

بررسی سنتیک و ترمودینامیک جذب فلزات سنگین توسط شماری از نانوذرات و جاذب های آلی

فاطمه طیبی

کارشناسی ارشد، گروه شیمی فیزیک، دانشگاه پیام نور تهران شرق، تهران، ایران

Fatemetayebi72@chmail.ir

چکیده

زمینه و هدف: به منظور بررسی رفتار جذب، سنتیک و ترمودینامیک جذب عناصر توسط نانوذرات (آهن صفر ظرفیتی (nZVI)، اکسید مس (nCuO)) و جاذب های آلی (بقایای هرس انگور (Grape) و سیب (Apple) و بیوجار آن ها) از محلول های آبی، آزمایشی به صورت پیمانه ای با غلظت های اولیه عناصر (۰-۲۰۰ میلی گرم بر لیتر) با محلول زمینه ۰/۰۳ مولار NaNO_3 انجام گرفت. همچنین تاثیر pH (کادمیم و روی: ۴، ۵، ۶؛ مس و سرب: ۳، ۴، ۵)، قدرت یونی (۰/۱، ۰/۰۳، ۰/۱ مولار)، نوع الکترولیت (NaNO_3 و $\text{Ca(NO}_3)_2$) در چهار دما (۱۰ تا ۴۰ درجه سلسیوس) و در زمان های مختلف (۰ تا ۲۴۰ دقیقه) بررسی گردید. به منظور بررسی تاثیر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و بیوجارهای بقایای هرس انگور و سیب بر شکل های شیمیایی عناصر کادمیم و سرب، مس و روی در خاک، آزمایشی بصورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۴ سطح جاذب (۰، ۱، ۲ و ۴ درصد برای نانوذره و ۰، ۲، ۵ و ۱۰ درصد برای بیوجارها) و ۴ زمان انکوباسیون (۱، ۲، ۴ و ۸ هفته) در دو خاک آلوده به فلزات سنگین و در سه تکرار انجام گرفت و توزیع عناصر در زمان های مذکور با روش عصاره گیری متوالی تعیین و شاخص تفکیک- کاهش یافته (IR) و شاخص تحرک (MF) محاسبه شد. نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس، کارایی حذف و ظرفیت جذب عناصر در محلول افزایش یافت.

واژه های کلیدی: فلزات سنگین، ترمودینامیک، جاذب آلی.

مقدمه

گسترش سریع صنعت در دهه های اخیر و همچنین کشاورزی متمرکز در پاسخ به تقاضای جمعیت در حال رشد، استخراج معادن، تولید و دفع بیشتر زباله و فاضلاب و پساب و مصرف مواد شیمیک کشاورزی منجر به ورود و انباشت فلزات سنگین در خاک و آب ها شده است (Singh et al., ۲۰۰۸). فلزات سنگین به دلیل تجزیه ناپذیر بودن و آثار زیان بار فیزیولوژیک بر جانداران در غلظت های کم، اهمیت ویژه ای دارند. میزان سمیت فلزات در شرایط گوناگون متفاوت است و به عواملی همچون غلظت، شرایط محیطی، زمان تماس و دیگر عوامل فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی بستگی دارد (Alvarez et al., ۲۰۰۳). کادمیم، سرب، مس و روی از جمله فلزات سنگینی هستند که از منابع گوناگون به زیست بوم، پیکره ی گیاه و نهایتاً به زنجیره ی غذایی انسان ها و حیوانات راه یافته و خسارت هایی جدی به بار می آورند (Alloway, ۱۹۹۰).

کادمیم از جمله آلاینده هایی است که سمیت آن به دلیل جذب کمتر و تحرک بیشتر در مقایسه با سایر فلزات سنگین، چشمگیر است. از مهمترین پیامدهای آن می توان به دردهای طاقت فرسا در استخوان ها، تخریب کلیدها، آسیب های کبدی و افزایش فشار خون اشاره نمود (Manahan, ۲۰۰۳). سازمان بهداشت جهانی (۲۰۰۸) بیشینه غلظت کادمیم در آبهای

آشامیدنی را ۰/۰۰۳ میلی گرم در لیتر تعیین کرده است (World Health Organization, 2008)

سرب از نظر انتشار، گسترده ترین عنصر سمی در محیط زیست است و بلعیدن یا تنفس آن برای سلامتی انسان زیان بار است. از مهمترین پیامدهای آن می توان اختلال در سیستم عصبی و گوارشی، صدمه به کلیه ها، کم خونی و آسیب به سیستم تولید مثل را نام برد (Paulino et al., ۲۰۰۸). سرب موجود در منابع آبی، عموماً ناشی از پساب صنایع باتری سازی، رنگرزی، زباله های خانگی و صنایع غذایی است (Ekpo et al., ۲۰۰۸) بر اساس استاندارد آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا حد مجاز سرب در آب آشامیدنی ۰/۰۰۶ میلی گرم بر لیتر تعیین شده است (Barakat, ۲۰۱۱).

مس یکی از عناصر ضروری برای گیاهان و حیوانات است، اما مقدار زیاد آن با ایجاد اختلال در جذب آهن و روی، باعث کم خونی و فقر آهن در بدن می شود (Xu et al., ۲۰۰۶). اگر مس بیش از حد نیاز به بدن برسد، و بر باروری تاثیر منفی می نهد. سازمان بهداشت جهانی (۲۰۰۸) بیشینه غلظت مجاز مس در آب آشامیدنی را کمتر از ۱/۵ میلی گرم در لیتر پیشنهاد کرده است (Meniai and Larous, ۲۰۱۲). غلظت بالای مس در انسان منجر به ایجاد مشکلاتی از قبیل آسیب گسترده مویرگی، آسیب کبد، مشکلات گوارشی، کم خونی، اختلالات کلیه، تحریک سیستم عصبی و به دنبال آن افسردگی می شود (Senthilkumar et al., ۲۰۱۱).

