

# بررسی سینتیک و ایزوترم فرآیند جذب سطحی نانو ذرات نیکل اکسید در حذف رنگ خوراکی از پساب صنعتی

فریبا محسنی، نیلوفر اکبرزاده تربتی\*، طاهره کندی  
گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۸/۱۱/۲۸ تاریخ تصحیح: ۹۹/۰۶/۱۸ تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۶/۱۸

## چکیده

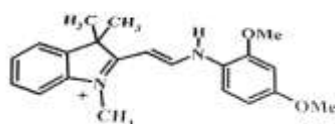
در این پژوهش نانو ذرات نیکل اکسید توسط روش هم‌رسوبی تهیه و با استفاده از روش های *FT-IR*, *XRD*, *VSM* و *SEM* شناسایی شد. نتایج حاصل از طیف سنجی مادون قرمز (*FT-IR*) تشکیل پیوند کوالانسی نیکل اکسید در نمونه تهیه شده را تأیید کرد. پراش پرتو ایکس (*XRD*) نشان داد که نمونه‌ی مورد نظر تک فاز، دارای تقارن مکعبی با اندازه ۵۷ نانومتر می‌باشند. از نانو ذرات تهیه شده به عنوان جاذب رنگ خوراکی استفاده گردید. بیشترین درصد حذف رنگ خوراکی در  $pH=7$  و غلظت  $15 \text{ ppm}$  صورت گرفت. در شرایط بهینه، برای مدل سازی رفتار جذب سطحی، ایزوترم های جذب سطحی لانگمویر، فرندلیچ، لانگمویر-فرندلیچ و توت بررسی شدند. بررسی ایزوترم لانگمویر ( $R^2=0.980$ ) نشان داد که جذب رنگ خوراکی بر روی سطح جاذب به صورت تک لایه و یکنواخت است. سینتیک جذب سطحی برای حذف رنگ های خوراکی از پساب ها و فاضلاب ها توسط نانو ذرات نیکل اکسید مورد بررسی قرار گرفت. بررسی سینتیک رفتار جذبی رنگ خوراکی توسط نانو ذرات نیکل اکسید (جاذب) مدل سرعت درجه دوم را نشان داد. کلمات کلیدی: ایزوترم، لانگمویر، رنگ خوراکی.

## ۱- مقدمه

در سالهای اخیر کیفیت ساختاری ترکیبات نانو به طور چشم گیر نسبت به ترکیبات دیگر مورد توجه قرار گرفته است. ویژگی های نانوذرات اکسید فلزی از جمله خصوصیات جذبی بالا، نفوذ بسیار سریع، مساحت سطحی بالا و نقص های ساختاری توجه محققان را به خود جلب کرده است [۱]. این ترکیبات به علت ساختار ویژه و منحصر به فردی که دارند باعث کاربرد فراوان در زمینه های فوتولتاییک، کاتالیزورها، حسگرها، موادسرامیکی و غیره شده اند. به عنوان مثال از جمله کاربردهای نانو ذرات اکسید نیکل در زمینه های رنگ سازی، حسگرهای دما، فیلترهای نوری فعال، کاتالیزورها، رنگدانه های سرامیک و شیشه، ساخت باتری های قلیایی و... می باشد. [۲ و ۳]. یکی از تکنولوژی های موثر برای تصفیه ی فاضلاب های رنگی استفاده از نانو ذرات فلزی است. فرآیند جذب سطحی بدلیل هزینه پایین و توانایی اجرای ساده نسبت به سایر روشها در اولویت قرار می گیرد. نانوذرات نیکل اکسید با داشتن اندازه  $100 - 1 \text{ nm}$  دارای مساحت سطحی ویژه بالایی هستند و جاذب های موثری به شمار می روند [۴]. در فرایند جذب سطحی، جذب شونده به صورت توده های گازی شکل و

یا مایع بر روی سطح یک جامد و گاهی روی سطح مایع می‌چسبند، طی این مرحله جذب شونده به داخل ساختار جاذب نفوذ نمی‌کند [۵]. ایزوترم جذب، روشی مهم در توصیف چگونگی تأثیر مقدار ماده حل شده با جاذب است. همچنین روشی مناسب و ضروری در طراحی و بهینه سازی فرآیندهای جذب محسوب می‌شود و از نظر علمی و نظری بسیار حایز اهمیت است. ایزوترم های جذب سطحی تعادلی، برای تشریح حالت تعادل جزئی جذب شونده و جاذب، در طراحی سیستم‌های جذب سطحی از اهمیت فوق العاده ای برخوردارند [۶]. به بیانی دیگر با استفاده از داده‌های حاصل از منحنی‌های جذبی می‌توان، ارتباط بین مقدار آنالیت جذب شده توسط جاذب و مقدار باقی مانده در محلول در زمان تعادل را بدست آورد و در نهایت اطلاعاتی راجع به ویژگی‌های سطح و تمایل جاذب به جذب شونده را بدست آورد. روابط تعادلی بوسیله ایزوترم‌های جذب سطحی بیان می‌شود. همچنین ایزوترم‌های جذب جهت تعیین نوع برهمکنش بین جاذب و جذب شونده مورد استفاده قرار می‌گیرند. داده‌های ایزوترمی قابل تطبیق با انواع مدل های ایزوترمی است و در نهایت مدل مناسب برای بررسی فرآیند مورد نظر تعیین می‌شود [۷]. یکی از مهمترین فاکتورها برای طراحی سیستم جذب سطحی، سرعت فرآیند جذب است، که توسط سینتیک سیستم کنترل می‌شود. سینتیک جذب به خواص فیزیکی یا شیمیایی ماده و یا جاذب بستگی دارد که مکانیزم جذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد. [۸ و ۹].

رنگ‌های خوراکی مصنوعی ترکیباتی هستند که در صنایع غذایی استفاده می‌شوند. علاوه بر آن این رنگ‌ها کاربردهای متنوع دیگری از قبیل استفاده در لوازم آرایشی، صنایع داروسازی، صنایع دستی و تجهیزات پزشکی دارند. رنگ زرد خوراکی (کد ۱۱۲)، نیز یک ترکیب ساخته شده است که در صنایع غذایی استفاده می‌شود. ساختار مولکولی این ترکیب در شکل (۱) آمده است.



