

Photocatalytic Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution Using Zinc Oxide Nanoparticle Stabilized On Zeolite

Hasanzadeh D¹, Ashrafi S D^{1,2}, Taghavi K¹, Naghipor D*¹

1. Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran

2. Research Center of Health and Environment, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran

* **Corresponding author.** Tel: +981333849420, Fax: +981333849413, E-mail: dr.naghipor@gmail.com

Received: Jan 20, 2019 Accepted: Aug 5, 2019

ABSTRACT

Backgrounds & objectives: Heavy metals, such as chromium, are the most common pollutants usually found in high concentrations in industrial wastewater and cause damages to aquatic environments and endanger the health of living organisms, especially human. Therefore, the purpose of this research was to investigate the photocatalytic removal of hexavalent chromium from aqueous solution using UV/ZnO-Zeo process in a batch system.

Methods: This research was an experimental and applied study conducted in a laboratory scale. At first, the design and construction of the reactor were carried out and then the zinc oxide nanoparticles were synthesized by hydrothermal method and stabilized on zeolite. Then, by changing the content of ZnO-Zeolite nanoparticles and keeping the other effective factors constant, the optimum amount of ZnO-Zeo was obtained in 1.5 g/l. Subsequently, the effect of pH, contact time and initial concentration of hexavalent chromium were studied at the constant amount of ZnO-Zeo (1.5g/L).

Results: The result showed that photocatalytic removal efficiency increased with elevation in reaction time and ZnO-Zeo dosage. In addition, it was found that with decreasing the pH from 11 to 3, the efficiency of hexavalent chromium removal increased from 36% to 88 %.

Conclusion: The results showed that UV/ZnO-Zeo can be used as an effective and efficient method for removal of hexavalent chromium from aqueous solutions.

Keywords: ZnO Nanoparticles; Zeolite; Hexavalent Chromium; Photocatalytic Removal; Aqueous Solution

حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی از محلول آبی با استفاده از نانوذرات اکسید روی تثبیت شده بر روی زئولیت

داور حسن زاده^۱، سید داود اشرفی^۲، کامران تقوی^۱، داریوش نقی پور^{۱*}

۱. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران

۲. مرکز تحقیقات بهداشت و محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران

* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۱۳۳۳۸۴۹۴۲۰ فکس: ۰۱۳۳۳۸۴۹۴۱۳ ایمیل: dr.naghipour@gmail.com

چکیده

زمینه و هدف: فلزات سنگین از جمله کروم از رایج‌ترین آلاینده‌هایی هستند که معمولاً در غلظت‌های بالا در فاضلاب صنایع یافت می‌شوند و موجب آسیب به محیط‌های آبی و به مخاطره افتادن سلامت موجودات زنده به خصوص انسان می‌شوند. لذا هدف از این تحقیق بررسی کارایی حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی با استفاده از فرایند UV/ZnO-Zeolite در سیستم ناپیوسته بود.

روش کار: این تحقیق مطالعه‌ای تجربی و کاربردی بود که در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. ابتدا طراحی و ساخت راکتور صورت گرفت و سپس نانوذره اکسید روی به روش هیدروترمال سنتز و با زئولیت ترکیب شد. بعد از آن با تغییر دادن مقدار نانوذرات ZnO-Zeolite و ثابت نگه داشتن بقیه عوامل موثر، مقدار بهینه ZnO-Zeo که برابر ۱/۵ g/l بود به دست آمد. سپس با ثابت نگه داشتن مقدار نانوذرات ZnO-Zeo، تاثیر pH، غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی و زمان واکنش بررسی گردید.

یافته‌ها: نتایج مشخص ساخت که با افزایش زمان واکنش و مقدار ZnO-Zeo کارایی حذف کروم شش ظرفیتی افزایش می‌یابد. همچنین مشخص گردید که کارایی حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی با کاهش pH باعث افزایش راندمان حذف کروم از ۳۶ درصد در pH=۱۱ تا ۸۸ درصد در pH=۳ می‌شود.

نتیجه گیری: نتایج نشان داد که می‌توان از فرایند UV/ZnO-Zeo به عنوان یک روش موثر و کارآمد در حذف فلز کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات اکسید روی، زئولیت، کروم شش ظرفیتی، حذف فتوکاتالیستی، محلول‌های آبی

پذیرش: ۹۸/۵/۱۴

دریافت: ۹۷/۱۰/۳۰

مقدمه

یکی از مهمترین آلاینده‌های محیط زیست وجود فلزات سنگین در پساب‌های صنعتی است که از نظر شدت آلاینده‌گی در گروه آلاینده‌های درجه اول سمی قرار دارند. ترکیبات سمی درجه اول، موادی هستند که دارای خطرات زیست محیطی بوده و برای سلامت انسان زیان‌آور می‌باشند (۱). از جمله روش‌های ورود

فلزات سنگین به آب‌های طبیعی انحلال سنگ‌ها، مواد معدنی و تخلیه فاضلاب‌های شهری، کشاورزی و صنعتی می‌باشد. از جمله این ترکیبات سمی و خطرناک می‌توان کروم شش ظرفیتی را نام برد (۲). کروم از جمله فلزات سنگین است که در پساب‌های صنعتی از قبیل صنایع آبکاری، نساجی، آبکاری، دباغی، پردازش فلزات یافت می‌شود (۳). کروم در دو حالت معمول

اکسیداسیون، Cr(IV) و Cr(III) در طبیعت وجود دارد. کروم Cr(VI) برای بیشتر میکروارگانیسم‌ها سمی است. از طرفی می‌تواند خاصیت سرطانزایی برای موجودات زنده داشته باشد. این ترکیب باعث تحریک و خوردگی پوست در انسان نیز می‌گردد. کروم (VI) در آب خیلی محلول بوده و می‌تواند در pH مختلف، آنیون‌های دو ظرفیتی مثل کرومات، دی کرومات و هیدروژن کرومات را تشکیل دهد (۴). سازمان بهداشت جهانی (WHO) سرطان‌زا بودن کروم شش ظرفیتی در انسان را تایید کرده است. حداکثر مجاز کروم در آب آشامیدنی 0.1 میلی گرم در لیتر می‌باشد (۵). به علت نگرانی‌های محیطی و تقاضا برای تهیه آب با کیفیت بالا، کنترل منظمی در تخلیه پساب‌ها و ترکیبات سمی به درون آب صورت گرفته است. شناسایی و پاکسازی مواد شیمیایی سمی، امری ضروری در حفاظت محیط زیست است. در این راستا تصفیه پساب به طور کامل کافی نبوده و نیاز به روش‌های پیشرفته تصفیه پساب می‌باشد، بنابراین امروزه فرایندهای اکسایش پیشرفته به دلیل کارایی بسیار بالا مورد توجه قرار گرفته و برای حذف انواع مختلفی از آلاینده‌ها از قبیل مواد آلی و فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفته اند (۶).

