

استفاده از مدل‌های تجربی برای توصیف کینتیک جذب سطحی یون‌های منیزیم و فسفات رویکانی گئوتایت

ملیحه طالبی اتوئی^۱ - رسول راهنمای^{۲*} - اسماعیل گلی^۳ - محمد حسین داوودی^۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۸/۱۶

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۱/۲۶

چکیده

محیط‌های طبیعی، سیستم‌های پیچیده فیزیکی-شیمیایی هستند که در آن‌ها واکنش‌های شیمیایی در حالت شبه تعادل قرار دارند. در چنین سیستم‌هایی، زیست فرآهمی عناصر غذایی از جمله فسفر متأثر از شرایط محیطی و غلظت دیگر یون‌ها نظیر یون‌های کلسیم و منیزیم است. منیزیم یکی از کاتیون‌های غالب در آب آبیاری و محلول خاک‌های آهکی است و یافته‌های اخیر افزایش نسبی غلظت آن در آب آبیاری را نشان می‌دهد. به دلیل اهمیت کینتیک واکنش‌های شیمیایی در کنترل غلظت این یون‌ها در محلول خاک و به منظور شناخت میزان تأثیر آن در برهم‌کنش‌های جذب سطحی یون‌های منیزیم و فسفات، در این پژوهش کینتیک جذب سطحی این دو یون بر کانی گئوتایت تابعی از pH و زمان تعادلی اندازه‌گیری شد و نتایج با مدل‌های تجربی کینتیک جذب سطحی توصیف گردید. نتایج نشان داد که در میان مدل‌های کینتیک شیمیایی، مدل شبه مرتبه دوم ($R^2 \sim 0.99$) و از مدل‌های بر پایه پخشیدگی مدل‌های الویج و پخشیدگی به درون ذرات ($R^2 \sim 0.7-0.9$) داده‌های آزمایشی را به خوبی پیش‌بینی می‌کنند. داده‌ها همچنین نشان داد که کینتیک جذب سطحی یون‌های منیزیم و فسفات تابعی از pH می‌باشد. تابعیت کینتیک جذب سطحی این یون‌ها به pH نشان می‌دهد که تفاوت در نوع بار یون با بار سطحی کانی و در نتیجه برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک عامل محدود کننده سرعت واکنش است. علاوه بر این داده‌ها نشان داد که جذب سطحی هر یک از این دو یون هم موجب تسریع در واکنش جذب سطحی یون دوم و هم موجب افزایش مقدار جذب سطحی آن روی کانی گئوتایت می‌شود.

واژه‌های کلیدی: الکترواستاتیک، جذب سطحی، فسفات، کینتیک، منیزیم

مقدمه

فسفات با یون‌های مختلف بویژه کلسیم، منیزیم، آهن و آلومینیم در خاک وجود دارد. یون‌های کلسیم و منیزیم نیز یون‌های غالب جذب سطحی شده روی سطح کانی‌های رس و احتمالاً مواد آلی خاک هستند و هم‌زمان به شکل کانی‌ها و رسوب‌های مختلف، بویژه کربنات‌های کلسیم و منیزیم، در خاک حضور دارند. معمولاً برای تعیین واکنش غالب و کنترل کننده فعالیت یون‌ها، از جمله یون‌های فسفات، کلسیم و منیزیم، ثابت تعادل (ترمودینامیکی) واکنش‌های مختلف یون مورد نظر با یکدیگر مقایسه می‌گردد. اگرچه این ثابت‌ها توضیح دقیقی از میزان پیشرفت واکنش‌ها (برای شرایط تعادلی) ارائه می‌کنند اما پیش‌بینی فعالیت یون‌ها بر اساس آنها ممکن است بازگو کننده فعالیت واقعی یون‌ها نباشد؛ زیرا ثابت تعادل، سرعت پیشرفت واکنش‌ها و مدت زمان رسیدن به حالت تعادل را در بر نمی‌گیرد. این مساله بویژه در سیستم‌های طبیعی چند جزئی همانند خاک، رسوب‌ها و محیط‌های دریایی بسیار با اهمیت است، زیرا این سیستم‌ها از نظر ترمودینامیکی باز هستند و بنابراین در این سیستم‌ها، واکنش‌های شیمیایی اغلب در حالت شبه-تعادل هستند. از این رو، برای درک

قابلیت دسترسی عناصر غذایی برای گیاهان، تابعی از فعالیت آن‌ها در فاز محلول خاک است. فعالیت یون‌ها در فاز محلول نیز برآیندی از واکنش‌های مختلف و بهم پیوسته‌ای است که اغلب در دو گروه واکنش‌های جذب سطحی و رهاسازی و انحلال و رسوب قرار می‌گیرند. از این رو، واکنش غالب و کنترل کننده فعالیت یون‌ها در فاز محلول، برای اغلب یون‌ها، به سادگی قابل تشخیص و تعیین نیست.

در خاک‌های کشاورزی یون فسفات یون غالب جذب سطحی شده روی لبه کانی‌های رس و سطح هیدروکسیدهای آهن و آلومینیم است (۱۴ و ۱۸). در عین حال، انواع متعددی از کانی‌ها و رسوب‌های

۱ و ۲- دانشجوی دکتری و دانشیار گروه خاکشناسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

(*- نویسنده مسئول: Email: Rasoul.Rahnemaie@modares.ac.ir)

۳- استادیار گروه خاکشناسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل

۴- استادیار بخش حاصلخیزی خاک، موسسه تحقیقات آب و خاک، کرج

DOI: 10.22067/jsw.v31i1.50556

خاک و یا روی گیاهان، ضرورت دارد که برهمکنش احتمالی آن با اجزای خاک و یا سایر یون‌ها نیز مورد بررسی قرار گیرد؛ زیرا فرآیند جذب سطحی متأثر از شیمی محلول زمینه از جمله حضور یون‌های مختلف می‌باشد (۱۳). حضور همزمان یون‌ها در این واکنش‌ها اغلب موجب تشدید رقابت یا همکاری در بین آن‌ها شده و زیست‌فراهمی و پویایی آنها را تحت تاثیر قرار می‌دهد. بر این اساس، در این تحقیق کینتیک جذب سطحی همزمان یون‌های فسفات و منیزیم روی کانی هیدروکسید آهن گنوتایت، به عنوان مدلی از هیدروکسیدهای فلزی خاک، مورد بررسی قرار می‌گیرد. بدین منظور واکنش‌ها هم در سیستم ساده تک یونی (فسفات یا منیزیم) و هم در سیستم دو یونی (فسفات و منیزیم) تابعی از زمان تعادل و pH محیط بررسی و داده‌های آزمایشی با استفاده از مدل‌های کینتیکی همانند مدل‌های مرتبه اول، مرتبه دوم، شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، پخشیدگی ذرات بدون منافذ و اولویچ توصیف می‌شود.

