مکانیسم جذب سطحی فلوراید بر کائولینایت توسط معادله همدمای دوبنین-رادوشکویچ

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 یکی از یون‌های ضروری برای انسان و حیوانات بوده ولی در غلظت‌های زیاد در آب آشامیدنی می‌تواند باعث سمیت شود. یکی از فرایندهای موثر بر غلظت فلوراید و کنترل کننده آن در آب‌های زیرزمینی جذب فلوراید در خاک می‌باشد. پژوهش حاضر ویژگی‌های جذبی یون فلوراید بر رس کائولینایت را مورد بررسی قرار می‌دهد. نتایج این تحقیق نشان داد که جذب سطحی فلوراید بر سطوح کائولینایت سبب افزایش pH محلول می‌شود که این می‌تواند به دلیل جایگزینی یون F^- به جای OH^- روی سطوح باشد. برازش داده‌ها بر همدمای دوبنین-رادوشکویچ نشان داد که این همدما می‌تواند بطور مناسبی جذب سطحی فلوراید بر رس کائولینایت را توضیح دهد (R^2>۰/۹۹). مقدار جذب حداکثر فلوراید بر کائولینایت در سه دمای ۱۵، ۲۵ و ۳۵ درجه سانتیگراد به ترتیب ۶۲۷، ۵۰۰ و ۸۰۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. همچنین بر اساس این همدما جذب فلوراید از طریق تبادل لیگاندی صورت می‌گیرد.
واژه های کلیدی: دوبنین-رادوشکویچ، جذب سطحی، کائولینایت، همدما

