

## جذب کادمیم در سطح نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم در سوسپانسیون‌های خاک

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

۱. دانشجوی دکتری علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

۲. دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

۳. دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

۴. استاد، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۲/۲۹ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۵/۴/۲۶ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۵/۶/۷)

### چکیده

در این مطالعه برخی عوامل مؤثر در میزان جذب کادمیم در سطح نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم در خاک و پایداری نانوذرات در سوسپانسیون‌های خاک مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج این مطالعه نشان داد که در خاک آلوده به کادمیم در محیط سوسپانسیون، مقدار تثبیت کادمیم توسط نانوذرات که به جذب کادمیم در سطح نانوذرات نسبت داده می‌شود، به نسبت خاک به آب (۱:۲۰، ۱:۱۰ و ۱:۵)، میزان آلودگی خاک به کادمیم (۵ و ۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم کادمیم کل در خاک) و مقدار کاربرد نانوذرات (صفر، ۰/۵، ۱ و ۵ درصد) بستگی دارد. به طوری که کمترین میزان کادمیم استخراج شده با عامل کلات کننده DTPA (Cd-DTPA) در نسبت خاک به آب ۱:۵ و مقدار ۵ درصد نانوذرات و در خاک با سطح آلودگی ۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم کادمیم مشاهده شد. همچنین نتایج آزمایش‌های پایداری نشان داد که نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم در سوسپانسیون‌های خاک طی گذشت ده روز از زمان رهاسازی سوسپانسیون‌ها نسبت به زمان ابتدایی از افزودن نانو ذرات، پایداری خوبی نشان دادند. به طور کلی باتوجه به اینکه غیرمتحرک کردن کادمیم در خاک‌ها یک تکنیک برای بهبود کیفیت خاک است و نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم پایداری خوبی در سوسپانسیون‌های خاک نشان دادند، استفاده از نانوذرات آلودگی زدایی خاک‌های آهکی مناسب می‌باشد.

واژه های کلیدی: آلودگی زدایی خاک، Cd-DTPA، نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم، پوشش، پایداری

### مقدمه

نانو فناوری یکی از نویدبخش‌ترین فناوری‌ها در قرن بیست و یکم می‌باشد که یکی از کاربردهای مهم آن استفاده از نانوجاذب‌ها برای حذف آلاینده‌های خاک است. نانو ذرات اکسید فلزی و به خصوص نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم جاذب‌های خوبی در تیمارهای آلودگی زدایی خاک، رسوبات و آب‌ها به شمار می‌روند (Hua et al., 2012; Chen et al., 2011; Gao et al., 2004). ویژگی‌های موادی مثل دی‌اکسیدتیتانیوم وقتی به مقیاس نانو تبدیل شوند به طور اعجاب‌انگیزی تغییر می‌کند. به طور مثال با تغییر اندازه ذرات آناتاز از ۳۳۰ نانومتر به ۸ نانومتر سطح ویژه ذرات از ۹/۵ مترمربع بر گرم به ۱۸۵/۵ مترمربع بر گرم افزایش می‌یابد (Wilson et al., 2008). در زیر آستانه صد نانومتر نسبت سطح رویه به وزن و نسبت تعداد کل اتم‌ها در سطح یک ساختار، به اندازه‌ای زیاد می‌شود که ویژگی‌های سطحی مثل واکنش پذیری شیمیایی اهمیت پیدا می‌کند (Owen and

Depledge, 2005). واکنش پذیری سطحی بالای نانوذرات که به علت اندازه کوچک و سطح رویه بزرگ در واحد وزن نانوذرات می‌باشد باعث می‌شود که نانوذرات از جمله نانوذرات اکسید فلزی ظرفیت جذب سطحی و انتخاب‌گری بالایی برای آلاینده‌های آلی و معدنی داشته باشند (Hua et al., 2012; Farre et al., 2011) به طوری که نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم می‌توانند فلزات سنگین کادمیموم (Chen et al., 2012; Gao et al., 2004)، سرب (Hua et al., 2011; Recillas et al., 2012; et al., 2012)، روی، نیکل و مس (Hua et al., 2012) را جذب سطحی کنند. علاوه بر این حذف آنیون‌ها نیز با دی‌اکسیدتیتانیوم امکان پذیر است (Mattigod et al., 2005). جذب سطحی فلزات سنگین در سطح نانوذرات عمدتاً یک فرایند الکتروستاتیک (Hua et al., 2012; Gao et al., 2004) و برگشت پذیر (Gao et al., 2004) است و به عوامل مختلفی مثل اندازه ذره (Hua et al., Recillas et al., 2011; Gao et al., 2004)؛ مورفولوژی (Hua et al., 2012)؛ پوشش یا گروه‌های عامل سطحی (al., 2012)؛ ماده‌آلی (Chen et al., 2012)؛ اسیدیته (Gao et al., 2011)؛ قدرت یونی (Hua et al., 2012; Chen et al., 2012) و

پایداری نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم در سوسپانسیون‌های خاک نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم از دو منبع، یکی نانوذرات خریداری‌شده به صورت تجاری (Nanosany Corporation<sup>TM</sup>, USA) و دیگری نانوذرات ساخته‌شده در دانشگاه مالک‌اشتر تهران (بدون پوشش و با پوشش سورفکتانت‌آنیونی سدیم دو دسیل بنزن سولفونات) تهیه شدند. نانوذرات ساخته‌شده با روش سل‌ژل (Sol gel) و با ماده‌اولیه تیتانیوم‌تری‌ایزوپروکساید سنتز شدند (Isley and Penn, 2006). براساس اطلاعات سازنده، نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم تجاری دارای خلوص بیشتر از ۹۹ درصد با ۸۰ درصد حجمی آنازات و ۲۰ درصد حجمی روتایل، اندازه ذرات (D<sub>50</sub>) برابر ۲۰ نانومتر، سطح ویژه ۱۰ تا ۴۵ مترمربع بر گرم، چگالی حجمی ۰/۴۶ گرم بر سانتی‌مترمکعب و اسیدیته برابر ۵/۵ تا ۶ می‌باشند.

ابتدا توزیع اندازه ذرات در نمونه‌های پودری نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم با دستگاه Particle Size Analyzer مدل VASCO تعیین شد. همچنین تصویر TEM (Transmission Electron Microscopy) از نانوذرات تجاری تهیه شد و به‌منظور تعیین جنس پوشش، طیف FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) نانوذرات ساخته شده تهیه شد.

