

## فراهمی کادمیم در سوسپانسیون‌های خاک و نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم در حضور اسیدهومیک

ثمانه آریابد<sup>۱\*</sup>، امیر فتوت<sup>۲</sup>، رضا خراسانی<sup>۳</sup> و محمدحسن انتظاری<sup>۴</sup>

۱، ۲ و ۳- به ترتیب دانشجوی دکتری، استاد و دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، ۴- استاد گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

### چکیده

آلودگی خاک به کادمیم یکی از چالش‌های مهم محیطی است. نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم می‌توانند کادمیم را از خاکهای آلوده جذب کنند و کارایی جذب به ویژگی‌های محلول خاک از جمله مقدار مواد آلی بستگی دارد. در این مطالعه غلظت Cd-DTPA و کادمیم محلول در سوسپانسیون‌های خاک و نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم در غلظت‌های مختلف اسیدهومیک (۵، ۲۰ و ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر)، در دو نسبت خاک به آب (۱:۵ و ۱:۲۰) و در غلظت‌های مختلف نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم (صفر، ۱ و ۵ درصد وزنی/وزنی) مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اسیدهومیک، غلظت Cd-DTPA کاهش و غلظت کادمیم محلول در آب افزایش می‌یابد. اسیدهومیک باعث پایداری بیشتر نانوذرات شده و در نتیجه جذب کادمیم در سطح نانو ذرات و به دنبال آن غلظت کادمیم محلول افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش غلظت نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم Cd-DTPA افزایش، کادمیم محلول در آب و pH محلول رویی سوسپانسیون‌ها کاهش پیدا می‌کند. کاهش pH اسیدیته باعث کاهش دفع کادمیم از سطح خاک شده و پایداری نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم افزایش می‌یابد. مشاهدات ما نشان داد که نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم می‌تواند غلظت کادمیم محلول را در سوسپانسیون‌های خاک در حضور اسیدهومیک کاهش دهد. واژه‌های کلیدی: نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم، کادمیم، فراهمی، سوسپانسیون خاک، اسیدهومیک

### مقدمه

آلودگی خاک به فلزات سنگین از جمله کادمیم در دهه‌های گذشته زیاد مورد توجه قرار گرفته است. کادمیم یک عنصر بسیار سمی است که برای هیچ موجود زنده‌ای ضروری شناخته نشده است (McBride, 1994). نانوذرات به علت داشتن سطح روبه زیاد و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاص، مواد کمی بسیار مهمی در آلودگی‌زدایی خاک محسوب می‌شوند. نانوذرات در مقایسه با ذرات بزرگتر همان ماده، ویژگی‌های کاملاً جدید و بهبودیافته‌ای نشان می‌دهند (Perez et al., 2004). یکی از این ویژگی‌ها این است که اکثر اتم‌های نانوذرات در سطح آنها قرار دارد. اتم‌های سطحی غیراشباع هستند و به راحتی با اتم‌های دیگر پیوند تشکیل می‌دهند. بنابراین نانوذرات واکنش‌پذیری شیمیایی بالایی دارند (Liang et al., 2000). هر چند با کاهش سایز ذره از میکرومتر به نانومتر افزایش انرژی سطحی باعث کاهش پایداری ذره می‌شود. در نتیجه نانوذرات به علت نیروهای واندروالس و دیگر اثرات متقابل، کلوخه‌ای می‌شوند و ظرفیت جذب سطحی و انتخاب‌پذیری نانوذرات به مقدار زیادی کاهش پیدا می‌کند و یا حتی از بین می‌رود (Hua et al., 2012).

از بین نانوذرات موجود، نانوذرات اکسیدفلزی مثل دی‌اکسیدتیتانیوم به عنوان یکی از انواع نویدبخش برای حذف فلزات سنگین از جمله کادمیم محسوب می‌شود (Gao et al., 2004; Recillas et al., 2011; Chen et al., 2012; Hua et al., 2012). پایداری نانوذرات در خاک‌ها و کارایی آنها در تیمارهای آلودگی‌زدایی از طریق فرآیندهای جذب، واکنش‌های اکسایش کاهش و تشکیل رسوب نقش مهمی در فراهمی زیستی عناصر کم‌مصرف و سایر آلاینده‌ها دارد. پدیده کلوخه‌ای شدن و فرآیندهای جذب سطحی فلزات سنگین توسط نانوذرات در خاک به وسیله عوامل مختلفی از جمله ماده آلی خاک مثل اسیدهومیک (Fang et al., 2009; Tang et al., 2014; Wang et al., 2016) کنترل می‌شود.

