

بررسی تاثیر شستشوی خاک توسط نانوذرات Fe_3O_4 در دو سامانه پیوسته و ناپیوسته بر ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک و نانوسیال

ملیحه محمدیون^۱، بهناز دهرآزما^{۲*}، سید فضل الله ساغروانی^۳، احمد خدادادی دربان^۴

- ۱- دانشجوی دکتری دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی شاهرود
- ۲- دانشیار دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی شاهرود
- ۳- دانشیار دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی شاهرود
- ۴- دانشیار دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

behnaz_dahrazma@shahroodut.ac.ir

تاریخ پذیرش: [۱۳۹۵/۱۲/۲۳]

تاریخ دریافت: [۱۳۹۵/۳/۱۵]

چکیده

هدف این پژوهش ارزیابی و مقایسه تاثیر شستشوی خاک آلوده شده به کادمیوم با استفاده از نانوذرات Fe_3O_4 تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید (نانوسیال) در دو سامانه ناپیوسته و پیوسته، بر ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نانو سیال و خاک است. بدین منظور، در هر دو سامانه pH، هدایت الکتریکی، کل جامدات محلول در خاک و نانوسیال، XRD و SEM نمونه‌های خاک و همچنین پتانسیل زتا و اندازه ذرات در نانوسیال قبل و بعد از شستشو بررسی شد. طبق نتایج حاصل، pH خاک پس از شستشودر سامانه‌های پیوسته و ناپیوسته نسبت به pH خاک آلوده (قبل از شستشو) افزایش یافت. همچنین pH نانو سیال از ۶/۵ به مقادیر ۶/۸ و ۷/۵۹ در خروجی سامانه‌های پیوسته و ناپیوسته رسید. مقادیر EC و TDS خاک پس از شستشو تغییر چندانی نشان نداد. در صورتی که مقادیر EC و TDS نانوسیال ورودی در pH=۶/۵ از به ترتیب از ۱/۶۶ و ۱/۰۴۹ mS/cm و ۶۹۹ mg/L در خروجی سامانه پیوسته و به ۰/۹۵۲ mS/cm و ۶۳۵ mg/L در خروجی سامانه ناپیوسته رسید. اندازه ذرات با بیشترین درصد فراوانی در محلول نانوسیال ورودی از ۲۰۵ nm در خروجی سامانه‌های پیوسته و ناپیوسته به ۲۳ و ۲۹ nm و پتانسیل زتا این محلول‌ها نیز به ترتیب برابر ۶۱/۵-، ۵۱/۳- و ۳۷/۴- میلی‌ولت اندازه‌گیری شد. تغییرات ساختار نمونه‌های خاک پاکسازی شده در هر دو سامانه و چگونگی جذب نانوذرات به خاک به وسیله XRD و SEM بررسی شد.

واژگان کلیدی: نانو ذرات Fe_3O_4 ، شستشوی خاک، حذف کادمیوم، پارامترهای فیزیکوشیمیایی

۱- مقدمه

انحلال و دسترسی پذیری زیستی در خاک نمود پیدا کنند [2]. کادمیوم به دلیل دارا بودن سرعت بالای انتقال از خاک به گیاه و سم زیاد از مهمترین فلزات سنگین خطرناک و آلاینده خاک محسوب می‌شود [3-5]. تجمع کادمیوم در خاک و انتقال آن به گیاه در ابتدا باعث اختلال در رشد و سپس عامل از بین

آلوده شدن خاک به فلزات سنگین یک مشکل مهم محیط زیستی است که تهدیدی جدی برای سلامتی بشر و اکوسیستم تلقی می‌شود [1]. فلزات سمی ممکن است در گونه‌های شیمیایی مختلف با ویژگی‌های گوناگون از لحاظ قابلیت

همکاران ویژگی‌های خاک آلوده به فلزات سنگین، شامل pH، حد خمیری و حد روانی خاک پس از شستن خاک با EDTA را مطالعه نمودند و نشان دادند که با افزایش غلظت EDTA، pH خاک کاهش و حدود خمیری و روانی خاک افزایش می‌یابد [26].

نانوذره اکسید آهن سه ظرفیتی یک نانوذره غیر سمی و دوستدار محیط زیست و دارای خاصیت مغناطیسی است که بازیافت آن به روش‌های ساده ممکن است پس استفاده از آن توجیه اقتصادی نیز دارد. مطالعات گوناگونی برای بررسی حذف کادمیوم از محیط‌های آبی با استفاده از نانوذرات انجام شده است [24, 27-32] با این حال به‌کارگیری نانوذرات در پاکسازی خاک کمتر مورد مطالعه قرار گرفته است.

با توجه به راندمان بالای نانوذرات Fe₃O₄ در حذف کادمیوم از خاک که استفاده گسترده از آن در آینده را ممکن می‌کند، در این مطالعه به ارزیابی و مقایسه تاثیر شستشوی خاک آلوده توسط نانوذرات در دو سامانه پیوسته و ناپیوسته بر ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک و نانوسیال پرداخته شده است تا تبعات احتمالی کاربرد آن مشخص شود. به این منظور پارامترهای اساسی همچون pH، زتا پتانسیل، و TDS تعیین و همچنین به مطالعه میکروسکوپی خاک با استفاده از SEM پرداخته شده است.

۲- مواد و روشها

۲-۱- مواد

خاک: برای 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 با مصالح استاندارد و تمیز ساخته شد. از آنجا که لازم بود تا خاک به طور مصنوعی به کادمیوم آلوده شود، پس از انجام چند مرحله سعی و خطا روی ترکیبات رایج خاک طبیعی، درصدهای وزنی زیر برای ساخت خاک با بهترین جذب کادمیوم انتخاب شد.

- ماسه ۱۶۱ فیروزکوه (۸٪)

رفتن گیاه خواهد شد [6-8]. پژوهش‌ها نشان داده است که خاک آلوده به کادمیوم یک منبع ورود کادمیوم به بدن انسان است [9,10]. از آنجا که تجمع فلزات سنگین، از جمله کادمیوم، در اندام‌های بدن انسان عامل مهم سرطان و آسیب به شش، کلیه و کبد است [11] اهمیت مطالعه دقیقتر و کاملتر روش‌های پاکسازی خاک بیشتر روشن می‌شود. پس یکی از اهداف مهم این پژوهش یافتن روش‌های مناسب، موثر و کم هزینه پاکسازی خاک برای کاهش خطرات کوتاه و بلند مدت آن برای محیط زیست است [12-16].

شستن خاک یکی از روش‌های رایج پاکسازی خاک از فلزات سنگین از طریق واجذب یا محلول سازی آلاینده است [17]. کارایی این روش وابستگی زیادی به قابلیت محلول شستشو در انحلال و جداسازی آلاینده فلزی موجود در خاک دارد. تاکنون از انواع اسیدها، سورفاکتانت‌ها و الکترولیت‌ها به منظور حذف، استخراج و پاکسازی فلزات سنگین موجود در خاک استفاده شده است [18]. به تازگی نانوذرات به منظور حذف، استخراج و پاکسازی فلزات سنگین در محیط‌های آبی و خاک از این آلاینده‌ها به کار گرفته شده‌اند [19,20]. در مقایسه با روش‌های سنتی رایج برای پاکسازی خاک، ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی منحصر به فرد نانو مواد باعث شده این مواد به عنوان گزینه‌های مناسبی برای حذف آلاینده‌های آلی و غیر آلی از محیط زیست انتخاب شود [21-24].

