

کاربرد فتوکاتالیست‌ها و عوامل موثر بر آن‌ها در تصفیه پساب‌های رنگی

مرضیه قائمی‌زاده^۱، محمد خواجه مهریزی^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه یزد، یزد، ایران، صندوق پستی ۷۴۱-۸۹۱۹۵

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه یزد، یزد، ایران، صندوق پستی ۷۴۱-۸۹۱۹۵

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۱/۱۶ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۸/۰۴/۱۹ تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۴/۲۲ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۸/۰۵/۰۷

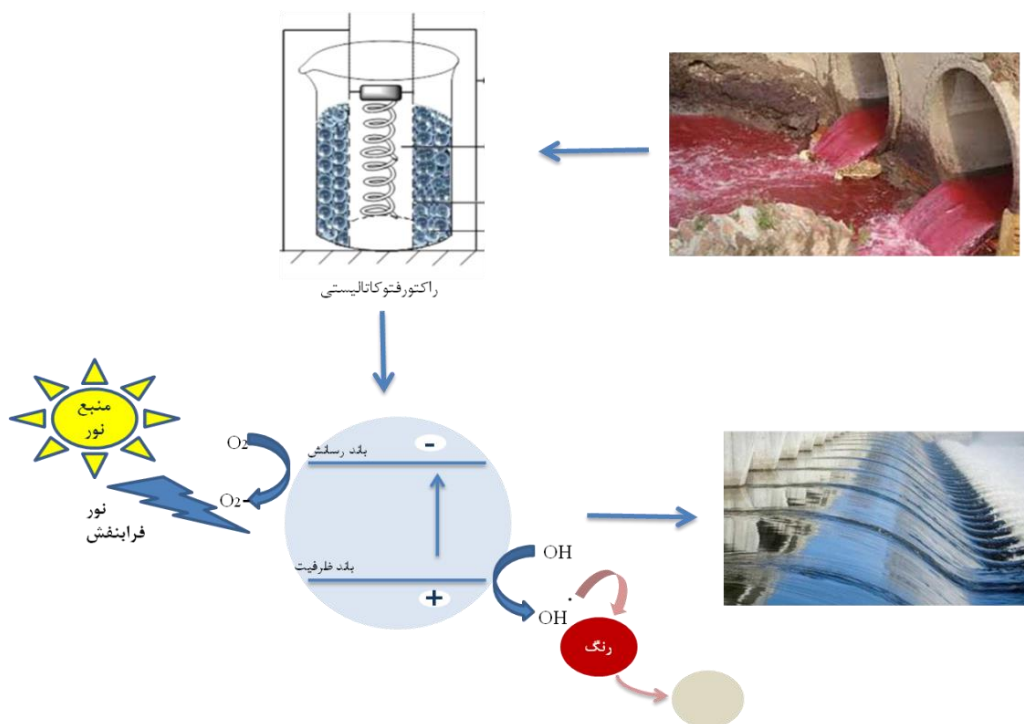
چکیده

در سال‌های اخیر به دلیل کاهش منابع آب شیرین، تصفیه پساب توجه زیادی را به خود جلب کرده است. وجود یون‌های فلزی، ماده رنگزا و مواد شیمیایی در پساب‌های صنعتی باعث مزاحمت فعالیت‌های زیستی در آب‌ها شده است. مواد رنگزا ترکیباتی با ساختار پیچیده، معمولاً سمی و مقاوم به تجزیه زیستی هستند که از طریق فاضلاب‌های صنعتی وارد محیط زیست می‌شوند. پژوهش‌های زیادی برای پیدا کردن راهی به منظور حذف مواد رنگزا از پساب صورت گرفته است. تحقیق و توسعه در این زمینه موجب ایجاد فرآیندی به نام فرآیندهای اکسایش پیشرفته، به ویژه از طریق فوتوکاتالیز ناهمگن است که انرژی فوتون را به انرژی شیمیایی تبدیل می‌کند. فتوکاتالیست‌ها آن دسته از کاتالیزورها هستند که با تابش نور فعال شده و آلاینده‌های موجود در هوا یا آب را به مواد کم‌ضرر مانند آب و دی‌اکسید کربن تبدیل می‌کنند. این تحقیق، خلاصه‌ای از فعالیت‌های انجام شده در زمینه حذف مواد رنگزا صنعتی با استفاده از نانوذرات فتوکاتالیستی می‌باشد. به علاوه، تاثیر عواملی همچون دما، pH و زمان واکنش نیز به عنوان عوامل موثر در فرآیند تصفیه بررسی شده است.

واژه‌های کلیدی

فتوکاتالیست، نانوذرات، تصفیه، رنگبری، پساب رنگی.

چکیده تصویری





Application of Photocatalysts and Their Effective Parameters in the Treatment of Colored Wastewaters

Marzie Ghaemizade, Mohammad Khajeh Mehrizi*

Textile Engineering Department, Yazd University, P.O. Box: 89195-741, Yazd, Iran.

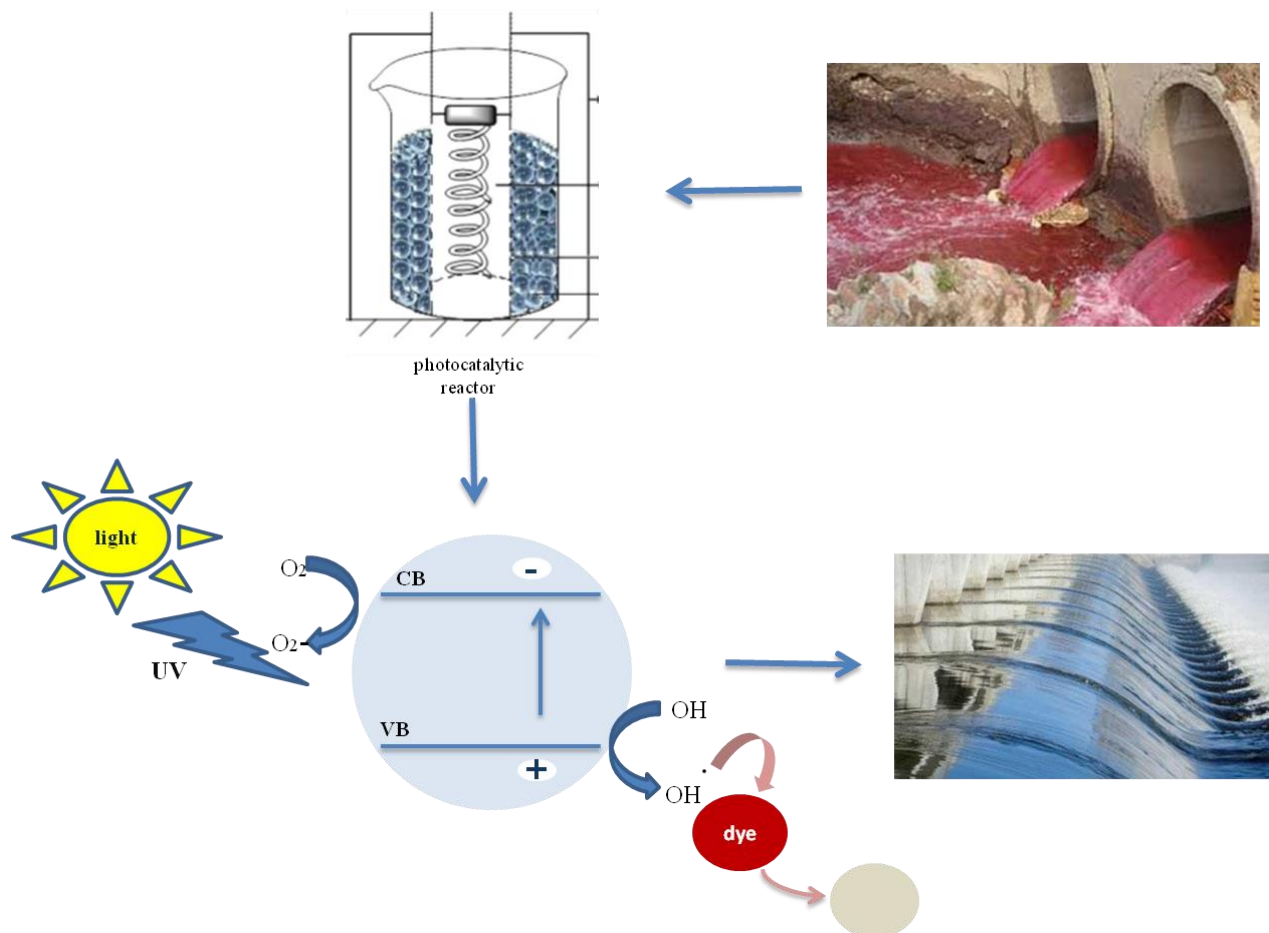
Abstract

In recent years, due to the reduction of freshwater resources, wastewater treatment has attracted a lot of attention. The presence of metal ions, dyes and chemicals in industrial wastewaters has caused disturbances in biological activities in the water. Dyes are compounds with a complex structure, usually toxic and resistant to biological degradation, which enters the environment by industrial wastewater. A lot of research has been done to find a way to remove dyes from wastewater. Research and development in this field have created a new process called advanced oxidation processes, particularly in the form of heterogeneous photocatalysis that converts photon energy into chemical energy. The photocatalyst is a catalyst that is activated by light radiation and converts pollutants in air or water into materials such as water and carbon dioxide. This research is a summary of the applied studies on dye removal using photocatalytic nanoparticles. Additionally, the effects of the fundamental parameters such as temperature, pH, and reaction time have also been reviewed.

Keywords

Photocatalysts, Nanomaterials, Treatment, Decolorization, Colored wastewater.

Graphical abstract



۱- مقدمه

زیست محیطی، پزشکی، ساختمان و غیره کاربرد دارند. علاوه بر این، فرآیند فتوکاتالیز ناهمگن یکی از ارزان‌ترین و سازگارترین روش‌ها با محیط‌زیست برای تصفیه آب و هوا است [۴].

