



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی



## حذف یون نیکل (II) با استفاده از نانوذرات اکسید آهن (III) از محلول‌های آبی: مطالعه مدل‌های سینتیک، ایزوترم و ترمودینامیک

زهرا اسدکی<sup>۱</sup>، رضا انصاری<sup>۱\*</sup>، فریبا استوار<sup>۲</sup>

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

۲- پژوهشکده محیط زیست جهاد دانشگاهی، مهندسی محیط زیست، رشت، ایران

### اطلاعات مقاله:

### چکیده

زمینه و هدف: با توجه به وجود صنایعی مانند فولاد زنگ نزن، حضور یون نیکل (II) در آب‌ها و پساب‌ها در غلظت‌های بالا گزارش شده است. بنابراین، حذف یون نیکل (II) از پساب‌ها و محیط‌زیست امری ضروری به شمار می‌آید. در این پژوهش نانوذرات اکسید آهن (III) به عنوان جاذب برای حذف یون نیکل (II) از آب در یک سیستم تعادلی منقطع مورد مطالعه قرار گرفت. روش بررسی: جهت مشخصه‌یابی ساختاری نمونه از تکنیک‌های SEM، FT-IR و XRD استفاده شد. برای تعیین شرایط بهینه جذب، اثر پارامترهای مهم از قبیل: pH، زمان تماس، وزن جاذب و غلظت اولیه مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، مطالعه ترمودینامیکی (تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس، آنتالپی و آنتروپی)، مطالعات ایزوترمی (ظرفیت جذب) و مطالعات سینتیکی (تأثیرپذیری جاذب با زمان) بررسی گردید. یافته‌ها: نتایج نشان داد که جاذب مغناطیسی مذکور، دارای بالاترین راندمان حذف آلاینده نیکل (II) در pH برابر ۷، زمان تماس ۶۰ min، مقدار جاذب ۲۰۰ mg و بالاترین غلظت قابل حذف ۴۰۰ mg/L است.

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۳/۲۰  
تاریخ ویرایش: ۹۸/۰۶/۰۶  
تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۶/۱۳  
تاریخ انتشار: ۹۸/۰۹/۳۰

واژگان کلیدی: نانوذرات اکسید آهن (III)، نیکل (II)، ایزوترم، ترمودینامیک، سینتیک

نتیجه‌گیری: با مطالعات ترمودینامیکی مشخص گردید که واکنش گرماگیر بوده و خودبه خودی بودن فرایند جذب، با عامل آنتروپی کنترل می‌شود ( $\Delta S^\circ = +165/7 \text{ J/mol.K}$ ) و برای درک بهتر مکانیزم جذب، از معادلات سینتیک شبه درجه اول و دوم استفاده شد. سپس جهت تعیین ظرفیت جذب، ایزوترم‌های جذبی لانگمویر و فروندلیچ بررسی گردید و مطابقت خوب نتایج با مدل فروندلیچ و ظرفیت جذب برابر با ۴۳/۵ mg/g به دست آمد که بیانگر ظرفیت جذب بالای جاذب و چند لایه بودن آن است.

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

[ransari271@guilan.ac.ir](mailto:ransari271@guilan.ac.ir)

## مقدمه

پساب‌های صنعتی حاوی فلزات سنگین خطرناکی نظیر Zn, Pb, Hg, Cr, Ni, Cd, Cu است؛ از این‌رو انتقال این مواد به محیط زیست باعث آلودگی‌های شدید آب و خاک می‌شود (۱). مقادیر کم برخی از فلزات سنگین نظیر آهن، مس و روی برای سلامتی حیاتی است اما، مقادیر بالای آن برای انسان بسیار سمی است (۲). آلودگی ناشی از این عناصر، برخلاف آلودگی‌های ناشی از مواد آلی، بسیار پایدار و تجزیه‌ناپذیر و موجب آلودگی‌های شدید محصولات کشاورزی و آب‌های زیرزمینی می‌شوند (۳). نیکل یکی از فلزات سنگین است که معمولاً در صنایعی نظیر فولاد زنگ نزن و آلیاژها و باتری‌های قابل شارژ استفاده می‌شود. از آنجائی که این ماده به آسانی اکسید نمی‌شود؛ به‌طور گسترده برای حفاظت سطح فلزات از خوردگی استفاده می‌گردد. آژانس حفاظت از محیط زیست (EPA)، حداکثر مقدار مجاز نیکل در آب آشامیدنی کودکان را  $0.04 \text{ mg/L}$  تعیین کرده است. حضور یون نیکل در آب‌ها و پساب‌ها در غلظت‌های بالا برای سلامت انسان بسیار مضر گزارش شده و مقدار مجاز یون نیکل (II) در فاضلاب تخلیه شده به محیط پذیرنده، زمین‌های کشاورزی و چاه جذب برابر  $2 \text{ mg/L}$  است (۴). بنابراین، حذف مقادیر اضافی نیکل از پساب‌ها و محیط‌زیست امری ضروری به شمار می‌آید. روش‌ها و جذب‌های مختلفی برای حذف یون نیکل از پساب‌ها وجود دارد که گزارش شده‌اند (۱۰-۵). برخی از این روش‌ها دارای معایبی نظیر هزینه بالا، نیاز به تجهیزات خاص، ظرفیت جذب پایین، دشواری جداسازی و بازیابی جذب به دلیل اندازه کوچک ذرات و پخش شدن آنها در محلول هستند (۱۰). علاوه بر این، روش‌های کلاسیک جداسازی شامل سانتریفوژ و فیلتراسیون، گران و وقت‌گیر است. به همین دلیل، جذب‌های مغناطیسی بر پایه اکسیدهای آهن به دلیل جداسازی سریع حاصل از یک میدان مغناطیسی خارجی مورد توجه گسترده‌ای قرار گرفته است (۱۱، ۱۲).

مطالعات در سال‌های اخیر نشان داده که پدیده جذب سطحی روشی مناسب، آسان و کم هزینه برای حذف انواع مختلف

از آلودگی‌ها است. به‌طور گسترده جذب‌های مختلفی برای حذف یون نیکل استفاده می‌شوند. Ajmal و همکاران از پوست پرتقال برای حذف نیکل از پساب استفاده کردند (۱۳). Kadirvelu و همکاران از کربن فعال حاصل از الیاف و نیز جامد تولید شده به عنوان محصول جانبی از تهیه آلومینیوم به عنوان جذب، برای حذف یون نیکل از پساب‌های رنگ قرمز استفاده کردند (۱۴). Ahmady Asbchin نیز از جلبک‌های قرمز و قهوه‌ای برای جذب یون نیکل استفاده نموده است (۱۵).

در مطالعه حاضر، حذف یون نیکل (II) توسط جذب اکسید آهن (III) مورد بررسی قرار گرفت. نانوذرات اکسید آهن (III)، با کنترل غلظت اولیه آلاینده و تحت تاثیر pH محلول، خصوصیات جذبی مناسبی برای یون نیکل (II) نشان می‌دهند. بدین منظور، به بررسی اثر نانوذرات اکسید آهن (III) در حذف یون نیکل (II) از محلول آبی پرداخته شد. شناسایی ساختار اکسید آهن (III) توسط تکنیک‌هایی نظیر طیف‌بینی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، اسپکتروسکوپی اشعه ایکس (X-Ray) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام گرفت. تاثیر پارامترهای موثر در جذب نظیر pH، زمان تماس، وزن جذب و غلظت اولیه بررسی شد. جهت بررسی ایزوترم جذب از مدل‌های ایزوترمی لانگمویر و فروندلیچ برای توصیف داده‌های حاصل از جذب، استفاده شد. ترمودینامیک جذب توسط پارامترهایی نظیر انرژی استاندارد آزاد گیبس ( $\Delta G^\circ$ )، آنتالپی استاندارد ( $\Delta H^\circ$ ) و آنتروپی استاندارد ( $\Delta S^\circ$ ) توصیف شد و معادلات شبه درجه اول و دوم، سینتیک واکنش را توصیف نمود.

## مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی مورد نیاز شامل: آهن (III) کلراید شش آبه، تارتارات سدیم، سدیم هیدروکسید، دی متیل گلی اکسیم، آمونیوم پرسولفات، هیدروکلریدریک اسید ۳۷ درصد، کلراید نیکل شش آبه تهیه شدند. همچنین در تمام آزمایش‌ها از آب دوبار تقطیر استفاده شد.

محدوده مورد بررسی، انجام گرفت. حجم مشخص ۲۵ mL از محلول حاوی یون نیکل (II) به عنوان نمونه جهت بررسی اثر پارامترهای تاثیرگذار استفاده شد. اثر پارامترهای مختلف نظیر pH (۹-۳)، غلظت اولیه محلول آلاینده یون نیکل (II) (۴۰۰-۵۰ mg/L)، زمان تماس (۶۰-۲ min)، مقدار جرم جاذب (۲۵-۲۵۰ mg) و دما (۲۷۸-۳۲۸ K) مورد بررسی قرار گرفت. به طور میانگین، پس از بررسی‌های اولیه که حدود ۱۰ آزمون مختلف جهت تعیین محدوده هر کدام از پارامترها بود؛ تعداد ۳۵ آزمایش در مجموع تاثیر پارامترها و مطالعات جذبی انجام گرفت. در مطالعه اثر هر کدام از پارامترها، محلول‌های مورد نظر با حجم معین در pH مشخص و جرم جاذب معلوم توسط همزن مغناطیسی با سرعت ۱۲۰ rpm، هم‌زده شدند و در نهایت، پس از سانتریفوژ کردن محلول‌ها و ته‌نشینی نانوذرات معلق در محیط و برداشتن از محلول باقیمانده از بالا، میزان جذب و غلظت با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر و منحنی کالیبراسیون به دست آمده، اندازه گرفته شد. هر کدام از آزمایش‌ها سه بار تکرار شد و میانگین نتایج به دست آمده به عنوان، نتیجه نهایی در نظر گرفته شد. در نهایت درصد حذف و ظرفیت جذب محلول نیکل (II) با استفاده از معادله ۱ و ۲ به دست آمد (۱۰).

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

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (2)$$

در این معادله،  $C_0$  و  $C_t$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت جذب نشده یا باقیمانده (mg/L) در لحظه t است. در هنگام تعادل  $C_t$  به  $C_e$  و  $q_t$  به  $q_e$  تبدیل می‌شود.  $q_t$  میزان جذب (mg/g) آلاینده پس از گذشت زمان t، و همچنین V و m به ترتیب حجم محلول نمونه (L) و جرم جاذب (g) هستند. همچنین، جهت بررسی pH<sub>pzc</sub> جاذب اکسید آهن (III)، نمونه جاذب در تماس با محلول KNO<sub>3</sub> در pHهای مختلف ۱-۱۴ به مدت ۴۸ h قرار گرفت و تغییرات pH آنها بررسی شد.

### - تهیه نانوذرات اکسید آهن (III)

ابتدا ۲۵۰ mL محلول کلراید آهن (III) ۰/۱ M را در یک بشر ریخته و در حال هم‌زدن به وسیله همزن مغناطیسی، ۷۵ mL محلول سدیم هیدروکسید ۱ M، به صورت قطره قطره در دمای ۶۰ °C به آن اضافه شد. با افزودن سدیم هیدروکسید، سریعاً تشکیل رسوب اکسید آهن (III) مشاهده گردید. پس از آن، محلول در دمای ۶۰ °C به مدت ۲ h حرارت داده شد. pH رسوب حاصله پس از سرد شدن کنترل گردید تا به حدود ۹ برسد، سپس رسوب صاف شد و با آب مقطر و اتانول برای حذف سدیم هیدروکسید اضافی شستشو داده شد. پس از شستشوی کامل، رسوب حاصل در آون و در دمای ۱۰۰ °C به مدت ۲ h خشک گردید و سپس برای کلسینه شدن به مدت ۵ h در دمای ۷۰۰-۶۵۰ °C در کوره قرار داده شد (۱۶).

### -تهیه محلول جذب شونده

محلول مادر (stock) نیکل (II) به وسیله حل کردن نمک نیکل (II) کلراید شش آبه تهیه شد. محلول مادر برای تهیه محلول‌هایی با غلظت ۴۰۰-۵۰ mg/L رقیق شد.

### - روش اندازه‌گیری یون نیکل (II)

روش اندازه‌گیری یون نیکل (II) با استفاده از معرف دی متیل گلی اکسیم ۱۰ mg/mL، با حضور معرف‌های سدیم تارتارات ۱۰ mg/mL، سدیم هیدروکسید ۵ N و آمونیوم پرسولفات ۴۰ mg/mL، به روش اسپکتروفتومتری و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-1700 انجام گرفت (۱۷). حد تشخیص این روش حدود ۵۰۰ ng/mL است (۱۸).

### - مطالعات جذب

این تحقیق یک مطالعه آزمایشگاهی بود که در سیستم ناپیوسته انجام گرفت. pH محلول‌ها با استفاده از دستگاه pH متر و به کمک محلول‌های رقیقی از اسید هیدروکلریک و سدیم هیدروکسید تنظیم شد. بررسی اثر هر کدام از پارامترها در بازه‌های تعیین شده و تعیین تعداد آزمایشات و حجم نمونه حاوی آلاینده، براساس نتایج حاصل از تست اولیه جهت تعیین

سپس نمودار pH اولیه به تغییرات pH رسم شد و pH<sub>pzc</sub> جاذب مذکور تعیین شد.

### - آزمایش‌ها و مطالعات ایزوترم و ترمودینامیک

مطالعات ایزوترم با استفاده از دو مدل ایزوترمی لانگمویر و فروندلیچ با انتقال ۲۰۰ mg اکسید آهن (III) سنتز شده، به هر کدام از بشرهای حاوی ۲۵ mL از محلول نیکل (II) با غلظت‌های مختلف بین ۴۰۰-۵۰ mg/L انجام گرفت. غلظت‌های اولیه در pH بهینه تنظیم گردید. برای رسیدن به تعادل، هر یک از بشرها با استفاده از همزن مغناطیسی با سرعت ۱۲۰ rpm به مدت یک ساعت همزده شدند. مطالعات ترمودینامیک در دمای ۵-۵۰°C انجام شد. ترمودینامیک جذب سطحی با استفاده از محلول ۵۰ mg/L انجام شد. بعد از رسیدن به تعادل، مقدار یون فلزی جذب شده با استفاده از اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. در نهایت، مقادیر مربوط به انرژی آزاد گیبس (میزان خودبه‌خودی بودن واکنش را نشان می‌دهد)، آنتالپی و آنتروپی محاسبه گردید و نتایج حاصل تفسیر شد.

