Applied Chemistry Today (2025) 42-61



Research Article

Applied Chemistry Today

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

ISSN: 2981-2437



Thermodynamic Study of Adsorption Process of Direct Red 16

Pollutant by LECA/Zirconia Adsorbent

Ali Reza Soleymani^{a,*}⁽⁰⁾, 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: 31/Jan/2016 Revised: 5/Apr/2016 Accepted: 20/Sep/2016

Keywords:

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

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 $(\Delta S^{\circ} = -0.049 \text{ (kJ/mol.K)})$, and Gibbs free energy ($\Delta G^{\circ} < 0 \text{ (kJ/mol)})$ 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).

ABSTRACT

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/)

مقاله علمی پژوهشی

مطالعه ترموديناميك فرآيند جذب سطحى ألاينده قرمز مستقيم ١۶ توسط جاذب ليكا

/زيركونيا

علی رضا سلیمانی*٬۱، اعظم رمضانی دلشاد٬۱ منیره حائری فر۲

^۱ گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران ۲ گروه شیمی فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی تبریز، تبریز، ایران

چکیدہ	اطلاعات مقاله
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 بستر های ثابت جاذب لیکا/زیرکونیا می پردازد. 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 HH برابر با ۲/۲، در محدوده دمایی ۵ تا ۲۰ ۲۰ بر روی محلول هایی با غلظت اولیه ۳۰ میلی گرم 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 فرآیش دما از ۵ به ۲۰ انتهایی فرآیند جذب بر روی بازده حذف آلاینده دارد. در دقیقه دوم از آغاز فرآیش دما از ۵ به ۲۰ منجر به افزایش بازده حذف از ۲/۲/۱۲ به ۲۵/۸۷ می گردد. در دقیقه ۲۰۰ افزایش دما از ۵ به ۲۰ منجر به کاهش بازده حذف از ۲/۲/۱۲ به ۲۸/۲۸ می مود. بررسیهای ترمودینامیکی نشان دادند که مقاد منجر به کاهش بازده حذف از ۲/۲/۱۶ به ۲۵/۸۷ می گردد. در دقیقه دوم از آغاز فرآیند، افزایش دما از ۵ به ۲۰ منجر به کاهش بازده حذف از ۲/۲/۱۶ به ۲۵/۸۷ می گردد. در دقیقه ۲۰۰ افزایش دما از ۵ به ۲۰ منجر به کاهش بازده حذف از ۲/۲/۱۶ به ۲۵/۲/۲ می مود. بررسیهای ترمودینامیکی نشان دادند که مقادیر منجر به کاهش بازده حذف از ۲/۲/۱۶ به ۲۵/۲۰ می شود. بررسیهای ترمودینامیکی نشان دادند که مقادیر منفی بهدست آمده برای تغییرات آنتالپی ((۸/۱/۱۵) ا 3 از ۲۰ – ۱۳۵)، آنتروپی ۲۵/۵۰ – منفی بیدست آمده برای تغییرات انتالپی ((۸/۱/۱۵) ا 3 از ۲۵ به ۲۵/۵۰) به ترتیب بیانگر جذب فیزیکی گرمازا، منفی بهدست آمده برای تغییرات آنتالپی ((۸/۱/۱۵) ا 3 از ۲۵)) به ترتیب بیانگر جذب فیزیکی گرمازا، مانور بی مقدار انرژی فعالسازی (۲۰ ماله بر بی ۱۰۷/۱۵) ا ۶ مال بازی فرآیند با بررسی اثر دما بر روی مقادیر ثابت سرعت مرتبه دوم فرآیند بر اساس رابطه خطی آرنیوس برابر بر ای از ۲۰ راز ۲۰ (۲/۱۸) ۱ ۱۰/۶۰ به دور آیند بر اساس رابطه خطی آرنیوس برابر از راز راز راز از بازار راز ای	دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۰۴/۳۰ بازنگری مقاله: ۱۴۰۴/۰۸/۱۹ پذیرش مقاله: ۱۴۰۴/۰۳/۱۰ تصفیه پساب، جاذب لیکا/زیرکونیا، اثر دما، ترمودینامیک، قرمز مستقیم ۱۶.

