



حذف عنصر جیوه از منابع خاک با استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیت پایدار شده با پلی وینیل پیرولیدون

نداگیم اهواز^۱، علی غلامی^{۲*}، فرزانه فاخری رفوف^۳

به ترتیب دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشیار و استادیار گروه علوم محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد

a.gholami@iauhvaz.ac.ir

چکیده

هدف اصلی پژوهش بررسی تأثیر استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده جهت حذف جیوه از منابع خاک می باشد. نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش به دلیل نیروهای جذب کننده مغناطیسی به سرعت در محیط های آبی و خاک تجمع یافته که باعث کاهش واکنش پذیری آنها با آلاینده ها می گردد. از این رو، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پایدار کننده پلی وینیل پیرولیدون در محیط آزمایشگاه ساخته شد و مشخصات آن ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. تأثیر پارامترهای مقدار جاذب و زمان تماس حذف آلاینده بررسی و نتایج بدست آمده با مدل های همدمای جذب و سینتیک برازش داده شد. باتوجه به نتایج، حداکثر راندمان حذف به ترتیب (۹۱٪ و ۷۲٪) است که در زمان تماس برابر ۶۰ دقیقه و مقدار جاذب برابر با (۰/۲) گرم بدست آمد. داده های این مطالعه تطابق خوبی با ایزوترم لانگمویر دارد و بهترین مدل سینتیک حذف جیوه مدل شبه درجه دوم انتخاب شد. با توجه به راندمان بالای حذف می توان از این روش به عنوان جاذبی کارآمد برای حذف جیوه استفاده نمود.

واژه های کلیدی: حذف جیوه، نانوذرات آهن، پلی وینیل پیرولیدون، سینتیک و ایزوترم جذب

مقدمه

آلودگی خاک به آلاینده ها و فلزات سنگین یک مشکل عمده زیست محیطی محسوب میشود و بر سلامت انسان، موجودات زنده، تولیدات کشاورزی و زیست بوم تأثیر می گذارد، ورود بیش از حد فلزات سنگین به خاک ها می تواند با ایجاد اثرات منفی از قبیل تخریب خاک، اثرات مخرب زیست محیطی و ایجاد تغییرات در خواص آن باعث برهم زدن چرخه اکوسیستم شود (Li et al., 2006). از جمله سمیترین این عناصر جیوه (Hg) است، که به عنوان یک ماده سمی با اولویت در بسیاری از کشورها شناخته شده است (Gaudet, 1995). جیوه به اشکال عنصری $Hg(O)$ ، فلزی $Hg(II)$ و آلی $(Me\ Hg)$ در طبیعت یافت می شود. هر سه شکل جیوه سمی می باشد، ولی جیوه فلزی و آلی از سمیت بیشتری برای موجودات زنده برخوردار هستند (Gochfeld, 2003). جذب سطحی روشی موثر و اقتصادی برای حذف فلزات سنگین می باشد. این روش قابلیت انعطاف پذیری بالایی در طراحی و عمل دارد و مشکلات و محدودیت های سایر روش ها مانند هزینه بالا و نیاز به تکنولوژی پیشرفته را ندارد (Alam et al., 2010, Montazeri et al., 2011, Egila et al., 2012). در سال های اخیر، استفاده از فلزات با ظرفیت صفر، مانند Sn ، Zn و Fe ، به عنوان عامل مؤثری برای اصلاح خاک و آب های آلوده مورد مطالعه قرار گرفته است. در بین این فلزات استفاده از آهن با ظرفیت صفر (NZVI) به دلیل فراوانی، ارزانی، غیرسمی بودن و واکنش سریع، توانایی و بازده بالا در تجزیه آلاینده ها بیشتر مورد توجه بوده است (رحمانی و همکاران، ۱۳۹۰). ذرات نانو بدلیل داشتن اندازه ذرات کوچک، سطح مقطع زیاد، شکل کریستالی، نظم شبکه ای منحصر به فرد و واکنش پذیری بسیار زیاد می توانند برای تصفیه و تبدیل آلاینده ها به مواد کم ضرر استفاده شوند (Tanapon et al., 2007, Derek, 2005). پلی وینیل پیرولیدون (PVP) پلیمر دوست دار محیط زیست است این ماده در آب و الکل انحلال پذیر است، مزایای این ماده مانند سمی نبودن، زیست سازگاری، آب دوستی، سازگاری برای اختلاط، فعالیت ضد باکتری، انحلال پذیری در آب و بیشتر حلال های آلی و همچنین فرایندپذیری زیاد آن را برای گستره وسیعی از کاربردها به ویژه در حوزه زیست پزشکی مناسب ساخته است (Dastjerdi et al., 2010). کانل و همکاران با بررسی نانو ذرات آهن

