

بررسی سینتیک جذب کادمیم توسط بنتونیت و نانو بنتونیت در حضور هیومیک اسید

سارا شاهی^۱، امیر فتوت^{۲*}، رضا خراسانی^۳، اکرم حلاج‌نیا^۴

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۵/۱۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۱/۲۸)

چکیده

آلودگی با فلزات سنگین یکی از نگرانی‌های عمده زیست محیطی در سراسر جهان است، چرا که این فلزات به دلیل سمی و خطرناک بودنشان تهدیدی برای انسان، حیوان و گیاه می‌باشند. کانی‌های رسی که جزء اصلی خاک هستند، نقش مهمی در جذب آلاینده‌های مختلف از آب و خاک ایفا می‌کنند. بنتونیت و شکل‌های اصلاح شده آن دارای ظرفیت بسیار بالاتری نسبت به سایر رس‌ها برای جذب فلزات سمی دارند. بنابراین آزمایشی در قالب طرح کاملاً تصادفی با آرایش فاکتوریل با سه تکرار انجام شد. تیمارهای آزمایشی شامل زمان (۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰ دقیقه)، جاذب‌های بنتونیت (B) و نانوبنتونیت (NB) (۲ گرم بر لیتر) و هیومیک اسید (صفر، ۱۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) بود. نتایج نشان‌دهنده اثر افزایشی هیومیک اسید بر جذب کادمیم به وسیله بنتونیت و نانوبنتونیت در زمان‌های مختلف می‌باشد. بیشترین مقدار جذب کادمیم در تیمار ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر هیومیک اسید با میانگین ۴۳۷۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم توسط جاذب بنتونیت و کمترین مقدار جذب در تیمار با عدم حضور هیومیک اسید ۱۱۳۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم توسط جاذب بنتونیت مشاهده شد. در بررسی معادلات سینتیک جذب کادمیم با توجه به مقادیر R^2 ، مناسب‌ترین مدل برای برازش جذب سطحی کادمیم توسط دو جاذب بنتونیت و نانوبنتونیت در سه سطح هیومیک اسید، معادله سینتیک شبه درجه دوم (هر سه سطح هیومیک اسید در جاذب بنتونیت و تیمار ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر هیومیک اسید در جاذب نانو بنتونیت ۰/۹۹، در تیمار صفر و ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر هیومیک اسید به ترتیب ۰/۹۷ و ۱ بود) می‌باشد. نتایج نشان داد که حضور هیومیک اسید می‌تواند به طور قابل توجهی موجب افزایش جذب کادمیم به وسیله جاذب‌ها شود که تاثیر آن در جاذب بنتونیت بیشتر از نانو بنتونیت بود.

واژه های کلیدی: سینتیک، بنتونیت و نانو بنتونیت، کادمیم، نانو رس

شاهی س.، فتوت ا.، خراسانی ر.، حلاج‌نیا ا. ۱۴۰۱. بررسی سینتیک جذب کادمیم توسط بنتونیت و نانو بنتونیت در حضور هیومیک اسید. تحقیقات کاربردی خاک، جلد ۱۰، شماره ۳، صفحه: ۱-۱۴.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

۲- استاد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

۳- استادیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

۴- دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

* پست الکترونیک: afotovat@um.ac.ir

مقدمه

سنگین هستند (Sipos *et al.*, 2018). مطالعات انجام شده نشان داد که نیروهای اتصال بین کاتیون‌های بین لایه‌ای و مونت‌موریلونیت لزوماً نیروهای الکتروستاتیکی هستند. در نتیجه پیوندهای ضعیف در محیط‌های آبی مونت‌موریلونیت‌ها دارای قدرت تبادل کاتیونی بالایی هستند که برای حذف کاتیون‌های آلی و غیر آلی به کار می‌روند (Li *et al.*, 2012). مونت‌موریلونیت به عنوان یک جاذب مؤثر و مقرون به صرفه برای جذب فلزاتی چون باریم، سرب، کادمیم، کروم، مس، نیکل، روی و جیوه توجه زیادی را به خود جلب کرده است (Li *et al.*, 2012). نانو ذرات به موادی گفته می‌شود که حداقل در یک بعد قطری با اندازه بین ۱-۱۰۰ نانو متر داشته باشند و خصوصیات درونی این مواد شامل رنگ، استحکام، مقاومت خوردگی و غیره زمانی که اندازه مواد در این مقیاس قرار گیرد تغییر پیدا می‌کند (Jeevanandam *et al.*, 2018). نانو رس‌ها از جمله ذراتی می‌باشند که به دلیل سطح زیاد می‌توان به عنوان جاذب جهت حذف آلاینده‌ها مورد استفاده قرار گیرند (Liu & Zhang, 2007). در تحقیقی دیگر که توسط آریسا و همکاران (Arias *et al.*, 2002) بر روی جذب کادمیم توسط کائولینیت در حضور و عدم حضور هیومیک اسید انجام شد، دریافتند که حضور هیومیک اسید باعث افزایش جذب کادمیم شد. بنابراین برای محدود کردن رانش یون‌های فلزی در خاک و آب، استفاده از مواد طبیعی مانند خاک رس طبیعی و اسید هیومیک (HA) اقتصادی تر و سازگار با محیط زیست است، زیرا آنها به وفور در دسترس هستند و به هیچ گونه پیش درمانی نیاز ندارند و باعث آلودگی ثانویه نم‌شوند (Uddin, 2017). دونگ و همکاران (Dong *et al.*, 2019) دریافتند که اسید هیومیک، یک جز مهم از مواد آلی در خاک می‌باشد که تأثیر قابل توجهی در بهبود خاک آلوده به فلزات سنگین دارد. لذا این پژوهش در یک محلول یونی (مشابه خاک) با هدف بررسی اثر زمان بر جذب کادمیم توسط بنتونیت و نانوبنتونیت در حضور و عدم حضور هیومیک اسید انجام شد.

مواد و روش‌ها

مواد آزمایشگاهی

نمونه بنتونیت اولیه از شرکت ایوان تهیه شد که معدن آن در شهرستان قائن استان خراسان جنوبی قرار دارد. به

یکی از عمده‌ترین آلاینده‌های محیط زیست فلزات سنگین هستند (Di Natale *et al.*, 2006). فلزات سنگین از اجزای تشکیل دهنده‌ی پوسته‌ی زمین هستند ولی فعالیت‌های انسانی به صورت قابل توجهی، چرخه‌ی ژئوشیمیایی و توازن بیوشیمیایی آن‌ها را تغییر می‌دهند (Giachetti & Sebastiani, 2015). کادمیم (Cd) یکی از سمی‌ترین فلزات سنگین در محیط است و بر حیوانات و گیاهان تأثیر منفی می‌گذارد (Wang *et al.*, 2020 a). تحمل گیاهان نسبت به کادمیم از ۰/۲ تا ۹ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک متغیر است اما وجود ۳ میلی‌گرم کادمیم در کیلوگرم خاک رشد گیاهان را شدیداً تحت تأثیر قرار می‌دهد (Kabata-Pendias *et al.*, 2001). تجمع کادمیم می‌تواند اثرات سمی بر محصولات مانند مهار تقسیم سلولی طبیعی، کاهش بازده فتوسنتز برگ، تشدید پراکسیداسیون لیپید غشای سلول و مهار فعالیت آنزیم آنتی‌اکسیدان ایجاد کند (Rizwan *et al.*, 2018). زمانیکه یک یون فلزی سمی از طریق زنجیره غذایی به بافت‌های انسان می‌رسد، صدمات جبران ناپذیری برای کلیه‌ها، سیستم عصبی، کبد و مغز ایجاد می‌کند (Mapenzi *et al.*, 2020). بنابراین تحقیق برای یافتن راهی برای حذف فلزات سنگین به یک موضوع مهم تبدیل شده است. بسیاری از سیستم‌های تصفیه مانند تبادل یونی، انعقاد، رسوب شیمیایی، فیلتراسیون غشایی، استخراج حلال و جذب برای حذف فلزات سنگین پیشنهاد شده است (Tran *et al.*, 2017). اغلب این روش‌ها به دلیل هزینه‌های زیاد، تولید پسماندهای سمی، کارایی کم و مصرف زیاد انرژی شناخته شده‌اند (Rasaki *et al.*, 2019). در میان تمام این روشهای معمول، جذب به دلیل سادگی، ظرفیت حذف بالاتر و هزینه‌های عملیاتی پایین مناسب‌ترین فرآیند است (Athman *et al.*, 2020). در فرآیند جذب سطحی، آلاینده جذب‌شده از فاز مایع توسط جاذب غیر متحرک شده و می‌توان ماده جاذب را بعد از جذب آلاینده، بدون خطر خاصی برای محیط‌زیست دفع و یا با استفاده از عمل واجذب، مجدداً آلاینده و جاذب را بازیافت کرد (Gupta & Bhattacharyya, 2008). به همین منظور، مواد معدنی رسی به دلیل داشتن سطح ویژه زیاد، درهم آمیزی، توانایی تبادل یونی، هزینه کم و وجود همه جا در اکثر خاک‌ها، از موثرترین جاذب‌ها برای فلزات