شما تیک ۱- ساختار مولکولی رنگ خوراکی زرد (کد ۱۱۲)

قابل ذکر است که این رنگ‌ها یکی از مهمترین منابع آلاینده آب به شمار می‌آیند و در برابر فرایندهای تصفیه فیزیکی، شیمیایی و زیست شناختی رایج فاضلاب‌ها مقاوم هستند. پساب‌های صنعتی ناشی از عملیات رنگرزی و صنایع غذایی در اثر ارتباط با آب‌های سطحی ایجاد رنگ می‌نمایند و مشکلات فراوانی نظیر آلودگی آب‌ها و اثرات مخرب بر محیط زیست، سلامتی موجودات زنده و بیماری‌هایی نظیر سرطان ایجاد می‌کنند. امروزه فرآیند جذب سطحی با استفاده از نانو جاذب‌هایی نظیر نانو

ذرات نیکل اکسید به عنوان مناسبترین تکنیک در حذف آلاینده‌های رنگی و بهبود کیفیت پساب‌ها و فاضلاب صنایع به منظور استفاده مجدد به لحاظ هزینه کم، طراحی آسان، سهولت در بهره‌برداری و عدم حساسیت نسبت به مواد سمی، فرایندی شناخته شده است [۳].

در این تحقیق نانو ذرات نیکل اکسید به روش هم رسوبی تهیه شد و به عنوان جاذب در جذب رنگ خوراکی از پساب‌ها و فاضلاب‌ها مورد استفاده قرار گرفت. بدین منظور اثر غلظت اولیه‌ی رنگ خوراکی و pH مورد بررسی قرار گرفت. همچنین به منظور درک مکانیسم و بازده جذب توسط نانوذرات نیکل اکسید، ایزوترم‌های جذب سطحی و سنتیک جذب نیز مطالعه شدند.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

برای تهیه نانو ذرات نیکل اکسید، از نمک نیکل (II) کلرید شش آبه ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )، اولئیک اسید  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}$  ( $\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ )، هیدروکسید سدیم ( $\text{NaOH}$ ) و هیدروکلریک اسید ( $\text{HCl}$ ) استفاده شد. همه مواد با خلوص ۹۹٪ و ساخت شرکت مرک آلمان بوده‌اند.

### ۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

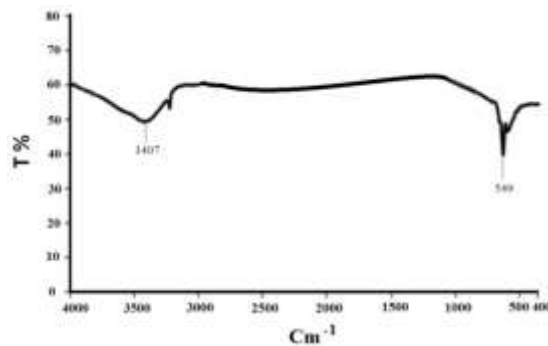
در این کار تحقیقاتی، از طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی پراش انرژی (EDX) برای شناسایی نانوذرات سنتز شده استفاده شد. طیف مادون قرمز در محدوده  $4000\text{-cm}^{-1}$  (۴۰۰۰) توسط طیف سنج Shimadzu-470 ثبت شد. خواص مغناطیسی نانوذرات سنتز شده با استفاده از یک طیف سنج نمونه ارتعاشی (VSM) ساخت کشور آمریکا در دانشگاه سیستان و بلوچستان بررسی شده‌اند.

### ۳- تهیه نانو ذرات نیکل اکسید

به منظور سنتز نانو ذرات نیکل اکسید به روش هم‌رسوبی، ابتدا محلول ۱/۰ مولار از نیکل (II) کلرید به عنوان پیش ماده تهیه و به آن اسید اولئیک (۱ mL) اضافه شد. محلول مورد نظر بر روی همزن با سرعت زیاد در دمای اتاق قرار گرفت. در مرحله بعد محلول ۰/۲ مولار سدیم هیدروکسید به صورت قطره قطره به محلول تهیه شده در مرحله قبل اضافه شد تا pH محلول به ۱۰ برسد. پس از اتمام این مرحله، رسوب حاصل از آن صاف و با آب مقطر شسته شد. رسوب بدست آمده به مدت ۲/۵ ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس در کوره قرار گرفت و در نهایت نانو ذرات نیکل اکسید به عنوان جاذب بدست آمد. سپس برای انجام آزمایش‌های حذف رنگ، محلولی از رنگ خوراکی با غلظت ۱۰۰ ppm در آب تهیه شد و از آن محلول‌هایی با غلظت‌های ۲۰، ۱۵، ۱۰ و ۵ ppm بدست آمد. مقدار جاذب نیز در کلیه آزمایش‌ها ۰/۱ گرم بوده است.

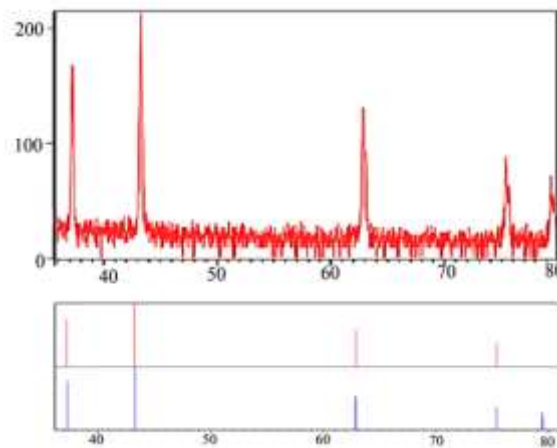
### ۱-۳- شناسایی نانو ذرات نیکل اکسید

طیف مادون قرمز نانو ذرات نیکل اکسید در محیط قرص KBr در شکل (۲) نشان داده شده است. نوار پهن در  $3407 \text{ cm}^{-1}$  به فرکانس ارتعاشی پیوند O-H مربوط به مولکولهای آب جذب سطحی شده، نسبت داده می شود. باند تیز در  $549 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده ی فرکانس ارتعاشی پیوند Ni-O می باشد. [۱۰]. طیف FT-IR تشکیل نانو ذرات نیکل اکسید را تأیید می کند.