به‌منظور بررسی پایداری نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم در سوسپانسیون‌های خاک و نانوذرات، آزمایشی بر پایه طرح کاملاً تصادفی با آرایش فاکتوریل با دو تیمار شامل تیمار نانوذرات (بدون نانوذرات، نانوذرات تجاری (بدون پوشش)، نانوذرات ساخته‌شده بدون پوشش و نانوذرات ساخته‌شده پوشش‌دار) و تیمار زمان (صفر و ۱۰ روز) در دو تکرار انجام شد. به این ترتیب که ۱۲/۵ گرم خاک به همراه ۰/۲ گرم نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم و ۲۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر درون فلاسک‌های ارلن‌مایر به مدت ۲۴ ساعت در یک همزن رفت‌وبرگشتی با دور ۱۵۰ دور در دقیقه همزده شد و سپس به بشرهای ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل شده و سوسپانسیون‌ها به مدت ۱۰ روز رها شدند. سوسپانسیون نانوذرات قبل از استفاده به مدت ۴۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک (۵۰۰ وات - ۲۸ کیلوهرتز) فرو برده شد. برای جلوگیری از رشد میکروبه‌ها به هر سوسپانسیون دو قطره تولوئن افزوده شد و از شیشه ساعت به‌عنوان درب بشرها استفاده شد. در زمان صفر و ۱۰ روز از دو سانتی‌متری زیر سطح هر سوسپانسیون نمونه‌برداری انجام شد و توزیع اندازه ذرات در نمونه‌ها با روش تفرقه (Dynamic Light Scattering (DLS)) با استفاده از دستگاه Particle Size Analyzer مدل VASCO مشخص شد. قطر هیدرودینامیک ذرات با استفاده از فرمول معادله استوک-انیشنتین محاسبه شد.

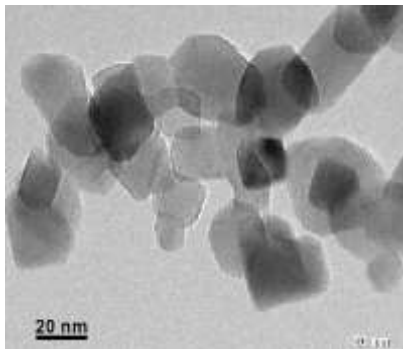
(Chen *et al.*, 2012) بستگی دارد. جذب سطحی فلزات سنگین در سطح نانوذرات اکسیدفلزی از جمله دی‌اکسیدتیتانیوم سمیت فلزات سنگین را نیز کاهش می‌دهد. زیرا کاتیون همراه با نانوذره مانند یک کیلیت فلزی عمل می‌کند و قادر به عبور از برخی غشاءهای زیستی که نسبت به کیلیت‌ها نفوذناپذیر هستند نمی‌باشد (Recillas *et al.*, 2011). علاوه بر جذب سطحی (Gao Hua; Chen *et al.*, 2012 Recillas *et al.*, 2011 *et al.*, 2004 *et al.*, 2012) نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم با مکانیسم اکسایش-کاهش (Mirhabibi *et al.*, 2006) نیز قادر به حذف فلزات سنگین می‌باشند. از طرفی از آنجا که قطره‌های دینامیکی نانوذرات بسیار بزرگتر از اندازه نانوذرات به‌طور مجزا است لذا هم‌آوری (Aggregation) یک فرایند معمول برای نانوذرات است (Lin *et al.*, 2010). هم‌آوری سطح‌ویژه کلی نانوذرات را کاهش می‌دهد و بنابراین واکنش‌پذیری آنها (He *et al.*, 2008; Lin *et al.*, 2010) و کارایی‌شان را در تیمارهای آلودگی‌زدایی (He *et al.*, 2008) محدود می‌کند. پایداری یا هم‌آوری نانوذرات از ویژگی‌های مهمی است که در رفتار نانوذرات اثر دارد. به علت وجود نیروهای جاذبه و اندروالس بین نانوذرات آنها تمایل به تجمع و توده‌ای شدن دارند (Reddy, 2010). همچنین نانوذرات کروی شکل به علت اثر متقابل کشش سطحی برای تشکیل انشعابات تجمع می‌یابند (Wang *et al.*, 1999). در مورد نانوذرات آهن وجود نیروهای مغناطیسی نیز به هم‌آوری آنها کمک می‌کند (Reddy, 2010). از جمله عوامل مؤثر در میزان هم‌آوری نانوذرات اسیدیته (Fang *et al.*, 2011; Bhatt and Tripathi, 2011; He, *et al.*, 2008; Farre *et al.*, 2009) ، قدرت یونی (Farre *et al.*, 2011; Fang *et al.*, 2009) ، ماده‌آلی (Bhatt and Tripathi, 2011; Fang *et al.*, 2011) ، غلظت نانوذره (Farre *et al.*, 2011; He *et al.*, 2008) ، غلظت مواد معلق (He *et al.*, 2008) ، اندازه نانوذره (He *et al.*, 2008) ، بار سطح یا پتانسیل زتا (Fang *et al.*, 2009) و پوشش یا عامل پراکنده‌ساز (Bhatt and Tripathi, 2011; Farre *et al.*, 2011) می‌باشد.

بنابراین این مطالعه با هدف بررسی پایداری نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در سوسپانسیون‌های خاک و نقش پوشش به عنوان عامل پایدارکننده نانوذرات و همچنین بررسی میزان جذب کادمیم در سطح نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم در سوسپانسیون‌های خاک و مطالعه برخی عوامل مؤثر در جذب مانند غلظت نانوذرات و پوشش آنها انجام شده است.