۲- فتوکاتالیست‌ها

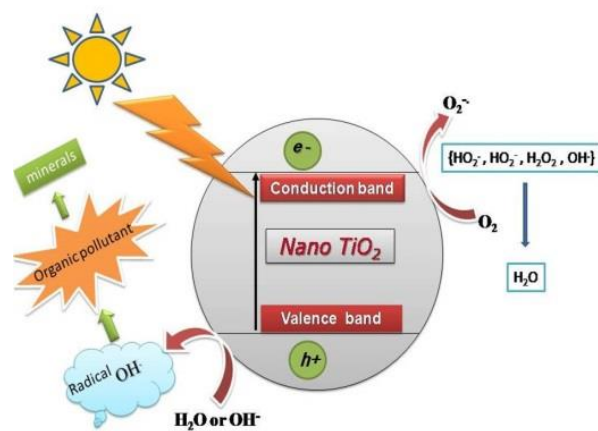
واژه فتوکاتالیست از دو واژه فتو به معنای نور و کاتالیست تشکیل شده که به معنی قابلیت کاتالیستی در حضور نور می‌باشد. فتوکاتالیست به عنوان ماده‌ای تعریف می‌شود که همراه با فتون‌ها برای فعال کردن یک واکنش شیمیایی و یا برای سرعت بخشیدن به یک واکنش شیمیایی برای رسیدن به تعادل، بدون مصرف شدن در طول واکنش به کار می‌رود. دو نوع فتوکاتالیست وجود دارد. فتوکاتالیست همگن که در آن یک واکنش فتوکاتالیستی در یک فاز همگن رخ می‌دهد و فتوکاتالیست ناهمگن که در آن فتوکاتالیست و واکنش‌دهنده در فازهای مختلف حضور دارند و واکنش فتوکاتالیستی در حد واسط آن‌ها رخ می‌دهد [۵].

سازوکار فرآیند فتوکاتالیست ناهمگن، شامل زنجیره‌ای از واکنش‌های اکسایش و احیا است که روی سطح فتوکاتالیست انجام می‌شود. در نیمه‌هادی، پایین‌ترین باند انرژی اشغال شده و بالاترین باند انرژی خالی، توسط یک شکاف انرژی تقسیم شده که با Ebg نشان داده می‌شود. هنگامی که انرژی نور (فتون‌ها) بزرگ‌تر یا مساوی Ebg نیمه‌هادی بر سطح آن بتابد، الکترون‌های نوار ظرفیت توسط نور تهییج شده و در یک فمتوثانیه به نوار رسانش منتقل می‌شوند. این یک جای خالی روی نوار ظرفیت به جا می‌گذارد که حفره نامیده می‌شود، در نهایت یک جفت الکترون-حفره ایجاد می‌شود [۴]. اگرچه اکثر این الکترون‌ها و حفره‌ها دوباره با هم ترکیب می‌شوند ولی بعضی از آنها به سطح مهاجرت می‌کنند. بنابراین حفره‌ها سبب اکسایش مولکول‌های آلی جذب شده روی سطح شده، در حالی که الکترون‌ها سرانجام با اکسیژن اتمسفر ترکیب شده و رادیکال‌های سوپر اکسیدی تشکیل می‌دهند که به سرعت به مولکول‌های آلی حمله کرده و باعث تجزیه و حذف آنها از سطح در دمای اتاق به وسیله احتراق سرد و تبدیل مولکول‌های آلی به دی‌اکسید کربن و آب می‌گردند. سازوکار فتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیم به طور شمایی در شکل ۱ نشان داده شده است [۶].

آب یکی از ضروری‌ترین عناصر حیات بر روی زمین بوده و اگر چه بیش از ۷۰ درصد سطح کره زمین با آب پوشیده شده اما کمتر از ۳ درصد آن آب شیرین است. از این مقدار (آب شیرین)، تنها ۱ درصد توسط دریاچه‌ها، رودخانه‌ها و چاه‌ها در دسترس می‌باشد. در مجموع در هر زمان، تنها یک ده هزارم از کل آب‌های کره زمین شیرین بوده و به سادگی در دسترس انسان قرار دارد. با بزرگ شدن شهرها و افزایش جمعیت آن‌ها از یک سو و گسترش صنایع و کارخانه‌ها از سوی دیگر مسئله آلودگی محیط‌زیست روز به روز اهمیت بیشتری پیدا می‌کند. با گسترش زندگی ماشینی و به علت توجه نکردن افراد به منابع طبیعی، هر روز انواع بیشتری از آلودگی ایجاد می‌شود که محیط‌زیست انسان و حیوانات را ناسالم‌تر کرده و زندگی آن‌ها را در معرض خطر جدی قرار می‌دهد. آلودگی‌های موجود در پساب شامل مواد گوناگونی از جمله ترکیبات آلی، فلزات و میکرواورگانیزم‌ها می‌باشد [۱].

صنعت نساجی یکی از تولیدکنندگان پساب‌های صنعتی مشکل‌ساز است. در بین صنایع دارای فرآیندهای مرطوب، صنعت نساجی بیشترین حجم آب را در بخش رنگرزی و تکمیل مصرف کرده و در نتیجه بیشترین حجم پساب رنگی را تولید می‌کند. پساب حاصل از صنعت نساجی عموماً حاوی ماده رنگزا و ترکیبات آلی، مواد جامد معلق و فلزات سنگین با قابلیت تجزیه زیست‌محیطی کم بوده، pH پساب آن دارای نوسانات بسیاری است و شاخص COD (اکسیژن مورد نیاز شیمیایی) و BOD (اکسیژن مورد نیاز زیستی) آن نیز بسیار بالا می‌باشد [۲].

گزینه‌های مختلفی جهت جایگزینی روش‌های سنتی تصفیه پساب ارائه شده که یکی از آنها روش‌های اکسایش پیشرفته است. در میان روش‌های اکسایش پیشرفته فرآیند فتوکاتالیستی، پتانسیل بالایی جهت حذف آلاینده‌های آلی از ترکیب فاضلاب دارد، اگر چه هنوز در مقیاس بزرگ به‌علت توانایی پائین اکسایش به کار نرفته است [۳]. آلاینده‌ها در شرایط محیطی و تحت فرآیند فتوکاتالیست، به طور کامل به دی‌اکسید کربن و سایر مواد معدنی تجزیه می‌شوند. تنها امکانات مورد نیاز برای شروع واکنش، اکسیژن و انرژی زیاد شکاف باند است که هر دو به‌طور مستقیم از هوا و خورشید به دست می‌آید. فتوکاتالیست‌ها در زمینه‌های مختلف



شکل ۱- سازوکار فتوکاتالیست در حذف آلودگی‌های آلی [۷].

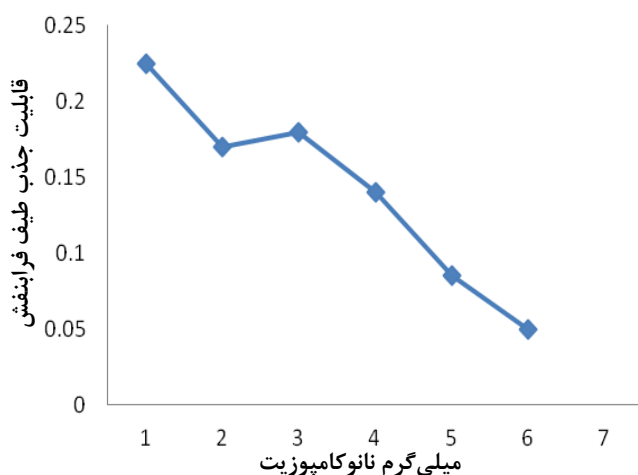
مقاله

اکسیژنه به ۹۷٪ رسید. میزان حذف ترکیبات مواد رنگزا از پساب بعد از ۱۸۰ دقیقه حداقل ۹۰ و حداکثر ۹۷٪ (۱ g/L) تیتانیوم-آهن و ۶ و ۹ میلی‌مول آب اکسیژنه) بود.

۲-۲- اکسید روی (ZnO)

اکسید روی یک نیمه‌هادی با شکاف انرژی گسترده و انرژی برانگیختگی ۶۰ میلی‌الکترون‌ولت و یک شکاف انرژی ۳/۳۷ الکترون‌ولت می‌باشد. این دو ویژگی برای کاربردهای متنوع محیطی، نوری و الکترونیکی مناسب است. نانوذرات نیمه‌رسانای اکسیدروی به دلیل طبیعت غیرسمی، گستره باند وسیع و بازده کوانتومی خوب دارای کارایی فتوکاتالیستی عالی در برابر آلودگی‌های آلی می‌باشند [۹]. علاوه بر این، در دهه گذشته علاقه به استفاده از فتوکاتالیست اکسید روی افزایش یافته است، زیرا اکسید روی خواص فتوکاتالیستی چشمگیری نسبت به دی اکسید تیتانیوم دارد. تحرک الکترونی اکسیدروی ($100 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) تقریباً دو مرتبه بالاتر از نانومواد بر پایه دی اکسید تیتانیوم است. بنابراین، برای حامل‌های بار تولیدی، مهاجرت به سمت سطح نانو موادی بر پایه اکسیدروی آسان‌تر است. بازده فتوکاتالیستی عالی اکسید روی همچنین از این ناشی می‌شود که با جذب فتون از جایگزینی مجدد الکترون-حفره جلوگیری می‌کند [۱۲]. اکسید روی در حذف یون‌های فلز سمی و همچنین میکروارگانیزم‌های مضر نیز مفید است [۴].

نوری مطلق و همکارانش [۱۳] در تحقیقی حذف ماده رنگزا متیلن‌آبی توسط صفحه‌های شیشه‌ای آغشته به نانوذرات اکسید روی را بررسی کردند. در این تحقیق نانوذرات بر روی شیشه تثبیت شدند و میزان تخلخل مطلوبی حاصل شد. زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، غلظت بهینه ماده رنگزا ۲۵ mg/l، شدت تابش بهینه $3950 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ و فاصله بهینه لامپ تا سطح کاتالیزور ۱ cm بدست آمد. نتایج نشان داد که با تأمین شرایط بهینه معرفی شده مواد رنگزا و COD به ترتیب به میزان ۹۲ و ۷۵ درصد کاهش یافته است.



شکل ۲- اثر مقدار نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ بر کارایی عملیات [۱۰].

فتوکاتالیست‌ها در زمینه‌های مختلفی کاربرد دارند. یکی از کاربردهای اصلی فتوکاتالیستی نیمه‌هادی در تصفیه آب و فاضلاب و حذف ماده رنگزا است. در فرآیند اکسایش نوری ماده رنگزا، نوری با طول موج بیشتر از ۴۰۰ نانومتر را جذب کرده و الکترون را به باند هدایت فتوکاتالیست تزریق می‌کند. مواد رنگزا برانگیخته شده به رادیکال‌های رنگدانه کاتیونی و الکترون در فتوکاتالیست تبدیل شده که منجر به تشکیل گونه‌های اکسایشی (رادیکال‌های اکسیژن، هیدروکسیل و هیدروژن پروکسید) می‌شود [۷]. دی‌اکسید تیتانیوم و اکسید روی، نیمه‌رساناهایی با شکاف انرژی بزرگ هستند و جذب شدیدی در ناحیه فرابنفش نور دارند؛ این دو خصلت باعث می‌شود آنها بتوانند به راحتی بسیاری از ناخالصی‌های آلی و یون‌های فلز سمی را تخریب کنند [۶]. علاوه بر مواد ذکر شده نانو فتوکاتالیست‌هایی همچون ZnO ، TiO_2 ، Fe_3O_4 و نیتريدکربن گرافیتی ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) و ترکیبات آن‌ها دارای پتانسیل بسیار بالایی برای تصفیه آب و فاضلاب هستند [۴]. در این قسمت به چند نمونه از این نانو مواد که در تصفیه آب و پساب به کار رفته‌اند اشاره می‌شود.

