

## تهیه و شناسایی نانو ذرات نیکل اکسید و کاربرد آن در جذب آلومینون

نیلوفر اکبرزاده تربتی\*، مهدی شهرکی و حوریه ریگی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۵/۱۷

تاریخ تصحیح: ۹۵/۰۵/۱۳

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۲/۰۶

### چکیده

در این تحقیق نانو ذرات اکسید نیکل به روش هم‌رسوبی تهیه شده و توانایی آن در جذب سطحی آلومینون در مقیاس آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار گرفته است. نمونه‌های تهیه شده با استفاده از روش‌های *FT-IR*، *VSM*، *XRD*، *SEM* و *EDX* مورد شناسایی قرار گرفتند. نتایج حاصل از طیف سنجی مادون قرمز (*FT-IR*) تشکیل پیوند کوالانسی *NiO* در نمونه‌ی تهیه شده را تایید می‌کند. پراش پرتو ایکس (*XRD*) نشان می‌دهد که نمونه‌ی مورد نظر تک فاز و دارای تقارن مکعبی می‌باشد. همچنین سایز ذرات تشکیل شده در حدود ۵۷ نانومتر می‌باشد. بررسی طیف‌های به دست آمده از اسپکتروفتومتری *UV-VIS* نشان می‌دهد که نانو ذرات نیکل اکسید تهیه شده می‌تواند به عنوان یک جاذب کارآمد برای حذف آلومینون از محیط آبی مورد استفاده قرار گیرد. بیشترین درصد حذف آلومینون، در  $pH=3$  و غلظت  $5ppm$  از آن صورت می‌گیرد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که داده‌های به دست آمده با سینتیک درجه دوم بیشترین مطابقت را دارد.

واژگان کلیدی: نانو ذرات، نیکل اکسید، آلومینون، جذب سطحی

### ۱-مقدمه

در سال‌های اخیر ویژگی‌هایی همچون دارا بودن ناحیه سطحی بالا، خصوصیات جذبی غیر معمول، نقصان‌های سطحی<sup>۱</sup> و نفوذهای سریع<sup>۲</sup> در نانو ذرات اکسید فلزی توجه بسیاری را به سنتز این نانو ذرات جلب کرده است. ضمن اینکه کیفیت ساختاری مواد در ابعاد نانو بهبود می‌یابد. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی این نانو ذرات رابطه‌ی بنیادی با تکنیک سنتز آن‌ها دارد [۱].

n.akbarzadeh@chem.usb.ac.ir

\*.نویسنده مسئول: استادیار شیمی معدنی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

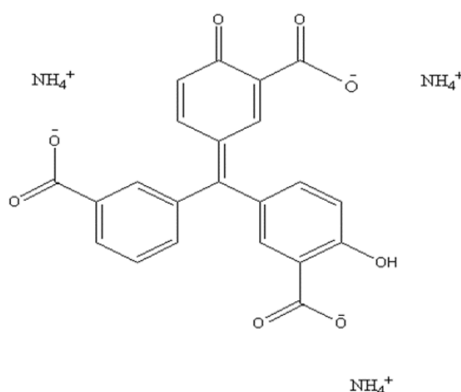
<sup>1</sup>. Surface defects

<sup>2</sup>. Fast diffusivities

از جمله این نانو ذرات اکسید فلزی می‌توان به نیکل اکسید بعنوان یک جاذب موثر و کاتالیست مهم اشاره کرد؛ که به علت ویژگی‌های شیمیایی و مغناطیسی‌اش بسیار مورد توجه قرار گرفته است. نانو ذرات نیکل اکسید با اندازه‌های یکسان و پراکنش خوب در زمینه‌های مختلفی از جمله ساخت باطری‌های قلیایی، خازن‌های الکتروشیمیایی، فیلم‌های الکتروکرومی<sup>۱</sup> و کاتالیستی غیر همگن مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲-۳].

جذب فرآیندی است که در آن مولکول یا یونی که جذب شونده نام دارد به صورت توده‌هایی گازی شکل و یا مایع بر روی سطح یک جامد و ندرتاً مایع می‌چسبد. در این حالت فرآیند جذب سطحی نامیده می‌شود که در آن فقط سطح جاذب شرکت کرده و جذب شونده به داخل ساختار جاذب نفوذ نمی‌کند [۴].

آلومینون که به عنوان نمک آمونیوم اورین تری کربوکسیلیک اسید ( $C_{22}H_{23}N_3O_9$ ) تعریف می‌شود، یک شناساگر است که از آن برای شناسایی مقادیر جزئی آلومینیوم در محلول استفاده می‌شود. همچنین در تولید پیگمنتها کاربرد دارد. آلومینون با آلومینیوم، کروم، آهن و بریلیم تشکیل پیگمنت‌های لاک‌ی درخشان می‌دهد. ساختار مولکولی این ترکیب در شکل (۱) آمده است [۵].



شکل ۱- ساختار مولکولی آلومینون

آلومینون به تنهایی و بخصوص زمانی که به همراه فلزات سنگین نظیر آلومینیوم و کروم در ترکیب باشد اثرات مخرب بر محیط زیست و سلامتی موجودات زنده دارد. از جمله این خطرات ماندگاری آن در کبد و تخریب این بافت و در ادامه ایجاد ضایعات مغزی و نخاعی است. همچنین با پراکنده شدن در محیط‌های گیاهی از رشد و نمو گیاهان می‌کاهد [۵]. به دلیل اهمیت حذف آلومینون از محیط و مشکلات زیست محیطی متعاقب آن در این تحقیق، از نانو ذرات نیکل اکسید سنتز شده به روش هم‌رسوبی به عنوان جاذب در جذب آلومینون از محلول آبی استفاده شده است. بدین منظور اثر غلظت اولیه آلومینون و

<sup>۱</sup>. Electro chromic films

pH مورد بررسی قرار گرفت. همچنین به منظور درک مکانسیم و بازده جذب توسط نانو ذرات نیکل اکسید ایزوترم‌های جذب سطحی و سنتیک مورد مطالعه قرار گرفتند.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

به منظور سنتز نانو ذرات نیکل اکسید از اولئیک اسید  $((\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH})$ ، نیکل (II) کلرید شش آب  $(\text{NiCl}_2)$ ، هیدروکسید سدیم  $(\text{NaOH})$ ، هیدروکلریک اسید  $(\text{HCl})$  با خلوص ۹۹٪ ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شده است. آلومینون، پودر قرمز رنگ آمونیوم اورین تری کربوکسیلیک اسید  $(\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_9)$  با وزن مولکولی  $473/43 \text{ g/mol}$  ساخت شرکت مرک آلمان می‌باشد.

### ۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

در این تحقیق برای شناسایی نانو ذرات سنتز شده از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز  $(\text{FT-IR})$ ، پراش پرتو ایکس  $(\text{XRD})$ ، میکروسکوپ الکترونی روبشی  $(\text{SEM})$ ، طیف سنج تفرق انرژی  $(\text{EDX})$ ، استفاده شده است. همچنین با استفاده از دستگاه طیف سنج نمونه ارتعاشی  $(\text{VSM})$  ساخت آمریکا در دانشگاه سیستان و بلوچستان خاصیت مغناطیس نانو ذرات سنتز شده مورد مطالعه قرار گرفته است. برای بررسی میزان جذب آلومینون توسط نانو ذرات سنتز شده از دستگاه pH متر رومیزی، سانتی‌فیوژ و اسپکتروفوتومتر استفاده شده است.

### ۲-۳- روش

به منظور سنتز نانو ذرات نیکل اکسید به روش هم‌رسوبی، ابتدا محلول ۰/۱ مولار نیکل (II) کلرید به عنوان پیش ماده تهیه و مقدار کمی اولئیک اسید به عنوان سورفکتانت به محلول حاوی پیش ماده اضافه شد. محلول مورد نظر بر روی هم‌زن قرار گرفت. در مرحله بعد محلول ۰/۲ مولار سدیم هیدروکسید قطره قطره به محلول تهیه شده در مرحله قبل اضافه گردید، تا زمانی که pH محلول به ۱۰ برسد. سدیم هیدروکسید نقش رسوب‌دهنده را بر عهده دارد و از این طریق باعث رسوب فلز نیکل بصورت هیدروکسید در محلول می‌شود. پس از اتمام این مرحله رسوب بدست آمده صاف و با آب مقطر شستشو داده می‌شود. رسوب حاصله پس از خشک شدن، جهت کلسینه کردن و تولید نانو ذرات نیکل اکسید، به مدت ۳ ساعت و در دمای  $600^\circ\text{C}$  در کوره الکتریکی قرار داده شد.

## ۴-۲- بررسی کارایی جاذب

آزمایش‌های بررسی جذب آلومینون توسط نانو ذرات نیکل اکسید در غلظت‌های مختلفی از آلومینون صورت گرفته است. در این آزمایش‌ها مقدار جاذب و دما ثابت و برابر ۰/۵ گرم و  $25^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. محلول حاوی جاذب و آلومینون با هم‌زن مغناطیسی هم زده شده و پس از گذشت ۲۰ دقیقه مقداری از محلول برداشته شده، سانتیفریوژ شده و جذب نمونه توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج حداکثر آلومینون یعنی  $306$  نانومتر قرائت شده و با استفاده از منحنی کالیبراسیون به غلظت تبدیل می‌شود. مقدار آلومینون جذب شده توسط نانو ذرات نیکل اکسید از معادله زیر بدست می‌آید:

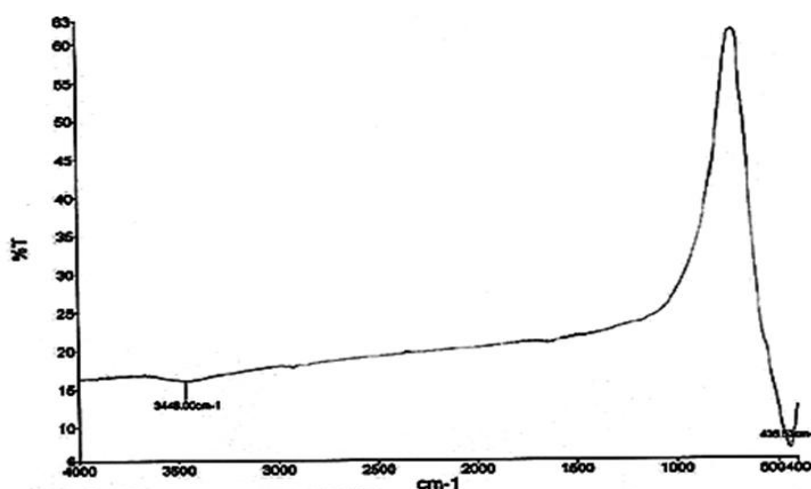
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

که در رابطه  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی از گونه‌ی مورد نظر بر حسب میلی گرم بر میلی لیتر می‌باشند و حجم محلول ( $V$ )، جرم ماده ( $m$ ) و ظرفیت جذب سطحی ( $q_e$ ) به ترتیب بر حسب میلی لیتر گرم و میلی گرم بر گرم می‌باشند [6].

## ۳- بحث و نتایج

## ۳-۱- شناسایی نانو ذرات سنتز شده

بررسی طیف (FT-IR) نانو ذرات سنتز شده نشان می‌دهد که نانو ذرات نیکل اکسید تشکیل شده‌اند. طیف مادون قرمز نمونه کلسینه شده نانو ذرات نیکل اکسید در شکل (۲) آمده است. نوار پهن در ناحیه  $3448\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند O-H است. پیک تیز در ناحیه  $436/53\text{ cm}^{-1}$  معرف پیوند Ni-O است [7].

