

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده مهندسی عمران
رشته مهندسی عمران گرایش هیدرولیک

رساله دکتری

ارزیابی جذب و آزادسازی کادمیوم از خاک با استفاده از نانوذرات Fe_3O_4

نگارنده: ملیحه محمدیون

اساتید راهنما
دکتر سید فضل اله ساغروانی
دکتر بهناز دهرآزما

استاد مشاور
دکتر احمد خدادادی دربان

شهریور ۱۳۹۶

شماره: ۹۶۲۷۵
تاریخ: ۹۶/۲/۲۷
ویرایش:

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره ۱۲: صورت جلسه نهایی دفاع از رساله دکتری (Ph.D)
(ویژه دانشجویان ورودی های ۹۴ و ما قبل)

بدینوسیله گواهی می شود خانم ملیحه محمدیون دانشجوی دکتری رشته مهندسی عمران به شماره دانشجویی ۹۰۲۲۵۱۵ ورودی مهر ماه سال ۱۳۹۰ در تاریخ ۹۶/۰۶/۲۲ از رساله نظری / عملی خود با عنوان: ارزیابی جذب و آزادسازی کادمیوم از خاک با استفاده از نانوذرات Fe_3O_4 دفاع و با اخذ نمره ۱۹/۲۷ به درجه عالی نائل گردید.

☐ الف) درجه عالی: نمره ۱۹-۲۰	☐ ب) درجه بسیار خوب: نمره ۱۸/۹۹-۱۷
☐ ج) درجه خوب: نمره ۱۶/۹۹-۱۵	☐ د) غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد
☐ ه) رساله نیاز به اصلاحات دارد	

ردیف	هیئت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱	دکتر	سید فضل اله ساغروانی	دانشیار	
۲	دکتر	بهناز دهرآزما	دانشیار	
۳	دکتر	احمد خدادادی دربان	دانشیار	
۴	دکتر	احمد آریافر	دانشیار	
۵	دکتر	هادی قربانی	دانشیار	
۶	دکتر	رمضان واقعی	استادیار	
۷	دکتر	مهدی عجمی	استادیار	

مدیر محترم تحصیلات تکمیلی دانشگاه:

ضمن تأیید مراتب فوق مقرر فرمائید اقدامات لازم در خصوص انجام مراحل دانش آموختگی خانم ملیحه محمدیون بعمل آید.

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر احمدی
تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تقدیم به همسر مہربان
و
پدر و مادر فداکارم

بعد از حمد و سپاس خدای مهربان بر خود لازم میدانم از اساتید گرامی جناب آقای دکتر ساغروانی، سرکار خانم دکتر دهر آزما و جناب آقای دکتر خدادادی دربان که این تحقیق حاصل راهنمایی‌های ارزشمند ایشان می باشد، تقدیر و تشکر نمایم.

از اساتید محترم دانشگاه تربیت مدرس جناب آقای دکتر خالصی، جناب آقای دکتر عبدالهی، سرکار خانم دکتر آیتی و جناب آقای دکتر صراف ماموری و همچنین از کارشناس محترم آزمایشگاه فرآوری مواد معدنی دانشگاه تربیت مدرس جناب آقای دکتر شهبازی و جناب آقای مهندس فرهنگ کمال تشکر و قدر دانی را دارم.

تعهد نامه

اینجانب **ملیحه محمدیون** دانشجوی دوره دکتری رشته **عمران گرایش هیدرولیک** دانشکده **عمران** دانشگاه صنعتی **شاهرود** نویسنده رساله ارزیابی جذب و آزادسازی کادمیوم از خاک با استفاده از نانوذرات Fe_3O_4 تحت راهنمایی جناب آقای **دکتر سید فضل اله ساغروانی** و سرکار خانم **دکتر بهناز دهر آزما** و مشاوره **دکتر احمد خدادادی دربان** متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه 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 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.

با توجه به اثرات خطرناک و پایدار فلزات سنگین در محیط زیست و لزوم پاک‌سازی فازهای مختلف محیط زیست از آن‌ها، در این رساله به ارائه پیشنهاد جهت حذف این آلاینده‌ها از فاز جامد پرداخته شده است. با در نظر گرفتن هدف این رساله که بهینه‌سازی حذف فلز سنگین کادمیوم از خاک می‌باشد، در این تحقیق اثر نانوذرات به عنوان عامل موثر در تامین این هدف مد نظر قرار گرفته است.

در این مطالعه، روند و مکانیسم حذف فلز سنگین کادمیوم از خاک آلوده با استفاده از نانوذره اکسید آهن سه ظرفیتی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید مورد آزمایش و اندازه‌گیری قرار گرفته است. در مرحله اول ترکیب مناسب خاک، با قابلیت جذب کافی کادمیوم جهت رسیدن به نتایج مشخص تعیین و سپس با محلول نیتрат کادمیوم آلوده شده است.

پس از تهیه خاک آلوده، به منظور فراهم کردن محلول همگنی از نانوذرات، نانو ذره اکسید آهن سه ظرفیتی به وسیله پلی اکریلیک اسید پایدار و سپس شرایط محیطی بهینه حذف، با انجام آزمایشات مربوطه، در سامانه ناپیوسته تعیین شده است. در این سامانه پس از انتخاب غلظت مناسب نانوسیال (500 mg/L) و pH بهینه ($6/5$)، زمان تماس مناسب تعیین (24 ساعت) و پس از آن نسبت حجم نانوسیال (mL) به جرم نمونه خاک (gr) جهت حذف کامل کادمیوم از خاک برابر یک به 150 بدست آمده است.

پس از تعیین شرایط بهینه حذف در سامانه ناپیوسته، با راه‌اندازی سامانه پیوسته، شرایط بهینه حذف در این سامانه نیز مورد ارزیابی واقع شده و با توجه به نتایج بهینه‌سازی ذکر شده در قسمت ناپیوسته نانو سیال با غلظت (500 mg/L) و pH مشخص ($6/5$) در این سامانه مورد استفاده واقع شده است. در سامانه پیوسته ابتدا دبی بهینه جریان تعیین شده که به دلیل محدودیت در کاهش دبی حداقل، این دبی به عنوان دبی بهینه و برابر $0/5$ میلی لیتر در دقیقه در نظر گرفته شده است و در ادامه بر اساس آزمایشات بهینه‌سازی زمان، زمان تماس مناسب جهت حذف کامل کادمیوم از خاک

برابر ۲۴ ساعت تعیین شده است.

پس از تعیین شرایط مناسب جهت حذف کامل آلاینده در هر دو سامانه، با انجام آزمایش استخراج انتخابی متوالی (SSE) در هر دو سامانه در شرایط مشخص و تعیین شده مکانیسم حذف مورد بررسی قرار گرفته است. طبق نتایج مشابه بدست آمده تمایل نانوذرات آهن III در حذف کادمیوم از بخشهای مختلف خاک در هر دو سامانه به صورت زیر جمع بندی شده است:

بخش باقیمانده > بخش آلی > اکسیدهای آهن و منگنز > کربنات > تبادل پذیر

پس از انجام آزمایشات فوق با انجام آزمایشات تکمیلی بر روی خاک و نانوسیال قبل و بعد از حذف کادمیوم، شامل تغییرات pH نانو سیال و خاک، تغییرات EC و TDS در خاک و نانوسیال، توزیع سایز نانوذرات و پتانسیل زتا در نانوسیال، انجام آزمایش XRD و SEM روی خاک، تغییرات فیزیکو شیمیایی خاک و نانوسیال مورد ارزیابی واقع شده است.

در نهایت نیز فرآیند حذف کادمیوم از خاک با استفاده از نانوذرات اکسید آهن سه ظرفیتی از نظر اقتصادی ارزیابی شده است.

کلمات کلیدی: حذف فلزات سنگین، کادمیوم، نانوذره اکسید آهن سه ظرفیتی، آزمایش

استخراج انتخابی متوالی

- محمدیون، م. دهرآزما، ب. ساغروانی، س. ف. خدادادی دربان، ا.، بهینه سازی حذف کادمیوم از خاک آلوده با استفاده از نانو ذره اکسید آهن سه ظرفیتی، کنفرانس بین المللی علوم، مهندسی و فناوریهای محیط زیست، ۱۵ و ۱۶ اردیبهشت ماه ۱۳۹۴، دانشگاه تهران.

- محمدیون، م. دهرآزما، ب. ساغروانی، س. ف. خدادادی دربان، ا.، بررسی مکانیسم حذف کادمیوم از خاک آلوده با استفاده از نانو ذره اکسید آهن سه ظرفیتی با استفاده از روش استخراج انتخابی متوالی، سومین سمپوزیوم بین المللی مهندسی محیط زیست و منابع آب، 2,3 June-2015، دانشگاه خواجه نصیر.

- محمدیون، م. دهرآزما، ب. ساغروانی، س. ف. خدادادی دربان، ا.، بررسی تاثیر شستشوی خاک توسط نانوذرات Fe_3O_4 در دو سامانه پیوسته و ناپیوسته بر خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک و نانوسیال، مجله علمی پژوهشی عمران مدرس، دور هفدهم، شماره ۴، سال ۹۶، صفحات ۱۹۹ تا ۲۱۱.

- Mohamadiun M., Dahrazma B. , Saghravani S.F., Khodadadi Darban A., Removal of Cadmium from Contaminated Soil using Iron (III) Oxide Nanoparticles Stabilized with Polyacrylic acid, Journal of Environmental Engineering and Landscape Management, Accepted, 2017.
- Mohamadiun M., Dahrazma B. , Saghravani S.F., Khodadadi Darban A., Using Selective Sequential Extraction Techniques to Evaluate the Tendency of Soil Fractions in Cd Removal by Fe_3O_4 Nanoparticles in Continuous Flow System, Journal of Mining and Environment, Accepted, 2017.

فهرست مطالب

۱	فصل ۱ کلیات
۱-۱	مقدمه
۲-۱	بیان مساله
۳-۱	ضرورت انجام تحقیق
۴-۱	اهداف تحقیق
۵-۱	سازمان‌بندی پایان نامه

۹	فصل ۲ مطالعات پیشین
۱-۲	مقدمه
۲-۲	آلودگی خاک به فلزات سنگین
۳-۲	کادمیوم
۱-۳-۲	ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی کادمیوم
۲-۳-۲	منابع و کاربردهای کادمیوم
۳-۳-۲	اثرات سم شناسی محیطی کادمیوم
۴-۲	روش‌های پاک‌سازی خاک
۵-۲	شستشوی خاک
۶-۲	کاربرد نانو تکنولوژی در محیط زیست
۷-۲	کاربرد نانوذرات در حذف فلزات سنگین
۸-۲	استخراج انتخابی متوالی
۱-۸-۲	روش BCR
۲-۸-۲	روش تسیر
۳-۸-۲	روش یونگ

۳۱	فصل ۳ مواد و روش‌ها
۱-۳	مقدمه
۲-۳	مواد
۱-۲-۳	خاک
۲-۲-۳	آلاینده خاک
۳-۲-۳	نانوذره
۴-۲-۳	مواد مورد نیاز برای اندازه‌گیری کادمیوم
۵-۲-۳	مواد آزمایش استخراج انتخابی متوالی
۳-۳	آلوده کردن خاک
۴-۳	دانه‌بندی خاک آلوده
۵-۳	اندازه‌گیری محتوای فلز سنگین در خاک آلوده

۳-۶	اندازه‌گیری غلظت کادمیوم در محلول با اسپکتروفوتومتر.....	۳۶
۳-۷	آماده‌سازی نانوسیال.....	۳۸
۳-۸	آزمایش شستشوی خاک جهت حذف کادمیوم توسط نانوذره اکسید آهن III از خاک در سامانه ناپیوسته.....	۳۹
۳-۸-۱	بررسی اثر غلظت نانوسیال.....	۴۰
۳-۸-۲	بررسی اثر pH نانوسیال.....	۴۰
۳-۸-۳	بررسی اثر زمان تماس.....	۴۱
۳-۸-۴	بررسی نسبت جرم خاک به حجم نانوسیال.....	۴۱
۳-۹	آزمایش شستشوی خاک جهت حذف کادمیوم توسط نانوذره اکسید آهن III در سامانه پیوسته.....	۴۱
۳-۹-۱	بررسی اثر دبی.....	۴۵
۳-۹-۲	بررسی اثر زمان تماس.....	۴۵
۳-۹-۳	بررسی اثر شستشوی چند مرحله‌ای.....	۴۵
۳-۱۰	آزمایشات SSE.....	۴۵
۳-۱۱	اندازه‌گیری pH خاک.....	۴۷
۳-۱۲	اندازه‌گیری EC خاک.....	۴۷
۳-۱۳	انجام آزمایش XRD.....	۴۷
۳-۱۴	انجام آزمایش SEM (Scanning Electron Microscopy).....	۴۸
۳-۱۵	اندازه‌گیری سائز ذرات در نانوسیال.....	۴۹
۳-۱۶	اندازه‌گیری پتانسیل زتا.....	۴۹

فصل ۴ نتایج و بحث

۴-۱	مقدمه.....	۵۳
۴-۲	مقدار محتوای فلز سنگین در خاک آلوده و انتخاب آلاینده.....	۵۴
۴-۳	دانه بندی خاک آلوده.....	۵۴
۴-۴	تعیین شرایط حذف بیشینه کادمیوم از خاک آلوده توسط نانوذرات اکسید آهن III در دو سامانه پیوسته و ناپیوسته.....	۵۵
۴-۴-۱	حذف کادمیوم در سامانه ناپیوسته.....	۵۷
۴-۴-۱-۱	بررسی اثر غلظت نانوسیال.....	۵۷
۴-۴-۱-۲	بررسی اثر pH.....	۵۹
۴-۴-۱-۳	بررسی اثر زمان تماس.....	۶۲
۴-۴-۱-۴	بررسی اثر نسبت جرم خاک به حجم نانوسیال.....	۶۳
۴-۴-۲	حذف کادمیوم در سامانه پیوسته.....	۶۵
۴-۴-۲-۱	بررسی اثر دبی جریان.....	۶۵
۴-۴-۲-۲	بررسی اثر زمان تماس.....	۶۶
۴-۴-۳	بررسی اثر شستشوی چندگانه.....	۶۸
۴-۴-۳	جمع‌بندی و مقایسه دو سامانه ناپیوسته و پیوسته جهت شستشوی خاک.....	۷۰
۴-۵	بررسی مکانیسم حذف کادمیوم با استفاده از آزمایشات SSE.....	۷۱
۴-۵-۱	آزمایشات SSE روی خاک آلوده قبل از آزمایش.....	۷۱
۴-۵-۲	آزمایشات SSE روی خاک آلوده پس از شستشو با نانوسیال Fe_3O_4 در سامانه ناپیوسته.....	۷۲

۳-۵-۴. آزمایشات SSE روی خاک آلوده پس از شستشو با نانوسیال Fe_3O_4 در سامانه پیوسته.....	۷۴
۴-۵-۴. جمع‌بندی و مقایسه مکانیسم عملکرد دو سامانه ناپیوسته و پیوسته با استفاده از آزمایشات SSE	۷۶
۶-۴. بررسی مکانیسم حذف کادمیوم با استفاده از بررسی تغییرات فیزیکوشیمیایی در خاک و نانوسیال در اثر فرآیند شستشو.....	۷۷
۱-۶-۴. بررسی تغییرات pH نانوسیال و خاک.....	۷۷
۲-۶-۴. بررسی تغییرات EC و TDS در خاک و نانوسیال.....	۷۸
۳-۶-۴. بررسی تغییرات اندازه نانوذرات در نانوسیال.....	۷۹
۴-۶-۴. بررسی تغییرات پتانسیل زتا در نانوسیال.....	۸۱
۵-۶-۴. بررسی نتایج XRD خاک.....	۸۳
۶-۶-۴. SEM خاک.....	۸۵
۷-۶-۴. جمع‌بندی نتایج حاصل از بررسی مکانیسم حذف کادمیوم توسط نانو سیال Fe_3O_4	۸۷
۷-۴. ارزیابی اقتصادی استفاده از نانو سیال Fe_3O_4 در حذف کادمیوم از خاک.....	۹۰
۱-۷-۴. مراحل پیاده‌سازی طرح.....	۹۱
۱-۱-۷-۴. هزینه مواد مصرفی و هزینه کل جهت حذف کادمیوم از ۴۰۰۰ تن خاک آلوده با استفاده از نانوسیال Fe_3O_4	۹۱
۲-۱-۷-۴. مقایسه اقتصادی روش‌ها.....	۹۳
۲-۷-۴. جمع‌بندی.....	۹۴

فصل ۵ نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۱-۵. نتیجه‌گیری.....	۹۶
۲-۵. پیشنهادها آتی.....	۹۷

فهرست اشکال

- شکل ۱-۲. (الف) توزیع گونه‌های کادمیوم بین pH ۴ و ۹ در محلول یک نمونه خاک آهکی (خاک در $P_{CO_2}=0.1 \text{ atm}$) (ب) توزیع گونه‌های آبی کادمیوم به صورت تابعی از pH بر اساس متوسط‌ترکیبات آب رودخانه در دنیا [۱۹]..... ۱۴
- شکل ۲-۲. ایزوترم‌های جذب سطحی کادمیوم برای دو خاک تحت تاثیر ترکیب خاک و pH [۱۹]..... ۱۵
- شکل ۳-۲. فلوجارت کلی فرایند شستشوی خاک..... ۲۱
- شکل ۱-۳. آزمایش XRD روی نانوذرات اکسید آهن سه ظرفیتی..... ۳۳
- شکل ۲-۳. آزمایش توزیع اندازه ذرات نانوذرات اکسید آهن سه ظرفیتی..... ۳۳
- شکل ۳-۳. نحوه آلوده کردن خاک..... ۳۵
- شکل ۴-۳. دستگاه Laser Particle Sizer..... ۳۵
- شکل ۵-۳. دستگاه اسپکتروفتومتر استفاده شده در این مطالعه..... ۳۷
- شکل ۶-۳. دستگاه اولتراسونیک استفاده شده در این مطالعه..... ۳۹
- شکل ۷-۳. طرح شماتیک سامانه ناپیوسته..... ۴۰
- شکل ۸-۳. سل شیشه‌ای مورد استفاده در این مطالعه..... ۴۲
- شکل ۹-۳. ستون شیشه‌ای با درپوش طراحی شده استفاده شده در این مطالعه..... ۴۲
- شکل ۱۰-۳. پمپ پرستالتیک جهت تامین هد دینامیکی..... ۴۳
- شکل ۱۱-۳. حلقه‌های تفلونی و دیسک تفلونی سوراخدار..... ۴۳
- شکل ۱۲-۳. طرح شماتیک سامانه پیوسته راه‌اندازی شده..... ۴۴
- شکل ۱۳-۳. سامانه پیوسته راه‌اندازی شده در این مطالعه..... ۴۴
- شکل ۱۴-۳. دستگاه دیفرکتومتری اشعه ایکس مدل XMD 300..... ۴۸
- شکل ۱۵-۳. دستگاه زتاسایزر مدل ZS استفاده شده در این مطالعه..... ۵۰
- شکل ۱-۴. نتایج دانه بندی خاک آلوده با الک..... ۵۶
- شکل ۲-۴. نتایج دانه بندی لیزری بخش ریزدانه خاک آلوده با الک..... ۵۶
- شکل ۳-۴. بررسی تاثیر تغییرات غلظت نانوسیال Fe_3O_4 بر حذف کادمیوم از خاک آلوده ($pH=8/5$ ، نسبت جرم خاک (gr) به حجم نانوسیال (mL) = ۱:۱۰، زمان آزمایش = ۲۴ ساعت)..... ۵۸
- شکل ۴-۴. نانو سیال Fe_3O_4 در $pH=4$ (سمت راست) و $pH=11$ (سمت چپ)..... ۶۰
- شکل ۵-۴. بررسی تاثیر تغییرات pH نانوسیال Fe_3O_4 بر حذف کادمیوم از خاک آلوده (غلظت نانوسیال برابر 500 mg/L ، نسبت جرم خاک (gr) به حجم نانوسیال (mL) برابر ۱:۱۰، زمان آزمایش برابر ۲۴ ساعت)..... ۶۰
- شکل ۶-۴. وابستگی بار سطحی نانوذرات Fe_3O_4 در نانوسیال به pH محلول [۱۲۱]..... ۶۲
- شکل ۷-۴. بررسی تاثیر تغییرات زمان تماس نانوسیال Fe_3O_4 بر حذف کادمیوم از خاک آلوده (غلظت نانوسیال برابر 500 mg/L ، pH برابر $6/5$ ، نسبت جرم خاک (gr) به حجم نانوسیال (mL) برابر ۱:۱۰)..... ۶۳
- شکل ۸-۴. بررسی تاثیر نسبت جرم خاک (gr) به حجم نانوسیال (mL) بر حذف کادمیوم از خاک آلوده (غلظت نانوسیال برابر 500 mg/L ، pH برابر $6/5$ ، زمان تماس برابر ۲۴ ساعت، جرم خاک برابر ۱ gr)..... ۶۴
- شکل ۹-۴. بررسی اثر دبی نانوسیال Fe_3O_4 بر حذف کادمیوم از خاک آلوده در سامانه پیوسته (غلظت نانوسیال برابر 500 mg/L ، pH برابر $6/5$ ، نسبت جرم خاک (gr) به حجم نانوسیال (mL) برابر ۱:۱۵۰)..... ۶۶
- شکل ۱۰-۴. بررسی زمان تماس حذف کادمیوم از خاک آلوده در سامانه پیوسته (غلظت نانوسیال برابر 500 mg/L ، pH برابر $6/5$ ، دبی برابر 0.5 mL/min)..... ۶۸

- شکل ۴-۱۱.** بررسی اثر شستشوی چندگانه در حذف کادمیوم از خاک آلوده در سامانه پیوسته (غلظت نانوسیال برابر mg/L ۵۰۰، pH برابر ۶/۵، دبی برابر $۰/۵ \text{ mL/min}$ ، زمان تماس برابر ۵ hr) ۶۹
- شکل ۴-۱۲.** مقادیر جایگزینی کادمیوم در بخش‌های مختلف خاک آلوده ۷۱
- شکل ۴-۱۳.** مقادیر کادمیوم باقیمانده در بخش‌های مختلف خاک پس از شستشوی خاک به وسیله نانوذرات Fe_3O_4 (غلظت نانوسیال برابر mg/L ۵۰۰، pH برابر ۶/۵، زمان تماس برابر ۲۴ hr، نسبت جرم خاک (gr) به حجم نانوسیال (mL) برابر ۱:۱۰۰) ۷۳
- شکل ۴-۱۴.** درصد کادمیوم موجود در بخش‌های مختلف خاک قبل و بعد از شستشو با نانوسیال Fe_3O_4 در سیستم ناپیوسته (غلظت نانوسیال برابر mg/L ۵۰۰، pH برابر ۶/۵، نسبت جرم خاک (gr) به حجم نانوسیال (mL) برابر ۱:۱۰۰) ۷۴
- شکل ۴-۱۵.** مقادیر کادمیوم باقیمانده در بخش‌های مختلف خاک پس از حذف کادمیوم به وسیله نانوذره Fe_3O_4 (غلظت نانوسیال برابر mg/L ۵۰۰، pH برابر ۶/۵، دبی برابر $۰/۵ \text{ L/min}$ و زمان برابر ۱۸ ساعت) ۷۵
- شکل ۴-۱۶.** درصد کادمیوم موجود در بخش‌های مختلف خاک قبل و بعد از شستشو با نانوسیال Fe_3O_4 در سامانه پیوسته (غلظت نانوسیال برابر mg/L ۵۰۰، pH برابر ۶/۵، دبی برابر $۰/۵ \text{ L/min}$ و زمان برابر ۱۸ ساعت) ۷۶
- شکل ۴-۱۷.** توزیع اندازه ذرات در نانوسیال قبل از حذف کادمیوم از خاک آلوده ۸۰
- شکل ۴-۱۸.** توزیع اندازه ذرات در نانوسیال بعد از حذف کادمیوم از خاک آلوده توسط نانوسیال Fe_3O_4 در سامانه ناپیوسته (غلظت نانوسیال برابر mg/L ۵۰۰، pH برابر ۶/۵، زمان آزمایش برابر ۲۴ ساعت و جرم خاک به حجم نانوسیال ۱ گرم به ۱۵۰) ۸۰
- شکل ۴-۱۹.** توزیع اندازه ذرات در نانوسیال بعد از حذف کادمیوم از خاک آلوده توسط نانوسیال Fe_3O_4 در سامانه پیوسته (غلظت نانوسیال برابر mg/L ۵۰۰، pH برابر ۶/۵، دبی برابر $۰/۵ \text{ L/min}$ و زمان آزمایش برابر ۲۴ ساعت) ۸۱
- شکل ۴-۲۰.** توزیع پتانسیل زتا در نانوسیال قبل از حذف کادمیوم از خاک آلوده ۸۲
- شکل ۴-۲۱.** توزیع پتانسیل زتا در نانوسیال بعد از حذف کادمیوم از خاک آلوده توسط نانوسیال Fe_3O_4 به روش ناپیوسته (غلظت نانوسیال برابر mg/L ۵۰۰، pH برابر ۶/۵، زمان آزمایش = ۲۴ ساعت و جرم خاک به حجم نانوسیال ۱ گرم به ۱۵۰) ۸۲
- شکل ۴-۲۲.** توزیع پتانسیل زتا در نانوسیال بعد از حذف کادمیوم از خاک آلوده توسط نانوسیال Fe_3O_4 به روش پیوسته (غلظت نانوسیال برابر mg/L ۵۰۰، pH برابر ۶/۵، دبی برابر $۰/۵ \text{ L/min}$ و زمان آزمایش برابر ۲۴ ساعت) ۸۳
- شکل ۴-۲۳.** نتایج XRD خاک آلوده قبل از آزمایش ۸۴
- شکل ۴-۲۴.** نتایج XRD خاک بعد از حذف کادمیوم توسط نانوسیال Fe_3O_4 در سامانه ناپیوسته (غلظت نانوسیال برابر mg/L ۵۰۰، pH برابر ۶/۵، زمان آزمایش برابر ۲۴ ساعت و جرم خاک به حجم نانوسیال برابر ۱ گرم به ۱۵۰) ۸۴
- شکل ۴-۲۵.** نتایج XRD خاک بعد از حذف کادمیوم توسط نانوسیال Fe_3O_4 در سامانه پیوسته (غلظت نانوسیال برابر mg/L ۵۰۰، pH برابر ۶/۵، دبی برابر $۰/۵ \text{ L/min}$ و زمان آزمایش برابر ۲۴ ساعت) ۸۴
- شکل ۴-۲۶.** تصویر خاک آلوده توسط SEM قبل از انجام آزمایش ۸۶
- شکل ۴-۲۷.** تصویر خاک آلوده توسط SEM بعد از حذف کادمیوم توسط نانوسیال Fe_3O_4 در سامانه ناپیوسته (غلظت نانوسیال برابر mg/L ۵۰۰، pH برابر ۶/۵، زمان آزمایش برابر ۲۴ ساعت و جرم خاک به حجم نانوسیال برابر ۱ گرم به ۱۵۰) ۸۶
- شکل ۴-۲۸.** تصویر خاک آلوده توسط SEM بعد از حذف کادمیوم توسط نانوسیال Fe_3O_4 در سامانه پیوسته (غلظت نانوسیال برابر mg/L ۵۰۰، pH برابر ۶/۵، دبی برابر $۰/۵ \text{ L/min}$ و زمان آزمایش برابر ۲۴ ساعت) ۸۷
- شکل ۴-۲۹.** مکانیسم پیشنهادی حذف کادمیوم از خاک با استفاده از نانوذرات Fe_3O_4 ۸۸
- شکل ۴-۲۹.** مکانیسم پیشنهادی حذف کادمیوم از خاک با استفاده از نانوذرات Fe_3O_4 (ادامه) ۸۹
- شکل ۴-۲۹.** مکانیسم پیشنهادی حذف کادمیوم از خاک با استفاده از نانوذرات Fe_3O_4 (ادامه) ۹۰

فهرست جداول

جدول ۱-۲. راه‌های ورود برخی از فلزات سنگین به محیط زیست از طریق منابع بشرزاد و مصارف آن‌ها [۱۹].....	۱۱
جدول ۲-۲. غلظت‌های معمول کادمیوم (بر حسب mg/Kg) در محیط‌های مختلف.....	۱۶
جدول ۳-۲. تعاریف مختلف نانومواد.....	۲۳
جدول ۴-۲. مراحل سه گانه استخراج انتخابی متوالی به روش BCR [۳۵].....	۲۹
جدول ۵-۲. مراحل استخراج انتخابی متوالی به روش تسیر.....	۳۰
جدول ۱-۴. مقادیر pH خاک و نانوسیال قبل و بعد از شستشو.....	۷۷
جدول ۲-۴. مقادیر EC و TDS خاک قبل و بعد از شستشو.....	۷۸

فصل ۱

کلیات

۱-۱. مقدمه

آلوده شدن خاک به فلزات سنگین یک مشکل زیست محیطی مهم است و تهدیدی جدی برای سلامتی بشر و اکوسیستم کره زمین تلقی می‌شود [۱]. فلزات سمی ممکن است در گونه‌های شیمیایی مختلف با ویژگی‌های گوناگون از لحاظ قابلیت انحلال و دسترس پذیری زیستی در خاک نمود پیدا کنند [۲].

کادمیوم به دلیل سرعت انتقال بالا از خاک به گیاه و سمیت زیاد از مهمترین فلزات سنگین خطرناک و آلاینده مهم در خاک محسوب می‌گردد [۳-۵]. تجمع کادمیوم در خاک و انتقال آن به گیاه در ابتدا باعث اختلال در رشد و سپس عامل از بین رفتن گیاه خواهد شد. همان طور که در تحقیقات فراوان نشان داده شده است خاک آلوده به کادمیوم یک منبع ورود کادمیوم به بدن انسان است [۶ و ۷]. تجمع فلزات سنگین در اندامهای بدن انسان عامل مهم سرطان و آسیب به شش، کلیه و کبد است [۸]. یکی از اهداف مهم تحقیقات اخیر یافتن روش‌های مناسب، موثر و کم هزینه در پاک‌سازی خاک که در آنها ریسک خطرات زیست محیطی در کوتاه مدت و همچنین درازمدت به حداقل برسد، می‌باشد [۹-۱۳].

شستن خاک یکی از روش‌های رایج پاک‌سازی خاک از فلزات سنگین از طریق واجذب یا به صورت محلول درآوردن آلاینده می‌باشد [۱۴]. کارایی این روش وابستگی زیادی به قابلیت محلول شستشو در انحلال و جداسازی آلاینده فلزی موجود در خاک دارد. تا کنون از انواع اسیدها، سورفاکتانت‌ها و الکترولیت‌ها به منظور حذف، استخراج و پاک‌سازی فلزات سنگین موجود در خاک استفاده شده است [۱۵].

اخیراً نانوذرات به منظور حذف، استخراج و پاک‌سازی فلزات سنگین در محیط‌های آبی و خاک به کار گرفته شده است [۱۶ و ۱۷]. در مقایسه با روش‌های سنتی رایج جهت پاک‌سازی خاک، ویژگی‌های فیزیکو شیمیایی منحصر به فرد نانو مواد باعث شده این مواد به عنوان گزینه‌های مناسبی جهت حذف آلاینده‌های آلی و غیر آلی از محیط زیست انتخاب گردند [۱۸-۲۱].

امروزه استفاده از نانو ذرات آهن در تکنولوژی‌های نوین پاک‌سازی محیط زیست از آلاینده‌های

گوناگون بسیار مورد توجه واقع شده است [۲۲]. نانو تکنولوژی در صنایع داروسازی، نظامی، شناسایی و حذف آلاینده ها و صنایع شیمیایی بسیار پرکاربرد می باشد. یکی از زمینه هایی که از این تکنولوژی به طور قابل ملاحظه ای بهره مند شده است، حذف آلاینده ها از خاک و آب های زیرزمینی می باشد. به دلیل جدید بودن این تکنولوژی، تحقیقات گسترده جهت استفاده ایمن و مفید ضروری بنظر می رسد [۲۳].

نانو اکسیدهای فلزی گزینه های مناسبی برای پاک سازی خاک می باشند. با اینحال موارد زیادی از نانو اکسیدهای فلزی مانند AgO_2 سمی بوده و برای تزریق به سطوح مناسب نیستند. ذرات آهن در سائز نانو، به دلیل خصوصیات سازگاری با محیط زیست، شیمی مطلوب، هزینه تهیه نسبتاً کم و بکارگیری آسان، از مناسب ترین گزینه ها برای این هدف محسوب می شوند [۲۳].

طی سال های اخیر، روش های گوناگونی جهت ساخت نانوذرات آهن، تغییر ویژگی های سطحی، و بهبود راندمان آنها به کار گرفته شده است. مطالعات آزمایشگاهی گسترده نشان داده است که نانوذرات آهن برای جذب رنج وسیعی از آلاینده های زیست محیطی از جمله حلال های آلی کلر [۲۷-۲۴]، سموم ارگانوکلرین [۲۸]، PCB ها [۲۹ و ۲۴]، رنگدانه های آلی [۳۰]، ترکیبات غیرآلی گوناگون و یون های فلزی مانند $As(III)$ ، $Pb(II)$ ، $Cu(II)$ ، $Ni(II)$ و $Cr(VI)$ از محلول های آبی بسیار موثر است [۳۱-۳۳]. نانوذره اکسید آهن سه ظرفیتی یک نانوذره غیر سمی و دوستدار محیط زیست بوده و بعلاوه دارای خاصیت مغناطیسی است که بازیافت آن را به روش های ساده امکان پذیر ساخته و لذا استفاده از آن توجیه اقتصادی نیز خواهد داشت.

فلزات سنگین به صورت اجزاء گوناگون معدنی، شیمیایی و در ترکیبات مختلف با اجزاء معدنی و آلی خاک و رسوبات وجود دارند، که ممکن است بر حسب شرایط تغییر کنند. تاثیرات اکولوژیک فلزات سنگین روی خاک تا حد زیادی به توزیع آنها در بخش های گوناگون خاک بستگی دارد. واکنش پذیری گونه ها و ترکیبات فلزات سنگین در خاک، کارایی و بازده عملکرد روش های مختلف پاک سازی خاک را می توان بوسیله روش های گوناگون استخراج ارزیابی نمود. یکی از روش های رایج از این نوع،

استخراج انتخابی متوالی^۱ است. اولین روش از سری آزمایشات SSE در سال ۱۹۷۳ توسط Crawford و McLaren معرفی شد. طبق این روش مقادیر عناصر کمیاب در بخشهای گوناگون خاک طبیعی شامل بخشهای تبادل پذیر، باقیمانده، آلی و اکسیدها تعیین شد [۳۴]. یکی دیگر از روشهای رایج استخراج انتخابی متوالی روش BCR می باشد که این روش توسط اتحادیه اروپا معرفی شده است و برای تعیین مقادیر فلزات سنگین Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn به کار می رود. در این روش از طریق واسطه هایی همانند اسیداستیک، کلرید آلومینیوم هیدروکسید، پروکسید هیدروژن و استات آمونیوم فلزات سنگین از فاز جامد وارد محلول می شوند که به ترتیب شامل فلزات موجود در فاز تبادل پذیر، کاهش پذیر و اکسیدان می باشد [۳۵]. یکی از پرکاربردترین روشهای استخراج انتخابی متوالی که طبق آن فلزات سنگین به ترتیب از جزء تبادل پذیر، جزء متصل به فاز کربنات، جزء متصل به اکسیدهای آهن و منگنز فازهای کاهش پذیر، جزء متصل به ماده آلی فاز اکسایش پذیر و جزء باقیمانده استخراج میشوند روش تسیر می باشد [۳۶]. این روش در سال ۱۹۹۳ توسط یونگ کاملتر شد [۳۷] و استخراج جزء محلول به عنوان مرحله اول قبل از جزء تبادل پذیر به روش تسیر اضافه شد و بعنوان یکی از کامل ترین روشهای استخراج انتخابی متوالی در تحقیقات مختلف مورد استفاده قرار گرفت [۳۸ و ۳۹].

با توجه به اهمیت حذف فلزات سنگین از فازهای مختلف محیط زیست و گسترش استفاده از فناوری نانو، در این تحقیق حذف فلز سنگین کادمیوم توسط نانوذرات اکسید آهن III در دو سامانه پیوسته و ناپیوسته بررسی و بهینه سازی گردیده و مکانیسم این پاک سازی با استفاده از آزمایشات مختلف از جمله XRD، SSE، اندازه گیری پتانسیل زتا و SEM تجزیه و تفسیر شده است.

۲-۱. بیان مساله

خاک ها از طریق منابع مختلف طبیعی و انسانی از جمله هوازدگی کانی های اولیه، استخراج معادن، احتراق سوخت های فسیلی، صنایع شیمیایی و الکترونیکی، متالورژی و مواد زاید مقادیر زیادی

¹ Selective Sequential Extraction (SSE)

از فلزات سنگین دریافت می‌کنند. وجود فلزات سنگین در خاک بیشتر از حد مجاز آن‌ها ایجاد آلودگی می‌کند. خاک‌ها حاوی مخلوط نامتجانسی از مواد آلی و معدنی هستند. فلزات سنگین بسته به منشأ خود در بخش‌های مختلف خاک قرار می‌گیرند [۳۵].

فلزات سنگین در خاک‌ها شکل‌های فیزیکوشیمیایی بسیار متفاوتی دارند و این امر قابلیت دسترس‌پذیری زیستی آن‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد. شناخت نحوه و مکانیسم قرارگیری این آلاینده‌ها در بخش‌های مختلف خاک در پاک‌سازی و حذف این آلاینده‌ها بسیار موثر است. به همین دلیل روش‌های استخراج انتخابی متوالی به صورت گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. در روش استخراج انتخابی متوالی نمونه خاک با مجموعه‌ای از واکنش‌دهنده‌ها، برای حداکثر جداسازی و حل شدن شکل‌های مقاوم عناصر، واکنش داده می‌شود. واکنش‌دهنده‌ها برای جداسازی فلز از یک ترکیب ویژه از خاک به طور انتخابی عمل می‌کنند و روی فازهای غیر هدف کمترین اثر را داشته و آن‌ها را به مقدار ناچیز حل می‌کنند [۳۶]. یکی از مهمترین آلاینده‌های فلزی خاک که با این روش قابل اندازه‌گیری و کنترل می‌باشد فلز سنگین کادمیوم است.

