

تأثیر پلیمر پلی آکریل آمید در نگهداشت آلایند فلز سنگین سرب

وحیدرضا اوحدی^{۱*}، طیبه زارعی^۲

۱. استاد گروه عمران، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، و عضو هیئت علمی وابسته دانشکده عمران،

پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران

۲. کارشناسی ارشد عمران، دانشگاه بوعلی سینا

* vahidouhadi@yahoo.ca

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۳/۲۵

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۲/۰۳

چکیده

خاک‌های آلوده به فلز سنگین از مشکلات متداول در سراسر جهان هستند. با وجود تحقیقات وسیعی که در خصوص فرایند اندرکنش پلیمر و خاک‌های رسی صورت گرفته، در زمینه فرایند اندرکنش پلیمر و خاک‌های آلوده تحقیقات بسیار محدودی انجام شده است. هدف از این پژوهش تعیین تأثیر ترتیب اندرکنش پلیمر و فلزسنگین با بتونیت بر قابلیت نگهداری آلایند فلز سنگین در سیستم رس- فلزسنگین و پلیمر است. برای رسیدن به این هدف، در یکسری از آزمایش‌ها، نمونه‌های بتونیت ابتدا در معرض پلیمر و سپس در معرض آلایند سرب قرار گرفته‌اند. در سری دیگر آزمایش‌ها، نمونه‌های بتونیت آلوده به سرب در معرض پلیمر واقع شده‌اند. با بررسی نتایج آزمایش‌های تعادل سوسپانسیون خاک در دو سری آزمایش‌های فوق، قابلیت نگهداشت آلایند فلز سنگین در این دو روش نمونه‌سازی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. نتایج نشان‌دهنده آن است که در نمونه‌های رسی عمل‌آوری شده با ۳٪ پلیمر و سپس قرار گرفته در معرض غلظت 200 cmol/kg-soil آلایند فلز سنگین سرب، قابلیت خاک به نگهداشت آلایند سرب به میزان ۱۹٪ نسبت به بتونیت طبیعی افزایش داشته است. این در حالی است که افزودن ۳٪ پلیمر به نمونه‌های آلوده به 200 cmol/kg-soil سرب، سبب افزایش ۷۲٪ در میزان قابلیت بتونیت به نگهداری آلایند سرب نسبت به بتونیت طبیعی شد. بر این اساس در خصوص قابلیت نگهداری آلایند در حضور پلیمر در سیستم رس-فلز سنگین و پلیمر، بین فرایندهای پیوند کووالانسی پلیمر و کاتیون‌های سرب و نقش کپسوله کردن آلایند توسط پلیمر، کپسوله کردن آلایند فلز سنگین توسط پلیمر، تأثیر بسیار بیشتری دارد.

واژگان کلیدی: پلیمر، آلایند فلز سنگین، قابلیت نگهداشت آلایند، بتونیت، سرب.

۱- مقدمه

نگران‌کننده‌ای افزایش یافته است [1]. در بین فلزات سنگین، سرب (Pb)، روی (Zn) و مس (Cu) به دلیل کاربرد گسترده و داشتن ویژگی‌های سمی و خطرناک بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند [2]. فلزات سنگین به علت سمی بودن، دوام، تجمع و مقدار زیاد

در سال‌های اخیر به علت سرعت گسترش شهرها و صنعتی شدن جامعه بشری، حضور آلایند‌های فلز سنگین در خاک‌ها به میزان

دارای کاربردهای متنوعی، مانند کنترل فرسایش خاک، تصفیه آب و اصلاح خاک است [13]. پلیمرها در خاک می‌توانند به صورت پیونده دهنده با خاک عمل کنند. همچنین پلیمرها در خاک نقش پوشش‌دهنده و محبوس کننده دارند. ساز و کار پیوند بین پلی آکریل آمید و اسمکتیت با استفاده از سه نوع PAM (بدون بار، با بار مثبت و با بار منفی) مطالعه شده است [13]. نتایج نشان داد که هر سه پلیمر به صورت مشابه با اسمکتیت واکنش دادند. پیوندهای اصلی بین پلیمر و اسمکتیت که در شکل (۱) نشان داده شده است، عبارتند از [13]:

(۱) پیوند یون دو قطبی بین کاتیون‌های تبادلی و کربونیل

اکسیژن C=O از گروه آمیدها CONH₂

(۲) پیوند هیدروژنی بین گروه‌های آمید و مولکول‌های آب

در پوسته‌های هیدراته شده کاتیون‌های تبادلی

شکل ۱. مدل پیوند اصلی PAM و کاتیون‌های تبادلی اسمکتیت [13].

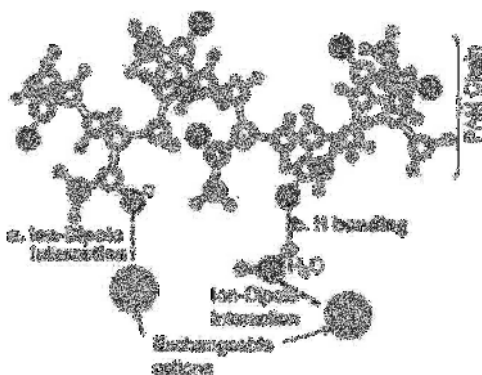


Fig. 1. A model for the main bonding between PAM and exchangeable cations of smectite [13].

به نظر می‌رسد پلیمرها با گیرش سریع، افزایش استحکام، نفوذپذیری کم و مقاومت زیاد در برابر شرایط اسیدی و قلیایی، عملکرد مناسبی در پروژه‌های ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست محیطی دارند.

با وجود تحقیقات وسیعی که در زمینه پایدارسازی و نگه داری آلاینده‌ها در حضور مواد افزودنی انجام شده، توجه محدودی به پایدارسازی آلاینده‌ها توسط پلیمر صورت گرفته است. هدف این پژوهش بررسی نقش پلیمر در نگهداری آلاینده فلز سنگین در خاک و مقایسه آن با قابلیت نگهداشت آلاینده در خاک‌های عمل‌آوری شده با پلیمر است.

آن‌ها در زباله‌های صنعتی یکی از مهم‌ترین نگرانی‌های زیست-محیطی هستند [4]. خاک‌های رسی دارای خواصی مانند ظرفیت زیاد برای نگهداشت آلاینده‌ها، نفوذپذیری کم و ظرفیت تبادل کاتیونی قابل توجه هستند که منجر به حذف یون‌های فلزی از محلول می‌شوند [5-7]. مهم‌ترین عوامل برای نگه‌داری فلز سنگین توسط خاک، نوع کانی‌های موجود در خاک، غلظت اولیه یون فلزی و مقدار pH است. در حالت کلی، خاک‌های با سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی بزرگ‌تر، ظرفیت نگه‌داری فلز سنگین بیشتری دارند [8-9]. مطالعات انجام شده بر سوسپانسیون رس نشان داده است که جذب یون‌های فلز سنگین در خاک‌های رسی، به pH سوسپانسیون نیز بستگی دارد. در مقادیر pH خشی، فلزات سنگین با تشکیل ترکیباتی مانند هیدروکسیدها، سولفات‌ها و گونه‌های کلرات‌ها رسوب می‌کنند. در مقادیر pH اسیدی، فلزات سنگین با اثربخشی کمتری جذب ذرات خاک رس می‌شوند زیرا رقابت بین H⁺ و یون‌های فلز سنگین برای سایت‌های جذب وجود دارد [10].