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 پساب های آلوده و تخلیه آنها به محیط زیست می باشد 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 می باشد [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 مقادیرکم 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 یون ها یا مولکول ها 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 آلاینده های سمی، انرژی مورد نیاز پائین و عدم شکل گیری محصولات

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 منشاء 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 (ZrO₂) 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، درزمینههای 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 جذب⁷ و جابجایی تعادل⁴ 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

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 [۱۳, 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 رسوب گذاری شیمیایی^۱ از فاز محلول در آزمایشگاه تهیه گردیده و بهعنوان جاذب برای جداسازی یک رنگدانههای آزو به نام قرمز مستقیم ۲^۹ (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[‡] 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 [17]. 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 سطحی در داماهای مختلف با گذشت زمان مورد ارزیابی قرار گرفته است. همچنین از طریق دادههای تجربی بدست آمده، مقادیر پارامترهای مختلف با گذشت زمان مورد ارزیابی قرار گرفته است. همچنین از طریق دادههای تجربی بدست آمده، مقادیر پارامترهای 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^ه (G)؛ تغییر آنتالپی استاندارد^۶ (H)؛ تغییر آنتروپی استاندارد^۷ (E_{0})؛ میزان

- 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 ۹۶ (Pi (CI. 27680) با جرم مولکولی ۶۳۷/۲۶ گرم بر گرم در مول و با درجه خلوص بالاتر از ۹۹٪ از شرکت الوان شیمیایی 20₈S2 می 20₄C₂₆H₁₇N₅Na 20₈S2 با ترم مولکولی ۶۳۷/۲۶ گرم بر گرم در مول و با درجه خلوص بالاتر از ۹۹٪ از شرکت 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 جمع آوری 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-ساختاری این وسیله در جای دیگر آورده شده است [۲]. جهت تنظیم دمای محلول آزمایشی از یک دستگاه ترموستات-سیرکولاتور (مدل 50-61) استفاده گردید. برای اندازه گیری غلظت ماده قرمز مستقیم ۱۶ در محلولهای آزمایشی از یک سیرکولاتور (مدل 50-61) استفاده گردید. برای اندازه گیری غلظت ماده قرمز مستقیم ۱۶ در محلولهای آزمایشی از یک سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (UV-Vis, Agilent Cary 100) و Mesh Cu, Voltage ای یک رونیای میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (IEM, Philips CM 120, Grid 200 Mesh Cu, Voltage 100 kV) و میخروستونی روبشی نشر میدانی (XRD, Unisantis-XMD-300) استفاده گردید. همچنین جهت برسی خلوص فازی وبلورینگی ذرات زیرکونیا از یک دستگاه پراش سنج اشعه ایکس (, CuKa, $\lambda = 1.549$ Å

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 می شود. 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 بهمدت ۳۰ دقیقه تحت اثر همزمان امواج فراصوت و همزن مکانیکی قرار گرفت تا فرآیند سنتز نانوذرات زیرکونیوم اکساید تکمیل گردد. سپس رسوبات بهدست آمده جداسازی گردید و با n-بوتیل الکل چندین مرتبه شستشو داده شده و بعد از خشک شدن در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد در یک آون در نهایت در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت کلسینه گردیدند [۱۷]. جهت ساخت بسترهای پایه همگن گردید. سپس خمیر حاصله بهصورت لایهای نازک بر روی قطعات مستطیل شکل سرامیکی به ابعاد ۳ در ۱۱ کشیده شد و قطعات در دمای ۱۲۲۰ درجه سانتی گراد مورد عملیات حرارتی قرار گرفتند تا بسترهای لیکا ساخته شوند. در مرحله بعد، برای تهیه بسترهای لیکا/زیر کونیا، نانوذرات زیر کونیای سنتز شده بر روی بسترهای لیکا به روش قطره چکانی پوشش داده شدند و در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد تثبیت گردیدند [۱۸].

