

بررسی قابلیت حذف آلودگی کادمیوم از محلول‌های آبی با کاربرد ترکیبی نانوفتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم و سیلیکای شلتوک برنج

حمیدرضا ناصحی نیا^۱ (Ph.D)، عبدالرحمان محمودی^۲ (M.Sc Student)، سید محمود مهدی نیا^{۱*} (Ph.D)

۱- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سمنان، سمنان، ایران

۲- گروه بهداشت مهندسی محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سمنان، سمنان، ایران

چکیده

هدف: آلودگی ناشی از کادمیوم از طریق پساب صنایع مختلف وارد محیط زیست می‌شود. این مطالعه با هدف بررسی کارایی حذف کادمیوم توسط ترکیب نانوفتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) و سیلیکای شلتوک برنج از محلول‌های آبی انجام گرفت.

مواد و روش‌ها: حذف کادمیوم در این مطالعه تجربی در راکتورهای منقطع انجام شد. سیلیکای شلتوک برنج در کوره با حرارت 800°C به مدت ۴ ساعت پس از اسید شویی تهیه شد. سیلیکای لایه نشانی شده با TiO_2 ، در دمای 450°C به مدت ۱ ساعت در کوره، پس از لایه نشانی به روش Deep Coating تهیه شد. آزمایش SEM بر جاذب سلیکا و سیلیکای لایه نشانی شده جهت بررسی مرفولوژی سطحی قبل و بعد از تثبیت TiO_2 صورت گرفت. تاثیر غلظت کادمیوم، جرم جاذب لایه نشانی شده و زمان ماند بر کارایی حذف کادمیوم بررسی گردید.

یافته‌ها: بر اساس نتایج SEM تغییری در مرفولوژی سطحی جاذب سیلیکا بعد از تثبیت TiO_2 مشاهده نشد. نتایج نشان داد که راندمان حذف با افزایش غلظت اولیه کادمیوم کاهش و با افزایش زمان تماس و جرم جاذب لایه نشانی شده افزایش می‌یابد. حداکثر راندمان حذف به مقدار $89/65\%$ در غلظت 1 mg/l کادمیوم، جرم جاذب لایه نشانی شده $1/5\text{ g/l}$ و زمان ماند ۶۰ دقیقه به دست آمد.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد که ترکیب نانوفتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم و جاذب سیلیکای شلتوک می‌تواند به عنوان ترکیب موثر برای حذف کادمیوم از محیط‌های آبی استفاده مورد توجه قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: دی اکسید تیتانیوم، فلزات سنگین، فتوکاتالیست، سیلیکای شلتوک برنج، راندمان حذف

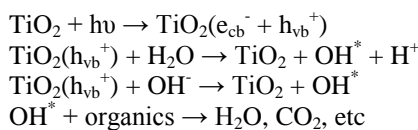
مقدمه

موجودات آبی، باعث نامطلوب شدن آب‌های پذیرنده جهت مصارف گوناگون از جمله آشامیدنی می‌شوند [۳]. از بین فلزات سنگین، کادمیوم جزء عناصری است که حتی در مقادیر بسیار جزئی سمی می‌باشد [۵،۴]. کادمیوم از جمله فلزات سنگینی است که از منابع مختلف به زیست بوم، پیکره گیاه و نهایتاً به زنجیره غذایی انسان‌ها و حیوانات راه یافته و خسارت‌های جدی به وجود می‌آورد [۷،۶]. باتری‌سازی، تولید

یکی از مهم‌ترین مسائل جهان امروز، آلودگی محیط زیست به فلزات سنگین می‌باشد. دلایل افزایش غلظت این فلزات در آب، فاضلاب، هوا و خاک، استخراج فلزات از معادن و کاربرد زیاد فلزات سنگین در صنایع مختلف می‌باشد [۲،۱]. فلزات سنگین به دلیل پایداری، سمیت زیاد، تجمع‌پذیری و سرطان‌زایی علاوه بر مخاطره انداختن حیات

مواد شیمیایی (شیشه، پلاستیک)، تولید رنگ، معدن و صنعت الکترونیک از جمله فعالیت‌هایی است که باعث ورود کادمیوم به محیط زیست می‌شوند [۸، ۹]. اسهال، شکم درد، شکستگی استخوان، آسیب سیستم عصبی مرکزی، عقیم شدن و نازایی از جمله عوارضی است که کادمیوم از طریق زنجیره غذایی برای انسان ایجاد می‌کند [۲] هم‌چنین بیماری ایتای- ایتای و تخریب کلیه از جمله آسیب‌های جدی این فلز برای انسان است [۱۰، ۱۱]. کادمیوم بر اساس آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا در گروه B1 از نظر سرطان‌زایی قرار دارد [۱۲]. حداکثر غلظت مجاز از نظر World Health Organization (WHO) برای این فلز ۰/۰۰۳ میلی‌گرم در لیتر آب شرب می‌باشد [۱۳، ۱۴]. بنابراین حذف فلزات سنگین مانند کادمیوم از محیط‌های آبی، موضوع مهمی در بهداشت عمومی به حساب می‌آید [۲]. در حال حاضر یکی از چالش‌های مهم زیست محیطی، چگونگی حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی می‌باشد [۱۵]. روش‌های متداول حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی مثل ترسیب شیمیایی، تعویض یونی، جذب سطحی و فرایندهای غشایی روش‌های گران‌قیمت می‌باشند [۴]. کاربرد جاذب‌های ارزان طبیعی مانند مواد کربنی، زایدات کشاورزی در مطالعات متعددی بررسی شده است و به عنوان گزینه‌های مناسب جایگزین روش‌های متداول مثل ته‌نشینی، تبادل یونی، فیلتراسیون غشایی برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی مطرح شده است [۳]. یکی از محصولات جانبی فرآیند تولید برنج که دارای مقدار بالایی سیلیس است شلتوک برنج می‌باشد [۱۰]. هم‌چنین سیلیکا از مهم‌ترین جاذب‌هایی است که قابلیت جذب آلاینده‌ها را بر اساس جذب سطحی دارد [۱۶]. هزینه تولید جاذب طبیعی از شلتوک برنج حدود یک در صد هزینه تولید کربن فعال تجاری است [۱۷، ۱۸]. یکی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته که امروزه برای حذف فلزات سنگین و دیگر آلاینده‌ها استفاده فراوان دارد نانوفتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم (UV/TiO₂) می‌باشد [۱۹، ۲۰]. TiO₂ به دلیل داشتن باند گپ مناسب، غیرسمی بودن و هزینه کم [۲۱]، جذب

