

## حذف همزمان کادمیوم و فنل با استفاده از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در فرآیند نانوفتوکاتالیستی UV/TiO<sub>2</sub> از محیط های آبی: مطالعه سینتیکی

محمد رضا سمرقندی<sup>۱</sup>، محمد تقی صمدی<sup>۱</sup>، جمال مهرعلی پور<sup>۲</sup>، رویا هراتی<sup>۲\*</sup>

(۱) گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

(۲) گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، ایران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۲/۲۹

تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۵/۳۱

### چکیده

**مقدمه:** فنل و کادمیوم از ترکیبات متداول در فاضلاب صنایعی مانند پالایش نفت و پتروشیمی و تولید آفت کش ها می باشند. هدف از این مطالعه، حذف همزمان کادمیوم و فنل با استفاده از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در فرآیند نانوفتوکاتالیستی UV/TiO<sub>2</sub> از محیط های آبی بود.

**مواد و روش ها:** این مطالعه تجربی در مقیاس آزمایشگاهی با استفاده از یک فتوراکتور مجهز به لامپ کم فشار بخار جیوه ای ۱۲۵ وات فشار و با طول موج ۲۴۷/۳ نانومتر، شدت ۱۰۲۰ μW/cm<sup>2</sup> و بررسی اثرات انواع پارامترهای موثر بر فرآیند مانند pH (۳-۱۱)، دوز نانوذرات (۰/۲۵-۳ g/L) و غلظت کادمیوم و فنل (۵-۲۰ mg/L)، حضور فرمات و حذف COD انجام شد.

**یافته های پژوهش:** نتایج نشان داد که pH بهینه در حذف کادمیوم و فنل توسط فرآیند نانوفتوکاتالیستی ۷ می باشد. حضور هر کدام از آلاینده ها نقش مثبتی در افزایش حذف آلاینده دیگر دارد، حضور فنل سبب افزایش کارایی حذف کادمیوم و حضور کادمیوم نیز سبب افزایش کارایی حذف فنل می شود. کارایی حذف COD پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه، ۷۱/۴ درصد به دست آمد. نتایج حاصله از مطالعات سینتیکی نشان داد که سینتیک حذف فنل و کادمیوم به ترتیب از معادلات درجه صفر و درجه یک پیروی می کند. با تغییر شرایط آزمایش، کارایی حذف در فرآیند کاهش پیدا می کند.

**بحث و نتیجه گیری:** نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که فرآیند نانوفتوکاتالیستی UV/TiO<sub>2</sub>، به عنوان یک روش موثر در حذف همزمان فنل و کادمیوم از محیط های آبی، در مقیاس آزمایشگاهی دارای کارایی بالایی می باشد.

**واژه های کلیدی:** کادمیوم، فنل، دی اکسید تیتانیوم، نانوفتوکاتالیستی

\* نویسنده مسئول: گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، ایران، ایران

Email: ghaed\_mir@yahoo.com

## مقدمه

تصفیه فاضلاب های صنعتی یکی از نگرانی های رو به رشد جوامع امروزی، در بحث محیط زیست محسوب می شود، در میان آلاینده های سمی فاضلاب های صنعتی، فاضلاب های حاوی فنل و کادمیوم به دلیل سرطان زا بودن، سمیت بالا و زیست تجزیه پذیری پایین از جمله مشکلات جدی محیط زیست محسوب می شوند (۱). صنایع مختلف از جمله پالایش نفت، تولید زغال کک، تولید پلاستیک، کاغذ، ساخت باطری، فرآیندهای رزین و فولاد صناعی هستند که به طور عمده در پساب خروجی آن ها فنل و یا کادمیوم در غلظت های مختلفی وجود دارد (۲). این مواد به دلیل ساختار فیزیکی که دارند در اکثر ترکیبات شیمیایی و حتی در فاضلاب های شهری نیز وجود دارند و به دلیل پایداری نسبی در محیط، قابلیت انحلال در آب و مشکلات بهداشتی مورد توجه قرار گرفته اند. روش های متنوعی جهت حذف فنل از پساب صنایع وجود دارد که شامل روش های بیولوژیکی، استخراج، اکسیداسیون مرطوب (۳)، جذب با کربن فعال و اکسیداسیون شیمیایی است (۴). هم چنین جهت حذف کادمیوم روش هایی شامل فرآیندهای غشایی مانند اسمز معکوس و الکترودیالیز نیز وجود دارد که از روش های بسیار پر هزینه محسوب می گردند (۵). محدودیت ها و نواقص موجود در این فرآیندها و عملیات را می توان با کاربرد فناوری های جایگزین بهبود بخشید، در این میان، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته با توجه به ویژگی هایی که دارند مورد توجه محققان قرار گرفته است (۵). استفاده از پرتو UV و یک ماده اکسیدکننده مناسب مانند دی اکسیدتیتانیوم ( $TiO_2$ ) یکی از موثرترین روش های اکسایش می باشد.  $TiO_2$  به علت جذب فرابنفش و پایداری زیاد به طور وسیع برای تجزیه فتوکاتالیستی ترکیبات شیمیایی در محیط های آبی استفاده می شود (۶).  $TiO_2$  ظرفیت خوبی برای از بین بردن ترکیبات آلی مقاوم دارد، که نسبتاً ارزان، غیر قابل حل در آب و غیر سمی است (۷) که از این دو خاصیت برای تصفیه آب و فاضلاب و تسریع واکنش های فتوشیمیایی مانند تولید هیدروژن استفاده می شود (۸). کاشیف و اوپانگ طی مطالعه ای

که در سال ۲۰۰۹ انجام دادند تجزیه فتوکاتالیستی فنل با استفاده از  $TiO_2$  را مورد مطالعه قرار دادند. در این مطالعه پارامترهای غلظت فنل، زمان تماس و pH اولیه مورد بررسی قرار گرفت و نشان داد که برای محلول حاوی  $3/56 \times 10^{-4}$  mol/L فنل، زمانی که pH برابر ۵ و مقدار  $TiO_2$  برابر ۲۰۰ mg/L است، کارایی واکنش تقریباً بیش از ۹۲ درصد می باشد (۹). هم چنین در مطالعه ای که توسط کسیمی و همکاران در سال ۲۰۰۳ انجام گرفت، کارایی فرآیند فتوکاتالیستی  $TiO_2$  در حذف فنل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در شرایط بهینه واکنش، کارایی فرآیند تجزیه فتوکاتالیستی فنل بیش از ۹۰ درصد است (۱۰).

مطالعات متعددی در زمینه حذف فنل و کادمیوم به طور مجزا توسط فرآیند جذب سطحی، UV در حضور نور خورشید و فرآیندهای فتون، فتوفنتون، سنوفنتون (۴) با نتایج مطلوب وجود دارد ولی تاکنون هیچ مطالعه ای بر روی حذف همزمان فنل و کادمیوم در حضور فرمات به روش نانوفتوکاتالیستی UV/ $TiO_2$  گزارش نشده است. لذا هدف از این تحقیق، حذف همزمان کادمیوم و فنل با استفاده از نانوذرات دی اکسیدتیتانیوم در فرآیند نانوفتوکاتالیستی UV/ $TiO_2$  از محیط های آبی بود.

