

مطالعه سینتیکی و ترمودینامیکی جذب رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ بوسیله نانوکامپوزیت

 $(\text{NiO} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{CeO}_2)$ سنتز شدهکاملیا نجاتی^۱، ذوالفقار رضوانی^۲، نعیمه جارالمسجد^۳ و مرضیه ساعتی^{۳*}^۱دانشیار، گروه علوم پایه، دانشگاه پیام نور، ایران، ۰۴۱-۳۵۴۹۲۳۰۹^۲دانشیار، گروه علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران، صندوق پستی ۱۶۱-۵۳۷۱۴، ۰۴۱-۴۴۳۳۷۵۲۶^۳کارشناسی ارشد، شیمی معدنی، دانشگاه پیام نور، ایران، ۰۴۱-۳۶۵۸۶۷۴۸ و ۳۵۴۹۲۳۰۹

تاریخ پذیرش: ۹۳/۶/۱۵

تاریخ تصحیح: ۹۳/۵/۲۰

تاریخ دریافت: ۹۳/۳/۱

چکیده:

در این کار پژوهشی حذف رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ به وسیله نانوکامپوزیت $\text{NiO} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{CeO}_2$ سنتز شده انجام گرفت. ویژگی‌های فیزیکی، سطحی و ریخت شناسی نانوکامپوزیت با استفاده از روش‌های TEM ، EDAX ، SEM ، XRD مورد بررسی قرار گرفت. میزان جذب رنگزا توسط نانوکامپوزیت با در نظر گرفتن متغیرهایی همچون pH ، دما و زمان جذب مطالعه و برای بررسی داده‌ها از دو مدل نفوذ درون ذره ای و الووچ و برای بررسی سینتیک واکنش‌ها دو مدل سینتیکی شبه درجه اول و دوم بکار برده شد. نتایج حاصل از pH برابر ۴ و دمای ۶۵ درجه به عنوان بهینه شرایط خبر داد. نتایج بدست آمده از مطالعات تبعیت از سینتیک جذب شبه درجه دوم ($R^2 = 0.985$) را نشان می‌دهد. مقادیر حاصل از متغیرهای ترمودینامیکی، حذف مستقیم قرمز ۲۳ به وسیله این نانوکامپوزیت اندوترمیک و غیر خودبخودی می‌باشد.

کلمات کلیدی: مستقیم قرمز ۲۳، نانوکامپوزیت $\text{NiO} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{CeO}_2$ ، حذف، ایزوترم، سینتیک، ترمودینامیک

۱- مقدمه

امروزه استفاده گسترده از انواع رنگ‌ها و آلودگی حاصل از فاضلاب‌های رنگی تبدیل به تهدیدی زیست محیطی شده است. پساب‌های حاصل از صنایع چرم، صنایع غذایی، رنگری، آرایشی، کاغذسازی و رنگسازی از مهمترین منابع آلاینده های رنگی آب هستند [۱]. رنگزاهای شیمیایی بخش بزرگی از آلاینده های آلی در آب‌های طبیعی هستند که علاوه بر ایجاد رنگ نامطلوب در آب باعث ایجاد محصولات جانبی سمی از طریق اکسایش، آبکافت یا واکنش‌های دیگر در آب می‌شوند [۲] رنگ‌ها به دلیل ساختار مولکولی پیچیده آلی آروماتیکی ترکیباتی بسیار پایدار بوده و به سختی توسط فرایندهای زیستی یا حتی شیمیایی تخریب می‌شوند. فرایندهایی همچون روش‌های زیستی^۱، انعقاد/لخته شدن^۲، شناورسازی^۳، روش‌های الکتروشیمیایی^۴، جذب سطحی^۱ و اکسیداسیون شیمیایی^۲، روش‌های ازوناسیون^۳، فیلتراسیون غشایی^۴، تبادل یونی^۵، تخریب

* نویسنده مسئول: کارشناسی ارشد، شیمی معدنی، دانشگاه پیام نور، ایران، ۰۴۱-۳۶۵۸۶۷۴۸ و ۳۵۴۹۲۳۰۹ Email: saati.marziye@yahoo.com

^۱-Biological treatment^۲-Coagulation/Flocculation^۳-Flotation^۴-Electrochemical techniques

فوتوکاتالیستی^۶ و جذب سطحی^۷ برای حذف رنگ از پساب‌های صنعتی به کار می‌روند [۳ و ۴]. اما این روش‌ها به دلیل پایداری این رنگ‌ها در مقابل نور ترکیبات اکسیدکننده و هضم هوازی و حلالیت بالا در محیط‌های آبی ناکافی و نامناسب هستند [۳]. مناسب‌ترین روش معدنی کردن کامل آلودگی‌های آلی و رنگبری مواد رنگزا است [۴]. اخیراً، مطالعات زیادی برای رشد و توسعه جاذب‌های موثر و ارزان‌تر انجام شده است. در تحقیقات متعددی، قابلیت و توانایی جاذب‌های کم قیمت و غیر متداول برای حذف رنگزا از آب‌های آلوده را بررسی شده است.

ترکیبات لایه‌ای یا دو بعدی به دلیل پتانسیل بالای آن‌ها در کاربردهای صنعتی، قابل کنترل بودن و امکان تغییر شکل جزئی در فضای بین لایه‌ای (جایگزینی برخی گونه‌ها در بین لایه‌ها) از اهمیت ویژه‌ای برخوردار گشته اند [۷-۵]. انعطاف پذیری در ترکیب LDH ها این مواد را به طور بالقوه منبعی ارزان، متنوع و قابل بازیافت در تهیه انواع بسترهای کاتالیستی، پیش ماده-های کاتالیست یا کاتالیزور واقعی کرده است. در این میان مخلوط اکسیدهای فلز که به وسیله‌ی تجزیه کنترل شده‌ی گرمایی LDH ها بدست می‌آیند کاربرد فراوانی دارند [۸] در این میان می‌توان به نانو کامپوزیت هایی که پایه اصلی ساختار آن‌ها LDH هاست اشاره کرد. کامپوزیت از ترکیب و اختلاط چند ماده حاصل می‌شود. کامپوزیت‌ها موادی جامد هستند که از دو یا چند جزء (یا فاز) که از نظر شیمیایی یا فیزیکی کاملاً متفاوت هستند، تشکیل شده باشند. اجزاء کامپوزیت‌ها بر اثر برهمکنش سطحی بین ماده ی پایه و مواد پرکننده، از خواص بهتری برخوردار می‌شوند. نوع و میزان برهمکنش‌ها نقش مهمی در خواص مختلف نانوکامپوزیت‌ها همچون حلالیت، خواص نوری، خواص الکتریکی و مکانیکی آن‌ها دارد [۹].