۲-۳- انجام آزمایشهای تجربی

جهت جمع آوری دادههای آزمایشگاهی مربوط به برر سی اثر دما بر روی فرآیند جذب سطحی، ابتدا محلولهایی به حجم یک لیتر حاوی ۳۰ میلی گرم بر لیتر رنگدانه آزوی قرمز مستقیم ۱۶ (DR16) با pH اولیه ۲/۷ (بهعنوان بهترین شرایط) تهیه گردید. سپس این محلولها به محفظه مخصوص شش ضلعی دو جداره دستساز که ۱۲ قطعه از بسترهای جاذب لیکا/زیر کونیا ساخته شده در دیواره داخلی آن جاسازی گردیده بودند، انتقال داده می شد. فرآیند جذب سطحی در طی چندین آزمایش در دماهای م شخص و مختلف به اجرا درآمد. در هر آزمایش در فوا صل زمانی م شخص، نمونههایی با حجم ۳ میلی لیتر از محلول آزمایشی درون محفظه برداشته می شد و غلظت باقی مانده از DR16 در نمونهها توسط روش متداول طیف سنجی نوری مرئی-

با استفاده از غلظتهای اندازه گیری شده از DR16، سه پارامتر در صد بازده حذف (*RE%*)، ظرفیت تعادلی^۲ (*q*e) و ظرفیت غیرتعادلی^۳ (*q*t) فرآیند جذب سطحی را میتوان از روابط زیر محاسبه کرد [۱۹]:

$$RE\% = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100$$
 (1)

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{W} V \tag{(Y)}$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{W} V \tag{(7)}$$

در روابط بالا C₀، C₁، C₀، W و V بهترتیب ، غلظت اولیه آلاینده، غلظت آلاینده در هر زمان، غلظت آلاینده در حالت تعادل (برحسب میلی گرم بر لیتر)، مقدار جاذب (برحسب گرم) و حجم محلول آزمایشی (برحسب لیتر) را نشان می دهد [۲]. لازم به ذکر است در انتهای هر فرآیند به منظور بازیابی و احیای مجدد بسترها، بسترهای جاذب دو مرتبه تو سط آب مقطر با PH برابر ۱۲ و دو مرتبه آب مقطر با PH خنثی شستشو داده می شد تا مولکول های DR16 جذب سطحی شده از روی بسترها واجذب گردیده و بسترها برای ازمایش

