



محور مقاله: شیمی خاک

جذب و تخریب متیلن بلو در یک خاک لوم شنی متأثر از کاربرد همزمان نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و بیوجار کود دامی

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، اثر ترکیبی بیوجار کود دامی و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بر تخریب متیلن بلو (۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم خاک) در یک خاک غیر آهکی لوم شنی متأثر از تابش های نوری مختلف (فرابنفش و مرئی) بررسی شد. بر طبق نتایج بدست آمده، کاربرد ترکیب بیوجار کود دامی و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به صورت معنی داری سبب کاهش متیلن بلو خاک در مقایسه با نمونه شاهد شد. با افزایش میزان آلودگی متیلن بلو در خاک، درصد تخریب و جذب کمتر شد، که می توان آن را به مکانیسم جذبی محدود بیوجار و اشباع شدن مکان های جذبی بیوجار و از طرف دیگر کاهش دریافت تابش نانوذرات در اثر غلظت زیاد، که سبب کاهش تشکیل رادیکال های هیدروکسیل و کاهش تخریب متیلن بلو می شود، نسبت داد. ترکیب بیوجار کود دامی و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم اگر چه توانستند سبب کاهش متیلن بلو خاک شوند، اما به دلایل نبود آب کافی برای تشکیل رادیکال های هیدروکسیل تخریب کننده در دی اکسید تیتانیوم و همچنین عدم رسیدن تابش مناسب اشعه ماورا بنفش به این نانوذره، و همچنین عدم کاربرد بیوجارهای اصلاح شده (به منظور تغییر گروه های عامل جذبی) در خصوص این آلاینده کاتیونی، کارایی این ترکیب در خاک بالا نبوده و نیازمند تحقیقات بیشتری می باشد.

کلمات کلیدی: بیوجار، دی اکسید تیتانیوم، رنگ، خاک

مقدمه

افزایش روند آلودگی خاکها به وسیله آلاینده های مختلف آلی و غیرآلی، محققان را به سمت توسعه روش های جدید با راندمان بالا، به منظور پاکسازی خاکهای آلوده سوق داده است. وجود آلاینده های آلی در محیط هتروژن خاک، چالشی است که حذف این نوع از آلاینده ها را در خاک، با مشکلات عدیده ای مواجه می سازد. لذا بررسی کاربرد همزمان چند بهساز در پالایش یک خاک آلوده ضروری می باشد. از اواسط دهه ۲۰۰۰ میلادی، استفاده از ترکیبات نانو به عنوان حذف کننده ترکیبات آلی در آب در مقیاس کم تحقیقاتی مطرح گردیده چرا که ترکیبات مذکور دارای سطح ویژه زیاد، گروه های عامل خنثی نشده، فعالیت شیمیایی زیاد و دارای قابلیت اصلاح سطح می باشند. این خصوصیات باعث می گردد که ذرات نانو قادر باشند از طریق مکانیسم های متفاوتی همچون جذب سطحی، رسوب شیمیایی و یا تغییرات شیمیایی در ساختار فلزات سنگین آنها را از محیط عمل خارج نمایند (Saffari, ۲۰۱۸). در خصوص خاک نیز استفاده از ترکیبات نانو فسفاتی و سولفیدی در حد بسیار محدود برای حذف فلزات سنگین مطرح می باشد اما هنوز مکانیزم بسیاری از واکنش های خاک با این ترکیبات مشخص نمی باشد. اکسید تیتانیوم مهمترین نیمه هادی دارای خصوصیت فتوکاتالیتیک می باشد. این خصوصیت باعث شده این ذره بتواند ترکیبات آلی همانند بنزوتیوفن (از سوخته های دیزلی) و آلاینده های هوا همانند سولفور اکسید، نیتروژن اکسید و ترکیبات متصاعد شونده آلی را به راحتی از طریق اکسیداسیون تجزیه کند (Salehi و همکاران، ۲۰۱۲). به دلیل خاصیت تجمع پذیری زیاد این ماده، استفاده صنعتی آن زیاد متداول نگردیده است چرا که عمل تجمع پذیری باعث می گردد خصوصیت سطحی ذره به شدت کاهش یابد (Pachapur و همکاران، ۲۰۱۶). در طرف مقابل، استفاده از جاذب های ارزان قیمت از جمله ضایعات کشاورزی در سال های اخیر در جذب آلاینده های آلی رو به گسترش است. بیوجار، به عنوان یک ترکیب حاصل از ضایعات کشاورزی، به دلیل داشتن سطح ویژه بالا و ساختار خاص به عنوان جاذب خوبی برای جذب آلاینده های آلی و معدنی شناخته شده است. در دهه گذشته، مطالعات مختلفی انجام شده است که ثابت می کند بیوجار قابلیت حذف آلاینده های آلی از خاک، آب و رسوبات را دارد، در نتیجه در دسترس بودن آلاینده ها را می کاهد و از انتقال مواد سمی از محیط به گیاه و در نهایت به سایر موجودات از جمله انسان می کاهد (Tang و همکاران، ۲۰۱۳). همچنین این ماده به عنوان جاذب قابل اعتماد و مناسبی برای ترکیبات آلی خنثی معرفی می شود (Chun و

