مقاله اصیل پژوهشی

مقایسه پتانسیل نانوذرات اکسید روی و پراکسید هیدروژن جهت حذف کروم ۶ ظرفیتی از آب‌های آلوده

انور اسدی[۱]، محمد هادی دهقانی[۲]، نوشین راستکاری[۳]، سیمین ناصری[۴]، امیر حسین محوی[۵]

چکیده

زمینه و هدف: پساب‌های صنایع چرم‌سازی و آبکاری، از متداول‌ترین منابع ورود کروم به آب‌های پذیرنده می‌باشند؛ لذا هدف از این تحقیق، مقایسه پتانسیل نانوذرات اکسید روی و پراکسید هیدروژن، جهت حذف کروم ۶ ظرفیتی از آب‌های آلوده می‌باشد.

روش تحقیق: در این مطالعه تجربی- تحلیلی، فاکتورهای مؤثر بر فرایند احیا از جمله ZnO (با غلظت ۰/۱۵ g/L-۰/۰۵) و H_2O_2 (با غلظت ۱/۵mol/L-۰/۵) در فرایند UV/H_2O_2 و pH (۵-۹) مورد بررسی قرار گرفتند. غلظت اولیه سوبسترا، بین ۱۵mg/L-۰/۱ متغیر در نظر گرفته شد. محلول استوک کروم شش ظرفیتی، با استفاده از حل‌کردن دی‌کرومات پتاسیم ($K_2Cr_2O_7$) در آب مقطر یک بار تقطیر، تهیه گردید. غلظت باقیمانده کروم، به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتری در طول موج ۵۴۰ نانومتر اندازه‌گیری گردید.

یافته‌ها: نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که با افزایش غلظت احیاکننده‌ها و همچنین کاهش pH، راندمان احیای کروم افزایش پیدا می‌کند. در غلظت‌های پایین کروم، اثر فرایند نانوفتوکاتالیستی بیشتر از روش شیمیایی بود اما در غلظت‌های بالا عکس این حالت مشاهده گردید.

نتیجه‌گیری: UV/ZnO که یک فرایند پاک و بدون لجن می‌باشد، برای احیای Cr(VI) به Cr(III) مؤثر می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: پراکسید هیدروژن، اکسید روی، پرتوتابی فرابنفش، کروم ۶ ظرفیتی، آب آلوده

مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی بیرجند. ۱۳۹۱؛ ۱۹ (۳): ۲۷۷-۲۸۵

دریافت: ۱۳۹۰/۱۰/۲۳ پذیرش: ۱۳۹۱/۰۳/۱۰

[۱] کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، ایران

[۲] نویسنده مسؤول، دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، پژوهشکده محیط زیست، مرکز تحقیقات مواد زائد جامد، دانشگاه علوم پزشکی تهران، ایران

آدرس: تهران- دانشگاه علوم پزشکی تهران- دانشکده بهداشت- گروه مهندسی بهداشت محیط

تلفن: ۶۶۹۵۴۲۳۴ ۰۲۱ نمابر:۶۶۴۱۹۹۸۴ پست الکترونیکی: dehghanihadi@yahoo.com

[۳] استادیار، پژوهشکده محیط زیست، مرکز تحقیقات آلودگی هوا، دانشگاه علوم پزشکی تهران، ایران

[۴] استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، پژوهشکده محیط زیست، مرکز تحقیقات کیفیت آب، دانشگاه علوم پزشکی تهران، ایران

[۵] استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، پژوهشکده محیط زیست، مرکز تحقیقات مواد زائد جامد، دانشگاه علوم پزشکی تهران، ایران

مقدمه

در حال حاضر، یکی از چالش‌های مهم در محیط زیست افزایش تدریجی فلزات سنگین در طبیعت و تجمع آن در بافت موجود زنده است که این افزایش ناشی از دو منشأ طبیعی و انسان‌ساخت می‌باشد. کروم، یکی از خطرناک‌ترین و مطرح‌ترین فلزات سنگین در محیط زیست می‌باشد که در اثر فرسایش سنگ‌ها و یا فعالیت‌های ناشی از آتشفشان، به صورت طبیعی و در اثر تخلیه پساب حاصل از صنایع گوناگون مانند: صنایع چرم‌سازی، آبکاری، نساجی، آلیاژ، باطری‌سازی، شیشه‌سازی، متالوژی و ... به صورت انسان‌ساخت وارد محیط، به خصوص منابع آب سطحی و زیرزمینی می‌گردد (۱–۵). کروم، دارای دو حالت اکسایش ۳+ و ۶+ در محلول‌های آبی می‌باشد که در محدوده‌ای مشخص، دارای خواص مغذی برای انسان می‌باشد؛ در حالی که کروم ۶ ظرفیتی ماده‌ای سمی بوده و اثرات سرطان‌زایی و جهش‌زایی آن در انسان به اثبات رسیده است. همچنین تا به امروز صدمات کلیوی، کبدی، مغزی، بیماری‌های پوستی و انواع سرطان‌ها در نتیجه حضور کروم ۶ ظرفیتی در آب آشامیدنی، در انسان گزارش شده است (۵–۷).

