

## اثر سیترات و آرژنین بر جذب نیکل توسط کانی‌های سیپولیت یزد و کلسیت

احمد رضا شیخ حسینی<sup>1</sup> - حسین شریعتمداری<sup>2\*</sup> - مهران شیروانی<sup>3</sup>

تاریخ دریافت: 1392/08/20

تاریخ پذیرش: 1395/05/11

### چکیده

آلودگی منابع آب و خاک به فلزات سنگین از مهمترین چالش‌های پیش روی بشر است. جذب فلزات سنگین از محیط‌های آبی با استفاده از مواد جاذب ارزان قیمت یکی از روش‌های ارزان و کارآمد محسوب می‌شود. لیگاندهای مختلف دارای توانایی متفاوتی برای کمپلکس کردن فلزات سنگین هستند و بر جذب و سرنوشت آنها در محیط‌های آبی اثر چشمگیر و تعیین کننده‌ای دارند. سیترات و آرژنین از لیگاندهای مهم هستند که به طور طبیعی در خاک‌ها و ریزوسفر گیاهان یافت می‌شوند. در این مطالعه اثر لیگاندهای سیترات و آرژنین بر جذب نیکل توسط کانی‌های سیپولیت یزد و کلسیت بررسی شد. در حضور یا عدم حضور سیترات و آرژنین مدل لانگمویر جذب نیکل توسط سیپولیت را به خوبی توصیف نمود در حالی که جذب خطی بهترین توصیف برای جذب نیکل توسط کلسیت و حاکی از فیزیکی بودن مکانیسم جذب بود. سیترات مقدار و سرعت جذب نیکل توسط سیپولیت را کاهش داد. در مورد کلسیت سیترات بر ظرفیت جذب نیکل توسط کلسیت اثر چندانی نداشت اما سرعت جذب را افزایش داد. آرژنین موجب افزایش مقدار و سرعت جذب نیکل توسط دو کانی شد. سینتیک جذب نیکل توسط سیپولیت و کلسیت از مدل تابع توانی پیروی کرد. در حضور سیترات بعد از 6 ساعت وا جذب نیکل توسط کانی کلسیت اتفاق افتاد. بنابراین حضور سیترات و آرژنین می‌تواند بر کارایی سیپولیت و کلسیت برای حذف نیکل از محیط‌های آبی آلوده مؤثر باشد. آرژنین می‌تواند با افزایش جذب نیکل توانایی پالایندگی سیپولیت و کلسیت را افزایش دهد در حالی که سیترات بر سیستم کلسیت بی تأثیر بوده ولی در سیستم سیپولیت موجب کاهش جذب نیکل و در نتیجه کاهش کارایی سیستم می‌شود.

واژه‌های کلیدی: آرژنین، جذب، سیترات، لیگاند

### مقدمه

کمپلکس سه گانه سطح- لیگاند- فلز جذب فلزات را توسط مواد جاذب افزایش می‌دهد. برای نمونه برایش و همکاران (1) نشان دادند که جذب نیکل توسط اکسید آهن آبدار در حضور EDTA افزایش می‌یابد. همچنین افزایش جذب کمپلکس‌های فلز- لیگاند در مقایسه با فلز آزاد توسط کانی‌های رسی خاک توسط استدلر و شیندلر (22) گزارش شده است (1).

پولسن و بران هانسن (14) نشان دادند سیترات جذب نیکل را توسط ذرات یک خاک سطحی لوم شنی کاهش داد در حالی که آرژنین جذب نیکل را افزایش داد. آنها چنین توضیح دادند که تشکیل کاتیون کمپلکس نیکل- آرژنین به راحتی توسط سایت‌های تبادل کاتیونی جذب می‌شود در حالی که چنین سایت‌هایی قادر به جذب کمپلکس نیکل- سیترات که دارای بار منفی است نیستند.

سیپولیت یک کانی فیلوسیلیکات با مورفولوژی فیبری است که به دلیل تغییر آرایش متناوب اکسیژن‌های رأسی لایه تتراهدرال به بالا و پایین و انقطاع لایه اکتاهدرال در بعد b، دارای ساختار سوزنی شکل با کانال‌های متعددی به موازات محور طولی آنها است. چنین ساختاری

جذب فلزات سنگین توسط کانی‌ها، خاک و رسوبات تحت تأثیر لیگاندهای مختلف با قدرت کمپلکس‌کنندگی متفاوت قرار می‌گیرد (1). معمولاً در سیستم‌های آب- خاک یون‌های آزاد به ندرت مشاهده می‌شوند و بخش اعظم فلز حل شده بصورت کمپلکس شده با لیگاندهای مختلف حضور دارد. حضور مواد آلی طبیعی، آنیون‌های معدنی و کمپلکس‌کننده‌های مصنوعی می‌تواند توزیع و تفکیک گونه‌های شیمیایی مانند فلزات را بین فازهای جامد و مایع تحت تأثیر قرار داده و دگرگون سازد (21 و 1). لیگاندهای مختلف از راه‌های گوناگونی بر جذب فلزات توسط جاذب‌ها اثر می‌گذارند. یک لیگاند محلول می‌تواند با جاذب برای تشکیل کمپلکس با فلز رقابت کند و در نتیجه جذب فلز توسط فاز جاذب را کاهش دهد. برعکس، تشکیل

1، 2 و 3- به ترتیب دانشجوی دکترا، استاد و دانشیار گروه خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

(Email: shariat@cc.iut.ac.ir)

\*- نویسنده مسئول:

محلول 0/5 مولار کلرید کلسیم (CaCl<sub>2</sub>) از Ca<sup>2+</sup> اشباع شد.

### آزمایش جذب تعادلی نیکل توسط سیپولیت و کلسیت

نمونه‌های 0/3 گرمی از هر کانی همراه 30 میلی‌لیتر محلول 0/01 مولار کلرید کلسیم حاوی صفر، 5، 10، 20، 40، 60، 80 و 100 میلی‌گرم در لیتر نیکل (حاصل از حل کردن نمک کلرید نیکل NiCl<sub>2</sub>) و حاوی یکی از لیگاندهای سیترات و آرژنین به لوله‌های سانتیفیوژ از جنس پلی اتیلن و با گنجایش 100 میلی‌لیتر منتقل شدند برای مطالعه اثر هر لیگاند بر جذب نیکل، لیگاندها به طور جداگانه به محلول‌های فوق به نحوی افزوده شدند که غلظت سیترات و آرژنین برابر 1 میلی‌مولار باشد که در طبیعت این مقادیر در محیط‌های آبی و محلول خاک مشاهده شده‌اند. برای هر تیمار سه تکرار در نظر گرفته شد. نسبت کانی به محلول برابر 0/01 بود. سوسپانسیون‌های تهیه شده به مدت 24 ساعت در دمای 25±1 درجه سانتی‌گراد و با شدت 180±2 دور در دقیقه هم زده شدند. بلافاصله پس از سپری شدن زمان هم زدن، سوسپانسیون‌ها به مدت 10 دقیقه با شتاب 4000 سانتی‌فیوژ شده و مایع صاف روئین به ظروف درب‌دار پلی اتیلنی منتقل شدند و بلافاصله پس از اندازه‌گیری pH مقدار نیکل موجود در نمونه‌ها توسط دستگاه جذب اتمی (AAnalyst 200 Perkin-Elmer) در طول موج 232 نانومتر با حد تشخیص 0/05 میلی‌گرم در لیتر اندازه‌گیری شد. مقدار جذب نیکل در زمان تعادل از رابطه (4-1) محاسبه گردید:

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

$C_i$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت‌های تعادلی و اولیه نیکل در فاز محلول (میلی‌گرم در لیتر) می‌باشند.  $V$  حجم فاز محلول (لیتر) و  $W$  جرم کانی (گرم) می‌باشد. مدل‌های هم‌دمای لانگمویر، فروندلیچ و خطی با استفاده از برنامه Graph pad Prism ver. 5 بر داده‌ها برازش داده شدند.

