



فعال سازی کاتالیست های TiO_2 و ZnO غیر فعال شده توسط مواجهه با جریان هوای پاک و پرتو فرابنفش

دکتر فرشید قربانی شهنا: دانشیار و متخصص بهداشت حرفه ای، گروه بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران. fghorbani@umsha.ac.ir

دکتر کمال الدین عابدی: استادیار و متخصص بهداشت حرفه ای، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران. kamal.abedi@gmail.com

دکتر عبدالرحمن بهرامی: استاد و متخصص بهداشت حرفه ای، گروه بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران. bahrami@umsha.ac.ir

دکتر بابک ژاله: دانشیار و متخصص فیزیک، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه بوعلی، همدان، ایران. jaleh@basu.ac.ir

* **دکتر حسین ابراهیمی:** استادیار و متخصص بهداشت حرفه ای، گروه بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران (* مولف مسئول). Hossein.ebrahimi@yahoo.com

چکیده

زمینه وهدف: اکسیداسیون فوتوکاتالیستی یک روش امیدوارکننده برای حذف ترکیبات آلی فرار می باشد. فرایند اکسیداسیون فوتوکاتالیستی علی رغم مزیت های خود نقاط ضعفی از قبیل غیرفعال شدن فوتوکاتالیست دارد. فوتوکاتالیست غیرفعال شده می تواند از طریق مواجهه با گرما، ازن دهی، مواجهه با هوای پاک و پرتو فرابنفش فعال گردد.

روش کار: در این مطالعه کاتالیست های TiO_2 و ZnO غیر فعال شده به مدت ۶، ۱۲ و ۲۴ ساعت در معرض امواج لامپ UV و جریان هوای پاک قرار گرفتند. بعد از مواجهه با جریان هوای پاک و امواج UV، میزان کارایی کاتالیست ها در حذف فوتوکاتالیستی کلروفرم مورد سنجش قرار گرفت.

یافته ها: نتایج نشان دادند که جریان هوای پاک و پرتو فرابنفش می توانند کاتالیست های غیرفعال شده را فعال نمایند. بیشترین کارایی حذف کلروفرم توسط کاتالیست های احیا شده به طور میانگین حدود ۳۴/۵ درصد و کمترین میزان کارایی حذف حدود ۱۰/۵ درصد بود.

نتیجه گیری: میزان فعال شدن کاتالیست ها تابع زمان مواجهه با جریان هوا و پرتو فرابنفش بوده و بیشترین میزان فعال سازی بعد از ۲۴ ساعت مواجهه به دست آمد.

کلید واژه ها: فوتوکاتالیست، TiO_2 و ZnO ، فعال سازی، کاتالیست غیرفعال

مقدمه

انتشار ترکیبات آلی کلردار در محیط با ایجاد ترکیبات شیمیایی کلردار و ایجاد رادیکالهای کلر باعث مشکلات زیست محیطی و سلامتی می گردد. با توجه به این وضعیت پروتکل کیوتو کشورهای صنعتی را ملزم به کاهش انتشار گازهای گلخانه ای خود کرده است (۱).

چندین تکنولوژی پیشرفته برای حذف سریع و مقرون به صرفه ترکیبات آلی فرار از هوای محیط داخلی به تازگی توسعه پیدا کرده اند. در این میان، اکسیداسیون فوتوکاتالیستی یک روش امیدوار کننده برای حذف این ترکیبات است (۲). در روش اکسیداسیون فوتوکاتالیستی معمولاً از یک ماده نیمه هادی (به عنوان کاتالیست) و نور ماوراء بنفش برای اکسیداسیون ترکیبات آلی فرار و تبدیل آنها به بخار آب و دی اکسید کربن استفاده می گردد (۲). مزیت های فرایند اکسیداسیون فوتو کاتالیستی عبارتند از ایمن بودن، قابلیت کاربرد در دمای محیط، قابلیت کاربرد برای تمام ترکیبات آلی فرار و اینکه عامل اکسیداسیون در این فرایند اکسیژن مولکولی است که یک اکسیدان بهتر نسبت به ازن یا پراکسید هیدروژن می باشد (۳).

