

تأثیر اگزالیک اسید بر جذب کادمیوم توسط بخش رس خاک

زهرا رضانی^۱، * محسن حمیدپور^۲، پیمان عباسزاده دهجی^۳ و عیسی اسفندیارپور^۲

^۱دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم خاک، دانشگاه ولی عصر رفسنجان، آدانشیار گروه علوم خاک، دانشگاه ولی عصر رفسنجان،

^۲استادیار گروه علوم خاک، دانشگاه ولی عصر رفسنجان

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۲/۱۰؛ تاریخ پذیرش: ۹۴/۸/۹

چکیده

سابقه و هدف: تحرک، فراهمی زیستی و سرنوشت فلزات سنگین در خاک به وسیله واکنش جذب توسط کانی‌ها و مواد آلی خاک کنترل می‌شود. جذب فلزات سنگین توسط خاک به شدت تحت تأثیر اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم قرار می‌گیرد. هدف از این پژوهش، بررسی تأثیر اگزالیک اسید بر جذب کادمیوم توسط بخش رس خاک بود. مواد و روش‌ها: آزمایش‌های جذب وابسته به pH در محدوده ۶-۹/۵ و آزمایش‌های جذب وابسته به زمان و هم‌دماهای جذب در pH=۷ انجام گردید. غلظت کادمیوم و اگزالیک اسید به کار رفته در آزمایش‌های جذب وابسته به pH به ترتیب ۰/۰۴۵ میلی‌مولار و ۰/۵ میلی‌مولار بود. آزمایش‌های جذب وابسته به زمان در غلظت ثابت ۰/۰۴۵ میلی‌مولار کادمیوم و غلظت ثابت ۰/۵ میلی‌مولار اگزالیک اسید در ۷ سطح زمانی و هم‌دماهای جذب کادمیوم در محدوده غلظت کادمیوم ۰/۰۱۳ تا ۰/۰۸۹ میلی‌مولار و غلظت ثابت ۰/۵ میلی‌مولار اگزالیک اسید انجام شدند. تمامی آزمایش‌های مذکور بدون حضور اگزالیک اسید نیز انجام شدند. یافته‌ها: نتایج نشان داد که اگزالیک اسید جذب کادمیوم را توسط رس در تمامی pH های مورد مطالعه کاهش داد. مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم، بهترین برازش را در داده‌های جذب کادمیوم داشت. مدل لانگمویر جذب کادمیوم را در تمامی سیستم‌های مورد مطالعه بهتر از مدل فروندلیچ توصیف نمود. ضریب K_L مدل لانگمویر که شاخصی از قدرت پیوند عنصر توسط جذب‌شونده است در سیستم شاهد (۲۶/۴ لیتر بر گرم) بزرگ‌تر از سیستم حاوی اگزالیک اسید (۱۵/۲ لیتر بر گرم) بود که تأییدکننده شدت کم‌تر جذب کادمیوم در حضور اگزالیک اسید توسط رس می‌باشد. مقادیر ضریب K_F مدل فروندلیچ در سیستم حاوی اگزالیک اسید (۱/۲ لیتر بر گرم) کوچک‌تر از سیستم شاهد (۱/۸ لیتر بر گرم) بود که نشان‌دهنده کاهش تمایل کادمیوم برای جذب بر روی سطوح رس در حضور اگزالیک اسید می‌باشد. به منظور تفسیر اثر لیگاند اگزالیک اسید بر رفتار جذبی کادمیوم توسط بخش رس خاک، اطلاعاتی از گونه‌بندی کادمیوم در محلول و pH نهایی سوسپانسیون لازم است. نتایج گونه‌بندی شبیه‌سازی شده به وسیله برنامه Phreeqc نشان داد در سیستم شاهد، گونه Cd^{2+} فراوان‌ترین گونه کادمیوم در pH کم‌تر از ۹ بود. در حضور اگزالیک اسید در pH های کم‌تر از ۱۰ به ترتیب گونه‌های Cd^{2+} و (Cd-Oxalate) بدون بار، فراوان‌ترین گونه‌های کادمیوم موجود در محلول‌های تعادلی بودند. بنابراین کاهش جذب کادمیوم در حضور اگزالیک اسید در

* مسئول مکاتبه: m.hamidpour@vru.ac.ir

دامنه pH مورد مطالعه، ممکن است به دلیل تشکیل گونه (Cd-Oxalate) باشد که تمایل کمتری برای جذب توسط رس نسبت به گونه آزاد Cd^{2+} دارد.

نتیجه گیری: به طور کلی، نتایج این پژوهش نشان داد اگزالیک اسید اثر منفی بر جذب کادمیوم توسط بخش رس خاک دارد. بنابراین می تواند نقش مهمی بر فراهمی زیستی و انتقال کادمیوم در خاک داشته باشد.

واژه های کلیدی: رس، اگزالیک اسید، کادمیوم، جذب

مقدمه

اسیدهای اگزالیک، سیتریک و مالیک به مقدار زیادتری نسبت به سایر اسیدها در محلول خاک وجود دارند (۲۰).

اگزالیک اسید، یک اسید آلی با وزن مولکولی کم است که به طور طبیعی در محلول خاک با غلظت ۵۰-۰ میکرومولار یافت می شود. اما در غلظت های به زیادی ۱ میلی مولار نیز مشاهده شده است (۶). آزادسازی اگزالیک اسید از ریشه گیاهان در پاسخ به تعدادی از تنش های محیطی از قبیل کمبود فسفر می باشد و این ترکیب، حلالیت فسفر معدنی خاک را از طریق تبادل لیگاندی و تجزیه کانی هایی که جاذب فسفر هستند، افزایش می دهد (۹). کریشنامورتی و همکاران (۱۹۹۷) گزارش کردند که اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم بر میزان آزادسازی کادمیوم از خاک های مختلف و افزایش انحلال پذیری آن در خاک ها از طریق تشکیل کمپلکس های اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم - کادمیوم محلول اثر می گذارند (۱۳).

