نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)
جلد ۲۷، شماره ۵، آذر - دی ۱۳۹۲، ص. ۱۰۰۸-۹۹۸

Journal of Water and Soil
Vol. 27, No. 5, Nov.-Dec. 2013, p. 998-1008

اثر مونت‌موریلونیت اصلاح شده بر تثبیت کادمیم در دو خاک شنی و لوم رسی

ساره فراحی[۱] - حسین شیرانی[۲*] - محسن حمیدپور[۳]

تاریخ دریافت:۱۳۹۱/۱۲/۱۲
تاریخ پذیرش:۱۳۹۲/۸/۱۲

چکیده

این پژوهش به‌منظور بررسی اثر مونت‌موریلونیت طبیعی و اصلاح شده با پلی‌اکریل‌آمید بر جذب سطحی و واجذب کادمیم در دو نوع شنی و لوم رسی انجام شد. تمامی آزمایش‌های هم‌دما در الکترولیتی بازمینه‌ی نیترات کلسیم و در ۷ سطح غلظت کادمیم (۱/۵ تا ۱۰mg/l) انجام گرفت. آزمایش واجذب بلافاصله پس از اتمام آزمایش جذب سطحی انجام شد. هم‌دماهای جذب سطحی، به‌وسیله‌ی مدل‌های فروندلیچ، لانگمویر و کوبله-کوریگان به خوبی بر داده‌ها برازش داده شدند. مدل کوبله-کوریگان با بیشترین ضریب تبیین (R^2) و کمترین خطا (SEE)، بهترین برازش را بر داده‌ها داشت. هم‌دماهای جذب سطحی کادمیم تحت تأثیر پلی‌اکریل‌آمید قرار گرفتند. مقدار ضریب K_L مدل لانگمویر در سوسپانسون‌های خاک شنی و لوم رسی حاوی مونت‌موریلونیت اصلاح شده، به ترتیب ۰/۰۳۴ و ۰/۱۹۸ بود. این مقادیر نشان دهنده تمایل زیاد کادمیم برای جذب سطحی روی مونت‌موریلونیت اصلاح شده است. میزان واجذب کادمیم از مونت‌موریلونیت طبیعی بیش‌تر از اصلاح شده بود. این نتیجه مؤید این است که به‌طور کلی، کانی مونت‌موریلونیت اصلاح شده با پلی‌اکریل‌آمید، تثبیت کننده بسیار خوبی برای کادمیم از خاک‌های آلوده می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: مونت‌موریلونیت، پلی‌اکریل‌آمید، کادمیم، هم‌دمای جذب سطحی، واجذب

مقدمه

یکی از مهم‌ترین سیاست‌های زیست‌محیطی در کشورهای صنعتی و در حال توسعه، پالایش خاک‌ها و آب‌های آلوده به عناصر سنگین می‌باشد. تا کنون روش‌های مختلفی برای پالایش آب، خاک، فاضلاب‌های صنعتی، ته نشست‌ها و پسماندهای آلوده به فلزات سنگین ابداع شده است (۱۶). یکی از روش‌های کارا، اقتصادی و مؤثر برای پالایش محیط‌های آلوده به عناصر سنگین، روش تبادل- جذب یونی است (۵). کانی‌های رسی به‌دلیل داشتن ویژگی‌هایی مانند بار لایه‌ای زیاد، توانایی جذب، سطح ویژه‌ی بالا، ظرفیت انبساط و انقباض و کلوئیدی بودن آن‌ها، توجه بسیاری از پژوهشگران را به‌عنوان جاذب عناصر سنگین به خود جلب نموده‌اند (۷و ۱۰).

یکی از کانی‌های مورد استفاده در تثبیت شیمیایی عناصر سنگین، کانی مونت‌موریلونیت می‌باشد. مونت‌موریلونیت یک کانی رسی سیلیکاتی ورقه‌ای از گروه اسمکتیت‌ها است. ذرات این کانی، بشقابی شکل و با میانگین قطری نزدیک به یک میکرومتر هستند. این کانی در صنایع مختلفی مانند پتروشیمی، نفت، سدسازی، آرایشی، پزشکی و داروسازی کاربرد دارد. مونت‌موریلونیت به‌دلیل فعالیت کلوئیدی زیاد، ویژگی‌های سطحی مانند نقطه بار صفر پایین، تراکم بار سطحی زیاد وگروه‌های عامل سطحی فراوان، در جذب سطحی فلزات سنگین از آب و خاک پتانسیل زیادی دارد (۵).

برای اصلاح کانی‌های رسی به‌منظور افزایش ظرفیت جذب آن‌ها، از لیگاندهای مختلفی استفاده می‌شود. یکی از لیگاندهایی که توانایی جذب سطحی عناصر سنگین را دارد، پلی‌اکریل‌آمید می‌باشد. پلی‌اکریل‌آمید با نام آیوپاک پلی ۲-پروپنامید یا پلی ۱-کربامویل اتیلن پلیمری (-CH_2 $CHCONH_2$-) است که از زیر واحدهای اکریل‌آمید تشکیل شده است. این پلیمر دارای ساختار زنجیره‌ی خطی ساده و یا دو ردیفه می‌باشد که از N و 'N متیلن‌بیس‌اکریل‌آمید سنتز شده است. این ماده‌ی آلی در تصفیه‌خانه‌های آب آشامیدنی، فاضلاب، کاغذسازی، افزایش تهویه و کاهش فرسایش خاک استفاده می‌شود. هم‌چنین، این ماده برای حذف سرب، کادمیم و مس از محلول‌های آبی نیز به‌کار می‌رود (۱۲).

پتانسیل کانی مونت‌موریلونیت در جذب سطحی فلزات سنگین از خاک و آب‌های آلوده در پژوهش‌های مختلف ثابت شده است (۱۱).

۱، ۲ و ۳- به ترتیب دانشجوی سابق کارشناسی ارشد، دانشیار و استادیار گروه علوم خاک، دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان
(*- نویسنده مسئول: Email: shirani379@yahoo.com)

آبولینو و همکاران (۳) برهم‌کنش یون‌های فلزی را با کانی‌های مونت‌موریلونیت و ورمیکولیت مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان داد که رفتار دو رس، تابعی از pH و قدرت یونی بود. حمیدپور و همکاران (۹) نشان دادند که مونت‌موریلونیت، توانایی خوبی برای جذب سطحی کادمیم و سرب از آب‌های آلوده دارد.

