محور مقاله: شیمی خاک

حذف سولفات از آب با استفاده از نانو ذره ZnO

فاطمه میرزائی پیهانی[۱*]، شهریار مهدوی[۲]، امیر حسین سیاح زاده[۳]، هدا کریمی[۴]

[۱*]دانشجوی کارشناسی ارشد منابع آب، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر

[۲]دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر

[۳]استادیار گروه عمران، دانشکده عمران و معماری، دانشگاه ملایر

[۴]هدا کریمی، دانشجوی دکترای محیط زیست- آلودگی، گروه علوم محیطی، پژوهشکده انگور و کشمش، دانشگاه ملایر

چکیده

مشکلات ناشی از سولفات در منابع آب آشامیدنی شامل تشکیل رسوب سخت سولفات کلسیم در لوله ها و دهیدراتاسیون بخصوص در کودکان است. باتوجه به محدودیت منابع آبی استفاده بهینه از این منابع و جلوگیری از آلودگی آن، اهمیت ویژه ای دارد. در این تحقیق برای حذف سولفات از محلول های آبی از نانو ذرهZnO استفاده شد. اثرات pH ، غلظت، زمان و دما بر روی حذف سولفات از آب مورد بررسی قرار گرفت و سپس ایزوترم های جذب را که بر اساس موارد بهینه به دست آمده بود بررسی شد. بیشترین میزان حذف سولفات (با غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم در لیتر) در نانو ذره ZnO در pH=2، در غلظت ۴میلی گرم در لیتر ZnO، دمای ۲۰ درجه سانتی گراد و در زمان تعادل ۱۰ دقیقه به ترتیب برابر با ۲۸/۲۴،۰/۷ ، ۲۹/۷ و ۲۵/۰ درصد بدست آمد. داده ها به معادله ایزوترمی فروندلیچ (R2=۰/۸۵۹) برای اکسید روی برازش بهتری پیدا کرد. هدف کلی این پژوهش بررسی نقش نانو ذره ZnO برحذف سولفات از آب است.

کلمات کلیدی: محلول‌های آبی، آلودگی منابع آبی، اثرات غلظت و دما

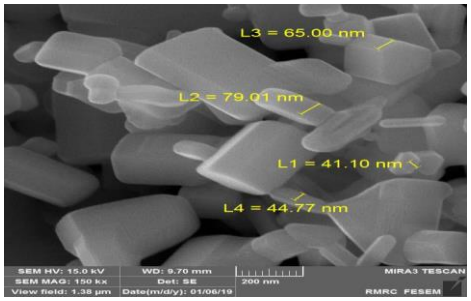
مقدمه

این باور که نانو تکنولوژی عصر دیگری از علوم می‌باشد و تلفیقی از مهندسی، زیست شناسی و شیمی است را عموم دانشمندان پذیرفته‌اند (Josowicz and Hatchett، 2008). با توجه به طرح ملی فناوری نانوی ایالت متحده، یک ماده می تواند به عنوان یک نانو مواد یا نانو ذرات قرار گیرد اگر اندازه آن در دو یا چند بعد در دامنه ۱ تا ۱۰۰ نانومتر باشد. انواعی از مواد را می توان به نام نانو ذره شناخت مانند: نانو رس، زئولیت های نانو بلوری، اکسیدها، نانو و ذرات تک آنزیمی. افزایش میزان یون ها و فلزات سنگین در منابع آب باعث بروز مشکلات جدی بر سلامت انسان و اکوسیستم های طبیعی شده است زیرا این ترکیبات بسیار پایدار بوده و قابلیت تجمع در بدن موجودات زنده را دارند. بالا بودن میزان سولفات باعث بیماری هایی چون اختلالات گوارشی از قبیل حالت تهوع، استفراغ و اسیدوز متابولیک می شود. سولفات از آلاینده های شاخص مناطق با اتمسفر های آلوده هستند که در اثر ترکیب شدن با یون های هیدروژن، محلول های اسید سولفوریک را تشکیل می دهند. این محلول ها از عوامل مهم در انحلال و زوال پذیری سنگ های ساختمان هستند. حداکثر مطلوب مقدار سولفات تعیین شده در آب آشامیدنی توسط اداره استاندارد بر حسب So4، ۰/۲۵میلی گرم بر لیترتعیین شده است(Salman, 2009). امروزه روی سیستم‌های جدید تصفیه آب از قبیل واحدهای تصفیه در نقطه مصرف تأکید است. سولفات به دلیل حلالیت زیاد و پایداری نسبی در آب به آسانی قابل حذف نمی باشد. فنآوری های تصفیه آب آشامیدنی آلوده به سولفات شامل روش های تبادل یونی، غشایی (اسمز معکوس به عنوان بهترین روش)، ترسیب شیمیایی، جذب سطحی، زدایش، روش های بیولوژیکی با استفاده از باکتری های احیا کننده سولفات، الکترودیالیز و تقطیر می‌باشد (Ilhan، 2008). بنابراین این مطالعه با هدف روش مناسب جهت کنترل و حذف سولفات از آب با تاکید بر نانو تکنولوژی طراحی شد.

