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

> ملیحه طالبی اتوئی ' – رسول راهنمایی ^{۲*} – اسماعیل گلی ^۳ – محمد حسین داوودی² تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۸/۱۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۱/۲۶

چکیدہ

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

مقدمه

قابلیت دسترسی عناصرغذایی 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، بهسادگی قابل تشخیص و تعیین نیست.

در خاکهای کشاورزی یون فسفات یـون غالـب جـذب سـطحی شده روی لبه کانیهای رس و سطح هیدروکسیدهای آهن و آلومینیم است (۱۴ و ۱۸). در عین حال، انواع متعددی از کانیها و رسوبهـای

فسفات با یون های مختلف بویژه کلسیم، منیزیم، آهن و آلومینیم در خاک وجود دارد. یون های کلسیم و منیزیم نیز یون های غالب جـذب سطحی شدہ روی سطح کانی های رس و احتمالا مواد آلی خاک هستند و همزمان به شکل کانیها و رسوبهای مختلف، بویژه کربناتهای کلسیم و منیزیم، در خاک حضور دارند. معمولا برای تعيين واكنش غالب وكنترل كننده فعاليت يونها، از جمله يـونهـاي فسفات، كلسيم و منيزيم، ثابت تعادل (ترموديناميكي) واكنش هاي مختلف يون مورد نظر با يكديگر مقايسه مي گردد. اگرچه اين ثابتها توضیح دقیقی از میزان پیشرفت واکنشها (برای شرایط تعادلی) ارائه مي كنند اما پيش بيني فعاليت يون ها بر اساس آنها ممكن است بازگو كننده فعاليت واقعى يونها نباشد؛ زيرا ثابت تعادل، سرعت پيشرفت واکنشها و مدت زمان رسیدن به حالت تعادل را در بر نمی گیرد. 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

۱ و ۲– دانشجوی دکتری و دانشیار گروه خاکشناسی، دانشـگاه تربیـت مـدرس، تهران

^{(*-} نویسنده مسئول: Email: Rasoul.Rahnemaie@modares.ac.ir) (*- ستادیار گروه خاکشناسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل

۴- استادیار بخش حاصلخیزی خاک، موسسه تحقیقات آب و خاک، کرج DOI: 10.22067/jsw.v31i1.50556

صحیح واکنش های شیمیایی در این گونه سیستم های پیچیده، علاوه بر بررسی واکنش ها در حالت تعادلی، باید کینتیک پیشرفت واکنش ها 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 معمولا غلظت کل فسفات و منیزیم در خاک زیاد است. در این گونه شرایط، معمولا 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 ویژگیهای 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 بی کربنات عناصر اصلی سازنده ترکیب یونی فاز محلول هستند. این ترکیب یونی به مرور زمان و در تعادل با ویژگیهای اقلیمی هر منطقه شکل می گیرد. علاوه بر این، چنانچه خاک آبیاری گردد، ترکیب یونی آب آبیاری نیز بر ترکیب یونی محلول خاک و در نتیجه بر ترکیب یونی آب آبیاری تغیر خاک اثر می گذارد. از این رو چنانچه در ترکیب یونی آب آبیاری تغیر مهمی صورت گیرد، این تغییر روی تعادل نسبی بین فاز محلول و فاز تبادلی و در نهایت رشد و عملکرد گیاهان اثر می گذارد (۶).

بررسیهایاخیر 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 می شود (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 می شود (۱۲، ۱۶، ۲۷ و ۲۳). از این رو، برای پیش بینی اثر افزایش نسبی غلظت یون منیزیم بر ویژگیهای فیزیکو-شیمیایی