روی یکی از فراوانترین عناصر پوسته زمین است که در مقادیر کم برای بدن ضروری است. اگر غلظت روی در انسان از حد معمول آن که ۲ میلی گرم در روز است، فزونی یابد در کوتاه مدت پیامدهایی مانند دل پیچه، تهوع و اسهال دارد و در طولانی مدت به بیماری های سیستم عصبی، آسیب لوزالمعده، کاهش کلسترول خوب خون، آسم و سرطان پوست منجر می شود. استاندارد ثانویه روی برای آب آشامیدنی ۰/۵ میلی گرم بر لیتر است که بیش از این مقدار باعث ایجاد رنگ گچی و مزه ی بد در آب می شود (Rahmani et al., ۲۰۱۰).

به دلیل پیامدهای منفی آلودگی کادمیم، سرب، مس و روی بر سلامت انسان در سال های اخیر زدودن آن ها از منابع آبی آلوده و خاک مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. روش های گوناگون برای زدودن فلزات سنگین از پساب ها وجود دارد که شامل رسوب شیمیایی، انعقاد، تبادل یونی، اسمز معکوس، بی تحرک کردن فلزات، فیلتر غشایی، روشهای الکتروشیمیایی، روشهای بیولوژیکی و غیره است (Marder et al 2003). این روشها یا بسیار هزینه بر بوده یا اینکه کاستی های فراوان از جمله تولید پساب ها یا مواد زائد دارند. از این رو لازم است که روشهای نوین پالایش محیط زیست برای زدودن سرب، کادمیم، مس و روی در مقادیر زیاد از آبهای آلوده و خاک ابداع و بکار گرفته شوند. از جمله روش های کار آمد در زدودن این فلزات، جذب سطحی آنها توسط مواد جاذب می باشد. روش جذب سطحی به علت بازدهی بالا، سادگی، ارزان بودن جاذبها و در دسترس بودن انواع گوناگون آنها در مقایسه با سایر روش ها، روشی ساده و جالب توجه است. افزون بر این، امکان کاربرد دوباره جاذب از دیگر برتری های این روش می باشد (Kurniwan et al., 2006; Meena et al., ۲۰۰۶). جذب

سطحی فلزات به وسیله نانو ذرات یک فناوری سازگار با محیط زیست است که در سالیان اخیر به عنوان عاملی موثر برای از زدودن آلودگیهای آلی و یون های فلزات سنگین از آب و فاضلاب بررسی گردیده است (Zhang et al., ۲۰۱۰). در این بین نانو ذرات، آهن صفر ظرفیتی (nZVI) به دلیل فراوانی، ارزانی، غیر سمی بودن، واکنش سریع و توانایی و بازده بالا در تجزیه آلاینده هایی نظیر آرسنیک، آرسنیت، آرسنات، کادمیم، کروم، نیترات، فلوراید، پرکلرات، سرب، مس و روی از آب های زیر زمینی بیشتر مورد توجه بوده است (Wan et al., ۲۰۱۲). نانوذره آهن صفر ظرفیتی توانایی تبدیل مواد سمی به مواد غیر سمی و همچنین احیا و رسوب فلزات سنگین را دارد. فلزات سنگین در سطح نانوذره آهن صفر ظرفیتی احیا می شوند (مانند Cu, Ag) و یا به طور مستقیم جذب سطح نانوذره شده و غیر متحرک می شوند (مانند Cd و Zn). نانو ذرات اکسید مس (nCuO) نیز واکنش پذیری شیمیایی ویژه ای را به علت تراکم بالای جابجاشدگی و سطح ویژه بالا دارند و بدلیل تولید ارزان، غیر سمی بودن، خواص الکتریکی و اپتیکی خوب، به گونه ای گسترده در کاربردهای مختلف استفاده می گردد (۲۰۱۵) Luna et al.,).

تصفیه پساب با استفاده از جاذب های غیر متداول از قبیل محصولات جانبی و ضایعات کشاورزی مانند شاخ و برگ حاصل از هرس درختان، پوست و سبوس برنج، خاک اره، پوست و میوه کاج، کربن فعال شده و غیره نیز به علت داشتن ترکیبات سلولزی، کربن و سیلیس در ساختمان شیمیایی خود و همچنین بدلیل کارآمدی بالا و اخیرا در مطالعات پرشماری به تیمار در جای خاکهای آلوده از طریق افزودن به سازهای خاک، پرداخته شده است (Xu et al., ۲۰۱۴). آهن صفر ظرفیتی پس از احیا کردن برخی کاتیونهای فلزی و ترکیبات آلی در خاک، تبدیل به هیدروکسیدهای آهن آمورف می شود که توانایی جذب سطحی کاتیونهای فلزی را دارند (Shafaei (Zhang and Li, ۲۰۰۷) و همکاران (۲۰۱۱) از نانوذره آهن صفر ظرفیتی برای حذف کادمیم، سرب، روی و نیکل با نسبت ۰ و ۲ درصد نانوذره و خاک استفاده نمودند و نشان دادند که غلظت فلزات سنگین قابل استخراج با DTPA در خاک تحت تیمار نانوذره آهن صفر ظرفیتی نسبت به خاک شاهد کاهش معنی داری داشت. Watanabe و همکاران (۲۰۰۹) نشان دادند افزودن آهن صفر ظرفیتی میکرو به خاک شالیزارهای برنج باعث کاهش مقدار کادمیم تبدلی خاک شد. از طرف دیگر مطالعات نشان می دهند که بیوچار می تواند به گونه - ای معنی دار تحرک و زیست فراهمی فلزات سنگین را در خاک بکاهد (Jiang et al., 2012a; Lu et al 2012.,).

