دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال هفتم، شماره‌ی ۲۷
تابستان ۱۳۹۵، صفحات ۳۲-۲۵

حذف فلزات سنگین و میکرو ارگانیسم‌های موجود در فاضلاب‌ها توسط نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO_2)

محمد نقوی

گروه مهندسی شیمی، فردوسی مشهد، دانشگاه فردوسی، مشهد، ایران

صادق رمضانیان

گروه مهندسی شیمی، علوم و فنون بابل، دانشگاه علوم و فنون بابل، بابل، ایران

امیررضا رحیمی

گروه شیمی، حکیم سبزواری، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

چکیده

امروزه فن‌آوری نانو در بسیاری از شاخه‌های مهندسی شیمی رسوخ کرده است. نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم به‌عنوان فوتوکاتالیست، روی بسیاری از آلاینده‌های محیط‌زیست موثر بوده و علاوه بر حذف، آن‌ها را به محصولات سازگار با محیط‌زیست 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 دی‌اکسید تیتانیوم به‌عنوان یک ماده مناسب جهت حذف آلاینده‌های محیطی نظیر مواد آلی سمی و میکروارگانیسم‌های موجود در فاضلاب‌ها استفاده می‌شود.

کلید واژه: نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، تیمار فوتوکاتالیتیک، میکروارگانیسم، فاضلاب‌های صنعتی

مقدمه

نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم می‌توانند آلودگی‌های محیطی متعددی را در دمای اطاق از طریق اکسیداسیون با استفاده از نور خورشید یا نور مصنوعی به‌عنوان یک منبع انرژی نابود کرده و حذف نمایند

نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم تنها آلودگی‌ها را حذف نمی‌کنند بلکه آن‌ها را به محصولات سازگار با محیط‌زیست نیز تبدیل می‌کنند از مزایای دیگر آن‌ها این است که یک سطح واکنش گر بزرگ برای تیمار آب ایجاد کرده و تیمار کارآمد حجم‌های بالای از آب را فراهم می‌کنند هم‌چنین به‌دلیل کارایی بالا امکان بازیافت آن‌ها و استفاده مجدد از آن‌ها در پروسه‌های پیوسته امکان پذیر می‌باشد و هزینه‌ها را به‌صورت چشم‌گیری کاهش می‌دهد.

در این تحقیق و پژوهش سعی بر آن است که با استفاده از کاربردهای مختلف نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم از جمله تیمار فوتوکاتالیتیک فاضلاب، به راهکارهایی برای حذف میکرو ارگانیسم‌های موجود در فاضلاب‌های صنعتی دست یافت.

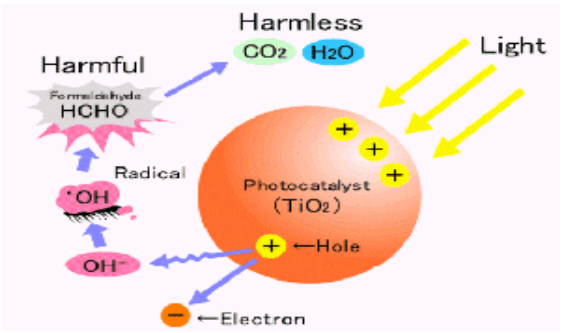
مکانیسم عمل TiO_2

زمانی که نور با انرژی بالای اپرتو UV با یک فوتوکاتالیست نیمه‌هادی مانند دی‌اکسید تیتانیوم تماس می‌یابد سبب تهیه الکترون در اتم‌های تیتاتیوم می‌شود الکترون‌ها روی سطح فوتوکاتالیست پخش شده و با مواد خارجی اطراف خود واکنش می‌دهند که اغلب این الکترون‌ها سبب تشکیل رادیکال‌ها و یون هیدروکسیل OH می‌گردد که قادر به اکسیداسیون مواد شیمیایی آلی در اطراف خود و احیای فلزات تخریب باکتری‌ها روی می‌باشند.

