مقایسه رس‌های سپیولیت و ورمی‌کولیت در جذب فلز روی با کمک همدمای جذب

نگین ربیعی*[۱]، سهیلا سادات هاشمی[۲]، حکیمه عباسلو[۳]
۱ و ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد (Email: Rabie.negin@gmail.com) و استادیار علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر ۳- استادیار گروه عمران، دانشکده عمران، دانشگاه صنعتی سیرجان

چکیده

یکی از روش‌های کنترل آلودگی فلزات سنگین استفاده از کانی‌های جاذب است. هدف تحقیق حاضر، مقایسه رس سپیولیت و ورمی‌کولیت در جذب فلز روی به کمک همدماهای جذب می‌باشد. برای انجام آزمایش جذب، از چهار تیمار (ورمی‌کولیت، ورمی‌کولیت+خاک شنی، سپیولیت و سپیولیت+ خاک شنی) با ۶ غلظت (۰، ۰/۰۰۰۱، ۰/۰۰۰۵، ۰/۰۰۵، ۰/۰۱و ۰/۰۵ مولار) نیترات روی در محلول زمینه‌ای نیترات سدیم (۰/۰۱ مولار با pH=۵) استفاده شد. نتایج نشان داد که مدل جذب فروندلیچ جذب فلز روی توسط سپیولیت و مدل تمکین جذب روی توسط ورمی‌کولیت را توصیف می‌کند. در غلظت‌های پایین، سپیولیت و در غلظت‌های بالا، ورمی‌کولیت در جذب فلز روی تاثیر بیشتری دارد. با توجه به اینکه فلز روی در غلظت‌های پایین برای موجودات زنده ضروری می‌باشد در غلظت‌های بالا اثرات سمی دارد بنابراین با توجه به نتیجه این پژوهش استفاده از جاذب رس ورمی‌کولیت در غلظت‌های بالای روی موثرتر است.

واژه‌های کلیدی: سپیولیت، ورمی‌کولیت، روی، هم‌دمای جذب

مقدمه

مقدار طبیعی روی در خاک در حدود ۸۰ تا ۱۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد (Alloway, 1995). حضور مقادیر بیش از ۵۰۰ میلی‌گرم در هر کیلوگرم روی در ماده خشک گیاهان می تواند برای جاندارانی که از آن تغذیه می‌کند، سمیت ایجاد کند (ملکوتی و همکاران، ۱۳۸۳).

کانی سپیولیت از کانی‌های فراوان در مناطق خشک دنیا است. پراکندگی زمانی و جغرافیایی این کانی نشان می‌دهد که فراوانی کانی یاد شده در رسوبات جوان‌تر از کرتاسه پائینی افزایش می‌یابد (حجتی و همکاران، ۱۳۹۲). همچنین بیشترین فراوانی حضور این کانی در عرض‌های جغرافیایی ۳۰ تا ۴۰ درجه در نیمکره شمالی و جنوبی دیده می‌شود (Yalcin et al., 1995). سپیولیت با فرمول شیمیایی $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(H_2O)_4.8H_2O$ از مجموعه کانی‌های ۲:۱ می‌باشد و سطح ویژه این کانی بسیار بالا ۳۹۲ $\frac{m^2}{gr}$ است (Galan, 1996). قدرت جذب بالای این کانی سبب شده که بتوان از آن برای کاهش انتقال عناصر سمی سنگین ناشی از پساب‌های صنعتی (پساب‌های صنایع مختلف مانند معدن‌کاری، آبکاری فلزات، تولید کودهای شیمیایی، صنایع تولید وسایل الکترونیکی، صنایع دارویی و رنگرزی) به آب‌های زیرزمینی استفاده نمود (حجتی و همکاران، ۱۳۹۲).