بر آرسنیت (۲۰۰۵) و آرسنات (۲۰۰۶) در محیط آب، راندمان حذف آن را بسیار بالا و در حد دقیقه بیان نمودند (Kanel et al., 2006, 2007). آنها همچنین در محیط خاک، اثر نانو ذرات اصلاح شده روکشدار در حذف آرسنیک را بررسی نمودند و کاهش توده ای شدن نانوذرات و افزایش مسافت طی شده آنها را گزارش نمودند. منظور از این تحقیق رسیدن به روشی کارآمد برای حذف فلزات سنگین از قبیل جیوه به وسیله نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، و بررسی اثر عواملی از قبیل شرایط محیطی شامل: زمان تماس، مقدار جاذب در فرایند حذف فلز جیوه و همچنین بررسی ایزوترم های جذب می باشد.

مواد و روش ها

سنتز نانوذرات آهن: در این پژوهش، مطابق با روش هی و ژائو (۲۰۰۷) نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با استفاده از بوروهیدرات سدیم به عنوان کاهنده اصلی فرس آهن، تهیه شد. جهت ساخت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده به روش احیای شیمیایی با بوروهیدرید سدیم ابتدا ۱۰۰ میلی لیتر از محلول ۰/۰۶۵ مولار سولفات فروآبدار به ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۵ درصد پلیمر پلی وینیل پیرولیدون اضافه شد. pH مخلوط روی ۷ تنظیم و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. بعد از تشکیل کمپلکس آهن و پلی وینیل پیرولیدون، محلول ۱/۰۵ مولار بوروهیدرید سدیم تحت گاز نیتروژن و در دمای محیط قطره قطره به مخلوط اضافه شد. نانوذرات آهن تولید شده با استفاده از یک آهنربای قوی از محلول نهایی جدا شد سپس با آب مقطر دی یونیزه شده و استون سه مرتبه شسته و در دسیکاتور در شرایط خلأ خشک شدند. برای تعیین خصوصیات نانو ذرات آهن تولیدی از میکروسکوپ الکترونی SEM و دستگاه تفرق اشعه X (XRD) استفاده گردید.

اثر زمان تماس برای سنجش زمان تماس بهینه: به منظور بررسی بهترین زمان اثر نانو ذرات در تثبیت جیوه، مقدار ۰/۲ گرم از نانو ذرات آهن به ۲ گرم خاک آلوده (روش به کار برده شده توسط لیو و ژائو، ۲۰۰۷) و ۵۰ سی سی محلول ۰/۰۱ مولار کلرید کلسیم به ارلن مایر اضافه و پس از انتقال به دستگاه شیکر، به مدت زمان های ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰ دقیقه با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه عمل اختلاط انجام گردید. سپس نمونه ها را از کاغذ صافی واتمن و کیف عبور داده تا نانوذرات آن از نمونه کاملاً جدا گردد. محلول صاف شده را جمع آوری و غلظت فلز باقی مانده توسط دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد.

