

بررسی رفتار باری کانی کائولینایت در محلول الکترولیت کلرید سدیم

مصطفی عبدالله پور^۱، رسول راهنمایی^{۲*}، ملیحه طالبی اتوئی^۳، فاطمه آقامیر^۴

۱. کارشناس ارشد، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس

۲. استادیار، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱/۱۹ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۳/۲/۱)

چکیده

ذرات کلوئیدی خاک به دلیل داشتن بار سطحی الکتریکی بر بسیاری از واکنش‌های شیمیایی و فیزیکی خاک اثر می‌گذارند. با توجه به اهمیت این موضوع، هم از دیدگاه کشاورزی و هم از دیدگاه زیست‌محیطی، رفتار باری یک نمونه کائولینایت (کائولینایت سمیرم)، که یکی از انواع ذرات کلوئیدی خاک است، مطالعه شد. بدین منظور، بار سطحی کائولینایت در دامنه pH ۴ تا ۱۰ و در سه غلظت ۰/۰۵، ۰/۰۵ و ۰/۵ مولار الکترولیت کلرید سدیم به روش تیتراسیون پتانسیومتری اندازه‌گیری شد. ترکیبی از نتایج تیتراسیون جرمی و الکترولیتی نقطه صفر بار الکتریکی کائولینایت را در pH=۷/۶ نشان داد. افزایش pH از مقدار اولیه حدود ۴ در ابتدا موجب کاهش بار مثبت و سپس موجب افزایش بار منفی شد. بار خالص سطحی کانی در pH<7/6 مثبت و در pH>7/6 منفی اندازه‌گیری شد. افزایش قدرت یونی محلول موجب افزایش بار سطحی منفی در pH>PZC و کاهش بار سطحی مثبت در pH<PZC شد. اثر منفی قدرت یونی بر بار سطحی در pH<PZC، به وجود بار منفی در صفحات جانبی کانی و در نتیجه رقابت کاتیون سدیم با پروتون برای واکنش با این بارها نسبت داده شد.

کلید واژگان: بار سطحی، تبادل یونی، جذب سطحی، نقطه صفر بار الکتریکی

مقدمه

ذرات کلوئیدی خاک متشکل از کانی‌های رس آلومینوسیلیکاتی، اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزات، مواد آلی، و بخش کوچکی از کربنات‌های کلسیم و منیزیم است. ویژگی متمایز این ذرات، بار الکتریکی سطحی و سطح ویژه زیاد است که به آن‌ها توانایی جذب سطحی کاتیون‌ها و آنیون‌های مختلف را می‌دهد. جذب سطحی هم از دیدگاه کشاورزی، به دلیل ایجاد ذخیره بزرگی از مواد غذایی برای گیاهان در حال رشد، و هم از دیدگاه زیست‌محیطی، به دلیل غیرمتحرک کردن آلاینده‌های معدنی و آلی، اهمیت بسیار زیادی دارد.

در بین ذرات کلوئیدی خاک، کانی‌های رس آلومینوسیلیکاتی به دلیل داشتن سطح ویژه زیاد و داشتن هم‌زمان دو نوع بار سطحی دائمی و وابسته به pH از اهمیت زیادی برخوردارند. کائولینایت یکی از انواع کانی‌های رس و یکی از کانی‌های مهم گروه رس‌های ۱:۱ است. جاننشینی هم‌شکل یون Al^{3+} به جای Si^{4+} در لایه چهاروجهی اکسید سیلیسیم کائولینایت، عامل ایجاد بار منفی در این کانی است (Huertas et

al., 1998; Hu and Liu, 2003) مقدار این نوع بار در کائولینایت ۱۰ تا ۸۰ میلی‌مول بر کیلوگرم است که در مقایسه با سایر کانی‌های رسی بسیار کم است (Huertas et al., 1998). واکنش گروه‌های سینانول ($\equiv SiO^-$) و آلومینال ($\equiv AlOH$) در لبه کائولینایت با یون‌های موجود در فاز محلول، به‌ویژه یون پروتون، خاستگاه بارهای وابسته به pH آن است. واکنش‌های اسید و بازی این گروه‌ها ناشی از تغییر در pH محیط، تعیین‌کننده مقدار بار مثبت و منفی سطح لبه کائولینایت است. علاوه بر pH، قدرت یونی نیز رفتار باری کائولینایت را تحت تاثیر قرار می‌دهد.

