

بررسی جذب سطحی کادمیم با نانوذرات مگنتیت در خاک

مهدی بهرامی^۱ و امیر بهرامی^۲

۱- استادیار گروه علوم و مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فسا، ۲- دانش‌آموخته دکتری فیزیک و حفاظت خاک

چکیده

وجود فلزات سنگین در خاک و آب سبب جذب این عناصر به وسیله گیاه و ورود آنها به زنجیره غذایی انسان و حیوان می‌شود. فلزات سنگین می‌توانند بر اکوسیستم خاک و فرآیندهای بیولوژیکی آن پیامدهای نامطلوب و بلندمدت داشته باشند. در میان فلزات سنگین کادمیم به دلیل تحرک زیاد و سمیت آن، از دیدگاه بهداشتی و زیست‌محیطی اهمیت زیادی دارد. هدف این پژوهش ارزیابی عملکرد نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4) اصلاح‌شده با سدیم دودسیل سولفات (SDS) در حذف کادمیم به وسیله خاک بود؛ برای دستیابی به این هدف اثر پارامتر مقدار نانوذرات بر کارایی جذب کادمیم در سیستم ناپیوسته بررسی شد؛ سپس ایزوترم‌های جذب در شرایط pH طبیعی خاک محاسبه گردید. نتایج نشان داد هر چه مقدار نانوذرات افزوده به خاک بیشتر باشد درصد جذب کادمیم از محلول بیشتر است؛ همچنین در بررسی داده‌های جذب با استفاده از ایزوترم‌های برازش یافته، مدل لانگمویر- فروندلیچ با $R^2 = 0/97$ و $RMSE = 2/355$ برازش بهتری نشان داد.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات، کادمیم، جذب، ایزوترم

مقدمه

خاک و آب از منابع گرانبها و حساس زیست بوم هستند که در برابر مدیریت‌های نادرست آسیب‌پذیرند و سیاست‌های کوتاه‌مدت در مدیریت آنها، در بلندمدت به نتایجی جبران‌ناپذیر منجر می‌گردد. آلاینده‌های خاک و آب بسیار گوناگونند و از انواع آلاینده‌ها می‌توان به فلزات سنگین، ترکیبات رادیواکتیوی، ترکیبات آلی و غیرآلی اشاره کرد. خاک و آب ممکن است در اثر پدیده‌های طبیعی مانند همسایگی با یک معدن و یا مواد مادری یا بستر آلوده به انواع فلزات سنگین آلوده باشند؛ همچنین ممکن است در نتیجه فعالیت‌های صنعتی و یا کشاورزی با غلظت‌های بالایی از مواد، آلوده شده باشند. وجود فلزات سنگین در کودهای شیمیایی، آفت‌کش‌ها، علف‌کش‌ها و حشره‌کش‌ها، پساب‌های خانگی و صنعتی و لجن فاضلاب‌ها که برای افزایش تولید محصولات کشاورزی به خاک افزوده می‌شوند، نگرانی‌های چندی از نظر آلودگی آنها در خاک به وجود آورده است. این فلزات علاوه بر ایجاد سمیت برای گیاهان و ریزجانداران خاک، از راه نفوذ عمقی به آب‌های زیرزمینی تخریب زیست‌بوم را سبب می‌گردند؛ همچنین کاهش زمین‌های قابل کشت، موجب ایجاد فشاری بیشتری بر زمین‌های باقیمانده و تشدید رویدادهای نامطلوب اخیر می‌گردد. این چرخه نامطلوب بشر را بر آن داشته تا در حفظ بقای خود توجه بیشتری به منابع گران‌بهای خاک و آب داشته باشد.

کادمیم از جمله فلزات سنگینی است که از منابع گوناگون به زیست‌بوم، پیکره گیاه و در نهایت به زنجیره غذایی انسان‌ها و حیوانات راه می‌یابد و خسارت‌هایی جدی به بار می‌آورد. روش‌های گوناگونی برای کاهش آلودگی‌های آب و خاک وجود دارد که از جمله رایج‌ترین آنها می‌توان به روش‌های مهندسی مانند شستشوی خاک‌های آلوده به فلزات سنگین به وسیله اسید، تصفیه پساب‌های صنعتی در تصفیه‌خانه‌ها و خاک‌برداری و دفن خاک در مکانی امن و روش‌های زیستی مانند پالایش زیستی میکروبی اشاره کرد. از بین این روش‌ها، روش‌های مهندسی بسیار پرهزینه و دشوار بوده و در پایان موجب آلودگی بخش دیگری از زیست‌بوم می‌گردند. کامیابی اندک پالایش زیستی میکروبی نیز محدود به تجزیه شماری از آلاینده‌های آلی بوده و در پالایش فلزات سمی، به ویژه از خاک‌های آلوده ناکارآمد است. فلزات بر خلاف آلاینده‌های آلی به دلیل نبود امکان

