

حذف فتوکاتالیستی کادمیوم با استفاده از نانوذره‌های روی اکسید

محمد رضا سمرقندی

همدان، دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط

سید جواد جعفری*⁺

ارومیه، دانشگاه علوم پزشکی ارومیه، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط

محمد تقی صمدی

همدان، دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت

چکیده: از مهم‌ترین آلاینده‌های محیط زیست که در پساب صنایع پتروشیمی، آبکاری و نیز شهرک‌های صنعتی وجود دارد، حضور همزمان فلزهای سنگین و ترکیب‌های آلی (از جمله فنل و کادمیوم) می‌باشد که برای محیط زیست و انسان زیان‌آور هستند. بنابراین هدف اصلی از انجام این پژوهش بررسی کارایی فرایند فتوکاتالیستی نانوذره‌های روی اکسید در حذف کادمیوم دو طرفیتی از محیط‌های آبی در حضور فنل و فرمات در سامانه ناپیوسته می‌باشد. ابتدا ساخت راکتور صورت گرفت. برای بررسی نقش فرایند جذب، محلول به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی به تعادل رسید. سپس در حضور نور UV، تأثیر پارامترهای گوناگون بررسی شد. به این ترتیب که، ابتدا با تغییر pH محیط و ثابت نگه داشتن دیگر عامل‌های مؤثر، مقدار pH بهینه به دست آمد. سپس، تأثیر میزان نانوذره‌ها، غلظت کادمیوم، زمان مواجهه و حضور فنل و فرمات، بر کارایی حذف هر یک از آن‌ها، بررسی شد. هرچند با افزایش pH راندمان حذف کادمیوم افزایش می‌یابد اما به منظور حفظ کادمیوم به شکل محلول در نمونه، از pH=۷ در آزمایش‌ها استفاده شد. با افزایش زمان مواجهه، راندمان حذف افزایش یافت و میزان بهینه نانوذره‌ها برابر با ۲g/L به دست آمد. همچنین راندمان حذف با افزایش غلظت کادمیوم کاهش یافت. مشخص شد که حضور فنل و فرمات سبب افزایش کارایی حذف کادمیوم می‌شود. در مجموع نتیجه‌های به دست آمده از انجام آزمایش‌ها مشخص کرد که می‌توان از فرایند UV/ZnO به عنوان یک روش مؤثر برای حذف کادمیوم در حضور فنل و فرمات استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: فرایند فتوکاتالیستی؛ نانوذره؛ کادمیوم؛ فنل، فرمات.

KEYWORDS: Photocatalytic process; Nanoparticle; Cadmium; Phenol; Formate.

مقدمه

سالیانه مقدارهای زیادی پساب از منابع خانگی، کشاورزی و صنعتی وارد محیط زیست می‌شود که دارای غلظت بالایی از مواد شیمیایی آلی و غیر آلی مانند حلال‌های هیدروکربنی، فلزهای سنگین، حشره کش‌ها، رنگ‌ها و ترکیب‌های آروماتیک مانند فنل می‌باشد [۱]. فلزهای سنگین در گروه آلاینده‌های درجه اول سمی قرار دارند. ترکیب‌های سمی درجه اول، موادی هستند که دارای خطرهای زیست محیطی بوده و برای سلامت انسان زیان آور هستند. کادمیوم از جمله فلزهای سنگین می‌باشد که به وسیله پساب‌های تولیدی از صنایع آبکاری، الکترونیک، سکه زنی، جواهر سازی، رنگ سازی، ساخت فولادهای ضد زنگ و غیره به محیط زیست، آب‌های سطحی و زیرزمینی وارد می‌شود [۲]. کادمیوم دارای دو گروه اکسید و هیدروکسید از ترکیب‌های دو و سه ظرفیتی می‌باشد که شکل دو ظرفیتی آن در محیط حرکت می‌کند و بسیار سمی، سرطان زا و جهش زا می‌باشد. تجمع کادمیوم در بافت‌های حیوانی و گیاهی می‌تواند سبب بروز مخاطره‌های جدی شود [۳، ۴]. همچنین WHO سرطان‌زا بودن کادمیوم را در انسان تأیید کرده است [۶]. بیش‌ترین میزان مجاز برای کادمیوم در آب ۰/۰۰۵ میلی گرم در لیتر می‌باشد [۳]. پژوهش‌های زیادی بر روی حذف کادمیوم انجام یافته و بسیاری از فرایندهای تصفیه مورد بررسی قرار گرفته است. مهم‌ترین روش‌های حذف کادمیوم شامل جذب، تبادل یونی، اسمز معکوس و ترسیب می‌باشد [۲]. اما هر کدام از این روش‌ها دارای عیب‌هایی می‌باشند. روش جذب بر روی کربن فعال دارای کارایی مناسبی است اما نیازمند صرف هزینه بالایی می‌باشد [۴]. فرایندهای غشایی مانند اسمز معکوس و الکترودیالیز نیز از روش‌های بسیار پرهزینه به حساب می‌آیند. حذف و کاهش زیستی به وسیله برخی گونه‌های باکتری برای حذف کادمیوم، روشی مؤثر و اقتصادی می‌باشد اما وجود مواد سمی باکتری کش در جایگاه‌های دفع مواد زائد و در بسیاری از پساب‌ها، باعث محدود شدن رشد و عملکرد این فرایند می‌شود [۵، ۴]. همچنین به‌طور کلی فلزها در pH های قلیایی رسوب کرده و ته نشین می‌شوند اما این روش نیز سبب تولید لجن اضافی می‌شود.

فنل با فرمول شیمیایی C_6H_5OH نیز یکی از مشتق‌های هیدروکسی بنزن بوده که در پساب‌های خانگی و صنعتی، آب‌های

طبیعی و آب شرب به صورت هسته متراکم یافت می‌شود. به طور کلی فنل در پساب صنایع شامل پالایشگاه‌ها، صنایع پتروشیمی، شیمیایی، دارویی و نیز تولید رزین و پلاستیک یافت می‌شود [۶]. تاکنون روش‌های گوناگونی همچون تجزیه میکروبی، جذب بر روی کربن فعال، اکسایش شیمیایی (توسط ازن، هیدروژن پراکسید، کلر دی اکسید)، استخراج با حلال و سایر روش‌ها برای حذف فنل استفاده شده است [۷]. هر یک از این روش‌ها دارای عیب‌هایی بوده که استفاده از آن‌ها را محدود کرده است. به عنوان نمونه روش تجزیه میکروبی حساس به دما بوده، و استفاده از کربن فعال دارای هزینه بالایی است، همچنین این‌که جذب فنل بر روی برخی از انواع کربن فعال‌ها برگشت ناپذیر می‌باشد. افزون بر آن استفاده از روش‌های اکسایش شیمیایی مانند کلریناسیون و اکسید منگنز باعث آلودگی محیط‌های آبی به دیگر آلاینده‌های سمی می‌شود [۸، ۷].