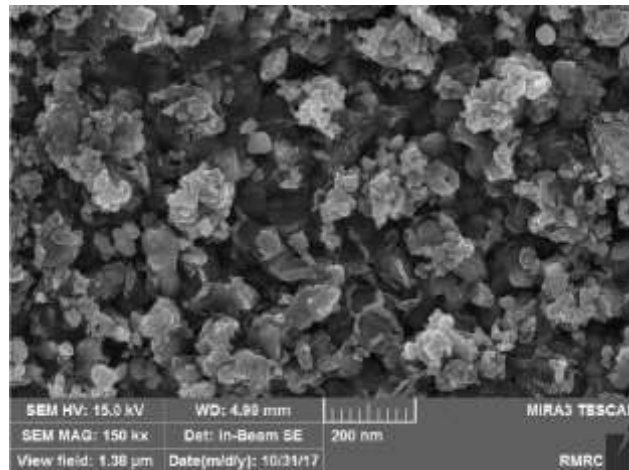
شکل ۲- طیف FT-IR نانو ذرات نیکل اکسید

پراش پرتوی ایکس برای تعیین نوع ساختار کریستالی نانو ذره مورد استفاده قرار گرفت. الگوی XRD نانو ذره نیکل اکسید تهیه شده در شکل (۳) نشان داده شده است. اندازه بلورکها با استفاده از داده های به دست آمده از معادله Scherrer-Debye  $57 \text{ nm}$  نانومتر با اندیس های میلر (۰۱۱) بدست آمد [۱۱]. این تصویر با الگوی استاندارد XRD حاصل از NiO (کارت JCPDS شماره ۰۴۴-۰۰-۱۱۵۹) همخوانی دارد. بلورها دارای فاز کریستالی مکعبی با گروه فضایی  $R_{3n}$  می باشند.



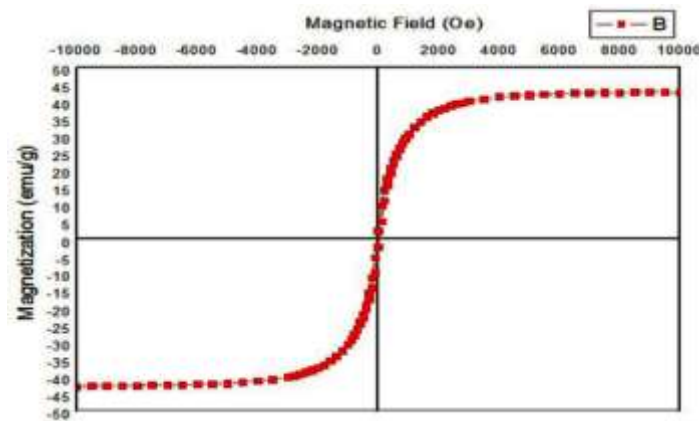
شکل ۳ - الگوی XRD نانو ذرات نیکل اکسید

شکل ۴ تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی را نشان می دهد. نانو کریستالهای سنتز شده تقریباً مورفولوژی یکسان و تخلخل بالایی دارند [۱۲]. اندازه برآورد شده از نانو ذرات به کمک روش های XRD و تصاویر SEM یکدیگر را تأیید می کند.



شکل ۴- تصویر SEM نانوذرات نیکل اکسید

نمودار مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) نانوذرات نیکل اکسید در میدان مغناطیسی ۱۰۰۰۰- تا ۱۰۰۰۰۰ اورستد در شکل (۵) نشان داده شده است. با توجه شکل، نمودار فاقد حلقه پسماند است و نشان دهنده این است که نانو ذره نیکل اکسید خصلت پارامغناطیس دارد. [۱۳].



شکل ۵- نمودار مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) نانوذرات نیکل اکسید

#### ۴- بررسی عملکرد جاذب

در این مطالعه بررسی جذب رنگ مواد غذایی (رنگ زرد، کد ۱۲۲) با استفاده از نانو ذرات نیکل اکسید به عنوان جاذب در غلظت های مختلفی از رنگ خوراکی انجام شد. در این آزمایشها مقدار جاذب و دما ثابت و بترتیب برابر ۰/۱ گرم و  $25^{\circ}\text{C}$  می باشد. محلول حاوی جاذب و رنگ خوراکی با همزن مغناطیسی هم زده شده و پس از گذشت ۲۰ دقیقه جذب نمونه توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج حداکثر رنگ خوراکی یعنی ۳۰۶ نانومتر اندازه گیری شد و با استفاده از منحنی کالیبراسیون، غلظت تعیین گردید. به منظور بهبود راندمان و درصد جذب رنگ مواد غذایی، از پارامترهای مختلف از جمله pH و غلظت اولیه و تأثیر زمان تماس استفاده شد. درصد جذب رنگ مواد غذایی به کمک معادله (۱) مورد بررسی قرار گرفت:

$$\text{درصد جذب} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

و ظرفیت جذب سطحی مواد غذایی جذب شده در واحد جرم جاذب به کمک معادله (۲) ارزیابی شد:

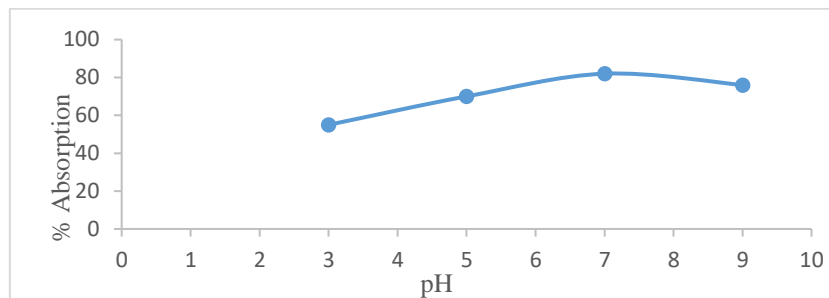
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2)$$

که در این معادله،  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی گونه‌ی هدف بر حسب  $\text{mg/mL}$  می‌باشد. همچنین  $V$  حجم محلول ( $\text{mL}$ )،  $m$  جرم جاذب ( $\text{gr}$ ) و  $q_e$  ظرفیت جذب سطحی است.

