



دکتر اسماعیل صلاحی مؤلف اصلی  
این مقاله، پژوهشگر در حوزه  
سرامیک و محیط زیست در  
پژوهشگاه مواد و انرژی و با مرتبه  
دانشیاری می باشد.

esmaeil.salahi@outlook.com

## ترمودینامیک جذب فلئور از محلول آبی توسط هیدروکسی آپاتیت نانوساختار

اسماعیل صلاحی، ایمان مباشرپور، فاطمه عسجدی

پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

**چکیده:** وجود فلورید بیش از مقدار محدودی در آب آشامیدنی، برای سلامت انسان ها بسیار مضر است. موسسه سلامت جهانی، فلورید را همراه آرسنیک و نیترات به عنوان یکی از آلودگی های مهم آب، طبقه بندی کرده است. یکی از روش های مفید برای حذف فلورید از آب، استفاده از روش جذب است. هیدروکسی آپاتیت یکی از جذب های پر بازده بوده و خواص جذبی آن در سال های اخیر مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. در این پژوهش نانوذرات هیدروکسی آپاتیت به روش هم رسوبی و با استفاده از مواد اولیه نیترات کلسیم و دی آمونیم هیدروژن فسفات، در دمای اتاق و pH بازی، تهیه شد و مورد شناسایی قرار گرفت. شناسایی پودر تهیه شده توسط آنالیزهای XRD, FTIR TEM انجام شد. نتایج آنالیزهای انجام شده، تشکیل فاز هیدروکسی آپاتیت نانوساختار را تایید کردند.

برای بررسی جذب فلورید توسط هیدروکسی آپاتیت، آزمایش های غیر پیوسته<sup>1</sup> در زمان و دماهای مختلف انجام شد. مقدار فلورید باقی مانده در محلول با آنالیز کروماتوگرافی تعیین شد. با استفاده از روابط ترمودینامیکی مقدار انتالپی، انتروپی و انرژی آزاد گیبس محاسبه شد.

**کلمات کلیدی:** هیدروکسی آپاتیت، فلورید، جذب سطحی، تعویض یونی.

### ۱- مقدمه

فلئور عنصری از خانواده هالوژن ها و در حالت آزاد و دمای محیط گازی خورنده به رنگ زرد مایل به سبز است. این عنصر، فعال ترین ماده غیر فلزی شناخته شده است که تقریباً با تمام عناصر آلی و همچنین غیر آلی ترکیب می شود. فلورید به طور وسیعی در محیط زندگی انسان پراکنده شده و با انحلال کانی های دارای این یون به تدریج و با سرعت بسیار پایینی وارد آب های زیرزمینی می شود. کانی های گوناگونی مانند فلوریت ( $\text{CaF}_2$ )، بیوتیت  $(\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2)$ ، توپاز  $(\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}, \text{OH})_2)$  و سنگ های دارای این کانی ها مانند گرانیت و بازالت، شامل فلورید با قابلیت آزاد شدن در آب های زیرزمینی هستند. به همین دلیل مقدار آن در آب های زیرزمینی مناطق گوناگون بسته به جنس لایه های خاک، متفاوت است. مقدار فلئور موجود در اتمسفر بسیار اندک است. به طوری که نسبت به کل فلئور قابل جذب بدن، قابل اغماض خواهد بود [۱].

