

KADMIO IR NIKELIO IMOBILIZAVIMO DIRVOŽEMYJE, PANAUDOJANT GELEŽIES NANODALELES, TEORINIS MODELIAVIMAS

Vaidotas DANILA¹, Saulius VASAREVIČIUS²

Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Vilnius, Lietuva

El. paštas: ¹vaidotas.danila@vgtu.lt; ²saulius.vasarevicius@vgtu.lt

Santrauka. Imobilizacija geležies nanodalelėmis – tai dirvožemio remediacijos technika, kuri sumažina ištirpusių teršalų koncentraciją dirvožemio tirpale. Sunkiųjų metalų imobilizavimas dirvožemyje gali būti pasiektas dėl sunkiųjų metalų adsorbcijos, redukcijos ir paviršiaus kompleksodaros reakcijų. Šie procesai lemia sunkiųjų metalų adsorbciją iš tirpalo fazės, kartu sumažina jų mobilumą dirvožemyje. Teorinis sunkiųjų metalų – kadmio ir nikelio – adsorbcijos modeliavimas, naudojant nulinio valentingumo geležies nanodaleles, buvo atliktas taikant Visual MINTEQ programą. Kadmio ir nikelio adsorbcija iš dirvožemio tirpalo buvo modeliuojama atskirai ir kai šie metalai yra ištirpę kartu. Rezultatai parodė, kad geležies nanodalelės gali būti sėkmingai naudojamos kaip efektyvus adsorbentas kadmiumi ir nikeliumi pašalinti iš dirvožemio tirpalo sudarant netirpius junginius. Atlikus Cd⁺² ir Ni⁺² jonų adsorbcijos naudojant geležies nanodaleles priklausomybės nuo dirvožemio tirpalo pH modeliavimą, nustatyta, kad didėjant tirpalo pH šių sunkiųjų metalų adsorbcija didėja. Kadmio adsorbcija apytiksliai siekė 100 %, kai pH ≥ 8,0, nikelio adsorbcija apytiksliai siekė 100 %, kai pH ≥ 7,0. Modeliuojant nustatyta, kad sunkiųjų metalų Cd ir Ni adsorbcija daugiausiai vyksta, kai vienas sunkiojo metalo jonas yra chemiškai adsorbuojamas ant dviejų sorbcijos vietų. Modeliuojant Cd⁺² ir Ni⁺² adsorbciją, kai šie jonai yra kartu rūgštinėje terpėje, gauta adsorbcija yra nežymiai mažesnė nei modeliuojant šių jonų adsorbciją atskirai. Tai lėmė Cd⁺² ir Ni⁺² jonų konkurencija dėl sorbcijos vietų ant geležies nanodalelių paviršiaus.

Reikšminiai žodžiai: adsorbcija, imobilizacija, pH, nulinio valentingumo geležis, Visual MINTEQ.

Įvadas

Dėl žmonių veiklos į dirvožemį nuolat patenka įvairūs teršalai. Plačiai paplitęs dirvožemių užterštumas sunkiaisiais metalais yra svarbi aplinkosauginė problema (Komárek *et al.* 2013).

Dirvožemiai tampa užteršti kaupiantis sunkiesiems metalams dėl emisijų iš greitai besiplečiančių pramoninių teritorijų, energetikos objektų ir kelių transporto priemonių, atliekų, turinčių daug sunkiųjų metalų, išmetimo, trąšų, nuotekų dumblo, anglies degimo liekanų, naudojamų dirvožemiui tręšti, dėl naftos produktų išsiliejimo, atmosferinių iškritų. Užterštose vietose dažniausiai aptinkami sunkieji metalai yra švinas (Pb), chromas (Cr), cinkas (Zn), kadmio (Cd), varis (Cu), gyvsidabris (Hg) ir nikelis (Ni) (Wuana, Okieimen 2011). Labai didelį neigiamą poveikį dirvožemiui daro transportas – pakelėse aptinkami padidėję švino, cinko, vario kiekiai (Zvilnaitė, Tričys 2009).

Dirvožemiai yra pagrindinė terpė kauptis sunkiesiems metalams, patekusiems į aplinką dėl minėtų antropogeninių veiksmų. Sunkieji metalai nesuyra, todėl jų bendra koncentracija dirvožemiuose išlieka labai ilgą laiką po jų patekimo, dėl to yra įmanomi sunkiųjų metalų cheminių formų

pokyčiai ir jų biologinis prieinamumas (Wuana, Okieimen 2011). Sunkieji metalai migruoja iš vienos zonos į kitą ir tai kelia pavojų aplinkos komponentams, esantiems toliau nuo taršos vietos (Vilniaus aplinka 2016). Dirvožemio tarša sunkiaisiais metalais paveikia maisto kokybę (Brookes 1995). Sunkiųjų metalų biologinis prieinamumas kelia riziką žmonių sveikatai per mitybos grandinę, t. y. užterštus sunkiaisiais metalais augalus, bei naudojant požeminį vandenį (Wuana, Okieimen 2011). Šis mitybos grandinės užteršimas yra vienas iš svarbiausių kelių sunkiesiems metalams patekti į žmogaus organizmą (Khan *et al.* 2008).