با توجه به توسعه روزافزون نانو تکنولوژی و با توجه به خصوصیات مناسب نانوذرات آهن شامل محیط زیست دوستی، شیمی مطلوب، هزینه نسبتاً کم و بکارگیری آسان [۱۶] و همچنین با توجه به راندمان حذف بالای نانوذرات آهن در حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی، در این مطالعه اثر حذف نانوذره اکسید آهن سه ظرفیتی مورد بررسی قرار خواهد گرفت و جهت رسیدن به بهترین راندمان حذف شرایط محیطی و هیدرولیکی در سیستم‌های ناپیوسته و پیوسته تعیین خواهد شد. سپس روند حذف فلز سنگین کادمیوم با استفاده از نانوذره اکسید آهن سه ظرفیتی با روش یونگ (۱۹۹۳) بعنوان یکی از کامل‌ترین روش‌های استخراج انتخابی متوالی از خاک مورد بررسی قرار خواهد گرفت. همچنین تغییرات حاصل در ساختار خاک پس از حذف کامل کادمیوم با این روش‌ها طی آزمایشات گوناگون تعیین خواهد شد.

۳-۱. ضرورت انجام تحقیق

در سال‌های اخیر، به کارگیری نانو تکنولوژی به عنوان یکی از روش‌های نوین با اهداف صنعتی

مختلف، مورد توجه محققین رشته‌های گوناگون قرار گرفته است. استفاده از نانو ذرات در صنعت، کشاورزی، پزشکی و محیط زیست از جمله موضوعات مورد توجه در تحقیقات علمی اخیر می‌باشند. نانوذرات دارای کاربردهای وسیع در محیط زیست از جمله کمک به پاک‌سازی فازهای مختلف آب، خاک و هوا می‌باشند.

در جهت نیل به هدف توسعه پایدار به منظور نگهداری منابع زیست محیطی، کاهش آلاینده‌ها و همراه کردن منابع با تغییرات محیط زیست، فلزات سنگین، با خصوصیت ماندگاری و تحرک‌پذیری زیاد در اولویت زیست محیطی جهت پاک‌سازی قرار گرفته‌اند.

خاک با توجه به وجود فلزات سنگین در اکثر مناطق معدنکاری از جمله فازهایی است که به شدت در معرض خطر آلودگی به فلزات سنگین واقع می‌شود. روش‌های متفاوتی جهت زدودن فلزات سنگین از خاک وجود دارد. این روش‌ها به صورت کلی در سه دسته ۱. فیزیکی (مانند شستن خاک، کپسوله کردن و الکتروکینتیک)؛ ۲. شیمیایی (مانند جامدسازی، تثبیت و تبادل یونی)؛ و ۳. بیولوژیکی (مانند روش‌های حذف با استفاده از گیاهان) قرار می‌گیرند.

تا کنون تدابیر گوناگونی به منظور بهبود راندمان حذف آلاینده‌ها با هر کدام از روش‌های مذکور اندیشیده شده و مورد تحقیق قرار گرفته است. استفاده از نانوذرات در حذف فلزات سنگین تکنیک نوینی است که در سال‌های اخیر جهت پاک‌سازی فاضلاب‌های صنعتی و آبهای زیرزمینی بسیار مورد توجه محققین بوده است و مطالعات گوناگونی جهت بررسی حذف کادمیوم از محیط‌های آبی با استفاده از نانوذرات انجام شده است [۴۵-۴۰ و ۲۱]؛ با این حال به کارگیری نانوذرات در پاک‌سازی خاک کمتر مورد مطالعه واقع شده است و همچنین استفاده از نانوذرات بخصوص نانوذرات آهن بر خلاف بسیاری از روش‌های رایج اثرات نامطلوب محیط زیستی ایجاد نمی‌کنند. لذا با افزایش روزافزون کاربرد نانوذرات در دانش محیط زیست و یافتن راهکارهای استفاده بهینه از این ذرات، تحقیق حاضر با هدف حذف فلزات سنگین از خاک با استفاده از نانوذرات طراحی و تعریف گردیده است. با توجه به خطرناک بودن و سمیت فلزات سنگین و اولویت‌های زیست محیطی و اولویت سازمان بهداشت جهانی، گزینه انتخابی جهت بررسی در تحقیق حاضر فلز سنگین کادمیوم می‌باشد.

۴-۱. اهداف تحقیق

اهداف کلی تحقیق حاضر شامل موارد ذیل می‌باشد:

- بهینه‌سازی فرآیند حذف کادمیوم از خاک توسط نانو ذرات Fe_3O_4
 - مطالعه مکانیسم فرآیند مذکور
- در جهت نیل به اهداف کلی مذکور اهداف جزئی زیر مد نظر گرفته شده است:
- ارزیابی و بهینه‌سازی حذف کادمیوم از خاک در حالت ناپیوسته با استفاده از نانوذرات Fe_3O_4
 - ارزیابی و بهینه‌سازی حذف کادمیوم از خاک در حالت پیوسته با استفاده از نانوذرات Fe_3O_4
 - مقایسه عملکرد دو سامانه پیوسته و ناپیوسته در فرآیند حذف
 - بررسی مکانیسم حذف از طریق انجام آزمایشات مختلف مانند SEM، XRD، اندازه‌گیری پتانسیل زتا و
 - ارزیابی تمایل نانوذرات Fe_3O_4 در حذف کادمیوم از ترکیبات مختلف خاک توسط SSE
 - مطالعه تاثیر فرآیند حذف کادمیوم بر خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک و نانوسیال

۵-۱. سازمان‌بندی پایان نامه

تحقیق حاضر در بخشهای ذیل سازمان بندی شده است:

فصل اول: کلیات

در این بخش کلیات و مفاهیم اصلی موضوع مورد تحقیق ارائه شده و با بیان اهداف مطالعه و ضرورت انجام تحقیق به بیان مساله و روند بررسی موضوع پرداخته شده است.

فصل دوم: مطالعات پیشین

در این بخش مطالعات پیشین صورت گرفته توسط محققین مختلف پیرامون موضوعات مورد بحث در تحقیق حاضر و موضوعات مرتبط با آن در حیطه اهداف تحقیق مورد بررسی قرار گرفته است.

فصل سوم: مواد و روش‌ها

در این بخش مواد و دستگاههای مورد استفاده در مطالعات آزمایشگاهی این تحقیق، آماده‌سازی

مواد، روش‌ها، مراحل انجام و توالی انجام آزمایشات شرح داده شده است.

فصل چهارم: نتایج و بحث

در این بخش به بررسی و تحلیل نتایج بدست آمده از آزمایشات، ترسیم نمودارها و گرافها، انجام آنالیزها و استخراج نتایج نهایی پرداخته شده است.

فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها

در این بخش به ارائه نتایج کلی مطالعه حاضر و پیشنهادها جهت انجام مطالعات آتی در حیطه این تحقیق پرداخته شده است.

پس از بیان کلیات رساله در این فصل، در فصل بعد به ارائه و بررسی مطالعات انجام شده مرتبط با مطالعه حاضر می‌پردازیم.

فصل ۲

مطالعات پیشین

۲-۱. مقدمه

با توجه به اهمیت حذف فلزات سنگین، به عنوان یکی از خطرناکترین آلاینده‌های خاک و آب، مطالعات گسترده‌ای در این زمینه انجام پذیرفته است. در این فصل به بررسی بیشینه مطالعات در خصوص آلودگی‌های خاک به فلزات سنگین، روش‌های پاک‌سازی خاک و حذف فلزات سنگین و در نهایت ورود نانوتکنولوژی در این حیطه پرداخته شده است.

۲-۲. آلودگی خاک به فلزات سنگین

آلودگی خاک‌ها به فلزات سنگین در نتیجه فعالیت‌های کشاورزی و توسعه شهری، یک مشکل جهانی است. انباشته شدن فلزات سنگین در خاک می‌تواند از مواد زائد جامد، فاضلاب شهری، ته نشستهای جوی، استفاده از کودها و حشره کشهای شیمیایی و پساب حاصل از آبیاری مزارع و باغها منشاء گیرد [۴۶ و ۴۷] همچنین مواد زائد ناشی از فعالیتهای معدنکاری از مهمترین منابعی هستند که میتوانند فلزات سنگین را از طریق مستقیم و یا غیر مستقیم و از راه زهکشهای اسیدی و یا انتقال ذرات به صورت گرد و غبار با باد به زمینهای مجاور منتقل سازند [۴۸-۵۱].

فلزات سنگین به وسیله بسیاری از فعالیتهای انسانی به محیط رها می‌شوند. آنها همچنین در بسیاری از محصولات صنعتی نیز به کار می‌روند که در دراز مدت به عنوان ماده زائد انباشته می‌شوند. رها شدن فلزات سنگین به محیط در ابتدای چرخه تولید، هنگام استخراج سنگ معدن، طی استفاده از محصولات محتوای آنها و همچنین در پایان چرخه تولید صورت می‌پذیرد. جدول ۲-۱ تصویر کلی از موارد استفاده فلزات سنگین و محصولات حاوی آنها را نشان می‌دهد [۱۹].

جدول ۲-۱. راه‌های ورود برخی از فلزات سنگین به محیط زیست از طریق منابع بشرزاد و مصارف آن‌ها [۱۹].

فلزات سنگین	راه‌های ورود
As	مواد افزودنی به غذای حیوانات، نگهدارنده چوب (آرسنات کروم مس)، شیشه‌های خاص، سرامیک‌ها، آفت‌کش‌ها، حشره‌کش‌ها، علف‌کش‌ها، قارچ‌کش‌ها، موش‌کش‌ها، گوسفند شویی، اجزای الکترونیکی (نیمه رساناهای آرسنات گالیوم، مدارهای مجتمع، دیودها، شناساگرهای ماوراء قرمز، تکنولوژی لیزر)، ذوب‌کننده‌های غیر آهنی، فلزکاری، تولید برق با گرمای زمین و سوخت ذغال سنگ، نساجی و دباغی، رنگدانه‌ها و رنگ‌های ضد رسوب، فیلترهای نوری، آتش‌بازی، داروهای دامپزشکی.
Cd	باتری‌های Ni/Cd، رنگدانه‌ها، روکش‌های ضد خوردگی فلز، تثبیت‌کننده‌های پلاستیک، آلیاژها، احتراق ذغال سنگ، جاذب‌های نوترونی در راکتورهای هسته‌ای.
Co	فلزکاری (در سوپرآلیاژها)، سرامیک‌ها، شیشه‌ها، رنگ‌ها
Cr	ساخت آلیاژهای آهن (خصوصاً فولاد)، آبکاری فلز، رنگدانه‌ها، نساجی و دباغی چرم، غیرفعال‌سازی خوردگی مدارهای سرد کننده، فرآوری چوب، ذخیره‌کننده‌های تصویری، صوتی و داده‌ها.
Cu	هدایت‌کننده‌های خوب گرما و الکتریسیته، لوله‌های آب، تجهیزات بوم‌سازی، ظروف آشپزخانه، شیمیایی و دارویی، رنگدانه‌ها، آلیاژها.
Fe	چدن، آهن چکش‌خوار، فولاد، آلیاژها، ساخت و ساز، حمل و نقل، ساخت ماشین.
Hg	استخراج فلزات از طریق امتزاج، کاتد متحرک در سلول قلیایی کلر برای تولید NaCl و Cl ₂ از آب شور، لوازم الکتریکی و اندازه‌گیری، قارچ‌کش‌ها، کاتالیست‌ها، داروها، مواد پرکننده دندان، ابزار علمی، یکسوکننده‌ها، نوسانگرها، الکترودها، لامپ‌های بخار جیوه، لوله‌های اشعه ایکس، لحیم.
Mn	تولید فولادهای فرومگنز، دی اکسیدهای الکترولیتی منگنز برای استفاده در باتری‌ها، نگهدارنده‌های چوب، پوشش میله‌های جوشکاری.
Mo	عنصر آلیاژی در فولاد، چدن‌ها، فلزات غیر آهنی، کاتالیست‌ها، رنگ‌ها، روان‌سازها، بازدارنده‌های خوردگی، بازدارنده شعله، فرو نشان دود، آبکاری فلزی.
Ni	به عنوان یک آلیاژ در صنایع فولاد، آبکاری فلزی، باتری‌های Ni/Cd، میله‌های جوشکاری قوسی، رنگدانه‌ها برای رنگ‌ها و سرامیک‌ها، عمل‌های جراحی و دندانپزشکی، قالب‌های ظرف‌های سرامیکی و شیشه‌ای، اجزاء کامپیوتر، کاتالیست‌ها.
Pb	عامل‌های روغن موتور، تترامتیل سرب، باتری‌های اسیدی سربی، رنگدانه‌ها، ظروف شیشه‌ای، سرامیک‌ها، پلاستیک، در آلیاژها، ورق‌ها، پوشش کابل‌ها، لحیم، مهمات‌سازی، لوله‌ها یا مصالح لوله‌سازی.
Sb	نوعی آلیاژ فلزی با سرب جهت ممانعت از خوردگی، کاربردهای الکتریکی، فلز بریتانیایی، مفرغ، فلز جنگ‌افزارها، شبه‌رساناها، رنگ‌ها و شیشه‌های ضد آتش، داروهای بیماری‌های انگلی، ضد تهوع، به عنوان خلط‌آور، احتراق سوخت‌های فسیلی.
Sn	فولاد قلع‌اندود، برنج، برنز، مفرغ، آلیاژ دندانپزشکی، تثبیت‌کننده، کاتالیست‌ها، حشره‌کش‌ها
Tl	استفاده شده برای آلیاژها (با Ag، Pb، یا Au) با ویژگی‌های خاص، در صنایع الکترونیک، برای

فلزات سنگین	راه‌های ورود
	سیستم‌های نوری مادون قرمز، به عنوان کاتالیست، ترمومترهای دمای بالا، شیشه‌ها با نقطه ذوب پایین، شبه رسانا، ابررساناها
V	تولید فولاد، در آلیاژها، کاتالیست‌ها
	آلیاژ روی (برنز، برنج)، پوشش‌های ضد خوردگی، باتری‌ها، حلبی‌ها، تثبیت کننده‌های PVC،
Zn	رسوب‌گذاری Au از محلول سیانید، در مواد شیمیایی و دارویی، صنایع لاستیک، رنگ‌ها، جریان‌های لحیم‌کاری و جوشکاری

جذب فلزات سنگین از طریق سیستم خاک-گیاه به عنوان یکی از مهمترین راههای انتقال فلزات سنگین از محصولات کشاورزی به انسان می‌باشد [۵۲]. بنابراین انتقال و تجمع فلزات سنگین از خاک به گیاه موضوع تحقیقات گسترده‌ای قرار گرفته است [۵۳ و ۵۴].

طبق مطالعات انجام شده توسط محققان فرآیند جذب، تجمع و توزیع فلزات در گیاهان به غلظت فلزات سنگین در خاک و همچنین به وجود بخشهایی در ترکیب خاک که قابلیت نگهداشت فلزات سنگین را دارند بستگی دارد [۵۵ و ۵۶]. همچنین تحقیقات انجام شده در زمینه آلودگی خاک به فلزات سنگین نشان داده است که خصوصیات خاک شامل pH، محتوای کل مواد آلی^۲، اکسیدهای آهن و آلومینیوم و پتانسیل اکسایش-کاهش اثرات قابل ملاحظه روی دسترس پذیری عناصر سمی در خاک دارد [۵۷-۵۹]. بنابراین محققین در مطالعات خود با در نظر گرفتن فاکتورهای موثر گیاه و خاک به منظور پیش‌بینی مقادیر فلزات تجمع یافته در گیاهان به ایجاد مدل‌های تجربی که بطور مناسبی قابل تعمیم به مقیاس و شرایط واقعی باشد پرداخته‌اند [۶۰]. به عنوان مثال، طبق تحقیقات آدامز و همکارانش در سال ۲۰۰۴، غلظت کادمیوم تجمع یافته در دانه‌های گندم با توجه به غلظت کادمیوم خاک و pH قابل پیش‌بینی بوده [۶۱] و یا طبق تحقیقات انجام شده اخیر [۶۲] با استفاده از EDTA فلزات کادمیوم، روی، کروم، مس و سرب از خاک استخراج شده و بر این اساس غلظت این فلزات در دانه‌های برنج تخمین زده شد. مطالعات انجام شده در زمینه انتقال و تجمع فلزات سنگین در گیاهان مختلف بسیار گسترده می‌باشد [۶۳-۶۷] در مقابل انتقال و تجمع فلزات سنگین در سیستم‌های مختلف خاک-گیاه کمتر مورد مطالعه قرار گرفته است، لذا در تحقیقات اخیر نحوه توزیع

^۲ Total Organic Matter (TOM)

و تجمع فلزات سنگین و عوامل موثر بر آنها در خاکها با ترکیب و ساختار مختلف مورد توجه محققین واقع شده است [۶۸]. در ادامه فلز سنگین کادمیوم معرفی گردیده است.

۳-۲. کادمیوم

۱-۳-۲. ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی کادمیوم

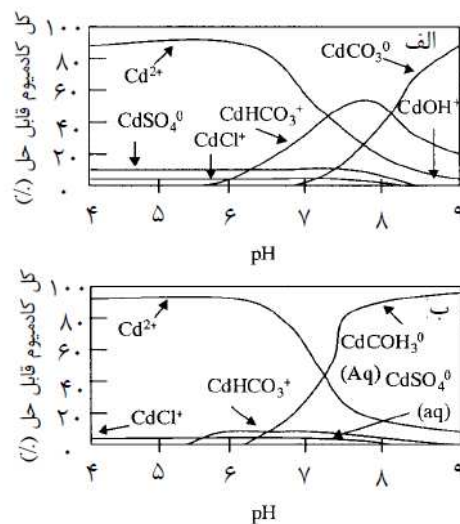
کادمیوم فلزی است نرم، شکننده، سفید-نقره‌ای و براق با وزن اتمی ۱۱۲/۴، چگالی ۸/۶۴ گرم بر سانتیمتر مکعب و نقطه ذوب ۳۲۱ درجه سانتیگراد. هشت ایزوتوپ پایدار کادمیوم عبارتند از: ^{116}Cd , ^{114}Cd , ^{116}Cd , ^{112}Cd , ^{111}Cd , ^{110}Cd , ^{108}Cd , ^{106}Cd . کادمیوم یک فلز واسطه در گروه II-13 جدول تناوبی (مانند Hg و Zn) است. کادمیوم مانند روی تقریباً همیشه در همه ترکیبات پایدار دو ظرفیتی بوده و با آمونیاک و سیانید، هیدروکسیدها و یون‌های کمپلکس و همچنین آمینهای آلی کمپلکسی، کمپلکس‌های سولفور، کلرو کمپلکس‌ها و کیلیت‌های متنوعی را تشکیل می‌دهد. کادمیوم به راحتی در اسید نیتریک حل شده و به وفور در آلیاژهای با نقطه ذوب پایین از آن استفاده می‌شود. قابلیت تحرک و دسترس پذیری زیستی کادمیوم اساساً به گونه شیمیایی آن بستگی دارد [۱۹].

در خاک‌ها و رسوبات، کادمیوم بیشتر در بخش قابل تبادل یونی به همراه بخش‌های اکسیدهای Me- Fe و بخش باقی مانده ظاهر می‌شود و مابقی در بخش کربنات‌ها مشاهده می‌شود، در حالی که در بخش آلی مقدار کادمیوم ناچیز می‌باشد [۶۹]. حضور کادمیوم در بخش قابل تبادل یونی ارتباط مستقیمی با اسیدی بودن محیط دارد و با کاهش pH این مقدار افزایش می‌یابد [۶۹].

در محلول‌های خاکی، کادمیوم غالباً به صورت یون‌های آزاد Cd^{+2} و CdHCO_3^+ است، در حالی که بیشتر کادمیوم اضافه شده به خاک‌های آهکی سریعاً در فاز جامد جذب شده یا رسوب می‌کند و کمپلکس‌های Cd- آلی حداقل می‌شوند (شکل ۱-۲- الف). چنانچه خاک حاوی غلظت‌های بالایی از Cl^- و SO_4^{2-} باشد، Cd بیشتر به صورت کمپلکس‌های کلر و سولفات ظاهر می‌شود. توزیع گونه‌های

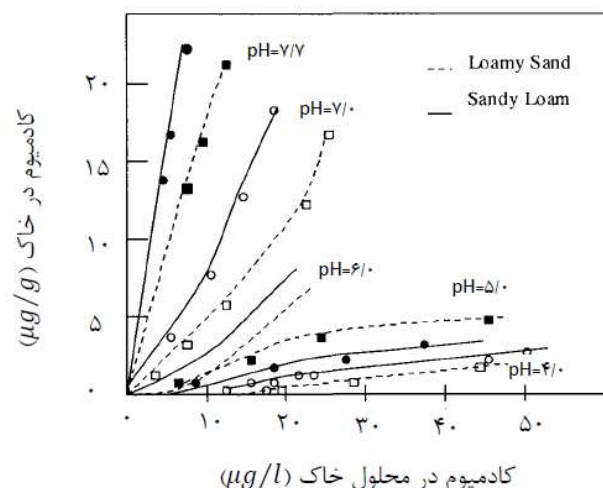
آبی Cd می‌تواند بر اساس ترکیب کلی آب رودخانه قابل پیش‌بینی باشد که در شکل ۱-۲-ب نشان داده شده است [۱۹].

جذب سطحی کادمیوم بوسیله اکسید آهن آبدار با ایزوترم لانگمویر تطابق دارد. نشان داده شده است که جذب سطحی کادمیوم فرآیندی سریع است که در آن بیش از ۹۵٪ از جذب سطحی طی ۱۰ دقیقه رخ داده و طی یک ساعت به تعادل می‌رسد. شکل ۲-۲ ایزوترم‌های جذب سطحی را برای دو خاک، ماسه لای‌دار^۳ و لای ماسه‌ای^۴ به صورت تابعی از pH نشان می‌دهد. علاوه بر جذب سطحی، ترسیب نیز می‌تواند در کنترل تراز کادمیوم در خاک‌ها نقش مهمی ایفا کند. به طور کلی انحلال پذیری کادمیوم در خاک‌ها با افزایش pH کاهش می‌یابد که کمترین مقدار آن در خاک‌های آهکی (pH=۸/۴) اتفاق می‌افتد [۱۹].



شکل ۱-۲. (الف) توزیع گونه‌های کادمیوم بین pH ۴ و ۹ در محلول یک نمونه خاک آهکی (خاک در $P_{CO_2}=0.1 \text{ atm}$) (ب) توزیع گونه‌های آبی کادمیوم به صورت تابعی از pH بر اساس متوسط ترکیبات آب رودخانه در دنیا [۱۹]

^۳loamy sand
^۴Sandy loam



شکل ۲-۲. ایزوترم‌های جذب سطحی کادمیوم برای دو خاک تحت تاثیر ترکیب خاک و pH [۱۹].

۲-۳-۲. منابع و کاربردهای کادمیوم

کادمیوم یک محصول جانبی صنایع روی است که از ذوب کردن و پالایش کنسانتره‌های روی بازیافت می‌شود. کادمیوم اغلب در آلیاژها، آب‌کاری الکتریکی، مواد رنگی، به عنوان تثبیت‌کننده برای پلاستیک‌های پلی‌وینیلی، در باتری‌ها، و برای محافظت از آهن و فولاد در برابر خوردگی به کار برده می‌شود. استفاده از کادمیوم به دلیل ملاحظات زیست محیطی، در سرتاسر جهان محدود شده است. با این حال، کادمیوم را می‌توان در بسیاری از کالاهای مصرفی یافت و همچنین هنوز به عنوان یک قارچ‌کش نیز از آن استفاده می‌شود.

با اینکه کادمیوم به صورت طبیعی نیز در پوسته زمین وجود داشته و در سطح وسیعی گسترش یافته اما از نظر مقدار ناچیز است ($0.1-0.2 \text{ mg/kg}$). در طبیعت کادمیوم اغلب به صورت ترکیبی و در سنگهای معدنی حاوی روی و مس وجود دارد. مقدار کادمیوم طبیعی در پوسته زمین از 0.1 تا 0.5 mg/Kg متغیر است اما غلظت کادمیوم تحت تاثیر پارامترهای مختلف افزایش یا کاهش می‌یابد. مقدار کادمیوم در سنگهای رسوبی از 0.1 تا 25 mg/Kg گزارش شده در حالی که مقدار آن در سنگهای آذرین و دگرگونی به صورت کلی در محدوده 0.02 تا 0.2 mg/Kg می‌باشد. غلظت‌های بیشتر همراه با سنگ معدن روی، سرب و مس خواهد بود. مقدار کادمیوم کودهای فسفاته در محدوده

۲ تا ۲۰۰ mg/kg متغیر است. سنگهای رسوبی و نمکهای دریایی نیز حاوی حدود ۱۵ mg/kg کادمیوم می‌باشد [۷۰].

جدول ۲-۲ غلظت‌های معمولی کادمیوم را که در محیط‌های مختلف وجود دارند، نشان می‌دهد [۱۹].

جدول ۲-۲. غلظت‌های معمول کادمیوم (بر حسب mg/Kg) در محیط‌های مختلف

مواد	غلظت متوسط	محدوده
سنگ‌های آذرین	۰/۰۸۲	۰/۰۰۱-۰/۶۰
سنگ‌های دگرگونی	۰/۰۶	۰/۰۰۵-۰/۸۷
سنگ‌های رسوبی	۳/۴۲	۰/۰۵-۵۰۰
رسوبات جدید	۰/۵۳	۰/۰۲-۶/۲
نفت خام	۰/۰۰۸	۰/۰۰۰۳-۰/۰۲۷
ذغالسنگ	۰/۱۰	۰/۰۷-۰/۱۸
خاکستر بادی	۱۱/۷	۶/۵-۱۷
سنگ‌های فسفاتی	۲۵	۰/۲-۳۴۰
کودهای شیمیایی فسفاته	۴/۳	۱/۵-۹/۷
لجن‌های فاضلاب	۷۴	۲-۱۱۰۰
خاک‌ها (دنیا، غیرآلوده)	۰/۳۵	۰/۰۰۱-۲/۰
میوه‌ها (USA، n=۳۲۰۲)	۰/۰۰۵	۰/۰۰۴۳-۰/۰۱۲
دانه‌های گندم (زمین USA، n=۱۳۰۲)	۰/۰۰۴۷	۰/۰۱۴-۰/۲۱
رسوبات رودخانه‌ای (آلوده)	-	۳۰->۸۰۰
آب‌های شیرین ($\mu\text{g/L}$)	۰/۱۰	۰/۰۱-۳
آب‌دریا ($\mu\text{g/L}$)	۰/۱۱	<۰/۰۱-۹/۴

مقدار کادمیوم در خاکهای کشاورزی بستگی به ترکیب سازنده، محصولات هوازدگی، فرآیند تشکیل، استفاده از کودهای فسفاته، آفت کشها، لجن فاضلاب و پسماند فاضلابهای صنعتی حاوی کادمیوم بستگی دارد [۷۱ و ۷۲]. اگرچه مقدار کادمیوم در خاک طبیعی ناچیز است اما به واسطه کودهای فسفاته، کود کشاورزی، پسماندهای صنعتی و فاضلابهای شهری و آفت کشها، مقدار آن افزایش یافته و منجر به آلودگی می‌شود [۷۲ و ۷۳].

فعالیت‌های معدن کاری نیز که فاضلابی حاوی مقادیر قابل توجه کادمیوم تولید می‌کنند، می‌توانند مناطق وسیعی را تحت تاثیر قرار دهند. یکی از معروف‌ترین این موارد، حوضه رودخانه

جینزو در ژاپن است که ساکنین آن بیش از ۳۰ سال در معرض کادمیوم قرار داشتند. از آب حاوی کادمیوم رودخانه به منظور آبیاری زمین‌های برنج استفاده می‌شد که منجر بروز به بیماری itai-itai شد [۷۴]. منبع آلودگی، خاک‌های شالیزار در حوضه رودخانه جینزو و معدن کامیوکا بود که تقریباً در ۴۰ کیلومتری بالادست رودخانه جینزو واقع شده بود. غلظت کادمیوم در خاک‌های سطحی شالیزار در محدوده ۱/۳۵ تا ۶/۸۸ میلی گرم بر کیلوگرم و در برنج قهوه‌ای^۵ ۰/۳۷ میلی گرم بر کیلوگرم بود. پاک‌سازی با پوشش خاک سطحی با ۲۵ سانتی متر خاک غیر آلوده و استفاده از ترمیم‌کننده‌های مختلف خاک انجام شد. پس از پاک‌سازی، غلظت کادمیوم در برنج قهوه‌ای به کمتر از ۰/۱ میلی گرم بر کیلوگرم کاهش یافت، که این مقدار غلظت معمول کادمیوم (Cd) برای برنج تولید شده در شالیزارهای غیر آلوده است [۱۹].

۲-۳-۳. اثرات سم شناسی محیطی کادمیوم

کادمیوم به عنوان یک عنصر خطرناک برای گیاهان، بی‌مهرگان، و مهره‌داران شناخته می‌شود که در مقایسه با مثلاً روی، سرب یا مس در غلظت‌های کمتر بسیار خطرناک‌تر است. اساساً بسته به گونه گیاه و غلظت کادمیوم در محیط، سمیت آن برای گیاهان متفاوت است. نشانه‌های معمول سمیت کادمیوم در گیاهان شبیه به آهن، مرگ بافتها، پلاسیده شدن، قرمز- نارنجی رنگ شدن برگ، و کاهش رشد عمومی می‌باشد که در گونه‌های مختلف مانند برنج و تربچه مشاهده شده است [۷۶ و ۷۵].

سمیت کادمیوم علاوه بر اختلالاتی که در رشد گیاهان به طرق مختلف ایجاد می‌کند، اثرات مخرب دیگری نیز در گیاهان به همراه دارد. افزایش کادمیوم باعث کاهش مقدار آب در شاخه‌ها و ریشه می‌شود [۷۷]. تاثیر Cd روی مقدار آب گیاه نسبت مستقیم با کاهش جذب سطحی به دلیل ممانعت کردن از تشکیل پرزهای ریشه دارد. تجمع کادمیوم در دانه‌های گندم باعث کاهش محتوای قند و افزایش غلظت آمینو اسید می‌شود [۷۸].

کادمیوم (Cd) به فرایندهای سوخت و ساز گیاه داخل می‌شود که این امر موجب کندی رشد

^۵ پس از گرفتن شالی برنج، دانه برنج دارای حفاظ قهوه‌ای رنگ سبوس است. برنج را در این مرحله برنج قهوه‌ای نامند.

ریشه، ایجاد بافت چوب‌پنبه‌ای در چوب، آسیب به ساختار داخلی ریشه، کاهش قابلیت هدایت هیدرولیکی ریشه، تداخل با جذب سطحی مواد مغذی و پس‌زنی آن‌ها و متعاقباً عدم تعادل مواد مغذی، کاهش محتوای کلروفیل و تداخل با فعالیت‌های آنزیمی مرتبط با فتوسنتز و کاهش بازشدگی روزنه‌ها و میزان هدایت می‌شود [۱۹]. همچنین گزارش شده است که گونه‌های درختی نیز در غلظت‌های بیشتر از غلظت‌های گزارش شده برای محصولات زراعتی و باغبانی نسبت به کادمیوم (Cd) خاک حساسند.

تجمع زیستی کادمیوم در غلات و گیاهان سلامت حیوانات و انسانها را نیز تحت خطر جدی قرار می‌دهد [۷۹] کادمیوم (Cd)، به طور کلی، در تمام موجودات زنده موجود در آب‌های شیرین انباشته می‌شود، اما به‌اندازه جیوه (Hg) در زنجیره غذایی تجمع ناگهانی پیدا نمی‌کند. در انسان کادمیوم با سوخت و ساز کلسیم، ویتامین D و کلاژن در تداخل بوده و باعث بیماری‌های از بین برنده استخوان مانند پوکی استخوان می‌شود. از دست دادن کلسیم از طریق دفع ادراری افزایش می‌یابد. تنفس طولانی مدت و قرار گرفتن در معرض کادمیوم (از راه دهان) روی کلیه‌ها و شش‌ها تاثیر گذاشته و منجر به پروتئینوری^۶، کاهش نرخ فیلتراسیون گلومرولاری^۷ و نفخ می‌شود. به طور کلی، انتقال کادمیوم (Cd) به محصولات غذایی یک مشکل اساسی است که میبایست به عنوان بحرانی‌ترین راه ورود کادمیوم (Cd) به بدن انسان مورد توجه قرار گیرد [۱۹].

۲-۴. روش‌های پاک‌سازی خاک

امروزه روش‌های گوناگونی برای پاک‌سازی هر دو محیط جامد و مایع مانند آب، آب زیرزمینی، فاضلاب‌های صنعتی، خاک‌ها و رسوبات و لجن‌ها بکار برده می‌شود. جهت ارائه یک دید کلی درباره تکنولوژی‌های متفاوت راحت‌ترین روش تقسیم آنها به سه دسته بندی اصلی شامل: نخست، روش‌های فیزیکی مانند شستشوی خاک، کپسوله کردن، الکتروکینتیک، دوم: روش‌های شیمیایی مانند جامدسازی، ته‌نشینی، تبادل یونی، سوم: روش‌های بیولوژیکی که در آنها گیاهان به منظور حذف

^۶Proteinurea-Proteinuria
^۷Glomerular

فلزات سنگین استفاده می‌شود، می‌باشد [۸۰].

تکنیک‌های پاک‌سازی فیزیکی شامل شستشوی خاک، تبدیل سازی به شیشه، کپسوله کردن محیط‌های آلوده به وسیله لایه‌های عمودی و افقی نفوذناپذیر، الکتروکینتیک و غشاهای نفوذپذیر می‌باشد.

تکنیک‌های پاک‌سازی شیمیایی برای حذف فلزات سنگین در آب‌های زیرزمینی آلوده و فاضلاب شامل رسوب گذاری فلزات محلول، تبادل یونی، لخته سازی و فرآیندهای فیلتر غشایی مانند میکروفیلتراسیون و الترافیلتراسیون^۸ و اسمز معکوس می‌باشد. در خاک‌های آلوده جهت حذف فلزات سنگین فرآیندهای تثبیت^۹ و جامدسازی^{۱۰} و شستشوی خاک می‌توانند استفاده شوند. هدف جامدسازی کاهش تحرک فلز سنگین با گیرانداختن یا بی حرکت سازی آنها داخل جامد بوسیله تزریق یا ترکیب عامل‌های ساکن کننده، داخل خاک آلوده می‌باشد. تثبیت و جامدسازی، در کنار کاهش انحلال شیمیایی، می‌توانند جهت افزایش استحکام مکانیکی و کاهش نفوذپذیری خاک استفاده شوند. در روش‌های پاک‌سازی بیولوژیکی نوین از گیاهان جهت حذف فلزات سنگین از آب، فاضلاب، آبهای زیرزمینی، لجنها، خاک و رسوبات استفاده می‌شود [۱۹].

۵-۲. شستشوی خاک

شستشوی خاک تکنیکی است که به هر دو صورت فیزیکی و شیمیایی و به صورت گسترده در حذف فلزات سنگین و آلاینده‌های آلی از خاک‌ها به کاربرده می‌شود. اغلب مراحل فرایندی در شستشوی خاک برای پاک‌سازی خاک‌های آلوده برای مدت طولانی در صنایع فرآوری صنعتی استفاده شده است. اصل مهم در شستشوی خاک در پاک‌سازی فیزیکی طبقه بندی انتخابی ذرات ریز بسیار آلوده در پی جداسازی فاز جامد/مایع سوسپانسیون باقی مانده می‌باشد. برای تمیزسازی ریزدانه‌ها فرآیندهای دیگری مانند شناورسازی، آبشویی^{۱۱}، یا جداسازی مغناطیسی با گرادیان بالا می‌تواند به کاربرده شود. شستشوی خاک مستقیماً با آلاینده‌ها تماس ندارد اما بخش‌های مختلف خاک با

⁸ Ultrafiltration

⁹ Stabilization

¹⁰ Solidification

¹¹ Leaching

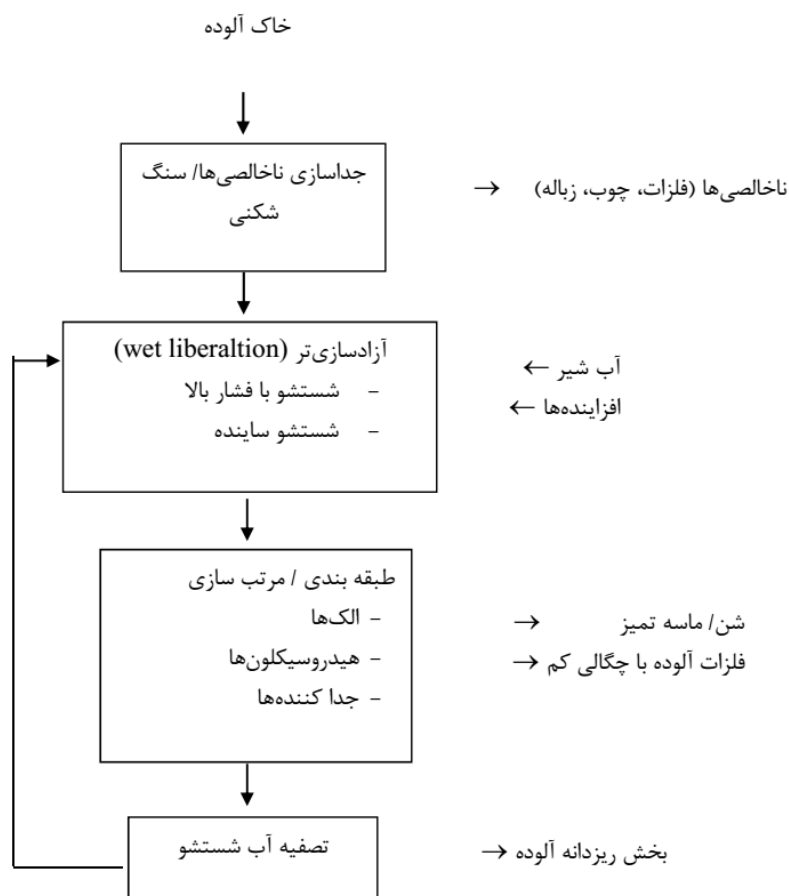
محتوای آلاینده زیاد را از بخش‌ها با محتوای آلاینده کم جدا می‌کند. به طور کلی، آلاینده‌ها در بخش ذرات ریزدانه تجمع می‌کنند. بخش درشت دانه که به مقدار کم آلوده شده می‌توانند مجدداً استفاده شود در حالی که بخش بسیار آلوده می‌بایست مجدداً تصفیه گردد. شستشوی خاک شامل دو مرحله اصلی، آزادسازی مرطوب^{۱۲} و واحد طبقه بندی است. فلورچارت کلی فرایند شستشوی خاک را نشان می‌دهد.

مرحله فرآیندی اول حذف ناخالصی‌های درشت مانند، چوب، زباله، فلزات و سایر مواد است. این ناخالصی‌ها با الک کردن یا مرتب سازی دستی حذف می‌شوند. فلزات مغناطیسی با استفاده از آهنربا حذف می‌شوند. در مرحله بعد، آب و مواد افزاینده به خاک اضافه می‌شوند. هر دو آب تمیز شده فرایند و آب تازه می‌تواند به کار گرفته شوند. سپس خاک با وارد کردن انرژی مکانیکی آزاد می‌شود [۱۹].