فرابنفش و پایداری بالا در تجزیه فتوکاتالیستی ترکیبات شیمیایی در محلول‌های آبی به طور گسترده استفاده می‌شود [۱۹، ۲۲]. TiO₂ دارای سه ساختار بلوری آناتاز، روتیل و بروکیت بوده که آناتاز پایدارترین و بیش‌ترین سهم فعالیت فتوکاتالیستی را دارد [۱۹، ۲۳]. آناتاز با داشتن Eg باند گپ (۲/۳ eV) و پتانسیل احیای بالاتر برای تولید الکترون‌ها قابلیت بالاتری نسبت به روتیل (۳ eV) در حذف آلودگی‌ها دارد [۲۳]. دگوزا P-25 که به علت پایداری شیمیایی، قابلیت تحرک و فعال بودن، در بسیاری از مطالعات حذف فتوکاتالیستی مورد استفاده قرار می‌گیرد و عمده ساختار بلوری آن آناتاز بوده که حدود ۷۰٪ بوده و تقریباً ۲۵٪ ساختار آن را نیز روتیل تشکیل می‌دهد [۱۹]. نیمه هادی TiO₂ دارای یک باند ظرفیت (پر از الکترون) بوده و یک باند هدایت (خالی از الکترون) نیز دارند [۲۱، ۲۳]. TiO₂ فوتون‌ها (معمولاً پرتوهای فرابنفش) را جذب نموده و زمانی که انرژی فوتون برابر یا بیش‌تر از باند گپ TiO₂ بوده الکترون‌های آن از نوار ظرفیت به نوار هدایت جهت انتقال جفت الکترون برانگیخته می‌شوند [۲۱، ۲۳، ۲۴]. در اثر انجام این عمل باند ظرفیت، الکترون از دست داده و باند هدایت دارای الکترون می‌شود و سپس موجب تشکیل حفره hvb⁺ در باند ظرفیت می‌شود. به طور معمول، حفره H₂O و OH⁻ را اکسید نموده و آن را به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌کند [۲۱]. رادیکال‌های هیدروکسیل یک عامل اکسیدکننده قوی بوده و به آلاینده‌های آلی مجاور سطح دی‌اکسید تیتانیوم حمله کرده و موجب تخریب مولکول‌های ماده می‌شوند [۲۵]. بر این اساس واکنش‌های مربوط به سطح نانوذرات TiO₂ که سبب تجزیه آلاینده‌های آلی می‌شوند به صورت واکنش‌های ۱ تا ۵ بیان می‌شوند [۲۳، ۲۴].

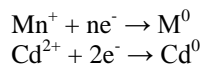


الکترون‌های تولید شده در باند هدایت قدرت احیاء خوبی داشته که علاوه بر اکسیژن، اگر ترکیبی در محیط (مثل یون‌های فلز) باشند به حالت پایین‌تر احیاء می‌نمایند [۲۱، ۲۶].

آماده سازی مواد جاذب. این مطالعه تجربی در مقیاس آزمایشگاهی و در آزمایشگاه شیمی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی سمنان در سال ۱۳۹۴ صورت پذیرفت. از روش Mantri & Jamwal جهت تهیه جاذب سیلیکای شلتوک برنج استفاده گردید بدین منظور ابتدا جهت تمیز شدن شلتوک خام با آب شیر شسته شد و به منظور خشک نمودن در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت در آن قرار داده شد. سپس به مدت زمان ۲ ساعت اسید شویی به نسبت ۵۰ گرم از شلتوک خام برنج با یک لیتر از مخلوط اسید کلریدریک ۳٪ و اسید سولفوریک ۱۰٪ انجام شد. سپس با آب مقطر شسته شده و جهت خشک شدن در آن در حرارت ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت قرار داده شد. در نهایت جاذب سیلیکای شلتوک برنج در کوره با حرارت ۸۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت آماده شد [۳۰،۱۷،۱۰].

لایه نشانی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم بر روی مواد جاذب. محلول دی اکسید تیتانیوم از طریق حل نمودن ۱/۵ گرم از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در ۱۸۰ میلی لیتر اتانول تهیه شد، سپس ۱/۵ میلی لیتر از اسید نیتریک رقیق با pH برابر ۳/۵ برای از بین بردن شکل ابری ایجاد شده و پخش نمودن دی اکسید تیتانیوم به محلول اضافه شد. در مرحله بعد در دستگاه حمام اولتراسونیک با فرکانس ۵۰ کیلو هرتز تحت امواج صوت برای جدا شدن کلوخه های نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و به دست آمدن محلول شفاف و یک نواخت دوغاب به مدت ۵ دقیقه قرار گرفت تا محلول مناسبی برای فرایند پوشش دهی و لایه نشانی باشد [۳۱،۲۷]. سپس به روش Deep Coating، لایه نشانی نانوذرات بعد از اضافه شدن محلول دی اکسید تیتانیوم به سیلیکای حاصل از شلتوک برنج صورت گرفت [۳۱]. سیلیکای لایه نشانی شده به مدت یک روز در دمای اتاق به منظور خشک شدن قرار گرفت [۲۷]. در نهایت در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد، به مدت ۱ ساعت نانوذرات کلسینه و جاذب سیلیکای لایه نشانی شده آماده گردید [۳۲،۳۱].

