بسم الله الرحمن الرحيم

دانشکده کشاورزی

پایان‌نامه کارشناسی ارشد شیمی و حاصلخیزی خاک

اثر استفاده از هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه(LDH) در کاهش آلودگی فسفات در خاک

نگارنده: فائزه خادملو

اساتید راهنما

دکتر علی عباسپور

دکتر یوسف دادبان شهامت

اساتید مشاور

مهندس مریم محمدی

دکتر حسین میرزایی مقدم

شهریور ۱۳۹۷

شماره: ۴۰۴/ک
تاریخ: ۱۳۹۷/۷/۱۶

باسمه‌تعالی

دانشگاه صنعتی شاهرود

مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم فائزه خادملو با شماره دانشجویی ۹۴۰۶۴۵۴ رشته مهندسی خاک گرایش حاصلخیزی تحت عنوان اثر استفاده از هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه(LDH) در کاهش آلودگی فسفات در خاک

که در تاریخ ۱۳۹۷/۰۶/۱۹ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می‌گردد:

قبول (با درجه: خیلی خوب) ☑ مردود ☐

نوع تحقیق: نظری ☐ عملی ☑

عضو هیأت داوران	نام ونام خانوادگی	مرتبهٔ علمی	امضاء
۱ـ استادراهنمای اول	دکتر علی عباسپور	استادیار	
۲- استادراهنمای دوم	دکتر یوسف دادبان شهامت	استادیار	
۳- استاد مشاور	مریم محمدی	دانشجوی دکتری	
	دکتر حسین میرزایی مقدم	استادیار	
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر یاسر صفری	استادیار	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر هادی قربانی	دانشیار	
۶-ـ استاد ممتحن دوم	دکتر وجیهه درستکار	استادیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده:

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تبصره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

تشکر و قدردانی

سپاس خدا را که نور شناختش را به قلب ما تابانید و شکرش را بر وجودمان الهام فرمود. دروازه بی‌پایان دانش به پروردگاریش را، بر ما گشود و ما را به وادی پرفیض توحید خالصانه‌اش راهبری نمود و از هلاک در ورطه انکار و شک بازمان داشت.

از استاد دانشمند و پرمایه‌ام جناب آقای دکتر علی عباسپور که از محضر پر فیض تدریسشان، بهره‌ها برده‌ام که بدون مساعدت‌های بی شاعبه ایشان تامین این پایان‌نامه میسر نبود.

از استاد فرهیخته جناب آقای دکتر یوسف دادبان شهامت که با نکته‌های دلاویز و گفته-های بلند، صحیفه‌های سخن را علم‌پرور نمود و همواره راهنما و راهگشای نگارنده در اتمام پایان نامه بوده است.

از دوست با کمالات و شایسته؛ سرکار خانم دکتر مریم محمدی که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و با همراهی جناب آقای دکتر حسین میرزایی مقدم زحمت مشاوره این رساله را بر عهده گرفتند.

سپاس از سرکار خانم مهندس بیرامی مسئول آزمایشگاه مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی گلستان و کلیه عزیزانی که ذره ای مرا در این مسیر یاری رسانیدند.

و سپاس بی دریغ خدمت دوستان گرانمایه‌ام که مرا صمیمانه و مشفقانه یاری داده‌اند.

تقدیم به:

پیشگاه خداوند متعال که هرچه دارم از اوست

نهال را باران بارید تا بشوید غبار نشسته بر برگ‌هایش

وسیرابش کند از آب حیاتش

و آفتاب باید تا بتاباند نیرو را

و محکم کند شاخه‌های تنیده را

به نام مادر

بوسه‌ای باید زد دست‌هایی را

که می‌شویند غبار خستگی روزگار را

و سیراب می‌کنند روح تشنه را

به نام پدر

بوسه‌ای باید زد دست‌هایی را که

می‌توانند نیرو را و محکم می‌کنند

استواری پایه‌های زیستن را

همسری مهربان، همدلی که با واژه نجیب و مغرور تلاش؛ آشنایی دارد و تلاش راستین را می‌شناسد و عطر رویایی آن را استشمام می‌کند و مرا در حال رسیدن به اهداف عالی یاری می‌رساند؛ همو که حس تعهد و مسئولیت را در زندگیمان تلالویی خدایی داده است.

حال این برگ سبزی است تحفه درویش تقدیم به آنان... و تقدیم به خواهر و برادرانم که مشوق من و مایه آرامش خیال من هستند.

تعهد نامه

اینجانب **فائزه خادملو** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد **رشته علوم خاک** دانشکده **کشاورزی** دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **اثرات استفاده از هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای بر کاهش آلودگی فسفات در خاک** تحت راهنمائی **آقایان دکتر علی عباسپور و دکتر یوسف دادبان شهامت** 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 صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » 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 صنعتی 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

فسفر بعد از نیتروژن مهمترین عنصر پرمصرف مورد نیاز گیاهان است و نقش بسیار مهمی در تولید و انتقال انرژی گیاه دارد. بخش عمده فسفر(بیش از ۸۰ درصد) در نتیجه واکنش با یون‌های Mg و Ca در محلول خاک های قلیایی و آهکی و Fe و Al در محلول خاک های اسیدی در محل مصرف تثبیت می‌شود. مصرف بی‌رویه کودهای فسفره نه تنها تأثیری در افزایش عملکرد ندارد بلکه به علت ایجاد اختلال در تغذیه گیاه موجبات کاهش عملکرد را نیز فراهم می‌نماید. ماده هیدروکسیدهای دوگانه‌ی لایه‌ای(LDH[1]) از روش همرسوبی با ترکیب آلومینیوم کلراید هگزا هیدرات، منیزیم کلراید هگزا هیدرات و سدیم هیدروکسید ساخته شد و مشخصات آن توسط الگوهای پراش پودری X و میکروگراف میکروسکوپ الکترونی اسکن کننده سنجش گردید. آزمایشات سنتیک شامل زمان تعادل، دور بهینه، pH بهینه و دوز جاذب بهینه برای حذف فسفات انجام گرفت. ایزوترم‌های جذب فسفات توسط LDH، مخلوط خاک و LDH و خاک انجام شد. به منظور بررسی توانایی LDH در جذب و نگهداری یون فسفات و اثرات آن بر روی کشت سویا، آزمایشی با یک فاکتور، که شامل ۶ تیمار مختلف یک تیمار مربوط به شاهد که فاقد LDH و کود و ۵ تیمار دیگر به ترتیب حاوی خاک و LDH، خاک و دی‌آمونیوم فسفات، خاک و سوپر تریپل فسفات، خاک و LDH و دی‌آمونیوم فسفات، خاک و LDH و سوپر تریپل فسفات انجام شد. این تحقیق در قالب طرح کاملا تصادفی در آرایش فاکتوریل و در ۳ تکرار انجام گرفت. نتایج داده‌های آزمایش ایزوترم نشان داد فرآیند جذب فسفات توسط خاک، مخلوط خاک و LDH و LDH با مدل خطی ایزوترم لانگمویر مطابقت داشت. حداکثر ظرفیت جذب برای خاک، مخلوط خاک و LDH و LDH به ترتیب ۲/۷۹، ۱۱۶/۲۷ و ۳۸۴/۶۱ میلی‌گرم بر گرم بدست آمد. کاربرد LDH در کشت گلدانی، عملکرد رشد گیاه سویا را ۵ تا ۱۰ درصد افزایش داد و از تجمع فسفات نامحلول در خاک جلوگیری کرد. ویزگی‌های رشدی مورد

[1] Layered Double Hydroxide

مطالعه گیاه سویا در سطح ۱٪ معنی‌دار بودند و تیمار مخلوط خاک، LDH و کود سوپرتریپل‌فسفات بهترین عملکرد را داشت.

کلمات کلیدی: فسفات، هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای، همرسوبی، ایزوترم، جذب لانگمویر، کشت، سویا

فهرست

عنوان **صفحه**

فصل اول: کلیات

۱-۱-مقدمه ---------- ۲

۱-۲-فسفات ---------- ۳

۱-۲-۱-آلودگی آب زیر زمینی توسط فسفات ---------- ۴

۱-۲-۲-مشکلات ناشی از ورود فسفات به منابع آبهای سطحی ---------- ۵

۱-۳-هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای ----------۶

۱-۴-فرضیات تحقیق ---------- ۹

۱-۵-اهداف تحقیق ---------- ۹

فصل دوم: بررسی منابع

۲-۱-انواع روشهای حذف فسفات از آب و خاک ---------- ۱۲

۲-۱-۱-جذب سطحی ---------- ۱۳

۲-۱-۲-ایزوترم جذب سطحی ---------- ۱۳

۲-۲-جذب فسفات از آب و خاک با جاذب های مختلف ---------- ۱۴

۲-۲-۱-جاذبهای آلی ---------- ۱۴

۲-۲-۲-جاذب های معدنی ---------- ۱۶

۲-۳-تاثیر LDH در جذب عناصر غذایی گیاه و فسفات ---------- ۱۷

۲-۳-۱-جذب فسفات توسط LDH از خاک ---------- ۱۷

۲-۳-۲-جذب آنیونها توسط LDH از محلول خاک شبیه سازی شده ---------- ۱۸

۲-۳-۳-جذب فسفات توسط LDH از محلولهای آبی ---------- ۱۹

۲-۴-اثرات LDH بر جذب عناصر مختلف به عنوان کود در کشت گیاهان ---------- ۲۰

فصل سوم : مواد و روشها

۳-۱-زمان و محل اجرای آزمایش ---------- ۲۴

۳-۲-نمونه برداری از خاک ---------- ۲۴

۳-۳-روش ساخت LDH ---------- ۲۴

۳-۴-بررسی موفولوژی LDH ساخته شده ---------- ۲۵
۳-۴-۱. تصویر برداری با میکروسکوپ الکترونی اسکن کننده (روبشی) SEM---------- ۲۵
۳-۴-۲. آنالیز ساختاری با پراش پرتو ایکس (XRD) ---------- ۲۵
۳-۵-تعیین خصوصیات خاک مورد آزمایش ---------- ۲۵
۳-۵-۱. اسیدیته خاک ---------- ۲۵
۳-۵-۲. هدایت الکتریکی خاک ---------- ۲۵
۳-۵-۳. بافت خاک ---------- ۲۶
۳-۵-۴. ازت کل خاک ---------- ۲۶
۳-۵-۵. درصد کربنات کلسیم معادل خاک ---------- ۲۶
۳-۵-۶. اندازه گیری فسفات---------- ۲۷
۳-۵-۷. پتاسیم قابل جذب خاک---------- ۲۸
۳-۶-تعیین شرایط بهینه (زمان، سرعت همزدن، pH، دوز جاذب) بر جذب فسفات توسط LDH-------- ۲۹
۳-۶-۱. تعیین زمان تعادل ---------- ۲۹
۳-۶-۲. تعیین pH بهینه ---------- ۳۰
۳-۶-۳. تعیین سرعت همزدن بهینه ---------- ۳۰
۳-۶-۴. تعیین دوز جاذب بهینه---------- ۳۰
۳-۷-تعیین ایزوترم جذب فسفات توسط LDH، خاک و مخلوط خاک و LDH---------- ۳۰
۳-۷-۱. آزمایش ایزوترم جذب فسفات توسط LDH---------- ۳۰
۳-۷-۲. آزمایش ایزوترم جذب فسفات توسط خاک ---------- ۳۱
۳-۷-۳. آزمایش ایزوترم جذب فسفات توسط مخلوط خاک و LDH---------- ۳۲
۳-۸-طرح آزمایش و آماده سازی بستر کشت سویا جهت بررسی اثر LDH بر رشد آن ---------- ۳۲
۳-۸-۱. آماده سازی بستر کشت با تیمارهای کودی مختلف ---------- ۳۳
۳-۸-۲. اندازه گیری صفات زراعی ---------- ۳۳
۳-۹-محاسبات آماری ---------- ۳۴
فصل چهارم: نتایج و بحث
۴-۱-مشخصات ساختاری LDH---------- ۳۶
۴-۲-خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک---------- ۳۷
۴-۳-شرایط بهینه (زمان، سرعت همزدن، pH، دوز جاذب) بر جذب فسفات توسط LDH ---------- ۳۸
۴-۳-۱. تعیین زمان تعادل برای جذب فسفات ---------- ۳۸
۴-۳-۲. تعیین pH بهینه برای جذب فسفات ---------- ۴۱

۴-۳-۳. تعیین سرعت همزدن بهینه برای جذب فسفات ---------- ۴۴
۴-۳-۴. تعیین دوز جاذب بهینه برای جذب فسفات ---------- ۴۶
۴-۴-ایزوترم های جذب فسفات توسط LDH، خاک و مخلوط خاک و LDH ---------- ۵۰
۴-۴-۱. ایزوترم جذب فسفات توسط LDH---------- ۵۰
۴-۴-۲. ایزوترم جذب فسفات توسط خاک ---------- ۵۵
۴-۴-۳. ایزوترم جذب فسفات توسط مخلوط LDH و خاک ---------- ۵۹
۴-۵-تاثیر جاذبها بر حداکثر جذب فسفات---------- ۶۴
۴-۶-اثر تیمارهای کودی بر ارتفاع بوته سویا ---------- ۶۵
۴-۷-اثر تیمارهای کودی بر تعداد برگ بوته سویا ---------- ۶۷
۴-۸-اثر تیمارهای کودی بر قطر ساقه بوته سویا ---------- ۶۸
۴-۹-اثر تیمارهای کودی بر شاخه های جانبی بوته سویا ---------- ۶۹
۴-۱۰-اثر تیمارهای کودی بر وزن خشک کل بوته سویا ---------- ۷۰
۴-۱۱-اثر تیمارهای کودی بر شاخص سطح برگ بوته سویا ---------- ۷۲
فصل پنجم: نتیجه گیری
۵-۱-نتیجه گیری کلی ---------- ۷۶
۵-۱-۱-خصوصیات LDH---------- ۷۶
۵-۱-۲-تاثیر شرایط بهینه (زمان تماس، دور گرداننده، pH و دوز جاذب) ---------- ۷۶
۵-۱-۳-ایزوترم های جذب فسفات توسط LDH، خاک و مخلوط خاک و LDH ---------- ۷۷
۵-۱-۴-تأثیر تیمارهای کودی بر رشد سویا ---------- ۷۷
۵-۲-پیشنهادات---------- ۷۸
منابع---------- ۷۹

فهرست جداول

عنوان **صفحه**

جدول۱-۱- ترکیبات متداول کاتیون M^{3+} و M^{2+} به کار رفته برای ساخت LDH---------- ۷
جدول ۴-۱برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه ---------- ۳۸
جدول ۴-۲-مقدار جذب فسفات توسط LDH در زمان های تماس مختلف با غلظت اولیه ۱۰۰ میلیگرم بر لیتر---------- ۴۰
جدول ۴-۳- اثر pHهای مختلف بر جذب فسفات توسط LDH در غلظت اولیه ۱۰۰ میلیگرم فسفات بر لیتر ---------- ۴۳
جدول ۴-۴-مقدار جذب فسفات در سرعت همزدن های مختلف توسط LDH در غلظت اولیه ۱۰۰ میلیگرم فسفات بر لیتر ---------- ۴۵
جدول۴-۵- میزان جذب فسفات توسط LDH در دوز جاذب های مختلف با غلظت اولیه ۱۰۰ میلیگرم فسفات بر لیتر ---------- ۴۸
جدول۴-۶- مقدار جذب فسفات در غلظت های ۵ تا ۱۰۰۰ میلیگرم فسفات بر لیتر توسط LDH ------- ۵۲
جدول ۴-۷ - پارامترهای ایزوترم جذب فسفات لانگمویر و فروندلیچ به همراه ضریب همبستگی فسفات جذب توسط LDH---------- ۵۴
جدول ۴-۸- مقدار جذب فسفات در غلظت های ۵ تا ۱۰۰۰ میلیگرم فسفات بر لیتر توسط خاک ------- ۵۷
جدول ۴-۹- پارامترهای ایزوترم جذب فسفات لانگمویر و فروندلیچ به همراه ضریب همبستگی فسفات جذب شده توسط خاک ---------- ۵۹
جدول ۴-۱۰- مقدار جذب فسفات در غلظت های ۵ تا ۱۰۰۰ میلیگرم فسفات بر لیتر توسط مخلوط خاک و LDH ---------- ۶۱
جدول ۴-۱۱- پارامترهای ایزوترم جذب فسفات لانگمویر و فروندلیچ به همراه ضریب همبستگی فسفات جذب شده توسط مخلوط خاک و LDH ---------- ۶۳
جدول ۴-۱۲- تجزیه واریانس (میانگین مربعات) اثر جاذب ها بر حداکثر مقدار جذب فسفات ---------- ۶۴
جدول ۴-۱۳- تجزیه واریانس (میانگین مربعات) اثر تیمارهای کودی مختلف بر ارتفاع بوته سویا-------- ۶۶
جدول ۴-۱۴- تجزیه واریانس (میانگین مربعات) اثر تیمارهای کودی مختلف بر تعداد برگ بوته سویا---- ۶۸
جدول ۴-۱۵- تجزیه واریانس (میانگین مربعات) اثر تیمارهای کودی مختلف بر قطر ساقه بوته سویا----- ۶۹
جدول ۴-۱۶- تجزیه واریانس (میانگین مربعات) اثر تیمارهای کودی مختلف بر تعداد شاخه های جانبی بوته سویا ---------- ۷۰
جدول۴-۱۷- تجزیه واریانس (میانگین مربعات) اثر تیمارهای کودی مختلف بر وزن خشک کل بوته سویا- ۷۱

جدول ۴-۱۸- تجزیه واریانس (میانگین مربعات) اثر تیمارهای کودی مختلف بر شاخص سطح برگ بوته سویا
---------- ۷۳

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل ۱-۱- طرح ساختمان هیدروکسیدهای دو گانه لایهای (LDH) ----------۸

شکل ۴-۱-تصویر میکروسکوپی الکترونی اسکن کننده برای LDH - کلریدی ساخته شده (با بزرگنمایی 500 x) ---------- ۳۶

شکل ۴-۲ الگوی XRD مربوط به LDH کلریدی سنتز شده ---------- ۳۷

شکل ۴-۳-اثر زمان تماس بر میزان حذف فسفات توسط LDH (غلظت اولیه ۱۰۰ میلیگرم فسفات بر لیتر، pH 7، سرعت همزدن rpm ۱۶۰ و دوز جاذب ۰.۳ گرم بر لیتر) ---------- ۳۹

شکل ۴-۴- تاثیر pHهای ۵ تا ۱۲ بر حذف فسفات توسط LDH (غلظت اولیه ۱۰۰ میلیگرم فسفات بر لیتر، سرعت همزدن rpm ۱۶۰ و زمان تعادل ۹۰ دقیقه و دوز جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر) ---------- ۴۲

شکل۴-۵-تاثیر سرعت همزدن با سرعت های ۴۰ تا rpm ۲۰۰ بر درصد حذف فسفات توسط LDH (غلظت اولیه ۱۰۰ میلیگرم فسفات بر لیتر، pH 7، زمان تعادل ۹۰ دقیقه، دوز جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر) ---------- ۴۵

شکل۴-۶- تاثیر دوز جاذب های مختلف بر درصد حذف فسفات توسط LDH (غلظت اولیه ۱۰۰ میلیگرم فسفات بر لیتر، pH 7، سرعت همزدن rpm ۱۶۰ و زمان تعادل ۹۰ دقیقه)---------- ۴۷

شکل۴-۷- ایزوترم جذب فسفات توسط LDH (زمان تماس ۹۰ دقیقه، pH 7، سرعت همزدن rpm ۱۶۰ و دوز جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر) ---------- ۵۱

شکل ۴-۸- مدل ایزوترم خطی فروندلیچ جذب فسفات توسط LDH (زمان تماس ۹۰ دقیقه، pH 7، سرعت همزدن rpm ۱۶۰ و دوز جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر) ---------- ۵۳

شکل ۴-۹- مدل ایزوترم خطی لانگمویر جذب فسفات توسط LDH (زمان تماس ۹۰ دقیقه، pH 7، سرعت همزدن rpm ۱۶۰ و دوز جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر) ---------- ۵۳

شکل ۴-۱۰- ایزوترم جذب فسفات توسط خاک (زمان تماس ۹۰ دقیقه، pH۷، سرعت همزدن rpm۱۶۰ و دوز جاذب ۰/۳گرم بر لیتر) ---------- ۵۶

شکل ۴-۱۱- مدل ایزوترم خطی فروندلیچ جذب فسفات توسط خاک (زمان تماس ۹۰ دقیقه، pH۷ ، سرعت همزدن rpm ۱۶۰ و دوز جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر) ---------- ۵۸

شکل ۴-۱۲- مدل ایزوترم خطی لانگمویر جذب فسفات توسط خاک (زمان تماس ۹۰ دقیقه، pH 7، سرعت همزدن rpm ۱۶۰ و دوز جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر) ---------- ۵۸

شکل ۴-۱۳- ایزوترم جذب فسفات توسط مخلوط خاک و LDH (زمان تماس ۹۰ دقیقه، pH 7، سرعت همزدن rpm ۱۶۰ و دوز جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر)---------- ۶۰

شکل ۴-۱۴- مدل ایزوترم خطی فروندلیچ جذب فسفات توسط مخلوط خاک و LDH (زمان تماس ۹۰ دقیقه، pH 7، سرعت همزدن rpm ۱۶۰ و دوز جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر) ---------- ۶۲
شکل ۴-۱۵- مدل ایزوترم خطی لانگمویر جذب فسفات توسط مخلوط خاک و LDH (زمان تماس ۹۰ دقیقه، pH 7، سرعت همزدن rpm ۱۶۰ و دوز جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر) ---------- ۶۲
شکل ۴-۱۶- مقایسه میانگین اثر جاذبها بر حداکثر جذب فسفات ---------- ۶۴
شکل ۴-۱۷- ارتفاع بوته سویا تحت تاثیر تیمارهای کودی مختلف ---------- ۶۶
شکل ۴-۱۸- تعداد برگ سویا تحت تاثیر تیمارهای کودی مختلف ---------- ۶۷
شکل ۴-۱۹- قطر ساقه سویا تحت تاثیر تیمارهای کودی مختلف ---------- ۶۸
شکل ۴-۲۰- تعداد شاخههای جانبی سویا تحت تاثیر تیمارهای کودی مختلف ---------- ۷۰
شکل ۴-۲۱- وزن خشک کل بوته سویا تحت تاثیر تیمارهای کودی مختلف ---------- ۷۱
شکل ۴-۲۲- شاخص سطح برگ سویا تحت تاثیر تیمارهای کودی مختلف ---------- ۷۲

فصل اول

مقدمه و کلیات

۱-۱-مقدمه

مواد زیانبار مختلفی از گذشته‌های دور تاکنون در حال آلوده‌سازی خاک‌ها و محیط‌های آبی هستند و سلامت بشر را تهدید می‌کنند (آکوسمان و ازدمیر،۲۰۱۰ و سینگ و سخون، ۱۹۷۸). رشد روز افزون جمعیت جهان و گسترش صنعت، منجر به تولید بی سابقه ضایعات صنعتی، کشاورزی و شهری است، بطوری که امروزه آلودگی های ناشی از پساب‌ها و فاضلاب‌ها و چگونگی دفع آنها از چالش‌های مهم بشر به شمار می‌رود. ورود فسفر از منابع مختلف نظیر پساب‌های شهری، صنعتی و کشاورزی به آب‌های سطحی باعث تشدید رشد ریزجانداران فتوسنتزکننده آبزی و بروز پدیده غنی شدن یا به‌پروردگی(Eutrophication) آب‌های سطحی و برهم خوردن تعادل اکوسیستم‌های آبی است(کوردل و همکاران، ۲۰۰۹). فسفر علی‌رغم وجود در خاک‌های مختلف به شکل آلی و غیرآلی، دومین عنصر غذایی محدودکننده رشد گیاه به‌شمار می‌رود. با این حال، بسیاری از خاک‌ها دچار کمبود فسفر هستند زیرا حتی در خاک‌های حاصلخیز، غلظت‌های قابل دسترس گیاهان،عموما بیشتر از ۱۰mM نیست(گینشوار و همکاران، ۲۰۰۶). ۹۰ درصد فسفر تولید شده در جهان در ساخت کودها، شوینده ها، فراورده های غذایی و نوشیدنی و استخراج فلزات مورد استفاده قرار می گیرد(هسنی و همکاران، ۲۰۱۰). سطوح مشخصه فسفر خاک، در مقایسه با سطوح مورد نیاز برای رشد بهینه گیاه نسبتا پایین است. سطوح مورد نیاز برای رشد بهینه گیاه برای بیشتر گونه های گیاهی نیازمند فسفر مانند حبوبات، پنبه، نخود، سیب زمینی، پیاز، اسفناج و گوجه فرنگی میتواند به چند mM برسد(آشر و لونراگان، ۱۹۶۷). فسفر یک عنصر غذایی مهم دخیل در چند واکنش بیوشیمیایی و تبدیل انرژی، شامل تثبیت بیولوژیکی نیتروژن است: برای مثال تولید سویا نیازمند مقادیر قابل توجهی نیتروژن و فسفر است(سروانی و همکاران، ۲۰۱۴). فسفر نه تنها برای خود گیاه لازم است بلکه برای میکروارگانیسم های مسئول عملکردهای بالای تولید محصول، نیز لازم است(بادی و هانگریا، ۱۹۹۷). برخی از آنها، نظیر جنس های میکروارگانیسم سودوموناس و ریزوبیوم، می

توانند عملکرد و رشد گیاه را به علت قابلیت کارآمدشان در تبدیل ترکیبات غیرمحلول فسفر غیرآلی به اشکال فسفات قابل دسترس ریشه های گیاهی، تحریک کنند(روساس و همکاران، ۲۰۰۶). بیشتر خاک‌های تحت کشت کشور دارای غلظت فسفر پایینی هستند، به‌طوری که تقریبا ۵۰ درصد خاک-های دارای فسفر کمتر از ۱۰، ۳۳ درصد بین ۱۰ تا ۲۰ و تنها ۱۷ درصد از خاک‌ها دارای فسفر بیشتر از ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک می‌باشند(شهبازی، ۱۳۸۹). توسعه مواد یا ساختارهایی با میل ترکیبی به آنیون، که بتوانند قادر به کنترل آزادسازی فسفر براساس پروفیل‌های آزادسازی کافی باشند، ضروری می‌باشد. از میان مواد نمایش‌دهنده این ویژگی‌ها، هیدروکسیدهای دوگانه لایه-ای(LDHs) کاندیداهای خوبی هستند(رادها و همکاران، ۲۰۰۵؛ وانگ و همکاران، ۲۰۰۹).