برای نمونه Uchimiya و همکاران (۲۰۱۱) گزارش کردند که افزودن بیوچار می تواند جذب کادمیم و نیکل را از طریق افزایش pH خاک کاهش دهد. Xiu و Zhao (۲۰۱۳) از نسبت های ۰، ۳ و ۵ درصد بیوچار ساقه کلزا و خاک برای حذف مس، سرب و کادمیم از خاک استفاده نمودند و مشاهده نمودند که ترکیب خاک و بیوچار باعث افزایش جذب فلزات سنگین توسط خاک شد. Jiang و همکاران (۲۰۱۲b) حذف سرب از خاک حاوی بیوچار کاه و کلش برنج (نسبت ۰، ۳ و ۵ درصد بیوچار به خاک) را بررسی نمودند، بیوچار باعث افزایش CEC و pH خاک و افزایش جذب سرب توسط خاک شد. جذب فلزات سنگین در خاک حاوی بیوچار میتواند بدلیل کمپلکس فلزات سنگین با گروههای عاملی مختلف موجود در بیوچار، تبادل فلزات سنگین با کاتیونهای متصل به بیوچار مانند Mg Ca, Na K و یا بدلیل جذب فیزیکی باشد (Lu et al., ۲۰۱۲).

فلزات سنگین و اثرات آنها

فلزات سنگین آن دسته از فلزاتی هستند که دارای جرم اتمی بیشتر از آهن (۸/۵۵ گرم بر مول) یا جرم حجمی بیشتر از ۵ گرم بر سانتی متر مکعب می باشند. این فلزات در گروه آلاینده های غیر آلی جای می گیرند و به عنوان اجزای تشکیل دهنده طبیعی پوسته زمین هستند که خطرات زیست محیطی ناشی از سمیت آنها را نمی توان نادیده گرفت. صنعتی شدن و شهر نشینی موجب شده تا مقدار قابل توجهی از فلزات سنگین وارد محیطهای آبی و اکوسیستم های خاک شود همچنین چرخه بیولوژیکی فلزات سنگین افزایش یابد (Nanda et al., ۲۰۱۱).

منابع اصلی آلودی فلزات سنگین شامل منابع انسان ساز و منابع طبیعی انتشار آنها می باشد، به عنوان مثال منابع طبیعی انتشار کادمیم عمدتا شامل سنگهای رسوبی، سنگ فسفاتهای دریایی، آتشفشان های فعال، معادن و بسترهای سنگی حاوی

آنها، دریاچه ها و جنگل سوزی است. خاک و آب ممکن است در اثر پدیده های طبیعی مانند همسایگی با یک معدن و یا مواد مادری یا بستر آلوده به انواع فلزات سنگین آلوده باشند. منبع اصلی آلودگی محیط زیست به فلزات سنگین ناشی از احتراق سوخت های فسیلی، صنایع ذوب فلز، ضایعات شهری، زهکش های صنعتی، لجن فاضلاب، فعالیتهای پالایشی و پتروشیمی، استفاده از آفت کش های حاوی ترکیبات بیشتر از ۵ گرم بر سانتی متر مکعب می باشند. این فلزات در گروه آلاینده های غیر آلی جای می گیرند و به عنوان اجزای تشکیل دهنده طبیعی پوسته زمین هستند که خطرات زیست محیطی ناشی از سمیت آنها را نمی توان نادیده گرفت. صنعتی شدن و شهر نشینی موجب شده تا مقدار قابل توجهی از فلزات سنگین وارد محیطهای آبی و اکوسیستم های خاک شود همچنین چرخه بیولوژیکی فلزات سنگین افزایش یابد (Nanda et al., 2011). منابع اصلی آلودی فلزات سنگین شامل منابع انسان ساز و منابع طبیعی انتشار آنها می باشد، به عنوان مثال منابع طبیعی انتشار کادمیم عمدتاً شامل سنگهای رسوبی، سنگ فسفاتهای دریایی، آتشفشان های فعال، معادن و بسترهای سنگی حاوی آنها، دریاچه ها و جنگل سوزی است. خاک و آب ممکن است در اثر پدیده های طبیعی مانند همسایگی با یک معدن و یا مواد مادری یا بستر آلوده به انواع فلزات سنگین آلوده باشند. منبع اصلی آلودگی محیط زیست به فلزات سنگین ناشی از احتراق سوخت های فسیلی، صنایع ذوب فلز، ضایعات شهری، زهکش های صنعتی، لجن فاضلاب، فعالیتهای پالایشی و پتروشیمی، استفاده از آفت کش های حاوی ترکیبات فلزی عنوان شده است. از عمده علل انتشار فلزات سنگین توسط انسان عملیات استخراج معدن است که در برخی موارد حتی مدتها بعد از توقف فعالیت معدن انتشار فلزات همچنان در محیط ادامه می یابد. صنایعی مانند معدن کاری، کانه آرابی، ریخته گری، صنایع آبکاری، الکترونیک، تولید کودهای شیمیایی، دباغی، باتریسازی، تولید کاغذ، آفت کش ها و غیره از جمله مهمترین تولیدکنندگان فلزات سنگین هستند. بسیاری از این عناصر مانند جیوه، کادمیم و سرب نه تنها برای حیات بیولوژیکی ضروری نیستند بلکه بسیار هم خاصیت سمی دارند. ارگانسیم های زنده به مقادیر بسیار کمی به برخی از فلزات سنگین برای ادامه رشد و بقا نیاز دارند مثل آهن، کبالت، مس، منیزیم، مولیبدن و روی و اگر از آن حداقل مورد نیاز و ضروری افزایش یابد باعث اختلال در رشد می گردند و می توانند سمی و خطرناک باشند. بطور کلی همه فلزات سنگین در غلظتهای بالا سمی هستند (Nagajyoti et al., 2010).