تجزیه‌های شیمیایی و زیستی، پایداری زیادی در محیط دارند؛ بنابراین می‌بایست تدابیری اندیشید تا بتوان خطر جذب فلزات سنگین به وسیله گیاه و انتقال آن به آب‌های زیرزمینی را کاهش داد. برای کاهش اثر سمیت فلزات سنگین بر سلامت محیط زیست و انسان، لازم است که دسترسی زیستی و قابلیت آبشویی این فلزات در خاک‌ها و آب‌های آلوده کاهش یابد. فن‌آوری‌های بی‌شماری برای از بین بردن یا کاهش آلودگی و مشکلات زیست‌محیطی آن‌ها گسترش یافته است که از جمله این روش‌ها می‌توان تخریب زیستی، پالایش سبز، جذب سطحی، تثبیت یا غیرمتحرک‌سازی و فتوکاتالیز را نام برد. از آنجا که جداسازی فلزات سنگین از خاک و رسوب آنها دشوار و هزینه‌بر است، جذب سطحی به وسیله ذرات نانو و یا تثبیت فلزات سنگین با ذرات نانو در خاک فن‌آوری‌های سازگار محیطی هستند که این فرآیندها به طور گسترده برای از بین بردن آلودگی‌های آلی و یون‌های فلزات سنگین از آب و فاضلاب و خاک‌های آلوده بررسی قرار شده‌اند (چن و همکاران، ۲۰۱۰). گسترش فن‌آوری نانو در اواخر قرن بیستم باعث تنوع جذب‌کننده‌ها شده که از جمله برتری‌های اساسی استفاده از نانوذرات به عنوان جذب‌کننده آلودگی‌ها، قدرت پخشیدگی سریع در محیط، ظرفیت جذب سطحی بالا، ارزانی سنتز آنها و مقدار ذره مورد استفاده کمتر می‌باشد (چن و همکاران، ۲۰۱۰). در سال‌های اخیر همراه با پیشرفت فن‌آوری نانو، نانوذرات ترکیبات آهن (از جمله هماتیت، گنوتیت و مگنتیت) برای پالایش آب و خاک‌های آلوده به کار برده شده‌اند (ژانگ، ۲۰۰۳، لیو و ژائو، ۲۰۰۷ و ژو و همکاران، ۲۰۰۹). این نانوذرات غیرسمی، ارزان، جاذب آلاینده‌ها و کاهنده‌های بسیار توانایی هستند. با توجه به آلودگی خاک و آب مناطق مختلف کشور به فلزات سنگین به ویژه کادمیم بررسی امکان حذف این آلاینده از آب و تثبیت آن در خاک ضروری است. هدف اصلی این پژوهش بررسی کمی اثر نانوذرات مگنتیت اصلاح‌شده بر حذف کادمیم از آب‌های آلوده در خاک بود.

مواد و روش‌ها

پس از سنتز نانوذرات مگنتیت اصلاح‌شده با SDS (سی و همکاران، ۲۰۰۴)، ویژگی‌های سطح نانوذرات با دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) و پراش‌سنج اشعه ایکس (X-Ray) تعیین گردید (Page et al., 1996). برای اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک، نمونه‌های خاک پس از هوا خشک شدن از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند؛ pH و قابلیت هدایت الکتریکی (کل املاح محلول) در نسبت ۱:۱، خاک به آب تعیین گردید (Donald, 1996). تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌ها با استفاده از روش استات آمونیم، اندازه‌گیری ماده آلی به روش اکسایش تر با اسید سولفوریک و تعیین بافت خاک به روش هیدرومتری انجام شد (Donald, 1996; Page et al., 1996). توزیع اندازه ذرات و چگالی ظاهری خاک با استفاده از دستگاه Master sizer و سطح ویژه خاک به روش BET اندازه‌گیری شد (Brunauer et al., 1938; Page et al., 1996). قدرت یونی خاک نیز با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد (Donald, 1996).