با وجود این که پژوهش های متعددی در مورد جذب فلزات سنگین، روی کانی های سیلیکاتی لایه ای و اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن، آلومینیوم و منگنز و همچنین برخی از کانی های مناطق خشک هم چون سیپولیت، پالیگورسکیت، کلسیت، زئولیت و بنتونیت انجام پذیرفته اند، اطلاعات چندانی درباره اثر اگزالیک اسید بر جذب کادمیوم توسط بخش رس خاک وجود

آلودگی خاک ها به فلزات سنگین، به طور گسترده ای در نتیجه فعالیت های صنعتی و کشاورزی رو به افزایش است (۳). کادمیوم یکی از مهم ترین آلاینده های زیست محیطی محسوب می شود که از راه های مختلف، منابع آب و خاک را آلوده می نماید (۱، ۲).

زیست فراهمی، سمیت و تحرک فلزات سنگین در خاک ها تحت تأثیر عوامل مختلفی می باشد. بنابراین آگاهی از عوامل مؤثر بر شیمی فلزات سنگین در خاک ها برای پیش بینی سرنوشت آلاینده ها ضروری است و می تواند در تصمیم گیری های صحیح و مقرون به صرفه در پالایش خاک آلوده به عناصر سنگین، مفید باشد (۱۹).

یکی از مهم ترین عوامل مؤثر بر سرنوشت فلزات سنگین در خاک، توانایی تشکیل کمپلکس با لیگاندهای آلی موجود در خاک، به ویژه در محیط ریشه گیاه (ریزوسفر) می باشد (۱۹). از لیگاندهای مهم موجود در محلول خاک، اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم می باشند (۲۲). اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم به دلیل خاصیت کلات کنندگی و تشکیل کمپلکس و در نتیجه اثرگذاری بر تحرک فلزات سنگین، اهمیت ویژه ای دارند (۱۶، ۲۳، ۲۴). آن ها در خاک از تجزیه مواد آلی، متابولیت های میکروبی، ترشحات ریشه گیاه و یا قارچ ها آزاد می شوند (۱۷)، (۲۱). از بین اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم،

ندارد. فهم بهتر سینتیک و عوامل مؤثر بر جذب کادمیوم توسط بخش رس خاک، اطلاعات مهمی را در اختیار پژوهشگران علوم زیست‌محیطی قرار می‌دهد تا راه کارهای بهتری برای پالایش خاک‌های آلوده به کادمیوم به کار ببرند. با توجه به مطالب بالا، اهداف این پژوهش عبارت بودند از:

الف- مقایسه سرعت جذب کادمیوم توسط بخش رس خاک در حضور و عدم حضور اگزالیک اسید و ب- بررسی نقش اگزالیک اسید بر همدماهای جذب کادمیوم توسط بخش رس خاک

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی مورد استفاده: نیترات کلسیم $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ، نیترات کادمیوم $(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ، اسید نیتریک (HNO_3) ، سود (NaOH) و اگزالیک اسید $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ از محصولات شرکت Merck تهیه گردید. محلول استوک استفاده شده در تمامی آزمایش‌ها به صورت تازه تهیه شد.

تهیه و آماده‌سازی رس مورد نیاز: از منطقه پسته‌کاری کبوترخان شهرستان رفسنجان، ۲۰ نمونه خاک از عمق‌های ۰ تا ۶۰ سانتی‌متری برداشته شد. سپس نمونه‌های خاک با هم مخلوط گردید. بعد از هواخشک نمودن نمونه‌ها و عبور آن‌ها از الک دو میلی‌متری، بخش شن نمونه‌ها با استفاده از الک ۲۷۰ مش $(0.075 \text{ میلی‌متری})$ جدا شد. جداسازی رس به روش پیپت‌سنجی انجام گردید (۱۲).

آزمایش‌های جذب کادمیوم: تمامی آزمایش‌های جذب در الکترولیت زمینه نیترات کلسیم 0.01 مولار در دمای آزمایشگاه (25 ± 2) درجه سلسیوس و با دو تکرار انجام شد. غلظت تعلیق‌های رس در تمامی سیستم‌های مورد مطالعه، 10 گرم در لیتر بود.

آزمایش‌های جذب وابسته به pH در یک غلظت ثابت از کادمیوم 0.045 میلی‌مولار و در محدوده $9.5-6$ pH در دو تکرار انجام شد. بدین منظور مقدار 0.1 گرم از رس به ظروف پلی‌اتیلنی حاوی 10 میلی‌لیتر کادمیوم که به وسیله الکترولیت زمینه تهیه شده بود، اضافه شد. برای هر pH به کار رفته، یک نمونه شاهد (بدون حضور رس) نیز در نظر گرفته شد. به منظور بررسی اثر اگزالیک اسید بر جذب وابسته به pH کادمیوم، ابتدا 10 میلی‌لیتر محلول حاوی کادمیوم $(0.045 \text{ میلی‌مولار})$ و اگزالیک اسید (0.5 میلی‌مولار) در ظروف پلی‌اتیلنی ریخته شد و سپس مقدار 0.1 گرم رس به آن اضافه گردید. تنظیم pH بر اساس منحنی‌های تیتراسیون پیش‌آزمایش‌ها، با اضافه کردن مقادیر معینی از اسید نیتریک یا هیدروکسید کلسیم 0.03 مولار به تعلیق‌های مورد مطالعه انجام شد. پس از مخلوط شدن در مدت زمان ۲۴ ساعت، pH نهایی تعلیق‌ها اندازه‌گیری و بخش شفاف رویی از بخش جامد به وسیله سانتریفیوژ به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت دورانی 3000 دور در دقیقه، جدا گردید. محلول‌های تعادلی پس از اسیدی شدن با 100 میکرولیتر اسید نیتریک غلیظ، در دمای 4 درجه سلسیوس در یخچال نگهداری و سپس غلظت کادمیوم آن‌ها به وسیله دستگاه جذب اتمی با شعله مدل GBC-Avanta-PM اندازه‌گیری شد.

آزمایش‌های جذب وابسته به زمان در غلظت ثابت کادمیوم 0.045 میلی‌مولار و در 7 ± 0.2 pH در دو تکرار انجام گرفت. این آزمایش در هفت سطح زمانی $(0.2, 0.4, 0.8, 1.0, 1.2, 2.4)$ ساعت انجام گردید. سایر شرایط، مشابه با آزمایش جذب وابسته به pH بود. آزمایش‌های جذب وابسته به زمان کادمیوم در حضور اگزالیک اسید، مشابه با آزمایش‌های جذب وابسته به pH بود.