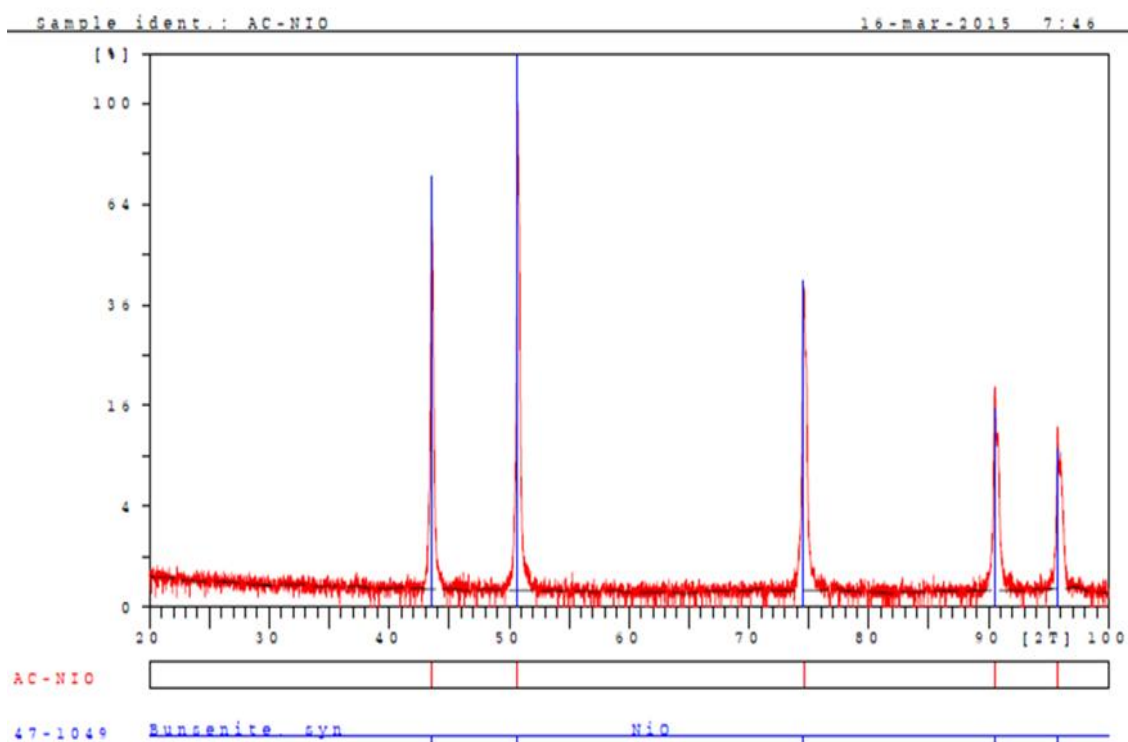


شکل ۲- طیف FT-IR نمونه کلسینه شده نانو ذرات نیکل اکسید سنتز شده (به روش قرص KBr)

الگوی XRD نیکل اکسید و همچنین اندیس‌های میلر طیف این ماده در شکل (۳) آمده است. نانو ذرات نیکل اکسید سنتز شده تک فاز بوده و با نمونه استاندارد (۴۷-۱۰۴۹) کاملاً مطابقت دارد. همچنین این ذرات دارای تقارن مکعبی هستند. با استفاده از داده‌های حاصل و استفاده از رابطه‌ی دبی-شرر اندازه‌ی بلورک‌ها تخمین زده می‌شود.

$$D = \frac{0.09\lambda}{\beta \cos\theta}$$

در این معادله D اندازه بلورها،  $\theta$  محل قله،  $\beta$  پهنای قله در نصف شدت بیشینه بر حسب درجه،  $\lambda$  طول موج اشعه‌ی ایکس مربوط  $\text{CuK}\alpha$  به مقدار  $1/5406$  آنگستروم است [8]. میانگین اندازه نانو ذرات تهیه شده با استفاده از این رابطه برابر با  $57/85$  نانومتر می‌باشد. اطلاعات بدست آمده از XRD در جدول (۱) داده شده است.



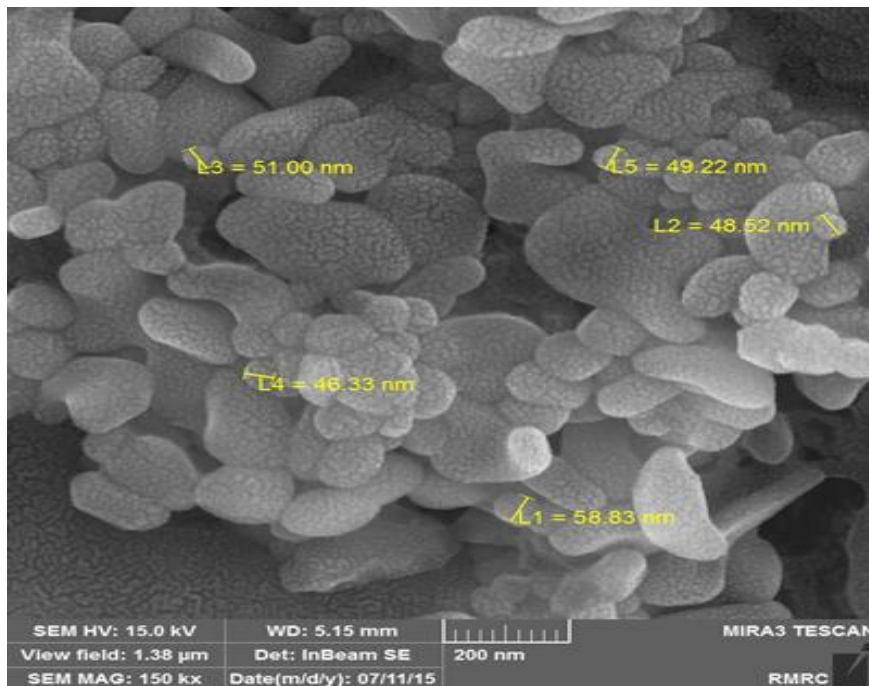
شکل ۳- الگوی XRD نانو ذرات نیکل اکسید

جدول ۱. اطلاعات بدست آمده از طیف XRD

2θ	h	K	l	FWH	Size (nm)
۴۳/۵۳۸۷	۱	۱	۱	۰/۱۵۱۴	۵۶/۴۸
۵۰/۷۱۷۷	۲	۰	۰	۰/۱۲۷۷	۶۸/۸۵
۷۴/۵۶۸۲	۲	۲	۰	۰/۱۸۳۷	۵۴/۳۳
۹۰/۵۱۸۵	۳	۱	۱	۰/۱۹۴۲	۵۸/۰۹
۹۵/۷۶۲۴	۲	۲	۲	۰/۲۲۹	۵۱/۵۰

