



حذف کروم (VI) از محلول های آبی با استفاده از فرایندهای UV/ZnO،

UV/H₂O₂ و UV/TiO₂

انور اسدی^۱، محمد هادی دهقانی^{۲*}، محمد رضا زارع^۳، آیت رحمانی^۴، حافظ گلستانی^۱ فر

چکیده

زمینه و هدف: مطالعه حاضر با توجه به مخاطرات فراوان فلز سنگین کروم در محیط زیست از جمله سرطان پوست و ریه و آسیبهای کلیوی و کبدی با هدف بررسی حذف Cr(VI) با استفاده از فرایندهای نانو فتوکاتالیستی و فتوشیمیایی UV/ZnO، UV/TiO₂ و UV/H₂O₂ از محلول های آبی انجام پذیرفت.

مواد و روش کار: در این مطالعه فاکتورهای موثر بر فرایند احیاء مثل غلظت کاتالیست (۰/۰۵-۰/۱۵ g/L)، غلظت H₂O₂ (۰/۵-۱/۵ mol/L) و pH مورد بررسی قرار گرفتند. غلظت اولیه سوبسترا بین ۱۵-۰/۱ mg/L متغیر بود. محلول استوک کروم (VI) با استفاده از انحلال دی کرومات پتاسیم (K₂Cr₂O₇) در آب مقطر یک بار تقطیر تهیه گردید. غلظت باقیمانده کروم بوسیله دستگاه اسپکتروفتومتری در طول موج ۵۴۰ نانومتر اندازه گیری شد.

یافته ها: نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که با افزایش غلظت نانو ذرات TiO₂ و ZnO و H₂O₂ و همچنین کاهش pH راندمان احیای کروم افزایش پیدا می کند. همچنین راندمان حذف با افزایش غلظت اولیه سوبسترا کاهش پیدا کرد. بیشترین احیای کروم با ZnO در pH بین ۴-۸ حاصل شد. همچنین با افزایش pH راندمان حذف توسط TiO₂ و H₂O₂ کاهش یافت. از طرفی نتایج مطالعه حاضر نشان داد که فرایند احیاء از سنتیک درجه اول لانگمویر-هنشلود پیروی می کند.

نتیجه گیری: بطور کلی نتایج حاصله بیانگر آن است که می توان از فرایند پاک و بدون باقیمانده UV/ZnO، UV/H₂O₂ و UV/TiO₂ به صورت موثر برای حذف کروم ۶ ظرفیتی از محیط های آبی استفاده نمود.

واژه های کلیدی: H₂O₂، TiO₂/ZnO، کروم (VI)، احیای فتوکاتالیستی، محلول آبی

AI

۱- دانشجوی دوره کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۲- دانشیار بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و انستیتو تحقیقات بهداشتی و مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۳- دانشجوی دوره دکتری، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

۴- کارشناس ارشد بهداشت محیط، عضو هیئت علمی دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، بجنورد، ایران

***نویسنده مسئول:** تهران دانشگاه علوم پزشکی تهران، دانشکده بهداشت و انستیتو تحقیقات بهداشتی، گروه مهندسی بهداشت محیط

تلفن: ۰۲۱-۸۸۹۵۴۹۱۴ پست الکترونیک: dehghanihadi@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۹/۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۱۱/۶

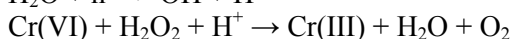
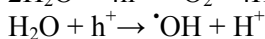
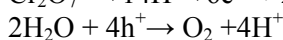
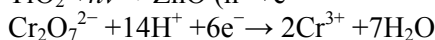
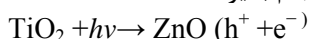
مقدمه