حذف فلز جیوه از خاک اصلاح شده با نانو ذرات: در این مرحله در ۱۵ لوله سانتریفیوژ ۵۰ میلی لیتری، ۲ گرم خاک آلوده ریخته شد و ۲۵ میلی لیتر سوسپانسیون با درصد های مختلف نانوذرات (۰، ۱، ۲۵، ۵۰ درصد وزن خاک) به آنها اضافه شد. مخلوط به مدت زمان ۶۰ دقیقه با سرعت ثابت هم زده شد و سپس در دور 5000g به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شد، محلول زلال رویی بعد از عبور دادن از کاغذ صافی واتمن ۰/۴۵ برای اندازه گیری غلظت فلز جیوه محلول بکار برده شد. آزمایش ها با ۳ تکرار انجام شد. درصد جذب با توجه به معادله مقابل محاسبه می گردد.

$$R\% = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100$$

طبق معادله، Co و Ce به ترتیب غلظت اولیه و نهایی جیوه در محلول می باشد.

نتایج و بحث

ویژگی های فیزیکی و شیمیایی خاک

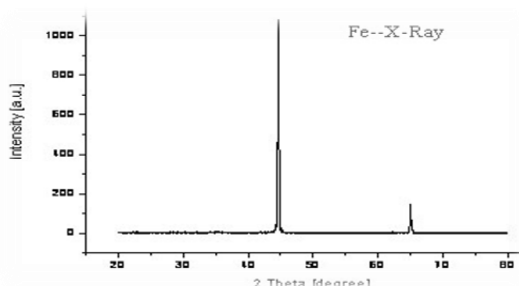
برخی از ویژگی های فیزیکی و شیمیایی نمونه خاک مورد استفاده در جدول (۱) آورده شده است.

جدول ۱- مشخصات فیزیکی و شیمیایی نمونه خاک

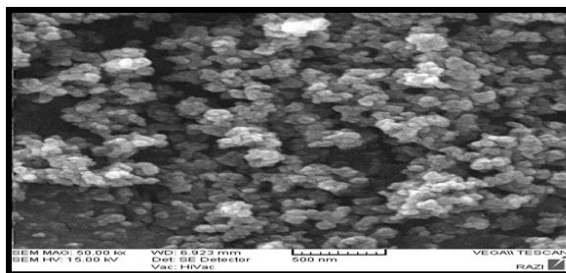
ویژگی خاک	EC ds/m	pH	OC%	Sand%	Silt%	Clay%	TNV%	CEC meq/100g soil	Hg ppm	بافت خاک
مقدار	۴۷/۳	۷/۵	۰	۳۶	۳۰	۳۴	۴۴	۳۱	۱۴/۲۰	رسی لومی

ویژگی نانوذرات ساخته شده: تصویر SEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی) نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش پلی وینیل پیرولیدون در شکل (۱) نشان داده شده است. با توجه به شکل، نانو ذرات سنتز شده دارای ساختار کروی بوده که این امر ناشی از شرایط سنتز آن ها به روش شیمیایی در فاز مایع می باشد. اندازه متوسط این نانوذرات در حدود ۵۰ تا ۵۵ نانومتر می باشد که با سایر کارهای انجام شده مطابقت دارد. البته بزرگتر بودن برخی از نانوذرات نیز طبق گفته (Fang et al., 2011).

می تواند به دلیل تجمع ذرات کوچکتر باشد. آنالیز طیف XRD نانوذرات پایدار شده شکل (۲) نشان دهنده حضور آهن صفر ظرفیتی در پیک های $2\theta = 45$ و $2\theta = 65$ در محصول نهایی است، اما قله های ضعیفی در زاویه های دیگر دیده می شود که دلالت بر وجود اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن در محصول نهایی است (Kanel et al., 2005, Zhang et al., 2011).