واکنش های ۶ و ۷ به ترتیب چگونگی احیاء یون فلزی و کادمیوم با استفاده از الکترون موجود در باند هدایت را نشان می دهد [۲۱،۱۹].



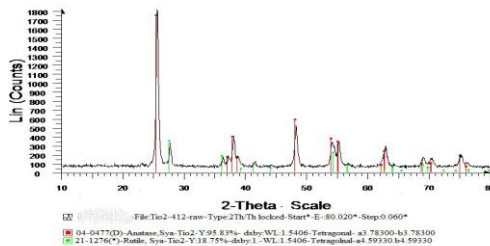
محققین در مطالعات خود گزارشی از افزایش راندمان حذف روش های فتوکاتالیستی مبنی بر ترکیب نمودن جاذب با فتوکاتالیست یا تثبیت نمودن نانوذرات بر روی جاذب به دلایلی نظیر افزایش سطح ویژه کاتالیست و تعداد مکان های فعال نوری و همچنین نزدیکی مکان های جذب با مکان های فعال نوری در این حالت دارند [۲۸،۲۷،۲۵]. به منظور افزایش فعالیت تجزیه فتوکاتالیستی کادمیوم، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بر روی جاذب سیلیکای شلتوک برنج به عنوان ماده جاذب و پشتیبان لایه نشانی و تثبیت شد. این مطالعه با هدف بررسی قابلیت حذف آلودگی کادمیوم از محلول های آبی با کاربرد ترکیبی نانوفتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم و سیلیکای شلتوک برنج با مطالعه اثر پارامترهایی هم چون غلظت اولیه کادمیوم، جرم مواد و زمان تماس انجام شد.

مواد و روش ها

مواد شیمیایی. کاتالیست TiO_2 (P-25) با متوسط اندازه ذرات حدود ۲۱ نانومتر و درجه خلوص ۹۹/۵٪ با سطح مخصوص $50 \pm 15 \text{ g/m}^2$ از شرکت دگوسا تهیه گردید [۲۹]. کلرید کادمیوم با مشخصات فیزیکی شیمیایی جدول ۱ و دیگر مواد شیمیایی مورد استفاده همچون اسید نیتریک (HNO_3)، اسید سولفوریک (H_2SO_4)، سدیم هیدروکسید (NaOH) و اتانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_{16}$) از شرکت مرک تهیه شد.

جدول ۱. مشخصات فیزیکی شیمیایی کلرید کادمیوم

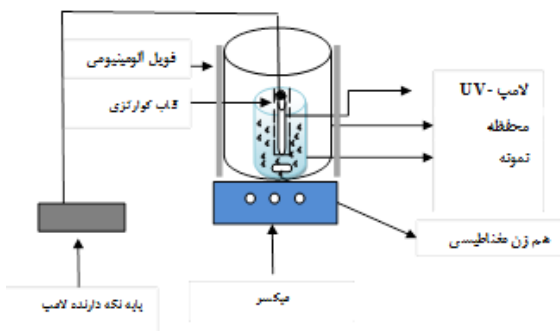
نام شیمیایی	کلرید کادمیوم
نام اختصاری	$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
نام تجاری	Cadmium Chloride
نقطه ذوب	564°C
نقطه جوش	960°C
چگالی	۴/۰۵ گرم بر سانتی متر مکعب
جرم مولی	۲۰۱/۳۲ گرم بر مول



شکل ۲. الگوی XRD نانو ذرات TiO_2

طراحی راکتور

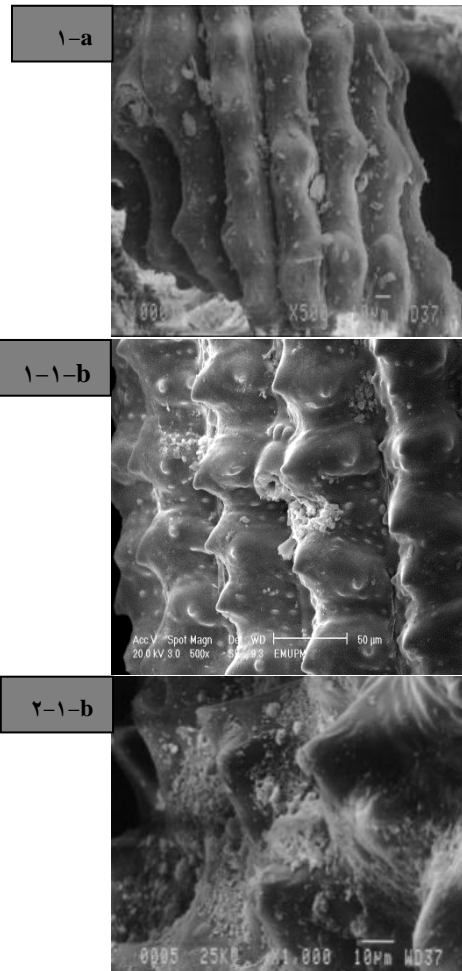
شکل شماره ۳ شماتیک کلی ساخت پایلوت راکتور را نشان می‌دهد. طراحی راکتور با پیش‌بینی دو محفظه بیرونی و داخلی صورت گرفت. از محفظه بیرونی با حجم ۱ لیتر با محتوی آب جهت کنترل اثر حرارتی ناشی از لامپ‌ها و محفظه داخلی با حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر استفاده شد. از یک پایه نگه‌دارنده برای نگه‌داری لامپ در محل مورد نظر داخل راکتور مورد استفاده قرار گرفت و کل دور راکتور با فویل آلومینیومی جهت ایجاد تابش موثر پوشیده شد.