در فرایند فتوکاتالیست یون‌های فلزی و مواد آلی طی واکنش با جفت‌های الکترون-حفره به ترتیب احیا و اکسید می‌شوند (۷). مکانیزم اکسیداسیون پیشرفته با فناوری فتوکاتالیتیکی، تابش اشعه فرابنفش به ماده نیمه‌هادی و متعاقب آن برانگیختگی الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانایی است. برانگیختگی الکترون باعث تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در محلول‌های آبی می‌شود (۸،۹). مکانیسم فتوکاتالیستی نیمه رسانا را می‌توان به پنج مرحله اصلی تقسیم کرد: ۱) انتقال واکنش‌دهنده‌ها در فاز مایع تا سطح، ۲) جذب واکنش‌دهنده‌ها، ۳) واکنش در فاز جذب شده، ۴) واجذب محصولات و ۵) حذف محصولات از ناحیه اینترفاز (۱۰). تکنیک فتوکاتالیست نیمه‌هادی یک

روش مؤثر، ارزان و سازگار با محیط زیست جهت تخریب آلاینده‌ها است (۱۱). در طی فرآیند فتوکاتالیستی، رادیکال هیدروکسیل (OH) در محیط آبی با استفاده از پرتو فرابنفش، UV/TiO_2 ، $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ ، H_2O_2 ، UV/ZnO و سایر روش‌ها تولید می‌شوند که باعث اکسیداسیون ماده آلی می‌شوند (۱۲). تعدادی از کاتالیست‌های نیمه‌هادی مثل TiO_2 ، Fe_2O_3 ، SnO_2 ، ZrO_2 ، WO_3 ، CdS ، ZnO ، ZnS به صورت گسترده برای احیای فتوکاتالیستی مورد استفاده قرار گرفته اند. هزینه کاتالیست و سمیت، از جمله محدودیت‌های استفاده از برخی مواد در تصفیه آب است. در میان این کاتالیست‌ها WO_3 کمتر در دسترس می‌باشد و CdS خود تولید فلز سمی کادمیوم می‌کند (۱۳،۱۴). از میان کاتالیست‌های مختلف، ZnO از مهمترین کاتالیست‌ها می‌باشد که می‌تواند در درجه حرارت اتاق تحت انرژی کم برانگیخته شود و از مهمترین ویژگی‌های آن غیرسمی بودن و همچنین توانایی جذب بخش بزرگتری از طیف UV تا حد 415nm می‌باشد (۱۵). با وجود کارایی خوب فتوکاتالیستی، جذب سطحی کم، محدودیت استفاده از این نیمه رساناها می‌باشد. برای حل این محدودیت، تلاش‌های زیادی برای بهبود کارایی فتوکاتالیستی به وسیله استفاده از بسترهای مناسب انجام شده است (۱۶). با وجود کارایی خوب فتوکاتالیستی، جذب سطحی کم، محدودیت استفاده از این نیمه‌رساناها می‌باشد. برای حل این محدودیت، تلاش‌های زیادی برای بهبود کارایی فتوکاتالیستی به وسیله استفاده از بسترهای مناسب انجام شده است (۱۶). لی^۱ و همکاران حذف فتوکاتالیستی رنگ متیلن اورنج را با اکسید تیتانیوم تثبیت شده بر روی کربن فعال مطالعه کردند (۱۷). همچنین در مطالعه ای مشابه حذف فتوکاتالیستی فنول بررسی شده است (۱۸). علاوه بر این سوبانا^۲ و همکاران حذف

^۱ Li^۲ Sobana

اشعه UV، راکتور به طور کامل با فویل آلومینیومی پوشیده شد. در طول آزمایش، محتویات داخل راکتور توسط مگنت به هم زده می‌شد. برای تنظیم pH از اسید کلریدریک و سدیم هیدروکسید استفاده گردید.



شکل ۱. پایلوت UV/Zelite-ZnO

آماده سازی ژئولیت

ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت پس از تهیه در آزمایشگاه توسط هاون خرد شد و با الک شماره ۳۰ مش بندی گردید. برای حذف ذرات ریز و نمک‌ها، نمونه‌های ژئولیت سه مرتبه با آب مقطر شسته شده، سپس درون آون با دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد تا رطوبت از بین حفرات درونی آن خارج شود (۲۲)

سنتز نانوذره اکسید روی

برای سنتز نانوذره اکسید روی از روش هیدروترمال استفاده شد. برای این منظور ۶ گرم روی کلرید داخل ۱۰۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر ریخته و ۲ ساعت به وسیله مگنت همزده شد. سپس محلول سدیم هیدروکسید به صورت قطره قطره به آن اضافه شد. همزمان pH محلول کنترل می‌شد، محلول سدیم هیدروکسید تا رسیدن pH به ۱۱ ادامه یافت. سپس به مدت ۷ ساعت توسط شیکر به هم زده شد. در نهایت رسوب سفید رنگ تشکیل شده چند بار با آب مقطر شستشو شده و در دمای محیط خشک گردید. سپس در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد در کوره کلسینه گردید (۲۳).

فتوکاتالیستی رنگ دایرکت بلو ۵۳ را با استفاده از کاتالیست ZnO تثبیت شده بر کربن فعال را مطالعه کرده‌اند (۱۹). اگرچه کربن فعال به صورت گسترده به عنوان جاذب به کار می‌رود ولی دارای معایبی از قبیل هزینه زیاد تولید، بازیافت و احیا می‌باشد (۲۰). ژئولیت‌ها به دلیل ساختار و ویژگی‌های منحصر به فرد از قبیل قدرت جذب بالا، سطح ویژه بالا، پایداری حرارتی، ویژگی آب دوستی، فراوانی و ارزان بودن برتری بیشتری نسبت به سایر جاذب به عنوان بستر داشته و عملکرد بهتری دارند (۲۱).

در این مطالعه کارایی حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از اشعه UV و سنتز نانوذرات اکسید روی و تثبیت آن بر روی ژئولیت کلینوپتیلولیت مورد بررسی قرار گرفته است. عوامل موثر مورد بررسی شامل مقدار اولیه نانوذرات اکسید روی- ژئولیت، زمان واکنش، pH، غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی و اثر جاذب بازیافتی می‌باشد.

روش کار

این تحقیق در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفت. در این مطالعه سدیم هیدروکسید، اسید نیتریک، دی کرومات پتاسیم، اتانول محصول شرکت مرک آلمان تهیه شد. ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت (معادن استان سمنان) از شرکت تجارت نوین تهیه گردید. همچنین از یک لامپ UV ۱۲ وات محصول شرکت فیلیپس ژاپن به عنوان منبع فرابنفش استفاده شد. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌گردد از یک راکتور از جنس شیشه به ابعاد ۹×۱۲×۳۰ سانتی متر که در هر مرحله از آزمایش با ۱ لیتر نمونه پر شده و متغیرهای موردنظر، مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین یک روزنه در بالای راکتور جهت برداشت نمونه ایجاد شد. برای اینکه نمونه بهتر مورد تابش قرار گیرد و نور تابیده شده تلف نشود، لامپ در مرکز ظرف در محلول قرار داده شد. همچنین جهت تابش بهتر نمونه و حفاظت در برابر اثرات سرطانزایی

آماده سازی کامپوزیت اکسیدروی- زئولیت

تهیه کامپوزیت مطابق روش فوق ادامه یافت. روی کلرید به آب دو بار تقطیر اضافه گردید سپس ۱۰ گرم زئولیت به محلول فوق اضافه شد و تا رسیدن pH به ۱۲، سدیم هیدروکسید قطره قطره اضافه گردید. سپس رسوب حاصله مثل روش اشاره شده در بالا استخراج و کلسینه گردید (۲۴،۲۳).

