

حذف یون نیکل (II) با استفاده از نانوذرات آهن (III) اکسید از محلول‌های آبی

زهرا اسدکی، دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران.
رضا انصاری*، استاد دانشکده شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران.
فریبا استواری، دانشجوی دکتری، مؤسسه تحقیقات محیط‌زیست، رشت، ایران.

E-mail*: ransari271@guilan.ac.ir

دریافت: ۱۳۹۶/۰۱/۱۴ - پذیرش: ۱۳۹۶/۰۳/۲۰

چکیده

در این پژوهش، نانوذرات آهن (III) اکسید به عنوان جاذب برای حذف یون نیکل (II) از آب در یک سیستم تعادلی منقطع مورد مطالعه قرار گرفته است. مطالعات جذب با استفاده از نانوذرات آهن (III) اکسید سنتز شده در آزمایشگاه صورت گرفت. جهت مشخصه‌یابی ساختاری نمونه از تکنیک‌های FT-IR، SEM و XRD استفاده شد. برای تعیین شرایط بهینه جذب و ظرفیت جذب، اثر پارامترهای موثر از قبیل pH، زمان تماس، وزن جاذب و غلظت اولیه مورد بررسی قرار گرفت. در مطالعه ترمودینامیکی، تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس، آنتالپی استاندارد و آنتروپی استاندارد فرایند جذب اندازه‌گیری شد و مشخص گردید که واکنش گرماگیر بوده و خودبه‌خودی بودن فرایند جذب، با عامل آنتروپی کنترل می‌شود ($\Delta S^\circ = +183/7 \text{ KJ/mol.K}$ و $\Delta G^\circ = -2/7 \text{ KJ/mol}$). برای درک بهتر مکانیزم جذب و تعیین ظرفیت جذب مطالعه سینتیکی، از معادلات سینتیک شبه مرتبه اول و دوم استفاده شد. سپس ایزوترم‌های جذبی لانگمویر و فروندلیچ بررسی شد و مطابقت خوب نتایج با مدل فروندلیچ و ظرفیت جذب برابر با $43/5 \text{ mg/g}$ به دست آمد که بیانگر ظرفیت جذب خوب جاذب است.

واژه‌های کلیدی: آهن (III) اکسید، حذف نیکل (II)، ایزوترم، ترمودینامیک، سینتیک.

۱- مقدمه

آلودگی‌های ناشی از مواد آلی، بسیار پایدار و تجزیه‌ناپذیر است و موجبات آلودگی‌های شدید محصولات کشاورزی و آب‌های زیرزمینی را فراهم می‌آورد (Shi et al., 2009). نیکل یکی از فلزات سنگین است که معمولاً در صنایعی مانند فولاد زنگ نزن و آلیاژها و باتری‌های قابل شارژ استفاده می‌شود. از آنجاکه به آسانی اکسید نمی‌شود به‌طور گسترده برای حفاظت سطح فلزات از خوردگی استفاده می‌شود. آژانس حفاظت از محیط

پساب‌های صنعتی حاوی فلزات سنگین خطرناکی مانند Zn، Pb، Hg، Cr، Ni، Cd، Cu می‌باشند، از این رو انتقال این مواد به محیط‌زیست باعث آلودگی‌های شدید منابع آب و خاک می‌شود (Dermentzis, 2010). مقادیر کم برخی از فلزات سنگین مانند آهن، مس و روی برای سلامتی حیاتی است اما، مقادیر بالای آنها برای انسان بسیار سمی می‌باشد (Qiu and Zheng, 2009). آلودگی ناشی از این عناصر، برخلاف

زیت آمریکا (EPA)، حداکثر مقدار مجاز نیکل در آب آشامیدنی کودکان را ۰/۰۴ میلی‌گرم در لیتر تعیین کرده است. حضور یون نیکل در آب‌ها و پساب‌ها در غلظت های بالا (۱۰۰۰۰ mg/L) برای سلامت انسان بسیار مضر گزارش شده است (Argun, 2008). بنابراین، حذف مقادیر اضافی نیکل از پساب‌ها و محیط‌زیست امری ضروری به‌شمار می‌آید. روش‌ها و جاذب‌های مختلفی برای حذف یون نیکل از پساب‌ها وجود دارد که در مطالعات مختلف به آنها اشاره شده است (Shao et al., 2013; De Mello Ferreira, Marchesiello and Thivel, 2013; Uğuzdoğan et al., 2010; Graillot et al., 2013; Kandah and Meunier, 2012; Adolph et al., 2007). برخی از این روش‌ها دارای معایبی مانند هزینه بالا، نیاز به تجهیزات خاص، ظرفیت جذب پایین، دشواری جداسازی و بازیابی جاذب به دلیل اندازه کوچک ذرات و پخش شدن آنها در محلول می‌باشند (Graillot et al., 2013). علاوه بر این، روش‌های کلاسیک جداسازی شامل سانتریفوژ و فیلتراسیون، گران و وقت‌گیر هستند. به همین دلیل جاذب‌های مغناطیسی بر پایه اکسیدهای آهن به دلیل جداسازی سریع حاصل از یک میدان مغناطیسی خارجی مورد توجه گسترده‌ای قرار گرفته‌اند (Alyüz and Veli, 2009; Lin et al., 2011).

در سال‌های اخیر مطالعات نشان داده‌اند که پدیده جذب سطحی روشی مناسب، آسان و کم‌هزینه برای حذف انواع مختلف آلودگی‌هاست. جاذب‌های مختلفی برای حذف یون نیکل در سطح وسیع استفاده می‌شوند. اجمل و همکارانش از پوست پرتقال برای حذف نیکل از پساب استفاده کردند (Ajmal et al., 2000). در مطالعه دیگری از کربن فعال حاصل از الیاف و نیز جامد تولید شده به عنوان محصول جانبی از تهیه آلومینیوم به‌عنوان جاذب، برای حذف یون نیکل از پساب‌های رنگ قرمز استفاده شد (Kadirvelu, Thamaraiselvi, 2009).

