# بررسی حذف فتوکاتالیستی فرمآلدئید از هوا با استفاده از نانوذرات اکسید روی تثبیتشده بر روی خاکستر استخوان

حسینعلی رنگ کوی'، عباس رضایی'\*، علی خوانین'، احمد جنیدی جعفری"، علیرضا کوهپایی<sup>؛</sup>

چکندہ

**زمینه و هدف:** فرم آلدئید یکی از ترکیبات آلی فرّار سمی است که حذف آن از هوای آلوده ضروری است. یکی از فن آوری های موجود برای حذف این ترکیب، تجزیه فتو کاتالیستی است. این مطالعه با هدف تعیین تأثیر ترکیب نانوذرات اکسید روی (ZnO) با خاکستر استخوان (BC) بر حذف فتو کاتالیستی گاز فرم آلدئید صورت گرفت.

روش بررسی: در این مطالعه تجربی، ویژگیهای کاتالیستهای تولیدشده با تعیین سطح ویژه به روش BET و بررسیهای تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تعیین شد. کارآیی تجزیه گاز فرم آلدئید با استفاده از فرآیندهای UV/ZnO، UV/BC و UV/ZnO-BC تحت شرایط جریان مداوم مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین تأثیر غلظت اولیه فرم آلدئید، رطوبت نسبی و زمان ماند بر تجزیه گاز فرم آلدئید بررسی شد.

**یافته ها:** نتایج حاصل از بررسی های تعیین سطح ویژه با روش BET و تصاویر SEM، حاکی از انباشتگی نانوذرات اکسید روی در منافذ ساختار سطح خاکستر استخوان بود. تصاویر SEM از کاتالیست ZnO-BC نشان داد منافذ ذرات BC اشغال شده توسط نانوذرات اکسید روی، پوشش همگنی را ارائه می دهد. همچنین ترکیب نانوذرات اکسید روی با جاذب BC، یک اثر افزایشی بر میزان تجزیه فتو کاتالیستی فرم آلدئید داشت. در فر آیند UV/ZnO-BC در غلظت فرم آلدئید اولیه با محدوده <sup>CM</sup>/ می دهد. کارآیی تجزیه فرم آلدئید بین ۴۰ و ۳۷٪ و رطوبت نسبی بهینه منجر به انتشار بیشتر به سطح کاتالیست OT و افزایش میزان تجزیه فتو کاتالیستی شده است که **در به نظر می رسد این اثر به علت جذب شدید مولکول فرم آلدئید بر روی BC بوده است که منجر به انتشار بیشتر به سطح کاتالیست OT و افزایش میزان تجزیه فتو کاتالیستی شده است.** افزایشی جذب و متعاقب آن تجزیه فتو کاتالیستی نسبت داد.

كليد واژهها: فرم آلدئيد؛ خاكستر استخوان؛ جذب؛ نانوذرات اكسيد روى؛ تجزيه فتو كاتاليستي.

<sup>۱</sup>استادیار بهداشت حرفهای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور، اهواز، ایران. <sup>۲</sup>دانشیار بهداشت حرفهای، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران. ۲دانشیار بهداشت محیط، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران. علوم پزشکی قم، قم، ایران.

\*نویسنده مسئول مکاتبات: عباس رضایی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران؛

آدرس پست الکترونیکی: rezaee@modares.ac.ir

تاریخ دریافت: ۹۰/۴/۸

تاریخ پذیرش: ۹۰/۱۲/۸

لطفاً به این مقاله بهصورت زیر استناد نمایید:

Rangkooy HA, Rezaee A, Khavanin A, Jonidi Jafari A, Khoopaie AR. A Study on Photocatalytic Removal of Formaldehyde from Air Using ZnO Nanoparticles Immobilized on Bone Char. Qom Univ Med Sci J 2013;7(2):17-26. [Full Text in Persian]

#### مقدمه

فرم آلدئيد بهعنوان يكي از تركيبات آلى فرّار محيط زيرسقفي (Indoor)، در مواد ساختمانی مدرن و محصولات خانگی به طور وسيع وجود دارد. همچنين به كارگيري طيف وسيعي از اين ماده و مشتقات آن در بخش های گوناگون، سبب انتشار گاز فرم آلدئید در هوای محیطهای شغلی می شود. فرم آلدئید به علت دارا بودن مقادیر حدود مواجهه شغلی پایین، بسیار سمی و خطرناک است، و می تواند باعث ایجاد عوارض تنفسی، اگزما و نیز سرطان مجاری فوقاني تنفسي شود (٧–١). فرم آلدئيد از سوى آژانس بين المللي تحقيق در سرطان، در گروه مواد سرطانزای انسانی (۲) طبقهبندی شده است. بنابراین، حذف این آلاینده و جلوگیری از انتشار آن نیز در هوای محیط ضروری است. فرآیند تجزیه فتوکاتالیستی یکی از روش های نوین تصفیه محسوب می شود؛ زیرا کاتالیست می تواند در شرایط دما و فشار اتاق به سادگی انجام شود، بهطورىكه در اين راستا جهت اكسيداسيون فتوكاتاليستى تركيبات آلي، بەمنظور شكستن آنها بە اجزاي سادەتر يا معدنی سازی کامل آنها با استفاده از مواد اکسیدهای فلزی نیمهرسانا، تلاش هایی به عمل آمده است. از آنجایی که اکسید روی تقریباً انرژی شکاف باندی (۳/۲ الکترون ولت) مشابه دیاکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) را دارد، انتظار میرود که ظرفیت فتوکاتالیستی آن مشابه TiO<sub>2</sub> باشد. اگرچه در بین نیمهرساناهای گوناگون، نظیر ZnO، TiO<sub>2</sub>، سولفور کادمیوم و اکسید تنگستن به عنوان فتو كاتاليست (٨-١٠) و TiO<sub>2</sub> به عنوان يك فتو كاتاليست مشهور گزارش شده است؛ اما به دلیل اینکه ZnO دارای سمیّت کمتر، ارزان تر و در برخی موارد نسبت به TiO<sub>2</sub> فعال تر است، بهعنوان یک جایگزین مناسب برای TiO<sub>2</sub> در نظر گرفته می شود (۱۱). همچنین از مزایای عمده ZnO نسبت به TiO<sub>2</sub> این است که ZnO به نسبت بیشتری طیف ماورابنفش(UV) بالا را که مربوط به آستانه جذب این ترکیب در طول موج ۴۲۵nm است، جذب می کند (۱۲). برخی محققین کارکرد ZnO را در تخریب بعضی ترکیبات آلی مشخص کردهاند. همچنین گزارش شده است که پودر ZnO در حد نانو، گاهی دارای کارآیی بیشتری نسبت به TiO<sub>2</sub> میباشد. بهخصوص اینکه کارآیی ZnO در اکسیداسیون ييشرفته فاضلاب ماده سفيدكننده خمير كاغذ (١۴،١٣)،

