شانزدهمین کنگره علوم خاک ایران

دانشگاه زنجان، ۵ تا ۷ شهریور ۱۳۹۸

محور مقاله: شیمی خاک

بررسی اثرات فتوکاتالیستی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بر تخریب متیلن بلو در یک خاک لوم شنی

محبوب صفاری*[۱] و فاطمه حاجی زاده خنامانی[۲]

[۱] گروه پژوهشی محیط زیست، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

[۲] کارشناس ارشد علوم خاک

چکیده

در این پژوهش به بررسی اثربخشی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (۱ و ۳٪) بر تخریب متیلن بلو (۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم خاک) در یک خاک لوم شنی متاثر از تابش های نوری مختلف (فرابنفش و مرئی) پرداخته شد. نتایج نشان داد، کاربرد نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به عنوان یک فتوکاتالیست مواد آلی، به صورت معنی داری سبب کاهش متیلن بلو خاک در مقایسه با نمونه شاهد شد. با افزایش میزان آلودگی متیلن بلو در خاک (۲۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم خاک)، درصد تخریب بالاتر از متیلن بلو واضحتر بود که می‌توان این افزایش تخریب را به در دسترس بودن بیشتر این آلاینده در معرض فتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم نسبت داد. اثر بخشی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در حضور تابش فرابنفش (در مقایسه با نور مرئی) به صورت معنی داری سبب افزایش تخریب متیلن بلو در خاک های آلوده شد. به طور کلی، بر اساس نتایج این پژوهش، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم اگر چه توانستند سبب کاهش متیلن بلو خاک شوند، اما به دلایل نبود آب کافی برای تشکیل مقادیر مناسب از رادیکالهای هیدروکسیل تخریب کننده و همچنین عدم جذب تابش مناسب اشعه ماورا بنفش به این نانوذره در اثر تراکم ذرات خاک، کارایی این فتوکاتالیست در خاک پایین و نیازمند تحقیقات بیشتری می‌باشد.

کلمات کلیدی: رنگ، فتوکاتالیست، خاک، تخریب

مقدمه

حضور رنگ‌های سنتزی متنوع، به عنوان منابع آلاینده آلی، در پساب صنایع مختلف از جمله صنایع نساجی، چاپ، آرایشی و بهداشتی و ....، آلودگی محیط زیست و خاک را به همراه دارد (Zhou، ۲۰۰۱). ساختار خاص این ترکیبات از جمله ساختار ملکولی پیچیده و آروماتیک بودن آن‌ها سبب شده است که تجزیه آن‌ها بر خلاف آلاینده های آلی ساده، با مشکلاتی همراه باشد (Zhou، ۲۰۰۱). متیلن بلو ($C_{16}H_{18}ClN_3S$)، یک رنگ کاتیونی و آروماتیک محسوب می‌شود که در سال‌های اخیر در فاضلاب بسیاری از صنایع دیده شده است (Berrios و همکاران، ۲۰۱۲). رنگ‌ها، بر خلاف آلاینده های غیر آلی، با روش‌های معمول حذف نمی‌شوند. تجزیه فتوکاتالیست رنگ‌ها در محیط آبی با استفاده از مواد فتوکاتالیست های مختلف، یکی از پرکاربردترین روش های تخریب رنگ محسوب می‌شود که تحت تاثیر نور، عامل کاتالیست کننده ترکیب آلی را به اجزای ساده، معدنی و بی خطری مانند آب و دی اکسید کربن تبدیل می‌کند (Yang و همکاران، ۲۰۱۱). دی اکسید تیتانیوم، یکی از رایجترین فتوکاتالیست های تخریب گر ترکیبات آلی می‌باشد که ترکیبی غیر سمی بوده و پایداری ترمودینامیکی دراز مدتی دارد. این فتوکاتالیست در طبیعت به سه ساختار معمول روتیل، آناتاز و بروکایت وجود دارد که در اندازه‌های نانو، آناتاز به طور ترمودینامیکی پایدارتر از دو فرم دیگر تیتانیوم می‌باشند. فتوکاتالیست‌های مختلف از جمله دی اکسید تیتانیوم (TiO_2)، برای ایجاد واکنش شیمیایی در محیط، نیازمند نور در طیف های مختلفی از جمله مرئی تا ماورا بنفش می‌باشند، که بر اساس تحقیقات گذشته، تابش فرابنفش تاثیر بیشتری نسبت به نور مرئی در فعال شدن خاصیت کاتالیستی دی اکسید تیتانیوم از خود نشان داده است (Zhang و همکاران، ۲۰۰۱). بر اساس گزارشات مختلف، تخریب رنگ متیلن بلو در محیط‌های آبی در حضور فتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم با راندمان قابل قبولی همراه می‌باشد (Salehi و همکاران، ۲۰۱۲). بررسی اثر این فتوکاتالیست در محیط خاکی با توجه به هتروژن بودن خاک و همچنین عدم کنترل محیط، بر تخریب هیچ آلاینده آلی، تا به امروز صورت نگرفته است. لذا با توجه به مقدمه گفته شده، در این تحقیق تلاش شده است تا به بررسی اثر حضور نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در سطوح مختلف، در حضور منابع تابشی مختلف (مرئی و فرابنفش) بر تخریب آلاینده متیلن بلو در یک خاک لوم شنی پرداخته شود.