### آزمایش‌های سینتیک جذب نیکل توسط سیپولیت و کلسیت

نمونه‌های 0/3 گرمی از هر کانی به همراه 30 میلی‌لیتر محلول 0/01 مولار کلرید کلسیم CaCl<sub>2</sub> حاوی نیکل با غلظتی معادل آنچه که در آن حداکثر جذب در زمان تعادل رخ داد به لوله‌های سانتیفیوژ 50 میلی‌لیتری منتقل شدند. این مقادیر برای هر کانی از هم‌دمای جذب تعادلی به دست آمد و مقدار آن برای سیپولیت و کلسیت به ترتیب 48/9 و 8/06 میلی‌گرم در لیتر بود. جهت مطالعه اثر لیگاندها، سیترات، آرژنین، به طور جداگانه و با غلظت 1 میلی‌مولار نظیر آزمایش جذب تعادلی به محلول‌های یاد شده اضافه شد. بلافاصله

سطح ویژه قابل توجهی ایجاد می‌کند که در کنار تعداد زیاد گروه‌های عامل سیلانول (Si-OH) منجر به قدرت جذب بالای این کانی می‌شود. ظرفیت جذب سیپولیت برای کاتیون‌های فلزی و لیگاندها و گونه‌های بدون بار به مراتب بیشتر از مقداری است که توسط ظرفیت تبادل کاتیونی آنها پیش بینی می‌شود که نشان دهنده تعداد زیاد سایت‌های جذب خنثی است (12).

کربنات‌ها نیز گروه مهمی از کانی‌ها هستند که در پوسته زمین و خاک به فراوانی مشاهده می‌شوند. کلسیت مهمترین و فراوان ترین پلی‌مورف کربنات کلسیم است که به لحاظ ترمودینامیکی پایدارترین محسوب می‌شود (11). کلسیت به همراه کانی‌های فیبری در خاک‌های مناطق خشک و نیمه خشک به میزان فراوانی یافت می‌شود و شیمی این خاک‌ها از این کانی تأثیر بسیار می‌پذیرد (19).

در مورد جذب فلزات سنگین به ویژه نیکل توسط کانی سیپولیت به عنوان ماده جاذب ارزان قیمت اطلاعات کمی در منابع موجود است. از طرف دیگر طی سال‌های اخیر ذخائر قابل توجهی از سیپولیت در ایران مشاهده شده است. کانی کلسیت نیز در اغلب خاک‌های ایران به میزان فراوان یافت می‌شود و می‌تواند به عنوان یک مبنی برای مقایسه جذب فلزات سنگین استفاده شود. هدف اصلی پژوهش حاضر بررسی اثر لیگاندهای طبیعی سیترات و آرژنین بر روند جذب نیکل توسط کانی‌های سیپولیت و کلسیت و کارایی این کانی‌ها برای پالایش محیط‌های آبی و خاک‌های آلوده به نیکل است. همچنین ارزیابی غیر مستقیم تأثیر این لیگاندهای آلی بر فراهمی نیکل برای جذب گیاهی یا ورود به منابع آبی به عنوان یک آلاینده هدف دیگر این پژوهش می‌باشد.

## مواد و روش‌ها

### آماده‌سازی کانی‌ها

کانی‌های مورد استفاده در این پژوهش سیپولیت یزد و کلسیت شرکت مرک آلمان بودند. بخش عمده ناخالصی‌های احتمالی سیپولیت مانند کربنات‌ها، مواد آلی و اکسیدهای آهن و منگنز به ترتیب با استفاده از محلول‌های بافر استات (pH = 5)، آب اکسیژنه 30 درصد و بافر سیترات-بیکربنات-دی تیونات حذف شدند (6). ناخالصی‌های باقی مانده با استفاده از روش پراش اشعه ایکس (XRD) و با به کارگیری دستگاه پراش سنج با کاتد Cu-K $\alpha$  شناسایی شدند. ترکیب عنصری نمونه‌ها به وسیله آنالیز فلورسانس اشعه ایکس (XRF) مشخص شد. روش استات سدیم برای تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) کانی سیپولیت استفاده شد (15). سطح ویژه کانی‌ها با استفاده از روش N<sub>2</sub>-BET اندازه‌گیری شد. برای استاندارد کردن روند آزمایش، تمام کانی‌ها از الک استاندارد با مش 230 غربال شدند. پس از مراحل فوق کانی سیپولیت با استفاده از

محلول‌های صاف روئین در ظروف پلی اتیلنی جمع‌آوری و pH آنها اندازه‌گیری شد. با استفاده از نرم افزار ریاضیات - آمار Graphpad prism ver. 5.0 مدل‌های سینتیکی (جدول 1) متفاوتی بر داده‌ها برازش داده شدند.

نمونه‌های سوسپانسیون پس از آماده‌سازی در هم‌زن قرار داده شدند و با شدت  $180 \pm 2$  دور در دقیقه هم زده شدند. پس از 0/5، 1/5، 3، 6، 12، 18 و 24 ساعت از زمان تماس کانی‌ها و فاز محلول تعدادی از نمونه‌ها جدا شده و با شتاب 4000 g برای 10 دقیقه سانتریفوژ شدند.

جدول 1- مدل‌های برازش داده شده برای توصیف سینتیک جذب نیکل توسط کانی‌های سپیولیت و کلسیت

Table 1- Kinetics models used for description of nickel sorption by sepiolite and calcite minerals

مدل سینتیکی Kinetic model	معادله Equation	پارامترهای مدل Model parameters
شبه رده اول Pseudo first order	$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$	$q_t$ : مقدار نیکل جذب شده در زمان t $q_e$ : مقدار نیکل جذب شده در زمان تعادل
شبه رده دوم Pseudo second order	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	$q_e$ : The quantity of adsorbed Ni at equilibrium
تابع توانی Power function	$q_t = at^b$	$C$ و $R$ $b$ $a$ $\beta$ $\alpha$ $k_2$ $k_1$ ثابت‌های معادلات
پخشیدگ سهمی وار Parabolic diffusion	$q_t = Rt^{1/2} + C$	$C$ و $R$ $b$ $a$ $\beta$ $\alpha$ $k_2$ $k_1$ : Equation constants

شناسایی شد. تحقیقات نشان داده است که تیمار این کانی از طریق اشباع کردن با مولکول‌های آلی مانند اتیلن گلیکول اثری بر الگوی پراش اشعه ایکس ندارد (5).

## نتایج و بحث

### کانی‌ها

جدول (2) برخی از خصوصیات سپیولیت و کلسیت را نشان می‌دهد. ظرفیت تبادل کاتیونی سپیولیت 6/5 سانتی‌مول بار مثبت بر کیلوگرم بود که در مقایسه با آلومینوسیلیکات‌هایی مانند مونت موریلونیت (80 تا 100) و ورمی کولیت (120 تا 150) اعداد کوچکی هستند. سطح ویژه کلسیت بسیار کم (0/35 متر مربع بر گرم) بود که حاکی از خصوصیات کلونیدی بسیار ضعیف آن بود. سطح ویژه سپیولیت برخلاف ظرفیت تبادل کاتیونی آن بالا و معادل 102 متر مربع بر گرم بود (جدول 2).