فتواكسيداسيون ٢- فنيل فنل و اكسيداسيون فتوكاتاليستي فنل (1۵)، قابل ملاحظه است. تجزيه فتو كاتاليستي با استفاده از اکسید روی بهعنوان یک فتوکاتالیست تحت تابش نور UV، و یک فن آوری نوظهور و نویدبخش می تواند فرم آلدئید را در دما و فشار اتاق به CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O اکسید کند. از سوی دیگر، عمل تثبیت یا بسترسازی فتوکاتالیست بر روی مواد پشتیبان و تثبیتکنندهای که دارای مساحت سطحی بزرگ و یا عوامل عملکردی مناسب و زیاد هستند می تواند ترکیبات گازی رقیق را کندانسه و یا جذب سطحى كند. بنابراين، اين عمل نه تنها بهمنظور اجتناب از افت فشار نسبتاً زياد و فيلتراسيون ذرات فتوكاتاليست كوچك؛ بلكه برای به دست آوردن راندمان تجزیه بیشتر، از اهمیت زیادی برخوردار است (۱۶). تعدادی از محققین اصلاحاتی را بر روی فتوكاتاليست ها با استفاده از مواد پشتيبان و يا متدهاي آغشتهسازي مطرح كردهاند (۱۱). مواد پشتيبان به كار رفته شامل: سيليس، آلومینا، زئولیتها، صافیهای جاذب مولکولی، خاکستر و کربن فعال هستند (١٧). اگرچه کربن فعال به عنوان یک جاذب رایج برای جذب و حذف اغلب آلاینده های آلی و یون های فلزی به کار میرود، اما در طی بیش از یکدهه گذشته از سوی محققین، پژوهشهای زیادی برای یافتن مواد جاذب و تثبیت کننده کمهزینه و دارای ظرفیت جذب بالا، از جمله خاکستر استخوان (Bone Char) جهت حذف یون های فلزی انجام شده است (۱۸). از بین جاذبهای گوناگون، خاکستر استخوان بهعلت ارزان بودن در توليد (صرف انرژي كمتر) نسبت به كربن فعال، عدم نياز به مرحله فعالسازی، مقاومت فیزیکی بالاتر نسبت به کربن فعال، دسترسی آسان به مواد اولیه مورد نیاز و توانایی حذف انواع آلایندههای گوناگون کاربرد زیادی دارد. از آنجایی که خاکستر استخوان در ساختار خود دارای ترکیبات معدنی بهصورت فسفات و کربنات کلسیم (۸۰–۷۵٪) و کربن (۸–۷٪) است، بهنظر میرسد این جاذب علاوه بر مزایای کربن فعال از تواناییهای دیگری نیز برخوردار باشد. خاکستر استخوان بهطور فزآینده بهعنوان مادهای جاذب برای رنگزدایی نیشکر و در حد کمتر برای حذف فلوراید آب آشامیدنی به کار رفته است، و اخیراً از کاربرد آن در حذف اندو تو کسین از آب آشامیدنی (۱۹)، حذف رنگ و حذف یون های فلزی فاضلاب (۲۰)، مواردی گزارش شده است.

١٨

خاکستر استخوان به علت داشتن ساختار معدنی، در برابر فرآیند اکسیداسیون فتوکاتالیتیکی مقاوم بوده و به آسانی دچار فساد و تخريب نمى شود و طول عمر بالاترى نيز دارد. به علاوه، در ساختار خود دارای گروه OH متعدد میباشد. به همین علت، برخلاف سایر مواد جاذب جهت افزایش ظرفیت جذب، نیازی به مرحله اصلاح ساختار مولکولی نداشته و جهت به کارگیری خاکستر استخوان مي تواند به عنوان پشتيبان يا تثبيت كننده فتو كاتاليست نانوذرات ZnO، بهمنظور افزایش میزان جذب مولکول فرم آلدئید و به تبع آن افزایش کارآیی حذف فتوکاتالیستی مطرح باشد. مطالعات نشان مي دهد فرم آلدئيد در غلظت بالا، براي مثال بيش از ۱۰ppm بهطور فتوكاتاليستي و بدون مشكل مي تواند تجزيه شود، اما در هنگام افت غلظت، روند تجزیه آهسته شده، و سیس تقریباً پایان می یابد (۷–۴) (۲۶–۲۱). همچنین گزارش شده است که از طریق تثبیتسازی فتوکاتالیست بر روی مادهای جاذب، حذف آلاینده به میزان زیادی می تواند ارتقا یابد (۲۹–۲۷). در این مطالعه بهمنظور ارتقاى فعاليت تجزيه فتوكاتاليستى فرم آلدئيد، كاتاليست نانوذرات ZnO بر روی خاکستر استخوان بهعنوان ماده جاذب و يشتبيان تثبت شد.