شناسایی ساختار آهن (III) اکسید توسط تکنیک‌هایی مانند طیف‌بینی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، اسپکتروسکوپی اشعه ایکس (X-Ray) و میکروسکوپ اسکن الکترونی (SEM) انجام شد. تاثیر پارامترهای موثر در جذب نظیر pH، زمان تماس، وزن جاذب 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 (ΔG°)، آنتالپی استاندارد (ΔH°) و آنتروپی استاندارد (ΔS°) توصیف شد و معادلات شبه مرتبه اول و دوم، سینتیک واکنش را توصیف نمود.

۲- روش‌ها

۲-۱- موارد مورد استفاده

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

۲-۲- تهیه نانوذرات آهن (III) اکسید

ابتدا ۲۵۰ mL محلول آهن (III) کلراید 0.1 M را در یک بشر ریخته و در حال هم زدن به وسیله همزن مغناطیسی، ۷۵ mL محلول سدیم هیدروکسید 0.1 M ، به صورت قطره قطره در دمای 60°C به آن اضافه شد. با افزودن سدیم هیدروکسید، سریعاً تشکیل رسوب آهن (III) اکسید مشاهده گردید. پس از آن، محلول در دمای 60°C به مدت ۲ ساعت حرارت داده شد. pH رسوب حاصله پس از سرد شدن کنترل شد تا حدود ۹ باشد، سپس رسوب حاصله صاف و با آب مقطر و اتانول برای حذف سدیم هیدروکسید اضافی شستشو داده شد. پس از شستشوی کامل، رسوب حاصل در دمای 100°C در آن به مدت ۲ ساعت خشک گردید و سپس برای کلسینه شدن به مدت ۵ ساعت در دمای 700°C در کوره قرار داده شد (Farahmandjou and Soflaee, 2015).

۲-۳- تهیه محلول جذب شونده

محلول مادر (stock) نیکل (II) به وسیله حل کردن نمک نیکل (II) کلرید شش آبه تهیه می‌شود. محلول مادر برای به دست آوردن محلول‌هایی با غلظت $50-400 \text{ mg/L}$ رقیق شدند.

۲-۴- روش اندازه‌گیری یون نیکل (II)

روش اندازه‌گیری یون نیکل (II) با استفاده از معرف دی‌متیل‌گلی‌اکسیم $10/0 \text{ mg/mL}$ ، با حضور معرف‌های سدیم تارتارات $10/0 \text{ mg/mL}$ ، سدیم هیدروکسید $5/0$ و آمونیوم پرسولفات $40/0 \text{ mg/mL}$ ، به روش اسپکتروفتومتری با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-1700 مدل Shimadzu می‌باشد (Shao and Song, 2013).

۲-۵- مطالعات جذب

این پژوهش یک مطالعه آزمایشگاهی است که در سیستم

نایبسته انجام گرفت. pH محلول‌ها با استفاده از دستگاه pH متر مدل Metrohm 691 و به کمک محلول‌های رقیقی از اسید هیدروکلریک و سدیم هیدروکسید تنظیم شد. اثر پارامترهای مختلف مانند pH (۳-۹)، غلظت اولیه محلول آلاینده یون نیکل (II) ($50-400 \text{ mg/L}$)، زمان تماس ($2-60 \text{ min}$)، مقدار جرم جذب ($25-250 \text{ mg}$) و دما ($278-328 \text{ K}$) مورد بررسی قرار گرفت. در مطالعه اثر هر کدام از پارامترها، محلول‌های مورد نظر با حجم معین در pH مشخص و جرم جذب معلوم توسط همزن مغناطیسی (فن آزمون گستر مدل TM52) با سرعت rpm ۱۲۰، هم‌زده شدند و در نهایت، پس از صاف کردن محلول‌ها توسط سانتریفیوژ و ته‌نشینی نانوذرات معلق در محیط و برداشتن از محلول باقی مانده از بالا، میزان جذب با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر و منحنی کالیبراسیون بدست آمده، اندازه گرفته شد. در نهایت درصد حذف و ظرفیت جذب محلول نیکل (II) با استفاده از روابط ۱ و ۲ بدست آمد (Graillot et al., 2013):

$$\% \text{ Removal} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad \text{رابطه (۱)}$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad \text{رابطه (۲)}$$

در این روابط، C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و غلظت جذب نشده یا باقی مانده (mg/L) در لحظه t می‌باشد. 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 جذب (g) می‌باشند.

۲-۶- آزمایش‌ها و مطالعات ایزوترم و ترمودینامیک

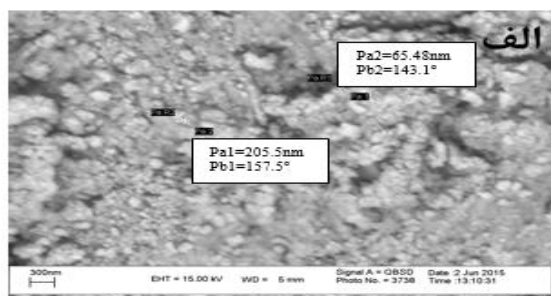
مطالعات ایزوترم با استفاده از دو مدل ایزوترمی لانگمویر و فروندلیچ با انتقال 200 mg آهن (III) اکسید سنتز شده، به طور مجزا به بشرهای حاوی 25 mL از محلول نیکل (II) با غلظت‌های مختلف بین $50-400 \text{ mg/L}$ انجام شد. غلظت‌های اولیه در pH بهینه ۷ تنظیم شد.

