



سینتیک رهاسازی سرب در یک خاک آهکی، متأثر از نانو آهن صفر ظرفیتی سنتز شده با عوامل تثبیت کننده EDTA و DTPA

مجتبی جعفری حقیقی^۱، محبوب صفاری^۲، نجفعلی کریمیان^۳، عبدالمجید ثامنی^۴
۱- دانشجوی سابق کارشناسی ارشد علوم خاک دانشگاه شیراز، ۲- دانشجوی دکتری علوم خاک دانشگاه شیراز، ۳- استاد بخش علوم خاک دانشگاه شیراز، ۴- دانشیار بخش علوم خاک دانشگاه شیراز

چکیده

به منظور بررسی اثر دو نوع نانو آهن صفر ظرفیتی تولید شده بوسیله دو نوع پایدار کننده EDTA و DTPA بر تثبیت سرب، آزمایشی به صورت طرح فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام گرفت. نمونه‌های آلوده شده به سرب، با سطوح مختلف نانو آهن های صفر ظرفیتی به مدت ۹۰ روز در دمای ۲۵ درجه سلسیوس خوابانیده شدند. به منظور بررسی کارایی این بهسازها از روش های سینتیک و جذب استفاده شد. نتایج نشان داد هر دو نمونه نانو آهن به طور موثرتر سبب کاهش واجذبی سرب در مقایسه با نمونه شاهد شد. کمترین مقدار واجذبی سرب در نمونه نانو آهن کمپلکس شده با DTPA در سطح ۵٪ بدست آمد. همچنین مقادیر ضرایب تثبیت بالایی در تمام نمونه‌های تیمار شده حاکی از برآزش بسیار عالی معادله مدل دومر حله ای مرتبه اول در تمام خاکهای تیمار شده داشت.

واژه‌های کلیدی: نانو آهن صفر ظرفیتی، سرب، سینتیک رهاسازی

مقدمه

امروزه مشکل آلودگی محیط زیست به عنوان یک امر مهم مطرح می‌گردد. اگرچه روش‌های فیزیکی و شیمیایی مختلفی جهت اصلاح خاک‌های آلوده پیشنهاد شده و مورد استفاده قرار گرفته است اما از سوی دیگر، هزینه‌های گزاف این روش‌ها مشکلات عدیده‌ای را به وجود آورده است، در نتیجه شایسته است از روش‌هایی که صرفه اقتصادی نیز در آنها در نظر گرفته شده باشد، مانند تثبیت در خاک، استفاده شود. بیشتر تحقیقات تثبیت سرب با استفاده از مکمل‌های متنوع حاوی فسفر، مانند آپاتیت‌های طبیعی و مصنوعی و هیدروکسی آپاتیت، سنگ‌ها، نمک‌ها با پایه فسفات، فسفات دی آمونیوم فسفات، اسید فسفریک و ترکیبات آنها صورت گرفته است. از آنجا که منابع فسفر خود می‌توانند سبب آلودگی محیط زیست و پدیده یوتریفیکاسیون شوند، لذا استفاده از منابع دیگر به منظور تثبیت سرب در خاک امری ضروری است. استفاده از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی به عنوان ابزاری چند بعدی برای بهسازی بسیاری از آلاینده های آلی و غیر آلی در محیط زیست مورد توجه قرار گرفته است (لی و همکاران، ۲۰۰۷). قابلیت این ذرات در رفع آلودگی آب و خاک از فلزات سنگین نظیر کروم، سرب، آرسنیک و نیز هیدروکربنها بسیار بالاست (لی و همکاران، ۲۰۰۷). امروزه به منظور تولید نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی از عوامل تثبیت کننده زیادی استفاده می‌شود و آزمایش‌های متعددی در این رابطه صورت پذیرفته است که انواع سورفکتانت‌ها، انواع اندود کنندگان (پوشش‌ها) و ... از این دسته‌اند. همچنین مواد غذایی بر پایه معدنی و نشاسته از جمله موادی هستند که امروزه به عنوان تثبیت کننده شناخته شده‌اند. اما تثبیت کننده نشاسته دارای پایداری بسیار کمتری نسبت به سایر مواد تثبیت کننده است، به همین دلیل در تثبیت برای دوره‌های زمانی طولانی مدت و یا تجاری سازی خیلی کمتر از این نوع تثبیت کننده استفاده می‌شود. در عوض امروزه از عامل‌های کی لیت برای سنتز در طولانی مدت استفاده می‌گردد. این عامل‌ها در واقع لیگاند‌هایی هستند که کمپلکس‌های پایداری ایجاد می‌کنند. از معروفترین عامل‌های کی لیت در سنتز نانو ذرات آهن می‌توان به اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA)، دی اتیلن تری آمین پنتا استیک اسید (DTPA)، میتوان اشاره کرد (البخش، ۲۰۱۰). با توجه به مقدمه گفته شده، هدف از انجام این تحقیق بررسی دو نوع نانو آهن صفر ظرفیتی تولید شده بوسیله دو نوع پایدار کننده EDTA و DTPA بر تثبیت سرب به عنوان یک عنصر سنگین، با استفاده از روش تحقیقی سینتیک و واجذبی، می‌باشد.