کروم معمولاً در پساب صنایع آبکاری، دباغی پوست، ذوب کرومیت، الکترونیک، پیگمانت و سایر صنایع شیمیایی وجود دارد [۱-۳]. استفاده بی‌رویه و تخلیه پساب این صنایع به محیط زیست مخاطرات فراوانی را برای انسان و اکوسیستم در پی خواهد داشت [۴]. کروم در دو حالت معمول اکسیداسیون، Cr(IV) و Cr(III) در طبیعت وجود دارد. کروم (VI) برای بیشتر میکروارگانیسم‌ها سمی (در غلظت‌های بالاتر از ۰/۰۵ mg/L) است. از طرفی می‌تواند خاصیت سرطانزایی برای موجودات زنده را 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 (CrO_4^{2-})، دی کرومات ($Cr_2O_7^{2-}$) و هیدروژن کرومات ($HCrO_4^-$) را تشکیل بدهد [۱،۲].

روش‌های مختلف حذف کروم شامل تصفیه شیمیایی، استخراج با حلال، تبادل یون، جذب، فیلتراسیون غشایی، تکنولوژیهای تصفیه الکترو شیمیایی، فرایند های بیولوژیکی و اخیراً روش‌های فتوکاتالیستی می‌باشند [۷-۵]. تعدادی از روش‌های بالا معایبی مثل غیر اقتصادی بودن، عدم حذف کامل کروم، افزایش نیاز به ترکیبات شیمیایی و تولید لجن یا مواد زائد که نیازمند تصفیه بعدی می‌باشند را دارا هستند. در سال‌های اخیر روش‌های شیمیایی مثل احیا با سدیم متابی سولفیت یا SO_2 و ترسیب با آهنک به صورت گسترده برای حذف کروم ۶ ظرفیتی استفاده گردیده است اما این روش علاوه بر نیاز به مواد شیمیایی اضافی برای احیای کامل Cr(VI) باعث تشکیل لجن در حجم بالا و آزاد شدن دی اکسید سولفور می‌گردد که از مشکلات مرتبط با این روش می‌باشد [۶، ۸].

نگرانی‌های عمومی در مورد ورود فلزات سنگین به محیط زیست باعث تقویت تحقیق‌های جدید در زمینه حذف فلزات سنگین و توسعه روش‌های جدید گردیده است. از طرف دیگر روش‌های فتوکاتالیستی به منظور احیای کرومات از روش‌های جدید، دوستدار محیط زیست و کاملاً جذاب در محیط‌های آبی می‌باشند. این روش‌ها نیازمند شرایط بهره برداری متوسط بوده که بر اساس تحت تابش قرار گرفتن نیمه هادی‌ها (SC) و در نتیجه تولید جفت الکترون-حفره می‌باشند [۹]. تعدادی از کاتالیست‌های نیمه هادی مثل TiO_2 , ZnS , ZnO

WO_3 و CdS به‌صورت گسترده برای احیای فتوکاتالیستی Cr(VI) به Cr(III) مورد استفاده قرار گرفته اند. در میان این کاتالیست‌ها WO_3 کمتر در دسترس می‌باشد و CdS خود تولید فلز سمی کادمیوم می‌کند. اما ZnO می‌تواند در درجه حرارت اتاق تحت انرژی کم برانگیخته گردد و از مهمترین ویژگی‌های آن غیر سمی بودن آن است که بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۶، ۱۰]. احیای نوری Cr(VI) به Cr(III) می‌تواند از طریق فرایند های فتو کاتالیستی که در واکنش‌های ساده شده زیر خلاصه گردیده است انجام بگیرد:



این فرایندها شامل ۴ مرحله می‌باشد: ۱- تولید جفت الکترون-حفره در اثر برخورد UV به سطح فتو کاتالیست ۲- احیای Cr(VI) به Cr(III) در اثر الکترون تولید شده ۳- تولید اکسیژن در اثر حفره تولید شده در صورتی که ماده آلی در محلول وجود نداشته باشد. H_2O_2 مسئول تولید الکترون در فرایند احیای کروم ۶ ظرفیتی می‌باشد [۶، ۱۰]. در این مطالعه از روش نانو فتوکاتالیستی ($UV/ZnO/H_2O_2$) برای احیای Cr(VI) به Cr(III) در محیط‌های آبی استفاده گردیده است. اثر پارامترهای مختلف مثل pH و غلظت احیاء کننده بر روی فرایند بررسی گردیده و کارایی آنها بر روی نمونه‌های واقعی سنجش شده است.