طبقه بندی فلزات سنگین

بر اساس منشاء: فلزات سنگین موجود در خاک یا به شکل طبیعی و از مواد مادری خاک منشأ می گیرند، و یا از طریق آلاینده های محیطی وارد خاک می شوند. تشخیص غلظت و مقادیر فلزات موجود در ماده مادری خاک همواره مشکل بوده و در ساده ترین حالت با مقایسه بین دو منطقه آلوده و غیر آلوده صورت پذیرفته و به عنوان یک تخمین اولیه کاربرد دارد ولی نمی توان به شکل دقیق به آن استناد کرد. از طرفی اثرات سوء فلزات سنگین لزوماً در طبیعت آشکار نمی شوند مگر اینکه منشأ آلودگی آنتروپوژنیک باشد. در واقع در شرایطی که غلظت آنها به شکل طبیعی زیاد باشد، میکروارگانسیم های خاک می توانند در طول زمان به این شرایط عادت کنند.

بر اساس ضرورت تغذیه ای برای گیاه

Alloway (۱۹۹۵) فلزات را از نظر تغذیه گیاه به دو دسته تقسیم بندی کرد. دسته اول شامل برخی از عناصر مانند مس، کروم، مولیبدن، نیکل، سلنیوم و روی بوده که در غلظتهای کم برای سلامت، رشد و تولید میکروارگانسیم ها، گیاهان، حیوانات و بالاخره انسان ضروری می باشند. گروه دیگر از عناصر مانند سرب، آرسنیک و جیوه جزء عناصر ضروری نبوده و حتی ممکن است که در غلظت های کم نیز در گیاهان و جانوران ایجاد سمیت کنند (Alloway, 1995).

اهمیت و منابع آلودگی کادمیم

کادمیم عنصری غیر ضروری برای گیاهان می باشد و تقریباً برای همه ارگانسیمها سمی است (Lindsay, 1979). کادمیم از جمله آلاینده هایی است که سمیت آن به دلیل جذب کمتر و تحرک بیشتر در مقایسه با سایر فلزات سنگین، چشمگیر است و به دلیل تحرک نسبتاً بالا و سمیت بیولوژیکی شدید، حتی در غلظت های اندک نیز سرطان زا است (Manahan, 2003). از مهمترین پیامدهای آن می توان به دردهای طاقت فرسا در استخوان ها، تخریب کلیه ها، آسیب های

کبدی و افزایش فشار خون اشاره نمود (Manahan, ۲۰۰۳). سازمان بهداشت جهانی (۲۰۰۸) بیشینه غلظت کادمیم در آبهای آشامیدنی را ۰/۰۰۳ میلی گرم در لیتر تعیین کرده است. (World Health Organization, 2008) کادمیم در خاک به دلیل پدیده های هوازدگی مواد مادری خاک، پراکنش فلزات به اتمسفر ناشی از فعالیت- های صنعتی، کاربرد کودهای شیمیایی (به ویژه کودهای فسفاته و آهکی) تجمع می یابد. ویژگی های خاک بر زیست فراهمی کادمیم تاثیر می گذارد. pH خاک عاملی مهم در فراهمی کادمیم در خاک است به گونه ای که تحرک کادمیم در شرایط اسیدی بالاست. ترکیبات دارای کادمیم در شرایط گوناگونی تشکیل می شوند. (Alloway, ۱۹۹۵).

روش های حذف آلودگی فلزات سنگین

به دلیل پیامدهای منفی آلودگی عناصر سنگین بر سلامت انسان در سال های اخیر زدودن آنها از منابع آبی آلوده و خاک مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. خاکهای کشاورزی بطور مستقیم و غیر مستقیم بر روی سلامتی عمومی از طریق تولید غذا تاثیر می گذارد، بنابراین حفاظت از این منبع و اطمینان از پایداری آن حائز اهمیت است. پیشرفت سریع صنعت و افزایش رهاسازی مواد شیمیایی به محیط زیست منجر به افزایش نگرانی در مورد پتانسیل تجمع فلزات سنگین و آلاینده ها در خاک شده است (Wong et al., ۲۰۰۶). با توجه به افزایش جمعیت جهان، کمبود منابع، کمبود بارندگی و نگرانی های زیست محیطی، پالایش و استفاده مجدد از پسابها و آبهای برگشتی به عنوان منابعی جدید برای جبران بخشی از کمبودها در بخش کشاورزی و صنعت مورد توجه قرار گرفته است. همچنین از آنجا که آبهای سطحی از مهمترین منابع تامین آب آشامیدنی انسان است تصفیه فاضلاب ها که از عمده ترین آلاینده های آب های سطحی هستند از آلودگی بیشتر این آبها جلوگیری می کنند (Wong et al., ۲۰۰۶).