شکل ۳. طرح ساده از راکتور مورد استفاده

روش آزمایش. کلیه آزمایشات حذف کادمیوم در راکتور ناپیوسته به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر و با استفاده از ترکیب نانوفتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم و سیلیکای شلتوک برنج انجام شد. از لامپ ۹ وات نوع UV-C ساخت شرکت فیلیپس به عنوان منبع نوری مورد استفاده قرار گرفت. از طریق حل کردن ۰/۱۹۷۱ گرم از نمک فلز سنگین مورد مطالعه (کلرید کادمیوم) در آب دی‌یونیزه محلول استوک کادمیوم با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شد. کارایی سیلیکای لایه نشانی شده در سه حالت مختلف غلظت‌های مختلف فلز سنگین مورد

تعیین مشخصات سطحی جاذب سیلیکا و سیلیکای لایه نشانی‌شده. آزمایش Scanning Electron Microscope (SEM)، در دانشگاه صنعتی شریف تهران بر جاذب سیلیکا و سیلیکای لایه نشانی شده، جهت مقایسه مورفولوژی سطحی قبل و بعد از تثبیت TiO_2 صورت گرفت (شکل ۱). تثبیت نانوذرات شکل (b-1-2) و عدم تغییر در مورفولوژی سطحی سیلیکای شلتوک شکل (b-1-1) در نتیجه لایه نشانی TiO_2 را نشان می‌دهد. با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس (X-ray diffraction) در دانشگاه دامغان ساختار بلوری نانوذرات تعیین گردید که دو فاز آناتاز و روتایل در ساختار کریستالی نانوذرات را نشان داد (شکل ۲).

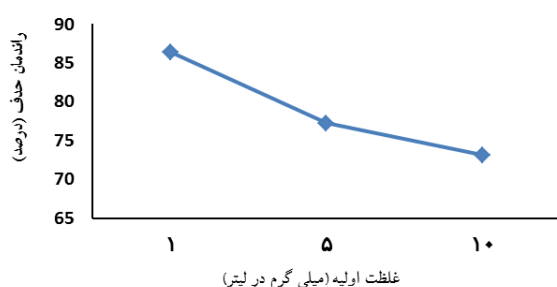


شکل ۱. (a) الگوی SEM جاذب سیلیکای شلتوک برنج (b) الگوی

SEM سیلیکای شلتوک برنج بعد از لایه نشانی TiO_2

نتایج

اثر غلظت اولیه بر کارایی حذف کادمیوم. غلظت اولیه جزء پارامترهایی است که بر کارایی حذف فرایندهای جذب و فتوکاتالیست تاثیرگذار می‌باشد. آزمایشات این مرحله در غلظت‌های ۱، ۵ و ۱۰ میلی‌گرم در لیتر کادمیوم با ثابت نگه داشتن دیگر پارامترها انجام شد و تاثیر غلظت اولیه کادمیوم بر راندمان حذف با استفاده از ترکیب نانوفتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم و سیلیکای شلتوک برنج بررسی شد. شکل ۴ نتایج تاثیر غلظت را نشان می‌دهد.



شکل ۴. اثر غلظت کادمیوم بر میزان حذف (جرم مواد ۱ گرم در لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه و pH برابر ۶)

بر اساس نتایج به دست آمده در این مرحله میزان حذف با افزایش غلظت اولیه کاهش می‌یابد. مطابق شکل ۴ بیش‌ترین راندمان حذف برابر ۸۶/۴٪ در غلظت اولیه ۱ میلی‌گرم در لیتر بوده و در غلظت اولیه ۵ و ۱۰ میلی‌گرم در لیتر به ترتیب برابر ۷۷/۲٪ و ۷۳/۱٪ می‌باشد.

اثر جرم مواد جاذب لایه نشانی شده بر کارایی حذف کادمیوم. تاثیر جرم مواد بر کارایی حذف کادمیوم توسط ترکیب نانوفتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم و سیلیکای شلتوک برنج در جرم‌های مواد ۱/۵، ۱ و ۰/۵ در غلظت ۱ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه و در pH برابر ۶ بررسی شد. شکل ۵ نتایج به دست آمده از اثر جرم مواد جاذب بر روی کارایی حذف کادمیوم را نشان می‌دهد.

بر اساس داده‌های به دست آمده از بررسی تاثیر جرم مواد با افزایش مقدار جرم مواد از ۰/۵ به ۱/۵ گرم در لیتر راندمان حذف نیز افزایش می‌یابد. به طوری که راندمان حذف

مطالعه (۱-۵-۱۰ میلی‌گرم در لیتر)، جرم‌های مختلف مواد جاذب (۰/۵-۱-۱/۵ گرم) و زمان مانددهای مختلف (۳۰-۶۰-۹۰ دقیقه) در pH ثابت مساوی با ۶ [۱۰]، در حضور UV-C مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله اول به منظور بررسی اثر غلظت محلول‌هایی با غلظت‌های ۱، ۵ و ۱۰ از محلول استوک تهیه و با استفاده از اسید سولفوریک و سود ۱ نرمال pH محلول تنظیم شد. سپس با در نظر گرفتن زمان ماند ۶۰ دقیقه، جرم مواد جاذب ۱ گرم در لیتر و pH برابر ۶ تاثیر غلظت بر راندمان حذف بررسی گردید. جهت تعیین جرم بهینه محلول‌هایی با غلظت ۱ میلی‌گرم در لیتر با pH برابر ۶ و زمان ماند ۶۰ دقیقه استفاده شد، در نهایت به منظور تعیین زمان تماس بهینه محلول‌هایی با غلظت ۱ میلی‌گرم در لیتر با pH برابر ۶ و جرم مواد ۱ گرم در لیتر استفاده شد. برای شروع آزمایشات حذف جاذب سیلیکای شلتوک لایه نشانی شده با TiO_2 و نمونه‌ها قبل از روشن نمودن لامپ UV-C جذب در تاریکی [۲۷، ۳۳]، به مدت ۱۵ دقیقه صورت گرفت [۶، ۷، ۱۱]. سپس بعد از تاباندن اشعه UV-C در زمان‌های مذکور نیست به نمونه برداری اقدام گردید. در طول آزمایش محلول به طور مداوم توسط شیکر با دور ۱۵۰ RPM هم‌زده شد. آزمایشات به منظور اطمینان از نتایج ۳ بار تکرار شد. آزمایشات در شرایط آزمایشگاهی و در دمای 25 ± 2 درجه سانتی‌گراد صورت گرفت [۱۰]. جهت حذف کدورت ناشی از سیلیکای شلتوک لایه نشانی نمونه‌ها از کاغذ صافی عبور داده شد و نمونه‌ها تا زمان اندازه‌گیری در دمای یخچال نگهداری شد. برای اندازه‌گیری غلظت کادمیوم طبق روش استاندارد متد توسط دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی اندازه‌گیری شد [۳۴]. با استفاده از معادله (۱) درصد حذف کادمیوم محاسبه [۱۷]، و مقدار گزارش شده میانگین تکرار نمونه‌ها است.