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



همکاران، ۲۰۰۴). آلاینده هایی که بیوجار قادر به جذب آنها می باشد شامل فنول (Tan و همکاران، ۲۰۰۹) و رنگ ها (Yuan و همکاران، ۲۰۱۱) می باشد. با توجه به مقدمه گفته شده، طرح حاضر تلاش دارد به ارزیابی اثرات ترکیبی یک ماده فتوکاتالیست "نانو ذره دی اکسید تیتانیوم" و یک جاذب آلی "بیوجار" بر تخریب آلاینده آلی "متیلن بلو" در شرایط مختلف از یک خاک غیر آهکی بپردازد.

مواد و روش ها

به منظور انجام این تحقیق، یک نمونه خاک سطحی از منطقه ماهان کرمان تهیه و پس از عبور از الک ۲ میلی متری، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن ها به روش معمول (Sparks, ۱۹۹۶) اندازه گیری (جدول ۱) شد. 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 می شود. سایر خصوصیات خاک مورد مطالعه در جدول ۱ آورده شده است. در ابتدای تحقیق بیوجار کود گوسفندی، در راکتور مخصوص در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس (تحت شرایط بدون اکسیژن) به مدت ۴ ساعت تهیه شد. روش تهیه بیوجار (به مانند روش تهیه بیوجار تفاله پوست پسته در تحقیقات گذشته نویسندگان حاضر) در تحقیق Saffari (۲۰۱۸) بیان شده است. میزان کربن بیوجار تولیدی بر اساس نتیجه آزمایش CHNS آنالایزر، ۶۶ درصد و میزان هیدروژن آن ۳/۸ درصد بدست آمد. پ هاش و هدایت الکتریکی بیوجار تولیدی به ترتیب ۹/۳ و ۵/۶ دسی زیمنس بر متر به دست آمد. به منظور بررسی اثر فتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم بر تخریب و بیوجار بر جذب متیلن بلو، نمونه های خاک (ظروف حاوی ۵۰ گرم خاک با ضخامت کمتر از ۲ میلی متر) در ابتدا در دو سطح ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم از رنگ کاتیونی متیلن بلو بر کیلوگرم خاک آلوده شده و یک هفته تحت رطوبت مزرعه در محیط تاریک خوابانیده شده و سپس نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (آناناز، محصول شرکت Platonic Nanotech) و بیوجار تهیه شده با درصد وزنی بیوجار ۰/۵٪+ و تیتانیوم ۱/۵٪+ درصد به نمونه های خاک آلوده شده اضافه و سپس نمونه ها تحت تاثیر دو تابش فرابنفش (UV) و نور مرئی (VS) در محیط های ایزوله (جعبه های سر بسته 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 هم زده شدند. پس از مدت زمان مذکور، نمونه ها برداشت و بر طبق 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 منطقی ترین بازدهی رهاسازی متیلن بلو را دارا بود، پس از ۲ ساعت تکان دادن در شیکر با دور ۱۹۰ دور در دقیقه، نمونه سانتریفیوژ شده و در حداکثر طول موج بدست آمده از متیلن بلو (۶۴۴ نانومتر)، مقادیر متیلن بلو با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گیری و بر اساس منحنی استاندارد (۱، ۲، ۳، ... ۱۰ میلی گرم بر کیلوگرم متیلن بلو) محاسبه شد. در انتهای تحقیق، 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