از سوی دیگر در سال‌های اخیر از پلیمر در پروژه‌های ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی استفاده شده است. از پلیمرها در دفن زباله‌های هسته‌ای و زباله‌های صنعتی استفاده شده است. آن‌ها همچنین قابلیت کاهش یا حذف انتقال آلاینده‌های آلی را نیز دارند [14]. پلیمرها ماکرو مولکول‌های ساخته شده از واحدهای کوچک تکرارشونده بنام مونومرها هستند. امروزه اصلاح کانی‌های رسی با پلیمرها یک روش موثر است و کانی‌های رسی اصلاح‌شده به عنوان کاتالیزور و جاذب استفاده شده و در کامپوزیت‌ها نیز استفاده می‌شوند. دو رویکرد اساسی برای اصلاح سطحی کانی‌های رسی با پلیمرها وجود دارد که این رویکردها پوشش فیزیکی و پیوند شیمیایی پلیمرها با کانی‌های رسی و یون‌های محلول در سیال حفره‌ای خاک است. یکی از مهم‌ترین مزایای پوشش فیزیکی عدم تغییر ساختار کانی‌های رسی است. زیان این پیوند، کاهش امکان اندرکنش بین مولکول‌های جاذب و کانی‌های رسی است [11]. یکی از پلیمرهای متداول در پروژه‌های مهندسی، پلیمر پلی آکریل آمید (PAM) است. این پلیمر دارای محدوده وسیع وزن مولکولی و انواع بار الکتریکی بوده و از انواع پلیمرهای ارزان و کاربردی تلقی می‌شود [12]. پلی آکریل آمید

۲- مواد و روش‌ها

بتونیت مورد استفاده در این پژوهش با نام صنعتی بتونیت فلات ایران بوده و از شرکت ایران باریت تهیه شده است. دلیل انتخاب بتونیت، داشتن سطح مخصوص بزرگ برای اندرکنش با پلیمر [12-13]، و خاصیت چشم‌گیر آن در جذب و نگهداشت آلاینده‌ها بوده است. جدول (۱) برخی مشخصات بتونیت مورد استفاده را نشان می‌دهد. پلیمر مورد استفاده در این تحقیق، با نام پلی آکریل‌آمید آنیونی از شرکت دانش بنیان اختر شیمی یزد تهیه شده که برخی از مشخصات آن در جدول (۲) ارائه شده است. این پلیمر اصطلاحاً پلیمر پایه آبی است و برای اضافه کردن آن به خاک، لازم است ابتدا پلیمر در آب مقطر حل شده و سپس به خاک اضافه شود. در این مقاله از مخلوط پلیمر و آب مقطر به عنوان "الکترولیت حاوی پلیمر" نام برده شده است.

جدول ۱. برخی مشخصات ژئوتکنیک زیست‌محیطی بتونیت

Experiment	Measured quantity	Reference for method of measurement
pH (1:50; soil:water)	10.8	ASTM, D 6276 [16]
Carbonate %	10	Hesse, 1972 [17]
CEC (cmol/kg-soil)	68	Handershot & Duquette, 1986 [18]
Mineral type in soil	Montmorillonite, quartz, calcite	Yong et al., 1992 [7]
Soil classification	CH	ASTM, D 3282 [19]

Table 1. Some of the characteristics of bentonite.

جدول ۲. برخی از ویژگی‌های پلیمر پلی آکریل‌آمید

pH of solution	Required time for solubility in 25 degrees water	Anion quantity (%)	Visual apparent
6	Leass than 60 minutes	20-25	White granular powder

Table 2. Some of the properties of polyacrylamide.

شد [15]. این آزمایش‌ها در نسبت وزنی ۱:۵۰ (۵۰ واحد وزنی الکترولیت به یک واحد وزنی خاک) انجام شده‌اند. در ساخت نمونه برای آزمایش تعادل سوسپانسیون خاک، دو روش متفاوت به کار برده شد. علت انتخاب دو روش برای نمونه‌سازی در نظر گرفتن اثر ترتیب در معرض قرارگیری آلاینده فلزی و پلیمر به پولک‌های رسی در فرایند اندرکنش رس-پلیمر و آلاینده فلز سنگین بوده است. در واقع تفاوت اصلی دو روش نمونه‌سازی فوق در ترتیب قرارگیری پلیمر و آلاینده فلز سنگین به پولک‌های رسی است. در روش اول ابتدا نمونه بتونیت، با پلیمر عمل‌آوری شده و سپس در معرض آلاینده فلز سنگین قرار گرفته است. لیکن، در روش دوم، بتونیت با فلزسنگین سرب آلوده شده و بعد از خشک شده در گرمخانه، در معرض الکترولیت حاوی پلیمر قرار گرفته است. ارزیابی نتایج اخذ شده از این آزمایش‌ها اهمیت عمل‌آوری اولیه بتونیت با پلیمر در نگهداری آلاینده (روش اول) و نقش جامدسازی پولک‌های رسی و آلاینده فلز سنگین با پلیمر (روش دوم) را نشان خواهد داد. این دو روش به شرح زیر است:

الف) روش اول: در قدم اول، پودر پلیمر با مقادیر ۰،۵، ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی خاک در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل شده‌است. سپس این محلول (الکترولیت حاوی پلیمر) به ۲۰ گرم بتونیت اضافه شد (آماده سازی سوسپانسیون با نسبت ۱:۵۰). سپس تیوب‌های حاوی نمونه سوسپانسیون در مدت زمان ۹۶ ساعت، در هر ۲۴ ساعت به مدت ۲ ساعت روی دستگاه لرزاننده الکتریکی قرار داده شدند (حصول شرایط تعادل). بعد از این مرحله، نمونه‌های سوسپانسیون بتونیت-پلیمر داخل ظرف‌های مخصوص ریخته شدند و در دمای ۶۰ درجه گرمخانه خشک شدند. در واقع نمونه‌های بتونیت، پس از اندرکنش با درصد‌های مختلف پلیمر مایع، خشک شده و برای انجام بقیه آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. همزمان محلول‌های شامل نترات سرب $Pb(NO_3)_2$ در غلظت‌های مختلف تهیه شد. یک گرم مخلوط خشک نمونه بتونیت حاوی درصد‌های مختلف پلیمر (که در مرحله قبل تهیه و خشک شده بودند) با دقت ۰،۰۰۱ گرم

در این مقاله نمک نترات سرب نیز $(Pb(NO_3)_2)$ به عنوان آلاینده انتخاب شده است. به منظور بررسی اندرکنش بتونیت و پلیمر با آلاینده فلز سنگین، از آزمایش تعادل سوسپانسیون خاک (مجموعه آزمایش‌های تعادلی) استفاده

وزن شده و داخل تیوب سانتریفیوژ ریخته شد. سپس ۵۰ میلی‌لیتر از الکترولیت حاوی فلز سنگین به خاک اضافه شد. دامنه تغییرات غلظت‌های الکترولیت حاوی نترات سرب به خاک شامل غلظت‌های ۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ cmol/kg-soil بوده است. پس از حصول شرایط تعادل، فاز مایع نمونه‌ها از طریق سانتریفیوژ کردن، از فاز جامد خاک جدا شد. سپس بخشی از فاز مایع با استفاده از دستگاه جذب اتمی (GBC 932 AB Plus) آنالیز شده است. مقادیر نگهداری شده کاتیون سرب، از تفاضل مقادیر اولیه اضافه شده به نمونه و مقادیر اندازه‌گیری شده در فاز مایع، به دست آمده است.