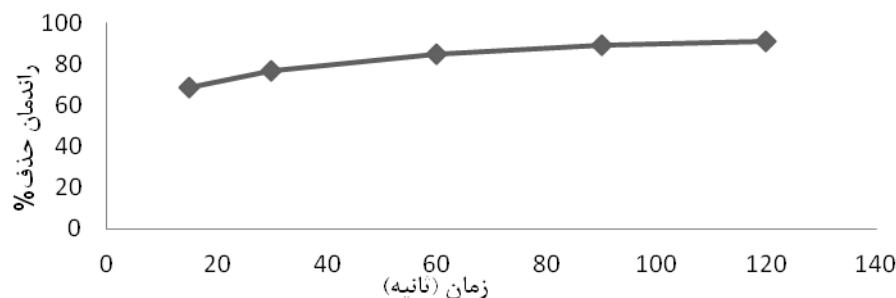


شکل ۲- دیاگرام XRD نانوذرات پایدار شده



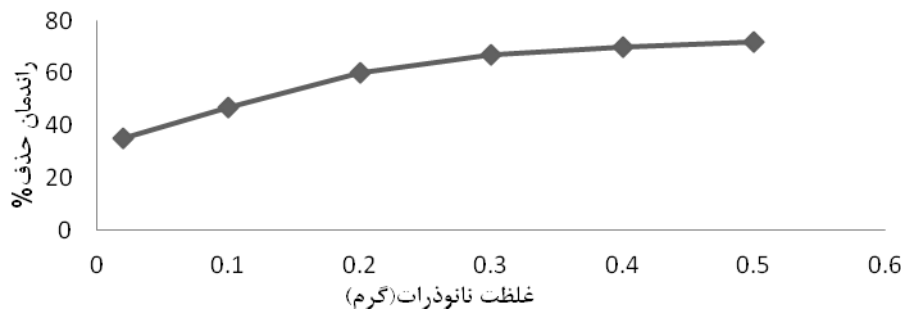
شکل ۱- تصویر SEM نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده

اثر مدت زمان تماس بر میزان حذف: یک پارامتر مهم در حذف فلز سنگین توسط جاذب، مدت زمان تماس جاذب با یون های فلز سنگین می باشد. با توجه به شکل (۴) و طبق نتایج به دست آمده با افزایش زمان تماس بین جاذب و آلاینده، در ابتدای واکنش اولیه سرعت جذب جیوه بالاست پس از گذشت زمان معینی مقدار جذب بدون تغییر قابل توجهی ثابت می ماند. به عبارت دیگر پس از ۶۰ دقیقه یک تعادل بین فاز جامد و محلول مورد مطالعه به وجود می آید. دلیل این امر به زیاد بودن جایگاه های فعال جذب در سطح جاذب در زمان های ابتدایی مربوط می شود، ولی به تدریج و با گذشت زمان و به دلیل کاهش داد جایگاه های فعال و افزایش رقابت جهت اشغال جایگاه ها توسط یون ها روند صعودی رو به کاهش می گذارد (Gonen et al., 2012, Egila et al., 2011, Saikaew et al., 2009).