## ۵- بررسی عوامل مؤثر بر جذب سطحی

### ۵-۱- تعیین pH بهینه

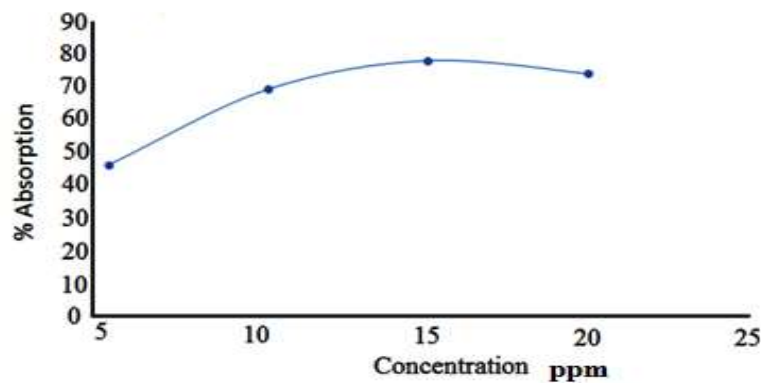
نمودار تغییرات جذب رنگ مواد غذایی در جاذب برای  $10 \text{ mL}$  محلول  $5 \text{ ppm}$  در pH های مختلف در شکل (۶) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، با افزایش pH میزان جذب رنگ مواد غذایی افزایش می‌یابد. جذب بیشتر برای رنگ مواد غذایی در pH اسیدی ممکن است و این به دلیل گرانش الکترواستاتیک بین سطح جاذب با بار مثبت و یونهای رنگی مواد غذایی با بار منفی می‌باشد. زیرا در pH اسیدی پروتونهای بیشتری باعث افزایش گرانش الکترواستاتیک بین یونهای رنگی مواد غذایی با بار منفی و سایت‌های جذب با بار مثبت می‌شود. بیشترین میزان جذب در  $\text{pH} = 7$  و با میزان  $82/6\%$  مشاهده می‌شود. در کلیه‌ی مراحل آزمایش، دما و غلظت جاذب ثابت بوده است. (دما  $25^\circ\text{C}$  و  $0/1$  گرم نانو ذرات نیکل اکسید به عنوان جاذب)



شکل ۶- تغییرات جذب رنگ مواد غذایی در جاذب با تغییر pH

### ۵-۲- تعیین غلظت بهینه

برای انجام این آزمایش، محلول‌هایی با غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ ppm از رنگ خوراکی در شرایط بهینه و در  $\text{pH} = 7$  تهیه شد. سپس  $0/1$  گرم از جاذب به هر یک از نمونه‌ها، در حین هم خوردن افزوده گردید. شکل (۷) نمودار جذب رنگ مواد غذایی در جاذب، در غلظت‌های مختلف رنگ خوراکی را نشان می‌دهد.



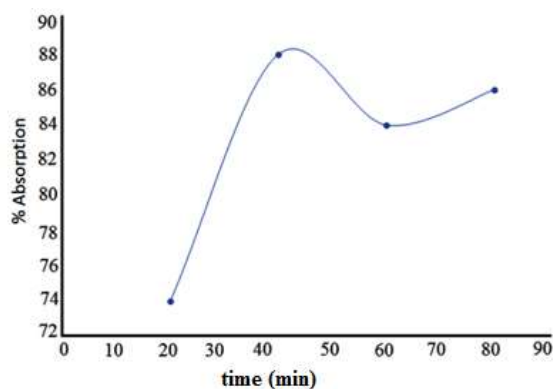
شکل ۷- تغییر جذب رنگ مواد غذایی بر جذب در  $\text{pH} = 7$

باتوجه به شکل ۷، با افزایش غلظت درصد جذب افزایش می‌یابد. در غلظت پایین، همه‌ی رنگ مواد غذایی موجود در محلول می‌تواند با مکان‌های اتصال روی سطح، در تماس باشد. بنابراین، درصد جذب در غلظت‌های کم افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت اولیه رنگ مواد غذایی، مکان‌های فعال سطح جذب کننده اشباع می‌شوند، بنابراین جذب آن کاهش می‌یابد. درصد جذب در غلظت‌های مشخص شده اندازه‌گیری شد. بالاترین درصد جذب در غلظت ۱۵ ppm مشاهده گردید، به این معنی که غلظت ۱۵ ppm بهینه است.

همانطور که در نمودار دیده می‌شود، با افزایش غلظت رنگ میزان جذب افزایش پیدا می‌کند. به این دلیل که افزایش غلظت باعث افزایش برخوردهای موثر بین جذب و رنگ می‌شود. بیشترین جذب در در دقایق اولیه رخ می‌دهد. با گذشت زمان نقاط فعال سطح جذب اشغال می‌شود و سرعت جذب، کاهش زمانی پیدا کرده و تقریباً ثابت می‌شود. [۱۴]

### ۳-۵- تعیین زمان بهینه

جهت تعیین زمانی که در آن بیشترین جذب رخ می‌دهد، محلولی با غلظت ۱۵ ppm از رنگ مواد غذایی در  $\text{pH} = 7$  تهیه و به آن ۰/۱ گرم جاذب افزوده شد. سپس جذب در محدوده زمانی ۲۰-۸۰ min اندازه‌گیری شد. (لازم به ذکر است که تمام آزمایش‌ها در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  انجام شده است).



شکل ۸- درصد جذب رنگ مواد غذایی بر جذب در ۲۰-۸۰ min

با افزایش زمان تماس درصد حذف رنگ افزایش می‌یابد. و تا ۵۰ دقیقه اول بیشترین سرعت حذف وجود دارد. علت این امر وجود مکان های خالی در سطح جاذب است. با گذشت زمان مکان‌ها پر شده و ظرفیت جذب نانو ذره به مقدار ثابت و حالت تعادل و برابری بین مقدار رنگ جذب شده و واجذب می‌رسد. بعد از حالت تعادل مقدار جذب کمی افت پیدا کرده که علت آن را می‌توان واجذب عنوان نمود. به طوری که نانو ذره اشباع شده و دیگر قادر به جذب بیشتر رنگ نیست. در واقع با افزایش زمان تماس کارایی فرایند جذب افزایش یافته که این روند به علت وجود نیروهای قوی بین مولکولی رنگ و سطح جاذب می‌باشد. [۱۵]

## ۶- بررسی ایزوترم های جذب سطحی

برای انجام این آزمایش، محلول‌هایی با غلظت‌های ۲۰، ۱۵، ۱۰ و ۵ از رنگ خوراکی در شرایط بهینه pH=7 و زمان تماس ۴۰ دقیقه و دمای ۲۵°C تهیه شد. بعد از به دست آوردن غلظت تعادلی رنگ خوراکی در محلول‌ها، منحنی ایزوترم های مختلف ترسیم و مورد بررسی قرار گرفت.

