



Semnan University

Applied Chemistry Today

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

ISSN: 2981-2437



Research Article

Thermodynamic Study of Adsorption Process of Direct Red 16 Pollutant by LECA/Zirconia Adsorbent

Ali Reza Soleymani ^{a,*}, Azam Ramezani Delshad ^a, Monireh Haerifar ^b

^aDepartment of Applied Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Malayer University, Malayer, Iran

^bDepartment of Physical Chemistry, Islamic Azad University of Tabriz, Tabriz, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 20/Jul/2024

Revised: 09/Nov/2024

Accepted: 31/May/2025

Keywords:

Wastewater treatment,
LECA/Zirconia adsorbent,
Effect of temperature,
Thermodynamic,
Direct Red 16.

ABSTRACT

This study investigates the effect of temperature and consequently the thermodynamic study of the adsorption process of Direct Red 16 dye as a target pollutant in an aqueous environment using fixed LECA/Zirconia adsorbent substrates. For this purpose, a mineral compound called LECA (as a stable substrate) and zirconia nanoparticles (as adsorbent) were prepared separately in the laboratory. Zirconia nanoparticles were coated onto LECA substrate surfaces to form fixed LECA/Zirconia adsorbent substrates. The successful fabrication of the substrates was confirmed by examining transmission and scanning electron microscopy images. To perform the adsorption process, the substrates were fixed on the inner walls of a double-walled hexagonal container. The effect of ambient temperature on the adsorption process was investigated by conducting several experiments at pH 2.7 in the temperature range of 5°C–40°C on solutions with an initial concentration of 30 mg/L of the target pollutant. The results show that temperature has a dual effect on pollutant removal efficiency in the initial and final stages of the adsorption process. In the second minute, increasing the temperature from 5°C to 40°C increased the removal efficiency from 44.1% to 55.7%. In the 30th minute, increasing the temperature from 5°C to 40°C decreased the removal efficiency from 93.2% to 89.3%. Thermodynamic studies showed that the negative values obtained for enthalpy ($\Delta H^\circ = -18.51$ (kJ/mol)), entropy ($\Delta S^\circ = -0.049$ (kJ/mol.K)), and Gibbs free energy ($\Delta G^\circ < 0$ (kJ/mol)) changes indicate exothermic physical adsorption, disorder reduction, and spontaneity of the adsorption process, respectively. The activation energy of the process was obtained by examining the effect of temperature on the second-order rate constants of the process based on the Arrhenius linear relationship, which is equal to 16.09 (kJ/mol).

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2025.36499.2351>

© 2025 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

* Corresponding author: Associate Professor of Applied Chemistry. E-mail address: a.r.soleymani@malayeru.ac.ir

How to cite this article:

مطالعه ترمودینامیک فرآیند جذب سطحی آلاینده قرمز مستقیم ۱۶ توسط جاذب لیکا

/ زیر کونیا

علی رضا سلیمانی*^۱، اعظم رضائی دلشاد^۱، منیره حائری فر^۲^۱ گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران^۲ گروه شیمی فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی تبریز، تبریز، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۰۴/۳۰ بازنگری مقاله: ۱۴۰۳/۰۸/۱۹ پذیرش مقاله: ۱۴۰۴/۰۳/۱۰	این پژوهش به بررسی اثر دما و به تبع آن مطالعه ترمودینامیک فرآیند جذب سطحی ماده رنگ‌زای قرمز مستقیم ۱۶ به عنوان آلاینده هدف در محیط آبی توسط بسترهای ثابت جاذب لیکا/زیر کونیا می‌پردازد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی ساخت موفقیت آمیز بسترها را تأیید نمودند. جهت اجرای فرآیند جذب سطحی، این بسترها در دیواره داخلی یک ظرف شش ضلعی دوجداره به طور ثابت جانمایی گردیدند. بررسی اثر دمای محیط بر فرآیند جذب سطحی، از طریق اجرای چندین آزمایش در شرایط pH برابر با ۲/۷، در محدوده دمایی ۵ تا ۴۰ °C بر روی محلول‌هایی با غلظت اولیه ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر از آلاینده هدف انجام شد. نتایج نشان دادند که دما اثر دوگانه‌ای در زمان‌های ابتدایی و انتهایی فرآیند جذب بر روی بازده حذف آلاینده دارد. در دقیقه دوم از آغاز فرآیند، افزایش دما از ۵ به ۴۰ °C منجر به افزایش بازده حذف از ۴۴/۱٪ به ۵۵/۷٪ می‌گردد. در دقیقه ۳۰، افزایش دما از ۵ به ۴۰ °C منجر به کاهش بازده حذف از ۹۳/۲٪ به ۸۹/۳٪ می‌شود. بررسی‌های ترمودینامیکی نشان دادند که مقادیر منفی به‌دست آمده برای تغییرات آنتالپی ($\Delta H^\circ = -18.51 \text{ (kJ/mol)}$)، آنتروپی (-0.049) و آنتالپی آزاد گیبس ($\Delta G^\circ < 0 \text{ (kJ/mol)}$) به ترتیب بیانگر جذب فیزیکی گرمازا، کاهش بی‌نظمی و خودبه‌خودی بودن فرآیند جذب سطحی می‌باشد. همچنین مقدار انرژی فعال‌سازی فرآیند با بررسی اثر دما بر روی مقادیر ثابت سرعت مرتبه دوم فرآیند بر اساس رابطه خطی آرنیوس برابر با 16.09 (kJ/mol) به‌دست آمد.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2025.36499.2351>This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱- مقدمه

گسترش شهرنشینی و صنعتی شدن از عوامل اصلی تولید پساب‌های آلوده و تخلیه آنها به محیط زیست می‌باشد که در نهایت منجر به آلودگی جدی منابع آب می‌شود. امروزه تولید رنگ‌های مورد استفاده در صنعت نساجی به بیش از هفت هزار تن در سال رسیده است، که ورود پساب این صنایع به محیط زیست یکی از معضلات اصلی جوامع می‌باشد [۱]. از طرفی، تصفیه پساب‌های حاوی مواد رنگزا، بالاخص رنگدانه‌های آزو، چالش برانگیز است، زیرا ساختار این مواد اغلب از نوع آروماتیک و دارای گروه عاملی آزو هستند که از نظر شیمیایی و زیستی پایدارند و وجود آنها حتی در مقادیر کم می‌تواند منجر به مشکلات مختلفی بر ای سلامتی از جمله تحریک پوست، واکنش‌های آلرژیک و در برخی موارد سرطان شود [۲].

برای حذف این گونه آلاینده‌ها، تاکنون از روش‌های مختلف تصفیه فیزیکی، شیمیایی، الکتروشیمیایی و بیولوژیکی استفاده شده است [۳]. در میان این روش‌ها، فرآیند جذب سطحی^۱ به‌عنوان یکی از روش‌های تصفیه فیزیکی از دوجنبه کارایی عملکرد در حذف آلودگی‌های آلی و غیرآلی و هزینه تمام شده مورد توجه قرار گرفته است [۴]. فرآیند جذب سطحی در واقع عبارت است از تراکم و تجمع یک فاز متشکل از یون‌ها یا مولکول‌ها بر روی سطح یک فاز دیگر (عمدتاً جامد). این فرآیند در مقایسه با دیگر فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی دارای مزایایی می‌باشد که از جمله می‌توان به تکنولوژی اجرایی ساده و راحت، هزینه اجرایی پائین، کارایی و بازده بالا، عدم حساسیت به آلاینده‌های سمی، انرژی مورد نیاز پائین و عدم شکل‌گیری محصولات جانبی مضر اشاره نمود [۵].

قلب تپنده در فرآیند جذب سطحی، وجود یک جاذب مناسب و کارآمد می‌باشد. در پژوهش‌های متعدد، جاذب‌های مختلفی از جمله؛ جاذب‌های معدنی بر پایه اکسید فلزات، کربن‌هایی با منشأ طبیعی متنوع، سنگ‌های رسی، خاکستر، ذغال سنگ خام، زئولیت‌ها، هیدروکسیدها یا فسفات‌های تیتانیوم و زیرکونیوم، کربن‌های فعال و غیره برای حذف آلاینده‌ها از طریق فرآیند جذب سطحی با حصول نتایج امیدبخش بکار گرفته شده است. اکسید زیرکونیوم یا زیرکونیا^۲ (ZrO_2) به‌عنوان یک اکسید فلزی، بخاطر خواص منحصر بفرد متعددش از قبیل پایداری حرارتی بالا، مقاومت در برابر خوردگی، توانایی اکسایش - کاهش، تمایل بالا به تشکیل کمپلکس با دیگر یون‌های فلزی و لیگاند‌های مختلف، در زمینه‌های مختلفی از جمله کاتالیزور، سرامیک و یا جاذب در حذف آلاینده‌ها از محیط آبی مورد استفاده قرار گرفته است [۶-۸].