کیلوهرتز) فرو برده شد. سپس به سرعت و قبل از کلوخه‌ای شدن مجدد نانوذرات مقدار ۲/۵، ۵ و ۱۰ گرم خاک آلوده به مقدار مشخص کادمیم برای نسبت خاک به آب به ترتیب ۱:۲۰، ۱:۱۰ و ۱:۵ به هر لوله افزوده شد و حجم لوله‌ها با آب مقطر به ۵۰ میلی‌لیتر رسانده شد. به منظور ایجاد اثرات متقابل نانوذرات با خاک، لوله‌ها به مدت ۲۴ ساعت در یک همزن رفت‌وبرگشتی با دور ۱۵۰ دور در دقیقه همزده و به مدت دو هفته در دمای اتاق رها شدند. برای جلوگیری از فعالیت میکروبی (تغییر احتمالی در مقدار اسیدیته) دو قطره تولوئن به هر لوله اضافه شد و درب لوله‌ها بسته شد. پس از گذشت دو هفته محلول رویی هر لوله، به درون بطری‌هایی برای تعیین غلظت کادمیم محلول منتقل شد. از آنجا که غلظت کادمیم محلول در حد میکروگرم بر لیتر (Part per billion (ppb)) بدست آمد در اندازه‌گیری‌ها منظور نشد. سپس با توجه به وزن خاک هر لوله (۲/۵، ۵ و ۱۰ گرم خاک) مقدار مشخص عصاره‌گیر DTPA (به ترتیب ۱۰، ۲۰ و ۴۰ میلی‌لیتر عصاره‌گیر DTPA) به لوله‌ها افزوده شد و پس از دو ساعت همزدن با دور ۱۵۰ دور در دقیقه در یک همزن رفت و برگشتی لوله‌ها ابتدا به مدت ۱۵ دقیقه در سانتریفوژ با دور ۵۰۰۰ دور در دقیقه به منظور جداسازی خاک از محلول عصاره‌گیر سانتریفوژ شدند و سپس به منظور جداسازی نانوذرات از محلول عصاره‌گیر محلول‌ها به میکرو تیوب‌های دو میلی‌لیتری منتقل شدند و به مدت ۵ دقیقه با دور ۱۲۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ شدند و غلظت کادمیم در محلول رویی سانتریفوژ با دستگاه جذب‌آتمی مدل Shimadzu AA-670 قرائت شد.

### نتایج و بحث

جدول (۱) برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک را پیش از آزمایش و شکل (۱) تصویر نانو پودر دی‌اکسید تیتانیم تجاری که با میکروسکوپ انتقال الکترونی (TEM) تهیه شده است را نشان می‌دهد.



شکل ۱. تصویر TEM نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم تجاری

در خاتمه کلیه داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار MSTAT-C تجزیه آماری و تأثیر تیمارهای آزمایش با استفاده از آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح اطمینان ۵ درصد بررسی شد.

### جذب کادمیم در سطح نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم در سوسپانسیون‌های خاک

به منظور بررسی میزان جذب کادمیم در سطح نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم در سوسپانسیون‌های خاک آزمایشی بر پایه طرح کاملاً تصادفی با آرایش فاکتوریل با دو سطح کادمیم کل در خاک (۵ و ۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و چهار سطح غلظت نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم تجاری (صفر، ۰/۵، ۱ و ۵ درصد) و سه سطح نسبت خاک به آب (۱:۲۰، ۱:۱۰ و ۱:۵) در سه تکرار انجام شد. خاک مورد آزمایش از عمق صفر تا ۳۰ سانتی‌متری مزرعه دانشگاه فردوسی نمونه‌برداری شد و پس از آماده‌سازی با استفاده از محلول حاوی نمک نیترات کادمیم  $(Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$  با غلظت‌های ۵ و ۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم آلوده گردید. به این ترتیب که مقدار مشخصی خاک برای هر سطح آلودگی به صورت لایه‌ای نازک بر روی صفحات پلاستیکی پخش شد و مقدار محاسبه‌شده از نمک نیترات کادمیم در رطوبت زراعی خاک حل شده و بر سطح خاک‌ها اسپری شد. به منظور ایجاد شرایط مناسب برای واکنش خاک با کادمیم، خاک‌ها پس از انتقال به گلدان به مدت سه هفته در رطوبت زراعی (معادل ۱۴ درصد وزنی خاک آزمایش) با استفاده از توزین توسط ترازو در گلخانه نگهداری شد. بعد از آن خاک‌ها خشک، کوبیده و از الک دومیلیمتری عبور داده شده و غلظت قابل دسترس کادمیم پس از استخراج با عصاره‌گیر DTPA-TEA (Lindsay and Norvell, 1978) با دستگاه جذب‌آتمی مدل Shimadzu AA-670 قرائت شد. غلظت کادمیم قابل استخراج با عصاره‌گیر DTPA در خاک آلوده به کادمیم به مقدار ۵ و ۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم به ترتیب ۱/۴۷ و ۵/۱۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم بدست آمد. پس از آماده‌سازی خاک به منظور انجام آزمایش مقدار ۰/۰۱، ۰/۰۲ و ۰/۱۲ گرم نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم به ترتیب برای ۰/۵، ۱ و ۵ درصد نانو ذرات در نسبت خاک به آب ۱:۲۰، مقدار ۰/۰۲، ۰/۰۵ و ۰/۲۵ گرم نانو ذرات به ترتیب برای ۰/۵، ۱ و ۵ درصد نانو ذرات در نسبت خاک به آب ۱:۱۰ و مقدار ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۵ گرم نانو ذرات به ترتیب برای ۰/۵، ۱ و ۵ درصد نانو ذرات در نسبت خاک به آب ۱:۵ به درون لوله‌های پلاستیکی ۵۰ میلی‌لیتری دارای ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد و به منظور جداسازی کلوخه‌های نانوذرات از یکدیگر، لوله‌ها به مدت ۴۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک (۵۰۰ وات - ۲۸

جدول ۱. برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک آزمایش

ویژگی	واحد اندازه گیری	مقدار
بافت	-	لوم
رس	%	۲۳/۸۱
سیلت	%	۴۱/۳
شن	%	۳۴/۸۹
pH گل اشباع	-	۷/۶۵
EC عصاره اشباع	dS m <sup>-1</sup>	۰/۷
ماده آلی	%	۰/۷۷
آهک	%	۱۶/۲۵