دیفرکتوگرام اشعه ایکس برای سپیولیت در شکل (1) نمایش داده شده است. شدت پیک بازتاب شاخص 12/3 آنگستروم در دیفرکتوگرام اشعه ایکس نمونه سپیولیت یزد حاکی از خلوص بالای این نمونه است. پیک‌های 4/40 و 2/58 آنگستروم نیز مربوط به سپیولیت هستند. مقادیر اندکی ناخالصی کوارتز (d= 4/27 و 3/33 آنگستروم) و دولومیت (d= 2/86 و 2/39 آنگستروم) نیز در نمونه

### بررسی هم‌دمای جذب نیکل توسط سپیولیت و کلسیت

مدل لانگمویر (معادله 2) یکی از هم‌دمای جذب است که بطور گسترده استفاده می‌شود. بر اساس فرضیات مدل ظرفیت جذب محدود در نظر گرفته شده و دارای یک مقدار حداکثر ( $q_{max}$ ) است (8). بنابراین مدل لانگمویر برای اندازه‌گیری سطح ویژه کانی‌ها با استفاده از مولکول‌های خنثی کاربرد دارد. شکل عمومی معادله لانگمویر به صورت زیر است:

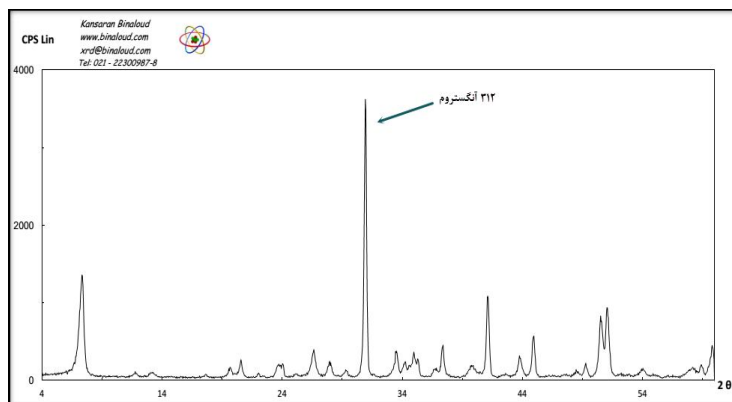
$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

در این رابطه  $q_m$  و  $q_e$  به ترتیب حداکثر مقدار جذب و مقدار جذب در شرایط تعادل می‌باشند.  $K_L$  ثابت لانگمویر و  $C_e$  غلظت نیکل در محلول در زمان تعادل است.

جدول 2- برخی ویژگی‌های کانی‌های مورد مطالعه

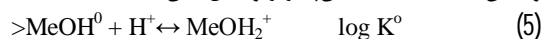
Table 2- Some characteristics of the minerals

	CEC ( $\text{cmol}_+ \text{kg}^{-1}$ )	سطح ویژه (Specific surface area) ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
سپیولیت (Sepiolite)	6.5	102.00
کلسیت (Calcite)	—	0.35



شکل 1- دیفرکتوگرام اشعه ایکس برای کانی سپیولیت یزد  
Figure 1- X-ray diffractograms of Yazd sepiolite

بر اساس پکروفسکی و همکاران (13) در محلول‌های اسیدی  $\text{CO}_3\text{H}^0 >$  گروه سطحی غالب و در محلول‌های خنثی تا قلیایی  $\text{CaOH}_2^+ >$  گروه سطحی غالب کلسیت می‌باشد. از آنجائی که pH محلول‌های تعادلی 7/49 تا 7/81 بود. بنابراین گروه سطحی غالب کلسیت  $\text{CaOH}_2^+ >$  می‌باشد و جذب نیکل توسط کلسیت از طریق واکنش‌های (5 تا 7) امکان‌پذیرتر و قابل بیان است (13):



مقایسه ثابت‌های تعادل واکنش‌های (6) و (7) نشان می‌دهد که جایگزینی کلسیم در سطح کانی کلسیت توسط نیکل چندان نیست زیرا که مقدار ثابت تعادل برای تشکیل کمپلکس سطحی  $\text{NiOH}^0 >$  کمتر از مقدار ثابت تعادل برای تشکیل کمپلکس سطحی  $\text{CaOH}^0 >$  است و می‌تواند دلیل اصلی توانایی کم کلسیت برای جذب نیکل باشد. چنین به نظر می‌رسد که لیگاندها با تأثیر بر واکنش‌های (6) و (7) می‌توانند جایگزینی کلسیم توسط نیکل را کاهش یا افزایش دهند. کمپلکس نیکل - سیترات دارای بار منفی است بنابراین می‌تواند توسط سطوح کلسیت که دارای بار مثبت است جذب شود و یا با نیکل تشکیل کمپلکس دهد (14). اثر ناچیز سیترات بر جذب نیکل توسط کلسیت نشان می‌دهد که تمایل نیکل و سطوح کلسیت برای واکنش با سیترات تقریباً به یک میزان است (شکل 2).

هم‌دمای H شکل (شکل 2) برای جذب نیکل توسط سپیولیت در عدم حضور لیگاندهای آلی حاکی از مقدار زیاد انرژی جذب می‌باشد. در حضور لیگاندهای آلی هم‌دما L شکل (شکل 2) و نشان‌دهنده کاهش انرژی جذب و همچنین کاهش تمایل جذب با افزایش غلظت نیکل بود (21). هم‌دمای خطی درمورد کلسیت نشان از جذب فیزیکی (عمدتاً تشکیل کمپلکس برون کره‌ای) دارد (21).

مدل فروندلیچ یک مدل تجربی بوده و به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$q_e = K_F C_e^N \quad (3)$$

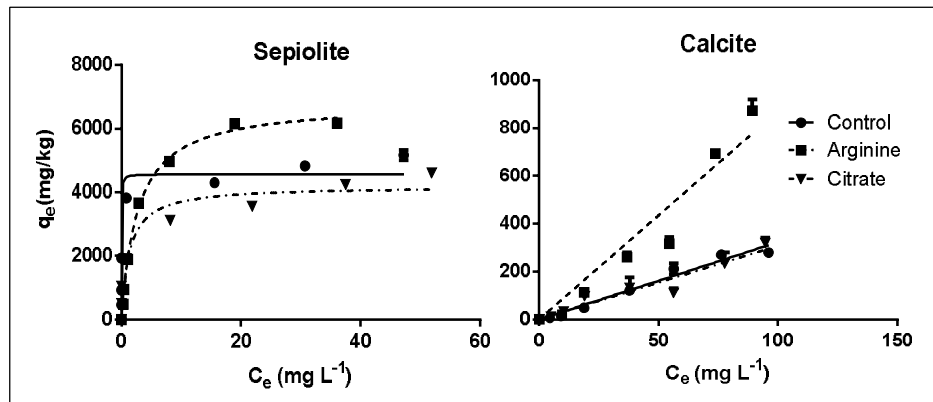
$q_e$  و  $C_e$  همان پارامترهای گفته شده در معادله لانگمویر هستند.  $K_F$  ثابت فروندلیچ است. این مدل مقدار جذب ( $q$ ) را در رابطه با غلظت جذب شونده ( $C$ ) در زمان تعادل نشان می‌دهد. در رابطه فوق  $K_F$  (لیتر بر کیلوگرم) و  $n$  (بدون بعد) پارامترهای تجربی مدل هستند. وقتی  $n$  برابر یک باشد هم‌دمای فروندلیچ به هم‌دمای خطی تبدیل و  $K_F$  به  $K_d$  تبدیل شده و بیانگر نسبت ثابت غلظت جذب شونده در فاز محلول به غلظت جذب شونده در فاز جذب است (8).