توصیف داده‌های جذب بر اساس ضرایب تبیین (R^2) و خطای استاندارد برآورد (SEE) انجام شد. از مدل‌های هم‌دمای جذب لانگمویر و فروندلیچ و مدل‌های سینتیکی شبه‌رده اول و شبه‌رده دوم در توصیف داده‌های جذب استفاده گردید:

معادله فروندلیچ: شکل کلی معادله تجربی فروندلیچ عبارت است از (۵):

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

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

معادله لانگمویر: شکل کاربردی معادله لانگمویر به صورت زیر است (۵):

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

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

مدل شبه مرتبه اول: این مدل اولین بار به وسیله لاگرگن (۱۸۹۸) ارایه شده است (۱۴). شکل اصلی و خطی آن به صورت زیر است:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (4)$$

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

به منظور تعیین هم‌دمای جذب کادمیوم، ۰/۱ گرم از رس به ظروف پلی اتیلنی حاوی ۱۰ میلی لیتر الکترولیت زمینه نیترات کلسیم ۰/۰۱ مولار با غلظت‌های متفاوت (هفت سطح غلظت) کادمیوم (۰/۰۱۳، ۰/۰۲۶، ۰/۰۳۹، ۰/۰۵۲، ۰/۰۶۵، ۰/۰۷۸ و ۰/۰۸۹ میلی مولار) افزوده شد. برای هر سطح غلظت به کار رفته، یک نمونه شاهد (بدون حضور رس) نیز در نظر گرفته شد. به منظور بررسی اثر آگزالیک اسید بر هم‌دمای جذب کادمیوم، ابتدا ۱۰ میلی لیتر محلول حاوی کادمیوم با غلظت‌های متفاوت (۰/۰۱۳، ۰/۰۲۶، ۰/۰۳۹، ۰/۰۵۲، ۰/۰۶۵، ۰/۰۷۸ و ۰/۰۸۹ میلی مولار) و آگزالیک اسید (۰/۵ میلی مولار) در ظروف پلی اتیلنی ریخته شد و سپس مقدار ۰/۱ گرم رس به آن اضافه گردید. pH سوسپانسیون‌ها به وسیله مقادیر ناچیزی از محلول ۰/۰۳ مولار نیتریک اسید یا هیدروکسید سدیم بر اساس منحنی‌های تیتراسیون پیش‌آزمایش‌ها، تنظیم شد؛ به طوری که pH نهایی همه نمونه‌ها به 7 ± 0.2 رسید. سایر شرایط، مشابه با آزمایش جذب وابسته به pH بود.

محاسبات: مقدار کادمیوم جذب شده توسط رس با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد (۸):

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

که در آن، q_e میزان کادمیوم جذب شده توسط رس، C_i و C_e ، به ترتیب، غلظت‌های اولیه و تعادلی کادمیوم (میلی گرم در لیتر)، V حجم سوسپانسیون (لیتر) و M مقدار رس (گرم) می‌باشد.

برازش مدل‌های هم‌دمای جذب و مدل‌های سینتیکی با استفاده از روش رگرسیون غیرخطی به کمک نرم افزار Datafit انجام و مقایسه مدل‌ها در

که در آن، q_t و q_e به ترتیب، مقدار جذب شونده در فاز جامد در زمان t و در حالت تعادل می‌باشند. همچنین، $h = k_2 q_e^2$ را سرعت اولیه جذب می‌گویند.

گونه‌بندی کادمیوم در محلول تعادلی به وسیله نرم‌افزار Phreeqc بررسی گردید. به منظور بررسی اثر اگزالیک اسید بر گونه‌بندی کادمیوم، واکنش‌های مربوطه (جدول ۱) نوشته شدند و داده‌های ترمودینامیکی از منابع، استخراج گردیدند (۱۵). برای گونه‌بندی یون‌ها در محلول‌ها از غلظت‌های اولیه فلز و لیگاند استفاده شد.

که در آن‌ها، q_t و q_e به ترتیب، مقدار جذب شونده در فاز جامد در زمان t و در حالت تعادل می‌باشند. k_1 ثابت سرعت است.

مدل شبه‌مرتبه دوم: مدل شبه‌مرتبه دوم که برای توصیف فرایند جذب مواد بر روی جاذب‌ها بر اساس ظرفیت جذبی فاز جامد بنا شده است، به صورت زیر می‌باشد (۱، ۱۰):

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (6)$$

جدول ۱- ثابت‌های تعادل واکنش‌های مورد استفاده برای گونه‌بندی کادمیوم در حضور اگزالیک اسید.

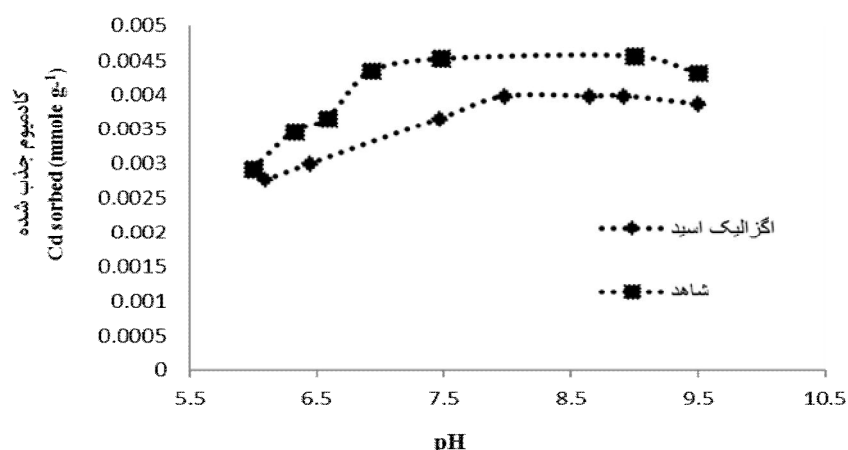
Table 1. Equilibrium constants used for speciation of Cd in the presence of oxalic acid.