### - مطالعه سینتیک

جهت بررسی سینتیک جذب، ۲۰۰ mg نانوذرات اکسید آهن (III) به هر کدام از بشرهای حاوی ۲۵ mL از محلول نیکل (II) با غلظت ۵۰ mg/L اضافه شد. غلظت اولیه آلاینده در pH بهینه تنظیم گردید. برای رسیدن به تعادل، هر یک از بشرها با سرعت ۱۲۰ rpm در دمای ۲۵°C به مدت ۶۰ min همزده شدند. نمونه‌ها در فواصل زمانی ۵-۶۰ min به منظور اندازه‌گیری مقدار یون فلزی حذف شده از محلول، توسط اسپکتروفتومتر آنالیز شدند.

### یافته‌ها

#### - مشخصه‌یابی اکسید آهن (III)

تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) برای بررسی مورفولوژی سطح و اندازه ذرات جاذب سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. همچنین جهت شناسایی گروه‌های عاملی و تایید سنتز نانوذرات

اکسید آهن (III)، از طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) و الگوی پراش اشعه ایکس استفاده شد و نتایج حاصل با مراجع مقایسه گردید (شکل ۱).

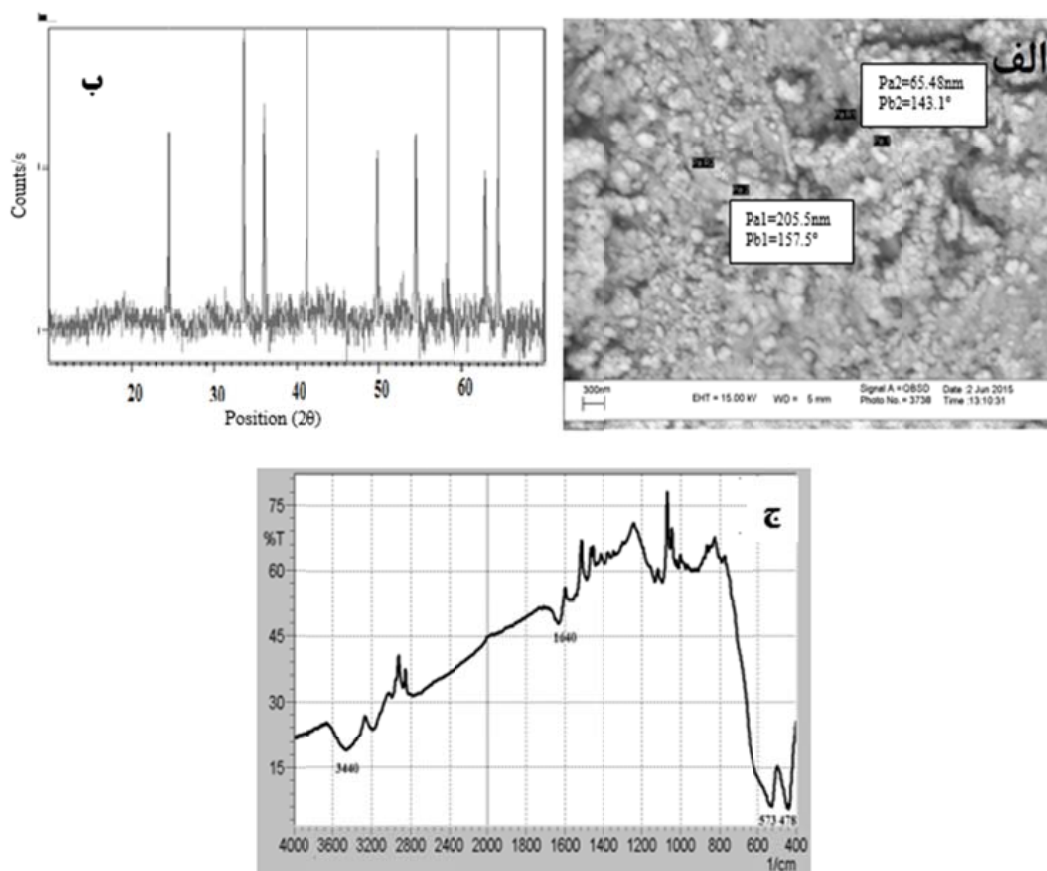
### - بررسی عوامل موثر در میزان جذب آلاینده نیکل (II) با استفاده از نانوذرات اکسید آهن (III) به روش ناپیوسته

#### - اثر pH و مقدار جاذب

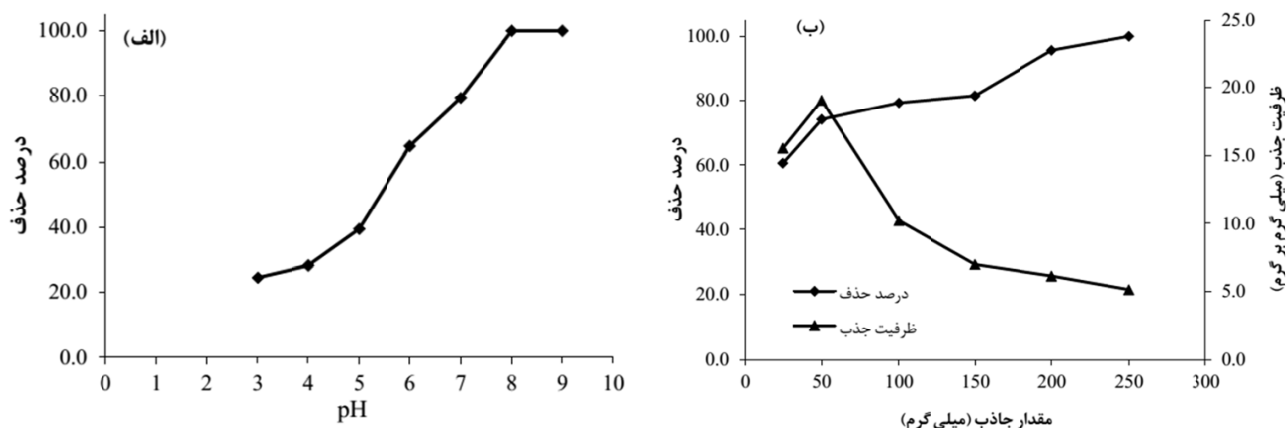
pH محلول، عامل مهمی در فرایند جذب سطحی بالاخص برای فلزات سنگین که امکان تشکیل یون هیدروکسید دارند، است. جذب سطحی یون‌های فلزی به گروه‌های عاملی موجود در سطح جاذب بستگی زیادی دارد (۱۹). برای اندازه‌گیری pH بهینه جذب سطحی یون نیکل (II) بر روی جاذب اکسید آهن (III)، جذب سطحی یون مربوطه به عنوان تابعی از غلظت یون هیدروژن، در غلظت اولیه ۵۰ mg/L بررسی شد.

بدین منظور ۲۵ mL از محلول نیکل (II) با غلظت ۵۰ mg/L به بشرهای مجزا افزوده شد، pH نمونه‌ها با استفاده از محلول‌های ۰/۱ N HCl و ۰/۱ N NaOH در محدوده بین ۹-۳ تنظیم شد، سپس ۱۰۰ mg از جاذب اکسید آهن (III) به‌طور مجزا به هر یک از ظروف اضافه گردید. بشرها به مدت ۳۰ min با سرعت ۱۲۰ rpm در دمای ۲۵°C در حال چرخش قرار گرفت. سپس بعد از زمان تعادل، محلول با دور ۴۰۰۰ rpm سانتریفوژ شد و مقدار نیکل جذب شده توسط جاذب، بوسیله اسپکتروفتومتر اندازه‌گرفته شد.

