

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

مطالعه همدمای جذب کادمیم توسط نانو اکسید تیتانیوم

ماهرخ شریف مند^۱، ابراهیم سپهر^{۲*}، مستانه قاسمی^۳، رقیه حمزه‌نژاد^۴^۱ دانشجوی دکتری گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه^۲ دانشیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه^۳ دانش‌آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه^۴ دانش‌آموخته دکتری گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

چکیده

به منظور بررسی رفتار جذب کادمیم توسط نانو اکسیدهای تیتانیوم از محیط‌های آبی، آزمایشی با غلظت‌های اولیه کادمیم (صفر تا ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر) در سه سطح pH (۴، ۶ و ۷) و در دو قدرت یونی ۰/۱ و ۰/۰۳ مولار با محلول زمینه نیتрат سدیم (NaNO₃) و نیترات کلسیم (CaNO₃) انجام گرفت. میزان جذب کادمیم تحت تاثیر pH، قدرت یونی و نوع الکترولیت بود، به طوری که بیشترین مقدار جذب در pH ۷، قدرت یونی ۰/۰۳ و الکترولیت نیترات سدیم به دست آمد. در بین معادلات ایزوترمی، مدل‌های لانگ‌مویر و فروندلیچ در مقایسه با مدل تمکین برازش بهتری داشتند و بیشترین جذب تک لایه‌ای لانگ‌مویر در pH ۷ به میزان ۲۷۱۱۵ میلی‌گرم در کیلوگرم به دست آمد. با افزایش pH و کاهش قدرت یونی پارامترهای ظرفیت جذب (K_F ، q_{max} و A) و شدت جذب (K_L ، $1/n$ و K_T) افزایش یافت. به طور کلی نتایج تحقیق نشان داد که نانو ذرات اکسید تیتانیوم می‌توانند به عنوان جاذب موثر و کارآمد برای حذف کادمیم از محلول‌های آبی به کار روند.

کلمات کلیدی: ایزوترم جذب، قدرت یونی، غلظت اولیه، pH

مقدمه

آلودگی محیط زیست به فلزات سنگین در نتیجه توسعه سریع صنایع و تکنولوژی و سمیت حاصل از این مواد و تجمع زیستی آنها در زنجیره غذایی تبدیل به یک تهدید جدی برای محیط زیست و سلامتی بشر شده است (Alvarez و Sanchez، ۲۰۰۷). منبع اصلی آلودگی محیط زیست به فلزات سنگین ناشی از احتراق سوخت‌های فسیلی، صنایع ذوب فلز، ضایعات شهری، زهکش‌های صنعتی، لجن فاضلاب، فعالیات پالایشی و پتروشیمیایی، استفاده از کودهای آلی و آفت‌کش‌های حاوی ترکیبات فلز عنوان شده است (Riley و همکاران، ۱۹۹۲). در سال‌های اخیر کادمیم به عنوان سمی‌ترین فلز سنگین شناخته شده است. این فلز عنصری بالقوه خطرناک برای سلامت انسان است (Alvarez و همکاران، ۲۰۰۷). غلظت معمول این عنصر در خاک‌ها ۰/۰۱ تا ۲ میلی‌گرم در کیلوگرم و بیشترین غلظت مجاز کادمیم در آب‌های آشامیدنی طبق استانداردهای سازمان بهداشت جهانی کمتر از ۰/۰۰۵ میلی‌گرم در لیتر است. این فلز در غلظت‌های بسیار کم نیز سمی بوده و موجب کم‌خونی، شکنندگی استخوان‌ها، درد کلیوی و دردهای عصبی و پراکنده در انسان به نام ایتای-ایتای می‌شود. سمیت کادمیم بیشتر به دلیل تمایل شدید آن به ایجاد پیوند با گروه تیول است که باعث تخریب پروتئین‌ها و کاهش جذب عناصر ضروری از طریق غشا می‌شود (Abia و Asuquo، ۲۰۰۶).

