محور مقاله: شیمی خاک

استفاده از نانو ذرات روی، مس و زئولیت برای جذب کبالت و نیکل در خاک‌های آلوده

حدیث محبیان[۱*]، محسن جلالی[۲]

[۱] دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه بوعلی سینا همدان

[۲] استاد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه بوعلی سینا همدان

چکیده

در سال‌های اخیر آلودگی خاک به فلزات سنگین به یکی از مشکلات جدی زیست محیطی تبدیل شده و روش‌های کارآمد و کم هزینه برای حذف این آلاینده‌ها و یا تثبیت آن‌ها در خاک بسیار مورد توجه قرار گرفته است. کاربرد نانو ذرات برای جذب فلزات سنگین از آب و خاک روش جدیدی است و به دلیل سطوح جذبی بالای، این ذرات، می‌توانند جاذب‌های موثری باشند. در این مطالعه بعد از انکوباسیون خاک با سه تیمار اکسید روی، اکسید مس و زئولیت ایزوترم جذب با اضافه کردن ۲۵ میلی لیتر محلول کبالت و نیکل (در حالت غیر رقابتی) به همراه کلسیم کلرید ۰/۰۱ مولار در دامنه غلظت ۲۰۰-۰ میلی‌گرم در لیتر و با نسبت ۱ به ۱۰ انجام و در بین معادلات مرتبط با برازش داده، معادله فروندلیچ بر داده‌های جذب بهتر برازش یافت. هم‌چنین ظرفیت جذب (میلی‌گرم در کیلوگرم) (خاک تیمار شده با نانو ذره روی) > (خاک تیمار شده با نانو ذره مس) > (خاک تیمار شده با زئولیت) > (خاک شاهد) می‌باشد. بنابراین قدرت جذب نانو ذره روی از دو جاذب دیگر بیش‌تر بود و می‌تواند به عنوان جاذبی موثر در جذب فلزات سنگین مورد استفاده قرار گیرد.

کلمات کلیدی: فلزات سنگین، نانو ذرات، زئولیت، ایزوترم جذب

مقدمه

وجود فلزات سنگین در منابع آب و خاک از مشکلات مهم زیست محیطی بسیاری از جوامع می‌باشد. فلزات سنگین برای انسان و محیط زیست سمی هستند. استفاده مداوم از کودهای شیمیایی، آفت‌کش‌ها و فاضلاب‌های شهری و صنعتی از راه‌های ورود فلزات به چرخه زندگی انسان‌ها و گیاهان به شمار می‌رود. فلزات سنگین از طریق فرآیندهای پدوژنیک و فعالیت‌های آنتروپوژنیک به خاک اضافه می‌شوند که عامل دوم باعث آلودگی خاک‌ها و مشکلات زیست محیطی فراوانی می‌شود (Alloway، ۲۰۱۳) ورود این آلاینده‌ها به خاک باعث انباشته شدن بیش از حد فلزات سنگین مانند سرب، کادمیوم، روی، مس و نیکل در خاک‌ها و هم‌چنین موجب مشکلات مربوط به تخریب وضعیت فیزیکی خاک‌ها و هدر رفت ماده آلی می‌شوند. فلزات سنگین موجود در این‌آلاینده‌ها بیش‌ترین نگرانی را به خود اختصاص می‌دهند، زیرا این فلزات با سلامتی بشر مرتبط بوده و به علت ماندگاری بالایی که درطبیعت دارند بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. به منظور حذف و یا کاهش غلظت فلزات سنگین در محیط زیست روش‌های زیادی وجود دارد از جمله: تبادل یونی، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس، الکترودیالیز، رسوب شیمیایی و پالایش توسط گیاه. یکی از روش‌های موثر در جذب فلزات سنگین در آب و خاک، روش جذب توسط جاذب‌ها می‌باشد. این روش بسیار مؤثر، اقتصادی، قابل تغییر و ساده و هم‌چنین دارای انعطاف پذیری بالایی می‌باشد (Kelleher، ۲۰۰۱). زئولیت یک ماده طبیعی آلومینوسیلیکات بلورین است که دارای ظرفیت تبادل کاتیونی بالا، سازگار با محیط زیست و کم هزینه می‌باشد که در این پژوهش نیز مورد استفاده قرار گرفته است. کاربرد نانو ذرات برای جذب فلزات سنگین روش جدیدی بوده و مزیت اصلی این ذرات در مقایسه با جاذب‌های معدنی سطوح جذبی بالای آن‌ها است، که مکان‌های جذبی بیش‌تری را برای واکنش‌های شیمیایی و تغییرات فیزیکی فراهم می‌کند. نانو ذرات می‌توانند با مکانیسم‌هایی مانند جذب شیمیایی و فیزیکی، رسوب، کاهش، کمپلکس شدن و رسوب مجدد باعث غیر متحرک سازی و کاهش زیست فراهمی فلزات در خاک‌ها شوند. در مطالعات مختلف تأثیر نانو ذرات بر جذب کاتیون‌ها و آنیون‌ها از آب و خاک بررسی شده است (Pan و همکاران، ۲۰۱۰؛ Han و همکاران، ۲۰۱۰).

