

DOI: 10.29252/ARIDBIOM.2021.17112.1869

## تأثیر لیگاندهای کلات‌ساز بر سینتیک آزادسازی سرب از کانی مونت‌موریلونیت به عنوان یک کانی رایج مناطق مناطق خشک و نیمه‌خشک (مقاله پژوهشی)

۱- فرزاد پارسادوست\*، مربی پژوهشی بخش تحقیقات حفاظت خاک و آب‌خیزداری، مرکز تحقیقات و آموزش

کشاورزی و منابع طبیعی استان اصفهان، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، اصفهان، ایران

farzadeparsa@gmail.com

۲- مهران شیروانی، دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان، ایران

۳- حسین شریعتمداری، استاد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان، ایران

دریافت: ۱۴۰۰/۰۵/۲۴

پذیرش: ۱۴۰۰/۰۷/۱۸

### چکیده

آلودگی به فلزات سنگین مانند سرب در اثر فعالیت‌های مخرب ناشی از معدن‌کاوی یکی از مشکلات جدی خاک‌های مناطق خشک و نیمه‌خشک کشور است. راهکارهای رفع و مقابله با این آلودگی‌ها یکی از ضروریات حفاظت از این عرصه‌ها می‌باشد. در سیستم‌های خاک و رسوب زیست‌فراهمی و تحرک فلزات غالباً توسط واکنش‌های جذب-واجذب کنترل می‌شود. اگرچه مطالعات زیادی در خصوص فهم جذب فلزات توسط کانی‌ها صورت گرفته ولی اطلاعات کمی دربارهٔ واجذب و بخصوص سینتیک واجذب فلزات تحت تأثیر لیگاندهای آلی وجود دارد. در این پژوهش واجذب سرب از کانی مونت‌موریلونیت در حضور لیگاندهای زیست‌تخریب‌پذیر MGDA و GLDA در دو غلظت ۰/۲۵ و ۱/۰ میلی‌مولار در مقایسه با لیگاند اتیلن دی‌آمین تتراسنتیک اسید (EDTA) بررسی شد. نتایج نشان داد مقدار واجذب بستگی به میزان غلظت لیگاند مورد بررسی دارد. توانایی لیگاندها در واجذب سرب از مونت‌موریلونیت به ترتیب  $EDTA > MGDA > GLDA$  بود. تقریباً ۱۲٪، ۱۹٪ و ۲۳٪ از Pb واجذب شده در غلظت ۰/۲۵ میلی‌مولار به ترتیب از لیگاندهای GLDA، MGDA و EDTA به دست آمد. مقادیر متناظر در غلظت ۱/۰ میلی‌مولار نیز ۴۷٪، ۵۹٪ و ۹۳٪ بود؛ بنابراین می‌توان پیش‌بینی کرد که واجذب Pb از کانی‌های خاک و رسوبات در حضور لیگاندهای زیست‌تخریب‌پذیر GLDA و MGDA در مقایسه با EDTA کمتر بوده و به تبع آن سرب تحرک کمتری در محیط‌های آب و خاک خواهد داشت. بنابراین به نظر می‌رسد با توجه به قلیایی بودن خاک‌های مناطق خشک و نیمه‌خشک کشور استفاده از لیگاندهای زیست‌تخریب‌پذیر می‌تواند منجر به آزادسازی رسوب در خاک شوند که این موضوع اثر قابل توجهی در کاهش خطر آلودگی زیست‌محیطی آب‌های زیرزمینی خواهد داشت.

واژگان کلیدی: عوامل کلات‌ساز، لیگاندهای زیست‌تخریب‌پذیر، کمپلکس سرب، واجذب سرب، اسمکتایت

### مقدمه

خواهد شد و سلامتی انسان را به مخاطره خواهد انداخت [۱۲ و ۲۶].

در سیستم‌های آب‌و‌خاک یون‌های Pb توسط ترکیبات آلی و معدنی جذب می‌شوند [۳۱ و ۳۲]. زیست‌فراهمی، تحرک و سمیت Pb در این سیستم‌ها به میزان Pb واجذب شده از این مواد و همچنین میزان Pb در محلول خاک بستگی دارد [۱۵ و ۲۱]. در سیستم‌های خاک و رسوب مقدار واجذب Pb به طور معمول کمتر از مقدار

سرب یکی از سمی‌ترین فلزات سنگین است که از فعالیت انسانی از قبیل استخراج معادن، کارخانه‌های ذوب فلزات، وسایل نقلیه و دفع نامناسب زباله‌ها به محیط‌زیست وارد می‌شود [۱ و ۶]. یون‌های Pb وارد شده به خاک می‌توانند جذب گیاه شوند و یا پس از شسته شدن وارد آب‌های سطحی و زیرزمینی و در آخر وارد زنجیره غذایی انسان گردند [۱۰ و ۱۱]. تجمع Pb در بدن انسان تاثیر زیان‌بار مختلفی بر روی اندام‌های عصبی، گوارشی و تولیدمثل

تأثیر پاک‌سازی آلودگی‌های زیست‌محیطی این لیگاندهای جدید، ضروری است که واجذب فلزات از کانی‌های خاک توسط این لیگاندها نیز مطالعه گردد.

مونت‌موریلونیت یک کانی رسی بوده که به طور معمول در بسیاری از خاک‌ها و رسوبات یافت می‌شود [۲۲]. این کانی یک کانی سیلیکاتی لایه‌ای است که توانایی جذب فلزات را هم در سطوح داخلی و هم در سطوح خارجی خود دارا است [۲۲ و ۲۳]. علاوه بر این، مونت‌موریلونیت در فرآیندهای مختلف صنعتی از قبیل تصفیه آب، سفیدکننده‌های روغن، حفاری، گندله‌سازی و ریخته‌گری مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳۱]. این کانی به دلیل دارا بودن ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد و خاصیت انبساط، می‌تواند به‌عنوان حامل در علف‌کش‌ها، حشره‌کش‌ها، داروها و کودهای کشاورزی مورد استفاده قرار گیرد [۳۳ و ۳۴]. باوجود این‌که واجذب Pb توسط لیگاندهای آلی و مصنوعی از کانی مونت‌موریلونیت گزارش شده است [۱۷] اما مطالعات اندکی در خصوص نقش لیگاندهای زیست‌تخریب‌پذیر GLDA و MGDA بر واجذب Pb از کانی مونت‌موریلونیت انجام شده است، بنابراین هدف از این تحقیق مقایسه توانایی لیگاندهای زیست‌تخریب‌پذیر GLDA و MGDA با لیگاند EDTA در رهاسازی Pb از کانی مونت‌موریلونیت STx-1b بوده که در این تحقیق به آن پرداخته شده است.