$$I = 0.0127EC \quad (1)$$

در این رابطه I و EC به ترتیب قدرت یونی (M) و قابلیت هدایت الکتریکی ($mS.cm^{-1}$) می‌باشند. غلظت کادمیم و آهن در خاک با استفاده از روش سه اسید ($HNO_3:HF:HClO_4$) اندازه‌گیری شد؛ سپس برای بررسی اثر نانوذرات مگنتیت اصلاح‌شده بر جذب و تثبیت کادمیم در خاک آزمایش‌های جذب ناپیوسته در شرایط ویژگی‌ها و pH طبیعی خاک انجام شد؛ بدین منظور در هر یک از ۵ ارلن حاوی ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۱ مولار کلرید کلسیم با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر کادمیم، ۲ گرم خاک ریخته و مقدارهای مختلف نانوذرات مگنتیت اصلاح‌شده با سدیم دودسیل سولفات (۰، ۰/۰۲، ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۵ گرم) به ارلن‌ها اضافه گردید؛ سپس ارلن‌ها به مدت ۱۲ ساعت روی شیکر قرار گرفته و پس از آن مخلوط به دست آمده به مدت ۱۰ دقیقه در دور ۳۰۰۰g سانتریفیوژ و با کاغذ صافی واتمن صاف شد و فاز محلول آن برای اندازه‌گیری غلظت کادمیم استفاده شد؛ تمام آزمایش‌ها با سه تکرار انجام گرفت.

برای محاسبه بازده جذب خاک و نانوذرات از رابطه (۲) و ظرفیت جذب تعادلی آن از رابطه (۳) استفاده شد.

$$E_a = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

$$q = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (3)$$

که E_a بازده جذب، q مقدار یون جذب شده، C_0 غلظت اولیه یون فلز در محلول بر حسب میلی گرم بر لیتر و C_t غلظت ثانویه یون فلز در محلول بر حسب میلی گرم بر لیتر، m جرم جاذب (مجموع خاک و نانوذرات) بر حسب گرم و V حجم محلول بر حسب لیتر می باشد. برای تعیین ایزوترم بهینه جذب کادمیم به جاذب، از نرم افزار Matlab و روش تحلیل رگرسیون غیرخطی استفاده شد؛ بدین منظور مدل های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ، لانگمویر-فروندلیچ و ریدلیچ-پترسون با ضریب اطمینان ۹۵ درصد بر نتایج به دست آمده از آزمایش های جذب تعادلی برازش داده شدند.

ایزوترم های جذب نوعی توضیح ریاضی از رابطه جذب با غلظت ماده جذب شونده در دمای ثابت است. به عبارت دیگر رابطه تعادلی بین مقدار ماده جذب شده در واحد وزن جاذب (q_e) و غلظت تعادلی ماده محلول (C_e) در درجه حرارت ثابت ایزوترم جذب نامیده می شود. با استفاده از معادلات ایزوترم می توان ظرفیت جذب جاذب را تعیین نمود. معادلات ایزوترم استفاده شده در این پژوهش عبارتند از:

رابطه ایزوترم لانگمویر:

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{K_L q_m C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (4)$$

که در آن x ، جرم ماده جذب شده روی جاذب (mg)؛ m ، جرم ماده جاذب به کار رفته (g)؛ K_L ، ثابتی است که به پیوستگی محل های جذب و انرژی جذب بستگی دارد (Lmg^{-1})؛ q_m ، بیشینه ظرفیت جذب تعادلی برای تکمیل یک لایه (mgg^{-1}) می باشد.

رابطه ایزوترم فروندلیچ:

$$q_e = \frac{x}{m} = k_f C_e^{1/n} \quad (5)$$

که در آن q_e ، ظرفیت جذب تعادلی (mgg^{-1})؛ C_e ، غلظت ماده جذب شونده در حالت تعادل در فاز مایع (mgL^{-1})؛ n و k_f ، ضرایب مدل فروندلیچ هستند که به ترتیب به ظرفیت جذب و شدت جذب جاذب نسبت داده می شود. رابطه ایزوترم ریدلیچ-پترسون:

$$q_e = \frac{aC_e}{(1 + bC_e^n)} \quad (6)$$

که در آن a و b ثابت های ایزوترم می باشند.

ایزوترم لانگمویر-فروندلیچ:

$$q_e = \frac{Bq_m C_e^{1/n}}{(1 + BC_e^{1/n})} \quad (7)$$

که در آن n شاخص ناهمگنی متغیر بین ۰ و ۱ و B ثابت تعادلی ایزوترم (Lmg^{-1}) می باشد.

نتایج و بحث

خلاصه مشخصات نانوذرات مورد استفاده در جدول (۱) و ویژگی های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه در جدول (۲) آورده شده است. خاک مورد مطالعه دارای بافت شن لومی بوده و کانی های غالب آن کلریت و کوارتز می باشد.