مواد و روش‌ها

در این مطالعه برای ساختن محلول سولفات از نمک سولفات پتاسیم (شرکت مرک آلمان) استفاده شد. آنالیز سولفات به روش رسوب سنجی و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۴۸۰ نانومتر انجام گرفت (sayfijamadi، 2012) نانو اکسید روی از شرکت اسپانیایی تکنان (Tecnan) تهیه شد. آزمایشات بهینه سازی که شامل چهار بخش (اثر غلظت، اثر دما، اثر pH واثر زمان) است انجام شدو نمونه ها با سه تکرار در آزمایشگاه مورد آنالیز قرار گرفت. در این پژوهش از نرم افزار SAS و جدول تجزیه واریانس داده هاو مقایسه میانگین با استفاده از دانکن استفاده گردید.شکل (۱) نانو ذره ZnO را نشان می دهد.

*fatememirzaei1234@gmail.com



شکل۱) نانو ذره ZnO خالص

۱- بررسی اثر غلظت نانوذره بر میزان جذب:

مقادیر مشخصی از نانو ذره شامل ۱تا ۵ گرم بر لیتر وزن شد و از محلول ۲۰ میلی گرم در لیتر سولفات با پهاش اصلی محلول به آب اضافه شد و بعد از ۱۸۰ دقیقه در تعادل بودن در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد شیک، و بعد از زمان طی شده سه دقیقه سانترفیوژ، و با فیلتر۰/۴۵ میکرومتر صاف و برای قرائت با دستگاه آماده گردید. و سپس غلظت سولفات موجود در آن اندازه گیری و مقدار بهینه جاذب مشخص شد.

۲- بررسی اثر pH بر میزان جذب:

به منظور بررسی اثر pH در حذف سولفات در مقادیر ۷،۶،۵،۴،۳،۲و ۸ توسط NaOH (۰/۲۵ نرمال) و HCL (یک نرمال) تنظیم شد. محلول نهایی به اندازه ۱۲/۵ سی سی به ۲ گرم بر لیتر (معادل ۰/۰۲۵ گرم) جاذب اضافه گردید و مانند مراحل قبلی شیک، سانترفیوژ، صاف شد.

۳- بررسی اثر زمان تماس بر میزان جذب:

برای بررسی اثر زمان بر حذف سولفات بازه زمانی ۱۰،۲۰،۳۰،۴۰،۵۰،۶۰،۹۰،۱۲۰،۱۸۰و ۱۴۴۰ دقیقه انجام شد و ۱۲/۵ سی سی از محلول سولفات پتاسیم ۲۰ میلی گرم بر لیتر را بر روی ۲ گرم بر لیتر (معادل ۰/۰۲۵ گرم) جاذب ریخته شد و در بازه‌های زمانی بالا شیک و سپس عصاره گیری شد.

۴- بررسی اثر دما برمیزان جذب:

مقدار ۰/۰۲۵ گرم از نانو ذره وزن شد ۱۲/۵ میلی لیتر از محلول ۲۰ میلی گرم درلیتر سولفات با pH اصلی محلول به آن اضافه شد و به مدت ۱۸۰ دقیقه در دماهای ۱۵ تا ۴۰ درجه سانتی گراد (۱۵،۴۰،۳۵،۳۰،۲۵،۲۰) در تعادل قرار گرفت و غلظت سولفات تعادلی اندازه گیری شد.

