

Evaluation of Equilibrium and Kinetic Studies in Simultaneous Removal of Phenol and Divalent Cadmium Cd (II) Using Nano Photocatalytic Process UV/ZnO from Synthetic Effluent

Samarghandi MR¹, Samadi MT¹, Mehralipour J², Harati R*²

1. Associate Professor in Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.

2. MSc Student of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

*Corresponding Author. Tel: +988132657296 Fax: +988132624812 E-mail: ghaed_mir@yahoo.com

Received: Mar 3, 2015 Accepted: Jul 17, 2015

ABSTRACT

Background & objectives: Water resources contamination to phenol and cadmium is a serious problem and threat to human health due to their high toxicity. The purpose of this study was evaluation of equilibrium and kinetic studies to remove phenol and divalent cadmium Cd (II) from synthetic effluent using nano photocatalytic process UV/ZnO.

Methods: This experimental study was conducted using a photoreactor in a batch system at laboratory scale. A photoreactor equipped with low-pressure mercury vapor lamp was used with emphasis on the effects of various parameters, presence of formate, and COD removal rate. Characterization of zinc oxide nanoparticles was determined by using Transmission Electron Microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), and Scanning Electron Microscope (SEM).

Results: The obtained results showed that optimum pH to remove phenol and cadmium by UV/ZnO process is 7. Presence of formate decreased phenol and increased cadmium removal efficiencies. Finally presence of phenol increases removal of cadmium and cadmium presence leads to increase in phenol removal efficiencies. Removal efficiency of 60% was obtained for COD after 120 min. Obtained result of experimental kinetics and isotherm models showed that phenol and cadmium removal kinetics to follow zero-order and pseudo-first order equations, respectively. Adsorption isotherms of phenol and cadmium followed Langmuir model.

Conclusions: Based on the obtained results, the nanophotocatalysis UV/ZnO process is suitable for simultaneous removal of phenol and cadmium from synthetic effluent.

Keywords: Phenol; Divalent Cadmium; Nanophotocatalysis; Zinc Oxide; Synthetic Effluent.

ارزیابی مطالعات تعادلی و سینتیکی حذف همزمان فنل و کادمیوم دو ظرفیتی توسط فرایند نانوفتوکاتالیستی UV/ZnO از پساب‌های سنتتیک

محمد رضا سمرقندی^۱، محمد تقی صمدی^۱، جمال مهرعلی پور^۲، رویا هراتی^{۳*}

۱. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۲. دانشجوی دوره کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۸۱۳۲۶۵۷۲۹۶ فکس: ۰۸۱۳۲۶۲۴۸۱۲ ایمیل: Ghaed_mir@yahoo.com

چکیده

زمینه و هدف: آلوده شدن منابع آبی به فنل و کادمیوم یک مشکل جدی و تهدیدی برای سلامتی انسان به دلیل سمیت بالای آنها محسوب می‌شود. هدف از این تحقیق ارزیابی مطالعات تعادلی و سینتیکی حذف همزمان فنل و کادمیوم دو ظرفیتی از پساب‌های سنتتیک توسط فرایند نانوفتوکاتالیستی UV/ZnO بود.

روش کار: این تحقیق به صورت تجربی با استفاده از یک فتوراکتور در مقیاس آزمایشگاهی با شرایط ناپیوسته انجام شد. فتوراکتور دارای یک لامپ کم‌فشار بخار جیوه‌ای، که در مقیاس آزمایشگاهی و با تاکید بر اثرات انواع پارامترهای موثر بر فرایند و حضور فرمات و حذف COD انجام گردید. برای تعیین ویژگی‌های نانوذرات اکسیدروی از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، دستگاه پراش نگار اشعه X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که pH بهینه در حذف فنل و کادمیوم توسط فرایند UV/ZnO برابر ۷ می‌باشد. همچنین مشخص شد که حضور فرمات سبب کاهش کارایی حذف فنل و افزایش کارایی حذف کادمیوم می‌شود. در نهایت حضور فنل سبب افزایش کارایی حذف کادمیوم و حضور کادمیوم نیز سبب افزایش کارایی حذف فنل می‌شود. کارایی حذف COD پس از ۱۲۰ دقیقه، ۶۰٪ به دست آمد. نتایج حاصل از مطالعات سینتیکی و ایزوترمی مشخص ساخت که سینتیک واکنش حذف فنل و کادمیوم به ترتیب از معادلات درجه صفر و درجه یک و ایزوترم جذب فنل و کادمیوم از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند.

نتیجه گیری: باتوجه به یافته‌ها، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که فرایند نانوفتوکاتالیستی UV/ZnO، برای حذف همزمان فنل و کادمیوم از پساب‌های سنتتیک مناسب می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: فنل، کادمیوم دو ظرفیتی، نانوفتوکاتالیستی، اکسیدروی، پساب‌های سنتتیک

دریافت: ۹۳/۱۲/۱۲ پذیرش: ۹۴/۴/۲۶

مقدمه

در جهان امروز، صنایع با چنان شتابی توسعه می‌یابند که اغلب تنها بعد اقتصادی آنها در نظر گرفته می‌شود و توجهی به پیامدهای زیست محیطی آن نمی‌شود. از جمله صنایعی که باید توجه ویژه‌ای به تصفیه پساب آن‌ها داشت، پالایش نفت، تولید زغال کک، تولید پلاستیک، صنایع سرامیک، خودروسازی، ساخت باتری، تولید آفت‌کش، صنایع دارویی و آرایشی، فرایندهای رزین و فولاد می‌باشد (۲۰۱). در این صنایع انواع

وسایعی از ترکیبات آلی و فلزات سنگین تولید و به مصرف می‌رسد که غالباً این مواد در فاضلاب این صنایع یافت می‌شوند. از جمله این مواد می‌توان به فنل و کادمیوم اشاره کرد. فنل علاوه بر راه‌های مصنوعی از طریق طبیعی نیز وارد منابع آب شده و به دلیل ساختار فیزیکی که دارد در اکثر ترکیبات شیمیایی و حتی در فاضلاب‌های شهری نیز وجود دارد و به دلیل پایداری نسبی در محیط، قابلیت انحلال در آب و مشکلات بهداشتی مورد توجه است (۳). کادمیوم بعد

فتوکاتالیستی در حذف ترکیبات آلی مقاوم و سمی، هدف از این مطالعه حذف همزمان فنل و کادمیوم با استفاده از فرایند نانوفتوکاتالیستی UV/ZnO از پساب‌های سنتتیک و بررسی تاثیر مقدار ZnO، pH محیط، غلظت اولیه فنل و کادمیوم، حضور فرمات و همچنین گزارش سینتیک و ایزوترم واکنش تجزیه، و میزان معدنی سازی فنل با اندازه گیری COD بود.