شستشوی خاک ضمن حذف آلاینده‌ها باعث تغییراتی در ساختار خاک می‌شود که شناسایی این تغییرات با توجه به هدف بهره‌برداری از خاک مهم خواهد بود. پس بیشتر پژوهشگران بررسی تغییرات مهم در ساختار خاک را از دیگر اهداف پژوهش‌های خود در زمینه حذف آلاینده به روش شستشو قرار داده‌اند. از جمله Bhandari و همکاران تغییرات فیزیکوشیمیایی خاک آلوده به آلاینده‌های نفتی را پس از شستشو با آزمایش SEM مورد مطالعه قرار داده‌اند و توزیع آهن و کربن روی سطوح سنگها را تعیین کردند. همچنین پس از مطالعه راندمان حذف و پارامترهای موثر بر آن شامل pH، زمان تماس و غلظت محلول شوینده تغییرات فیزیکی خاک شامل اندازه ذرات را مورد مطالعه قرار دادند [25]. Wang و

کردن سوپرناتانت از خاک جدا شد. به منظور اطمینان از جداسازی کامل محلول از خاک و شستشوی کادمیوم جذب شده به خاک از سطح آن، خاک با آب مقطر شسته شد و دوباره با سانتریفیوژ و سرریز کردن سوپرناتانت محلول از خاک جدا و خاک در دمای اتاق خشک شد.

۲-۲-۲- تعیین دانه بندی خاک آلوده

پس از آماده سازی خاک آلوده این خاک بر اساس روش استاندارد دانه بندی سنگدانه های ریز و درشت توسط الک (استاندارد شماره ۴۹۷۷) دانه بندی شد. با توجه به عبور ۵۴٪ وزنی خاک از الک نمره ۴۰، خاک عبوری توسط دستگاه Laser Particle Sizer ANALLISETE 22 (FRITISH Co.) دانه بندی لیزری شد. طبق نتایج بدست آمده و بر اساس طبقه بندی AASHTO، ترکیب خاک آلوده شده که در کلیه آزمایش ها استفاده شد شامل ۲۹٪ ماسه، ۵۸٪ سیلت و ۱۳٪ رس بوده است.

۲-۲-۳- آماده سازی نانو سیال

به منظور فراهم کردن محلول همگنی از نانوذرات، نانو ذره آهن سه ظرفیتی به وسیله پلی اکریلیک اسید و با روش پیشنهاد شده به وسیله گلزار و همکاران [33] پایدار شد. مطابق این دستورالعمل برای ساخت محلول نانو سیال ابتدا به اندازه مورد نیاز ذرات نانو اکسید آهن را داخل ارلن ریخته و سپس تا حجم یک-پنجم از حجم نانو سیال، آب مقطر به آن اضافه نموده و به مدت نیم ساعت در داخل دستگاه اولتراسونیک Fungilab با شدت فرکانس ۴۰ KHz قرار داده شد تا مخلوط یکنواخت حاصل شود. به طور هم زمان در داخل یک ارلن دیگر به مقدار مورد نیاز از PAA ریخته و تا چهار-پنجم حجم نهایی محلول نانو سیال مورد نیاز آب مقطر اضافه شد و به مدت یک ساعت روی دستگاه همزن با چرخش ۵۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت تا محلول یکنواختی به دست آمد.

دو محلول با هم مخلوط شده و دوباره به مدت یک ساعت در داخل دستگاه اولتراسونیک قرار داده شد تا محلول یکنواخت از نانو اکسید آهن تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید

• سیلت تهیه شده از آزمایشگاه مکانیک خاک دانشگاه تهران (۴۰٪)

• کائولینیت شرکت صنایع چینی سازی ایران (۱۰٪)

• هوموس (۱۰٪)

• رس قرمز فراهم شده از عمق دو متری چاه های اطراف

شهرستان شاهرود و عبوری از الک ۲۰۰ (۲۰٪)

• CaCo₃ (مرک) (۱۰٪)

• CaO (سیگما) (۲٪)

آلاینده خاک: خاک ساخته شده با محلول ۵۰۰ ppm

کادمیوم آلوده شد. بدین منظور آلاینده از انحلال نیترات کادمیوم (مرک) در آب مقطر تهیه شد.

نانوذره: نانوذره آهن سه ظرفیتی (Fe₃O₄) با درصد خلوص ۹۹/۵٪ و متوسط اندازه ذرات ۴۴/۵ نانومتر از انستیتو پاستور ایران تهیه شد.

نیترات کادمیوم (تولید شرکت مرک)، آمونیوم پیرو لیدین دی تیو کربامات (تولید شرکت سیگما)، و توئین ۸۰ (تولید شرکت سیگما) مورد نیاز برای اندازه گیری کادمیوم از منابع تضمین شده تهیه شد.

۲-۲-۲- مراحل انجام آزمایش

برای افزایش قطعیت و تکرار پذیری نتایج، کلیه آزمایش ها با حداقل ۳ بار تکرار و خطای کمتر از ۵٪ انجام گرفت.

۲-۲-۱- آماده سازی خاک آلوده

خاک ساخته شده با ترکیب ذکر شده به مدت ۴۸ ساعت داخل لرزاننده^۱ با محلول ۵۰۰ ppm نیترات کادمیوم در تماس قرار داده شد. برای اطمینان از تماس کامل خاک با آلاینده نسبت حجم محلول آلاینده به وزن خاک ۲۰ mL به ۱ gr در نظر گرفته شد. پس از آن محلول با سانتریفیوژ (با سرعت ۳۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه) و سرریز

نانوذره تثبیت شده اکسید آهن از خاک آلوده، ۱/۵ گرم از خاک آلوده تهیه شده با مقدار مورد نظر محلول نانوسیال با غلظت مشخص و مدت زمان تعیین شده در لرزاننده قرار داده شد. پس از طی زمان مربوطه، محلول نانوسیال را با سانتریفیوژ کردن (با سرعت ۳۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه) از خاک جدا، محلول صاف شده، و حجم آن اندازه‌گیری شد. برای اطمینان از جداسازی کامل مقداری آب مقطر به خاک افزوده شد و دوباره سانتریفیوژ شد. محلول حاصل از شستشو پس از عبور از صافی و اندازه‌گیری حجم به محلول اول اضافه شد. درصد رقیق‌شدگی نیز در محاسبات لحاظ شد. غلظت کادمیوم حذف شده توسط نانوذرات از خاک آلوده، پس از رقیق شدن مطابق دستورالعملی که در ادامه ذکر شده است، اندازه‌گیری شد. لازم به ذکر است که غلظت نانوسیال، pH محلول نانوسیال، زمان آزمایش و نسبت جرم خاک به حجم نانوسیال، در شرایط بهینه در نظر گرفته شد. براساس نتایج پژوهش‌های قبلی غلظت نانوسیال برابر ۵۰۰ ppm، pH برابر ۶/۵، زمان تماس برابر ۲۴ ساعت و نسبت جرم خاک به حجم نانوسیال برابر ۱ گرم به ۱۵۰ میلی لیتر انتخاب شد [34]. طرح شماتیک یک سامانه ناپیوسته در شکل (۱) آورده شده است.