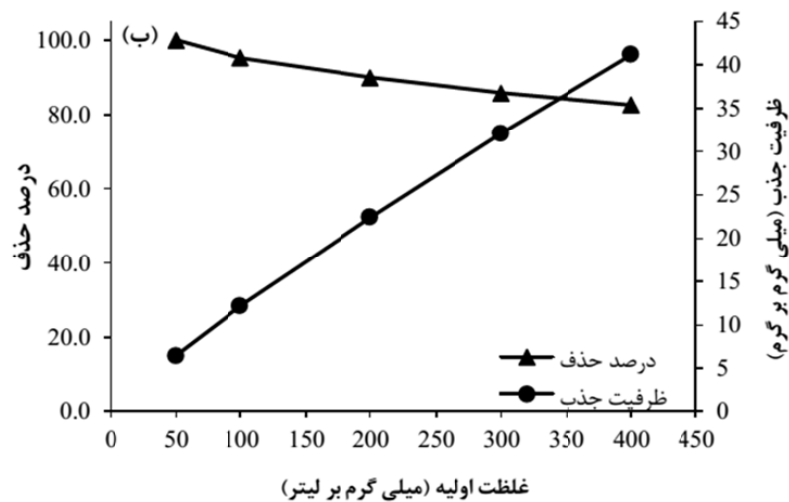
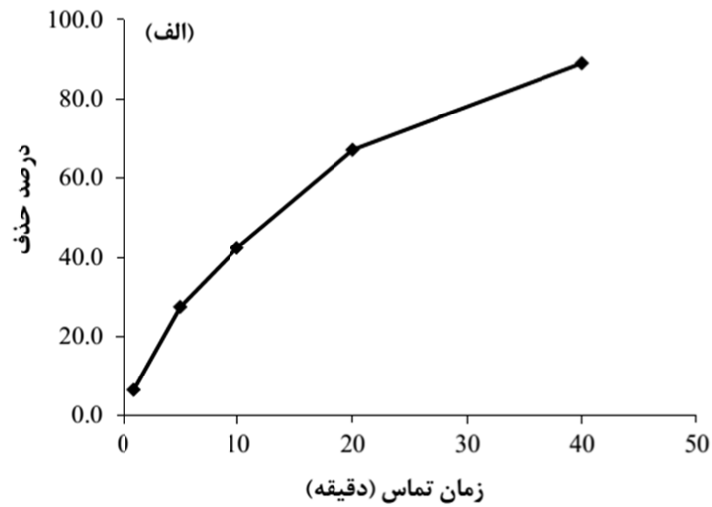
همچنین، مقدار جاذب مورد استفاده در فرایند جذب، عامل مهم دیگری در تعیین ظرفیت جذب جاذب، در محلول یون‌های فلزات سنگین است. به منظور بررسی این اثر، مقادیر مختلف جاذب به ۲۵ mL محلول ۵۰ mg/L نیکل (II) در pH بهینه اضافه و به مدت ۳۰ min توسط همزن مغناطیسی همزده شد. نتایج حاصل در نمودار ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- (الف) تصاویر SEM با بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ برابر نانوذرات  $Fe_2O_3$  (ب) الگوی XRD نانوذرات  $Fe_2O_3$  (ج) طیف FT-IR نانوذرات  $Fe_2O_3$



نمودار ۱- (الف) اثر pH بر میزان جذب نیکل (II) توسط جاذب  $Fe_2O_3$  (غلظت اولیه:  $50 \text{ mg/L}$ ، مقدار جاذب:  $0.1 \text{ g}$ ، زمان تماس:  $30 \text{ min}$ ،  $\text{pH}=3-9$ ) (ب) اثر مقدار جاذب بر میزان جذب نیکل (II) توسط جاذب  $Fe_2O_3$



نمودار ۲- (الف) تاثیر زمان بر روی حذف نیکل (II) از محلول آبی (غلظت اولیه:  $50 \text{ mg/L}$ ، مقدار جاذب:  $0.2 \text{ g}$ ، زمان تماس:  $60 \text{ min}$ ،  $\text{pH}=7$ )  
 (ب) تاثیر غلظت اولیه بر روی حذف نیکل (II) از محلول آبی (غلظت اولیه:  $400-50 \text{ mg/L}$ ، مقدار جاذب:  $0.2 \text{ g}$ ، زمان تماس:  $60 \text{ min}$ ،  $\text{pH}=7$ )

که زمان تماس جاذب و محلول آنالیت بهینه گردد. با به دست آوردن وزن بهینه برای جاذب اکسید آهن (III) که برابر با  $200 \text{ mg}$  است جذب سطحی یون نیکل (II) بر روی جاذب به عنوان تابعی از زمان در غلظت‌های  $400-50 \text{ mg/L}$  بررسی گردید و در نمودار ۲ نشان داده شده است.

#### - اثر زمان تماس و غلظت اولیه

زمان تماس، حداقل زمان لازم برای رسیدن به یک غلظت ثابت در محلول زیر صافی یا همان غلظت تعادلی است. پدیده جذب سطحی یک تعادل ترمودینامیکی است. فرایند جذب همواره در یک بازه زمانی به تعادل می‌رسد (۲۰). لذا ضروری است

## بحث

### - شناسایی جاذب سنتزی

همانطور که در تصویر (الف) شکل ۱ مشاهده می‌شود قطر ذرات  $Fe_2O_3$  تقریباً بین ۲۰۵-۶۵ nm است. برای تایید تشکیل نانوذرات، الگوی پراش اشعه ایکس از نانوذرات اکسید آهن در تصویر (ب) شکل ۱ نشان داده شده است. پیک‌های شاخص اکسید آهن (III) در نواحی  $55^\circ$ ،  $50^\circ$ ،  $42^\circ$ ،  $36^\circ$ ،  $33^\circ$  و  $25^\circ = 2\theta$  ظاهر شده است که با الگوی XRD نانوذرات اکسید آهن (III) مطابقت می‌کند (۲۱). ساختار نانوذرات اکسید آهن (III) تولید شده، توسط طیف FT-IR در تصویر (ج) شکل ۱ نمایان است. در طیف به‌دست آمده از نانوذرات اکسید آهن (III)، باند ارتعاشی در محدوده عدد موجی  $3440\text{ cm}^{-1}$  و  $1640\text{ cm}^{-1}$  ناشی از ارتعاش کششی و خمشی قوی گروه هیدروکسیل (OH) است. دومین باند ارتعاشی در محدوده عدد موجی  $478\text{ cm}^{-1}$  و  $573\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود که ناشی از باند ارتعاشی Fe-O موجود در اکسید آهن (III) است (۱۶).