در بیشتر موارد از درام‌ها یا ساینده‌ها برای آزادسازی مرطوب استفاده می‌شود. همچنین ممکن است لوله‌های جت فولادی فشاربالا نیز در این مرحله استفاده شوند. انرژی مکانیکی زیاد جهت جدا کردن آلاینده‌های متصل به سطح از ذرات درشت خاک لازم است. جداسازی آلاینده‌ها در شستشوی خاک (پاک‌سازی شیمیایی) ممکن است، بسته به ماهیت آلاینده‌ها، به وسیله اضافه کردن افزاینده‌هایی مانند سورفاکتانت‌های، عامل‌های اکسیداسیون، اسیدها و غیره تقویت شوند. سپس بخش‌های تمیز شده خاک (مخصوصاً ماسه و شن) از آب شستشو که حاوی بخش ریزدانه بسیار آلوده خاک است، جدا می‌شود. جداسازی مواد تمیز شده با کمک ابزارهای مختلف طبقه بندی و مرتب سازی مانند الک‌ها، غبارگرهای آبی، دسته‌کننده‌های جریان رو به بالا، دسته‌کننده‌های مارپیچ انجام می‌شود. پس از آن آب شستشوی آلوده شده می‌بایست جهت جداسازی ذرات ریزدانه و آلاینده‌های محلول از فاز آبی تصفیه شود. بدین منظور تکنیک‌های مختلفی مانند ته‌نشینی و لخته‌سازی مواد جامد، فیلتر کردن، معلق سازی یا جذب سطحی آلاینده‌های آلی روی کربن فعال استفاده می‌شوند.

آب شستشوی تمیز شده می‌تواند به فرایند شستشو بازگردانده شود. بخش ریزدانه بسیار آلوده می‌بایست یا به وسیله دفع در زباله‌ها یا با تصفیه حرارتی در زباله سوزها کنترل شوند. از آنجا که تاسیسات شستشوی خاک با چرخه بسته آب شستشو کار می‌کنند، نیازی به دفع فاضلاب نمی‌باشد

¹² Wet liberation



شکل ۲-۳. فلوچارت کلی فرایند شستشوی خاک

در مطالعات گوناگون انجام شده با این روش از محلول‌های مختلف جهت شستشوی خاک استفاده شده است. یکی از رایجترین محلول‌ها و دارای قابلیت بالا جهت استخراج فلزات سنگین مختلف از خاک در مطالعات پیشین $^{13}\text{EDTA}$ می‌باشد [۸۱-۸۳]. پس از شستن خاک با EDTA مقداری از کمپلکس تشکیل شده به صورت فلز-EDTA به دلیل جذب شدن به اکسیدهای آهن در خاک باقی می‌ماند [۸۴-۸۶]. پس از آن محققین در آزمایشات گوناگون مقادیر کمپلکس‌های فلز-EDTA باقی مانده در خاک را تعیین کرده [۸۷] و با روش‌های گوناگون از جمله افزودن آهک مقادیر کمپلکس تشکیل شده را افزایش داده و جهت حذف کادمیوم، روی، سرب و مس از خاک استفاده

¹³ Ethylenediaminetetraacetic Acid

کرده‌اند [۸۸].

از دیگر محلول‌هایی که به منظور شستشوی خاک در مطالعات گذشته مورد ارزیابی قرار گرفته است می‌توان به نمکها و محلول‌های غلیظ کلریدها از جمله کلرید کلسیم و کلرید آهن (III) اشاره کرد [۸۹]. در این مطالعات شستشوی خاک شالیزارها با FeCl_3 برای حذف کادمیوم به دلیل راندمان حذف مناسب، هزینه پایین و عدم آثار زیست محیطی نامطلوب به عنوان یک روش کاربردی معرفی شده است [۹۰].

۲-۶. کاربرد نانو تکنولوژی در محیط زیست

نگاهی سطحی به تعاریف فعلی نانومواد در جدول ۲-۳ نشان می‌دهد که همه تعاریف می‌گویند نانومواد موادی هستند که با هدف مشخص در مقیاس نانو، یعنی ۱ تا ۱۰۰ نانومتر تولید شده‌اند تا یک خصیصه ویژه یا یک ترکیب خاص داشته باشند. محدوده اندازه ۱۰۰ نانومتر که در این تعاریف استفاده شده است خیلی ضعیف اشاره به مقیاسی از نانو دارد که خواص مواد در آن از خواص معمول تغییری واضح میکند.

در واقع هنوز اندازه واضح و تعیین کننده ای برای شرح فناوری نانو نیست و به نظر می‌رسد مرز ۱۰۰ نانومتر پایه و اساس محکم علمی ندارد. اینکه تغییر در خصوصیات مواد خاص در ارتباط با اندازه ذره اساساً یک محدوده را شامل می‌شود که بیشتر در ابعاد زیر ۱۰۰ نانومتر است، دلیل بر این نمیشود که این اتفاق برای برخی از مواد با ابعادی بالای ۱۰۰ نانومتر رخ ندهد. یک مولفه جامع در این مورد رفتار نانوساختار پایه است که نانومواد مهندسی را میسازد. خیلی از این نانوساختارها با توجه به انرژی بالای سطحی، تمایل به چسبیدن و تلفیق به ذرات و خوشه‌های بزرگتر دارند.

جدول ۲-۳. تعاریف مختلف نانومواد

تعریف نانومواد	ارائه کننده تعریف
نانومواد مهندسی یعنی موادی که یک بعد یا ابعاد آنها در محدوده ۱۰۰ نانومتری یا کمتر است یا اجزای عامل مجزایی در داخل یا بیرون خود دارد که بیشتر آنها در یک بعد یا بیشتر، در محدوده ۱۰۰ نانومتری یا کمتر قرار دارند. ساختارها، ذرات کلوخه و ترکیب‌هایی که ابعاد بالاتر از ۱۰۰ نانومتر دارند اما خواصی در آنها هست که مربوط به مقیاس نانومتری می‌شود نیز در این دسته‌اند.	بخش نظارت نوین غذا در اتحادیه اروپا بخش نظارت نوین لوازم آرایشی اتحادیه اروپا تعادریف دیگری مشابه تعریف بالا با محدودیت‌های بیشتری مانند غیرقابل حل شدن و مقاوم زیستی وجود دارد
فناوری نانو درک و کنترل ماده در ابعادی تقریباً بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است که در آن مفاهیم منحصر به فردی کاربردهای جدید را ممکن می‌سازد. ابعادی تقریباً بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر به عنوان مقیاس نانو شناخته می‌شوند. خواص فیزیکی، شیمیایی، و زیستی غیرمعمول در مواد نانومتری بروز می‌کند. این خواص به اقسام مختلف از خواص مواد توده ای و تک اتم‌ها و مولکول‌ها متفاوت هستند	پیشگامی ملی فناوری نانو آمریکا برنامه استراتژیک ۲۰۰۷
نانومواد مهندسی به هر ماده‌ای گفته می‌شود که دقیقاً طوری ساخته شده است که اجزای ساختاری و عاملی در سطح یا درون خود دارد که خیلی از آنها در یک بعد یا بیشتر در محدوده ۱۰۰ نانومتر به پایین هستند.	کمیته علمی بررسی خطرات جدید و شناخته شده سلامت در سال ۲۰۰۷
این کمیته از محدوده مساحت سطح مخصوص (بیش از ۶۰ مترمربع بر گرم) استفاده کرده است تا یک نانومواد خاص را تعریف کند.	کمیته علمی بررسی خطرات جدید و شناخته شده سلامت در سال ۲۰۰۹
محدوده فناوری نانو از سطح اتمی در حدود ۰/۲ نانومتر یا ۲ آنگسترم تا حدود ۱۰۰ نانومتر است.	اژانس پزشکی اروپا در سال ۲۰۰۶ مقاله اطلاع رسانی محصولات دارویی مصرفی انسان مبتنی بر فناوری نانو
مقیاس نانو به ابعادی در محدوده ۱۰۰ نانومتر و کمتر اشاره دارد. اما تاثیرات وابسته به سطحی وجود دارد که ممکن است در مقیاس‌های بالاتر اتفاق بیافتد. عموماً زیر ۱۰۰ نانومتر تا سطح اتمی (۰/۲ نانومتر)	کمیته ایمنی غذای اروپا نظرات علمی کمیته علمی در مورد خطرات احتمالی ناشی از علوم و فناوری‌های نانو در غذا و ایمنی تغذیه جامعه و آکادمی مهندسی رویال انگلستان جامعه رویال و آکادمی مهندسی رویال، ۲۰۰۴ موسسه استاندارد انگلستان سازمان توسعه و همکاری‌های اقتصادی سازمان جهانی استاندارد (ایزو)

طبق تعریف سازمان جهانی استاندارد، مساحت سطح خوشه‌ها شبیه به مجموع مساحت سطح ویژه تک تک ساختارهای اولیه است، این در حالی است که مساحت سطح بیرونی ذرات به هم چسبیده به مراتب کمتر از مجموع مساحت‌های تک تک ذرات اولیه است. این اساساً به آن معنا است که ذرات به هم چسبیده هنوز خواص مرتبط به ابعاد نانو را از خود نشان می‌دهند چون مساحت سطحی ذرات اولیه به هم چسبیده را هنوز دارد [۹۰].

نانوتکنولوژی در صنایع داروسازی، نظامی، شناسایی و حذف آلاینده‌ها و صنایع شیمیایی بسیار پرکاربرد می‌باشد. یکی از زمینه‌هایی که از این تکنولوژی به طور قابل ملاحظه‌ای بهره‌مند شده است، حذف آلاینده‌ها از خاک و آب‌های زیرزمینی می‌باشد [۹۱].

یکی از کاربردهای فناوری نانو در محیط زیست، استفاده از نانوفیلترها در تصفیه آب و پساب است. غشای مورد استفاده در فرایند نانوفیلتراسیون معمولاً مولکول‌های بزرگ را دفع می‌کند و در مقایسه با روش‌های دیگر قادرند با صرف انرژی کمتر آب چاه‌ها یا آب‌های سطحی را به خوبی تصفیه کنند. این فرایند قادر است انواع باکتری‌ها، ویروس‌ها، آفت کش‌ها، آلاینده‌هایی با منشا آلی و املاح کلسیم و منیزیم را از آب جدا کند. با استفاده از غشاءهای نانو میتوان مواد رنگی و سایر موادی را که با روش‌های معمول قابل حذف نیستند با صرف هزینه کم و با راندمان بالا (۹۹٪) حذف کرد [۹۲].

هنگامی که آلاینده‌های آلی آب گریز از طریق آب وارد خاک می‌شوند، به راحتی توسط ذرات جامد غیرمحلول در خاک جذب و از آب جدا می‌شوند. پدیده جذب و دفع این گونه آلاینده‌ها از آب به خاک و از خاک به هوا بسیار پیچیده است و به عوامل متعددی از قبیل حلالیت در آب، آب موجود در شبکه خاک و رقابت اجزای مختلف خاک برای جذب این ذرات بستگی دارد. هنگامی که بیش از یک مولکول آب گریز در محیط وجود داشته باشد، مولکول‌های آلاینده به جسمی متصل می‌شوند که از لحاظ شیمیایی بیشترین شباهت را به آنها داشته باشد. به همین دلیل نانوپلیمرهای متخلخل که شباهت زیادی به مولکول‌های مواد آلاینده دارند، مناسب ترین وسیله برای جداسازی این نوع آلاینده‌های آلی از آب و خاک به شمار می‌روند [۹۲].

استفاده از اکسیدهای فلزی با خاصیت مغناطیسی یکی از شاخه‌های فناوری نانو است که کمتر

از دیگر شاخه‌های نانو به آن پرداخته شده است، ولی به تازگی کاربردهای جدیدی برای آن یافت شده است. این سیال مغناطیسی^{۱۴} از ذرات بسیار ریز کلئیدی (در حدود ۱۰۰-۱۰ نانومتر) از جنس فلزات یا اکسیدهای فلزی که خاصیت مغناطیسی دارند (مانند آهن و کبالت) به حالت سوسپانسیون در مایعی، ساخته می‌شوند. پخش کردن ذرات در مایع را می‌توان به کمک یک واکنش شیمیایی انجام داد [۹۲].

با توجه به خواص نانوذرات مانند سطح مخصوص بالا و اندازه ریز ذرات، آغشته شدن نانوذرات به آب موجب کلوخه شدن نسبی آن می‌گردد، همچنین در مدت زمان کوتاهی پس از تعلیق شدن، نانوذرات به تدریج نشست می‌کنند. بنابراین محققین جهت پایداری^{۱۵} نانوذرات در محلهای آبی از پلیمرها و ترکیبات متعددی استفاده نموده‌اند [۹۳].

نانوذرات مغناطیسی هنگام پخش شدن در مایع به علت ریز بودن به صورت کلئیدی هستند ولی پس از گذشت مدت زمان نسبتاً کوتاهی به هم پیوسته و ذرات بزرگتری را تشکیل می‌دهند، که در این صورت حالت کلئیدی آن از بین رفته، ذرات در محلول ته نشین شده و خاصیت مغناطیسی خود را از دست می‌دهند. به این علت است که در هنگام تولید، موادی با نام "سورفاکتانت" به محلول اضافه می‌شود که روی دیواره‌های نانوذرات را می‌پوشاند و مانع از به هم پیوستن و بزرگ شدن ذرات می‌شود و ذرات با گذشت زمان خاصیت خود را از دست نمی‌دهند، هم چنین استفاده از سورفاکتانت‌ها نیروی دافعه بین ذرات را افزایش می‌دهد [۹۲].

نانوذرات را می‌توان با روش‌های مختلف مانند تغییر در ساختار سطحی ذرات، با استفاده از پلیمرها و یا استفاده از پوشش دهنده‌هایی نظیر کربوکسی متیل سلولز^{۱۶} و پلی اکریلیک اسید^{۱۷} در محلول‌های آبی تثبیت و تعلیق کرد. برای تثبیت از طریق احاطه نانوذرات با گروه‌های کربوکسی می‌توان شرایطی را ایجاد نمود تا نیروهای دافعه به مراتب بزرگتر از نیروهای جاذبه گشته و مانع از بهم چسبیدگی نانوذرات شده و به پایداری آنها کمک کند. از آنجایی که ذرات کلوخه شده اغلب در محدوده مقیاس میکرونی هستند، محققین برای کنترل کلوخه شدگی نانوذرات، تکنیکی را برای

¹⁴ Ferro Fluid

¹⁵ Stabilization

¹⁶ Carboxymethyl cellulose (CMC)

¹⁷ Polyacrylic acid (PAA)

آماده‌سازی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی^{۱۸} تثبیت شده با بکارگیری غلظت‌های پایین نشاسته یا کربوکسی متیل سلولز به عنوان تثبیت کننده مطرح کردند [۹۴]. در مطالعات دیگر از فسفات آهن ترکیب شده با سدیم کربوکسی متیل سلولز برای تثبیت نانوذرات استفاده شده است [۹۵]. قبل از آن نیز محققین توانستند با استفاده از یک لایه پلیمر [۹۶] و کربوکسی متیل سلولز [۹۷] نانوذرات مگنتیت را پایدار سازند.

پلی اکریلیک اسید نیز به عنوان تثبیت کننده نانوذرات اکسید آهن مورد استفاده قرار گرفته و نشان داده شده که نانوذرات اکسید آهن در حضور پلی اکریلیک اسید در محلول کاملاً به صورت مجزا و پراکنده قرار می‌گیرند. همچنین در تحقیقات نسبت بهینه نانوذرات به PAA برابر ۱ به ۲ تعیین شده است؛ که بیشترین زمان پایداری نانوذرات در محلول‌های آبی را باعث می‌گردد [۹۸].

۷-۲. کاربرد نانوذرات در حذف فلزات سنگین

از بین آلاینده‌های محیط زیست، فلزات سنگین، به دلیل اثرات مزمن و تجمع بیولوژیکی بسیار خطرناک هستند. یکی از این عناصر کادمیوم است که به طور طبیعی سالیانه حدود ۲۵۰۰۰ تن از آن وارد محیط زیست می‌شود. از عوارض نامطلوب آن در بدن می‌توان به شکستگی استخوان، آسیب به سیستم عصبی مرکزی و سرطان اشاره کرد. گذشته از روش‌های مرسوم و قدیمی که اکثراً وقت گیر و گران بوده، یا تصفیه به صورت کامل صورت نمی‌گرفته است امروزه فن آوری نانو مورد توجه چشمگیری در این زمینه قرار گرفته است [۹۹-۱۰۱]. دسته‌ای از جاذب‌های نانو، نانو ذرات مغناطیسی هستند. نانو ذرات مغناطیسی معمولاً به عنوان جاذب و نانو کاتالیست برای تصفیه آب بررسی شده‌اند و می‌توان آنها را از آب بازیافت نموده و بدون هیچ محدودیت ویژه‌ای دوباره استفاده کرد [۱۰۳ و ۱۰۲].

بیشتر مطالعات انجام شده در زمینه حذف فلزات سنگین با استفاده از نانوذرات در محیط‌های آبی صورت پذیرفته است. حذف کادمیوم از آب آلوده بوسیله nZVI [۱۰۴] و همچنین حذف فلزات سنگین مس [۱۰۵]، سرب [۱۰۶] و کروم [۱۰۷] بوسیله نانوذره اکسید آهن سه ظرفیتی از محیط‌های آبی بررسی شد.

¹⁸ Nano zero valant iron (nZVI)

حذف کادمیوم از آب با استفاده از نانوذرات مغناطیسی آهن اصلاح شده با کربن طبیعی [۱۰۸]، حذف فلزات سنگین کروم، سرب و آرسنیک از پساب صنعتی بوسیله نانوذره اکسید آهن [۹۲]، حذف سرب از پساب صنعتی با استفاده از نانوذره اکسید آهن [۱۰۹]، اصلاح آبهای آلوده به کادمیوم با استفاده از نانو ذرات آهن صفر [۱۱۰]، حذف فلز سرب از پساب صنایع باتری سازی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی آهن [۱۱۱]، بررسی اثر نانوذرات اکسید آهن در حذف فلزات سنگین روی، سرب منگنز، مس و نیکل از محلول‌های آبی [۱۱۲]، حذف کادمیوم از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرات Fe_3O_4 [۱۱۳] از جمله تحقیقات انجام شده در محیط‌های آبی جهت حذف کادمیوم با استفاده از نانوذرات اکسید آهن می‌باشد.

علی رغم مطالعات گسترده در بررسی اثر نانوذرات روی حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی، کاربرد این روش در خاک در گذشته کمتر مورد مطالعه قرار گرفته و محدود به ارزیابی‌های اندک در سال‌های اخیر شده است. در سال ۲۰۱۲ شفّاعی و همکاران حذف فلزات سنگین نیکل، کادمیوم، روی و سرب را از خاک آهکی آلوده شده به این فلزات را مورد ارزیابی قرار دادند [۱۱۴].

نصیری و همکارانش در سال ۲۰۱۳ حذف کادمیوم از خاک کشاورزی آلوده به کادمیوم در اهواز را با استفاده از nZVI مورد بررسی قرار داده و پارامترهای موثر را جهت حذف کادمیوم با این نانوذره بهینه کردند [۱۶].

دی پالما و همکارانش نیز در سال ۲۰۱۴ حذف کروم شش ظرفیتی را از خاک صنعتی آلوده را با استفاده از nZVI بررسی کرده و نشان دادند که حذف کروم از خاک آلوده با استفاده از نانوذره آهن سریعتر از آهن (II) خواهد بود [۱۱۵].

در سال ۱۳۹۴ نیز حذف کادمیوم از خاک آلوده با استفاده از نانوذره اکسید روی توسط فرهنگ و همکاران مورد مطالعه قرار گرفته و ۹۲٪ کادمیوم از خاک آلوده در شرایط بهینه شده حذف شد [۱۱۶].

۲-۸. استخراج انتخابی متوالی

انواع روش‌های مورد استفاده در ارزیابی مقادیر فلزات سنگین موجود در ساختارهای مختلف در

خاک و همچنین بررسی مکانیسم جذب و نگهداشت فلزات سنگین در خاک شامل روش آبشویی ستونی^{۱۹}، روش استخراج تک مرحله‌ای^{۲۰}، روش استخراج انتخابی متوالی^{۲۱}، روش تعیین محتوای خاک^{۲۲} و روش آنالیز کامل نمونه^{۲۳} می‌باشد. روش استخراج متوالی انتخابی اولین بار در سال ۱۹۷۳ توسط مک لارن و کرافورد معرفی شد [۳۴]. از رایج‌ترین انواع روش‌های استخراج انتخابی متوالی روش BCR^{۲۴} و روش تسیر^{۲۵} می‌باشد. روش استخراج انتخابی متوالی برای مشخص کردن گونه‌های عنصری خاک و دامنه تغییرات عناصر در فازها یا ترکیبات خاص، ارزیابی تحرک یا پتانسیل تحرک گونه‌ها در خاک استفاده می‌شود و به علاوه اطلاعات حاصل از آن جهت تعیین کاربری اراضی و طراحی پروتکل‌های پاک‌سازی خاک می‌تواند بسیار مفید باشد. مزیت عمده روش استخراج انتخابی متوالی نسبت به استخراج تک مرحله‌ای آن است که فلزات سنگین در فازهای خاصی در خاک با این روش اندازه‌گیری می‌شود، زیرا ماده استخراج کننده که در هر مرحله بکار می‌رود متفاوت است.

۲-۸-۱. روش BCR

روش BCR در سال ۲۰۰۳ توسط اتحادیه اروپا معرفی شده است و برای تعیین مقادیر فلزات سنگین Zn، Pb، Ni، Mn، Fe، Cu و Cr در ساختارهای متفاوت در خاک به کار می‌رود. این روش از طریق واسطه‌هایی همانند اسیداستیک، کلرید آلومینیوم هیدروکسید، پروکسید هیدروژن و استات آمونیوم فلزات سنگین را از فاز جامد وارد محلول می‌کنند که به ترتیب شامل فلزات موجود در فاز تبادل‌پذیر، کاهش‌پذیر و اکسیدان می‌باشد که مراحل و مواد این روش در جدول ۲-۴ ذکر شده است [۳۵].

^{۱۹} Column Leaching

^{۲۰} Single Extraction

^{۲۱} Selective Sequential Extraction

^{۲۲} Pseudo-Total Content

^{۲۳} Sample Decomposed Completely

^{۲۴} Community Bureau of Reference

^{۲۵} Tessier

جدول ۲-۴. مراحل سه گانه استخراج انتخابی متوالی به روش BCR [۳۵]

مرحله	واکنش دهنده/غلظت/ pH	فاز خاک
۱	اسید استیک (CH_3COOH)، 0.11 mol L^{-1} ، pH ۲/۸۵	تبادل پذیر، محلول در آب و اسید (مانند کربناتها)
۲	کلرید آمونیوم هیدروکسید ($\text{NH}_4\text{OH.HCl}$)، 0.1 mol L^{-1} ، pH	کاهش پذیر (مانند اکسیدهای آهن و منگنز)
۳	پراکسید هیدروژن (H_2O_2)، $8/8 \text{ mol L}^{-1}$ ، استات آمونیوم ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)، 0.1 mol L^{-1} ، pH ۲	اکسید شونده (مانند مواد آلی و سولفیدها)
(باقیمانده) *	Aqua regia: $3\text{HCl}+\text{HNO}_3$	مواد باقیمانده، فلزات غیرسیلیکاتی

* هضم مواد باقیمانده در این روش ذکر نشده است.

۲-۸-۲. روش تسیر

در روش استخراج انتخابی متوالی تسیر فلزات موجود طی پنج مرحله تفکیک می‌شوند. این روش که در سال ۱۹۷۹ پیشنهاد شده است، یکی از کامل‌ترین روش‌های استخراج انتخابی متوالی و شامل بخش‌های زیر است [۳۶]:

جزء تبادل پذیر^{۲۶}: فلزاتی که در این جزء قرار می‌گیرند به دلیل پیوندهای الکترواستاتیک ضعیف به راحتی تحت تأثیر فرآیندهای تبادل یونی (جذب/ واجذب) قرار می‌گیرند.

جزء متصل به فاز کربنات^{۲۷}: این بخش فلزاتی را در بر می‌گیرد که دسترس‌پذیری متوسطی دارند و در اثر تغییرات pH می‌توانند مبادله شوند. جزء متصل به اکسیدهای آهن و منگنز، فازهای کاهش پذیر^{۲۸}: اکسیدهای آهن و منگنز نقش مهمی در نگهداشت فلزات در رسوبات ایفا می‌کنند. جزء متصل به ماده آلی، فاز اکسایش پذیر^{۲۹}: ماده آلی نیز می‌تواند عامل مهمی در جذب یا انتشار فلزات باشد. جزء باقی‌مانده^{۳۰}: فلزاتی که در این بخش باقی می‌مانند، فلزاتی غیر متحرک و پایدار به حساب می‌آیند. این بخش معمولاً در ساختمان سیلیکات‌ها حضور دارد و دارای پیوندهای محکمی هستند.

مراحل و مواد این روش در جدول ۲-۵ ذکر شده است.

²⁶ Exchangeable fraction

²⁷ Carbonate bound fraction

²⁸ Fe-Mn bound fraction

²⁹ Organic matter bound fraction

³⁰ Residual fraction

جدول ۲-۵. مراحل استخراج انتخابی متوالی به روش تسیر

مرحله	واکنش دهنده/غلظت/pH	فاز خاک
۱	MgCl ₂ ، ۱ مولار، pH ۷ یا محلول استات سدیم، ۱ مولار، pH ۸/۲	تبادل پذیر
۲	NaOAc ^۱ ، ۱ مولار، pH ۵ با استیک اسید	کربناته
	Na ₂ S ₂ O ₄ ، ۰/۳ مولار، Na-citrate، ۰/۱۷۵ مولار، H-citrate	
۳	۰/۰۲۵ مولار یا NH ₂ OH.HCl، ۰/۰۴ مولار در HOAc، ۲۵٪ (v/v)	اکسیدهای آهن و منگنز
۴	HNO ₃ ، ۰/۰۲ مولار، H ₂ O ₂ 30%، pH ۲ با HNO ₃ ۳/۲ NH ₄ OAc، ۳/۲ مولار در HNO ₃ ۲۰٪ (v/v)	مواد آلی
۵	HF-HClO ₄	مواد باقیمانده

Ac denotes acetate.

۲-۸-۳. روش یونگ

همانطور که در بخش قبل توضیح داده شد یکی از کامل ترین روش های استخراج انتخابی متوالی که طبق آن فلزات سنگین به ترتیب از جزء تبادل پذیر، جزء متصل به فاز کربنات، جزء متصل به اکسیدهای آهن و منگنز فازهای کاهش پذیر، جزء متصل به ماده آلی فاز اکسایش پذیر و جزء باقیمانده استخراج میشوند روش تسیر می باشد. این روش در سال ۱۹۹۳ توسط یونگ کاملتر شد [۳۷] و استخراج جزء محلول به عنوان مرحله اول قبل از جزء تبادل پذیر به روش تسیر اضافه شد و بعنوان یکی از کامل ترین روش های استخراج انتخابی متوالی در تحقیقات مختلف مورد استفاده واقع شد. پس از بررسی مطالعات انجام شده توسط محققین در خصوص بخشهای مختلف مرتبط با تحقیق حاضر، در فصل بعد به ارائه مواد و روش های بکار برده شده در انجام آزمایشات پرداخته می شود.

فصل ۳

مواد و روش‌ها

۳-۱. مقدمه

در این تحقیق به منظور بررسی فرآیند حذف کادمیوم توسط نانوذره اکسید آهن III و به منظور عدم اندرکنش آلاینده‌های احتمالی موجود در خاک طبیعی، خاک باترکیبی مناسب و مشابه خاکهای طبیعی موجود ساخته شده و به وسیله آلاینده نیترات کادمیوم آلوده شد. در این فصل به توضیح در ارتباط با روش‌های مورد استفاده در آزمایشات انجام شده در بخشهای کلی آلوده کردن خاک، آماده‌سازی نانوسیال، بررسی اثر پارامترهای مختلف در حذف کادمیوم در آزمایشات ناپیوسته و پیوسته، آزمایشات استخراج انتخابی متوالی جهت تعیین نحوه حذف آلاینده از بخشهای مختلف خاک و آزمایشات تکمیلی جهت بررسی تغییرات ساختار خاک پس از پاک‌سازی، پرداخته شده است.

۳-۲. مواد

۳-۲-۱. خاک

جهت اطمینان از عدم وجود سایر آلاینده‌ها در خاک مورد مطالعه و به منظور جلوگیری از برهمکنش اثر آلاینده‌ها و حذف انتخابی توسط نانو ذره، در این مطالعه خاک به صورت مصنوعی با مصالح استاندارد و تمیز ساخته شد. پس از انجام چند مرحله سعی و خطا روی ترکیبات رایج خاک طبیعی، ترکیبات با درصدهای وزنی زیر جهت ساخت خاک با بهترین جذب کادمیوم انتخاب شد.

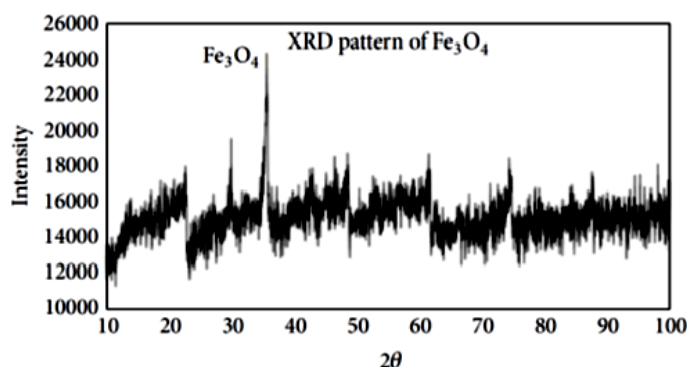
- ماسه ۱۶۱ فیروزکوه (۸٪)
- سیلت تهیه شده از آزمایشگاه مکانیک خاک دانشگاه تهران (۴۰٪)
- کائولینیت شرکت صنایع چینی‌سازی ایران (۱۰٪)
- هوموس (۱۰٪)
- رس قرمز فراهم شده از عمق دو متری چاه‌های اطراف شهرستان شاهرود و عبوری از الک ۲۰۰ (۲۰٪)
- CaCO_3 (مرک) (۱۰٪)
- CaO (سیگما) (۲٪)

۲-۲-۳. آلاینده خاک

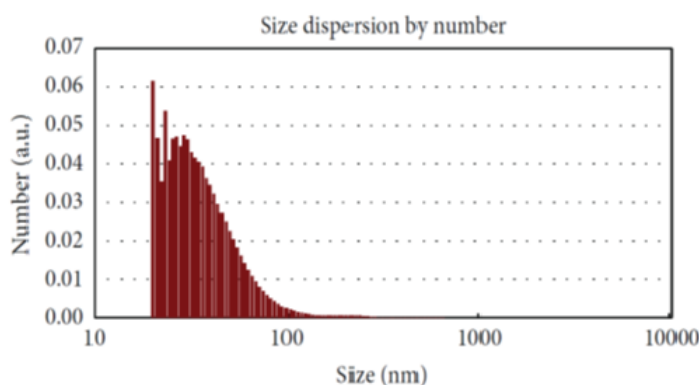
آلاینده‌های خاک که به منظور انتخاب آلاینده نهایی بر مبنای جذب بیشتر بوسیله خاک مورد مطالعه در این تحقیق مورد آزمایش قرار گرفتند شامل روی، کبالت، کادمیوم، کروم و مس بودند که به ترتیب از انحلال ترکیبات مرک آنها شامل نیترات روی، سولفات کبالت، نیترات کادمیوم، دی کرومات و سولفات مس در آب مقطر با غلظت مشخص تهیه شدند.

۳-۲-۳. نانوذره

نانوذره اکسید آهن سه ظرفیتی (Fe_3O_4) با درصد خلوص ۹۹/۵٪ و متوسط اندازه ذرات ۴۴/۵ نانومتر از انستیتو پاستور ایران تهیه شد. نتایج آزمایشات XRD و توزیع اندازه ذرات این نانوذره به ترتیب در شکل‌های شکل ۳-۱ و شکل ۳-۲ نشان داده شده است.



شکل ۳-۱. آزمایش XRD روی نانوذرات اکسید آهن سه ظرفیتی



شکل ۳-۲. آزمایش توزیع اندازه ذرات نانوذرات اکسید آهن سه ظرفیتی

۳-۲-۴. مواد مورد نیاز برای اندازه‌گیری کادمیوم

تمام مواد شامل نیترات کادمیوم (مرک)، آمونیوم پیرولیدین دی تیو کربامات ۳۱ (سیگما) و توئین ۸۰ (سیگما) از منابع تضمین شده تهیه شد.

۳-۲-۵. مواد آزمایش استخراج انتخابی متوالی

تمام مواد شامل کلرید منیزیم، استات سدیم، هیدروکسی آمونیوم کلراید، اسید استیک، اسید نیتریک، آب اکسیژنه، استات آمونیوم و اسید کلریدریک ساخت شرکت مرک بوده و از منابع تضمین شده تهیه شد.

۳-۳. آلوده کردن خاک

خاک ساخته شده با ترکیب مورد نظر به مدت ۴۸ ساعت داخل شیکر با محلول ۵۰۰ mg/L از محلول‌های آلاینده ذکر شده در بخش ۳-۲-۲ در تماس قرار داده شد. جهت اطمینان از تماس کامل خاک با آلاینده نسبت حجم محلول آلاینده (میلی لیتر) به وزن خاک (گرم) ۲۰ به ۱ در نظر گرفته شد. بدین منظور هر دو گرم خاک با ۴۰ میلی لیتر محلول آلاینده مخلوط شده و به صورت نشان داده شده در شکل ۳-۳ به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط و سرعت ۸۰ دور در دقیقه روی شیکر قرار داده شد.

پس از آن با سانتریفیوژ کردن (با سرعت ۳۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه) و سرریز کردن، بخش محلول از خاک جدا گردید. به منظور اطمینان از جداسازی کامل سوپرناتانت از خاک، خاک یک بار با آب مقطر شسته شد و مجدداً با سانتریفیوژ کردن و سرریز کردن، محلول از خاک جدا گردید و خاک در دمای اتاق خشک شد.

³¹ Ammonium Pyrrolidinedithiocarbamate (APDC)



شکل ۳-۳. نحوه آلوده کردن خاک

۴-۳. دانه‌بندی خاک آلوده

پس از انتخاب آلاینده و آماده‌سازی خاک آلوده، این خاک بر اساس روش استاندارد دانه‌بندی سنگدانه‌های ریز و درشت توسط الک (استاندارد شماره ۴۹۷۷) دانه‌بندی شد. بخش ریزدانه خاک نیز توسط دستگاه Laser Particle Sizer ANALISETTE 22 (FRITISH Co.) (شکل ۴-۳) دانه‌بندی لیزری شد.



شکل ۴-۳. دستگاه Laser Particle Sizer

۳-۵. اندازه‌گیری محتوای فلز سنگین در خاک آلوده

غلظت فلز سنگین در خاک آلوده شده با استفاده از روش هضم خاک ارائه شده به وسیله محیط زیست کانادا (۱۹۹۰)، که از کامل‌ترین روش‌های هضم خاک و رسوبات بوده و به عنوان یک روش قابل اطمینان در بسیاری از تحقیقات علمی از گذشته تا کنون مورد استفاده قرار گرفته است به شرح ذیل تعیین شد:

- یک گرم خاک در یک بشر یک لیتری ریخته شد؛
- به آرامی در زمان دو دقیقه ۱۰۰ میلی لیتر اسید نیتریک ۱۶ نرمال به بشر اضافه شد؛
- ۴۰ میلی لیتر (۳۰٪) H_2O_2 به بشر اضافه شد و به مدت ۵ دقیقه در دمای محیط قرار داده شد؛
- بشر روی‌هات پلیت قرار داده شد تا محلول به جوش آید؛
- بشر در دمای محیط قرار داده شد تا مخلوط با محیط همدم شود؛
- ۱۰۰۰ میلی لیتر محلول تیزاب سلطانی^{۳۲} مطابق روش زیر تهیه شد:
 - ۰ ۲۰۰ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ در بالن ۱۰۰۰ میلی لیتری ریخته شد؛
 - ۰ ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه شد؛
 - ۰ ۵۰ میلی لیتر اسید هیدروکلریک غلیظ به بالن اضافه شد؛
 - ۰ حجم محلول در بالن با آب مقطر به ۱۰۰۰ میلی لیتر رسید.
- ۲۰۰ میلی لیتر تیزاب سلطانی تهیه شده به بشر اضافه شد؛
- حجم مخلوط با آب مقطر به ۵۰۰ میلی لیتر رسانده شد؛
- محلول جهت تعیین مقدار فلز سنگین آماده شد.

۳-۶. اندازه‌گیری غلظت کادمیوم در محلول با اسپکتروفتومتر

به منظور اندازه‌گیری غلظت کادمیوم در محلول از اسپکتروفتومتر سری CECIL CE 7000

³² Aqua Regia

(شکل ۳-۵) استفاده شد. در مطالعه حاضر از شناساگر APDC^{۳۳} در محیط توئین ۸۰ جهت رنگی سازی استفاده شد. محدوده خطی دستگاه با شناساگر مربوطه از $0.5 \mu\text{g/L}$ و طول موج ماکزیمم جذب کادمیوم 324 nm بود [۱۱۷].



شکل ۳-۵. دستگاه اسپکتروفتومتر استفاده شده در این مطالعه

محلول های استاندارد کادمیوم از محلول مادر با غلظت 1000 mg/L تهیه شد. محلول ۱٪ (وزن به حجم)، توئین ۸۰ از حل کردن ۱ گرم توئین ۸۰ در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر بدست آمد. بافر فسفات ($\text{pH}=7$) از محلول های ۰/۱ مولار KH_2PO_4 و ۰/۱ مولار NaOH ساخته شد. با توجه به اینکه APDC به آرامی در محیط آبی تجزیه می شود، محلول ۰/۱٪ از APDC می بایست در هنگام استفاده ساخته شود [۱۱۷].

محلول های استاندارد کادمیوم در محدوده $0.5-2.5 \text{ mg/L}$ تهیه شد. به یک میلی لیتر از هر محلول ۰/۵ میلی لیتر محلول ۰/۱٪ از APDC و یک میلی لیتر محلول ۱٪ از توئین ۸۰ اضافه شده و با بافر فسفات ساخته شده به حجم ۱۰ میلی لیتر رسانده شد. محلول شاهد (blank) نیز با همین روش و بدون اضافه کردن محلول استاندارد کادمیوم ساخته شد. بعد از ۲۰ دقیقه جذب محلول ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گیری گردید. کلیه محلول های مورد مطالعه پس از رقیق سازی مناسب جهت قراگیری در محدوده خطی با روش ذکر شده رنگی و با دستگاه خوانده شد. سپس جذب خوانده

³³ Pyrrolidinedithiocarbamate

شده در نمودار خطی محلول‌های استاندارد قرار داده شد و غلظت کادمیوم در محلول‌های مورد نظر تعیین گردید [۱۱۷].