*ایمیل نویسنده مسئول: m.saffari@kgut.ac.ir

مواد و روش‌ها

به منظور انجام این تحقیق، یک نمونه خاک سطحی از منطقه ماهان کرمان تهیه و پس از عبور از الک ۲ میلی‌متری، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن‌ها به روش معمول اندازه گیری شد (جدول ۱). خاک مذکور، دارای بافت لوم شنی می باشد که بواسطه کربنات کلسیم معادل ۸ درصد، به عنوان یک خاک غیرآهکی (کمتر از ۱۵ درصد) محسوب می‌شود. سایر خصوصیات خاک مورد مطالعه در جدول ۱ آورده شده است. به منظور بررسی اثر فتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم بر تخریب متیلن بلو، نمونه‌های خاک در ابتدا در دو سطح ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم آلوده شده و یک هفته تحت رطوبت مزرعه در محیط تاریک خوابانیده شد و سپس نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (آناتاز محصول شرکت Platonic Nanotech) تهیه شده با درصد وزنی ۱ و ۳ درصد به نمونه‌های خاک آلوده شده اضافه و سپس نمونه ها تحت تاثیر دو تابش فرابنفش (UV) و نور مرئی (VS) در محیط های بسته (جعبه های سربسته حاوی LED های UV (۳۶۵ نانومتر) و VS سه وات به صورت جداگانه، ۷۰۰ میلی آمپر به تعداد ۲۰ عدد در محیط ۰/۳ متر مربع، ۸ ساعت در روز) قرار گرفتند. در طی مدت ۶۰ روز نمونه ها تحت شرایط رطوبت ظرفیت مزرعه قرار گرفته و روزانه یک بار مخلوط شدند. پس از مدت زمان مذکور، نمونه ها برداشت و بر طبق پیش آزمایشات مختلف، از بین عصاره گیرهای مختلف (اتانول، متانول، اسید کلریدریک ۰/۵ مولار، اسید نیتریک ۰/۵ مولار، اسید فسفریک ۰/۵ مولار، استون، آب مقطر، سدیم کلراید ۰/۵ مولار)، با استفاده از آب مقطر (نسبت ۱ به ۲ خاک به آب، که بالاترین و منطقی ترین بازدهی رهاسازی متیلن بلو را دارا بود)، پس از ۲ ساعت تکان دادن در شیکر با دور ۱۹۰ دور در دقیقه متیلن بلو استخراج شده و سپس نمونه‌ها سانتریفیوژ و در حداکثر طول موج بدست آمده از متیلن بلو (۶۴۴ نانومتر)، مقادیر متیلن بلو با استفاده از روش طیف‌سنجی نوری (دستگاه اسپکتروفتومتر) اندازه گیری و بر اساس منحنی استاندارد (۱، ۲، ۳، ... ۱۰ میلی گرم بر کیلوگرم)، میزان متیلن بلو در هر نمونه محاسبه شد. مقادیر بدست آمده بر اساس آزمون دانکن (آلفا ۰/۰۵) با استفاده از نرم افزار SAS مورد تجزیه و تحلیل آماری (تجزیه واریانس و مقایسه میانگین) قرار گرفته و نمودارهای مربوطه با استفاده از نرم افزار Excel رسم شدند.