20 = ظاهر شده است که با الگوی XRD نانوذرات آهن (III) اکسید مطابقت می‌کند (Luther et al., 2012) ساختار نانوذرات آهن (III) اکسید تولید شده، توسط طیف FT-IR در تصویر (ج) از شکل ۱ نشان داده شده است. در طیف به‌دست آمده از نانوذرات آهن (III) اکسید، باند ارتعاشی در محدوده عدد موجی 3440 cm^{-1} و 1640 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی و خمشی قوی گروه هیدروکسیل (OH) است. دومین باند ارتعاشی در محدوده عدد موجی 478 cm^{-1} و 573 cm^{-1} دیده می‌شود که ناشی از باند ارتعاشی Fe-O موجود در آهن (III) اکسید می‌باشد (Farahmandjou and Soflaee, 2015).

۲-۳- بررسی عوامل مؤثر در میزان جذب آلاینده نیکل (II) با استفاده از نانو ذرات آهن (III) اکسید به روش ناپیوسته

۳-۲-۱- تاثیر pH و مقدار جاذب

pH محلول، عامل مهمی در فرایند جذب سطحی به‌ویژه برای فلزات سنگین که امکان تشکیل یون هیدروکسید دارند، می‌باشد. جذب سطحی یون‌های فلزی بستگی زیادی به گروه‌های عاملی موجود در سطح جاذب دارد (Malamis and Katsou, 2013) برای اندازه‌گیری pH بهینه جذب سطحی یون نیکل (II) بر روی جاذب آهن (III) اکسید، جذب سطحی یون مربوطه به‌عنوان تابعی از غلظت یون هیدروژن، در غلظت اولیه 50 mg/L به‌کار برده شد.



برای رسیدن به تعادل، هر یک از بشرها با استفاده از همزن مغناطیسی با سرعت 120 rpm به مدت یک ساعت هم‌زده شدند. مطالعات ترمودینامیک در دمای $5-50^\circ\text{C}$ انجام شد. ترمودینامیک جذب سطحی با استفاده از محلول 50 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^۱ (میزان خود به خودی بودن واکنش را نشان می‌دهد)، آنتالپی و آنتروپی محاسبه گردید و نتایج تفسیر شد.

۲-۷- مطالعه سینتیک

جهت بررسی سینتیک جذب، 200 mg نانوذرات آهن (III) اکسید به بشرهای حاوی 25 mL از محلول نیکل (II) با غلظت 50 mg/L اضافه شد. غلظت اولیه آلاینده در pH بهینه ۷ تنظیم گردید. برای رسیدن به تعادل، هر یک از بشرها با سرعت 120 rpm در دمای 25°C به مدت ۶۰ دقیقه هم‌زده شدند. نمونه‌ها در فواصل زمانی ۵-۶۰ دقیقه به منظور اندازه‌گیری مقدار یون فلزی حذف شده از محلول، توسط اسپکتروفتومتر آنالیز شدند.

۳- نتایج

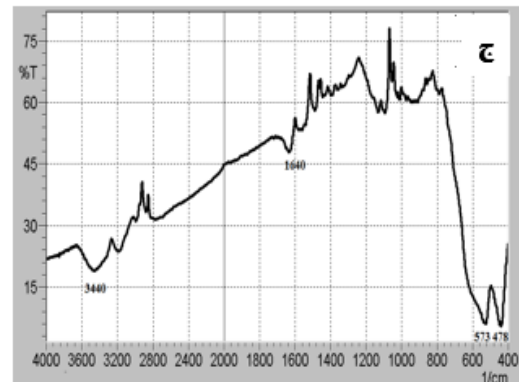
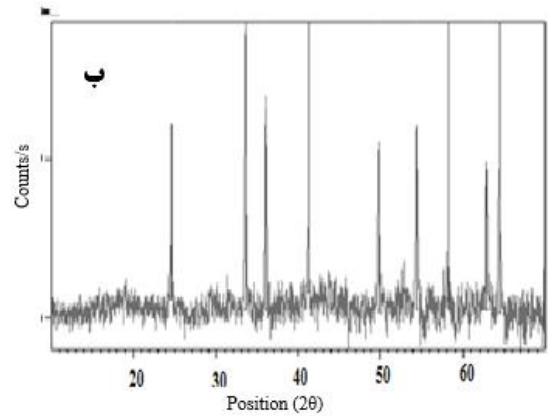
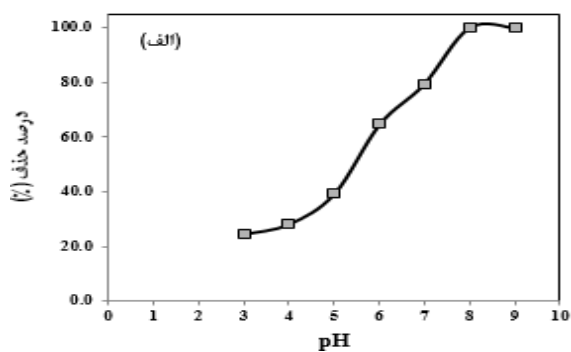
۳-۱- مشخصه‌یابی آهن (III) اکسید

تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) برای بررسی مورفولوژی سطح و اندازه ذرات جاذب سنتز شده ارائه شده است. همان‌طور که در تصویر (الف) از شکل ۱ مشاهده می‌شود، قطر ذرات Fe_2O_3 تقریباً بین ۲۰۵-۶۵ نانومتر می‌باشد. برای تأیید تشکیل نانوذرات، الگوی پراش اشعه ایکس از نانوذرات آهن اکسید در تصویر (ب) از شکل ۱ نشان داده شده است. پیک‌های شاخص آهن اکسید در نواحی 55° ، 50° ، 42° ، 36° ، 33° و 25°

حذف یون نیکل (II) با استفاده از نانوذرات آهن (III) اکسید از محلول‌های آبی

جذب سطحی نیکل به دلیل دافعه الکترواستاتیک بین یون هیدروژن و یون نیکل (II) کاهش می‌یابد. در pH های بالاتر، رقابت بین یون نیکل (II) و هیدروژن کاهش می‌یابد و یون هیدروکسید، سایت‌های موجود در سطح جاذب را اشغال می‌کند. بنابراین جذب سطحی یون نیکل (II) به دلیل جاذبه الکترواستاتیک (سطح منفی جاذب) افزایش می‌یابد (Samadi et al., 2013). pH بهینه جذب سطحی یون نیکل (II)، ۷ می‌باشد. لازم به ذکر است که در pH های بالاتر، درصد حذف نیکل افزایش می‌یابد اما امکان حذف یون فلزی از طریق تشکیل هیدروکسید نیکل (II) علاوه بر حذف ناشی از جذب سطحی توسط جاذب وجود دارد.

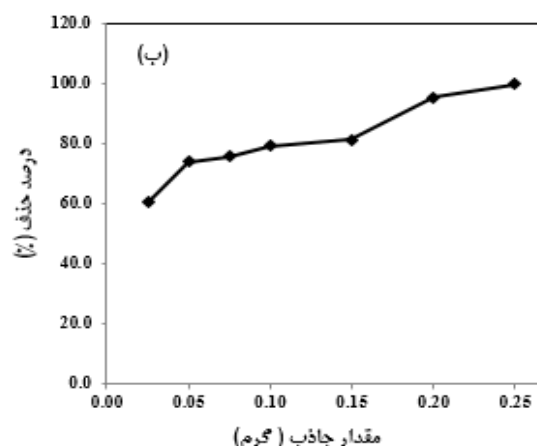
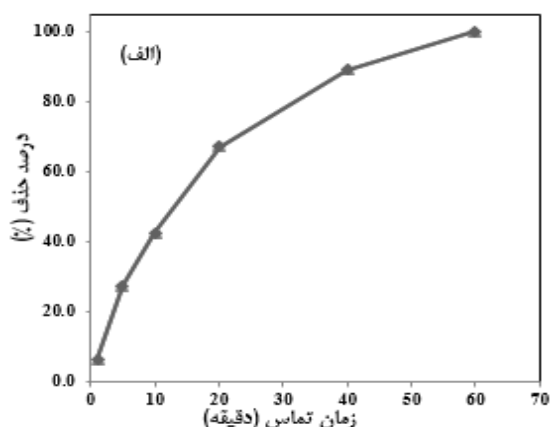
مقدار جاذب مورد استفاده در فرایند جذب، عامل مهم دیگری در تعیین ظرفیت جذب جاذب، در محلول یون‌های فلزات سنگین می‌باشد. به منظور بررسی این اثر، مقادیر مختلف جاذب به ۲۵ mL محلول ۵۰/۰ mg/L نیکل (II) در pH بهینه اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه توسط هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد. با افزایش مقدار جاذب، درصد حذف نیکل (II) به سرعت افزایش یافته که این امر به دلیل افزایش مساحت سطح و تعداد سایت‌های فعال در دسترس می‌باشد (Agarwal et al., 2016). با توجه به نتایج به‌دست آمده، درصد حذف توسط جاذب Fe_2O_3 پس از مقدار ۲۰۰ mg تقریباً ثابت مانده است. بنابراین این مقدار به عنوان مقدار بهینه جاذب انتخاب گردید. نتایج در تصویر (ب) از شکل ۲ نشان داده شده است.



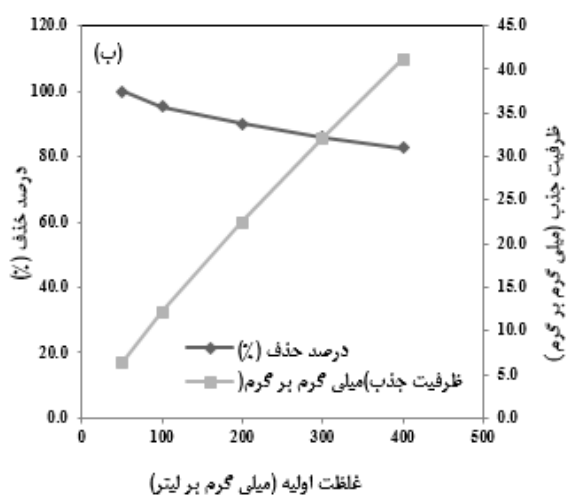
شکل ۱. (الف) تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰۰ برابر نانوذرات Fe_2O_3 (ب) الگوی XRD نانوذرات Fe_2O_3 (ج) طیف FT-IR نانوذرات Fe_2O_3

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 pH بین ۳-۹ تنظیم شد، سپس ۱۰۰ mg از جاذب آهن (III) اکسید به‌طور مجزا به هر یک از ظروف اضافه گردید. بشرها به مدت ۳۰ دقیقه با سرعت ۱۲۰ rpm در دمای ۲۵ °C در حال چرخش قرار گرفت. سپس بعد از زمان تعادل، محلول با دور ۴۰۰۰ rpm سانتریفوژ گردید و مقدار نیکل جذب شده توسط جاذب، به‌وسیله اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد.