۲-۱- نانومواد آهن

نانومواد آهن شامل نانوذرات مغناطیسی (Fe_3O_4)، نانومیله‌ها و نانوذرات مغناطیسی ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) و فریت‌های شش ضلعی است. یکی از ویژگی‌های کلیدی کاتالیزور Fe_3O_4 بازیابی آسان آن از طریق نیروی مغناطیسی و قابلیت استفاده مجدد آن به علت پایداری طولانی مدت آن است. نسبت بالای سطح به حجم در نانوذرات مغناطیسی باعث وجود ظرفیت بالای جذب در حذف یون‌های فلزی سمی می‌شود [۸]. از این ماده به تنهایی، برای حذف یون‌های فلزی نیکل، مس، کادمیم و کرم و همراه با نانوذرات دیگری همچون اکسید روی برای حذف یون‌های فلزی نیکل، کادمیم، کبالت، جیوه، سرب و آرسنیک و مواد رنگزای آلی از پساب به‌کار برده می‌شود [۹].

آهن‌گرا^۱ و همکارانش [۱۰] از نانوکامپوزیت مغناطیسی حاوی تیتانیوم/سیلیکا به منظور تصفیه پساب صنعت نساجی استفاده کردند. حذف مواد رنگزای مختلفی همچون متیل نارنجی، اتیلن آبی، قرمز، سبز بروموکروسول و متیل قرمز با نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ و پرتو فرابنفش از پساب بررسی شد. نتایج (شکل ۲) حاکی از این است که این روش برای حذف قرمز و سبز بروموکروسول مناسب‌تر است. زمانی که غلظت ماده رنگزا پایین است (حدود ۱۰ ppm)، بازده حذف آن به ۱۰۰٪ هم می‌رسد.

فرانکو و رامیرز^۲ [۱۱] فعالیت فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم تقویت شده با آهن را برای تصفیه پساب صنعت نساجی که حاوی انواع رنگدانه است، بررسی کردند. یون آهن به دی اکسید تیتانیوم اضافه شد تا قابلیت جذب و برانگیختگی در نور مرئی را در آن افزایش دهد. بیشترین درصد حذف COD از پساب در $\text{pH}=3$ ، $1/5 \text{ g/L}$ تیتانیوم-آهن و ۹ میلی‌مول آب

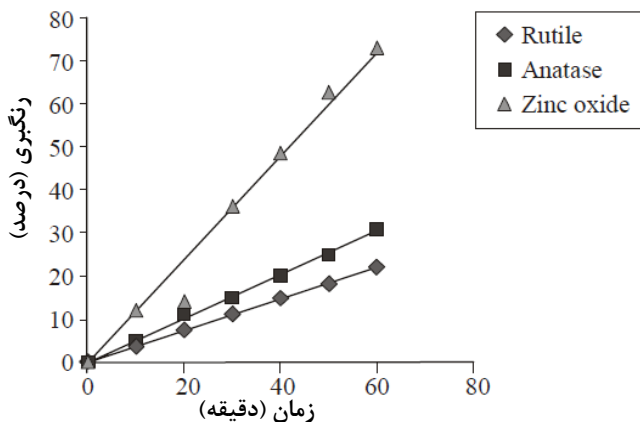
¹ Ahangara

² Franco and Ramirez

اتصال دی اکسید تیتانیم با یک نیمه‌هادی با شکاف باند کوچک است. زو^۳ و همکارانش از اتصال CdS با TiO₂ با باند شکاف ۲/۴ الکترون ولت استفاده کردند [۱۷]. همچنین می‌توان با استفاده از فرآیندهای مختلف همچون هیدروژن‌زدایی نانوذرات دی اکسید تیتانیم را به نانوذرات هسته-پوسته، بلوری-متخلخل دی اکسید تیتانیم سیاه تبدیل نمود. نانورنگ‌دانه‌های دی اکسید تیتانیم سیاه به دلیل دارا بودن جذب نور عالی می‌توانند نور خورشید را از ناحیه امواج فرابنفش تا زیر قرمز جذب کرده و به عنوان یک جاذب خوب در مقایسه با دی اکسید تیتانیم معرفی شده‌اند. این مواد به دلیل داشتن خواص ساختار منحصر به فرد نظیر اختلالات سطحی، داشتن مکان‌های خالی از اکسیژن و یون‌های Ti³⁺ و خواص الکترونیکی مناسبشان، ناشی از شکاف انرژی کوچک آن‌ها، به طور گسترده‌ای در تحقیقات و کاربردهای متنوعی مانند تجزیه و جداسازی نوری مواد رنگزا، جدایش فتوکاتالیستی و فتوالکتروشیمیایی آب، باتری‌ها، ابرخازن‌ها، سلول‌های سوختی و خورشیدی به کار گرفته شده است. بنابر گزارش گندمی و همکارانش [۱۸] دی اکسید تیتانیم سیاه برای جداسازی متیلن‌آبی، بسیار فعال‌تر از کاتالیزور نوری دگوسا P25 می‌باشد.

گبرجرجیس^۴ و همکارانش [۱۹] در مطالعه‌ای برای حذف مواد رنگزای آزو از پساب، از ترکیب فتوکاتالیست و علم تخریب زیستی استفاده نمودند. در این تحقیق بعد از تصفیه فاضلاب در راکتور حاوی محلول دی‌اکسید تیتانیم و پرواکسید هیدروژن، نمونه توسط یک گونه باکتری دچار تجزیه زیستی شد. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود حدود ۹۰ درصد آلاینده پساب از بین رفته است [۱۹].

چاووشی و همکارانش با تصفیه پساب نساجی در راکتورهای UV-LED و در حضور دی اکسید تیتانیم طی مدت ۱۲۰ دقیقه فاضلاب نساجی را با کارایی ۸۰/۲۳ درصد و COD آن را با کارایی ۶۴/۷۵ درصد تصفیه گردید [۲۰]. در مطالعه دیگر، احرام‌پوش و همکارانش [۲۱] حذف ماده رنگزای قرمز ۱۹۸ راکتیو توسط دی اکسید تیتانیم را مورد بررسی قرار دادند.



شکل ۳- درصد رنگبری از فاضلاب صنعت نساجی با کاتالیزورهای مختلف [۱۴].

در نتیجه فرآیند فتوکاتالیستی (UV/ZnO) تأثیر قابل ملاحظه‌ای در کاهش ماده رنگزا و COD ماده رنگزای متیلن آبی داشته و قابلیت بالقوه بالایی در رنگبری فاضلاب‌های حاوی سایر مواد رنگزای آلی دارد و می‌توان از این فرآیند جهت تصفیه فاضلاب‌های رقیق شده در صنعت نساجی استفاده نمود، بدون اینکه به فشار و حرارت بالا نیاز باشد. با توجه به اینکه در این روش به دلیل تثبیت اکسید روی استفاده شده به عنوان کاتالیزور نیاز به بازیافت و جداسازی نیست. می‌توان گفت که فرآیند UV/ZnO در رنگبری یک روش سازگار و دوست‌دار محیط‌زیست است. همچنین با تثبیت نانو ذرات اکسید روی بر بستر مناسب، معضل صاف کردن حل می‌شود. از این جهت، این روش را می‌توان برای تصفیه حجم زیاد پساب‌های رنگی استفاده نمود [۱۳].

در مطالعه‌ای فلاح و همکارانش [۱۴] رنگبری فتوکاتالیستی فاضلاب صنعت نساجی تحت منبع مصنوعی تابش با استفاده از دی اکسید تیتانیم و اکسید روی مورد بررسی قرار دادند. در شرایط مطلوب، پس از دوره‌های مختلف از ۲۰ تا ۱۰۰ دقیقه، میزان رنگبری حدود ۱۰۰ درصد بود. نتایج به وضوح نشان می‌دهد که دی اکسید تیتانیم و اکسید روی می‌توانند با موفقیت در تصفیه فتوکاتالیستی فاضلاب صنعتی مورد استفاده قرار گیرد. غلظت ماده رنگزا، غلظت کاتالیزور و درجه حرارت تأثیر قابل توجهی بر کارایی رنگبری دارند. همان‌طور که شکل ۳ نشان می‌دهد سرعت رنگبری در حضور اکسید روی بیشتر از دی اکسید تیتانیم بود.

طیب و همکارانش [۱۵] رنگبری متیلن‌آبی از حمام آبی با استفاده از نانوذرات اکسید روی مورد بررسی قرار دادند. میزان حذف ماده رنگزا در شرایط بهینه (pH=۱۱، زمان واکنش ۲۰ دقیقه، ۰/۴۵ g/L نانوذرات اکسید روی و ۳۷۰ mL/min جریان ورودی) به ۹۴٪ رسید.

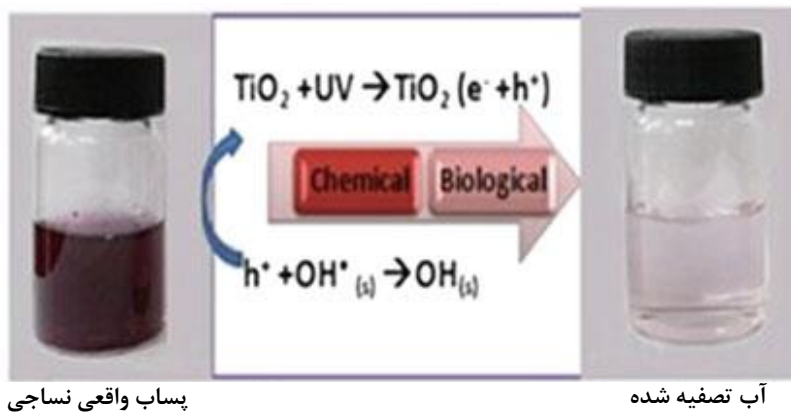
۲-۳- دی اکسید تیتانیم

دی اکسید تیتانیم به شکل بلور آنتاز به دلیل تولید کوانتومی بالا که باعث کارایی بالای فتوکاتالیستی آن شده به طور گسترده به عنوان کاتالیزور مورد مطالعه قرار گرفته است. باند شکاف دی اکسید تیتانیم انرژی‌ای معادل ۳/۲ الکترون ولت یعنی نور با طول موج کمتر از ۳۸۵ نانومتر نیاز دارد که مربوط به پرتو نور نزدیک به پرتو فرابنفش است. ذرات دی اکسید تیتانیم می‌توانند به عنوان کاتالیزورهای اکسیدکننده و کاهش‌دهنده برای حذف ناخالصی‌های آلی و غیرآلی عمل کنند [۱۶]. با توجه به خاصیت خود ضد عفونی‌کنندگی، می‌توان آن را در بسیاری از کاربردهای زیست پزشکی مانند خواص ضدباکتری مورد نیاز در چسب‌های دندان، کاتر و سایر لوله‌های پزشکی استفاده کرد [۴].