فن آوری اکسیداسیون فوتو کاتالیستی به عنوان یک فرایند سبز به علت سادگی و قابلیت کنترل، خیلی جذاب می باشد. با این وجود این تکنولوژی دارای یک سری مشکلات و معایب می باشد. برای مثال غیر فعال شدن کاتالیست و ایجاد محصولات میانی محرک و غیر فعال کننده در واکنش فوتوکاتالیز رخ می دهد. پرال و اولیس غیر فعال شدن غیر قابل برگشت کاتالیست را در مورد اکسیداسیون پیرول و ایندول گزارش نمودند؛ همچنین کشف کردند که انجام واکنش در دمای اتاق منجر به غیر فعال شدن سریع کاتالیست TiO_2 به علت واسطه های بینابینی از قبیل بنزالدئید و اسید بنزوئیک می گردد (۴). واسطه های تولید شده در طول اکسیداسیون فوتوکاتالیستی بر روی جذب و نرخ اکسیداسیون ترکیبات به وجود آمده از آنها تاثیر می گذارد. غلظت ورودی بالا، غلظت بالایی از واسطه های قابل جذب ایجاد می کند که بر روی نرخ کلی تخریب تاثیر گذاشته و باعث کاهش کارایی تخریب می گردند (۵ و ۲).

برای فعال سازی فوتوکاتالیست می توان از قراردادن فوتوکاتالیست در معرض هوای خالص یا رطوبت، تاباندن پرتو فرابنفش، احیاء فوتوکاتالیست با بخارات محلول آب اکسیژنه، حرارت دادن بستر فوتوکاتالیست، احیاء فوتوکاتالیست با رادیکال های کلر و یا ازن دهی در حضور رطوبت استفاده نمود (۲).

این مطالعه با هدف فعال سازی کاتالیست های غیرفعال شده ZnO و TiO_2 کوت شده بر روی گرافیت منبسط شده با استفاده از تابش پرتو فرابنفش انجام شده است.

روش کار

در این مطالعه فعال سازی مجدد نانوکامپوزیت گرافیت منبسط شده آرایش شده به کاتالیست های ZnO و TiO_2 که برای تجزیه فوتوکاتالیستی کلروفرم و کلروبنزن مورد استفاده قرار گرفته بود و در اثر زمان و استفاده مکرر غیر فعال شده بود با استفاده از تابش پرتو فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱ به صورت شماتیک دستگاههای مورد استفاده را نشان می دهد. هوای مورد نیاز توسط یک کمپرسور ایجاد شده و آلودگیهای احتمالی آن به وسیله فیلتراسیون (فیلتر) و جاذب سطحی (سرامیک و زغال فعال) گرفته شد. هوای تصفیه شده به وسیله فلومتر بر روی دبی ۲ لیتر بر دقیقه تنظیم گردید و از درون راکتور روشن حاوی کاتالیست های غیر فعال شده عبور داده شد. جهت بررسی میزان فعال شدن کاتالیست ها بعد از ۶، ۱۲ و ۲۴ ساعت مواجهه با پرتو فرابنفش، جریان هوا بر روی دبی ۰/۶ لیتر بر دقیقه تنظیم شده و کلروفرم توسط سرنگ پمپ با نرخ معین جهت ایجاد غلظت های ۲۵۰ و ۵۰۰ ppm به جریان هوا تزریق گردیده و پس از اختلاط و افزایش دما تا حدود ۴۰ درجه سانتیگراد در اتاقک اختلاط وارد راکتور فوتوکاتالیز گردید. در هر حالت بعد از ایجاد حالت اشباع در راکتور، به مدت ۲۰ دقیقه لامپ فرابنفش روشن گردیده و بعد از آن جهت تعیین میزان کارایی حذف، گاز ورودی و خروجی به راکتور توسط سرنگ Gastight نمونه برداری گردید و توسط دستگاه GC با آشکارساز FID مورد آنالیز قرار گرفت (مطابق روش ۱۰۰۳ و ۴۰۰۰، NIOSH).

