

مقاله مروری

کاربرد روش‌های نوین حذف آلاینده‌های خطرناک زیست‌محیطی و بهداشتی با استفاده از نانوفتوکاتالیست‌ها

حمیدرضا ناصحی‌نیا (Ph.D)، آیت رحمانی (Ph.D)، غلامرضا قاینی (M.Sc)، سید محمود مهدی‌نیا* (Ph.D)

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

چکیده

تکنولوژی کاربرد نانوفتوکاتالیست‌ها به‌طور گسترده‌ای از سال ۱۹۷۰ میلادی مورد مطالعه قرار گرفته است. تحقیقات زیادی با هدف درک فرایندهای اساسی و ساختاری و افزایش کارایی نانوفتوکاتالیست‌ها به‌ویژه برای کنترل آلودگی آب، هوا و خاک انجام شده است. دلیل جذابیت روش نانوفتوکاتالیستی عدم امکان حذف بسیاری از آلاینده‌ها به روش‌های مرسوم و متداول، امکان استفاده از اکسیژن اتمسفری به عنوان اکسیدکننده، انجام فرایند تحت شرایط محیطی و امکان معدنی شدن کامل مواد آلی به آب و دی‌اکسید کربن می‌باشد. در طی سال‌های گذشته توجه زیادی جهت استفاده از واکنش سطوح نیمه هادی پرتو داده شده، اکسیدهای فلزی و سولفیدها از قبیل دی‌اکسید تیتانیوم، اکسید روی، دی‌اکسید زیرکونیم، تری‌اکسید تنگستن و سولفید کادمیوم (اکسیداسیون فتوکاتالیستی) معطوف شده است. فناوری نانو با ایجاد رویکردی نوین در صنعت فتوکاتالیست، کاربرد گسترده‌ای در آینده پیدا خواهد کرد. در مقیاس نانو نه تنها سطح ذرات افزایش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد، بلکه اثرات دیگری بر روی خواص نوری و الکترومغناطیسی خواهد داشت. مطالعات نشان می‌دهند که با کاهش اندازه ذره و افزایش پتانسیل اکسیداسیون - احیا، سرعت واکنش فتوکاتالیستی به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد. حتی در برخی شرایط، انرژی ساطع شده از هر منبع نوری در محیط می‌تواند به جای تابش اشعه ماوراءبنفش منبع انرژی مؤثری برای فتوکاتالیست باشد. فتوکاتالیست‌های نانو ساختار با خواص آب‌دوستی و قدرت کاتالیستی زیاد به علت سطح به حجم بالای آن‌ها یکی از فناوری‌های مهم در کنترل آلودگی‌های زیست محیطی می‌باشند. از این فناوری می‌توان در سیستم‌های تصفیه آب، پساب و هوا برای حذف آلاینده‌های مقاوم و خطرناک به نحو مطلوبی بهره برد.

واژه‌های کلیدی: آلاینده‌های خطرناک، نانوفتوکاتالیست، محیط زیست

مقدمه

به عنوان یکی از چالش‌های عمده پیش روی بشر خودنمایی می‌کند [۱].

در همین راستا قوانین حفاظت از محیط زیست در دهه‌های اخیر به دلیل آگاهی جوامع از خطرات جبران‌ناپذیر آلاینده‌های زیست محیطی در نتیجه تخلیه پساب‌ها و مواد آلاینده به طبیعت، بسیار جدی و سخت‌تر شده است. رعایت دقیق استانداردهای زیست محیطی وابسته به کنترل

توسعه و پیشرفت صنایع یکی از مهم‌ترین عوامل رشد اقتصادی هر کشوری به شمار می‌رود و رشد سریع جمعیت با توجه به افزایش سریع مواد مصرفی و در نتیجه افزایش آلاینده‌های محیطی از جمله موضوعاتی است که اخیراً بحران‌های عظیمی را در جوامع بشری به وجود آورده است و

کاتالیست با افزایش تماس و افزایش کارایی آن متناسب است. نانوذرات و مواد نانو حفراهی هر دو باعث افزایش فوق‌العاده سطح و در نتیجه بهبود فعالیت کاتالیست‌ها می‌شوند [۱۵،۳].

واژه فتوکاتالیست در اصل به معنی شتاب بخشیدن به یک واکنش فوتونی توسط کاتالیست است. به طور دقیق‌تر، کاتالیست در شرایط تهییج شده یا عادی خود از طریق میان کنش با مواد واکنشگر یا محصولات اولیه، واکنش فوتونی را تسریع خواهد کرد [۱۶]. فرایند فتوکاتالیز شامل دو تکنیک هم‌زمان با شیوه‌های عمل متفاوت است: ۱- فتوشیمی که در آن انرژی به وسیله تابش فراهم می‌شود. ۲- کاتالیز کردن که بر روی سرعت واکنش تاثیر می‌گذارد [۱۷].

امروزه از نیمه هادی‌ها به‌طور وسیعی جهت کاتالیزور در فرایندهای فتوکاتالیستی ناهمگن استفاده می‌شود [۱۷،۵،۴]. بر خلاف فلزات که حالت الکترونی پیوسته دارند، نیمه‌هادی‌ها دارای یک ناحیه خالی از انرژی هستند. به عبارت دیگر نیمه هادی‌ها از نظر انرژی دارای ساختار نواری هستند. سطوح انرژی که مربوط به پیوند کوالانسی میان اتم‌هاست، نوار ظرفیت و سطوح انرژی دیگر که در مکان بالاتری قرار گرفته‌اند نوار رسانش (Conduction Band) نامیده می‌شود. منطقه تهییج که از بالای نوار ظرفیت پر شده و تا زیر نوار رسانش خالی گسترده شده است را شکاف نوری (Band Gap energy) یا شکاف انرژی می‌نامند که تعیین‌کننده حساسیت نیمه‌رسانا به طول موج تابش است. جذب تابشی که انرژی بیش‌تر یا برابر با شکاف نواری نیمه‌رسانا داشته باشد، باعث ارتقاء الکترون از نوار والانس (Valence Band) به نوار رسانش شده و ایجاد حفراهایی در نوار والانس می‌نماید. شماتیک نحوه عمل فرایند فتوکاتالیستی در شکل ۱ نشان داده شده است [۱۸].