از جنبه عملیاتی، عوامل مختلفی بر عملکرد فرآیند جذب سطحی تأثیر گذارند از جمله pH محلول آزمایشی، غلظت اولیه آلاینده، مقدار اولیه جاذب، زمان تماس آلاینده با جاذب و دمای محیط [۹]. از این میان، دمای محیط عملیاتی، با اینکه یک نقش حیاتی در تعیین سرعت، ظرفیت و پیشرفت یک فرآیند جذب سطحی ایفا می‌نماید اما در کارهای پژوهشی کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. اثر دما بر فرآیند جذب سطحی پیچیده می‌باشد و در کل به ویژگی‌های سیستم جاذب-جذب‌شونده بستگی دارد [۱۰]. اثر افزایش دما بر چگونگی تغییرات (کاهشی یا افزایشی بودن) ظرفیت جذب^۳ و جابجایی تعادل^۴ در یک فرآیند جذب سطحی، به گرمازا بودن یا گرماگیر بودن فرآیند جذب سطحی بستگی دارد [۱۱]. دما بر روی سرعت فرآیند جذب سطحی تأثیر گذار است و عموماً افزایش دما باعث افزایش سرعت فرآیند جذب می‌شود (حداقل در مراحل اولیه) زیرا در دماهای بالاتر، انرژی جنبشی مولکول‌های جذب‌شونده افزایش یافته که منجر به افزایش سرعت فرآیند نفوذ و تشدید برخوردهای موثر با سطح جاذب می‌گردد. همچنین، دمای محیط عملیاتی می‌تواند بر روی زمان رسیدن به تعادل در فرآیند

¹ Adsorption process

² Zirconia

³ Adsorption capacity

⁴ Equilibrium shift

جذب سطحی اثر گذار باشد. علاوه بر این دما می‌تواند بر سرعت فرآیند انتقال جرم به‌عنوان یکی از مراحل اجرای عملیات جذب سطحی تأثیر گذار باشد. درک تأثیر دما به بهینه سازی پارامترهای عملیاتی (به‌عنوان مثال، دما، pH، غلظت) برای دستیابی به حداکثر ظرفیت جذب کمک می‌کند.

از طرفی، بررسی ترمودینامیکی فرآیند جذب سطحی، بینش‌های مهمی را در مورد تغییرات اساسی انرژی و خودانگیختگی فرآیند می‌تواند ارائه نماید [۱۲، ۱۳]. بررسی‌های ترمودینامیکی، به تعیین فیزیکی بودن ماهیت جذب (برهمکنش‌های واندروالس) یا شیمیایی بودن آن (ایجاد پیوند شیمیایی) کمک می‌کند. تغییرات انرژی و نیروهای درگیر در فعل و انفعالات بین جاذب و جذب‌شونده را نشان می‌دهد. تجزیه و تحلیل پارامترهای ترمودینامیکی امکان پیش‌بینی اینکه آیا فرآیند جذب به‌طور خودبه‌خود در شرایط معین رخ می‌دهد یا خیر را فراهم می‌کند [۱۴]. پارامترهای ترمودینامیکی دقیق برای مدل‌سازی و شبیه‌سازی فرآیندهای جذب سطحی در مقیاس بزرگ و تبدیل مقیاس اجرای فرآیند از آزمایشگاهی به صنعتی حیاتی هستند [۱۵].

در پژوهش حاضر، نانوذرات زیرکونیا به روش رسوب‌گذاری شیمیایی^۱ از فاز محلول در آزمایشگاه تهیه گردیده و به‌عنوان جاذب برای جداسازی یک رنگدانه‌های آزو به نام قرمز مستقیم ۱۶^۲ (DR16) به‌عنوان آلاینده الگو از محیط آبی از طریق فرآیند جذب سطحی مورد استفاده قرار گرفته است. به منظور جلوگیری از هدر رفت نانوذرات حین اجرای فرآیند، نانو ذرات زیرکونیا بر روی سطح یک بستر پایه از جنس توده رس منبسط شده سبک^۳ (لیکا) تثبیت گردیدند و لذا جاذب مورد استفاده در این کار، لیکا/زیرکونیا^۴ نامیده شده است. علت انتخاب لیکا به‌عنوان بستر پایه به ویژگی‌های منحصر بفرد لیکا از جمله سبک بودن، دارا بودن سطح متخلخل و مستحکم، پایداری بالا در برابر عوامل شیمیایی و زیستی، ارزان و دوستدار محیط زیست بودن آن ارتباط دارد [۱۶]. از جنبه عملیاتی نیز، پژوهش حاضر به مطالعه اثر دما بر عملکرد فرآیند جذب سطحی در حذف آلاینده هدف مذکور توسط جاذب لیکا/زیرکونیا تمرکز دارد. تغییرات بازده حذف آلاینده و ظرفیت جذب غیر تعادلی در دماهای مختلف با گذشت زمان مورد ارزیابی قرار گرفته است. همچنین از طریق داده‌های تجربی بدست آمده، مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی مختلفی از جمله تغییر انرژی آزاد گیبس استاندارد^۵ (ΔG°)؛ تغییر آنتالپی استاندارد^۶ (ΔH°)؛ تغییر آنتروپی استاندارد^۷ (ΔS°)؛ میزان انرژی فعال سازی^۸ (E_a) و ضریب توزیع جذب-وا جذب^۹ (K_d) فرآیند جذب سطحی مورد محاسبه و بحث قرار گرفته است.

¹ Chemical precipitation

² Direct Red 16

³ Light Expanded Clay Aggregate (LECA)

⁴ LECA/Zirconia

⁵ Standard Gibbs free energy change

⁶ Standard enthalpy change

⁷ Standard entropy change

⁸ Activation energy

⁹ Adsorption-desorption distribution coefficient

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

در این تحقیق همه مواد شیمیایی با درجه خلوص بالا مورد استفاده قرار گرفتند. ماده قرمز مستقیم ۱۶ (CI. 27680) با فرمول شیمیایی $C_{26}H_{17}N_5Na_2O_8S_2$ ، با جرم مولکولی ۶۳۷/۲۶ گرم بر گرم در مول و با درجه خلوص بالاتر از ۹۹٪ از شرکت الوان ثابت همدان تهیه گردید. نمک زیرکونیل اکتاهیدرات، سدیم هیدروکسید، اسید سولفوریک و n-بوتیل الکل همگی از شرکت مرک خریداری گردیدند. خاک رس و خاک بنتونیت از منابع طبیعی اطراف شهرستان ملایر جمع‌آوری گردیدند. آب دوبار تقطیر برای سنتز نانوذرات زیرکونیا و از آب بدون یون برای تهیه محلول‌های آزمایشی بکار رفت. جهت انجام آزمایش‌های تجربی جذب سطحی، از یک محفظه استیل شش ضلعی دو جداره دست ساز مجهز به یک پمپ و یک جریان برگشتی استفاده شد. جزئیات ساختاری این وسیله در جای دیگر آورده شده است [۲]. جهت تنظیم دمای محلول آزمایشی از یک دستگاه ترموستات-سیرکولاتور (مدل FCL6-05) استفاده گردید. برای اندازه‌گیری غلظت ماده قرمز مستقیم ۱۶ در محلول‌های آزمایشی از یک دستگاه اسپکتروفتومتر (UV-Vis, Agilent Cary 100) بهره گرفته شد. جهت مشخصه‌یابی ریخت شناسی ذرات زیرکونیایی سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM, Philips CM 120, Grid 200 Mesh Cu, Voltage 100 kV) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM, TESCAN, Mira 3, Czech Republic) استفاده گردید. همچنین جهت بررسی خلوص فازی و بلورینگی ذرات زیرکونیا از یک دستگاه پراش سنج اشعه ایکس (XRD, Unisantix-XMD-300, $CuK\alpha$, $\lambda = 1.5419 \text{ \AA}$) استفاده گردید.

۲-۲- تهیه بسترهای جاذب لیکا/زیرکونیا

بدین منظور در مرحله اول نانوذرات زیرکونیا ساخته شد، در مرحله دوم بسترهای پایه لیکا بر روی قطعات سرامیکی تهیه گردیدند و در محله سوم نانوذرات بر روی بسترهای لیکا پوشش داده شدند. نانوذرات زیرکونیوم اکساید به روش رسوب‌گیری شیمیایی از فاز محلول تهیه گردیدند [۱۷]. برای ساخت نانوذرات زیرکونیا از روش رسوبگذاری شیمیایی استفاده شد که مراحل آن به اختصار توضیح داده می‌شود. بدین منظور مقدار مشخصی از نمک زیرکونیل اکتاهیدرات در آب حل شده و با استفاده از سدیم هیدروکسید pH محلول بر روی ۱۱ تنظیم گردید. در این شرایط محلول واکنشی به مدت ۳۰ دقیقه تحت اثر همزمان امواج فراصوت و همزن مکانیکی قرار گرفت تا فرآیند سنتز نانوذرات زیرکونیوم اکساید تکمیل گردد. سپس رسوبات به دست آمده جداسازی گردید و با n-بوتیل الکل چندین مرتبه شستشو داده شده و بعد از خشک شدن در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد در یک آون در نهایت در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت کلسینه گردیدند [۱۷]. جهت ساخت بسترهای پایه لیکا، ترکیبی از خاک رس و بنتونیت به نسبت ۲: ۱/۵ تهیه شد و به همراه ۱/۴٪ روغن موتور با افزودن مقداری آب به‌طور کامل

همگن گردید. سپس خمیر حاصله به صورت لایه‌ای نازک بر روی قطعات مستطیل شکل سرامیکی به ابعاد ۳ در ۱۱ کشیده شد و قطعات در دمای ۱۲۲۰ درجه سانتی‌گراد مورد عملیات حرارتی قرار گرفتند تا بسترهای لیکا ساخته شوند. در مرحله بعد، برای تهیه بسترهای لیکا/زیرکونیا، نانوذرات زیرکونیای سنتز شده بر روی بسترهای لیکا به روش قطره چکانی پوشش داده شدند و در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد تثبیت گردیدند [۱۸].