در مطالعات مختلف از نانوذرات آهن برای جذب کروم (Mitra و همکاران، ۲۰۱۱)، نیکل (Calabro و همکاران، ۲۰۱۲)، سرب (Shi و همکاران، ۲۰۱۳)، مس (Xiao و همکارن، ۲۰۱۱) و روی (Kishimoto و همکاران، ۲۰۱۱) از آب، خاک و ضایعات استفاده شده است. اما از اکسید روی و اکسید مس برای جذب فلزات سنگین کم‌تر استفاده شده است. هدف از این مطالعه استفاده از دو جاذب نانو و یک جاذب معدنی برای بررسی جذب فلزات کبالت و نیکل در خاک می‌باشد.

* ایمیل نویسنده مسئول: hadis.mohebian1994@gmail.com

مواد و روش‌ها

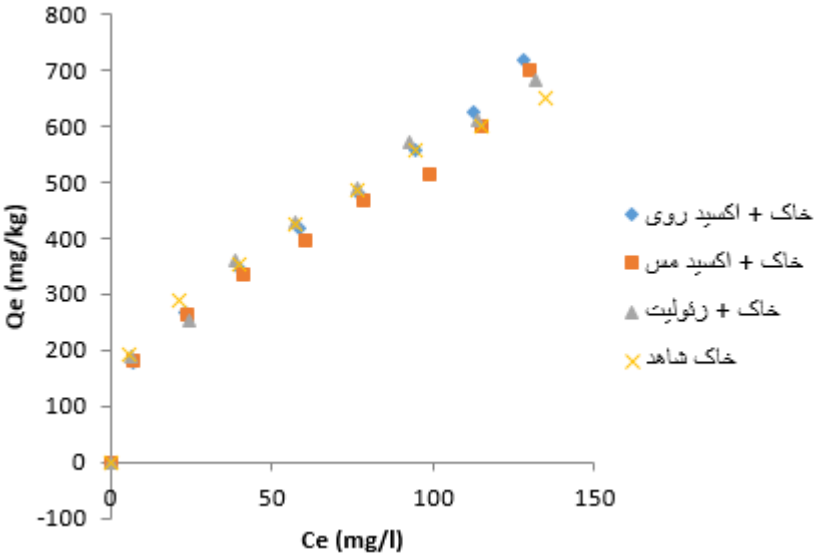
جهت انجام این پژوهش از عمق (۳۰-۰) سانتی‌متری خاک ازندریان در استان همدان که دارای بافت سبک (لوم شنی) است، نمونه برداری صورت گرفت. نمونه خاک پس از انتقال به آزمایشگاه، هوا خشک شد. در این مطالعه به منظور جذب کبالت و نیکل از یک جاذب معدنی (زئولیت) و دو جاذب نانو (اکسید روی و اکسید مس) استفاده گردید. برای آماده سازی نمونه‌ها جهت آزمایش، یک نمونه خاک به عنوان شاهد (بدون مواد نانو و زئولیت) و سه نمونه خاک تیمار شده با نانو ذرات روی، مس و زئولیت به میزان ۲ درصد به طور جداگانه آماده گردید. به منظور رساندن رطوبت نمونه‌ها به حد ظرفیت زراعی به آن‌ها آب مقطر اضافه گردید. سپس نمونه‌ها به مدت دو هفته در انکوباتور نگهداری شدند. بعد از گذشت این زمان، هرکدام از نمونه خاک‌ها، کاملا مخلوط، سپس هوا خشک و در نهایت از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. در آزمایش جذب به روش بسته ۲۵ میلی‌لیتر محلول کبالت و نیکل (در حالت غیر رقابتی) به همراه کلسیم کلرید ۰/۰۱ مولار در دامنه غلظت ۲۰۰-۰ میلی‌گرم در لیتر به ۲/۵ گرم خاک افزوده شد و پس از شیک کردن نمونه‌ها، ۲۲ ساعت فرصت داده شد تا به تعادل برسند، پس از گذشت این مدت نمونه‌ها مجددا به مدت یک ساعت شیک و سپس به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شدند و بعد از صاف کردن عصاره‌ها، غلظت فلزات کبالت و نیکل در محلول تعادلی توسط دستگاه اسپکترومتری جذب اتمی اندازه‌گیری گردید (Yu و همکاران، ۲۰۰۵). در این آزمایش دو تکرار برای هر غلظت در هر خاک در نظر گرفته شد. ایزوترم جذب برای کبالت و نیکل به صورت کمی به وسیله‌ی پارامترهایی که از طریق برازش داده‌های آزمایشی با ایزوترم‌های خطی، لانگ‌مویر و فروندلیچ بدست آمد، توصیف شدند. رسم نمودار با استفاده از نرم افزار اکسل (Excel)، برازش داده‌ها با استفاده از نرم افزار سیگما پلات (Sigmaplot V.14) انجام شد.

