حذف نیترات از خاک با نانوذره اکسید منیزیم

پیمان مولودی [۱]، شهریار مهدوی [۲]، محبوبه ضرابی [۲]، نادره امینی [۱]
۱- دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی ، دانشگاه ملایر، ۲- استادیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر

چکیده

در این مطالعه نانو ذره اکسید منیزیم تهیه و به عنوان جاذب در حذف آلودگی نیترات از خاک مورد استفاده قرار گرفت ابتدا نمونه‌های خاک تیمار شده با درصدهای مختلف ذرات نانو (۵/۰ ، ۱و ۵/۱) تهیه و جهت بررسی میزان اثرات ذره نانو درخاک در جذب نیترات، غلظت های مختلف (۰، ۲۲، ۴۴، ۱۱۰ و ۲۲۰ میلی گرم در لیتر) از نیترات در مطالعات ایزوترمی استفاده و همچنین به منظور بررسی اثر دراز مدت و بر هم کنش ذره نانو با خاک و نقش این مواد در جذب نیترات، مطالعات انکوباسیون انجام شد و در این تحقیق مشخص گردید که به ترتیب هر چه درصد نانو ذره و مدت زمان تماس آن با خاک بیشتر باشد مقدار حذف نیترات هم بیشتر می‌باشد و نانوذره اکسید منیزیم با ظرفیت جذب ۵۳/۵۰۸ میلی گرم بر کیلوگرم خاک دارای پتانسیل نسبتا مناسبی در حذف نیترات از خاک است.

واژه های کلیدی: حذف نیترات، خاک، نانوذره

مقدمه

خاکهای حاصلخیز دارای مقادیر نیترات است. نیترات یک ماده مهم برای غذای گیاهان محسوب می شود ولی از نظر سلامت یک جامعه در غلظتهای بالا ماده آلوده کننده است(Di et al., ۲۰۰۲). ممکن است نیترات به مقدار زیادی در خاک و منابع آب وجود داشته باشد اما غلظت طبیعی آن در منابع آب زیرزمینی معمولا کمتر از ۱۰ میلی گرم در لیتر می باشد(Li et al., ۲۰۰۶). نیترات به دلیل عدم جذب در سطوح خاک دارای توان انتقال زیاد از طریق آبشویی و ورود به محصولات کشاورزی را دارا می‌باشد (Nahouglu et al., ۲۰۰۲). همچنین می‌تواند از لحاظ بهداشتی به عنوان یک مشکل جدی در سلامت انسان‌ها محسوب گردد (Kapoor et al., ۱۹۹۷). نیترات اغلب در آب‌های آشامیدنی غیر سالم وجود داشته و دلیل آن فعالیت‌های بشری مانند استفاده بیش از حد از کودهای شیمیایی مانند نیترات پتاسیم و نیترات آمونیوم ، کامل نبودن سیستم سپتیک و دفع نامناسب زباله های صنعتی ، انسانی و حیوانی است (Kladivko et al., ۲۰۱۰). این موارد منبع اصلی تولید نیتروژن بوده که در خاک به نیترات تبدیل می‌شوند و از آنجا که نیترات در آب به صورت محلول است از طریق باران وارد آب های زیر زمینی و در نهایت آب‌های آشامیدنی می‌شود. نیترات موجود در آب تبخیر نشده و به صورت پایدار در آب باقی می‌ماند. نیترات به طور معمول برای سلامتی خطرناک نبوده اما مصرف مداوم و بیش از اندازه آن می‌تواند اثرات زیادی بر سلامتی انسان به خصوص نوزادان داشته باشد. نیترات با هموگلوبین خون ترکیب شده و سبب اختلال در حمل اکسیژن توسط آن شده و نوزاد از کمبود اکسیژن رنج برده و سبب نارسایی در نوزاد می‌شود (Zhao et al., ۲۰۱۰). روش های زیادی برای حذف نیترات وجود دارد اما به دلیل هزینه بر بودن، اکثر آنها صرفه ی اقتصادی ندارند. یکی از بهترین روش های حذف نیترات، استفاده از جاذب های شیمیایی هستند. جدیدترین جاذب استفاده شده در سال های اخیر مواد نانو هستند. ذرات نانو دارای سطح ویژه زیاد، سطوح فعالی برای جذب کاتیون ها و آنیون ها و همچنین قیمت مناسب می باشند لذا به عنوان یک جاذب جدید می توانند مطرح باشند (Zhao et al., ۲۰۱۰). تا کنون در خصوص حذف نیترات از خاک مطالعه ای صورت نگرفته است.