۱-۲- فسفات

نام فسفر(phosphorus) از واژه یونانی(Bringer of light) یا نام کهن سیاره ونوس گرفته شده است. فسفر دهمین عنصر فراوان در پوسته زمین است که در حدود ۰/۱۳ درصد پوسته زمین را می سازد. فسفر در خاک به دو شکل آلی و معدنی یافت می‌شود. بخش آلی آن در هوموس و مواد آلی در قسمت معدنی آن به صورت ترکیباتی با کلسیم (در خاک‌های آهکی)، آهن و آلومینیوم (در خاک‌های اسیدی)، و سایر فلزات همراه است. این مواد به مقدار کمی در آب حل میشوند (محمدجعفرملکوتی و همکاران، ۱۳۸۷). غلظت فسفات محلول در خاک معمولا خیلی پایین است و مقدار آن $1mg\text{-}1kg$ یا کمتر می باشد(پااول، ۲۰۰۷). بزرگترین منابع فسفر در کره زمین، صخره‌ها و دیگر رسوبات از قبیل آپاتیت‌های اولیه و دیگر اشکال معدنی اولیه حاصل شده از دوران‌های زمین-شناسی است(رودریگوإز و فراگان، ۱۹۹۹؛ پااول، ۲۰۰۷). با وجود ترکیبات فسفاته فراوان در خاک، گیاهان فسفر مورد نیاز خود را به شکل آنیون فسفات($H_2Po_4^-$ یا HPo_4^{2-}) از محلول خاک جذب می‌کنند. برخلاف نیتروژن که اتمسفر یکی از منابع عمده آن بشمار می‌رود این عنصر فاقد چنین منبعی می‌باشد (ازاوا و همکاران، ۲۰۰۲). این عنصر برخلاف عناصر پرمصرف دیگر دارای حداقل

تحرک در خاک و گیاه است. توسعه ریشه، قوام ساقه، تشکیل گل و دانه، تشکیل میوه و رسیدگی آن، تثبیت ازت در گیاهان لگوم، کیفیت محصول و مقاوم بودن به بیماری‌ها مواردی است که با تغذیه فسفر رابطه مستقیم دارند(فاجریا، ۲۰۰۹). فسفر یکی از اجزاء ضروری متابولیسم انرژی، بخشی از اسیدهای نوکلئیک و غشاهای زیستی می‌باشد. فرآیندهای اصلی بیوشیمیایی از قبیل فتوسنتز و تنفس به وسیله فسفات معدنی(Pi) یا مشتقات آلی آن فعال می‌شود(راگوداما و کاردیکیان، ۲۰۰۵).

۱-۲-۱-آلودگی آب زیر زمینی توسط فسفات

منبع طبیعی ترکیبات فسفر در آب ، هوازدگی سنگ های فسفردار و تجزیه مواد آلی می باشد.ترکیبات فسفر از طریق شوینده ها و فاضلاب های خانگی می توانند منشا آلودگی آب های زیرزمینی به ترکیبات فسفاته باشند(نکوئی، ۱۳۸۳). استفاده از کودها، سموم و مواد اصلاح کننده آب و خاک ممکن است تأثیر بسزایی بر کیفیت زهاب داشته باشد(ان گاتچرا، ۲۰۱۰). در مناطقی که بهره برداری از زمین شدید است به دلیل استفاده از کودهای دامی و فاضلاب های شهری که حاوی فسفر محلول هستند، احتمال آلودگی آب های زیرزمینی به فسفر نیز وجود دارد(همیلتون و هلسل، ۱۹۹۵). اضافه شدن فسفر به آب حتی در مقادیر کم همراه با نیتروژن می تواند رشد سریع جلبک ها و گیاهان آبی را باعث و به پدیده یوتروفیک شدن آب ها بینجامد که مشکلاتی را در ظاهر، بو و مزه ی آب پدید می آورد(مرینگتن، ۲۰۰۲).رائو و پراساد ، (۱۹۹۷) با بررسی نمونه های آب از ۱۱۳ چاه آب آلودگی فسفر در آب های زیرزمینی حوزه آبخیز وامسادهارا در هند دریافتند که غلظت فسفات از ۰/۷ تا ۷ میلی گرم بر لیتر متغیر بود که البته این مقادیر بسیار زیاد بوده و حاکی از آلودگی شدید است.

۱-۲-۲- مشکلات ناشی از ورود فسفات به منابع آب‌های سطحی

فسفات ها یکی از اصلی ترین مواد بسیاری از کارخانه ها و صنایع است که میزان خیلی زیادی در بسیاری از کاربردهای صنعتی مانند ساخت کودها، مواد شوینده، نرم کننده های آب، فرآورده های غذایی و نوشیدنی، متالوژی و دیگر فرایندهایی استفاده می‌شوند که پایه اصلی آنها فسفات است(کلارک، ۲۰۱۰). استفاده بی رویه از فسفات به تولید مقادیر زیادی زایدات حاوی فسفات می انجامد. زایدات فسفات معمولاً به فاضلاب‌های شهری و صنعتی تخلیه می‌شود و فاضلاب‌های صنعتی و شهری یکی از عمده ترین منابع آلاینده محیط زیست است. بنا به نوع فاضلاب، همچنین نوع مواد آلاینده موجود در آنها، فاضلاب‌ها باعث ایجاد آلودگی در محیط زیست می‌شود(کاواکلی و گوین، ۲۰۱۰). فسفر در آب‌های سطحی و فاضلاب‌ها از نظر شیمیایی معمولا به شکل فسفات‌های آلی (مانند مواد شوینده) و فسفات‌های معدنی (پلی فسفاتها و ارتوفسفاتها) دیده می‌شود. پلی فسفات‌ها و فسفات‌های آلی بعد از هیدرولیز و تجزیه بیولوژیکی به ارتوفسفاتها تبدیل می‌شود (وانگ و زانگ، ۲۰۱۰). اتروفیکاسیون منابع آبی یکی از مهم ترین مشکلات محیط زیستی است که در آبهای راکد اتفاق می افتد. فسفاتها از عوامل اصلی ایجاد و کنترل پدیده اتریفیکاسیون در منابع آبی است. این پدیده به توسعه فراوان گیاهان آبزی، رشد جلبکها و اختلال در تعادل ارگانیسمهای موجود در منابع آبی می انجامد (مونکلوس و همکاران، ۲۰۱۰). با رشد بیش از اندازه جلبکها در سطح آب و ایجاد کف از نفوذ اکسیژن به آب ممانعت شده و باعث مرگ ماهی ها و دیگر آبزیان و تغییر چرخه تغذیه ای اعماق آب می‌گردد (دبروی و همکاران، ۲۰۱۲). بنابراین، حذف فسفاتها از محلول‌های آبی برای پیشگیری از پدیده اتروفیکاسیون و حذف کیفیت منابع محدود آبهای شیرین، به ویژه در نواحی نزدیک به مناطق شهری، ضروری است(مونکلوس و همکاران، ۲۰۱۰).

۱-۳- هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای

هیدروکسیدهای دو گانه لایه‌ای جزء خانواده ترکیبات رسی سنتزی و طبیعی هستند. بارزترین و عمده‌ترین سنگ معدن آن‌ها هیدروتالسیت است؛ به همین دلیل، به این ساختارها ترکیبات هیدروتالسیت مانند هم گفته می‌شود. LDHs دارای شباهت‌های زیادی با ذرات رس هستند از جمله ساختار لایه لایه، کامپوزیت‌های شیمیایی پهن، چگالی بار متغیر در لایه‌ها، خواص تبادل آنیون، فضای بین لایه‌ای واکنش پذیر و افزایش حجم هنگام قرار گرفتن در آب (مورایاما و همکاران، ۲۰۱۲ و بربر و همکاران، ۲۰۱۴). این کانی‌ها دارای ساختار دو بعدی و لایه لایه متشکل از لایه‌های هیدروکسید کاتیونی با بار مثبت همراه با میان لایه‌هایی حاوی آنیون‌ها و آب نظیر کانی‌های رسی است (پارک و همکاران، ۲۰۰۴). ظرفیت تبادل آنیونی به نسبت کاتیون فلزی، قابلیت آنیون میان لایه‌ای در ایجاد استحکام ساختمان ورقه‌ای و جرم مولکولی کاتیون‌ها و آنیون‌های دخیل بستگی دارد. فرمول عمومی آن‌ها به صورت زیر است:

$$[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)^{x+}][(A^{m-})_{\frac{x}{m}}.n(H_2O)]_2^{n-}.nH_2O \qquad (۱-۱)$$

که در آن M^{+2} کاتیون‌های ۲ ظرفیتی یعنی (Mg^{2+} ,Mn^{2+} ,Fe^{2+} ,Co^{2+} ,Ni^{2+} ,Cu^{2+} ,Zn^{2+})، M^{3+} کاتیون‌های ۳ ظرفیتی یعنی (Al^{3+}, Fe^{3+} ,Mn^{3+} ,Cr^{3+},Co^{3+} ,Ni^{3+}) و A^{-m} شامل آنیون‌ها یعنی (NO_3^- ,CO_3^{-2} ,Cl^- ,OH^- ,SO_4^{-4} و سایر آنیون‌های آلی و غیر آلی)، X نسبت جانشینی همشکل کاتیون ($M^{+3}/ M^{+2}+M^{+3}$) است (روی و همکاران، ۲۰۰۱؛ خان و اوهار، ۲۰۰۲). جدول ۱-۱ ترکیبات متداول کاتیون M^{3+} و M^{2+} به کار رفته برای ساخت LDH را نشان می‌دهد.

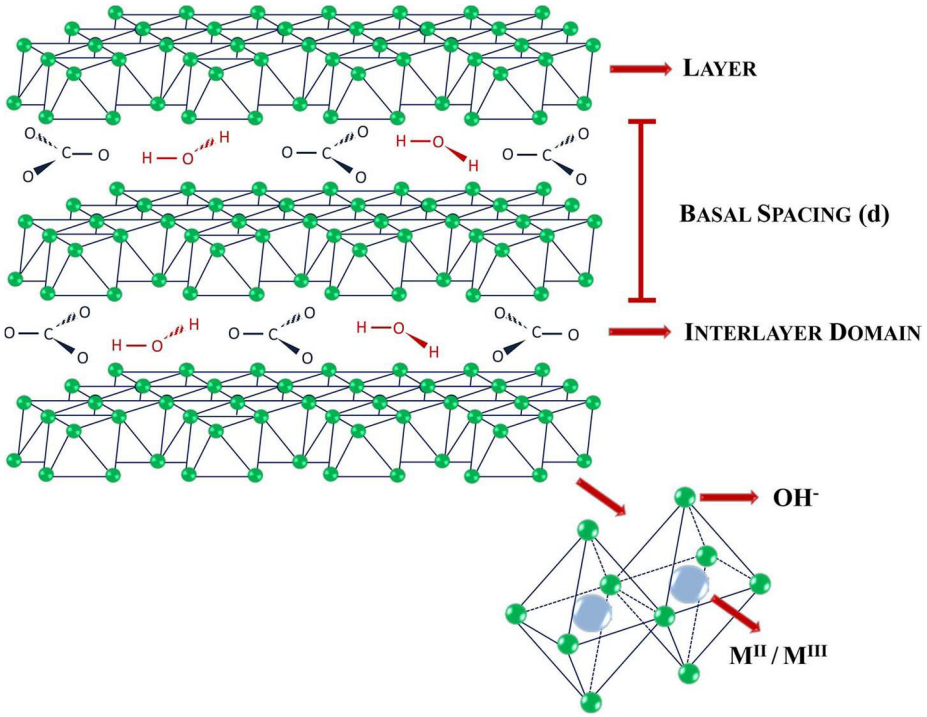
جدول۱-۱- ترکیبات متداول کاتیون M^{3+} و M^{2+} به کار رفته برای ساخت LDH

Divalent cation	**Trivalent cation**														
	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti[(1)]	La	V	Sb	Y	In	Zr[(1)]
Mg	●	●	●	●	●		●	●		●	●	●	●	●	●
Ni	●	●	●	●	●	●		●		●					
Zn	●	●	●					●							
Cu	●		●												
Co	●	●	●	●					●	●					
Mn	●		●		●			●							
Fe	●	●													
Ca	●														
Li[(2)]	●														
Cd	●														

[(1)] Tetravalent, and [(2)] Monovalent.

از لحاظ تئوری محدودیتی برای نوع آنیونی که بین دو لایه قرار می‌گیرد، وجود ندارد (چیتراکار و همکاران، ۲۰۱۱). با تغییر کاتیون‌های فلزی، نسبت آن‌ها و آنیون‌های میان لایه‌ای، انواع زیادی از LDH می‌تواند ساخته شود. جهت درک ساختمان LDH، باید از مشاهده کانی بروسیت شروع کرد. این کانی دارای فرمول $Mg(OH)_2$ است و کاتیون‌های Mg، مرکز اکتاهدرون را اشغال می‌کند و هیدروکسیل‌ها در لبه‌ها قرار می‌گیرند. این اکتاهدرون‌ها با اشتراک لبه‌های خود، لایه‌های خنثی و مسطحی را ایجاد می‌کنند که از طریق پیوند H به یکدیگر پیوند دارند. در این نوع ساختمان وقتی کاتیون‌های ۳ ظرفیتی به صورت جانشینی همشکل جایگزین کاتیون‌های ۲ ظرفیتی می‌شوند، آن لایه بار باقی‌مانده مثبت را نشان می‌دهد. برای خنثی کردن الکتریکی سیستم، حضور آنیون‌ها در بین صفحات (لایه‌ها) مورد نیاز می‌باشد؛ همراه با مولکول‌های آب، این آنیون‌ها سبب چیده شدن و انباشتگی لایه‌های LDH با یک زمینه میان لایه‌ای دارای نظم ضعیف می‌شوند. لایه‌ها نه تنها از

طریق پیوند هیدروژنی به هم مرتبط شده‌اند (همانند بروسیت)، بلکه توسط پیوندهای الکترواستاتیک بین صفحات دارای بار مثبت و آنیون‌های میان لایه ای با هم پیوند دارند. طرح ساختمان LDH در شکل ۱-۱ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱ طرح ساختمان هیدروکسیدهای دو گانه لایه‌ای (LDH)

لایه‌های LDH می‌توانند در دو تقارن چیده شوند که منجر به ایجاد سلول‌های واحد هگزاگونال (شش وجهی) می‌شود. اکثر LDHs سنتزی واحد سلولی هگزاگونال را نشان می‌دهند (ایوانس و اسلاد، ۲۰۰۶). این کانی‌ها دارای ویژگی‌های قابل توجه برای خاک از جمله ظرفیت تبادل آنیونی قابل توجه، توانایی بافرسازی بالا، مساحت سطحی بالا، منابع غذایی بالقوه و روشهای سنتز می‌باشند (پارک و همکاران، ۲۰۰۴). خصوصیات تبادل آنیونی این کانی‌ها، توانایی بسیار خوبی را برای جذب آنیون‌های آلی و غیرآلی از خود نشان می‌دهند که میل به استفاده از آن‌ها جهت تبادلگر فسفات در خاک را به وجود می‌آورد (تورس درانته و همکاران، ۲۰۰۸؛ حلاجنیا و همکاران، ۲۰۱۲).

برای ارزیابی مورفولوژی و اندازه ذره این کانی‌ها میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ الکترونی عبوری می‌توانند مورد استفاده قرار بگیرند. این کانی‌ها را به طور طبیعی در خاک‌ها می-توان پیدا کرد، اما در مقادیر کمی وجود دارند. با این حال بازه گسترده‌ای از این کانی‌ها می‌توانند هم در مقیاس‌های آزمایشگاهی و هم در مقیاس صنعتی ساخته شوند (بربر و همکاران، ۲۰۱۴). روش-های تولید LDH ساده است و به آسانی در آزمایشگاه و صنعت تهیه می شود. روش‌های سنتز LDH به دو دسته سنتز مستقیم شامل هم رسوبی، هیدروترمال، اکسید- نمک، هیدرولیز القا شده، سل-ژل و غیره (تایلور و همکاران، ۱۹۸۴، ریچل و همکاران، ۱۹۸۶، کاوانی و همکاران، ۱۹۹۱ و فرانو و همکاران، ۲۰۰۶) و سنتز غیر مستقیم شامل تبادل آنیونی ساده، باز سازی مواد تکلیس شده و تبادل آنیونی با استفاده از فاز دو گانه و غیره می‌باشد (کاوانی و همکاران،۱۹۹۱، فرانو و همکاران، ۲۰۰۶ و کولی و همکاران، ۱۹۹۷). استفاده از این ترکیبات در کشاورزی باعث توجه بیشتر به LDH شده است به علاوه کاربردهای فوق العاده ای در زمینه‌های گوناگون مثل صنعت، پزشکی، داروسازی و غیره دارد.

۱-۴- فرضیات تحقیق

۱. LDH قادر است فسفات را از محلول آبی جذب کند.

۲. مصرف LDH موجب کاهش تجمع فسفات نامحلول در خاک خواهد شد.

۳. LDH توانایی افزایش رشد در گیاه سویا را دارد.

۱-۵- اهداف تحقیق

۱. تعیین کارایی LDH در جذب فسفات از محلول‌های آبی

۲. تعیین کارایی LDH در کاهش تجمع فسفات نامحلول در خاک

۳. تعیین عملکرد LDH در افزایش رشد بوته سویا

فصل دوم

بررسی منابع

۲-۱- انواع روش‌های حذف فسفات از آب و خاک

تاکنون روش‌های متعددی شامل روش‌های زیستی، شیمیایی و فیزیکی برای حذف آلاینده‌هایی مانند فسفر از آب‌های سطحی و زیرزمینی استفاده شده است که بسیاری از این روش‌ها هزینه بر بوده و در مقیاس صنعتی صرفه اقتصادی ندارد(لانگ و همکاران، ۲۰۱۱). روش‌های حذف فسفر به سه رده تقسیم می‌شوند: ۱- فیزیکی مثل الکتودیالیز، اسمز معکوس و فیلترهای تماسی و تعویض یون که بسیار گران قیمت و یا ناکارآمد می‌باشند و فقط ۱۰ درصد فسفر کل را حذف می‌کنند(یو و همکاران، ۲۰۱۰)، ۲- روش بیولوژیکی مثل هضم‌های هوازی و بی هوازی که نیازمند تخصص و هزینه زیاد و زمان ماند طولانی و مشکلات بهره‌برداری می‌باشد(بالیت و همکاران، ۲۰۰۷)، ۳- روش شیمیایی شامل ترسیب شیمیایی و جذب هستند(جیئون و همکاران، ۲۰۰۹). روش ترسیب شیمیایی با استفاده از نمک‌های فریک و آلومینیوم موثرترین و بادوام‌ترین روش‌های حذف فسفر محسوب می‌گردد(سریواستاوا، ۲۰۰۶). با این وجود، هزینه‌های مرتبط با استفاده از نمک‌های فلزی و تولید لجن و تغییر pH در روش های شیمیایی، میزان کاربرد این روش‌ها را کاهش داده است(گلدستین و همکاران، ۱۹۹۳). در بسیاری از روش‌های شیمیایی و زیستی، لجن حاصل از ترسیب آلاینده به علت دارا بودن مواد شیمیایی مختلف، مشکلات زیست محیطی را در پی دارد. علاوه بر آن، روش‌های زیستی معمولا فرایند پیچیده و کندی داشته و برای تصفیه آب حاوی غلظت زیاد فسفر مناسب نیستند(لانگ و همکاران، ۲۰۱۱). در سال‌های اخیر استفاده از جاذب‌ها بیشتر مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. این گونه روش‌ها که تا حد امکان نیاز به استفاده از ابزارها و دستگاه‌های پیچیده نبوده و هزینه احداث سیستم‌های تصفیه‌ای را کاهش می‌دهند، می‌توانند مقرون به صرفه، کارآمدتر و از نظر عملی ساده‌تر باشند (انصاری، ۱۳۸۲).

۲-۱-۱-جذب سطحی

جذب سطحی فرآیندی است که در آن یک ماده از محیط گاز یا مایع احاطه کننده‌اش بر روی یک سطح جامد تغلیظ شده و منجر به تشکیل لایه‌ای از مولکول‌ها یا اتم‌های تجمع یافته روی سطح جاذب می‌شود. سطحی که دو فاز را از هم جدا می‌کند به عنوان سطح تماس شناخته شده، خواص ویژه‌ای دارد و با قسمت‌های دیگر فاز تفاوت دارد (بوروز، ۱۹۸۵). جذب سطحی به دو دسته جذب سطحی فیزیکی و جذب سطحی شیمیایی دسته‌بندی می‌شود؛ در جذب فیزیکی جاذبه بین سطح جاذب و مولکول‌های جذب شونده صرفا فیزیکی بوده و در واقع با نیروهای نسبتا ضعیف واندروالسی جذب سطحی صورت می‌گیرد. در جذب شیمیایی مولکول‌های جذب شده توسط بر همکنش‌های شیمیایی در سطح نگهداشته می‌شوند. در این حالت پیوندها قوی‌تر بوده و جدا کردن ماده جذب شده از سطح دشوارتر است (اسمیس، ۱۹۸۱). روش جذب سطحی برای حذف آلاینده‌ها به دلیل کارآمدی، استفاده ساده و قابلیت حذف و یا کاهش بازه گسترده‌ای از آلودگی‌ها کارایی بالایی دارد (هو، ۲۰۰۳)

۲-۱-۲- ایزوترم جذب سطحی

اندازه‌گیری میزان جذب سطحی در دمای ثابت انجام می‌گیرد. معیار اندازه‌گیری میزان جذب‌شونده روی جاذب بر حسب فشار برای جذب شونده گازی و بر حسب غلظت برای جذب شونده مایع است. (آلورز و همکاران، ۲۰۰۳). مدل‌های ایزوترم، نتایج آزمایش را در قالب فرمول‌های کاربردی با پارامترهای مفید در می‌آورد، به طوری که در طراحی‌ها به راحتی قابل استفاده باشند. به عبارت دیگر، ایزوترم جذب نموداری از میزان جذب (q_e) و غلظت تعادلی ماده (C_e) است. مدل‌های جذب مختلفی برای بررسی فرآیندهای جذب سطحی ارائه شده است. ایزوترم جذب لانگمویر یکی از ایزوترم‌های جذب است که توسط اروینگ لانگمویر در سال ۱۹۱۶ ارائه شد. مدل لانگمویر بر پایه قانون سینتیکی استوار است که سرعت جذب با سرعت واجذب برابر است (لانگمویر ۱۹۱۶ و

لانگمویر ۱۹۱۸). در این مدل فرض شده انرژی جذب سطحی برای هر موقعیت جذبی روی سطح جاذب، ثابت است. جذب بر روی سطح در مکان‌های خاصی رخ می‌دهد و هر جایگاه جذبی می‌تواند تنها یک اتم یا مولکول را در خود جای دهد. ایزوترم جذبی فروندلیچ در سال ۱۹۲۶ توسط هربرت فروندلیچ ارائه شد (فروندلیچ، ۱۹۲۶). در این ایزوترم فرض بر این است که جذب سطحی فیزیکی در چند لایه رخ می‌دهند. سطح جذب ناهمگن است و انرژی جذب سطحی توزیع شده است (جانگ و همکاران، ۲۰۰۷ و هسو، ۲۰۰۹).

۲-۲- جذب فسفات از آب و خاک با جاذب‌های مختلف

هر جامدی که تمایل به جذب محیط سیال روی سطحش داشته باشد، جاذب نامیده می‌شود. از ویژگی‌های مهم جاذب‌ها برای کاربرد آن‌ها در حذف آلاینده‌ها شامل ظرفیت، گزینش‌پذیری، سازگاری و هزینه کم می‌باشد (رفیعی، ۱۳۹۱). جاذب‌های مختلفی با توجه به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی که دارند، می‌توانند آلاینده‌ها را روی سطح خود جذب کنند. انواع مختلفی از جاذب‌ها برای حذف فسفات توسعه یافته‌اند. در کل این جاذب‌ها دارای تخلخل زیادی هستند و سطح کافی برای جذب به وجود می‌آورند. جاذب‌ها به دو دسته آلی و معدنی تقسیم می‌شوند. جاذب‌های معدنی به دو صورت طبیعی و سنتزی برای حذف فسفات وجود دارند. روش جذب سطحی معمول‌ترین روش برای جذب آلاینده‌های آب و خاک با استفاده از جاذب‌های متخلخل مانند کانی‌های رسی زئولیت، بنتونیت، ورمیکولیت، سپیولیت پالیگورسکیت می‌باشد (سلیمانی و همکاران، ۱۳۸۷ و مهردادی و همکاران، ۱۳۸۰).

۲-۲-۱- جاذب‌های آلی

جاذب‌های آلی همچون جاذب‌های کربنی، سبوس برنج، پوشال نیشکر، نی و غیره برای جذب فسفات در محلول‌های آبی و خاک استفاده شده است. سوجانا و همکاران با کاربرد بیوچار کود مرغی و بیوچار پوسته برنج گزارش کردند که فسفر قابل جذب افزایش معنی‌دار پیدا کرد. ژای و همکاران

(۲۰۱۵) نیز با بررسی اثر کاربرد سطوح مختلف بیوچار بقایای ذرت بر فراهمی فسفر در دو خاک اسیدی و قلیایی مشاهده کردندکه فسفر اولسن افزایش یافت. هر چند افزودن بیوچار همیشه فراهمی فسفر خاک را افزایش نمی‌دهد .در یک آزمایش ستون خاک که توسط نوواک و همکاران (۲۰۰۹) انجام شد، کاربرد بیوچار به طور قابل توجهی فسفر نگهداشته شده در خاک اسیدی را به دلیل افزایش ظرفیت تبادل آنیونی، افزایش و مقادیر فسفر زه‌آب را کاهش داد. بوچانان و گلیسمن(۱۹۹۰) گزارش دادند که مواد کمپوست شده(کمپوست قارچ مصرفی، مواد بستر، کود اسبی و بقایای یونجه) تثبیت فسفر در خاک را در مقایسه با کود معدنی کاهش دادند.

اوگارد (۱۹۹۶) اثر کود گاوی تازه و کمپوست شده را بر حفظ فسفر در خاک مورد مطالعه قرار داد و دریافت که هر دو تثبیت فسفر را در مقایسه با فسفات معدنی کاهش دادند. جیوسکوانی و همکاران(۱۹۸۸) نیز گزارش کردند که افزودن کمپوست زباله شهری حلالیت فسفر خاک را افزایش داد.

ارژنگ فتحی گردلیدانی و همکاران (۱۳۹۴) تاثیر کمپوست قارچ مصرفی و بیوچار باگاس نیشکر بر قابلیت استفاده و جزءبندی فسفر معدنی در یک خاک آهکی مورد بررسی قرار دادند؛ نتایج این تحقیق نشان داد که کاربرد کمپوست قارچ مصرفی و بیوچار در خاک آهکی مورد استفاده در این آزمایش سبب افزایش قابل توجه در فسفر قابل جذب و فسفر محلول در آب گردید .مکانیسم این اثرات در کمپوست قارچ مصرفی احتمالا به علت افزایش فعالیت میکروبی، اضافه شدن فسفر معدنی و آلی همراه آن به خاک و بهبود شرایط فیزیکی در خاک می‌باشد. بیوچار نیز به احتمال زیاد به واسطه داشتن سطوح باردار از یک طرف با یون‌های فسفات رقابت می‌کند و سبب کاهش جذب آنها در خاک می‌شود و از طرف دیگر با اکسیدهای آهن و آلومینیم تشکیل کمپلکس می‌دهد و از رسوب فسفر محلول همراه با این اکسیدهای فلزی جلوگیری می‌کند.