## مواد و روش‌ها

### کانی رسی مونت‌موریلونیت STx-1b

کانی‌های گوناگونی با خصوصیات فیزیکی و شیمیایی متفاوت در طبیعت یافت می‌شوند. هرکدام از کانی‌ها به‌نوبه خود اثرات ویژه‌ای بر دینامیک فلزات سنگین و سایر عناصر و ترکیبات در محیط‌زیست دارند، به‌طوری‌که هر یک از این کانی‌ها به دلیل پایداری فیزیکی و شیمیایی، سطح ویژه زیاد، بار منفی، تنوع مکان‌های جذب سطحی و خصوصیات ساختمانی توانایی قابل‌توجهی در جذب و غیر متحرک کردن فلزات سنگین دارند [۲۲].

در این تحقیق از رس مونت‌موریلونیت (STx-1b) خریداری شده از انجمن کانی‌های رسی، ایالات متحده

جذب آن می‌باشد [۳۰ و ۳۱]. افزون بر این، لیگاندهای آلی می‌توانند بر واجذب یون‌های Pb از کانی‌ها تأثیرگذار باشند [۲۷ و ۲۸]. لیگاندهای طبیعی و مصنوعی پس از ورود به آب و خاک، به طور قابل‌توجهی باعث تسریع واجذب Pb می‌شوند. این Pb واجذب شده آلودگی آب‌های زیرزمینی را به همراه دارد و یا جذب گیاه شده و وارد زنجیره غذایی انسان می‌شود [۸، ۱۶ و ۳۴].

اتیلن‌دی‌آمین‌تترااستیک اسید (EDTA) یکی از پرکاربردترین لیگاندهای مصنوعی است که کاربردهای مختلفی در صنعت از قبیل آبکاری فلزات، تصفیه‌کننده‌های آب، صنایع عکاسی، نساجی، تولید کاغذ و چوب دارد [۸ و ۲۴]. در نتیجه، این لیگاند یکی از مهم‌ترین لیگاندهای موجود در فاضلاب خروجی این صنایع است. علاوه بر این، EDTA یکی از کلات‌هایی است که برای پاک‌سازی خاک‌های آلوده به فلزات سنگین مورد استفاده قرار می‌گیرد [۹ و ۱۹]. به‌طور کلی، EDTA یکی از لیگاندهای ساخته دست بشر است که پتانسیل بالقوه‌ای در آلودگی اکوسیستم‌های طبیعی آب و خاک دارد [۸ و ۷۹]. از این‌رو، استفاده از لیگاندهای دوستدار محیط‌زیست به‌عنوان گزینه جایگزین در صنایع مختلف رو به افزایش است [۲۰ و ۲۳].

گلوتامیک اسید  $N$  و  $N$ -دی‌استیک اسید (GLDA) و متیل‌گلایسین‌دی‌استیک اسید (MGDA) دو لیگاند سازگار با محیط‌زیست هستند که به‌عنوان جایگزین EDTA برای استفاده در صنایع مختلف و کشاورزی معرفی شده‌اند [۲۵ و ۲۸]. لیگاند GLDA زیست‌تخریب‌پذیر و ایمن برای سلامت انسان است که حدود ۸۰ درصد آن طی چهار هفته تجزیه می‌شود [۱۴ و ۱۶]. طبق گزارش سازمان همکاری اقتصادی و توسعه اروپا<sup>۱</sup> (OECD) لیگاند MGDA نیز از جمله لیگاندهای دوستدار محیط‌زیست بوده و جزء لیگاندهای زیست‌تخریب‌پذیر طبقه‌بندی می‌شود [۱۱ و ۲۵].

بررسی‌ها نشان می‌دهد که این عوامل کلات‌ساز تأثیر مثبتی در تحرک و استخراج Pb داشته و کمترین تأثیرات زیست‌محیطی را نیز دارا می‌باشند [۲۷]. برای بررسی

## واجذب Pb از رس STx-1b توسط لیگاندهای GLDA، MGDA و EDTA

در این آزمایش نمونه‌های رس اشباع‌شده از Pb مورد استفاده قرار گرفت. به ۰/۲ گرم رس اشباع‌شده از Pb ۲۰ میلی‌لیتر محلول کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار با و بدون حضور لیگاندهای GLDA، MGDA و EDTA با غلظت‌های ۰/۲۵ و ۱ میلی‌مولار در سه تکرار افزوده شد، سپس در دمای ۲۵°C در هشت سطح زمانی (۰/۵، ۱/۵، ۳، ۶، ۱۲ و ۲۴ ساعت) همزده شد.

پس از ترسیم غلظت Pb آزادشده در برابر زمان، کارایی لیگاندها در آزادسازی Pb مقایسه گردید. همچنین در تیمار شاهد فقط محلول الکترولیت برای آزادسازی Pb مورد استفاده قرار گرفت. در تمامی آزمایش‌ها مقدار کل Pb واجذب شده<sup>۶</sup> پس از ۲۴ ساعت (DQt) و میانگین مقدار Pb واجذب شده<sup>۷</sup> در هشت زمان نمونه‌برداری (DQm) نیز به‌عنوان شاخص کمیت واجذب برای هر سیستم در نظر گرفته و محاسبه گردید.

## تجزیه‌های آماری و برازش مدل‌های سینتیکی

تجزیه‌های آماری و برازش معادلات سینتیکی بر داده‌های واجذب Pb با استفاده از نرم‌افزار Prism انجام گرفت. به‌منظور ارزیابی تأثیر لیگاندها بر مقدار واجذب Pb، تجزیه واریانس یک‌سویه نمونه‌های جفت شده<sup>۸</sup> و مقایسه چندگانه میانگین‌ها به روش توکی<sup>۹</sup> انجام شد. معنی‌دار بودن اثر زمان بر واجذب Pb نیز بر اساس آزمون t جفت شده<sup>۱۰</sup> مورد بررسی قرار گرفت.

برازش مدل‌های شبه رده اول، الوویچ، تابع توانی و پخشیدگی پارابولیک برداده‌های سینتیکی واجذب Pb بر اساس روش رگرسیون غیرخطی انجام و ارزیابی مدل‌ها در توصیف داده‌ها بر اساس ضرایب تبیین ( $R^2$ ) و خطای استاندارد برآورد (SEE) انجام شد. مدل‌های سینتیکی مورد استفاده در جدول ۲ ارائه گردیده‌اند [۹ و ۱۸].