با وجود این‌که تحقیقات متعددی در مورد جذب سطحی فلزات سنگین بر روی کانی‌های سیلیکاتی لایه‌ای و اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن، آلومینیم و منگنز درمحلول‌های آبی انجام پذیرفته است، ولی اطلاعات چندانی درباره‌ی جذب سطحی و واجذب کادمیم به‌وسیله‌ی مونت‌موریلونیت اصلاح شده با پلی‌اکریل آمید در محلول‌های آبی و به‌خصوص خاکی وجود ندارد. لذا تحقیق حاضر با هدف تعیین ویژگی‌های جذبی و واجذبی کانی‌های مونت‌موریلونیت طبیعی و اصلاح شده با پلی‌اکریل آمید برای کادمیم در دو نوع خاک شنی و لوم رسی انجام گرفت.

مواد و روش‌ها

جذب‌کننده

نمونه‌ی کانی مورد استفاده در این تحقیق از معدن مهرگان (انارک اصفهان) تهیه شد. نمونه‌ی کانی به‌وسیله‌ی آسیاب سنگ‌شکن پودر و از الک ۰/۰۵ میلی‌متر (۲۷۰ مش) عبور داده شد. جداسازی ناخالصی‌های شن در نمونه‌ها به‌روش ثقلی انجام گرفت (۱).

برای اصلاح کانی‌در یک بالن ۵۰۰ میلی‌لیتری در خلأ، ۳۰ گرم از رس مورد نظر ریخته شد و به آن ۳۰۰ میلی‌لیتر متانول خشک اضافه گردید. ۵ گرم از مونومر اکریل‌آمید به بالن اضافه و آن‌گاه به‌مدت ۱۰ دقیقه بهم زده شد. سپس به‌آرامی ۰/۵ گرم از آغازگر بنزوئیل‌پروکساید افزوده گردید و به‌آهستگی دمای ظرف واکنش بالا برده شد تا به دمای جوش (رفلاکس) حدود ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد رسید و به مدت ۲ ساعت در دمای رفلاکس باقی ماند. پس از سرد کردن مخلوط واکنش، سوسپانسیون با استفاده از قیف بوخنر صاف گردید. رسوب باقی‌مانده روی صافی، ۳ مرتبه با استون شست‌وشو داده شد، آن‌گاه در دمای۶۰ درجه ی سانتی‌گراد در درون آون خشک گردید (۱).

الگوی پراش پرتو ایکس (X-ray diffraction) به‌وسیله‌ی دستگاه پراش‌سنج پرتو ایکس (B8 advance) با لامپ مسی، در ولتاژ ۴۰ کیلوولت و شدت جریان ۳۰ میلی‌آمپر تهیه گردید. تجزیه ی عنصری نمونه‌با استفاده از دستگاه تجزیه‌ی عنصری اندازه‌گیری گردید. هم‌چنین سطح ویژه‌ی خارجی کانی‌به‌روش سیرس (۱۸) و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به‌روش استات سدیم (۶) اندازه‌گیری شد.

آزمایش هم‌دماهای جذب سطحی

مطالعات هم‌دماهای جذب سطحی در دمای آزمایشگاه (۲±۲۵ درجه سلسیوس) انجام گرفت. به‌منظور تعیین هم‌دماهای جذب کادمیم در دو نوع خاک با بافت‌های شنی و لوم رسی، ۰/۱ گرم از هر کدام از خاک‌ها به‌طور مجزا که حاوی ده درصد کانی مونت‌موریلونیت طبیعی و مونت‌موریلونیت اصلاح شده بود، به ظروف پلی‌اتیلن ۱۵ میلی‌لیتری حاوی ۱۰ میلی‌لیتر الکترولیت زمینه‌ی ۰/۰۱ مولار نیترات کلسیم و ۷ سطح غلظت کادمیم (۱/۵، ۳، ۴/۵، ۶، ۷/۵، ۹، ۱۰ میلی‌گرم در لیتر) در دو تکرار افزوده شد، به‌طوری که pH نهایی همه‌ی نمونه‌ها ۰/۳ ± ۷/۵ بود. سوسپانسیون‌ها به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای آزمایشگاه تکان داده شدند و پس از سانتریفیوژ (با سرعت دورانی ۲۰۰۰ دور در ۱۰دقیقه) محلول زلال رویی از بخش جامد جدا گردید. ۵ میلی‌لیتر از عصاره‌ی تعادلی موجود در هر ظرف، به‌وسیله‌ی پیپتور برداشته شد و با اضافه کردن ۱۰۰ میکرولیتر اسید نیتریک غلیظ در یخچال نگه‌داری گردید. غلظت کادمیم در محلول‌های تعادلی به‌وسیله‌ی دستگاه طیف‌سنج اتمی مدل GBC- Avanta-PM اندازه‌گیری شد (۱۱).

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد استفاده قبل از آزمایش

خصوصیات	شن	لوم رسی
کربنات و بی‌کربنات (میلی‌اکی‌والان بر لیتر)	۳	۲
ماده‌ی آلی (درصد)	۰/۲۴	۱/۴۵
ظرفیت تبادل کاتیونی (میلی‌اکی‌والان بر صد گرم خاک)	۱۱	۱۳/۶۵
کربنات کلسیم معادل (درصد)	۳/۵	۲۸
قابلیت هدایت الکتریکی (دسی‌زیمنس بر متر)	۱/۰۴۸	۰/۳۳۸
pH	۸/۰۷	۸/۰۳

آزمایش واجذب

بلافاصله پس از اتمام آزمایش‌های هم‌دماهای جذب خاک، واجذب کادمیم با استفاده از تکنیک خالی کردن –پر کردن متوالی بر روی نمونه‌ها با بار اولیه ۱۵، ۶۰ و ۱۰۰ درصد حداکثر جذب فلز انجام گرفت. ۵ میلی‌لیترالکترولیت زمینه‌ی نیترات کلسیم ۰/۰۱ مولار عاری از کادمیم، به‌جای ۵میلی‌لیتر از عصاره برداشته شده به تیوب‌های آزمایشی افزوده گردید و سوسپانسیون‌های حاصل به‌مدت ۲۴ ساعت به‌وسیله‌ی شیکر تکان داده شدند. پس از اتمام این مدت، نمونه‌ها دوباره سانتریفیوژ شده و ۵ میلی‌لیتر از عصاره تعادلی را برداشته و تمامی مراحل انجام شده روی نمونه‌های جذب بر روی این نمونه‌ها نیز تکرار شد. مراحل فوق ۵ بار دیگر تکرار شدند. با محاسبه‌ی مقادیر کادمیم باقی‌مانده در فاز جامد و قرار دادن آن‌ها در برابر غلظت‌های تعادلی مربوطه، نمودارهای واجذب ترسیم گردیدند. میزان واجذب

کادمیم از خاک با دو بافت شنی و لوم رسی هر کدام با سه تیمار مونت‌موریلونیت طبیعی، مونت‌موریلونیت اصلاح شده با پلی‌اکریل‌آمید و نمونه‌ی شاهد اندازه‌گیری شد.