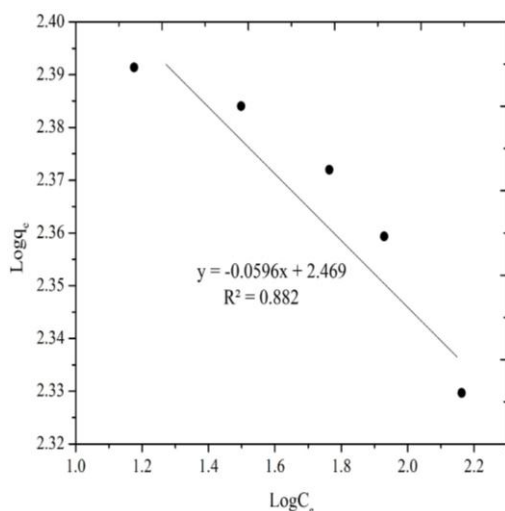


شکل ۴- نمایش تغییرات راندمان حذف جیوه در برابر زمان

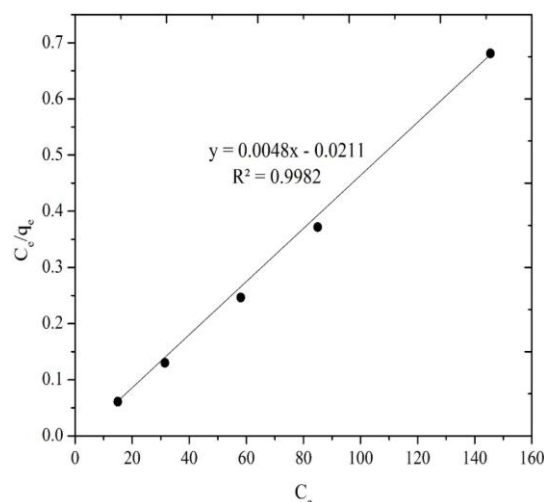
اثر غلظت اولیه جاذب بر میزان حذف: به منظور بررسی اثر جاذب در حذف جیوه مقادیر مختلف جاذب در محدوده ایی از ۵ سطح (۰، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰ درصد وزن خاک) نانوذرات پایدار شده مورد مطالعه قرار گرفت. اثر تغییرات غلظت نانو ذرات بر راندمان حذف جیوه در pH ثابت ۷ و در زمان ۶۰ دقیقه در شکل (۵) نشان داده شده است. با افزایش غلظت نانوذرات پایدار شده راندمان حذف جیوه افزایش می یابد، در واقع با افزایش مقدار جاذب مکان های جذب در دسترس آلاینده افزایش یافته و جذب بهتری رخ می دهد. این افزایش مقدار حذف با افزایش مقدار جاذب به این دلیل است که مساحت سطحی و مکان های جذب قابل دسترس برای جیوه افزایش یافته است. بنابراین با توجه به ثابت بودن غلظت اولیه آلاینده، با افزایش مقدار جاذب بازده جذب افزایش یافت، با افزایش غلظت جاذب، مکانها و یا سایتهای جذب قابل دسترس برای حذف سطحی آلاینده افزایش یافته و عمل جذب به شکل بهتری صورت می گیرد (نصیری، ۱۳۹۲).



شکل ۵- تأثیر غلظت جاذب بر کارایی حذف جیوه توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیت



شکل ۷- همدمای جذب فروندلیچ



شکل ۶- همدمای جذب لانگمویر

هم دماهای جذب سطحی: به منظور مطالعه رفتار جذب آلاینده بر روی سطوح جاذب، نتایج به دست آمده از آزمایش جذب سطحی بر روی مدل‌های همدمای جذب برازش داده شد. از دو مدل همدمای جذب فروندلیچ، لانگمویر، استفاده شد. نمودارهای همدمای جذب و همچنین نتایج و ضرایب به دست آمده از مدل‌های همدمای جذب در شکل (۷ و ۶) و جدول (۲) نشان داده شده است. با توجه به شکل مدل لانگمویر نسبت به مدل فروندلیچ جذب سطحی جیوه را بر روی نانوذرات آهن بهتر توصیف می‌کند همچنین با بررسی این شکل‌ها معلوم می‌شود که جذب‌های انجام گرفته برای جیوه تا حدی از معادله لانگمویر پیروی می‌کنند.

جدول ۲- ضرایب ثابت و ضرایب همبستگی مدل‌های همدمای جذب جیوه

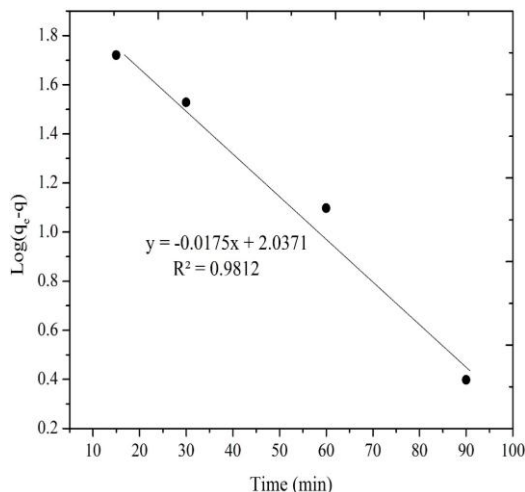
معادله	R^2	n	K_F
$y = -0.0596x + 2.469$	0.882	16.77	294.44
	R^2	b	$q(\text{mg/g})$
$y = 0.0048x - 0.0211$	0.998	0.0001	208.33