روش کار

نانوذرات اکسیدروی دارای درصد خلوص ۹۹ درصد، قطر خارجی ۲۰ نانومتر، مساحت سطحی ویژه ۹۰ متر مربع بر گرم، چگالی ظاهری ۰/۶۵ گرم بر سانتی متر مکعب از شرکت نانواستارتک و کریستال فنل با خلوص ۹۹/۵٪ و فلز کادمیوم و مواد شیمیایی مورد نظر مانند پتاسیم فری سیانید، هیدروکسید آمونیوم، پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات و پتاسیم هیدروژن فسفات، ۴-آمینوآنتی پیرین و نمک سدیم فرمات (CHNaO_2) از شرکت مرک آلمان تهیه گردید. دستگاه‌های مورد استفاده در این مطالعه عبارتند از: جذب اتمی با دکتور برانگیزش شعله‌ای ساخت کشور ژاپن، pH متر مدل Sensoal (شرکت HACH)، دستگاه سانتریفوژ ساخت شرکت Sigma و اسپکتروفتومتر مدل DR5000 (شرکت HACH).

طراحی و ساخت راکتور

پایلوت مورد نظر مطابق شکل ۱ طراحی و ساخته شد. فتوراکتور مورد استفاده از سه بخش که شامل محفظه خنک کننده به حجم ۱۰ Lit که نقش آن حفظ دمای محلول در 25°C بود. بخش بیرونی راکتور، که به حجم ۲ Lit برای انجام واکنش‌های شیمیایی استفاده شده است و بخش درونی فتوراکتور، محفظه‌ای که درون قسمت بیرونی راکتور قرار گرفته و نقش آن نگهداشتن لامپ UV بود. برای جلوگیری از ورود نور، راکتور به طور کامل با فویل آلومینیوم پوشیده شده و برای هم زدن محلول از میکسر استفاده گردید. منبع نور در مطالعه حاضر لامپ UV

از استفاده در کود و آفت‌کش‌ها وارد محیط زیست و نهایتاً زمین می‌شود. کادمیوم عمدتاً از طریق غذا وارد بدن انسان شده و عوارضی که ایجاد می‌کند بسیار خطرناک است. روش‌های متنوعی جهت حذف فنل از پساب صنایع وجود دارد که شامل روش‌های بیولوژیکی، استخراج، اکسیداسیون مرطوب (۳)، جذب با کربن فعال و اکسیداسیون شیمیایی است (۴). همچنین جهت حذف کادمیوم روش‌هایی شامل فرایندهای غشایی مانند اسمز معکوس و الکترودیالیز نیز وجود دارد که از روش‌های بسیار پرهزینه محسوب می‌گردند. محدودیت‌ها و نواقص موجود در این فرایندها و عملیات را می‌توان با کاربرد فناوری‌های جایگزین بهبود بخشید. امروزه از فناوری نانو به عنوان یک تکنولوژی کلیدی تاثیرگذار استفاده می‌شود. با توجه به وجود ترکیبات آلی مقاوم و سمی مانند فنل و کادمیوم و ناتوانی فرایندهای متداول تصفیه و لزوم تامین سلامت مردم و حفظ محیط زیست، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته با توجه به ویژگی‌هایی که دارند مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است (۵). فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته معمولاً شامل تولید و استفاده از رادیکال هیدروکسیل آزاد به عنوان یک اکسنده قوی برای تجزیه ترکیباتی است که با اکسیدان‌های معمولی مانند ازن و کلر تجزیه نمی‌شوند. رادیکال‌های هیدروکسیل بدون محدودیت تقریباً قادر به اکسید کردن همه مواد و رساندن آن‌ها به حالت احیاء است (۶). در حال حاضر فناوری‌های مختلفی برای تولید رادیکال هیدروکسیل در فاز آبی وجود دارد که از آن جمله می‌توان به فرایند UV/ZnO اشاره کرد. ZnO به خاطر غیرسمی بودن، انرژی مستقیم و انرژی تحریک شده پیوندی در دمای اتاق و طول زیاد پیوند آن، به عنوان یک ماده نیمه‌هادی مهم مطرح است (۷). در حقیقت اکسیدروی دارای پایداری شیمیایی در دمای بالا و قادر به اکسیداسیون شیمیایی می‌باشد (۸). با عنایت به مزایا و ویژگی‌های خاص فرایندهای

دستگاه جذب اتمی با دکتور برانگیزش شعله‌ای قرائت گردید (۹). در آزمایش COD برای انجام عمل هضم حرارتی به جای استفاده از دستگاه سوکسله، از راکتور با درجه حرارت 150°C و به جای تیتراسیون، از روش رنگ سنجی استفاده شد (۹). برای اطمینان از تکرارپذیری نتایج، هر آزمایش ۳ بار تکرار و میانگین اعداد گزارش شد و در نهایت ایزوترم و سینتیک فرایند در شرایط بهینه مطالعه و مقادیر هریک از پارامترهای مربوط به آنها محاسبه گردید. برای بررسی کارایی حذف از رابطه ۱ استفاده گردید.

$$R = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad \text{رابطه ۱}$$

در C_e و C_i به ترتیب غلظت اولیه و نهایی فنل و کادمیوم می‌باشند.