هم‌دمای ساده خطی یک مدل رگرسیون خطی است که از نقطه مبدأ (0, 0) عبور می‌کند. این هم‌دما نشان می‌دهد که نسبت غلظت جذب‌شونده باقی‌مانده در فاز محلول به غلظت جذب‌شونده در فاز جامد در تمام غلظت‌ها ثابت است. این نسبت ثابت ضریب توزیع<sup>1</sup> یا ضریب تفکیک<sup>2</sup> نام دارد و به ترتیب با  $(K_d)$  یا  $(K_p)$  نمایش داده می‌شود (8).

$$q_e = K_d C_e \quad (4)$$

شکل (2) روند جذب تعادلی نیکل توسط سپیولیت و کلسیت را نشان می‌دهد. مدل‌های لانگمویر و خطی به ترتیب بهترین توصیف از جذب نیکل توسط سپیولیت و کلسیت بودند. مقایسه تیمارهای کنترل دو کانی نشان می‌دهد در محدوده غلظت‌های مطالعه شده جذب نیکل توسط سپیولیت بسیار بیشتر از کلسیت است (شکل 2) که مربوط به مکانیسم‌های متفاوت جذب نیکل توسط کانی‌های فیبری و کلسیت می‌باشد.

1- Distribution coefficient  
2- Partition coefficient



شکل 2- جذب تعادلی نیکل توسط سپیولیت و کلسیت در حضور لیگاندهای آلی  
Figure 2- Equilibrium sorption of Ni by sepiolite and calcite minerals in the presence of organic ligands

جدول 3- مدل‌های هم‌دمای جذب نیکل توسط سپیولیت و کلسیت در حضور لیگاندهای آلی  
Table 3- Isotherm models of nickel sorption by sepiolite and calcite minerals in the presence of citrate and arginine

کانی (Mineral)	لیگاند (Ligand)	مدل جذب (Sorption model)	R <sup>2</sup>	پارامتر مدل (Model parameter)			
				q <sub>m</sub>	SSE	K <sub>d</sub> یا K <sub>L</sub>	SSE
سپیولیت (Sepiolite)	کنترل (Control)	$q_e = \frac{K_L q_m C}{1 + K_L C}$	0.97 <sup>***</sup>	4568	110.60	52.05	8.231
	سیترات (Citrate)		0.90 <sup>***</sup>	4197	201.0	0.75	0.250
	آرژنین (Arginine)		0.99 <sup>***</sup>	6815	87.19	0.37	0.017
کلسیت (Calcite)	کنترل (Control)	$q_e = K_d C$	0.97 <sup>***</sup>	--	--	3.23	0.110
	سیترات (Citrate)		0.92 <sup>***</sup>	--	--	3.08	0.191
	آرژنین (Arginine)		0.93 <sup>***</sup>	--	--	8.70	0.391

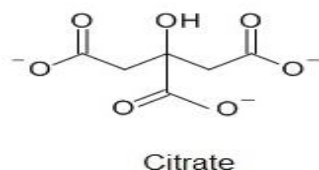
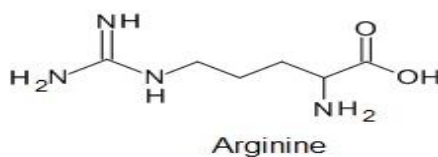
\*\*\* معنی‌دار در سطح آماری  $P < 0/001$ ;  $q_e$ : مقدار نیکل جذب شده در زمان تعادل ( $\text{mg kg}^{-1}$ );  $q_m$ : ظرفیت جذب نیکل ( $\text{mg kg}^{-1}$ );  $K_L$  و  $K_d$ : به ترتیب ثابت تمایل جذب لانگمویر و ضریب تفکیک خطی ( $\text{L kg}^{-1}$ );  $C$ : غلظت نیکل در زمان تعادل ( $\text{mg L}^{-1}$ )

\*\*\* Significance at  $P < 0.001$ ,  $q_e$ : adsorbed Ni at equilibrium ( $\text{mg kg}^{-1}$ ),  $q_m$ : Ni sorption maxima ( $\text{mg kg}^{-1}$ ),  $K_L$  and  $K_d$ : Langmuir sorption affinity and distribution coefficient respectively ( $\text{L kg}^{-1}$ ),  $C$ : solution Ni concentration at equilibrium ( $\text{mg L}^{-1}$ )

موجب کاهش  $q_m$  از 4560 به 4197 میلی‌گرم بر کیلوگرم شد بلکه موجب کاهش بسیار شدید مقدار  $K_L$  از 52/05 به 0/75 لیتر بر کیلوگرم شد که نشان دهنده کاهش شدید قدرت جذب نیکل توسط سپیولیت می‌باشد و این پدیده از تغییر شکل هم‌دمای نوع H به هم‌دمای نوع L به خوبی مشهود است (جدول 3).

### الف- اثر سیترات بر جذب تعادلی نیکل توسط سپیولیت و کلسیت

جذب نیکل توسط سپیولیت در حضور سیترات کاهش پیدا کرد در حالی که جذب آن توسط کلسیت تغییر چندانی نداشت (شکل 2). وقتی سیترات به سیستم جذب حاوی سپیولیت اضافه شد نه تنها



شکل 3- شماتیک ساختمان سیترات و آرژنین (9 و 23)  
Figure 3- Schematic structure of citrate and arginine (9, 23)

نیکل محلول است (14). بر اساس مطالعه لاکوویچ و همکاران (7) در غلظت‌های کمتر سیترات جذب کادمیم توسط گنویت به دلیل تشکیل کمپلکس‌های سه گانه برون کره‌ای (کانی- فلز- سیترات) افزایش می‌یابد. برعکس در حضور مقادیر بیشتر سیترات تشکیل کمپلکس‌های محلول کادمیم- سیترات موجب تمایل کادمیم به باقی ماندن در فاز محلول می‌شود. همین پدیده در مورد جذب نیکل توسط سیپولیت نیز قابل تصور است.

#### ب- اثر آرژنین بر جذب تعادلی نیکل توسط سیپولیت و کلسیت

جذب نیکل توسط سیپولیت در حضور و عدم حضور آرژنین از مدل لانگمویر پیروی کرد در حالی که همچنان هم‌دمای خطی برای جذب نیکل توسط کلسیت توصیف بهتری را ارائه داد (جدول 3 و شکل 2). جذب نیکل توسط سیپولیت در غلظت‌های کمتر از 5 میلی‌گرم در لیتر جذب نیکل در حضور آرژنین کاهش یافت در حالی که در غلظت‌های بالاتر مقدار جذب نیکل در نتیجه افزودن آرژنین به سیستم جذب به طور آشکاری افزایش نشان داد (شکل 2). وجود آرژنین موجب افزایش مقدار  $q_m$  از 4568 به 6815 میلی‌گرم بر کیلوگرم شد در حالی که مقدار  $K_L$  به شدت کاهش یافت (جدول 3). به بیان دیگر در حضور آرژنین مقدار نیکل جذب شده توسط سیپولیت افزایش یافت اما قدرت جذب آن کاهش پیدا کرد. شاید کاهش تمایل سیپولیت برای جذب نیکل در غلظت‌های کم مربوط به رقابت آرژنین با نیکل برای سایت‌های جذب این کانی باشد.