روش اجرای پژوهش

برای انجام آزمایش‌ها ابتدا محلول استوک کروم شش ظرفیتی با حل کردن ۲/۸۲۸ گرم دی کرومات پتاسیم در یک لیتر آب دوبار تقطیر به دست آمد. عوامل مورد بررسی در این پژوهش شامل غلظت اولیه کروم (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی گرم در لیتر، مقدار کاتالیست (۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۱/۵ و ۲ گرم در لیتر)، pH نمونه (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱) و اثر جاذب بازیافتی بود. با توجه به اینکه دو فرآیند مهم برای حذف فتوکاتالیستی احیا و جذب است لذا برای آغاز آزمایش‌های فتوکاتالیستی، نانوکامپوزیت و کروم شش ظرفیتی به مدت ۱۵ دقیقه در شرایط تاریکی قرار داده شد تا به تعادل برسد، سپس لامپ UV روشن و همزمان محتویات داخل راکتور توسط همزن مغناطیسی به هم زده شد. آزمایش‌ها به ثابت نگه داشتن سه متغیر و تغییر دادن یک متغیر انجام شد. برای مثال در pH=۵ و مقدار کامپوزیت ۱g/l، غلظت‌های مختلف کروم شش ظرفیتی به راکتور اضافه گردید و در زمان‌های مختلف، نمونه برداری گردید. آنالیز داده‌ها با استفاده از نرم افزار Excel-2016 صورت گرفت. جهت تعیین غلظت باقیمانده کروم شش ظرفیتی پس از سانتریفیوژ به روش ۵،۱ دی فیل کاربازاید توسط دستگاه

اسپکتروفتومتر (DR5000) در طول موج ۵۴۰ نانومتر اندازه گیری گردد (۲۵).

روش‌های تعیین ویژگی‌های جاذب

برای بررسی خواص ساختاری و شناسایی فازهای تشکیل شده از آنالیز XRD استفاده شد. برای این آنالیز از دستگاه Inel Diffractometer EQuniox 3000 ساخت کشور آمریکا در محدوده 2θ بین ۱۰ تا ۸۰ درجه استفاده گردید. مورفولوژی سطح نمونه‌های سنتزی توسط آنالیز FESEM و به کمک دستگاه HITACHI S-4160 ساخت کشور ژاپن مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، به منظور تجزیه شیمیایی و آنالیز عنصری از طیف نگاری فلئوئورسانس اشعه ایکس (XRF) با استفاده از دستگاه Shimadzu XRF1800 ساخت کشور ژاپن استفاده گردید.

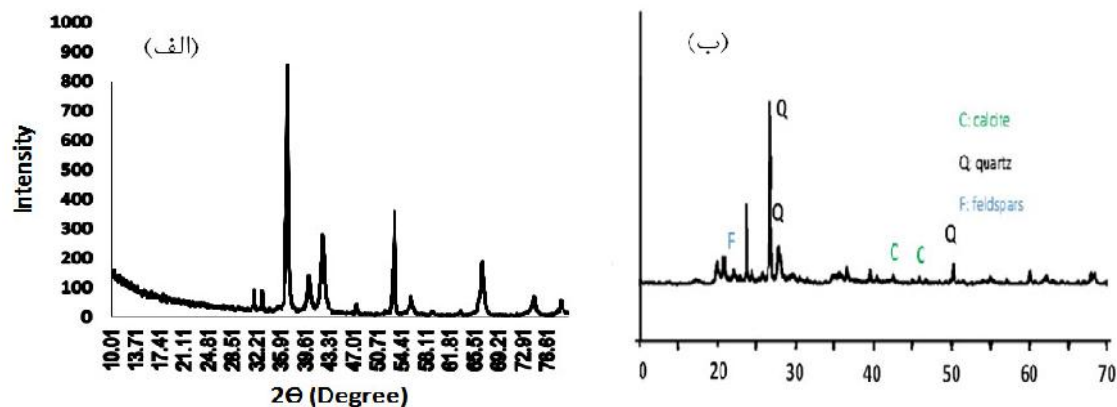
بررسی تجزیه عنصری جاذب زئولیت با استفاده از

آنالیز XRF

نتایج حاصل از آنالیز XRF (جدول ۱) حضور سیلیکا و آلومینا به عنوان اجزای اصلی همراه با مقدار جزئی سدیم، منیزیم، پتاسیم، آهن و تیتانیوم دی‌اکسید به عنوان ناخالصی در ترکیب زئولیت طبیعی را تأیید می‌کند. نسبت مولی عنصر سیلیسیم به آلومینیم ۲ است ولی بیشتر به واسطه جانشینی انجام شده عنصرهایی مانند منیزیم و آهن در ساختار زئولیت به جای آلومینیم و یا به علت حضور کوارتز این نسبت بیشتر از ۲ می‌باشد که نتایج حاصل از XRD نیز حضور کوارتز را تأیید می‌کند. میزان CaO و نیز Na_2O نشان‌دهنده حضور کلسیت و سدیم در بین لایه‌های زئولیت است. از طرفی، نتایج نشان می‌دهد که اکثر آلومینیم در قالب بنتونیت است، بنابراین انتظار می‌رود که گونه‌های جذب شده آلایند به‌طور عمده توسط SiO_2 و یا Al_2O_3 حذف می‌شوند (۲۶).

جدول ۱. آنالیز عنصری جاذب طبیعی بنتونیت

Sample	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	Na_2O %	MgO %	K_2O %	TiO_2 %	MnO %	P_2O_5 %	LOI %
Zeolite	42.081	10.247	6.119	12.351	0.381	5.182	2.661	0.557	0.138	0.128	20.1



شکل ۲. الگوی XRD مربوط به نانوذرات اکسید روی سنتز شده (الف)، زئولیت (ب)

ساختار جاذب بنتونیت مقداری ناخالصی‌های غیر رسی اعم از: کوارتز (Q)، کلسیت (C) و فلدسپار (F) نیز وجود دارند. از طرفی، تشکیل پیک‌های تیز و کشیده بخصوص در ناحیه 2θ برابر با 24° و 27° که مربوط به کوارتز می‌باشند، اثباتی بر بلورینگی بالای جاذب می‌باشد.