جدول ۱- برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

خصوصیت	مقدار	خصوصیت	مقدار
رس (٪)	۵	کربنات کلسیم معادل (٪)	۸/۳۲
شن(٪)	۷۱	هدایت الکتریکی ($dS\ m^{-1}$)	۲/۳۹
سیلت (٪)	۲۴	پ-هاش	۷/۵
ماده آلی (٪)	۰/۶۹	ظرفیت تبادل کاتیونی ($Cmol\ (+)\ kg^{-1}$)	۸/۹۳

نتایج و بحث

جدول ۲، تجزیه واریانس منابع تغییرات مختلف و اثرات متقابل آن‌ها بر میزان تخریب متیلن بلو را نشان می‌دهد.

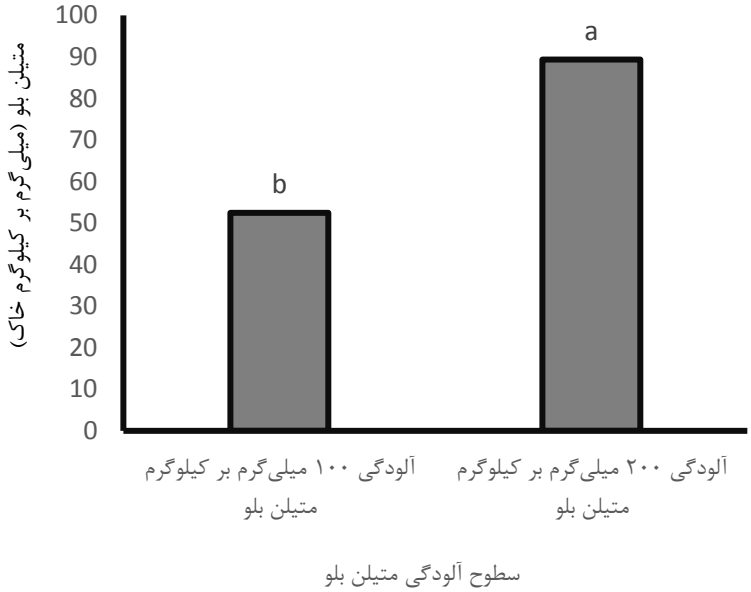
جدول ۲- تجزیه واریانس منابع تغییرات و اثرات متقابل آن‌ها بر تخریب متیلن بلو

منابع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات
سطح آلودگی متیلن بلو (P)	۱	۱۲۲۷۸**
تیمار اعمال شده (T)	۲	۴۹۴۸**
تابش (R)	۱	۵۲۳**
P×T	۲	۴۵۸۳**
P×R	۱	۴۲۹۱**
T×R	۲	۲۰۹۵**
P×T×R	۲	۲۱۴۴**

*معنی دار در سطح ۵ درصد؛ **معنی دار در سطح یک درصد؛ ns غیر معنی دار

بر اساس نتایج بدست آمده سطوح آلودگی، تیمارهای اعمال شده (سطوح مختلف نانوذرات دی اکسید تیتانیوم) و تابش (UV یا VS) و اثرات متقابل آن‌ها به صورت معنی داری در سطح یک درصد از آزمون دانکن بر مقادیر متیلن بلو خاک موثر بوده است.