آمریکا<sup>۱</sup> استفاده شد [۲۲]. این رس از گروه اسمکتیت‌ها بوده و اغلب از کلسیم اشباع می‌باشد. حدود ۶۷٪ جرم نمونه STx-1b از اسمکتیت تشکیل شده و باقی‌مانده آن ناخالص‌هایی از قبیل کوارتز، فلدسپار، کائولینایت، پلاژیوکلاز<sup>۲</sup> و اوپال<sup>۳</sup> است. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی رس مونت‌موریلونیت STx-1b در جدول ۱ نشان داده شده است [۲۲].

## مواد شیمیایی

نمک‌های سدیمی لیگاندهای زیست‌تخریب‌پذیر GLDA با فرمول شیمیایی Na<sub>4</sub>GLDA و لیگاند MGDA با فرمول شیمیایی Na<sub>3</sub>MGDA از شرکت TCI ژاپن خریداری شد. لیگاند EDTA به‌صورت نمک سدیمی با فرمول شیمیایی Na<sub>2</sub>EDTA 2H<sub>2</sub>O از شرکت شیمیایی سامچون کره جنوبی خریداری شد. نمک نترات Pb (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) از شرکت مرک آلمان تهیه و در این تحقیق استفاده شد [۵ و ۱۱].

## اشباع‌سازی رس مونت‌موریلونیت STx-1b با Pb

ابتدا رس مونت‌موریلونیت STx-1b را با Pb به مقدار ۱۴۳ mmol kg<sup>-1</sup> اشباع شد. به‌این‌ترتیب که مقدار ۰/۲ گرم از کانی با ۲۰ میلی‌لیتر محلول Pb به مدت ۲۴ ساعت در دمای آزمایشگاه (۲۳±۲) تکان داده شد و پس از سانتریفیوژ محلول رویی هر یک به‌طور جداگانه در یک بالون ژوژه ۱۰۰ میلی‌لیتری جمع‌آوری گردید.

به‌منظور خارج نمودن یون‌های Pb جذب نشده<sup>۴</sup> موجود در بین ذرات ته‌نشین شده، نمونه‌های رس دو بار به‌وسیله ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر شستشو داده شدند و غلظت Pb در محلول‌های تعادلی به‌وسیله دستگاه جذب اتمی پراکین المر مدل ۳۰۳۰ اندازه‌گیری شد. نمونه‌های رس اشباع‌شده با Pb<sup>۵</sup> بلافاصله وارد مرحله آزادسازی Pb شد.

6- Total Pb desorbed

7- Mean of Pb desorbed

8- Repeated measure one-way ANOVA

9- Tukey's multiple comparison analysis

10- Paired-samples t test procedure

1- The Clay Mineral Society, Chantilly, VA, USA.

2- Plagioclase

3- Opal

4- Entrained Pb

5- Pb-enriched clay samples

جدول ۱- ترکیب عنصری، سطح ویژه (SSA) و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) رس مونت موریلونیت [STx-1b] [۲۲]

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | MgO  | CaO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | CEC<br>(cmol <sup>+</sup> /kg) | SSA<br>(m <sup>2</sup> /g) | ویژگی‌ها              |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|-------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------|-----------------------|
| /.               |                                |                                |                  |      |      |                   |                  |                               |                                |                            |                       |
| ۷۰/۳             | ۱۷/۷۶                          | ۱/۲                            | ۰/۲۶             | ۳/۷۹ | ۱/۷۳ | ۰/۳۱              | ۰/۰۷             | ۰/۰۱                          | ۸۹/۰                           | ۸۳/۹                       | مونت موریلونیت STx-1b |

جدول ۲- مدل‌های سینتیکی مورد استفاده در برازش داده‌های جذب Pb

| مدل   | توابع               |
|---|---------------------|
| $q_t = q_e (1 - e^{-k_1 q_e t})$                                    | شبه رده اول         |
| $q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + (\frac{1}{\beta}) \ln(t)$ | الویج               |
| $q_t = at^b$  | تابع توانی          |
| $q_t = Rt^{1/2} + C$  | پخشیدگی پارابولیک   |
| $q_t = \frac{1}{\frac{1}{q_e} + \frac{1}{K_{DC} t^{0.5}}}$          | جذب شیمیایی-پخشیدگی |

$q_e$  = مقدار Pb واجذب شده در زمان تعادل،  $q_t$  = مقدار Pb واجذب شده در زمان  $t$ ،  $k_1$  و  $k_2$  به ترتیب ثابت سرعت شبه رده اول و شبه رده دوم، ثابت‌های مدل  $a$ ،  $b$ ،  $C$ ،  $R$ ،  $\alpha$  و  $\beta$ ، ثابت سرعت پخشیدگی Pb،  $K_{DC}$  سرعت سینتیکی وا جذب

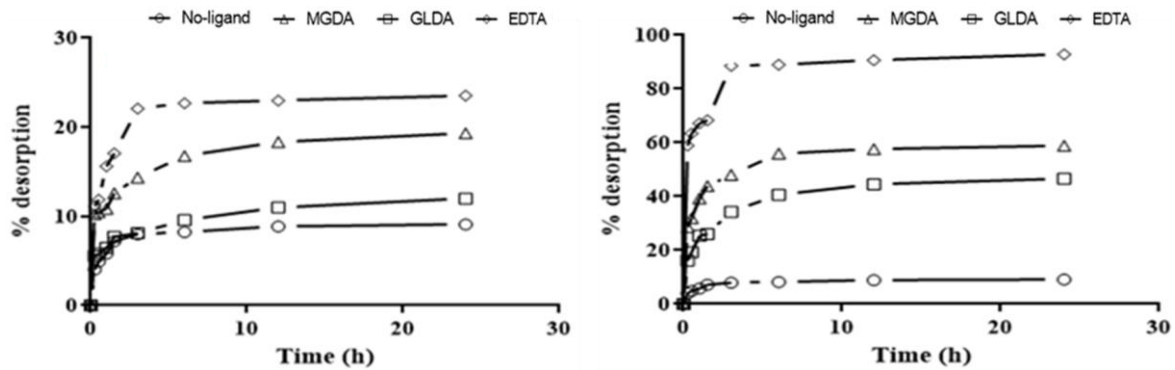
## نتایج و بحث

### الگوی واجذب Pb

الگوی واجذب Pb از رس مونت موریلونیت STx-1b در شکل ۱ نشان داده شده است. واجذب Pb از کانی مونت موریلونیت STx-1b دارای دو مرحله بود، فاز سریع اولیه حدود ۳ ساعت (فاز صعودی) به طول انجامید و به دنبال آن فاز کند با سرعت کمتر ادامه یافت. پس از مرحله سریع اولیه، واجذب Pb با سرعت بسیار کم به حالت شبه تعادل رسید (شکل ۱). رفتارهای سینتیکی مشاهده شده با مطالعات قبلی در خصوص واجذب Cd از کانی‌های سپیولایت و پالیگورسکیت مطابقت داشت [۲۹].