ورمی‌کولایت معمولا در اثر دگرگونی حرارتی کانی میکا (از قبیل بیوتایت و فلوگوپیت) به وجود می‌آید (Bride, 1994). فرمول این کانی به شکل زیر است: $(Mg,Fe)_3(Al_xSi_{4-x})O_{10}(OH)_2.4H_2O.Mg_x$ که x بین ۰/۶ تا ۱/۵ می‌باشد. ورمی‌کولایت یک گروه قابل توجهی از کانی رسی فیلوسیلیکات ۲:۱ است، و دارای سطح ویژه قابل توجهی (حدود ۱۰۰ $\frac{m^2}{g}$) است (Foster, 1963). تبادل یونی بر سطح این کانی بدلیل جانشینی همشکل می‌تواند به حذف آلودگی کاتیون‌های مضر در آب و خاک کمک کند (Hongo, 2012). از ورمی‌کولایت در تصفیه خانه فاضلاب‌ها به عنوان یک جاذب مناسب برای حذف فلزات سنگین استفاده می‌شود. ورمی‌کولایت دارای CEC بالا در میان کانی‌های خاک می‌باشد (Hongo, 2012).

شیخ حسینی و همکاران (۲۰۱۳) در مطالعه‌ای به بررسی جذب رقابتی نیکل، کادمیوم، روی و مس بر روی کانی‌های پالی‌گورسکایت و سپیولیت پرداختند. نتایج نشان داد که الگوی جذب بستگی به نوع کانی و غلظت فلزات محلول دارد.

گیلبرتو و همکاران (۲۰۰۵) در مطالعه‌ای به بررسی اثر pH، قدرت یونی و اسید هومیک بر جذب Cd(II) و Pb(II) بر روی ورمی‌کولایت پرداختند. نتایج نشان داد که جذب کادمیوم به شدت به pH بستگی دارد. حداکثر جذب در pH=۷ و در قدرت یونی ۰/۰۰۲ مول بر لیتر KNO_3 بود. جذب Pb(II) بیشتر از Cd(II) بود و به pH کمتر بستگی داشت. بیشترین میزان جذب سرب در pH=۵ و در قدرت یونی ۰/۰۰۲ بود در حضور اسید هومیک جذب Cd(II) در pH=۵ افزایش یافت که در این pH مکانیسم غالب جذب، تبادل یونی است.

با توجه به نقش دو کانی نام برده در جذب فلزات سنگین از جمله روی، و با توجه به اهمیت روی (Zn) در خاک این پژوهش با هدف مقایسه رس‌های سپیولیت و ورمی‌کولیت در جذب روی (Zn) با کمک همدهای جذب انجام شد.

مواد و روش‌ها

در جهت انجام این تحقیق از یک خاک با بافت شنی برای مقایسه با رسهای مورد نظر استفاده شد. رس سپیولایت از معدن سپیولایت واقع در شمال خاور دور با خلوص ۹۰ درصد و رس ورمی کولایت از معدنی واقع در سیرجان با درصد خلوص ۸۰٪ تهیه شد. برای انجام آزمایشات جذب، ۶ غلظت متفاوت از محلول نیترات روی ($Zn(NO_3)_2$) با غلظت‌های ۰، ۰/۰۰۰۵، ۰/۰۰۰۱، ۰/۰۰۵، ۰/۰۱و ۰/۰۵ مولار در محلول زمینه‌ای نیترات سدیم ($NaNO_3$) ۰/۰۱ مولار با pH=5 تنظیم شدند. سپس ۱ گرم از رس ورمی‌کولیت و سپیولیت و نیم گرم از خاک شنی + رس (ورمی‌کولیت و سپیولیت) وزن شد و در لوله‌های سانتریفوژ درب دار پلی‌اتیلن ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد. به هر کدام از نمونه ها ۲۰ میلی‌لیتر از محلول با غلظت یاد شده از عنصر افزوده شد. نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در ابتدا شیک شدند سپس به مدت ۲۰ ساعت درون انکوباتور با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد گذاشته شدند و مجددا به مدت ۲ ساعت با استفاده از دستگاه شیکر رفت و برگشتی شیک شدند. سپس لوله‌ها را به مدت ۳ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژشده و محلول رویی با کاغذ صافی واتمن ۴۲ صاف گردید. غلظت عنصر روی (Zn) با استفاده از دستگاه جذب اتمیک اندازه‌گیری شد. آزمایش در دو تکرار انجام گرفت. جهت محاسبه میزان روی (Zn) جذب شده، غلظت روی (Zn) کل از میزان قرائت شده توسط اتمیک کسر شد تا میزان روی جذب شده بدست آید. سپس داده‌ها با مدل‌های ایزوترمی فروندلیچ و تمکین مورد بررسی قرار گرفتند. معادله فروندلیچ، یک مدل جذب سطحی تجربی می باشد. شکل خطی همدمای فروندلیچ عبارت است از:

$$Log\ qe = Log\ kf + \frac{1}{n} Log\ ce \qquad (۱)$$

که در آن q_e مقدار عنصر جذب شده (میلی‌گرم بر کیلوگرم)، Ce غلظت عنصر در حالت تعادل (میلی‌گرم بر لیتر)، K_f : ضریب توزیع، n : فاکتور تصحیح (۱< n <۱۰) می‌باشند (حسنی،۲۰۱۱).

شکل خطی هم‌دمای تمکین به صورت معادله ۲ ارائه شده است:

$$q_e = K_1 + K_2 Ln C_e \qquad (۲)$$

که در آن k ثابت معادله است (فرحبخش و همکاران، ۱۳۹۵).

نتایج و بحث

برخی از خصوصیات رسها و خاک شنی در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- خصوصیات رس ها و خاک شنی

	pH	$CaCO_3$%	EC (dS/m)
سپیولایت	۸/۳۳	۲۳	۰/۱۴
ورمی کولایت	۹/۱	۱۶/۲۵	۰/۱۸
خاک شنی	۷/۹	۲۲/۶	۰/۱۱

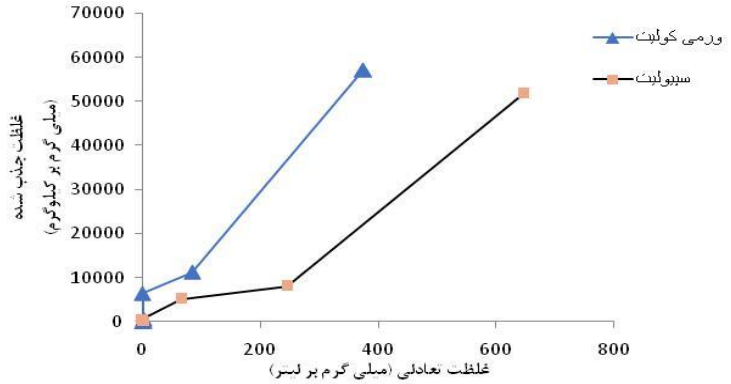
هم‌دمای جذب یکی از فاکتورهای مهم در طراحی سیستم‌های جذب است. در واقع هم‌دمای جذب چگونگی فعل و انفعال بین جاذب و جسم جذب شونده را تشریح می‌کند. لذا همواره به عنوان فاکتور اساسی جهت تعیین ظرفیت یک جاذب و بهینه نمودن مصرف جاذب مد نظر می‌باشد. ضرایب معادله فروندلیچ و تمکین در جدول شماره ۲ ارائه شده است. نتایج نشان داد که مدل فروندلیچ بر داده‌ها برازش پیدا کرد اما این معادله برای رس سپیولیت با ضریب تبیین R^2=۰/۸۹ بهترین توصیف از جذب روی(Zn) را نشان داد.

نتایج نشان داد که معادله تمکین بر داده‌ها برازش پیدا کرد اما این معادله به رس ورمی‌کولیت به همراه شن با ضریب همبستگی R^2=۰/۷۹۹ بهترین توصیف از جذب روی را نشان داد.

