



مطالعه سینتیک و ترمودینامیک حذف یون فلوراید از محلول‌های آبی با استفاده از هیدروکسی آپاتیت نانوساختار

اسماعیل صلاحی، ایمان مباشرپور، فاطمه عسجدی

پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

esmaeil.salahi@outlook.com

چکیده: یکی از روش‌های مفید برای حذف فلوراید از آب، استفاده از روش جذب است. هیدروکسی آپاتیت یکی از جاذب‌های پر بازده بوده و خواص جنبی آن در سال‌های اخیر مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. در این پژوهش نانوذرات هیدروکسی آپاتیت به روش هم‌رسوبی تهیه و برای بررسی فازی از آنالیز پراش پرتو ایکس و شناسایی گروههای عاملی از طیف نکاری فروسرخ استفاده شد. اندازه و شکل ذرات توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری دیده شد. نتایج تشکیل نانوذرات میله‌ای با قطر کمتر از ۱۰ نانومتر و طول حدود ۲۰ نانومتر از هیدروکسی آپاتیت را تایید کردند. برای بررسی جذب فلوراید توسط هیدروکسی آپاتیت، آزمایش‌های غیریبوسته با تغییر دما، غلظت‌های گوناگون ماده جاذب، غلظت اولیه فلوراید و اسیدیتیه انجام شد. مقدار فلوراید باقی مانده در محلول با آنالیز کروماتوگرافی تعیین شد. مدل فرنزیلیش به عنوان مدل تک‌دمای حاکم بر این فرایند انتخاب شد. با بررسی سه مدل سینتیکی شبه درجه یک، شبه درجه دو و درجه دو مشخص شد که جذب شدن فلوراید بر سطح هیدروکسی آپاتیت از مدل درجه دوم پیروی می‌کند. در ادامه انتالپی، انترپوی و انرژی آزاد گیبس با معادلات ترمودینامیکی محاسبه شد.

کلید واژه: هیدروکسی آپاتیت، فلوراید، جذب، نانوساختار.

۱- مقدمه

راه مهم ورود فلوراید به بدن، از طریق آب‌های آلوده است. غلظت یون فلوراید در این آب‌ها از ده تا هزار میلی‌گرم بر لیتر متغیر است. مقدار مجاز این یون در آب آشامیدنی، طبق اعلام موسسه بهداشت جهانی، $1/5$ میلی‌گرم بر لیتر است. میزان فلوراید در آب آشامیدنی بسیاری از مناطق دنیا بیش از مقدار استاندارد است و ایران نیز یکی از این مناطق به شمار می‌آید [۱-۳]. آلودگی آب‌های زیزمنی به فلوراید، یکی از مسایل مهم زیستمحیطی بوده و هست. فلوراید به طور وسیعی در محیط زندگی انسان پراکنده شده و با اتحلال کانی‌های دارای این یون، به تدریج و با سرعت بسیار پایینی وارد آب‌های زیزمنی می‌شود. کانی‌های گوناگونی مانند فلوریت، بیوتیت و توپاز شامل فلوراید با قابلیت آزاد شدن در آب‌های زیزمنی هستند [۴]. علاوه بر این، صنایع گوناگون مانند شیشه، سرامیک، نیم‌رساناهای، ایستگاه‌های تولید نیترو توسط زغال‌سنگ، واحدهای استخراج بریلم، کارگاه‌های تولید آهن نیز این منبع آلودگی را وارد محیط زیست می‌کنند. روش رایج حذف فلوراید از آب استفاده از آهک و رسوب به صورت فلوریت است. رسوب و کواکلومره کردن توسط آهن سه ظرفیتی [۵]، آلومینای فعال شده [۶]، لجن آلومینا [۷] و کلسیم [۸] به صورت گستردۀ مطالعه و بررسی شده است. روش‌های تعویض یونی [۹]، الکترودیالیز [۱۰] و اسمز معکوس [۱۱] در حال

مطالعات کامل‌تر هستند. برخی معایب این روش‌ها هزینه بالای آن‌ها و وارد شدن یون مضر دیگر به آب است. در میان روش‌های گوناگون، روش جذب به عنوان روش مناسبی از نظر سادگی اجرا، بازده و هزینه است و به طور گستردگی مورد استفاده قرار می‌گیرد. هیدروکسی آپاتیت به دلیل قدرت تعویض کاتیونی و آنیونی یکی از مواد شناخته شده در فرایند جذب به شمار می‌رود. در ساختار هیدروکسی آپاتیت جایگزینی هریک از عناصر استرانسیم، باریم، پتاسیم، منگنز و روی به جای کلسیم، گوگرد، سیلیسیم و وانادیم به جای فسفر و کلر و فلوئور به جای هیدروکسیل مقدور است. برخی عناصر مثل کربن می‌توانند به صورت گروه کربنات جایگزین فسفات و نیز هیدروکسیل شوند [۱۲]. این توانایی هیدروکسی آپاتیت آن را به ماده مناسبی برای حذف آلودگی‌های گوناگون از جمله فلوئور تبدیل کرده است. هیدروکسی آپاتیت برای جذب مواد گوناگونی شامل انواع رنگ‌ها [۱۳]، فلن [۱۴]، کاتیون‌های فلزات سنگین کادمیم، سرب، سلنیم، جیوه [۱۵] و قلع [۱۶] مورد استفاده قرار گرفته است. در زمینه حذف فلوئور توسط این ماده نیز مطالعاتی انجام شده است. برای مثال جیمنز [۱۷] و همکارانش جذب فلوئور بر سطح هیدروکسی آپاتیت را بررسی و این ماده را به عنوان ماده جاذب مناسبی برای جذب فلوئور معرفی کردند. در مطالعه جیمنز، ذرات آپاتیت، نانوساختار نبوده و مورفولوژی آن‌ها نیز بررسی نشده است. از آنجا که در جذب آلاینده‌ها، سطح ماده جاذب از اهمیت زیادی برخوردار است در این پژوهش از نانوذرات هیدروکسی آپاتیت استفاده شده است. در پژوهش دیگری که از نانوذرات هیدروکسی آپاتیت برای حذف آنیون فلوئور استفاده شده بود [۱۸]، ذرات پس از سنتز شدن، تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. این در حالی است که عامل مهم دیگر در فرایند جذب، بلورینگی ماده جاذب است. با کاهش بلورینگی، قدرت جذب افزایش می‌یابد [۱۹]. در این پژوهش، از ذرات هیدروکسی آپاتیت نانوساختار با بلورینگی پایین برای جذب فلوئور استفاده شده و نتایج متفاوتی نسبت به سایر مقالات به دست آمده است.

