

اللَّهُ الرَّحْمَنُ الرَّحِيمُ



دانشگاه شاهرود

دانشکده مهندسی عمران

گروه مهندسی آب و محیط زیست

پایان نامه کارشناسی ارشد

حذف کادمیوم از خاک بوسیله نانوذرات اکسید روی

فرهاد فرهنگ راد

استاد راهنما

دکتر بهناز دهرآزما

شهریورماه ۱۳۹۴

دانشگاه شاهرود

دانشکده: مهندسی عمران

گروه: آب و محیط زیست

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای فرهاد فرهنگ راد

به شماره دانشجویی: ۹۲۱۰۸۷۴

تحت عنوان: حذف فلزات سنگین از خاک بوسیله نانوذرات

مورد

در تاریخ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد
ارزیابی و با درجه مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	نام و نام خانوادگی :-		نام و نام خانوادگی : دکتر بهناز دهرآزما
	نام و نام خانوادگی :-		نام و نام خانوادگی :

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	نام و نام خانوادگی : دکتر مهدی عجمی		نام و نام خانوادگی : دکتر رمضان واقعی
			نام و نام خانوادگی : دکتر جعفر یزدی
			نام و نام خانوادگی :-
			نام و نام خانوادگی :-

تشکر و قدر دانی

نخستین سپاس و ستایش از آن خداوندی است که بنده کوچکش را در دریای بیکران اندیشه، قطره ای ساخت تا وسعت آن را از دریچه اندیشه های ناب آموزگارانی بزرگ به تماشا نشیند. لذا اکنون که در سایه سار بنده نوازی هایش پایان نامه حاضر به انجام رسیده است، بر خود لازم می دانم تا مراتب سپاس را از بزرگوارانی به جا آورم که اگر دست یاریگرشان نبود، انجام تحقیق حاضر امکانپذیر نمی شد.

از استاد گرامیم خانم دکتر بهناز دهرآزما به سبب راهنماییهای ارزنده و کمکهای بی دریغشان در جهت پیشبرد تحقیق حاضر سپاسگزاری و قدردانی می کنم. همچنین از سرکار خانم مهندس ملیحه محمدیون که زحمات بسیاری را جهت پیشبرد فعالیت های آزمایشگاهی پژوهش حاضر متقبل شدند، کمال تشکر را دارم.

از تمامی اساتید بزرگوار، جناب آقایان دکتر احمدی، دکتر ساغروانی، دکتر گلیان، دکتر واقعی و دکتر قوامی و کارشناسان محترم، جناب آقایان مهندس محمدی، مهندس کلانتری و خانم مهندس کیوانلو قدردانی می نمایم.

تعهد نامه

اینجانب فرهاد فرهنگ راد دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی عمران – محیط زیست دانشکده مهندسی عمران دانشگاه شاهرود نویسنده پایان نامه حذف فلزات سنگین از خاک بوسیله نانوذرات تحت راهنمایی خانم دکتر بهناز دهر آزما متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه شاهرود » و یا « Shahrood University » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده:

مطالعه حذف فلزات سنگین از خاکهای آلوده از جمله تحقیقات گسترده و حائز اهمیت در دهه‌ی اخیر می‌باشد. از جمله فلزات سنگین حائز اهمیت سرب و کادمیوم می‌باشند که به عنوان خطر بالقوه برای انسانها و دیگر جانوران محسوب می‌شوند و نیازمند توجه بیشتر، جهت جلوگیری از ورود این فلزات به زنجیره غذایی هستند. این فلزات از طرق مختلف جذب خاک میشوند و به دنبال آن وارد پیکره گیاهان و در نهایت به بدن انسان راه پیدا می‌کنند. در سالیان اخیر همراه با توسعه ی فن آوری نانو، از این فن آوری در جهت پیشبرد اهداف محیط زیستی استفاده گردیده است. تحقیق حاضر با هدف ارزیابی امکان حذف کادمیوم از خاک کشاورزی، توسط نانوذره اکسید روی پایه‌گذاری گردید. جهت نیل به این هدف، نانوذره اکسید روی توسط پلی‌اکلریک اسید تثبیت گردید. میزان حذف کادمیوم از خاک کشاورزی با استفاده از نانوذره توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری گردید. نتایج نشان داد که نانوذره اکسید روی قابلیت حذف کادمیوم از خاک را بمیزان زیادی دارا می‌باشد. حداکثر حذف کادمیوم از خاک در pH معادل ۸/۵، زمان ۷۲۰ min، نسبت جرم به حجم محلول معادل ۱ گرم خاک به ۲۰۰ میلی‌لیتر و در غلظت ۱۰۰۰ pmm نانوذره بدست آمد. با توجه به نتایج حداکثر میزان کادمیوم جذب شده توسط نانوذرات از خاک برابر ۹۲/۰۲ درصد می‌باشد. با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان از نانوذره اکسید روی در پاکسازی خاک آلوده به کادمیوم استفاده نمود.

واژه‌های کلیدی: فلزات سنگین - حذف - خاک - نانوذره اکسیدروی - پلی اکلریک اسید

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه یا رساله:

- فرهنگ راد ، ف ، دهرآزما ، ب.۱۳۹۳، مقایسه حذف فلزات سنگین کادمیوم و سرب از خاک توسط نانوذرات اکسید روی ،سمینار تخصصی نقش فناوری‌های نوین در حفظ محیط زیست ،دانشگاه تهران- دانشکده علوم و فنون نوین

- فرهنگ راد ، ف ، دهرآزما ، ب.۱۳۹۴، بهینه سازی نسبت تثبیت نانوذره اکسید روی و پلی اکریلیک اسید برای پایداری نانوذره اکسید روی ،کنفرانس بین‌المللی محیط‌زیست، دانشگاه تهران

فصل اول: کلیات

۱-۱- مقدمه	۲
۲-۱- بیان مساله	۴
۳-۱- ضرورت انجام تحقیق	۵
۴-۱- اهداف تحقیق	۶
۵-۱- ساختار پایاننامه	۶
فصل دوم: مطالعات پیشین	
۱-۲- مقدمه	۱۰
۲-۲- کادمیوم	۱۰
۳-۲- نانوذرات	۱۰
۴-۲- خواص کلوئیدها و فرآیند تثبیت	۱۱
۵-۲- فناوری نانوذرات در حذف فلزات سنگین	۱۳
فصل سوم: مواد و روش‌ها	
۱-۳- مقدمه	۱۶
۲-۳- مواد	۱۷
۱-۲-۳- خاک	۱۷
۲-۲-۳- نانوذرات	۱۸
۳-۲-۳- PAA	۱۸
۳-۳- روش‌های مورد استفاده	۱۹
۱-۳-۳- آلوده کردن خاک	۱۹
۲-۳-۳- هضم خاک	۲۰
۳-۳-۳- اندازه‌گیری PH خاک	۲۱
۴-۳-۳- اندازه‌گیری هدایت الکتریکی (EC) خاک	۲۱
۵-۲-۳- تثبیت نانوذرات توسط PAA	۲۱
۶-۲-۳- ارزیابی حذف کادمیوم از خاک توسط نانوذرات	۲۳
۷-۲-۳- اندازه‌گیری کادمیوم حذف شده توسط نانوذرات	۲۵
۱-۷-۲-۳- ساختن استاندارد	۲۵

۲۵ ساختن محلول رنگ‌کننده
۲۶ ساختن نمونه جهت اندازه‌گیری
۲۷ محاسبه درصد حذف کادمیوم توسط نانوذره از خاک
۲۸ روش آزمایش SEM
۲۸ XRD

فصل چهارم: نتایج و بحث

۳۲ ۱-۴- مقدمه
۳۲ ۲-۴- انتخاب فلز سنگین و خاک
۳۴ ۱-۲-۴- حذف سرب
۳۵ ۲-۲-۴- حذف کادمیوم
۳۷ ۳-۲-۴- مشخصات خاک مورد استفاده
۳۹ ۳-۴- بهینه‌سازی تثبیت نانوذره اکسید روی به وسیله پلی‌اکریلیک اسید
۴۳ ۴-۴- ارزیابی حذف کادمیوم از خاک
۴۳ ۱-۴-۴- تاثیر PH در حذف کادمیوم از خاک توسط نانوذره اکسید روی
۴۷ ۲-۴-۴- تاثیر غلظت اولیه نانوذره اکسید روی در حذف کادمیوم از خاک
۴۹ ۳-۴-۴- تاثیر زمان تماس در حذف کادمیوم از خاک توسط نانوذره اکسید روی
۵۱ ۴-۴-۴- تاثیر نسبت جرم خاک به حجم محلول در حذف کادمیوم از خاک
۵۳ ۶-۴- بررسی مکانیسم فرآیند حذف کادمیوم توسط نانوذره اکسید روی
۵۳ ۱-۶-۴- SEM
۵۴ ۲-۶-۴- XRD

فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

۵۸ ۱-۵- مقدمه
۵۸ ۲-۵- جمع‌بندی نتایج حاصل از تثبیت نانوذرات اکسید روی توسط PAA
۵۹ ۳-۵- جمع‌بندی نتایج حاصل از حذف کادمیوم توسط نانوذرات اکسید روی
۶۲ ۴-۵- جمع بندی نتایج آزمایشات XRD و SEM
۶۲ ۵-۵- پیشنهادات برای مطالعات آتی
۶۳ منابع

فهرست شکلها

- شکل ۳-۱- نانوذرات اکسید روی (ZNO) ۱۸
- شکل ۳-۲- پلی اکریلیک اسید (PAA) ۱۹
- شکل ۳-۳- محلول نانو تثبیت شده با PAA ۲۲
- شکل ۴-۱- مقایسه میزان حذف سرب با استفاده از نانوذره ZNO از خاک کشاورزی و رس قرمز ۳۴
- شکل ۴-۲- مقایسه میزان حذف کادمیوم با استفاده از نانوذره ZNO از خاک کشاورزی و رس قرمز ۳۶
- شکل ۴-۳- نتایج XRD نمونه خاک آلوده به کادمیوم مورد استفاده ۳۹
- شکل ۴-۴- طیف XRD نمونه نانو ذره ZNO ۴۰
- شکل ۴-۵- تصاویر نانوذرات اکسید روی توسط SEM ۴۱
- شکل ۴-۶- تغییرات نشست نانوذره برای غلظت ثابت ۱۲۵ PPM نانوذره اکسید روی با نسبت مختلف PAA ۴۲
- شکل ۴-۷- تغییرات نشست نانوذره برای غلظت ثابت ۲۵۰ PPM نانوذره اکسید روی با نسبت مختلف PAA ۴۲
- شکل ۴-۸- تغییرات نشست نانوذره برای غلظت ثابت ۳۵۰ PPM نانوذره اکسید روی با نسبت مختلف PAA ۴۳
- شکل ۴-۹- ترکیبات مختلف کادمیوم در PH های مختلف ۴۴
- شکل ۴-۱۰- میزان جذب کادمیوم و مس و روی بر خاک در PH های مختلف ۴۴
- شکل ۴-۱۱- میزان جذب فلزات مختلف بر ترکیبات هیومیک اسید در PH های مختلف ۴۵
- شکل ۴-۱۲- تاثیر PH در حذف کادمیوم از خاک توسط نانوذره اکسید روی ۴۷
- شکل ۴-۱۳- تاثیر غلظت اولیه نانوذره اکسید روی در حذف کادمیوم از خاک ۴۸
- شکل ۴-۱۴- تاثیر زمان تماس در حذف کادمیوم از خاک توسط نانوذره اکسید روی ۵۰
- شکل ۴-۱۵- تاثیر نسبت جرم خاک به حجم محلول در حذف کادمیوم از خاک توسط نانوذره اکسید روی (جرم معادل خاک ۱ GR میباشد) ۵۲
- شکل ۴-۱۶- تصویر خاک توسط SEM قبل از انجام آزمایش ۵۴
- شکل ۴-۱۷- تصویر خاک توسط SEM بعد از حذف کادمیوم توسط نانوذره اکسید روی ۵۴
- شکل ۴-۱۸- نتایج XRD خاک بعد از آزمایش ۵۵

فهرست جداول

- جدول ۴-۱ - pH نمونه‌ها قبل و بعد از ترکیب شدن نانوذره با خاک ۳۳
- جدول ۴-۲ - مشخصات خاک مورد استفاده ۳۸
- جدول ۴-۳ - ترکیب کانیهای مختلف در خاک با استفاده از XRD ۳۸
- جدول ۴-۴ - تغییرات pH در نانوسیال ZnO و آب در فرآیند حذف کادمیوم از خاک ۴۶
- جدول ۴-۵ - ترکیبات خاک بعد از آزمایش ۵۵

فصل اول

کلیات

مطالعه حذف فلزات سنگین از خاکهای آلوده از جمله تحقیقات گسترده و حائز اهمیت در دهه‌ی اخیر می‌باشد. با اینکه تعدادی از فلزات سنگین از قبیل Fe، Cu، Zn در مقادیر کوچک برای موجودات زنده لازم هستند، اما گروهی از آنها از جمله Hg، Pb، Cd حتی در غلظت‌های پایین برای سلامت انسان و دیگر ارگانیسم‌های زنده در اکوسیستم بسیار سمی هستند (Bruins et al., 2000).

سرب یک آلاینده‌ی شایع در خاک‌ها و آبهای زیرزمینی می‌باشد که به عنوان دومین ماده-ی خطرناک برای انسان در آمریکا توسط آژانس ثبت مواد سمی و بیماری و آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA) رده‌بندی گردید. در سال 1999، سرب به عنوان یک ماده شیمیایی خطرناک در ۴۷ درصد از تعداد ۱۲۱۹ منطقه‌ی بسیار آلوده، در فهرست اولویت-های ملی آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا شناسایی گردید.

کادمیوم با خواص سمی، همراه با سرب و جیوه سه فلز سنگین با خواص سمی مهم را تشکیل می‌دهند که دارای بیشترین خطر بالقوه برای انسانها و محیط زیست می‌باشد. منابع اصلی بشرزاد کادمیوم، کودهای فسفاته، لجن فاضلاب شهری و فعالیت‌های استخراج معادن و ذوب فلزات می‌باشد. مصارف صنعتی متعدد سرب و کادمیوم، نظیر صنایع آبکاری الکتریکی، مواد رنگی، مواد پلاستیکی، صنعت باتری و فعالیت‌های ذوب کاری می‌باشد اغلب موجب گسترده‌ی آلودگی ایجاد شده تا شعاع ۱۰۰ کیلومتری شده و روی محیط زیست اثر مخرب می‌گذارند (Volesky et al., 1990). فعالیت‌های متنوع کشاورزی مانند استفاده از کودهای شیمیایی و کودهای حیوانی در کشورهای توسعه یافته موجب افزایش مقادیر قابل توجه مواد افزودنی به خاک می‌شود. علاوه بر این، فعالیت‌های انسانی از قبیل دفع زباله‌های صنعتی و خانگی و فاضلاب شهری در زمین، منجر به انباشت کادمیوم در خاک می‌گردد، که موجب جذب آن توسط گیاهان شده که پیامد آن ورود مواد سمی به زنجیره‌ی غذایی

موجودات زنده می‌باشد (Lebeau et al., 2002). در بدن انسان، کادمیوم موجب از دست دادن کلسیم از طریق دفع ادراری می‌شود و استنشاق طولانی مدت آن کلیه‌ها و ریه‌ها را تحت تاثیر قرار داده و موجب انواع سرطان از جمله سرطان ریه می‌شود. فلزات سنگین از جمله یون کادمیوم دو ظرفیتی به علت پایداری و تجمع پذیری، مشکلات بسیاری برای محیط زیست و انسان ایجاد می‌کند. از جمله اثرات مضر کادمیوم در بدن انسان شامل تهوع، استفراغ، اسهال، گرفتگی عضلات، زرد رنگ شدن دندان‌ها، کاهش گلبول‌های قرمزخون، صدمه به مغز استخوان، افزایش فشارخون، نقص کلیوی، درد قفسه سینه و کاهش حس بویایی می‌باشد (Ozturk et al., 2009).

کادمیوم، نرم، انعطاف پذیر، به رنگ سفید، با وزن اتمی $112/4$ ، چگالی $8/64$ گرم بر سانتی متر مکعب و نقطه ذوب 321 درجه سانتی گراد است. این فلز دارای هشت ایزوتوپ پایدار است (Hickey et al., 1984).

حضور محلول‌های آلی و یا املاح می‌تواند از ته نشین شدن فلز بصورت $CdCO_3$ جلوگیری و یا جذب فلزات بر روی فاز جامد را به حداقل برساند. جذب کادمیوم همچنین به شدت با حضور با کاتیون‌هایی مانند کلسیم دو ظرفیتی و روی تحت تاثیر قرار می‌گیرد (Christensen, 1984).

روش‌های متنوعی برای کاهش آلودگی و پاکسازی خاک وجود دارد. از رایجترین آنها می‌توان به روش‌هایی از قبیل شستشوی خاک آلوده به فلزات سنگین توسط اسید، خاکبرداری و دفن بهداشتی خاک اشاره کرد. این‌ها معمولاً روش‌هایی بسیار پرهزینه و مشکل می‌باشند و در نهایت بخش‌های دیگر محیط زیست را آلوده می‌کنند (Ribel et al., 2006). جذب سطحی فلزات سنگین به عنوان یک روش کارآمد برای حذف آنها از آب و خاک‌های آلوده است. انواع مواد جاذب سطحی از جمله خاک رس، زئولیت، قطعات گیاهی خشک شده، زیست توده ضایعات کشاورزی، پلیمرهای زیستی، اکسیدهای فلزی و..... می‌باشد

(Boparai et al ., 2010). در سالیان اخیر همراه با توسعه ی فن آوری نانو، از این فن آوری در جهت پیشبرد اهداف محیط زیستی استفاده گردیده است.

نانوذره، ذره‌ای است که حداقل یکی از ابعاد آن در حدود ۱ تا ۱۰۰ نانومتر باشد. نانوذرات خواص ویژه، از جمله سطح تماس و ظرفیت جذب بالا، سطوح اشباع نشده، تولید ساده دارند (Afkhami et al ., 2010). نانوذرات در زمینه‌های مختلفی از جمله تهیه مواد کامپوزیت، کاتالیزور، بسته‌بندی، روکش‌ها، افزودنی‌های سوخت و مواد منفجره، ساخت باتری‌ها، روان‌کننده‌ها، پزشکی و داروسازی، دارو رسانی، محافظت‌کننده‌ها، آنالیز زیستی و تشخیص پزشکی، لوازم آرایشی کاربرد دارند (منجمی و همکاران، ۱۳۸۸).

از آنجایی که سرعت واکنش جذب نسبت مستقیمی با سطح مخصوص ذرات جاذب دارد و هرچه ذرات ریزتر باشند، سطح مخصوص افزایش می‌یابد و بنابراین انتظار می‌رود با کاهش اندازه ذرات، سرعت واکنش جذب بهبود پیدا کند (Zhang et al ., 2006). نانوذرات، غیر سمی، ارزان قیمت، جاذب‌های بسیار قوی می‌باشند. در خصوص مطالعات انجام شده در مورد کاربرد نانوذرات در تحقیقات زیست محیطی، می‌توان به مطالعات انجام شده روی آب و خاک آلوده جهت پاکسازی آنها اشاره کرد. جذب سطحی آلاینده‌ها و تثبیت فلزات سنگین توسط نانوذرات از جمله فن آوری‌های نوین برای حذف آلودگی آلی و یونهای فلزات سنگین از آب، فاضلاب و خاک آلوده می‌باشد که به شکل گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفته‌اند (Chen et al ., 2010).