## مواد و روش ها

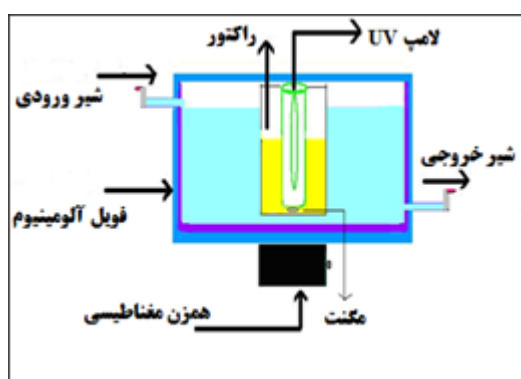
این تحقیق در مقیاس آزمایشگاهی به منظور بررسی کارایی حذف همزمان کادمیوم و فنل با استفاده از فرآیند نانوفتوکاتالیستی UV/ $TiO_2$  انجام گردید. در این مطالعه تاثیر پارامترهای مختلف مانند مقدار  $TiO_2$ ، pH محیط، غلظت اولیه فنل و کادمیوم و حضور فرمات مورد بررسی قرار گرفت. سینتیک واکنش و هم چنین میزان معدنی سازی فنل با اندازه گیری COD گزارش شد.

نانوذرات دی اکسیدتیتانیوم با درصد خلوص ۹۹ درصد، قطر خارجی ۱۰ نانومتر، مساحت سطحی ویژه ۱۵۰ متر مربع بر گرم و چگالی واقعی ۳/۹ گرم بر سانتی متر مکعب از شرکت (nano-star tak) ساخت کشور ایران و فلز کادمیوم و کریستال فنل با خلوص ۹۹/۵ درصد و موادی چون هیدروکسید آمونیوم، پتاسیم فری سیانید، ۴-آمینو آنتی پیرین، پتاسیم دی هیدروژن

شکل شماره ۱ طراحی و ساخته شد. راکتور فتوشیمیایی مورد استفاده دارای محفظه ای به حجم L ۲ که محلول حاوی آلاینده مورد نظر به حجم mL ۱۰۰۰ در آن قرار داشت و به منظور تنظیم دمای محلول در محدوده °C ۲۵ در داخل محفظه ای به حجم L ۱۰ حاوی آب، قرار گرفت. قسمت درونی آن، دارای محفظه ای جهت نگه داشتن لامپ UV بود. برای جلوگیری از ورود نور، راکتور به طور کامل با فویل آلومینیومی پوشیده شده و برای هم زدن محلول از همزن مغناطیسی استفاده گردید. منبع نور در مطالعه حاضر، لامپ UV کم فشار بخار جیوه ای، ساخت شرکت Shokofan Tossea کشور ایران بود.

فسفات و پتاسیم هیدروژن فسفات جهت اندازه گیری فنل و هم چنین نمک سدیم فرمات ( $\text{CHNaO}_2$ ) جهت حضور فرمات در نمونه های سنتتیک، از شرکت مرک آلمان تهیه گردید. دستگاه های مورد استفاده در این مطالعه عبارت اند از: دستگاه جذب اتمی با دکتور برانگیزش شعله ای ساخت (شرکت Perkin Elmer) کشور ژاپن، pH متر مدل Sensoal (شرکت HACH) ساخت کشور آلمان، دستگاه سانتریفوژ Sigma مدل 405P ساخت شرکت Hettich آلمان و اسپکتروفوتومتر مدل DR5000 (شرکت HACH) ساخت کشور آمریکا.

طراحی و ساخت راکتور: راکتور مورد نظر مطابق



شکل شماره ۱. طرح شماتیک راکتور  $\text{UV/TiO}_2$  در فرآیند نانوفتوکاتالیستی

تعیین مقدار شد. در انتهای این مرحله، مقدار بهینه کاربرد  $\text{TiO}_2$  مشخص گردید. بخش دوم اثر pH محیط واکنش بر کارایی فرآیند حذف بود که در این مرحله از مطالعه، در غلظت ثابت فنل و کادمیوم به ترتیب در مقادیر ۱۵ و ۵ mg/L و دوز بهینه  $\text{TiO}_2$  که در مرحله قبل به دست آمده است در pH های ۱۱، ۹، ۷، ۵، ۳ در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت و مقادیر فنل و کادمیوم تعیین مقدار شد. pH محیط با استفاده از اسیدسولفوریک و سدیم هیدروکسید ۱ نرمال تنظیم شد. در انتهای این مرحله، pH بهینه مشخص شد. در بخش سوم اثر غلظت اولیه فنل و کادمیوم بر کارایی فرآیند حذف مورد بررسی قرار گرفت. در این مرحله، با مشخص شدن دوز  $\text{TiO}_2$  و pH محیط در شرایط بهینه، غلظت اولیه فنل و کادمیوم هر کدام به طور جداگانه در مقادیر

روش انجام آزمایشات: در این آزمایش از روش کلاسیک OFAT استفاده شد. در این روش که به روش یک فاکتور در هر مرحله معروف است، پارامترهای دخیل در مطالعه به غیر از یک پارامتر، ثابت در نظر گرفته شده و تاثیر آن پارامتر بر فرآیند، با تغییر مقدار در محدوده مورد نظر سنجیده می شود و همین طور مراحل آزمایش پیش برده می شود تا تاثیر تمامی پارامترها تعیین شود. در بخش اول اثر مقدار  $\text{TiO}_2$  بر کارایی فرآیند حذف مورد بررسی قرار گرفت که در این بخش از مطالعه، در غلظت ثابت فنل و کادمیوم به ترتیب در مقادیر ۱۵ و ۵ میلی گرم در لیتر، pH محیط برابر ۷ و در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه، تاثیر  $\text{TiO}_2$  در مقادیر ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۲، ۳ و ۴ g/L مورد بررسی قرار گرفت. در این بخش در زمان های مشخص نمونه برداری از نمونه صورت گرفت و مقادیر فنل و کادمیوم

استفاده از روش رنگ سنجی تعیین گردید (۱۱). در هر مرحله از تحقیق، کارایی حذف فنل و کادمیوم به طور مجزا با استفاده از رابطه ۱ مورد محاسبه قرار گرفت و در نهایت سینتیک فرآیند در شرایط بهینه مطالعه و مقادیر هر یک از پارامترهای مربوط به آن ها محاسبه گردید. هر نمونه برداری با سه بار تکرار صورت گرفت و سپس از متوسط نتایج برای گزارش استفاده شد.

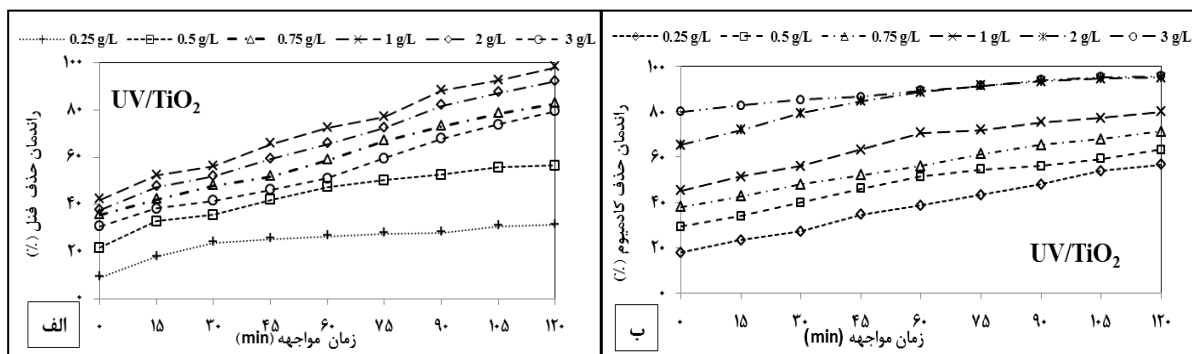
$$R = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100$$

$C_i$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و نهایی فنل و کادمیوم بر حسب (mg/L) می باشند.