استفاده از خاکستر استخوان به عنوان عامل جاذب و سطح تثبیت کننده اکسید روی به منظور بررسی فرآیند تجزیه فتو کاتالیستی فرم آلدئید در فاز گازی از نو آوری های این مطالعه بود. این پژوهش با هدف بررسی اثر ترکیبی نانو ذرات اکسید روی و خاکستر استخوان بر کارایی حذف فتو کاتالیستی آلاینده فرم آلدئید گازی در هوا انجام شد. در این مطالعه کارآیی تجزیه فتو کاتالیستی فرم آلدئید در فاز گازی با استفاده از حالت جریان مداوم در فر آیندهای UV/ZnO-95BC، UV/ZnO-95BC، UV/ZnO-95BC UV/ZnO-nano Film و لیه فرم آلدئید، رطوبت نسبی و زمان ماند بر کارآیی تجزیه گاز فرم آلدئید مورد بررسی قرار گرفت.

**روش بررسی** در این مطالعه تجربی در مقیاس آزمایشگاهی، ابتدا نانوذرات اکسید روی، خاکستر استخوان و کاتالیستهای کامپوزیتی نانوذرات اکسید روی تثبیتشده بر روی خاکستر استخوان

(ZnO-BC) سنتز شدند، سپس ویژگیهای فیزیکی، مورفولوژی سطح و قابلیت آنها در تجزیه و حذف فرم آلدئید در فاز گازی تحت تابش اشعه ماورابنفش ناحیه طول موج A (UV-A) بررسي شد. مواد شيميايي مورد استفاده شامل محلول فرم آلدئيد (w/w) ۳۷٪، استات روی دی هیدرات با درجه خلوص ۹۹/۹۹٪، اسید اگزالیک دی هیدرات و اتانول (درجه خلوص ۱۰۰٪) ساخت شركت مرك آلمان بود. در همه مراحل آزمايش جهت شستشوى ظروف و آماده سازی نمونه ها از آب مقطر ۲ بار تقطیر شده استفاده شد. نانوذرات ZnO به روش آزمایشگاهی اصلاحی تولید ژل جامد (Sol-gel) و ايمن سنتز شد. (جهت اين عمل مقدار مشخصی از استات روی دیهیدراته را با مقـدار معینی اتـانول در دمای <sup>c</sup> مخلوط کرده و به آرامی هم زده تا در طی نیمساعت كاملاً حل شود). مقدار معيني اسيد اگزاليك دي هيدراتيه را با مقدار مشخصی اتانول در دمای c ۵۰°c حل کرده و سپس این محلول به آرامی در حین همزدن به محلول گرم استات روی اتانولی اضافه شد، که در نتیجه یک توده ژل سفید رنگ تشکیل شد. در ادامه، این محلول در دمای <sup>c</sup> ۸۰°c به مدت ۲ ساعت خشک شد. برای به دست آوردن ZnO، ژل خشکشده (Xerogel) در دمای <sup>c</sup> ۵۰۰° به مدت ۲ ساعت تکلیس شد (۳۰).

ماده جاذب خاکستر استخوان سیاه از طریق پیرولیز استخوان حیوانی به دست آمد. برای این عمل پس از تهیه استخوان دست و پای گوسفند، انجام مراحل تمیز کردن، ۳ مرتبه جوشاندن، شستشو با آب ۲ بار تقطیرشده، چربی زدایی و خشک کردن در اجاق خلأ تحت دمای ۵<sup>°</sup>۰۰۰ جهت عمل پیرولیز، این ماده در کوره الکتریکی تحت دمای ۵<sup>°</sup>۰۰ به مدت ۴/۵ ساعت قرار گرفت. توده مواد جامد پس از خنک شدن و خرد شدن با ماشین آسیاب الکتریکی، توسط الکهای استاندارد MSTM برای تولید گرانولها با مشین ۴۰–۲۰ دانهبندی شدند. جهت توی خاکستر استخوان (ZnO-BC)، نیانوذرات On و روی خاکستر استخوان در نسبتهای وزنی گوناگون در گرانولهای خاکستر استخوان در نسبتهای وزنی گوناگون در طرف حاوی آب مقطر ۲ بار تقطیرشده به حالت سوسپانسیون در آمده و محتویات به خوان مداوم به مدت ۳ ساعت هم زده شد. در قسمت فوقانی راکتور در فاصله عمودی ۵۵۳ از سطح بستر کاتالیست منبع مولد اشعه ۸-UV شامل ۲ لامپ لوله ای فلورسنت ساخت شرکت فیلیپس ۴ واتی (با طول موج اصلی ۳۹۵۳) بهصورت افقی نصب شده است. متوسط میزان اشعه ماور ابنفش نیز برحسب دانسیته توان تابشی توسط دستگاه دیجیتال ساخت شرکت SIBATA مدل UV3 به شدت ۲۹۵۷ ساخت اندازه گیری می شود. سیستم سنجش شامل: دستگاه قرائت مستقیم مدل Phocheck5000 ساخت کمپانی انگلستان بر اساس آشکارساز یونش نوری (۱۱۷ الکترون ولت با قابلیت سنجش تراکم فرم آلدئید و دستگاه قرائت مستقیم مدل SIBATA برای اندازه گیری رطوبت نسبی و دما می باشد. گاز فرم آلدئید توسط دمش جریان هوا در ظرف حاوی محلول فرم آلدئید طی تبخیر سطحی متصاعد شده و سپس توسط جریان هوای تمیز و خشک توسط پمپ وارد محفظه اختلاط می شود.