¹ Removal efficiency percentage

² Equilibrium capacity

³ Non equilibrium capacity

۳-نتايج و بحث

۳-۱- مشخصه یابی بسترهای جاذب

جهت مشخصه یابی نانوذرات زیر کونیا و سطح جاذب لیکا/زیر کونیا 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 ذارت زیر کونیای سنتزشده 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 زیر کونیا به صورت بی شکل و نامنظم و بعضا 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 زیر کونیا 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 دیجیمایز (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 ۳ 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 اندازههای مختلف میباشد 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 نشاندن نانوذرات زیرکونیای بیشتری بر روی آن می شود. تصویر (ب) در شکل ۲ مربوط به سطح بستر لیکا اثبات مینماید. همچنین در این تصویر مشخص است که دانههای زیر کونیا علاوه بر (دانهها) زیر کونیا را بر روی سطح بستر لیکا اثبات مینماید. همچنین در این تصویر مشخص است که دانههای زیر کونیا 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 زیر کونیا در قالب دانههایی با ابعاد بسیار متنوع بر روی سطح و در داخل حفرات لیکا نشانده 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 ۲۵۰ 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، زیر کونیا به صورت دانهای بر روی سطح لیکا قرار گرفته است؛ هرچند که پوشش دهی توسط ذرات با ابعاد نانو نیز اتفاق آنها (با توجه به فراوانی و اندازه) در حدود ۱۳۷ نانومتر محاسبه گردیده است. لذا میتوان چنین نتیجهگیری کرد که با فراوانی بیشتر، زیر کونیا به صورت دانه ای بر روی سطح لیکا قرار گرفته است؛ هرچند که پوشش دهی قطره چکانی بر روی سوسپانسیون محتوی ذرات زیر کونیا 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 محتوی ذرات زیر کونیا باشد، هر چند که در این پژوهش از تمام امکانات در دسترس در آزمایشگاه از قبیل همزن مکانیکی دور مواصوت به صورت همزمان (جاسازی پره همزن مکانیکی درون ظرف حاوی سوسپانسیونی که همزمان توسط حمام مور وزیر کونیای تثبت شده روی لیکا وجود ندارد، نمیتوان نایع بهدست آمده را با پژوهش های دیگر مقایس 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 (۲۹) نانوذرات زیرکونیا به ترتیب برابر با ۲۴/۸۵، ۲۲/۴۵، ۲۸/۱۴، ۳۹/۴۱، ۴۱/۴۹، ۴۴/۸۱، ۴۴/۸۱، ۴۴/۸۱، ۴۴/۸۱، ۴۴/۸۱، ۴۵/۵۰ زوایای پراش (۲۹) نانوذرات زیرکونیا به ترتیب برابر با ۲۶/۹۵، ۲۶/۱۴۵، ۲۵/۱۴۵، ۳۹/۴۲، ۴۵/۵۱، ۴۶/۸۱، ۴۵/۵۰، ۴۵/۸۱، ۴۶/۸۱، ۴۵/۵۰، ۴۵/۵۰، ۴۵/۱۴۰، ۴۵/۵۱، ۴۵/۵۰ ماه معمهای بلورنگاری (۱۱۰)، (۱۰۱-۱)، (۱۱۰)، (۲۰-۱)، (۲۱۰)، (۲۲۰)، (۲۲۰)، (۲۲۰)، (۲۲۰)، (۲۲۰)، (۲۲۰)، (۲۲۰)،

(۱۳۰)، (۱۳–۱)، (۳–۲)، (۳۱۱)، (۳–۲)، (۳۳–۱)، (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 براین، عدم مشاهده پیک های مربوط به فازهای ناخالصی بیانگر خلوص بالای نانوذرات تهیه شده میباشد.



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

۲-۲- بررسی اثر دما بر بازده حذف آلاینده

دمای محیط عملیاتی و فرآیندی یکی از پارامترهای کلیدی در اجرای پدیدههای فیزیکی و شیمیایی است محسوب می گردد. و تأثیر دما بر عملیات جذب سطحی بهعنوان یکی از عوامل اساسی در بهینهسازی شرایط عملیاتی این فرآیند محسوب می شود. دما بهعنوان یک عامل مهم می تواند با تأثیر گذاری بر تحرک و حلالیت ماده جذب شونده و همچنین با تغییر ظرفیت جذب تعادلی می تواند 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 سانتی گراد آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود، 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 می دهد که افزایش دما بر میزان شیب تغییرات بازده حذف با گذشت زمان تأثیر گذار می باشد. 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 می دهد که دما یک ترمان تأثیر گذار می باشد. 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 می دهد 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 از گردیده است. بهعنوان مثال در زمان ۲ دقیقه افزایش دما از ۵ درجه به ۴۰ درجه سانتی گراد منجر به افزایش بازده حذف از ۲۰۱۴ به است. معنوان مثال در زمان ۲ دقیقه افزایش دما از ۵ درجه به ۴۰ درجه سانتی گراد منجر به افزایش بازده حذف از ۲۰۹ به د 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 سانتی گراد منجر به کاهش بازده حذف از ۹۳/۲ به ۸۹/۳ درصدگردیده 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 بهصورت 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



شکل ۴. تغییرات بازده حذف DR16 برحسب زمان از طریق فرآیند جذب سطحی بر روی بسترهای ثابت لیکا–زیرکونیا در دماهای مختلف (الحاق شده: تغییرات بازده حذف بر حسب دما در زمان های مختلف) pH اولیه برابر با ۲/۷ و DR16] [DR16]]