برای کنترل و حذف فلزات سنگین روش‌های متعددی وجود دارد مثل اکسیداسیون شیمیایی، رسوب، تبادل یونی و تعدادی روش‌های مثل اسمز معکوس، نانو فیلتر و جذب. تکنولوژی جذب به عنوان یکی از کاراترین روش برای تیمار مقادیر کم یون‌های فلزات سنگین در حجم زیاد آب استفاده می‌شود. جذب سطحی یکی از مهمترین فرایندهای شیمیایی خاک است و نیروهای فیزیکی و شیمیایی هر دو در جذب سطحی شدن مواد حل شده از محلول دخالت دارند. نیروهای فیزیکی شامل نیروی واندرالس و کمپلکس‌های برون کره‌ای و مکانیسم‌های تبادل لیگاند، پیوند کوالانسی و هیدروژنی را در بر می‌گیرد (Morillo و همکاران، ۲۰۰۲). فرایند جذب سطحی علاوه بر pH تحت تاثیر قدرت یونی و ترکیب محلولی نیز قرار می‌گیرد (Jiang و همکاران، ۲۰۱۰). ظرفیت جذب اکثر مواد جاذب با تغییر pH محلول تغییرات قابل توجهی را نشان داده‌اند که احتمالاً دلالت بر درگیری یون هیدروژن در فرایند جذب دارد (Voleskey و Schiewer، ۱۹۹۵).

اخیرا استفاده از نانو ذرات اکسیدهای فلزی مانند اکسید و هیدرواکسیدهای آهن، آلومینیوم، منگنز و تیتانیوم به عنوان جاذب برای حذف فلزات سنگین از آبها و فاضلابها به دلیل سطح ویژه بالا و جذب بیشتر آلودگی، شکل کریستالی و واکنش پذیری بالا اهمیت ویژه‌ای یافته است. مهم‌ترین مزیت استفاده از نانو ذرات به عنوان ماده جاذب تولید آسان با هزینه کم، مقدار کم مورد استفاده، ظرفیت بالای جذب به دلیل سطح ویژه بالای آن‌هاست (Liu و همکاران، ۲۰۰۸). نانو ذرات تیتانیوم قادر به حذف مس و سرب از محلول‌های آبی بوده و معادلات جذب این یون‌های فلزی از معادلات لانگمویر و فروندلیچ به خوبی تبعیت می‌کند (Georgaka و همکاران، ۲۰۱۰). تحقیقات نشان می‌دهد که اکسیدهای آهن مثل گئوتیت و هماتیت به دلیل ناحیه سطحی بالا در رفع آلودگی عناصر سنگین از جمله مس می‌توانند موثر باشند و گئوتیت به دلیل ناحیه سطحی بالا بیشترین جذب مس را داشته و مدل لانگمویر نسبت به فروندلیچ بیشترین ضریب همبستگی را دارا می‌باشد.

این پژوهش با هدف تعیین کارایی نانو ذرات TiO_2 در جذب کادمیم از محلول‌های آبی و تاثیر pH، غلظت اولیه، نوع الکترولیت و قدرت یونی روی جذب کادمیم در محلول‌های آبی و در نهایت تعیین بهترین مدل‌های جذب انجام گرفت.

مواد و روش‌ها

پژوهش حاضر در سال ۱۳۹۲ به صورت سیستم بسته با غلظت‌های اولیه کادمیم (صفر تا ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر) در سه سطح pH (۴، ۶ و ۷) و در دو قدرت یونی ۰/۱ و ۰/۳ مولار با محلول زمینه نیترات سدیم ($NaNO_3$) و نیترات کلسیم ($CaNO_3$) بر روی نانو ذرات اکسید تیتانیوم انجام گرفت. نانو تیتانیوم (آناناز) بکار رفته در این مطالعه بصورت پودر سفید رنگ می‌باشد که مشخصات آن در جدول ۱ آمده است. بدین منظور، ۲۵ میلی‌لیتر از محلول کادمیم با غلظت‌های ۰، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، و ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر با قدرت یونی‌های ۰/۱، ۰/۳ مولار نیترات سدیم ($NaNO_3$) و نیترات کلسیم ($CaNO_3$) بر روی ۰/۱ گرم از نانو اکسیدهای تیتانیوم ریخته و پس از تنظیم pH محلول بر روی ۴، ۶ و ۷ به مدت بیست و چهار ساعت شیک شدند تا سوسپانسیون به تعادل برسد. نمونه‌ها از صافی عبور داده شدند و مقدار کادمیم باقیمانده در محلول توسط دستگاه جذب اتمی (AA-6300) اندازه‌گیری شد. سپس نتایج بر روی معادلات لانگمویر، فروندلیچ و تمکین با نرم افزار Sigmaplot-10 برازش داده شد:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