در فرآیند فتوکاتالیستی انتقال الکترون در نتیجه مهاجرت الکترون‌ها و حفراه‌ها به سطح نیمه‌رسانا به حلال و یا به گونه‌های آلی یا معدنی که جذب سطحی شده‌اند، صورت می‌گیرد. هم‌چنین انتقال الکترون از گونه‌های آلی یا معدنی جذب سطحی شده و حلال به سطح نیمه‌رسانا نیز می‌تواند

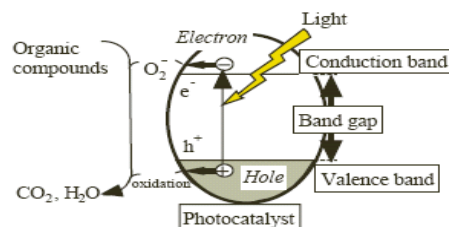
آلاینده‌هایی است که فرایندهای تصفیه بیولوژیکی قادر به حذف آن‌ها نمی‌باشند، و فرآیندهای دیگری جهت حذف این گونه آلاینده‌ها بایستی مورد توجه قرار گیرد [۲]. فرایندهای متداول تصفیه از قبیل روش‌های فیزیکی و شیمیایی باعث انتقال آلاینده از فازی به فاز دیگر، افزایش غلظت آن‌ها و در نتیجه تولید یک آلاینده جدید می‌شوند که نیاز به تصفیه بیش‌تری دارند. در سال‌های اخیر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (Advanced Oxidation Process) به‌عنوان جایگزینی برای فرایندهای متداول تصفیه به‌کار می‌رود. این روش‌ها مبتنی بر تولید رادیکال‌های فعال مانند رادیکال‌های هیدروکسیل می‌باشند که قادرند گروه وسیعی از آلاینده‌های آلی را به سرعت اکسید کنند [۳-۵]. در میان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، فتوکاتالیست‌های ناهمگن به‌عنوان یک روش موفق برای تجزیه انواع آلاینده‌ها از جمله آلاینده‌های مقاوم و خطرناک به‌کار برده می‌شوند [۶-۸].

کاربرد فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مانند روش‌های فنتون، الکتروفنتون و استفاده از فتوکاتالیزورها به‌ویژه استفاده از نانوفتوکاتالیزورهای با سیستم ذره‌ای نیمه‌رسانا که منجر به تولید رادیکال‌های فعال در طی فرایند اکسیداسیون می‌گردد، باعث تخریب آلاینده‌ها می‌شوند. به تازگی فرایند فتوکاتالیست به‌عنوان یکی از راه‌کارهای زیست محیطی در کشورهای صنعتی دنیا به‌کار می‌رود [۹-۱۱]. فتوکاتالیست ماده‌ای است که در اثر تابش نور بتواند منجر به بروز یک واکنش شیمیایی شود، در حالی که خود ماده دستخوش هیچ تغییری نشود. فتوکاتالیست‌ها مستقیماً در واکنش‌های اکسایش و کاهش دخالت ندارند و فقط شرایط مورد نیاز برای انجام واکنش‌ها را فراهم می‌کنند [۱۲-۱۴].

دلیل جذابیت روش فتوکاتالیستی امکان استفاده از اکسیژن اتمسفری به‌عنوان اکسیدکننده، انجام فرایند تحت شرایط محیطی و امکان معدنی شدن کامل مواد آلی به آب، دی‌اکسید کربن و اسیدهای معدنی می‌باشد. کار کاتالیست‌ها تماس برقرار کردن با مواد شیمیایی مورد نظر جهت بهبود واکنش‌دهی آن‌ها می‌باشد. بنابراین افزایش سطح ویژه یک

یک شکل به شکل دیگر تبدیل می‌کنند، فتوکاتالیست‌ها باعث تولید محصولات بی‌ضرر می‌شوند. علاوه بر این فرایند فتوکاتالیستی را می‌توان برای تصفیه فازهای مایع، گازی و جامد به کار برد. در فرآیندهای فتوکاتالیستی شرایط واکنش متعادل بوده و به زمان واکنش نسبتاً کوتاه و مواد شیمیایی کم‌تری نیاز دارد [۱۸]. نیمه هادی‌هایی که به عنوان فتوکاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرند باید دارای خصوصیات ویژه‌ای از قبیل شکاف انرژی مناسب، پایداری قابل قبول در مقابل نور، غیر سمی بودن، ارزان بودن و غیره باشند. مواد مختلفی مانند WO_3 ، Fe_2O_3 ، MoS_2 ، CdS ، TiO_2 ، ZnO ، ZrO_2 و کامپوزیت‌های آن‌ها به عنوان فتوکاتالیست در تجزیه آلاینده‌های آلی و معدنی مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۱۹،۹]. جدول ۱ برخی گروه‌های نانو مواد و کاربرد آن‌ها را نشان می‌دهد.

صورت گیرد. در صورتی که گونه‌های واکنش‌دهنده از قبل بر روی سطح جذب شده باشند، فرایند انتقال الکترون موثرتر خواهد بود. حفره می‌تواند به سمت سطح یعنی جایی که گونه الکترون‌دهنده وجود دارد، حرکت کرده و آن را اکسید نماید [۱۸].