۲- فعالیت‌های تجربی

۱-۲- مواد اولیه

مواد مورد نیاز در این پژوهش عبارتند از نیترات کلسیم چهار آبه، دی‌آمونیم هیدروژن فسفات برای سنتز هیدروکسی آپاتیت، فلوراید سدیم به عنوان منبع تامین کننده فلوئور، آمونیا و اسید کلریدریک برای تنظیم pH. تمام مواد بالا ساخت شرکت مرک آلمان بود.

۲-۲- سنتز هیدروکسی آپاتیت

در ابتدا محلول‌های دارای کلسیم و فسفر به طور جداگانه و با استفاده از نیترات کلسیم چهار آبه ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)، دی‌آمونیم هیدروژن فسفات ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) و آب مقطر هر کدام با حجم ۳۰۰ میلی‌لیتر تهیه شدند. مقدار کلسیم و فسفر در محلول‌ها، برابر با مقدار استوکیومتری $1/67$ مطابق با فرمول $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6}(\text{OH})_2$ تنظیم شدند. pH محلول نیترات کلسیم با استفاده از محلول آمونیاک با استفاده از pH متر دیجیتالی برابر با ۱۱ تنظیم شد. سپس محلول دارای فسفر با استفاده از یک بورت در مدت تقریباً ۱۵۰ دقیقه به آرامی و به صورت قطره قطره به محلول کلسیم اضافه شد. در تمام مدتی که واکنش انجام می‌گرفت، pH با افزودن محلول آمونیاک بین ۱۰/۵ تا ۱۱ ثابت نگه داشته شده و نیز محلول داخل محفظه واکنش همزده شد تا محصول به طور

یکنواخت تشکیل شود. در پایان عملیات، افزودن دو محلول بهم، رسوب ژل مانند تشکیل شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار داده شد. رسوب تهیه شده با استفاده از سانتریفوژ در مدت ۱۰ دقیقه از محلول جدا شد و سه مرتبه با آب و اتانول و به کمک دستگاه فراصوتی شستشو داده شد تا یون‌های اضافی از رسوب جدا شوند. سرانجام رسوب‌های به دست آمده به ظرف‌های شیشه‌ای تخت منتقل و در خشک کن در دمای $100 \pm 5^\circ\text{C}$ ۲۴ ساعت خشک شدند. رسوب‌های خشک، با استفاده از هاون عقیق به طور دستی ساییده شدند. برای بررسی فازی پودر به دست آمده، نمونه‌ها تا دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده و با روش پراش پرتو ایکس Philips PW 3710 (XRD) شناسایی شدند. شناسایی گروه‌های عاملی به کمک انجام شد. بررسی مورفولوژی با میکروسکوپ الکترونی عبوری انجام شد. پس از انجام آنالیز‌های مورد نظر، آزمایش‌های جذب انجام شد.

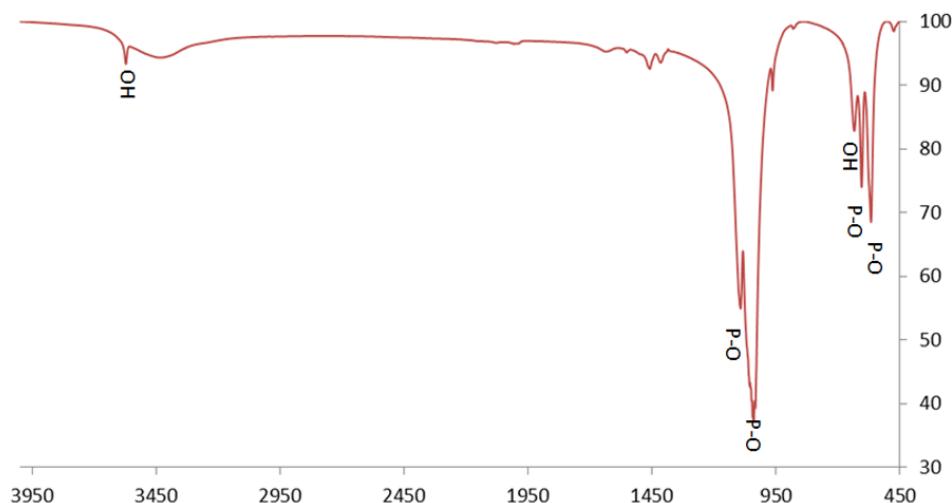
۳-۲- آزمایش‌های جذب

برای بررسی اثر pH، با حل کردن مقدار مناسبی نمک فلوراید سدیم در آب مقطر و رساندن حجم محلول به ۵۰۰ میلی‌لیتر محلولی دارای ۲۰ (میلی‌گرم بر لیتر) یون فلوئور تهیه شد. پیش از شروع آزمایش‌های جذب، از این محلول نمونه‌ای به عنوان شاهد برداشته شد. سپس در حال هم‌زدن محلول، مقدار $1/5$ گرم هیدروکسی آپاتیت به محلول اضافه کرده و توسط پیپت و در زمان‌های مشخص 10 ، 30 ، 60 و 90 دقیقه، 5 میلی‌لیتر از محلول جدا شده و پس از عبور از کاغذ صافی، داخل ظرف نمونه ریخته می‌شود. این آزمایش در pHهای 5 و $10/5$ تکرار شد. در تمام مراحل جذب، سرعت هم‌زدن نمونه برابر با 300 دور بر دقیقه تنظیم شد. برای بررسی اثر غلظت فلوئور، با ثابت نگهداشتن سایر متغیرها، مقدار اولیه فلوئور برابر با 40 و 60 (میلی‌گرم بر لیتر) تنظیم شد. از عوامل موثر دیگر بر فرایند جذب مقدار ماده جاذب است. در آزمایش‌های بعدی، مقدار اولیه هیدروکسی آپاتیت نanosاختار برابر با $6/0$ و $15/0$ گرم انتخاب شد. برای بررسی اثر زمان و دما آزمایش‌ها در سه دمای 23 ، 25 و 50 درجه سانتی‌گراد انجام شد. مقدار فلوراید باقی مانده در هر مرحله، با استفاده از آنالیز کروماتوگرافی یونی تعیین شد. تنظیم دما و pH توسط pH متر دیجیتال مجهز به کنترل کننده دما انجام شد.

