

Release of Zinc, Manganese and Magnesium from Mg-Zn-Mn-Al-LDH: Effect of Malic Acid and Divalent to Trivalent Cation Ratios in Mineral Structure

Z. Movahedi Rad¹, M. Hamidpour^{2*}

1- Lecturer, Department of Agriculture, Payame Noor University, Tehran, Iran

2- Professor, Soil Science Department, Faculty of Agriculture, Vali-e-Asr University of Rafsanjan, Rafsanjan, Iran

(*- Corresponding Author Email: m.hamidpour@vru.ac.ir)

Received: 18-06-2024
Revised: 19-07-2024
Accepted: 04-08-2024
Available Online: 04-08-2024

How to cite this article:

Movahedi Rad, Z., & Hamidpour, M. (2024). Release of zinc, manganese and magnesium from Mg-Zn-Mn-Al-LDH: Effect of malic acid and divalent to trivalent cation ratios in mineral structure. *Journal of Water and Soil*, 38(4), 495-509. (In Persian with English abstract). <https://doi.org/10.22067/jsw.2024.88568.1414>

Introduction

Recently, layered double hydroxides (LDHs) have attracted significant attention due to their various applications, particularly as slow-release fertilizers for essential plant nutrients. Several studies have reported the release of nitrate and phosphorus from LDHs. Additionally, micronutrients such as zinc (Zn), copper (Cu), and manganese (Mn) can be structurally incorporated into the metal hydroxide layers. Recent research indicates that LDHs have considerable potential for releasing these micronutrients. However, further studies are needed to enhance our understanding of the mechanisms and reactions of LDHs under different conditions. Currently, there is a lack of information regarding the divalent (M^{2+}) to trivalent cation (M^{3+}) ratios in LDHs and the influence of malic acid on the release of Zn, Mn, and magnesium (Mg) from these compounds. This study aimed to investigate the effects of malic acid and the ratio of M^{2+}/M^{3+} on the kinetics release of Zn, Mn and Mg from Mg-Zn-Mn-Al-LDH intercalated with nitrate.

Materials and Methods

All chemicals used in this study including malic acid ($C_4H_6O_5$), KCl, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ and $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ were of analytical grades, purchased from Chem-Lab or Merck Chemical Corporations. The solutions were made with the decarbonated ultrapure water (electrical resistivity = 18 M Ω cm). The LDHs were synthesized by co-precipitation method at constant pH=9.2-9.6. Two types of LDHs were synthesized with varying the $M^{2+}(Zn+Mn+Mg)/M^{3+}(Al)$ 3:1 and 4:1 in the precursor solution while being stirred vigorously in a nitrogen atmosphere. The pH was kept at 9.2-9.6 by adding volumes of 3 M NaOH. The crystals of LDH were ripened in the mixture for 2 h and after that, the precipitates were centrifuged at 3000 rpm for 20 min and washed several times with distilled water and placed in an oven at 70 °C for 8 h to dry. The chemical composition of the synthesized LDHs was determined by furnace atomic absorption spectrophotometry (SavantAA, GBC) after acid digestion. The physical, chemical, and morphological characteristics of the LDHs were determined using X-ray diffraction analysis (Panalytical x Pert ProX-ray diffractometer), Fe-SEM (Sigma VP), FT-IR (Nicolet iS10 spectrometer), and BET (BELSORP Mini II) techniques. A batch study was done to determine the effect of different ratios of M^{2+}/M^{3+} in LDHs and the effect of malic acid on release of Zn, Mn,



©2024 The author(s). This is an open access article distributed under [Creative Commons Attribution 4.0 International License \(CC BY 4.0\)](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

<https://doi.org/10.22067/jsw.2024.88568.1414>

and Mg from LDH (3:1) and LDH (4:1). Briefly, 0.01 g of synthesized LDH were put in a centrifuge tube mixed with 10 ml background electrolyte (KCl 0.01 M) and 1.25 mM malic acid in initial pH=6-7 and constant temperature (25 ± 0.5 °C). Blank samples (without ligand) were also considered. Suspensions were shaken at periods ranging from 5 to 720 min agitation (180 rpm). Then, the supernatant solution was separated using a centrifuge at a speed of 4000 rpm for 20 min. Zn, Mn, and Mg concentrations in supernatants solutions were determined by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry. The effect of pH in the range of 5 to 10 on the release of Zn, Mn, and Mg from LDH was also studied. Two equations (pseudo-second-order and Elovich) were used to fit the kinetics data.

Results and Discussion

The results showed that the calculated molar ratio of divalent cation to trivalent cation was similar to their molar ratio in the solution prepared for the synthesis of LDH samples. The X-ray diffraction patterns of LDH (3:1) and LDH (4:1) samples showed the existence of strong and sharp peaks for 003 and 006 plates. Accordingly, the reflections of the 003 and 006 plates revealed the layered structure of the synthesized LDH materials. Two bands of FT-IR spectrums around 3480 and 1620 cm^{-1} for all synthesized LDH materials designated stretching vibrations of the O-H group of hydroxide layers and the interlayer water molecules. The sharp characteristic band around 1382 cm^{-1} in LDH (3:1) and band around 1354 cm^{-1} in LDH (4:1) was attributed to the antisymmetric stretching mode of nitrate anion in LDH. The specific surface area of LDH (3:1) and LDH (4:1) were 5.50 m^2g^{-1} and 16.54 m^2g^{-1} respectively. The average pore diameters in LDH (3:1) and LDH (4:1) were 1.92 nm and 2.55 nm, respectively. Time-dependent cumulative release of Zn, Mn, and Mg from LDH (3:1) and LDH (4:1) in the presence and absence of malic acid was investigated. Time-dependent Zn, Mn, and Mg release from LDH (3:1) and LDH (4:1) was accelerated in the presence of malic acid. The Zn, Mn, and Mg release from the LDHs was likely to be separated into two stages. In the initial stage from 0 to 60 min, the release rate of Zn, Mn, and Mg was rapid, then either remained constant or slightly enhanced during 60–720 min. In this research, among the non-linear models used to determine the release kinetics of Zn, Mn, and Mg, the result with the highest R^2 values was chosen. The R^2 values were 0.91–0.99, 0.93–0.99, 0.93–0.99, 0.89–0.99, and 0.55–0.86 for pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich, power function, and parabolic diffusion, respectively. So, pseudo-second-order and Elovich models were used to analyze kinetic data. The amounts of release of Zn, Mn and Mg were higher from LDH (4:1) than from LDH (3:1) because of greater specific surface area, volume, and pore diameter in LDH (4:1). A comparison of metal release versus time profiles exhibited that dissolution was greatly dependent on the pH.

Conclusion


The results of this research indicated that the release of Zn, Mn, and Mg from layered double hydroxides (LDHs) was influenced by factors such as time, ligand, solution pH, and the type of LDH. According to the kinetics models fitted to the experimental data, the release rate of Zn, Mn, and Mg from LDH (4:1) was higher than that from LDH (3:1). In both types of LDHs, the presence of malic acid significantly increased both the rate and amount of Zn, Mn, and Mg release compared to the absence of malic acid. While this study demonstrated that varying the ratios of divalent to trivalent cations can influence the amount and rate of Zn and Mn release, further greenhouse studies are required to confirm the effectiveness of LDH as a slow-release fertilizer in calcareous soils.

Keywords: Layered double hydroxide, Organic acid, Micronutrients, Slow-release fertilizer

مقاله پژوهشی

جلد ۳۸، شماره ۴، مهر-آبان ۱۴۰۳، ص. ۵۰۹-۴۹۵

رها سازی عناصر روی، منگنز و منیزیم از Mg-Zn-Mn-Al-LDH: اثر اسید مالیک و نسبت کاتیون دو به سه ظرفیتی

زهرا موحدی راد^۱ - محسن حمیدپور^{۲*} 

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۳/۲۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۵/۱۴