نتایج و بحث

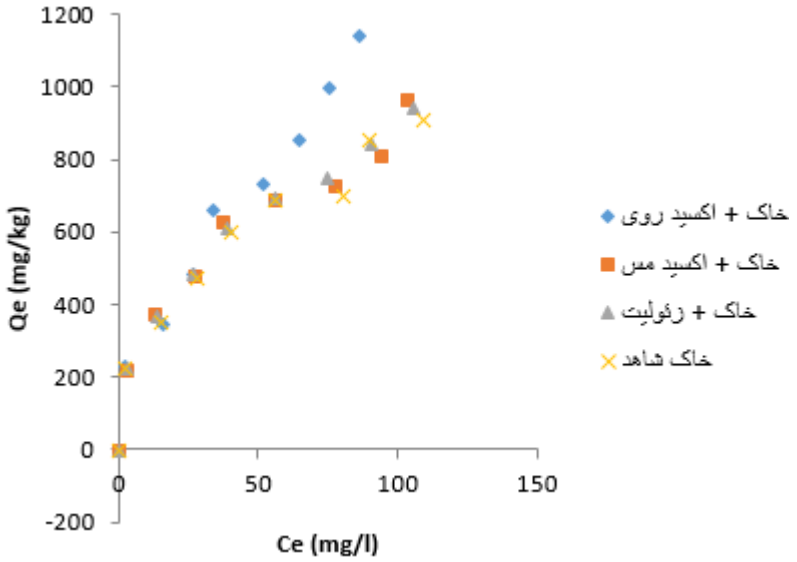
خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه، در جدول ۱ آورده شده است. معمولی‌ترین روش‌ها برای تعیین مکانیزم و بررسی روند جذب استفاده از معادلات جذب می‌باشد که در این مطالعه از سه معادله متداول شامل: فروندلیچ، لانگ‌مویر و خطی برای جذب فلزات توسط نانو ذرات استفاده شد. در بین معادلات فروندلیچ و لانگ‌مویر در خصوص فلزات کبالت و نیکل و جاذب‌های مختلف در خاک، معادله فروندلیچ بر داده‌های جذب برازش بهتری یافت و پارامترهای مربوط به این معادلات در جداول ۲ و ۳ آورده شده است. همان‌طور که در شکل ۱ آورده شده ظرفیت جذب برای هر دو فلز به این صورت می‌باشد: (خاک تیمار شده با نانوذره روی) > (خاک تیمارشده با نانو ذره مس) > (خاک تیمار شده با زئولیت) > (خاک شاهد). حداکثر جذب کبالت و نیکل با توجه به شکل ۱ در تیمارهای مختلف خاک با اکسید روی، اکسید مس، زئولیت و خاک شاهد به ترتیب عبارت اند از: کبالت: ۷۱۷/۳، ۶۹۸/۸، ۶۸۱/۰ و ۶۴۸/۸ نیکل: ۱۱۳۹/۰، ۹۶۵/۵، ۹۴۴/۵ و ۹۰۸/۸ میلی‌گرم در کیلوگرم می‌باشد. بنابراین قدرت جذب نانو ذره روی از دو جاذب دیگر بیش‌تر است و می‌تواند به عنوان جاذبی موثر در جذب فلزات سنگین به خصوص کبالت و نیکل مورد استفاده قرار بگیرد.