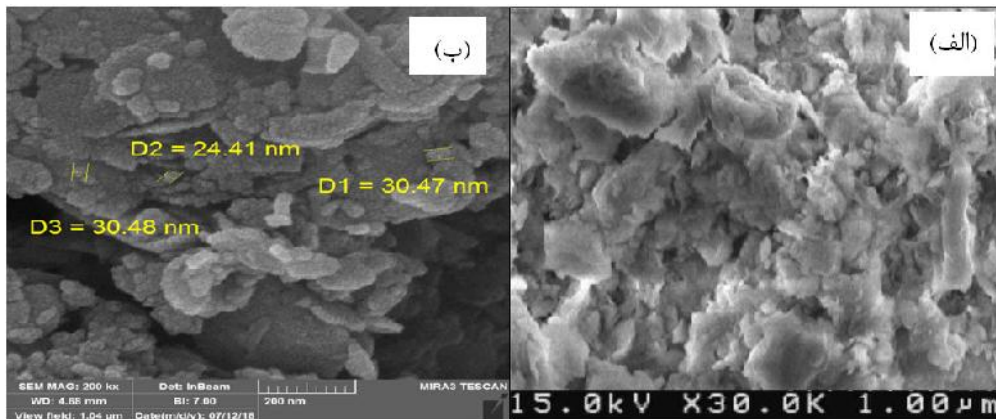
تصویر آنالیز FESEM مربوط به زئولیت در شکل ۳ (الف) ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود زئولیت دارای ساختاری لایه‌ای و بهم فشرده می‌باشد. همچنین، در بعضی قسمت‌ها تغییرات غیریکنواختی دیده می‌شود که می‌توان آنرا به تقلیل احتمالی حوزه‌های بعضی ذرات رسی نسبت داد (۳۴،۳۳). طبق تصویر آنالیز FESEM، ظاهری یکنواخت با برجستگی‌ها و تورم‌های کوچک را می‌توان از نظر مرفولوژی به بنتونیت طبیعی نسبت داد. در شکل ۳ (ب) نیز تصویر FESEM برای Zeolite-ZnO نشان داده شده است. در اثر نشان دادن اکسیدروی بر روی زئولیت همان طور که در تصویر مربوط نیز قابل رویت است، سطح زئولیت به طور قابل توجهی با نانوذرات ZnO پوشیده شده است. نانوذرات ZnO به نظر می‌رسد شکل‌های غیریکنواخت با دانه‌های بزرگ (۲۰-۳۰ نانومتر) داشته باشند و این ذرات به طور همگن و یکسان بر روی سطح زئولیت قرار گرفته اند. رازا^۲ و همکاران در مطالعه خود نانوذرات ZnO

ساختار کریستالی نانوذرات ZnO سنتز شده توسط دستگاه XRD در شکل ۲ (الف) نشان داده شده است. طبق استاندارد شماره JCPDS=۳۶-۱۴۵۱ پیک‌های کریستالی کاملاً مشخصی از نانوذرات ZnO در زوایای $2\theta = 37^\circ - 40^\circ - 42^\circ - 55^\circ - 66^\circ - 74^\circ - 78^\circ$ قابل مشاهده می‌باشد که بیانگر ساختار شش وجهی نانوذرات است (۲۸،۲۷). بر اساس مطالعه بنهبال و همکاران، پیک‌های تیز روی نمودار نشان‌دهنده تبلور خوب نانوذرات ZnO می‌باشد (۲۹). چند پیک ضعیف دیگر با شدت کمتر در زوایای $2\theta = 32^\circ - 47^\circ - 59^\circ$ وجود دارد که طبق استاندارد JCPDS=۰۴-۰۵۸۷ نشان‌دهنده حضور KCl می‌باشد. همچنین پیک در نقاط $2\theta = 31^\circ - 36^\circ - 53^\circ - 63^\circ$ نشان‌دهنده حضور NaCl می‌باشد. یاماموتو^۱ و همکاران در مطالعه خود مقادیر اندکی ناخالصی گوگرد در بلورهای نانو ذرات ZnO تهیه شده با روش شیمیایی گزارش کردند (۳۰). در مطالعه دیگری حسین زاده و همکاران در ترکیب نانوذرات مورد استفاده در مطالعه خود، ناخالصی‌هایی چون مس، کادمیوم، سرب و منیزیم در مقادیر بسیار اندک تشخیص دادند (۳۱). همچنین لیلی و همکاران در نانوذرات آهن سنتز شده از عصاره گیاهی، پیک‌های NaCl را در آزمون XRD گزارش نمودند (۳۲). همچنین الگوی XRD ثبت شده برای جاذب طبیعی زئولیت شکل ۲ (ب) نشان می‌دهد که در

² Raizada

¹ Yamamoto

سنتز شده را به صورت متخلخل و غیریکنواخت توصیف نمودند (۳۵).



شکل ۳. تصویر FESEM مربوط به جاذب طبیعی کلینوپتلولایت (الف)، Zeolite-ZnO (ب)

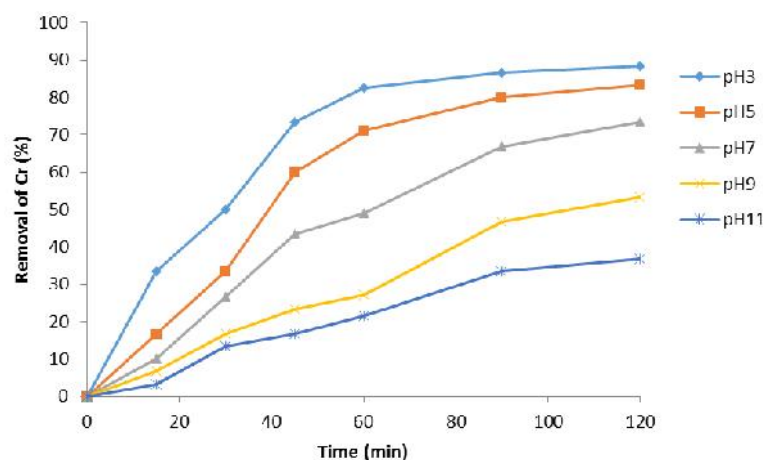
یافته‌ها

تأثیر pH بر روی کارایی فرایند حذف فتوکاتالیستی

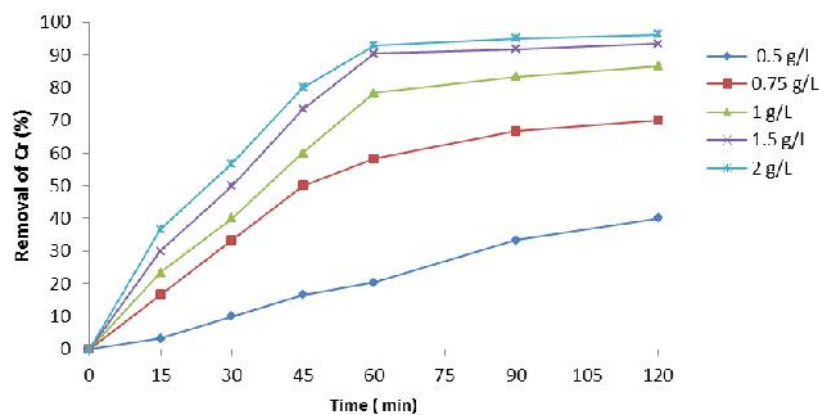
تأثیر pH اولیه محلول بر کارایی فرایند با تغییر pH اولیه محلول (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱) تحت شرایط ثابت غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ۳۰ mg/l و مقدار ثابت کامپوزیت ۱ g/l در زمان‌های مختلف بررسی شد. در نمودار ۱ نتایج حاصل از تأثیر pH بر روی کارایی فرایند نشان داده شده است. همان طوری که مشاهده می‌شود با افزایش pH کارایی فرایند کاهش می‌یابد. به طوری که با افزایش pH از ۳ به ۱۱ کارایی حذف به ترتیب از ۸۸/۳۳ به ۳۶/۶۷ درصد کاهش یافت.