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 C^o ۲۲ 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 C^o ۲۲) 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 دراین 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 فعالسازی (E_a) یکی از پارامتر اساسی در مطالعات ترمودینامیکی است که وابستگی دمایی سرعت اجرای یک فرآیند را تعیین میکند. در شیمی، انرژی فعالسازی بهعنوان مقدار انرژی لازم برای غلبه بر موانع انرژی برای آغاز یک فرآیند تعریف میشود و معمولاً برحسب کیلوژول بر مول (kJ/mol) گزارش میگردد. برای تعیین انرژی فعالسازی 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 میتوان استفاده نمود. این معادله رابطه بین ثابت سرعت فرآیند و دما را به صورت زیر بیان میشود [۲۱]:

$$k_{ads} = Ae^{-E_a/(RT)} \tag{(f)}$$

معادله زیر شکل خطی معادله آرنیوس را نشان میدهد:

$$\ln k_{ads} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{(b)}$$

در این معادله kads ثابت سرعت فرآیند جذب سطحی، A ثابت آرنیوس، E انرژی فعالسازی (J/mol)، R ثابت جهانی گازها (A/۳۱۴ 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 kads محیط آزمایشی (K) می باشد. با اندازه گیری ثابت سرعت فرآیند جذب سطحی در دماهای مختلف و ترسیم نمودار kads محیط آزمایشی (K) می توان مقادیر E و A را از شیب و عرض از مبداء این نمودار محاسبه کرد. به منظور محاسبه ثابت سرعت فرآیند جذب سطحی در دماهای مختلف و ترسیم نمودار یا در می در معالی معرفی (K) می توان مقادیر E و A را از شیب و عرض از مبداء این نمودار محاسبه کرد. به منظور محاسبه ثابت سرعت فرآیند جذب سطحی در دماهای مختلف، تغییرات پارامتر ظرفیت غیرتعادلی (q،) فرآیند جذب سطحی با گذشت زمان تحت شرایط دمایی مختلف مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن (نشانهها) در شکل ۵ نشان داده شده سطحی با گذشت زمان تحت شرایط دمایی مختلف مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن (نشانهها) 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 با ۲۰ دقیقه به ظرفیت تعادلی خود رسیده است. چگونگی روند تغییرات به با گذشت زمان می دهد که در ابتدای فرآیند جذب سطحی، تعادلی خود رسیده است. پسطح 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 مکانهای 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:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \tag{9}$$

در این معادله پارامترهای *q*، *k*² *q e t* بهترتیب 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* بر حسب زمان با مدل سینتیکی PSO. از روش رگرسیون غیرخطی^۲ به کمک نرم افزار اکسل استفاده گردید. همچنین شکل ۵ نحوه انطباق دادهای تجربی (نشانهها⁷) با مقادیر پیش,بنی شده توسط مدل PSO (خطچینها[†]) را نشان می دهد. با توجه به مقادیر بسیار نزدیک به واحد ضرایب تعیین⁶ (*R*²) مربوط به برازشهای انجام شده در شکل ۵، میتوان دریافت که این مدل سینتیکی توانسته است بهخوبی روند پیشرفت فرآیند جذب سطحی را با گذشت زمان توصیف کند. مقادیر *2k* 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 ۵ ۲۰/۰، به ۲۰۸۴/۰ ((g/(mg.min))) شده است. این روند حداقل در زمان های ابتدایی فرآیند بدنب سرعت بدست آمده از ۵ ۲۰/۰، به ۲۰۸۴/۰ ((g/(mg.min)))) شده است. این روند داقل در زمان های ابتدایی فرآیند جذب سرعت بدل و سرعت برخورد بالاتر جذب شونده با سطح جاذب می گردد [۲۲]. همچنین در جدول ۱ مقادیر تابت مرای ظرفیت تعادلی(*q*) جذب در دماهای مختل سطح جاذب می گردد [۲۲]. همچنین در جدول ۱ مقادیر تجربی بدست آمده برای ظرفیت تعادلی(*q*) جذب شونده با سطح جاذب می گردد [۲۲]. همچنین در جدول ۱ مقادیر تجربی بدست آمده می کند که هر چند افزایش دما باعث افزایش سرعت فرایند و سریعتر رسیدن فرآیند به حالت تعادلی خود می گردد، اما باعث

