

محور مقاله: شیمی خاک

اثر غلظت اولیه کادمیم بر جذب آن توسط بنتونیت و نانو بنتونیت

سارا شاهدی^۱، امیر فتوت^{۲*}، رضا خراسانی^۳، اکرم حلاج‌نیا^۴^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد^۲ استاد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد^۳ استادیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد^۴ دانشیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده

فلزات سنگین به دلیل آثار درازمدت بر روی محیط زیست به عنوان یکی از اصلی‌ترین آلاینده‌های زیست محیطی شناخته شده‌اند. در حال حاضر روش‌های متنوعی برای کاهش آلودگی و حذف فلزات سنگین وجود دارد که یکی از آن‌ها، جذب سطحی با استفاده از جاذب‌های معدنی می‌باشد. در این راستا، مطالعه‌ای به منظور بررسی اثر غلظت اولیه در جذب کادمیم توسط بنتونیت و نانو بنتونیت در قالب یک طرح کاملاً تصادفی با آرایش فاکتوریل با سه تکرار انجام شد. تیمارهای آزمایش شامل دو جاذب بنتونیت و نانو بنتونیت (۲ گرم بر لیتر) و شش سطح غلظت اولیه کادمیم (۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) می‌باشند. نتایج نشان داد که مقادیر کادمیم جذب شده توسط جاذب نانو بنتونیت به طور معنی داری بیشتر از جاذب بنتونیت بود. همچنین نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه یون کادمیم، میزان جذب این یون در جاذب‌های بنتونیت و نانو بنتونیت افزایش یافت. غلظت تعادلی به‌دست آمده در هر دو جاذب نیز ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر کادمیم بود بنابراین، به نظر می‌رسد که استفاده از نانو بنتونیت می‌تواند به عنوان یکی از روش‌های موثر در جذب کادمیم از محلول‌های یونی باشد.

کلمات کلیدی: جاذب طبیعی، آلودگی، جذب سطحی

مقدمه

در سال‌های اخیر نگرانی در مورد آثار درازمدت فلزات سنگین به‌عنوان یکی از اصلی‌ترین آلاینده‌های زیست‌محیطی افزایش یافته است. آلاینده‌های فلزی معمول در خاک‌ها شامل سرب، مس، جیوه، آرسنیک، کروم و کادمیم هستند (Ouhadi و Yong، ۲۰۰۳؛ Bhattacharyya و Gupta، ۲۰۰۸). منشأ عمده ورود این فلزات به محیط‌زیست هوازدگی و فرسایش مواد پوسته‌ای، فعالیت‌های آتش‌فشانی، فاضلاب‌های صنعتی و خانگی، اتمسفر، رواناب و لیتوسفر می‌باشد (Mulligan و همکاران، ۲۰۰۱). اما وقتی که مقادیر فلزات سنگین به حد ناهنجار و بالاترین میزان مجاز آستانه خود می‌رسند، باید مورد توجه و مطالعه قرار گیرند و اگر به حد بحرانی برسند باید محیط را از آن‌ها پاک‌سازی نمود (Kabata-Pendias و Pendias، ۲۰۰۱). این فلزات اثرات نامطلوبی بر سلامتی انسان دارند که عبارت‌اند از کاهش رشد، سرطان، آسیب به سیستم عصبی و قلبی می‌باشد. فعالیت‌های مختلف انسانی از جمله استخراج معادن و ذوب فلزات، مصرف سوخت‌های حاوی سرب، کود شیمیایی، کاربرد لجن فاضلاب، انهدام باتری و ورقه‌های سربی، از جمله منابع ایجاد آلودگی خاک به فلزات سنگین می‌باشند (Adriano، ۲۰۰۱). روش‌های متفاوتی برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی پیشنهاد شده است که از جمله مهم‌ترین آنها می‌توان جذب سطحی، تبادل یونی، فتوکاتالیست‌ها، رسوب شیمیایی و اسمز معکوس را نام برد (Kushwaha و همکاران، ۲۰۱۷). اما بسیاری از این روش‌ها اغلب وقت گیر، دارای بهای بالا و کارایی کم هستند. امروزه روند تحقیقات در جهت یافتن روش‌های ساده و ارزان قیمتی است که با همان کارایی برای حذف فلزات سنگین مناسب باشد. در میان روش‌های ذکر شده فرایند جذب سطحی در سطوح جاذب نظیر رسها، ژئولیت، جاذب‌های زیستی، مواد زائد کشاورزی، کامپوزیت‌های آلی و معدنی و آلومینا به‌عنوان روش مناسب با هزینه پایین و کارایی بالا برای جذب فلزات معرفی شده است (Kushwaha و همکاران، ۲۰۱۷). تکنولوژی جاذب‌ها بر پایه فرایند تبادل یونی و جذب فیزیکی و شیمیایی در سال‌های اخیر کاربردهای فزاینده‌ای یافته است. جذب سطحی را می‌توان تجمع جسم یا ماده در فصل مشترک بین سطح جامد و محلول احاطه‌کننده دانست (حسین‌پور و عنایت‌ضمیر، ۱۳۸۵) جذب سطحی شامل فرآیندهای رسوب کردن در سطح و پلیمر شدن (تشکیل گونه‌های غیر آلی