همان‌طور که در تصویر (الف) شکل ۲ مشخص است جاذب در pH های پایین یک کاهش جذب نشان می‌دهد. در pH پایین، یون‌های هیدروژن بیشتر سایت‌های موجود در سطح جاذب را اشغال می‌کنند. لذا،



شکل ۲. الف) اثر pH بر میزان جذب نیکل (II) توسط جاذب Fe₂O₃ (ب) اثر مقدار جاذب بر میزان جذب نیکل (II) توسط جاذب Fe₂O₃



شکل ۳. الف) تاثیر زمان بر روی حذف نیکل (II) از محلول آبی با غلظت ۵۰ mg/L و وزن بهینه شده جاذب. (ب) تاثیر غلظت اولیه بر روی حذف نیکل (II) از محلول آبی و وزن جاذب بهینه شده

۳-۲-۳- مطالعات ایزوترمی جذب سطحی

ایزوترم‌های جذب سطحی، چگونگی برهم‌کنش میان سطح جاذب و جذب شونده را مشخص می‌کنند و لذا در بهینه‌سازی جاذب مؤثرند. با استفاده از این ایزوترم‌ها می‌توان پارامترهای مهم در جذب سطحی را مشخص نمود.

مدل لانگمویر^۲، تشکیل یک سطح جذب تک لایه بر روی جاذب را نشان می‌دهد. این مدل با استفاده از

۳-۲-۳- 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 می‌باشد. پدیده جذب سطحی، یک تعادل ترمودینامیکی است که همواره در یک بازه زمانی به تعادل می‌رسد (Shaker, 2015). لذا ضروری است که زمان تماس جاذب و محلول آنالیت بهینه گردد. با به‌دست آمدن وزن بهینه برای جاذب آهن (III) اکسید که برابر ۲۰۰ mg می‌باشد جذب سطحی یون نیکل (II) بر روی جاذب به عنوان تابعی از زمان در غلظت‌های ۵۰-۴۰۰ mg/L بررسی گردید.

تصویر (الف و ب) شکل ۳ نشان می‌دهد که تعادل در زمان تماس ۶۰ دقیقه و بالاترین غلظت قابل حذف ۴۰۰ mg/L حاصل شد. 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 بنابراین با افزایش غلظت، جذب سطحی کاهش می‌یابد (Baseri and Tizro, 2017).

حذف یون نیکل (II) با استفاده از نانوذرات آهن (III) اکسید از محلول‌های آبی

جدول ۱. پارامترهای لانگمویر و فروندلیچ در دمای ۲۵ °C و غلظت ۵۰ mg/L

ثابت های لانگمویر				ثابت های فروندلیچ		
q _m (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	R _L	R ²	K _F	n	R ²
۴۳/۵	۰/۱۳	۰/۰۲	۰/۹۳۷	۸/۶	۲/۸	۰/۹۸۰

مقدار q_m بدست آمده از روی عرض از مبدأ معادله لانگمویر برای Fe₂O₃ برابر ۴۳/۵ mg/g محاسبه شد. مقادیر ۱۰ < n < ۱ و مقدار ۱ < R_L < ۱۰ نیز جذب مطلوب توسط جاذب را اثبات می‌کنند، لذا جذب نیکل (II) توسط نانوذرات مذکور، چند لایه و سطح نانوذرات هتروژن می‌باشد (Panneerselvam, Morad and Tan, 2011). 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 نتایج آن در جدول ۲ ارائه شده است.

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

نام جاذب	q _m (mg/g)	مرجع
نانوذرات SDS-Fe ₃ O ₄	۴۱/۲۰	Adeli, Yamini and (Faraji, 2012)
پوست بادام زمینی اصلاح شده با صمغ گوآر	۶/۷۴	Ahmad and Haseeb, (2015)
Pal/MgAl-LDH	۲۳/۹۰	(Yang et al., 2016)
CoFe ₂ O ₄ -NPs	۲۷/۴۹	(Yang et al., 2016)
CoFe ₂ O ₄ -NPs-NBNPIEA	۱۵۱/۵۱	Mehrabi and Dil, (2017)
نانولوله کربنی چندلایه (MWCNTs)	۳۸/۴۶	Lu, Liu and Rao, (2008)
غشا کیتوزان با حفرات ماکرو	۵/۲۱	(Ghaee et al., 2012)
کربن فعال گرانولی	۲۶/۳۹	Lu, Liu and Rao, (2008)
ضایعات چای سبز اصلاح شده (MGTW)	۰/۳۱	(Yang et al., 2016)
نانو ذرات آهن	۱۱/۵۳	Sharma and (Srivastava, 2009)
نانو ذرات آهن (III) اکسید	۴۳/۵۰	یافته‌های پژوهش حاضر

معادلات خطی (رابطه ۳) و غیر خطی (رابطه ۴) تعریف می‌شود (Singh et al., 2015 and Langmuir, 1918).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L} \quad \text{رابطه (۳)}$$

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{رابطه (۴)}$$

که در آن q_e مقدار جذب سطحی نیکل بر روی جاذب (mg/g)، C_e غلظت تعادلی حل‌شونده در محلول اولیه، Q_m و K_L ظرفیت جذب سطحی تک لایه را نشان می‌دهند و به ثابت‌های معادله جذب سطحی مربوط می‌باشند. افزایش مقدار K_L همراه با افزایش دما، وابستگی قوی یون فلزی با سطح جاذب را نشان می‌دهد. پارامترهای لانگمویر با استفاده از شیب خط و عرض از مبدأ حاصل از رسم معادله خط C_e در مقابل C_e/q_e محاسبه می‌شوند (فتیحی و همکاران، ۱۳۹۴). مدل فروندلیچ^۳، تشکیل سطح جذب چندلایه را نشان می‌دهد (Dehghani et al., 2015; Freundlich, 1906). این مدل با استفاده از معادلات خطی (رابطه ۵) و غیر خطی (رابطه ۶) توصیف می‌شود.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{رابطه (۵)}$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{رابطه (۶)}$$