### یافته های پژوهش

اثر مقدار  $TiO_2$  بر کارایی فرآیند حذف: در این مرحله از آزمایشات، تاثیر مقدار  $TiO_2$  بر میزان حذف فنل و کادمیوم، با مقادیر ۰.۲۵، ۰.۵، ۱، ۲، ۳، ۴ g/L، نتایج در شکل شماره ۲ (ب) نشان می دهد که کارایی حذف کادمیوم تا ۹۵/۶ درصد با افزایش مقدار نانوذره از ۰.۲۵g/L به ۲ g/L، افزایش یافت. در واقع افزایش کارایی همراه با افزایش مقدار نانوذره به طور جداگانه تا مقدار ۱ g/L برای فنل و ۲g/L برای کادمیوم با یک شیب تند همراه بود و بعد از این نقطه افزایش کارایی با سرعت کمتری اتفاق افتاد به طوری که با افزایش مقدار نانوذره از ۱ g/L به ۳ g/L، کارایی حذف فنل توسط  $TiO_2$  از ۹۸/۱۷ درصد به ۷۹/۵۹ درصد رسید.

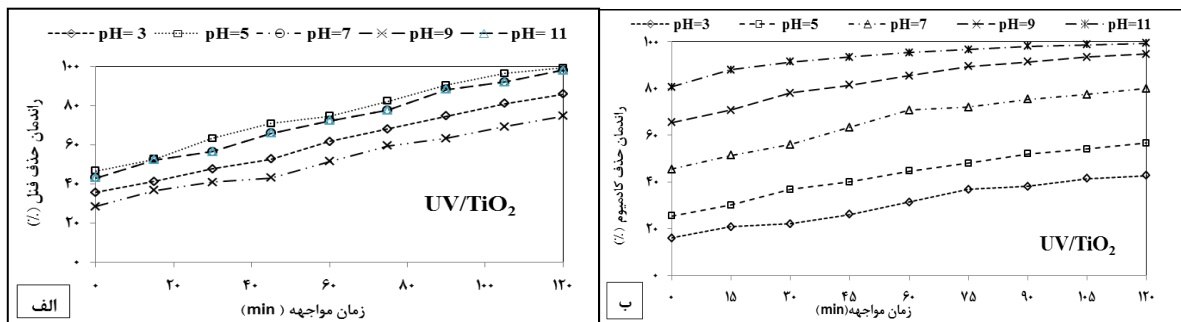
۲۰ mg/L و ۱۵، ۵ مورد مطالعه ادامه پیدا نمود و در پایان تاثیر تغییر غلظت آلاینده در فرآیند مشخص گردید. در مرحله چهارم مقایسه کارایی فرآیند  $UV/TiO_2$  در حذف کادمیوم و فنل در شرایط بهینه در حضور و عدم حضور فرمات به عنوان رباينده و مصرف کننده الکترون در غلظت های (۴۵، ۳۰، ۱۵ mg/L) مورد بررسی قرار گرفت. در بخش پنجم از مطالعه، هدف تعیین تاثیر حضور آلاینده ها بر روی کارایی حذف آلاینده دیگر می باشد، که در این حالت، شرایط بهینه لحاظ گردید و حذف هر آلاینده در حضور و عدم حضور دیگر آلاینده سنجیده شد و در نهایت در این بخش از مطالعه به بررسی سینتیک فرآیند نانوفتوکاتالیستی  $UV/TiO_2$  در حذف کادمیوم و فنل جهت پی بردن به نوع واکنش در فرآیند از مطالعات سینتیکی در شرایط بهینه استفاده شد. جهت قرائت غلظت باقی مانده فنول و کادمیوم ابتدا حذف نانوذره  $TiO_2$  نمونه توسط سانتریفوژ Sigma مدل 405P ساخت شرکت Hettich آلمان با دور ۴۰۰۰ RPM به مدت ۳ دقیقه سانتریفوژ شده و غلظت باقی مانده کادمیوم و فنل به ترتیب با استفاده از دستگاه های جذب اتمی با دتکتور برانگیزش شعله ای و دستگاه اسپکتروفتومتر (روش ۴- آمینو آنتی پیرن) در طول موج ۴۲۰ نانومتر، استفاده گردید (۱۱). در آزمایش COD برای انجام واکنش هضم حرارتی، از راکتور با درجه حرارت  $150^{\circ}C$  استفاده شد و غلظت COD با



شکل شماره ۲. تاثیر مقدار نانوذرات بر کارایی حذف فنل (الف) ( $pH=7, Cd=5mg/L, Phenol=15mg/L$ ) و زمان  $120min$  (ب) و کادمیوم ( $Phenol=5mg/L, Cd=15mg/L$ ) توسط فرآیند  $UV/TiO_2$  در مدت زمان واکنش مشخص

مورد  $TiO_2$  با توجه به این که تفاوت کارایی بهینه آن (در  $pH=5$ ) با  $pH=7$  چندان قابل توجه نبود، لذا بنا به دلایل اقتصادی  $pH$  بهینه در مورد حذف فنل با  $TiO_2$  برابر ۷ انتخاب گردید. در مورد تاثیر  $pH$  بر کارایی حذف کادمیوم نیز با افزایش  $pH$  کارایی فرآیند جهت حذف کادمیوم افزایش یافت. در نتیجه برای ادامه آزمایشات، از  $pH$  برابر ۷ جهت حذف فنل و کادمیوم به عنوان  $pH$  بهینه استفاده گردید.

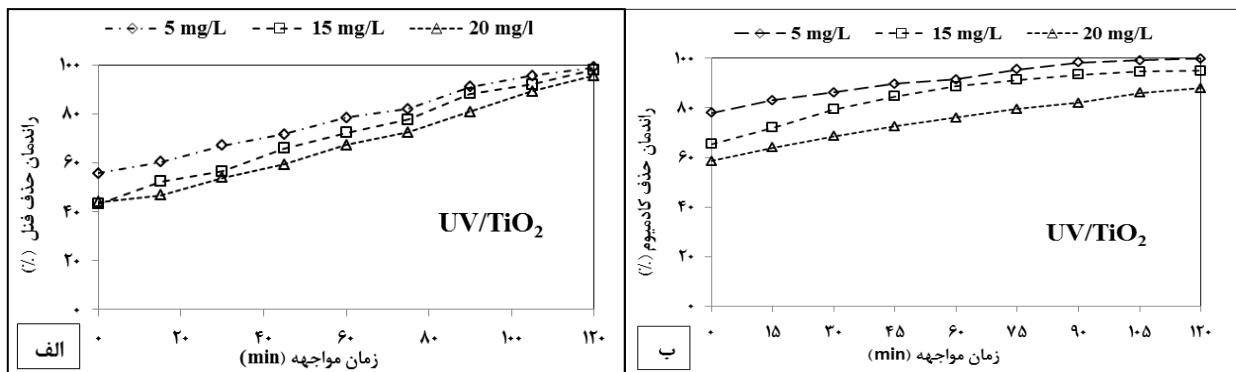
اثر  $pH$  محیط واکنش بر کارایی فرآیند حذف: نتایج حاصل از اثر  $pH$  در میزان حذف فنل و کادمیوم در شکل شماره ۳ (الف) و (ب) نشان می دهد که بیشترین کارایی فرآیند  $UV/TiO_2$  به ترتیب جهت حذف فنل و کادمیوم در  $pH$  های برابر ۵ و ۷ بود، در این  $pH$  ها بعد از گذشت ۱۲۰ دقیقه از زمان واکنش، کارایی فرآیند در حذف فنل و کادمیوم به ترتیب برابر ۹۹/۳۱ درصد و ۸۰/۶ درصد به دست آمد، البته در