محاسبات

میزان کادمیم جذب شده به‌وسیله‌ی کانی‌مونت‌موریلونیت طبیعی و اصلاح شده با پلی‌اکریل‌آمید در هر نمونه با توجه به غلظت‌های اولیه و تعادلی کادمیم بر اساس معادله ۱ محاسبه گردید:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{M} \qquad (۱)$$

که در این رابطه، q_e مقدار کادمیم جذب شده توسط کانی‌ها (میلی‌گرم بر گرم)، C_i و C_e غلظت‌های اولیه و تعادلی کادمیم (میلی‌گرم بر لیتر)، V حجم سوسپانسیون (لیتر) و M جرم کانی (گرم) می‌باشد.

برازش هم‌دماهای فروندلیچ، لانگمویر و کوبله- کوریگان با استفاده از روش رگرسیون غیرخطی به‌کمک نرم‌افزار Data Fit و مقایسه‌ی مدل‌ها در توصیف داده‌های جذب بر اساس ضرایب تبیین (R^2) و خطای استاندارد برآورد (Standard Error of the Estimate; SEE) انجام شد.

تئوری هم‌دماهای مورد استفاده

هم‌دماهای جذب، روابطی هستند که کمیت یک یون یا مولکول جذب‌شونده بر روی فاز جامد را به‌عنوان تابعی از غلظت آن یون در محلول تعادلی در دمای ثابت نشان می‌دهند (۱۵). معادلات متعددی برای بیان ریاضی رابطه‌ی بین مقدار یک یون در فاز جامد و غلظت آن در محلول تعادلی مورد استفاده قرار گرفته است که معروف‌ترین آن‌ها معادله‌های لانگمویر و فروندلیچ می‌باشند. در این تحقیق علاوه‌بر این معادله‌ها، از مدل کوبله- کوریگان نیز استفاده شد.

معادله‌ی فروندلیچ

شکل کلی معادله‌ی تجربی فروندلیچ عبارت است از (۱۹):

$$q_e = K_F C_e^n \qquad (۲)$$

که در آن qe مقدار عنصر جذب شده (میلی‌گرم بر گرم)، Ce غلظت عنصر در حال تعادل (میلی‌گرم بر لیتر) و KF و n ضرایب مدل می‌باشند.

معادله لانگمویر

شکل کاربردی معادله‌ی لانگمویر به‌صورت زیر است (۱۴):

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \qquad (۳)$$

که در آن $q_{\max}$ حداکثر مقدار جذب (میلی‌گرم بر گرم) و q_e مقدار جذب شده در تعادل با غلظت C_e (میلی‌گرم بر گرم) می‌باشند. ثابت K_L (لیتر بر گرم)، بیانگر تمایل به تشکیل کمپلکس سطحی (قدرت پیوند) بوده که هرچه K_L بزرگتر باشد، این تمایل بیشتر است.

معادله‌ی کوبله- کوریگان

این مدل سه پارامتری، ترکیبی از مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ می‌باشد و اخیراً در مطالعات جذب فلزات سنگین به‌وسیله‌ی جذب‌کننده‌ها به‌طور وسیعی مورد استفاده قرار گرفته است (۱۱). این مدل به‌صورت زیر بیان می‌شود (۱۳):

$$q_e = \frac{AC_e^{\beta}}{1 + BC_e^{\beta}} \qquad (۴)$$

که در آن β ضریب مدل، Aو B ضرایب مربوط به شدت جذب می‌باشند.

محاسبات آماری

برای مقایسه‌ی کانی‌های مختلف (مونت‌موریلونیت طبیعی و اصلاح شده) در دو نوع بافت خاک (شنی و لوم رسی) از نظر جذب و واجذب، تجزیه واریانس در قالب طرح بلوک کامل تصادفی برای هر نوع بافت خاک به‌طور جداگانه انجام گردید. بدین صورت که هر سطح غلظت به‌عنوان یک بلوک (تکرار) درنظر گرفته شد و تیمارها شامل خاک شاهد، خاک حاوی مونت‌موریلونیت طبیعی و خاک حاوی موریلونیت اصلاح شده می‌باشند.

نتایج و بحث

کانی مورد مطالعه

ظرفیت تبادل کاتیونی مونت‌موریلونیت طبیعی مورد استفاده در این پژوهش، ۷۶ سانتی‌مول بار بر کیلوگرم و سطح ویژه‌ی خارجی آن ۲۷/۵ مترمربع بر گرم اندازه‌گیری شد. کانی مونت‌موریلونیت اصلاح شده نیز دارای ظرفیت تبادل کاتیونی ۸۲ سانتی‌مول بار بر کیلوگرم و سطح ویژه‌ی آن ۲۳ مترمربع بر گرم بود. افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح ویژه مونت‌موریلونیت اصلاح شده نسبت به کانی طبیعی ممکن است به ترتیب به دلیل وجود گروههای عامل $CONH_2$ – پلی‌اکریل‌آمید جذب سطحی شده توسط رس و افزایش سطح خارجی کانی باشد. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های مونت‌موریلونیت طبیعی و مونت‌موریلونیت اصلاح شده در شکل ۱

آمده است. پیک رده‌ی اول کانی مونت‌موریلونیت طبیعی و اصلاح شده به‌ترتیب در ۲ تتای ۱۲/۵۴ و ۱۲/۳۶ آنگسترم می‌باشد که نشان‌دهنده‌ی نفوذ نکردن لیگاند پلی‌اکریل‌آمید بین لایه‌های رس است. افزایش شدت پیک رده‌ی اول کانی اصلاح شده، به‌دلیل آمورف بودن لیگاند و مؤید قرار گرفتن پلی‌اکریل‌آمید در سطح رس می‌باشد.