جدول ۱. برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

پی اچ	هدایت الکتریکی	ظرفیت تبادل کاتیونی	کربنات کلسیم	ماده‌آلی	شن	سیلت	رس
	(دسی زیمنس در متر)	(سانتی مول بار در کیلوگرم)	(درصد)				
۷/۱	۰/۵	۱۲/۶	۴/۷	۳/۷	۶۲/۰	۲۲/۳	۱۵/۷



شکل ۱- ایزوترم جذب کبالت در تیمارهای مختلف



شکل ۲- ایزوترم جذب نیکل در تیمارهای مختلف

توزیع فلزات سنگین بین فاز جامد و محلول خاک در ارزیابی میزان تحرک و جذب فلزات در خاک، مساله کلیدی به حساب می‌آید. پارامترهای مهمی که جذب فلزات را تحت تاثیر قرار می‌دهند عبارتند از رس‌ها، اکسیدها، هیدروکسیدهای فلزی و مواد آلی. Mahdavi و همکاران (۲۰۱۵) نشان دادند که در مقایسه با خاک شاهد، جذب فلزات در تیمارهای دارای نانو ذرات بیش‌تر بود و معادله فروندلیچ توصیف بهتری از جذب در تیمارهای مختلف داشت. هم‌چنین بیان کردند که با گذشت زمان تحرک و قابلیت دسترسی فلزات کاهش می‌یابد و در نتیجه مقدار فلزات در اجزای تبادلی و آلی کم و در اجزای اکسیدی و باقی مانده زیاد می‌شوند. Komárek و همکاران (۲۰۱۳) بیان کردند که اکسیدهای فلزی می‌توانند باعث جذب و غیر متحرک سازی فلزات در خاک‌های آلوده شوند. در مطالعه‌ی دیگر Taghipour و Jalali (۲۰۱۶) نشان دادند که اضافه کردن نانو ذرات اکسید منیزیم، اکسید روی و اکسید تیتانیوم به خاک باعث کاهش رهاسازی کروم می شود و نتایج جزء بندی با عصاره گیری متوالی نیز مشخص کرد که اضافه کردن نانو ذرات به خاک باعث می‌شود که کروم از اجزای محلول به جزء تبادلی منتقل شود و در نتیجه قابلیت دسترسی آن کاهش می‌یابد. در مطالعه‌ی دیگر Xu و Zhao (۲۰۰۷) با بررسی حذف کروم ۶ ظرفیتی از یک خاک لومی شنی و در حضور آهن نانوی با ظرفیت صفر گزارش کردند که در حضور آهن نانوی با ظرفیت صفر و با افزایش غلظت آن تا ۰/۱۲ گرم در لیتر میزان احیاء کروم ۶ ظرفیتی تا ۹۰ درصد افزایش می‌یابد. هم‌چنین بیان کردند که میزان

قابلیت آبشویی در خاک کروم‌دار در حضور غلظت ۰/۰۸ گرم در لیتر آهن نانوی با ظرفیت صفر تا ۵۰ درصد کاهش می‌یابد. Efecan و همکاران (۲۰۰۹) با مطالعه جذب نیکل توسط نانو ذرات بیان کردند که نانو ذرات به واسطه تشکیل کمپلکس و رسوب سطحی، پتانسیل بالایی در کاهش غلظت نیکل در محلول‌ها دارند.