روش کار

این مطالعه یک مطالعه بنیادی-کاربردی می‌باشد که در سیستم ناپیوسته و در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران انجام گردید. دستگاه اسپکتروفوتو متری (Perkin-Elmer Lambda 25 UV/VIS Spectrometer (Perkin-Elmer, Norwalk, CT) با سل ۱-cm برای سنجش غلظت کروم استفاده گردید. غلظت پتاسم دی کرومات در محلول طبق روش ۳۵۰۰ استاندارد متد با روش فتو متر ۱/۵ دی فنیل کاربازید در $\lambda_{max} = 540 \text{ nm}$ تعیین گردید [۱۱]. برای تنظیم pH نمونه‌ها از pH متر (Metrohm 827) استفاده شد. پتاسم دی کرومات و H_2O_2 (خلوص آزمایشگاهی) از شرکت آنا طب-تهران خریداری گردید.

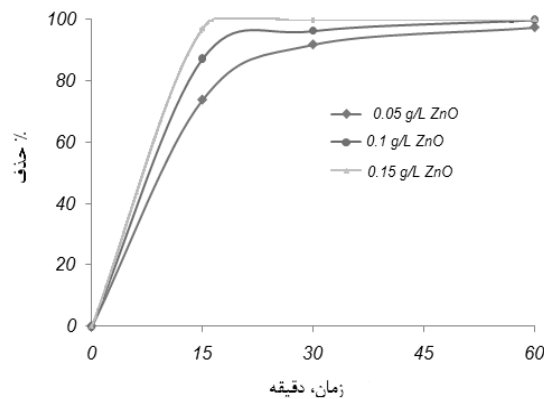
درجه حرارت راکتور 20 ± 1 C° و حجم راکتور ۱ lit بود. قبل از تابش محلول به مدت ۲۰ دقیقه در تاریکی توسط شیکر تکان داده شد تا اینکه هر گونه جذب و واجذب به تعادل برسد. نمونه‌ها در زمان‌های مختلف تابش گرفته شد و با سانتریفیوژ دور ۵۰۰۰rpm به مدت ۳۰ دقیقه سانتریفیوژ گردید و برای پیشرفت واکنش مورد آنالیز قرار گرفت. درصد حذف Cr (VI) از طریق اختلاف بین غلظت اولیه (C_0) و نهایی (C_{final}) محاسبه گردید.

یافته‌ها

تأثیر زمان تابش پرتو بر روی میزان حذف کروم (VI) در شکل ۱ نشان داده شده است. محدوده زمان تابش بین ۶۰-۰ دقیقه بوده و همانطوری که ملاحظه می‌گردد با افزایش زمان تابش راندمان حذف افزایش پیدا می‌کند.

اکسید روی (GR) از شرکت نانو اسپادنا اصفهان و دی اکسید تیتانیوم از شرکت دگوسا تهیه شد. خلوص نانو ذره دی اکسید تیتانیوم مورد استفاده ۹۹/۵٪ بود. محلول H_2O_2 ۲٪ در این مطالعه استفاده شد که از طریق رقیق کردن استوکس ۳۰٪ در آب مقطر تهیه گردید. چون H_2O_2 ناپایدار است محلول ۲٪ به صورت روزانه قبل از مصرف تهیه گردید. محلول استوک کروم (VI) با استفاده از حل کردن دی کرومات پتاسیم ($K_2Cr_2O_7$) در آب مقطر یک بار تقطیر تهیه گردید. جهت تنظیم pH از اسید کلریدریک و سود یک نرمال استفاده گردید.

