



بررسی ترمودینامیکی جذب فلوراید بر رس کائولینایت

مهدی باهمت^۱، محسن فرح بخش^۲

۱- دانشجوی دکتری، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران ۲- استادیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران

چکیده

فلوراید با اینکه عنصری کم مقدار ضروری برای انسان و حیوانات بوده ولی وقتی غلظت آن افزایش می‌یابد سبب فلئوروسیس می‌شود. بررسی رفتار جذب فلوراید در خاک‌ها با توجه به نقش آن در آلودگی آب‌های زیرزمینی بسیار حائز اهمیت است. با توجه به نقش دما بر تعادل و سرعت جذب و واجذب، بررسی ترمودینامیکی جذب فلوراید بر رس کائولینایت انجام گرفت. نتایج نشان داد که در غلظت‌های کم (> 15 میلی گرم بر لیتر) جذب سطحی در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد بیشتر از دماهای ۱۵ و ۳۵ بود. افزایش مقادیر منفی G با افزایش دما نشان می‌دهد که واکنش‌های جذب سطحی از نظر ترمودینامیکی در دماهای بالاتر بیشتر مساعد است. بنابراین جذب سطحی فلوراید بر کائولینایت خودبخودی بوده و با افزایش دما افزایش می‌یابد. همچنین مقدار مثبت H بیان کننده گرماگیر بودن جذب می‌باشد. علامت S جهت واکنش را نشان می‌دهد و مقدار مثبت (کاهش بی‌نظمی) آن دلالت بر جذب دارد.

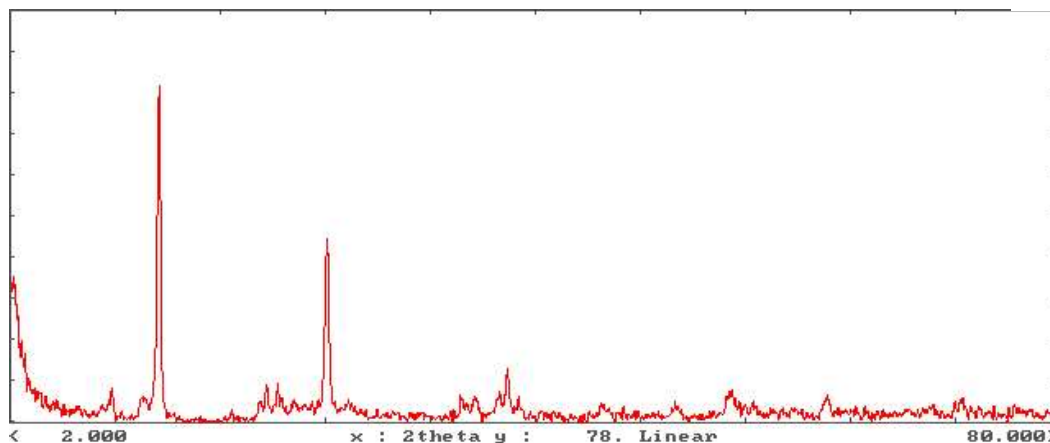
واژه‌های کلیدی: ترمودینامیک، جذب سطحی، فلوراید، کائولینایت