### پایداری نانوذرات در سوسپانسیون های خاک

میانگین اندازه ذرات در هر دو زمان صفر و ده روز در تیمارهای نانوذرات به طور معنی داری کمتر از تیمار بدون افزودن نانوذرات دی اکسیدتیتانیم یا همان تیمار شاهد می باشد. به طوریکه میانگین اندازه نانوذرات در هر دو زمان در تیمار بدون افزودن نانوذرات حدود ۳۰۰ نانومتر و در تیمارهای نانوذرات در محدوده ۱۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر می باشد (شکل ۲). همچنین نتایج کلاس اندازه ذرات نیز نشان داد که در تیمار خاک بدون نانوذرات در هر دو زمان، ذرات در اندازه کوچکتر از صد نانومتر مشاهده نشد. در حالیکه در تیمارهای نانوذرات درصد قابل توجهی از ذرات در اندازه صفر تا صد نانومتر قرار داشتند که نشان دهنده حضور نانوذرات دی اکسیدتیتانیم و پایداری آنها در سوسپانسیون های خاک می باشد (شکل ۳). بنابراین همانطور که مشاهده می شود میانگین اندازه کلوخه های نانوذرات دی اکسیدتیتانیم در خاک مورد آزمایش در این مطالعه با قدرت یونی ۹ میلی مولار (هدایت الکتریکی برابر ۰/۷ دسی زیمنس بر متر) در حد نانومتر می باشد. مشابه چنین نتیجه ای در مطالعه دیگری نیز گزارش شده است (Lecoanet et al., 2004). پایداری نانوذرات در سوسپانسیون های خاک می تواند به این علت باشد که pH خاک از نقطه صفر بار الکتریکی ((Point of Zero Charge (ZPC)) نانوذرات دی اکسیدتیتانیم حدود یک واحد بیشتر است. pH خاک مورد مطالعه ۷/۶۵ (جدول ۱) و  $pH_{zpc}$  نانوذرات دی اکسیدتیتانیم حدود ۶/۸ می باشد (French et al., 2009). حداکثر هم آوری نانوذرات دی اکسیدتیتانیم در pH های نزدیک به نقطه ایزوالکتریک گزارش شده است (French et al., 2009; Fang et al., 2009). در سوسپانسیون های خاک در pH های بالاتر که پتانسیل زتای نانوذره منفی تر می شود، به علت دافعه زیاد با ذرات خاک تعلیق نانوذرات افزایش می یابد (Fang et al., 2009). همچنین باتوجه به اینکه هدایت الکتریکی خاک

مورد مطالعه ۰/۷ دسی زیمنس بر متر (قدرت یونی خاک ۹ میلی مولار) و ماده آلی خاک ۰/۷ درصد می باشد، خاک قدرت یونی و ماده آلی زیادی نداشته و بنابراین پایداری نانوذرات تحت تأثیر این عوامل نیز قرار نگرفته است. افزایش قدرت یونی و ماده آلی می تواند باعث هم آوری نانوذرات دی اکسیدتیتانیم شود (French et al., 2009; Fang et al., 2009). از طرفی مقدار رس نسبتاً زیاد خاک مورد مطالعه که حدود ۲۴ درصد می باشد (جدول ۱) به تعلیق نانوذرات دی اکسیدتیتانیم در سوسپانسیون های خاک کمک می کند. به طوریکه در مطالعه ای (Fang et al., 2009) مشخص شد که مقدار دی اکسیدتیتانیم معلق در سوسپانسیون های خاک بعد از ۲۴ ساعت با مقدار رس خاکها همبستگی مثبت نشان می دهد.

به هر حال در تیمار نانوذرات ساخته شده پوشش دار در زمان صفر، میانگین اندازه ذرات تفاوت معنی داری با تیمار شاهد نشان نداد در حالی که این تفاوت در زمان ده روز معنی دار شد (شکل ۲). علاوه بر این فراوانی ذرات در کلاس های کوچکتر اندازه ذرات (۱۰۰-، ۲۰۰-، ۳۰۰- و ۲۰۰- نانومتر) نیز در تیمار نانوذرات ساخته شده پوشش دار با گذشت زمان بیشتر شده است (شکل ۳). هر چند به طور کلی با گذشت زمان و ته نشست ترجیحی ذرات بزرگ تر، درصد ذرات کوچک تر در کلیه تیمارها افزایش پیدا کرده است. پوشش نانوذرات که به منظور جلوگیری از تجمع نانوذرات در سطح آنها قرار می گیرد، پایداری نانوذرات را افزایش می دهد. یون های پوشش به سطح نانوذرات به طور ضعیفی (پیوند الکتروستاتیکی نه کووالانسی) می چسبند (Recillas et al., 2011) و لایه ای اطراف نانوذره تشکیل می دهند که مانع تجمع نانوذره می شود (Bhatt and Tripathi, 2011). پوشش نانوذرات باعث غلبه نیروهای دافعه الکتروستاتیکی و یا نیروهای فضایی بر نیروهای جاذبه واندرالس و نیروهای مغناطیسی (در مورد نانوذرات آهن) می شود (Pan et al., 2010). پوشش استفاده شده در این مطالعه از نوع سورفکتانت آنیونی است که به دلیل داشتن گروه های عامل منفی با بارهای منفی موجود در خاک (رس ها و مواد آلی) دافعه الکتریکی ایجاد کرده و مانع چسبیدن به ذرات خاک می شود. نتیجه مشاهده شده در این مطالعه می تواند بیانگر تأثیر زمان در نشان دادن نقش مثبت پوشش در پایداری نانوذرات باشد به طوریکه در زمان صفر، به علت ایجاد اثرات متقابل با ذرات خاک پوشش به عنوان یک عامل منعقدکننده عمل می کند در حالیکه با گذشت زمان پوشش به عنوان عامل پایدارکننده نانوذرات عمل کرده و باعث پایداری نانوذرات در سوسپانسیون های خاک می شود. در مطالعه ای (Reddy, 2010)