چکیده

امروزه هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای به‌عنوان گروهی از ترکیبات با قابلیت رها سازی تدریجی عناصر غذایی به‌طور ویژه مورد توجه قرار گرفته‌اند. در پژوهش حاضر Mg-Zn-Mn-Al-LDH با آنیون بین لایه‌ای نیترات و نسبت‌های متفاوت کاتیون دو به سه ظرفیتی در دو نوع LDH (3:1) و LDH (4:1) به روش هم‌رسوبی تهیه و ویژگی‌های آن مورد مطالعه قرار گرفت. به‌منظور بررسی اثرات نسبت کاتیون دو به سه ظرفیتی موجود در ساختار LDH، اسید مالیک و pH، در رها سازی عناصر روی، منگنز و منیزیم در زمان‌های مختلف مطالعات پیمانه‌ای انجام گرفت. مدل‌های مختلف سینتیکی جهت بررسی سینتیک رها سازی عناصر استفاده شد. اثر اسید مالیک بر رها سازی عناصر از هر دو نوع LDH قابل توجه بوده به‌طوری‌که سرعت اولیه رها سازی روی، منگنز و منیزیم از LDH (3:1) به‌ترتیب افزایش ۳/۷۵، ۸۲/۴ و ۰/۶ برابری نسبت به شرایط بدون حضور اسید مالیک داشت و سرعت اولیه رها سازی عناصر روی، منگنز و منیزیم از LDH (4:1) به‌ترتیب ۸۴/۷۵، ۳/۳۹ و ۱/۶۴ برابر نسبت به شاهد افزایش یافت. همچنین رها سازی عناصر در زمان‌های اولیه با سرعت بیشتر و بعد از زمان ۶۰ دقیقه با سرعت کمتر انجام گرفت. از بین مدل‌های مختلف سینتیکی بررسی شده، مدل‌های شبه مرتبه دوم و الوویچ به‌دلیل دارا بودن ضریب تبیین بالاتر و خطای استاندارد کمتر جهت برازش بر داده‌های سینتیکی انتخاب گردیدند. بررسی اثر تغییرات pH محیط (محدوده بین ۵ تا ۱۰) بر رها سازی عناصر نشان داد که کاهش pH بر روند رها سازی عناصر از این ترکیبات اثر افزایشی داشته و در تمام شرایط مورد مطالعه رها سازی عناصر از LDH (4:1) نسبت به LDH (3:1) بیشتر بود. به‌طور کلی با توجه به پتانسیل مناسب رها سازی عناصر روی و منگنز از این ترکیبات، ممکن است LDHs به‌عنوان کود کندرهای روی و منگنز برای گیاهان مفید باشند که بررسی آن نیازمند مطالعه در حضور گیاه می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: اسید آلی، عناصر کم‌مصرف، کود کندرها، هیدروکسید دوگانه لایه‌ای

مقدمه

فراهمی عناصر غذایی ضروری کم‌مصرف نقش بسیار مهمی در تولید محصولات غذایی دارد و استفاده از کودهای کندرها می‌تواند

تأثیر قابل توجهی در تغذیه محصولات داشته باشد (Everaert et al., 2023). روی و منگنز از عناصر ضروری کم‌مصرف برای رشد و توسعه گیاهان بوده و نقش‌های فیزیولوژیک مهمی را بر عهده دارند (Khoshgotarmanesh, 2007). کمبود روی و منگنز در گیاهان گسترش زیادی در سرتاسر جهان دارد و معمولاً در خاک‌های آهکی مشاهده می‌شود. زیرا در این خاک‌ها به‌دلیل رسوب این عناصر فراهمی زیستی آن‌ها کم است. علاوه بر این در خاک‌های درشت بافت، خاک‌های اسیدی و خاک‌هایی که آبشویی شدید داشته‌اند نیز مقدار روی و منگنز کل و مقادیر قابل جذب آن‌ها کم می‌باشد

۱- مربی گروه کشاورزی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

۲- استاد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان، رفسنجان، ایران

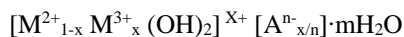
* - نویسنده مسئول:

(Email: m.hamidpour@vru.ac.ir)<https://doi.org/10.22067/jsw.2024.88568.1414>

گیرد که در این ارتباط می‌توان به اثر اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم اشاره نمود (Essington, 2004). منشأ اسیدهای آلی در خاک از ترشحات ریشه گیاهان (Oburger et al., 2009)، فعالیت ریزجانداران به ویژه باکتری‌ها و قارچ‌های آزاد و میکوریز و هم‌چنین تجزیه مواد آلی می‌باشد. مقدار اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم بین ۵ تا ۰/۵ درصد مقدار کل کربن محلول خاک گزارش شده است (Strobel, 2001 Van Hees et al., 2000). اسیدهای آلی خاک نقش‌های مهم زیادی در ریزوسفر به عهده دارند که تعدادی از این نقش‌ها به توانایی آن‌ها در ایجاد کمپلکس‌های محلول با کاتیون‌های فلزی ارتباط دارد. عمدتاً آنیون‌های دی‌کربوکسیلیک و تری‌کربوکسیلیک اسیدهای آلی در فرآیند تشکیل این کمپلکس‌ها (مالات، سیترات و اگزالات) مؤثرند. این امر منجر به آزادسازی عناصر غذایی و رشد و توسعه گیاهان می‌شود (Adeleke et al., 2017). مطالعات متعددی در ارتباط با نقش اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم در انحلال کانی‌های خاک و رهاسازی عناصر انجام شده است. در پژوهشی اثر اسیدهای آلی در رهاسازی فسفر از سنگ‌های فسفات بررسی و گزارش شد که آزادسازی فسفر تحت تأثیر ساختار شیمیایی، نوع و موقعیت گروه‌های عاملی لیگاندها و غلظت اسیدهای آلی قرار دارد (Kpombekou et al., 1994). اعتمادیان و همکاران (Etemadian et al., 2018) در بررسی کاربرد اسیدهای آلی سیتریک، اگزالیک و استیک و برخی اسیدهای معدنی بر رهاسازی عناصر غذایی در خاک‌های آهکی بیان نمودند که اثر تیمارهای مختلف این اسیدها بر استخراج عناصر فسفر و پتاسیم از خاک‌ها معنی‌دار شده و اسیدهای آلی در آزادسازی عناصر فلزی کم‌مصرف تأثیر بیشتری نسبت به اسیدهای معدنی دارند. شفیق و همکاران (Shafigh et al., 2019) به بررسی آزادسازی روی از هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای با آنیون بین لایه‌ای نیترات، فسفات و کربنات تحت تأثیر اسیدهای آلی پرداخته و گزارش کردند روند رهاسازی روی در حضور اسیدهای آلی تسریع شد. حاتمی و فتوت (Hatami & Fotovat, 2023) در کاربرد ZnMnAl LDHs به عنوان ترکیبی برای رهاسازی بور، روی و منگنز در محیط شبیه‌سازی شده محلول خاک نشان دادند کاربرد اسیدهای آلی باعث افزایش حلالیت LDH، افزایش واجذب بور و همچنین افزایش رهاسازی روی و منگنز در مقایسه با نیترات پتاسیم گردید. یکی دیگر از عوامل مؤثر بر رهاسازی عناصر از این ترکیبات، نسبت کاتیون دو به سه ظرفیتی در ساختار آن‌هاست که می‌توان از آن برای کاربردهای ویژه استفاده نمود (Everaert et al., 2016). این نسبت نه تنها پایداری LDH را تعیین می‌کند، بلکه به طور مستقیم بر ظرفیت تبادل آنیونی LDH تأثیر دارد. نتایج اوررت و همکاران (Everaert et al., 2016) نشان داد که پایداری LDH با کاهش نسبت فلز دو ظرفیتی به سه ظرفیتی افزایش می‌یابد، زیرا افزایش بار

(Mortvedt et al., 1991). از این رو به منظور رفع کمبود عناصر غذایی کم‌مصرف در خاک، استفاده از منابع حاوی این عناصر به عنوان یک استراتژی پایدار برای افزایش عملکرد و کیفیت غذایی محصولات توصیه می‌شود.

امروزه به منظور افزایش کارایی کودهای شیمیایی و کاهش اثرات مخرب آن‌ها برای خاک و محیط‌زیست و تولید منابع جدید کودی، تلاش‌های زیادی صورت گرفته است. در همین راستا استفاده از هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای (LDHs) به عنوان منبع تأمین عناصر پر مصرف (Everaert et al., 2016) و کم‌مصرف مورد نیاز گیاه در حال بررسی می‌باشد (Atafar et al., 2010). هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای گروهی از ترکیبات غیرسیلیکاتی دارای صفحات شبه پروسایت (Mg(OH)₂) با بار مثبت هستند که در آن کاتیون دو ظرفیتی در هشت وجهی به وسیله گروه‌های هیدروکسیل هم‌آرایی شده است. جانشینی هم‌شکل در این ورقه توسط کاتیون سه ظرفیتی انجام می‌شود. بار مثبت ایجاد شده با ورود آنیون بین لایه‌ای خنثی می‌گردد (Zumreoglu-Karan et al., 2012). فرمول کلی هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای به شکل زیر است:



که در آن M^{2+} و M^{3+} به ترتیب کاتیون‌های فلزی دو ظرفیتی و سه ظرفیتی، A^{n-} آنیون n ظرفیتی و x برابر نسبت مولی کاتیون سه ظرفیتی به دو ظرفیتی ($M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$) است (Kameliya et al., 2023). حلالیت هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای به عواملی از جمله pH محیط، قدرت پیوند کاتیون‌ها، نسبت کاتیون دو به سه ظرفیتی موجود در ساختار آن‌ها (Everaert et al., 2016) و نوع آنیون بین لایه‌ای بستگی دارد (Imran et al., 2016).

هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای دارای کارایی بسیار متنوع بوده و در چند سال اخیر توجه بیشتری به استفاده از این ترکیبات در برطرف نمودن آلودگی‌های زیست‌محیطی و همچنین به عنوان ترکیبات کندرها شده است. در چندین مطالعه کارایی هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای به عنوان منابع کندرهای عناصر فسفر (Hatami et al., 2018)، نیترات (Berber et al., 2014; Halajnia et al., 2013)، روی (Shafigh et al., 2019) و بور (De Castro et al., 2020) بررسی شده است. اخیراً روی و همکاران (Roy et al., 2023) گزارش کردند که LDH پتانسیل بالایی در تأمین عنصر غذایی فسفر برای گیاهان دارند.

هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای دارای پایداری نسبی در pH بالاتر از ۷/۵ (شرایط متداول در خاک‌های مناطق خشک) می‌باشند. اما این پایداری تحت تأثیر عوامل مختلف موجود در خاک قرار می‌

طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR) و سطح ویژه با دستگاه اندازه‌گیری سطح ویژه (BET) استفاده گردید.

برای بررسی سینتیک رهاسازی روی، منگنز و منیزیم از LDH (3:1) و (4:1) در حضور اسید مالیک، تکنیک مطالعه پیمانه ای^۳ مورد استفاده قرار گرفت. بدین ترتیب که مقدار ۱۰ میلی‌گرم از هر دو نوع LDH توزین و به‌طور جداگانه به لوله‌های فالكون حاوی ۱۰ میلی‌لیتر الکترولیت زمینه ۰/۰۱ مولار کلرید پتاسیم در حضور و عدم حضور اسید مالیک با غلظت ۱/۲۵ میلی‌مولار با pH اولیه ۶-۷ و در دو تکرار اضافه گردید. سوسپانسیون‌ها در دوره‌های زمانی ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰ و ۷۲۰ دقیقه تکان داده شده و سپس به‌وسیله سانتریفیوژ با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه به‌مدت ۲۰ دقیقه محلول زلال رویی از بخش جامد جدا گردید. غلظت روی، منگنز و منیزیم به‌وسیله دستگاه طیف‌سنج اتمی (SavantAA, GBC) اندازه‌گیری شد.

به‌منظور بررسی اثر تغییرات pH بر رهاسازی عناصر روی، منگنز و منیزیم از LDH (3:1) و LDH (4:1) مقدار ۱۰ میلی‌گرم از هر دو نوع LDH توزین و به لوله‌های فالكون حاوی ۱۰ میلی‌لیتر الکترولیت زمینه ۰/۰۱ مولار کلرید پتاسیم در pH ۵ تا ۱۰ و در دو تکرار اضافه گردید و سوسپانسیون‌ها به‌مدت ۸ ساعت تکان داده شدند. جهت تنظیم pH اولیه از ۵ تا ۱۰ از نتایج پیش‌آزمون و با استفاده از مقادیر معینی اسید و باز تعیین گردید. مابقی مراحل کار مشابه آزمایش مربوط به بررسی اثر اسید مالیک بود.

برای برازش مدل‌های سینتیکی بر داده‌های رهاسازی تجمعی عناصر روی، منگنز و منیزیم از معادله‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الوویچ ساده شده، تابع توانی و پخشیدگی پارابولیکی به‌صورت رگرسیون غیر خطی در محیط نرم‌افزار DataFit9 استفاده شد. در نهایت معادله شبه مرتبه دوم و الوویچ که در بین معادلات دارای بالاترین ضریب تبیین (R^2) و کمترین خطای استاندارد (SE)، که فرمول محاسبه آن در ذیل آمده است، بودند جهت پیش‌بینی سینتیک رهاسازی عناصر انتخاب گردیدند و نمودارها با استفاده از نرم‌افزار Excel رسم گردید.

$$SE = \sum_{n=1}^N (\hat{f}_n - \tau_n)^2$$

در این معادله \hat{f}_n و τ_n به‌ترتیب میانگین مقدار عنصر رهاسده اندازه‌گیری شده (واقعی) و میانگین مقدار عنصر برآورد شده توسط مدل در زمان t می‌باشند (Wang & Lu, 2018).

جدول ۱ شکل ریاضی مدل‌های مورد استفاده را نمایش می‌دهد (Shafiqh et al., 2019).

مثبت منجر به افزایش ظرفیت تبادل آنیونی و ایجاد پیوند قوی‌تر بین لایه‌های هیدروکسید و آنیون‌های بین لایه‌ای می‌شود.

با وجود مطالعات متعدد انجام شده در مورد LDHs، اطلاعاتی کمی در مورد آزادسازی عناصر روی و منگنز از LDHs حاوی نیترات بین لایه‌ای، با نسبت‌های کاتیون دو به سه ظرفیتی متفاوت تحت تأثیر اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم وجود دارد. بنابراین هدف از تحقیق حاضر، مقایسه آزادسازی روی و منگنز از دو نوع LDH (3:1) و LDH (4:1) تحت تأثیر اسید مالیک در زمان‌های متفاوت و همچنین بررسی روند آزادسازی این عناصر از این ترکیبات در pH های مختلف می‌باشد.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش به‌منظور ساخت ترکیب Mg-Zn-Mn-Al(III)-LDH با آنیون بین لایه‌ای نیترات و با نسبت‌های کاتیون دو به سه ظرفیتی سه به یک و چهار به یک (به‌ترتیب LDH (3:1) و LDH (4:1)) از روش هم‌رسوبی^۱ نیترات روی ($(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$)، نیترات منگنز ($(Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$)، نیترات منیزیم ($(Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$) و نیترات آلومینیوم ($(Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$) در pH ثابت ۹/۲-۹/۶ و اتمسفر نیتروژن بر اساس روش تغییر یافته اورارت و همکاران استفاده شد (Everaert et al., 2016). نمک‌های حاوی کاتیون دو ظرفیتی جهت ساخت LDH (3:1) و LDH (4:1) در غلظت‌های به‌ترتیب ۰/۷۵ و ۰/۸ مولار و نمک حاوی کاتیون سه ظرفیتی جهت ساخت LDH (3:1) و LDH (4:1) در غلظت‌های به‌ترتیب ۰/۷۵ و ۰/۶ مولار استفاده گردید. سپس رسوبات تشکیل شده به‌مدت ۲ ساعت جهت طی شدن مرحله پیرشدگی^۲ به حال خود رها شده و بعد از آن رسوبات سانتریفیوژ شده و چندین مرتبه با آب مقطر دوبار تقطیر شستشو داده شد و در مرحله بعد در آون در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به‌مدت ۸ ساعت خشک شدند. (Everaert et al., 2016).

پس از ساخت LDH به‌منظور اندازه‌گیری عناصر فلزی LDH مقدار ۵۰ میلی‌گرم از دو نوع LDH توزین و در بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتر با ۱۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک یک مولار حل شده و با آب مقطر دوبار تقطیر به حجم رسانیده شد. مقدار عناصر فلزی تشکیل دهنده (آلومینیوم، روی، منگنز و منیزیم) با دستگاه طیف‌سنج اتمی مجهز به کوره گرافیت (Savant AA, GBC) اندازه‌گیری شد. به‌منظور بررسی وضعیت ساختار بلوری از پراش پرتو ایکس (XRD)، نوع پیوند با

1- Co-precipitation

2- Ripened

نتایج و بحث

ظرفیتی به کاتیون سه ظرفیتی محاسبه شده مشابه با نسبت مولی آن‌ها در محلول تهیه شده جهت سنتز نمونه‌های LDH است.

جدول ۲ نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌های LDH سنتز شده را نشان می‌دهد. با توجه به داده‌های جدول نسبت مولی مناسب کاتیون دو

جدول ۱- مدل‌های سینتیکی مورد استفاده

Table 1- Used kinetic models

مدل‌های سینتیکی Kinetics model	معادلات Equations	پارامترها Parameters
شبه مرتبه اول Pseudo-first-order	$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$	<p>t = زمان تعادل (دقیقه)</p> <p>t = Equilibrium time (min)</p> <p>q_t = مقدار عنصر رها شده (میلی‌گرم بر گرم) در زمان q_t = the amount of released elements (mg g⁻¹) at time</p> <p>q_e = مقدار عنصر رها شده (میلی‌گرم بر گرم) در زمان تعادل q_e = the amount of released elements (mg g⁻¹) at equilibrium time</p> <p>K₁ = ثابت سرعت معادله سینتیکی شبه مرتبه اول K₁ = rate constant of pseudo-first order</p>
شبه مرتبه دوم Pseudo-second-order	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$	<p>t = زمان تعادل (دقیقه)</p> <p>t = Equilibrium time (min)</p> <p>q_t = مقدار عنصر رها شده (میلی‌گرم بر گرم) در زمان q_t = the amount of released elements (mg g⁻¹) at time</p> <p>q_e = مقدار عنصر آزاد شده (میلی‌گرم بر گرم) در زمان تعادل q_e = the amount of released elements (mg g⁻¹) at equilibrium time</p> <p>k₂ = ثابت سرعت معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم (گرم بر میلی‌گرم در دقیقه) K₂ = rate constant of pseudo-second-order kinetic equation (g mg⁻¹ min⁻¹)</p> <p>h = مقدار رهاسازی اولیه (میلی‌گرم بر گرم در دقیقه) h = k₂ q_e² h the initial release rate value (mg g⁻¹ min⁻¹)</p>
تابع توانی Power function	$q_t = at^b$	<p>t = زمان تعادل (دقیقه)</p> <p>t = Equilibrium time (min)</p> <p>q_t = مقدار عنصر رها شده (میلی‌گرم بر گرم) در زمان q_t = the amount of released elements (mg g⁻¹) at time</p> <p>a و b = ثابت‌های معادله تابع توانی a and b = constant of power function</p>
پخشیدگی پارابولیک Parabolic diffusion	$q_t = Rt^{\frac{1}{2}} + C$	<p>R = ثابت سرعت معادله سینتیکی پخشیدگی پارابولیک (میلی‌گرم بر گرم در دقیقه)</p> <p>R = the rate constant of the parabolic diffusion kinetic equation (mg g⁻¹ min⁻¹)</p> <p>C = عرض از مبدا معادله پخشیدگی پارابولیک C = Parabolic diffusion equation y-intercept</p>
الوویچ Elovich	$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t$	<p>t = زمان تعادل (دقیقه)</p> <p>t = Equilibrium time (min)</p> <p>q_t = مقدار عنصر رها شده (میلی‌گرم بر گرم) در زمان q_t = the amount of released elements (mg g⁻¹) at time</p> <p>α و β = ثابت‌های معادله الویچ α and β = constant of Elovich</p>