شکل شماره ۳. تاثیر  $pH$  بر کارایی حذف فنل (الف) ( $Phenol=15 \text{ mg/L}$ ,  $Cd=5 \text{ mg/L}$ , دوز  $TiO_2=1 \text{ g/L}$  و  $120 \text{ min}$  زمان مواجهه) و کادمیوم (ب) ( $Phenol=5 \text{ mg/L}$ ,  $Cd=15 \text{ mg/L}$ ) توسط فرآیند  $UV/TiO_2$  در مدت زمان واکنش مشخص

بعد از گذشت ۱۲۰ دقیقه با افزایش غلظت اولیه فنل و کادمیوم از  $5 \text{ mg/L}$  به  $20 \text{ mg/L}$  کارایی حذف فنل از ۹۹ درصد به ۹۵/۷ درصد و کارایی حذف کادمیوم از ۹۹/۸ درصد به ۸۸ درصد کاهش یافت.

اثر غلظت اولیه فنل و کادمیوم بر کارایی فرآیند حذف: از نظر تاثیر غلظت اولیه فنل و کادمیوم هر کدام به طور جداگانه بر کارایی فرآیند، با توجه به شکل شماره ۴ (الف) و (ب) مشاهده شد که با افزایش غلظت، کارایی فرآیند کاهش یافته است؛ به طوری که



شکل شماره ۴. تاثیر غلظت اولیه بر کارایی حذف فنل (الف) ( $pH=7$ ,  $Cd=5 \text{ mg/L}$ , دوز  $TiO_2=1 \text{ g/L}$  و  $120 \text{ min}$  زمان مواجهه) و کادمیوم (ب) ( $pH=7$ ,  $phenol=5 \text{ mg/L}$ , دوز  $TiO_2=2 \text{ g/L}$ ) بر کارایی حذف فنل توسط فرآیند  $UV/TiO_2$  در مدت زمان واکنش مشخص

در شرایط بهینه (phenol=۱۵mg/L, Cd=۵mg/L, pH=۷, دوز نانوذره، و زمان ۱۲۰ دقیقه) برابر با ۹۸/۱۷ درصد بود، در حالی که در صورت عدم حضور کادمیوم در محلول، کارایی حذف فنل به ۶۶/۳۲ درصد کاهش یافت. کارایی حذف کادمیوم در صورت وجود فنل و در شرایط ثابت (Cd=۱۵mg/L, phenol=۵mg/L, pH=۷, دوز نانوذره، و زمان مواجهه ۱۲۰ دقیقه) برابر با ۹۵ درصد بود، در حالی که در صورت عدم حضور فنل در محلول، کارایی حذف کادمیوم به ۴۱/۳۳ درصد کاهش یافت. بنا بر این حضور کادمیوم سبب افزایش کارایی حذف فتوکاتالیستی فنل و حضور فنل سبب افزایش کارایی حذف فتوکاتالیستی کادمیوم گردید.

بررسی سینتیک فرآیند نانو فتوکاتالیستی UV/TiO<sub>2</sub> در حذف فنل و کادمیوم: در مطالعات سینتیک واکنش، به منظور تهیه اطلاعاتی در مورد عوامل موثر بر سرعت واکنش، از سه مدل درجه صفر، درجه اول و درجه دوم استفاده می شود. محاسبه سینتیک با استفاده از معادلات زیر تعیین گردید.

جدول شماره ۱. معادلات سینتیکی (۲۸)

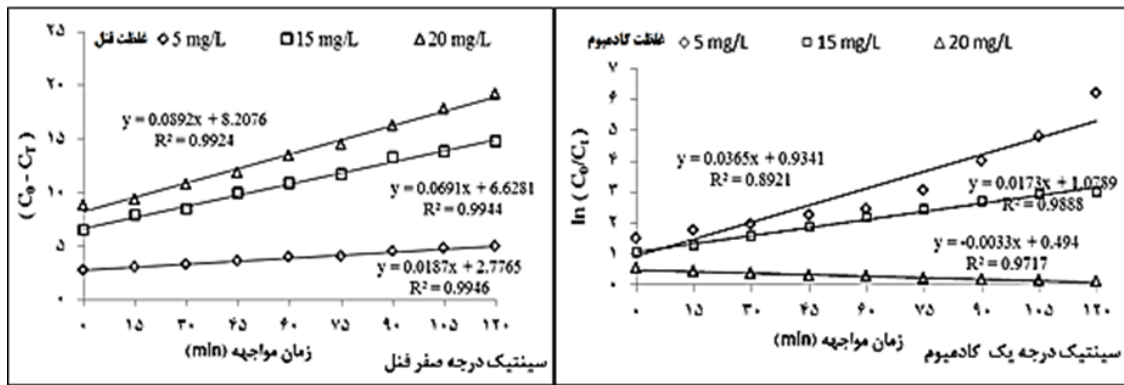
$C-C_0=-Kt$	سینتیک درجه صفر
$C=C_0 \times e^{-kt}$	سینتیک درجه یک
$1/C-1/C_0=Kt$	سینتیک درجه دو

سینتیک درجه صفر در فرآیند مذکور در حذف فنل، بالاتر از  $R^2$  سینتیک درجه یک و دو می باشد و بنا بر این سینتیک درجه صفر به عنوان، سینتیکی در نظر گرفته شد که بالاترین حالت سازگاری را دارد. هم چنین در مورد آلاینده کادمیوم هم این شرایط در نظر گرفته شد و بر اساس نتایج، مشخص شده است که  $R^2$  سینتیک درجه اول که ۰/۹۸۸۰ می باشد نسبت به سایر سینتیک ها به یک نزدیک تر است، بنا بر این سینتیک درجه اول برای این آلاینده تعیین شد.

مقایسه کارایی فرآیند UV/TiO<sub>2</sub> در حذف فنل و کادمیوم 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 عنوان مصرف کننده الکترون) وجود داشته باشد (۴۵، ۳۰، ۱۵ mg/L)، انجام گردید. نتایج نشان داد، در نبود فرمات در فرآیند UV/TiO<sub>2</sub> کارایی حذف فنل برابر با ۹۸/۱۷ درصد و کارایی حذف کادمیوم برابر با ۹۵ درصد بود. در حالی که در صورت حضور فرمات با غلظت ۴۵ ppm در محلول، کارایی حذف فنل به ۷۱/۲۵ درصد کاهش یافت ولی کارایی حذف کادمیوم ۹۹/۹ درصد افزایش یافت. بنا بر این حضور فرمات سبب کاهش کارایی حذف فنل و افزایش کارایی حذف فتوکاتالیستی کادمیوم شد.