در مورد کلسیت افزودن آرژنین به فاز محلول موجب افزایش شیب معادله خطی هم‌دمای جذب ( $K_d$ ) از 3/2 به 8/7 شد که

معمولاً اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم<sup>1</sup> (LMWOAs) مانند اسید سیتریک که توسط ریشه گیاهان در محیط خاک ترشح می‌شوند موجب کاهش جذب فلزات سنگین توسط ذرات خاک و در نتیجه باعث افزایش قابلیت جذب این فلزات برای گیاهان می‌شوند (3). با این وجود افزایش جذب فلزات توسط کانی‌ها و خاک‌ها در حضور اسیدهای آلی نیز گزارش شده است. این نتایج متناقض می‌تواند مربوط به اختلاف در غلظت‌های اسیدهای آلی و ماهیت متفاوت کانی‌ها و فلزات سنگین در مطالعات گوناگون باشد (17).

توانایی سیترات با سه گروه کربوکسیلیک (شکل 3) در واجذب فلزات سنگین از خاک‌های اسیدی و آهکی از کلرید کلسیم  $CaCl_2$  (به عنوان محلول زمینه)، مالات (با یک گروه کربوکسیلیک) و اکسالات (با دو گروه کربوکسیلیک) بیشتر است (4 و 16). در غلظت‌های کم اسیدهای آلی، جذب این لیگاندها توسط کانی‌ها می‌تواند باعث افزایش بار منفی در سطح کانی شود و این پدیده باعث افزایش جذب فلزات می‌شود (25). حضور سیترات در فاز محلول باعث کاهش پتانسیل زتا ( $\zeta$ ) می‌شود که به نوبه خود موجب افزایش جذب کاتیون‌ها و دفع آنیون‌ها در سطح کانی می‌شود (25). بنابراین سیترات می‌تواند با گروه‌های عامل سطحی<sup>2</sup> در کانی‌ها برای جذب فلزات رقابت کند و در نتیجه جذب کاتیون فلزی توسط کانی کاهش می‌یابد (21 و 24). تشکیل کمپلکس دو دندان‌ای باردار بین سیترات و نیکل (NiCit) در pH حدود 6 می‌تواند باعث دفع این کمپلکس از سطح کانی گردد (14). پولسن و بران هسن (14) نشان دادند که در دامنه pH 6 تا 8 و در غلظت‌های 0/5 و 5 میلی‌مولار (NiCit) گونه غالب

1- Low molecular weight organic acids  
2- Surface functional groups

می‌کند (14). علاوه بر این، همانطور که قبلاً اشاره شد آرژنین یک اسید آمینه بازی است و در دامنه pH اندازه‌گیری شده برای محلول‌های اولیه (8/24 تا 9/71) و محلول‌های تعادلی (7/4 تا 9/2) در پژوهش حاضر اهمیت و فراوانی نسبی  $\text{H}_2\text{ARG}^+$  بسیار ناچیز است و بنابراین جذب اختصاصی این کاتیون قابل چشم پوشی است (14). آرژنین تمایل زیادی برای برقراری پیوند هیدروژنی دارد و خصوصیات الکترون دهندهگی بالائی را از خود نشان می‌دهد (9). طیف سنجی تغییر شکل فوریر بازتاب پخشی مادون قرمز نشان داده است که آرژنین می‌تواند با پروتون دهی گروه کربوکسیلیک و پروتون‌گیری سایر گروه‌ها به طور همزمان در نقش یک پل بین یون فلزی و سطح جاذب عمل کند (9).

### سینتیک جذب نیکل توسط سپیولیت و کلسیت در حضور لیگاندهای آلی

طبق معمول واکنش‌های جذب، سینتیک جذب نیکل توسط کانی‌های مورد مطالعه شامل یک بخش اولیه سریع (شکل 4) و به دنبال آن بخش کند است. از میان مدل‌های سینتیکی مورد استفاده (جدول 1)، مدل تابع توانی<sup>5</sup> بهترین توصیف را برای جذب نیکل توسط سپیولیت و کلسیت در حضور و غیاب لیگاندهای آلی ارائه داد (جدول 4) و سایر مدل‌ها یا برازش خوبی نداشتند و یا مبهم بودند. مقادیر پارامترهای مدل سینتیکی تابع توانی برای جذب نیکل در جدول (4) ارائه شده‌اند. بنابراین با استفاده از مدل یاد شده می‌توان کانی‌های مورد مطالعه را از نظر شدت جذب نیکل در شرایط حضور لیگاندهای آلی مقایسه نمود.

مدل تابع توانی برای جذب یا واجذب مواد گوناگون توسط خاک‌ها و اجزاء آنها استفاده شده است (10 و 18). شکل عمومی مدل تابع توانی به صورت رابطه (8) قابل بیان است:

$$q_t = at^b \quad (8)$$

در این معادله  $q_t$  مقدار ماده جذب شونده بر واحد جرم جاذب در  $t$  زمان است.  $a$  و  $b$  ثابت‌های معادله تابع توانی هستند.  $b$  عددی مثبت و کوچکتر از 1 است. اگرچه این مدل اطلاعاتی راجع به مکانیسم واکنش‌ها نمی‌دهد اما برای مقایسه نتایج آزمایشگاهی بسیار مفید است (18). پارامتر  $a$  نشان دهنده غلظت اولیه نیکل جذب شده توسط جاذب است (10). پارامتر  $b$  نشان دهنده شدتی است که پس از آن آهنگ افزایش جذب کاهش می‌یابد (10). حاصل ضرب  $a$  و  $b$  یعنی  $(ab)$  پارامتر دیگری است که سرعت ویژه در زمان واحد<sup>6</sup> نامیده می‌شود (19).

نشان‌دهنده افزایش جذب نیکل توسط کلسیت در حضور آرژنین می‌باشد (جدول 3 و شکل 2).