$$RE = \frac{C_{Gi} - C_{Go}}{C_{Gi}} \times 100 \quad (۱) \text{ معادله}$$

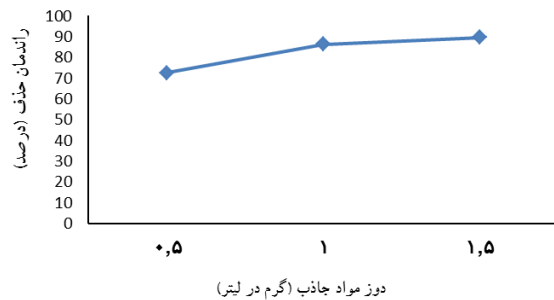
در این رابطه (RE) راندمان حذف، (C_{Gi}) غلظت اولیه و

(C_{Go}) غلظت ثانویه (غلظت پس از حذف) می‌باشد.

بحث و نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان داد بیش‌ترین راندمان حذف کادمیوم با استفاده از سیلیکای حاصل از شلتوک برنج لایه نشانی شده با دی‌اکسید تیتانیوم به مقدار ۸۹/۶۵٪ در غلظت ۱ میلی‌گرم در لیتر کادمیوم، جرم مواد ۱/۵ گرم در لیتر و زمان ماند ۶۰ دقیقه می‌باشد. کارایی حذف در شرایط مختلف در pH ثابت برابر ۶ بررسی شد. در $\text{pH} < 6$ یون کادمیوم به صورت Cd^{2+} در $\text{pH} > 8$ گونه $\text{Cd}(\text{OH})_2$ غالب بوده و در $\text{pH} < 8$ کادمیوم به صورت Cd^{2+} ، $\text{Cd}(\text{OH})^+$ هستند [۷،۶]. نقطه بار صفر (pzc) دی‌اکسید تیتانیوم در $\text{pH} = 6/25$ است [۲۷]. بنابراین سطح دی‌اکسید تیتانیوم در محیط اسیدی (pH کم‌تر از ۶/۲۵) دارای بار مثبت می‌باشد و در محیط قلیایی (pH بیش‌تر از ۶/۲۵) دارای بار منفی می‌باشد. در pH اسیدی بار سطح نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و جاذب مثبت بوده و موجب دفع یون‌های Cd^{2+} می‌شوند [۷،۶]. هم‌چنین در محیط اسیدی به دلیل آزاد شدن یون هیدروژن در محلول و به‌دلیل کوچک‌تر بودن اندازه آن از یون کادمیوم در رقابت با یون‌های Cd^{2+} سریع‌تر جذب شده و لذا در pH اسیدی ظرفیت جذب کاهش می‌یابد [۳۵]. با افزایش pH به دلیل آزاد شدن یون هیدروکسید و جهت واکنش با یون‌های Cd^{2+} با نانوذرات و جاذب در رقابت بوده و به صورت $\text{Cd}(\text{OH})^+$ در محیط رسوب می‌کنند. لذا قابلیت جذب کادمیوم کاهش می‌یابد [۷،۶]. در pH نزدیک به نقطه بار صفر بار مثبت سطح نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم و جاذب کاهش و به علت تولید بار منفی باعث جذب بیش‌تر یون Cd^{2+} می‌شود [۸-۶]. در نتیجه با جذب بیش‌تر یون فلز متعاقباً حذف فتوکاتالیستی بیش‌تر می‌شود، به طور کلی کارایی حذف فتوکاتالیستی با افزایش pH به دلیل منفی‌تر شدن پتانسیل احیاء باند هدایت افزایش می‌یابد، برای احیاء فلزات در حذف فتوکاتالیستی، پتانسیل باند هدایت بایستی منفی‌تر از پتانسیل احیاء فلز باشد [۲۲]. با افزایش pH و رسوب به صورت $\text{Cd}(\text{OH})^+$ در محیط، به علت این‌که رسوبات را نمی‌توان با عمل فیلتراسیون به صورت کامل از محیط خارج نمود [۸]، به منظور تامین شرایط

۷۲/۶۵٪ در مقدار ۰/۵ گرم در لیتر، ۸۶/۴٪ در مقدار ۱ گرم در لیتر و ۸۹/۶۵٪ در مقدار ۱/۵ گرم در لیتر جرم مواد می‌باشد.



شکل ۵. اثر مقدار جرم مواد جاذب بر میزان حذف (با غلظت اولیه ۱ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه و pH برابر ۶)

اثر زمان تماس بر کارایی حذف کادمیوم، در مرحله سوم با ثابت نگه داشتن دیگر پارامترهای موثر بر راندمان حذف تاثیر زمان تماس بررسی شد که از جمله عوامل تاثیرگذار بر راندمان حذف می‌باشد. نتایج تاثیر زمان تماس بر راندمان حذف کادمیوم در شکل ۶ ارایه شده است.