نسبت خاک به آب ۱:۱۰ تحت تأثیر تیمارهای نانو قرار نگرفت. هرچند این نتایج در سطح آلودگی ۵ میلی گرم بر کیلوگرم کادمیم معنی دار نشد (شکل ۴). عدم تأثیر نانوذرات در غلظت Cd-DTPA می تواند به علت واجذب کادمیم از سطح نانوذرات پس از جذب شدن (Gao *et al.*, 2004) و یا جذب کاتیون ها و آنیون های دیگر در سطح نانوذرات (Shipley *et al.*, 2011) دی اکسید تیتانیم باشد. در مطالعه ای مشاهده شد که فلزات سنگین مختلف از جمله کادمیم، سرب، منگنز، کروم و کبالت برای جذب در سطح نانوذرات هماتیت در ستون خاک با یکدیگر رقابت می کنند (Shipley *et al.*, 2011). هرچند نانوذرات دی اکسید تیتانیم انتخاب گری بالایی برای جذب کادمیم و روی (یونهای  $Zn^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  با غلظت ۱ میلی گرم بر لیتر) در حضور آنیون ها و کاتیون های معمول (۱۰۰ تا ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر) نشان داده اند (Hua *et al.*, 2012). به هر حال نتیجه مشاهده شده در این مطالعه نشان می دهد که نانوذرات دی اکسید تیتانیم باعث تثبیت کادمیم در سوسپانسیون های خاک شده اند. کاهش غلظت قابل دسترس کادمیم در حضور نانوذرات می تواند به علت ایجاد پیوند شیمیایی محکم فلز سنگین با نانوذرات باشد که عصاره گیر DTPA قادر به استخراج فلز سنگین از سطح نانوذرات نمی باشد. به عبارتی در حضور نانوذرات، کادمیم توزیع مجدد شده و به بخش های پایدارتر خاک وارد شده است. در مطالعه ای (Liu and Zhao, 2007) بر روی خاک آلوده به سرب در سوسپانسیون های خاک مشخص شد که نانوذرات فسفات آهن باعث کاهش سرب به میزان ۳۳ تا ۹۳ درصد در بخش تبادل و کربنات و افزایش سرب در بخش باقیمانده با تشکیل کانی فسفات سرب (پیرومورفیت (Pyromorphite)) شدند. در مطالعه ای (Shafaei *et al.*, 2011) نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سبب انتقال نیکل به بخش اکسیدهای آهن و منگنز خاک شدند و به این ترتیب غلظت قابل دسترس نیکل در خاک تیمار شده با نانوذرات آهن کاهش پیدا کرد. در حالیکه غلظت قابل دسترس کادمیم تحت تأثیر تیمار نانوذرات قرار نگرفت و بیشترین مقدار نسبی کادمیم در بخش محلول و تبدالی قرار داشت. در مطالعات دیگری (Ghodsli *et al.*, 2011; Fathi and Mazaheri Nia, 2011) نانوذرات اکسید آهن به علت ایجاد خاصیت اسیدی و با کاهش موضعی اسیدیته خاک، سبب افزایش غلظت قابل دسترس عناصر کم مصرف در خاک شدند. به هر حال کاهش غلظت قابل دسترس کادمیم در حضور نانوذرات می تواند به کاهش قابلیت عصاره گیری DTPA در حضور نانوذرات نیز نسبت داده شود. در مطالعه ای (Shafaei *et al.*, 2011) مشاهده شد که

مشاهده شد که اصلاح سطحی نانوذرات با عوامل پراکنده ساز باعث کاهش واکنش پذیری نانوذرات آهن در زمان های اولیه بعد از کاربرد می شود. با گذشت زمان و تخریب پوشش، واکنش پذیری نانوذرات پوشش دار به اندازه نانوذرات فاقد پوشش زیاد می شود. همچنین کاربرد همزمان سلولاز به عنوان آنزیم مخرب پوشش همراه با نانوذرات مگنتیت پوشیده شده با کربوکسیل متیل سلولز واکنش پذیری آنها را به طور مؤثری بهبود می بخشد (Pan *et al.*, 2010).

همچنین در تیمار نانوذرات ساخته شده پوشش دار در مقایسه با نانوذرات ساخته شده فاقد پوشش درصد ذرات در کلاس های ریزتر (کلاسهای ۰-۱۰۰، ۱۰۰-۲۰۰ و ۲۰۰-۳۰۰ نانومتر) بیشتر می شود (شکل ۳). در حقیقت فراوانی بیشتر ذرات ریزتر در تیمار نانوذرات پوشش دار به وجود پوشش سورفکتانت نانوذرات نسبت داده می شود که می تواند با مکانیسم پایداری فضایی (Steric stabilization) باعث تعلیق نانوذرات در سوسپانسیون های خاک شود. در مطالعه ای (Fang *et al.*, 2009) مشخص شد که ماده آلی محلول مانند یک سورفکتانت عمل می کند و باعث تعلیق نانوذرات دی اکسید تیتانیم در سوسپانسیون های خاک می شود.

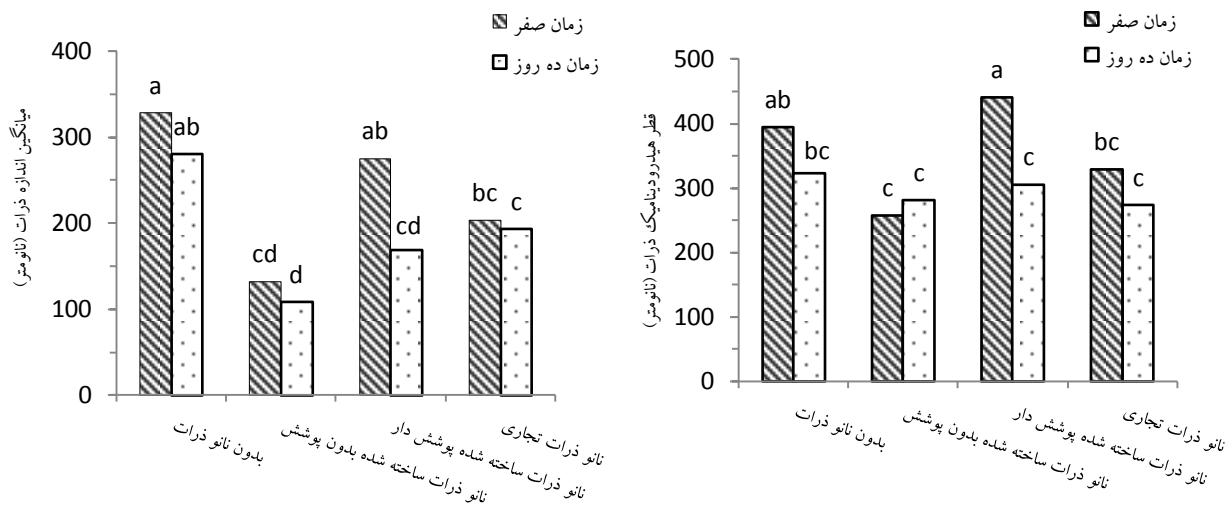
همانطور که در شکل (۳) مشاهده می شود در تیمار شاهد که نانوذرات دی اکسید تیتانیم افزوده نشده بود ۱۰ تا ۱۵ درصد ذرات در کلاس اندازه ذرات ۱۰۰-۲۰۰ نانومتر قرار گرفته اند. وجود ذراتی با این اندازه در سوسپانسیون های خاک می تواند بیانگر نانوذرات طبیعی موجود در خاک باشد. نانوذرات خاک به صورت نانوکانی ها (کانی هایی که فقط در اندازه نانو در خاک وجود دارند مثل رس ها و اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز) و نانوذرات کانی ها (کانی هایی که می توانند در اندازه های بزرگتر نیز در خاک وجود داشته باشند) یافت می شوند. نمونه های بارز نانوذرات طبیعی در خاک ها شامل کانی فری هیدریت، کلوخه های در مقیاس نانو ماده آلی طبیعی، ضمامت باکتریها معروف به نانوسیم ها و کلوئیدهای خاک می باشد (Farre *et al.*, 2010; Bernhardt *et al.*, 2010; Wilson *et al.*, 2008).