مقدمه
فلوئور در برخی گزارشات ۱۳همین و در برخی ۱۷همین عنصر از نظر فراوانی در پوسته زمین می‌باشد. صدها کانی حاوی فلوراید شناخته شده است ولی از نظر مقدار فلوئور بسیار متغیر هستند. مقدار فلوئور از ۷۳% در کانی کمیاب گریسایت (LiF) تا بسیاری از کانی‌های دیگر حاوی مقادیر کمتر از ۲/۰ درصد می‌باشد (Weinstein and Davison, ۲۰۰۴). گزارشات متعدد غلظت فلوراید خاک را از کمتر از ۲۰ تا چند هزار میلی‌گرم بر کیلوگرم ارائه کرده‌اند (Davison, ۱۹۸۳). بیشترین غلظت آن در مناطق صنعتی دارای رسوبات فسفاتی یا فلوریتی یافت می‌شود. تولید کودهای فسفاتی یکی از منابع افزودن فلوراید به طبیعت می‌باشد.
کائولینایت از یک صفحه تشکیل شده از پیوندهای Al-OH تشکیل شده است. یون‌های آلومینیوم قابل دسترس تشکیل هم آرایی با ۶ یون فلوراید داده و OH^- آزاد می‌شود. نسبت Al:OH در کائولینایت ۱:۲ می‌باشد. نشان‌داده شده است که OH^- شبکه‌ای کائولینایت توسط فلوئور جایگزین می‌شود. افزایش در pH با کمپلکس شدن آنیون فلوراید مشاهده می‌شود (Weinstein and Davison, ۲۰۰۴). بسیاری از مطالعات نشان داده‌اند که هیدروکسیدها و اکسیدهای آلومینیوم در خاک نقش مهمی دارند که این بدلیل تمایل اتم‌های Al^{+3} به F^- می‌باشد. جذب فلوراید توسط کانی‌های آلومینوسیلیکات لایه‌ای ترجیحا بر مکان‌های آلومینیوم اتفاق می‌افتد (Harrington et al., ۲۰۰۳).
همدماهای جذب سطحی جذب مواد جذب شونده بر روی سطوح جذب کننده را بطور کمّی نشان میدهند، معمولاً برای توصیف فرایند جذب سطحی مورد استفاده قرار میگیرند. هدف از انجام مطالعات همدمای جذب سطحی بدست آوردن پارامترهای جذب سطحی برای توصیف کمی جذب سطحی ترکیبی خاص در یک محیط خاص می‌باشد. بنابراین همدمای جذب سطحی باید توسط یک توصیف ریاضی بیان شود. برای توصیف همدماهای جذب سطحی چندین مدل ریاضی به کار رفته است. معادله مدل تقسیم خطی، فروندلیچ، معادله لنگمویر، دوبنین- رادوشکویچ و تمکین متداول‌ترین مدل‌های ریاضیاتی هستند که در مطالعه رفتار جذبی آلاینده‌های زیست محیطی کاربرد زیادی دارند. از طریق همدماهای لانگمویر و فروندلیچ اطلاعاتی درباره مکانیسم جذب سطحی و انرژی مورد نیاز برای جذب سطحی بدست نمی‌آید و باید از سایر همدماها برای تعیین مکانیسم جذب سطحی و انرژی مورد نیاز برای فرآیند استفاده شود (Asgari et al., ۲۰۱۲). این اطلاعات می‌تواند با استفاده از همدما دوبنین-رادوشکویچ (D-R) بدست آید. این همدما برای مدل کردن پدیده جذب سطحی فیزیکی یا شیمیایی بسیار معمول است (Solangi et al., ۲۰۱۰). در این پژوهش جذب فلوراید بر رس خالص کائولینایت به عنوان یکی از کانی‌های موجود در بسیاری از خاک‌ها توسط همدمای دوبنین-رادوشکویچ در دماهای مختلفی بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها
اندازه گیری جذب سطحی و تغییر pH بعد از فرایند جذب
مواد مورد نیاز در این آزمایش مانند رس کائولینایت و نمک‌های فلوئورید سدیم و کلرید سدیم از شرکت مرک آلمان خریداری شد. برای اندازه گیری غلظت فلوراید از دستگاه ISE مدل ۷۸۱ Metrohm و توسط الکترود فلوراید استفاده شد.
بدین منظور، مقدار یک گرم رس کائولینایت در لوله‌های سانتریفوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و ۲۵ میلی لیتر از محلول فلوراید (ساخته شده از نمک فلوئورید سدیم) 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 سانتریفوژکردن در دور ۵۰۰۰ دور و ۱۵ دقیقه جدا گردید. غلظت فلوراید و pH در محلول صاف شده توسط الکترود انتخابی یون قرائت شد.

