حذف فلزات سنگین کادمیوم و مس از خاک توسط نانو ذره اکسید نیکل

نادره امینی [۱]، شهریار مهدوی [۲]، زهرا وارسته خانلری [۳]، پیمان مولودی [۱]
۱- دانشجوی کارشناسی ارشد علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ۲- استادیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ۳- مربی گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر

چکیده
به منظور بررسی اثر اکسید نیکل بر حذف کادمیوم و مس از خاک منطقه ازندریان در مطالعات ایزوترم جذب، سه غلظت ۰/۵، ۱و ۱/۵% از جاذب بر خاک اعمال گردید که به طور کلی روند جذب با افزایش مقدار نانو ذرات صعودی بوده و در تیمار ۱/۵ درصد جاذب، بالاترین میزان جذب در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر محلول مس با میزان ۶/۹۷۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک و بالاترین میزان جذب در تیمار ۱درصد جاذب و در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر محلول کادمیوم با میزان ۶/۹۶۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک به دست آمد. نتایج به معادله ایزوترمی فروندلیچ برازش پیدا کرد. در مقایسه نمونه شاهد با نمونه تیمار شده در هردو یون فلزی، اعمال نانو جاذب باعث کاهش واجذب فلز سنگین شده است و باتوجه به نمودار واجذب، میزان واجذب مس از جاذب نانو اکسید نیکل کمتر بوده و به طور کلی می‌توان گفت جاذب در حذف مس موثرتر از حذف کادمیوم از محیط خاکی است و از طرفی مطالعات انکوباسیون ۴۲ روزه، روند میزان جذب مس در هفته ششم با غلظت ۱/۵% نانو جاذب، دارای بالاترین میزان جذب بوده است و در هفته دوم با غلظت نانو جاذب ۱% بالاترین میزان جذب کادمیوم صورت گرفته است. پس در صورت انتخاب روشی جهت جذب مس، دامنه زمانی ۴۲ روزه حداکثر و برای کادمیوم بازه زمانی ۱۴ روزه مناسب ترین زمان برای حذف حداکثر می‌باشد.

واژه های کلیدی: کادمیوم، مس، نانو اکسید نیکل، خاک

مقدمه
آلودگی فلزات سنگین در خاک یکی از مهمترین مسائل مهم زیست محیطی در سراسر جهان است (Nouri et al., ۲۰۰۶).
فلزات سنگین دارای قابلیت تجمع و ایجاد سمیت در سیستم‌های بیولوژیکی - انسان، حیوانات، میکروارگانیسم‌ها و گیاهان هستند (D'amore et al., ۲۰۰۵)و به علت عدم توان تجزیه پذیری زیستی، تقریبا به طور نامحدود در محیط خاک باقی می‌مانند (Nwachukwu et al., ۲۰۱۰). خاک‌های کشاورزی در طولانی مدت دارای پتانسیل ذخیره فلزات سنگینی چون مس (Cu^{+2})، روی (Zn^{+2})، سرب (Pb^{+2})، نیکل (Ni^{+2})، کادمیوم (Cd^{+2})، و کروم (Cr^{+2}) هستند. منابع اصلی باعث حضور فلزات سنگین در خاک‌های کشاورزی شامل رسوب اتمسفر، فاضلاب لجن، کودهای دامی، کود و آهک، مواد شیمیایی، کمپوست، زباله های صنعتی، آب آبیاری می‌باشد (Nicholson et al. ۲۰۰۳; Udeigwe et al. ۲۰۱۱).
در دهه اخیر، با افزایش سریع شهرنشینی و صنعتی شدن ، شیوه‌های جدید کشاورزی و روش نامناسب دفع زباله، منجر به غلظت بالا عناصر فلزات سنگین در خاک، آلودگی خاک و ایجاد سمیت توسط سرب (Pb^{+2})، کادمیوم (Cd^{+2})، مس (Cu^{+2})،روی (Zn^{+2}) ، جیوه (Hg^{+2}) و نیکل(Ni^{+2}) می‌گردد(Malandrino et al., ۲۰۱۱; Houben et al., ۲۰۱۲) .
تکنیک های بازسازی عبارتند از: شستشوی خاک، آبشویی، روش عدم تحرک شیمیایی / ثبات به منظور کاهش حلالیت فلزات سنگین با اضافه کردن برخی مواد غیر سمی به خاک، الکتروسینتیک (مهاجرت الکتریکی)، پوشش آلودگی اولیه سطح خاک با خاک پاک، روش رقت (مخلوط خاک های آلوده با خاک‌های سطحی و زیرسطحی پاک به منظور کاهش غلظت فلزات سنگین)، اصلاح آلودگی توسط گیاهانی مانند درختان چوبی انجام می‌شود (Kord et al., ۲۰۱۰).
در میان این تکنیک ها، بی تحرکی عملی‌ترین، مقرون به صرفه و آسان برای استفاده است(Houben et al. ۲۰۱۲) . بی‌تحرکی و یا تثبیت عناصر فلزات سنگین در خاک یک روش اصلاح است که شامل کاهش تحرک آلاینده و فراهمی زیستی از طریق استفاده از اصلاح خاک، که قادر به جذب، کاهش، کمپلکس و یا رسوب فلزات سنگین است(Mahdavi et al., ۲۰۱۴) .
نانوذرات (NPS) با سطح ویژه بسیار بزرگ، کاربرد آسان، گروه های عاملی غیر اشباع و واکنش پذیری نوع جدیدی از مواد که به تازگی به عنوان مورد مطالعه به عنوان تثبیت کننده و جاذب برای تصفیه آب و اصلاح محیط زیست به کار می‌روند. نانو ذرات از طریق مکانیزم‌های مختلف از قبیل: کاهش، جذب فیزیکی، جذب شیمیایی و رسوب قادر به حذف و تجمع فلزات سنگین از محلول خاک هستند (Mahdavi et al. ۲۰۱۲).
به همین منظور در این مطالعه نانو ذره اکسید نیکل به منظور حذف فلزات سنگین کادمیوم و مس از خاک منطقه ازندریان مورد استفاده گردید.