۵- بررسی ایزوترم جذب سولفات:

بعد از انجام آزمایش های بهینه سازی جذب بر اساس غلظت جاذب بهینه، pH بهینه، دما و زمان بهینه، مقدار ۰/۰۲۵ گرم در لیتر اکسید روی وزن شد و در pH ۵ و در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد و زمان تعادل ۱۰ دقیقه در غلظتهای۰، ۵، ۰۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ میلی گرم بر لیتر انجام شد. در غلظت محلول تعادلی سولفات باقیمانده اندازه گیری شد و مقدار جذب محاسبه گردید.

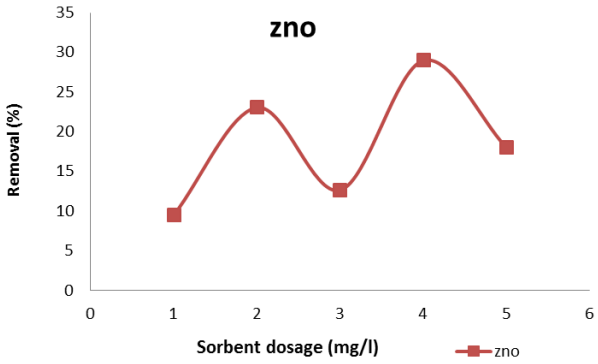
نتایج و بحث

اثر غلظت جاذب بر حذف سولفات

شکل ۲ اثر غلظت جاذب بر حذف سولفات از آب نمایش داده شده است. بیشترین درصد حذف سولفات برای نانو ذره اکسید روی در غلظت ۴ میلی گرم در لیتر برابر با ۲۸ درصد بود. جذب سولفات بر روی نانو ذرات اکسید روی در بازه ۱ تا ۵ میلی گرم بر لیتر جاذب با غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم بر لیتر سولفات نشان میدهد نانو ذره ZnO روند منظمی نداشته و در غلظت ۳ میلی گرم در لیتر افت درصد جذب داشته است. نتایج اثر پارامتر مقدار گرم جاذب بر جذب سولفات به وسیله نانو ذره آهن، اکسید گرافن و نانو کمپوزیت آهن و کربن فعال نشان داد که در مقدار یکسان از هر دو کامپوزیت، ظرفیت جذب سولفات توسط کامپوزیت بر پایه گرافن بیشتر از کامپوزیت بر پایه کربن فعال است. پس میتوان نتیجه گرفت که کامپوزیت نانو ذرات آهن بر پایه گرافن از نظر سرعت جذب و نیز میزان جذب عملکرد بهتری نسبت به کربن فعال دارد (بیرونی و همکاران، ۱۳۹۴).

نتایج اثر میزان جاذب بر حذف نیترات در جرم های مختلف نانوذرات نی اصلاح شده از ۰/۱ تا ۱ گرم نشان داد که با افزایش جرم جاذب از ۰/۱ تا ۰/۳ گرم راندمان حذف از ۵۴ به ۶۸ درصد افزایش پیدا کرد که به علت افزایش سطح ویژه و مکان های جذب می باشد. اما با افزایش میزان جاذب از ۰/۳ گرم تا ۱ گرم به دلیل چسبیدن نانو ذرات به یکدیگر افزایش جرم جاذب تأثیری عکس بر حذف داشته در نتیجه راندمان جذب

کاهش یافته است (Tehraniو همکاران، ۲۰۱۱؛ Farasati و همکاران، ۱۳۹۰). نتایج مقایسه میانگین نشان داد که بیشترین جذب سولفات در غلظت ۱ گرم بر لیتر و کمترین جذب در غلظت ۴ گرم بر لیتر بود.