### ۶-۱- بررسی ایزوترم های جذب سطحی رنگ خوراکی توسط نانو ذرات نیکل اکسید(جاذب)

#### ۶-۱-۱- ضریب همبستگی

برای بررسی داده های حاصل از محاسبات ایزوترم ها با داده های تجربی پارامتر R (ضریب همبستگی) تعریف شده است که در معادله (۳) نشان داده شده است .

$$R = \sqrt{\frac{\sum(Q_i - q_e)^2}{m-2}} \quad (3)$$

$Q_i$  - مقدار تجربی غلظت رنگ خوراکی جذب شده بر حسب (mg/g)جاذب

$q_e$  - مقدار غلظت رنگ خوراکی جذب شده با تخمین به وسیله معادله ی ایزوترم بر حسب (mg/g)جاذب

m تعداد داده به دست آمده از روش تجربی

R ضریب همبستگی

### ۶-۱-۲- بررسی ایزوترم لانگموئر جذب سطحی رنگ خوراکی

ایزوترم لانگموئر براساس فرایند جذب سطحی تک لایه از آنالیت بر روی جاذب مورد مطالعه قرار گرفت. این مدل بر سه فرضیه استوار است [۱۶].

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

(۲) همه مکان‌های جذب سطحی شبیه یکدیگر هستند.

(۳) هیچ اثر متقابلی بین مولکول های جذب شونده روی مکان های جذب مجاور وجود ندارد.



با توجه به فرض برابری سرعت جذب و واجذب آنالیت از سطح جذب برای حالت تعادل، معادله‌ی لانگموئر به صورت معادله (۴) می‌باشد [۱۷ و ۱۸].

$$C_e/q_e = 1/K_L q_m + C_e/q_m \quad (4)$$

$q_e$  = مقدار ماده جذب شده بر روی جاذب در حالت تعادل (mg/g)

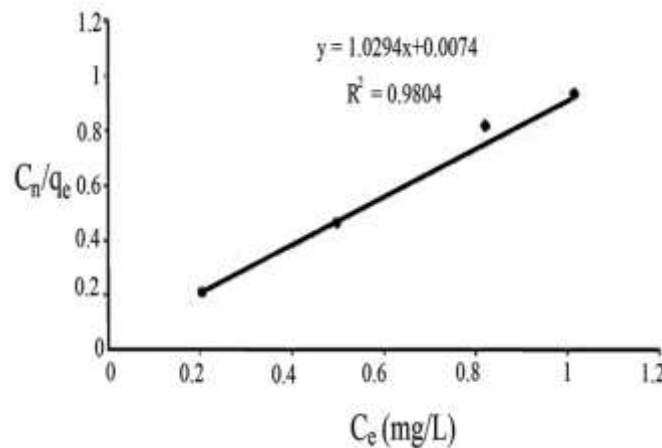
$q_{max}$  = بیشترین مقدار غلظت جذب شونده بر روی جاذب (mg/g)

$C_e$  = غلظت جذب شونده در حالت تعادل (mg/L)

$K_L$  = ثابت مرتبط با گرمای جذب سطحی (1/mg)

این معادله، مقدار غلظت جذب شونده در جاذب و محلول را نشان می‌دهد.

بیشترین مقدار غلظت جذب شونده بر روی جاذب ( $q_{max}$ ) به دست آمده از رابطه‌ی لانگموئر برابر با ۷۲/۹۷ mg/g است. منحنی ایزوترم جذب سطحی ایزوترم لانگموئر طبق رابطه به صورت خطی در شکل (۹) نشان داده شده است.



شکل ۹- منحنی جذب سطحی ایزوترم لانگموئر

مقدار  $R^2$  به دست آمده برای ایزوترم لانگموئر، تعیین می‌کند که جذب رنگ خوراکی بر روی سطح جاذب به صورت تک لایه و یکنواخت انجام می‌شود.

### ۳-۱-۶- بررسی ایزوترم فرنرلیچ جذب سطحی رنگ خوراکی

ایزوترم فرنرلیچ، جذب سطحی را بر روی سطح ناهمگون مورد بررسی قرار می‌دهد و چگونگی جذب جذب شونده به صورت چند لایه بر روی جاذب را ارزیابی می‌کند. ایزوترم فرنرلیچ در بررسی جذب سطحی انواع ترکیبات آلی و معدنی استفاده می‌شود. برای یک جذب سطحی مطلوب مقدار  $n$ ، بین یک تا ده است. مقادیر بزرگتر  $n$ ، به برهمکنش‌های قوی‌تر میان جاذب و جذب شونده دلالت دارد.  $n=1$  نشان دهنده‌ی این است که جذب سطحی برای تمام مکان‌های جذبی دارای انرژی‌های یکسان می‌باشد [۱۹].

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (5)$$

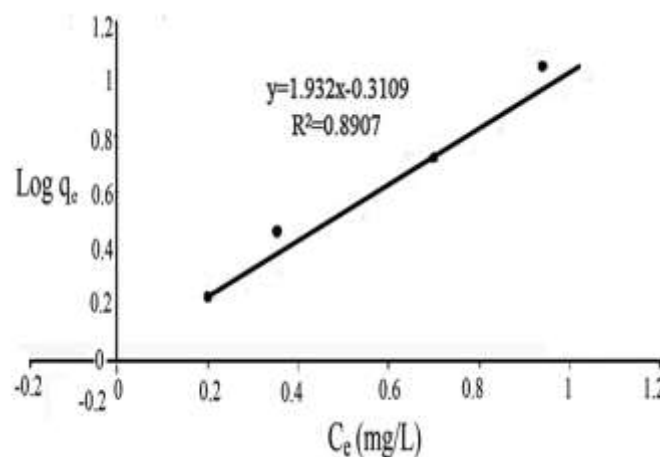
$q_e$  = مقدار جذب شونده بر روی جاذب در حالت تعادل (mg/g)

$n$  = شدت جذب

$C_e$  = غلظت جذب شونده در حالت تعادل (mg/L)

$K$  = ثابت مرتبط با ظرفیت جذب در یک غلظت واحد  $[(1/\text{mg})^{1/n} (\text{mg/g})^{1/n}]$ .