۲- بخش تجربی

۲-۱ مواد

در کار پژوهشی حاضر برای سنتز NiALDH که پایه نانوکامپوزیت مخلوط اکسیدهای فلزی $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ است از $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، HNO_3 و NaOH و $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و LDH حاصل برای تهیه نانوکامپوزیت. استفاده شده است. شایان توجه است کلیه مواد مورد استفاده از شرکت مرک تهیه گردیده‌اند. همچنین برای تهیه محلول مادر رنگزای دایرکت رد ۲۳ (وزن مولکولی ۸۱۳/۷۲) از شرکت بویاخ ساز خریداری گردید که ساختار آن در شکل ۱ نشان داده شده است.

¹-Adsorption

²-Chemical oxidation

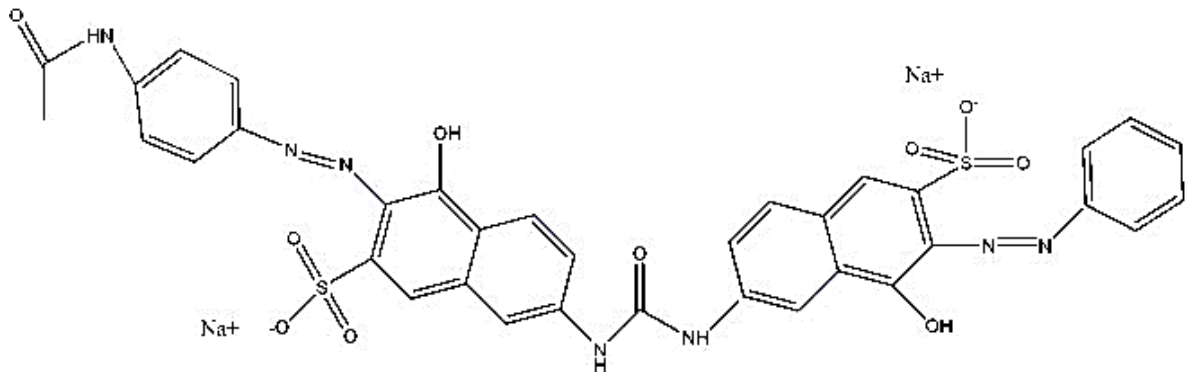
³-Ozone treatment

⁴-Membrane filtration

⁵-Ionexchange

⁶-Photocatalytic degradation

⁷-Adsorption



شکل ۱: ساختار مولکولی رنگزای دایرکت رد ۲۳ (DR23)

۲-۲ روش کار

۱ گرم از LDH تهیه شده در ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل گردید سپس با سود ۱ نرمال و سدیم کربنات ۲ نرمال واکنش pH محلول در ۹ تثبیت شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۰°C هم زده شد. پس از جداسازی رسوب و ۳ بار شستشو ، رسوب در دمای ۶۰°C خشک گردید تا یون کربنات در بین لایه‌های LDH جایگیری گردد، سپس رسوب تهیه شده در دمای ۵۰۰°C به مدت ۱۸ ساعت کلسینه شد و نمونه حاصل در ۱۱۳ میلی لیتر آب دیونیزه حل گردید و به مقدار ۰/۴۰۴ گرم (۰/۰۱ مول) نمک سریم سولفات چهار آبه اضافه شد (معادل تعداد مول‌های نمک آلومینیوم نیتراته نه آبه، نسبت مولی ۱:۱:۳:۱:۱ Ni:Al:Ce). بعد از حل شدن نمک‌ها واکنش در دمای ۸۰°C به مدت ۱۸ ساعت هم زده شد. رسوب حاصل به مدت ۵ ساعت در دمای ۹۰°C به مدت یک شب خشک و در دمای ۴۵۰°C به مدت ۱۴ ساعت کلسینه گردید. در این پژوهش برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود طیف‌های FT-IR به وسیله‌ی دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل SHIMADZU-FT-۸۴۰۰ IR- ثبت گردید. آنالیز XRD نمونه‌ها توسط دستگاه پراش پرتو ایکس Brucker-D8 advance انجام شد. تصاویر SEM و EDAX نمونه‌ها با استفاده از دستگاه مدل Hitachi S 4160 ثبت گردید. طیف‌های UV-Vis در حالت محلول، با استفاده از دستگاه Shimadzu 1601-PC مطالعه گردید.

۳-۲ آزمایش‌های جذب

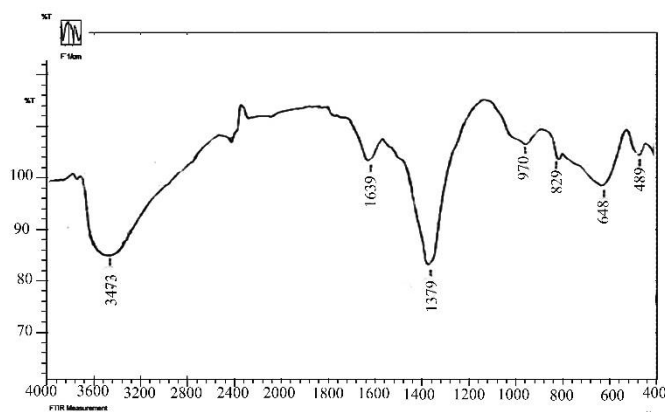
جهت بررسی pH محلول‌های ۲۴ mg/L رنگ دایرکت رد ۲۳ در ۱۰، ۸، ۶ و ۴ pH با استفاده از بافرها تهیه گردید، مقدار ۰/۰۱ گرم نانوکامپوزیت به ۱۰۰ میلی لیتر از محلول‌های فوق اضافه شد و در زمان‌های ۱۵۰، ۱۰۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه نمونه برداری شد و pH بهینه به دست آمد. برای بررسی اثر دما میزان حذف رنگ توسط نانوکامپوزیت در pH و بهینه در دماهای ۲۰، ۳۵، ۵۰ و ۶۵ درجه سانتیگراد در زمان‌های ۱۰۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ دقیقه نمونه برداری و سانتیفریژ شد و جذب رنگ به وسیله آنالیز UV بررسی شد و دمای بهینه به دست آمد.