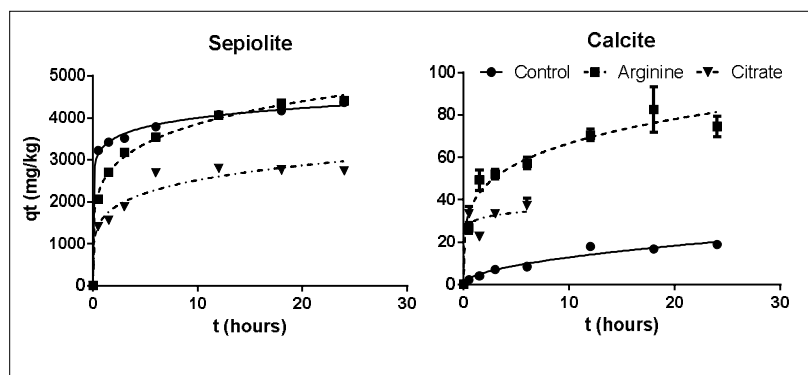
آرژنین یک آمینواسید باردار است (شکل 3) که بسته به pH محیط می‌تواند دارای بار مثبت یا منفی باشد. آرژنین<sup>1</sup>، لیسین<sup>2</sup> و ارنیتین<sup>3</sup> به خاطر داشتن گروه‌های بازی قوی و گروه‌های عامل آلفا- آمینو به اسیدهای آمینه بازی معروفند. این اسیدهای آمینه در pH بیشتر از 9 دارای بار مثبت هستند (26). برای تشکیل کمپلکس نیکل با آرژنین لیگاند باید پرتون از دست بدهد. گروه گوانیدینیم<sup>4</sup> روی کربن سیگما قرار دارد که یک باز قوی است و در pH کمتر از 10 پروتونه باقی می‌ماند ( $\log K_1 > 12$ ) (شکل 3). معمولاً این گروه در واکنش تشکیل کمپلکس با فلز نقشی ندارد (26). اما دو پروتون حاصل از تفکیک گروه‌های آلفا- کربوکسیلاتو ( $\log K_2 \approx 2.0$ ) و آلفا- آمینو ( $\log K_3 \approx 9.0$ ) آماده تشکیل کمپلکس با یون فلزی هستند (شکل 3) (26). در pH= 6 و کمتر، آرژنین به صورت کاتیون ( $\text{H}_2\text{ARG}^+$ ) حضور دارد و این یون تمایل زیادی برای جذب شدن توسط کانی‌های سیلیکاتی از طریق تبادل یونی دارد اما از آنجائی که ظرفیت تبدالی کانی سپیولیت نسبتاً کم است (6/5 سانتی‌مول بار مثبت بر کیلوگرم) احتمال جذب آرژنین به صورت منفرد ضعیف است (14).

از آنجائی که بار گروه‌های سطحی کلسیت در pH های بیشتر از 7 مثبت است و کمپلکس نیکل- آرژنین نیز در همین محدوده pH دارای بار مثبت است بنابراین جذب ساده الکترواستاتیکی کمپلکس نیکل- آرژنین توسط کلسیت امکان ندارد. بنابراین می‌توان تصور نمود که آرژنین با کمپلکس کردن کلسیم احتمال جذب نیکل را افزایش داده و موجب تسهیل واکنش (7) می‌شود.

با توجه به مقادیر کم ظرفیت تبدالی سپیولیت و فراوانی گروه‌های فعال سیلانول ( $\text{SiOH}$ ) در سطوح این کانی، جذب الکترواستاتیکی کمپلکس کاتیونی  $\text{NiH}_2\text{ARG}^{3+}$  فقط به بار ثابت کانی‌ها محدود می‌شود و در نتیجه جذب اختصاصی کمپلکس کاتیونی یاد شده محتمل‌تر است (21). از طرف دیگر تشکیل لیگاندهای دو و سه دندانه‌ای به دلیل ممانعت فضائی مانع جذب اختصاصی  $\text{NiH}_2\text{ARG}^{3+}$  توسط سپیولیت از طریق پل فلزی (در اینجا  $\text{Ni}^{2+}$ ) می‌شود. در چنین شرایطی جذب اختصاصی  $\text{H}_2\text{ARG}^+$  و  $\text{NiH}_2\text{ARG}^{3+}$  از طریق گروه‌های کربوکسیلیک محتمل‌تر است. علاوه بر گروه‌های کربوکسیلیک، آرژنین دارای یک گروه آمین است که در کمپلکس کردن یون فلزی شرکت می‌کند و کنوردینه شدن کمپلکس نیکل- آرژنین را با گروه‌های فعال سطحی سپیولیت آسانتر

- 1- Arginine
- 2- Lysine
- 3- Ornithine
- 4- Guanidinium group

5- Power function model  
6- Specific rate per unit of time



شکل 4- سینتیک جذب نیکل توسط سیپولیت و کلسیت در حضور سیترات، آرژنین  
Figure 4- Kinetics of Ni sorption by sepiolite and calcite in the presence of citrate and arginine

8) کمپلکس  $NiCit^-$  بسیار پایدار بوده و گونه غالب نیکل محلول است (14). در حقیقت کمپلکس‌های سیترات- فلز تمایل بیشتری برای باقی ماندن در محلول دارند که به نوبه خود موجبات کاهش جذب فلز را فراهم می‌کنند (20).  
در مورد کلسیت پس از 6 ساعت غلظت نیکل در فاز محلول افزایش یافت که بیانگر واجذب نیکل جذب شده بود که ناشی از قدرت کم پیوند جذب نیکل توسط کلسیت در حضور سیترات بود (شکل 4).

#### الف- اثر سیترات بر سینتیک جذب نیکل توسط سیپولیت و کلسیت

در مورد سیپولیت با حضور سیترات در سیستم، مقدار  $(a)$  کاهش چشمگیری پیدا کرد (جدول 4 و شکل 4). سیترات به عنوان آنیون یک اسید آلی با وزن مولکولی کم (LMWOA) جذب فلزات را از طریق تشکیل کمپلکس‌های محلول پایدار که در رقابت با واکنش فلز با سایت‌های جذب کانی است کاهش می‌دهد (2) و دلالت بر تمایل بیشتر یون  $Ni^{2+}$  در مقایسه با  $NiCit^-$  برای سایت‌های جذب پالیگورکیت است. در دامنه pH اندازه‌گیری شده در این تحقیق (7 تا

جدول 4- پارامترهای سینتیک جذب نیکل توسط سیپولیت و کلسیت در حضور سیترات و آرژنین  
Table 4- Kinetic parameters of Ni sorption by sepiolite and calcite in the presence of citrate and arginine

کانی (Mineral)	لیگاند (Ligand)	مدل سینتیکی (Kinetic model)	$R^2$	پارامترهای مدل (Model parameters)			ab
				a	SSE	b	
	کنترل (Control)		0.95 <sup>***</sup>	3316	28.31	0.081	268.60
سیپولیت (Sepiolite)	سیترات (Citrate)	$q_t = at^b$	0.95 <sup>***</sup>	1630	70.73	0.189	308.07
	آرژنین (Arginine)		0.99 <sup>***</sup>	2501	31.99	0.188	470.19
	کنترل (Control)		0.90 <sup>***</sup>	3.9	0.64	0.515	2.02
کلسیت (Calcite)	سیترات (Citrate)	$q_t = at^b$	0.80 <sup>**</sup>	29.5	2.33	0.123	3.63
	آرژنین (Arginine)		0.90 <sup>***</sup>	39.4	2.88	0.228	8.98

<sup>\*\*\*</sup> و <sup>\*\*</sup> به ترتیب معنی‌دار بودن در سطوح  $p < 0/001$  و  $p < 0/01$ : a: غلظت اولیه نیکل جذب شده  $(mg\ kg^{-1})$ ; b: شدتی که در پس از آن جذب نیکل با زمان کاهش می‌یابد  $(mg\ kg^{-1}\ hr^{-1})$ ; ab: سرعت ویژه در زمان واحد  $(hr^{-1})$

<sup>\*\*\*</sup> and <sup>\*\*</sup> represents significance at  $P < 0.001$  and  $P < 0.01$  respectively, a: initial concentration of adsorbed Ni  $(mg\ kg^{-1})$ , b: rate at which adsorption declines with time  $(hr^{-1})$ , ab: specific rate per unit of time  $(mg\ kg^{-1}\ hr^{-1})$