خاک و یا روی گیاهان، ضرورت دارد که برهمکنش احتمالی آن با اجزای خاک و یا سایر یونها نیز مورد بررسی قرار گیرد؛ زیـرا فرآینـد جذب سطحی متاثر از شیمی محلول زمینه از جمله حضور یـونهای مختلف میباشد (۱۳). حضور همزمان یونها در این واکنشها اغلب موجب تشدید رقابت یا همکاری در بین آنها شده و زیست فراهمی و پویایی آنها را تحت تاثیر قرار میدهد. بر این اساس، در ایـن تحقیـق پویایی آنها را تحت تاثیر قرار میدهد. بر این اساس، در ایـن تحقیـق میدروکسید آهن گئوتایت، به عنوان مدلی از هیدروکسیدهای فلـزی خاک، مورد بررسی قرار میگیرد. بـدین منظ ور واکنشها هـم در سیستم ساده تک یونی (فسفات یا منیزیم) و هم در سیسـتم دو یـونی (فسـفات و منیـزیم) تـابعی از زمـان تعادل و PH محـیط بررسـی و دادههای آزمایشی با استفاده از مدلهای کینتیکی هماننـد مـدلهـای مرتبه اول، مرتبه دوم، شبه مرتبـه اول، شـبه مرتبـه دوم، پخشـیدگی ذرات بدرون منافذ و اولویچ توصیف میشود.

مواد و روشها

آمادهسازی کانی گئوتایت 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 آهـن بـا سـود ۲/۵ مـولار تـا رسـيدن بـه pH برابـر ۱۲ تيتـر شـد. سوسپانسیون حاصل، حدود ۱۱۰ ساعت در آون در دمای ۶۰^{۰C} قـرار گرفت. سپس سوسپانسیون با استفاده از غشاء (Spectra pore 7) دیالیز گردید تا زمانی کهEC محلول تعادلی به EC آب مقطر رسید. سوسپانیون در ظرف پلی اتیلنی و در یخچال نگهداری گردید. درجه خلوص و تبلور كاني به وسيله پراش اشعه ايكس (XRD) تائيـد (شکل۱) و سطح ویژه آن براساس روش BET معادل ۹۸ مترمربع بـر گرم اندازه گیری شد (۷). نقطه صفر بار الکتریکی (pH_{pzc})کانی به روش تیتراسیون اسید و باز معادل ۹/۱ تعیین شد (۴). بهمنظور جلوگیری از انحلال دی کسید کربن در محلول ها و در نتیجه آلودگی نمونهها به یونهای کربنات و بی کربنات، تمامی آزمایشها در اتمسفر گاز نیتروژن خالص انجام شد. از آب مقطر و سوسپانسیون کانی بی کربنات زدایی شده برای تهیه محلولها و انجام آزمایش ها استفاده شد. محلول های فسفات و منیزیم به ترتیب از نمک های NaH₂PO₄ و MgCl₂ 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.



شکل ۲ - XRD کانی گئوتایت مورد استفاده در تحقیق Figure 1- XRD pattern of Goethite (in this study)

آزمایشهای کینتیک جذب سطحی

کنیتیک جذب سطحی منیزیم و فسفات در سیستم تک یونی و دو یونی اندازه گیری گردید. بدین منظور، جذب سطحی منیزیم در غلظت اولیه ۲/۰ میلیمولار و جذب سطحی فسفات در غلظت اولیه ۲/۰ میلیمولار در سیستم تک یونی در محلول زمینه ۲/۱ مولار کلرید سدیم در محدوده pH ۵/۵ تا ۲۵/۱ در هفت زمان تعادلی ۱، ۵. ۲۴، ۲۴، ۲۴، ۲۷ و ۱۶۸ ساعت در ظروف پلی اتیلنی اندازه گیری شد. مشابه سیستم تک یونی، کینتیک جذب سطحی منیزیم در حضور فسفات (غلظت اولیه ۲/۰ میلیمولار) و جذب سطحی فسفات در گرفت. پس از گذشت زمان تعادلی لازم، سوسپانسیون سانتریفیوژ شد مغلظت تعادلی فسفات در محلول رویی به روش مولیدات آبی با گرفت. پس از گذشت زمان تعادلی لازم، سوسپانسیون سانتریفیوژ شد منیزیم به روش جذب اتمی با اسپکتروسکپی جذبی Shimadzu منیزیم به روش جذب اتمی با اسپکتروسکپی جذبی مد.

بهمنظور 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 فسفاتمنیزیم باشد.

