

## سینتیک تبدیل Cr(III) به Cr(VI) در چند خاک اسیدی

سید رسول حسینی<sup>۱</sup>، شاهین اوستان<sup>۲</sup>، ناصر علی اصغرزاد<sup>۳</sup>، نصرت اله نجفی<sup>۴</sup><sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد خاکشناسی، <sup>۲</sup> استادیار گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز، <sup>۳</sup> دانشیار گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

## مقدمه

کروم (Cr) یکی از آلاینده‌های مهم محیط زیست و منجمله خاک می‌باشد. کاربرد وسیع این فلز در صنایع مختلفی از جمله چرم سازی، رنگرزی، صنایع شیمیایی، صنایع چوب، آلیاژ، استیل، آبکاری و غیره باعث شده است که مقدار زیادی از آن وارد محیط زیست شده و سبب آلودگی آب و خاک گردد. حالت‌های سه و شش ظرفیتی کروم در طبیعت پایداری دارند. ترکیبات Cr(III) در خاک دارای پایداری بیشتری بوده و صد برابر کمتر از ترکیبات Cr(VI) سمی می‌باشند. واکنش‌های عمده کروم در خاک شامل هیدرولیز، اکسایش، کاهش، جذب و رسوب می‌باشد که در این بین واکنش‌های اکسایش-کاهش برای تشخیص تحرک، سمیت و سرنوشت کروم از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند [5]. در اکثر خاکهای آلوده شده با پساب تازه‌ی صنایع مذکور با گذشت زمان مقدار قابل ملاحظه‌ای از Cr(III) به Cr(VI) تبدیل می‌شود، لذا آگاهی از سینتیک این تبدیل کمک شایانی به کنترل آلودگی و مدیریت خاکهای آلوده می‌کند [1]. هدف از این پژوهش بررسی سینتیک اکسایش Cr(III) به Cr(VI) در چهار خاک اسیدی می‌باشد.

## مواد و روشها

چهار نمونه خاک اسیدی از مزارع چایکاری استان گیلان از عمق ۰ تا ۲۰ سانتیمتر برداشت گردید و پس از هوا خشک شدن از الک دو میلیمتری عبور داده شد. سپس در نمونه‌ها pH، بافت، کربن آلی و منگنز به سهولت قابل کاهش به روش هیدروکینون [3] تعیین گردید. برای انجام آزمایشات سینتیکی، ۲۰ میلی‌لیتر از محلول ۱۰۰ میلی گرم در لیتر Cr(III) حاوی ۰/۳ مولار سولفات سدیم و ۰/۱ مولار استات سدیم (pH=۴) به لوله‌های سانتریفوژ ۵۰ میلی لیتری که حاوی دو گرم خاک بودند، اضافه گردید. سوسپانسیون‌ها تکان داده شده و سپس در زمان‌های ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰، ۲۱۰، ۲۴۰، ۲۷۰، ۳۰۰، ۳۳۰ و ۳۶۰ دقیقه، نمونه‌ها با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت دو دقیقه سانتریفوژ شده و غلظت Cr(VI) در محلول زلال رویی به روش دی فنیل کربوساید توسط دستگاه اسپکتروفتومتر تعیین گردید [4]. آزمایشات مذکور در دمای ۲۵±۱ درجه سانتیگراد و در دو تکرار انجام شد.

## نتایج و بحث

برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه خاکهای مورد بررسی در جدول ۱ ذکر شده است. شکل ۱ نیز روند تغییرات زمانی تولید Cr(VI) از Cr(III) را نشان می‌دهد. با توجه به جدول ۲ معادله‌ی تابع توانی بهترین برازش را به داده‌ها یافته است و معادله‌های پخش پارابولیک، الویج، مرتبه صفر و مرتبه یک پس از معادله‌ی تابع توانی بهترین برازش را یافته‌اند. از آنجایی که بعد از معادله تابع توانی، معادله پخش پارابولیک بهترین برازش را به داده‌ها نشان داده است، لذا می‌توان چنین استنباط کرد که احتمالاً پخش، محدود کننده‌ی سرعت واکنش اکسایش Cr(III) به Cr(VI) در خاک است. با توجه به جدول ۱، خاک ۴ دارای کمترین مقدار کربن آلی است، شاید بتوان اکسایش بیشتر Cr(III) در این خاک را به عامل مزبور مرتبط دانست [2]. همچنین اکسایش کمتر Cr(III) در خاک ۳ را می‌توان به مقدار بیشتر منگنز به سهولت قابل کاهش در این خاک نسبت داد [4].

توجه به مقدار بالای کربن آلی و مقدار کم منگنز به سهولت قابل کاهش، اکسایش کم Cr(III) در خاک ۲ قابل پیش بینی بود. با این حال اکسایش کم Cr(III) در خاک ۱ علیرغم کربن آلی کمتر و منگنز به سهولت قابل کاهش بیشتر حاکی از پیچیدگی زیاد واکنش‌های کروم در خاک است که مبین لزوم تحقیقات بیشتر در این زمینه می‌باشد.