جدول ۲- ترکیب شیمیایی LDH (3:1) و LDH (4:1)

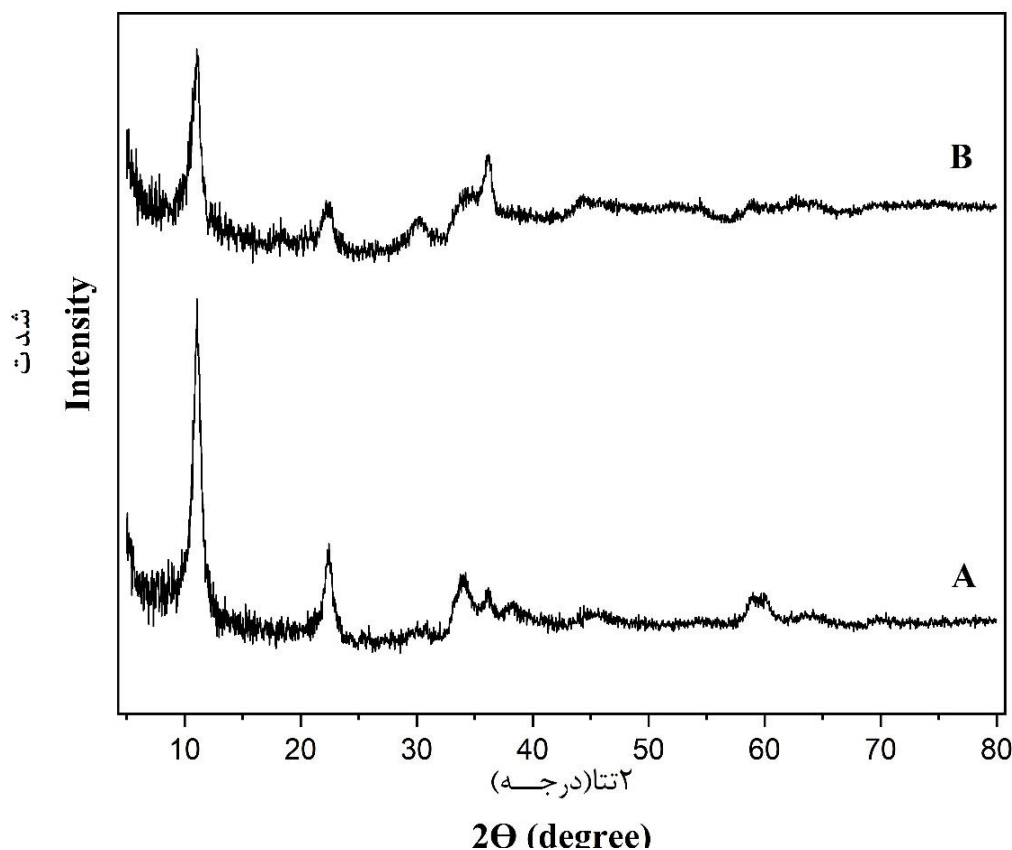
Table 2- Chemical composition of LDH (3:1) and LDH (4:1)

نوع LDH LDH Type	روی Zn (%)	منیزیم Mg (%)	منگنز Mn (%)	آلومینیوم Al (%)	نسبت مولی کاتیون دو به سه ظرفیتی Mole ratio of M ²⁺ :M ³⁺
LDH(3:1)	34.535	7.815	30.146	5.185	3.175
LDH(4:1)	27.15	2.48	22.14	3.89	4.20

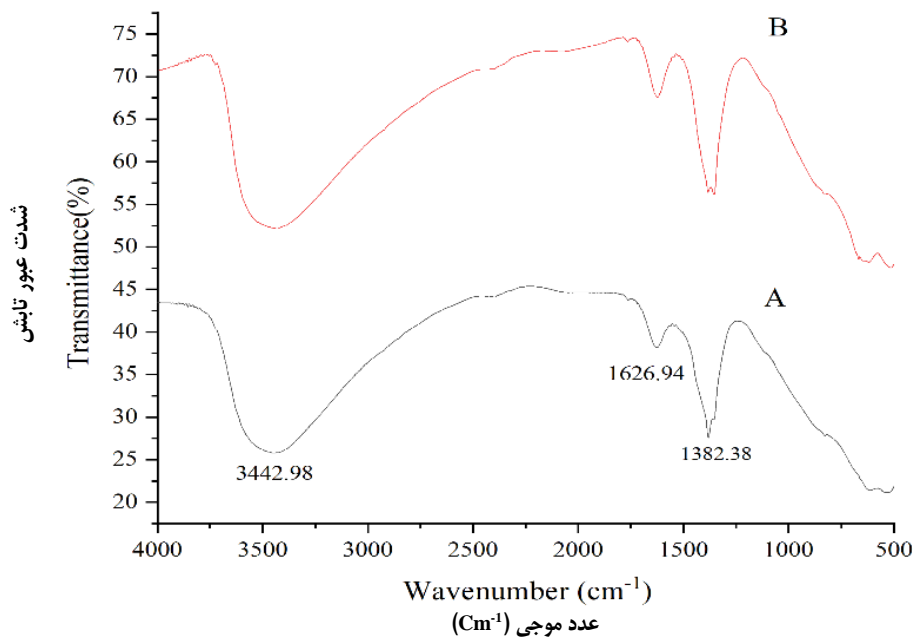
بین لایه‌ای و تأیید کننده ساختار مناسب این ترکیب می‌باشد. شفیق و همکاران (Shafiq *et al.*, 2019) و حاتمی و همکاران (Hatami *et al.*, 2018) پیک مربوط به عدد موجی 1380 cm^{-1} را به ارتعاشات کششی N-O مرتبط دانستند. نتایج حاصل از طیف‌سنجی مادون قرمز LDH (4:1) نیز مشابه LDH (3:1) مؤید وجود گروه‌های هیدروکسیل ساختمانی و مولکول‌های آب در فضای بین لایه‌ای بوده اما دو شانه شدن باریکه جذبی در محدوده 1380 cm^{-1} علاوه بر وجود نیترات نشان از حضور مقادیری ناخالصی کربنات در ترکیب است.

نتایج نشان داد که LDH (3:1) و LDH (4:1) به ترتیب دارای سطح ویژه $5/5$ و $16/54$ متر مربع در گرم و به‌طور میانگین دارای قطر منافذ $1/92$ و $2/55$ نانومتر بودند (جدول ۳). سطح ویژه هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای به روش و شرایط سنتز بستگی دارد و تا 200 متر مربع در گزارش شده است (Geraud, 2006).

شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های LDH (3:1) و LDH (4:1) را نشان می‌دهد. وجود پیک‌های قوی و تیز برای صفحات 003 و 006 و پیک‌های پهن مربوط به دو تتهای بالاتر می‌باشد. این الگوی پراش پرتو ایکس از مشخصه‌های اصلی هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای بوده و همین امر سنتز موفقیت آمیز ترکیبات مدنظر را تأیید می‌نماید. نتایج به‌دست آمده در پژوهش ژانگ و همکاران (Zhang *et al.*, 2016) نیز دلالت بر همین موضوع دارد. طیف FTIR مربوط به LDH مورد مطالعه در شکل ۲ نشان داده شده است. در LDH سنتز شده حضور باند جذبی در محدوده 3480 و 1620 بیانگر ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل ساختمانی و مولکول‌های آب بین لایه‌ای است (Cheng *et al.*, 2010; Hosni & Srasra, 2010). همچنین بررسی FTIR نشان از وجود باریکه جذبی در محدوده 1382 cm^{-1} در LDH (3:1) و حضور این باند در طیف، مربوط به ارتعاشات کششی آنیون نیترات در فضای



شکل ۱- الگوی پراش نگار پرتو ایکس LDH (3:1) (A) و LDH (4:1) (B)
Figure 1- XRD pattern of LDH (3:1) (A) and LDH (4:1) (B)