پارامترهای محاسبه شده حاصل از تطبیق با نرم افزار اکسل در جدول (۱) آمده است. منحنی خطی ایزوترم جذب سطحی فرندلیچ در شکل (۱۰) نشان داده شده است.



شکل ۱۰- منحنی جذب سطحی ایزوترم فرندلیچ

با توجه به مقدار  $R^2$  به دست آمده برای منحنی ایزوترم فرندلیچ، جذب سطحی رنگ خوراکی از رابطه این ایزوترم تبعیت نمی کند و این بدین معناست که جذب رنگ خوراکی بر روی سطح ناهمگون و به صورت چندلایه صورت نمی گیرد [۲۰].

#### ۴-۱-۶- بررسی ایزوترم لانگموئر- فرندلیچ جذب سطحی رنگ خوراکی

این ایزوترم ترکیبی از دو ایزوترم لانگموئر و فرندلیچ می باشد و نشان دهنده توزیع انرژی جذب است. معادله ایزوترم لانگموئر - فرندلیچ در رابطه (۵) تعریف شده است [۲۱ و ۲۲].

$$\log c_e/q_e = \log 1/Kq_m + 1/n(\log c_e) \quad (6)$$

$q_e$  = مقدار جذب شده بر روی جاذب در حالت تعادل (mg/g)

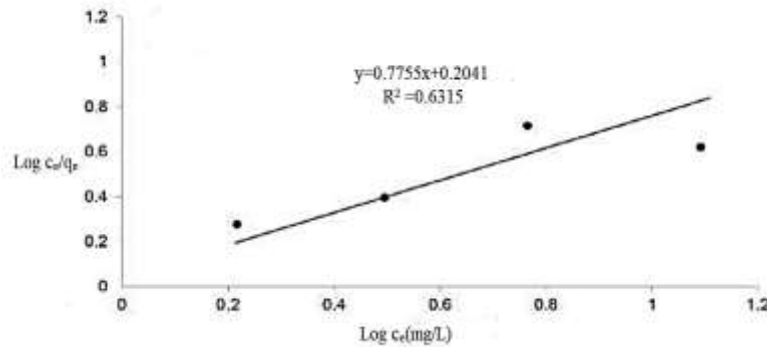
$N$  = فاکتور غیر یکنواختی سطح

$C_e$  = غلظت جذب شونده در حالت تعادل (mg/L)

$K$  = ثابت لانگموئر- فرندلیچ

$q_m$  = ماکزیمم غلظت تئوری تک لایه جذب شونده در جاذب بر حسب (mg/g) جاذب

پارامترهای محاسبه شده حاصل از تطبیق با نرم افزار اکسل در جدول (۱) آورده شده است. منحنی ایزوترم جذب سطحی لانگموئر-فرندلیچ در شکل (۱۱) آمده است.



شکل ۱۱- منحنی ایزوترم جذب سطحی لانگموئر-فرندلیچ

با توجه به مقدار  $q_{max}$  محاسبه شده و همچنین مقدار  $R^2$  به دست آمده از حل این معادله می توان نتیجه گرفت جذب رنگ خوراکی با این ایزوترم تطابق ندارد این بدین معناست که انرژی جذب به صورت متقارن توزیع نمی شود.

#### ۵-۱-۶- بررسی ایزوترم توث جذب سطحی رنگ خوراکی

ایزوترم توث برای جذب در سطح غیر یکنواخت بدون برهمکنش جانبی تعریف شده است و به توزیع انرژی نامتقارن با انرژی جذب پایین مربوط می شود. معادله ی توس در رابطه (۷) تعریف شده است [۲۳ و ۲۴].

$$\ln(q_e/k) = \ln c_e - 1/t \ln(a_t + c_e) \quad (7)$$

$q_e$  = مقدار جذب شده بر روی جاذب در حالت تعادل (mg/g)

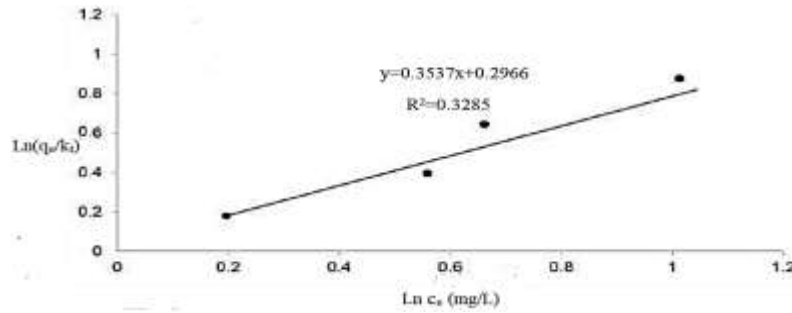
$n$  = فاکتور غیر یکنواختی سطح

$C_e$  = غلظت جذب شونده در حالت تعادل (mg/L)

$K$  = ثابت توث

$q_{max}$  = ماکزیمم غلظت تئوری تک لایه جذب شونده در جاذب بر حسب (mg/g) جاذب

پارامترهای محاسبه شده حاصل از تطبیق با نرم افزار اکسل در جدول (۱) آورده شده است. در شکل (۱۲) منحنی خطی جذب سطحی ایزوترم توث نشان داده شده است،



شکل ۱۲- منحنی ایزوترم جذب سطحی توٹ

با توجه به مقدار  $q_{max}$  محاسبه شده و همچنین مقدار  $R^2$  به دست آمده می توان نتیجه گرفت که جذب رنگ خوراکی توسط نیکل اکسید با این ایزوترم مطابقت ندارد و این به این معناست که جذب بر سطح یکنواخت بوده و با برهمکنش جانبی صورت می گیرد.

نتایج بررسی ایزوترم های جذب سطحی در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- نتایج بررسی ایزوترم های جذب سطحی رنگ خوراکی توسط جاذب

| ایزوترم             |   | K      | qm    | $R^2$ |
|---------------------|---|--------|-------|-------|
| Langmuir            | $C_e/q_e = 1/KLq_m + C_e/q_m$                                       | ۰/۰۰۰۸ | ۷۲/۹۷ | ۰/۹۸۰ |
| Freundlich          | $\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e$                                | ۹/۰۹۱۷ | -     | ۰/۸۹۱ |
| Langmuir/Freundlich | $\text{Log} q_e/q_m = \text{Log} 1/Kq_m + 1/n (\text{Log} C_e/q_m)$ | ۰/۱۱۷۰ | ۲۸/۹۲ | ۰/۶۳۱ |
| Toth                | $\text{Ln}(q_e/k) = \text{Ln} c_e - 1/t \text{Ln} (a_t + c_e)$      | ۰/۰۶۳۶ | ۱۲/۳۴ | ۰/۳۲۳ |

با توجه به مقدار  $R^2$  محاسبه شده از معادله لانگموئر و همچنین مقدار  $q_{max}$  از حل معادلات (۵ تا ۷) می توان نتیجه گرفت جذب رنگ خوراکی توسط جاذب (نانو ذرات نیکل اکسید)، با ایزوترم لانگموئر مطابقت دارد.