شکل ۱. طرح شماتیک سامانه ناپیوسته استفاده شده در این تحقیق

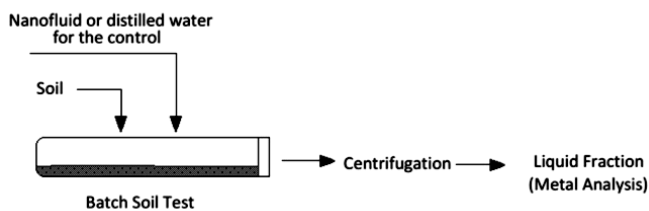


Fig. 1. Schematic View of Batch Configuration

سامانه پیوسته: در این سامانه از سلول آزمایش‌ها یا ستون‌های شیشه‌ای (column) استوانه‌ای به قطر سه سانتی متر و ارتفاع چهار سانتی متر به منظور شستشوی ۵ گرم از خاک نمونه استفاده شد. قطر ورودی و خروجی سلول آزمایش‌ها یکسان بوده و از پمپ‌های پیروستالیتیک Masterflex مدل ۷۵۱۸-۰۰ برای ایجاد هد دینامیکی استفاده شد. با توجه به نتایج بهینه‌سازی ذکر شده در قسمت ناپیوسته نانو سیال با $pH=6.5$

تشکیل شود. محلول حاصل را به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق قرار داده تا فرآیند تثبیت به شکل یکنواخت 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.

۴-۲-۲- تعیین محتوای کل کادمیوم خاک آلوده شده

برای افزایش درستی و امکان تکرار پذیری نتایج، با توجه به اهمیت اندازه‌گیری صحیح مقدار غلظت کل کادمیوم در خاک آلوده، حدود ۱۰۰۰ گرم خاک آلوده تهیه شده (با روش ذکر شده در بخش ۲-۲-۱) به طور کامل یکنواخت شد و آزمایش‌های تعیین غلظت کادمیوم در خاک آلوده با ۱۰ بار تکرار صورت پذیرفت. برای تعیین غلظت فلز کادمیوم در خاک آلوده شده، خاک با استفاده از روش هضم خاک ارائه شده به وسیله سازمان محیط زیست کانادا (۱۹۹۰) هضم شد. مطابق این روش یک گرم از خاک در بشر یک لیتری قرار داده شده، ۱۰۰ میلی لیتر اسید نیتریک ۱۶ نرمال طی دو دقیقه به خاک اضافه شد. سپس ۴۰ میلی لیتر H_2O_2 (۳۰٪) به بشر اضافه شده و به مدت ۵ دقیقه در دمای محیط واکنش کامل شد. پس از آن بشر روی هات پلیت قرار داده شد تا محلول به جوش آید. سپس بشر در دمای محیط قرار داده می‌شود تا محلول با محیط هم‌دم شود. پس از آن ۲۰۰ میلی لیتر تیزاب سلطانی (هر لیتر شامل ۵۰ میلی لیتر اسید کلریدریک، ۲۰۰ میلی لیتر اسید نیتریک و ۷۵۰ میلی لیتر آب مقطر) در بشر ریخته شده و حجم با آب مقطر به ۵۰۰ میلی لیتر رسانده شد. پس از این مرحله، غلظت کادمیوم محلول نشان دهنده غلظت کادمیوم در خاک است و محلول آماده آنالیز و اندازه‌گیری غلظت کادمیوم است.

۵-۲-۲- فرآیند شستشوی خاک در دو سامانه پیوسته و ناپیوسته

فرآیند شستشوی خاک در دو سامانه ناپیوسته^۱ و پیوسته^۲ صورت پذیرفت.

سامانه ناپیوسته: برای انجام آزمایش حذف کادمیوم توسط

1 Batch Test

2 Continuous Flow Test

Tween 80 1000 mgL^{-1} تهیه شد. محلول ۱٪ (وزن به حجم)، Tween 80 در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر بدست آمد. بافر فسفات (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 باید در هنگام استفاده ساخته شود [35].

مخلوهای استاندارد کادمیوم در محدوده $0.5-2.5 \text{ mgL}^{-1}$ 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 Tween 80 اضافه شده و با بافر فسفات ساخته شده به حجم ۱۰ میلی لیتر رسانده شد. محلول شاهد نیز با همین روش و بدون اضافه کردن محلول استاندارد کادمیوم ساخته شد. بعد از ۲۰ دقیقه، جذب محلول ها توسط دستگاه اندازه گیری شد. کلیه محلول های مطالعه شده پس از رقیق سازی مناسب برای قراگیری در محدوده خطی با روش ذکر شده رنگی و با دستگاه خواننده شد سپس جذب خواننده شده در نمودار خطی محلول های استاندارد قرار داده شد و غلظت کادمیوم در محلول مورد نظر تعیین شد [35].

۲-۲-۸- اندازه گیری pH خاک

برای اندازه گیری pH خاک روش EPA SW-846 Method 9045 استفاده شد. بر اساس این روش ۲۰ گرم از خاک با ۲۰ میلی لیتر آب مقطر ترکیب شده و برای مدت ۳۰ دقیقه روی دستگاه همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس نمونه به مدت ۶۰ دقیقه در دمای اتاق بصورت ساکن قرار داده شد و pH نمونه با استفاده از دستگاه pH متر مدل Lutron-ICT-2001 اندازه گیری شد.

۲-۲-۹- اندازه گیری اندازه ذرات و پتانسیل زتا

یکی از روش هایی که بوسیله آن می توان توزیع اندازه ذرات را حتی در ابعاد بسیار کوچک در حد نانو بدست آورد، روش تفرق نور پویا است که به آن روش طیف سنجی همبستگی فوتون نیز گفته می شود. عملکرد این روش بر اساس حرکت براونی ذرات معلق درون یک فاز مایع است.

در دمای اتاق داخل مخزن تغذیه قرار داده شد و به منظور اطمینان از خروج هوا، محلول از انتهای ترین قسمت سلول آزمایش با دبی ۰/۵ میلی لیتر در دقیقه به سامانه وارد شده و پس از عبور از خاک آلوده در مخزن جمع آوری شد. دبی مذکور با توجه به نسبت بهینه جرم خاک به حجم نانوسیال (گرم خاک به ۱۵۰ میلی لیتر نانوسیال) و زمان تماس بهینه ۲۴ ساعت بدست آمده در بخش ناپیوسته تعیین شد.

ترتیب قرارگیری بخش های مختلف در داخل سلول آزمایش از پایین به بالا بدین صورت بود: حلقه های تفلونی به صورت پایه، دیسک تفلونی سوراخدار به عنوان فیلتر و پخش کننده، کاغذ صافی، ۵ گرم نمونه خاک، کاغذ صافی، دیسک تفلونی سوراخدار به عنوان پخش کننده و حلقه های تفلونی. دبی به وسیله پمپ پیروستالیتیک و شیرهای قرار داده شده بین مخزن و سلول آزمایش قابل تنظیم بوده است. طرح شماتیک سامانه استفاده شده در شکل (۲) آورده شده است.