ب) روش دوم: در روش دوم نمونه‌سازی، پس از اندرکنش آلاینده فلز سنگین و بنتونیت، الکترولیت حاوی پلیمر (مخلوط پلیمر و آب مقطر) به بنتونیت خشک شده حاوی آلاینده اضافه شده است. ابتدا محلول‌های شامل نترات سرب $Pb(NO_3)_2$ در غلظت‌های مختلف تهیه شد و ۵۰ cc از این محلول‌ها به یک گرم بنتونیت اضافه شد. پس از حصول شرایط تعادل، نمونه‌ها در دمای ۶۰ درجه گرمخانه خشک شدند. سپس یک گرم نمونه خشک رسی آلوده به سرب با دقت ۰,۰۰۱ گرم وزن شده و داخل تیوب سانتریفیوژ ریخته شد. محلول‌های پلیمر با نسبت وزنی ۱:۵۰ (۵۰ واحد وزنی الکترولیت و یک واحد وزنی خاک) در غلظت‌های مختلف به خاک اضافه شد. پس از حصول شرایط تعادل، با توجه به آنکه پلیمر پلی آکریل‌آمید حالت ژله‌ای دارد، انجام آزمایش جذب بر نمونه‌ها امکان‌پذیر نبوده است. بنابراین نمونه‌های تهیه شده در دمای ۶۰ درجه خشک شدند. بعد از این مرحله، یک گرم از خاک خشک شده با مقدار ۵۰ cc آب مقطر مخلوط شد و بعد از سانتریفیوژ کردن نمونه‌ها، فاز مایع نمونه از فاز جامد خاک جدا شد و سپس غلظت یون سرب در فاز مایع با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد.

برای انجام آزمایش ظرفیت بافرینگ، غلظت‌هایی از اسید نیتریک (HNO_3)، از ۰,۰۰۲ تا ۰,۰۲ مولار آماده شد. سپس از هر کدام از نمونه‌های بنتونیت و بنتونیت‌های حاوی درصد‌های مختلف پلیمر، ۴ گرم توزین شد و ۴۰ cc اسید

نیتریک با غلظت‌های آماده شده به سوسپانسیون این خاک‌ها اضافه شد. به منظور همگن شدن ترکیب آماده شده، نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت کاملاً هم زده شد و سپس pH آن‌ها با استفاده از دستگاه pH متر مدل (HANNA-Hi 9321)، اندازه‌گیری شد. ترسیم منحنی تغییرات غلظت اسید در مقابل تغییرات pH، بیانگر نرخ تغییرات بافرینگ خاک‌ها بوده و از آن به عنوان یک معیار در قابلیت نگهداری آلودگی استفاده می‌شود [20].

۳- بحث و بررسی

در شکل (۲)، نتایج نگهداشت یون سرب در نمونه‌های بنتونیت عمل‌آوری شده با پلیمر (روش اول)، ارائه شده است. از آنجا که دقت آزمایشات جذب اتمی برای اندازه‌گیری غلظت سرب کمتر از ۰,۱ cmol/kg-soil است [22] در نتیجه اختلاف میزان نگهداشت آلاینده در نمونه‌های شکل (۲) معنی‌دار است. با توجه به شکل (۲)، عمل‌آوری بنتونیت با ۰,۵ درصد پلیمر تأثیر افزایشی بر قابلیت نگهداشت آلاینده نداشته است. همچنین نمودارهای جذب بنتونیت حاوی ۱، ۲ و ۳٪ پلیمر تا غلظت ۵۰ cmol/kg-soil آلاینده، بر نمودار جذب بنتونیت مماس شده است. در غلظت‌های بیشتر، حضور پلیمر سبب افزایش جزئی تا متوسط نگهداشت سرب شده است. به طوری که افزایش غلظت آلاینده به مقدار ۲۰۰ cmol/kg-soil در نمونه‌های عمل‌آوری شده با ۱، ۲ و ۳٪ پلیمر به ترتیب سبب افزایش ۶، ۸ و ۱۹٪ در نگهداری آلاینده نسبت به بنتونیت طبیعی شده است. اصولاً، پلیمر PAM نمی‌تواند به درون لایه‌های پولک‌های رسی نفوذ کند، اما شبکه‌ای اطراف پولک‌ها تشکیل می‌دهد [21]. بنابراین پیوند شیمیایی کاتیون‌های فلز سنگین با شبکه پلیمری یکی از علت‌های افزایش قابلیت نگهداری آلاینده در خاک‌های رسی عمل‌آوری شده با پلیمر است. از سوی دیگر پلیمر با پوشش دادن بخشی از پولک‌های رسی و با به تأخیر انداختن اندرکنش یون فلزی با سطح پولک‌ها، منجر به حفظ pH پولک‌های رسی و حفظ نسبی ساختار اولیه خاک می‌شود. همچنین بخشی از پلیمر

شکل ۳. تغییرات pH نمونه‌های بنتونیت عمل‌آوری شده با درصدهای مختلف پلیمر در غلظت‌های مختلف فلز سنگین سرب

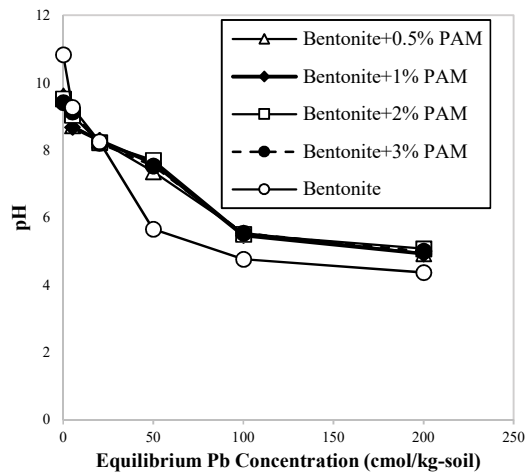


Fig. 3. pH variations of polymer treated bentonite samples at different concentrations of heavy metals.

در مجموع، می‌توان بیان نمود که کاهش pH در نمونه‌های عمل‌آوری شده با پلیمر نسبت به بنتونیت طبیعی، به دلیل ایجاد شبکه در اطراف خاک و محبوس شدن برخی از یون‌های هیدروژن در شبکه پلیمری، کمتر رخ داده است. به طوری که حتی در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil سرب، مقدار pH در همه نمونه‌های عمل‌آوری شده با درصدهای مختلف پلیمر بزرگ‌تر از ۵٫۲ بوده است. در خاک‌های غنی در کربنات، زمانی که pH بزرگ‌تر از ۵٫۲ است، به علت رسوب ترکیبات کربنات سرب، حذف Pb از آب حفره‌ای به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد [20]. بنابراین افزایش ۱۳٪ در مقدار pH نمونه عمل‌آوری شده با ۳٪ پلیمر و حاوی غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil سرب نسبت به بنتونیت حاوی ۱۰۰ cmol/kg-soil سرب موجب افزایش در ظرفیت نگهداشت یون سرب شده است. همچنین افزایش pH و اثر محبوس شدن آلاینده در خاک عمل‌آوری شده با ۳٪ پلیمر در حضور ۲۰۰ cmol/kg-soil سرب، موجب افزایش ۱۹٪ در میزان نگهداشت سرب شده است.

در شکل (۴) تغییرات نگهداری یون سرب در نمونه‌های ساخته شده به روش دوم ارائه شده است (نمونه‌های بنتونیتی که ابتدا در معرض آلاینده و سپس در معرض پلیمر قرار گرفته‌اند).