به‌طور معمول برای بررسی اثر pH و قدرت یونی محلول بر رفتار باری ذرات کلوئیدی از روش تیتراسیون پتانسیومتری استفاده می‌شود. این روش میزان تغییر در بار ذرات کلوئیدی را نسبت به نقطه آغاز تیتراسیون ارائه می‌دهد. بار نسبی سپس نسبت به بار در نقطه صفر بار الکتریکی تصحیح و به بار مطلق تبدیل می‌شود. درباره اکسیدها، نقطه صفر بار الکتریکی از محل تلاقی منحنی‌های تیتراسیون اسید و باز در قدرت‌های یونی مختلف به دست می‌آید (Rahnemaie et al., 2006). درباره کانی‌های رسی، با توجه به جاننشینی هم‌شکلی که در ساختمان آن‌ها وجود دارد، منحنی‌های تیتراسیون اسید و باز در

* نویسنده مسئول: Rasoul.Rahnemaie@modares.ac.ir

آماده شود. ابتدا نمونه اولیه کائولینایت توسط آسیاب ماهواره‌ای خرد و ذرات آن از الک ۳۲ میکرونی عبور داده شد. سپس ذرات کانی با استفاده از هیدروکسید آمونیوم (De Jonge and de Jonge, 1999; Bahramian *et al.*, 2007) پراکنده و ذرات کوچک‌تر از ۱ میکرون آن جدا شد (Herwig *et al.*, 2001). برای همگن‌سازی کمپلکس تبادل، سوسپانسیون کانی سه مرحله با محلول کلرید سدیم یک مولار شست‌وشو داده شد (Zhou, 1996; Kretzschmar *et al.*, 1998; Herwig *et al.*, 2005; Heidman *et al.*, 2001). سوسپانسیون کانی سپس دیالیز و غلظت نمک‌های محلول آن به $EC < 0.002$ دسی‌زیمنس بر متر رسانده شد. سوسپانسیون حاصل در دمای یخچال ($0^{\circ}C$) -۴ و به دور از نور ذخیره شد. توزیع اندازه ذرات کانی با روش میکروسکوپ الکترونی (SEM) و سطح ویژه آن به روش BET تعیین شد.

به‌منظور جلوگیری از آلودگی کائولینایت و محلول‌های آزمایشی به سیلیسیم، آزمایش‌ها در ظرف‌های پلی‌اتیلنی انجام شد. محلول‌های شیمیایی نیز در این ظرف‌ها نگهداری شد. برای تهیه تمام محلول‌ها از آب مقطر دو بار تقطیر فاقد CO_2 استفاده شد.

اندازه‌گیری بار ثابت کائولینایت

بار ثابت کائولینایت با روش Chorover and Sposito (1995) تعیین شد. بدین منظور، به 0.35 گرم از کائولینایت فریزدرای شده 35 گرم محلول 0.05 مول بر کیلوگرم کلرید سدیم با $pH=6$ اضافه شد. پس از به تعادل رسیدن، سوسپانسیون سه بار با اتانول 95 درصد شست‌وشو داده شد و به مدت 48 ساعت در دمای 65 درجه سانتی‌گراد (برای تشکیل کمپلکس‌های سطحی درون‌کره‌ای (Inner sphere) سدیم) قرار گرفت. به‌منظور حذف کمپلکس‌های سطحی برون‌کره‌ای (Outer sphere) سدیم، نمونه‌ها با محلول 0.1 مول بر کیلوگرم کلرید لیتیم شست‌وشو داده شد. درنهایت، سدیم جذب سطحی شده روی کائولینایت با استات آمونیم یک مول بر کیلوگرم عصاره‌گیری شد. پس از اندازه‌گیری غلظت سدیم در عصاره‌های کلرید لیتیم و استات آمونیم به روش نشر اتمی، مقدار بار ثابت کائولینایت محاسبه شد (Chorover and Sposito, 1995).

اندازه‌گیری بار سطحی کائولینایت

رفتار باری کائولینایت به روش تیتراسیون پتانسیومتری ناپیوسته اسید و باز تعیین شد (Rahnemaie *et al.*, 2006). بدین منظور، حجم معینی از سوسپانسیون 30 گرم بر لیتر کائولینایت به ظرف واکنش دوجداره (thermo cell) اضافه شد. پس از تنظیم

قدرت‌های یونی مختلف در هیچ نقطه‌ای همدیگر را قطع نمی‌کنند. بنابراین، استفاده از این روش برای کانی‌های رسی امکان‌پذیر نیست. یکی از راه‌های جایگزین، استفاده توأم از روش تیتراسیون جرمی (Noh and Schwarz, 1988) و تیتراسیون الکترولیتی (Lützenkirchen *et al.*, 2012) است.

Heidman *et al.* (2005) با بررسی اثر pH روی بارهای سطحی کائولینایت نشان دادند که با افزایش فعالیت یون پروتون (H^+)، جذب سطحی آن و در نتیجه بار سطحی کائولینایت افزایش می‌یابد. بررسی اثر قدرت یونی روی بار سطحی کائولینایت نیز نشان داده است که با افزایش قدرت یونی محلول، جذب سطحی پروتون (H^+) کاهش می‌یابد. این اثر برای الکترولیت‌های با قدرت یونی زیاد در مقایسه با الکترولیت‌های با قدرت یونی کم، بیشتر است (Heidman *et al.*, 2005; Tertre *et al.*, 2006; Tombácz and Szekeres, 2006).