محاسبات و مدلسازی

مقدار جذب سطحی یون های فسفات و منیزیم از اختلاف غلظت اولیه و تعادلی آن ها محاسبه شد. برای توصیف داده های آزمایشی از

مدل های تجربی استفاده شد. کیفیت پیش بینی داده ها به وسیله مدلها با مقایسه ضریب تبیین (R²) و اشتباه استاندارد (SE) آنها ارزیابی گردید. مدل های کینتیکی بر حسب عامل کنترل کننده سرعت واکنش در دو کلاس مختلف قرار می گیرند: یکی مدل های شیمیایی (که در آنها پخشیدگی یونها عامل محدود کننده سرعت واکنش نیست) و دیگری مدل های بر پایه پخشیدگی (که در آنها پخشیدگی يونها عامل كنترل كننده سرعت واكنش است).در سيستمهاي خالص، معمولا از مدل های شیمیایی نظیر مرتبه اول، شبه مرتبه اول، مرتبه دوم و شبه مرتبه دوم استفاده می شود. بر خلاف سیستمهای خالص، بررسی سرعت واکنشهای شیمیایی در خاک، بسیار پیچیده است، زیرا کنترل واکنش های جانبی بسیار مشکل است. پخشیدگی یونها در فضای بین ذرات خاک و یا بین لایه های ذرات رس و یا درفضای حد فاصل بین فازها نیز ممکن است محدود کننده سرعت واکنشهای شیمیایی باشد. از این رو، برای توصیف واکنشها در سیستمهای پیچیدهتر، معادله های 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 بر آورد معادلات با استفاده از معادل ۱ محاسبه شد:

که در این رابطه،
$$M_t \in C_t = M_t$$
 و $M_t \in C_t$ و محاسبه شده یون مورد نظر از طریـق مـدل بـوده و n هـم تعـداد $SE = \left[\frac{\sum (M_t - C_t^*)^2}{n-2}\right]^{1/2}$

رد استفاده در این تحقیق	جدول ۱- مدل های کینتیکی مو						
Table1. Applied kinetic models in this study							
مدل	معادله- فرم خطی						
Model	Equation – Linear form						
مرتبه اول First Order	$\ln q_t = \ln q_0 - K_1 t$						
شبه مرتبه اول Pesedo First Order	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$						
مرتبه دوم Second Order	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_0} - K_2 t$						
شبه مرتبه دوم مصلح محمد محمد	$\frac{t}{a} = \frac{1}{b} + \frac{1}{a}t \rightarrow h_0 = Kq_e^2$						
Pesedo Second Order الويچ ساده Flovich model	$q_t = \beta (\ln \alpha \beta) + \beta \ln t$						
پخشیدگی به درون منافذ Parabolic diffusion model	$\log \mathbf{R}_t = \log K + a \log t$						

مقدار جذب سطحی در زمان t(میکرومول بر مترمربع)، q_e مقدار جذب سطحی تعادلی (میکرومول بر مترمربع)، $lpha, a, q_0$ مقدار جذب سطحی اولیه (میکرومول بر = q_t مترمربع)، β , K ، (میکرومول بر مترمربع بر ساعت)، $h_0 = i_0$ نرخ اولیه واکنش جذب سطحی (میکرومول بر مترمربع بر ساعت) و $\mathbf{R}_t = i_0$ بنبت مقدار جذب سطحی یون در زمان t به غلظت اولیه یون

نتايج و بحث

 $(\mathbf{1})$

كينتيك جذب سطحي فسفات

نتایج حاصل از اندازه گیری جذب سطحی فسفات تابعی از زمان تعادلی در pHهای ۶/۵، ۷/۵، ۸/۵، ۹/۵، ۱۰/۵ و ۱۱/۵در شکل pH الف نشان داده شده است. دادهها نشان میدهد که در سه-۶/۵، ۶/۵ و ۸/۵ مقدار جذب سطحی فسفات تقریبا با هم برابر است اما با افزایش آن به مقادیر ۹/۵، ۱۰/۵ و ۱۱/۵ مقدار جذب سطحی فسفات به تدریج کاهش می یابد. علاوه بر این دادهها نشان می دهد که در سه pH کمتر، سرعت واکنش بسیار زیادتر از pHهای بالاتر است، به گونه ای که مقدار جذب سطحی در همان یک ساعت اول به حداکثر مقدار خود می رسد و لذا تفاوتی در درصد جذب سطحی فسفات در زمانهای تعادلی مختلف مشاهده نمی شود. اما در pHهای بالاتر سرعت واكنش كندتر است و مقدار جذب سطحى فسفات به-تدریج تا تقریبا ۲۴ ساعت از زمان آغاز واکنش افزایش و در این زمان به حداکثر مقدار می رسد. 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 می باشد

(شكل ٢-الف).