۲-۲-۲- جاذب‌های معدنی

استفاده از کانی‌ها با توجه به فراوانی و قدرت جذب بالای آن‌ها از نظر اقتصادی به صرفه و از لحاظ زیست محیطی شایان توجه می‌باشد. در پژوهش‌هایی از رس‌های تغییر ساختار یافته به منظور حذف ترکیبات سمی، فنول، نفتالین، نیترات، فسفات، ترکیبات رنگی و غیره استفاده گردیده است (بیولیو و همکاران، ۲۰۰۵). در ادامه به چند مورد از کانی‌های رسی طبیعی و سنتزی برای حذف فسفات از آب و خاک اشاره خواهد شد. محمد نوری سپهر و همکاران (۱۳۹۶) کاهش فسفات از محلول‌های آبی را با استفاده از پوکه معدنی خام و اصلاح شده آن با پراکسید هیدروژن مورد بررسی قرار دادند. با توجه به نتایج به دست آمده در این آزمایش، مشخص شد که پراسید هیدروژن کارآیی پوکه معدنی را بدون تغییر در ساختار آن ارتقاء می‌دهد. بیشترین میزان حذف فسفر در دوز جاذب ۱۰ گرم بر لیتر، زمان تماس ۱۳۰ دقیقه، pH برابر ۶ و غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر از فسفر اتفاق می-افتد. در این شرایط بیش از ۶۹ درصد و ۹۷ درصد از فسفر به ترتیب توسط پوکه معدنی خام و شکل اصلاح شده آن گردید. علاوه بر آن نشان داده شد که افزایش قدرت یونی محلول باعث کاهش کارایی حذف فسفر می‌گردد. کاستالیدی و همکاران (۲۰۰۵) اثر اصلاح کننده‌های شیمیایی شامل زئولیت، کمپوست و هیدروکسید کلسیم، بر قابلیت حل عناصر و میزان جذب توسط گیاه لوبیا را مورد بررسی قرار دادند اصلاح کننده‌ها از طریق کاهش مقدار قابل دسترس فلزات برای گیاه سبب کاهش جذب فلزات توسط گیاه، افزایش رشد و افزایش بیومس اندام هوایی و ریشه گیاه در یک خاک آلوده شدند. باربایک و همکاران (۱۹۹۰) مطالعه‌ای گلدانی به منظور بررسی جذب فسفر به وسیله گیاه سورگوم در وجود زئولیت انجام دادند. در این بررسی از دو مقدار ۱۷۰ و ۳۴۰ میلی گرم خاک فسفات بر کیلوگرم خاک و نسبت‌های صفر، ۱.۵، ۳، ۴.۵، ۶ و ۷.۵ به یک زئولیت کلینوپتیلولایت در مقابل خاک فسفات استفاده شد. بیشترین عملکرد ماده خشک در وجود ۳۴۰ میلی گرم بر کیلوگرم خاک فسفات مشاهده شد. با افزایش نسبت زئولیت در خاک، مقدار جذب فسفر نیز افزایش یافت. بررسی تأثیر زئولیت بر جذب فسفر از خاک فسفات به وسیله گیاه آفتابگردان

توسط پیکرینگ و همکاران (۲۰۰۲) نشان داد که جذب فسفر از خاک فسفات در وجود زئولیت، افزایش می‌یابد. میلتیادیس و همکاران (۲۰۱۲) کاهش غلظت یون فسفات در محلول‌های آبی با استفاده از جاذب بنتونیت اصلاح شده با یون‌های آهن طی فرآیند جذب سطحی را مورد بررسی قرار دادند. نتایج این تحقیق نشاد داده است که زمان تعادل در زمان تماس ۵۰ دقیقه مشاهده شده است. در این نقطه از زمان تماس بیش از ۵۰ درصد حذف فسفر گزارش شده است. در مطالعه‌ای که توسط لیانگو و همکاران (۲۰۱۰) انجام گردیده است از خاک بنتونیت اصلاح شده با هیدروکسیل آلومینیوم، هیدروکسیل آهن و هیدروکسیل آهن-آلومینیوم برای حذف فسفر استفاده شده است در این بررسی زمان تعادل در حدود ۲۰۰ دقیقه به دست آمده است. همچنین میزان دوز جاذب در ۴ گرم بر لیتر و غلظت اولیه فسفر ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر بوده است و بعد از ۲۰۰ دقیقه زمان تماس توسط هر سه جاذب به حدود یک میلی‌گرم بر لیتر کاهش یافته است.

۲-۳- تاثیر LDH در جذب عناصر غذایی گیاه و فسفات

LDHs می توانند به عنوان جاذب گونه‌های آنیونی آلاینده در آب و خاک مانند نیترات، فسفات، سولفات و مواد شیمیایی کشاورزی را با جذب سطحی از محیط در خود نگهداری کنند و مانع از آبشویی عناصر غذایی موجود در خاک شوند. همچنین LDH، امکان آزادسازی و استفاده مجدد این گونه‌های آنیونی را که زمانی جذب سطحی شده بودند را فراهم می‌کند (فیگوردو بنیکیو و همکاران، ۲۰۱۵، حسنی و اسراسرا، ۲۰۰۹). مطالعات کمی در زمینه بررسی توانایی LDH در نگهداشت عناصر غذایی در آب و خاک انجام شده است (فیگوردو بنیکیو و همکاران، ۲۰۱۵).

۲-۳-۱- جذب فسفات توسط LDH از خاک

نتایج کارهای حدیث حاتمی و همکاران (۱۳۹۶) نشان داد کاربرد Zn-Al LDH با آنیون بین لایه‌ای فسفات (P-LDH) و کود شیمیایی سوپر فسفات ساده (SSP) منجر به افزایش معنی‌دار فسفر قابل دسترس در مقایسه با تیمار شاهد گردید اما میزان فسفر در P-LDH برخلاف SSP با گذشت زمان

افزایش یافت به‌طوری‌که تفاوت میان این دو منبع در زمان‌های پایانی آزمایش معنی‌دار شد. این امر احتمالا به‌دلیل رهاسازی آهسته فسفر از ساختمان P-LDH و کاهش واکنش فسفر با ترکیبات خاک رخ داده است. بنابراین به‌نظر می‌رسد که P-LDH می‌تواند به‌عنوان یک کود کندرهای فسفره سبب افزایش کارایی فسفر گردد. در مطالعه وو و همکاران (۲۰۱۱) نشان داده شد که فسفات بین‌لایه‌ای موجود در ترکیب Ca-Fe-LDH در شرایط اسیدی، قادر است به آهستگی از ساختمان LDH خارج شود. این محققین پیشنهاد کردند ترکیب ذکر شده می‌تواند به‌عنوان کود کندرهای فسفاتی مناسب در خاک‌های اسیدی مورد استفاده قرار گیرد.

۲-۳-۲- جذب آنیون‌ها توسط LDH از محلول خاک شبیه سازی شده

حلاجنیا و همکاران (۲۰۱۳) رفتار جذب سطحی-واجذبی نیترات را بر Mg-Al-LDH (۴:۱) سنتز شده، با رفتار جذب سطحی فسفات و سولفات به عنوان دو آنیون متداول موجود در محلول خاک شبیه سازی شده مقایسه کردند. نتایج نشان داد سرعت جذب و ظرفیت جذب سطحی نیترات بیشتر و سریعتر از جذب سطحی فسفات و سولفات است. جذب نیترات توسط LDH به طور کامل پس از ۱۲۰ دقیقه حاصل شد. در مورد فسفات و سولفات پس از ۱۲۰ دقیقه ادامه پیدا کرد. با افزایش دما جذب فسفات و سولفات افزایش یافت اما جذب نیترات کاهش پیدا کرد. این نتایج، نشان دادند که برای فسفات و سولفات فرآیند جذب گرماگیر بوده و برای نیترات فرآیند جذب گرماده بود. در این خصوص، در نتیجه افزایش جذب نیترات با کاهش دما، LDH سنتز یافته می‌تواند خطر آبشویی نیترات طی فصول سرد بدون رشد و رویش را کاهش دهد. حلاجنیا و همکاران (۲۰۱۲) خصوصیات جذب سطحی نیترات را بر روی ۴ نوع LDH، Mg-Fe و Mg-Al با نسبت (۳:۱) و (۴:۱) در یک محلول خاک شبیه‌سازی شده مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد، داده‌های سینتیک به طرز بسیار خوبی با مدل نفوذ درون ذره ای با ثابت سرعت ۰/۰۴۶ $mmol\ g^{-1}\ min^{-1}$ تشریح شده بود. ایزوترم‌های جذب سطحی نیترات Mg-Al-LDH (۴:۱) به خوبی با معادله فروندلیچ مطابقت داشت

که به وسیله مقادیر بالای R^2 نشان داده شده است. در ۱۰ دقیقه اول، درصدهای نیترات جذب سطحی شده به ترتیب برابر با ۸۱/۴٪، ۶۷/۹٪، ۸۶/۴٪ و ۸۱/۸٪ برای Mg-Fe LDHs (۳:۱)، Mg-Fe (۴:۱)، Mg-Al (۳:۱) و Mg-Al (۴:۱) بود. نتایج آزمایش آن‌ها نشان داد Mg-Al-LDH (۴:۱) بیشترین کارایی را برای حذف نیترات داشت.

۲-۳-۳- جذب فسفات توسط LDH از محلول‌های آبی

پژوهش های یاسر عظیم زاده و همکاران (۱۳۹۶) بر کارایی هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آلومینیم در حذف فسفر از محلو ل آبی شان داد که درصد جذب فسفر با افزایش زمان تماس و غلظت LDH افزایش، ولی با افزایش غلظت اولیه فسفر، pH و قدرت یونی کاهش می یابد. شرایط بهینه برای جذب سطحی آنیون فسفات بوسیله Mg-Al-LDH به‌صورت غلظت ۲۰ mg P/g، زمان h ۲، pH برابر با ۳، دوز جاذب ۱۰ g/L و قدرت یونی ۰/۰۳ mol/L، تعیین شدند. سیدا و همکاران (۲۰۰۲) نشان دادند که LDH می تواند آب آشامیدنی با غلظت پایین فسفر را نیز تصفیه کند (سیدا و همکاران؛ ۲۰۰۳). همچنین در مطالعات پیشین، نشان داده شده بود که LDHها می‌توانند اکسی‌آنیون‌های مضر نظیر آرسنات، کرومات، فسفات، سلنیت، بورات، نیترات؛ و آنیون‌های تک‌اتمی فلورید، کلرید، برومید، یدید را از محلول‌های آبی حذف کنند(ویلالبا و همکاران، ۲۰۰۸؛ وانگ و همکاران، ۲۰۰۷؛ زانگ و همکاران، ۲۰۱۳). نتایج کار نوویلو و همکاران (۲۰۱۴) نشان داد که Mg-Al LDH می‌تواند به عنوان جاذبی موثر برای حذف آنیون‌های فسفات از فاضلاب‌های ناشی از جریانات اسیدی به‌کار می‌رود. حذف فسفات توسط Mg-Al LDH به‌شدت بستگی به پارامترهای فرآیند دارد؛ pH بهینه برابر ۳ تشخیص داده شد که در آن ظرفیت جذب برابر با mg-P/L ۷۱/۲ بود. جذب صورت گرفته در pH ۳ ، شامل آزادسازیMg و Al از ورقه‌های LDH و همراه با هیدروکسیدهایی است که در محلول تشکیل می‌شوند، به طرز مؤثری به‌عنوان انعقادگر ها و یا رسوب دهنده‌ای عمل می‌کنند که تمایل به حذف فسفات از محلول دارند. ایزوترم‌های تعادلی نشان

دادند که جذب فسفات توسط Mg-Al LDH، فرآیندی مرکب از جذب فیزیکی و جذب شیمیایی است که منطبق با مدل فرندلیچ می‌باشد. آزمایش‌ها نشان دادند که مدل‌های سنتیکی که جذب سطحی فسفات بر روی LDHها را به بهترین نحو توضیح می‌دهند عبارتند از مدل شبه درجه دوم و مدل انتشار درون ذره‌ای. در نتیجه جذب فسفات یک فرآیند برگشت‌پذیر است که جایگزینی اقتصادی و دوستدار محیط زیست را ارائه می‌کند که تسهیل کننده بازیابی Mg-Al LDH برای استفاده در زمان‌های آینده می‌باشد.

۲-۴-اثرات LDH بر جذب عناصر مختلف به عنوان کود در کشت گیاهان

نتایج کارهای حدیث حاتمی و همکاران (۱۳۹۶) نشان داد کاربرد Zn-Al LDH با آنیون بین لایه‌ای فسفات (P-LDH) و کود شیمیایی سوپر فسفات ساده (SSP) منجر به افزایش معنی‌دار فسفر قابل دسترس در مقایسه با تیمار شاهد گردید اما میزان فسفر در P-LDH برخلاف SSP با گذشت زمان افزایش یافت به‌طوری‌که تفاوت میان این دو منبع در زمان‌های پایانی آزمایش معنی‌دار شد. این امر احتمالا به‌دلیل رهاسازی آهسته فسفر از ساختمان P-LDH و کاهش واکنش فسفر با ترکیبات خاک رخ داده است. بنابراین به‌نظر می‌رسد که P-LDH می‌تواند به‌عنوان یک کود کندرهای فسفره سبب افزایش کارایی فسفر گردد. در مطالعه وو و همکاران (۲۰۱۱) نشان داده شد که فسفات بین‌لایه‌ای موجود در ترکیب Ca-Fe-LDH در شرایط اسیدی، قادر است به آهستگی از ساختمان LDH خارج شود. این محققین پیشنهاد کردند ترکیب ذکر شده می‌تواند به‌عنوان کود کندرهای فسفاتی مناسب در خاک‌های اسیدی مورد استفاده قرار گیرد. بیگلاو و همکاران (۲۰۰۱) نشان دادند که کلینوپتیلولیت زئولیت، خاک دیاتومه، سرامیک های متخلخل، و پیت اسفاگنوم تنها بر هدررفت آمونیوم موثر بودند و هیچگونه تاثیری بر هدررفت نیترات نداشتند. با این‌حال، احتمالا گروهی از ترکیبات موسوم به هیدروکسید های دوگانه لایه ای (LDHs) می توانند برای کاهش آبشویی نیترات مورد استفاده قرار گیرند.

نتایج پژوهش‌های حلاجنیا و همکاران (۲۰۱۶) نشان دادند بر روی گیاه ذرت، تحت شرایط کشت، LDH سنتز شده، تلفات آبشویی نیترات را به طرز قابل توجهی کاهش داد. به گونه ای که در مرحله اول کاربرد 10 g Mg-Al-LDH (4:1)/kg soil، در مقایسه با شاهد، آبشویی نیترات برای اوره و آمونیوم نیترات، بعنوان منبع نیتروژن، به ترتیب ۵۹ و ۶۶ درصد کاهش یافت. همچنین نتایج نشان دادند که استفاده از LDH، تاثیر قابل توجهی بر وزن تر و ارتفاع اندام هوایی ذرت و همچنین غلظت N اندام هوایی داشت. کاربرد ۵ و ۱۰ g LDH/kg soil، در تیمار های اوره و ۱۰ g LDH/kg soil در تیمار های آمونیوم نیترات، وزن تر اندام هوایی را در مقایسه با شاهد به طرز قابل توجهی افزایش داد. غلظت N در اندام هوایی ذرت، با افزایش سطوح LDH افزایش پیدا کرد. کاربرد ۲.۵، ۵ و ۱۰ g LDH/kg soil، غلظت نیتروژن در تیمار های اوره را در مقایسه با شاهد به ترتیب ۱۷/۴، ۲۲/۳ و۴۴/۸درصد افزایش داد.

تورس-دورانته و همکاران(۲۰۰۹) نیز نتایج مشابهی را نشان دادند. آنها نیز کاهش قابل توجه آبشویی نیترات با افزایش مقادیر کاربرد LDH را نشان دادند. در آزمایش آنها، کاربرد 20 g LDH/kg soil، تلفات آبشویی نیترات را حدود ۸۰ درصد در مقایسه با خاک شاهد کاهش داد. اثرات مثبت کاربرد LDH بعنوان یک سیستم بافر نیترات جهت کاهش آبشویی نیترات نیز توسط تورس- دورانته و همکاران (۲۰۰۹) گزارش شده است. آنها گزارش دادند که LDH، بدون تاثیرگذاری بر جذب نیتروژن گیاه، نیترات را از محلول خاک جذب کرد. آنها همچنین نشان دادند که کاربرد 10 g LDH/kg soil تحت شرایط کشت، پس از ۱۵ ماه، ظرفیت بافری نیترات خاک را از ۰/۳ (بدون LDH) به ۲/۷ افزایش داد. گرچه آنها تفاوت های قابل توجهی را در جذب نیتروژن کل بین تیمار هایی با کاربرد LDH تشخیص ندادند، بنظر می رسد که نتایج بدست آمده در مطالعات مختلف، تحت تاثیر طرح آزمایشی می باشد.

فصل سوم

مواد و روش‌ها

۳-۱- زمان و محل اجرای آزمایش

به منظور بررسی تاثیر کاربرد LDH بر جذب فسفات از محلول‌های آبی و کاهش فسفات خاک، آزمایشاتی در آزمایشگاه مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی گلستان در سال ۹۶ - ۹۵ انجام شد.

۳-۲-نمونه برداری از خاک

خاک مورد پژوهش از شهرستان مراوه تپه واقع در استان گلستان با موقعیت جغرافیایی "01، ′82، °40 شمالی و "77، ′94، °41 شرقی نمونه برداری شدند. خاک‌ها بعد از هوا خشک شدن، از الک ۲ میلی متری عبور داده و جهت انجام آزمایش‌ها نگهداری شدند.

۳-۳- روش ساخت LDH

برای ساخت LDH، ۵۰ میلی‌لیتر سدیم هیدروکسید ۴ مولار را به صورت قطره قطره با هم زدن مغناطیسی به طور ثابت به یک ارلن حاوی ۵۰ میلی لیتر محلول که حاوی ۱۰/۱۶۵ گرم منیزیم کلرید هگزا هیدرات و ۹/۶۳ گرم آلومینیوم کلرید هگزا هیدرات بود، اضافه شد.سپس ۵ مرتبه با آب دو بار تقطیر شستشو داده شد. در نهایت در آون در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار و خشک گردید(توریس درانته، ۲۰۰۹). برای بررسی اندازه ذره LDH، با میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد تصویربرداری قرار گرفت. در ساخت LDH، از آب دو بار تقطیر گاز N_2 زده استفاده گردید.

۳-۴-بررسی موفولوژی LDH ساخته شده

۳-۴-۱. تصویر برداری با میکروسکوپ الکترونی اسکن کننده (روبشی) SEM[۲]

میکروگراف میکروسکوپ الکترونی اسکن کننده (روبشی) SEM با مدل Mira 3-XMU از کمپانی Tescan برای نشان دادن ذرات LDH در آزمایشگاه رازی تهران تهیه گردید.

۳-۴-۲. آنالیز ساختاری با پراش پرتو ایکس (XRD)[۳]

الگوهای پراش پودری X (XRD) از ماده LDH با استفاده از آند Cu، ولتاژ ۴۰kV ، جریان ۳۰mA، زمان مرحله اسکن برابر با ۵ ثانیه و در محدوده 2θ برابر با ۸۰-۱۰ درجه در آزمایشگاه رازی تهران توسط دستگاه با مدل X,pert pro mpd از کمپانی Panalytical انجام گرفت.

۳-۵- تعیین خصوصیات خاک مورد آزمایش

۳-۵-۱. اسیدیته خاک

از روش گل اشباع برای تعیین اسیدیته خاک استفاده شد. اسیدیته خاک اشباع شده با آب پس از طی ۱۲ ساعت که نمونه‌ها به تعادل رطوبتی و شیمیایی رسیدند، با دستگاه pH متر مدل JENWAY 3520 قرائت شد (مک لین، ۱۹۸۲).

۳-۵-۲. هدایت الکتریکی خاک

برای تعیین هدایت الکتریکی عصاره اشباع خاک از نمونه موجود در حالت اشباع، عصاره اشباع تهیه، سپس هدایت الکتریکی عصاره اشباع توسط دستگاه EC سنج مدل JENWAY 4510 اندازه‌گیری شد (نلسون و سامرز، ۱۹۸۲).

---

[۱] Scanning Electron Microscope

[۳] X-rey Diffraction

۳-۵-۳. بافت خاک

برای تعیین بافت خاک از روش هیدرومتری استفاده شد. ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول هگزامتا فسفات سدیم ۵ درصد را به ۵۰ گرم از خاک اضافه کرده و به مدت ۵ دقیقه هم زده شد. محتویات را به استوانه ۱۰۰۰ میلی لیتری ریخته و با آب مقطر به حجم رسانده شد. بلافاصله هیدرومتر را در داخل استوانه قرار داده و بعد از ۴۰ ثانیه قرائت اول انجام، عدد و دمای شاهد هم نیز قرائت می‌گردد. بعد از ۶ ساعت با قرار دادن هیدرومتر در استوانه قرائت دوم نیز انجام گشت. سپس درصد شن، سیلت و رس اندازه‌گیری و در نهایت بافت خاک با استفاده از مثلث بافت خاک تعیین گردید (بایوکوس، ۱۹۶۲).

۳-۵-۴. ازت کل خاک

در لوله‌های هضم، ۱ گرم خاک عبور داده شده از الک نیم میلی متری ریخته و ۱/۱ گرم از مخلوط سولفات‌ها به آن اضافه گردید. سپس ۳ میلی‌لیتر مخلوط اسید سالیسیلیک و اسید سولفوریک را به آن اضافه و لوله را چرخانده تا نمونه کاملا مخلوط شود. لوله هضم را روی دستگاه هضم با حرارت ۴۲۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد و بعد از گذشت ۴۵ دقیقه لوله‌های هضم را برداشته و پس از سرد شدن ۲۰ میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه شد و میزان نیتروژن کل خاک توسط دستگاه کجلدال اندازه گیری شد (وسترمن، ۱۹۹۰).

۳-۵-۵. درصد کربنات کلسیم معادل خاک

کربنات کلسیم معادل خاک به روش تیتراسیون تعیین شد. ۱ گرم خاک را به ۱۰ میلی‌لیتر اسیدکلریدریک ۱ نرمال اضافه و سپس نمونه‌ها برای رسیدن به نقطه جوش بر روی هیتر قرار گرفتند. پس از خنک شدن، مقدار معرف فنل فتالئین به آن اضافه و با سود یک نرمال تا رسیدن به رنگ ارغوانی تیتر شد. در نهایت با قرار دادن مقدار سود مصرفی در معادله ۳-۱ درصد کربنات کلسیم معادل خاک محاسبه گردید (نلسون، ۱۹۸۲).

(معادله ۳-۱)

$$\%CCE= (b - a) \times M \times \frac{5}{S}$$

که در آن، b مقدار سود مصرفی شاهد، a مقدار سود مصرفی نمونه، M نرمالیته سود مصرفی و S وزن خاک توزین شده می‌باشد.

۳-۵-۶. اندازه‌گیری فسفات

۳-۵-۶-۱. اندازه‌گیری فسفات موجود در خاک

5 گرم نمونه خاک را توزین و به ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل کرده و به آن ۰/۵ گرم پودر زغال اکتیو اضافه گردید. ۵۰ میلی‌لیتر بیکربنات سدیم به آن اضافه کرده و به مدت ۳۰ دقیقه بر روی یک تکان دهنده مکانیکی تکان دادیم با عبور از یک کاغذ صافی واتمن شماره یک آن را صاف نموده و به مقدار ۵ میلی‌لیتر از محلول زیر صافی را به یک بالن ژوژه ۵۰ میلی‌لیتری منتقل گردید. ۵ میلی‌لیتر محلول اسید کلرومولیبدیک اضافه شده، به آهستگی تکان دادیم. آن را به مدت ۵ دقیقه ساکن گزارده و تا ۴۰ میلی‌لیتر رقیق کردیم. یک میلی‌لیتر محلول کاری کلروراستانو به آن افزوده و فوراً تکان داده و به حجم رساندیم. پس از ده دقیقه و پیش از ۲۰ دقیقه شدت جذب آبی را در طول موج ۶۹۰ نانومتر دستگاه اسپکترونانومتر قرائت کردیم (کینی و نلسون، ۱۹۸۲). در نهایت با استفاده از معادله ۳-۲ غلظت نهایی فسفات محاسبه شد:

(معادله ۳-۲)

$$\text{فسفرموجود در خاک (کیلوگرم بر هکتار)} = \frac{\text{غلظت } p \text{ بر حسب ppm} \times \text{حجم نهایی محلول} \times \text{حجم بالن ژوژه}}{\text{جرم خاک} \times \text{حجم محلول آزمایشی}} \times ۲ \times ۱۰^{۶}$$

۳-۵-۶-۱. اندازه‌گیری فسفات موجود در محلول‌های آبی

به ۱۰۰ میلی‌لیتر از نمونه یا یک حجم رقیق شده از نمونه تا ۱۰۰ میلی‌لیتر یک قطره فنول‌فتالئین افزوده، اگر رنگ محلول صورتی شد قطره قطره اسید سولفوریک اضافه کرده تا بی‌رنگ شود. اگر

بیش از ۵ قطر مصرف شد حجم کمتری از نمونه را انتخاب کنید، در مرحله بعد به هر یک از استانداردها و نمونه ۴ میلی‌لیتر معرف مولیبدات آمونیوم و ۵ /۰میلی‌لیتر کلروراستانو افزوده و پس از هر افزایش مخلوط کنید، میزان و شدت رنگ بستگی به درجه حرارت محلول دارد. بعد از ۱۰ دقیقه و کمتر از ۱۲ دقیقه میزان جذب نور را در طول موج ۶۹۰ نانومتر در مقابل بلانک قرائت کنید (بلانک آب مقطر باید استفاده شود). محاسبه از روی منحنی استاندارد با توجه به میزان جذب فسفر، غلظت فسفر را بدست می‌آوریم و از روی معادله ۳-۳ غلظت فسفر در نمونه را تعیین می‌کنیم (اولسن و همکاران ۱۹۴۵):

معادله (۳-۳) :

$$\text{میلی گرم در لیتر} = \frac{mg\ p(104.5)*1000}{\text{ml sample}}$$

محلول‌های استاندارد ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷، ۰/۹و ۱ میلی‌گرم در لیتر فسفر را تهیه کرده و طبق روش فوق مقدار جذب یا درصد عبور هر یک را بدست آورید، منحنی استاندارد را رسم نمایید و با استفاده از منحنی استاندارد غلظت فسفر نمونه را بر حسب میلی‌گرم در لیتر یون فسفات محاسبه نمایید.

۳-۵-۷. پتاسیم قابل جذب خاک

۲.۵ گرم خاک عبور داده شده از الک ۲ میلی‌متری توزین و به ارلن ۱۰۰ منتقل شد. سپس ۵۰ میلی‌لیتر استات آمونیوم یک مولار به ارلن افزوده و پس از گذشت ۳۰ دقیقه شیک شدن از صافی رد شده و در نهایت میزان پتاسیم قابل جذب توسط دستگاه فیلم فتومتر اندازه‌گیری شد. با رسم منحنی استاندارد مقدار پتاسیم قابل جذب بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک محاسبه شد (وسترمن، ۱۹۹۰).

۳-۶- تعیین شرایط بهینه (زمان، سرعت هم‌زدن، pH، دوز جاذب) بر جذب فسفات توسط LDH

۳-۶-۱. تعیین زمان تعادل

برای بررسی اثر زمان تعادل، ۰/۳ گرم LDH را به ۵۰ میلی‌لیتر محلول فسفاته با غلظت ۱۰۰ میلی-گرم بر لیتر اضافه شد و مخلوط مورد نظر به مدت ۵ ، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه با سرعت هم‌زدن ۱۶۰ rpm، در دمای آزمایشگاه هم زده شد. عصاره‌ها به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شدند، سپس از قسمت بالای عصاره‌ها ۰.۵ میلی‌لیتر برداشته و برای غلظت نهایی فسفات آنالیز شد. برای محاسبه ظرفیت جذب تعادلی LDH از معادله (۳-۴) و درصد حذف آن از معادله (۳-۵) استفاده گردید.

(معادله ۳-۴)

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)}{m} \times V$$

(معادله ۳-۵)

$$\%R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$

در معادله‌های بالا، q_e مقدار فسفات جذب شده بر جرم جاذب بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم، C_0 غلظت اولیه فسفات در محلول بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، C_e غلظت تعادلی فسفات در محلول بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، V حجم محلول فسفات بر حسب لیتر، m جرم جاذب بر حسب کیلوگرم و R درصد حذف فسفات می‌باشد.