مواد و روش‌ها

نمونه برداری خاک از افق سطحی (۰-۳۰ cm) سری دانشکده واقع در دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز انجام و ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی آن بررسی شد (جدول ۱).

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

مقدار	خصوصیات
-------	---------



چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه

۳۸	سیلت (درصد)
۳۵	رس (درصد)
۸/۷	پ هاش خمیر اشباع
۶۵/۰	قابلیت هدایت الکتریکی عصاره اشباع (دسی زیمنس بر متر)
۸/۱۵	ظرفیت تبادل کاتیونی (سانتی مول (+) بر کیلوگرم)
۵/۳۹	کربنات کلسیم معادل (درصد)
۴/۱	ماده آلی (درصد)
۱/۴	آهن استخراجی با DTPA (میلیگرم بر کیلوگرم)
۹۲/۰	مس استخراجی با DTPA (میلیگرم بر کیلوگرم)
ناچیز	سرب کل (میلیگرم بر کیلوگرم)

به منظور بررسی تغییرات سینتیک واجذب سرب نمونه خاک تهیه شده با مقدار ۴۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم مس از منبع نترات سرب آلوده و سپس نانو آهن های پایدار سازی شده با EDTA (NZE) و DTPA (NZD) در سطوح ۵/۰ و ۲ درصد به هر خاک آلوده تیمار شده بصورت جداگانه افزوده شد و به مدت ۹۰ روز خوابانیده شد و آماده برای انجام آزمایشات سینتیک واجذبی سرب شد. سنتز نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با نمک دی سدیم EDTA به صورت زیر انجام گرفت: در این روش سنتز ابتدا مقدار ۱۷۰۳/۴ گرم $FeSO_4 \cdot 2H_2O$ (۱/۰ مولار) را در ۱۵۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر و همچنین مقدار ۴۲۲۴/۷ گرم EDTA-Na_۲ (۰۵/۰ مولار) را با ۱۰۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر حل و سپس این دو را در یک بالن ریخته و با همزن الکتریکی شروع به همزدن می کنیم. سپس مقدار ۸۳۷/۲ گرم از $NaBH_4$ (۷۵/۰ مولار) را با ۱۰۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر حل کرده و به صورت قطره قطره به محلول مورد نظر اضافه می کنیم. ذرات سیاه رنگ رسوب کرده تولید شده با اتانول شسته شده و بعد از عمل فیلتراسیون و خشک کردن آن را در هاون میساییم. همچنین به منظور ایجاد نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با DTPA به صورت زیر تهیه شد: در این روش سنتز ابتدا مقدار ۱۷۰۳/۴ گرم $FeSO_4 \cdot 2H_2O$ (۱/۰ مولار) را در ۱۵۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر و همچنین مقدار ۴/۰ گرم DTPA (۰۱/۰ مولار) را با ۱۰۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر حل و سپس این دو را در یک بالن ریخته و با همزن الکتریکی شروع به همزدن می کنیم سپس مقدار ۸۹۲/۱ گرم از $NaBH_4$ (۵/۰ مولار) را با ۱۰۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر حل کرده و به صورت قطره قطره به محلول مورد نظر اضافه می کنیم. ذرات سیاه رنگ رسوب کرده تولید شده با اتانول شسته شده و بعد از عمل فیلتراسیون و خشک کردن آن را در هاون میساییم (البخش، ۲۰۱۰).