به منطور توصيف داده هاى آزمايشي كينتيك جذب سطحي 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 (R² <0.60) (پیش بینی مدل ها نشان داده نشده است). امامدل شبه مرتبه دوم با ضريب تبيين بالا (R² ~ 0.99) دادەھای آزمایشی را بەخوبی پیش بینے 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 pH ارائه شده است. همان طور که مشاهده می شود با افزایش (۲) مقدار جذب سطحی از ۱/۳۴ میکرومول بر متر مربع در pH=6.5 به ۰/۹۶ در pH=11.5 کاهش می یابد. این روند کاهشی برای پارامتر ثابت نرخ واكنش (Κ, μmolm⁻² h⁻¹) و مقدار نرخ جذب سطحي اوليه نیز مشاهده می شود. بنابراین با کاهش نرخ جذب (h₀ μ molm⁻² h⁻¹) نیز مشاهده می شود. سطحی همراه با افزایش pH، زمان رسیدن به تعادل برای جذب سطحى فسفات افزايش مىيابد. اين نتايج با روند كلى جذب سطحى فسفات تابعی از pH مطابقت دارد (شکل ۲-الف).



شکل ۲- کینتیک جذب سطحیفسفات (٤/+ میلی مولار) روی گئوتایت (۳ گرم در لیتر) تابعی از زمان تعادل و pH در محلول زمینه ۰/۱ مولار کلرید سدیم الف) در سیستم تک یونیو ب) در سیستم دو یونی در حضور یون منیزیم (۲/+ میلیمولار)

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

در بررسی کینتیک واکنش جذب سطحی یون ها روی کانی ها، استدلال شده است که این فرآیند در ابتدا سریع و سپس کند می شود. بخش سریع اولیه به واکنش یون ها با بارهای سطحی و بخش کند واکنش به پخشیدگی یون ها در خلل و فرج سطح کانی ها نسبت داده شده است. این فرآیند موجب طولانی شدن زمان واکنش به روز ها و هفته ها می شود (۲۱، ۲۱). لذا در بعضی از مدل های کینتیک جذب سطحی یون ها، ضریبی برای لحاظ پخشیدگی یون ها افزوده شده است نظیر ضریب D در معادله پخشیدگی پارابولیک. برای بررسی میزان تاثیر فرآیند پخشیدگی بر داده های آزمایشی، از مدل های الویچ و پخشیدگی پارابولیک نیز استفاده شد.

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

پیش بینی دقیق تر داده های 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 تائید شده است (۲۲). مقایسه مدل های کینتیکی مختلف برای توصیف داده های جذب سطحی و رهاسازی فسفات و آرسنات روی فری هیدرات نیز نشان داده است که مدل شبه مرتبه دوم توصیف مناسب تری با ضریب تبیین بالاتر (1-0.9~R2) از داده های آزمایشگاهی ارائه میکند که مبین واکنش جذب سطحی

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 مدل های مناسب برای توصیف رهاسازی فسفات در تعدادی از خاکهای آهکی ایران میباشند (۱۰).

كينتيك جذب سطحى منيزيم

دادههای حاصل از اندازه گیری جذب سطحی منیزیم تابعی از زمان تعادلی در Hqهای ۵/۵، ۵/۵، ۵/۷، ۵/۸، ۵/۹ و ۱۰/۱۰ شکل۴- 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 تقریبا در تمام Hqهای 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 تفاوت مهم دیگر در مقایسه دادههای کینتیک جذب سطحی منیزیم با فسفات به اثر این میگردد؛ یعنی با افزایش Hp جذب سطحی منیزیم افزایش می بابد که با توجه به تفاوت در نوع بار آن با یون فسفات قابل پیش بینی است (شکل۴-الف).