مقدمه

فلوراید یکی از عناصر کم مقدار ضروری برای انسان و حیوانات بوده و غلظت‌های کم آن (0.5 تا 1 میلی گرم بر لیتر) در تولید و سلامت استخوان‌ها و دندان مفید می‌باشد و حداکثر غلظت قابل قبول آن در آب آشامیدنی $1/5$ میلی گرم بر لیتر است (Fan et al., ۲۰۰۳). وقتی غلظت آن از این حد افزایش می‌یابد بسیار سمی بوده و سبب فلئوروسیس دندان‌ها و استخوان‌ها شده که میلیون‌ها نفر در جهان به آن مبتلا می‌باشند ولی برای گیاهان غیرضروری است. مقادیر زیادی فلوراید منجر به بیماری‌های مختلفی از جمله پوکی استخوان، التهاب مفاصل، شکنندگی استخوان، سرطان، نابرواری، آسیب مغزی، نشانگان آریزایمر و اختلالات تیروئیدی می‌شود (Sasaki et al., ۲۰۱۲). با توجه به اینکه بخش زیادی از غلظت فلوراید در آب‌های زیرزمینی ناشی از غلظت فلوراید خاک‌ها می‌باشد بررسی رفتار جذب فلوراید در خاک‌ها بسیار حائز اهمیت است. هوادیدگی شیمیایی برخی کانی‌های حاوی فلئور منجر به افزایش غلظت فلوراید در خاک‌ها و منابع آب می‌شود. عمده‌ترین فعالیت‌های انسانی افزاینده فلوراید به خاک‌ها تخلیه فاضلاب‌های حاوی فلوراید برخی صنایع مانند؛ آلومینیوم، استیل، نیمه رساناها، شیشه و غیره می‌باشد. همچنین کاربرد بیش از حد کودهای فسفاتی (حاوی $1/5$ تا 4 درصد فلوراید) در کشاورزی یکی دیگر از منابع مهم ورود فلوراید به خاک‌ها می‌باشد (Elrashidi and Lindsay, ۱۹۸۷). انتشار ترکیبات حاوی فلوراید از منابع مختلف می‌تواند موجب آلودگی هوا، خاک و گیاهان شود. دما یکی از پارامترهای بسیار مهم و تاثیرگذار بر تعادل و سرعت جذب و واجذب بوده و جذب سطحی با افزایش دما معمولاً کاهش می‌یابد (Jia et al., ۲۰۱۰). به عبارت دیگر، جذب سطحی در دماهای بالاتر مقداری کمتر خواهد بود که این امر ناشی از افزایش انرژی سینتیکی مولکول‌ها در دمای بالاتر می‌باشد که باعث اختلال در پروسه تغلیظ شدن در سطح می‌گردد (Mohan et al., ۲۰۰۷). اگر بپذیریم که واکنش اولیه و نسبتاً پر سرعت جذب سطحی بوسیله یک واکنش آهسته تر دنبال می‌شود دما می‌تواند تاثیرات متفاوتی بر واکنش‌های مجزا بگذارد. از آن جا که واکنش جذب سطحی نسبتاً سریع می‌باشد تاثیرات دما بر آن اغلب بر حالت به تعادل رسیدن آن نسبت به سرعت آن تاثیر گذارتر است (Liang et al., ۲۰۰۶; Mohan et al., ۲۰۰۷). واکنش جذب سطحی شامل واکنش یون‌ها با سطوح باردار است. تاثیرات دما می‌تواند شامل تاثیر بر پتانسیل الکتریکی سطحی یا وضعیت یون در محلول و ثابت توصیف کننده وابستگی یون‌ها برای سطح باشد. شدت و جهت تغییرات با توجه به واکنش دهنده‌ها می‌تواند متفاوت باشد (Limousin et al., ۲۰۰۷). در تقابل با حالت قبل، تاثیر دما بر واکنش آهسته اغلب بر سرعت آن متمرکز می‌شود که با افزایش دما سرعت افزایش می‌یابد. به منظور به حداقل رساندن آلودگی منابع آبی، رفتار جذب فلوراید بسیار حائز اهمیت است. بدین منظور بررسی ترمودینامیکی جذب فلوراید بر رس کائولینایت به عنوان یکی از کانی‌های تشکیل دهنده بسیاری از خاک‌ها انجام گرفت.

مواد و روش‌ها ویژگی‌های کائولینایت

رس کائولینایت، به منظور بررسی روند جذب فلوراید بر آن از شرکت مرک آلمان تهیه شد. سپس برای اطمینان از نوع رس، ساختار آن با XRD مورد مطالعه قرار گرفت. دیفراکتوگرام‌های اشعه X؛ به وسیله دستگاه XRD مدل ۵۰۰۰ ساخت کارخانه زیمنس آلمان با شدت جریان ۴۰ آمپر و ولتاژ ۴۰ میلی‌ولت و لامپ مسی با طول موج $1/54$ آنگستروم انجام گرفت. شکل ۱ طیف مربوط به رس کائولینایت را نشان می‌دهد.