۳-۶-۲. تعیین pH بهینه

برای بررسی اثر pH، ۰/۳gr LDH را به ۵۰ میلی‌لیتر محلول فسفاته با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در pHهای ۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰، ۱۱و ۱۲ اضافه کردیم و در سرعت هم‌زدن ۱۶۰ rpm، در زمان تعادل و دمای آزمایشگاه هم زده و در نهایت پس از سانتریفیوژ شدن، برای تعیین غلظت فسفات آنالیز شدند. جهت تنظیم pH محلول‌ها از سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار و اسید کلریدریک ۰/۱ نرمال استفاده گردید.

۳-۶-۳. تعیین سرعت هم‌زدن بهینه

جهت تعیین سرعت هم‌زدن، ۵۰ میلی‌لیتر محلول فسفات با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم فسفات در لیتر با ۰/۳ گرم LDH مخلوط کرده و مخلوط مورد نظر در سرعت‌های هم‌زدن ۴۰ rpm، ۸۰، ۱۲۰، ۱۶۰ و ۲۰۰ در زمان تعادل، pH بهینه و دمای آزمایشگاه هم زده و سپس سانتریفیوژ شدند. در نهایت برای تعیین غلظت فسفات آنالیز شدند.

۳-۶-۴. تعیین دوز جاذب بهینه

مقادیر ۰/۰۱، ۰/۰۳، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۸ و ۱ گرم LDH را به ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر فسفاته اضافه کرده و در زمان تعادل، سرعت هم‌زدن بهینه و pH بهینه در دمای آزمایشگاه هم زده شد و پس از سانتریفیوژ شدن غلظت فسفات آن‌ها مورد آنالیز قرار گرفت.

۳-۷- تعیین ایزوترم جذب فسفات توسط LDH، خاک و مخلوط خاک و LDH

۳-۷-۱. آزمایش ایزوترم جذب فسفات توسط LDH

برای تعیین توانایی جذب جاذب، ۰/۳ گرم LDH را توزین و به ارلن‌های ۱۰۰ میلی لیتری منتقل کرده، سپس ۵۰ میلی‌لیتر محلول فسفات با غلظت‌های ۵، ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۳۰۰،

۵۰۰، ۷۰۰ و ۱۰۰۰میلی‌گرم بر لیتر در pH ۷ اضافه گردید و در سرعت هم‌زدن ۱۶۰ rpm، به مدت ۹۰ دقیقه در دمای آزمایشگاه هم زده شد و پس از سانتریفیوژ شدن برای آنالیز فسفات مورد استفاده قرار گرفتند. به منظور بررسی ظرفیت LDH در جذب فسفات، داده‌ها بر مدل‌های ایزوترمی خطی و غیر خطی فروندلیچ و لانگمویر منطبق شد. مدل ایزوترم غیرخطی و خطی فروندلیچ و لانگمویر به ترتیب در معادله‌های (۳-۶)، (۳-۷)، (۳-۸) و (۳-۹) بیان شده‌اند:

(معادله ۳-۶)

$$q_e=K_f C_e^{1/n}$$

(معادله ۳-۷)

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n}\log(C_e)$$

(معادله ۳-۸)

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{q_{max} b} + \frac{1}{q_{max}} C_e$$

(معادله ۳-۹)

$$q_e = \left(\frac{Q_{max} \times C_e \times b}{C_e} \right)$$

در معادله‌های بالا، q_e در معادله خطی و غیر خطی لانگمویر مقدار جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم، q_e در معادله خطی و غیر خطی فروندلیچ مقدار جذب بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم، C_e : غلظت تعادلی فسفات در محلول بر حسب میلی‌لیتر، q_{max}: ماکزیمم ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم، b: ثابت لانگمویر k و n ضریب ثابت بر حسب لیتر بر گرم ثابت های فروندلیچ می باشند.

۳-۷-۲. آزمایش ایزوترم جذب فسفات توسط خاک

مقدار ۰/5 گرم خاک را توزین و در ارلن های ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته و ۵۰ میلی لیتر محلول فسفاته با غلظت ۵، ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در pH ۷، سرعت هم‌زدن ۱۶۰ rpm به مدت ۹۰ دقیقه در دمای آزمایشگاه هم زده شد. در ادامه برای اندازه‌گیری غلظت فسفات آنالیز شد. pH، زمان تعادل، دور گرداننده و دوز جاذب قبل از انجام

آزمایشات جذب انجام شده بودند. داده‌های به دست آمده در مدل‌های ایزوترمی لانگمویر و فروندلیچ قرار داده شدند.

۳-۷-۳. آزمایش ایزوترم جذب فسفات توسط مخلوط خاک و LDH

برای تعیین کمی نمودن مقدار جذب و توانایی جذب مخلوط خاک و LDH، ۰/۱ گرم مخلوط خاک و LDH را با نسبت‌های ۰/۲ ، ۰/۴ و ۰/۸ ٪ توزین و ۵۰ میلی لیتر محلول فسفاته با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به آن اضافه گردید. سپس در سرعت هم‌زدن ۱۶۰ rpm به مدت ۹۰ دقیقه در دمای آزمایشگاه هم زده شد. در آخر غلظت فسفات آنالیز شد. نسبت ۰/۲ درصد بیشترین جذب را در بین نسبت‌های گفته شده داشت در نتیجه ادامه آزمایشات با نسبت ۰/۲٪ مخلوط خاک و LDH، با محلول‌های فسفاته با غلظت‌های ۵، ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در pH ۷، سرعت هم‌زدن ۱۶۰ rpm، به مدت ۹۰ دقیقه شیک، در دمای آزمایشگاه انجام شد. داده‌های به دست آمده در مدل‌های ایزوترمی لانگمویر و فروندلیچ قرار گرفتند.

لازم به ذکر است کلیه آزمایشات در ۳ تکرار انجام گرفت.

۳-۸- طرح آزمایش و آماده سازی بستر کشت سویا جهت بررسی اثر LDH بر رشد آن

به منظور بررسی توانایی LDH در جلوگیری از نامحلول شدن یون فسفات در شرایط کشت گلخانه-ای و رشد بهتر سویا، که شامل ۶ تیمار مختلف یک تیمار مربوط به شاهد و فاقد LDH و کود و ۵ تیمار دیگر به ترتیب تیمارهای حاوی خاک و LDH، خاک و دی‌آمونیوم فسفات، خاک و سوپر تریپل فسفات، خاک و LDH و دی‌آمونیوم فسفات، خاک و LDH و سوپر تریپل فسفات انجام شد. این تحقیق در قالب طرح کاملا تصادفی در آرایش فاکتوریل و در ۳ تکرار انجام گرفت.

۳-۸-۱. آماده سازی بستر کشت با تیمارهای کودی مختلف

به این منظور آزمایشی به صورت گلدانی و در گلخانه‌ای تحقیقاتی در تابستان ۱۳۹۶ در قالب طرح کاملا تصادفی با ۳ تکرار انجام شد. گیاه مورد مطالعه در این پژوهش، گیاه سویا می‌باشد. واحدهای آزمایشی شامل گلدان‌هایی با ارتفاع ۲۰ سانتیمتر بودند. جهت ایجاد زهکشی مناسب و جلوگیری از تجمع نمک در گلدان‌ها، دو سوراخ به فاصله ۱۰ سانتیمتردر دو طرف از گلدان‌ها تعبیه شده بود. و گلدان‌ها توسط خاک مورد مطالعه به نحوی پر شدند که وزن هر گلدان حاوی یک کیلوگرم خاک بود و سپس به تیمارهای حاوی LDH، ۱۰ گرم LDH (حلاجنیا و همکاران، ۲۰۱۶) و به تیمارهای حاوی کود با توجه به اینکه در هر هکتار خاک ۲۰۰ کیلوگرم کود فسفاته استفاده می‌شود، به دلیل اینکه خاک مورد مطالعه ما سیلتی بوده و جرم مخصوص ظاهری آن ۱/۳۲ گرم بر سانتیمتر مکعب محاسبه شده ۰/۰۸ گرم کود فسفاته اضافه شد و کاملا با خاک مخلوط شد. بذور سویا که با قارچ-کش بنومیل به نسبت دو در هزار آغشته شده بودند، در گلدان‌ها کشت شدند . در هر گلدان ۴ تا ۵ عدد بذر به عمق حدود ۵ سانتیمتر قرار گرفت. از مرحله کاشت تا جوانه‌زنی آبیاری با آب مقطر صورت گرفت و پس از ثبت تاریخ دقیق سبز شدن(جوانه‌زنی)، اندازه‌گیری فاکتورهای مورد مطالعه شروع شد.

۳-۸-۲. اندازه‌گیری صفات زراعی

۳-۸-۲-۱. وزن خشک

نمونه‌های منتقل شده به آزمایشگاه در پاکت قرار داده شده و توسط دستگاه آون در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷۲ ساعت خشک شدند. سپس با ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۰۱ وزن شدند. مقادیر به دست آمده بر حسب $^{gr}/_{pot}$ محاسبه گردیدند.

۳-۸-۲-۲. ارتفاع بوته

ارتفاع ساقه اصلی در هر بوته با استفاده از خط‌کش معمولی اندازه‌گیری شد و سپس میانگین آن‌ها محاسبه گردید و مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۸-۲-۳. قطر ساقه

قطر ساقه اصلی از فاصله ۵ سانتی‌متری از سطح خاک، با استفاده از کولیس دیجیتالی روی بوته‌ها اندازه‌گیری شد. سپس میانگین آن محاسبه گردید.

۳-۸-۲-۴. تعداد برگ

تعداد برگ بوته‌ها شمارش گردید و میانگین آنها محاسبه شد.

۳-۸-۲-۵. تعداد شاخه‌های جانبی

تعداد شاخه های فرعی هر بوته شمارش شد و میانگین آنها محاسبه گردید.

۳-۸-۲-۶. شاخص سطح برگ

صفت شاخص سطح برگ به منظور بررسی نسبت سطح سبز برای تولید مواد فتوسنتزی در گلخانه اندازه‌گیری می‌شود. در آزمایشگاه جهت تعیین میزان سطح برگ از دستگاه سطح سنج برگ مدل A3 Light box استفاده شد.

۳-۹-محاسبات آماری

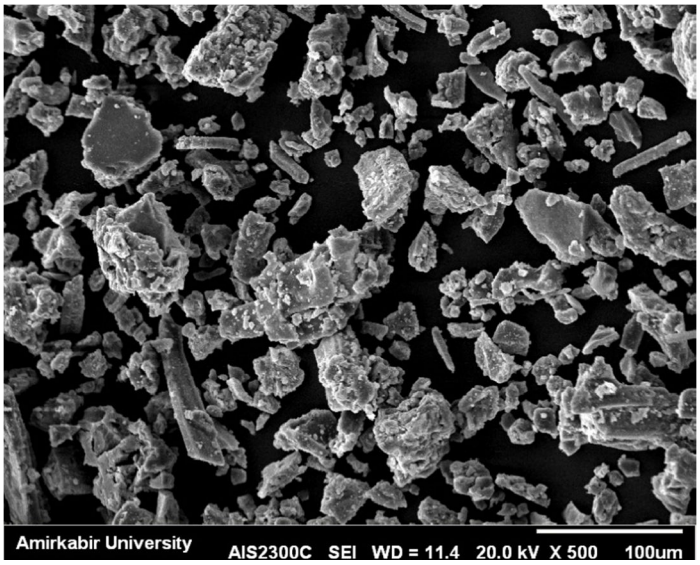
نتایج حاصل از بررسی تاثیر LDH بر نگهداشت فسفات، ابتدا وارد محیط نرم افزاری EXCEL گردید و سپس با استفاده از آزمون F و طرح کاملا تصادفی در محیط نرم افزاری SPSS نسخه ۱۸، تحلیل آماری شد.

فصل چهارم

نتایج و بحث

۴-۱- مشخصات ساختاری LDH

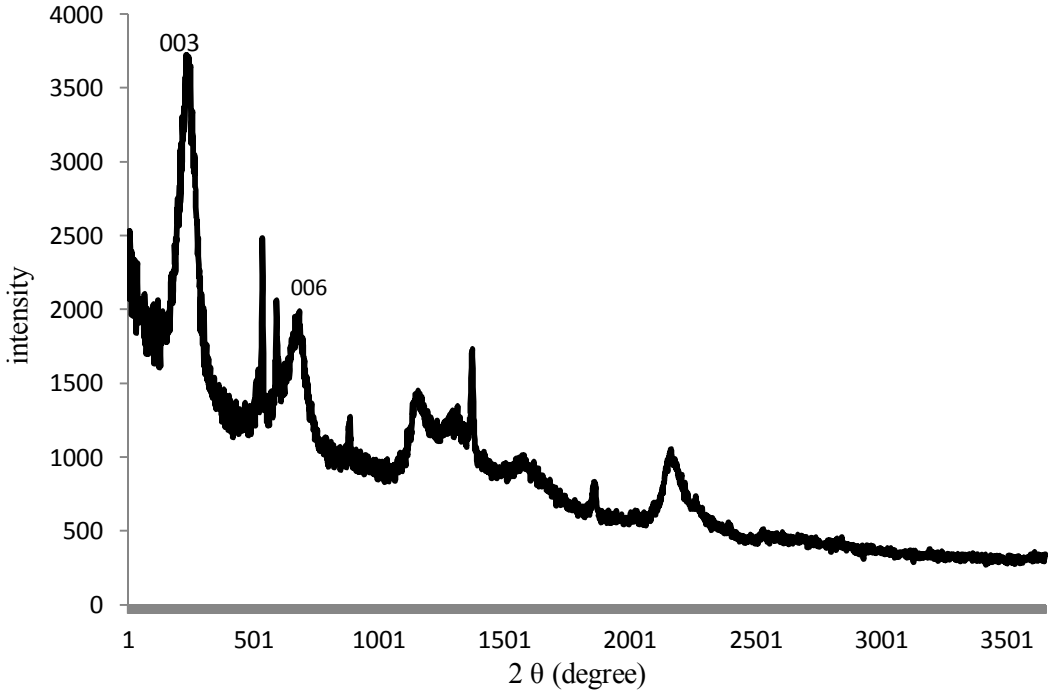
تصویر میکروسکوپ الکترونی اسکن کننده (روبشی)، برای بررسی ساختار ماده LDH، با بزرگنمایی 500x نشان داده شده است. حلاجنیا و همکاران (۲۰۱۲) فاصله میان لایه‌ای برای Mg-Fe LDH (۳:۱)، Mg-Fe (۴:۱)، Mg-Al (۳:۱) و Mg-Al (۴:۱) به ترتیب ۸/۰۳، ۷/۹۷، ۷/۸۲ و ۷/۸۲ A^{o} گزارش کرد. درانته و همکاران (۲۰۰۸) نیز فاصله میان لایه‌ای برای Mg-Al-LDH را ۸.۱۵ A^{o} بیان کردند.



شکل ۴-۱ تصویر میکروسکوپی الکترونی اسکن کننده برای LDH - کلریدی ساخته شده (با بزرگنمایی 500 x)

شکل ۴-۲، نمودار حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس نشان داده شده است. در LDHs برای تعیین اوج پراش، دیفراکتوگرام LDH ساخته شده را با دیفراکتوگرام هیدروتالکیت به دست آمده از پایگاه‌های تجهیزات پراش یا مجموعه LDHهای سنتز شده با همان کاتیون و آنیون میان لایه‌ای مقایسه می-کنند. الگوی XRD، انعکاس‌های تیز و بهم پیوسته‌ای را در ۲θ= ۱۰/۰۱ و ۲θ= ۲۰/۴۶ متناظر با صفحات پراش پرتو ایکس (۰۰۳) و (۰۰۶) نشان داد که مشخصه ساختارهای لایه‌ای می‌باشد. پیک

۰۰۳ و ۰۰۶ مربوط به Ma-Al-LDH با ساختار هگزاگونال (a=۳.۰۵۴۰۰، b=۳.۰۵۴۰۰، c=۲۳.۴۰۰۰۰، alpha=۹۰.۰۰، beta=۹۰.۰۰، gamma=۱۲۰.۰۰) می‌باشد.



شکل ۴-۲ الگوی XRD مربوط به LDH کلریدی سنتز شده

۴-۲- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک

برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه، در جدول ۴-۱ نشان داده شده است. بافت خاک مورد استفاده در این آزمایش سیلتی است. اسیدیته آن قلیایی ضعیف می‌باشد. از نظر مواد غذایی بسیار غنی بوده و جزء بهترین خاک‌های کشاورزی جهت کشت اغلب گیاهان به شمار می‌رود و همچنین بهترین خاک برای کشت سویا می‌باشد. میزان سیلت، رس و شن خاک مورد مطالعه به ترتیب ۶۳/۲۵، ۸/۱۰ و ۲۸/۶۵ درصد می‌باشد.

جدول۴-۱ رخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

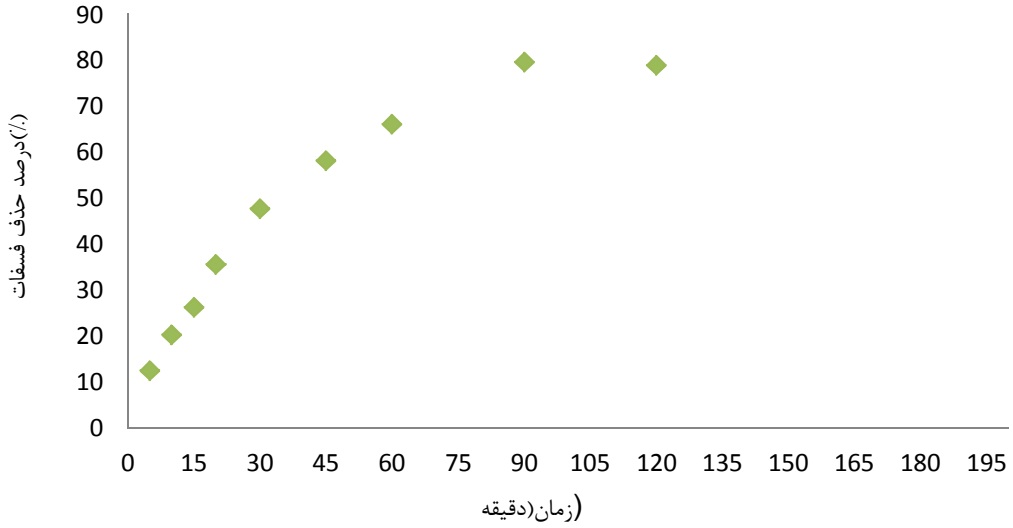
پارامتر	خاک	واحد
سیلت	۶۳/۲۵	٪
رس	۸/۱۰	٪
شن	۲۸/۶۵	٪
تخلخل	۵۱	٪
آهک	۳۸	٪
فسفر قابل جذب	۳/۵	$mg\ kg^{-1}$
پتاسیم قابل جذب	۸۶/۱۷	$mg\ kg^{-1}$
نیتروژن کل (N)	۰/۰۶	٪
جرم مخصوص ظاهری	۱/۳۲	$g\ cm^{-3}$
هدایت الکتریکی (EC)	۲/۳۹	$dS\ m^{-1}$
ماده آلی (OM)	۰/۹۸	٪
اسیدیته (pH)	۷/۵	-

۴-۳-شرایط بهینه (زمان، سرعت هم‌زدن، pH، دوز جاذب) بر جذب فسفات توسط LDH

۴-۳-۱. تعیین زمان تعادل برای جذب فسفات

در شکل ۴-۴، درصد حذف فسفات توسط LDH در زمان تعادل ۵ تا ۱۲۰ دقیقه آمده است. با توجه به شکل، هرچه زمان تماس کمتر باشد، درصد حذف فسفات هم کمتر است. در زمان ۲۰ دقیقه،

درصد حذف فسفات ۳۵/۵۴٪ بوده و حداکثر راندمان حذف نیترات در زمان ۹۰ دقیقه می‌باشد که برابر ۷۹/۶۴٪، در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم فسفات بر لیتر بوده است.



شکل ۴-۳ اثر زمان تماس بر میزان حذف فسفات توسط LDH (غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم فسفات بر لیتر، pH 7، سرعت هم‌زدن ۱۶۰ rpm و دوز جاذب ۰.۳ گرم بر لیتر)

نتایج به دست آمده از اثر زمان تماس بر جذب فسفات توسط LDH در جدول ۴-۲ آمده است. بیشترین میزان جذب در زمان تماس ۹۰ دقیقه بوده است. زمان بهینه برای جذب فسفات توسط LDH، ۹۰ دقیقه در نظر گرفته شد. کمترین میزان جذب در زمان ۵ دقیقه، ۲.۰۶میلی‌گرم بر گرم بود.

جدول ۴-۲ مقدار جذب فسفات توسط LDH در زمان‌های تماس مختلف با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر

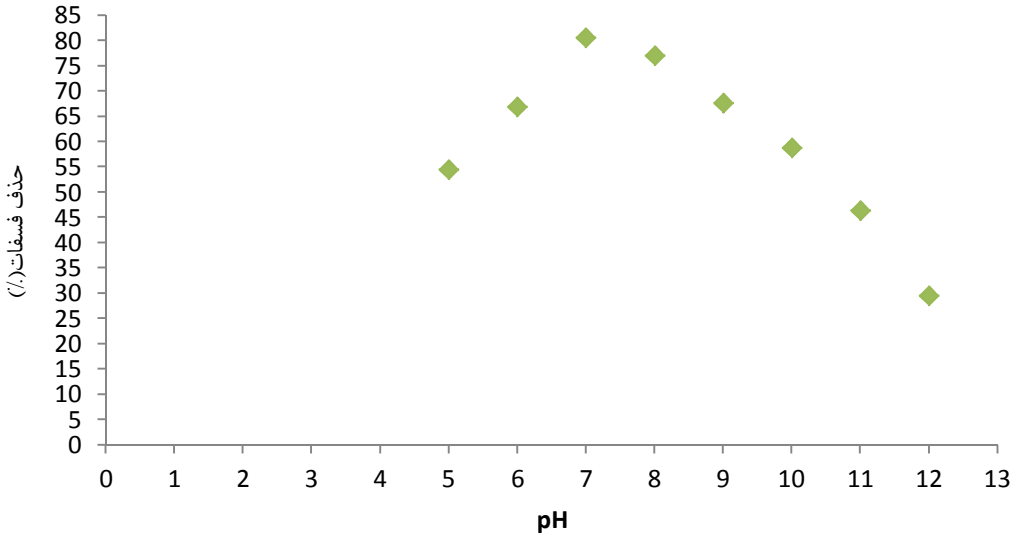
زمان تماس	غلظت	میزان جذب
min	$mg\ L^{-1}$	$mg\ g^{-1}$
۵	۸۷/۵۹	۲/۰۶
۱۰	۷۹/۶۷	۳/۳۸
۱۵	۷۳/۷۷	۴/۳۷
۲۰	۶۴/۴۵	۵/۹۲
۳۰	۵۲/۳۱	۷/۹۴
۴۵	۴۱/۸۹	۹/۶۸
۶۰	۳۳/۹۷	۱۱
۹۰	۲۰/۳۵	۱۳/۲۷
۱۲۰	۲۱/۱۱	۱۳/۱۴

با گذشت زمان مولکول‌های جذب شونده فرصت بیشتری برای خروج از محلول و نشستن بر روی سطح جاذب خواهند داشت. حدود ۱۲٪ از جذب فسفات در ۵ دقیقه ابتدایی رخ داد و تعادل بعد از ۹۰ دقیقه به دست آمد. درصد حذف فسفات در زمان تعادل به ویژگی‌های LDH نظیر نوع LDH، تکلیس، تبلور LDH، نسبت مولی M^{2+}/M^{3+}، روش سنتز و همچنین غلظت اولیه فسفات بستگی دارد (داس و همکاران، ۲۰۰۶؛ گوه و همکاران، ۲۰۰۸ و گراور و همکاران، ۲۰۱۰). بنابراین، در مطالعات مختلف می‌تواند متغیر باشد. نوویلو و همکاران (۲۰۱۴) بیان کردند جذب فسفات در ابتدا نسبتا سریع بود و سپس به آرامی تا سه ساعت افزایش پیدا کرد و پس از آن تعادل به دست آمد که حداکثر درصد حذف فسفات به دست آمده، ۴۱/۷۶٪ بود. نتایج بدست آمده در انطباق با مطالعات پیشین هستند که جذب سریع اولیه اکسی آنیون توسط Mg/Al-LDHs و پس از آن فرایند کندتر

تا رسیدن به تعادل کامل را نشان داده بودند. به علت بارهای مثبت لایه‌ها، LDHs بر هم‌کنشی قوی با گونه‌های آنیونی محیط دارند و در نتیجه حذف آنیون از طریق دو مکانیسم متفاوت به وقوع می-پیوندد: جذب سطحی بر روی سطح خارجی و تبادل آنیونی. فرایند جذب سطحی سریع‌تر از تبادل آنیونی است که علت آن، وجود برهم‌کنش‌های قوی بین یون‌های منفی و سطح خارجی مثبت می-باشد در حالیکه تبادل یونی یک فرایند انتشار است. علت این روند می‌تواند تعداد زیاد جایگاه‌های فعال در سطح جاذب در ابتدای فرایند بوده که به دنبال آن سرعت جذب بر روی سطح جاذب افزایش می‌یابد اما به مراتب با گذشت زمان این جایگاه‌ها اشغال شده و جذب ثابت می‌شود (چنگ و همکاران، ۲۰۱۲). به طور کلی ظرفیت جذب با گذشت زمان افزایش و در یک زمان مشخص ثابت می‌ماند و از آن به بعد فسفات موجود در محلول حذف نمی‌شود و در این حالت مقدار فسفات جذب شده با مقدار واجذب شده در حالت تعادل قرار دارد (پنوسامی، ۲۰۰۷).

۴-۳-۲. تعیین pH بهینه برای جذب فسفات

درصد حذف فسفات توسط LDH در pHهای ۵ تا ۱۲، در شکل ۴-۴ آمده است. بیشترین میزان حذف فسفات در pH ۷ بوده که ۸۰/۵۶٪ فسفات را از محلول فسفاته با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم فسفات بر لیتر حذف کرده است. pH بهینه ۷ در نظر گرفته شد. pH ۱۲ کمترین میزان درصد حذف فسفات برابر ۲۹/۵۰٪ را داشت.



شکل ۴-۴ تاثیر pHهای ۵ تا ۱۲ بر حذف فسفات توسط LDH (غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم فسفات بر لیتر، سرعت هم‌زدن rpm ۱۶۰ و زمان تعادل ۹۰ دقیقه و دوز جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر)

نتایج حاصل از اثر pHهای ۵ تا ۱۲ در جذب فسفات توسط LDH، در جدول ۴-۴ آمده است. در pH ۷، LDH توانسته غلظت فسفات را از ۱۰۰ به ۱۹/۴۳ میلی‌گرم بر لیتر برساند. با افزایش pH از ۷ تا ۱۲، میزان جذب از ۱۳/۴۲ به ۴/۹۱ میلی‌گرم بر گرم رسید.

در مطالعات جذب با توجه به اینکه پدیده غالب و مورد توجه جهت حذف آلاینده‌ها در سطح مواد جاذب رخ می‌دهد، خصوصیات سطحی جاذب‌ها و عوامل موثر در وضعیت این سطح نقش بسیار مهمی در جذب خواهد داشت. یکی از مهمترین عوامل محیطی موثر در میزان جذب آلاینده‌ها در سطوح جامد، وضعیت پراکندگی بارهای سطحی مثبت و منفی در سطح جاذب می‌باشد که تابعی از pH محیط واکنش است. این عامل با تغییر در تعادل بارهای الکتریکی میزان جذب آلاینده‌های مختلف را در سطوح متعدد تحت تاثیر قرار می‌دهد. به همین اساس تعیین تاثیر این پارامتر در جذب آلاینده‌های مختلف توسط جاذب‌های گوناگون ضروری است.