اسید ۵ غلظت هیومیک اسید (۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر) تهیه کرده و سپس میزان جذب کادمیم توسط بنتونیت در حضور هرکدام از غلظت‌های هیومیک اسید بررسی شد. میزان جذب کادمیم در تیمار های ۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر هیومیک اسید به ترتیب ۵/۴۹، ۶/۳۷، ۷/۷۱، ۸/۹۳، ۹/۷۶ میلی گرم بر لیتر کادمیم (به ترتیب ۲۷۴۵، ۳۱۸۵، ۳۸۵۵، ۴۴۶۵ و ۴۸۸۰ میلی گرم بر کیلوگرم کادمیم) توسط جاذب بنتونیت جذب شد. غلظت‌های ۱۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر هیومیک اسید، به دلیل اختلاف کافی موجود بین آنها انتخاب شد و غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر هیومیک اسید به دلیل جذب زیاد و احتمال ایجاد مشکل در اختلاف جذب کادمیم بین بنتونیت و نانو بنتونیت انتخاب نگردید. دلیل تفاوت در نتایج پیش آزمایش و آزمایش اصلی، نبود قدرت یونی در مرحله پیش آزمایش می‌باشد.

روش آزمایش

این آزمایش در قالب طرح کاملاً تصادفی با آرایش فاکتوریل و به صورت آزمایش ناپیوسته^۴ انجام شد. تیمارهای اثر زمان تماس شامل بنتونیت (B) و نانوبنتونیت (NB) (۲ گرم بر لیتر)، هفت سطح زمان (t) (۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۲۴۰ دقیقه) و سه سطح هیومیک اسید (Hu) (۰، ۱۰۰، ۵۰۰ میلی گرم در لیتر) بود که به آن‌ها کادمیم با غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر و کلرید کلسیم با غلظت ۰/۰۱ مولار اضافه شد. این آزمایش در pH خود محلول (۹/۸۴) در جاذب بنتونیت و ۹/۷۹ در جاذب نانو بنتونیت) انجام گرفت. بنابراین با در نظر گرفتن ۳ تکرار، تعداد کل پلات‌های آزمایش ۱۲۶ عدد تعیین شد.

۲۰ میلی لیتر از محلول کادمیم و کلرید کلسیم را به لوله فالکون‌های ۵۰ میلی لیتری انتقال داده شد. در ادامه مقدار ۰/۰۴ گرم جاذب (۲ گرم بر لیتر جاذب) به آن‌ها اضافه کرده در یک همزن رفت و برگشتی با توجه به زمان‌های مورد نظر قرار داده شد. پس از آن به سانتریفیوژ با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه انتقال داده شد. بعد از ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ، لوله فالکون‌ها از دستگاه خارج و به منظور جداسازی ذرات نانو از محلول عصاره گیر، محلول‌ها به میکروتیوب‌های دو میلی لیتری منتقل شده و به مدت ۵

منظور تهیه نانوبنتونیت، بنتونیت مورد نیاز را به مقدار معینی از نمونه جدا کرده و به همراه تعداد مساوی گلوله (۳ عدد ساچمه بزرگ، ۱۱ عدد ساچمه متوسط و ۹ عدد ساچمه کوچک) داخل دو محفظه آسیاب ریخته و درب محفظه بسته شد. سپس داخل ظرفی حاوی مقدار معینی نیتروژن مایع قرار داده و توسط دستگاه آسیاب بلوطی^۱ مدل RETSCH-MM400 به صورت فیزیکی با سرعت ۳۰ سیکل بر ثانیه با زمان ۲ ساعت مخلوط شد (Landry et al., 2010). قابل ذکر است که به فاصله هر ۳۰ دقیقه، به مدت ۱۰ دقیقه به دستگاه استراحت داده شد. پس از تهیه بنتونیت و نانوبنتونیت، برخی از ویژگی‌های این ترکیبات شامل ساختار بلوری و سایز ذرات مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور از تکنیک‌های شناسایی میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM^۲ (مدل Leo 912 AB) و دستگاه particle size analyzer مدل Vasco3 ساخت کشور فرانسه استفاده شد. تیمار هیومیک اسید مورد استفاده در این آزمایش خلوص ۸۵ درصد داشته، تجاری بوده و از شرکت سبز اندیشان شرق و نمک‌های نیترات کادمیم (Cd(NO₃)₂) و کلرید کلسیم از شرکت مرک تهیه شد. برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی رس مورد مطالعه طبق روش‌های مرسوم آزمایشگاهی اندازه‌گیری شد. بدین صورت که pH رس با استفاده از دستگاه pH متر در گل اشباع (Thomas, 1996)، قابلیت هدایت الکتریکی (EC)^۳ در عصاره گل اشباع توسط دستگاه هدایت‌سنج الکتریکی (Rhoades, 1996)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) با روش استات آمونیوم یک نرمال (pH=۷) اندازه گیری شد (Sumner & Miller, 1996).

پیش‌آزمایش‌ها

قبل از تعیین تیمارها پیش‌آزمایشی جهت تعیین غلظت کادمیم در آزمایش سینتیک و غلظت هیومیک اسید انجام گرفت. ابتدا برای تعیین غلظت کادمیم در آزمایش سینتیک، دو غلظت ۱۰ و ۲۰ میلی گرم بر لیتر کادمیم تهیه شد و میزان جذب کادمیم توسط بنتونیت با دو تکرار انجام شد که در غلظت‌های ۱۰ و ۲۰ میلی گرم بر لیتر میزان کادمیم جذب شده بنتونیت به ترتیب ۴/۹۸ و ۸/۶۳ میلی گرم بر لیتر (به ترتیب ۲۴۹۰ و ۴۳۱۵ میلی گرم بر کیلوگرم) شد. به توجه به این که تقریباً ۵۰ درصد کادمیم در غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر توسط جاذب رس جذب شد، این غلظت انتخاب شد. برای تعیین غلظت هیومیک

K_2 ثابت تعادل سرعت در معادله شبه مرتبه دوم (g. $\text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

معادله الویج:

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln(t) \quad (4)$$

α ثابت سرعت جذب اولیه ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) و β ثابت واجذب طی آزمایش ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

معادله نفوذ درون ذره ای:

$$q_t = K_{dif}t^{1/2} + c \quad (5)$$

C عرض از مبدا (که ایده‌ای در مورد ضخامت لایه مرزی می‌دهد) و K_{dif} ، ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$) می‌باشد. در پایان تجزیه آماری داده‌ها با نرم‌افزار JMP و مقایسه میانگین داده‌ها با استفاده از آزمون توکی در سطح احتمال ۱ درصد و رسم نمودارها در محیط Excel انجام گرفت.