در این مطالعه بسته به نسبت درصد وزنی محلول فرم آلدئید و میزان جریان هوای دمشی، غلظتهای گوناگون فرم آلدئید در فاز گازی ایجاد شد. در آزمایشها از غلظتهای فرم آلدئید گازی تولیدشده ۲/۵، ۵، ۱۰ و ۲۵mg/m<sup>3</sup> استفاده شد.

سیستم واکنش فتوکاتالیستی طبی سبه مرحله زیبر تنظیم و متعادلسازی میشود:

۱- تعادل جریان گاز در محفظه اختلاط: زمانی که غلظت فرم آلدئید ورودی و رطوبت نسبی از طریق تنظیم نسبت میزان جریان گاز و ثابت نگه داشتن جریان کلی گاز کنترل شده و مقادیر مناسب به دست می آید؛ مخلوط وارد راکتور می شود.

۲- تعادل جذب: در این فرآیند غلظت فرم آلدئید ورودی و خروجی راکتور در وضعیت خاموشی لامپها و تاریکی سنجش میشود. زمانی که مقادیر ورودی و خروجی یکسان باشد، بین جذب و واجذب تعادل دینامیکی ایجاد شده، سپس بلافاصله لامپها روشن میشود.

۳- تعادل تجزیه: در این فرآیند غلظت فرم آلدئید خروجی به تدریج کاهش یافته و در نهایت، زمانی که واکنش تجزیه به تعادل برسد، به حالت پایداری رسیده و داده های آزمایش جمع آوری می شود. سپس در اجاق مایکروویو در دمای <sup>°</sup>۳۰۰ به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. در این مرحله کاتالیست نانوذرات ZnO تثبیت شده بر روى نسبت هاى گوناگون خاكستر استخوان به صورت ZnO-xBC نمایش داده شد (x بیانگر درصد وزنی (w/w) خاکستراستخوان به کار رفته در کاتالیست میباشد). در مطالعه حاضر دو نوع كاتاليست كامپوزيتى ZnO-99BC و ZnO-95BC تهيه و استفاده شد (۱۱). مساحت سطحی ویژه جاذب و کاتالیست ها با روش (BET (Brunauer-Emmet-Teller) از طریق اندازه گیری ایزوترم جذب/ واجذب گاز ازت، آنالیز دادهها و تعیین میزان گاز ازت جذب شده جهت تشکیل یک تک لایه گاز ازت بر روی جاذب تعیین شد. مدت زمان آزمایش جذب/ واجذب در طی ۲۶ ساعت در دمای ۷۷ درجه کلوین و فشار بخار اشباع ۹۱/۲۲۶KPa انجام گرفت. برای تعیین مورفولوژی و ساختار سطح كاتاليستها از روش تصويربرداري با ميكروسكوپ الكتروني روبشی (Scanning Electron Microsciopy) استفاده شد. در این تحقيق ميكروسكوپ الكتروني مدل XL30 ساخت شركت فیلیپس به کار برده شد. سیستم آزمایشهای تجزیه فتوکاتالیستی فرم آلدئید در فاز گازی نیز به حالت جریان مداوم و دینامیک بود. همچنین سیستم مرکب از سـه بخـش اصـلی: تغذیـه، فتوراکتـور و سنجش تشکیل شده بود. سیستم تغذیه نیز شامل: پمپهای هوا، رطوبتزدا، روتامترها، ايمپينجر حاوى محلول هاى فرم آلدئيد با درصدهای وزنی گوناگون برای تولید غلظتهای مورد نیاز، محفظه اختلاط (Mixer) سه لیتری شیشهای پیرکس مجهز به فن الکتریکی به همراه ورودی جریان هوای حاوی گاز فرم آلدئید، ورودي جريان هواي حاوى رطوبت يا خشك برحسب نياز و خروجی جریان، محفظه شیشهای پیرکس دارای پورت اندازه گیری غلظت فرم آلدئید، رطوبت نسبی و دما، انواع شیرها و سه راهي بود.

سیستم فتوراکتور متشکل از یک محفظه مکعبی شکل به طول ۲۰cm، عرض ۱۷cm و ارتفاع ۱۰cm است که در بالای آن ورودی جریان هوای حاوی آلاینده و در پایین یک خروجی جریان گاز و مابین ورودی و خروجی جریان گاز در ارتفاع ۵cm از کف یک بستر متخلخل حاوی لایه نازک با توزیع یکنواخت کاتالیستها (میزان بار سطحی ۱۰۰mg/cm<sup>2</sup>) تعبیه شده است.

، مجله دانشگاه علوم پزشکی قم/ دوره هفتم، شماره دوم، خرداد – تیر ۱۳۹۲ ۲.