واکنش Reaction	Log K
$Cd^{2+} + C_2O_4^{2-} = CdC_2O_4$	3.89
$Cd^{2+} + 2C_2O_4^{2-} = Cd(C_2O_4)_2^{2-}$	4.94
$H^+ + C_2O_4^{2-} = HC_2O_4^-$	4.30
$2H^+ + C_2O_4^{2-} = H_2C_2O_4$	1.2

به دلیل کم‌تر شدن رقابت پروتون با کادمیوم و افزایش بار منفی وابسته به pH رس، میزان کادمیوم جذب شده توسط رس، افزایش و در نتیجه غلظت کادمیوم موجود در محلول تعادلی، کاهش یافت (۸). در حضور اگزالیک اسید، جذب کادمیوم توسط رس در تمامی pH‌های مورد مطالعه نسبت به سیستم‌های بدون اگزالیک اسید کاهش یافت.

نتایج و بحث

جذب وابسته به pH کادمیوم: همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود با افزایش pH، جذب کادمیوم توسط رس در حضور و عدم حضور اگزالیک اسید افزایش یافت. در pH‌های اسیدی، به دلیل فراوانی پروتون، مکان‌های تبادل یون در رس، پروتونی می‌شوند. در نتیجه رقابت پروتونی جذب کادمیوم به وسیله رس را کاهش می‌دهند. اما با افزایش pH

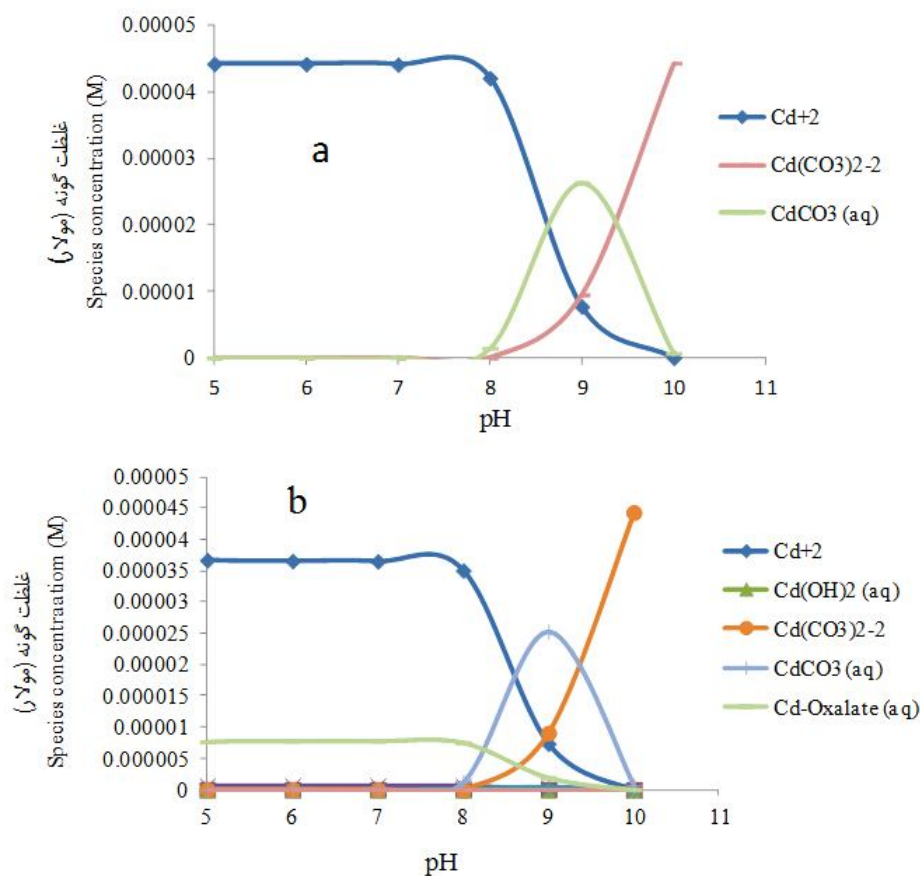


شکل ۱- اثر pH بر جذب کادمیوم توسط بخش رس خاک در حضور اگزالیک اسید.

Figure 1. Effect of pH on sorption of Cd onto clay fraction of soil in the presence of oxalic acid.

تعادلی بودند و در pH های بیش تر از ۱۰، گونه های $Cd(OH)_2(aq)$ و $CdOH^+$ غالب ترین گونه های کادمیوم بودند. بنابراین کاهش جذب کادمیوم در حضور اگزالیک اسید در دامنه pH مورد مطالعه، ممکن است به دلیل تشکیل گونه بدون بار $(Cd-Oxalate)$ باشد که تمایل کمتری برای جذب توسط رس نسبت به گونه آزاد Cd^{2+} دارد. نتایج گونه بندی نشان داد که محلول ها نسبت به فاز جامد اگزالات کادمیوم زیر اشباع بودند. با توجه به غلظت های کم کادمیوم (۰/۰۸۹ میلی مولار) و اگزالیک اسید (۰/۵ میلی مولار) در محلول امکان رسوب فاز جامد در محلول وجود نداشت. لازم به ذکر است ممکن است در حضور رس در محلول های زیر اشباع نسبت به یک فاز جامد، امکان رسوب وجود دارد که به مطالعات مولکولی دقیق نیاز است.

به منظور تفسیر اثر لیگاند اگزالیک اسید بر رفتار جذبی کادمیوم توسط بخش رس خاک، اطلاعاتی از گونه بندی کادمیوم در محلول و pH نهایی سوسپانسیون لازم است. تشکیل گونه های فلزی آب پوشی شده و هیدروکسی کمپلکس ها، وابسته به pH محلول و غلظت اولیه یون های فلزی است. این مکانسیم می تواند در اتصال یونی فلزات به وسیله تغییرات تبادل یونی در جذب گونه های هیدروکسی مؤثر باشد. نتایج گونه بندی شبیه سازی شده به وسیله برنامه Phreeqc در شکل ۲ الف و ب نشان داده شده است. در سیستم شاهد، گونه Cd^{2+} فراوان ترین گونه کادمیوم در pH کمتر از ۹ بود. در حضور اگزالیک اسید در pH های کم تر از ۱۰ به ترتیب گونه های Cd^{2+} و $(Cd-Oxalate)$ بدون بار، فراوان ترین گونه های کادمیوم موجود در محلول های



شکل ۲- گونه‌بندی کادمیوم به‌عنوان تابعی از pH (a) در حضور و (b) عدم حضور اگزالاتیک اسید.