۱-۲- بیان مساله

فعالیت های انسانی از قبیل دفع زباله های صنعتی و دفع گل و لای فاضلابی روی زمین منجر به انباشت کادمیوم در خاک گردیده و باعث جذب آن توسط گیاهان شده و در نهایت باعث می‌شود که چنین ماده ی سمی وارد زنجیره ی غذایی انسانها شود

(Gholami , 2012). علاوه بر این ، فعالیت های شدید کشاورزی در کشورهای توسعه یافته نشان دهنده‌ی افزایش استفاده از مقادیر قابل توجه مواد افزودنی به خاک، یعنی کود های شیمیایی و کودهای حیوانی می باشد (Lebeau , 2002).

فن‌آوری‌های معمول برای اصلاح خاک آلوده به فلزات سنگین از قبیل گودبرداری، انتقال خاک آلوده به محل دفع زباله‌های خطرناک دارای چندین عیب ذاتی می‌باشند، زیرا نمی‌توانند به طور کامل یون‌های فلزی را خارج کنند بلکه تنها می‌توانند آنها را در خاک آلوده شده تثبیت کنند (Mulligan et al ., 2000).

نانوتکنولوژی پتانسیل بالقوه‌ای در تغییر و تحول در محیط را دارد. در سالیان اخیر همراه با توسعه‌ی فن‌آوری نانو، راه‌های استفاده از این فن‌آوری در جهت پیشبرد اهداف محیط زیستی مورد استفاده قرار گرفته است. با توجه به آلوده شدن وسیع خاک با فلزات سنگین، خصوصاً کادمیوم، ارزیابی امکان جداسازی این آلاینده‌ها از آب و خاک و یا تثبیت آنها در خاک، با استفاده از فناوری نانو، امری ضروری به نظر می‌رسد.

بررسی کاربرد نانوذرات از جمله تحقیقات نو در عصر کنونی می باشد. بنابراین تحقیق حاضر با هدف پاکسازی خاک آلوده به فلزات سنگین (کادمیوم) و حذف آنها توسط نانوذرات اکسیدهای فلزی (اکسید روی) پایه‌گذاری گردید.

۱-۳- ضرورت انجام تحقیق

مطالعه‌ی جداسازی آلاینده‌های زیست محیطی از قبیل فلزات سنگین از جنبه‌های گوناگونی مخصوصاً مسائل مرتبط با سلامتی انسان حائز اهمیت می باشد. فلزات سنگین از عناصر سازنده‌ی پوسته‌ی زمین هستند که در مقادیر بسیار کم از طریق غذا، آب آشامیدنی

و یا هوا وارد بدن انسان می شوند. از جمله فلزات سنگین حائز اهمیت ، سرب و کادمیوم میباشند که از طروق مختلف جذب خاک میشوند و به دنبال آن وارد پیکره گیاهان و در نهایت بدن انسان می شوند. آتش سوزی جنگل ها، آتش فشان ها و فعالیت های بشری مانند شیرابه های زباله های صنعتی، تولید کودهای فسفاته مصنوعی از منابع مهم منتشر کننده کادمیوم هستند.

با توجه به تاثیرات سوء فلزات سنگین و افزایش بیش از حد این عناصر در محیط زیست ، بررسی و تحقیق در مورد حذف این عناصر از فازهای مختلف محیط زیست (آب ، خاک و هوا) از جمله اولویت های زیست محیطی عصر کنونی محسوب می شود.

۱-۴- اهداف تحقیق

هدف کلی از این تحقیق عبارت است از ارزیابی، مطالعه و تجزیه و تحلیل فرآیند حذف فلز سنگین کادمیوم از خاک آلوده با استفاده از نانوذره اکسید روی می باشد. در این تحقیق اهداف جزئی زیر دنبال می گردد:

- تعیین خاک مناسب، جهت جذب و واجذب بهینه کادمیوم

- بهینه سازی تثبیت نانوذره اکسید روی توسط پلی اکریلیک اسید (PAA)

- بهینه سازی حذف کادمیوم از خاک با در نظر گرفتن پارامترهای pH ، غلظت اولیه جاذب، زمان، نسبت جرم خاک به حجم محلول

۱-۵- ساختار پایان نامه

تحقیق حاضر به صورت زیر سازمان بندی شده است:

فصل اول: کلیات

این بخش مروری بر تعاریف اولیه دارد و در آن برخی از مفاهیم ابتدایی موضوع مورد مطالعه، اهداف تحقیق و ضرورت انجام تحقیق حاضر آورده شده است.

فصل دوم: مطالعات پیشین

در این فصل به بررسی مطالعات صورت گرفته پیرامون موضوع مدنظر و علوم نزدیک به آن توسط محققین پیشین پرداخته شد.

فصل سوم: مواد و روشها

در این بخش مواد و دستگاه‌های استفاده شده در این مطالعه ذکر گردید و همچنین چگونگی و روشهای انجام آزمایشات و مراحل آن بیان گردیده است.

فصل چهارم: تحلیل نتایج و آنالیز

این فصل به بررسی نتایج بدست آمده از آزمایشات مختلف، ترسیم گرافها و نمودارها و تجزیه و تحلیل فرآیند استفاده از نانوذره در حذف کادمیوم از خاک اختصاصی داده شده است.

فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

در این بخش، نتیجه‌گیری کلی مطالعه حاضر بیان و پیشنهاداتی در ارتباط با انجام مطالعات تکمیلی در آینده ارائه گردیده است.

فصل دوم

مطالعات پیشین

۲-۱- مقدمه

در این فصل به بررسی خصوصیات کادمیوم و نانوذرات و خواص کلوئیدها و چگونگی تثبیت نانوذرات در محیط‌های آبی و همچنین به مرور مطالعات پیشین انجام شده در ارتباط با استفاده از فناوریهای نانو در حذف فلزات سنگین از محیط‌زیست پرداخته شده است.

۲-۲- کادمیوم

تحرك کادمیوم و دسترس پذیری کادمیوم بستگی به گونه‌های شیمیایی آن دارد. کادمیوم در خاک‌ها و رسوبات بطور عمده قرار دارد و اکثراً در بخش تبادل‌پذیر، اکسیدهای آهن و منگنز، بخش باقیمانده و کربنات‌ها تشخیص داده شده است. در حالی که در بخش‌های آلی تنها مقدار ناچیزی از کادمیوم وجود دارد. کادمیوم در محلول خاک عمدتاً بصورت Cd^{+2} و $CdHCO_3$ حاضر می‌شود (Hirsch et al., 1990). کادمیوم محلول در خاک یک جزء بسیار ناپایدار است که با افزایش کربنات‌ها، اکسیدهای فلزی، کاهش پیدا کرده و وارد فاز جامد خاک می‌شود. مطالعات بر روی جذب کادمیوم خاک نشان داده است که این فرایند سریع می‌باشد و بیش از ۹۵٪ از جذب در طی ۱۰ دقیقه اول و تعادل در یک ساعت به دست می‌آید (Santillan-Medrano et al., 1975).

در مطالعه‌ای عوامل موثر بر جذب کادمیوم در نمونه‌های خاک مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج نشان داد که غلظت کادمیوم در فازهای آلی و کربنات‌های خاک در طی زمان کاهش یافته و در فازهای قابل تبادل و اکسیدهای آهن و منگنز در طول زمان افزایش پیدا می‌کند (Chapman et al., 1965).

۲-۳- نانوذرات

نانوتکنولوژی عبارت از تحقیقات و فن آوری در سطوح اتمی، مولکولی و در محدوده ۱ تا ۱۰۰ نانومتر می‌باشد، که پتانسیل بالقوه‌ای در تغییر و تحول در محیط را دارد. در سالیان اخیر همراه با توسعه ی فن آوری نانو، راه‌های استفاده از این فن آوری در جهت پیشبرد اهداف محیط زیستی مورد مطالعه قرار گرفته است (Zhang et al., 2006).

از دلایل کاربرد وسیع نانوذرات در جذب سطحی می توان به سطح ویژه بالا، مکان های فعال بیشتر، راندمان جذب بالا، واکنش پذیری زیاد و توانایی نانوذرات در پراکنده شدن در محلول آبی اشاره کرد. ماده نانو معمولاً واکنش پذیری و توانایی جذب بالاتری را نسبت به اندازه معمولی همان ماده نشان می دهد. در بین نانوذرات، نانوذرات آهن به دلیل فراوانی، ارزانی، غیر سمی بودن، واکنش سریع و توانایی و بازده بالا در تجزیه آلاینده ها و همچنین حذف فلزات سنگین از آب های آلوده بیشتر مورد توجه بوده است (Kanel et al., 2005).

در سال های اخیر، استفاده از فلزات با ظرفیت صفر (مانند Fe، Zn، Sn و Al) به عنوان عامل مؤثری برای اصلاح محیط های آلوده مورد مطالعه قرار گرفته است. در بین این فلزات، استفاده از آهن با ظرفیت صفر (ZVI)، به دلیل توانایی و بازده بالا در تجزیه آلاینده ها از آب های زیرزمینی بیشتر مورد توجه بوده است (رحمانی و همکاران، ۱۳۹۰).

همچنین تحقیقات نشان داده که ترکیبات فسفات و مواد مرتبط با آن عامل های مؤثری برای تثبیت در محل فلزات سنگین در خاک ها و رسوبات آلوده و زباله های جامد محسوب می شوند. در سال های اخیر، تثبیت خاک های آلوده در محل با روش های اصلاحی و فناوری نانو توجه بسیاری را به خود جلب کرده است (Cao et al., 2002).

۲-۴- خواص کلوئیدها و فرآیند تثبیت

با توجه به خواص ذکر شده از نانوذرات مانند سطح مخصوص بالا و اندازه ریز ذرات، آغشته شدن نانوذرات به آب موجب کلوخه شدن نسبی آن می گردد، همچنین در مدت زمان کوتاهی پس از تعلیق شدن، نانوذرات به تدریج نشست می کنند. بنابراین محققین جهت پایدارسازی نانوذرات در محلهای آبی از پلی مرها و ترکیبات متعددی استفاده نموده اند (wang et al., 2010). نانوذرات را به روش های مختلفی مثل تغییر در ساختار سطحی ذرات، استفاده از پلیمرها و یا استفاده از پوشش دهنده های نظیر کربوکسی متیل سلولز (CMC)،

و پلی‌اکریلیک اسید (PAA) می‌توان در محلولهای آبی تثبیت و تعلیق کرد. برای تثبیت از طریق احاطه نانوذرات با گروه‌های کربوکسیلی می‌توان شرایطی را ایجاد نمود تا نیروهای دافعه به مراتب بزرگتر از نیروهای جاذبه گشته و مانع از به هم چسبیدگی نانوذرات شده و به پایداری آنها کمک کند. از آنجایی که ذرات کلوخه شده اغلب در محدوده‌ی مقیاس میکرونی هستند، محققین برای کنترل کلوخه‌شدگی نانوذرات، تکنیکی را برای آماده‌سازی نانوذرات ZVI تثبیت شده با به کارگیری غلظت‌های پایین نشاسته یا CMC به عنوان تثبیت کننده مطرح کردند. همچنین برای جلوگیری از کلوخه شدن نانوذرات، تثبیت نانوذرات ZVI را با استفاده از کربوکسی متیل سلولز (CMC) توسعه دادند که کم هزینه و دوستدار محیط زیست می‌باشد. نانوذرات ZVI تثبیت شده واکنش‌پذیری بسیار بهتری را علاوه بر تحرک در خاک در مقایسه با همتایان غیر تثبیت شده از خود نشان دادند (He et al., 2007).

همچنین در مطالعه‌ای دیگر رده‌ی جدیدی از فسفات آهن ترکیب شده با سدیم کربوکسی متیل سلولز را به عنوان یک تثبیت کننده، برای ساکن سازی سرب در محل، در خاک‌ها مورد آزمایش قرار داده شد. نتایج آزمایش نشان داد که نانوذرات تثبیت شده با سدیم کربوکسی متیل سلولز می‌تواند به شکل موثری قابلیت تراوش را کاهش دهد (Liu et al., 2007).

علاوه بر این، کیم و همکاران سال ۲۰۰۳ ادعا کردند که لایه‌ی پلیمر روی سطح نانوذرات مگنتیت می‌تواند از اکسید شدن نانوذرات جلوگیری نماید (Kim et al., 2003).

کربوکسی متیل سلولز (CMC) به عنوان تثبیت کننده توانست از کلوخه شدن نانوذرات جلوگیری کند و تحویل موثر نانوذرات را به درون نواحی زیر سطحی آلوده شده تسهیل نماید. فرآیند جذب سطحی منجر به کپسولی شدن نانوذرات با لایه‌ی باریکی از CMC با بار منفی می‌گردد که از رشد

نانوذرات آهن و بهم چسبیدن آنها و کلوخه شدن ذرات از طریق دافعه‌ی الکترواستاتیک جلوگیری می‌کند (He et al., 2007).

در مطالعه‌ای از پلی‌اکریلیک اسید برای تثبیت نانوذرات اکسید آهن مورد استفاده قرار گرفت. مشخص گردید که نانوذرات آهن در حضور پلی‌اکریلیک اسید در محلول کاملاً به صورت جدا و پراکنده قرار می‌گیرند. همچنین نسبت بهینه نانو به PAA، 1 : 2 تعیین گردید که بیشترین زمان پایداری نانوذرات در محلولهای آبی را باعث می‌گردد (ساغروانی و همکاران ۱۳۹۲).

۲-۵- فناوری نانوذرات در حذف فلزات سنگین

تا کنون مطالعات بسیاری در ارتباط با حذف فلزات سنگین با استفاده از نانوذرات از محلولهای آبی و فاضلاب انجام شده است و فقط تعداد معدودی از مطالعات به بررسی حذف فلزات سنگین توسط نانوذرات از خاک صورت پذیرفته است. در ادامه نتایج بدست آمده از برخی از این مطالعات آورده شده است. از فناوری نانو بعنوان یک روش کارآمد برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب می‌توان بهره برد. در مطالعه‌ای که با هدف بررسی حذف Pb^{2+} ، Ni^{2+} ، Cu^{2+} ، Cd^{2+} با استفاده از نانوذرات (ZnO ، Fe_3O_4 و CuO) از فاضلاب انجام پذیرفت. نتایج نشان داد که pH بهینه، بازه‌ی ۷ تا ۸ می‌باشد و جذب فلزات با کاهش pH کاهش می‌یابد (Mahdavi et al., 2012).

در مطالعه‌ای که جداسازی کادمیوم از خاکی با استفاده از نانوذرات تثبیت شده‌ی آهن صفر مورد ارزیابی قرار گرفت، نانوسیال با تثبیت کننده‌ی سلولز کربوکسی متیل ساخته شد. به طور کلی، نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که نانوذرات آهن صفر جاذبه‌های سطحی مناسبی برای جداسازی کادمیوم از فازهای مختلف خاک هستند. جداسازی کادمیوم از محلولهای آبی نشان داد که حداکثر جداسازی کادمیوم توسط هر دو شکل نانوذرات در مقدار pH برابر

۶ در ۴۵ دقیقه اتفاق افتاد. علاوه بر این، کارایی جداسازی کادمیوم از محلول آبی توسط نانوذرات آهن صفر به طور مستقیم به غلظت جذب کننده رابطه دارد و با غلظت اولیه کادمیوم وابستگی عکس دارد (Gholami et al., 2013).

در مطالعه دیگر جذب Zn^{2+} ، Cd^{2+} و Hg^{2+} توسط نانوذرات ZnO از محلول مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که جذب یونهای فلزی، وابسته به pH، غلظت یون فلزی، زمان تماس و دما بود. حداکثر ظرفیت جذب برای Hg^{2+} ، Zn^{2+} ، Cd^{2+} به ترتیب ۳۸۷، ۳۵۷ و ۷۱۴ میلی گرم بر گرم بوده است. مطالعات ترمودینامیکی نشان داد که جذب یونهای Hg^{2+} ، Zn^{2+} ، Cd^{2+} با استفاده از نانوذرات ZnO گرمازا است (Qu et al., 2011).

تحقیقی با هدف بررسی تاثیر نانوذره آهن صفر در حذف فلز کادمیوم و تاثیر استفاده از شن و کاتالیزور پالادیوم در افزایش راندمان آن به انجام رسید. نانوذرات آهن همراه شده با پالادیوم و نانوذرات آهن پوشش داده روی شن ساخته و به خاکی که با غلظت مشخصی از فلزات سنگین آلوده گردیده بودند، اضافه گردید. در نتیجه استفاده از نانوذره آهن در خاکهای آلوده به کادمیوم، قابلیت استخراج کادمیوم از خاک به طور معنی داری کاهش یافت (Shahbazi et al., 2012).

در مطالعه‌ای دیگر جذب کادمیوم و روی از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی به عنوان جاذب بررسی شد. آزمایش به منظور بررسی تاثیر پارامترهای مختلف، مانند زمان تماس، غلظت اولیه یون‌های فلزی، غلظت نانوذرات، مقدار pH انجام شد. نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس و غلظت نانوذره میزان جذب افزایش می‌یابد (Zhang et al., 2003).

در تحقیقی حذف آلودگی آرسنیک از محلول‌های آبی توسط نانو ذرات کلسیم پراکسید، مورد بررسی قرار گرفت. اکسیداسیون کلسیم در عرض چند دقیقه انجام گرفته و نانوذرات

CaO به طور موثر در pH طبیعی (۶/۵ تا ۸/۵) به منظور بررسی اثر غلظت نانوذرات و زمان تماس بر روی راندمان حذف آرسنیک تولید گردید. بهترین راندمان حذف معادل ۸۸٪ برای آرسنیک توسط نانوذرات با غلظت ۴۰ میلی گرم بر لیتر، در زمان ۳۰ دقیقه و $pH=7.5$ بدست آمد (Olyaie et al., 2012).

از اکسید روی در فناوریهای مختلفی از جمله در ساخت کاتالیزورها، سنسور گاز، سلول های خورشیدی استفاده می شود (Chen et al., 2008). مطالعاتی در خصوص عملکرد و مکانیسم جذب فلزات سنگین کاتیونی توسط نانوذرات اکسید روی و CuO صورت پذیرفته است. همچنین به تازگی محققین دریافته اند که نانوذرات اکسید روی می توانند به عنوان جاذب، برای حذف H_2S و جذب فلزات سنگین کاربرد داشته باشد (Lee et al., 2005).

اکسیدهای فلزی در ابعاد نانو (NMOS)، از جمله اکسیدهای نانوذرات آهن، اکسید منگنز و اکسید روی میل بالایی برای جذب فلزات سنگین از سیستم های آبی دارند. نانو اکسید روی با روش های مختلف، از جمله هیدروترمال و رسوب شیمیایی بخار، رسوب الکتروشیمیایی، و مایکروویو ساخته می شود (Xu et al., 2006).

فصل سوم

مواد و روشها

۳-۱- مقدمه

با توجه به اهمیت آلاینده مورد مطالعه و انتخاب خاکی مناسب که بهترین جذب آلاینده به خاک و همچنین بیشترین واجذب آلاینده از خاک را داشته باشد، خاک مورد مطالعه جداگانه آلوده گردید تا مورد آزمایش واجذب توسط جاذب قرار گیرد. بنابراین ابتدا در این

فصل به چگونگی آلوده کردن خاک، روش هضم خاک و سپس ساختن محلول نانوذره تثبیت شده پرداخته شده است. از طرفی چون نسبت تثبیت نانوذره اکسید روی به تثبیت کننده‌ی پلی اکریک اسید (PAA) تعیین نشده است، بنابراین این نسبت با آزمایش بدست آمد و روش انجام تثبیت بیان گردیده است.

همچنین در ادامه روش اندازه گیری میزان کادمیوم جذب شده به سیال نانوذرات توسط اسپکتروفوتومتر، گامهای بهینه‌سازی فرآیند جذب کادمیوم از خاک و روش انجام دیگر آزمایشات تکمیلی (SEM , XRD) که جهت بررسی مکانیسم و تجزیه و تحلیل فرآیند انجام شده است، بیان گردید.