مقایسه کارایی فرآیند در حذف فنل در شرایط بهینه در حضور و عدم حضور کادمیوم و حذف کادمیوم در حضور و عدم حضور فنل: با توجه به نتایج حاصل از تاثیر مقایسه کارایی حذف نانوفتوکاتالیستی فنل و کادمیوم، کارایی حذف فنل در صورت وجود کادمیوم و

بر اساس انجام مطالعات، مقادیر سینتیک فرآیند تعیین گردید. همان طور که در شکل شماره ۵ مشاهده می شود کاهش غلظت فنل و کادمیوم با گذشت زمان تابش، از یک الگوی خطی پیروی می کند. سینتیک فرآیند در مورد تجزیه فنل از سینتیک درجه صفر و در مورد تجزیه کادمیوم از سینتیک درجه یک تبعیت می کند. بر اساس نتایج ارائه شده در جدول شماره ۲، تعیین سینتیک بهینه براساس پارامتر  $R^2$  صورت گرفته است. همان گونه که مشخص است ( $R^2=0.9946$ )



شکل شماره ۵. نمودار سینتیک واکنش درجه صفر فنل و درجه یک کادمیوم با استفاده از فرآیند UV/TiO<sub>2</sub> (phenol=۱۵ mg/L, Cd=۱۵ mg/L, pH=۷, زمان مواجهه=۱۲۰ min)

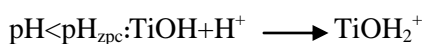
جدول شماره ۲. داده‌های سینتیکی (درجه صفر) فنل و (درجه یک) کادمیوم با استفاده از فرآیند نانوفتوکاتالیستی UV/TiO<sub>2</sub>

R <sup>2</sup>	K <sub>0</sub> (min <sup>-1</sup> )	pH	غلظت کادمیوم (mg/L)	R <sup>2</sup>	K <sub>0</sub> (min <sup>-1</sup> )	pH	غلظت فنل (mg/L)
۰/۸۹۲	۰/۰۳۶	۷	۵	۰/۹۹۴۶	۰/۰۱۸	۷	۵
۰/۹۸۸۰	۰/۰۱۷	۷	۱۵	۰/۹۹۴۴	۰/۰۶۹	۷	۱۵
۰/۹۷۱۷	۰/۰۰۳	۷	۲۰	۰/۹۹۲۴	۰/۰۹۰	۷	۲۰

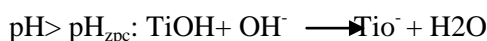
### بحث و نتیجه گیری

مطالعه ای که سوژا و همکاران در سال ۲۰۱۰ بر روی تجزیه فتوکاتالیستی فنل توسط TiO<sub>2</sub> و ZnO انجام دادند به این نتیجه رسیدند که دوز بهینه نانوذرات TiO<sub>2</sub> و ZnO جهت حذف فتوکاتالیستی فنل برابر با ۱ g/L می باشد که با مطالعه حاضر مطابقت دارد (۱۶).

نتایج مرتبط با تاثیر pH بر کارایی حذف کادمیوم و فنل نشان می دهد که pH یک پارامتر بسیار مهم در تعیین کارایی فرآیند محسوب می شود. بر اساس نتایج حاصل از این تحقیق، با گذشت زمان مواجهه در تمام pH ها کارایی حذف افزایش می یابد. علت کارایی بالاتر حذف فنل در pH های خنثی و اسیدی به این دلیل است که در pH های کمتر و بیشتر از pH<sub>ZPC</sub> که بیانگر وضعیت پراکندگی بار الکتریکی در سطح TiO<sub>2</sub> می باشد، سطح TiO<sub>2</sub> دارای تراکم شارژ بار مثبت خواهد بود (روابط ۱ و ۲) (۱۷).



رابطه ۱



رابطه ۲

نتایج حاصل از تحقیق نشان داد در فرآیند نانوفتوکاتالیستی UV/TiO<sub>2</sub> جهت حذف همزمان کادمیوم و فنل، حداکثر کارایی حذف فنل در مدت زمان ۱۲۰ min، ۱۵ mg/L غلظت اولیه فنل، ۱ g/L pH=۷، Cd=۵ mg/L حاصل گردید و هم چنین حداکثر کارایی حذف نانوفتوکاتالیستی کادمیوم در مدت زمان ۱۲۰ min، ۱۵ mg/L غلظت اولیه کادمیوم، Phenol=۵ mg/L، ۲ g/L pH=۷ دوز کاتالیست به دست آمد. با توجه به تاثیر تغییرات مقدار نانوذرات TiO<sub>2</sub> بر کارایی فرآیند نانوفتوکاتالیستی، با افزایش مقدار نانوذره، سطح تماس افزایش یافت و دلیل افزایش کارایی فرآیند، افزایش تعداد محل های فعال جذب و امکان برخورد بیشتر بود (۱۲، ۱۳) که هم چنین باعث افزایش تعداد فوتون های جذب شده و در نهایت باعث افزایش تعداد مولکول های جذب شده گردید. اما افزایش مقدار نانوذره بیش از حد بهینه باعث کاهش کارایی فرآیند است که در نتیجه سبب افزایش کدورت محلول و کاهش میزان نفوذ نور UV خواهد شد (۱۴، ۱۵). طی

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 (۲۴).

$$E_{cb}(V) = 0.05 - 0.059pH \text{ (at } 25^{\circ}C)$$

رابطه ۳

$$E_{vb}(V) = 3/15 - 0.059pH \text{ (at } 25^{\circ}C)$$

رابطه ۴

در تحقیقی که توسط نگوین و همکاران در سال ۲۰۰۳ بر روی تاثیر حضور فرمات و متانول بر روی تجزیه فتوکاتالیستی کادمیوم توسط  $TiO_2$  انجام شد به این نتیجه رسیدند که pH بهینه جهت احیاء فتوکاتالیستی کادمیوم توسط  $TiO_2$  برابر ۷ می باشد (۸) که در تحقیق حاضر نیز pH بهینه در حذف کادمیوم برابر ۷ به دست آمد، آن ها نشان دادند که در  $pH=7$  پتانسیل احیاء کادمیوم برابر  $-0.35$  خواهد بود در حالی که پتانسیل احیاء باند هدایت  $TiO_2$  در این pH برابر  $-0.5$  می باشد. لذا امکان احیاء فتوکاتالیستی کادمیوم وجود خواهد داشت (هر چند به علت تفاوت اندک پتانسیل احیاء کادمیوم و پتانسیل باند هدایت  $TiO_2$ ، میزان احیاء کادمیوم چندان قابل توجه نخواهد بود) (۸).