تا به امروز روش‌های گوناگونی از جمله اسمز معکوس، الکترولیز، ترسیب شیمیایی، جذب سطحی و ... در جهت حذف Cr^{6+} از منابع آب، مورد بررسی و آزمون قرار گرفته است که هر کدام بنا بر شرایط استفاده، دارای مزایا و معایب خاص خود بوده‌اند که با مطالعه نتایج این بررسی‌ها، می‌توان از روش جذب سطحی، به عنوان بهترین روش حذف فلزات سنگین نام برد (۸–۲۱). ZnO (۳/۲eV) به دلیل داشتن گاف انرژی یکسان و قیمت پایین، گزینه مناسبی بجای TiO_2 می‌باشد. بازده کوانتومی ذرّات ZnO به طور قابل ملاحظه‌ای بیشتر از ذرّات TiO_2 بوده و کارایی‌های بالای کاتالیستی برای آن گزارش شده است. بزرگ‌ترین مزیّت ZnO این است که بخش بزرگ‌تری از طیف UV را تا حدّ ۴۱۵nm جذب می‌نماید. این امر امکان بهره‌گیری از فرآیندهای فتوکاتالیزوری با استفاده از نور خورشید را فراهم می‌آورد.

اکسید روی، عضوی از خانواده ورتزیت و یکی از غنی‌ترین نانوساختارها می‌باشد. اکسید روی سه مزیّت عمده دارد: نیمه‌رسانایی با شکاف باند ۳/۳۷ev و انرژی تحریک زیاد (۶۰mev) می‌باشد؛ همچنین نشر نزدیک به ماوراء بنفش دارد؛ از طرفی زیست‌سازگار و ایمن می‌باشد. با این خصوصیّات ویژه، اکسید روی می‌تواند زمینه‌های تحقیقاتی گوناگونی را در آینده ایجاد کند. ذرّات اکسید روی، خواصّی مانند نیمه‌رسانایی و پیزوالکتریک از خود نشان می‌دهند. این خواص بی‌نظیر، باعث می‌شود که ذرّات اکسید روی، یکی از غنی‌ترین مواد نانوساختاری باشند (۱۴–۱۶). بزرگ‌ترین مزیّت اکسید روی که سبب شده است بیشتر مورد توجّه قرار گیرد، قابلیّت جذب طیف وسیعی از امواج الکترومغناطیسی و قابلیّت فتوکاتالیستی آن، در معرض تابش پرتو UVA است. در حقیقت اکسید روی، غیر سمّی، دارای پایداری شیمیایی در دمای بالا و قادر به اکسیداسیون شیمیایی می‌باشند (۲۲–۲۵).

در مطالعه حاضر، فناوری نانوذرات اکسید روی و روش پراکسید هیدروژن، جهت حذف کروم ۶ ظرفیتی از آب‌های آشامیدنی شهرستان بیرجند و آبکاری فلزات، مورد مقایسه قرار گرفته‌اند. اثر پارامترهای مختلف مثل pH و غلظت احیاکننده بر روی کارایی هر دو فرایند مطالعه شده است.

روش تحقیق

ابزارها

مطالعه حاضر که از نوع تجربی– تحلیلی می‌باشد، در یک سیستم ناپیوسته، در سال ۱۳۸۹–۱۳۹۰ انجام گردیده است. برای انجام این تحقیق، جهت سنجش غلظت کروم، از دستگاه اسپکتروفتومتری مدل DR-5000 استفاده گردید. غلظت پتاسیم دی‌کرومات، در محلول با روش فتومتر ۱/۵دی‌فنیل‌کاربازید در λ_{max}=540nm تعیین گردید؛ همچنین برای تنظیم pH نمونه‌های مورد نظر، از pH متر مدل Metrohom-827 استفاده شد.