جدول ۴-۳ اثر pHهای مختلف بر جذب فسفات توسط LDH در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم فسفات بر لیتر

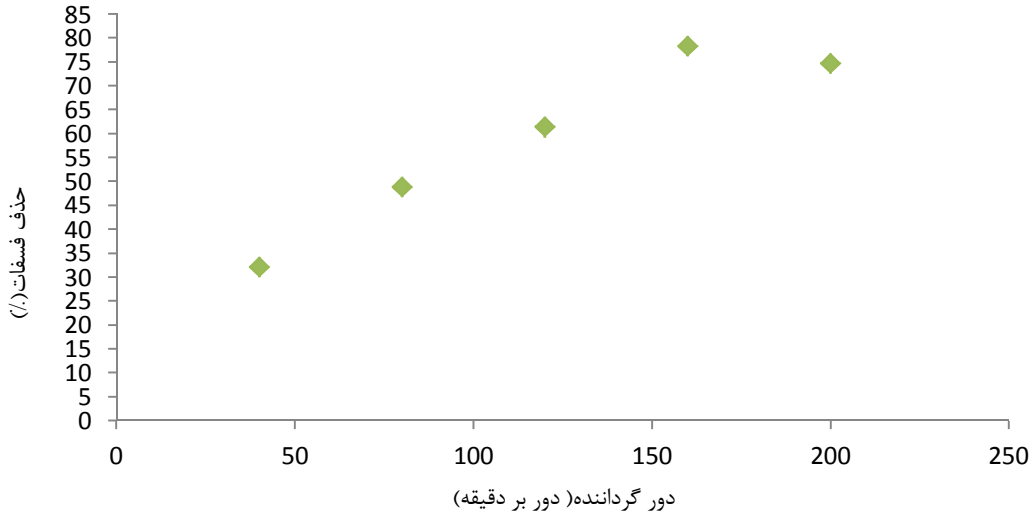
pH	غلظت $mg\ L^{-1}$	میزان جذب $mg\ g^{-1}$
۵	۴۵/۵۲	۹/۳۸
۶	۳۳/۱۳	۱۱/۷۷
۷	۱۹/۴۳	۱۴/۳۹
۸	۲۳/۰۱	۱۶/۴۸
۹	۳۲/۳۶	۱۵/۲۲
۱۰	۴۱/۲۲	۱۳/۸۳
۱۱	۵۳/۶۵	۱۳/۰۷
۱۲	۷۰/۴۹	۱۲/۱۳

pH یک محلول عموما نقش مهمی را در واکنش فیزیکی و شیمیایی در حد فاصل آب- جامد ایفا می کند. در راستای استقرار اثر pH برای تعیین پایداری LDH، جذب فسفات بر روی Mg/Al LDH در مقادیر مختلف(۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲) مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به شکل ۴-۵، با افزایش pH از ۵ تا ۷، درصد حذف فسفات افزایش و در pH ۷ تا ۱۲ درصد حذف فسفات توسط LDH کاهش پیدا کرد. نوویلو و همکاران (۲۰۱۴) بیان کردند برای مقادیر pH مورد مطالعه، ظرفیت جذب Mg/Al-LDH، با افزایش pH کاهش پیدا می‌کند و در pH ۳ به حداکثر(۷۱/۲ mg-P/gr) می‌رسد. اما، در PH کمتر از ۶، بی نظم شدن ساختار Mg/Al-LDH رخ می‌دهد و مقادیری از Mg^{2+} و Al^{3+} از LDH در محلول آزاد می‌شوند. حضور Mg^{2+} و Al^{3+} در محلول، توسط اسپکترومتری جذب اتمی تعیین شده بود. مقدار Mg^{2+} و Al^{3+} درمحلول در انتهای فرایند جذب سطحی، برای Mg^{2+} برابر با ۳/۸۹۵ mg/l و برای Al^{3+} برابر با ۲۷/۰۵ mg/l بود. Mg^{2+} و Al^{3+} حل

شده می‌توانند با هیدروکسیل محلول واکنش دهند و هیدروکسیدهای منیزیم و آلومینیوم را تشکیل دهند که بعنوان انعقادگر عمل کرده و منجر به حذف بیشتر فسفات می‌شوند(سیدا و همکاران، ۲۰۰۲). شایان توجه است که آلومینیوم فسفات در محلول‌های اسید معدنی حل می‌شوند و اینکه آلومینیوم هیدروکسید، در حضور اسیدهای قوی، قابل حل می‌باشد، بنابراین مقدار Al^{3+} در محلول بیشتر از مقدار Mg^{2+} است. بعلاوه، مکانیسم واکنش برای رسوب کردن فسفات با آلومینیوم هیدروکسید، بسیار پیچیده است زیرا این رسوب گذاری تنها در نزدیکی pH خنثی به وقوع می پیوندد(پفافلین و همکاران، ۲۰۱۰). با توجه به جدول ۴-۳، کمترین میزان جذب فسفات در pH ۱۲ برابر ۴/۹۱ میلی‌گرم فسفات در گرم و بیشترین میزان جذب در pH ۷ برابر ۱۳/۴۲ میلی‌گرم فسفات در گرم می‌باشد. در pH ۷ بارهای الکتریکی بر روی سطح جاذب در حال تعادل بوده اما در pH بالاتر و پائین تر از pH ۷ بار الکتریکی سطحی غالب در سطح جاذب‌ها به صورت منفی یا مثبت حضور دارد که این شرایط به همراه شرایط آنیونی و یا کاتیونی آلاینده مورد نظر راندمان حذف را تحت تاثیر قرار می‌دهد. در pH بالاتر از ۷ بار سطحی غالب در سطح LDH منفی است که این امر به دلیل تجمع آنیون‌های هیدروکسیل در سطح آن و افزایش تعداد بارهای منفی مرتبط است. در واقع افزایش pH باعث تجمع بارهای الکتریکی منفی در سطح جاذب است که منجر به ایجاد دافعه میان جاذب و آلاینده می‌شود که سبب کاهش راندمان جذب می‌گردد (عسگری و همکاران، ۲۰۱۲؛ چوبار و همکاران، ۲۰۰۵).

۴-۳-۳. تعیین سرعت هم‌زدن بهینه برای جذب فسفات

شکل ۴-۵ درصدهای حذف فسفات در سرعت هم‌زدن با سرعت‌های ۴۰ تا ۲۰۰ rpm را نشان می-دهد. کمترین درصد حذف فسفات در سرعت rpm ۴۰ برابر با ۳۲/۱۵٪ بود. حداکثر درصد حذف فسفات توسط LDH در سرعت rpm ۱۶۰ بود. با افزایش سرعت از ۴۰ تا rpm ۱۶۰، درصد حذف ۴۶٪ افزایش یافت.



شکل۴-۵ تاثیر سرعت همزدن با سرعت‌های ۴۰ تا ۲۰۰ rpm بر درصد حذف فسفات توسط LDH (غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم فسفات بر لیتر، pH 7، زمان تعادل ۹۰ دقیقه، دوز جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر)

نتایج حاصل از اثر سرعت همزدن با سرعت‌های مختلف بر جذب فسفات توسط LDH در جدول ۴-۴ آمده است. سرعت همزدن بهینه ۱۶۰ rpm در نظر گرفته شد که غلظت را از ۱۰۰ به ۲۱/۵۷ میلی‌گرم فسفات بر لیتر رساند.

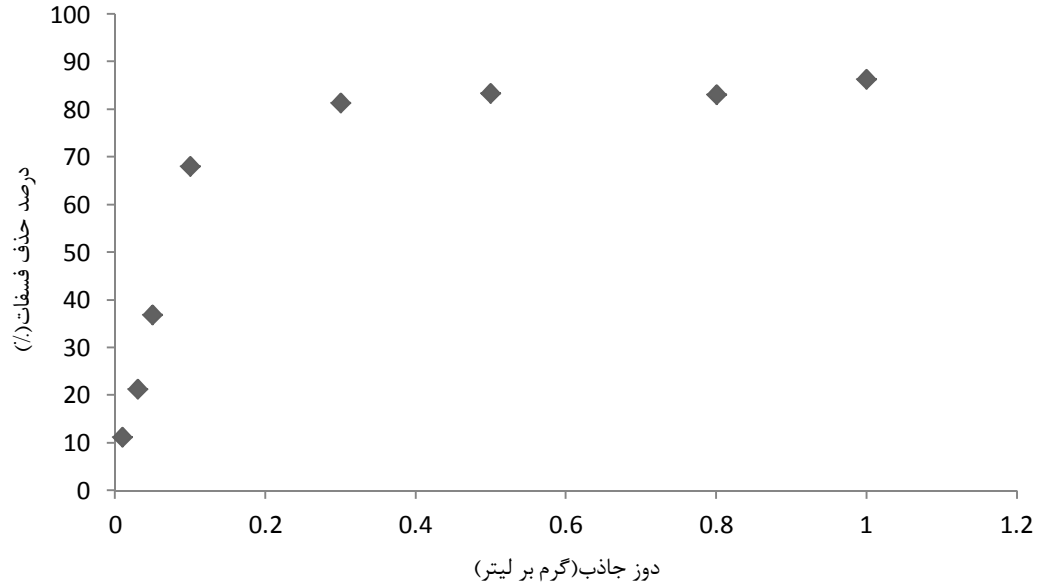
جدول ۴-۴ مقدار جذب فسفات در سرعت همزدن‌های مختلف توسط LDH در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم فسفات بر لیتر

سرعت همزدن	غلظت	میزان جذب
rpm	$mg\ L^{-1}$	$mg\ g^{-1}$
۴۰	۶۷/۸۴	۵/۳۵
۸۰	۵۱/۰۸	۸/۱۵
۱۲۰	۳۸/۴۳	۱۰/۲۶
۱۶۰	۲۱/۵۷	۱۳/۰۷
۲۰۰	۲۵/۲۵	۱۲/۴۵

سرعت هم زدن پارامتری مهم در پدیده جذب سطحی می‌باشد. با توجه به شکل (۴-۵) با افزایش سرعت هم زدن تا ۱۶۰ rpmجذب فسفات افزایش پیدا می‌کند به طوری که در سرعت ۴۰ rpm، ۳۵/۱۵ ٪ فسفات از محلول فسفاته با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر حذف می‌شود و با افزایش سرعت تا ۱۶/۸۰ rpm٪ حذف فسفات افزایش پیدا می‌کند. حداکثر درصد حذف فسفات توسط LDH در سرعت ۱۶۰ rpm مشاهده شد که ۷۸/۴۲٪ فسفات را از محلول ۱۰۰ میلی‌گرم فسفات بر لیتر حذف کرد. سرعت هم‌زدن بهینه ۱۶۰ rpm تعیین شد. با افزایش سرعت هم‌زدن از ۱۶۰ تا ۲۰۰ rpm، درصد حذف ۴٪ کاهش پیدا کرد. سرعت هم‌زدن در سرعت‌های خیلی بالا از رسیدن ذرات به نقطه فعال جلوگیری و راندمان را کاهش می‌دهد (دوگان و همکاران، ۲۰۰۹). همچنین می‌توان گفت ضخامت لایه‌ای از محلول که با جاذب در ارتباط است، در سرعت هم‌زدن بالا کم شده و سطح تماس کاهش پیدا می‌کند. علاوه بر این در سرعت‌های بالا بر اساس افزایش برخورد ذرات جاذب و سست بودن پیوندهای جذبی امکان رها سازی مجدد آلاینده در محلول وجود داشته و در نهایت منجر به کاهش بازده جذب می‌شود (اکم کیاپار و همکاران، ۲۰۰۶).

۴-۳-۴. تعیین دوز جاذب بهینه برای جذب فسفات

نتایج حاصل از درصد حذف فسفات توسط LDH در دوز جاذب‌های ۰/۰۱ تا ۱ گرم در شکل ۴-۶ نشان داده شده است. حداکثر درصد حذف فسفات در دوز جاذب ۰/۳گرم بر لیتر برابر ۸۱/۳۳٪ بوده است.



شکل۴-۶ تاثیر دوز جاذب های مختلف بر درصد حذف فسفات توسط LDH (غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم فسفات بر لیتر، pH 7، سرعت هم‌زدن rpm ۱۶۰ و زمان تعادل ۹۰ دقیقه)

نتایج حاصل از اثر دوز جاذب‌های مختلف بر جذب فسفات توسط LDH در جدول ۴-۵ نشان داده شده است. بیشترین مقدار جذب در دوز جاذب۰/۳ گرم بر لیتر برابر ۱۶/۲۶ میلی‌گرم بر گرم بوده که به عنوان دوز جاذب بهینه انتخاب شد. کمترین میزان جذب فسفات در دوز جاذب ۰/۰۱ گرم بر لیتر برابر ۳/۰۸ میلی‌گرم بر گرم بود.

جدول۴-۵میزان جذب فسفات توسط LDH در دوز جاذب‌های مختلف با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم فسفات بر لیتر

دوز جاذب	غلظت	میزان جذب
$g\ L^{-1}$	$mg\ L^{-1}$	$mg\ g^{-1}$
۰/۰۱	۸۸/۷۶	۳/۰۸
۰/۰۳	۷۸/۶۳	۶/۹۸
۰/۰۵	۶۳/۰۲	۷/۰۸
۰/۱	۳۱/۹۰	۱۲/۸
۰/۳	۱۸/۶۶	۱۶/۲۶
۰/۵	۱۶/۵۹	۱۰
۰/۸	۱۶/۹۰	۶/۲۳
۱	۱۳/۶۵	۵/۱۸

تعیین تاثیر دوز جاذب به دلیل تاثیر آن بر اقتصاد فرآیند جذب جهت طراحی سیستم‌های بزرگ تجاری-صنعتی از مهمترین مسائل مورد توجه در این سیستم‌هاست. با توجه به نتایج اثر دوز جاذب بر درصد حذف فسفات (شکل ۴-۶) با افزایش دوز جاذب راندمان درصد حذف فسفات افزایش و میزان جذب فسفات توسط LDH در مقادیر دوز جاذب بالای ۰/۳ گرم بر لیتر کاهش پیدا می‌کند، کمترین درصد حذف فسفات توسط LDH، در دوز جاذب ۰/۰۱ گرم بر لیتر برابر ۱۱/۲۳٪ و بیشترین درصد حذف در دوز جاذب ۱ گرم بر لیتر برابر ۸۶/۳۴٪ می‌باشد. هرچند افزایش دوز جاذب منجر به افزایش راندمان حذف فسفات می‌گردد اما این افزایش منجر به کاهش میزان جذب فسفات در واحد جرم جاذب (LDH)، می‌گردد. علت این پدیده به غیر اشباع ماندن برخی از نقاط فعال سطحی می‌تواند مرتبط باشد که نتیجه آن کاهش میزان جذب می‌باشد. افزایش در میزان راندمان حذف به دلیل افزایش سطح قابل دسترس در سیستم است اما کاهش میزان آلاینده جذب شده در

واحد جرم جاذب به این دلیل است که افزایش جرم جاذب منجر به هم‌پوشانی سطوح جاذب و تجمع آن‌ها شده که برآیند آن کاهش سطح مفید در دسترس می‌باشد. همچنین افزایش دوز جاذب و تجمع آن‌ها باعث افزایش مسیر انتشار در طی مرحله انتشار آلاینده در سطوح قابل جذب جاذب شده که نتیجه آن کاهش میزان جذب خواهد بود. از طرفی در چنین شرایطی به دلیل رقابت ایجاد شده میان مولکول‌های آلاینده در اشغال سطوح خالی جاذب، سطوح جاذب به صورت غیر اشباع استفاده شده و تمام ظرفیت‌های آن به صورت بهینه استفاده نمی‌گردد که نتیجه آن کاهش میزان آلاینده (فسفات) جذب شده در واحد جرم جاذب می باشد. بنابراین دوز جاذب بهینه با توجه به جدول ۴-۵ تاثیر دوز جاذب بر میزان جذب فسفات توسط LDH، که بیشترین میزان جذب مربوط به دوز جاذب ۰/۳ برابر ۱۶/۲۶ میلی‌گرم بر گرم بود، انتخاب گردید. درصد حذف فسفات در دوز جاذب بهینه به ویژگی‌های LDH نظیر نوع و روش سنتز LDH، نوع کاتیون‌های فلزی به کار رفته، اندازه ذرات LDH، نسبت مولی M^{2+}/M^{3+} و همچنین غلظت اولیه فسفات بستگی دارد (داس و همکاران، ۲۰۰۶؛ گوه و همکاران، ۲۰۰۸). نوویلو و همکاران (۲۰۱۴) بیان کردند، با افزایش دوز Mg/Al-LDH از g/L ۰/۴ به g/l ۱ ، در صورت جذب سطحی افزایش میابد که به علت افزایش مقدار مکانهای سطحی به واسطه افزایش مقدار Mg/Al-LDH میباشد. از سوی دیگر ظرفیت بارگیری کاهش پیدا میکند; که سازگار با این نظریه است که مکانهای سطحی LDH دارای طبیعتی ناهمگن بوده و بنابراین مکانهای جذب سطحی دارای انرژی های پیوند مختلفی میباشند (کاتس و همکاران، ۱۹۸۶). در کسرهای پایین جاذب، تمام انواع مکان‌ها کاملا در معرض برهم کنشهایی با ماده جذب شده هستند و اشباع سطحی به سرعت به دست می آید، در حالیکه برای غلظتهای بالاتر ذره، با بالا بودن انرژی، دسترس پذیری مکانها کاهش پیدا میکند و در همان زمان کسر بالاتری از مکانهای دارای انرژی پایین، اشغال می‌شوند. این بدان معناست که تعداد مکان‌های فعال جذب سطحی، در غلظت تثبیت شده ماده جذب شده، بالاتر است (حسنی و همکاران، ۲۰۱۰). در مطالعات

نوویلو و همکاران حداکثر ظرفیت بارگیری (۷۱/۲ mg P/g) برای دوز جاذب ۰/۶ g/l مشاهده شده بود; بنابراین، برای ادامه مطالعات جذب فسفات، از این دوز استفاده کردند.

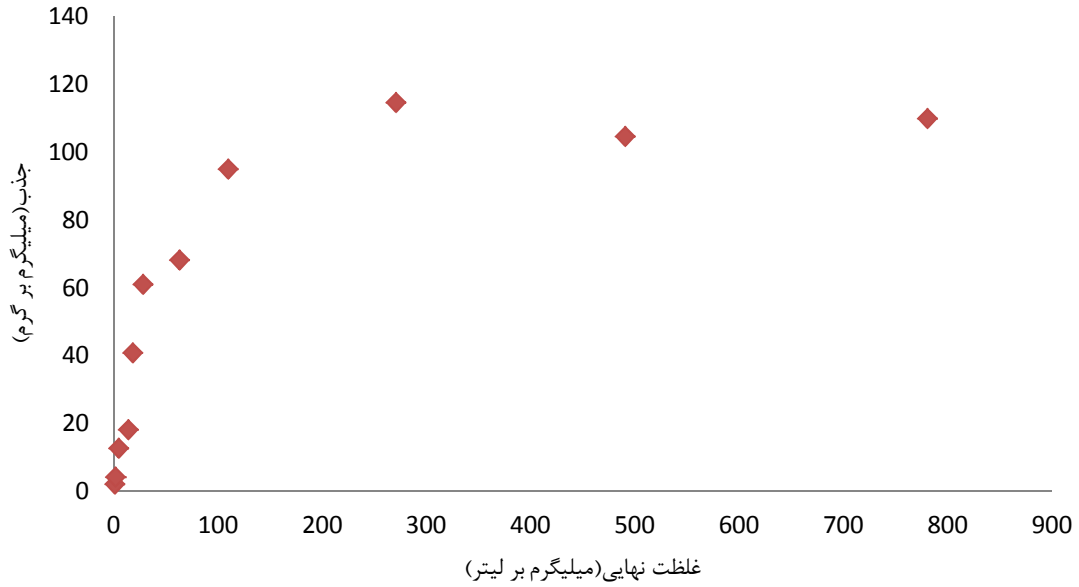
۴-۴-ایزوترم‌های جذب فسفات توسط LDH، خاک و مخلوط خاک و LDH

تعیین ایزوترم جذب، ظرفیت جاذب و پتانسیل جذب مواد جاذب مورد استفاده برای حذف آلاینده‌ها یکی از مهمترین مشخصه‌های مواد جاذب است که در مطالعات جذب بایستی تعیین و محاسبه گردد. ایزوترم جذبی از عوامل مهم در طراحی سیستم‌های جذبی است. در واقع ایزوترم‌های جذب، جزء مولکول‌های جاذب در شرایط تعادلی بین فاز جامد و مایع را نشان می‌دهد. اساس ایزوترم‌ها در توصیف رفتارهای جزء جذب شونده و جاذب و همچنین ارائه مهمترین طرح از نوع جذب می‌باشد (کانر و همکاران، ۲۰۰۹). به عبارت دیگر ایزوترم‌های جذب نشان دهنده مقدار جذب به عنوان تابعی از غلظت تعادلی جذب شونده هستند. مدل لانگ مویر، جذب تک لایه ای بر روی یک سطح همگی بدون برهمکنشی بین مولکولهای جذب شده است; در حالی‌که مدل فرندلیچ یک معادله تجربی است که غالبا برای تشریح جذب شیمیایی بر روی سطح ناهمگن مورد استفاده قرار می-گیرد(رودریگوئز و همکاران، ۲۰۱۰). در مدل لانگمویر یک لایه از مولکول‌های ماده حل شده، جذب جاذب شده و در تمامی سطوح جاذب، مقدار انرژی جذب یکسان و پیوندهای جذب برگشت پذیر فرض می‌شوند و در مدل تجربی فروندلیچ، مناطق موجود روی سطح جسم جاذب، یکنواخت نبوده و قدرت جذب متفاوتی دارند (اوگا، ۲۰۱۱). در این مطالعه، به منظور برازش جذب سطحی فسفات و غلظت تعادل در محلول از مدل لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد.

۴-۴-۱. ایزوترم جذب فسفات توسط LDH

در شکل ۴-۷- ایزوترم جذب فسفات را در غلظت‌های اولیه ۵ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم فسفات در لیتر توسط LDH آمده است. با افزایش غلظت اولیه فسفات میزان جذب از ۱/۹۷ به ۱۰۹/۸۱ میلی‌گرم بر گرم افزایش پیدا کرد. از غلظت ۵ تا ۲۰۰، غلظت نهایی پس از جذب از ۱/۰۴ به ۶۳/۵۶ میلی‌گرم

بر لیتر رسیده است. از غلظت ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر روند جذب افزایش تدریجی داشته و میزان غلظت نهایی از ۶۳/۵۶ به ۷۸۰/۳۶ میلی‌گرم بر لیتر رسیده است.



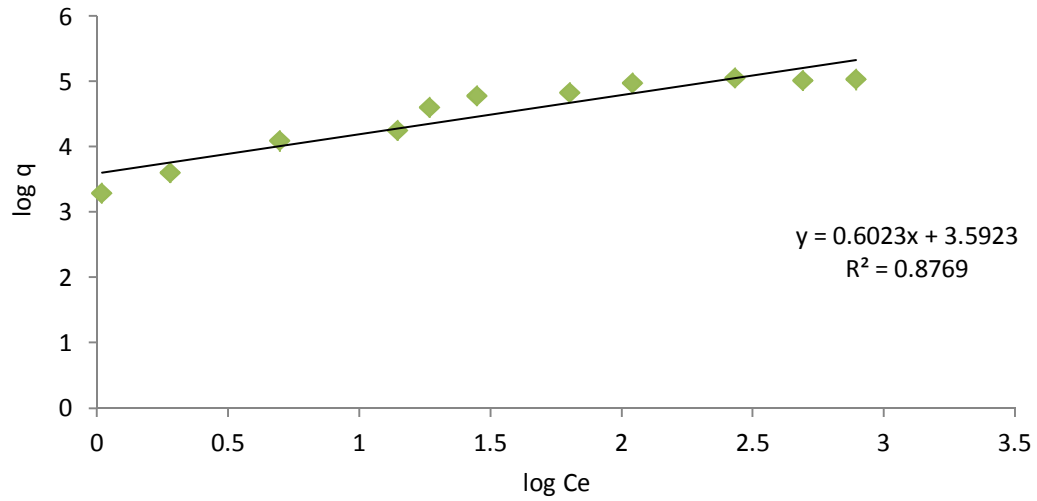
شکل۴-۷ ایزوترم جذب فسفات توسط LDH (زمان تماس ۹۰ دقیقه، pH 7، سرعت هم‌زدن ۱۶۰ rpm و دوز جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر)

جدول ۴-۶- مقدار جذب فسفات توسط LDH را در غلظت‌های مختلف فسفات نشان داده است. بیشترین میزان جذب فسفات در غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم فسفات بر لیتر و کمترین میزان جذب فسفات در غلظت ۵ میلی‌گرم فسفات بر لیتر بوده است. با توجه به جدول، ظرفیت جذب با افزایش غلظت اولیه افزایش یافته است. با افزایش غلظت از ۵ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم فسفات بر لیتر، میزان جذب از ۱/۹۷ به ۱۰۹/۸۱ میلی‌گرم بر گرم رسیده است.

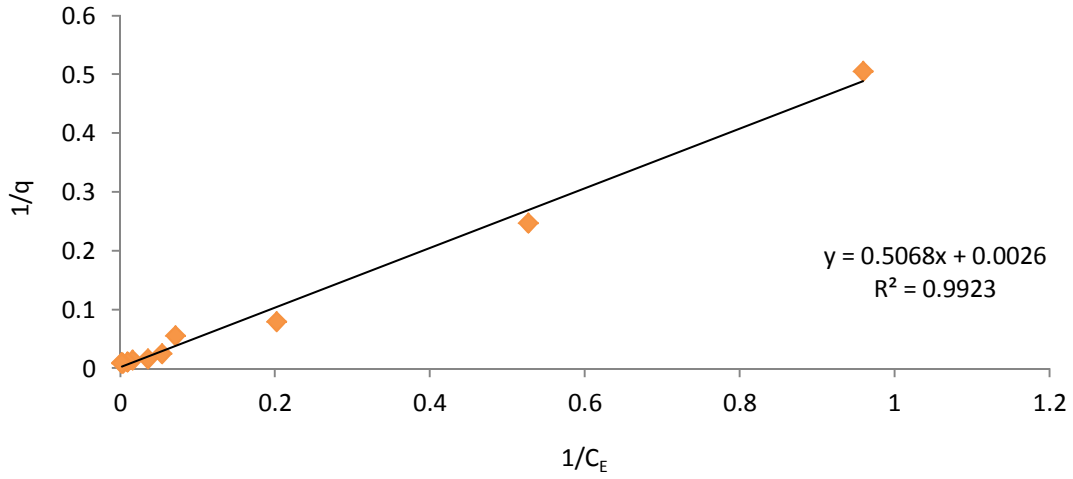
جدول۴-۶ مقدار جذب فسفات در غلظت‌های ۵ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم فسفات بر لیتر توسط LDH

غلظت اولیه	غلظت نهایی	جذب
$mg\ L^{-1}$	$mg\ L^{-1}$	$mg\ g^{-1}$
۵	۱/۰۴	۱/۹۷
۱۰	۴۱/۹۰	۴/۰۴
۳۰	۵/۸۰	۱۲/۰۹
۵۰	۱۳/۹۹	۱۸
۱۰۰	۲۱/۵۳	۳۹/۲۳
۱۵۰	۳۲/۰۷	۵۸/۹۶
۲۰۰	۶۳/۵۶	۶۸/۲۱
۳۰۰	۱۳۰/۰۷	۸۴/۹۶
۵۰۰	۲۸۰/۵۵	۱۰۹/۷۲
۷۰۰	۴۹۰/۷۲	۱۰۴/۶۳
۱۰۰۰	۷۸۰/۳۶	۱۰۴/۸۱

در مطالعات مربوط به جذب آلاینده‌ها بر روی جاذب‌های مختلف تعیین ایزوترم جذب و ظرفیت جاذب مورد استفاده از مهمترین مشخصه‌ها برای تخمین عملکرد سیستم‌ها است. داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل‌های ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت. برازش داده‌های جذب با معادلات ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر با رسم منحنی $\log q_e$ در مقابل $\log C_e$ شکل ۴-۸ و $1/q_e$ در مقابل $1/C_e$ شکل ۴-۹ نشان داده شده است. برای بررسی تطابق داده‌ها با مدل‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ از حالت‌های خطی معادلات کلی آن‌ها به ترتیب (معادله۳-۹) و (معادله ۳-۷) استفاده و پارامترهای تجربی آن در جدول ۴-۷ آمده است.



