



IMAM KHOMEINI  
INTERNATIONAL UNIVERSITY  
Imam Khomeini International University  
Vol. 7, No. 3, Autumn 2022



نشریه مهندسی منابع معدنی  
Journal of Mineral Resources Engineering  
(JMRE)

## Research Paper

# Investigation of the Adsorption Mechanism of Halogenated Anions in Industrial Wastewaters by Mg/AL Hydroxide Double Layer

Aghazadeh T.<sup>1</sup>, Mohammadnejad S.<sup>2\*</sup>

1- M.Sc, Dept. of Mining Engineering, Trabiati Modares University, Tehran, Iran

2- Assistant Professor, Dept. of Mining Engineering, Trabiati Modares University, Tehran, Iran

Received: 23 Dec. 2020

Accepted: 15 Apr. 2021

**Abstract:** In the wastewater of many industrial plants and mining industries, there are halogen compounds such as chlorine, fluorine, bromine and iodine, which can reduce the quality of recycled water. One way to remove halogenated anions from wastewaters is to use layered double hydroxides, which have several advantages such as simplicity and low price. In this study, the adsorption properties of layered double magnesium / aluminum hydroxide is investigated by laboratory studies and molecular modeling for fluoride to iodine halogens. Laboratory studies have been performed to compare the ability to absorb different types of halogens by synthetic magnesium aluminum LDH (original and calcinated at 400 °C) and molecular modeling studies to understand effective mechanisms for different halogenated anions. The results of laboratory studies showed that both original and calcinated layered magnesium / aluminum hydrochloride have the highest absorption potential for fluoride ions and the lowest absorption for iodide ions. Calcination significantly increases absorption for all types of halogens. The predominant mechanism for the uptake of halogenated anions by non calcinated layered double hydroxides is ion-exchange and in calcinated products, surface and physical absorption. The electronegativity seems to be the determining parameter. The results of the energy calculation of the interaction obtained from the molecular modeling show that the preferred position for all halogens is the hollow hexagonal structure of the double-layer hydroxide. Also, the absorption rate in the hollow hexagonal position is the highest for the fluorine and the lowest for iodine. In addition to confirming the results of laboratory studies, these modelling results confirm the possibility of using molecular modeling methods as a powerful tool in examining the behavior and understanding the process mechanisms.

**Keywords:** Halogen, Adsorption, Double layer hydroxide, Molecular modeling.

### How to cite this article

Aghazadeh, T., and Mohammadnejad, S. (2022). "Investigation of the adsorption mechanism of halogenated anions in industrial wastewaters by Mg/AL hydroxide double layer". Journal of Mineral Resources Engineering, 7(3): 125-137.

DOI: [10.30479/JMRE.2021.14764.1476](https://doi.org/10.30479/JMRE.2021.14764.1476)

\*Corresponding Author Email: [sima.mnejad@modares.ac.ir](mailto:sima.mnejad@modares.ac.ir)

### COPYRIGHTS



©2022 by the authors. Published by Imam Khomeini International University.

This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0) (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

## INTRODUCTION

Layered Double Hydroxides (LDH) are a group of compounds that have a brucite-like mineral structure ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) with a chemical composition of the general formula  $[\text{M}_{1-x}^{+2}\text{M}_x^{+3}(\text{OH})_2](\text{A}^{-n})_{x/n}m\text{H}_2\text{O}$ . In LDH, a number of two-valent cation ions have been replaced by three-valent ( $\text{M}^{3+}$ ) cations, resulting in a layered structure. These compounds are easily synthesized and have a permanent positive charge on the surface to absorb various anions. For this reason, in recent years, they have been proposed and used as effective attractions in various industries [1]. The anion adsorption mechanism depends on the nature of the adsorbent and the composition of the adsorbed anion. Layered double hydroxides can adsorb anionic species from the aqueous fluid medium through anion exchange as well as physical electrostatic adsorption. Anion adsorption is higher under slightly acidic conditions (typically pH 6) where there are more hydroxides in the insoluble double layered structure and fewer anions to compete [2]. Also, the higher the electronegativity of the anion, the higher its absorption rate in competition with other halogens [3].

In a recent study by Liu et al. In 2020, the structure and interaction of magnesium / aluminum double layered hydroxide surface with halogenated anions, hydroxide, carbonate, sulphate and phosphate were investigated by density functional theory [4]. The result of this study shows that the ion exchange sequence is  $\text{CO}_3^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ . Also, the highest degree of interaction between the base orbitals of anions and magnesium cations is in the hydroxide structure. Despite the comprehensiveness of this study, due to the theoretical nature of this study, the adsorption rate trends for different anions in practice have not been validated with the results of molecular modelling results.

Despite numerous laboratory studies and some molecular modeling studies, the relationship between experimental adsorption data with molecular modeling results have not been studied so far [5-7]. In this research, the results will be compared by combining laboratory studies and molecular modeling while validating both methods. Also, in order to understand the effective mechanisms, the contribution of each including ion exchange and physical electrostatic absorption will be examined. Accurate understanding of the mechanism of adsorption of anions by double layered hydroxides leads to better synthesis of adsorbents as well as optimization of operating conditions of the adsorption process.

## METHODS

In this research, studies were performed by two methods: laboratory studies and quantum molecular modeling.

### Synthesis of layered double hydroxide

For the synthesis of hydroxide, the co-precipitation method proposed by Hong To Wang was used [8]. In this method, 7.6 g of 6-aqueous salt of Mg nitrate and 3.75 g of 9-aqueous salt of Al nitrate were dissolved in 250 ml of water. Then 24 g of caustic soda and 42.3 g of sodium carbonate in 300 ml of water were prepared (Merck). The two solutions were mixed together and then was stirred at 80 °C for 24 hours at a constant speed. The solution is then placed at room temperature for 3 to 4 days to precipitate. The resulting precipitate was filtered and washed with plenty of water to thoroughly wash out the nitrate in the precipitate. Finally, the sample was dried at 110 °C. Calcination was performed at 400 °C to investigate the effect of interlayer anions. At this temperature, carbonate interlayer is removed from the structure of LDH [2,8].

For adsorption experiments, a suspension with a concentration of 11 grams per 100 ml of the synthesized material was prepared. Halogen solutions were also prepared by potassium and sodium salts of these elements (KF, NaCl, KBr and KI). The test conditions were the same for all 4 samples, the temperature was about 30 to 40 °C for 4 hours on a magnetic stirrer, pH between 7 and 9 and ambient pressure. After adsorption tests on the two-layer hydroxides, the resulting solution was filtered and sent for analysis by ion chromatography.

In the modeling studies, the density functional theory method and the Dmol3 tool was used in Materials Studio software version 2017 (developed by Accelrys, USA). Different structures of halogen deposition on the surface of hydroxide were investigated and after geomet optimization, the most stable deposition structure and interaction energy for F, Cl, Br, I were found and calculated in COSMO media. The adsorption reaction energy ( $E_{\text{ads}}$ ) was calculated from the following equation:

$$E_{\text{ads}} = E_{(\text{H}+\text{LDH})} - [E_{\text{H}} + E_{(\text{LDH})}] \quad (1)$$

where:

$E_{\text{ads}}$  : the adsorption interaction energy

$E_{\text{H} + \text{LDH}}$  : the total structural energy of the halogen on the hydroxide surface

$E_{\text{LDH}}$  and  $E_{\text{H}}$  : are the structural energy of the LDH model and each of the halogens separately, respectively.