شکل ۲- طیف مادون قرمز (A) LDH (3:1) و (B) LDH (4:1)
Figure 2- FT-IR spectra of LDH (3:1) (A) and LDH (4:1) (B)

جدول ۳- سطح ویژه، حجم منافذ و میانگین قطر منافذ در LDH (3:1) و LDH (4:1)

Table 3- Specific area, pore volume and mean pore diameter in LDH (3:1) and LDH (4:1)

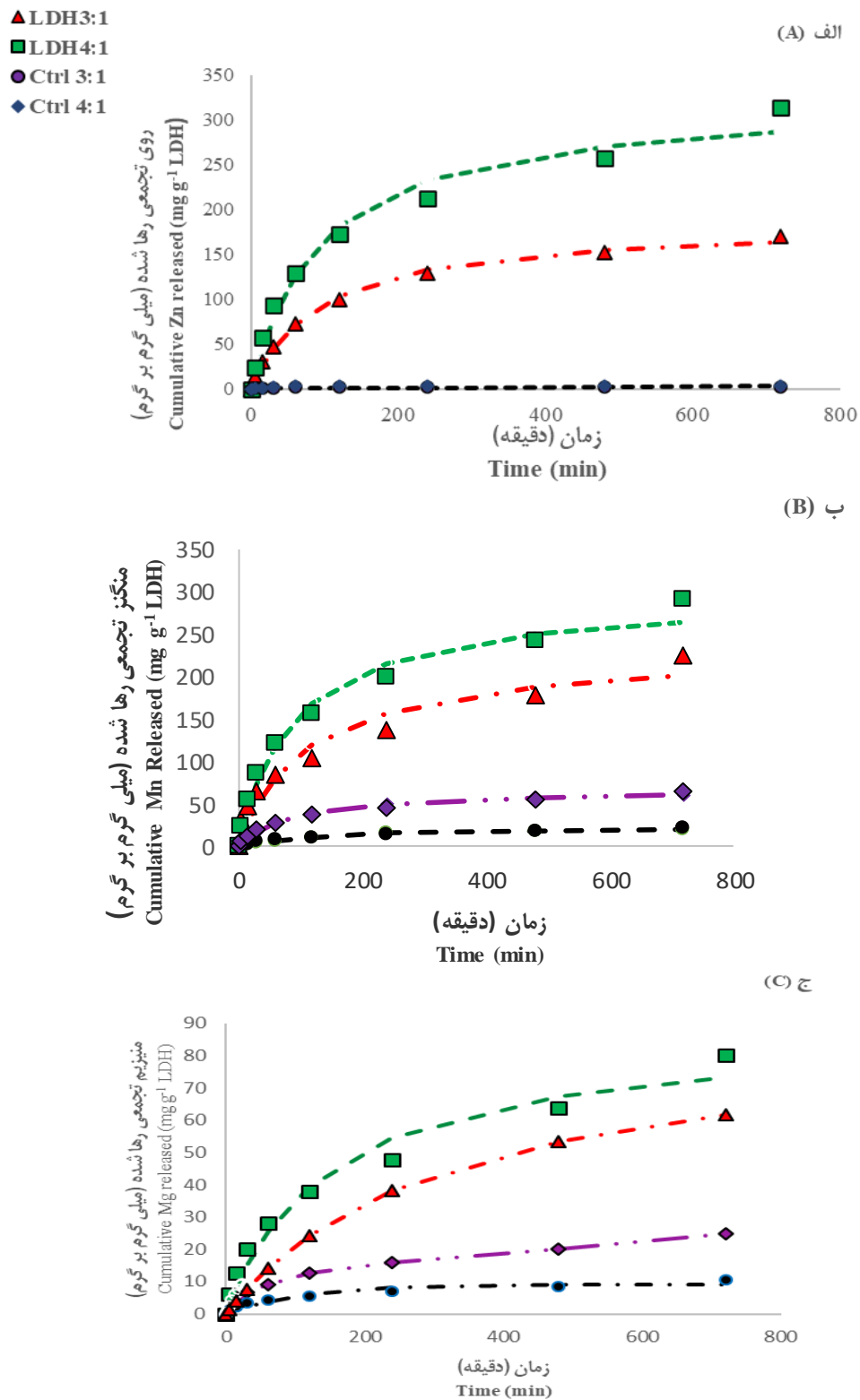
نوع LDH	میانگین قطر منافذ	حجم منافذ	سطح ویژه
LDH type	Mean pore diameter (nm)	Pore volume (mm ³ g ⁻¹)	Specific surface (m ² g ⁻¹)
LDH 3:1	1.92	3.11	5.50
LDH 4:1	2.55	10.01	16.54

Shafigh (2018) و همکاران (et al., 2019) در مطالعات شفیق و همکاران (Shafigh et al., 2019) مطابقت دارد.

در هر دو نوع LDH حضور اسید مالیک منجر به افزایش سرعت رهاسازی این عناصر نسبت به وضعیت شاهد گردید که این شرایط می‌تواند شبیه به آن چه در ریزوسفر و در حضور اسیدهای آلی ترشح شده از ریشه گیاه اتفاق می‌افتد، فرض شود. این نتیجه با گزارش ساندرا لویز و همکاران مطابقت دارد (Sandra Lopez et al., 2017).

از بین مدل‌های غیر خطی مورد استفاده جهت نمایش سینتیک رهاسازی روی، منگنز و منیزیم مدل شبه مرتبه اول دارای R² بین ۰/۹۹ - ۰/۹۱، مدل شبه مرتبه دوم دارای R² بین ۰/۹۳ - ۰/۹۹، مدل الوویج دارای R² بین ۰/۹۹ - ۰/۹۳، مدل تابع توانی دارای R² بین ۰/۸۹ - ۰/۹۹ و مدل پخشیدگی پارابولیکی دارای R² بین ۰/۸۶ - ۰/۵۵ بوده و در نتیجه مدل شبه مرتبه دوم و الوویج به دلیل داشتن ضریب تبیین بالاتر و خطای استاندارد کمتر جهت تحلیل داده‌های سینتیکی مورد استفاده قرار گرفتند. جدول ۴ پارامترهای سینتیکی مدل‌های الوویج و شبه مرتبه دوم را نشان می‌دهد.

نتایج نشان داد که در حضور و در عدم حضور اسید مالیک، مقدار رهاسازی روی، منگنز و منیزیم از LDH (4:1) بیشتر از LDH (3:1) بود (شکل ۳). رهاسازی در زمان‌های اولیه با شیب تندتر و در نتیجه با سرعت بیشتر انجام گرفت و پس از زمان ۶۰ دقیقه، رهاسازی با شیب ملایم و با سرعت کمتر صورت گرفت. به احتمال زیاد دلیل شدت بیشتر رهاسازی در زمان‌های اولیه، سرعت بالای جدا شدن عناصر از سطوح خارجی و مکان‌های لبه‌ای ترکیبات سنتز شده بوده است (Baranimotlagh & Gholami, 2013). علاوه بر این، بیشتر بودن مقدار رهاسازی در LDH (4:1) می‌تواند به بزرگ‌تر بودن سطح ویژه، حجم و قطر منافذ این ترکیب (جدول ۳) مرتبط باشد. به عبارت دیگر مقادیر بزرگ‌تر سطح ویژه سبب افزایش سطوح قابل دسترس در LDH (4:1) شده است. از سوی دیگر بیشتر بودن نسبت مولی کاتیون‌های دو ظرفیتی به سه ظرفیتی در LDH (4:1) نسبت به LDH (3:1) ناپایداری را افزایش داده است که این موضوع منجر به افزایش رهاسازی عناصر روی، منگنز و منیزیم از LDH (4:1) نسبت به LDH (3:1) شده است. این الگوی رهاسازی با الگوی رهاسازی عنصر بر و روی در مطالعات سنگنخوم (Songkhum et



شکل ۳- سینتیک رهاسازی روی (الف)، منگنز (ب) و منیزیم (ج) از LDH (4:1) و LDH (3:1) در حضور و عدم حضور اسید مالیک با برازش مدل شبه مرتبه دوم بر داده‌های سینتیکی

Figure 3- The kinetics of Zn (a), Mn (b) and Mg(c) released from LDH (3:1) and LDH (4:1) in the absence (Ctrl) or presence of malic acid. Curves have been fitted as pseudo-second-order

جدول ۴- پارامترهای مدل الوویچ و شبه مرتبه دوم برازش داده شده بر داده‌های رهاسازی روی، منگنز و منیزیم در عدم حضور (Ctrl) و حضور اسید مالیک (MA)

Table 4- Elovich and pseudo-second-order models parameters fitted to the release data of Zn, Mn, and Mg from LDH in the absence (Ctrl) and presence of malic acid (MA)