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

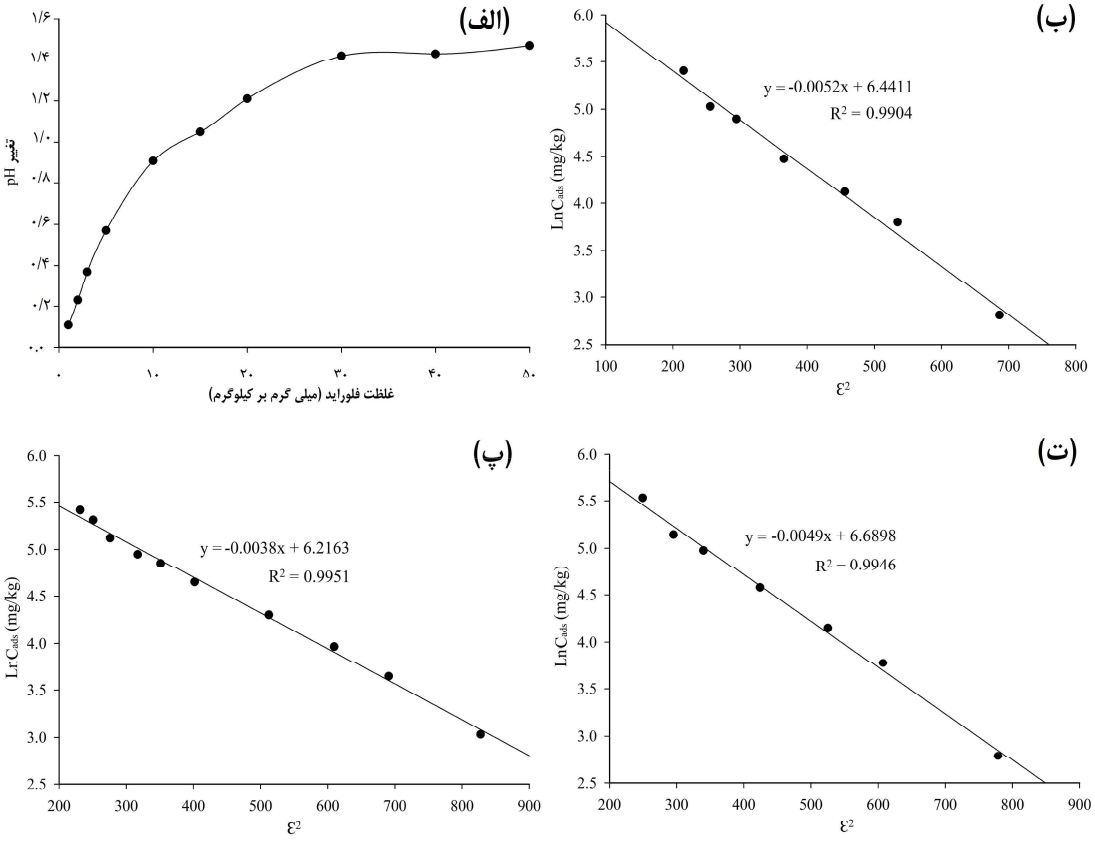
$$C_{ads} = \frac{(C_i - C_e)V}{M} \qquad (۱)$$

جائیکه M، C_e، C_i، C_{ads} 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 جذب سطحی فلوراید بر pH محلول

جذب سطحی فلوراید بر رس کائولینایت سبب تغییر در pH محلول می‌شود (شکل ۱- الف). همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت فلوراید در محلول، pH محلول نیز افزایش یافته که این افزایش تا غلظت‌های ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر ادامه می‌یابد و سپس تغییر pH تقریبا ثابت می‌ماند. نتایج نشان داد که جذب سطحی فلوراید بر رس کائولینایت در غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر فلوراید سبب افزایش pH به اندازه ۴/۱ واحد می‌شود. کائولینایت از یک صفحه تشکیل شده از پیوندهای Al-OH تشکیل شده است. یون‌های آلومینیوم قابل دسترس تشکیل هم آرایی با ۶ یون فلوراید داده و OH^- آزاد می‌شود. نسبت Al:OH در کائولینایت ۱:۲ می‌باشد (Sparks, ۱۹۹۵). نشان‌داده شده است که OH^- شبکه‌ای کائولینایت توسط فلوئور جایگزین می‌شود (Romar et al., ۲۰۰۹). نشان داده است که افزودن NaF بطور معنی داری سبب افزایش pH می‌شود. جانشینی F^- بجای OH^- در کانی‌های هیدروکسیدی مختلف علت این افزایش بود (Elrashidi and Lindsay, ۱۹۸۷). افزایش در pH با کمپلکس شدن آنیون فلوراید مشاهده می‌شود. این افزایش بدلیل جایگزینی گروه‌های OH^- سطحی توسط پیوندی کوئوردیناسیونی بین آنیون و یون‌های Al سطحی می‌باشد. فلوئور میل شدیدی برای تشکیل یون کمپلکس خیلی پایدار با آلومینیوم ($(AlF_6)^{3-}$) دارد و دارای شعاع یونی شبیه هیدروکسیل می‌باشد (Romar et al., ۲۰۰۹).