مطالعات متعدد نشان داد که با استفاده از انواع فرآیند دوپینگ^۱ و پیوند ناهمگون^۲، دی اکسید تیتانیم می‌تواند در نور مرئی نیز خاصیت فتوکاتالیستی از خود نشان دهد. یکی از روش‌های دستیابی به این هدف،

³ Zhu
⁴ Gebregiorgis

¹ Doping
² Heterojunction



شکل ۴- تاثیر دی اکسید تیتانیوم در مجاورت پرتو فرابنفش بر رنگ پساب نساجی [۱۹].

پلاتین منجر به اصلاح خواص نوری تیتانیا و در نتیجه بهبود حذف رنگدانه‌ها از پساب می‌گردد. نانوذرات پلاتین جذب ماده رنگزا بر سطح تیتانیا را افزایش داده و سرعت تجزیه آن را بالا می‌برد. به علاوه حضور فلئور به همراه ترکیب به حذف میکرواورگانیزم‌های موجود در پساب کمک می‌کند.

۲-۴- مواد بر پایه کربن

مواد بر پایه کربن شامل گرافن، اکسید گرافن، اکسید گرافن احیا شده، فولرین، نانولوله‌های کربنی تک و چند جداره است [۸، ۴۰]. گرافن، دارای مساحت سطحی بزرگ (۲۶۳۰ مترمربع بر گرم)، هدایت گرمایی بالا (5000 WmK^{-1}) و مدول یانگ (1 TPa) و هدایت الکتریکی خوب می‌باشد. هدایت الکتریکی عالی آن باعث جریان الکترون‌های نیمه‌هادی به سطح و مانع از ترکیب مجدد الکترون-حفره است. علاوه بر این، پتانسیل گرافن/گرافن (۰/۰۸- ولت نسبت به الکتروود هیدروژنی استاندارد، $\text{pH} = 0$) معمولاً کمتر از پتانسیل باند هدایت نیمه‌هادی است، بنابراین مهاجرت سریع الکترون از نیمه‌هادی به گرافن را قادر می‌سازد. علاوه بر این، مساحت ویژه بالای گرافن به ارائه مکان‌های فعال‌تر برای انجام واکنش‌های فتوکاتالیستی کمک می‌کند [۴].

یکی دیگر از پیشگامان در این دسته، دات کربن^۳ است که به دلیل نرخ انتقال الکترون بسیار عالی، جذب و انتشار قابل تنظیم نور و جذب خوب مولکول‌های آلی، به عنوان یک فتوکاتالیست غیرفلزی برای واکنش‌های فتوکاتالیستی معرفی می‌شود. نانوکامپوزیت‌های اکسید روی با اکسید گرافن سه‌بعدی توجه بیشتری را به خود جلب کرده است، زیرا به دلیل افزایش مساحت، فعالیت فتوکاتالیستی ناشی از انتقال موثر بار از اکسیدروی به اکسید گرافن سه‌بعدی افزایش می‌یابد [۴]. گل محمدی و همکارانش [۲۵] در تحقیقی تولید غشا دی اکسید تیتانیوم-اکسید گرافن را گزارش کردند. این غشا ادغام فتوکاتالیست‌ها با فرآیندهای غشایی بود که به طور موثری عملکرد جدایش غشایی را بهبود داد. اکسید گرافن به عنوان یک گیرنده الکترون برای نانوذرات دی اکسید تیتانیوم عمل کرده و عمر جفت الکترون حفره را افزایش می‌دهد. دی اکسید تیتانیوم-اکسید گرافن اغلب به صورت

بررسی طیف جذب و تغییر پیک جذب نشان داد سرعت حذف این ماده رنگزا در طی فرآیند فتوکاتالیستی نسبتاً سریع است. علت این سرعت می‌تواند به ساختار ماده رنگزا و پیوندهای شیمیایی موجود در ساختار آن مرتبط باشد و نشان می‌دهد که انرژی پیوندهای موجود در ماده رنگزا دارای استحکام نسبتاً کمی بوده و شرایط اکسایش ایجاد شده توسط انرژی فوتون‌های ساطع شده از پرتو فرابنفش بر سطح دی اکسید تیتانیوم پتانسیل مناسبی برای شکست این پیوندها و تجزیه ماده رنگزا مورد نظر دارد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که بیشترین کارایی حذف ماده رنگزا با فرآیندهای اکسایش فتوشیمیایی و فتوکاتالیستی تحت شرایط اسیدی حاصل می‌شود [۲۱].

به تازگی، زاد^۱ [۲۲] با الگوگیری از بال‌های مگس، فتوکاتالیست Ag-TiO_2 را ساخته است. این ساختار نانوحفره/نانو نیپل در اثر پرتو دهی در ناحیه UV- مرئی فعالیت فتوکاتالیستی قابل توجهی با تجزیه کامل ماده رنگزا متیلن آبی در عرض ۱۵ دقیقه نشان دادند. این فعالیت عالی فتوکاتالیستی مربوط به نسبت سطح بالا، افزایش جداسازی الکترون-حفره و خاصیت رزونانس پلاسمایی سطح دارای نانوذرات نقره است [۲۲].

تاکنون بسیاری از بررسی‌های تجزیه فتوکاتالیستی آلاینده‌های آبی با استفاده از پودر دی اکسید تیتانیوم به صورت معلق شده در محلول انجام شده است. این روش علاوه بر مشکل کلوخه شدن ذرات در سیستم، از نقطه نظر جداسازی فتوکاتالیست از مخلوط واکنش، فرآیند بازیافت ذرات فتوکاتالیستی (۳۰-۲۰۰ نانومتر) از محیط، وقت گیر و پرهزینه می‌باشد. به همین دلیل علی‌خانی و همکارانش از روش تثبیت کاتالیزور روی یک پایه (گونی) برای تجزیه مواد رنگزای اسیدی سیاه ۲۶ استفاده کردند. نتایج این پژوهش نشان داد که نانوذرات تثبیت شده روی الیاف گونی ۹۴٪ ترکیبات آلی موجود در محلول را پس از گذشت ۳ ساعت تخریب می‌کند. میزان رنگبری ماده رنگزای اسیدی توسط دی اکسید تیتانیوم بعد از یک ساعت به ۶۰٪ رسید [۲۳].

مورسیا^۲ و همکارانش [۲۴] دی اکسید تیتانیوم اصلاح شده با پلاتین و فلئور به منظور حذف رنگدانه‌های متیلن آبی و متیل نارنجی به کار بردند. فلئور و

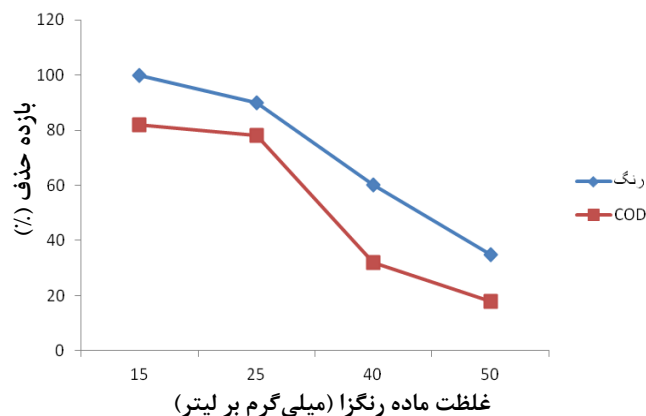
³ Carbon dots

¹ Zada
² Murcia

نوری مطلق در بررسی حذف ماده رنگزای متیلن‌آبی از پساب توسط اکسید روی، مقدار اولیه ماده رنگزا را مورد بررسی قرار داد. همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده با افزایش غلظت ماده رنگزا از ۱۵ به ۵۰ میلی‌گرم سرعت کاهش ماده رنگزای متیلن‌آبی و COD به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد که با نتایج طیب [۱۵]، فلاح [۱۴] و سلاما [۲۸] مطابقت دارد. اثر رنگبری توسط کاتالیزور، بدلیل تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل و تجزیه ساختار ماده رنگزا با این رادیکال توجیه می‌شود. با ثابت ماندن تابش فرابنفش و افزایش غلظت مولکول‌های رنگی در یک حجم مشخص، از یک طرف تعداد رادیکال‌های فعال هیدروکسیل تولید شده با افزایش ماده آلی اکسیدشونده به ازای واحد حجم محلول ثابت باقی می‌ماند، و از طرف دیگر با افزایش غلظت ماده رنگزا، مکان قابل دسترسی کاتالیزور جهت اکسایش مولکول ماده رنگزا کاهش پیدا می‌کند در نتیجه سرعت رنگبری کاهش می‌یابد. نتایج بیانگر این مطلب است که با زیاد شدن غلظت مولکول ماده رنگزا تحت شرایط یکسان سیستم فتوکاتالیستی جهت رنگبری، نیازمند زمان پرتودهی بیشتری است. در نتیجه این فرآیند فتوکاتالیستی، جهت رنگبری از پساب‌های حاوی ماده رنگزا با غلظت متوسط، دارای کارایی مناسبی می‌باشد. رنگبری بستگی به میزان رادیکال هیدروکسیل تولیدی دارد و افزایش غلظت ماده رنگزا باعث می‌شود مولکول ماده رنگزا، فوتون منتشر شده از لامپ UV را جذب نموده و مانع از رسیدن آن به کاتالیزور شده و در نتیجه رادیکال‌های هیدروکسیل فعال کمتری تولید می‌گردد [۱۵، ۱۳].

