

# حذف فتوکاتالیستی ترکیبات نفتی از خاک‌های آلوده با استفاده از نانوذرات و تابش نور فرابنفش

احمد روشنی<sup>\*</sup>، سعیده تشرفی، حمیده ثمری جهرمی و حسین عسکرزاده

پژوهشکده محیط زیست و بیوتکنولوژی، پژوهشگاه صنعت نفت

تاریخ دریافت: ۹۲/۹/۱ تاریخ پذیرش: ۹۳/۸/۷

## چکیده

خاک‌های آلوده به ترکیبات نفتی بالاخص هیدروکربن‌های پلی آروماتیک یکی از معضلات محیط زیست محسوب می‌شود. این گروه از هیدروکربن‌های نفتی با ترکیبات پیچیده دو حلقه‌ای یا چند حلقه‌ای، از کربن و هیدروژن تشکیل شده‌اند. روش‌های زیادی برای پاک‌سازی خاک‌های آلوده ارائه شده است که اکثراً پرهزینه بوده و دارای فرآیندی پیچیده و دشوارند. هدف از انجام این تحقیق، نحوه استفاده از فرآیند فتوکاتالیستی جهت حذف پیرن از هیدروکربن‌های پلی آروماتیک از خاک آلوده است. در این تحقیق، با استفاده از روش رویه پاسخ، نمونه خاک به‌طور مصنوعی با غلظت ۴۰ mg/kg پیرن آلوده گردید و با کمک طراحی آزمایش بر سطح آنها غلظت‌های ۰.۲، ۰.۴، ۰.۶، ۰.۸ و ۱.۰٪ وزنی از کاتالیست‌های  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{ZnO}$  و  $\text{SnO}_2$  نشانده شد. نمونه‌های آلوده به مدت ۱۰، ۱۵ و ۲۰ ساعت در معرض تابش لامپ UV-C در داخل فتوراکتور تخریب قرار گرفتند. غلظت اولیه پیرن در خاک و همچنین غلظت‌های متفاوت از کاتالیست‌های مصرفی نشان داد، استفاده از ۱۰٪ وزنی کاتالیست  $\text{TiO}_2$  طی ۲۰ ساعت، منجر به حذف ۷۱٪ پیرن از خاک شد. میزان کاهش پیرن از خاک با استفاده از روش استاندارد D-۵۵۲۰ توسط دستگاه طیف‌سنجی UV فلورسانس تعیین گردید. ادامه فرآیند حذف فتوکاتالیستی هیدروکربن‌های پلی آروماتیک با استفاده از نانو فتوکاتالیزورهای مختلف و تاثیر عواملی نظیر نوع و غلظت کاتالیست و زمان تابش UV بررسی شد. همچنین درصد راندمان حذف پیرن از خاک آلوده تعیین گردید و طیف‌های جذبی مربوط به آن ارائه شد.

**کلمات کلیدی:** پاک‌سازی، خاک، نانومواد، پلی آروماتیک، فتوکاتالیست

## مقدمه

محیط زیست با احتمال سرطان‌زایی و جهش ژنی در منابع زنده به‌شمار می‌رود که بر حذف آنها از محیط بسیار تاکید شده است. همچنین آژانس (USEPA)<sup>۲</sup> قوانین سخت‌گیرانه‌ای در مورد حضور آنها در محیط‌های زنده وضع نموده است [۱].

هیدروکربن‌های پلی آروماتیک (PAHs)<sup>۱</sup> نظیر فنانترن، نفتالن، پیرن، فلورانتن و بنزوالفایپیرن، یک گروه عمده از میکروآلاینده‌های بالقوه خطرناک برای

\*مسئول مکاتبات

1. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon

2. United State Environmental Protection Agency

roshania@ripi.ir

آدرس الکترونیکی

و فنانتترین از سطح خاک‌های آلوده استفاده نمودند [۷]. در خصوص تخریب سم آفت‌کش بای‌فنیل‌پلی‌کلره<sup>۴</sup> (PCB) دی‌پورون<sup>۵</sup> در خاک آلوده با استفاده از فتوکاتالیست  $TiO_2$  در مجاورت با تابش نور خورشید، درصد حذف بالایی از ماده آلاینده گزارش شده است [۶]. براساس اظهارات Hamerski و همکارانش، موثرترین فتوکاتالیست برای پاک‌سازی خاک‌های آلوده به مواد نفتی استفاده از دی‌اکسیدتیتانیوم ( $TiO_2$ ) اصلاح شده به‌وسیله کلسیم است [۸ و ۹]. حذف ترکیبات چندحلقه‌ای آروماتیک شامل پایرن (PYRE)، فنانترن (PHE) و بنزو [α] پایرن (BaP) به عنوان مدل آلاینده و نانوذره  $TiO_2$  به‌عنوان فتوکاتالیزور در داخل یک فتوراکتور تخریب مجهز به اشعه فرابنفش (UV) در دمای  $30^\circ C$  مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج تحقیقات به دست آمده مبین کارایی نانوذره  $TiO_2$  در تخریب فتوکاتالیستی PYRE، BaP و PHE می‌باشد، به‌طوری که نیمه عمر آلاینده‌های فوق با ۵٪ وزنی از کاتالیست  $TiO_2$  به ترتیب از ۵۳۳/۱۵ به ۱۳۰/۷۷ ساعت، از ۶۳۰/۰۹ به ۱۹۲/۵۳ ساعت و از ۳۶۳/۲۲ به ۱۰۳/۲۶ ساعت کاهش یافته است. در حالت‌های اسیدی یا بازی به‌ترتیب یون‌های  $H^+$  و  $OH^-$  در محیط واکنش تولید می‌شود که موجب پیشرفت واکنش و تخریب ماده آلاینده می‌گردد [۹ و ۱۰]. با توجه به آلودگی خاک به مواد نفتی در برخی از مناطق صنعتی جنوب کشور، بهره‌گیری از فناوری اکسیداسیون فتوکاتالیستی<sup>۶</sup> از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

