دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال پنجم، شماره‌ی ۱۹
زمستان ۱۳۹۲، صفحات۳۹-۳۳

حذف فلزات سنگین و میکروارگانیسم‌های موجود در فاضلاب‌ها توسط نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2)

محمد نقوی
دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی دانشگاه فردوسی مشهد
صادق رمضانیان
دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی دانشگاه علوم و فنون بابل
امیررضا رحیمی
دانشجوی کارشناسی رشته شیمی دانشگاه حکیم سبزواری

چکیده

امروزه فن‌آوری نانو در بسیاری از شاخه‌های مهندسی شیمی رسوخ کرده است. نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم به عنوان فوتوکاتالیست، روی بسیاری از آلاینده‌های محیط زیست موثر 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 باز یافت آن در تکنولوژی صنعتی جهت حذف آلاینده‌ها بسیار کاربرد دارد بنابراین از دی اکسید تیتانیوم به‌عنوان یک ماده مناسب جهت حذف آلاینده‌های محیطی نظیر مواد آلی سمی و میکروارگانیسم‌های موجود در فاضلاب‌ها استفاده می‌شود.

کلید واژه: نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، تیمار فوتوکاتالیتیک، میکروارگانیسم، فاضلاب‌های صنعت

مقدمه

نانوذرات دی اکسید تیتانیوم می‌توانند آلودگی‌های محیطی متعددی را در دمای اطاق از طریق اکسید اسیون 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 محیط زیست نیز تبدیل می‌کنند از مزایای دیگر آن‌ها این است که یک سطح واکنش‌گر 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 به صورت چشم‌گیری کاهش می‌دهد.

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

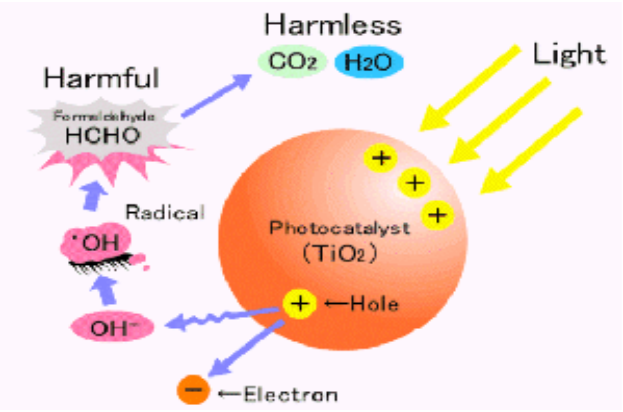
مکانیسم عمل TiO_2

زمانی که نور با انرژی بالا پرتو UV با یک فوتوکاتالیست نیمه هادی 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.

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



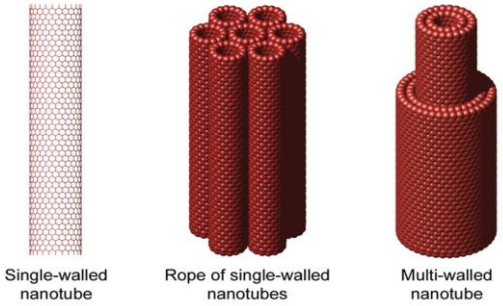
شکل ۱: شمایی از چگونگی عمل‌کرد فوتوکاتالیستی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم

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 آب-های شدید آلوده و یا سرشال از نمک بوده و می‌توانند حداقل آب بهداشتی و مناسب برای شست‌وشو را فراهم کنند.



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

کاربرد اصلی تصفیه آب‌های آلوده توسط فن‌آوری 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 زیر زمینی باشد، به‌عنوان مثال ماده‌ای با روزنه‌های بسیار زیاد از نانو فیبرهای Mno_2 به همراه هیدروکسید آهن دانه‌بندی ساخته شده که توانایی حذف آرسنکی را دارد محققان چینی نانو کاتالیست‌های نوری با خاصیت اکسید کنندگی طراحی کرده اند که قادر به حذف باکتری‌ها و آلاینده‌های آب می باشد. در این تکنولوژی از فیلترها که توسط ذرات نانوی Tio_2 پوشش داده شده اند استفاده گردیده که این ذرات با شروع یک واکنش شیمیایی مواد مضر و خطرناک را به مواد کم خطر و بی خطر شکسته و یا آن‌ها را طی یک فرآیند شیمیایی- نوری به CO_2 و آب تبدیل می کنند. 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 به‌دلیل حلالیت بسیار بالای آن‌ها و توانایی کم انعقاد و ته نشینی به سادگی امکان پذیر 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 آب-های زیر زمینی 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 بی ضرر 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، تتراکلریدکربن که ماده‌ی سمی بسیاری از شوینده‌ها است، در تماس با این زنگ آهن تبدیل به کلروفرم که ماده‌ای بی‌ضررتر است می‌شود[۲،۴]