نتایج به دست آمده از نظر تاثیر غلظت فنل بر کارایی فرآیند، بیانگر کاهش کارایی فرآیند با افزایش غلظت فنل در محیط واکنش می باشد. از آن جایی که میزان نور جذب شده UV توسط فنل نسبت به دوز  $TiO_2$  افزایش می یابد، این اشعه جذب شده توسط فنل، جهت انجام تجزیه غیر موثر و تولید محصولات حد واسط می باشد. از سوی دیگر بر اساس قوانین جذب، افزایش غلظت فنل باعث افزایش میزان جذب فنل بر سطح  $TiO_2$  می شود، با این حال طی جذب رقابتی، میزان جذب  $OH^-$  بر سطح نانوذره کاهش یافته و در نتیجه مقدار رادیکال  $OH^-$  و  $O_2^{\cdot-}$  تشکیل شده بر سطح نانوذره کاهش و تعداد مولکول های فنل جذب شده بر سطح نانوذره افزایش می یابد، این در حالی است که تعداد رادیکال های هیدروکسیل تولیدی ثابت است. به این ترتیب تعداد کمتری از مولکول های فنل تحت تاثیر رادیکال  $OH^-$  قرار می گیرند (۱۹، ۲۱). مطالعه پاردشی و همکاران در سال ۲۰۰۸ بر روی تجزیه فتوکاتالیستی فنل توسط نانوذرات اکسید روی با

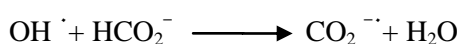
از طرف دیگر  $pH_{zpc}$ ،  $TiO_2$  برابر با ۶/۵ می باشد (۱۸، ۱۹). به این ترتیب در pH های قلیایی با افزایش تراکم بار منفی، فنل از طرف نانوذره دفع خواهد شد (با توجه به این نکته که فنل نیز به شکل شارژ بار منفی وجود خواهد داشت) (۲۰). هم چنین با افزایش pH و تراکم یون های هیدروکسیل، میزان نفوذ پرتو UV کاهش می یابد و هم چنین pH بالا سبب افزایش تشکیل یون کربنات شده که مصرف کننده یون  $OH^-$  می باشد و لذا سبب کاهش میزان تجزیه فنل خواهد شد (۱۹). افزایش کارایی حذف فنل با گذشت زمان به این دلیل است که با گذشت زمان ایجاد حفره ( $h^+$ ) در سطح نانوذره بیشتر شده و در نتیجه سطح مقطع جذب و کارایی حذف نیز افزایش می یابد (۱۲، ۱۳). لازم به ذکر است طی مطالعه ای که پاردشی و همکاران در سال ۲۰۰۸ بر روی تجزیه فتوکاتالیستی فنل توسط نانوذرات اکسید روی با استفاده از انرژی خورشیدی انجام دادند (شرایط ثابت:  $phenol=75mg/L$ ،  $dose=2g/L$ ، زمان تابش نور خورشید ۸ ساعت) به این نتیجه رسیدند pH بهینه جهت حذف فنل برابر ۵ تا ۷ می باشد که با مطالعه حاضر هم خوانی دارد (۲۱). هم چنین فلزات در pH های قلیایی رسوب کرده و ته نشین می شوند. به منظور تامین شرایط اقتصادی در کاربرد فرآیند مورد استفاده در این روش و بررسی هر چه بهتر نقش فرآیند فتوکاتالیست جهت حذف کادمیوم در حالت محلول، از  $pH=7$  ( $K_{sp}=7/2 \times 10^{-6}$ ) به عنوان pH بهینه استفاده شد (۸، ۲۲). اما به طور کلی کارایی فرآیند فتوکاتالیستی جهت احیاء انواع مختلف ترکیبات با افزایش pH، افزایش می یابد. علت این امر آن است که پتانسیل باند هدایت در نیمه رساناها وابسته به pH محلول می باشد. طبق رابطه ۳ و ۴ با افزایش pH، پتانسیل Redox باند هدایت ( $E_{cb}$ ) منفی تر شده و به این ترتیب امکان احیاء ترکیبات بیشتری وجود خواهد داشت (۱۵). جهت احیاء فلزات در فرآیندهای فتوکاتالیستی، پتانسیل باند هدایت نیمه رسانا باید منفی تر از پتانسیل احیاء فلز مورد نظر باشد (۲۳). نکته دیگر این که 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



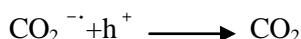
در ادامه، حفرات سبب اکسیداسیون آب یا یون های هیدروکسیل ( $\text{OH}^-$ ) شده و تولید رادیکال هیدروکسیل ( $\text{OH}^\cdot$ ) می نماید. در نتیجه باعث اکسیداسیون فرمات در محلول شده و مصرف  $\text{OH}^-$  سبب کاهش pH محلول می شود (رابطه ۷).



رابطه ۷



بر مبنای تولید رادیکال  $\text{CO}_2^{\cdot-}$ ، تعداد فوتون های لازم جهت احیاء کادمیوم متفاوت است. در ابتدا دو فوتون مورد نیاز است تا رادیکال  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  به میزان بیشتری توسط  $\text{h}^+$  اکسید و تولید  $\text{CO}_2$  کند (رابطه ۸).



رابطه ۸

رادیکال های  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  نقش بسیار مهمی در احیاء کادمیوم ایفا می کنند. در مطالعه ای که نگوین و همکاران در سال ۲۰۰۳ بر روی تاثیر فرمات و متانول بر روی احیاء فتوکاتالیستی کادمیوم با استفاده از  $\text{TiO}_2$  انجام دادند به این نتیجه رسیدند که (در شرایط ثابت:  $\text{pH}=7$ ،  $\text{ppm}=30$  غلظت اولیه کادمیوم،  $\text{ppm}=1/5$  دوز کاتالیست) میزان جذب کادمیوم در عدم حضور و حضور غلظت  $\text{ppm}=50$  از فرمات به ترتیب برابر با ۳۰ درصد و ۵۰ درصد می باشد (۸). در همین تحقیق مشخص شد که میزان احیاء فتوکاتالیستی کادمیوم در صورت عدم حضور و حضور غلظت  $\text{ppm}=50$  از فرمات به ترتیب برابر با ۵ درصد و ۸۰ درصد می باشد. ضمن این که با افزایش غلظت فرمات از ۵۰ به ۳۰۰ ppm کارایی احیاء کادمیوم از ۸۰ درصد به ۹۷ درصد افزایش یافت (۸). در مطالعه ای که میشرا و همکاران بر روی تاثیر نور UV و مرئی بر روی احیاء فتوکاتالیستی سرب و کادمیوم با استفاده از  $\text{TiO}_2$  در سال ۲۰۰۷ انجام دادند (در شرایط ثابت:  $\text{pH}=3/5$ ،  $\text{ppm}=1/5$  دوز کاتالیست، به این نتیجه رسیدند که کارایی حذف فتوکاتالیستی کادمیوم در حضور و عدم حضور غلظت  $\text{ppm}=200$  از فرمات به ترتیب ۹۸ درصد و ۲۰ درصد می باشد (۲۶، ۲۵) که در مطالعه حاضر نیز کارایی فرآیند حذف نانوفتوکاتالیستی کادمیوم در حضور و عدم حضور فرمات به مقدار

استفاده از انرژی خورشیدی این ادعا را ثابت می کند (شرایط ثابت:  $\text{phenol}=75\text{mg/L}$ ،  $\text{ppm}=2$  دوز کاتالیست،  $\text{pH}=5-6$ ، و زمان تابش نور خورشید ۸ ساعت) که با افزایش غلظت فنل از  $\text{mg/L}=75$  به  $\text{mg/L}=300$  کارایی حذف فنل از ۱۰۰ درصد به ۳۰ درصد کاهش یافت (۲۱) در مطالعه حاضر افزایش غلظت آلاینده، با کاهش کارایی فرآیند همراه بود و هم چنین دلیل کاهش کارایی حذف با افزایش غلظت کادمیوم این است که با افزایش غلظت، تعداد مولکول های کادمیوم جذب شده بر سطح نانوذره افزایش یافته و به این ترتیب تعداد مولکول های کادمیومی که تحت تاثیر الکترون های باند هدایت قرار می گیرند کاهش پیدا می کند (۲۲، ۲۱، ۱۹).