بار سطحی کانی‌های رسی علاوه بر اثرگذاری بر بسیاری از فرایندهای شیمیایی در خاک، بر پدیده‌های فیزیکی نظیر انبساط‌پذیری کانی‌ها، پایداری خاکدانه‌ها، و انتقال آلاینده‌ها نیز به‌شدت اثرگذار است. از این رو مطالعه رفتار بار سطحی کانی‌های رسی در تجزیه و تحلیل بسیاری از پدیده‌های فیزیکی و شیمیایی خاک اهمیت بسیار زیاد دارد. تفاوت در میزان جایگزینی هم‌شکل و تفاوت در اندازه و شکل ذرات کلوئیدی موجب می‌شود که مقدار کل بار سطحی و رفتار باری آن‌ها تابعی از pH و قدرت یونی تا حدودی متفاوت باشد. بنابراین، ضروری است مقدار دقیق بار سطحی و رفتار آن برای هر نمونه طبیعی و یا مصنوعی ذرات کلوئیدی تعیین شود. بدین منظور در این پژوهش، رفتار باری نمونه‌ای از کانی کائولینایت معدن سمیرم در دامنه‌ای از pH و قدرت‌های یونی مختلف بررسی شد. نتایج این پژوهش، علاوه بر روشن کردن رفتار باری کانی کائولینایت سمیرم، داده‌های ضروری برای بررسی دقیق‌تر برهم‌کنش یون‌ها با آن در پژوهش‌های آتی را فراهم می‌کند و همچنین شناخت دقیق‌تری از برهم‌کنش یون‌ها با کانی‌های رس آلومینوسیلیکاتی در خاک را ارائه خواهد داد.

مواد و روش‌ها

آماده‌سازی و بررسی ویژگی‌های کائولینایت

کائولینایت استفاده‌شده در این پژوهش از معدن سمیرم تهیه شد. نمونه‌هایی از کانی به روش‌های XRD (Bahramian *et al.*, 2007) و XRF آنالیز شد پس از تأیید نوع کانی و درجه خلوص آن، تیمارهای زیر روی آن اعمال شد تا برای آزمایش تیتراسیون

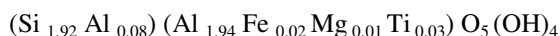
تیتراسیون جرمی و تیتراسیون الکترولیتی نیز در اتمسفر گاز N_2 و در دمای ثابت ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد.

نتایج و بحث

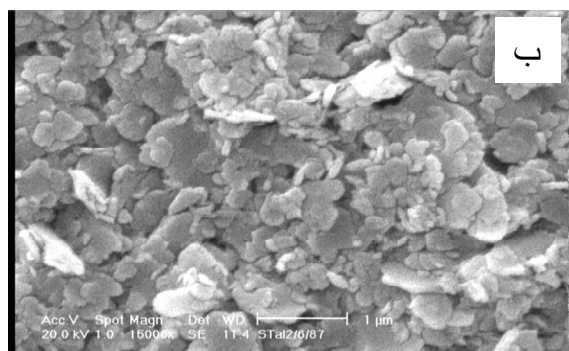
ویژگی‌های کائولینایت

از آنجا که بررسی ویژگی‌های شیمیایی و کانی‌شناسی کانی‌ها گامی مهم برای استفاده از آن‌ها در مطالعات شیمیایی است، ابتدا ویژگی‌هایی از کائولینایت بررسی شد که ممکن است روی رفتار باری آن مؤثر باشند. دیگرام پراش اشعه ایکس (XRD) کانی (شکل ۱-الف) نشان داد که ناخالصی قابل توجهی در نمونه کائولینایت وجود ندارد و نمونه کانی به‌طور کامل بلوری است. ترکیب شیمیایی نمونه کانی، اندازه‌گیری شده به روش XRF، نیز نشان داد که کائولینایت سمیرم در مقایسه با سایر نمونه‌های کائولینایت استفاده‌شده در پژوهش‌های مختلف، ناخالصی کمی دارد. براساس نتایج آزمایش XRF فرمول کلی نمونه کانی به صورت معادله ۱ به دست آمد.

(رابطه ۱)



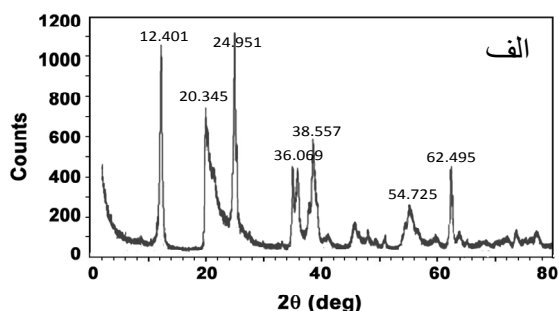
تصویر میکروسکوپ الکترونی کانی (شکل ۱-ب) نیز نشان داد که بیش از ۹۰ درصد از ذرات کلونیدی جدا شده، ابعاد کوچک‌تر از یک میکرومتر دارند. اندازه‌گیری ایزوترم جذب سطحی نیتروژن در سه فشار جزئی و تفسیر آن با استفاده از معادله BET، سطح ویژه کانی را $36/7$ مترمربع بر گرم نشان داد. مقدار بار ثابت کائولینایت (CEC) اندازه‌گیری شده با روش کلرید سدیم ۲۲ سانتی مول بار بر کیلوگرم کانی تعیین شد.