به منظور انجام سینتیک واجذبی سرب، نمونه های ۵ گرمی خاک در لوله های سانتریفیوژ ۵۰ میلی لیتری ریخته و سپس ۳۰ میلی لیتر از عصاره گیر EDTA ۰۱/۰ مولار به نمونه ها افزوده و در دستگاه تکان دهنده به صورت جداگانه و برای دوره های زمانی مختلف (۰۸/۰ تا ۲۵/۳۰ ساعت) با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه تکان داده شد. پس از اتمام هر زمان تکان دادن، لوله ها به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه گریز از مرکز قرار داده شد و سپس محلول زلال رویی از کاغذ صافی عبور و غلظت سرب عصاره گیری شده توسط دستگاه جذب اتمی تعیین میشود. مدل دومرحله ای مرتبه اول (Two rst-order kinetic model) یکی از مدل های قابل اتکا در بررسی پیش بینی رهاسازی عناصر در خاک میباشد که علاوه بر پیش بینی واجذب عناصر، توانایی تفکیک بخش های مختلف از عنصر را دارا میباشد. معادله از سه بخش اصلی Q_1 ، Q_2 و Q_3 تشکیل شده است (رابطه ۱):

$$q = Q_1(1 - e^{-k_1t}) + Q_2(1 - e^{-k_2t})$$

$$Q_3 = q_{total} - Q_2 - Q_1$$

که در این معادله

q: میزان عنصر واجذب شده در زمان t

Q_1 (میلیگرم بر کیلوگرم): بخش لبایل (labile) که به آسانی قابل استخراج میباشد (میلیگرم بر کیلوگرم)

Q_2 (میلیگرم بر کیلوگرم): بخش نسبتالبایل (moderately labile) که کمتر قابل استخراج میباشد

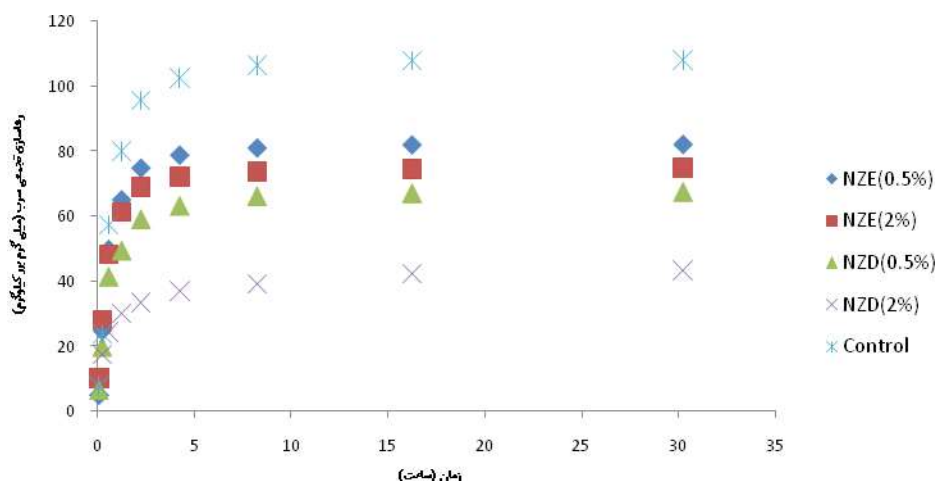
Q_3 (میلیگرم بر کیلوگرم): بخش از عنصر که غیر قابل استخراج میباشد.

q_{total} (میلیگرم بر کیلوگرم): غلظت کل عنصر در خاک

K_1 و K_2 به ترتیب ضرایب ثابت برای Q_1 و Q_2 می باشند.

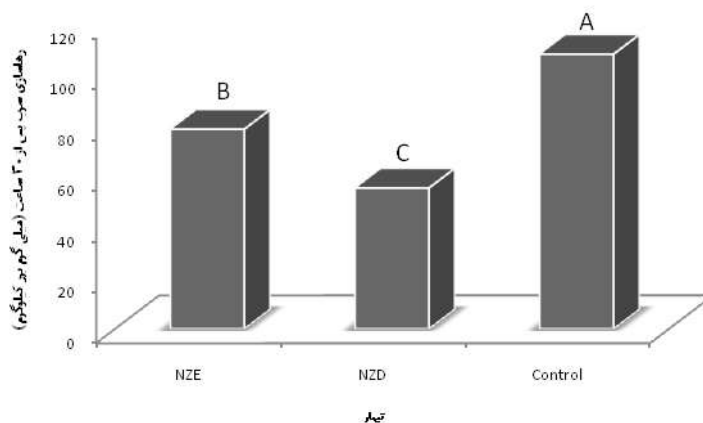
نتایج و بحث

بر طبق نتایج بدست آمده از شکل ۱، همانگونه که مشاهده می‌شود تغییرات واجذب سرب در همه نمونه‌های تیمار شده خاک دارای الگوی یکسان و به صورت دو فازی مشاهده شد. واجذبی سریع اولیه در زمانهای آغازین واجذب و به دنبال آن واجذبی با سرعتی کمتر و در نهایت رسیدن به تعادل در نمونه‌های تیمار شده و نمونه شاهد مشاهده میشود.