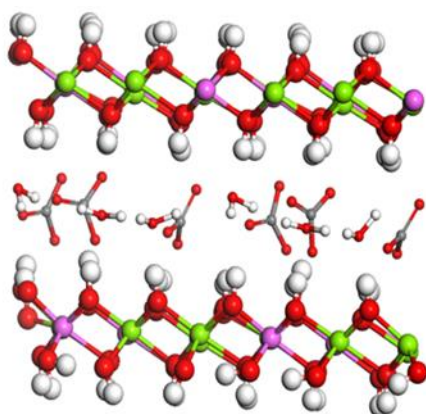
## FINDINGS AND ARGUMENT

The X-ray diffraction spectra obtained from Mg/Al synthesized by the co-precipitation method in the molar ratio of aluminum to magnesium 1/2 and also its calcination product confirm the products are pure and well synthesized.

The adsorption results of the removal of halogenated anions by LDH are shown in Figure 1. The highest removal rate corresponds to fluorine ion and decreases towards iodine in the periodic column of halogens. The highest electronegative difference between fluorine atom and the cations on the surface of the hydroxide seems to be responsible for the observed trend. The greater the electronegativity difference between the halogenated anions and the surface cations, the greater the absorption.

The results of the calcinated sample show that calcination increases the removal of halogenated ions, which can be attributed to the removal of interlayer carbonate and the elimination of the competitive effect of halogenated ions with carbonate ions. Carbonate removal had the greatest effect on increasing the removal of fluoride in solution and the least number of changes for iodide ions.

The structure of magnesium / aluminum double layered hydroxide was modeled with carbonate interlayer anion and its structural parameters were calculated. Figure 1 shows the structure of the 2: 1 ratio of magnesium / aluminum hydroxide with the carbonate intermediate anion in the COSMO medium.



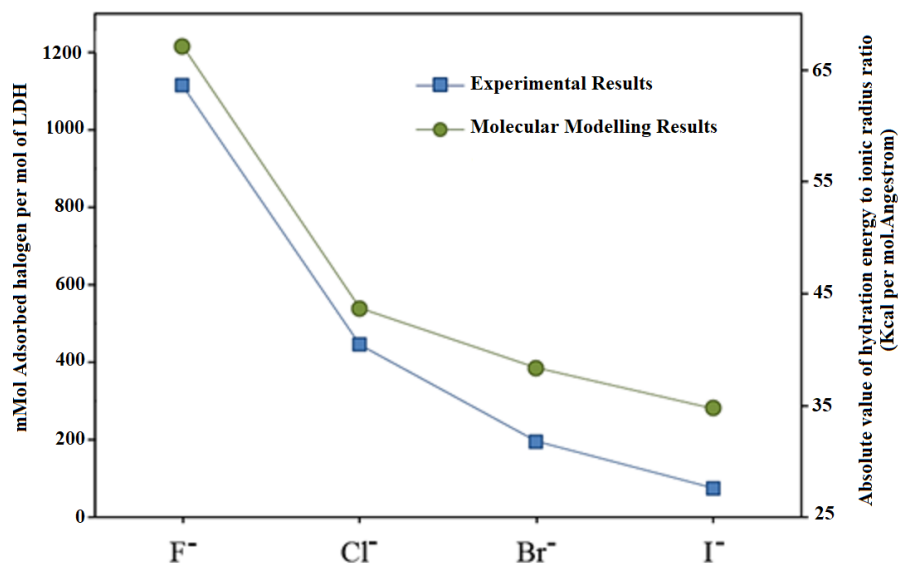
**Figure 1.** Image of the optimized structure of double layered hydroxide containing interlayer carbonate (The atoms are shown in aluminum, magnesium green, oxygen red, hydrogen white, and carbon gray.)

In order to compare the experimental results and molecular modeling in the optimized structure of carbonate containing carbonate, the interlayers of carbonate ions were removed and replaced with halogen ions. Figure 2 shows a comparison of the adsorption trend on calcined hydroxide obtained experimentally with the ratio of hydration energy to ionic radius obtained by modeling for halogens. To express the amount of halogen adsorption on the surface of hydroxide is bilayer and laboratory data confirms it.

## CONCLUSIONS

The results of this study show that among different halogens, magnesium / aluminum double layered hydroxide has the highest adsorption for fluoride ion and the lowest adsorption for iodide ion. The trend of changes in the amount of halogen adsorption shows that both parameters of electronegativity are reflected in the amount of energy and ion hydration radius in molecular modeling and the ratio of charge to ionic radius is effective in the amount of halogen adsorption.

The predominant mechanism for the removal of halogens is physical adsorption in the case of calcined bilayer hydroxide and in the case of bilayer hydroxide containing anion between ions. Thermal activation associated with the removal of surface functional groups improves anion uptake. The preferred site for



**Figure 2.** Comparison of experimental adsorption rate and ratio of hydration energy to ionic radius calculated from molecular modeling results

adsorption of halogenated ions is at the hollow hexagonal surface. The reaction energy for the hollow quadrilateral position decreases from top to bottom in the halogens, which is consistent with the laboratory results of both physical adsorption and ion exchange. For the position of aluminum and magnesium, the trend of energy change is reversed and increases from top to bottom. The results of this study can be effective in understanding the exact mechanism of adsorption of anions by different adsorbents and finally the synthesis of suitable hydroxide for different anions.

## REFERENCES

- [1] Lv, L., Sun, P., Gu, Z., Du, H., Pang, X., Tao, X., and Xu, L. (2009). "Removal of chloride ion from aqueous solution by ZnAl-NO<sub>3</sub> layered double hydroxides as anion-exchanger". *Journal of Hazardous Materials*, 161(2): 1444-1449.
- [2] Kentjono, L., Liu, J. C., Chang, W. C., and Irawan, C. (2010). "Removal of boron and iodine from optoelectronic wastewater using Mg-Al (NO<sub>3</sub>) layered double hydroxide". *Desalination*, 262(1): 280-283.
- [3] Hu, Z., Song, X., Wei, C., and Liu, J. (2017). "Behavior and mechanisms for sorptive removal of perfluorooctane sulfonate by layered double hydroxides". *Chemosphere*, 187: 196-205.
- [4] Theiss, F. L., Couperthwaite, S. J., Ayoko, G. A., and Frost, R. L. (2014). "A review of the removal of anions and oxyanions of the halogen elements from aqueous solution by layered double hydroxides". *Journal of Colloid and Interface Science*, 417: 356-368.
- [5] Armient, R. (2005). "The many-Electron energy in density functional theory". Ph.D., KTH Engineering Sciences, KTH School of Engineering Sciences, Stockholm, Sweden.
- [6] Tsukanov, A. A., and Psakhie, S. G. (2016). "Energy and structure of bonds in the interaction of organic anions with layered double hydroxide nanosheets: A molecular dynamics study". *Scientific Reports*, 6: 19986-19986.
- [7] Liu, H.-M., Zhao, X.-J., Zhu, Y.-Q., and Yan, H. (2020). "DFT study on MgAl-layered double hydroxides with different interlayer anions: structure, anion exchange, host-guest interaction and basic sites". *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(4): 2521-2529.
- [8] Vázquez-Guerrero, A., Alfaro-Cuevas-Villanueva, R., Rutiaga-Quiñones, J. G., and Cortés-Martínez, R. (2016). "Fluoride removal by aluminum-modified pine sawdust: Effect of competitive ions". *Ecological Engineering*, 94: 365-379.