## نتیجه گیری

حضور لیگاندهای آلی (سیترات، آرژنین) بر مقدار و سرعت جذب نیکل توسط سپیولیت و کلسیت اثر می‌گذارند. بسته به نوع لیگاند و کانی، اثر این لیگاندها بر مقدار و سرعت جذب نیکل می‌تواند افزایش یا کاهش دهد. بنابراین در پالایش<sup>1</sup> منابع آبی و پساب‌ها از مقادیر آلاینده نیکل توسط جاذب‌های حاوی کلسیت یا سپیولیت حضور سیترات و آرژنین می‌تواند بر کارایی آنها اثر داشته باشد. آرژنین می‌تواند با افزایش جذب نیکل توانایی پالایشی هر دو کانی را افزایش دهد در حالی که سیترات بر سیستم کلسیت بی‌تأثیر بوده ولی در سیستم سپیولیت موجب کاهش جذب نیکل و در نتیجه کاهش کارایی سیستم می‌شود. همچنین در خاک‌های آهکی یا خاک‌هایی که کلسیت و سپیولیت به آنها اضافه شده است حضور سیترات و آرژنین می‌تواند با تغییر خصوصیات جذبی خاک بر قابلیت جذب نیکل توسط گیاه مؤثر باشد. افزایش جذب نیکل توسط سپیولیت و کلسیت در حضور آرژنین برای گیاهان زراعی فرآیندی مطلوب است چون موجب کاهش زیست‌فراهمی<sup>2</sup> نیکل به عنوان یک آلاینده می‌گردد ولی برای گیاهانی که به منظور پالایش خاک کشت می‌شوند این کاهش زیست‌فراهمی نیکل موجب کاهش کارایی آنها می‌شود. سیترات در خاک‌های حاوی سپیولیت (سپیولیت در خاک‌های کشاورزی به ندرت یافت می‌شود ولی ممکن است جهت تثبیت درجای<sup>3</sup> فلزات سنگین به خاک‌های آلوده افزوده گردد) با کاهش جذب نیکل توسط خاک موجب کاهش زیست‌فراهمی نیکل و افزایش کارایی گیاه پالایشی<sup>4</sup> گردد. با این وجود خاک یک سیستم پیچیده است و همزمان ترکیبات آلی و معدنی گوناگونی در آن وجود دارد که می‌توانند بر شدت و چگونگی اثر سیترات و آرژنین بر جذب کانی‌های مورد مطالعه نقش معنی‌داری داشته باشند که به نوبه خود نیازمند پژوهش بیشتر این اثرات در شرایط خاک (مثلاً استفاده از درصد معینی از کانی‌ها در اختلاط با خاک) هستند. لازم به ذکر است که ارزیابی دقیق‌تر مکانیسم‌های اثر لیگاندهای آلی بر جذب نیکل توسط کانی‌ها نیازمند بررسی‌های دستگاهی دقیق اسپکتروسکوپی و میکروسکوپی است.

بنابراین مدل سینتیکی جذب نیکل توسط کلسیت برای 6 ساعت اولیه در نظر گرفته شد. در کل سیترات اثر افزایشی بر سرعت جذب نیکل توسط کلسیت داشت. در حضور سیترات مقدار اولیه جذب از 3/915 به 29/50 میلی‌گرم بر کیلوگرم افزایش پیدا کرد (جدول 4-3). مقدار پارامتر (b) اما از 0/515 به 0/123 کاهش یافت (جدول 4). پارامتر سرعت ویژه در واحد زمان (ab)، که به نوعی برآیند تغییرات پارامترهای (a) و (b) است، از 2/02 به 3/63 میلی‌گرم بر کیلوگرم بر ساعت در حضور افزایش یافت (جدول 4).

## ب- اثر آرژنین بر سینتیک جذب نیکل توسط سپیولیت و کلسیت

در یک مدت زمان کوتاه (کمتر از 15 ساعت) حضور آرژنین موجب کاهش سرعت جذب نیکل توسط سپیولیت شد و این کاهش به خوبی در مقادیر (a) در حضور و عدم حضور آرژنین مشهود است (3316 در مقابل 2501 میلی‌گرم بر کیلوگرم) که عملاً بیانگر کاهش تمایل سایت‌های جذب برای نیکل می‌باشد (جدول 4-2). اما با سپری شدن زمان بیشتر سرعت جذب نیکل توسط سپیولیت افزایش پیدا کرد (شکل 4-3). در شرایط حضور آرژنین نقطه خمیدگی منحنی (b) یا مقدار جذبی که بعد از آن سرعت جذب به میزان زیادی کاهش می‌یابد دیرتر اتفاق افتاد (شکل 4-3). در حضور آرژنین به دلیل بیشتر بودن افزایش نسبی (b) در مقایسه با کاهش نسبی (a)، پارامتر (ab) یا سرعت ویژه جذب نیکل در واحد زمان افزایش یافت و از 268/60 بر ساعت به 470/19 میلی‌گرم بر کیلوگرم رسید (شکل 4-3). چنین به نظر می‌رسد که در لحظات اولیه، جذب کمپلکس نیکل - آرژنین با سرعت کمتری در مقایسه با یون نیکل در شرایط عدم حضور لیگاند صورت می‌پذیرد ولی با پیشرفت جذب و پوشش بخشی از سطح کانی جذب مولکول‌های بعدی تسهیل می‌شود و در نتیجه سرعت جذب افزایش می‌یابد.

## منابع

- 1- Bryce A.L., Kornicker W.A., and Elzerman A.W. 1994. Nickel adsorption to hydrous Ferric oxide in the presence of EDTA: Effects of component addition sequence. Environmental Science and Technology, 28: 2353-2359.
- 2- Collins C.R., Ragnarsdottir K.V., and Sherman D.M. 1999. Effect of inorganic and organic ligands on the mechanism of cadmium sorption to goethite. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 63: 2989-3002.