قدرت یونی سوسپانسیون با محلول کلرید سدیم، تیتراسیون با افزودن حجم معینی از محلول تیترازول ۰/۱ مولار NaOH آغاز شد. pH سوسپانسیون از مقدار اولیه ۴/۵ به تدریج به pH حدود ۱۰ رسانده شد. سپس با افزودن تدریجی اسید نیتریک ۰/۱ مولار، pH آن به ۴/۵ برگشت داده شد. میزان تغییر در پتانسیل سوسپانسیون پس از هر بار افزایش اسید یا باز، پس از گذشت زمان تعادل اولیه (۱۵ دقیقه)، زمانی که میزان تغییر در پتانسیل به کمتر از ۰/۲ میلی ولت در دقیقه رسید، قرائت شد. دمای سوسپانسیون در طول دوره تیتراسیون، با استفاده از حمام آب چرخشی در ۲۵ درجه سانتی‌گراد تثبیت شد. تمامی مراحل تیتراسیون در اتمسفر گاز N_2 انجام شد. پس از انجام تیتراسیون، مقدار بار نسبی کائولینایت به‌روش تعادل جرمی محاسبه شد.

اندازه‌گیری نقطه صفر بارالکتریکی (PZC)

نقطه صفر بار الکتریکی (PZC) کائولینایت به‌روش ترکیبی تیتراسیون جرمی (Noh and Schwarz, 1988) و تیتراسیون الکترولیتی (Lützenkirchen *et al.*, 2012) تعیین شد. در روش تیتراسیون جرمی، ۰/۱ گرم کائولینایت فریزدرای شده به ۵۰ میلی‌لیتر محلول کلرید سدیم ۰/۰۰۵ مولار در pH ۴ اضافه شد. پس از هر بار اضافه‌کردن پودر کائولینایت به سوسپانسیون، pH تعادلی سوسپانسیون قرائت شد. این فرایند تا ثابت شدن pH سوسپانسیون ادامه یافت. در روش تیتراسیون الکترولیتی، سوسپانسیونی از کائولینایت با غلظت ۲۲ گرم در لیتر (غلظت نهایی تیتراسیون جرمی) تهیه شد. با اضافه‌کردن تدریجی نمک کلرید سدیم، قدرت یونی محلول در مقادیر 10^{-5} تا یک مولار تنظیم و سپس pH تعادلی آن اندازه‌گیری شد. تمامی مراحل



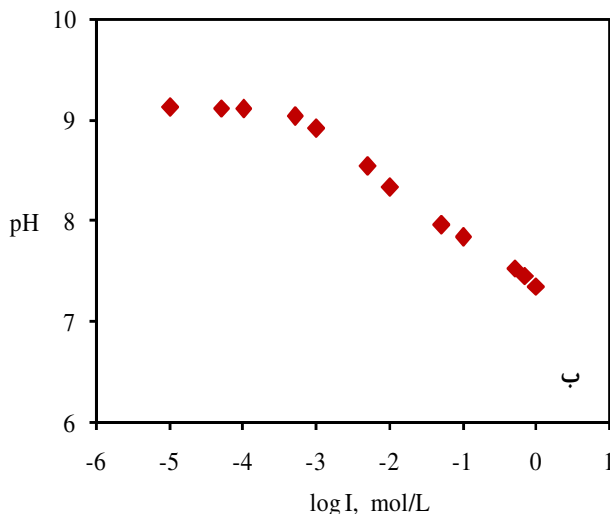
شکل ۱. الف) دیگرام پراش اشعه ایکس (XRD) برگرفته از (Bahramian *et al.*, 2007)؛ ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) نمونه کانی کائولینایت

pH ابتدایی ۴ در شکل ۲-الف نشان داده شده است. داده‌های آزمایشی نشان داد که نقطه صفر بار الکتریکی کائولینایت در قدرت یونی ۰/۰۰۵ مولار کلرید سدیم در pH برابر با ۸/۱۱ قرار دارد. علاوه بر این، تیتراسیون الکترولیتی کائولینایت در محدوده

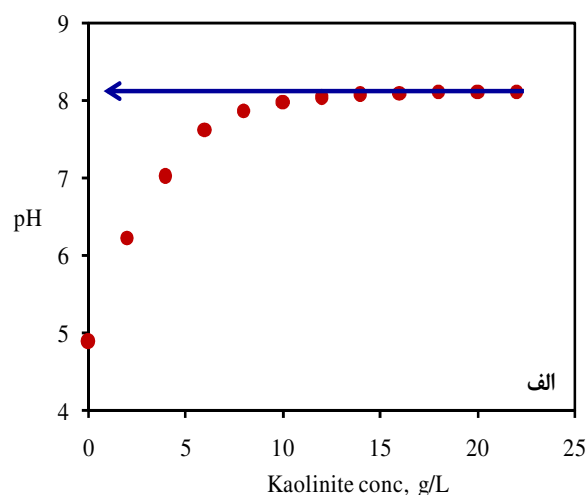
نقطه صفر بار الکتریکی

همان طور که در بالا اشاره شد، از روش تیتراسیون جرمی برای تعیین نقطه صفر بارالکتریکی کائولینایت استفاده شد. نتایج حاصل از این روش در قدرت یونی ۰/۰۰۵ مولار کلرید سدیم با