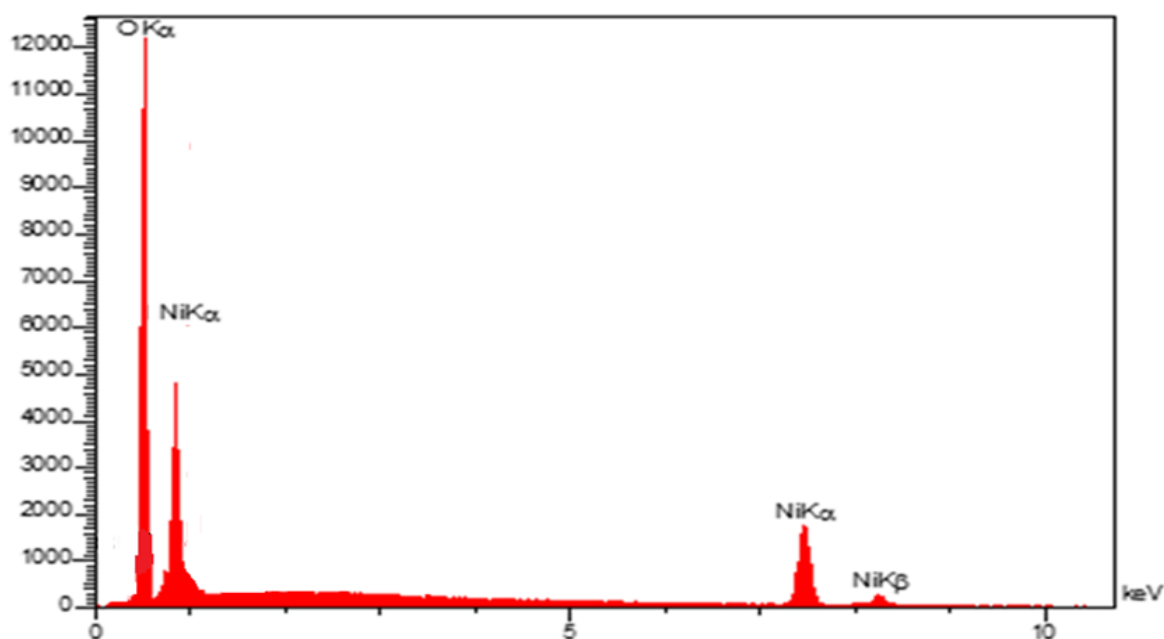
سایز ذرات با استفاده از نرم افزار Xpert محاسبه شده و برای گزارش بهترین اندازه از بلندترین پیک استفاده شده است.

شکل (۴) تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می‌دهد. نانو بلورهای سنتز شده تقریباً مورفولوژی یکسان و سطحی متخلخل دارند.



شکل ۴- تصویر SEM نانو ذرات نیکل اکسید

نتایج حاصل از (EDX) نانو ذرات نیکل اکسید در شکل (۵) نشان داده شده است. بر اساس این نتایج نمونه‌ی سنتز شده از عنصرهای اکسیژن و نیکل تشکیل شده است. درصد وزنی و جرمی عناصر موجود در نمونه در جدول (۲) وارد شده است.



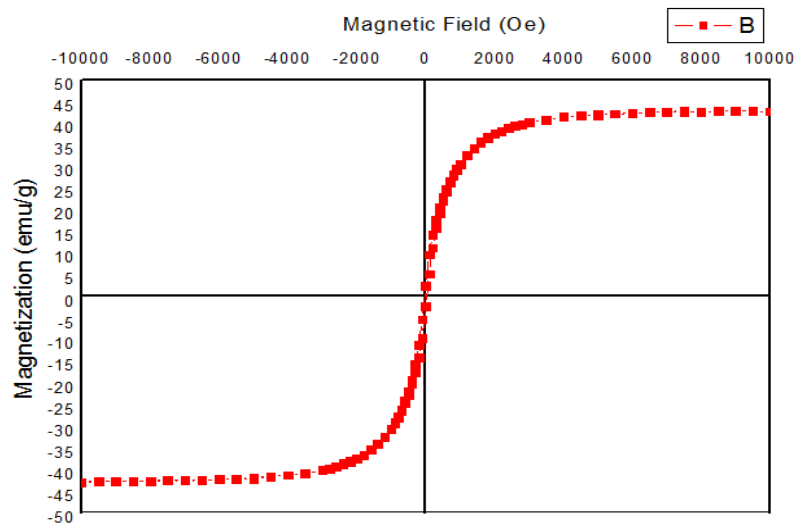
شکل ۵- طیف EDX نانو ذرات نیکل اکسید

جدول ۲. اطلاعات بدست آمده از EDX

جدول ۲. اطلاعات بدست آمده از EDX

عنصر	درصد وزنی	درصد اتمی
O	۵۵/۷۰	۷۳/۳۳
Ni	۴۴/۳۰	۲۶/۶۶

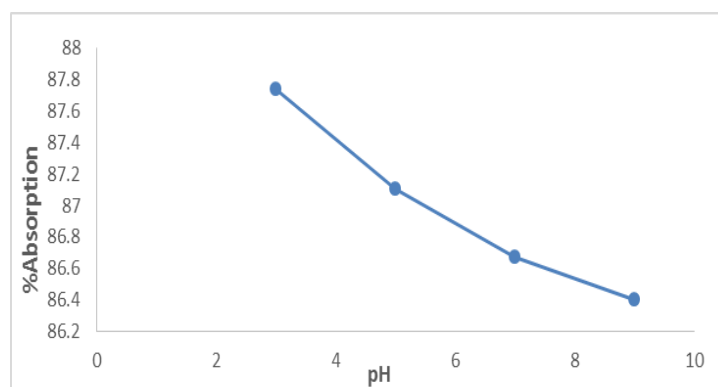
شکل (۶) منحنی هیستریزس نانو ذرات تهیه شده را در میدان مغناطیسی ۱۰۰۰۰- تا ۱۰۰۰۰ اورستد نشان می‌دهد. با توجه به این منحنی و شدت مغناطش می‌توان نتیجه گرفت که نمونه‌ی مورد نظر سوپر پارامگناطیس شده است. با توجه به نبود حلقه هیستریزس در ترکیب مورد نظر و  $H_c=0$  و رسیدن به اشباع کامل از محدوده ۱۰۰۰۰- تا ۱۰۰۰۰ نمونه خاصیت سوپر پارامگناطیس دارد و همچنین میزان Ms برای این ترکیب بین ۴۲- تا ۴۲ می‌باشد که دلیلی بر خاصیت مغناطیسی قوی ترکیب می‌باشد.