نتایج مقایسه میانگین سطوح مختلف از آلودگی متیلن بلو در خاک بر میزان متیلن بلو استخراجی از خاک (شکل ۱) نشان داد، با افزایش سطح آلودگی، اگر چه متیلن بلو استخراجی خاک افزایش نشان داده است، اما درصد حذف بیشتری از آن در خاک صورت گرفته است، به نحوی که ۵۵ درصد از متیلن بلو در سطح ۲۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم خاک تخریب (و شاید جذب سطوح خاک) شده است، اما در سطح ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم متیلن بلو، درصد تخریب در حدود ۴۷ درصد می باشد. به نظر می‌رسد، وجود سطوح بیشتر از متیلن بلو در معرض ذرات دی اکسید تیتانیوم و اشعه فرابنفش سبب شده است که درصد تخریب بیشتری از این آلاینده در خاک صورت پذیرد.



شکل ۱- اثر سطوح مختلف آلودگی متیلن بلو بر مقدار متیلن بلو استخراجی از خاک

اثر سطوح مختلف نانوذارت دی اکسید تیتانیوم بر مقدار متیلن بلو استخراجی از خاک (شکل ۲)، نشان داد نانوذارت دی اکسید تیتانیوم ٪۳ به صورت معنی داری نسبت به سطح ۱٪ دی اکسید تیتانیوم و نمونه شاهد، سبب کاهش متیلن بلو خاک و یا به عبارتی سبب تخریب بیشتر از این آلاینده در خاک شده است. کاربرد دی اکسید تیتانیوم به میزان ۱٪ و ۳٪ به ترتیب سبب کاهش ۲۸ و ۴۳ درصدی متیلن بلو در مقایسه با نمونه شاهد شده است.

در تجزیه فتوکاتالیستی آلاینده های آلی، انرژی نوری (اشعه فرا بنفش یا نور خورشید) به شکل فوتون با طول موج مشخص (کمتر از ۳۸۷/۵ نانومتر) در برخورد با اتم‌های تیتانیوم موجود در محیط، الکترون های سطحی آن را تحریک کرده و باعث حرکت آن ها از لایه ظرفیت به لایه هدایتی می شود که در نتیجه آن جفت الکترون- حفره تولید می‌شود.

$$\text{کاتالیست} + hv \rightarrow e^- + h^+$$

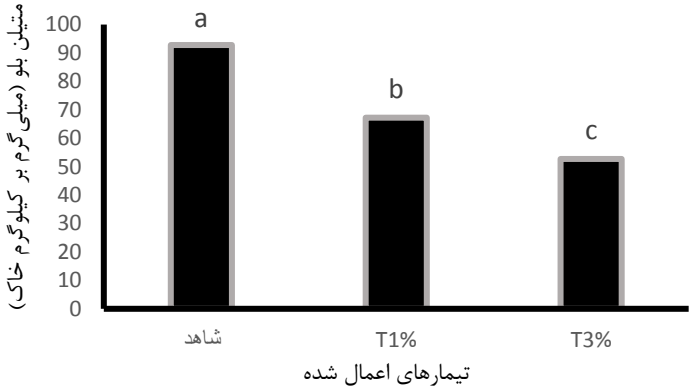
جفت الکترون- حفره تولید شده به ترتیب سبب کاهش و اکسایش با مولکول‌های اکسیژن و آب محیط، رادیکال‌های سوپر اکسید (O_2^{-0}) و رادیکال‌های آزاد هیدروکسیلی (OH^0) تولید می‌کند. در طی واکنش‌های زیر رادیکال‌های سوپر اکسید توسط پروتون خنثی سازی شده و سپس هیدروژن پراکسید ناپایدار شکل می‌گیرد.

$$O_2^{-^\circ} + H^+ \rightarrow HO_2^\circ$$
$$2HO_2^\circ \rightarrow H_2O_2 + O_2$$
$$H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^\circ + OH^-$$

و در نهایت، رادیکال‌های آزاد هیدروکسیلی تولید شده در طی واکنش بالا با متیلن بلو (رنگ) واکنش داده و سبب تشکیل گونه های دیگر و تخریب مولکول آلی می‌شود (Zhang و همکاران، ۲۰۰۱).