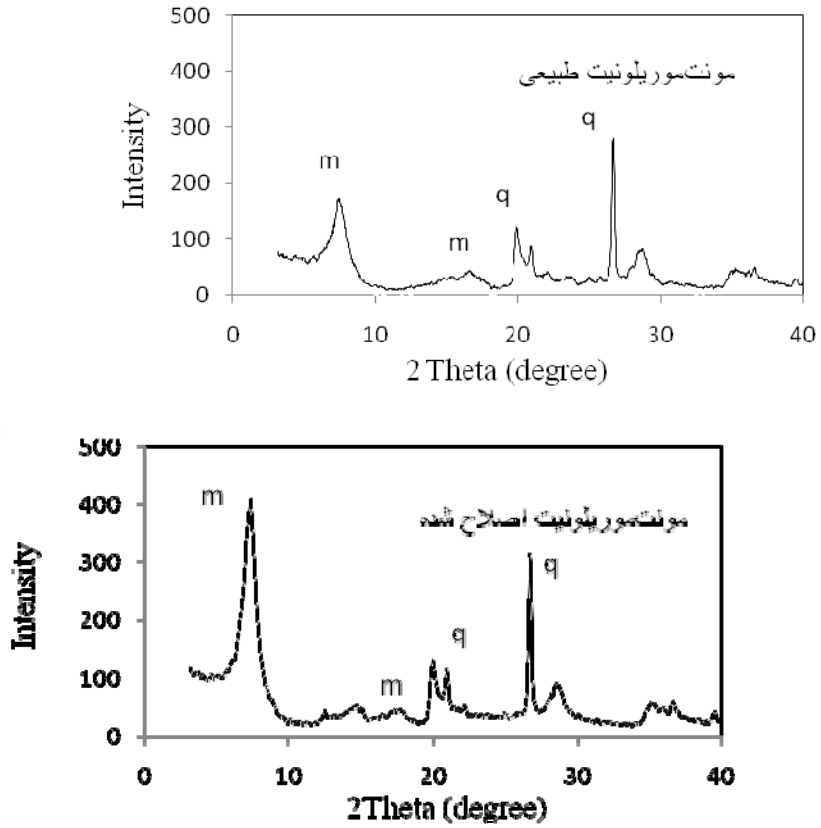
این لیگاند احتمالاً به‌وسیله‌ی مکانیسم‌های پیوند هیدروژنی بین اکسیژن‌های صفحه‌ی پایه‌ای رس و گروه آمید پلی‌اکریل‌آمید و پیوند هیدروژنی بین گروه‌های آلومینول و سیلانول لبه‌های رس با گروه آمید پلی‌اکریل‌آمید، به سطوح خارجی رس پیوند شده است (شکل ۲).

هم‌دماهای جذب کادمیم در خاک شنی

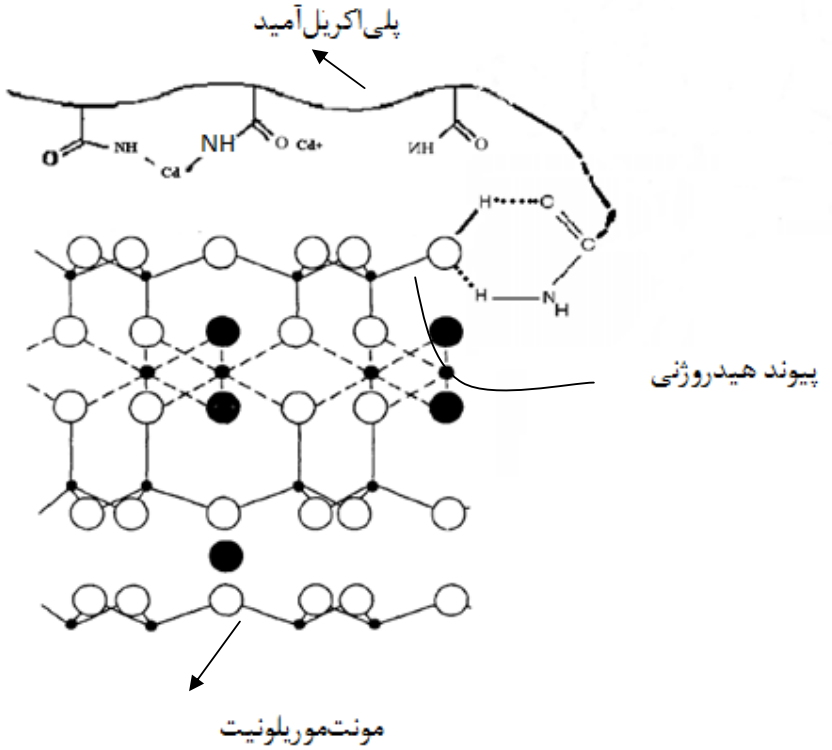
شکل۳ هم‌دمای جذب سطحی کادمیم روی مونت‌موریلونیت اصلاح شده در خاک با بافت شنی را نشان می‌دهد. مطابق تقسیم‌بندی گیلز، هم‌دماهای جذب کادمیم در مونت‌موریلونیت اصلاح شده در خاک شنی از نظر نوع شکل در کلاس L قرار می‌گیرند. در این نوع هم‌دما، با افزایش غلظت ماده‌ی جذب‌سطحی شونده، در ابتدا شیب افزایش می‌یابد، ولی در نهایت با پر شدن مکان‌های جذب سطحی خالی کاهش یافته و به صفر می‌رسد. این نوع هم‌دما نشان می‌دهد که سطح ماده جاذب در غلظت‌های کم، تمایل کمی به جذب ماده‌ی جذب سطحی‌شونده دارد و این تمایل در غلظت‌های بیشتر افزایش می‌یابد.

ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خطاهای استاندارد برآورد حاصل از برازش مدل‌های فروندلیچ، لانگمویر و کوبله–کوریگان بر داده‌های جذب کادمیم در مونت‌موریلونیت اصلاح شده در بافت شنی در جدول ۲ ارائه گردیده است.

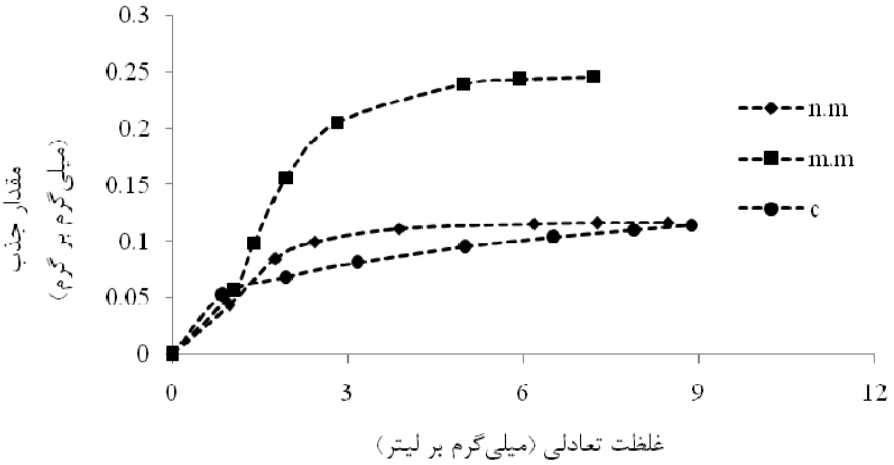
بیشترین ثابت K_L در مدل لانگمویر در بافت شنی حاوی مونت‌موریلونیت اصلاح شده دیده شد. مقادیر زیاد Kl در شیب تند همدماهای جذب (شکل۳) نمایان شده است که نشان دهنده تمایل جذب زیاد کانی مونت‌موریلونیت اصلاح شده برای کادمیم است. جذب کننده مناسب برای عناصر سنگین، جذب کننده‌ای است که حداکثر جذب آن زیاد (qmax) و شیب اولیه ایزوترم (Kl) آن تند باشد (۹).