شکل ۱- طیف کائولینایت مربوط به دستگاه XRD

همدماهای جذب سطحی در دماهای مختلف

مقدار یک گرم رس کائولینایت در لوله‌های سانتی‌فیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و ۲۵ میلی‌لیتر از محلول فلوراید در غلظت‌های ۱، ۲، ۳، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر کلرید سدیم ۰/۱ مولار به آن اضافه شد. برای رسیدن به حالت تعادل به مدت ۶ ساعت در تکان دهنده‌ی رفت و برگشتی و در سه دمای ۱۵، ۲۵ و ۳۵ درجه سانتیگراد تکان داده شد و بعد از زمان معین، محلول رویی آن توسط سانتی‌فیوژ کردن در دور ۵۰۰۰ دور و ۱۵ دقیقه جدا گردید. غلظت فلوراید در محلول صاف شده توسط الکتروود انتخابی یون (دستگاه ISE مدل ۷۸۱ Metrohm) قرائت شد.

مقدار جذب شده توسط معادله توازن جرم ۱ محاسبه شد (Hamidpour et al., ۲۰۱۰):

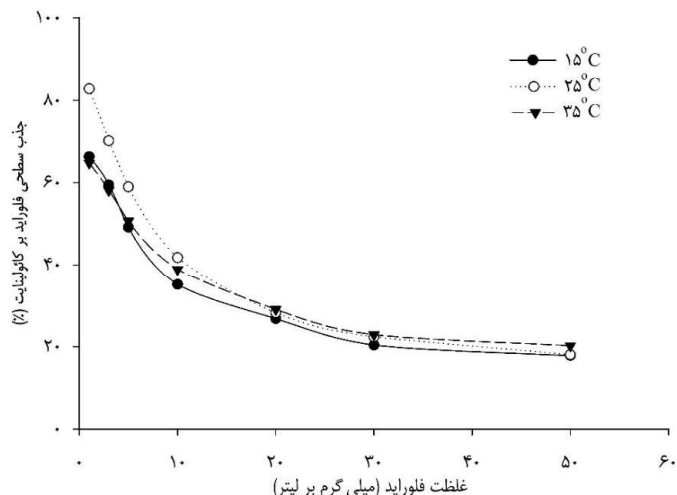
$$C_{ads} = \frac{(C_1 - C_e)V}{M} \quad (1)$$

جائیکه C_{ads} ، C_i ، C_e ، M و V به ترتیب عبارتند از مقدار جذب شده از یون فلوراید (mg/g) غلظت اولیه فلوراید در محلول (mg/l)، غلظت تعادلی فلوراید (mg/l)، جرم جذب کننده (کائولینایت) (g) و حجم محلول (l).

نتایج و بحث

اثر دما بر جذب سطحی فلوراید بر کائولینایت

یکی از عوامل موثر بر جذب سطحی دما بوده و به همین دلیل تحقیقات جذب سطحی در یک دمای ثابت انجام می‌گیرد. همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است در غلظت‌های کم (> 15 میلی‌گرم بر لیتر) جذب سطحی در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد بیشتر از دماهای ۱۵ و ۳۵ می‌باشد و با افزایش غلظت فلوراید مشاهده می‌شود که جذب سطحی با افزایش دما کمی بیشتر می‌شود اما این افزایش چشمگیر نیست. افزایش جذب F^- با افزایش دما توسط محققان متعددی گزارش شده است (Liang et al., ۲۰۰۵; Mohan et al., ۲۰۰۷) و بیان کرده‌اند که افزایش جذب با دما به دلیل افزایش مکان‌های در دسترس سطحی فعال برای جذب بر جذب کننده و یا بدلیل کاهش ضخامت لایه‌ی احاطه کننده جذب کننده است، بطوریکه مقاومت انتقال جرم ماده جذب شده در لایه‌ی مرزی کاهش یابد. علاوه بر این نتایج، نشان داده شده است که افزایش دما اثر معکوس بر جذب فلوراید دارد که ممکن است به دلیل این باشد که افزایش دما سبب افزایش تمایل فرار (گریز) مولکول‌ها از سطح مشترک شده و بدین وسیله جذب کاهش می‌یابد. همچنین نشان می‌دهد که واکنش بین یون F^- و جذب کننده گرماده بوده است (Huang et al., ۲۰۱۲; Sujana et al., ۲۰۱۳).