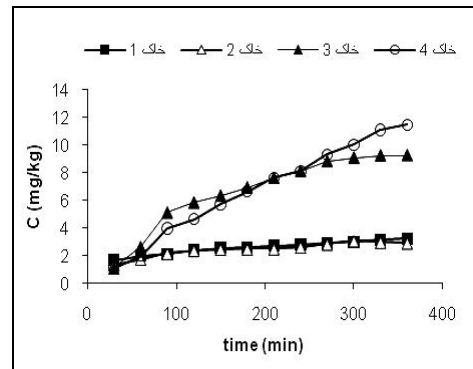
جدول ۱- خصوصیات خاکها  
جدول ۲- شکل خطی معادلات برازش یافته و ضرایب آنها

معدله	شماره خاک	$r^2_{adj}$	SE	شیب	عرض از مبدا
مرتبہ صفر	۱	۰/۹۶۲	۰/۰۹۳	۰/۰۰۴	۱/۷۵۶
	۲	۰/۸۴۳	۰/۲۰۳	۰/۰۰۴	۱/۶۰۸
	۳	۰/۸۷۳	۰/۹۴۴	۰/۰۲۳	۲/۱۹۳
	۴	۰/۹۸۸	۰/۳۷۷	۰/۰۳۱	۰/۶۷۱
مرتبہ یک	۱	۰/۹۱۶	۰/۰۵۷	۰/۰۰۲	۰/۵۹۹
	۲	۰/۷۶۱	۰/۱۱۷	۰/۰۰۲	۰/۴۹۴
	۳	۰/۶۵۱	۰/۳۷۴	۰/۰۰۵	۰/۸۲۶
	۴	۰/۸۲۸	۰/۲۹۷	۰/۰۰۶	۰/۵۴۹
الوویج	۱	۰/۹۶۸	۰/۰۸۶	۰/۰۶۲	-۰/۵۴۲
	۲	۰/۹۶۰	۰/۱۰۲	۰/۰۶۶	-۰/۹۰۷
	۳	۰/۹۸۷	۰/۳۰۴	۳/۴۸۰	-۱۰/۹۵۲
	۴	۰/۹۳۰	۰/۹۰۳	۴/۳۷۶	-۱۵/۳۷۶
تابع توانی	۱	۰/۹۹۰	۰/۰۲۰	۰/۲۵۹	-۰/۳۷۳
	۲	۰/۹۵۲	۰/۰۵۲	۰/۳۱۱	-۰/۶۹۹
	۳	۰/۹۱۴	۰/۱۸۶	۰/۸۰۴	-۲/۳۰۳
	۴	۰/۹۸۷	۰/۰۸۱	۰/۹۴۳	-۳/۰۴۳
پخش پارابولیک	۱	۰/۹۹۳	۰/۰۴۱	۰/۱۱۱	۱/۱۲۰
	۲	۰/۹۲۹	۰/۱۴۳	۰/۱۱۵	۰/۹۲۲
	۳	۰/۹۵۴	۰/۵۶۶	۰/۶۰۶	-۱/۴۰۷
	۴	۰/۹۹۱	۰/۳۳۱	۰/۷۹۶	-۳/۸۲۴

شماره خاک	pH (1:1)	بافت	OC (%)	Mn* (mg kg <sup>-1</sup> )
۱	۴/۳	C	۱/۸۱	۴۴۱
۲	۴/۷	SiC	۵/۹۸	۲۴۲
۳	۵/۳	C	۲/۸۳	۵۵۸
۴	۵/۷	C	۱/۶۱	۳۵۰

\* منگنز به سهولت قابل کاهش



شکل ۱- تغییرات زمانی اکسایش Cr(III) به Cr(VI)

#### منابع

- [1] Apte, A. D., Verma, S., Tare, V. and Bose, P., 2005. Oxidation of Cr (III) in tannery sludge to Cr (VI): Field observations and theoretical assessment. *Journal of Hazardous Materials B121*: 215-222.
- [2] Bartlett, R.J.; Kimble, J.M., 1976. Behavior of chromium in soils: I. Trivalent forms. *J. Environ. Qual.* 5: 379-383.
- [3] Gambrell, R.P., Patrick, W.H., 1982. Manganese. In: Page, A.L., Miller, R.H., Keeney, D.R. (Eds.), *Methods of Soil Analysis Part 2*. Soil Science Society of America, Madison, WI, pp. 313-322.
- [4] Makino, T., Kamewada, K., Hatta, T., Takahashi, Y. and Sakurai, Y., 1998. Determination of optimal chromium oxidation conditions and evaluation of soil oxidative activity in soils. *J. of Geochemical Exploration* 64: 435-441.
- [5] Seiler, H.G., Sigel, H., Sigel, A., 1988. *Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds*. Marcel Dekker, New York.