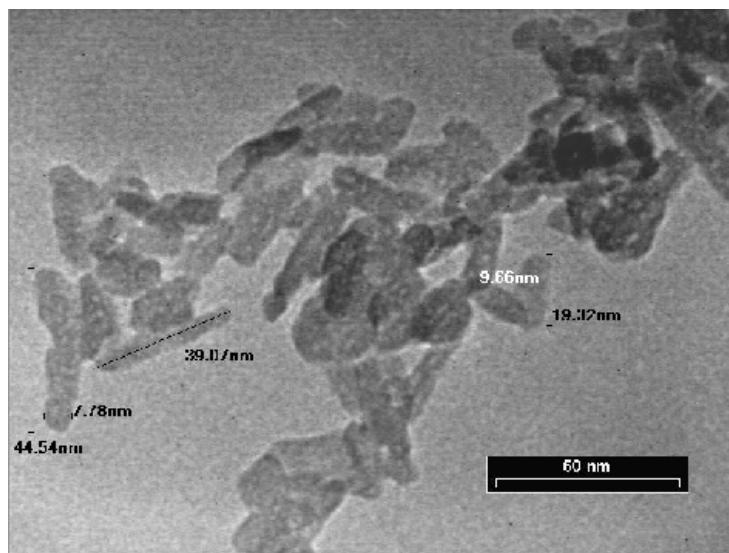
۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی هیدروکسی آپاتیت سنتز شده

بررسی ساختار رسوب به دست آمده پس از خشک کردن، توسط FT-IR (شکل ۱) نشان می‌دهد که این پودر دارای ساختار شناخته شده آپاتیتی است، به طوری که باندهای جذبی در 633cm^{-1} و 3572cm^{-1} معرف حضور OH^- و باندهای جذبی در محدوده $560-610\text{cm}^{-1}$ و $1050-1100\text{cm}^{-1}$ نشان دهنده حضور عامل PO_4^{3-} در ساختار هستند. آب جذب شده نیز در عدد موج 3572 پیک پنهانی را نشان می‌دهد. برای بررسی مورفولوژی ذرات، میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به تصاویر به دست آمده، تشکیل نanosاختار تایید می‌شود. ذرات تشکیل شده نانومیله‌هایی با قطر کمتر از 10 نانومتر و طول حدود 20 نانومتر هستند.

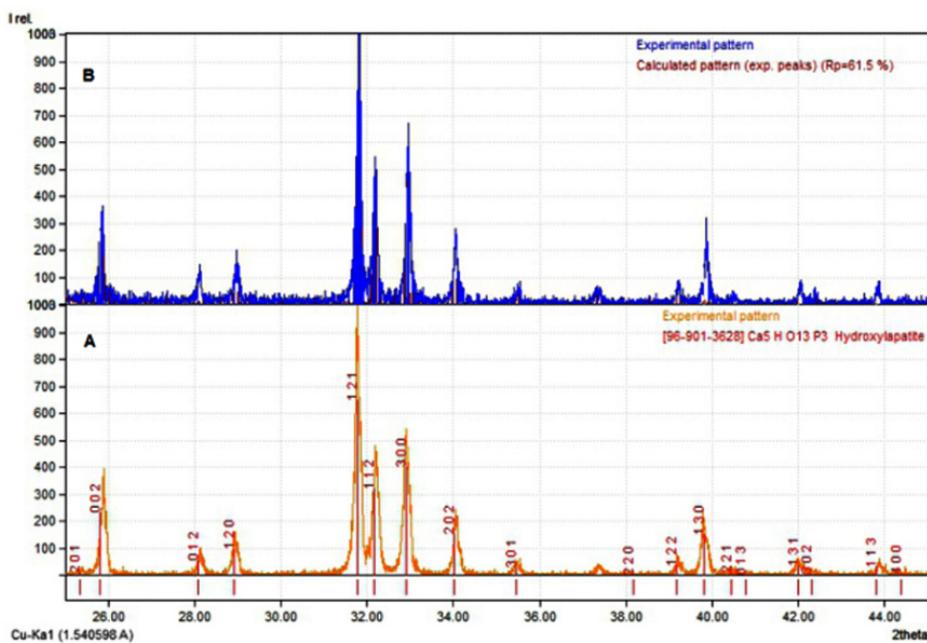


شکل ۱- پودر هیدروکسی آپاتیت سنتز شده



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از پودر هیدروکسی آپاتیت خشک شده در دمای ۱۰۰°C

در شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس، XRD هیدروکسی آپاتیت پیش و پس از انجام فرایند جذب، نشان داده شده است. تغییر در محل پیک‌ها نسبت به هیدروکسی آپاتیت، پیش از جذب، در برخی صفحات مانند صفحه [۲۰۲] قابل مشاهده است. افزایش زاویه پراش و در پی آن، کاهش فاصله بین صفحات، بهدلیل اندازه کوچکتر شعاع فلوئور نسبت به یون‌های هیدروکسیل است. شدت پراش صفحات گوناگون نیز افزایش اندکی را نشان می‌دهد. این افزایش شدت بهویژه در صفحه [۳۰۰] محسوس است. اندازه مکان‌های آنیونی ساختار هیدروکسی آپاتیت به اندازه یون‌های فلوراید نزدیکتر هستند [۱۵] و بنابراین با جایگزینی این یون از کرنش‌های داخلی شبکه کاسته شده و بلورینگی افزایش می‌یابد. این نکته با مطالب اشاره شده توسط سایر پژوهشگران در مورد جایگزین شدن فلوئور در ساختار هیدروکسی آپاتیت در تطابق است [۲۰ و ۲۱]. بنابراین؛ می‌توان نتیجه گرفت که فلوئور جذب شده، در ساختار هیدروکسی آپاتیت وارد شده است.