### بخش تجربی

با توجه به منابع علمی بررسی شده و نیز تجربه قبلی ما، در این کار پژوهشی تاثیر سه متغیر: نوع کاتالیست، درصد وزنی کاتالیست و زمان تابش UV بر روی درصد کاهش جذب پایرن از خاک بررسی شد. نانوکاتالیست‌های انتخابی دی‌اکسیدتیتانیوم، اکسیدروی و دی‌اکسیدقلع با سطوح درصد مختلف

در حال حاضر پاک‌سازی خاک‌های آلوده به ترکیبات سمی با استفاده از روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی با محدودیت‌هایی همراه است. اغلب روش‌های فیزیکی قادر به حذف آلاینده‌ها در غلظت کم از محیط نیستند. در روش‌های شیمیایی از ماده اکسید کننده قوی نظیر پراکسید هیدروژن یا پرمنگنات پتاسیم استفاده می‌شود که حذف آلودگی را نسبت به تصفیه بیولوژیکی تسریع می‌نماید ولی طی آن مواد جانبی خطرناک تولید می‌شود. آژانس حفاظت محیط‌زیست آمریکا مناسب‌ترین و اقتصادی‌ترین روش پاک‌سازی خاک‌های آلوده را پاک‌سازی درجا<sup>۱</sup> معرفی نموده است [۲ و ۳]. در فناوری نوین، روش فتوکاتالیستی<sup>۲</sup> به‌عنوان یک تکنولوژی سریع و موفق معرفی شده که از نانو اکسیدهای فلزی  $ZnO$ ،  $WO_3$ ،  $SiO_2$ ،  $Fe_2O_3$  و  $TiO_2$  برای اصلاح منابع محیط‌زیست استفاده می‌شود [۴]. نتایج مطالعات نشان می‌دهد دی‌اکسیدتیتانیوم نسبت به سایر فتوکاتالیست‌ها در حذف پایرن برتری داشته و به‌علت ویژگی‌های نوری و الکتریکی، قیمت پایین، فعالیت فتوکاتالیستی بالا، ثبات شیمیایی و زیست‌سازگاری در رفع معضلات زیست‌محیطی کاربردهای فراوانی دارد. روش حذف فتوکاتالیستی مواد آلاینده بر خلاف سایر روش‌های تصفیه بدون تخریب ساختار مولکولی نظیر جذب سطحی، باعث تجزیه ساختار مولکول‌های آلی در اثر واکنش اکسیداسیون و احیاء در سطح کاتالیزور می‌شود. در واکنش‌های فتوکاتالیستی، ذرات کاتالیست از نور به‌عنوان منبع انرژی در تخریب مواد آلی و تبدیل آنها به مواد بی‌ضرر مانند  $H_2O$  و  $CO_2$  بهره می‌برند [۵]. در مورد تصفیه آب، تحقیقات نشان می‌دهد هیدروکربن‌های آلیفاتیک کلردار با استفاده از این روش کلرزدایی شده و به  $H_2O$  و  $CO_2$  تجزیه می‌شوند. به‌علاوه، بسیاری از ترکیبات آروماتیک که در برابر واکنش‌های اکسیداسیونی معمولی مقاومند، با این روش به‌راحتی از بین می‌روند. در طبیعت، فرآیند فتوکاتالیستی به‌شدت تابش UV<sup>۳</sup> خورشید و زمان تابش وابسته است [۶]. از سال‌های گذشته تحقیقاتی در زمینه استفاده از نانوفتوکاتالیزورها برای پاک‌سازی خاک‌های آلوده آغاز شده است. برای مثال در سال ۲۰۰۹ دونگ و همکارانش از نانوذره  $TiO_2$  و پرتو UV در حذف پایرن

1. In Situ Remediation

2. Photocatalytic Removal

3. Ultra Violet

4. Polychlorinated Biphenyls

5. Diurn

6. Photocatalytic Oxidation Process

جدول طراحی فاکتوریال کامل نیازمند ۲۷ آزمایش بود ولیکن با توجه به افزایش درصد نانوکاتالیست به ۵ سطح، تعداد آزمایش‌ها به ۵۲ عدد رسید. شرایط آزمایش‌های طراحی شده در جدول ۱ ارائه شده است.

۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰٪ وزنی بوده و زمان تابش UV نیز در بازه زمان‌های ۱۰، ۱۵ و ۲۰ ساعت در نظر گرفته شد. جهت کسب داده‌های قابل اعتماد آزمایش‌ها ۲ و گاهی ۳ بار تکرار گردید. در صورتی که هر کدام از سه متغیر فوق در سه سطح استفاده می‌شد،