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های مونت‌موریلونیت طبیعی و مونت‌موریلونیت اصلاح شده (m: مونت‌موریلونیت، q: کوارتز)



شکل ۲- مکانیسم پیوند پلی‌اکریل‌آمید با کانی مونت‌موریلونیت طبیعی و جذب کادمیم به‌وسیله‌ی رس اصلاح شده



شکل ۳- هم‌دماهای جذب کادمیم و برازش مدل‌کوبله کوریگان بر داده‌های جذبی بافت شنی درکانی مونت‌موریلونیت طبیعی (n.m)، مونت‌موریلونیت اصلاح شده (m.m) و شاهد (c)

ثابت A در مدل کوبله-کوریگان که شاخصی از شدت و ظرفیت جذب است، برای خاک شنی با کانی‌های مونت‌موریلونیت طبیعی، مونت‌موریلونیت اصلاح شده و نمونه‌ی شاهد، به‌ترتیب ۰/۹۱، ۲/۵۴۱ و ۰/۰۱۵ است که این شاخص در خاک حاوی مونت‌موریلونیت اصلاح شده از همه بیشتر و در نمونه‌ی شاهد از همه کمتر بود.

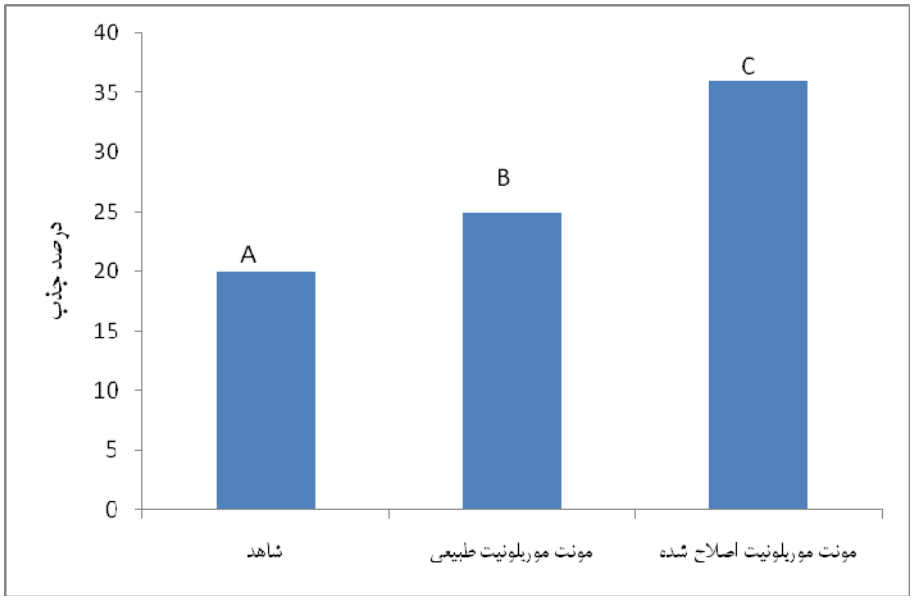
جدول ۲- ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خطاهای استاندارد برآورد حاصل از برازش مدل‌های فروندلیچ، لانگمویر و کوبله – کوریگان بر داده‌های جذب کادمیم در خاک شنی

مدل	N.M*	M.M**	C***
فروندلیچ			
K_f	۰/۰۶۵	۰/۰۶۳	۰/۰۵۵
n	۰/۳	۰/۵۴	۰/۳۳
R^2	۰/۷۷	۰/۸۳	۰/۹۲
SEE	۴/۵۳× ۱۰ $^{-۲}$	۲/۰۶× ۱۰ $^{-۲}$	۰/۰۱۳۱
لانگمویر			
q_{max} (mg .g^{-1})	۰/۱۲۴	۰/۲۵۱	۰/۱۰۹
K_L (L g^{-1})	۰/۰۱۶	۰/۰۳۴	۰/۰۱۵
R^2	۰/۹۳۴	۰/۹۱	۰/۹۲
SEE	۱/۵۹× ۱۰ $^{-۲}$	۱/۶۴× ۱۰ $^{-۲}$	۰/۰۱۳
کوبله–کوریگان			
A(Mg^{1-b} g^{-1} L^{b})	۰/۹۱	۲/۵۴۱	۰/۰۱۵
B(L^{b} mg^{-b})	۰/۶۰۷	۰/۴۴	۰/۳۳
β	۰/۳	۰/۵۴	۰/۰۳۹
R^2	۰/۹۹	۰/۹۸	۰/۹۹
SEE	۱/۰۷× ۱۰ $^{-۲}$	۱/۲۶× ۱۰ $^{-۲}$	۱/۰۷×۱۰ $^{-۲}$

N.M* : شن حاوی مونت‌موریلونیت طبیعی

M.M** : شن حاوی مونت‌موریلونیت اصلاح شده

C*** : نمونه‌ی شنی شاهد



شکل ٤- کارایی تیمارهای مختلف کانی بر درصد جذب کادمیم در بافت شنی

بر اساس معیارهای مناسب‌ترین هم‌دماهای توصیف‌کننده‌ی جذب کادمیم (R^2 و SSE)، هر سه مدل جذب سطحی کادمیم را در خاک شنی به‌خوبی توصیف کردند، ولی مدل کوبله–کوریگان با کمترین انحراف از داده‌ها و بیشترین ضریب تبیین، نسبت به دو مدل دیگر،

بهترین برازش را بر داده‌های جذبی داشت. حمیدپور و همکاران (۹) نیز گزارش کردند که مدل کوبله-کوریگان بهترین برازش را بر داده‌های جذب کادمیم و سرب روی بنتونیت داشته است.