جدول ۲- پارامترهای ایزوترم جذب کبالت در تیمارهای مختلف

پارامترها	فروندلیچ				لانگ‌مویر				خطی		
	Kf (l/kg)	N	R^2	SE	K (l/mg)	Bmax (mg/kg)	R^2	SE	Kd (l/kg)	R^2	SE
خاک شاهد	۷۳/۶۴	۲/۲۶	۰/۹۹	۱۹/۰۵	۰/۰۲	۸۰۵/۶۱	۰/۹۵	۴۵/۹۱	۴/۱۴	۰/۹۰	۶۸/۸۰
خاک + اکسید روی	۴۳/۲۴	۱/۷۶	۰/۹۸	۲۷/۷۹	۰/۰۱	۱۱۲۸/۴۲	۰/۹۶	۴۸/۰۴	۴/۸۲	۰/۹۵	۵۱/۲۳
خاک + اکسید مس	۴۵/۶۶	۱/۸۴	۰/۹۷	۳۵/۵۴	۰/۰۱	۱۰۳۳/۹۵	۰/۹۴	۵۵/۲۵	۴/۴۶	۰/۹۴	۵۳/۸۷
خاک + زئولیت	۵۵/۲۹	۱/۹۶	۰/۹۸	۲۳/۷۳	۰/۱۴	۹۸۰/۰۹	۰/۹۶	۴۳/۹۷	۴/۵۵	۰/۹۳	۶۰/۹۶

جدول ۳- پارامترهای ایزوترم جذب نیکل در تیمارهای مختلف

پارامترها	فروندلیچ				لانگ مویر				خطی		
	Kf (l/kg)	N	R^2	SE	K (l/mg)	Bmax (mg/kg)	R^2	SE	Kd (l/kg)	R^2	SE
خاک شاهد	۱۱۱/۷۰	۲/۲۷	۰/۹۷	۴۷/۳۵	۰/۰۲	۱۱۳۱	۰/۹۵	۷۰/۸۱	۷/۱۵	۰/۸۹	۱۰۵/۸۶
خاک + اکسید روی	۶۷/۶۲	۱/۶۱	۰/۹۷	۶۴/۷۳	۰/۰۱	۲۱۶۹	۰/۹۵	۸۳/۱۷	۱۱/۶۱	۰/۹۶	۷۹/۲۹
خاک + اکسید مس	۱۱۸/۹۰	۲/۳۲	۰/۹۷	۵۲/۲۹	۰/۰۳	۱۰۷۹	۰/۹۵	۷۲/۱۲	۷/۳۴	۰/۸۷	۱۱۳/۱۱
خاک + زئولیت	۱۱۲/۴۰	۲/۲۲	۰/۹۸	۳۵/۴۹	۰/۰۳	۱۱۴۵	۰/۹۶	۶۳/۰۲	۷/۵۶	۰/۹۰	۱۰۳/۱۰

نتیجه‌گیری

این پژوهش نشان داد که با توجه به مشکلات زیست محیطی که به دلیل آلودگی فلزات سنگین به وجود می‌آید، استفاده از جاذب‌ها می‌تواند بسیار موثر باشد. در این پژوهش برای جذب کبالت و نیکل از سه جاذب متفاوت استفاده شد. ظرفیت جذب برای هر دو فلز به این صورت بود: (خاک تیمار شده با نانوذره روی) > (خاک تیمارشده با نانو ذره مس) > (خاک تیمار شده با زئولیت) > (خاک شاهد). هم‌چنین معادله فروندلیچ بهتر از معادله لانگ‌مویر توانست ایزوترم جذب کبالت و نیکل را توصیف کند. بنابراین قدرت جذب نانو ذره روی نسبت به نانو ذره مس و زئولیت در جذب هر دو فلز بیش‌تر بود و می‌توان از این جاذب برای جذب فلزات سنگین در آب و خاک استفاده کرد.

منابع:

Alloway, B.J. ed., 2013. Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability (Vol. 22). Springer Science and Business Media.

Calabrò, P.S., Moraci, N. and Suraci, P., 2012. Estimate of the optimum weight ratio in zero-valent iron/pumice granular mixtures used in permeable reactive barriers for the remediation of nickel contaminated groundwater. Journal of Hazardous Materials, 207, 111-116.

Efecan, N., Shahwan, T., Eroğlu, A.E. and Lieberwirth, I., 2009. Characterization of the uptake of aqueous Ni^{2+} ions on nanoparticles of zero-valent iron (nZVI). Desalination, 249, 1048-1054.