۳-۲- انجام آزمایش‌های تجربی

جهت جمع‌آوری داده‌های آزمایشگاهی مربوط به بررسی اثر دما بر روی فرآیند جذب سطحی، ابتدا محلول‌هایی به حجم یک لیتر حاوی ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگدانه آزوی قرمز مستقیم ۱۶ (DR16) با pH اولیه ۲/۷ (به عنوان بهترین شرایط) تهیه گردید. سپس این محلول‌ها به محفظه مخصوص شش ضلعی دو جداره دست‌ساز که ۱۲ قطعه از بسترهای جاذب لیکا/زیرکونیا ساخته شده در دیواره داخلی آن جاسازی گردیده بودند، انتقال داده می‌شد. فرآیند جذب سطحی در طی چندین آزمایش در دماهای مشخص و مختلف به اجرا درآمد. در هر آزمایش در فواصل زمانی مشخص، نمونه‌هایی با حجم ۳ میلی‌لیتر از محلول آزمایشی درون محفظه برداشته می‌شد و غلظت باقی‌مانده از DR16 در نمونه‌ها توسط روش متداول طیف سنجی نوری مرئی-فرابنفش با خوانش جذب نمونه‌ها در طول موج جذب بیشینه ۵۲۲ نانومتر مورد سنجش قرار گرفت. با استفاده از غلظت‌های اندازه‌گیری شده از DR16، سه پارامتر در صد بازده حذف^۱ ($RE\%$)، ظرفیت تعادلی^۲ (q_e) و ظرفیت غیرتعادلی^۳ (q_t) فرآیند جذب سطحی را می‌توان از روابط زیر محاسبه کرد [۱۹]:

$$RE\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{W} V \quad (2)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{W} V \quad (3)$$

در روابط بالا C_0 ، C_t ، C_e و W به ترتیب، غلظت اولیه آلاینده، غلظت آلاینده در هر زمان، غلظت آلاینده در حالت تعادل (برحسب میلی‌گرم بر لیتر)، مقدار جاذب (برحسب گرم) و حجم محلول آزمایشی (برحسب لیتر) را نشان می‌دهد [۲]. لازم به ذکر است در انتهای هر فرآیند به منظور بازیابی و احیای مجدد بسترها، بسترهای جاذب دو مرتبه توسط آب مقطر با pH برابر ۱۲ و دو مرتبه آب مقطر با pH خنثی شستشو داده می‌شد تا مولکول‌های DR16 جذب سطحی شده از روی بسترها و جاذب گردیده و بسترها برای اجرای آزمایش بعدی آماده گردند.

¹ Removal efficiency percentage

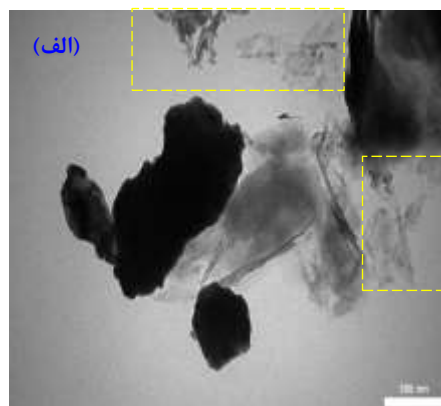
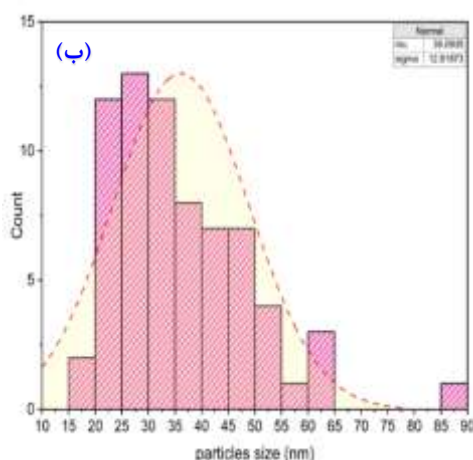
² Equilibrium capacity

³ Non equilibrium capacity

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه یابی بسترهای جاذب

جهت مشخصه یابی نانوذرات زیرکونیا و سطح جاذب لیکا/زیرکونیا از تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) استفاده گردید. شکل ۱(الف) مربوط به یک تصویر TEM از ذرات زیرکونیای سنتز شده می باشد. همان طور که مشاهده می شود، در قسمت های مشخص شده با نقطه چین در این شکل، ذراتی با ابعاد نانو بخوبی قابل مشاهده اند. البته در بخش عمده این تصویر TEM، ذرات زیرکونیا به صورت بی شکل و نامنظم و بعضاً کروی در مقیاس میکرومتر دیده می شوند. لذا با توجه به تنوع ذرات مشاهده شده در این تصویر، به نظر می رسد عملیات پراکنده سازی ذرات در مرحله آماده سازی نمونه ها قبل از تهیه تصویر TEM به خوبی انجام نگرفته است. با در نظر گرفتن این مطلب، جهت تخمین اندازه ذرات زیرکونیا بر اساس تصویر TEM، تنها به بخش هایی که به صورت نقطه چین در تصویر مشخص شده اند توجه گردیده است. بدین منظور به کمک نرم افزار دیجیمایزر^۱ اندازه ذرات که تقریباً کروی شکل می باشند تعیین گردیدند که نمودار هیستوگرام ارائه شده در شکل ۱ (ب) بر اساس این نتایج به دست آمده است. همان طور که مشاهده می گردد گستره اندازه ذرات از ۱۵ نانومتر تا ۹۰ نانومتر متغیر است و اندازه متوسط تعیین شده برای ذرات در حدود ۳۶ نانومتر می باشد.

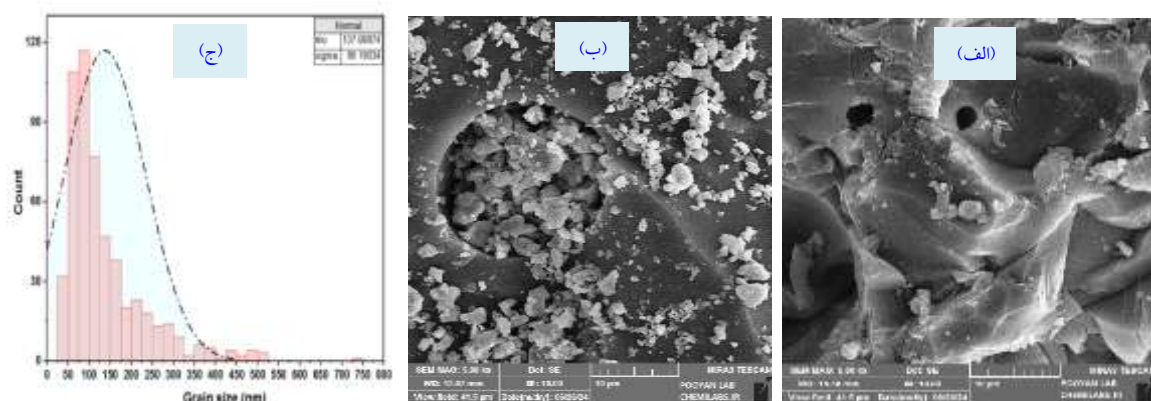


شکل ۱. (الف) تصویر TEM از نانو ذرات زیرکونیای سنتز شده؛ (ب) نمودار هیستوگرام توزیع اندازه ذرات زیرکونیا بر اساس تصویر TEM

شکل ۲، تصاویر FESEM گرفته شده از سطح لیکا قبل و بعد از پوشش دهی با نانوذرات زیرکونیا را نشان می دهد. از تصویر (الف) ارائه شده در شکل ۲، معلوم می گردد که سطح بسترهای لیکا دارای منافذ زیاد با اندازه های مختلف می باشد و وجود پستی و بلندی های متعدد در سطح باعث ایجاد یک سطح کاملاً غیریکنواخت گردیده است. این ساختار برای لیکا به عنوان یک بستر پایه مطلوب است، زیرا باعث افزایش سطح در دسترس برای نشان دادن نانوذرات زیرکونیای بیشتری بر روی آن می شود. تصویر

¹ digimizer

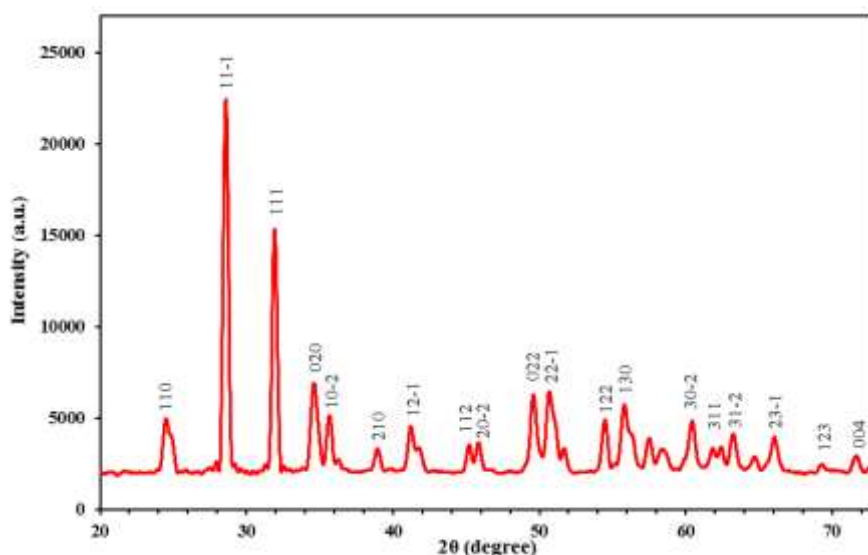
(ب) در شکل ۲ مربوط به سطح بستر لیکا پس از تثبیت ذرات زیرکونیا روی آن می‌باشد. این تصویر قرار گرفتن تجمعی از ذرات (دانه‌ها) زیرکونیا را بر روی سطح بستر لیکا اثبات می‌نماید. همچنین در این تصویر مشخص است که دانه‌های زیرکونیا علاوه بر سطح، در داخل حفره‌های موجود در ساختار بستر لیکا تجمع یافته‌اند. با توجه به تصویر (ب) دو موضوع قابل دریافت است. اول این که نانو ذرات زیرکونیا در قالب دانه‌هایی با ابعاد بسیار متنوع بر روی سطح و در داخل حفرات لیکا نشاندگی شده‌اند. ابعاد این دانه‌ها به کمک نرم‌افزار دیجیمایزر برای این تصویر مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۲ (ج) قابل مشاهده است. هیستوگرام در این شکل نشان می‌دهد که توزیع ابعاد دانه‌ها بین ۳۰ تا ۷۵۰ نانومتر می‌باشد که مقدار متوسط تخمینی برای آن‌ها (با توجه به فراوانی و اندازه) در حدود ۱۳۷ نانومتر محاسبه گردیده است. لذا می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که با فراوانی بیشتر، زیرکونیا به صورت دانه‌ای بر روی سطح لیکا قرار گرفته است؛ هرچند که پوشش‌دهی توسط ذرات با ابعاد نانو نیز اتفاق افتاده است. این امر می‌تواند به دلیل اجرای غیرایده‌آل همگن‌سازی قبل از عملیات پوشش‌دهی قطره‌چکانی بر روی سوسپانسیون محتوی ذرات زیرکونیا باشد، هر چند که در این پژوهش از تمام امکانات در دسترس در آزمایشگاه از قبیل همزن مکانیکی دور بالا و حمام فراصوت به صورت همزمان (جاسازی پره همزن مکانیکی درون ظرف حاوی سوسپانسیونی که همزمان توسط حمام فراصوت تحت امواج فراصوت قرار داشت) برای نیل به نتایج بهتر استفاده گردیده است. از آنجایی که تا کنون هیچ گزارشی در مورد زیرکونیای تثبیت شده روی لیکا وجود ندارد، نمی‌توان نتایج به دست آمده را با پژوهش‌های دیگر مقایسه کرد.