علاوه بر این، صنایع گوناگون مانند شیشه، سرامیک، نیم رساناها، الکتروپلت، ایستگاه های تولید نیرو توسط زغال سنگ، واحدهای استخراج برلیم، کارگاه های تولید آهن و آجر نیز این منبع آلودگی را وارد محیط زیست می کنند. راه مهم ورود فلورید به بدن، از طریق آب های آلوده است. بسته به غلظت یون فلورید در آب آشامیدنی و مدت زمان استفاده از آن، فلورید می تواند برای انسان مفید یا مضر باشد. در محدوده بسیار کم و در غلظت های پایین، فلورید برای جلوگیری از پوسیدگی دندان به ویژه در کودکان مفید است. اما مقادیر زیاد آن می تواند باعث پوکی استخوان، آسیب های مغزی و آرتروز، آلزایمر، سندروم و نامنظم بودن تیروئید شود. مواجهه

<sup>1</sup> batch

مزمّن با مقادیر بیش از حد فلورید و تجمع آن، می‌تواند سبب بیماری فلج فلئوروزیس اسکلتی شود که علاج‌ناپذیر است. میزان فلورید در آب آشامیدنی بسیاری از مناطق دنیا بیش از مقدار استاندارد است و ایران نیز یکی از این مناطق است [۴-۲]. به‌طور مثال در نقشه تهیه شده مشخص شده که در مناطق جنوبی کشور، به‌ویژه بوشهر و مناطقی از هرمزگان و یزد و نیز در خراسان شمالی، رضوی، جنوبی و فارس غلظت فلورید بیش از ۱/۵ میلی‌گرم بر لیتر است [۵]. با توجه به این مسایل یافتن روش مناسب برای حذف فلورید از آب آشامیدنی بسیار ضروری به نظر می‌رسد. در میان روش‌های گوناگون، روش جذب به‌عنوان روش مناسبی از نظر سادگی اجرا، بازده و هزینه است و به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. جاذبه‌های مورد استفاده برای حذف فلورید عبارتند از: جاذبه‌های بر پایه آلومینا [۶ و ۷]، جاذبه‌های شامل ترکیبات آهن [۸]، زئولیت [۹]، لجن قرمز [۱۰]. هیدروکسی آپاتیت برای جذب مواد گوناگونی شامل رنگ‌های گوناگون [۶]، فنل [۷]، کاتیون‌های فلزات سنگین کادمیم، سرب، سلنیم، جیوه [۸] و روی مورد استفاده قرار گرفته است. در زمینه حذف آنیون‌ها، به‌طور کلی و به‌ویژه فلورید توسط این ماده مطالعات کمتری انجام شده است. در این مقاله پس از تهیه و شناسایی هیدروکسی آپاتیت نانو ساختار ترمودینامیک جذب فلئور بر روی این ماده مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد اولیه

مواد مورد نیاز در این پژوهش عبارتند از نیترات کلسیم چهار آبه ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )، دی آمونیم هیدروژن فسفات ( $(\text{NH}_4)_2\text{H}(\text{PO}_4)$ ) برای سنتز هیدروکسی آپاتیت، فلورید سدیم به‌عنوان منبع تامین کننده فلئور، 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 به‌طور جداگانه و با استفاده از نیترات کلسیم چهار آبه، دی آمونیم هیدروژن فسفات و آب مقطر هر کدام با حجم ۳۰۰ میلی لیتر تهیه شدند. مقدار کلسیم و فسفر در محلول‌ها برابر با مقدار استوکیومتری ۱/۶۷ 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 به‌صورت 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 بشر همزده شد تا محصول به‌طور یکنواخت تشکیل شود. در پایان عملیات افزودن دو محلول به هم، رسوب ژله 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 به‌دست آمده به ظرف‌های شیشه‌ای تخت منتقل و در خشک‌کن در دمای  $100 \pm 5^\circ\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. رسوب‌های خشک، با استفاده از هاون عقیق به‌طور دستی ساییده شدند. برای بررسی فازی پودر به‌دست آمده آنالیز XRD و FTIR انجام شد. بررسی مورفولوژی با میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. پس از انجام آنالیزهای مورد نظر، آزمایش‌های جذب انجام شد.