هدف از از این تحقیق بررسی کارایی حذف نیترات از خاک به وسیله نانو ذره اکسید منیزیم(MgO) است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی و خصوصیات ذرات و خاک

نانو ذره اکسید منیزیم(MgO) از شرکت Tecnan تهیه شد. کلیه مواد شیمیایی استفاده شده با درجه خلوص بالا و ساخت کارخانه های مواد شیمیایی مرک و سیگما-آلدریچ انتخاب گردیدند. یک نمونه خاک لومی شنی از جنوب استان همدان، منطقه ازندریان جهت مطالعه انتخاب شد.همچنین خصوصیات کلی فیزیکی و شیمیایی خاک مورد نظر اندازه گیری شد.

۲-۲ - ایزوترم نمونه های خاک با ذرات نانوی ساده

الف- آماده کردن نمونه‌ها

برای بررسی اثرات ذره نانو در خاک برای جذب نیترات تیمارهای مختلف وزنی/وزنی از ذرات نانو و خاک تهیه شد.ذره نانوی مورد مطالعه شامل: اکسید منیزیم بود که درصدهای آن وزنی ۵/۰، ۱، ۵/۱ درصد به نمونه های خاک اضافه گردید. سپس نسبت وزنی /حجمی ۱ به ۱۰ خاک به آب ایجاد و نمونه ها به مدت ۲ ساعت شیک گردید، و در آون در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک و مجددا کوبیده و در ظروف مخصوص نگهداری شد.

ب - ایزوترم های جذب :

جهت بررسی میزان اثرات متقابل ذره نانو و خاک با یکدیگر در جذب نیترات، در غلظت های مختلف ۰، ۲۲، ۴۴، ۱۱۰ و ۲۲۰ میلی گرم در لیتر از نیترات و محلول ها تهیه و سپس تیمارهای ۵/۰، ۱، ۵/۱ درصد از نمونه ها در نسبت ۱ به ۱۰، خاک به آب، انتخاب گردید و در کلیه حالات این نسبت ثابت بود. پ هاش محلول های نیترات بدون تنظیم مورد استفاده قرار گرفت.

ج - برازش مدل های جذب :

فرم خطی معادلات جذب فروندلیچ و لانگ موير جهت بررسی مکانیزم احتمالی جذب خاک بر داده ها برازش و ثابت های معادلات مذکور محاسبه گردید و بهترین معادله برازش یافته انتخاب شد.

۳-۲- انکوباسیون خاک وذرات نانو

به منظور بررسی اثر دراز مدت و بر هم کنش ذره نانو با خاک و نقش این مواد در جذب نیترات، در بالاترین غلظت ایزوترمی ۲۲۰میلی گرم در لیتر و با همان نسبت یک به ده خاک با آب در تیمارهای ۵/۰، ۱، ۵/۱ درصد وزنی ذره اکسید منیریوم و در بازه زمانی ۸هفته (۵۶روز)، اثر زمان بر مقدار جذب مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه نمونه ها قبل از انکوباسیون ۲ساعت شیک و سپس در دمایی ۲۵ درجه سانتی گراد نگهداری شدند. ودر پایان یک هفته، دو هفته، چهار هفته وهشت هفته نمونه ها یک ساعت شیک وسانتریفوژ و صاف شدند و میزان غلظت تعادلی توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر به روش رنگ سنجی قرائت شدسپس نمونه ها توسط مخلوط آب مقطر والکل خالص سه مرتبه (هر بار ۳۰سی سی) شستشو شدند(Liu and Zhao., ۲۰۰۷a, b).