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

نتایج و بحث

جدول ۲، تجزیه واریانس منابع تغییرات مختلف و اثرات متقابل آن ها بر میزان تخریب متیلن بلو را نشان می دهد. بر اساس نتایج بدست آمده سطوح آلودگی، تیمارهای اعمال شده و تابش (UV یا VS) و اثرات متقابل آن ها به صورت معنی داری در سطح یک درصد (به استثنای اثرات متقابل تیمار و تابش که در سطح ۵ درصد معنی دار شد) از آزمون دانکن، بر مقادیر متیلن بلو خاک موثر بوده است.

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

میانگین مربعات	درجه آزادی	منابع تغییرات
۱۷۴۸۹**	۱	سطح آلودگی متیلن بلو (P)
۳۷۰۵**	۲	تیمار اعمال شده (T)
۳۲۷**	۱	تابش (R)
۴۹۸۷**	۲	P×T
۵۹۴۲**	۱	P×R
۱۵۷۲*	۲	T×R
۲۳۱۴**	۲	P×T×R

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

نتایج مقایسه میانگین سطوح مختلف آلودگی متیلن بلو بر میزان متیلن بلو استخراجی از خاک (شکل ۱) نشان داد، با افزایش سطح آلودگی درصد حذف کمتری از آن در خاک صورت گرفته است، به نحوی که ۴۸ درصد از متیلن بلو در سطح ۲۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم تخریب و جذب سطوح خاک (یا بیوچار) شده است، اما در سطح ۱۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم متیلن بلو، این درصد در حدود ۵۱/۳ درصد می باشد. به نظر می رسد، به دلیل مکانیسم جذبی محدود بیوچار و اشباع شدن مکان های جذبی بیوچار و از طرف دیگر غلظت بیشتر از متیلن بلو سبب کاهش دریافت تابش اشعه فرابنفش یا مرئی شده، سبب کاهش جذب متیلن بلو در سطح بالاتر از این آلاینده شده است.

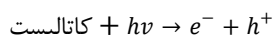


آلودگی اعمال شده متیلن بلو

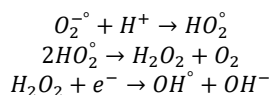
شکل ۱- اثر سطوح مختلف آلودگی متیلن بلو بر مقدار متیلن بلو استخراجی از خاک

اثر سطوح مختلف نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم و بیوچار بر مقدار متیلن بلو استخراجی از خاک (شکل ۲)، نشان داد ترکیب بیوچار ۱/۵+ تیتانیوم ۱/۵٪ به صورت معنی داری نسبت به سطح بیوچار ۰/۵+ تیتانیوم ۰/۵٪ و نمونه شاهد، سبب تخریب یا جذب بیشتر متیلن بلو خاک شده است. کاربرد بیوچار به میزان ترکیب بیوچار ۱/۵+ تیتانیوم ۱/۵٪ و ترکیب بیوچار ۰/۵+ تیتانیوم ۰/۵٪ به ترتیب سبب کاهش ۳۶ و ۲۶ درصدی متیلن بلو در مقایسه با نمونه شاهد شده است. در مطالعه انجام شده دیگر از اثر بخشی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به تنهایی به میزان ۱٪ و ۳٪ به ترتیب سبب کاهش ۲۸ و ۴۳ درصدی متیلن بلو در مقایسه با نمونه شاهد شده بود (داده های این پژوهش در این مقاله آورده نشده است)، این در حالی بود که کاربرد بیوچار به