گفتنی است که پساب صنایع پتروشیمی، آبکاری، و نیز شهرک‌های صنعتی می‌توانند به طور همزمان دارای فنل و کادمیوم باشند [۹، ۵]. یکی از راه‌حل‌های اساسی برای رفع این چالش‌ها استفاده از فناوری‌هایی است که دارای هزینه‌های سرمایه گذاری و بهره برداری کم و اندازه بسیار کوچک بوده، اما دارای ظرفیت بسیار بالایی باشد. نانوفناوری فرایندی است که در جلوگیری از آلودگی، شناسایی، اندازه گیری و تصفیه آلاینده‌ها نقش کلیدی بازی می‌کند.

واژه فتوکاتالیست در اصل به معنی شتاب بخشیدن به یک واکنش فوتونی توسط کاتالیست است. در این فرایند یون‌های فلزی و مواد آلی طی واکنش با جفت‌های الکترون - حفره به ترتیب احیا و اکسید می‌شوند [۱۱، ۱۰]. ZnO به خاطر انرژی مستقیم و انرژی تحریک شده پیوندی در دمای اتاق و طول زیاد پیوند آن، به عنوان یک ماده نیمه هادی مهم مطرح است [۱۲]. وقتی نیمه رسانا در برابر تابش قرار می‌گیرد، الکترون‌های تهییج شده با ترک حفره‌های باند ظرفیت وارد باند هدایت می‌شوند. به این ترتیب جفت‌های الکترون - حفره به وجود می‌آید که به ترتیب برای احیا و اکسایش آلاینده‌های محیطی استفاده می‌شود [۱۳].

راکتورهای فتوکاتالیستی مورد استفاده بسته به حالت کاتالیست مورد استفاده به دو شکل اصلی شامل بهره‌برداری به شکل دوغابی و راکتورهایی می‌باشند که کاتالیست بر روی یک سطح خنثی تثبیت شده است. راکتورهایی که به شکل دوغابی بهره‌برداری می‌شوند به علت دارا بودن مساحت سطح بالا به ازای واحد حجم،

جدول ۱- ویژگی‌های نانو ذره روی اکسید.

نوع نانو ذره	اندازه نانو ذره	سطح ویژه	درصد خلوص	شکل ظاهری	چگالی ظاهری
ZnO	۲۰ nm	۹۰ m ² /g	٪۹۹	پودر سفید رنگ	۰/۶۵ g/m ^۳

بخش تجربی

تهیه مواد و وسایل مورد نیاز

نانوذره ZnO از شرکت نانو پارس لیما و سایر مواد شیمیایی مورد نیاز از شرکت Merck آلمان تهیه شد. در جدول ۱ مشخصه‌ها و در شکل ۱ تصویر SEM^(۳) و XRD^(۴) نانو ذره ZnO نشان داده شده است.

اندازه گیری کادمیوم دو ظرفیتی

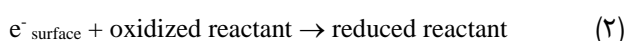
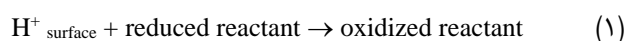
طبق روش B ۳۱۱۱ از کتاب استاندارد، روش ابتدا محلول استوک ۱۰۰ mg/L کادمیوم با استفاده از حل کردن ۰/۱ گرم فلز کادمیوم دو ظرفیتی در ۱۲ mL نیتریک اسید داغ در دمای ۶۰-۷۰ درجه سلسیوس، سپس به حجم رساندن با آب مقطر تهیه می‌شود. این محلول در یخچال در ۴ درجه سلسیوس در شرایط اسیدی (pH=۲) تا ۶ ماه قابل نگهداری می‌باشد. سپس محلول‌های استاندارد از محلول استوک تهیه شده و غلظت کادمیوم دو ظرفیتی بر طبق روش استاندارد پیشنهادی B ۳۱۳۰ با استفاده از دستگاه جذب اتمی خوانده شد [۱۷].

ساخت راکتور

راکتور مورد نظر مطابق شکل ۲ طراحی و ساخته شد. همان‌گونه که در شکل ۲ نشان داده شده است، راکتور مورد استفاده از سه بخش تشکیل شده است.

- ۱- قسمت محفظه خنک کننده^(۵): حجم آن ۱۰ L بوده و نقش آن حفظ دمای محلول در ۲۵ °C می‌باشد.
- ۲- قسمت بیرونی راکتور: به حجم ۲ لیتر می‌باشد که واکنش‌های شیمیایی در آن رخ می‌دهد.
- ۳- قسمت درونی راکتور: محفظه‌ای که درون بخش بیرونی راکتور قرار گرفته و نقش آن نگه داشتن لامپ UV می‌باشد. برای جلوگیری از ورود نور، راکتور به طور کامل با فویل آلومینیوم پوشیده شده و برای هم زدن محلول از هم‌زن استفاده شد.

دارای راندمان بالا در تولید گونه‌های اکسیژن فعال می‌باشند. اما تثبیت کاتالیست بر روی یک سطح بزرگ سبب کاهش مقدار محل‌های فعال کاتالیست و نیز سبب افزایش محدودیت‌های انتقال جرم می‌شود. بنابراین کاربرد نوع دوغابی کاتالیست بیش‌تر ترجیح داده می‌شود [۱۴]. یکی از مشکل‌های فرایندهای فتوکاتالیستی، احتمال ترکیب دوباره الکترون - حفره^(۱) می‌باشد. در نتیجه یکی از راه‌کارهای جلوگیری از این امر وجود همزمان ترکیب‌های احیا و اکسید برای واکنش با حفره‌ها و الکترون‌ها برای جلوگیری از ترکیب دوباره آن‌ها می‌باشد. واکنش کلی حفره‌ها و الکترون‌های تولیدی با مواد احیا و اکسید محیط آبی به شرح زیر می‌باشد [۱۵]



در واقع ترکیب‌های احیا در حفره‌های به دست آمده از فرایندهای فتوکاتالیستی اکسید شده (معادله (۱)) و از سوی دیگر ترکیب‌های اکسید توسط الکترون‌های به دست آمده از واکنش‌های فتوکاتالیستی احیا می‌شوند (معادله (۲)). مقاله‌های اندکی به بررسی امکان حذف فلزهای سنگین در حضور ماده آلی پرداخته‌اند. در پژوهشی که توسط نگوبین^(۲) و همکاران در سال ۲۰۰۳ میلادی بر روی تأثیر حضور متانول بر روی تجزیه فتوکاتالیستی کادمیوم توسط TiO_۲ انجام شد این نتیجه به دست آمد که در نبود متانول راندمان حذف کادمیوم حدود ۷٪ و در حضور ۳۰۰ ppm متانول راندمان حذف به ۳۰٪ افزایش پیدا می‌کند [۱۶]. در نتیجه هدف اصلی از انجام این پژوهش بررسی کارایی فرایند فتوکاتالیستی UV/ZnO در حذف کادمیوم دو ظرفیتی از محیط‌های آبی در حضور و نبود فنل و فرمات می‌باشد. همچنین پارامترهای اساسی مؤثر در انجام این فرایند مانند تغییر غلظت ورودی کادمیوم، تغییر pH، تغییر غلظت اولیه نانوذره‌های روی اکسید و زمان مواجهه مورد مطالعه قرار گرفت.