مقدار Pb واجذب شده در طی سه ساعت اولیه به میزان ۶۸ درصد از کل واجذب Pb از مونت موریلونیت STx-1b بود (شکل ۱). سینتیک واجذب دو فازی ممکن است با مشارکت سایت‌های سطحی که Pb را با انرژی‌های

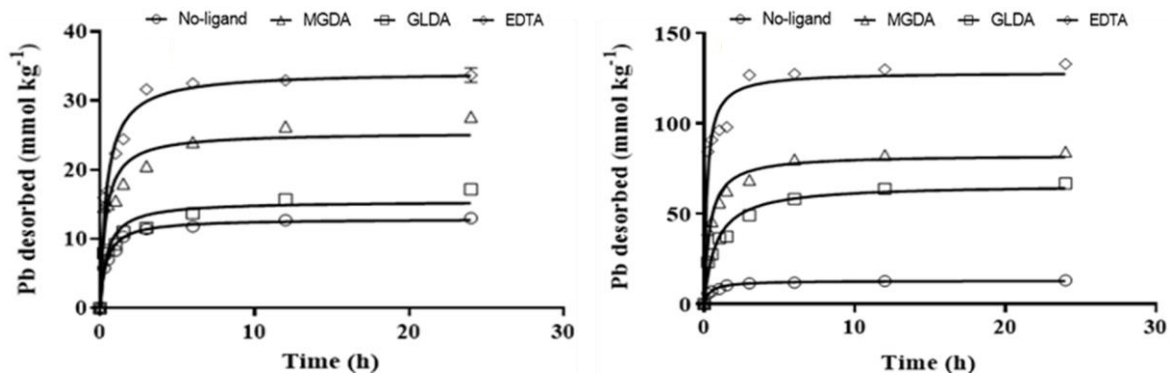
متفاوتی جذب نموده‌اند بیان گردد. همچنین، این رفتار سینتیکی می‌تواند به واکنش‌های واجذب که توسط پخشیدگی کنترل می‌شود نیز نسبت داده شود. مقدار کل Pb واجذب شده پس از ۲۴ ساعت ( $DQ_t$ ) در سیستم بدون لیگاند  $13 \text{ mmol kg}^{-1}$  به دست آمد که این مقدار ۹/۱ درصد از کل مقدار Pb بارگذاری شده بر روی کانی مونت موریلونیت STx-1b بود. گوه و همکاران (۲۰۱۸) و همچنین ونگ و همکاران (۲۰۱۱) نیز نشان دادند که جذب Pb بر روی کائولینایت تقریباً برگشت ناپذیر است و تنها ۵ درصد از Pb جذب شده بر روی این کانی واجذب خواهد شد [۳۲ و ۳۳]. نتایج نشان داد که برخی از واکنش‌های موثر در فرآیند جذب Pb ممکن است برگشت ناپذیر و یا به‌کندی برگشت‌پذیر باشند. دلایل این امر را می‌توان به اتصال Pb به مکان‌های با انرژی زیاد و یا پخشیدگی یون‌های Pb بین لایه‌های رس نسبت داد.



شکل ۱- درصد واجذب Pb به عنوان تابعی از زمان در حضور و غیاب لیگاندهای MGDA، GLDA و EDTA؛ نمودار سمت چپ در غلظت  $0.25 \text{ mmol L}^{-1}$  و نمودار سمت راست غلظت  $1.00 \text{ mmol L}^{-1}$

مدل شبه رده دوم بهترین مدل سینتیکی برازش یافته بر داده‌های واجذب Pb و مدل پخشیدگی پارابولیک ضعیف‌ترین برازش را نسبت به مدل‌های دیگر نشان دادند (جدول‌های ۳ و ۴). به عنوان نمونه، داده‌های واجذب Pb برازش شده توسط مدل شبه رده دوم در شکل ۲ نشان داده شده است.

داده‌های واجذب Pb به‌طور موفقیت‌آمیزی به‌وسیله مدل‌های شبه رده اول، شبه رده دوم، الوویچ، تابع توانی و پخشیدگی پارابولیک در هر دو غلظت  $0.25$  و  $1.00$  میلی مولار برازش و با توجه به ضرایب تبیین موردبررسی، توصیف شدند (جدول‌های ۳ و ۴).



شکل ۲- سینتیک واجذب Pb از کانی مونت‌موریلونیت STx-1b در حضور و غیاب لیگاندهای MGDA، GLDA و EDTA؛ نمودار سمت چپ در غلظت  $0.25 \text{ mmol L}^{-1}$  و نمودار سمت راست در غلظت  $1.00 \text{ mmol L}^{-1}$ . داده‌ها توسط مدل شبه رده دوم برازش یافته است.

بود که به‌طور معنی‌داری ( $P < 0.05$ ) در سیستم‌های حاوی لیگاندهای MGDA، GLDA و EDTA به ترتیب  $17/16$ ،  $27/29$  و  $33/72 \text{ mmol kg}^{-1}$  در غلظت لیگاند  $0.25 \text{ mmol L}^{-1}$  افزایش یافت (شکل ۳). این مقادیر نشان می‌دهد که تنها ۹/۱، ۱۲/۰، ۱۹/۳ و ۲۳/۵ درصد از کل Pb جذب‌شده به ترتیب در حضور لیگاندهای GLDA، MGDA و EDTA و شاهد در طی زمان ۲۴ ساعت از اشباع شدن با Pb آزاد گشته است.