## بررسی مکانیزم جذب آنیون‌های هالوژنه در پساب‌های صنعتی توسط هیدروکسید دولایه منیزیم/آلومینیوم

طاهره آقازاده<sup>۱</sup>، سیما محمدنژاد<sup>۲\*</sup>

۱- کارشناسی ارشد، گروه معدن و محیط‌زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

۲- استادیار، گروه فرآوری مواد معدنی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

پذیرش: ۱۴۰۰/۰۱/۲۶

دریافت: ۱۳۹۹/۱۰/۰۳

### چکیده

هیدروکسیدهای دولایه به عنوان یکی از جاذب‌های مناسب در حذف آنیون‌های هالوژنه از پساب‌های صنعتی مطرح‌اند. در این تحقیق روند و مکانیزم جذب انواع هالوژن‌ها به وسیله هیدروکسیدهای دولایه منیزیم/آلومینیوم از دو طریق مطالعات آزمایشگاهی و مدلسازی مولکولی کوانتومی بررسی می‌شود. مطالعات آزمایشگاهی بر روی یک هیدروکسید دولایه منیزیم/آلومینیوم با نسبت مولی ۲ به ۱ (غیرکلسینه و کلسینه) انجام شده است. همچنین برای بررسی مکانیزم‌های موثر و همچنین تعیین موقعیت جذب آنیون‌های هالوژنه بر سطح جاذب هیدروکسید دولایه، از روش‌های مدلسازی مولکولی کوانتومی به روش تئوری تابع چگالی استفاده شده است. نتایج مطالعات آزمایشگاهی نشان می‌دهد هر دو هیدروکسید دولایه منیزیم/آلومینیوم کلسینه و غیرکلسینه بیشترین میزان جذب را برای یون فلورید (۱۲۷ و ۱۱۱۶ میلی‌مول بر مول جاذب) و کمترین میزان جذب را برای یون یدید (۲۷ تا ۷۶ میلی‌مول بر مول جاذب) دارند. کلسینه کردن جاذب، میزان جذب را برای تمام هالوژن‌ها به میزان چشمگیری (۷/۸ تا ۱/۸ برابر برای فلئور تا ید) افزایش می‌دهد. مکانیزم غالب در جذب آنیون‌های هالوژنه با هیدروکسیدهای دولایه حاوی آنیون بین‌لایه‌ای (غیرکلسینه) از نوع تبادل یونی و در هیدروکسید دولایه کلسینه، از نوع جذب فیزیکی بوده و میزان الکترون‌گاتیویته یون هالوژن پارامتر تعیین‌کننده در میزان جذب است. به لحاظ ساختاری، مقایسه انرژی واکنش در سه موقعیت اصلی مقابل اتم منیزیم، آلومینیوم و همچنین در بین شش‌ضلعی توخالی بین اتم‌های آلومینیوم و منیزیم نشان می‌دهد که سایت ترجیحی برای تمام هالوژن‌ها شش‌ضلعی توخالی مابین اتم‌های آلومینیوم و منیزیم است. این نتایج علاوه بر تایید نتایج حاصل از مطالعات آزمایشگاهی، امکان به کارگیری روش‌های مدلسازی مولکولی را به عنوان ابزاری قدرتمند در بررسی رفتار و فهم فرآیندها تأیید می‌کند.

### کلمات کلیدی

هیدروکسید دولایه آلومینیوم/منیزیم، جذب، هالوژن، مدلسازی مولکولی.

### استناد به این مقاله

آقازاده، ط.، محمدنژاد، س.؛ ۱۴۰۱؛ "بررسی مکانیزم جذب آنیون‌های هالوژنه در پساب‌های صنعتی توسط هیدروکسید دولایه منیزیم/آلومینیوم". نشریه مهندسی منابع معدنی، دوره هفتم، شماره ۳، ص ۱۲۵-۱۳۷.

DOI: 10.30479/JMRE.2021.14764.1476



## ۱- مقدمه

به ترتیب بیشترین میزان انرژی جذب در خوشه نقره بر روی پیوند دو فلز، در بین چهارضلعی توخالی تشکیل شده حاصل از فلزات در سطح و در نهایت مقابل اتم فلزی ارایه شد. در پلاتین، مکانیزم دافعه پائولی بیشتر از قطبش سطح نقش دارد [۵]. در سال ۲۰۱۵ سوکانوف انرژی اندرکنش آنیون‌های آلی (اسید آسپارتیک، اسید گلوتامیک و بی‌کربنات) و هیدروکسید دولایه منیزیم/آلومینیم را بررسی کرد. در این مطالعه تعداد متوسط پیوندهای هیدروژنی بین آنیون‌ها و سطح هیدروکسید و همچنین ویژگی‌های این پیوندها تعیین شد [۶].

در مطالعه دیگری توسط لیو<sup>۲</sup> و همکارانش ساختار و اندرکنش سطح هیدروکسید دولایه منیزیم/آلومینیم با آنیون‌های هالوژنه، هیدروکسید، کربنات، سولفات و فسفات به روش تئوری تابع چگالی بررسی شده است [۷]. نتیجه این مطالعه نشان می‌دهد ترتیب تبادل یون در هیدروکسیدهای دولایه  $I^- > Br^- > Cl^- > F^- > OH^- > CO_3^{2-}$  است. همچنین بیشترین میزان اندرکنش بین اوربیتال‌های پی در آنیون‌ها و کاتیون منیزیم در ساختار هیدروکسید است. علی‌رغم جامعیت این مطالعه، به دلیل تئوری بودن این تحقیق، روندهای میزان جذب برای آنیون‌های مختلف در عمل با نتایج حاصل از مطالعات مدل‌سازی مولکولی اعتبارسنجی نشده است. علی‌رغم مطالعات متعدد آزمایشگاهی و برخی مطالعات مدل‌سازی مولکولی ارتباط میان روندهای جذب مشاهده شده در عمل با پارامترهای مدل‌سازی مولکولی تاکنون مطالعه نشده است [۸-۱۰]. در این تحقیق با ترکیب مطالعات آزمایشگاهی و مدل‌سازی مولکولی ضمن اعتبارسنجی هر دو روش نتایج حاصل مقایسه خواهند شد. همچنین برای فهم دقیق مکانیزم‌های موثر، سهم هر تبادل یونی و جذب الکترواستاتیک فیزیکی بررسی خواهد شد. فهم دقیق مکانیزم جذب آنیون‌ها به وسیله جذب هیدروکسید دولایه سبب سنتز بهتر جاذب‌ها و همچنین بهینه‌سازی شرایط عملیاتی فرآیند جذب می‌شود.

## ۲- مواد و روش‌ها

در این تحقیق مطالعات در دو بخش مطالعات آزمایشگاهی و مدل‌سازی مولکولی کوانتومی انجام شدند. در شکل ۱ مراحل انجام مطالعات خلاصه شده است.

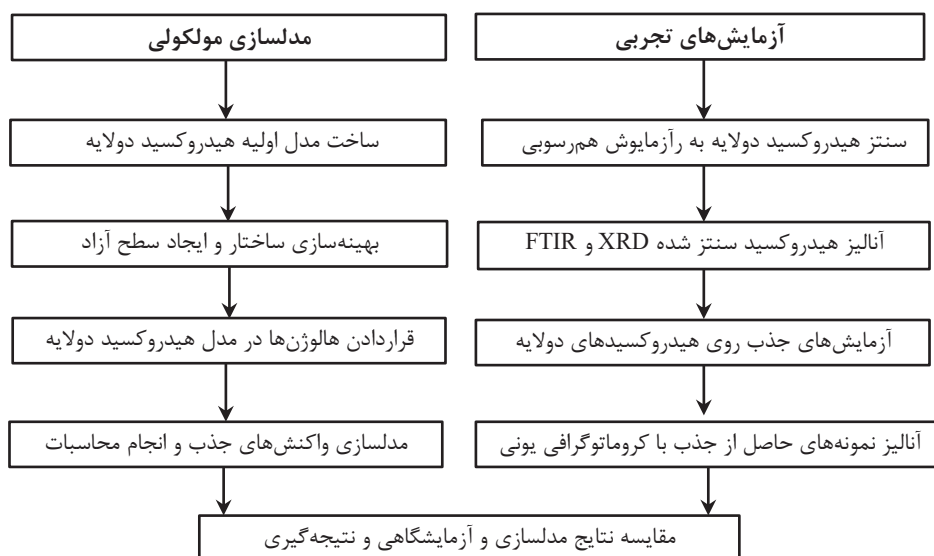
## ۲-۱- سنتز هیدروکسید دولایه منیزیم/آلومینیم