جدول ۱- شرایط آزمایش‌های طراحی شده

کاهش جذب (%)	تعماس با تابش VU (hr)	درصد وزنی	فتوکاتالیست	تعداد آزمایش‌ها	کاهش جذب (%)	تعماس با تابش VU (hr)	درصد وزنی	فتوکاتالیست	تعداد آزمایش‌ها
۳۶/۵۴	۱۰	۱۰	TiO <sub>2</sub>	۲۷	۴۲/۳۱	۱۰	۲	TiO <sub>2</sub>	۱
۳۸/۴۶	۱۰	۱۰	TiO <sub>2</sub>	۲۸	۴۴/۲۳	۱۰	۲	TiO <sub>2</sub>	۲
۲۶/۹۲	۱۰	۱۰	TiO <sub>2</sub>	۲۹	۳۲/۶۹	۱۰	۲	SnO <sub>2</sub>	۳
۳۴/۶۲	۱۰	۱۰	TiO <sub>2</sub>	۳۰	۳۰/۷۷	۱۰	۲	SnO <sub>2</sub>	۴
۴۸/۰۸	۱۰	۱۰	TiO <sub>2</sub>	۳۱	۳۴/۶۲	۱۰	۲	ZnO	۵
۴۸/۰۸	۱۰	۱۰	TiO <sub>2</sub>	۳۲	۵۰/۰۰	۱۰	۴	TiO <sub>2</sub>	۶
۷۱/۱۵	۲۰	۱۰	TiO <sub>2</sub>	۳۳	۴۸/۰۸	۱۰	۴	TiO <sub>2</sub>	۷
۷۱/۱۵	۲۰	۱۰	TiO <sub>2</sub>	۳۴	۳۸/۴۶	۱۰	۴	SnO <sub>2</sub>	۸
۳۲/۶۹	۱۰	۱۰	SnO <sub>2</sub>	۳۵	۳۲/۶۹	۱۰	۴	SnO <sub>2</sub>	۹
۳۰/۷۷	۱۰	۱۰	SnO <sub>2</sub>	۳۶	۳۴/۶۲	۱۰	۴	SnO <sub>2</sub>	۱۰
۳۴/۶۲	۱۰	۱۰	SnO <sub>2</sub>	۳۷	۳۹/۴۲	۱۰	۴	ZnO	۱۱
۶۱/۵۴	۱۵	۱۰	SnO <sub>2</sub>	۳۸	۳۴/۶۲	۱۰	۴	ZnO	۱۲
۶۱/۵۴	۱۵	۱۰	SnO <sub>2</sub>	۳۹	۳۸/۴۶	۱۰	۴	ZnO	۱۳
۵۷/۶۹	۲۰	۱۰	SnO <sub>2</sub>	۴۰	۵۱/۹۲	۱۰	۶	TiO <sub>2</sub>	۱۴
۵۷/۶۹	۲۰	۱۰	SnO <sub>2</sub>	۴۱	۴۴/۲۳	۱۰	۶	TiO <sub>2</sub>	۱۵
۳۸/۴۶	۱۰	۱۰	ZnO	۴۲	۵۷/۶۹	۱۰	۶	SnO <sub>2</sub>	۱۶
۳۰/۷۷	۱۰	۱۰	ZnO	۴۳	۵۵/۷۷	۱۰	۶	SnO <sub>2</sub>	۱۷
۱۹/۲۳	۱۰	۱۰	ZnO	۴۴	۴۴/۲۳	۱۰	۶	ZnO	۱۸
۴۸/۰۸	۱۵	۱۰	TiO <sub>2</sub>	۴۵	۴۶/۱۵	۱۰	۶	ZnO	۱۹
۶۱/۵۴	۱۵	۱۰	SnO <sub>2</sub>	۴۶	۴۴/۲۳	۱۰	۶	ZnO	۲۰
۶۴/۱۵	۱۵	۱۰	ZnO	۴۷	۵۷/۶۹	۱۰	۸	TiO <sub>2</sub>	۲۱
۴۶/۱۵	۱۵	۱۰	ZnO	۴۸	۴۴/۲۰	۱۰	۸	TiO <sub>2</sub>	۲۲
۷۱/۱۵	۲۰	۱۰	TiO <sub>2</sub>	۴۹	۴۴/۲۳	۱۰	۸	ZnO	۲۳
۵۷/۶۹	۲۰	۱۰	ZnO	۵۰	۴۴/۲۳	۱۰	۸	SnO <sub>2</sub>	۲۴
۳۶/۵۱	۲۰	۱۰	ZnO	۵۱	۳۲/۷۲	۱۰	۸	ZnO	۲۵
۳۶/۵۴	۲۰	۱۰	ZnO	۵۲	۳۲/۶۹	۱۰	۸	ZnO	۲۶

و شیمیایی خاک آزمایشی نظیر pH<sup>۱</sup>، EC<sup>۲</sup>، FC<sup>۳</sup> و همچنین درصد ماده کل آلی، درصد کربن آلی و عناصر بر اساس روش‌های متداول استاندارد انجام شد که نتایج آن در جداول ۲ و ۳ ارائه شده است. خاک مدیای آزمایشی به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۱۲۱°C، در اتوکلاو (HIRAYAMA model HA-240M ژاپن) استریل گردید و در ظروف استیل در دمای ۴°C در محیطی خشک و تاریک نگهداری شد. محلول پایرن به دقت به خاک تزریق گردیده و در محیط ۲۳°C آزمایشگاه نمونه تهیه شده برای ۲۴ ساعت خشک شد. خاک استوک حاوی غلظت ۴۰ mg/kg پایرن به‌عنوان محیط آلوده در آزمایشات (تازه تهیه شده) استفاده شد [۸]. مشخصات پایرن، ساختمان مولکولی، طیف جذب فرابنفش آن و همچنین تجهیزات فتوراکتور تخریب پایرن در شکل‌های ۱ و ۲ آمده است. آزمایشات حاوی ۵ gr خاک آلوده به ۴۰ ppm پایرن در بشقاب‌های شیشه‌ای پتری<sup>۳</sup> با تکرار توزین شد. آزمایشات حاوی ۵ gr خاک آلوده به ۴۰ قسمت در میلیون پایرن در بشقاب‌های شیشه‌ای پتری<sup>۳</sup> با ۳ تکرار توزین شد. لازم به توضیح است که نمونه‌های کنترل یا شاهد فاقد کاتالیست مصرفی می‌باشد. سپس به هر بشقاب پتری به میزان ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ درصد وزنی از نانو ذرات TiO<sub>2</sub>، ZnO و SnO<sub>2</sub> به خاک آلوده به پایرن اضافه گردید که با اختلاط خوب سطح ذرات خاک از پودرهای نانوفتوکاتالیست کاملاً پوشانده شد و نهایتاً در سطح بشقاب پتری به طور یکنواخت توزیع گردید.