**- بررسی عوامل موثر در میزان جذب آلاینده نیکل (II) با استفاده از جاذب سنتزی به روش ناپیوسته**

### - بررسی تغییرات pH و مقدار جاذب

همانطور که در تصویر (الف) نمودار ۱ مشخص است؛ یک کاهش جذب در pH‌های پایین مشاهده می‌شود. در pH پایین، یون‌های هیدروژن، بیشتر سایت‌های موجود در سطح جاذب را اشغال می‌کنند. لذا، جذب سطحی نیکل به دلیل دافعه الکترواستاتیک بین یون هیدروژن و یون نیکل (II) کاهش می‌یابد. شار سطحی نانوذرات در pH بالاتر افزایش یافته و رقابت بین یون نیکل (II) و هیدروژن کاهش می‌یابد و یون نیکل (II) دارای بار مثبت سطحی می‌شود. لذا جذب الکترواستاتیک بین آنها افزایش می‌یابد و باعث افزایش راندمان جذب می‌شود (۲۲). در pH‌های بالاتر، یون هیدروکسید، سایت‌های موجود در سطح جاذب را اشغال می‌کنند. بنابراین، جذب سطحی یون نیکل (II) به دلیل جاذبه الکترواستاتیک (سطح منفی جاذب) افزایش می‌یابد (۲۳). pH بهینه جذب سطحی یون نیکل (II)، ۷ است. لازم به ذکر است که در

pH‌های بالاتر، درصد حذف نیکل افزایش می‌یابد زیرا که امکان حذف یون فلزی از طریق تشکیل هیدروکسید نیکل (II) علاوه بر حذف ناشی از جذب سطحی توسط جاذب وجود دارد. همچنین از آنجایی که pH<sub>pzc</sub> جاذب اکسید آهن (III) برابر ۶ است؛ در pH‌های بالاتر از pH<sub>pzc</sub>، سطح جاذب منفی بوده و جاذبه الکترواستاتیک به‌عنوان عاملی مساعد در افزایش راندمان جذبی است. در نتیجه pH برابر ۷ به عنوان pH بهینه انتخاب گردید و در بررسی سایر پارامترها استفاده شد. لازم به ذکر است که pH<sub>pzc</sub> جاذب نیز بررسی شد و نتایج نشان داد که جاذب اکسید آهن (III) دارای pH<sub>pzc</sub> برابر ۶ است. در نتیجه در pH‌های کمتر از ۶، سطح جاذب مثبت و در pH‌های بالاتر از نقطه ایزوبستیک، سطح جاذب منفی است.

با توجه به تصویر (ب) نمودار ۱، با افزایش مقدار جاذب، درصد حذف نیکل (II) به سرعت افزایش یافته که این امر به دلیل افزایش مساحت سطح و تعداد سایت‌های فعال در دسترس است (۲۴). در حالت کلی، با افزایش میزان جاذب، به دلیل افزایش مساحت سطح و در دسترس بودن محل‌های جذبی زیاد در اثر افزایش مقدار جاذب، راندمان جذب افزایش یافته است. اما چون مقدار جرم جاذب در معادله مذکور، در مخرج کسر قرار دارد؛ هر چه مقدار جاذب افزایش یابد؛ ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. در حقیقت، با افزایش مقدار جاذب تعدادی از محل‌های جذبی در طول فرایند جذب غیر اشباع باقی می‌مانند (۲۵). Baseri و همکار نیز در مقاله خود به نتیجه مشابه رسیدند و افزایش مقدار جاذب را به عنوان عامل مساعدی در افزایش راندمان حذف اعلام کردند. همچنین متذکر شدند که افزایش مقدار جاذب تا مقدار مشخصی، راندمان بالایی داشته و پس از آن، تغییرات نامحسوسی در راندمان حذف مشاهده می‌شود و مقدار  $0.12\text{ g}$  جاذب مغناطیسی را به عنوان مقدار بهینه اعلام نمودند (۲۵). با توجه به نتایج به‌دست آمده، درصد حذف با استفاده از جاذب  $Fe_2O_3$  پس از مقدار  $200\text{ mg}$  تقریباً ثابت مانده است، لذا این مقدار به عنوان مقدار بهینه جذب در شرایط به‌کار برده شده انتخاب گردید.

**- بررسی تغییرات زمان تماس سطحی و غلظت آلاینده**

## نیکل (II)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L} \quad (3)$$

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

که در آن  $q_e$  مقدار جذب سطحی نیکل بر روی جاذب  $C_e$  (mg/g)، غلظت تعادلی حل شونده در محلول اولیه است.  $Q_m$  و  $K_L$  ظرفیت جذب سطحی تک لایه را نشان می‌دهند و به ثابت‌های معادله جذب سطحی مربوط هستند. افزایش مقدار  $K_L$  با افزایش دما وابستگی قوی یون فلزی با سطح جاذب را نشان می‌دهد. پارامترهای لانگمویر با استفاده از شیب خط و عرض از مبدا حاصل از رسم معادله خط  $C_e/q_e$  در مقابل  $C_e$  محاسبه می‌گردند (۳۱). مدل فروندلیچ تشکیل سطح جذب چند لایه را نشان می‌دهد (۳۲، ۳۳). این مدل با استفاده از معادلات خطی (معادله ۵) و غیر خطی (معادله ۶) توصیف می‌شود (۳۴).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

در این معادله  $K_F$  و  $n$  ثابت‌های بدون بعدی هستند که به ترتیب با ظرفیت جذب و شدت جذب سطحی در ارتباط هستند. در شرایط جذب ایده‌آل مقادیر  $n$  بین ۱ تا ۱۰ نشان‌دهنده جذب مطلوب است. همچنین پارامترهای فروندلیچ با استفاده از شیب خط و عرض از مبدا حاصل از رسم معادله خط  $\log q_e$  در مقابل  $\log C_e$  محاسبه می‌گردند (جدول ۱). همان‌طور که ملاحظه می‌گردد، جاذب سنتری، تطابق خوبی

تصویر (الف) و (ب) نمودار ۲ نشان می‌دهد که تعادل در زمان تماس ۶۰ min و بالاترین غلظت قابل حذف ۴۰۰ mg/L حاصل شد. زمان تماس به عنوان عامل مساعد بوده که هرچه زمان تماس بالاتر باشد؛ مجاورت آلاینده با جاذب بیشتر بوده و در نتیجه؛ جذب سطحی بیشتر می‌شود. البته پس از اشباع شدن سطح جاذب، با افزایش زمان تماس نیز، افزایشی در ظرفیت جذب مشاهده نمی‌شود. جذب سریع در آغاز زمان تماس به دلیل در دسترس بودن سطوح جذب فعال بیشتر است. در این مرحله جذب اساساً در سطح جاذب رخ می‌دهد. اما بعد از جذب سریع در آغاز، ظرفیت جاذب در سطح اشباع شده و فرایند جذب با انتقال از محل‌های بیرونی ذرات جاذب به محل‌های جذبی درونی کنترل می‌شود و این عامل، سبب کندتر شدن جذب می‌گردد، به طوری که بعد از ۶۰ min تغییر قابل توجهی در میزان جذب رخ نمی‌دهد (۲۶). همچنین، این مشاهدات نشان‌دهنده آن است که در غلظت‌های پایین‌تر تعداد سایت‌های کافی در سطح جاذب برای حذف یون نیکل (II) وجود دارد، با افزایش غلظت یون نیکل (II) سایت‌های کافی برای حذف یون فلزی وجود نداشته؛ لذا با افزایش غلظت، جذب سطحی کاهش می‌یابد (۲۷).