(۱) Electron hole recombination

(۲) Nguyen

(۳) Scan electron microscopy

(۴) X-ray diffraction

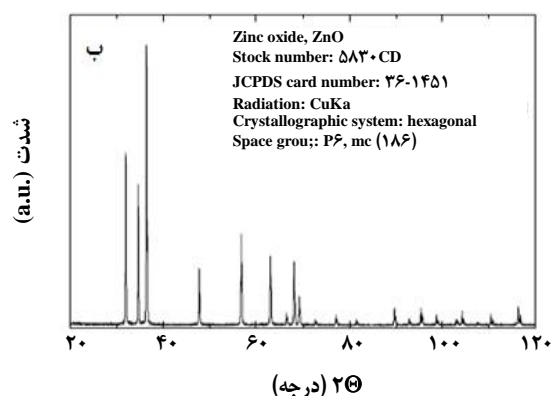
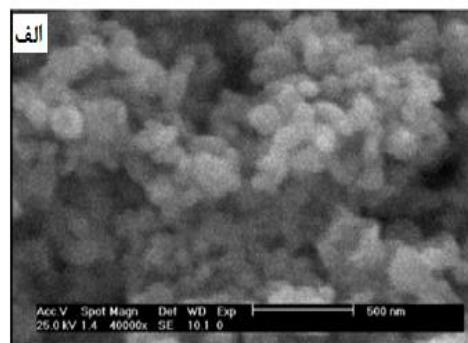
(۵) Cooling jacket

(۲۰، ۱۵، ۵) mg/L در حضور غلظت ثابت ۵ mg/L فنل بود. برای آغاز آزمایش‌های فتوکاتالیستی ابتدا محلول دارای نانوذره‌ها، کادمیوم و فنل در تاریکی بدون تأثیر UV بعد از ۳۰ دقیقه به تعادل رسید. بعد از به تعادل رسیدن، لامپ UV روشن و محلول به طور پیوسته توسط همزن مغناطیسی (H1-190 M, Singapore) هم زده شد. ابتدا pH بهینه، در شرایط ثابت (میزان ۱ g/L، زمان واکنش برابر با ۱۲۰-۰ دقیقه، غلظت اولیه کادمیوم ۱۵ mg/L و حضور فنل با غلظت ۵ mg/L) به دست آمد. سپس آزمایش‌ها با ثابت نگه داشتن سه متغیر و تغییر دادن یک متغیر تا رسیدن به حالت تعادل انجام شد. (برای نمونه در pH=۷، و غلظت اولیه نانوذره‌ها ۱ g/L، غلظت‌های گوناگون کادمیوم به راکتور افزوده شده و در زمان‌های تماس مشخص، ۱۰ mL از محلول برداشته شد). حالت تعادل زمانی در نظر گرفته شد که اختلاف راندمان‌ها بیش‌تر از ۳٪ نباشد. در ادامه کارایی حذف کادمیوم در نبود فنل و نیز حضور فرمات بررسی شد. به این ترتیب تعداد نمونه‌های آزمایش ۱۴۱ نمونه به دست آمد. برای حذف نانوذره‌ها ZnO نمونه با دور ۳۰۰۰ rpm به مدت ۲۰ دقیقه سانتریفوژ شده (سانتریفوژ ساخت Sigma-301, Japan) و غلظت باقیمانده کادمیوم توسط دستگاه جذب اتمی با شناساگر برانگیزش شعله‌ای (FID) بر اساس کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب و پساب اندازه‌گیری شد [۶]. برای اطمینان از درستی آزمایش‌ها تمام آزمایش‌ها با دو بار تکرار انجام پذیرفت و نتیجه‌ها با نرم‌افزار Excel آنالیز شد.

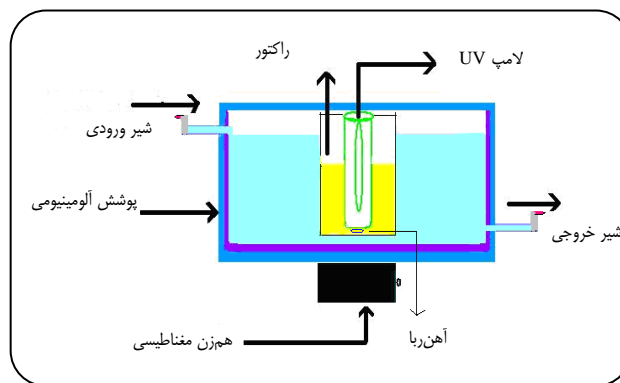
نتیجه‌ها

بررسی تأثیر pH و زمان تماس در حذف فتوکاتالیستی کادمیوم توسط UV/ZnO

در شکل ۳ نتیجه‌های به دست آمده از تأثیر pH بروی کارایی حذف کادمیوم توسط نانو ذره‌های ZnO نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، با افزایش pH راندمان حذف کادمیوم افزایش می‌یابد، اما به منظور کاهش نقش رسوب گذاری فلزها و بررسی نقش فرایند فتوکاتالیستی در احیای کادمیوم دو ظرفیتی pH دلخواه در آزمایش‌ها برابر با ۷ در نظر گرفته شد. در واقع در pH=۷ فلز کادمیوم همچنان به شکل محلول بوده و امکان بررسی نقش فرایند فتوکاتالیستی وجود خواهد داشت [۱۸]. همان‌گونه که در شکل ۳ دیده می‌شود راندمان حذف کلی کادمیوم (حاصل از جذب بر روی نانو ذره‌ها و احیای فتوکاتالیستی) توسط فرایند UV/ZnO با افزایش pH از ۳ به ۷ از ۳۸٪



شکل ۱- تصویر SEM (الف) و XRD (ب) نانو ذره‌های روی اکسید.