حذف فتوکاتالیستی

برای مشاهده تأثیر مقدار اولیه کامپوزیت مقادیر (۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۱/۵ و ۲ گرم در لیتر) در شرایط ثابت pH=۳ و غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی (۳۰ mg/l) بررسی شد. در نمودار ۲ نتایج حاصل از تأثیر مقدار اولیه کامپوزیت بر فرایند حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی نشان داده شده است. همان طوری که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار کامپوزیت از ۰/۵ به ۲ g/l، درصد حذف فتوکاتالیستی از ۴۰ به ۹۶/۲۷ درصد افزایش می‌یابد.



نمودار ۱. تأثیر pH بر روی فرایند حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی (غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ۳۰ mg/l و مقدار اولیه نانوکامپوزیت ۱ g/l)



نمودار ۲. تاثیر مقدار نانوذره اولیه بر روی فرایند حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی (غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی: ۳۰ mg/l و pH=۳)

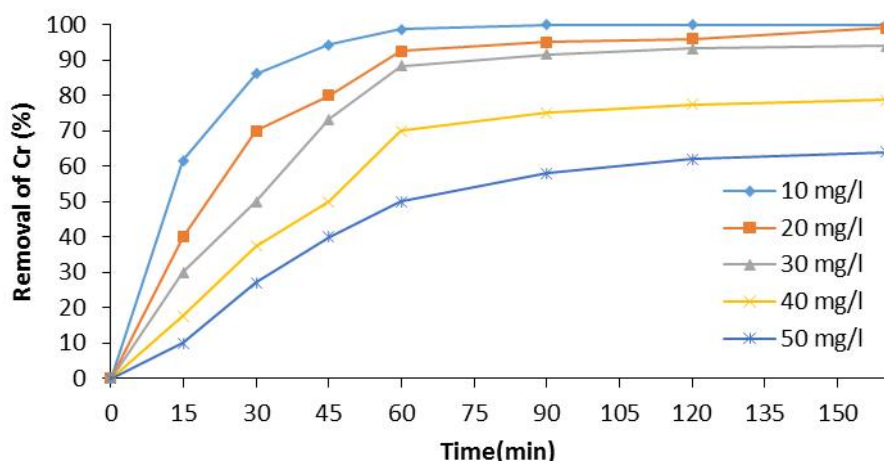
تاثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی بر روی حذف فتوکاتالیستی

برای مشاهده تاثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی مقادیر (۱۰-۲۰-۳۰-۴۰-۵۰ mg/l) از محلول استوک تهیه گردید و در شرایط ثابت (pH=۳ و مقدار کامپوزیت ۱/۵ g/l) در زمانهای مختلف بررسی شد. نمودار ۳ نتایج حاصل از تاثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی بر روی کارایی فرایند حذف فتوکاتالیستی را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود کارایی حذف، با افزایش غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی کاهش می‌یابد به طوری که وقتی غلظت اولیه کروم

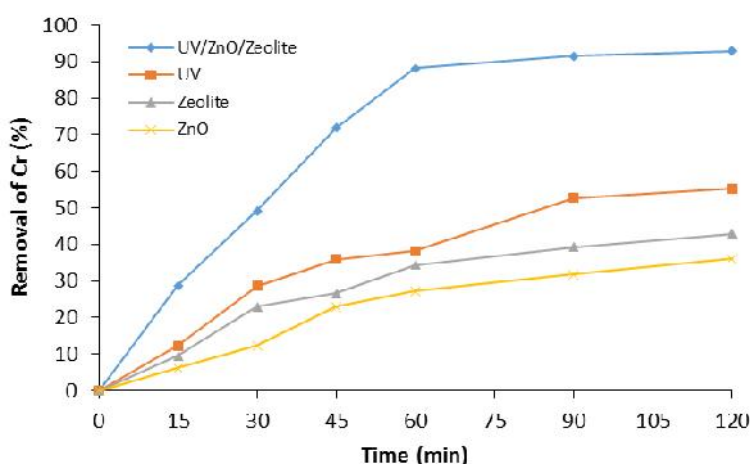
شش ظرفیتی از ۱۰ به ۵۰ افزایش می‌یابد راندمان حذف از ۱۰۰ به ۶۴ درصد کاهش می‌یابد.

تاثیر لامپ UV، ژئولیت، اکسید روی به تنهایی در حذف فتوکاتالیستی

تاثیر هر یک از موارد به تنهایی در حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی در شرایط ثابت (pH=۵ و مقدار کامپوزیت ۱/۵ g/l) در نمودار ۴ مشاهده می‌شود. همانطور که مشخص است درصد حذف کروم شش ظرفیتی با کامپوزیت اکسید روی- ژئولیت همراه با لامپ UV در مقایسه با لامپ UV، اکسید روی و ژئولیت به تنهایی کارایی بیشتری دارد.



نمودار ۳. تاثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی بر روی کارایی فرایند حذف فتوکاتالیستی

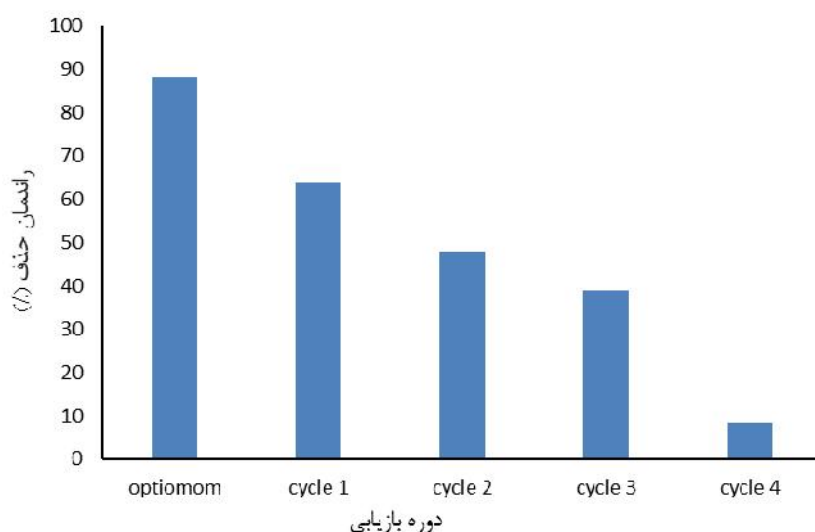


نمودار ۴. تاثیر ZnO، زئولیت، UV و UV/ZnO-Zeolite به تنهایی در حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی: (۳۰mg/l) (pH=۵، مقدار کامپوزیت ۱/۵g/L، غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی: ۳۰mg/l)

تاثیر جاذب بازیافتی در حذف فتوکاتالیستی

برای مشاهده کارایی جاذب بازیافتی در حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی ابتدا جاذب با HNO_3 شستشو و احیا گردید سپس در شرایط ثابت (pH=۳ و مقدار کامپوزیت ۱/۵ g/l، غلظت اولیه

کروم شش ظرفیتی: ۳۰mg/l) درصد حذف کروم شش ظرفیتی آزمایش گردید. در نمودار ۵ کارایی حذف کروم شش ظرفیتی با جاذب بازیافتی مشاهده می‌شود.