از نظر تاثیر حضور فرمات در شرایط بهینه در کاهش کارایی حذف فنل، اثر رقابتی فنل و فرمات جهت جذب بر روی نانوذره می باشد که در نتیجه با حضور یک عامل دیگر جهت اکسیداسیون، کارایی فرآیند اکسیداسیون و تخریب فنل کاهش می یابد (۲۱) در حضور فرمات کارایی حذف کادمیوم افزایش یافته که دلیل آن، حضور فرمات به عنوان یک تکیه گاه است که باعث افزایش میزان جذب کادمیوم بر سطح نانوذره می شود. ضمن این که تحقیقات نشان داده است که در حضور فرمات پتانسیل زتای محلول  $\text{TiO}_2$  منفی تر خواهد بود، این امر سبب افزایش نیروی جذب الکترواستاتیکی بین ذرات دارای شارژ بار منفی و کادمیوم مثبت می شود (۸). فرمات با احیاء حفرات در کادمیوم، از ترکیب مجدد الکترون-حفره جلوگیری کرده و به این ترتیب سبب افزایش میزان احیاء کادمیوم می شود. فرآیند به این صورت است که در ابتدا جفت های الکترون-حفره تولید می شود (رابطه ۵ و ۶).



رابطه ۵

حفرات سبب اکسیداسیون فرمات شده و تولید رادیکال  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  و پروتون می کند. نشانه پیشرفت این واکنش کاهش pH محلول است.



رابطه ۶

ppm ۴۵، به ترتیب ۹۹/۹ درصد و ۸۷/۶ درصد به دست آمد.

آزمایش COD به منظور اندازه‌گیری غلظت ترکیباتی است که در محیط اسیدی توسط دی کرومات پتاسیم قابلیت اکسیداسیون دارند. در این مرحله تمامی متغیرها در حالت بهینه انتخاب و تنظیم شدند. جهت بررسی دقیق تر کارایی حذف COD از محلول تحت واکنش در فواصل زمانی ۳۰ دقیقه نمونه برداری شده و غلظت COD اندازه گیری گردید. لازم به ذکر است COD خام نمونه فنل (با غلظت ۱۵ mg/L) برابر با ۳۵ mg/L بود که به علت پایین بودن غلظت COD خام از روش Closed Reflux Colorimetric Method استفاده گردید (۱۱). کارایی حذف COD تولیدی توسط فنل با استفاده از فرآیند UV/TiO<sub>2</sub> بعد از ۱۲۰ دقیقه حدود ۷۱/۴ درصد است که نشان دهنده معدنی سازی مولکول های فنل بود.

در بررسی حضور کادمیوم بر افزایش کارایی حذف نانوفتوکاتالیستی فنل، نتایج به دست آمده نشان دهنده حضور کادمیوم به عنوان مصرف کننده الکترون می باشد که باعث کاهش احتمال ترکیب مجدد الکترون-حفره می گردد (۲۵). با کاهش احتمال ترکیب مجدد الکترون-حفره تعداد حفرات بیشتری جهت اکسیداسیون ترکیبات فنل فراهم شده و به این ترتیب کارایی حذف فنل افزایش می یابد (۸). این امر به علت تفاوت اندک پتانسیل احیاء کادمیوم با پتانسیل باند هدایت TiO<sub>2</sub> می باشد. به بیان دیگر در مورد فلزاتی با پتانسیل احیاء نسبتاً منفی، الکترون های باند هدایت تیتانیوم نمی تواند مستقیماً سبب احیاء کاتیون ها شود (۲۶)، در نتیجه کارایی فرآیند در حذف فنل افزایش می یابد.

در بررسی سینتیک واکنش مربوط به فنل و کادمیوم، پیش بینی سرعت واکنش برای یک سیستم یکی از پارامترهای مهم در طراحی سیستم و ثابت های سرعت واکنش یکی از پارامترهای فیزیکی و شیمیایی مهم برای ارزیابی کیفیت نانوذرات می باشد. نتایج داده های سینتیکی نشان داد که فرآیند از مدل سینتیک درجه صفر در حذف فنل و سینتیک درجه اول در حذف

کادمیوم پیروی می کند. در مطالعه ای که توسط مونا گپاتی و همکاران در سال ۲۰۱۰ بر روی بیوجذب کادمیوم به وسیله پودر گیاه اقاچیا انجام دادند به این نتیجه رسیدند که سینتیک فرآیند از سینتیک درجه یک پیروی می کند (۲۷). هم چنین در مطالعه ای که توسط آواد و سالم در سال ۲۰۱۱ بر روی بیوجذب کادمیوم به وسیله برگ گیاه لوکوت انجام گرفت نتایج حاکی از آن بود که سینتیک جذب کادمیوم از سینتیک درجه یک و ایزوترم آن از مدل لانگمویر پیروی می کند  $(R^2=0/999, K=0/075, q_{max}=46\text{mg/g})$  که نتیجه تحقیق حاضر با مطالعات انجام شده مطابقت دارد.

نتایج این تحقیق نشان می دهد که سرعت تجزیه آلاینده به وسیله فرآیندهای اکسیداسیون فتوشیمیایی شدیداً افزایش می یابد، بر اساس نتایج به دست آمده، فرآیند نانوفتوکاتالیستی UV/TiO<sub>2</sub> دارای کارایی قابل قبولی در حذف هم زمان آلاینده های فنل و کادمیوم دارد. pH بهینه به دست آمده بیانگر توانایی انجام فرآیند برای پساب صنایع مختلف با pH های مختلف می باشد. تاثیر حضور فرمات به عنوان رباينده الکترون سبب تغییر در کارایی فرآیند شد که برای استفاده فرآیند در مقیاس محیطی باید مورد توجه قرار گیرد. در نهایت میزان معدنی سازی به دست آمده در شرایط بهینه فرآیند را، می توان مناسب برای کاربرد فرآیند به صورت کاربردی دانست. فرآیندهای فتوکاتالیستی از جمله فرآیندهای پاک و دوستدار محیط زیست هستند که امروزه می توان از آن ها در مقیاس وسیع استفاده کرد و با توجه به هزینه بالای فرآیندهای شیمیایی و احتمال تشکیل محصولات جانبی سمی در طی تصفیه استفاده از فرآیندهای فتوکاتالیستی در آینده می تواند این مشکلات را مرتفع نماید.

### سپاسگزاری

پژوهش اخیر با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان به انجام رسیده است که نویسندگان مقاله از همکاری آن معاونت کمال تشکر را دارند.