مواد

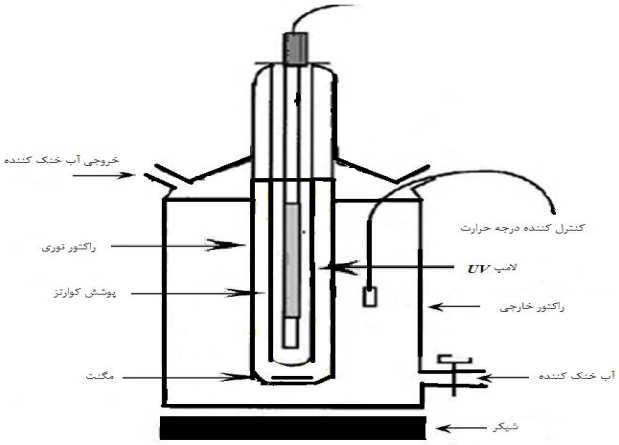
پتاسیم دی‌کرومات و H_2O_2 (خلوص آزمایشگاهی) از شرکت آناطب و معرف‌های سنجش کروم (ChromaVer®3 powder pillowws)، از شرکت مهرگان صنعت آب تهران خریداری گردید. در انجام آزمایشات مربوطه، از محلول H_2O_2 ۲٪ استفاده شد که خود از طریق رقیق‌کردن استوک ۳۰٪ در آب مقطر تهیه گردید. چون H_2O_2 ناپایدار است، محلول ۲٪، به صورت روزانه قبل از مصرف تهیه می‌گردید. محلول استوک کروم ۶ ظرفیتی، با حل‌کردن دی‌کرومات پتاسیم ($K_2Cr_2O_7$) در آب مقطر یک بار تقطیر تهیه شد. جهت تنظیم pH از اسید کلریدریک و سود یک نرمال استفاده شد. نانواکسید روی (ZnO)، از شرکت نانو اسپادانای اصفهان خریداری گردید. خصوصیات نانو ذره ZnO در جدول یک نشان داده شده است. کلیه محلول‌ها، بر اساس کتاب استاندارد متد تهیه گردیدند (۱۹).

روش انجام آزمایشات

آزمایش‌های احیای نوری، در یک راکتور شیشه‌ای (شکل ۱) با قطر ۰/۰۱۲m و ارتفاع ۰/۰۳m که دارای یک حمام خنک‌کننده به حجم ۵ لیتر بود، انجام گردید.

جدول ۱- مشخصات نانو ذره ZnO

نام محصول	نانو ذره اکسید روی
فرمول شیمیایی	ZnO
درصد خلوص	۹۹/۸٪
اندازه دانه	۶-۱۲nm
سطح ویژه	۴۰-۱۵۰m^2/g
شکل ظاهری	توده اسفنجی سبک پودری
رنگ	سفید متمایل به زرد
شکل ذره	متمایل به کره
چگالی	۱۰۵kg/m^2
ساختار کریستالی	هگزاگونال
سایر عناصر	Al, Ca, Fe,…
فاز قالب	ZnO



شکل ۱- دیاگرام فرآیند پرتوتابی فرابنفش

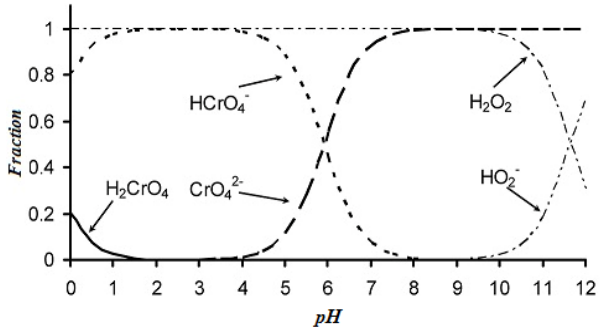
در این راکتور، از یک لامپ UV ۱۲۵ وات (ساخت شرکت آردا) با فشار متوسط و با طول موج ۲۵۴ نانومتر، به عنوان منبع پرتوتابی فرابنفش استفاده گردید (جدول ۲). قبل از شروع پرتوتابی فرابنفش، محلول به مدت ۲۰ دقیقه در تاریکی، توسط میکسر به هم زده شد تا اینکه هر گونه جذب و واجذب به تعادل برسد؛ همچنین در کلیه مراحل آزمایش، محلول به طور مداوم به هم زده می‌شد. زمان پرتوتابی فرابنفش، ۱۵ تا ۶۰ دقیقه بود. بعد از زمان تماس موردنظر، جهت حذف ذرات ZnO، نمونه‌ها با دور ۵۰۰۰rpm به مدت ۳۰ دقیقه سانتریفوژ شدند؛ از طرف دیگر آزمایشات H_2O_2 با کروم، در بشر یک لیتری انجام شد. درصد حذف Cr(VI) از طریق اختلاف بین غلظت اولیه (C_0) و نهایی (C_{final}) محاسبه گردید.

جدول ۲- مشخصات لامپ UV با فشار متوسط

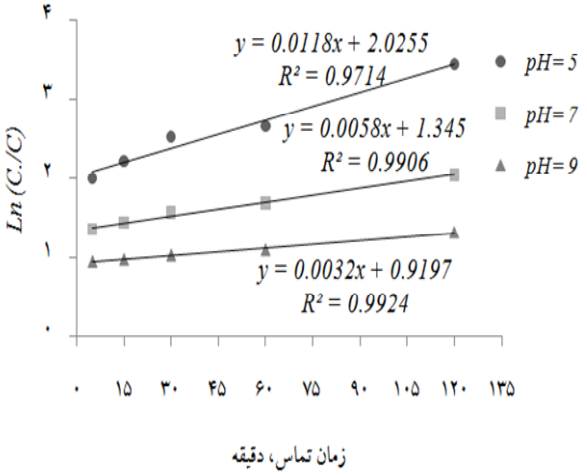
نوع لامپ	۱۲۵w
طول لامپ	۶۵mm
قطر لامپ	۱۰mm
طول قوس تابش	۳۱mm
ولتاژ	۱۳۰+۱۵V
جریان	۳/۲۵Amp
عمر لامپ	۱۰۰۰۰h
شدت تابش	۱۰۲۰$\mu W/cm^2$