در این رابطه‌ها، K_F و n ثابت‌های بدون بعدی هستند که به ترتیب با ظرفیت جذب و شدت جذب سطحی در ارتباط می‌باشند. در شرایط جذب ایده‌آل مقادیر n بین ۱ تا ۱۰ نشان دهنده جذب مطلوب می‌باشد. همچنین پارامترهای فروندلیچ با استفاده از شیب خط و عرض از مبدأ حاصل از رسم معادله خط log q_e در مقابل log C_e محاسبه می‌گردند (جدول ۱).

همان‌طور که دیده می‌شود، جاذب تطابق خوبی با دو مدل لانگمویر و فروندلیچ نشان می‌دهد اما مقدار R² ایزوترم فروندلیچ نسبت به ایزوترم لانگمویر بیشتر بوده و نشان‌دهنده تطابق بهتر این مدل با فرایند جذب می‌باشد.

۳-۲-۴- 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 جذب‌شونده اتفاق می‌افتد و فاکتورهای مؤثر بر آن را بیان می‌کند. بیشتر مطالعات، معادلات درجه اول (لاگرگرن)؛ و معادلات درجه دوم (مک کی - هو)؛ را به کار می‌برند (Yuh-Shan, 2004; Ho and McKay, 1999). اگر جذب سطحی براساس پدیده نفوذ باشد، معادله درجه اول (رابطه ۷) برای توصیف آن به کار می‌رود.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - t \frac{K_1}{2.303} \quad \text{رابطه (۷)}$$

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

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad \text{رابطه (۸)}$$

با رسم نمودار روابط و با استفاده از شیب و عرض از مبدأ می‌توان پارامترهای سینتیکی را مشخص نمود (جدول ۳). با توجه به نتایج حاصل از جدول ۳، در فرآیند جذب سطحی در Fe_2O_3 ، با توجه به آنکه ضریب

رگرسیون معادله شبه‌مرتبه دوم بالاتر و مقدار $q_{e,exp}$ به مقدار $q_{e,cal}$ به دست آمده از این معادله نزدیک تر است، فرایند جذب سطحی یون نیکل (II) توسط یک معادله شبه‌مرتبه دوم کنترل می‌شود. لذا یک فرایند شیمیایی است که مرحله تعیین‌کننده سرعت جذب سطحی شیمیایی است و می‌توان فرض کرد که نیروهای شیمیایی و یا با مبادله الکترون‌ها بین جاذب و جذب‌شونده، محدودکننده سرعت واکنش می‌باشد (Singh et al., 2015).

زمانی که سیستم جذب سطحی طراحی گردید، باید داده های ترمودینامیکی نیز در دسترس باشند تا زمانی که احتیاج به تغییری در سیستم موردنظر بود بتوان با در نظر گرفتن این داده‌ها تغییرات مورد نظر را اعمال نمود. پارامترهای ترمودینامیک نظیر انرژی آزاد گیبس (ΔG°)، تغییرات آنتالپی واکنش (ΔH°) و تغییرات آنتروپی (ΔS°) با استفاده از رابطه ۹ و شکل ۴ به دست می‌آید (Kumar et al., 2013).

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

$$\ln K = -\frac{\Delta G}{RT} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad \text{رابطه (۹)}$$

در جدول شماره ۴ مقادیر داده‌های ترمودینامیکی ارائه شده است. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت:

جدول ۳. داده‌های سینتیک واکنش نمونه‌های آهن (III) اکسید با غلظت 50 mg/L

نوع جاذب	C_0 (mg/L)		$q_{e,exp}$ (mg/g)	مدل شبه مرتبه اول		مدل شبه مرتبه دوم	
	K_1 (1/min)	$q_{e,cal}$ (mg/g)		R^2	K_2 (g/mg.min)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2
Fe_2O_3	۵۰/۰	۶/۴	۱۱/۹	۰/۹۵۴۶	۰/۰۳۱	۸/۵	۰/۹۹۹۱

جدول شماره ۴. داده‌های ترمودینامیکی جذب سطحی یون نیکل بر روی آهن (III) اکسید با غلظت 50 mg/L

دما	K_e	ΔG°	ΔH°	ΔS°
(K)		(KJ/mol)	(KJ/mol)	(K J/mol)
۲۷۹	۰/۴۳	+۱/۹۶		
۲۹۸	۳/۰۰	-۲/۷۰	+۵۲/۸	+۱۸۳/۷
۳۲۸	۱۳/۶	-۷/۱۱		

حذف یون نیکل (II) با استفاده از نانوذرات آهن (III) اکسید از محلول‌های آبی

است. عامل خودبه خودی بودن فرایند جذب یون نیکل تغییرات آنتروپی می‌باشد که همین عامل موجب می‌شود فرایند در دماهای بالاتر، بهتر انجام شود.

۵- پی نوشت‌ها

1. Gibbs
2. Langmuir
3. Freundlich
4. Lagergren
5. McKay and Ho

۶- منابع

- احمدی اسب چین، س.، (۱۳۹۴) "مقایسه مطالعات سینتیکی و هم دمای جذب زیستی نیکل به وسیله باکتری و جلبک‌های قرمز و قهوه‌ای"، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، دوره ۳۴، شماره ۳، صفحات ۴۶-۴۱.