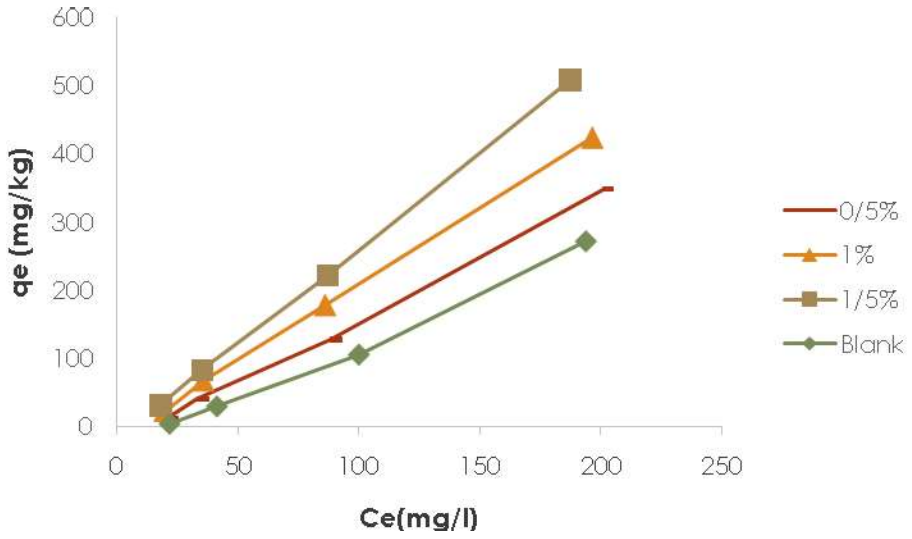
۳-نتایج وبحث

۳-۱- خصوصیات ذرات

PZC (نقطه با بار صفر) نانو ذرات اندازه گیری به روش گوبتا و نایاک (۲۰۱۲) شد و مشخص شد که PZC اکسید منیزیم ۶/۱۱ می‌باشد از روی معادله شرر و بر اساس پیک های XRD اندازه کریستال های اکسید منیزیم ۱/۴۰نانومتر بدست آمد(Mahdavi et al., ۲۰۱۲).

۳-۲- ایزوترم‌های جذب

نتایج حاصل از ایزوترم نشان داد که هرچه غلظت نیترات در خاک بیشتر باشد مقدار حذف نیترات هم بیشتر خواهد بود و همچنین مشاهده گردید که هر چه درصد مقدار نانو ذره(جاذب) مورد استفاده در خاک بیشتر باشد مقدار جذب نیترات توسط نانو ذره بیشتر و در نتیجه مقدار حذف نیترات بیشتر است در شکل ۱ مقدار حذف نیترات در درصدهای ۵/۰، ۱و ۵/۱ و شاهد ذره اکسید منیزیم با هم مقایسه شده اند. همانطور کهدر شکل ۱ مشاهده می‌شود هرچه مقدار نانو ذره اکسید منیزیم بیشتر باشد مقدار جذب نیترات هم بیشتر شده به گونه ای که مقدار جذب در ۵/۰ درصد بیشتر از شاهد و در ۱درصد بیشتر از ۵/۰ و در ۵/۱ درصد بیشتر از ۱ درصد شد بنابراین با توجه به شکل ۱ معلوم شد که هرچه درصد نانوذره اکسید منیزیم بیشتر باشد مقدار جذب نیترات هم بیشتر می‌شود. به گونه ای که بیشترین مقدار حذف نیترات توسط اکسید منیزیم در غلظت ۲۲۰میلی‌گرم بر لیتر و در حالت ۵/۱ درصد، که ۵۳/۵۰۸میلی گرم بر کیلوگرم بود و مقدار خاک شاهد ۳۳/۲۷۲میلی گرم بر کیلوگرم بود که مقدار حذف توسط خاکی که ذرات نانو به آن اضافه شده نسبت به خاک به مقدار قابل توجهی بهتر بود.