مواد و روش‌ها

فلزات سنگین مورد استفاده به صورت نمک نیتراته بوده و تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده ساخت شرکت مرک آلمان بوده است و نانو جاذب اکسید نیکل از شرکت نابوند (Nabond (چین با درجه خلوص ۵/۹۹% تهیه گردید و نمونه خاک مورد مطالعه، خاک لومی شنی از جنوب استان همدان، منطقه ازندریان انتخاب و خصوصیات شیمیایی و فیزیکی متداول آن اندازه‌گیری گردید.

الف) آماده‌سازی نمونه‌ها

به منظور بررسی اثرات ذرات نانو در خاک برای جذب فلزات سنگین تیمارهای مختلف وزنی/ وزنی از ذره نانو و خاک تهیه شد. نانو ذره اکسید نیکل با درصدهای وزنی ۰/۵، ۱، ۱/۵ درصد به نمونه‌های خاک اضافه گردید. سپس نسبت وزنی/ حجمی ۱ به ۱۰ خاک به آب ایجاد کامل مخلوط کرده و سپس در درآون در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک و مجددا کوبیده و در ظروف مخصوص در انکوباتور در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد نگه‌داری شدند.

ب) ایزوترم جذب

از فلزات سنگین کادمیوم و مس محلول‌هایی با غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر ساخته و سپس ایزوترم‌های جذب تیمارهای ۰/۵، ۱، ۱/۵ درصد نانو ذره اکسید نیکل تهیه گشت. نسبت خاک به محلول ۱ به ۱۰ انتخاب گردید. پهاش محلول فلزات سنگین بدون تنظیم بوده است.

ج) واجذب

بعد از اتمام مرحله جذب، و خارج نمودن عصاره، به تیوپ حاوی خاک سه مرتبه و هر بار ۳۰ سی سی آب مقطر اضافه و سانتریفیوژ کرده و محلول رویی را خارج کرده، سپس ۳۰ سی سی محلول ۰۱/۰ مولار کلرید کلسیم به خاک اضافه کرده و در مدت زمان تعادل ۲۴ ساعت (۱ ساعت اول و آخر شیک) و با دستگاه جذب اتمی غلظت قرائت شده که همان میزان دفع است.