### تأثیر لیگاندها بر واجذب Pb

مقدار واجذب Pb توسط مونت‌موریلونیت STx-1b در حضور لیگاندهای MGDA، GLDA و EDTA به‌طور معنی‌داری ( $P < 0.05$ ) افزایش نشان داد (شکل ۳). لیگاند EDTA توانایی قابل‌توجهی در واجذب Pb از رس مونت‌موریلونیت STx-1b داشت. به‌عنوان مثال، مقدار کل Pb واجذب شده پس از ۲۴ ساعت (DQ<sub>t</sub>) از کانی STx-1b در سیستم بدون لیگاند برابر با  $13/04 \text{ mmol kg}^{-1}$

جدول ۳- ضرایب تبیین ( $R^2$ ) و خطای استاندارد برآورد (SEE) حاصل از برآزش مدل‌های مختلف سینتیکی برداده های واجذب Pb در حضور و غیاب لیگاندهای آلی (غلظت ۰/۲۵ میلی مولار لیگاندها).

| EDTA    | MGDA    | GLDA    | بدون لیگاند | پارامتر                                       | مدل               |
|---------|---------|---------|-------------|---|-------------------|
| ۳۲/۰۴   | ۲۳/۴۲   | ۱۴/۱۸   | ۱۲/۰۴       | qe (mmol kg <sup>-1</sup> )                   | شبه رده اول       |
| ۰/۰۴۵   | ۰/۰۸    | ۰/۱۰    | ۰/۱۳        | k1 (h <sup>-1</sup> )                         |                   |
| ۰/۹۳*** | ۰/۸۱*** | ۰/۸۲*** | ۰/۹۴***     | R <sup>2</sup>                                |                   |
| ۳/۰     | ۲/۸۵    | ۲/۲۷    | ۱/۰۱        | SSE (mmol kg <sup>-1</sup> )                  |                   |
| ۳/۶۶    | ۲/۷۳    | ۱/۷۶    | ۱/۲۹        | ab (mmol kg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )   | تابع توانی        |
| ۰/۹۴*** | ۰/۹۸*** | ۰/۹۹*** | ۰/۹۵***     | R <sup>2</sup>                                |                   |
| ۲/۸۷    | ۰/۹۳    | ۰/۳۹    | ۰/۹۳        | SSE (mmol kg <sup>-1</sup> )                  |                   |
| ۳۴/۱۹   | ۲۵/۴۰   | ۱۵/۴۶   | ۱۲/۹۳       | qe (mmol kg <sup>-1</sup> )                   | شبه رده دوم       |
| ۰/۰۶۷   | ۰/۰۱    | ۰/۱۴    | ۰/۱۹        | k2 (kg mmol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )   |                   |
| ۷۸/۳۲   | ۶۹/۶۷   | ۳۳/۴۶   | ۳۱/۷۶       | h (mmol kg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )    |                   |
| ۰/۹۷*** | ۰/۹۱*** | ۰/۹۱*** | ۰/۹۸***     | R <sup>2</sup>                                |                   |
| ۱/۸۴    | ۲/۶۲    | ۱/۵۶    | ۰/۵۰        | SSE (mmol kg <sup>-1</sup> )                  |                   |
| ۵/۶۴    | ۴/۴۹    | ۲/۸۴    | ۲/۱۴        | Kdif (mmol kg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) | پخشیدگی پارابولیک |
| ۱۳/۸۸   | ۹/۹۹    | ۵/۴۹    | ۵/۱۵        | c   |                   |
| ۰/۶۳*   | ۰/۷۲**  | ۰/۷۸**  | ۰/۶۴*       | R <sup>2</sup>                                |                   |
| ۷/۱۸    | ۴/۶۷    | ۲/۵۴    | ۲/۶۷        | SSE (mmol kg <sup>-1</sup> )                  |                   |
| ۷۰۷     | ۶۹۶     | ۲۳۲/۹   | ۲۹۹         | α (mmol kg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )    | الوویج            |
| ۰/۲۲    | ۰/۳۰    | ۰/۴۶    | ۰/۶۰        | β (kg mmol <sup>-1</sup> )                    |                   |
| ۰/۹۰*** | ۰/۹۵*** | ۰/۹۷*** | ۰/۹۳***     | R <sup>2</sup>                                |                   |
| ۲/۴۹    | ۱/۱۸    | ۰/۶۲    | ۰/۷۵        | SSE (mmol kg <sup>-1</sup> )                  |                   |

\*\*\*، \*\* و \* به ترتیب نشان دهنده معنی دار بودن در سطوح ۰/۰۰۱، ۰/۰۱ و ۰/۰۵ می‌باشند.

STx-1b به صورت EDTA>MGDA>GLDA به دست آمد که این روند کاهشى واجذب با ثابت پایداری لیگاندهای موردبررسی با Pb مطابقت دارد. به‌عنوان مثال، در غلظت لیگاند ۰/۲۵ mmol L<sup>-1</sup> حداکثر واجذب Pb در حالت تعادل (qe) برآورد شده از مدل شبه اول برابر با ۱۲/۰۴ mmol kg<sup>-1</sup> در سیستم شاهد (بدون لیگاند) بود که در سیستم‌های شامل EDTA و MGDA، GLDA به ترتیب به mmol kg<sup>-1</sup> ۳۲/۰۴، ۲۳/۴۲، ۱۴/۱۸<sup>۱</sup> افزایش یافت (جدول ۳). مقادیر مربوط به qe در غلظت لیگاند ۰/۲۵ mmol L<sup>-1</sup> از لیگاندهای موردبررسی به ترتیب برابر با mmol kg<sup>-1</sup> ۶۰/۶۳<sup>۱</sup>، ۷۶/۸۱، ۴۹/۶ به دست آمد.

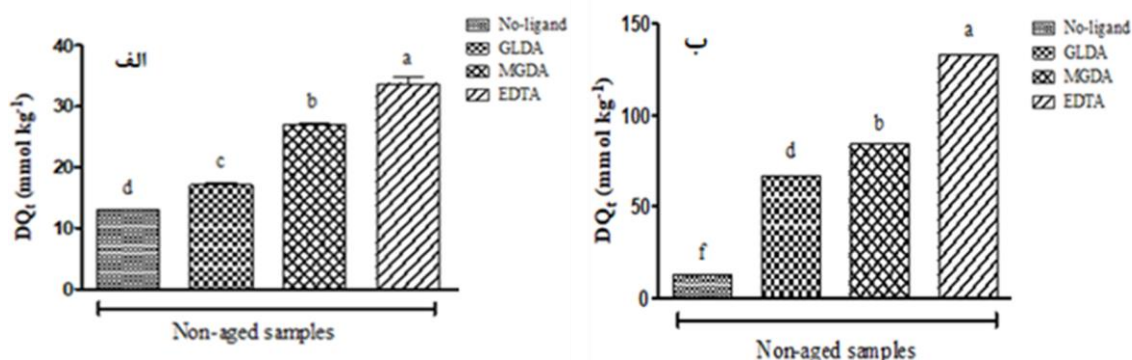
در حضور غلظت ۱/۰۰ mmol L<sup>-1</sup> از لیگاندهای مورد بررسی بیشترین درصد واجذب Pb مربوط به سیستم حاوی EDTA (۹۲/۹٪) و به دنبال آن در سیستم‌های حاوی MGDA (۵۸/۹٪) و GLDA (۴۶/۶٪) مشاهده شد که از نظر آماری اختلاف معنی‌داری در سطح ۵ درصد ( $P < 0.05$ ) نشان دادند (شکل ۳).