Užteršto sunkiaisiais metalais dirvožemio tvarkymas yra aktualus siekiant apsaugoti žmonių sveikatą bei dirvožemio kokybę. Labai svarbu, kad tarša iš užterštų pramonės ir miestų teritorijų neplistų į gyvenamąsias, rekreacines ir žemės ūkio zonas, todėl sunkiuosius metalus būtina imobilizuoti.

Imobilizacijos metodas yra taikomas mažinant sunkiųjų metalų mobilumą, kuris pasireiškia pernešant juos dirvožemio tirpalu (Tiberg *et al.* 2016).

Teršalai gali būti imobilizuoti daugiausiai per adsorbciją, nusodinimą ir kompleksodaros reakcijas, tai lemia

teršalų persiskirstymą iš tirpalo fazės į kietąją fazę (Bolan *et al.* 2014)

Nulinio valentingumo geležies nanodalelės dėl savo sorbcinių savybių gali būti naudojamos sunkiaisiais metalais užteršto dirvožemio remediacijai *in situ* metodu (Komárek *et al.* 2013). Būtina iširti, kaip efektyviai nulinio valentingumo geležies nanodalelės imobilizuoja skirtingus sunkiuosius metalus užterštame dirvožemyje (Liang *et al.* 2014).

Šio tyrimo tikslas – taikant modeliavimo programą Visual MINTEQ 3.1 išanalizuoti sunkiųjų metalų Cu ir Ni imobilizavimo, naudojant nulinio valentingumo geležies nanodaleles ir esant skirtingam dirvožemio tirpalo pH, efektyvumą.

Metodika

Dirvožemio remediacijos procesų mechanizmai bus nagrinėjami taikant Visual MINTEQ programą, modeliuojant reakcijas tarp geležies nanodalelių ir nikelio bei kadmio.

Pradinių modeliavimo sąlygų nustatymas

Modeliavimas buvo atliekamas pasirinkus tokias įvesties sąlygas: pH intervalas nuo 4 iki 14, temperatūra – 25 °C.

1 mM NaCl junginys buvo įterptas į dirvožemio tirpalą siekiant sumodeliuoti dirvožemio tirpalo sąlygas (pridėti joninį stiprumą) (Liu, Zhao 2007).

Buvo modeliuojamos sunkiųjų metalų – kadmio ir nikelio, ištirpusių dirvožemio tirpale, adsorbicijų efektyvumas nulinio valentingumo geležies nanodalelėmis. Pradinės įterptos kadmio ir nikelio koncentracijos dirvožemio tirpale – 1,0 mM. Modeliuojant sunkiųjų metalų imobilizavimą, į dirvožemio tirpalą įterpta nulinio valentingumo geležies nanodalelių koncentracija yra 1 g/L.

Paviršiaus kompleksodaros reakcijų modeliavimas

Ištirpusio dirvožemio tirpale kadmio ir nikelio reakcijos su geležies nanodalelėmis modeliavimas buvo atliekamas taikant populiarų paviršiaus kompleksodaros modelį – pastovios talpos modelį.

Pastovios talpos modelis paremtas prielaida, kad visi paviršiaus kompleksai yra vidinės sferos kompleksai (Goldberg 1992). Vidinės sferos kompleksai susidaro esant specifiniam jono prisirišimui ant oksido paviršiaus. Susidarant vidinės sferos kompleksams, stiprus kovalentinis ryšys susidaro tarp paviršiaus ir iš tirpalo adsorbuoto jono (Smith 1999).

Įvesties duomenys (geležies nanodalelių paviršiaus parametrai) buvo parinkti pagal Boparai ir kt. (2013) ir pateikti 1 lentelėje.

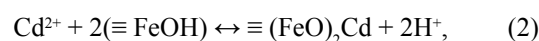
1 lentelė. Nulinio valentingumo geležies nanodalelių paviršiaus parametrai

Table 1. Parameters of the zero-valent iron nanoparticles surface

Paviršiaus parametrai	Vertė
Paviršiaus plotas, m ² /g	26,3
Paviršiaus vietų tankumas, vietos/nm ⁻²	156,6
Vidinio sluoksnio talpa, C ₁ , F/m ²	1,8

Dirvožemio tirpale nulinio valentingumo geležies nanodalelės greitai reaguoja su vandeniu bei deguonimi ir suformuoja išorinį geležies hidroksido sluoksnį – FeOH, per kurį vyksta reakcijos su aplinkoje esančiais teršalais (O'Carroll *et al.* 2013).