۳-۲-درجه حرارت

مطالعات بسیاری نشان داده که سرعت واکنش فتوکاتالیستی به شدت وابسته به دما است. مشاهده شده که در دماهای بالاتر از ۸۰ درجه سانتی‌گراد جذب واکنش‌دهنده‌ها روی سطح دی اکسید تیتانیوم نامطلوب است و ترکیب مجدد حامل‌های بار مورد توجه قرار می‌گیرد. از سوی دیگر، درجه حرارت پایین در حدود صفر درجه سانتی‌گراد، انرژی ظاهری فعال‌سازی افزایش یافته و باعث محدود شدن جذب محصول نهایی می‌شود. بنابراین، دمای بهینه واکنش در محدوده ۲۰ تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد گزارش شده است [۲۸، ۳]. فلاح و همکارانش [۱۴] اثر درجه حرارت بر حذف مواد رنگزای نساجی از پساب توسط سه ماده آناتاز، روتایل و اکسید روی را در محدوده دمای ۲۹۰-۳۱۹ کلوین بررسی کردند.



شکل ۵- بازده حذف با تغییر غلظت ماده رنگزا موجود در پساب [۱۳].

ذرات معلق در محلول و یا در واکنش‌گاه‌های ناپیوسته استفاده می‌شود. این فتوکاتالیست‌های معلق، خیلی خوب می‌توانند با آلودگی‌های آب در ارتباط باشند که در نتیجه بازده به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. در استفاده از فتوکاتالیست به صورت ذرات معلق در پساب با مشکل جمع‌کردن آن از محلول روبه‌رو هستیم؛ برای حل این مسئله و استفاده مجدد از ذرات دی اکسید تیتانیوم-اکسید گرافن، می‌توان این ذرات را در یک بستر و یا بر روی سطح غشاهای تصفیه آب ثابت نمود. انتظار می‌رود که چنین فرآیند فتوکاتالیستی بر روی خواص مختلف غشا از جمله: آب‌دوستی، نفوذپذیری آب، ممانعت از عبور آلودگی‌ها و تخریب نوری و مقاومت در برابر گرفتگی غشا نیز تاثیرگذار باشد [۲۵].

دای^۱ و همکارانش [۲۶] کامپوزیتی از نانوذرات $g-C_3N_4$ و میکروگویی‌های $BiFeO_3$ تولید کردند. فعالیت‌های فتوکاتالیستی کامپوزیت حاصل با تخریب ماده رنگزای متیلن‌آبی زیر نور خورشید بررسی شد. کامپوزیت $g-C_3N_4 / BiFeO_3$ نسبت به $BiFeO_3$ قابلیت تخریب ماده رنگزای بالاتری نشان داد که به دلیل افزایش عملکرد فتوکاتالیستی آن بود. آنها پیشنهاد دادند که حفره و پراکسید هیدروژن تولیدی به عنوان مهم‌ترین گونه فعال برای تجزیه ماده رنگزا عمل می‌کنند، در حالی که رادیکال‌های هیدروکسیل نقش کمی در واکنش فتوکاتالیستی دارند.

۳- عوامل موثر بر فرآیند فتوکاتالیستی در فرآیند حذف آلاینده‌ها

بهره‌وری تصفیه فتوکاتالیستی آب یا فاضلاب، معمولاً بر اساس بازده حذف محاسبه می‌شود و به عوامل مختلفی بستگی دارد که در این بخش مورد بحث قرار خواهد گرفت. بازده حذف ماده رنگزا (٪) با رابطه ۱ محاسبه می‌شود، که C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و غلظت ماده رنگزا در هر لحظه از نمونه برداری است.

$$\text{درصد حذف} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

۳-۱- غلظت آلاینده‌ها

غلظت آلاینده یکی از عوامل تاثیرگذار بر مقدار فتوکاتالیست مصرفی و زمان فرآیند است. مشاهده شده که در شرایط عملیاتی مشابه، تغییر در غلظت اولیه آلاینده‌ها منجر به تغییر زمان پرتودهی لازم برای تکمیل ضدعفونی یا کانی‌سازی^۲ می‌شود. بنا بر گزارش چونگ^۳ و همکارانش [۲۷] وجود مقدار بیش از حد آلاینده‌ها، با اشباع سطح دی اکسید تیتانیوم بازده کلی فرآیند را کاهش می‌دهد. با این حال، بعضی از لایه‌های آلی مانند اسید اگزالیک، بدون تشکیل ترکیبات واسطه، مستقیماً به دی اکسید کربن و آب تبدیل می‌شوند. لازم به ذکر است که افزایش غلظت آلودگی به عنوان سطح مسدودکننده بین فوتون‌ها و کاتالیزور عمل می‌کند. در ضمن با آزمایش بر روی آلاینده‌های مختلف مشخص شد وابستگی سرعت واکنش به غلظت آلاینده‌ها تا حد زیادی به نوع آلاینده‌های آلی بستگی دارد [۴].

¹ Di
² Demineralization
³ Chong

مقاله

شرایط بار سطحی صفر بوده و دافعه لازم برای جدا کردن ذرات وجود ندارد. بنابراین بازده حذف آلاینده‌های مختلف در مجاورت فتوکاتالیست‌های متفاوت به pH وابسته است [۳۰].

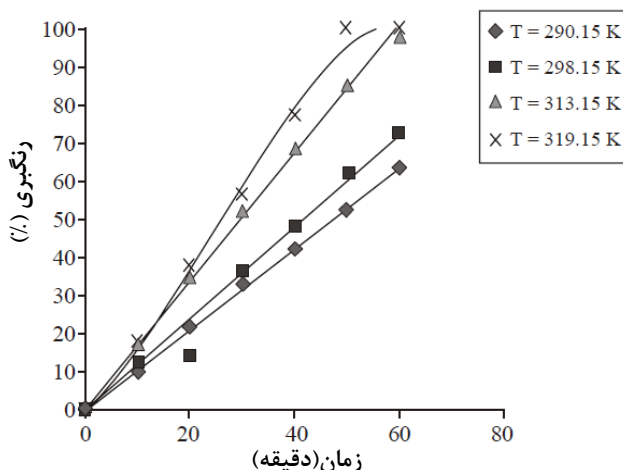
طیب و همکارانش [۱۵] نیز تاثیر pH بر فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات اکسید روی در حذف ماده رنگزای متیلن‌آبی بررسی کردند. نتایج نشان داد که نانوذرات اکسید روی در شرایط قلیایی بهتر عمل کردند. از آنجا که اکسایش در سطح نانوذرات که تحت تاثیر pH است، انجام می‌گیرد، در شرایط قلیایی با افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل، حذف ماده رنگزای بهبود یافته تا ۹۷٪ می‌رسد.

۴-۳- شکل فتوکاتالیست

فتوکاتالیست‌ها با اشکال مختلف عموماً به دلیل حالات فعال متفاوت، مکان‌های فعال مجزا و قابلیت جذب-دفع مربوط به واکنش متفاوت، رفتار فتوکاتالیستی مشابهی نشان نمی‌دهند. از آنجایی که شکل به سطح مخصوص و همچنین نسبت سطح بر حجم تاثیر می‌گذارد، با کاهش یا افزایش سطح تماس واکنش دهنده و فتوکاتالیست نرخ واکنش تحت تاثیر قرار می‌گیرد. به طور کلی، اندازه ذرات کوچک‌تر، سطح ویژه بیشتر و در نتیجه غلظت بالاتر و مکان‌های فعال در متر مربع بیشتری به همراه دارد. لازم به ذکر است که ابعاد نانومواد نیز نقش مهمی در سرعت واکنش دارد. به عنوان مثال، خصوصیات سوپرپارامغناطیسی Fe_3O_4 به ویژه در شکل نانوذرات بی‌بعد و به دلیل اثر کوچکی اندازه ذرات، بهبود می‌یابد. از سوی دیگر، گزارش شده که نانوالیاف نسبت به سایر اشکال مزیت بیشتری دارند بدین دلیل که می‌توان آن‌ها را به صورت غشاهای اولترا فیلتر و میکرو فیلتر تولید کرد. میکروفیلترها به دلیل توانایی حذف میزان بالای آلودگی در فشار انتقال پایین ($<300 \text{ Kpa}$) مورد توجه قرار گرفته‌اند [۴].

۵-۳- زمان واکنش

بازده جذب یا حذف به شدت تحت تاثیر زمان تماس با واکنش‌دهنده‌ها و نیز زمان پرتودهی به نیمه‌هادی است. مطالعه میزان جذب ناخالصی‌های مختلف در حضور فتوکاتالیست Fe_3O_4 نشان داد که میزان جذب به طور مستقیم با زمان تماس متناسب است (شکل ۷).

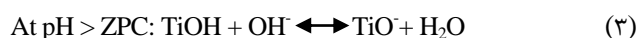


شکل ۶- اثر درجه حرارت بر میزان رنگبری پساب نساجی [۱۴].

نتایج حاکی از آن است که رنگبری از پساب نساجی با افزایش دما برای هر سه کاتالیزور افزایش می‌یابد که با نتایج سلاما و همکارانش [۲۸] مطابقت دارد. شکل ۶ تغییرات سرعت رنگبری از یک پساب واقعی نساجی در چهار دمای متفاوت را نشان می‌دهد. با توجه به آزمایشات دمای بالاتر برای حذف ماده رنگزا از پساب مفید است. رنگبری کامل پساب بعد از ۵۰ دقیقه پرتودهی در ۳۱۹ درجه کلون به دست آمد در حالی که بازده رنگبری در شرایط مشابه منتهی با دمای ۲۹۰ درجه ۵۲/۳٪ بود [۱۴].

