

جذب سطحی کادمیم روی کانی مونت‌موریلونیت در حضور سیدروفور دسفرال

محسن حمیدپور^{۱*} - حسین شیرانی^۲ - عبدالرضا اخگر^۳

تاریخ دریافت: ۸۹/۷/۶

تاریخ پذیرش: ۹۰/۷/۱۰

چکیده

سیدروفورها مولکول‌های آلی با وزن مولکولی کم هستند که در شرایط کمبود آهن، به وسیله میکروارگانیزم‌های خاک و ریشه برخی از گیاهان ترشح، و با کلات کردن آهن محلول خاک قابلیت جذب آن را افزایش می‌دهند. این ترکیبات علاوه بر آهن، با برخی از فلزات سنگین نیز تشکیل کمپلکس می‌دهند و بر زیست‌فراهمی و حرکت آن‌ها در خاک اثر می‌گذارند. این پژوهش به منظور بررسی اثر سیدروفور دسفرال (DFOB) بر جذب سطحی کادمیم توسط کانی مونت‌موریلونیت انجام شد. مطالعات جذب سطحی وابسته به pH در محدوده pH ۳ تا ۷/۶ و در غلظت کادمیم و سیدروفور به ترتیب ۱ میلی‌گرم در لیتر و ۲۵۰ میکرومولار انجام گردید. همچنین هم‌ماهای جذب سطحی در محدوده غلظت کادمیم ۰/۱ تا ۱ میلی‌گرم در لیتر در حضور سیدروفور (۲۵۰ میکرومولار) و بدون حضور سیدروفور در دو pH ۴/۵ و ۶/۵ انجام گردید. نتایج نشان داد که سیدروفور باعث کاهش مقدار جذب کادمیم بر روی کانی مونت‌موریلونیت در pH های بالاتر از ۵ می‌گردد. هم‌ماهای جذب سطحی کادمیم در هر دو pH مورد مطالعه، تحت تأثیر سیدروفور قرار گرفتند. سیدروفور جذب سطحی کادمیم را کاهش داد. مدل‌های فروندلیخ و لانگمویر جذب کادمیم را در تمامی سیستم‌های مورد مطالعه به خوبی توصیف کردند. مقادیر ضرایب K_F مدل فروندلیخ و K_L مدل لانگمویر در سوسپانسیون‌های حاوی سیدروفور، کمتر از سیستم‌های بدون سیدروفور بود که نشان‌دهنده رقابت مونت‌موریلونیت و سیدروفور برای تشکیل کمپلکس با یون کادمیم می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: کادمیم، سیدروفور، جذب سطحی، مونت‌موریلونیت

مقدمه

باتری‌های نیکل - کادمیم، پلاستیک، سرامیک، شیشه، رنگ، مینا - کاری که در تولید آنها از رنگ‌های حاوی کادمیم استفاده می‌شود، تثبیت‌کننده‌های کادمیمی استفاده شده در فرآیند تولید محصولات پلی وینیل کلراید (PVC)، محصولات آهنی و غیر آهنی با روکش‌های کادمیمی، آلیاژهای کادمیمی و محصولات الکترونیکی، سوزاندن زباله‌های شهری، پسماندهای صنایع فلزی مثل صنایع آهن و فولاد، سیمان، سنگ گچ، روی، کادمیم، مس و آلیاژهای آن‌ها، باقی‌مانده - های سوخت‌های فسیلی و غیره می‌باشد. هم‌چنین مصرف لجن فاضلاب و کودهای فسفاته در زمین‌های کشاورزی، از مهم‌ترین عوامل آلودگی کادمیم در اراضی کشاورزی است (۷).

زیست‌فراهمی، سمیت و تحرک کادمیم در خاک‌ها تحت تأثیر عوامل مختلفی قرار می‌گیرد. یکی از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر سرنوشت کادمیم در خاک، توانایی تشکیل کمپلکس با لیگاندهای آلی موجود در خاک، به‌ویژه در محیط اطراف ریشه گیاه (ریزوسفر) می‌باشد (۲۳). سیدروفورها از جمله لیگاندهای آلی مهم خاک‌های مناطق خشک و نیمه‌خشک می‌باشند. سیدروفورها لیگاندهای آلی با وزن مولکولی کم هستند که در شرایط کمبود آهن به‌وسیله میکرو-

کادمیم یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های زیست‌محیطی محسوب می‌شود که از راه‌های مختلف، منابع آب و خاک را آلوده می‌نماید (۱). پالایش خاک‌ها و آب‌های آلوده به این عنصر، یکی از مهم‌ترین سیاست‌های زیست‌محیطی در کشورهای صنعتی می‌باشد. این نگرانی در کشورهای در حال توسعه نیز وجود دارد (۲۲). به طور طبیعی سالیانه حدود ۲۵۰۰۰ تن کادمیوم وارد محیط زیست می‌شود. حدود نیمی از این کادمیوم از طریق هوازدگی سنگ‌ها وارد محیط زیست می‌شود. منابع طبیعی انتشار کادمیم عمدتاً شامل سنگ‌های رسوبی، سنگ فسفات‌های دریایی، آتشفشان‌های فعال، معادن و بسترهای سنگی حاوی آن‌ها، دریاچه‌ها و آتش‌سوزی جنگل‌ها می‌باشد. مهم‌ترین منابع آلودگی کادمیوم ناشی از فعالیت‌های انسان شامل انتشار از صنایع مصرف‌کننده محصولات حاوی کادمیم، مانند

۱ و ۳ - استادیاران گروه خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ولیعصر (عج) رفسنجان

(* - نویسنده مسئول: Email: mohsen_hamidpour@yahoo.com)

برای جذب سطحی کلات نداشته و سیدروفور بخش عمده فلز سنگین را به صورت محلول حفظ می‌کند. در تحقیق دیگری نیوبائر و همکاران (۱۵) نشان دادند که DFOB، جذب سطحی مس بر روی کانی فری‌هایدرایت در محدوده pH ۴ تا ۱۰ را محدود می‌کند. کرامر و همکاران (۱۰) نیز گزارش کردند که جذب سطحی سرب بر روی گئوتیت، در حضور DFOB کاهش یافته و در حدود یک سوم سرب جذب شده بر روی این کانی در pH بزرگتر از ۶/۵ به وسیله‌ی سیدروفورها متحرک می‌شود. هپنستال و همکاران (۶) نشان دادند که مقدار جذب سطحی کادمیم بر روی کائولینیت در pH بزرگتر از ۸ بسته به نوع سیدروفور موجود در سیستم کاهش می‌یابد. سیدروفور نوع aHA، ۵ تا ۲۰ درصد و نوع DFOB بیش از ۸۰ درصد جذب سطحی کادمیم را کاهش دادند. شیروانی و همکاران (۲۰) نیز افزایش جذب سطحی کادمیم توسط دو نوع از کانی‌های مهم خاک‌های مناطق خشک و نیمه خشک (سپیولیت و پالیگورسکیت) در حضور سیدروفور را گزارش کردند.