ساخت و طراحی فوتوکاتالیست‌ها با TiO_2

برای استفاده از عملکرد فوتوکاتالیستی TiO_2 در یک متد پودر TiO_2 را به جریان فاضلاب یا آب ... اضافه می‌کنند و در معرض پرتو uv قرار می‌دهند پرتو uv از نور خورشید یا لامپ‌ها تأمین می‌گردد.

در متد دیگر TiO_2 را روی سطح یک ماده پایه پوشش می‌دهند و این ترکیبات را در جریان فاضلاب یا آب و ... قرار می‌دهند پرتو uv برای فعال کردن این ذرات اکسید فلزی و نیمه‌هادی مورد استفاده قرار می‌گیرد هدف هر دو تکنیک ایجاد سطح تماس بالای پودر TiO_2 با محیط اطراف خود می‌باشد (Brag 2004)



شکل ۱: شمایی از چگونگی عملکرد فوتوکاتالیستی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم

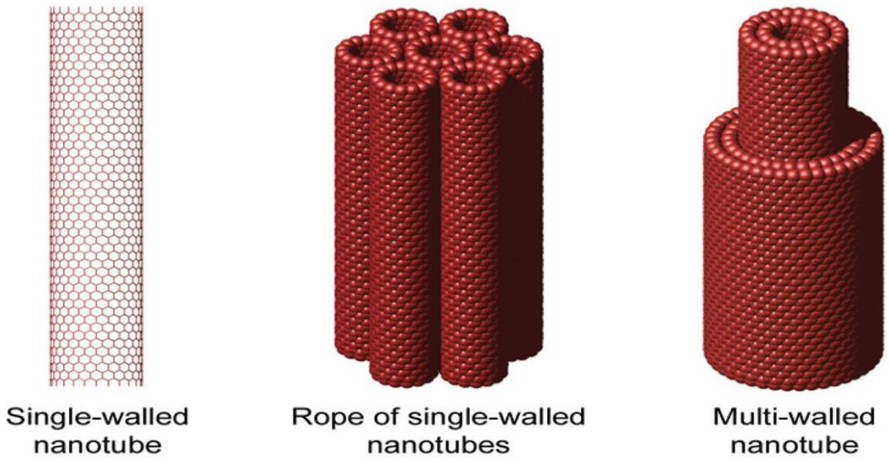
نانو ذرات و حذف کاتالیستی آلاینده‌ها

کاتالیست به ماده‌ای اطلاق می‌گردد که توانایی افزایش سرعت واکنش را (بدون آن‌که خود در واکنش شرکت کند) دارد.

محققان با بررسی بعضی از نانو کاتالیست‌ها از جمله Tio_2 (اکسید تیتانیوم) و نانو ذرات آهن موفق به خروج آلاینده‌ها آلی، نمک‌های محلول و فلزات سنگین از آب شده‌اند.

آن‌چه انتظار می‌رود که این کاتالیست‌ها قادر به تصفیه آب‌های شدید آلوده و یا سرشال از نمک بوده و می‌توانند حداقل آب بهداشتی و مناسب برای شستشو را فراهم کنند

.



شکل ۶: سه شکل نانولوله‌ها: نانو لوله‌ای دیواره‌ای، نانو لوله‌های حلقوی و دیواره‌ای – حلقوی

کاربرد اصلی تصفیه آب‌های آلوده توسط فناوری نانوکاتالیست‌ها مربوط به زمانی است که دیگر روش‌های تصفیه مفید واقع نمی‌شوند و یا اقتصادی نیستند [۲].