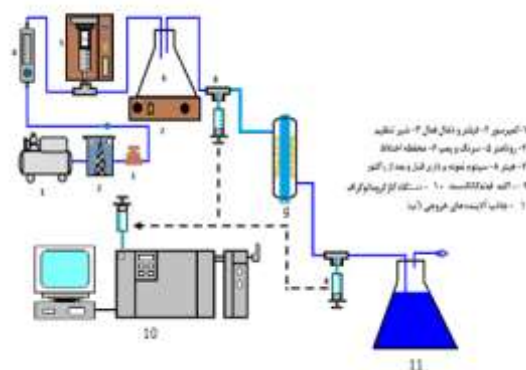
لایه نشانی کاتالیست های TiO_2 و ZnO بر روی گرافیت منبسط شده بر اساس روش سل ژل انجام گردید (۶). در این روش، در ابتدا کاتالیست های نانوذره ای آماده شدند و سپس لایه نشانی غوطه وری آنها روی گرافیت منبسط شده انجام گرفت. برای این کار، در ابتدا با استفاده از روش سل-ژل، سل دی اکسید تیتانیوم و اکسید روی ساخته شد. بعد از ساخت سل های دی اکسید تیتانیوم و اکسید روی، این سل ها به مقدار مساوی با هم مخلوط شده و گرافیت منبسط شده داخل این سل مخلوط شده ریخته شد. مخلوط حاصل به مدت ۲ شبانه روز در یک محل تاریک قرار گرفت تا حلال های مورد استفاده تبخیر گردند. بعد از ۲ روز نمونه حاصل به مدت ۲ ساعت در یک کوره با دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت تا کالسینه گردد.

یافته ها

جهت شناسایی عناصر موجود در نانوکامپوزیت سنتز شده، نتایج EDX این نانوکامپوزیت مورد استفاده قرار گرفت، جدول ۱ عناصر موجود در این نانوکامپوزیت، و مقدار عناصر بر حسب درصد وزنی و اتمی را نشان می دهد.

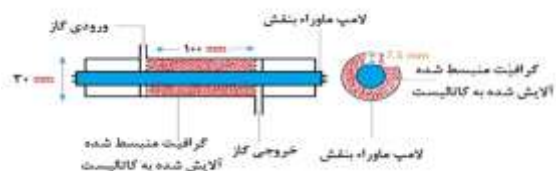
همانطور که پیداست عناصر موجود در این نانوکامپوزیت شامل چهار عنصر کربن، اکسیژن، تیتانیوم و روی می باشد. همانطور که مقادیر جدول نشان می دهند درصد اتمی و وزنی کربن از تمام عناصر بیشتر است که به عنوان پایه کاتالیست عمل می کند. بعد از کربن مقدار تیتانیوم از اکسیژن و روی بیشتر است که نشان دهنده این واقعیت است که سطح کاتالیست از لحاظ درصد وزنی و اتمی بیشتر توسط کاتالیست اکسیدتیتانیوم تحت تاثیر قرار گرفته است.

نتایج نشان می دهند که اپتیمم کارایی تخریب حدوداً بعد از ۲۰ دقیقه تابش به دست می آید. بنابراین در هر کدام از حالات آزمایش کارایی تخریب آلاینده بعد از ۲۰ دقیقه تابش اندازه گیری گردید. شکل ۳ کارایی تخریب کلروفرم را به عنوان تابعی از زمان و غلظت ورودی نشان می دهد. مشاهده می شود که با افزایش زمان و کاهش غلظت ورودی کارایی تخریب افزایش می یابد.



شکل ۱. شماتیک مجموعه آزمایشی مورد استفاده در مطالعه

راکتور فوتوکاتالیست به شکل استوانه ای از جنس آلومینیوم با مشخصات قطر داخلی ۳۰ میلی متر، قطر خارجی ۳۵ میلی متر و طول ۲۰۰ میلی متر ساخته شد. یک لامپ فرابنفش (Philips TUV 8W G8 T5 Bulb) با طول موج ۲۵۳/۷ نانومتر و ابعاد ۱۵×۳۰۰ میلی متر در مرکز این راکتور قرار گرفته شد. فاصله بین دیواره داخلی راکتور و قسمت خارجی لامپ به طول ۱۰۰ میلی متر با استفاده از نانو کامپوزیت گرافیت منبسط شده آلاینش شده به کاتالیست های ZnO و TiO_2 غیر فعال شده پر گردید (شکل ۲).