Geležies nanodalelių reakcijos su teršalais vyksta ant geležies dalelių paviršiaus (Hydutsky *et al.* 2007). Daroma prielaida, kad kadmio adsorbicija iš dirvožemio tirpalo ant geležies nanodalelių paviršiaus vyksta per šias paviršiaus reakcijas:



čia $\equiv \text{FeOH}$ reiškia paviršiaus hidroksilo grupę, $\equiv \text{FeOCd}^+$ ir $\equiv (\text{FeO})_2\text{Cd}^+$ žymi įvairių tipų Cd, sorbuotus ant paviršiaus.

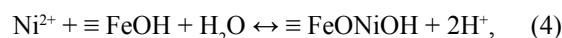
2 lentelėje yra pateiktos kadmio adsorbicijos reakcijų ant geležies nanodalelių paviršiaus cheminės pusiausvyros konstantos (log K), kurios įvestos modeliuojant.

2 lentelė. Paviršiaus kompleksodaros reakcijų pusiausvyros konstantos

Table 2. Equilibrium constants of surface complexation reactions

Paviršiaus kompleksodaros reakcijos	Log K
$\text{Cd}^{2+} + \equiv \text{FeOH} \leftrightarrow \equiv \text{FeOCd}^+ + \text{H}^+$	-3,4
$\text{Cd}^{2+} + 2(\equiv \text{FeOH}) \leftrightarrow \equiv (\text{FeO})_2\text{Cd} + 2\text{H}^+$	-10,2

Nikelio adsorbicija ant geležies nanodalelių paviršiaus vyksta per šias paviršiaus reakcijas:



čia $\equiv \text{FeONi}^+$ ir $\equiv \text{FeONiOH}$ žymi įvairaus tipo nikelį, sorbuotą ant geležies nanodalelių paviršiaus.

3 lentelėje yra pateiktos nikelio adsorbicijos reakcijų ant geležies nanodalelių paviršiaus cheminės pusiausvyros konstantos (log K), kurios įvestos modeliuojant.

3 lentelė. Paviršiaus kompleksodaros reakcijų pusiausvyros konstantos

Table 3. Equilibrium constants of surface complexation reactions

Paviršiaus kompleksodaros reakcijos	Log K
$\text{Ni}^{2+} + \equiv \text{FeOH} \leftrightarrow \equiv \text{FeONi}^+ + \text{H}^+$	0,7
$\text{Ni}^{2+} + \equiv \text{FeOH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \equiv \text{FeONiOH} + 2\text{H}^+$	-8,2

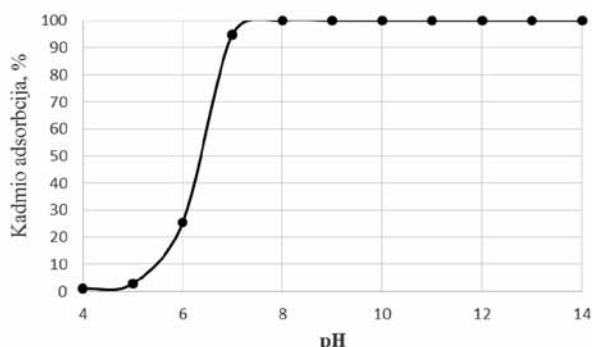
Kadmio ir nikelio adsorbicija iš dirvožemio tirpalų buvo modeliuojama atskirai ir kai šie metalai yra ištirpę kartu. Į modelį nėra įtraukti kiti dėl sorbcijos vietų galintys konkuruoti sunkieji metalai. Kadangi buvo siekiama nustatyti atskirų sunkiųjų metalų (Cd ir Ni) imobilizavimo efektyvumą esant skirtingoms pH reikšmėms naudojant tik geležies nanodaleles, buvo daroma prielaida, kad kiti dirvožemyje natūraliai esantys adsorbentai yra nedidelės svarbos.

Rezultatai ir jų analizė

Tirpalo pH daro svarbią įtaką sunkiųjų metalų adsorbicijai, nes pH veikia adsorbento paviršiaus krūvį bei sunkiųjų metalų būvio formų pasiskirstymą (Boparai *et al.* 2013). Modeliavimas buvo atliktas esant pH intervalui nuo 4 iki 14 siekiant nustatyti pH efektą sunkiųjų metalų Cd^{2+} ir Ni^{2+} adsorbicijai ant nulinio valentingumo geležies nanodalelių.