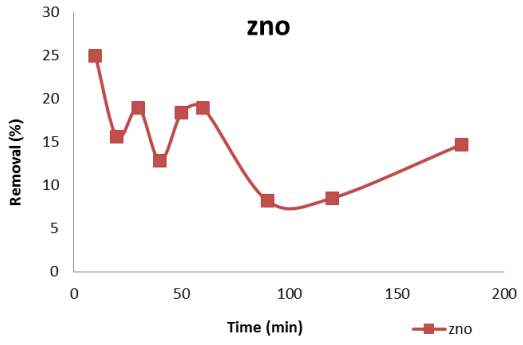


شکل ۲) اثر غلظت جاذب بر میزان حذف سولفات توسط نانو ذرات اکسید روی

اثر زمان بر حذف سولفات و پارامترهای سینتیک

شکل ۳ اثر زمان را بر حذف سولفات از آب نشان داده است. جذب سولفات بر روی نانو ذرات اکسید روی در بازه‌ی زمانی ۱۰ تا ۱۴۴۰ دقیقه اندازه گیری شد. همچنین با افزایش زمان تماس جاذب با محلول به دلیل امکان تماس بیشتر یون ها با سطح جاذب، مقدار جذب افزایش یافت، بیشترین درصد حذف سولفات برای نانو ذره اکسید روی در زمان ۱۰ دقیقه برابر با ۲۵ درصد بود و بعد از آن شدت جذب به تدریج کاهش یافت.

نتایج حاصل از آزمایش جذب سولفات بر روی نانو ذرات آهن بر بستر اکسید گرافن و کربن فعال، سرعت جذب سولفات بر روی کامپوزیت ساخته شده بر پایه اکسید گرافن بیشتر است. اما برای هردوجاذب در زمان های ابتدایی که سایت های خالی بیشتری در جاذب وجود دارد، سرعت جذب بالاتر است. اما با گذشت زمان از سرعت جذب کاسته شده و در زمان های انتهایی فرایند جذب و دفه با هم برابر شده و سیستم به تعادل می رسد (بیرونی و همکاران، ۱۳۹۴).



شکل ۳) اثر زمان بر میزان حذف سولفات توسط نانو ذرات اکسید روی

با توجه به جدول ۱ ضریب رگرسیون در مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم R^2=۰/۸۱۳ برای نانو ذره اکسید روی بدست آمد. نتایج این تحقیق با مطالعه پژوهشی که پیرامون جذب سولفات بر روی نانو ذره آهن و اکسید گرافن انجام شده است مطابقت دارد (بیرونی و همکاران، ۱۳۹۴).

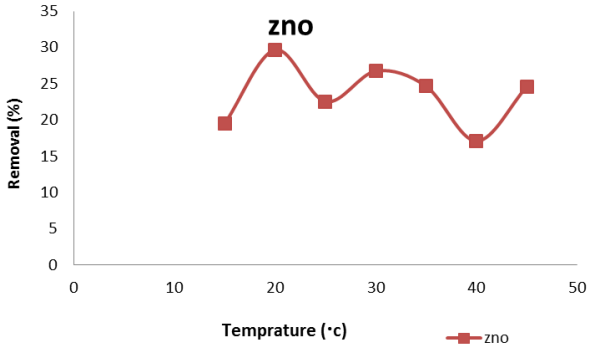
جدول ۱ضرایب معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم

جاذب	qe (mg/g)	K_2 (g.ml-1.min-1)	R2
اکسید روی	۱/۱۴	-۰/۲۲۶	۰/۸۱۳

در بررسی حذف سولفات از محلول آبی با استفاده از نانو ذره آهن و کربن فعال و تعیین شرایط بهینه نشان دادند که داده های زمان بر معادله سینتیکی درجه دوم برازش بهتری دارند R^2= 0/96 (بیرونی و همکاران، ۱۳۹۴).

اثر دما بر حذف سولفات و محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی جذب

شکل ۴ اثر دما را بر حذف سولفات از آب نشان می دهد. جذب سولفات بر روی نانو ذرات اکسید روی در محدوده دما ۱۵ تا ۴۵ درجه سانتی گراد مورد بررسی قرار گرفت. بیشترین درصد حذف سولفات برای نانو ذره اکسید روی در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد برابر با ۲۹/۶۷ درصد بود.