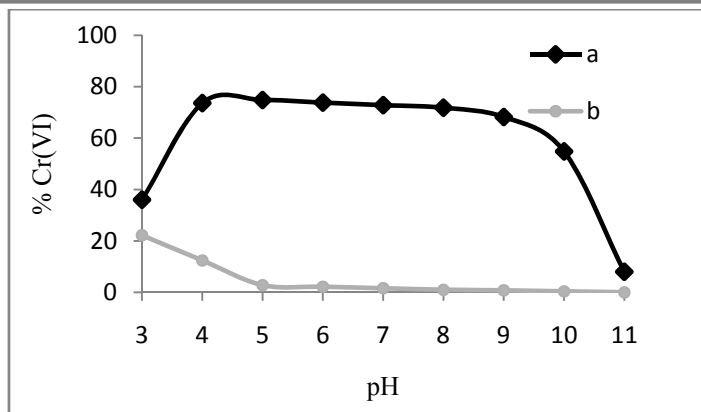
آزمایشات احیای نوری در یک راکتور سیلندر شیشه‌ای با قطر ۰/۰۱۲ m و ارتفاع ۰/۰۳ m که در یک حمام خنک کننده قرار گرفته بود انجام گردید. لامپ ۱۲۵W فشار متوسط بخار Hg که در داخل یک لوله کوارتز قرار گرفته بود به عنوان منبع تابش استفاده گردید.



شکل ۱: تأثیر زمان تابش بر روی میزان حذف کروم (VI) ($Cr(VI) = 0.05$ mg/L, pH=7)

فتوکاتالیتیکی Cr (VI) توسط ZnO بین ۴-۸ می‌باشد و همانطور که در بالا ذکر گردید این pH به طور کلی در محدوده pH آب‌های سطحی و زیر زمینی می‌باشد. این مطالعه نشان داد که با افزایش غلظت ZnO از ۰/۰۵ به ۰/۱۵ g/L درصد احیای فتوکاتالیتیکی Cr(VI) از ۷۸/۳ به ۹۷ درصد افزایش پیدا می‌کند.

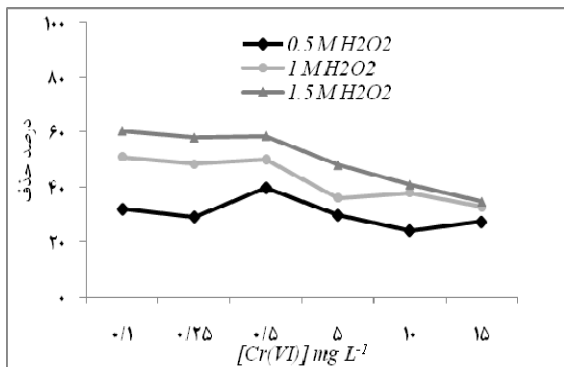
همانطوری که در نمودار ۲ مشاهده می‌گردد مقدار کرومات جذب شده بر روی ذرات ZnO ناچیز بوده و در pH های نزدیک به ۸ و بالاتر به صفر می‌رسد. همانطور که مشاهده می‌گردد برای pH های بالاتر از ۸ در صد احیاء شده با افزایش pH شدیداً کاهش می‌یابد و حداکثر احیاء در محدوده pH بین ۴-۵ (حدود ۷۰٪) صورت گرفته است. محدوده مناسب pH برای احیای



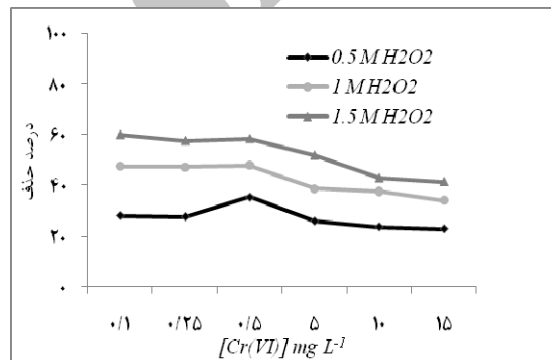
شکل ۲: درصد جذب شده Cr (VI) (منحنی a) و احیای فتوکاتالیکی (منحنی b) بر حسب pH.