مطالعات مدل‌های ایزوترمی و معادلات سینتیکی

در مطالعات ایزوترم واکنش، محلول‌هایی از فنل و کادمیوم به ترتیب برابر با 15mg/l و 5mg/l حذف همزمان، در pH بهینه ۷ تهیه شد. نمونه‌ای با حجم 250 میلی‌لیتر و مقدار اولیه نانوذره $(1\text{g} - 0.02\%)$ در 100CC داخل ارلن ریخته شد، سپس بر روی همزن با سرعت 150rpm در دمای ثابت 25°C قرار گرفت. میزان جذب نیز با معادله زیر محاسبه شد:

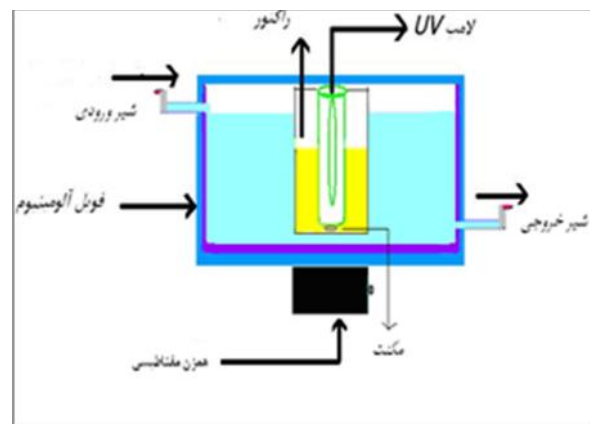
$$q_e = (C_0 - C_e) V / w$$

q_e = غلظت ماده جذب‌شونده در واحد جرم ماده جاذب (mg/g) ، C_0 = غلظت اولیه فنل و کادمیوم در محلول (mg/l) ، C_e = غلظت تعادلی نهایی فنل و کادمیوم بعد از برقراری تعادل (mg/l) ، V = حجم داخل راکتور (l) ، w = جرم ماده جاذب (g)

در این تحقیق داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل ایزوترم لانگموئر که بیانگر ارتباط تعادلی غلظت ماده جذب‌شونده بین ماده جاذب و محلول است، با معادله‌های زیر محاسبه گردید:

معادله لانگموئر: جذب یک لایه‌ای و یکنواخت (همگن) ماده جذب شونده با انرژی یکسان را بر روی تمام سطوح جاذب بیان می‌کند (رابطه ۲).

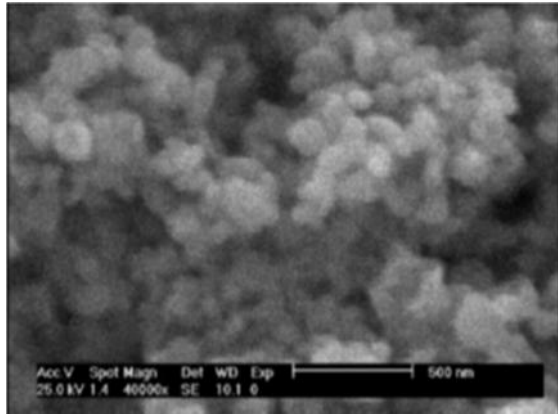
با طول موج 254nm ، وات فشار و شدت 1020mW/cm^2 ساخت شرکت شکوفان توسعه بود.



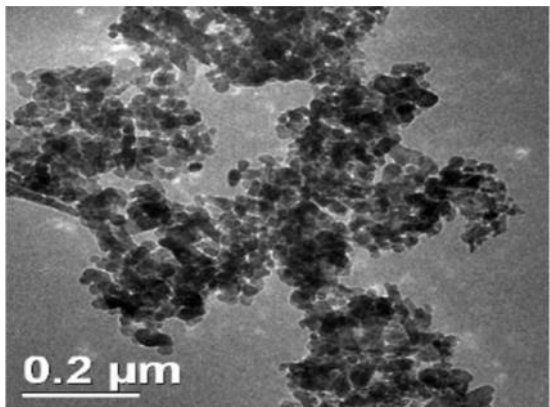
شکل ۱. طرح شماتیک راکتور UV/ZnO در فرآیند نانوفتوکاتالیستی

روش انجام آزمایشات

تمامی آزمایشات در این مطالعه به صورت تجربی- کاربردی در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفت. برای تهیه نمونه سنتتیک، ابتدا محلول استوک فنل و محلول استوک 100mg/l کادمیوم آماده و غلظت‌های مورد نظر از محلول استوک تهیه گردید. برای جلوگیری از تغییرات غلظت، محلول استوک در یخچال نگهداری شد. pH محلول توسط pH متر دیجیتالی، با استفاده از سود و اسیدسولفوریک ۱ نرمال تنظیم گردید. پارامترهای مورد بررسی در این پژوهش شامل pH $(3.5, 5.7, 9.11)$ ، مقدار نانوذره $(1, 2, 3, 5\text{g/l})$ ، زمان $(0.25, 0.5, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 30, 45\text{min})$ ، فرمات با غلظت $(5, 15, 20\text{mg/l})$ ، تماس $(0$ تا 120 دقیقه)، غلظت‌های مختلف فنل و کادمیوم $(5, 15, 20\text{mg/l})$ استفاده گردید. محلول حاوی نانوذره، فنل و کادمیوم دوزفیتی در تاریکی بدون تاثیر UV بعد از 30 دقیقه به تعادل رسید. بعد از به تعادل رسیدن، لامپ UV روشن و محلول به طور مدام توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. حذف نانوذره ZnO نمونه با دور 400rpm به ترتیب به مدت 5 دقیقه سانتریفوژ شده و جهت اندازه‌گیری غلظت باقی‌مانده فنل از دستگاه اسپکتروفتومتر (روش ۴- آمینوآنتی‌پیرن) در طول موج 420nm و غلظت باقی‌مانده کادمیوم توسط



شکل ۳. SEM نانو ذره اکسید روی



شکل ۴. TEM نانو ذره اکسید روی

تأثیر مقدار ZnO بر کارایی سیستم UV/ZnO در حذف فنل و کادمیوم

از نظر تأثیر مقدار ZnO ورودی به محیط و تعیین دوز بهینه بر کارایی فرایند، بالاترین کارایی حذف، در غلظت برابر ۱g/l جهت حذف فنل و ۲g/l در حذف کادمیوم بود که نتایج در نمودارهای ۱ و ۲ ارائه شده است. به استناد این یافته‌ها، جهت حذف فنل، تا غلظت ۱g/l با افزایش مقدار ZnO، کارایی فرایند ۹۰/۲۶٪ افزایش یافت، که یکی از دلایل آن افزایش تعداد فوتون‌های جذب شده و در نتیجه افزایش تعداد مولکول‌های فنل جذب شده می‌باشد (۱۲، ۱۱). اما با افزایش ZnO به ۳g/l، کارایی فرایند به ۶۵/۵۶٪ کاهش پیدا کرد. کارایی حذف کادمیوم توسط فرایند با افزایش مقدار ZnO از ۰/۲۵ به ۲g/l از ۴۲٪ به ۸۴٪ افزایش یافت. همچنین میزان جذب کادمیوم در زمان تعادل ۳۰ دقیقه توسط ZnO از ۱۲٪ به ۶۸٪ افزایش

$$\text{رابطه ۲)} \quad 1/(q_{\max}) + 1/(b q_{\max} C_e) = 1/q_e$$

q_e = غلظت ماده جذب شونده در فاز جامد در حالت تعادل (mg/g)، $q_{\max}$ = حداکثر ظرفیت جذب، b = ثابت تعادل، C_e = غلظت تعادلی فنل و کادمیوم در مطالعات سینتیک واکنش، به منظور تهیه اطلاعاتی در مورد عوامل مؤثر بر سرعت واکنش، از سه مدل درجه صفر، درجه اول و درجه دوم استفاده شد. ظرفیت جذب با استفاده از معادلات زیر تعیین گردید.