دانشمندان در تلاش هستند تا کاتالیستی از ذرات آهن در ابعاد نانو بسازند که قادر به حذف آرسنیک از آب‌های زیرزمینی باشد، به‌عنوان مثال ماده‌ای با روزنه‌های بسیار زیاد از نانو فیبرهای $Mno_۲$ به همراه هیدروکسید آهن دانه‌بندی ساخته شده که توانایی حذف ارسنکی را دارد محققان چینی نانو کاتالیست های نوری با خاصیت اکسیدکنندگی طراحی کرده‌اند که قادر به حذف باکتری‌ها و آلاینده‌های آب می‌باشد. در این تکنولوژی از فیلترها که توسط ذرات نانوی Tio_2 پوشش داده شده‌اند استفاده گردیده که این ذرات با شروع یک واکنش شیمیایی مواد مضر و خطرناک را به مواد کم‌خطر و بی‌خطر شکسته و یا آن‌ها را طی یک فرآیند شیمیایی–نوری به CO_2 و آب تبدیل می‌کنند. تحقیقات دیگر که توسط دانشمندان آمریکایی انجام پذیرفته نتایج مثبتی در جهت حذف آلاینده‌های اکسیدکننده (از جمله نیترات‌ها) به ارمغان آورده است.

نکته قابل توجه این است که حذف نیترات‌ها از آب به دلیل حلالیت بسیار بالای آن‌ها و توانایی کم انعقاد و ته‌نشینی به‌سادگی امکان‌پذیر نیست و معمولاً باید از رزین‌های تعویض یونی برای این منظور استفاده کرد.

در تحقیقاتی دیگر این دانشمندان توانسته‌اند به کاتالیستی دست یابند که توانایی حذف آلودگی‌های آروماتیکی و بخش عظیمی از مواد شیمیایی (از قبیل کودها) را از آب‌های زیرزمینی دارد [۱].

از نانومواد کاتالیستی در صنایع تصفیه آب هم استفاده زیادی می‌شود. دانشگاه رایس وجورجیاتک، در طرحی

مشترک روش کارآمدی برای حذف تری‌کلرواتین از آب ارائه کرده‌اند. این ماده خطرناک سبب بیماری‌های قلبی، تهوع و حساسیت چشمی می‌شود. این ماده می‌تواند بیش‌تر جهت چربی‌زدایی از تجهیزات مورد استفاده در فرآیند شیمیایی تبدیل این ماده به اتان که ماده‌ای بی‌ضرر است کاربرد داشته باشد. برای کاهش هزینه‌ها، نانوذرات طلا را با لایه‌ای از پالادیم می‌آلایند و از آن به‌عنوان کاتالیزور در نابودی تری‌کلرو اتیلن استفاده می‌نمایند. یکی دیگر از روش‌های تصفیه آب که از روش پالادیم ارزان‌تر است، تزریق نانوذرات آهن به درون آب‌های آلوده است، پس از تزریق، نانوذرات آهن با اکسیژن موجود در آب تبدیل به زنگ آهن شده و آلاینده‌ها در تماس با این زنگ آهن خنثی می‌شوند. برای مثال، تتراکلرید کربن که ماده‌ی سمی بسیاری از شوینده‌ها است، در تماس با این زنگ آهن تبدیل به کلروفرم که ماده‌ای بی‌ضررتر است می‌شود [۴-۲].