شکل ۲. (الف) تصاویر FESEM از سطوح لیکا و (ب) لیکا/ زیرکونیا و (ج) توزیع اندازه دانه‌های زیرکونیا بر روی سطح لیکا

به منظور بررسی خلوص فازی و بلورینگی ذرات زیرکونیا، آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) انجام شد که طیف حاصل از آن در شکل ۳ آورده شده است. در این شکل، مختصات محل پیک‌های پراش (بر حسب درجه) در طیف XRD نشان می‌دهد که زوایای پراش (2θ) نانوذرات زیرکونیا به ترتیب برابر با $24/45$ ، $28/17$ ، $31/46$ ، $34/39$ ، $35/88$ ، $39/42$ ، $41/38$ ، $44/81$ ، $45/50$ ، $49/25$ ، $51/19$ ، $54/67$ ، $55/90$ ، $57/87$ ، $60/03$ ، $62/81$ ، $62/88$ ، $65/91$ ، $69/90$ و $71/91$ است و با جهت‌های صفحه‌های بلورنگاری (110) ، $(11-1)$ ، (111) ، (020) ، $(2-10)$ ، (210) ، $(1-12)$ ، (112) ، $(2-20)$ ، (022) ، $(1-22)$ ، (122) ،

(۱۳۰)، (۱۳-۱)، (۳۰-۲)، (۳۱۱)، (۳۱-۲)، (۲۳-۱)، (۱۲۳) و (۰۰۴) همخوانی دارد. این نتایج تأیید می‌کنند که ساختار بلوری این نانوذرات از نوع مونوکلینیک بوده و با کارت مرجع (JCPDS NO. 96-230-0297) مطابقت دارد. علاوه بر این، عدم مشاهده پیک‌های مربوط به فازهای ناخالصی بیانگر خلوص بالای نانوذرات تهیه شده می‌باشد.

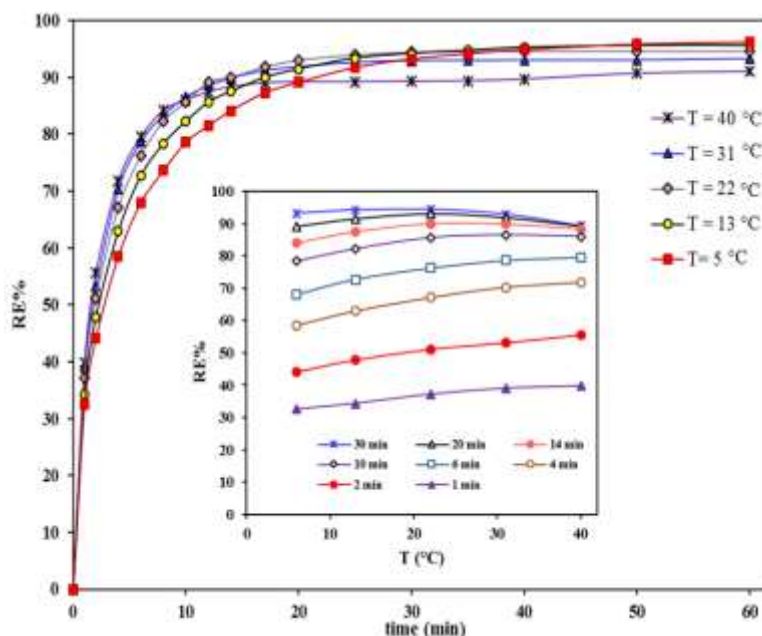


شکل ۳. الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به پودر ذرات زیرکونیا تهیه شده

۳-۲- بررسی اثر دما بر بازده حذف آلاینده

دمای محیط عملیاتی و فرآیندی یکی از پارامترهای کلیدی در اجرای پدیده‌های فیزیکی و شیمیایی است محسوب می‌گردد. و تأثیر دما بر عملیات جذب سطحی به‌عنوان یکی از عوامل اساسی در بهینه‌سازی شرایط عملیاتی این فرآیند محسوب می‌شود. دما به‌عنوان یک عامل مهم می‌تواند با تأثیرگذاری بر تحرک و حلالیت ماده جذب‌شونده و همچنین با تغییر ظرفیت جذب تعادلی می‌تواند نقش مؤثری در پیشرفت و اجرای فرآیند جذب سطحی ایفا کند [۲۰]. در شکل ۴، تغییرات بازده حذف بدست آمده برای DR16 با گذشت زمان در دماهای مختلف از ۵ تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در تمام دماهای اعمالی، عمده بازده حذف در بازه زمانی ۲۰ دقیقه بدست آمده است و بعد از آن تا زمان ۶۰ دقیقه تغییرات بازده با گذشت زمان اندک است. همچنین این شکل نشان می‌دهد که افزایش دما بر میزان شیب تغییرات بازده حذف با گذشت زمان تأثیرگذار می‌باشد. برای درک بهتر چگونگی اثر دما بر بازده، در این خصوص یک نمودار مربوط به نمایش تغییرات بازده حذف نسبت به تغییرات دما در چندین زمان مختلف درون شکل ۴ افزوده گردیده است. این نمودار نشان می‌دهد که دما یک اثر دوگانه (متضاد) بر بازده حذف آلاینده در زمان‌های ابتدایی (تا ۶ دقیقه) و در زمان‌های پایانی (۳۰ تا ۶۰ دقیقه) فرآیند جذب سطحی از خود نشان داده است. در مراحل اولیه فرآیند جذب سطحی، افزایش دما باعث افزایش بازده حذف DR16 گردیده است. به‌عنوان مثال در زمان ۲ دقیقه افزایش دما از ۵ درجه به ۴۰ درجه سانتی‌گراد منجر به افزایش بازده حذف از ۴۴/۱ به ۵۵/۷ درصد گردیده است. این موضوع می‌تواند به‌دلیل تأمین انرژی فعال‌سازی مورد نیاز فرآیند با افزایش دمای محیط باشد.

افزایش دما می‌تواند تحرک مولکول‌های جذب‌شونده (آلاینده) را افزایش دهد و از طرفی ویسکوزیته فاز محلول را کاهش دهد تا رسیدن مولکول‌های جذب‌شونده به سطح جاذب و نفوذ آن‌ها به درون حفرات موجود در سطح جاذب تسهیل گردد. این در حالیست که در دقیقه ۳۰، افزایش دما از ۵ درجه به ۴۰ درجه سانتی‌گراد منجر به کاهش بازده حذف از ۹۳/۲ به ۸۹/۳ درصد گردیده است. برای توجیه این پدیده می‌بایست توجه نمود بدلیل اینکه فرآیند جذب سطحی عمدتاً تا دقیقه ۲۰ تکمیل گردیده است لذا از این زمان به بعد فرآیند جذب سطحی به شرایط تعادلی خود نزدیک می‌باشد و با توجه به ماهیت غیرانتخابی جذب به احتمال زیاد جذب مولکول‌های DR16 در زمان‌های انتهایی به صورت چندلایه بر روی سطح جاذب اتفاق افتاده است. افزایش دما در این شرایط می‌تواند مقداری به پدیده واجذب مولکول‌های جذب‌شونده که در لایه‌های بیرونی قرار گرفته‌اند کمک نماید و باعث کاهش اندکی در بازده حذف گردد.



شکل ۴. تغییرات بازده حذف DR16 بر حسب زمان از طریق فرآیند جذب سطحی بر روی بسترهای ثابت لیکا-زیرکونیا در دماهای مختلف (الحاق شده: تغییرات بازده حذف بر حسب دما در زمان‌های مختلف) pH اولیه برابر با ۲/۷ و $[DR16]_0 = 30 \text{ mg/L}$

در اینجا لازم به ذکر است که یکی از شرایط مهم و حیاتی بکارگیری یک جاذب به صورت بستر ثابت در یک سیستم تصفیه، داشتن قابلیت بازیافت و بکارگیری مجدد مناسب آن در اجرای دفعات متعدد فرآیند تصفیه می‌باشد. جهت بررسی این جنبه مهم، فرآیند حذف DR16 از محلول‌های آزمایشی با غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH اولیه ۲/۷ تحت دمای 22°C به تعداد ۵ مرتبه دیگر توسط جاذب لیکا/زیرکونیا تکرار گردید. مقایسه نتایج بدست آمده با میزان بازده گزارش شده در شکل ۳ (مربوط به دمای 22°C) در مدت زمان ۶۰ دقیقه مشخص نمود که هیچگونه کاهشی در کارایی بسترها بعد از ۱۰ بار استفاده مجدد از آنها (با در نظر گرفتن تعداد ۵ آزمایش اجرا شده در بخش بررسی اثر دما) نسبت به مرتبه نخست ایجاد نشده است و سیستم تصفیه بازده حذف بیش از ۹۳ درصدی را حفظ نموده است. این ثبات و پایداری در عملکرد بسترها نشان از ساختار مستحکم

آنها دارد؛ زیرا با وجود اینکه فرآیند جذب و واجذب (مرحله شستشوی بسترها) به ترتیب در pH های اسیدی و قلیایی نسبتاً شدیدی انجام می گیرند، اما عملکرد بسترها در این شرایط دستخوش تغییر نگردیده است. همانطور که می دانیم قابلیت استفاده مجدد از بسترها می تواند مزیت اقتصادی قابل توجهی به همراه داشته باشد.