Kadmio ir nikelio adsorbicijų geležies nanodalelėmis, kai šie metalai nėra ištirpę kartu, modeliavimo rezultatai yra pateikti 1–4 pav.

1 pav. yra pateikta kadmio adsorbicijos naudojant geležies nanodaleles priklausomybė nuo dirvožemio tirpalo pH.



1 pav. Kadmio adsorbicijos ant nulinio valentingumo geležies nanodalelių priklausomybė nuo pH

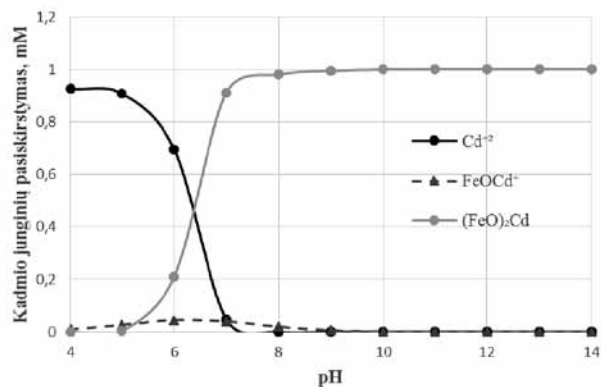
Fig. 1. The dependence of cadmium adsorption on the zero-valent iron nanoparticles on pH

Programa Visual MINTEQ gautas grafikas rodo, kad kadmio adsorbicija geležies nanodalelėmis labai priklauso nuo pH ir gautas Cd adsorbicijos (%) priklausomybės nuo pH grafikas yra sigmoidinis. Iš grafiko matyti, kad Cd adsorbicija geležies nanodalelėmis yra didesnė šarminėje terpėje ($\text{pH} > 7$) ir adsorbicija pasiekė ~100 % esant $\text{pH} \geq 8,0$. Esant stipriai rūgštinei terpei ($\text{pH} < 6$), didesnė H^+ jonų koncentracija tirpale gali konkuruoti su Cd^{2+} dėl adsorbicijos vietų geležies nanodalelių paviršiuje ir tai lemia sumažėjusią Cd^{2+} adsorbiciją.

Kadangi modeliuojant buvo siekiama nustatyti atskirų sunkiųjų metalų adsorbicijos priklausomybes nuo pH, dirvožemio tirpale nebuvo įterpti kiti konkuruojantys dėl sorbcijos vietų metalų jonai. Taip pat buvo laikoma, kad dirvožemyje esančių natūralių sorbentų reikšmė nėra didelė, todėl

prognozuojama visiška kadmio adsorbicija geležies nanodalelėmis esant natūraliam ir šarminiam dirvožemio tirpalui.

2 pav. pateikta kadmio ir jo kompleksodario junginių su geležies nanodalelėmis pasiskirstymo priklausomybė nuo pH, apskaičiuota taikant pastovios talpos paviršiaus kompleksodario modelį.



2 pav. Kadmio ir jo kompleksodario junginių su geležies nanodalelėmis pasiskirstymo priklausomybė nuo pH

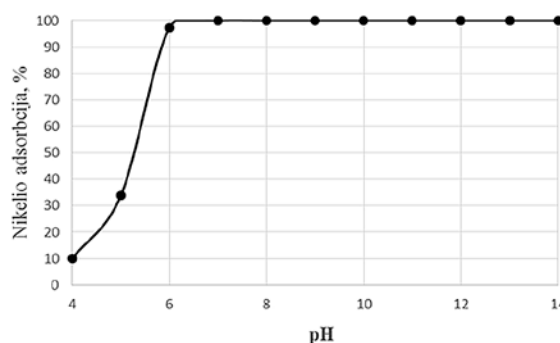
Fig. 2. The dependence of cadmium and its compounds with iron nanoparticles distribution on pH

Iš 2 pav. matyti, kad didėjant pH reikšmei Cd^{2+} koncentracija tirpale mažėja, nes jis yra adsorbuojamas geležies nanodalelių ir sudaro kompleksinius junginius. Didžiausia Cd^{2+} koncentracija tirpale yra esant tirpalo $\text{pH} = 4$ ir siekia – 0,93 mM. Kai $\text{pH} = 9$, Cd^{2+} koncentracija sumažėja iki ~0 mM.

Iš grafiko taip pat matyti, kad $(\text{FeO})_2\text{Cd}$ yra labiausiai prognozuojamas junginys tirpale ir tai rodo, kad Cd^{2+} adsorbicija ant nulinio valentingumo geležies nanodalelių paviršiaus daugiausiai vyko per bidentatinį vidinės sferos paviršiaus kompleksodarį.