شکل ۳- الگوی XRD هیدروکسی آپاتیت. A: پیش و B: پس از انجام فرایند جذب

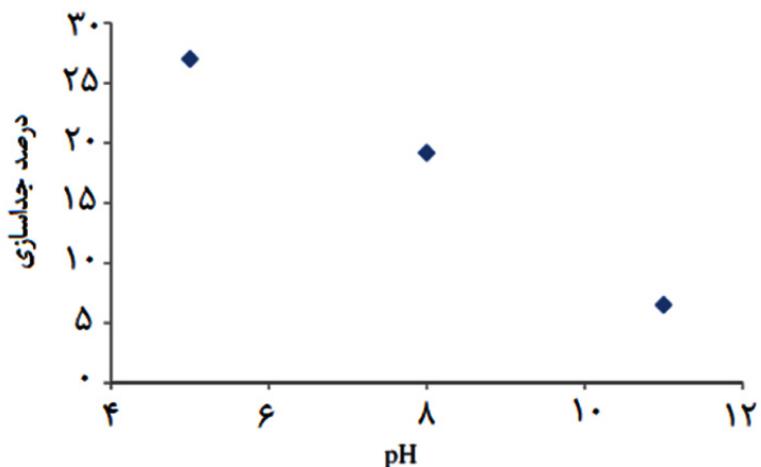
۳-۲- تاثیر pH بر میزان جذب فلوراید

اسیدیتیه محیط یکی از عوامل موثر بر جذب یون‌های گوناگون است. جذب فلوراید بر سطح نانوساختار هیدروکسی آپاتیت در سه pH اولیه، ۵، ۸ و ۱۰/۵ برسی شد. شرایط دیگر از جمله مقدار فلورئور اولیه، مقدار ماده جاذب و ... ثابت نگه داشته شدند. شکل ۴ اثر pH بر درصد جذب فلوراید را نشان می‌دهد. دیده می‌شود که با افزایش pH مقدار جذب کاهش می‌یابد. البته با توجه به انحلال هیدروکسی آپاتیت در pH کمتر از ۴ در کاهش pH محدودیت وجود دارد و نیز باید این نکته را در نظر داشت که با کاهش pH در حد اسیدی، احتمال تشکیل فلوریت (CaF_2) افزایش می‌یابد و نمی‌توان تمامی فلورئور حذف شده را به جذب توسط هیدروکسی آپاتیت نسبت داد. در محیط اسیدی با وجود یون‌های هیدروژن، احتمال تشکیل اسید فلوریک که ثابت یونیزه شدن پایینی دارد افزایش می‌یابد. بنابراین مقدار فلورئور آزاد، کاهش خواهد یافت و نیز در محیط بازی، یون‌های هیدروکسیل به عنوان رقیبی برای یون‌های فلورئور عمل کرده و با جذب شدن بر سطح هیدروکسی آپاتیت، علاوه بر اشغال کردن مکان‌های سطحی، بار سطحی را منفی کرده و باعث دفع یون‌های فلورئور خواهند شد. pH_{pzc} ، که در واقع همان pH نقطه ایزوالکتریک است، برای ترکیب هیدروکسی آپاتیت در مقالات گوناگون حدود ۷/۵ گزارش شده است [۱۳]. پس در مقادیر پایین‌تر یعنی در محیط اسیدی، سطح هیدروکسی آپاتیت دارای بار مثبت بوده و نیروی الکترواستاتیک بین سطح و آنیون‌های فلورئور باعث جذب بیشتر فلورئور خواهد شد. در محیط‌های بازی، سطح ماده پروتون‌زدایی شده و بار منفی سطح باعث دفع یون‌های فلورئور می‌شود و در نتیجه مقدار جذب کاهش می‌یابد.

۳-۳- اثر غلظت اولیه فلوئور

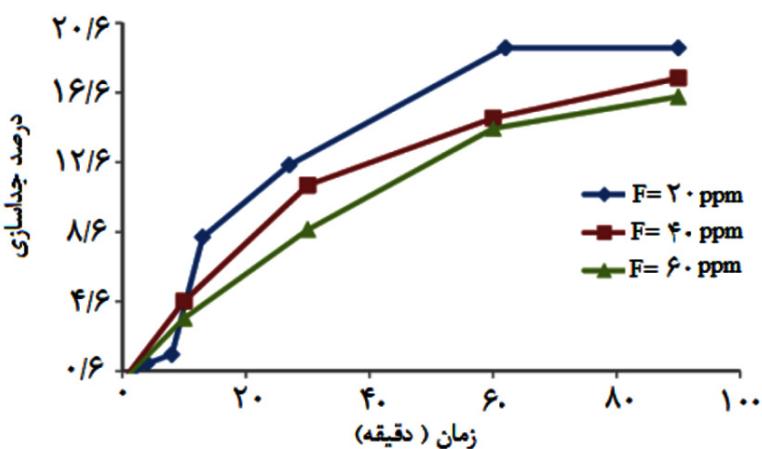
با افزایش غلظت فلوئور اولیه، مقدار جذب افزایش، ولی درصد جذب فلوئور کاهش می‌یابد. این مسئله به دلیل محدود بودن

مکان‌های جذب در هیدروکسی آپاتیت است. نمودار درصد جذب فلوراید با غلظت‌های اولیه متفاوت و در زمان‌های گوناگون در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۴- اثر pH بر درصد نهایی جذب فلوراید

(دما ۲۹۶ کلوین، مقدار ماده جاذب: ۱ (گرم بر لیتر) غلظت اولیه یون فلورئور ۲۰ (میلی گرم در لیتر))

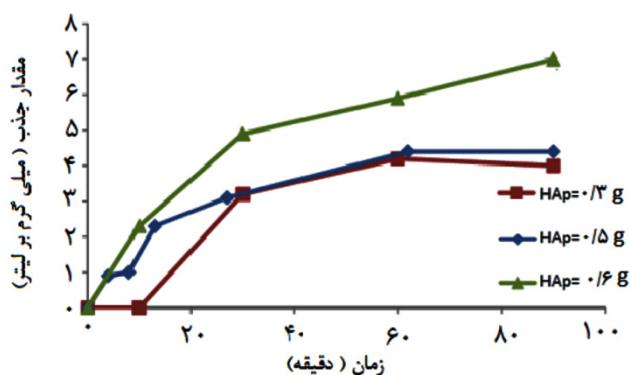


شکل ۵- درصد جذب فلوراید با زمان در غلظت‌های گوناگون فلورئور اولیه

(دما ۲۹۶ کلوین، مقدار ماده جاذب: ۱ (گرم بر لیتر) غلظت اولیه یون فلورئور ۲۰، ۴۰ و ۶۰ (میلی گرم در لیتر))