## مطالعات ایزوترمی جذب سطحی

ایزوترم‌های جذب سطحی، چگونگی برهم‌کنش میان سطح جاذب و جذب شونده را مشخص می‌کنند و لذا در بهینه‌سازی جاذب موثر هستند. با استفاده از این ایزوترم‌ها می‌توان پارامترهای مهم در جذب سطحی را مشخص نمود. مدل لانگمویر تشکیل یک سطح جذب تک لایه بر روی جاذب را نشان می‌دهد. این مدل با استفاده از معادلات خطی (معادله ۳) و غیر خطی (معادله ۴) توصیف می‌شود (۲۸-۳۰):

جدول ۱- ثابت‌های لانگمویر و فروندلیچ در دمای ۲۵ °C و غلظت ۵۰ mg/L

ثابت‌های لانگمویر				ثابت‌های فروندلیچ		
$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R_L$	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$
۴۳/۵	۰/۱۳	۰/۰۲	۰/۹۳۷	۸/۶	۲/۸	۰/۹۸۰

مقایسه ظرفیت جذب ماکزیمم جاذب نانوذرات اکسید آهن (III) با سایر نانوذرات و جاذب‌های طبیعی، نشان‌دهنده راندمان بالای این جاذب نسبت به سایر جاذب‌ها است. همچنین، از آنجایی که این جاذب به صورت جاذب مغناطیسی است؛ امکان جداسازی راحت‌تر و مناسب‌تر آن وجود داشته و به راحتی می‌توان آنالیز و اندازه‌گیری نیکل باقیمانده در محلول را انجام داد. البته لازم به ذکر است که جاذب‌هایی مانند  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NPs-NBNPIEA}$  دارای ظرفیت جذب بسیار بالاتری نسبت به نانوذرات اکسید آهن (III) هستند؛ اما این جاذب‌ها، هزینه زیادی جهت سنتز دارند و جهت مصارف صنعتی، از لحاظ اقتصادی به صرفه نیستند.

با دو مدل لانگمویر و فروندلیچ نشان می‌دهد اما مقدار  $R^2$  ایزوترم فروندلیچ نسبت به ایزوترم لانگمویر بیشتر بوده و نشان‌دهنده تطابق بهتر این مدل با فرایند جذب است. مقدار  $q_m$  به دست آمده از روی عرض از مبدأ معادله لانگمویر برای  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  برابر  $43/5 \text{ mg/g}$  محاسبه شد. مقادیر  $1 < n < 10$  و مقدار  $1 < R_L < 10$  نیز جذب مطلوب توسط جاذب را اثبات می‌کنند، لذا جذب نیکل (II) توسط نانوذرات مذکور، چند لایه و سطح نانوذرات هتروژن است (۳۵). همچنین با توجه به ظرفیت جذب به دست آمده، ظرفیت جذب جاذب استفاده شده در این پژوهش با عملکرد جاذب‌های مختلف در حذف محلول نیکل (II) مقایسه و در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲- مقایسه ظرفیت جذب ماکزیمم جاذب‌های مختلف در حذف آلاینده نیکل (II)

مرجع	$q_m$ (mg/g)	نام جاذب
(۳۶)	۴۱/۲۰	نانوذرات $\text{SDS-Fe}_3\text{O}_4$
(۱۵)	۶/۷۴	پوست بادام زمینی اصلاح شده با صمغ گوآر
(۳۷)	۲۳/۹۰	Pal/MgAl-LDH
(۳۸)	۲۷/۴۹	$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NPs}$
(۳۷)	۱۵۱/۵۱	$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NPs-NBNPIEA}$
(۳۹)	۳۸/۴۶	نانولوله کربنی چندلایه (MWCNTs)
(۴۰)	۵/۲۱	غشا کیتوزان با حفرات ماکرو
(۳۹)	۲۶/۳۹	کربن فعال گرانولی
(۳۸)	۰/۳۱	ضایعات چای سبز اصلاح شده (MGTW)
(۴۱)	۱۱/۵۳	نانوذرات آهن
در پژوهش حاضر	۴۳/۵۰	نانوذرات اکسید آهن (III)

توصیف آن به کار می‌رود.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - t \frac{K_1}{2.303} \quad (7)$$

و اگر جذب سطحی شیمیایی باشد با استفاده از معادله درجه دوم (معادله ۸) قابل بررسی است.

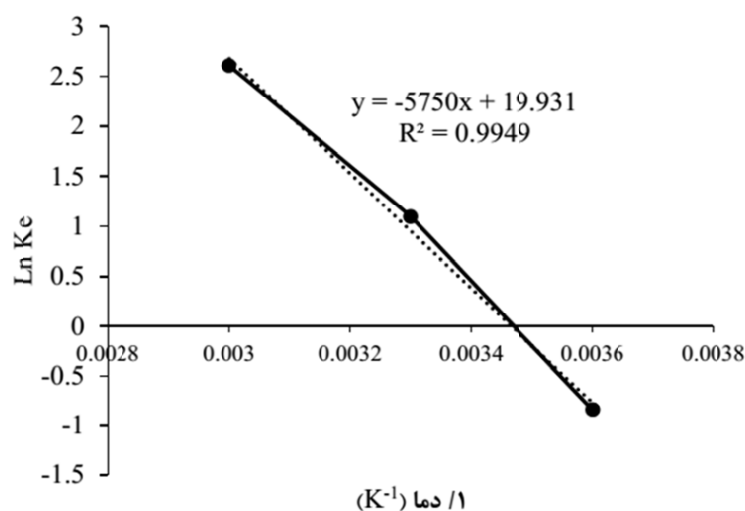
$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (8)$$

### - مطالعات ترمودینامیکی و سینتیکی واکنش

یک جاذب ایده‌آل برای حذف فلزات سنگین باید در زمان کوتاه و به سرعت به جذب سطحی نمونه بپردازد. سینتیک جذب سطحی، سرعت واکنش شیمیایی که بین جاذب و جذب شونده اتفاق می‌افتد و فاکتورهای موثر بر آن را بیان می‌کند. بیشتر مطالعات، معادلات درجه اول (لاگرگرن) و معادلات درجه دوم (مک کی - هو) را به کار می‌برند (۴۲، ۴۳). اگر جذب سطحی براساس پدیده نفوذ باشد؛ معادله درجه اول (معادله ۷) برای

جدول ۳- داده‌های سینتیک واکنش نمونه‌های اکسید آهن (III) با غلظت ۵۰ mg/L

نوع جاذب	C <sub>0</sub> (mg/L)	q <sub>e,exp</sub> (mg/g)	مدل شبه درجه اول			مدل شبه درجه دوم		
			K <sub>1</sub> (1/min)	q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (g/mg.min)	q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۵۰/۰	۶/۴	۰/۰۱۴	۱۱/۹	۰/۹۵۴۶	۰/۰۳۱	۸/۵	۰/۹۹۹۱



نمودار ۳- نمودار ترمودینامیکی حذف محلول نیکل (II) با استفاده از نانوذرات اکسید آهن (III)

جدول ۴- داده‌های ترمودینامیکی جذب سطحی یون نیکل بر روی اکسید آهن (III) با غلظت ۵۰ mg/L

Temperatures (K)	K <sub>e</sub>	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol .K)
۲۷۹	۰/۴۳	+۱/۹۵		
۲۹۸	۳/۰۰	-۲/۷۱	+۴۷/۸۱	+۱۶۵/۷۱
۳۲۸	۱۳/۶	-۷/۱۲		

شیمیایی با مبادله الکترون‌ها بین جاذب و جذب شونده، محدودکننده سرعت واکنش است (۲۹). همچنین زمانی که سیستم جذب سطحی طراحی گردید، می‌بایست داده‌های ترمودینامیکی نیز در دسترس باشند؛ تا زمانی که احتیاج به تغییری در سیستم موردنظر بود؛ بتوان با در نظر گرفتن این داده‌ها تغییرات موردنظر را اعمال نمود. پارامترهای ترمودینامیک نظیر انرژی آزاد گیبس (ΔG°)،