۳-۲- مواد

از آنجایی که نوع آلاینده و نوع خاک از ابتدا تعیین نگردیده بود، بنابراین از موادهای مختلف در ابتدا برای آزمایشات اولیه در این تحقیق استفاده گردید که به قرار زیر می‌باشد.

از نیترات سرب و نیترات کادمیوم بعنوان منابع آلاینده خاک، از رس قرمز و خاک کشاورزی بعنوان خاک مورد مطالعه و همچنین از نانوذره اکسید روی بعنوان جاذب و از PAA برای تثبیت نانوذره استفاده گردید. همچنین برای هضم خاک از اسیدهای HCL و HNO₃ استفاده شد.

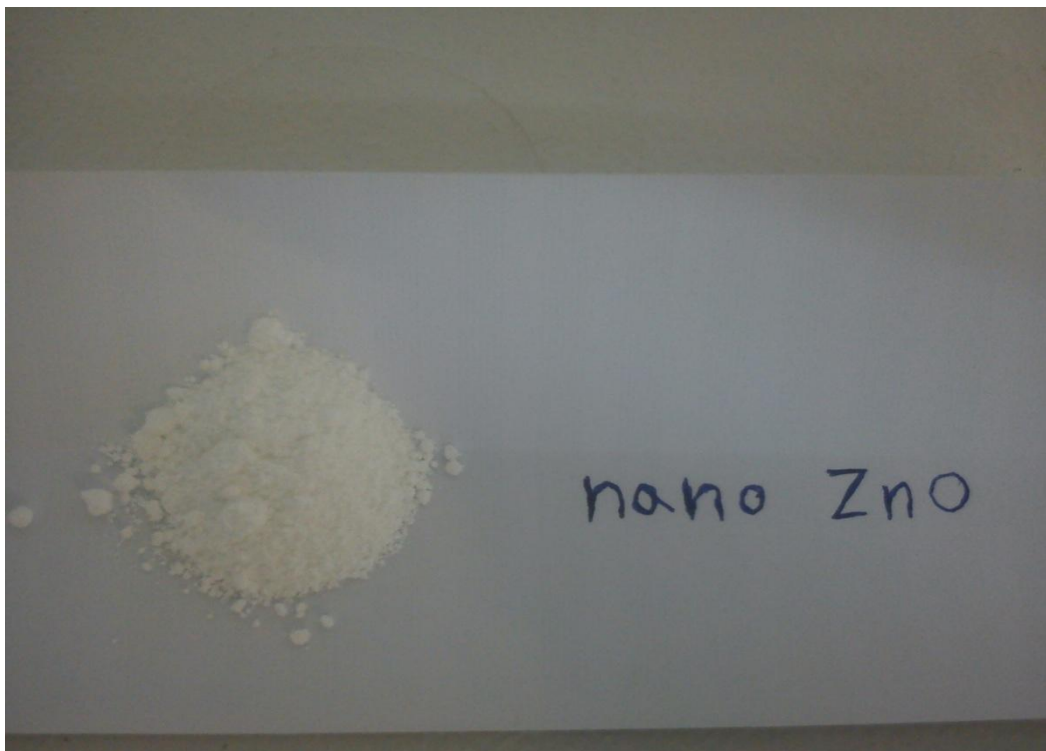
۳-۲-۱- خاک

در ابتدا جهت انتخاب خاک برای انجام آزمایشات بهینه سازی حذف کادمیوم دو خاک رس قرمز و خاک کشاورزی برای مقایسه میزان جذب آلاینده در خاک و همچنین میزان جذب آلاینده از خاک توسط جاذب در این مطالعه استفاده گردید. رس قرمز مورد نیاز از روستای مغان در اطراف شاهرود، بعد از حفاری از عمق ۲۰ متر برداشت شده و بعد از عبور از الک

۲۰۰، مورد استفاده قرار گرفت. خاک کشاورزی نیز از منطقه کشاورزی در شاهرود برداشت شده و سپس از الک ۲۰۰ عبور داده شده و مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۲-۲- نانوذرات

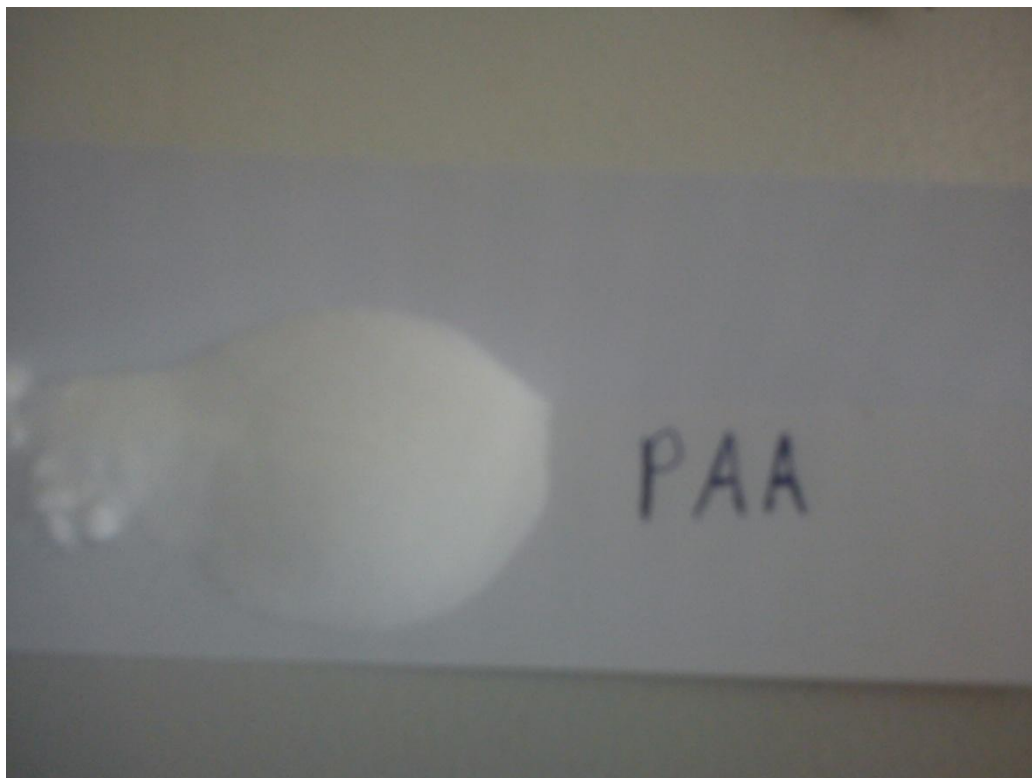
نانوذره استفاده شده در این تحقیق نانوذره اکسید روی (ZnO) می باشد که از موسسه پاستور تهران تهیه شده است (شکل ۱-۳).



شکل ۱-۳- نانوذرات اکسید روی (ZnO)

۳-۲-۳- PAA

پلی اکریک اسید (PAA) مورد استفاده در این مطالعه پلیمری آنیونی با جرم مولکولی ۱۸۰۰ g/mol می باشد که محصول کمپانی Sigma-Aldrich است (شکل ۲-۳).



شکل ۳-۲- پلی اکریلیک اسید (PAA)

۳-۳- روش های مورد استفاده

۳-۳-۱- آلوده کردن خاک

جهت آلوده کردن خاک به فلز مورد نظر بعد از سعی و خطا، نسبت استفاده شده محلول آلاینده به خاک ۲۰ میلی لیتر به ۱ گرم در نظر گرفته شد. بنابراین ۱ گرم خاک را برداشته و ۲۰ میلی لیتر از محلول آلاینده مورد نظر را روی آن ریخته و به مدت ۴۸ ساعت و با سرعت ۱۶۰ دور بر دقیقه بر روی شیکر (DragonLabSK180-Pro) گذاشته تا خاک مورد استفاده در تماس با آلاینده به حداکثر میزان ممکن آلوده گردد.

سپس مخلوط را به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۳۵۰۰ دور بر دقیقه در دستگاه سانتریفیوژ (Centurin K20-42) قرار داده تا خاک و محلول در فازهای جدا قرار گیرند. سوپرناتانت

(محلول جدا شده از خاک) را با سرریز کردن از خاک جدا کرده و خاک در هوای اتاق خشک گردید.

۳-۳-۲- هضم خاک

برای تعیین میزان کادمیوم جذب شده به خاک، هضم اسیدی خاک مورد نیاز می‌باشد. هضم خاک با استفاده از مراحل زیر انجام گردید (Environment Canada , 1990):

- ابتدا به ۱ گرم از خاک آلوده به کادمیوم، ۱۰ میلی‌لیتر HNO_3 ۶۵ درصد اضافه نموده و سپس ۴ میلی‌لیتر H_2O_2 ۳۰ درصد با آرامش به آن اضافه گردید.

- سپس بمدت ۵ دقیقه در دمای محیط نگه داشته شد و بعد بر روی دستگاه Hot Plate قرار داده شد تا به جوش آید.

- بعد از سرد شدن در دمای اتاق ۲۰ میلی‌لیتر از محلول تیزاب سلطانی (Aqua Regia)، به آن اضافه گردد.

- ترکیب محلول و خاک به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط نگه داری گردید.

- سپس بوسیله کاغذ فیلتر واتمن محلول از خاک جدا گردید و با آب مقطر به حجم ۵۰ میلی‌لیتر رسانده شد.

جهت تهیه تیزاب سلطانی (Aqua Regia) به ۲۰۰ میلی‌لیتر HNO_3 ۱۰۰ درصد و ۵۰ میلی‌لیتر HCL ۱۰۰ درصد در حجم کل ۱۰۰۰ میلی‌لیتر محلول نیاز می‌باشد، بنابراین ۳۰۸ میلی‌لیتر HNO_3 ۶۵ درصد را با ۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر ترکیب نموده و سپس ۱۳۵ میلی‌لیتر HCL ۳۷ درصد را به آن اضافه نموده و سپس به حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد.

۳-۳-۳- اندازه‌گیری PH خاک

برای اندازه‌گیری pH نمونه خاک مورد نظر، استفاده از روش (EPA SW-846 Method 9045)، ۲۰ گرم از خاک آلوده با ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر ترکیب نموده و برای مدت ۳۰ دقیقه بر روی دستگاه استیرر قرار گرفت. سپس نمونه به مدت ۶۰ دقیقه در محیط بصورت ساکن قرار گرفت و سپس pH نمونه با استفاده از دستگاه pH متر مدل (lutron-ICT-2001 ICT) اندازه‌گیری گردید.

۳-۳-۴- اندازه‌گیری هدایت الکتریکی (EC) خاک

برای اندازه‌گیری هدایت الکتریکی خاک، با استفاده از روش (EPA, 2006)، نسبت ترکیب آب به خاک، ۵ به ۱ می‌باشد. بنابراین ۱۰ گرم خاک را با ۵۰ میلی‌لیتر آب ترکیب نموده، سپس مخلوط برای مدت ۱ ساعت بر روی دستگاه شیکر قرار گرفت. بعد از اتمام فرآیند هدایت الکتریکی نمونه با استفاده از دستگاه EC متر مدل (ICT lutron-ICT-2001) اندازه‌گیری گردید.

۳-۲-۵- تثبیت نانوذرات توسط PAA

برای استفاده از نانوذرات بعنوان جاذب در خاک باید آن را به شکل سوسپانسیون (بحالت تعلیق) در آورده و سپس با خاک آلوده ترکیب کرد. برای تهیه محلول تثبیت شده نانو، نانوذره با نسبت وزنی مختلف با ۲۰ میلی‌لیتر آب ترکیب شده و به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه اولتراسونیک (Ultrasonic-CleanerSB-106D) قرار داده شد. همچنین PAA نیز با نسبت وزنی مختلف با ۸۰ میلی‌لیتر آب ترکیب شد و برای ۱ ساعت بر روی همزن قرار داده شد. محلول نانوذره با محلول PAA، به نسبت ۲۰ به ۸۰ ترکیب شده و به مدت ۱ ساعت در دستگاه اولتراسونیک قرار داده شد تا برای استفاده آماده گردد (شکل ۳-۳).

سپس سیال نانوذره با PAA ، مورد آزمایش قرار گرفت. نمونه شاهد در این آزمایش، محلول PAA با غلظت مشابه بدون حضور نانوذره می باشد. اندازه گیری میزان نشست نانوذره اکسید روی موجود در محلول نانوسیال با بررسی میزان جذب نور توسط سیال در دستگاه اسپکتروفوتومتر در مدت زمان ۳ ساعت و دوره زمانی اندازه گیری ۶۰ ثانیه انجام گرفت. ابتدا شاهد را در نمونه گیر مخصوص ریخته و سپس آنرا در دستگاه اسپکتروفوتومتر فرابنفش (UV Spectrophotometer) قرار داده و دستگاه را با آن صفر کرده و سپس نمونه اصلی نانو با PAA (نانوسیال) را در دستگاه قرار داده تا دستگاه قرائت را انجام دهد.



شکل ۳-۳- محلول نانو تثبیت شده با PAA

لازم به ذکر است که قبل از انجام آزمایش نشست هر کدام از نمونه ها به مدت ۱ ساعت در دستگاه اولتراسونیک تحت امواج با انرژی ۵۰ Kw قرار گرفته اند.

۳-۲-۶- ارزیابی حذف کادمیوم از خاک توسط نانوذرات

پارامترهای مختلفی در میزان حذف کادمیوم از خاک تاثیر گذار می‌باشند که در این مطالعه pH، غلظت اولیه نانوذره، زمان تماس نانوذره با خاک، و نسبت جرم خاک به حجم محلول نانوذره اکسید روی مورد بررسی قرار گرفتند.

نسبت اولیه محلول نانو به خاک آلوده، ۲۰ میلی لیتر به ۱ گرم در نظر گرفته شده است. بعد از مخلوط کردن، برای ۲۴ ساعت بر روی دستگاه شیکر با سرعت ۱۶۰ دور بر دقیقه قرار داده شد. سپس نمونه‌ها در دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۳۵۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه قرار داده شد، و سوپرناتانت از کاغذ فیلتر واتمن نمره ۴۰ عبور داده شد. سوپرناتانت رد شده از کاغذ فیلتر بسته به پارامترهای تاثیرگذار در جذب، دارای میزان مشخص کادمیوم می‌باشد که از خاک جدا گردیده است.

گامهای بهینه‌سازی حذف کادمیوم از خاک آلوده در تحقیق حاضر به قرار زیر می‌باشد:

- بهینه‌سازی pH

برای بررسی تاثیر pH در جذب آلاینده توسط نانوذره، محلول نانوذره با غلظت ۱۰۰۰ ppm در pH های مختلف ۷، ۸، ۸/۵، ۹، ۱۰، ۱۱، تهیه گردید و با خاک آلوده به مدت ۲۴ ساعت در تماس قرار گرفت. جهت اطمینان از تفاوت در جذب، میان آب و سیال نانوذره اکسید روی، با pH هایی مشابه، نمونه‌هایی برای آب تهیه گردید و به عنوان نمونه‌های شاهد مورد آزمایش قرار گرفت. نمونه‌های مشابه بدون حضور نانوذره و فقط با آب مقطر به عنوان نمونه‌های شاهد تهیه و مشابه آزمایش اصلی مورد استفاده قرار گرفت.

برای افزایش و کاهش در میزان pH، از HNO_3 ۱۰ درصد برای کاهش pH و از NaOH ۱ مولار برای افزایش pH استفاده شده است.

-غلظت اولیه جاذب

با توجه به اینکه افزایش غلظت نانوذره اکسید روی موجب افزایش میزان جذب کادمیوم از خاک می-شود، نمونه‌هایی با حجم ۲۰ میلی لیتر با غلظت‌های مختلف نانوذره تهیه شده و pH همه نمونه‌ها، pH بهینه (pH بدست آمده از مرحله اول) قرار داده شده است. بنابراین برای تعیین غلظت بهینه نانوذره اکسید روی، نمونه‌هایی با غلظت‌های ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ ppm تهیه و با ۱ گرم خاک آلوده به کادمیوم برای مدت یک شبانه روز در تماس قرار گرفت.

- زمان تماس نانوذره با خاک

محلول نانوذره برای جذب کادمیوم از خاک در بازه‌های زمانی مختلف، میزان مختلفی کادمیوم از بخش‌های قابل جذب خاک جذب می‌نماید. برای بهینه‌سازی پارامتر زمان، نمونه‌های محلول نانوذره با غلظت و pH بهینه و با حجم ۲۰ میلی لیتر برای بازه‌های مختلف زمانی بر روی شیکر قرار داده شد، در این مطالعه برای تعیین زمان بهینه با توجه به ویژگی‌های جذب کادمیوم، محلول نانوذره اکسید روی و خاک برای زمان‌های ۱۰، ۲۵، ۴۰، ۶۰، ۱۸۰، ۳۶۰، ۷۲۰، ۱۴۴۰ و ۲۸۸۰ دقیقه، بر روی شیکر در تماس قرار گرفتند.

- نسبت جرم خاک به حجم محلول نانوذره

برای افزایش امکان تماس نانوذرات با خاک آلوده، بایستی حجم محلول نانوذره را در ازای مقدار جرم ثابت خاک افزایش داد. بنابراین در این مطالعه به ازای ۱ گرم خاک آلوده به کادمیوم حجم‌های ۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ میلی لیتر از محلول نانوذره با غلظت و pH بهینه تهیه گردید و با مدت زمان بهینه بر روی دستگاه شیکر قرار داده شد. بعد از اتمام زمان تماس، برای قرار دادن نمونه در دستگاه‌های سانتریفیوژ، بعلت بالا بودن

حجم و محدودیت حداکثری لوله‌های سانتریفیوژ تا ۵۰ میلی‌لیتر، نمونه‌ها در ظروف مختلف قرار داده شده و سپس بعد از اتمام فرآیند سانتریفیوژ با هم ترکیب می‌گردند.

۳-۲-۷- اندازه‌گیری کادمیوم حذف شده توسط نانوذرات

برای اندازه‌گیری غلظت کادمیوم موجود در سوپرناتانت که از خاک خارج، و جذب محلول نانوذره اکسید روی گردیده، از دستگاه اسپکتروفوتومتر (UV Spectrophotometer) استفاده شده است.

۳-۲-۷-۱- ساختن استاندارد

برای اندازه‌گیری میزان کادمیوم موجود در سوپرناتانت توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر، ابتدا باید دستگاه اسپکتروفوتومتر با غلظت‌های مشخصی از کادمیوم کالیبره گردد. با توجه به اینکه هر چه تعداد نمونه استاندارد برای کالیبره کردن دستگاه بیشتر باشد دقت اندازه‌گیری بیشتر می‌باشد، بنابراین تعداد ۶ نمونه استاندارد با غلظت‌های کادمیوم معادل ۰/۵، ۰/۸، ۱، ۱/۶، ۲ و ۲/۵ PPM ساخته شد.

۳-۲-۷-۲- ساختن محلول رنگی‌کننده

از آنجایی که میزان غلظت کادمیوم موجود در نمونه به میزان جذب نوری که از دستگاه به محلول برخورد کرده مرتبط می‌باشد، بنابراین محلول باید رنگی و قابل شناسایی برای دستگاه باشد تا نور ساطع شده از دستگاه با نسبت‌های مختلف جذب محلول گردد.

جهت قابل شناسایی شدن کادمیوم موجود در محلول نمونه، با استفاده از روش

(Lee et al., 2001) به ۱ میلی‌لیتر از سوپرناتانت رد شده از کاغذ صافی، ۰/۰۱ گرم

APDC (Ammonium pyrrolidinedithiocarbamate) با جرم مولکولی (۱۹۲/۷ g/mol)

را در ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل نموده و سپس ۰/۵ میلی‌لیتر از آن را به ۱ میلی‌لیتر

سوپرناتانت اضافه گردید. سپس ۱ گرم محلول توئین ۸۰ با غلظت (۱۳-۱۵ mg/L) را به

حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسانیده و ۱ میلی لیتر از آن را به ترکیب سوپرناتانت و APDC اضافه گردید و سپس ۷/۵ میلی لیتر از بافر فسفات که طبق روش زیر تهیه میگردد اضافه میشود.