جدول ۳- درصد ترکیب و عناصر موجود در خاک تمیز

اجزاء	درصد وزنی	اجزاء	درصد وزنی
SiO <sub>2</sub>	۴۳	Zn	۰/۰۱
Al	۳۴	Sr	۰/۰۴
Fe	۳/۷	Mg	۰/۰۲
Ca	۲/۸	S	۰/۰۷
Cr	۰/۰۱	L.O.I.900°C	۸/۰
Ti	۰/۲۹	α-SiO <sub>2</sub>	۴۳
K	۰/۲۲	SrSi	۰/۰۹
Na	۰/۵۲	CaCO <sub>3</sub>	۷/۱

1. Electrical Conductivity

2. Field Capacity

3. Petri Dish

## مواد مصرفی

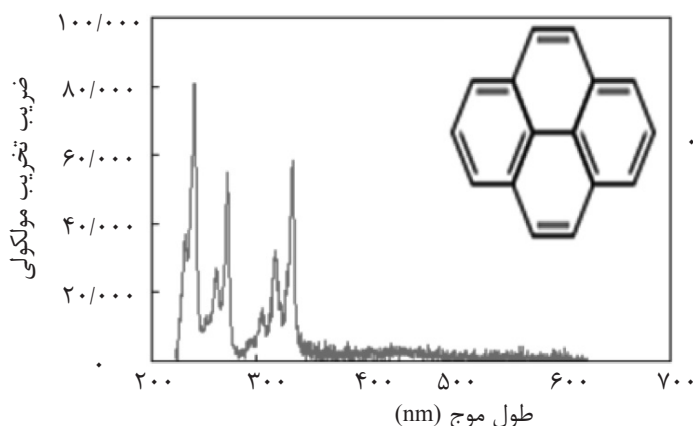
الف- پودر دی‌اکسیدتیتانیوم (TiO<sub>2</sub>): با نسبت anatase ۸۰٪، rutile ۲۰٪، مساحت سطح ۵۰ m<sup>2</sup>/gr، قطر ذرات ۲۰ nm با درجه خلوص ۹۹/۵٪، Degussa-P25 آلمان،  
ب- پودر اکسیدروی (ZnO): اندازه ذرات ۳۰ nm، درجه خلوص ۹۹/۷٪ و مساحت سطح ۳۵ m<sup>2</sup>/gr، Merk آلمان  
ج- پودر اکسیدقلع (SnO<sub>2</sub>): اندازه ذرات ۵ μm < با درجه خلوص ۹۹٪، Merk آلمان- پایرن (PYRE): با درجه خلوص ۹۹٪، Aldrich امریکا  
د- متانول: با درجه خلوص ۹۹/۵٪، Gc. Grade، Merk آلمان  
ه- نرمال هگزان: درجه خلوص ۹۸/۵٪، GC. Grade، Merk آلمان- سیلیکاژل فعال: -Kornprobe 0.63، 0.200mm, 70-230 mesh Kiesel gel 60 reinst آلمان  
و- لامپ UV-C: ۳۰، ۱۵ W، ۴۵۰ mm × Osram ژاپن.  
برای انجام واکنش‌های فتوکاتالیستی از خاک آلوده به پایرن با غلظت ۴۰ mg/kg استفاده گردید.

## روش کار

در این تحقیق به منظور پاک‌سازی خاک آلوده به ترکیبات PAHs، ۱۰ kg نمونه خاک لومی‌رسی (شن ۱۹٪، لیمون ۴۳٪ و رس ۳۸٪) از منطقه تأسیسات انبار نفت ری به آزمایشگاه پژوهشگاه صنعت نفت منتقل شد. خاک خشک شده از الک شماره ۲۰ عبور داده شد تا محیط یکنواخت آزمایشی با دانه بندی قطر کمتر از ۰/۸ mm به‌دست آید. طی سه نوبت خاک با استن کاملاً شستشو شد تا هر گونه ترکیب آلی احتمالی از آن خارج شود. سنجش‌های اولیه مدیای آزمایشی شامل مشخصات فیزیکی

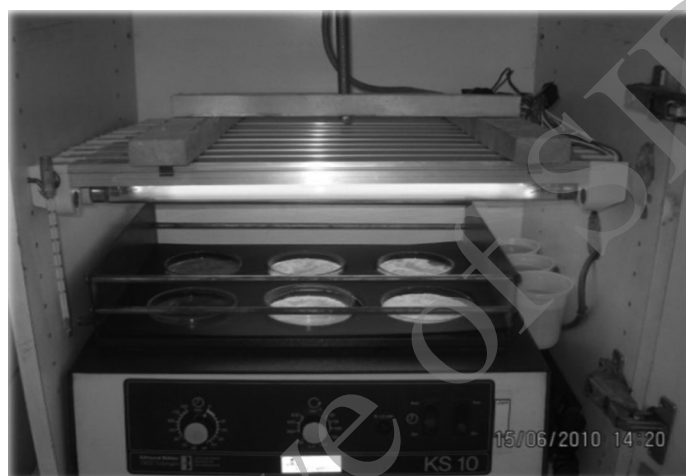
جدول ۲- مشخصات فیزیکی و شیمیایی نمونه خاک تمیز

آزمایشات	نتایج
pH	۸/۲۵
EC	۰/۲۸ mS/cm
FC	۰/۱۸۴ cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O/cm <sup>3</sup> Soil
درصد کربن آلی	۰/۲۹۲
درصد ماده آلی	۰/۵۰۴



ماده آلاینده: pyrene  
 فرمول شیمیایی:  $C_{16}H_{10}$   
 جرم مولکولی: ۲۰۲  
 حلالیت در آب: ۰/۱۳ mg/L  
 نقطه ذوب:  $150^{\circ}C$   
 نقطه جوش:  $404^{\circ}C$   
 فشار بخار:  $6 \times 10^{-4}$  mmHg  
 دانسیته: ۱/۲۷  
 نیمه عمر: در خاک ۷۳ روز