هدف از این مطالعه بررسی نقش اسیدهومیک در پایداری نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم و فراهمی کادمیم در حضور نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم در خاک‌های آلوده شده به کادمیم می‌باشد.

## مواد و روش‌ها

به منظور بررسی اثر اسیدهومیک در میزان جذب کادمیم در سطح نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم در سوسپانسیون‌های خاک، آزمایشی بر پایه طرح کاملاً تصادفی با آرایش فاکتوریل با دو سطح نسبت خاک به آب (۱:۵ و ۱:۲۰)، سه سطح غلظت نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم (صفر، ۱ و ۵ درصد) و سه سطح غلظت اسید هومیک (۵، ۲۰ و ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر) در سه تکرار انجام شد. به این منظور ابتدا خاک آزمایش با استفاده از محلول حاوی نمک نترات کادمیم ( $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ) با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم آلوده گردید. غلظت کادمیم قابل استخراج با عصاره‌گیر DTPA (Lindsay and Norvell, 1978) پس از قرائت توسط دستگاه جذب اتمی مدل Shimadzu AA-670 برابر ۵/۱۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم در خاک آلوده بدست آمد.

نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم به صورت تجاری خریداری شد و بر اساس اطلاعات سازنده دارای خلوص بیش از ۹۹ درصد با ۸۰ درصد حجمی آنتاز و ۲۰ درصد حجمی روتایل، اندازه ذرات ( $D_{50}$ ) برابر ۲۰ نانومتر، سطح ویژه ۱۰ تا ۴۵ مترمربع بر گرم، چگالی حجمی ۰/۴۶ گرم بر سانتی‌مترمکعب و pH حدود ۵/۵ تا ۶ می‌باشد.

محلول مادر اسیدهومیک با حل کردن یک گرم اسیدهومیک جامد ( $C_9H_9NO_6$ ، وزن مولکولی ۲۲۷/۱۶ گرم بر مول) در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر و تکان دادن به مدت ۷۲ ساعت تهیه شد. بعد از آن به منظور حذف ذرات بزرگتر از ۴۵۰ نانومتر، سوسپانسیون به مدت ۱۰ دقیقه در ۱۰ هزار دور در دقیقه سانتریفوژ شد (Fotovat, 1997). به علت حلالیت محدود اسیدهومیک جامد، غلظت واقعی اسیدهومیک محلول با استفاده از دستگاه اسپکترومتر UV-VIS در طول موج ۲۵۴ نانومتر اندازه‌گیری شد. غلظت اسیدهومیک محلول ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر اندازه‌گیری شد.

پس از آلوده کردن خاک و تهیه محلول مادر اسیدهومیک به منظور انجام آزمایش مقدار مشخصی از نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم به درون لوله‌های پلاستیکی ۵۰ میلی‌لیتری دارای ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد و به منظور جداسازی کلوخه‌های نانوذرات از یکدیگر، لوله‌ها به مدت ۴۵ دقیقه در حمام اولتراسونیک (۵۰۰ وات - ۲۸ کیلوهرتز) فرو برده شد. سپس به سرعت و قبل از کلوخه‌ای شدن مجدد نانوذرات مقدار مشخصی خاک آلوده بسته به نسبت خاک به آب مورد نظر به هر لوله اضافه شد. بعد از آن ۲۵ میلی‌لیتر محلول اسیدهومیک با غلظت ۱۰، ۴۰ و ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر به منظور رسیدن به غلظت به ترتیب ۵، ۲۰ و ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر به لوله‌ها اضافه شد. به منظور ایجاد اثرات متقابل نانوذرات با خاک، لوله‌ها به مدت ۲۴ ساعت در یک شیکر رفت و برگشتی با دور ۱۵۰ دور در دقیقه، شیک و به مدت دو هفته در دمای اتاق رها شدند. برای جلوگیری از فعالیت میکروبی، دو قطره تولوئن به هر لوله اضافه شد و درب لوله‌ها بسته شد.