شکل ۱. مراحل انجام واکنش فتوکاتالیستی در سطح ذره کاتالیست

فرآیندهای فتوکاتالیستی دارای مزایای فراوانی می‌باشند. از جمله کاربرد آن‌ها به عنوان یک جانشین مناسب برای سیستم‌های متداول تصفیه با مصرف انرژی بالا که قابلیت استفاده از انرژی پاک و تجدید شدنی خورشید را دارا هستند. همچنین بر خلاف روش‌های متداول تصفیه که آلاینده‌ها را از

جدول ۱. برخی گروه‌های نانو مواد و کاربرد آن‌ها [۱۹]

کاربرد	دسته مواد
تولید نانو لوله‌های کربنی در تصفیه آب، حسگرهای گازی، تصفیه آب حافظه‌های تراشه‌ای، تولید نانولوله، تولید فولرین کامپوزیت‌های نانو لوله‌ای	نانولوله‌های کربنی
حذف آلاینده‌های آلی آب، پوشش‌ها، کامپوزیت‌های پلیمری	TiO_2 ، نانوسیم‌های Al_2O_3
تصفیه آب و فاضلاب، باتری نمایشگر، تولید ذره بیوحسگرهای زیست محیطی	لانتانید
بیوحسگرهای زیست محیطی	نانوسیم‌های Al_2O_3
بیوحسگرهای زیست محیطی	سیم‌ها و نقاط کوانتدی Cd-Se
پرکننده پوشش‌ها، چاپ با امنیت بالا	فسفات‌های Ln، BaCO_3
جایگزینی استخوان	فسفات‌های کلسیم

این به عنوان یک عیب برای کاتالیزورهای در اندازه نانو و کوانتایی به شمار می‌رود. در مقیاس نانو، نه تنها مساحت سطح ذرات افزایش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد، بلکه اثرات دیگری بر روی خواص نوری و الکترومغناطیسی خواهد داشت. مطالعات نشان می‌دهند که با کاهش اندازه ذره و افزایش پتانسیل اکسیداسیون-احیا، سرعت واکنش

۲- استفاده از نانو تکنولوژی در بهبود خاصیت فتوکاتالیستی در کاتالیزورهای با اندازه نانو (10^{-9} m) و همچنین کاتالیزورهایی در اندازه کوانتایی (10^{-8} - 10^{-10}) به دلیل وجود شکاف انرژی بیشتر نسبت به کاتالیزورهای توده، انرژی بیشتری برای انجام فرآیندهای فتوکاتالیستی مورد نیاز است و

و اکسید کردن H_2O به رادیکال‌های سوپراکسید و هیدروکسیل دارا می‌باشند و هم‌چنین به دلیل این‌که بهترین شرایط را بین عمل‌کرد کاتالیزوری و پایداری در محیط آبی فراهم می‌کنند، به عنوان ایده‌آل‌ترین و مرسوم‌ترین نانو فتوکاتالیست انتخاب شده است. طی فرایندهای اکسایش فتوکاتالیزوری، مواد آلاینده در اثر تابش اشعه فرابنفش و در حضور کاتالیزورهای نیمه هادی مانند دی‌اکسید تیتانیم یا اکسید روی به طور کامل تخریب شده و به CO_2 و H_2O تبدیل می‌شوند [۲۵-۲۳، ۳].

نانوذرات دی اکسید تیتانیم به عنوان فوتوکاتالیست روی بسیاری از آلاینده‌های محیط زیست مؤثر بوده و علاوه بر حذف، آن‌ها را به محصولات سازگار با محیط زیست تبدیل می‌کند. این ترکیب ارزان قیمت بوده، بازده بالایی داشته و به دلیل وجود امکان بازیافت آن در تکنولوژی صنعتی جهت حذف آلاینده‌ها بسیار کاربرد دارد. بنابراین از دی اکسید تیتانیم به عنوان یک ماده مناسب جهت حذف آلاینده‌های محیطی نظیر مواد آلی فرار از قبیل تولوئن، بنزن، انواع فلزات سنگین از فاضلاب، تصفیه آب‌های آشامیدنی، تخریب باکتری‌ها و ویروس‌ها و تصفیه هوا استفاده می‌شود. هم‌چنین دی اکسید تیتانیم علاوه بر حذف آلاینده‌ها از آب، در حذف رنگ، طعم، مزه و ترکیبات بودار و مزاحم آب نیز کاربرد دارد [۲۸-۲۶]. نانوکاتالیست‌های دی‌اکسید تیتانیم و اکسید روی می‌توانند در فازهای مختلفی مثل آناتاز (Anatase) و روتیل (Rutile) وجود داشته باشند. شکاف انرژی آناتاز $3/02 \text{ eV}$ است که در ناحیه طیف ماوراء بنفش واقع شده است. شکاف انرژی ZnO نیز $3/2$ می‌باشد [۱۰].

۳- خاصیت نانوفتوکاتالیستی نیمه هادی‌های فلزی

از آنجایی که در نور خورشید فقط ۴-۳ درصد نور UV وجود دارد، منبع نور دیگری باید به کار برده شود تا واکنش‌های اکسیداسیون و احیا در سطح این کاتالیزور انجام شوند [۲۹]. امروزه فتوکاتالیست‌های نانومتری با اندازه دانه 20 nm ساخته می‌شود. پس از جذب UV اشعه خورشیدی توسط این ذرات، الکترون‌های آن‌ها توسط انرژی UV به حرکت در آمده و از مدار خود خارج می‌شوند که نتیجه آن بر

فتوکاتالیستی به طور چشمگیری افزایش خواهد یافت. حتی در برخی شرایط، انرژی ساطع شده از هر منبع نوری در محیط می‌تواند به جای تابش اشعه ماوراء بنفش منبع انرژی مؤثری برای فتوکاتالیست باشد. تصفیه هوای آلوده، اغلب موثرتر از آب‌های آلوده است. زیرا سینتیک فاز گازی این امکان را می‌دهد که واکنش‌ها سریع‌تر از فاز مایع رخ دهد. در فرایند تصفیه هوا، نانوکاتالیست باید بر روی سطحی به صورت معلق قرار گیرد، تا جریان گاز از روی آن عبور کرده و واکنش انجام شود. این سطح معمولاً به صورت ماتریسی با مساحت سطح بالا است که در معرض تابش اشعه ماوراء بنفش قرار دارد [۱۶].