در اغلب تحقیقات صورت گرفته در مورد جذب سطحی فلزات سنگین در خاک، از یک یا چند کانی خاص هم‌چون سپیولیت، پالیگورسکیت، بنتونیت، زئولیت، گوتیت و مونت‌موریلونیت استفاده شده است که به آن‌ها کانی مدل می‌گویند. متداول‌ترین کانی مورد استفاده وایومینگ مونت‌موریلونیت می‌باشد (۱۵). در این تحقیق نیز از کانی مونت‌موریلونیت به دلیل خاصیت جذب شدید و خواص منحصر به فردی مثل ظرفیت الکتریکی و سطح ویژه زیاد و فراوانی در اکثر خاک‌ها، استفاده شده است. با وجود این که تحقیقات متعددی در مورد جذب سطحی فلزات سنگین روی کانی‌های سیلیکاتی لایه‌ای و اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن، آلومینیوم و منگنز و هم‌چنین برخی از کانی‌های مناطق خشک هم‌چون سپیولیت، پالیگورسکیت، کلسیت (۲۰)، زئولیت و بنتونیت (۴ و ۵) انجام پذیرفته، اطلاعات چندانی درباره اثر سیدروفور بر جذب سطحی کادمیم روی مونت‌موریلونیت وجود ندارد. لذا، تحقیق حاضر باهدف بررسی نقش سیدروفور DFOB بر جذب سطحی کادمیم روی کانی مونت‌موریلونیت در pH های متفاوت و غلظت‌های مختلف کادمیم انجام گرفت.

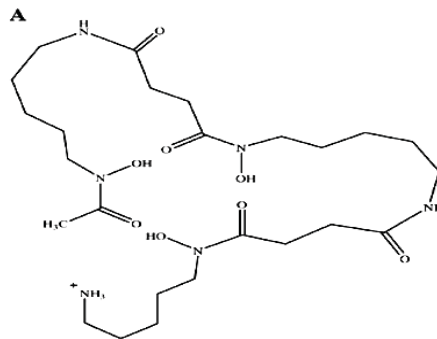
مواد و روش‌ها

جذب‌کننده

کانی مونت‌موریلونیت مورد استفاده در این تحقیق از شرکت باریت پلات ایران تهیه گردید. نمونه‌های کانی توسط آسیاب پودر شده و کربنات‌ها، مواد آلی و اکسیدهای آهن مطابق روش کیتریک و هوپ (۸) حذف شدند. سپس نمونه‌های رس با یون سدیم اشباع و به صورت سوسپانسیون ذخیره‌ای در محلول الکترولیت ۰/۰۱ مولار نیترات سدیم جمع‌آوری و در یخچال نگه‌داری گردیدند. به‌منظور

ارگانیزم‌های خاک و ریشه برخی از گیاهان ترشح شده تا با کلات کردن آهن محلول، قابلیت جذب آن را افزایش دهند (۹).

اغلب قارچ‌ها توانایی تولید سیدروفور را دارند (۲۳). در بین باکتری‌ها، این توانایی به باکتری‌های هوازی و نیمه هوازی اختیاری محدود می‌شود. تاکنون ترشح سیدروفور در گیاهان، فقط در گونه‌های گرامینه (گراس‌ها) مشاهده شده است که شامل گونه‌های کشاورزی مهم مانند گندم، جو و برنج می‌باشند. تولید و ترشح سیدروفورها توسط گیاهان به صورت روزانه بوده، به طوری که در اواسط روز به حداکثر مقدار خود می‌رسد (۲۳). این ترکیبات علاوه بر آهن، با برخی از فلزات سنگین از قبیل کادمیم، سرب، آلومینیوم، روی و گالیوم تشکیل کمپلکس می‌دهند (۱۰). توانایی تشکیل کمپلکس‌های سیدروفور- فلزات سنگین بر زیست‌فراهمی عناصر سنگین و حرکت آن‌ها در خاک اثر می‌گذارد. کمپلکس سیدروفور- فلز سنگین، بسته به نوع سیدروفور، فلز سنگین و pH ریزوسفر، ممکن است دارای بار مثبت، منفی و یا بدون بار باشد که به نوبه‌ی خود موجب افزایش یا کاهش جذب کمپلکس فلز سنگین - سیدروفور روی سطوح کلئیدها می‌گردد (۱۵ و ۱۶). گونه‌های متفاوتی از سیدروفور شناخته شده است؛ لیکن نمک متان سولفانات دسفری‌اکسامین (DFOB) به صورت تجاری و تحت نام دسفرال تولید و در کارهای تحقیقاتی به‌طور متداول استفاده می‌شود. این سیدروفور یک لیگاند ۶ دندانه از گروه-های سیدروفور هیدروکسامات با سه گروه عامل هیدروکسامیک اسید (CONHOH)، هر یک با دو اتم دهنده الکترون می‌باشد (۹ و ۱۰). شکل ۱ ساختار این نوع سیدروفور را نشان می‌دهد.



شکل ۱- ساختار سیدروفور DFOB

نیوبائر و همکاران (۱۶) نشان دادند که سیدروفور دسفری‌اکسامین (DFOB) جذب سطحی کادمیم و روی را بر روی مونت‌موریلونیت تشدید، ولی از جذب سطحی این عناصر بر روی کائولینیت جلوگیری می‌کند. این محققان عقیده دارند که مونت‌موریلونیت به دلیل داشتن بار منفی زیاد، کلات کاتیونی DFOB- فلزسنگین را جذب سطحی می‌نماید؛ ولی کائولینیت با داشتن بار منفی دائمی اندک، تمایل چندانی

گردید.