۷-۳. آماده‌سازی نانوسیال

به منظور فراهم کردن محلول همگنی از نانوذرات، نانو ذره اکسید آهن سه ظرفیتی به وسیله پلی اکریلیک اسید (PAA) و با روش پیشنهاد شده به وسیله ساغروانی و همکاران [۱۰۰] پایدار شد. مطابق این دستورالعمل برای ساخت محلول نانو سیال ابتدا به‌اندازه مورد نیاز ذرات اکسید آهن را داخل ارلن ریخته و سپس تا حجم یک-پنجم از حجم نانوسیال، آب مقطر به آن اضافه نموده و به مدت نیم ساعت در داخل دستگاه اولتراسونیک (ساخت شرکت فونجی لب اسپانیا-شکل ۳-۶) با شدت فرکانس ۴۰ KHz قرار داده شد تا مخلوط یکنواخت حاصل گردد. به طور هم زمان در داخل یک ارلن دیگر به مقدار مورد نیاز از PAA ریخته و تا چهار-پنجم حجم نهایی محلول نانوسیال مورد نیاز آب مقطر اضافه شد و به مدت یک ساعت بر روی دستگاه همزن با چرخش ۵۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت تا محلول یکنواختی حاصل گردید.

دو محلول با هم مخلوط شده و دوباره به مدت یک ساعت در داخل دستگاه قرار داده شد تا محلول یکنواخت از نانو ذرات اکسید آهن تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید تشکیل شود. محلول حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق قرار داده شد تا فرآیند تثبیت به شکل یکنواخت و به طور کامل صورت پذیرد و بعد از این مدت زمان و قبل از انجام هر آزمایش مخلوط نانوذرات تثبیت شده (نانوسیال) به مدت نیم ساعت در داخل دستگاه اولتراسونیک قرار داده شد.

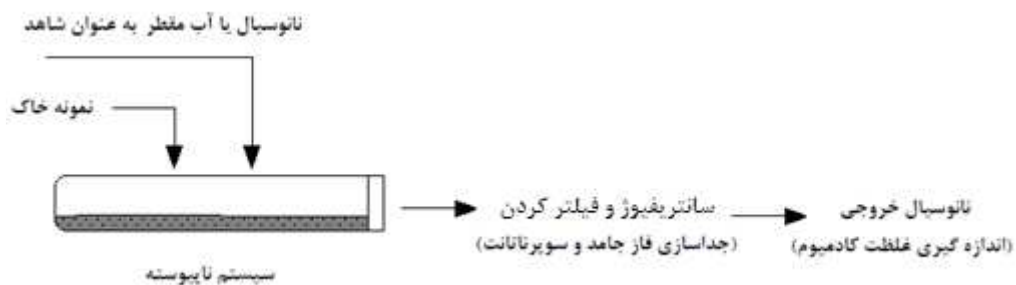


شکل ۳-۶. دستگاه اولتراسونیک استفاده شده در این مطالعه

۳-۸. آزمایش شستشوی خاک جهت حذف کادمیوم توسط نانوذره اکسید آهن *III* از خاک در سامانه ناپیوسته

جهت انجام آزمایش حذف کادمیوم توسط نانوذره تثبیت شده اکسید آهن از خاک آلوده در سامانه ناپیوسته، ۱/۵ گرم از خاک آلوده با مقدار مورد نظر محلول نانوسیال با غلظت مشخص و مدت زمان تعیین شده در شیکر قرا داده و پس از طی زمان مربوطه، محلول نانوسیال را با سانتریفیوژ کردن (با سرعت ۳۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه) از خاک جدا کرده، محلول صاف شده و حجم آن اندازه‌گیری گردید. جهت اطمینان از جداسازی کامل نانوسیال از خاک، مقداری آب مقطر به خاک افزوده شده و مخلوط نانوسیال و خاک مجدداً سانتریفیوژ گردیده و محلول جدا شده پس از صاف کردن و اندازه‌گیری حجم به محلول اول اضافه شد. درصد رقیق‌شدگی در محاسبات لحاظ شد. غلظت کادمیوم جذب شده توسط نانوذرات از خاک آلوده، پس از رقیق‌شدگی و قرارگیری در محدوده خطی مطابق دستورالعملی که در ادامه ذکر شده است، اندازه‌گیری گردید. لازم به ذکر می‌باشد که غلظت نانوسیال، pH محلول نانوسیال، زمان آزمایش و نسبت جرم خاک به حجم نانوسیال، پارامترهای مورد

بررسی و بهینه‌سازی شده در این تحقیق جهت ارزیابی فرآیند جذب کادمیوم توسط نانوذرات از خاک بوده است. شرایط کلی هر مرحله بهینه‌سازی در ادامه آورده شده است. لازم به ذکر می‌باشد که جهت کاهش خطا و افزایش ضریب اطمینان و افزایش قابلیت تکرار، کلیه آزمایشات با سه تکرار^{۳۴} صورت گرفت. طرح شماتیک سامانه ناپیوسته مورد استفاده در این تحقیق در شکل ۷-۳ آورده شده است.



شکل ۷-۳. طرح شماتیک سامانه ناپیوسته

۳-۸-۱. بررسی اثر غلظت نانوسیال

برای بررسی اثر غلظت نانوسیال در حذف کادمیوم، نانو سیال با غلظت‌های ۵۰۰، ۱۰۰، ۳۰۰، ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ میلی گرم در لیتر مطابق روش ذکر شده تهیه شد و آب مقطر نیز به عنوان شاهد در شستشوی خاک مورد استفاده قرار گرفت. بدین منظور ۱/۵ گرم از خاک آلوده با ۱۵ میلی لیتر از نانو سیال با pH معادل ۸/۵ با غلظت‌های مختلف به مدت ۲۴ ساعت روی شیکر قرار داده شد. سپس نانوسیال از خاک جدا گردید و غلظت کادمیوم در نانو سیال با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر و روش ذکر شده تعیین شد و درصد کادمیوم حذف شده به وسیله نانوسیال مشخص گردید.

۳-۸-۲. بررسی اثر pH نانوسیال

به منظور بررسی اثر pH محلول نانو سیال در مقدار کادمیوم حذف شده از خاک، پس از ساخت نانوسیال با غلظت انتخابی (نتیجه بدست آمده از مرحله قبل)، محلول‌ها با pHهای مختلف ساخته شد. بدین منظور نانوسیال با pHهای ۴ تا ۱۱ با استفاده از محلول اسید نیتریک ۱۰٪ و محلول ۱ مولار از NaOH بدست آمد. پس از تهیه نانوسیال‌ها، ۱۵ میلی لیتر از هر محلول به ۱/۵ گرم خاک آلوده شده اضافه شد. آب مقطر نیز به عنوان شاهد در نظر گرفته شد. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در شیکر قرار

³⁴ Triplicate

داده شد. سپس سوپرناتانت از خاک توسط سانتریفیوژ جدا شده و غلظت کادمیوم در نانو سیال با روش ذکر شده تعیین شد.

۳-۸-۳. بررسی اثر زمان تماس

جهت بررسی اثر زمان تماس نانو سیال با خاک بر حذف کادمیوم، نانو سیال (۱۵ میلی لیتر) با غلظت و pH مشخص (در بندهای قبل ذکر شده است) به مدت زمان‌های مختلف ۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه و ۱، ۵، ۱۲، ۲۴، ۴۸، ۷۲ ساعت و ۱۰ روز با ۱/۵ گرم خاک آلوده در شیکر در تماس قرار داده شد. سپس محلول‌ها از خاک جدا شده و غلظت کادمیوم در نانو سیال با روش ذکر شده تعیین شد. غلظت کادمیوم حذف شده به وسیله نانوسیال مشخص گردید.

۴-۸-۳. بررسی نسبت جرم خاک به حجم نانوسیال

جهت بررسی اثر نسبت جرم خاک به حجم نانوسیال، نانو سیال با غلظت و pH مشخص (نتایج بهینه بدست آمده از آزمایشات قبلی) با نسبت‌های حجم ۲، ۵، ۱۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ برابر جرم خاک به ۱/۵ گرم خاک اضافه شد و به مدت مشخص (نتیجه بهینه‌سازی زمان تماس) روی شیکر قرار داده شد. سپس محلول‌ها از خاک جدا شده و غلظت کادمیوم در نانو سیال با روش ذکر شده تعیین شد و میزان حذف کادمیوم به وسیله نانوسیال مشخص گردید.

۳-۹. آزمایش شستشوی خاک جهت حذف کادمیوم توسط نانوذره اکسید آهن III در سامانه پیوسته

در این سیستم از سل‌ها یا ستونهای شیشه‌ای (column) استوانه‌ای به قطر سه سانتیمتر و ارتفاع چهار سانتیمتر به منظور شستشوی ۵ گرم از خاک نمونه استفاده شد (شکل ۳-۸ و شکل ۳-۹). قطر ورودی و خروجی سل‌ها یکسان بوده و از پمپهای پریستالتیک مستر فلکس مدل ۷۵۱۸-۰۰ (شکل ۳-۱۰) و شیرهای قرار داده شده بین مخزن تغذیه محلول شستشو و سل جهت ایجاد و تنظیم هد دینامیکی و دبی استفاده شد.



شکل ۳-۸. سل شیشه‌ای مورد استفاده در این مطالعه



شکل ۳-۹. ستون شیشه‌ای با درپوش طراحی شده استفاده شده در این مطالعه



شکل ۳-۱۰. پمپ پرستالتیک جهت تامین هد دینامیکی

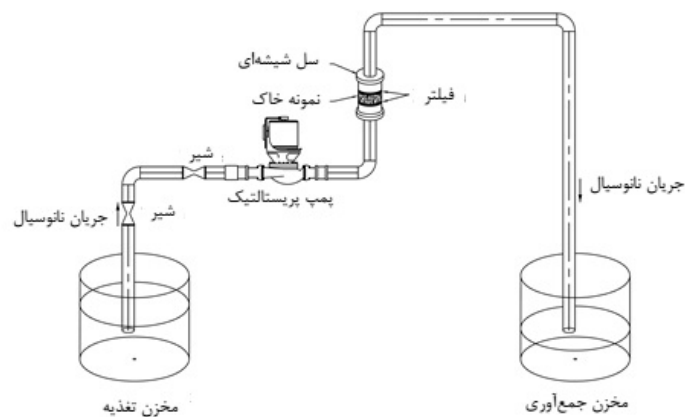
با انجام آزمایشات متعدد اولیه جهت ایجاد شرایط مناسب برای توزیع یکنواخت مایع در ستون شیشه‌ای، ترتیب قرارگیری بخشهای مختلف در داخل سل از پایین به بالا بدین صورت انتخاب گردید: حلقه‌های تفلونی به صورت پایه، دیسک تفلونی سوراخدار به عنوان فیلتر و پخش کننده (شکل ۳-۱۱)، کاغذ صافی، ۵ گرم نمونه خاک، کاغذ صافی، دیسک تفلونی سوراخدار به عنوان پخش کننده و حلقه‌های تفلونی.



شکل ۳-۱۱. حلقه‌های تفلونی و دیسک تفلونی سوراخدار

با توجه به نتایج بهینه‌سازی ذکر شده در قسمت ناپیوسته نانو سیال با غلظت و pH مشخص در دمای اتاق داخل مخزن تغذیه قرار داده شد. دبی، زمان تماس و اثر شستشوی چند مرحله‌ای پارامترهای مورد بررسی و بهینه‌سازی شده در

این سیستم جهت ارزیابی فرآیند جذب کادمیوم توسط نانوذرات از خاک بوده است. شرایط کلی هر مرحله بهینه‌سازی در بخشهای بعدی ذکر شده است. لازم به ذکر می‌باشد که جهت کاهش خطا و افزایش ضریب اطمینان و افزایش قابلیت تکرار، کلیه آزمایشات با سه تکرار^{۳۵} صورت گرفت. طرح شماتیک و تصویر سامانه پیوسته راه‌اندازی شده در این مطالعه به ترتیب در شکل ۱۲-۳ و شکل ۱۳-۳ آورده شده است.



شکل ۱۲-۳. طرح شماتیک سامانه پیوسته راه‌اندازی شده



شکل ۱۳-۳. سامانه پیوسته راه‌اندازی شده در این مطالعه

³⁵ Triplicate

۳-۹-۱. بررسی اثر دبی

جهت بررسی اثر دبی نانو سیال عبوری از خاک در سامانه پیوسته، ۵ گرم خاک در سامانه پیوسته راه اندازی شده مطابق شکل ۳-۱۳ با محلول نانوسیال اکسید آهن سه ظرفیتی با غلظت، pH و نسبت جرم خاک به حجم نانوسیال بهینه بدست آمده از آزمایشات شستشوی خاک در سیستم ناپیوسته، با دبی‌های ۰/۵، ۱، ۲/۵ و ۵ میلی لیتر در دقیقه مورد شستشو قرار گرفت. آزمایشات همچنین با آب مقطر به عنوان شاهد نیز انجام شد.

۳-۹-۲. بررسی اثر زمان تماس

پس از تعیین و انتخاب دبی از مرحله قبل، ۵ گرم خاک آلوده در سامانه پیوسته با نانوسیال با غلظت، pH و با دبی انتخابی در زمانهای تماس ۱۵ و ۳۰ دقیقه و ۱، ۵، ۱۲ و ۲۴ ساعت شسته شد.

۳-۹-۳. بررسی اثر شستشوی چند مرحله‌ای

پس از تعیین دبی و زمان تماس بهینه جهت حذف کامل کادمیوم از خاک آلوده، ۵ گرم از خاک آلوده با نانوسیال با غلظت، pH و دبی بهینه در مدت زمان انتخابی مورد شستشو قرار گرفت. محلول خروجی مجدداً به عنوان نانوسیال ورودی به سیستم مورد استفاده قرار گرفت. این فرآیند چهار مرتبه به صورت متوالی جهت بررسی اثر شستشوی چند مرحله‌ای خاک توسط نانوسیال تکرار شد.

۳-۱۰. آزمایشات SSE

به منظور بررسی مکانیسم حذف در این مطالعه به انجام آزمایش استخراج انتخابی متوالی به روش یونگ (۱۹۹۳) [۳۷] روی نمونه خاک بدست آمده پس از شستشو با نانوسیال در دو سامانه پیوسته و ناپیوسته و همچنین خاک شسته شده با آب مقطر به عنوان شاهد در دو سامانه پیوسته و ناپیوسته پرداخته شد. لازم به ذکر می‌باشد که جهت کاهش خطا و افزایش ضریب اطمینان و افزایش قابلیت تکرار، آزمایشات با سه تکرار صورت گرفت.

جهت جداسازس محلول رویی از فاز جامد (خاک) در هر مرحله از سانتریفیوژ با سرعت ۳۵۰۰

دور در دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه و سپس فیلتراسیون استفاده شد. غلظت کادمیوم در هر مرحله در سوپرناتانت جدا شده. اندازه‌گیری گردید و به عنوان میزان کادمیوم موجود در فاز مربوطه در خاک در نظر گرفته شد. جهت اطمینان از جداسازی کامل سوپرناتانت در پایان هر مرحله جداسازی، مقداری آب مقطر به خاک افزوده شده و مجدداً سانتریفیوژ گردیده و محلول پس از صاف کردن و. اندازه‌گیری حجم به محلول اول اضافه شد. درصد رقیق‌شدگی در محاسبات لحاظ شد. مراحل آزمایشات SSE انجام شده به قرار زیر می‌باشد [۳۷]:

۱. بخش محلول: غلظت کادمیوم موجود در محلول بدست آمده از شستشوی خاک در شرایط تعیین شده توسط نانوسیال و آب مقطر (شاهد) در دو سامانه ناپیوسته و پیوسته به عنوان کادمیوم موجود در خاک در بخش محلول در نظر گرفته شد.
۲. بخش تبادل‌پذیر: نمونه خاک‌های بدست آمده از مرحله قبل به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق با ۸ میلی‌لیتر محلول ۱ مولار کلرید منیزیم ($MgCl_2$) در $pH=7$ و روی شیکر در تماس قرار داده شد. سپس محلول از نمونه خاک جدا شد.
۳. بخش متصل به فاز کربنات: خاک جدا شده از محلول مرحله قبل با ۸ میلی‌لیتر محلول ۱ مولار استات سدیم که با استفاده از اسید استیک pH آن به ۵ رسیده در دمای اتاق به مدت ۵ ساعت جهت تکمیل شدن واکنش به صورت پیوسته روی شیکر مخلوط شد و سپس محلول جداسازی شد.
۴. بخش متصل به اکسیدهای آهن و منگنز: این بخش از نمونه خاک مرحله قبل با افزودن ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۴ مولار هیدروکسی آمونیوم کلراید و ۲۵٪ (حجم/حجم) اسید استیک در $pH=2/5$ و دمای ۹۶ درجه سانتیگراد به مدت ۶ ساعت استخراج شد. در این مرحله نمونه‌ها گاهی تکان داده شد.
۵. بخش آلی: پس از جداسازی خاک از محلول مرحله قبل ۳ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۲ مولار اسید نیتریک و ۵ میلی‌لیتر آب اکسیژنه ۳۰٪ در $pH=2$ به خاک اضافه شد و به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد قرار داده شد. پس از آن ۳ میلی‌لیتر آب اکسیژنه

۳۰٪ به مخلوط اضافه شد و مجدداً مدت ۳ ساعت در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد قرار داده شد و سپس بعد از سرد شدن در دمای اتاق، ۵ میلی‌لیتر محلول ۳/۲ مولار استات آمونیوم و ۲۰٪ (حجم/حجم) اسید نیتریک اضافه و مخلوط به حجم ۲۰ میلی‌لیتر رسانده شد و به مدت ۳۰ دقیقه روی شیکر قرار داده شد. سپس محلول جداسازی شد.

۶. جزء باقیمانده: با هضم خاک بدست آمده از مرحله قبل در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد با ۲۵ میلی‌لیتر تیزاب سلطانی (۵۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک، ۲۰۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک و ۷۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر) به مدت ۳ ساعت جداسازی شد.

۱۱-۳. اندازه‌گیری pH خاک

جهت. اندازه‌گیری pH خاک از روش EPA SW-846 Method 9045 استفاده گردید. بر اساس این روش ۲۰ گرم از خاک با ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر ترکیب شده و برای مدت ۳۰ دقیقه بر روی دستگاه همزن قرار گرفت. سپس نمونه به مدت ۶۰ دقیقه در محیط بصورت ساکن قرار داده شد و pH نمونه با استفاده از دستگاه pH متر مدل Lutron-ICT-2001 اندازه‌گیری گردید.

۱۲-۳. اندازه‌گیری EC خاک

به منظور. اندازه‌گیری هدایت الکتریکی خاک به روش EPA,2006 نمونه خاک با آب به نسبت ۱ به ۵ ترکیب شد. بدین منظور ۱۰ گرم خاک را با ۵۰ میلی‌لیتر آب ترکیب نموده، سپس مخلوط برای مدت یک ساعت بر روی دستگاه لرزاننده قرار گرفت. بعد از اتمام فرآیند، هدایت الکتریکی نمونه با استفاده از دستگاه EC متر مدل Lutron-ICT-2001 اندازه‌گیری گردید.

۱۳-۳. انجام آزمایش XRD

طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) جهت شناسایی ترکیب شیمیایی و تعیین خواص بلوری مواد معدنی، فلزات و آلیاژها به طور گسترده‌ای در تحقیقات و صنعت به کار می‌رود. در این تحقیق نیز از این روش برای شناسایی ساختار بلوری و بررسی تغییرات ساختاری خاک پس از حذف کادمیوم با

نانوذره استفاده شده است. XRD بر روی خاک آلوده، قبل و پس از شستشو در دو سامانه پیوسته و ناپیوسته به وسیله دستگاه دیفرکتومتری اشعه ایکس مدل XMD 300 ساخت شرکت یونی سانتیس آلمان (شکل ۳-۱۴) در آزمایشگاه تجزیه مواد معدنی دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود صورت پذیرفت.



شکل ۳-۱۴. دستگاه دیفرکتومتری اشعه ایکس مدل XMD 300

۳-۱۴. انجام آزمایش SEM (Scanning Electron Microscopy)

تصویر برداری به وسیله میکروسکوپ الکترونی (SEM) عموماً در خلاء انجام می‌شود. پس از ایجاد خلاء با انجام عملیات روبش توسط پرتو الکترونی بر روی سطح نمونه، از سطح نمونه تصویر برداری شده و تصویر بر روی صفحه نمایشگر مشاهده می‌گردد. با تغییر ابزار ثبت پرتو می‌توان تصاویری با اطلاعات مختلف از سطح نمونه مانند تصاویری از پستی و بلندی سطح یا تصاویری از توزیع فازها در سطح روبش بدست آورد. بررسی ساختار سطحی خاک آلوده، قبل و پس از شستشو در دو سامانه پیوسته و ناپیوسته با استفاده از تصاویر بدست آمده توسط SEM صورت پذیرفت. در این تحقیق، SEM توسط مرکز پژوهش متالورژی رازی انجام گرفت.

۱۵-۳. اندازه‌گیری سایز ذرات در نانوسیال

یکی از خواص مواد که از گذشته تا به امروز در حوزه‌های مختلف علمی و صنعتی مورد بررسی و آزمون قرار گرفته، پارامتر اندازه ذرات می‌باشد. پارامتر اندازه ذرات در حوزه فناوری نانو بسیار حیاتی و حائز اهمیت می‌باشد. در واقع می‌توان گفت که یکی از مهمترین آزمون‌هایی که در حوزه فناوری نانو روی مواد و نمونه‌های آزمایشی انجام می‌گیرد، آزمون تعیین اندازه ذرات و در برخی موارد، تعیین توزیع اندازه ذرات است که پارامتر توزیع اندازه ذرات، در این مطالعه مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد. یکی از روش‌هایی که بوسیله آن می‌توان توزیع اندازه ذرات را حتی در ابعاد بسیار کوچک در حد نانو بدست آورد، روش تفرق نور پویا می‌باشد که به آن روش طیف سنجی همبستگی فوتون^{۳۶} نیز گفته می‌شود. عملکرد این روش بر اساس حرکت براونی ذرات معلق درون یک فاز مایع است و به همین خاطر نمونه‌هایی که با این روش می‌توانند مورد آزمایش قرار بگیرند، باید به حالت سوسپانسیون و یا امولسیون باشند. دستگاه‌های متنوعی توسط شرکت‌های مختلف در سراسر جهان به منظور استفاده از این روش برای اندازه‌گیری و انجام آزمون ساخته شده که با استفاده از روش مذکور می‌توانند توزیع اندازه ذرات را محاسبه کنند. در همه این دستگاه‌ها مکانیزم اصلی شبیه به هم است و فقط در برخی از اجزاء جانبی با هم اختلاف دارند. دستگاه مورد استفاده در این مطالعه، دستگاه زتاسایزر^{۳۷} مدل ZS سری نانو ساخت شرکت ملورن^{۳۸} انگلستان می‌باشد (شکل ۳-۱۵) [۱۱۸].

۱۶-۳. اندازه‌گیری پتانسیل زتا

یکی از آزمون‌هایی که دستگاه زتاسایزر (شکل ۳-۱۵) انجام می‌دهد، آزمون اندازه‌گیری پتانسیل زتا است. پتانسیل زتا در حوزه‌های مختلفی کاربرد دارد.

نخستین بخش سیستم زتاسایزر اشعه لیزر می‌باشد. لیزر از یک منبع نور، که جنس منبع نور در دستگاه زتاسایزر سری نانو شرکت ملورن هلیوم نئون است، تولید می‌شود. پرتویی که از این منبع تابیده

³⁶ Photon Correlation Spectroscopy

³⁷ Zetasizer

³⁸ Malvern

می‌شود به دو قسمت پرتوی مرجع و پرتوی ساطع^{۳۹} تقسیم می‌شود. پرتوی لیزری که از قسمت پرتوی ساطع تابانده شده از وسط نمونه عبور می‌کند و آن قسمت از پرتویی که با زاویه ۱۷ درجه متفرق شده است، توسط شناساگر دریافت می‌شود. زمانی که یک میدان الکتریکی خارجی به نمونه اعمال می‌شود، ذرات درون پراکنده کننده حرکت می‌کنند و در نتیجه نوسانات شدت پرتو با یک فرکانس مشخص توسط شناساگر ثبت می‌شود که این فرکانس متناسب با سرعت ذرات می‌باشد. سپس شناساگر این اطلاعات را به پردازنده دیجیتالی سیگنال برای تبدیل به زبان دیجیتالی ارسال می‌کند. سپس این اطلاعات به کامپیوتر داده می‌شود تا با نرم افزار سری نانوی دستگاه زتاسایزر یک طیف فرکانس از تحرک الکتروفرورتیکی بدست آید که از روی این اطلاعات پتانسیل زتا محاسبه می‌شود.



شکل ۳-۱۵. دستگاه زتاسایزر مدل ZS استفاده شده در این مطالعه

شدت نور متفرق شده باید در یک محدوده مخصوصی باشد تا شناساگر بتواند مقدار آن را دقیق اندازه گیری کند. اگر نور دریافتی توسط شناساگر زیاد باشد، از تضعیف کننده لیزر استفاده می‌شود تا

³⁹ Incident Beam

شدت نور تابانده شده را کاهش دهد و از این رو کاهش شدت نور متفرق شده بدست می‌آید. اما برای ذراتی که نور را خیلی کم متفرق می‌کنند یا ذراتی که خیلی کوچک هستند و یا ذراتی که غلظت کمی دارند، باید مقدار نور متفرق شده افزایش پیدا کند. تضعیف کننده به طور اتوماتیک اجازه دارد که مقدار نور تابانده شده به نمونه را در این موارد افزایش دهد. برای نمونه‌هایی که نور زیادی متفرق می‌کنند، ذرات درشت و ذراتی که غلظت بالایی دارند، مقدار نور متفرق شده را باید کاهش داد. تضعیف کننده به طور اتوماتیک قادر است که مقدار نور تابانده شده به نمونه را کاهش دهد. برای هر اختلاف در ضخامت دیواره محل قرارگیری نمونه و ضریب شکستهای مختلف پراکنده کننده نیز، قطعات اصلاح کننده نوری در مسیر پرتوهای متفرق شده برای هم‌تراز قرار دادن این پرتوها نصب شده است [۱۱۹].

پس از تعیین مواد و روش‌های بکار برده شده در آزمایشات، نتایج حاصل این آزمایشات در فصل بعد ارائه می‌گردد.

فصل ۴

نتایج و بحث

۴-۱. مقدمه

از آنجا که در این مطالعه نوع خاک، نوع و مقدار آلاینده از ابتدا مشخص نبوده است قبل از انجام آزمایشات اصلی با انجام آزمایشات مقدماتی، در ابتدا با یک ترکیب اولیه از ترکیبات مورد نظر جذب فلزات سنگین کروم، کادمیوم، روی، مس و کبالت با استفاده از آنالیز جذب اتمی. اندازه گیری شد و فلز کادمیوم با جذب بیشتر به عنوان آلاینده انتخاب شد. همچنین نوع و ترکیب خاک و میزان آلاینده با هدف جذب بیشترین مقدار آلاینده بر اساس روش ذکر شده در فصل سوم تعیین گردید. در این فصل به تحلیل و بررسی نتایج آزمایشات اصلی با هدف تعیین شرایط بیشترین حذف کادمیوم از خاک آلوده در دو سامانه پیوسته و ناپیوسته، بررسی روند حذف در دو سیستم و تغییرات ناشی از حذف با استفاده از نانو ذره اکسید آهن سه ظرفیتی در خاک و نانوسیال پرداخته می شود.

۴-۲. مقدار محتوای فلز سنگین در خاک آلوده و انتخاب آلاینده

خاک بدست آمده از مخلوط کردن ترکیبات ذکر شده (ماسه، سیلت، کائولینیت، هوموس، رس قرمز، CaO و CaCO_3) با روش ذکر شده در فصل سوم (۳-۳ آلوده کردن خاک) به هر یک از فلزات سنگین مس، کروم، کادمیوم، کبالت و روی آلوده گردید. خاکهای آلوده شده به صورت مجزا با روش ذکر شده در فصل سوم (۳-۵ اندازه گیری محتوای فلز سنگین در خاک آلوده) هضم شده و غلظت آلاینده با استفاده از دستگاه جذب اتمی تعیین شد. طبق نتایج بدست آمده غلظت این آلاینده ها در نمونه های خاک به ترتیب برابر 325 mg/Kg ، $12/8 \text{ mg/Kg}$ ، $433/75 \text{ mg/Kg}$ ، $26/12 \text{ mg/Kg}$ و $27/6 \text{ mg/Kg}$ بدست آمد. با توجه به این نتایج، کادمیوم با توجه به غلظت بیشتر در خاک با ترکیب مورد نظر به عنوان آلاینده مورد مطالعه انتخاب شد.

با توجه به محدودیت استفاده از دستگاه جذب اتمی پس از انتخاب کادمیوم. اندازه گیری مقدار کادمیوم در خاک در ادامه مطالعه با روش ذکر شده در بخش ۳-۶ و با استفاده از اسپکتروفوتومتر صورت پذیرفت.

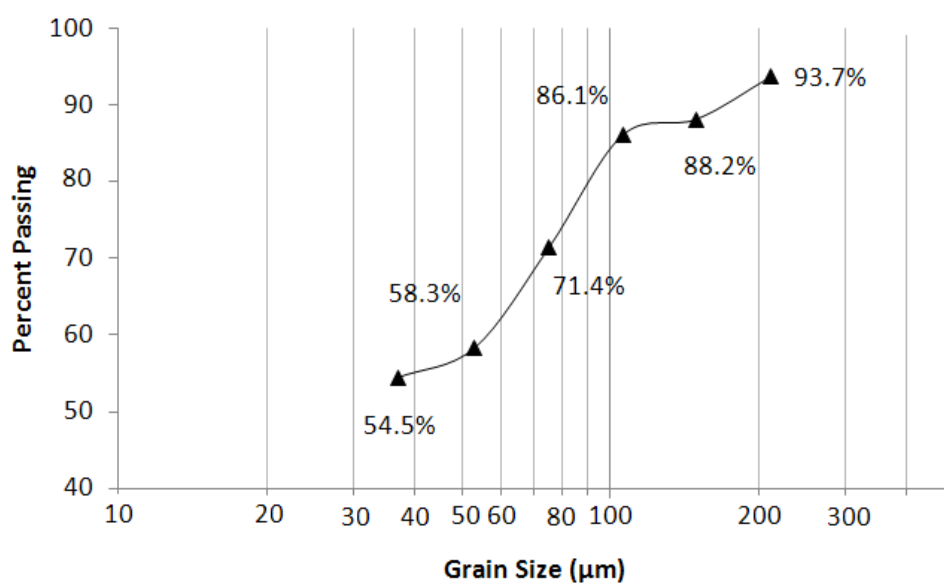
خاک ساخته شده با محلول کادمیوم با غلظت های مختلف از 100 mg/L تا 1000 mg/L با

روش ذکر شده در بخش ۳-۳ آلوده شد و میزان جذب کادمیوم. اندازه‌گیری شد. با افزایش غلظت آلاینده تا ۵۰۰ mg/L مقدار جذب به میزان قابل ملاحظه افزایش یافت و تفاوت میزان جذب با تغییر غلظت آلاینده از ۵۰۰ mg/L به ۱۰۰۰ mg/L ناچیز بود بنابراین در نهایت خاک با ۵۰۰ mg/L کادمیوم آلوده شد.

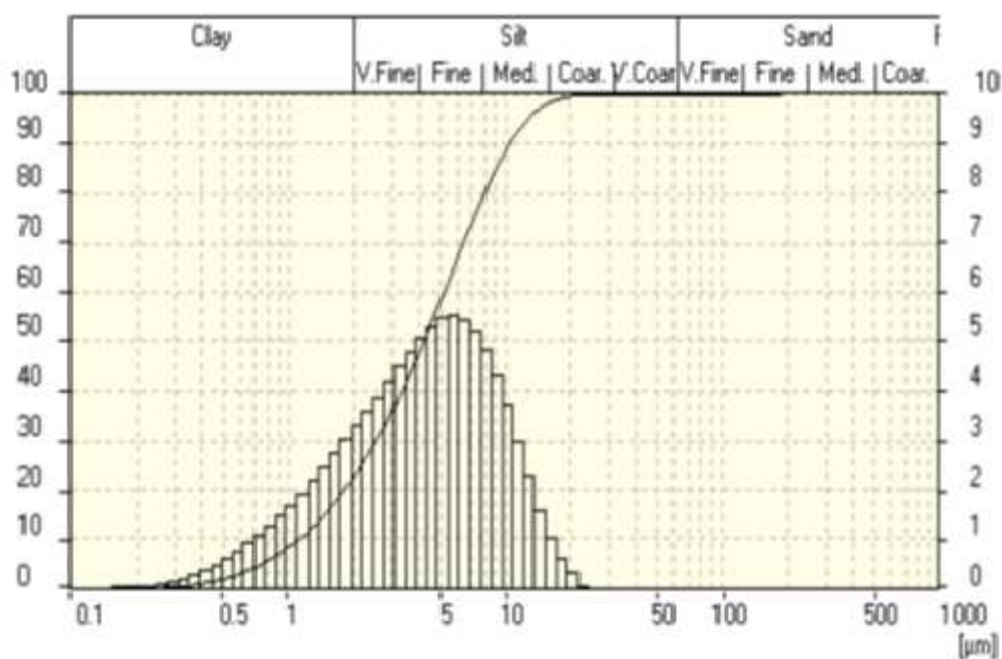
در این مرحله نیز به منظور کاهش خطا و افزایش ضریب اطمینان آزمایش با سه تکرار صورت گرفت. مقدار فلز کادمیوم اندازه‌گیری شده با این روش معادل ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم کادمیوم در یک کیلوگرم خاک می‌باشد.

۳-۴. دانه بندی خاک آلوده

پس از آماده‌سازی خاک آلوده طبق روش ذکر شده در بخش ۳-۳ این خاک بر اساس روش استاندارد دانه بندی سنگدانه‌های ریز و دشت توسط الک (استاندارد شماره ۴۹۷۷) دانه بندی شد نتایج در شکل ۴-۱ نشان داده شده است. با توجه به عبور ۵۴٪ وزنی خاک از الک نمره ۴۰۰، خاک عبوری دانه بندی لیزری شد که نتایج در شکل ۴-۲ نشان داده شده است. طبق نتایج بدست آمده و بر اساس طبقه بندی AASHTO، ترکیب خاک آلوده شده که در کلیه آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت شامل ۲۹٪ ماسه، ۵۸٪ سیلت و ۱۳٪ رس می‌باشد.



شکل ۴-۱. نتایج دانه بندی خاک آلوده با الک



شکل ۴-۲. نتایج دانه بندی لیزری بخش ریزدانه خاک آلوده با الک

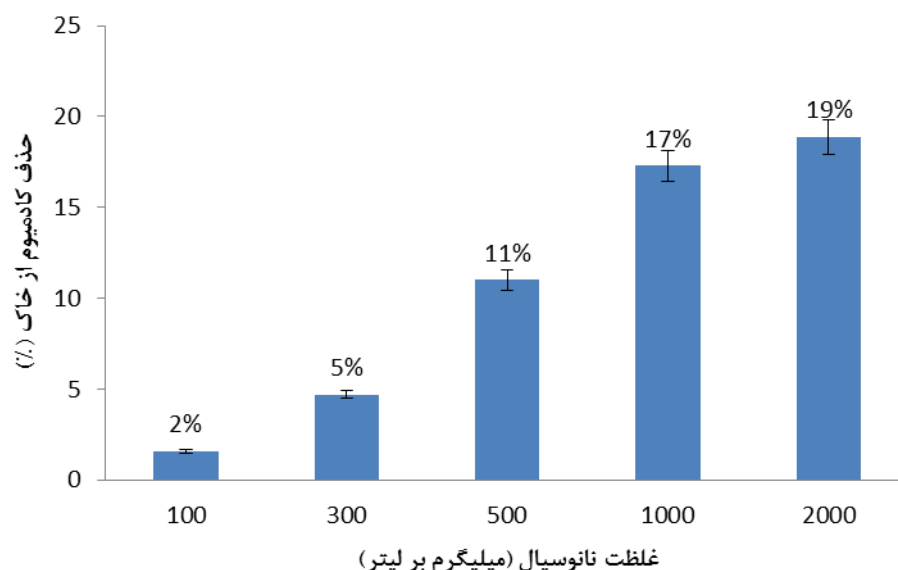
۴-۴. تعیین شرایط حذف بیشینه کادمیوم از خاک آلوده توسط نانوذرات اکسید آهن III در دو سامانه پیوسته و ناپیوسته

با توجه به تمایل نانوذرات اکسید آهن III به رسوب کردن و جدا شدن از بخش محلول، لازم بود که ابتدا این نانوذرات به حالت پایدار در محلول و به صورت نانوسیال درآیند. بدین منظور نانوذرات با روش ذکر شده در فصل سوم بخش ۳-۷ تثبیت شد و درآزمایشات مورد استفاده قرار گرفت. جهت کسب بیشترین بازده نانوسیال درصد حذف کادمیوم از خاک آلوده پارامترهای موثر شامل غلظت نانوسیال، pH، زمان تماس و نسبت جرم خاک به حجم نانوسیال در سامانه ناپیوسته بهینه شد. در ادامه با اعمال این شرایط در سامانه پیوسته پارامترهای خاص این سیستم شامل دبی و زمان تماس در این سیستم جهت رسیدن به بیشینه حذف تعیین شده و اثر شستشوی چندگانه نیز در این سیستم بررسی شد. نتایج بدست آمده در ادامه به تفصیل آورده شده است.

۴-۴-۱. حذف کادمیوم در سامانه ناپیوسته

۴-۴-۱-۱. بررسی اثر غلظت نانوسیال

برای بررسی اثر غلظت نانوسیال در حذف کادمیوم، نانو سیال با غلظت‌های ۱۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ mg/L از Fe_3O_4 مطابق روش ذکر شده در فصل سوم بخش ۳-۷ تهیه شد و آب مقطر نیز به عنوان شاهد مورد استفاده قرار گرفت. بدین منظور ۱/۵ گرم از خاک آلوده با ۱۵ میلی‌لیتر از نانو سیال (نسبت ۱ به ۱۰ خاک به نانوسیال) با pH معادل ۸/۵ با غلظت‌های مختلف به مدت ۲۴ ساعت در شیکر قرار داده شد. سپس در هر نمونه، نانوسیال از خاک جدا گردید و غلظت کادمیوم در نانو سیال با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (مطابق روش ذکر شده در بخش ۳-۶) تعیین شد و درصد کادمیوم حذف شده به وسیله نانوسیال محاسبه گردید (شکل ۴-۳).