کاهش می‌یابد. بر این اساس، از داده‌های این آزمایش برای تصحیح اثر قدرت یونی روی نقطهٔ صفر بار الکتریکی کائولینایت استفاده شد. ضریب تصحیح برای قدرت یونی ۰/۰۰۵ مولار، ۰/۵۴ محاسبه و نقطهٔ صفر بار الکتریکی تصحیح شده کائولینایت برابر با ۷/۶ تعیین شد.

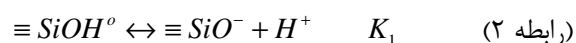


قدرت یونی 10^{-5} تا یک مولار کلرید سدیم نیز اندازه‌گیری شد که نتایج حاصل از آن در شکل ۲-ب نشان داده شده است. داده‌های آزمایشی نشان داد که در قدرت‌های یونی بسیار کم، افزایش قدرت یونی تأثیری در نقطهٔ صفر بار الکتریکی کانی ندارد، اما با افزایش بیشتر قدرت یونی نقطهٔ صفر بار الکتریکی



شکل ۲. نتایج حاصل از اندازه‌گیری الف) تیتراسیون جرمی کائولینایت در قدرت یونی ۰/۰۰۵ مولار کلرید سدیم و در pH اولیه ۴؛ ب) تیتراسیون الکترولیتی سوسپانسیون کائولینایت در الکترولیت کلرید سدیم

کانی توضیح داد. همان‌طور که ذکر شد بخشی از بار سطحی کانی ناشی از جایگزینی هم‌شکل یون‌های هم‌اندازه اما با بار متفاوت در ساختار کانی است. تغییر در pH و قدرت یونی تأثیری بر میزان این گونه بار ندارد، اما بخش دیگری از بار سطحی کانی که ناشی از واکنش یون پروتون با پیوندهای شکستهٔ لبهٔ کانی است متأثر از شرایط محیطی است. در لبهٔ کانی کائولینایت دو نوع گروه عاملی اصلی وجود دارد. گروه اول، سینانول ($\equiv\text{SiO}^-$)، ناشی از شکستگی پیوند شیمیایی در تتراهدرال سیلیس است. اکسیژن این گروه عاملی بار منفی به نسبت زیادی (۱ v.u.) دارد و بنابراین، در شرایط اسیدی به‌دلیل واکنش با یون پروتون به‌طور عمده به شکل گروه $\equiv\text{SiOH}$ بدون بار است. افزایش pH و در نتیجه کاهش فعالیت یون پروتون در فاز محلول موجب تفکیک پروتون از این گروه و تشکیل گروه $\equiv\text{SiO}^-$ می‌شود. این واکنش (معادلهٔ ۲) منشاء بخشی از بار منفی لبهٔ کائولینایت است.

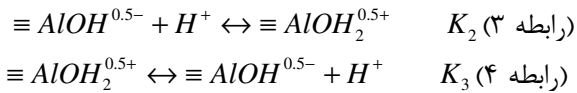


دومین منشاء بار در لبهٔ کائولینایت ناشی از پیوندهای متصل به گروه آلومینال ($\equiv\text{AlOH}$) است. برخلاف گروه سینانول، گروه آلومینال همیشه بار دارد. این گروه، با گرفتن H^+ در pH های متوسط و اسیدی (معادلهٔ ۳) و با از دست دادن H^+