موجود در فاز مایع علاوه بر نگهداری آلاینده از طریق پیوند شیمیایی، نقش نگهداری آلاینده از طریق پوشش دادن آن و محبوس کردن کاتیون‌های فلز سنگین را نیز خواهد داشت.

شکل ۲. نتایج آزمایش‌های جذب برای تعیین نگهداری سرب در بنتونیت عمل‌آوری شده با پلیمر و سپس قرار گرفته در معرض نترات سرب

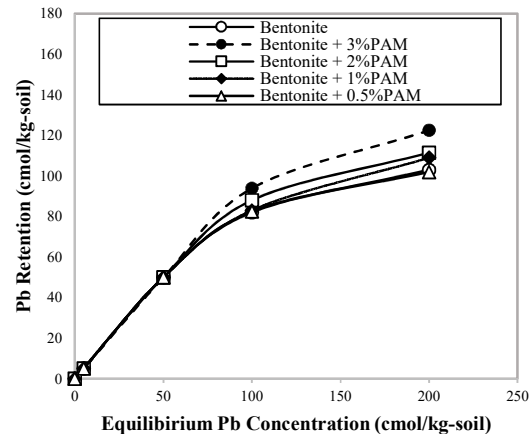


Fig. 2. Heavy metal retention in polymer cured bentonite samples after exposure to lead nitrate.

بر اساس شکل (۳)، درحالی‌که pH نمونه بنتونیت ۱۰، ۸ است حضور ۵۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین Pb، pH نمونه را به حدود ۵٫۸ کاهش داده است. با افزایش غلظت آلاینده سرب به ۲۰۰ cmol/kg-soil مقدار pH محیط نمونه خاک، به کمتر از ۵٫۲ رسیده است. از سوی دیگر، در نمونه‌های عمل‌آوری شده با درصدهای مختلف پلیمر، مقدار pH در غلظت ۵۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین، بیشتر از ۷ بوده است. با توجه به آنکه حداقل انتقال فلزات سنگین و بهترین شرایط نگهداشت فلز سنگین در pH قلیایی اتفاق می‌افتد [22]، حضور پلیمر معمولاً موجب افزایش نگهداشت آلاینده شده است. از طرفی با افزایش میزان آلاینده فلز سنگین سرب، مقدار pH کاهش یافته است. حضور غلظت زیاد فلز سنگین Pb^{2+} موجب کاهش pH سوسپانسیون می‌شود که دلایل این امر، آزادسازی یون H^+ به دلیل هیدرولیز شدن Pb^{2+} در آب و رقابت یون Pb^{2+} و H^+ برای سایت‌های جذب است. ضمن آنکه Pb^{2+} تمایل بیشتری نسبت به H^+ برای جذب به پولک‌های رسی دارد [22].

ترتیب قرارگیری بتونیت در معرض آلاینده و سپس پلیمر است. پژوهشگران دیگر نیز نتیجه‌گیری کرده اند که بر اثر پیوند و اتصال کانی‌های موجود در خاک توسط پلیمر پلی آکریل آمید، بخشی از یون‌های فلزی در این پیوندها محبوس و نگهداری می‌شوند [25].

به منظور بررسی جامع‌تر فرایند اندرکنش بتونیت، آلاینده فلز سنگین و پلیمر، ارزیابی تغییرات ظرفیت بافرینگ بتونیت در حضور آلاینده فلز سنگین و پلیمر اندازه‌گیری شد. اگر pH نمونه قرار گرفته در معرض اسید، با نرخ کمی کاهش یابد حاکی از آن خواهد بود که نمونه دارای ظرفیت بافرینگ مناسبی بوده و قادر است مقدار قابل توجهی از Pb را نگهداری کند. شکل ۵ منحنی تغییرات pH در مقابل غلظت اسید ورودی برای بتونیت، پلیمر پلی آکریل آمید و نمونه‌های بتونیت عمل‌آوری شده با پلیمر را نشان می‌دهد. در شکل (۵) منحنی بافرینگ نمونه شاهد (محللول رقیق شده اسید با آب مقطر blank sample) نیز ارائه شده‌است. ظرفیت بافرینگ خاک‌ها تا حد زیادی وابسته به درصد کربنات و CEC خاک است [20]. حضور کربنات در خاک سبب می‌شود که ظرفیت پذیرش اسید در خاک بسیار بزرگ‌تر از ظرفیت تبادل کاتیونی آن شود. در واقع حضور کربنات، قابلیت پذیرش آلاینده در خاک را افزایش می‌دهد [20]. در این حالت بر اثر حضور کربنات، خاک پذیرش اسید بیشتری را خواهد داشت و اصطلاحاً شکست نمودار تغییرات pH در مقابل اسید ورودی دیرتر و در غلظت‌های اسید بیشتر رخ می‌دهد (تغییر قابل توجه شیب منحنی در غلظت‌های بیشتر اسید رخ می‌دهد). در این راستا، در حالی‌که بر اساس جدول (۱)، ظرفیت تبادل کاتیونی بتونیت ۶۸ cmol/kg-soil است، بر اساس شکل (۵)، بتونیت تا غلظت حدود ۱۲۰ cmol/kg-soil مقاومت مناسبی در مقابل اسید ورودی نشان داده و در غلظت حدود ۱۶۰ cmol/kg-soil مقدار pH آن با افت قابل توجه (تغییر شیب قابل توجه نمودار) روبرو شده‌است. همچنین، در نمونه‌های حاوی ۱ تا ۳ درصد پلیمر، غلظت اسید ورودی مانند نقطه شکست نمودار pH، افزایش یافته به‌طوری‌که در نمونه حاوی ۳٪ پلیمر تا غلظت ۲۰۰ cmol/kg-soil هنوز شکست نمودار pH مشاهده نشده‌است. در واقع، حضور پلیمر و اندرکنش آن با پولک رسی سبب حفظ ساختار خاک در تغییر شرایط اسیدی

شکل ۴. نتایج آزمایش جذب برای تعیین نگهداری سرب در نمونه بتونیت حاوی آلاینده سرب و سپس عمل‌آوری شده با درصد‌های مختلف پلیمر

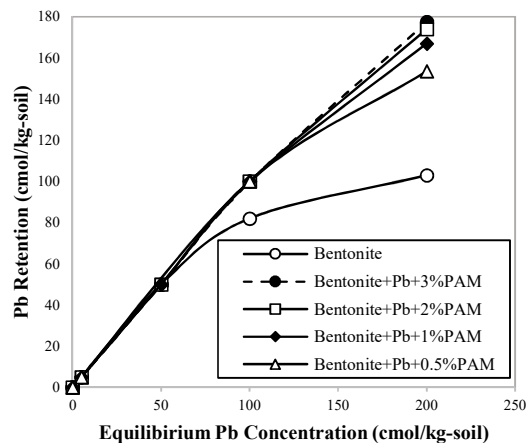


Fig4. Heavy metal retention of contaminated bentonite after treating with polymer.