۳-۱ نتایج و بحث

۲-۲ اطلاعات مربوط به پیش ماده جاذب و آنالیز جاذب

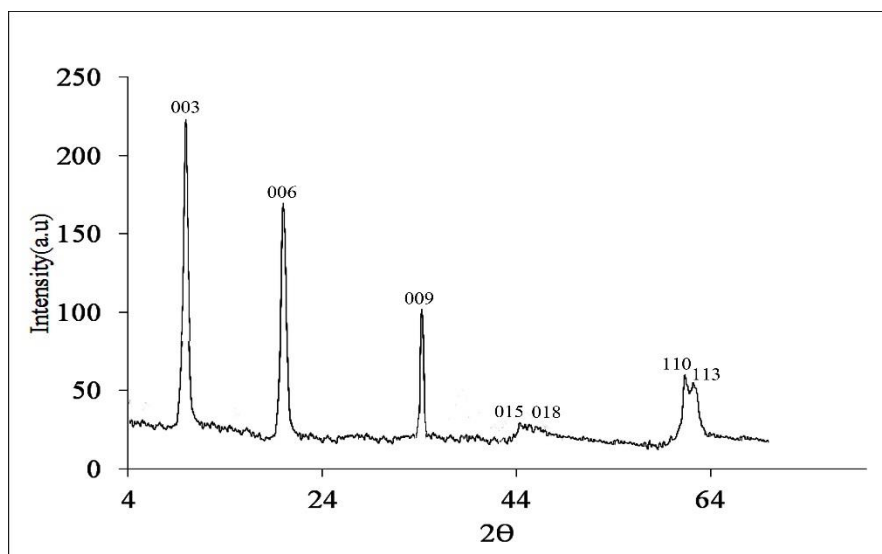
آنالیز FT-IR:

با توجه به شکل ۲ در نمونه باندهای جذبی مربوط به ارتعاشات کششی O-H در سطح لایه ها و یا مولکول‌های آب بین لایه ای در عدد موجی 3473 cm^{-1} و ارتعاشات خمشی مربوط به O-H در مولکول‌های آب در عدد موجی 1639 cm^{-1} ظاهر می‌شود. باند جذبی ظاهر شده در عدد موجی 1379 cm^{-1} بیانگر حضور آنیون‌های نیترات در بین لایه ها می‌باشد. باندهای جذبی مشاهده شده در اعداد موجی 970 ، 829 ، 648 و 489 به عنوان طیف‌های ارتعاشی شبکه ای همچون M-O-H و O-M-O آشکار شده‌اند [۱۰].

شکل ۲: طیف FT-IR نمونه NiAILDH-NO₃

الگوی XRD:

شکل ۳ الگوی پراش XRD برای NiAILDH-NO₃ را نشان می‌دهد که در آن انعکاس اول (۰۰۳) به صورت قوی و پر شدت در $2\theta = 10^\circ$ و انعکاس‌های دوم و سوم (۰۰۶) و (۰۰۹) به ترتیب در 2θ های 20° و 30° نشانگر تشکیل ساختار لایه ای LDH، پیک‌های (۰۱۵) و (۰۱۸) مربوط به ساختار اکتاهدرال و پیک‌های دوقلوی (۱۱۰) و (۱۱۳) در حوالی $2\theta = 62^\circ$ حاکی از حالت کریستالی ترکیب می‌باشد [۱۱].



شکل ۳: الگوی پراش XRD نمونه LDH با شرایط دمایی ۱۸۰ درجه سانتیگراد، pH=۶ بانسبت مولی ۳:۱

با استفاده از معادله‌ی شرر سایز کریستال این نانوذرات طبق محاسبات زیر، برابر ۱۷/۲۵nm می‌باشد.

$$D = 0.9\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (\text{معادله ۱})$$

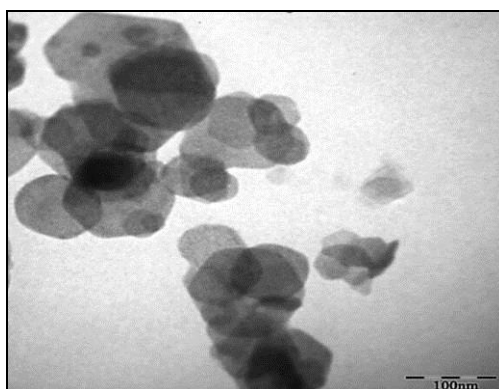
$$\beta = \sqrt{\beta_1^2 - \beta_0^2} \quad (\text{معادله ۲})$$

$$\beta_1 = 0.524^\circ, \quad \beta_0 = 0.354^\circ \quad \beta = 0.524^\circ \quad D = 7/84/0.621 \cos 5 = 17/25 \text{ nm}$$

تصاویر TEM:

تصویر TEM مربوط به LDH نشانگر مقیاس کمتر ۱۰۰ نانومتر و ساختار ورقه‌ای نانوذره است که مورفولوژی هگزاگونال

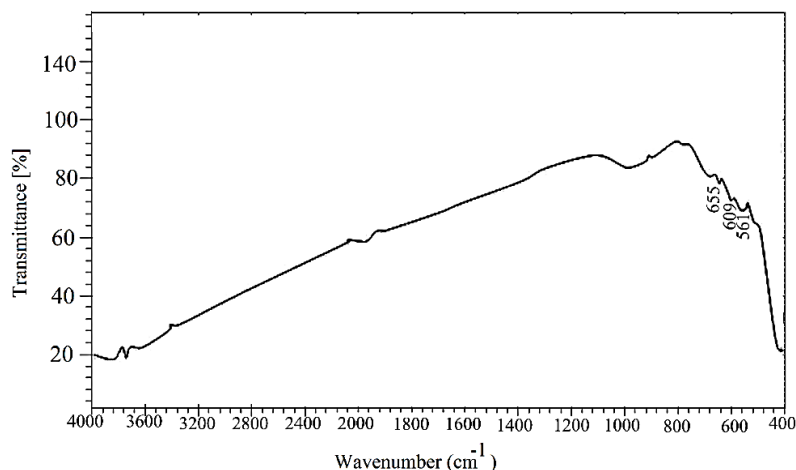
نانوذره و قرارگیری لایه‌های هیدروکسیدی بر روی هم کاملاً مشهود می‌باشند (شکل ۴)