یافته‌ها

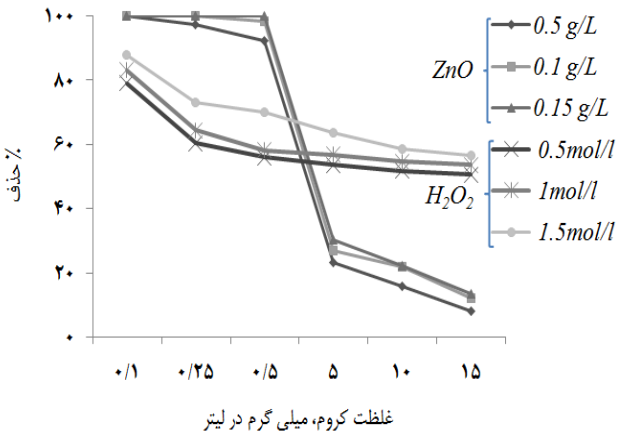
ارتباط بین راندمان احیای Cr(VI) و مقدار pH در نمودار ۲ و توزیع گونه‌ها در نمودار ۳ مشاهده می‌گردد. گونه‌های اصلی Cr(VI) در pH<۶، $HCrO_4^-$ و برای H_2O_2 می‌باشد. نمودار ۴، تغییرات درصد احیای Cr(VI) برای غلظت‌های مختلف ZnO در زمان تابش ۱۵ دقیقه را نشان می‌دهد. اثر غلظت کاتالیست در محدوده ۰/۰۵– ۰/۱۵g/L بر روی سرعت اولیه احیاء نوری Cr(VI) مطالعه گردید. همان‌طور که مشاهده می‌گردد؛ با افزایش غلظت ZnO از ۰/۰۵ به ۰/۱۵g/L، محدوده و سرعت احیا افزایش پیدا می‌کند. در این مطالعه نیز روش شیمیایی (H_2O_2) با روش فتوکاتالیستی (UV/ZnO) مقایسه گردیده است. نتایج مقایسه این دو روش، یک‌بار در pH ثابت با غلظت‌های متغیر کروم و یک‌بار در غلظت ثابت با pHهای متغیر انجام گردید که نتایج آن در نمودارهای ۵ و ۶ به ترتیب نشان داده شده است.



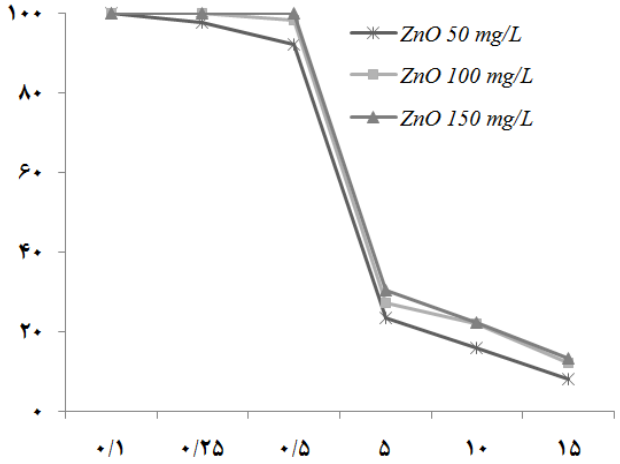
شکل۳- نمودار توزیع گونه‌های کروم شش ظرفیتی و پراکسید هیدروژن بر حسب pH



نمودار ۲- سینتیک واکنش حذف Cr(VI) در pH های مختلف ([Cr(VI)]=5/1 mg/L, [H2O2]=5/1M, temperature =20^{0}C])



شکل ۵- مقایسه H_2O_2 با ZnO در غلظت‌های مختلف (pH=۵، زمان تماس ۳۰ دقیقه)



شکل ٤- میزان حذف کروم شش ظرفیتی در غلظت‌های مختلف کروم و نانوذره اکسید روی (زمان تابش ۱۵ دقیقه)

برای انجام این تحقیق در شرایط واقعی، نمونه‌های آب طبیعی ؛یعنی آب آشامیدنی شهر بیرجند که مشخصات فیزیکی و شیمیایی آن در جدول ۳ ارائه شده است، مورد آزمایش قرار گرفت؛ از طرفی نمونه‌های واقعی فاضلاب آبکاری با مشخصات مندرج در جدول ۴ مورد آنالیز قرار گرفته و با نمونه‌های آب طبیعی مقایسه گردیدند. نتایج حاصل از تأثیر فرآیندهای مربوطه در شرایط بهینه در جدول ۵ ارائه شده است.