شکل ۴-۸ مدل ایزوترم خطی فروندلیچ جذب فسفات توسط LDH (زمان تماس ۹۰ دقیقه، pH 7، سرعت هم‌زدن ۱۶۰ rpm و دوز جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر)



شکل ۴-۹ مدل ایزوترم خطی لانگمویر جذب فسفات توسط LDH (زمان تماس ۹۰ دقیقه، pH 7، سرعت هم‌زدن ۱۶۰ rpm و دوز جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر)

جدول ۴-۷ پارامترهای ایزوترم جذب فسفات لانگمویر و فروندلیچ به همراه ضریب همبستگی فسفات جذب توسط LDH

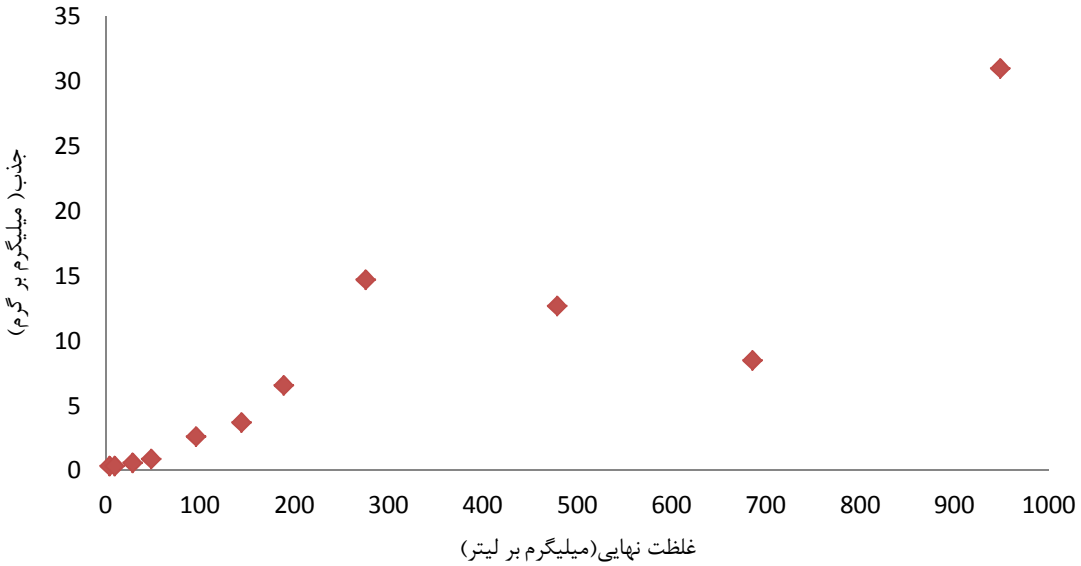
جاذب	دمای آزمایشگاه (^oC)	ایزوترم فروندلیچ			ایزوترم لانگمویر		
		K_F ($L\ kg^{-1}$)	۱/n	$R^۲$	q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	$R^۲$	b
LDH	۲۳±۲	۱۰۳/۳۹۱۱	۱/۶۶۰	۰/۸۷۶	۳۸۴/۶۱۵	۰/۹۹۲	۰/۰۰۱۳

با توجه به جدول ۴-۶ و شکل ۴-۷، جذب فسفات توسط LDH با افزایش غلظت فسفات افزایش یافته است. در غلظت های ۵ تا ۲۰۰ میلی‌گرم فسفات بر لیتر غلظت تعادلی پس از جذب فسفات توسط LDH از ۱/۰۴ به ۶۳/۵۶ میلی‌گرم بر لیتر رسیده و مقدار جذب به طور نمایی افزایش یافته است. در غلظت های ۲۰۰ تا ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر فسفات، غلظتی که می توان به طور معمول در خاک‌های کشاورزی و باغبانی یافت؛ LDH به طور قابل ملاحظه‌ای فسفات را جذب سطحی کرده است که غلظت تعادلی پس از جذب فسفات از ۶۳/۵۶ به ۱۱۰/۰۷ میلی‌گرم فسفات بر لیتر رسیده است. در غلظت ۳۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم فسفات بر لیتر جذب سفات توسط LDH افزایش تدریجی داشته به این صورت که غلظت تعادلی پس از جذب فسفات به ترتیب به ۱۱۰/۰۷ و ۷۸۰/۳۶ میلی-گرم فسفات بر لیتر رسیده است. در واقع با افزایش غلظت فسفات در محلول آبی، جذب فسفات توسط LDH افزایش یافت. نتایج برازش مدل‌های ایزوترم بر داده‌های آزمایش جذب فسفات نشان داد که جذب فسفات توسط LDH، با مدل لانگمویر مطابقت دارد. پارامترهای ترمودینامیکی ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ در جدول ۴-۷ آمده است. بالا بودن ضریب رگرسیون (R^2) برای مدل لانگمویر (R^2=۰/۹۹۲) و مدل فروندلیچ (R^2=۰/۸۷۶) معلوم شد مدل لانگمویر برازش بهتری نسبت به مدل فروندلیچ داشته است. بنابراین مقدار حداکثر ظرفیت جذب برای LDH، ۱۰۹/۸۱ میلی‌گرم بر گرم و مقدار ضریب جذب (b) ۰/۰۰۱۳ می‌باشد. ظرفیت جذب سطحی به شدت تحت تاثیر قدرت یونی،

pH، دوز جاذب و حضور سایر یون‌ها می‌باشد (گوه و همکاران، ۲۰۰۸). برخی از خصوصیات فیزیکی LDHs نظیر تبلور، تخلخل، مساحت سطحی، اندازه ذره و ویژگی‌های فضای بین لایه‌ای می‌تواند اثرات بزرگی بر جذب سطحی فسفات داشته باشد (ساسای و همکاران، ۲۰۰۷؛ تزوکا و همکاران، ۲۰۰۴). همچنین جهت‌گیری یون‌های میان لایه‌ای در LDHs می‌تواند بر ظرفیت جذب تاثیر بگذارد. برازش خوب داده‌ها با مدل لانگمویر، جذب تک لایه‌ای یون‌های فسفات بر روی LDH را نشان می‌دهد. پس از جذب، یون‌های جذب شونده واکنش بسیار ناچیزی داده‌اند. همچنین فرآیند جذب در مکان‌های همگن بر روی سطوح جاذب اتفاق افتاده است. نتایج نوویلو و همکاران (۲۰۱۴) بر جذب فسفات توسط LDH-کلریدی نشان داد، فرایند جذب سطحی فسفات با مدل فرندلیچ با R^2= ۰/۹۷ برازش بهتری دارد. ایزوترم‌های جذب در این مطالعه در pH تقریبا ۳ و دمای اتاق با غلظت اولیه فسفات ۱۰ تا mg-P/L ۵۰۰۰ بدست آمدند. در معادله فرندلیچ، مقادیر 1/n بین ۰ و ۱ نشان دهنده یک جذب سطحی خوب هستند. پارامترهای جذب بدست آمده توسط رگرسیون خطی در این مطالعه، عبارتند از: $logK_f$=۱/۸۴ بر اساس mg-P/g برای جذب فسفات ۵۲/ =1/n.

۴-۴-۲. ایزوترم جذب فسفات توسط خاک

ایزوترم جذب فسفات توسط خاک را در غلظت‌های اولیه ۵ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم فسفات بر لیتر توسط LDH در شکل ۴-۱۰ آمده است. با افزایش غلظت اولیه فسفات میزان جذب از ۵ به ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به صورت تدریجی افزایش و از غلظت ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر افزایش صعودی داشت. از غلظت ۵ تا ۲۰۰، غلظت نهایی پس از جذب از ۴/۸۸ به ۱۸۹/۰۲ میلی‌گرم بر لیتر رسیده است. از غلظت ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر میزان جذب ثابت شده و غلظت نهایی فسفات از ۱۸۹/۰۲ به ۹۴۸/۳۸ میلی‌گرم بر لیتر رسیده است.



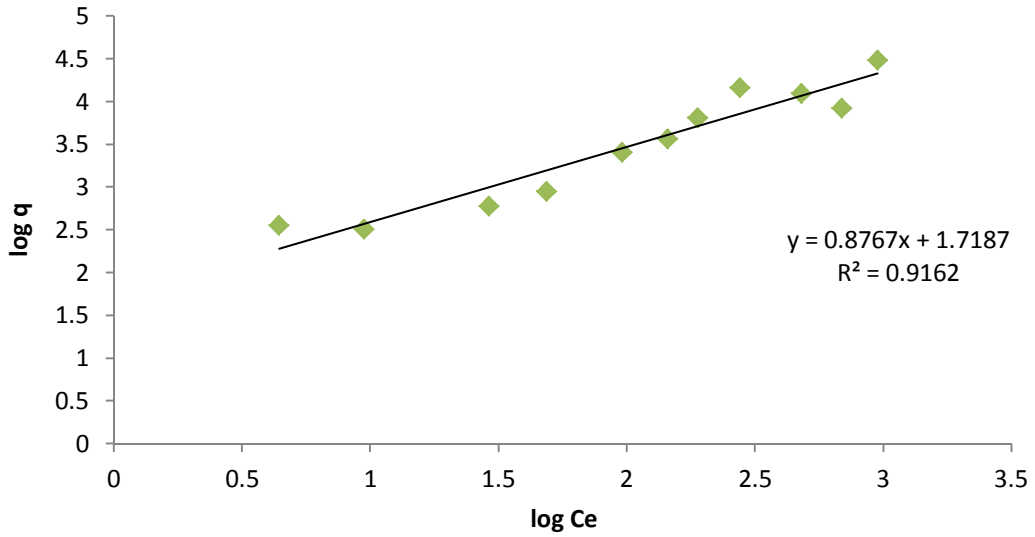
شکل ۴-۱۰ ایزوترم جذب فسفات توسط خاک (زمان تماس ۹۰ دقیقه، pH۷، سرعت هم‌زدن ۱۶۰rpm و دوز جاذب ۰/۳گرم بر لیتر)

نتایج حاصل از مقدار جذب فسفات توسط خاک، در غلظت‌های ۵ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم فسفات بر لیتر در جدول ۴-۸ نشان داده شده است. بیشترین میزان جذب فسفات در غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم فسفات بر لیتر (۳۰/۹۶۸ میلی‌گرم بر گرم) و کمترین میزان جذب فسفات در غلظت ۵ میلی‌گرم فسفات بر لیتر (۰/۰۷۱ میلی‌گرم بر گرم) بوده است. با توجه به جدول، ظرفیت جذب با افزایش غلظت اولیه فسفات افزایش یافته است.

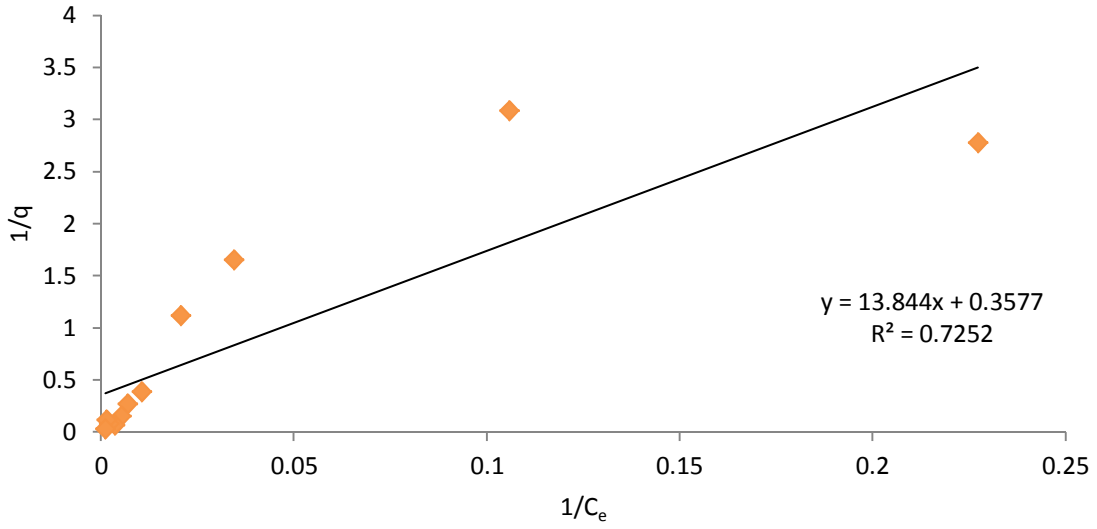
جدول ۴-۸ مقدار جذب فسفات در غلظت‌های ۵ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم فسفات بر لیتر توسط خاک

غلظت اولیه	غلظت نهایی	جذب
$mg\ L^{-1}$	$mg\ L^{-1}$	$mg\ g^{-1}$
۵	۴/۸۸	۰/۰۷
۱۰	۹/۷۵	۰/۱۴
۳۰	۲۸/۹۹	۰/۶
۵۰	۴۸/۵۰	۰/۸۹
۱۰۰	۹۵/۶۷	۲/۵۹
۱۵۰	۱۴۳/۸۲	۳/۷۰
۲۰۰	۱۸۹/۰۲	۶/۵۸
۳۰۰	۲۷۵/۴۷	۱۴/۷۱
۵۰۰	۴۷۸/۸۴	۱۲/۶۹
۷۰۰	۶۸۵/۸۱	۸/۵۰
۱۰۰۰	۹۴۸/۳۸	۳۰/۹۶

نتایج حاصل از جذب فسفات توسط خاک در مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ قرار گرفتند و برازش داده‌های جذب با معادلات ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر با رسم منحنی $\log q_e$ در مقابل $\log C_e$ شکل ۴-۱۱ و $1/q_e$ در مقابل $1/C_e$ شکل ۴-۱۲ نشان داده شده است. برای بررسی تطابق داده‌ها با مدل‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ از حالت‌های خطی معادلات کلی آن‌ها به ترتیب (معادله۳-9) و (معادله ۳-7) استفاده و پارامترهای تجربی آن در جدول ۴-۹ آمده است.



شکل ۴-۱۱ مدل ایزوترم خطی فروندلیچ جذب فسفات توسط خاک (زمان تماس ۹۰ دقیقه، pH۷ ، سرعت هم‌زدن ۱۶۰ rpm و دوز جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر)



شکل ۴-۱۲ مدل ایزوترم خطی لانگمویر جذب فسفات توسط خاک (زمان تماس ۹۰ دقیقه، pH 7، سرعت هم‌زدن ۱۶۰rpm و دوز جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر)

جدول ۴-۹ پارامترهای ایزوترم جذب فسفات لانگمویر و فروندلیچ به همراه ضریب همبستگی فسفات جذب شده توسط خاک

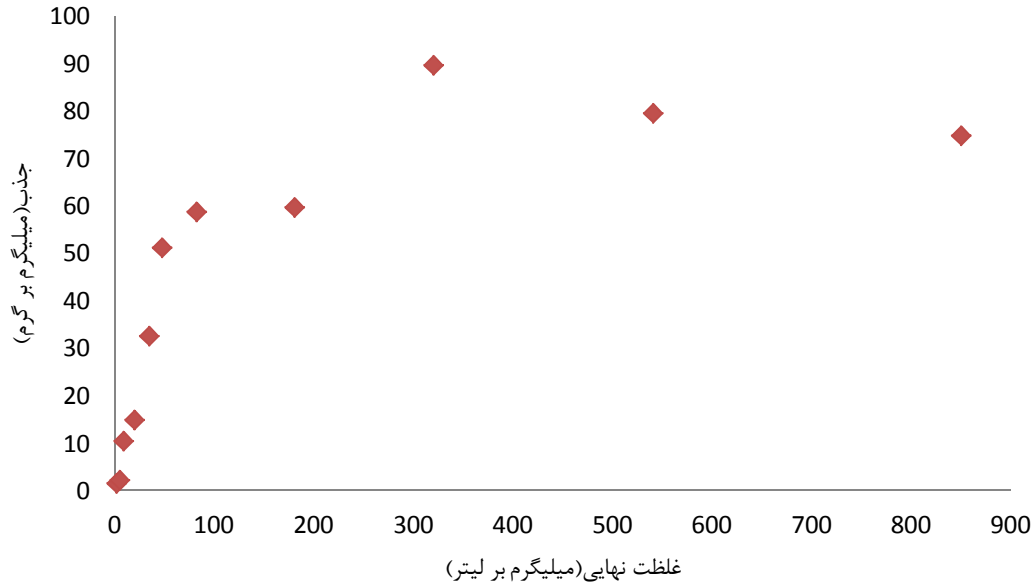
جاذب	دما ی آزمایشگاه (^oC)	ایزوترم فروندلیچ			ایزوترم لانگمویر		
		K_F ($L\ kg^{-1}$)	۱/n	$R^۲$	q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	$R^۲$	b
خاک	۲۳±۲	۵۲/۳۲۳۸	۱/۱۴۰۶	۰/۹۱۶۲	۲/۷۹۵۶	۰/۷۲۵۲	۴/۹۵۲۰

با توجه به نتایج داده‌ها در جدول ۴-۸ و شکل ۴-۱۰، با افزایش غلظت اولیه فسفات از ۵ به ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر، میزان جذب فسفات توسط خاک به طور تدریجی و آهسته افزایش و از ۰/۳۶ به ۶/۵۸ میلی‌گرم بر گرم رسید. با افزایش غلظت محلول فسفاته از ۲۰۰ به ۳۰۰ میلی‌گرم فسفات بر لیتر مقدار جذب، صعودی افزایش یافت و بعد آن سیر نزولی داشت. در واقع با افزایش غلظت فسفات محلول، جذب فسفات توسط خاک کاهش می‌یابد و در ادامه با افزایش غلظت محلول فسفاته از ۷۰۰ تا ۱۰۰۰ میزان جذب به‌طور چشم‌گیری افزایش یافت. با توجه به شکل ۴-۱۱ و ۴-۱۲، نتایج ایزوترم‌های جذب مدل لانگمویر و فروندلیچ برای جذب فسفات توسط خاک نشان داد که داده‌ها از مدل فرندلیچ پیروی می‌کنند که از بالا بودن مقدار ضریب رگرسیون (R^2=۰/۹۱۶) نتیجه شد. حداکثر ظرفیت جذب فسفات برای خاک ۳۰/۹۲ میلی‌گرم بر گرم برآورد شد که نشان دهنده جذب فسفات بسیار پائین برای خاک است. این مقدار جذب هم می‌تواند به علت وجود آهک (۳۸٪) در خاک باشد که نشان دهنده‌ی جذب تک لایه‌ای فسفات بر سطح خاک است (محمدی و همکاران، ۱۳۹۵).

۴-۴-۳. ایزوترم جذب فسفات توسط مخلوط LDH و خاک

در شکل ۴-۱۳ ایزوترم جذب فسفات را در غلظت‌های اولیه ۵ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم فسفات در لیتر توسط مخلوط خاک و LDH آمده است. از غلظت ۵ تا ۲۰۰، غلظت نهایی پس از جذب از ۲/۰۱ به

۸۲/۳۷ میلی‌گرم بر لیتر رسیده است. از غلظت ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر میزان جذب ثابت شده و غلظت نهایی فسفات از ۸۲/۳۷ به ۸۵۰/۳۴ میلی‌گرم بر لیتر رسیده است.



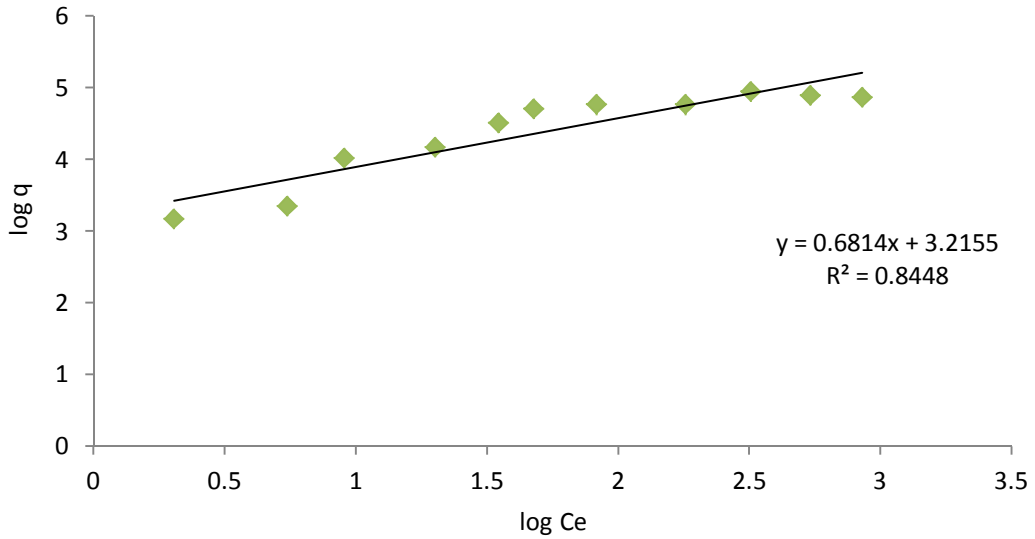
شکل ۴-۱۳ ایزوترم جذب فسفات توسط مخلوط خاک و LDH (زمان تماس ۹۰ دقیقه، pH 7، سرعت هم‌زدن rpm ۱۶۰ و دوز جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر)

نتایج حاصل از مقدار جذب فسفات توسط مخلوط خاک و LDH، در غلظت های ۵ تا ۱۰۰۰ میلی-گرم فسفات بر لیتر در جدول ۴-۱۰ نشان داده شده است. بیشترین میزان جذب فسفات در غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم فسفات بر لیتر و کمترین میزان جذب فسفات در غلظت ۵ میلی‌گرم فسفات بر لیتر بوده است. با توجه به جدول، ظرفیت جذب با افزایش غلظت اولیه فسفات افزایش و درصد حذف فسفات کاهش یافته است. با افزایش غلظت از ۵ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم فسفات بر لیتر، میزان جذب به ترتیب از ۱/۴۹ به ۷۴/۸۲ میلی‌گرم بر گرم رسیده است.

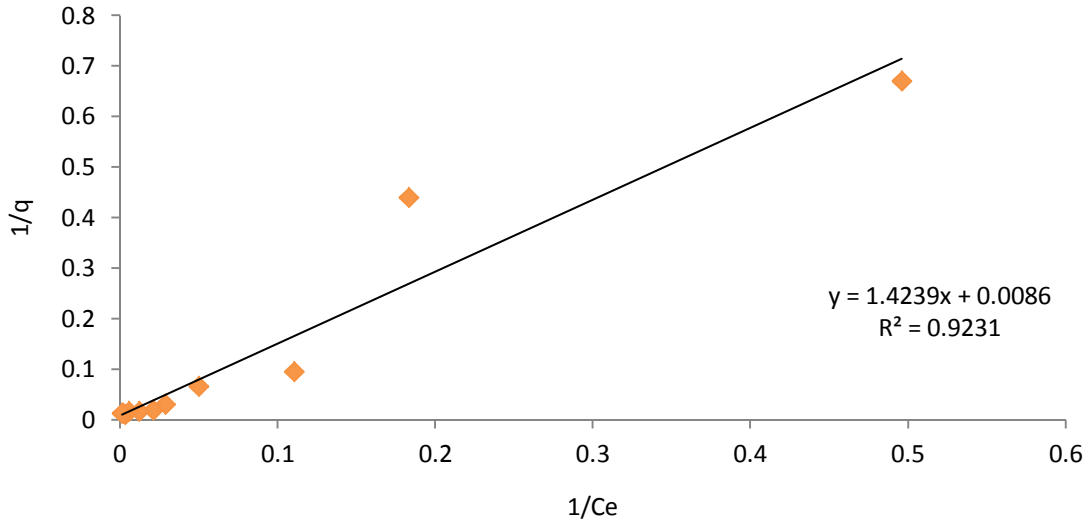
جدول ۴-۱۰ مقدار جذب فسفات در غلظت های ۵ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم فسفات بر لیتر توسط مخلوط خاک و LDH

غلظت اولیه	غلظت نهایی	جذب
$mg\ L^{-1}$	$mg\ L^{-1}$	$mg\ g^{-1}$
۵	۲/۰۱	۱/۴۹
۱۰	۴/۱۴	۲/۹۲
۳۰	۹/۹۹	۱۰
۵۰	۲۰/۰۳	۱۴/۹۸
۱۰۰	۳۴/۹۰	۳۲/۵۴
۱۵۰	۴۷/۶۰	۵۱/۱۹
۲۰۰	۸۲/۳۷	۵۸/۸۱
۳۰۰	۱۸۰/۶۱	۵۹/۶۹
۵۰۰	۳۲۰/۴۹	۸۹/۷۵
۷۰۰	۵۴۰/۷۰	۷۹/۶۴
۱۰۰۰	۸۵۰/۳۴	۷۴/۸۲

نتایج حاصل از جذب فسفات توسط مخلوط خاک و LDH در مدل‌های لانگ مویر و فروندلیچ قرار گرفتند و برازش داده های جذب با معادلات ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر با رسم منحنی $\log q_e$ در مقابل $\log C_e$ شکل ۴-۱۴ و $1/q_e$ در مقابل $1/C_e$ شکل ۴-۱۵ نشان داده شده است. برای بررسی تطابق داده‌ها با مدل های جذب لانگمویر و فروندلیچ از حالت‌های خطی معادلات کلی آن‌ها به ترتیب (معادله ۳-۹) و (معادله ۳-۷) استفاده و پارامترهای تجربی آن در جدول ۴-۱۱ آمده است.



شکل ۴-۱۴ مدل ایزوترم خطی فروندلیچ جذب فسفات توسط مخلوط خاک و LDH (زمان تماس ۹۰ دقیقه، pH 7، سرعت همزدن ۱۶۰ rpm و دوز جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر)



شکل ۴-۱۵ مدل ایزوترم خطی لانگمویر جذب فسفات توسط مخلوط خاک و LDH (زمان تماس ۹۰ دقیقه، pH 7، سرعت همزدن ۱۶۰ rpm و دوز جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر)

جدول ۴-۱۱ پارامترهای ایزوترم جذب فسفات لانگمویر و فروندلیچ به همراه ضریب همبستگی فسفات جذب شده توسط مخلوط خاک و LDH

جاذب	دما ی آزمایشگاه (^oC)	ایزوترم فروندلیچ			ایزوترم لانگمویر		
		K_F ($L\ kg^{-1}$)	۱/n	$R^۲$	q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	$R^۲$	b
خاک	۲۳±۲	۱۶۴۲/۴۷۹	۱/۴۷۶	۰/۸۴۴	۱۱۶/۲۷۹	۰/۹۲۳۱	۰/۰۱۲۲

با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ۴-۱۰ و شکل ۴-۱۴، با افزایش غلظت فسفات مقدار جذب افزایش پیدا کرد. کمترین میزان جذب فسفات در غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر برابر ۱/۴۹ میلی‌گرم بر گرم بود با افزایش غلظت فسفات تا ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر میزان جذب به‌طور صعودی افزایش و به ۸۹/۷۵ میلی‌گرم بر گرم رسید. از غلظت ۵۰۰ به ۱۰۰۰ میلی‌گرم فسفات بر لیتر جذب فسفات توسط مخلوط خاک و LDH کاهش تدریجی داشته به این صورت که غلظت تعادلی پس از جذب فسفات از ۸۹/۷۵ به ۷۴/۸۲ میلی‌گرم بر گرم رسیده است. نتایج برازش مدل‌های ایزوترم بر داده-های آزمایش جذب فسفات نشان داد که جذب فسفات توسط مخلوط خاک و LDH، با مدل لانگمویر مطابقت دارد (شکل ۴-۱۵ و ۴-۱۶). پارامترهای ترمودینامیکی ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ در جدول ۴-۱۱ آمده است. بالا بودن ضریب رگرسیون برای مدل لانگمویر (R^2=۰/۹۲۳) و مدل فروندلیچ (R^2=۰/۸۴۴) معلوم شد مدل لانگمویر برازش بهتری نسبت به مدل فروندلیچ داشته است. بنابراین مقدار حداکثر ظرفیت جذب برای LDH، ۱۱۶/۲۷ میلی‌گرم بر گرم و مقدار ضریب جذب (b) ۰/۰۱۲۲ می‌باشد.