شکل ۲. طرح شماتیک سامانه پیوسته استفاده شده در این تحقیق

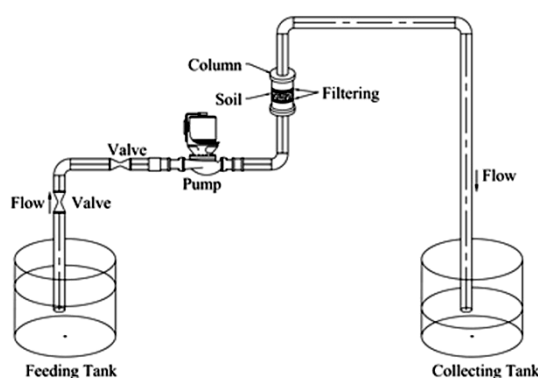


Fig. 2. Schematic View of Continuous Flow Configuration

۲-۲-۷- اندازه گیری کادمیوم به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر

به منظور اندازه گیری غلظت کادمیوم در محلول از اسپکتروفتومتر نوری سری CECIL CE 7000 استفاده شد. در مطالعه حاضر از شناساگر APDC در محیط Tween 80 برای رنگی سازی استفاده شد. محدوده خطی دستگاه با شناساگر مربوطه از $0.05 \mu\text{gL}^{-1}$ و طول موج ماکزیمم جذب کادمیوم 324 nm بود [35].

محلول های استاندارد کادمیوم از محلول ذخیره با غلظت

ترکیب شیمیایی و تعیین خواص بلوری مواد معدنی، فلزات و آلیاژها به طور گسترده‌ای در پژوهش‌ها و صنعت به کار می‌رود. پراش اشعه ایکس برای مطالعه ساختار مواد بلوری، جنس ماده و نیز تعیین مقادیر عناصر استفاده می‌شود. در این پژوهش نیز از این روش برای شناسایی ساختار بلوری و بررسی تغییرات ساختاری خاک پس از حذف کادمیوم با نانوذره استفاده شده است. XRD 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 در آزمایشگاه تجزیه مواد معدنی دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود صورت پذیرفت.

۲-۲-۱۲- 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 روی سطح نمونه، از سطح نمونه تصویر برداری روی صفحه نمایشگر مشاهده می‌شود. 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 پژوهش، SEM توسط مرکز پژوهش متالورژی رازی انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

پس از آلوده کردن خاک مورد نظر به کادمیوم و تعیین غلظت کادمیوم (۱۰۰۰۰ میلی گرم کادمیوم در یک کیلوگرم خاک) با بهینه کردن شرایط حذف، کادمیوم در دو سیستم پیوسته و ناپیوسته به طور کامل (۱۰۰٪) از خاک آلوده با استفاده از نانوذرات اکسید آهن سه ظرفیتی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید حذف شد. شرایط حذف کامل تعیین شده در

دستگاه‌های متنوعی توسط شرکت‌های مختلف در سراسر جهان به منظور استفاده از این روش برای اندازه‌گیری و انجام آزمون ساخته شده دستگاه استفاده شده در این مطالعه، دستگاه زتاسایزر مدل ZS سری نانو ساخت شرکت ملورن انگلستان است. یکی از آزمون‌هایی که دستگاه DLS (زتاسایزر) انجام می‌دهد، آزمون اندازه‌گیری پتانسیل زتا است.

نخستین بخش سیستم زتاسایزر اشعه لیزر است. 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 می‌شود به دو قسمت پرتوی مرجع و پرتوی ساطع 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 است. 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 نانو دستگاه زتاسایزر یک طیف فرکانس از تحرک الکتروفورتیکی بدست آید که از روی این اطلاعات پتانسیل زتا محاسبه می‌شود.

۲-۲-۱۰- اندازه گیری 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 میلی لیتر آب ترکیب نموده، سپس مخلوط برای مدت یک ساعت بر روی دستگاه شیکر قرار گرفت. بعد از اتمام فرآیند هدایت الکتریکی نمونه با استفاده از دستگاه EC متر مدل Lutron-ICT-2001 اندازه گیری شد.

۲-۲-۱۱- انجام آزمایش XRD

طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) برای شناسایی

عبور داده شده است. همان گونه که پژوهش‌های پیشین پژوهشگران نیز تایید می‌نماید نسبت محلول به خاک پارامتر مهمی در انحلال پذیری کربنات‌ها است [36]. پس از آنجا که در حالت ناپیوسته حجم بیشتری از نانوسیال در واحد زمان با خاک در تماس است، این عامل باعث انحلال بیشتر کربنات‌های خاک شده است. این امر بالا رفتن pH محلول (نانوسیال) در سیستم ناپیوسته را توجیه می‌نماید.

۳-۲- تغییرات اندازه نانوذرات-پتانسیل زتا در نانوسیال

اندازه ذرات در محلول نانوسیال تثبیت شده با PAA، بر اساس روش ذکر شده در بخش ۲-۲-۳، پس از رساندن pH محلول به ۶/۵ و محلول‌های نانوسیال پس از انجام آزمایش‌ها حذف به روش پیوسته و ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج توزیع نانوذرات در محلول‌های نانوسیال ورودی و خروجی آزمایش‌های شستشوی خاک در شرایط ناپیوسته و پیوسته به ترتیب در شکل‌های (۳ تا ۵) نشان داده شده است. اندازه ذرات با بیشترین درصد فراوانی در محلول نانوسیال ورودی ۲۰۵ نانومتر و در محلول‌های خروجی آزمایش‌های پیوسته و ناپیوسته به ترتیب برابر ۲۳ و ۲۹ نانومتر می‌باشد.

شکل ۳. توزیع اندازه ذرات در نانوسیال قبل از حذف کادمیوم از خاک

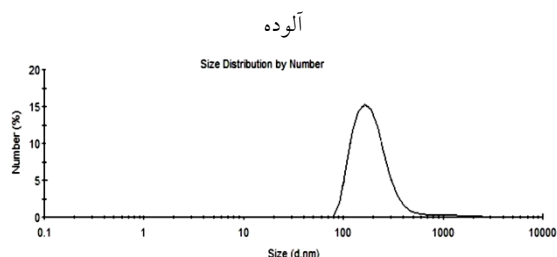


Fig. 3. Size Distribution of Nanoparticles before Cd Removal from Soil

شکل ۴. توزیع اندازه ذرات در نانوسیال بعد از حذف کادمیوم از خاک

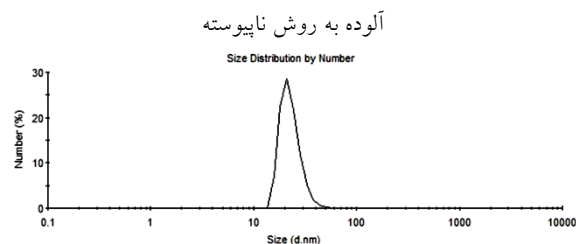


Fig. 4. Size Distribution of Nanoparticles after Cd Removal from Soil in Batch Configuration

سیستم ناپیوسته شامل غلظت نانوسیال برابر ۵۰۰ ppm، pH=۶/۵، زمان تماس برابر ۲۴ ساعت و نسبت جرم خاک (گرم) به حجم نانوسیال (میلی لیتر) برابر ۱ به ۱۵۰ بوده [۳۴] و این شرایط در سیستم پیوسته شامل غلظت نانوسیال برابر ppm ۵۰۰، pH=۶/۵، دبی نانوسیال برابر ۰/۵ میلیتر در دقیقه و زمان تماس برابر ۲۴ ساعت بوده است.