جهت تهیه بافر فسفات ابتدا ۲ گرم از NaOH را در ۵۰۰ میلی لیتر آب حل نموده و از طرفی ۱/۳۵ میلی گرم از KH_2PO_4 را در ۱۰۰ میلی لیتر حل نموده و سپس ۲۰ میلی لیتر از آن را به محلول ۵۰۰ میلی لیتر NaOH اضافه نموده و به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر رسانده - شد.

۳-۲-۷-۳- ساختن نمونه جهت اندازه گیری

بعد از تهیه هر یک از نمونه ها و استانداردها جهت اندازه گیری، برای اینکه میزان آلاینده برای دستگاه قابل اندازه گیری باشد، می بایست نمونه ای را به عنوان شاهد تهیه نموده و بجای ۱ میلی لیتر از محلول سوپرناتانت حاوی آلاینده، ۱ میلی لیتر از بافر فسفات به آن اضافه نمود.

ابتدا از نمونه شاهد مقداری در ظرف مخصوص کوارتز، بمیزانی که نور دستگاه بتواند از محلول داخل ظرف بگذرد ریخته و سپس ظرف مخصوص را داخل دستگاه اسپکتروفوتومتر قرار داده و طول موج نمونه را بر روی عدد ۳۲۴ W تنظیم نموده و عدد نشان داده شده برای نمونه شاهد، صفر قرار داده شد.

با توجه به اینکه نمونه های اصلی، هر کدام بمیزان مشخصی کادمیوم در محلول دارند، برای مشخص شدن میزان دقیق غلظت کادمیوم، نمونه های استاندارد با غلظت مشخص تهیه و با روند صعودی غلظت به دستگاه داده شد. دستگاه بصورت اتوماتیک بعد از تست کردن آخرین استاندارد، نمودار کالیبراسیون غلظت - جذب را رسم نمود.

برای اینکه دستگاه بتواند میزان دقیق غلظت کادمیوم محلول جاذب را گزارش دهد، باید با غلظت واقعی کادمیوم کالیبره گردد. بعد از کالیبره شدن دستگاه، نمونه اصلی نانوسیال را در دستگاه قرار داده و غلظت واقعی میزان کادمیوم قرائت گردید.

۳-۲-۴- محاسبه درصد حذف کادمیوم توسط نانوذره از خاک

محاسبه TOTAL (محاسبه کادمیوم حذف شده توسط محلول اسیدی):

عدد خوانده شده بوسیله دستگاه بر حسب mg/L می باشد. چون ۱ گرم خاک در ۵۰ میلی-لیتر محلول هاضم حل شده است، بنابراین:

(رابطه ۱-۳)

$$A(mg) = \frac{(mg) \times 50 (mL)}{1000 (mL)} \text{ وزن فلز مورد نظر حذف شده از } 1g \text{ خاک}$$

(رابطه ۲-۳)

$$B(mg) = \frac{A (mg) \times 1000 (gr)}{1 (gr)} \text{ وزن فلز حذف شده از } 1Kg \text{ خاک}$$

نمونه محلول نانو:

(رابطه ۳-۳)

$$M(mg) = \frac{(mL) \text{ حجم محلول نانو} \times (mg) \text{ وزن فلز در } 1L}{1000(mL)} \text{ وزن فلز حذف شده از } 1g \text{ خاک}$$

(رابطه ۳-۴)

$$N(mg) = \frac{A(mg) \times 1000(gr)}{1(gr)}$$

وزن فلز حذف شده از 1Kg خاک

تعیین درصد حذف:

(رابطه ۳-۵)

$$(\%) \text{ میزان حذف فلز سنگین توسط نانوذرات} = \frac{N}{B} \times 100$$

۳-۳-۸- روش آزمایش SEM

اسکن توسط میکروسکوپ‌های الکترونی (SEM) عموماً در خلاء انجام می‌شود. پس از ایجاد خلاء با انجام عملیات روبش توسط پرتو الکترونی بر روی سطح نمونه، از سطح نمونه تصویری بر روی صفحه نمایشگر مشاهده می‌گردد. با تغییر ابزار ثبت پرتو می‌توان تصاویری با اطلاعات مختلف از سطح نمونه مثل تصاویری از پستی و بلندی سطح یا تصاویری از توزیع فازها در سطح روبش بدست آورد (Sriamornsak et al., 2003).

از جمله مهمترین اطلاعات بدست آمده توسط SEM تعیین ترکیب شیمیایی زمینه، تهیه تصاویر و بررسی ساختار میکروسکوپی و اندازه گیری ذرات و توزیع آن می‌باشد.

۳-۳-۹- XRD

طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD)، جهت شناسایی ترکیب شیمیایی و تعیین خواص بلوری مواد معدنی، فلزات، آلیاژها و به طور گسترده‌ای در تحقیقات و صنعت به کار می‌رود. پراش اشعه X برای مطالعه‌ی ساختار مواد بلوری، جنس ماده و نیز تعیین مقادیر عناصر استفاده می‌شود. به دلیل سادگی

اجراء، غيرمخرب بودن روش، شناسایی سريع و مناسب بودن هزينه آناليز بر محبوبيت اين روش روز
به روز افزوده می شود (Suryanarayana et al ., 1998).

فصل چہارم

نتایج و بحث

در این فصل با توجه به آزمایشات انجام داده شده به تحلیل و بررسی نتایج پرداخته می-شود. از آنجایی که در این مطالعه نوع فلز سنگین و نوع خاک از ابتدا مشخص نبوده است، بنابراین با توجه به اینکه نوع و جنس خاک تاثیر به سزایی در حذف فلزات و مکانیزم جذب آنها به خاک مورد نظر دارد، ابتدا خاکهای مختلف با فلزات مختلف تحت آزمایش قرار گرفت تا بهترین خاک با بیشترین جذب فلز به آن تعیین گردد. بعد از تعیین نوع خاک و فلز سنگین، آنالیزهای مختلف بر روی خاک انتخاب شده انجام پذیرفت. سپس به چگونگی انجام و بررسی نتایج حاصل از تثبیت نانوذره اکسید روی بوسیله تثبیت کننده پلی اکریک اسید پرداخته شد. همچنین آنالیزهای مختلف برای تعیین ابعاد و اندازه ذرات و درصد خلوص نانوذرات صورت پذیرفت. سپس نتایج حاصل از حذف کادمیوم از خاک توسط نانوذره اکسید روی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و تاثیر گذاری پارامترهای مختلف بر روی حذف مورد ارزیابی قرار گرفت. درنهایت برای تفسیر و تحلیل نتایج بدست آمده، آنالیزها و آزمایشات مختلفی بر روی نمونه بهینه در حذف کادمیوم از خاک توسط نانوذره اکسید روی، صورت پذیرفت.

۴-۲- انتخاب فلز سنگین و خاک

در خاک، نوع ترکیبات و دانه بندی نقش مهمی برای حفظ فلزات سنگین دارد. به طور کلی، خاک درشت دانه تمایل کمتری برای جذب فلزات سنگین از خاک ریز دانه دارد. بخش ذرات ریز دانه خاک، دارای واکنش پذیری سطحی و همچنین دارای سطح بزرگ می باشد. اکسی هیدروکسیدهای فلزی و خاک رس توانایی بسزایی در حذف فلزات سنگین بوسیله جذب خاص و تبادل کاتیونی دارد. ماده آلی خاک حاوی تعداد متنوعی از گروه های عاملی می باشد که منجر به افزایش توانایی حفظ فلزات سنگین عمدتاً توسط کمپلکس سطحی و تبادل یونی می شود (Bradl ., 2005).

در این مطالعه از دو خاک رس قرمز و خاک کشاورزی برای مقایسه میزان جذب فلزات سنگین سرب و کادمیوم به آنها استفاده گردید. جهت بررسی میزان جذب این فلزات از خاک توسط نانوسیال اکسید روی تثبیت شده استفاده شده است.

از آنجایی که خاک‌ها دارای pH متفاوت بوده بنابراین بعد از ترکیب شدن با محلول نانوذره، ترکیب حاصل دارای pH های متفاوت می‌باشند. بنابراین pH نمونه‌ها شامل محلول نانوذره ZnO تثبیت شده، خاک کشاورزی، خاک رس قرمز و همچنین pH نمونه‌های ترکیب نانوذره ZnO و خاک کشاورزی رس قرمز پس از آزمایش در جدول ۴-۱ نشان داده شده است.

از آنجایی که فلزات سنگین در pH های مختلف رفتار متفاوت از خود نشان می‌دهند بنابراین pH محلول و خاک آلوده حائز اهمیت است. در واقع افزودن محلول نانوذره ZnO با pH معادل ۸/۵ باعث افزایش pH خاک کشاورزی از ۷ به ۷/۸ و کاهش pH خاک رس از ۹/۵ به ۸/۹ شده است (جدول ۴-۱).

کادمیوم در خاک، در $pH > 6$ به صورت Cd^{+2} وجود دارد. در حالی که در $pH > 6$ کادمیوم در خاک، در $pH > 6$ به صورت Cd^{+2} وجود دارد. در حالی که در $pH > 6$ کادمیوم بصورت $CdHCO_3$ حاضر می‌شود، همچنین در $pH > 8/2$ کادمیوم بصورت کربنات کادمیوم ($CdCO_3$) وجود دارد. همچنین pH بیشتر از ۹ برای تشکیل $Pb(OH)_2$ در خاک سرب دار حائز اهمیت می‌باشد، و غالباً $Pb(OH)_2$ در pH بین ۶ و ۱۰ در خاک تشکیل می‌شود (Hem., 1972).

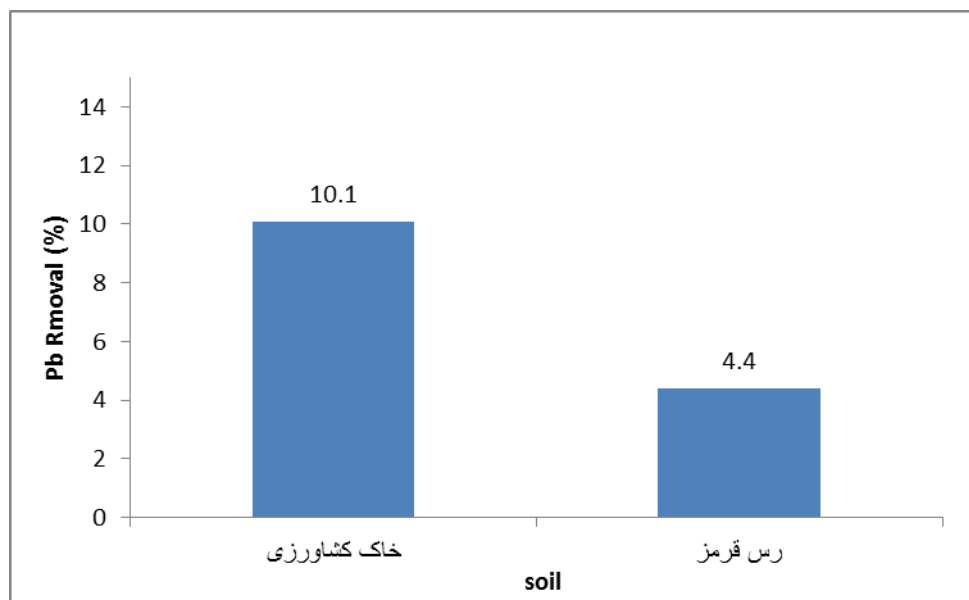
جدول ۴-۱ - pH نمونه‌ها قبل و بعد از ترکیب شدن نانوذره با خاک

PH	نمونه
۸/۵	محلول نانوذره ZnO تثبیت شده
۷	خاک کشاورزی
۹/۵	خاک رس قرمز
۷/۸	ترکیب نانوذره ZnO و خاک کشاورزی پس از آزمایش
۸/۹	ترکیب نانوذره ZnO و خاک رس قرمز پس از آزمایش

۴-۲-۱- حذف سرب

درصد حذف سرب توسط نانوذره ZnO از خاک کشاورزی و رس قرمز در شکل ۴-۱ نشان داده شده است. از جمله خصوصیات مهم سرب در خاک، داشتن ترکیبات بسیار پایدار می-باشد. ماده آلی نقش مهمی را در جذب و نگهداری سرب دارد. از دیگر ویژگی‌های سرب، کنترل رفتار آن توسط محتوای کربنات موجود در خاک می‌باشد، همچنین سرب به شکل گسترده‌ای جذب خاک و کانی‌های رسی می‌شود (Borman et al., 1977).

با توجه به نتایج، میزان حذف سرب توسط نانوذره ZnO از خاک کشاورزی برابر ۱۰/۱ درصد بوده، در صورتی که میزان حذف از رس قرمز کمتر از خاک کشاورزی و برابر ۴/۴ درصد می-باشد. از آنجایی که رس قرمز به نسبت خاک کشاورزی دارای کانی‌های رسی بیشتری است بنابراین مکانیسم نگهداری سرب قوی‌تر بوده و توانایی نانوذره در حذف آن کمتر می‌باشد. در واقع نانوذره ZnO کارایی بیشتری در حذف سرب از خاک کشاورزی نسبت به خاک رس را دارا می‌باشد.



شکل ۴-۱- مقایسه میزان حذف سرب با استفاده از نانوذره ZnO از خاک کشاورزی و رس قرمز

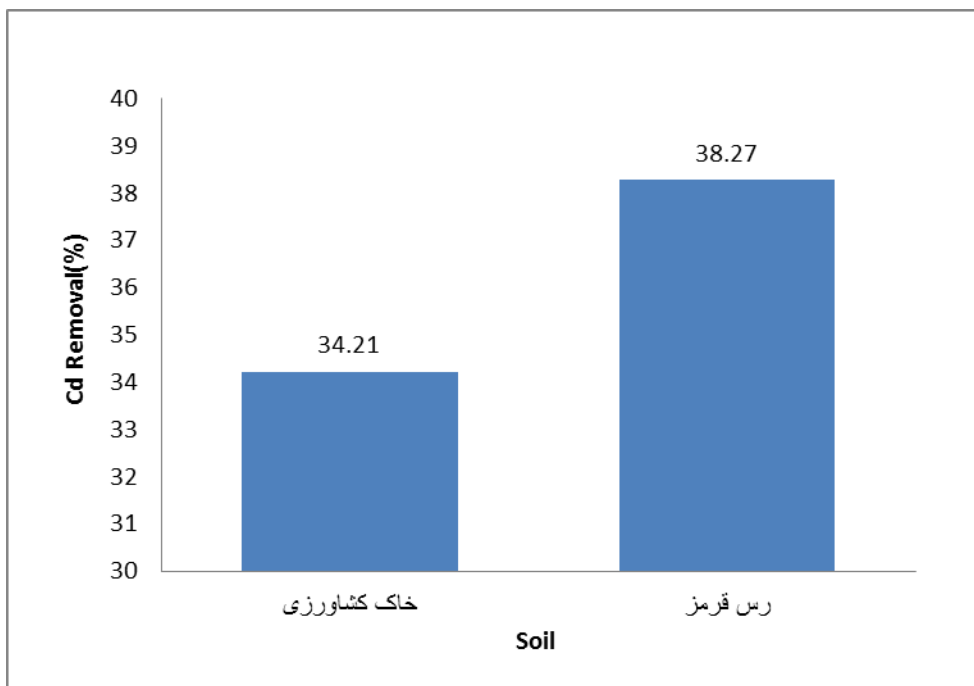
۲-۲-۴- حذف کادمیوم

درصد حذف کادمیوم توسط نانوذره ZnO از خاک کشاورزی و رس قرمز در شکل ۲-۴ نشان داده شده است. حضور محلول با ماده آلی، از ته‌نشینی فلز بصورت CdCO_3 جلوگیری می‌کند، و یا می‌تواند میزان جذب فلز در خاک را به حداقل برساند. همچنین جذب کادمیوم در قسمت کلوئیدی خاک به نسبت، بیشتر از رس خالص است (Christensen et al., 1984).

باتوجه به نتایج، میزان حذف کادمیوم توسط نانوذره ZnO از خاک کشاورزی برابر ۳۴/۲۱ درصد بوده، در صورتی که میزان حذف از رس قرمز بیشتر از خاک کشاورزی و برابر ۳۸/۲۷ درصد می‌باشد. باتوجه به اینکه قسمت کلوئیدی رس قرمز از خاک کشاورزی بیشتر بوده است، لذا امکان واجذب کادمیوم از رس یا به عبارتی امکان حذف بیشتر کادمیوم توسط ZnO از رس قرمز قابل توجیه می‌باشد.

قابلیت نانوذره ZnO در حذف سرب از خاک کشاورزی بیشتر از خاک رس می‌باشد ولی به طور کلی مقدار حذف سرب توسط ZnO بسیار کم می‌باشد. ZnO قابلیت بیشتری را در حذف کادمیوم از خاک کشاورزی و خاک رس قرمز مورد بررسی نشان داد.

بنابراین با توجه به pH خاک کشاورزی (pH=۸) و رس قرمز (pH=۹/۵) احتمال حضور کادمیوم و سرب در خاک به ترتیب بیشتر به صورت بی‌کربنات و کربنات و هیدروکسید می‌باشد. در واقع نانوذره ZnO، کادمیوم و سرب را به ترتیب از ترکیبات کربناته و هیدروکسیدی، حذف و جداسازی نموده است.



شکل ۴-۲- مقایسه میزان حذف کادمیوم با استفاده از نانوذره ZnO از خاک کشاورزی و رس قرمز

با توجه به نتایج بدست آمده، از میان خاک‌های استفاده شده خاک کشاورزی انتخاب گردید. از آنجایی که جذب کادمیوم در قسمت کلونیدی خاک به نسبت بیشتر از رس خالص است و میزان ماده آلی در بخش رسی و ریزدانه خاک بیشتر می‌باشد میزان جذب کمتر کادمیوم از خاک کشاورزی عجیب به نظر می‌رسد. بنابراین جذب کادمیوم توسط نانوذره اکسید روی بر روی خاک کشاورزی در سه دانه‌بندی مختلف مورد آزمایش و بررسی قرار گرفت.

برای خاک کشاورزی رد شده از الک ۱۰، خاک کشاورزی رد شده از الک ۱۰ و کوبیده شده و رد شده از الک ۲۰۰ و برای خاک کشاورزی رد شده از الک ۲۰۰، آزمایشات حذف توسط نانوذره اکسید روی صورت پذیرفت. خاک رد شده از الک ۲۰۰ در مقایسه با دو نوع دیگر دارای ماده آلی کمتری می‌باشد. از طرفی خاک عبوری از الک ۱۰ دارای مواد آلی فراوانی می‌باشد ولی در مقایسه با خاک عبوری از الک ۱۰ و کوبیده شده و رد شده از ۲۰۰، رس کمتری دارد.

مقایسه سه دانه‌بندی مختلف خاک کشاورزی با یکدیگر، درصد حذف در خاک رد شده از الک ۲۰۰ (۵۴ درصد) می‌باشد، در صورتی خاک رد شده از الک ۱۰ و کوبیده شده و رد شده از الک ۲۰۰ (۷۱/۸ درصد) فاصله کمی با خاک عبوری از الک ۱۰ (۷۰ درصد) دارد. بنابراین با توجه به نتایج آزمایشات میزان جذب کادمیوم به هر دو خاک و از طرفی میزان حذف کادمیوم از خاک بوسیله نانوذره اکسید روی انتخاب گردیده و با توجه به آماده‌سازی راحت‌تر در دسترس بودن بیشتر خاک رد شده از الک ۱۰، این خاک به عنوان خاک برای مطالعه انتخاب گردید.