مواد و روش‌ها

آماده‌سازی کانی گنوتایت و محلول‌های مورد نیاز

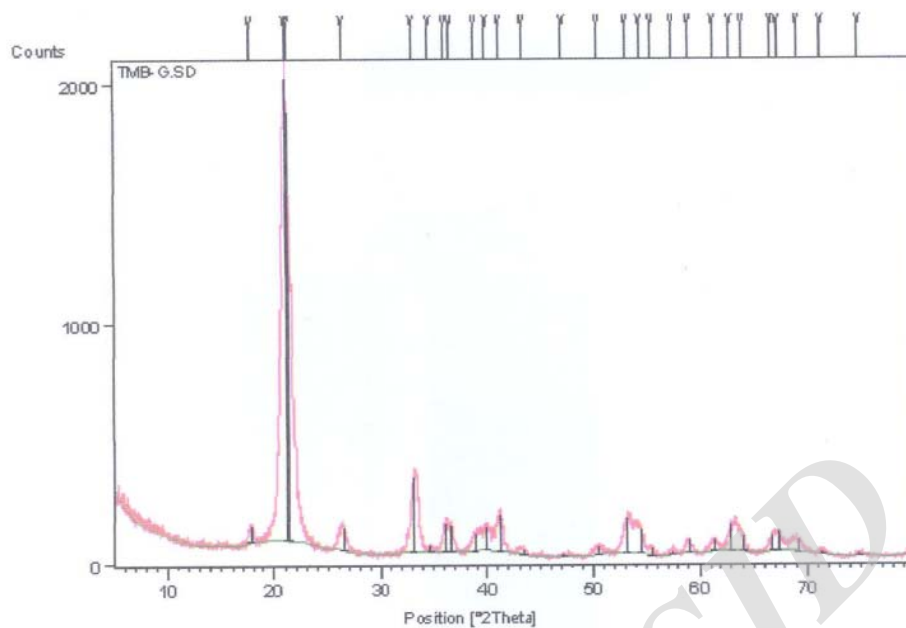
در این تحقیق، از نمونه کانی تهیه شده بر پایه روش اتکینسون و همکاران (۲) استفاده گردید. بدین منظور محلول ۰/۵ مولار نیترات آهن با سود ۲/۵ مولار تا رسیدن به pH برابر ۱۲ تیتر شد. سوسپانسیون حاصل، حدود ۱۱۰ ساعت در آون در دمای 60°C قرار گرفت. سپس سوسپانسیون با استفاده از غشاء (Spectra pore 7) دیالیز گردید تا زمانی که EC محلول تعادلی به EC آب مقطر رسید. سوسپانسیون در ظرف پلی اتیلنی و در یخچال نگهداری گردید. درجه خلوص و تبلور کانی به وسیله پراش اشعه ایکس (XRD) تأیید (شکل ۱) و سطح ویژه آن براساس روش BET معادل ۹۸ مترمربع بر گرم اندازه‌گیری شد (۷). نقطه صفر بار الکتریکی (pH_{pzc}) کانی به روش تیتراسیون اسید و باز معادل ۹/۱ تعیین شد (۴). به منظور جلوگیری از انحلال دی‌اکسید کربن در محلول‌ها و در نتیجه آلودگی نمونه‌ها به یون‌های کربنات و بی‌کربنات، تمامی آزمایش‌ها در اتمسفر گاز نیتروژن خالص انجام شد. از آب مقطر و سوسپانسیون کانی بی‌کربنات زدایی شده برای تهیه محلول‌ها و انجام آزمایش‌ها استفاده شد. محلول‌های فسفات و منیزیم به ترتیب از نمک‌های NaH_2PO_4 و MgCl_2 تهیه شد. همچنین از محلول‌های ۰/۱ مولار HCl و NaOH برای تنظیم pH و از محلول نمک NaCl برای تنظیم قدرت یونی استفاده شد.

صحيح واکنش‌های شیمیایی در این گونه سیستم‌های پیچیده، علاوه بر بررسی واکنش‌ها در حالت تعادلی، باید کینتیک پیشرفت واکنش‌ها نیز بررسی گردد (۹، ۱۷ و ۲۶).

یون‌های فسفات و منیزیم از جمله عناصر ضروری برای رشد گیاهان هستند و لذا چنانچه فعالیت آن‌ها در فاز محلول خاک کم باشد ممکن است پاسخگوی نیاز گیاهان نباشد. در این شرایط، کمبود آن‌ها موجب بروز ناهنجاری‌های مختلف تغذیه‌ای و در نتیجه کاهش کمیت و کیفیت محصولات می‌شود. این در حالی است که معمولاً غلظت کل فسفات و منیزیم در خاک زیاد است. در این گونه شرایط، معمولاً سرعت واکنش رهاسازی یون‌ها از مکان‌های جذب سطحی و یا سرعت انحلال کانی‌ها و رسوب‌ها عامل محدود کننده است (۳).

در بررسی واکنش‌های جذب سطحی و رهاسازی یون‌ها، علاوه بر ویژگی‌های یون جذب شونده و ماده جاذب، ویژگی‌های محیط جذب نیز دارای اهمیت بسیار زیادی است. از جمله این ویژگی‌ها می‌توان به درجه حرارت، قدرت یونی محلول، واکنش (pH) محلول، و نوع و غلظت یون‌های دیگر اشاره کرد. در محلول خاک‌های مناطق خشک و نیمه خشک، نظیر اغلب خاک‌های کشورمان، کاتیون‌های سدیم، کلسیم و منیزیم و آنیون‌های کلرید و بی‌کربنات عناصر اصلی سازنده ترکیب یونی فاز محلول هستند. این ترکیب یونی به مرور زمان و در تعادل با ویژگی‌های اقلیمی هر منطقه شکل می‌گیرد. علاوه بر این، چنانچه خاک آبیاری گردد، ترکیب یونی آب آبیاری نیز بر ترکیب یونی محلول خاک و در نتیجه بر ترکیب یونی فاز تبادلی خاک اثر می‌گذارد. از این رو چنانچه در ترکیب یونی آب آبیاری تغییر مهمی صورت گیرد، این تغییر روی تعادل نسبی بین فاز محلول و فاز تبادلی و در نهایت رشد و عملکرد گیاهان اثر می‌گذارد (۶).

بررسی‌های اخیر نشان می‌دهد که در بیش از ۵۰ درصد از نمونه‌های آب آبیاری مناطق خشک و نیمه خشک کشورمان، نسبت کلسیم به منیزیم کوچک‌تر از یک شده است (۵). تحقیق‌های گلخانه‌ای نیز نشان داده شده است که استفاده از این آب‌ها منجر به بروز ناهنجاری تغذیه‌ای و حتی خشک شدن نهال‌های پسته می‌شود (۶). از طرف دیگر، افزایش نسبی غلظت یون منیزیم ممکن است منجر به تغییر در ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی خاک شود که تا به امروز کمتر مورد توجه قرار گرفته است. از جمله نشان داده شده است که غلظت زیاد یون منیزیم موجب کاهش پایداری ساختمان خاک، کاهش نفوذپذیری آب در خاک و حتی موجب ترجیح جذب سطحی یون سدیم می‌شود (۱۲، ۱۶، ۲۷ و ۲۳). از این رو، برای پیش‌بینی اثر افزایش نسبی غلظت یون منیزیم بر ویژگی‌های فیزیکو-شیمیایی



شکل ۱- XRD کانی گنوتايت مورد استفاده در تحقيق
Figure 1- XRD pattern of Goethite (in this study)

مدل‌های تجربی استفاده شد. کیفیت پیش‌بینی داده‌ها به وسیله مدل‌ها با مقایسه ضریب تبیین (R^2) و اشتباه استاندارد (SE) آن‌ها ارزیابی گردید. مدل‌های کینتیکی بر حسب عامل کنترل‌کننده سرعت واکنش در دو کلاس مختلف قرار می‌گیرند: یکی مدل‌های شیمیایی (که در آنها پخشیدگی یون‌ها عامل محدودکننده سرعت واکنش نیست) و دیگری مدل‌های بر پایه پخشیدگی (که در آنها پخشیدگی یون‌ها عامل کنترل‌کننده سرعت واکنش است). در سیستم‌های خالص، معمولاً از مدل‌های شیمیایی نظیر مرتبه اول، شبه مرتبه اول، مرتبه دوم و شبه مرتبه دوم استفاده می‌شود. بر خلاف سیستم‌های خالص، بررسی سرعت واکنش‌های شیمیایی در خاک، بسیار پیچیده است، زیرا کنترل واکنش‌های جانبی بسیار مشکل است. پخشیدگی یون‌ها در فضای بین ذرات خاک و یا بین لایه‌های ذرات رس و یا در فضای حد فاصل بین فازها نیز ممکن است محدودکننده سرعت واکنش‌های شیمیایی باشد. از این رو، برای توصیف واکنش‌ها در سیستم‌های پیچیده‌تر، معادله‌های دیگری نظیر معادله الویچ و معادله پخشیدگی پارابولیک (پخشیدگی به درون منافذ) نیز پیشنهاد شده است که در آن‌ها ضریب پخشیدگی یون‌ها نیز لحاظ شده است (۲۰). مدل‌های کینتیکی مورد استفاده در این تحقیق در جدول (۱) ارائه شده است. اشتباه استاندارد برآورد معادلات با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد:

آزمایش‌های کینتیک جذب سطحی

کینتیک جذب سطحی منیزیم و فسفات در سیستم تک یونی و دو یونی اندازه‌گیری گردید. بدین منظور، جذب سطحی منیزیم در غلظت اولیه ۰/۲ میلی‌مولار و جذب سطحی فسفات در غلظت اولیه ۰/۴ میلی‌مولار در سیستم تک یونی در محلول زمینه ۰/۱ مولار کلرید سدیم در محدوده pH ۵/۵ تا ۱۰/۵ در هفت زمان تعادلی ۱، ۵، ۱۴، ۲۴، ۴۸، ۷۲ و ۱۶۸ ساعت در ظروف پلی‌اتیلنی اندازه‌گیری شد. مشابه سیستم تک یونی، کینتیک جذب سطحی منیزیم در حضور فسفات (غلظت اولیه ۰/۴ میلی‌مولار) و جذب سطحی فسفات در حضور منیزیم (غلظت اولیه ۰/۲ میلی‌مولار) نیز مورد آزمایش قرار گرفت. پس از گذشت زمان تعادلی لازم، سوسپانسیون سانتریفیوژ شد. غلظت تعادلی فسفات در محلول رویی به روش مولیبدات آبی با اسپکتروفتومتر Jenway-6505 UV/Vis در طول موج ۸۲۰ نانومتر و منیزیم به روش جذب اتمی با اسپکتروسکوپی جذبی Shimadzu AA/FE 670 در طول موج ۲۸۵/۲ نانومتر اندازه‌گیری شد. به منظور جلوگیری از رسوب احتمالی یون‌ها به صورت فسفات منیزیم، دامنه غلظت‌های تعادلی به گونه‌ای انتخاب شد که شاخص اشباع (SI) محلول نمونه‌ها کوچک‌تر از شاخص اشباع در حال تعادل با کانی فسفات منیزیم باشد.