اثر کانی‌ها بر جذب کادمیم در بافت شنی

نتایج حاصل از انجام آزمایش نشان داد که اختلاف معنی‌داری بین تیمارهای خاک شنی در میزان جذب کادمیم وجود دارد (شکل ۴). کارایی جذب مونت‌موریلونیت اصلاح شده بیشتر از سایر تیمارها می‌باشد. درصد جذب در تیمار شاهد، در مقایسه با سایر تیمارها کمتر بود. دلیل این امر را می‌توان این‌گونه بیان نمود که اصلاح مونت‌موریلونیت موجب گردید ظرفیت جذب سطحی آن به دلیل وجود گروه‌های آمیدی و کربوکسیلی افزایش یابد و در نتیجه کادمیم بیشتری را جذب کرده است و این موضوع باعث افزایش کارایی جذب در بافت شنی می‌شود (۲).

اثر کانی‌ها بر واجذب کادمیم در بافت شنی

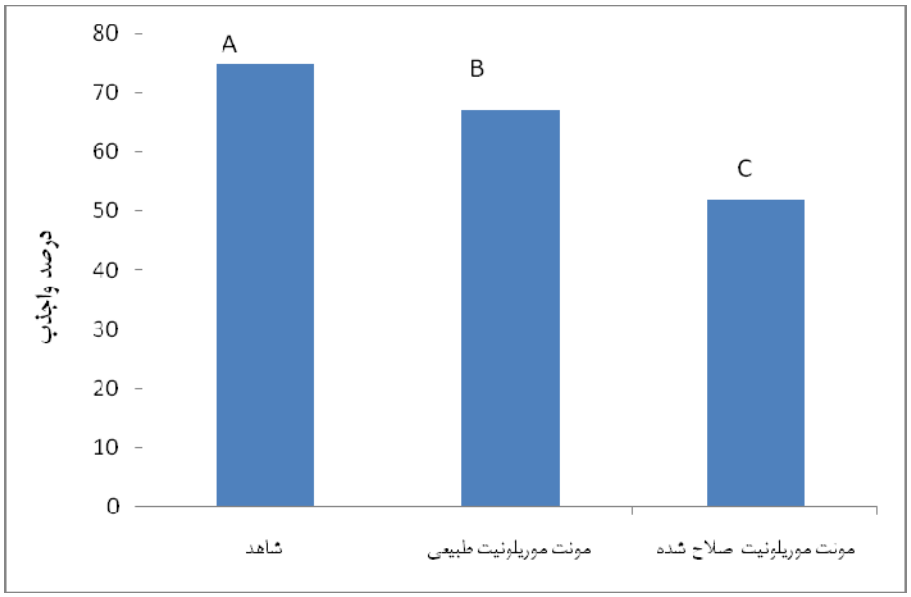
تجزیه‌ی واریانس برای درصد واجذب در خاک شنی نشان داد که کانی‌های مونت‌موریلونیت طبیعی و مونت‌موریلونیت اصلاح شده در مقدار واجذب متفاوت هستند و مقایسه‌ی میانگین در سطح ۵ درصد انجام شد. مقادیر کادمیم واجذب شده از خاک شنی با سه نوع تیمار متفاوت شامل مونت‌موریلونیت طبیعی، مونت‌موریلونیت اصلاح شده و نمونه‌ی شاهد بعد از چهار مرحله آزادسازی، به‌ترتیب ۶۶، ۵۱ و ۷۲ درصد بود. میزان واجذب توسط مونت‌موریلونیت اصلاح شده دارای کمترین مقدار بود (شکل ۵). علت کم بودن مقدار واجذب کادمیم از مونت‌موریلونیت اصلاح شده را می‌توان به نقش لیگاند در ایجاد پیوند محکم بین شن- فلز- سطح کانی نسبت داد، به‌طوری‌که گروه‌های آمیدی پلی‌اکریل‌آمید، با قدرت زیادی کادمیم را به دام می‌اندازند. هم‌چنین، پلی‌اکریل‌آمید در مونت‌موریلونیت اصلاح شده باعث هم‌آوری ذرات شده و واجذب کاهش می‌یابد.

هم‌دماهای جذب کادمیم در خاک لوم رسی

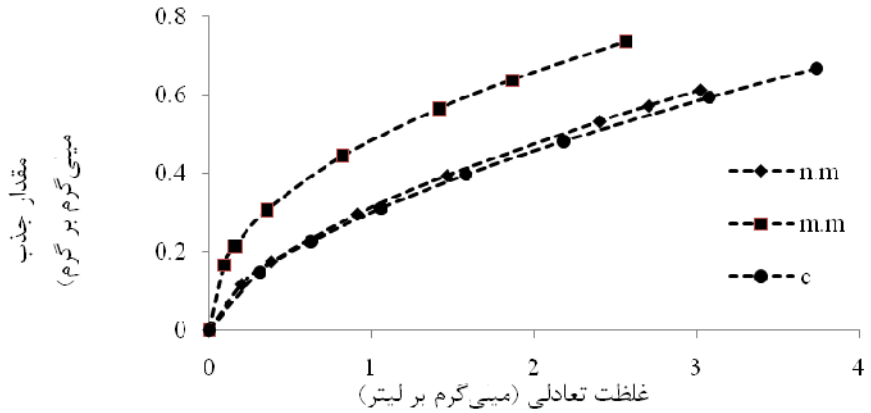
هم‌دماهای جذب کادمیم و برازش مدل کوبله -کوریگان بر داده‌های جذبی بافت لوم رسی در شکل ۶ نشان داده شده است. مطابق تقسیم‌بندی گیلز، هم‌دماهای جذب کادمیم در مونت‌موریلونیت اصلاح شده در خاک لوم رسی مطابق خاک شنی در کلاس L از نظر نوع شکل قرار می‌گیرند.

ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خطاهای استاندارد برآورد حاصل از برازش مدل‌های فروندلیچ، لانگمویر و کوبله-کوریگان بر داده‌های جذب کادمیم در خاک لوم رسی حاوی مونت‌موریلونیت طبیعی، مونت‌موریلونیت اصلاح شده و نمونه‌ی شاهد در جدول ۳ ارائه گردیده است.

ثابت K_L مدل لانگمویر در بافت لوم رسی حاوی مونت‌موریلونیت اصلاح شده شامل بیشترین مقدار بود. ثابت A مدل کوبله کوریگان که شاخصی از شدت و ظرفیت جذب است، برای بافت لوم رسی با کانی‌های مونت‌موریلونیت طبیعی، مونت‌موریلونیت اصلاح شده و بافت لوم‌رسی شاهد به‌ترتیب۰/۱۵۲، ۰/۲۴۱و ۰/۰۳۲ بود که این شاخص در مونت‌موریلونیت اصلاح شده از همه بیشتر و در نمونه‌ی شاهد از همه کمتر می‌باشد.