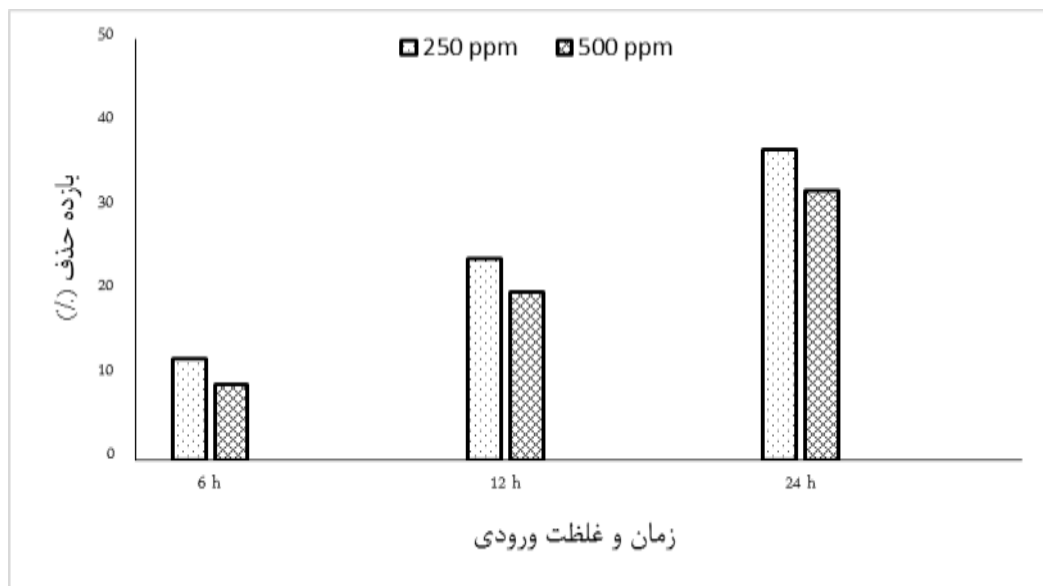
شکل ۲. شماتیک راکتور فوتوکاتالیست مورد استفاده در مطالعه

سنتز نانوکامپوزیت گرافیت منبسط شده آلاینش شده به کاتالیست های TiO_2 و ZnO

گرافیت قابل انبساط از شرکت Beijing invention biology engineering & new materials company خریداری گردیده و با استفاده از روش شوک گرمایی در محدوده ۱۰۰۰ تا ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ ثانیه گرما داده شد. در اثر این شوک گرمایی ساختمان گرافیت دچار تغییر شده و حالت پرز مانند پیدا می کند و از لحاظ حجم بسیار وسیع می گردد.

جدول ۱. عناصر موجود در نانوکامپوزیت سنتز شده

عناصر						
مجموع	سایر عناصر	روی	تیتانیوم	اکسیژن	کربن	
۱۰۰	۱/۸۷	۱۲/۱۱	۲۶/۸۶	۱۳/۶۲	۴۵/۵۴	درصد وزنی (%)
۱۰۰	۱/۷۸	۳/۸۶	۹/۹۸	۱۵/۴۵	۶۸/۹۳	درصد اتمی (%)



شکل ۳. کارایی تخریب کلروفرم به عنوان تابعی از زمان و غلظت ورودی

است که بر روی سایت‌های فعال قرار گرفته و روند اکسیداسیون را مختل نمایند و در نهایت باعث غیر فعال شدن کاتالیست گردند (۲). در این مطالعه نیز فعال سازی مجدد کاتالیست های غیر فعال شده در اثر اکسیداسیون فوتوکاتالیستی کلروفرم و کلروبنزن توسط تابش پرتو فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت.

همانطور که نتایج نشان دادند میزان فعال شدن کاتالیست های غیر فعال شده تابع زمان تابش بوده و با افزایش زمان مواجهه کاتالیست های غیر فعال شده با پرتو فرابنفش میزان کارایی حذف کلروفرم افزایش می یابد. فوتوکاتالیست‌ها معمولاً اکسیدهای جامد نیمه‌رسانا هستند که با جذب فوتون‌ها یک جفت الکترون-حفره در آنها ایجاد می‌شود. در این فرآیند در اثر تابش امواج نور (معمولاً نور ماوراء بنفش) به مواد نیمه رسانا یک الکترون از نوار ظرفیت جدا و به نوار رسانش خالی از الکترون

همانطور که در شکل ۳ مشاهده می گردد، کارایی حذف کلروفرم به عنوان نشانگر میزان فعال شدن کاتالیست ها با افزایش زمان مواجهه کاتالیست های غیر فعال شده با پرتو فرابنفش افزایش می یابد به گونه ای که میانگین کارایی حذف بعد از ۶ ساعت مواجهه با پرتو فرابنفش ۱۰/۵۰ درصد می باشد که این مقدار برای زمان های ۱۲ و ۲۴ ساعت مواجهه به ترتیب به ۲۲ و ۳۴/۵۰ درصد افزایش می یابد.