برای سنتز هیدروکسید دولایه منیزیم/آلومینیم از نمک نیترات این عناصر استفاده شد. نمک‌های نیترات منیزیم و

هیدروکسیدهای دولایه (LDH)<sup>۱</sup> گروهی از ترکیباتند که ساختار لایه‌ای شبیه به کانی بروسیت ( $Mg(OH)_2$ ) با ترکیب شیمیایی به فرمول عمومی  $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2](A^n)_{x/n}.mH_2O$  دارند. در هیدروکسید دولایه تعدادی از یون‌های کاتیونی دوظرفیتی با کاتیون‌های سه‌ظرفیتی ( $M^{3+}$ ) جایگزین و به ایجاد ساختار لایه‌ای منجر شده است. این ترکیبات به راحتی سنتز شده و بار مثبت دائمی در سطح برای جذب آنیون‌های مختلف دارند. به همین دلیل در سال‌های اخیر به عنوان جاذب‌های موثر در صنایع مختلف مطرح و استفاده شده‌اند [۱]. مکانیزم جذب آنیون‌ها به ماهیت جاذب و ترکیب آنیون جذب‌شونده بستگی دارد. هیدروکسیدهای دولایه گونه‌های آنیونی را از محیط سیال آبی از دو طریق تبادل آنیون و همچنین جذب الکترواستاتیکی فیزیکی جذب می‌کنند. جذب آنیون تحت شرایط کمی اسیدی (به طور معمول pH برابر ۶) که در آن هیدروکسیدهای موجود در ساختار دولایه حل نشده و آنیون‌های کمتری برای رقابت وجود دارند، بیشتر است [۲]. همچنین هرچه الکترون‌گاتیویته آنیون بیشتر باشد، میزان جذب آن در رقابت با سایر هالوژن‌ها بیشتر است [۳].

مطالعات متعددی پیش از این بر روند و مکانیزم جذب آنیون‌های هالوژنه به وسیله هیدروکسیدهای دولایه عموماً به صورت آزمایشگاهی انجام شده است. در مطالعه‌ای که توسط فردریک<sup>۲</sup> و همکارانش انجام شده، پارامترهای عملیاتی اصلی در جذب هالوژن‌ها، pH و همچنین اثر رقابتی آنیون‌های دیگر در محیط معرفی شده‌اند [۴]. هرچند در این مطالعه مکانیزم جذب و نحوه اندرکنش آنیون‌ها در جذب رقابتی به وسیله هیدروکسید دولایه به دلیل پیچیدگی‌های موجود بر سر راه آنالیز اسپکتروسکوپی مواد جذب شده، بررسی نشده‌اند. در سال‌های اخیر، روش‌های مدل‌سازی مولکولی کوانتومی به ویژه به روش تئوری تابع چگالی به عنوان روشی کارآمد در فهم و مطالعه مکانیزم و اندرکنش‌های موجود در این سیستم‌ها توسعه داده شده‌اند [۵].

تاکنون در اکثر مطالعات کوانتومی، اندرکنش مولکول‌های خنثی گازهای هالوژنه با سطوح فلزی مطالعه شده‌اند. پاجیونی<sup>۳</sup> جذب یون‌های  $Cl^-$ ،  $Br^-$  و  $I^-$  در سطوح  $Ag(100)$  و  $(100)$  Pt را با استفاده از مدل‌های خوشه‌ای بررسی کرد. سه مکانیزم اصلی ارایه شده شامل دافعه پائولی، قطبش بستر فلزی و پیوند داتیو جزئی آنیون با سطح جاذب است. سه جایگاه اصلی جذب



شکل ۱: نمایی از مراحل انجام مطالعات آزمایشگاهی و مدلسازی مولکولی

سدیم این عناصر (KF, NaCl, KBr و KI) با غلظت‌های مشخص آماده شدند. آزمایش جذب برای تک‌تک هالوژن‌ها به طور جداگانه انجام شد. شرایط آزمایش برای هر ۴ نمونه یکسان، دما حدود ۳۰ تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت روی همزن مغناطیسی در تعداد دور کم، یکنواخت و مشابه، pH بین ۷ تا ۹ و فشار محیط انجام شد. برای تنظیم pH از محلول‌های یک مولار هیدروکسید سدیم و اسید نیتریک استفاده شد [۱۳]. بعد از انجام آزمایش‌های جذب بر روی هیدروکسیدهای دولایه محلول حاصل فیلتر شده و برای آنالیز به روش کروماتوگرافی یونی ارسال شد. با توجه به پیچیدگی‌های موجود بر سر راه آنالیز نمونه جامد از تغییرات عیار هالوژن در نمونه محلول برای میزان جذب استفاده شد. میزان جذب از تفاضل مقدار هالوژن اولیه و مقدار باقی‌مانده در محلول پس از جذب محاسبه و بر حسب میلی‌مول هالوژن جذب شده بر مقدار مول جاذب موجود در نمونه گزارش شد.

### ۲-۳- تجهیزات و روش‌های آنالیز

برای اطمینان از ساختار هیدروکسید دولایه سنتز شده، هر دو نمونه کلسینه و اولیه تهیه شده تحت آنالیز پراش اشعه ایکس قرار گرفتند. برای این منظور از یک دستگاه Bruker AXS مدل D8 Advance استفاده شد. همچنین برای بررسی پیوندهای شیمیایی تشکیل شده در هیدروکسید دولایه سنتز شده نمونه به روش FTIR با یک دستگاه ساخت شرکت

آلومینیم و همچنین سود سوزآور و کربنات سدیم از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. برای سنتز هیدروکسید دولایه از روش هم‌رسوبی ارایه شده توسط هانگ تو وانگ<sup>۵</sup> استفاده شد [۱۱]. در این روش مقدار ۷٫۶ گرم نمک ۶ آبه نیترات منیزیم  $Mg(NO_3)_2(O_2H)_6$  و ۳٫۷۵ گرم نمک ۹ آبه نیترات آلومینیم  $Al(NO_3)_3(O_2H)_9$  در ۲۵۰ میلی‌لیتر آب حل شدند، سپس ۲۴ گرم سود سوزآور و ۴۲٫۳ گرم کربنات سدیم در ۳۰۰ میلی‌لیتر آب آماده‌سازی شد. دو محلول با هم مخلوط شده و سپس محلول حاصل در دمای ۸۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت با دور ثابت هم زده شد. این محلول پس از آماده‌سازی به مدت ۳ تا ۴ روز در دمای اتاق قرار داده شده تا رسوب کند. رسوب حاصل فیلتر شده و با آب زیاد شسته شد تا نیترات موجود در رسوب کاملاً شسته شود. در نهایت نمونه در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. برای بررسی اثر آنیون‌های بین‌لایه‌ای در هیدروکسید دولایه، کلسیناسیون در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. طبق گزارش‌ها در این دما، کربنات بین‌لایه‌ای از ساختار کلی هیدروکسید دولایه خارج می‌شود [۱۲،۲].