محاسبات و مدل‌سازی

مقدار جذب سطحی یون‌های فسفات و منیزیم از اختلاف غلظت اولیه و تعادلی آن‌ها محاسبه شد. برای توصیف داده‌های آزمایشی از

که در این رابطه، M_t و C_t به ترتیب بیانگر مقدار اندازه‌گیری شده و محاسبه شده یون مورد نظر از طریق مدل بوده n هم تعداد اندازه‌گیری است.

$$SE = \left[\frac{\sum (M_t - C_t^*)^2}{n - 2} \right]^{1/2} \quad (1)$$

جدول ۱- مدل‌های کینتیکی مورد استفاده در این تحقیق

Table1. Applied kinetic models in this study

مدل Model	معادله - فرم خطی Equation - Linear form
مرتب اول First Order	$\ln q_t = \ln q_0 - K_1 t$
شبه مرتبه اول Pesedo First Order	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$
مرتب دوم Second Order	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_0} - K_2 t$
شبه مرتبه دوم Pesedo Second Order	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h_0} + \frac{1}{q_e} t \rightarrow h_0 = K q_e^2$
الویچ ساده Elovich model	$q_t = \beta (\ln \alpha \beta) + \beta \ln t$
پخشیدگی به درون منافذ Parabolic diffusion model	$\log R_t = \log K + a \log t$

q_t = مقدار جذب سطحی در زمان t (میکرومول بر مترمربع)، q_e = مقدار جذب سطحی تعادلی (میکرومول بر مترمربع)، α, a, q_0 = مقدار جذب سطحی اولیه (میکرومول بر مترمربع)، K, β = ثابت نرخ واکنش (میکرومول بر مترمربع بر ساعت)، h_0 = نرخ اولیه واکنش جذب سطحی (میکرومول بر مترمربع بر ساعت) و R_t = نسبت مقدار جذب سطحی یون در زمان t به غلظت اولیه یون

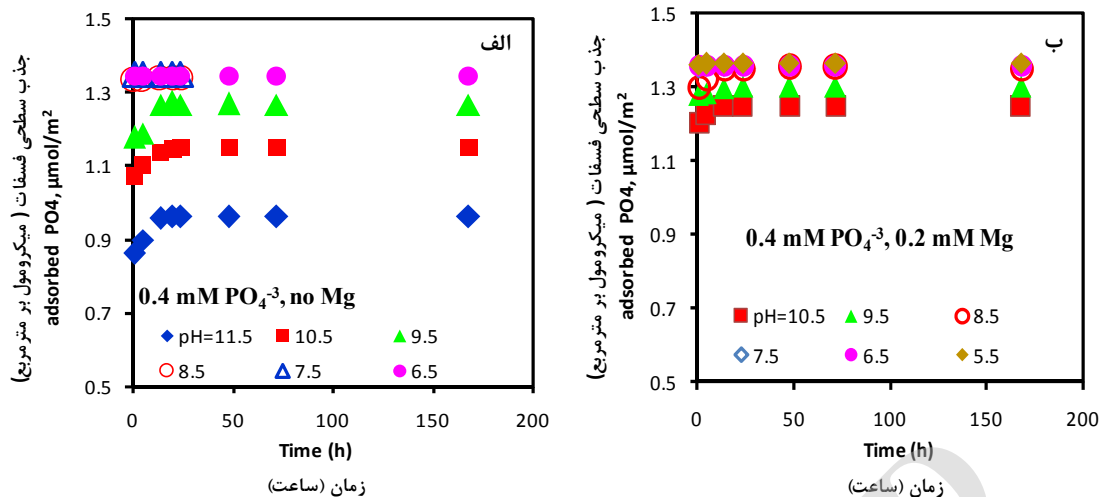
(شکل ۲-الف).

به منظور توصیف داده‌های آزمایشی کینتیک جذب سطحی فسفات، از چند مدل کینتیکی متفاوت استفاده شد (جدول ۱). مدل‌های مرتبه اول، شبه مرتبه اول و مرتبه دوم توصیف مناسبی از داده‌های آزمایشی فسفات ارائه نکردند ($R^2 < 0.60$) (پیش‌بینی مدل‌ها نشان داده نشده است). اما مدل شبه مرتبه دوم با ضریب تبیین بالا ($R^2 \sim 0.99$) داده‌های آزمایشی را به خوبی پیش‌بینی کرد. توصیف داده‌ها با استفاده از این مدل در شکل (۳-الف) نشان داده شده است. پارامترهای حاصل از برازش داده‌ها با مدل شبه مرتبه دوم در جدول (۲) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش pH مقدار جذب سطحی از $1/34$ میکرومول بر متر مربع در $pH=6.5$ به $0/96$ در $pH=11.5$ کاهش می‌یابد. این روند کاهشی برای پارامتر ثابت نرخ واکنش ($K, \mu\text{molm}^{-2} \text{h}^{-1}$) و مقدار نرخ جذب سطحی اولیه ($h_0, \mu\text{molm}^{-2} \text{h}^{-1}$) نیز مشاهده می‌شود. بنابراین با کاهش نرخ جذب سطحی همراه با افزایش pH، زمان رسیدن به تعادل برای جذب سطحی فسفات افزایش می‌یابد. این نتایج با روند کلی جذب سطحی فسفات تابعی از pH مطابقت دارد (شکل ۲-الف).