بسیاری از فرایندهای صنعتی تحت تاثیر فناوری نانو قرار گرفته‌اند. یکی از بزرگ‌ترین و تازه‌ترین تاثیرات این فناوری افزایش قابلیت تولید نانوذرات است. به طور کلی نانوذرات باعث تولید کاتالیست‌های مناسب‌تر و با کارایی بیشتر می‌شوند. یک کاتالیست هنگامی می‌تواند وظیفه خود را انجام دهد که سطح آن در تماس با ماده واکنشگر قرار گیرد. از طرف دیگر در یک جرم ثابت از کاتالیست، اگر اندازه ذرات کوچک‌تر شود، سطح بیش‌تری را اشغال می‌کند [۲۰، ۲۱].

فناوری نانو با ایجاد رویکردی نوین در صنعت فتوکاتالیست، آینده‌ای بسیار گسترده‌ای را در این زمینه نوید می‌دهد. فتوکاتالیست‌های نانو ساختار با خواص آب‌دوستی و قدرت کاتالیستی زیاد به علت سطح به حجم بالا یکی از فناوری‌های مهم در حذف آلاینده‌های زیست محیطی می‌باشند. از این فناوری می‌توان در سیستم‌های تصفیه آب، پساب و هوا جهت حذف آلاینده‌های مقاوم و خطرناک به نحو مطلوبی بهره برد [۴، ۱۲، ۱۳].

کاتالیست‌ها با شکستن عوامل مضر و خطرناک محیط زیست و تبدیل آن‌ها به عوامل کم‌خطر یا بی‌خطر، نقش مهمی را در توسعه پایدار ایفا می‌کنند. کاتالیست‌های تولید شده با استفاده از نانو فناوری بازدهی بهتری دارند [۲۲]. نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم به علت تولید جفت الکترون و حفره‌هایی که قدرت کاهندگی و اکسایندگی بالایی برای احیاء کردن اکسیژن

و رایج‌ترین و مرسوم‌ترین ماده‌ای است که به عنوان فتوکاتالیزور استفاده شده است [۳۴]. حذف سمیت آب‌های آلوده حاوی آلاینده‌های آلی با استفاده از TiO_2 و نور خورشید بخش اعظمی از تحقیقات را به خود اختصاص می‌دهد [۳۵]. عوامل متعددی مانند شدت نور و طول موج آن، اکسیژن محلول، pH و حضور یون‌ها بر میزان تجزیه آلاینده‌ها در فتوراکتورها مؤثر است. تأثیر شدت و طول موج نور UV در اکسیداسیون یون‌های هالیدی توسط اکسیژن در محلول TiO_2 معلق مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج بیانگر آن است که تنها فوتون‌های با طول موج کم‌تر از لبه جذب TiO_2 [تقریباً ۴۰۰ نانومتر] در واکنش مؤثرند [۳۶]. اکسیژن مولکولی نیز نقش مهمی را در فرآیند فتواکسیداسیون بازی می‌کند، زیرا باعث ممانعت یا حمایت از واکنش‌های مربوط به مکانیسم تخریب آلاینده‌ها می‌شود. نقش ابتدایی اکسیژن در فرآیند تجزیه نوری، ایجاد یک حفره الکترون برای حامل‌هایی است که از طریق نور تولید شده‌اند [۳۷]. محققین اثر اکسیژن محلول در فرآیند فتوکاتالیتیکی هیدروکربن‌های کلرینه شده در آب‌های زیر زمینی را مورد مطالعه قرار دادند و دریافتند که میزان تجزیه این مواد در غیاب اکسیژن محلول افزایش می‌یابد. آن‌ها پیشنهاد کردند که اکسیژن محلول به دلیل جذب باندهای با طول موج ۱۸۵ و ۲۵۴ نانومتر باعث کاهش شدت نور UV در فتوراکتور می‌شود [۳۸]. سرعت واکنش تخریبی بسیاری از آلاینده‌ها تحت شرایط اسیدی و قلیایی متفاوت می‌باشد. تغییر pH به دلیل تشکیل محصولات از واکنش می‌باشد. هم‌چنین تغییر pH بر لبه باند فتوکاتالیست تأثیر گذاشته و باعث تغییر بار سطحی آن می‌شود. با توجه به مکانیسم واکنش تخریب، حضور یون‌ها باعث افزایش یا کاهش سرعت واکنش می‌شود. نتایج آزمایشات نشان داده‌اند که یون‌های منگنز محلول $[\text{Mn}^{2+}]$ باعث افزایش میزان تجزیه کلروفنل‌ها می‌شود؛ زیرا یون‌های Mn^{2+} به دلیل واکنش سطحی، افزایش تعداد الکترون حفره‌های تولید شده و جلوگیری از ترکیب مجدد الکترون - حفره باعث افزایش سرعت اکسیداسیون می‌شود. هم‌چنین مقادیر کمی از یون‌های