چند هسته‌ای کوچک نظیر دیمرها و تریمرها) نمی‌شود. جذب سطحی، رسوب کردن در سطح و پلیمر شدن همگی نمونه‌ای از جذب هستند و این واژه کلی هنگامی به کار برده می‌شود که مکانیسم نگهداری در سطح نامعلوم باشد (اوستان، ۱۳۸۳). یکی از جاذب‌های طبیعی موجود، کانی‌های رسی بوده و از میان این رس‌ها می‌توان به بنتونیت، مونت‌موریلونیت و ژئولیت اشاره کرد که به‌منظور جذب فلزات کادمیم، سرب، کروم سه‌ظرفیتی و مس استفاده شده‌اند (Bedelean و همکاران، ۲۰۰۹). بسیاری از رس‌های موجود در خاک حداقل در یک بعد خود دارای ابعاد نانو می‌باشند. این مسئله موجب ایجاد قابلیت‌هایی در خاک می‌شود که از جمله آن‌ها می‌توان به امکان تثبیت و نگهداری عناصر سنگین در آن‌ها اشاره نمود. در سالهای اخیر از نانوذرات به‌عنوان جاذب در جداسازی فلزات مضر مانند یون کادمیم و عنصر سرب از آب دریا، مس دوظرفیتی (Karnib و همکاران، ۲۰۱۴)، سرب دوظرفیتی (Karnib و همکاران، ۲۰۱۴) و عنصر نیکل (Monajjem و همکاران، ۲۰۱۳) استفاده شده است. لذا مطالعه حاضر به منظور بررسی تاثیر جاذب‌های بنتونیت و نانو بنتونیت بر جذب فلز کادمیم از محلول‌های یونی (مشابه خاک) در غلظت‌های اولیه مختلف انجام شد.

مواد و روش‌ها

این پژوهش در قالب یک طرح کاملاً تصادفی با آرایش فاکتوریل در سه تکرار به‌منظور مقایسه اثر بنتونیت و نانو بنتونیت بر جذب فلز کادمیم در محلول یونی (جهت ایجاد شرایطی مشابه خاک) انجام شد. تیمارهای آزمایش شامل شش سطح غلظت اولیه کادمیم (۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) و دو جاذب طبیعی (بنتونیت (B) و نانو بنتونیت (NB)) به میزان ۲ گرم بر لیتر بود که به آن‌ها کلرید کلسیم با غلظت ۰/۰۱ مولار اضافه شد. جهت انجام آزمایش، نمونه بنتونیت از معادن قائن توسط شرکت ایوان تهیه شد. بنتونیت موردنیاز را به مقدار معینی از نمونه جدا کرده و به همراه تعداد مساوی گلوله داخل دو محفظه آسیاب ریخته و در محفظه را بست. سپس داخل ظرفی حاوی مقدار معینی نیتروژن مایع قرار داده و توسط دستگاه آسیاب بلوطی (mixer mill) مدل RETSCH-MM400 به‌صورت فیزیکی با سرعت ۳۰ سیکل بر ثانیه با زمان ۲ ساعت مخلوط کردیم. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بنتونیت مورد مطالعه شامل pH خاک با استفاده از دستگاه pH متر در گل اشباع، قابلیت هدایت الکتریکی (EC) در عصاره گل اشباع توسط دستگاه هدایت‌سنج الکتریکی، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) با روش استات آمونیوم یک نرمال (pH=7)، اندازه‌گیری شد. در پایان تجزیه آماری داده‌ها با نرم‌افزار JMP و مقایسه میانگین داده‌ها با استفاده از آزمون توکی در سطح احتمال ۱ درصد و رسم نمودارها در محیط Excel انجام گرفت. ظرفیت جذب فلز سنگین به ازای یک میلی‌گرم ماده جاذب (Q) از رابطه زیر تعیین می‌شود:

$$Q = (C_i - C_f/m) \times V \quad (1)$$

C_i غلظت اولیه عناصر در محلول (mg/L)، C_f غلظت عناصر باقی‌مانده در محلول پس از سپری شدن زمان تعادل (mg/L)، m جرم جاذب (g) و V حجم محلول (L) است.

نتایج و بحث

برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بنتونیت و نانو بنتونیت مورد استفاده در این آزمایش در جدول ۱ آورده شده است. نتایج آورده شده در جدول ۱ حاکی از این است که با کاهش اندازه ذرات بنتونیت به سایز نانو، ظرفیت تبادل کاتیونی در نانو بنتونیت به میزان ۱/۵ برابر نسبت به بنتونیت افزایش یافت. نانو بنتونیت استفاده شده در این مطالعه، دارای ظرفیت تبادل کاتیونی ۲۴۵ میلی‌اکی‌والان در ۱۰۰ گرم و متوسط اندازه ذرات کوچکتر از ۶۰ نانو متر بود.

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بنتونیت و نانو بنتونیت مورد مطالعه

اندازه ذرات	EC	pH	مونت موریلونیت	CEC	جاذب طبیعی
μm	dSm-1		%	cmol kg ⁻¹	
۲۰-۳۰	۳/۵۷	۹/۱۹	۸۶	۱۶۰	بنتونیت
۶×۱۰ ^{-۲}	۳/۵۷	۹/۱۹	۸۶	۲۴۵	نانوبنتونیت

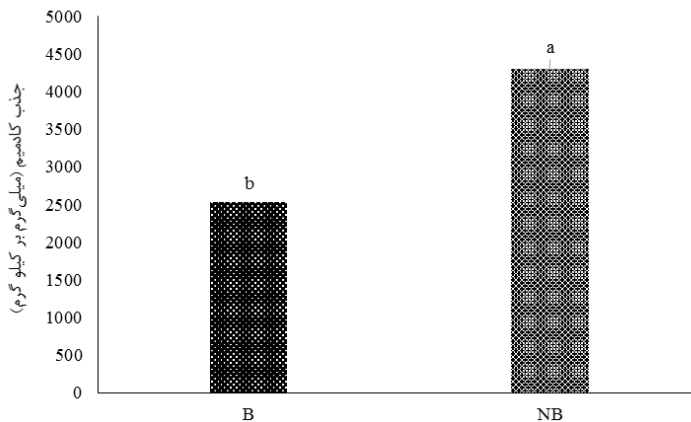
نتایج تجزیه واریانس جذب فلز سنگین کادمیم توسط بنتونیت و نانوبنتونیت در شش غلظت اولیه ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به جدول ۲، رفتار جذب فلز سنگین کادمیم با افزایش غلظت اولیه تغییرات معنی داری ($p < 0.01$) داشت. همچنین نتایج نشان دهنده تفاوت معنی دار ($p < 0.01$) جذب کادمیم توسط جاذب‌های بنتونیت و نانوبنتونیت می باشد.