شکل ۲- تاثیر دما بر میزان جذب سطحی فلوراید بر رس کائولینایت

همچنین می توان نتیجه گرفت که این دو عامل می توانند متقابلاً همدیگر را خنثی کنند نتایج این پژوهش نیز مبین این مورد می باشد. در غلظت های بالا، افزایش مکان های در دسترس سطحی فعال برای جذب بر جذب کننده و همچنین افزایش تمایل فرار (گریز) مولکول ها از سطح مشترک می تواند سبب تعدیل تغییرات جذب سطحی ناشی از تغییر دما شود.

بررسی ترمودینامیکی جذب فلوراید بر رس کائولینایت

از نقطه نظر ترمودینامیکی، جذب یک ماده از فاز رقیق گاز یا محلول به سطح جامد سبب کاهش در تحرک مولکول ها و در نتیجه کاهش در آنترپی (بی نظمی) سیستم می گردد. بنابراین پروسه جذب باید گرماده باشد تا حدی که کمیت منفی H از کمیت ST در اندازه بزرگتر باشد تا انرژی محرک لازم برای جذب را فراهم آورد مقدار انرژی گیبس باید کمیتی منفی باشد تا پدیده جذب رخ دهد. تغییر انرژی آزاد استاندارد (G)، تغییر آنتالپی استاندارد (H) و تغییر آنترپی استاندارد (S) با استفاده از معادلات بدست آمد (Jia et al., 2010). میزان تغییرات انرژی آزاد گیبس از تفاضل مقدار تغییرات آنتالپی از حاصل ضرب دو کمیت دما و مقدار تغییرات آنترپی بدست می آید (رابطه ۲).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2)$$

ثابت تعادل جذب سطحی (K) از روش خان و سینگ (۱۹۸۷) بدست آمد. بر اساس مقادیر lnK برای سه دما تغییرات انرژی آزاد استاندارد (G) برای واکنش از رابطه ۳ محاسبه شد.

$$\Delta G^0 = -RT \times \ln K \quad (3)$$

جائیکه R ثابت جهانی گاز (۸/۳۱۴-۱K-jmol) و T دما بر حسب کلونین می باشد. تغییرات آنتالپی (H) و آنترپی (S) می تواند از شیب و عرض از مبدا شکل وانت هوف (lnK نسبت به 1/T) بر حسب معادله ۴ بدست آید (Li et al., 2008).

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (4)$$

مقادیر محاسبه شده ضرایب ترمودینامیکی جذب فلوراید بر رس کائولینایت در جدول ۱ ارائه شده است. با توجه به جدول ۱، تغییرات انرژی آزاد گیبس منفی است بنابراین واکنش به صورت خود بخودی صورت می گیرد. مقدار منفی G نشان از این دارد که فرآیند جذبی اتفاق افتاده است.

جدول ۱- مقادیر ضرایب ترمودینامیکی جذب فلوراید بر رس کائولینایت

S°	H°	G	n	R ^۲	K _d	دما (درجه سانتیگراد)
۰.۴/۳ ۵	۰.۳/۶۵۱ ۰	-۲۵/۳۶۵۳	۷	۹۴۴۲/۰	۵۹۸۵/ ۴	۱۵
		-۲۵/۳۷۷۷	۱۰	۹۱۴۲/۰	۵۹۳۲/ ۴	۲۵



افزایش مقادیر منفی G با افزایش دما نشان می‌دهد که واکنش‌های جذب سطحی از نظر ترمودینامیکی در دماهای بالاتر بیشتر مساعد است. بنابراین جذب سطحی فلوراید بر کائولینیت خودبخودی بوده و با افزایش دما افزایش می‌یابد. تغییرات در آنتالپی (H) اطلاعاتی را در مورد قدرت پیوند ارائه می‌دهد. مقدار مثبت H بیان می‌کند که جذب سطحی فلوراید بر رس کائولینیت گرماگیر می‌باشد (Sairam et al., 2008). علامت S جهت واکنش را نشان می‌دهد مقدار مثبت (کاهش بی‌نظمی) دلالت بر جذب دارد و مقدار منفی بر واجذب دلالت خواهد کرد. عموماً فرایندهای جذب سطحی همراه با مقادیر مثبت S می‌باشد و برعکس مقادیر منفی S برای جذب بر برخی مواد ناهمگن گزارش شده است (Sujana et al., 2009).