۴-۲-۳- مشخصات خاک مورد استفاده

برای شناخت کامل از خاک، مشخصات فیزیکی و شیمیایی آن از جمله دانه‌بندی، pH، هدایت الکتریکی (EC) و کانیهای خاک تعیین گردید (جدول ۴-۲).

- دانه‌بندی

دانه‌بندی خاک مورد مطالعه، رد شده از الک ۱۰ با توجه به جدول ۴-۲ مشخص شده است. درصد ماسه، سیلت و رس در خاک به ترتیب (۵۵، ۳۱، ۱۴) درصد می‌باشد (جدول ۴-۲).

- pH

pH خاک اندازه‌گیری شده و برابر ۶/۷ می‌باشد. از آنجایی که pH نانوسیال اکسید روی بعد از تهیه بالاتر از ۷ بوده، بنابراین بعد از شروع آزمایش pH خاک همواره pH سیال نانوذره را پایین می‌آورد.

- EC

هدایت الکتریکی خاک مورد مطالعه اندازه‌گیری شده و برابر $160 \mu\text{S}/\text{cm}$ (میکرو زیمنس بر سانتیمتر) می‌باشد.

- نتایج XRD

ترکیب کانیهای خاک مورد استفاده با دستگاه XRD تعیین گردید. نمونه طیف XRD کانیهای موجود در خاک در شکل ۳-۴ و جدول ۳-۴ نشان داده شده است.

جدول ۲-۴- مشخصات خاک مورد استفاده

مقادیر	پارامتر
۶/۷	pH
۰/۱۶	($\mu\text{S}/\text{cm}$) EC
۵۵	ماسه (%)
۳۱	سیلت (%)
۱۴	رس (%)

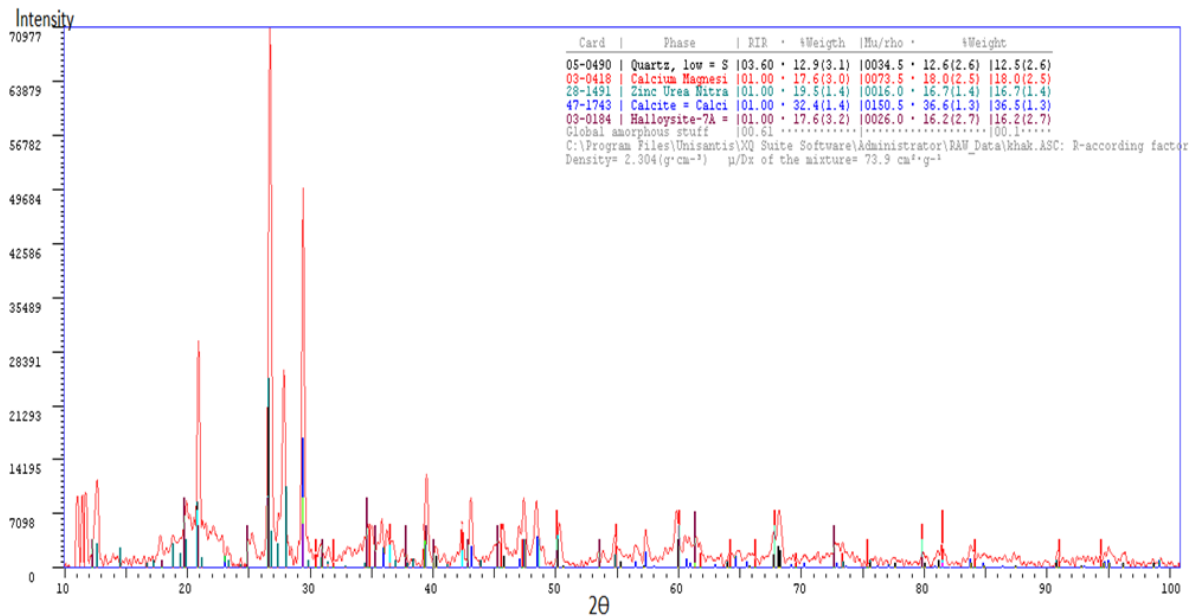
جدول ۳-۴ - ترکیب کانیهای مختلف در خاک با استفاده از XRD

Card	Phase	RIR	%Weight	Mu/rho	%Weight
05-0490	Quartz, low = S	03.60	12.9(3.1)	0034.5	12.5(2.6)
03-0418	Calcium Magnesi	01.00	17.6(3.0)	0073.5	18.0(2.5)
28-1491	Zinc Urea Nitra	01.00	19.5(1.4)	0016.0	16.7(1.4)
47-1743	Calcite = Calci	01.00	32.4(1.4)	0150.5	36.5(1.3)
03-0184	Halloysite-7A =	01.00	17.6(3.2)	0026.0	16.2(2.7)
Global amorphous stuff		00.61	00.1.....

ترکیبات رسی در جذب بهینه کادمیوم به نمونه خاک و همچنین تاثیرگذاری بر فرآیند واجذب فلز از خاک حائز اهمیت می باشد که با توجه به جدول ۳-۴ هالوسیت ترکیب رسی با مقدار ۱۷/۶ درصد در خاک حضور دارد.

همچنین وجود کربنات کلسیم (۳۲/۴ درصد) در جذب و واجذب کادمیوم از خاک از اهمیت بالایی برخوردار است.

دستگاه XRD قادر به نمایان ساختن ترکیبات بدون ساختار و بی شکل نیست بنابراین با توجه به اینکه خاک مورد مطالعه، آلوده به کادمیوم بوده، ولی در ترکیبات نشان داده شده بدلیل بی شکل بودن ساختار ترکیبات کادمیوم به طور مجزا، نشان داده نشده است.



شکل ۴-۳- نتایج XRD نمونه خاک آلوده به کادمیوم مورد استفاده

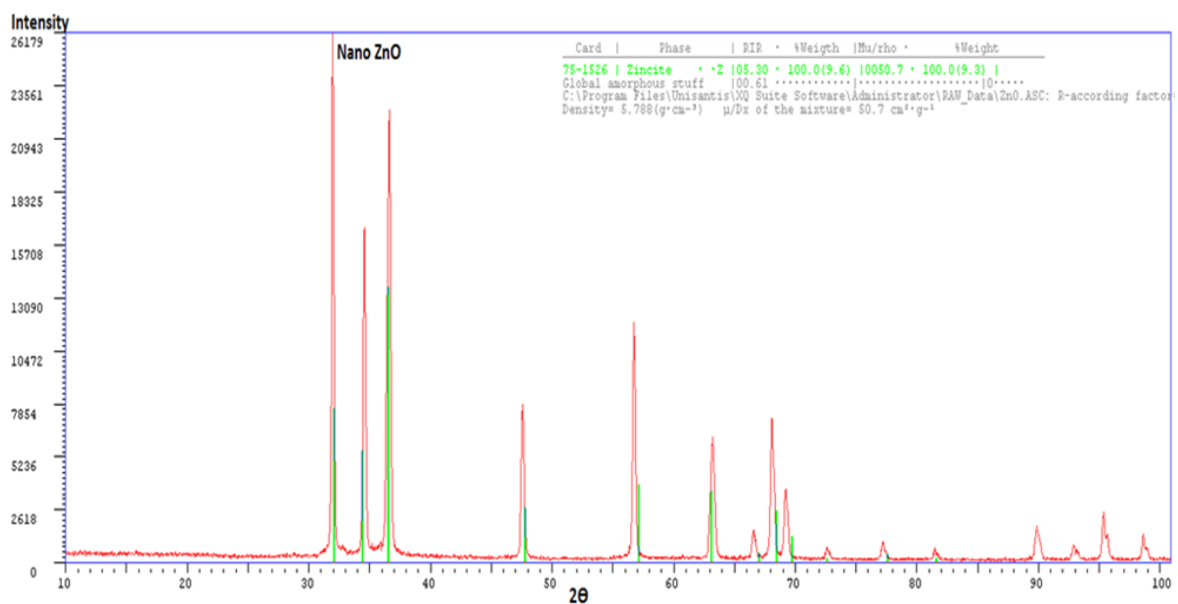
۴-۳- بهینه سازی تثبیت نانوذره اکسید روی به وسیله پلی اکریلیک اسید

با توجه به خواص ذکر شده از نانوذرات مانند سطح مخصوص بالا و اندازه ریز ذرات، آغشته شدن نانوذرات به آب موجب کلوخه شدن نسبی آن‌ها می‌گردد، همچنین در مدت زمان کوتاهی پس از تثبیت شدن، نانوذرات به تدریج نشست می‌کنند. از طرفی محلول PAA با ایجاد پلی ما بین خود و نانوذره موجب معلق ماندن نانوذره برای مدت طولانی‌تری می‌گردد. بنابراین با توجه به قابلیت PAA در تثبیت دیگر نانوذرات مانند Fe_3O_4 ، در این پژوهش، تثبیت نانوذره اکسید روی توسط PAA مورد بررسی قرار گرفت.

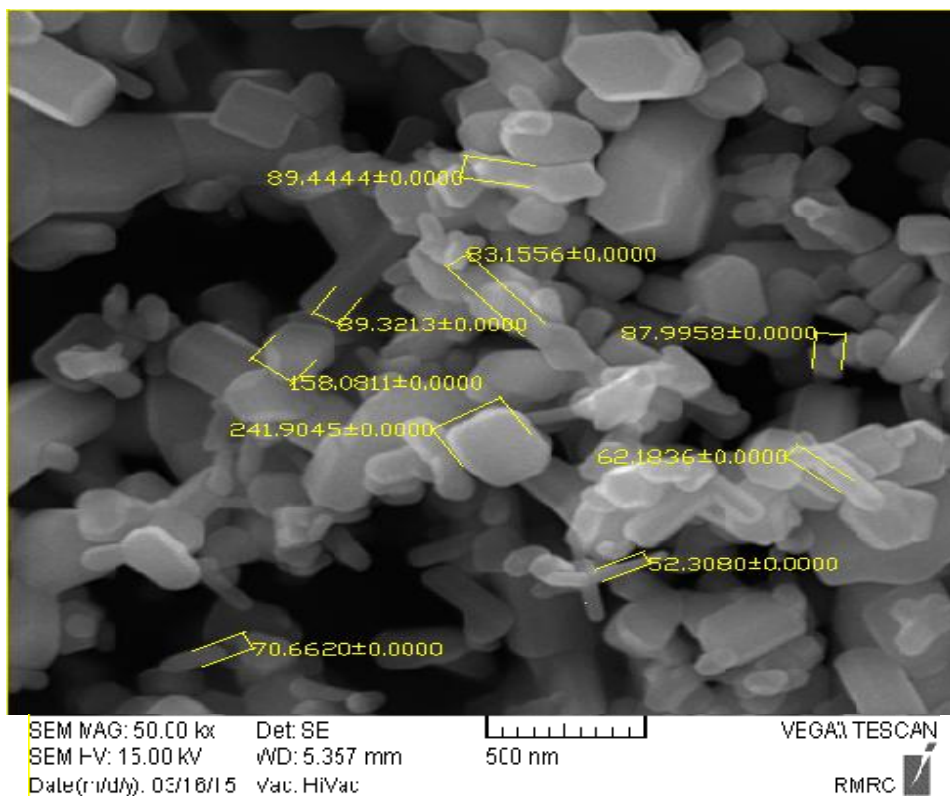
خلوص و سایز ذرات نانوذره اکسید روی بترتیب با انجام XRD و SEM نانوذره مورد بررسی قرار گرفت و در شکل ۴-۴ و ۵-۴ نشان داده شده است. تعیین میزان خلوص

نانوذره استفاده شده، با دستگا XRD، با آند مسی و با ولتاژ 45 KV صورت پذیرفت. نتایج نشان می‌دهد که پودر نانوذره مورد استفاده حداقل بمیزان 97 درصد خالص می‌باشد. با توجه به تصاویر بدست آمده توسط SEM (شکل 5-4) مشخص می‌گردد که اندازه درصد بالایی از ذرات ZnO در محدود نانو می‌باشد.

به منظور انجام آزمایشات، سه غلظت 125، 250، 350 ppm از نانوذرات اکسید روی با استفاده از آب مقطر ساخته شد. سپس محلول PAA با غلظت‌های مختلف با توجه به نسبت nano : PAA تعیین شده 2:1، 1:1، 1:1/2 و 1:1/3 ساخته شد. نتایج حاصل از نشست نانوذره اکسید روی برای غلظت‌های مختلف 125، 250، 350 ppm برای نسبت-های مختلف نانوذره به‌مراه PAA که توسط اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری و بررسی گردید در شکل‌های 4-6 و 4-7 و 4-8 نشان داده شده است.



شکل 4-4- طیف XRD نمونه نانو ذره ZnO

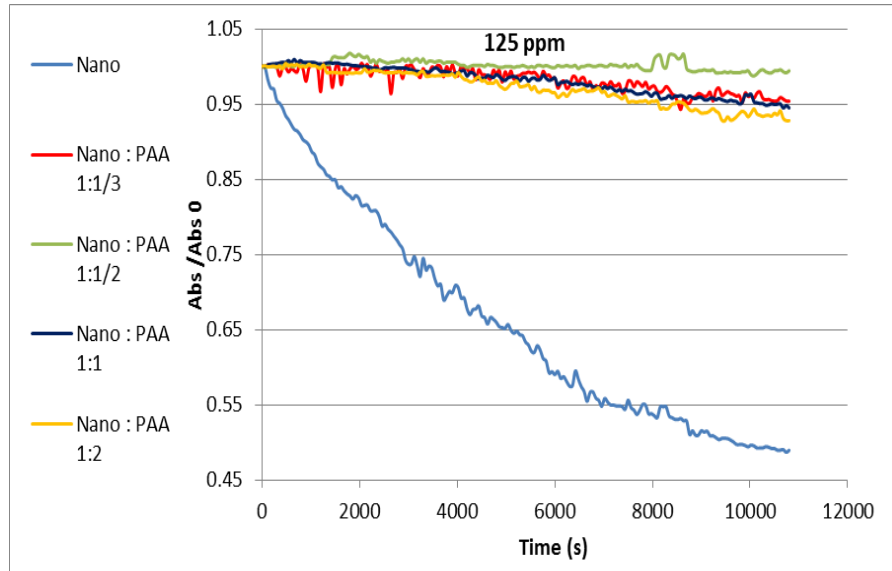


شکل ۴-۵- تصاویر نانوذرات اکسید روی توسط SEM

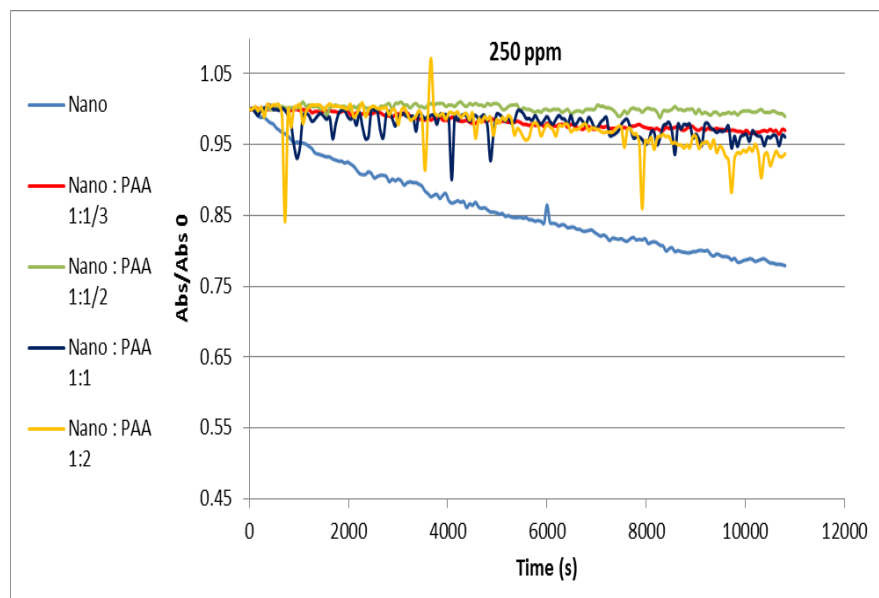
با توجه به آزمایشات تثبیت انجام شده ، نتایج نشان می‌دهد که محلول نانو بدون حضور PAA در مدت زمان ۳ ساعت نشست بسیار بیشتری نسبت به محلول نانو و PAA در مدت زمان مشابه را دارد. در صورتی که میزان نشست برای نسبت‌های ۱ به ۲ و ۱ به ۱ نانو به PAA، کمتر از میزان حالت نانو خالی بدون حضور PAA می‌باشد. از طرفی برای نسبت های ۱ : ۱/۲ و ۱ : ۱/۳ نانو به PAA، میزان نشست حداقل می‌باشد.

بنابراین با استناد به این نتایج ، می‌توان دریافت که PAA می‌تواند همانند پلی مابین ذرات مختلف نانو عمل کرده و آن را معلق نگه داشته و مدت زمان نشست نانوذرات را طولانی‌تر کند. با توجه به اندازه‌گیری میزان نشست برای سه غلظت مختلف ۱۲۵، ۲۵۰ و ۳۵۰ ppm

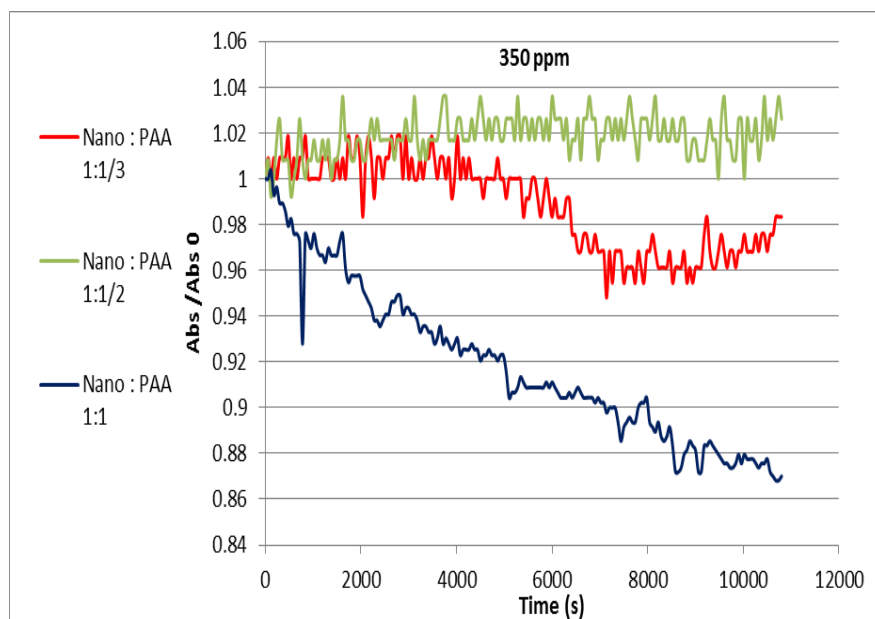
از نانوذرات در غلظت‌های PAA مختلف، با نسبت ۲، ۱، ۱/۲، ۱/۳ و ۰ نسبت به نانو، کمینه میزان نشست برای نسبت نانو به PAA، ۱: ۱/۲ تشخیص داده شد.