انسان است تصفیه فاضلاب ها که از عمده ترین آلاینده های آبهای سطحی هستند از آلودگی بیشتر این آبها جلوگیری می کنند (Wong et al., ۲۰۰۶).

روش های گوناگون برای زدودن فلزات سنگین از پساب ها وجود دارد که شامل رسوب شیمیایی، انعقاد، تبادل یونی، اسمز معکوس، بی تحرک کردن فلزات، فیلتر غشایی، روش های الکتروشیمیایی، روشهای بیولوژیکی و غیره است (Marder et al., ۲۰۰۳). این روشها یا بسیار هزینه بر بوده یا اینکه کاستی های فراوان از جمله تولید پسابها یا مواد زائد دارند. از این رو لازم است که روشهای نوین پالایش محیط زیست برای زدودن عناصر سنگین در مقادیر زیاد از آبهای آلوده و خاک ایجاد شوند. از جمله روش های کار آمد در زدودن این فلزات، جذب سطحی آنها توسط مواد جاذب می باشد. روش جذب سطحی به علت بازدهی بالا، سادگی، ارزان بودن جاذب ها و در دسترس بودن انواع گوناگون آنها در مقایسه با سایر روش ها، روشی ساده و جالب توجه است. افزون بر این، امکان کاربرد دوباره جاذب از دیگر برتری های این روش می باشد.

جذب سطحی

جذب سطحی را می توان تجمع جسم یا ماده در فصل مشترک بین سطح جاذب و محلول دانست. جذب سطحی شامل رسوب کردن در سطح و پلیمر شدن نمی شود بلکه جذب سطحی، رسوب کردن در سطح و پلیمر شدن همگی نمونه ای از جذب هستند و این واژه کلی هنگامی بکار می رود که مکانیسم نگهداری در سطح نامعلوم باشد. پروسه جذب شامل حضور جامد جاذب است که بوسیله نیروهای فیزیکی، تعویض یونی و پیوندهای شیمیایی مولکول ها را به هم پیوند می دهد و فرایند جذب تا زمان ایجاد تعادل بین مقدار ماده جذب شده بین جاذب و باقیمانده مواد جذب شونده ادامه می یابد (Demirbas, ۲۰۰۸). بطور معمول اگر جذب بین مواد جامد و مکان های سطحی بوسیله پیوندهای قوی شیمیایی ایجاد شود جذب از نوع اختصاصی بوده و کمپلکس تشکیل شده از نوع درون کره ای می باشد و زمانی که نیروهای فیزیکی شامل نیروهای واندروالس در جذب بین ماده جاذب و جذب شونده دخالت داشته باشند جذب از نوع غیر اختصاصی و یا الکترو استاتیکی بوده و نوع کمپلکس برون کره ای نامیده می شود. جذب به عنوان یک روش کارآمد و مفید برای حذف فلزات سنگین از محلول آبی در نظر گرفته شده است.

جاذب ها

جاذبه‌ها موادی هستند که ظرفیت تجمع مواد را در روی سطح خود دارند، جاذب‌های مورد استفاده باید به مقدار زیاد در دسترس به راحتی قابل بازیافت و ارزان باشد همچنین قدرت جذب بیشتری داشته باشند. انواع مختلفی از جاذبه‌ها از قبیل نانوذرات، رسها، ژئولیت، اندام‌های خشک شده گیاهی، بقایای محصولات کشاورزی، بیوپلیمرها، اکسیدهای فلزی، میکرو ارگانسیمها، لجن فاضلاب و کربن فعال برای حذف عناصر سنگین استفاده شده اند (Visa et al., ۲۰۱۰).

نانوذرات

نانو، دلالت بر یک واحد بسیار کوچک در علم اندازه گیری دارد، یک نانومتر معادل ۱۰ متر یا به عبارتی یک میلیاردمتر است. معمولا منظور از مقیاس نانو ابعادی در حدود ۱ تا ۱۰۰ نانومتر می باشد. اخیرا با ورود فناوری‌های نوین از قبیل زیست فناوری و نانو فناوری، مواد و راهکارهای جدید برای تصفیه آب و نیز آب و فاضلاب-های صنعتی و کشاورزی معرفی می شوند. کاربردهای فناوری نانو عبارتند از: نانوفیلترها، نانو فتوکاتالیستها، مواد نانو حفره ای، نانو ذرات، نانو سنسورها، توانایی‌های این فناوری در تصفیه آب و با توجه به انواع آلودگیهای نقاط مختلف ایران مورد ارزیابی قرار گرفته است. در گذشته نه چندان دور اهداف تصفیه خانه های آب آشامیدنی کاهش مواد معلق و زدودن عوامل زنده بیماری زا در آب بود که با روشهای متداول فیلتراسیون و گندزدایی قابل حصول بوده اند. لیکن با افزایش غلظت مواد ریز دانه، ترکیبات از ته، مواد آلی و معدنی و فلزات سنگین به منابع آب روشهای متعارف جوابگوی نیاز تصفیه خانه ها نبوده و لازم است از فرایندهای نسبتا جدید در تصفیه خانه ها استفاده شود، اخیرا نیز با ورود فناوریهای نوین از قبیل زیست فناوری و نانو فناوری، مواد و راهکارهای جدیدی برای تصفیه آب و نیز آب و فاضلاب های صنعتی و کشاورزی معرفی شده و یا می شوند، مفهوم نانو فناوری به حدی گسترده است که بخش های مختلفی علوم و فناوری را تحت تاثیر خود قرار داده و در عرصه های مختلف از جمله محیط زیست کاربردهای وسیعی یافته است.