۴-۵- تاثیر جاذب‌ها بر حداکثر جذب فسفات

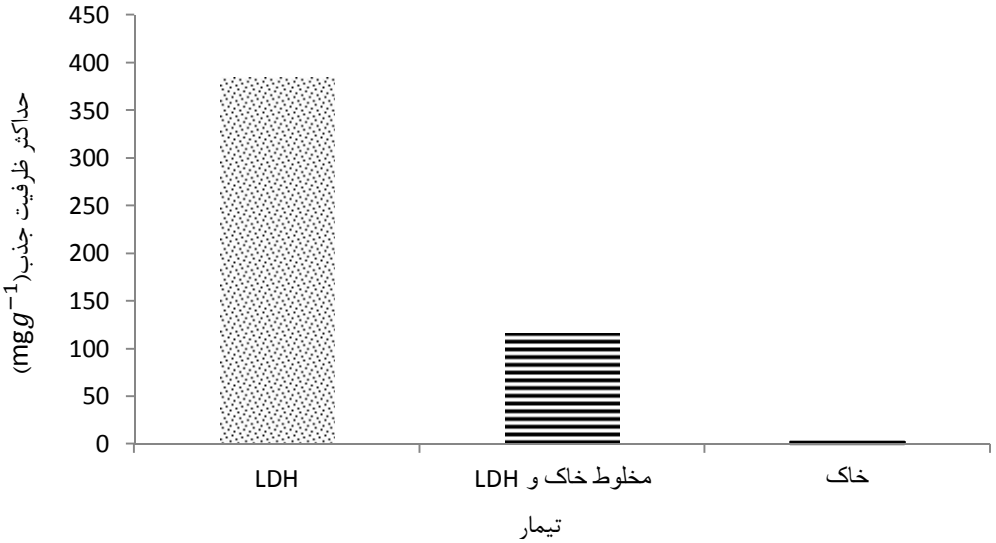
در جدول ۴-۱۲، نتایج حاصل از تجزیه واریانس تاثیر جاذب‌ها (خاک، LDH و مخلوط خاک و LDH) بر حداکثر میزان جذب فسفات در محلول‌های آبی آمده است. نتایج نشان دادند اثر تیمارها در سطح ۱٪ معنی‌دار بوده است.

جدول ۴-۱۲ تجزیه واریانس (میانگین مربعات) اثر جاذب‌ها بر حداکثر مقدار جذب فسفات

منابع تغییرات	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات
تیمارها	۲	۲۳۱۴۹۵	۱۱۵۷۴۷**
خطا	۶	۴۶	۸

**، * و ns به ترتیب نشانه وجود اختلاف معنی‌دار در سطح ۱٪، ۵٪ و عدم اختلاف معنی‌داری می باشد.

مقایسه میانگین اثر جاذب‌ها بر حداکثر جذب فسفات در شکل ۴-۱۷، آمده است. با توجه به شکل ۴-۱۷، ۲/۷۹۵۶ میلی‌گرم بر گرم کمترین میزان حداکثر جذب فسفات در جاذب خاک و ۳۸۴/۶۱ میلی‌گرم بر گرم بیشترین مقدار آن در جاذب LDH است.

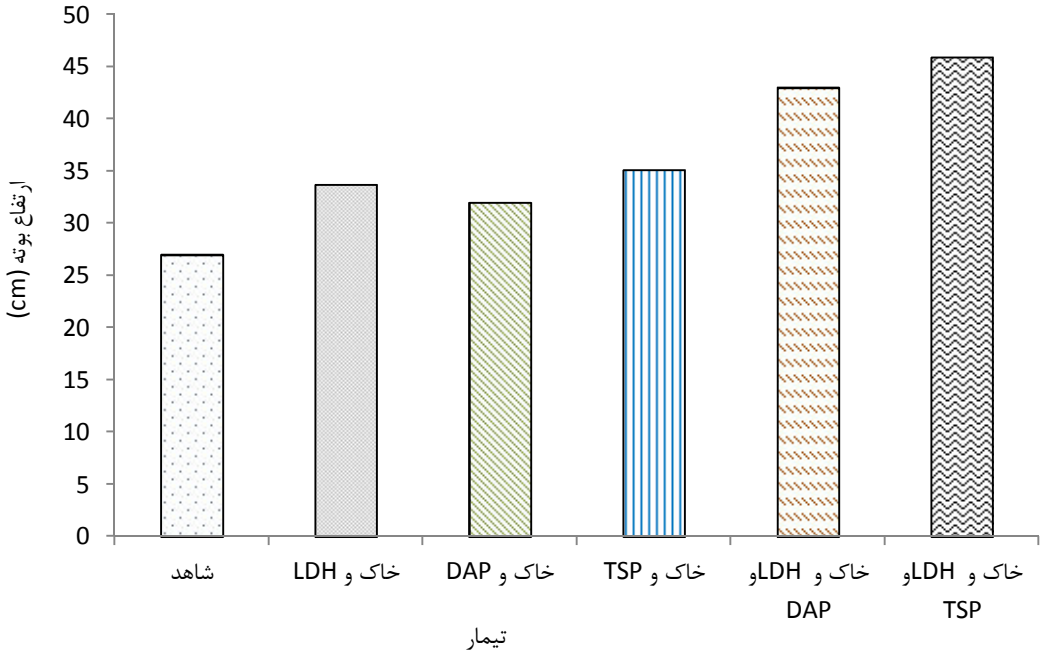


شکل ۴-۱۶ مقایسه میانگین اثر جاذب‌ها بر حداکثر جذب فسفات

با توجه به شکل ۴-۱۷ مقایسه میانگین اثر جاذب‌ها بر حداکثر جذب فسفات نشان داد، جاذب LDH (۳۸۴/۶۱۵ میلی‌گرم بر گرم) نسبت به جاذب مخلوط خاک و LDH (۱۱۶/۲۷۹ میلی‌گرم بر گرم) و خاک (۲/۷۹ میلی‌گرم بر گرم) دارای بیشترین حداکثر ظرفیت جذب فسفات بود. تیمار LDH دارای حداکثر ظرفیت جذب بالاتری نسبت به تیمار مخلوط خاک و LDH بود، علت را می‌توان اینگونه بیان کرد که خاک دارای حداکثر ظرفیت جذب پائین بود و در مخلوط خاک و LDH، ظرفیت جذب فسفات توسط LDH را پائین آورد، ولی در تیمار LDH تنها یک جاذب برای جذب فسفات وجود دارد و جاذبی مانند خاک با ظرفیت جذب پائین‌تر وجود ندارد، در نتیجه ظرفیت جذب برای تیمار LDH بالاتر از تیمار مخلوط خاک و LDH بود.

۴-۶-اثر تیمارهای کودی بر ارتفاع بوته سویا

شکل ۴-۱۷ اثرات تیمارهای کودی مختلف بر روی رشد ارتفاع بوته سویا را نشان می‌دهد. با توجه به شکل میزان رشد بوته سویا در حالت تیمار خاک و LDH و سوپر تریپل فسفات(TSP) از بهترین عملکرد برخوردار بوده و نسبت به تیمار شاهد رشد ۷۰ درصدی داشته است. میانگین ارتفاع بوته سویا در بهترین حالت ۴۵/۹ سانتیمتر اندازه‌گیری شد اما بوته‌ی شاهد ما بطور میانگین فقط ۲۷ سانتیمتر رشد نموده است.



شکل ۴-۱۷ ارتفاع بوته سویا تحت تاثیر تیمارهای کودی مختلف

در جدول ۴-۱۳، نتایج حاصل از تجزیه واریانس تاثیر تیمارهای کودی (شاهد، خاک و LDH، خاک و DAP، خاک و TSP، خاک و LDH و ADP، خاک و LDH و TSP) بر حداکثر میزان رشد ارتفاع بوته سویا در کشت گلدانی آمده است. نتایج نشان دادند اثر تیمارها در سطح ۱٪ معنی‌دار بوده است.

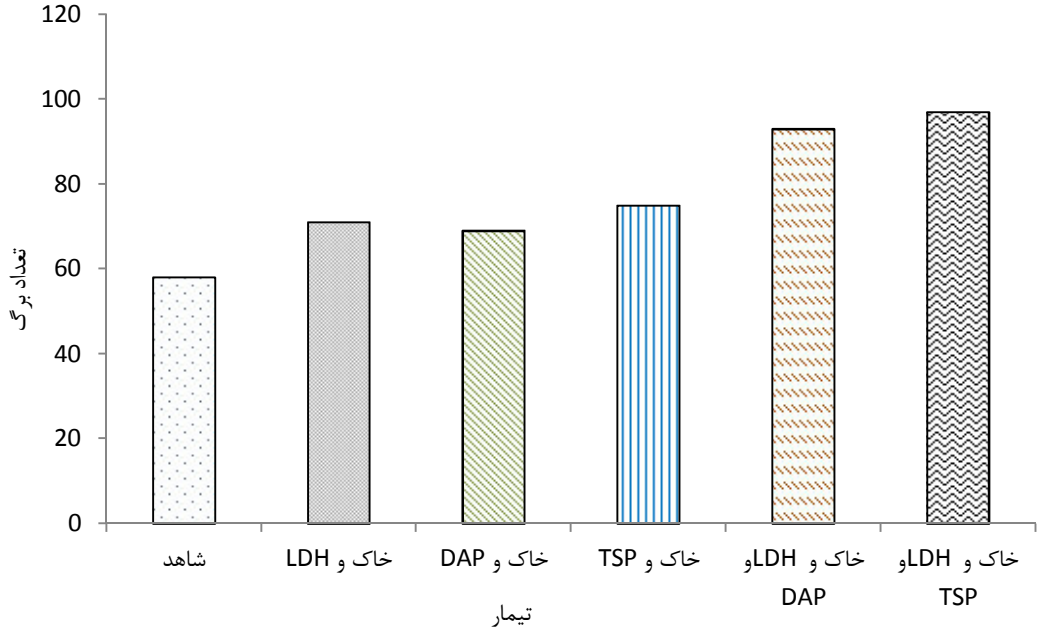
جدول ۴-۱۳ تجزیه واریانس (میانگین مربعات) اثر تیمارهای کودی مختلف بر ارتفاع بوته سویا

منابع تغییرات	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات
تیمارها	۵	۷۴۷/۰۳۸	۱۴۹/۴۰۸**
خطا	۱۲	۱/۷۲۷	۰/۱۴۴

**، * و ns به ترتیب نشانه وجود اختلاف معنی‌دار در سطح ۱٪، ۵٪ و عدم اختلاف معنی‌داری می باشد.

۴-۷-اثر تیمارهای کودی بر تعداد برگ بوته سویا

میانگین تعداد برگ بوته سویا تحت تاثیر تیمارهای کودی مختلف در شکل ۴-۱۸ آمده است کمترین میزان تعداد برگ در بوته‌ها در تیمار شاهد و سپس در تیمار کودی خاک و DAP مشاهده می‌شود. با توجه به شکل عملکرد تیمار کودی خاک و LDH نسبت به تیمار کودی خاک و DAP بهتر بوده که این نشان از اثر مثبت LDH بر روی رشد بوته سویا می‌باشد. نسبت اختلاف عملکرد این دو تیمار کودی حدود ۵ درصد است. بهترین عملکرد در تیمارهای کودی، مربوط به تیمار خاک و LDH و سوپرتریپل فسفات (STP) می‌باشد.



شکل ۴-۱۸ تعداد برگ سویا تحت تاثیر تیمارهای کودی مختلف

نتایج تجزیه واریانس تعداد برگ بوته سویادر کشت گلدانی در کاربرد تیمارهای مختلف کودی در جدول ۴-۱۴ آمده است. اثر تیمارها در سطح ۱٪ معنی‌دار می باشد.

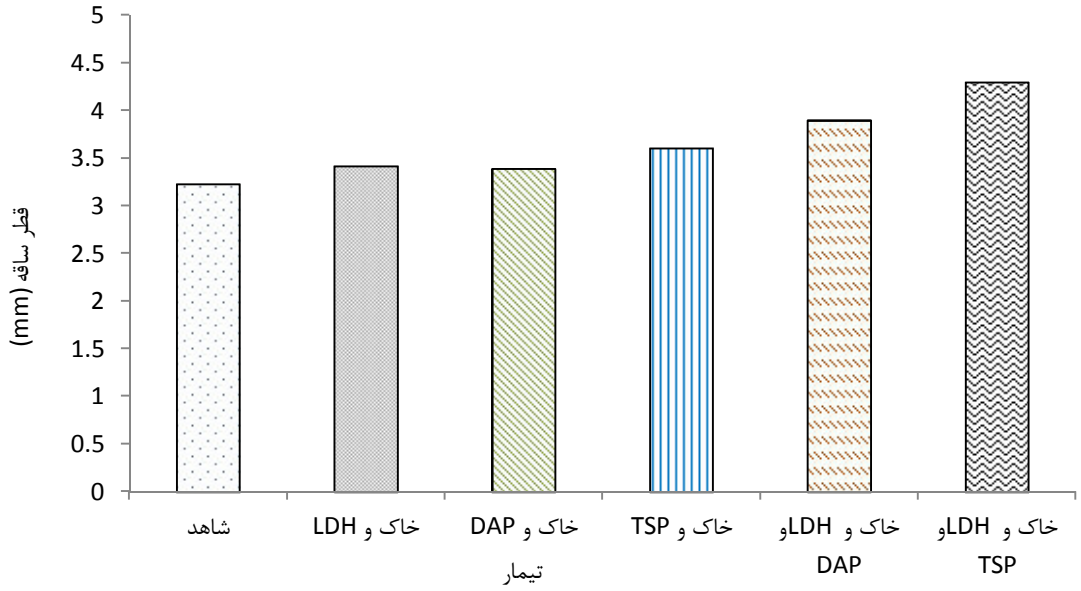
جدول ۴-۱۴ تجزیه واریانس (میانگین مربعات) اثر تیمارهای کودی مختلف بر تعداد برگ بوته سویا

منابع تغییرات	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات
تیمارها	۵	۳۳۵۶/۴۱	۶۷۱/۲۸۲**
خطا	۱۲	۶/۷۹	۰/۵۶۶

**، * و ns به ترتیب نشانه وجود اختلاف معنی‌دار در سطح ۱٪، ۵٪ و عدم اختلاف معنی‌داری می باشد.

۴-۸-اثر تیمارهای کودی بر قطر ساقه بوته سویا

نتایج حاصل از اثرات تیمارهای کودی مختلف بر روی قطر ساقه بوته سویا در شکل ۴-۱۹ نشان داده شده است. حداکثر میزان رشد قطر ساقه بوته سویا در تیمار کودی خاک، LDH و STP می‌باشد. بطور میانگین میزان قطر ساقه در این تیمار کودی ۴/۳ سانتی‌متر اندازه‌گیری شد و این میزان نسبت به تیمار کودی خاک و STP (فاقد LDH)، ۴۰ درصد افزایش عملکرد داشته که می‌توان نتیجه گرفت تیمار دارای LDH اثر بهینه بر روی رشد گیاه دارد.



شکل ۴-۱۹ قطر ساقه سویا تحت تاثیر تیمارهای کودی مختلف

نتایج تجزیه واریانس مقدار قطر ساقه بوته سویا در کشت گلدانی این گیاه با اثرات متفاوت تیمارهای کودی مختلف بر گلدان‌ها در جدول ۴-۱۵، آمده است. با توجه به جدول، اثر تیمارها در سطح ۱٪ معنی دار بوده است اما تیمار خاک و LDH نسبت به تیمار خاک و کود DAP اختلاف معنی‌داری با هم نداشتند.

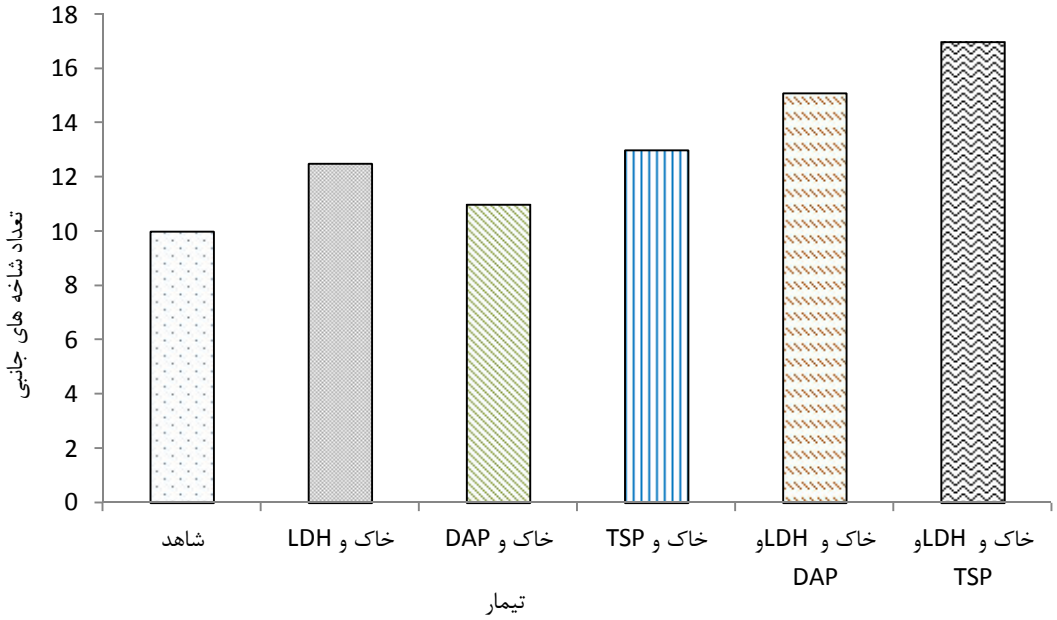
جدول ۴-۱۵ تجزیه واریانس (میانگین مربعات) اثر تیمارهای کودی مختلف بر قطر ساقه بوته سویا

منابع تغییرات	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات
تیمارها	۵	۱/۹۷۰۷۲	۰/۳۹۴۱۴**
خطا	۱۲	۰/۰۳۰۷۳	۰/۰۰۲۵۶

**، * و ns به ترتیب نشانه وجود اختلاف معنی‌دار در سطح ۱٪، ۵٪ و عدم اختلاف معنی‌داری می باشد.

۴-۹-اثر تیمارهای کودی بر شاخه‌های جانبی بوته سویا

شکل ۴-۲۰ اثر تیمارهای کودی بر روی ویژگی تعداد شاخه‌های جانبی بوته سویا را نشان می‌دهد. در این شکل تیمار کودی خاک،LDH و STP از بهترین عملکرد برخوردار بودند و پائین‌ترین عملکرد مربوط به تیمار شاهد و بعد از آن تیمار خاک وDAP می‌باشد. تفاوت عملکرد شاهد و تیمار کودی خاک و DAP در حدود ۲۰ درصد است.



شکل ۴-۲۰ تعداد شاخه‌های جانبی سویا تحت تاثیر تیمارهای کودی مختلف

در جدول ۴-۱۶، تجزیه واریانس تعداد شاخه‌های جانبی بوته سویا در تیمارهای کودی مختلف نشان داده شده است. تیمارها در سطح احتمال ۱٪ اختلاف معنی‌داری با هم دارند.

جدول ۴-۱۶ تجزیه واریانس (میانگین مربعات) اثر تیمارهای کودی مختلف بر تعداد شاخه‌های جانبی بوته سویا

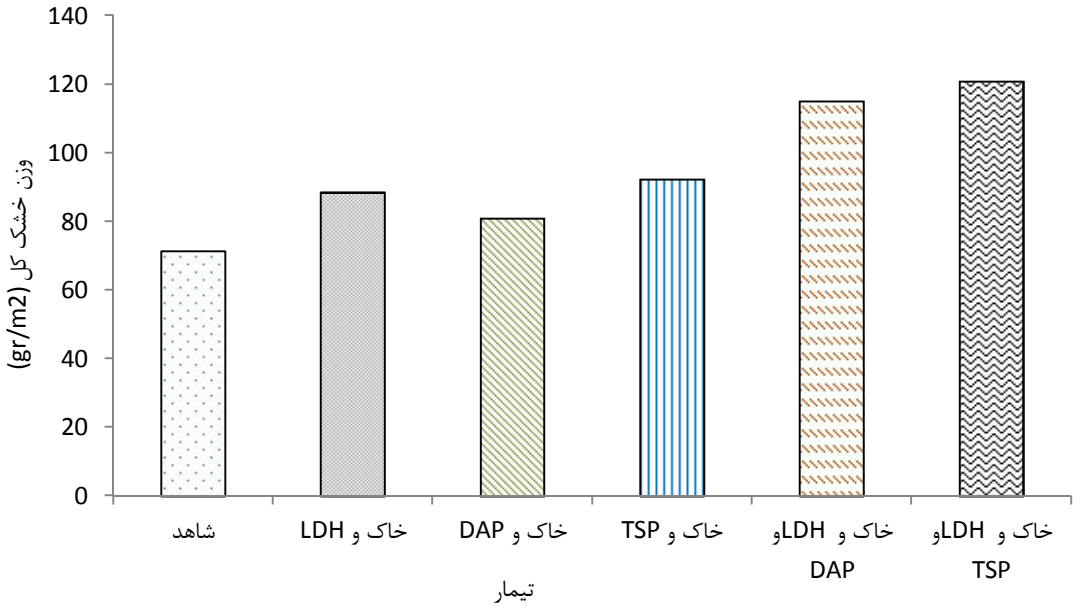
منابع تغییرات	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات
تیمارها	۵	۹۹/۷۴۲۸	۱۹/۹۴۸۶**
خطا	۱۲	۰/۲۲۶۷	۰/۰۱۸۹

**، * و ns به ترتیب نشانه وجود اختلاف معنی‌دار در سطح ۱٪، ۵٪ و عدم اختلاف معنی‌داری می باشد.

۴-۱۰- اثر تیمارهای کودی بر وزن خشک کل بوته سویا

نتایج حاصل از آنالیز ویژگی وزن خشک کل گیاه سویا در شکل ۴-۲۱ آمده است. با توجه به شکل میانگین بالاترین میزان وزن خشک کل بوته سویا در تیمار خاک ، LDH و STP قابل مشاهده می-

باشد. وزن خشک کل تیمار خاک و LDH و STP بطور میانگین ۱۲۰/۹۵ گرم بر مترمربع است که این مقدار نسبت به تیمار کودی خاک و LDH و DAP رشد ۸ درصدی دارد.



شکل ۴-۲۱ وزن خشک کل بوته سویا تحت تاثیر تیمارهای کودی مختلف

نتایج حاصل از تجزیه واریانس اثر کاربرد تیمارهای کودی مختلف بر وزن خشک کل بوته سویا در جدول ۴-۱۷ ارائه شده است. نتایج اختلاف معنی‌داری را در سطح ۱٪ نشان داد.

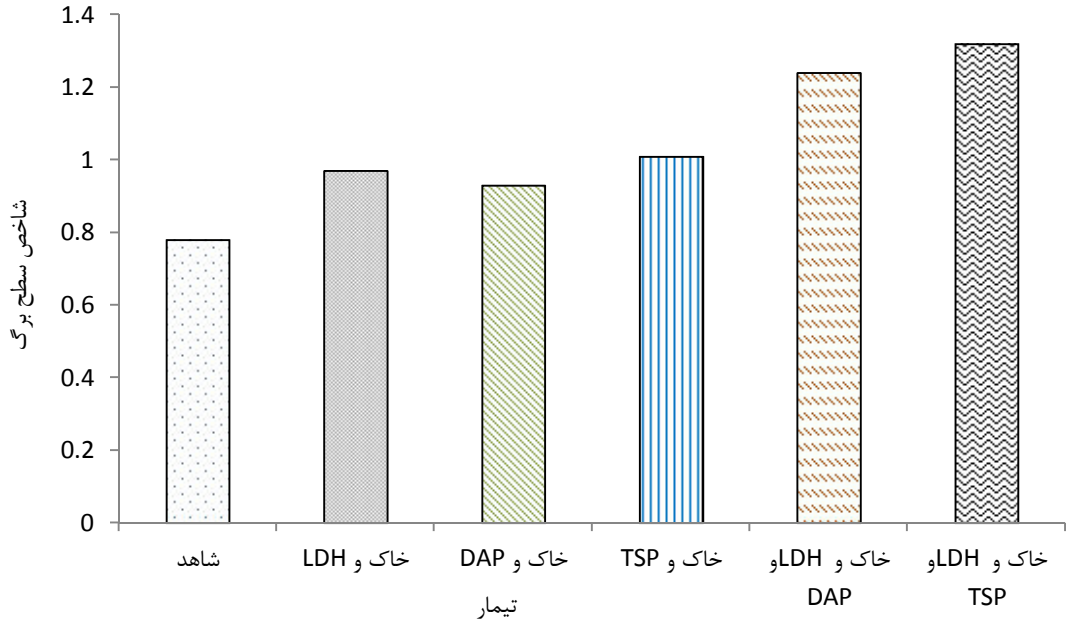
جدول۴-۱۷ تجزیه واریانس (میانگین مربعات) اثر تیمارهای کودی مختلف بر وزن خشک کل بوته سویا

منابع تغییرات	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات
تیمارها	۵	۸/۱۷۹۱۰	۱۵/۳۵۸۲**
خطا	۱۲	۱/۳	۰/۱۱

**، * و ns به ترتیب نشانه وجود اختلاف معنی‌دار در سطح ۱٪، ۵٪ و عدم اختلاف معنی‌داری می باشد.

۴-۱۱- اثر تیمارهای کودی بر شاخص سطح برگ بوته سویا

شکل ۴-۲۲ میزان تاثیر تیمارهای کودی مختلف بر روی ویژگی شاخص سطح برگ بوته سویا را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج حاصل از این می‌توان دریافت که تیمارهای کودی دارای کود و LDH نسبت به تیمارهای کودی فاقد LDH عملکرد بهتری داشته‌اند که اختلاف عملکرد آنها حدود ۳۰ درصد است که بهترین عملکرد در تیمارهای کودی مربوط به تیمار کودی خاک و LDH و TSP می‌باشد. تیمار شاهد به علت نداشتن کود و LDH از کمترین عملکرد برخوردار است.



شکل ۴-۲۲ شاخص سطح برگ سویا تحت تاثیر تیمارهای کودی مختلف

نتایج تجزیه واریانس داده‌های حاصل از اندازه‌گیری شاخص سطح برگ بوته، در کاربرد مقادیر مختلف کودی در جدول ۴-۱۸، آمده است. نتایج اختلاف معنی‌داری را بین تیمارهای مختلف در سطح ۱٪ نشان داد.