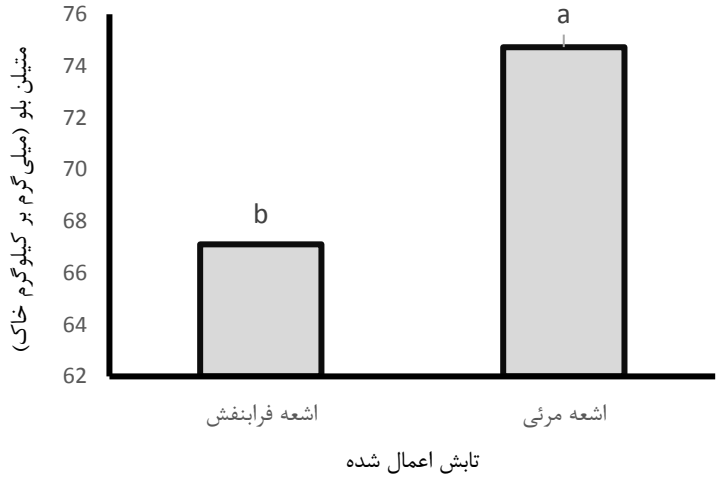
$$OH^{\circ} + \text{رنگ} = \text{رنگ اکسید شده}$$

تمام واکنش های ذکر شده به دلیل حضور مولکول آب و اکسیژن حل شده امکان پذیر می‌باشد. بدون حضور مولکول های آب، رادیکال های بسیار واکنش پذیر هیدروکسیل نمی‌توانند تشکیل شوند و مانع از تخریب فوتونی مولکول‌های آلی می‌شوند. بر اساس نتایج تحقیق حاضر، این انتظار وجود داشت، با توجه به خاصیت فتوکاتالیستی بالای دی اکسید تیتانیوم، این نانوذره بتواند به نحو مناسب تر و با راندمان بالاتری تخریب متیلن بلو را انجام دهد، اما راندمان بدست آمده با توجه به مقادیر نمونه شاهد، قابل قبول نمی‌باشد که دلایل مختلفی از جمله ۱) جذب سطحی شدید دی اکسید تیتانیوم توسط ذرات خاک و عدم واکنش پذیری این ذرات با متیلن بلو ۲) عدم وجود رطوبت کافی آب که سبب عدم تشکیل مناسب رادیکال های بسیار واکنش پذیر هیدروکسیل با متیلن بلو شده است و ۳) عدم تهییج مناسب فتوکاتالییست دی اکسید تیتانیوم بوسیله تابش های ذکر شده در نتیجه وجود ذرات خاک که مانعی برای دریافت تابش نور می‌باشد، سبب شده است که راندمان این نانوذره در حد مناسبی نباشد.



شکل ۲- اثر سطوح مختلف نانوذارت دی اکسید تیتانیوم بر مقدار متیلن بلو استخراجی از خاک