شکل ۶- منحنی هیستریزیس نانو ذرات نیکل اکسید

## ۲-۲- بررسی اثر pH اولیه بر جذب سطحی آلومینون

منحنی تغییرات درصد جذب آلومینون در pH های مختلف (از pH=۳ تا pH=۹) که در شکل (۷) آمده نشان می‌دهد ظرفیت جذب نانو ذرات نیکل اکسید با افزایش pH کاهش می‌یابد و بیشترین درصد جذب سطحی آلومینون در pH=۳ بدست آمده است. جذب بیشتر آلومینون در pH پایین‌تر، ممکن است در اثر جذب الکترو استاتیک بین یون‌های رنگی با بار منفی و سطح جاذب با بار مثبت باشد. در pH پایین‌تر، پروتون‌های بیشتری در دسترس خواهند بود که موجب افزایش جذب آلومینون می‌شود [9].

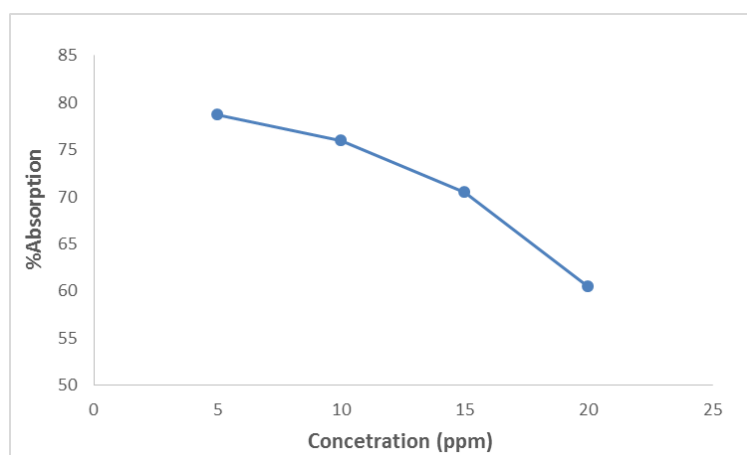


شکل ۷- منحنی تغییرات جذب سطحی آلومینون توسط نانو ذرات نیکل اکسید (شرایط آزمایش: ۰/۵ گرم جاذب، ۲۰ دقیقه هم زدن، حجم اولیه ی ۱۰ میلی لیتر، غلظت اولیه ی ۵ppm)



## ۲-۳- بررسی اثر غلظت اولیه آلومینون بر جذب سطحی آلومینون

منحنی تغییرات درصد جذب آلومینون در غلظت‌های اولیه‌ی مختلف (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ میلی گرم بر لیتر) که در شکل (۸) آمده نشان می‌دهد جذب آلومینون با افزایش غلظت اولیه کاهش می‌یابد. جذب بیشتر آلومینون در غلظت‌های اولیه مختلف، بر روی جذب به نسبت تعداد مول‌های اولیه آلومینون به مکان‌های جذب بستگی دارد. در نتیجه در غلظت پایین تعداد مول‌های آلومینون نسبت به مکان‌های جذب کمتر بوده و جذب در این غلظت بیشتر بوده است [10].



شکل ۸- تغییرات درصد جذب آلومینون در غلظت‌های اولیه‌ی مختلف توسط ذرات نانو نیکل اکسید (شرایط آزمایش: ۰/۵ گرم از جذب، ۲۰ دقیقه

هم‌زدن، pH = ۳)

## ۳-۳- مطالعه ایزوترم‌های جذب سطحی

ایزوترم‌های جذب سطحی، نشان دهنده‌ی رابطه غلظت آنالیت جذب شده در واحد جرم جذب بر روی غلظت آنالیت باقی مانده در محلول هستند. مطالعه ایزوترم‌های جذب به ما این امکان را می‌دهد که بوسیله روش‌های ریاضی خواص سطح جذب، انرژی جذب و مکانیسم آن را بررسی کنیم. ایزوترم‌های جذب سطحی توسط مدل ریاضی تعریف شده بررسی می‌شود. در این کار تحقیقاتی چهار مدل ایزوترم جذب سطحی شامل ایزوترم‌های لانگموئر، لانگموئر-فرندلیچ، فرندلیچ و توس مورد بررسی قرار گرفته اند [6].

## ایزوترم لانگموئر

ایزوترم لانگموئر بر اساس فرآیند جذب سطحی تک لایه از آنالیت بر روی جذب است. این مدل بر اساس سه فرض استوار است.

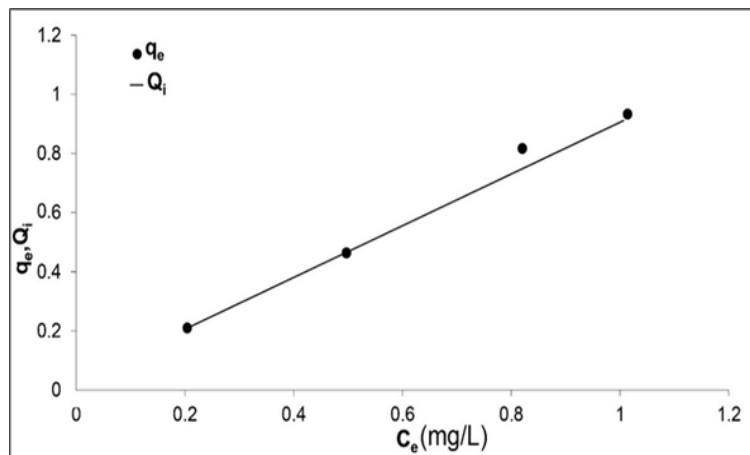
هر مکان جذب، تک مولکول ماده جذب شونده را در خود نگه می‌دارد.