شکل ۴-۳. بررسی تاثیر تغییرات غلظت نانوسیال Fe_3O_4 بر حذف کادمیوم از خاک آلوده ($\text{pH}=8/5$ ، نسبت جرم خاک (gr) به حجم نانوسیال (mL) = ۱:۱۰، زمان آزمایش = ۲۴ ساعت)

نتایج نشان می‌دهد که درصد حذف کادمیوم در خاک به صورت مستقیم با غلظت نانوسیال رابطه دارد و با افزایش غلظت نانو سیال، راندمان حذف افزایش یافته و در غلظت ۲۰۰۰ mg/L نانوسیال به ۱۹٪ در شرایط ذکر شده می‌رسد (شکل ۴-۳). انجام آزمایش با آب مقطر به عنوان شاهد و با شرایط مشابه نشان داد که شستشو با آب مقطر در این شرایط اصلاً کادمیوم را از خاک جدا نمی‌کند. با افزایش غلظت نانوذره، تعداد مکانهای جذب افزایش می‌یابد و در نتیجه درصد حذف کادمیوم از خاک توسط نانوذرات افزایش می‌یابد. روند افزایش غلظت ماده شستشو دهنده در دیگر تحقیقات [۱۶] نیز به اثبات رسیده است. با توجه به اینکه نانوذرات اکسید آهن سه ظرفیتی در این تحقیق جهت پایداری نانوسیال با PAA پوشیده شده است، نانوسیال حاصل ویسکوزیته بالایی دارد و با افزایش غلظت نانوسیال این مقدار بیشتر نیز میشود، به طوری که انجام آزمایشات در غلظتهای بالاتر از ۱۰۰۰ mg/L از Fe_3O_4 به راحتی امکانپذیر نیست. لذا در این مرحله غلظت mg/L ۵۰۰ با راندمان حذف ۱۱٪ برای ادامه آزمایشات جهت تعیین شرایط دیگر حذف انتخاب می‌گردد.

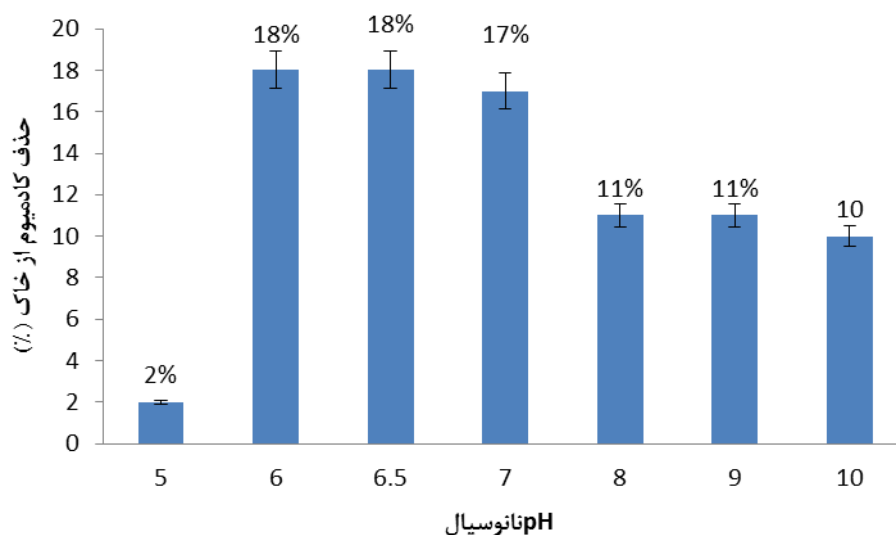
۴-۱-۲. بررسی اثر pH

به منظور بررسی اثر pH محلول نانو سیال Fe_3O_4 در مقدار کادمیوم حذف شده از خاک، پس از ساخت نانوسیال با غلظت انتخابی ۵۰۰ mg/L (نتیجه بدست آمده از مرحله قبل)، محلول‌ها با pH های مختلف ساخته شد. بدین منظور نانوسیال با pH های ۴ تا ۱۱ با استفاده از محلول اسید نیتریک ۱۰٪ و محلول ۱ مولار از NaOH تهیه گردید. پس از تهیه نانوسیال‌ها، ۱۵ میلی‌لیتر از هر محلول به ۱/۵ گرم خاک آلوده شده اضافه شد. آب مقطر نیز به عنوان شاهد در نظر گرفته شد. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در شیکر قرار داده شد. سپس سوپرناتانت از خاک توسط سانتریفیوژ جدا شده و غلظت کادمیوم در نانو سیال با روش ذکر شده در بخش ۳-۶ تعیین شد. کادمیوم حذف شده به وسیله نانوسیال مشخص گردید.

در pH=۴ و کمی نیز در pH=۱۱ نانوسیال ناپایدار می‌شود و ته‌نشینی صورت می‌گیرد که در شکل ۴-۴ قابل مشاهده می‌باشد، لذا آزمایش بررسی تاثیر pH محلول نانوسیال بر حذف کادمیوم در pH های ۵ تا ۱۰ انجام پذیرفت. همچنین در pH=۴ راندمان حذف نانوسیال ناپایدار با شاهد آب مقطر در این pH برابر بوده و هر دو ۰.۲٪ حذف کادمیوم را نشان می‌دهند. در pH=۵ نیز ۰.۱٪ کادمیوم در شرایط آزمایش بوسیله آب مقطر شسته شده، اما در سایر pH ها شاهد آب مقطر حذفی را نشان نمی‌دهد. براساس نتایج بدست آمده بهترین حذف کادمیوم از خاک آلوده در pH های ۶ (۱.۱۸٪) تا ۷ (۱.۱۷٪) بدست می‌آید. با توجه به اینکه اختلاف مقدار حذف کادمیوم بین دو pH ذکر شده فقط ۰.۱٪ می‌باشد، لذا pH معادل ۶/۵ نیز مورد آزمایش قرار گرفت و در نهایت این pH با راندمان حذف ۱.۱۸٪ بعنوان pH بهینه در این مرحله انتخاب می‌گردد (شکل ۴-۵).



شکل ۴-۴. نانو سیال Fe_3O_4 در pH = ۴ (سمت راست) و pH=۱۱ (سمت چپ)



شکل ۴-۵. بررسی تاثیر تغییرات pH نانو سیال Fe_3O_4 بر حذف کادمیوم از خاک آلوده (غلظت نانو سیال برابر ۵۰۰ mg/L، نسبت جرم خاک (gr) به حجم نانو سیال (mL) برابر ۱:۱۰، زمان آزمایش برابر ۲۴ ساعت)

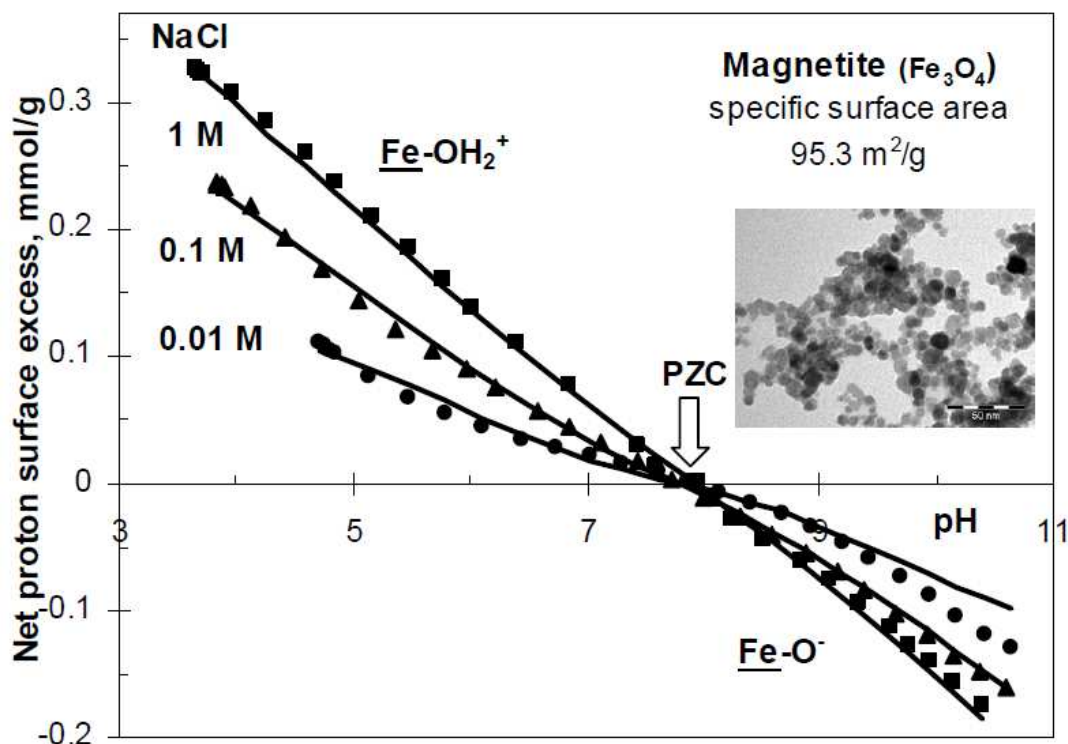
جداسازی کادمیوم از خاک توسط نانو سیال در pH های مختلف از یک سو به انحلال پذیری کادمیوم در حلال احاطه کننده آن و از سوی دیگر به خصوصیات نانوذره Fe_3O_4 در pH های مختلف مربوط می باشد.

دلیل کاهش حذف کادمیوم در pH های قلیایی نانو سیال را می توان چنین توجیه نمود که همانطور که در منحنی شکل ۲-۱ فصل دوم نیز نشان داده شده است، مقدار Cd^{2+} قابل حل با افزایش pH کاهش می یابد [۱۹]. لذا با کاهش انحلال پذیری این یون در محلول نانو سیال در pH های بالاتر

جداسازی آن از خاک نیز کاهش می‌یابد.

رفتار نانوذرات Fe_3O_4 در نانوسیال به وضعیت بار الکتریکی آنها در محلول کلوئیدی نانوسیال بستگی دارد. نانوذرات در محلول کلوئیدی بسته به pH محلول دارای بار مثبت، منفی و یا بدون بار خواهند بود. در واقع به دلیل ساختار نانوذرات Fe_3O_4 و نحوه تشکیل آنها که حاصل از هیدرولیز قلیایی مخلوط حاصل از محلول‌های غلیظ آهن II، آهن III و نمک می‌باشد [۱۲۰]، میزان پروتون اضافی و در نتیجه بار سطحی نانوذرات Fe_3O_4 به pH بستگی دارد. نتیجه. اندازه‌گیری بار سطحی این نانوذرات با تیتراسیون اسیدی در شکل ۴-۶ نشان داده شده است [۱۲۱]. نانوذرات Fe_3O_4 جامد خنثی هستند که در محلول آبی با دریافت یا از دست دادن پروتون در سطوح باردار می‌شوند. این واکنش‌ها با جذب یونهای H^+ و OH^- در سطح مشترک جامد هیدراته و آب توجیه می‌شود [۱۲۲ و ۱۲۱]. محلول کلوئیدی نانوسیال در وضعیت بدون بار نانوذرات در نقطه بار صفر شکل ۴-۶ به پایدارترین حالت خود می‌رسد. همانطور که شکل ۴-۶ نشان داده شده است. همان طور که در تحقیقات مشابه نیز تایید شده است، نقطه بار صفر نانوذرات Fe_3O_4 در $\text{pH} = 7/9 \pm 0/1$ رخ می‌دهد [۱۲۳]. همچنین ناپایداری محلول کلوئیدی نانوسیال در pHهای ۴ و ۱۱ نیز به دلیل دریافت و از دست دادن پروتون در سطوح نانوذرات و دور شدن از نقطه بار صفر می‌باشد.

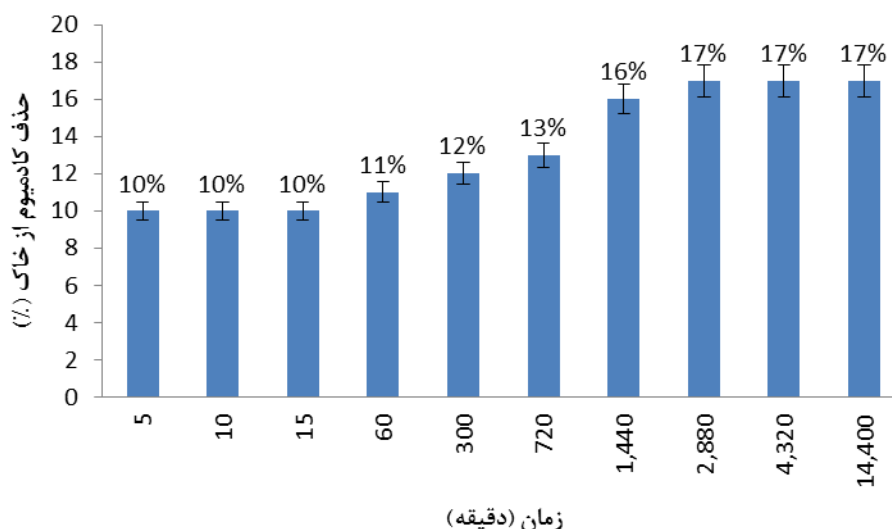
عملکرد مناسب نانوسیال در pH معادل ۶/۵ جهت جداسازی کادمیوم از خاک در این مطالعه (۶/۵) را می‌توان حاصل تعادل در تاثیر هر دو عامل فوق یعنی انحلال بیشتر کادمیوم در pHهای پایین و ایجاد محلول کلوئیدی پایدارتر در pH حدود ۷/۹ دانست.



شکل ۴-۶. وابستگی بار سطحی نانوذرات Fe_3O_4 در نانوسیال به pH محلول [۱۲۱]

۴-۴-۳. بررسی اثر زمان تماس

جهت بررسی اثر زمان تماس نانو سیال با خاک برای حذف کادمیوم، نانو سیال با غلظت mg/L ۵۰۰ و pH برابر ۶/۵، به مدت زمان‌های مختلف ۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه و ۱، ۵، ۱۲، ۲۴، ۴۸، ۷۲ ساعت و ۱۰ روز با ۱/۵ گرم خاک آلوده در شیکر در تماس قرار داده شد. سپس نانوسیال از خاک جدا شده و غلظت کادمیوم در نانو سیال تعیین و غلظت کادمیوم حذف شده به وسیله نانوسیال مشخص گردید. همان‌طور که در شکل ۴-۷ نشان داده شده است، واجذب کادمیوم از خاک آلوده و جذب آن به نانوذرات Fe_3O_4 با افزایش زمان تماس تا ۲۴ ساعت به صورت قابل ملاحظه افزایش می‌یابد (از ۱۰٪ در ۵ دقیقه به ۱۶٪ در ۱۴۴۰ دقیقه می‌رسد)، اما این اختلاف بین ۲۴ و ۴۸ ساعت قابل صرف نظر می‌باشد (از ۱۶٪ در ۱۴۴۰ دقیقه به ۱۷٪ در ۲۸۸۰ دقیقه رسیده است) و پس از ۴۸ ساعت تقریباً حذف بیشتری صورت نمی‌گیرد. لذا برای ادامه آزمایشات زمان تماس ۲۴ ساعت به عنوان زمان تماس بهینه با ۱۶٪ حذف در شرایط آزمایش، تعیین می‌گردد.



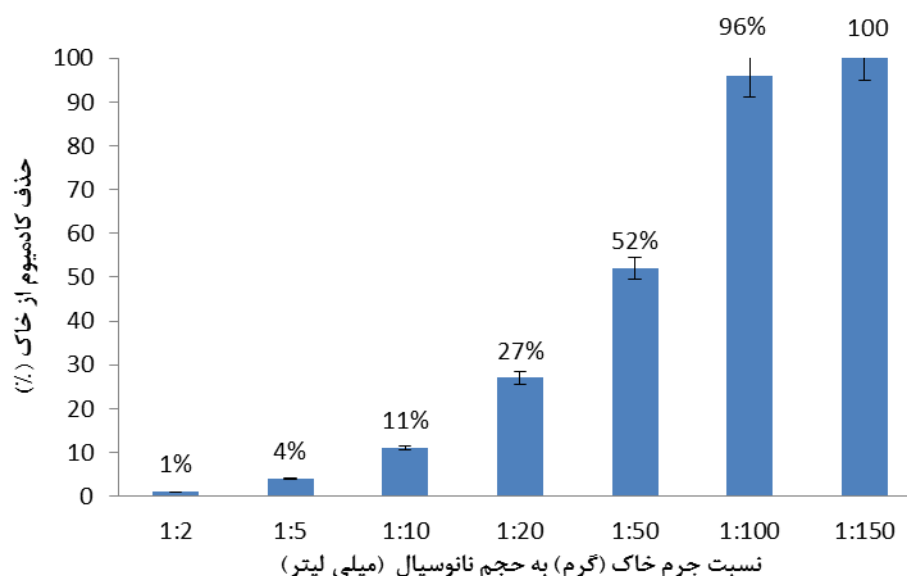
شکل ۴-۷. بررسی تاثیر تغییرات زمان تماس نانوسیال Fe_3O_4 بر حذف کادمیوم از خاک آلوده (غلظت نانوسیال برابر mg/L ۵۰۰، pH برابر ۶/۵، نسبت جرم خاک (gr) به حجم نانوسیال (mL) برابر ۱:۱۰)

همان طور که در نتایج آزمایش نشان داده شده است (شکل ۴-۷)، در ابتدا (۵ تا ۱۵ دقیقه اول) نرخ جذب توسط جاذب (نانوذرات Fe_3O_4) به دلیل جذب کادمیوم روی سطح خارجی جاذب زیاد است. پس از آن جذب به دلیل وارد شدن Cd درون خلل و فرج جاذب و پر شدن فضاهای خالی، کندتر می شود. نرخ جذب اولیه سریعتر همچنین ممکن است به دلیل وجود فضاهای پیوندی خالی بیشتر برای جذب در آغاز فرآیند جذب و نرخ کندتر به دلیل اشباع شدن فضاهای پیوندی باشد. نتایج بدست آمده از تحقیقات چودهاری و همکاران نیز این توجیه را تایید می کند [۱۲۴].

۴-۱-۴-۴. بررسی اثر نسبت جرم خاک به حجم نانوسیال

جهت بررسی اثر نسبت جرم خاک به حجم نانوسیال، به $1/5$ گرم از جرم خاک، نانوسیال با غلظت mg/L ۵۰۰ و $pH=6/5$ با نسبت های حجم ۲، ۵، ۱۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ برابر جرم خاک به آن اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در شیکر قرار داده شد. سپس نانوسیال از خاک جدا شده و غلظت کادمیوم در نانوسیال تعیین و حذف به وسیله نانوسیال مشخص گردید. همان طور که در شکل ۴-۸ نیز به وضوح دیده شده با افزایش نسبت حجم نانوسیال به جرم خاک، کادمیوم بیشتری از خاک آلوده

جدا و نهایتاً با افزایش این نسبت به ۱۵۰ برابر، ۱۰۰٪ کادمیوم موجود در خاک آلوده جدا می‌شود. درواقع با افزایش حجم نانوسیال، نانوذرات در تماس با خاک و به عبارتی مقدار جاذب افزایش یافته و در نتیجه بازده حذف کادمیوم از خاک افزایش می‌یابد [۱۲۵]. این به دلیل افزایش سطح جاذب و در نتیجه افزایش مکانهای پیوندی خالی می‌باشد. جذب کادمیوم تا جایی افزایش می‌یابد که تعداد نانوذرات در تماس با خاک با توجه به ظرفیت جذب هر نانوذره برای کادمیوم به حد بهینه رسیده و تقریباً کل کادمیوم موجود در خاک توسط نانوذرات حذف گردد.



شکل ۴-۸. بررسی تاثیر نسبت جرم خاک (gr) به حجم نانوسیال (mL) بر حذف کادمیوم از خاک آلوده (غلظت نانوسیال برابر ۵۰۰ mg/L، pH برابر ۶/۵، زمان تماس برابر ۲۴ ساعت، جرم خاک برابر ۱ gr)

طبق نتایج بدست آمده و مقایسه آنها با نمونه‌های شسته شده با آب مقطر مشاهده می‌شود که نانوذرات اکسید آهن سه ظرفیتی در شرایط حذف مناسب قادرند کادمیوم را به صورت کامل در نمونه‌های آزمایشات ناپیوسته حذف نمایند. با مقایسه نتایج بدست آمده از تحقیق حاضر و حذف ۱۰۰٪ کادمیوم از خاک آلوده توسط نانوذرات Fe_3O_4 تثبیت شده در PAA در شرایط معادل غلظت نانوسیال برابر ۵۰۰ mg/L، pH برابر ۶/۵، زمان تماس برابر ۲۴ ساعت و نسبت جرم خاک (gr) به حجم نانوسیال (mL) برابر ۱ به ۱۵۰ به نتایج دیگر تحقیقات و استفاده از مواد و روش‌های دیگر جهت

حذف کادمیوم از خاک آلوده نشان دهنده بازده مناسب نانوذرات Fe_3O_4 در پاک‌سازی خاک آلوده به کادمیوم می‌باشد. جهت روشن شدن مطلب، در ادامه نتایج برخی از تحقیقات دیگر آورده شده است. به عنوان مثال با استفاده از بیو پلیمر ELPEC20¹ با ایجاد شرایط مناسب تا ۶۲٪ کادمیوم از خاک حذف شده است [۱۲۶]، ماکزیمم حذف کادمیوم از خاک با استفاده از اسید استیک نیز ۷۰/۶٪ بوده [۱۲۷] و باترکیب روش‌های حذف الکتروکینتیک و تکنولوژی شستشوی خاک مقدار ۸۵٪ کادمیوم از خاک حذف شده است [۱۲۸].

۴-۴-۲. حذف کادمیوم در سامانه پیوسته

پیشتر در آزمایشات سامانه ناپیوسته، pH، غلظت نانوسیال و نسبت جرم خاک به حجم نانوسیال جهت حذف مناسب کادمیوم از خاک آلوده تعیین شد. لذا آزمایشات پیوسته در شرایط $\text{pH}=6/5$ ، غلظت نانوسیال برابر 500 mg/L و نسبت جرم خاک (گرم) به حجم نانوسیال (میلی لیتر) برابر $1:150$ انجام شده و در این شرایط به بررسی اثر دبی جریان نانوسیال پرداخته شد. پس از آن با انتخاب دبی بهینه، اثر زمان تماس و در نهایت شستشوی چندگانه در سامانه پیوسته مورد بررسی قرار گرفت.

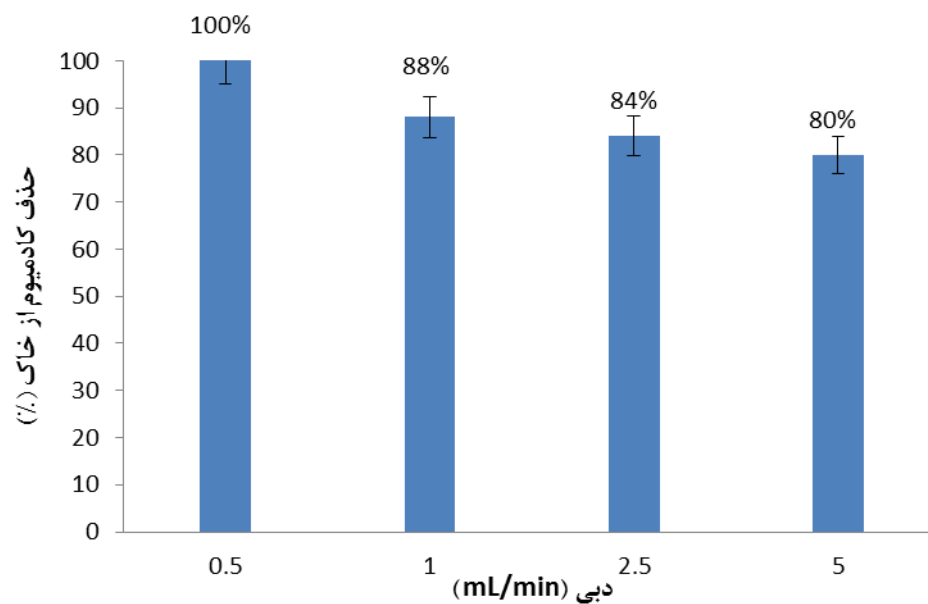
۴-۴-۲-۱. بررسی اثر دبی جریان

بدین منظور ۵ گرم خاک آلوده در سامانه پیوسته بوسیله محلول 500 mg/L نانوسیال با دبی‌های $0/5$ ، 1 ، $2/5$ و 5 میلی لیتر در دقیقه شسته شد. شایان ذکر است که با توجه به سیستم طراحی شده در این پژوهش و مقاومت خاک در برابر عبور جریان، امکان ایجاد دبی عبوری جریان کمتر از $0/5$ میلی لیتر در دقیقه وجود نداشته است. آزمایشات بوسیله آب مقطر بعنوان شاهد نیز تکرار شد و سایر پارامترها ثابت نگه داشته شد (pH برابر $6/5$ و نسبت جرم خاک (گرم) به حجم نانوسیال (میلی لیتر) برابر $1:150$). نتایج در شکل ۴-۹ نشان داده شده است. نتایج انجام آزمایشات با آب مقطر نشان داد کادمیوم بوسیله آب مقطر از خاک جدا نمی‌شود. همان طور که در شکل ۴-۹ نشان داده شده است با شستشوی خاک توسط نانوذره Fe_3O_4 در شرایط ذکر شده و در دبی mL/min $0/5$ ، کادمیوم بطور کامل از خاک حذف می‌شود، بنابراین این دبی برای ادامه آزمایشات در سامانه

¹ Thermally Responsive Elastin Biopolymers

پیوسته در نظر گرفته شد.

نتایج بررسی تاثیر دبی بر فرآیند حذف کادمیوم از خاک نشان می‌دهد که حذف کادمیوم با کاهش دبی به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. در واقع در دبی پایین‌تر، مقدار معین از نانو سیال مدت زمان بیشتری با خاک در تماس بوده و زمان لازم جهت انجام فرآیند جذب بیشتر می‌باشد. تحقیقات مشابه در سامانه پیوسته شامل ستون خاک آلوده با عبور جریان شستشو دهنده نشان داده است که با افزایش دبی جهت رسیدن به حذف مشخص به مقدار بیشتری محلول شستشو نیاز خواهد بود که علت آن زمان تماس کمتر بین محلول شستشو و بخشهای مختلف خاک جذب کننده آلاینده است [۳۹ و ۱۲۹].



شکل ۴-۹. بررسی اثر دبی نانوسیال Fe_3O_4 بر حذف کادمیوم از خاک آلوده در سامانه پیوسته (غلظت نانوسیال برابر mg/L ۵۰۰، pH برابر ۶/۵، نسبت جرم خاک (gr) به حجم نانوسیال (mL) برابر ۱:۱۵۰)

۴-۲-۲. بررسی اثر زمان تماس

جهت تعیین زمان تماس مناسب جهت حذف کادمیوم از خاک در سامانه پیوسته، ۵ گرم خاک آلوده با محلول نانوسیال به غلظت mg/L ۵۰۰، pH برابر ۶/۵ و دبی mL/min ۰/۵ در زمانهای تماس ۱۵ و ۳۰ دقیقه و ۱، ۵، ۱۲ و ۲۴ ساعت شسته شد. نتایج در شکل ۴-۱۰ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش زمان تماس درصد حذف کادمیوم افزایش یافته و از ۲٪ حذف

در ۱۵ دقیقه به ۱۰۰٪ حذف در ۲۴ ساعت می‌رسد. بنابراین با استفاده از نانوذره اکسید آهن سه ظرفیتی در سامانه پیوسته نیز با ایجاد شرایط مناسب کادمیوم به طور کامل از خاک آلوده حذف می‌شود.

با توجه به نتایج بدست آمده از شستشوی خاک با نانوسیال در سامانه پیوسته در واقع حجم ۷۲۰ میلی لیتر در مدت زمان ۲۴ ساعت با دبی ۰/۵ میلی لیتر در دقیقه برای شستشوی ۵ gr خاک آلوده باعث حذف ۱۰۰٪ کادمیوم از خاک می‌شود. به عبارتی دیگر نسبت جرم خاک به حجم نانوسیال جهت حذف بیشینه کادمیوم در سامانه پیوسته معادل ۱ gr خاک به ۱۴۵ mL نانوسیال می‌باشد که بسیار به نتیجه بدست آمده از فرآیند مذکور در سامانه ناپیوسته (بخش ۴-۴-۱) که معادل ۱ gr به ۱۵۰ mL می‌باشد نزدیک و تقریباً یکسان می‌باشد. این امر نشان از اولاً مکانیسم یکسان و نیاز به مدت زمان یکسان در هر دو سیستم و ثانیاً عدم جذب مجدد کادمیوم واجذب شده از خاک و جذب نشده به نانوذرات Fe_3O_4 را در طی فرآیند شستشوی ناپیوسته روشن می‌سازد.

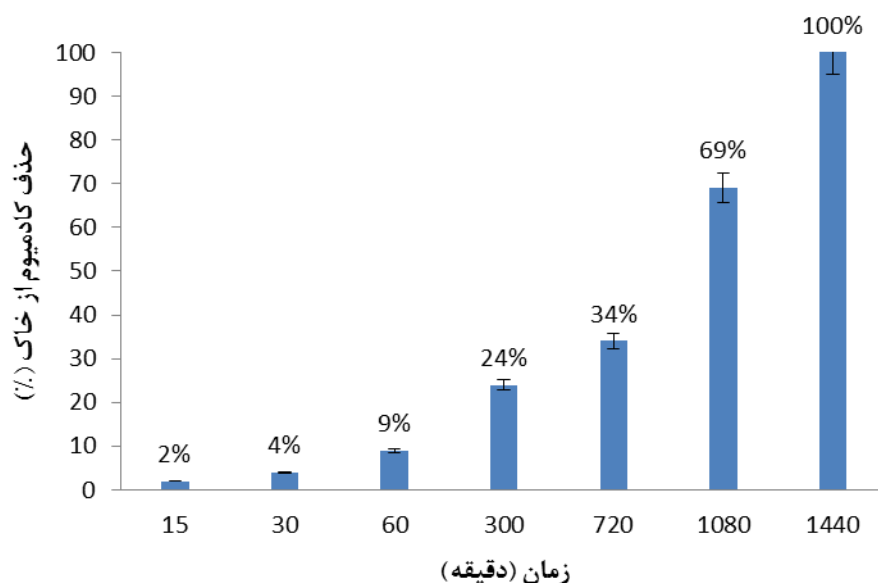
در سامانه پیوسته با دبی ثابت، مقدار مشخصی از نانوسیال در بازه زمانی معین با خاک در تماس می‌باشد، لذا با افزایش زمان تماس مقدار بیشتری از جاذب جهت جذب کادمیوم فراهم می‌شود. نتایج مشابهی به وسیله دهرآزما و همکاران در ارزیابی اثر زمان تماس در حذف فلزات سنگین روی، مس و نیکل در شستشوی خاک در سامانه پیوسته بدست آمده است [۱۳۰].

حذف کادمیوم از خاک آلوده با این روش در مقابل روش‌های مشابه پیشنهادی در سایر مطالعات بسیار موثر است. بعنوان مثال راندمان حذف کادمیوم از خاک با استفاده از اسید استیک و EDTA به ترتیب برابر ۷۰/۶٪ [۱۳۱] و ۸۷٪ [۱۲۷] گزارش شده است.

بررسی روند حذف کادمیوم از خاک با استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (nZVI) در مطالعات اخیر نیز نشان داده که این نانوذره نیز می‌تواند کادمیوم را به طور کامل از خاک آلوده حذف نماید [۱۶].

حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی نیز با استفاده از نانوذره اکسید آهن سه ظرفیتی نیز در مطالعات گوناگون نتایج قابل توجهی را نشان داده است. به عنوان مثال توانسته است Cu، Pb و Cr را

به ترتیب با راندمانهای ۹۹٪ [۱۰۷]، ۹۸٪ [۱۰۸] و ۹۲٪ [۱۰۹] از محیط‌های آبی حذف کند. همانطور که در نتایج حذف در هر دو سامانه مشاهده می‌شود، نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که نانوذره اکسید آهن سه ظرفیتی در دو سامانه پیوسته و ناپیوسته می‌تواند کادمیوم را بطور کامل از خاک آلوده حذف نماید.



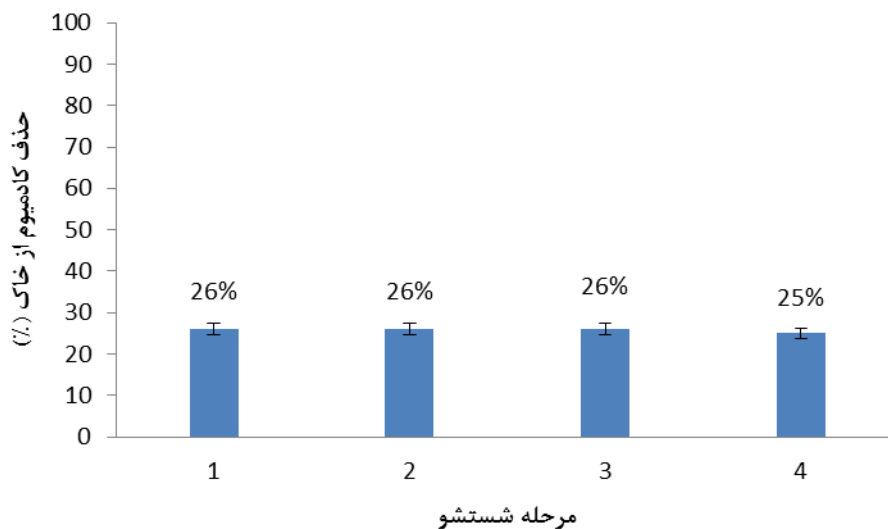
شکل ۴-۱۰. بررسی زمان تماس حذف کادمیوم از خاک آلوده در سامانه پیوسته (غلظت نانوسیال برابر ۵۰۰ mg/L، pH برابر ۶/۵، دبی برابر ۰/۵ mL/min)

۴-۲-۳. بررسی اثر شستشوی چندگانه

همانطور که در نتایج بخشهای پیشین آزمایشات در سامانه پیوسته نشان داده شد، در شرایط غلظت نانوسیال معادل ۵۰۰ mg/L، pH=۶/۵، نسب جرم خاک (gr) به حجم نانوسیال (mL) معادل ۱ به ۱۴۵ و دبی ۰/۵ mL/min و زمان تماس ۲۴ ساعت کادمیوم به طور کامل از خاک آلوده حذف شد. برآورد می‌گردد چنانچه استفاده مجدد از نانوسیال خروجی از سامانه پیوسته جهت حذف بیشتر کادمیوم امکان پذیر می‌تواند با حجم کمتری از نانوسیال به راندمان مورد نظر دست یافت. این موضوع با انجام آزمایشات شستشوی چندگانه در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفت.

بدین منظور ۵ گرم خاک آلوده در سامانه ناپیوسته با نانوسیال با غلظت ۵۰۰ mg/L، pH برابر

۶/۵ و دبی ۰/۵ mL/min به مدت ۵ ساعت شسته شد (مرحله اول). غلظت کادمیوم در نانوسیال خروجی تعیین گردید و نمونه خاک مجدداً با این نانوسیال در شرایط مشابه با مرحله اول مورد شستشو قرار گرفت. پس از تکرار این فرآیند در ۴ مرحله نتایج در شکل ۴-۱۱ نشان داده شد.



شکل ۴-۱۱. بررسی اثر شستشوی چندگانه در حذف کادمیوم از خاک آلوده در سامانه پیوسته (غلظت نانوسیال برابر mg/L ۵۰۰، pH برابر ۶/۵، دبی برابر ۰/۵ mL/min، زمان تماس برابر ۵ hr)

همان طور که مشاهده می‌گردد در دبی ۰/۵ mL/min بیشترین ظرفیت جذب یونهای کادمیوم از خاک در مرحله اول رخ می‌دهد و در این شرایط زمان کافی جهت تماس کامل بین آلاینده و سطح جاذب فراهم می‌شود. بنابراین شستشوی چندگانه افزایش میزان جذب نمی‌شود. از سوی دیگر با توجه به وجود نتایج مشابه در میزان حذف کادمیوم در شستشو با نانوسیال در مرحله اول و مراحل بعد چنین می‌توان نتیجه گرفت که با توجه به پیوند نانوذره و کادمیوم، عبور نانوذره همراه با کادمیوم در مراحل دوم، سوم و چهارم باعث جذب مجدد کادمیوم به خاک نمی‌شود که این امر پیوند محکم بین نانوذره و کادمیوم را نشان می‌دهد.

با توجه به اینکه اکسید آهن بر خلاف آهن صفر ظرفیتی فاقد توان ظرفیتی کاهیده کردن عنصر است، فلز سنگین احتمالاً فقط جذب سطوح اکسیدهای آهن می‌شود [۱۱۴]. طبق نتایج بدست آمده توسط لی و همکارانش در سال ۱۹۹۷ [۱۳۲]، کادمیوم بیشتر در لایه‌های سطحی خاک وجود دارد

که علت این امر فعالیتهای صنعتی است که منجر به ورود این آلاینده به خاک می‌شود. همچنین در لایه‌های سطحی کادمیوم بیشتر در بخش کربناته خاک قرار می‌گیرد که داشتن پیوند ضعیف از ویژگی‌های بارز آن است. [۱۳۲].

از سوی دیگر تحقیقات نشان داده است که جذب کادمیوم به اکسیدهای آهن از طریق تشکیل کمپلکس و به صورت جذب سطحی داخلی^۱ صورت می‌پذیرد. همچنین نشان داده شده است که عناصر قلیایی پوسته زمین تاثیر کمی در جذب کادمیوم روی اکسیدهای آهن داشته و در رقابت با کادمیوم در جذب بر روی اکسیدهای آهن پیروز نخواهند بود [۱۳۳]. لذا با توجه به پیوند ضعیف‌تر کادمیوم در بخش کربناته خاک نسبت به کمپلکس تشکیل شده در جذب سطحی کادمیوم روی نانو ذرات اکسید آهن، در فرآیند شستشوی چندگانه کادمیوم این فلز سنگین واجذب خاک نمی‌شود.