در این پژوهش به بررسی و تفسیر تاثیر شستشوی خاک توسط نانوذرات Fe_3O_4 تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید در دو سامانه پیوسته و ناپیوسته در شرایط بهینه بر پارامترها و خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک و نانوسیال پرداخته شده است.

۳-۱- تغییرات pH در نانوسیال و خاک

pH یکی از مهمترین عوامل موثر در قدرت یونی محلول و در نتیجه عامل موثر در پایداری نانوذرات در محلول‌ها است. مقادیر pH نانوسیال و خاک قبل و پس از فرآیند شستشو در جدول (۱) آورده شده است.

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

	Nanofluid	Soil
Before soil washing	6.5	7.8
After soil washing (Batch)	7.59	8.55
After soil washing (continuous)	6.8	8.35

Table 1. pH of soil and nanofluid before and after soil washing

pH خاک پس از شستشو در هر دو سیستم پیوسته و ناپیوسته در مقایسه با خاک قبل از شستشو افزایش یافته است و در نهایت در هر دو سیستم مذکور تقریباً به یک میزان رسیده است. 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 پیدا کرده است. 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

مختلفی از جمله pH و قدرت یونی روی میزان بار سطحی، تحرک الکتروفوریتیک و پتانسیل زتای کمپلکس مؤثر است [37].

با توجه به مقادیر pH نانوسیال ورودی و خروجی در دوسامانه جدول (۱) و مطالب فوق می توان تغییرات زتا پتانسیل را چنین تفسیر نمود که با افزایش pH نانوسیال ضمن کاهش هدایت الکتریکی محلول نانوسیال جدول (۲) مقدار عددی پتانسیل زتا نیز کاهش یافته است.

شکل ۶. توزیع پتانسیل زتا در نانوسیال قبل از حذف کادمیوم از خاک آلوده

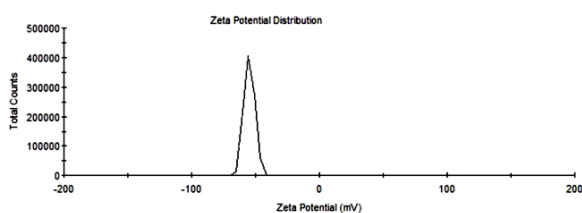


Fig. 6. Zeta Potential Distribution of Nanofluid before Cd Removal from Soil

شکل ۷. توزیع پتانسیل زتا در نانوسیال بعد از حذف کادمیوم از خاک آلوده

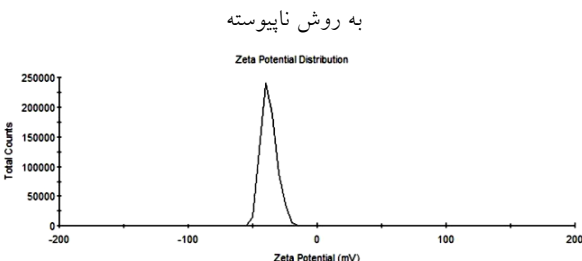


Fig. 7. Zeta Potential Distribution of Nanofluid after Cd Removal from Soil in Batch Configuration

شکل ۸. توزیع پتانسیل زتا در نانوسیال بعد از حذف کادمیوم از خاک آلوده

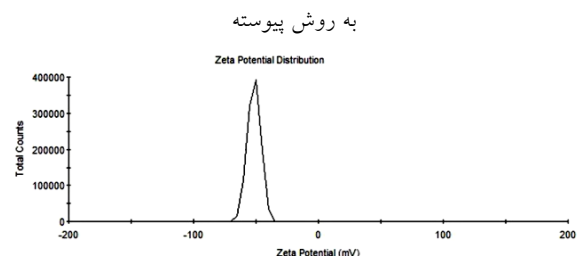


Fig. 8. Zeta Potential Distribution of Nanofluid after Cd Removal from Soil in Continuous Flow Configuration

۳-۳- تغییرات EC و TDS در خاک و نانوسیال

هدایت الکتریکی و کل جامدات محلول نمونه های خاک

شکل ۵. توزیع اندازه ذرات در نانوسیال بعد از حذف کادمیوم از خاک

آلوده به روش پیوسته

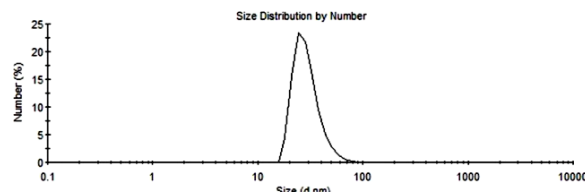


Fig. 5. Size Distribution of Nanoparticles after Cd Removal from Soil in Continuous Flow Configuration

نتایج حاصل نشان دهنده جذب و درگیر شدن نانوذرات موجود در سیال به هنگام فرآیند شستشو در خاک است. پایین بودن اندازه ذرات در خروجی سامانه پیوسته (۲۳ nm) نسبت به سامانه ناپیوسته (۲۹ nm) می تواند ناشی از فراهم بودن زمان کمتر برای واجذب نانوذرات در سامانه پیوسته نسبت به ناپیوسته باشد. وجود نانوذرات در خاک در نتایج آزمایش های SEM نیز قابل مشاهده هستند.

در یک سیستم کلونیدی، اختلاف پتانسیل بین لایه یونی غیرمتحرک (لایه استرن) و لایه متحرک (لایه انتشار) در اتمسفر یونی اطراف ذرات باردار، پتانسیل زتا نامیده می شود.

نتایج آزمایش ها اندازه گیری پتانسیل زتا برای محلول نانوسیال ورودی و محلول های خروجی آزمایش های ناپیوسته و پیوسته به ترتیب در شکل های (۶ تا ۸) نشان داده شده است. همان گونه که پیشتر ذکر شد pH این محلول ها به ترتیب ۶/۵، ۷/۵۹ و ۶/۸ بوده است.

همان گونه که نشان داده شده است مقدار اوج پتانسیل زتا برای محلول نانوسیال ورودی و محلول های خروجی آزمایش های ناپیوسته و پیوسته به ترتیب برابر ۶۱/۵، ۳۷/۴- و ۵۱/۳- میلی ولت است.