Tai atitinka pseudoantros eilės Cd^{2+} adsorbicijos ant nulinio valentingumo geležies nanodalelių kinetiką ir rodo, kad vienas kadmio jonas yra adsorbuojamas ant dviejų sorbcijos vietų cheminės sorbcijos būdu (Boparai *et al.* 2011).

3 pav. yra pateikta nikelio adsorbicijos naudojant nulinio valentingumo geležies nanodaleles priklausomybė nuo pH.

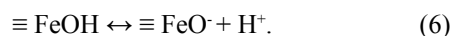


3 pav. Nikelio adsorbicijos ant nulinio valentingumo geležies nanodalelių priklausomybė nuo pH

Fig. 3. The dependence of nickel adsorption on the zero-valent iron nanoparticles on pH

Iš 3 pav. matyti, kad gauta nikelio adsorbcijos tendencija yra panaši į kadmio (1 pav.). Nikelio adsorbcija priklauso nuo pH reikšmės – didėjant pH, didėja ir nikelio adsorbcija. Kaip ir kadmio adsorbcijos atveju, adsorbcija yra didesnė šarminėje terpėje, tačiau adsorbcija pasiekė ~100 % esant $\text{pH} \geq 7,0$ (kadmio atveju esant $\text{pH} \geq 9,0$). Kadmio adsorbcija esant tirpalo $\text{pH} = 4$ buvo ~0 % (1 pav.), o nikelio adsorbcija esant tokiam pačiam tirpalo pH yra ~10 %.

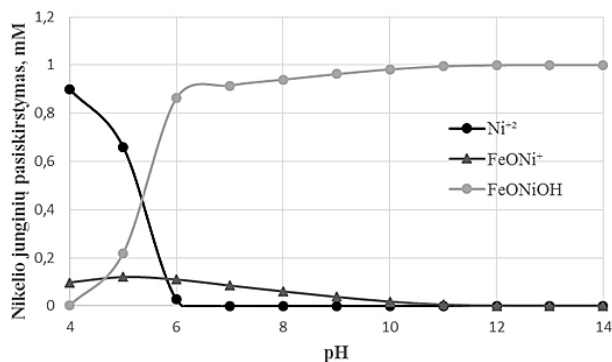
pH efektas kadmio ir nikelio jonų sorbcijai yra susijęs su geležies nanodalelių paviršiaus krūvio pokyčiais esant skirtingoms tirpalo terpėms. Rūgštinėje terpėje geležies nanodalelių paviršius yra protonuotas (5 lygtis) ir elektrostatinis atostūmis atsiranda tarp teigiamai įkrauto geležies nanodalelių paviršiaus bei sunkiųjų metalų katijonų (Cd^{2+} ir Ni^{2+}) ir tai slopina adsorbciją.



Esant šarminai terpei nulinio valentingumo geležies nanodalelių paviršius įgyja neigiamą krūvį (6 lygtis) ir tampa labiau elektrostatiškai palankus efektyvesnei sunkiųjų metalų Cd^{2+} ir Ni^{2+} adsorbcijai (Boparai *et al.* 2013).

Esant rūgštinei terpei nėra galima elektrostatinė nikelio adsorbcija (nespecifinė fizinė sorbcija), nes tiek geležies nanodalelių paviršius, tiek Ni^{2+} yra įkrauti teigiamai. Nikelio adsorbcija geležies nanodalelėmis esant rūgštinei terpei yra geresnė nei kadmio ir iš 3 pav. matyti, kad dalis nikelio yra adsorbuojama rūgštinėje terpėje. Galima teigti, kad Ni^{2+} jonai ant geležies nanodalelių paviršiaus yra adsorbuojami specifinės (cheminės) sorbcijos būdu.

4 pav. yra pateikta nikelio ir jo kompleksodario junginių su geležies nanodalelėmis pasiskirstymo priklausomybė nuo pH, apskaičiuota taikant pastovios talpos paviršiaus kompleksodario modelį.



4 pav. Nikelio ir jo kompleksodario junginių su geležies nanodalelėmis pasiskirstymo priklausomybė nuo pH

Fig. 4. The dependence of nickel and its compounds with iron nanoparticles distribution on pH