۴-۳. جمع‌بندی و مقایسه دو سامانه ناپیوسته و پیوسته جهت شستشوی خاک

در سامانه ناپیوسته پس از انتخاب غلظت مناسب نانوسیال (۵۰۰ mg/L) و pH بهینه (۶/۵)، زمان تماس مناسب تعیین شد (۲۴ ساعت) و پس از آن نسبت حجم نانوسیال (mL) به جرم نمونه خاک (gr) جهت حذف کامل کادمیوم از خاک برابر ۱ به ۱۵۰ بدست آمد. پس از تعیین غلظت نانوسیال و pH بهینه در شرایط ناپیوسته به بهینه کردن شرایط سامانه پیوسته جهت حذف کامل کادمیوم پرداخته شد. در این سیستم ابتدا دبی بهینه جریان تعیین شد که به دلیل محدودیت در کاهش دبی حداقل این دبی به عنوان دبی بهینه و برابر ۰/۵ میلی لیتر در دقیقه بدست آمد. پس از آن در این شرایط زمان تماس مناسب جهت حذف کامل کادمیوم از خاک تعیین شد که همچنان برابر ۲۴ ساعت بدست آمد. با توجه به دبی جریان و زمان تماس حجم نانو سیال استفاده شده در این سیستم برابر ۷۲۰ میلی لیتر بوده که با توجه به جرم نمونه خاک (۵ gr) نسبت حجم نانوسیال (mL) به جرم نمونه خاک (gr) جهت حذف کامل کادمیوم از خاک برابر یک به ۱۴۴ می‌باشد. همان طور که در نتایج مشخص است دو سیستم کارآیی و مکانیسم تقریباً یکسانی در حذف کادمیوم از خاک دارند، ولی مسلماً شرایط سامانه پیوسته به شرایط واقعی در محل نزدیکتر می‌باشد.

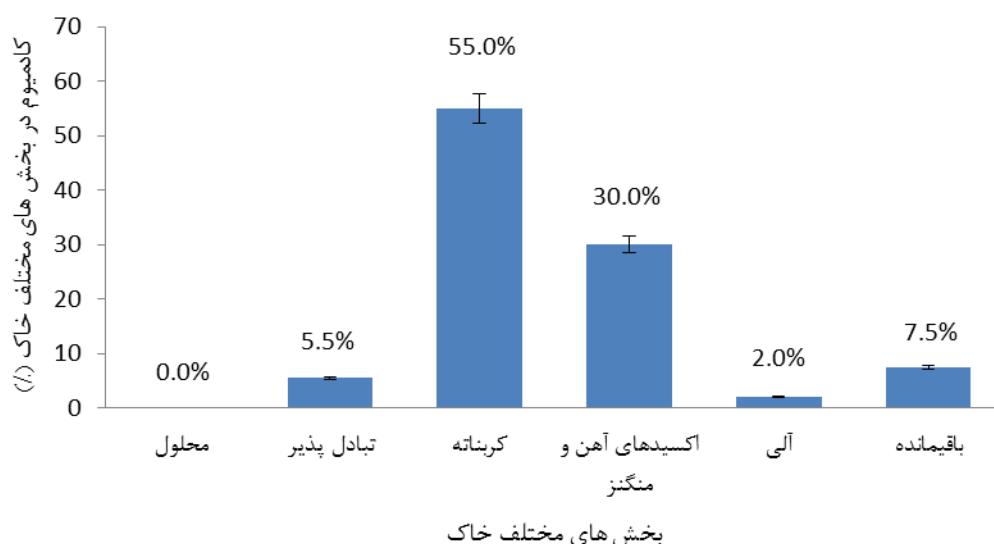
¹ Inner sphere

همچنین با توجه به اینکه شستشوی چندگانه خاک توسط نانوسیال با حجم کمتر تاثیری در راندمان حذف سامانه پیوسته مورد مطالعه نداشته، این روند در سامانه پیوسته نتوانست به منظور کاهش حجم نانوسیال مصرفی مفید واقع شود، لذا از این نظر سامانه پیوسته برتری بر سامانه ناپیوسته نشان نمی‌دهد.

۵-۴. بررسی مکانیسم حذف کادمیوم با استفاده از آزمایشات SSE

۴-۵-۱. آزمایشات SSE روی خاک آلوده قبل از آزمایش

نتایج حاصل از آزمایش SSE روی خاک آلوده قبل از شستشو با نانوسیال نشان می‌دهد (شکل ۴-۱۲) که کادمیوم در بخش محلول وجود ندارد و بیشترین مقدار کادمیوم در بخش کربناته خاک قرار می‌گیرد و مقدار آن ۵۵ درصد جرمی از کل کادمیوم موجود در خاک می‌باشد. پس از آن بیشترین مقدار ۳۰٪ بود که در بخش اکسیدهای آهن و منگنز جایگزین می‌شود. مقادیر کادمیوم در بخش‌های دیگر خاک مورد مطالعه، کم بوده و به ترتیب در بخش‌های باقیمانده، تبادل‌پذیر و آلی و با درصدهای جرمی معادل ۷/۵، ۵/۵ و ۲ جایگزین می‌شود.

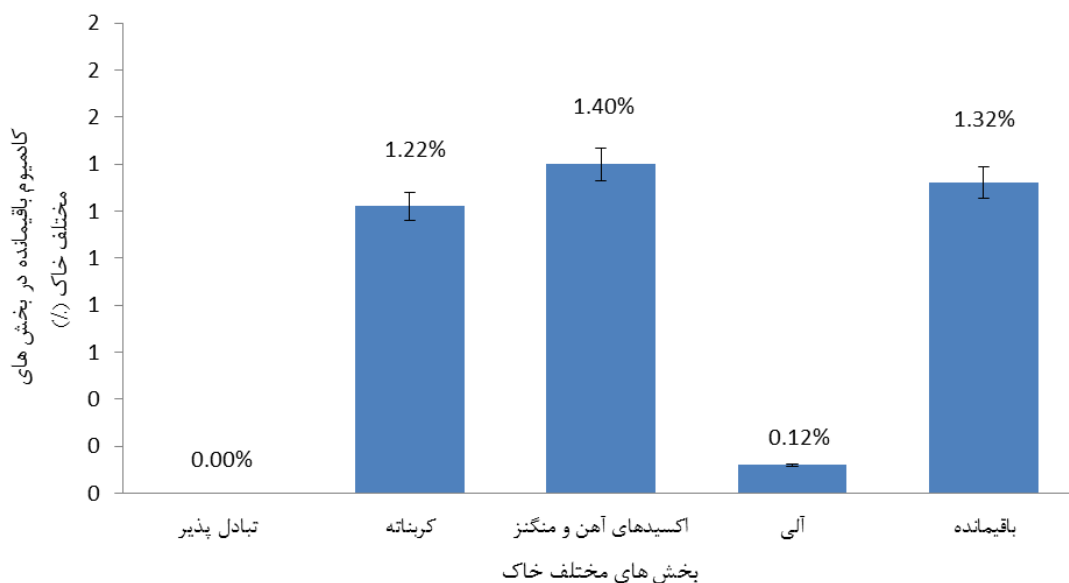


شکل ۴-۱۲. مقادیر جایگزینی کادمیوم در بخش‌های مختلف خاک آلوده

۴-۵-۲. آزمایشات SSE روی خاک آلوده پس از شستشو با نانوسیال Fe_3O_4 در سامانه ناپیوسته

با توجه به نتایج بدست آمده از بهینه‌سازی حذف کادمیوم از خاک توسط نانوذرات Fe_3O_4 ، کادمیوم در شرایط تعیین شده بهینه به طور کامل از خاک حذف شد. از آنجا که بررسی تمایل نانوذرات در حذف کادمیوم از بخشهای مختلف خاک در شرایطی که حذف کامل صورت پذیرفته امکانپذیر نیست، این آزمایش در شرایط غلظت نانوسیال 500 mg/L ، $pH=6/5$ ، زمان آزمایش $= 24$ ساعت و جرم خاک به حجم نانوسیال $1 \text{ گرم به } 100 \text{ میلی لیتر}$ با 96% حذف کادمیوم انجام شد.

نتایج حاصل از SSE نمونه‌های شسته شده با نانوسیال (شکل ۴-۱۳) نشان می‌دهد که نانوسیال در شرایط ذکر شده آزمایش تا 96% از کادمیوم موجود در خاک آلوده متصل به بخشهای مختلف خاک را جدا می‌کند. کادمیوم موجود در بخش تبادل‌پذیر به صورت کامل حذف شده و پس از آن بیشترین حذف از بخش متصل به فاز کربنات و با درصد جرمی $97/8$ صورت می‌پذیرد. سایر مقادیر کادمیوم باقیمانده در خاک پس از شستشو در بخش‌های متصل به اکسیدهای آهن و منگنز ($1/4\%$)، بخش آلی ($0/12\%$) و بخش باقیمانده ($1/32\%$) می‌باشد. درواقع مقادیر درصد جرمی حذف شده از بخش‌های متصل به اکسیدهای آهن و منگنز، آلی و باقیمانده به ترتیب $95/3$ ، $94/1$ و $82/4$ اندازه‌گیری می‌شود.



شکل ۴-۱۳. مقادیر کادمیوم باقیمانده در بخش های مختلف خاک پس از شستشوی خاک به وسیله نانوذرات Fe_3O_4 (غلظت نانوسیال برابر ۵۰۰ mg/L، pH برابر ۶/۵، زمان تماس برابر ۲۴ hr، نسبت جرم خاک (gr) به حجم نانوسیال (mL) برابر ۱:۱۰۰)

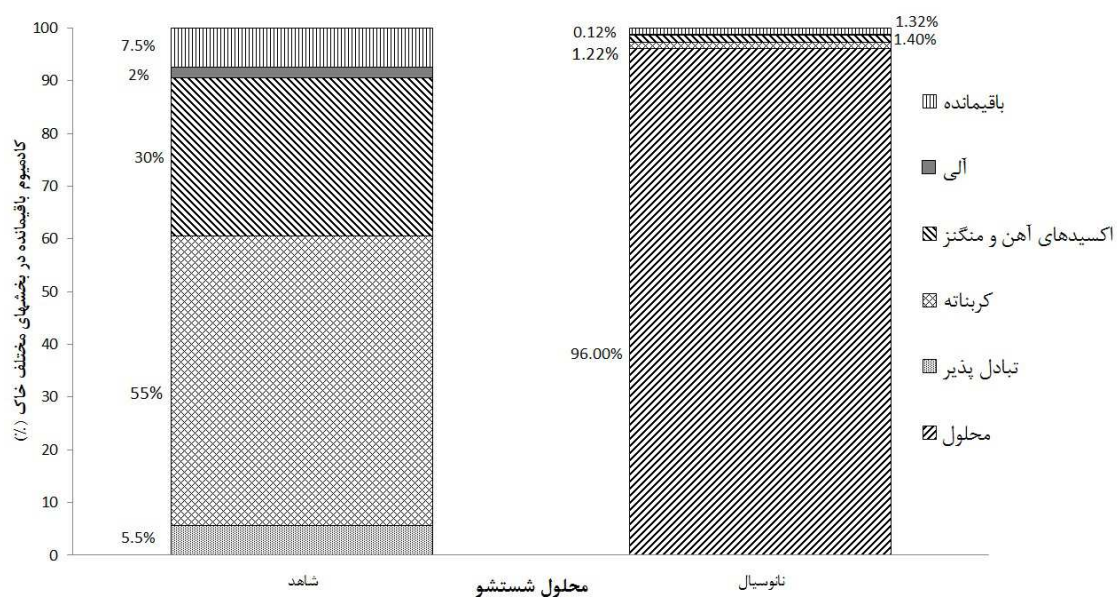
حذف کادمیوم از بخش های مختلف خاک با استفاده از نانوذره اکسید آهن سه ظرفیتی به ترتیب

زیر می باشد:

- تبادل پذیر: بیشترین مقدار حذف کادمیوم از این بخش خاک می باشد و مقدار کادمیوم در این بخش از ۵/۵٪ به صفر رسیده و کادمیوم به طور کامل از این بخش حذف می شود.
- کربنات: ۹۷/۸٪ کادمیوم از این بخش حذف می شود و مقدار کادمیوم در این بخش خاک از ۵۵٪ به ۱/۲٪ کاهش می یابد.
- اکسیدهای آهن و منگنز: درصد حذف در این بخش ۹۵/۳٪ بوده و مقدار کادمیوم از ۳۰٪ به ۱/۴٪ رسیده است.
- بخش آلی: حذف کادمیوم در این بخش با درصد ۹۴/۱٪ صورت می پذیرد و مقدار کادمیوم از ۲٪ به ۰/۱۲٪ کاهش می یابد.
- بخش باقیمانده: ۸۲/۴٪ کادمیوم از این بخش خاک حذف می شود و مقدار کادمیوم در این بخش از ۷/۵٪ به ۱/۳۲٪ می رسد.

مقایسه کادمیوم موجود در بخش‌های مختلف قبل و بعد از حذف با نانوسیال در شکل ۴-۱۴ نشان داده شده است. درواقع می‌توان تمایل نانوذرات آهن III را در حذف کادمیوم از بخشهای مختلف خاک در سامانه ناپیوسته به صورت زیر جمع‌بندی نمود:

بخش باقیمانده > بخش آلی > اکسیدهای آهن و منگنز > کربنات > تبادل پذیر



شکل ۴-۱۴. درصد کادمیوم موجود در بخش‌های مختلف خاک قبل و بعد از شستشو با نانوسیال Fe_3O_4 در سیستم ناپیوسته (غلظت نانوسیال برابر 500 mg/L ، pH برابر ۶/۵، نسبت جرم خاک (gr) به حجم نانوسیال (mL) برابر ۱:۱۰۰)

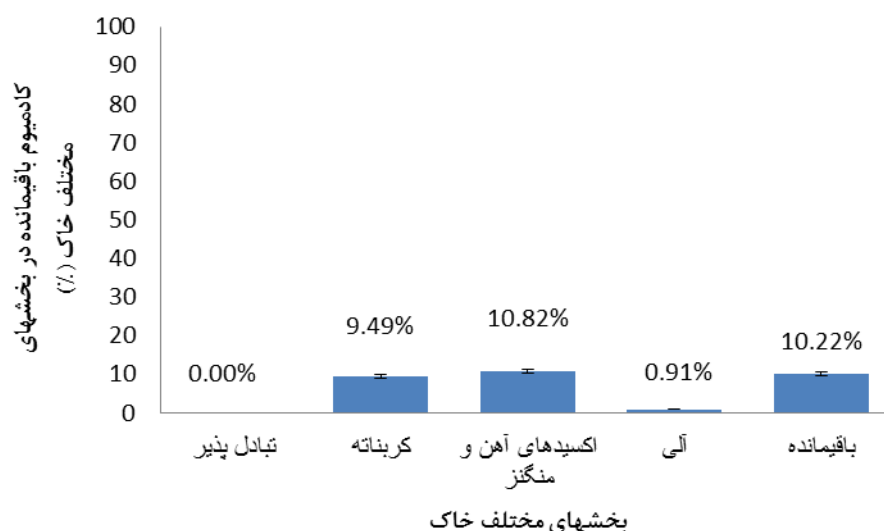
۴-۵-۳. آزمایشات SSE روی خاک آلوده پس از شستشو با نانوسیال Fe_3O_4 در

سامانه پیوسته

همانند سامانه ناپیوسته در سامانه پیوسته نیز همان طور که در مراحل قبل نشان داده شد کادمیوم در شرایط تعیین شده شامل غلظت نانوسیال برابر 500 mg/L ، pH=۶/۵، دبی برابر mL/min و زمان تماس ۲۴ ساعت به طور کامل از خاک حذف می‌شود. از آنجا که بررسی تمایل نانوذرات در حذف کادمیوم از بخشهای مختلف خاک در شرایطی که حذف کامل صورت پذیرفته امکانپذیر نیست، این آزمایش در زمان تماس کمتر از ۲۴ ساعت (۱۸ ساعت) با درصد حذف کادمیوم معادل ۶۸/۵۶٪ انجام شد.

نتایج حاصل از SSE نمونه‌های شسته شده با نانوسیال نشان داد که نانوسیال در شرایط آزمایش

تا ۶۸/۵۶٪ کادمیوم موجود در خاک آلوده را به صورت محلول جدا می‌کند. به طوری که کادمیوم موجود در بخش تبادل پذیر به صورت کامل حذف می‌شود و پس از آن بهترین حذف از بخش متصل به فاز کربنات و با درصد جرمی ۸۲/۷۵٪ صورت می‌پذیرد. سایر مقادیر به ترتیب از بخش‌های متصل به اکسیدهای آهن و منگنز، بخش آلی و بخش باقیمانده جدا می‌شود. مقادیر درصد جرمی حذف شده از این بخش‌ها نیز به ترتیب ۵۷/۹۹، ۴۸/۰۳ و ۱۹/۳۷ می‌باشد. مقادیر جایگزینی کادمیوم در بخش‌های مختلف خاک پس از شستشو در سامانه پیوسته در شکل ۴-۱۵ نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۵. مقادیر کادمیوم باقیمانده در بخش‌های مختلف خاک پس از حذف کادمیوم به وسیله نانوذره Fe_3O_4 (غلظت نانوسیال برابر ۵۰۰ mg/L، pH برابر ۶/۵، دبی برابر ۵ L/min و زمان برابر ۱۸ ساعت)

حذف کادمیوم از بخش‌های مختلف خاک با استفاده از نانوذره اکسید آهن سه ظرفیتی به ترتیب

زیر می‌باشد:

- تبادل پذیر: بیشترین مقدار حذف کادمیوم از این بخش خاک می‌باشد و مقدار کادمیوم در این بخش از ۴/۸۲٪ به صفر رسیده و کادمیوم به طور کامل از این بخش حذف می‌شود
- کربنات: ۸۲/۷۵٪ کادمیوم از این بخش حذف می‌شود و مقدار کادمیوم در این بخش

خاک از ۵۴/۹۹٪ به ۹/۴۹٪ کاهش می‌یابد

- اکسیدهای آهن و منگنز: درصد حذف در این بخش ۵۷/۹۹٪ می‌باشد و مقدار کادمیوم

از ۲۵/۷۶٪ به ۱۰/۸۲٪ می‌رسد

- بخش آلی: درصد حذف کادمیوم در این بخش ۴۸/۰۳٪ می‌باشد و مقدار کادمیوم از

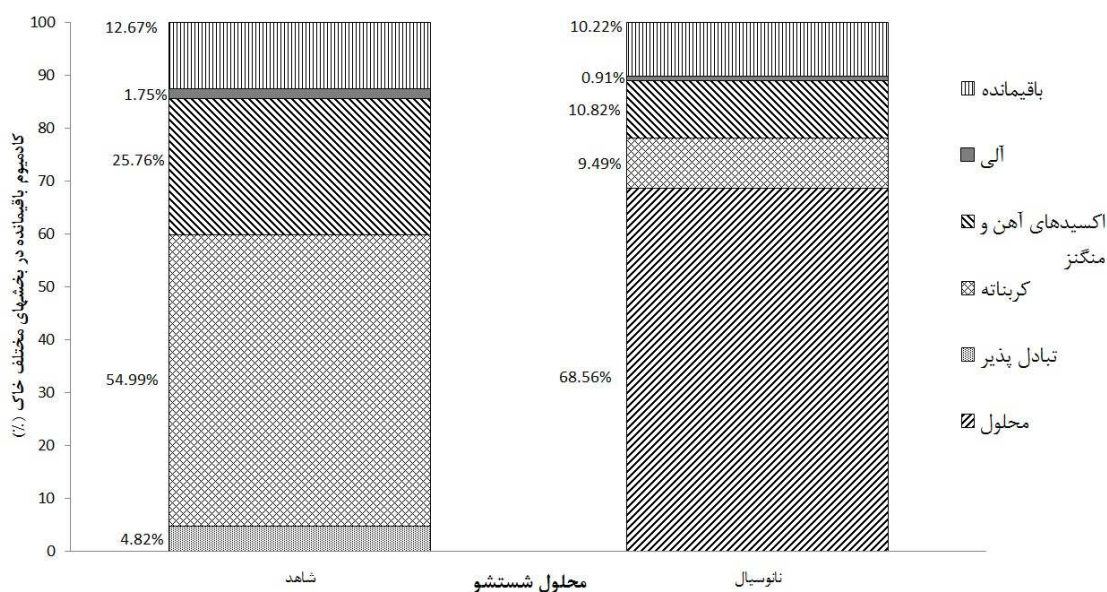
۱/۷۵٪ به ۰/۹۱٪ کاهش می‌یابد

- بخش باقیمانده: ۱۹/۳۷٪ کادمیوم از این بخش خاک حذف می‌شود و مقدار کادمیوم

در این بخش از ۱۲/۶۷٪ به ۱۰/۲۲٪ می‌رسد

مقایسه کادمیوم موجود در بخش‌های مختلف قبل و بعد از حذف با نانوسیال در شکل ۴-۱۶

نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۶. درصد کادمیوم موجود در بخش‌های مختلف خاک قبل و بعد از شستشو با نانوسیال Fe_3O_4 در سامانه پیوسته (غلظت نانوسیال برابر ۵۰۰ mg/L، pH برابر ۶/۵، دبی برابر ۵ L/min و زمان برابر ۱۸ ساعت)

۴-۵-۴. جمع‌بندی و مقایسه مکانیسم عملکرد دو سامانه ناپیوسته و پیوسته با

استفاده از آزمایشات SSE

مقایسه نتایج مربوط به آزمایش SSE بر روی خاک آلوده قبل و بعد از شستشو توسط نانوسیال

Fe₃O₄ در دو سامانه ناپیوسته و پیوسته نشان از مشابه بودن مکانیسم حذف کادمیوم از خاک در دو سامانه دارد. درواقع می‌توان چنین جمع‌بندی نمود که استفاده از نانوسیال Fe₃O₄ در شرایط بهینه در هر دو سامانه امکانپذیر می‌باشد و بستگی به شرایط منطقه و امکانات موجود می‌توان روش مناسب را انتخاب و اجرایی نمود.

۴-۶. بررسی مکانیسم حذف کادمیوم با استفاده از بررسی تغییرات فیزیکوشیمیایی در خاک و نانوسیال در اثر فرآیند شستشو

۴-۶-۱. بررسی تغییرات pH نانوسیال و خاک

pH به عنوان یکی از مهمترین عوامل موثر در قدرت یونی محلول و در نتیجه عامل موثر در پایداری نانوذرات مورد بررسی قرار گرفت نتایج بررسی تغییرات pH در نانو سیال و خاک و پس از شستشوی خاک با نانوسیال Fe₃O₄ در شرایط بهینه در هر دو سامانه پیوسته (غلظت نانوسیال برابر ۵۰۰ mg/L، pH برابر ۶/۵، دبی برابر ۰/۵ L/min و زمان آزمایش برابر= ۲۴ ساعت) و ناپیوسته (غلظت نانوسیال برابر ۵۰۰ mg/L، pH برابر ۶/۵، زمان آزمایش برابر ۲۴ ساعت و جرم خاک به حجم نانوسیال برابر ۱ گرم به ۱۵۰) در جدول ۴-۱ نشان داده شده است.

جدول ۴-۱. مقادیر pH خاک و نانوسیال قبل و بعد از شستشو

خاک	نانوسیال	
۷/۸	۶/۵	قبل از شستشو
۸/۵۵	۷/۵۹	پس از شستشو در سامانه ناپیوسته
۸/۳۵	۶/۸	پس از شستشو در سامانه پیوسته

همان طور که نتایج نشان می‌دهد (جدول ۴-۱)، pH خاک پس از شستشو در هر دو سامانه پیوسته و ناپیوسته در مقایسه با خاک قبل از شستشو افزایش می‌یابد و در نهایت در هر دو سیستم مذکور تقریباً به یک میزان می‌رسد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که مقدار pH در نانوسیال خروجی از سامانه شستشوی پیوسته تفاوت چندانی با pH ورودی نانوسیال ندارد ولی در سامانه ناپیوسته pH نانوسیال خروجی حدود یک واحد افزایش می‌یابد. این نتیجه را می‌توان چنین توجیه نمود که در

سامانه ناپیوسته در کل زمان شستشو (۲۴ hr) کل حجم نانوسیال مصرفی همواره در کنار خاک قرار گرفته ولی در حالت پیوسته با توجه به دبی ۰/۵ میلی لیتر در دقیقه و زمان تماس ۲۴ ساعت، بخشی از حجم کل نانوسیال در هر لحظه در طول زمان ۲۴ ساعت از خاک عبور داده شده است. همان طور که تحقیقات پیشین محققین نیز تایید می نماید نسبت محلول به خاک پارامتر مهمی در انحلال پذیری کربناتها می باشد [۱۳۴]، لذا از آنجا که در حالت ناپیوسته حجم بیشتری از نانوسیال در واحد زمان با خاک در تماس می باشد، این عامل باعث انحلال بیشتر کربناتهای خاک شده است. این امر بالارفتن pH محلول (نانوسیال) در سیستم ناپیوسته را توجیه می نماید.

۴-۶-۲. بررسی تغییرات EC و TDS در خاک و نانوسیال

هدایت الکتریکی و کل جامدات محلول نمونه های خاک قبل از آزمایش و پس از انجام آزمایشات شستشوی خاک توسط نانوسیال Fe_3O_4 در شرایط بهینه در هر دو سامانه ناپیوسته و پیوسته و همچنین نانوسیال ورودی و خروجی در هر دو سامانه مورد مطالعه قرار گرفت که روند تغییرات در جدول ۴-۲ نشان داده شده است.

جدول ۴-۲. مقادیر EC و TDS خاک قبل و بعد از شستشو

نانوسیال		خاک		
TDS (mg/L)	EC (mS/cm)	TDS (mg/L)	EC (mS/cm)	
۱۱۱۰	۱/۶۶	۱۵۰	۰/۲۲۴	قبل از شستشو
۶۳۵	۰/۹۵۲	۱۴۵	۰/۲۱۸	پس از شستشو در سامانه ناپیوسته
۶۹۹	۱/۰۴۹	۱۴۵	۰/۲۱۷	پس از شستشو در سامانه پیوسته

نتایج اندازه گیری EC خاک و نانوسیال نشان می دهد که مقدار این پارامتر کمتر در خاک و بیشتر در نانوسیال پس از شستشوی خاک توسط نانوسیال کاهش می یابد. مقدار EC اولیه برابر ۰/۲۲۴ mS/cm است که این مقدار پس از شستشو در سامانه ناپیوسته و پیوسته به ترتیب به ۰/۲۱۸ و ۰/۲۱۷ می رسد.

علت تفاوت مقادیر EC و TDS نمونه های خاک و نانوسیال قبل و پس از شستشو را می توان با تفاوت در مقادیر pH (جدول ۴-۱) توجیه نمود. مقدار EC با مقدار pH رابطه معکوس دارد با افزایش pH مقدار EC کاهش می یابد که این نتیجه در مطالعات آئینی و همکاران [۱۳۵] نیز تایید شده است.

نتایج نشان می‌دهد که شستشوی خاک تاثیر چندانی بر مقادیر EC و TDS در خاک ندارد. در حالی که مقادیر دو پارامتر ذکر شده پس از شستشوی خاک در هر دوسامانه پیوسته و ناپیوسته در نانوسیال کاهش می‌یابد که این امر نشان دهنده تاثیر نانوذرات بر جذب یونهای موجود در محلول است. از سوی دیگر با افزایش pH مقدار EC کاهش می‌یابد که این نتیجه در مطالعات دیگر نیز تایید شده است [۱۳۵].

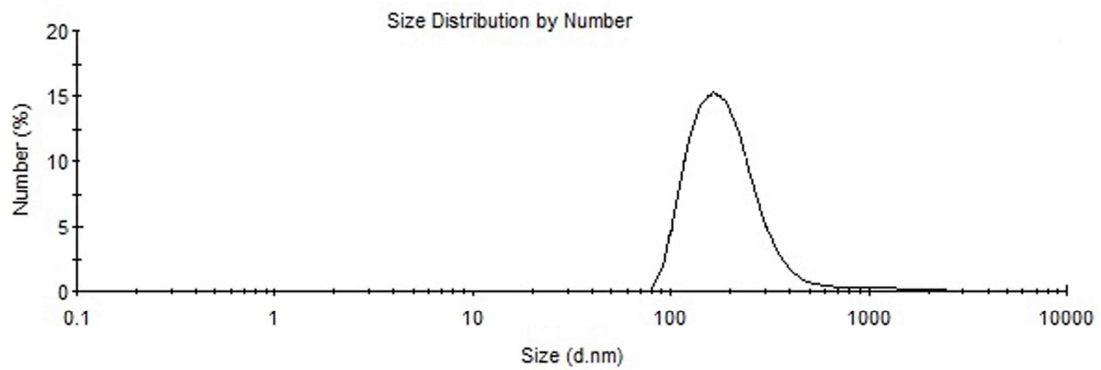
در نانوسیال نیز با افزایش pH از ۶/۵ در حالت قبل از شستشو به ۷/۵۹ و ۶/۸ در سیستم‌های ناپیوسته و پیوسته مقادیر EC از ۱/۶۶ mS/cm به ترتیب در سیستم‌های ناپیوسته و پیوسته به ۰/۹۵۲ و ۱/۰۴۹ کاهش می‌یابد.

همچنین ارتباط مستقیم بین TDS و EC وجود دارد. طبق نتایج بدست آمده در این تحقیق رابطه بین TDS و EC یک رابطه خطی ($TDS=k*EC$) می‌باشد که ضریب k در خاک و نانوسیال تقریباً برابر با ۰/۶۷ (TDS بر حسب g/L و EC بر حسب mS/cm) است. وجود رابطه خطی در محلول‌ها با غلظت پایین ناخالصی‌ها در مطالعات والتون و همکاران [۱۳۶] و همچنین آزمایشات انجام شده توسط تیرومالینی و جوزف [۱۳۷] نیز تایید شده است. این رابطه نشان دهنده غلظت پایین ناخالصی‌ها در محلول‌های مورد مطالعه است، زیرا وقتی غلظت ناخالصی‌ها در محلول زیاد شود، یون‌ها بر روی حرکت یکدیگر اثر منفی گذاشته و هدایت الکتریکی محلول با غلظت یون‌ها رابطه خطی نخواهد داشت.

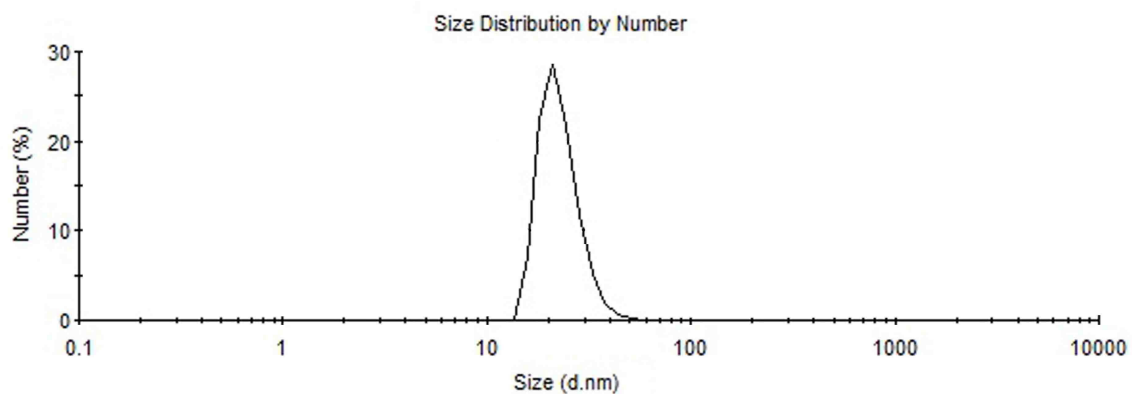
۴-۶-۳. بررسی تغییرات اندازه نانوذرات در نانوسیال

سایز ذرات در محلول نانوسیال تثبیت شده با PAA، پس از رساندن pH محلول به ۶/۵ و محلول‌های نانوسیال پس از انجام آزمایشات حذف کادمیوم از خاک با استفاده از شستشوی خاک با نانوسیال Fe_3O_4 در شرايط بهینه به روش پیوسته و ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج توزیع نانوذرات در محلول‌های نانوسیال ورودی و خروجی آزمایشات شستشوی خاک در شرایط ناپیوسته و پیوسته به ترتیب در شکل ۴-۱۷ تا شکل ۴-۱۹ نشان داده شده است. سایز ذرات با بیشترین درصد فراوانی در محلول نانوسیال ورودی ۲۰۵ نانومتر و در محلول‌های خروجی آزمایشات پیوسته و

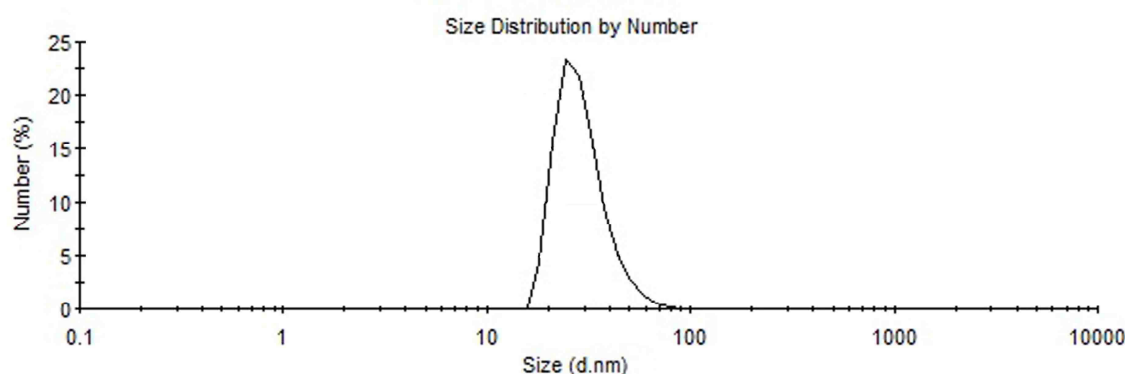
ناپیوسته به ترتیب برابر ۲۳ و ۲۹ نانومتر است.



شکل ۴-۱۷. توزیع اندازه ذرات در نانوسیال قبل از حذف کادمیوم از خاک آلوده



شکل ۴-۱۸. توزیع اندازه ذرات در نانوسیال بعد از حذف کادمیوم از خاک آلوده توسط نانوسیال Fe_3O_4 در سامانه ناپیوسته (غلظت نانوسیال برابر ۵۰۰ mg/L، pH برابر ۶/۵، زمان آزمایش برابر ۲۴ ساعت و جرم خاک به حجم نانوسیال ۱ گرم به ۱۵۰)



شکل ۴-۱۹. توزیع اندازه ذرات در نانوسیال بعد از حذف کادمیوم از خاک آلوده توسط نانوسیال Fe_3O_4 در سامانه پیوسته (غلظت نانوسیال برابر 500 mg/L ، pH برابر $6/5$ ، دبی برابر $0/5 \text{ L/min}$ و زمان آزمایش برابر ۲۴ ساعت)

نتایج حاصل نشان دهنده جذب و درگیر شدن نانوذرات موجود در سیال به هنگام فرآیند شستشو در خاک است. پایین بودن سایز ذرات در خروجی سامانه پیوسته (23 nm) نسبت به سامانه ناپیوسته (29 nm) می‌تواند ناشی از فراهم بودن زمان بیشتر برای واجذب نانوذرات در سامانه ناپیوسته نسبت به پیوسته باشد. وجود نانوذرات در خاک در نتایج آزمایشات SEM نیز قابل مشاهده هستند (شکل ۴-۲۷ و شکل ۴-۲۸).

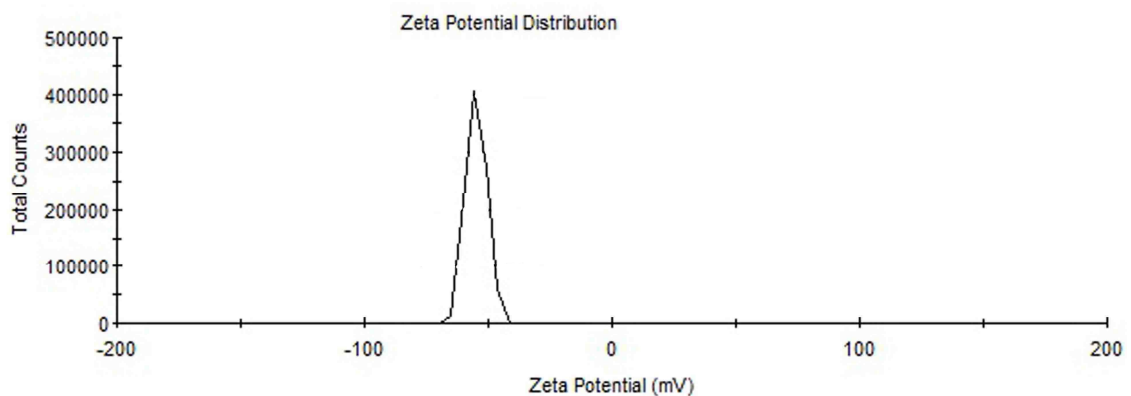
در یک سیستم کلئیدی، اختلاف پتانسیل بین لایه یونی غیرمتحرک (لایه استرن) و لایه متحرک (لایه انتشار) در اتمسفر یونی اطراف ذرات باردار، پتانسیل زتا نامیده می‌شود. پتانسیل زتا بهترین شاخص برای تعیین وضعیت الکتریکی سطح ذرات و نشان دهنده میزان تجمع بار در لایه غیرمتحرک و شدت جذب یون‌های مخالف بر روی سطح ذره است، بنابراین بار ذرات اغلب بر حسب پتانسیل زتا گزارش می‌شود. بزرگ بودن پتانسیل زتای ذرات کلئیدی، بدون توجه به علامت مثبت یا منفی آن، موجب بالا رفتن نیروی دافعه الکترواستاتیک و در نتیجه افزایش پایداری فیزیکی سیستم می‌شود. عوامل مختلفی از جمله pH و قدرت یونی بر روی میزان بار سطحی، تحرک الکتروфортик و پتانسیل زتای کمپلکس مؤثر است [۱۱۹].

۴-۶-۴. بررسی تغییرات پتانسیل زتا در نانوسیال

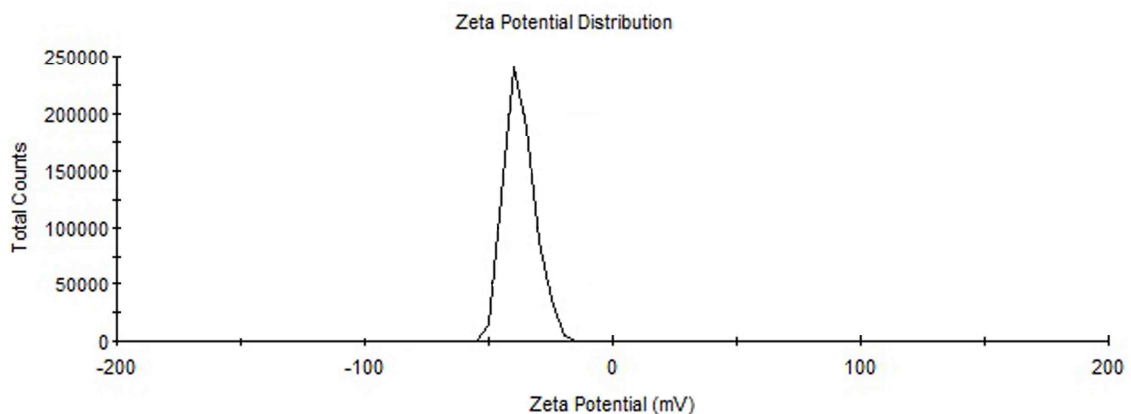
نتایج آزمایشات. اندازه‌گیری پتانسیل زتا برای محلول نانوسیال ورودی و محلول‌های خروجی از شستشوی خاک با نانوذرات Fe_3O_4 در شرایط بهینه در دو سامانه ناپیوسته و پیوسته به‌ترتیب در

شکل‌های شکل ۴-۲۰ تا شکل ۴-۲۲ نشان داده شده است. همانطور که پیشتر ذکر شد pH این محلول‌ها به ترتیب ۶/۵، ۷/۵۹ و ۶/۸ می‌باشد.