جای گذاشتن حفراتی است که قابلیت اکسیدکنندگی بسیار بالایی دارند. در عین حال الکترون‌ها که خاصیت احیایی قوی دارند، پس از تماس با H_2O و O_2 هوا مطابق واکنش زیر رادیکال‌های آزاد اکسیژنی و هیدروکسیدی ایجاد می‌کنند [۳۰]. این رادیکال‌های آزاد خاصیت اکسیدکنندگی بالایی داشته و قادر خواهند بود که مواد آلاینده، دود و باکتری‌های مضر را به مواد بی‌ضرری مانند H_2O و CO_2 تجزیه کنند. محققان از کاربردهای فتوکاتالیستی برای شکستن و از بین بردن بسیاری از آلاینده‌های ارگانیک [آلی] و تبدیل آن‌ها به CO_2 و آب استفاده می‌کنند [۳۱]. تحقیقات نشان داد که هیدروکربن‌های آلیفاتیک کلردار با استفاده از این روش کلرزایی شده و به CO_2 و H_2O شکسته می‌شوند. علاوه بر این بسیاری از آروماتیک‌ها که در برابر واکنش‌های اکسیداسیونی معمولی مقاوم هستند به راحتی از بین می‌روند [۳۲]. در حذف تولوئن از هوا در با روش فتوکاتالیست نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم تحریک شده با تشعشعات فرابنفش که بر روی ذغال فعال پوشش داده شده‌اند، غلظت‌های مختلف بخارات تولوئن را کاهش داد و لامپ فرابنفش با توان ۸ وات بیش‌ترین تأثیر را در افزایش قدرت فتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم دارد و حذف لامپ فرابنفش باعث کاهش کارایی به‌طور قابل ملاحظه‌ای می‌گردد. هم‌چنین تجزیه غلظت‌های بالاتر بخارات تولوئن به زمان بیش‌تری نیاز دارد. در این تحقیق مقدار زیادی از تولوئن جذب کربن فعال شده و مورد تجزیه قرار نمی‌گیرند، فقط از فاز گازی به فاز جامد منتقل می‌گردند [۳۳].

۴- انواع تجزیه نوری نانوفتوکاتالیست‌ها

اما تعدادی از کاتالیست‌ها مانند WO_3 و TiO_2 پایداری مناسبی را در واکنش‌ها نشان می‌دهند. Yu و همکاران در بررسی‌های خود در واکنش‌های فتوکاتالیستی تجزیه فنل با TiO_2 و ZnO دریافتند که پس از اتمام واکنش بقایای Ti^{4+} در محیط موجود نمی‌باشد اما Zn^{2+} در محیط باقی می‌ماند. در بین فتوکاتالیزورها، دی‌اکسید تیتانیوم بهترین توافق را بین عمل‌کرد کاتالیزوری و پایداری در محیط آبی را فراهم می‌کند

بیش تر الکترون‌ها در نانو فتوکاتالیست‌ها گردد و الکترون‌ها را از نوار ظرفیت به نوار رسانش منتقل نماید. در اثر انتقال الکترون‌ها تعداد بیش‌تری از حفره‌ها در سطح نانوفتوکاتالیست‌های مورد نظر ایجاد می‌گردد که دارای خاصیت اکسیدکنندگی قوی می‌باشند. لذا با افزایش تعداد حفره‌ها مقدار بیش‌تری از آلاینده‌ها تحت تاثیر خاصیت اکسیدکنندگی حفره‌ها قرار گرفته و میزان تخریب ترکیبات آلی را افزایش می‌دهد. با توجه به مکانیسم واکنش تخریب، حضور یون‌ها باعث افزایش یا کاهش سرعت واکنش می‌شود [۱۵،۹]. محققان از کاربردهای نانوفتوکاتالیستی برای شکستن و از بین بردن بسیاری از آلاینده‌های ارگانیک (آلی) و تبدیل آن‌ها به دی اکسید کربن و آب استفاده می‌کنند [۴۵،۴۴]. تحقیقات نشان دادند که هیدروکربن‌های آلیفاتیک کلردار با استفاده از این روش کلرزدایی شده و به H_2O و CO_2 شکسته می‌شوند. علاوه بر این بسیاری از آروماتیک‌ها از قبیل تری کلرواتیلن، کلروفرم و کلروفل‌های موجود که در برابر واکنش‌های اکسیداسیونی معمولی مقاوم هستند به راحتی از بین می‌روند [۱۶].

۶- راکتورهای فتوکاتالیستی

توسعه سیستم‌های تصفیه آب با استفاده از فتوکاتالیست‌های ناهمگن یک زمینه تکنیکی بسیار مهم به حساب می‌آید. طراحی سیستم‌های فتوکاتالیستی با راندمان بالا نیز یک پیشرفت مهم در فرآیندهای تصفیه آب و فاضلاب به حساب آمده و فرآیندی دوستدار محیط زیست قلمداد می‌گردد [۴۶-۵۰].

مانع مهم در توسعه راکتورهای فتوکاتالیستی عدم توافق بر استفاده از این سیستم‌ها در مقیاس‌های کوچک و بزرگ برای صنایع و کاربری‌های تجاری است. برای دستیابی به اجرای موفقیت‌آمیز صنعتی این راکتورها چندین پارامتر طراحی می‌بایست بهینه گردد که از آن جمله می‌توان به ابعاد راکتور، نوع فتوکاتالیست و منبع انرژی تابشی اشاره نمود [۵۱].

Cu^{+2} به دلیل به دام انداختن الکترون‌های تولید شده و کاهش ترکیب مجدد الکترون-حفره‌ها دارای اثرات کاتالیتیکی در تجزیه فنل می‌باشد. اگرچه وجود مقادیر زیادی از یون‌ها باعث کاهش تجزیه می‌شود [۳۹]. در تحقیق انجام شده توسط Pinyigi Peeraliakhajon و همکاران در سال ۲۰۱۲ در رابطه با ترکیبات BTEX به این نتیجه رسیده‌اند که در بین ۴ آلاینده فوق، تجزیه‌پذیری زایلن از همه بیش‌تر و بنزن از همه کم‌تر است و علت آن را ناشی از دو مورد ذیل ذکر کرده‌اند. ممان دوقطبی (dipole moment) هر گاز نقش مهمی را در واکنش با سایر مواد واکنش‌دهنده بازی می‌کند. برای مثال بنزن فاقد ممان دوقطبی است لذا واکنش‌پذیری آن نسبت به سایرین خیلی کم‌تر است. دلیل دیگر اختلاف در جذب‌پذیری هر گاز به داخل سطح لایه می‌باشد. جذب بیش‌تر گاز به لایه سطحی کاتالیست باعث افزایش پتانسیل تجزیه‌پذیری آلاینده در اثر واکنش با رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده می‌شود [۴۰].