نوع LDH type	نوع اسید آلی Organic acid type	معادله الوویچ Elovich model				معادله شبه مرتبه دوم Pseudo second order model			R ²	SE	
		α	β	R ²	SE	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)			
روی Zinc	LDH 3:1	Ctrl	0.2	2.26	0.97	0.14	0.40	0.065	2.49	0.99	0.02
		MA	4.84	0.027	0.99	3.83	1.94	0.56×10 ⁻⁴	186.10	0.99	4.50
	LDH 4:1	Ctrl	0.26	1.36	0.94	0.33	0.04	0.007	3.95	0.99	0.24
		MA	11.55	0.01	0.97	17.89	3.43	0.32×10 ⁻⁴	324.26	0.98	16.21
منگنز Manganese	LDH 3:1	Ctrl	0.46	0.21	0.95	1.70	0.15	0.24×10 ⁻³	25.33	0.97	1.45
		MA	6.05	0.023	0.93	17.21	2.01	0.37×10 ⁻⁴	233.71	0.95	18.65
	LDH 4:1	Ctrl	2.50	0.08	0.97	3.66	0.74	0.16×10 ⁻³	67.98	0.98	3.28
		MA	11.02	0.02	0.98	15.39	3.25	0.36×10 ⁻⁴	299.01	0.98	13.73
منیزیم Magnesium	LDH 3:1	Ctrl	0.41	0.54	0.95	0.69	0.11	0.10×10 ⁻²	10.67	0.97	0.69
		MA	1.87	0.09	0.82	9.38	0.28	0.35×10 ⁻⁴	88.84	0.93	6.22
	LDH 4:1	Ctrl	0.59	0.19	0.97	1.31	0.22	0.30×10 ⁻³	26.65	0.98	1.32
		MA	1.77	0.06	0.96	5.57	0.58	0.76×10 ⁻⁴	88.17	0.97	5.00

۱۰۰ درصد بیشتر بود. علاوه بر این مقدار روی، منگنز و منیزیم تعادلی محاسبه شده (q_e) در LDH (3:1) به ترتیب ۰/۲۳، ۰/۳۳ و ۰/۳۳ برابر نسبت به شاهد افزایش داشت. در LDH (4:1) مقدار روی، منگنز و منیزیم تعادلی (q_e) به ترتیب ۰/۳۹، ۰/۳۳ و ۰/۳۳ برابر نسبت به شاهد افزایش نشان داد. در مقایسه روی و منگنز تعادلی محاسبه شده (q_e) در دو نوع LDH این مقدار در LDH (4:1) نسبت به LDH (3:1) به ترتیب ۷۴ درصد و ۲۷ درصد افزایش نشان داد اما مقدار منیزیم تعادلی محاسبه شده تقریباً با هم برابر بود. به نظر می رسد در حضور H⁺ اسید و پروتونه شدن گروه‌های -OH- سطحی پروسه حلالیت افزایش یافته است (Sandra Lopez et al., 2017). برخی پژوهشگران از پارامترهای α و β در معادله الوویچ برای برآورد سرعت واکنش استفاده کرده‌اند. بر همین اساس کاهش در مقدار β و یا افزایش در مقدار α باعث افزایش سرعت واکنش خواهد شد (Sparks et al., 2022). با توجه به جدول ۴ مشخص شد در فرآیند رهاسازی عنصر روی، مقدار پارامتر α در حضور اسید مالیک در LDH (3:1) برابر با ۴/۸۴ و در LDH (4:1) برابر با ۱۱/۵۵ بوده است که بیشتر از مقدار آن در تیمار شاهد (به ترتیب ۰/۲ و ۰/۲۶) بود. همچنین بیشتر بودن مقدار α در رهاسازی روی از LDH (4:1) نسبت به LDH (3:1) نشان‌دهنده افزایش سرعت رهاسازی اولیه

در این تحقیق از آنالیز رگرسیون غیر خطی برای برازش مدل‌های سینتیکی بر داده‌های آزادسازی وابسته به زمان عناصر روی، منگنز و منیزیم استفاده شد. با توجه به پارامترهای به دست آمده از مدل شبه مرتبه دوم (جدول ۴)، مقدار h که بیانگر نرخ رهاسازی اولیه عناصر است، برای هر سه عنصر روی، منیزیم و منگنز در LDH (4:1) بیشتر از LDH (3:1) بود. همچنین مقدار h تیمار شاهد در هر دو نوع LDH (بدون حضور اسید مالیک) کمتر از مقدار آن در حضور اسید مالیک بود. بر اساس نتایج، اسید مالیک اثر قابل توجهی بر پارامترهای مدل شبه مرتبه دوم داشت. به طوری که، سرعت اولیه آزادسازی روی (h) از LDH (3:1) و LDH (4:1) در حضور این اسید آلی نسبت به شاهد به ترتیب ۳/۷۵ و ۸۴/۷۵ برابر افزایش یافت. سرعت اولیه رهاسازی منگنز (h) از LDH (3:1) و LDH (4:1) در حضور اسید مالیک نسبت به شاهد (عدم حضور اسید مالیک) به ترتیب ۱۲/۴ و ۳/۳۹ برابر بود. سرعت اولیه رهاسازی منیزیم از LDH (3:1) و LDH (4:1) در حضور اسید مالیک نسبت به شاهد به ترتیب ۰/۶ و ۱/۶۴ بود که این افزایش رهاسازی را می‌توان به تشکیل گونه‌های کمپلکس محلول مالات با روی، منگنز و منیزیم مرتبط دانست. نتایج نشان می‌دهد که سرعت اولیه رهاسازی عناصر روی، منگنز و منیزیم از LDH (4:1) نسبت به LDH (3:1) به ترتیب ۷۶، ۶۱ و

میزان حضور کاتیون‌های دو ظرفیتی نسبت به کاتیون سه ظرفیتی ثبات و پایداری LDH نیز تغییر می‌کند. نتایج به‌دست آمده از این پژوهش مشابه نتایج اوررت و همکاران (Everaert et al., 2016) بوده که نشان‌دهنده کاهش پایداری LDH همراه با افزایش نسبت مولی فلز دو ظرفیتی به سه ظرفیتی در ساختار کانی است.

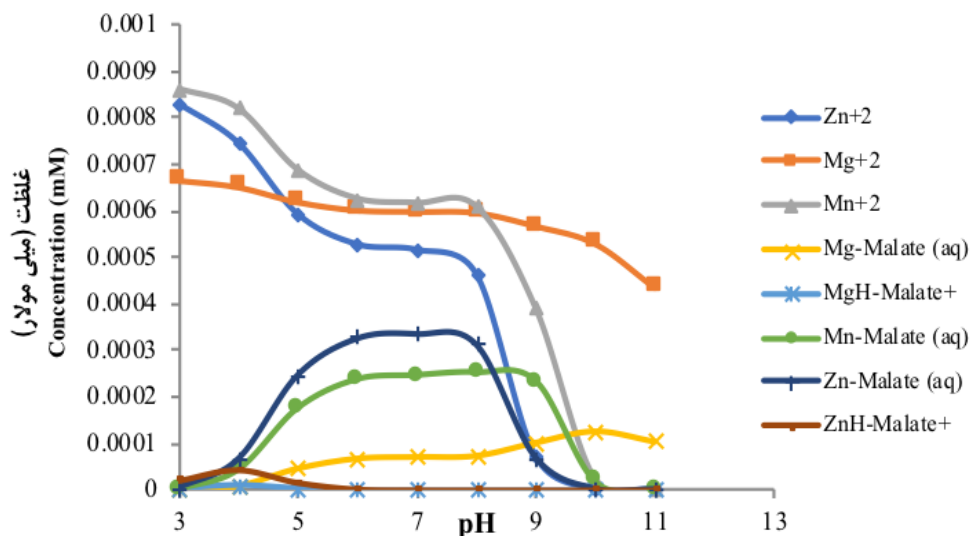
به‌منظور تفسیر اثر اسید مالیک بر انحلال کانی و آزادسازی عناصر ساختاری از نتایج گونه‌بندی به‌وسیله نرم‌افزار ویژوال میتک استفاده شد (شکل ۴). نتایج گونه‌بندی نشان داد علاوه بر گونه‌های آزاد Zn^{2+} ، Mn^{2+} ، Mg^{2+} ، گونه‌های کمپلکس بدون بار، شامل Mg -Malate، Zn -Malate و Mn -Malate، از گونه‌های مهم روی، منیزیم و منگنز در محلول در حضور اسید مالیک می‌باشند. تشکیل گونه‌های ذکر شده ممکن است باعث افزایش غلظت روی، منیزیم و منگنز محلول در این محدوده از pH (۵-۷) و همچنین کاهش جذب سطحی مجدد عناصر رها شده نسبت به سیستم‌های بدون اسید مالیک شده باشند. گونه‌های کمپلکس بخش عمده‌ای از روی، منیزیم و منگنز موجود را به حالت محلول نگه داشتند. همچنین ایجاد کمپلکس‌های محلول با روی، منیزیم و منگنز موجب بر هم خوردن تعادل بار الکتریکی در کانی می‌شود و پیوند بین سایر اتم‌های موجود در ساختار LDH را تضعیف می‌کند. از آنجایی که تشکیل گونه‌های کمپلکس منجر به کاهش غلظت گونه‌های آزاد می‌گردد در نتیجه منجر به افزایش تخریب و افزایش رهاسازی عناصر می‌گردد.