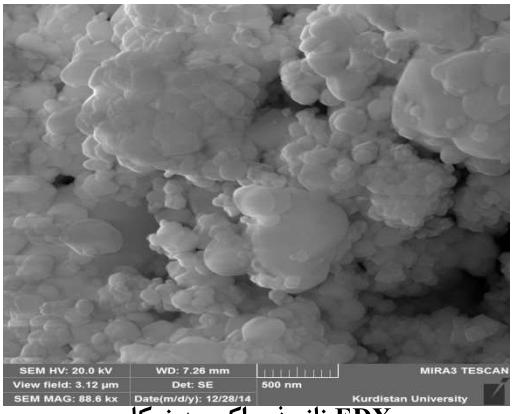
د) انکوباسیون خاک و نانو ذره

به منظور بررسی دراز مدت و برهم‌کنش ذرات نانو با خاک و نقش مواد درجذب فلزات سنگین، در بالاترین غلظت ایزوترمی ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و با همان نسبت ۱ به ۱۰ خاک به محلول در هر سه تیمار در بازه زمانی شش هفته و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، اثر زمان در جذب مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌ها در پایان یک هفته، دو هفته، ۴ هفته و شش هفته به مدت ۲ ساعت شیک گشته و سانتریفیوژ و میزان غلظت تعادلی توسط دستگاه جذب اتمی قرائت شد. سپس نمونه خاک را توسط مخلوط آب مقطر و اتانول ۳ مرتبه و هربار ۳۰ سی سی شسته و در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک کرده و آزمایشات تست آبشویی و زیست فراهمی انجام گرفت.

نتایج و بحث

خصوصیات نانو جاذب اکسید نیکل

تصاویر بدست آمده از SEM نشان می‌دهد که ذره اکسید نیکل دارای متوسط قطر ۱۳/۱۶۱ نانومتر، کروی شکل و تا حدودی از لحاظ اندازه متفاوتند. مشخصات کارخانه ای نیز که بر اساس نتایج TEM می‌باشد بیان می‌کند این ذره دارای متوسط قطر ذره زیر ۳۰ نانومتر، با سطح ویژه ۵۰ مترمربع بر گرم و درصد خلوص ۵/۹۹% است. به منظور بررسی خلوص ماده و همچنین در مراحل بعد مطالعه یعنی جذب فلزات سنگین بر روی ذرات نانو در حالت خالص آنالیز EDX صورت گرفته است. نتایج شکل ۲ نشان دهنده عدم ناخالصی در نانو جاذب می‌باشد و عامل خارجی دیگری بر جذب تاثیر گذار نمی‌باشد.



شکل ۲: تصویر SEM نانو ذره اکسید نیکل **شکل ۱: تصویر EDX**

جدول ۱- خصوصیات خاک مورد مطالعه

نمونه خاک	پها ش	EC (ds/m)	CEC $Cmol_c/kg$	$CaCO_3$	رس	سیلت	شن	ماده آلی	کادمیوم کل	مس کل

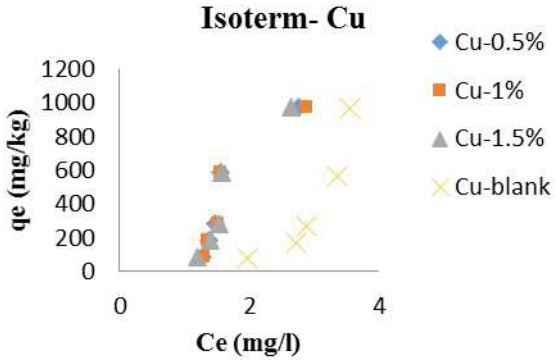
(mg/kg)				(%)						
ازندریا ن	۰/۷	۳/۰	۴/۱۱	۱/۵	۵/۱۲	۵/۱۷	۰/۷۰	۸/۳	۸/۲	۲/۲۲

ایزوترم فلزات سنگین

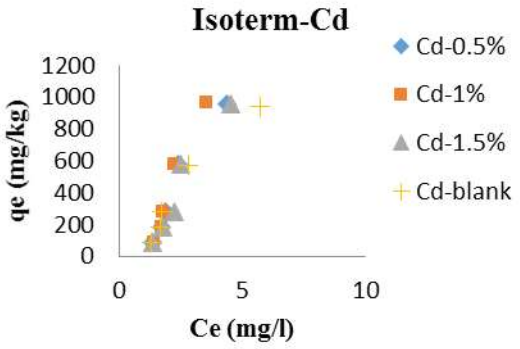
در شکل ۳ به طور کلی روند جذب در مقایسه با نمونه شاهد، روندی صعودی بوده که در تیمار ۵/۱ درصد جاذب، بالاترین میزان جذب در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر محلول مس با میزان ۶/۹۷۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک مشاهده می‌گردد.