شکل ۱- مشخصات پایرن، ساختمان مولکولی و طیف جذب فرابنفش آن

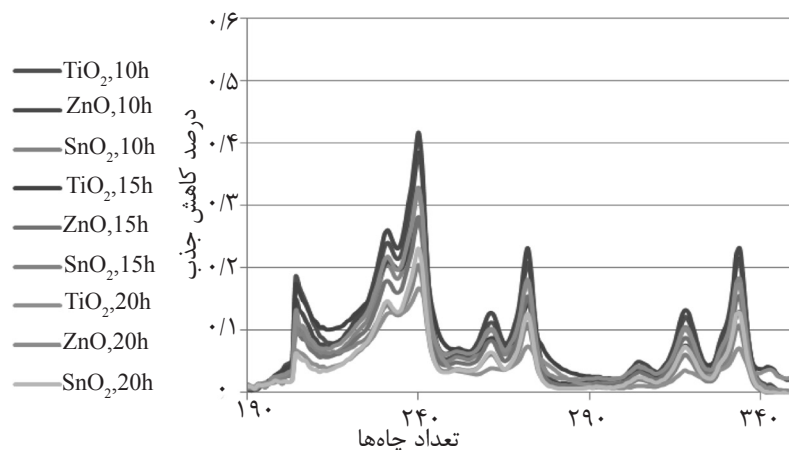


شکل ۲- کابینت تخریب مجهز به شیکر و منبع نور فرابنفش

### روش استخراج و آنالیز

بر اساس روش استاندارد D-5520، پایرن از نمونه‌های آزمایشی با سه تکرار، طی بازه‌های زمانی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ ساعت معرض عبور نور UV، با کمک حلال نرمال هگزان و دستگاه سوکسیله پس از ۳ ساعت استخراج شد. جداسازی و حذف ترکیبات قطبی از ترکیبات غیرقطبی و عصاره‌گیری با استفاده از ۵ gr پودر جاذب سیلیکاژل فعال با مش چشمی ۲۳۰-۷۰ صورت گرفت. برای تعیین میزان راندمان حذف پایرن از خاک، طیف‌های جذبی در طول موج‌های ۱۹۰ تا ۴۰۰ nm توسط دستگاه اسپکتروفلورسانس شرکت SHIMADZU-2550 ژاپن ترسیم شد. طیف‌های جذبی پایرن ناشی از تاثیر غلظت‌های ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰٪ وزنی نانوکاتالیزورهای  $ZnO$ ،  $TiO_2$  و  $SnO_2$  و اثر تابش UV طی بازه زمانی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ ساعت منعکس می‌باشد (شکل ۳).

در داخل فتوراکتور بشقاب‌های حاوی خاک آزمایشی بر روی همزن برقی با دور ۲۵۰ rpm و در فاصله ۱۸ cm در معرض تابش UV (۱۰ عدد لامپ UV-C در اندازه ۴۵۰×۳۰ mm در فواصل ۳/۵ cm از یکدیگر) برای مدت ۱۰، ۱۵ و ۲۰ ساعت قرار گرفت. نمونه‌های خاک آزمایشی در معرض تابش UV بر روی شیکر زیر و رو گردید. به منظور کنترل دما و تهویه هوای داخل فتوراکتور در محدوده  $30^{\circ}C$  از یک فن خنک کننده کامپیوتر (CPU cooler fan) و جهت تامین رطوبت مورد نیاز محیط واکنش از ظروف حاوی آب در طول آزمایشات استفاده شد (شکل ۲). پس از پایان بازه‌های زمانی (۱۰، ۱۵ و ۲۰ ساعت)، اثرات تخریب و کاهش پایرن در نمونه‌های خاک آلوده و کنترل بررسی گردید و نتایج حاصل جهت تعیین میزان راندمان حذف پایرن در نمونه‌های خاک آلوده با استفاده از تغییرات طیف‌های جذبی مقایسه گردید.



شکل ۳- اثر زمان تابش فرابنفش در تغییرات طیف جذبی پایرن با نانو فتوکاتالیزورهای دی‌اکسیدتیتانیوم، اکسیدروی و دی‌اکسیدقلع به میزان وزنی ۱۰٪

## نتایج و بحث

۱۰٪ وزنی طی ۲۰ ساعت تابش UV برابر با ۷۱/۱۵٪ ثبت گردید. در حالی که حذف پایرن از خاک توسط دی‌اکسید قلع ( $\text{SnO}_2$ ) و اکسیدروی ( $\text{ZnO}$ ) با ۱۰٪ وزنی طی ۱۵ ساعت در معرض تابش فرابنفش به ترتیب ۶۴٪ و ۴۶٪ ثبت شده است. نتایج نشان داد دی‌اکسیدتیتانیوم نسبت به دی‌اکسیدقلع و اکسیدروی در تجزیه و حذف موثر پایرن توان بالاتری دارد و از روند رو به رشد و نسبتاً پایداری برخوردار است. در خصوص فتوکاتالیست‌های دی‌اکسیدروی و اکسیدقلع تا ۱۵ ساعت اولیه، فعالیت حذف روندی رو به رشد دارد و پس از آن روند تخریب به دلیل فرآیند جذب و واجذب آلاینده توسط فتوکاتالیست‌های مصرفی، کاهش می‌یابد. در این موارد شاخص ارزیابی بازدهی حداکثر به پیک جذبی در محدوده طول موج ۲۴۰ nm محدود می‌شود. از مقایسه طیف‌های جذبی شکل ۳ می‌توان نتیجه گرفت که نوع و درصد وزنی فتوکاتالیست‌های آزمایشی و مدت تابش UV در راندمان حذف پایرن تاثیرگذار است و وجود مولکول‌های آب باعث افزایش سرعت واکنش در سطح کاتالیست و اکسید شدن رادیکال  $\text{H}^+$  و تولید رادیکال  $\text{OH}^-$  می‌شود.