جدول ۳- مشخصات نمونه طبیعی آب آشامیدنی شهرستان بیرجند

پارامترها	غلظت(mg/L)
pH	۸/۶۴
SO_4	۳۷۵
NO_3^-	۱۷
Cl^-	۲۴۴
Mg^{2+}	۷۶/۶
Na^+	۲۲۰
Cr(VI)	۰/۰۷۷
Ca^{2+}	۴۰
TDS	۸۳۴
هدایت (µs/cm)	۱۴۶۷
قلیائیت ($CaCO_3$ ـmg/L)	۶۰

جدول ۴- مشخصات نمونه واقعی فاضلاب آبکاری

مشخصات	مقادیر
Cr(VI)(mg/L)	۶۱/۴
هدایت (µs/cm)	۲۰۰
pH	۴/۰۱

جدول ۵- راندمان حذف بر روی نمونه های واقعی در شرایط بهینه

فرآیند	نمونه آب	نمونه فاضلاب
UV/ZnO	۷۶/۶۲	۱۶/۲۷
H_2O_2	۶۳/۶۳	۳۲/۰۲

بحث

احیای کروم توسط پراکسید هیدروژن

اثر pH

نتایج این مطالعه نشان داد که pH، اثر مهمی بر روی راندمان احیا دارد. Cr(VI) توسط H_2O_2 در pHهای اسیدی بیشتر از شرایط خنثی و بازی احیا می‌گردد؛ بنابراین با افزایش pH، غلظت Cr(VI) باقیمانده در محلول، بیشتر خواهد شد. در pHهای اسیدی، H_2O_2 خیلی سریع با Cr(VI) واکنش می‌دهد ولی در pHهای قلیایی زمان بیشتری نیاز است. چون قسمت اعظم واکنش در ۳۰ دقیقه اول انجام گردید؛ لذا این زمان به عنوان زمان بهینه برای هر ۳ حالت pH انتخاب گردید. گونه‌های مهم در سیستم $Cr(VI)/H_2O_2$ در نمودار ۳ نشان داده شده است. H_2O_2 یک اسید ضعیف است و تنها در pH بیش از ۱۰، در غلظت‌های قابل ملاحظه‌ای تشکیل می‌گردد. H_2CrO_4 از گونه‌های اصلی در pH کمتر از ۱ می‌باشد. در pH بین ۱ تا ۶، $HCrO_4^-$ بزرگترین گونه است؛ اگر چه CrO_4^{2-} در pH>۶ از گونه‌های اصلی می باشد. بنابراین با افزایش pH از ۵ به ۹ میزان احیای Cr(VI) در غلظت ۰/۵mg/L کاهش پیدا کرده است. فرایند احیا از سینتیک درجه اول لانگمویر-هنشلود پیروی می‌کند. Xu و همکاران (۴) از اسید اسکوربیک برای حذف Cr(VI) استفاده کرده‌اند و به نتایج مشابهی دست پیدا کرده‌اند.

اثر غلظت H_2O_2

غلظت H_2O_2 یک پارامتر مهم در میزان احیای Cr(VI) به Cr(III) در محلول می‌باشد؛ بنابراین مولار لازم برای احیای Cr(VI) را می‌توان توسط روابط استوکیومتری زیر محاسبه نمود (۱۱، ۲۰، ۲۱):

رابطه (۱):

$$2HCrO_4^-+3H_2O_2+8H^+\rightarrow 2Cr^{3+}+3O_2+8H_2O$$

رابطه (۲):

$$2H_2O_2\rightarrow 2H_2O+O_2$$

علی‌رغم قدرت اکسیداسیون بالای H_2O_2، این ماده می‌تواند به عنوان یک احیاکننده (E.=۰/۶۷۸V) در هنگام برخورد با اکسیدکننده‌های قوی مثل کلر (E.=۱/۷۷V)، پرمنگنات پتاسیم (E.=۱/۵۲V) و دی‌کرومات پتاسیم (E.=۰/۱۳۳V) عمل کند؛ اگر چه نسبت Cr(VI) به H_2O_2 در معادله یک، حدود ۲/۳ می‌باشد ولی برای احیای مؤثر

Cr(VI) بخصوص در pHهای بالا، مقدار خیلی زیادی از H_2O_2 به زمان واکنش نیاز می‌باشد و بر طبق نظریه W van Niekerk و همکاران (۱۱)، برای احیا، حدود ۱۰ برابر غلظت Cr(VI)، H_2O_2 نیاز است.