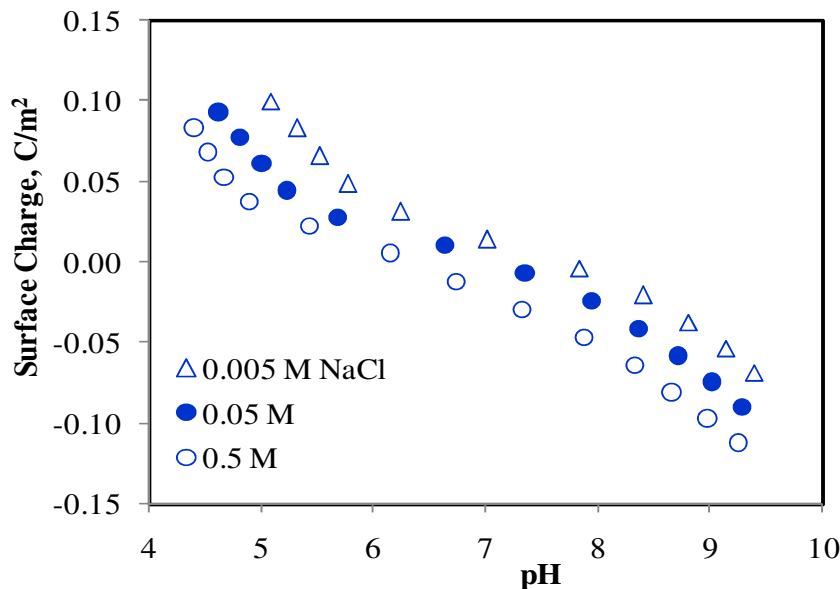
بار سطحی کائولینایت

نتایج حاصل از تیتراسیون پتانسیومتریکی اسید و باز کائولینایت، تابعی از pH و قدرت یونی در حضور الکترولیت کلرید سدیم در شکل ۳ نشان داده شده است. داده‌های آزمایشی نشان داد که در pH های کمتر از نقطه صفر بار الکتریکی ($\text{PZC}=\text{۷}/\text{۶}$) بار خالص کانی مثبت و در pH های بیشتر از آن بار خالص کانی منفی است و مقدار بار سطحی با افزایش فاصله از نقطهٔ صفر بار الکتریکی افزایش می‌یابد. جذب سطحی و رهاسازی یون پروتون از گروه‌های عاملی سطح کانی موجب تشکیل بارهای الکتریکی می‌شود که مقدار آن تابعی از فعالیت یون پروتون در فاز محلول است. علاوه بر این، داده‌ها نشان داد که افزایش غلظت الکترولیت کلرید سدیم موجب تغییر قابل‌توجهی در مقدار بار سطحی کانی می‌شود. اثر قدرت یونی روی مقدار بار مثبت و منفی با یکدیگر متفاوت است. در $\text{pH} < \text{PZC}$ افزایش قدرت یونی محلول موجب کاهش مقدار بارهای سطحی کانی و یا به‌عبارتی که در $\text{pH} > \text{PZC}$ افزایش قدرت یونی موجب افزایش مقدار بارهای منفی می‌شود.

اثر pH و قدرت یونی محلول بر نوع و مقدار بارهای سطحی کائولینایت را می‌توان با توجه به گروه‌های عاملی سطح



در pH های بازی (معادله ۴) و تشکیل کمپلکس های سطحی $\equiv AlOH^{0.5-}$ و $\equiv AlOH_2^{0.5+}$ بارهای مثبت و منفی تولید می کند (Huertas *et al.*, 1998).



شکل ۳. اثر pH و قدرت یونی ناشی از محلول الکترولیت کلرید سدیم روی بار سطحی کائولینایت

جایگزینی همشکل روی صفحات جانبی (planer surface) کانی است. این مسئله ناشی از رقابت کاتیون الکترولیت با یون پروتون برای مکان های دارای بار منفی است (معادله های ۸ و ۹).

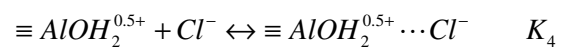


با استفاده از ضرایب تئوریک محاسبه شده برای واکنش پروتون با گروه های عامل سطحی کانی ها (Hiemstra *et al.*, 1989)، می توان اثر بار گروه های لبه کانی بر بار کل و همین طور اثر بار صفحات جانبی بر بار کل را شبیه سازی کرد. استفاده از ثابت تعادل $10^{7.5}$ برای واکنش پروتون با گروه سینانول ($\equiv SiO^-$) نشان می دهد که این گروه در محیط اسیدی گروهی بدون بار الکتریکی است. افزایش pH موجب رهاسازی پروتون از این گروه و در نتیجه تشکیل بار منفی می شود. همچنین، افزایش قدرت یونی محلول نیز موجب تفکیک بیشتر پروتون و افزایش بیشتر بار سطحی می شود. چگونگی تغییر بار لبه کانی ناشی از واکنش گروه سینانول در شکل ۴-الف نشان داده شده است.

به طور مشابه، اثر pH و قدرت یونی محلول بر بار سطحی ناشی از گروه آلومینال ($\equiv AlOH$) را می توان با استفاده از ثابت تعادل 10^{10} شبیه سازی کرد. محاسبه بار سطحی ناشی از واکنش این گروه با یون پروتون نشان داد که این گروه در pH

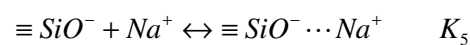
داده های شکل ۳ نشان می دهد که علاوه بر pH، قدرت یونی نیز رفتار باری کائولینایت را تحت تأثیر قرار می دهد. تغییر قدرت یونی، واکنش گروه های آلومینال سطحی با یون پروتون را تحت تأثیر قرار می دهد و سبب تغییر مقدار بار سطحی کائولینایت می شود. در pH اسیدی با افزایش قدرت یونی، آنیون الکترولیت با گروه $\equiv AlOH_2^{0.5+}$ سطحی (معادله ۵) واکنش می دهد و سبب تشکیل زوج یونی می شود. تشکیل زوج یونی موجب افزایش بار مثبت در کائولینایت می شود.

(رابطه ۵)

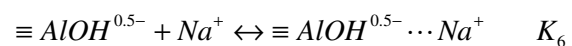


افزایش قدرت یونی در pH های بازی موجب تشدید واکنش کاتیون الکترولیت با گروه های سینانول $\equiv SiO^-$ (معادله ۶) و آلومینال $\equiv AlOH^{0.5-}$ (معادله ۷) و در نتیجه موجب افزایش بار منفی در کائولینایت می شود.