کاتالیزورهای نانویی و نانوذرات فعال ردوکس

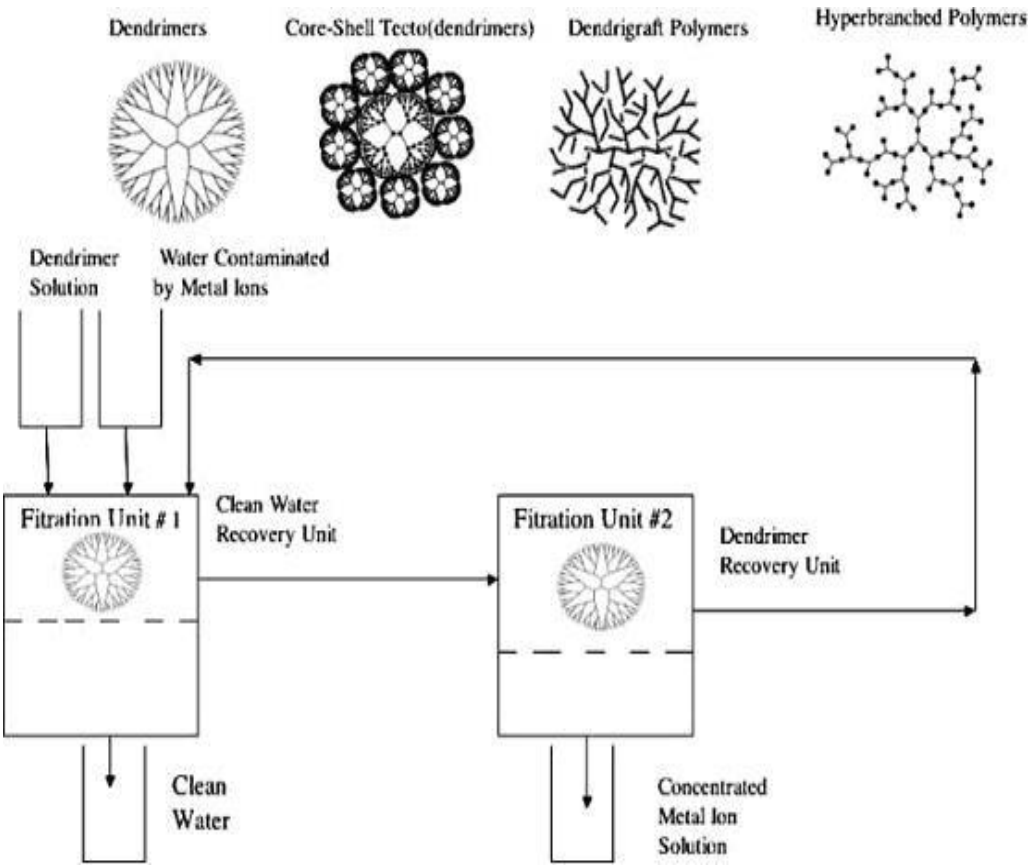
نانوذرات دارای پتانسیل بسیار زیادی به‌عنوان کاتالیست و فیلتر فعال ردوکس برای تصفیه آب می‌باشند و این به‌دلیل نواحی سطحی وسیع، اندازه، خواص نوری، الکترونیک و کاتالیستی وابسته به شکل آن‌ها است [۲]. در طول دهه گذشته، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) به‌عنوان کاتالیست‌های نوری برای تصفیه آب ظهور کرده‌اند [۳]. نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم دارای تنوع بسیار زیادی می‌باشند و می‌توانند به‌عنوان کاتالیست‌های اکسیدکننده و احیاء کننده برای آلاینده‌های آلی و معدنی مورد استفاده قرار گیرند. با افزودن نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم به آب‌های آلوده و در حضور نور ماوراءبنفش، حذف کربن آلی به‌شدت افزایش می‌یابد که این مطلب توسط چیتوسه و همکاران (Chitose & et al.) [۱] نشان داده شده است. به‌تازگی کابارا و همکاران (Kabra & te al) [۴-۱] استفاده از کاتالیست‌های نوری در تصفیه آب آلوده به آلاینده‌های آلی و معدنی را مورد بررسی قرار داده‌اند. آن‌ها استفاده موفقیت‌آمیز از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم را برای (۱) تجزیه ترکیبات آلی (نظیر آلکان‌های کلرینه، بنزن‌ها، دیوکسین‌ها، فوران‌ها، بایفنیل‌های پلی‌کلرینه (PCBs) و غیره) و (۲) کاهش یون‌های فلزی سمی [نظیر Cr (VI)، Ag(I) و Pt(II)] در محلول‌های آبی تحت نور ماوراءبنفش گزارش نموده‌اند. به‌تازگی تولید نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم فعال شده با نور مرئی مورد توجه بسیار زیادی قرار گرفته است [۳-۱]. یکی از بهترین مطالعات در این زمینه توسط آشاهی و همکاران (Ashasi & et al) [۱]. انجام شده است. آن‌ها موفق به تولید نانوذرات N-doped TiO_2 شده‌اند که قادر به تجزیه نوری متیلن آبی تحت نور مرئی است. باء (Bae) [۴] نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم فعال شده با نور مرئی را بر مبنای دی‌اکسید تیتانیوم اصلاح شده با حساس کننده‌های کمپلکس-روتنیم و رسوبات پلاتین تولید کرده است. نانوذرات $Pt/TiO_2/Ru^{II}L_3$ به‌شدت میزان حذف اتم‌های هالوژن از مولکول‌تری کلرواستات و تتراکلرید کربن را در محلول‌های آبی تحت نور مرئی افزایش می‌دهد.