و در شکل ۴ همانطور که مشاهده شد با مقایسه نمونه شاهد، بالاترین میزان جذب در تیمار ۱ درصد جاذب و در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر محلول کادمیوم با میزان ۶/۹۶۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک بوده است.

نتایج ایزوترمی را بر دو معادله ایزوترمی لانگ موير و فروندلیچ برازش پیدا دادیم که نتایج حاصله بیانگر این موضوع است که داده ها با معادله ایزوترمی فروندلیچ مطابقت بیشتری دادرد. که در جدول شماره ۱ ثابت‌های معادله مشخص گردیده است.



شکل ۳: ایزوترم مس



شکل ۴: ایزوترم کادمیوم

جدول ۲- ثابت‌های معادله فروندلیچ در تیمارهای مختلف اسید نیکل نانو در خاک

	NiO (۰.۵%)				NiO (۱%)				NiO (۱.۵%)			
ثابت فروندلیچ	حداکثر ظرفیت جذب*	n	K_f	R^2	حداکثر ظرفیت جذب	n	K_f	R^2	حداکثر ظرفیت جذب	n	K_f	R^2
کادمیوم	۴/۹۵۶	۴۹/۰	۶/۶۲	۸۸/۰	۶/۹۶۴	۳۹/۰	۱/۵۱	۸۹/۰	۵/۹۵۴	۴۸/۰	۲/۵۴	۹۱/۰
شاهد کادمیوم	حداکثر ظرفیت جذب* ۶/۹۴۲			R^2 ۶۶/۰	K_f ۰۲/۸۶	n ۸۶/۰						
مس	۴/۹۷۲	۳۸/۰	۷/۸۷	۷۱/۰	۲/۹۷۱	۴۱/۰	۸/۹۱	۶۸/۰	۶/۹۷۳	۳۵/۰	۷/۷۹	۷۸/۰
شاهد مس	حداکثر ظرفیت جذب* ۴/۹۶۴			R^2 ۲۴/۰	K_f ۹۶/۳	n ۹۳/۰						

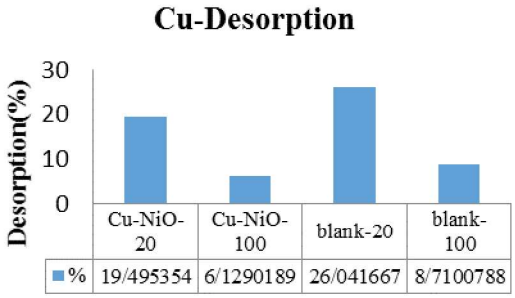
.واحد بر اساس میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک گزارش شده است *

به طور کلی با مقایسه ظرفیت جذب نانو ذره در حذف دو یون فلزی کادمیوم و مس می‌توان نتیجه گرفت نانو جاذب اکسید نیکل با غلظت ۵/۱% دارای کارایی بالاتری در حذف مس نسبت به کادمیوم داشته است.

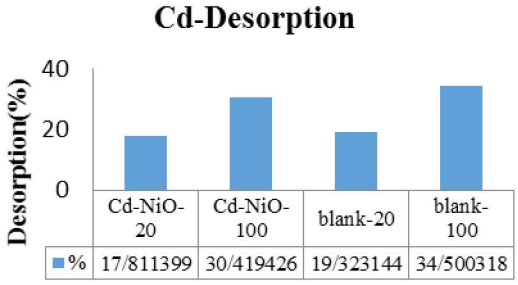
آزمایش های واجذب

به طور کلی نانو جاذبی موثر است که علاوه بر جذب بالا دارای کمترین میزان واجذب نیز باشد به ویژه در محیط خاکی که امکان جداسازی نانو جاذب از محیط امری غیر ممکن است.