پتانسیل و راندمان حذف پایرن از خاک با استفاده از ۱۰٪ وزنی فتوکاتالیزورهای مصرفی طی بازه زمانی مختلف به ترتیب  $\text{TiO}_2$  ۲۰ hr >  $\text{SnO}_2$  ۱۵ hr >  $\text{ZnO}$  ۱۵ hr بوده است.

از اثرات بسیار مهم PAHها در انسان، می‌توان به اثرات جهش‌زایی و سرطان‌زایی برخی از آنها به‌ویژه بنزو آلفا پایرن اشاره نمود. تحقیقات نشان می‌دهد در فرآیندهای فتوکاتالیستی، تخریب سموم و مواد آلاینده با استفاده از نانوکاتالیزورها به عوامل موثری مانند کیفیت و غلظت فتوکاتالیزور، شدت تابش و زمان تابش UV، درجه اسیدیته محیط، غلظت ماده آلاینده، میزان اکسیژن محیط واکنش، میزان مواد هیومیک، دمای محیط واکنش، میزان رطوبت، اندازه ذرات، ضخامت خاک و ترکیبات معدنی همراه وابسته است [۱۲]. نفوذ نور در خاک بسیار محدود بوده و راندمان حذف ماده آلاینده دقیقاً به قطر ذرات بستگی دارد. به همین دلیل فرآیند حذف فتوکاتالیستی مواد آلاینده از خاک با قطر ۰/۸ mm استفاده شد. در فرآیند فتوکاتالیستی، طول موج و شدت تابش UV بر رفتار جذب ترکیبات آلی اثر می‌گذارد و باعث تسریع در تجزیه و تبدیل ماده آلاینده به  $\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{CO}_2$  و تولید محصولات غیر سمی جدید می‌شود. اثرات تخریب پایرن بر سطوح خاک آلوده با استفاده از سه نوع نانوفتوکاتالیزور  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{ZnO}$  و  $\text{SnO}_2$  با غلظت ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰٪ وزنی و تاثیر تابش نور فرابنفش طی بازه زمانی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ ساعت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که هر سه فتوکاتالیزور قادر به تخریب و حذف پایرن با غلظت ۴۰ mg/kg از خاک آلوده بودند. مطابق شکل ۳، بهترین راندمان تخریب با استفاده از فتوکاتالیزور  $\text{TiO}_2$  با

ضرایب  $a_0$  تا  $a_4$  با استفاده از روش حداقل کردن مربعات خطا<sup>۲</sup> به دست آمد. آنالیز واریانس مدل در جدول ۴ و مقادیر ضرایب مدل در جدول ۵ آمده است.

در شکل ۴ میزان کاهش جذب تجربی پایرن با مقادیر پیش‌بینی شده مدل برای آزمایش‌های مختلف رسم شده است.

در جدول ۶ شرایط بهینه برای نانوکاتالیست‌ها و پیش‌بینی درصد کاهش جذب توسط مدل رویه پاسخ ارائه شده است.

در شکل ۵ میزان کاهش جذب پیش‌بینی شده توسط مدل در برابر مقادیر تجربی رسم شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود داده‌ها حوالی خط ۴۵ درجه توزیع شده‌اند که نشان دهنده توافق مدل با داده‌های تجربی می‌باشد.

شکل‌های ۶ و ۷ توزیع باقی‌مانده‌ها را در برابر میزان کاهش جذب تجربی و نیز در برابر شماره آزمایش‌ها (جدول ۱) نشان می‌دهد. در اینجا مشاهده می‌شود که این توزیع‌ها کاملاً تصادفی بوده و روند خاصی ندارد. در شکل ۸ منحنی‌های تراز درصد کاهش میزان جذب برای نانوکاتالیست دی‌اکسیدتیتانیوم در برابر غلظت و زمان تابش رسم شده است.

نتایج تحقیقات Rababah و Matsuzawa نشان داد حذف فتوکاتالیستی fluoranthene از خاک آلوده با استفاده از  $TiO_2$  برابر با ۸۳٪ و در شرایطی که فرآیند اکسیداسیون همراه با  $H_2O_2$  انجام گرفته، راندمان حذف تا ۹۹٪ افزایش می‌یابد [۱۳].

#### مدل‌سازی میزان کاهش جذب پایرن برای فتوکاتالیست دی‌اکسیدتیتانیوم و بهینه‌یابی شرایط آزمایش

با توجه به نتایج آزمایش‌ها مشاهده شد که فتوکاتالیست دی‌اکسیدتیتانیوم نسبت به سایر فتوکاتالیست‌های مصرفی در جذب پایرن فعال‌تر است. از این رو مدل‌سازی میزان کاهش جذب پایرن بر حسب شرایط آزمایش‌ها با توجه به مقادیر ارائه شده در جدول ۱ برای این فتوکاتالیست انجام شد. در روش‌های مدل‌سازی فرض می‌شود که میزان کاهش جذب تابعی از شرایط آزمایش است و به صورت زیر بیان می‌شود.

(زمان تابش UV و درصد غلظت نانوکاتالیست)  $F =$  درصد کاهش میزان جذب

در این تحقیق از روش رویه پاسخ RSM<sup>۱</sup> برای مدل‌سازی استفاده شد و در نهایت رابطه زیر به دست آمد.

$$F = a_0 + a_1 \times (\text{غلظت نانوکاتالیست}) + a_2 \times (\text{درصد کاهش جذب}) + a_3 \times (\text{زمان تابش UV})^2 + a_4 \times (\text{غلظت نانوکاتالیست}) \times (\text{زمان تابش})$$