$$q_e = (K_L C_e q_{max}) / (1 + K_L C_e)$$

$$q_e = A + K_T \ln C_e$$

C_e غلظت تعادلی جذب شونده (میلی‌گرم بر لیتر)، q_e وزن جذب شونده در واحد وزن جذب کننده (میلی‌گرم بر کیلوگرم)، K_L ضریب لانگمویر و نشان دهنده قدرت اتصال جذب شونده به ماده جاذب، q_{max} حداکثر جذب تک‌لایه‌ای (میلی‌گرم در کیلوگرم)، K_F و n ضرایب رابطه فروندلیچ (به ترتیب نمایانگر ظرفیت و شدت جذب)، K_T و A ضرایب رابطه تمکین (به ترتیب شیب و عرض از مبدا معادله) هستند (Kaewsarn, 1999).

جدول ۱- مشخصات نانو ذره دی‌اکسیدتیتانیوم

نانو ذره	قطر نانو ذره (nm)	سطح ویژه ($m^2 g^{-1}$)
TiO_2	۱۰	۱۵۰

نتایج و بحث

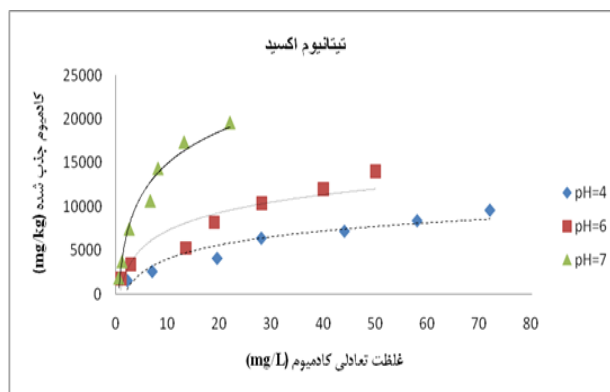
اثر غلظت اولیه بر مقدار جذب و کارایی حذف جاذب

با افزایش غلظت کادمیم از مقدار ۱۰ میلی‌گرم در لیتر به ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر میزان کادمیم جذب شده توسط نانو اکسید تیتانیوم در هر سه سطح pH افزایش یافت، به طوری که در pH ۴ مقدار کادمیم جذب شده از ۱۵۵۶ میلی‌گرم در کیلوگرم به ۹۶۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم و در pH ۶ از ۱۷۹۶ میلی‌گرم در کیلوگرم به ۱۴۰۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم و در pH ۷ مقدار کادمیم جذب شده از ۱۸۶۶ میلی‌گرم در کیلوگرم به ۱۹۶۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم افزایش یافت. بیشترین میزان جذب کادمیم در هر ۳ سطح pH در غلظت اولیه ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر به دست آمد و حداکثر جذب کادمیم به میزان ۱۹۶۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم در pH ۷ حاصل شد. نتایج مشابهی توسط Mataka و همکاران (۲۰۱۰) گزارش شد. افزایش غلظت اولیه یون‌های کادمیم به دلیل افزایش تعداد مول‌های اولیه کادمیم نسبت به سطح ویژه قابل دسترس سبب افزایش جذب می‌شود (Mataka و

همکاران، ۲۰۱۰). Adekola و Salam (۲۰۰۵) با بررسی کارایی گئوتایت در حذف فلزات سرب و کادمیم از محلول گزارش کردند که با افزایش یون‌های سرب و کادمیم مقدار درصد جذب و کارایی حذف کاهش می‌یابد.