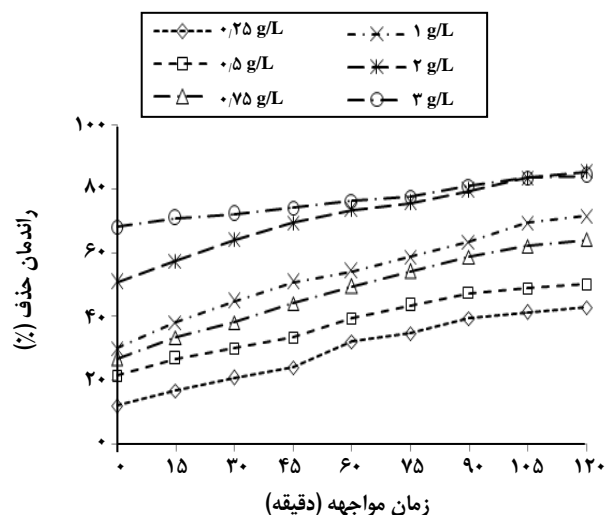


شکل ۲- شمای راکتور مورد استفاده در این مطالعه.

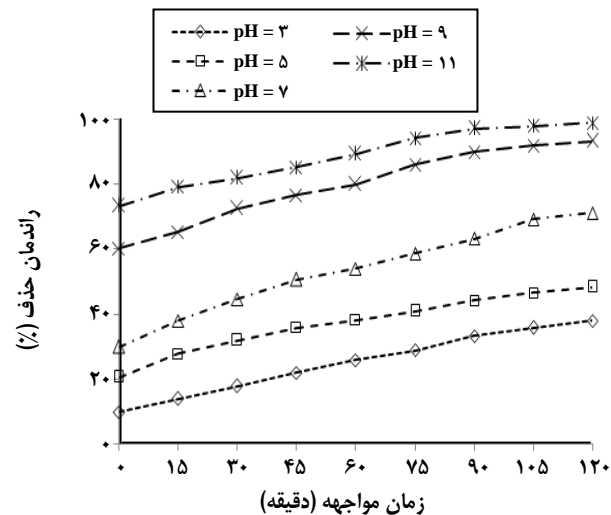
منبع نور در این مطالعه لامپ UV پرفشار، با طول موج ۲۴۷٫۳ نانومتر، ۱۲۵ وات فشار و شدت $۱۰۲۰ \mu\text{w}/\text{cm}^2$ (شرکت شوکوفان توسعه) بوده است.

آزمایش‌های ستون ناپیوسته

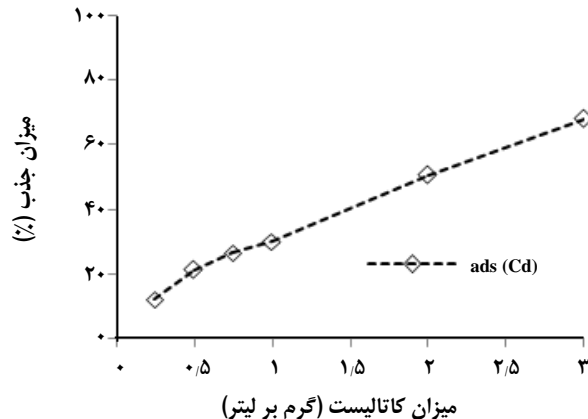
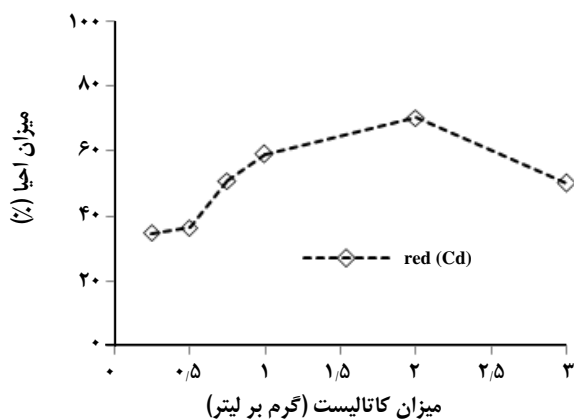
متغیرهای مورد بررسی در این بخش شامل pH (۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱)، میزان نانو ذره‌ها (۳، ۲، ۱، ۰٫۷۵، ۰٫۵، ۰٫۲۵) و غلظت کادمیوم



شکل ۴- تأثیر میزان نانو ذره‌ها بر روی کارایی حذف کادمیوم توسط UV/ZnO (Phenol=5mg/L, Cd=15 mg/L, pH=7) و زمان تماس (۰-۱۲۰min).



شکل ۳- تأثیر بر روی کارایی حذف کادمیوم توسط UV/ZnO (Phenol=5mg/L, Cd=15mg/L, ZnO=1g/L) و زمان تماس (۰-۱۲۰min).



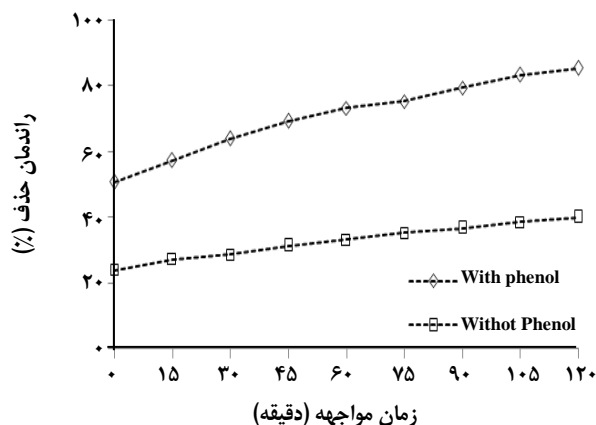
شکل ۵- تأثیر میزان نانو ذرات بر روی کارایی جذب کادمیوم توسط ZnO (Phenol=5mg/L, Cd=15mg/L, pH=7) و زمان تماس (۳۰min) (الف). تأثیر میزان نانو ذرات بر روی کارایی احیای کادمیوم توسط UV/ZnO (Phenol=5mg/L, Cd=15 mg/L, pH=7) و زمان مواجهه (۱۲۰min). (ب)

احیای فتوکاتالیستی) و نیز راندمان میزان جذب کادمیوم توسط نانو ذره‌های با افزایش میزان نانو ذره افزایش یافت، اما با افزایش میزان نانو ذره به بیش‌تر از ۲ g/L راندمان احیای فتوکاتالیستی کاهش یافت. در شکل‌های ۴، ۵ (الف و ب) به ترتیب راندمان حذف کلی (به دست آمده از جذب و احیای طی فرایند UV/ZnO)، جذب (به دست آمده از ZnO) و احیای کادمیوم (به دست آمده از فرایند UV/ZnO) نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل‌های ۴ و ۵ نیز نشان داده شده است، راندمان حذف کلی کادمیوم توسط فرایند فتوکاتالیستی UV/ZnO با افزایش میزان نانو ذره‌ها از ۰.۲۵ به ۳ g/L

به ۷۱.۳۳٪ افزایش می‌یابد. همچنین دیده می‌شود که با افزایش زمان مواجهه راندمان حذف فتوکاتالیستی کادمیوم افزایش می‌یابد.