شکل ۱- آزاد سازی سرب با زمان در خاکهای تیمار شده با دو نمونه نانواهن صفر ظرفیتی در دو سطح ۵/۰ و ۲

میزان سرب تجمع یافته آزاد شده از خاکهای تیمار شده نشان میدهد (نتایج حاصل از جدول تجزیه واریانس) که اثر بهسازهای مختلف و سطوح کاربردی این بهسازها (۵/۰ و ۲٪) در سطح ۱ درصد معنی‌دار شده است. اثر بهسازهای مختلف بر مقادیر میانگین سرب آزاد شده (میزان رهاسازی تجمع یافته سرب بعد از ۲۵/۳۰ ساعت)، در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- میانگین رهاسازی تجمع یافته سرب در انتهای آزمایش واجذب در خاکهای تیمار شده و شاهد

همانگونه که مشاهده میشود، در دو نمونه تیمار شده با نانواهن صفر ظرفیتی، اختلاف معنی‌داری در مقایسه با نمونه شاهد مشاهده شد، به نحوی که کاربرد NZE و NZD به ترتیب سبب کاهش معنی‌دار سرب آزاد سازی شده به میزان ۳۲/۲۷ و ۷۲/۴۸ درصد در مقایسه با نمونه شاهد شد. تحقیقات زیادی نشان از کاهش تحرک و قابلیت دسترسی عناصر سنگین در حضور نانواهن صفر



چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه

ظرفیتی داشته است (بویاری و همکاران، ۲۰۱۱؛ دی پالما، ۲۰۱۵). همانطور که از نتایج مشاهده شد، کاربرد کمپلکس کننده DTPA در ذرات نانو آهن صفر ظرفیتی، سبب افزایش بیشتر از تثبیت سرب در مقایسه با کمپلکس کننده EDTA جهت پایداری نانو آهن صفر ظرفیتی شده است که میتواند به مدت طولانی تری در خاک سبب تثبیت عناصر سنگین در خاک شود. مدل دومرحله ای مرتبه اول یکی از مدل های چندگانه مرتبه اول قابل اتکا در بررسی پیش بینی رهاسازی عناصر در خاک میباشد که علاوه بر پیش بینی واجذب عناصر، توانایی تفکیک بخشهای مختلف از عنصر را دارا میباشد (سانتوز و همکاران، ۲۰۱۰). جدول ۲ مقادیر ضرایب ثابت، ضرایبیتیبین (R^2) و اشتباه استاندارد برآورد (SE) مدل دومرحله ای مرتبه اول برازش شده بر مقادیر سرب آزاد شده در نمونه خاکهای تیمار شده و شاهد را نشان می دهد.

مدل دومرحله ای مرتبه اول پیش بینی واجذبی سرب در نمونه خاکهای (SE) و اشتباه استاندارد برآورد (R^2) جدول ۲- ضرایب ثابت، ضرایبیتیبین تیمار

NZE(۰.۵%)	NZE(۲%)	NZD(۰.۵%)	NZD(۲%)	Control	
۱/۱۷	۰۶/۱۶	۱۷/۱۳	۷۰/۱۰	۲۱/۱۸	Q_1
۲۵/۰	۴۶/۰	۳۵/۰	۲۲/۰	۲۰/۰	K_1
۲۰/۷۲	۶۰/۵۷	۱۴/۴۸	۲۶/۲۶	۱۸/۹۶	Q_2
۷۱/۱	۴۲/۲	۱۳/۲	۷۸/۳	۳۳/۱	K_2
۹۹۶/۰	۹۹۶/۰	۹۹۶/۰	۹۹۷/۰	۹۹۷/۰	R^2
۸۸/۲۶	۶۸/۲۲	۴/۲۱	۷۳/۱۱	۸۶۰/۳۶	SE