با توجه به نتایج حاصل از جدول ۳، در فرایند جذب سطحی بر روی Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، با توجه به آنکه ضریب رگرسیون معادله شبه درجه دوم به یک نزدیک تر و مقدار q<sub>e,exp</sub> به مقدار q<sub>e,cal</sub> به دست آمده از این معادله نزدیک تر است؛ فرایند جذب سطحی یون نیکل (II) توسط یک معادله شبه درجه دوم کنترل می‌شود. لذا یک فرایند شیمیایی بوده که مرحله تعیین کننده، سرعت جذب سطحی شیمیایی است و می‌توان فرض کرد که نیروهای

جاذب  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ماکزیمم ظرفیت جذب  $43/5 \text{ mg/g}$  به دست آمد. بررسی زمان تماس نشان داد، سینتیک شبه درجه دوم، کنترل کننده سرعت فرایند است و فرایند جذب سطحی نیکل (II) یک فرایند شیمیایی بوده که مرحله تعیین کننده سرعت، جذب سطحی شیمیایی است. میزان جذب نیکل (II) با افزایش دما، افزایش یافت. پارامترهای ترمودینامیکی به دست آمده نشان دادند، فرایند جذب نیکل (II) خودبه خودی بوده و تغییرات آنتالپی و آنتروپی آنها مثبت است. عامل خودبه خودی بودن فرایند جذب یون نیکل، تغییرات آنتروپی است که همین عامل موجب می شود؛ فرایند در دماهای بالا، بهتر انجام شود.

### ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده ها و داده سازی را در این مقاله رعایت کرده اند.

### تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از پایان نامه با عنوان "سنتر و کاربردهای زیست محیطی نانو کامپوزیت های پلیمرهای رسانا با برخی از اکسیدهای فلزی" در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۱۳۹۴ است که با حمایت دانشکده علوم دانشگاه گیلان اجرا شده است.

### References

1. Dermentzis K. Removal of nickel from electroplating rinse waters using electrostatic shielding electro-dialysis/electrodeionization. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;173(1-3):647-52.
2. Qiu W, Zheng Y. Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash. *Chemical Engineering Journal*. 2009;145(3):483-88.
3. Shi WY, Shao HB, Li H, Shao MA, Du S. Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;170(1):1-6.
4. Department of Environment. *Wastewater effluent Standards*. Tehran: Department of Environment; 1994 (in Persian).

تغییرات آنتالپی واکنش ( $\Delta H^\circ$ ) و تغییرات آنتروپی ( $\Delta S^\circ$ ) با استفاده از معادله ۹ و نمودار ۳ به دست می آید (۴۴، ۴۵).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e \quad (9)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G}{RT} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

در جدول ۴ مقادیر داده های ترمودینامیکی گزارش شده است. بر این اساس می توان نتیجه گرفت با توجه به منفی بودن مقدار  $\Delta G^\circ$ ، واکنش در دماهای بالا خودبخودی و مطلوب است (۴۶). مقدار مثبت  $\Delta H^\circ$  بیانگر آن است که واکنش گرماگیر بوده و مقدار مثبت  $\Delta S^\circ$  بیانگر افزایش بی نظمی در سطح جامد-محلول در حین واکنش است.

### نتیجه گیری

نتایج به دست آمده حاکی از آن است که بیشترین جذب نیکل (II) توسط نانوذرات  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  در pH برابر با ۷ اتفاق می افتد. از بررسی ایزوترم های جذب مشخص شد که نانوذرات  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  سنتر شده از مدل فروندلیچ تبعیت می کنند و جذب در سطح آنها چند لایه است. در pH بهینه و در دمای محیط (۲۹۸ K) برای

5. Uğuzdoğan E, Denkbaş EB, Kabasakal OS. The use of polyethyleneglycolmethacrylate-co-vinylimidazole (PEGMA-co-VI) microspheres for the removal of nickel (II) and chromium (VI) ions. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;177(1-3):119-25.
6. de Mello Ferreira A, Marchesiello M, Thivel PX. Removal of copper, zinc and nickel present in natural water containing  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{HCO}_3^-$  ions by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*. 2013;107:109-17.
7. Shao J, Qin S, Davidson J, Li W, He Y, Zhou HS. Recovery of nickel from aqueous solutions by complexation-ultrafiltration process with sodium polyacrylate and polyethylenimine. *Journal of Hazardous Materials*. 2013;244:472-77.
8. Adolph MA, Xavier YM, Kriveshini P, Rui K. Phos-

- phine functionalised multiwalled carbon nanotubes: a new adsorbent for the removal of nickel from aqueous solution. *Journal of Environmental Sciences*. 2012;24(6):1133-41.
9. Kandah MI, Meunier JL. Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;146(1-2):283-88.
  10. Graillot A, Bouyer D, Monge S, Robin JJ, Faur C. Removal of nickel ions from aqueous solution by low energy-consuming sorption process involving thermosensitive copolymers with phosphonic acid groups. *Journal of Hazardous Materials*. 2013;244:507-15.
  11. Alyüz B, Veli S. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;167(1-3):482-88.
  12. Lin YF, Chen HW, Chien PS, Chiou CS, Liu CC. Application of bifunctional magnetic adsorbent to adsorb metal cations and anionic dyes in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;185(2-3):1124-30.
  13. Ajmal M, Rao RAK, Ahmad R, Ahmad J. Adsorption studies on *Citrus reticulata* (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni (II) from electroplating wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 2000;79(1-2):117-131.
  14. Kadirvelu K, Thamaraiselvi K, Namasivayam C. Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coirpith. *Separation and Purification Technology*. 2001;24(3):497-505.
  15. Ahmady Asbchin S. Comparative Study of kinetics and isotherms of biosorption of nickel by bacteria and, red and brown algae. *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran*. 2015;34(3):41-48 (in Persian).
  16. Farahmandjou M, Soflaee F. Synthesis and characterization of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles by simple coprecipitation method. *Physical Chemistry Research*. 2015;3(3):191-96.
  17. Barreto WJ, Barreto SRG, Scarminio IS, Ishikawa DN, Soares MdF, Proença MVBd. Determination of Ni (II) in metal alloys by spectrophotometry UV-Vis using dopasemiquinone. *Química Nova*. 2010;33(1):109-13.
  18. Gazda DB, Fritz JS, Porter MD. Determination of nickel(II) as the nickel dimethylglyoxime complex using colorimetric solid phase extraction. *Analytica Chimica Acta*. 2004;508:53-59.
  19. Malamis S, Katsou E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *Journal of Hazardous Materials*. 2013;252:428-61.
  20. Shaker MA. Adsorption of Co (II), Ni (II) and Cu (II) ions onto chitosan-modified poly (methacrylate) nanoparticles: dynamics, equilibrium and thermodynamics studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2015;57:111-22.
  21. Luther S, Borgfeld N, Kim J, Parsons JG. Removal of arsenic from aqueous solution: a study of the effects of pH and interfering ions using iron oxide nanomaterials. *Microchemical Journal*. 2012;101:30-36.
  22. Agarwal S, Tyagi I, Gupta VK, Dehghani MH, Jaafari J, Balarak D, et al. Rapid removal of noxious nickel (II) using novel  $\gamma$ -alumina nanoparticles and multiwalled carbon nanotubes: Kinetic and isotherm studies. *Journal of Molecular Liquids*. 2016;224:618-23.
  23. Samadi MT, Kashitarash EZ, Ahangari F, Ahmadi S, Jafari SJ. Nickel removal from aqueous environments using carbon nanotubes. *Journal of Water and Wastewater*. 2013;24(2):38-44 (in Persian).
  24. Agarwal S, Tyagi I, Gupta VK, Dehghani M, Jaafari J, Balarak D, et al. Rapid removal of noxious nickel (II) using novel  $\gamma$ -alumina nanoparticles and multiwalled carbon nanotubes: kinetic and isotherm studies. *Journal of Molecular Liquids*. 2016;224:618-23.
  25. Hadi Baseri, Tizro S. Treatment of nickel ions from contaminated water by magnetite based nanocomposite adsorbents: effects of thermodynamic and kinetic parameters and modeling with Langmuir and Freundlich isotherms. *Process Safety and Environment Protection*. 2017;109:465-77.
  26. Singh D, Singh SK, Atar N, Krishna V. Amino acid functionalized magnetic nanoparticles for removal of Ni(II) from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2016;67:2161-71.
  27. Baseri H, Tizro S. Treatment of nickel ions from contaminated water by magnetite based nanocomposite adsorbents: Effects of thermodynamic and