۴-۳- اثر مقدار ماده جاذب

با افزایش مقدار ماده جاذب، درصد حذف فلوراید افزایش می‌یابد. این پدیده با استفاده از افزایش محل‌های جذب با افزایش مقدار ماده جاذب قابل توجیه است. مقدار فلورئور جذب شده با سه مقدار گوناگون از هیدروکسی آپاتیت در شکل ۶ دیده می‌شود. در نمودار شکل ۶ اثر زمان نیز بر مقدار جذب فلورئور دیده می‌شود. جذب فلوراید در ۳۰ دقیقه اول، با سرعت زیاد انجام شده و پس از آن شیب کم نمودار حاکی از سرعت بسیار پایین جذب است، به طوری که در طول ۱ ساعت، زمان بین ۳۰ و ۹۰ دقیقه، مقدار جذب در محدوده مورد آزمایش تفاوت چشمگیری از خود نشان نمی‌دهد.

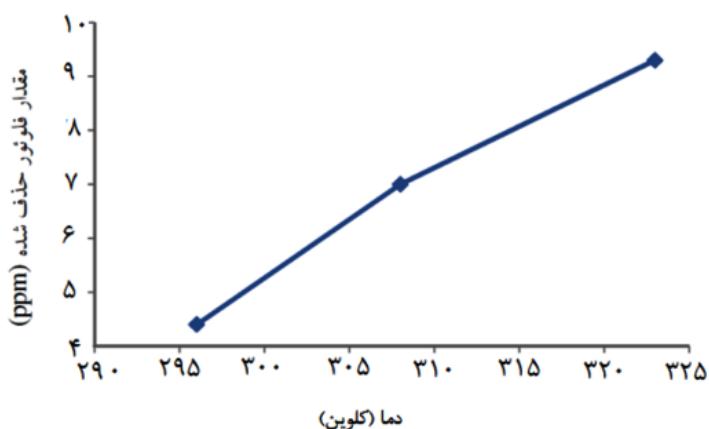


شکل ۶- مقدار فلور ایون حذف شده با زمان و با مقادیر گوناگون از نانوهیدروکسی آپاتیت

(دما ۲۹۶ کلوین، غلظت اولیه یون فلور ایون ۲۰ (میلی گرم در لیتر))

۳-۵- اثر دما

شکل ۷ میزان نهایی حذف یون فلوراید در دماهای گوناگون را نشان می‌دهد. با افزایش دما، مقدار حذف آنیون فلوراید نیز افزایش می‌یابد که حاکی از آنست که حذف فلوراید توسط هیدروکسی آپاتیت، پدیده‌ای گرماگیر است. بیشترین مقدار جذب مربوط به دما ۵۰ درجه سانتی‌گراد و برابر با $9/3$ (میلی گرم بر لیتر) یعنی ۴۶٪ مقدار فلور ایون اولیه است.



شکل ۷- میزان نهایی حذف یون فلوراید (ppm) در دماهای گوناگون

(دما ۲۹۶ کلوین، مقدار ماده جاذب: ۱ (گرم بر لیتر) غلظت اولیه یون فلور ایون ۲۰ (میلی گرم در لیتر))

۳-۶- تعیین تک‌DMAها

به دست آوردن معادله‌ای که با استفاده از آن به توان جاذبهای گوناگون را با هم مقایسه و سیستم بهینه‌ای را برای عملکرد ماده جاذب خاصی تعیین کرد، بسیار اهمیت دارد. این معادلات تک‌DMAها جذب شناخته می‌شوند. تک‌DMAها جذب، نشان دهنده توزیع ماده جذب شونده بین محلول و ماده جاذب هستند. برای بررسی ماهیت جذب فلوراید از اطلاعات به دست آمده در غلظت‌های اولیه گوناگون از فلوراید و ثابت نگهداشتن سایر شرایط استفاده می‌شود. برای تعیین غلظت تعادلی جذب فلوراید بر روی هیدروکسی آپاتیت از غلظت‌های ۲۰-۶۰ (میلی گرم بر لیتر) یون فلوراید در دما ۲۹۶ کلوین و $pH=8$ استفاده شد. غلظت

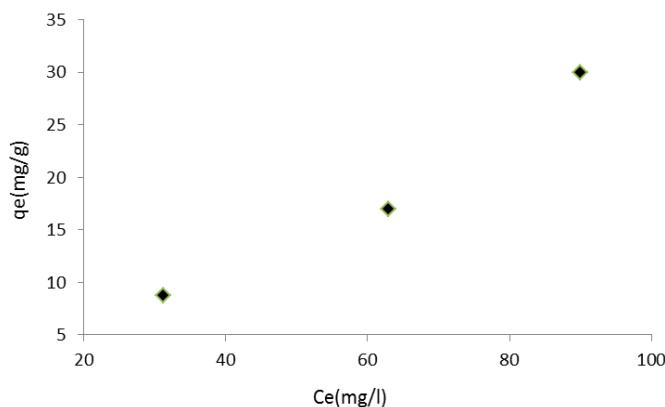
فلوراید پس از گذشت ۱۸۰ دقیقه به عنوان شرایط تعادل در نظر گرفته شد زیرا که پس از گذشت این زمان غلظت فلوراید تقریباً ثابت بوده و تغییرات آن ناچیز بود. سپس از رابطه زیر غلظت تعادلی محاسبه شد:

$$q_e = (C_0 - C_e) / W \quad (1)$$

غلظت اولیه بحسب (C_0) (mg/L) و W مقدار ماده جاذب (mg/L) است. از این رابطه q_e که ظرفیت یا قابلیت جذب نام دارد محاسبه می‌شود. شکل ۸ نمودار q_e بر حسب C_e را نشان داده شده است. با افزایش ظرفیت جذب، مقدار فلوراید در محلول افزایش و در نتیجه تعداد یون‌های موجود در سطح هیدروکسی آپاتیت افزایش می‌یابد. تک‌دمای لانگمیر و فرندلیش از پرکاربردترین و رایج‌ترین تک‌دمای‌های مورد استفاده در این زمینه هستند. تک‌دمای فرندلیش معادله‌ای است که براساس تجربه به دست آمده است ولی تک‌دمای لانگمیر با فرض اینکه بیشترین جذب، زمانی اتفاق می‌افتد که تک لایه‌ای از ماده جذب شونده سطح ماده جاذب را بیوشاند و نیز انرژی جذب برای تمام مولکول‌ها یکسان بوده و برهمکنشی بین مولکول‌های جذب شده وجود ندارد، ابداع شده است. تک‌دمای لانگمیر با معادله خطی ریاضی زیر نشان داده می‌شود:

$$1/q_e = 1/q_{max} + 1/q_{max} b C_e \quad (2)$$

ثابت لانگمیر نمایشگر انرژی جذب (لیتر بر میلی‌گرم)، q_e ظرفیت جذب تعادلی (میلی‌گرم بر گرم)، q_{max} بیشترین ظرفیت جذب (میلی‌گرم بر گرم) و نمایشگر مقدار جذب تک لایه از یون آلائینده فلورین بر سطح ماده جاذب و C_e غلظت تعادلی فلوراید در محلول (میلی‌گرم بر لیتر) است.



شکل ۸- نمودار غلظت تعادلی فلوراید (C_e (mg/L)) در محلول و ظرفیت جذب هیدروکسی آپاتیت (q_e (mg/g)) (گرم بر لیتر) غلظت اولیه یون فلورئور ۲۰، ۴۰ و ۶۰ (میلی‌گرم در لیتر)) کلوین، مقدار ماده جاذب: ۱ (گرم بر لیتر) غلظت اولیه یون فلورین (میلی‌گرم در لیتر))

با رسم منحنی $1/q_e = 1/C_e$ و محاسبه شیب و عرض از مبدأ این منحنی به ترتیب مقادیر $1/q_{max} b$ و $1/q_{max}$ و با استفاده از این دو مقدار q_{max} و b به دست می‌آید. رابطه تک‌دمای فرندلیش در حالت لگاریتمی به صورت زیر است:

$$\log q_e = \log K_f + (1/n) \log C_e \quad (3)$$

و $\log C_e$ شاخصی از مقدار جذب و K_f ثابت فرندلیش و شاخصی از ظرفیت جذب است. با رسم منحنی $\log q_e$ بر حسب C_e و $1/n$

محاسبه شبیب و عرض از مبدأ خط، می‌توان این مقادیر را تعیین کرد. با مقایسه معادلات خطوط گذرا از نقاط تجربی و روابط مربوط به هر تکدها، ثوابت مربوط به تکدهای لانگمیر و فرندیش محاسبه شده و در جدول ۱ نشان شده است.

جدول ۱ - ثوابت تکدهای بررسی شده

لانگمیر		
mg/g)(q _{max}	b (L/mg)	R ²
۷۱۴/۲۸	۰/۰۰۵۲	۰/۹۹
فرندیش		
K _f ((mg/g) (mg/L) ^{-1/n})	n	R ²
۴/۹۱۱	۱/۱۵۰۴	۰/۹۸

مقدار q_{max} به دست آمده در تکدهای لانگمیر مقدار منطقی به نظر نمی‌رسد و با مقادیر به دست آمده در منابع، قابل مقایسه نیست و عددی بسیار بزرگ است. در برخی مقالات مدل جذب لانگمیر به عنوان مدل توصیف کننده جذب شناخته شده است. در این مقالات، ثابت جذب لانگمیر برای جذب فلوراید بر هیدروکسی آپاتیت برابر با ۳/۱۲ [۲۲] (mg/g) و ۴/۵۷ [۲۳] (mg/g) محاسبه شده است. در فرایندهای جذب برای یون‌های دیگر بر سطح هیدروکسی آپاتیت نیز محدوده‌ای زیر ۲۰۰ (mg/g) [۲۴] می‌شود.

بنابراین با وجود ثابت همبستگی (R²) کوچکتر، به نظر می‌رسد تکدهای فرندیش برای جذب فلور ایون مناسب بوده و ثابت تکدهای ۴/۹ (mg/g) (mg/L)^{-1/n} عدد منطقی و مناسبی است. ثابت تکدهای بین ۱ تا ۱۰ نشان می‌دهد که جذب فلور ایون بر سطح هیدروکسی آپاتیت جذب مطلوب به شمار می‌رود. همچنین تطابق این مدل بیانگر غیرهمگن بودن سطح هیدروکسی آپاتیت است. تطابق این مدل با فرایند جذب فلوراید توسط سایر نویسندها نیز گزارش شده است [۱۷ و ۱۸] با این حال ثابت جذب به دست آمده در این پژوهش بالاتر از موارد اشاره شده در این دو منبع است. این بالا بودن ثابت جذب به اندازه ذرات کوچکتر و بلورینگی پایین‌تر هیدروکسی آپاتیت تهیه شده مربوط می‌شود.

۷-۳ - سینتیک جذب

در تمامی فرایندهای بر پایه جذب مطالعه سینتیک اثر مهمی در طراحی آزمایش‌ها دارد. تغییرات غلظت فلور ایون بر حسب زمان برای بررسی سینتیک فرایند جذب مورد استفاده قرار می‌گیرد. اطلاعات به دست آمده در pH خنثی و در غلظت اولیه فلور ایون ppm ۲۰ با استفاده از سه مدل شبه درجه یک و شبه درجه دو و درجه دو آزموده می‌شود. رابطه سینتیکی شبه درجه یک و شبه درجه دو پس از انتگرال‌گیری به ترتیب به صورت‌های زیر معرفی می‌شود:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - Kt \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{Kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

q_t ظرفیت جذب در زمان t ، ظرفیت جذب در حال تعادل در دو معادله و K ثوابت سرعت دو رابطه است. برای آزمودن مدل شبه درجه یک نمودار $\text{Log}(q_e - q_t)$ بر حسب t و برای آزمودن مدل شبه درجه دو نمودار t/q_t بر حسب t برای دمای ۲۳ درجه سانتی گراد رسم شد. در نهایت برای بررسی مدل درجه دو طبق رابطه زیر:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \left(\frac{1}{q_e}\right) + Kt \quad (6)$$

نمودار $1/(q_e - q_t)$ بر حسب t رسم شد. با تعیین شیب و عرض از مبدأ ثوابت هر سه مدل سینتیکی تعیین شد و در جدول ۲ این ثوابت همراه با مقدار انحراف آن‌ها گزارش شده است.