Han, D.S., Abdel-Wahab, A. and Batchelor, B., 2010. Surface complexation modeling of arsenic (III) and arsenic (V) adsorption onto nanoporous titania adsorbents (NTAs). Journal of Colloid and Interface Science, 348, 591-599.

Kelleher, B., 2001. The development of alternative adsorbents for organic compounds in aqueous environments (Doctoral dissertation, University of Limerick).

Kishimoto, N., Iwano, S. and Narazaki, Y., 2011. Mechanistic consideration of zinc ion removal by zero-valent iron. Water, Air, and Soil Pollution, 221, 183-189.

Komárek, M., Vaněk, A. and Ettler, V., 2013. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides–a review. Environmental Pollution, 172, 9-22.

Mahdavi, S., Afkhami, A. and Jalali, M., 2015. Reducing leachability and bioavailability of soil heavy metals using modified and bare Al_2O_3 and ZnO nanoparticles. Environmental Earth Sciences, 73, 4347-4371.

Mahdavi, S., Jalali, M. and Afkhami, A., 2012. Removal of heavy metals from aqueous solutions using Fe_3O_4, ZnO, and CuO nanoparticles. In Nanotechnology for Sustainable Development (171-188). Springer, Cham.

Mitra, P., Sarkar, D., Chakrabarti, S. and Dutta, B.K., 2011. Reduction of hexa-valent chromium with zero-valent iron: batch kinetic studies and rate model. Chemical Engineering Journal, 171, 54-60.

Pan, G., Li, L., Zhao, D. and Chen, H., 2010. Immobilization of non-point phosphorus using stabilized magnetite nanoparticles with enhanced transportability and reactivity in soils. Environmental Pollution, 158, 35-40.

Shi, J., Yi, S., He, H., Long, C. and Li, A., 2013. Preparation of nanoscale zero-valent iron supported on chelating resin with nitrogen donor atoms for simultaneous reduction of Pb^{2+} and NO_3. Chemical Engineering Journal, 230, 166-171.

Taghipour, M. and Jalali, M., 2016. Influence of organic acids on kinetic release of chromiumin soil contaminated with leather factory waste in the presence of some adsorbents. Chemosphere 155, 395-404.

Xiao, S.L., Ma, H., Shen, M.W., Wang, S.Y., Huang, Q.G. and Shi, X.Y., 2011. Excellent copper (II) removal using zero-valent iron nanoparticle-immobilized hybrid electrospun polymer nanofibrous mats. Colloids and Surfaces A, 381, 48-54.

Xu, Y., & Zhao, D., 2007. Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles. Water Research, 41, 2101-2108.

Yu, S., He, Z.L., Huang, C.Y., Chen, G.C. and Calvert, D.V. 2005. “Effects of anions on the capacity and affinity of copper adsorption in two variable charge soils”. Biogeochemistry. 75, 1-18

16th Iranian Soil Science Congress

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

Topic for submission: Soil Chemistry

Absorption of cobalt and nickel in contaminated soils using of ZnO, CuO nanoparticles and zeolite

Mohebian*[1], H., Jalali [2], M.

[1] M. Sc. Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Bu-Ali Sina, Iran

[2] Professor, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Bu-Ali Sina, Iran

Abstract

In Recent years, soil contaminated with heavy metals is serious environmental problems and there is a growing need to immobilize heavy metals using adsorbent. The application of nanoparticles to absorption heavy metals from water and soil is a new method. Due to their high adsorption levels, they can be effective adsorbents. In this study after soil treated with three absorbents (ZnO, CuO nanoparticles and zeolite) the adsorption isotherm experiments were conducted with 25 ml of cobalt (Co) and nickel (Ni) solutions (non-competitive) with 0.01 M $CaCl_2$ at different initial heavy metal concentrations (0 - 200 mg/l) and at a ratio of 1 to 10 and among the fitted equations, the Freundlich equation fitted to the absorption data. The absorption capacity was in the following order (mg/kg): (soil treated with ZnO nanoparticles) > (soil treated with CuO nanoparticles) > (soil treated with zeolite) > (control soil). Therefore, the absorption capacity of ZnO nanoparticle was higher than the other two adsorbents and can be used as an effective adsorbent to absorption heavy metals from contaminated soils.

Keywords: Heavy metals, Nanoparticles, Zeolite, Isotherm absorption

* Corresponding author, Email: hadis.mohebian1994@gmail.com