نتایج و بحث

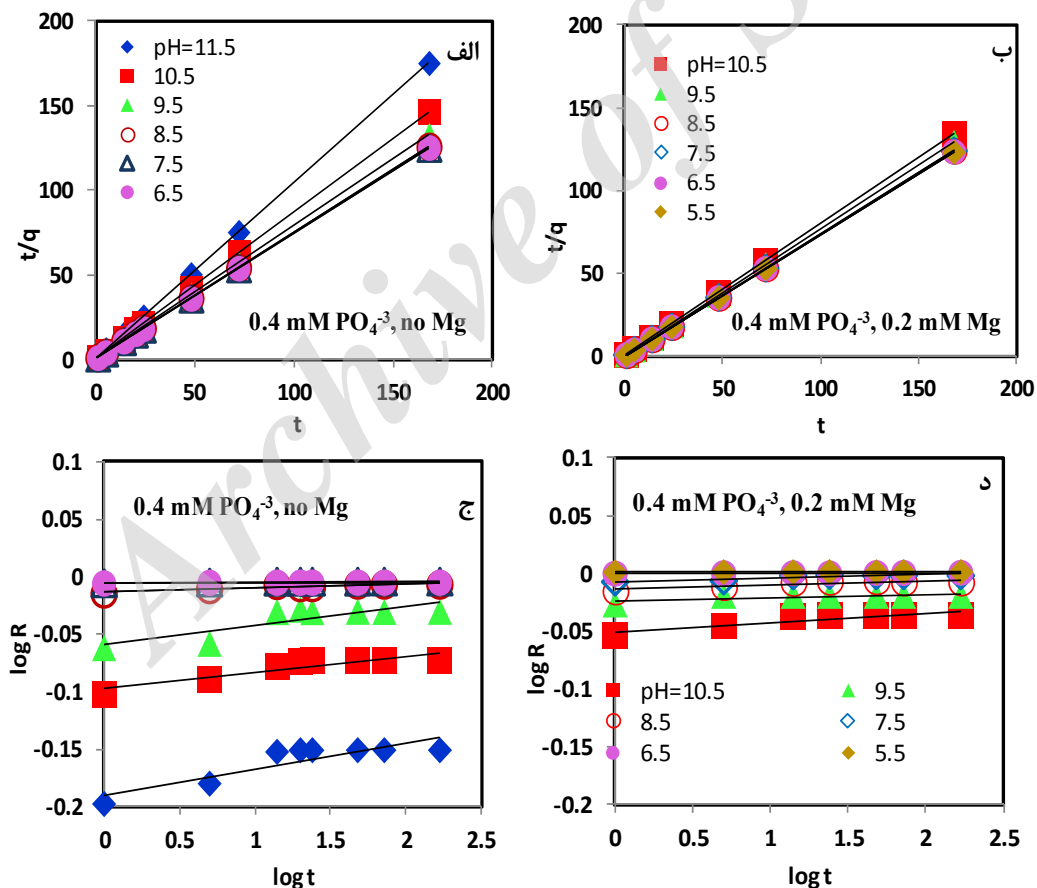
کینتیک جذب سطحی فسفات

نتایج حاصل از اندازه‌گیری جذب سطحی فسفات تابعی از زمان تعادلی در pH های $6/5, 7/5, 8/5, 9/5, 10/5$ و $11/5$ در شکل ۲-الف نشان داده شده است. داده‌ها نشان می‌دهد که در سه pH $6/5, 7/5$ و $8/5$ مقدار جذب سطحی فسفات تقریباً با هم برابر است اما با افزایش آن به مقادیر $9/5, 10/5$ و $11/5$ مقدار جذب سطحی فسفات به تدریج کاهش می‌یابد. علاوه بر این داده‌ها نشان می‌دهد که در سه pH کمتر، سرعت واکنش بسیار زیادتر از pH های بالاتر است، به گونه ای که مقدار جذب سطحی در همان یک ساعت اول به حداکثر مقدار خود می‌رسد و لذا تفاوتی در درصد جذب سطحی فسفات در زمان‌های تعادلی مختلف مشاهده نمی‌شود. اما در pH های بالاتر سرعت واکنش کندتر است و مقدار جذب سطحی فسفات به تدریج تا تقریباً ۲۴ ساعت از زمان آغاز واکنش افزایش و در این زمان به حداکثر مقدار می‌رسد. پس از گذشت حدود ۲۴ ساعت، مقدار جذب سطحی مستقل از زمان بوده و ثابت باقی می‌ماند. به عبارت دیگر میزان پیشرفت واکنش تابع دو عامل زمان و pH تعادلی می‌باشد



شکل ۲- کینتیک جذب سطحی فسفات (۴ میلی مولار) روی گئوتایت (۳ گرم در لیتر) تابعی از زمان تعادل و pH در محلول زمینه ۱/۰ میلی مولار کلرید سدیم (الف) در سیستم تک یونی و (ب) در سیستم دو یونی در حضور یون منیزیم (۲ میلی مولار)

Figure 2-Kinetic of phosphate adsorption (0.4 mM) on goethite (3g L⁻¹) as a function of pH and equilibration time in 0.1 M NaCl background electrolyte a) in single ion system and b) in the presence of magnesium (0.2 mM)



شکل ۳- برازش مدل‌های شبه مرتبه دوم و پخشیدگی به درون ذرات بر داده‌های آزمایشی کینتیک جذب سطحی فسفات (الف و ج) در سیستم تک یونی و (ب و د) در حضور یون منیزیم

Figure 3- Description of phosphate adsorption experimental data by pseudo-second order and parabolic diffusion kinetic models in a&c) single ion systems and b&d) in the presence of Mg

آرسنات و فسفات روی فری هیدرات از طریق تشکیل کمپلکس درون کره ای می‌باشد (۱۵). مطالعه کینتیک رهاسازی فسفات در خاک‌های آهکی نیز نشان داده است که مدل پارابولیک (پخشیدگی سهموی) و تابع توانی مدل‌های مناسب برای توصیف رهاسازی فسفات در تعدادی از خاک‌های آهکی ایران می‌باشند (۱۰).

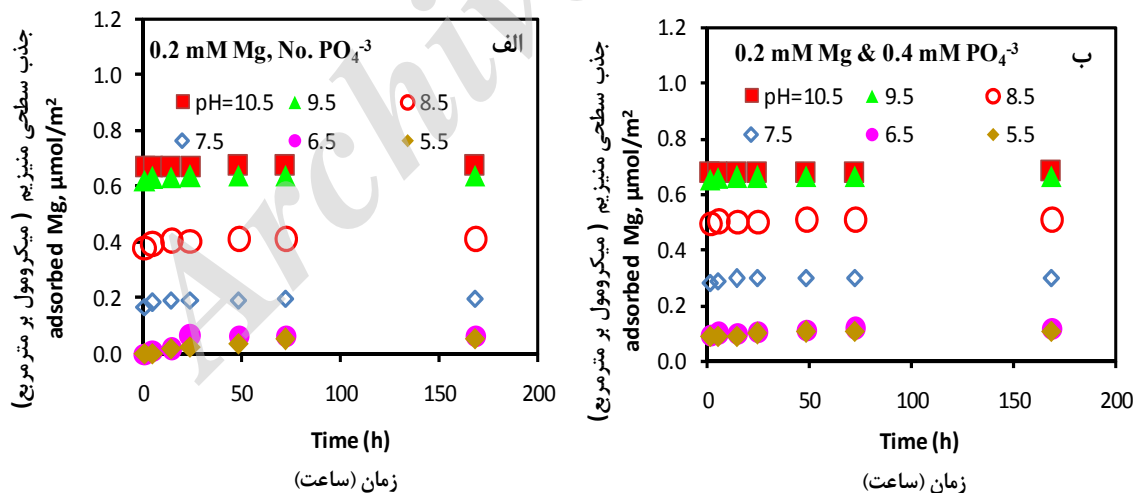
کینتیک جذب سطحی منیزیم

داده‌های حاصل از اندازه‌گیری جذب سطحی منیزیم تابعی از زمان تعادلی در pH های ۵/۵، ۶/۵، ۷/۵، ۸/۵، ۹/۵ و ۱۰/۵ در شکل ۴- الف نشان داده شده است. برخلاف داده‌های کینتیک جذب سطحی فسفات، این نتایج نشان می‌دهد که سرعت واکنش جذب سطحی منیزیم بسیار کمتر از سرعت جذب سطحی فسفات است به گونه‌ای که تقریباً در تمام pH های مورد بررسی حداقل زمان تعادل بیشتر از زمانی (یک ساعت) است که برای جذب سطحی یون فسفات مشاهده شد. اما مشابه با فسفات، به نظر می‌رسد که حداکثر زمان مورد نیاز برای رسیدن به حالت تعادل حدود ۲۴ ساعت می‌باشد. تفاوت مهم دیگر در مقایسه داده‌های کینتیک جذب سطحی منیزیم با فسفات به اثر pH باز می‌گردد؛ یعنی با افزایش pH جذب سطحی منیزیم افزایش می‌یابد که با توجه به تفاوت در نوع بار آن با یون فسفات قابل پیش بینی است (شکل ۴- الف).

در بررسی کینتیک واکنش جذب سطحی یون‌ها روی کانی‌ها، استدلال شده است که این فرآیند در ابتدا سریع و سپس کند می‌شود. بخش سریع اولیه به واکنش یون‌ها با بارهای سطحی و بخش کند واکنش به پخشیدگی یون‌ها در خلل و فرج سطح کانی‌ها نسبت داده شده است. این فرآیند موجب طولانی شدن زمان واکنش به روزها و هفته‌ها می‌شود (۱۱، ۲۱). لذا در بعضی از مدل‌های کینتیک جذب سطحی یون‌ها، ضریبی برای لحاظ پخشیدگی یون‌ها افزوده شده است نظیر ضریب D در معادله پخشیدگی پارابولیک. برای بررسی میزان تاثیر فرآیند پخشیدگی بر داده‌های آزمایشی، از مدل‌های الویج و پخشیدگی پارابولیک نیز استفاده شد.

استفاده از مدل‌های کینتیکی گروه دوم (مبتنی بر فرآیند پخشیدگی) برای توصیف داده‌های کینتیک جذب سطحی فسفات نشان داد که مقدار ضریب تبیین این مدل‌ها مشابه و در محدوده ۰/۷-۰/۸ است (شکل ۳- ج جدول ۳).