اثر pH بر جذب سطحی کادمیم

آزمایش‌های جذب سطحی وابسته به pH کادمیم در محدوده pH بین ۳ تا ۷/۶ در دو تکرار انجام گردید. برای هر pH به کار رفته یک نمونه شاهد (بدون حضور کانی) نیز در نظر گرفته شد. به هر یک از ظروف حاوی سوسپانسیون رس، حجم معینی کادمیم از محلول ذخیره‌ای ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر کادمیم، به‌وسیله‌ی پیپتور دستی دیجیتال افزوده شد؛ به طوری که غلظت اولیه کادمیم در تمامی نمونه‌های این آزمایش ۱ میلی گرم در لیتر بود. با توجه به این که محلول کادمیم اضافه شده اسیدی بود، برای رسیدن به pH مورد نظر مقادیر معینی از هیدروکسید سدیم ۰/۰۳ مولار، بر اساس منحنی‌های تیتراسیون از قبل تعیین شده، به نمونه‌ها اضافه گردید. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت توسط شیکر تکان داده شدند. بر اساس نتایج بررسی سینتیکی، این مدت زمان برای رسیدن واکنش‌های جذب به حالت شبه تعادل کافی بود. بعد از اتمام این مدت، pH نهایی تعلیق‌ها اندازه‌گیری و محلول تعادلی آن‌ها به‌وسیله‌ی سانتی‌فوژ در شتاب ۲۰۰۰g از بخش جامد جدا گردید. سپس غلظت کادمیم در همه‌ی محلول‌ها به‌وسیله‌ی دستگاه جذب اتمی (مدل پرکین المر ۵۱۰۰) مجهز به کوره گرافیتی دارای سیستم نمونه‌برداری و تزریق خودکار، اندازه‌گیری شد.

همدماهای جذب

آزمایش‌های همدماهای جذب سطحی در دو pH، ۴/۵ و ۶/۵ انجام گرفت. بدین منظور مقادیر معینی کادمیم از محلول ذخیره‌ای ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر کادمیم به لوله‌های پلی اتیلنی سانتی‌فوژ حاوی ۱۰ میلی لیتر سوسپانسیون رس (۲ گرم در لیتر) اضافه گردید؛ به طوری که غلظت اولیه کادمیم در محدوده ۰/۱ تا ۱ میلی گرم در لیتر متغیر بود. برای هر سطح غلظت به کار رفته، یک نمونه شاهد (بدون حضور کانی) نیز در نظر گرفته شد. مشابه با آزمایش جذب سطحی وابسته به pH، مقادیر معینی از محلول (۰/۰۳ مولار هیدروکسید سدیم) به نمونه‌ها اضافه گردید تا pH نهایی نمونه‌ها در ۴/۵ یا ۶/۵ ثابت بماند. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت به‌وسیله شیکر تکان داده شدند. سپس pH نهایی تعلیق‌ها اندازه‌گیری و محلول تعادلی آن‌ها به‌وسیله‌ی سانتی‌فوژ در شتاب ۲۰۰۰g به مدت ۲۰ دقیقه از بخش جامد جدا و سپس غلظت کادمیم در تمامی محلول‌ها به‌وسیله دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد.

اثر سیدروفور بر جذب کادمیم

به منظور بررسی اثر سیدروفور بر جذب سطحی کادمیم، تمامی

اطمینان از ماهیت کانی مورد استفاده در این تحقیق، حدود ۲ میلی-لیتر از تعلیق کانی، روی یک لام شیشه‌ای منتقل و اجازه داده شد تا در دمای محیط خشک گردد. سپس الگوی پراش پرتو ایکس نمونه در دامنه $2\theta = 5-50^\circ$ ، به‌وسیله‌ی دستگاه پراش سنج پرتو ایکس (Siemens X-Ray Diffractometer D5000) با لامپ مسی در ولتاژ ۴۰ کیلوولت و شدت جریان ۴۰ میلی‌آمپر، تعیین و پیک‌های شاخص به‌دست آمده با مقادیر گزارش شده در منابع، مورد مقایسه قرار گرفت. همچنین ظرفیت تبادل کاتیونی کانی به روش استات سدیم و سطح ویژه خارجی آن با استفاده از جذب N_2 بر اساس معادله BET اندازه‌گیری گردید (۱۹).

مواد شیمیایی مورد استفاده

محلول ذخیره‌ای کادمیم (1000 mg L^{-1} in ۰.۲% vol HNO_3) از شرکت مرک و نترات سدیم و سیدروفور دی‌فری اکسامین مزولات ($CH_4O_3S, C_{25}H_{48}N_6O_8$) از شرکت سیگما-آلدريج خریداری و در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفتند.

آزمایش‌های جذب

همه مطالعات جذب سطحی وابسته به pH و همدماهای جذب سطحی، در الکترولیت زمینه ۰/۰۱ مولار نترات سدیم و در دمای آزمایشگاه ($25 \pm 2^\circ C$) انجام گرفت. غلظت تعلیق‌های مونت‌موریلونیت در کلیه سیستم‌های مورد مطالعه ۲ گرم در لیتر بود. قبل از شروع آزمایش‌های جذب سطحی، مقدار معینی از سوسپانسیون رس به ظروف پلی اتیلنی سانتی‌فوژ حاوی ۱۰ میلی لیتر الکترولیت زمینه اضافه گردید؛ به نحوی که غلظت رس ۲ گرم در لیتر حاصل شد. نمونه‌های مورد آزمایش به مدت ۲۴ ساعت در دمای آزمایشگاه نگهداری شدند تا pH آنها ثابت گردد. مقدار pH اولیه تعلیق‌ها $6/5 \pm 0/1$ بود.