شکل ۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری LDH با شرایط دمایی ۱۸۰ درجه سانتیگراد، pH=۶، بانسبت مولی ۳:۱ و حلال آب

طیف FT-IR نمونه نانو کامپوزیت در شکل ۵ آمده است که در آن باندهای جذبی موجود در اعداد موجی زیر ۱- cm

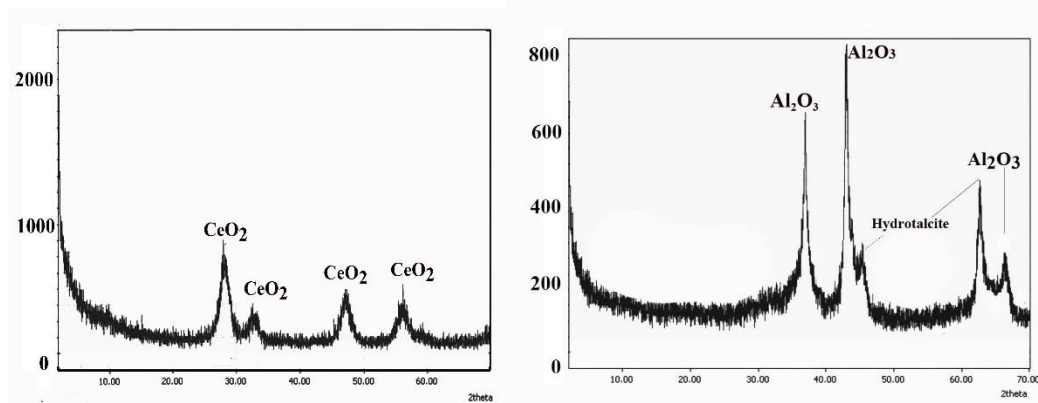
۱۰۰۰ مربوط به طیف های ارتعاشی M-O-H و O-M-O می باشد [۱۲].



شکل ۵: طیف FT-IR نانو کامپوزیت

الگوی XRD:

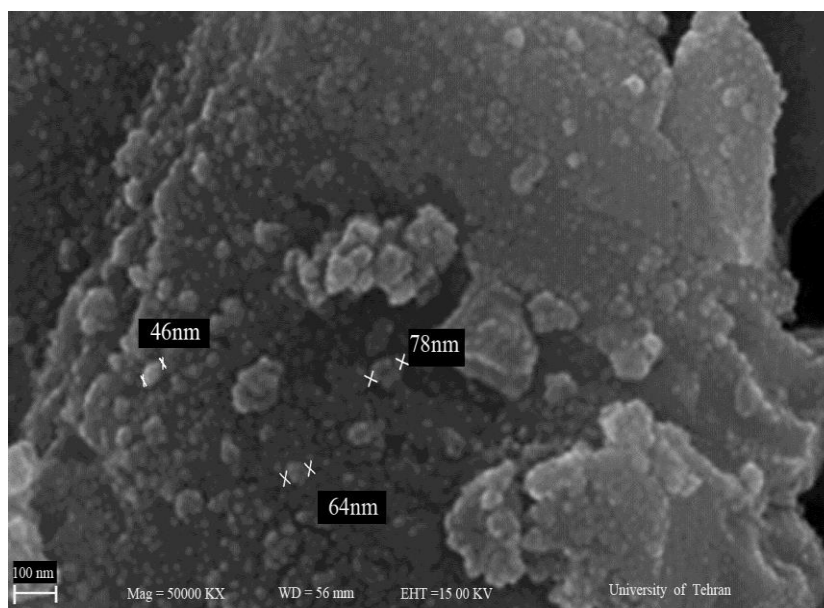
شکل مربوط به ۶ الگوی XRD نمونه نانو کامپوزیت است که در آن طیف نانو اکسیدهای NiO، Al₂O₃ و CeO₂ به خوبی مشخص شده است همچنین با مقایسه این الگو با الگوی XRD هیدروکسید دوگانه لایه ای، تخریب ساختار لایه ای LDH کاملاً مشهود است. پیک هایی که در ۲θ های ۳۵، ۴۵ و ۶۷ درجه نشان داده شده در شکل ۶ سمت چپ بر طبق pdf کارت شماره ۰۰-۰۰۱-۱۳۰۸ مربوط به Al₂O₃ و پیک های موجود در ۲θ های ۴۷ و ۶۵ درجه مربوط به هیدروکسید می باشد که متشکل از نیکل و آلومینیوم است شکل ۶ سمت راست الگوی XRD مربوط اضافه شدن سریم و کلسینه نهایی می باشد همان طور که مشاهده می شود پیک های اکسید سریم در این الگو بخوبی قابل مشاهده می باشد و به دلیل شدت پیکهای سریم آلومینیوم مشهود نیست [۱۳].



شکل ۶: الگوی XRD نانو کامپوزیت

آنالیز SEM:

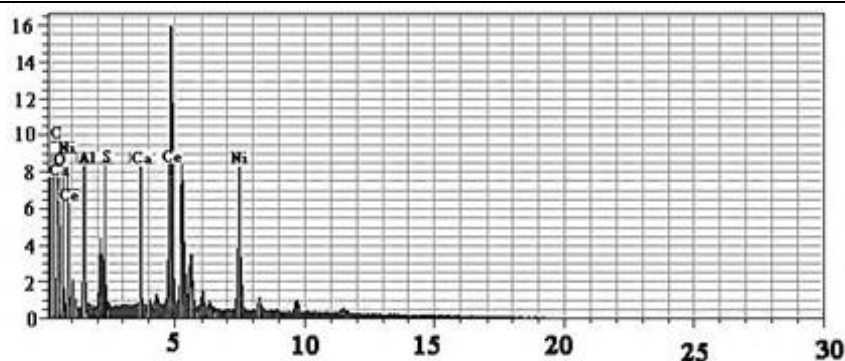
از نانو کامپوزیت تشکیل شده آنالیز SEM گرفته شد تصاویر به دست آمده حاکی از این بود ذرات تشکیل یافته زیر ۱۰۰ نانومتر می‌باشند (شکل ۷) [۱۳].