جدول ۲- مقادیر q_e ، K و R^2 برای سه مدل بررسی شده

R^2	K	$q_e (\text{mg/g})$	
۰/۹۶	۰/۰۳۵	۲/۵۴۰	شبه درجه یک
۰/۸۵	۰/۰۰۱۶	۱۴/۵۷	شبه درجه دو
۰/۹۷	۰/۰۰۶۹	۹/۲۶	درجه دو
		۱۰/۲	مقدار تجربی

با در نظر گرفتن مقادیر به دست آمده در جدول دیده می‌شود که در مدل شبه درجه یک با وجود خطی بودن و مقدار بالای ثابت همبستگی (R^2) اختلاف زیادی بین جذب تعادلی بدست آمده از این مدل و مقدار تجربی این عامل وجود دارد. مدل شبه درجه دو ثابت همبستگی پایینی داشته که از عدم تطابق مناسب نقاط تجربی با خط گذرا از بین آن‌ها ناشی می‌شود. مدل درجه دو مقدار همبستگی مناسب داشته و q_e به دست آمده در این رابطه سیار نزدیک به مقدار تجربی است. بنابراین مناسب‌ترین رابطه سینتیکی توصیف کننده فرایند مدل درجه دوم انتخاب می‌شود.

۸-۳- ترمودینامیک جذب

برای بررسی امکان‌پذیری و نیز خود به‌خودی بودن فرایند جذب، عامل‌های ترمودینامیکی انرژی آزاد گیبس، انتالپی و انتروپی به ترتیب زیر محاسبه می‌شود. انتالپی جذب با استفاده از رابطه وانت-هوف^۱ قابل محاسبه است:

$$\ln K = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT) \quad (7)$$

K برابر با نسبت فلوئور جذب شده بر سطح هیدروکسی آپاتیت (mg/g) به فلوئور آزاد موجود در محلول (mg/Lit) در یک دمای ثابت و ΔS° تغییرات انتروپی و H انتالپی و R ثابت گازها برابر با $(J/mol.K)$ است. مقدار K با رابطه زیر محاسبه می‌شود:[۲۵]

$$K = q_e / C_e \quad (8)$$

^۱ Van't Hoff

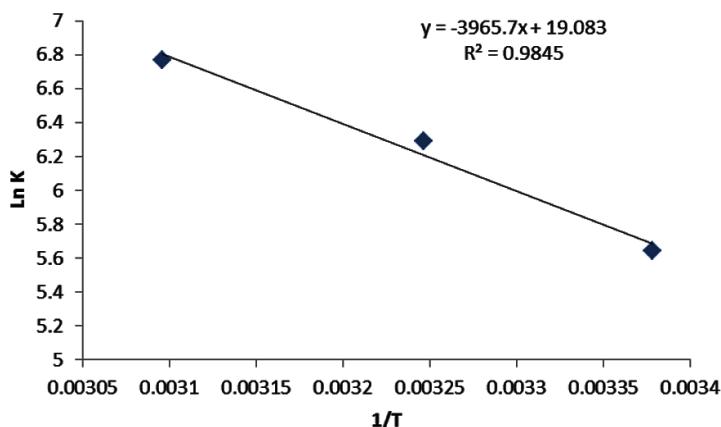
با دقت به رابطه وانت-هوف می‌توان متوجه شد که K باید عددی بدون بعد بوده تا معادله از نظر ابعادی صحیح باشد. در تعریفی که از K ارایه شد واحد (Lit/g) برای این عدد به دست می‌آید. برای اصلاح این نقص، از روش پیشنهادی توسط میلونجیک^۱ [۲۵] استفاده می‌شود، به این ترتیب که تعریف K به صورت زیر تغییر می‌کند:

$$K = (\rho q_e) / C_e \quad (9)$$

چگالی آب است. با جایگزینی مقادیر q_e و C_e و یافتن K در دماهای گوناگون و منحنی K بر حسب $1/T$ ، رسم شده و انتالپی فرایند قابل محاسبه است (شکل ۹). مقدار انتالپی محاسبه شده در شرایط این آزمایش (مقدار اولیه ۲۰ ppm و مقدار هیدروکسی آپاتیت ۵/۰ گرم) برابر با ۳۲۹۶۵ ژول بر مول و انتروپی برابر با $158/6$ (J/mol) محاسبه شد. با استفاده از رابطه زیر و با فرض ثابت بودن انتالپی با دما، انرژی آزاد گیبس برای فرایند حذف فلوراید توسط هیدروکسی آپاتیت در دماهای گوناگون قابل محاسبه است:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (10)$$

این مقادیر در جدول ۳ آورده شده است. دیده می‌شود در تمامی دماها، انرژی آزاد گیبس عددی منفی است. این منفی بودن نشانگر امکان پذیر بودن فرایند از نظر ترمودینامیکی است. مثبت بودن انتروپی، بیانگر خودبهخودی بودن و برگشت ناپذیر بودن فرایند و مقدار مثبت انتالپی به دلیل گرمایش بودن واکنش است.



شکل ۹ - نمودار $\ln K$ بر حسب $1/T$ مربوط به رابطه وانت-هوف

جدول ۳ - مقادیر انرژی آزاد گیبس محاسبه شده در دماهای گوناگون

T(K)	ΔG° (J)
۲۹۸	-۱۳۸۰۳
۳۰۸	-۱۵۶۹۹
۳۲۳	-۱۸۰۶۹

^۱ Milonjic

۴- نتیجه‌گیری

بررسی عوامل موثر بر میزان جذب نشان داد که کاهش pH، افزایش دما و افزایش مقدار ماده جاذب باعث افزایش مقدار فلوئور جذب شده توسط هیدروکسی آپاتیت نانوساختار می‌شود. تطابق دو تکدامای فرنزیلیش و لانگمیر با مقادیر تجربی سنجیده شدند و تکدامای فرنزیلیش به عنوان مدل توصیف کننده فرایند جذب فلوئور توسط هیدروکسی آپاتیت تعیین شد. ثابت این تکداما ۴/۹۱ و مقدار n برابر با ۱/۱۵ انتخاب شد. بررسی سه مدل سینتیکی نشان داد که جذب فلوئور بر روی هیدروکسی آپاتیت از مدل سینتیکی درجه دوم پیروی می‌کند. مقادیر انتالپی و انتروپی با استفاده از رابطه وانت-هوف محاسبه شد. مقادیر مثبت انتالپی و انتروپی به ترتیب خود به خود بودن و گرمگیر بودن فرایند را تایید کردند.