جذب سیدروفور

آزمایش‌های جذب سطحی سیدروفور در pH طبیعی سوسپانسیون رس (۶/۵) انجام گرفت. بدین منظور مقادیر معینی لیگاند از محلول ذخیره‌ای به لوله‌های پلی اتیلنی سانتی‌فوژ حاوی ۱۰ میلی لیتر سوسپانسیون رس (۲ گرم در لیتر) اضافه گردید؛ به طوری که غلظت اولیه سیدروفور از ۲۵ تا ۳۰۰ میکرومولار متغیر بود. برای هر سطح غلظت به کار رفته، یک نمونه شاهد (بدون حضور کانی) نیز در نظر گرفته شد. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت به‌وسیله شیکر تکان داده شدند. آنگاه pH نهایی تعلیق‌ها اندازه‌گیری و محلول تعادلی آن‌ها توسط سانتی‌فوژ در شتاب ۲۰۰۰g به مدت ۲۰ دقیقه، از بخش جامد جدا گردید. سپس غلظت سیدروفور در تمامی محلول‌ها به روش کمپلکس کردن با آهن (۶) به‌وسیله دستگاه طیف‌سنجی اندازه‌گیری

استفاده قرار گرفته است که معروف‌ترین آن‌ها معادله‌های لانگمویر و فروندلیخ می‌باشند. در این تحقیق نیز از این دو مدل برای بررسی رابطه بین مقدار جذب سطحی کادمیم به وسیله کانی و غلظت آن در محلول تعادلی، استفاده شده است.

معادله فروندلیخ

معادله فروندلیخ که اولین بار از آن برای توضیح جذب سطحی گازها بر روی سطوح جامد استفاده شد، یک مدل جذب سطحی تجربی می‌باشد و در شیمی خاک به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است. شکل کلی معادله تجربی فروندلیخ عبارت است از:

$$q_e = K_F C_e^n \quad (2)$$

که در آن q_e مقدار عنصر جذب سطحی شده (میلی‌گرم در گرم)، C_e غلظت عنصر در حال تعادل (میلی‌گرم در لیتر) و K_F و n ضرایب مدل می‌باشند.

معادله لانگمویر

شکل کاربردی معادله لانگمویر به صورت زیر است (۱۱):

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

که در آن q_{\max} حداکثر جذب سطحی (میلی‌گرم در گرم)، q_e مقدار عنصر جذب شده (میلی‌گرم در گرم) و C_e غلظت عنصر در حال تعادل (میلی‌گرم در لیتر) می‌باشد. ثابت K_L بیانگر تمایل به تشکیل کمپلکس سطحی بوده (قدرت پیوند)، به طوری که هر چه K_L بزرگتر باشد، این تمایل بیشتر است.

نتایج و بحث

کانی مورد مطالعه

کانی مونت‌موریلونیت مورد استفاده دارای ظرفیت تبادل کاتیونی ۷۶ سانتی‌مول بر کیلوگرم و سطح ویژه خارجی ۲۸ مترمربع بر گرم بود. لازم به ذکر است سطح ویژه اندازه‌گیری شده به روش BET مربوط به سطوح خارجی کانی بوده و سطح ویژه کل این کانی به روش EGME، ۴۱۳ متر مربع بر گرم گزارش شده است (۱۷). وجود پیک قوی در ۸/۲ آنگستروم در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه کانی (شکل ۲)، نشان‌دهنده‌ی حضور مونت‌موریلونیت در نمونه بود (۱۴).

آزمایش‌های بند ۲-۳-۲ و ۳-۳-۲ در حضور سیدروفور DFOB نیز انجام گرفت. بدین صورت که مقادیر معینی از محلول ذخیره‌ای DFOB یک مولار به نمونه‌ها اضافه گردید، به طوری که غلظت لیگاند در همه نمونه‌ها ۲۵۰ میکرو مولار بود. انتخاب این غلظت بر اساس حداکثر میزان جذب سطحی سیدروفور روی کانی مونت‌موریلونیت با استفاده از همدماهای جذب سطحی سیدروفور (آزمایشات بند ۳-۳-۱) بود.

تعیین میزان جذب کادمیم توسط کانی مونت‌موریلونیت

میزان کادمیم جذب سطحی شده توسط کانی مونت‌موریلونیت در هر نمونه با توجه به غلظت‌های اولیه و تعادلی بر اساس رابطه زیر محاسبه گردید.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{M} \quad (1)$$

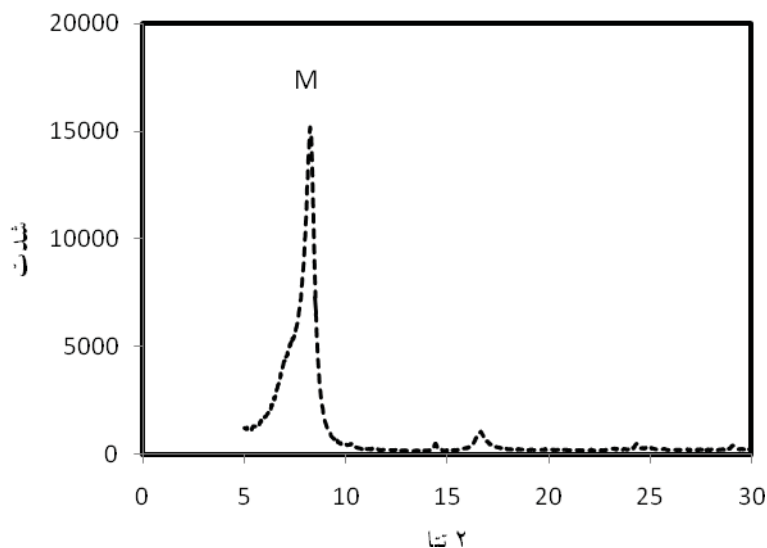
که در این رابطه q_e میزان کادمیم جذب سطحی شده (میلی‌گرم در گرم)، C_i و C_e غلظت‌های اولیه و تعادلی کادمیم (میلی‌گرم در لیتر)، V حجم سوسپانسیون (لیتر) و M جرم رس (گرم) در تعلیق‌های مورد مطالعه می‌باشد. گونه‌بندی کادمیم در محلول تعادلی به وسیله نرم افزار PhreeQC بررسی گردید (۱۸).

تحلیل آماری

به منظور ارزیابی اثر لیگاند سیدروفور بر مقادیر جذب سطحی کادمیم بر کانی مونت‌موریلونیت، مقایسه میانگین نمونه‌های جفت شده در سطوح مختلف pH، در حضور و عدم حضور لیگاند انجام گرفت. برازش مدل‌های فروندلیخ و لانگمویر با استفاده از روش رگرسیون غیر خطی به کمک نرم افزار Curve Expert انجام و مقایسه مدل‌ها در توصیف داده‌های جذب سطحی بر اساس ضرایب تبیین (R^2) و خطای استاندارد برآورد (SEE) انجام شد.