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 مبداء معادله خط راست مربوط به در شکل ۶ مقادیر انرژی فعالسازی (*E*_a) و ثابت آرنیوس (۸) بهترتیب (kJ/mol) ۱۶/۹۳ و ((mg.min)) ۴۰/۳۵ محاسبه گردید. طبق گزارشها، مقدار انرژی فعال سازی فعال سازی فرآیندهای جذب سطحی با ماهیت فیزیکی و ماهیت شیمیایی به ترتیب در محدوده ۵ – ۴۰ و ۰۹- محاسب آمده، ماهیت فروی و ۰۹- محاسبه گردید. طبق گزارشها، مقدار انرژی فعال سازی فرآیندهای جذب سطحی با ماهیت فیزیکی و ماهیت شیمیایی به ترتیب در محدوده ۵ – ۴۰ و ۰۹- محاسبه کردید. طبق کرارشها، مودار انرژی فعال سازی فرآیندهای جذب سطحی با ماهیت فیزیکی و ماهیت شیمیایی به ترتیب در محدوده ۵ – ۰۰ و ۰۹- معدار انرژی فعال سازی فرآیندهای جذب سطحی با ماهیت فیزیکی و ماهیت شیمیایی ماهیت فرآیند جذب سطحی با ماهیت فیزیکی و ماهیت شیمیایی ماهیت فرآیند جذب سطحی با ماهیت فیزیکی و ماهیت شیمیایی ماهیت فرآیند جذب سطحی با ماهیت فیزیکی و ماهیت شیمیایی به ترتیب در محدوده ۵ – ۰۰ و ۰۰- محاد مرد ماه می باشند [۲۴]. لذا با توجه میزان انرژی فعال سازی بدست آمده، ماهیت فرآیند جذب سطحی ای مادی به بر روی جاذب لیکارزیرکونیا از نوع فیزیکی قابل دسته بندی می باشد.

¹ Pseudo second order kinetic model

² Nonlinear regression

³ Symbols

⁴ Dash lines

⁵ Coefficient of determination



شکل۵. تغییرات ظرفیت جذب DR16 برحسب زمان بر روی بسترهای ثابت لیکا-زیرکونیا در دماهای مختلف (نشانهها نماینگر مقادیر دادههای تجربی و خطوط نمایانگر مقادیر پیش بینی شده توسط مدل سینتیکی مرتبه دوم میباشند)؛ PH اولیه برابر با ۲/۷ و DR16]=0[DR16]

ل، مفادير مسخصة هاي فرموديناميكي فرايند جدب شطحي در باره دماني مورد مطالعة. 111 او ١١٢٢ او ال	مشخصههای ترمودینامیکی فرآیند جذب سطحی در بازه دمایی مورد مطالعه: pH اولیه ۲/۷ و 0 mg/L	دول۱. مقادیر
---	--	--------------

Т	Т	$k_2 (k_{ads})$	q_e	C_e	K_d	E_a	∆H°	ΔS°	$\varDelta G^{\circ}$
(°C)	(K)	(g/(mg.min))	(mg/g)	(mg/L)	(L/g)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(kJ/mol.K)	(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 برروی بسترهای ثابت لیکا-زیرکونیا نسبت به تغییرات دما مطابق با معادله آرنیوس؛ pH اولیه برابر با ۲/۲ و DR16]_0=30 mg/L]

٣-٣-٢ تعيين ضريب توزيع 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]:

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \tag{(d)}$$

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 Q_e نیز غلظت تعادلی ماده شده بر روی جاذب در حالت بعادل است و برحسب میلی گرم بر گرم (mg/g) بیان می شود و Q_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 Q_e به همراه مقادیر محاسب شده برای K_d در محلول برحسب میلی گرم بر ایتر(mg/L) می باشد. در جدول ۱ مقادیر تجربی مربوط به q_e و Q_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 ۷/۹۳۲ به ۲/۲۲۳ (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 گیپس استاندارد فرآیند