اولترافیلتراسیون توسط پلیمرهای دندریمرافزایشی (dendrimer-enhanced)

غشاهای اسمز معکوس دارای اندازه منافذ ۱-۰/۱ نانومتر هستند و در نتیجه در حفظ املاح محلول با جرم مولکولی زیر حد ۱۰۰۰ DA بسیار موثر می‌باشند. از سوی دیگر

غشاءهای نانوفیلتراسیون نیز در از بین بردن سختی (کاتیون‌های چند ظرفیتی) و املاح آلی با جرم مولکولی بین ۱۰۰۰–۳۰۰۰ Da بسیار موثر می‌باشند (مواد آلی طبیعی) [۳]. با این حال برای کارکردن با غشاءهای اسمز معکوس و نانوفیلتراسیون به فشارهای بالا نیاز می‌باشد؛ اما غشاءهای نانوفیلتراسیون به فشار کم‌تری (۷۰۰–۲۰۰ کیلوپاسگال) نیاز دارد. متاسفانه نانوفیلتراسیون در از بین بردن املاح آلی و معدنی با جرم مولکولی زیر حد ۳۰۰۰ Da موثر نیست. پیشرفت‌ها در زمینه شیمی ماکرومولکولی مانند اختراع پلیمرهای شاخه‌ای در حال پدید آوردن فرصت‌های تازه‌ای برای توسعه فرایندهای موثر اولترافیلتراسیون برای تصفیه آب‌های آلوده به یون‌های فلزی سمی، رادیونوکلوئیدها، محلول‌های آلی و معدنی، باکتری‌ها و ویروس‌ها می‌باشد. پلیمرهای شاخه‌ای که شامل پلیمرهای چند شاخه (Hyper-Branched)، پلیمرهای دندریگرفت (dendrigraft)، دندرون‌ها (dendrons) و دندریمرها (dendrimer) می‌باشند به‌صورت مولکول‌هایی با شاخه‌های فراوان و ترکیب کنترل شده و ساختاری متشکل از سه جزء تشکیل شده‌اند که عبارتند از: هسته، سلول‌های شاخه داخلی و سلول شاخه خارجی [۴].