کارآیی حذف یا تجزیه فتوکاتالیستی فرمآلدئید توسط رابطه زیر محاسبه شد:

X= (C<sub>i</sub> - C<sub>O</sub>) /C<sub>i</sub>×100 در این رابطه، X کارآیی تجزیه فتوکاتالیستی فرم آلدئید برحسب درصد، C<sub>i</sub> و Co غلظت فرم آلدئید ورودی و غلظت فرم آلدئید خروجی برحسب mg/m<sup>3</sup>میباشد. بهمنظور دستیابی دقیق نتایج، هر آزمایش حداقل ۳ بار تکرار شد، و میانگین اندازه گیریها پس از ثبت در جداول اولیه، مورد استفاده قرار گرفت. دادههای به دست آمده با استفاده از نرمافزار SPSS نسخه ۱۶ آنالیز شد، جهت مقایسه و تحلیل دادهها کمّی مربوطه نیز از آزمونهای آماری آنالیز واریانس یکطرفه و تی

### يافتهها

در این بررسی ویژگی مساحت سطح ویژه (BET) ZnO-nano. ZnO-99BC،BC و ZnO-95BC به ترتیب برابر ۲۷، ۲۰،۲۴، ۹۰/۶ و ۸۷/۷m²/g بود. در شکل، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در ماده جاذب خاکستر استخوان وکاتالیست.ها

نشان داده شده است. کاتالیست ترکیبی ZnO-95BC از لحاظ توزیع ذرات نانواکسید روی درسطح BC در مقایسه با کاتالیست ترکیبی UV/ZnO-99BC، یوشش همگن تری را ارائه داده است. نتایج بررسی کارآیی تجزیه فتو کاتالیستی فرم آلدئید توسط فرآیندهای UV/ZnO، UV/ZnO، UV/ZnO و UV/ZnO-99BC، UV/ZnO، UV/BC و توسط فرآیندهای UV/ZnO، UV/ZnO، UV/ZnO مقادیر کارآیی تجزیه فرم آلدئید در غلظت اولیه فرم آلدئید مختلف مقادیر کارآیی تجزیه فرم آلدئید در غلظت اولیه این ترکیب (۵۰۲، ۵، ۱۰ و ۲۵mg/m<sup>3</sup>)، و رطوبت نسبی ۳۵٪ با میزان جریان تجریه فرم آلدئید در جهار فرآیند فوق در هریک از غلظتهای آزمون آنالیز آماری مقایسه میانگینها نشان داد میانگین کارآیی بهطوری که در چهار فرآیند تجزیه فتو کاتالیستی مورد بررسی به بهطوری که در چهار فرآیند تجزیه فتو کاتالیستی مورد بررسی به ترتیب از افزایش میزان کارآیی تجزیه فتو کاتالیستی مورد بررسی به

UV/ZnO-95BC>UV/ZnO-99BC>UV/ZnO>UV/BC بوده است.



گرفت که:

خاکستر استخوان اکسید روی (BC)

ZnO-95BC ZnO-99BC شکل: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در ماده جاذب خاکستر استخوان و کاتالیست.ها



نمودار شماره ۱: تأثیر غلظت اولیه فرمآلدئید بر تجزیه فرمآلدئید (شرایط: رطوبت نسبی ۳۵٪، میزان جریان حجمی کلی n=۳،۲۰۰۰ml/min)



نمودار شماره۲: تأثیر رطوبت نسبی بر تجزیه فرمآلدئید (شرایط: غلظت اولیه فرمآلدئید (n= ۳،۲۰۰۰ml/min میزان جریان حجمی کلی (n= ۳،۲۰۰۰ml/min)

نشان میدهد. طبق نتایج، میانگین کارآیی تجزیه فرمآلدئید در فرآیند UV/ZnO-95BC در مقایسه با فرآیند UV/ZnO در هریک از زمانهای ماند مورد بررسی، افزایش معنیداری (p<۰/۰۵) داشته است. نمودار شماره ۳ تأثیر زمان ماند (مرتبط با میزان جریان حجمی در جدول) بر میزان کارآیی تجزیه فرمآلدئید را در دو فرآیند UV/ZnO و UV/ZnO-95BC، زمانی که غلظت اولیه فرمآلدئید در ۲/۵mg/m<sup>3</sup> و رطوبت نسبی به ۳۵٪ ثابت بوده است،

جدول: ارتباط بین میزان جریان گاز و زمان ماند						
میزان جریان حجمی (ml/min)	1	۲0۰	10	1	۳۰۰۰	۳0۰۰
زمان ماند (sec)	1.7.	۲۰۲	14.	1.1	<b>۶</b> λ	۵۸



نمودار شماره۳: تأثیر زمان ماند بر تجزیه فرمآلدئید (شرایط غلظت اولیه فرمآلدئید 7/0mg/m<sup>3،</sup> رطوبت نسبی ۳۵٪، میزان جریان مرتبط با جدول، n=۳)

بحث

میداد ذرات ZnO سبب کاهش مساحت سطح ویژه کربن فعال در کاتالیست ترکیبی AC-ZnO می شود، آشکار ساختند (۳۱،۱۱). نتایج بررسی تجزیه فتوکاتالیستی فرم آلدئید توسط فر آیندهای UV/ZnO-99BC، UV/ZnO و UV/ZnO-95BC تحت تأثیر متغیر غلظتهای مختلف فرم آلدئید ورودی (نمودار شماره ۱) حاکی از آن است که وقتی غلظت فرم آلدئید ورودی افزایش مییابد، میزان کار آیی تجزیه فرم آلدئید کاهش نشان می دهد.