مطالعات سینتیک جذب: در این پژوهش، جهت تعیین سینتیک واکنش جذب جیوه بر روی سطوح جاذب از مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم استفاده شد. نمودارهای سینتیک جذب و همچنین پارامترها و ضرایب همبستگی سینتیک جذب در جدول (۳) و شکل (۸ و ۹) نشان داده شده است. با توجه به جدول، بیشترین ضریب همبستگی جهت جذب سطحی جیوه توسط جاذب توسط مدل سینتیک شبه درجه دوم (0.998) به دست آمد. همچنین مقدار ظرفیت جذب به دست

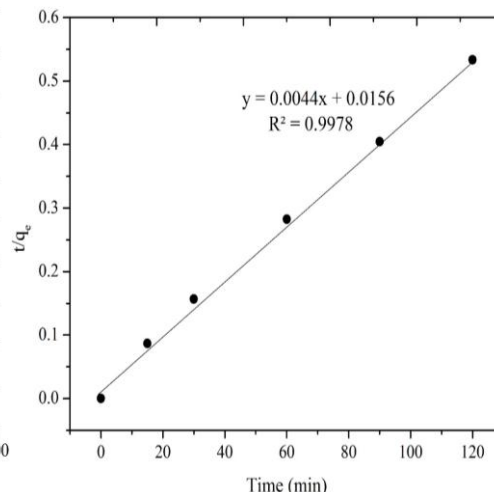
آمده توسط این مدل در مقایسه با میزان به دست آمده توسط مدل سینتیک شبه درجه اول، همبستگی بیشتری با داده‌های آزمایشی دارد.

جدول ۳- ضرایب ثابت و ضرایب همبستگی مدل‌های سینتیک جذب جیوه

معادله	R^2	k	qe
$y = -0.0175x + 2.0371$	0.981	0.04	108.91
معادله	R^2	k	qe
$y = 0.0044x + 0.0156$	0.998	0.28	227.27



شکل ۹- سینتیک جذب شبه درجه دوم



شکل ۸- سینتیک جذب شبه درجه اول

نتایج بدست آمده از پژوهش‌های مشابهی مانند نصیری در سال ۹۲ (حذف کادمیوم از منابع آب و خاک با استفاده از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده)، کانل و همکاران در سال ۲۰۰۶ و ۲۰۰۷ (بررسی حذف آرسنیت و آرسنات از آب و خاک بوسیله نانوذرات آهن)، ژانگ و همکاران در سال ۲۰۰۳ (به بررسی نانوذرات آهن در پالایش آبخوان) نشان داد که راندمان حذف توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی رابطه مستقیم با غلظت جاذب و استفاده از نانوذرات را به علت سطح ویژه کم و حرکت و ماندگاری بالا در حذف آلاینده‌ها از منابع آب و خاک مفید دانستند.

منابع

- رحمانی، ع.، غفاری، ح.، صمدی، م و ضرابی، م. ۱۳۹۰. سنتز نانو ذرات آهن و بررسی کارایی آن در حذف آرسنیک از محیط های آبی. مجله آب و فاضلاب؛ ۴۱-۳۵: ۱.
- نصیری، ج. ۱۳۹۲. حذف کادمیوم از منابع آب و خاک با استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده، پایان نامه کارشناسی ارشد خاک شناسی، دانشگاه آزاد اسلامی اهواز.
- Alam M., Nadeem R. and Jilani M.I. 2012. Pb(II) removal from wastewater using Pomegranate waste biomass International Journal of Chemical and Biochemical Sciences, 1 : 24 – 29
- Dastjerdi R. and Montazer M., A Review on the Application of Inorganic Nano-structured Materials in the Modification of Textiles: Focus on Anti-microbial Properties, Colloid. Surfac. B: Biointerfaces, 79, 5-18, 2010
- Derek, k. French., arsenic in the environment || Environmental science and Engineering Magazin, www.esomag.com / January 2005
- Egila J.N., Dauda B.E.N., Iyaka Y.A. and Jimoh T. 2011. Agricultural Waste as a Low Cost Adsorbent for Heavy Metal Removal from Wastewater. International Journal of the Physical Sciences, 6(8): 2152 – 2157.
- Fang, Z., J., Chen., X., Qiu., W. Cheng., and L. Zhu 2011. Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles. Desalination 268: 60-67.