جدول ۲- ضرایب معادله‌ی فروندلیچ و تمکین برای ایزوترم‌های جذب سطحی روی

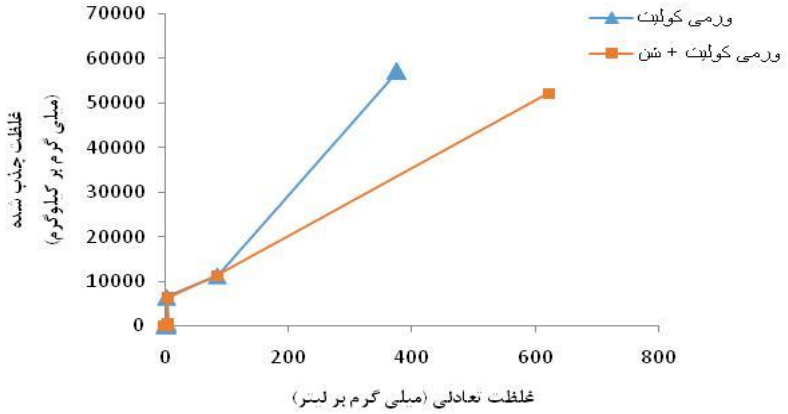
تیمار	R^2	1/n	k_f (L/Kg)
	معادله فروندلیچ		
ورمی کولیت	۰/۵۰	۰/۷۰۳	۰/۰۴۲
ورمی‌کولیت+ شن	۰/۵۶۸	۰/۶۲۲	۰/۱۵۸
سپیولیت	۰/۸۹	۰/۸۳۱	۱۴۷/۲۳
سپیولیت+ شن	۰/۸۷	۱/۰۲۴	۴۵/۲۸
تیمار	R^2	K_1	K_2 (J/mol)
	معادله تمکین		
ورمی کولیت	۰/۶۹۵	-۳۰۳۷	۷۵۳۴
ورمی‌کولیت+ شن	۰/۷۹۹	-۸۷۹۳	۷۸۸۹
سپیولیت	۰/۵۲۸	-۴۹۷۵	۵۳۸۰
سپیولیت+ شن	۰/۵۱۹	-۸۵۴۱	۵۸۷۹

شکل ۱ تاثیر کانی سپیولیت و ورمی‌کولیت را بر میزان جذب روی (Zn) را نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود میزان جذب روی توسط ورمی‌کولیت در غلظت ۰/۰۰۰۱ مولار، ۷۸/۱۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم و در غلظت ۰/۰۵ مولار ۵۷۱۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود در حالی که میزان جذب روی توسط سپیولیت در غلظت ۰/۰۰۰۱ مولار، ۹۱/۹۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم و در غلظت ۰/۰۵ مولار ، ۵۱۷۱۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. به طور کلی در غلظت‌های پایین عامل اصلی جذب، سطح کانی می‌باشد لذا به دلیل اینکه سطح ویژه سپیولیت نسبت به ورمی‌کولیت بیشتر است پس در غلظت‌های پایین رس سپیولیت در جذب موثرتر بود. لندی و همکاران (۱۳۹۲) بیشترین تمایل سپیولیت به جذب سرب را به سطح ویژه این کانی نسبت دادند. غلظت‌های بالا عامل اصلی جذب CEC (ظرفیت تبادل کاتیونی) می‌باشد لذا به دلیل اینکه CEC ورمی‌کولیت نسبت به سپیولیت بالاتر است پس در غلظت‌های بالا رس ورمی‌کولیت در جذب موثرتر بود. رسمی و همکاران (۲۰۱۱) مکانیسم غالب حذف فلزات سنگین در غلظت‌های بالا را به تبادل یونی نسبت دادند.