مقال و همکاران (۲۰۱۹) گزارش کردند که راندمان واجذب Pb توسط لیگاند EDTA در دامنه‌ای بین ۶۹ تا ۹۳ درصد متغیر بود [۱۸]. مقایسه پارامترهای کمیت به‌دست‌آمده از داده‌های ارائه‌شده در جدول‌های ۳ و ۴ حاکی از تقویت نقش لیگاندهای مورد بررسی در واجذب Pb از کانی STx-1b می‌باشد. به‌طور کلی پتانسیل واجذب Pb توسط لیگاندهای موردبررسی توسط کانی رسی

جدول ۴- ضرایب تبیین ( $R^2$ ) و خطای استاندارد برآورد (SEE) حاصل از برازش مدل‌های مختلف سینتیکی برداده‌های واجذب Pb در حضور و غیاب لیگاندهای آلی (غلظت ۱/۰۰ میلی مولار لیگاندها).

| EDTA    | MGDA    | GLDA    | بدون لیگاند | پارامتر   | مدل               |
|---------|---------|---------|-------------|---|-------------------|
| ۱۱۹/۶   | ۷۶/۸۱   | ۶۰/۶۳   | ۱۲/۰۴       | qe (mmol kg <sup>-1</sup> )                       | شبه رده اول       |
| ۰/۰۲۹   | ۰/۰۲    | ۰/۰۱۴   | ۰/۱۳        | k1 (h <sup>-1</sup> )                             |                   |
| ۰/۸۹*** | ۰/۹۱*** | ۰/۹۱*** | ۰/۹۴***     | R <sup>2</sup>                                    |                   |
| ۱۴/۶۹   | ۸/۲۴    | ۶/۷۴    | ۱/۰۱        | SSE (mmol kg <sup>-1</sup> )                      | تابع توانی        |
| ۱۰/۶    | ۸/۳۸    | ۷/۸۴    | ۱/۲۹        | ab (mmol kg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )       |                   |
| ۰/۹۷*** | ۰/۹۷*** | ۰/۹۷*** | ۰/۹۵***     | R <sup>2</sup>                                    |                   |
| ۷/۲۵    | ۴/۵۱    | ۳/۶۶    | ۰/۹۳        | SSE (mmol kg <sup>-1</sup> )                      | شبه رده دوم       |
| ۱۲۸/۵   | ۸۲/۶۹   | ۶۶/۱۷   | ۱۲/۹۳       | qe (mmol kg <sup>-1</sup> )                       |                   |
| ۰/۰۴    | ۰/۰۳    | ۰/۰۱۹   | ۰/۱۹        | k2 (kg mmol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )       |                   |
| ۶۶۰/۴۹  | ۲۰۵/۱۲  | ۸۳/۱۹   | ۳۱/۷۶       | h (mmol kg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )        | شبه رده دوم       |
| ۰/۹۵*** | ۰/۹۷*** | ۰/۹۶*** | ۰/۹۸***     | R <sup>2</sup>                                    |                   |
| ۹/۳۸    | ۴/۳۸    | ۴/۰۵    | ۰/۵۰        | SSE (mmol kg <sup>-1</sup> )                      |                   |
| ۱۹/۲۳   | ۱۳/۸۱   | ۱۲/۳۶   | ۲/۱۴        | Kdif (mmol kg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )     | پخشیدگی پارابولیک |
| ۶۴/۴۷   | ۳۳/۵۰   | ۱۸/۳۵   | ۵/۱۵        | c   |                   |
| ۰/۵۳*   | ۰/۶۶*   | ۰/۸۰*** | ۰/۶۴*       | R <sup>2</sup>                                    |                   |
| ۳۰/۹۰   | ۱۶/۶۶   | ۱۰/۱۴   | ۲/۶۷        | SSE (mmol kg <sup>-1</sup> )                      | الویج             |
| ۴۷۵۰۹   | ۲۳۳۱    | ۳۳۸     | ۲۹۹         | $\alpha$ (mmol kg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) |                   |
| ۰/۰۸۲   | ۰/۰۹    | ۰/۰۹    | ۰/۶۰        | $\beta$ (kg mmol <sup>-1</sup> )                  |                   |
| ۰/۸۹*** | ۰/۹۶*** | ۰/۹۸*** | ۰/۹۳***     | R <sup>2</sup>                                    | الویج             |
| ۷/۲۰    | ۴/۴۳    | ۲/۴۶    | ۰/۷۵        | SSE (mmol kg <sup>-1</sup> )                      |                   |

\*\*\* و \* به ترتیب نشان دهنده معنی دار بودن در سطوح ۰/۰۰۱ و ۰/۰۵ می باشند.



شکل ۳- مقدار کل Pb واجذب شده در حضور و عدم حضور لیگاندهای GLDA، MGDA و EDTA پس از ۲۴ ساعت (DQt) از مونت موریلونیت STx-1b پس از اشباع شدن با Pb در غلظت ۰/۲۵ mmol L<sup>-1</sup> در نمودار الف و غلظت ۱/۰۰ mmol L<sup>-1</sup> در نمودار ب و میانگین حاصل از سه تکرار است. حروف کوچک مختلف در هر میانگین تفاوت معنی دار در سطح ۵ درصد ( $P < 0.05$ ) را نشان می دهد.

### نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان داد مدل‌های مختلف سینتیکی قادر به توصیف سرعت واجذب Pb از مونت‌موریلونیت STx-1b هستند. مدل شبه رده دوم و در برخی سیستم‌ها مدل تابع توانی به‌عنوان بهترین مدل در برازش داده‌های سینتیکی واجذب Pb از کانی STx-1b انتخاب گردیدند. مقدار و سرعت واجذب Pb در حضور لیگاندهای GLDA، MGDA و EDTA افزایش یافت. در سیستم حاوی لیگاند EDTA واجذب بیشتری از Pb نسبت به سیستم‌های حاوی دو لیگاند دیگر (GLDA و MGDA) اندازه‌گیری شد. دو لیگاند زیست‌تخریب‌پذیر GLDA و MGDA نیز واجذب Pb را توسط مونت‌موریلونیت افزایش دادند ولی توانایی واجذب آن‌ها به‌اندازه لیگاند EDTA نبود. بنابراین این دو لیگاند احتمالاً اثر کمتری در متحرک کردن Pb جذب‌شده توسط کانی‌ها در محیط خاک و رسوب خواهند داشت و تبعات زیست‌محیطی کمتری ایجاد خواهند کرد.

### تشکر و قدردانی

از اساتید بزرگوار دانشگاه صنعتی اصفهان و کارکنان محترم آزمایشگاه شیمی و حاصلخیزی خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه صنعتی اصفهان که نویسندگان را در انجام این پروژه یاری کردند تقدیر و تشکر می‌شود.

متغیرهای سرعت واجذب نیز تحت تأثیر حضور لیگاندها قرار گرفت. برای مثال، سرعت اولیه واجذب (h) حاصل از مدل شبه رده دوم در غلظت لیگاند  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  و  $0.25$  در سیستم‌های حاوی GLDA، MGDA و EDTA به ترتیب  $33/46 \text{ mmol kg}^{-1}$ ،  $69/67$ ،  $78/32$  به دست آمد که این اعداد بیشتر از این ثابت سرعت در سیستم بدون لیگاند ( $31/76 \text{ mmol kg}^{-1}$ ) بود. مقادیر سرعت اولیه واجذب (h) در غلظت  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  به ترتیب برابر با  $83/19 \text{ mmol kg}^{-1}$ ،  $20/12$ ،  $660/49$  به دست آمد (جدول ۴). لازم به ذکر است که همان تأثیرات حاصل از افزایش لیگاندهای مورد بررسی در متغیرهای دیگر سرعت واجذب Pb از قبیل  $k_{dif}$ ،  $ab$  و  $\alpha$  حاصل از مدل‌های پخشیدگی پارابولیک، تابع توانی و الوویچ نیز مشاهده شد (جدول‌های ۳ و ۴). به طور کلی اثر افزایش لیگاندها در واجذب Pb از مونت‌موریلونیت STx-1b به ترتیب به صورت  $EDTA > MGDA > GLDA$  بود. نتایج به وضوح نشان داد که با افزایش ظرفیت کمپلکس‌کنندگی لیگاندها میزان واجذب Pb توسط آن‌ها به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. تشکیل کمپلکس‌های در محلول باعث کاهش فعالیت یون‌های فلزی آزاد گردیده و منجر به دفع هرچه بیشتر یون‌های موجود در سطح کانی می‌شود [۳۰].

### References

- [1]. Adrees, M., Ali, S., Rizwan, M., Zia-ur-Rehman, M., Ibrahim, M., Abbas, F., Irshad, M. K. (2015). Mechanisms of silicon-mediated alleviation of heavy metal toxicity in plants: a review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 119, 186-197.
- [2]. Ahmed, M. J. K., Ahmaruzzaman, M. (2016). A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions. *Journal of Water Process Engineering*, 10, 39-47.
- [3]. Akcil, A., Erust, C., Ozdemiroglu, S., Fonti, V., Beolchini, F. (2015). A review of approaches and techniques used in aquatic contaminated sediments: metal removal and stabilization by chemical and biotechnological processes. *Journal of Cleaner Production*, 86, 24-36.
- [4]. Akpomie, K. G., Dawodu, F. A., Adebawale, K. O. (2015). Mechanism on the sorption of heavy metals from binary-solution by a low cost montmorillonite and it does desorption potential. *Alexandria Engineering Journal*, 54(3), 757-767.
- [5]. BASF. 2007. Technical Information (Ti/EVD 1418 e), Trilon® M types, BASF.
- [6]. Begum, Z. A., Rahman, I. M., Tate, Y., Egawa, Y., Maki, T., Hasegawa, H. (2012). Formation and stability of binary complexes of divalent ecotoxic ions (Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) with biodegradable aminopolycarboxylate chelants (dl-2-(2-carboxymethyl) nitrilotriacetic acid, GLDA,