پیش‌بینی دقیق‌تر داده‌های آزمایشی کینتیک جذب سطحی فسفات بوسیله مدل شبه مرتبه دوم می‌تواند تاییدی بر جذب سطحی شیمیایی فسفات روی کانی گئوتایت باشد (۲۵)، مکانیزمی که در مطالعات اسپکتروسکوپی نیز تأیید شده است (۲۲). مقایسه مدل‌های کینتیکی مختلف برای توصیف داده‌های جذب سطحی و رهاسازی فسفات و آرسنات روی فری هیدرات نیز نشان داده است که مدل شبه مرتبه دوم توصیف مناسب‌تری با ضریب تبیین بالاتر (۰/۹-۱/۰۲) از داده‌های آزمایشگاهی ارائه می‌کند که مبین واکنش جذب سطحی



شکل ۴- کینتیک جذب سطحی منیزیم (۲/۰ میلی مولار) روی گئوتایت (۳ گرم در لیتر) تابعی از pH در محلول زمینه ۱/۰ مولار کلرید سدیم در سیستم الف) تک یونی و ب) در حضور یون فسفات (۴/۰ میلی مولار)

Figure 4-Kinetic of magnesium adsorption (0.2 mM) on goethite (3 g L^{-1}) as function of pH and equilibration time in 0.1 M NaCl background electrolyte, a) in single ion system and b) in the presence of phosphate (0.4 mM)

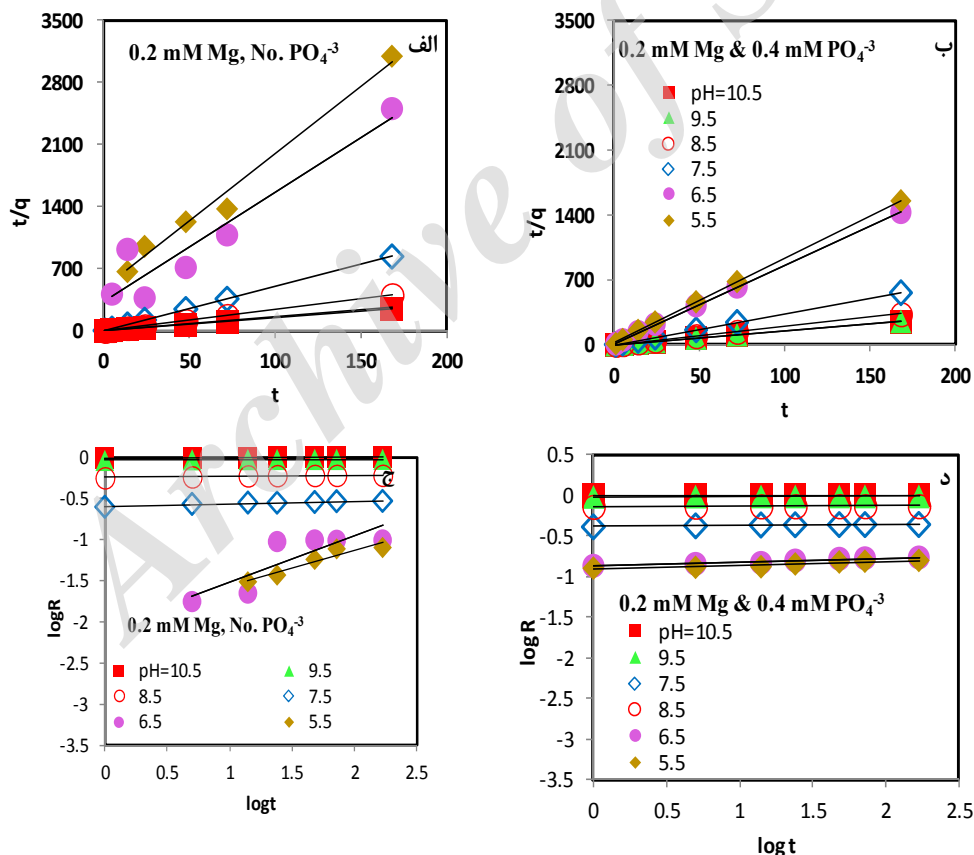
استفاده شد. مدل‌های مرتبه اول، مرتبه دوم و شبه مرتبه اول داده‌های آزمایشی را به درستی توصیف نکردند ($R^2 < 0.60$) (پیش‌بینی

مشابه با یون فسفات، به منظور توصیف داده‌های آزمایشی از مدل‌های کینتیک مبتنی بر پخشیدگی

کینتیک برهم‌کنش‌های جذب سطحی فسفات و منیزیم

نتایج حاصل از اندازه‌گیری کینتیک برهم‌کنش‌های جذب سطحی یون‌های فسفات و منیزیم تابعی از زمان تعادلی در pHهای ۵/۵، ۶/۵، ۷/۵، ۸/۵، ۹/۵ و ۱۰/۵ به ترتیب در شکل‌های (۲-ب) بر حسب غلظت فسفات جذب سطحی شده و (۳-ب) بر حسب غلظت منیزیم جذب سطحی شده نشان داده شده است. مقایسه داده‌های شکل (۲-ب) با شکل (۲-الف) نشان می‌دهد که در حضور منیزیم غلظت فسفات جذب سطحی شده افزایش قابل توجهی یافته است؛ این افزایش در pHهای بازی بسیار محسوس‌تر است. به مانند داده‌های شکل (۲-الف)، کینتیک جذب سطحی فسفات در حضور منیزیم در pHهای اسیدی بیشتر از pHهای بازی است؛ یعنی در pHهای اسیدی واکنش‌ها در زمان کوتاهی (در حدود یک ساعت) به تعادل می‌رسند اما در pHهای بازی زمان تعادل افزایش می‌یابد اما در عین حال کوتاه‌تر از زمانی است که منیزیم در سیستم حضور ندارد.

مدل‌ها نشان داده نشده است). اما مدل شبه مرتبه دوم با ضریب تبیین بالا ($r^2 > 90$) داده‌های آزمایشی را به خوبی توصیف کرد (شکل ۵-الف). پارامترهای حاصل از برازش مدل شبه مرتبه دوم بر داده‌های آزمایشی (جدول ۳) نشان می‌دهد که با افزایش pH مقدار ظرفیت جذب سطحی منیزیم از 0.065 میکرومول بر متر مربع در $pH=5.5$ به 0.678 در $pH=10.5$ افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش pH پارامترهای مقدار نرخ اولیه جذب سطحی ($h_0, \mu\text{molm}^{-2} \text{h}^{-1}$) و ثابت نرخ واکنش ($K, \mu\text{molm}^{-2} \text{h}^{-1}$) افزایش می‌یابد. این نتایج مشابه روند کلی افزایش جذب سطحی منیزیم با افزایش pH می‌باشد (شکل ۴-الف). برازش مدل‌های الویج و پخشیدگی به درون منافذ روی داده‌های آزمایشی نشان داد که این دو مدل نیز توصیف مناسبی، ولی با ضریب تبیین کوچکتر ($R^2 \approx 0.7-0.9$) از معادله شبه مرتبه دوم از داده‌های آزمایشی ارائه می‌دهند (شکل ۵-ج، جدول ۳). این نتایج بیانگر آنست که منیزیم نیز همانند فسفات از طریق برهم‌کنش‌های شیمیایی جذب سطحی گئوتایت می‌شود.



شکل ۵- برازش مدل‌های شبه مرتبه دوم و پخشیدگی به درون ذرات بر داده‌های آزمایشی کینتیک جذب سطحی منیزیم الف و ج) سیستم تک یونی و ب و د) در حضور فسفات

Figure 5- Description of magnesium adsorption experimental data by pseudo-second order and parabolic diffusion kinetic models in a&c) single ion systems and b&d) the presence of phosphate

با استفاده از این مدل در شکل‌های (۳-د) و (۵-د) نشان داده شده است. پارامترهای حاصل از برازش داده‌ها با مدل شبه مرتبه دوم در جدول (۲) ارائه شده است.

مقایسه پارامترهای ظرفیت جذب سطحی تعادلی (q_e) در سیستم دو یونی فسفات با منیزیم با سیستم تک یونی نشان می‌دهد که حضور منیزیم تأثیری بر ثابت نرخ واکنش (K) و مقدار نرخ اولیه جذب سطحی (h_0) فسفات در pH های کمتر از ۸/۵ ندارد. اما یون منیزیم منجر به افزایش ۲-۲/۵ برابر در ثابت نرخ واکنش (K) و مقدار نرخ اولیه جذب سطحی (h_0) فسفات در pH های بالای ۸/۵ می‌شود. بنابراین در حضور منیزیم زمان مورد نیاز برای به تعادل رسیدن جذب سطحی یون فسفات در pH های بالای ۸/۵ کاهش می‌یابد. همچنین در pH های بالای ۸/۵ در حدود ۱۰ درصد به مقدار ظرفیت جذب سطحی (q_e) افزوده می‌شود.