۵- تجزیه نانوفتو کاتالیستی ترکیبات آلی خطرناک

تجزیه نوری ترکیبات آلی در فازهای آبی و گازی از آغاز این فرایند، به‌طور وسیعی مورد مطالعه قرار گرفته است [۴۱،۴۲]. عوامل متعددی مانند شدت نور و طول موج آن، اکسیژن محلول، pH و حضور یون‌ها بر میزان تجزیه آلاینده‌ها در فتوراکتورها موثر است. تاثیر شدت و طول موج نور ماوراء بنفش در اکسیداسیون یون‌های هالیدی توسط اکسیژن در محلول نانوذرات معلق مورد بررسی قرار گرفته است [۴۳،۴۲]. نتایج بیانگر آن است که تنها فوتون‌های با طول موج کم‌تر از لبه جذب نانوذره در واکنش موثرند. هم‌چنین بر اساس مطالعات انجام شده انرژی خورشیدی متمرکز باعث تخریب بسیاری از مواد شیمیایی خطرناک از قبیل دی‌اکسین‌ها، PCBها، فوران‌ها، بنزن‌ها و متان‌های کلرینه شده می‌شود. تخریب این ترکیبات توسط فوتون‌های پر انرژی موجود در فرایندهای تخریب خورشیدی بر خلاف فرایندهای سوزاندن متداول، به‌طور محسوسی افزایش می‌یابد. افزایش شدت تابش اشعه فرابنفش و به‌دنبال آن افزایش زمان ماند آلاینده‌ها در راکتور می‌تواند باعث تهییج و برانگیختگی

بحث و نتیجه‌گیری

امروزه به دلیل افزایش ورود ترکیبات سنتتیک و خطرناک به محیط زیست سبب شده است تا انواع آلاینده‌های غیر قابل تجزیه خطرناک در محیط افزایش یابند و این روند همچنان دارد. این موضوع به عنوان خطر جدی برای حیات اکوسیستم زمین محسوب می‌گردد. مواد آلی خطرناک در مقیاس وسیعی از منابع مختلف انسانی وارد محیط زیست می‌شوند. میزان ورود این آلاینده‌ها به محیط بسیار فراتر از ظرفیت خودپالایی طبیعت می‌باشد. با توجه به اثرات مخرب و زیان‌بار آن‌ها بر روی انسان و سایر موجودات زنده، حذف آن‌ها از محیط زیست امری اجتناب‌ناپذیر می‌باشد [۵۲، ۵۳]. لذا لزوم استفاده از روش‌های جدید از جمله روش نانوفتوکاتالیستی جهت تجزیه آلاینده‌ها ضروری به نظر می‌رسد. چنانچه برای حذف بسیاری از آلاینده‌ها در سطح جهان از این روش استفاده شده است و به عنوان یک روش شناخته شده مطرح می‌باشد. هر چند با توجه مضرات احتمالی که ترکیبات کاتالیستی می‌توانند داشته باشند، لزوم بررسی بیشتر در خصوص استفاده از آن‌ها در بعد وسیع جهت حذف آلاینده‌ها ضروری به نظر می‌رسد [۵۴]. با توجه به نتایج به دست آمده و مباحث مطرح شده می‌توان گفت که کاربرد هم‌زمان اشعه فرابنفش و نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و اکسید روی تأثیر بسزائی در کاهش آلاینده‌های بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن داشته و افزایش متغیرهای مورد نظر شامل زمان ماند و شدت لامپ می‌تواند کارایی حذف آلاینده‌ها را افزایش دهد.

تشکر و قدردانی

این مقاله مروری برگرفته از منابع معتبر علمی و بخشی از پایان‌نامه مقطع دکتری نویسنده اول در دانشگاه علوم پزشکی ایران می‌باشد، لذا نویسندگان مقاله از حمایت مالی دانشگاه علوم پزشکی ایران و حمایت معنوی معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی سمنان در نگارش این مقاله تقدیر و سپاس‌گزاری به عمل می‌آورند.