بررسی تأثیر میزان نانو ذره در حذف فتوکاتالیستی کادمیوم توسط UV/ZnO

پس از تعیین pH بهینه در حذف کادمیوم توسط نانو ذره ZnO، میزان بهینه نانو ذره روی اکسید نیز بررسی شد (در مقدارهای گوناگون ۰.۲۵، ۰.۵، ۰.۷۵، ۱، ۲، ۳، ۴ g/L). به طور کلی راندمان حذف کلی نانو ذره‌ها (به دست آمده از مجموع فرایندهای جذب و



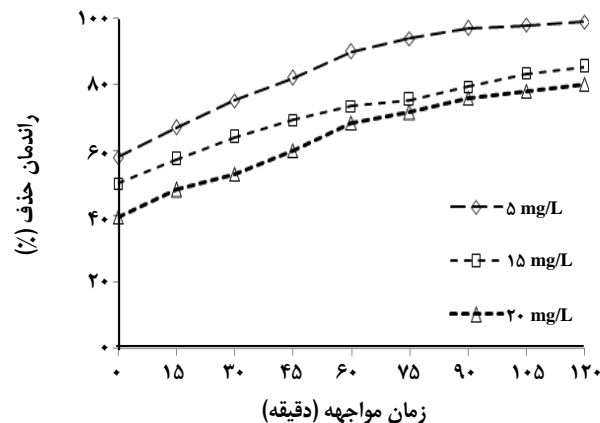
شکل ۷- مقایسه راندمان حذف کادمیوم با استفاده از فرآیند UV/ZnO در حضور و عدم حضور فنل.

در حضور و نبود فنل در شکل ۷ نشان داده شده است. همان گونه که در شکل مشخص است راندمان حذف کادمیوم در صورت وجود فنل و در شرایط ثابت ($\text{Cd}=15\text{mg/L}$ ، $\text{pH}=7$ ، $\text{ZnO}=2\text{g/L}$ ، $\text{phenol}=5\text{mg/L}$) و زمان مواجهه ۱۲۰ دقیقه) برای فرایندهای UV/ZnO برابر با ۸۵/۳٪ می باشد، در حالی که در صورت نبود فنل در محلول راندمان حذف کادمیوم به ۴۰٪ کاهش می یابد. بنابراین حضور فنل سبب افزایش راندمان حذف فتوکاتالیستی کادمیوم می شود.

مقایسه راندمان حذف فتوکاتالیستی کادمیوم توسط UV/ZnO

در شرایط بهینه، در حضور و عدم حضور فرمات

مقایسه راندمان حذف کادمیوم در شرایط بهینه با حالتی که در محلول، غلظت های گوناگونی از فرمات (به عنوان رادیکال خوار حفره ها) وجود داشته باشد (15 ، 30 ، 45 mg/L) انجام شد. نتیجه های به دست آمده از حذف فتوکاتالیستی کادمیوم در حضور و نبود فرمات در شکل ۸ نشان داده شده است. همان گونه که در شکل نیز مشخص است راندمان حذف کادمیوم در نبود فرمات و در شرایط ثابت ($\text{Cd}=15\text{mg/L}$ ، $\text{pH}=7$ ، $\text{ZnO}=2\text{g/L}$ ، $\text{phenol}=5\text{mg/L}$) و زمان مواجهه ۱۲۰ دقیقه) برابر با ۸۵٪ می باشد، در حالی که در صورت حضور غلظت 45 ppm از فرمات در محلول راندمان حذف به ۹۸/۶٪ افزایش می یابد. بنابراین حضور فرمات سبب افزایش راندمان حذف فتوکاتالیستی کادمیوم می شود.



شکل ۶ - تأثیر غلظت اولیه کادمیوم بر روی کارایی حذف کادمیوم توسط UV/ZnO ($\text{pH}=7$ ، $\text{phenol}=5\text{mg/L}$ ، $\text{ZnO}=2\text{g/L}$ ، دوز $\text{ZnO}=2\text{g/L}$ و زمان مواجهه $0-120\text{ min}$).

(در شرایط ثابت غلظت های $\text{Cd}=15\text{mg/L}$ ، $\text{Cd}=5\text{mg/L}$ فنل و زمان مواجهه ۱۲۰ دقیقه) از ۴۲ به ۸۴٪ افزایش یافت، همچنین میزان جذب کادمیوم در زمان تعادل ۳۰ دقیقه توسط ZnO از ۱۲ به ۶۸٪ افزایش یافت، اما میزان احیای فتوکاتالیستی کادمیوم (در زمان مواجهه ۱۲۰ دقیقه) با افزایش میزان نانو ذره ها از ۲ به ۳g/L از ۷۰/۲٪ به ۵۰٪ کاهش یافت. بنابراین میزان بهینه نانو ذره ها برای احیای فتوکاتالیستی کادمیوم برابر 2 g/L انتخاب شد. همچنین آنالیز نقطه بهینه نشان می دهد که ضریب همبستگی ($R^2=0.969$)، واریانس برابر با ۰/۹۸ و ضریب تغییر داده ها برابر با ۱/۱۴ می باشد.

بررسی تأثیر غلظت اولیه کادمیوم در حذف فتوکاتالیستی کادمیوم

توسط UV/ZnO

در شکل ۶ نتیجه های به دست آمده از تأثیر غلظت اولیه کادمیوم بر روی کارایی حذف کادمیوم نشان داده شده است. همان گونه که دیده می شود با افزایش غلظت اولیه کادمیوم راندمان حذف کاهش می یابد، به طوری که با افزایش غلظت اولیه کادمیوم از 5mg/L به 20mg/L (در زمان مواجهه ۱۲۰ دقیقه، $\text{pH}=7$ و دوز نانو ذره 2 g/L) راندمان حذف کادمیوم توسط UV/ZnO از ۹۹٪ به ۸۰٪ کاهش یافت.