همانطور که در دو شکل ۵و ۶ مشاهده می‌گردد، در مقایسه نمونه شاهد با نمونه تیمار شده در هردو یون فلزی، اعمال نانو جاذب باعث کاهش واجذب فلز سنگین شده است و باتوجه به نتایج جدول ۲ در رابطه با حداکثر جذب در غلظت ۵/۱% نانو جاذب برای مس و ۱% در کادمیوم و نمودارهای واجذب در بالا می‌توان نتیجه گرفت جاذب نانو اکسید نیکل در حذف مس موثرتر از حذف کادمیوم از محیط خاکی است.



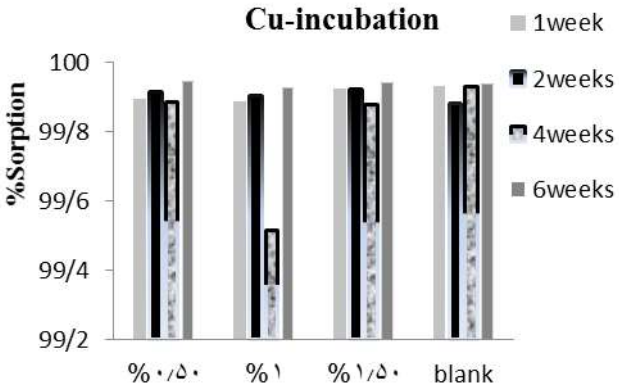
شکل۵: نمودار واجذب در مس



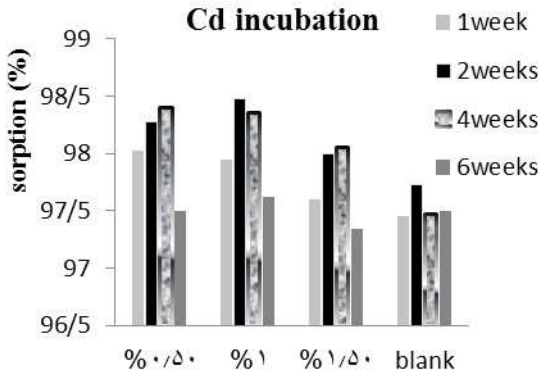
شکل ۶: نمودار واجذب در کادمیوم

آزمایش انکوباسیون

به منظور بررسی نقش زمان در میزان جذب فلزات سنگین در خاک و حضور تیمار اکسیدی ذره نانو آزمایش انکوباسیون در یک دامنه زمانی ۴۲ روزه (۶ هفته) انجام گرفت، نتایج حاصل در نمودارهای ۷و ۸ قابل مشاهده می‌باشد.



شکل۷: نتایج انکوباسیون شش هفته‌ای در جذب مس



شکل ۸ : نتایج انکوباسیون شش هفته‌ای در جذب کادمیوم

در کلیه زمان‌ها، تفاوت محسوسی بین تیمارها با شاهد به جر در هفته چهارم مشاهده نمی شود و لذا جذب مس اعم از جذب سطحی و یا واکنش‌های شیمیایی بسیار سریع است. با توجه به روند میزان جذب مس در دامنه زمانی ۴۲ روزه، در هفته ششم با غلظت ۵/۱% نانو جاذب، دارای بالاترین میزان جذب بوده است، پس در صورت انتخاب روشی جهت جذب مس، دامنه زمانی ۴۲ روزه حداکثر حذف را به همراه دارد. در هفته دوم با غلظت نانو جاذب ۱% بالاترین میزان جذب کادمیوم صورت گرفته است و بعد از آن روند جذب نزولی بوده است. پس مناسب ترین زمان برای اعمال جاذب و حداکثر جذب بازه زمانی ۱۴ روزه می‌باشد.

نتیجه گیری

در رابطه با جذب مس توسط نانو جاذب اکسید نیکل، تیمار ۵/۱% از جاذب با میزان جذب ۶/۹۷۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک و واجذب ۱۲/۶ درصد بوده است و در رابطه با مدت زمان انکوباسیون در جذب مس مناسب‌ترین زمان مدت ۴۲ روزه برای تیمار خاک با نانو جاذب است و در حذف کادمیوم تیمار ۱% با میزان ۶/۹۶۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک بیشترین عمل جذب و میزان واجذب ۴۱/۳۰ درصد بوده است. مناسبترین مدت زمان انکوباسیون نیز ۱۴ روزه می‌باشد و به طور در مقایسه میزان جذب و واجذب در این دو عنصر از محیط خاک می‌توان گفت در حذف مس از محیط خاک نسبت به حذف کادمیوم نانو جاذب اکسید نیکل موثرتر بوده است.