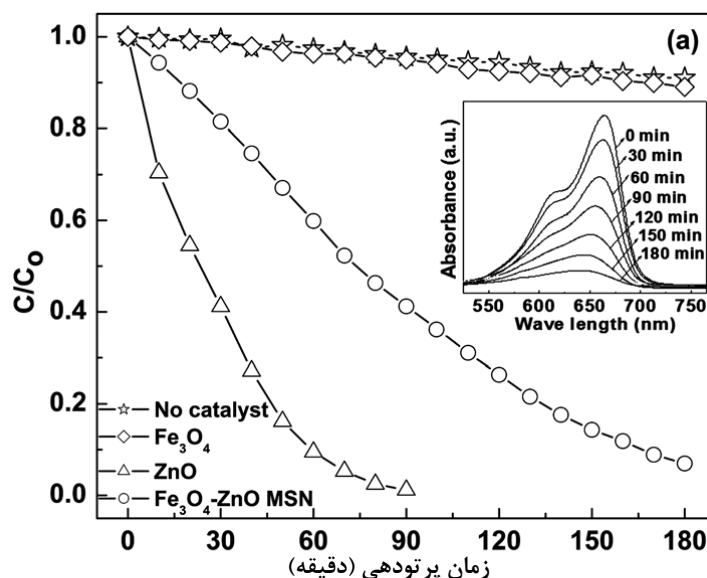
۳-۳- pH

pH یکی از مهم‌ترین عوامل تاثیرگذار است که بر اندازه توده ذرات کاتالیزور، بار روی ذرات کاتالیزور و موقعیت باند هدایت و ظرفیت تاثیرگذار است. مطالعات بسیاری گزارش شده که در نقطه‌ای با بار صفر^۱، pH مقدار بار دی اکسید تیتانیم را تحت تاثیر قرار می‌دهد. ZPC مقداری است که در آن سطح دی اکسید تیتانیم بدون بار بوده و از این رو جذب الکترواستاتیکی بین ذرات فتوکاتالیست و آلاینده‌های آب حداقل است. این مقدار برای دی اکسید تیتانیم ۶/۵ اعلام شده است. اگر pH محلول آبی کمتر از مقدار ZPC باشد یعنی در محیط اسیدی، سطح دی اکسید تیتانیم دارای بار مثبت شده و نیروی جاذبه الکترواستاتیکی نسبت به ترکیبات دارای بار منفی به وجود می‌آورد. نتایج پژوهش سلاما و همکارانش [۲۸] نیز موید این مطلب است که در شرایط اسیدی نانوالیاف حاوی تیتانیا دارای بار مثبت شده و جذب الکترواستاتیکی رنگدانه منفی متیلن‌آبی بر سطح آن با قدرت بیشتری انجام می‌گیرد. گرچه عزیز و همکارانش [۲۹] بهترین میزان حذف ماده رنگزا متیلن‌آبی بر سطح نانوذرات تیتانیا را در pH= ۱۰ به دست آوردند. از سوی دیگر، اگر pH بالاتر از این مقدار باشد یعنی در محیط قلیایی، سطح دی اکسید تیتانیم دارای بار منفی شده و براساس واکنش‌های ۲ و ۳، ترکیبات آنیونی را دفع می‌کند.



با توجه به شکل یونی مولکول آبی، در pH مختلف، شاهد دفع یا جذب مولکول توسط سطح دی اکسید تیتانیم خواهیم بود. این کار به این ترتیب یا کارایی فتوکاتالیست را بهبود و یا کاهش می‌دهد. علاوه بر این، در pH پایین، حفره‌های مثبت عمده‌ترین اکسیدان‌ها هستند، اما در pH خنثی و بالاتر، رادیکال‌های هیدروکسیل تبدیل به گونه‌های اکسیدکننده می‌شوند. بنابراین، بهترین بازده فتوکاتالیستی باید در مقادیر pH بالا باشد. حداقل ۳ پدیده در واکنش فتوکاتالیستی وجود دارد که تحت تاثیر pH است: سطح بار کاتالیزور (وابسته به ZPC)، سازوکار اکسایش (حفره‌های مثبت یا رادیکال‌های هیدروکسیل) و رفتار مولکول (وابسته به pKa). pH همچنین به متوسط اندازه تجمع ذرات دی اکسید تیتانیم تاثیر می‌گذارد. مشاهده شده است که در pH نزدیک به ZPC، ذرات بزرگ‌تر هستند زیرا در این

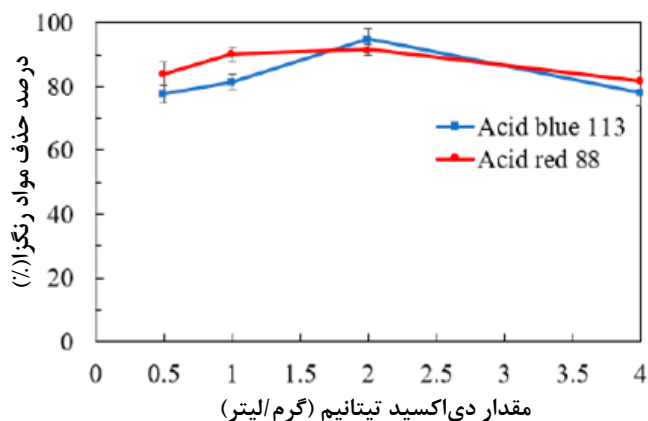
^۱ Zero point charge (ZPC)



شکل ۷- میزان تجزیه فتوکاتالیستی متیلن‌آبی با نانوذرات ZnO و Fe₃O₄-ZnO با زمان پرتودهی [۳۰].

به طور کامل پرتودهی شده دارد. بنابراین، مقدار کاتالیزور باید به دقت تنظیم شود تا از مصرف بیش از حد اجتناب شده و هزینه کلی فرآیند تصفیه کاهش یابد [۴].

مرضوبان و همکارانش [۳۰] تجزیه فتوکاتالیستی مواد رنگزای اسیدی قرمز ۸۸ و آبی ۱۱۳ را با استفاده از دی اکسید تیتانیم بررسی کردند. در شرایط بهینه (در pH ۲/۲۱ برای آبی ۱۱۳ و ۲/۳۶ برای قرمز ۸۸، ۰/۹۸ دی اکسید تیتانیم برای آبی و ۱/۲۲ برای قرمز ۸۸)، درصد حذف ماده رنگزا به ۹۸/۷٪ برای آبی ۱۱۳ و ۹۹/۶٪ برای قرمز ۸۸ رسید. در این تحقیق علاوه بر pH و زمان، تاثیر میزان فتوکاتالیست بر درصد حذف نیز بررسی شد. همانطور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، مواد رنگزای آبی ۱۱۳ و قرمز ۸۸ به ترتیب در مقدار ۱ و ۲ g/l دی اکسید تیتانیم بیشترین حذف را دارند. ابتدا با افزایش مقدار فتوکاتالیست، تعداد ذرات دی اکسید تیتانیم و نیز محل‌های فعال برای تجزیه ماده رنگزا افزایش یافته و باعث افزایش حذف هر دو مواد رنگزا می‌گردد. با این حال، بالاتر از یک سطح معین، افزودن بیشتر فتوکاتالیست باعث تجمع ذرات دی اکسید تیتانیم و کاهش تعداد مکان‌های فعال در سطح شود.



شکل ۸- اثر مقدار کاتالیزور بر میزان حذف مواد رنگزای اسیدی آبی ۱۱۳ و قرمز ۸۸ در pH=۳ زمان پرتودهی ۹۰ دقیقه و غلظت ماده رنگزا ۵۰ mg/l [۳۰].

سینگ^۱ و همکارانش [۳۱] از این ترکیب برای حذف مواد رنگزای متیلن آبی، رودامین بی و متیل نارنجی استفاده کردند. سرعت حذف متیلن آبی از دو رنگ دیگر بیشتر بود. ناهماهنگی ZnO و Fe₃O₄ در مقایسه با اکسید روی خالص، کارایی بهتری برای حذف یون‌های فلزی دارد اما در مورد حذف ماده رنگزا با افزایش مقدار Fe₃O₄ در ترکیب قابلیت حذف ماده رنگزا کاهش می‌یابد. احتمالاً این به دلیل افزایش غلظت مکان‌های خالی اکسیژن سطح است که روی سطح اکسید روی زیاد وجود دارد و می‌تواند به‌عنوان شتاب‌دهنده الکترون عمل کرده و الکترون‌های حاصل از پرتودهی را به طور موقت گیر انداخته و مانع از ترکیب مجدد حفره-الکترون شود [۳۱]. هنگام طراحی یک راکتور فتوکاتالیستی، زمان واکنش باید با دقت کنترل شود تا از هزینه اضافی ناشی از چرخه واکنش طولانی مدت جلوگیری گردد. در همین راستا بورگس^۲ و همکارانش [۳۲] فعالیت فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیم در نور خورشید را برای تصفیه پسابی حاوی ۵۰ mg/l متیلن آبی به کار بردند. براساس این تحقیق، حذف ماده رنگزا متیلن آبی در یک روز آفتابی معمول، حدود ۲ ساعت طول می‌کشد که با آنچه سلاما [۲۸] و فوزیان^۳ [۳۳] گزارش کرده مطابقت دارد. برای حذف آلودگی در سطح بالاتر از ۹۵٪ هنگامی که میزان شدت نور خورشید کم است، زمان بارگذاری بیشتری لازم است [۳۲].

۳-۶- مقدار فتوکاتالیست

در بیشتر مطالعات، مشخص شده که سرعت واکنش فتوکاتالیستی و بازده حذف به طور مستقیم به مقدار فتوکاتالیست مصرفی وابسته است [۳۴]. این وابستگی تا مقدار محدودی به صورت خطی ادامه پیدا می‌کند و بعد از آن میزان واکنش مستقل از غلظت فتوکاتالیست می‌شود. این مقدار محدود بستگی به هندسه و شرایط کار فتوراکتور و نیز نسبت کل فتوکاتالیستی که

¹ Singh
² Borges
³ Fauzian

مقاله

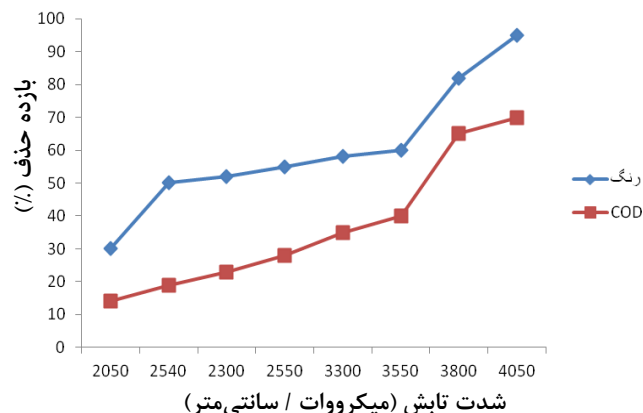
بازسازی الکترون/حفره است که با اتلاف انرژی به شکل گرما همراه است، که کاهش کارایی فرآیند و همچنین تاثیر بر تولید کوانتومی را در پی دارد. در غیاب گیرندگان مناسب الکترونی، این یک مرحله برای اتلاف زیاد انرژی است. استفاده از اکسیژن به عنوان گیرنده الکترون این مشکل را تا حدودی حل می‌کند، اما بهره‌وری کانی سازی نوری را کاهش می‌دهد [۳۵].

اگرچه دی اکسید تیتانیم فعالیت و پایداری بالایی در نور فرابنفش نشان می‌دهد اما پرتو فرا بنفش تنها ۵ درصد از طیف خورشیدی را تشکیل می‌دهد. برای افزایش کارایی نوری فرآیند، باید فتوکاتالیست قادر به استفاده از طیف مرئی باشد. راه حل‌های مختلف برای حل این مشکلات اتخاذ شده است از جمله:

- استفاده از اکسیدکننده‌های شیمیایی
- دوپینگ^۱ و اصلاح سطح دی اکسید تیتانیم
- استفاده از حساس کننده‌های نوری دیگر به همراه دی اکسید تیتانیم
- ترکیب فتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی با دیگر AOPs [۳۵].