تنهایی به میزان ۱٪ و ۳٪ به ترتیب سبب کاهش ۱۳ و ۲۲ درصدی متیلن بلو در مقایسه با نمونه شاهد شده است (داده های این پژوهش در این مقاله آورده نشده است). همانگونه که مشاهده می شود، ترکیب دو جاذب بیوچار و فتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم، علی رغم راندمان کمتر در مقایسه با کاربرد دی اکسید تیتانیوم به تنهایی، سبب کاهش مناسبی از متیلن بلو در خاک شده است که بخشی از متیلن بلو در فرایند جذب سطحی بوسیله بیوچار جذب و بخشی دیگر توسط دی اکسید تیتانیوم تخریب شده است. بیوچار به واسطه مکانیزم جذب سطحی و توزیع (ورود مولوکول های آلاینده به درون میکروپوره های بیوچار) سبب جذب متیلن بلو در خاک و کاهش آن در خاک شده است. سطح بیوچار معمولاً دارای بار منفی می باشد، در نتیجه جذب الکترواستاتیک آلاینده های آلی کاتیونی از جمله متیلن بلو فراهم می شود. از طرف دیگر، در تجزیه فتوکاتالیستی متیلن بلو بواسطه حضور دی اکسید تیتانیوم، انرژی نور (اشعه فرابنفش یا نور خورشید) به شکل فوتون با طول موج مشخص (کمتر از ۳۸۷/۵ نانومتر) در برخورد با اتم های 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 می شود.

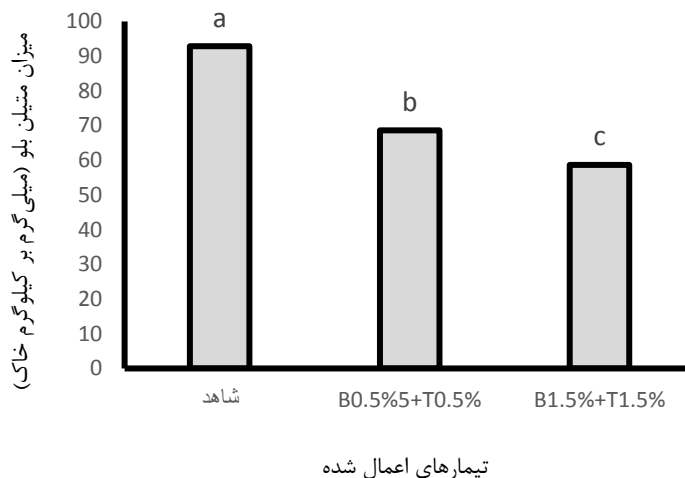


جفت الکترون-حفره تولید شده به ترتیب سبب کاهش و اکسایش با مولکول های اکسیژن و آب محیط، رادیکال های سوپر اکسید ($O_2^{\cdot-}$) و رادیکال های آزاد هیدروکسیلی (OH^{\cdot}) تولید می کند. در طی واکنش های زیر رادیکال های سوپر اکسید توسط پروتون خنثی سازی شده و سپس هیدروژن پراکسید ناپایدار شکل می گیرد.



رادیکال های آزاد هیدروکسیلی تولید شده در طی واکنش بالا با متیلن بلو واکنش داده و سبب تشکیل گونه های دیگر و تخریب مولکول آلی می شود.