مقایسه راندمان حذف فتوکاتالیستی کادمیوم توسط UV/ZnO

در شرایط بهینه در حضور و عدم حضور فنل

نتیجه های به دست آمده از حذف فتوکاتالیستی کادمیوم

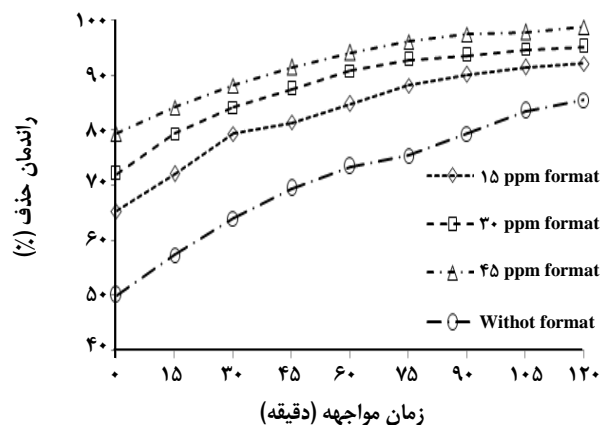
فلزها توسط نیمه‌رسانا در فرایندهای فتوکاتالیستی پتانسیل نوار هدایت نیمه رسانا باید منفی‌تر از پتانسیل احیای فلز مورد نظر باشد [۱۰]. افزایش کارایی حذف کادمیوم با گذشت زمان به این دلیل است که با گذشت زمان ایجاد حفره (h^+) در سطح نانو ذره بیش‌تر شده و در نتیجه سطح مقطع جذب و کارایی حذف نیز افزایش می‌یابد [۲۳، ۲۴].

$$E_{cb}(V) = 0.705 - 0.059 \text{ pH (at } 25^\circ\text{C)} \quad (3)$$

به‌گونه‌ای که در پژوهشی که توسط نگوین^(۱) و همکاران در سال ۲۰۰۳ میلادی بر روی تأثیر حضور فرمات و متانول بر روی تجزیه فتوکاتالیستی کادمیوم توسط TiO_2 انجام دادند به این نتیجه رسیدند که pH بهینه برای احیای فتوکاتالیستی کادمیوم توسط TiO_2 برابر ۷ می‌باشد [۱۶].

بررسی تأثیر دوز نانو ذره در حذف فتوکاتالیستی کادمیوم توسط UV/ZnO

همان‌گونه که در بخش تأثیر میزان نانو ذره به آن اشاره شد، راندمان حذف کلی نانو ذره‌ها (به دست آمده از مجموع فرایندهای جذب و احیای فتوکاتالیستی) و نیز راندمان میزان جذب کادمیوم توسط نانو ذره‌ها با افزایش میزان نانو ذره افزایش یافت اما راندمان احیای فتوکاتالیستی با افزایش میزان نانو ذره به بیش‌تر از 2 g/L کاهش یافت. علت افزایش راندمان حذف کادمیوم با افزایش میزان کاتالیست (تا 2 g/L) به این خاطر است که با افزایش میزان کاتالیست تعداد محل‌های فعال جذب افزایش و امکان برخورد بیشتر نانو ذره و فنل افزایش می‌یابد [۲۳، ۲۴]. از سوی دیگر، افزایش میزان کاتالیست سبب افزایش تعداد فوتون‌های جذبی شده و در نتیجه سبب افزایش تعداد مولکول‌های کادمیوم جذب شده می‌شود [۱۰، ۲۵]. اما علت کاهش راندمان حذف با افزایش میزان به بیش از 2 g/L این است که افزایش بیش از حد میزان کاتالیست سبب افزایش کدورت محلول و در نتیجه کاهش میزان نفوذ نور UV می‌شود [۱۰، ۲۵، ۲۶]. همچنین با افزایش بیش از حد میزان کاتالیست امکان کلوخه شدن نانوذره‌ها و دستیابی به یک محلول همگن مشکل‌تر می‌شود [۲۵، ۲۷]. طی مطالعه‌ای که میشر^(۲) و همکاران بر روی تأثیر نور UV و مرئی بر روی احیای فتوکاتالیستی سرب و کادمیوم با استفاده از TiO_2 در سال ۲۰۰۷ میلادی انجام دادند به این نتیجه رسیدند



شکل ۸ - مقایسه راندمان حذف کادمیوم در شرایط بهینه با استفاده از فرآیند UV/ZnO در حضور و عدم حضور فرمات.

بررسی تأثیر pH و زمان تماس در حذف فتوکاتالیستی کادمیوم توسط UV/ZnO

همان‌گونه که در بخش بررسی اثر pH اشاره شد، راندمان حذف کادمیوم با افزایش pH افزایش می‌یابد. که به این دلیل است که در pH های قلیایی بار سطحی نانوذره منفی می‌شود (زیرا pH_{zpc} نانو ذره ZnO برابر با ۹ می‌باشد) و میزان جذب کادمیوم (که دارای بار مثبت است) افزایش می‌یابد. از سوی دیگر به طور کلی فلزها در pH های قلیایی رسوب کرده و ته نشین می‌شوند. با توجه به این نکته، در این پژوهش نیز به منظور بررسی هرچه بهتر نقش فرآیند فتوکاتالیست در حذف کادمیوم و حفظ کادمیوم در حالت محلول از $\text{pH}=7$ ($K_{sp}=7.2 \times 10^{-6}$) به عنوان pH بهینه استفاده شد [۱۶، ۱۹]. اما به طور کلی هم راندمان فرآیند فتوکاتالیستی برای احیای انواع گوناگون ترکیب‌ها با افزایش pH، افزایش می‌یابد. علت این امر آن است که پتانسیل نوار هدایت در نیمه‌رساناها وابسته به pH محلول می‌باشد. گزارش شده است که ترکیب دوبار الکترون - حفره‌ها در سطح نانوذره‌ها می‌تواند در 10^{-9} ثانیه اتفاق افتد. به این ترتیب جذب آلاینده بر سطح نانو ذره عامل مهمی در کارایی فرآیند فتوکاتالیستی می‌باشد که توسط pH واکنش کنترل می‌شود [۲۰، ۲۱]. طبق معادله (۳) با افزایش pH، پتانسیل کاهش باند هدایت (E_{cb}) منفی‌تر شده و به این ترتیب امکان احیای ترکیب‌های بیش‌تری وجود خواهد داشت [۲۲]. این امر به علت آن است که برای احیای

(1) Nguyen

(2) Mishra

این امر به علت نقش فنل به عنوان رادیکال خوار حفره‌ها بوده که از ترکیب دوباره الکترون - حفره جلوگیری کرده و سبب افزایش میزان احیای کادمیوم می‌شود. در مطالعه‌ای که یانگ^(۲) و همکاران در سال ۲۰۰۵ بر روی تجزیه فتوکاتالیستی کروم و هیومیک اسید با استفاده از TiO_2 انجام دادند به این نتیجه رسیدند که راندمان حذف فتوکاتالیستی کروم در نبود و حضور غلظت 10 mg/L از هیومیک اسید به ترتیب ۴۰٪ و ۷۰٪ می‌باشد [۲۴].