جدول ۴- آنالیز واریانس مدل کاهش جذب

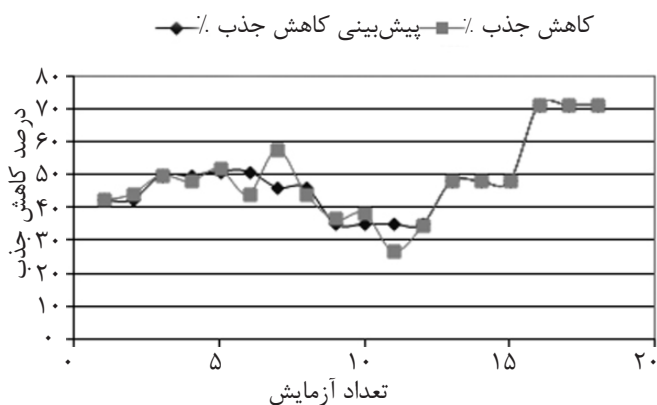
نسب F	میانگین مربعات	مجموع مربعات	درجه آزادی	منبع تغییرات
۲۸/۳۲۸۰۴	۵۹۰/۵۳۴	۲۳۶۲	۴	رگرسیون
	۲۰/۸۴۶۳	۲۷۱	۱۳	باقی‌مانده‌ها
		۲۶۳۳	۱۷	کل

زیاد بودن نسبت F در مقایسه با مقدار بحرانی جدول توزیع F نشان دهنده مناسب بودن مدل می‌باشد.

جدول ۵- مقادیر عددی ضرایب (واریانس مدل)  $a_0$  تا  $a_4$

ضرایب	Coefficients
$a_0$	۸/۵۹۵۵۷۰۱۴
$a_1$	۱۰/۷۹۵۴۵۴۸
$a_2$	-۰/۷۷۲۱۴۴۴۹
$a_3$	۰/۲۰۱۶۳۱۷۱۶
$a_4$	-۰/۲۴۴۱۷۲۵۴

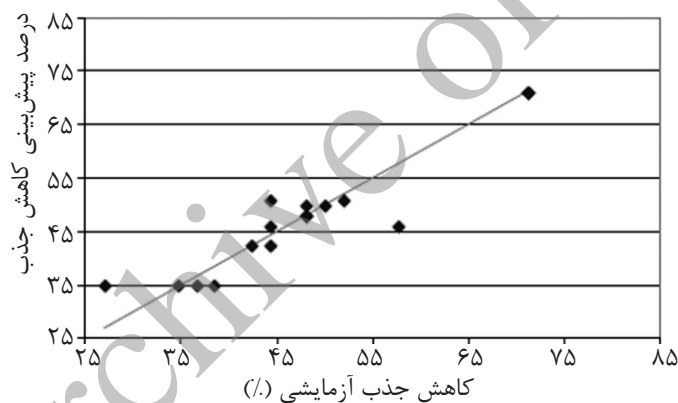
1. Methodology Surface Response  
2. Least Square



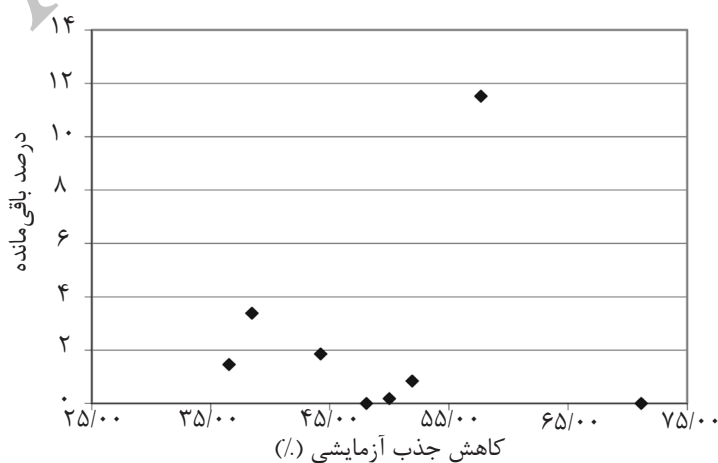
شکل ۴- میزان کاهش جذب تجربی با مقادیر پیش‌بینی مدل در برابر شماره آزمایش‌ها

جدول ۶- شرایط بهینه برای نانوکاتالیست‌های و پیش‌بینی درصد کاهش جذب توسط مدل رویه پاسخ

نوع کاتالیست	زمان تابش بهینه	غلظت بهینه	بیشترین مقدار کاهش جذب پیش‌بینی شده
TiO <sub>2</sub>	۲۰	۳/۸۲	۱۰۰

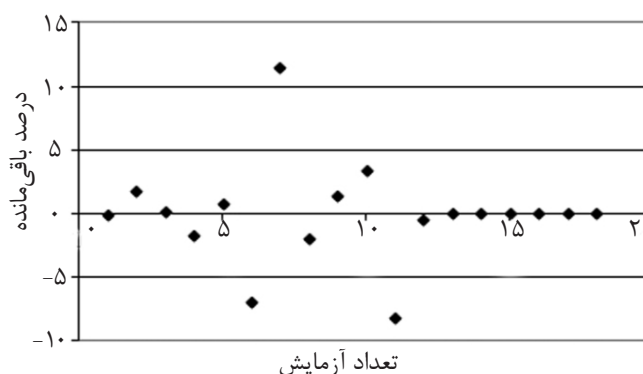


شکل ۵- میزان کاهش جذب پیش‌بینی شده توسط مدل در برابر مقادیر تجربی

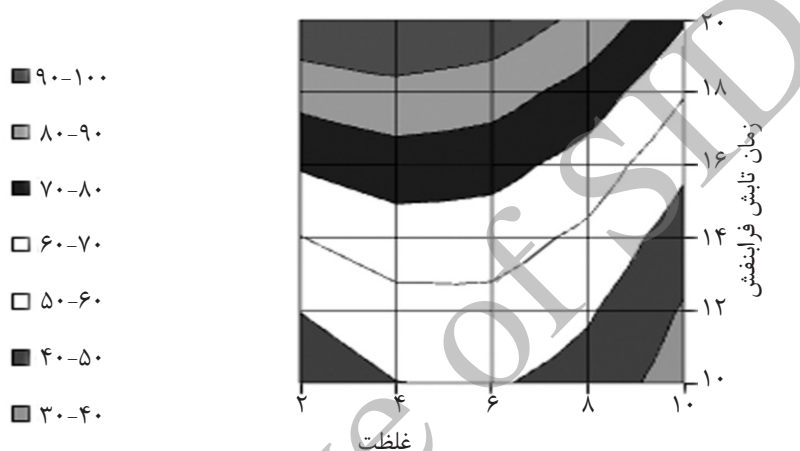


شکل ۶- توزیع باقی مانده‌ها در برابر میزان کاهش جذب تجربی





شکل ۷- توزیع باقی مانده‌ها در برابر شماره آزمایش



شکل ۸- منحنی‌های تراز درصد کاهش میزان جذب برای نانوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم در برابر غلظت و زمان تابش