جذب سطحی توسط نانوذرات فلزی یک فناوری سازگار با محیط زیست است که در سالهای اخیر کار آمدی آن در زدودن آلودگیهای آلی و یون های فلزات سنگین از آب و فاضلاب بررسی گردیده است (Babu, ۲۰۰۹, and Dhanodharan, 2009; Wu et al). نانو تکنولوژی پدیده ای نو بوده و نانوذرات به دلیل دارا بودن سطح تماس بالا، واکنش پذیری بالا و پتانسیل کاتالیتیکی، جاذبی بسیار کارآمد برای کاربرد در تصفیه آب و فاضلاب می باشد.

یافته‌ها

مقایسه جذب عناصر کادمیم، سرب، مس و روی توسط جاذبه‌ها

نانوذرات

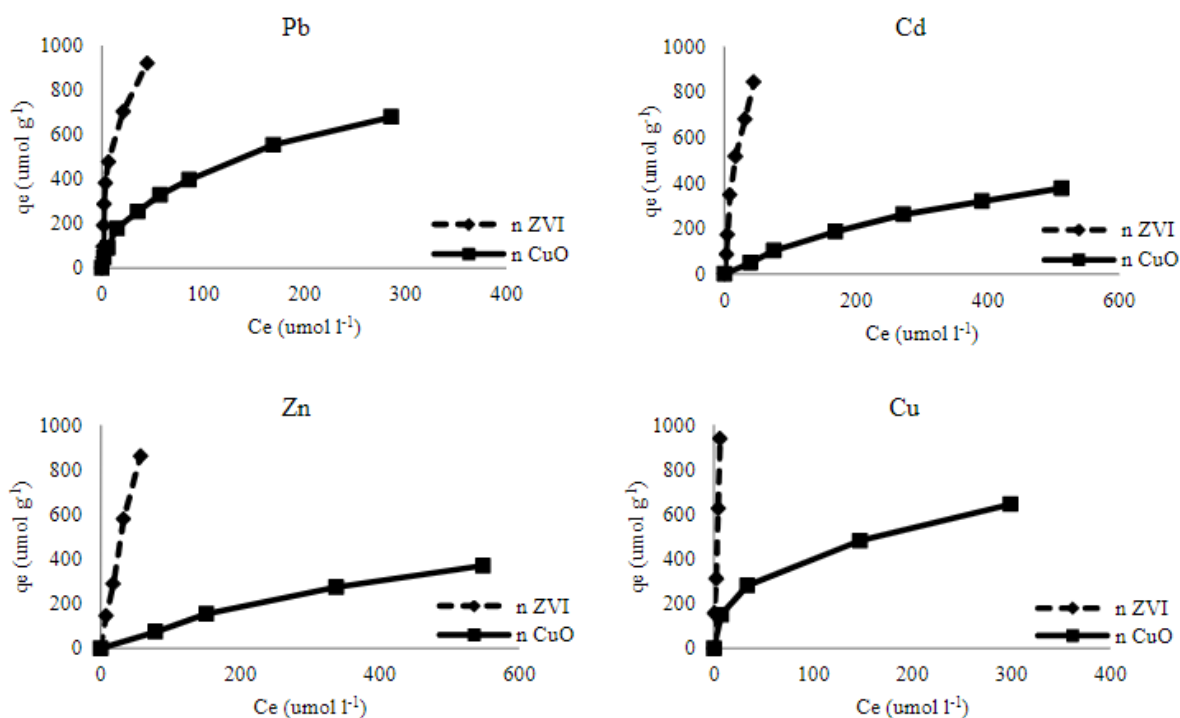
مقدار عناصر کادمیم، سرب، مس و روی جذب شده توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و نانو اکسید مس در قدرت یونی ۰/۰۳ مولار نیترات سدیم در pH=۵ در شکل ۱۱ ارائه شده است. با افزایش غلظت اولیه یونهای عناصر، میزان جذب توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و نانو اکسید مس افزایش یافت.

این روند بدرستی در شکل ۱ مشاهده می شود. بطوریکه ظرفیت جذب نانوذرات با افزایش غلظت اولیه عناصر در محلول افزایش یافته است. در حقیقت هر چه محلول از لحاظ تعداد یونها غلیظ تر باشد، جذب بهتر انجام می شود. در غلظت های پایین عناصر در محلول به دلیل در دسترس بودن مکان های فعال سطحی، میزان جذب عناصر بر روی نانو ذرات بالا است. اما در غلظت های بالا، میزان جذب بر روی نانو ذرات به دلیل ایجاد نیروی پیش برنده برای یونهای عناصر و نفوذ در لایه زیر سطحی افزایش می یابد. در تحقیق گوپتا و همکاران (۲۰۱۲) نیز مشاهده شد که با افزایش غلظت اولیه یون کادمیم میزان حذف آن توسط نانو ذرات مگنتیت افزایش یافت. نتایج تاثیر غلظت در این مطالعه با نتایج پژوهش Farghali و همکاران (۲۰۱۳) در زمینه جذب یون سرب توسط نانو اکسید مس مطابقت دارد.

میزان جذب مس و سرب بیشتر از کادمیم و روی توسط نانوذرات بود. میزان جذب عناصر توسط نانوذره آهن صفر ظرفیتی به صورت $Zn < Cd < Pb < Cu$ و توسط نانو اکسید مس به صورت بود.