نتایج و بحث

برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بنتونیت و نانوبنتونیت مورد استفاده در این آزمایش در جدول ۱ آورده شده است. نتایج آرایه شده در این جدول حاکی از این است که همراه با کاهش اندازه ذرات بنتونیت (که توسط دستگاه اندازه گیری ذرات مشخص شده است) به سائز نانو، ظرفیت تبادل کاتیونی در نانوبنتونیت به میزان ۱/۵ برابر نسبت به بنتونیت افزایش یافت. نتایج حاصله همانند نتیجه پژوهش چاترجی و همکاران (Chatterjee et al., 2017) بر روی مونت موریلونیت بود.

دقیقه با سرعت ۱۲۰۰ دور (روشی برای صرفه‌جویی در هزینه و زمان) در دقیقه سانتریفیوژ شدند. همچنین برای توقف واکنش‌ها در محلول (تغییر احتمالی در مقدار pH)، دو قطره اسید نیتریک به هر ظرف عصاره‌گیر اضافه و درب ظرف‌ها بسته شد (Ariabod et al., 2019). در پایان نیز غلظت کادمیم با دستگاه جذب اتمی مدل Shimadzu AA-67 قرائت شد.

ظرفیت جذب فلز سنگین به ازای یک میلی‌گرم ماده جاذب (q) از رابطه ۱ تعیین شد (Ji et al., 2015):

$$q = (C_i - C_f/m) \times V \quad (1)$$

که در این رابطه، C_i غلظت اولیه عناصر در محلول ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)، C_f غلظت عناصر باقی‌مانده در محلول پس از سپری شدن زمان تعادل ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)، m جرم جاذب (g) و V حجم محلول (l) است.

داده‌های جذب هر یک از پارامترها بر روی معادلات شبه مرتبه اول (El-Naas et al., 2007)، شبه مرتبه دوم (Lopez & Navarro, 1997)، الویج (Naas et al., 2007) و نفوذ درون ذره‌ای (Ho & McKay, 1999) برآزش داده شد. در این معادلات q_t مقدار فلز جذب شده در مدت زمان t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)، q_e جذب در حال تعادل ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) است. معادله شبه مرتبه اول:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

K_1 ثابت تعادل سرعت در معادله شبه مرتبه اول ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

معادله شبه مرتبه دوم:

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (3)$$

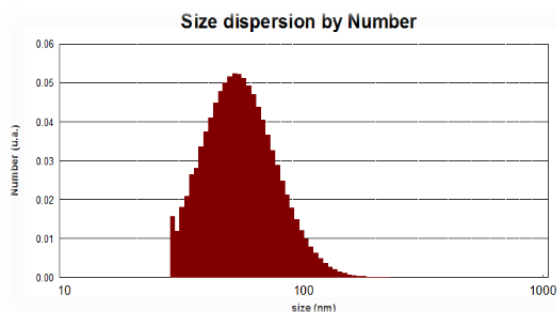
جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بنتونیت و نانوبنتونیت مورد مطالعه

Table 1. Physical and chemical properties of bentonite and nanobentonite (NB) studied					
adsorbent	CEC	montmorillonite	pH	EC	Particle size
	$\text{cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$	%	-	dSm^{-1}	μm
B	160	86	9.84	1.34	20-30
NB	245	86	9.79	1.98	$(34-80) \times 10^{-2}$

گرفت در شکل ۱ (الف) آرایه شده است. بر این اساس مشخص شد که نانوبنتونیت در شکل ظاهری کروی و

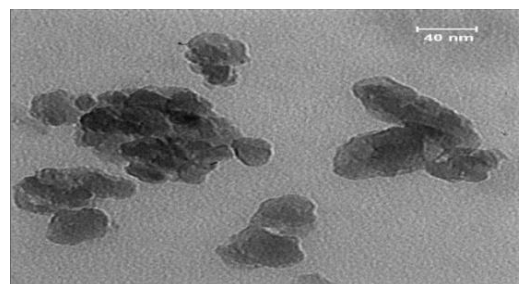
مشخصات ساختاری جاذب نانو بنتونیت که توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد سنجش قرار

به دست آمده توسط دستگاه اندازه گیری ذرات (شکل ۱ ب)، بیشتر ذرات نانوبنتونیت در محدوده اندازه ۸۰-۳۴ نانومتر مشاهده شد.



ب

اندازه آن از ۴-۶۰ نانومتر متغیر است که همانند نتیجه پژوهش مشابه چاترجی و همکاران (Chatterjee *et al.*, 2017) بر روی مونت موریلونیت بود. با استفاده از اطلاعات



الف

شکل ۱- الف) تصویر تهیه شده از جاذب نانوبنتونیت توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

ب) نمودار به دست آمده از دستگاه اندازه گیری ذرات

Figure 1. a) Image is taken from a nanobentonite (NB) adsorbent by transmission electron microscopy (TEM)
b) Graph obtained from a particle measuring device

توسط جاذب های بنتونیت و نانوبنتونیت می باشد. سطوح صفر، ۱۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر هیومیک اسید نیز اثر معنی داری ($p < 0.01$) داشت.

نتایج تجزیه واریانس جذب فلز سنگین کادمیم در جدول ۲ نشان داده شده است. رفتار جذبی کادمیم با افزایش زمان تغییرات معنی داری نداشت. همچنین نتایج نشان دهنده تفاوت معنی دار ($p < 0.01$) جذب کادمیم

جدول ۲- نتایج تجزیه واریانس (ANOVA)، اثر تیمارهای آزمایشی بر جذب کادمیم در زمان های مختلف

Table 2. Results of Analysis of Variance (ANOVA), Effect of Experimental Treatments on Cadmium Uptake at Different Times

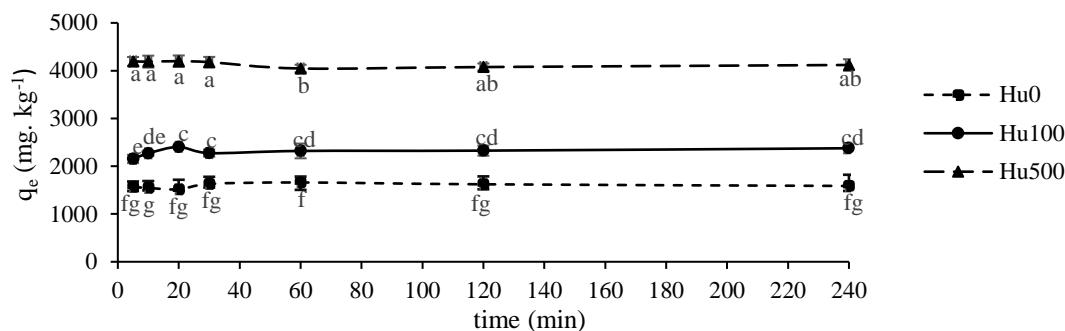
Sources of changes	df	MS	F Value	Prob > F
adsorbent	1	6.03608	131.3737	<0.0001***
Humic acid	2	583.41053	6348.889	<0.0001***
time	6	0.29393	1.0662	0.3894 ^{ns}
time × humic acid × adsorbent	12	1.98615	3.6023	<0.0002***
Adsorbent × humic acid	2	32.20842	350.5020	<0.0001***
Adsorbent × time	6	1.62908	5.9094	<0.0001***
Humic acid × time	12	1.63931	2.9733	0.0017**

***, **, and * indicate level of significant difference of ns, 0.05 and 0.01, respectively

ns, **, and *** indicate level of significant difference of ns, 0.05 and 0.01, respectively

۱۰۰ میلی گرم بر لیتر هیومیک اسید نیز زمان ۵ دقیقه با زمان های ۲۰ و ۳۰ دقیقه تفاوت معنی داری داشت. این در حالی بود که در تیمار ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر هیومیک اسید، زمان ۶۰ دقیقه با زمان های قبلی تفاوت معنی داری داشت.