Figure 2. Cd speciation as a function of pH a) in the presence of oxalic acid and b) in the absence of oxalic acid.

ممکن است ناشی از رسوب سطحی فلز، پخشیدگی کادمیوم به فضاهای بین‌لایه‌ای رس یا وجود مکان‌های جذب با واکنش‌پذیری متفاوت باشد (۸). مکان‌های جذبی روی رس به تدریج به وسیله یون‌های فلزی پر می‌شوند و مقدار جذب، وابسته به مقدار یون‌های فلزی انتقال‌یافته از فاز محلول به مکان‌های جذبی است (۱۸).

بر اساس نمودارهای جذب وابسته به زمان، با افزایش زمان تماس، مقدار جذب کادمیوم بر روی سطوح رس افزایش می‌یابد و بعد از رسیدن به تعادل، مقدار جذب ثابت می‌شود. جذب سریع کادمیوم تا حدود ۳۰ دقیقه اول آزمایش بود که می‌تواند به دلیل مقدار زیاد مکان‌های جذبی قابل دسترس باشد و جذب با سرعت آهسته تا پایان ۲۴ ساعت ادامه داشت

سینتیک جذب کادمیوم: سینتیک جذب در سیستم جامد-فلز بیانگر سرعت جذب یون‌ها توسط جذب‌کننده و زمان رسیدن واکنش به تعادل است که به درک روند جذب، زمان رسیدن به تعادل و کارایی جذب‌کننده، نقش اساسی دارد. به‌طور قطع، عامل مهم کنترل‌کننده سرعت در بسیاری از واکنش‌های شیمیایی، نوع و مقدار جاذب و جذب‌شونده است.

نمودارهای جذب وابسته به زمان کادمیوم توسط رس از دو فاز، تفکیک تشکیل شده‌اند: فاز اولیه که در آن جذب کادمیوم توسط رس سریع بوده و به دنبال آن فاز ثانویه‌ای که واکنش به حالت شبه‌تعادل نزدیک شد. فاز اولیه احتمالاً مربوط به جذب کادمیوم روی سطح خارجی (بیرون‌جذبی) رس می‌باشد که به‌صورت خیلی سریع انجام می‌شود. فاز ثانویه نیز

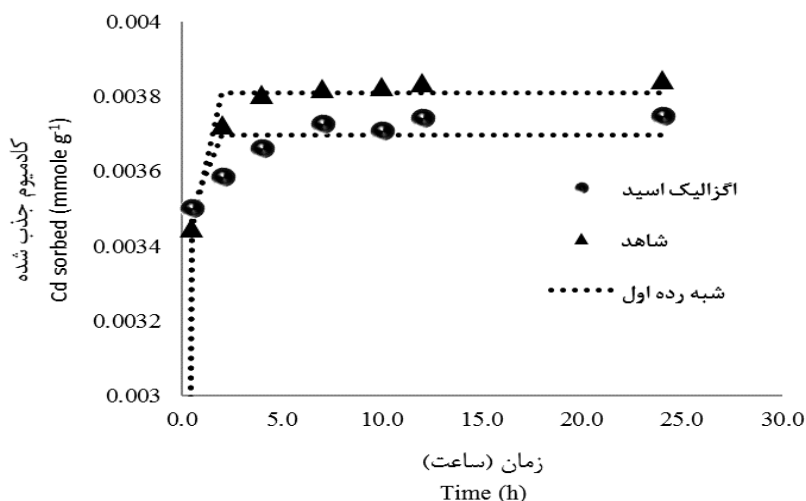
اسید کم‌تر از سوسپانسیون بدون اگزالیک اسید است که تأییدکننده نتایج به‌دست آمده از اثر pH بر جذب کادمیوم در حضور اگزالیک اسید است.

سرعت اولیه جذب، ضریب h مدل شبه‌مرتبه دوم می‌باشد که در حضور اگزالیک اسید، $0/107$ میلی‌مول بر گرم در ساعت و در سوسپانسیون‌های بدون لیگاند، $0/065$ میلی‌مول بر گرم در ساعت بود. این موضوع نشان‌دهنده آن است که رس در حضور اگزالیک اسید، کادمیوم را با سرعت بیشتری از محلول در مقایسه با سیستم شاهد جذب می‌کند.

در مطالعات متعددی کاهش در مقدار جذب فلزات بر روی کانی‌ها در حضور آنیون‌های اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم مشاهده شده است که دلیل آن تشکیل کمپلکس‌های لیگاند-فلز محلول که تمایل کمی به سطوح رس در مقایسه با یون‌های فلزی آزاد دارند و یا رقابت بین فلزات و لیگاندها برای کمپلکس با گروه‌های عاملی روی سطوح رس گزارش شده است (۴).

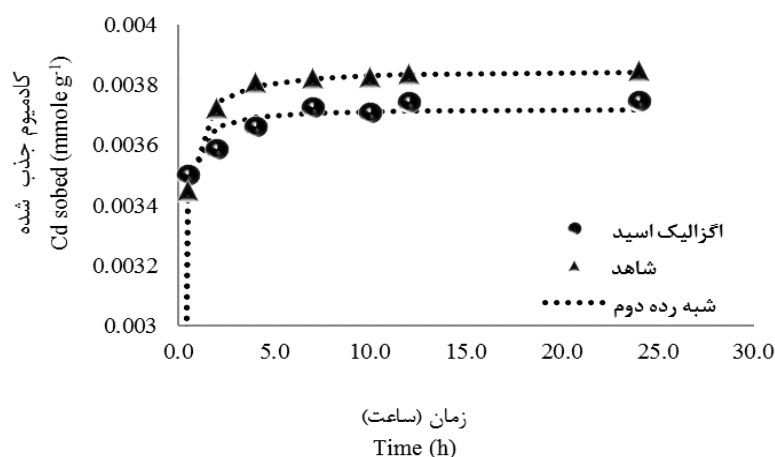
زیرا به تدریج مکان‌های جذبی پر می‌شوند و جذب به‌طور آهسته صورت می‌گیرد. این نتایج با یافته‌های حمیدپور و همکاران (۲۰۱۱) مطابقت دارد (۸). همان‌طور که در شکل‌های ۳ و ۴ مشاهده می‌شود در هر دو سیستم، جذب کادمیوم توسط رس بعد از گذشت ۲ ساعت از شروع آزمایش به حالت تعادل رسیده است.

ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خطاهای برآورد استاندارد حاصل از برازش مدل‌های مختلف سینتیکی بر داده‌های جذب کادمیوم در جدول ۲ ارائه شده است. در سیستم حاوی اگزالیک اسید و سیستم بدون لیگاند، هر دو مدل شبه‌مرتبه اول و شبه‌مرتبه دوم، شبیه‌سازی خوبی بر داده‌های جذب کادمیوم توسط رس داشتند ($R^2=0/99$). مقدار ظرفیت جذب در حالت تعادل (q_e) به‌دست آمده توسط مدل شبه‌مرتبه اول و شبه‌مرتبه دوم در همه سیستم‌ها مشابه با ظرفیت جذب واقعی (مشاهده شده) بود. همان‌طور که داده‌های مدل‌های سینتیکی نشان می‌دهد ظرفیت جذب کادمیوم (q_e) توسط رس در حضور اگزالیک



شکل ۳- برازش مدل شبه‌مرتبه اول بر جذب وابسته به زمان کادمیوم توسط بخش رس خاک.

Figure 3. Goodness of pseudo-first-order equation on time-dependent sorption of Cd onto clay fraction of soil.



شکل ۴- برازش مدل شبه مرتبه دوم بر داده‌های جذب وابسته به زمان کادمیوم توسط بخش رس خاک.

Figure 4. Goodness of pseudo-second- order equation on time-dependent sorption of Cd onto clay fraction of soil.

جدول ۲- ضرایب مدل‌های سینتیکی برای داده‌های جذب کادمیوم توسط رس خاک.

Table 2. The kinetics models coefficient values for Cd sorption onto clay fraction of soil.

اگزالیک اسید Oxalic acid	شاهد Control	مدل Model
		شبه رده اول pseudo-first-order
0.0037	0.0038	q_e (mmol g ⁻¹)
5.88	4.70	K_1 (h ⁻¹)
0.998	0.999	R^2
0.006	0.005	SEE
		شبه رده دوم pseudo second
0.0037	0.0038	q_e (mmol g ⁻¹)
0.607	0.346	K_2 (mol mg ⁻¹ h ⁻¹)
0.107	0.065	h (mmol g ⁻¹ h ⁻¹)
0.999	0.999	R^2
0.004	0.00099	SEE

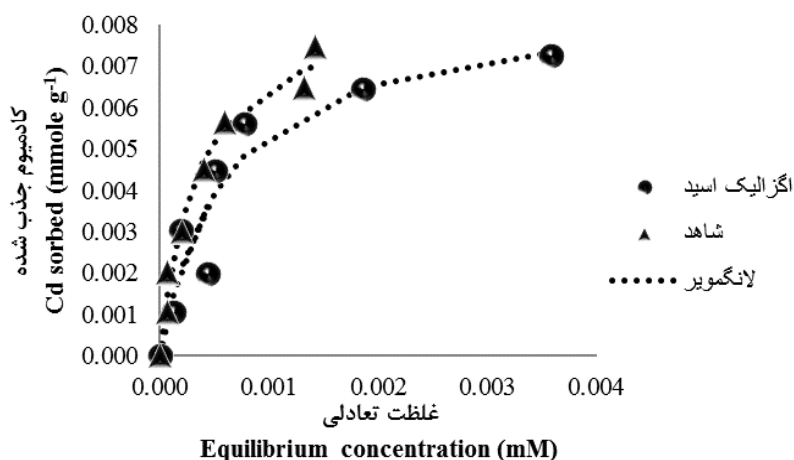
حضور و عدم حضور اگزالیک اسید نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود در تمامی غلظت‌های تعادلی، اگزالیک اسید جذب کادمیوم را در محدوده غلظت مورد مطالعه کاهش داد که در غلظت‌های بالا اثر آن مشهودتر می‌باشد.

ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خطای استاندارد حاصل از برازش مدل‌های فروندلیچ و لانگمویر بر داده‌های جذب کادمیوم توسط رس در جدول ۳ ارایه

هم‌دماهای جذب کادمیوم: هم‌دمای جذب بیانگر ارتباط بین غلظت تعادلی ماده جذب‌شونده و مقدار ماده جذب‌شده روی یک سطح در دمای ثابت می‌باشد که معمولاً برای توصیف جذب مورد استفاده قرار می‌گیرد. هم‌دماهای جذب کادمیوم توسط رس در pH=7±0.2 مورد بررسی قرار گرفت. شکل‌های ۵ و ۶ هم‌دماهای جذب کادمیوم و برازش مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ بر داده‌های جذبی رس را در