انتخاب پذیری نسبی جاذب برای جذب فلزات سنگین به برخی از ویژگی‌های فلز مربوط می‌شود. ویژگی‌هایی از قبیل شعاع یونی فلز، وزن اتمی، الکترونگاتیوی و ثابت هیدرولیز بر کارایی جذب مؤثرند و با افزایش آنها، میزان کارایی جذب افزایش می‌یابد (Sengil et al., ۲۰۰۹).

نکته قابل توجه در جذب مقدار الکترونگاتیویته فلز می‌باشد، زیرا هر چه الکترونگاتیویته فلز بالا باشد، تمایل فلز به جذب بیشتر بوده و جذب فلز با قدرت بیشتری رخ می‌دهد. همانطوری که مشخص است الکترونگاتیویته کادمیم، سرب، مس و روی به ترتیب ۱/۶۹، ۲/۳۳ و ۱/۰۹ و ۱/۶۵ می‌باشد که بیانگر جذب قوی سرب و مس در مقایسه با کادمیم و روی است. با این حال وزن مولکولی کادمیم ۴/۱۱۲ گرم بر مول، سرب ۲/۲۰۷ گرم بر مول، مس ۵/۶۳ گرم بر مول و روی ۴/۶۵ گرم بر مول است که جرم مولکولی سرب حدود دو برابر کادمیم و جرم مولکولی کادمیم حدود دو برابر وزن مولکولی مس است. حال از آنجائیکه تحرک یونهای سنگین تر از فاز مایع به فاز جامد در سطح جاذب کمتر از یون‌های سبک تر است، ممکن است این پدیده مخالف اثر الکترونگاتیویته عمل کند. علاوه بر این، هرچه شعاع هیدراته کوچکتر باشد، سرعت جذب بیشتر و جذب راحتتر صورت می‌گیرد. مقایسه شعاع هیدراته یون‌های کادمیم (۴/۲۶ آنگستروم)، سرب (۴/۰۱ آنگستروم)، مس (۱۹/۴ آنگستروم) و روی (۳۰/۴ آنگستروم) نیز نشان میدهد که فرآیند جذب روی توسط نانو ذرات کندتر و جذب سرب و مس سریعتر از سایر یونها می‌باشد. چون فرآیند جذب فلز شامل انتقال یونهای فلزی از توده محلول به سوی جاذب و جذب فلز روی سطح جاذب است. این نتایج موافق با نتایج مطالعه Merdy و همکاران (۲۰۰۲) است. تفاوت در حداکثر ظرفیت جذب عناصر با ثابت هیدرولیز اول آن‌ها نیز ارتباط مستقیمی دارد به طوری که هر چه این ثابت بزرگتر باشد، نشان از تمایل بیشتر کاتیون فلزی به تشکیل کمپلکس برون کره ای با سطح جاذب می‌باشد. ثابت هیدرولیز سرب، مس، روی و کادمیم به ترتیب ۸/۷-، ۰/۸، ۰/۰۹ و ۱/۱۰ می‌باشد که مس نسبت به سرب و کادمیم بر روی نانو ذرات می‌شود که عملاً این حاصل توسط پارامتر حداکثر ظرفیت جذب مدل لانگمیر (qmax) موافق می‌باشد. مقدار qmax مس توسط نانوذره آهن صفر ظرفیتی ۲۷۹۸ میکرومول بر گرم و برای سرب و کادمیم و روی به ترتیب ۱۰۴۰، ۱۰۲۵ و ۱۰۱۲ میکرومول بر گرم بدست آمد. همچنین مقدار qmax سرب، مس، کادمیم و روی توسط نانو اکسید مس به ترتیب ۹۰۶، ۸۹۶، ۷۳۸ و ۷۲۴ میکرومول بر گرم بدست آمد. پارامتر شدت جذب (n) حاصل از معادله فروندلیچ نیز برای مس و سرب در هر دو نانو ذره بیشتر از کادمیم و روی بدست آمد. مقدار E محاسبه شده از معادله دوبینین رادوشکویچ نیز بیانگر جذب فیزیکی عناصر بر روی نانوذرات هستند.



شکل ۱- مقایسه‌ی مقدار عناصر جذب‌شده توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و نانو اکسید مس

نتیجه گیری

جاذب های مورد بررسی کارایی نسبتا بالایی در جذب و حذف عناصر از محلول های آبی را داشتند. جذب سطحی عناصر تابع pH، قدرت یونی، الکترولیت و دما بود، به طوری که pH محلول، غلظت اولیه ی فلز و دما اثر فزاینده بر میزان جذب داشتند، در حالی که قدرت یونی اثر کاهنده را نشان داد و افزایش دمای واکنش از ۱۰ به ۴۰ درجه سلسیوس، افزایش pH محلول از ۳ به ۶ کاهش قدرت یونی از ۰/۱ به ۰/۱ و تغییر الکترولیت از نیترات کلسیم به نیترات سدیم منجر به افزایش ظرفیت جذب و کارایی حذف عناصر از محلول شد.