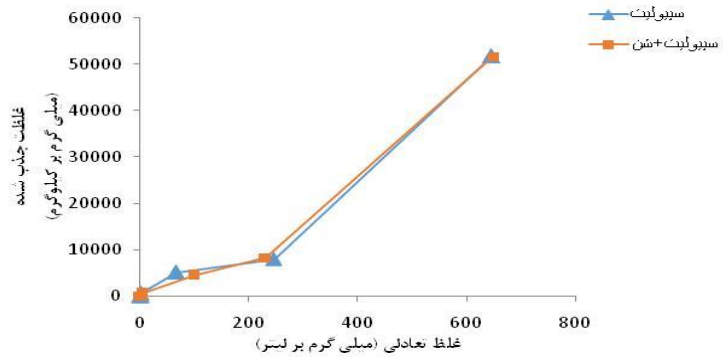
شکل ۱- مقایسه رس‌های سپیولیت و ورمی‌کولیت در جذب روی

شکل۲، تاثیر کانی ورمی‌کولیت و ورمی‌کولیت به همراه شن را بر میزان جذب روی (Zn) نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود در غلظت‌های پایین، بین نمونه‌های ورمی‌کولیت خالص (۱ گرم ورمی‌کولیت) و ورمی‌کولیت بهمراه شن (۰/۵ گرم ورمی‌کولیت + ۰/۵ گرم شن) تفاوت چندانی مشاهده نشد در حالیکه در غلظت‌های بالا ورمی‌کولیت خالص بیشتر بر جذب موثر بود. در غلظت‌های پایین به دلیل اینکه سطح ویژه ورمی‌کولیت پایین است جذب روی (Zn) توسط نمونه شن به همراه ورمی‌کولیت نسبت به ورمی‌کولیت خالص تفاوت چندانی نداشت اما در غلظت‌های بالا به دلیل اینکه CEC ورمی‌کولیت بیشتر از CEC نمونه ورمی‌کولیت به همراه شن است، پس میزان جذب روی توسط ورمی‌کولیت خالص بیشتر است.



شکل ۲- مقایسه ورمی‌کولیت و ورمی‌کولیت به همراه شن در جذب روی

شکل ۳ تاثیر کانی سپیولیت و سپیولیت به همراه شن را بر میزان جذب روی (Zn) نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود در غلظت‌های پایین سپیولیت خالص نسبت به سپیولیت به همراه شن در جذب روی موثر بوده است و در غلظت‌های بالا تفاوت چندانی نداشت. در غلظت‌های پایین، به دلیل اینکه سطح ویژه سپیولیت خالص بیشتر از سپیولیت به همراه شن است میزان جذب روی (Zn) توسط آن بیشتر بوده است. لذا در غلظت‌های بالا عامل اصلی بیشتر CEC می‌باشد و چون سپیولیت از CEC پایینی برخوردار است تفاوت چندانی بین نمونه‌ها مشاهده نشد.



شکل ۳- مقایسه سپیولیت و سپیولیت به همراه شن در جذب روی

با توجه به این موضوع که روی (Zn) در غلظت‌های پایین برای موجودات زنده ضروری می‌باشد اما در غلظت‌های بالا سمیت ایجاد می‌کند می‌توان پیشنهاد داد از رس ورمی‌کولیت که در غلظت‌های بالا موثرتر است استفاده شود.

منابع

حجتی، س. و خادمی، ح. ۱۳۹۲. بررسی برخی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی و کانی شناسی ذخایر سپیولیت شمال خاور ایران. مجله علوم زمین، شماره‌ی ۹۰، صفحه‌های ۱۶۵-۱۷۴.

فرحبخش، م.، مارزی، م.، و صلاح، خ. ۱۳۹۵. سنتیک و هم‌دمای جذب نیترات از محلول آبی با استفاده از بیوچار. نشریه دانش آب و خاک، شماره‌ی ۲۶، صفحه‌های ۱۴۵-۱۵۸.