پلیمرهای شاخه‌ای دارای ویژگی‌های بسیاری می‌باشند که آن‌ها را به‌ویژه به‌عنوان مواد مناسب برای تصفیه آب جذاب می‌سازد. این نانوذرات "در مقیاس کوچک"، با اندازه‌هایی در محدوده ۲۰–۱ نانومتر، می‌توانند به‌عنوان لیگاندهای قابل انحلال در آب با ظرفیت بالا و قابل بازیافت برای یون‌های فلزی سمی، رادیونوکلوئیدها و آنیون‌های معدنی مورد استفاده قرار گیرند [۲–۱]. همچنین پلیمرهای شاخه‌ای می‌توانند به‌عنوان (۱) ذرات باردار مغناطیسی تک‌مولکولی قابل بازیافت برای بازیافت املاح آلی از آب [۳] و (۲) داربست و قالب‌هایی برای آماده‌سازی نانوذرات ردوکس و فعال کاتالیستی [۴] نیز مورد استفاده قرار گیرند. از پلیمرهای شاخه‌ای می‌توان به‌عنوان وسایل انتقال و یا داربست برای عوامل ضد میکروبی مانند نقره یک ظرفیتی Ag (I) و کلرید آمونیوم چهار ظرفیتی نیز استفاده نمود [۲]. فرآیند اولترافیلتراسیون توسط پلیمرهای دندریمر افزایشی برای بازیابی یون‌های فلزی از محلول‌های آبی (شکل ۲) توسعه داده شده است [۴–۳]. به‌عنوان اثبات این موضوع دیالو و همکاران (Diallo & et al) [۱] امکان استفاده از پلیمرهای دندریمر افزایشی و پلیمرهای دندریمر پلی(آمیدوآمین) با هسته دیامین اتیلن و گروه‌های NH_2 برای بازیابی یون‌های مس دو ظرفیتی از محلول‌های آبی را مورد بررسی قرار داده‌اند. ظرفیت پیوند مس دو ظرفیتی با دندریمر پلی آمیوآمین بسته به جرم بسیار بیش‌تر و حساس‌تر به pH محلول نسبت به پلیمرهای خطی با گروه‌های آمین است. جدایی کمپلکس‌های دندریمر- مس دو ظرفیتی از محلول‌ها را می‌توان به‌سادگی توسط غشاءهای مناسب اولترافیلتراسیون با وزن مولکولی برشی به دست آورد.



شکل ۲: بازیابی یون‌های فلزی از محلول‌های آبی توسط فیلتراسیون با پلیمرهای دندریمر

تیمار فوتوکاتالیتیک فاضلاب

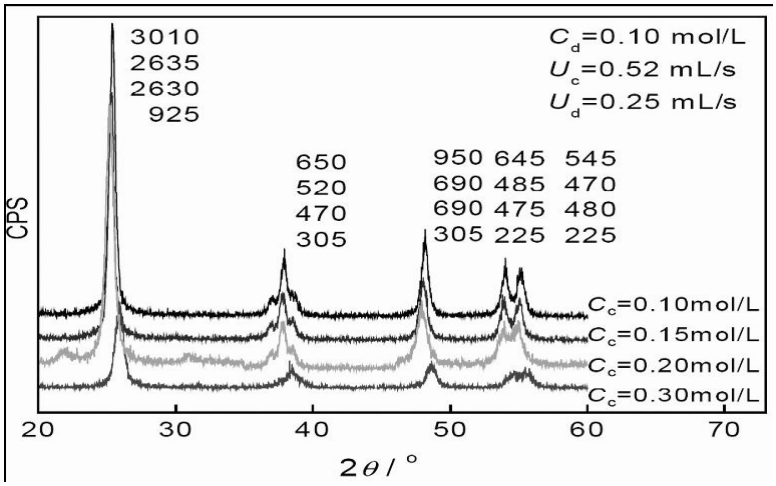
TiO_2 به‌عنوان یک عامل موثر در پاک‌سازی فاضلاب مورد استفاده قرار می‌گیرد دلایلی که TiO_2 را به‌عنوان یک عامل مهم در پاک‌سازی فاضلاب مطلوب می‌سازد به فاکتورهای متعددی بستگی دارد

۱. پروسه پاک‌سازی فاضلاب با استفاده از TiO_2 در شرایط جو موجود امکان‌پذیر است

۲. اکسیداسیون سوسبترا به CO_2 به‌طور کامل انجام می‌گیرد

۳.فوتوکاتالیست TiO_2 ارزان قیمت بوده و بازده بالایی دارد.

۴- پروسه با پتانسیل بالا انجام می‌گیرد و در تکنولوژی صنعتی جهت سمیت‌زدایی فاضلاب مناسب می‌باشد. از TiO_2 در آب‌های آلوده به‌عنوان فوتوکاتالیست جهت اکسیداسیون ترکیبات آلی و احیا فلزات سمی استفاده شده است پساب صنایع مختلف واحد مقادیر بالا از فلزات مختلف می‌باشند که با ورود آن‌ها به محیط خطرات زیست-محیطی به بار خواهد آمد فوتوکاتالیست TiO_2 با احیا فوتوکاتالیتیکی قادر به حذف موثر فلزات سنگین از آب و پساب می‌باشد TiO_2 سبب احیا فلزات با بار مثبت به شکل متالیک و فلزی می‌گردد که در این حالت فلزات می‌توانند از آب حذف گردند.