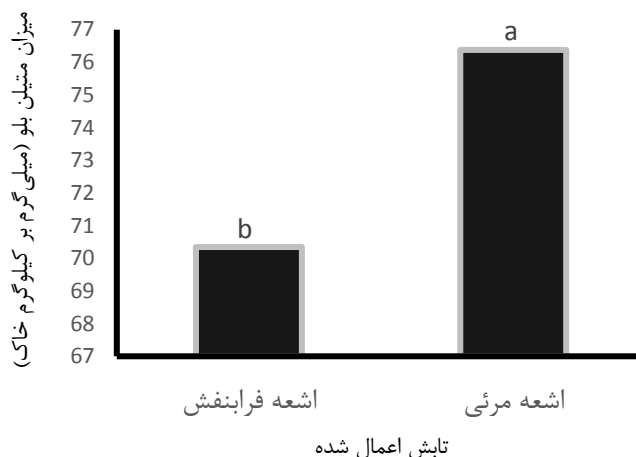
رنگ اکسید شده = رنگ + OH^{\cdot}



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

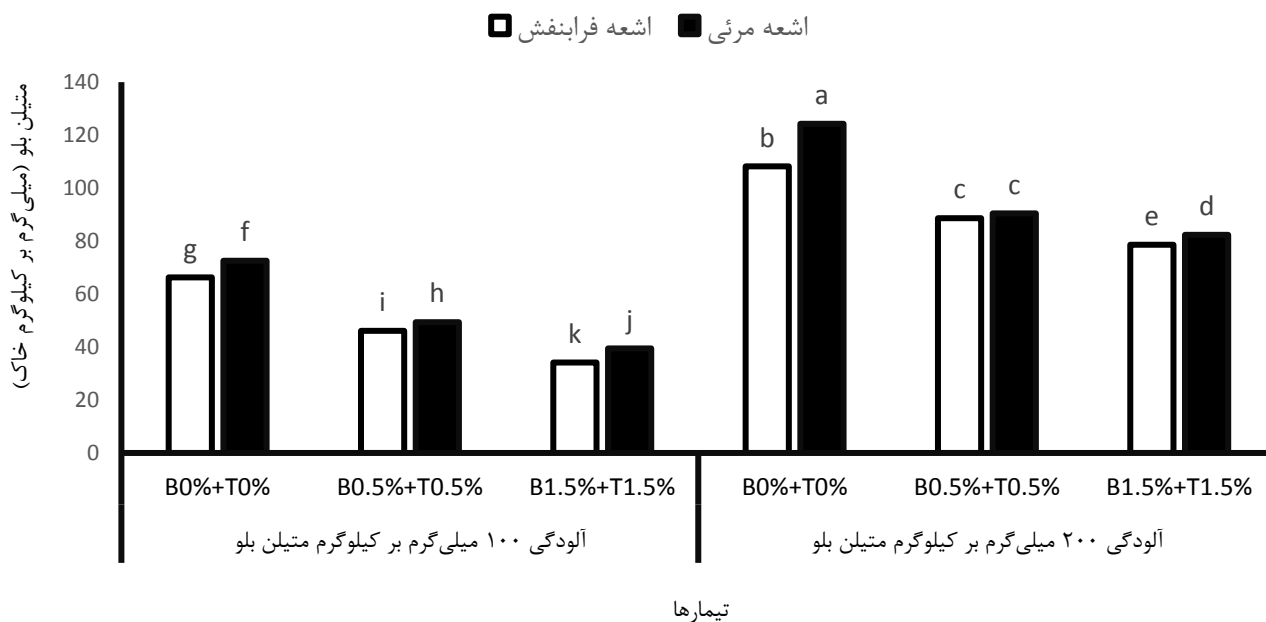
شکل ۳، اثر منابع تابشی فرابنفش و مرئی بر میزان متیلن بلو خاک را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود وجود اشعه فرابنفش به طور معنی داری سبب کاهش میزان متیلن بلو خاک در مقایسه با نور مرئی شده است، هر چند که انتظار می رفت که این تخریب فراتر از این مقادیر باشد که از دلایل راندمان پایین تخریب می توان به جذب نور توسط ذرات خاک یا بیوچار و یا اثر بخشی بر بخش های آلی دیگر خاک بیان نمود. 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).



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

مقدار متیلن بلو استخراجی از خاک تحت تاثیر سطوح آلودگی، ترکیب بیوپچار و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و تابش در شکل ۴ نشان داده شده است.



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

همانطور که مشاهده می شود، کاربرد ترکیب بیوپچار و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم سبب کاهش میزان متیلن بلو خاک در مقایسه با نمونه شاهد شده است. همچنین کاربرد اشعه ماورابنفش در مقایسه با نور مرئی، تاثیر بسزایی در کاهش متیلن بلو خاک داشته است، هرچند انتظار میرفت این تاثیر مشهودتر باشد. بر اساس نتایج شکل ۴، کاربرد 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 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 می کند.