لندی، ا.، هاشمیان قهفرخی، ص.، خادمی، ح.، و حجتی، س. ۱۳۹۳. حذف سرب و کادمیوم از محلول‌های آبی با استفاده از کانی‌های سپیولیت و زئولیت طبیعی ایران. نشریه محیط شناسی، دوره ۴۰، شماره ۱، صفحه‌های ۱۸۹-۱۹۸.

ملکوتی، م.ج.، و همایی، م. ۱۳۸۳. حاصلخیزی مناطق خشک و نیمه خشک با بازنگری کامل. چاپ دوم. انتشارات دانشگاه تربیت مدرس.

Alloway, B. 1995. Heavy metals in soils, Edmundsbury press, Lodon, 368.

Hassani, A., Rahnemaie, R. and Malakouti, M. J. 2011. Effect of calcium carbonate and ionic strength on borob adsorption in calcareous soils. Iranian journal of soil Rresearch , 24:117-126.

Hongo, T., Yoshino, T., Yamazaki, A., Yamasaki, A., & Satokawa, S. 2012. Mechanochemical treatment of Vermiculite in vibration milling and its effect on Lead (II) adsorption ability. Clay Science, 70, 74–78.

Foster, M. D. 1963. Interpretation of the composition of Vermiculites and Hydrobiotites. Clay Mineral. 10, 70–89.

Galan, E. 1996. Properties and applications of Palygorskite-Sepiolite clays. Clay Minerals, 31, 443-453.

Gilberto, A., & Masini, J. C. 2005. Influence of pH, ionic strength and humic acid on adsorption of Cd (II) and Pb(II) onto Vermiculite. Colloids and Surfaces. Journal of Physicochem. Engeniearing, 262, 33–39.

McBride, M. B. 1994. Environmental Chemistry of Soils. Oxford University Press, New York, USA.

Resmi, G., Thampi, S.G., Chandrakaran, S., 2011. Impact of lead contamination on the engineering properties of clayey soil. J. Geol. Soc. India 77 (1), 42–46.

Rowell, D.L. 1994. Soil science, methods and application, Longman Scientific and Technical press.

Sheikhhosseini, A., Shirvani, M., & shariatmadari, H. 2013. Competitive sorption of Nickel, Cadmium, Zinc and Copper on Palygorskite and Sepiolite silicate clay minerals. Journal Geoderma, 192, 249-253.

Yalcin, H. & Bozkaya, O. 1995. Sepiolite-Palygorskite from the Hekimhan region (Turkey). Clays and Clay Minerals, 43, 705-717.

The comparison between Sepiolite and Vermiculite Clays in the Absorption of Zinc element by Absorption isotherm

N. Rabie[1*], S.S. Hashemi[2], H. Abbaslou[3]
1, 2- M.Sc. Student and Assist. Prof., Dep. of Soil Science, University of Malayer, Iran
3- Assist. Prof., Dep. of Soil Science, University of Technology Sirjan, Iran
*Corresponding Author, Email: rabie.negin@gmail.com

Abstract

One of the methods that using to control the pollution of heavy metal is using an absorbent mineral. The aim of this research is to compare the sepiolite and vermiculite clay in absorption of zinc metal with the help of sorption isotherms.~~to~~ for absorption test, four treatments (vermiculite, vermiculite+ sandy soil, sepiolite and sepiolite + sandy soil) with 6 concentrations (0, 0.0001, 0.0005 , 0.005, 0.01, 0.05 M) of zinc nitrate, in sodium nitrate (0.01 M ,pH=5) background solution were used. Results showed that the Freundlich model are described of Zn metal adsorption by sepiolite and Temkin model are described the absorption of zinc by the vermiculite. In low concentrations, sepiolite and in high concentrations, vermiculite more effective at zinc adsorption content. Regard to Zinc is essential for living organisms at low concentrations and in high concentrations has a toxic effects, Therefore, according to the results of this research using vermiculite clay absorbent in high concentrations of zinc is more effective.

Keywords: Sepiolite, Vermiculite, Zinc, Adsorption isotherm