(رابطه ۶)



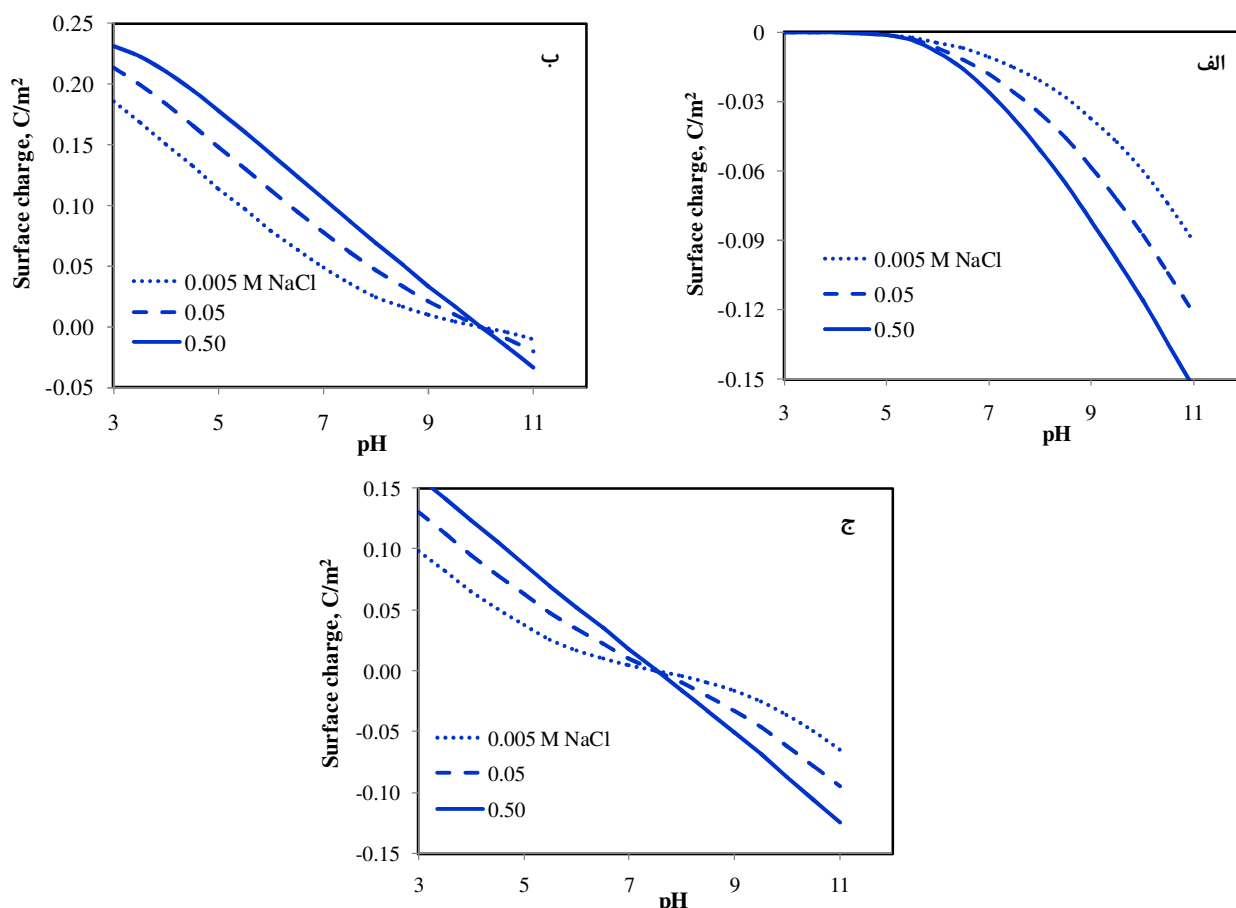
(رابطه ۷)



اثر منفی قدرت یونی محلول بر بار سطحی کانی در pH < PZC (شکل ۳) مبین واکنش یون پروتون با بارهای ناشی از

بار مثبت در pH های متوسط و اسیدی و خالص بار منفی در pH های بازی می‌شود. این شبیه‌سازی با بار سطحی اندازه‌گیری شده برای کائولینایت (شکل ۳) منطبق است که نشان داد در pH های کمتر از نقطه صفر بارالکتریکی ($PZC=7/6$) خالص بار کانی مثبت و در pH های بیشتر از آن خالص بار کانی منفی است.