هنگامی که غلظت اولیه فرم آلدئید از ۲/۵mg/m<sup>3</sup> به ۲/۵mg/m<sup>3</sup> افزایش می یابد، کار آیی تجزیه فرم آلدئید از ۷٪ به ۴/۵٪ برای فر آیند UV/ZnO، از ۲۹/۲٪ به ۱۸/۳٪ برای فر آیند UV/ZnO-99BC و از ۳۳٪ به ۲۶/۴٪ برای فر آیند UV/ZnO-99BC و از تعری به ۲۰٪ برای فر آیند UV/ZnO-99BC در هریک از غلظتهای تجزیه فرم آلدئید بسیار کم و با افزایش غلظت، بدون تغییر و تقریباً یکسان بوده است که این امر می تواند به علت عدم وجود ماده

نتایج مطالعه حاضر نشان داد ساخت مساحت سطح ویژه کاتالیستها با افزایش میزان درصد ماده جاذب خاکستر استخوان افزایش مییابد. همچنین سطح ویژه کاتالیست ترکیبی ZnO-95BC در مقایسه با ماده جاذب BC و کاتالیست ترکیبی وجود میزان بالای ذرات ZnO، خلل و فرج BC بیشتر اشغال شده وجود میزان بالای ذرات ZnO، خلل و فرج BC بیشتر اشغال شده بود. نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی آشکار ساخت در اثر تثبیت نانوذرات اکسید روی بر روی ماده جاذب خاکستر استخوان، ذرات نانو ZnO علاوه بر انباشتگی در سطح خاکستر این نتایج با یافتههای مطالعه aba می در ساح کامیت (سال ۲۰۰۷) و Pulido Melian و همکاران (سال ۲۰۰۹) مطابقت داشت، به طوری که این محققین در بررسیهای خود، تأثیر ترکیبی پودر ZnO معمولی و کربن فعال (AC) را در تجزیه فتو کاتالیستی رنگ آزو از نوع 53 Burect Blue در فاز محلول که نشان

نیمه رسانای نانو ذرات اکسید روی در فرآیند UV/BC باشد. همچنین این واقعیت قابل اثبات است که صرفاً ماده جاذب خاکستر استخوان توسط اشعه UV تحریک نشده و توانایی تجزیه فرم آلدئید را ندارد. به طوری که در فرآیند UV/BC تجزیه فرم آلدئید کم بوده، که می تواند به دلیل تأثیر مستقیم اشعه UV در تجزیه (فتولیز) باشد، اما حضور ماده جاذب خاکستر استخوان، به ویژه در فرآیند UV/ZnO-95BC می تواند به میزان زیادی کارآیی تجزیه فرم آلدئید را ارتقا دهد.

این یافته با نتایج سایر مطالعات (۲۹–۲۷) مبنی بر اینکه تثبیتسازی فتوکاتالیست بر روی ماده جاذب، کارآیی حذف آلاینده را به میزان زیادی ارتقا میدهد، همخوانی دارد. Lu و همکاران (سال ۲۰۱۰) با مطالعه تأثیر کربن فعال بر حذف فتوکاتالیستی فرم آلدئيد؛ ميزان كار آيي حذف را توسط فر آيندهاي UV/TiO<sub>2</sub>-granular AC ،/۲۶ تقريباً UV/TiO<sub>2</sub> ۷۷٪ و UV/ TiO<sub>2</sub>-netlike AC را حدود ۸۰٪ گزارش کردند (۳۲). كارآيي تجزيه بالا (بيش از ۷۰٪) توسط فرآيند UV/ZnO-95BC در غلظت کم می تواند به علت اثر افزایشی جذب و متعاقباً تجزيه فتوكاتاليستي باشد (۲۹–۲۷) (۳۲). نتايج بررسی تأثیر متغیر رطوبت نسبی بر کارآیی تجزیه فرمآلدئید در دو فرآیند UV/ZnO و UV/ZnO (نمودار شماره ۲) حاکی از این بود که با افزایش رطوبت نسبی، کار آیی تجزیه در ابتدا افزایش می یابد تا اینکه در رطوبت نسبی ۳۵٪ به بالاترین میزان در هر دو فرآیند برسد و سپس کاهش مییابد. بهخوبی آشکار است که بخارآب یک منبع مهم تأمین رادیکالهای هیدروکسیل در اکسیداسیونهای فتوکاتالیستی سطح جامد-گاز بوده و حضورش در مخلوط مواد واکنش پذیر جهت بقای فعالیت کاتالیستی ضروری است. اگر مقدار بخارآب در راکتور خیلی زیاد باشد، آب در جذب با مولکولهای فرم آلدئید رقابت داشته که می تواند جذب فرم آلدئید را کاهش دهد، و منجر به کندی میزان تجزیه شود. در فقدان بخارآب، میزان تجزیه بهعلت کمبود رادیکالهای هیدروکسیل کاهش یافته و محصولات اضافی در سطح كاتاليست تجمع مىيابند. بنابراين، نگهدارى ميزان بخارآب بهینه در سیستم برای اکسیداسیون فتو کاتالیستی فرم آلدئید بهمنظور رسيدن به بالاترين كارآيي تجزيه فرم آلدئيد ضروري است.