بر اساس شکل (۴)، نمونه‌های بتونیت آلوده به سرب و قرار گرفته در معرض پلیمر قابلیت نگهداشت آلاینده بیشتری نسبت به بتونیت طبیعی داشته‌اند. در نمونه‌های بتونیت فاقد پلیمر که غلظت اولیه آلاینده اضافه شده به نمونه تا ۵۰ cmol/kg-soil بوده است، کل آلاینده اضافه شده به سوسپانسیون توسط خاک نگهداری شده است. افزایش غلظت آلاینده به مقدار ۱۰۰ cmol/kg-soil، سبب افزایش ۲۲ درصدی نگهداری آلاینده در نمونه‌های حاوی آلاینده فلز سنگین و عمل‌آوری شده با پلیمر نسبت به بتونیت طبیعی شده است. همچنین در همه نمونه‌های فوق، قابلیت نگهداشت آلاینده به ازای درصد‌های مختلف پلیمر تا غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil آلاینده اضافه شده به نمونه، بر هم منطبق هستند. به نظر می‌رسد تا این غلظت از آلاینده به واسطه تمایل زیاد خاک برای جذب یون فلزی و نیز حفظ بخشی از آلاینده باقیمانده در سیال حفره‌ای توسط زنجیره پلیمری، اثر محبوس کردن آلاینده‌ها توسط پلیمر صورت نگرفته است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۴)، اضافه نمودن ۰٫۵، ۱، ۲ و ۳ درصد پلیمر به بتونیت حاوی ۲۰۰ cmol/kg-soil سرب، به ترتیب موجب افزایش ۴۹، ۶۲، ۶۹ و ۷۲ درصدی نگهداری آلاینده نسبت به نگهداری آلاینده در بتونیت شده است. به نظر می‌رسد افزایش قابل توجه قابلیت نگهداری آلاینده در این سری از نمونه‌ها با افزایش غلظت آلاینده از ۱۰۰ تا ۲۰۰ cmol/kg-soil عمدتاً ناشی از اثر محبوس کردن آلاینده توسط پلیمر به علت

شده است. این تأثیر بسیار مشابه اثر حضور کربنات برای افزایش ظرفیت بافرینگ خاک است. شکل ۵ ظرفیت بافرینگ پلیمر پلی آکریل آمید، نمونه رسی بنتونیت و نمونه های بنتونیت عمل آوری شده با پلیمر

توسط پلیمر یکی از دلایل بیشتر شدن ظرفیت بافرینگ در نمونه های عمل آوری شده با ۱، ۲ و ۳٪ پلیمر است زیرا pH نمونه های ذکر شده در غلظت های زیاد اسید ورودی نسبت به بنتونیت بیشتر بوده است. به گونه ای که تغییرات pH در نمونه عمل آوری شده با ۳٪ پلیمر، در محدوده غلظت ۱۶۰ تا ۲۰۰ cmol H⁺/kg اسید ورودی، حدوداً ۷٪ کاهش یافته است. در همین محدوده تغییر غلظت اسید ورودی، pH بنتونیت به میزان ۲۴٪ کاهش یافته است. مقاومت در برابر تغییرات pH در نمونه های عمل آوری شده با درصد های مختلف پلیمر، با افزایش قابلیت نگهداری آلاینده سرب در این نمونه ها هماهنگی مناسبی دارد.

در شکل (۵) همچنین منحنی تغییرات pH پلیمر در برابر غلظت های مختلف اسید ورودی نشان داده شده است. مقدار pH پلیمر پلی آکریل آمید در محدوده خنثی قرار دارد. همچنین، pH پلیمر در حضور غلظت های مختلف اسید ورودی، از pH نمونه شاهد بزرگ تر است. در نتیجه، پلیمر پلی آکریل آمید ظرفیت بافرینگ داشته و دارای قابلیت نگهداشت آلاینده است. به منظور بررسی کامل تر نقش پلیمر بر بافرینگ خاک و ارزیابی دقیق تر ظرفیت بافرینگ آن، تغییرات pH در مقابل اسید ورودی برای کائولینیت و کائولینیت حاوی ۴٪ کربنات (CaCO₃) نیز ارائه و مقایسه شده است (شکل ۶). علت مقایسه تغییرات بافرینگ نمونه ها با توجه به بافرینگ بسیار کم کائولینیت در مقایسه با دیگر کانی های رسی بوده است. بر اساس شکل ۶ مشاهده می شود که ظرفیت بافرینگ کائولینیت در غلظت بیش از ۴۰ cmol H⁺/kg به شدت افت کرده است. در حالی که تغییرات pH کائولینیت حاوی ۴٪ کربنات تا غلظت ۱۰۰ cmol H⁺/kg به آرامی صورت گرفته است و بعد از این غلظت مقدار pH از ۵٫۶ به ۰٫۴ افت کرده است

شده است. این تأثیر بسیار مشابه اثر حضور کربنات برای افزایش ظرفیت بافرینگ خاک است. شکل ۵ ظرفیت بافرینگ پلیمر پلی آکریل آمید، نمونه رسی بنتونیت و نمونه های بنتونیت عمل آوری شده با پلیمر

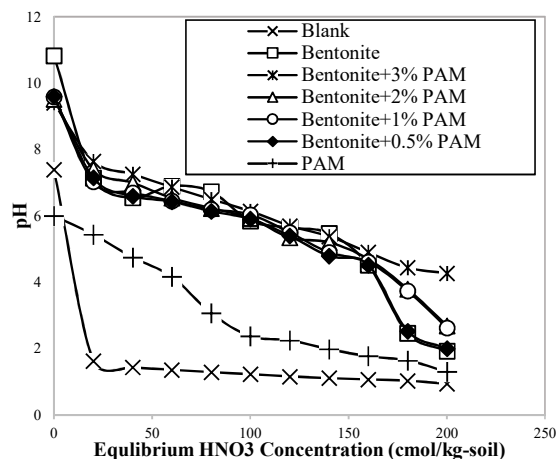


Fig. 5. Buffering capacity of PAM, bentonite, and PAM treated bentonite samples.

مقدار خطای آزمایش ظرفیت بافرینگ برابر با ۰٫۵ واحد pH گزارش شده است [24]. در نتیجه، تعیین اختلاف معنی دار در نمودارهای مختلف شکل (۵) قابل تفکیک است. بر اساس شکل (۵)، منحنی ظرفیت بافرینگ بنتونیت عمل آوری شده با ۰٫۵٪ پلیمر تقریباً بر منحنی ظرفیت بافرینگ بنتونیت هماهنگ است. شیب کم در نمودار تغییر pH این دو نمونه حاکی از آن است که این نمونه ها توانسته اند در مقابل تغییر pH ناشی از اسید ورودی مقاومت کنند. مقدار pH بنتونیت و بنتونیت عمل آوری شده با ۰٫۵٪ پلیمر، با شیب کم از مقدار اولیه به مقدار ۴٫۷ کاهش یافته است. بیشترین افت pH در منحنی های ذکر شده در محدوده pH ۴٫۵ به ۲ اتفاق افتاده و مربوط به غلظت بیش از ۱۶۰ cmol H⁺/kg-soil است. منحنی ظرفیت بافرینگ نمونه های عمل آوری شده با ۱ و ۲٪ پلیمر تقریباً بر هم منطبق هستند و دارای شیب ملایمی در مقدار pH، در بازه ۷٫۸ به ۴٫۵ هستند. همان گونه که اشاره شد منحنی ظرفیت بافرینگ بنتونیت عمل آوری شده با ۳٪ پلیمر نشان داده است که این نمونه می تواند در مقابل یون های H⁺ اسید ورودی مقاومت بهتری کند و میزان افت pH آن از مقدار اولیه ۹٫۴ به مقدار ۴٫۲ در غلظت

وجود شیب بسیار ملایم منحنی تغییرات pH آن در مقابل غلظت اسید ورودی بیانگر نقش ممانعت کننده آن در تغییر ساختار خاک در صورت حضور آلاینده فلز سنگین در خاک خواهد بود.