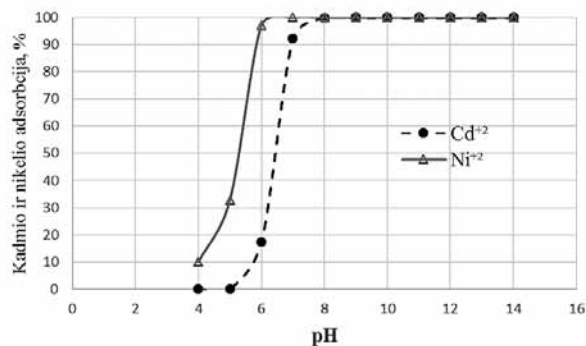
Iš 4 pav. matyti, kad didėjant pH reikšmei Ni^{2+} koncentracija tirpale mažėja dėl šių jonų adsorbcijos geležies nanodalelėmis sudarant kompleksinius junginius – FeONi^+ ir FeONiOH . Didžiausia Ni^{2+} koncentracija tirpale yra esant tirpalo $\text{pH} = 4$ ir siekia – 0,89 mM. Kai $\text{pH} = 7$ (Cd^{2+} atveju pH buvo lygus 9), Ni^{2+} jonų koncentracija sumažėja iki ~0 mM.

Iš grafiko matyti, kad FeONiOH yra labiausiai prognozuojamas junginys tirpale ir kad vienas nikelio jonas yra daugiausiai adsorbuojamas ant dviejų sorbcijos vietų (FeO ir OH) cheminės sorbcijos būdu.

Taip pat buvo modeliuojama sunkiųjų metalų Cd^{2+} ir Ni^{2+} adsorbcija panaudojant geležies nanodaleles, kai šie sunkieji metalai yra ištirpę kartu vienodomis koncentracijomis (1 mM).

Kadangi naudojamų adsorbcinių vietų skaičius ant geležies nanodalelių paviršiaus yra ribotas, šie sunkieji metalai konkuruoja tarpusavyje.

5 pav. pateikta nikelio ir kadmio adsorbcijos geležies nanodalelėmis priklausomybė nuo pH, kai šie sunkieji metalai yra kartu.



5 pav. Nikelio ir kadmio adsorbcijos geležies nanodalelėmis priklausomybė nuo pH, kai šie metalai yra kartu dirvožemio tirpale

Fig. 5. The dependence of cadmium and nickel adsorption on the zero-valent iron nanoparticles on pH, when these metals are together in soil solution

Iš gauto grafiko matyti (5 pav.), kad sumodeliuota kadmio ir nikelio jonų adsorbcija ant geležies nanodalelių paviršiaus yra tokia pati, kaip ir šių jonų adsorbcija, sumodeliuota, kai šie metalų jonai nėra viename tirpale. Tačiau modeliuojant Cd^{2+} ir Ni^{2+} adsorbciją, kai šie jonai yra kartu, gautos adsorbcijos vertės (%) yra šiek tiek mažesnės nei adsorbciją modeliuojant atskirai.

Kai $\text{pH} = 5$, Cd^{2+} ir Ni^{2+} adsorbcijos vertės modeliuojant šiuos metalus atskirai atitinkamai siekė 2,86 % ir 33,93 %, o modeliuojant šių metalų adsorbciją kartu Cd^{2+} ir Ni^{2+} jonų adsorbcijos vertės atitinkamai siekė 0,28 % ir 32,80 %. Kai $\text{pH} = 6$, Cd^{2+} ir Ni^{2+} adsorbcijos vertės modeliuojant šiuos metalus atskirai atitinkamai siekė 25,39 % ir

97,30 %, o modeliuojant šių metalų adsorbciją kartu Cd^{+2} ir Ni^{+2} jonų adsorbcijos vertės atitinkamai siekė 17,35 % ir 96,91 %. Kai $pH = 7$, Cd^{+2} ir Ni^{+2} adsorbcijos vertės modeliuojant šiuos metalus atskirai atitinkamai siekė 94,99 % ir 99,97 %, o modeliuojant šių metalų adsorbciją kartu Cd^{+2} ir Ni^{+2} jonų adsorbcijos vertės atitinkamai siekė 92,13 % ir 99,96 %.

Nedidelis adsorbcijos verčių skirtumas rodo, kad modeliuojant panaudotas nulinio valentingumo geležies nanodalelių kiekis (1 g/L) yra pakankamas tiek kadmio, tiek nikelio visiškai adsorbcijai iš tirpalo. Kai $pH \geq 8,0$, Cd^{+2} ir Ni^{+2} jonų adsorbcija ant geležies nanodalelių siekia 100 % tiek modeliuojant šiuos sunkiuosius metalus atskirai, tiek esančius kartu tirpale.

Taigi, esant realioms sąlygoms, nulinio valentingumo geležies nanodalelės padėtų sumažinti užterštą teritoriją neigiamą poveikį aplinkai, nes imobilizuoti sunkieji metalai nemigruotų. Toks sprendimas būtų itin pigesnis negu užteršto dirvožemio, kaip pavojingos atliekos, tvarkymas.