### ۲-۳- آزمایش‌های جذب

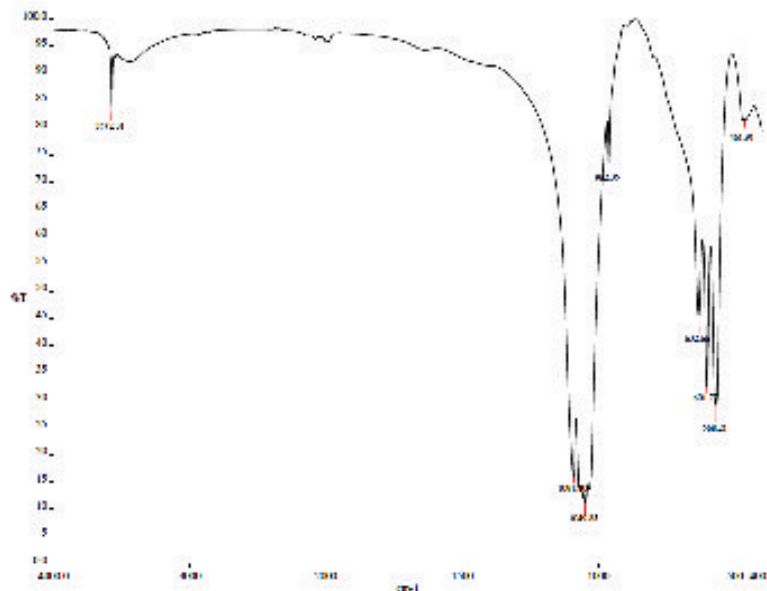
با حل کردن مقدار مناسبی نمک فلورید سدیم در آب مقطر و رساندن حجم محلول به ۵۰۰ میلی‌لیتر محلولی دارای ۲۰ ppm یون فلئور تهیه شد. پیش از شروع آزمایش‌های جذب، از این محلول نمونه‌ای به‌عنوان شاهد برداشته شد. سپس در حال هم زدن محلول، مقدار ۰/۵ گرم هیدروکسی آپاتیت به محلول اضافه کرده و توسط پیپت و در

زمان‌های مشخص مقداری از محلول جدا شده و پس از عبور از داخل کاغذ صافی داخل ظرف نمونه ریخته می‌شود. برای بررسی اثر زمان و دما آزمایش‌ها در سه دمای ۲۳، ۳۵ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. مقدار فلورید باقی مانده در هر مرحله، با استفاده از آنالیز آیون کروماتوگرافی تعیین شد.

### ۳- نتایج و بحث

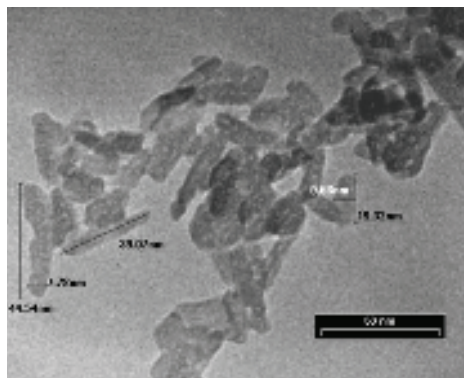
#### ۳-۱- شناسایی هیدروکسی آپاتیت سنتز شده

بررسی ساختار رسوب به‌دست آمده پس از خشک کردن، توسط FT-IR (شکل ۱) نشان می‌دهد که این پودر دارای ساختار شناخته شده آپاتیتی است، به‌طوری که باندهای جذبی در  $633\text{cm}^{-1}$  و  $3572\text{cm}^{-1}$  معرف حضور  $\text{OH}^-$  و باندهای جذبی در محدوده  $560-610\text{cm}^{-1}$  و  $1050-1100\text{cm}^{-1}$  نشان دهنده حضور عامل  $\text{PO}_4^{3-}$  در ساختار هستند. 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 به‌دست آمده تشکیل نانوساختار هیدروکسی آپاتیت تایید می‌شود.