مقادیر ضرایبیتیبین بالای ۹۹/۰ درصد در تمام نمونههای تیمار شده حاکی از برازش بسیار عالی این معادله در تمام خاکهای تیمار شده دارد. این مدل به طور کلی از آن جهت اهمیت دارد که میتواند نشان دهنده قابلیت دسترسی هر عنصر به صورت کمیباشد. این مدل نشان دهنده دو منبع از هر عنصر میباشد: ۱) Q_1 بخش قابل دسترس (Labile) که به سرعت قابل استخراج میباشد (Q_2) بخش با قابلیت دسترسی بسیار کم (Fairly Labile) که با سرعت بسیار کم قابل استخراج میباشد (سانتوز و همکاران، ۲۰۱۰). مقادیر پایین Q_1 در خاکهای تیمار شده نسبت به نمونه شاهد نشان از اثر بهینه بهسازها در کاهش بخش قابل دسترس سرب دارد. جلالی و سجادی تبار (۲۰۱۳) در بررسی مدل برازش شده دومرحله ای مرتبه اول بر داده های واجذبی شده کادمیم بوسیله EDTA نشان دادند که این مدل برای همه خاکهای مورد مطالعه دارای ضریب تبیین بالایی ۰.۹۹/۰ (به استثنای دو خاک) بودند و بیان کردند که مدل دوفازی از واجذبی کادمیم به راحتی می تواند توسط این مدل پیش بینی شود.

بطور کلی نتایج بدست آمده نشان داد کاربرد هر دو نوع نانو آهن صفر ظرفیتی سبب کاهش معنی دار سرب آزاد شده در خاک در مقایسه با نمونه شاهد شده است. همچنین کاربرد نانو آهن صفر ظرفیتی تولید شده با کمپلکس کننده DTPA به طور معنی داری در مقایسه با کمپلکس کننده EDTA سبب کاهش بیشتر از سرب در همه زمان های واجذبی سرب شد که می تواند گزینه ای مناسب تر جهت کاربرد در خاک های آهنکی برای تثبیت سرب استفاده شود. کاربرد مدل دومرحله ای مرتبه اول نیز توانست به طور قابل قبولی از آنجا که فرایند واجذبی به صورت دوفازی بود، واجذبی سرب را در این خاک ها پیش بینی کند.

منابع

- Allabaksh, M. B., Mandal, B. K., Kesarla, M. K., Kumar, K. S., & Reddy, P. S. (۲۰۱۰). Preparation of stable zero valent iron nanoparticles using different chelating agents. *J Chem Pharm Res*, ۲ (۵), ۶۷-۷۴.
- Li, X. Q., & Zhang, W. X. (۲۰۰۷). Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles a study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS). *The Journal of Physical Chemistry C*, ۱۱۱ (۱۹), ۶۹۳۹-۶۹۴۶.
- Boparai, H. K., Joseph, M., & O'Carroll, D. M. (۲۰۱۱). Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of hazardous materials*, ۱۸۶ (۱), ۴۵۸-۴۶۵.
- Di Palma, L., Gueye, M. T., & Petrucci, E. (۲۰۱۵). Hexavalent chromium reduction in contaminated soil: A comparison between ferrous sulphate and nanoscale zero-valent iron. *Journal of hazardous materials*, ۲۸۱, ۷۰-۷۶.
- Santos, S., Costa, C. A., Duarte, A. C., Scherer, H. W., Schneider, R. J., Esteves, V. I., & Santos, E. B. (۲۰۱۰). Influence of different organic amendments on the potential availability of metals from soil: A study on metal fractionation and extraction kinetics by EDTA. *Chemosphere*, ۷۸ (۴), ۳۸۹-۳۹۶.



چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه

Jalali, M., & Tabar, S. S. (۲۰۱۳). Kinetic extractions of nickel and lead from some contaminated calcareous soils. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, ۲۲(۱), ۵۶-۷۱.

Abstract

The effect of two kinds of zero valent iron nanoparticle, synthesized in the presence of EDTA (NZE) and DTPA (NZD), were evaluated to determine their ability to stabilize lead (Pb) in Pb-spiked soil. The Pb-spiked soils were separately incubated with NZE and NZD at the rates of ۰.۵ and ۲% (W/W) for ۹۰ days at ۲۵°C. A factorial experiment as a completely randomized design with three replications was studied. The efficacy of amendments treatment was evaluated by desorption kinetic experiment. The results showed that addition of NZE and NZD to soil significantly decreased Pb release, compared to control amendment. The lowest Pb desorption was achieved by NZD at ۵%. Based on the obtained highest values of coefficient of determination (R^2), the two first-order reaction model could be best fitted for describing Pb release in soil samples.