Kuo dirvožemių pH vertė būtų didesnė, tuo sunkiųjų metalų imobilizacija būtų geresnė. Esant žemai pH vertei, reikėtų panaudoti daugiau geležies nanodalelių, kad būtų pasiektas geresnis imobilizavimo laipsnis. Tai svarbu įvertinti taikant šį metodą realiomis sąlygomis Lietuvos dirvožemiuose.

Lietuvoje plačiai paplitę dirvožemiai, kuriuose vyrauja oksidacinės sąlygos. Bendrai yra priimta, kad oksidacinėmis sąlygomis geležies nanodalelės turi branduolio – kiauto struktūrą. Branduolys (Fe^0) yra apgaubtas geležies oksido/hidroksido sluoksniu, kuris storėja geležies nanodalelei oksiduojantis. Dėl geležies nanodalelių kiauto galima sunkiųjų metalų sorbcija, paviršiaus kompleksodario reakcijos ir elektronų pernaša iš branduolio. Elektronų pernaša iš Fe^0 vyksta per oksido/hidroksido sluoksnio skyles ir mikroplyšius ir taip sunkieji metalai yra redukuojami (Li, Zhang 2007).

Išvados

1. Teorinis sunkiųjų metalų – kadmio ir nikelio – adsorbcijos modeliavimas, naudojant nulinio valentingumo geležies nanodaleles, parodė, kad jos gali būti sėkmingai naudojamos kaip efektyvus adsorbentas kadmio ir nikelio pašalinti iš dirvožemio tirpalo ir imobilizuoti dirvožemyje sudarant netirpius junginius.
2. Atlikus kadmio ir nikelio jonų adsorbcijos naudojant geležies nanodaleles priklausomybės nuo dirvožemio tirpalo pH modeliavimą, nustatyta, kad didėjant tirpalo pH šių sunkiųjų metalų adsorbcija didėja. Kadmio adsorbcija siekė apytiksliai 100 % esant $pH \geq 8,0$, nikelio

adsorbcija apytiksliai siekė 100 % esant $pH \geq 7,0$. Rūgštinėje terpėje sunkiųjų metalų adsorbciją silpnina šie pagrindiniai veiksniai: rūgštinėje terpėje padaugėja H^+ jonų, kurie konkuruoja dėl sorbcijos vietų, ir esant rūgštinei terpei dėl prisijungiamų H^+ jonų ant geležies nanodalelių paviršiaus šie įgyja teigiamą krūvį, o tai lemia sunkiųjų metalų katijonų elektrostatinį atstūmimą.

3. Modeliuojant nustatyta, kad sunkiųjų metalų Cd ir Ni adsorbcija ant nulinio valentingumo geležies nanodalelių paviršiaus daugiausiai vyksta per bidentatinį vidinės sferos paviršiaus kompleksodarį, kai vienas sunkiojo metalo jonas yra chemiškai adsorbuojamas ant dviejų sorbcijos vietų.
4. Modeliuojant Cd^{+2} ir Ni^{+2} adsorbciją, kai šie jonai yra kartu rūgštinėje terpėje, gautos adsorbcijos vertės (%) yra nežymiai mažesnės nei modeliuojant šių jonų adsorbciją atskirai. Tai lėmė Cd^{+2} ir Ni^{+2} konkurencija dėl sorbcijos vietų ant geležies nanodalelių paviršiaus.
5. Geocheminiai modeliai, galintys apskaičiuoti paviršiaus kompleksodario procesus, gali būti taikomi kaip įrankiai siekiant optimizuoti užteršto sunkiaisiais metalais dirvožemio remediaciją. Atlikus sunkiųjų metalų imobilizacijos naudojant nulinio valentingumo geležies nanodaleles teorinį modeliavimą, galima nustatyti imobilizavimo efektyvumo priklausomybes nuo dirvožemio tirpalo pH bei konkuruojančių dėl sorbcijos vietų kitų sunkiųjų metalų.

Literatūra

- Bolan, N.; Kunhikrishnan, A.; Thangarajan, R.; Kumpiene, J.; Park, J.; Makino, T.; Kirkham, M. B.; Scheckel, K. 2014. Remediation of heavy metal (loid) s contaminated soils—to mobilize or to immobilize?, *Journal of Hazardous Materials* 266: 141–166. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.018>
- Boparai, H. K.; Joseph, M.; O'Carroll, D. M. 2013. Cadmium (Cd^{2+}) removal by nano zerovalent iron: surface analysis, effects of solution chemistry and surface complexation modeling, *Environmental Science and Pollution Research* 20 (9): 6210–6221. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1651-8>
- Boparai, H. K.; Joseph, M.; O'Carroll, D. M. 2011. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles, *Journal of hazardous materials* 186(1): 458–465. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.029>
- Brookes, P. C. 1995. The use of microbial parameters in monitoring soil pollution by heavy metals, *Biology and Fertility of soils* 19(4): 269–279. <https://doi.org/10.1007/BF00336094>
- Goldberg, S. 1992. Use of surface complexation models in soil chemical systems, *Advances in agronomy* 47: 233–329. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)60492-7](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60492-7)
- Hydutsky, B. W.; Mack, E. J.; Beckerman, B. B.; Skluzacek, J. M.; Mallouk, T. E. 2007. Optimization of nano-and microiron transport through sand columns using polyelectrolyte mixtures,