- فتحی، س، رضایی، ر، رشیدی، ع، کرباسی، ع، (۱۳۹۴) "مقایسه میزان حذف فلز سنگین کروم از محلول‌های آبی با استفاده از نانوگرافن متخلخل مغناطیسی (NPG/Fe₃O₄) و نانوذرات آهن (Fe₃O₄)"، علوم و مهندسی محیط زیست، دوره ۵، شماره ۸، صفحات ۱۱-۱.

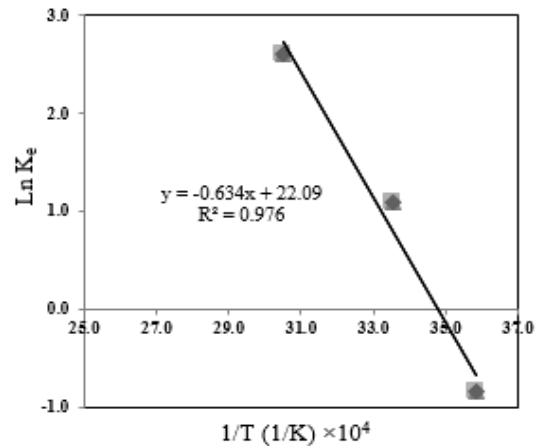
- Argun, M.E., (2008) "Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: kinetics and thermodynamics", Journal of Hazardous Materials, 150(3), 587-595.

- Adolph, M.A., Xavier, Y.M., Kriveshini, P., Rui, K., (2012) "Phosphine functionalised multiwalled carbon nanotubes: A new adsorbent for the removal of nickel from aqueous solution", Journal of Environmental Sciences, 24(6), 1133-1141.

- Alyüz, B., Veli, S., (2009) "Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins", Journal of Hazardous Materials, 167(1), 482-488.

- Ajmal, M., Rao, R.A. K., Ahmad, R., Ahmad, J., (2000) "Adsorption studies on Citrus reticulata (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni (II) from electroplating wastewater", Journal of Hazardous Materials, 79(1), 117-131.

با توجه به منفی بودن مقدار ΔG° واکنش در دماهای بالا خودبخودی و مطلوب می‌باشد (De Almeida Neto, (Vieira and da Silva, 2014). مقدار مثبت ΔH° بیانگر آن است که واکنش گرماگیر می‌باشد و مقدار مثبت ΔS° بیانگر افزایش بی‌نظمی در سطح جامد- محلول در حین واکنش می‌باشد.



شکل ۴. نمودار ترمودینامیکی حذف محلول نیکل (II) با استفاده از نانوذرات آهن (III) اکسید

۴- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

نتایج به‌دست آمده حاکی از آن است که بیشترین جذب نیکل (II) توسط نانوذرات Fe_2O_3 در $pH=7$ اتفاق افتاد. از بررسی ایزوترم‌های جذب مشخص شد که نانوذرات Fe_2O_3 سنتزی از مدل فروندلیچ تبعیت می‌کند و جذب در سطح آنها چند لایه است. در pH بهینه و در دمای محیط (۲۹۸K) برای جاذب Fe_2O_3 ماکزیم ظرفیت جذب $43/5 \text{ mg/g}$ به‌دست آمد. بررسی زمان تماس نشان داد، سینتیک شبه‌مرتبه دوم کنترل‌کننده سرعت فرایند است و فرایند جذب سطحی نیکل (II) یک فرایند شیمیایی است که مرحله تعیین‌کننده سرعت جذب سطحی شیمیایی است. میزان جذب نیکل (II) با افزایش دما، افزایش یافت. پارامترهای ترمودینامیکی به‌دست آمده نشان دادند، فرایند جذب نیکل (II) خودبه‌خودی بوده و تغییرات آنتالپی و آنتروپی آنها مثبت