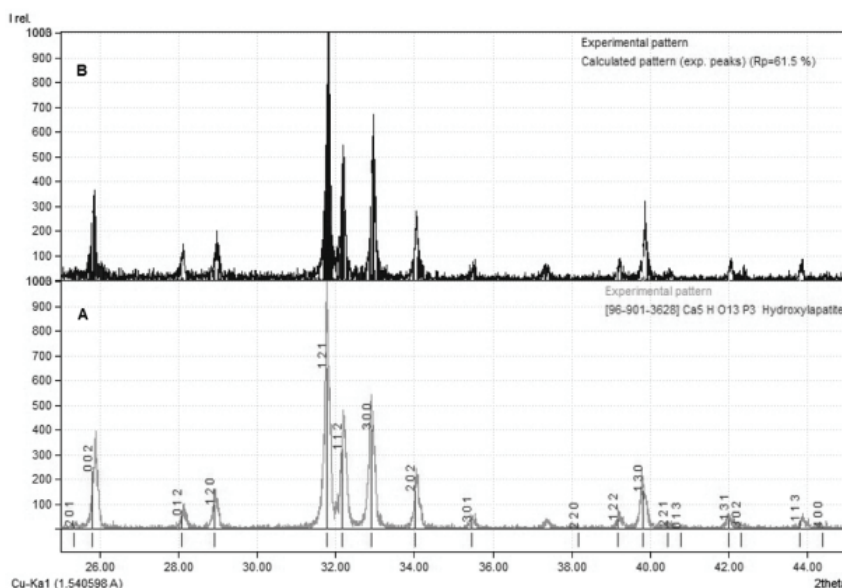


شکل ۱- آنالیز FTIR پودر سنتز شده

در شکل ۳ آنالیز 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 زوایا محسوس است. برای مثال پیک مربوط به صفحه (۱۲۱) که بیشترین شدت پراش را نسبت به سایر صفحات دارد از زاویه  $31/74^\circ$  به زاویه  $31/8^\circ$  منتقل شده است. بنابراین طبق رابطه براگ فاصله این نوع صفحات از  $2/817$  آنگسترم به  $2/812$  تغییر پیدا کرده است.



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از پودر هیدروکسی آپاتیت خشک شده در دمای  $100^\circ\text{C}$



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

افزایش زاویه پراش و کاهش فاصله بین صفحات، به دلیل اندازه کوچکتر شعاع فلئور نسبت به یون‌های هیدروکسیل است. شدت پراش صفحات مختلف نیز افزایش اندکی را نشان می‌دهد. این مسئله با مطالب اشاره شده توسط سایر پژوهشگران که بین افزایش بلورینگی و جایگزین شدن فلئور رابطه مستقیم یافته‌اند، در تطابق است [۹، ۱۰]. بنابراین؛ می‌توان نتیجه گرفت که فلئور جذب شده در ساختار هیدروکسی آپاتیت وارد شده است. علاوه بر این، اندازه‌گیری pH پس از اتمام فرایند جذب، افزایش pH را نسبت به مقدار اولیه آن نشان می‌دهد. این افزایش pH به دلیل آزاد شدن یون‌های هیدروکسیل از هیدروکسی آپاتیت است.

### ۳-۲- ترمودینامیک جذب

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

$$\ln K = (\Delta S/R) - (\Delta H/RT) \quad (1)$$

در این رابطه K برابر با نسبت فلئور جذب شده بر روی هیدروکسی آپاتیت (mg/g) به فلئور آزاد موجود در محلول (mg/Lit) در یک دمای ثابت و  $\Delta S$  تغییرات انتروپی و H انتالپی و R ثابت گازها برابر با (J/mol.K) است. مقدار K با رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$K = q_g / C_g \quad (2)$$