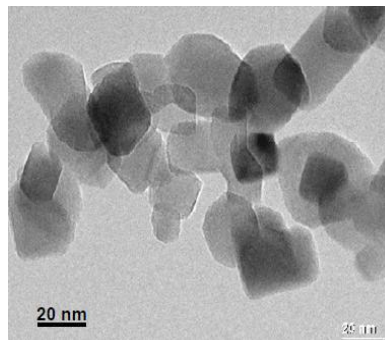
برای تعیین غلظت کادمیم محلول پس از گذشت دو هفته محلول رویی هر لوله به درون بطری‌هایی منتقل شد. سپس با توجه به وزن خاک هر لوله مقدار مشخصی عصاره‌گیر DTPA به لوله‌ها افزوده شده و پس از دو ساعت شیک با دور ۱۵۰ دور در دقیقه در یک شیکر رفت و برگشتی، لوله‌ها به مدت ۵ دقیقه در ۱۲ هزار دور در دقیقه سانتریفوژ شدند و غلظت کادمیم در محلول رویی سانتریفوژ با دستگاه جذب اتمی مدل Shimadzu AA-670 قرائت شد. آنالیز آماری با استفاده از نرم افزار MSTAT-C و پیرایش ۱/۴۲ انجام گرفت.

## نتایج و بحث

جدول ۱ برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک و شکل ۱ تصویر نانوپودر دی‌اکسیدتیتانیم تجاری که با میکروسکوپ انتقال الکترونی (TEM) تهیه شده است را نشان می‌دهد.

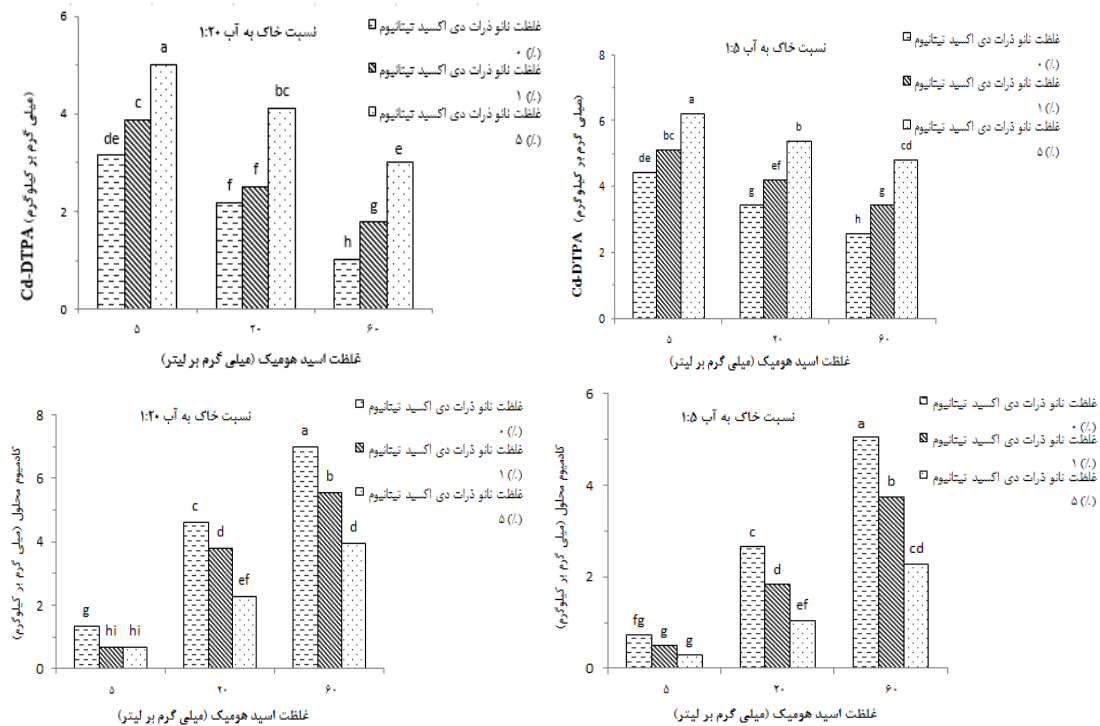
جدول ۱- برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک آزمایش