شکل ٤- کینتیک جذب سطحی منیزیم (۲/۰ میلی مولار) روی گئوتایت (۳ گرم در لیتر) تابعی از pH در محلول زمینه 1/۰ مولار کلرید سدیم در سیستم الف) تک یونی و ب) در حضور یون فسفات (٤/٠ 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 بهدرستی توصیف نکردند (R² <0.60) (پیشبینی مشابه با یون فسفات، به منظور توصیف داده های آزمایشی از مدل های کینتیک شیمیایی و مدل های کینتیک مبتنی بر پخشیدگی

مدلها نشان داده نشده است). اما مدل شبه مرتبه دوم با ضریب تبیین بالا (20< r²) دادههای آزمایشی را بهخوبی توصیف کرد (شکل ۵–الف). پارامترهای حاصل از برازش مدل شبه مرتبه دوم بر دادههای آزمایشی (جدول ۲) نشان میدهد که با افزایش H مقدار ظرفیت pH=5.5 میکرومول بر متر مربع در 5.5 pH جذب سطحی منیزیم از ۵/۰۶۵ میکرومول بر متر مربع در 5.5 pH به ۲/۶۷۸ در 10.5 pH افزایش میابد. همچنین با افزایش H پارامترهای مقدار نرخ اولیه جذب سطحی (¹⁻h ²⁻molm, او ثابت پارامترهای مقدار نرخ اولیه جذب سطحی (¹⁻h ² میابد. این نتایج مشابه روند کلی افزایش جذب سطحی منیزیم با افزایش مییابد. این نتایج مشابه روند الف). برازش مدل های الویچ و پخشیدگی به درون منافذ روی الف). برازش مدل های الویچ و پخشیدگی به درون منافذ روی دادههای آزمایشی نشان داد که این دو مدل نیز توصیف مناسبی، ولی دادههای آزمایشی ارائه میدهند (شکل ۵– ج، جدول ۳). این نتایج بیانگر آنست که منیزیم نیز همانند فسفات از طریق برهمکنش های شیمیایی جذب سطحی گئوتایت میشود.

کینتیک برهمکنشهای جذب سطحی فسفات و منیزیم

نتایج حاصل از اندازه گیری کینتیک برهم کنشهای جذب سطحی یونهای فسفات و منیزیم تابعی از زمان تعادلی در Hqهای ۵/۵، ۵/۶ ۵/۵، ۵/۸ ۵/۹ 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 می دهد که در حضور منیزیم غلظت فسفات جذب سطحی شده افزایش قایل توجهی یافته است؛ این فسفات جذب سطحی شده افزایش قایل توجهی یافته است؛ این افزایش در Hqهای بازی بسیار محسوس تر است. به مانند دادههای شکل (۲–الف)، کینتیک جذب سطحی فسفات در حضور منیزیم در Hqهای اسیدی بیشتر از Hq های بازی است؛ یعنی در Hqهای میرسند اما در زمان کوتاهی (در حدود یک ساعت) به تعادل میرسند اما در امانی است که منیزیم در سیستم حضور ندارد.



شکل ۵- برازش مدلهای شبه مرتبه دوم و پخشیدگی به درون ذرات بر دادههای اَزمایشی 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

مقایسه داده های آزمایشی کینتیک جذب سطحی منیزیم در حضور فسفات (شکل۴-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 pHهای اسیدی بیشتر از pHهای بازی است. همچنین به نظر می رسد که در حضور فسفات جذب سطحی منیزیم در pHهای اسیدی در زمان کوتاه تری به تعادل مىرسد.

دادههای آزمایشی کینتیک برهم کنش های جذب سطحی یون های فسفات و منیزیم، مشابه با سیستمهای تک یونی، با مدل های کینتیکی مختلفی توصیف گردید. نتایج نشان داد که مدلهای مرتبه اول، شبه مرتبه اول و مرتبه دوم توصیف مناسبی از دادهها ارائه نمی کنند (R² <0.60) (پیش بینی مدل نشان داده نشده است)؛ اما مدل شبه مرتبه دوم با ضریب تبیین بالا (R²~0.99) داده-های آزمایشی هر دو یون را بهخوبی پیشبینی می کند. توصیف دادهها

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 یارامترهای ظرفیت جذب سطحی تعادلی (qe) در سیستم دو یونی فسفات با منیزیم با سیستم تک یونی نشان میدهد که حضور منیزیم تاثیری بر ثابت نرخ واکنش (K) و مقدار نرخ اولیه جذب سطحی (h_0) فسفات در pH های کمتر از Λ/Δ ندارد. اما یون منیزیم منجر به افزایش ۲/۵–۲ برابر در ثابت نرخ واکنش (K) و مقدار نرخ اولیه جذب سطحی (h₀) فسفات در pH های بالای ۸/۵ می شود. بنابراین در حضور منیزیم زمان مورد نیاز برای به تعادل رسیدن جـذب سطحی یون فسفات در pH های بالای ۸/۵ کاهش می یابد. همچنین در pH های بالای ۸/۵ در حدود ۱۰ درصد به مقدار ظرفیت جذب سطحی (q_e) افزوده می شود.