## References

1. Chiou CH, Wu CY, Juang RS. Photocatalytic degradation of phenol and m-nitrophenol using irradiated TiO<sub>2</sub> in aqueous solutions. *Sep Purif Tec* 2008;62:559-64.
2. Xie B, Zhang H, Cai P, Qiu R, Xiong Y. Simultaneous photocatalytic reduction of Cr (VI) and oxidation of phenol over monoclinic BiVO<sub>4</sub> under visible light irradiation. *Chemosphere* 2006;63:956-63.
3. Santos A, Yustos P, Gomis S, Ruiz G, Garcia-Ochoa F. Reaction network and kinetic modeling of wet oxidation of phenol catalyzed by activated carbon. *Chem Eng Sci* 2006;61:2457-67.
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;39:142-7.
5. Ahmad A, Rafatullah M, Sulaiman O, Ibrahim MH, Chii YY, Siddique BM. Removal of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions by adsorption on sawdust of Meranti wood. *Desali* 2009;247:636-46.
6. Giri R, Ozaki H, Ota S, Takunami R, Taniguchi S. Degradation of common pharmaceuticals and personal care products in mixed solutions by advanced oxidation techniques. *J Environ Sci Tec* 2010;7:251-60.
7. Zainudin NF, Abdullah AZ, Mohamed AR. Characteristics of supported nano-TiO<sub>2</sub>/ZSM-5/silica gel (SNTZS): photocatalytic degradation of phenol. *J Hazard Mater* 2010;174:299-306.
8. Nguyen VNH, Amal R, Beydoun D. Effect of formate and methanol on photoreduction/removal of toxic cadmium ions using TiO<sub>2</sub> semiconductor as photocatalyst. *Chem Eng Sci* 2003;58:4429-39.
9. Kashif N, Ouyang F. Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO<sub>2</sub>. *J Environ Sci* 2009;21:527-33.
10. Ksibi M, Zemzemi A, Boukchina R. Photocatalytic degradability of substituted phenols over UV irradiated TiO<sub>2</sub>. *Chemosphere* 2003;159:61-70.
11. Ali RF, Elanany AM. Recovery of used frying sunflower oil with sugar cane industry waste and hot water. *J Food Sci Technol* 2014;51:3002-13.
12. Yang J, Lee S, Farrokhi M, Gahi O, Shirzad Siboni M. Photocatalytic removal of Cr (VI) with illuminated TiO<sub>2</sub>. *Desali Water Treat* 2012;46:375-80.
13. Shao D, Wang X, Fan Q. Photocatalytic reduction of Cr (VI) to Cd (II) in solution containing ZnO or ZSM-5 zeolite using oxalate as model organic compound in environment. *Micro Mes Mater* 2009;117:243-8.
14. Shirzad Siboni M, Samadi MT, Yang JK, Lee SM. Photocatalytic removal of Cr (VI) and Ni (II) by UV/TiO<sub>2</sub>: kinetic study. *Desali Water Treat* 2012;40:77-83.
15. Mishra T, Hait J, Aman N, Jana R, Chakravarty S. Effect of UV and visible light on photocatalytic reduction of lead and cadmium over titania based binary oxide materials. *J Col Int Sci* 2007;316:80-4.
16. Suja P. D, Suguna Y. Photocatalytic degradation of phenol in water using TiO<sub>2</sub> and ZnO. *Environ Bio* 2010;31:247-249.
17. Ahmed S, Rasul M, Martens WN, Brown R, Hashib M. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: a review on current status and developments. *Desali* 2010;261:3-18.
18. Akyol A, Yatmaz H, Bayramoglu M. Photocatalytic decolorization of Remazol Red in aqueous ZnO suspensions. *Appl Catal B Environ* 2004;54:19-24.
19. Liu Z, Zhang X, Nishimoto S, Jin M, Tryk DA, Murakami T, et al. Highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with controllable length for photoelectrocatalytic degradation of phenol. *J Phys Chem* 2008;112:253-9.
20. Legrini O, Oliveros E, Braun A. Photochemical processes for water treatment. *Chem Rev* 1993;93:671-98.
21. Pardeshi S, Patil A. A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar energy. *Sol Energy* 2008;82:700-5.
22. Lee SM, Lee TW, Choi BJ, Yang JK. Treatment of Cr (VI) and phenol by illuminated TiO<sub>2</sub>. *J Environ Sci Health* 2003;38:2219-28.
23. Chen D, Ray AK. Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis. *Chem Eng Sci* 2001;56:1561-70.

- 24.Chen CC, Lu CS. Mechanistic studies of the photocatalytic degradation of methyl green: an investigation of products of the decomposition processes. *Environ Sci Tec*2007;41:4389-96.
- 25.Xu Y, Schoonen MA. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *Amer Mineral*2000;85:543-56.
- 26.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. *J Col Int Sci*2007;316:80-4.
- 27.Munagapati VS, Yarramuthi V, Nadavala SK, Alla SR, Abburi K. Biosorption of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) by *Acacia leucocephala* bark powder: kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chem Eng J*2010;157:357-65.
- 28.McKay G, Porter J, Prasad G. The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials. *Water Air Soil Pol*1999;114:423-38.
- 29.Awwad AM, Salem NM. Kinetics and thermodynamics of Cd biosorption onto loquat leaves. *J Saudi Chem*2011;8:41-6.



## Simultaneous Removal of Phenol and Cadmium by using Titanium Dioxide Nanoparticles in Nano-Photocatalytic Process UV/TiO<sub>2</sub> from Aqueous Solution: A kinetic Study

Samarghandi MR<sup>1</sup>, Samadi MT<sup>1</sup>, Mehralipour J<sup>2</sup>, Harati R<sup>\*2</sup>

(Received: May 19, 2015

Accepted: August 22, 2015)

### Abstract

**Introduction:** Phenol and Cadmium are of common components used in industries wastewater such as petroleum refining, petrochemicals, and pesticides. The aim of this study was simultaneous removal of Cadmium and Phenol from aqueous solution by using Titanium dioxide nanoparticles in nano-photocatalytic process UV/TiO<sub>2</sub>.

**Materials & methods:** This experimental study in lab-scale batch was accomplished by using photo-reactor equipped with a 125 W low-pressure mercury vapor lamp and with Wavelength 247.3 nm and intensity 1020 μW/cm<sup>2</sup> and emphasis on the effect of various parameters; such as pH (3-11), nano-particles doses (0.25-3 g/L) and Phenol, Cadmium at a concentration of (5-20 mg/L), presence of Format and removal rate of COD was investigated.

**Findings:** The obtained results showed that optimum pH in the removal of Cadmium and phenol is 7. The presence of each of

pollutants has positive role in increasing the removal of other contaminants. The presence of Phenol cause increase removal of Cadmium and presence of Cadmium cause increase removal of Phenol. Removal efficiency of COD by UV/TiO<sub>2</sub> process after 120 min was obtained %71.4. Obtained results of experimental kinetics showed that Phenol and Cadmium removal kinetics was followed (by both photocatalytic processes) of equations zero-order and pseudo-first order, respectively. By changing in conditions of experiment, the degradation efficiency decreases in this process.

**Discussion & Conclusions:** The result of this study showed that nano-photocatalytic process UV/TiO<sub>2</sub> in pilot scale has high efficiency as an effective method in simultaneous removal of phenol and Cadmium from aqueous solution.

**Keywords:** Cadmium, Phenol, Titanium Dioxide, Nano-photo catalysis

1. Dept of Environmental Health, Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

2. Dept of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

\* Corresponding author Email: ghaed\_mir@yahoo.com