شکل ۴-۶ - تغییرات نشست نانوذره برای غلظت ثابت ۱۲۵ ppm نانوذره اکسید روی با نسبت مختلف PAA



شکل ۴-۷ - تغییرات نشست نانوذره برای غلظت ثابت ۲۵۰ ppm نانوذره اکسید روی با نسبت مختلف PAA



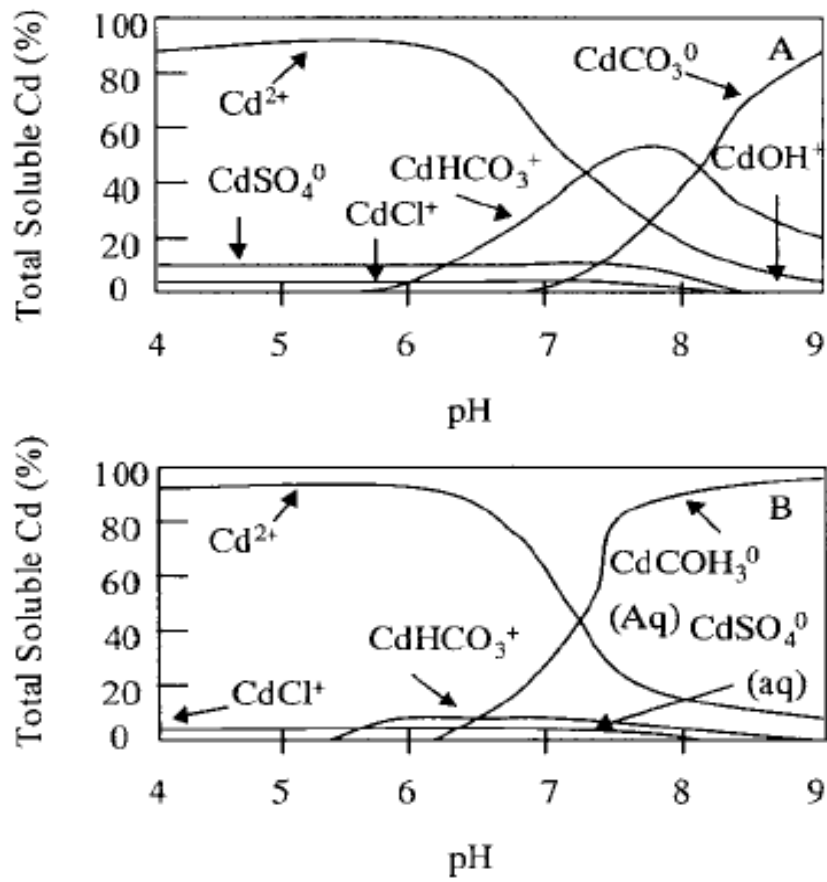
شکل ۴-۸ - تغییرات نشست نانوذره برای غلظت ثابت ۳۵۰ ppm نانوذره اکسید روی با نسبت مختلف PAA

۴-۴- ارزیابی حذف کادمیوم از خاک

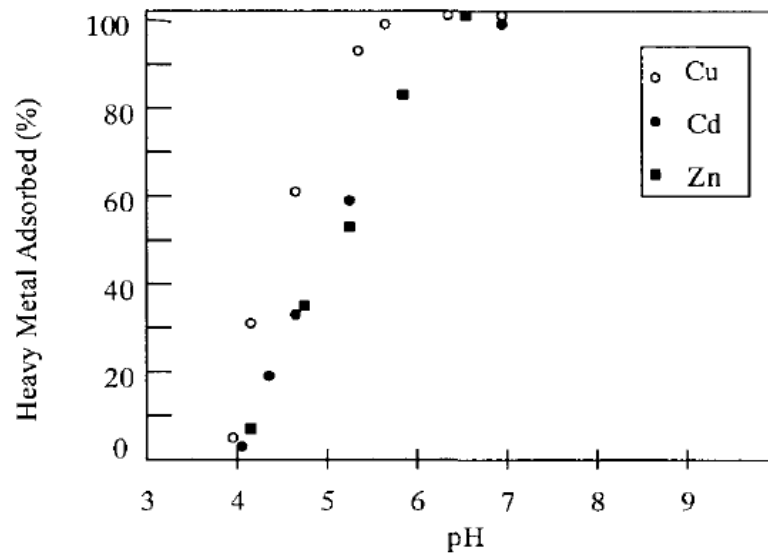
جذب یون های فلزات سنگین توسط پارامترهای مختلف تاثیر می پذیرد، که مهمترین این پارامترها pH، نوع و گونه زایی یون های فلزی درگیر، رقابت فلزات سنگین، و ترکیب خاک می باشد (Kerndorf et al ., 1980).

۴-۴-۱- تاثیر pH در حذف کادمیوم از خاک توسط نانوذره اکسید روی

ظرفیت جذب کادمیوم خاک به ازای افزایش هر واحد pH، تقریباً سه برابر افزایش می یابد. به طور کلی، حلالیت کادمیوم در خاک با کاهش pH، افزایش می یابد. pH خاک بیشتر تحت تاثیر پارامترهای شیمی خاک می باشد (Street et al ., 1978). به طور کلی، جذب فلزات سنگین در pH های پایین کاهش می یابد و در pH بالا، یونهای فلزی به طور کامل از محلول خاک حذف می شوند (شکل ۴-۱۰).

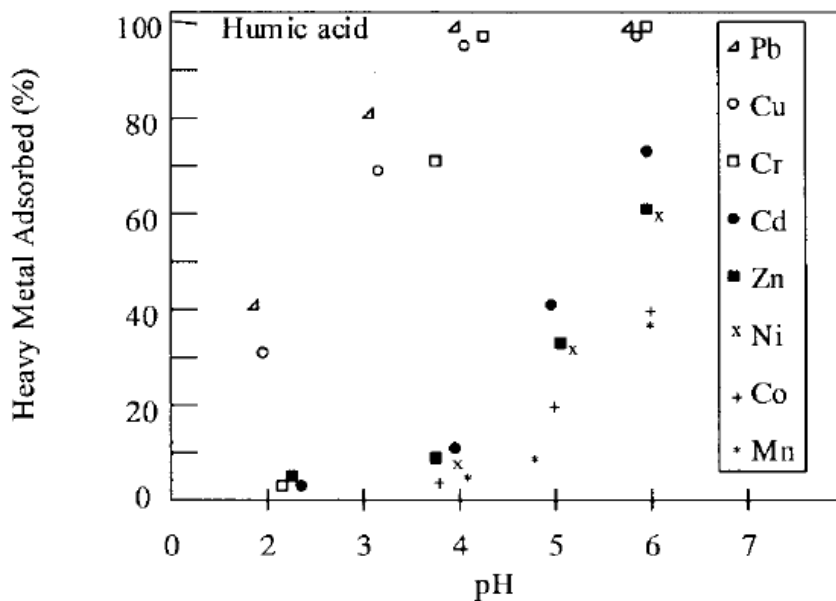


شکل ۴-۹- ترکیبات مختلف کادمیوم در pH های مختلف (Hirsch et al., 1990)



شکل ۴-۱۰- میزان جذب کادمیوم و مس و روی بر خاک در pH های مختلف (Hirsch et al., 1990)

شکل ۴-۹ و ۴-۱۰ جذب فلزات سنگین بر روی ترکیبات خاک و اسید هومیک خاک را نشان می دهد (Bradl ., 2005). به طور کلی، جذب فلزات سنگین بر روی اکسیدها و ترکیبات هومیک خاک، با افزایش pH، افزایش می یابد. pH یک متغیر اصلی می باشد، که جذب کاتیون و آنیون بر روی مواد معدنی اکسید را تعیین میکند.



شکل ۴-۱۱- میزان جذب فلزات مختلف بر ترکیبات هیومیک اسید در pH های مختلف (Kerndorf H., 1980).

برای مقایسه درصد حذف کادمیوم توسط آب و نانوسیال به عنوان جاذب، هر دو سیال در pH های مختلف تنظیم گردید که نتایج در جدول ۴-۴ و شکل ۴-۱۲ نشان داده شده است. برای نانوسیال (با غلظت ۱۰۰۰ ppm) با افزایش pH تا ۹، درصد جذب کادمیوم از خاک افزایش می یابد (۳۴٪) و پس از آن درصد جذب کادمیوم از خاک بوسیله نانوذره اکسید روی کاهش می یابد (شکل ۴-۱۲). با توجه به اینکه میزان درصد جذب برای $pH = 8/5$ تقریباً برابر $pH = 9$ می باشد و از طرفی $pH = 8/5$ در محدوده pH معمول آب در محیط می باشد، بنابراین $pH = 8/5$ به عنوان pH بهینه در این مرحله انتخاب گردید.

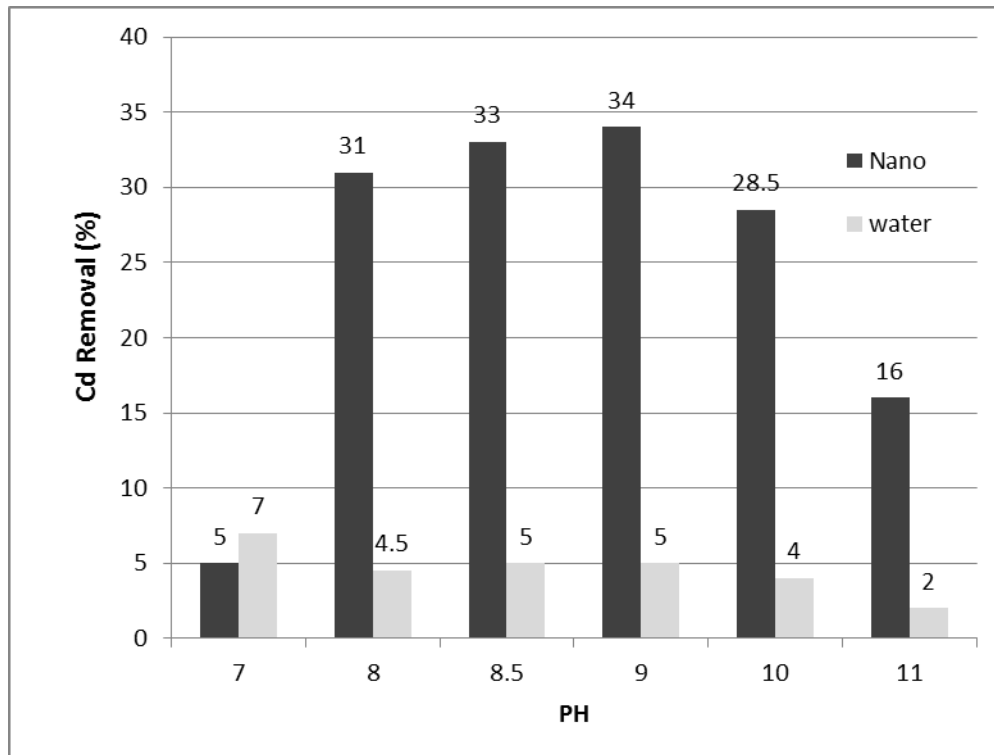
همچنین زمانی که pH نانوسیال بر روی ۷ تنظیم گردید، رسوب نانوذره اتفاق افتاد و این امر دلیل کاهش شدید میزان حذف کادمیوم توسط نانوسیال در $pH = 7$ می‌باشد.

جدول ۴-۴- تغییرات pH در نانوسیال ZnO و آب در فرآیند حذف کادمیوم از خاک

آب		نانوسیال		
در انتهای آزمایش	در ابتدای آزمایش	در انتهای آزمایش	در ابتدای آزمایش (بلافاصله پس از اختلاط)	pH اولیه محلول
۷/۳	۷/۵	۷/۲	۷/۲	۷
۷/۳۵	۷/۵	۷/۷۵	۷/۹	۸
۷/۵	۷/۸	۸/۲	۸/۳	۸,۵
۷/۶	۸/۱	۸/۴	۸/۶	۹
۸/۳	۹/۲	۹/۱۵	۹/۴	۱۰
۸/۵	۹/۶	۱۰/۱	۱۰/۴	۱۱

جدول ۴-۴، pH آب و نانوسیال را قبل از ترکیب با خاک، بلافاصله بعد از ترکیب با خاک و در انتهای آزمایش نشان می‌دهد. با توجه به اینکه pH خاک معادل ۶/۷ می‌باشد، بنابراین با اختلاط نانوسیال و خاک در هنگامی که نانوسیال دارای pH ۷ و ۸ و ۸/۵ می‌باشد تغییر زیادی در pH ایجاد نمی‌شود. با افزایش pH نانوسیال تا ۱۱، اختلاط نانوسیال با خاک باعث کاهش pH در محلول گردیده و pH مخلوط در ابتدای آزمایش به ۱۰/۴ می‌رسد. همچنین شایان ذکر می‌باشد که کاهش pH در حین آزمایش با افزایش pH اولیه نانوسیال افزایش می‌یابد ولی بطور کلی pH در حین آزمایش تغییرات چندانی (۰ - ۰/۲۵) را نشان

نمی‌دهد و تغییرات pH در حین آزمایش در نمونه شاهد که آب مقطر می‌باشد بیشتر مشاهده می‌گردد.



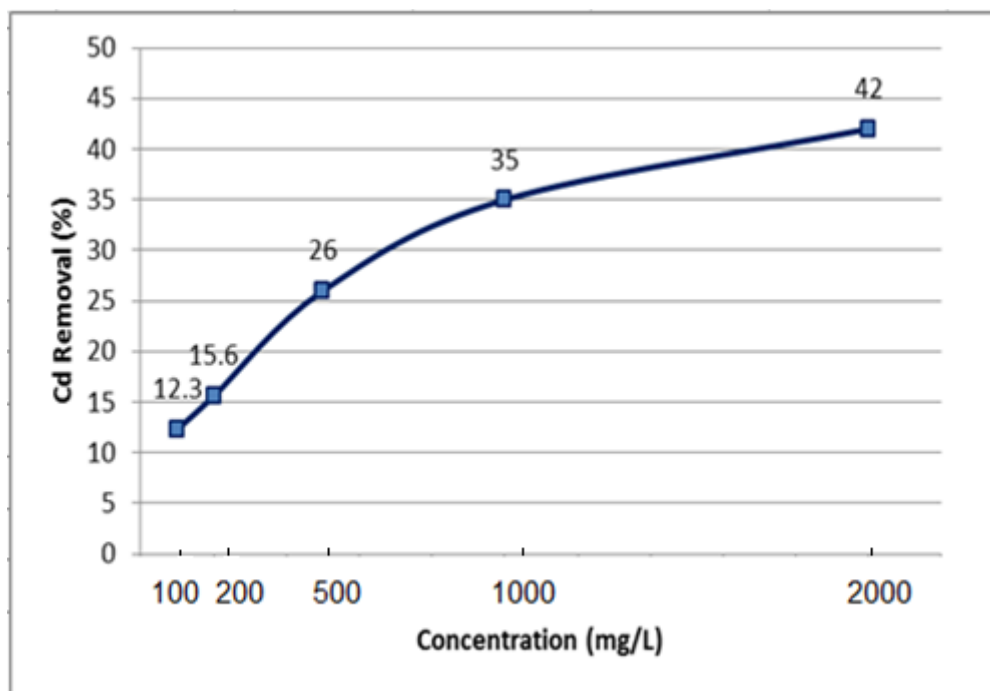
شکل ۴-۱۲- تاثیر pH در حذف کادمیوم از خاک توسط نانوذره اکسید روی

۴-۲- تاثیر غلظت اولیه نانوذره اکسید روی در حذف کادمیوم از خاک

با توجه به بهینه سازی پارامتر pH در حذف کادمیوم از خاک، و انتخاب $pH = 8/5$ برای نانوسیال قبل از ترکیب شدن با خاک، برای بهینه سازی پارامتر غلظت اولیه جاذب نیز از pH بهینه استفاده می‌گردد. بنابراین در $pH = 8/5$ محلول نانوسیال با غلظت‌های مختلف ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۲۰۰۰ PPM تهیه و مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمایش در شکل ۴-۱۳ نشان داده شده است. با توجه به شکل برای غلظت اولیه جاذب ۱۰۰ PPM درصد حذف کادمیوم از خاک برابر ۱۲/۳ درصد می‌باشد که بیانگر این است که مقدار جاذب برای جذب کادمیوم از خاک بسیار اندک می‌باشد. بنابراین با افزایش غلظت نانوسیال به ۲۰۰ PPM، درصد حذف کادمیوم از خاک افزایش می‌یابد و به ۱۵/۶ درصد می‌رسد. همچنین زمانی که غلظت نانوسیال به ۵۰۰ PPM رسانیده می‌شود، درصد حذف

کادمیوم همچنان روند صعودی را نشان می‌دهد. این موضوع نشان می‌دهد که در ابتدا که میزان غلظت نانوسیال کم بوده، بنابراین درصد حذف کادمیوم از خاک کم بوده و تعداد نانوذراتی که می‌بایست با یون‌های کادمیوم واکنش دهند و آنها را از خاک جذب کنند اندک بوده است. با افزایش غلظت نانوسیال تعداد ذرات نانویی که می‌توانند وارد واکنش شوند افزایش یافته و در نتیجه درصد حذف نیز افزایش یافته است (Charalambous et al, 2005 . Chen et al ., 2008). همچنین زمانی که غلظت نانوسیال به ۱۰۰۰ PPM و ۲۰۰۰ PPM رسید، همچنان با افزایش غلظت نانوسیال درصد حذف نیز افزایش می‌یابد، و به ترتیب به میزان ۳۵ درصد و ۴۲ درصد می‌رسد.

نمودار همواره با افزایش غلظت نانوسیال روند صعودی داشته و درصد حذف در غلظت PPM ۲۰۰۰ از نانوذره به ۴۲ درصد افزایش می‌یابد و از طرفی در غلظت‌های پایین نانوسیال درصد حذف کادمیوم چشمگیر می‌باشد.



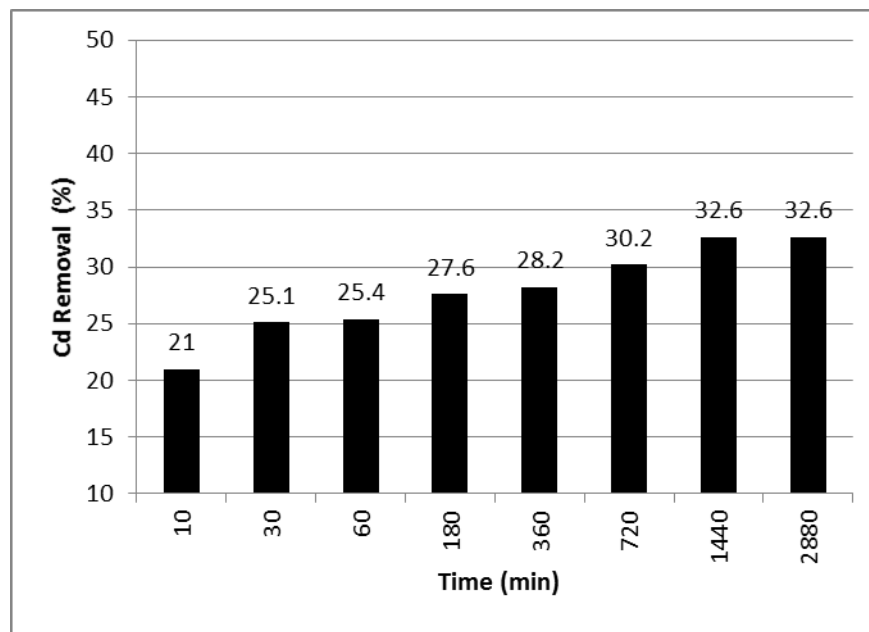
شکل ۴-۱۳- تاثیر غلظت اولیه نانوذره اکسید روی در حذف کادمیوم از خاک

شایان ذکر می‌باشد که با افزایش غلظت نانوسیال از ۱۰۰ تا ۵۰۰ ppm حدوداً درصد حذف ۲/۱ برابر افزایش می‌یابد. با اینکه روند صعودی افزایش حذف کادمیوم با افزایش غلظت نانوذره تا ۲۰۰۰ ppm ادامه می‌یابد ولی شیب نمودار پس از غلظت ۱۰۰۰ ppm نانوذره بسیار کاهش یافته است. بنابراین با توجه به آسانی کار و در نظر گرفتن مسائل اقتصادی در تهیه نانوذره و افزایش فقط ۷ درصد حذف به ازای دو برابر شدن غلظت نانوذره از ۱۰۰۰ ppm به ۲۰۰۰ ppm، در این مرحله از آزمایش، غلظت ۱۰۰۰ ppm برای ادامه آزمایشات در نظر گرفته شد.