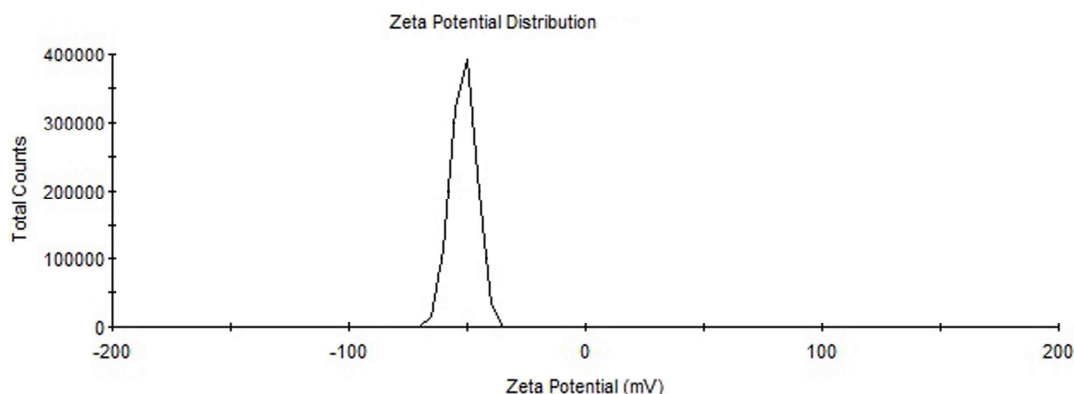
همانطور که نشان داده شده است مقدار اوج پتانسیل زتا برای محلول نانوسیال ورودی و محلول‌های خروجی آزمایشات ناپیوسته و پیوسته به ترتیب برابر ۶۱/۵، ۳۷/۴ و ۵۱/۳ میلی ولت است. با توجه به مقادیر pH نانوسیال ورودی و خروجی در دوسامانه (جدول ۴-۱) می‌توان تغییرات زتا پتانسیل را چنین تفسیر نمود که با افزایش pH در نانوسیال خروجی از سامانه ناپیوسته (pH=۷/۵۹) ضمن کاهش هدایت الکتریکی محلول‌ها که قبلاً بدان اشاره شد مقدار عددی پتانسیل زتا نیز از ۶۱/۵ در نانوسیال ورودی به ۳۷/۴ در نانوسیال خروجی کاهش می‌یابد.



شکل ۴-۲۰. توزیع پتانسیل زتا در نانوسیال قبل از حذف کادمیوم از خاک آلوده



شکل ۴-۲۱. توزیع پتانسیل زتا در نانوسیال بعد از حذف کادمیوم از خاک آلوده توسط نانوسیال Fe_3O_4 به روش ناپیوسته (غلظت نانوسیال برابر ۵۰۰ mg/L، pH برابر ۶/۵، زمان آزمایش = ۲۴ ساعت و جرم خاک به حجم نانوسیال ۱ گرم به ۱۵۰)

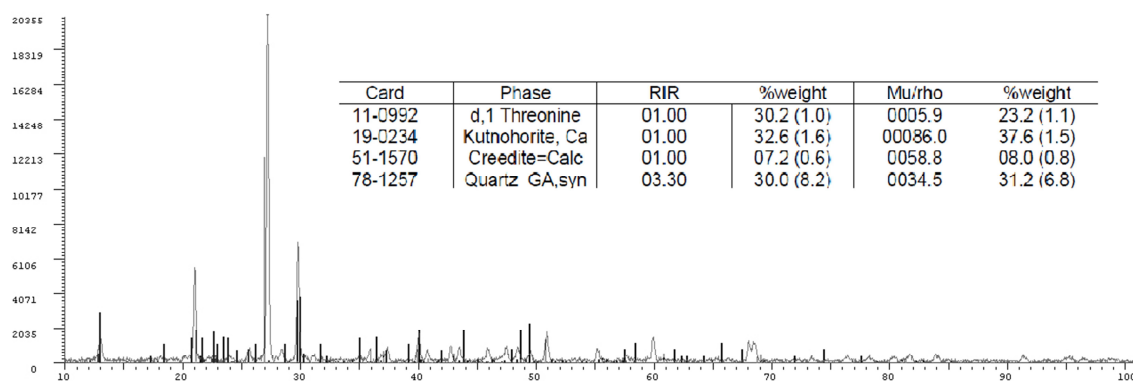


شکل ۴-۲۲. توزیع پتانسیل زتا در نانوسیال بعد از حذف کادمیوم از خاک آلوده توسط نانوسیال Fe_3O_4 به روش پیوسته (غلظت نانوسیال برابر 500 mg/L ، pH برابر $6/5$ ، دبی برابر $0/5 \text{ L/min}$ و زمان آزمایش برابر ۲۴ ساعت)

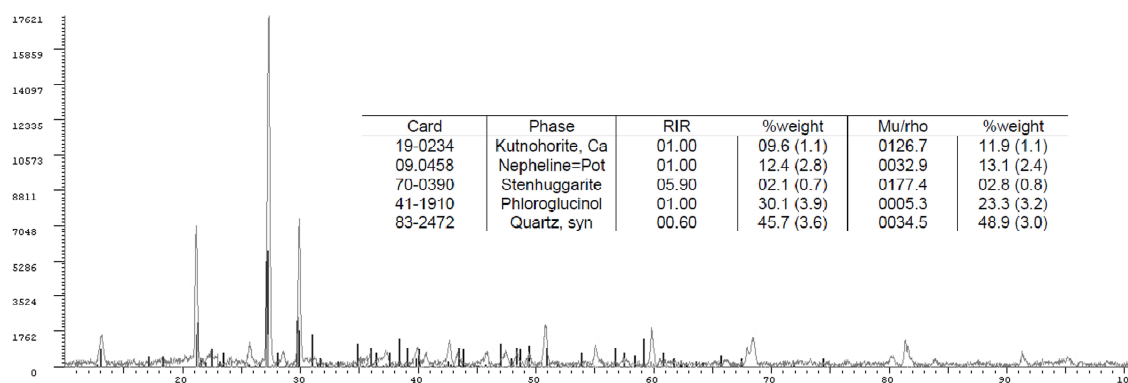
۴-۶-۵. بررسی نتایج XRD خاک

پس از حذف کادمیوم از خاک آلوده در طی شستشوی خاک با نانوسیال Fe_3O_4 ، ساختار اولیه خاک به دلیل جذب نانوذره و ایجاد تغییرات ناشی از حذف کادمیوم حفظ نمی‌شود. به منظور بررسی روند تغییرات احتمالی در خاک، نتایج آزمایشات XRD قبل و بعد از حذف کادمیوم از خاک آلوده توسط نانوسیال Fe_3O_4 در شرایط بهینه مورد مطالعه قرار گرفت.

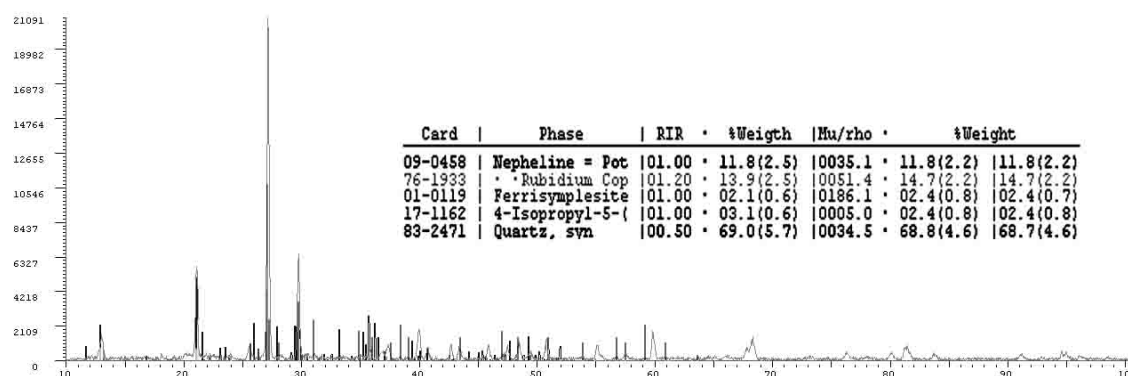
نتایج آزمایشات XRD روی خاک قبل از حذف کادمیوم و خاکهای پاک‌سازی شده به روش‌های ناپیوسته و پیوسته به ترتیب در شکل‌های شکل ۴-۲۳ تا شکل ۴-۲۵ نشان داده شده است.



شکل ۴-۲۳. نتایج XRD خاک آلوده قبل از آزمایش



شکل ۴-۲۴. نتایج XRD خاک بعد از حذف کادمیوم توسط نانوسیال Fe_3O_4 در سامانه ناپیوسته (غلظت نانوسیال برابر mg/L ، pH برابر ۵/۶، زمان آزمایش برابر ۲۴ ساعت و جرم خاک به حجم نانوسیال برابر ۱ گرم به ۱۵۰)



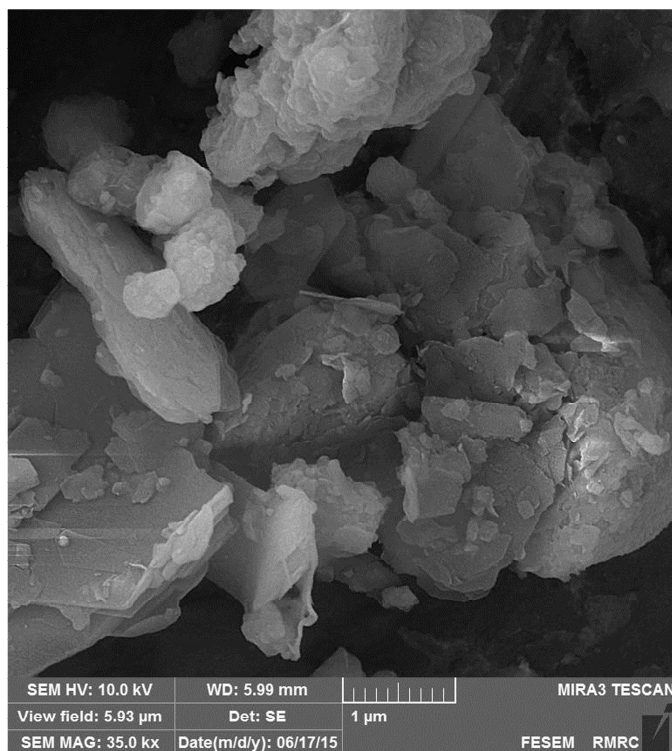
شکل ۴-۲۵. نتایج XRD خاک بعد از حذف کادمیوم توسط نانوسیال Fe_3O_4 در سامانه پیوسته (غلظت نانوسیال برابر mg/L ، pH برابر ۵/۶، دبی برابر 0.5 L/min و زمان آزمایش برابر ۲۴ ساعت)

همان طور که در نتایج آزمایش XRD نشان داده شده است پس از حذف کادمیوم ساختار خاک دچار تغییر می‌شود. این تغییرات در سامانه پیوسته و ناپیوسته به یک شکل ظاهر نمی‌شود و نانوذرات در خاک در ساختارهای متفاوت ظاهر می‌شوند. نانوذرات آهن در سامانه ناپیوسته در ساختار Ferrisymplesite (CaFeSb(AsO₃)₂O) Stenhuggarite و در سامانه پیوسته در ساختار Ferrisymplesite (Fe₃³⁺(AsO₄)₂(OH)₃.5H₂O) وارد می‌گردد. مقایسه مقادیر این دو فاز در آزمایش XRD در دو سامانه ناپیوسته و پیوسته (به ترتیب ۰/۸٪ و ۰/۷٪)، مقادیر تقریباً یکسانی را نشان می‌دهد که این امر جذب یکسان از نانوذرات بر خاک در دو سامانه را مشخص می‌نماید.

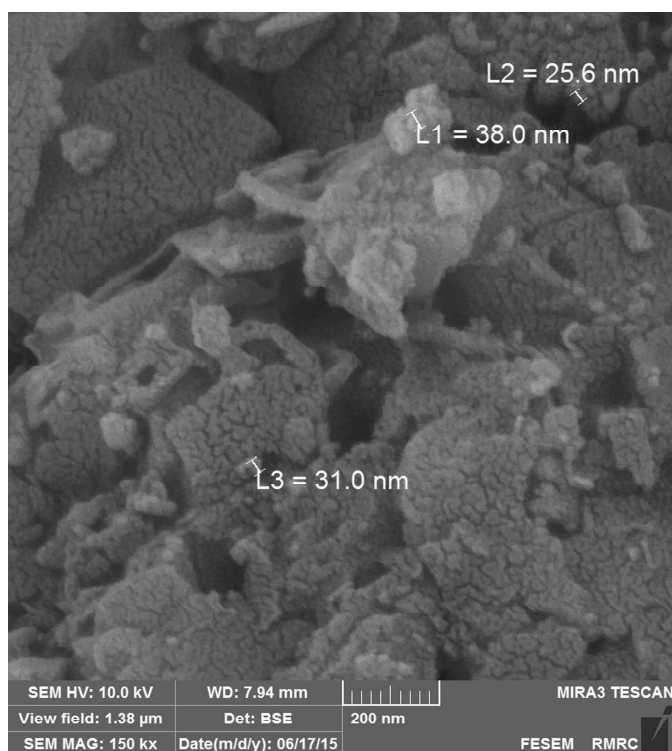
۴-۶-۶. SEM خاک

جذب نانوذرات به خاک در حین فرآیند شستشو توسط تصاویر میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایشات SEM برای خاک قبل از حذف کادمیوم و خاکهای پاک‌سازی شده به روش شستشوی خاک با نانوسیال Fe₃O₄ در شرایط بهینه در دو سامانه ناپیوسته و پیوسته به ترتیب در شکل‌های شکل ۴-۲۶ تا شکل ۴-۲۸ نشان داده شده است.

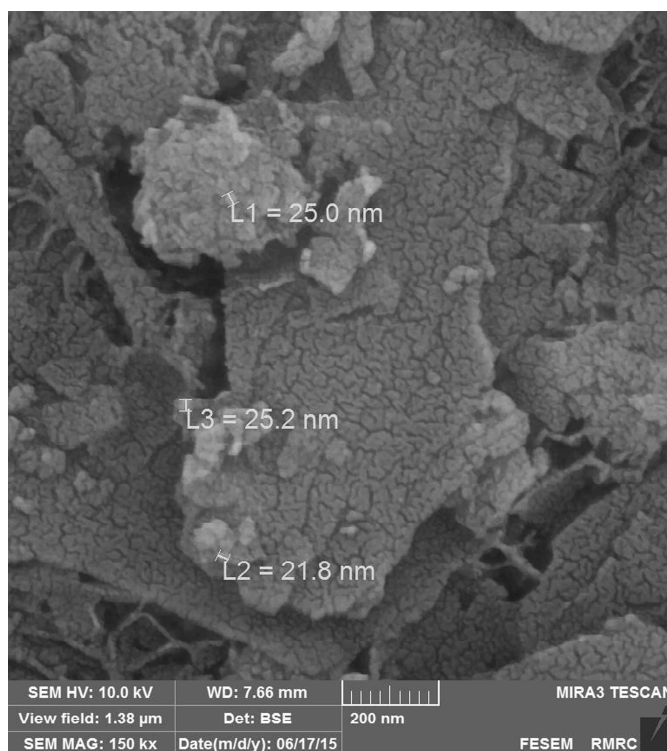
جذب بخشی از نانوذرات اکسید آهن پس از حذف کادمیوم در خاک و تغییر ساختار خاک به دلیل حضور نانوذرات و بهینه کردن pH با استفاده از اسید نیتریک و NaOH در این قسمت نیز به خوبی مشاهده می‌شود. همان طور که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی پس از شستشو دیده می‌شود، مقداری از نانوذرات پس از شستشو جذب خاک می‌شود که با توجه به نتایج آزمایش XRD و حضور آهن در فازهای جدید ساختاری خاک پس از شستشو، این نانوذرات همان نانوذرات اکسید آهن می‌باشد. با توجه به راندمان حذف صد درصدی در این تحقیق، نانوذراتی که جذب خاک شده‌اند کادمیوم را به خود جذب نمی‌کنند اما جذب نانوذرات به خاک مسلماً باعث هدر رفتن آنها شده و حجم نانوسیال موردنیاز جهت شستشوی خاک را افزایش می‌دهد.



شکل ۴-۲۶. تصویر خاک آلوده توسط SEM قبل از انجام آزمایش



شکل ۴-۲۷. تصویر خاک آلوده توسط SEM بعد از حذف کادمیوم توسط نانوسیال Fe_3O_4 در سامانه ناپیوسته (غلظت نانوسیال برابر ۵۰۰ mg/L، pH برابر ۶/۵، زمان آزمایش برابر ۲۴ ساعت و جرم خاک به حجم نانوسیال برابر ۱ گرم به ۱۵۰)



شکل ۴-۲۸. تصویر خاک آلوده توسط SEM بعد از حذف کادمیوم توسط نانوسیال Fe_3O_4 در سامانه پیوسته (غلظت نانوسیال برابر ۵۰۰ mg/L، pH برابر ۶/۵، دبی ۵/۰ L/min و زمان آزمایش برابر ۲۴ ساعت)

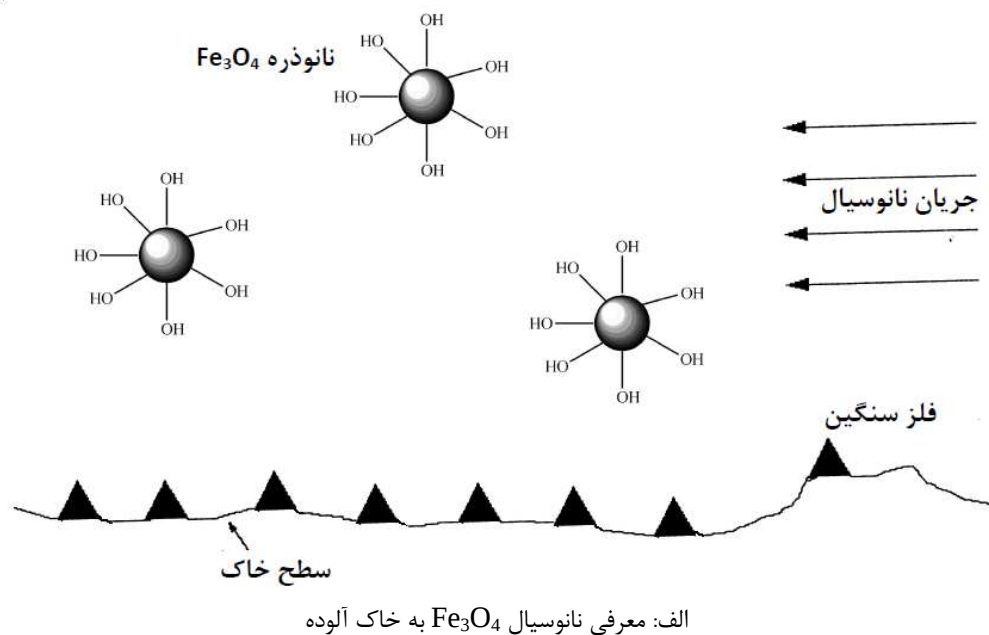
۴-۶-۷. جمع‌بندی نتایج حاصل از بررسی مکانیسم حذف کادمیوم توسط نانو

سیال Fe_3O_4

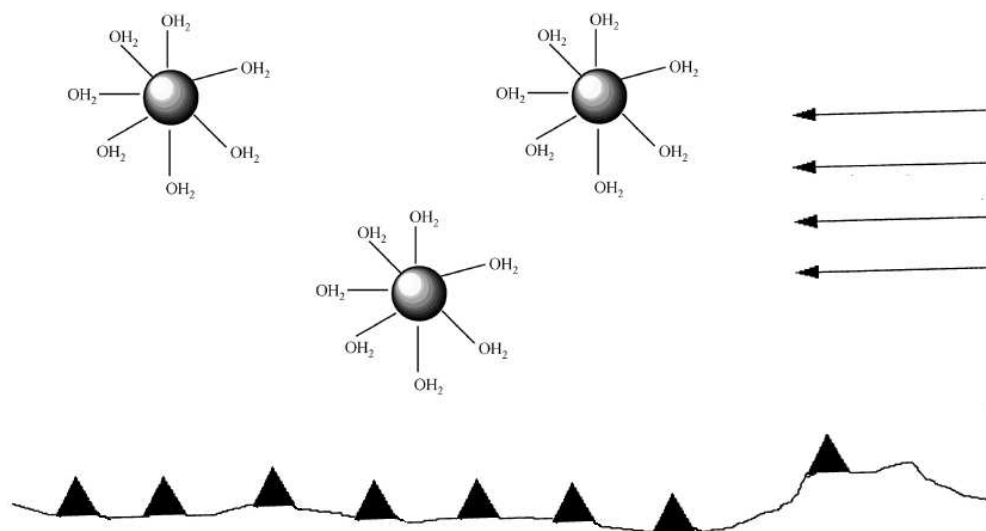
نتایج آزمایشات نشان داد که pH محلول‌های نانوسیال خروجی نسبت به نانوسیال اولیه افزایش می‌یابد و مقادیر EC، TDS و مقدار عددی پتانسیل زتا کاهش می‌یابد. همچنین رابطه خطی ($TDS=k*EC$) بین EC و TDS در همه نمونه‌ها با ضریبی برابر ۰/۶۷ وجود دارد (TDS بر حسب g/L و EC بر حسب mS/cm) که نشان دهنده غلظت پایین ناخالصی‌ها است. همچنین pH خاک نیز پس از شستشو افزایش یافته و مقادیر EC و TDS خاک کمی کاهش می‌یابد و همچنان رابطه خطی بین این دو پارامتر با ضریب k برابر ۰/۶۷ حفظ می‌شود. مطالعات توزیع اندازه ذرات در محلول‌ها نشان دهنده کاهش اندازه نانوذرات در محلول خروجی می‌باشد، چرا که در محلول اولیه بیشترین تعداد مربوط به ذرات با قطر ۲۰۵ نانومتر است، در حالی که در محلول‌های خروجی آزمایشات ناپیوسته و پیوسته این مقدار به ترتیب به ۲۹ و ۲۳ نانومتر کاهش می‌یابد که نشان دهنده جذب نانوذرات با قطرهای بالاتر به خاک می‌باشد. وجود این نانوذرات در خاک با تصاویر میکروسکوپ

الکترونی نیز مورد بررسی و تایید قرار گرفت. همچنین نتایج XRD نشان دهنده وجود ذرات آهن در ترکیب خاک پس از حذف کادمیوم و تغییر در ساختار خاک نسبت به ساختار اولیه آن است. وجود این ذرات نشان دهنده جذب شدن نانوذرات به وسیله خاک است که منجر به کاهش کارایی سیستم در حذف آلاینده و در نتیجه نیاز به حجم بالاتری از نانوسیال جهت رسیدن به راندمان مورد نظر می‌باشد.

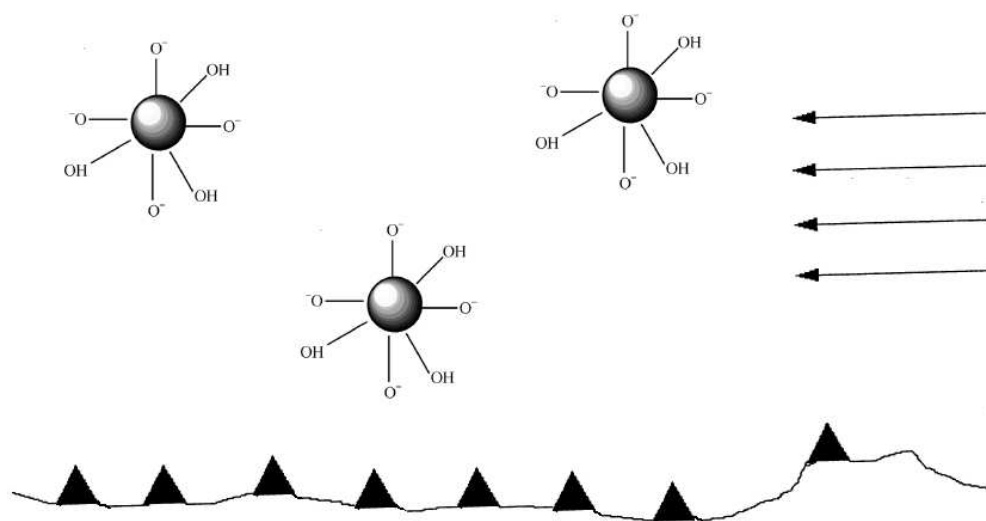
به طور کلی با توجه به بررسی‌های انجام شده در ارتباط با مکانیسم حذف کادمیوم توسط شستشوی خاک با استفاده از نانوسیال Fe_3O_4 ، می‌توان شکل شماتیک شکل ۴-۲۹ را جهت توجیه و تفسیر مکانیسم حذف پیشنهاد نمود.



شکل ۴-۲۹. مکانیسم پیشنهادی حذف کادمیوم از خاک با استفاده از نانوذرات Fe_3O_4

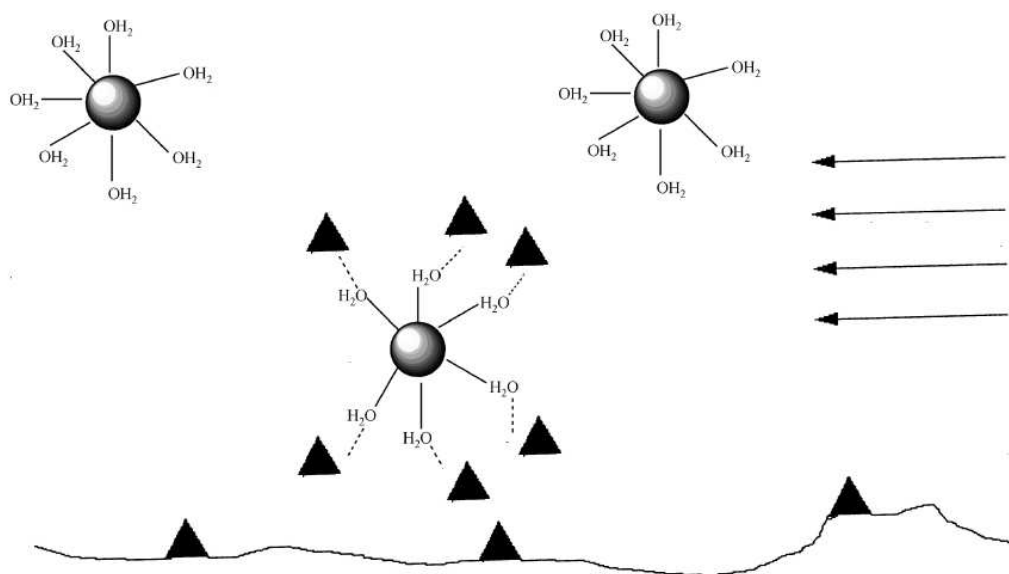


ب: جذب H^+ در محیط اسیدی

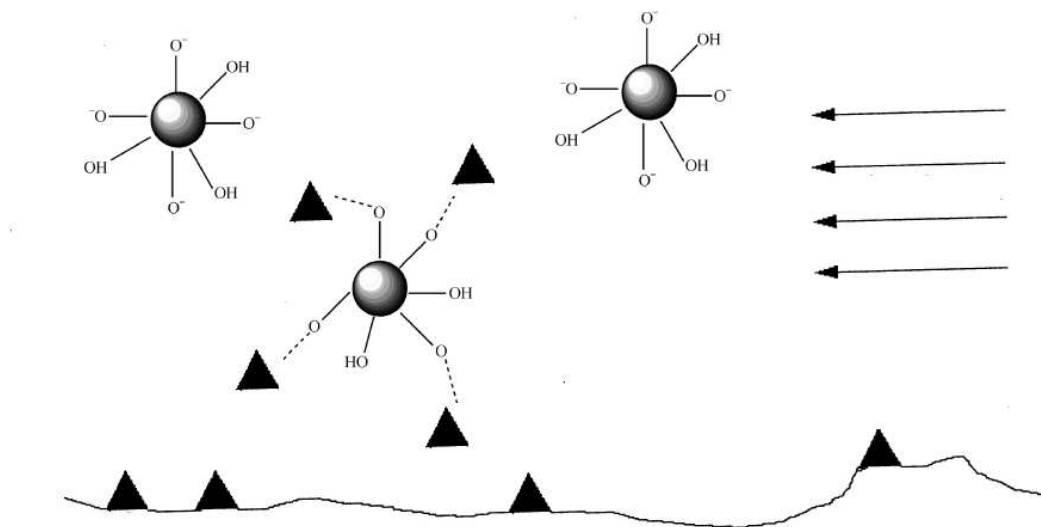


ج: از دست دادن H^+ در محیط بازی

شکل ۴-۲۹. مکانیسم پیشنهادی حذف کادمیوم از خاک با استفاده از نانوذرات Fe_3O_4 (ادامه)



د: تشکیل کمپلکس داخلی و جذب فلز از سطح خاک در محیط اسیدی



شکل ۴-۲۹. مکانیسم پیشنهادی حذف کادمیوم از خاک با استفاده از نانوذرات Fe_3O_4 (ادامه)

۷-۴. ارزیابی اقتصادی استفاده از نانو سیال Fe_3O_4 در حذف کادمیوم از خاک

پروژه‌های مهندسی صرف نظر از ماهیت پروژه اصولاً از یک الگوی تحلیل اقتصادی پیروی

می‌کنند که شامل تعریف مساله، جمع آوری داده‌ها، تحلیل، توسعه گزینه‌های ممکن، ارزیابی گزینه‌ها، پیاده‌سازی، بازبینی و تطابق می‌باشد. چنانچه محدودیت‌های مالی وجود نداشته باشد، مقایسه بین گزینه‌های موجود کار بسیار ساده‌ای خواهد بود. اما از آنجاکه یکی از اولین محدودیت‌ها در اجرای هر پروژه هزینه‌های آن است، ارزیابی اقتصادی گزینه‌ها ضروری می‌باشد. لذا به عنوان آخرین مرحله این تحقیق به ارزیابی اقتصادی طرح پرداخته شده است.

به منظور مقایسه اقتصادی این روش نوین شستشوی خاک با سایر روش‌های شستشو طرح اجرا شده توسط Toronto Harbour Commision (THC) در سال ۱۹۹۳ و طرح پیشنهادی توسط دهرآزما و همکاران در سال ۲۰۰۴ با طرح موجود مقایسه شد.

در طرح اجرا شده THC در سال ۱۹۹۳، ۴۰۰۰ تن خاک آلوده به فلزات سنگین طی ۹ ماه با رمنولپید شسته شد که هزینه کل این پروژه \$۱۰^۶ × ۸ بود. هزینه برآورد شده در طرح پیشنهادی دهرآزما و همکاران جهت شستشوی همان مقدار خاک با رمنولپید \$۱۰^۶ × ۵۶/۲۴۳ در سال ۲۰۰۴ بوده است.

در ابتدا به تعیین هزینه‌های صرف شده جهت حذف کادمیوم از یک متر مکعب خاک بر اساس طرح موجود می‌پردازیم.

۴-۷-۱. مراحل پیاده‌سازی طرح

بر اساس طرح شستشوی خاک انجام شده توسط انجمن محیط زیست آمریکا در سال ۲۰۰۹ با استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی [۱۳۸] می‌توان مراحل پیاده‌سازی با درصدهای مالی مشخص از کل پروژه را به صورت زیر در نظر گرفت.

- تهیه مواد مصرفی (۳۷٪)
- آماده‌سازی سایت (۵٪)
- ارزیابی ویژگی‌ها (۲۸٪)
- راه‌اندازی (۳۲٪)

۴-۷-۱-۱. هزینه مواد مصرفی و هزینه کل جهت حذف کادمیوم از ۴۰۰۰ تن خاک آلوده

با استفاده از نانوسیال Fe_3O_4

با توجه به نزدیک بودن نحوه انجام آزمایش پیوسته به شرایط پیاده سازی در محل به تخمین هزینه مواد مورد نیاز در شرایط پیوسته برای ۴۰۰۰ تن خاک می پردازیم.

شرایط آزمایش:

- دبی نانوسیال: ۰/۵ میلی لیتر در دقیقه
- زمان تماس: ۲۴ ساعت
- جرم نمونه خاک: ۵ گرم
- غلظت نانوسیال: ۵۰۰ mg/L
- نسبت جرمی PAA به Fe_3O_4 : ۲ به ۱

با توجه به شرایط فوق حجم نانوسیال مورد نیاز برای ۵ گرم خاک به صورت زیر خواهد بود:

$$0.5 \frac{mL}{min} \times 24 \text{ hr} \times \frac{60min}{hr} = 720 \text{ mL}$$

با توجه به غلظت نانوسیال مقدار Fe_3O_4 به صورت زیر می باشد:

$$500 \frac{mg}{L} \times 720 \text{ mL} \times \frac{L}{1000 \text{ mL}} = 360 \text{ mg}$$

با توجه به نسبت جرمی PAA به Fe_3O_4 مقدار PAA مصرفی دو برابر Fe_3O_4 و برابر ۷۲۰ میلی

گرم می باشد.

مقادیر محاسبه شده برای ۵ گرم خاک بوده لذا مقادیر مورد نیاز برای شستشوی ۴۰۰۰ تن

خاک با نانوسیال به صورت زیر خواهد بود:

مقدار Fe_3O_4 :

$$360 \text{ mg} \times \frac{kg}{10^6 mg} \times 4000 \text{ ton} \times \frac{10^6 gr}{ton} \times \frac{1}{5 gr} = 288000 \text{ kg}$$

مقدار PAA:

$$288000 \times 2 = 576000 \text{ kg}$$

قیمت Fe_3O_4 : \$۷۰ به ازای هر کیلوگرم

قیمت PAA: \$۱۹۰۰ به ازای هر تن

هزینه مواد مصرفی جهت تهیه نانوسیال مورد نیاز برای حذف کادمیوم از ۴۰۰۰ تن خاک آلوده:

$$(288000 \text{ kg} \times \frac{70 \$}{\text{kg}}) + (576000 \text{ kg} \times \frac{\text{ton}}{1000 \text{ kg}} \times \frac{1900 \$}{\text{ton}}) = 21254400 \$$$

هزینه مواد مصرفی برابر ۳۷٪ از کل هزینه‌ها در نظر گرفته شده است لذا هزینه کل پروژه برابر ۵۷۴۴۳۲۴/۳۲\$ خواهد بود.

۴-۷-۱-۲. مقایسه اقتصادی روش‌ها

هزینه اجرای روش THC در سال ۱۹۹۳ برابر ۸۰۰۰۰۰۰ \$ و ضریب هزینه در آن سال طبق گزارش آمارگیری کانادا برابر ۸۵/۶ می‌باشد. این ضریب در سال ۲۰۱۵ برابر ۱۲۶/۶ گزارش شده است [۱۳۹] لذا هزینه اجرا برای پاک‌سازی ۴۰۰۰ تن خاک آلوده جهت مقایسه با تحقیق حاضر به صورت زیر می‌باشد:

$$8000000 \$ \times \frac{126.6}{85.6} = 11.83 \times 10^6 \$$$

نسبت هزینه حذف فلز سنگین از خاک آلوده با استفاده از نانوذرات Fe_3O_4 به روش THC به صورت زیر است:

$$\frac{21254400}{11831775.7} = 1.796$$

هزینه برآورد شده در طرح پیشنهادی دهر آزما و همکاران جهت شستشوی ۴۰۰۰ تن خاک آلوده با رمنولپید $10^6 \$ \times 56/243$ در سال ۲۰۰۴ و ضریب هزینه در آن سال طبق گزارش آمارگیری کانادا برابر ۱۰۴/۷ بوده است [۱۳۹] لذا هزینه اجرا برای پاک‌سازی ۴۰۰۰ تن خاک آلوده جهت مقایسه با تحقیق حاضر به صورت زیر می‌باشد:

$$56243000 \$ \times \frac{126.6}{104.7} = 68.01 \times 10^6 \$$$

نسبت هزینه حذف فلز سنگین از خاک آلوده با استفاده از نانوذرات Fe_3O_4 به روش استفاده از رمنولپید به صورت زیر است:

$$\frac{21254400}{68007295.13} = 0.31$$

۴-۷-۲. جمع‌بندی

طبق برآورد اقتصادی انجام شده با فرضیات مذکور، روش استفاده از نانوذرات آهن در حذف فلزات سنگین از خاک آلوده نسبت به روش‌های معمول شستشو هزینه بیشتری داشته و حدود ۱/۸ برابر می‌باشد ولی این روش نسبت به دیگر روش‌های پیشنهادی در شستشوی خاک با استفاده از رمنولپید هزینه کمتری دارد. همچنین لازم به ذکر است که نانوذرات Fe_3O_4 دارای خاصیت مغناطیسی بوده و با روش‌های ساده قابلیت جداسازی و استفاده مجدد را خواهد داشت. لذا با در نظر گرفتن این مورد و همچنین بعثت راندمان حذف بالا و عدم ایجاد اثرات نامطلوب زیست محیطی استفاده از این نانوذرات در حذف فلزات سنگین کارآمد خواهد بود. همچنین با توجه به اینکه این طرح هنوز در شرایط محل پیاده‌سازی نشده احتمالاً با توجه به راندمان حذف بالا زمان کمتری را نسبت به روش‌های معمول شستشو نیاز خواهد داشت که این مورد نیز در ارزیابی اقتصادی در نظر گرفته نشده است. با لحاظ کردن جمیع موارد طرح شستشوی خاک با استفاده از نانوسیال Fe_3O_4 جهت حذف کادمیوم با در نظر گرفتن برخی از ملاحظات اقتصادی مطرح شده در این پژوهش از نظر اقتصادی در مقیاس صنعتی قابل توجیه می‌باشد. لازم به ذکر می‌باشد که بررسی دقیق‌تر اقتصادی طرح پس از انجام طرح شستشوی خاک در مقیاس بزرگتر و پایلوت امکان‌پذیر می‌گردد.

پس از بیان تفصیلی نتایج آزمایشات در این فصل، در فصل بعد خلاصه نتایج و پیشنهادها آتی در راستای تحقیق حاضر ارائه می‌شود.