۳-۳- تعیین پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند جذب سطحی

۳-۳-۱- تعیین انرژی فعال سازی

انرژی فعال سازی (E_a) یکی از پارامتر اساسی در مطالعات ترمودینامیکی است که وابستگی دمایی سرعت اجرای یک فرآیند را تعیین می کند. در شیمی، انرژی فعال سازی به عنوان مقدار انرژی لازم برای غلبه بر موانع انرژی برای آغاز یک فرآیند تعریف می شود و معمولاً بر حسب کیلوژول بر مول (kJ/mol) گزارش می گردد. برای تعیین انرژی فعال سازی فرآیند جذب سطحی یک یون یا مولکول بر روی سطح جاذب، از بررسی نحوه وابستگی تغییرات ثابت سرعت فرآیند به تغییرات دما مطابق با معادله آرنیوس می توان استفاده نمود. این معادله رابطه بین ثابت سرعت فرآیند و دما را به صورت زیر بیان می شود [۲۱]:

$$k_{ads} = Ae^{-E_a/(RT)} \quad (4)$$

معادله زیر شکل خطی معادله آرنیوس را نشان می دهد:

$$\ln k_{ads} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

در این معادله k_{ads} ثابت سرعت فرآیند جذب سطحی، A ثابت آرنیوس، E_a انرژی فعال سازی (J/mol)، R ثابت جهانی گازها (8.314 J/mol.K) و T دمای محیط آزمایشی (K) می باشد. با اندازه گیری ثابت سرعت فرآیند جذب سطحی در دماهای مختلف و ترسیم نمودار $\ln k_{ads}$ بر حسب $1/T$ ، می توان مقادیر E_a و A را از شیب و عرض از مبدا این نمودار محاسبه کرد. به منظور محاسبه ثابت سرعت فرآیند جذب سطحی در دماهای مختلف، تغییرات پارامتر ظرفیت غیرتعادلی (q_t) فرآیند جذب سطحی با گذشت زمان تحت شرایط دمایی مختلف مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن (نشانها) در شکل ۵ نشان داده شده است. همان طور که از شکل ۵ مشاهده می گردد، مقادیر ظرفیت غیرتعادلی جذب تا ۲۰ دقیقه با شدت زیادی افزایش داشته و بعد از این زمان از شدت افزایش آن کاسته شده و فرآیند در نهایت در زمان ۶۰ دقیقه به ظرفیت تعادلی خود رسیده است. چگونگی روند تغییرات q_t با گذشت زمان نشان می دهد که در ابتدای فرآیند جذب سطحی، تعداد بالایی از مولکول های DR16 به سطح جاذب لیکا/زیرکونیا نزدیک می شوند و با توجه به تحرک بالا، جذب سطحی به سرعت اتفاق می افتد. اما با گذشت زمان و پر شدن مکان های فعال بر روی سطح، سرعت جذب کاهش یافته و سیستم به حالت تعادل می رسد. در این پژوهش از مدل

سینتیکی شبه مرتبه دوم^۱ (PSO) برای توصیف روند تغییرات q_t بر حسب زمان استفاده گردیده است. معادله زیر این مدل سینتیکی را نمایش می‌دهد:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (۶)$$

در این معادله پارامترهای q_t ، k_2 ، q_e و t به ترتیب به ظرفیت غیرتعادلی جذب، ثابت سرعت مرتبه دوم، ظرفیت تعادلی جذب و زمان فرآیند مربوط می‌شوند. لازم به ذکر است جهت تطبیق داده‌های تجربی q_t بر حسب زمان با مدل سینتیکی PSO، از روش رگرسیون غیرخطی^۲ به کمک نرم افزار اکسل استفاده گردید. همچنین شکل ۵ نحوه انطباق داده‌های تجربی (نشانه‌ها^۳) با مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل PSO (خط‌چین‌ها^۴) را نشان می‌دهد. با توجه به مقادیر بسیار نزدیک به واحد ضرایب تعیین^۵ (R^2) مربوط به برازش‌های انجام شده در شکل ۵، می‌توان دریافت که این مدل سینتیکی توانسته است به خوبی روند پیشرفت فرآیند جذب سطحی را با گذشت زمان توصیف کند. مقادیر k_2 بدست آمده از این طریق تحت دماهای عملیاتی مختلف در جدول ۱ گزارش شده است. همانطور که از جدول مشخص است افزایش دما از ۵ به ۴۰ درجه سانتی گراد باعث افزایش مقادیر ثابت سرعت بدست آمده از ۰/۰۳۸۵ به ۰/۰۸۴۴ ($g/(mg.min)$) شده است. این روند حداقل در زمان‌های ابتدایی فرآیند جذب سطحی یک روند عمومی است زیرا در دماهای بالاتر انرژی سینتیکی مولکول‌های جذب شونده افزایش یافته که منجر به نفوذ سریعتر و سرعت برخورد بالاتر جذب شونده با سطح جاذب می‌گردد [۲۲]. همچنین در جدول ۱ مقادیر تجربی بدست آمده برای ظرفیت تعادلی (q_e) جذب در دماهای مختلف گزارش شده است. در این مورد افزایش دما از ۵ به ۴۰ درجه سانتی گراد باعث کاهش در مقادیر بدست آمده برای ظرفیت غیر تعادلی جذب از ۹/۸۴۱ به ۹/۲۹۵ (mg/g) شده است. این امر مشخص می‌کند که هر چند افزایش دما باعث افزایش سرعت فرآیند و سریعتر رسیدن فرآیند به حالت تعادلی خود می‌گردد، اما باعث کاهش ظرفیت تعادلی جذب عموماً در مورد فرآیندهای جذب سطحی گرمازا می‌گردد [۲۳].

در شکل ۶، روند تغییرات ثابت‌های سرعت شبه مرتبه دوم فرآیند جذب سطحی بر حسب تغییرات دما مطابق با شکل خطی معادله آرنیوس (معادله ۵) ترسیم شده است. از طریق شیب و عرض از مبدا معادله خط راست مربوط به در شکل ۶ مقادیر انرژی فعال‌سازی (E_a) و ثابت آرنیوس (A) به ترتیب (kJ/mol) ۱۶/۹۳ و ($g/(mg.min)$) ۴۰/۳۵ محاسبه گردید. طبق گزارش‌ها، مقدار انرژی فعال‌سازی فرآیندهای جذب سطحی با ماهیت فیزیکی و ماهیت شیمیایی به ترتیب در محدوده ۵-۴۰ و ۴۰-۸۰۰ کیلوژول بر مول می‌باشند [۲۴]. لذا با توجه میزان انرژی فعال‌سازی بدست آمده، ماهیت فرآیند جذب سطحی DR16 بر روی جاذب لیکا/زیرکونیا از نوع فیزیکی قابل دسته بندی می‌باشد.