تأثیر فرایند اکسیداسیون پیشرفته UV/H₂O₂ بر روی میزان حذف کروم در pH های ۵ تا ۹ و زمان تابش ۱۵ تا ۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. میزان H₂O₂ بین ۰.۱-۱۵ mg/L و غلظت اولیه کروم بین ۰.۵-۱/۵ mol/L بود. تأثیر فرایند در شکل ۳ نشان داده شده است.

تأثیر فرایند اکسیداسیون پیشرفته UV/H₂O₂ بر روی میزان حذف کروم در pH های ۵ تا ۹ و زمان تابش ۱۵ تا ۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. میزان H₂O₂ بین ۰.۱-۱۵ mg/L و غلظت اولیه کروم بین ۰.۵-۱/۵ mol/L بود. تأثیر فرایند در شکل ۳ نشان داده شده است.



الف



ب

شکل ۳: تأثیر فرایند UV/H₂O₂ بر میزان حذف کروم در غلظت‌های مختلف (الف) زمان تابش ۱۵ دقیقه، pH = ۵ (ب) زمان تابش ۳۰ دقیقه، pH = ۷

در این رابطه k_{red} ثابت سرعت احیای فتوکاتالیکی، C_0 غلظت اولیه، C غلظت کروم بعد از زمان تابش t و t زمان تابش می‌باشد. k_{red} احیای توسط فرایند UV/ZnO در محلول‌های آبی برای pH های مختلف در جدول ۱ نشان داده شده است که با افزایش pH میزان k_{red} کاهش پیدا می‌کند.

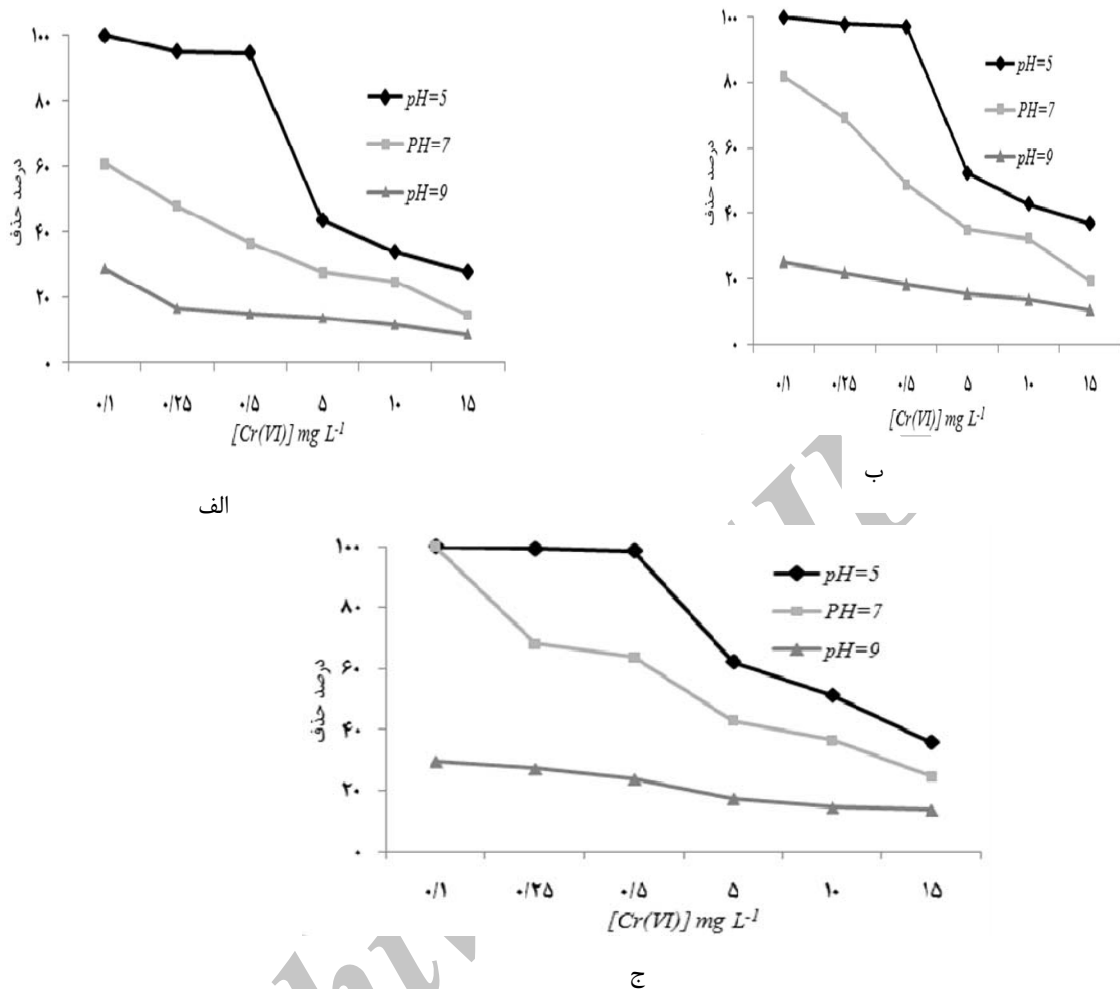
تحقیقات مختلفی که بر روی احیای فتوکاتالیکی Cr(VI) انجام گرفته است نشان داده که ثابت سرعت واکنش احیا از سنتیک لانگمویر-هنشلود پیروی می‌کند. در این مطالعه نیز مشخص گردید که فرایند از سنتیک درجه اول پیروی می‌کند.