### ۲-۲- آزمایش‌های جذب

برای انجام آزمایش‌های جذب، سوسپانسیونی با غلظت یک‌دهم گرم در صد میلی‌لیتر از ماده سنتز شده تهیه شد. همچنین محلول‌های هالوژن‌ها به وسیله نمک‌های پتاسیم و

جدول ۱: حدود همگرایی برای محاسبات بهینه‌سازی ساختار

فاکتورهای حدود همگرایی	حدود
ماکزیمم تغییر موقعیت اتم (انگستروم)	$5 \times 10^{-3}$
ماکزیمم نیرو (هارتزی بر انگستروم)	$2 \times 10^{-3}$
SCF (self-consistent field)	$10^{-6}$
مرز اربیتال (انگستروم)	۵
دقت میزان انرژی (هارتزی)	$10^{-4}$

معرفی محیط سیال اطراف مولکول و یا حلال است. در این مدل حلال به صورت یک محیط پیوسته با میزان نفوذی به اندازه ثابت دی الکتریک واقعی محیط در نظر گرفته می‌شود. این روش با جایگزینی مولکول‌های آب یا سیال اطراف مولکول‌های مورد مطالعه صرفه‌جویی قابل ملاحظه‌ای در میزان محاسبات مدلسازی کرده و معمولاً تقریب مناسبی از اندرکنش‌های الکترواستاتیک با محیط اطراف ایجاد می‌کند.

ساختارهای مختلف قرارگیری هالوژن بر سطح هیدروکسید دولایه بررسی و بعد از انجام محاسبات، پایدارترین حالت انتخاب و انرژی برهمکنش جذب برای یون‌های  $F^-$ ،  $Cl^-$ ،  $Br^-$ ،  $I^-$  در واکنش با سطح هیدروکسید دولایه در شبیه‌سازی COSMO انجام شد. همچنین انرژی واکنش جذب ( $E_{ads}$ ) از رابطه زیر محاسبه شد:

$$E_{ads} = E_{(H+LDH)} - [E_H + E_{(LDH)}] \quad (1)$$

که در آن:

$E_{ads}$ : انرژی برهمکنش جذب

$E_{H+LDH}$ : انرژی ساختاری کل هالوژن روی سطح هیدروکسید دولایه

$E_H$  و  $E_{LDH}$ : به ترتیب انرژی ساختاری مدل LDH و هر یک از هالوژن‌ها به طور جداگانه هستند.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- نتایج آزمایشگاهی

طیف پراش اشعه ایکس حاصل از هیدروکسید دولایه  $Mg/Al$  سنتز شده به روش هم‌رسوبی در نسبت مولی آلومینیم به منیزیم ۲/۱ و همچنین محصول کلسیناسیون آن در شکل‌های ۲ و ۳ ارائه شده است. مشاهده پیک در زاویه برابر با ۱۱ درجه مربوط به هیدروکسید دولایه منیزیم/آلومینیم است. این پیک تیز و متقارن در طول موج  $0.7850$  نانومتر از مشخصه‌های

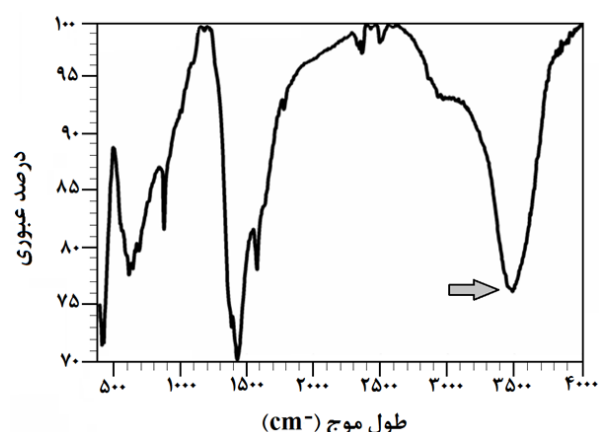
Frontier مدل Perkin Elmer مورد آنالیز قرار گرفت. یکی از چالش‌های اصلی در این مطالعه اندازه‌گیری دقیق مقادیر آنیون‌های هالوژنه در محلول با دقت بالا بوده است. برای این منظور از روش کروماتوگرافی یونی دستگاه ساخت شرکت Skyam مدل S151A استفاده شد.

#### ۴-۲- مطالعات مدلسازی مولکولی

در بخش مطالعات مدلسازی، از روش تئوری تابع چگالی و ابزار  $DMol^3$  در نرم‌افزار متریاگز استودیو نسخه ۲۰۱۷ (توسعه داده شده شرکت اکسلریز<sup>۷</sup>) استفاده شد. روش تئوری تابع چگالی علی‌رغم آنکه روشی بر مبنای حل مستقیم معادله شرودینگر است اما با جایگزینی یک تابع  $3n$  (تعداد الکترون) مجهولی تابع موج با ۳ مجهولی چگالی الکترون، حل این معادله را تسهیل و تسریع می‌کند.  $DMol^3$  بسته نرم‌افزاری است که به طور موفقیت‌آمیزی برای محاسبه اندرکنش‌های الکترواستاتیک بین اتم‌ها، مولکول‌ها و سطوح مورد استفاده قرار گرفته است. برای این منظور یک سوپر کامپیوتر ۱۶ هسته‌ای (دانشگاه تربیت مدرس) استفاده شد. بررسی کلیه ساختارهای اولیه و تجزیه و تحلیل ساختارهای خروجی به دست آمده و نیز محاسبات مکانیک کوانتومی برای بهینه‌سازی ساختار تمام ترکیبات در این تحقیق با به کارگیری روش شیب تعمیم‌یافته<sup>۸</sup> و توابع  $BLYP^9$  انجام گرفت. در روش شیب تعمیم‌یافته و تابع  $BLYP$  با در نظر گرفتن گرادیان تغییرات چگالی الکترون در اطراف هسته تقریب دقیق‌تری از میزان انرژی اندرکنش به دست می‌آید. همچنین از مجموعه پایه  $11'DNP$  برای انجام محاسبات در نرم‌افزار استفاده شد. مجموعه پایه، نمایش ریاضی اوربیتال‌های مولکولی در یک ترکیب است. مجموعه پایه ممکن است به عنوان محدوده هر الکترون در ناحیه ویژه‌ای از فضا تعبیر شود و صریحاً توصیف می‌کند که الکترون‌ها در کدام اوربیتال اتمی واقع شده‌اند. جدول ۱ تنظیمات و حدود همگرایی مربوط به محاسبات بهینه‌سازی ساختار در نرم‌افزار را نشان می‌دهد. مقادیر دقیق‌تر از این حدود همگرایی به تغییر کمتر از ۱ کیلوکالری بر مول در انرژی کل محاسبه شده ساختار منجر می‌شود که در محدوده قابل قبول است.

برای تعیین ساختار هیدروکسید دولایه در نرم‌افزار متریاگز استودیو از ساختار هیدروتالسیت معدنی که شبیه ساختار مورد نظر است استفاده شد. برای معرفی محیط سیال از شبیه‌سازی COSMO<sup>۱۱</sup> استفاده شد. این مدل یک روش محاسباتی برای





شکل ۴: طیف FTIR مربوط هیدروکسید دولایه سنتز شده Mg/Al با نسبت مولی ۲/۱

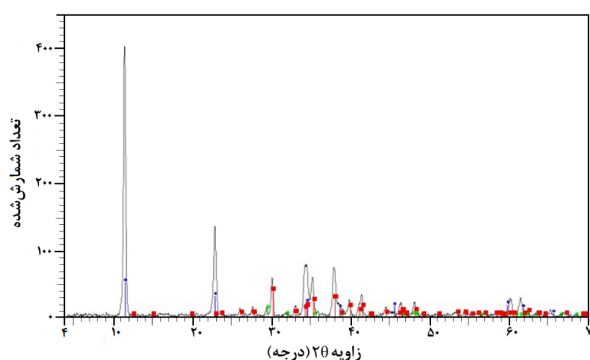
و همچنین گروه‌های عاملی  $\text{OH}^-$  نسبت داده می‌شود. باند در حدود  $1611 \text{ cm}^{-1}$  ممکن است به دلیل ارتعاشات تغییر شکل مولکول‌های آب باشد. دو باند معمولی دیگر در حدود  $688$  و  $561 \text{ cm}^{-1}$  از پیوندهای فلزی-اکسیژن در لایه‌های هیدروکسید ناشی می‌شوند. یک پیک ضعیف دیگر در  $1361 \text{ cm}^{-1}$  ممکن است ناشی از تبدیل  $\text{CO}_3^{2-}$  از  $\text{CO}_2$  باشد [۱۴].