اثر متقابل زمان و هیومیک اسید بر جذب کادمیم اثر سطوح مختلف هیومیک اسید بر جذب کادمیم در زمان های مختلف معنی دار ($p < 0.01$) شد (جدول ۲). در تیمار عدم حضور هیومیک اسید (H_0)، تنها دو زمان ۱۰ و ۶۰ دقیقه با هم تفاوت معنی داری داشتند. در تیمار



شکل ۲- اثر زمان بر جذب کادمیم در حضور و عدم حضور هیومیک اسید

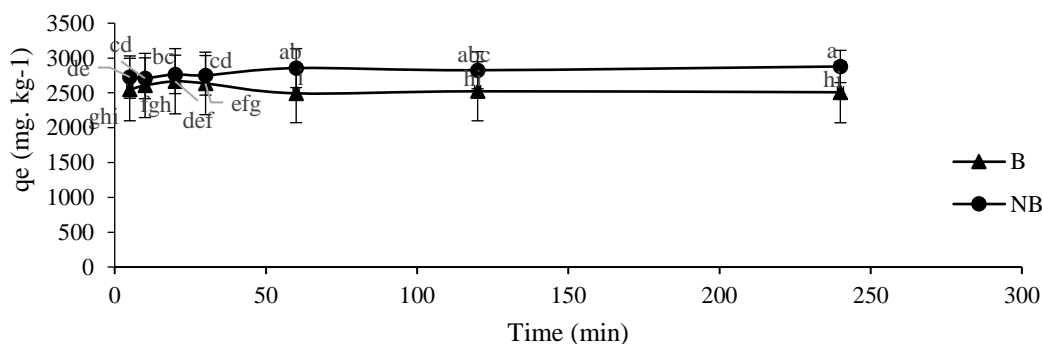
Figure 2. Effect of time on cadmium uptake in the presence and absence of humic acid (Hu)

همچون عامل کلیت کننده کادمیم عمل می کند (Hizal & Apak, 2006).

اثر متقابل زمان و جاذب بر جذب کادمیم

با افزایش زمان تماس، میزان جذب در بنتونیت کاهش و در نانوبنتونیت افزایش یافت. می توان گفت که در زمان ۵ دقیقه در هر دو جاذب بیشتر محیط های تبادل توسط کادمیم اشغال شده و بعد از آن ظرفیت جذب در نانوبنتونیت و بنتونیت افزایش یافته است. همان طور که در شکل ۳ مشاهده می شود نقطه عطف در هر دو جاذب بنتونیت و نانوبنتونیت در زمان ۳۰ دقیقه اتفاق افتاده است که در بنتونیت تغییر جهت کاهشی و در نانوبنتونیت افزایشی است. در واقع می توان احتمال داد که با گذشت زمان از ۳۰ تا ۶۰ دقیقه در جاذب بنتونیت عمل و جذب اتفاق افتاده و بعد از آن به تعادل رسید، اما در جاذب نانو بنتونیت با گذشت زمان همچنان جذب ادامه داشته تا زمانی که به تعادل (۶۰ دقیقه) رسید.

باتوجه به شکل ۲، جذب کادمیم در سطح ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر هیومیک اسید تا زمان ۲۰ دقیقه به طور معنی داری افزایش یافت و پس از آن به تعادل رسید. در حالی که جذب کادمیم در سطوح صفر و ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر هیومیک اسید تغییر معنی داری نداشت. به طور مشابهی در پژوهشی کو و همکاران (Ko et al., 2007) نیز اثر زمان تماس بر روی جذب سطحی آرسنیک به وسیله هماتیت را در حضور هیومیک اسید بررسی کردند. نتایج آنها نشان داد که میزان جذب آرسنیک به وسیله جاذب هماتیت در حضور هیومیک اسید در ابتدا با گذشت زمان ۲ ساعت افزایش و سپس یک روند کاهشی داشته تا در زمان ۲۰ ساعت به تعادل رسیده است. پژوهشگران جذب سطحی کادمیم توسط رس کائولینیت را در حضور و عدم حضور هیومیک اسید مقایسه کردند و نشان دادند پایداری کمپلکس کادمیم-رس در حضور هیومیک اسید بیشتر از پایداری آن در شرایط عدم حضور هیومیک اسید است. به نظر آنان کائولینیت در مجاورت هیومیک اسید بیشتر



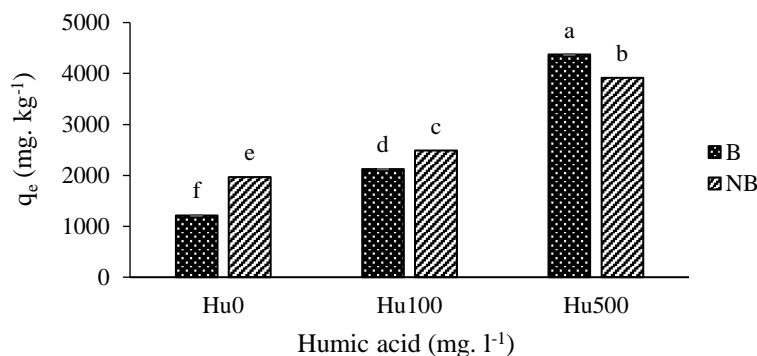
شکل ۳- اثر زمان بر جذب کادمیم توسط جاذب های بنتونیت و نانوبنتونیت

Figure 3. Effect of time on adsorption of cadmium by bentonite (B) and nanobentonite (NB) adsorbents

بر روی جذب کادمیم توسط نانو رس مونت موریلونیت و چو و همکاران (Chu *et al.*, 2019) جذب مس و سرب توسط مونت موریلونیت در زمان‌های اولیه نوساناتی داشتند و سپس جذب به تعادل رسید. ولی در مقالات ذکر شده به این نوسانات اشاره ای نشده و تنها به دو مرحله بودن فرآیند جذب اشاره شده است. مرحله اول جذب سریع و آبی در ۵ تا ۱۰ دقیقه اول به دلیل اختلاف بیشتر در غلظت محلول و تعداد بیشتری از سایت‌های موجود در سطح جاذب و و سپس مرحله جذب کند اتفاق افتاده است (Bentahar *et al.*, 2017). به طور مشابهی در تحقیق حیدری و همکاران (Heydari *et al.*, 2010) موضوع حذف یون‌های کادمیم، نیکل و سرب در یک محلول آبی توسط نانو رس اصلاح شده شیمیایی، زمان تعادل ۳۰ دقیقه به دست آمد.

اثر متقابل جاذب و هیومیک اسید بر جذب کادمیم
با توجه به شکل ۴، میزان جذب کادمیم توسط جاذب‌های بنتونیت و نانوبنتونیت در سطوح مختلف هیومیک اسید بدون در نظر گرفتن اثر زمان، مورد بررسی قرار گرفته است که تفاوت معنی‌داری ($p < 0.01$) داشت. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، میزان جذب کادمیم در سطوح صفر و ۱۰۰ میلی‌گرم هیومیک اسید (Hu0 و Hu100) توسط نانوبنتونیت بیشتر از بنتونیت است که این اختلاف در تیمار عدم حضور هیومیک اسید بیشتر از تیمار ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر هیومیک اسید بود، اما در سطح ۵۰۰ میلی‌گرم هیومیک اسید (Hu500)، جذب کادمیم توسط بنتونیت بیشتر از نانوبنتونیت است (شکل ۴).