۴-۱- اکسیدکننده‌های شیمیایی

اکسیدکننده‌های شیمیایی مانند پراکسید هیدروژن، پروکسودی‌سولفات، کلرات و برومات می‌توانند با افزودن گیرنده‌های الکترون به واکنش، از ترکیب مجدد الکترون-حفره جلوگیری کنند. افزودن اکسیدکننده‌ها تعداد الکترون‌های به دام افتاده را افزایش می‌دهد [۳۵]. اکسیدکننده‌ها همچنین رادیکال‌های هیدروکسیل و سایر گونه‌های اکسیدکننده را تولید می‌کنند. علاوه بر این، نرخ اکسایش ترکیبات واسطه نیز با افزودن اکسیدکننده‌ها افزایش می‌یابد. علاوه بر این، عرضه اکسیژن برای واکنش ممکن است گاهی اوقات ناکافی باشد، به دلیل مصرف اکسیژن یا انتقال آهسته اکسیژن. مشکلات ناشی از کمبود اکسیژن را می‌توان با افزودن اکسیدکننده‌هایی مانند پراکسید هیدروژن حل می‌شود. با این حال، اکسیدکننده باید بتواند در نهایت به ترکیبات بی‌ضرر تجزیه شود [۳۵]. نتایج پژوهش فرانکو و رامیرز [۱۱] نشان داد که افزودن آب اکسیژنه باعث بهبود حذف ماده رنگزای متیلن‌آبی و COD از پساب صنعت نساجی در حضور فتوکاتالیست تیتانیا-آهن می‌گردد.



شکل ۹- تاثیر شدت تابش در حذف متیلن‌آبی و COD [۱۴].

همچنین با افزایش فتوکاتالیست ممکن است پراکندگی نور اتفاق افتد، که موجب کاهش نفوذ نور و در نتیجه کاهش حجم فعال شده نوری سوسپانسیون می‌گردد [۳۰]. نتایج این تحقیق با آنچه طیب و همکارانش [۱۵] در زمینه حذف مواد رنگزا با نانوذرات اکسید روی بدست آوردند مطابقت دارد.

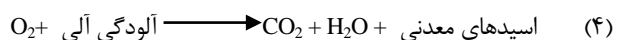
۳-۷- شدت و طول موج نور

گزارش شده که آغاز واکنش فتوکاتالیستی چندان وابسته به شدت نور نیست، زیرا چند فتون برای ایجاد واکنش روی سطح کافی است. با این حال، برای رسیدن به نرخ بالای واکنش، برای تامین میزان کافی انرژی فتون در مکان‌های واکنش، نیاز به شدت نور نسبتا بالاتر است. بنابراین، طول موج و شدت نور تاثیر قابل توجهی بر سرعت واکنش فتوکاتالیست دارند و تحت تاثیر نوع فتوکاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴، ۲۸].

نوری مطلق [۱۴] در بررسی حذف COD و ماده رنگزای متیلن‌آبی از پساب توسط اکسید روی نشان داد با افزایش شدت تابش در شرایط یکسان، بازده رنگبری متیلن‌آبی از ۳۲ به ۹۲ درصد و بازده حذف COD از ۱۴/۷ به ۷۵ درصد رشد داشته است (شکل ۹). با بالا رفتن شدت تابش پرتو فرابنفش، تعداد الکترون بیشتری تحریک می‌شود که این از دیدار در تحریک الکترون‌ها بدلیل افزایش شدت تابش پرتو رسیده بر بستر نانو ذرات اکسید روی تشبیه شده بر روی شیشه است. افزایش در تعداد الکترون‌های تحریک شده، باعث افزایش تولید مقدار زیادی رادیکال فعال هیدروکسیل می‌شود که با بالا رفتن رادیکال‌های فعال هیدروکسیل تولیدی سرعت اکسایش فتوکاتالیستی افزایش می‌یابد [۱۴].

۳-۸- اکسیژن حل شده

اکسیژن حل شده یکی از عوامل کلیدی در فتوکاتالیز TiO₂ است، زیرا آن را در پایداری رادیکال‌های واسطه، واکنش‌های فتوکاتالیستی مستقیم و همچنین کانی سازی کمک می‌کند. این عامل همچنین حضور گیرنده‌های الکترون کافی برای پیشگیری از ترکیب مجدد حامل‌های بار را با گرفتن الکترون‌های حاصل از پرتودهی تضمین می‌نماید. علاوه بر این، اکسیژن حل شده در راکتورهای فتوکاتالیست، نیروی شناور کافی برای تعلیق کامل ذرات TiO₂ فراهم می‌کند. واکنش کلی که شامل کانی‌سازی نوری آلاینده‌های آلی است در واکنش ۴ خلاصه شده است طبق این واکنش هیچ کانی‌سازی نوری بدون حضور اکسیژن انجام نمی‌شود [۴].



۴- بهبود کارایی فتوکاتالیست

عملکرد فتوکاتالیستی را می‌توان با توجه به بازده کوانتومی بیان کرد که به صورت رابطه بین سرعت واکنش و شتاب فتونی تعریف می‌شود، به عنوان مثال نسبت تعداد مولکول‌های تجزیه شده در هر ثانیه به تعداد فتون‌های موثر در هر ثانیه. از نظر ریاضی بازده کوانتوم برابر است با تعداد مولکول‌های تجزیه شده یا تبدیل شده تقسیم بر تعداد فتون‌ها. یکی از مهم‌ترین اشکالات فتوکاتالیست خورشیدی دی اکسید تیتانیم،

¹ Doping

۴-۲- دوپینگ و تغییر سطح نیمه‌هادی

حساس به نور مرئی را می‌توان به منظور تبدیل انرژی نور مرئی با دی اکسید تیتانیم بکار برد. این مواد رنگزا، هنگام تهییج، می‌توانند الکترون‌ها را به باند رسانش نیمه‌هادی‌ها تزریق کنند تا واکنش‌های کاتالیستی را تحت نور مرئی آغاز کنند. در چنین سیستمی، مواد رنگزا به جای فتوکاتالیست، نور را جذب می‌کند و برانگیخته می‌شود. این نکته مهمی است زیرا پساب صنعتی نساجی از مقدار زیادی ماده رنگزا تشکیل می‌شود. علاوه بر مواد رنگزا، گرافن و نانولوله‌های کربن نیز به عنوان حساس‌کننده‌های نوری شناخته شده‌اند. فتوکاتالیست حساس‌شده به طور معمول موجب تخریب سریع ساختار کروموفور به گونه‌های کوچک‌تر آلی می‌شود که در نهایت منجر به کانی‌سازی نهایی مواد رنگزا می‌گردد [۳۷].

۴-۴- ترکیب فتوکاتالیست نیمه‌هادی با سایر AOP ها

بازده فرآیند فتوکاتالیستی را می‌توان با متصل کردن فتوکاتالیزور نیمه‌هادی به فرآیندهای دیگر مانند به کار بردن ازن، خلا فرابنفش یا استفاده از فرآیندهای هیبریدی افزایش داد. استفاده از غشاهایی با الیاف آلجینات کلسیم یا الیاف توخالی برای جداکردن و بازیابی نهایی فتوکاتالیست نمونه‌ای از این روش می‌باشد. با این حال، گرفتگی غشاء توسط ناخالصی‌ها، یکی از نقاط ضعف این فناوری هیبریدی است که اغلب ممکن است باعث افزایش فشار یا کاهش جریان عبور (نفوذ) شود [۴].

۵- نتیجه‌گیری

فتوکاتالیست‌ها توانایی خوبی در زمینه تخریب مواد رنگزای مختلف موجود در فاضلاب‌های صنعتی از خود نشان دادند. زیست‌سازگاری، مقاومت بیشتر در برابر ترکیبات، گسترده‌گی کاربرد، تصفیه پساب‌هایی با غلظت پایین آلاینده و نیاز به تجهیزات ساده و قابل حمل استفاده از فتوکاتالیست‌ها را بر دیگر روش‌های تصفیه برتری می‌دهد. با این وجود از آنجا که پساب‌های صنعتی ترکیبی از مواد رنگزا با ساختار متفاوت هستند و همچنین به دلیل اینکه انتخاب فتوکاتالیست‌های موثر با بازده بالا دشوار است، کاربرد این روش به تنهایی چندان کارآمد نیست و بهتر است در تصفیه پساب از فرآیندهای دیگر برای بهبود فعالیت فتوکاتالیست‌ها استفاده کرد.

در تولید نیمه‌هادی‌ها، دوپینگ به معنی افزودن ناخالصی‌هایی به یک نیمه‌هادی به منظور بهبود خواص الکتریکی و نوری و ساختاری آن می‌باشد. ماده دوپه کننده یک نیمه‌هادی بیرونی نامیده می‌شود. دی اکسید تیتانیم خالص و اصلاح‌نشده در شرایط متوسط با اکسیدکننده‌های متوسط کار می‌کند و تنها از طیف UV استفاده می‌کند. با این حال، در غلظت بالای آلاینده، فرآیند به دلیل غیرفعال شدن کاتالیزور، سرعت کم و کارایی نوری کم، پیچیده و چالش برانگیز است. برای استفاده از دی اکسید تیتانیم اصلاح نشده در کاربردهایی مانند تصفیه فاضلاب صنعتی و طبیعی، نور مصنوعی باید مورد استفاده قرار گیرد که به هزینه کلی فرآیند می‌افزاید [۳۵]. در این موارد، می‌توان از طریق اصلاح یا دوپینگ آن با نیتروژن، گوگرد، مس و فلزات بی‌اثر، از هزینه‌های اضافه و غیرفعال شدن کاتالیزور جلوگیری کرد. در طول سال‌های اخیر، دوپینگ یون عناصر واسطه نیز بسیار مفید بوده است. یکی دیگر از روش‌های اصلاح دی اکسید تیتانیم به عنوان فتوکاتالیز، اتصال آن به نیمه‌هادی دیگر با شکاف انرژی کوچک‌تر است [۳۵].

هلمی^۱ و همکارانش [۳۶] خاصیت فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیم دوپه شده با کربن، گوگرد و کربن-گوگرد را در حذف ماده رنگزای راکتیو آبی ۱۹ و قرمز ۷۶ مورد بررسی قرار دادند. تیتانیم‌های دوپه شده خاصیت فتوکاتالیستی قوی‌تری نسبت به تیتانیای تنها نشان دادند به طوری که بعد از یک ساعت پرتودهی نور مرئی هر دو مواد رنگزا به طور کامل از پساب حذف شدند. محققان از همراه کردن موادی همچون نانوذرات آهن [۱۱]، فلئور و پلاتین [۲۴]، کربن [۳۰]، سیلیکا-اکسید آهن [۱۰] به دی اکسید تیتانیم فتوکاتالیست‌هایی با قدرت بیشتر تولید کردند.