شکل ۵- مقدار کادمیم واجذب شده از خاک شنی با سه نوع تیمار متفاوت کانی بعد از چهار مرحله آزادسازی



شکل ٦- هم‌دماهای جذب کادمیم و برازش مدل‌کوبله کوریگان بر داده‌های جذبی بافت لوم‌رسی در کانی مونت‌موریلونیت طبیعی (n.m)، مونت‌موریلونیت اصلاح شده (m.m) و شاهد (c)

جدول ۳- ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خطاهای استاندارد برآورد حاصل از برازش مدل‌های فروندلیچ، لانگمویر و کوبله – کوریگان بر داده‌های جذب کادمیم در خاک لوم رسی

مدل	N.M*	M.M**	C***
فروندلیچ			
K_f	۰/۳۳	۰/۴۸	۰/۲۹
n	۰/۶۳	۰/۴۴	۰/۶
R^2	۰/۹۷	۰/۹۸	۰/۹۵
SEE	۳/۷×۱۰$^{-۲}$	۲/۸۶ ×۱۰$^{-۲}$	۰/۰۴۶
لانگمویر			
q_{max} (mg .g^{-1})	۰/۶۵۱	۰/۷۱۵	۰/۶۲
K_L (L g^{-1})	۰/۱۳۳	۰/۱۹۸	۰/۱۲۳
R^2	۰/۹	۰/۹۵	۰/۸۹
SEE	۷/۰۷× ۱۰$^{-۲}$	۵/۳۸× ۱۰$^{-۲}$	۰/۰۸۱
کوبله-کوریگان			
A(Mg^{1-b} g^{-1} L^b)	۰/۱۵۲	۰/۲۴۱	۰/۰۳۲
β	۰/۱۵۹	۰/۲۴۲	۰/۶
B(L^b mg^{-b})	۰/۶	۰/۴۴	۰/۲۶
R^2	۰/۹۸	۰/۹۹	۰/۹۹
SEE	۳/۳۶× ۱۰$^{-۲}$	۲/۷۷× ۱۰$^{-۲}$	۱/۰۷×۱۰$^{-۲}$

N.M* : بافت لوم رسی حاوی مونت‌موریلونیت طبیعی

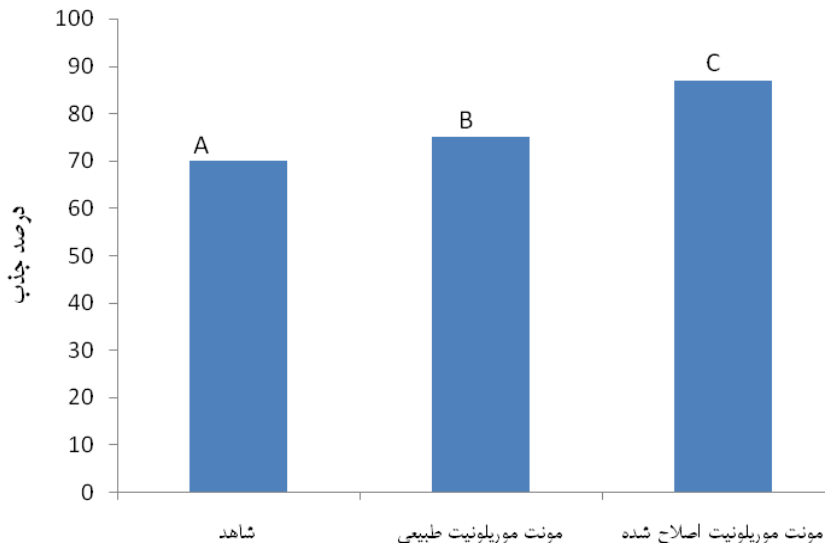
M.M** : بافت لوم رسی حاوی مونت‌موریلونیت اصلاح شده

C*** : بافت لوم رسی حاوی نمونه‌ی لوم رسی شاهد

بر اساس معیارهای آماری SSE و R^2، هر سه مدل جذب کادمیم را به‌وسیله‌ی بافت لوم رسی همراه با دو نوع کانی توصیف کردند، ولی مدل کوبله-کوریگان با کمترین انحراف از داده‌ها و بیشترین ضریب تبیین نسبت به سه مدل دیگر، بهترین برازش را بر داده‌های جذبی داشت.

اثر کانی‌ها بر جذب کادمیم در بافت لوم رسی

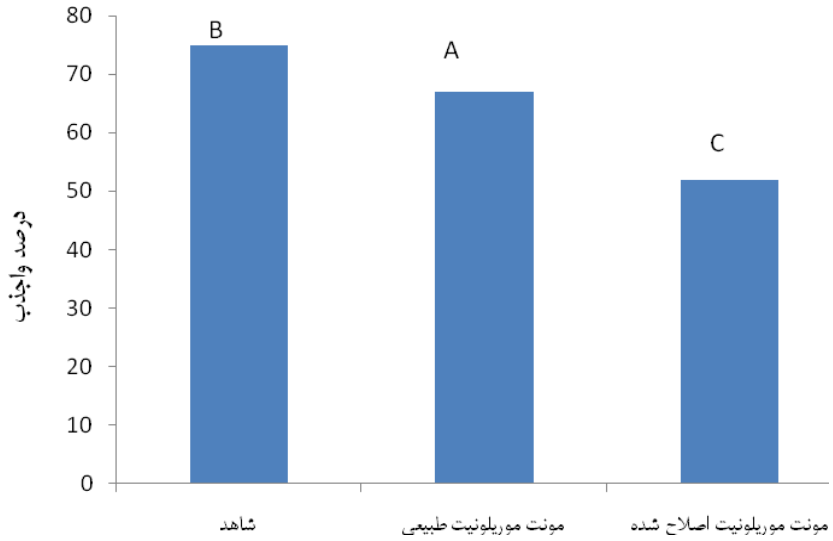
بیشترین کارایی جذب در خاک لوم رسی مربوط به تیمار مونت‌موریلونیت اصلاح شده است و تیمار شاهد کمترین درصد جذب را دارد (شکل ۷).