منابع

- Elrashidi M.A. and Lindsay W. L. 1987. Effect of Fluoride on pH, organic matter and solubility of elements in soils, *Environmental Pollution*, 47: 123-133.
- Fan X., Parker D.J. and Smith M.D. 2003. Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials, *Water Research* 37: 4929-4937.
- Hamidpour M., Kalbasi M., Afyuni M., Shariatmadari H., Holm P.E. and Hansen H.Ch.B. 2010. Sorption hysteresis of Cd(II) and Pb(II) on natural zeolite and bentonite, *Journal of Hazardous Materials* 181: 686-691.
- Huang R., Yang B., Liu Q. and Ding K. 2012. Removal of fluoride ions from aqueous solutions using protonated cross-linked chitosan particles, *Journal of Fluorine Chemistry*. 141: 29-34.
- Jia Ch., You Ch. and Pan G. 2010. Effect of temperature on the sorption and desorption of perfluorooctane sulfonate on humic acid, *Journal of Environmental Sciences* 22(3): 355-361.
- Li W., Pan G., Zhang M., Zhao D., Yang Y., Chen H. and He G. 2008. EXAFS studies on adsorption irreversibility of Zn (II) on TiO_2 : Temperature dependence, *Journal of Colloid and Interface Science* 319: 385-391.
- Liang L.V., He J., Wei M., Evans D.G. and Duan X. 2006. Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined Mg-Al- CO_3 layered double hydroxides, *Journal of Hazardous Materials* 113: 119-128.
- Limousin G., Gaudet J.P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V. and Krimissa M. 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, *Applied Geochemistry* 22: 249-275.
- Mohan S.V., Ramanaiah S.V., Rajkumar B. and Sarma P.N. 2007. Removal of fluoride from aqueous phase by biosorption onto algal biosorbent *Spirogyra sp.* IO_2 : Sorption mechanism elucidation, *Journal of Hazardous Materials* 141: 465-474.
- Sairam S.C., Viswanathan N. and Meenakshi S. 2008. Defluoridation chemistry of synthetic hydroxyapatite at nano scale: equilibrium and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials* 155: 206-215.
- Sasaki K., Fukumoto N., Moriyama S., Yu Q. and Hirajima T. 2012. Chemical regeneration of magnesium oxide used as a sorbent for fluoride, *Separation and Purification Technology* 98: 24-30.
- Sujana M.G., Mishra A. and Acharya B.C. 2013. Hydrous ferric oxide doped alginate beads for fluoride removal: adsorption kinetics and equilibrium studies, *Applied Surface Science* 270: 767-776.
- Sujana M.G., Pradhan H.K. and Anand S. 2009. Studies on sorption of some geomaterials for fluoride removal from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials* 161: 120-125.

ABSTRACT

However, fluoride is an essential trace element for humans and animals, but when its concentration increases it causes fluorosis. Investigation of fluoride adsorption behavior in the soil due to its role in the contamination of ground water is very important. According to the role of temperature on equilibrium and adsorption and desorption rate, thermodynamic study of the adsorption of fluoride on kaolinite clay was performed. The results showed that in low concentrations (<15 mg per liter) adsorption at $25^\circ C$ higher than at $15^\circ C$ and $35^\circ C$. The negative values of G increase with increasing temperature indicates that the adsorption reaction is thermodynamically more favorable at higher temperatures. Therefore, fluoride adsorption on kaolinite is spontaneous and enhanced with increase of temperature. Also, positive value of H represents endothermic sorption process. S sign shows the positive response (decreased randomness), which implies adsorption.