نتایج گزارش شده توسط لی و همکاران (Li *et al.*, 2020) با آزمایش بر روی جذب فلزات سنگین کادمیم، مس و سرب توسط رس سفال سفید دریافتند که جذب برای مس و کادمیم بسیار سریعتر است، جایی که ظرفیت جذب در ۵ دقیقه به ۰.۸۵٪ حداکثر ظرفیت می‌رسد. همچنین آنها بیان داشتند که در مرحله اولیه واکنش، به دلیل وجود جاذبه‌های کافی در سطح ذرات رس سفال سفید، ظرفیت رس سفال سفید برای جذب یون‌های فلزات سنگین زیاد است و سرعت واکنش سریع است (Li *et al.*, 2020). همچنین گوپتا و بهاتاچاریا (Gupta & Bhattacharyya, 2008) نیز به طور مشابهی با بررسی جذب کادمیم توسط مونت موریلونیت و کائولینیت جذب سریع در مرحله اولیه (۵ دقیقه) را به وجود سایت‌های فعال و قابل دسترس در جاذب بیان کردند. با توجه به شکل ۳، به طور مشابه در این آزمایش بخش عمده جذب در زمان ۵ دقیقه اتفاق افتاده است و برای زمان‌های کمتر از آن آزمایش انجام نشده است. اسپرینسکی و همکاران (Sprynskyy *et al.*, 2006) طی پژوهشی بیان داشتند که فرآیند جذب سطحی از طریق تبادل یون فلزات سنگین بر روی کانی‌ها، یک فرآیند هتروژن با حداقل سه مرحله متفاوت است. مرحله اول جذب سریع و آبی است و تقریباً در ۳۰ دقیقه اول برای همه فلزات اتفاق می‌افتد. در مرحله دوم، منحنی ممکن است حالت معکوس به خود بگیرد و این نشان‌دهنده شروع واکنش‌های واجذب است که این شرایط در این مطالعه در جاذب بنتونیت دیده شد اما در جاذب نانوبنتونیت مشاهده نشد. در مرحله سوم، جذب عناصر افزایش می‌یابد. این مرحله به‌طور مشخص آرام‌تر از مرحله اول صورت گرفته و منحنی شیب کمتری دارد. تحقیقات مشابهی مانند لیو و همکاران (Liu *et al.*, 2018)



شکل ۴- اثر هیومیک اسید بر جذب کادمیم توسط جاذب‌های بنتونیت و نانوبنتونیت

Figure 4. Effect of time humic acid (Hu) on adsorption of cadmium by bentonite (B) and nanobentonite (NB) adsorbents

جذب کادمیم نسبت به تاثیر هیومیک اسید در غلظت پایین می‌باشد. از نتایج به دست آمده می‌توان دریافت که میزان جذب کادمیم توسط جاذب بنتونیت در سطح ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر هیومیک اسید ۱/۷۶ برابر نسبت به سطح عدم حضور هیومیک اسید بیشتر شد. این در حالی بود که برای جاذب نانوبنتونیت در سطح ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر هیومیک اسید، ۱/۲۸ برابر نسبت به سطح عدم حضور هیومیک اسید افزایش یافت. همین‌طور جذب کادمیم توسط بنتونیت و نانوبنتونیت در سطح ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر هیومیک اسید (Hu500) به ترتیب ۳/۷۱ و ۱/۹۸ برابر نسبت به سطح عدم حضور هیومیک اسید (Hu0) بیشتر شد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت حضور هیومیک اسید در جاذب بنتونیت بیشتر از جاذب نانوبنتونیت تاثیر گذار بوده است. در جدول ۳ مشاهده می‌شود که در جاذب نانوبنتونیت در تیمار عدم حضور هیومیک اسید، فرآیند جذب کادمیم در زمان ۲۰ دقیقه به تعادل رسید اما در تیمار ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر هیومیک اسید (Hu100) با گذشت زمان ۶۰ دقیقه جذب کادمیم ثابت شد. همچنین میزان جذب در تیمار ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر هیومیک اسید (Hu500) در جاذب نانوبنتونیت در زمان ۵ دقیقه به تعادل رسیده و با گذشت زمان، تفاوت معنی‌داری در جذب کادمیم مشاهده نشده است. در ادامه تعادل در جاذب بنتونیت در تیمار عدم حضور هیومیک اسید در زمان ۳۰ دقیقه رخ داد، در حالی که در تیمار ۱۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر هیومیک اسید (Hu100 و Hu500) در زمان ۶۰ دقیقه اتفاق افتاد. با توجه به جدول ۴، مشاهده می‌شود در جذب کادمیم توسط جاذب بنتونیت قبل از رسیدن به تعادل، نوسانات جذب و واجذب اتفاق افتاده است. البته این احتمال نیز وجود دارد که شاید بعد از ۲۴۰ دقیقه تعادل اتفاق بیفتد که در این آزمایش زمان‌های بیشتر مورد بررسی قرار نگرفته است.

به طور کلی، استفاده از هیومیک اسید عمدتاً موجب افزایش جذب کادمیم توسط جاذب‌های بنتونیت و نانوبنتونیت شد (شکل ۴). با توجه به جدول ۱، با کوچکتر شدن اندازه ذرات بنتونیت تا کمتر از ۱۰۰ نانومتر، ظرفیت تبادل کاتیونی خاک ۱/۵ برابر افزایش یافت. همچنین با توجه به شکل ۴ می‌توان دریافت که با حضور هیومیک اسید نیز جذب بیشتر شده است. در این راستا تانابه (Tanabe, 1981) در پژوهشی به این نتیجه رسید که ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) و حضور اسید و باز ضعیف سبب بهبود خصوصیات جذب در رس‌ها می‌شود. لیو و گنزalez (Liu & Gonzalez, 1999) با بررسی جذب کادمیم و روی توسط مونت موریلونیت در حضور و عدم حضور هیومیک اسید در یافتند با حضور هیومیک اسید جذب کادمیم بر روی محیط‌های تبدالی مونت موریلونیت کاهش یافته و بیشتر محیط‌های جاذب توسط هیومیک اسید اشغال شده‌اند و کادمیم توسط هیومیک اسید جذب شد. با این حال در پژوهش حاضر دلیل تفاوت رفتار در مورد تیمار (Hu500) به طور دقیقی مشخص نیست. یکی از دلایل احتمالی می‌تواند این باشد که در غلظت‌های زیاد هیومیک اسید احتمالاً ذرات نانو امکان بیشتری برای اتصال به یکدیگر داشته و ذرات ارگانومینرال تشکیل شده و لذا از سطوح تبدالی آنها کاهش یافته است.

اثر متقابل جاذب، هیومیک اسید و زمان در جذب کادمیم

با توجه به جدول ۳، میزان جذب کادمیم توسط نانوبنتونیت در تیمار عدم حضور هیومیک اسید با میزان جذب توسط بنتونیت در سطح ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر هیومیک اسید در زمان ۶۰ دقیقه تقریباً برابر است و با گذشت زمان تفاوت معنی‌داری ($p < 0.01$) بین آنها مشاهده نشد که این نشان‌دهنده تاثیر بیشتر جاذب بر

جدول ۳- اثر متقابل زمان و هیومیک اسید بر جذب کادمیم توسط جاذب‌های بنتونیت و نانوبنتونیت (میلی‌گرم بر کیلو گرم)

Table 3. Interaction of time and humic acid (Hu) on adsorption of cadmium by bentonite (B) and nanobentonite (NB) adsorbents (mg. kg^{-1})

time adsorbent	5	10	20	30	60	120	240
B-Hu0	1283 ^m	1186 ^{mn}	1077 ⁿ	1273 ^m	1276 ^m	1235 ^{mn}	1163 ^{mn}
NB-Hu0	1848 ^l	1845 ^l	2013 ^{ijkl}	1985 ^{ijkl}	2010 ^{ijkl}	2079 ^{ijkl}	2007 ^{ijkl}
B-Hu100	1950 ^{kl}	2156 ^{ij}	2435 ^{fg}	2203 ^{hi}	1973 ^{kl}	2079 ^{ijk}	2047 ^{ijk}
NB-Hu100	2354 ^{gh}	2383 ^g	2377 ^{gh}	2346 ^{gh}	2667 ^e	2705 ^e	2573 ^e
B-Hu500	4411 ^{ab}	4478 ^a	4489 ^a	4432 ^{ab}	4232 ^c	4254 ^{bc}	4316 ^{abc}
NB-Hu500	3859 ^d	3897 ^d	3901 ^d	3907 ^d	3922 ^d	3926 ^d	3977 ^d