مراجع

- [1] Alagumuthu, G., Rajan, M., Equilibrium and kinetics of adsorption of fluoride onto zirconium impregnated cashew nut shell carbon, *Chemical Engineering Journal*, 2010, 158, 451–457.
- [۲] نام آور، سارا، ناصری، سیمین، محوی، امیرحسین، نبی‌زاده، رامین، دهقانی، محمد‌هادی، بررسی کارایی فرایند اسمز معکوس در حذف فلوراید از آب آشامیدنی، مجله آب و فاضلاب، ۳، ۱۳۹۲، ۱۳۷-۱۴۲.
- [۳] دو برادران، سینا، رنجبر و کیل آبادی، داریوش، محوی، امیر‌حسین، کاظکی و کیل آبادی، طاهره، ارتباط فلوراید آب آشامیدنی با شاخص‌های DMFT و dmft دندان کودکان در روستاهای منطقه دشتستان فصلنامه طب جنوب، سال سیزده، ۱۳۸۹، ۲، ۱۰۲-۱۰۷.
- [۴] شهریاری، طاهر، عزیزی، محمود، شریف‌زاده، غلامرضا، حاجیانی، محمود، زراعتکار، ولی‌الله، علی آبادی، رقیه، بررسی غلظت فلوئور در منابع آب شرب خراسان جنوبی (سال ۱۳۸۶-۸۷)، مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، ۱۷، ۱۳۸۹، (۱)، ۳۳-۴۱.
- [5] Tressaud, A., Advances in Fluorine Science, Fluorine and the Environment, Agrochemicals, Archaeology, Green Chemistry & Water, vol. 2, Elsevier publication, France, 2006 .
- [6] Ghorai, S., Pant, K. K, Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina, *Separation and Purification Technology*, 2005, 42, 265–271.
- [7] Sujana, M. G., Thakur, R. S., Rao, S. B., Removal of fluoride from aqueous solution by using alum sludge, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, 206, 94–101.
- [8] Huang, C. J., Liu, J. C., Precipitate flotation of fluoride-containing wastewater from a semiconductor manufacturer, *Water Research*, ,33, 3403–3412.
- [9] Popat, K. M., Anand, P. S., Dasare, B. D., Selective removal of fluoride ions from water by the aluminium form of the aminomethylphosphonic acid-type ion exchanger, *Reactive Polymers*,

1994, 23, 23–32.

- [10] Simons, R., Trace element removal from ash dam waters by nanofiltration and diffusion dialysis, *Desalination*, 1993, 89, 325–341.
- [11] Adhikary, S. K., Tipnis, U. K., Harkare, W. P., Govindan, K. P., Defluoridation during desalination of brackish water by electrodialysis, *Desalination*, 1989, 71, 301–312.
- [12] I. Rehman and W. Bonfield, Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acoustic FTIR spectroscopy, *Journal of Materials Scienc: Materials in medicine*, 8 (1997) 1-4.
- [13] Barka, N., Qourzal, S., Assabbane, A., Nounah, A., Ichou, Y. A., Removal of Reactive Yellow 84 from aqueous solutions by adsorption onto hydroxyapatite, *Journal of Saudi Chemical Society* , 2011, 15, 263–267.
- [14] Lin, K., Pan, J., Chen, Y., Cheng, R., Xu, X., Study the adsorption of phenol from aqueous solution on hydroxyapatite nanopowders”, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 16, 231–240.
- [15] Lee, C. K., Kim, H. S., Kwon, J. H., The removal of heavy metals by hydroxyapatite, *Environ. Eng.*, Korean Society of environmental engineers, 2005, 10, 205-212.
- [16] D. Ghahremani , I. Mobasherpour , E. Salahi , M. Ebrahimi , S. Manafi , L. Keramatpour, Potential of nano crystalline calcium hydroxyapatite for Tin(II) removal from aqueous solutions: Equilibria and kinetic processes, Arabian Journal of Chemistry, in Press.
- [17] Jiménez-Reyes, M., Solache-Ros, M., Sorption behavior of fluoride ions from aqueous solutions by hydroxyapatite, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 180, 297–302.
- [18] Eddy Jai Poinern, G., Ghosh, M. K., Ng, Y., Issa, T. B., Anand, S., Singh, P., Defluoridation behavior of nanostructured hydroxyapatite synthesized through an ultrasonic and microwave combined technique, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185, 29–37.
- [19] Sttzel, C., Müller, F. A., Reinert, F., Niederdraenk, F., Barralet, J. E., Gbureck, U., Ion adsorption behaviour of hydroxyapatite with different crystallinities, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2009, 74, 91–95.
- [20] Lee, E. J., Lee, S. H., Kim, H. W. , Kong, Y. M, Kim, H. E. , Fluoridated apatite coatings on titanium obtained by electron-beam deposition, *Biomaterials*, 2005, 26, 3843–3851.
- [21] Eslami, H., Solati-Hashjin, M., Tahriri, M., The comparison of powder characteristics and physicochemical, mechanical and biological properties between nanostructure ceramics of

- hydroxyapatite and fluoridated hydroxyapatite, Materials Science and Engineering C, 2009, 29, 1387–1398.
- [22] Mourabet, M., Rhilassi,, E., El Boujaady, H., Bennani-Ziatni, M., El Hamri, R., Taitai, A., Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on hydroxyapatite (HAp) using response surface methodology, Journal Of Saudi Chemical Society, in Press.
- [23] Gao, S., Cui, J., Wei, Z., Study on the fluoride adsorption of various apatite materials in aqueous solution, Journal of Fluorine Chemistry, 2009, 130 , 1035–1041.
- [24] Liao, D., Zheng, W., Li, X., Yang, Q., Yue, X., Guo, L., Zeng, G., Removal of lead(II) from aqueous solutions using carbonate hydroxyapatite extracted from eggshell waste, Journal of Hazardous Materials, 2010, 28, 126–130.
- [25] Milonjic, S. K., A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption, Journal of. Serb. Chemistry Society, 2007, 72, 1363–1367.