نتیجه گیری

با توجه به نتایج بدست آمده از این تحقیق، کاربرد ترکیب بیوچار و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به همراه تابش فرابنفش، هرچند توانست سبب کاهش متیلن بلو خاک در مقایسه با نمونه شاهد شود، اما نتایج بدست آمده از کارایی تخریب بالایی برخوردار نبود که تغییرات در نوع نانوذرات TiO_2 (دوپ کردن ذرات به منظور جداسازی ذرات برای افزایش اثر بخشی نور بر آنها)، تغییرات در نوع بیوچار (بیوچار مهندسی شده)، تغییر شرایط خاک (اشباع کردن خاک، به منظور افزایش تولید رادیکال های آزاد هیدروکسیلی بیشتر برای تخریب متیلن بلو)، ایجاد تک لایه خاک به منظور اثربخشی بیشتر نور بر نانوذرات TiO_2 ، را طلب می کند.

منابع

- Chun, Y., Sheng, G., Chiou, C. T., and Xing, B. 2004. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars. *Environmental science and technology*, 38(17), 4649-4655.
- 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 $TiO_2/UV-C$ photocatalytic process. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 8(1), 34-40.
- Pachapur, V. L., Larios, A. D., Cledon, M., Brar, S. K., Verma, M., and Surampalli, R. Y. 2016. Behavior and characterization of titanium dioxide and silver nanoparticles in soils. *Science of the Total Environment*, 563, 933-943.
- Saffari, M. 2018. Response surface methodological approach for optimizing the removal of cadmium from aqueous solutions using pistachio residues biochar supported/non-supported by nanoscale zero-valent iron. *Main Group Metal Chemistry*, 41(5-6), 167-181.
- Salehi, M., Hashemipour, H., and Mirzaee, M. 2012. Experimental study of influencing factors and kinetics in catalytic removal of methylene blue with TiO_2 nanopowder. *American journal of environmental engineering*, 2(1), 1-7.
- Sparks D. L. 1996. *Methods of Soil Analysis: Part 3, Chemical methods, Part 3*. Madison, WI: Soil Science Society of America.
- Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., and Hameed, B. H. 2009. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2, 4, 6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), 473-482.
- Tang, J., Zhu, W., Kookana, R., and Katayama, A. 2013. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. *Journal of bioscience and bioengineering*, 116(6), 653-659.
- 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.
- Yuan, X., Shi, X., Zeng, S., and Wei, Y. 2011. Activated carbons prepared from biogas residue: characterization and methylene blue adsorption capacity. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86(3), 361-366.



16th Iranian Soil Science Congress

University of Zanjan, Iran, August 27-29, 2019



Topic for submission: Soil Chemistry

Sorption and degradation of methylene blue in a non-calcareous soil as affected by application of titanium dioxide nanoparticles and manure biochar

Saffari^{*1}, M., Hajizadeh Khanamani², 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 research, the combined effect of biochar manure and titanium dioxide nanoparticles on destruction of methylene blue (100 and 200 mg kg⁻¹ soil) in a non-calcareous sandy loam soil as affected by different radiations (UV and VS) was investigated. According to the results, application of combined biochar manure and titanium dioxide nanoparticles significantly reduced methylene blue in soil compared with the control sample. By increasing the amount of methylene blue in the soil, the percentage of degradation and adsorption decreased, which can be due to fill of empty site of biochar and reducing in radiation intake, which reduced the adsorption and degradation of methylene blue. Application of combined biochar manure and titanium dioxide nanoparticles, although could reduce methylene blue in soil, but due to the lack of sufficient water to form hydroxyl radicals, unsuitable absorption ultraviolet radiation to this nanoparticle, as well as lack of specialized biochar application to this cationic contaminant, the performance of this compound in the soil was low and requires further research.

Keywords: Biochar, Titanium Dioxide, Dye, Soil

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