تئوری همدماهای مورد استفاده

برای مطالعه نگاه‌داری عناصر مختلف بر روی خاک و کانی‌های تشکیل دهنده آن از همدماهای جذب سطحی استفاده می‌شود. همدماهای جذب سطحی معادلات ریاضی هستند که رابطه بین یک یون در فاز جامد و غلظت آن در محلول تعادلی را دردمای ثابت نشان می‌دهند و به‌عنوان ابزارهایی برای توصیف و پیش‌بینی میزان جذب و تحرک عناصر غذایی و فلزات سنگین در خاک به کار می‌روند (۱۲). شکل و پارامترهای یک همدمای می‌تواند اطلاعات مفیدی در مورد نوع و شدت برهم‌کنش جذب‌کننده و جذب‌شونده در اختیار ما قرار دهد (۳). معادلات متعددی برای بیان ریاضی رابطه بین مقدار جذب یک یون توسط فاز جامد و غلظت آن در محلول در حالت تعادل، مورد

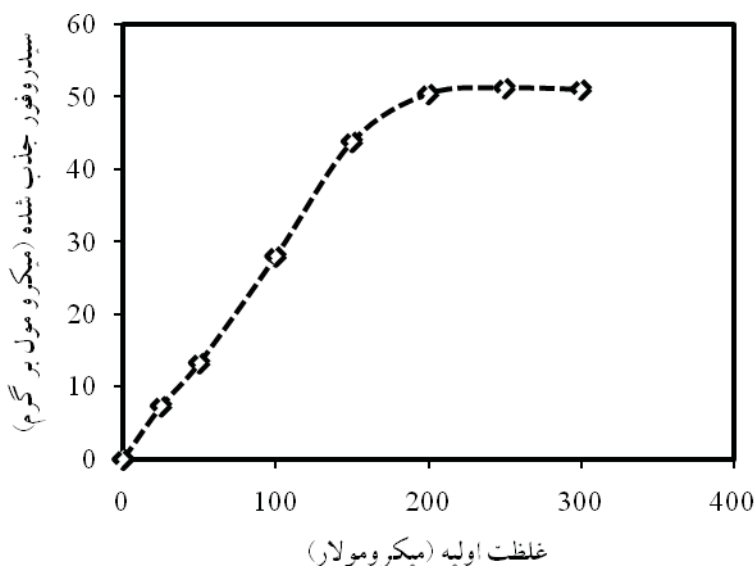


شکل ۲ - الگوی پراش پرتو ایکس نمونه خالص شده مونت موریلونیت

جذب سیدروفور

شکل ۳ جذب سطحی سیدروفور را روی کانی مونت موریلونیت نشان می‌دهد. در غلظت اولیه حدود ۲۵۰ میکرو مولار، منحنی به حالت پلاتو رسید. با توجه به این موضوع، غلظت اولیه ۲۵۰ میکرومولار لیگاند در مطالعات جذب سطحی کادمیم انتخاب گردید. جذب سطحی سیدروفور توسط کانی مونت موریلونیت می‌تواند از طریق مکانیزم‌های زیر باشد. الف) پیوند هیدروژنی بین گروه‌های

آمید (N-H) سیدروفور و اکسیژن‌های ورقه‌ای رس و اکسیژن مولکول‌های آب چسبیده به کانی، ب) پیوند گروه‌های C=O هیدروکسامیک به کاتیون‌های تبادلی از طریق پل آبی، ج) پیوند گروه‌های O-H هیدروکسامیک به مولکول‌های کاتیون‌های تبادلی هیدراته و د) پیوند گروه‌های NH_3^+ به اکسیژن‌های ورقه‌ای کانی (۲۱).



شکل ۳- جذب سطحی سیدروفور روی کانی مونت موریلونیت

جذب وابسته به pH کادمیم

اثر pH نهایی تعلیق‌ها بر غلظت کادمیم در محلول‌های تعادلی پس از جذب سطحی روی کانی مونت‌موریلونیت، در حضور و عدم حضور سیدروفور، در شکل ۴ نشان داده شده است. با افزایش pH، غلظت کادمیم محلول در تعادل با فاز جامد در هر دو سیستم کاهش و به عبارتی میزان کادمیم جذب سطحی شده توسط کانی افزایش یافت. میزان جذب سطحی کادمیم در pH های اسیدی به دلیل فراوانی پروتون و رقابت آن با کادمیم برای جذب سطحی روی سطوح رس، کم است؛ اما با افزایش pH، به دلیل کمتر شدن رقابت پروتون با کادمیم و افزایش بار منفی وابسته به pH کانی، میزان کادمیم جذب سطحی شده توسط کانی افزایش و در نتیجه غلظت کادمیم موجود در محلول تعادلی کاهش می‌یابد. در حضور سیدروفور، جذب سطحی کادمیم توسط کانی در تمامی pH های مورد مطالعه نسبت به سیستم‌های بدون سیدروفور کاهش یافت. هرچند که افزایش غلظت تعادلی کادمیم در تمامی محدوده pH مورد مطالعه مشاهده گردید، اما در pH های بالاتر از ۶ برهم‌کنش‌ها تشدید گردید.

به منظور تفسیر اثر سیدروفور بر جذب سطحی کادمیم، از نتایج محاسبات تفکیک گونه‌ها به وسیله نرم افزار Phreeqc استفاده شد. در سوسپانسیون‌های بدون سیدروفور، گونه Cd^{2+} فراوان‌ترین گونه کادمیم تا $pH=8$ بود. شکل ۵ گونه‌های کادمیم موجود در محلول‌های در حال تعادل در حضور سیدروفور را نشان می‌دهد. در حضور سیدروفور علاوه بر گونه‌ی Cd^{2+} گونه $H_2Cd(DFOB)^+$ (در محدوده pH ۷ تا ۸) و گونه بدون بار $HCd(DFOB)$ (در pH بزرگ‌تر از ۷) از گونه‌های مهم کادمیم موجود در محلول‌های تعادلی بودند. در pH بالاتر از ۷، گونه‌ی بدون بار $HCd(DFOB)$ بخش عمده‌ای از کادمیم موجود در محلول را تشکیل می‌داد که ممکن است باعث کاهش جذب سطحی کادمیم نسبت به سیستم‌های بدون سیدروفور و در نتیجه افزایش غلظت کادمیم محلول در این محدوده از pH گردد. نتایج این تحقیق تأییدکننده نتایج مطالعات نیوبائر و همکاران (۱۶) نبود. آنها گزارش کردند که سیدروفور DFOB، جذب سطحی کادمیم توسط کانی و ایومینگ مونت‌موریلونیت در محدوده‌ی pH ۳ تا ۹ را کاهش می‌دهد. گزارش شده است لیگاندهای آلی چند دندانه مانند DFOB، هنگامی که غلظت بسیار زیادی نسبت به کاتیون فلزی داشته باشند، ممکن است به جای تشکیل کمپلکس سه گانه سطحی و افزایش جذب، با ایجاد کلات‌های محلول مانع جذب فلز روی فاز جامد شوند (۱۳). در این مطالعه نسبت لیگاند سیدروفور به کادمیم حدود ۵۰ بود. بنابراین رقابت بین لیگاند با سطوح کانی ممکن است مانع از جذب سیدروفور روی کانی مونت‌موریلونیت شده باشد؛ درحالی که در مطالعه نیوبائر و همکاران (۱۶) نسبت سیدروفور به کادمیم حدود ۴ بود.