نمودار ۵. نتایج بازیابی جاذب در کارایی فرایند حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی

بحث

تاثیر pH بر روی کارایی فرایند فتوکاتالیستی

در pH اسیدی بیشترین راندمان حذف کروم شش ظرفیتی مشاهده شد. نانوذره ZnO در pH برابر ۸/۳ حالت بی بار داشته و این pH برای ZnO به عنوان PZC شناخته می‌شود. در این pH سطح کاتالیست

به وسیله بارهای مثبت و منفی بطور یکسان تحت تاثیر قرار می‌گیرد. زمانی که pH کاهش می‌یابد سطح کاتالیست به دلیل جذب یونهای H^+ به طور مثبت باردار می‌شود و کارایی آن افزایش می‌یابد، اما در شرایطی که $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ باشد عکس فرایند اتفاق می‌افتد و کارایی فرایند کاهش می‌یابد. دلیل افزایش

کارایی حذف در pH های از حد متوسط به پایین آن است که در این pH ها گونه غالب، یون Cr_2O_7 می باشد که با تشکیل این یون از غلظت اولیه کروم کاسته شده و بنابراین کارایی حذف افزایش می یابد (۳۸-۳۶). کاهش کارایی در pH های بالا به علت تشکیل و رسوب هیدرواکسید سه ظرفیتی کروم $\text{Cr}(\text{OH})_3$ حین فرایند احیای کروم در سطح نانوذره نسبت داد. این نتایج با یافته های پژوهشی که توسط داس^۱ و همکاران انجام شد همخوانی دارد (۳۹،۳۶). این یافته ها با نتایج شیا و همکاران در مطالعه ای روی حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از نانو کامپوزیت ژئولیت همخوانی داشت. در این مطالعه آنها نیز بهترین نتایج را در pH معادل ۲ به دست آوردند و طی مطالعه ای که لیو^۲ و همکاران بر روی حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی انجام دادند به این نتیجه رسیدند که بیشترین حذف کروم شش ظرفیتی در pH های کمتر از ۵ اتفاق می افتد (۴۰،۴۱).

تأثیر دوز جاذب بر روی کارایی فرایند فتوکاتالیستی

با بررسی منحنی اثر جاذب (نمودار ۲) در محدوده ۰/۵ تا ۱/۵ گرم بر لیتر افزایش سریعی در راندمان فتوکاتالیستی مشاهده شد. پس از آن تا میزان ۲ گرم بر لیتر راندمان رشد کندی دارد به علت این که کارایی حذف در مقدار جاذب بالای ۱/۵ گرم جزئی بود، مقدار جاذب ۱/۵ گرم تعیین گردید. افزایش کارایی حذف با افزایش مقدار جاذب به عنوان اثر مثبت تلقی شده، اما جزئی بودن کارایی حذف در مقدار بالای ۱/۵ گرم در لیتر که به عنوان اثر منفی تلقی شده، به علت کاهش شدت لامپ UV در اثر بلوکه شدن با افزایش مقدار جاذب است. با افزایش مقدار جاذب، حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی افزایش می یابد، به علت این که محل های جاذب و همچنین تولید الکترون های آزاد در باند رسانا با افزایش مقدار جاذب افزایش می یابد (۴۰،۴۳،۴۴).

مطالعه ای که موهاپاترا^۳ و همکاران در حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی با استفاده از TiO_2 انجام دادند به این نتیجه رسیدند که با افزایش دوز جاذب کارایی حذف افزایش می یابد (۴۴).

تأثیر غلظت اولیه بر روی کارایی فرایند فتوکاتالیستی

تأثیر غلظت اولیه کروم بر روی بازده حذف کروم در غلظت های ۰،۴۰،۳۰،۲۰ و ۵۰ میلی گرم در لیتر بررسی شد (نمودار ۳). نتیجه های بدست آمده نشان می دهد که درصد حذف کروم شش ظرفیتی بطور چشمگیری با افزایش غلظت اولیه کاهش می یابد. به نحوی که ماکزیمم حذف در غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم در لیتر به دست آمد. دلیل این امر، آن است که در غلظت های پایین کروم شش ظرفیتی مکان های فعال بیشتری در سطح جاذب در اختیار کروم قرار می گیرد و کروم می تواند سریع تر جذب سطح جاذب شده و فرایند احیا سریع تر انجام گیرد، ولی با افزایش غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی مولکول های کروم بیشتری بر روی سطح جاذب اکسید و احیا می شوند که این امر منجر به کاهش و محدودیت سایت های فعال سطح جاذب می شود و در پی آن بازده حذف کاهش می یابد. از طرفی کروم شش ظرفیتی ضریب جذب بالایی در گستره نور UV دارد و این امر باعث می شود که با افزایش غلظت اولیه بخش زیادی از نور جذب کروم شود و موجب اختلال در رسیدن نور UV به سطح جاذب شود و بازده کاهش پیدا کند (۴۵،۴۶،۴۷). طی مطالعه ای که یانگ^۴ و همکاران بر روی حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از UV/TiO_2 انجام دادند، مشخص گردید که با افزایش غلظت کروم شش ظرفیتی کارایی حذف کاهش می یابد (۴۲).

قابلیت استفاده مجدد از جاذب برای کاهش فتوکاتالیستی $\text{Cr}(\text{VI})$ با استفاده از چهار دوره مکرر اندازه گیری شد. سپس، جاذب بعد فرایند در محلول

^۳ Mohapatra

^۴ Yang

^۱ Das

^۲ Liu

به ترتیب ۲۷/۵، ۲۳/۸، ۲۱/۶ و ۱۸/۴ درصد حاصل شد (۱۰). همچنین در مطالعه ای که توسط رادوساولویچ^۱ و همکاران انجام گرفت میزان جذب آموکسی سیلین در تاریکی توسط نانو کریستال TiO_2 ۵ درصد بود و تابش UV به تنهایی به مدت ۲۱۰ دقیقه تأثیری در تجزیه آموکسی سیلین نداشت (۴۹).