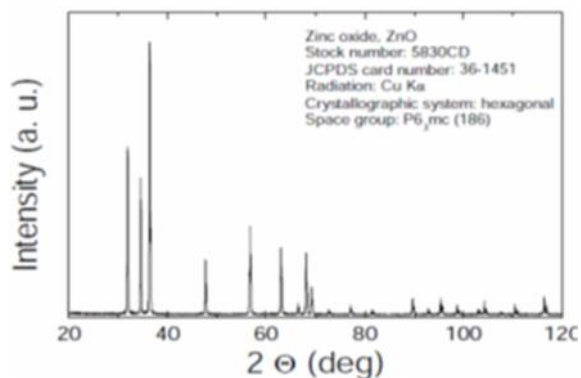
جدول ۱. معادلات سینتیکی (۱۰)

$C - C_0 = -Kt$	سینتیک درجه صفر
$C = C_0 \times e^{-kt}$	سینتیک درجه یک
$1/C - 1/C_0 = Kt$	سینتیک درجه دو

نتایج و بحث

مشخصات نانو ذرات ZnO

برای تعیین الگوی پراکنش اشعه X و مشخص کردن فازهای کریستالی نانو ذرات و اندازه گیری خصوصیات ساختاری آن‌ها در محدوده زاویه $2\theta = 20^\circ - 120^\circ$ دستگاه پراش اشعه X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و برای تعیین خصوصیات مورفولوژی سطح نانو ذرات اکسید روی از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده گردید (اشکال ۲ تا ۴).

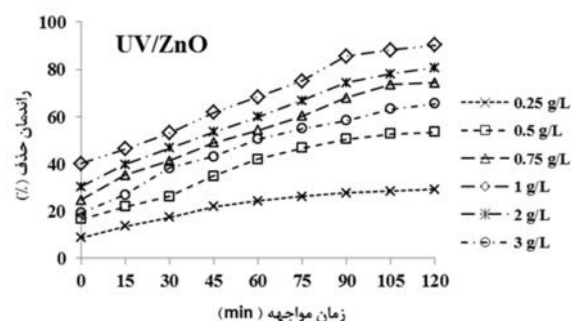


شکل ۲. XRD نانو ذره اکسید روی

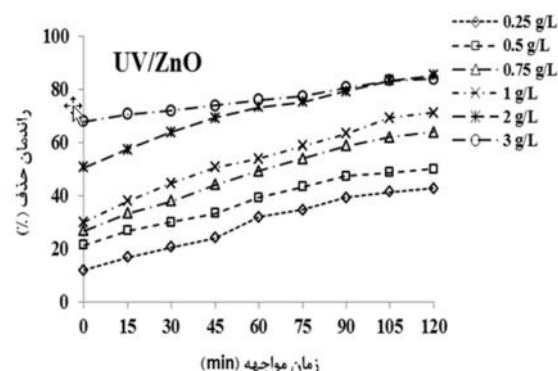
تاثیر pH محیط واکنش بر کارایی سیستم UV/ZnO در حذف فنل و کادمیوم

به منظور بررسی تاثیر pH بر کارایی فرایند نانوفتوکاتالیستی UV/ZnO در شرایطی که ZnO برابر ۱g/l برای فنل و مقدار ۲g/l برای کادمیوم، مقدار غلظت فنل و کادمیوم به طور جداگانه برابر ۱۵mg/l، روند تغییرات نسبت به زمان واکنش در pHهای ۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱ مورد مقایسه قرار گرفتند. نتایج در نمودارهای ۳ و ۴ ارائه گردیده است. در pH برابر ۷، فنل ۹۰/۲٪ و کادمیوم ۷۱/۳۳٪، از بیشترین کارایی حذف برخوردار می‌باشند. فنل در pHهای خنثی و اسیدی دارای راندمان بالایی است، به این دلیل که در pHهای کمتر و بیشتر از pH_{zpc} سطح ZnO دارای تراکم شارژ منفی است (۱۵). از طرفی pH_{zpc} ZnO برابر ۸ می‌باشد (۱۱، ۱۶). به این ترتیب در pHهای قلیایی با افزایش تراکم بار منفی، فنل از طرف نانوذره دفع خواهد شد (۱۷). لازم به ذکر است در مطالعه‌ای که پاردشی و همکاران بر روی تجزیه فنل توسط نانوذرات اکسید روی با استفاده از انرژی خورشیدی انجام دادند (شرایط ثابت: $phenol=75mg/L$ ، $2g/L$ = دوز کاتالیست و زمان تابش نور خورشید ۸ ساعت) به این نتیجه رسیدند که pH=۵-۷ بهینه حذف فنل می‌باشد (۱۲) و همچنین کارایی حذف کادمیوم در pHهای بالاتر، افزایش می‌یافت که علت امر این است که در pHهای قلیایی شارژ بار سطحی نانوذره منفی می‌شود و میزان جذب کادمیوم (که دارای شارژ بار مثبت است) افزایش می‌یابد. اما در حالت کلی، کارایی فرایند فتوکاتالیستی جهت احیاء انواع مختلف ترکیبات با افزایش pH، افزایش می‌یابد. علت این است که پتانسیل باند هدایت در نیمه‌رساناها وابسته به pH محلول می‌باشد. طبق رابطه ۳ و ۴ با افزایش pH پتانسیل Redox باند هدایت (E_{cb}) منفی‌تر شده و به این ترتیب امکان احیاء ترکیبات بیشتری وجود خواهد داشت (۱۸). جهت احیاء فلزات توسط نیمه‌رسانا در فرایندهای فتوکاتالیستی پتانسیل باند هدایت نیمه