$$\ln[C_0/C] = k_{red}t$$

جدول ۱: ثابت سرعت احیای درجه اول کروم ۶ ظرفیتی توسط فرایند UV/ZnO در pH های مختلف (C_0 [Cr(5 mg/L)])

pH	k_{red} (min ⁻¹)	r^2
۵	۰/۰۲۴۷۵	۰/۹۹۵۵
۷	۰/۰۲۲۴۴	۰/۹۹۳
۹	۰/۰۱۹۵۴	۰/۹۱۱۷

تأثیر پارامترهای pH، غلظت اولیه Cr(VI) در زمان های مختلف تابش در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴: نمودار غلظت- درصد حذف کروم در pH های مختلف (TiO₂ = ۱۵۰ mg/L). زمان تابش : الف) ۱۵ دقیقه (ب) ۳۰ دقیقه (ج) ۶۰ دقیقه

بوده و گونه های Cr(VI) شامل CrO_4^{2-} ، HCrO_4^- و $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ می باشد را بیشتر جذب می کند. این نتایج با یافته های مطالعات Domenech and Munoz 1987 و Ku and Jung 2001 همخوانی دارد [۱۲-۱۳]. pH محلول های حاوی Cr(VI) اثر مهمی بر روی فرایندهای فتوکاتالیتیکی دارد. احیای Cr(VI) در pH های اسیدی و بازی به ترتیب بر اساس واکنش های زیر انجام می گیرد [۱۴]:

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$$

به هر حال احیای فتوکاتالیتیکی Cr(VI) به Cr(III) مصرف کننده پروتون در شرایط اسیدی و تولید کننده هیدروکسیل در شرایط قلیایی می باشد. بنابراین درصد

بحث

احیای کروم توسط فرایند نانوفتوکاتالیستی (UV/ZnO)

تأثیر زمان تابش بر روی کارایی حذف در سیستم مورد مطالعه : برخورد پرتو UV با سطح ZnO موجب آزاد شدن جفت الکترون- حفره خواهد شد. بنابراین هر چه زمان تابش افزایش یابد میزان الکترون های بیشتر تولید شده و در نتیجه میزان حذف Cr(VI) افزایش پیدا خواهد کرد.

اثر pH بر روی کارایی حذف در سیستم مورد مطالعه : درصد Cr(VI) جذب شده با افزایش pH کاهش می یابد زیرا ZnO در pH پایین حاوی بارهای مثبت بیشتری

کنندگی رادیکال هیدروکسیل بیشتر از دی کرومات پتاسیم می‌باشد بنابراین احیای کروم صورت نگرفته و با افزایش تابش UV میزان تولید رادیکال بیشتر شده و از واکنش احیای کروم جلوگیری می‌کند. چون واکنش کروم با هیدروژن پراکسید سریع می‌باشد، با تابش UV به آن واکنش به حالت اولیه بر خواهد گشت.