جدول ۲- نتایج تجزیه واریانس (ANOVA) اثر تیمارهای آزمایشی بر جذب فلز کادمیم

منابع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F Ratio	Prob > F
جذب	۱	3×10^7	2×10^7	$< 0.0001^{***}$
غلظت کادمیم	۵	1×10^7	9×10^7	$< 0.0001^{***}$
جذب × غلظت	۵	7×10^5	4×10^6	$< 0.0001^{***}$

***، ** و * به ترتیب معنی داری در سطوح ۰/۱، ۱ و ۵ درصد و ns غیرمعنی دار

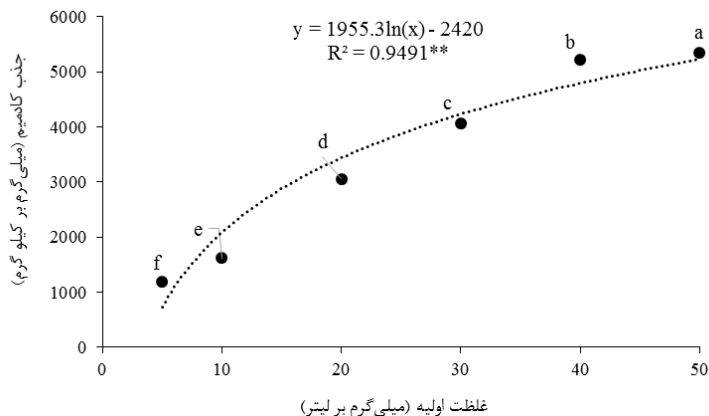
با توجه به شکل ۱، جذب کادمیم توسط نانوبنتونیت نسبت به بنتونیت افزایش معنی داری ($p < 0.01$) داشت. به طوری که میانگین جذب کادمیم توسط بنتونیت و نانوبنتونیت به ترتیب ۲۵۳۷ و ۴۲۹۶ میلی گرم بر کیلوگرم بود.



شکل ۱- اثر جاذب‌های بنتونیت (B) و نانوبنتونیت (NB) بر جذب کادمیم

همان‌طور که مشاهده شد جذب کادمیم در نانوبنتونیت به طور معنی داری نسبت به بنتونیت افزایش یافت (شکل ۱). به طور مشابهی Gupta و Bhattacharyya (۲۰۰۸) نیز نشان دادند که با کاهش اندازه ذرات و در نتیجه افزایش سطح در دسترس برای انجام واکنش جذب، میزان جذب افزایش می‌یابد. Gupta و Bhattacharyya (۲۰۰۸) بیان کردند که به نظر می‌رسد جذب زیاد سرب بر روی اسمکتایت مربوط به بار سطحی این کانی باشد با این حال افزایش سطح خارجی و نیز سطح درونی رس باعث افزایش جذب سرب بر روی آن می‌شود. بر اساس تحقیق Li و Hu (۲۰۰۳) بر روی نانو ذرات رس، رس‌ها دارای خصوصیات جذبی بسیار ارزشمندی می‌باشند که این خصوصیات عمدتاً ناشی از سطح ویژه بالا و تمایل این ذرات به جذب آب در فضاهای بین لایه‌هایشان می‌باشد.

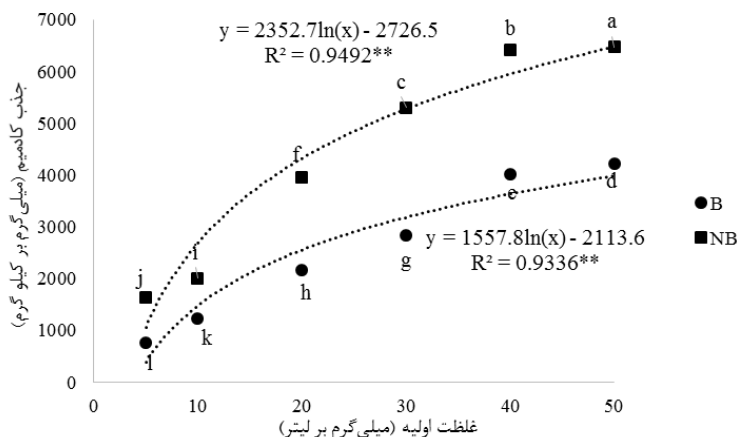
همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اولیه فلز کادمیم، میزان جذب آن به طور معنی داری ($p < 0.01$) افزایش یافت. میزان جذب کادمیم در غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر و غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب ۱۱۹۷ و ۵۳۴۸ میلی گرم بر کیلوگرم مشاهده شد. به طور کلی نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه تا ۴۰ میلی گرم بر لیتر، جذب کادمیم روند افزایشی داشته و پس از آن به یک مقدار ثابت رسیده است.