۴-۳-۴- تاثیر زمان تماس در حذف کادمیوم از خاک توسط نانوذره اکسید روی

برای بهینه سازی پارامتر زمان تماس، محلول نانوسیال با غلظت ۱۰۰۰ PPM و $\text{PH} = 8/5$ برای انجام آزمایش و ادامه کار لحاظ گردید. در آزمایشات قبلی (بخش ۴-۴-۲ و ۴-۴-۱) خاک آلوده به کادمیوم برای مدت ۲۴ ساعت در تماس با نانوسیال قرار می‌گرفت. جهت بررسی تاثیر زمان تماس، در این مرحله از پژوهش، زمانهای (۱۰، ۳۰، ۱۸۰، ۳۶۰، ۷۲۰، ۱۴۴۰ و ۲۸۸۰ min) مورد آزمایش قرار گرفت و نمودار درصد حذف نسبت به زمان رسم گردید (۴-۱۴). با توجه به شکل ۴-۱۴ در ۱۰ دقیقه اول حدوداً ۲۱ درصد کادمیوم از خاک حذف شده است که این می‌تواند به دلیل حضور عمده کادمیوم در بخش تبادل پذیر خاک باشد. همچنین با گذشت زمان، درصد حذف کادمیوم از خاک با شیب ملایم افزایش می‌یابد. بطوریکه با در نظر گرفتن زمان ۳۰ دقیقه برای تماس خاک آلوده به کادمیوم با نانوذره اکسید روی، مشاهده می‌شود که درصد حذف با سه برابر شدن زمان تماس به نسبت ۱۰ دقیقه، کمی افزایش یافته است و به حدود ۲۵ درصد می‌رسد. برای بررسی زمان‌های بیشتر از ۱ ساعت با توجه به اینکه تمام کادمیومی که در بخش تبادل پذیر خاک بوده، حذف گردیده است، بنابراین انتظار می‌رود تغییرات درصد حذف کمتری به نسبت ۱ ساعت اول رخ دهد.

برای زمان ۳ ساعت درصد حذف کادمیوم از خاک به ۲۷/۶ درصد می‌رسد که احتمالاً به دلیل حضور مقداری کادمیوم در فازهای اکسیدهای آهن یا منگنز و یا کربناته می‌باشد. همانگونه که مشاهده می‌شود (شکل ۴-۱۴) با افزایش زمان تماس بعد از سه ساعت درصد حذف همچنان افزایش می‌یابد ولی تغییرات حذف به نسبت ۱ ساعت اول بسیار کم می‌باشد. در ۶ ساعت نیز ۲۸/۲ درصد حذف رخ می‌دهد، که تفاوت ناچیزی با درصد حذف در ۳ ساعت دارد، و آن می‌تواند به دلیل حذف کادمیوم از فازهای مشابه خاک در این بازه زمانی باشد. نتایج نشان می‌دهند که در زمان ۱۲ ساعت، درصد حذف، به ۳۰/۲ درصد می‌رسد. همچنین برای مدت زمان ۲۴ ساعت نیز درصد حذف کمی متفاوت با درصد حذف ۱۲ ساعت بوده و برابر ۳۲/۶ درصد می‌باشد. بدلیل مقدار ناچیز تغییر درصد حذف از ۱۲ ساعت تا ۲۴ ساعت و تغییر نکردن درصد حذف کادمیوم از ۲۴ ساعت (۱۴۴۰ ppm) تا ۴۸ ساعت (۲۸۸۰ ppm)، بنابراین زمان ۱۲ ساعت بعنوان زمان بهینه برای حذف کادمیوم از خاک توسط نانوذره اکسید روی در نظر گرفته شد.



شکل ۴-۱۴- تاثیر زمان تماس در حذف کادمیوم از خاک توسط نانوذره اکسید روی

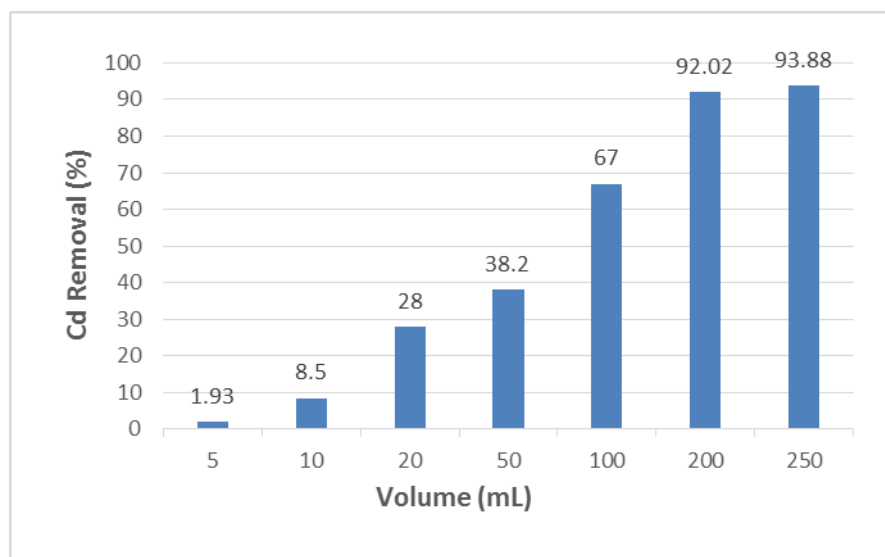
۴-۴-۴- تاثیر نسبت جرم خاک به حجم محلول در حذف کادمیوم از خاک

در این مرحله با در نظر گرفتن $pH = 8/5$ و غلظت نانوذره برابر 1000 PPM و زمان تماس نانوذره اکسید روی با خاک آلوده به کادمیوم به مدت ۱۲ ساعت، به بهینه سازی نسبت جرم خاک به حجم محلول پرداخته شد. با توجه به اینکه برای بهینه سازی پارامترهای قبلی، نسبت جرم خاک به حجم محلول، نسبت 1 gr به 20 میلی لیتر در نظر گرفته شده بود، برای بهینه سازی نیازمند آزمودن حجم‌های کمتر و بیشتر از این میزان می‌باشد. بنابراین برای 1 گرم خاک حجم محلول معادل 5 ، 10 ، 20 ، 50 ، 100 ، 200 ، 250 mL از نانوسیال مورد آزمایش قرار گرفت.

با توجه به شکل $4-14$ درصد حذف کادمیوم از یک گرم خاک در حجم‌های متفاوت از محلول مشخص می‌باشد، که برای جرم ثابت 1 گرم خاک، حجم 5 میلی لیتر درصد حذف کمی به همراه دارد و مقدار آن حدودا 2 درصد می‌باشد. برای حجم 10 میلی لیتر درصد حذف $8/5$ درصد می‌باشد که به نسبت 5 میلی لیتر $4/4$ برابر شده، در صورتی که حجم محلول 2 برابر شده است، که نشان از این دارد که تعداد ذرات نانو در تقابل با کادمیوم بسیار کم بوده و واکنش شدیداً نیازمند افزایش تعداد نانوذره می‌باشد.

در واقع افزایش حجم سیال در یک غلظت مشخص، امکان برخورد نانوذرات با خاک و متعاقب آن امکان واکنش دهی و حذف نانوذرات را از خاک افزایش می‌دهد. بنابراین با افزایش حجم محلول، درصد حذف نیز افزایش می‌یابد. همچنین هنگامی که حجم 20 میلی لیتر برای محلول در نظر گرفته می‌شود درصد حذف برابر با 28 درصد می‌شود، که نسبت به حجم 10 mL از محلول بیشتر از سه برابر می‌باشد. با توجه به اینکه حجم محلول 2 برابر شد، میزان درصد حذف هم تقریباً به همین نسبت افزایش یافت و به یک تعادل نسبی رسید. سپس با افزایش حجم به 50 میلی لیتر، درصد حذف به $38/2$ رسید که به

نسبت قبل شیب صعودی درصد حذف کندتر شد، ولی همچنان با افزایش حجم محلول نانوسیال، درصد حذف نیز افزایش می‌یابد که بیانگر این می‌باشد که هنوز ذرات آلاینده ای هستند که در تماس با نانوذرات قرار نگرفتند و نمونه نیازمند نانوذره بیشتر می‌باشد. با افزایش حجم محلول به ۱۰۰ میلی‌لیتر، درصد حذف به ۶۷ درصد می‌رسد که نشان دهنده این موضوع می‌باشد که هرچه حجم محلول افزایش می‌یابد تعداد نانوذرات در تماس با کادمیوم و واکنش با آن نیز افزایش یافته و در نتیجه درصد حذف نیز افزایش می‌یابد. این موضوع برای ۲۰۰ میلی‌لیتر نیز صدق می‌کند و حدوداً درصد حذف کادمیوم از خاک به ۹۲ درصد می‌رسد. لازم به ذکر می‌باشد که آزمایش برای حجم بیشتر نیز انجام پذیرفت که تفاوت زیادی در میزان حذف (۹۴ درصد) حاصل نشد. بنابراین میزان بهینه نسبت جرم خاک به حجم محلول نانوسیال، ۱ : ۲۰۰ گرم بر میلی‌لیتر مشخص گردید.



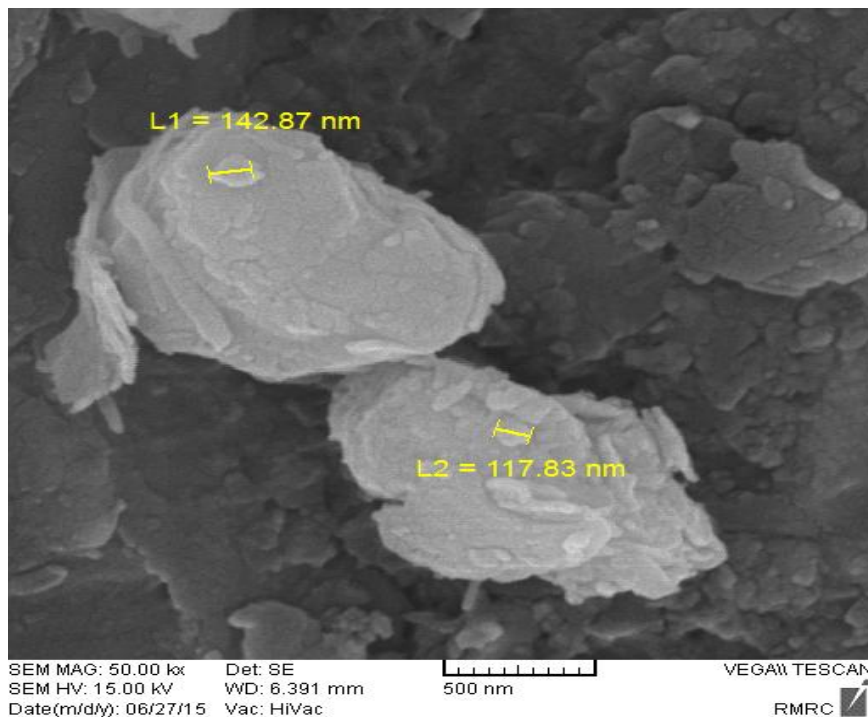
شکل ۴-۱۵- تاثیر نسبت جرم خاک به حجم محلول در حذف کادمیوم از خاک توسط نانوذره اکسید روی (جرم معادل خاک ۱ gr می‌باشد)

۶-۴- بررسی مکانیسم فرآیند حذف کادمیوم توسط نانوذره اکسید روی

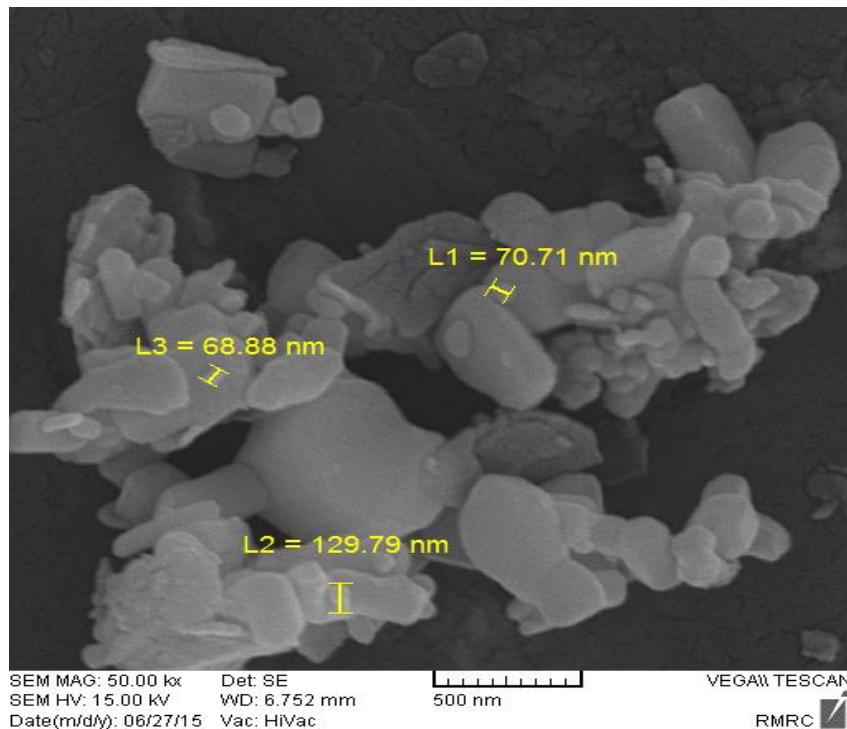
SEM -۱-۶-۴

جهت بررسی مکانیسم فرآیند حذف کادمیوم از خاک توسط نانوذره اکسید روی ، تصاویر میکروسکوب الکترونی (SEM) از نمونه خاک قبل و بعد از آزمایش (در شرایط بهینه pH، زمان، غلظت، نسبت جرم خاک به حجم محلول) تهیه گردید (شکل‌های ۱۶-۴ و ۱۷-۴).

تصاویر نشان می‌دهند که بخشی از نانوذرات اکسید روی در حین آزمایش جذب خاک گردیده و در واقع این همان بخش کاهش یافته نانوذرات از بخش سیال می‌باشد و حضور ذرات نانو در خاک پس از انجام آزمایش یافته است (شکل ۱۷-۴). همچنین با توجه به اینکه pH نانوسیال معادل ۸/۵ می‌باشد و جهت تنظیم pH از NaOH استفاده شده است، این امر باعث خرد شدن بافت خاک گردیده و کلا بافت خاک تغییر یافته (شکل ۱۷-۴) و نسبت به قبل از آزمایش (شکل ۱۶-۴) ریزدانه‌تر شده است



شکل ۴-۱۶- تصویر خاک توسط SEM قبل از انجام آزمایش



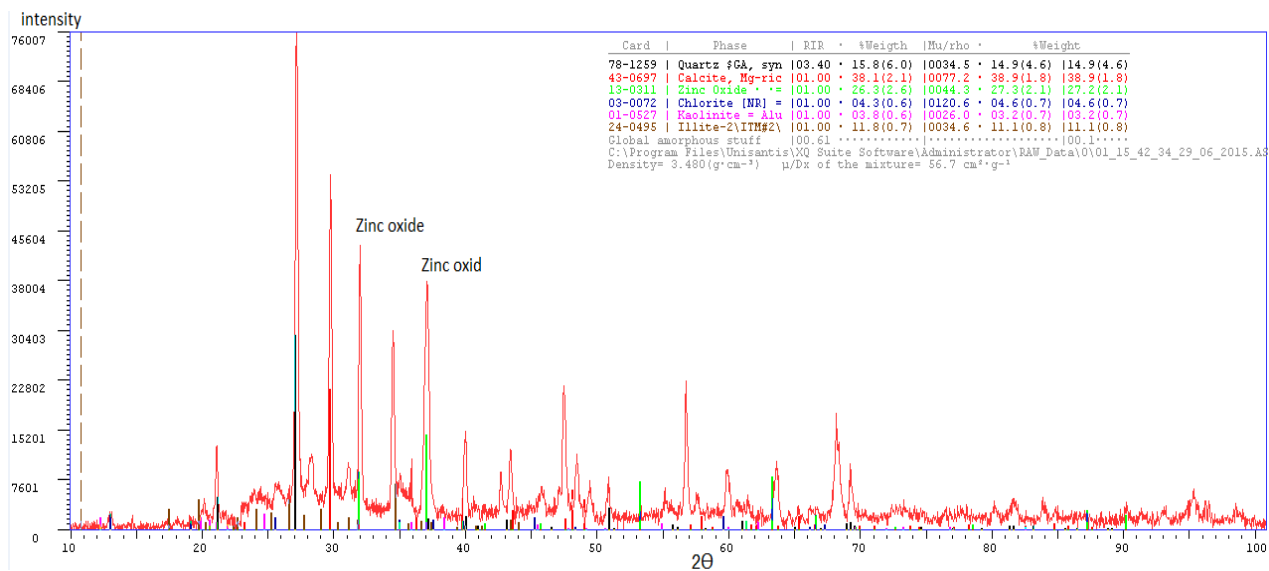
شکل ۴-۱۷- تصویر خاک توسط SEM بعد از حذف کادمیوم توسط نانوذره اکسید روی

۴-۶-۲- XRD

بعد از حذف کادمیوم از خاک، مقداری از نانوذره در خاک نشست کرده و در ترکیب خاک قرار گرفت. بنابراین هدف از انجام این آزمایش تعیین میزان جذب نانوذره به خاک با توجه به مقایسه نتایج XRD انجام شده بر روی خاک قبل از آزمایش (جدول ۴-۳ و شکل ۴-۳) با خاک پس از آزمایش (جدول و شکل) معلوم می‌سازد که بخشی از نانوذرات اکسید روی (ZnO) در حین آزمایش جذب خاک گردیده و از نانوسیال جدا شده است.

جدول ۴-۵- ترکیبات خاک بعد از آزمایش

Card	Phase	RIR	%Weigth	Mu/rho	%Weight
78-1259	Quartz \$GA, syn	03.40	15.8(6.0)	0034.5	14.9(4.6) 14.9(4.6)
43-0697	Calcite, Mg-ric	01.00	38.1(2.1)	0077.2	38.9(1.8) 38.9(1.8)
13-0311	Zinc Oxide . . =	01.00	26.3(2.6)	0044.3	27.3(2.1) 27.2(2.1)
03-0072	Chlorite [NR] =	01.00	04.3(0.6)	0120.6	04.6(0.7) 04.6(0.7)
01-0527	Kaolinite = Alu	01.00	03.8(0.6)	0026.0	03.2(0.7) 03.2(0.7)
24-0495	Illite-2\ITM#2\	01.00	11.8(0.7)	0034.6	11.1(0.8) 11.1(0.8)



شکل ۴-۱۸- نتایج XRD خاک بعد از آزمایش

فصل پنجم

نتیجه‌گیری و

پیشنهادات

مطالعه حذف فلزات سنگین از خاکهای آلوده از جمله تحقیقات گسترده و حائز اهمیت در دهه‌ی اخیر می‌باشد. از جمله فلزات سنگین حائز اهمیت سرب و کادمیوم می‌باشند که به عنوان خطر بالقوه برای انسانها و دیگر جانوران محسوب می‌شوند، و نیازمند توجه بیشتری در جهت جلوگیری از ورود این فلزات به زنجیره غذایی است. این فلزات از طروق مختلف جذب خاک میشوند که به دنبال آن وارد پیکره گیاهان و در نهایت به بدن انسان راه پیدا می‌کنند.