مطالعه ترمودینامیکی فرآیند جذب سطحی بر اساس دادههای تجربی بدست آمده از بررسی اثر دما صورت پذیرفت. پارامترهای ترمودینامیکی اساسی از جمله تغییرات آنتالپی استاندارد (۵*۲*^۵)، تغییرات آنتروپی استاندارد (۵*S*^۵) و تغییرات انرژی آزاد گیپس استاندارد (۵*G*^۵)، را میتوان با استفاده از روابط زیر محاسبه کرد [۲۶]:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \tag{9}$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \tag{V}$$

که K_d ضریب توزیع جذب (L/g)، R ثابت جهانی گازها (J/(mol.K))، T دمای محلول آزمایشی(K)، ΔH° آنتالیی استاندارد K_d (J/mol)، ΔS° تغییرات آنتروپی استاندارد (J/mol.K) و ΔG° تغییرات انرژی آزاد گیبس (J/mol)، میباشد. معادله (۶) به ΔS° رابطه وانت هوف٬ موسوم است [٢٧] و مطابق با آن ارتباط خطى بين تغييرات ضريب توزيع جذب - واجذب با دما در شكل ٧ نمایش داده شده است. همان طور که مشخص است در بازه دمایی مورد بررسی، شیب نمودار وانت هوف صعودی است. از طریق -۰/۰۴۹ (kJ/mol.K) و عرض از مبداء خط راست در این شکل مقادیر ΔH° و ΔS° به ترتیب (kJ/mol.K– و بدست آمدند که در جدول ۱ نیزگزارش شدهاند. تغییر آنتالپی استاندارد، تغییر در حرارت مرتبط با فرآیند جذب سطحی را نشان میدهد. مقادیر منفی و مثبت این پارامتر به ترتیب گرمازابودن (مثل اغلب فرآیندهای جذب سطحی فیزیکی) و گرماگیر بوده (برخی فرآیندهای جذب سطحی شیمیایی) فرآیند جذب سطحی را نشان میدهند. در واقع این پارامتر اطلاعاتی را راجع به قدرت برهمکنش بین جذب شونده و جاذب ارائه میدهد. طبق گزارشها، مقادیر کمتر از ۸۰ کیلوژول بر مول معمولاً نشان دهنده جذب فیزیکی است و مقادیر بزرگتر از این مقدار نشاندهنده جذب شیمیایی احتمالی است [۲۹, ۲۹]. لذا از علامت و مقدار بدست آمده برای پارامتر $^{\circ}DR16$ 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 مولکولهای جذب شده معمولاً هنگام جذب روی سطح از حالت انرژی بالاتر در فاز تودهای 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 qe). دماهای بالاتر انرژی جنبشی بیشتری را برای مولکولهای جذب شده فراهم می کند و احتمال غلبه بر نیروهای اتصال و واجذب از سطح را بیشتر می کند. به عبارت دیگر، طبق اصل لوشاتليه^۲، افزايش دما تعادل را به نفع واكنش گرماگير (واجذب) تغيير ميدهد تا تنش اعمال شده را خنثي كند. پارامتر تغییر آنتروپی استاندارد ($\Delta \mathrm{S}^\circ$)، تغییر در تصادفی بودن یا بینظمی در سیستم را در طی اجرای فرآیند جذب سطحی نشان میدهد. مقادیر منفی برای این پارامتر نشان دهنده کاهش آنتروپی سیستم است و نشان میدهد مولکول های جذب شده در هنگام جذب منظمتر میشوند و درجات آزادی روی سطح را کاهش میدهند. 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، بینشهایی در مورد سازماندهی و تحرک مولکولهای جذبشده ارائه میدهد 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 شدهاند. تغییر انرژی آزاد گیبس استاندارد ($\Delta {
m G}^{\circ}$) سنجهای از خودبهخودی بودن فرآیند را بدست میدهد. مقادیر $\Delta {
m G}^{\circ}$ کمتر، مساوی و بزرگتر از صفر