جدول ۴-۱۸تجزیه واریانس (میانگین مربعات) اثر تیمارهای کودی مختلف بر شاخص سطح برگ بوته سویا

منابع تغییرات	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات
تیمارها	۵	۰/۶۱۱۱۸	۰/۱۲۲۲۴**
خطا	۱۲	۰/۰۰۲۴۲	۰/۰۰۰۲۰

**، * و ns به ترتیب نشانه وجود اختلاف معنی‌دار در سطح ۱٪، ۵٪ و عدم اختلاف معنی‌داری می باشد.

با توجه به شکل ۴-۱۸، با اضافه شدن LDH در تیمارهای کودی عملکرد رشد ارتفاع بوته سویا بیشتر شده است. این را زمانی می‌توان دریافت که میزان عملکرد رشد گیاه را در حالت تیمار فاقد LDH (یعنی فقط تیمارهای کودی یا شاهد) مقایسه کرد که نتیجه آن کاهش رشد ارتفاع بوته سویا در تیمارهای کودی نسبت به تیمارهای حاوی LDH می‌باشد. افزایش عملکرد رشد گیاه سویا در سایر صفت‌های رویشی آن از همین قانون تبعیت می‌کنند؛ چون LDH ها جزء خانواده ترکیبات رسی سنتزی و طبیعی هستند و شباهت زیادی با ذرات رس دارند از جمله ساختار لایه لایه‌ای، خواص تبادل آنیونی، فضای بین لایه‌ای واکنش‌پذیر و افزایش حجم قرار گرفتن در آب را دارا می-باشند و می‌توانند عناصر غذایی از جمله فسفر را از خاک گلدان‌ها جذب کنند و در بین لایه‌های خود نگهداری نمایند و به تدریج در اختیار گیاه قرار دهند، یعنی همانند یک کود کندر عمل نمایند. حدیث حاتمی و همکاران(۱۳۹۶)، پژوهشی با هدف مقایسه کاربرد ترکیب سنتزی هیدروکسید مضاعف لایه‌ای LDH و کود شیمیایی سوپر فسفات ساده (SSP) بر فسفر قابل دسترس یک خاک آهکی انجام دادند که نتایج نشان داد کاربرد P-LDH و SSP منجر به افزایش معنی‌دار فسفر قابل دسترس در مقایسه با تیمار شاهد گردید اما میزان فسفر در P-LDH برخلاف SSP با گذشت زمان افزایش یافت به‌طوری‌که تفاوت میان این دو منبع در زمان‌های پایانی آزمایش معنی‌دار شد .این امر احتمالا به‌دلیل رهاسازی آهسته فسفر از ساختمان P-LDH و کاهش واکنش فسفر با ترکیبات خاک

رخ داده است. بنابراین به‌نظر می‌رسد که P-LDH می‌تواند به‌عنوان یک کود کندرهای فسفره سبب افزایش کارایی فسفر گردد. در تمام صفات رویشی تیمار دارای کود TSP و LDH بهترین عملکرد را از خود نشان داده است و تیمار شاهد (فاقد کود و LDH) پایین‌ترین عملکرد را داشته است. با توجه به شکل ۴-۲۳ میزان عملکرد تیمار دارای خاک و LDH نسبت به تیمار دارای خاک و کود DAP در صفت میزان شاخص سطح برگ بیشتر بوده است که این موضوع نشان دهنده تاثیر بیشتر LDH نسبت به تیمار کودی DAP بر روی شاخص سطح برگ بوته سویا می‌باشد. نوع بافت خاک مورد مطالعه ما سیلتی بوده و pH خاک سیلتی 8.5 می‌باشدو مناسب برای کشت سویا است؛ به علت تامین فسفر مورد نیاز گیاه سویا از کودهای DAP و TSP استفاده شده است. این کودها خاصیت اسیدزایی دارند و pH خاک را تا حدود 5.6 – ۶ کاهش می‌دهند و باعث کاهش عملکرد رشد سویا در تیمارهای کودی شده‌اند، بدین صورت که اسیدیته معمولاً گره‌زایی را کاهش می‌دهد و اسیدیته کمتر از ۶ سبب کاهش گره‌بندی فعالیت ریزوبیوم می‌شود، در حالیکه در تیمارهای حاوی LDH عملکرد رشد گیاه بهتر بوده است و این می‌تواند به دلیل خاصیت ظرفیت بافری LDH ها باشد. LDH ها به خاطر داشتن این ویژگی pH خاک گلدان را در شرایط بهینه حفظ می‌کنند و حتی در زمانی‌که با کود ترکیب می‌شوند عملکرد رشد گیاه را افزایش می‌دهند و از کاهش ناگهانی pH محیط کشت جلوگیری می‌کنند و pH خاک را کنترل می‌کنند.

فصل پنجم

نتیجه‌گیری

۵-۱- نتیجه‌گیری کلی

۵-۱-۱- خصوصیات LDH

LDH از روش هم‌رسوبی ساخته شد. با توجه به تصویر حاصل از LDH توسط میکروسکوپ الکترونی اسکن کننده (روبشی)، متوسط ضخامت صفحات در حدود ۱-۱۰۰ میکرومتر می‌باشد. آنالیز پراش پرتو ایکس انجام شده بر روی ماده LDH، نشان می‌دهند که بالاترین مقدار پیک آنالیز مربوط به سنتز LDH کلریدی می‌باشد.

۵-۱-۲- تاثیر شرایط بهینه (زمان تماس، دور گرداننده، pH و دوز جاذب)

- حداکثر درصد حذف فسفات در زمان تماس ۹۰ دقیقه، دوز جاذب ۰/۳ گرم در لیتر در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم فسفات بر لیتر، ۷۹/۶۴٪ برآورد شد.

- کاربرد ۰.۳ گرم بر لیتر LDH در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم فسفات بر لیتر در زمان تعادل ۹۰ دقیقه در pH ۷، ۸۰/۵۶٪ نتیجه شد. افزایش pH از ۷ تا ۱۲، درصد حذف فسفات توسط LDH حدود ۵۰٪ کاهش داد. افزایش pH باعث تجمع بارهای الکتریکی منفی در سطح جاذب می‌شود که منجر به ایجاد دافعه میان جاذب و آلاینده شد و راندمان جذب کاهش یافت.

- حداکثر درصد حذف فسفات در کاربرد ۰/۳ گرم در لیتر LDH، غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم فسفات بر لیتر در زمان تعادل ۹۰ دقیقه در سرعت هم‌زدن rpm ۱۶۰، ۷۸/۴۲٪ گزارش شد. با افزایش سرعت هم‌زدن از ۱۶۰ تا rpm ۲۰۰، درصد حذف ۴٪ کاهش پیدا کرد. سرعت هم‌زدن در سرعت‌های خیلی بالا از رسیدن ذرات به نقطه فعال جلوگیری و راندمان را کاهش می‌یابد.

- جذب فسفات در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم فسفات بر لیتر، زمان تماس ۹۰ دقیقه، سرعت هم‌زدن rpm ۱۶۰، pH ۷، با کاربرد ۰/۳ گرم بر لیتر، ۱۶/۲۷ میلی‌گرم بر گرم برآورده شد. هرچند افزایش دوز جاذب منجر به افزایش راندمان حذف فسفات شد اما این افزایش منجر به کاهش میزان

جذب فسفات در واحد جرم جاذب (LDH)، گردید. علت این پدیده به غیر اشباع ماندن برخی از نقاط فعال سطحی می‌تواند مرتبط باشد که نتیجه آن کاهش میزان جذب می‌باشد.

۵-۱-۳-ایزوترم‌های جذب فسفات توسط LDH، خاک و مخلوط خاک و LDH

ایزوترم جذب فسفات توسط LDH، خاک و مخلوط خاک و LDH نشان داد داده‌ها با مدل لانگمویر تطابق بیشتری با مدل فروندلیچ دارند. حداکثر ظرفیت جذب فسفات توسط LDH، خاک مخلوط خاک و LDH به ترتیب ۱۱۴/۷۲، ۳۰/۹۶ و ۸۹/۷۵ میلی گرم بر گرم برآورد شد.

۵-۱-۴- تأثیر تیمارهای کودی بر رشد سویا

بهترین تیمار کودی، تیمار مخلوط خاک و LDH و TSP می‌باشد که دارای بهترین عملکرد در ویژگی‌های صفات رشدی گیاه نظیر ارتفاع بوته، تعداد برگ و شاخص سطح برگ است. علت این امر می‌تواند به خصوصیات رسی LDHها مرتبط باشد. LDH به دلیل داشتن ظرفیت بافری، pH محیط کشت گیاه سویا را کنترل می‌کند و با داشتن ساختار لایه لایه‌ای، خواص تبادل آنیونی، فضای بین لایه‌ای واکنش‌پذیر، توانایی دارد که همانند کود کندر عمل کند و آنیون‌های مورد نیاز گیاه را بر روی صفحات لایه‌ای خود جذب کند و به تدریج در اختیار گیاه قرار دهد.

۵-۲- پیشنهادات

- ساخت انواع Mg-Al-Cl-LDH با نسبت مولی M^{2+}/M^{3+} متفاوت و بررسی تاثیر آن در کاهش آلودگی سایر آلاینده‌های موجود در خاک‌ها با بافت سنگین و سبک

- بررسی تأثیرکاربرد LDH بر جمعیت میکروارگانیسم‌های خاک

- بررسی تأثیر عملکرد LDH بر رشد گیاهان مختلف

- ابداع روش‌های جدیدتر و کم هزینه‌تر برای سنتز LDH

- بررسی تأثیر LDH به عنوان کود کندر بر رشد بهتر گیاهان

منابع

حاتمی ح.، فتوت ا.، حلاج‌نیا ا. (۱۳۹۶). اثر هیدروکسید مضاعف لایه‌ای به‌عنوان یک کود کندرهای فسفره. پانزدهمین کنگره علوم خاک ایران. دانشگاه صنعتی اصفهان.

خواجه پور، م. ر. ۱۳۸۷. اصول و مبانی زراعت. نگارش دوم. انتشارات دانشگاه صنعتی اصفهان. ۴۰۲ صفحه. دانشیان، ج.، هادی، ح. و جنوبی، پ. ۱۳۸۸. ارزیابی خصوصیات کمی و کیفی ژنوتیپ های سویا در شرایط تنش کم آبی. مجله علوم زراعی ایران: جلد ۱۱، شماره ۴. صفحات ۴۰۹ – ۳۹۳.

سالار دینی ع. (۱۳۷۴). حاصلخیزی خاک. چاپ پنجم. انتشارات دانشگاه تهران.

ساریخانی م.، ملبوبی م.، ابراهیمی م. (۱۳۹۲). باکتری‌های حل‌کننده فسفات :جداسازی باکتری‌ها و ژن‌های رمزکننده حل‌کنندگی فسفات، مکانیسم و ژنتیک انحلال فسفات. مجله بیوتکنولوژی کشاورزی علمی-پژوهشی و ISC

شاهمرادی، ش. ۱۳۸۲. بررسی اثرات تنش خشکی بر روی صفات کمی وکیفی ارقام و لاین های پیشرفته سویا. پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران.

شکوهی ا.، پارسی‌نژاد م.، نوری ح.، متشرع‌زاده ب. (۱۳۹۴). بررسی تأثیر زئولیت و رطوبت خاک بر افزایش جذب کود فسفات، پتاسیم قابل جذب خاک و شاخص های زراعی ذرت. تحقیقات آب و خاک ایران. دورهٔ ۷۴ ، شمارهٔ ۳

شهبازی‌زاده ا.، موحدی‌دهنوی م.، بلوچی ح. (۱۳۹۴). تأثیر محلول‌پاشی سالسیلیک‌اسید و اسکوربیک‌اسید بر برخی صفات فیزیولوژیک سویا (رقم ویلیامز) تحت تنش شوری. گروه زراعت و اصلاح نباتات. دانشکده کشاورزی. دانشگاه یاسوج.

عظیم‌زاده ی.، نجفی ن.، ریحانی‌تبار ع.، اوستان ش. (۱۳۹۶). کارایی هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آلومینیم در حذف فسفر از محلو ل آبی. مجله سلامت و محیط زیست. فصلنامه‌ی علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران. دوره دهم، شماره اوّل. صفحات ۱۲۵ تا ۱۳۸.

فراستی م.، برومند نسب س.، عابدی کوپایی ج.، جعفرزاده ن.، معاضد ه.، سعیدیان م. (۱۳۹۱). بررسی راندمان حذف نیترات از آب توسط فرایند جذب روی کربن فعال. مجله علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی اراک. سال ۱۵، شماره ۹ (شماره پیاپی ۶۹)، ۶۷-۷۶.

فتحی گردلیدانی ا.، میرسیدحسینی ح.، فرحبخش م. (۱۳۹۵). تاثیر کمپوست قارچ مصرفی و بیوچار باگاس نیشکر بر قابلیت استفاده و جزءبندی فسفر معدنی در یک خاک آهکی. مهندسی زراعی (مجله علمی کشاورزی). جلد ۳۹، شماره ۱.

ملایی ر.، عابدی‌کوپایی ج.، اسلامیان س. (۱۳۹۴). اثر زئولیت بر جذب کادمیم در گیاه اسفناج در شرایط آبیاری با پساب. نشریه علوم آب و خاک(علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی). سال بیستم، شماره ۷۵

ملکوتی م. (۱۳۷۳). حاصلخیزی مناطق خاک‌های خشک. انتشارات دانشگاه تربیت مدرس.

ملکوتیان م.، حیدری م. (۱۳۹۴). حذف فسفر از محلول آبی به وسیله فرآیند اکسیداسیون فنتون. علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره نوزدهم، شماره دو.

ناصری، ف. ۱۳۷۵. ترجمه دانه‌های روغنی. انتشارات معاونت فرهنگی آستان قدس رضوی.

Asher, C.J., Loneragan, J.F., 1967. Response of plants to phosphate concentration in solution culture: I. Growth and phosphorus content. Soil Sci. 103, 225–233.

A.C. Hamilton, Acid sulfate and pyrophosphate copper plating, Plat. Surf. Finish. 91 (2004) 6–7.

Bedabrata Saha, Sourav Das, Jiban Saikia, and Gopal Das, Preferential and Enhanced Adsorption of Different Dyes on Iron Oxide Nanoparticles: A Comparative Study, J. Phys. Chem. C, 2011, 115 (16), pp 8024–8033.

Badreddine M, Legrouri A, Barroug A, De Roy A, Besse J. Ion exchange of different phosphate ions into the zinc–aluminium–chloride layered double hydroxide. Materials Letters. 1999;38(6):391-95.

Barker, V and Pilbeam, D.J. 2007. Handbook of Plant Nutrition.Taylor & Francis,28.

Cheng X., Huang X., Wang X. and Sun D. 2010. Influence of calcination on the adsorptive removal of phosphate by Zn–Al layered double hydroxides from excess sludge liquor. Journal of Hazardous Materials, 177:516-523.

Cheng X., Wang Y., Sun Z., Sun D. and Wang A. 2013. Pathways of phosphate uptake from aqueous solution by ZnAl layered double hydroxides. Water science and technology, 67.8:1757-1763.

Cheng X, Huang X, Wang X, Zhao B, Chen A, Sun D. Phosphate adsorption from sewage sludge filtrate using zinc–aluminum layered double hydroxides. Journal of Hazardous Materials. 2009;169(1):958-64.

C. Novillo, D. Guaya, A. Allen-Perkins Avendaño, C. Armijos, J.L. Cortina and I. Cota, Evaluation of phosphate removal capacity of Mg/Al layered double hydroxides from aqueous solutions, Fuel, 138, (72), (2014).

Das J, Patra B, Baliarsingh N, Parida K. Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. Applied Clay Science. 2006;32(3):252-60.

Goh K.-H., Lim T.T. and Dong Z. 2008. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. Water Research, 42: 1343-1368.

Goh KH, Lim TT, Banas A, Dong Z. Sorption characteristics and mechanisms of oxyanions and oxyhalides having different molecular properties on Mg/Al layered double hydroxide nanoparticles. Journal of Hazardous Materials. 2010;179(1):818-27.

Hosni K, Srasra E. Evaluation of phosphate removal from water by calcined-LDH synthesized from the dolomite, Colloid JournalJune 2010, Volume 72, Issue 3, pp 423–431 (2010).

Hungria, M., Vargas, M.A.T., 2000. Environmental factors affecting N2 fixation in grain legumes in the tropics, with an emphasis on Brazil. Field Crop Res. 65, 151–164.

Hinsinger, P., 2001. Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: a review. Plant Soil 237, 173–195.

Han Y-U, Lee W-S, Lee C-G, Park S-J, Kim K-W, Kim S-B. Entrapment of Mg-Al layered double hydroxide in calcium alginate beads for phosphate removal from aqueous solution. Desalination and Water Treatment. 2011;36(1-3):178-86.

Hosni K, Srasra E. Nitrate adsorption from aqueous solution by MII-Al-CO3 layered double hydroxide. Inorganic Materials. 2008;44(7):742-49.

Halajnia A, Oustan S, Najafi N, Khataee A, Lakzian A. Adsorption–desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg–Al layered double hydroxide. Applied Clay Science. 2013;80:305-12.

Halajnia A, Oustan S, Najafi N, Khataee A, Lakzian A. The adsorption characteristics of nitrate on Mg–Fe and Mg–Al layered double hydroxides in a simulated soil solution. Applied Clay Science. 2012;70:28-36.

Halajnia A, Oustan Sh, Najafi N, Khataee A, Lakzian A. Effects of Mg-Al-Layered Double Hydroxide on Nitrate Leaching and Nitrogen Uptake by Maize in a Calcareous Soil. Communications in Soil Science and Plant Analysis. 10.1080/00103624.2016.1165825

Huang H, Zhang P, Zhang Z, Liu J, Xiao J, Gao F. Simultaneous removal of ammonia nitrogen and recovery of phosphate from swine wastewater by struvite electrochemical precipitation and recycling technology. Journal of Cleaner Production. 2016;127:302-10.

Hosni K, Srasra E. Evaluation of phosphate removal from water by calcined-LDH synthesized from the dolomite. Colloid Journal. 2010;72(3):423-31.

Inayat A., Klumpp M. and Schwieger W. 2011. The urea method for the direct synthesis of ZnAl layered double hydroxides with nitrate as the interlayer anion. Applied Clay Science 51:452–459.

John G.CattsDonaldLangmuir, Adsorption of Cu, Pb and Zn by δMnO2: applicability of the site binding-surface complexation model, Applied Geochemistry, Volume 1, Issue 2, March–April 1986, Pages 255-264.

J. Zhou, S. Yang, J. Yu, Z. Shu, Novel hollow microspheres of hierarchical zinc–aluminum layered double hydroxides and their enhanced adsorption capacity for phosphate in water, J. Hazard. Mater. 192 (2011) 1114–1121.

J.Z. Zhou, Z.P. Xu, S.Z. Qiao, Q. Liu, Y.F. Xu, G.R. Qian, Enhanced removal of triphosphate by MgCaFe–Cl–LDH: synergism of precipitation with intercalation and surface uptake, J. Hazard. Mater. 189 (2011) 586–594.

Koilraj P, Antonyraj CA, Gupta V, Reddy C, Kannan S. Novel approach for selective phosphate removal using colloidal layered double hydroxide nanosheets and use of residue as fertilizer. Applied Clay Science. 2013;86:111-18.

K. Kuzawa, Y.J. Jung, Y. Kiso, T. Yamada, M. Nagai, T.G. Lee, Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent, Chemosphere 62 (2006) 45–52.

Kwon, T., Tsigdinos, G.A., Pinnavaia, T.J., 1988. Pillaring of layered double hydroxides (LDH_s) by polyoxometalate anions. J. Am. Chem. Soc. 110, 3653–3654.

Karamian, E., Abdellahi, M., Khandan, A., Abdellah, S.J., 2016. Introducing the fluorine doped natural hydroxyapatite-titania nanobiocomposite ceramic. Alloys Compd. 679, 375–383.

Long F, Gong J-L, Zeng G-M, Chen L, Wang X-Y, Deng J-H, et al. Removal of phosphate from aqueous solution by magnetic Fe–Zr binary oxide. Chemical Engineering Journal. 2011;171(2):448-55.

Lv L, He J, Wei M, Evans D, Zhou Z. Treatment of high fluoride concentration water by MgAl-CO 3 layered double hydroxides: Kinetic and equilibrium studies. Water Research. 2007;41(7):1534-42.

M.P. Bernardo, F.K.V. Moreira, C. Ribeiro, Synthesis and characterization of eco-friendly Ca-Al-LDH loaded withphosphate for agricultural applications, Applied Clay Science 137 (2017) 143–150.

Miyata, S., 1975. The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structure and physico-chemical properties. Clays Clay Miner. 23, 369–375.

Murphy J, Riley JP. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Analytica Chimica Acta. 1962;27:31-36.

N. Marino, O.F. Ikotun, M. Julve, F. Lloret, J. Cano, R.P. Doyle, Pyrophosphatemediated magnetic interactions in Cu(II) coordination complexes, Inorg. Chem. 50 (2011) 378–389.

Novillo C, Guaya D, Avendaño AAP, Armijos C, Cortina J, Cota I. Evaluation of phosphate removal capacity of Mg/Al layered double hydroxides from aqueous solutions. Fuel. 2014;138:72-79.

Ookubo, A., Ooi, K., Hayashi, H., 1993. Preparation and phosphate ion-exchange properties of a hydrotalcite-like compound. Langmuir 9, 1418–1422.

R.L. Frost, H.J. Spratt, S.J. Palmer, Infrared and near-infrared spectroscopic study of synthetic hydrotalcites with variable divalent/trivalent cationic ratios, Spectrochim. Acta Part A 72 (2009) 984–988.

Radha, A.V., Kamath, P.V., Shivakumara, C., 2005. Mechanism of the anion exchange reactions of the layered double hydroxides (LDHs) of Ca andMg with Al. Solid State Sci. 7, 1180–1187.

Seida Y, Nakano Y. Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron. Water Research. 2002;36(5):1306-12.

Simon A. Parsons Jennifer A. Smith, Phosphorus Removal and Recovery from Municipal Wastewaters, Elements (2008) 4 (2): 109-112.

Torres-Dorante, L. O., J. Lammel, and H. Kuhlmann. 2009. Use of a layered double hydroxide (LDH) to buffer nitrate in soil: Long-term nitrate exchange properties under cropping and fallow conditions. Plant and Soil 315:257–72.

Theiss FL, Couperthwaite SJ, Ayoko GA, Frost RL. A review of the removal of anions and oxyanions of the halogen elements from aqueous solution by layered double hydroxides. Journal of Colloid and nterface Science. 2014;417:356-68.

T. Kwon, G.A. Tsigdinos, T.J. Pinnavaia, Pillaring of layered double hydroxides (LDH's) by polyoxometalate anions, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 3653–3654.

Woo M.A., Kim T.W. Paek M., Ha H., Choy J. and Hwang S. 2011. Phosphate-intercalated Ca–Fe-layered double hydroxides: Crystal structure, bonding character, and release kinetics of phosphate. Journal of Solid State Chemistry, 184:171-176.

X.H. Guan, G.H. Chen, C. Shang, Adsorption behavior of condensed phosphate on aluminum hydroxide, J. Environ. Sci. 19 (2007) 312–318.

Xu Y, Lv H, Qian G, Zhang J, Zhou JZ. Dual Removal Process of Phosphate on Ca-Layered Double Hydroxide with Substitution of Fe for Al. Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste. 2013;18(4):A4014001-08.

Xu Y, Dai Y, Zhou J, Xu ZP, Qian G, Lu GM. Removal efficiency of arsenate and phosphate from aqueous solution using layered double hydroxide materials: intercalation vs. precipitation. Journal of Materials Chemistry. 2010;20(22):4684-91.

Yang Y, Gao N, Chu W, Zhang Y, Ma Y. Adsorption of perchlorate from aqueous solution by the calcination product of Mg/(Al–Fe) hydrotalcitelike compounds. Journal of Hazardous Materials. 2012;209:318-25.

Y. Seida, Y. Nakano, Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron, Water Res. 36 (2002) 1306–1312.

Yi Liu, Gara Villalba, Robert U. Ayres and Hans Schroder, Global Phosphorus Flows and Environmental Impacts from a Consumption Perspective, Journal of Industrial Ecology, 12, 2, (229), (2008).

YoshimiSeidaYoshioNakano, Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron, Water Research,Volume 36, Issue 5, March 2002, Pages 1306-1312.

Y.F. Xu, Y.C. Dai, J.Z. Zhou, Z.P. Xu, G.R. Qian, G.Q.M. Lu, Removal efficiency of arsenate and phosphate from aqueous solution using layered double hydroxide materials: intercalation vs. precipitation, J. Mater. Chem. 20 (2010) 4684–4691.

Yang K, Yan L-G, Yang Y-M, Yu S-J, Shan R-R, Yu H-Q, et al. Adsorptive removal of phosphate by g–Al and Zn–Al layered double hydroxides: kinetics, isotherms and mechanisms. Separation and urification Technology. 2014;124:36-42.

Yang Y, Gao N, Chu W, Zhang Y, Ma Y. Adsorption of perchlorate from aqueous solution by the calcination product of Mg/(Al–Fe) hydrotalcitelike compounds. Journal of Hazardous Materials. 2012;209:318-25.

Zhan T, Zhang Y, Yang Q, Deng H, Xu J, Hou W. Ultrathin layered double hydroxide nanosheets prepared from a water-in-ionic liquid surfactantfree microemulsion for phosphate removal from aquatic systems. Chemical Engineering Journal. 2016;302:459-65.

Abstract

After nitrogen, phosphorous is the second most important macronutrient needed in the plants and plays a critical role in plants' energy production and transfer. High fraction of applied phosphorous (more than %80) is stabilized in alkaline and calcareous soil via interaction with Mg and Ca ions; in acidic soils, it is stabilized due to interaction with Fe and Al ions. Unplanned application of phosphorous fertilizers has no effect on plant yield increase but it causes impairments in plant nutrition, and so results in yield decrease. Chloride-LDH material was synthesized through co-precipitation. Kinetic tests including equilibrium time, optimum speed, optimum pH and optimum adsorbent dosage were carried out. Phosphate adsorption isotherms were obtained for its adsorption by LDH, soil and a combination of soil and LDH. In order to examine LDH capacity for adsorption and maintenance of phosphate ion and its effect on soybean cropping, an experiment was designed with one factor including 6 different treatments. These six treatments include one control without LDH and fertilizer and five treatments with soil and LDH, soil and di-ammonium phosphate, soil and triple superphosphate, soil and LDH and di-ammonium phosphate, soil and LDH and triple superphosphate respectively. This investigation was carried out in the format of completely randomized design as a factorial test with three replicates. Results of isotherm tests indicates that the process of phosphate adsorption by soil, LDH, and the mixture of soil and LDH corresponds with linear model of Langmuir isotherm. The maximum adsorption capacity of soil, soil and LDH mixture, and LDH were 2.79, 116.27 and 384.61 mg/g, respectively. Statistically, except stem diameter, all the other studied growth properties of soybean crops were improved significantly at the significance levels of 1% The treatment with the best crop yield, was the mixture of soil and LDH and triple superphosphate.

Keywords:

Phosphate, layered double hydroxides, co-precipitation, isotherm, Longmuir adsorption, soybean, cropping

Shahrood University of Technology

Faculty of Agriculture

M.Sc. Thesis in Soil Chemistry and Fertility

The effects of the layered double hydroxide (LDH) in reducing phosphate pollution in the soil

By: Faezeh Khademloo

Supervisors:

Dr A. Abbaspour

Dr Y.Dadban shahamat

Advisors:

Eng. M. Mohammady

Dr H. Mirzaee moghaddam

September 2018