پتانسیل زتا بهترین شاخص برای تعیین وضعیت الکتریکی سطح ذرات و نشان دهنده میزان تجمع بار در لایه غیرمتحرک و شدت جذب یون های مخالف روی سطح ذره است، بنابراین بار ذرات بیشتر برحسب پتانسیل زتا گزارش می شود. بزرگ بودن پتانسیل زتای ذرات کلونیدی، بدون توجه به علامت مثبت یا منفی آن، موجب بالا رفتن نیروی دافعه الکترواستاتیک و در نتیجه افزایش پایداری فیزیکی سیستم می شود. عوامل

۳-۴- نتایج XRD خاک

پس از حذف کادمیوم از خاک آلوده ساختار اولیه خاک به دلیل جذب نانوذره و ایجاد تغییرات ناشی از حذف کادمیوم حفظ نخواهد شد. به منظور بررسی روند تغییرات احتمالی در خاک، نتایج آزمایش‌ها XRD قبل و بعد از حذف کادمیوم از خاک آلوده مطالعه شد.

نتایج آزمایش‌ها XRD روی خاک قبل از حذف کادمیوم و خاک‌های پاکسازی شده به روش‌های ناپیوسته و پیوسته به ترتیب در شکل‌های (۹ تا ۱۱) نشان داده شده است.

شکل ۹. نتایج XRD خاک آلوده قبل از حذف کادمیوم از خاک آلوده

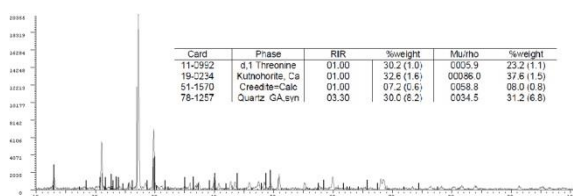


Fig. 9. XRD Analysis on Contaminated Soil before Cd Removal

شکل ۱۰. نتایج XRD خاک بعد از حذف کادمیوم در سامانه ناپیوسته

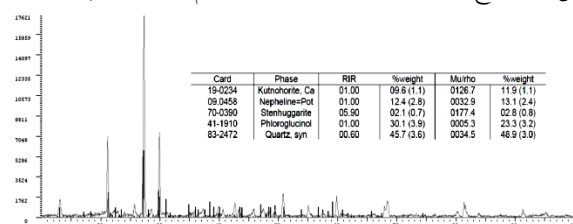


Fig. 10. XRD Analysis on Soil after Soil Washing in Batch Configuration

شکل ۱۱. نتایج XRD خاک بعد از حذف کادمیوم در سامانه پیوسته

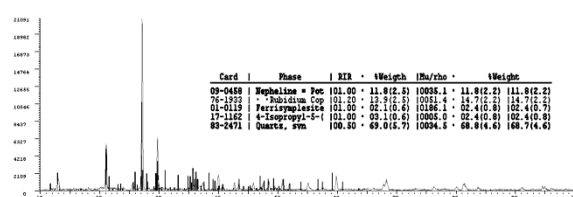


Fig. 11. XRD Analysis on Soil after Soil Washing in Continuous Flow Configuration

همان‌گونه که در نتایج تست XRD نشان داده شده است پس از حذف کادمیوم ساختار خاک دچار تغییر شده است. این تغییرات در سامانه پیوسته و ناپیوسته به یک شکل ظاهر نشده است و نانوذرات در خاک در ساختارهای متفاوت ظاهر شده‌اند. نانوذرات آهن در سامانه ناپیوسته در ساختار

قبل از آزمایش و پس از انجام آزمایش‌های ناپیوسته و پیوسته و همچنین نانوسیال ورودی و خروجی هر دو سامانه مورد مطالعه قرار گرفت که روند تغییرات در جدول (۲) نشان داده شده است.

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

	Soil		Nanofluid	
	TDS (mg/L)	EC (mS/cm)	TDS (mg/L)	EC (mS/cm)
Before soil washing	150	0.224	1110	1.66
After soil washing (Batch)	145	0.218	635	0.952
After soil washing in (Continuous)	145	0.217	699	1.049

Table 2. EC and TDS of soil and nanofluid before and after soil washing

نتایج نشان می‌دهد که شستشوی خاک تاثیر چندانی بر مقادیر EC و TDS در خاک نداشته است. در حالی که مقادیر دو پارامتر ذکر شده پس از شستشوی خاک در هر دو سیستم پیوسته و ناپیوسته در نانوسیال کاهش یافته که این امر نشان دهنده تاثیر به سزای نانوذرات در 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 [38].

همچنین ارتباط مستقیم بین TDS و EC وجود دارد. طبق نتایج بدست آمده در این پژوهش رابطه بین TDS و EC یک رابطه خطی ($TDS=k*EC$) است که ضریب k در خاک و نانوسیال تقریباً برابر با 0.67 (TDS برحسب g/L و EC برحسب mS/cm) است. وجود رابطه خطی در محلول‌ها با غلظت پایین ناخالصی‌ها در سایر مطالعات نیز تایید شده است [39, 40]. این رابطه نشان دهنده غلظت پایین ناخالصی‌ها در محلول‌های مطالعه شده 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.

شکل ۱۴. تصویر خاک آلوده توسط SEM بعد از حذف کادمیوم در سامانه

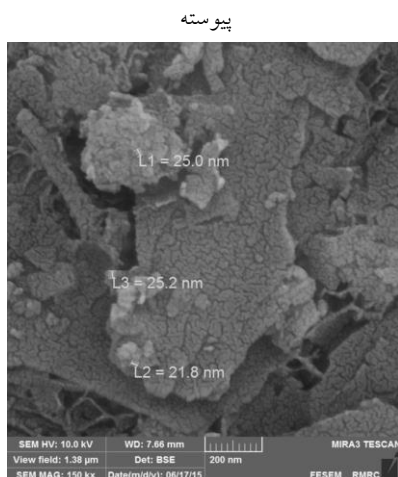


Fig. 14. SEM Photograph of Soil after Cd Removal in Continuous Flow Configuration

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 قابل مشاهده است.

۴- جمع بندی

در این پژوهش تاثیر شستشوی خاک به وسیله نانوذرات Fe_3O_4 و حذف کادمیوم، بر نانوسیال و خاک آلوده بررسی شد. بر اساس مطالعات انجام شده، pH خاک و نانوسیال پس از شستشوی خاک در هر دو سیستم پیوسته و ناپیوسته افزایش یافته و مقادیر EC، TDS، و مقدار عددی پتانسیل زتا در نانوسیال کاهش یافته است. ولی رابطه خطی ($TDS=k*EC$) بین EC و TDS در همه نمونه ها با ضریبی برابر 0.67 وجود داشته است (TDS برحسب g/L و EC بر حسب mS/cm) که نشان دهنده غلظت پایین ناخالصی ها است. مطالعات توزیع اندازه ذرات در محلول ها نشان دهنده کاهش اندازه نانوذرات در محلول خروجی است، چرا که در محلول اولیه بیشترین تعداد مربوط به ذرات با قطر 205 نانومتر بوده، در حالی که در محلول های خروجی آزمایش ها ناپیوسته و پیوسته این مقدار به ترتیب به 29 و 23 نانومتر کاهش یافته است که نشان دهنده جذب نانوذرات با قطرهای بالاتر به خاک است. وجود این نانوذرات در خاک با تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM)

بررسی تاثیر شستشوی خاک توسط نانوذرات Fe_3O_4 در دو سامانه ...
 Stenuggarite $(CaFeSb(AsO_3)_2O)$ و در سامانه پیوسته در ساختار Ferrisymplesite $(Fe_3^{3+}(AsO_4)_2(OH)_3.5H_2O)$ وارد شده است. مقایسه مقادیر این دو فاز در تست XRD در دو سامانه ناپیوسته و پیوسته (به ترتیب 0.08% و 0.07%) مقادیر تقریباً یکسانی را نشان داده است که این امر جذب یکسان از نانوذرات بر خاک در دو سامانه را مشخص می نماید.