¹ Van't Hoff equation

² 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 ΔG° و Δb و Δc فرآیند (جدول ۱) مشخص میگردد که گرمازا بودن فرآیند فرآیند میباشد. با توجه به مقادیر بدست آمده برای ΔH° و Δb فرآیند (جدول ۱) مشخص میگردد که گرمازا بودن فرآیند میباشد. با توجه به مقادیر بدست آمده برای خودبخودی فرآیند (جدول ۱) مشخص میگردد که گرمازا بودن فرآیند می علی رغم کاهش بینظمی، عامل کنترل کننده در اجرای خودبخودی فرآیند می باشد. 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 گیپس، مشابه در این پژوهش در ارتباط با بدست آمدن مقادیر منفی برای هر سه پارامتر تغییرات آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیپس، مشابه نتایج حاصل از مطالعات گذشته صورت پذیرفته روی جذب سطحی بسیاری از آلایندههای آلی و فلزات سنگین بر روی جاذب می می میباشد ای می باشد (۲۳).



شکل <mark>۲</mark>. نمایش روند غیرخطی تغییرات ضریب توزیع جذب سطحی DR16 برروی 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[DR16]

٤- نتیجه گیری

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 می شود.

 ✓ آنالیز صورت پذیرفته توسط نرم افزار دیجیمایزر بر روی بخشهای قابل اتکا از تصویر TEM تهیه شده از ذرات زیرکونیای سنتز شده به روش رسوب گیری شیمیایی از فاز محلول، ذراتی بی شکل 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 بکار گیری بهعنوان یک بستر پایه نشان داد. همچنین تصویر FESEM مربوط به سطح بستر لیکا/زیرکونیا، پوشش دهی 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 تأیید نمود. شده اندازه 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 (C° ۲۲)، بازده حذف در و ۲۰ و ۶۰ دقیقه به
 تر تیب به ۹۳٪ و ۹۴/۶٪ می رسد.
- ✓ 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 می گردد.
- ✓ 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 می باشد.
- ✓ 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 سانتی گراد باعث افزایش ثابت سرعت مرتبه دوم از ۰/۰۳۸۵ به ۰/۰۸۴۴ (g/mg.min) می گردد.
- ✓ با بررسی روند تغییرات ثابت سرعت جذب (مرتبه دوم) نسبت به تغییرات دما مطابق با معادله آرنیوس، انرژی فعالسازی فرآیند جذب سطحی برابر با ۱۶/۰۹ kJ/mol به دست آمد.
- 🗸 افزایش دما از ۵ به ۴۰ درجه سانتی گراد باعث کاهش موثر ضریب توزیع جذب (K_d) فرآیند از ۷/۹۳۸ به ۳/۲۲۳ (L/g) گردید.
- ✓ با توجه به مقادیر منفی بدست آمده برای ۵H^o و^ΔS^o فرآیند (به ترتیب ۱۸/۵۱ kJ/mol و ۰/۰۴۹ kJ/mol.K و ΔH^o) گرمازا بودن و کاهش بینظمی در سیستم اثبات گردید.
 - ✓ کمتر بودن مقدار بدست آمده برای ۵H° از مقدار معیار ۴۰ kJ/mol، ماهیت فیزیکی جذب سطحی را نشان میدهد.
- √ همچنین خودبهخودی بودن فرآیند جذب سطحی در بازه دمایی ۵ تا ℃ ۴۰، با توجه به مقادیر منفی بدست آمده برای ۵G^۵ فرآیند (جدول ۱) تأیید گردد.

٥- تقدير و تشكر

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.

٦- 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] Elanchezhiyan, S.S., Sivasurian, N., & Meenakshi, S. (2016). Enhancement of oil recovery using zirconiumchitosan 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., & Kaykhaii, 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 liquidphase 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., Sathyaselvabala, 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., Aravindhan, 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.