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 دی اکسید 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 دی اکسید تیتانیوم به آب‌های آلوده و در حضور نور ماوراء بنفش، حذف کربن آلی به‌شدت افزایش می‌یابد که این مطلب توسط چیتوسه و همکاران (Chitose & et al.) [۱] نشان داده شده است. به تازگی کابارا و همکاران (Kabra & te al.) [۴ و ۱] استفاده از کاتالیست‌های نوری در تصفیه آب آلوده به آلاینده‌های آلی و معدنی را مورد بررسی قرار داده‌اند. آن‌ها استفاده موفقیت آمیز از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم را برای (۱) تجزیه ترکیبات آلی (نظیر آلکان‌های کلرینه، بنزن‌ها، دیوکسین‌ها، فوران‌ها، بایفنیل‌های پلی کلرینه (PCBs) و غیره) و (۲) کاهش یون‌های فلزی سمی [نظیر Cr(VI)، Ag(I) و Pt(II)] در محلول‌های آبی تحت نور ماوراء بنفش گزارش نموده‌اند. به تازگی تولید نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم فعال شده با نور مرئی مورد توجه بسیار زیادی قرار گرفته است [۱، ۲، ۳]. 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 دی اکسید تیتانیوم فعال شده با نور مرئی را بر مبنای دی اکسید تیتانیوم اصلاح شده با حساس کننده‌های کمپلکس- روتنیم و رسوبات پلاتین تولید کرده است. نانوذرات $Pt/TiO_2/RuIIL3$ به شدت میزان حذف اتم‌های هالوژن از مولکول تری کلرواستات و تتراکلریدکربن را در محلول‌های آبی تحت نور مرئی افزایش می‌دهد.

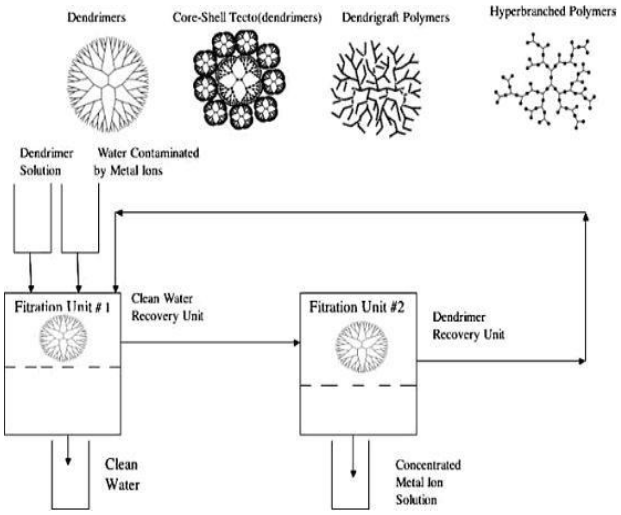
اولترافیلتراسیون توسط پلیمرهای دندریمر افزایشی (dendrimer-enhanced)