شکل ۳: الگوی نانوذرات XRD 2 در غلظت‌های مختلف مواد واکنش‌دهنده TiO_2

نتیجه‌گیری

آب سالم برای سلامتی انسان ضروری است و همچنین یک ماده خام حیاتی در بسیاری از صنایع کلیدی نظیر الکترونیک، دارو و مواد غذایی محسوب می‌شود. جهان با چالش‌های زیادی در افزایش تقاضا برای آب سالم به‌عنوان منابع موجود آب شیرین روبه‌رو است که با توجه به موارد ذیل در حال کاهش می‌باشد (الف) گسترش وقوع خشکسالی، (ب) افزایش رشد جمعیت، (ج) تشدید و بهبود مقررات بهداشتی و سرانجام (د) افزایش رشد مصرف آب [۱]. نانومواد دارای چندین ویژگی فیزیکوشیمیایی کلیدی هستند که آن‌ها را به‌ویژه به‌عنوان فیلترهای جداکننده برای تصفیه آب جذاب می‌سازد. آن‌ها دارای سطح بسیار وسیع‌تری از ذرات توده هستند. همچنین نانومواد می‌توانند با گروه‌های شیمیایی مختلف برای افزایش میل به یک ترکیب مشخص ترکیب شوند.

همچنین آن‌ها می‌توانند به‌عنوان لیگاندهای با قابلیت انتخاب بالا، ظرفیت بالا و قابل بازیافت برای یون‌های فلزی سمی، رادیونوکلوئیدها، املاح/آنیون‌های آلی و معدنی در محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گیرند. همچنین نانومواد فرصت‌های بی‌بدیلی برای توسعه کاتالیست‌ها و فیلترهای فعال ردوکس برای تصفیه موثرتر آب ارائه می‌دهند زیرا دارای نواحی سطحی وسیع‌تر، اندازه، خواص نوری، الکتریکی و کاتالیستی وابسته به شکل هستند. از نانومواد به‌عنوان بیوسایدهای بدون کلر از طریق ترکیب با گروه‌های شیمیایی استفاده می‌شود که به‌صورت انتخابی ترکیبات بیوشیمیایی کلیدی، باکتری‌ها و ویروس‌های داخل آب را مورد هدف قرار می‌دهند. تصور بر این است که هر چه پیشرفت‌های بیش‌تری در تولید نانو مواد مقرون به‌صرفه‌تر و سازگارتر با محیط‌زیست حاصل شود، از این نانو مواد می‌توان به‌عنوان اجزاء کلیدی سیستم‌های تصفیه آب صنعتی و عمومی استفاده نمود.

منابع

[۱] نظری، راضیه، ۱۳۸۴، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و کاربردهای آن در پاک‌سازی محیط–چهارمین همایش بیوتکنولوژی ایران–کرمان مردادماه ۱۳۸۴.

[۲] سالاری، مریم، ۱۳۸۶، روش‌های سنتز نانوذرات دی اکسید تیتانیوم –فصلنامه‌ی سرامیک ایران –شماره ۱۰.

[3] Y. Gao et al., 2004 "Tio_2"Nanoparticles Prepared Using an Aqueous Peroxotitanate Solution "Ceram", inter . vol.30, p.p. 1365-1368.

[4] J.Yang, S., Meii, J. .M.,. Ferreira , F., 2010, "Hydrothermal Synthesis of Tio_2 Nanopowders from Tetraalkylammonium Hydroxide Sols," Mater . Sci, Eng., vol.15, p.p. 183-185.