شکل ۷: تصویر SEM نانو کامپوزیت

آنالیز EDAX:

در شکل ۸ آنالیز EDAX برای نانو کامپوزیت نشان داده شده است. چنانکه در شکل پیداست حضور فلزات نیکل، آلومینیوم و سریم تایید می‌شود.



شکل ۸: آنالیز EDAX نانو کامپوزیت

۳-۳ نتایج مربوط به جذب

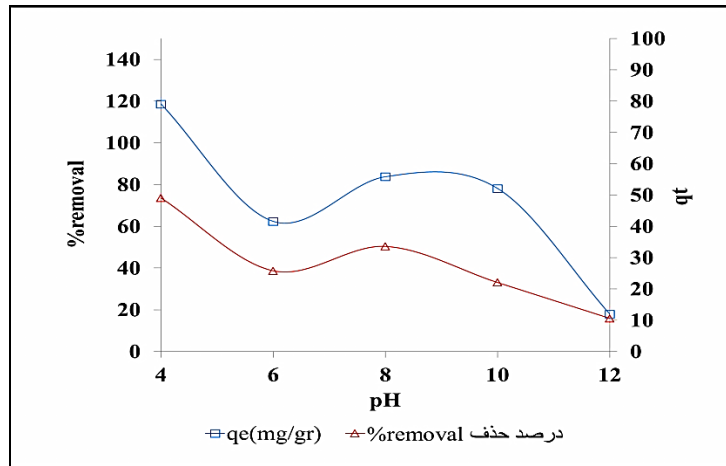
۳-۳-۱ بررسی اثر pH

pH یکی از عوامل مهم در فرایند جذب می‌باشد، زیرا بار سطحی جاذب و گروه‌های عاملی روی جایگاه‌های فعال و شیمی محلول بر ظرفیت جذب تاثیر گذار است. بنابراین برای بررسی pH با استفاده از بافر محلول‌های ۲۴ mg/L رنگ دایرکت رد ۲۳ در ۱۲، ۱۰، ۸، ۶ و ۴ pH تهیه گردید، مقدار ۰/۰۱ گرم نانو کامپوزیت به ۱۰۰ میلی لیتر از محلول‌های فوق اضافه شد. و نمونه برداری در زمان‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ دقیقه صورت گرفت و سانتریفیوژ شد و از طریق آنالیز UV میزان جذب رنگ توسط جاذب اندازه گرفته شد و pH بهینه به دست آمد که در نمودار شکل ۹ و جدول ۲ نتایج حاصل از این بررسی آمده است. چنانچه از شکل ۹ پیداست با افزایش pH درصد حذف کاهش یافته و این مقدار در pH=۴ به میزان ۴۹/۰۹٪ می‌باشد که بهینه مقدار pH می‌باشد. این پدیده به این دلیل است که در pHهای اسیدی بین مولکول‌های با بار منفی رنگزا و سطح جاذب با بار مثبت جاذبه الکترواستاتیکی وجود دارد. محاسبات مربوط به درصد حذف از معادله ۳ به دست می‌آید [۱۴].

معادله ۳

$$\%R = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_t} \right) \times 100$$

در این معادله %R درصد حذف رنگزا و C_0 غلظت اولیه رنگزا و C_t غلظت در هر لحظه می‌باشد.



شکل ۹: بررسی غلظت تعادلی و درصد حذف برای محلول‌های ۲۴ mg/L، مستقیم قرمز ۲۳ در ۱۰، ۸، ۴ و ۱۲ pH زمان واکنش T=۱۸۰ min

جدول ۲: محاسبه درصد حذف و غلظت تعادلی برای محلول‌های ۲۴ mg/L، مستقیم قرمز ۲۳ در ۱۰، ۸، ۴ و ۱۲ pH زمان واکنش T=۱۸۰ min

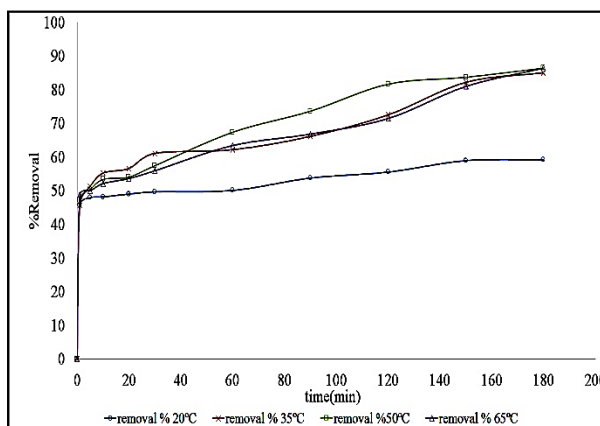
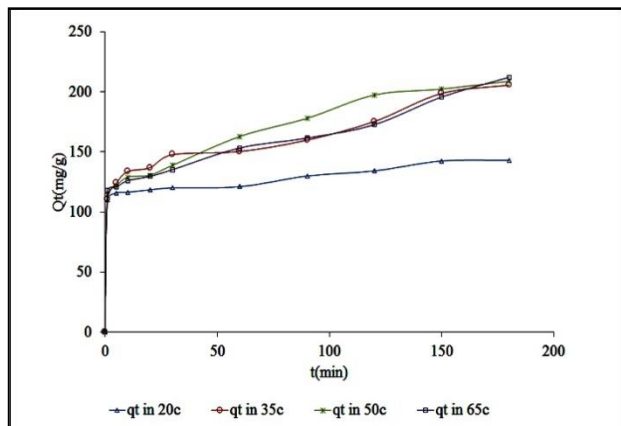
pH	%Removal	(mg/gr) q_e
۴	۴۹/۰۹	۱۱۸/۶۷
۶	۲۵/۸۲	۶۲/۴۲
۸	۳۳/۶۰	۸۳/۸۰
۱۰	۲۲/۰۷	۷۸/۲۱
۱۲	۱۰/۶۳	۱۸/۰۱