شکل ۲- اثر غلظت اولیه کادمیم بر جذب کادمیم

نتایج موجود در شکل ۲ نشان داد که با افزایش غلظت اولیه، جذب کادمیم افزایش می‌یابد. به طور مشابهی، معتمدی و معاضد (۱۳۹۴) میزان جذب و نگهداری آلاینده‌ی فلز سنگین کادمیم توسط نانو رس و نمونه رسی بنتونیت را بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که با افزایش غلظت اولیه فلز، میزان جذب فلز توسط نانو رس و بنتونیت به طور معنی‌داری افزایش یافت. در مطالعه حاضر (شکل ۲)، ثابت شدن جذب در غلظت‌های بالای کادمیم را می‌توان این گونه توجیه کرد که سطح جاذب دارای تعداد ثابتی از مکان‌های جذبی فعال است که برای جذب بیشتر یون‌های فلزی در غلظت پایین در دسترس می‌باشند اما با افزایش غلظت محلول، تعداد مکان‌های اشباع کاهش یافته و روند جذب عناصر بر روی سطح جاذب کند می‌شود (Weng و همکاران، ۲۰۰۹).

به طور کلی می‌توان گفت که با افزایش غلظت اولیه کادمیم، جذب کادمیم توسط دو جاذب بنتونیت و نانوبنتونیت تقریباً از روند مشابهی پیروی می‌کند (شکل ۳). نتایج نشان داد که میزان جذب کادمیم توسط بنتونیت و نانوبنتونیت در غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب ۷۵۹/۱۸ و ۱۶۳۵/۸۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم مشاهده شد. همچنین میزان جذب کادمیم توسط جاذب‌های بنتونیت و نانوبنتونیت در غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب ۴۲۲۵ و ۶۴۷۰/۸۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود.



شکل ۳- اثر غلظت اولیه بر جذب کادمیم توسط جاذب‌های بنتونیت و نانوبنتونیت در آزمایش تأثیر غلظت اولیه کادمیم

مشابه با نتایج این آزمایش، منجم و همکاران (۱۳۹۵) در پژوهشی با مقایسه قابلیت نانو رس‌ها و رس‌های استخراج شده از خاک‌های مختلف در تثبیت برخی عناصر سنگین نشان دادند که با افزایش غلظت اولیه فلزات سرب و کادمیم، میزان جذب عناصر کادمیم و سرب در برخی نمونه‌های نانو رس بیشتر از نمونه‌های رس به دست آمد. که علت این امر را یکی از خصوصیات مهم خاک‌های رس در CEC بالا و افزایش سطح ویژه می‌دانند. همچنین آن‌ها بیان کردند که در تعداد محدودی از نمونه‌ها برتری معنی‌دار رس نسبت به نانو رس مشاهده شد.

نتیجه‌گیری

نتایج به‌دست‌آمده از این پژوهش حاکی از آن است که جذب کادمیم به‌وسیله جاذب نانو بنتونیت به مراتب بیشتر از جاذب بنتونیت می‌باشد. که می‌توان گفت با افزایش سطح ویژه، میزان جذب نیز افزایش یافته است. همچنین با توجه به اثر غلظت اولیه می‌توان نتیجه گرفت که سطح جاذب دارای تعداد ثابتی از مکان‌های جذبی فعال است که برای جذب بیشتر یون‌های فلزی در غلظت پایین در دسترس می‌باشند اما با افزایش غلظت کادمیم، تعداد مکان‌های اشباع کاهش یافته و روند جذب فلز بر روی سطح جاذب کند می‌شود و از یه غلظت معین جذب کادمیم ثابت می‌ماند. به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که نانوبنتونیت می‌تواند به عنوان جاذب موثر نسبت به بنتونیت در جذب کادمیم عمل کند.