منابع

- [1] Nassehnia SM, Gholami M, Godarzy M, Atayi nazari A. Survey of quantity and quality content of hazardous wastes and its management in Damghan industries in 2010. *Iran Occupational Health* 2014; 10: 63-70 (Persian).
- [2] Mehdiinia SM, AbdulLatif P, Taghipour H. Investigation of the capability of regenerated rice husk silica to remove hydrogen sulfide pollution. *Koomesh* 2012; 14: 86-90. (Persian).
- [3] Nassehnia HR, Gholami M, Jonidijafari A. Comparison of benzene & toluene removal from synthetic polluted air with use of Nano photocatalytic TiO₂/ ZNO process. *J Environ Health Sci Eng* 2014; 12: 45.
- [4] Ghaneian M, Jamshidi B, Amrollahi M, Dehvari M, Taghavi M. Application of biosorption process by pomegranate seed powder in the removal of hexavalent chromium from aquatic environment. *Koomesh* 2014; 15: 206-211. (Persian).
- [5] Augugliaro V, Coluccia S, Loddo V, Marchese L, Martra G. Performance of heterogeneous photo catalytic systems: Influence of operational variables on photo activity of aqueous suspensions of TiO₂. *Catalyst* 1995; 153: 32-40.
- [6] Laksana L, Grisdanarak N. Photo catalytic degradation of benzene, toluene, ethyl benzene and xylene using Transition metal- doped titanium dioxide immobilized on fiber glass cloth. *Chem Eng J* 2012; 29: 377-383.
- [7] Qijin G, Qingjie G, Changing C. Investigation into photo catalytic degradation of gaseous benzene in a circulated photo catalytic reactor. *Chem Eng Technol* 2008; 31: 1-9.
- [8] Rezaee A, Pourtaghi Gh, Khavanin A, Sarraf Mamoori R, Ghaneian MT, Godini H. Photo catalytic decomposition of gaseous toluene by TiO₂ nanoparticles coated on Activated Carbon. *Iranian J Environ Health Sci Eng* 2008; 5: 305-310.
- [9] Kabra K, Chaudhary R, Sawhney R. Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photo catalysis: A Review. *Ind Eng Chem Res* 2004; 43: 7683-7696.
- [10] Ray AK, Beenackers AA. Novel Swirl- Flow Reactor for Kinetics Studies of Semiconductor Photo catalysis. *AIChE Journal*. 1997; 43: 2570-2571..
- [11] Daneshvar N, Salari D, Khataee A. Photo catalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *J Photochem Photobiol A: Chem* 2004; 162: 317-322. (Persian).
- [12] Masschelein W, Rip G. *Ultraviolet Light in Water and Wastewater Sanitation*. New Jersey: Lewis Pub; 2002. P. 1108-1114.
- [13] Akyol A, Yatmaz H, Bayramoglu M. Photo catalytic dechlorination of remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions. *Applied Catalysis B Environmental* 2004; 54(1): 19-24.
- [14] Michael B, Saffa R, Mark G. Photo catalytic reactors: design for effective air purification. *Int J Low Carbon Technol* 2006; 1: 47-58.
- [15] Nassehnia HR, Gholami M, Jonidijafari A. Application of nano photo catalytic, ZnO and TiO₂ nano particles and UV processes in BTEX compounds removal from synthetic polluted air. Ph.D thesis, Tehran: Iran university of medical sciences. The School of Public Health 2014. (Persian).
- [16] Hosseini S, Borghei SM, Vossoughi M, Taghavinia N. Immobilization of TiO₂ on perlite granules

- Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *Environ Sci Technol* 1995; 81: 2974-2981.
- [38] Kansal SK, Singh M, Sud D. Studies on Photodegradation of Two Commercial Dyes in Aqueous Phase Using different Photocatalysts. *J Hazard Mat* 2007; 9: 581-590.
- [39] Ray AK, Beenackers A. Development of a new photocatalytic reactor for water purification. *Catalysis Today* 1998; 14: 73-83.
- [40] Peerakiathajorn P, Chawengkijwanich C, Onreabroy W, Chiarakorn S. Novel Photo Catalytic Ag/TiO₂ Thin Film on Polyvinyl Chloride for Gaseous BTEX Treatment. *Materials Science Forum* 2012; 712: 133-145.
- [41] Parent Y. Solar photo catalytic processes for the purification of water: State of development and barriers to commercialization. *Solar Energy* 1996; 56: 429-437.
- [42] Chao X, Lixin C, Ge S, Wei L, Hai L, Yaquin Y. Preparation of ZnO/Cu₂O compound photo catalyst and application in treating organic dyes. *J Hazard Mat* 2010; 176: 807-813.
- [43] Zhang Y, Crittenden J, Hand D. Fixed-bed photo catalysis for solar decontamination of water. *Environ Sci Tech* 1994; 28: 432-435.
- [44] Barni B. Laboratory-scale photo degradation of chloro aliphatics in aqueous solutions by photo catalytic membranes immobilizing TiO₂. *Chemosphere* 1995; 30: 1847-1860.
- [45] Shicheng Z. Heterogeneous photo catalytic decomposition of benzene on lanthanum-doped TiO₂ film at ambient temperature. *Chemosphere* 2006; 65: 2282-2288.
- [46] Kazantsev RV, Nekrasov NV, Tenchev K. Kinetics of benzene and toluene hydrogenation on a Pt/TiO₂ catalyst. *Kinetics Catalysis* 2003; 44: 529-535.
- [47] Jagadish C, Pearton SJ. Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties and applications, Elsevier, New York, 2006; 4: 65-73.
- [48] Hosokawa M, Nogi K, Naito M, Yokoyama T. *Nanoparticle Technology Handbook*, 1st ed., Elsevier, London 2007; 7: 65-75.
- [49] Theodore L, Kunz RG. *Nanotechnology: environmental implications and solutions*, John Wiley & Sons, New Jersey 2005; 11: 12-18.
- [50] Morkoç H, Özgür U. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, Wiley-VCH. Verlag 2009; 32: 23-32.
- [51] Jagadish C, Pearton SJ. *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties and applications*, Elsevier, New York, 2006; 4: 65-73.
- [52] Marc G. Photo catalytic oxidation of toluene on irradiated TiO₂: comparison of degradation performance in humidified air, in water and in water containing a zwitter ionic surfactant. *J Photochem Photobiol* 2003; 160: 105-114.
- [53] Chuah TG, Jumasiah A, Azni I, Katayon S, Thomas Choong SY. Rice husk as a potentially low cost biosorbent for heavy metal and dye removal. *Desalination* 2005; 75: 305-316.
- [54] Norisephehr M. *Guidelines for drinking water quality (translation)*. Tehran: Hayan publishers; 1994.
- [55] Farzadkia M, Rahmani K, Gholami M, Esrafil A, Rahmani A, Rahmani H. Investigation of photocatalytic degradation of clindamycin antibiotic by using nano-ZnO catalysts. 2014; 31: 154-168. (Persian).
- for photo catalytic degradation of phenol. *Appl Catalysis B: Environ* 2007; 74: 53-62. (Persian).
- [17] Rico R, Lattes A. *Heterogeneous Photo catalysis*. New Jersey: Wiley; 1997.
- [18] Lasa HD, Serrano B, Salaces M. *Photo catalytic Reaction Engineering*. New York: Springer Science; 2005.
- [19] Haghi AK, Thomas S, Mirmahaleh MM. *Foundations of nano technology (1)*. New Jersey: Taylor & Francis group; 2015.
- [20] Ao C, Lee S. Indoor air purification by photocatalyst TiO₂ immobilized on an activated carbon filter installed in an air cleaner. *Chem Eng Sci* 2005; 60: 103-109.
- [21] Haghi AK, Thomas S, Mirmahaleh MM. *Foundations of nano technology (2)*. New Jersey: Taylor & Francis group; 2015.
- [22] Nassehnia HR, Gholami M, Jonidi jafari A. Evaluation of nano photo catalytic process application by ZnO nanoparticle and UV on benzene removal from synthetic air. *Asian J Chem* 2013; 25. (Persian).
- [23] Andreozzi R, Caprio V, Insola A. Photo catalytic oxidation of 4-nitrophenol in aqueous TiO₂ slurries: An experimental validation of literature kinetic models. *Chem Tech Biotech* 2000; 75: 131-136.
- [24] Al-Ekabi H, Serpone N. *TiO₂ Advanced photo-oxidation technology: Effect of electron acceptors, in photo catalytic purification and treatment of water and air*. New York: Elsevier; 1993.
- [25] Buechler K, Noble R, Koval DC. Investigation of the effects of controlled periodic illumination on the oxidation of gaseous trichloroethylene using a thin film of TiO₂. *Ind Eng Chem Res* 1999; 38: 892-896.
- [26] Sung W, Misook K. Preparation of a TiO₂ film using a TEOS Binder and its application to the photo degradation of Benzene. *J Ind Eng Chem* 2005; 11: 416-424.
- [27] Byrne J, Eggins B, Brown N, McKinney B, Rouse M. Immobilisation of TiO₂ powder for the treatment of polluted water. *Appl Catalysis B Environ*. 1998; 17(1): 25-36.
- [28] Low G, Matthews R. Flow-injection determination of organic contaminants in water using and ultraviolet mediated titanium dioxide film reactor. *Anal Chem Acta* 1990; 231: 13-20.
- [29] De Lasa D, Serrano B, Salaces M. *Photocatalytic Reaction Engineering*, Springer, New York. 2006; 13: 19-27.
- [30] Oppenländer T. *Photochemical Purification of Water and Air*, Wiley-VCH. Verlag 2009; 5: 3-11.
- [31] Savage N, Diallo M, Duncan J, Street A, Sustich R. *Nanotechnology applications for clean water*, William Andrew, New York. 2009; 54: 31-41.
- [32] Schmid G. *Nanoparticles: From Theory to Application*, Wiley-VCH. Verlag 2004; 7: 65-81.
- [33] Rico R, Lattes A. *Heterogeneous Photocatalysis*, Wiley-VCH. Verlag 1997.
- [34] Feldheim D, Foss CA. *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications*, Marcel Dekker, New York. 2002; 19: 86-97.
- [35] Fryxell GE, Cao G. *Environmental Applications of Nanomaterials: Synthesis, Sorbents and Sensors*, Imperial College Press, London. 2007; 76: 31-42.
- [36] Joo SH, Cheng JF. *Nanotechnology for Environmental Remediation*, Springer, New York. 2006; 5: 45-56.
- [37] Peill NJ, Hoffmann MR. Development and optimization of a TiO₂ coated fiber optic cable reactor:

Review Article**Application of novel methods in environmental and health hazardous pollutants removal using nanophotocatalysts**

Hamidreza Nassehinia (Ph.D), Ayat Rahmani (Ph.D), Gholamreza Ghaieny (M.Sc), Seyed Mahmoud Mehdinia (Ph.D)*

Dept. of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Semnan University of Medical Sciences, Semnan, Iran

(Received: 17 Sep 2016; Accepted: 15 Nov 2016)

Photo catalytic technology has been studied extensively since 1970. A lot of researches have been done to understand the basic processes and structure and photo catalyst efficiency increasing, particularly for the prevention and control of water, air and soil pollution. This method is attractive because of the impossibility of removing many contaminants to conventional and common methods and using atmospheric oxygen as the oxidizer, the possibility of complete mineralization of organic matters to the H₂O and CO₂ and this process could be used under the environmental conditions. During the past year a lot of attention has been paid to the reaction of photo semiconductors, metal oxides such as Titanium dioxide, Zinc oxide, zirconium dioxide, tungsten trioxide and cadmium sulfide (photo catalytic oxidation). In this case, nanotechnology will find wide application in the future with the creation of a new approach in the photo catalyst industry. In nano -scale particles, not only area increases considerable, but also other effects on optical and electromagnetic properties will be increased. Studies showed that photo catalytic reaction rate increases with the particle size reducing and increasing in the oxidation – reduction potential, significantly. Even in some conditions, the energy emitted from the light source can be used in place of ultraviolet radiation and it could be the effective energy source for photo catalyst. Nano photo catalysts with the hydrophilic and strength nanostructured catalytic properties due to their high surface area to volume are one of the key technologies for environmental pollutant control. The nano photo catalyst technology could have used for applications in water filtration systems, waste and air for removal of resistant and dangerous contaminants properly.

Keywords: Hazardous pollutants, Nano photo catalyst, Environment

* Corresponding author. Tel: +98 23 35220140

smmehdinia@semums.ac.ir