۳-۳-۲ بررسی اثر دما

برای بررسی اثر دما در میزان حذف رنگ با مقدار ۰/۰۱ گرم نانوکامپوزیت به ۱۰۰ میلی لیتر از محلول‌های حاضر با pH بهینه اضافه و نمونه برداری در چهار دمای ۲۰، ۳۵، ۵۰ و ۶۵ درجه سانتیگراد در زمان‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ دقیقه انجام گرفت و سانتریفوژ گردید و با بررسی جذب رنگ به وسیله آنالیز UV دمای بهینه به دست آمد. چنانچه از نمودارهای موجود در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ مشهود است بیشترین میزان جذب در دمای ۶۵°C به میزان ۸۷/۷۵٪ اتفاق افتاده است (شکل ۱۰ و شکل ۱۱) این پدیده نیز می‌تواند به دلیل افزایش حلالیت رنگزا و به دنبال آن افزایش برخورد موثر بین جاذب و جذب شونده و همچنین افزایش اندازه منافذ سطح جاذب با افزایش دما باشد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول ۳ آمده است. محاسبات مربوط به این داده‌ها با استفاده از معادله ۴ زیر به دست می‌آید [۱۴].

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W}$$

معادله ۴



شکل ۱۰: مقدار جذب رنگ در هر لحظه برای محلول‌های mg/L ۲۴ مستقیم قرمز ۲۳، برای چهار دمای ۲۰، ۳۵، ۵۰ و $T=65^\circ C$

شکل ۱۱: درصد حذف رنگ برای محلول‌های mg/L ۲۴، مستقیم قرمز ۲۳، برای چهار دمای ۲۰، ۳۵، ۵۰ و $T=65^\circ C$

جدول ۳: محاسبات درصد حذف و غلظت تعادلی در زمان t برای ۲۰، ۳۵، ۵۰ و $65^\circ C$

Temperature	%Removal	q_t (mg/gr)
$20^\circ C$	۵۹/۱۷	۱۴۳/۰۱
$35^\circ C$	۸۵/۰۲	۲۰۵/۵۱
$50^\circ C$	۸۶/۳۹	۲۰۸/۸۰
$65^\circ C$	۸۷/۷۵	۲۱۲/۰۴

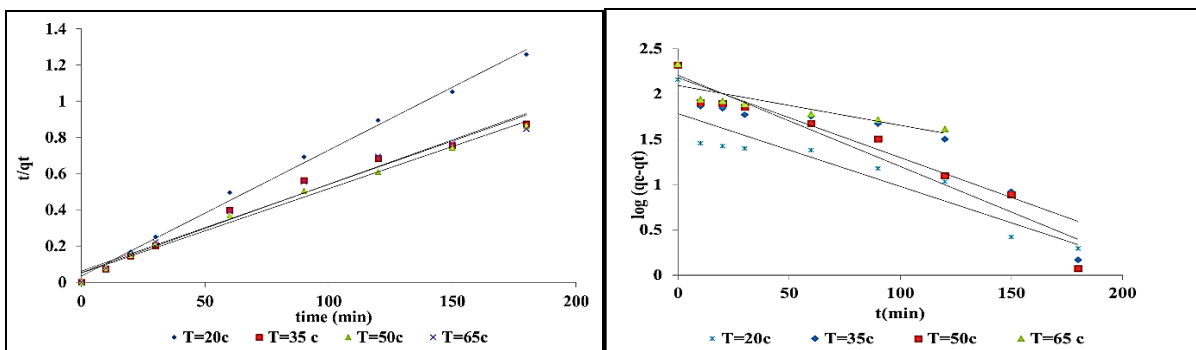
۴-۳ سینتیک جذب

برای تشریح رفتار انتقال مولکول‌های ماده جذب شونده در واحد زمان و همچنین بررسی متغیرهای موثر بر سرعت واکنش نیاز به معادلات سینتیکی آشکار می‌شود. بنابراین در این کار پژوهشی به بررسی مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم پرداخته شده است. معادلات سینتیکی شبه درجه اول و دوم به ترتیب در به صورت روابط زیر بیان شده است.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_t - K_1 t \quad \text{معادله ۵}$$

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

مقادیر q_e و K_1 به ترتیب عرض از مبدا و شیب نمودار خطی $\log(q_e - q_t)$ بر حسب t برای داده‌های بدست آمده در بخش ۳-۳ می‌باشد که در آن مقدار رنگزای جذب شده در لحظه تعادل بر حسب (mg/g) و q_t مقدار رنگزای جذب شده در زمان t بر حسب (mg/g) و K_1 ثابت تعادل جذب شبه مرتبه اول (min^{-1}) می‌باشد. از طریق شیب و عرض مبدا نمودار خطی t/q_t بر حسب زمان به ترتیب مقادیر q_e و k_2 ثابت تعادل شبه درجه دوم بدست می‌آید. نمودارهای حاصله در شکل-های ۱۲ و ۱۳ نشان داده شده است. با محاسبه ضریب همبستگی R^2 برای هر دو مدل سینتیکی مطالعه شده این نتیجه بدست آمد که فرایند جذب از مدل شبه درجه دوم پیروی می‌کند و جذب شیمیایی مرحله محدود کننده در فرایند جذب بوده است. داده‌های حاصل از این محاسبات در جدول ۴ آمده است.