بحث

واکنش اکسیداسیون فوتوکاتالیستی به چند مرحله واکنش جزئی تر تقسیم می شود که به دنبال هم قرار می گیرند. به ماده تشکیل شده از هرکدام از این ریزواکنش ها واسطه گفته می شود. این واسطه ها ممکن

نمی گذارد. از طرف دیگر واسطه های تولید شده در طول اکسیداسیون فوتوکاتالیستی بر روی جذب و نرخ اکسیداسیون ترکیبات به وجود آمده از آنها تاثیر می گذارد. غلظت ورودی بالا، غلظت بالایی از واسطه های قابل جذب ایجاد می کند که بر روی نرخ کلی تخریب تاثیر گذاشته و باعث کاهش کارایی تخریب می گردند (۸-۱۱).

با توجه به مسیرهای احتمالی پیشنهاد شده در این مطالعه برای فعال شدن کاتالیست های غیر فعال شده، پیشنهاد می گردد در مطالعات آتی به جای هوای معمولی از جریان هوای غنی شده با اکسیژن یا رطوبت استفاده گردد تا نقش رادیکالهای اکسیژن و هیدروکسیل در این واکنش های فعال سازی تعیین گردد.

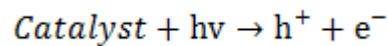
نتیجه گیری

این مطالعه نشان داد که مواجهه با جریان هوای پاک و پرتو فرابنفش می تواند کاتالیست های غیر فعال شده ZnO و TiO_2 را فعال نماید. میزان فعال شدن این کاتالیست ها تابع زمان مواجهه بوده و با افزایش زمان مواجهه میزان فعال سازی افزایش می یابد.

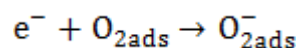
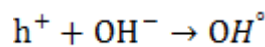
تقدیر و تشکر

از همکاری مسئولین محترم آزمایشگاه تحصیلات تکمیلی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان کمال تشکر و قدردانی را داریم.

منتقل می شود و ایجاد یک حفره مثبت در نوار ظرفیت می کند. الکترون منتقل شده به نوار رسانش و حفره مثبت ایجاد شده در نوار ظرفیت با ترکیبات جذب شده بر روی کاتالیست واکنشهای اکسایش و احیاء انجام داده و کاتالیست به حالت پایه خود بر می گردد (۷).
معادله فعال سازی فوتوکاتالیست را می توان به صورت زیر نوشت:



در این معادله e^- و h^+ (الکترون - حفره) عوامل احیاء و اکسایش قوی هستند. واکنشهای اکسیداسیون و احیاء را می توان به صورت زیر نوشت (۷)



با توجه به نحوه فعالیت فوتوکاتالیست و نتایج به دست آمده می توان به این نتیجه رسید که در اثر افزایش زمان مواجهه با پرتو فرابنفش مقدار الکترون و حفره بیشتر و به تبع آن عوامل اکسیدان بیشتری تولید می گردد که این عوامل اکسیدان بر روی واسطه های واکنش قرار گرفته بر روی سایت های فعال کاتالیست عمل کرده و منجر به اکسیداسیون آنها می گردند و در نهایت منجر به پاک سازی سایت های فعال کاتالیست می شود. علاوه بر افزایش عوامل اکسیدان، زمان واکنش یک فاکتور مهم در واکنش های شیمیایی بوده و معمولاً افزایش زمان منجر به افزایش کارایی واکنش می گردد.

نتایج نشان دادند که کارایی تخریب کاتالیست های فعال شده تابع غلظت ورودی آلاینده بوده و با افزایش غلظت ورودی از ۲۵۰ به ۵۰۰ ppm، کارایی تخریب کاهش می یابد. نرخ اکسیداسیون فوتوکاتالیستی از سوبسترای ترکیبات آلی معمولاً رفتار اشباع نشان می دهد. رفتار اشباع اکسیداسیون فوتوکاتالیستی به علت ارتباط بین تولید الکترون - حفره و مهاجرت آنها به سطح کاتالیست و واکنش آنها با ترکیبات آلی است که در غلظت های پائین آلاینده (غلظت آلاینده جذب شده بر روی کاتالیست) مرحله واکنش الکترون - حفره با آلاینده غالب بوده و بنابراین با افزایش غلظت آلاینده، نرخ تخریب به صورت خطی افزایش می یابد ولی در غلظت های بالای آلاینده مرحله تولید الکترون - حفره غالب گشته و بنابراین افزایش غلظت آلاینده تاثیری بر روی نرخ تخریب