- 3- Duarte B., Delgado M., and Caçador I. 2007. The role of citric acid in cadmium and nickel uptake and translocation, in *Halimione portulacoides*. *Chemosphere*, 69: 836-840.
- 4- Jones D., Dennis P., Owen A., and Van Hees P. 2003. Organic acid behavior in soils—misconceptions and knowledge gaps. *Plant Soil*, 248: 31-41.
- 5- Kadir S., Baş H., and Karakaş Z. 2002. Origin of sepiolite and loughlinitite in a neogene volcano-sedimentary lacustrine environment, Mihaliççik-Eskişehir, Turkey. *The Canadian Mineralogist*, 40: 1091-1102.
- 6- Kittrick J.A., and Hope E.W. 1963. A procedure for the particle size separation of soils for X-ray diffraction analysis. *Soil Science*, 96: 312-325.
- 7- Lackovic K., and Angove M. J. 2004. Modelling the adsorption of Cd (II) onto goethite in the presence of Citric acid. *Journal of Colloid Interface Science*, 269: 37-45.
- 8- Limousin G., and Gaudet J-P. 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22: 249-275.
- 9- Makarova O.V., and Rajh T. 2000. Surface modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photochemical reduction of nitrobenzene. *Environmental Science and Technology*, 34: 4797-4803.
- 10- Mc Dowell R., and Sharpley A. 2003. Phosphorus solubility and release kinetics as a function of soil test P concentration. *Geoderma*, 112: 143-154.
- 11- Morse J.W., and Mackenzie F.T. 1990. *Geochemistry of sedimentary carbonates*. Elsevier Science, New York.
- 12- Murray H.H. 2007. *Applied clay mineralogy: occurrences, processing, and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays*. Elsevier Science, New York.
- 13- Pokrovsky O., and Schott J. 2002. Surface chemistry and dissolution kinetics of divalent metal carbonates. *Environmental Science and Technology*, 36, 426-432.
- 14- Poulsen I.F., and Bruun Hansen H.C. 2000. Soil sorption of nickel in presence of citrate or arginine. *Water, Air, and Soil Pollution*, 120: 249-259.
- 15- Rhoads J.W. 1982. Cation exchange capacity, p. 149-158. In: A.L. Page et al. (ed.) *Methods of Soil Analysis*. Part 2. 2<sup>nd</sup> ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
- 16- Ryan P., Delhaize E., and Jones D. 2001. Function and mechanism of organic anion exudation from plant roots. *Annu. Rev. Plant Biology*, 52: 527-560.
- 17- Schwab A., Zhu D., and Banks M. 2008. Influence of organic acids on the transport of heavy metals in soil. *Chemosphere*, 72: 986-994.
- 18- Serrano S. F., Garrido C.G.C., and Garcia-Gonzalez M.T. 2005. Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of central Spain. *Geoderma*, 124: 91-104.
- 19- Shirvani M., Shariatmadari H., Kalbasi M., Nourbakhsh F., and Najafi B. 2006. Sorption of cadmium on palygorskite, sepiolite and calcite: Equilibria and organic ligand affected kinetics. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 287: 182-190.
- 20- Shirvani M., Shariatmadari H., and Kalbasi M. 2007. Kinetics of cadmium desorption from fibrous silicate clay minerals: Influence of organic ligands and aging. *Applied Clay Science*, 37: 175-184.
- 21- Sparks D.L. 2003. *Environmental Soil Chemistry*. Elsevier Science, USA.
- 22- Stadler M., and Schindler P.W. 1993. The effect of dissolved ligands upon the sorption of Cu (II) by Ca-montmorillonite. *Clays Clay Miner*, 41: 680-692.
- 23- Strobel Bjarne W. 2001. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution—a review. *Geoderma*, 99: 169-198.
- 24- Xu R., and Ji G. 2003. Effect of anions of low molecular weight organic acids on adsorption and desorption of aluminum by and from a kaolinite at different pH. *Soil Science*, 168: 39-44.
- 25- Xu R., Li C., and Ji G. 2004. Effect of low-molecular-weight organic anions on electrokinetic properties of variable charge soils. *Journal of Colloid Interface Science*, 277: 243-247.
- 26- Yamauchi O., and Odani A. 1996. Stability constants of metal complexes of amino acids with charged side chains—Part I: Positively charged side chains (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 68: 469-496.

## Effects of Citrate and Arginine on Sorption of Nickel to Yazd Sepiolite and Calcite

A. Sheikhhosseini<sup>1</sup> - H. Shariatmadari<sup>2\*</sup> - M. Shirvani<sup>3</sup>

Received: 11-11-2013

Accepted: 01-08-2016

**Introduction:** Pollution of soil and water environment by release of heavy metals is of great concerns of the last decades. Sorption of heavy metals by low cost materials is considered as an inexpensive and efficient method used for removal of heavy metals from soil-water systems. The presence of different ligands with various complexing abilities can change the sorption properties of heavy metals and their fate in the environment as well. In order to assess the effect of citrate and arginine as natural organic ligands in soil environment, in a batch study we investigated the effects of these ligands on equilibrium sorption of nickel to sepiolite and calcite minerals and also kinetics of Ni sorption by these minerals.

**Materials and Methods:** Minerals used in this study included sepiolite from Yazd (Iran) and pure calcite (Analytical grade, Merck, Germany). Sepiolite was purified, saturated with Ca using 0.5 M CaCl<sub>2</sub>, powdered in a mortar and sieved by non-metal 230 mesh standard wire sieve. For equilibrium sorption study, in a 50-mL polyethylene centrifuge tube, 0.3 g sample of each mineral was suspended in 30 mL of a 0.01 M CaCl<sub>2</sub> solution containing 0, 5, 10, 20, 40, 60, 80 and 100 mg L<sup>-1</sup> Ni (NiCl<sub>2</sub>) and containing zero (as control) or 0.1 mmol L<sup>-1</sup> citrate or arginine ligands. The applied concentrations for each ligand can naturally occur in soils. Prepared tubes were shaken (180±2 rpm, 25±1°C) for 24 h using an orbital shaker and centrifuged (4000×g for 10 min) and the supernatants were analyzed for Ni concentration using an atomic absorption spectrophotometer (AAAnalyst 200 Perkin-Elmer) at a wavelength of 232 nm and a detection limit of 0.05 mg L<sup>-1</sup>. The quantity of Ni retained by each mineral at equilibrium was calculated using equation  $q_e = (C_i - C_e)V/W$  where  $q_e$  was the amount of nickel retained by mineral surface at equilibrium.  $C_i$  and  $C_e$  were the initial and the equilibrium concentrations (mg L<sup>-1</sup>) of Ni, respectively,  $V$  was the volume (L) of the solution, and  $W$  was the mass (g) of the sorbent. The Langmuir, Freundlich and linear isotherm models were fitted to sorption data using Graphpad prism 5.0. For kinetic study, 30 mL of 0.01 M CaCl<sub>2</sub> solution, with or without 0.1 mM citrate or arginine, containing Ni at a concentration corresponding to the maximum sorption capacity of each mineral (estimated from sorption isotherms) were transferred into 50-ml polyethylene centrifuge tubes containing 0.3 g of sepiolite or calcite. The suspensions were shaken (180±2 rpm, 25 °C) continuously and after 0.5, 1.5, 3, 6, 12, 18 and 24 hours, corresponding tubes were centrifuged (4000×g for 10 min) and supernatants were analyzed for Ni concentration by atomic absorption spectrophotometer. Using Graphpad prism 5.0, kinetic data were fitted to Pseudo-first order, pseudo-second order and power function kinetic models.

**Results:** With or without ligands, the Langmuir model was the best description of Ni sorption to sepiolite while the linear model was the best fit of calcite data showing the physical nature of Ni sorption by this mineral. Kinetics of Ni sorption to sepiolite and calcite were best described by power function model. In the presence of citrate, both capacity and rate of sorption of Ni to sepiolite decreased. There was no considerable change in sorption of Ni to calcite. In the presence of arginine, however, sorption capacity of minerals for Ni increased. Arginine enhanced the rate of Ni sorption on all three minerals. Citrate showed opposing effects on Ni sorption kinetics depending on the studied minerals. Totally, citrate and arginine had opposite effects on sorption of Ni to sepiolite and calcite.

**Conclusion:** Organic ligands can change sorption characteristics of the minerals. It seems that citrate decreases sorption of Ni to sepiolite but its effect on Ni sorption to calcite is negligible, while arginine increases Ni sorption to both minerals. Our results suggested that presence of citrate and arginine in soil influence Ni sorption by soil minerals. As in warmer seasons of year, microbial activities due to optimum temperature and moisture result in production of citrate and arginine which facilitate and suppress uptake of Ni by plants respectively. Production of citrate in soil may increase risk of Ni contamination of underground and surface water sources while arginine can decrease soil solution Ni and in turn the risk of water contamination.

**Keywords:** Arginine, Citrate, Ligands, Sorption

1, 2 and 3- Ph.D. Student, Professor and Associate Professor, Department of Soil Science, College of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Respectively

(\* - Corresponding Author Email: shariat@cc.iut.ac.ir)