یافت، اما میزان احیاء فتوکاتالیستی کادمیوم (در زمان مواجهه ۱۲۰ دقیقه) با افزایش مقدار نانو ذره از ۲ به ۳g/l کارایی فرایند را از ۷۰/۲٪ به ۵۰٪ کاهش داد. علت کاهش کارایی حذف با افزایش بیش از حد دوز کاتالیست، افزایش کدورت محلول و در نتیجه کاهش میزان نفوذ نور UV می‌باشد (۱۱، ۱۳). طی مطالعه‌ای که دانشور و همکاران بر روی تجزیه فتوکاتالیستی رنگ Acid Red 14 با استفاده از ZnO انجام دادند (در شرایط ثابت: $20ppm$ = غلظت رنگ، خنثی = pH و زمان مواجهه ۱ ساعت) به این نتیجه رسیدند که با افزایش مقدار نانوذره ZnO از ۲۰ تا ۱۶۰ ppm کارایی حذف از ۱۰٪ به ۱۰۰٪ افزایش و با افزایش مقدار نانوذره به ۲۰۰ ppm کارایی حذف به ۶۵٪ کاهش یافت (۱۴).



نمودار ۱: تاثیر غلظت نانو ذرات بر روی کارایی حذف فنل توسط UV/ZnO ($phenol=15mg/L$, $Cd=5mg/L$, $pH=7$ و زمان مواجهه ۱۲۰-۰)



نمودار ۲: تاثیر دوز نانو ذرات بر روی کارایی حذف کادمیوم توسط UV/ZnO ($phenol=15mg/L$, $Cd=5mg/L$, $pH=7$ و زمان تماس ۱۲۰-۰)

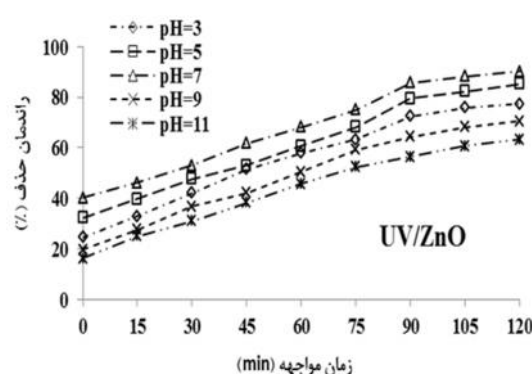
عنوان اسکاونجر حفرات (مصرف کننده الکترون)) وجود داشته باشد، (45 mg/L ، 30 ، 15) انجام گرفت. نتایج نشان داد در نبود فرمات کارایی حذف فنل برابر $21/90\%$ و کارایی حذف کادمیوم برابر با 85% بود. در حالی که در صورت حضور فرمات با غلظت 45 ppm در محلول، کارایی حذف فنل $49/59\%$ کاهش یافت و کارایی حذف کادمیوم $98/6\%$ افزایش یافت. بنابراین حضور فرمات سبب کاهش کارایی حذف فنل و افزایش کارایی حذف فتوکاتالیستی کادمیوم شد. از نظر تاثیر حضور فرمات در شرایط بهینه که باعث کاهش کارایی حذف فنل می باشد اثر رقابتی فنل و فرمات جهت جذب بر روی نانوذره و نیز رقابت بر سر اکسید شدن توسط حفرات (در اثر برخورد نور UV که انرژی آن باعث انتقال الکترون از لایه ظرفیت به لایه هدایت شده و تولید حفره در لایه ظرفیت نانوذره می نماید) می باشد. به این ترتیب با حضور یک عامل دیگر جهت اکسیداسیون، کارایی فرایند اکسیداسیون و تخریب فنل کاهش می یابد (12). در حضور فرمات کارایی حذف کادمیوم افزایش می یابد. دلیل آن، حضور فرمات به عنوان یک تکیه گاه^۱ است که باعث افزایش میزان جذب کادمیوم بر سطح نانوذره می شود. ضمن اینکه تحقیقات نشان داده است که در حضور فرمات پتانسیل زتای^۲ محلول ZnO منفی تر خواهد بود، این امر سبب افزایش نیروی جذب الکترواستاتیکی^۳ بین ذرات دارای شارژ بار منفی و کادمیوم مثبت می شود، در نتیجه باعث افزایش حذف کادمیوم می گردد (21).

مقایسه کارایی حذف نانوفتوکاتالیستی فنل توسط UV/ZnO در شرایط بهینه در حضور و عدم حضور کادمیوم و حذف کادمیوم در حضور و عدم حضور فنل

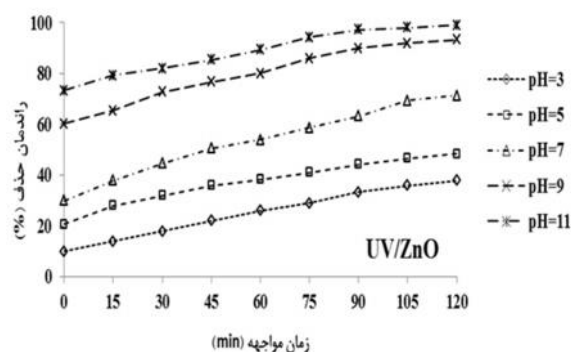
رسانا باید منفی تر از پتانسیل احیاء فلز مورد نظر باشد (19). نکته دیگر اینکه پتانسیل احیاء یون های فلزی مستقل از اثر pH می باشد (به جز کروم ۶) اما باند ظرفیت و باند هدایت نیمه رسانا وابسته به pH بوده و لذا با افزایش pH، پتانسیل واکنش های کاتدیک افزایش یافته و به این ترتیب احیاء یون های فلزی نیز بهتر صورت می گیرد (20).

$$\text{Ecb(V)} = 0.05 - 0.059\text{pH (at } 25^\circ\text{C)} \quad \text{رابطه ۳}$$

$$\text{Evb(V)} = 3.15 - 0.059\text{pH (at } 25^\circ\text{C)} \quad \text{رابطه ۴}$$



نمودار ۳. تاثیر pH بر روی کارایی حذف فنل توسط UV/ZnO
 دوز $\text{ZnO} = 1 \text{ g/L}$ و زمان مواجهه $\text{Cd} = 5 \text{ mg/L}$, $\text{Phenol} = 15 \text{ mg/L}$ ($0-120 \text{ min}$)