به‌طور کلی برای این که یک لیگاند با سطح رقابت نموده و باعث کاهش جذب سطحی کاتیون فلزی روی سطح شود و یا با تشکیل کمپلکس سه‌گانه افزایش جذب فلز را روی فاز جامد در پی داشته باشد، بستگی به نسبت مولی لیگاند به فلز در سیستم دارد. چنان‌چه غلظت لیگاند در محلول خیلی بیشتر از غلظت کاتیون فلزی باشد، معمولاً جذب فلز کاهش می‌یابد؛ اما برابر بودن غلظت آن‌ها، تشکیل کمپلکس سه‌گانه را در پی خواهد داشت (۱۳).

همدماهای جذب کادمیم

شکل‌های ۶ و ۷ همدماهای جذب سطحی کادمیم را در دو pH ۴/۵ و ۶/۵ در حضور و عدم حضور سیدروفور نشان می‌دهند. مشاهده می‌شود که سیدروفور، جذب سطحی کادمیم را در هر دو pH مورد مطالعه کاهش داده است. ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خطای استاندارد حاصل از برازش مدل‌های فروندلیخ و لانگمویر بر داده‌های جذب سطحی، در جدول ۱ ارائه گردیده است. هر دو مدل برازش خوبی بر داده‌های جذب سطحی کادمیم در حضور و عدم حضور سیدروفور داشتند. مقادیر ضریب K_F مدل فروندلیخ در سیستم‌های حاوی سیدروفور، کوچک‌تر از سوسپانسیون‌های بدون سیدروفور بود که نشان‌دهنده‌ی کاهش جذب سطحی کادمیم، روی سطوح مونت‌موریلونیت در حضور سیدروفور می‌باشد.

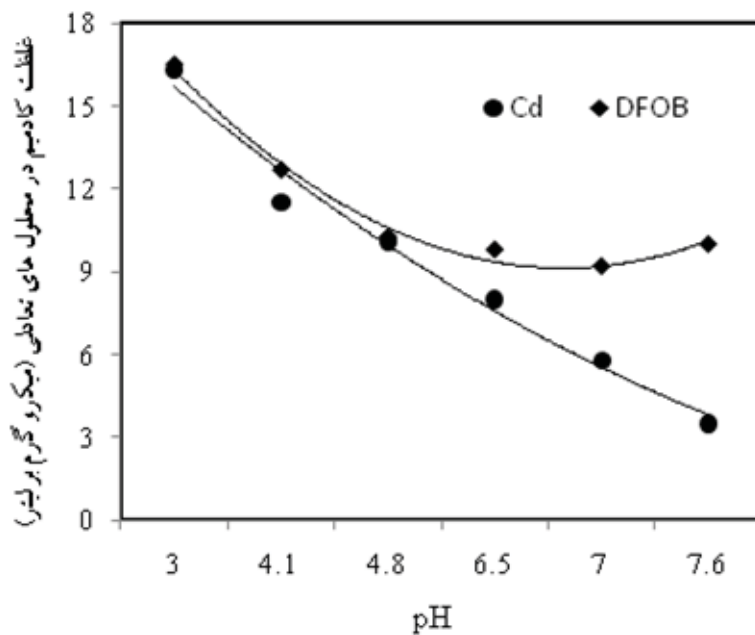
مدل لانگمویر نیز به‌خوبی جذب سطحی کادمیم به‌وسیله‌ی مونت‌موریلونیت را در حضور و عدم حضور سیدروفور توصیف کرد. ضریب K_L این مدل که شاخصی از قدرت پیوند عنصر توسط جذب-شونده است، در سیستم‌های بدون سیدروفور بزرگ‌تر از سوسپانسیون‌ای حاوی سیدروفور بود (جدول ۱) که تأییدکننده شدت کمتر جذب کادمیم در حضور سیدروفور توسط کانی مونت‌موریلونیت می‌باشد.

نتیجه‌گیری

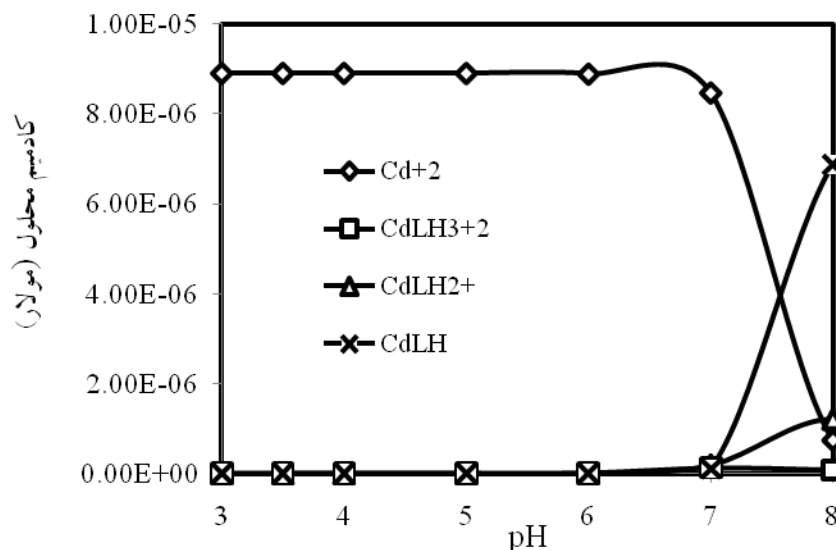
سیدروفور DFOB میزان جذب سطحی کادمیم را کاهش و در نتیجه غلظت تعادلی کادمیم در حضور آن افزایش یافت. هر چند که این افزایش غلظت تعادلی کادمیم در تمامی محدوده‌ی pH مورد مطالعه مشاهده گردید، اما در pH های بالاتر از ۵، سیدروفور باعث افزایش چشم‌گیری در غلظت کادمیم محلول در تعادل با کانی شد. همدماهای جذب سطحی کادمیم در هر دو pH مورد مطالعه تحت تأثیر سیدروفور قرار گرفتند. کاهش جذب سطحی کادمیم در حضور سیدروفور ممکن است به دلیل رقابت آنیون‌های این لیگاند با سطوح کانی برای جذب کادمیم باشد. با توجه به پیچیدگی اثر سیدروفور بر جذب سطحی کادمیم توسط کانی مورد مطالعه، پیشنهاد می‌شود