شکل ۱- اثر غلظت اولیه فلوراید محلول در تعادل با رس کائولینایت بر تغییر pH محلول (الف) برازش معادله همدمای دوبنین-رادوشکویچ با داده‌های جذب سطحی فلوراید بر رس کائولینایت

(ب) دمای ۱۵ °C، (پ) دمای ۲۵ °C و (ت) دمای ۳۵ °C

برازش معادله همدمای دوبنین-رادوشکویچ با داده‌های جذب سطحی در دماهای مختلف

برازش معادله همدمای دوبنین-رادوشکویچ با داده‌های جذب سطحی فلوراید بر رس کائولینایت در دماهای ۱۵، ۲۵ و ۳۵ درجه سانتیگراد در شکل ۱ نمایش داده شده است. مقادیر ضرایب این معادله در دماهای مورد مطالعه در جدول ۱ ارائه شده است. با توجه به ضرایب همبستگی بین داده‌های جذب سطحی فلوراید بر رس کائولینایت با معادله همدمای دوبنین-رادوشکویچ، نتایج این پژوهش نشان داد که این همدما می‌تواند بطور مناسبی جذب سطحی فلوراید بر رس کائولینایت را توضیح دهد (R^2>۰/۹۹). مقادیر Q_{max} ارائه شده در جدول ۱ نشان می‌دهد مقادیر حداکثر ظرفیت جذب سطحی تخمین زده شده توسط این مدل در دمای ۳۵ درجه بیشتر از دو دمای دیگر بدست آمد.

جدول ۱- مقادیر ضرایب معادله دوبنین-رادوشکویچ در سه دمای ۱۵، ۲۵ و ۳۵ درجه سانتیگراد

دما (درجه سانتیگراد)	K_{D-R} ($mol^2(KJ^2)^{-1}$)	Q_{max} (mg/kg)	E (KJ/mol)	SEE	R^2
۱۵	۰۰۵۲/۰	۱/۶۲۷	۸۰/۹	۹۴۵/۰	۹۹۰۴/۰
۲۵	۰۰۳۸/۰	۸/۵۰۰	۴۷/۱۱	۰۵۷/۰	۹۹۵۱/۰
۳۵	۰۰۴۹/۰	۲/۸۰۴	۱۰/۱۰	۰۷۵/۰	۹۹۴۶/۰

K_{D-R} در ارتباط با انرژی جذب سطحی می‌باشد که مقادیر آن در دماهای ۱۵، ۲۵ و ۳۵ در جدول ۱ ارائه شده است که مقدار آن در دمای ۲۵ درجه کمتر از دو دمای دیگر است. بنابرین میانگین انرژی آزاد جذب سطحی (E) از مقدار KD-R با استفاده از معادله (۴) محاسبه می‌شود.

$$\ln C_{ads} = \ln Q_{max} - K_{D-R}\varepsilon^2 \qquad (۲)$$

در مدل D-R، پتانسیل پولانی می‌باشد و از رابطه ۳ محاسبه می‌گردد. همچنین Q_{max} ظرفیت جذب سطحی (mg/kg) است و K_{D-R} یک ثابت در ارتباط با انرژی جذب سطحی می‌باشد. مقدار K_{D-R} ($mol^2(KJ^2)^{-1}$) می‌تواند از شیب نمودار $\ln C_{ads}$ در برابر ^{2} بدست آید و Q_{max} نیز از عرض از مبدا آن حاصل می‌شود.

$$\varepsilon = RT(1+\frac{1}{C_e}) \qquad (۳)$$

همانطور که در بالا ذکر شد، K_{D-R} در ارتباط با انرژی جذب سطحی می‌باشد بنابرین میانگین انرژی آزاد جذب سطحی (E) از مقدار K_{D-R} با استفاده از معادله ۴ محاسبه می‌شود:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{D-R}}} \qquad (۴)$$