کوچک‌تر از ۱۰ بار مثبت دارد و فقط در pH های به شدت بازی بار منفی دارد. همچنین محاسبات نشان داد که افزایش قدرت یونی محلول موجب افزایش بار سطحی مثبت روی این گروه سطحی می‌شود. چگونگی تغییر بار سطحی ناشی از واکنش گروه آلومینال در شکل ۴- ب نشان داده شده است. استفاده توأم از هر دو گروه سطحی سینانول و آلومینال موجب ایجاد خالص



شکل ۴. نتایج حاصل از شبیه‌سازی بار سطحی لبة کائولینایت تابعی از pH و قدرت یونی الف) ناشی از گروه سینانول؛ ب) ناشی از گروه آلومینال؛ ج) ناشی از حضور هر دو گروه سینانول و آلومینال

سمیرم با ترکیبی از روش‌های مختلف نشان داد که بار سطحی کائولینایت سمیرم به‌طور عمده ناشی از پیوندهای شکسته لبة کانی است. نتایج همچنین نشان داد که نقطه صفر بار الکتریکی این کانی در pH برابر با ۷/۶ قرار دارد. در این مجموع بارهای مثبت و منفی کانی با هم برابر است.

تغییر در قدرت یونی محلول موجب تغییر در بار کانی شد، اما منحنی‌های رفتار باری نقطه اشتراکی در محدوده pH بررسی شده (تقریباً ۴ تا ۹) نداشتند که مبین وجود مقداری بار ثابت ناشی از جایگزینی همشکل در ساختار کانی است. افزایش

تفاوت در نحوه اثر قدرت یونی محاسبه شده (شکل ۴) با داده‌های اندازه‌گیری شده (شکل ۳) مبین اثر بار سطحی صفحات جانبی کانی است، یعنی بارهای ناشی از جایگزینی همشکل که وابسته به شرایط محیطی نیستند. این تفاوت ناشی از جذب سطحی پروتون روی مکان‌های باردار سطوح جانبی کانی در pH های اسیدی است. افزایش قدرت یونی موجب رقابت کاتیون الکترولیت با یون پروتون برای واکنش با این مکان‌های باردار می‌شود که با واکنش‌های تبادل یونی ۸ و ۹ نشان داده شد.

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از بررسی رفتار باری نمونه کانی کائولینایت معدن

کاتیون الکترولیت با یون پروتون برای واکنش با بارهای منفی صفحات جانبی کانی است.

قدرت یونی محلول موجب افزایش بار منفی در $pH > PZC$ شد. در $pH < PZC$ افزایش قدرت یونی موجب کاهش بار مثبت شد. اثر منفی قدرت یونی بر بار سطحی در $pH < PZC$ مبین رقابت

REFERENCES

- Bahramian, A.R., Kokabi, M., Behshty, M.H., and Navid Famili, M.H. (2007). Thermal degradation process of resol type phenolic matrix/kaolinite layered silicate nanocomposite. *Iranian Polymer Journal*, 16, 375-387.
- Chorover, J. and Sposito, G. (1995). Surface charge characteristics of kaolinitic tropical soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 875-884.
- De Jonge, H. and de Jonge, L.W. (1999). Influence of pH and solution composition on the sorption of glyphosate and prochloraz to a sandy loam soil. *Chemosphere*, 39, 753-763.
- Heidman, I., Christ, I., Leu, C. and Kretzschmar, R. (2005). Competitive sorption of protons and metal cations onto kaolinite: experiments and modeling. *Journal of Colloids and Interface Science*, 282, 270-282.
- Herwig, U., Klumpp, E., Narres, H.D. and Schwuger, M.J. (2001). Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. *Applied Clay Science*, 18, 211-222.
- Hiemstra, T., Dewit, J.C.M. and van Riemsdijk, W.H. (1989). Multisite proton adsorption modeling at the solid-solution interface of (hydr)oxides - a new approach 2. application to various important (hydr)oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 133, 105-117.
- Hu, Y. and Liu, X. (2003). Chemical composition and surface property of kaolins. *Minerals Engineering*, 16, 1279-1284.
- Huertas, F.J., Chou, L. and Wollast, R. (1998). Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: part 1. surface speciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 417-431.
- Kretzschmar, R., Holthoff, H. and Sticher, H. (1998). Influence of pH and humic acid on conglutination kinetics of kaolinite: a dynamic light scattering study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 202, 95-103.
- Lützenkirchen, J., Preočanin, T., Bauer, A., Metz, V. and Sjöberg, S. (2012). Net surface proton excess of smectites obtained from a combination of potentiometric acid-base, mass and electrolyte titrations. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 412, 11-19.
- Noh, J.S. and Schwarz, J.A. (1988). Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *Journal of Colloid and Interface Science*, 130, 157-164.
- Rahnemaie, R., Hiemstra, T. and van Riemsdijk, W.H. (2006). A new surface structural approach to ion adsorption: tracing the location of electrolyte ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 293, 312-321.
- Tertre, E., Castet, S., Berger, G., Loubet, M. and Giffaut, E. (2006). Surface chemistry of kaolinite and Na-montmorillonite in aqueous electrolyte solutions at 25 and 60 °C: experimental and modeling study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 4579-4599.
- Tombácz, E. and Szekeres, M. (2006). Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite. *Applied Clay Science*, 34, 105-124.
- Zhou, Q. (1996). *Surface characteristic and dissolution kinetics of two standard kaolinite*. M.Sc. Thesis, Kent State University, Kent.