- Gaudet C, Lingard S, Cureton P, Keenleyside K, Smithe S. and Raju G.1995.Canadian environmental quality guidelines for mercury. *Water Air and Soil Pollution*; 80: 1149–59.
- Gochfeld M. 2003 Cases of mercury exposure, bioavailability, and absorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety*; 56: 174–79.
- Gonen, F. and Selen Serin, D. 2012. Adsorption study on orange peel: Removal of Ni(II) ions from aqueous solution. *African Journal of Biotechnology*, 11(5) : 1250-1258
- Kanel S.R., Manning B., Charlet L. and Choi H. 2005. Removal of arsenic (III) from groundwater by nanoscale zerovalent iron. *Environmental Science and Technology*, 39: 1291–1298.
- Li X., Elliott D.W. and Zhang W.2006. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 31: 111-122 .
- Montazeri N. Baher E. Barami Z. and Ghorchi M.2010. The Role of Kiwi in Elimination of Pollution and Factors Affecting . *Journal Science and Environ*, 5(1) :117 – 128.
- Raj kanel S., Che M.J. and Chulchol H.2006. Arsenate Remove from Groundwater using Nano scale zero-valent iron colloidal reactive barrier material, *Environ.Sci.Technol*, 3:2045-2050.
- Raj Kanel S., Manning B., Charel L. and Choi H. 2005. Removal of Arsenic(III) from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron, *Environ. Sci. Technol*, 1291-1298, 39.
- Raj Kanel S., Nepal D., Manning B. and Choi H. 2007. Transport surface-modified iron nanoparticles in porous media and application to arsenit remediation, *Springer Science*, 735-725, 9.
- Saikaew W. and Kaewsarn P .2009. Pomelo Peel: Agricultural Waste for Bio sorption of Cadmium Ions from Aqueous Solutions . *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 56: 287 – 291 .
- Tanapon P., Navid S., Kevin S., Robert D. and Gregory V. 2007. *Aggregations and Technol*. 41, 284-290.
- Zhang T.C., Hu Z., Surampalli R.Y., Tyagi R. D., Lia K.C.K. and Lo I.M.C. 2009. *Nanotechnologies for Water Environment Applications*, committee of the Environment Council, Environment and Water Resources Institute of the American Society of Civil Engineers, 628.
- Zhang X., Lin S., Chen Z., Megharaj M. and Naidu R. 2011. Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of Pb2D from aqueous solution: Reactivity, characterization and mechanism. *Water Research*, 45: 3481-3488.

Mercury Elimination from Soil Using Zero-valence Iron Nanoparticles Stabilization by Polyvinylpyrrolidone

¹N. Gayem Ahwaz, ^{2*}A. Gholami and ³F. Fakheri Raouf

M.Sc Graduate, Associate Professor and Assistant Professor, Department of Environmental Sciences, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran
(a.gholami@iauhvaz.ac.ir)

Abstract

The main objective of this study was to investigate the effect of zero-valence iron nanoparticles stabilized for the removal of mercury from soil resources. Zero-valence iron nanoparticles with covering due to magnetic attraction forces quickly have accumulated in the aquatic and the soil environment, which gets reduces their reactivity with contaminants. Hence, zero-valence iron nanoparticles, with polyvinylpyrrolidone stabilizer was made in a lab environment and was performed analysis their properties using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) was the examined effect of parameters adsorbent dosage, contact time and initial concentration of mercury and the results were fitted with the adsorption isotherm and kinetics. According to the results, maximum removal efficiency, is respectively (91% and 72%) that in time contact was obtained equal to 60 minutes and absorbent amount equal to (0.2) g. data from this study are in good agreement with Langmuir isotherm, and the best model of kinetics removal of mercury, was selected the pseudo-second model. due to the high efficiency of removal, this method can be used as an efficient adsorbent for removing mercury.

Keywords: Mercury, Iron nanoparticles, polyvinylpyrrolidone, kinetics and adsorption isotherm