میکروسکوپی با مقیاس مولکولی، به منظور تعیین مکانیسم‌های دخیل در افزایش یا کاهش جذب سطحی کادمیم مورد توجه قرار گیرند.

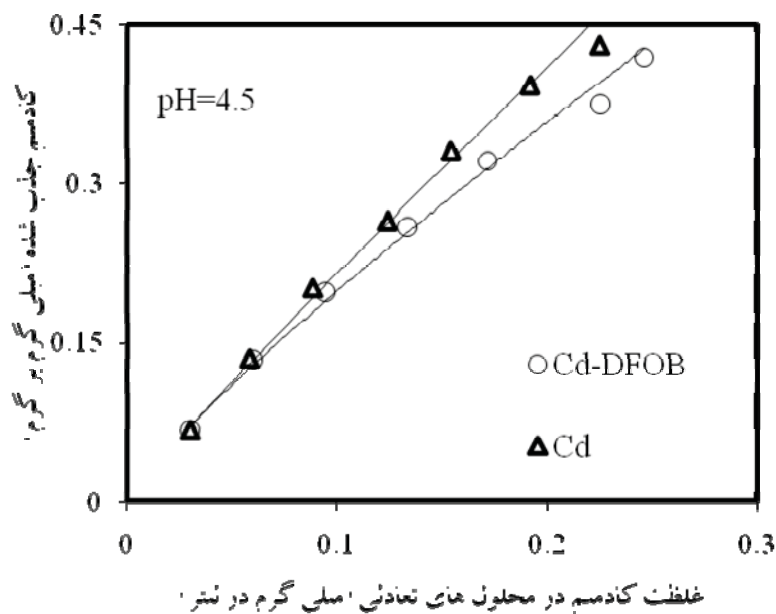
آزمایش‌های جذب سطحی در محدوده وسیعی از نسبت‌های سیدروفور به فلز سنگین انجام گیرد و روش‌های دقیق طیف‌سنجی و



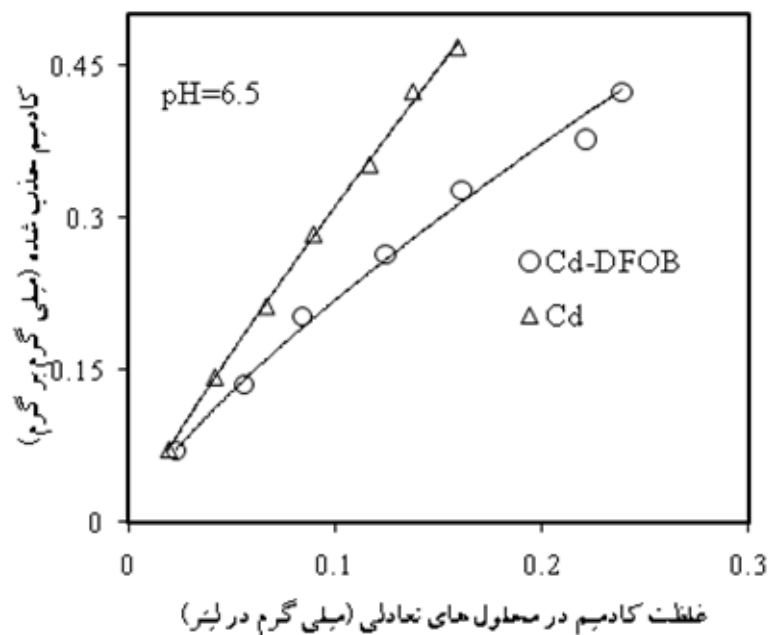
شکل ۴- اثر pH بر غلظت کادمیم در محلول‌های تعادلی در تعلیق‌های حاوی سیدروفور (♦) و بدون سیدروفور (●)



شکل ۵- گونه‌بندی Cd به عنوان تابعی از pH در محلول زمینه ۰/۱ مولار نیترات سدیم حاوی کادمیم (۱ میلی‌گرم در لیتر) و سیدروفور DFOB (۲۵۰ میکرومولار)



شکل ۶- همدماهای جذب سطحی کادمیم در حضور و عدم حضور سیدروفور به همراه مدل فروندلیخ برازش یافته بر آن‌ها در $pH=4/5$



شکل ۷- همدماهای جذب سطحی کادمیم در حضور و عدم حضور سیدروفور به همراه مدل فروندلیخ برازش یافته بر آن‌ها در $pH=6/5$

جدول ۱- ثابت‌ها، ضرایب تبیین (R^2) و خطای استاندارد برآورد (SEE) حاصل از برازش همدماهای جذبی فروندلیخ و لانگمویر بر داده‌های جذب کادمیم در حضور و عدم حضور سیدروفور

مدل	pH= ۴/۵		pH= ۶/۵	
	کادمیم	کادمیم-سیدروفور	کادمیم	کادمیم-سیدروفور
فروندلیخ				
$K_F (L g^{-1})$	۱/۸۴	۱/۴	۲/۴۴	۱/۳
$n (mg^{(1-n)} g^{-1} L^n)$	۰/۹۳	۰/۸۵	۰/۸۹	۰/۷۶
R^2	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹
SEE	۰/۰۱	۰/۰۰۹	۰/۰۰۵	۰/۳۸
لانگمویر				
$K_L (L g^{-1})$	۱/۹۶	۱/۳	۲/۹	۰/۹۸
$b (mg L^{-1})$	۱/۲۷	۱/۹	۱/۱	۳
R^2	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹
SEE	۰/۰۰۶	۰/۰۰۱	۰/۰۰۶	۰/۰۱