- Simple Co-Precipitation Method”, *Physical Chemistry Research*, 3(3), 191-196.
- Graillot, A., Bouyer, D., Monge, S., Robin, J. J., Faur, C., (2013) “Removal of nickel ions from aqueous solution by low energy-consuming sorption process involving thermosensitive copolymers with phosphonic acid groups”, *Journal of hazardous materials*, 244, 507-515.
- Ghaee, A., Shariaty-Niassar, M., Barzin, J., Zarghan, A., (2012) “Adsorption of copper and nickel ions on macroporous chitosan membrane: equilibrium study”, *Applied Surface Science*, 258(19), 7732-7743.
- Ho, Y.S., McKay, G., (1999) “Pseudo-second order model for sorption processes”, *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.
- Kandah, M.I., Meunier, J.L., (2007) “Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes”, *Journal of hazardous materials*, 146(1), 283-288.
- Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K., Namasivayam, C., (2001) “Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coirpith”, *Separation and purification Technology*, 24(3), 497-505.
- Kumar, R., Barakat, M.A., Daza, Y.A., Woodcock, H.L., Kuhn, J.N., (2013) “EDTA functionalized silica for removal of Cu (II), Zn (II) and Ni (II) from aqueous solution”, *Journal of colloid and interface science*, 408, 200-205.
- Lin, Y.F., Chen, H.W., Chien, P.S., Chiou, C.S., Liu, C.C., (2011) “Application of bifunctional magnetic adsorbent to adsorb metal cations and anionic dyes in aqueous solution”, *Journal of hazardous materials*, 185(2), 1124-1130.
- Luther, S., Borgfeld, N., Kim, J., Parsons, J. G., (2012) “Removal of arsenic from aqueous solution: a study of the effects of pH and interfering ions using iron oxide nanomaterials”. *Microchemical Journal*, 101, 30-36.
- Langmuir, I., (1918) “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum”, *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403.
- Lu, C., Liu, C., Rao, G.P., (2008) “Comparisons of sorbent cost for the removal of Ni²⁺ from
- Agarwal, S., Tyagi, I., Gupta, V.K., Dehghani, M.H., Jaafari, J., Balarak, D., Asif, M., (2016) “Rapid removal of noxious nickel (II) using novel γ -alumina nanoparticles and multiwalled carbon nanotubes: kinetic and isotherm studies”, *Journal of Molecular Liquids*, 224, 618-623.
- Adeli, M., Yamini, Y., Faraji, M., (2012) “Removal of copper, nickel and zinc by sodium dodecyl sulphate coated magnetite nanoparticles from water and wastewater samples. *Arabian journal of Chemistry*, 6(1), 1-10.
- Ahmad, R., Haseeb, S., (2015) “Absorptive removal of Pb²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ from the aqueous solution by using groundnut husk modified with Guar Gum (GG): Kinetic and thermodynamic studies”, *Groundwater for Sustainable Development*, 1(1), 41-49.
- Baseri, H., Tizro, S., (2017) “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*, 109, 465-477.
- Dermentzis, K. (2010) “Removal of nickel from electroplating rinse waters using electrostatic shielding electro dialysis / electrodeionization”, *Journal of Hazardous Materials*, 173(1), 647-652.
- De Mello Ferreira, A., Marchesiello, M., & Thivel, P. X. (2013). Removal of copper, zinc and nickel present in natural water containing Ca²⁺ and ions by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, 107, 109-117.
- Dehghani, M. H., Mahvi, A. H., Rastkari, N., Saeedi, R., Nazmara, S., Iravani, E., (2015) “Adsorption of bisphenol A (BPA) from aqueous solutions by carbon nanotubes: kinetic and equilibrium studies”, *Desalination and Water Treatment*, 54(1), 84-92.
- De Almeida Neto, A.F., Vieira, M.G.A., & da Silva, M.G.C., (2014) “Adsorption and desorption processes for copper removal from water using different eluents and calcined clay as adsorbent”, *Journal of Water Process Engineering*, 3, 90-97.
- Freundlich H.M.F., (1906) “Über die adsorption in lasugen [Adsorption in solution]”, *Journal of Physics and Chemistry*, 57, 385-470.
- Farahmandjou, M., Soflaee, F., (2015) “Synthesis and Characterization of α -Fe₂O₃ Nanoparticles by

- Ahmadi, S., Jafari, S.J., (2013) "Nickel Removal from Aqueous Environments Using Carbon Nanotubes, 38-44.
- Shaker, M. A., (2015) "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, 57, 111-122.
- Singh, D., Verma, S., Gautam, R. K., Krishna, V., (2015) "Copper adsorption onto synthesized nitrilotriacetic acid functionalized Fe₃O₄ nanoparticles: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies", Journal of Environmental Chemical Engineering, 3(3), 2161-2171.
- Sharma, Y. C., Srivastava, V., (2009) "Separation of Ni (II) ions from aqueous solutions by magnetic nanoparticles", Journal of Chemical & Engineering Data, 55(3), 1441-1442.
- Uğuzdoğan, E., Denkbaş, E.B., Kabasakal, O.S. (2010) "The use of polyethyleneglycolmethacrylate-co-vinylimidazole (PEGMA-co-VI) microspheres for the removal of nickel (II) and chromium (VI) ions", Journal of hazardous materials, 177(1), 119-125.
- Yang, F., Sun, S., Chen, X., Chang, Y., Zha, F., Lei, Z., (2016) "Mg-Al layered double hydroxides modified clay adsorbents for efficient removal of Pb²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ from water", Applied Clay Science, 123, 134-140.
- Yang, S., Wu, Y., Aierken, A., Zhang, M., Fang, P., Fan, Y., Ming, Z., (2016) "Mono/competitive adsorption of Arsenic (III) and Nickel (II) using modified green tea waste", Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 60, 213-221.
- Yuh-Shan, H., (2004) "Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions", Scientometrics, 59(1), 171-177.
- aqueous solution by carbon nanotubes and granular activated carbon", Journal of hazardous materials, 151(1), 239-246.
- Malamis, S., Katsou, E., (2013) "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, 252, 428-461.
- Mehrabi, F., & Dil, E. A. (2017). Investigate the ultrasound energy assisted adsorption mechanism of nickel (II) ions onto modified magnetic cobalt ferrite nanoparticles: Multivariate optimization. Ultrasonics Sonochemistry, 37, 37-46.
- Panneerselvam, P., Morad, N., Tan, K.A., (2011) "Magnetic nanoparticle (Fe₃O₄) impregnated onto tea waste for the removal of nickel (II) from aqueous solution", Journal of hazardous materials, 186(1), 160-168.
- Qiu, W., Zheng, Y., (2009) "Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash", Chemical Engineering Journal, 145(3), 483-488.
- Shi, W.Y., Shao, H.B., Li, H., Shao, M.A., Du, S., (2009) "Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite", Journal of Hazardous Materials, 170(1), 1-6.
- Shao, J., Qin, S., Davidson, J., Li, W., He, Y., Zhou, H. S., (2013) "Recovery of nickel from aqueous solutions by complexation-ultrafiltration process with sodium polyacrylate and polyethylenimine", Journal of Hazardous materials, 244, 472-477.
- Shao, X., Song, G., (2013) "UV-visible Spectrophotometric Determination of Nickel in X70 Pipeline Steels based on the Reaction of Nickel with Dimethylglyoxime", In ICPTT 2013: Trenchless Technology, 54-63.
- Samadi, M.T., Kashitarash, E.Z., Ahangari, F.,