Table 2- Model parameters derived from fitting the pseudo-second order model on experimental data											
سیستم آزمایشی Experimental system	рН	ثابت نرخ واکنشK Reaction rate constant	ho نرخ اولیه واکنش Initial rate of reaction	ظرفیت جذب سطحی q _e تعادلی Equlibrium adsorption capacity	SE	R ²					
	6.5	425.797	769.231	1.344	0.99	$7.0*10^{-6}$					
فسفات	7.5	212.041	384.615	1.347	0.99	$6.9*10^{-4}$					
(تک ہونے)	8.5	13.854	24.814	1.338	0.99	$1.8*10^{-2}$					
Dhosphate	9.5	10.938	17.606	1.269	0.99	$2.5*10^{-2}$					
(Single ion)	10.5	9.178	12.151	1.151	0.99	$1.3*10^{-2}$					
(Single Ion)	11.5	9.896	9.149	0.962	0.99	$1.8*10^{-2}$					
	5.5	488.178	909.091	1.365	0.99	1.0*10-4					
فسفات	6.5	414.541	769.231	1.362	0.99	1.7*10-4					
(دو ہوتے)	7.5	217.858	400.000	1.355	0.99	8.0*10-6					
Dhosphate	8.5	31.743	58.140	1.353	0.99	1.4*10-2					
(binary)	9.5	28.516	48.309	1.302	0.99	6.9*10-3					
(onlary)	10.5	19.785	30.960	1.251	0.99	6.8*10-3					
	5.5	0.499	0.002	0.065	0.98	5.3*10-3					
منيزيم	6.5	0.475	0.003	0.081	0.90	1.4*10-2					
(تک ہونے)	7.5	6.275	0.252	0.201	0.99	2.6*10-2					
Magnasium	8.5	12.618	2.130	0.411	0.90	1.7*10-2					
(Single ion)	9.5	23.987	9.775	0.639	0.99	9.3*10-3					
(Single Ion)	10.5	22.277	10.235	0.678	0.90	1.5*10-2					
	5.5	4.837	0.057	0.109	0.99	2.2*10-2					
منيزيم	6.5	5.265	0.074	0.118	0.99	2.1*10-2					
(دە بونے)	7.5	20.191	1.806	0.299	0.90	1.0*10-2					
Magnasium	8.5	34.728	8.897	0.506	0.99	8.0*10-3					
(Bionary)	9.5	35.470	15.649	0.664	0.90	7.5*10-3					
(Bioliary)	10.5	39.810	18.519	0.682	0.99	8.3*10-3					

ىشى	دادههای آزما	ئی مدل بر ا	عاصل از براز ^ز	نبه دوم ح	ل شبه مرز	امترهای مد	- مقادیر پار	جدول ۲-	
le 2- Model	parameter	s derived	from fitting	g the ps	eudo-seco	nd order	model on	experiment	ntal

او ${
m SE}$ به ترتیب بیانگر ضریب تبیین و اشتباه استاندارد برآورد مدل میباشد ${
m SE}$

R² and SE refer to determination coefficient and standard error of the estimate, respectively

منجر به افزایش ۱/۶–۱/۲ برابری در مقدار این پارامتر در pHهای معادل و پایین تر از ۸/۵ می شود. اما تاثیری 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