شکل ۱۲: نمودار $\text{Log}(q_e - q_t)$ بر حسب t (منحنی سینتیک شبه درجه اول)شکل ۱۳: نمودار t/q_t بر حسب t (منحنی سینتیک به درجه دوم)

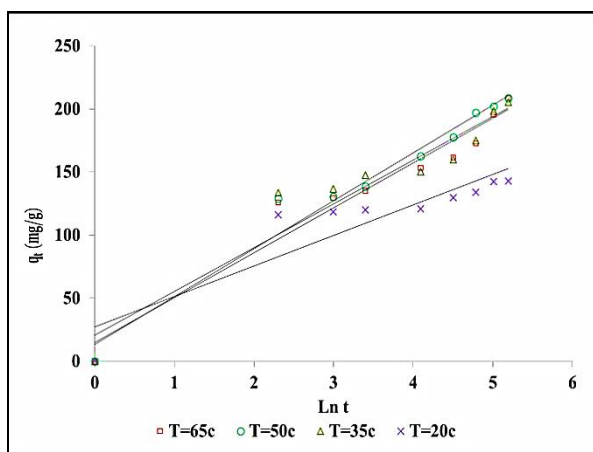
جدول ۴: ثابت‌های سینتیکی شبه درجه اول و دوم

دمای محلول ($^{\circ}\text{C}$)				مدل سینتیکی
۶۵	۵۰	۳۵	۲۰	
شبه درجه اول				
۹/۳۳	۹/۱۰	۸/۸۷	۵/۹۶	$(\text{mg/g})q_{e,cal}$
۰/۰۰۸	۰/۰۱۰	۰/۰۰۸	۰/۰۰۸	$K_1 (\text{min}^{-1})$
۰/۷۹۲۳	۰/۹۲۹	۰/۸۳۱۹	۰/۸۶۰۶	R^2
شبه درجه دوم				
۲۱۲/۷۶	۲۰۸/۳۳	۲۰۴/۰۸۱	۱۴۲/۸۵	$(\text{mg/g})q_{e,cal}$
۰/۰۰۰۳	۰/۰۰۰۴	۰/۰۰۰۴	۰/۰۰۱۴	k_2
۰/۹۷۷۴	۰/۹۹۰۲	۰/۹۷۸۸	۰/۹۹۶	R^2

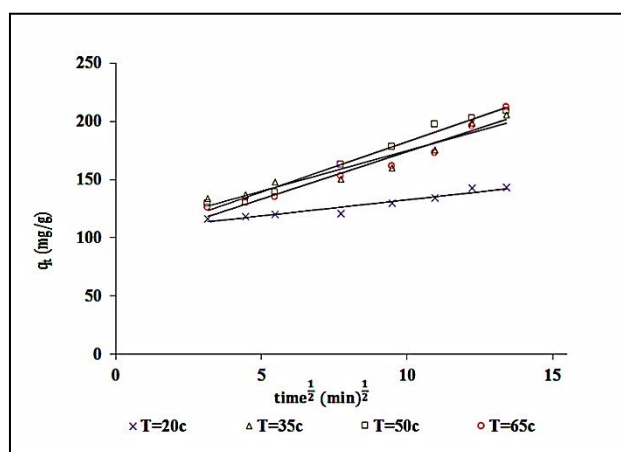
۳-۵ نفوذ درون مولکولی

برای بدست آوردن سرعت نفوذ درون ذره ای از رابطه ۷ استفاده می‌شود که در آن K_{diff} ثابت نفوذ بر حسب mg/g min مقدار رنگزای جذب شده در زمان t بر حسب mg/g و C ضخامت لایه ارزی بر حسب mg/g می‌باشد که شیب منحنی q_t بر حسب جذر زمان و ثابت فرایند و مقاومت جاذب برای نفوذ درون ذره ای جذب شونده را بدست می‌دهد. نمودار مربوط به این

پارامتر در شکل ۱۴ آمده است. با مقایسه ضرایب همبستگی شبه درجه دوم با مکانیسم مفروض از نفوذ درون مولکولی مشخص می‌شود که جذب سطحی مستقیم قرمز ۲۳ بر روی جاذب با مدل سینتیکی درجه دوم مطابقت دارد. انتقال رنگ از فاز محلول به درون منافذ جاذب مرحله تعیین کننده سرعت در نظر گرفته می‌شود. با در نظر گرفتن اینکه در مرحله اول گونه جذب شونده به سطح فاز جامد نفوذ می‌کند. در مرحله دوم نفوذ درون ذره ای صورت می‌گیرد و در مرحله سوم نفوذ جذب شونده به درون حفره‌های کوچکتر جاذب اتفاق می‌افتد که این روند منجر به ایجاد حالت تعادل می‌شود [۱۴].



شکل ۱۵: نمودار الویج



شکل ۱۴: نمودار نفوذ درون ذره‌ای

معادله الویج

رابطه ۸ نیز مربوط به معادله الویج است که با رسم نمودار q_t بر حسب $\ln t$ مقدار پارامترهای α و β بدست می‌آید که α میزان جذب اولیه بر حسب mg/g min و β وسعت پوشش سطح (واجذب) بر حسب g/mg می‌باشد. نمودار مربوط به رابطه الویج در شکل ۱۵ نمایش داده شده است. که در آن با افزایش α و کاهش β میزان واجذب افزایش می‌یابد. جدول شماره ۵ ثابت‌های سینتیکی مدل‌های نفوذ درون مولکولی و الویج را نشان می‌دهد [۱۴].

$$q_t = K_{diff} t^{\frac{1}{2}} + c \quad \text{معادله ۷}$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad \text{معادله ۸}$$

جدول ۵ ثابت‌های سینتیکی مدل‌های نفوذ درون مولکولی و الویج

مدل الویج			نفوذ درون مولکولی			دما °C
R ²	(g mg ⁻¹)β	(mg/g.min)α	R ²	(mg g ⁻¹)	K(mg g ⁻¹ min ⁻¹)	
۰/۸۳	۰/۰۴۱۴	۷۵/۱۳۷	۰/۹۳	۱۴۳/۰۱۵	۲/۷۶۵۱	۲۰
۰/۹۱	۰/۰۲۸۸	۶۲/۹۹۸	۰/۹۱	۲۰۵/۵۱۵	۶/۹۲۶۲	۳۵
۰/۹۴	۰/۰۲۸۱	۵۴/۳۳۴	۰/۹۵	۲۰۸/۸۰۵	۷/۹۵۲۲	۵۰
۰/۹۶	۰/۰۲۶۳	۵۴/۲۳۳	۰/۹۸	۲۱۲/۰۴	۸/۶۷۵۲	۶۵

در مطالعه ترمودینامیکی مقادیر آنتالپی استاندارد ΔH° ، انرژی آزاد استاندارد ΔG° و آنتروپی استاندارد ΔS° به کار برده می‌شود. این مقادیر برای تشخیص جذب گرماگیر یا گرمازا بودن فرآیند و همچنین برای تعیین خودبخودی بودن واکنش کاربرد دارد. برای محاسبه این مقادیر روابط زیر را خواهیم داشت.