شکل ۴ اثر دما بر میزان حذف سولفات توسط نانو ذره اکسید روی

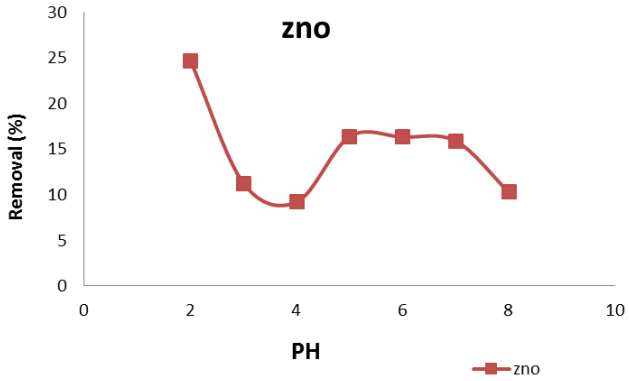
با توجه به جدول۲ برای نانو ذره اکسید روی نتیجه می شود که انرژی آزاد گیبس مقداری منفی است و این دلالت بر این موضوع دارد که واکنش خودبخودی می باشد، آنتالپی نیز منفی است که بیانگر این است که واکنش گرمازا بوده و آنتروپی با علامت منفی نشان از افزایش بی نظمی است (Fonsecaو همکاران، ۲۰۰۱).

جدول ۲ضرایب ترمودینامیکی جذب سولفات بر روی نانو ذرات اکسید روی

دما (درجه سانتی‌گراد)	Ln K_d	ΔG0(J.mol^{-1})	ΔH ^{0} (KJ.mol^{-1})	ΔS0(J.mol^{-1}.K $^{-1}$)
۱۵	۲/۴۹۵	-۵۹۷/۰		
۲۰	۳/۰۴۹	-۷۴۲۷/۹		
۲۵	۲/۶۷	-۶۶۳۵/۲		
۳۰	۲/۹۰	-۷۳۱۷/۳		
۳۵	۲/۷۹	-۷۱۵۶/۳	-۲/۴۴۳	-۱۴/۵۵
۴۰	۲/۳۳	-۶۰۷۲/۳		
۴۵	۲/۷۹	-۷۳۸۵/۱		

۴-۳-۴ اثر pH بر نانو ذرات و اکسید روی

pH یکی از فاکتورهای مهمی می باشد که بر خصوصیات سطحی و بار سطحی جاذب در فرایند جذب تاثیر گذار است. شکل ۵ اثر pH در حذف سولفات از آب نشان داده شده است. بیشترین درصد حذف سولفات برای نانو ذره اکسید روی در pH=2 برابر با ۲۴/۷ درصد اندازه گیری شد.



شکل ۵ اثر pH بر میزان حذف سولفات توسط نانو ذرات اکسید روی

pH محلول در دستیابی به حداکثر میزان حذف بسیار موثر است. علت افزایش میزان حذف در pH پایین را می توان با افزایش یون H^+ در محیط و کاهش یون OH^- و افزایش میزان یون های مثبت بر روی سطح جاذب می باشد که باعث کارائی جذب در pH پایین می شود چرا که در pH پایین سطح جاذب دارای بار مثبت می شود (Jonesو همکاران، ۲۰۰۳). پس کاهش pH محلول منجر به افزایش پروتون قابل دسترس می شود که این امر علت افزایش بار مثبت در سطح زئولیت و در نتیجه افزایش جذب سولفات به وسیله زئولیت در محیط اسیدی است (Ozturk و همکاران، ۲۰۰۴). در محیط‌های بازی به دلیل افزایش دانسیته بار منفی نزدیک به سطح زئولیت، دفع الکترواستاتیکی افزایش یافته و در نتیجه راندمان جذب کاهش می یابد (Bahatnagar و همکاران، ۲۰۱۰).

نتیجه گیری

می‌توان نتیجه گرفت که نانو مواد دارای چندین ویژگی فیزیکوشیمیایی کلیدی هستند که آنها را بویژه به عنوان فیلتر های جداکننده برای تصفیه آب جذاب می سازد. تصور بر این است که هر چه پیشرفت های بیشتریدرتولید نانو مواد مقرون به صرفه تر و سازگارتر با محیط زیست حاصل شود،از این نانو مواد می توان به عنوان اجزاء کلیدی سیستم های تصفیه آب صنعتی و عمومی استفاده نمود. میزان حذف سولفات در نانو ذره ZnO در pH=2، در غلظت برابر با ۴میلی گرم در لیتر جاذب، دمای ۳۰ درجه سانتی گراد و در زمان تعادل ۱۰ دقیقه بیشترین مقدار و به ترتیب برابر با۲۴/۷، ۲۸ ، ۲۹/۷ و ۲۵/۰ درصد بدست آمد.داده ها برای معادله فروندلیچ (R^2= 0/859) برای اکسید روی برازش بهتری پیدا کرد.حداکثر ظرفیت جذب در غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر سولفات ۳/۴ میلی گرم بر گرم به دست آمد.