۳-۲-۳- SEM خاک

جذب نانوذرات به خاک در حین فرآیند شستشو توسط تصاویر میکروسکوپ الکترونی بررسی شد. نتایج آزمایش های SEM برای خاک قبل از حذف کادمیوم و خاک های پاکسازی شده به روش های ناپیوسته و پیوسته به ترتیب در شکلهای (۱۲ تا ۱۴) نشان داده شده است.

شکل ۱۲. تصویر خاک آلوده توسط SEM قبل از انجام آزمایش

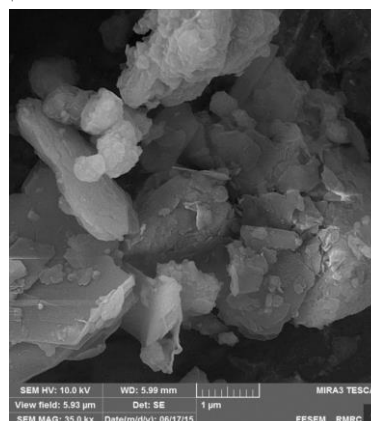


Fig. 12. SEM Photograph of Contaminated Soil before Soil Washing

شکل ۱۳. تصویر خاک آلوده توسط SEM بعد از حذف کادمیوم در سامانه

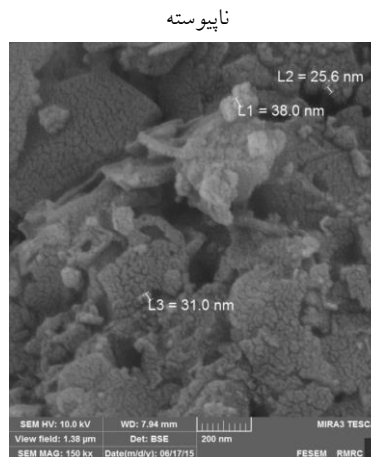


Fig. 13. SEM Photograph of Soil after Cd Removal in Batch Configuration

Safety and Environmental Protection, 98, 2015, 211-220.

[15] Maheshwari; U; Mathesan; B; Gupta; S; "Efficient adsorbent for simultaneous removal of Cu(II), Zn(II), Cr(VI): kinetic, thermodynamic and mass transfer mechanism"; Process Safety and Environmental Protection, 98, 2015, 198-210.

[16] Nekouei; Sh; Nekouei; F; Tyagi; I; Agarwal; S; Kumar Gupta; V; "Mixed cloud point/soil Phase of Lead (II) and Cadmium (II) in water samples using modified-ZnO"; Process Safety and Environmental Protection, 99, 2016, 175-185.

[17] Semer; R; Reddy; K; "Evaluation of soil washing process to remove mixed contaminants from a sandy loam"; Journal of Hazardous Materials, 45, 1996, 45-57.

[18] Wuana; RA; Okieimen; FE; Imborvungu; JA; "Removal of heavy metals from a contaminated soil using organic chelating acids"; International Journal of Environmental Science and Technology, 7, 2010, 485-496.

[19] Nasiri; J; Gholami; A; Panahpour; E; "Removal of cadmium from soil resources using stabilized zero valent iron nanoparticles"; Journal of Civil Engineering and Urbanism, 3(6), 2013, 338-341.

[20] Mohammed; N; Grishkewich; N; Waeijen; HA; Berry; RM; Tam; KC; "Continuous flow adsorption of methylene blue by cellulose nanocrystal-alginate hydrogel beads in fixed bed columns"; Carbohydrate Polymers, 136 (1), 2016, 194-202.

[21] Liao; MH; Chen; DH; "Preparation and characterization of a novel magnetic nano-adsorbent"; Journal of Materials Chemistry, 12, 2002, 3654-9.

[22] Bradl; HB; "Heavy metals in the environment"; Elsevier Academic Press, Germany, 2005.

[23] Watlington; K; "Emerging nanotechnologies for site remediation and wastewater treatment"; U.S. Environmental Protection Agency, 2005.

[24] Pradee; T; Anshup; "Noble metal nanoparticles for water purification: a critical review"; Thin Solid Films, 517, 2009, 6441-78.

[25] Bhandari; A; Novak; J.T; Dove; D.C; (2000) "Effect of soil washing on petroleum hydrocarbon distribution on sand surfaces"; Journal of Hazardous Substance Research, 2, 2000, 1-13.

[26] Wang; P; Li; J.S; Wang; H.F; "Engineering properties of heavy metal contaminated soil affected by EDTA washing"; Journal of EJGE, 18, 2013, 3909-3918

[27] Hu; J; Chen; G; Lo; IMC; (2005) "Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles"; Water Research, 39(18), 2005, 4528-36.

[28] Huang; SH; Chen; DH; "Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent"; Journal of Hazardous Materials, 163 (1), 2009, 174-9.

[29] Heidari; A; Younesi; H; Mehraban; Z; "Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nanomesoporous silica"; Chemical Engineering Journal, 153, 2009, 70-79.

نیز بررسی و تایید شد. 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.

References

۴- مراجع

[1] Niinae; M; Nishigaki; K; Aoki; K; "removal of lead from contaminated soils with chelating agents"; Materials Transactions, 49, 2008, 2377-2382.

[2] Tandy; S; Bossart; K; Mueller; R.; Ritschel; J; Hauser; L; Schulin; R; Nowack; B; "Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents"; Environmental Science and Technology, 38, 2004, 937-944.

[3] Das; P; Samantaray; S; Rout; GR; "Studies on cadmium toxicity in plants: a review"; Environmental Pollution, 98, 1997, 29-36.

[4] Mclaughlin; MJ; Singh; BR; "Cadmium in soils and plants"; Kluwer Academic Publishers, 1999.

[5] Satarug; S; Garrett; SH; Sens; MA; Sens; DA; "Cadmium environmental exposure and health outcomes"; Environmental Health Perspectives, 118, 2010, 182-190.

[6] Haghiri; F; "Plant uptake of cadmium as influenced by cation exchange capacity, organic matter, zinc, and soil temperature"; Journal of Environmental Quality, 3, 1974, 180-183.

[7] Gussarsson; M; Asp; H; Adalsteinsson; S; Jensen; P; "Enhancement of cadmium effects on growth and nutrient composition of birch (Betula pendula) by buthionine sulphoximine (BSO)"; Journal of Experimental Botany, 47, 1996, 211-215.

[8] Jarup; L; "Hazards of heavy metal contamination"; British Medical Bulletin, 68, 2003, 167-182.

[9] Karami; H; "Heavy metal removal from water by magnetite nanorods"; Chemical Engineering Journal, 219, 2013, 209-16.

[10] 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"; Environmental Pollution, 206, 2015, 217-226.