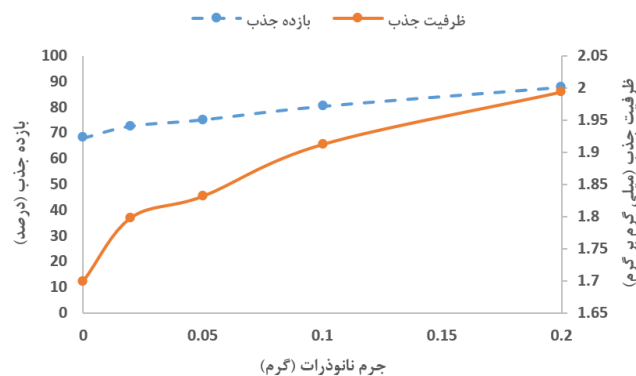
جدول ۱- مشخصات نانوذرات مورد استفاده

مگنتیت	جنس ذرات
۴۰-۶۰ نانومتر	اندازه ذرات
کروی	شکل ذرات
Fe-O, O-H, C=O, (CH ₂) _n , C-O	گروه‌های عاملی

جدول ۲- ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک مورد مطالعه

مقدار	ویژگی خاک	مقدار	ویژگی خاک
۰/۱۲	کربن آلی (درصد)	۸۲/۹	شن (%)
۲/۸	فسفر (میلی گرم بر کیلوگرم)	۱۲/۶	سیلت (%)
۴۵	پتاسیم (میلی گرم بر کیلوگرم)	۴/۵	رس (%)
۰/۰۰۳	نیتروژن (میلی گرم بر کیلوگرم)	شن لومی	بافت خاک
۵	کلسیم (میلی‌اکی‌والان بر لیتر)	۱۱۵/۴۹	متوسط قطر ذرات (میکرومتر)
۶/۵	منیزیم (میلی‌اکی‌والان بر لیتر)	۲/۷۷	سطح ویژه (m ² g ⁻¹)
۱۰/۱۳	سدیم (میلی‌اکی‌والان بر لیتر)	۸	ظرفیت تبادل کاتیونی (cmol+/kg)
۰/۳۲	آهن قابل جذب (میلی گرم بر کیلوگرم)	۳۸/۲۵	کربنات کلسیم معادل (درصد)
۰/۰۱	کادمیم قابل جذب (میلی گرم بر کیلوگرم)	۸/۰۳	pH
		۲/۱۹	قابلیت هدایت الکتریکی (dS/m)

مقایسه مقدار مختلف نانوذرات مگنتیت مورد استفاده در سیستم جذب نشان داد که با افزایش جرم نانوذرات، بازده جذب و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد (شکل ۱).



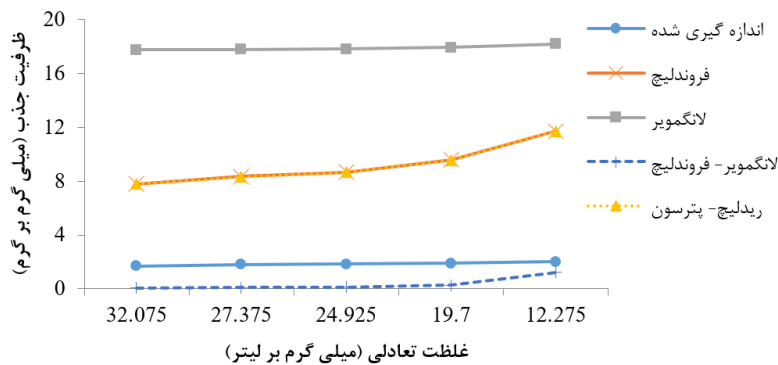
شکل ۱- اثر تغییر مقدار نانوذرات بر بازده و ظرفیت جذب

مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ، لانگمویر-فروندلیچ و ریدلیچ-پترسون با ضریب اطمینان ۹۵ درصد بر نتایج به دست آمده از آزمایش‌های جذب تعادلی برازش داده شدند که نتایج آن در جدول (۳) و شکل (۲) بیان شده است. با توجه به ضریب تبیین مدل‌های ایزوترم رسم گردیده، مدل لانگمویر-فروندلیچ به دلیل داشتن R² بالا و RMSE کوچک‌تر در مقایسه با دیگر مدل‌ها، با داده‌ها هم‌خوانی بیشتری داشت.