به منظور ارزیابی کامل تر فرایند اندرکنش پلیمر و بتونیت در اندرکنش با آلاینده فلز سنگین و تجزیه و تحلیل جامع تر نقش پلیمر در نگهداشت آلاینده فلز سنگین در خاک، انجام یکسری آزمایش تعیین قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین در آزمایش سوسپانسیون مخلوط خاک-پلیمر در دستور کار قرار گرفت. در شکل (۷) نتایج مقایسه مقدار نگهداشت آلاینده سرب توسط پلیمر با نمونه های بتونیت ساخته شده به هر دو روش حاوی ۳٪ پلیمر و cmol/kg soil ۲۰۰ سرب در آزمایش تعادل سوسپانسیون ارائه شده است. در این شکل در مجموع نتایج ۵ نمونه آزمایش جذب اتمی ارائه شده است. در هر ۵ نمونه آزمایش ها، نمونه ها در معرض غلظت cmol/kg-soil ۲۰۰ نیترات سرب قرار گرفته و مقدار نگهداری آلاینده سرب در آن ها اندازه گیری و در شکل (۷) ارائه شده است. نمونه بتونیت مورد مطالعه بوده است. در نمونه دوم، ابتدا بتونیت در معرض غلظت ۳٪ پلیمر قرار گرفته و پس از حصول شرایط تعادل و خشک کردن آن، نمونه خاک در هنگام آزمایش سوسپانسیون اشباع خاک در معرض غلظت cmol/kg-soil ۲۰۰ آلاینده نیترات سرب قرار گرفته است. به منظور ارزیابی دو روش نمونه سازی مورد مطالعه در این تحقیق، در آزمایش سوم، به نمونه بتونیت بعد از قرار گرفتن در معرض غلظت آلاینده نیترات سرب و حصول شرایط تعادل، ۳٪ پلیمر اضافه شده و سپس آزمایش جذب انجام شده است. دو نمونه آخر (نمونه های چهارم و پنجم) نیز به انجام آزمایش بر نمونه های شاهد اختصاص داده شده است. نمونه چهارم، نمونه سوسپانسیون پلیمر حل شده در آب مقطر و نیترات سرب و نمونه پنجم نمونه ماسه حاوی پلیمر و غلظت cmol/kg soil ۲۰۰ نیترات سرب بوده است. توصیف این پنج نمونه در راهنمای حاشیه شکل (۷) به ترتیب از بالا به پایین آمده است. با مقایسه میزان نگهداری فلز سنگین سرب در نمونه های حاوی بتونیت مشاهده می شود که حضور پلیمر سبب افزایش قابلیت خاک به نگهداری آلاینده فلز سنگین شده است. به طوری که با عمل آوری بتونیت با پلیمر، قابلیت نمونه به نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب تا حدود ۲۰٪ افزایش نشان داده است. ضمن آنکه نمونه بتونیت

شکل ۶ مقایسه بافرینگ پلیمر پلی آکریل آمید در تحقیق حاضر با ظرفیت بافرینگ کائولینیت و کائولینیت حاوی ۴٪ کربنات در تحقیق امیری [23].

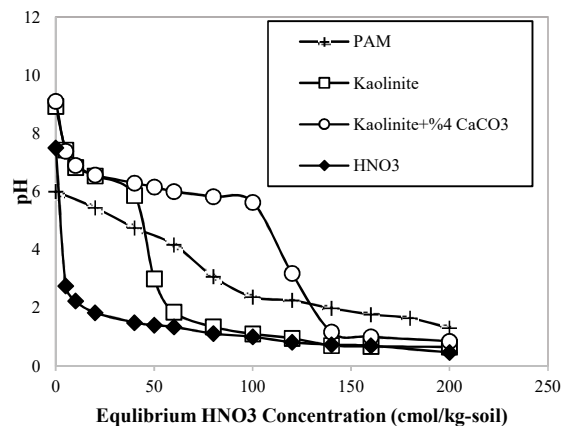


Fig. 6. A comparison between PAM buffering capacity of this research with that of kaolinite and kaolinite with 4% carbonated in Amiri research [23].

همچنین بر اساس شکل (۶) می توان مشاهده کرد که تغییرات pH پلیمر پلی آکریل آمید در کل محدوده غلظت ورودی اسید، با شیب ملایمی صورت گرفته است و این منحنی دارای تغییرات شیب کمتری در محدوده غلظت ورودی اسید نسبت به کائولینیت و کائولینیت حاوی ۴٪ کربنات بوده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل فوق، مقدار pH کائولینیت و کائولینیت حاوی ۴٪ کربنات تا غلظت $\text{cmol H}^+/\text{kg}$ ۴۰، تقریباً به میزان ۲۰٪ از pH نمونه پلیمر بیشتر بوده است و بعد از این غلظت، pH نمونه کائولینیت به مقدار کمتر از pH نمونه پلیمر افت کرده است. همچنین بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۶) می توان دریافت که مقدار pH کائولینیت حاوی ۴ درصد کربنات تا غلظت حدود $\text{cmol H}^+/\text{kg}$ ۱۲۰، از pH پلیمر بیشتر بوده و در غلظت های بیش از $\text{cmol H}^+/\text{kg}$ ۱۲۰، مقدار pH آن کمتر از نمونه پلیمر بوده است. بنابراین می توان نتیجه گیری نمود که تا زمانی که کربنات در کائولینیت حضور دارد، ظرفیت بافرینگ کائولینیت نسبت به پلیمر بیشتر بوده است و پس از حذف عملکرد کربنات در مقاومت در تغییر pH محیط سوسپانسیون، ظرفیت بافرینگ پلیمر در مقایسه با نمونه کائولینیت حاوی کربنات بیشتر بوده است. بنابراین با توجه به شکل (۶) نیز می توان نتیجه گیری نمود که پلیمر پلی آکریل آمید ظرفیت بافرینگ داشته و دارای قابلیت نگهداری آلاینده مناسب تر از کائولینیت است. ضمن آنکه

موضوع از یک سو اهمیت نقش پلیمر در افزایش قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین و از سوی دیگر قابلیت نگهداری بیشتر آلاینده در روش دوم نمونه‌سازی در مقایسه با روش اول را نشان می‌دهد.

اندرکنش داده شده با فلز سنگین سرب و قرار گرفته در معرض پلیمر در مقایسه با نمونه بتونیت، به میزان حدود ۸۰٪ قابلیت بیشتری در نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب داشته است. این

شکل ۷. مقایسه بین مقدار نگهداشت آلاینده سرب در نمونه‌های مختلف در آزمایش‌های جذب اتمی