احیای کروم توسط فرایند نانوفتوکاتالیستی

اثر pH

این مطالعه نشان داد که مقدار کرومات جذب شده بر روی ذرات ZnO ناچیز می‌باشد و در pHهای نزدیک به ۸ و بالاتر به صفر خواهد رسید؛ از طرفی درصد Cr(VI) جذب‌شده، با افزایش pH کاهش می‌یابد؛ زیرا ZnO در pH پایین حاوی بارهای مثبت بیشتری بوده و گونه‌های Cr(VI) که شامل $HCrO_4^-$، CrO_4^{2-} و $Cr_2O_7^{2-}$ می‌باشد را بیشتر جذب می‌کند. این نتایج با نتایج مطالعات Domenech و Munoz (۱۹۸۷)(۲۲) و Ku و Jung (۲۰۰۱)(۸) نیز همخوانی دارد.

pH محلول‌های حاوی Cr(VI) اثر مهمی بر روی فرایندهای فتوکاتالیستی دارد. احیای Cr(VI) در pHهای اسیدی بیشتر از بازی می‌باشد (۲۳). به هر حال احیای فتوکاتالیستی Cr(VI) به Cr(III)، مصرف‌کننده پروتون در شرایط اسیدی و تولیدکننده هیدروکسیل در شرایط قلیایی می‌باشد. برای pHهای بالاتر از ۸، درصد Cr(VI) احیاشده با افزایش pH شدیداً کاهش می‌یابد؛ به طوری که حداکثر احیا در محدوده pH بین ۴-۵ (حدود ۷۰٪) صورت گرفته است. محدوده مناسب pH برای احیای فتوکاتالیستی Cr(VI) توسط ZnO، بین ۴-۸ می‌باشد و همان طور که در بالا ذکر گردید؛ این pH به طور کلی در محدوده pH آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌باشد. pHهای اسیدی و بازی برای کاتالیست مضر بوده و ZnO در pHهای خیلی بالا و پایین حل خواهد شد. این نتایج توسط سایر محققان هم اثبات گردیده است (۱۷، ۱۸، ۲۴).

از طرفی تحقیقات مختلفی که بر روی احیای فتوکاتالیستی Cr(VI) انجام گرفته، نشان داده است که ثابت سرعت واکنش احیا از سینتیک لانگمویر- هنشلود پیروی می‌کند. در این مطالعه نیز مشخص گردید که فرایند، از سینتیک درجه اول تبعیت می‌نماید؛ به طوری که با کاهش غلظت اولیه کروم، ثابت سرعت واکنش افزایش می‌یابد.

اثر غلظت نانوذره اکسید روی

با افزایش غلظت نانوذره به عنوان کاتالیست، میزان حذف کروم افزایش یافته است. به طوری که در نمودار ۴ نشان داده شده است، غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر نانوذره، راندمان بالاتری نسبت به ۵۰ میلی‌گرم در لیتر داشته است. در یک محلول با مقدار ثابت سوبسترا، با افزایش دوز کاتالیست، تعداد سایت‌های فعال بر روی کاتالیست افزایش می‌یابد که باعث افزایش به دام انداختن UV و در نتیجه افزایش جذب Cr(VI) و در نهایت منجر به افزایش سرعت احیای نوری می‌گردد. چنین پدیده مشابهی نیز توسط Chakrabartet و همکاران (۱۸) و Das و همکاران (۲۵) نیز گزارش گردیده است.

مقایسه H_2O_2 با UV/ZnO

همان‌طور که در نمودارهای ۵ و ۶ مشاهده می‌گردد، در غلظت‌های پایین که بیشتر در محدوده آب آشامیدنی می‌باشد، ترکیب فرایند UV/ZnO راندمان بهتری را نشان می‌دهد ولی با افزایش غلظت، راندمان H_2O_2 بهتر از حالت فتوکاتالیستی می‌باشد. دلیل این پدیده آن است که با افزایش غلظت سوبسترا، نفوذ نور کمتر شده و کسر بیشتری از پرتوی UV قبل از اینکه به سطح نانوذره ZnO برسد، توسط یون‌های Cr(VI) گرفته می‌شود و در نتیجه راندمان احیا کاهش می‌یابد. مقایسه این دو روش بر حسب pH نشان می‌دهد که با افزایش pH، راندمان روش‌های شیمیایی و نیز فرآیند فتوکاتالیستی کاهش می‌یابد. چرا که اصولاً احیای Cr(VI) در pHهای اسیدی بهتر بوده و بیشتر احیاکننده‌ها در pHهای بازی کم‌تأثیر یا بی‌اثر می‌باشند.