- and 3-hydroxy-2, 2'-iminodisuccinic acid, HIDS) in aqueous solutions. *Journal of Solution Chemistry*, 41(10), 1713-1728.
- [7]. Bilgin, M., Tulun, S. (2016). Removal of heavy metals (Cu, Cd and Zn) from contaminated soils using EDTA and FeCl<sub>3</sub>. *Global Nest Journal*, 18, 98-107.
- [8]. Bisinger Jr, E. (2009, June). Dissolvine GL: A new, biodegradable chelating agent with an excellent safety profile. In 13th Annual Green Chemistry & Engineering Conference (pp. 23-25). MD, USA: College Park.
- [9]. Cao, A., Carucci, A., Lai, T., La Colla, P., Tamburini, E. (2007). Effect of biodegradable chelating agents on heavy metals phytoextraction with *Mirabilis Jalapa* and on its associated bacteria. *European Journal of Soil Biology*, 43(4), 200-206.
- [10]. Carocci, A., Catalano, A., Lauria, G., Sinicropi, M. S., & Genchi, G. (2016). Lead toxicity, antioxidant defense and environment. *Reviews of environmental contamination and toxicology*, 45-67.
- [11]. Dissolvine, G. L. (2011). *Technical Brochure*. AkzoNobel Functional Chemicals BV. Amsterdam. Netherlands.
- [12]. Dumat, C., Shahid, M., Khalid, S., Murtaza, B. (2020). Lead pollution and human exposure: forewarned is forearmed, and the question now becomes how to respond to the threat! In *Lead in Plants and the Environment* (pp. 33-65). Springer, Cham.
- [13]. Eick, M. J., Peak, J. D., Brady, P. V., Pesek, J. D. (1999). Kinetics of lead adsorption/desorption on goethite: Residence time effect. *Soil Science*, 164(1), 28-39.
- [14]. Garman, S. M., Eick, M. J., Beck, M. (2007). Desorption kinetics of lead from goethite: Effect of residence time and mixing. *Soil science*, 172(3), 177-188.
- [15]. Guo, X., Zhang, G., Wei, Z., Zhang, L., He, Q., Wu, Q., Qian, T. (2018). Mixed chelators of EDTA, GLDA, and citric acid as washing agent effectively remove Cd, Zn, Pb, and Cu from soils. *Journal of soils and sediments*, 18(3), 835-844.
- [16]. Hamidpoor, M. (2009). Sorption and Desorption of Cadmium and Lead on Zeolite and Bentonite. Phd. thesis. Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran. 150 pp. (in Farsi)
- [17]. Igberase, E., Osifo, P. (2015). Equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies of cadmium and lead by polyaniline grafted cross-linked chitosan beads from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 26, 340-347.
- [18]. Inyang, H. I., Onwawoma, A., Bae, S. (2016). The Elovich equation as a predictor of lead and cadmium sorption rates on contaminant barrier minerals. *Soil and Tillage Research*, 155, 124-132.
- [19]. Kolodyńska, D. (2010). The biodegradable complexing agents as an alternative to chelators in sorption of heavy metal ions. *Desalination and Water Treatment*, 16(1-3), 146-155.
- [20]. Li, Y., Wang, J. D., Wang, X. J., Wang, J. F. (2012). Adsorption-desorption of Cd (II) and Pb (II) on Ca-montmorillonite. *Industrial & engineering chemistry research*, 51(18), 6520-6528.
- [21]. Mahar, A., Wang, P., Ali, A., Awasthi, M. K., Lahori, A. H., Wang, Q., Zhang, Z. (2016). Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils: a review. *Ecotoxicology and environmental safety*, 126, 111-121.
- [22]. Mermut, A. R., Cano, A. F. (2001). Baseline studies of the clay minerals society source clays: *chemical analyses of major elements*. *Clays and Clay Minerals*, 49(5), 381-386.
- [23]. Moghal, A. A. B., Mohammed, S. A. S., Almajed, A., Al-Shamrani, M. A. (2020). Desorption of heavy metals from lime-stabilized arid-soils using different extractants. *International Journal of Civil Engineering*, 18(4), 449-461.
- [24]. Nörtemann, B. (2005). Biodegradation of Chelating Agents: EDTA, Dtpa, Pdta, Nta, and Edds.
- [25]. Pinto, I. S., Neto, I. F., Soares, H. M. (2014). Biodegradable chelating agents for industrial, domestic, and agricultural applications a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(20), 11893-11906.
- [26]. Rahman, I. M. M., Hossain, M. M., Begum, Z. A., Rahman, M. A., Hasegawa,

- H. (2011). Eco-environmental consequences associated with chelant-assisted phytoremediation of metal-contaminated soil. *Handbook of phytoremediation*, 709-722.
- [27]. Saifullah, Ghafoor, A., Zia, M. H., Murtaza, G., Waraich, E. A., Bibi, S., Srivastava, P. (2010). Comparison of organic and inorganic amendments for enhancing soil lead phytoextraction by wheat (*Triticum aestivum* L.). *International journal of phytoremediation*, 12(7), 633-649.
- [28]. Shahid, M., Austruy, A., Echevarria, G., Arshad, M., Sanullah, M., Aslam, M., Dumat, C. (2014). EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metals: a review. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 23(4), 389-416.
- [29]. Shirvani, M., Shariatmadari, H., Kalbasi, M. (2007). Kinetics of cadmium desorption from fibrous silicate clay minerals: Influence of organic ligands and aging. *Applied Clay Science*, 37(1-2), 175-184.
- [30]. Srivastava, P., Gräfe, M., Singh, B., Balasubramanian, M. (2007). Cadmium and lead desorption from kaolinite. *Developments in Earth and Environmental Sciences*, 7, 205-233.
- [31]. 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, 438-462.
- [32]. Wang, G., Zhang, S., Xu, X., Zhong, Q., Zhang, C., Jia, Y., Li, Y. (2016). Heavy metal removal by GLDA washing: optimization, redistribution, recycling, and changes in soil fertility. *Science of the Total Environment*, 569, 557-568.
- [33]. Wang, X. S., Liu, F., Lu, H. J., Zhang, P., & Zhou, H. Y. (2011). Adsorption kinetics of Cd (II) from aqueous solution by magnetite. *Desalination and Water Treatment*, 36(1-3), 203-209.
- [34]. Yu, M. H., Tsunoda, H. (2004). *Environmental toxicology: biological and health effects of pollutants*. CRC press.

## Effects of chelating ligands on the kinetics of Pb release from montmorillonite as a prevalent clay mineral in arid and semi-arid regions

1- Farzad Parsadoust, Scientific member of Soil Conservation and Watershed Management, Isfahan Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, AREEO, Isfahan, Iran.  
farzadeparsa@gmail.com

2- Mehran Shirvani, Associate Professor of Soil Science, Department of Soil Science, College of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

3- Hossein Shariatmadari, Professor of Soil Science, Department of Soil Science, College of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

Received: 15 Aug 2021

Accepted: 10 Oct 2021

### Abstract

Contamination with heavy metals such as leads resulting from human catastrophic excavation activities is one of the serious soil problems in arid and semi-arid region. So, remediation of these kinds of contaminations is one of priorities to protect the soil of these areas. In soil and sediment environments, the potential bioavailability and mobility of metals are predominantly regulated by adsorption/desorption reactions at the mineral-water interface. Although numerous studies have been devoted to understanding the adsorption of metals onto minerals, less is known about desorption processes, especially their kinetics, under the influence of organic ligands. In this study, desorption of Pb from montmorillonite (MMT) was studied as effected by biodegradable chelating ligands, i.e. methylglycine diacetic acid (MGDA) and glutamic-N,N-diacetic acid (GLDA), at two concentrations (0.25 and 1.0 mM) were compared with that of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). The results showed that Pb desorption was rapid, reaching equilibrium in a relatively short time (within 3 h). The degree of Pb desorption was proven to be governed by the presence and concentration of the chelating agents. The capacity of the chelants for removing Pb from MMT was in the order EDTA>MGDA>GLDA. Approximately 12%, 19%, and 23% of the sorbed Pb was desorbed by 0.25 mM of GLDA, MGDA, and EDTA, respectively. The corresponding desorptions in the presence of 1.00 mM of the same ligands were 47%, 59%, and 93%, respectively. Therefore, it can be predicted that the presence of biodegradable ligands, i.e. GLDA and MGDA compared to EDTA will create less mobility of Pb in the environment and consequently we will have less pollution in soil and water environments. Owing to soil alkalinity in arid and semi-arid region, it seems that using biodegradable ligands can desorb lead from soil, minimizing the risk of under water contamination.

**Keywords:** Chelating agents, Biodegradable ligands, Pb complexation, Pb release, Smectite