ویژگی	واحد اندازه گیری	مقدار
بافت	-	لوم
pH اشباع	-	۷/۶۵
EC عصاره اشباع	dS.m <sup>-1</sup>	۰/۷
ماده آلی	%	۰/۷۷
آهک	%	۱۶/۲۵



شکل ۱- تصویر TEM نانوذرات دی اکسید تیتانیوم تجاری

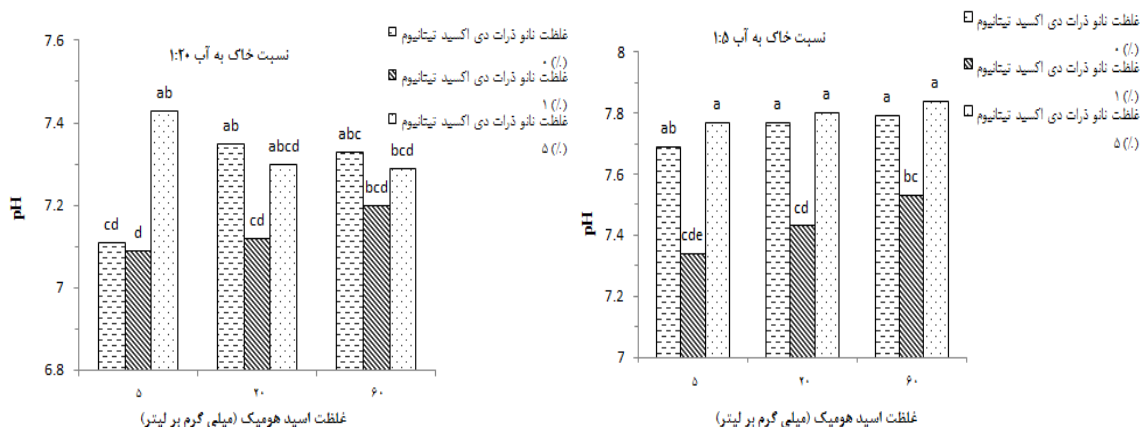
نمودارهای کادمیم استخراج شده با عصاره گیر DTPA (Cd-DTPA) در غلظت‌های مختلف اسید هومیک، کاهش معنی دار نمودارهای را با افزایش غلظت اسید هومیک نشان می‌دهد (شکل ۲).