احیای کروم توسط فرایند نانوفتوکاتالیستی (UV/TiO₂)

همانطوری که در مورد ZnO بیان گردید، با افزایش pH و غلظت اولیه کروم میزان حذف کروم کاهش پیدا می‌کند. محدوده دوز TiO₂ مورد استفاده بین ۰/۱۵-۰/۰۵ g/L بود. با توجه به اینکه pH_{ZPC} نانوذره TiO₂ در محدوده ۰/۰۵ ± ۷/۵۲ می‌باشد بنابراین راندمان در pH های اسیدی بالاتر نسبت به خنثی و بازی خواهد بود.

نتیجه گیری

حذف فتوشیمیایی و فتوکاتالیستی Cr (VI) با افزایش مقدار هیدروژن پراکسید و نانوذرات ZnO و TiO₂ افزایش می‌یابد. با افزایش H₂O₂ الکترون‌های در دسترس برای احیای کروم افزایش پیدا می‌کند و همچنین با افزایش نانوذرات تولید الکترون‌های آزاد در باند رسانا افزایش پیدا می‌کند. فرایند احیای کروم با افزایش pH کاهش پیدا می‌کند که علت آن افزایش بارهای منفی بر روی کاتالیست می‌باشد. در pH های پایین همچنین به علت تشکیل HCrO₄ و H₂CrO₄⁻ و واکنش H₂O₂ با آن احیای کروم افزایش پیدا می‌کند. حذف Cr (VI) با افزایش غلظت اولیه سوبسترا به علت افزایش به دام افتادن UV توسط سوبسترا کاهش پیدا می‌کند. همچنین با افزایش غلظت کروم تعداد سایت‌های فعال برای عمل احیاء کاهش پیدا می‌کند.

احیای Cr (VI) با افزایش pH کاهش می‌یابد. نتایج آزمایشاتی که در این زمینه صورت گرفته در شکل ۲ منحنی b نشان داده شده است. pH های اسیدی و بازی برای کاتالیست مضر بوده و ZnO در pH های خیلی بالا و پایین حل خواهد شد. این نتایج توسط محققین دیگر هم اثبات گردیده است [۲، ۱۰، ۱۵].

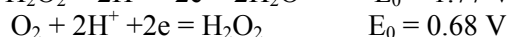
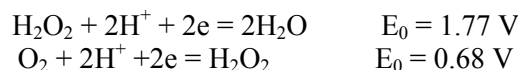
اثر غلظت ZnO بر روی کارایی حذف در سیستم مورد مطالعه: در یک محلول با مقدار ثابت سوبسترا با افزایش دوز کاتالیست تعداد سایت های فعال بر روی کاتالیست افزایش یافته که باعث افزایش به دام انداختن UV شده و در نتیجه افزایش جذب Cr (VI) و نهایتاً افزایش سرعت احیای نوری می‌گردد. چنین پدیده مشابهی نیز توسط چاکرابارت^۱ و داس^۲ نیز گزارش گردیده است [۲، ۱۶].

تأثیر UV/H₂O₂ بر میزان حذف Cr(VI): با افزایش pH، کاهش غلظت اولیه Cr (VI)، افزایش دوز H₂O₂ و کاهش زمان پرتو دهی راندمان حذف کروم افزایش پیدا می‌کرد. H₂O₂ از نظر ترمودینامیکی ناپایدار بوده و با افزایش درجه حرارت به آب و اکسیژن تبدیل خواهد شد:



بنابراین با افزایش تابش UV هیدروژن پراکسید از بین خواهد رفت و راندمان پایین می‌آید.