نتایج میزان حذف آنیون‌های هالوژنه در شکل ۵ نشان داده شده است. نتایج آنالیز نمونه محلول بعد از جذب و فیلتر کردن نشان می‌دهد که بیشترین میزان حذف از محلول اولیه حاوی هر کدام از یون‌های هالوژنه برای یون فلوئور است و در ستون تناوبی هالوژن‌ها به سمت ید کاهش می‌یابد. در جدول تناوبی از فلوئور تا ید الکترون‌گاتیوی کاهش می‌یابد؛ بنابراین اختلاف الکترون‌گاتیوی برای اتم فلوئور با کاتیون‌های سطح هیدروکسید دولایه بیشترین مقدار است. هر چه میزان اختلاف الکترون‌گاتیوی بین آنیون‌های هالوژنه و کاتیون‌های سطح بیشتر باشد، میزان جذب بیشتر می‌شود.

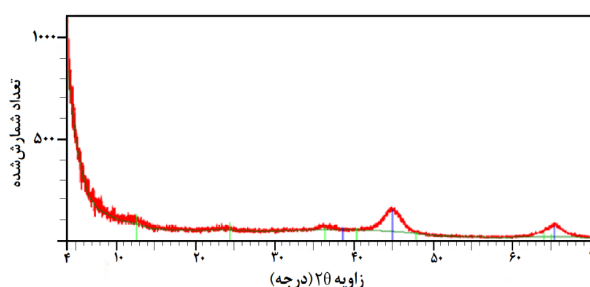
نتایج میزان حذف با نمونه کلسینه شده نشان می‌دهد که کلسینه کردن باعث افزایش حذف آنیون‌های هالوژنه می‌شود که این امر را می‌توان به حذف کربنات بین لایه‌ای و حذف اثر رقابتی یون‌های هالوژنه با یون کربنات نسبت داد. حذف کربنات بیشترین تاثیر را در افزایش حذف فلوئور در محلول و کمترین میزان تغییرات برای یون یدید را داشته است.

همچنین برای تعیین و بررسی مکانیزم و اثبات وجود تبادل یونی در محیط، میزان کربنات محلول قبل و بعد از انجام آزمایش‌های جذب اندازه‌گیری شد. همان‌طور که در

ترکیبات هیدروتالسیت است [۱۳]. هیچ فاز دیگری در این طیف پراش اشعه ایکس قابل مشاهده نیست که نشان از کامل شدن فرآیند و خلوص محصول دارد.



شکل ۲: طیف پراش اشعه ایکس حاصل از نمونه سنتزی هیدروکسید دولایه Mg/Al با نسبت مولی ۲/۱

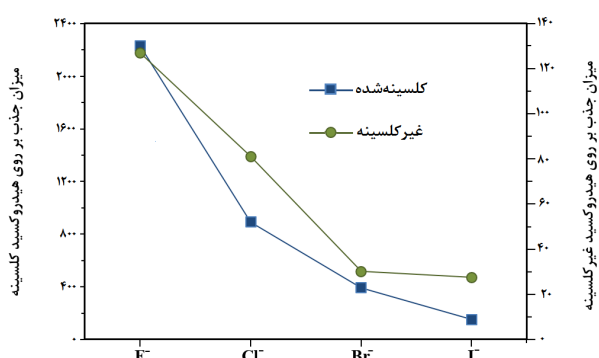


شکل ۳: طیف پراش اشعه ایکس حاصل از نمونه سنتزی کلسینه شده در دمای ۴۰۰ درجه

همان‌طور که ملاحظه می‌شود با کلسیناسیون هیدروکسید دولایه و با حذف آنیون‌های بین‌لایه‌ای ساختار لایه‌ای نمونه به طور کامل از بین رفته است. پیک‌های پهن مشاهده شده مربوط به فازهای آمورف اکسید منیزیم و آلومینیم‌اند.

در مرحله‌ی بعد نمونه هیدروکسید دولایه سنتز شده برای بررسی پیوندهای شیمیایی موجود در نمونه به وسیله طیف‌سنج FTIR مورد آنالیز قرار گرفت. طیف FTIR نمونه هیدروکسید دولایه سنتز شده با نسبت‌های مولی Mg/Al برابر با ۲/۱ در شکل ۴ نشان داده شده است.

محدوده مشخصه هیدروکسید دولایه در FTIR را می‌توان با یک پیک قوی و وسیع در حدود طول موج  $3472 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده کرد که به جذب فیزیکی و بین لایه‌ای مولکول‌های آب



شکل ۵: مقایسه میزان جذب جاذب کلسینه و غیرکلسینه (میلی مول هالوژن بر مول جاذب)

ساختار در این بخش، بهینه کردن ساختار و مقایسه میزان جذب در سه جایگاه اصلی در سطح هیدروکسید دولایه است.

ساختار هیدروکسید دولایه منیزیم/آلومینیم با آنیون بین‌لایه‌ای کربنات مدلسازی و پارامترهای ساختاری آن محاسبه شد. شکل ۶ ساختار و جدول ۳ پارامترهای اصلی هیدروکسید دولایه منیزیم/آلومینیم با نسبت ۲ به ۱ با آنیون بین‌لایه‌ای کربنات در محیط COSMO را نشان می‌دهد.

همچنین ساختار جاذب سنتزی و کمپلکس‌های هالوژن‌ها به صورت کلاستر تک‌اتمی با سطح جاذب در حالت شبیه‌ساز COSMO بهینه‌سازی شد. شکل ۷ جایگاه‌های جذب برای آنیون‌های هالوژنه در سطح هیدروکسید دولایه را نشان می‌دهد. برهمکنش کمپلکس‌های آنیون‌های هالوژنه با اتم‌های فلزی سطح در دو حالت مقابل اتم فلزی منیزیم آلومینیم و در بین شش‌ضلعی تشکیل شده از پیوندها در محیط COSMO با ثابت دی‌الکتریک آب انجام شد. انرژی واکنش فلز در سه جایگاه مقابل اتم‌های فلزی و در بین شش‌ضلعی در جدول ۴ ارائه شده است.

سطر آخر جدول ۲ ملاحظه می‌شود، در غیاب هالوژن‌ها نیز میزانی از کربنات در اثر تبادل با یون هیدروکسید مبادله می‌شود، بنابراین این میزان تبادل یون لازم است از میزان کربنات مبادله شده در حضور هالوژن‌ها کسر شود. با کسر مقدار کربنات مبادله شده در غیاب هالوژن‌ها از مقدار کربنات مبادله شده در حضور آنها میزان کربنات تبادل یونی شده با هالوژن‌ها در ستون سوم محاسبه شده است. با تبدیل مقدار مول مبادله شده بر اساس میزان جاذب موجود در سیستم مقدار هالوژن قابل تبادل با کربنات در سیستم‌های مختلف بر حسب میلی‌مول بر مول جاذب محاسبه شده است. نتایج نشان می‌دهد بیشترین تبادل یونی در محلول فلئوئور است و به ترتیب به سمت ید کاهش پیدا می‌کند. شعاع یونی فلئوئور از کربنات کوچکتر است [۷] پس تبادل یونی، بهتر اتفاق می‌افتد. همچنین در هالوژن‌ها از بالا به پایین شعاع یونی افزایش و میزان تبادل یونی از فلئوئور به سمت ید کاهش می‌یابد. می‌توان نتیجه گرفت هرچه اختلاف شعاع یونی بیشتر باشد، تبادل یونی بیشتر اتفاق می‌افتد. مقایسه مول کربنات تبادل یونی شده با مول یون هالوژن تبادل شده نشان می‌دهد که با اینکه کربنات بیشتری آزاد شده ولی همه سایت‌های جذب به وسیله هالوژن‌ها پر نشده و ممکن است با یون هیدروکسید پر شده باشد. به عبارت دیگر در حضور هالوژن‌ها میزان هیدروکسید مبادله شده بیشتر از حالتی بوده است که یون‌های هالوژن در سیستم حضور نداشته‌اند.