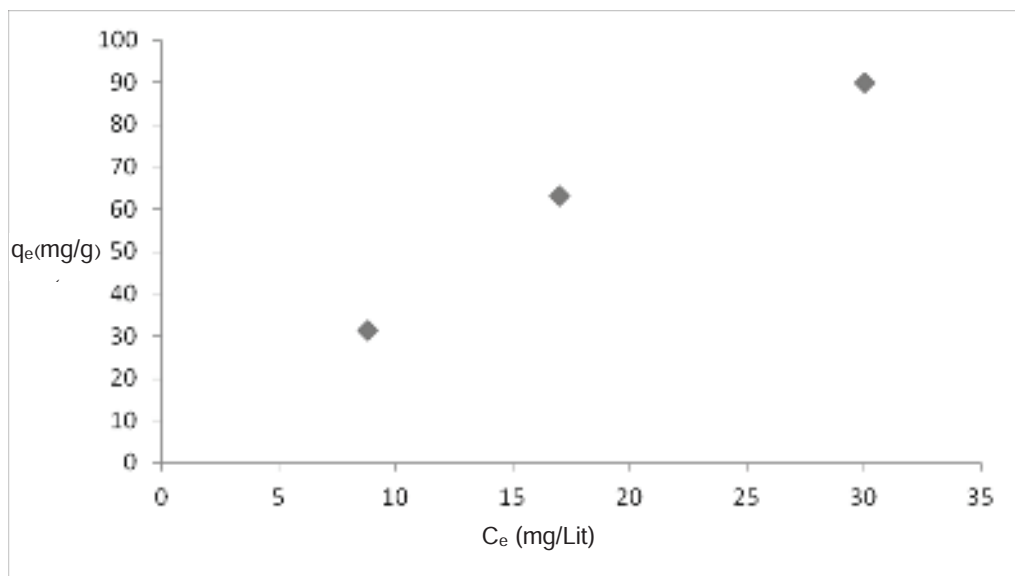
شکل ۴ نمودار غلظت تعادلی فلورید در محلول و ظرفیت جذب هیدروکسی آپاتیت نشان داده شده است. با افزایش مقدار فلورید در محلول ظرفیت جذب هیدروکسی آپاتیت افزایش می‌یابد و در نتیجه تعداد یون‌های موجود در سطح هیدروکسی آپاتیت افزایش می‌یابد.

با دقت به رابطه وانت‌هوف می‌توان متوجه شد که K باید عددی بدون بعد بوده تا معادله از نظر ابعادی صحیح باشد. در تعریفی که از K ارائه شد واحد (Lit/g) برای این عدد به‌دست می‌آید. برای اصلاح این نقص، از روش پیشنهادی توسط میلونجیک<sup>۲</sup> استفاده می‌شود، به این ترتیب که تعریف K به صورت زیر تغییر می‌کند:

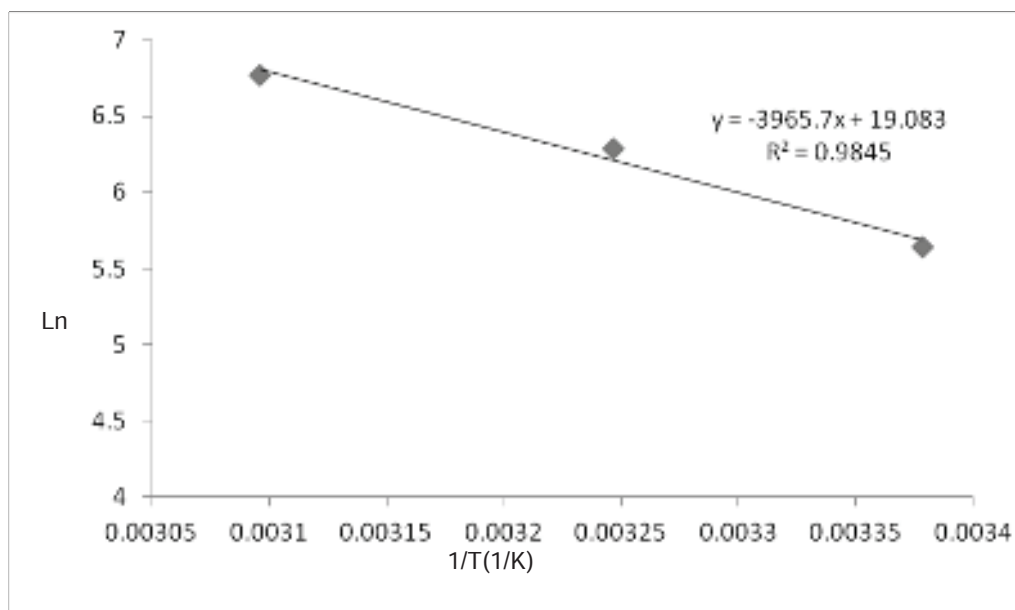
<sup>2</sup> Milonjic

$$K = \rho q_e / C_e \quad (3)$$

در این رابطه  $\rho$  چگالی آب است. با جایگزینی مقادیر  $q_e$  و  $C_e$  و یافتن  $K$  در دماهای مختلف و منحنی  $K$  برحسب  $1/T$ ، رسم شده و انتالپی فرایند قابل محاسبه است (شکل ۵).



شکل ۴- نمودار غلظت تعادلی فلورید ( $C_e$  (mg/Lit)) در محلول و ظرفیت جذب هیدروکسی آپاتیت ( $q_e$  (mg/g)).



شکل ۵- نمودار  $\ln K$  بر حسب  $1/T$  مربوط به رابطه وانت-هوف

مقدار انتالپی محاسبه شده در شرایط این آزمایش (مقدار اولیه ۲۰ ppm و مقدار هیدروکسی آپاتیت ۰/۵ گرم) برابر با ۳۲۹۶۵ ژول بر مول و انتروپی برابر با ۱۵۸/۶ (J/mol) محاسبه شد. با استفاده از رابطه زیر و با فرض ثابت بودن انتالپی با دما، انرژی آزاد گیبس برای فرایند حذف فلورید توسط هیدروکسی آپاتیت در دماهای گوناگون قابل محاسبه است:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

این مقادیر در جدول ۱ آورده شده است. دیده می‌شود در تمامی دماها، انرژی آزاد گیبس عددی منفی است. این منفی بودن نشانگر امکانپذیر بودن فرایند از نظر ترمودینامیکی است. مثبت بودن انتروپی، بیانگر

خودبه‌خودی بودن و برگشت ناپذیر بودن فرایند و مقدار مثبت انتالپی به دلیل گرماگیر بودن واکنش است.

جدول ۱- مقادیر انرژی آزاد گیبس محاسبه شده در دماهای گوناگون

T(K)	$\Delta G(J)$
۲۹۸	-۱۳۸۰۳
۳۰۸	-۱۵۶۹۹
۳۲۳	-۱۸۰۶۹

## ۴- نتیجه گیری

هیدروکسی آپاتیت نانوساختار با روش هم رسوبی تهیه شده و مورد شناسایی قرار گرفت. آزمایش‌های جذب نشان داد که مقدار جذب با افزایش دما افزایش می‌یابد. مقادیر انتالپی و انتروپی با استفاده از رابطه وانت-هوف محاسبه شد. مقادیر مثبت انتالپی و و انتروپی به ترتیب خود به خود بودن و گرماگیر بودن فرایند را تایید کردند.