همه مکان‌های جذب سطحی شبیه هم می‌باشند.

هیچ اثر متقابلی بین مولکول‌های جذب شونده روی مکان‌های جذب مجاور هم وجود ندارد.

$$q_e = \frac{K_L \times C_e \times q_{max}}{1 + (K_L \times C_e)}$$

که در این معادله  $q_e$  مقدار جذب شده بر روی جاذب در حالت تعادل  $q_{max}$  (mg/g) بیشترین مقدار غلظت جذب شونده بر روی جاذب  $C_e$  (mg/g)، غلظت جذب شونده در حالت تعادل  $K_L$  (mg/L) ثابت مرتبط با گرمای جذب سطحی (l/mg) می‌باشد [۱۱]. منحنی ایزوترم جذب سطحی لانگموئر در شکل (۹) نشان داده شده است، که در آن جذب سطحی آلومینون توسط نیکل اکسید ( $q_e$ ) بر اساس داده‌های تجربی ( $Q_i$ ) رسم شده است.



شکل ۹- منحنی ایزوترم لانگموئر

### ایزوترم فرنرلیچ

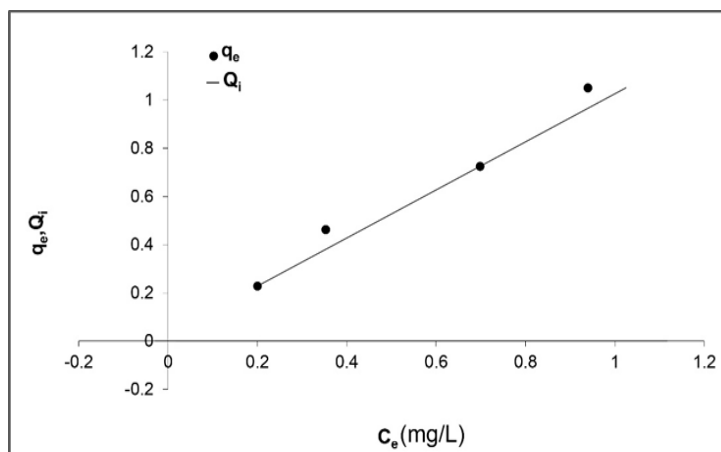
ایزوترم فرنرلیچ جذب سطحی را بر روی سطح ناهمگون توضیح می‌دهد و بیان می‌دارد که جذب شونده به صورت چند لایه بر روی جاذب جذب می‌شود. این ایزوترم در بررسی جذب سطحی انواع ترکیبات آلی و معدنی استفاده می‌شود. با توجه به معادله‌ی این ایزوترم. برای یک جذب سطحی مطلوب مقدار  $n$  ما بین یک تا ده است. مقادیر بزرگتر  $n$ ، به برهم‌کنش‌های قوی‌تر ما بین جاذب و جذب شونده دلالت دارد. هنگامی که  $N=1$  باشد، بدین معنی است که جذب سطحی برای تمامی مکان‌های جذبی دارای انرژی‌های یکسان می‌باشد.

$$q_e = K \times (C_e)^{1/n}$$

که در این معادله  $q_e$  مقدار جذب شونده بر روی جاذب در حالت تعادل (mg/g)،  $n$  شدت جذب

Ce غلظت جذب شونده در حالت تعادل (mg/L)، K ثابت مرتبط با ظرفیت جذب در یک غلظت  $(\frac{mg}{g})(\frac{L}{mg})^{1/n}$  است [۱۲].

منحنی ایزوترم جذب سطحی فرندلیچ بر اساس داده‌های تجربی (Qi) ترسیم و در شکل (۱۰) نشان داده شده است.



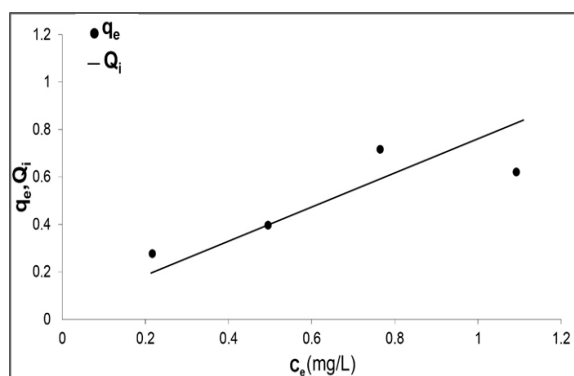
شکل ۱۰- منحنی ایزوترم فرندلیچ

#### ایزوترم لانگموئر-فرندلیچ

این ایزوترم ترکیبی از دو ایزوترم لانگموئر و فرندلیچ می‌باشد و توزیع متقارن انرژی جذب را نشان می‌دهد.

$$q_e = \frac{(K \times C_e)^n \times q_{max}}{1 + (K \times C_e)^n}$$

که در این معادله  $q_e$  مقدار جذب شده بر روی جاذب در حالت تعادل (mg/g)، n فاکتور غیر یکنواختی سطح،  $C_e$  غلظت جذب شونده در حالت تعادل (mg/L)، K ثابت لانگموئر-فرندلیچ،  $q_{max}$  ماکزیمم غلظت تئوری تک لایه جذب شونده در جاذب بر حسب (mg/g) جاذب است [۱۳]. منحنی ایزوترم جذب سطحی لانگموئر-فرندلیچ در شکل (۱۱) آمده است که در آن جذب سطحی آلومینون توسط نیکل اکسید ( $q_e$ ) بر اساس داده‌های تجربی (Qi) نشان داده شده است