اثر pH بر میزان جذب

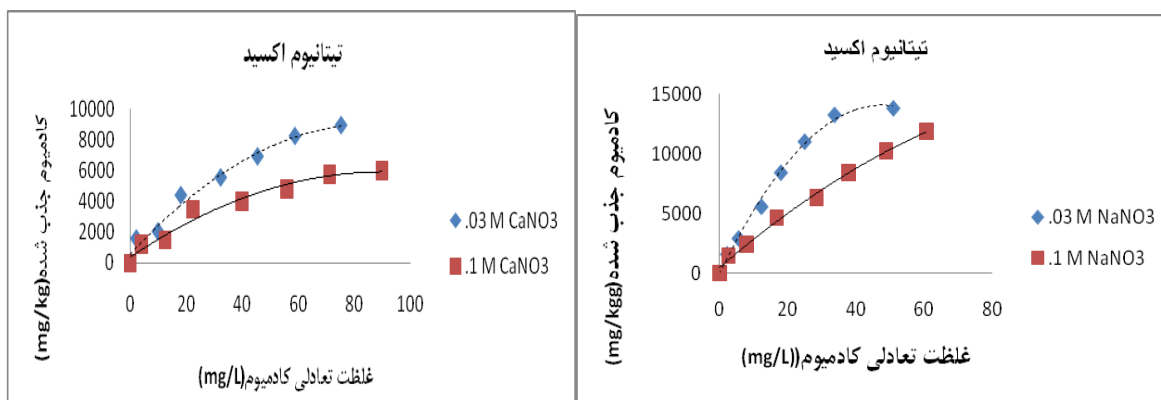
pH یکی از مهم‌ترین فاکتورهای موثر در جذب فلزات سنگین بر روی جاذب‌های آلی از محیط‌های آلی است که نقش اساسی در تعیین غلظت گونه کاتیون موجود در محلول دارد. نتایج حاصل از اثرات pH روی مقدار جذب کادمیم توسط نانو اکسید در شکل ۱ آورده شده است. نتایج نشان داد که جذب کادمیم بر روی اکسیدهای تیتانیوم به شدت تابع pH محلول بود و جذب یون‌های کادمیم با افزایش pH افزایش یافت، به طوری که حداکثر مقدار جذب در pH ۷ مشاهده شد. با افزایش pH غلظت یون‌های هیدروژن در محلول کاهش می‌یابد و پروتون از گروه‌های فعال سطحی مواد آلی و گروه‌های انولی موجود در سطح جاذب آزاد و در نتیجه غلظت یون‌های دارای بار منفی مثل یون‌های هیدروکسیل افزایش می‌یابد (Kannan و Veemaraaj، ۲۰۱۰). اثر pH محلول بر جذب بر اساس بار سطح جاذب توصیف می‌شود در pH های پایین اکسیدهای آبدار (MOH) سطح به طور کامل توسط یون‌های هیدروژن پوشش داده می‌شوند ولی در pH های بالا یون‌های هیدروکسیل با اکسیدهای آبدار واکنش می‌دهند و اکسیدهای دپروتونه تولید می‌کنند (Inan و همکاران، ۲۰۱۰).



شکل ۱- مقدار کادمیم جذب شده توسط نانو اکسید تیتانیوم در سطح مختلف pH (۴، ۶، ۷)