کارآئی روش‌های تلفیقی برای نمونه‌های طبیعی آب و

فاضلاب

تأثیر و کارآئی فرآیند تلفیقی نانوذرات اکسید روی، تحت پرتوتابی فرابنفش و نیز پراکسید هیدروژن بر نمونه‌های طبیعی آب و فاضلاب در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. مشخصات فیزیکی- شیمیایی نمونه‌های آب و فاضلاب و تأثیر این فرآیندها بر روی آنها در جداول ۳ تا ۵ ارائه شده است. همان طور که مشاهده می‌گردد؛ هردو روش UV/ZnO و H_2O_2 باعث کاهش مقدار Cr(VI) تا زیر حداکثر مقدار مجاز در آب شرب گردیده است. اما در مورد نمونه‌های فاضلاب، به علت بالابودن غلظت اولیه Cr(VI) و نیز بالابودن ترکیبات مصرف‌کننده ماده احیاکننده، راندمان احیا Cr(VI) در حدّ پایین‌تری می‌باشد؛ بنابراین برای رسیدن به غلظت مطلوب باید فاکتورهای مهمی مثل غلظت ZnO، H_2O_2 و زمان تابش را افزایش داد؛ همچنین می‌توان pH محلول را بیشتر اسیدی کرد تا راندمان بهتری بدست آید.

نتیجه‌گیری

کروم ۶ ظرفیتی را می‌توان به صورت مؤثر توسط نانواکسید روی، به عنوان یک کاتالیست نیمه‌هادی، تحت تابش پرتوهای فرابنفش و همچنین توسط پراکسید هیدروژن به عنوان یک ماده احیاکننده به حالت ۳ ظرفیتی تبدیل کرد. گستره و همچنین سرعت احیا، با افزایش غلظت احیاکننده افزایش پیدا می‌کند. هر دو فرایند، در pHهای اسیدی راندمان بهتری نسبت به حالت خنثی و قلیایی نشان دادند. در غلظت‌های پایین کروم، راندمان احیای پراکسید هیدروژن کمتر از UV/ZnO است اما در غلظت‌های بالا عکس این حالت مشاهده گردید. تأثیر کاربرد این دو روش بر روی نمونه‌های واقعی آب و فاضلاب نیز نشان داد که هر دو روش، باعث کاهش غلظت Cr(VI) تا زیر حداکثر مقدار مجاز در آب شدند اما در مورد فاضلاب، راندمان احیا پایین‌تر بود.

تقدیر و تشکر

این مقاله که حاصل بخشی از پایان‌نامه مقطع کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران می‌باشد، در قالب طرح تحقیقاتی به شماره ۱۲۰۲۷-۲۷-۰۴-۸۹ مورد حمایت مالی این دانشگاه نیز بوده است. نویسندگان برخود لازم می‌دانند از همکاری کارشناسان محترم آزمایشگاه آب و فاضلاب گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت این دانشگاه که در انجام این تحقیق بذل مساعدت نمودند صمیمانه تشکر و قدردانی نمایند.

منابع:

1- Nasrallah N, Kebir M, Koudri Z, Trari M. Photocatalytic reduction of Cr(VI) on the novel hetero-system $CuFe_2O_4$/CdS. J Hazard Mater. 2011; 185 (2-3):1398–404.

2- Park D, Yun Y-S, Lee DS, Park JM. Optimum condition for the removal of Cr(VI) or total Cr using dried leaves of Pinus densiflora. Desalination. 2011; 271 (1-3): 309-314.

3- Wang S, Wang Z, Zhuang Q. Photocatalytic reduction of the environmental pollutant Cr (VI) over a cadmium sulphide powder under visible light illumination. Applied Catalysis B: Environmental. 1992; 1(4):257-70.

4- Xu XR, Li HB, Li XY, Gu JD. Reduction of hexavalent chromium by ascorbic acid in aqueous solutions. Chemosphere. 2004; 57 (7): 609–13.

5- Khalil LB, Mourad WE, Rophael MW. Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr (VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination. Applied Catalysis B: Environmental. 1998; 17 (3):267-73.

6- Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. journal of Environmental Management. 2010;92 (3):407-18.

7- Nameni M, Alavi Moghadam MR, Arami M. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by wheat bran. Int J Environ Sci Tech. 2008; 5(2):161-8.

8- Ku Y, Jung I-L. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solution by UV irradiation with the precens of titanium dioxide. Wat Res. 2001; 35(1):135-42

9- Chang IS, Hong Kim B. Effect of sulfate reduction activity on biological treatment of hexavalent chromium [Cr(VI)] contaminated electroplating wastewater under sulfate-rich condition. Chemosphere. 2007; 68 (2):218-26.

10- Kim C, Zhou QH, Deng BL, Thornton EC, Xu HF. Chromium(VI) reduction by hydrogen sulfide in aqueous media: stoichiometry and kinetics. Environ Sci Technol. 2001; 35 (11):2219–25.

11- Niekerk Wv, Pienaar J, Lachmann G, Eldik Rv, Hamza M. A kinetic and mechanistic study of the chromium (VI) reduction by hydrogen peroxide in acidic aqueous solutions. Water SA. 2007; 33(5):619-26.

12- Pettine M, D'ottone L, Campanella L, Millero FJ, Passino R. The reduction of chromium (VI) by iron (II) in aqueous solutions. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1998; 62 (9):1509–19.