## مراجع

- [۱] طاهر شهریاری، محمود عزیزی، غلامرضا شریف‌زاده، محمود حاجیانی ولی‌الله زراعتکار، رقیه علی آبادی، بررسی غلظت فلورید در منابع آب شرب خراسان جنوبی (سال ۱۳۸۶-۸۷)، مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، دوره ۱۷، شماره ۱، بهار ۱۳۸۹.
- [2] G. Alagumuthu, M. Rajan, Equilibrium and kinetics of adsorption of fluoride onto zirconium impregnated cashew nut shell carbon, Chemical Engineering Journal 158 (2010) 451-457.
- [۳] سارا نام آور، سیمین ناصری، امیر حسین محوی، رامین نبی‌زاده، محمد هادی دهقانی، بررسی کارایی فرایند اسمز معکوس در حذف فلورید از آب آشامیدنی، آب و فاضلاب، ۱۳۹۱.
- [۴] دو برادران سینا، داریوش رنجبر وکیل آبادی، محوی امیر حسین، طاهره کاظمی وکیل آبادی، ارتباط فلورید آب آشامیدنی با شاخصهای DMFT و dmft دندان کودکان در روستاهای منطقه دشتستان، فصلنامه طب جنوب، سال سیزده، شماره ۲، تابستان ۱۳۸۹، ۱۰۲-۱۰۷.
- [۵] شیرزایی معصومه، ارتباط فلورید آب مصرفی با شیوع فلوروزیس و پوسیدگی دندان، مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، شماره ۲، سال ۱۳۸۹، ۱۴۳-۱۴۴.
- [۶] صمدی محمد تقی، نوروزی رقیه، عزیزیان سعید، دادبان شهبامت یوسف، منصور ضرابی، بررسی تاثیر آلومینای فعال بر غلظت فلورید موجود در آب و تعیین تکدماها و کینتیک جذب، مجله سلامت و محیط، دوره دوم، شماره سوم، پاییز ۸۸، ۲۲۴-۲۳۱.
- [7] S. A. Wasay, S. Tokunaga, S. W. Park, Removal of hazardous anions from aqueous solutions by La(III)- and Y(III)-impregnated alumina, Sep. Sci. Technol. 31 (1996) 1501-1514.
- [8] Y. Tang, X. Guan, J. Wang, N. Gao, M. R. McPhail, C. C. Chusuei, Fluoride adsorption onto granular ferric hydroxide: Effects of ionic strength, pH, surface loading, and major co-existing anions, Journal of Hazardous Materials 171 (2009) 774-779.
- [۹] رحمانی حسن، رحمانی آبت، رحمانی کوروش، محوی امیر حسین، بررسی جذب فلورید از آب به وسیله زئولیت‌های فعال شده، با لاتانیم، مجله دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، دوره ۳، شماره ۴، ۱۳۹۰، صفحات ۵۸-۶۵.

- [10] M. Mohapatra, S. Anand, B. K. Mishra, Dion E. Giles, P. Singh, Review of fluoride removal from drinking water, *Journal of Environmental Management* 91 (2009) 67–77.
- [11] N. Barka, S. Qourzal, A. Assabbane, A. Nounah, Y. A. Ichou, Removal of Reactive Yellow 84 from aqueous solutions by adsorption onto hydroxyapatite, *Journal of Saudi Chemical Society* , 15(2011) 263–267.
- [12] K. Lin, J. Pan, Y. Chen, R. Cheng, X. Xu, Study the adsorption of phenol from aqueous solution on hydroxyapatite nanopowders, *Journal of Hazardous Materials*, 16( 2009) 231–240.
- [13] C. K. Lee, H. S. Kim, J. H. Kwon, The removal of heavy metals by hydroxyapatite, *Environ. Eng.*, Korean Society of environmental engineers,10 (2005) 205-212.
- [14] E. J. Lee, S. H. Lee, H. W. Kim, Y. M. Kong, H. E. Kim, Fluoridated apatite coatings on titanium obtained by electron-beam deposition, *Biomaterials* 26 (2005) 3843–3851.
- [15] H. Eslami, M. Solati-Hashjin, M. Tahriri, The comparison of powder characteristics and physicochemical, mechanical and biological properties between nanostructure ceramics of hydroxyapatite and fluoridated hydroxyapatite, *Materials Science and Engineering C* 29 (2009) 1387–1398.