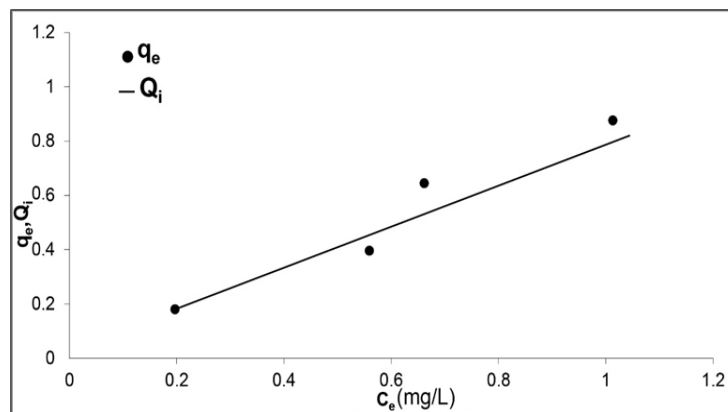
شکل ۱۱- منحنی ایزوترم لانگموئر-فرندلیچ

## ایزوترم توس

ایزوترم توس برای جذب در سطح غیر یکنواخت بدون بر هم کنش جانبی تعریف شده است و توزیع انرژی نامتقارن به انرژی جذب پایین مربوط می شود.

$$q_e = \frac{(K \times C_e)^n}{(1 + (K \times C_e)^n)^{1/n}}$$

که در این معادله  $q_e$  مقدار جذب شده بر روی جذب در حالت تعادل (mg/g) ،  $n$  فاکتور غیر یکنواختی سطح،  $C_e$  غلظت جذب شونده در حالت تعادل (mg/L) ،  $K$  ثابت توس،  $q_{max}$  ماکزیمم غلظت تئوری تک لایه جذب شونده در جذب بر حسب (mg/g) جذب است [۱۴]. در شکل (۱۲) منحنی جذب سطحی ایزوترم توس نشان داده شده است، که در آن جذب سطحی آلومینون توسط نیکل اکسید ( $q_e$ ) براساس داده های تجربی ( $Q_i$ ) رسم شده است.



شکل ۱۲- منحنی ایزوترم توس

با توجه به مقدار  $q_{max}$  محاسبه شده و همچنین مقدار  $R$  به دست آمده می توان نتیجه گرفت جذب آلومینون توسط نیکل اکسید با این ایزوترم تطابق ندارد و این بدین معناست که جذب بر سطح بصورت غیر یکنواخت و همراه با برهم کنش جانبی است.

در جدول (۳) پارامترهای محاسبه شده حاصل از تطبیق ایزوترم های جذب سطحی آلومینون توسط جذب داده شده است. با توجه به مقدار محاسبه شده  $q_{max}$  و همچنین مقدار  $R$  می توان نتیجه گرفت جذب آلومینون توسط جذب (نانو ذرات نیکل اکسید) تطابق خوبی با ایزوترم لانگموئر دارد.

جدول (۳) پارامترهای محاسبه شده حاصل از تطبیق ایزوترم‌های جذب سطحی آلومینون توسط جاذب

	Calculation Method	Estimated parameters			
		Equation ( $Q_i, q_e$ )	n	k	$q_{max}$
Langmuir	$(K \times C_e \times q_{max}) / (1 + kC_e)$	-	0.00077	72.97	0.247
Freundlich	$KC_e^{1/n}$	0.18	9.0917	-	0.371
Langmuir	$(KC)^n q_{max} / (1 + (KC)^n)$	45.56	0.117	28.917	0.375
- Freundlich					
Toth	$KCq_{max} / (1 + (KC)^n)^{1/n}$	6.641	0.0636	12.34	0.48

### ۳-۴- مطالعه سینتیک‌های جذب سطحی

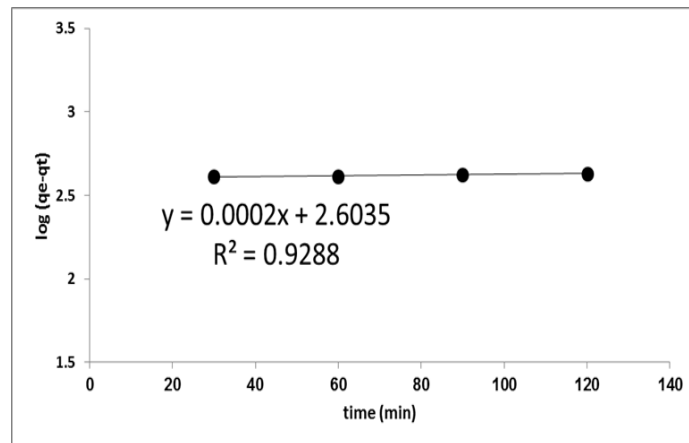
سینتیک جذب به عنوان سرعت حذف جذب شونده، زمان اقامت جذب شونده در حد فاصل جامد-محلول را کنترل می‌کند. برای سینتیک جذب سطحی مدل‌های مختلفی وجود دارد، که هر کدام مکانیسم و سرعت را به طریقی بیان می‌کند. در این کار تحقیقاتی سینتیک فرآیند جذب با استفاده از مدل‌های شبه درجه اول و شبه درجه دوم، بررسی شدند [۱۵].

#### سینتیک شبه درجه اول

فرآیند جذب سطحی در دو مرحله، انتقال مولکول جذب شونده از محلول به سطح جاذب انتقال می‌یابد و در مرحله بعدی از سطح جاذب به داخل آن نفوذ می‌کند در این سینتیک، مرحله دوم فرآیندی آهسته و مرحله تعیین کننده سرعت می‌باشد. طبق سینتیک شبه درجه اول، واکنش جذب به ظرفیت جاذب بستگی دارد [15].

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t$$

که در این رابطه  $q_e$  ظرفیت جذب سطحی در زمان  $t$  (mg/g)،  $q_e$  ظرفیت جاذب سطحی در زمان تعادل (mg/g)،  $k_1$  ثابت سرعت واکنش درجه اول ( $\text{min}^{-1}$ ) و  $t$  زمان (min) است. اگر سینتیک شبه درجه اول در این واکنش صادق باشد بایستی نمودار  $\text{Log}(q_e - qt)$  نسبت به  $t$  خطی باشد. شکل (۱۳) نمودار تطبیق داده‌های تجربی با رابطه خطی سرعت درجه اول برای جذب آلومینون می‌باشد.