مقایسه راندمان حذف فتوکاتالیستی کادمیوم توسط UV/ZnO در شرایط بهینه در حضور و نبود فرمات

همان‌گونه که در بخش بررسی حضور فرمات بیان شد حضور فرمات سبب افزایش میزان جذب و نیز احیای فتوکاتالیستی کادمیوم می‌شود. علت افزایش این است که حضور فرمات به عنوان یک تکیه‌گاه^(۳)، سبب افزایش میزان جذب کادمیوم بر سطح نانوذره می‌شود. ضمن اینکه پژوهش‌ها نشان داده است که در حضور فرمات، پتانسیل زتای^(۴) محلول ZnO منفی‌تر خواهد بود، این امر سبب افزایش نیروی جذب الکترواستاتیکی^(۵) بین ذره‌های دارای بار منفی و کادمیوم مثبت می‌شود. از سوی دیگر فرمات با احیای حفره‌ها، از ترکیب دوباره الکترون - حفره جلوگیری می‌کنند و به این ترتیب سبب افزایش میزان احیای کادمیوم می‌شود [۱۶]. در مطالعه‌ای که سلی^(۶) و همکاران در سال ۱۹۹۶ میلادی با عنوان نقش هیومیک اسید در احیای فتوکاتالیستی کروم توسط ZnO انجام دادند به این نتیجه رسیدند که حضور هیومیک اسید به عنوان یک عامل حساس کننده^(۷) سبب افزایش میزان احیای کروم ۶ به کروم ۳ می‌شود [۲۹].

نتیجه‌گیری

راندمان حذف کادمیوم با افزایش pH افزایش می‌یابد. این افزایش به این دلیل است که در pHهای قلیایی بار سطحی نانوذره منفی می‌شود.

که راندمان حذف فتوکاتالیستی کادمیوم با افزایش میزان نانوذره از 0.5 g/L به 2 g/L از ۷۸٪ به ۹۵٪ افزایش یافته، در حالی که با افزایش میزان نانوذره از 2 g/L به 3 g/L راندمان حذف از ۹۰٪ به ۸۵٪ کاهش می‌یابد [۱۰].

بررسی تأثیر غلظت اولیه کادمیوم در حذف فتوکاتالیستی کادمیوم توسط UV/ZnO و UV/TiO₂

با افزایش غلظت اولیه کادمیوم راندمان حذف کاهش یافت. علت اینکه با افزایش غلظت کادمیوم راندمان حذف کاهش می‌یابد، این است که با افزایش غلظت کادمیوم، تعداد مولکول‌های کادمیوم جذب شده بر سطح نانوذره افزایش یافته و به این ترتیب تعداد مولکول‌های کادمیومی که تحت تأثیر الکترون‌های نوار هدایت قرار می‌گیرند کاهش پیدا می‌کند، از طرف دیگر با افزایش غلظت اولیه کادمیوم، میزان جذب نور UV توسط کادمیوم نسبت به ZnO کاهش می‌یابد [۲۸، ۲۵، ۱۸]. در مطالعه‌ای که لی^(۱) و همکاران در سال ۲۰۰۳ بر روی تجزیه فتوکاتالیستی کروم و فنل با استفاده از TiO_2 انجام دادند به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت کروم از 10 mg/L به 50 mg/L راندمان حذف کروم (پس از ۱۲۰ دقیقه) از ۱۰۰٪ به ۴۰٪ کاهش می‌یابد [۱۸].

مقایسه راندمان حذف فتوکاتالیستی کادمیوم توسط UV/ZnO در شرایط بهینه در حضور و نبود فنل

همان‌گونه که در بخش بررسی تأثیر حضور فنل نشان داده شد، حضور فنل سبب افزایش راندمان حذف فتوکاتالیستی کادمیوم می‌شود. نکته جالب توجه اینکه، در صورت نبود فنل از کل ۴۰٪ احیای کادمیوم در فرایندهای فتوکاتالیستی، توسط ZnO، ۲۴٪ آن به دست آمده از جذب کادمیوم به وسیله نانو ذره بوده و به طور کلی نقش فرایند احیا در حذف کادمیوم در صورت نبود فنل بسیار پایین است (حدود ۱۰٪). به بیان دیگر در مورد فلزاتی با پتانسیل احیای منفی، الکترون‌های نوار روی اکسید نمی‌توانند به‌طور مستقیم سبب احیای کاتیون‌ها شوند، در نتیجه در مورد فلزهایی مانند Ni، Pb، Cd، نقش رادیکال‌خوارهای حفره بسیار مهم است [۱۰]. از سوی دیگر حضور فنل سبب افزایش میزان احیای کادمیوم می‌شود.

(۱) Lee

(۲) Yang

(۳) Anchor

(۴) Zeta Potential

(۵) Electrostatic attraction force

(۶) Selli

(۷) Sensitizer

ترکیب‌های آلی در واکنش با حفره‌های باند ظرفیت نیمه رسانا و کاهش احتمال ترکیب دوباره الکترون - حفره می‌باشد. در مجموع نتیجه‌های به دست آمده از انجام آزمایش‌ها مشخص ساخت که می‌توان از فرایند UV/ZnO در حضور ترکیب‌های آلی به عنوان یک روش مؤثر برای حذف کادمیوم از محلول‌های آبی استفاده کرد.

قدردانی

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند که از حمایت‌های علمی و مادی دانشگاه علوم پزشکی همدان و مرکز تحقیقات علوم بهداشتی دانشکده بهداشت این دانشگاه تشکر و قدردانی را داشته باشند.

با افزایش میزان نانو ذره، راندمان احیای فتوکاتالیستی کادمیوم افزایش می‌یابد، اما با افزایش میزان به بیش از ۲ g/L راندمان احیای کادمیوم کاهش می‌یابد. این امر به علت افزایش کدورت محلول و کاهش میزان نفوذ نور UV می‌باشد. با افزایش غلظت کادمیوم راندمان حذف فتوکاتالیستی کادمیوم کاهش می‌یابد، زیرا تعداد مولکول‌های کادمیوم جذب شده بر سطح نانو ذره افزایش یافته و به این ترتیب تعداد مولکول‌های کادمیومی که تحت تأثیر الکترون‌های نوار هدایت قرار می‌گیرند کاهش پیدا می‌کند. حضور فنل و فرمات سبب افزایش میزان جذب و احیای فتوکاتالیستی کادمیوم می‌شود. این امر به علت نقش رادیکال‌خوار

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۹/۲۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۰/۲۸