منابع

- 1- Bradl H.B. 2005. Sources and Origins of Heavy Metals. p. 1-27. In H.B. Bradl (Ed.), Heavy Metals in the Environment. Interface Science and Technology, Elsevier.
- 2- Freundlich H.M.F. 1906. Over the adsorption in solution. Journal of Physical Chemistry, 57: 385-470.
- 3- Giles C.H., Smith D., and Huitson A. 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherms: I. Theoretical. Journal of Colloid and Interface Science, 47: 755-765.
- 4- Hamidpour M., Afyuni M., Kalbasi M., Khoshgoftarmenes A.H., and Inglezakis V.J. 2010. Mobility and plant-availability of Cd(II) and Pb(II) adsorbed on zeolite and bentonite. Applied Clay Science, 48: 342-348.
- 5- Hamidpour M., Kalbasi M., Afyuni M., Shariatmadari H., Holm P.E, and Hansen H.C.B. 2010. Sorption hysteresis of Cd(II) and Pb(II) on natural zeolite and bentonite. Journal of Hazardous. Materials, 181: 686-691.
- 6- Hepinstall S.E., Turner B.F., and Maurice P.A. 2005. Effects of siderophores on Pb and Cd adsorption to kaolinite. Clays and Clay Minerals, 53: 557-563.
- 7- Kabata Pendias A., and Pendias H. 2000. Trace elements in soils and plants. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- 8- Kittrick J.A., and Hope E.W. 1963. A procedure for the particle size separation of soils for X-ray diffraction analysis. Soil Science, 96: 312-325.
- 9- Kraemer S.M., Crowley D.E., Kretzschmar R., and Donald L.S. 2006. Geochemical aspects of phytosiderophore promoted iron acquisition by plants. Advance Agronomy 91: 1-46.
- 10- Kraemer S.M., Cheah S.F., Zap R., Xu J., Raymond K., and Sposito G. 1999. Effects of hydroxamate siderophores on Fe release and Pb (II) adsorption by goethite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63: 3003-3008.
- 11- Langmuir I. 1918. Adsorption of gas on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of American Chemistry Society, 40: 1361-1403.
- 12- Limousin G., Gaudet J.P., Charlet L., Szenknect S., Barthès V., and Krimissa M. 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. Applied. Geochemistry, 22: 249-275.
- 13- McBride M.B. 1994. Environmental Chemistry of Soils. Oxford University Press, New York.
- 14- Moore D.M., and Reynolds Jr R.C. 1989. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford Univ. Press, New York.
- 15- Neubauer U., and Furrer G. 1999. The use of voltammetry for sorption studies of heavy metals on mineral surfaces in presence of the siderophore desferrioxamine B. Analytical Chemistry Acta, 392: 159-173.
- 16- Neubauer U., Nowack B., Furrer G., and Schulin R. 2000. Heavy metal sorption on clay minerals affected by the siderophore desferrioxamine B. Environmental Science and Technology, 34: 2749-2755.
- 17- Ouhadi V.R., Yong R.N., and Sedighi M. 2006. Influence of heavy metal contaminants at variable pH regimes on rheological behaviour of bentonite. Applied Clay Science, 32: 217-231.
- 18- Parkhurst D.L., and Appelo C.A.J. 1999. User's guide to PHREEQC (version 2)- a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. USGS Water-Resources Investigations Report.
- 19- Rhoads J.W. 1986. Cation exchange capacity. p. 149-158. In C.A. Page (Ed.), Methods of Soil Analysis Part 2. ASA and SSSA, Madison, WI.
- 20- Shirvani M., Shariatmadari H., Kalbasi M., Nourbakhsh F., and Najafi B. 2006. Sorption of cadmium on

- palygorskite, sepiolite and calcite: equilibria and organic ligand affected kinetics, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical Engineering Aspects*, 287: 182–190.
- 21- Siebner-Freibach H., Hadar Y., Yariv S., Lapidis I., and Chen Y. 2006. Thermo spectroscopic study of the adsorption mechanism of the hydroxamic siderophore ferrioxamine B by calcium montmorillonite. *J. Agricultural Food Chemistry*, 54: 1399-1408.
- 22- Sparks D.L. 2003. *Environmental soil chemistry*. Academic Press.
- 23- Varma A., and Chincholkar S. 2007. *Microbial Siderophores*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Adsorption of Cd on Montmorillonite in the Presence of Desferal Siderophore

M. Hamidpour^{1*} - H. Shirani² - A. Akhgar³

Received: 28-9-2010

Accepted: 2-10-2011

Abstract

Siderophores are low molecular weight organic ligands excreted by aerobic soil microorganisms and some plants roots to acquire Fe. Siderophores may also complex other metals such as Cd, therefore, may influence bio-availability, toxicity and mobility of Cd in soils. The main objective of this study was to investigate the effects of desferal siderophore (DFOB) on adsorption of Cd on montmorillonite. The adsorption of Cd on montmorillonite was studied as a function of pH (Cd concentration: 1 mg L^{-1}) in the range of 3-7.6, and as a function of metal concentration (Cd concentration in the range of $0.1\text{-}1\text{ mgL}^{-1}$) in the absence and presence of siderophore (DFOB concentration $250\text{ }\mu\text{M}$) using a 24h batch equilibration experiments. The results of adsorption envelopes (pH dependent experiments) showed that the siderophore decreased sorption of Cd onto montmorillonite at $\text{pH} \geq 5$. The results of equilibrium test (isotherms) revealed that removal of Cd from solution was affected by siderophore at both pHs. Siderophore decreased adsorption of Cd by the mineral. The Freundlich and Langmuir isotherms were described satisfactorily equilibrium data. The values of Freundlich (K_F) and Langmuir (K_L) bonding constants were greater in suspensions without siderophore as compared to suspensions containing siderophore. These values are indication of competition between siderophore and the clay surfaces for Cd ions.

Keywords: Cadmium, Siderophore, Sorption, Montmorillonite

1,2,3- Assistant Professors, Department of Soil Science, Agriculture College, Vali-e-Asr University of Rafsanjan
(* - Corresponding Author Email: mohsen_hamidpour@yahoo.com)