نمودار ۴. تاثیر pH بر روی کارایی حذف کادمیوم توسط UV/ZnO
 دوز $\text{Phenol} = 5 \text{ mg/L}$, $\text{Cd} = 15 \text{ mg/L}$ و زمان مواجهه $\text{ZnO} = 1 \text{ g/L}$ ($0-120 \text{ min}$)

مقایسه کارایی حذف نانوفتوکاتالیستی فنل و کادمیوم توسط UV/ZnO در شرایط بهینه در حضور و عدم حضور فرمات

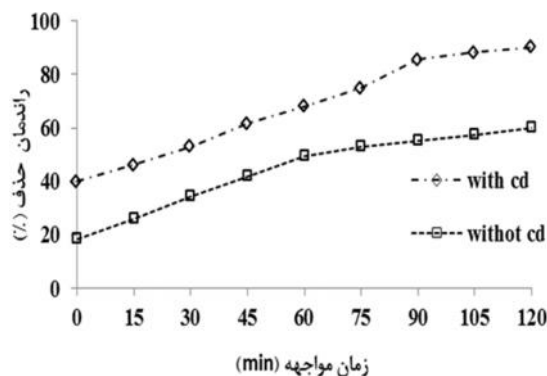
مقایسه کارایی حذف فنل و کادمیوم در شرایط بهینه با حالتی که در محلول، غلظت های مختلفی از فرمات (به

¹ Anchor

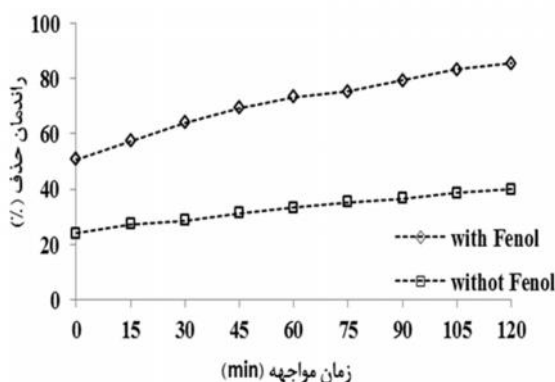
² Zeta Potential

³ Electrostatic Attraction Force

فلزاتی با پتانسیل احیاء نسبتاً منفی، الکترون‌های باند هدایت اکسید روی، نمی‌توانند مستقیماً سبب احیاء کاتیون‌ها شوند، لذا در مورد فلزاتی مثل Ni , Pb , Cd نقش اسکاونجر حفرات بسیار مهم است (۱۹). در مطالعه‌ای که یانگ و همکاران بر روی تجزیه فتوکاتالیستی کروم و اسید هیومیک با استفاده از TiO_2 انجام دادند (شرایط ثابت: 10 mg/L غلظت کروم و $\text{pH}=7$ ، و مدت زمان ۱۲۰ دقیقه) به این نتیجه رسیدند که راندمان حذف فتوکاتالیستی کروم در عدم حضور و حضور غلظت 10 mg/L از اسید هیومیک به ترتیب 40% و 70% می‌باشد (۲۳). بنابراین حضور کادمیوم سبب افزایش کارایی حذف فتوکاتالیستی فنل و حضور فنل سبب افزایش کارایی حذف فتوکاتالیستی کادمیوم می‌شود.



نمودار ۵. مقایسه کارایی فرآیند UV/ZnO جهت حذف فنل در حضور و عدم حضور کادمیوم ($\text{phenol}=10 \text{ mg/L}$, $\text{Cd}=5 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=7$, 1 g/L = دوز نانو ذره، و زمان ۱۲۰ دقیقه)



نمودار ۶. مقایسه کارایی فرآیند UV/ZnO جهت حذف کادمیوم در حضور و عدم حضور فنل ($\text{phenol}=5 \text{ mg/L}$, $\text{Cd}=10 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=7$, 2 g/L = دوز نانو ذره، و زمان مواجهه ۱۲۰ دقیقه)

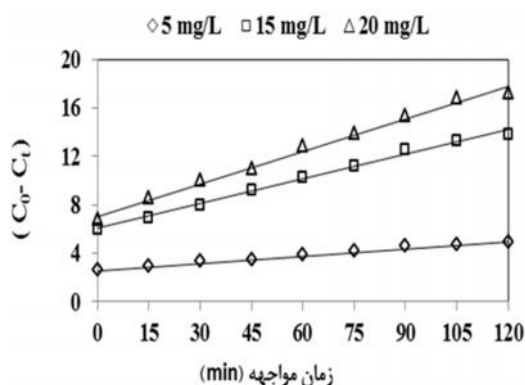
نتایج حاصل از تأثیر مقایسه کارایی حذف نانوفتوکاتالیستی فنل و کادمیوم بر کارایی فرآیند نشان داد که کارایی حذف فنل در صورت وجود کادمیوم برابر با $90/21\%$ می‌باشد، در حالی که در صورت عدم حضور کادمیوم در محلول، کارایی حذف به $60/25\%$ کاهش یافت (نمودار ۵). کارایی حذف کادمیوم در صورت وجود فنل برابر با $85/3\%$ می‌باشد، در حالی که در صورت عدم حضور فنل در محلول، کارایی حذف کادمیوم به 40% کاهش یافت. علت اینکه در حضور کادمیوم کارایی حذف فتوکاتالیستی فنل افزایش می‌یابد، به این دلیل است که کادمیوم به عنوان اسکاونجر الکترون (مصرف کننده الکترون) عمل کرده و به این ترتیب احتمال ترکیب مجدد الکترون- حفرة کاهش می‌یابد (۲۱). در نتیجه تعداد حفرات بیشتری جهت اکسیداسیون ترکیبات فنل فراهم شده و به این ترتیب کارایی حذف فنل افزایش می‌یابد. جهت توضیح بیشتر باید عنوان کرد که یکی از مشکلات اساسی فرایندهای فتوکاتالیستی، هدررفت انرژی در اثر ترکیب مجدد الکترون- حفرة می‌باشد و یکی از راه‌های جلوگیری از آن، افزودن پذیرنده‌های مختلف الکترون می‌باشد که دارای مزایایی چون جلوگیری از ترکیب مجدد الکترون- حفرة با پذیرفتن الکترون باند هدایت، افزایش غلظت یون رادیکال هیدروکسیل و دیگر گونه‌های اکسید کننده (مانند $\text{SO}_4^{\cdot-}$) جهت افزایش میزان اکسیداسیون می‌گردد (۲۲). همان طور که در نمودار ۶ مشخص است حضور فنل سبب افزایش کارایی حذف فتوکاتالیستی کادمیوم می‌شود. نکته جالب توجه اینکه در صورت عدم حضور فنل از کل 40% احیاء کادمیوم در فرایندهای فتوکاتالیستی، توسط ZnO ، 24% آن حاصل از جذب کادمیوم به وسیله نانو ذره بوده و به طور کلی نقش فرایند احیاء در حذف کادمیوم در صورت نبود فنل بسیار پایین است (حدود 10%). این امر به علت تفاوت اندک پتانسیل احیاء کادمیوم با پتانسیل باند هدایت ZnO می‌باشد. به بیان دیگر در مورد