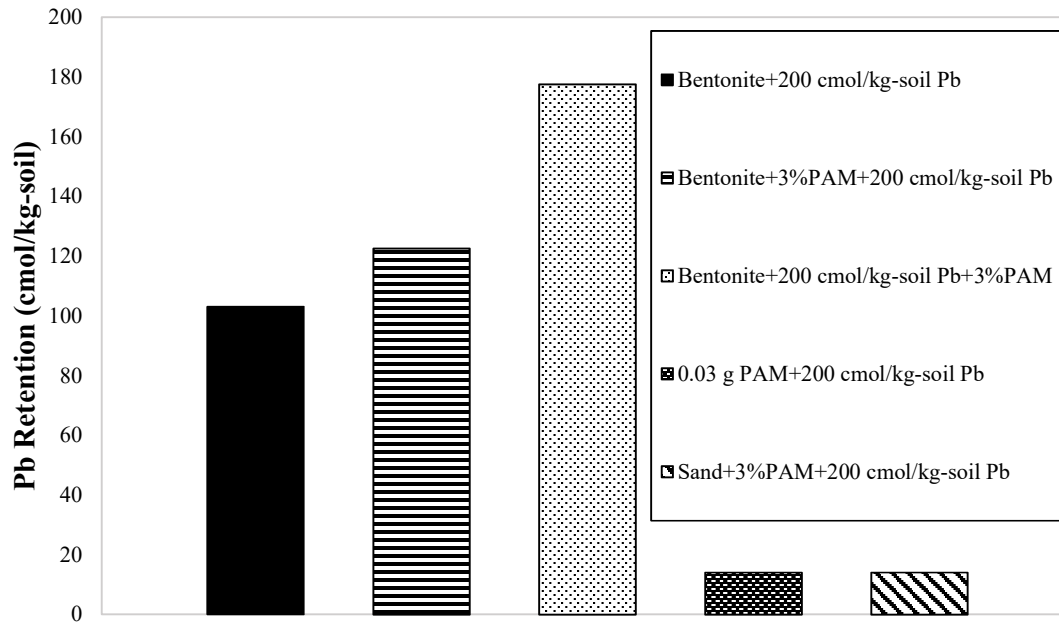


Figure 7. A comparison of heavy metal retention at different samples in atomic absorption tests

خاک عمل‌آوری شده با ۳٪ پلیمر و حاوی غلظت 200 cmol/kg-soil سرب، به میزان حدود ۲۰٪ نسبت به بتونیت طبیعی افزایش یافته است. درحالی‌که افزودن ۳٪ پلیمر به نمونه‌های آلوده به غلظت 200 cmol/kg-soil سرب، سبب افزایش حدود ۸۰٪ در میزان نگهداری آلاینده نسبت به بتونیت طبیعی شده است. با توجه به آنکه پلیمر به تنهایی قادر به نگهداشت حدود ۱۰٪ آلاینده فلز سنگین بوده است می‌توان نتیجه‌گیری نمود که علت تفاوت حدود ۶۰٪ در قابلیت نگهداری آلاینده در نمونه‌های ساخته شده به روش اول و دوم ناشی از محبوس نمودن آلاینده فلز سنگین واقع در سیال حفره‌ای بر سطح و میکرو حفرات کانی‌های رسی بوده است.

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله دو روش متفاوت در آماده‌سازی نمونه‌ها استفاده شده است. در روش اول، نمونه‌های بتونیت ابتدا با سوسپانسیون پلیمر عمل‌آوری شده و سپس در معرض غلظت‌های مختلف آلاینده فلز

تحقیقات اخیر نیز حاکی از آن است که اگرچه کانی‌های رسی تمایل زیادی برای جذب یون سرب دارند، حضور پلیمر آکریل آمید سبب افزایش این تمایل می‌شود [26]. در مجموع می‌توان این‌گونه نتیجه‌گیری نمود که سه فاز در قابلیت نگهداشت آلاینده در نمونه‌های حاوی پلیمر نقش دارند: (۱) فاز جذب آلاینده در لایه دوگانه رس، (۲) فاز نگهداشت آلاینده در میکرو حفرات که توسط پلیمر محبوس می‌شود و (۳) فاز مربوط به نگهداشت سرب توسط پلیمر. نتایج آزمایشات صورت گرفته بر نمونه‌های بتونیت، اهمیت فازهای فوق را تفکیک می‌کند. با توجه به آنکه در نمونه حاوی ماسه و پلیمر فقط فاز سوم وجود دارد از مقدار حدود ۱۰٪ قابلیت نگهداری آلاینده در نتایج آزمایشات تعادل سوسپانسیون صورت گرفته بر نمونه‌های فاقد بتونیت می‌توان نتیجه‌گیری نمود که تأثیر فاز مربوط به نگهداشت سرب توسط پلیمر نسبتاً جزئی و در حدود ۱۰٪ بوده است.

همان‌گونه که گفته شد میزان نگهداشت فلز سنگین سرب در

۵- مراجع

- [1] Hu, Y., Cheng, H., Application of stochastic models in identification and apportionment of heavy metal pollution sources in the surface soils of a largescale region, *Environ. Sci. Technol.* 47 (8), 2013, 3752–3760.
- [2] Ouhadi, V.R., Yong, R.N., Sedighi, M., Desorption response and degradation of buffering capability of bentonite, subjected to heavy metal contaminants. *Eng. Geol.* 85, 2006, 102–110.
- [3] Lo, H.M., Lin, K.C., Liu, M.H., Pai, T.Z., Lin, C.Y., Liu, W.F., Fang, G.C., Lu, C., Chiang, C.F., Wang, S.C., Chen, P.H., Chen, J.K., Chiu, H.Y., Wu, K.C., Solubility of heavy metals added to MSW. *J. Hazard. Mater.* 161, 2009, 294–299.
- [4] Glatstein, D.A., Francisca, F.M., Influence of pH and ionic strength on Cd, Cu and Pb removal from water by adsorption in Na-bentonite. *Applied Clay Science*, 118, 2015, 61–67.
- [5] Li, X.Y., Liu, L.J., Wang, Y.G., Luo, G.P., Chen, X., Yang, X.L., Hall, M.H.P., Guo, R.C., Wang, H.J., Cui, J.H., He, X.Y., Heavy metal contamination of urban soil in an old industrial city (Shenyang) in Northeast China, *Geoderma* 192, 2013, 50–58.
- [6] Liu, X., Hicher, P., Muresan, B., Saiyouri, N., Yves Hicher, P., Heavy metal retention properties of kaolin and bentonite in a wide range of concentration and different pH conditions. *Applied Clay Science* 119, 2016, 365–374.
- [7] Yong, R.N., Mohamed, A.M.O., Warkentin, B.P., *Principles of Contaminant Transport in Soils*. 1992.
- [8] Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S., Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Colloid and Interface Science* 140, 2008, 114–131.
- [9] Gupta, S., Bhattacharyya, K., Interaction of metal ions with clays: I. A case study with Pb(II). *Appl. Clay Sci.* 30, 2005, 199–208.
- [10] Yong, R.N., Phadungchewit, Y., pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils. *Canadian Geotechnical Journal*, 30, 1993, 821–833.
- [11] Fijalkowska G, Szewczuk-Karpisz K, Wiśniewska M., Anionic polyacrylamide as a substance strengthening the Pb(II) immobilization on the kaolinite surface, *Int. J. of Environ. Sci. Technol.*, 2020.
- [12] Smith, H.J.C., Levy, G.J., Shainberg, I., Water-Droplet Energy and Soil Amendments: Effect on Infiltration and Erosion. *Soil Science Society of America Journal*, 54, 1990, 1084–1087.

سنگین سرب قرار گرفته اند. در روش دوم، نمونه های بتونیت با غلظت های مختلف آلاینده فلز سنگین آلوده شده و سپس غلظت های مختلف پلیمر به آنها اضافه شده است. مقایسه قابلیت نگهداری آلاینده در این دو روش متفاوت نمونه سازی به تعیین استفاده بهینه از پلیمر برای افزایش قابلیت نگهداری آلاینده در بتونیت می انجامد. نتایج اخذ شده از این تحقیق به شرح زیر است:

الف) مقایسه قابلیت به جذب آلودگی در نمونه های روش اول و نمونه های روش دوم حاکی از آن است که بتونیت عمل آوری شده با ۳٪ پلیمر حدود ۲۰٪ نسبت به بتونیت طبیعی، افزایش در قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین داشته است. این در حالی است که افزودن ۳٪ پلیمر به نمونه های بتونیت آلوده شده به سرب، سبب افزایش حدود ۸۰٪ در میزان نگهداری آلاینده نسبت به بتونیت طبیعی شده است. به بیان دیگر، در روش دوم نمونه سازی مورد مطالعه، قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین به مقدار قابل توجهی افزایش داشته است. این الگوی رفتاری با نتایج آزمایش های ظرفیت بافرینگ هم انطباق مناسبی دارد.