اثر قدرت یونی و نوع الکترولیت بر مقدار جذب

نتایج حاصل از بررسی اثر نوع الکترولیت و قدرت یونی روی مقدار جذب کادمیم توسط نانو ذره تیتانیوم اکسید در دو الکترولیت نیترات سدیم (NaNO₃) و نیترات کلسیم (CaNO₃) در دو قدرت یونی ۰/۰۳ و ۰/۱ مولار در شکل ۲ آورده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش قدرت یونی از ۰/۰۳ به ۰/۱ مولار میزان جذب کادمیم در هر دو الکترولیت NaNO₃ و CaNO₃ کاهش یافت. مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ نسبت به مدل تمکین برازش بهتری یافتند و حداکثر جذب تک‌لایه‌ای (q_{max}) در الکترولیت NaNO₃، از ۲۱۱۲۶ به ۱۹۴۲۱ میلی‌گرم در کیلوگرم و در الکترولیت CaNO₃، از ۱۴۶۲۵ به ۸۹۳۵ میلی‌گرم در کیلوگرم کاهش یافت (جدول ۱). از دیگر ضرایب مدل تجربی لانگمویر، K_L است. مقادیر K_L بر روی نانو اکسید تیتانیوم در هر دو الکترولیت با افزایش قدرت یونی از ۰/۰۳ به ۰/۱ مولار کاهش پیدا کرد. ضرایب مدل فروندلیچ و تمکین نیز با افزایش قدرت یونی در هر دو الکترولیت کاهش پیدا کردند. Anirudhan و Krishna (۲۰۰۳) بیان کردند که در قدرت‌های یونی بالا یون سدیم با کادمیم بر سر مکان‌های جذبی رقابت کرده و در نتیجه مقدار جذب کاهش می‌یابد.



شکل ۲- مقدار کادمیم جذب شده توسط نانو اکسید تیتانیوم در الکترولیت‌های CaNO_3 و NaNO_3 با قدرت یونی 0.03 و 0.1 مولار

جدول ۲- ثابت‌های ایزوترمی، ایزوترم لانگ مویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب کادمیم توسط نانو اکسید تیتانیوم

معادلات جذب	پارامترای معادلات	IS=0.1 M		IS=0.03 M	
		NaNO ₃	CaNO ₃	NaNO ₃	CaNO ₃
لانگمویر	q_{\max} (mg Kg ⁻¹)	۲۱۱۲۶	۱۴۶۲۵	۱۹۴۲۱	۸۹۳۵
	K_L (L mg ⁻¹)	۰/۰۴	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۲
	R^2	۰/۹۷	۰/۹۸	۰/۹۸	۰/۹۷
فروندلیچ	1/n	۰/۶۲	۰/۵۷	۰/۷۳	۰/۵۴
	K_F (mg ^{1-1/n} kg ⁻¹ L ^{1/n})	۱۳۱۵	۷۵۲	۵۷۴	۵۴۰
	R^2	۰/۹۵	۰/۹۸	۰/۹۹	۰/۹۷
تمکین	A (mg Kg ⁻¹)	۱۲۷۰	۷۰۰	۵۶۲	۵۰۰
	K_T	۲۷۸۲	۱۵۹۶	۲۱۳۲	۱۰۴۵
	R^2	۰/۷۱	۰/۷۵	۰/۶۷	۰/۷۰

نتیجه‌گیری

نانوذرات اکسید تیتانیوم کارایی بالایی در جذب کادمیم از محلول‌های آبی داشت و جذب سطحی کادمیم تابع pH، قدرت یونی و الکترولیت بود و با افزایش غلظت اولیه کادمیم، pH و کاهش قدرت یونی ظرفیت جذب کادمیم از محلول افزایش یافت، لذا در تصفیه آب و فاضلاب اقدامات اولیه مانند کاهش قدرت یونی محلول و یا افزایش pH می‌تواند بر کارایی تصفیه بیفزاید. ترتیب برآزش داده‌ها با مدل‌های ایزوترمی بصورت لانگ‌مویر < فروندلیچ < تمکین بود و با افزایش pH و کاهش قدرت یونی پارامترهای جذب (q_{\max} ، 1/n و A) و شدت جذب (K_L ، K_F و K_T) افزایش یافت. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که pH و قدرت یونی از پارامترهای مهم در فرایند جذب سطحی می‌باشند.