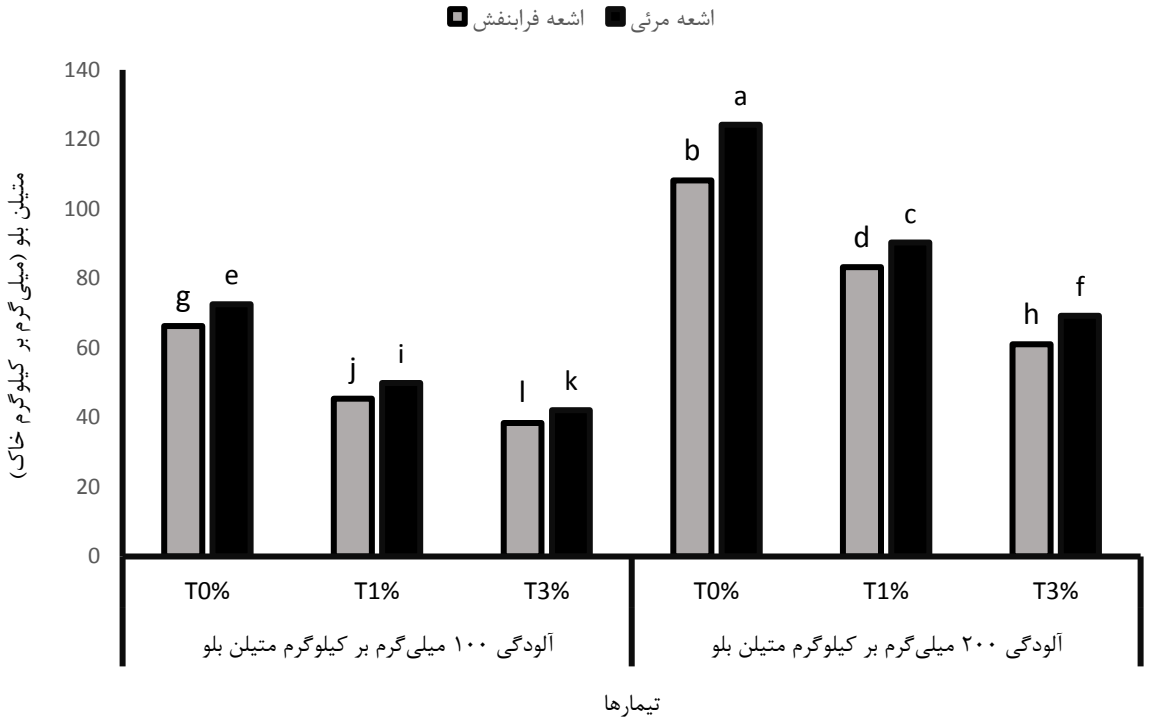
شکل ۳، اثر منابع نوری تابشی فرابنفش و مرئی بر میزان متیلن بلو در خاک را نشان می‌دهد.



شکل ۳- اثر منبع تابش بر مقدار متیلن بلو استخراجی از خاک

همانطور که مشاهده می شود وجود اشعه فرابنفش به طور معنی داری سبب کاهش میزان متیلن بلو خاک در مقایسه با نور مرئی شده است، هر چند که انتظار می رفت که این تخریب فراتر از این مقادیر باشد که به نظر می‌رسد جذب نور توسط ذرات خاک و یا اثربخشی منبع نوری بر بخش های آلی خاک، سبب کاهش راندمان تخریب شده است. تحقیقات متعددی از اثربخشی مناسبتر از تابش فرابنفش در مقایسه با نور مرئی بر افزایش خاصیت فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم، گزارش داده اند (Ehrampoosh و همکاران، ۲۰۱۱؛ Tayade و همکاران، ۲۰۰۹).

مقدار متیلن بلو استخراجی از خاک تحت تاثیر سطوح آلودگی، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و تابش نوری مختلف، در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، کاربرد نانوذرات TiO_2 سبب کاهش میزان متیلن بلو خاک در مقایسه با نمونه شاهد شده است. همچنین کاربرد اشعه ماورا بنفش در مقایسه با نور مرئی، تاثیر بسزاتری در کاهش متیلن بلو خاک داشته است. بر اساس نتایج شکل ۴، کابرد اشعه ماورابنفش به تنهایی بدون کاربرد نانوذرات TiO_2 سبب کاهش بیشتر از متیلن بلو شده است که نشان از اثر تخریبی اشعه ماورابنفش در حذف ترکیبات آلی دارد. در خاک شاهد، کاربرد ۱۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم متیلن بلو در خاک نشان می دهد که ۲۰ تا ۴۰ میلی گرم بر کیلوگرم متیلن بلو در خاک بدون کاربرد عوامل فتوکاتالیستی، یا جذب سطحی ذرات خاک شده است و یا تحت تاثیر میکروارگانیزم های خاک تخریب شده است که نیاز به تحقیقات بیشتر را طلب می‌کند.