راندمان کمتری دارد. همچنین مشخص گردید پارامترهایی مانند نوع و غلظت فتوکاتالیزور و زمان تابش نور UV باعث تسریع در فرآیند فتوکاتالیستی تجزیه و حذف آلاینده‌ها از محیط می‌گردد. در مدل‌سازی حذف پیرن، قویاً درصد وزنی بیشتر فتوکاتالیزور  $\text{TiO}_2$  و زمان تابش طولانی‌تر UV در روند اصلاح و درمان خاک آلوده به پیرن می‌تواند موثر واقع شود. بالاترین راندمان حذف پیرن از خاک با درصد وزنی یکسان (wt/10) برای نانوفتوکاتالیست‌های دی‌اکسیدتیتانیوم (۲۰ ساعت تابش UV)، دی‌اکسیدقلع و اکسیدروی (۱۵ ساعت تابش UV) به ترتیب ۷۱٪، ۶۴٪ و ۴۶٪ می‌باشد.

### نتیجه‌گیری

با توجه به مطالب ارائه شده می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند تخریب فتوکاتالیستی پیرن از خاک آلوده با غلظت ۴۰ ppm با استفاده از ۱۰٪ وزنی از هر سه نوع فتوکاتالیزور  $\text{SnO}_2$  و  $\text{ZnO}$ ،  $\text{TiO}_2$  در مجاورت با تابش نور UV امکان‌پذیر و بیشترین تخریب برابر با ۷۱٪ ثبت شده است. این فرآیند بسیار سریع با نیمه عمر حدود ۶ ساعت و تحت شرایط بهینه انجام شده است.

تغییرات طیف‌های جذبی حذف پیرن از خاک آلوده نشان می‌دهد، نانوفتوکاتالیزور  $\text{ZnO}$  نسبت به  $\text{SnO}_2$  و  $\text{TiO}_2$

### مراجع

[1]. Marins Pala D. Carvalho D. and Lippel G. "A suitable model to describe bioremediation of petroleum contaminated soil," International Biodeterioration, Vol. 58, pp. 254-260. 2006.

[۲]. کردوانی پ. «حفاظت خاک»، انتشارات دانشگاه تهران. صفحات ۱۱۲، ۱۱۵ و ۲۱۳، ۱۳۶۷.

[۳]. دبیری م. «آلودگی محیط‌زیست هوا، آب، خاک و صوت»، انتشارات اتحاد. صفحات ۳۵، ۳۷ و ۴۱، ۱۳۷۵.

- [4]. Karn B., Kuiken T., Otto M., "Nanotechnology and in situ remediation: A review of the benefits and potential risks," Environmental Health Perspectives 117: pp. 1823-1831, 2009.
- [5]. Boehm "Nanotechnology in environmental applications," Report NAN039A, BCC Research, Wellesley, 2006.
- [6]. USEPA, "US EPA Workshop on Nanotechnology for Site Remediation," Washington DC. Available <http://epa.gov/ncer/publications/workshop/pdf> ., 2005.
- [7]. Dong D., Li P., Li X., Xu C., Gong D., Zhang Y., Zhao Q., Li P., "Photo catalytic degradation of phenanthrene and pyrene on soil surfaces in the presence of nanometer rutile  $TiO_2$  under UV-irradiation," Chemical Engineering Journal, Vol. 158, issue 3, pp. 378-383, Jan. 2010.
- [8]. Chang M. C., Shu H. Y., Hsieh W. P., and Wang M. C., "Remediation of soil contaminated with pyrene using ground nanoscale zero-valent iron," Journal of the Air & Waste Management Association 57: pp. 221-227, 2007.
- [9]. Hamerski M., Joanna Grzechulska, Antoni W., and Morawski, "Photocatalytic purification of soil contaminated with oil using modified  $TiO_2$  powders," Department of Water Technology and Environmental Protection, Technical University of Szczecin, Poland. May 2013.
- [10]. Zhang L., Li P., Gong Z., and Li X. "Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces using  $TiO_2$  under UV light," Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, China, Oct. 30, 2008.
- [11]. Li-hong ZH., Pei-jun L., Zong qiang G., Oni Adeola A., "Photochemical behavior of benzo[a]pyrene on soil surfaces under UV light irradiation- Institute of Applied Ecology," Chinese Academy of Sciences, Shenyang, China. Journal of Environmental Sciences, Vol. 18, No.6, pp. 1226-1232, 2006.
- [12]. Donga D., Li X., Zhaoa Q., Zhanga Y., Jia Ch., Li P., "Investigation on the photocatalytic degradation of pyrene on soil surfaces using nanometer anatase  $TiO_2$  under UV irradiation: Institute of Applied Ecology," Chinese Academy of Sciences", Shenyang, China, Journal of Hazardous Materials, Vol. 192, No.3, pp. 859-863, 2010.
- [13]. Gan S., "Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) a Department of Chemical and Environmental Engineering," The University of Nottingham Malaysia Campus, Malaysia . Journal of Hazardous Materials, Vol. 172, Issues 2-3, pp. 532-549, 30 Dec. 2009.