شکل ۶. اثر زمان تماس بر میزان حذف (با غلظت اولیه ۱ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جرم مواد ۱ گرم در لیتر و pH برابر ۶)

این نتایج نشان می‌دهد که بیش‌ترین میزان حذف در دقایق اولیه بوده و سپس با افزایش زمان تماس هر چند راندمان حذف افزایش می‌یابد اما با سرعت کم‌تری انجام می‌شود. به طوری که راندمان حذف از ۸۳/۶٪ به ۸۷/۵٪ در مدت زمان تماس ۹۰ دقیقه نسبت به مدت تماس ۳۰ دقیقه افزایش می‌یابد.

حفره می‌شود. بنابراین هر چه مدت زمان تابش بیش‌تر شود میزان الکترون‌های بیش‌تر تولید شده و در نتیجه میزان حذف به مراتب بیش‌تر می‌شود [۴۱]. بر اساس نتایج بررسی تاثیر زمان تماس میزان حذف کادمیوم با افزایش زمان نسبت به دقایق اولیه با سرعت پائین‌تری صورت می‌گیرد که علت این امر احتمالاً کاهش غلظت کادمیوم با افزایش زمان می‌باشد. در مطالعه‌ای که توسط اسدی و همکاران بر روی حذف کروم (VI) از محلول‌های آبی با استفاده از UV/ZnO, UV/TiO₂ و UV/H₂O₂ انجام گرفته، بیش‌ترین میزان حذف کروم در دقایق اولیه بوده و با افزایش زمان تماس با نسبت کم‌تری نسبت به دقایق اولیه حذف صورت گرفته است [۴۱]. در این راستا با مطالعه رستگاری فر و همکاران نیز همخوانی دارد [۱۱]. به طور کلی نتایج نشان داد با افزایش غلظت اولیه کادمیوم راندمان حذف کاهش و با افزایش زمان تماس و جرم مواد راندمان حذف بیش‌تر می‌یابد، و در شرایط غلظت کادمیوم ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، جرم مواد ۱ گرم در لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه و با pH برابر ۶ راندمان حذف ۷۳/۱٪ نشان داد. اما در مطالعه‌ای که توسط سمرقندی و همکاران در خصوص کارایی فرایندهای UV-C/TiO₂/H₂O₂ در حذف فنول، سرب و کادمیوم انجام گرفته، راندمان حذف کادمیوم در pH برابر ۷ و مقدار دی‌اکسید تیتانیوم ۰/۸ گرم در لیتر، زمان تماس ۱۸۰ دقیقه و با غلظت کادمیوم ۱۰ میلی‌گرم در لیتر ۳۷/۱٪ بوده است [۴۰]. بیش‌ترین راندمان حذف در این مطالعه ۸۹/۶۵٪ بود، لذا می‌توان نتیجه گرفت ترکیب نانوفتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم و جاذب سیلیکای شلتوک به عنوان گزینه مناسبی برای حذف کادمیوم از محیط‌های آبی است. البته باید عنوان کرد در صورت کاربرد ترکیب نانوفتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم و سیلیکای شلتوک برای حذف آلاینده‌های فلزی از جمله کادمیوم در فاضلاب‌های صنعتی با غلظت‌های بالاتر قبل از روش مذکور نیاز به پیش‌تصفیه می‌باشد تا غلظت‌های کادمیوم را کاهش داده تا تاثیر فرایندهای مذکور در حذف کادمیوم افزایش یابد.

اقتصادی در کاربرد فرآیند مورد استفاده در این مطالعه و بررسی هر چه بهتر نقش ترکیب نانوفتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم و سیلیکای شلتوک برنج برای حذف کادمیوم، pH‌های نزدیک به نقطه بار صفر مد نظر قرار گرفته و با توجه به نوع مطالعه که جاذب در راندمان کلی حذف تاثیر دارد، در این مطالعه pH بهینه به دست آمده از نتایج بررسی تاثیر pH در مطالعه مهدی‌نیا و همکاران به دلیل وجه مشترک جاذب پشتیبان نانو ذرات با جاذب استفاده شده در آن مطالعه در نظر گرفته شد [۱۰]. همچنین در مطالعات بعدی نتایج به دست آمده از بررسی تاثیر pH در حذف فتوکاتالیستی کادمیوم نیز بایستی مد نظر قرار بگیرد. در بررسی اثر غلظت نشان داد که با افزایش غلظت اولیه کادمیوم راندمان حذف کاهش می‌یابد. علت را می‌توان چنین بیان نمود که در غلظت‌های بالاتر فلز سنگین کادمیوم به دلیل اشباع شدن محل‌های فعال [۳۶]، کم‌تر بودن باندهای تبادل یونی [۳۷،۳]، احیای بیش‌تر فلز روی سطح نانو ذرات [۱۹]، و کم‌تر شدن تعداد مولکول‌های کادمیومی تحت تاثیر الکترون‌های باند هدایت راندمان حذف کم‌تر می‌شود [۲۲]. در این راستا با تحقیقات مهدی‌نیا و همکاران [۱۰]، با مطالعه سمرقندی و همکاران همخوانی دارد [۳۸]. جرم مواد یکی دیگر از عواملی است که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مطالعه نشان داد که در جرم ۱/۵ گرم در لیتر بیش‌ترین راندمان حذف دارد. افزایش سطح تماس بین جاذب لایه نشانی شده و آلاینده، افزایش سایت فعال و تولید بیش‌تر الکترون‌های آزاد در باند هدایت از دلایل افزایش راندمان حذف با افزایش جرم مواد می‌توان نسبت داد [۳۸]. در این راستا رحیمی و همکاران [۳۹]، سمرقندی و همکاران در مطالعات خود گزارشی از افزایش راندمان با افزایش جرم مواد داشته‌اند [۴۰]. داده‌های به دست آمده در این مطالعه نشان داد با افزایش مدت زمان تماس، میزان حذف کادمیوم نیز افزایش می‌یابد که علت آن افزایش سطح نانوذره به علت ایجاد حفره (h⁺) با گذشت زمان [۲۲]، افزایش برخورد با سطح مواد جاذب لایه نشانی و همچنین در برخورد پرتو UV با سطح TiO₂ باعث آزاد شدن جفت الکترون-

[14] Ghaffari Z, Davoodi MH, Shahbazi K. Removal of cadmium from Aqueous Solutions by using Nano Zero Valent Iron (nZVI). 1st Nano technology and its application in agriculture and natural resources conference 2012. (Persian).