$$\ln K_L = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT$$

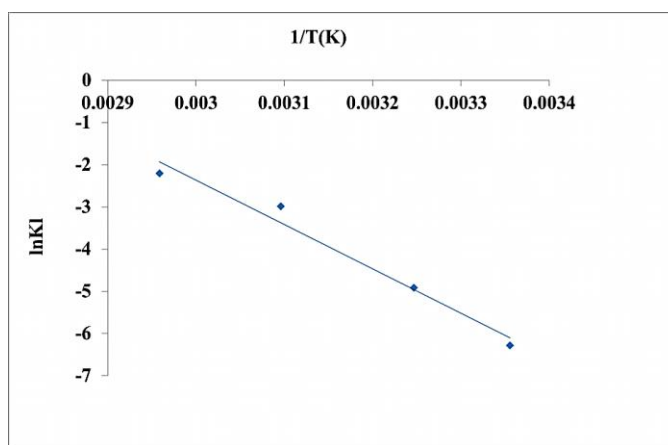
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L$$

آنتالپی جذب ΔH° و آنتروپی ΔS° با استفاده از رابطه وانت - هوف به دست می‌آید که در این رابطه ΔG° تغییرات انرژی آزاد بر حسب (KJ/mol) و R ثابت گازها ($8.314 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) دما بر حسب (K) می‌باشد. داده‌های بدست آمده در جدول ۶ نمایش داده شده است [۱۴].

جدول ۶: متغیرهای ترمودینامیکی جذب مستقیم قرمز ۲۳ توسط نانو کامپوزیت

دمای محلول (K)	$\ln K_L$	ΔG°	ΔH°	ΔS°
۲۹۸	-۶/۲۸۳	۱۵/۵۶۶	۸۷/۵۸	۲۴۳/۱۰
۳۰۸	-۴/۹۱۰	۱۲/۵۷۴		
۳۲۳	-۲/۹۸۱	۸/۰۰۶		
۳۳۸	-۲/۱۹۷	۶/۱۷۴		

مثبت بودن ΔH° دارای نشان دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب است که با نتایج قبلی مبنی بر افزایش مقدار جذب با افزایش دمای محلول و بر هم کنش قوی بین نانو کامپوزیت با رنگ قرمز مستقیم ۲۳ سازگار است. ΔG° تغییرات انرژی آزاد گیبس به صورت مثبت است که نشانگر غیرخودبخودی بودن واکنش است. ΔS° مثبت نیز تمایل نانو کامپوزیت برای حذف رنگزا در محلول‌های را آبی نشان می‌دهد.



شکل ۱۶: نمودار وانت - هوف برای جذب رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ توسط نانو کامپوزیت

با توجه به نتایج حاصل از این پژوهش نانو کامپوزیت $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ جاذبی موثر برای حذف رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ می‌باشد. در نتایج به دست آمده در $\text{pH} = 4$ و دمای ۶۵ درجه بیشترین میزان جذب انجام گرفته است. ثابت‌های مربوط به ایزوترم الویج و نفوذ درون ذره ای برای جذب رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ بر روی کامپوزیت محاسبه شد. مدل سینتیک شبه درجه دوم ($R^2 = 0.985$) تبعیت می‌کند. بنابراین می‌توان فرآیند جذب مستقیم قرمز ۲۳ بر روی کامپوزیت از نوع شیمیایی می‌باشد. برای مطالعات سینتیک نفوذ درون ذره ای بررسی شد. از طریق معادله الویج که در آن با α افزایش و β کاهش و به طبع آن میزان افزایش واجذب را نشان می‌دهد. مقادیر حاصل از متغیرهای ترمودینامیکی نشان داد که حذف مستقیم قرمز ۲۳ به وسیله این نانو کامپوزیت گرمازا و غیر خودبخودی می‌باشد.

۸-۳ مراجع

- [1] D. Karadag, E. Akgul, S. Tok, F. Erturk, M. A. Kaya, M. Turan, *Journal of Chemical & Engineering Data*, **52**(2007) 2436-2441.
- [2] A. B. Prevot, C. Baiocchi, M. Brussino, E. Pramauro, P. Savarino, V. Augugliaro. *environmental science & technology*, **35**(2001) 971-976
- [3] V. Venkateswaran, V. T. Priya, and P. Balasubramaniam, *Chemical Science Transactions*, **2** (2013) 771-780.
- [4] M.bashiri, B. Noroozi, N. M. Mahmoodi.A.L.Tehrani-Bagha. *science and technology*,**6** (2012) 19-25.
- [5] T.Biswick, W. Jonesa, A. Pacuľab, E. Serwicka. *Journal of Solid State Chemistry*, **179** (2006) 49-55.
- [6]M. J. Solomon, A. S. Almusallam, K. F. Seefeldt, A. Somwangthanaroj and P. Varadan, *American Chemical Society*, **34** (2001) 1864-1872.
- [7]P. Nalawade, B. Aware, V. J. kadam, R. S. Hirirkar, *Journal of scientific & Industrial Research*, **68** (2009) 267-272.
- [8] K. Patil, M S Hegde, T. Rattan, S.T. Aruna, Chemistry of nanocrystalline oxide materials-Combustion synthesis, properties and applications, *Indian Institute of Science., Bangalore, India.* (2008).
- [9] H. Cui, Y. Feng, W. Ren, T. Zeng, H. Lv, Y. Pan, *Recent Patents on Nanotechnology*, **3** (2009) 32-41.
- [10]H. Abdolmohammad. Zadeh, S.Kohansal, *J. Braz., Chemical Society*, **23** (2012) 473-481.
- [11] K.Wei Li, N, Kumada, Y, Yonesaki,, T, Takei, N, Kinomur ,H, Wang , C, Wang, *materials chemistry and physics*, **121** (2010) 223-229
- [12]N. Mcdevitt ,William. *spectrochimica acta*, **20**(1964) 799-808.
- [13] J. Valente, F.Tzompantzi, J.Prince, *Applied Catalysis*, **102** (2011) 276-285
- [14]K.Nejati, S. Davari, M. Saati, *Applied Surface Science*, **280** (2013) 67- 73.