شکل ۲- غلظت Cd-DTPA و کادمیم محلول در آب در تیمارهای مختلف اسید هومیک

غلظت Cd-DTPA در سه سطح غلظت نانوذرات دی اکسیدتیتانیوم به صورت ۵٪ نانوذرات دی اکسیدتیتانیوم <math> < 1.1 </math> نانوذرات دی اکسیدتیتانیوم <math> < </math> صفر درصد نانوذرات دی اکسیدتیتانیوم بوده و غلظت کادمیم محلول روند معکوسی را نشان داد (شکل ۲). مواد هومیک ترکیبات آلی مهم خاک به شمار می روند. در خاکها مواد آلی روی سطح نانوذرات جذب می شوند. جذب مواد آلی در سطح نانوذرات به طرق مختلف روی ویژگی های نانوذرات تأثیر می گذارد. مواد هومیک در pH های محیطی بار منفی دارند و بنابراین جذب آنها در سطح نانوذرات باعث می شود که بار کل در سطح نانوذرات منفی باشد. این امر باعث افزایش پایداری نانوذرات در محلول شده و در نتیجه کلوخه ای شدن و ترسیب نانوذرات در محلول کاهش می یابد. اثرات ممانعت فضایی<sup>۱</sup> نیز در افزایش پایداری نانوذرات پوشیده شده با اسیدهومیک نقش دارد. در مقابل در pH های پایین اسیدهومیک باعث کلوخه ای شدن نانوذرات می شود. در pH های پایین بار منفی اسیدهومیک به اندازه کافی کم می شود که در نتیجه اثرات متقابل آگریزی باعث کلوخه ای شدن اسیدهومیک می شود که به دنبال آن ذرات پوشیده شده با اسیدهومیک نیز مستعد کلوخه ای شدن می شوند (Tourinho et al., 2012). علاوه بر pH محیط مقدار کاربرد اسیدهومیک نیز در پایداری نانوذرات نقش دارد. در مقادیر کم کاربرد اسیدهومیک (۲ میلی گرم برلیتر) اسیدهومیک با خنثی کردن بارهای مثبت سطح نانوذرات مگنتیت، ذرات را به نقطه صفر بار الکتریکی<sup>۲</sup> نزدیک می کند. در مقادیر زیاد کاربرد اسیدهومیک (۲۰ میلی گرم برلیتر) اسیدهومیک قادر است به طور کامل سطح نانوذرات مگنتیت را پوشش دهد و پروفیل نقطه صفر سوسپانسیون را شبیه به خودش بکند (Hu et al., 2010). به هر حال هر چه pH از نقطه صفر بار الکتریکی بیشتر باشد (یعنی همه pH های بدست آمده در این مطالعه؛ شکل ۳)، به علت اینکه هم نانوذرات دی اکسیدتیتانیوم و هم پلی آنیون های هومیک دارای بار منفی هستند جذب اسیدهومیک در سطح ذرات به طور کلی غیر قابل انتظار است. هر چند جذب اختصاصی (غیر کلوبی) بین اسیدهومیک و نانوذرات می تواند وجود داشته باشد که باعث جذب اسیدهومیک در سطح نانوذرات می شود (Vermeer et al., 1998).

در یک غلظت مشخص اسیدهومیک، افزایش مقدار کاربرد نانوذرات دی اکسیدتیتانیوم از ۱ درصد به ۵ درصد باعث افزایش pH محلول رویی سوسپانسیون ها شده است (شکل ۳). به طور کلی دو عامل مهم تعیین کننده اثر pH می باشد. الف: در pH های بالاتر از نقطه صفر بار الکتریکی نانوذرات دی اکسیدتیتانیوم ( $ZPC_{TiO_2} = 6.2$ ) و اسیدهومیک ( $ZPC_{HA} = 1.9$ ) تیتانیوم بار منفی خواهد داشت و بنابراین مقدار کادمیم جذب شده در سطح تیتانیوم و در نتیجه مقدار Cd-DTPA با افزایش pH به دنبال افزایش غلظت نانوذرات از ۱ درصد به ۵ درصد افزایش می یابد (شکل ۲). ب: زنجیره آلیفاتیک اسیدهومیک در pH کمتر از ۷ تشکیل ساختارهای شبکه ای، خطی و اسفنجی می دهد، اما در pH بالاتر از ۷ متراکم می شود (Chen and Schnitzer, 1976). بنابراین با افزایش pH مکان های قابل دسترسی برای جذب کادمیم وجود خواهد داشت.



شکل ۳- pH در محلول سوسپانسیون ها در تیمارهای مختلف اسید هومیک

<sup>1</sup> Steric repulsion

<sup>2</sup> Zero Point of Charge (ZPC)