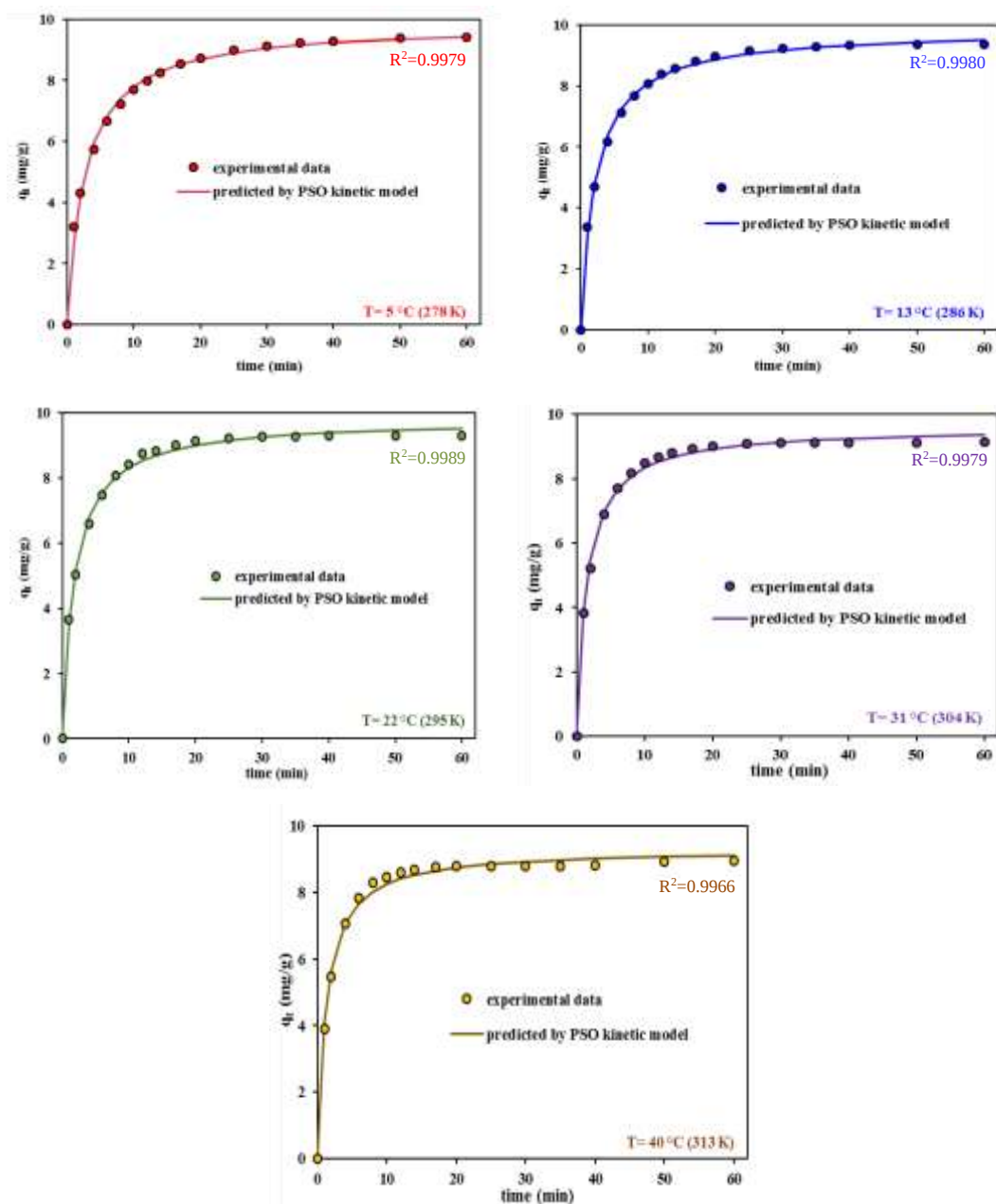
¹ Pseudo second order kinetic model

² Nonlinear regression

³ Symbols

⁴ Dash lines

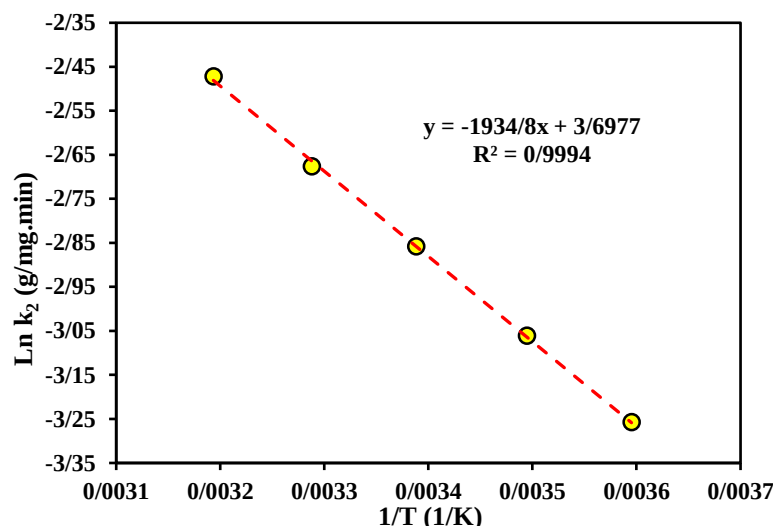
⁵ Coefficient of determination



شکل ۵. تغییرات ظرفیت جذب DR16 بر حسب زمان بر روی بسترهای ثابت لیکا-زیرکونیا در دماهای مختلف (نشانها نمایانگر مقادیر داده‌های تجربی و خطوط نمایانگر مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل سینتیکی مرتبه دوم می‌باشند)؛ pH اولیه برابر با ۷/۲ و $[DR16]_0 = 30 \text{ mg/L}$

جدول ۱. مقادیر مشخصه‌های ترمودینامیکی فرآیند جذب سطحی در بازه دمایی مورد مطالعه: pH اولیه ۷/۲ و $[DR16]_0 = 30 \text{ mg/L}$

T (°C)	T (K)	k_2 (k_{ads}) (g/(mg.min))	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	K_d (L/g)	E_a (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)	ΔG° (kJ/mol)
5	278.15	0.0385	9.841	1.173	7.938				-4.92
13	286.15	0.0468	9.840	1.340	6.910				-4.53
22	295.15	0.0574	9.809	1.652	5.543	16.09	-18.51	-0.049	-4.09
31	304.15	0.0688	9.595	2.053	4.397				-3.65
40	313.15	0.0844	9.295	2.733	3.223				-3.21



شکل ۶- تغییرات ثابت سرعت شبه مرتبه دوم فرآیند جذب سطحی DR16 بر روی بسترهای ثابت لیکا-زیرکونیا نسبت به تغییرات دما مطابق با معادله آرنیوس؛ pH اولیه برابر با ۲/۷ و $[DR16]_0 = 30 \text{ mg/L}$

۳-۳-۲- تعیین ضریب توزیع جذب - واجذب

ضریب توزیع جذب - واجذب (K_d) معیاری است که نشان می دهد چه مقدار از یک ماده جذب شونده به ازای واحد حجم فاز آبی بر روی سطح فاز جامد جذب می شود و به صورت زیر بیان می گردد [۲۵]:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (۵)$$

که در آن K_d ضریب توزیع جذب برحسب لیتر بر گرم (L/g) و q_e ظرفیت تعادلی جذب، که نشان دهنده مقدار ماده جذب شده بر روی جاذب در حالت تعادل است و برحسب میلی گرم بر گرم (mg/g) بیان می شود و C_e نیز غلظت تعادلی ماده جذب شونده در محلول برحسب میلی گرم بر لیتر (mg/L) می باشد. در جدول ۱ مقادیر تجربی مربوط به q_e و C_e به همراه مقادیر محاسبه شده برای K_d در هر دما گزارش شده است. همانطور که مشاهده می شود با افزایش یافتن دما از ۵ به ۴۰ درجه سانتی گراد، مقادیر K_d فرآیند جذب سطحی از ۷/۹۳۸ به ۳/۲۲۳ (L/g) کاهش یافته است. این امر بدلیل اثر کاهشی دما بر مقادیر q_e و اثرافزایشی دما بر مقادیر C_e می باشد.

۳-۳-۳- تعیین مقادیر تغییرات آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس استاندارد فرآیند

مطالعه ترمودینامیکی فرآیند جذب سطحی بر اساس داده های تجربی بدست آمده از بررسی اثر دما صورت پذیرفت. پارامترهای ترمودینامیکی اساسی از جمله تغییرات آنتالپی استاندارد (ΔH°)، تغییرات آنتروپی استاندارد (ΔS°) و تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد (ΔG°)، را می توان با استفاده از روابط زیر محاسبه کرد [۲۶]:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (۶)$$

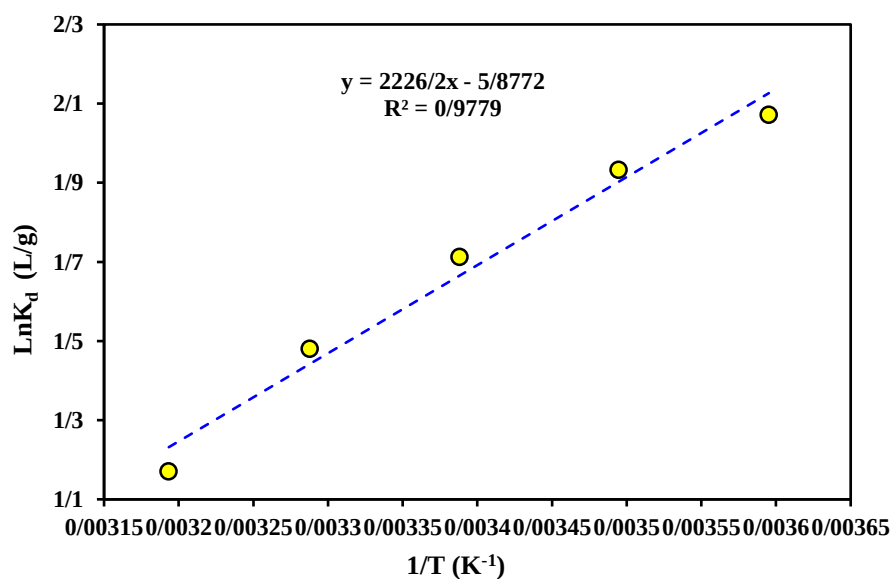
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (۷)$$