در PH های بالاتر از ۸/۵ ندارد. همچنین مشاهده می شود که مقدار نرخ اولیه جذب سطحی منیزیم (h) در تمامی محدوده Hqهای مورد مطالعه در حضور فسفات افزایش می یابد. این افزایش برای Hqهای پایین تر از ۸/۵ چشمگیر تر می باشد. به عبارت دیگر، در حضور یون فسفات مقدار نرخ اولیه جذب سطحی منیزیم (h) از ۸/۵ برابر در PH معادل ۸/۵ تا ۲۶ برابر در PH معادل ۵/۵ افزایش داشته است. مشابه این روند برای پارمتر ثابت نرخ واکنش (K) مشاهده می شود. در معادل ۱۰/۵ تا ۱۰ برابر در PH معادل ۵/۵ افزایش داشته است. مشابه معادل ۱۰/۵ تا ۲۶ برابر در PH معادل ۵/۵ افزایش داشته است. مشابه معادل ۱۰/۵ تا ۲۶ برابر در PH معادل ۵/۵ افزایش داشته است. مشابه معادل ۱۰/۵ تا ۲۶ برابر در PH معادل ۵/۵ افزایش داشته است. معادل ۱۰/۵ تا ۱۰ برابر در PH معادل ۵/۵ افزایش داشته است. معادل ۱۰/۵ تا ۲۰ برابر در PH معادل ۵/۵ افزایش داشته معادل ۱۰/۵ تا ۲۰ برابر در PH معادل ۵/۵ افزایش داشته معادل ۱۰/۵ تا ۲۰ برابر در PH معادل ۵/۵ افزایش داشته است. منیزیم منجر به افزایش نرخ واکنش و بنابراین کاهش زمان تعادل کینتیکی نرخ اولیه جذب سطحی منیزیم (h) و ثابت نرخ واکنش (K) بیانگر آن است که تاثیر یون فسفات بر نرخ اولیه جذب سطحی منیزیم (h) بیشتر از ثابت نرخ واکنش (K) می باشد.

مدل های کینتیکی الویچ و پخشیدگی به درون منافذ نیز با ضریب تبیین مشابه و در حدود ۰/۹–۰/۷ توصیف قابل قبولی از ایـن دادهها ارائه کردند (شکل های (۳– د) و (۵–د)؛ جدول ۳).

توصيف خوب مدل شبه مرتبه دوم از داده هاى آزمايشى جذب سطحى فسفات و منيزيم بيانگر آن است كه واكنش شيميايى نقش مهمترى از فرآيند پخشيدگى در مرحله كند جذب سطحى بازى مىكند. درصورتى كه پخشيدگى فرآيند محدود كننده جذب سطحى باشد، در Hq هاى نزديك به pH_{pzc} جذب سطحى كندتر مىشود؛ زيرا به دليل برابر بودن بارهاى ناهمنام در سطح كانى و تجمع ذرات كانى و در نتيجه افزايش اندازه موثر ذرات نقش فرآيند پخشيدگى افزايش مىيابد. براين اساس در Hqهاى بالاتر و يا پايين تر از pH_{pz} فرآيند پخشيدگى بايد اثر كمترى بر نرخ واكنش جذب سطحى داشته فرآيند پخشيدگى بايد اثر كمترى بر نرخ واكنش جذب سطحى مشابه نرخ جذب سطحى يون منيزيم نيز در Hq هاى پايين تر از فسفات در Hp هاى بالاتر از 1.9=pH ولما مىيابد. به طور فسفات در Hg ماى بالاتر از 1.9=pH ولما مىيابد. به طور فسفات در Hg هاى بالاتر از 1.9