مقدار E برای ارزیابی نوع جذب سطحی خیلی معمول است که اگر مقدار آن بین ۸ تا ۱۶ KJ/mol بود جذب سطحی می‌تواند توسط تبادل لیگاندی توضیح داده شود و اگر مقدار آن بین ۱ تا ۸ باشد جذب سطحی از نوع فیزیکی می‌باشد (Solangi et al., ۲۰۱۰). مقدار E برای جذب سطحی فلوراید بر رس کائولینایت بین ۸۰/۹ تا ۴۷/۱۱ KJ/mol بدست آمد. با توجه به اینکه مقدار آن بین ۸ تا ۱۶ KJ/mol بود جذب سطحی می‌تواند توسط تبادل لیگاندی توضیح داده شود (Solangi et al., ۲۰۰۹).

منابع

Asgari Gh., Roshani B. and Ghanizadeh Gh. ۲۰۱۲. The investigation of kinetic and isotherm of fluoride adsorption onto functionalize pumice stone, Journal of Hazardous Materials ۲۱۷: ۱۲۳-۱۳۲.

Davison A.W. ۱۹۸۳. Uptake, translocation and accumulation of soil and airborne fluorides by vegetation. In: Shupe, J.L., Peterson, H.B. and Leone, N.C. (eds) Fluorides: effects on vegetation, animals and humans. Paragon Press, Salt Lake City, Utah, USA.

Elrashidi M.A. and Lindsay W. L. ۱۹۸۷. Effect of Fluoride on pH, organic matter and solubility of elements in soils, Environmental Pollution, ۴۷: ۱۲۳-۱۳۳.

Hamidpour M., Kalbasi M., Afyuni M., Shariatmadari H., Holm P.E. and Hansen H.Ch.B. ۲۰۱۰. Sorption hysteresis of Cd(II) and Pb(II) on natural zeolite and bentonite, Journal of Hazardous Materials ۱۸۱: ۶۸۶-۶۹۱.

Harrington L.F., Cooper E.M. and Vasudevan D. ۲۰۰۳. Fluoride sorption and associated aluminum release in variable charge soils, Journal of Colloid and Interface Science ۲۶۷:۳۰۲-۳۱۳.

Romar A., Gago C., Fernandez-Marcos M.L. and Alvarez E. ۲۰۰۹. In uence of fluoride addition on the composition of solutions in equilibrium with acid soils, Pedosphere ۱۹(۱): ۶۰-۷۰.

Solangi I.B., Memon Sh. and Bhanger M.I. ۲۰۰۹. Removal of fluoride from aqueous environment by modified Amberlite resin, Journal of Hazardous Materials ۱۷۱: ۸۱۵-۸۱۹.

Solangi I.B., Memon Sh. and Bhanger M.I. ۲۰۱۰. An excellent fluoride sorption behavior of modified amberlite resin, Journal of Hazardous Materials ۱۷۶ (۱-۳): ۱۸۶-۹۲.

Sparks D. ۱۹۹۵. Environmental soil chemistry. CRC press, Boca Raton, FL, USA.

Weinstein L.H. and Davison A. ۲۰۰۴. Fluorides in the Environment, Effects on Plants and Animals. CABI Publishing. CAB International. Wallingford, UK.

Abstract

Fluoride is an essential ion for humans and animals, but in high concentrations in drinking water can be toxic. One of the processes and controls related to the concentration of fluoride in the ground water fluoride intake is in the soil. The present study examined the properties of adsorption of fluoride on kaolinite clay. The results showed that the adsorption of fluoride on kaolinite increased solution pH levels. This may be due to the replacement of F^- instead of OH^- ions on the surfaces. Data fitted on Dubinin and Radushkevich isotherm showed that the adsorption isotherm can explain fluoride on kaolinite clay ($R^2 > ۰.۹۹$) properly. The maximum adsorption of fluoride on kaolinite in the temperatures of ۱۵, ۲۵ and ۳۵°C was ۶۲۷, ۵۰۰ and ۸۰۴ mg/kg, respectively. Also, according to this isotherm, ligand exchange was the main mechanism for fluoride adsorption.