MgO شکل ۱- مقایسه مقدار حذف نیترات در درصدهای مختلف

با برازش منحنی های جذب مشخص گردید که جذب نیترات توسط اکسید منیزیم به خوبی توسط معادله فروندلیچ در هر سه مقدار درصد توضیح داده می‌شود که پارامترهای مختلف معادله فروندلیچ در جدول ۱ بیان شده است:

جدول ۱- ضرایب معادله‌ی فروندلیچبرای ایزوترم‌های جذب سطحی نیترات در خاک های اصلاح شده و شاهد

نانو ذره و مقدار درصد	R^2	n	k_f
MgO -۰.۵%	۹۷۷/۰	۷۶/۰	۲۵/۰
% MgO- ۱	۹۸۵/۰	۸۱/۰	۷۵/۰
MgO-۱.۵%	۹۹۵/۰	۸۵/۰	۱۶/۱
خاک شاهد	۹۷۱/۰	۵۶/۰	۰۳/۰

۳-۳- انکوباسیون خاک و ذرات نانو:

نتایج به‌دست آمده از انکوباسیون خاک و ذرات نانو نشان داد که هرچه مدت زمان تماس ذره نانو و خاک با محلول نیترات بیشتر باشد نانوذرات مقدار بیشتری از نیترات را جذب کرده به گونه‌ای که نمودار ستونی بدست آمده برای ذره اکسید منیزیم به صورت زیر به دست آمد:

شکل۲- انکوباسیون خاک با نانو ذره اکسید منیزیم

همانطور که در شکل۲ مشاهده گردید مقدار حذف نیترات با افزایش زمان افزایش یافت و همچنین هرچه درصد نانو ذره بیشتر گردید مقدار حذف هم متناسب با آن افزایش یافت به گونه ای که در هفته هشتم و در حالت ۵/۱ درصد نانوذره بیشترین مقدار حذف نیترات مشاهده گردید که مقدار حذف نیترات در هفته هشتم برای نانوذره اکسید منیزیم ۹/۶۶۲ میلی گرم برکیلوگرم و برای خاک شاهد ۴/۳۶۰میلی گرم برکیلوگرم به دست آمد، خاکهای حاوی ذره نانو مقدار بیشتری از نیترات را حذف کردند.

نتیجه گیری

با توجه به نتایج به دست آمده از این تحقیق مشخص شد که هرچه مقدار نانوذره در خاک بیشتر باشد مقدار حذف آن هم بیشتر می‌باشد به گونه‌ای که در غلظت ۲۲۱ میلی گرم بر لیتر اکسید منیزیم در حالتی که بیشترین درصد نانوذره را داشتیم بیشترین میزان جذب صورت گرفت طوری که در ذره اکسید منیزیم بیشترین حذف در ۵/۱ درصد برابر با ۵۳/۵۰۸ میلی گرم بر کیلوگرم خاک(خاک شاهد: ۳۳/۲۷۲ میلی گرم بر کیلوگرم) و همچنین در بررسی اثر زمان نانو ذرات مشخص گردید که با افزایش مدت زمان تماس نانو ذرات با نیترات مقدار حذف هم بیشتر می‌شود به گونه‌ای که بعد از هشت هفته(۵۶ روز) بیشترین جذب در ذره اکسید منیزیم ۹/۶۶۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم که در مقایسه با خاک شاهد با ۴/۳۶۰ میلی گرم بر کیلو گرم جذب مقدار قابل توجهی بیشتر

جذب کرده بود. البته قبل از عملی نمودن تحقیق پیشنهاد می‌شود که کلیه جوانب از جمله هزینه ها برآورد شود و در صورت مشخص شدن داشتن صرفه اقتصادی از ذرات نانو در درصدهای بالا استفاده شود. شایان ذکر است که تا کنون هیچ مطالعه ای درباره حـذف نیترات از خاک از طریق ذرات نانو صورت نگرفته است.

منابع

A. Liu, M. Ming, R.O. Ankumah, Nitrate contamination in private wells in rural Alabama, United States, Sci. Total Environ. ۳۴۶ (۲۰۰۵) ۱۱۲-۱۲۰.