مقایسه داده‌های آزمایشی کینتیک جذب سطحی منیزیم در حضور فسفات (شکل ۴-ب) با جذب سطحی آن در عدم حضور فسفات نیز نشان می‌دهد که جذب سطحی منیزیم در حضور فسفات افزایش یافته است این افزایش در pH های اسیدی بیشتر از pH های بازی است. همچنین به نظر می‌رسد که در حضور فسفات جذب سطحی منیزیم در pH های اسیدی در زمان کوتاه‌تری به تعادل می‌رسد.

داده‌های آزمایشی کینتیک برهم‌کنش‌های جذب سطحی یون‌های فسفات و منیزیم، مشابه با سیستم‌های تک یونی، با مدل‌های کینتیکی مختلفی توصیف گردید. نتایج نشان داد که مدل‌های مرتبه اول، شبه مرتبه اول و مرتبه دوم توصیف مناسبی از داده‌ها ارائه نمی‌کنند ($R^2 < 0.60$) (پیش‌بینی مدل نشان داده نشده است)؛ اما مدل شبه مرتبه دوم با ضریب تبیین بالا ($R^2 \sim 0.99$) داده‌های آزمایشی هر دو یون را به‌خوبی پیش‌بینی می‌کند. توصیف داده‌ها

جدول ۲- مقادیر پارامترهای مدل شبه مرتبه دوم حاصل از برازش مدل بر داده‌های آزمایشی

Table 2- Model parameters derived from fitting the pseudo-second order model on experimental data

سیستم آزمایشی Experimental system	pH	ثابت نرخ واکنش Reaction rate constant	نرخ اولیه واکنش Initial rate of reaction	ظرفیت جذب سطحی		
				تعادلی q_e Equilibrium adsorption capacity	SE	R^2
فسفات (تک یونی) Phosphate (Single ion)	6.5	425.797	769.231	1.344	0.99	7.0×10^{-6}
	7.5	212.041	384.615	1.347	0.99	6.9×10^{-4}
	8.5	13.854	24.814	1.338	0.99	1.8×10^{-2}
	9.5	10.938	17.606	1.269	0.99	2.5×10^{-2}
	10.5	9.178	12.151	1.151	0.99	1.3×10^{-2}
	11.5	9.896	9.149	0.962	0.99	1.8×10^{-2}
فسفات (دو یونی) Phosphate (binary)	5.5	488.178	909.091	1.365	0.99	1.0×10^{-4}
	6.5	414.541	769.231	1.362	0.99	1.7×10^{-4}
	7.5	217.858	400.000	1.355	0.99	8.0×10^{-6}
	8.5	31.743	58.140	1.353	0.99	1.4×10^{-2}
	9.5	28.516	48.309	1.302	0.99	6.9×10^{-3}
	10.5	19.785	30.960	1.251	0.99	6.8×10^{-3}
منیزیم (تک یونی) Magnesium (Single ion)	5.5	0.499	0.002	0.065	0.98	5.3×10^{-3}
	6.5	0.475	0.003	0.081	0.90	1.4×10^{-2}
	7.5	6.275	0.252	0.201	0.99	2.6×10^{-2}
	8.5	12.618	2.130	0.411	0.90	1.7×10^{-2}
	9.5	23.987	9.775	0.639	0.99	9.3×10^{-3}
	10.5	22.277	10.235	0.678	0.90	1.5×10^{-2}
منیزیم (دو یونی) Magnesium (Binary)	5.5	4.837	0.057	0.109	0.99	2.2×10^{-2}
	6.5	5.265	0.074	0.118	0.99	2.1×10^{-2}
	7.5	20.191	1.806	0.299	0.90	1.0×10^{-2}
	8.5	34.728	8.897	0.506	0.99	8.0×10^{-3}
	9.5	35.470	15.649	0.664	0.90	7.5×10^{-3}
	10.5	39.810	18.519	0.682	0.99	8.3×10^{-3}

R^2 و SE به ترتیب بیانگر ضریب تبیین و اشتباه استاندارد برآورد مدل می‌باشد

R^2 and SE refer to determination coefficient and standard error of the estimate, respectively

منجر به افزایش ۱/۲-۱/۶ برابری در مقدار این پارامتر در pH های معادل و پایین‌تر از ۸/۵ می‌شود. اما تأثیری بر جذب سطحی تعادلی

مقایسه پارامتر ظرفیت جذب سطحی تعادلی منیزیم (q_e) در سیستم تک یونی و در حضور فسفات نشان می‌دهد که حضور فسفات

هتروژنی) سایت‌های جذب و یا واکنش‌های سطحی دیگر در این مرحله موثر می‌باشند (۲۶). اثر منفی pH بر جذب سطحی فسفات روی گئوتایت نیز به تاثیر توأم تشکیل کمپلکس‌های مختلف درون کره‌ای و برهمکنش الکتروستاتیک بین یون فسفات و سطح باردار کانی نسبت داده شده است (۱۴). کینتیک واکنش یون‌های فلزی (نظیر مس) با سطح گئوتایت نیز به pH و سرعت حذف مولکول‌های آب هیدراته این یون‌ها نسبت داده شده است (۸).

بنابراین به نظر می‌رسد که وابستگی کینتیک جذب سطحی یون‌های منیزیم و فسفات به pH رابطه بسیار نزدیکی با رفتار باری کانی دارد. داده‌های آزمایشی نشان می‌دهد که در pH‌های کمتر از نقطه صفر بار الکتریکی ($PZC=9/1$) خالص بار کانی مثبت و در pH‌های بیشتر از $9/1$ خالص بار کانی منفی است و با افزایش فاصله از نقطه صفر بار الکتریکی، بار سطحی کانی افزایش می‌یابد (۴). جذب و رهاسازی یون پروتون از گروه‌های عامل سطح کانی موجب بارهای الکتریکی است که مقدار آن تابعی از فعالیت یون پروتون در فاز محلول است (۱).

محدوده‌ای از pH که در آن رفتار کینتیک جذب سطحی یون فسفات و منیزیم تغییر می‌کند ($pH \approx 8.5$)، به pH نقطه صفر بار الکتریکی کانی گئوتایت در حضور الکترولیت‌های مختلف (یعنی $pH \approx 9$) بسیار نزدیک است (۱۹). به عبارت دیگر تابعیت کینتیک جذب سطحی یون‌ها به pH ناشی از نوع بار سطحی کانی و در نتیجه ناشی از برهمکنش با نیروهای الکتروستاتیک سطح کانی است. شرایطی که نوع بار یون با نوع بار سطح کانی متفاوت است ($pH > pH_{PZC}$ برای یون منیزیم و $pH < pH_{PZC}$ برای یون فسفات) نیروی جاذبه الکتروستاتیک سطح کانی موجب تسریع در فرآیند جذب سطحی می‌شود و لذا تفاوتی بین درصد جذب سطحی یون‌ها در زمان‌های تعادلی بزرگ‌تر از یک ساعت مشاهده نمی‌شود. اما در شرایطی که بار یون و بار سطح کانی از یک نوع است، دافعه الکتروستاتیک علاوه بر این که از مقدار کل جذب سطحی یون‌ها می‌کاهد، سرعت واکنش جذب سطحی یون‌ها را نیز محدود می‌کند. لذا در این شرایط زمان تعادل واکنش بسیار طولانی‌تر ($t \geq 20$) است (۲۴). مکانیزم دیگری که ممکن است موجب کند شدن واکنش گردد پخشیدگی یون‌ها به درون منافذ سطح کانی است (۱۴)؛ بر مبنای این فرضیه، جذب سطحی یون فسفات با شعاع $0/22$ نانومتر موجب بسته شدن ورودی منافذ سطح کانی شده و لذا جذب سطحی یون منیزیم با شعاع کوچک‌تر ($0/065$ نانومتر) سریع‌تر به حالت تعادل می‌رسد.

در pH‌های بالاتر از $8/5$ ندارد. همچنین مشاهده می‌شود که مقدار نرخ اولیه جذب سطحی منیزیم (h_0) در تمامی محدوده pH‌های مورد مطالعه در حضور فسفات افزایش می‌یابد. این افزایش برای pH‌های پایین‌تر از $8/5$ چشمگیرتر می‌باشد. به عبارت دیگر، در حضور یون فسفات مقدار نرخ اولیه جذب سطحی منیزیم (h_0) از $1/5$ برابر در pH معادل $10/5$ تا 26 برابر در pH معادل $5/5$ افزایش داشته است. مشابه این روند برای پارمتر ثابت نرخ واکنش (K) مشاهده می‌شود. در حضور یون فسفات مقدار ثابت نرخ واکنش (K) از $1/5$ برابر در pH معادل $10/5$ تا 11 برابر در pH معادل $5/5$ افزایش داشته است. بنابراین حضور یون فسفات علاوه بر افزایش مقدار جذب سطحی یون منیزیم منجر به افزایش نرخ واکنش و بنابراین کاهش زمان تعادل یون منیزیم می‌شود. مقایسه تاثیر حضور فسفات بر مقدار پارامترهای کینتیکی نرخ اولیه جذب سطحی منیزیم (h_0) و ثابت نرخ واکنش (K) بیانگر آن است که تاثیر یون فسفات بر نرخ اولیه جذب سطحی منیزیم (h_0) بیشتر از ثابت نرخ واکنش (K) می‌باشد.