منابع

1. Indarto A., Choi J.W., Lee H., Song H.K., Decomposition of greenhouse gases by plasma, *Environ. Chem. Lett.*, 2008, 6(4), 215-222.
2. Mo J., Zhang Y., Xu Q., Lamson J.J., Zhao R., Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: a literature review, *Atmos. Environ.*, 2009, 43(14), 2229-2246.
3. Bhattacharyya A., Kawi S., Ray M.B., Photocatalytic degradation of orange II by TiO_2 catalysts supported on adsorbents, *Catal. Today.*, 2004, 98(3), 431-439.
4. Huang X, Yuan J, Shi J, Shangguan W. Ozone-assisted photocatalytic oxidation of gaseous acetaldehyde on $\text{TiO}_2/\text{H-ZSM-5}$ catalysts. *J. Hazard. Mater.*, 2009, 171, 827-832.
5. Kachina A. Gas-Phase photocatalytic oxidation of volatile organic compounds: Lappeenranta University of Technology; 2008.
6. Ghorbani Shahna F, Ebrahimi H, Jaleh B, Bahrami A. Decomposition of gas-phase chloroform using nanophotocatalyst downstream the novel non-thermal plasma reactor: by-products elimination. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2015;12(11),3489-98.
7. Ohtani B. Preparing articles on photocatalysis-beyond the illusions, misconceptions, and speculation. *Chem. letters.*, 2008,37(3), 216-229.
8. Rezaee A., Pourtaghi G.H., Khavanin A., Mamoory R.S., Ghaneian M.T., Godini H., Photocatalytic decomposition of gaseous toluene by TiO_2 nanoparticles coated on activated carbon, *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, 2008, 5(4), 305-310.
9. Yu Q.L., Brouwers H.J.H., Indoor air purification using heterogeneous photocatalytic oxidation. Part I: Experimental study, *Appl. Catal., B.*, 2009, 92(3-4), 454-461.
10. Martín C.A., Baltanás M.A., Cassano A.E., Photocatalytic decomposition of chloroform in a fully irradiated heterogeneous photoreactor using titanium oxide particulate suspensions, *Catal. Today.*, 1996, 27(1), 221-227.
11. Zhang L., Sawell S., Moralejo C., Anderson W.A., Heterogeneous photocatalytic decomposition of gas-phase chlorobenzene, *Appl. Catal., B.*, 2007, 71(3), 135-142.

The activation of deactivated TiO_2 and ZnO catalysts by exposure with clean air flow and UV radiation

Farshid Ghorbani Shahna, Ph.D in occupational health, Associate Prof., occupational Health Dept., School of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran. fghorbani@umsha.ac.ir

Kamalledin Abedi, Ph.D. in occupational health, Assistant Prof., Environmental health research Centre, Kordestan University of Medical Sciences, Sannandaj, Iran. kamal.abedi@gmail.com

Abdulrahman Bahrami, Ph.D in occupational health, Professor., occupational Health Dept., School of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran. bahrami@umsha.ac.ir

Babak Jaleh, Ph.D in Physics, Associate Prof., physics Dept., Buali University, Hamadan, Iran. jaleh@basu.ac.ir

Hossein Ebrahimi, Ph.D in occupational health, Assistant Prof., occupational Health Dept., School of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran. Hossein.Ebrahimi@yahoo.com (*Corresponding author)

Abstract

Background and Objectives: Photocatalytic oxidation (PCO) is a promising method for the removal of volatile organic compounds (VOCs). Photocatalytic oxidation process, despite its advantages, has disadvantages such as deactivation of photocatalyst. The deactivated photocatalyst can be active through thermal abatement, ozonation, exposure with clean air and UV radiation.

Materials and Methods: In this paper, the deactivated TiO_2 and ZnO catalysts were exposed to clean air flow and UV radiation for 6, 12 and 24 hours. After exposure, the efficiency of reactivated catalysts in photocatalytic oxidation of chloroform was examined.

Results: The results showed that clean air flow and UV radiation can be active the deactivated catalysts. The highest and lowest removal efficiency of chloroform by reactivated catalyst was an average of about 34.50 and 10.50%, respectively. The maximum and minimum rate of activation were 34.50% and 10.50%, respectively.

Conclusion: The rate of activation was a function of exposure time with pure air and UV radiation. The maximum of activation achieved after 24 hour exposure.

Key words: Photocatalyst, TiO_2 and ZnO , Activation, Deactivated catalyst