رخ می‌دهد. آنها در پایان تحقیقاتشان دریافتند بعد از گذشت زمان معینی این سیکل افزایش و کاهش غلظت ثابت می‌ماند و اظهار داشتند که این رفتار به مفهوم متوقف شدن واکنش‌های رفت و برگشت نیست بلکه واکنش‌های رفت و برگشتی هنوز در جریان می‌باشند و با سرعت‌های برابر موجب ثبات نگه‌داشتن غلظت‌ها می‌شود که در این صورت واکنش به تعادل دینامیکی (ناپایدار) رسیده است. در این آزمایش به دلیل حضور هیومیک اسید باید نقش آن هم در نظر گرفته شود و این احتمال وجود دارد که در بین شیک کردن تغییری در ساختار گروه‌های عامل اسید هیومیک و یا تغییرات فیزیکی در ملکول‌های آلی ایجاد شود. از طرفی مجموع سطوح تبادل شامل سطوح خارجی رس و سطوحی که روی خود مواد آلی وجود دارد باعث تغییر شکل در کل جذب می‌شود. همانطور که در بخش قبل اشاره شد با حضور هیومیک اسید جذب کادمیم بر روی محیط‌های تبادل نانوبنتونیت کاهش یافته و بیشتر این محیط‌ها توسط هیومیک اسید اشغال شده‌اند و کادمیم توسط هیومیک اسید جذب شد (Liu & Gonzalez, 1999).

نتایج مطالعه حاضر (جدول ۳) نشان می‌دهد که با توجه به افزایش CEC در جاذب نانوبنتونیت، زمان تعادل در این جاذب نسبت به جاذب بنتونیت کمتر شده است. بر اساس گزارش بلنلتا و همکاران (Banat *et al.*, 2000) زمان مورد نیاز به منظور رسیدن به تعادل در فرآیند جذب فیل توسط رس اصلاح نشده در حدود ۶ ساعت است. سدیری و همکاران (Sdiri *et al.*, 2011) نیز بیان کردند که با افزایش زمان تماس بین جاذب رس طبیعی و فلزات سنگین کادمیم، سرب، مس و روی، میزان جذب این فلزات افزایش یافت که با نتایج این آزمایش مغایرت داشت. نتایج مطالعه معتمدی و همکاران (Motamedi *et al.*, 2014) نیز نشان داد که یون‌های کادمیم با نانو رس به سرعت وارد واکنش می‌شوند. به طوری که بیشینه نرخ حذف تقریباً در ۵ دقیقه اول پس از شروع واکنش رخ داده و بعد از کاهش برهم‌کنش، فرآیند جذب در ۲۰ دقیقه بعد از شروع واکنش به تعادل می‌رسد. در پژوهش مشابهی قاسمی و غلامی (Ghasemi & Gholami, 2015) با مطالعه بر روی جذب کادمیم توسط خاک اره گیاه کنار نشان دادند که با گذشت زمان در ابتدا واکنش جذب شروع می‌شود و سپس واکنش معکوس واجذب

جدول ۴- نتایج پارامترهای معادلات سینتیک

Table 4. Results of parameters of kinetic equations

adsorbent	Pseudo-first-order				Pseudo-second-order			
	q_e (mg. g^{-1})	K_1 ($\text{g. mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2	RMSE	q_e (mg. g^{-1})	K_2 ($\text{g. mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2	RMSE
B-Hu0	-	-	-	-	1.25	1/68	0.99***	0.11
NB-Hu0	0.20	0.02	0.54 ns	2.26	2.09	0.39	0.97***	0.09
B-Hu100	-	-	-	-	2.30	0.95	0.99***	0.30
NB-Hu100	0.60	0.04	0.79 ns	0.38	2.75	0.15	0.99***	0.17
B-Hu500	-	-	-	-	4.21	0.30	0.99***	0.27
NB-Hu500	0.06	0.05	0.95**	4.87	3.93	2.16	1***	0.01

adsorbent	Elovich				Parabolic Diffusion			
	α ($\text{mg. g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	B (mg. g^{-1})	R^2	RMSE	C	K_{dif} ($\text{mg. g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$)	R^2	RMSE
B-Hu0	-	149.25	9.4×10^3 ns	0.09	1.2	4×10^{-3}	0.03 ns	0.15
NB-Hu0	5.66×10^8	13.21	0.75 ns	0.04	1.82	0.03	0.34 ns	0.05
B-Hu100	•	-111	3×10^{-5} ns	0.20	2.18	-8×10^{-3}	0.02 ns	0.20
NB-Hu100	4.7×10^6	8.37	0.69 ns	0.16	2.21	0.05	0.80 ns	0.16
B-Hu50	•	-14.03	0.58 ns	0.13	4.54	-0.03	0.66 ns	0.07
NB-Hu50	-	52.08	0.87*	0.01	3.9	6×10^{-3}	0.72 ns	0.01

سینتیک جذب کادمیم

با توجه به جدول (۴) مشاهده می‌شود بیشترین R^2 (ضریب همبستگی) در جذب کادمیم توسط هر دو جاذب بنتونیت و نانوبنتونیت در هر سه سطح هیومیک اسید مربوط به مدل شبه مرتبه دوم می‌باشد. این موضوع بیانگر آن است که فرایند جذب فلز کادمیم توسط جاذب بنتونیت و نانوبنتونیت در تعیین سرعت واکنش تاثیرگذار بوده و باعث می‌شود جذب از نوع شیمیایی تلقی شود (Rao et al., 2006). سمیعی فرد و همکاران (Samiei Fard et al., 2017) نیز در مطالعه‌ای با هدف بررسی راندمان جذب کادمیم، کبالت و روی از محلول یونی با استفاده از کانی سپیولیت گزارش دادند که داده‌های آزمایشی بیشترین هماهنگی را با مدل شبه مرتبه دوم داشتند. نتایج پژوهش عبداللهی و همکاران (Abdullahi et al., 2020) بر روی اصلاح فلزات سنگین پساب صنعت دارویی با استفاده از رس بنتونیت اصلاح شده توسط H_2SO_4 و HC حاکی از برازش خوب مدل شبه مرتبه دوم بر فرآیند جذب فلزات سنگین توسط جاذب رس بنتونیت می‌باشد. وانگ و همکاران (Wang et al., 2020 b) در بررسی اصلاح سبز خاک آلوده به کادمیم و جیوه با استفاده از مونتموریلونیت اصلاح شده با اسید هیومیک دریافتند مناسب‌ترین مدل برای برازش جذب کادمیم و جیوه به وسیله جاب مونت‌موریلونیت شبه مرتبه دوم می‌باشد. در پژوهشی توسط پیری و سپهری (Piri & Sepehr, 2019) بر روی سینتیک جذب سرب و کادمیم توسط دیاتومیت در زمان‌های کمتر (۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۶۰ ثانیه و ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه و ۲، ۴ و ۶ ساعت) آزمایش را انجام داده‌اند و دریافتند که معادله شبه مرتبه دوم، جذب را در مقایسه با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، الویچ و تابع توانی بهتر و نزدیک‌تر به مقدار مشاهده شده در طی آزمایش تخمین می‌زند و دارای ضرایب تبیین ($R^2=0.99-1$) بالا و خطای استاندارد کمتری است. ثابت‌های اندازه‌گیری شده در این مدل شامل q_e (مقدار جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم) و K_2 (سرعت ثابت جذب بر حسب گرم بر میلی‌گرم بر دقیقه) می‌باشند،