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 احتمالا ناهمگونی

(هتروژنی) سایتهای جذب و یا واکنش های سطحی دیگر در این مرحله موثر میباشند (۲۶). اثر منفی HT بر جذب سطحی فسفات روی گئوتایت نیز به تاثیر توام تشکیل کمپلکس های مختلف درون کرهای و برهمکنش الکتروستاتیک بین یون فسفات و سطح باردار کانی نسبت داده شده است (۱۴). کینتیک واکنش یون های فلزی (نظیر مس) با سطح گئوتایت نیز به HT و سرعت حذف مولکول های آب هیدراته این یون ها 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=۹/۱) خالص بار کانی مثبت و در pHهای بیشتر از ۹/۱ 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≈8.5)، به pH نقطه صفر بار الکتریکی کانی گئوتایت در حضور الکترولیتهای مختلف (یعنی pH≈9) بسیار نزدیک است (۱۹). به عبارت دیگر تابعیت کینتیک جذب سطحی یون ها به pH ناشی از نوع بار سطحی کانی و در نتیجه ناشی از برهمکنش با نیروهای الکترواستاتیک سطح کانی است. در شرایطی که نوع باریون با نوع بار سطح کانی متفاوت است pH>pH_{PZC}) برای یون منیزیم و pH<pH_{PZC} برای یون فسفات) نيروى جاذبه الكترواستاتيك سطح كانى موجب تسريع در فرآيند جذب سطحي مي شود و لذا تفاوتي بين درصد جذب سطحي يون ها در زمانهای تعادلی بزرگتر از یک ساعت مشاهده نمی شود. اما در شرایطی که بار یون و بار سطح کانی از یک نوع است، دافعه الكترواستاتيك علاوه بر اين كه از مقدار كل جذب سطحى يون ها مى كاهد، سرعت واكنش جذب سطحى يونها را نيز محدود مى كند. لذا در این شرایط زمان تعادل واکنش بسیار طولانی تـر (t≥20) اسـت (۲۴). مکانیزم دیگری که ممکن است موجب کند شدن واکنش گردد پخشیدگی یون ها به درون منافذ سطح کانی است (۱۴)؛ بر مبنای این فرضيه، جذب سطحي يون فسفات با شعاع ٠/٢٢ نانومتر موجب بسته شدن ورودي منافذ سطح كاني شده و لذا جذب سطحي يون منيزيم با شعاع کوچکتر (۰/۰۶۵ نانومتر) سریعتر به حالت تعادل میرسد.

÷.11 · · ·	يچ Elovi	مدل الو ch model		F	مدل پخشیدگی به درون ذرات Parabolic diffusion model				
Experimental system	β	ثابت جذب سطحی(β) Adsorption constant	SE	R ²	ضریب پخشیدگی Diffusion coefficient	R ²	SE		
	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		
فسفات(تک یونی)	1.317	0.0047	0.004	0.83	0.0036	0.83	0.407		
Phophate (Single	1.186	0.0205	0.023	0.70	0.0168	0.70	0.382		
10 n)	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		
	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		
فسفات (دو يونی)	1.351	0.0008	0.001	0.71	0.0035	0.80	0.426		
Phosphate (Dimension)	1.308	0.0110	0.010	0.79	0.0046	0.82	0.426		
(Binary lon)	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		
	-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		
منیزیم (تک یونی)	0.1723	0.0058	0.002	0.95	0.0315	0.94	0.106		
Magnesium	0.3851	0.0058	0.003	0.91	0.0146	0.91	0.224		
(Single ion)	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		
	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		
منیزیم (دو یونی)	0.2819	0.0039	0.002	0.90	0.0135	0.90	0.163		
Magnesium	0.4975	0.0019	0.001	0.90	0.0038	0.90	0.280		
(Binary ion)	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		

	آزمایشی	دادەھاي	مدلھا بر	از برازش	ت حاصل	ن ذران	، به درو	شيدگى	لويچ و پخنا	مدلهای ا	ر پارامترهای	۳- مقادی	جدول
le	3- Model	parame	ters deri	ved from	l fitting	the E	lovich	and p	oarabolic	diffusion	equations	on exper	imenta

R² و SE به ترتیب بیانگر ضریب تبیین و اشتباه استاندارد برآورد مدل می باشد R²

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 کینتیکی 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 نسبتا خوبی از دادههای آزمایشی ارائه کردند.

در این تحقیق برهم کنش یونه ای 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 برهم کنشهای

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. Teharn. 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 geothite. 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
- 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.
- Karaca, S., A. Gürses, M. Ejder, and M. Açikyildiz. 2004. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on dolomite. Journal of Colloid and Interface Science. 277(2):257-263.
- 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): 716-724.19-
- 18. Rahnemaie, R. 2005. Ion adsorption modeling as a tool to characterize metal (hydr)oxcide 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 highmagnesium 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. Rahnemaie^{*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 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 of these interactions from both economical and environmental point of view, in this research, the kinetics and thermodynamics of phosphate and Mg²adsorption 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-670Shimadzu 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 pseudosecond 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 reasonabley 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.

(*-Corresponding Author Email: Rasoul.Rahnemaie@modares.ac.ir)

¹ And 2- PhD Student and Associate Professor, Department of Soil Science, TarbiatModares University

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

, ²