ضریب همبستگی (R^2) در این نوع مدل ایزوترمی می‌باشد. ترتیب تبعیت داده‌ها در سینتیک‌های واکنش حذف فنل و کادمیوم به ترتیب از معادلات درجه صفر و درجه یک پیروی می‌کند (نمودار ۷ و ۸).

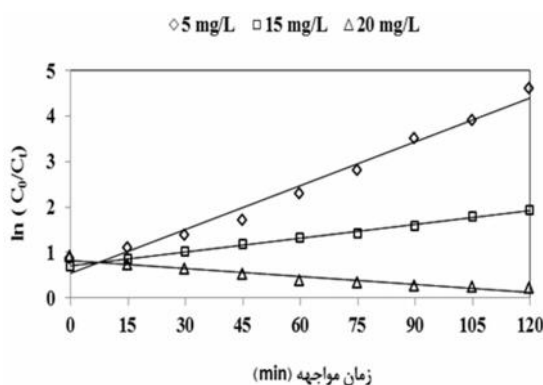
جدول ۲ و ۳ به ترتیب پارامترهای محاسبه شده برای معادله سینتیکی، مدل ایزوترمی فنل و کادمیوم توسط ZnO را نشان می‌دهند. نتایج نشان می‌دهد که جذب فنل و کادمیوم از ایزوترم لانگمیر پیروی می‌کند (نمودار ۵ و ۶). دلیل این امر به علت بالاتر بودن

جدول ۲. داده‌های سینتیکی (درجه صفر) فنل و (درجه یک) کادمیوم با استفاده از فرآیند UV/ZnO

R^2	$K_0(\text{min}^{-1})$	pH	غلظت کادمیوم (mg/l)	R^2	$K_0(\text{min}^{-1})$	pH	غلظت فنل (mg/l)
۰/۹۷۸	۰/۰۳۱	۷	۵	۰/۹۹۲۸	۰/۰۱۹	۷	۵
۰/۹۹۵	۰/۰۱	۷	۱۵	۰/۹۹۲۲	۰/۰۶۷	۷	۱۵
۰/۹۲۶	۰/۰۰۵	۷	۲۰	۰/۹۹۱۸	۰/۰۸۸	۷	۲۰



نمودار ۷. سینتیک درجه صفر حذف فنل با استفاده از فرآیند UV/ZnO (pH=۷, Cd=۵mg/L, phenol=۱۵mg/L). زمان مواجهه (۰-۱۲۰ min)

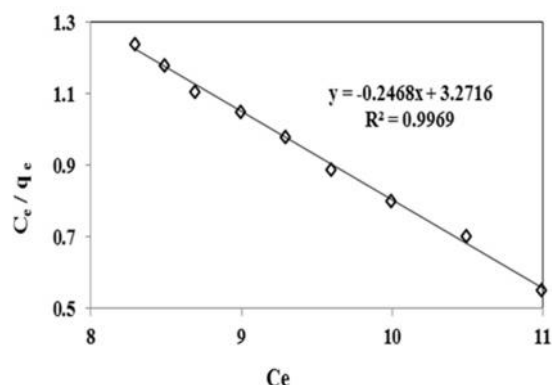


نمودار ۸. سینتیک درجه یک حذف کادمیوم با استفاده از فرآیند UV/ZnO (pH=۷, Phenol=۵mg/L, ZnO=۲g/L). زمان مواجهه (۰-۱۲۰ min)

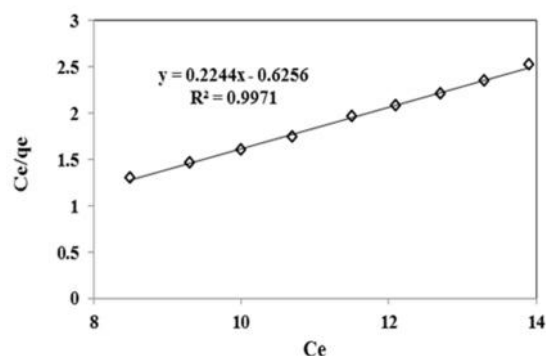
اثر فرایند نانوفتوکاتالیستی UV/ZnO در حذف COD به منظور اطمینان از تجزیه فنل و اینکه فرایند معدنی‌شدن فنل صورت گرفته، از معیار COD

جدول ۳. ضرایب ثابت و ضرایب همبستگی ایزوترم لانگمیر در جذب

فنل و کادمیوم بر روی ZnO			
ZnO			
ایزوترم لانگمیر کادمیوم		ایزوترم لانگمیر فنل	
۰/۳۵	k	۰/۰۷۵	K
۴/۴۵	q _m	۴/۰۵	q _m
۰/۹۹۷۱	R ²	۰/۹۹۶۹	R ²



نمودار ۵. ایزوترم لانگمیر در جذب فنل با استفاده از ZnO



نمودار ۶. ایزوترم لانگمیر در جذب کادمیوم با استفاده از ZnO

بحث و نتیجه گیری

نتایج بدست آمده از این مطالعه نشان داد در فرایند نانوفتوکاتالیستی UV/ZnO، افزایش غلظت اولیه آلاینده کاهش کارایی فرآیند را به دنبال داشت. بیشترین میزان حذف فنل و کادمیوم دوظرفیتی در پایینترین غلظت و کمترین کارایی حذف در بالاترین غلظت انتخابی آلاینده صورت گرفت. حضور فرمات در محیط باعث کاهش کارایی حذف فنل و افزایش کارایی حذف کادمیوم گردید اما حضور بیش از حد آن تاثیر مثبتی بر فرایند نداشت. رادیکالهای هیدروکسیل به عنوان عامل اصلی در تجزیه نانوفتوکاتالیستی، بسیاری از ترکیبات آلی مقاوم در فرایند UV/ZnO، به شمار میروند. در مجموع نتایج حاصل از انجام آزمایشات مشخص ساخت که می توان از فرآیند نانوفتوکاتالیستی UV/ZnO به عنوان یک روش موثر و بهینه جهت حذف همزمان فنل و کادمیوم از پسابهای سنتتیک استفاده کرد. در نهایت تعیین سینتیک فرایند، مشخص نمود که فرایند از سینتیک درجه واکنش صفر جهت حذف فنل و سینتیک درجه واکنش یک جهت حذف کادمیوم تبعیت می کند.