- Chen Q., Yin D., Zhu S. and Hu X. 2012. Adsorption of cadmium (II) on humic acid coated dioxide. *Journal of Colloid Interface Science*, 357: 241-248.
- Chen Y. and Schnitzer M. 1976. Scanning electron microscopy of a humic acid and of a fulvic acid and its metal and clay complexes. *Soil Science Society American Journal*, 40: 682-686.
- Fang J., Shan X-Q., Wen B., Lin J-M. and Owens G. 2009. Stability of titania nanoparticles in soil suspensions and transport in saturated homogeneous soil columns. *Environmental Pollution*, 157: 1101-1109.
- Fotovat A. 1997. Chemistry of indigenous Zn and Cu in the soil-water system: Alkaline, sodic and acidic soils. PhD thesis for Soil Science, Faculty of Agriculture and Natural Resource Science The University of Adelaide, Australia.
- Gao Y., Wahi R., Kan A.T., Falkner J.C., Colvin V.L. and Tomson M.B. 2004. Adsorption of cadmium on anatase nanoparticles-effect of crystal size and pH. *Langmuir*, 20: 9585-9593.
- Hu J-D., Zevi Y., Kou X-M., Xiao J., Wang X-J. and Jin Y. 2010. Effect of dissolved organic matter on the stability of magnetite nanoparticles under different pH and ionic strength conditions. *Science of the Total Environment*, 408: 3477-3489.
- Hua M., Zhang S., Pan B., Zhang W., Lv L. and Zhang Q. 2012. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 211-212: 317-331.
- Liang P., Qin Y., Hu B. Li C., Peng T. and Jiang Z. 2000. Study of the adsorption behavior of heavy metal ions on nanometer-size titanium dioxide with ICP- AES. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 368: 638 – 640.
- Lindsay W L. and Norvell W A. 1978. Development of DTPA soil test for Zn, Fe, Mn and Cu. *Soil Science Society American Journal*, 42: 421-428.
- McBride M B. 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press.
- Perez j., Bax L., Escolano C. 2004. Roadmaps at 2015 on nanotechnology application in the sectors of: materials, health and medical systems, energy. Willems & van den Wildenberg (W & W), Barcelona, Spain.
- Recillas S., Garcia A., Gonzalez E., Casals E., Puentes V., Sanchez A. and Font X. 2011. Use of CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for the removal of lead from water-toxicity of nanoparticles and derived compounds. *Desalination*, 277: 213-220.
- Tang W-W., Zeng G-M., Gong J-L., Liang J., Xu P., Zhang C. and Huang B-B. 2014. Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: A review. *Science of the Total Environment*, 468-469: 1014-1027.
- Tourinho P.S., Gestel C.A.M.v., Lofts S., Svendsen C., Soares A.M.V.M. and Loureiro., S. 2012. Metal-based nanoparticles in soil: Fate, behavior, and effects on soil invertebrates. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31: 1-14.
- Vermeer A.W.P., Van Riemsdijk W.H. and Koopal L.K. 1998. Adsorption of humic acid to mineral particles. 1. Specific and electrostatic interactions. *Langmuir*, 14: 2810-2819.
- Wang P., Qi N., Ao Y., Wang C. and Wang Z. 2016. Effect of light-active nanomaterials on the behavior of cadmium (II) in the presence of humic acid: the case of titanium dioxide. *Desalination and Water Treatment*, 57: 1-12.



## Cadmium availability in nano TiO<sub>2</sub> and soil suspensions at the present of humic acid

S. Aryabod<sup>1\*</sup>, A. Fotovat<sup>2</sup>, R. Khorasani<sup>3</sup>, M. H. Entezari<sup>4</sup>

1, 2 and 3- PhD Student, Professor and Associate Professor respectively, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, 4- Professor, Department of Chemistry, Ferdowsi University of Mashhad, Iran

### Abstract

Cadmium contamination of soil is a major challenge to the environment. Titanium dioxide nanoparticles can adsorb cadmium from contaminated soil and adsorption efficiency depends on the characteristics of the soil solution including the amount of organic matter. In this study, the availability of cadmium in soil and nano-TiO<sub>2</sub> suspensions was tested as a function of humic acid (5, 20 and 60 mg/L HA) in two soil: solution ratios (1:5 and 1:20) and different amounts of nanoparticles (0, 1 and 5% w/w). The results showed that with the increasing of humic acid concentration, Cd-DTPA decreased and the concentration of water dissolved cadmium increased. Humic acid caused the nanoparticles was more stable and adsorption of cadmium in the nano-particles increased concentration of dissolved cadmium. Moreover, with increasing concentrations of titanium dioxide nanoparticles Cd-DTPA increased, water soluble cadmium and pH in supernatant decreased. Decrease of pH reduced desorption of cadmium from the soil and increased the stability of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. Our observations showed that titanium dioxide nanoparticles can diminish dissolved cadmium concentration in soil suspensions in the presence of humic acid.

**Keywords:** titanium dioxide nanoparticles, cadmium, availability, soil suspension, humic acid