بیشترین q_e به‌دست‌آمده در تیمار ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر هیومیک اسید توسط جاذب بنتونیت برابر با ۴/۲۳ میلی-گرم بر گرم به دست آمد، کمترین q_e به‌دست‌آمده نیز مربوط به تیمار عدم حضور هیومیک اسید در جاذب بنتونیت با مقدار ۱/۲۵ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد. K_2 ثابت دیگر محاسبه شده در مدل شبه مرتبه دوم است که نشان می‌دهد بیشترین سرعت جذب اولیه مربوط به تیمار ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر هیومیک اسید در جاذب نانوبنتونیت با مقدار ۲/۱۶ گرم بر میلی‌گرم بر دقیقه می‌باشد، در حالی که کمترین سرعت جذب نیز در تیمار ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر هیومیک اسید توسط جاذب بنتونیت با مقدار ۰/۳۰ گرم بر میلی‌گرم بر دقیقه مشاهده شد. به طور کلی، در تیمار عدم حضور هیومیک اسید سرعت جذب کادمیم توسط جاذب بنتونیت بیشتر از نانوبنتونیت بود، اما با حضور هیومیک اسید سرعت جذب در بنتونیت به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش و در جاذب نانوبنتونیت افزایش سرعت جذب مشاهده شد.

نتیجه‌گیری کلی

نتایج اثر زمان بر جذب کادمیم توسط بنتونیت و نانوبنتونیت در سطوح مختلف هیومیک اسید نشان داد که در زمان ۵ دقیقه حداکثر جذب صورت گرفته است. به‌طور کلی همان‌طور که انتظار می‌رود اگر بخواهیم از جاذب بنتونیت به تنهایی استفاده کنیم برای جذب کادمیم افزایش سطح ویژه جاذب می‌تواند تاثیر مثبتی بر میزان جذب آلاینده داشته باشد. از طرفی حضور هیومیک اسید در چگونگی رفتار جاذب‌ها اثر قابل ملاحظه‌ای داشته است. پس اگر هدف اصلاح خاک‌های آلوده به کادمیم به وسیله نانوبنتونیت و هیومیک اسید باشد باید به میزان هیومیک اسید نیز توجه شود. بررسی معادلات سینتیک جذب کادمیم نشان داد که مدل مناسب برای برازش جذب سطحی کادمیم توسط هر دو جاذب بنتونیت و نانوبنتونیت در هر سه سطح هیومیک اسید، سینتیک شبه درجه دوم می‌باشد.

References

- Abdullahi A.A., Ighalo J., Ajala O., and Ayika S.O. 2020. Physicochemical analysis and heavy metals remediation of pharmaceutical industry effluent using bentonite clay modified by H₂SO₄ and HCl. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 7(3), pp.727-744.
- Ariabod S., Fotovat A., Khorasani R., and Entezari M. 2019. Effect of titanium dioxide nanoparticles and microparticles on cadmium fixation in soil suspensions in the presence of humic acid. *Iranian Soil and Water Research*, 50 (2), pp.449-462. (In Persian)
- Arias M., Barral M.T., and Mejuto J.C. 2002. Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids. *Chemosphere*, 48(10), pp.1081-1088.
- Athman S., Sdiri A., and Boufatit M. 2020. Spectroscopic and Mineralogical Characterization of Bentonite Clay (Ghardaïa, Algeria) for Heavy Metals Removal in Aqueous Solutions. *International Journal of Environmental Research*, 14(1), pp.1-14.
- Banat F. A., Al-Bashir B., Al-Asheh S., and Hayajneh O. 2000. Adsorption of phenol by bentonite. *Environmental Pollution*, 107(3), 391-398.
- Bentahar S., Dbik A., El Khomri M., El Messaoudi N., and Lacherai A. 2017. Adsorption of methylene blue, crystal violet and congo red from binary and ternary systems with natural clay: Kinetic, isotherm, and thermodynamic. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(6), pp.5921-5932.
- Chatterjee U., Butola B.S. and Joshi M. 2017. High energy ball milling for the processing of organo-montmorillonite in bulk. *Applied Clay Science*, 140, pp.10-16.
- Chu Y., Khan M.A., Wang F., Xia M., Lei W., and Zhu S. 2019. Kinetics and equilibrium isotherms of adsorption of Pb (II) and Cu (II) onto raw and arginine-modified montmorillonite. *Advanced Powder Technology*, 30(5), pp.1067-1078.
- Di Natale F., Lancia A., Molino A., Di Natale M., Karatza D., and Musmarra D. 2006. Capture of mercury ions by natural and industrial materials. *Journal of Hazardous Materials*, 132(2-3), pp.220-225.
- Dong Y., Zhao Y., Lin H., and Liu C. 2019. Effect of physical and chemical properties of vanadium slag from stone coal on the form of vanadium. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(32), pp.33004-33013.
- El-Naas M.H., Al-Rub F.A., Ashour I., and Al Marzouqi M. 2007. Effect of competitive interference on the biosorption of lead (II) by *Chlorella vulgaris*. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46(12), pp.1391-1399.
- Erfanmanesh M., and Afyuni M. 2013. *Environmental Pollution (water, soil and air)*. Isfahan: Arkan Publication, pp.218-19.
- Ghasemi S., and Gholami R.M. 2015. Lead adsorption from synthetic wastewater by prosopis mimosaceae sawdust. *Jundishapur Journal of Health Sciences*, 7(1). (In Persian)
- Giachetti G., and Sebastiani L. 2006. Metal accumulation in poplar plant grown with industrial wastes. *Chemosphere*, 64(3), pp.446-454.
- Gupta S.S., and Bhattacharyya K.G. 2008. Immobilization of Pb (II), Cd (II) and Ni (II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *Journal of Environmental Management*, 87(1), pp.46-58.
- Heydari A., Younesi H.A., and Mehraban Z. 2010. Removal of Cd (II), Ni (II), and Pb (II) Ions in an Aqueous Solution by Chemically Modified Nanoporous MCM-41.
- Hizal J., and Apak R. 2006. Modeling of cadmium (II) adsorption on kaolinite-based clays in the absence and presence of humic acid. *Applied Clay Science*, 32(3-4), pp.232-244.
- Ho, Y.S. and McKay, G., 1999. Batch lead (II) removal from aqueous solution by peat: equilibrium and kinetics. *Process Safety and Environmental Protection*, 77(3), pp.165-173.
- Ho Y.S., and McKay G. 1998. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(2), pp.183-191
- Jeevanandam J., Barhoum A., Chan Y.S., Dufresne A., and Danquah M.K. 2018. Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 9(1), pp.1050-1074.
- Ji M., Su X., Zhao Y., Qi W., Wang Y., Chen G., and Zhang Z. 2015. Effective adsorption of Cr (VI) on mesoporous Fe-functionalized Akadama clay: optimization, selectivity, and mechanism. *Applied Surface Science*, 344, pp.128-136.