در مطالعه حاضر رطوبت نسبی بهینه برای فرآیند -UV/ZnO 95BC حدود ۳۵٪ با فرم آلدئید تجزیه شده معادل ۷۵/۵٪ و در فرآيند UV/ZnO تقريباً ٣٥٪ با فرم آلدئيد تجزيه شده معادل ۴۰٪ به دست آمد. کارآیی تجزیه فرمآلدئید در فرآیند UV/ZnO-95BC به میزان ۲/۹-۵/۲ برابر یا بیشتر از فرآیند UV/ZnO بوده است. Vincent و همکاران (سال ۲۰۰۹) با مطالعه تأثیر رطوبت در محدوده ۳۰-۰٪ بر تجزیه فتوکاتالیستی ۱- پروپانول در فاز گازی گزارش دادند وقتی رطوبت از صفر به ۳۰٪ افزایش یابد، میزان تجزیه ۱- پروپانول از ۲۴ به ۶۴٪ افزایش نشان مىدهد (٣٣). نتايج تأثير زمان ماند بر تجزيه فرم آلدئيد دلالت بر این دارد که همرا با طولانی شدن زمان ماند (در ارتباط با كاهش جريان در جدول شماره ۲) كارآيي تجزيه فرم آلدئيد در هر دو فرآيند UV/ZnO و UV/ZnO افزايش مييابد، همچنین وقتی زمان ماند کم (۵۸ ثانیه) باشد، کارآیی تجزیه فرم آلدئید برای فر آیند UV/ZnO٪ و فر آیند V/ZnO برابر فرآیند ۷/ZnO ۲/۵ برابر فرآیند ۷/ZnO میباشد. این نتیجه حاکی از این است که در زمان ماند کم، كارآیی تجزیه فرم آلدئید در فرآیند UV/ZnO-99BC در مقایسه با فرآيند UV/ZnO بيشتر است. بنابراين، وقتى كه زمان ماند به ۱۰۲۰ ثانیه افزایش یابد، کارآیی بالایی در تجزیه فرم آلدئید برای هر دو فرآیند به دست میآید (۲/۴۳٪ برای فرآیند UV/ZnO و ۸۱٪ برای فرآیند UV/ZnO-95BC). طی مطالعهای که توسط Huili و همکاران (سال ۲۰۰۷) برای حذف ترکیبات آلی فرّار با دىاكسيد تيتانيوم انجام گرفت، مشخص گرديد كه با افزايش سرعت جریان ورودی به میزان ۲ برابر، مقدار حذف بیشتر از ۲ برابر کاهش می یابد (۳۴). لذا می توان چنین نتیجه گیری کرد که در سیستمهای فتوکاتالیستی وجود فرصت کافی برای تأثیر سیستم روی آلایندهها از اهمیت زیادی برخوردار است و با افزايش زمان ماند يا زمان عملكرد، ميزان حذف آلايندهها افزايش مي يابد.

## نتيجه گيري

نتایج این مطالعه نشان داد تثبیت ذرات اکسید روی نانو بر روی ماده جاذب خاکستر استخوان در نسبت درصد وزنی مناسب ب تصفیه آلاینده فرمآلدئید در هوا باشد. لذا توصیه میشود این د. سیستم تلفیقی برای حذف سایر آلایندههای آلی فرًار در فاز د. گازی مورد مطالعه قرار گیرد.

**تشکر و قدردانی** این مطالعه توسط معاونت پژوهشی دانشگاه تربیت مدرس در چهارچوب رساله دکتری حمایت شده است که بدین وسیله تشکر و قدردانی میشود.

```
و استفاده از آن در فرآیند تجزیه فتو کاتالیستی فرم آلدئید سبب
ارتقای کارآیی حذف آلاینده فرم آلدئید از هوا می شود.
به طوری که نتایج نشان داد فرآیند UV/ZnO-95BC می تواند
فرم آلدئید را با کارآیی بالاتری نسبت به فرآیند UV/ZnO
تجزیه کند. همچنین این واقعیت اثبات شده است که کارآیی
تجزیه فرم آلدئید متأثر از غلظت اولیه فرم آلدئید، رطوبت نسبی و
زمان ماند است. بنابراین، ترکیب فن آوری فتو کاتالیستی با استفاده
از فتو کاتالیست ذرات اکسید روی نانو با فن آوری جذبی توسط
ماده جاذب خاکستر استخوان ممکن است شیوه ای مناسب جهت
```

## **References:**

1. Arts JH, Muijser H, Kuper CF, Woutersen RA. Setting an Indoor Air Exposure Limit for Formaldehyde Factor of Concern. Regul Toxicol Pharmacol 2008;52(2):189-194.

2. Chin P, Yang LP, Ollis DF. Formaldehyde Removal From Air Via a Rotating Absorbent Combined with a Photocatalyst Reactor: Kinetic Modeling. J Catalysis 2006;237(1):29-37.

3. Ao CH, Lee SC, Yu JC. Photodegradation of Formaldehyde by Photocatalyst TiO2: Effects on the Presences of NO, SO2 and VOCs. Appl Catalysis B-Environment 2004;54(1):41-50.

4. Lu YW, et al. Research on the Photocatalytic Decomposition of Indoor Formaldehyde for Air Purification. Acta Energiae Solaris Sinica 2004;25(4):542-6.

5. Yuanwei L, Wencai L, Wei W, Chongfang M. Combination of Activated Carbon with TiO2 for the Photodegradation of Indoor Formaldehyde (I). Acta Energiae Solaris Sinica 2008;29(1):114-8.

6. Yuanwei L, Wencai L, Wei W, Chongfang M. Combination of Activated Carbon with TiO2 for the Photodegradation of Indoor Formaldehyde (II). Acta Energiae Solaris Sinica 2008;29(5):550-4.

7. Yang JJ, et al. A Study of the Photocatalytic Oxidation of Formaldehyde On Pt/Fe2O3/TiO2. J Photochem Photobiol Chem 2000;137:197-202.

8. Lin H, Liao S, Hung S. The Dc Thermal Plasma Synthesis of ZnO Nanoparticles for Visibl Light Photocatalyst. J Photochem Photobiol Chem 2005;174(1):82-87.

9. Kown YT, Song KY, Lee WL, Choi GJ, Do YR. Photochemistry Behavior of WO3-Loaded  $TiO_2$  in an Oxidation Reaction. J Catal 2000;191(1):192-199.

10. Liu B, Torimoto T, Yoneyama H. Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> Using Surface Modified CdS Photocatalysts in Organic Solvent. J Photochem Photobiol Chem 1998;113(1):93-97.

11. Sobana S, Swaminathan M. Combination Effect of ZnO and Activated Carbon for Solar Assisted Photocatalytic Degradation of Direct Blue53. Solar Energy Material Solar Cells 2006;91:727-734.