- Environmental science & technology* 41(18): 6418–6424. <https://doi.org/10.1021/es0704075>
- Khan, S.; Cao, Q.; Zheng, Y. M.; Huang, Y. Z.; Zhu, Y. G. 2008. Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China, *Environmental pollution* 152(3): 686–692. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.056>
- Komárek, M.; Vaněk, A.; Ettler, V. 2013. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides – a review, *Environmental Pollution* 172: 9–22. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.07.045>
- Li, X. Q.; Zhang, W. X. 2007. Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles a study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS), *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(19): 6939–6946. <https://doi.org/10.1021/jp0702189>
- Liang, W.; Dai, C.; Zhou, X.; Zhang, Y. 2014. Application of zero-valent iron nanoparticles for the removal of aqueous zinc ions under various experimental conditions, *PLoS one* 9(1): e85686. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0085686>
- Liu, R.; Zhao, D. 2007. In situ immobilization of Cu (II) in soils using a new class of iron phosphate nanoparticles, *Chemosphere* 68(10): 1867–1876. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.03.010>
- O’Carroll, D.; Sleep, B.; Krol, M.; Boparai, H.; Kocur, C. 2013. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation, *Advances in Water Resources* 51: 104–122. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2012.02.005>
- Smith, K. S. 1999. Metal sorption on mineral surfaces: an overview with examples relating to mineral deposits, *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part B: Case Studies and Research Topics* 6: 161–182.
- Tiberg, C.; Kumpiene, J.; Gustafsson, J. P.; Marsz, A.; Persson, I.; Mench, M.; Kleja, D. B. 2016. Immobilization of Cu and As in two contaminated soils with zero-valent iron—Long-term performance and mechanisms, *Applied Geochemistry* 67: 144–152. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.02.009>
- Vilniaus aplinka. 2016. *Sunkiųjų metalų poveikis sveikatai* [interaktyvus], [žiūrėta 2016 m. gruodžio 10 d.]. Prieiga per internetą: http://aplinka.vilnius.lt/lt/wp-content/uploads/2013/03/SM_poveikis_sveikatai.pdf
- Zvilnaitė, J.; Tričys, V. 2009. Dirvožemio užterštumo sunkiaisiais metalais tyrimas, *Jauniųjų mokslininkų darbai* 24(3): 160–163.
- 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.

THEORETICAL MODELLING OF IMMOBILIZATION OF CADMIUM AND NICKEL IN SOIL USING IRON NANOPARTICLES

V. Danila, S. Vasarevičius

Abstract

Immobilization using zero valent using iron nanoparticles is a soil remediation technology that reduces concentrations of dissolved contaminants in soil solution. Immobilization of heavy metals in soil can be achieved through heavy metals adsorption and surface complexation reactions. These processes result in adsorption of heavy metals from solution phase and thus reducing their mobility in soil. Theoretical modelling of heavy metals, namely, cadmium and nickel, adsorption using zero valent iron nanoparticles was conducted using Visual MINTEQ. Adsorption of cadmium and nickel from soil solutions were modelled separately and when these metals were dissolved together. Results have showed that iron nanoparticles can be successfully applied as an effective adsorbent for cadmium and nickel removal from soil solution by producing insoluble compounds. After conducting the modelling of dependences of Cd⁺² and Ni⁺² ions adsorption on soil solution pH using iron nanoparticles, it was found that increasing pH of solution results in the increase of these ions adsorption. Adsorption of cadmium reached approximately 100% when pH ≥ 8.0, and adsorption of nickel reached approximately 100% when pH ≥ 7.0. During the modelling, it was found that adsorption of heavy metals Cd and Ni mostly occur, when one heavy metal ion is chemically adsorbed on two sorption sites. During the adsorption modelling, when Cd⁺² and Ni⁺² ions were dissolved together in acidic phase, it was found that adsorption is slightly lower than modelling adsorption of these metals separately. It was influenced by the competition of Cd⁺² and Ni⁺² ions for sorption sites on the surface of iron nanoparticles.

Keywords: adsorption, immobilization, pH, zero valent iron nanoparticles, Visual MINTEQ.