نتیجه گیری

نتیجه آنالیزهای FESEM و XRD حاکی از ساختار صحیح جاذب و حضور یکنواخت نانوذرات ZnO بر روی سطح ژئولیت بود. در pH برابر ۳ به ازای غلظت اولیه ۳۰ میلی گرم بر لیتر، بیشترین بازده حذف کروم شش ظرفیتی ۹۲ درصد به دست آمد. همچنین افزایش مقدار غلظت اولیه کروم بازده حذف را بطور چشمگیری کاهش می دهد. لازم به ذکر است که فرایند UV/ZEO-ZnO نسبت به نانوذرات ZnO و ژئولیت بازده بهتری را در حذف کروم از خود نشان داد. با توجه به عملکرد مناسب این فرایند در احیای کروم شش ظرفیتی می توان به عنوان یکی از روش های موثر در تصفیه فاضلاب های صنعتی حاوی مقادیر بالای کروم مورد استفاده قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

این پژوهش حاصل پایان نامه تحقیقاتی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی بهداشت محیط به شماره مصوب ۵۳ می باشد. بدین وسیله از شورای پژوهش و پایان نامه دانشگاه علوم پزشکی گیلان بدلیل حمایت مالی از این تحقیق کمال تقدیر و تشکر را دارد.

¹ Radosavljević

0.1 M HNO_3 قرار داده شد. مشاهده شد که کاهش فتوکاتالیستی Cr (VI) از ۸۸/۳ به ۸/۳۷ درصد در پایان دوره چهارم کاهش یافته است (نمودار ۵). این افت در کاهش فتوکاتالیستی Cr (VI) ممکن است به علت پروتون شدن سطح فتوکاتالیست به وسیله ماده اسیدی جذب کننده باشد که جذب آنیون های Cr(VI) را بر روی سطح فتوکاتالیست افزایش می دهد و مکان های فعال را اشغال می کند.

برای بررسی تأثیر فرآیندهای مختلفی که در کاهش فتوکاتالیستی Cr (VI) دیده می شود، کارایی ژئولیت، ZnO، UV، تنها و UV/ZnO-Zeolite در کاهش Cr (VI) به صورت جداگانه در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. در نتیجه، کارایی ZnO به تنهایی ۳۵/۹۷ درصد و ژئولیت ۴۲/۹۳ درصد و UV تنها ۵۵/۳۰ درصد برای حذف کروم (VI) از طریق جذب در زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه بود. همانطور که مشاهده می شود، کارایی فرآیند UV/ZnO-Zeolite برای کاهش کروم (VI) حدود ۹۲/۸۷ درصد بود که برای کاهش کروم (VI) موثرتر از فرآیندهای دیگر بود. در شرایطی که نور UV به تنهایی مورد بررسی قرار گرفت، کارایی حذف کروم بسیار پایین می باشد. این مسئله نشان می دهد که تولید رادیکال های هیدروکسیل که لازمه تشکیل آن ها وجود کاتالیست است نقش اصلی را در شروع تجزیه کروم ایفا می کنند. همچنین این امر ثابت می کند در حضور کاتالیست و اشعه UV همراه با هم، جفت الکترون-حفره می تواند تولید شود که منجر به تشکیل عوامل اکسید کننده برای تخریب آلاینده های آلی می شود (۴۸، ۴۷).

نتایج مطالعه صفری و همکاران نشان داد بعد از ۱۲۰ دقیقه تابش UV به تنهایی، راندمان حذف تتراسایکلین در غلظت های ۳۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۱۰ میلی گرم در لیتر

References

- 1- Yadanaparthi SKR, Graybill D, von Wandruszka R. Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;171(1):1-15.
- 2- Moussavi G, Barikbin B. Biosorption of chromium (VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass. *Chemical Engineering Journal*. 2010;162(3):893-900.
- 3- Levankumar L, Muthukumaran V, Gobinath M. Batch adsorption and kinetics of chromium (VI) removal from aqueous solutions by *Ocimum americanum* L. seed pods. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;161(2):709-13.
- 4- 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):86-93.
- 5- Hespanhol I, Prost A. WHO guidelines and national standards for reuse and water quality. *Water Research*. 1994;28(1):119-24.
- 6- Moodley K, Singh R, Musapatika ET, Onyango MS, Ochieng A. Removal of nickel from wastewater using an agricultural adsorbent. *Water SA*. 2011;37(1):41-6.
- 7- Samarghandi MR, Jafari J, Samadi MT. Photocatalytic removal of Cadmium from aqueous solutions using zinc oxide nanoparticles. *Chemistry and Chemical Engineering*. 2016;35(1):1-11.
- 8- Parastar S, Poureshg Y, Nasser S, Vosoughi M, Golestanifar H, Hemmati S, et al. Photocatalytic removal of nitrate from aqueous solutions by ZnO/UV process. *Journal of Health*. 2012;3(3):54-61.
- 9- Hayat K, Gondal M, Khaled MM, Ahmed S. Effect of operational key parameters on photocatalytic degradation of phenol using nano nickel oxide synthesized by sol-gel method. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2011;336(1):64-71.
- 10- Safari G, Hoseini M, Kamali H, Moradirad R, Mahvi A. Photocatalytic Degradation of Tetracycline Antibiotic from Aqueous Solutions Using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂. *Journal of Health*. 2014;5(3):203-13.
- 11- Oskoei V, Dehghani M, Nazmara S, Heibati B, Asif M, Tyagi I, et al. Removal of humic acid from aqueous solution using UV/ZnO nano-photocatalysis and adsorption. *Journal of Molecular Liquids*. 2016;213:374-80.
- 12- Nakaoka Y, Katsumata H, Kaneco S, Suzuki T, Ohta K. Photocatalytic degradation of diazinon in aqueous solution by platinized TiO₂. *Desalination and Water Treatment*. 2010;13(1-3):427-36.
- 13- Asadi A, Dehghani MH, Zare MR, Rahmani A, Golestanifar H. removal of chromium (VI) from aqueous solutions by UV/ZnO, UV/TiO₂ and UV/H₂O₂ North Khorasan University of Medical Sciences. 2011;3(4):7-13.
- 14- Masoumbeigi H, Rezaee A, Khataee A, Hashemian S. Effect of UV radiation intensity on photocatalytic removal of *E. coli* using immobilized ZnO nanoparticles. *Trauma Monthly*. 2010;2009(03, Autumn):149-56.
- 15- Zhang F, Chen X, Wu F, Ji Y. High adsorption capability and selectivity of ZnO nanoparticles for dye removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2016;509:474-83.
- 16- Zhao X, Lu G, Millar GJ. Encapsulation of transition metal species into zeolites and molecular sieves as redox catalysts: Part I-preparation and characterisation of nanosized TiO₂, CdO and ZnO semiconductor particles anchored in NaY zeolite. *Journal of Porous Materials*. 1996;3(1):61-6.
- 17- Li Y, Li X, Li J, Yin J. Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO₂-coated activated carbon and kinetic study. *Water research*. 2006;40(6):1119-26.
- 18- Liu S, Chen X, Chen X. A TiO₂/AC composite photocatalyst with high activity and easy separation prepared by a hydrothermal method. *Journal of hazardous materials*. 2007;143(1):257-63.
- 19- Sobana N, Muruganandam M, Swaminathan M. Characterization of AC-ZnO catalyst and its photocatalytic activity on 4-acetylphenol degradation. *Catalysis Communications*. 2008;9(2):262-8.
- 20- Wang S, Boyjoo Y, Choueib A, Zhu Z. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. *Water research*. 2005;39(1):129-38.
- 21- Li L, Yang B, Zhang WJ, editors. Photocatalytic degradation of CI Reactive Red 2 on the mixture of TiO₂ and HZSM-5 Zeolite. *Advanced Materials Research*; 2011: Trans Tech Publ.
- 22- Lv G, Li Z, Jiang W-T, Ackley C, Fenske N, Demarco N. Removal of Cr (VI) from water using Fe (II)-modified natural zeolite. *Chemical Engineering Research and Design*. 2014;92(2):384-90.