12. Behnajady MA, Modirshahla N, Hamzavi R. Kinetic Study on Photocatalytic Degradation of CI. Acid Yellow 23 by ZnO Photocatalyst. J Hazard Mater 2006;133(1-3):226-232.

13. Lizama C, Freer J, Baeza J, Mansilla H. Optimal Photodegradation of Reactive Blue 9 on  $TiO_2$  and ZnO Suspension. Catal Today 2002;76(2-4):235-246.

14. Yeber MC, Rodriguez J, Freer J, Baeza J, Duran N, Mansilla H. Advanced Oxidation of Pulp Mill Bleaching Wastewater. Chemosphere 1999;39(10):1679-1688.

15. Khodja AA, Sehili T, Pilichowski J, Boule P. Photocatalytic Degradation of 2 Phenyl-Phenol On Tio2 And Zno In Aqueous Suspension. J Photochem Photobiol A: Chem 2001;141(2):231-239.

16. Sakthivel S, Geissen SU, Bahnemann DW, Murugesan V, Vogelpoh A. Enhancement of Photocatalytic Activity by Semiconductor Heterojunctions: $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> and CdS Deposited on ZnO. J Photochem Photobiol A: Chem 2002;148:283-293.

17. Arana J, Dona-Rodriguez JM, Tello Rendon E, Garrigai Cabo C, Gonzalez-Diaz O, Herrera-Melian JA, et al. TiO<sub>2</sub> Activation by Using Activated Carbon as a Support Part I. Surfac Characterisation and Decantability Study. Appl Catal B Environ 2003;44(2):161-172.

18. Choy KK, Mckay G. Sorption of Cadmium, Copper, and Zinc Ions onto Bone Char Using Crank Diffusion Model. Chemosphere 2005;60(8):1141-1150.

19. Rezaee A, Ghanizadeh GH, Behzadiyannejad GH, Yazdanbakhsh A, Siyadat SD. Adsorption of Endotoxin from Aqueos Solution Using Bone Char. Bull Environ Contam Toxicol 2008;82(6):732-737.

20. Choy KK, Ko DC, Cheung CW, Porter JF, Mckay G. Film and Intraparticle Mass Transfer During the Adsorption of Metal Ions Onto Bone Char. J Colloid Interface Sci 2004;271(2):284-295.

21. Ao CH, Lee SC. Indoor Air Purification By Photocatalyst Tio2 Immobilized On An Activated Carbon Filter Installed In An Air Cleaner. Chemical Engineering Science 2005;60(1):103-9.

22. Zhang PY, Liu J. Photocatalytic Degradation of Trace Hexane in the Gas Phase with and Without Ozone Addition: Kinetic Study. J Photochem Photobiol A: Chem 2004;167(2-3):87-94.

23. Lu YW, Li WC, Sheng JP. Enhancement of Photocatalytic Reaction Rate of HCHO Under the Action of Mass Transfer. Beijing, China. J Beijing University of Technology 2007;33:858-63.

24. Shiraishi F, Yamaguchi S, Ohbuchi Y. A Rapid Treatment of Formaldehyde in a Highly Tight Room Using a Photocatalytic Reactor Combined with a Continuous Adsorption and Desorption Apparatus. Chemical Engineering Science 2003;58(3-6):929-34.

25. Kim SB, Hong S. Kinetic Study for Photocatalytic Degradation of Volatile Organic Compounds in Air Using Thin Film TiO2 Photocatalyst. Appl Catal B Environment 2002;35(4):305-15.

26. Kim SB, Hwang HT, Hong S. Photocatalytic Degradation of Volatile Organic Compounds at the Gas–Solid Interface of a TiO2 Photocatalyst. Chemosphere 2002;48(4):437-44.

27. Sopyan I, Watanabe M, Murasawa S. A Film-Type Photocatalyst Incorporating Highly Active TiO2 Powder and Fluororesin Binder: Photocatalytic Activity and Long-term Stability. J Electroanal Chemis 1996;415(1-2):183-6.

28. Ao CH, Lee SC. Enhancement Effect of TiO2 Immobilized on Activated Carbon Filter for the Photodegradation of Pollutants at Typical Indoor Air Level. Appl Catal B Environment 2003;44(3):191-205.

29. Ao CH, Lee SC. Combination Effect of Activated Carbon with TiO2 for the Photodegradation of Binary Pollutants at Typical Indoor Air Level. J Photochem Photobiol A: Chem 2004;161(2-3):131-40.

30. Harihan C. Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in Water by ZnO Nano Particles: Revisited. Appl Catal A: General 2006;304(1-2):55-61.

31. Pulido Melian E, Gonzalez Diaz O JM, Don<sup>°</sup>a Rodri<sup>°</sup>guez JM, Colo<sup>°</sup>n G, Aran<sup>°</sup>a J, Herrera Melia<sup>°</sup>n J, et al. Zno Activation By Using Activated Carbon As a Support: Characterisation and Photoreactivity. Appl Catal A: General 2009;364(1-2):174-181.

32. Lu Y, Wang D, Ma C, Yang H. The Effect of Activated Carbon Adsorption On the Photocatalytic Removal of Formaldehyde. Build Environ 2010;45(3):615-621.

33. Vincent G, Marquaire PM, Zahraa O. Photocatalytic Degradation of Gaseous 1-Propanol Using An Annular Reactor: Kinetic Modeling and Pathways. J Hazard Mater 2009;161(2-3):1173-1181.

34. Huili Y, Kaili Z, Carole R. Theoretical Study On Photocatalytic Oxidation of Vocs Using Nanotio2 Photocatalyst. J Photochem Photobiol 2007;188:65-73.

مجله دانشگاه علوم پزشکی قم/ دوره هفتم، شماره دوم، خرداد – تیر ۱۳۹۲