پتانسیل الکتروکود استاندارد برای واکنش های زیر نشان می‌دهد که H₂O₂ یک اکسید کننده قوی بود که همچنین می‌تواند به عنوان یک احیاء کننده در حضور اکسید کننده های خیلی قوی عمل کند:



از آنجای که پتانسیل استاندارد دی کرومات پتاسیم V^۳ می‌باشد بنابراین هیدروژن پراکسید در حضور آن به عنوان یک احیاء کننده عمل می‌کند:

$$E_{\text{reaction}}^0 = E_{\text{reduction}}^0 - E_{\text{oxidation}}^0$$

$$E_{\text{reaction}}^0 = 1.33 - (-0.68) = 1.98 \text{ V}$$

بنابراین واکنش به سمت راست پیش خواهد رفت [۱۷].

هنگامی که از فرایند اکسیداسیون پیشرفته UV/H₂O₂ استفاده می‌گردد رادیکال هیدروکسیل (OH[•]) تشکیل می‌شود که یک اکسید کننده خیلی قوی با پتانسیل استاندارد V^{۲/۸۰} می‌باشد. از آنجایی که قدرت اکسید

1- Chakrabart
2- Das

References

1. Khalil LB, Mourad WE, Rophael MW, Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination. *Applied Catalysis B : Environmental*. 1998 ; 17 : 267- 73.
2. 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 : 86- 93.
3. Gupta S, Babu BV. Adsorption of Chromium (VI) by a Low-Cost Adsorbent Prepared from Tamarind Seeds. *Proceedings of International Symposium & 59th Annual Session of IChE in association with International Partners (CHEMCON-2006), GNFC Complex, Bharuch*. 2006.
4. Nameni M, Alavi Moghadam MR, Arami M, Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by wheat bran, *Int J Environ Sci Tech* 2008;5(2):161-8.
5. Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *journal of Environmental Management*. 2010;92:407-418.
6. Nameni M, Alavi Moghadam MR, Arami M. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by wheat bran, *Int. J. Environ. Sci. Tech*. 2008;5(2):161-168.
7. Rahmani AR, Norozi R, Samadi MT, Afkhami A, Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solution by Produced Iron Nanoparticles, *Iran. J. Health & Environ* 2009;1(2):67-74.
8. Ku Y, Jung I-L. Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solution by UV irradiation with the precens of titanium dioxide, *Wat. Res*. 2001;35:135-142.
9. Gherbi R, Nasrallah N, Amrane A, Maachi R, Trari M. Photocatalytic reduction of Cr (VI) on the new hetero-system CuAl₂O₄/TiO₂, *Journal of Hazardous Materials* 2011 ; 186 : 1124– 1130.
10. Shao D, Wang X, Qiaohui F, Photocatalytic reduction of Cr (VI) to Cr (III) in solution containing ZnO or ZSM-5 zeolite using oxalate as model organic compound in environment, *Microporous and Mesoporous Materials* 2009 ; 117 : 243– 248.
- 11 . APHA, AWWA, WEF, Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st ed., American Public Health Association, Washington, 2005, DC, pp. 3-65–3-68.
12. Ku Y, Jung I-L, Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solution by UV irradiation with the precens of titanium dioxide. *Wat Res*. 2001;35:135-42.
13. Domenech J, Munoz J, Photocatalytical reduction of Cr(VI) over ZnO powder. *Electrochimica Acta*. 1987;32:1383-6.
14. Tuprakay S, Liengcharernsit W. Lifetime and regeneration of immobilized titania for photocatalytic removal of aqueous hexavalent chromium, *Journal of Hazardous Materials B* 2005;124:53–58.
15. Wesolowski DJ, Bénézech P, Palmer DA, ZnO solubility and Zn²⁺ complexation by chloride and sulfate in acidic solutions to 290°C with in-situ pH measurement, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1998;62:971-984.
16. 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;245:217–224.
17. Niekerk WV, Pienaar J, Lachmann G, Eldik Rv, Hamza M, A kinetic and mechanistic study of the chromium (VI) reduction by hydrogen peroxide in acidic aqueous solutions, *Water SA* 2007;33:619-626.