مراجع

- [1] Hachem C., Bocquillon F., Zahraa O., Bouchy M., [Decolourization of Textile Industry Wastewater by the Photocatalytic Degradation Process](#), *Dyes and Pigments*, **49**(2): 117-125 (2001).
- [2] Gupta V.K., Jain C.K., Ali I., Sharma M., Saini V.K., [Removal of Cadmium and Nickel from Wastewater Using Bagasse Fly Ash- a Sugar Industry Waste](#), *Water Research*, **37** (16): 4038-4044 (2003).
- [3] Clares M.E., Guerrero M. G., García-González M., [Cadmium Removal by Anabaena sp. ATCC 33047 Immobilized in Polyurethane Foam](#), *International Journal of Environmental Science and Technology*, **12** (5): 1793-1798 (2015).
- [4] Taty-Costodes V. C., Fauduet H., Porte C., Delacroix A., [Removal of Cd\(II\) and Pb\(II\) Ions, from Aqueous Solutions, by Adsorption onto Sawdust of Pinus Sylvestris](#), *Journal of Hazardous Materials*, **105** (1-3): 121-142 (2003).
- [5] Vaxevanidou K., Papassiopi N., Paspaliaris I., [Removal of Heavy Metals and Arsenic from Contaminated Soils using Bioremediation and Chelant Extraction Techniques](#), *Chemosphere*, **70** (8): 1329-1337 (2008).
- [6] Xie B., Zhang H., Cai P., Qiu R., Xiong Y., [Simultaneous Photocatalytic Reduction of Cr\(VI\) and Oxidation of Phenol Over Monoclinic BiVO₄ under Visible Light Irradiation](#), *Chemosphere*, **63** (6): 956-963 (2006).
- [7] Rengaraj S., Moon S.-H., Sivabalan R., Arabindoo B., Murugesan V., [Removal of Phenol from Aqueous Solution and Resin Manufacturing Industry Wastewater Using an Agricultural Waste: Rubber Seed Coat](#), *Journal of Hazardous Materials*, **89** (2-3): 185-196 (2002).

- [8] Wei T.-Y., Wang Y.-Y., Wan C.-C., [Photocatalytic Oxidation of Phenol in the Presence of Hydrogen Peroxide and Titanium Dioxide Powders](#), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **55** (1): 115-126 (1990).
- [9] Yu B., Zhang Y., Shukla A., Shukla S. S., Dorris K. L., [The Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions by Sawdust Adsorption- Removal of Lead and Comparison of Its Adsorption with Copper](#), *Journal of Hazardous Materials*, **84** (1): 83-94 (2001).
- [10] Mishra T., Hait J., Aman N., Jana R. K., Chakravarty S., [Effect of UV and Visible Light on Photocatalytic Reduction of Lead and Cadmium Over Titania Based Binary Oxide Materials](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **316** (1): 80-84 (2007).
- [11] Prairie M. R., Evans L. R., Stange B. M., Martinez S. L., [An Investigation of Titanium Dioxide Photocatalysis for the Treatment of Water Contaminated with Metals and Organic Chemicals](#), *Environmental Science & Technology*, **27** (9): 1776-1782 (1993).
- [12] Modirshahla N., Behnajady M. A., Jangi Oskui M. R., [Investigation of the Efficiency of ZnO Photocatalyst in the Removal of p-Nitrophenol from Contaminated Water](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **28** (1): 49-55 (2009).
- [13] Khatamian M., Daneshvar N., Sabae S., [Heterogeneous Photocatalytic Decolorization of Brown NG by TiO₂-UV Process](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **29** (3): 19-25 (2010).
- [14] Junbo Z., Di M., Hong Z., An L., Jiao L. M., Shengtian H., Jianzhang L., [Photocatalytic Decolorization of Methyl Orange Solution with Potassium Peroxydisulfate](#), *Central European Journal of Chemistry*, **6** (2): 245-252 (2008).
- [15] Ohashi T., Sugimoto T., Sako K., Hayakawa S., Katagiri K., Inumaru K., [Enhanced Photocatalytic Activity of Pt/WO₃ Photocatalyst Combined with TiO₂ Nanoparticles by Polyelectrolyte-Mediated Electrostatic Adsorption](#), *Catalysis Science and Technology*, **5** (2): 1163-1168 (2015).
- [16] Nguyen V.N.H., Amal R., Beydoun D., [Effect of Formate and Methanol on Photoreduction/Removal of Toxic Cadmium Ions Using TiO₂ Semiconductor as Photocatalyst](#), *Chemical Engineering Science*, **58** (19): 4429-4439 (2003).
- [17] American Public Health A., American Water Works, A. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater: Selected Analytical Methods Approved and Cited by the United States Environmental Protection Agency", American Public Health Association (1981).
- [18] Lee S. M., Lee T. V., Choi B. J., Yang J. K., [Treatment of Cr\(VI\) and Phenol by Illuminated TiO₂](#), *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **28** (10): 2219-2228 (2003).
- [19] Lee S.-M., Lee T.-W., Choi B.-J., Yang J.-K., [Treatment of Cr\(VI\) and Phenol by Illuminated TiO₂](#), *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **38** (10): 2219-2228 (2003).

- [20] Bedja I., Kamat P. V., [Capped Semiconductor Colloids. Synthesis and Photoelectrochemical Behavior of TiO₂ Capped SnO₂ Nanocrystallites](#), *The Journal of Physical Chemistry*, **99** (22): 9182-9188 (1995).
- [21] Chen T., Zhou Z., Han R., Meng R., Wang H., Lu W., [Adsorption of Cadmium by Biochar Derived from Municipal Sewage Sludge: Impact Factors and Adsorption Mechanism](#), *Chemosphere*, **134** 286-293 (2015).
- [22] Chen D., K. Ray A., [Removal of Toxic Metal ions from Wastewater by Semiconductor Photocatalysis](#), *Chemical Engineering Science*, **56** (4): 1561-1570 (2001).
- [23] Shao D., Wang X., Fan Q., [Photocatalytic Reduction of Cr\(VI\) to Cr\(III\) in Solution Containing ZnO or ZSM-5 Zeolite Using Oxalate as Model Organic Compound in Environment](#), *Microporous and Mesoporous Materials*, **117** (1-2): 243-248 (2009).
- [24] Yang J.-K., Lee S.-M., [Removal of Cr\(VI\) and Humic Acid by Using TiO₂ Photocatalysis](#), *Chemosphere*, **63** (10): 1677-1684 (2006).
- [25] Kashif N., Ouyang F., [Parameters Effect on Heterogeneous Photocatalysed Degradation of Phenol in Aqueous Dispersion of TiO₂](#), *Journal of Environmental Sciences*, **21** (4): 527-533 (2009).
- [26] Suja P. D., Suguna Y., [Photocatalytic Degradation of Phenol in Water Using TiO₂ and ZnO](#), *Environmental Biology*, **31** 247-249 (2010).
- [27] Daneshvar N., Salari D., Behnasuady M. A., [Decomposition of Anionic Sodium Dodecylbenzene Sulfonate by UV/TiO₂ and UV/H₂O₂ Processes a-Comparison of Reaction Rates](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **21** (1): 55-62 (2002).
- [28] Pardeshi S. K., Patil A. B., [A Simple Route for Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous Zinc Oxide Suspension Using Solar Energy](#), *Solar Energy*, **82** (8): 700-705 (2008).
- [29] Selli E., De Giorgi A., Bidoglio G., [Humic Acid-Sensitized Photoreduction of Cr\(VI\) on ZnO Particles](#), *Environmental Science & Technology*, **30** (2): 598-604 (1996).