نتایج حاصل از بررسی رگرسیونی (R) مدل های جذب نشان داد که معادله لانگمویر برازش بهتری بر داده های جذب همه عناصر توسط جاذبها داشت که بیانگر جذب تک لایه ای عناصر در سطح خارجی جاذبها است. پارامترهای ظرفیت جذب (qmax, KI, KF) و شدت جذب (B, KL, n) در نانوذرات بیشتر از جاذب های آلی بود که در نانوذرات به ترتیب nZVIInCu0 و در بیوجاذب ها به ترتیب Grape>Biochar>Apple Biochar>Grape>Apple بدست آمد. ترتیب جذب عناصر توسط نانوذرات بصورت Cu>Pb>CdZn و توسط بقایای هرس و بیوجار آنها بصورت Cu>CdPbZn بود.

همچنین مقادیر انرژی آزاد جذب (E) معادله دوبینین - رادوشویچ، مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس و مقادیر مثبت آنتالپی واکنش به ترتیب بیانگر جذب فیزیکی، خودبخودی و گرماگیر بودن واکنش جذب عناصر توسط جاذبها بود. فاکتور جداسازی لانگمویر (R) برای جاذب های مورد بررسی نیز نشان دهنده جذب مطلوب عناصر بر روی نانوذرات می باشد. بنابراین با توجه به کارایی نانوذرات و بیوجارها در افزایش جذب عناصر از محلولهای آبی و تهیه آسان جاذبهای مورد مطالعه و همچنین برتری های اقتصادی استفاده از این اصلاح کننده‌ها، کاربرد نانوذرات و بیوجارها در تصفیه آب های آلوده به فلزات سنگین توصیه می شود.

کاربرد نانوذره آهن صفر ظرفیتی و بیوچارهای بقایای هرس انگور و سیب در خاک آلوده موجب کاهش معنی دار عناصر در بخشهای تبادل و کربناتی و افزایش معنی دار عناصر در بخش های پیوند خورده با ماده آلی و اکسیدهای آهن و منگنز نسبت به خاک شاهد گردید، در حالی که تاثیر معنی داری بر روی بخش باقیمانده نداشت.

منابع

- Alloway B.J. ۱۹۹۵. Soil processes and the behaviour of metals. In “Heavy Metals in Soils” (Alloway B.J. ed.) ۲nd ed. Blackie Academic and Professional, London. pp.۱۱-۳۷
- Debnath S. Ghos U.C. ۲۰۰۹. Nanostructured hydrous titanium(IV) oxide: Synthesis, characterization and Ni(II) adsorption behavior. *Chemical Engineering Journal*, ۱۵۲(۲): ۴۸۰-۴۹۱
- Demirbas A. ۲۰۰۸. Heavy metal adsorption onto agro based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, ۱۵۷: ۲۲۹-۲۲۰
- Barakat M.A. ۲۰۱۱. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, ۴(۴): ۳۶۱-۳۷۷
- Birkefeld A. Schulin R. Nowack B. ۲۰۰۶. In-situ investigation of dissolution of heavy metal containing mineral particles in an acidic forest soil. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, ۷۰: ۲۷۳۶-۲۷۲۶.
- Manahan S.E. ۲۰۰۳. *Toxicological Chemistry and Biochemistry*. CRC Press, Florida.
- Lu H. Zhang Y.Y. Huang X. Wang S. Qiu R. ۲۰۱۲. Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water Research*, (۴۶): ۸۵۴-۸۶۲
- Lu K. Yang X. Gielen G. Bolan N. Ok Y.S. Niazi N.K. Xu S. Yuan G. Chen X. Zhang X. Liu D. ۲۰۱۶. Effect of bamboo and rice straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil. *Journal of Environmental Management*, ۱۸۶: ۲۹۲-۲۸۵.
- Jiang T.Y. Jiang J. Xu R.K. Zhuo L. ۲۰۱۲b. Adsorption of Pb(II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar. *Chemosphere*, (۸۹): ۲۴۹-۲۵۶
- Kabala C. Singh B.R. ۲۰۰۱. Fractionation and Mobility of Copper, lead, and zinc in Soil Profile in the vicinity of a Copper Smelter. *Journal of Environmental Quality*, ۳۰: ۴۹۵-۴۸۵
- Kabata-Pendias A. ۲۰۰۴. Soil-plant transfer of trace elements-An environmental issue. *Geoderma*, ۱۲۲: ۱۴۳-۱۴۹.
- Chemosphere*, (۵۹): ۹۳۹-۹۴۹
- Fomina M. Gadd G.M. ۲۰۱۴. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource technology*, ۱۶۰: ۱۴-۳
- Gaber E. Yahia A. Abdulrahim A. ۲۰۱۲. Cadmium and Lead Biosorption by *Chlorella Vulgaris*. Sixteenth International Water Technology Conference, IWTC ۱۶, Istanbul, Turkey.
- Gaskin J.W. Steiner C. Harris K. Das K.C. Bibens B. ۲۰۰۸. Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. *Transactions of the ASABE*, ۵۱(۶): ۲۰۶۱-۲۰۶۹

- Gautam R.K. Mudhoo A. Lofrano G. Chattopadhyaya M.C. ۲۰۱۴. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, ۲(۱): ۲۵۹-۲۳۹
- Gee G.W. Bauder J.W. ۱۹۸۶. Particle-size analysis. In: Klute, A. (Ed.), *Methods of Soil Analysis*. Part ۱, second ed., Agron. Monogr., vol. ۹ Agronomy Society of America and Soil Science Society of America, Madison, WI, pp. ۳۸۳-۴۱۲
- Ghasemi N. Ghasemi M. Khosravi-Fard Y. ۲۰۱۳. The Sorption of Ni(II) by Grape Shell Ash from Aqueous Solution: Kinetic and Thermodynamic Studies. *Indian Journal of Materials Science*. ۲۰۱۳.