که K_d ضریب توزیع جذب (L/g) ، R ثابت جهانی گازها $(J/(mol.K))$ ، T دمای محلول آزمایشی (K) ، ΔH° آنتالپی استاندارد (J/mol) ، ΔS° تغییرات آنتروپی استاندارد $(J/mol.K)$ و ΔG° تغییرات انرژی آزاد گیبس (J/mol) می باشد. معادله (۶) به رابطه وانت هوف^۱ موسوم است [۲۷] و مطابق با آن ارتباط خطی بین تغییرات ضریب توزیع جذب - و جذب با دما در شکل ۷ نمایش داده شده است. همان طور که مشخص است در بازه دمایی مورد بررسی، شیب نمودار وانت هوف صعودی است. از طریق شیب و عرض از مبدا خط راست در این شکل مقادیر ΔH° و ΔS° به ترتیب (kJ/mol) $18/51 -$ و $(kJ/mol.K)$ $0/49 -$ بدست آمدند که در جدول ۱ نیز گزارش شده اند. تغییر آنتالپی استاندارد، تغییر در حرارت مرتبط با فرآیند جذب سطحی را نشان می دهد. مقادیر منفی و مثبت این پارامتر به ترتیب گرمازاد بودن (مثل اغلب فرآیندهای جذب سطحی فیزیکی) و گرماگیر بوده (برخی فرآیندهای جذب سطحی شیمیایی) فرآیند جذب سطحی را نشان می دهند. در واقع این پارامتر اطلاعاتی را راجع به قدرت برهمکنش بین جذب شونده و جاذب ارائه می دهد. طبق گزارش ها، مقادیر کمتر از 80 کیلوژول بر مول معمولاً نشان دهنده جذب فیزیکی است و مقادیر بزرگتر از این مقدار نشان دهنده جذب شیمیایی احتمالی است [۲۸، ۲۹]. لذا از علامت و مقدار بدست آمده برای پارامتر ΔH° گرمازا بودن و فیزیکی بودن ماهیت جذب سطحی مولکول های DR16 بر روی سطح جاذب لیکا/زیرکونیا قابل دریافت است. گرمازا بودن فرآیند جذب سطحی به این دلیل است که مولکول های جذب شده معمولاً هنگام جذب روی سطح از حالت انرژی بالاتر در فاز توده ای به حالت انرژی کمتر تبدیل می شوند. برای فرآیند جذب سطحی گرمازا، افزایش دما به طور کلی منجر به کاهش ظرفیت جذب می شود (جدول ۱- مقادیر q_e). دماهای بالاتر انرژی جنبشی بیشتری را برای مولکول های جذب شده فراهم می کند و احتمال غلبه بر نیروهای اتصال و جاذب از سطح را بیشتر می کند. به عبارت دیگر، طبق اصل لوشاتلیه^۲، افزایش دما تعادل را به نفع واکنش گرماگیر (و جذب) تغییر می دهد تا تنش اعمال شده را خنثی کند.

پارامتر تغییر آنتروپی استاندارد (ΔS°)، تغییر در تصادفی بودن یا بی نظمی در سیستم را در طی اجرای فرآیند جذب سطحی نشان می دهد. مقادیر منفی برای این پارامتر نشان دهنده کاهش آنتروپی سیستم است و نشان می دهد مولکول های جذب شده در هنگام جذب منظم تر می شوند و درجات آزادی روی سطح را کاهش می دهند. مقادیر مثبت این پارامتر یعنی آنتروپی سیستم افزایش می یابد، که نشان می دهد مولکول های جذب شونده پس از جذب آزادی حرکت بیشتری به دست می آورند [۳۰]. در واقع تغییر آنتروپی استاندارد، بینش هایی در مورد سازماندهی و تحرک مولکول های جذب شده ارائه می دهد که معمولاً جذب سطحی منجر به کاهش آنتروپی می شود [۳۱]. در این تحقیق، با استفاده از مقادیر ΔH° و ΔS° و مطابق با معادله (۷) مقادیر تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG°) در هر دما مورد محاسبه قرار گرفت که مقادیر آن نیز در جدول ۱ گزارش شده اند. تغییر انرژی آزاد گیبس استاندارد (ΔG°) سنجه ای از خودبه خودی بودن فرآیند را بدست می دهد. مقادیر ΔG° کمتر، مساوی و بزرگتر از صفر

¹ Van't Hoff equation² le chatelier's principle

به ترتیب بیانگر خودبه‌خودی بودن، در تعادل بودن و غیرخودبه‌خودی بودن فرآیند می‌باشد [۳۲]. در محدوده دمایی مورد بررسی در این تحقیق، مقادیر ΔG° برای فرآیند جذب سطحی همگی منفی بدست آمده‌اند که به معنی خودبه‌خودی بودن فرآیند می‌باشد. با توجه به مقادیر بدست آمده برای ΔH° و ΔS° فرآیند (جدول ۱) مشخص می‌گردد که گرمازا بودن فرآیند علی‌رغم کاهش بی‌نظمی، عامل کنترل‌کننده در اجرای خودبخودی فرآیند می‌باشد. لازم به ذکر است که نتایج بدست آمده در این پژوهش در ارتباط با بدست آمدن مقادیر منفی برای هر سه پارامتر تغییرات آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس، مشابه نتایج حاصل از مطالعات گذشته صورت پذیرفته روی جذب سطحی بسیاری از آلاینده‌های آلی و فلزات سنگین بر روی جاذب های مختلف می‌باشد [۳۳-۴۶].



شکل ۷. نمایش روند غیرخطی تغییرات ضریب توزیع جذب سطحی DR16 بر روی بسترهای ثابت لیکا-زیرکونیا نسبت به تغییرات دما در بازه ۵ تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد مطابق با معادله (۵): pH اولیه برابر با ۲/۷ و $[DR16]_0 = 30 \text{ mg/L}$

۴- نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، مطالعه ترمودینامیک فرآیند جذب سطحی ماده رنگ‌زای قرمز مستقیم ۱۶ از طریق بررسی اثر دمای محلول آزمایشی بر اجرای فرآیند صورت پذیرفته است. در این تحقیق، برای نخستین بار از بسترهای زیرکونیا/لیکا به‌عنوان جاذب استفاده شده است. به طور خلاصه نتایج این پژوهش در ادامه ذکر می‌شود.

✓ آنالیز صورت پذیرفته توسط نرم افزار دیجیمایزر بر روی بخش‌های قابل اتکا از تصویر TEM تهیه شده از ذرات زیرکونیایی سنتز شده به روش رسوب‌گیری شیمیایی از فاز محلول، ذراتی بی‌شکل و نامنظم و بعضاً کروی در مقیاس ۱۵-۹۰ نانومتر با اندازه متوسط در حدود ۳۶ نانومتر را نشان داد.

- ✓ تصویر FESEM گرفته شده از سطح بسترهای لیکا، تخلخل و ناهمواری‌های مناسب آن‌ها را برای بکارگیری به‌عنوان یک بستر پایه نشان داد. همچنین تصویر FESEM مربوط به سطح بستر لیکا/زیرکونیا، پوشش‌دهی موفق نانوذرات زیرکونیا را بر روی لیکا تأیید نمود. مشخص گردید که ذرات زیرکونیا بصورت دانه‌هایی با ابعاد بسیار متنوع (بین ۳۰ تا ۷۵۰ نانومتر) بر روی سطح و در داخل حفرات لیکا نشانده شده‌اند که اندازه متوسط دانه‌ها در حدود ۱۳۷ نانومتر تخمین زده شد.
- ✓ نتایج نشان داد عمده بازده حذف بدست آمده در مدت زمان ۲۰ دقیقه از گذشت فرآیند جذب سطحی می‌باشد، و بعد از آن تا ۶۰ دقیقه تغییرات بازده حذف ناچیز است. به‌عنوان مثال در دمای محیط (22°C)، بازده حذف در ۲۰ و ۶۰ دقیقه به ترتیب به ۹۳٪ و ۹۴/۶٪ می‌رسد.
- ✓ نتایج تجربی نشان داد که در زمان‌های اولیه و پایانی فرآیند جذب سطحی، دما یک اثر متضاد بر روی بازده حذف DR16 از خود نشان می‌دهد. بدین ترتیب که در زمان‌های اولیه باعث افزایش بازده حذف و در زمان‌های پایانی باعث کاهش بازده حذف می‌گردد.
- ✓ عدم کاهش بازده حذف بدست آمده برای آلاینده بعد از دهمین بار از بکارگیری بسترهای ثابت جاذب لیکا/زیرکونیا، تأیید کننده پایداری بالا و قابلیت مناسب استفاده مجدد از آنها می‌باشد.
- ✓ بررسی روند تغییرات مقادیر ظرفیت غیرتعادلی جذب با گذشت زمان نشان داد که مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بخوبی می‌تواند نحوه پیشرفت فرآیند جذب سطحی را توصیف نماید. افزایش دما از ۵ به ۴۰ درجه سانتی‌گراد باعث افزایش ثابت سرعت مرتبه دوم از ۰/۰۳۸۵ به ۰/۰۸۴۴ (g/mg.min) می‌گردد.
- ✓ با بررسی روند تغییرات ثابت سرعت جذب (مرتبه دوم) نسبت به تغییرات دما مطابق با معادله آرنیوس، انرژی فعال‌سازی فرآیند جذب سطحی برابر با $16/09 \text{ kJ/mol}$ به دست آمد.
- ✓ افزایش دما از ۵ به ۴۰ درجه سانتی‌گراد باعث کاهش موثر ضریب توزیع جذب (K_d) فرآیند از $7/938$ به $3/223 \text{ (L/g)}$ گردید.
- ✓ با توجه به مقادیر منفی بدست آمده برای ΔH° و ΔS° فرآیند (به ترتیب $-18/51 \text{ kJ/mol}$ و $-0/49 \text{ kJ/mol.K}$) گرمازا بودن و کاهش بی‌نظمی در سیستم اثبات گردید.
- ✓ کمتر بودن مقدار بدست آمده برای ΔH° از مقدار معیار 40 kJ/mol ، ماهیت فیزیکی جذب سطحی را نشان می‌دهد.
- ✓ همچنین خودبه‌خودی بودن فرآیند جذب سطحی در بازه دمایی ۵ تا 40°C ، با توجه به مقادیر منفی بدست آمده برای ΔG° فرآیند (جدول ۱) تأیید گردد.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی و سپاس خود را از دانشگاه ملایر به جهت حمایت‌های مادی و معنوی در اجرای این کار پژوهشی ابراز می‌دارند.