فصل ۵

نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۵-۱. نتیجه گیری

نتایج کلی حاصل از این تحقیق را میتوان به صورت ذیل جمع بندی نمود:

- با ایجاد شرایط مناسب کادمیوم در هر دو سامانه پیوسته و ناپیوسته به طور کامل حذف می شود؛
- شرایط مناسب جهت حذف کامل کادمیوم در سامانه ناپیوسته به این شرح است:
غلظت مناسب نانوسیال 500 mg/L ، pH بهینه (۶/۵) و زمان تماس مناسب (۲۴ ساعت) و نسبت جرم نمونه خاک (gr) به حجم نانوسیال (mL) برابر یک به ۱۵۰؛
- شرایط مناسب جهت حذف کامل کادمیوم در سامانه پیوسته به این شرح است:
غلظت مناسب نانوسیال 500 mg/L ، pH بهینه (۶/۵) دبی مناسب (۰/۵ میلی متر در دقیقه) و زمان تماس مناسب (۲۴ ساعت)؛
- حجم نانو سیال استفاده شده در سامانه پیوسته برابر ۷۲۰ میلی لیتر است که با توجه به جرم نمونه خاک (۵ gr) نسبت جرم نمونه خاک (gr) به حجم نانوسیال (mL) جهت حذف کامل کادمیوم از خاک یک به ۱۴۴ می باشد که تقریباً با نسبت به دست آمده در شرایط ناپیوسته (یک به ۱۵۰) تطابق دارد؛
- مکانیسم حذف کادمیوم از خاک در دو سامانه با توجه به مقایسه نتایج مربوط به آزمایش SSE بر روی خاک آلوده قبل و بعد از شستشو توسط نانوسیال Fe_3O_4 مشابه است؛
- تمایل نانوذرات آهن III را در حذف کادمیوم از بخشهای مختلف خاک در سامانه ناپیوسته به صورت زیر می باشد:
بخش باقیمانده < بخش آلی < اکسیدهای آهن و منگنز < کربنات < تبادل پذیر
- pH خاک پس از شستشو در هر دو سامانه پیوسته و ناپیوسته در مقایسه با خاک قبل از شستشو افزایش می یابد؛
- مقدار pH در نانوسیال خروجی از سامانه شستشوی پیوسته با pH ورودی نانوسیال

تفاوت کمی دارد در حالیکه در سامانه ناپیوسته pH نانوسیال خروجی حدود یک واحد افزایش می‌یابد؛

- کربناتهای خاک با توجه به تماس حجم بیشتری از نانوسیال در واحد زمان با خاک در سیستم ناپیوسته انحلال بیشتری در نانو سیال دارند؛
- EC در نانوسیال کاهش قابل ملاحظه‌ای داشته در حالیکه این مقدار در خاک پس از شستشوی خاک توسط نانوسیال به مقدار ناچیزی کاهش می‌یابد و رابطه معکوس بین مقدار EC با مقدار pH وجود دارد؛
- ارتباط مستقیم بین EC و TDS وجود دارد؛
- رابطه خطی بین EC و TDS ($TDS = k * EC$) وجود دارد و ضریب k در خاک و نانوسیال تقریباً ۰/۶۷ می‌باشد (TDS بر حسب g/L و EC بر حسب mS/cm)؛
- طبق نتایج XRD و SEM ساختار اولیه خاک تغییر می‌یابد و نانوذرات آهن در ترکیب خاک قرار می‌گیرند؛
- روش استفاده از نانوذرات آهن در حذف فلزات سنگین از خاک آلوده نسبت به روش‌های معمول شستشو هزینه بیشتری دارد و حدود ۱/۸ برابر خواهد بود ولی این روش نسبت به دیگر روش جدید پیشنهادی در شستشوی خاک به عنوان مثال استفاده از رمنولپید هزینه کمتری دارد

۲-۵. پیشنهادها آتی

به عنوان پیشنهادها آتی موارد ذیل میتواند مورد تحقیق و پژوهش قرار گیرد:

- روش‌های بازیافت نانوذرات جذب شده به خاک جهت استفاده مجدد؛
- عملکرد استفاده از سایر نانوذرات در حذف فلزات سنگین از خاک؛
- اثر همزمان شستشوی خاک با نانوذرات و سورفاکتانت؛

- بررسی تغییر ساختار نانوذرات قبل و بعد از حذف فلز سنگین از خاک؛
- بهینه‌سازی سرعت سانتریفیوژ جهت جداسازی سوپرناتانت از خاک.

- [1] Niinae M., Nishigaki K., and Aoki K. (2008) "removal of lead from contaminated soils with chelating agents" *Mater. Trans.*, 49, pp. 2377-2382.
- [2] Tandy S., Bossart K., Mueller R., Ritschel J., Hauser L., Schulin R., and Nowack B. (2004) "Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents" *Environ. Sci. Technol.*, 38, pp. 937-944.
- [3] Das P., Samantaray S., and Rout G.R. (1997) "Studies on cadmium toxicity in plants: a review", *Environ. Pollut.*, 98, pp. 29-36.
- [4] McLaughlin, M J, & Singh, B.R. (1999) "Cadmium in soils and plants-A global Perspective". *Cadmium in soils and plants*, Springer Netherlands, pp. 1-9.
- [5] Satarug S., Garrett S.H., Sens M.A., and Sens D.A. (2010) "Cadmium environmental exposure and health outcomes" *Environ. Health Perspec.*, 118, pp. 182-190
- [6] Jarup L. (2003) "Hazards of heavy metal contamination" *Br. Med. Bull.*, 68, pp. 167-182.
- [7] Chen T., Chang Q., Clevers JGPW, Kooistra L. (2015) "Rapid identification of soil cadmium pollution risk at regional scale based on visible and near-infrared spectroscopy" *Environ. Pollut.*, 206, pp. 217-226.
- [8] Comba S., Martin, M., Marchisio, D., Sethi, R., and Barberis, E., (2012) "Reduction of Nitrate and Ammonium Adsorption Using Microscale Iron Particles and Zeolite" *Water Air and Soil Pollution*, 223, 3, pp. 1079-1089.
- [9] Kuhlman M.I. and Greenfield T.M. (1999) "Simplified soil washing processes for variety of soils" *J. Hazard. Mater.*, 66, pp. 31-45.
- [10] Mann M.J. (1999) "Full-scale and pilot-scale soil washing" *J. Hazard. Mater.*, 66, pp. 119-136.
- [11] Yousefi T., Yavarpour S., Mousavi S.H., Davarkhah R., and Mobtaker H.G. (2015) "Effective removal of Ce(III) and Pb(II) by new hybrid nano-material: $\text{HnPMo}_{12}\text{O}_{40}@\text{Fe(III)}_x\text{Sn(II)}_y\text{Sn(IV)}_{1-x-y}$ " *Process Saf. Environ. Prot.*, 98, pp. 211-220.
- [12] Maheshwari U., Mathesan B., and Gupa S. (2015) "Efficient adsorbent for simultaneous removal of Cu(II), Zn(II), Cr(VI): kinetic, thermodynamic and mass transfer mechanism" *Process Saf. Environ. Prot.*, 98, pp. 198-210.
- [13] Nekouei S.H., Nekouei F., Tyagi I., Agarwal S., and Kumar Gupta V. (2016) "Mixed cloud point/soil Phase of Lead (II) and Cadmium (II) in water samples using modified-ZnO" *Process Saf. Environ. Prot.*, 99, pp. 175-185.
- [14] Semer R. and Reddy K. (1996) "Evaluation of soil washing process to remove mixed contaminants from a sandy loam" *J. Hazard. Mater.*, 45, pp. 45-57.
- [15] Wuana R.A., Okieimen F.E., and Imborvungu J.A. (2010) "Removal of heavy metals from a contaminated soil using organic chelating acids" *Int. J. of Environ. Sci. Technol.*, 7, pp. 485-496.
- [16] Nasiri, J., Gholami, A., and Panahpour, E. (2013) "Removal of Cadmium from Soil Resources Using Stabilized Zero-Valent Iron Nanoparticles" *J. Civil Eng. and Urbanism*, 3, 6, pp. 338-341.
- [17] Mahmoud M.E., Yakout A.A., Hamza K.H. and Osman, M.M. (2014) "Novel nano-Fe₃O₄-encapsulated-dioctylphthalate and linked-triethylenetetramine sorbents for magnetic solid phase removal of heavy metals" *J. of Ind. and Eng. Chem.*, 2277, pp. 1-9.

- [18] Liao M.H. and Chen D.H. (2002) "Preparation and characterization of a novel magnetic nanoadsorbent", *J. Mater. Chem.*, 12, pp. 3654–9.
- [19] Bradl, H.B. (2005), "*Heavy metals in the environment*", Vol. 6, Elsevier Academic Press, Germany, pp. 263.
- [20] Watlington, K. (2005), "*Emerging nanotechnologies for site remediation and wastewater treatment*", Environmental Protection Agency.
- [21] Pradee T. (2009) "Noble metal nanoparticles for water purification: a critical review" *Thin Solid Films*, 517, pp. 6441–78.
- [22] Sun Y.P., Li X.Q., Cao J., Zhang W.X., and Wang H.P. (2006) "Characterization of Zero-Valent Iron Nanoparticles" *Advan. Colloid Interface Sci.*, 120, pp. 47–56.
- [23] Reddy, K.R. (2010) "Nanotechnology for site remediation: dehalogenation of organic pollutants in soils and groundwater by nanoscale iron particles" 6th International Congress on Environmental Geotechnics, New Delhi, India.
- [24] Zhang W.X. (2003) "Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview" *J. Nanopart. Res.*, 5, pp. 323–332.
- [25] Wang C.B. and Zhang W.X. (1997) "Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs" *Environ. Sci. Technol.*, 31, pp 2154–2156.
- [26] Elliott D. and Zhang W.X. (2001) "Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles for Groundwater Treatment" *Environ. Sci. Technol.*, 35, 24, pp 4922–4926.
- [27] Nutt M.O, Hughes J.B., and Wong M.S. (2005) "Designing Pd-on-Au Bimetallic Nanoparticle Catalysts for Trichloroethene Hydrodechlorination" *Environ. Sci. Technol.*, 39, 5, pp 1346–1353.
- [28] Cao J.S., Elliott D., and Zhang W.X. (2003) "Nanoscale iron particles for perchlorate reduction" 225th American Chemical Society National Meeting, New Orleans, LA.
- [29] He F., Zhao D.Y. (2005) "Preparation and Characterization of a New Class of Starch-Stabilized Biometallic Nanoparticles for Degradation of Chlorinated Hydrocarbons in Water" *Environ. Sci. Technol.*, 39, pp. 3314–3320.
- [30] Liu Y.Q., Majetich S.A., and Lowry G.V. (2005) "TCE Dechlorination Rates, Pathways, and Efficiency of Nanoscale Iron Particles with Different Properties" *Environ. Sci. Technol.*, 39, pp. 1338–1345.
- [31] Alowitz M.J. and Scherer M. M. (2002) "Kinetics of nitrate, nitrite, and Cr (VI) reduction by iron metal" *Environ. Sci. Technol.*, 36, pp. 299–306.
- [32] Xu J., Dozier A., and Bhattacharyya D. (2005) "Synthesis of Nanoscale Bimetallic Particles In Polyelectrolyte Membrane Matrix for Reductive Transformation of Halogenated Organic Compounds" *J. Nanopart. Res.*, 7, pp. 449–461.
- [33] Kanel S.R., Manning B., Charlet L., and Choi H. (2005) "Removal of Arsenic(III) from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron" *Environ. Sci. Technol.*, 39, 5, pp. 1291–8.
- [34] McLaren R.G. and Crawford D. (1973) "Studies on soil copper: The fractionation of copper in soils" *J. Soil Sci.*, 24, pp. 172–179.
- [35] Tokalioglu S., Kartal S., and Birol G. (2003) "Application of a tree-stage sequential extraction procedure for the determination of extractable metal contents in highway soils" *Turk. J. Chem.*, 27, pp. 333–346.
- [36] Tessier A., Campbell P.G.C., and Bisson M. (1979) "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals" *Anal. Chem.*, 51, pp. 844–851.

- [37] Yong R. N., Galvez-Cloutier R., and Phadungchewit Y. (1993) "Selective sequential extraction analysis of heavy metal retention in soil" **Canadian Geotechnical Journal**, 30, pp. 834–847.
- [38] Uduma A.U. and Jimoh W.L.O. (2013) "Sequential extraction procedure for partitioning of lead, copper, cadmium, chromium, and zinc in contaminated arable soils of Nigeria", **Am. J. Environ., Energy and Power Res.**, 1, 9, pp. 186 -208.
- [39] Dahrazma B. and Mulligan C.N. (2007) "Investigation of the removal of heavy metals from sediments using rhamnolipid in a continuous flow configuration" **Chemosphere**, 69, pp. 705–711.
- [40] Hu J., Chen G. and Lo I.M.C. (2005) "Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles" **Water Res.**, 39, 18, pp. 4528–36.
- [41] Huang S.H. and Chen D.H. (2009) "Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent" **J. Hazard. Mater.**, 163, 1, pp. 174–9.
- [42] Heidari A., Younesi H. and Mehraban Z. (2009) "Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nanomesoporous silica" **Chem. Eng. J.**, 153, pp. 70-79.
- [43] Mobasherpour I, Salahi E. and Pazouki M. (2011) "Removal of divalent cadmium cations by means of synthetic nanocrystallite hydroxyapatite" **Desalination**, 266, pp. 142–8.
- [44] Irani M., Keshtkarb A.R. and Moosavian M.A. (2012) "Removal of cadmium from aqueous solution using mesoporous PVA/TEOS/APTES composite nanofiber prepared by sol–gel/electrospinning" **Chem. Eng. J.**, 200–202, pp. 192–201.
- [45] Karami H. (2013) "Heavy metal removal from water by magnetite nanorods" **Chem. Eng. J.**, 219, pp. 209–16.
- [46] Li J., H, M., Sun S., Han W., Zhang Y., Mao X., and Gu Y. (2009) "Effect of the behavior and availability of heavy metals on the characteristics of the coastal soils developed from alluvial deposits" **Environ. Monit. Assess.**, 156, pp. 91–98.
- [47] Xu, X., Zhao, Y., Zhao, X., Wang, Y., & Deng, W. (2014) "Sources of heavy metal pollution in agricultural soils of a rapidly industrializing area in the Yangtze Delta of China" **Ecotoxicol. Environ. Saf.**, 108, 161-167.
- [48] Batista M.J., Abreu M.M., and Serrano M. (2007) "Biogeochemistry in Neves-Corvo mining area, Iberian pyrite belt, Portugal." **J. Geochem. Explor.**, 92, pp. 159–176.
- [49] Chopin E.I.B. and Alloway B.J. (2007a) "Trace element partitioning and soil particle characterisation around mining and smelting areas at Tharsis, Riotinto and Huelva, SW Spain" **Sci. Total Environ.**, 373, pp. 488–500.
- [50] Chopin E.I.B. and Alloway B.J. (2007b) "Distribution and mobility of trace elements in soils and vegetation around the mining and smelting areas of Tharsis, Riotinto and Huelva, Iberian Pyrite Belt, SW Spain" **Water Air Soil Pollut.**, 182, pp. 245–261.
- [51] López M., González I., and Romero A. (2008) "Trace elements contamination of agricultural soils affected by sulphide exploitation (Iberian Pyrite Belt, SW Spain)" **Environ. Geol.**, 54, pp. 805–818
- [52] Liu W.X., Shen L.F., Liu J.W., Wang Y.W., and Li S.R. (2007) "Uptake of toxic heavy metals by rice (*Oryza sativa* L.) cultivated in the agricultural soil near

- Zhengzhou City, People's Republic of China" *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 79, pp. 209–213.
- [53] Kabata-Pendias A. (2004) "Soil-plant transfer of trace elements – an environmental issue, *Geoderma*, 122, pp. 143–149.
- [54] Huang B., Wang M., Yan L., Sun W., Zhao Y., Shi X., and Weindorf D.C. (2011) "Accumulation, transfer, and environmental risk of soil mercury in a rapidly industrializing region of the Yangtze River Delta, China" *J. Soils Sediments*, 11, pp. 607–618.
- [55] Zeng F., Ali S., Zhang H., Ouyang Y., Qiu B., Wu F., and Zhang G. (2011) "The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants" *Environ. Pollut.*, 159, pp. 84–91.
- [56] Liu K., Lv J., He W., Zhang H., Cao Y., and Dai Y. (2015) "Major factors influencing cadmium uptake from the soil into wheat plants" *Ecotoxicology and environmental safety*, 113, pp. 207–213
- [57] Dai J., Becquer T., Rouille, J.H., Reversat G., Bernhard-Reversat, F., Lavelle P. (2004) "Influence of heavy metals on C and N mineralisation and microbial biomass in Zn-, Pb-, Cu-, and Cd-contaminated soils" *Appl. Soil Ecol.*, 25, pp. 99–109.
- [58] McBride M.B. (2002) "Cadmium uptake by crops estimated from soil total Cd and pH" *Soil Sci.*, 167, pp. 62–67.
- [59] Zeng F., Ali S., Zhang H., Ouyang Y., Qiu B., Wu F., and Zhang G. (2011) "The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants" *Environ. Pollut.*, 159, pp. 84–91.
- [60] Ye X., Li H., Ma Y., Wu L., and Sun B. (2014) "The bioaccumulation of Cd in rice grains in paddy soils as affected and predicted by soil properties" *J. Soils Sediments*, 14, pp. 1407–1416.
- [61] Adams M.L., Zhao F.J., McGrath S.P., Nicholson F.A., and Chambers B.J. (2004) "Predicting cadmium concentrations in wheat and barley grain using soil properties" *J. Environ. Qual.*, 33, pp. 532–541.
- [62] Cao F., Wang R., Cheng W., Zeng F., Ahmed I.M., Hu X., Zhang G., Wu F. (2014) "Genotypic and environmental variation in cadmium, chromium, lead and copper in rice and approaches for reducing the accumulation" *Sci. Total. Environ.*, 496, pp. 275–281.
- [63] Ghnaya A.B., Charles G., Hourmant A., Hamida J.B., and Branchard M. (2009) "Physiological behaviour of four rapeseed cultivar (*Brassica napus* L.) submitted to metal stress" *C.R. Biol.*, 332, pp. 363–370.
- [64] Gu H.H., Qiu H., Tian T., Zhan S.S., Chaney R.L., et al. (2011) "Mitigation effects of silicon rich amendments on heavy metal accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) planted on multi-metal contaminated acidic soil" *Chemosphere*, 83, pp. 1234–1240.
- [65] Liu W.X., Shen L.F., Liu J.W., Wang Y.W., Li S.R. (2007) "Uptake of toxic heavy metals by rice (*Oryza sativa* L.) cultivated in the agricultural soil near Zhengzhou City, People's Republic of China" *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 79, pp. 209–213.
- [66] Nan Z., Li J., Zhang J., and Cheng G. (2002a) "Cadmium and zinc interactions and their transfer in soil-crop system under actual field conditions" *Sci. Total. Environ.*, 285, pp 187–195.
- [67] Nan Z., Zhao C., Li J., Chen F., and Sun W. (2002b) "Relations between soil properties and selected heavy metal concentrations in spring wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in contaminated soils" *Water Air Soil Pollut.*, 133, pp. 205–213.

- [68] Chen H., Yuan X., Li T., Hu S., Ji J., and Wang C. (2016) “Characteristics of heavy metal transfer and their influencing factors in different soil–crop systems of the industrialization region, China” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 126, pp. 193–201.
- [69] Pedro S., Duarte B., Reis G., Pereira E., Duarte A.C., Lino Costa J., Cacador I., and Raposo de Almeida P. (2015) “Metal partitioning and availability in estuarine surface sediments: Changes promoted by feeding activity of *Scrobicularia plana* and *Liza ramada*” *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, 167, Part A, pp. 240–247
- [70] Zia-ur-Rehman, M., Sabir, M., & Nadeem, M. (2015), Remediating cadmiumcontaminated soils by growing grain crops using inorganic amendments, pp. 367–369, In: “**Soil Remediation and Plants: Prospects and Challenges**”, Elsevier Inc./Academic Press.
- [71] Grant C.A., Buckley W.T., Bailey L.D., and Selles F. (1998) “Cadmium accumulation in crops” *Can. J.Plant Sci.*, 78, pp. 1–17.
- [72] Wuana, R. A., & Okieimen, F. E. (2011) “Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation” *Isrn Ecology*, 2011, 20 pages.
- [73] Nagajyoti P.C., Lee K.D., and Sreekanth T.V.M. (2010) “Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: A review” *Environ. Chem. Lett.*, 8, pp. 199–216.
- [74] Yadav, S. K. (2010) “Heavy metals toxicity in plants: an overview on the role of glutathione and phytochelatins in heavy metal stress tolerance of plants” *S. Afr. J. Bot.*, 76(2), 167–179.
- [75] Chino M. and Baba A. (1981) “The effects of some environmental factors on the partitioning of zinc and cadmium between roots and tops of rice plants” *J. Plant Nutr.*, 3, 203–214.
- [76] Khan D. H. and Frankland B. (1983) “Effects of Copper, Cadmium and Lead on Plants with Particular Reference to Movement of Metals through Soil Profile and Plant” *Plant and Soil*, 70, 3, pp. 335–345.
- [77] Lozano-Rodriguez E., Hernandez L.E., Bonay P., and Carpena Ruiz R.O. (1997) “Distribution of cadmium in shoot and root tissues of maize and pea plants: Physiological disturbances” *J. Exp. Bot.*, 48, pp. 123–128.
- [78] Ci D., Jiang D., Dai T., Jing Q., and Cao W. (2009) “Effects of cadmium on plant growth and physiological traits in contrast wheat recombinant inbred lines differing in cadmium tolerance” *Chemosphere*, 77, pp. 1620–1625.
- [79] Nogawa K. Ishizaki A. Kobayashi E. (1979) “A comparison between health effects of cadmium and cadmium concentration in urine among inhabitants of Itai-itai disease endemic district” *Environ Res* 18, 397–409.
- [80] Lestan D., Luo C.L., and Li X.D. (2008) “The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soil: a review” *Environ. Pollut.*, 153, pp. 3–13.
- [81] Finzgar N., Jez E., Voglar D., Lestan D. (2014) “Spatial distribution of metal contamination before and after remediation in the Meza Valley, Slovenia” *Geoderma*, 217, pp. 135–143.
- [82] Wu, L. H., Luo, Y. M., Xing, X. R., & Christie, P. (2004) “EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metal contaminated soil with Indian mustard and associated potential leaching risk” *Agric. Ecosyst. Environ.*, 102(3), 307–318.
- [83] Sun B., Zhao F.J., Lombi E., and McGrath S.P. (2011) “Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA” *Environ. Pollut.*, 113, 111–120.
- [84] Nowack B. and Sigg L. (1996) “Adsorption of EDTA and metal-EDTA complexes onto goethite” *J. Colloid Interface Sci.*, 177, pp. 106–121.

- [85] Zhang W.H., Huang H., Tan F.F., Wang H., and Qiu R.L. (2010) "Influence of EDTA washing on the species and mobility of heavy metals residual in soils" *J. Hazard. Mater.*, 173, pp. 369-376.
- [86] Nowack B. (2002) "Environmental chemistry of aminopolycarboxylate chelating agents" *Environ. Sci. Technol.*, 36, 19, pp. 4009-4016.
- [87] Guo X.F., Wei Z.B., Penn C.J., Xu T.F., and Wu Q.T. (2013) "Effect of soil washing and liming on bioavailability of heavy metals in acid contaminated soil" *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 77, 2, pp. 432-441.
- [88] Elgh-Dalgren K., Arwidsson Z., Camdzija A., Sjöberg R., Ribé V., Waara, S., Hees, P. A. (2009) "Laboratory and pilot scale soil washing of PAH and arsenic from a wood preservation site: changes in concentration and toxicity" *J. Hazard. Mater.*, 172(2), 1033-1040.
- [89] Makino T., Kamiya T., Takano H., Itou T., Sekiya N., Sasaki K., and Sugahara K. (2007) "Remediation of cadmium-contamination in paddy soils by washing with CaCl₂: Verification of on-site washing" *Environ. Pollut.*, 147, pp. 112-119.
- [90] Kreyling W.G., Semmler-Behnke M. and Chaudhry Q. (2010) "A complementary definition of nanomaterial" *Nano today*, 5, 3, pp.165-168.
- [۹۱] محمدیون، م. دهرآزماب. ساغروانی، س. ف. خدادادی دربان، ا.، ۱۳۹۴، بهینه سازی حذف کادمیوم از خاک آلوده با استفاده از نانو ذره اکسید آهن سه ظرفیتی، کنفرانس بین المللی علوم، مهندسی و فناوریهای محیط زیست، ۱۵ و ۱۶ اردیبهشت ماه ۱۳۹۴، دانشگاه تهران.
- [۹۲] امیرکاوئی، م. حامی، م. س. عبدالهی پور ارکی، ا.ر. ۱۳۸۹، حذف فلزات سنگین کروم، سرب و آرسنیک با استفاده از نانوذرات مغناطیسی از پسابهای صنعتی، چهارمین همایش تخصصی مهندسی محیط زیست، ۱۰ و ۱۱ آبان ۱۳۸۹، دانشگاه تهران.
- [93] B. Wang X., Wang W. Lou, and J. Hao, (2010) "Rheological and tribological properties of ionic liquid-based nanofluids containing functionalized multi-walled carbon nanotubes," *J. Phys. Chem. C*, 114, 19, pp. 8749–8754.
- [94] He F., Zhao D., Liu J. and Roberts C.B. (2007) "Stabilization of Fe– Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 1, pp.29-34.
- [95] Liu R. and Zhao D. (2007) "Reducing leachability and bioaccessibility of lead in soils using a new class of stabilized iron phosphate nanoparticles" *Water Res.*, 41, 12, pp.2491-2502.
- [96] Kim D.K., Mikhaylova M., Zhang Y. and Muhammed M. (2003) "Protective coating of superparamagnetic iron oxide nanoparticles" *Chem. Mater.*, 15, 8, pp.1617-1627.
- [97] Si S., Kotal A., Mandal T.K., Giri S., Nakamura H. and Kohara T. (2004) "Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles in the presence of polyelectrolytes" *Chem. Mater.*, 16, 18, pp.3489-3496.
- [۹۸] ساغروانی، س. ف.، دانشگر، ف.، گلزار، م. ۱۳۹۲. بهینه سازی نسبت PAA به منظور پایداری فاز مایع نانوذرات اکسید آهن (III)، هفتمین کنفرانس ملی عمران ۱۷ و ۱۸ اردیبهشت ۹۲، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان.
- [99] Deliyanni E. A. Peleka E.N. and Matis K.A. (2007) "Removal of zinc ion from water by sorption onto iron-based nanoadsorbent" *J. Hazard. Mater.*, 141, pp.176-184.
- [100] Rakhshae. R., (2011) "Rule of FeO nano-particles and biopolymer structures in kinds of the connected pairs to remove Acid Yellow 17 from aqueous solution: Simultaneous removal of dye in two paths and by four mechanisms" *J. Hazard. Mater.*, 197, pp. 144- 152.

- [101] Zhang Q. L., Lin Y. C., Chen X., and Gao N. Y. (2007) "A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water" *J. Hazard. Mater.*, 148, pp. 671- 678.
- [102] Silva E.L. and Roldan P.D.S. (2009) "Simultaneous flow injection preconcentration of lead and cadmium using cloud point extraction and determination by atomic absorption spectrometry Original" *J. Hazard. Mater.*, 161, pp.142- 147.
- [103] Zhua H., Jia Y., Wua X., and Wanga H. (2009) "Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon" *J. Hazard. Mater.*, 172, pp.1591- 1596.
- [104] Boparai H. K.; Joseph M., and O'Carroll D.M. (2011) "Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nanozerovalent iron particles" *J. Hazard. Mater.*, 186, pp. 458–465.
- [105] Davarnejad R. and Panahi P.(2016) "Cu (II) removal from aqueous wastewaters by adsorption on the modified Henna with Fe₃O₄ nanoparticles using response surface methodology" *Sep. and Purif. Tech.*, 158, pp. 286–292.
- [106] Tan Y., Chen M. and Hao Y.i. (2012) "High efficient removal of Pb (II) by aminofunctionalized Fe₃O₄ magnetic nanoparticles" *Chem. Eng. J.*, 191, pp. 104–111.
- [107] Muliwa A. M., Leswif T. Y., Onyango M. S. and Maity A. (2016) "Magnetic adsorption separation (MAS) process: An alternative method of extracting Cr(VI) from aqueous solution using polypyrrole coated Fe₃O₄ nanocomposites", *Sep. and Purif. Tech.*, 158, pp. 250–258.
- [۱۰۸] عابدی، س. زوار موسوی، ح. ۱۳۹۱. بررسی جذب یون فلزی کادمیوم بر روی نانوذرات مغناطیس آهن اصلاح شده با کربن طبیعی. اولین کنفرانس ملی نانوفناوری و کاربرد آن در کشاورزی و منابع طبیعی، ۲۶ و ۲۷ اردیبهشت ماه ۹۱، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج.
- [۱۰۹] جیریانی شراهی، ف. شهبازی، ا. ۱۳۹۴. حذف فلز سنگین سرب از پساب با استفاده از نانوذرات مغناطیسی آهن، دومین همایش ملی و کارگاه تخصصی علوم و فناوری نانو، ۳۰ و ۳۱ اردیبهشت ۹۴، دانشگاه خوارزمی، کرج.
- [۱۱۰] غفاری، ز. داوودی، م.ح. شهبازی، ک. ۱۳۹۲. اصلاح آبهای آلوده به کادمیوم با استفاده از نانو ذرات آهن صفر، اولین کنفرانس ملی نانوفناوری و کاربرد آن در کشاورزی و منابع طبیعی، ۱۵ اسفند ۱۳۹۲، دانشگاه آزاد اسلامی واحد میبد، یزد.
- [۱۱۱] علی زاده، ر.عابدینی، س. نبی بیدهندی، غ. عموعابدینی، ق. ۱۳۹۰. حذف فلزات سنگین از پساب صنایع باطری سازی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی آهن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۰ (۱)، ۷۷-۷۱.
- [۱۱۲] رضوان، س. ح.، هاشمی نژاد، ه. ۱۳۹۲. بررسی حذف فلزات سنگین از محلول های آبی با استفاده از نانو ذرات اکسید آهن، شانزدهمین همایش ملی بهداشت محیط ایران، مهر ۹۲، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تبریز.
- [۱۱۳] بهرامی، م. ، برومندنسب، س. کشکولی، ح.ع. فرخیان فیروزی، ا. بابایی، ع.ا. ۱۳۹۲. حذف کادمیوم از محلول های آبی با استفاده از نانوذرات مگنتیت اصلاح شده، مجله سلامت و محیط، فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران، ۶ (۲)، ۲۳۲-۲۲۱.
- [۱۱۴] شفاعی، ش. فتوت، ا. خراسانی، ر. ۱۳۹۱. مقایسه تاثیر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و اکسیدهای آهن بر فراهمی فلزات سنگین در یک خاک آهکی، نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)، ۲۶، ۵۸۶-۵۹۶.
- [115] Di Palma, L. Gueye, M. T. Petrucci, E. (2015) "Hexavalent chromium reduction in contaminated soil: A comparison between ferrous sulphate and nanoscale zero-valent iron" *J. Hazard. Mater.*, 281, pp. 70-76.

[۱۱۶] فرهنگ راد، ف.، (۱۳۹۴)، پایان نامه ارشد: "حذف کادمیوم از خاک بوسیله نانوذررات اکسید روی"، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی شاهرود

[117] Lee S.K. and Choi H.S. (2001) "Spectrophotometric determination of cadmium and copper with ammonium pyrrolidinedithiocarbamate in nonionic tween 80 micellar media" *Bull. Korean Chem. Soc.*, 22, 5, pp. 463-466.

[۱۱۸] مرادده، س.، قرایلو، د. تعیین توزیع اندازه ذرات در ابعاد نانو به روش تفرق نور پویا، آزمایشگاه فناوری نانو کفا، پارک فناوری پردیس.

[۱۱۹] مرادده، س.، قرایلو، د. تئوری پتانسیل زتا و نحوه کارکرد دستگاه DLS (زتاسایزر) برای تعیین پتانسیل زتا، آزمایشگاه فناوری نانو کفا، پارک فناوری پردیس.

[120] Illés, E., Tombácz, E. (2006) "The effect of humic acid adsorption on pH dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles" *J. Colloid Interface Sci.*, 295(1), 115-123.

[121] Illés E. and Tombácz E. (2003) "The role of variable surface charge and surface complexation in the adsorption of humic acid on magnetite" *Colloids Surf., A*, 230 (1), pp. 99–109.

[122] Tombácz, E., (2002), Adsorption from Electrolyte Solutions, Ch.12. In: "*J. Tóth (Ed.) Adsorption: Theory, Modeling, and Analysis*", Marcel Dekker, New York, pp. 711–742.

[123] Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003) "*The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*" Second Edition, Wiley – VCH, pp 221-250.

[124] Chowdhury S., Mishra R., Saha P., and Kushwaha P. (2011) "Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk" *Desalination*, 265; pp.159–168.

[125] Chakravarty P., Sen Sarmab N., Sarma H.P. (2010) "Biosorption of cadmium (II) from aqueous solution using heartwood powder of Areca catechu" *Chem. Eng. J.*, 162, pp. 949–955.

[126] Lao U. L., Chen A., Matsumoto M.R., Mulchandani A., and Chen W. (2007) "Cadmium removal from contaminated soil by thermally responsive elastin (ELPEC20) biopolymers, *Biotechnol Bioengin*, 98, pp. 349-55.

[127] Gzar H.A., Abdul-Hameed A.S. and Younus Yahya A. (2014) "Extraction of lead, cadmium and nickel from contaminated soil using acetic acid" *J. Soil Sci.*, 4, pp. 207-214.

[128] Giannis A. and Gidarakos E. (2005) "Washing enhanced electrokinetic remediation for removal cadmium from real contaminated soil" *J. Hazard. Mater.*, 123, pp. 165–175.

[129] Wilson D. J., Clarke A. N. (1993). "*Hazardous waste site soil remediation: theory and application of innovative technologies*" Vol. 6, CRC Press.

[130] Dahrazma B.; Mulligan C.N. (2006) "Evaluation of the removal of heavy metals from contaminated sediment in continuous flow tests with selective sequential extraction" *J. ASTM Int.*, 3, pp. 200-209.

[131] Li J., Sun Y., Yin Y., Ji R., Wu J., Wang X. and Guo H. (2010) "Ethyl lactate EDTA composite system enhances the remediation of the cadmium contaminated soil by Autochthonous Willow (*Salix × aureopendula* CL 'J1011') in the lower reaches of the Yangtze River" *Hazard. Mater.*, 181, pp. 673–678.

- [132] Lee P.K., Baillif P., and Touray, J.C. (1997) "Geochemical behaviour and relative mobility of metals (Mn, Cd, Zn and Pb) in recent sediments of a retention pond along the A-71 motorway in Sologne, France" *Environ. Geol.*, 32, 2, pp. 142-152.
- [133] Cowan C.E., Zachara J.M., and Resch, C.T. (1991) "Cadmium adsorption on iron oxides in the presence of alkaline-earth elements" *Environ. Sci. Technol.*, 25, 3, pp. 437-446.
- [134] Clark J.S. (1964) "An examination of the pH of calcareous Soils" *Soil Sci.*, 98, pp. 145-151.
- [135] Nur Aini I, Erzin M.H., Aimrun W. (2014) "Relationship between soil apparent electrical conductivity and pH value of Jawa series in oil palm plantation" *Agric. Agric. Sci. Procedia*, 2, pp. 199-206.
- [136] Walton N.R.G. (1989) "Electrical conductivity and total dissolved solids-what is their precise relationship" *Desalination*, 72, pp. 275-292.
- [137] Thirumalini S. and Joseph K. "Correlation between electrical conductivity and total dissolved solids and natural waters" *Malaysian J Sci.*, 28, 1, pp. 55-61.
- [138] Cook S.M. (2009) "*Assessing the use and application of zero-valent iron nanoparticle technology for remediation at contaminated sites*" Jackson State University for EPA.
- [139] <http://www.statcan.gc.ca/tablestableaux/sumsot/l01/cst01/econ46aeng.htm>

Abstract:

Regarding to the hazardous and permanent effects of heavy metals in the environment and the necessity of removing them from different phases of the environment, in this study an effective method of cadmium removal from the contaminated soil has been proposed. For this purpose the using of nanoparticles as an effective method has been evaluated.

In this study the process and mechanism of cadmium removal from contaminated soil by iron (III) oxide nanoparticles (Fe_3O_4) which are stabilized with Polyacrylic Acid (PAA) was evaluated.

For this purpose, first, an appropriate composition with enough cadmium adsorption was selected after several preliminary tests and then was contaminated with cadmium nitrate.

After preparation of contaminated soil, for providing of homogeneous nanofluid, the iron (III) oxide nanoparticles were stabilized with poly acrylic acid (PAA). Then the optimal environmental conditions for Cd removal were determined in the batch tests. Accordingly, the maximum removal rate (100%) of cadmium was obtained in the following conditions: nanofluid concentration=500 mg/L, pH=6.5, contact time=24 hr and the ratio of contaminated soil mass (gr) to nanofluid volume (mL) =1:150. Afterwards, with setting up a continuous flow configuration, optimal hydraulic conditions were determined. According the results of previous stage nanofluid with concentration of 500 mg/L and pH of 6.5 was used in this system and the removal rate of cadmium from the soil was up to 100% under the following conditions: nanofluid concentration=500 mg/L, pH=6.5, contact time=24 hr, and the flow rate =0.5 mL/min. After determination of optimal removal conditions in the both systems, selective sequential extraction on the contaminated soil before and after washing was performed. The distribution of cadmium in different fractions of the soil was carbonates, oxides and hydroxides, residual fraction, exchangeable, and organic matter respectively. The tendency of nanoparticles for removal of Cd^{2+} from the soil fractions was similar in the both system and it was in the order of : Exchangeable > carbonates > oxides and hydroxides > organic matter > residual Afterwards, additional experiments on nanofluid and soil, before and after Cd removal were implemented. Changing procedure of pH, EC, and TDS in soil and nanofluid, nanoparticle size and nanofluid zeta potential, XRD and SEM tests on the soil were tested for determination of physicochemicals changes in the soil and nanofluid after Cd removal process. Finally, the process of cadmium removal from the soil with iron (III) oxide nanoparticle was economically evaluated and verified.

Keywords: Heavy metal removal, Cadmium, Iron (III) oxide nanoparticle, Selective Sequential Extraction



Shahrood University of Technology

Faculty of Civil Engineering

PhD Dissertation in Civil Engineering-Hydraulic Engineering

***Adsorption and Release Assessment of Cadmium from Soil by
Using Fe_3O_4 Nanoparticles***

By: Malihe Mohammadiun

Supervisors:

Dr Seyed Fazlolah Saghravani
Dr Behnaz Dahrazma

Advisor:

Dr Ahmad Khodadadi Darban

September 2017