- Kabata-Pendias A., and Pendias H. 2001. Trace elements in soils and plants, 3rd edn CRC Press. Boca Raton, FL, USA.
- Ko I., Davis A.P., Kim J.Y., and Kim K.W., 2007. Effect of contact order on the adsorption of inorganic arsenic species onto hematite in the presence of humic acid. *Journal of Hazardous Materials*, 141(1), pp.53-60.
- Landry V., Blanchet P., and Riedl B. 2010. Mechanical and optical properties of clay-based nanocomposites coatings for wood flooring. *Progress in Organic Coatings*, 67(4), pp.381-388.
- Li G., Zhang J., Liu J., Sun C., and Yan Z. 2020. Adsorption characteristics of white pottery clay towards Pb (II), Cu (II), and Cd (II). *Arabian Journal of Geosciences*, 13(13), pp.1-15.
- Li Y., Wang J.D., Wang X.J., and Wang J.F. 2012. Adsorption-desorption of Cd (II) and Pb (II) on Ca-montmorillonite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(18), pp.6520-6528.
- Liu A., and Gonzalez R.D. 1999. Adsorption/desorption in a system consisting of humic acid, heavy metals, and clay minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 218(1), pp.225-232.
- Liu, P., and Zhang L. 2007. Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents. *Separation and Purification Technology*, 58(1), pp.32-39.
- Liu W., Zhao C., Wang S., Niu L., Wang Y., Liang S., and Cui Z. 2018. Adsorption of cadmium ions from aqueous solutions using nano-montmorillonite: kinetics, isotherm and mechanism evaluations. *Research on Chemical Intermediates*, 44(3), pp.1441-1458.
- Lopez-Pineiro A., and Navarro A.G. 1997. Potassium release kinetics and availability in unfertilized Vertisols of southwestern Spain. *Soil Science*, 162(12), pp.912-918.
- Mapenzi L.L., Shimba M.J., Moto E.A., Maghembe R.S., and Mmochi A.J. 2020. Heavy metals bio-accumulation in tilapia and catfish species in Lake Rukwa ecosystem Tanzania. *Journal of Geochemical Exploration*, 208, p.106413.
- Motamedi F., Moazed H., Jafarzadeh Haghighifard N., Amiri M. 2014. Investigation of kinetics and isotherms of adsorption of Cd (II) ions on nanoclay from aqueous solution. *J of Water & Wastewater*; 25(3):118-26. (In Persian)
- Neto A., Vieira M.G.A., and Silva M.G.C.D. 2012. Cu (II) adsorption on modified bentonitic clays: different isotherm behaviors in static and dynamic systems. *Materials Research*, 15(1), pp.114-124.
- Piri M., and Sepehr E. 2019. Kinetics and thermodynamics of cadmium and lead uptake by diatomite in aqueous medium. *Geoderma*, 341, pp.39-45.
- Rao M.M., Ramesh A., Rao G.P.C., and Seshaiyah K. 2006. Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from Ceiba pentandra hulls. *Journal of Hazardous Materials*, 129(1-3), pp.123-129.
- Rasaki S.A., Bingxue Z., Guarecuo R., Thomas T., and Minghui Y. 2019. Geopolymer for use in heavy metals adsorption, and advanced oxidative processes: a critical review. *Journal of Cleaner Production*, 213, pp.42-58.
- Rhoades J.D. 1996. Salinity: Electrical conductivity and total dissolved solids. *Methods of Soil Analysis: Part 3 Chemical Methods*. 5. pp.417-435.
- Rizwan M., Ali S., ur Rehman M.Z., Rinklebe J., Tsang D.C., Bashir A., Maqbool A., Tack F.M.G., and Ok, Y.S., 2018. Cadmium phytoremediation potential of Brassica crop species: a review. *Science of the Total Environment*, 631, pp.1175-1191.
- Samiei Fard R., Landi A., and Hojati S. 2017. Effects of Heating Pretreatments and pH on Removal Efficiency of Cadmium, Cobalt and Zinc from Multi-Ionic Solutions using Sepiolite Mineral, *J.Env. Sci. Tech.*, Vol 19, Special No.4, pp. 93-179. (In Persian)
- Sdiri A., Higashi T., Hatta T., Jamoussi F., and Tase N. 2011. Evaluating the adsorptive capacity of montmorillonitic and calcareous clays on the removal of several heavy metals in aqueous systems. *Chemical Engineering Journal*, 172(1), pp.37-46.
- Sipos P., Kis V.K., Balázs R., Tóth A., Kovács I., and Németh T. 2018. Contribution of individual pure or mixed-phase mineral particles to metal sorption in soils. *Geoderma*, 324, pp.1-8.
- Sprynskyy M., Buszewski B., Terzyk A.P., and Namieśnik J. 2006. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Cd²⁺) adsorption on clinoptilolite. *Journal of colloid and Interface Science*, 304(1), pp.21-28.
- Sumner M.E., and Miller W.P., 1996. Cation exchange capacity and exchange coefficients. *Methods of Soil Analysis: Part 3 Chemical Methods*, 5, pp.1201-1229.

- Tanabe K. 1981. Solid acid and base catalysts. *Catalysis, Science and Tech Thomas, G.W., 1996. Soil pH and soil acidity. Methods of soil analysis: part 3 chemical methods, 5, pp.475-490*nology, 2, p.233.
- Thomas G.W. 1996. Soil pH and soil acidity. *Methods of soil analysis: part 3 chemical methods, 5, pp.475-490.*
- Uddin M.K. 2017. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal, 308, pp.438-462.*
- Wang J., Jiang Y., Sun J., She J., Yin M., Fang F., Xiao T., Song G., and Liu J. 2020a. Geochemical transfer of cadmium in river sediments near a lead-zinc smelter. *Ecotoxicology and Environmental Safety, 196, p.110529.*
- Wang L., Li X., Tsang D.C., Jin F., and Hou D. 2020b. Green remediation of Cd and Hg contaminated soil using humic acid modified montmorillonite: Immobilization performance under accelerated ageing conditions. *Journal of Hazardous Materials, 387, p.122005.*

Kinetics of Cadmium Adsorption by Bentonite and Nanobentonite in the Presence of Humic Acid

Sara Shahedi¹, Amir Fotovat^{*2}, Reza Khorasani³, Akram Halajnia⁴

(Received: August 2020 Accepted: April 2021)

Abstract

Heavy metals pollution is one of the major environmental concerns in the world, as these metals are a threat to humans, animals, and plants due to their toxicity. Clay minerals which are a major component of the soil, play an important role in the absorption of various contaminants in soil and water. Bentonite (B) and its modified forms have a much higher capacity to adsorb toxic metals than other clays. This experiment was accomplished in a completely randomized design in a factorial arrangement with three replications. The experimental treatments consisted: time (5, 10, 20, 30, 60, 120, 240 min), B and nanobentonite (NB) adsorbents (2 g l⁻¹) and humic acid concentrations (0, 100 and 500 mg l⁻¹). The results showed that humic acid increased Cd adsorption by B and NB in different times. The highest amount of Cd adsorption by B adsorbent was 4370 mg kg⁻¹ recorded in 500 mg l⁻¹ humic acid treatment and the lowest amount of adsorption was observed in the absence of humic acid 1134 mg.kg⁻¹ by bentonite adsorbent. Semi second-order kinetic model was significantly fitted to Cd adsorption by B and NB in all of the humic acid concentrations (R² for all three levels of humic acid in bentonite adsorbent and treatment of 100 mg.l⁻¹ humic acid in nano bentonite adsorbent was 0.99, for treatment of zero and 500 mg l⁻¹ humic acid was 0.97 and 1.00, respectively). The results of current study showed that humic acid could markedly promote the Cd adsorption by adsorbents, which had a greater effect on the adsorption of B than NB.

Keywords: Kinetics, Cadmium, Bentonite, Nanobentonite, Nano clay

Shahedi S., Fotovat A., Khorasani R. and Halajnia A. 2022. Kinetics of Cadmium adsorption by Bentonite and Nanobentonite in the presence of Humic acid. *Applied Soil Research*, 10(3): 1-14.

1. MSc. Student of Soil Science Department, Ferdowsi University of Mashhad Iran

2. Professor, Soil Science Department, Ferdowsi University of Mashhad Iran

3. Associate Professor, Soil Science Department, Ferdowsi University of Mashhad Iran

4. Assistant Professor, Soil Science Department, Ferdowsi University of Mashhad Iran

Corresponding Author Email: afotovat@um.ac.ir