### جذب کادمیم در سطح نانوذرات دی اکسید تیتانیم در سوسپانسیون های خاک

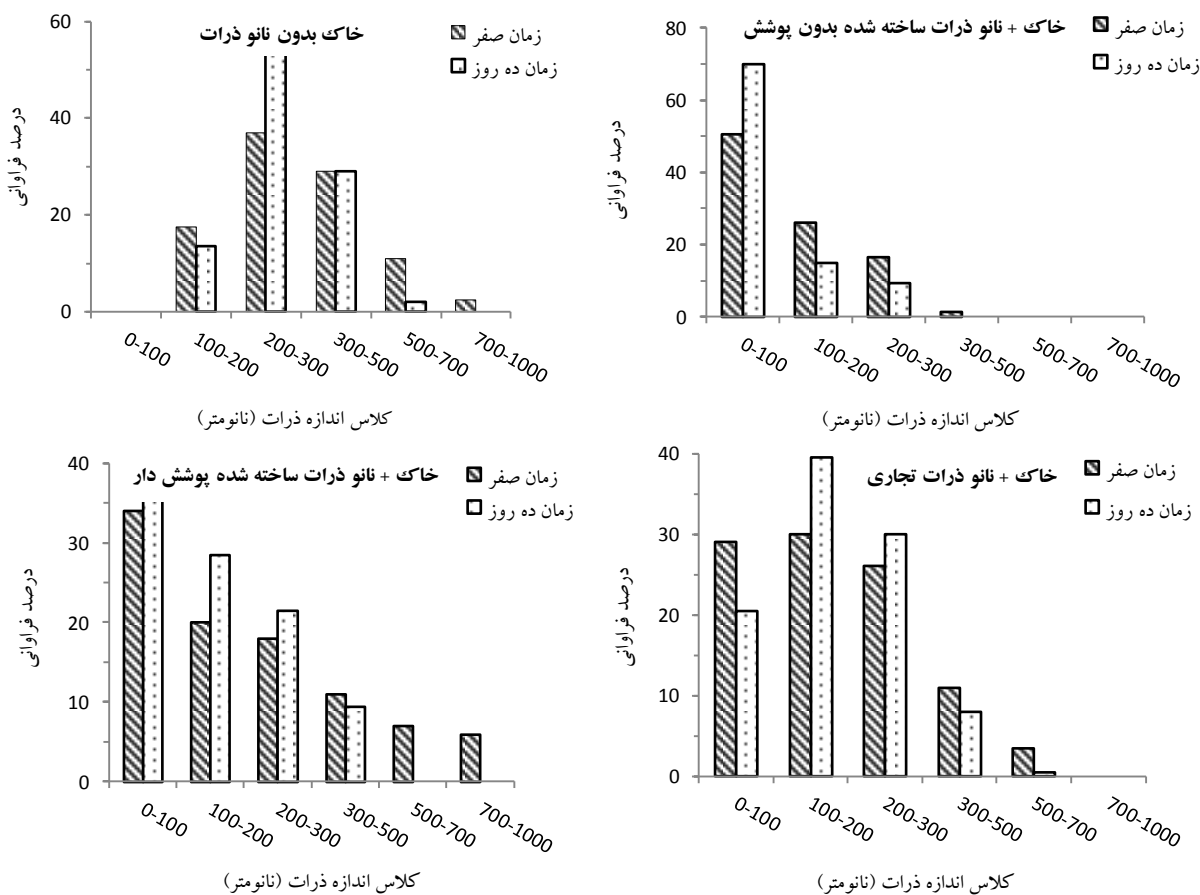
به طور کلی در سطح آلودگی ۱۰ میلی گرم بر کیلوگرم کادمیم نانوذرات دی اکسید تیتانیم باعث کاهش غلظت قابل دسترس کادمیم در سوسپانسیون های خاک با نسبت های خاک به آب ۱:۲۰ و ۱:۵ شدند و غلظت قابل دسترس کادمیم در

قابلیت عصاره‌گیری، عدم پایداری پیوند نانوذرات آهن با فلزات و عدم توانایی عصاره‌گیر DTPA برای استخراج کادمیم نسبت داده شد.

مقدار کادمیم قابل‌استخراج با DTPA در حضور و یا عدم حضور نانوذرات آهن صفرظرفیتی تفاوت معنی‌داری با یکدیگر نشان نمی‌دهند و این نتیجه با نتایج بدست‌آمده از عصاره‌گیری پی‌درپی هماهنگی کمی نشان داد که به تأثیر نانوذرات آهن در



شکل ۲. میانگین و قطر هیدرودینامیک ذرات در سوسپانسیون‌های خاک و نانوذرات



شکل ۳. توزیع اندازه ذرات در کلاس‌های مختلف در سوسپانسیون‌های خاک و نانوذرات

کاهش پیدا کرد. هرچند کاهش در تخریب PBC با کاهش در مقدار نانوذرات متناسب نبود.

در سطح آلودگی ۵ میلی گرم بر کیلوگرم کادمیم جذب کادمیم در نسبت خاک به آب ۱:۱۰ به طور معنی داری کمتر از نسبت های خاک به آب ۱:۲۰ و ۱:۵ بوده است. هرچند انتظار می رفت با افزایش نسبت خاک به آب از ۱:۵ به ۱:۱۰ و رقیق تر شدن سیستم، قدرت یونی کمتر شود و نانوذرات بهتر بتوانند جذب کادمیم را انجام دهند. همچنان که مشخص شده است پایداری نانوذرات تحت تأثیر قدرت یونی (Bhatt and Farre et al., 2011; Tripathi, 2011; Fang et al., 2009) و غلظت موادمعلق (He et al., 2008) قرار دارد. در مطالعه ای (Liu and Zhao, 2007) با افزایش حجم سوسپانسیون نانوذرات از نسبت خاک به سوسپانسیون ۱:۲ به نسبت خاک به سوسپانسیون ۱:۱۰، قابلیت آشویی سرب از خاکها افزایش یافته است. با افزایش قدرت یونی نیروی جاذبه بین کلئیدها بیشتر از دافعه می شود و بنابراین ذرات به یکدیگر می چسبند (Lin et al., 2010). در مطالعات مختلفی (Fang et al., 2009; French et al., 2009; Lin et al., 2010; Chen et al., 2011) افزایش قدرت یونی هم آوری نانوذرات دی اکسید تیتانیم را به همراه داشته است.