13- Yurkow EJ, Hong J, Min S, Wang S. Photochemical reduction of hexavalent chromium in glycerol-containing solutions. Environmental Pollution. 2001; 117(1): 1-3.

14- Deiana S, Premoli A, Senette C. Reduction of Cr(VI) by Caffeic acid. Chemosphere. 2007; 67(10):1919–26.

15- Gili P, Mederos A, Lorenzo-Luis PA, Rosa EMdl, Mun˜oz A. On the interaction of compounds of chromium(VI) with hydrogen peroxide. A study of chromium(VI) and (V) peroxides in the acid–basic pH range. Inorganica Chimica Acta. 2002; 331(1):16-24.

16- Gherbi R, Nasrallah N, Amrane A, Maachi R, Trari M. Photocatalytic reduction of Cr(VI) on the new hetero-system CuAl2O4/TiO2. Journal of Hazardous Materials. 2011; 186 (2-3):1124–30.

17- Shao D, Wang X, Qiaohui F. 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. 2009; 117 (1-2):243–8.

18- Chakrabarti S, Chaudhuri B, Bhattacharjee S, Ray AK, Dutta BK. Photo-reduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of zinc oxide as semiconductor catalyst. chemical Engineering Journal. 2009; 153 (1-3):86-93.

19- APHA, AWWA, WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21st. ed. Washington: American Public Health Association; 2005.

20- Funahashi S, Uchida F, Tanaka M. Reactions of hydrogen peroxide with metal complexes. 3. Thermodynamic and kinetic studies on the formation, dissociation and decomposition of peroxochromium(VI) complexes in acid media. Inorg Chem. 1978; 17(10):2784-9.

21- Perez-Benito J, Arias C. A kinetic study of the chromium(VI)-hydrogen peroxide reaction. Role of the Diperoxochromate(VI) intermediates. J Phys Chem. 1997; 101 (26):4726-33.

22- Domenech J, Munoz J. Photocatalytical reduction of Cr(VI) over ZnO powder. Electrochimica Acta. 1987 (9); 32: 1383-6.

23- Tuprakay S, Liengcharernsit W. Lifetime and regeneration of immobilized titania for photocatalytic removal of aqueous hexavalent chromium. Journal of Hazardous Materials B. 2005; 124 (1-3):53–8.

24- Wesolowski DJ, Bénézeth P, Palmer DA. ZnO solubility and Zn21 complexation by chloride and sulfate in acidic solutions to 290°C with in-situ pH measurement. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1998; 62: 971-84.

25- Das DP, Parida K, De BR. Photocatalytic reduction of hexavalent chromium in aqueous solution over titania pillared zirconium phosphate and titanium phosphate under solar radiation. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2006; 245 (1-2):217–24.

Abstract *Original Article*

Comparison of potentiality of Zinc oxide nanoparticles and hydrogen peroxide in removal of hexavalent chromium from polluted water

Anvar Asadi[1], Mohammad Hadi Dehghani[2], Noushin Rastkari[3], Simin Nasseri[4], Amir Hossein Mahvi[5]

Background and Aim: Common sources of chromium in wastewater are electroplating and leather industries. Thus, the present study aimed at investigating and comparing between chemical (H_2O_2) method and nano-photocatalytical (UV/ZnO) method in removing of Cr(VI) from polluted water.

Materials and Methods: In this experimental-analytical study, effective factors on reduction process such as ZnO (0.05–0.15 g/L), H_2O_2 (0.5-1.5 mol/L) for UV/H_2O_2 process and pH(5-9) were investigated. The initial concentration of the substrate was taken 0.1-15mg/L. Stock chromate (V:6) solution was prepared through dissolving Potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$) in originally distilled water. Residual concentrations of Cr(VI) were measured spectrophotometrically at 540nm.

Results: The results indicated that with increasing reduction agent concentration and decreasing pH, the removing efficiency increased. For low initial concentrations of Cr(VI) photocatalytic process was more effective than the chemical one, but for high initial concentration the result was the opposite.

Conclusion: The results of this study indicated that H_2O_2 as a cheap and available agent and also UV/ZnO, as a friendly and without residual environmental treatment process, can be used for effective reduction of Cr(VI) to yield Cr(III).

Key Words: Hydrogen peroxide, UV, ZnO, Hexavalent chromium, polluted water.

Journal of Birjand University of Medical Sciences. 2012; 19 (3): 277-285

Received: January 13, 2012 Accepted: May 30, 2012

[1] *Msc of Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.*
[2] *Corresponding author, associated professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Institute for Environmental Research, Center for Solid Waste, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran. dehghanihadi@yahoo.com*
[3] *Assistant professor, Institute for Environmental Research, Center for Air Pollution, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.*
[4] *Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Institute for Environmental Research, Center for Water Quality, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.*
[5] *Assistant professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Institute for Environmental Research, Center for Solid Waste, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.*