۴-۳- حساس‌کننده‌های نوری

حساس‌کننده نور یک مولکول است که طی یک فرآیند فتوشیمیایی در مولکول دیگر یک تغییر شیمیایی ایجاد می‌کند. فتوسنتزکننده‌ها با جذب پرتو فرابنفش و یا مرئی از پرتوافشانی الکترومغناطیسی و انتقال آن به مولکول‌های مجاور جلوگیری می‌کنند. مواد رنگزای دارای قابلیت احیا و

^۱ Helmy

۶- مراجع

- س. محمدی یزدی، س. اکبری شاد، "محیط‌زیست؛ تصفیه آب با فتوکاتالیست‌ها". ماهنامه فناوری نانو، ۱۹۰، ۲۳-۲۵، ۱۳۹۲.
- ا. پژوتن، "مروری بر فناوری نانو در تصفیه پساب صنعت نساجی"، نساجی امروز، ۱۶۶، ۸۴-۷۸، ۱۳۹۵.
- ح. علی جمالی، ک. دیندارلو، "تصفیه فاضلاب‌های صنعتی"، جلد اول، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی هرمزگان، ۱۳۹۳.
- S. N. Ahmed, W. Haider, "Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review", *Nanotechnol.* 29, DOI: 10.1088/1361-6528/aac6ea, 2018.
- J. Chen, "Advanced oxidation technologies photocatalytic treatment of wastewater; thesis wageningen", september 9, 1997
- S. M. King, P. A. Leaf, A. C. Olson, P.Z. Ray, M. A. Tarr, "Photolytic and photocatalytic degradation of surface oil from the Deepwater Horizon spill", *Chemosphere.* 95, 415-22, 2014
- ا. سهولی، ف. شه‌دوست فرد، ف. نظریان، "ارزیابی کارایی مهم‌ترین روش‌های حذف مواد رنگزا"، نشریه علمی مطالعات دنیای رنگ، ۸، ۴، ۹۳-۷۷، ۱۳۹۷.
- Y. F. Shen, J. Tang, Z. H. Nie, Y. D. Wang, Y. Ren, L. Zuo, "Preparation and application of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles

24. J. J. Murcia, A. C. Cely, H. A. Rojas, M. C. Hidalgo, J. A. Navío, "Fluorinated and Platinized Titania as Effective Materials in the Photocatalytic Treatment of Dyestuffs and Stained Wastewater Coming from Handicrafts Factories", *Catal.* 9, 179, **2019**.
۲۵. م. گل‌محمدی، ع. ا. صباغ الوانی، ح. سامعی، ر. سلیمی، "مروری بر ویژگی‌های فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های حاوی اکسید گرافن جهت استفاده در غشاهای پلیمری به‌منظور تخریب پساب‌های رنگی"، *نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ*، ۹، ۲۲-۱۳، **۱۳۹۸**.
26. L. Di, H. Yang, T. Xianb, X. Chena, "Enhanced photocatalytic degradation activity of BiFeO₃ microspheres by decoration with g-C₃N₄ nanoparticles", *Mater Res.* 21, DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2018-0081, **2018**.
27. M. N. Chong, B. Jin, Ch. W. K. Chow, Ch. Saint, "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review", *Water Res.* 44, 2997-3027, **2010**.
28. A. Salama, A. Mohamed, N. M. Aboamra, T. A. Osman, A. Khattab, "Photocatalytic degradation of organic dyes using composite nanofibers under UV irradiation", *Appl. Nanosci.* 8, 155-161, **2018**.
29. F. Azeez, E. A. Hetlani, M. Arafa, Y. Abdelmomen, A. Abdel Nazeer, M. Amin, M. Madkour, "The effect of surface charge on photocatalytic degradation of methylene blue dye using chargeable titania nanoparticles", *Sci. Rep.* 8, DOI: 10.1038/s41598-018-25673-5, **2018**.
30. S. Mortazavian, A. Saber, D. E. James, "Optimization of Photocatalytic Degradation of Acid Blue 113 and Acid Red 88 Textile Dyes in a UV-C/TiO₂ Suspension System: Application of Response Surface Methodology (RSM)", *Catal.* 9, 360, **2019**.
31. Y. Wu, T. He, W. Xu, Y. Li, "Preparation and photocatalytic activity of magnetically separable Fe₃O₄-ZnO nanospheres", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27, 12155-9, **2016**.
32. M. E. Borges, M. Sierra, E. Cuevas, R. D. García, P. Esparza, "Photocatalysis with solar energy: sunlight-responsive photocatalyst based on TiO₂ loaded on a natural material for wastewater treatment", *Solar Energy* 135, 527-535, **2016**.
33. M. Fauzian, R. Saleh, "The newest material Fe₃O₄/TiO₂/CuO/NGP composites for removal of methylene blue dye by adsorption and photocatalysis", *AIP Conf. Proc.* 2023, **2017**.
34. E. T. Helmy, A. El. Nemr, M. Mousa, E. Arafa, Sh. Eldafrawy, "Photocatalytic degradation of organic dyes pollutants in the industrial textile wastewater by using synthesized TiO₂, C-doped TiO₂, S-doped TiO₂ and C,S co-doped TiO₂ nanoparticles", *J. Water Environ. Nanotechnol.* 3, 116-127 - **2018**.
35. S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, M. I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends", *Catal. Today*, 147, 1-59, **2009**.
36. E. T. Helmy, A. Nemr, M. Mousa, E. Arafa, Sh. Eldafrawy, "Photocatalytic degradation of organic dyes pollutants in the industrial textile wastewater by using synthesized TiO₂, C-doped TiO₂, S-doped TiO₂ and C,S co-doped TiO₂ nanoparticles", *J. Water Environ. Nanotechnol.* 3, 116-127, **2018**.
37. S. Dong, J. Feng, M. Fan, Y. Pi, L. Hu, M. Liu, J. Sun, "Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible-light-responsive photocatalysts: a review", *RSC Adv.* 5. 14610-14630, **2015**.
- for wastewater purification", *Sep. Purif. Technol.* 68, 312-9, **2009**.
9. S. Singh, K. C. Barick, D. Bahadur, "Fe₃O₄ embedded ZnO nanocomposites for the removal of toxic metal ions", *organic dyes and bacterial pathogens J. Mater. Chem. A.* 1, 3325, **2013**.
10. L. E. Ahangara, K. Movassaghia, M. Emadib, F. Yaghoobi, "Photocatalytic application of TiO₂/SiO₂-based magnetic nanocomposite (Fe₃O₄@SiO₂/TiO₂) for reusing of textile wastewater", *Nano. Chem. Res.* 1, 33-39, **2016**.
11. J. H. R. Franco, H. R. Z. Ramirez, "Decontamination of industrial textile wastewater using photocatalysis", *DYNA.* DOI: <https://doi.org/10.15446/dyna.v83n196.47446>, 83 (196), 80-85, **2016**.
12. X. Gu, C. Li, S. Yuan, M. Ma, Y. Qiang, J. Zhu, "ZnO based heterojunctions and their application in environmental photocatalysis", *Nanotechnol.* 27, 1-21, **2016**.
۱۳. ز. نوری‌مطلق، ق. شمس خرم‌آبادی، ح. گودینی، ر. درویشی، چ. سلطانی، "بررسی کارایی فرآیند فتوکاتالیستی نانوذرات ZnO بر روی رنگبری متیلن بلو و حذف COD از فاضلاب سینتتیک". فصلنامه علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی لرستان، ۵۴، **۱۳۹۱**.
14. H. Falah, A. Thekra, "photocatalytic treatment of textile industrial wastewater". *Int. J. Chem. Sci.* 8, 1353-1364, **2010**.
15. A. M. Tayeb, M. A. Tony, E. K. Ismaeel, "Engineered nanostructured ZnO for water remediation: operational parameters effect, Box-Behnken design optimization and kinetic determination", *Appl. Water Sci.* 9, 43, **2019**.
16. A. Mills, R. H. Davies, D. Worsley, "Water purification by semiconductor photocatalysis", *Chem. Soc. Rev.* 22, 417, **1993**.
17. Y. Zhu, "Visible light induced photocatalysis on CdS quantum dots decorated TiO₂ nanotube arrays", *Appl. Catal. A.* 498, 159-66, **2015**.
۱۸. س. گندمی، ع. صباغ الوانی، ع. بقایی، ح. سامعی، ر. سلیمی، ا. مصطفوی موسوی، "نانورنگدانه‌های دی‌اکسید تیتانوم سیاه: سنتز ویژگی‌ها و کاربرد‌ها"، *نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ*، ۸، ۴-۳۸، **۱۳۹۷**.
19. T. Gebregiorgis, E. D. Hullebusch, K. Hagos, "Decolourization of real textile wastewater by the combination of photocatalytic and biological oxidation processes", *EMCEI 2017, Sousse, Tunisia*, 115-7, **2018**.
۲۰. ق. عسگری، ع. صیدمحمدی، م. باقری، س. چاوشی، "بررسی کارایی حذف رنگ فاضلاب صنایع نساجی با استفاده از فرآیند فتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم تحت تابش لامپ‌های UVLED کارخانه نخ رنگ همدان". *مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی همدان*، دوره ۲۴، **۱۳۹۶**، ۲.
۲۱. م. احرامپوش، م. قانعیان، ق. غنی‌زاده، س. رحیمی، "کاربرد فرآیند فتوکاتالیستی TiO₂/UV-C در حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ از فاضلاب سینتتیک نساجی"، *طلوع بهداشت*، ۳۲، **۱۳۹۰**.
22. I. Zada, W. Zhang, W. Zheng, Y. Zhu, Z. Zhang, J. Zhang, M. Imtiaz, W. Abbas, D. Zhang, "The highly efficient photocatalytic and light harvesting property of Ag-TiO₂ with negative nano-holes structure inspired from cicada wings" *Sci. Rep.* 7, 1-9, **2017**.
۲۳. س. علی‌جانی، م. واعظ، ع. زرین قلم مقدم، "مقایسه تجزیه فتوکاتالیستی رنگ سیاه 26 از فاضلاب سینتتیک با استفاده از نانودی اکسید تیتانیوم تثبیت شده بر الیاف گونی و سوسپانسیون". *انجمن علمی بهداشت محیط ایران*، ۶، **۱۳۹۲**، ۲۴۳-۲۵۶، **۲**.