در سالهای اخیر استفاده از فناوری نانو در پاکسازی آلاینده های مختلف از جمله فلزات سنگین، مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. یکی از نانوذرات کارآمد که کمتر از آن برای حذف فلزات سنگین استفاده شده، نانوذره اکسید روی میباشد، از مزایای این نانوذره نسبت به دیگر نانوذرات ارزانتر بودن و ایجاد آلودگی کمتر در محیط زیست میباشد. تحقیق حاضر با هدف ارزیابی امکان حذف کادمیوم از خاک کشاورزی، توسط نانوذره اکسید روی پایه- گذاری گردید.

۵-۲- جمع بندی نتایج حاصل از تثبیت نانوذرات اکسید روی توسط PAA

برای استفاده از نانوذرات بعنوان جاذب در خاک باید آن را به شکل معلق در محلول در آورده و سپس با خاک آلوده ترکیب کرد. با توجه به اینکه نانوذره در مدت زمان کوتاهی در آب نشست میکند، بنابراین می‌بایست سرعت نشست را کاهش داد. در این تحقیق از PAA جهت معلق کردن ذرات و تثبیت آنها استفاده گردید. برای اینکه سرعت نشست نانوذره به حداقل برسد بدست آوردن نسبت ترکیب PAA به نانوذره اکسی روی حائز اهمیت می‌باشد. از طرفی نانوذرات محلول در آب بهم می‌چسبند و ذرات کلوخه شده را تشکیل داده و سقوط

میکنند، بنابراین باید بمدت ۱ ساعت قبل از شروع آزمایش توسط اولتراسونیک تثبیت گردد.

آزمایشات انجام شده، حاکی از آن است که محلول نانو به همراه آب در مدت زمان ۳ ساعت نشست بیشتری نسبت به محلول نانو و PAA (با هر نسبتی) را نشان می‌دهد. PAA با ایجاد پلی مابین ذرات خود، ذرات نانو را معلق نگه داشته و مدت زمان نشست نانوذرات را طولانی‌تر می‌کند. با توجه به اندازه‌گیری میزان نشست برای سه غلظت مختلف نانوذرات شامل ۱۲۵، ۲۵۰ و ۳۵۰ ppm در غلظت PAA مختلف با نسبت ۱، ۲، ۱/۲، ۱/۳ و ۰ نسبت به نانو، کمینه میزان نشست برای نسبت ۲ به ۱ نانو به PAA بدست آمد.

۵-۳- جمع‌بندی نتایج حاصل از حذف کادمیوم توسط نانوذرات اکسید روی

حذف کادمیوم توسط نانوذرات با توجه به ۴ پارامتر بهینه‌سازی گردید.

pH -

در بررسی پارامتر pH برای نانوسیال (با غلظت ۱۰۰۰ ppm)، با افزایش pH تا ۹، درصد جذب کادمیوم از خاک تا (۳۴٪) افزایش می‌یابد و پس از آن درصد جذب کادمیوم از خاک بوسیله نانوذره اکسید روی کاهش می‌یابد (شکل ۴-۱۲). با توجه به اینکه میزان درصد جذب برای $pH = 8/5$ تقریباً برابر $pH = 9$ می‌باشد و از طرفی $pH = 8/5$ در محدوده pH معمول آب در محیط می‌باشد، بنابراین $pH = 8/5$ به عنوان pH بهینه در این مرحله انتخاب گردید. همچنین زمانی که pH نانوسیال بر روی ۷ تنظیم گردد، رسوب نانوذره اتفاق افتاد و این امر دلیل کاهش شدید میزان حذف کادمیوم توسط نانوسیال در $pH = 7$ می‌باشد.

- غلظت نانوذرات اکسید روی

در $PH = 8/5$ محلول نانوسیال با غلظت‌های مختلف ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰، PPM
۲۰۰۰ تهیه و مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمایش در شکل ۴-۱۳ نشان داده
شده است. با توجه به شکل برای غلظت اولیه جاذب ۱۰۰ PPM درصد حذف کادمیوم از
خاک برابر ۱۲/۳ درصد می‌باشد. با افزایش غلظت نانوسیال به ۲۰۰ PPM، درصد حذف
کادمیوم از خاک افزایش می‌یابد و به ۱۵/۶ درصد می‌رسد. همچنین زمانی که غلظت
نانوسیال به ۵۰۰ PPM رسانیده می‌شود، درصد حذف کادمیوم همچنان روند صعودی را
نشان می‌دهد. همچنین زمانی که غلظت نانوسیال به ۱۰۰۰ PPM و ۲۰۰۰ PPM رسید،
همچنان با افزایش غلظت نانوسیال درصد حذف نیز افزایش یافت، و به ترتیب به میزان ۳۵
درصد و ۴۲ درصد رسید. با اینکه روند صعودی افزایش حذف کادمیوم با افزایش غلظت
نانوذره تا ۲۰۰۰ ppm ادامه می‌یابد ولی شیب نمودار پس از غلظت ۱۰۰۰ ppm نانوذره
بسیار کاهش یافته است.

- زمان تماس

جهت بررسی تاثیر زمان تماس، در این مرحله از پژوهش، زمانهای (۱۰، ۳۰، ۱۸۰، ۳۶۰،
۷۲۰، ۱۴۴۰ و ۲۸۸۰ min) مورد آزمایش قرار گرفت و نمودار درصد حذف نسبت به زمان
رسم گردید (۴-۱۴). در ۱۰ دقیقه اول حدودا ۲۱ درصد کادمیوم از خاک حذف شده است
که این می‌تواند به دلیل حضور عمده کادمیوم در بخش تبادل پذیر خاک باشد. با در نظر
گرفتن زمان ۳۰ دقیقه برای تماس خاک آلوده به کادمیوم با نانوذره اکسید روی، مشاهده
می‌شود که درصد حذف با سه برابر شدن زمان تماس به نسبت ۱۰ دقیقه، کمی افزایش
یافته است و به حدود ۲۵ درصد می‌رسد. برای بررسی زمان‌های بیشتر از ۱ ساعت با توجه
به اینکه تمام کادمیومی که در بخش تبادل پذیر خاک بوده، حذف گردیده است، بنابراین
انتظار می‌رود تغییرات درصد حذف کمتری به نسبت ۱ ساعت اول رخ دهد. برای زمان ۳

ساعت درصد حذف کادمیوم از خاک به ۲۷/۶ درصد می‌رسد که احتمالاً به دلیل حضور مقداری کادمیوم در فازهای اکسیدهای آهن یا منگنز و یا کربناته می‌باشد. در ۶ ساعت نیز ۲۸/۲ درصد حذف رخ می‌دهد، که تفاوت ناچیزی با درصد حذف در ۳ ساعت دارد، نتایج نشان می‌دهند که در زمان ۱۲ ساعت، درصد حذف، به ۳۰/۲ درصد می‌رسد. همچنین برای مدت زمان ۲۴ ساعت نیز درصد حذف کمی متفاوت با درصد حذف ۱۲ ساعت بوده و برابر ۳۲/۶ درصد می‌باشد. بدلیل مقدار ناچیز تغییر درصد حذف از ۱۲ ساعت تا ۲۴ ساعت و تغییر نکردن درصد حذف کادمیوم از ۲۴ ساعت (۱۴۴۰ ppm) تا ۴۸ ساعت (۲۸۸۰ ppm)، بنابراین زمان ۱۲ ساعت بعنوان زمان بهینه برای حذف کادمیوم از خاک توسط نانوذره اکسید روی در نظر گرفته شد.

- نسبت جرم خاک به حجم محلول

برای ۱ گرم خاک حجم محلول معادل ۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ میلی‌لیتر از نانوسیال مورد آزمایش قرار گرفت. برای جرم ثابت ۱ گرم خاک، حجم ۵ میلی‌لیتر درصد حذف کمی به همراه دارد و مقدار آن حدوداً ۲ درصد می‌باشد. برای حجم ۱۰ میلی‌لیتر درصد حذف ۸/۵ درصد می‌باشد. همچنین هنگامی که حجم ۲۰ میلی‌لیتر برای محلول در نظر گرفته می‌شود درصد حذف برابر با ۲۸ درصد می‌شود و سپس با افزایش حجم به ۵۰ میلی‌لیتر، درصد حذف به ۳۸/۲ رسید. با افزایش حجم محلول به ۱۰۰ میلی‌لیتر، درصد حذف به ۶۷ درصد می‌رسد، این موضوع برای ۲۰۰ میلی‌لیتر نیز صدق میکند و حدوداً درصد حذف کادمیوم از خاک به ۹۲ درصد می‌رسد. با توجه به اینکه درصد حذف برای ۲۵۰ میلی‌لیتر تفاوت زیادی با درصد حذف ۲۰۰ میلی‌لیتر نداشت، بنابراین حجم بهینه ۲۰۰ میلی‌لیتر انتخاب گردید.

۴-۵- جمع بندی نتایج آزمایشات XRD و SEM

مقایسه نتایج انجام XRD خاک قبل و بعد از آزمایش حضور نانوذرات ZnO بر روی خاک پس از آزمایش (۲۷ درصد) را نشان می‌دهد. همچنین از آنجاییکه pH سیال نانوذره معادل ۸/۵ بوده است، حضور نانوذره باعث تغییر بافت خاک و خورد شدن آن شده است. نتایج SEM نیز جذب نانوذره ZnO بر روی خاک پس از آزمایش را تایید می‌نماید.

۵-۵- پیشنهادات برای مطالعات آتی

با توجه به نتایج بدست آمده در این تحقیق، مطالعات تکمیلی به قرار زیر پیشنهاد می‌گردد:

- تثبیت نانوذره اکسید روی با سورفاکتانت

- استفاده از نانوذرات تثبیت شده با سورفاکتانت در حذف فلزات سنگین از خاک

- انجام آزمایش SSE جهت درک مکانیسم عملکرد نانوذرات در حذف فلزات سنگین

منابع

فارسی:

ساغروانی ف، دانشگر ف، گلزار م، (۱۳۹۲)، "بهینه سازی نسبت PAA پایداری فاز مایع نانوذرات آهن سه ظرفیتی" هفتمیه کنگره ملی مهندسی عمران، زاهدان

رحمانی ع، غفاری ح، صمدی م، ضرابی م، (۱۳۹۰)، "سننتز نانو ذرات آهن و بررسی کارایی آن در حذف آرسنیک از محیط های آبی" فصلنامه آب و فاضلاب، شماره ۱، دوره ۲۲: صفحه ۳۵-۴۱.

منجمی م، ممقانی رادش و اسدیان حاج آقایی گ، (۱۳۸۸) "دنیای نانو و الماسولره ها" چاپ اول، انتشارات اندیشه سرا، تهران.

انگلیسی:

Afkhami A., Saber-Tehrani M., Bagheri H., (2010) "Simultaneous removal of heavymetal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2,4 dinitrophenylhydrazine" J. Hazard. Mater, 181 , 1 , pp 836–844.

Boparai H.K., Joseph M. & O'Carroll, (2010) "Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles" j. hazard mater.186 ,pp 458-465.

Bradl H. B., (2005)" Heavy metals in the environment", Vol.6, 1, pp.283.

Bruins M. R., Kapil S., Oehme F.W., (2000)" Microbial resistance to metals in the environment" Ecotoxicol. Environ. Saf.,45 ,3 ,pp 198–207.

Cao X., Ma L.Q., Chen M., Singh S.P., Harris W.G., (2002)"Impacts of phosphate amendments on lead biogeochemistry at a contaminated site" Environ. Sci. Technol, 36 ,1 , pp 5296–5304..

Chapman HD., (1965) "Cation exchange capacity. In: Black, C.A. (Ed.), Methods of soil analysis" Journal of American Society of Agronomy.,Madison, 9 , pp 891–900.

- Chen C.C., Liu P., Lu C.H., (2008)"Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method", *j. chem. eng.* , 144, pp 509-513.
- Chen G., Zeng G., Chunyan D., Huang D., Lin T., Wang L and Guoli Sh.,(2010) "Transfer of heavy metals from compost to red soil and groundwater under simulated rainfall conditions" *j hazard mater.*, 181, 1-3, pp 211–216.
- Chen G.H., Fu B.S., Cai C.J., Lu M.Q., Yang Y., Yi S.H., Xu C., Li H., Wang G.S., Zhang T., (2008) "A single-center experience of retransplantation for liver transplant recipients with a failing graft" *Transplantation Proceedings.*,40 , 5 , PP 1485–1487.
- Christensen H. T., (1984) "Cadmium soil sorption at low concentrations: I. Effect of time, cadmium load, pH, and calcium" *Water, Air, & Soil Pollution.*,21 ,1 , pp 105-114.
- Gholami A. (2012)" Studying of Environmental Effects of Compost Leachate Application on Cadmium Adsorption" *Environmental and Biological Sciences (ICNEEBS).* pp 60-63.
- Gholam A., Nasiri J., Panahpour E., (2013) "Removal of Cadmium from Soil Resources Using Stabilized Zero-Valent Iron Nanoparticles" *J. Civil Eng. Urban.*,3 ,6 , pp 338-341.
- Hem J., (1972) "Water Resources Res" *Journal of Journal Citation Reports.*, 8 , 33 , pp 533-789.
- He F. and Zhao D., (2007) "Manipulating the size and dispersibility of zerovalent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers" *Environ. Sci. Technol.*,41 , 17, pp 6216–6221.
- M.G., and Kittrick J.A., (1984) "Degraation of lindane by zero-valent iron nanoparticle" *J. Environ. Qual.*,13 ,1 , pp 372-376. Hickey
- Hirsch, D. and Banin, A. (1990) "Cadmium speciation in soil solutions" *J. Envir. Qual.*, 19, pp 366– 372.
- Kanel S.R., Manning B., Charlet L., Choi H., (2005) "Removal of arsenic (III) from groundwater by nanoscale zero – valent iron" *j environ science and tech.*, 39 ,5 , pp 1291-98.
- Lebeau T., Bagot D., Je´ze´quel K., Fabre B., (2002) "Cadmium biosorption by free and immobilised microorganisms cultivated in a liquid soil extract medium: effects of Cd, pH and techniques of culture" *Science of the Total Environment.*, 291 ,(1-3) , pp 73–83.
- Lee S. K., and Choi H. S., (2001)" Spectrophotometric Determination of Cadmium and Copper with Ammonium Pyrrolidinedithiocarbamate in Nonionic Tween 80 Micellar Media", *Bull. Korean Chem., Soc.*,22 , 5 , pp 463-478.

Lee J.H., Kim B.S., Lee J.C., Park S.,(2005) "Photocatalytic Removal of Cu²⁺ ions from aqueous Cu-EDTA solution using ZnO nanopowder" *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.*,8 ,10 , pp 510–513.

Liu R., and Zhao D.,(2007) "In situ immobilization of Cu(II) in soils using a new class of iron phosphate nanoparticles" *Journal of Chemosphere.*,68 ,10 , pp1867–1876.

Mahdavi Sh ., Jalali M ., Afkhami A.,(2012) "Removal of heavy metals from aqueous solutions using Fe₃O₄, ZnO, and CuO nanoparticles" *J Nanopart Res.*,14 ,8 , pp 46-52.

Mulligan C.N., Yong R.N., Gibbs B.F., (2001)"a Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater" an evaluation *Engineering Geology.*, 60 ,(1-4) ,pp 193–207.

Olyaie E., and Banejad H., (2012) "Development of a cost-effective technique to remove the arsenic contamination from aqueous solutions by calcium peroxide nanoparticles" *Separation and Purification Technology.*,95 ,pp 10–15.

Ozturk S., Aslim B., Turker A.R.,(2009)" Removal of cadmium ions from aqueous sample by synechocystis" *Sci and Technol.*,44 ,6 , pp 1467-1483.

Street J., Sabey B.R., and Lindsay W.L., (1978)"influence of pH, phosphorus, cadmium, sewage sludge, and incubation time on the solubility and plant uptake of cadmium" *j. Environ. Oual.*,7, pp 286-290.

Kerndorf H., and SchnitzerM ., (1980) "Sorption of metals on humic acid" *Geochim. Cosmochim. Acta.*,44 , pp 1701-1708.

Qu J., Luo Ch., Cong Q., (2011) "Synthesis of Multi-Walled Carbon Nanotubes/ZnO Nanocomposites Using Absorbent Cotton" *Nano-Micro Letters.*, 3 ,2 , pp 115-120.

Reible D., Lampert D., Constant D., Mutch J., and Zhu Y., (2006) "Active capping demonstration in the Anacostia River", *Journal of Remediation.*, 17,pp 39–53.

Santillan-Medrano J., and Jurinak J. J., (1975) "The chemistry of lead and cadmium in soil: solid phase formation",*Soil Sci. Soc. Am. Proc.*,39 , pp 851–856.

Shahbazi M.A., Barbara Herranz B., and Santos H.A., (2012) "Nano Structured Porous Si-Based Nanoparticles for Targeted Drug Delivery",*Biomatter.*,2 ,1 , pp 296-312.

Si S., Kotal A., Mandal T.K., Giri S., Nakamura H., Kohara T., (2004) "Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles in the presence of polyelectrolytes" *Chem. Mater.*, 16 ,1 , pp 3489–3496.

Sriamornsak P., Thirawong N., (2003) "Use of back-scattered electron imaging as a tool for examining matrix structure of calcium pectinate" *International Journal of Pharmaceutics*, 267, pp 151–156.

Suryanarayana C., Norton M. G., (1998) "X-Ray Diffraction: A Practical Approach", New York, Plenum Press.

Volesky B., and Holan Z. R., (1995) "Biosorption of Heavy Metals" *Biotechnol. Prog.*, 11,1, pp 235-250.

Wang W., Zhou M., (2010) "Degradation of trichloroethylene using solvent-responsive polymer coated Fe nanoparticles" *Colloids Surf A*, 369, 1, pp 232–9.

Xu F., Yuan Z.Y., Du G.H., Ren T.Z., Bouvy C., Halasa M., Su B.L., (2006) "Simple approach to highly oriented ZnO nanowire arrays: large-scale growth, photoluminescence and photocatalytic properties" *Nanotechnology*, 17, 1, pp 588–594.

Zhang W.X., (2003) "Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview" *Journal of Nanoparticle Research*, 5, (3-4), pp 323–332.

Cao J., W.X. Zhang, (2006) "Stabilization of chromium ore processing residue (COPR) with nanoscale iron particles" *J. Hazard. Mater.*, 132, (2-3), 213-219.

abstract

The study of the removal of heavy metals from contaminated soils is an important extensive research in the recent decades. Heavy metals lead and cadmium are important since they are considered as potential danger to human and animals. It's required more attention to prevent the entry of these metals to the food chain. These metals are absorbed in different ways to soil and from there into the plants and eventually into the human body. In the recent years with the development of nanotechnology, this technology has been used for environmental engineering purposes. This study aimed to evaluate the possibility of removing cadmium from soil with the use of zinc oxide nanoparticles. To achieve this goal, ZnO was coated and stabilized by polyacrylic acid (PAA). The removal of cadmium from soil using nanoparticles was measured by a spectrophotometer. The results showed that zinc oxide nanoparticles has the ability of removing cadmium from the soil in large scale. The maximum removal of cadmium from soil achieved in pH=8.5, time= 720 min, the ratio of mass to volume=1 gram of soil in 200 ml of solution, and nanoparticle concentration= 1000 ppm. According to the results, the maximum amount of absorbed cadmium by nanoparticles from the soil was 92 percent. Therefore, zinc oxide nanoparticles can be used in remediation of the soil contaminated with cadmium.

Keywords: Heavy metals - Removal - Soil - ZnO Nanoparticles - Polyacrylic acid



University of Shahrood

Department of Civil Engineering

Water and Environmental Engineering

Master Thesis

Removal of cadmium from soil by zinc oxide nanoparticles

Farhad Farhang Rad

Supervisor

Dr B. Dahrazma

September 2015