 9468.
- [4] H. Koohestani, S.K. Sadrnezhad, *Desalination and Water Treatment*, **57**, 2016, 22029.
- [5] H. Koohestani, S.K. Sadrnezhad, *Desalination and Water Treatment*, **57**, 2016, 28450.
- [6] B. Vellaichamy, P. Periakaruppan, B. Nagulan, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **5**, 2017, 9313.
- [7] L.K. Wang, N.K. Shammass, Y.T. Hung, CRC Press Taylor & Francis, 2016.
- [8] L.K. Wang, Y.T. Hung, H.H. Lo, C. Yapijakis, CRC Press Taylor & Francis, 2004.
- [9] R.R. Dash, A. Gaur, C. Balomajumder, *Journal of Hazardous Materials*, **163**, 2009, 1.
- [10] J.K. Yang, S.M. Lee, *Chemosphere*, **63**, 2006, 1677.
- [11] S. Pipileima, S. Ray, L. Menan Devi, *Springer Singapore: Singapore*, 2017, 137.
- [12] N. Dalalia, M. Kazeraninejada, A. Akhavanb, *Desalination and Water Treatment*, **71**, 2017, 136.
- [13] A. Jonidi-Jafari, S. Golbaz, R. Rezaei-Kalantary, *Journal of Health*, **4**, 2014, 312.
- [14] H. Koohestani, S.K. Sadrnezhad, *Journal of Materials Engineering and Performance*, **24**, 2015, 2757.
- [15] N. Wang, Y.Z. Xu, L.H. Zhu, *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry*, **201**, 2009, 121.
- [16] M.R. Samar Ghandi, M.T. Samadi, J. Mehralipoor, R. Harati, *Journal of Ilam University of Medical Sciences*, **1**, 2016, 76.
- [17] P. Verma, S.K. Samanta, *Research on Chemical Intermediates*, **43**, 2017, 6317.
- [18] R. Djellabi, M.F. Ghorab, T. Sehili, *Clean-Soil, Air, Water*, **45**, 2017.
- [19] M. Malakootian, F. Mansuri, *International Journal of Environmental Health Engineering*, **4**, 2015, 19.
- [20] S. Zheng, W. Jiang, M. Rashid, Y. Cai, D.D. Dionysiou, K.E. O'Shea, *Molecules*, **20**, 2015, 2622.
- [21] Y. Choi, M.S. Koo, A.D. Bokare, D.H. Kim, D.W. Bahnemann, W. Choi, *Environmental Science & Technology*, **51**, 2017, 3973.
- [22] X.R. Xu, H.B. Li, J.D. Gu, *Chemosphere*, **63**, 2017, 254.
- [23] S. Schrank, H. Jose, R. Moreira, *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, **147**, 2002, 71.

حضور یون سیانید سبب بهبود بازدهی حذف کروم (VI) می شود. این افزایش در مقدار نسبت یون سیانید به کروم (VI) ۳ به ۵ حداکثر بوده و در بیشتر از آن، بازدهی کاهش نشان داد. در واقع در مقادیر بالاتر، میزان نور جذب شده توسط یون سیانید نسبت به مقدار نانوذرات TiO₂ افزایش یافته و این اشعه جذب شده توسط یون سیانید جهت انجام تجزیه غیر مؤثر و تولید محصولات میانی می باشد. از سوی دیگر افزایش غلظت یون سیانید طبق قوانین جذب، در جذب رقابتی میزان جذب OH⁻ بر سطح نانوذره کاهش یافته و در نتیجه مقدار رادیکال OH^{*} و O₂⁻ تشکیل شده کاهش می یابد بنابراین نرخ حذف کروم (VI) افت خواهد نمود [۲۱].

در تحقیقی شرانک و همکاران [۲۳] حذف کروم (VI) در حضور رنگ را بررسی نمودند. آنها بیان داشتند که بازدهی حذف کروم در حضور رنگ بیشتر از حالت تنها است چون رنگ با مصرف حفره ها، بطور مؤثری باز ترکیب الکترون-حفره را کاهش داده و احیای کروم (VI) روی سطح نانوذرات TiO₂ را تقویت می کند.

در تحقیق دیگری که توسط سمرقندی و همکاران [۱۶] بر روی تاثیر فنول بر حذف کادمیوم انجام شد نتایج حاصله نشان داد که بازدهی حذف کادمیوم در حضور و عدم حضور فنول به ترتیب ۹۵ و ۴۲٪ است. در ضمن بررسی سینتیک فرآیند نشان داد که حذف کادمیوم در حضور فنول از سینتیک درجه یک پیروی می کند.

۴- نتیجه گیری

حذف فتوکاتالیستی کروم (VI) در حضور یون سیانید و توسط نانوذرات TiO₂ و تحت تابش نور UV انجام شد و تأثیر پارامترهایی مانند غلظت یون سیانید، pH و مقدار کاتالیست بر فرآیند مورد ارزیابی قرار گرفت. نشان داده شد