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 ۳۰۰۰-۱۰۰۰ Da بسیار موثر می‌باشند (مواد آلی طبیعی) [۳]. با این‌حال برای کارکردن با غشاهای اسمز معکوس و نانوفیلتراسیون به فشارهای بالا نیاز می‌باشد؛ اما غشاهای 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 ماکرو مولکولی مانند اختراع پلی‌مرهای شاخه‌ای در حال پدید آوردن فرصت‌های تازه‌ای برای توسعه فرآیندهای 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)، دنـــدرون‌هـــا (dendrons) و دنـــدریمرها (dendrimer) می‌باشند به صورت مولکول‌هایی بـا شـاخه-های فراوان و ترکیب کنترل شده و ساختاری متشکل از سـه جزء تشکیل شده‌اند که عبارتند از: هسته، سـلول‌هـای شـاخه 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 به عنوان لیگاندهای قابل انحلال در آب با ظرفیت بالا و قابل بازیافت برای یون‌های فلزی سمی، رادیونوکلوئیدها و آنیون‌های معدنی مورد استفاده قرار گیرند [۲ و ۱]. هم‌چنین پلی‌مرهای شاخه‌ای می‌توانند به‌عنوان (۱) ذرات باردار مغناطیسی تک مولکولی قابل بازیافت برای بازیافت املاح آلی از آب [۳] و (۲) داربست و قالب‌هایی برای آماده سازی نانوذرات ردوکس و فعال کاتالیستی [۴] نیز مورد استفاده قرار گیرند. از پلی-مرهای شاخه ای می توان به‌عنوان وسایل انتقال و یا داربست برای عوامل ضد میکروبی مانند نقره یک ظرفیتی Ag(I) و کلرید آمونیوم چهارظرفیتی نیز استفاده نمود [۲].

فرآیند اولترافیلتراسیون توسط پلیمرهای دندریمر افزایشی برای بازیابی یون‌های فلزی از محلول‌های آبی (شکل ۲) توسعه داده شده است [۳ و ۴]. 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 NH2 برای بازیابی یون‌های مس دوظرفیتی از محلول‌های آبی را مورد بررسی قرار داده‌اند. ظرفیت پیوند مس دوظرفیتی 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 دوظرفیتی از محلول‌ها را می‌توان به‌سادگی توسط غشاهای مناسب اولترافیلتراسیون با وزن مولکولی برشی به‌دست آورد.



شکل ۲ ـ 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

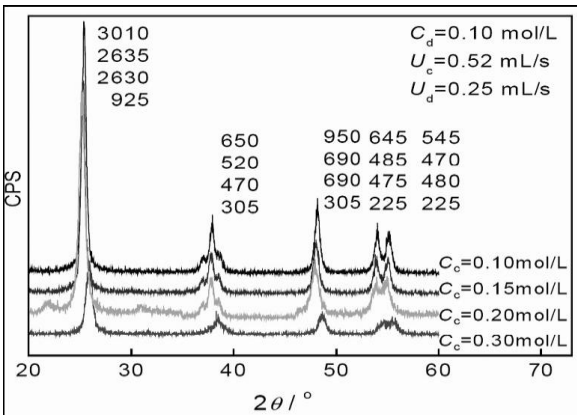
۱. پروسه پاک‌سازی فاضلاب با استفاده از TiO_2 در شرایط جو موجود امکان پذیر است

۲. اکسید اسیون 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 درتکنولوژی صنعتی جهت سمیت زدایی فاضلاب مناسب می‌باشد (Desrosiers 2004) از TiO_2 در آب‌های آلوده به‌عنوان

فوتوکاتالیست جهت اکسید اسیون 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 (Brag (2004



شکل ۳: الگوی نانوذرات XRD 2 در غلظت‌های مختلف مواد واکنش دهندهTiO_2

نتیجه‌گیری کلی

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 روبرو است که با توجه به موارد ذیل در حال کاهش می باشد (الف) گسترش وقوع خشک-سالی، (ب) افزایش رشد جمعیت، (ج) تشدید و بهبود مقررات بهداشتی (د) افزایش رشد مصرف آب [۱]. نانومواد دارای چندین ویژگی فیزیکوشیمیایی کلیدی هستند که آن-ها را به‌ویژه به عنوان 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 محلول-های 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 به عنوان بیوسایدهای بدون کلر از طریق ترکیب با گروه‌های شیمیایی استفاده می‌شود که به صورت 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 به صرفه‌تر و سازگارتر با محیط زیست حاصل شود، از این نانو مواد می-توان به عنوان اجزاء کلیدی سیستم های 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) –روش های سنتز نانوذرات دی اکسید تیتانیوم – فصلنامه ی سرامیک ایران –شماره ۱۰ تابستان ۱۳۸۶

[3] Y. Gao et al ,, "Tio2"Nanoparticles Prepared Using an Aqueous Peroxotitanate Solution "Ceram", inter . vol.30, p.p. 1365-1368 2004
[4] J.Yang, S. Meii, J.M.F Ferreira , "Hydrothermal Synthesis of Tio2 Nanopowders from Tetraalkylammonium Hydroxide Sols," Mater . Sci, Eng., vol.15, p.p. 183-185, 2001