منابع

- اوستان، ش. (۱۳۸۳). شیمی خاک با نگرش زیست محیطی (ترجمه)، انتشارات دانشگاه تبریز. ۴۵۴ صفحه.
- حسین پور، ع، عنایت ضمیر، خیرقدم. (۱۳۸۵). جذب سطحی فسفر و رابطه آن با ویژگیهای خاک در شماری از خاکهای همدان. مجله علوم کشاورزی ایران. جلد ۳۶، ش. ۳: ۵۱۰-۵۱۷.
- معتمدی، ف، و معاضد، ه. ۱۳۹۴. بررسی فرایند نگهداشت آلاینده فلز سنگین کادمیوم در نمونه رسی بنتونیت و نانورس کلوزایت Na+. علوم و مهندسی آبیاری، ۴۰(۱): ۵۲ تا ۶۲.
- منجم، ع، حیدری، ا. و باقری مرندی، غ. ۱۳۹۴. مقایسه قابلیت نانورس ها و رس های استخراج شده از خاک های مختلف در تثبیت برخی عناصر سنگین. مجله پژوهش‌های حفاظت آب و خاک، ۲۳(۳): ۱۸۹ تا ۲۰۵
- Adriano, D C. 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metal. 2nd Springer-Verlag. New York, Berlin, Heidelberg, 223–32.
- Bedelean, H, A Măicăneanu, S Burcă, and M Stanca. 2009. "Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters Using Natural Clays." Clay Minerals 44 (4): 487–95.
- Bhattacharyya, K. G., and Gupta, S. S. 2008. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Advances in colloid and interface science*, 140(2), 114-131.
- Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. 2001. Trace elements in soils and plants, 3rd edn CRC Press. Boca Raton, FL, USA.
- Karnib, M., Kabbani, A., Holail, H. and Olama, Z. 2014. Heavy metals removal using activated carbon, silica and silica activated carbon composite. *Energy Procedia*, 50, pp.113-120
- Kushwaha, A.K., Gupta, N. and Chattopadhyaya, M.C. 2017. Adsorption behavior of lead onto a new class of functionalized silica gel. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, pp.S81-S89.
- Monajjem, M.A., Heidari, A., and Bagheri Marandi, G. (2013). An investigation the role of nanoclays on some soil physico-chemical properties. M.Sc. Thesis, Soil Science, University of Tehran. (In Persian)
- Mulligan, C.N., Yong, R.N. and Gibbs, B.F. 2001. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering geology*, 60(1-4), pp.193-207
- Ouhadi, V.R. and Yong, R.N. 2003. The role of clay fractions of marly soils on their post stabilization failure. *Engineering geology*, 70(3-4), pp.365-375.
- Li, Z. and Hu, N. 2003. Direct electrochemistry of heme proteins in their layer-by-layer films with clay nanoparticles. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 558, pp.155-165.
- Weng, C.H., Lin, Y.T. and Tzeng, T.W., 2009. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. *Journal of hazardous materials*, 170(1), pp.417-424



16th Iranian Soil Science Congress

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



Topic for submission: Soil Chemistry

Shahedi¹, S., Fotovat^{*2}, A., Khorasani³, R., Halajnia⁴, A.

¹ M. Sc. Student, Soil Science Department, Ferdowsi University of Mashhad Iran

² Prof., Soil Science Department, Ferdowsi University of Mashhad Iran

³ Associate Prof., Soil Science Department, Ferdowsi University of Mashhad Iran

⁴ Assistant Prof., Soil Science Department, Ferdowsi University of Mashhad Iran

Abstract

Due to the long effect of heavy metals on environment, they consider as one of the most elementarily environmental pollutants. To remove of heavy metals from environments different methods have been reported. One of these methods is surface adsorption using mineral adsorbents. In the present study a completely randomized factorial design was carried out to compare the ability of Bentonite and Nano bentonite on cadmium adsorption. Therefore, the experimental treatments were including two Bentonite and Nano bentonite adsorbents (2 g/l) and six levels of initial concentration (5, 10, 20, 30, 40 and 50 mg/l). The results showed that the amounts of cadmium adsorption were significantly greater for Nano bentonite adsorbent than bentonite adsorbent to. Furthermore, the amounts of adsorption in both adsorbents enhanced by increasing of initial concentration of cadmium. The equilibrium concentration of cadmium was obtained 40 mg/L for Both adsorbent. Hence, it seems that the application of Nano bentonite could be consider as one of the effective method for removal of cadmium from ionic solutions.

Keywords: Adsorption, pollution, natural adsorbent