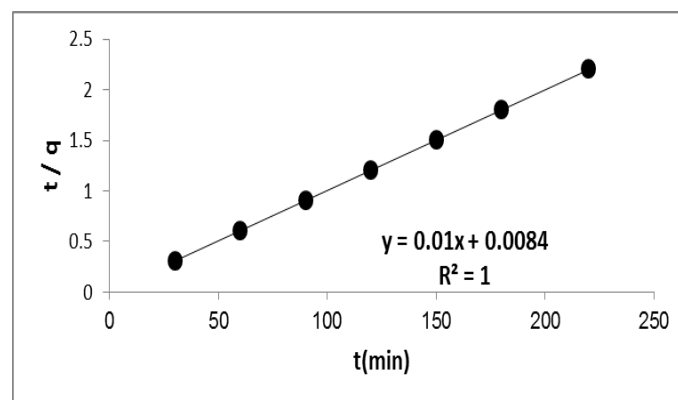
شکل ۱۳- تطبیق داده‌های تجربی با رابطه خطی سرعت درجه اول برای جذب آلومینون

### سینتیک شبه درجه دوم

سینتیک شبه درجه دوم بر اساس معادله زیر تعریف می‌شود [15].

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

که در این رابطه  $q_e$  ظرفیت جذب سطحی در زمان  $t$  (mg/g)،  $q_e$  ظرفیت جاذب سطحی در زمان تعادل (mg/g)،  $k_2$  ثابت سرعت واکنش درجه دوم (g/mg × min) و  $t$  زمان (min) است. چنانچه فرآیند جذب از رابطه سرعت درجه دوم تبعیت کند، نمودار  $t/q_t$  نسبت به  $t$  بایستی خطی باشد. شکل (۱۴) نمودار رسم شده برای تطبیق داده‌های تجربی با رابطه خطی سرعت درجه دوم برای جذب آلومینون را نشان می‌دهد.



شکل ۱۴- تطبیق داده‌های تجربی با رابطه خطی سرعت درجه دوم برای جذب آلومینون

با توجه به مقدار  $R$  به دست آمده از نمودار شکل (۱۴) مطابقت خوب داده‌ها با رابطه سینتیک درجه دوم تایید می‌شود.

## ۴- نتیجه گیری

نتایج حاصل از طیف سنجی FT-IR تشکیل پیوند کوالانسی NO را تایید می کند. نتایج حاصل از XRD بیانگر این واقعیت است که نمونه کلسینه شده دارای تقارن مکعبی و تک فاز بوده و اندازه ی ذرات در مقیاس نانو می باشد. نتایج حاصل از EDX بیانگر آن است که نمونه مورد بررسی از عنصرهای اکسیژن و نیکل تشکیل شده است. نتایج حاصل از SEM بیانگر آن است که نانو ذرات تهیه شده دارای مورفولوژی تقریباً یکسان و متخلخل می باشد. نتایج حاصل از VSM بیانگر آن است که نمونه تهیه شده دارای خاصیت سوپر پارا مغناطیسی با اشباع مغناطیسی بالا می باشد. تاثیر عواملی همانند pH و غلظت اولیه ی آلومینون مورد بررسی قرارگرفت و شرایط بهینه ی مورد نظر به دست آمد. انواع سینتیک های جذب سطحی شامل درجه اول، درجه دوم، الویچ و نفوذ درون مولکولی بررسی شدند و نتایج به دست آمده نشان می دهد که مکانیسم جذب برای جذب سطحی آلومینون از نوع سینتیک درجه دوم است. در شرایط بهینه، انواع مختلف ایزوترم ها شامل ایزوترم لانگموئر، فرنرلیچ، لانگموئر- فرنرلیچ، توس و خان مورد ارزیابی قرار گرفتند که ایزوترم لانگموئر بهترین مطابقت را برای جذب سطحی آلومینون نشان داد و این یعنی جذب سطحی آلومینون از نوع جذب سطحی فیزیکی و به صورت تک لایه بوده است.

## ۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه سیستان و بلوچستان صمیمانه تشکر می نمایند.

## ۶-مراجع

- [1] Y.Wu, Y. He, T. Wu, Weng, H. Wan, *Mater. Lett.* **61** (2014) 1207.
- [2] T. Mahmood, M. T. Saddique, A. Naeem, S. Mustafa, J. Hussain, B. Dilara, *J. Non-Crystal. Solids.* **375** (2011) 1016.
- [3] N.M. Hosny, *Polyhedron.* **30** (2011) 470.
- [4] Y. Artioli, *Ecological Processes.* **60** (2008) 213.
- [5] W.H. Smith, E.E. Sager, I.J. Siewers, *Analytical Chemistry.* **21** (1949) 1335.
- [6] K. Nakamoto, "Infraed and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", fourth edition, Wiley, New York, (1986).
- [7] M.R.C. Moore, "X-Ray diffractions and Identification and Analysis of Caly Minerals", Oxford University press, New Yourk, (1989).
- [8] Z. Song, L. Chen, J. Hu, R. Richards, *Nanotechnology.* **20** (2009) 275.
- [9] Y. Mahaleh, SK. Sadrnezhaad, D. Hosseini, *Journal of Nanomaterials.* **11** (2008) 976.
- [10] J.M. Thomas, W.J. Thomas, "Principle and Practice of Heterogeneous Catalysis", VCH. Publication, INC., New Yourk. **23** (1996) 32.
- [11] S.K. Rangrajan, *Electroanalytical Chemistry.* **229** (1973) 61.

- 
- [12] R. Abu-Ellella, M.E. Ossman, M. Abd-Elfatah, A. Elgendy, *Deslination and Water Treatment*. **51** ( 2013) 3472.
- [13] S. Gharibe, L. Vafayi, Sh. Afshar, *Journal of Applied Chemistry*. **7(23)** (2012) 43.
- [14] S. Lagergren, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*. **24(4)** (1898) 39.
- [15] U. Refique, A. Imtiazl, A. Khan, *Water Sustaninability*. **2(4)** (2012) 233-244.