جدول ۳- ضرایب مدل‌های ایزوترم جذب در خاک

مقدار	پارامتر	معادله	مدل‌های تعادلی جذب
۱۷/۵	$q_m(\text{mgg}^{-1})$	$q = \frac{-2.115 \times 17.5C_e}{1 - 2.115C_e}$	لانگمویر
-۲/۱۱۵	$K_L(\text{Lmg}^{-1})$		
۰/۶۱	R^2		
۷/۵	RMSE		
۳۳/۸۹	K_F	$q = 33.89C_e^{\frac{1}{-2.359}}$	فروندلیچ
-۰/۴۲۴	$1/n$		
۰/۸۰	R^2		
۵/۳۷	RMSE		
-۴/۷۲	a	$q = \frac{-4.72 \times C_e}{1 - 1.39C_e^{1.424}}$	ریدلیچ-پترسون
-۱/۳۹	b		
۱/۴۲۴	n		
۰/۸۰	R^2		
۶/۵۸	RMSE		
۳۱/۱۶	$q_m(\text{mgg}^{-1})$	$q = \frac{132.3 \times 31.16C_e^{\frac{1}{-0.31}}}{1 + 132.3C_e^{\frac{1}{-0.31}}}$	لانگمویر-فروندلیچ
۱۳۲/۳	$B(\text{Lmg}^{-1})$		
-۰/۳۱	n		
۰/۹۷	R^2		
۲/۳۵۵	RMSE		

پس از معادله لانگمویر-فروندلیچ معادلات ریدلیچ-پترسون و فروندلیچ برازش بهتری بر داده‌های جذب تعادلی داشتند و معادله لانگمویر با داشتن کمترین R^2 و بیشترین RMSE ضعیف‌ترین برازش را داشت. بیشینه ظرفیت جذب کادمیم به وسیله خاک در مدل لانگمویر-فروندلیچ ۳۱/۱۶ میلی‌گرم بر گرم بود.



شکل ۲- برازش مدل‌های ایزوترم جذب بر داده‌های جذب کادمیم به خاک و نانوذرات



منابع

- Brunauer, S., Emmett, P.H., and Teller, E. 1938. Adsorption of gases in multi-molecular layers. *Journal of American Chemical Society*, 60(2):309-319.
- Chen G., Zeng G., Chunyan D., Huang D., Lin T.; Wang L. and Guoli, Sh. 2010. Transfer of heavy metals from compost to red soil and groundwater under simulated rainfall conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 181: 211–216.
- Donald, L.S. 1996. *Methods of Soil Analysis. Part III. Chemical Methods*, Soil Science Society of America, Inc. American Society of Agronomy, Inc. Madison, Wisconsin, USA, 961–1010.
- Liu R. and Zhao D. 2007. In situ immobilization of Cu(II) in soils using a new class of iron phosphate nanoparticles. *Journal of Chemosphere*, 68 :1867–1876.
- Page, A.L., Miller, R.H., and Keeney, D.R. 1996. *Methods of Soil Analysis, Part II, Physical properties*, ASA, SA, Madison, WI.
- Si S.; Kotal A. and Mandal T.K. 2004. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles in the presence of polyelectrolytes. *Journal of Chemistry Material*, 16: 3489–3496.
- Xu Y.; Liu R. and Zhao D. 2009. Reducing leachability and bioaccessibility of toxic metals in soils, sediments, and solid /hazardous wastes using stabilized nanoparticles. *Journal of Nanotechnology Applications for Clean Water*: 365–374.
- Zhang W.X. 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. *Journal of Nanoparticle Research*, 5: 323–332.

Assessment of cadmium adsorption using magnetite nanoparticles in soil

M. Bahrami¹ and A. Bahrami²

¹Assistant Professor, Water Sciences Department, Faculty of Agriculture, Fasa University

²PhD of Soil Physics and Conservation

Abstract

Existence of heavy metals in soil and water lead to attraction of these elements by plants and entering the human and animal food chain. Heavy metals can be a long time undesirable effective on the soil ecosystem and its biological processes. Among the heavy metals cadmium is very important in terms of environmental and health, due to high mobility and toxicity. The aim of this study was to evaluate the application of SDS modified magnetite nanoparticles to remove cadmium by the soil. To achieve this goal, effect of nanoparticles dose was evaluated on cadmium adsorption efficiency in a batch system. Then, the adsorption isotherms were calculated at soil natural pH. Results showed that with a more amount of nanoparticles added to the soil, percent of cadmium adsorption from solution would be more. Also among the isotherms, Langmuir- Freundlich model had the best fit on adsorption data with $R^2=0.97$ and $RMSE=2.355$.

Keywords: Adsorption, Cadmium, Nanoparticles, Isotherm.