منابع

D'amore J. J., Al-abed S. R., Scheckel K. G., Ryan J. A. ۲۰۰۵. Methods of speciation of metals in soils. J. Environ. Qual, ۳۴ (۵): ۱۷۰۷-۱۷۴۵.

Houben D., Pircar J., Sonnet P. ۲۰۱۲. Heavy metal immobilization by cost-effective amendments in a contaminated soil: effects on metal leaching and phytoavailability. J Geoch Explor ۱۲۳:۸۷-۹۴.

Kord B., Mataji A., Babaie S. ۲۰۱۰. Pine (Pinus eldarica Medw.) needles as indicator for heavy metals pollution. Int. J. Environ. Sci. Tech., ۷ (۱): ۷۹-۸۴.

Mahdavi S., Jalali M., Afkhami. A. ۲۰۱۲. Removal of heavy metals from aqueous solutions using Fe۳O۴, ZnO, and CuO nanoparticles. J. Nanopart. Res. ۱۴:۸۴۶-۸۵۸.

Mahdavi S., Jalali M., Afkhami A. ۲۰۱۴. Heavy metals removal from aqueous solutions by Al۲O۳ nanoparticles modified with natural and chemical modifiers. Clean Techn Environ Policy doi: ۱۰.۱۰۰۷/s۱۰۰۹۸-۰۱۴-۰۷۶۴-۱.

Malandrino M., Abollino O., Buoso S., Giacomino A., Gioia C.L., Mentasti E. ۲۰۱۱. Accumulation of heavy metals from contaminated soil to plants and evaluation of soil remediation by vermiculite. Chemosphere

Nouri J., Mahvi A.H., Babaei A., Ahmadpour E. ۲۰۰۶. Regional pattern distribution of groundwater fluoride in the Shush aquifer of Khuzestan County Iran. Fluoride, ۳۹(۴): ۳۲۱-۳۲۵.

Nwachukwu M. A., Feng H., Alinnor J. ۲۰۱۰. Assessment of heavy metal pollution in soil and their implications within and around mechanic villages. Int. J. Environ. Sci. Tech., ۷ (۲): ۳۴۷-۳۵۸.

Nicholson F., Smith S., Alloway B., Carlton-Smith C., Chambers B. ۲۰۰۳. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. Sci Total Environ ۳۱۱:۲۰۵-۲۱۹.

Udeigwe TK., Eze PN., Teboh JM., Stietiya MH. ۲۰۱۱. Application, chemistry, and environmental implications of contaminant immobilization amendments on agricultural soil and water quality. Environ Int ۳۷:۲۵۸-۲۶۷.

Abstract

This study investigated removal of $Cd^{+۲}$ and $Cu^{+۲}$ from Soil of Azandarian zone with nickel oxide nanoparticles. Soil treated by three amounts of ۰.۵, ۱ and ۱.۵% w/w of nano particles. Generally the trend of adsorption with increasing the amount of nanoparticles was upward and treatment of ۱.۵ percent of nanoparticles had the highest adsorption capacity in ۱۰۰ mg per liter of copper with ۹۷۳.۶ $mg.kg^{-۱}$. Soil treated at a concentration of ۱% of nanoparticles at ۱۰۰ mg of cadmium per liter had the highest adsorption capacity with ۹۶۴.۶ $mg.kg^{-۱}$ of soil. Freundlich isotherm was better fitted to isotherm results. According to the desorption chart, the desorption of copper ion from nickel oxide nanoparticles were less more than desorption of cadmium ion. Generally, removal of copper from the soil was more effectively than cadmium. Besides, In ۴۲ day of incubation, the maximum adsorption rate of copper ion was taken place in the sixth week with ۱.۵% nano-adsorbent, and in the second week with the concentration of nano-adsorbents ۱% , maximum cadmium ion has been adsorbed.