مدل‌های کینتیکی الویچ و پخشیدگی به درون منافذ نیز با ضریب تبیین مشابه و در حدود $0/7-0/9$ توصیف قابل قبولی از این داده‌ها ارائه کردند (شکل‌های (۳-د) و (۵-د)؛ جدول ۳).

توصیف خوب مدل شبه مرتبه دوم از داده‌های آزمایشی جذب سطحی فسفات و منیزیم بیانگر آن است که واکنش شیمیایی نقش مهمتری از فرآیند پخشیدگی در مرحله کند جذب سطحی بازی می‌کند. در صورتی که پخشیدگی فرآیند محدود کننده جذب سطحی باشد، در pH‌های نزدیک به pH_{PZC} جذب سطحی کندتر می‌شود؛ زیرا به دلیل برابر بودن بارهای ناهمنام در سطح کانی و تجمع ذرات کانی و در نتیجه افزایش اندازه موثر ذرات نقش فرآیند پخشیدگی افزایش می‌یابد. براین اساس در pH‌های بالاتر و یا پایین‌تر از pH_{PZC} ، فرآیند پخشیدگی باید اثر کمتری بر نرخ واکنش جذب سطحی داشته باشد (۲۶). اما داده‌های آزمایشی نشان می‌دهد که نرخ جذب سطحی فسفات در pH‌های بالاتر از $pH_{PZC}=9.1$ کاهش می‌یابد. به طور مشابه نرخ جذب سطحی یون منیزیم نیز در pH‌های پایین‌تر از pH_{PZC} نیز کاهش می‌یابد. بنابراین پخشیدگی عامل اصلی کنترل کننده سرعت واکنش جذب سطحی یون‌ها روی کانی گئوتایت نیست. بررسی مرحله کند جذب سطحی یون آرسنات روی گئوتایت نیز نشان داده است که به دلیل رهاسازی سریع آرسنات جذب سطحی شده و عدم تاثیر افزایش غلظت الکترولیت بر اندازه موثر ذرات، فرآیند پخشیدگی به درون منافذ و یا بین ذرات گئوتایت، فرآیند کنترل کننده در مرحله کند جذب سطحی نیست. بنابراین احتمالاً ناهمگونی

جدول ۳- مقادیر پارامترهای مدل‌های الویچ و پخشیدگی به درون ذرات حاصل از برازش مدل‌ها بر داده‌های آزمایشی

Table 3- Model parameters derived from fitting the Elovich and parabolic diffusion equations on experimental data

سیستم آزمایشی Experimental system	مدل الویچ Elovich model				مدل پخشیدگی به درون ذرات Parabolic diffusion model		
	ثابت جذب سطحی (β) Adsorption constant	SE	R ²	ضریب پخشیدگی Diffusion coefficient	R ²	SE	
فسفات (تک یونی) Phosphate (Single ion)	1.342	0.0004	0.000	0.70	0.003	0.70	1.554
	1.343	0.0009	0.001	0.77	0.007	0.77	0.390
	1.317	0.0047	0.004	0.83	0.0036	0.83	0.407
	1.186	0.0205	0.023	0.70	0.0168	0.70	0.382
	1.086	0.0158	0.012	0.83	0.0168	0.70	0.250
	0.878	0.0209	0.020	0.77	0.0142	0.82	0.127
فسفات (دو یونی) Phosphate (Binary ion)	1.363	0.0003	0.000	0.73	0.0002	0.77	0.427
	1.360	0.0004	0.000	0.78	0.0003	0.86	0.427
	1.351	0.0008	0.001	0.71	0.0035	0.80	0.426
	1.308	0.0110	0.010	0.79	0.0046	0.82	0.426
	1.280	0.0050	0.004	0.82	0.0036	0.65	0.403
	1.210	0.0099	0.009	0.81	0.0099	0.87	0.386
منیزیم (تک یونی) Magnesium (Single ion)	-0.0009	0.0123	0.008	0.89	0.4256	0.91	0.023
	-0.0056	0.0160	0.015	0.80	0.5617	0.72	0.039
	0.1723	0.0058	0.002	0.95	0.0315	0.94	0.106
	0.3851	0.0058	0.003	0.91	0.0146	0.91	0.224
	0.6234	0.0036	0.002	0.88	0.0057	0.88	0.353
	0.6687	0.0018	0.001	0.84	0.0027	0.84	0.375
منیزیم (دو یونی) Magnesium (Binary ion)	0.0833	0.0047	0.003	0.88	0.0488	0.90	0.054
	0.0908	0.0053	0.002	0.94	0.0504	0.97	0.059
	0.2819	0.0039	0.002	0.90	0.0135	0.90	0.163
	0.4975	0.0019	0.001	0.90	0.0038	0.90	0.280
	0.6555	0.002	0.001	0.90	0.003	0.88	0.368
	0.6773	0.001	0.801	0.84	0.001	0.73	0.382

R² و SE به ترتیب بیانگر ضریب تبیین و اشتباه استاندارد برآورد مدل می‌باشد
R² and SE refer to determination coefficient and standard error of the estimate, respectively

نتیجه گیری کلی

الکترواستاتیک است. جذب سطحی هر یک از این دو یون هم موجب تسریع در واکنش جذب سطحی یون دوم و هم موجب افزایش مقدار جذب سطحی آن روی کانی گئوتایت می‌شود. برازش مدل‌های مختلف کینتیک نشان داد که مدل شبه مرتبه دوم بهترین پیش‌بینی را از داده‌های آزمایشی هر دو یون منیزیم و فسفات در هر دو سیستم مورد بررسی ارائه می‌دهد. مدل‌های پخشیدگی به درون ذرات و الویچ نیز توصیف نسبتاً خوبی از داده‌های آزمایشی ارائه کردند.

در این تحقیق برهم‌کنش یون‌های منیزیم و فسفات روی گئوتایت تابعی از pH و زمان تعادل در سیستم تک یونی و در سیستم دو یونی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که کینتیک جذب سطحی یون‌های منیزیم و فسفات تابعی از pH می‌باشد. تابعیت کینتیک جذب سطحی این یون‌ها به pH ناشی از تفاوت در نوع بار یون و بار سطحی کانی و در نتیجه ناشی از برهم‌کنش‌های

منابع

- 1- Abdollahpour, M., R. Rahnemaie, M. Talebi Atouei, and F. Aghamir. 2014. Investigating kaolinite charging behavior in NaCl electrolyte solution. Iranian Journal of Soil and Water Research (IJSWR). 45(1):95-101(in Persian).
- 2- Atkinson, R., A. Posner, and J. Quirk. 1967. Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface. Journal of physical chemistry. 71:550-558.