[15] Farajlou J, Shahbazi A, Niknam S. Comparison of metal oxides nanoparticles for the removal of heavy metals from water and wastewater in terms of optimal absorption. Sci Technol Seminar Cycle 2013. (Persian).

[16] Papirer E. Adsorption on silica surfaces. New York: CRC Press; 2000.

[17] Mehdinia SM, Abdul Latif P, Abdullah AM, Taghipour H. Synthesize and characterization of rice husk silica to remove the Hydrogen Sulfide through physical filtration system. Asian J Sci Res 2012; 4: 246-254.

[18] Balalai F, Jafarian M, Soloki M. Using rice husk as a cheap solution for wastewater treatment. J Water Environ 2000; 41: 441-453.

[19] ShirzadSiboni M, Kate AR, Rahmani AR, Bordbar M, Samadi MT, Samarghandi MR. Photocatalytic removal of hexavalent chromium and divalent nickel from aqueous solution by UV Irradiation in the presence of titanium dioxide nanoparticles. J Health Environ 2010; 3: 261-270. (Persian).

[20] Mahvi AH, Ghanbariyan M, Zadeh RN, Nasser S, Naddafi K. Photo catalytic degradation of Alkyl Benzene Sulfonate (LAS) from aqueous solution using TiO₂ nanoparticles. Water Waste J 2012; 1: 2-9. (Persian).

[21] Qraylu D (Translator). Advanced nano catalysts. J Nano Tech 2014; 13: 31-42.

[22] Samarghandi MR, Samadi MT, Mehralipour J, Harati R. Simultaneous removal of phenol and cadmium by using titanium dioxide nanoparticles in nano-photo catalytic process UV/TiO₂ from aqueous solution: A kinetic study scientific. SJIMU 2016; 24: 76-88. (Persian).

[23] Behpour M, Khalilian H. A review of the specific applications of Nano titanium dioxide. J Nano tech 2014; 12: 19-23. (Persian).

[24] Guetta N, Amar HA. Photo catalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part II: kinetics study. Desalination 2005; 185:439-448.

[25] Demetrios E Kritikos, Nikolaos P. Xekoukoulotakis EP, Dionissios M. Photo catalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: Effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation. Water Res 2007; 41: 2236-2246.

[26] Rezaee A, Khavanin A, Saraf Mamoori R, Hajizadeh E. Elimination of Toluene by application of ultraviolet irradiation on TiO₂ nanoparticles photo catalyst. J Mil Med 2007; 9: 217-222.

[27] Alijani S, Vaez M, Zaringhalam Moghadam A. Comparative study on the photo degradation of acid black 26 from synthetic wastewater using slurry and immobilized TiO₂ on the sackcloth fiber. Iran J Health Environ 2013; 6: 243-256. (Persian).

[28] Rismanchian M, Barakat S, Khoshzat N, Keshavarzi R, Shakerian M. Investigation of TiO₂/zeolite photo catalytic activity for Safranin dye removal of aqueous solution. Int J Env Health Eng 2015; 11: 659-670.

[29] Gholami M, Nassehinia HR, Jonidi-Jafari A, Nasser S, Esrafil A. Comparison of benzene & Toluene removal from synthetic polluted air with use of Nano photo catalytic TiO₂/ZnO process. J Environ Health Sci Eng 2014; 12: 45- 52.

[30] Mehdinia SM, Moeinian K, Rastgoo T. Rice husk silica adsorbent for removal of Hexavalent Chromium pollution from aquatic solutions. IJEE 2014; 5: 218-223.

[31] Hosseini SN, Borghei SM, Vossoughi M, Taghavinia N. Immobilization of TiO₂ on perlite granules

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی مصوب به شماره ۸۴۷

دانشگاه علوم پزشکی سمنان و با حمایت مالی معاونت

تحقیقات و فن‌آوری دانشگاه انجام یافته، بدین‌وسیله از

مساعدت‌های آنان جهت انجام این تحقیق تقدیر و تشکر

می‌گردد.

منابع

[1] Fouladi Fard R, Azimi AA. Comparison the bio-sorption affinity of Ni and Cd by bio-sorption with other bio-sorbent. J Environ Sci Technol 2014; 16: 35-49. (Persian).

[2] Akhondi A, Khodadadi A, Ganjidoust H. The effectiveness of electro coagulation process for the removal of cadmium from water. Water Waste J 2012; 2: 85-92. (Persian).

[3] Malakootian M, Harati Nezhad Torbati A. Survey Efficiency of heavy metals adsorption (Cu, Cd and Pb) in aqueous solution on the saffron leaves and determines the adsorption isotherms. J Torbat Heydariyeh Univ Med Sci 2013; 1: 15-23. (Persian).

[4] Nameni M, Moghadam MA, Arami M. Adsorption of hexavalent Chromium from aqueous solutions by wheat bran. Int J Environ Sci Technol 2008; 5: 161-168.

[5] Mirbagheri SA, Shams A, Hashemi SH, Shams H. Removal of nickel (II) plating industry wastewater to reverse osmosis. J Environ Sci Technol 2010; 12: 1-12. (Persian).

[6] Bahrami M, Brumand-Nasab S, Kashkooli HA, Farrokhan Firouzi A, Babaei AA. Cadmium removal from aqueous solutions using modified magnetite nanoparticles. Iran J Health Environ 2013; 6: 221-232. (Persian).

[7] Bahrami M, Brumand-Nasab S, Kashkooli HA, Farrokhan Firouzi A, Babaei AA. Synthesis of magnetite nanoparticles (Fe₃O₄) and its efficiency in cadmium removal from aqueous solutions. Water Waste J 2013; 1: 15-22. (Persian).