شکل ۴- مقدار متیلن بلو استخراجی از خاک تحت تاثیر سطوح آلودگی، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و تابش

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج بدست آمده از این تحقیق، کاربرد نانوذرات TiO_2 به همراه تابش فرابنفش، هرچند توانست سبب کاهش متیلن بلو خاک در مقایسه با نمونه شاهد شود، اما نتایج بدست آمده از کارایی بالایی برخوردار نبود که تغییرات در نوع نانوذرات TiO_2 (دوپ کردن ذرات به منظور جداسازی ذارت برای افزایش اثر بخشی نور بر آنها)، تغییر شرایط خاک (اشباع کردن خاک، به منظور افزایش تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیلی بیشتر برای تخریب متیلن بلو)، ایجاد نوار نازک خاک به منظور اثربخشی بیشتر نور بر نانوذرات TiO_2، را طلب می‌کند.

منابع

Berrios, M., Martín, M. Á., and Martín, A. 2012. Treatment of pollutants in wastewater: Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 18(2), 780-784.

Ehrampoosh, M., Moussavi, G. H., Ghaneian, M., Rahimi, S., and Ahmadian, M. 2011. Removal of methylene blue dye from textile simulated sample using tubular reactor and TiO2/UV-C photocatalytic process. Journal of Environmental Health Science and Engineering, 8(1), 34-40.

Salehi, M., Hashemipour, H., and Mirzaee, M. 2012. Experimental study of influencing factors and kinetics in catalytic removal of methylene blue with TiO2 nanopowder. American journal of environmental engineering, 2(1), 1-7.

Tayade, R. J., Natarajan, T. S., and Bajaj, H. C. 2009. Photocatalytic degradation of methylene blue dye using ultraviolet light emitting diodes. Industrial and Engineering Chemistry Research, 48(23), 10262-10267.

Yang, S. T., Chen, S., Chang, Y., Cao, A., Liu, Y., and Wang, H. 2011. Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide. Journal of colloid and interface science, 359(1), 24-29.

Zhang, T., Oyama, T., Aoshima, A., Hidaka, H., Zhao, J., and Serpone, N. 2001. Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO2 dispersions under UV irradiation. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 140(2), 163-172.

Zhou, Q. 2001. Chemical pollution and transport of organic dyes in water–soil–crop systems of the Chinese Coast. Bulletin of environmental contamination and toxicology, 66(6), 784-793.

Topic for submission: Soil Chemistry

Investigation of photocatalytic effects of titanium dioxide nanoparticles on methylene blue degradation in a sandy loam soil

Saffari*[1], M., Hajizadeh Khanamani[2], F.

[1] Environmental Department, Research Institute of Environmental Sciences, International Center for Sciences, High Technology and Environmental, Kerman, Iran

[2] MSc in Soil Science

Abstract

In this study, the effect of titanium dioxide nanoparticles (TiO_2: 1 and 3%) on methylene blue degradation (100 and 200 mg kg^{-1} soil) was investigated in a sandy loamy soil as affected by various irradiation (ultra violet (UV) and visible (VS) radiation). According to the results, application of titanium dioxide nanoparticles significantly reduced the methylene blue in soil samples compared to the control. By increasing the amount of methylene blue contamination in soil samples, higher degradation was obtained due to higher availability of this pollutant exposed to the photocatalyst. The effectiveness of titanium dioxide nanoparticles in presence of ultraviolet radiation significantly increased the methylene blue degradation in soil samples compared to VS radiation. Titanium dioxide nanoparticles, although could decrease methylene blue in soil, but due to the lack of sufficient water to form hydroxyl radicals and the lack of appropriate ultraviolet radiation to the nanoparticle, the effectiveness of this photocatalyst was so low in soil environment and requires further research.

Keywords: Dye, Photocatalyst, Soil, Degradation

* Corresponding author, Email: m.saffari@kgut.ac.ir