### ۲-۳- نتایج مدلسازی مولکولی

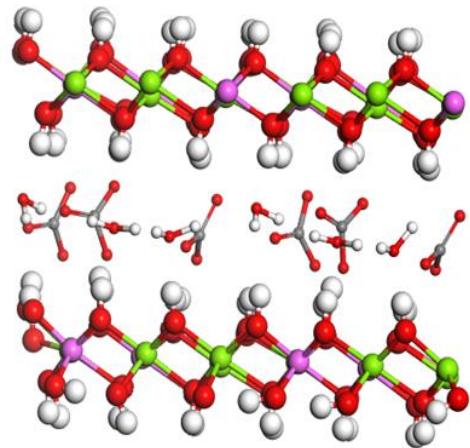
در این بخش برای اعتبارسنجی داده‌های حاصل از مطالعات آزمایشگاهی و همچنین تحلیل روندهای مشاهده شده مدلسازی مولکولی به روش تئوری تابع چگالی انجام شد. هدف از مدلسازی

جدول ۲: مقدار تبادل یونی در جذب هالوژن‌ها به وسیله هیدروکسید دولایه غیرکلسینه

آنیون	میزان کربنات آزاد شده پس از جذب (مول)	کربنات تبادل یونی شده (مول)	میزان جذب هالوژن قابل تبادل با کربنات (میلی‌مول بر مول جاذب)	میزان جذب هالوژن‌ها به وسیله هیدروکسید دولایه غیرکلسینه (میلی‌مول بر مول جاذب)
LDH - F <sup>-</sup>	۴٫۹۷	۲٫۹۵	۱۷۷٫۷۷	۱۲۷٫۱۸
LDH - Cl <sup>-</sup>	۲٫۰۶	۰٫۰۴	۲٫۷۱	۸۱٫۰۴
LDH - Br <sup>-</sup>	۲٫۸۶	۰٫۸۵	۵۱٫۶۹	۳۰٫۲۱
LDH - I <sup>-</sup>	۲٫۷۳	۰٫۷۲	۴۳٫۰۵	۲۷٫۴۸
LDH	۲٫۰۱	۰٫۰۰	-----	-----

بر اساس انرژی واکنش جایگاه ترجیحی برای فلئور شش‌ضلعی توخالی است. به طور کلی انرژی واکنش در سه جایگاه به صورت جایگاه مقابل اتم منیزیم > جایگاه مقابل اتم آلومینیم > شش‌ضلعی توخالی تغییر می‌کند. دو پارامتر اساسی در جذب فیزیکی و اندرکنش الکترواستاتیکی یون‌های مخالف اختلاف الکترونگاتیویته و همچنین نسبت بار به شعاع یونی هر یک از گونه‌های مشارکت‌کننده است. هرچه نسبت بار به شعاع یونی و یا اختلاف الکترونگاتیویته بیشتر باشد، میزان اندرکنش الکترواستاتیکی افزایش یافته و به جذب بالاتری منجر می‌شود. در مورد آلومینیم و منیزیم میزان انرژی هیدراسیون برابر ۴۹۸/۶۳ و ۳۹۷/۲۹ و نسبت بار به شعاع یونی به ترتیب ۲/۲ و ۱/۱ است. هرچه انرژی هیدراسیون افزایش یابد با افزایش قابلیت آبدوستی، یون تمایل بیشتری برای جذب بر سطوح باردار نشان می‌دهد. به عبارت دیگر با کاهش انرژی هیدراسیون خاصیت آگریزی یون زیاد شده و تمایل به جذب بر سطوح خنثی و غیرقطبی خواهد داشت. نسبت بار به شعاع یونی نیز اثر مشابهی داشته و قطبیت سطح برای اندرکنش الکترواستاتیک را افزایش می‌دهد. داده‌های مدل‌سازی موید این امر بوده و جایگاه‌های آلومینیم موقعیت‌های مطلوب‌تری برای جذب هالوژن‌ها فراهم کرده است. میزان انرژی واکنش برای هر سه جایگاه برای اتم هالوژن نشان می‌دهد که جایگاه بهتر برای جذب جایگاه چهارضلعی توخالی است.

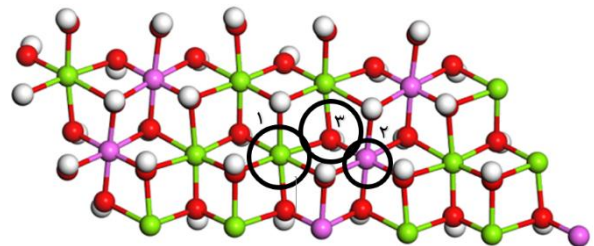
میزان انرژی در سه جایگاه به صورت جایگاه مقابل اتم منیزیم > مقابل اتم آلومینیم > شش‌ضلعی توخالی تغییر می‌کند. مقایسه انرژی واکنش برای جایگاه جذب مقابل اتم منیزیم برای هر چهار یون هالوژن نشان می‌دهد که کمترین انرژی از لحاظ عددی برای جایگاه برمید است و به صورت برم < کلر < فلئور تغییر می‌کند. برای جایگاه مقابل اتم Al بیشترین انرژی برای جایگاه مقابل اتم Al و به صورت ید < برم < کلر < فلئور است. برای جایگاه شش‌ضلعی توخالی روال به صورت برعکس بوده و به صورت برم > کلر > فلئور است.



شکل ۶: تصویر ساختار بهینه‌سازی شده هیدروکسید دولایه شامل کربنات بین‌لایه‌ای (در شکل اتم‌ها با رنگ‌های بنفش آلومینیم، سبز منیزیم، قرمز اکسیژن، سفید هیدروژن و خاکستری کربن نشان داده شده‌اند).

جدول ۳: مشخصات ساختاری هیدروکسید دولایه منیزیم/آلومینیم

مشخصات	برحسب آنگستروم
طول پیوند Mg-O	۲,۱۰۲ تا ۲,۵۰۷
طول پیوند Al-O	۱,۹۶۳ تا ۲,۸۷
فاصله Mg-Al	۳,۱۴۶ تا ۳,۲۲۵
فاصله بین دولایه	۸,۶۴۸



شکل ۷: تصویر سطح و جایگاه‌های جذب (۱-مقابل اتم منیزیم، ۲-آلومینیم، ۳- وسط توخالی) ساختار بهینه‌سازی شده

جدول ۴: میزان انرژی اندرکنش برای جایگاه‌های مختلف جذب هالوژن‌ها

جایگاه‌های فعال برای جذب	انرژی برهمکنش فلئور (کیلوکالری بر مول)	انرژی برهمکنش کلرید (کیلوکالری بر مول)	انرژی برهمکنش برماید (کیلوکالری بر مول)	انرژی برهمکنش یدید (کیلوکالری بر مول)
جایگاه مقابل اتم منیزیم	-۳,۹۷	-۲,۶۹	-۷,۵۹	*
جایگاه مقابل اتم آلومینیم	-۵,۰۹	-۷,۳۵	-۸,۳۰	-۱۶,۶۹
شش‌ضلعی توخالی	-۱۵,۷۳	-۱۴,۹۲	-۱۰,۲۴	*