در نسبت های خاک به آب ۱:۲۰ و ۱:۵ حداقل غلظت نانوذرات برای جذب معنی دار کادمیم از خاک به ترتیب غلظت های ۰/۵ درصد و یک درصد می باشد (در نسبت خاک به آب ۱:۱۰ تفاوت معنی داری بین غلظت های مختلف نانوذرات با تیمار شاهد در غلظت Cd-DTPA مشاهده نشد). بنابراین با رقیق تر شدن سیستم و کاهش قدرت یونی غلظت های کمتری از نانوذرات لازم است تا بتواند فلزات سنگین خاک را به طور معنی داری جذب کند و مقدار جذب نیز بیشتر است. همچنانکه در نسبت خاک به آب ۱:۲۰ غلظت Cd-DTPA از ۴/۸۶ میلی گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۳/۳۹ میلی گرم بر کیلوگرم در تیمار ۰/۵ درصد نانوذرات رسید. در حالیکه در نسبت خاک به آب ۱:۵ غلظت Cd-DTPA از ۵/۱۲ میلی گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۴/۰۵ میلی گرم بر کیلوگرم در تیمار یک درصد نانوذرات رسید؛ بنابراین با رقیق تر شدن سیستم از نسبت خاک به آب ۱:۵ به ۱:۲۰ نه تنها جذب کادمیم در سطح نانوذرات در غلظت های کمتر نانوذرات انجام می شود بلکه مقدار جذب نیز بیشتر می باشد (۱/۴۷ واحد کاهش در غلظت Cd-DTPA در نسبت خاک به آب ۱:۲۰ در مقایسه با ۱/۰۷ واحد کاهش در غلظت Cd-DTPA در نسبت خاک به آب ۱:۵). همچنین در نسبت خاک به آب ۱:۲۰ بیشترین جذب در

قبل از اعمال تیمارهای آزمایشی، مقدار کادمیم قابل استخراج با DTPA از خاک با ۱۰ میلی گرم بر کیلوگرم کادمیم کل، ۵/۱۸ میلی گرم بر کیلوگرم می باشد و از خاک با ۵ میلی گرم بر کیلوگرم کادمیم کل، ۱/۴۷ میلی گرم بر کیلوگرم می باشد (جدول ۱). در حالیکه بعد از اعمال تیمارها حجم عصاره گیر DTPA نسبت به متد لیندزی (۲۰) به علت حجم عصاره گیر مورد نیاز با توجه به وزن خاک درون هر لوله، دو برابر استفاده شد. با این وجود تغییر چندانی در مقدار کادمیم استخراج شده با DTPA در مورد تیمار شاهد (بدون افزودن نانوذرات) که تنها دوهفته با آب در تعادل بوده است، در مورد هر دو سطح آلودگی، مشاهده نشد (شکل ۴). علت این امر می تواند توزیع مجدد کادمیم و ورود کادمیم به بخش های کمتر قابل دسترس در تعادل دوهفته ای با آب باشد.

به طور کلی در هر سه نسبت خاک به آب در سطح آلودگی ۵ میلی گرم بر کیلوگرم کادمیم، افزودن نانوذرات به خاک تأثیر معنی داری در جذب کادمیم در سطح نانوذرات نداشته است. در سطح آلودگی ۱۰ میلی گرم بر کیلوگرم کادمیم و در نسبت های خاک به آب ۱:۲۰ و ۱:۵ با افزایش غلظت نانوذرات جذب کادمیم در سطح آلودگی ۱۰ میلی گرم بر کیلوگرم کادمیم در نسبت های مختلف نانوذرات با تیمار شاهد در غلظت Cd-DTPA مشاهده نشد). ولی افزایش جذب با افزایش غلظت متناسب نبود. به این معنی که با پنج برابر شدن غلظت نانوذرات دی اکسید تیتانیم، جذب کادمیم توسط نانوذرات پنج برابر نشده است، بلکه بسیار کمتر از این مقدار افزایش یافته است. علت آن می تواند به پایداری کمتر نانوذرات در غلظت های زیادتر آنها نسبت داده شود. به طوری که مشخص شده است با افزایش غلظت نانوذرات به علت احتمال بیشتر برخورد نانوذرات با یکدیگر هم آوری بیشتر می شود (He et al., 2008). بنابراین برای اینکه فرایند آلودگی زدایی اقتصادی باشد بهتر است برای نسبت خاک به آب ۱:۲۰ از ۰/۵ درصد نانوذرات و برای نسبت خاک به آب ۱:۵ از ۱ درصد نانوذرات استفاده شود. در مطالعه ای (Fathi and Mazaheri Nia, 2011) با افزایش کاربرد مقادیر مختلف نانوذرات اکسید آهن (صفر، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۵ و ۱ درصد)، غلظت قابل دسترس آهن در خاک افزایش پیدا کرد و مقدار افزایش غلظت قابل دسترس آهن با مقدار افزایش کاربرد نانوذرات آهن متناسب نبود. همچنین در مطالعه ای (Varanasi et al., 2007) مقدار تخریب دی فنیل های چندگانه (Polychlorinated biphenyls (PBC)) در خاک با کاهش مقدار نانوذرات آهن از ۱ گرم به ۰/۱ گرم برای هر ۱۰ گرم خاک





استفاده از مقادیر یادشده نانوذرات در هر نسبت خاک به آب از نظر اقتصادی توجیه پذیرتر می باشد.

### سپاسگزاری

بدینوسیله از زحمات گرانقدر خانم مهندس فاطمه خاخره مسؤول دستگاه Particle Size Analyzer آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد که با دقت و حساسیت زیاد ما را در رسیدن به نتایج معتبر تر و دقیقتر یاری نمودند تشکر و قدردانی می شود.