ب) با توجه به نتایج مجموعه آزمایشات تعادل، و ظرفیت بافرینگ می توان نتیجه گیری نمود که سه فاز متفاوت در فرآیند نگهداری آلاینده در نمونه های بتونیت حاوی پلیمر و آلاینده ساخته شده به هر دو روش مشارکت دارند:

ب-۱) فاز جذب آلاینده در لایه دوگانه رس،

ب-۲) فاز نگهداشت آلاینده در میکرو حفرات رس که توسط پلیمر محبوس می شود،

ب-۳) فاز مربوط به نگهداشت سرب توسط پلیمر،

با این وجود، نقش بیشتر دو فاز اخیر در نگهداری آلاینده، سبب افزایش قابل توجه نگهداری آلاینده در نمونه های ساخته شده به روش دوم شده است.

ج) نتایج آزمایش های جذب اتمی و ظرفیت بافرینگ پلیمر نشان داد که اثر محبوس کردن آلاینده توسط پلیمر، بسیار بیشتر از قابلیت نگهداری آلاینده توسط پلیمر بوده و اثر محبوس کنندگی ۳٪ پلیمر می تواند تا حدود ۶۰٪ ظرفیت نگهداری آلاینده معادل بتونیت عمل کند. حضور میکرو حفرات رسی و پولک های رسی دارای سطح ویژه بزرگ، لازمه شکل گیری اثر ویژه محبوس کنندگی آلاینده فلز سنگین توسط پلیمر است.

- [21] Ozhan HO., Determination of mechanical and hydraulic properties of polyacrylamide-added bentonite-sand mixtures. *Bull Eng Geol Environ* 80: 2557–2571, 2021
- [22] Yong, R.N., *Geoenvironmental engineering, contaminated soils, pollutant fate and mitigation*, CRC Press. 2000.
- [23] Amiri, M., *The use of nano-clay in geoenvironmental projects for retention of heavy metal contaminants*, Master Thesis, Bu-Ali Sina University, 2008.
- [24] Yong, R. N., Warkentin, B. P., Phadungchewit, Y., & Galvez, R. (1990). Buffer capacity and lead retention in some clay materials. *Water, Air, and Soil Pollution*, 53(1), 53-67.
- [25] Wisniewska M, Fijalkowska G, Szewczuk-Karpisz K (2018). The mechanism of anionic polyacrylamide adsorption on the montmorillonite surface in the presence of Cr(VI) ions, *Chemosphere* 211:524-534.
- [26] Fijalkowska G, Szewczuk-Karpisz K, Wiśniewska M (2020) Anionic polyacrylamide as a substance strengthening the Pb(II) immobilization on the kaolinite surface, *Int. J. of Environ. Sci. Technol.* 1:1101–1112.
- [13] Deng, Y., Dixon, J.B., White, G.N., Loeppert, R.H., Juom, A.S.R., Bonding between polyacrylamide and smectite. *Colloids and Surfaces*, 281, 2006, 82-91.
- [14] Khaksar Najafi E, Jamshidi Chenari R, Payan M, et al., A sustainable landfill liner material: clay-fly ash geopolymers. *Bull Eng Geol Environ* 80:4111–4124, 2021.
- [15] EPA, *Process design manual, land application of municipal sludge*, Municipal Environmental Research Laboratory, EPA-625/1-83-016, U.S. Government Printing Offices, New York. 1983.
- [16] ASTM, *Standard Test Method for Using pH to Estimate the Soil-Lime Proportion Requirement for Soil Stabilization*. D 6276. American Society for Testing and Materials, 2021.
- [17] Hesse, P. R., *A textbook of soil chemical analysis*. William Clowes and Sons, 1971, 519p.
- [18] Handershot, W.H., and Duquette, M., A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations. *Soil Sci. Am. J.* 50, 1986, pp. 605-608.
- [19] ASTM, *Standard Practice for Classification of Soils and Soil-Aggregate Mixtures for Highway Construction Purposes*. D 3282. American Society for Testing and Materials, 2021.
- [20] Yong, R.N., Warkentin, B.P., Phadungchewit, Y., Galvez, R., Buffer capacity and lead retention in some clay materials. *Water, Air, and Soil Pollution*, 53, 1990, 53-67.

The Role of polyacrylamide polymer in retention of lead heavy metal contaminant

V.R. Ouhadi^{1*}, T. Zareie²

1. Prof., Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran, and Adjunct Prof., University of Tehran, School of Civil Engineering, Tehran, Iran

2. M.Sc. of Geotechnical Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

*vahidouhadi@yahoo.ca

Abstract:

In recent years the use of nano materials in engineering projects has significantly increased. In fact, the impact of nano materials as a component in composite materials is one of the new horizons in engineering science. On the other hand, existence of heavy metal contaminated soils is one of the common problems in geo-environmental projects all around the world. In the process of retention of heavy metals by clayey soils, the pH of soil solution plays a significant role. In fact, an increase in pH of soil pore fluid causes a noticeable increase in contaminant retention. On the other hand, the use of additives in soil can increase the contaminant retention as well. In comparison with other additives such as cement, polymers do not require a long curing conditions. In addition, they have a positive impact on permeability of compacted soil, in which their presence decrease the soil permeability. In spite of several researches on the interaction process of clay minerals and polymer, there are very limited researches on the interaction process of polymer-clay minerals-heavy metal contaminant. Therefore, the main objective of this paper is to investigate the role of polyacrylamide polymer in retention of heavy metals in bentonite.

To achieve the above mentioned objective, at the first step, the buffering capacity of polymer treated bentonite samples were measured. In this series of experiments, different concentrations of nitric acid from 0.002 to 0.02 molar were prepared. Then, 4 grams of bentonite and bentonite treated with different concentrations of polymer were poured in centrifuged tubes. Then, 40 cc of nitric acid were added to each centrifuge tube. After equilibrium period, the pH of soil suspension was measured and reported. In the second step of this research, two different series of experiments were performed. In the first series of experiments of this research, bentonite treated by polymer were exposed to different concentrations of heavy metal contaminants. In the second series of experiments, contaminated bentonite samples were treated by different percentages of polymer. The contaminant retention of these samples was investigated by performance of sets of batch equilibrium experiments. The achieved results indicate that the polymer treated bentonite sample (with 3% polymer), after exposure to 200 cmol/kg-soil has shown 19% increase in contaminant retention in comparison to bentonite sample. However, the addition of 3% polymer to contaminated bentonite with 200 cmol/kg-soil lead nitrate has shown 72% increase in contaminant retention in comparison to contaminant retention of bentonite sample. Based on the achieved experimental results it is concluded that there are three phases in heavy metal contaminants in interaction process of bentonite-polymer-heavy metal. These phases include retention by double-layer of clay, the contaminant retention in micro pores of clay minerals which are solidified by polymer, and the contaminate retention capability of polymer. According to the achieved results, the solidification effect of polymer has more contribution to the contaminant retention than the polymer buffering capacity. This proves that post-solidification of contaminated bentonite is a practical method for efficient prevention of contaminant transport in clayey soils.

Keywords: Bentonite, Heavy metal contaminant, Polymer, Buffering capacity, Solidification.