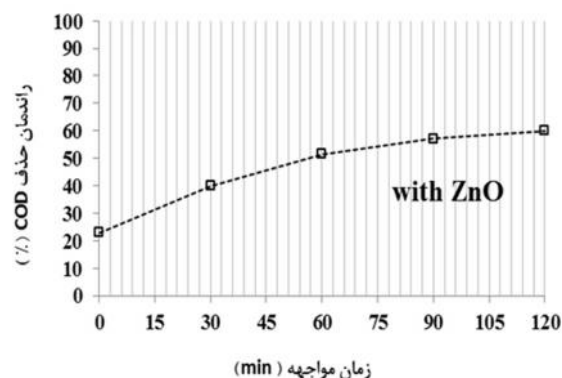
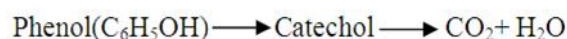
تشکر و قدردانی

این تحقیق با حمایت دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام گرفت. نویسندگان این مقاله بر خود لازم می دانند مراتب تشکر و قدردانی خود را به عمل آورند.

استفاده شد و نمونه تحت شرایط بهینه مورد ارزیابی قرار گرفت. با گذشت زمان COD به طور چشمگیری کاهش یافت. لازم به ذکر است COD خام نمونه فنل (با غلظت ۱۵mg/l) برابر با ۳۵mg/l بود. همان طور که در نمودار ۹ قابل مشاهده است میزان حذف COD برابر با ۶۰٪ می باشد. دلیل اینکه میزان حذف COD با کارایی حذف فنل در فرایند نانوفتوکاتالیستی برابر نیست این است که طی فرایند اکسیداسیون فتوشیمیایی، فنل به طور کامل به آب و دی اکسیدکربن تبدیل نمی شود (رابطه ۱)، بلکه طی رابطه ۲ ابتدا تبدیل به Catechol شده و در ادامه تبدیل به آب و دی اکسیدکربن می شود. به این ترتیب ماده واسطه Chatechol مصرف کننده اکسیژن شده و باعث افزایش میزان COD محلول می شود. لازم به ذکر است که تبدیل کامل این ماده واسطه به آب و دی اکسید کربن نیازمند زمان طولانی (بالاتر از ۷ ساعت) می باشد (۲۴).



(رابطه ۲)



نمودار ۹. راندمان حذف COD با استفاده از فرآیند UV/ZnO

(در شرایط ثابت phenol=۱۵ mg/L, Cd=۵mg/L, pH=۷, ۱g/L=دوز)

نانوذره، و زمان مواجهه ۱۲۰-۰ min)

References

1. Hachem C.,Bocquillon F.,Zahraa O.,Bouchy M. Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. Dyes and Pigments. 2001. 49(2). 117-125.
2. 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. 2006. 63(6). 956-963.

3. Santos A, Yustos P and et al. Reaction network and kinetic modeling of wet oxidation of phenol catalyzed by activated carbon. *Chemical engineering science*. 2006;61(8):2457-67.
4. Babuponnusami A, Muthukumar K. Degradation of Phenol in Aqueous Solution by Fenton, Sono-Fenton and Sono-photo-Fenton Methods. *CLEAN–Soil, Air, Water*. 2011;39(2):142-7.
5. 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*. 2003. 105(1-3). 121-142.
6. 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*. 1990. 55(1). 115-126.
7. Hong R.,Pan T.,Qian J.,Li H. Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*. 2006. 119(2-3). 71-81.
8. Khatirvelu S.,Louis D. UV protection finishing of textiles using ZnO nanoparticles. *Indian journal of Fibre & Textile Research*. 2009. 267-273.
9. Rice EW, Bridgewater L, Association APH. Standard methods for the examination of water and wastewater: American Public Health Association Washington, DC; 2012.
10. McKay G.,Porte J. F.,Prasad G. R. The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials. *Water Air Soil Pollut*. 1999. 114(423–438).
11. Kashif N.,Ouyang F. Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO₂. *Journal of Environmental Sciences*. 2009. 21(4). 527-533.
12. Pardeshi S. K.,Patil A. B. A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar energy. *Solar Energy*. 2008. 82(8). 700-705.
13. Suja P. D.,Suguna Y. photocatalytic degradation of phenol in water using TiO₂ and ZnO. *environmental Biology*. 2010. 31(247-249).
14. Daneshvar N.,Salari D.,Khataee A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2004. 162(2-3). 317-322
15. Ahmed S.,Rasul M. G.,Martens W. N.,Brown R.,Hashib M. A. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination*. 261(1-2). 3-18.
16. Akyol A.,Yatmaz H. C.,Bayramoglu M. Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004. 54(1). 19-24.
17. Legrini O.,Oliveros E.,Braun A. M. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*. 1993. 93(2). 671-698.
18. Chen D.,K. Ray A. Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis. *Chemical Engineering Science*. 2001. 56(4). 1561-1570.
19. 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*. 2007. 316(1). 80-84.
20. Chen C. C.,Lu C. S. Mechanistic studies of the photocatalytic degradation of methyl green: an investigation of products of the decomposition processes. *Environ Sci Technol*. 2007. 41(12). 4389-4396.
21. 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*. 2003. 58(19). 4429-4439.
22. Muruganadhaman M.,M S. photocatalytic decolourisation and degradation of reactive orange 4 by TiO₂-UV process. *Dyes and Pigments*. 2006. 68(133-142).
23. Yang J.-K.,Lee S.-M. Removal of Cr (VI) and humic acid by using TiO₂ photocatalysis. *Chemosphere*. 2006. 63(10). 1677-1684.
24. Chiou C.-H.,Juang R.-S. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solutions by Pr-doped TiO₂ nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*. 2007. 149(1). 1-7.