قابل دسترس کادمیم از خاک قابل توصیه می باشد. هرچند در نسبت خاک به آب ۱:۵ بیشترین جذب کادمیم در غلظت ۵ درصد نانوذرات مشاهده شد که از نظر اقتصادی توجیه پذیر نمی باشد. به عبارت دیگر با افزایش غلظت نانوذرات از ۰/۵ درصد به ۵ درصد میزان تثبیت کادمیم در سوسپانسیون های خاک ۱۰ برابر نشده است. بنابراین از نظر اقتصادی بهتر است از غلظت های کمتر نانوذرات به منظور تثبیت کادمیم استفاده شود. با توجه به اینکه کمترین مقدار نانوذرات دی اکسید تیتانیم لازم برای تثبیت معنی دار کادمیم در نسبت های خاک به آب ۱:۲۰ و ۱:۵ به ترتیب در ۰/۵ درصد و ۱ درصد نانوذرات مشاهده شده است

### REFERENCES

- Bernhardt, E.S., Colman, B.P., Hochella, M.F., Cardinale, B.J., Nisbet, R.M., Richardson, C.J. and Yin, L. (2010). An ecological perspective on nanomaterial impacts in the environment. *Journal of Environmental Quality*. 39, 1954-1965.
- Bhatt, I. and Tripathi, B.N. (2011). Interaction of engineered nanoparticles with various components of the environment and possible strategies for their risk assessment. *Chemosphere*. 82, 308-317.
- Chen, G., Liu, X. and Su, C. (2011). Transport and retention of TiO<sub>2</sub> rutile nanoparticles in saturated porous media under low – ionic – strength condition: Measurements and mechanisms. *Langmuir*. 27, 5393-5402
- Chen, Q., Yin, D., Zhu, S. and Hu, X. (2012). Adsorption of cadmium (II) on humic acid coated titanium dioxide. *Journal of Colloid and Interface Science*. 357, 241-248
- 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
- Farre, M., Sanchis, J., and Barcelo, D. 2011. Analysis and assessment of the occurrence, the fate and the behavior of nonomaterials in the environment. *Trends in Analytical Chemistry*. 30: 517-527
- Fathi, M. and Mazaheri Nia, S. (2011). Effect of iron oxide nanoparticles on the availability of iron in a calcareous soil. In: *Proceedings of 12th Iranian Soil Science Congress*, 3-5 Sep., Tabriz University, Tabriz, Iran
- French, R.A., Jacobson, A.R., Kim, B., Isley, S.L., Penn, R.L. and Baveye, P.C. (2009). Influence of ionic strength, pH, and cation valance on aggregation kinetics of titanium dioxide nanoparticles. *Environmental Science and Technology*. 43, 1354-1359
- 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
- Ghods, A., Astaraei, A. R., Emami, H. and Mirzapoor, M. H. (2011). Effect of iron oxide nanoparticles and municipal solid waste compost coated with sulfur on the concentration of micronutrients in sodic saline soil. In: *Proceedings of 12th Iranian Soil Science Congress*, 3-5 Sep., Tabriz University, Tabriz, Iran
- He, Y.T., Wan, J. and Tokunaga, T. (2008). Kinetic stability of hematite nanoparticles: the effect of particle sizes. *Journal of Nanoparticle Research*. 10, 321-332
- 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
- Isley, S.L. and Penn, R.L. (2006). Relative brookite and anatase content in sol-gel-synthesized titanium dioxide nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry*. 110, 15134-15139
- Lecoanet, H.F., Bottero, J.Y. and Wiesner, M.R. (2004). Laboratory assessment of the mobility of nanomaterials in porous media. *Environmental Science and Technology*. 38, 5164-5169 in “French, R.A., Jacobson, A.R., Kim, B., Isley, S.L., Penn, R.L. and Baveye, P.C. (2009). Influence of ionic strength, pH, and cation valance on aggregation kinetics of titanium dioxide nanoparticles. *Environmental Science and Technology*. 43, 1354-1359”
- Lindsay, W.L. and Norvell, W.A. (1978). Development of DTPA soil test for Zn, Fe, Mn and Cu. *Soil Science Society America Journal*. 42, 421-428
- Lin, D., Tian, X., Wu, F. and Xing, B. (2010). Fate and transport of engineered nonomaterials in the environment. *Journal of Environmental Quality*. 39, 1896-1908
- Liu, R. and Zhao, D. (2007). Reducing leachability and bioaccessibility of lead in soils using a new class of stabilized iron phosphate nanoparticles. *Water Research*. 41, 2491-2502
- Mattigod, S.V., Fryxell, G.E., Alford, K., Gilmore, T., Parker, K., Serner, J. and Engelhard, M. (2005). Functionalized TiO<sub>2</sub> nanoparticles for use for in situ anion immobilization. *Environmental Science*

- & Technology*. 39, 7306-7310
- Mirhabibi, A.R., Aghababazade, R., Ameri, N., Poorasad, J. and Vesali N, M. R. (2006). Use of nanoparticles for removal of water pollution. *Quarterly nanosociety*. 2 (6), 34-38. (In Farsi)
- Owen, R. and Depledge, M. (2005). Nanotechnology and the environment: risks and rewards. *Marine Pollution Bulletin*. 50, 609-612
- Pan, G., Li, L., Zhao, D. and Chen, H. (2010). Immobilization of non-point phosphorus using stabilized magnetite nanoparticles with enhanced transportability and reactivity in soils. *Environmental Pollution*. 158, 35-40
- 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
- Reddy, K.R. (2010). Nanotechnology for site Remediation: Dehalogenation of organic pollutants in soils and groundwater by nanoscale iron particles. *6th International Congress on Environmental Geotechnics*, 8-12 Nov. New Delhi, India
- Shafaei, S., Fotovat, A. and Khorasani, R. (2011). The effect of zero-valent iron nanoparticles on chemical distribution of nickel and cadmium in a calcareous soil. In: *Proceedings of 12th Iranian Soil Science Congress*, 3-5 Sep., Tabriz University, Tabriz, Iran
- Shiple, H.J., Engates, K.E. and Guettner, A.M. (2011). Study of iron oxide nanoparticles in soil for remediation of arsenic. *Journal of Nanoparticle Research*. 13, 2387-2397
- Varanasi, P., Fullana, A. and Sidhu, S. (2007). Remediation of PCB contaminated soils using iron nano - particles. *Chemosphere*. 66, 1031-1038
- Wang, C.Y., Chen, Z.Y., Chen, B., Zhu, Y.H. and Liu, H.J. (1999). The preparation, surface modification, and characterization of metallic  $\alpha$ -Fe nanoparticles. *Chinese Journal of Chemical Physics*. 12, 670-674. in" Zhang, J., Hao, Z., Zhang, Z., Yang, Y. and Xu, X. (2010). Kinetics of nitrate reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron. *Process Safety and Environmental Protection*. 88, 439-445"
- Wilson, M.A., Tran, N.H., Milev, A.S., Kamali Kannangara, G.S, Volk, H. and Lu, M. (2008). Nonomaterials in Soils. *Geoderma*. 146, 291-302.