[8] Karimi Takanlu L, Farzadkia M, Mahvi AH, Esrafil A, Golshan M. Optimization of adsorption process of Cadmium ions from synthetic wastewater using synthesized iron magnetic nanoparticles (Fe₃O₄). Iran J Health Environ 2014; 7: 171-184. (Persian).

[9] Abedini S, Alipour V. Cadmium removal from synthetic wastewater by using Moringa oleifera seed powder. Environ Health Engin Manage J 2015; 2: 157-163.

[10] Mehdinia SM, Moeinian K, Rastgoo T. Studying the Cadmium removability solutions using raw husk silica. J Babol Univ Med Sci 2014; 16: 52-58. (Persian).

[11] Sen Gupta S, Bhattacharyya KG. Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. J Environ Manage 2008; 87: 46-58.

[12] Zazouli MA, Yousefi Z, Taghavi M, Akbari-adergani B, Cherati JY, Sari I. Cadmium removal from aqueous solutions using L-cysteine functionalized single-walled carbon nanotubes. J Mazandaran Univ Med Sci 2013; 23: 37-47. (Persian).

[13] Zazouli M A, Bazrafshan E. Water and wastewater technology. Tehran: samat; 2010.

chromium from aqueous environment. *Koomesh* 2014; 15: 205-111. (Persian).

[37] Malakootian M, Moussavi GH, Toolabi A. A Study of kinetics and bio sorption isotherms of scientific. *SJIMU* 2012; 19: 26-37. (Persian).

[38] Samarghandi MR, Azizi S. Cadmium adsorption by activated carbon granules coated with iron nanoparticles from aqueous solution: kinetics, isotherms and adsorption mechanism studies. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 24: 109-121. (Persian).

[39] Rahimi S, Ahmadian M, Barati R, Yousefi N, Moussavi SP, Rahimi K, et al. Photocatalytic removal of cadmium (II) and lead (II) from simulated wastewater at continuous and batch system. *Int J Environ Health Eng* 2014; 3: 90-94. (Persian).

[40] Samarghandi MR, Nouri J, Mesdaghinia AR, Mahvi AH, Nasser S, Vaezi F. Efficiency removal of phenol, lead and cadmium by means of UV/TiO₂/H₂O₂ processes. *Int J Environ Sci Technol* 2007; 4: 19-25.

[41] Assadi A, Dehghani MH, zare R, Rahmani A, Gollestanifar H. Removal Cr (VI) from aqueous solutions with using process UV/ZnO, UV/H₂O₂, UV/TiO₂. *J North Khorasan Univ Med Sci* 2011; 3: 7-13. (Persian).

for photocatalytic degradation of phenol applied catalysis B. *Environ* 2007; 74: 53-62.

[32] Noorimotlagh Z, Shams G, Godini H, Darvishi R. Study of ZnO Nano particles photo catalytic process efficiency in de colorization of methylene blue and COD removal from synthetic wastewater. *Yafte* 2013; 14: 51-61. (Persian).

[33] Rangkooy HA, Rezaee A, Khavani A, Jonidi Jafari A, Khoopaie AR. Study on photocatalytic removal of formaldehyde from the air using zinc oxide nanoparticles immobilized on bone ash. *J Qom Univ Med Sci* 2013; 7: 17-26. (Persian).

[34] Lenore S, Arnold E, Andrew D. Standard methods for the examination of water and wastewater 20th ed. American Public Health Association. 2007; 3-63.

[35] Gholami F, Nejatzadeh F. The efficiency of urban green space waste to removal of from aqueous environment. 5th National Conference on Waste Management, Mashhad, Municipalities and RMs Country of Organizations 2011. (Persian).

[36] Ghaneian M T, Jamshidi B, Amrollahi M, Dehviri M, Taghavi M. Application of bio sorption process by pomegranate seed powder in the removal of hexavalent

Cadmium removability from aqueous solutions using TiO₂ nano photocatalytic compound and rice husk silica

Hamidreza Nassehinia (Ph.D)¹, Abdollahman Mahmoodi (M.Sc Student)², Seyed Mahmoud Mehdinia (Ph.D)*¹

1 - Dept. of Environmental Health Engineering, School of Health, Semnan University of Medical Sciences, Semnan, Iran

2 - School of Health, Student Research Committee, Semnan University of Medical Sciences, Semnan, Iran

(Received: 14 Sep 2016; Accepted: 15 Nov 2016)

Introduction: Pollution from cadmium is enters the environment through different industrial wastewater. The main goal of this study was to investigate the removal efficiency of cadmium by compound of titanium dioxide and rice husk silica from aqueous solutions.

Materials and Methods: The removal of Cadmium experiments in this experimental study carried out in batch reactors. Rice silica was prepared in a furnace heated to 800 °C for 4 hours after acid leaching. Deposited silica with TiO₂ was prepared in a furnace heated 450 °C for 1 h, after the deposition by Deep Coating method. Scanning Electron Microscope (SEM) was applied the adsorbent silica and deposited silica to compare of surface morphology before and after stabilizing the TiO₂. The effects of initial concentrations of cadmium, dosage of adsorbent and retention time on the removal of cadmium were studie.

Results: Based on the results of SEM the morphology of rice husk silica has been not changed after stabilization of TiO₂. The results showed that removal efficiency decreased with increasing the concentration of cadmium and increased with increasing contact time and the dosage of deposition adsorbent. The maximum removal efficiency was obtained up to 89.65% at initial concentration of 1 mg/l of cadmium, 1.5 g/l dosage of deposited adsorbent and retention time of 60 min

Conclusion: The results of this study showed that nanophotocatalytic titanium dioxide and rice husk silica could be considered as an effective compound for the removal of cadmium from aqueous solutions.

Keywords: Heavy metals, Photocatalyst, Removal efficiency, Rice husk silica, Titanium dioxide

* Corresponding author. Tel: +98 9123325372

smmehdinia@yahoo.ca