- kinetic parameters and modeling with Langmuir and Freundlich isotherms. *Process Safety and Environmental Protection*. 2017;109:465-77.
28. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*. 1918;40(9):1361-403.
29. Singh D, Verma S, Gautam RK, Krishna V. Copper adsorption onto synthesized nitrilotriacetic acid functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2015;3(3):2161-71.
30. Rouniasi N, Monavari S, Abdoli M, Baghdadi M, Karbasi A. Removal of heavy metals of cadmium and lead from aqueous solutions using graphene oxide nanosheets process optimization by response surface methodology. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2018;11(2):197-214 (in Persian).
31. Fathi s, Rezaei R, Rashidi A, Karbasi A. Comparison of the removal of heavy metal from chromium from aqueous solutions using magnetic porous nanographens (NPG / Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) and Fe nanoparticles (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). *Environmental Science and Engineering*. 2015;5(8):1-11 (in Persian).
32. Freundlich HMF. Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry A*. 1906;57(385471):1100-107.
33. Dehghani MH, Mahvi AH, Rastkari N, Saeedi R, Nazmara S, Irvani E. Adsorption of bisphenol A (BPA) from aqueous solutions by carbon nanotubes: kinetic and equilibrium studies. *Desalination and Water Treatment*. 2015;54(1):84-92.
34. Mehrasbi M, Farahmand kia Z. Heavy Metal Removal from Aqueous Solution by Adsorption on Modified Banana Shell. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2008;1(1):57-66 (in Persian).
35. Panneerselvam P, Morad N, Tan KA. Magnetic nanoparticle (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) impregnated onto tea waste for the removal of nickel (II) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;186(1):160-68.
36. Adeli M, Yamini Y, Faraji M. Removal of copper, nickel and zinc by sodium dodecyl sulphate coated magnetite nanoparticles from water and wastewater samples. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017;10:S514-21.
37. Yang F, Sun S, Chen X, Chang Y, Zha F, Lei Z. Mg–Al layered double hydroxides modified clay adsorbents for efficient removal of Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from water. *Applied Clay Science*. 2016;123:134-40.
38. Yang S, Wu Y, Aierken A, Zhang M, Fang P, Fan Y, et al. Mono/competitive adsorption of Arsenic (III) and Nickel (II) using modified green tea waste. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2016;60:213-21.
39. Lu C, Liu C, Rao GP. Comparisons of sorbent cost for the removal of Ni<sup>2+</sup> from aqueous solution by carbon nanotubes and granular activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;151(1):239-46.
40. Ghaee A, Shariaty-Niassar M, Barzin J, Zarghan A. Adsorption of copper and nickel ions on macroporous chitosan membrane: Equilibrium study. *Applied Surface Science*. 2012;258(19):7732-43.
41. Sharma YC, Srivastava V. Separation of Ni (II) ions from aqueous solutions by magnetic nanoparticles. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2009;55(3):1441-42.
42. Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*. 1999;34(5):451-65.
43. Yuh-Shan H. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*. 2004;59(1):171-77.
44. Kumar R, Barakat MA, Daza YA, Woodcock HL, Kuhn JN. EDTA functionalized silica for removal of Cu (II), Zn (II) and Ni (II) from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2013;408:200-205.
45. Karimi Takanlu L, Farzadkia M, Mahvi AH, Esrafiy A, Golshan M. Optimization of adsorption process of Cadmium ions from synthetic wastewater using synthesized iron magnetic nanoparticles (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). *Iranian Journal of Health and Environment*. 2014;7(2):171-84 (in Persian).
46. de Almeida Neto AF, Vieira MGA, da Silva MGC. Adsorption and desorption processes for copper removal from water using different eluents and calcined clay as adsorbent. *Journal of Water Process Engineering*. 2014;3:90-97.



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Removal of Nickel (II) ions from aqueous solutions using Iron (III) oxide nanoparticles: study of kinetic, isotherm and thermodynamic models

Z Esdaki<sup>1</sup>, R Ansari<sup>1,\*</sup>, F Ostovar<sup>2</sup>

1- Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Guilan, Rasht, Iran

2- Environmental Research Institute, Academic Center Culture and Research, Environmental Engineering, Rasht, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 10 June 2019

**Revised:** 28 August 2019

**Accepted:** 04 September 2019

**Published:** 21 December 2019

**Keywords:** Iron (III) oxide nanoparticles, Nickel (II), Isotherm, Thermodynamics, Kinetics

**\*Corresponding Author:**

ransari271@guilan.ac.ir

### ABSTRACT

**Background and Objective:** Due to the existence of industries such as stainless steel, the presence of nickel (II) ions in water and wastewater has been reported at high concentrations. Removal of nickel (II) ions from wastewater and the environment are of primary importance. In this study, iron (III) oxide nanoparticles were studied as an adsorbent for removal of Ni (II) ions from water in the batch equilibrium system.

**Materials and Methods:** FT-IR, SEM and XRD techniques were used to characterize the structure of the sample. To determine the optimum adsorption, the effect of important parameters such as pH, contact time, adsorbent weight and initial concentration were investigated. Also, thermodynamic study (Gibbs standard energy variations, enthalpy and entropy), isothermal studies (adsorption capacity) and kinetic studies (adsorbent effect with time) were investigated.

**Results:** The results showed that the magnetic adsorbent had the highest removal efficiency of nickel (II) at pH 7, contact time 60 min, adsorbent dosage of 200 mg, and maximum removable concentration of 400 mg/L.

**Conclusion:** With thermodynamic studies, it was determined that the reaction was endothermic and the spontaneous process was controlled using the entropy factor ( $\Delta G^\circ = -2.7$  KJ/mol,  $\Delta S^\circ = +165.17$  J/mol.K). In order to better understand the mechanism of adsorption, kinetics studies were carried out using the pseudo-first-order and pseudo-second-order models. Then, Langmuir and Freundlich adsorption isotherms were investigated to determine the adsorption capacity, and it was found that the adsorption data were well fitted to Freundlich model and the maximum adsorption capacity was 43.5 mg/g, which indicated high adsorption capacity and its multi-layers. Then, Langmuir and Freundlich adsorption isotherms were investigated and it was found that the adsorption data were well fitted to Freundlich model and maximum adsorption capacity ( $q_{\max} = 43.5$  mg/g) was obtained which indicates good adsorption capacity of adsorbent and its multi-layers.