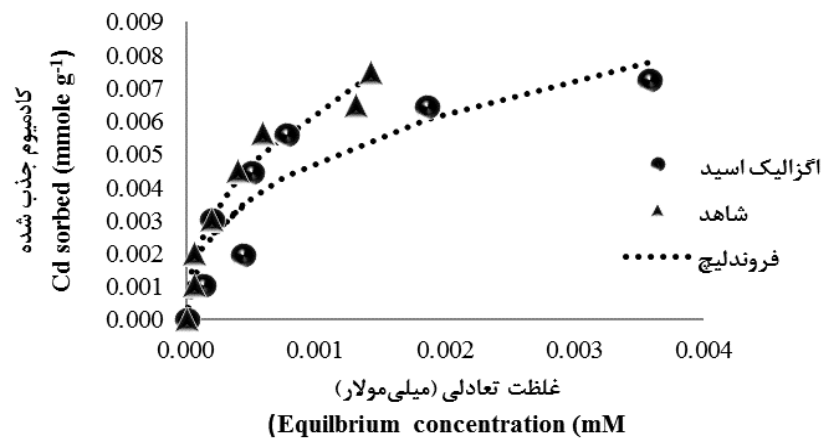
کاهش پیدا می‌کند. چنین رفتار جذب را می‌توان ناشی از تمایل زیاد جذب‌کننده به جذب ماده جذب‌شونده در غلظت‌های کم و کاهش این تمایل با افزایش غلظت دانست. در مطالعات انجام‌شده در مورد جذب کادمیوم به‌وسیله زئولیت و بتونیت نیز هم‌دمای نوع L گزارش شده است (۸). ضریب K_F مدل فروندلیچ که معیاری از قدرت جذب است، برای کادمیوم در عدم حضور و در حضور اگزالییک اسید به ترتیب ۱/۸۲ و ۱/۲۴ لیتر بر میلی‌گرم بود. مقادیر ضریب K_F مدل فروندلیچ در سیستم حاوی اگزالییک اسید، کوچک‌تر از سیستم شاهد بود که نشان‌دهنده کاهش تمایل کادمیوم برای جذب بر روی سطوح رس در حضور اگزالییک اسید می‌باشد. در مدل لانگمویر، ضریب K_L که شاخصی از قدرت پیوند عنصر توسط جذب‌شونده است در سیستم شاهد (۲۶/۴ لیتر بر گرم) بزرگ‌تر از سیستم حاوی اگزالییک اسید (۱۵/۲ لیتر بر گرم) بود (جدول ۳)، که تأییدکننده شدت کم‌تر جذب کادمیوم در حضور اگزالییک اسید توسط رس می‌باشد. یافته‌های پژوهش یاماگوچی و همکاران (۲۰۰۱) نیز نشان داد در حضور اسیدهای آلی سیتریک اسید و سالیسیلیک اسید، جذب سطحی نیکل توسط هیدروکسیدهای لایه‌های کاهش یافت (۲۵).

گردیده‌اند. بر اساس معیارهای مناسب‌ترین هم‌دمای توصیف‌کننده جذب کادمیوم (R^2 و SEE)، هر دو مدل برازش خوبی بر داده‌های جذب کادمیوم در حضور و عدم حضور اگزالییک اسید در pH مورد مطالعه داشتند، ولی مدل لانگمویر با کم‌ترین انحراف از داده‌ها و بیش‌ترین ضریب تبیین، نسبت به مدل فروندلیچ، بهترین برازش را بر داده‌های جذب داشت. ضریب n مدل فروندلیچ که معیار شدت جذب است مربوط به شکل هم‌دما مطابق با تقسیم‌بندی گیلز و همکاران (۱۹۷۴) می‌باشد (۷). در این طبقه‌بندی $n > 1$ با هم‌دمای نوع S، $n = 1$ با هم‌دمای نوع C و $n < 1$ با هم‌دمای نوع L مطابقت دارد. انحراف n از واحد، $n \geq 1$ نشان‌دهنده جذب غیرخطی بر روی سطوح غیرهمگن می‌باشد (۷، ۸). به عبارت دیگر با افزایش پوشش سطح بر روی کانی، انرژی جذب به صورت نمایی کاهش می‌یابد. با توجه به این که ضریب n مدل در حضور اگزالییک اسید و سیستم بدون لیگاندها، کوچک‌تر از یک می‌باشد، هم‌دمای جذب کادمیوم توسط رس در حضور اگزالییک اسید و سیستم شاهد در کلاس نوع L قرار گرفت. در هم‌دمای نوع L، با افزایش غلظت، شیب کاهش می‌یابد زیرا تعداد مکان‌های جذب‌کننده خالی با افزایش پوشش سطحی



شکل ۵- هم‌دمای جذب کادمیوم توسط بخش رس خاک برازش‌یافته با مدل لانگمویر.

Figure 5. Langmuir isotherm for sorption of Cd onto clay fraction of soil.



شکل ۶- همدمای جذب کادمیوم توسط بخش رس خاک برآزش یافته با مدل فروندلیچ.
Figure 6. Freundlich isotherm for sorption of Cd onto clay fraction of soil.

جدول ۳- ضرایب همدمایا برای جذب کادمیوم به وسیله بخش رس خاک.

Table 3. The sorption isotherms coefficients values for Cd sorption onto clay fraction of soil.

اگزالیک اسید Oxalic acid	شاهد Control	مدل Model
		فروندلیچ Freundlich
1.24	1.82	$K_F(L g^{-1})$
0.381	0.434	n
0.867	0.971	R^2
0.116	0.056	SEE
		لانگمویر Langmuir
0.0085	0.0087	$q_{max}(mmol g^{-1})$
15.2	26.4	$K_L (L g^{-1})$
0.903	0.980	R^2
0.099	0.046	SEE

کادمیوم در خاک‌های آلوده، می‌تواند در روش گیاه استخراجی برای پالایش خاک‌های آلوده، مورد استفاده قرار گیرد.

نتیجه‌گیری

به‌طور کلی نتایج نشان داد که اگزالیک اسید، جذب کادمیوم توسط بخش رس خاک را کاهش داد. بنابراین، این لیگاند به‌دلیل افزایش فراهمی زیستی