رهاسازی روی، منگنز و منیزیم از LDH (3:1) و LDH (4:1) تحت تأثیر تغییرات pH محیط، در شکل ۵ نشان داده شده است.

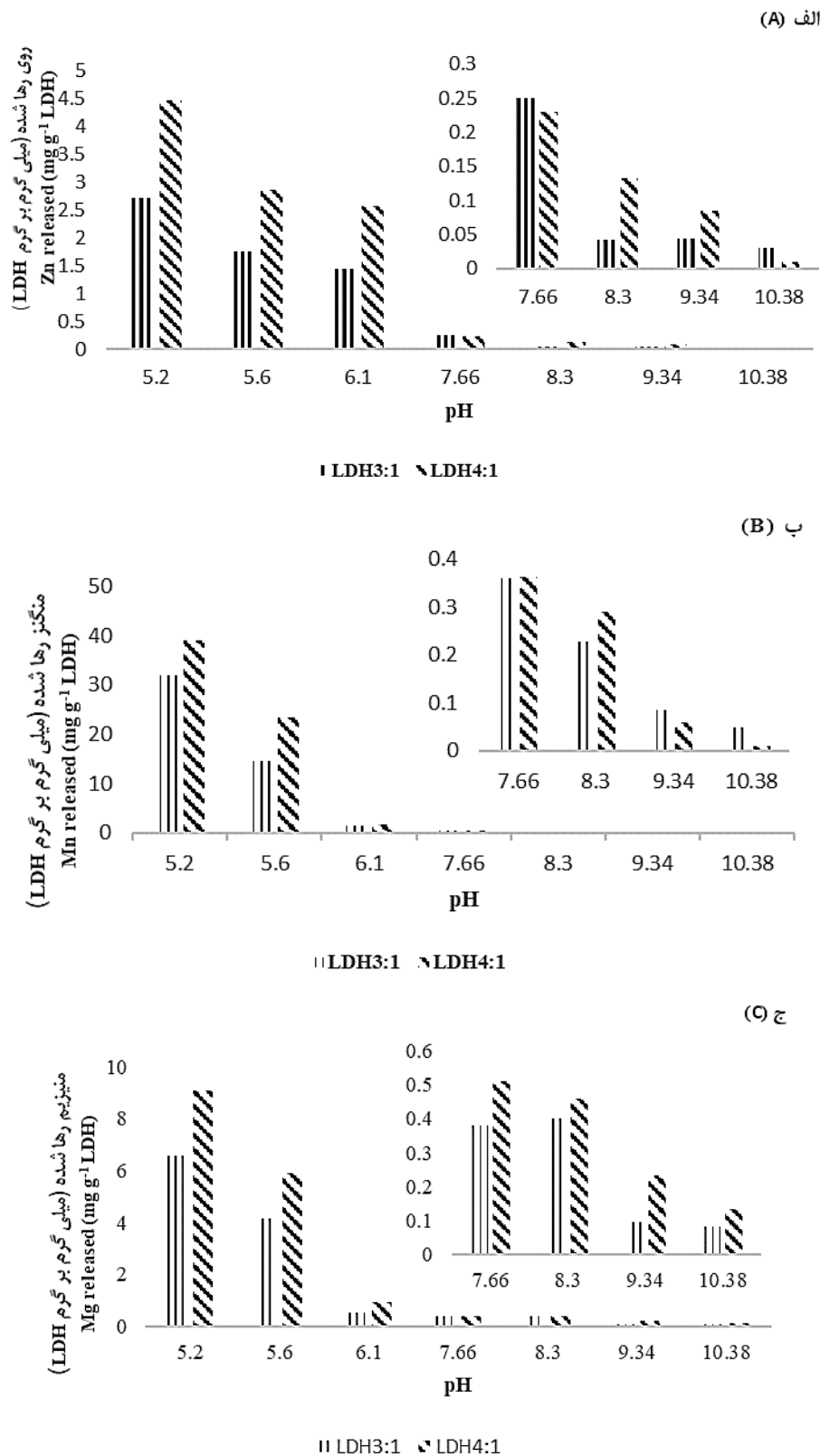
عناصر روی از LDH (4:1) نسبت به LDH (3:1) است. بررسی مقدار α در رهاسازی منگنز و منیزیم از هر دو نوع LDH نتایج مشابهی را نشان داد به‌طوری‌که مقدار α در رهاسازی منگنز از LDH (3:1) و LDH (4:1) به ترتیب ۱۳ و ۴/۵ برابر مشاهده مربوطه بود. برای منیزیم مقدار پارامتر α در LDH (3:1) و LDH (4:1) به ترتیب برابر با ۱/۸۷ و ۱/۷۷ بود که در مقایسه با تیمار شاهد افزایش حدود ۳/۵ برابری را نشان داد.

مقایسه α در رهاسازی منگنز در دو نوع LDH و بیشتر بودن مقدار آن در LDH (4:1) نسبت به LDH (3:1) نشان‌دهنده بیشتر بودن سرعت رهاسازی اولیه عنصر منگنز از LDH (4:1) نسبت به LDH (3:1) است. شفیق و همکاران (Shafiq et al., 2019) در بررسی اثر اسیدهای آلی بر رهاسازی روی از LDH با آنیون بین لایه‌ای کربنات، فسفات و نیترات نشان دادند که در حضور لیگاند آلی مقدار α افزایش یافت. در پژوهشی بر روی LDH با آنیون بین لایه‌ای نیترات و کربنات با کاتیون ساختاری روی و منیزیم مشخص شد که کاهش pH منجر به افزایش رهاسازی روی و منیزیم از LDH کربنات و نیترات می‌گردد (Imran et al., 2016).

عوامل متعددی در پایداری ساختاری LDH مؤثرند که از آن جمله می‌توان به پایداری ساختاری میان آنیون‌های بین لایه‌ای و مولکول‌های آب، ثبات ساختاری لایه‌ها (Zhang et al., 2010)، طول پیوند، زاویه پیوند هیدروژنی، برهمکنش بار بین لایه‌های پایه، آنیون‌های بین لایه‌ای (Wang et al., 2022)، قدرت پیوند کاتیون‌ها و نیز تغییر نسبت مولی کاتیون‌های دو به سه ظرفیتی اشاره نمود (Everaert et al., 2016). با تغییر نسبت مولی کاتیون‌ها و افزایش



شکل ۴- گونه‌بندی عناصر روی، منگنز و منیزیم در حضور اسید مالیک
Figure 4- Speciation of zinc, manganese and magnesium in the presence of malic acid



شکل ۵- رهاسازی روی (الف)، منگنز (ب) و منبزم (ج) از LDH (4:1) و LDH (3:1) در pH های مختلف
 Figure 5- Release of Zn(a), Mn(b) and Mg(c) from LDH (3:1) and LDH (4:1) at different pHs

۷ پایدار بوده اما با کاهش pH کاتیون‌های ساختاری وارد محلول شدند.

نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که رهاسازی عناصر ساختاری (روی، منگنز و منیزیم) از LDH وابسته به زمان، لیگاند، نسبت کاتیون دو به سه ظرفیتی ساختاری و pH است. میزان رهاسازی روی، منگنز و منیزیم از LDH (4:1) نسبت به LDH (3:1) بیشتر بود. در هر دو نوع LDH حضور اسید مالیک منجر به افزایش سرعت و مقدار رهاسازی روی، منگنز و منیزیم نسبت به وضعیت عدم حضور اسید مالیک گردید که این شرایط می‌تواند شبیه به آنچه در ریزوسفر و در حضور اسیدهای آلی ترشح شده از ریشه گیاه اتفاق می‌افتد، فرض شود. اگر چه نتایج این تحقیق نشان داد که می‌توان با ساخت این ترکیبات در نسبت‌های کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی متفاوت، در مقدار و چگونگی آزادسازی عناصر کم مصرف تأثیر گذاشت ولی به منظور تأیید کارایی LDH به‌عنوان یک کود کندرهای عناصر کم مصرف در خاک‌های آهکی و تأمین نیاز گیاهان به مطالعات گلخانه‌ای نیاز است.

همان‌گونه که در شکل مشخص است، رهاسازی عناصر از هر دو نوع LDH همراه با افزایش pH محیط کاهش چشمگیری داشته است. بر اساس نتایج این پژوهش با کاهش pH محلول از ۹ به ۵ مقدار روی رها شده از LDH (3:1) ۳۳ برابر، مقدار منگنز رها شده از آن ۱۶/۷ برابر و مقدار منیزیم رها شده از LDH (3:1) ۴/۶ برابر افزایش یافت. با کاهش pH محلول از ۹ به ۵ مقدار روی رها شده از LDH (4:1) ۲۹ برابر، مقدار منگنز رها شده از آن ۲۷ برابر و مقدار منیزیم رها شده از این نوع LDH ۳ برابر افزایش یافت.