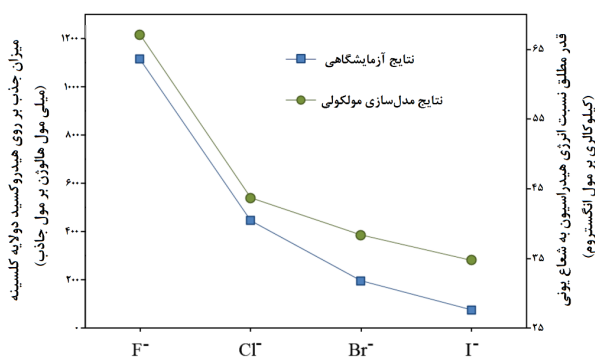
بهبود می‌بخشد. جایگاه ترجیحی برای جذب یون‌های هالوژنه در سطح شش‌ضلعی توخالی است. انرژی واکنش برای جایگاه چهارضلعی توخالی از بالا به پایین در هالوژن‌ها کمتر می‌شود که با نتایج آزمایشگاهی هم جذب فیزیکی و هم تبادل یونی مطابقت دارد. برای جایگاه آلومینیم و منیزیم روند تغییر انرژی برعکس بوده و از بالا به پایین بیشتر می‌شود. از نتایج حاصل از این تحقیق می‌توان در فهم دقیق مکانیزم جذب آنیون‌ها به وسیله جاذب‌های مختلف و در نهایت سنتز هیدروکسید مناسب برای آنیون‌های مختلف استفاده کرد.

## ۵- مراجع

- [1] Lv, L., Sun, P., Gu, Z., Du, H., Pang, X., Tao, X., and Xu, L. (2009). "Removal of chloride ion from aqueous solution by ZnAl-NO<sub>3</sub> layered double hydroxides as anion-exchanger". *Journal of Hazardous Materials*, 161(2): 1444-1449.
- [2] Kentjono, L., Liu, J. C., Chang, W. C., and Irawan, C. (2010). "Removal of boron and iodine from optoelectronic wastewater using Mg-Al (NO<sub>3</sub>) layered double hydroxide". *Desalination*, 262(1): 280-283.
- [3] Hu, Z., Song, X., Wei, C., and Liu, J. (2017). "Behavior and mechanisms for sorptive removal of perfluorooctane sulfonate by layered double hydroxides". *Chemosphere*, 187: 196-205.
- [4] Theiss, F. L., Couperthwaite, S. J., Ayoko, G. A., and Frost, R. L. (2014). "A review of the removal of anions and oxyanions of the halogen elements from aqueous solution by layered double hydroxides". *Journal of Colloid and Interface Science*, 417: 356-368.
- [5] Armient, R. (2005). "The many-Electron energy in density functional theory". Ph.D., KTH Engineering Sciences, KTH School of Engineering Sciences, Stockholm, Sweden.
- [6] Tsukanov, A. A., and Psakhie, S. G. (2016). "Energy and structure of bonds in the interaction of organic anions with layered double hydroxide nanosheets: A molecular dynamics study". *Scientific Reports*, 6: 19986-19986.
- [7] Liu, H.-M., Zhao, X.-J., Zhu, Y.-Q., and Yan, H. (2020). "DFT study on MgAl-layered double hydroxides with different interlayer anions: structure, anion exchange, host-guest interaction and basic sites". *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(4): 2521-2529.
- [8] Vázquez-Guerrero, A., Alfaro-Cuevas-Villanueva, R., Rutiaga-Quinones, J. G., and Cortés-Martínez, R. (2016). "Fluoride removal by aluminum-modified pine sawdust: Effect of competitive ions". *Ecological*

ساختار برای دو حالت اتم ید در جایگاه‌های مقابل اتم منیزیم و شش‌ضلعی توخالی به دلیل حجم محاسبات بسیار زیاد بهینه نشده و نتایج به دست نیامده است.

برای مقایسه نتایج آزمایشگاهی و مدلسازی مولکولی در ساختار بهینه شده هیدروکسید دولایه حاوی کربنات بین‌لایه‌ای یون‌های کربنات حذف و با یون‌های هالوژن جایگزین شدند. در شکل ۸ مقایسه روند میزان جذب بر روی هیدروکسید دولایه کلسینه که از روش آزمایشگاهی به دست آمده با نسبت انرژی هیدراسیون به شعاع یونی به دست آمده با روش مدلسازی، برای هالوژن‌ها نشان می‌دهد که هر دو روند مشابهی دارند که نشان می‌دهد پارامتر انرژی هیدراسیون به شعاع یونی معیاری مناسب برای بیان میزان جذب هالوژن‌ها در سطح هیدروکسید دولایه است و داده‌های آزمایشگاهی آن را تایید می‌کند.



شکل ۸: مقایسه روند میزان جذب در روش آزمایشگاهی و نسبت انرژی هیدراسیون به شعاع

## ۴- نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد در میان هالوژن‌های مختلف، هیدروکسید دولایه منیزیم/آلومینیم بیشترین جذب را برای یون فلورید و کمترین میزان جذب را برای یون یدید دارد. روند تغییرات میزان جذب هالوژن‌ها نشان می‌دهد هر دو پارامتر الکترونگاتیویته که در میزان انرژی و شعاع هیدراسیون یون در مدلسازی مولکولی منعکس شده و نسبت بار به شعاع یونی در میزان جذب هالوژن‌ها موثر است. مکانیزم غالب در حذف هالوژن‌ها در مورد هیدروکسید دولایه کلسینه شده جذب فیزیکی و در هیدروکسید دولایه حاوی آنیون بین‌لایه‌ای تبادل یونی است. فعال‌سازی حرارتی که با حذف گروه‌های عاملی سطحی همراه است جذب آنیون را

[14] Guo, X., Yin, P., and Yang, H. (2018). "Superb adsorption of organic dyes from aqueous solution on hierarchically porous composites constructed by ZnAl-LDH/Al(OH)<sub>3</sub> nanosheets". *Microporous and Mesoporous Materials*, 259: 123-133.

Engineering, 94: 365-379.

[9] Xu, X., Gao, B., Jin, B., and Yue, Q. (2016). "Removal of anionic pollutants from liquids by biomass materials: A review". *Journal of Molecular Liquids*, 215: 565-595.

[10] Emeish, S., Abu-Arabi, M., and Hudaib, B. (2012). "Removal of phosphate from Eshidiya industrial wastewater by sedimentation and enhanced sedimentation". *Desalination and Water Treatment*, 51: 1-5.

[11] Pacchioni, G. (1996). "Halogen ions adsorption at silver and platinum surfaces: A quantum chemical study". *Electrochimica Acta*, 41(14): 2285-2291.

[12] McCrum, I. T., Akhade, S. A., and Janik, M. J. (2015). "Electrochemical specific adsorption of halides on Cu 111, 100, and 211: A Density Functional Theory study". *Electrochimica Acta*, 173: 302-309.

[13] Wang, H., Chen, J., Cai, Y., Ji, J., Liu, L., and Teng, H. H. (2007). "Defluoridation of drinking water by Mg/Al hydrotalcite-like compounds and their calcined products". *Applied Clay Science*, 35(1): 59-66.

<sup>1</sup> Layered Double Hydroxide

<sup>2</sup> Frederick

<sup>3</sup> Pacchioni

<sup>4</sup> Liu

<sup>5</sup> Hongtao Wang

<sup>6</sup> Materials Studio

<sup>7</sup> Accelerys

<sup>8</sup> Gradient corrected functional

<sup>9</sup> Becke, Lee, Yang, Parr

<sup>10</sup> Double Numerical basis set with Polarization function

<sup>11</sup> COnductor-like Screening MOdel