منابع

- Alvarez, E., Garcia, A. and Li, M. 2007. Removal of cadmium from aqueous solution by polygorokite. *Journal of Hazardous Material*, 147, 594-600.
- Asuquo, E.D. and Abia, A.A. 2006. Lead (II) and nickel (II) adsorption Kinetics from aqueous solutions using chemically modified and unmodified agricultural adsorbent, *African journal of biotechnology*, 5, 1475- 1482.
- Jiang, L., Xu, R. and Li, S. 2010. Effect of strength and mechanism of Cu adsorption by goethite and Al₂O₃. *Journal of Soil Research*, 55, 5547-5552.
- Kaewsarn, Y.Q. 1999. A model for pH dependent equilibrium of heavy metal bio sorption. *Journal of chemical and engineering*, 16(6), 753-757.
- Kannan, N. and Veemaraj, T. 2010. Detoxification of toxic metal ions by sorption onto activated carbon from heave *brasiliensis* bark. *Global NEST journal*. 2(12), 197-205.
- Krishna, K.A. and Anirudhan, T.S. 2003. Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steamactivated sulphureted carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: kinetics and equilibrium studies. *Water SA*, 29, 147-156.
- Liu, Q. Y., zhang, J., Xiang, R., Williams, L., Talley, J.W. and Neal, C.R. 2008. Influence of ionic strength, electrolyte type and NOM on As (V) adsorption onto TiO₂. *Journal of environmental science and Health*, 43, 430-436.
- Mataka, L.M., Sajidu, S.M.I., Masamba, W.R.L. and Mwatseteza, J.F. 2010. Cadmium sorption by *Maringa stenopetala* and *Maringa oleifera* seed powders: batch, time, temperature, pH and adsorption isotherm studies. *International journal of water resources and environmental engineering*, 2(3), 50-59.
- Riley, J.M., Zachara, R.J. and Wobber, D.E. 1992. Chemical contaminants on DOE lands and selection of contaminated mixtures. *Subsurface Science research*, 4, 473-476.
- Salam, N. and Adekola, F.A. 2005. The influence of the pH and adsorbent concentration on adsorption of Pb and Zn on natural goethite. *African journal of science and technology (AJST) Science and engineering*, 6(2), 55-66.
- Sanchez, A.G. and Alvarez, F. 2007. Sorption of heavy metals from industrial waste water by low-cost mineral silicates. *Clay Minerals*, 34, 469-477.
- Volesky, B. and Schiewer, R. 1995. Bio sorption of heavy metals. *Progress of biotechnology*, 11, 235-250.



Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Investigating isothermal adsorption of Cadmium by nano titanium oxide

Sharifmand¹, M., Sepehr^{*2}, E., Ghasemi³, M., Hamzenejad⁴, R.

- ¹ Ph.D. Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Urmia, Iran
² Associate Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Urmia, Iran
³ M. Sc. Graduated, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Urmia, Iran
⁴ Ph.D. Graduated, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Urmia, Iran

Abstract

In order to study the equilibrium of cadmium (Cd) adsorption by nano titanium oxide from aqueous solutions, an experiment carried out with initial concentrations of Cd²⁺ (0-120 mg.L⁻¹) at three pH (4, 6 and 7) and two ionic strength (0.1 and 0.03 M) with sodium nitrate (NaNO₃) and calcium nitrate (CaNO₃) as a background solution. Ionic strength, pH and background solution significantly affected Cd adsorption and the highest adsorption capacity was obtained at pH 7 and ionic strengths of 0.03M NaNO₃. The adsorption data were well fitted with Langmuir and Freundlich models compared to Temkin model, and Langmuir maximum adsorption (q_{max}) were obtained 271155 mg.kg⁻¹ at 7 pH. Sorption capacity factors (q_{max}, K_F and A) and sorption energy factors (K_L, 1/n and K_T) increased with increasing pH and decreasing the ionic strength. Finally, results of this study showed that titanium oxide nanoparticles can be used as effective and useful absorbent for Cd²⁺ removal from aqueous solutions.

Keywords: Adsorption isotherm, ionic strength, initial concentration, pH

* Corresponding author, Email: e.sepeher@urmia.ac.ir