[11] Comba; S; Martin; M; Marchisio; D; Sethi; R; Barberis; E; "Reduction of nitrate and ammonium adsorption using microscale iron particles and zeolite"; Water Air and Soil Pollution, 223 (3), 2012, 1079-1089.

[12] Kuhlman; MI; Greenfield; TM; "Simplified soil washing processes for variety of soils"; Journal of Hazardous Materials, 66, 1999, 31-45.

[13] Mann; MJ; "Full-scale and pilot-scale soil washing"; Journal of Hazardous Materials, 66, 1999, 119-136.

[14] Yousefi; T; Yavarpour; S; Mousavi; SH; Davarkhah; R; Mobtaker; HG; "Effective removal of Ce(III) and Pb(II) by new hybrid nano-material: HnPMo12O40@Fe(III)xSn(II)ySn(IV)1-x-y"; Process

- [35] Lee; SK; Choi; HS; "Spectrophotometric determination of cadmium and copper with ammonium pyrrolidinedithiocarbamate in nonionic tween 80 micellar media; Bulletin of the Korean Chemical Society, 22 (5), 2001, 463-466.
- [36] Clark; j.S.; "An examination of the pH of calcareous Soils; Soil Science, 98, 1964, 145-151.
- [37] Morad deh; S; Gharaylu; D; "Zeta potential theory and zetasizer (DLS) operating process for zeta potential measurement"; Kefa nanotechnology laboratory, Pardis science & Technology Park (In Persian).
- [38] Nur Aini; I; Erzin; MH; Aimrun; W; "Relationship between soil apparent electrical conductivity and pH value of jawa series in oil palm plantation"; Agriculture and Agricultural Science Procedia, 2, 2014, 199-206.
- [39] Walton; NRG; "Electrical conductivity and total dissolved solids-what is their precise relationship"; Desalination, 72, 1989, 275-292.
- [40] Thirumalini; S; Joseph; K; "Correlation between electrical conductivity and total dissolved solids and natural waters"; Malaysian Journal of Science, 28 (1), 2009, 55-61.
- [30] Mobasherpour; I; Salahi; E; Pazouki; M; "Removal of divalent cadmium cations by means of synthetic nanocrystallite hydroxyapatite"; Desalination, 266, 2011, 142-8.
- [31] Irani; M; Keshtkarb; AR; Moosavian; MA; "Removal of cadmium from aqueous solution using mesoporous PVA/TEOS/APTES composite nanofiber prepared by sol-gel/electrospinning"; Chemical Engineering Journal, 200-202, 2012, 192-201.
- [32] Karami; H; "Heavy metal removal from water by magnetite nanorods"; Chemical Engineering Journal, 219, 2013, 209-16.
- [33] Golzar; M; Saghravani; SF; Dahrazma; B; "Experimental study and numerical solution of ironoxide nanoparticles (Fe_3O_4) stabilized by poly acrylic acide in a one-dimentional porous media"; National Conference of Environmental Research, Hamedan, 2013 (In Persian).
- [34] Mohamadiun; M; Dahrazma; B; Saghravani; SF; Khodadadi D; A; "Optimization of cadmium removal from contaminated soil using iron (III) oxide nanoparticles"; International Conference of Environmental Science & Technology, Tehran, 2015 (In Persian).

Effects of Soil Washing by Fe₃O₄ Nanoparticles in Batch and Continuous Flow Configuration on Soil Physicochemical Characteristics

M. Mohammadiun¹, B. Dahrazma^{2*}, S.F. Saghravani³, A. Khodadadi⁴

1- Ph.D. Candidate, Civil Eng. Dept., Faculty of Civil Eng., Shahrood University of Technology.

2* - Assoc. Prof., Civil Eng. Dept., Faculty of Civil Eng., Shahrood University of Technology.

3- Assoc. Prof., Civil Eng. Dept., Faculty of Civil Eng., Shahrood University of Technology.

4- Assoc. Prof., Eng. Dept., Faculty of Eng., Tarbiat Modares University

* behnaz_dahrazma@shahroodut.ac.ir

Abstract:

Remediation of contaminated soil by heavy metals is an important environmental issue and was evaluated by several methods. It is highly desirable to apply suitable remedial methods to reduce the risk of heavy metal contamination in soils. Development of new low-cost, efficient and environmental friendly remediation technologies is the main goal of the recent research activities in environmental science and technology. There are modern and applicable methods in using nanotechnology for the removal of environmental pollution. One of the early generations of nanoscale technologies in the field of environment is the use of iron nanoparticles as a ground for sorption of pollutants. These nanoparticles are nontoxic, inexpensive, and very strong absorbents. The aim of this study is to assess the effects of cadmium removal by soil washing with iron (III) oxide nanoparticles (Fe₃O₄), stabilized with Polyacrylic Acid (PAA) as Nano fluid, on physicochemical characteristics of Nano fluid and soil in two defined systems including batch and continuous flow configurations. For this purpose, after the complete removal of Cd from the soil in both systems under the optimized conditions, the effects of removal on the physicochemical characteristics of soil and Nano fluid including pH, electrical conductivity, and total dissolved solids were assessed. The results of XRD and SEM of soil samples and also zeta potential and size distribution of Nano fluid, before and after the removal were investigated. To ensure the absence of other pollutants and elimination of any interaction between soil pollutants, the soil was prepared with clean standard materials. Thereafter, it was contaminated with cadmium solution prepared by cadmium nitrate. The optimum conditions for cadmium removal in the batch system were as follows: Nano fluid concentration=500 ppm, pH=6.5, contact time=24 hr. and the ratio of contaminated soil mass (gr) to Nano fluid volume (mL) =1:150. Complete Cd removal in continuous flow configuration was obtained in the following conditions: Nano fluid concentration=500 ppm, pH=6.5, contact time=24 hr., and the flow rate =0.5 mL/min. Cadmium content in the Nano fluid after remediation was determined with UV spectrophotometer using APDC complexes in Tween 80 media. According to the results of this study, pH of the soil samples in the batch and continuous flow configuration increased from 7.8 to 8.55 and 8.35, respectively. Also, pH of Nano fluid increased from 6.5 to 6.8 in the continuous flow configuration and to 7.59 in the batch system. EC and TDS of the Nano fluid decreased from 1.66 mS/cm and 1110 mg/L to 1.049 mS/cm and 699 mg/L in the continuous flow configuration, respectively. These parameters also reached to 0.952 mS/cm and 635 mg/L in the batch system, respectively. Soil washing using Fe₃O₄ nanoparticle did not remarkably change the values of EC and TDS in the contaminated soil. The sizes of the Nanoparticles with highest frequency in Nano fluid was 205 nm before removal, and after Cd removal, reached to 23 nm and 29 nm in the continuous flow configuration and batch system, respectively. This was an indication of the sorption of nanoparticles with greater size to the soil during the soil washing process. Zeta potential values of influent and effluent of Nano fluid from continuous flow configuration and batch system were -61.5, -51.3, and -37.4 mV respectively. The structural changes of soil samples after removal in both systems were also assessed by XRD and SEM tests and the results confirmed the sorption of nanoparticles through the soil washing.

Keywords: Fe₃O₄ Nanoparticles, Soil Washing, Cadmium Removal, Physicochemical Characteristics