منابع

بیرونی، ر.،میرزایی، م. (۱۳۹۴). جذب سطحی سولفات برروی نانو ذرات آهن بر بستر اکسید گرافن و کربن فعال. پژوهشی آب و فاضلاب.

Bahatnagar, A., Kumar, E. and Sillanpaa, M. (2010). “Nitrate removal from water by nano-alumina”. Chemical Engineering, 163:317-323.

Farasati, M., Nasab, S. B., Moazed, H., Haghighifard, N. J., Koupai, J. A., &Seyedian, M. (2011). nitrate removal from contaminated waters by using anion exchanger Phragmitesaustralis nanoparticles. Water and wastewater, 1, 34-42.

Fonseca MG, Airoldi C. Thermodynamics Data of Interaction of Copper Nitrate with Native and Modified Chrysotile Fibers in Aqueous Solution. JColloid Interface Sci 2001; 240(1): 229-36.

Hatchett, D. W., &Josowicz, M. (2008). Composites of intrinsically conducting polymers as sensing nanomaterials. Chemical reviews, 108(2), 746-769.

Ismailis, A., and Nezamzadeh, A.R. (2013). “The use of zeolites in the amount of pollutants in order to protect the environment anionic sea.”9th International Conference on Coasts, Ports and Marine Structures, Tehran, Iran. (In Persian).

Ilhan, F., Kurt, U., Apaydin, O., TalhaGonullu, M., (2008), “Treatment of leachate by electrocoagulationusing aluminum and iron electrodes”, Journal of Hazardous Materials, 154, pp 381–389.

Jones Jr, J. B. (2001). Laboratory guide for conducting soil tests and plant analysis: CRC press.

Öztürk, N., &Bektaş, T. E. (2004). Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. Journal of Hazardous materials, 112(1), 155-162.

Salman, M. S. (2009). "Removal of sulfate from wastewater by activated carbon." Al-Khwarizmi Engineering Journal, 5(3), 72-76.

Sayfijamadi, A. (2012). Introduction to Spectiohotometr. University of Tehran, Agricultural and Natural Resources. (In persian).

Tehrani-Bagha, A.R., Nikkar, H., Mahmoodi, N.M., Markazi, M., and Menger, F.M. (2011). "The sorption of cationic dyes onto kaolin: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies." J. of Desalination, 266, 274-280.

Removal of sulfate from water using ZnO nanoparticles.

Mahdavi, S[1], Mirzaei[*2], F, Sayahzadeh, A.H.[3,] Karimi, H.[4]

[1] Associate Prof of Soil Science,Department of Soil Science, Faculty of Agriculture,MalayerUniversity,Malayer, Iran

[2] M. Sc. Student of water resources,Department of Soil Science, Faculty of Agriculture,MalayerUniversity,Malayer, Iran

[3] Assistant Prof., Department of civil engineering, Faculty of Civil and Architecture, MalayerUniversity,Malayer, Iran

[4]PhD student in environmental science and engineering,Department of Environmental Science,Institute of Grapes and Raisins, MalayerUniversity,Malayer, Iran

Abstract

Problems due sulfate in drinking water resources, including formation of calcium sulfate hard sediment in pipes and dehydration, especially in children.Due to the limitation of water resources, the optimal use of these resources and the prevention of pollution is very important.In this research, ZnO nanoparticles were used to remove sulfate from aqueous solutions. The effects of pH, concentration of sorbent, time and temperature on the removal of sulfate from water were investigated and then the adsorption isotherms were determined based on optimal results. The highest amount of sulfate removal for zinc oxide, at pH =2 at a concentration of 4mg. L^{-1} ZnO, at 30° C, and at a time of10 minutes, was obtained 24.7, 28.0, 29.7and25.0 % respectively.The data showed the Freundlich isotherm equation (R^2 = 0.859) find the better fitted. The general objective of this research is to investigate the role of ZnO nanoparticles in sulfate removal from water.