## ۷- بررسی سینتیک جذب سطحی رنگ خوراکی

برای انجام این آزمایش محلول هایی از رنگ خوراکی با غلظت ۱۵ppm در حجم ۱۰ میلی لیتر، و مقدار جاذب ۰/۱ گرم، در  $\text{pH} = 7$  تهیه و در بازه زمانی ۲۰ تا ۸۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. بعد از به دست آوردن غلظت تعادلی رنگ خوراکی در محلول ها، نمودارهای سینتیکی مختلف ترسیم و مورد بررسی قرار گرفت.

### ۷-۱- بررسی سینتیک های جذب سطحی جذب رنگ خوراکی توسط نانو ذرات نیکل اکسید (جاذب)

#### ۷-۱-۱- سینتیک شبه درجه اول برای بررسی جذب رنگ خوراکی

طبق سینتیک شبه درجه اول، واکنش جذب به ظرفیت جاذب بستگی دارد و براساس رابطه (۸) تعریف می شود [۲۵].

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 \frac{t}{2.303} \quad (8)$$

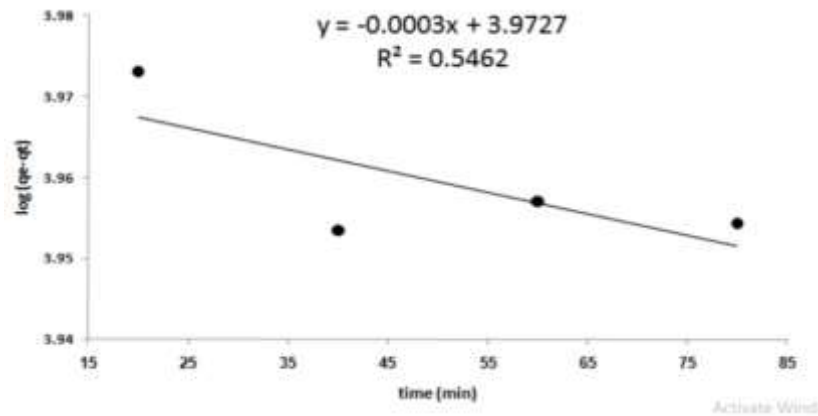
$q_t$  = ظرفیت جذب سطحی در زمان  $t$  (mg/g)

$q_e$  = ظرفیت جاذب سطحی در زمان تعادل (mg/g)

$K_1$  = ثابت سرعت واکنش درجه اول ( $\text{min}^{-1}$ )

$t$  = زمان (min)

طبق سینتیک شبه درجه اول، باید نمودار  $\text{Log}(q_e - q_t)$  نسبت به  $t$  خطی باشد که در آن پارامترهای  $q_e$  و  $K_1$  قابل محاسبه است. شکل (۱۳)، نمودار تطبیق داده های تجربی با رابطه خطی سرعت درجه اول برای جذب رنگ خوراکی را نشان می دهد. پارامترهای محاسبه شده از نمودار در جدول (۲) نشان داده شده است.



شکل ۱۳- تطبیق داده های تجربی با رابطه خطی سرعت درجه اول برای جذب رنگ خوراکی

با توجه به محاسبات انجام شده و مقدار ناچیز  $R^2$  نتیجه می شود که مکانیسم فرآیند جذب رنگ خوراکی از این معادله تبعیت نمی کند و واکنش جذب به سرعت جاذب بستگی ندارد.

## ۲-۱-۷- سینتیک شبه درجه دوم برای بررسی جذب رنگ خوراکی

سینتیک شبه درجه دوم براساس معادله (۹) تعریف می شود [۲۶].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

$q_t$  = ظرفیت جذب سطحی در زمان  $t$  (mg/g)

$q_e$  = ظرفیت جاذب سطحی در زمان تعادل (mg/g)

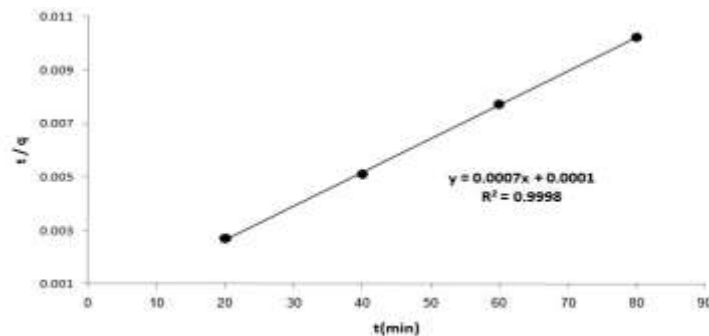
$k_2$  = ثابت سرعت واکنش درجه اول ( $\frac{\text{g}}{\text{mg} \times \text{min}}$ )

$t$  = زمان (min)

در معادله (۱۰) مقدار  $k_2 q_e^2$  به عنوان سرعت جذب ابتدایی تعریف می شود و با نماد  $h$  بر حسب  $(\text{g/g} \times \text{min})$  نمایش داده می شود.

$$h = k_2 \times q_e^2 \quad (10)$$

خطی بودن نمودار  $t/q_t$  نسبت به  $t$  و مقادیر ثابت  $k_2$  و  $q_e$  نشان دهنده ی تبعیت واکنش جذب رنگ خوراکی از سرعت درجه دوم است شکل (۱۵).



شکل ۱۴- تطبیق داده های تجربی با رابطه خطی سرعت درجه دوم برای جذب رنگ خوراکی

مقدار  $R^2$  به دست آمده از این نمودار برابر با یک است که این امر نشان دهنده مطابقت خوب داده ها با رابطه سینتیک شبه درجه دوم می باشد و مکانیسم واکنش را از نوع درجه دوم پیشنهاد می کند.