به‌طور کلی در مقایسه اثر کاهش pH بر رهاسازی عناصر از دو نوع LDH با نسبت کاتیون دو به سه ظرفیتی متفاوت، روند مشابهی مشاهده شد. در تمام pH های مورد مطالعه رهاسازی روی، منگنز و منیزیم از LDHs با کاهش pH افزایش نشان داد. کاهش pH باعث افزایش مکان‌های فعال پروتونه شده در سطح می‌شود که در نهایت منجر به افزایش رهاسازی عناصر از LDH می‌گردد (Parello et al., 2010). ایمران و همکاران (Imran et al., 2016) در بررسی اثر pH بر رهاسازی روی بیان کردند نسبت روی رها شده از LDH با کاهش pH افزایش یافت. در نتایج این تحقیق گزارش شد رهاسازی کاتیون های ساختاری منیزیم و روی از Zn-Mg-Fe-LDH به‌طور قابل توجهی به pH وابسته است. به‌طوری‌که این ترکیبات در pH بالاتر از

References

- Adeleke, R., Nwangburuka, C., & Oboirien, B. (2017). Origins, roles and fate of organic acids in soils: A review. *South African Journal of Botany*, 108, 393-406. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2016.09.002>
- Atafar, Z., Mesdaghinia, A., Nouri, J., Homaeae, M., Yunesian, M., Ahmadimoghaddam, M., & Mahvi, A.H. (2010). Effect of fertilizer application on soil heavy metal concentration. *Environmental Monitoring and Assessment*, 160(1-4), 83-89. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0659-x>
- Baranimotlagh, M., & Gholami, M. (2013). Time-Dependent zinc desorption in some calcareous soils of Iran. *Pedosphere*, 23(2), 185-193. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(13\)60006-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(13)60006-5)
- Berber, M.R., Hafez, I.H., Minagawa, K., & Mori, T. (2014). A sustained controlled release formulation of soil nitrogen based on nitrate-layered double hydroxide nanoparticle material. *Journal of Soils and Sediments*, 14, 60-66. <https://doi.org/10.1007/s11368-013-0766-3>
- Cheng, X., Huang, X., Wang, X., & Sun, D. (2010). Influence of calcination on the adsorptive removal of phosphate by Zn-Al layered double hydroxides from excess sludge liquor. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 516-523. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.063>
- De Castro, G.F., Zotarelli, L., Mattiello, E.M., & Tronto, J. (2020). Alginate beads containing layered double hydroxide intercalated with borate: a potential slow-release boron fertilizer for application in sandy soils. *New Journal of Chemistry*, 44, 16965-16976. <https://doi.org/10.1039/D0NJ03571H>
- Essington, M.E., (2004). *Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach*, 1st ed. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Etemadian, M., Hassani, A., Nourzadeh Haddad, M., & Hanifei, M. (2017). Effect of organic and inorganic acids on the release of nutrients in calcareous soils. *Journal of Water and Soil Conservation*, 24(5), 73-91. (In Persian). <https://doi.org/10.22069/JWSC.2017.12528.2723>
- Everaert, M., Warrinnier, R., Baken, S., Gustafsson, J.P., De Vos, D., & Smolders, E. (2016). Phosphate-exchanged Mg-Al layered double hydroxides: A new slow release phosphate fertilizer. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(8), 4280-4287. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00778>
- Everaert, M., Andelkovic, I.B., Smolders, E., Degryse, F., Baird, R., & McLaughlin, M.J. (2023). Layered transition metal molybdates as new slow-release micronutrient fertilizer matrices for Zn, Cu, and Mo. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 62(20), 7859-7867. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c00498>

11. Géraud, E., Prevot, V., & Leroux, F. (2006). Synthesis and characterization of macroporous MgAl LDH using polystyrene spheres as template. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(5-6), 903-908. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.002>
12. Halajnia, A., Oustan, S., Najafi, N., Khataee, A.R., & Lakzian, A. (2013). Adsorption-desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg-Al layered double hydroxide. *Applied Clay Science*, 80, 305-312. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.05.002>
13. Hatami, H., Fotovat, A., & Halajnia, A. (2018). Comparison of adsorption and desorption of phosphate on synthesized Zn-Al LDH by two methods in a simulated soil solution. *Applied Clay Science*, 152, 333-341. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.032>
14. Hatami, H., & Fotovat, A. (2023). Evaluation of Zn[Mn]-Al LDHs as matrices for release of B, Zn and Mn in a simulated soil solution. *Journal of Water and Soil*, 36(6), 761-771. <https://doi.org/10.22067/jsw.2022.73093.1109>
15. Hosni, K., & Srasra, E. (2010). Evaluation of phosphate removal from water by calcined-LDH synthesized from the dolomite. *Colloid Journal*, 72, 423-431. <https://doi.org/10.1134/S1061933X10030178>
16. Imran, A., López-Rayó, S., Magid, J., & Hansen, H.C.B. (2016). Dissolution kinetics of pyroaurite-type layered double hydroxide doped with Zn: perspectives for pH controlled micronutrient release. *Applied Clay Science*, 123, 56-63. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.01>
17. Kameliya, J., Verma, A., Dutta, P., Arora, C., Vyas, S., & Varma, R.S. (2023). Layered double hydroxide materials: A Review on their preparation characterization and applications. *Inorganics*, 11(121), 1-22. <https://doi.org/10.3390/inorganics11030121>
18. Khoshgoftarmanesh, A.H., (2007). *Principles of Plant Nutrition*. Isfahan University of Technology, Publishing Center. (In Persian)
19. Kpombrekou-a, K., & Tabatabai, M. (1994). Effect of organic acids on release of phosphorus from phosphate rocks. *Soil Science*, 158(6), 442-453.
20. López-Rayó, S., Imran, A., Bruun Hansen, H.C., Schjoerring, J.K., & Magid, J. (2017). Layered double hydroxides: Potential release-on-demand fertilizers for plant zinc nutrition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65(40), 8779-8789. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b02604>
21. Mortvedt, J.J., Cox, F.R., Shuman, L.M., & Welch, R.M. (1991). *Micronutrients in Agriculture*. Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA.
22. Oburger, E., Kirk G.J.D., Wenzel, W.W., Puschenreter, M., & Jones, D.L. (2009). Interactive effects of organic acids in the rhizosphere. *Soil Biology and Biochemistry*, 41(3), 449-457. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2008.10.034>
23. Parello, M.L., Rojas, R., & Giacomelli, C.E., (2010). Dissolution kinetics and mechanism of Mg-Al layered double hydroxides: a simple approach to describe drug release in acid media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 351(1), 134-139. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.07.053>
24. Roy, A.S., de Beer, M., Pillai, S.K., & Ray, S.S. (2023). Application of Layered Double Hydroxides as a Slow-Release Phosphate Source: A comparison of hydroponic and soil systems. *ACS omega*, 8(17), 15017-15030. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07862>
25. Shafiqh, M., Hamidpour, M., & Furrer, G. (2019). Zinc release from Zn-Mg-Fe (III)-LDH intercalated with nitrate, phosphate and carbonate: The effects of low molecular weight organic acids. *Applied Clay Science*, 170, 135-142. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.01.016>
26. Songkhum, P., Wuttikhun, T., Chanlek, N., Khemthong, P., & Laohhasurayotin, K. (2018). Controlled release studies of boron and zinc from layered double hydroxides as the micronutrient hosts for agricultural application. *Applied Clay Science*, 152, 311-322. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.028>
27. Sparks, D.L., Singh, B., & Siebecker, M.G. (2022). *Environmental soil chemistry (Third edition)*. Elsevier.
28. Strobel, B.W. (2001). Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution—a review. *Geoderma*, 99(3-4), 169-198. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(00\)00102-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(00)00102-6)
29. Van Hees, P.A.W., Lundstrom, U.S., & 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(2-4), 173-200. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(98\)00140-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(98)00140-2)
30. Wang, W., & Lu, Y., (2018). Analysis of the mean absolute error (MAE) and the root mean square error (RMSE) in assessing rounding model. *IOP Conf. Series: Materials Science Engineering* 324, 012049. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/324/1/012049>
31. Wang, X., Zhao, H., Chang, L., Yu, Z., Xiao, Z., Tang, S., & Huang, C. (2022). First-principles study on interlayer spacing and structure stability of NiAl-layered double hydroxides. *ACS Omega*, 7(43), 39169-39180. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05067>

32. Zhang, L., Li, F., Evans, D.G., & Duan, X. (2010). Cu– Zn–(Mn)–(Fe)– Al layered double hydroxides and their mixed metal oxides: physicochemical and catalytic properties in wet hydrogen peroxide oxidation of phenol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(13), 5959-5968. <https://doi.org/10.1021/ie9019193>
33. Zhang, S., Kano, N., & Imaizumi, H. (2016). Synthesis and characterization of LDHs (layered double hydroxides) intercalated with EDTA (ethylenediaminetetracetic acid) or EDDS (N, N'-1, 2-ethanediybis-1-aspartic acid). *Journal of Environmental Science and Engineering*, A(5), 549-558. <https://doi.org/10.17265/2162-5298/2016.11.001>
34. Zumreoglu-Karan, B., & Ay, A.N. (2012). Layered double hydroxides-multifunctional nanomaterials. *Chemical Papers*, 66(1), 1-10. <https://doi.org/10.2478/s11696-011-0100-8>