- 3- Azizian, S. 2004. Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*. 276(1): 47-52.
- 4- Davoodi, M.H., R. Rahnemaie, and M.J. Malakouti. 2011. A Quantitative Analysis of Phosphate Adsorption on Iron Hydroxide Goethite (α -FeOOH): pH and Surface Area Effects. *Journal of Water and Soil*. 25(4):786-798 (In Persian with English abstract).
- 5-Dehghani, F. 2013. Effect of Calcium to Magnesium Ratio in Irrigation Water on the Soil Chemical Properties and Pistachio Growth in Saline Condition, in Ph. D. thesis. Soil science. Agriculture. Tarbiat Modares University. Tehran. Iran (in Persian with English abstract).
- 6- Dehghani, F., R. Rahnemaie, M.J. Malakouti, and S. Siadat. 2012. Investigation Ca:Mg ratio of irrigation water in Iran. *Journal of Water Research in Agriculture* 26(1):114-125 (in Persian).
- 7- Goli, E., R. Rahnemaie, T. Hiemstra, and M.J. Malakouti. 2011. The interaction of boron with goethite: Experiments and CD-MUSIC modeling. *Chemosphere*. 82(10):1475-1481.
- 8- Grossl, P.R. and D.L. Sparks. 1994. Rapid kinetics of Cu(II) adsorption/desorption on goethite. *Environmental Science and Technology*. 28(8):1422-1429.
- 9- Ho, Y.S. 2006. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*. 136(3): 681-689
- 10- Jalali, M. and N. Ahmadi Mohammad Zinli. 2011. Kinetics of phosphorus release from calcareous soils under different land use in Iran. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 174(1):38-46.
- 11- Karaca, S., A. Gürses, M. Ejder, and M. Açıkyıldız. 2004. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on dolomite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 277(2):257-263.
- 12- Karimov, A., M. Qadir, A. Noble, F. Vyshpolsky, et al. 2009. Development of Magnesium-Dominant Soils Under Irrigated Agriculture in Southern Kazakhstan. *Pedosphere*. 19(3):331-343.
- 13- Katz, L.E., L.J. Criscenti, C.C. Chen, J.P. Larentzos, et al. 2013. Temperature effects on alkaline earth metal ions adsorption on gibbsite: Approaches from macroscopic sorption experiments and molecular dynamics simulations. *Journal of Colloid and Interface Science*. 399:68-76.
- 14- Luengo, C., M. Brigante, and M. Avena. 2007. Adsorption kinetics of phosphate and arsenate on goethite. A comparative study. *Journal of Colloid and Interface Science*. 311(2):354-360.
- 15- Neupane, G., R.J. Donahoe, and Y. Arai. 2014. Kinetics of competitive adsorption/desorption of arsenate and phosphate at the ferrihydrite-water interface. *Chemical Geology*. 368:31-38.
- 16- Qadir, M., A.D. Noble, A.S. Qureshi, R.K. Gupta, et al. 2009. Salt-induced land and water degradation in the Aral Sea basin: A challenge to sustainable agriculture in Central Asia. *Natural Resources Forum*. 33(2):134-149.
- 17- Qiu, H. 2009. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University: Science A*. 10(5): 716-724.
- 18- Rahnemaie, R. 2005. Ion adsorption modeling as a tool to characterize metal (hydr)oxide behavior in soil. Ph. D. Thesis. Wageningen, The Netherlands.
- 19- Rahnemaie, R., T. Hiemstra, and W.H. Van Riemsdijk. 2006. A new surface structural approach to ion adsorption: Tracing the location of electrolyte ions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 293(2):312-321.
- 20- Sparks, D.L. 1998. *Soil physical chemistry*. CRC press.
- 21- Strauss, R., G.W. Brümmer, and N.J. Barrow. 1997. Effects of crystallinity of goethite: II. Rates of sorption and desorption of phosphate. *European Journal of Soil Science*. 48(1):101-114.
- 22- Tejedor-Tejedor, M.I. and M.A. Anderson. 1990. Protonation of Phosphate on the Surface of Goethite as Studied by Cir-Ftir and Electrophoretic Mobility. *Langmuir*. 6(3): 602-611.
- 23- Vyshpolsky, F., M. Qadir, A. Karimov, K. Mukhamedjanov, et al. 2008. Enhancing the productivity of high-magnesium soil and water resources in Central Asia through the application of phosphogypsum. *Land Degradation and Development*. 19(1):45-56.
- 24- Wang, K. and B. Xing. 2002. Adsorption and desorption of cadmium by goethite pretreated with phosphate. *Chemosphere*. 48(7):665-670.
- 25- Yoon, S.Y., C.G. Lee, J.A. Park, J.H. Kim, et al. 2014. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*. 236:341-347.
- 26- Zhang, J. and R. Stanforth. 2005. Slow adsorption reaction between arsenic species and goethite (α -FeOOH): Diffusion or heterogeneous surface reaction control. *Langmuir*. 21(7):2895-2901.
- 27- Zhang, X.C. and L.D. Norton. 2002. Effect of exchangeable Mg on saturated hydraulic conductivity, disaggregation and clay dispersion of disturbed soils. *Journal of Hydrology*. 260(1-4):194-205.

Modeling Adsorption Kinetics of Magnesium and Phosphate Ions on Goethite by Empirical Equations

M. Talebi Atouei¹ - R. Rahnamaie^{*2} - E. Goli Kalanpa³ - M.H. Davoodi⁴

Received: 07-11-2015

Accepted: 15-02-2016

Introduction: Natural environments, including soils and sediments, are open and complex systems in which physico-chemical reactions are in semi equilibrium state. In these systems, bioavailability of plant nutrients, like phosphate, is influenced by environmental conditions and concentrations of other ions such as calcium and magnesium. Magnesium is a dominant cation in irrigation water and in the soil solution of calcareous soils. Recent evidences show relative increase in the concentration of magnesium in irrigation water. Because of the importance of chemical kinetics in controlling concentrations of these ions in the soil solution and for understanding their effects of adsorption kinetics of magnesium and phosphate ions, in this research, adsorption kinetics of these two ions on goethite is investigated as function of time and pH in single ion and binary ion systems. The experimental data are described by using the adsorption kinetics equations. These data are of the great importance in better understanding adsorption interactions and ion adsorption mechanism. With respect to the importance of these interactions from both economical and environmental point of view, in this research, the kinetics and thermodynamics of phosphate and Mg² adsorption interactions were investigated as function of pH on soil model mineral goethite in both single and binary ion systems.

Materials and Methods: Kinetics experiments were performed in the presence of 0.2 mM magnesium and 0.4 mM phosphate in 0.1 M NaCl background solution and 3 g L⁻¹ goethite concentration as function of pH and time (1, 5, 14, 24, 48, 72 and 168 h) in single ion and binary ion systems. After reaction time, the suspensions were centrifuged and a sample of supernatant was taken for measuring ions equilibrium concentrations. Phosphate concentration was measured calorimetrically with the ammonium molybdate blue method by spectrophotometer (Jenway-6505 UV/Vis). Magnesium concentration was determined by atomic absorption spectrophotometer (AA-670 Shimadzu AA/FE). The amounts of adsorbed ions were calculated from the difference of the initial and the equilibrium concentrations. The experimental data were described by using the several widely-used kinetic models. Models performance was evaluated based on their ability to describe experimental data and obtained values for coefficient of determination (R²) and standard error of the estimate (SE).

Results and Discussion: The results demonstrate that phosphate and magnesium adsorption on goethite reached equilibrium within the 24 h equilibration time. The equilibration time is, however, pH-dependent. No systematic differences are observed among time-dependent adsorption isotherms for phosphate at pH < pH_{PZC} and for magnesium at pH > pH_{PZC}. It seems that the effect of pH on kinetics of phosphate and magnesium adsorption is related to the mineral surface charge, which influences electrostatic interactions between the ions and the surface charges. Thus electrostatic attractive and repulsive forces dominantly control the reaction. The equilibration time for phosphate and magnesium adsorption on goethite was calculated to be ≤ 1 h when electrostatic forces are attractive and approximately 24 h when electrostatic forces are repulsive. In binary ion systems, phosphate and magnesium enhanced the amount and accelerated the adsorption rate of each other. Adsorption of phosphate could reverse electrostatic forces from repulsive to attractive for the adsorption of magnesium and vice versa. Also, because of the smaller ionic radius of magnesium (0.065 nm) in comparison with phosphate (0.22 nm), reduction in equilibration time of magnesium adsorption in the presence of phosphate could be partly diffusion-controlled. Fitting different kinetic models on experimental data showed that pseudo-second order model can successfully describe phosphate and magnesium adsorption data in both single and binary ion systems with highest determination coefficient (R² ~ 0.99) and lowest standard error of the estimate (SE < 0.01). The experimental data could also be described reasonably well by diffusion-controlled kinetics models, i.e. Elovich and parabolic diffusion models. The latter equations had less agreement with the data, i.e. their coefficient of determination was in the range of 0.7-0.9. This might suggest that adsorption of phosphate and magnesium on goethite, at least in diluted suspensions, is chemical-controlled and diffusion is not the dominant rate-limiting factor.

Conclusions: Equilibration time for phosphate and magnesium adsorption on goethite is pH-dependent. Adsorption of magnesium is significantly faster in the presence of an oxyanion like phosphate, and vice versa.

1 And 2- PhD Student and Associate Professor, Department of Soil Science, Tarbiat Modares University
(*-Corresponding Author Email: Rasoul.Rahnamaie@modares.ac.ir)

3-Assistant Professor, Department of Soil Science, University of Mohaghegh Ardabili

4-Assistant Professor, Soil Fertility Department, Soil and Water Research Institute, Karaj, Iran

This effect is related to the change in electrostatic potential at the mineral surface upon phosphate adsorption. Description of experimental data by various kinetic models indicated that the pseudo-second order model can successfully describe phosphate and magnesium adsorption data in both single and binary ion systems.

Keywords: Adsorption, Electrostatic, Kinetic, Magnesium, Phosphate

Archive of SID