شکل ۷- کارایی تیمارهای مختلف بافت لوم رسی در درصد جذب کادمیم

اثر کانی‌ها بر واجذب کادمیم در بافت لوم رسی

تجزیه‌ی واریانس برای درصد واجذب در خاک لوم رسی نشان داد که کانی‌های مونت‌موریلونیت طبیعی و مونت‌موریلونیت اصلاح شده در مقدار واجذب متفاوت هستند. مقادیر تجمعی کادمیم واجذب شده از خاک لوم رسی با سه نوع تیمار متفاوت شامل مونت‌موریلونیت طبیعی، مونت‌موریلونیت اصلاح شده و نمونه‌ی شاهد بعد از چهار مرحله آزادسازی، به‌ترتیب ۳۰، ۱۰ و ۲۵ درصد بود (شکل ۸). نتایج نشان می‌دهد که سهولت واجذب کادمیم از مونت‌موریلونیت طبیعی، به‌دلیل پسماند (هیسترسیس) منفی و غلیظ‌تر شدن محلول در مرحله‌ی واجذب، بیشتر از سایر تیمارها بود (۱۰)



شکل ۸- درصد کادمیم واجذب شده از خاک لوم رسی با سه نوع تیمار متفاوت شامل مونت‌موریلونیت طبیعی، مونت‌موریلونیت اصلاح شده و نمونه‌ی شاهد بعد از چهار مرحله آزادسازی

نتیجه‌گیری

در هر دو خاک شنی و لوم رسی، بیشترین و کمترین درصد جذب کادمیم به‌ترتیب مربوط به تیمار مونت‌موریلونیت اصلاح شده و تیمار شاهد بود. کمترین میزان واجذب کادمیم در هر دو نوع بافت شنی و لوم رسی، مربوط به تیمار مونت‌موریلونیت اصلاح شده بود. این نتیجه مؤید این است که به‌طور کلی، کانی مونت‌موریلونیت اصلاح شده با پلی‌اکریل‌آمید، در تثبیت شیمیایی کادمیم در محیط‌های آلوده موثر می‌باشد.

منابع

1- Abollino O., Giacomino A., Malandrino M. and Mentasti E. 2008. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite, Applied Clay Science, 38:227-236.

2- Anirudhan T.S., Suchithra P.S. and Rijith S. 2008. Amine-modified polyacrylamide- bentonite composite for the adsorption of humic acid in aqueous solutions. Colloid and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 326: 147-158.

3- Barthomeuf D. 1996. Basic zeolites: characterization and uses in adsorption and catalysis. Catal Rev. 38: 521-612.

4- Bhattacharyya K.G. and Gupta S.S. 2008. Kaolinaite and montmorillonaite as adsorbent for Fe(II), Co(II) and Ni(II) in aqueous medium. Aapplied Clay Science. 41:1-9.

5- Chapman H.D. 1965. Cation exchange capacity. In: Black, C.A. (Ed.), Methods of Soil Analysis: Part 2. Madison, American Society of Agronomy. pp. 891–900.

6- Churchman G.J., Gates W.P. Theng B.K.G. and Yuan G. 2006. Clays and clay minerals for pollution control, Handbook of Clay Science. Chapter 11.1, pp. 625.

7- Davis A.P. and Upadhyaya M. 1996. Desorption of cadmium from goethite (alpha-FeOOH), Water Research, 30: 1894-1904.

8- Essington M.E. 2004. Soil and Water Chemistry: An Intergrative Approach. CRC Press, Boca Raton , Florida.

9- Hamidpour M., Kalbasi M., Afyuni M., and Shariatmadari H. 2010. Kinetic and isothermal studies of cadmium sorption onto bentonite and zeolite. International Agrophysics. 24: 253-259.

10- Hamidpour M., Afyuni M., Kalbasi M., Khoshgoftarmanesh A.H. and Inglezakis V.J. 2010. Mobility and plant-availability of Cd(II) and Pb(II) adsorbed on zeolite and bentonite, Applied Clay Science, 48:342-348.

11- Kasgoz H., Ozgumus S. and Orbay M. 2003. Modified Polyacrilamid hydrogels and their application in removal of heavy metal ions, Polymers, 44:1785-1793.

12- Koble R.A. and Corrigan T.E. 1952. Adsorption isotherms for pure hydrocarbons, Industrial and Engineering. Chemistry, 44: 383-387.

13-Langmuir I. 1918. Adsorption of gas on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of the American Chemical Society. 40: 1361-1403.

14- Limousin G., Gaudet J.P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V. and Krimissa M. 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, Modeling and measurement, Applied Geochemistry, 22: 249-275.

15- Martin T.A. and Ruby M.V. 2004. Review of in situ remediation technologies for lead , zinc, and cadmium in soil, Remediation Journal, 3: 35-53.

16- Mathialagan T. and Viraraghavan T. 2002. Adsorption of cadmium from aqueous solution by perlite, Journal of Hazardous Materials, 94: 291-303.

17- Sears P.O. 1956. The effect of the grazing anim on pasture. Proceedings of the International Grassland Congress 7: 92-103.

18- Smith E.H. 1998. Surface complexation modeling of metal removal by recycled iron sorbent, Journal of Environmental Science and Engineering; 10: 913–20.

19- Sparks D.L. 2003. Environmental Soil Chemistry. Academic Press San Diego, California.

20- Stumm W. 1992. Chemistry of The Solid-Water Interface. Wiley Inter Science, New York.

Journal of Water and Soil
Vol. 27, No. 5, Nov.-Dec. 2013, p. 998-1008

نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)
جلد ۲۷، شماره ۵، آذر - دی ۱۳۹۲، ص. ۱۰۰۸-۹۹۸

Effect of Modified Montmorillonite on Immobilization of Cadmium in two Sandy and Clay Loam Soils

S. Farahi[1] - H. Shirani[2*] - M. Hamidpour[3]

Received:02-03-2013
Accepted:03-11-2013

Abstract

This study examined the effect of natural montmorillonite and polyacrylamide modified montmorillonite on the sorption and desorption of cadmium in sandy and clay loam soils. All isothermal experiments were performed in the context of the electrolytes calcium nitrate and in 7 levels of cadmium concentrations (1.5 to 10 mg/l). Desorption experiment were done immediately after completion sorption experiment. Sorption isotherms were well fitted by Freundlich, Langmuir and Koble – Corrigan models. Koble-Corrigan model with the highest coefficient of determination (R^2) and the minimum error (SEE) had the best fit to the data. The value obtained for K_l constant were 0.034 and 0.198 in the two sandy and clay loam soils suspensions containing modified montmorillonite, respectively. These results revealed the high affinity of cadmium sorption on modified montmorillonite. The amounts of Cd desorbed from natural montmorillonite were more than from modified montmorillonite. These results confirm that, in general, modified montmorillonite with polyacrylamide is a good agent for immobilization of cadmium in contaminated soils.

Keywords: Montmorillonite, Polyacrylamide, Cadmium, Adsorption, Desorption

1,2,3- Former MSc Student, Associate Professor and Assistant Professor, Department of Soil Science, College of Agriculture, Vali-e-Asr University of Rafsanjan, Respectively
(*-Corresponding Author Email: shirani379@yahoo.com)