منابع

1. Blanchard, G., Maunaye, M., and Martin, G. 1984. Removal of heavy-metals from waters by means of natural zeolites. *Water Res.* 18: 1501-1507.
2. 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 Academic Press, Amsterdam, the Netherlands.
3. Castaldi, P., Santona, L., and Melis, P. 2005. Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth. *Chemosphere* 60: 365-371.
4. Collins, C.R., Ragnarsdottir, K.V., and Sherman, D.M. 1999. Effect of inorganic and organic ligands on the mechanism of cadmium sorption to goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 63: 2989-3002.
5. Essington, M.E. 2004. *Soil and water chemistry: an integrative approach*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 552p.
6. Fox, T.R., and Comerford, N.B. 1990. Low-molecular-weight organic-acids in selected forest soils of the southeastern USA. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54: 1139-1144.
7. Giles, C.H., Silva, A.P., and Easton, I.A. 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental Interpretation. *J. Coll. Int. Sci.* 47: 766-788.
8. Hamidpour, M., Kalbasi, M., Afyuni, M., Shariatmadari, H., and Furrer, G. 2011. Sorption of lead on Iranian bentonite and zeolite: kinetics and isotherms. *Environ. Earth Sci.* 62: 559-568.
9. Hinsinger, P. 2001. Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: a review. *Plant Soil.* 237: 173-195.
10. Ho, Y.S. 2006. Review of Second- order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater.* 136: 681-689.
11. Jones, D.L. 1998. Organic acids in the rhizosphere-a critical review. *Plant Soil.* 205: 25-44.
12. Kittrick, J.A., and Hope, E.W. 1963. A procedure for the particle size separation of soils for X-ray diffraction analysis. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 37: 201-205.
13. Krishnamurti, G.S.R., Ciéslinski, G., Huang, P.M., and Van Rees, K.C.J. 1997 Kinetics of cadmium release from soils as influenced by organic acids: Implication in cadmium availability. *J. Environ. Qual.* 26: 271-277.
14. Lagergren, S. 1898. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. *Handlingar.* 24: 1-39.
15. Lindsay, W.L. 1979. *Chemical Equilibria in Soils*. John Wiley and Sons, Inc. New York, USA, 449p.
16. Mench, M., Morel, J.L., Guckert, A., and Guillet, B. 1988. Metal binding with root exudates of low molecular weight. *J. Soil Sci.* 39: 521-527.
17. Qin, F., Shan, X.Q., and Wei, B. 2004. Effects of low-molecular-weight organic acids and residence time on desorption of Cu, Cd, and Pb from soils. *Chemosphere.* 57: 253-263.
18. Songsheng, L.U., Guo, Z., Zhang, C., and Zhang, S. 2011. Sorption of Th (IV) on MX-80 bentonite: effect of pH and modeling. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 287: 621-628.
19. Sparks, D.L. 2005. *Toxic metals in the environment: the role of surfaces*. Elements. 1: 193-197.
20. Strobel, B.W. 2001. Influence of vegetation on low molecular weight carboxylic acids in soil solution-a review. *Geoderma.* 99: 169-198.
21. Van Hees, P.A.W., Lundström, U.S., and Giesler, R. 2000. Low molecular weight organic acids and their Al-complexes in soil solution-composition, distribution and seasonal variation in three podzolized soils. *Geoderma.* 94: 173-200.
22. Violante, A., Ricciardella, M.R., and Pigna, M. 2003. Adsorption of heavy metals on mixed Fe-Al oxides in the absence or presence of organic ligands. *Water Air Soil Poll.* 145: 289-306.

23. Wang, Y.J., Chen, J.H., Cui, Y.X., Wang, S.Q., and Zhou, D.M. 2009. Effects of low-molecular-weight organic acids on Cu (II) adsorption onto hydroxyapatite nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 162: 1135-1140.
24. Wu, L.H., Luo, Y.M., Christie, P., and Wong, M.H. 2003. Effects of EDTA and low molecular weight organic acids on soil solution properties of a heavy metal polluted soil. *Chemosphere.* 50: 819-822.
25. Yamaguchi, N.U., Scheinostand, A.C., and Sparks, D.L. 2001. Surface-induced nickel hydroxide precipitation in the presence of citrate and salicylate. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65: 729-736.



Effects of oxalic acid on sorption of Cd on clay fraction of a soil

Z. Ramazani¹, *M. Hamidpour², P. Abbaszadeh Dahaji³ and I. Esfandiarpour²

¹M.Sc. Graduate, Dept. of Soil Science, Vali-e-Asr University of Rafsanjan,

²Associate Prof., Dept. of Soil Science, Vali-e-Asr University of Rafsanjan,

³Assistant Prof., Dept. of Soil Science, Vali-e-Asr University of Rafsanjan

Received: 03/01/2015; Accepted: 10/31/2015

Abstract

Background and Objectives: The mobility, bioavailability and environmental fate of heavy metal ions in soil are controlled by sorption onto soil minerals and solid organic matter. The sorption is strongly affected by the presence of various low-molecular-weight organic acids. The main objective of this study was to investigate the effects of oxalic acid on sorption of Cd on clay fraction of a soil.

Materials and Methods: The sorption of Cd on clay was studied as a function of pH and time of equilibrium (Cd concentration: 0.045 mM) in the range of 6-9.5 and as a function of metal concentration (Cd concentration in the range of 0.013-0.089 mM) in the absence and presence of oxalic acid with a fixed concentration of 500 μ M at room temperature (23 ± 2 °C). The amounts of Cd sorbed on the adsorbent were calculated from the difference between the metal concentration in the blank and equilibrium concentration of Cd in the solutions.

Results: The results of pH-dependent experiments showed that the oxalic acid decreased sorption of Cd onto the sorbent at all solution pHs. Experimental and modeling data from our kinetic reveal that the pseudo-second-order kinetic model gave the best fit. The Langmuir sorption model describes the interaction between Cd and the clay materials better than the Freundlich model. The value of Langmuir (K_L) bonding constant was greater in suspensions without oxalic acid (26.6 Lg^{-1}) as compared to suspensions containing this ligand (15.2 Lg^{-1}). Also, the value of Freundlich (K_F) bonding constants was greater in suspensions without oxalic acid (1.2 Lg^{-1}) as compared to suspensions containing this ligand (1.8 Lg^{-1}). These values are indication of low tendency of Cd for sorption on the clay surfaces in the presence of oxalic acid. In order to interpret the effect of oxalate on the sorption behavior of Cd onto the sorbent, knowledge of Cd speciation is essential. Species activities were estimated using the PHREEQC code. In the absence of oxalate, the predominant Cd (II) species is Cd^{2+} over the pH range 3.0-9.0. In the presence of oxalate, Cd^{2+} and Cd-Oxalate species were the major solution Cd (II) species at $\text{pH} \leq 10$. The formation of soluble complex of Cd-oxalate may be responsible for the inhibition of Cd sorption by the sorbent.

Conclusion: In general, our results demonstrate that the oxalate could have negative effects on Cd sorption to clay fraction of soils. Thus, it may play an important role in Cd availability and transport in soil.

Keywords: Clay, Oxalic acid, Cadmium, Sorption

* Corresponding Authors; Email: m.hamidpour@vru.ac.ir