- 23- Li M, Li G, Jiang J, Tao Y, Mai K. Preparation, antimicrobial, crystallization and mechanical properties of nano-ZnO-supported zeolite filled polypropylene random copolymer composites. *Composites Science and Technology*. 2013;81:30-6.
- 24- Omar MF, Akil HM, Ahmad ZA, Mahmud S. The effect of loading rates and particle geometry on compressive properties of polypropylene/zinc oxide nanocomposites: experimental and numerical prediction. *Polymer Composites*. 2012;33(1):99-108.
- 25- Jenkins S. Standardized methods of water examination. Examination of water for pollution control, a reference handbook: edited by MJ Suess. Vol. 1 Sampling, data analysis and laboratory equipment, 360 pp. Vol. 2 Physical, chemical and radiological examination, 555 pp. Vol. 3 Biological, bacteriological and virological examination, 531 pp. published on behalf of the World Health Organization by Pergamon Press. Pergamon; 1983.
- 26- Hashemian S. Study of adsorption of acid dye from aqueous solutions using bentonite. *Main Group Chemistry*. 2007;6(2):97-107.
- 27- Pandimurugan R, Thambidurai S. Novel seaweed capped ZnO nanoparticles for effective dye photodegradation and antibacterial activity. *Advanced Powder Technology*. 2016;27(4):1062-72.
- 28- Rajaboopathi S, Thambidurai S. Green synthesis of seaweed surfactant based CdO-ZnO nanoparticles for better thermal and photocatalytic activity. *Current Applied Physics*. 2017;17(12):1622-38.
- 29- Benhebal H, Chaib M, Salmon T, Geens J, Leonard A, Lambert SD, et al. Photocatalytic degradation of phenol and benzoic acid using zinc oxide powders prepared by the sol-gel process. *Alexandria Engineering Journal*. 2013;52(3):517-23.
- 30- Yamamoto O, Sawai J, Sasamoto T. Change in antibacterial characteristics with doping amount of ZnO in MgO-ZnO solid solution. *International Journal of Inorganic Materials*. 2000;2(5):451-4.
- 31- Hoseinzadeh E, Rezaee A, Shams Khorramabadi G, Azizi S, Yousefzadeh A. Evaluation of Photocatalytic Conversion of Hexavalent Chromium (Cr (VI)) to Trivalent Chromium (Cr (III)) in the presence of Zinc Oxide Nanoparticle from Aqueous Solution. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2014;23(1):116-32.
- 32- Leili M, Fazlzadeh M, Bhatnagar A. Green synthesis of nano-zero-valent iron from Nettle and Thyme leaf extracts and their application for the removal of cephalexin antibiotic from aqueous solutions. *Environmental Technology*. 2017:1-15.
- 33- Ikhtiyarova G, Özcan A, Gök Ö, Özcan A. Characterization of natural-and organobentonite by XRD, SEM, FT-IR and thermal analysis techniques and its adsorption behaviour in aqueous solutions. *Clay Minerals*. 2012;47(1):31-44.
- 34- Rashtbari Y, Sh A, Pourali P, Vahdat M, Poureshgh Y, Fazlzadeh M. Investigating the Efficiency of Zero-Valent Iron Nanoparticles (nZVI) Produced by Green Synthesis in Removing the Acid Black 1 from Aqueous Solution: A Synthetic and Isotherm Study. *Journal of Occupational and Environmental Health*. 2018;3(4):250-64.
- 35- Raizada P, Kumari J, Shandilya P, Singh P. Kinetics of photocatalytic mineralization of oxytetracycline and ampicillin using activated carbon supported ZnO/ZnWO. *Desalination*. 2017;79:204-13.
- 36- Haghighi M, Rahmani F, Dehghani R, Mazaheri Tehrani A, Miranzadeh M. Photo-Catalytic Activity of ZnO Supported on H-ZSM-5 Zeolite to Reduce Cr (VI) from Aqueous Solutions. *International Archives of Health Sciences*. 2016;3.
- 37- Behnajady MA, Mansoriieh N, Modirshahla N, Shokri M. Influence of operational parameters and kinetics analysis on the photocatalytic reduction of Cr (VI) by immobilized ZnO. *Environmental technology*. 2012;33(3):265-71.
- 38- Shirzad Siboni M, Samadi M, Rahmani A, Khataee A, Bordbar M, Samarghandi M. Photocatalytic Removal of Hexavalent Chromium and Divalent Nickel from Aqueous Solution by UV Irradiation in the Presence of Titanium Dioxide Nanoparticles. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2010;3(3):261-70.
- 39- 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.

- 40- Liu S, Qu Z, Han X, Sun C. A mechanism for enhanced photocatalytic activity of silver-loaded titanium dioxide. *Catalysis Today*. 2004;93:877-84.
- 41- Shyaa AA, Hasan OA, Abbas AM. Synthesis and characterization of polyaniline/zeolite nanocomposite for the removal of chromium (VI) from aqueous solution. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2015;19(1):101-7.
- 42- Yang J-K, Lee S-M. Removal of Cr (VI) and humic acid by using TiO₂ photocatalysis. *Chemosphere*. 2006;63(10):1677-84.
- 43- Afshin S, Rashtbari Y, Shirmardi M, Vosoughi M, Hamzehzadeh A. Adsorption of Basic Violet 16 dye from aqueous solution onto mucilaginous seeds of *Salvia sclarea*: kinetics and isotherms studies. *Desalination and water treatment*. 2019;161:365-75.
- 44- Mohapatra P, Samantaray SK, Parida K. Photocatalytic reduction of hexavalent chromium in aqueous solution over sulphate modified titania. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2005;170(2):189-94.
- 45- Naimi-Joubani M, Shirzad-Siboni M, Yang J-K, Gholami M, Farzadkia M. Photocatalytic reduction of hexavalent chromium with illuminated ZnO/TiO₂ composite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015;22:317-23.
- 46- Rashtbari Y, Hazrati S, Afshin S, Fazlzadeh M, Vosoughi M. Data on cephalexin removal using powdered activated carbon (PPAC) derived from pomegranate peel. *Data in brief*. 2018;20:1434-9.
- 47- Lam LS. Photocatalytic Degradation of Sunset Yellow Dye over Zinc Oxide Nanoparticles under Fluorescent Light Irradiation: UTAR; 2016.
- 48- Barakat M. Adsorption and photodegradation of Procion yellow H-EXL dye in textile wastewater over TiO₂ suspension. *Journal of Hydro-environment Research*. 2011;5(2):137-42.
- 49- Radosavljević KD, Golubović A, Radišić M, Mladenović A, Mijin D, Petrović S. Amoxicillin photodegradation by nanocrystalline TiO₂. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*. 2017;23(2):187-95.