A. Nuhoglu, T. Pekdemir, E. Yildiz, B. Keskinler, G. Akay, Drinking water denitrification by a membrane bio-reactor, Water Res. ۳۶ (۲۰۰۲) ۱۱۵۵-۱۱۶۶.

A. Kapoor, T. Viraraghavan, Nitrate removal from drinking water. A review, J. Environ. Eng., ASCE ۱۲۳ (۱۹۹۷) ۳۷۱-۳۸۰.

Di H.J., and K.C. Cameron. ۲۰۰۲. Nitrate leaching and pasture production from different nitrogen sources on a shallow

Gupta, R.K., and Nayak, A. (۲۰۱۲) "Cadium removal and recovery from aqueous solution by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe_2O_3 nanoparticles". Chem. Eng. J. ۱۸۰ : ۸۱-۹۰.

Kladivko, E.J. ۲۰۰۸. Nitrate leaching to subsur face drains as affected by drain spacing and changes in crop production system, j. Environ. Qual. ۳۳ : ۱۸۰۳- ۱۸۱۳.

Liu, R., Zhao, D. (۲۰۰۷a) "Reducing leachibility and bioaccesibility of lead in soils using a new class of stabilized iron phosphate nanoparticles". Water Res. ۴۱ : ۲۴۹۱-۲۵۰۲.

Liu, R., Zhao, D. (۲۰۰۷b) "Insitu immobilization of Cu(II) in soils using a new class of iron phosphate nanoparticles". Chemosphere. ۶۸ : ۱۸۶۷-۱۸۷۶.

Li X D, Elliott W, Zhang XW. Zero-valentiron nanoparticles for abatement of environmental pollutants : Materials and engineering aspects. Critical reviews in solid state and materials sciences ۲۰۰۶; ۳۱(۴) : ۱۱۱-۱۲۲.

Mahdavi S, Jalali M, Afkhami A (۲۰۱۳) Heavy Metals Removal from Aqueous Solutions Using TiO۲ , MgO, and Al_2O_3Nanoparticles. DOI : ۱۰.۱۰۸۰/۰۰۹۸۶۴۴۵.۲۰۱۲.۶۸۶۹۳۹.

Sonmez, O., and Pierzynski, G.M. (۲۰۰۵) "Phosphorus and manganese oxides effects on soil Lead bioaccessibility : PBET and TCLP". Water, Air, Soil Pollut. ۱۶۶ : ۳-۱۶.

X. Zhao, J. Wang, F. Wu, T. Wang, Y. Cai, Y. Shi, G. Jiang, Removal of fluoride from aqueous media by Fe۳O۴@Al(OH)۳ magnetic nanoparticles, J. Hazard. Mater. ۱۷۳ (۲۰۱۰) ۱۰۲-۱۰۹.

X. Zhao, J. Wang, F. Wu, T. Wang, Y. Cai, Y. Shi, G. Jiang, Removal of fluoride from aqueous media by Fe۳O۴@Al(OH)۳ magnetic nanoparticles, J. Hazard. Mater. ۱۷۳ (۲۰۱۰) ۱۰۲-۱۰۹.

Abstract

In this study, ThenoparticleMgO were prepared as adsorbents for the removal of nitrate from the soil. Samples were used in the soil treated with different concentrations of nanoparticles (.۵, ۱, ۱.۵ % w/w). To study the effects of nanoparticles on soil nitrate uptake, different concentrations (۰, ۲۲, ۴۴, ۱۱۰ and ۲۲۰ mg per liter) of nitrate in isotherm studies were performed. To determine the long-term use as well as the interaction of nano particle materials with nitrates and the soil, incubation studies was used in this study. Results showed that as the percentage of nanoparticles and duration of exposure increased, the greater the amount of soil nitrate removal was taken placeandadsorption capacity of MgO nanoparticle estimated ۵۰۸.۵۳ mg/kg of soil and this nanoparticles has a good potential for removal of nitrate from soil.