۶- منابع

- [1] Saxena, M., Sharma, N., & Saxena, R. (2020). Highly efficient and rapid removal of a toxic dye: adsorption kinetics, isotherm, and mechanism studies on functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Surfaces and Interfaces*, 21, 100639.
- [2] Soleymani, A.R., Mahdiei, M., & Haerifar, M. (2019). Nano-titania/light expanded clay aggregate fixed bed as an effective adsorbent for removal of organic pollutant from water: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of cleaner production*, 211, 1328-1338.
- [3] Selvaraj, V., Karthika, T.S., Mansiya, C., & Alagar, M. (2021). An over review on recently developed techniques, mechanisms and intermediate involved in the advanced azo dye degradation for industrial applications. *Journal of molecular structure*, 1224, 129195.
- [4] Sadiq, A.C., Olasupo, A., Ngah, W.S.W., Rahim, N.Y., & Suah, F.B.M. (2021). A decade development in the application of chitosan-based materials for dye adsorption: A short review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 191, 1151-1163.
- [5] Elanchezhian, S.S., Sivasurian, N., & Meenakshi, S. (2016). Enhancement of oil recovery using zirconium-chitosan hybrid composite by adsorptive method. *Carbohydrate polymers*, 145, 103-113.
- [6] Mercera, P., Van Ommen, J., Doesburg, E., Burggraaf, A.J., & Ross, J.R.H. (1990). Zirconia as a support for catalysts: Evolution of the texture and structure on calcination in air. *Applied catalysis*, 57, 127-148.
- [7] Asharaf, S., Karthigeyan, A.S., Deivanai, & M., Mani, R. (2014). Zirconia: properties and application - a review. *Pakistan Oral & Dental Journal*, 34 (1), n/a.
- [8] Sonal, S., & Mishra, B.K. (2021). A comprehensive review on the synthesis and performance of different zirconium-based adsorbents for the removal of various water contaminants. *Chemical Engineering Journal*, 424, 130509.
- [9] Maroufi, E.M., Amirkhani, L., & Zakaryazadeh, H. (2021). Removal of real multicomponent textile wastewater by adsorption onto graphene oxide nanoparticles: optimization of operating parameters. *Desalination and Water Treatment*, 226, 104-112.
- [10] Ishak, S.A., Murshed, M.F., Md Akil, H., Ismail, N., Md Rasib, S.Z., & Al-Gheethi, A.A.S. (2020). The application of modified natural polymers in toxicant dye compounds wastewater: A review. *Water*, 12(7), 2032.
- [11] Rincón-Silva, N.G., Moreno-Piraján, J.C., & Giraldo, L.G. (2015). Thermodynamic Study of Adsorption of Phenol, 4-Chlorophenol, and 4-Nitrophenol on Activated Carbon Obtained from Eucalyptus Seed. *Journal of chemistry*, 2015, 569403.
- [12] Javed, S.H., Zahir, A., Khan, A., Afzal, S., & Mansha, M. (2018). Adsorption of Mordant Red 73 dye on acid activated bentonite: Kinetics and thermodynamic study. *Journal of Molecular Liquids*, 254, 398-405.
- [13] Fernandes, J.V., Rodrigues, A.M., Menezes, R.R., & Neves, G.A. (2020). Adsorption of anionic dye on the acid-functionalized bentonite. *Materials*, 13, 3600.
- [14] Lombardo, S., & Thielemans, W. (2019). Thermodynamics of adsorption on nanocellulose surfaces. *Cellulose*, 26, 249-279.
- [15] Farmahini, A.H., Krishnamurthy, S., Friedrich, D., Brandani, S., & Sarkisov, L. (2018). From crystal to adsorption column: challenges in multiscale computational screening of materials for adsorption separation processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57, 15491-15511.

- [16] Shokoohi, R., Samadi, M.T., Samarghandi, M.R., Ahmadian, M., Karimaian, K., & Poormohammadi, A. (2017). Comparing the performance of granular coral limestone and Leca in adsorbing Acid Cyanine 5R from aqueous solution. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 24, 749-759.
- [17] Singh, R., Bokka, S., Lakshya, A.K., & Chowdhury, A. (2022). CaO-doped tetragonal ZrO₂ nanoparticles as an effective adsorbent for the removal of organic dye waste. *Applied Surface Science*, 596, 153651.
- [18] Soleymani, A.R., Chahardoli, R., & Kaykhahi, M. (2016). Development of UV/H₂O₂/TiO₂-LECA hybrid process based on operating cost: Application of an effective fixed bed photo-catalytic recycled reactor. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 44, 90-98.
- [19] Mane, V.S., Mall, I.D., & Srivastava, V.C. (2007). Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. *Journal of environmental management*, 84, 390-400.
- [20] Brahma, D., & Saikia, H. (2022) Synthesis of ZrO₂/MgAl-LDH composites and evaluation of its isotherm, kinetics and thermodynamic properties in the adsorption of Congo red dye. *Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis*, 7, 100067.
- [21] Hameed, B., Ahmad, A., & Aziz, N. (2007). Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. *Chemical Engineering Journal*, 133, 195-203.
- [22] Gupta, S.S., & Bhattacharyya, K.G. (2011). Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review. *Advances in colloid and interface science*, 162, 39-58.
- [23] Guan, C., Liu, S., Li, C., Wang, Y., & Zhao, Y. (2018). The temperature effect on the methane and CO₂ adsorption capacities of Illinois coal. *Fuel*, 211, 241-250.
- [24] Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., & Verstraete, W. (2003). Removal of PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere*, 53, 655-665.
- [25] Tran, H.N. (2022). Improper estimation of thermodynamic parameters in adsorption studies with distribution coefficient KD (q_e/C_e) or Freundlich constant (KF): Considerations from the derivation of dimensionless thermodynamic equilibrium constant and suggestions. *Adsorption Science & Technology*, 2022, 5553212.
- [26] Xu, L., Zheng, X., Cui, H., Zhu, Z., Liang, J., & Zhou, J. (2017). Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies on the adsorption of cadmium from aqueous solution by modified biomass ash. *Bioinorganic chemistry and applications*, 2017, 3695604.
- [27] Oukebdane, K., Necer, I.L., & Didi, M. (2022). Binary comparative study adsorption of anionic and cationic azo-dyes on Fe₃O₄-bentonite magnetic nanocomposite: kinetics, equilibrium, mechanism and thermodynamic study. *Silicon*, 14, 9555-9568.
- [28] Inglezakis, V.J., & Zorpas, A.A. (2012). Heat of adsorption, adsorption energy and activation energy in adsorption and ion exchange systems. *Desalination and water treatment*, 39, 149-157.
- [29] Chowdhury, S., Mishra, R., Saha, P., & Kushwaha, P. (2011). Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. *Desalination*, 265, 159-168.
- [30] Anastopoulos, I., & Kyzas, G.Z. (2016). Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? *Journal of Molecular Liquids*, 218, 174-185.
- [31] Gaberle, J., Gao, D.Z., Watkins, M.B., & Neves, G.A. (2016). Calculating the entropy loss on adsorption of organic molecules at insulating surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120, 3913-3921.

- [32] Doke, K.M., & Khan, E.M. (2013). Adsorption thermodynamics to clean up wastewater; critical review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 12, 25-44.
- [33] Bermúdez, Y.G., Rico, I.L.R., Bermúdez, O.G., & Guibal, E. (2011). Nickel biosorption using *Gracilaria caudata* and *Sargassum muticum*. *Chemical Engineering Journal*, 166, 122-131.
- [34] SenthilKumar, P., Ramalingam, S., Sathiyaselvabala, V., Kirupha, S.D., & Sivanesan, S. (2011). Removal of copper (II) ions from aqueous solution by adsorption using cashew nut shell. *Desalination*, 266, 63-71.
- [35] Iddou, A., Youcef, M.H., Aziz, A., & Ouali, M.S. (2011). Biosorptive removal of lead (II) ions from aqueous solutions using *Cystoseira stricta* biomass: Study of the surface modification effect. *Journal of Saudi Chemical Society*, 15, 83-88.
- [36] Belala, Z., Jeguirim, M., Belhachemi, M., Addoun, F., & Trouvé, G. (2011). Biosorption of copper from aqueous solutions by date stones and palm-trees waste. *Environmental Chemistry Letters*, 9, 65-69.
- [37] Ahmad, R. (2005). Sawdust: cost effective scavenger for the removal of chromium (III) ions from aqueous solutions. *Water, air, and soil pollution*, 163, 169-183.
- [38] Yao, Z.Y., Qi J.H., & Wang L.H. (2010). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu (II) onto chestnut shell. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 137-143 .
- [39] Khattri, S., & Singh, M. (2000). Colour removal from synthetic dye wastewater using a bioadsorbent. *Water, Air, and Soil Pollution*, 120, 283-294.
- [40] Ponnusami, V., Aravindhnan, R., & Karthik, R. (2009). Adsorption of methylene blue onto gulmohar plant leaf powder: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic analysis. *Journal of Environmental Protection Science*, 3, 1-10.
- [41] Mittal, A., Mittal, J., Malviya, A., & Gupta, V. (2009). Adsorptive removal of hazardous anionic dye “Congo red” from wastewater using waste materials and recovery by desorption. *Journal of colloid and interface science*, 340, 16-26.
- [42] Hu, Z., Chen, H., Ji, F., & Yuan, S. (2010). Removal of Congo Red from aqueous solution by cattail root. *Journal of Hazardous materials*, 173, 292-297.
- [43] Kumar, G.V., Ramalingam, P., Kim, M.J. Yoo, C.K., & Kumar, M.D. (2010). Removal of acid dye (violet 54) and adsorption kinetics model of using musa spp. waste: A low-cost natural sorbent material. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 27, 1469-1475.
- [44] Barka, N., Abdennouri, M., & Makhfouk, M.E. (2011). Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from aqueous solutions by biosorption on *Scolymus hispanicus* L.: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Journal of the Taiwan institute of chemical engineers*, 42, 320-326.
- [45] Rattanaphani, S., Chairat, M., Bremner, J.B., Rattanaphani, V. (2007). An adsorption and thermodynamic study of lac dyeing on cotton pretreated with chitosan. *Dyes and pigments*, 72, 88-96.
- [46] Zawani, Z. (2009). Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies: adsorption of Remazol Black 5 on the palm kernel shell activated carbon. *International Journal of Science and Engineering Research*, 37 (1), 67-76.