جدول ۲- مطالعات سینتیک برای جذب رنگ خوراکی توسط جاذب

| مدل های سینتیک | معادله خطی مدل                                     | $R^2$ | پارامترهای محاسبه شده       |
|----------------|--|-------|-----------------------------|
| درجه اول       | $\text{Log}(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2.303$ | ۰/۵۴  | $q_e = ۰/۴$ $k_1 = ۰/۰۰۰۷$  |
| درجه دوم       | $t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e$                      | ۰/۹۹  | $q_e = ۱/۴۲$ $k_2 = ۰/۰۰۰۵$ |

بر اساس نتایج به دست آمده از جدول (۲)، مدل سینتیک درجه دوم بهترین مدل برای توجیه رفتار جذب رنگ خوراکی توسط نانو ذرات نیکل اکسید (جاذب) می باشد.

## ۸- نتیجه گیری

نانو ذرات نیکل اکسید به روش هم رسوبی تهیه شد. ساختار نانو ذرات توسط روش های طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. نانو ذرات تک فاز بوده و دارای مورفولوژی یکسان با اندازه ۵۷ نانومتر می باشند. سپس در شرایط بهینه، انواع مختلف ایزوترمها شامل لانگموئر-فرنرندلیچ و توت مورد ارزیابی قرار گرفتند که ایزوترم لانگموئر بیشترین مطابقت را برای جذب سطحی رنگ خوراکی نشان داد و این بدین معناست که جذب سطحی رنگ خوراکی از نوع جذب سطحی فیزیکی و به صورت تک لایه می باشد. مدل سینتیک درجه دوم نیز بعنوان بهترین مدل برای توجیه رفتار جذب رنگ خوراکی توسط نانو ذرات نیکل اکسید (جاذب) تایید گردید. در نهایت می توان نتیجه گرفت که فرایند جذب سطحی با استفاده از جاذب های نانو ذرات نیکل اکسید قابلیت جذب رنگ های خوراکی از پساب های صنعتی را داشته و یک روش مطمئن، سریع، مؤثر و اقتصادی به منظور تصفیه پساب های صنعتی حاوی رنگ های خوراکی در غلظت های مختلف و در شرایط محیطی مختلف مورد استفاده قرار گیرد. استفاده از نانو جاذب هایی نظیر نانو ذرات اکسید مس به

دلیل تراکم بالای جابجا شدگی و سطح ویژه بالا و نانو ذرات آهن به دلیل انعطاف پذیری بالا و مقرون به صرف بودن از لحاظ اقتصادی جهت حذف رنگ ها از پساب های صنعتی بسیار حائز اهمیت می باشد.

## ۹- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت های مالی دانشگاه سیستان و بلوچستان صمیمانه قدردانی می کند.

## ۱۰- مراجع

- [1] J.Y. He, W.H. Liu, H. Wang, Y. Wu, X. J. Liu, T.G. Nieh, Z.P. Lu, *Acta. Materialia*.**62** (2014) 105.
- [2] T. Mahmood, M.T. Saddique, A. Naeem, S. Mustafa, J. Hussain, B. Dilara, *J. Non-Cryst. Solids*. **357** (2011) 1016.
- [3] N.M. Hosny, *Polyhedron*. **30** (2011) 470.
- [4] S. Shanthi, T. Mahalakshmi, *Int. J. Res. Pharm & Chem*. **20** (2012) 781.
- [5] N. Akbarzadeh-T, M. Shahraki, H. Rigi, *J. Appl. Chem*.**43** (2017) 213. (in Persian).
- [6] M. Guedes, J. M. F. Ferreira, A. C. Ferro, *J. Colloid. Interf. SCI*.**330** (1)(2009) 119.
- [7] T.J. Hsueh, C. L. Hsu, S. J. Chang, P. W. Guo, J. H. Hsieh, I. C. Chen, *Scripta Materialia*. **57** (2007) 53.
- [8] P. N. Prasad, (2004). *Introduction to biophotonics*. John Wiley & Sons.
- [9] Z. Song, L. Chen, J. Hu, R. Richards, *Nanotechnology*,**20(27)**(2009) 275707.
- [10] K. Nakamoto, "Infraed and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", fourth edition, Wiley, New York, (1986).
- [11] A. Afkhami, M. Saber-Tehrani, H. Bagheri, *J. Hazard. Mater*.**181** (2010) 836.
- [12] A. Bhatnagar, A.K. Minocha, M. Sillanpää, *Biochem. Eng. J*.**48** (2010) 181.
- [13] S.J. Hosseini, S.N. Kokhdan, A.M. Ghaedi, S.S. Moosavian, *Fresen. Environ. Bull*. **20** (2011) 219.
- [14] E. Bazrafshan, F. Kord Mostafapour, *J of North Khorasan University of Medical Sciences*. **4(3)** (2012) 523.
- [15] MR. Massoudinejad, A. Eslami, M. Khashij, *J Saf Promot Inj Prev*. **2(4)** (2015) 265 (In persian).
- [16] H. Kalavathy, B. Karthik, L.R. Miranda, *Colloids Surf. B*.**78** (2010) 291.
- [17] M. Seralathan, S.K. Rangarajan, *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem*. **191** (1985) 229.
- [18] S.-H. Lin, R.-S. Juang, *J. Hazard. Mater*.**92** (2002) 315.
- [19] C. Namasivayam, K. Prathap, *Physicochem. Eng. Asp* **295** (2007) 55.
- [20] L. Vafayi, S. Gharibe, S. Afshar, *Appl. Chem*.**7(4)** (2013) 63.
- [21] A. Olgun, N. Atar, *Chem. Eng. J*.**167**(2011) 140.
- [22] S. Lagergren, K. Sven. *vetensk.akad. handl*. **24** (1898) 1.
- [23] C.-C. Wang, L.-C. Juang, C.-K. Lee, T.-C. Hsu, J.-F. Lee, H.-P. Chao, *J Colloid Interf Sci*.**280** (2004) 27.
- [24] G. Grini, P.M. Badot, *Prog. Polym. Sci*.**33** (2008) 39.

[25]U. Rafique, A. Imtiaz, A.K. Khan, *J. Water Sustainability*. **2** (2012) 233.

[26]Z. Reddad, C. Gerente, Y. Andres, P. Le Cloirec, *Environ. Sci. Technol.* **36** (2002) 2067.