

حذف یون نیکل از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرات پر مرغ: مطالعه مدل‌های سینتیک، ایزوترم و ترمودینامیک
حسن رضایی و ساناز ناصری

دوره ۷، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۰، صفحات ۴۲۱-۴۱۱

Vol. 7(3), Autumn 2021, 411-421

DOI: 10.22034/JEWE.2021.257929.1472

**Removal of Nickel (II) Ion from Aqueous Solutions
Using Chicken Feather Nanoparticles: Study of
Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Models**

Rezaei, H. and Naseri, S.



www.jewe.ir

OPEN ACCESS

ارجاع به این مقاله:

رضایی، ح. و ناصری، س. (۱۴۰۰). حذف یون نیکل از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرات پر مرغ: مطالعه مدل‌های سینتیک، ایزوترم و ترمودینامیک. محیط‌زیست و مهندسی آب، دوره ۷، شماره ۳، صفحات: ۴۱۱-۴۲۱.

Citing this paper: Rezaei, H. and Naseri, S. (2021). Removal of nickel (II) ion from aqueous solutions using chicken feather nanoparticles: study of kinetic, isotherm and thermodynamic models. Environ. Water Eng., 7(3), 411-421.
DOI: 10.22034/JEWE.2021.257929.1472

مقاله پژوهشی

حذف یون نیکل از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرات پر مرغ: مطالعه مدل‌های سینتیک، ایزوترم و ترمودینامیک

حسن رضایی^{۱*} و ساناز ناصری^۲

^۱استادیار، گروه آلودگی محیط‌زیست، دانشکده کشاورزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران
^۲کارشناسی ارشد، گروه آلودگی محیط‌زیست، دانشکده کشاورزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

*نویسنده مسئول: hassanrezaei@gau.ac.ir

تاریخ دریافت: [۱۳۹۹/۰۹/۰۳]

تاریخ بازنگری: [۱۴۰۰/۰۲/۰۱]

تاریخ پذیرش: [۱۴۰۰/۰۳/۱۸]

چکیده:

فلز نیکل بسیار سمی بوده و به‌طور مستقیم با خطر سلامتی مانند آسیب به کلیه، کبد و سیستم عصب مرکزی ارتباط دارد. در این پژوهش پتانسیل پر مرغ برای حذف نیکل از محلول آبی ارزیابی و از مدل‌های ایزوترم فروندلیچ، لانگمویر و تمکین برای توصیف جذب زیستی نیکل بر روی پر مرغ استفاده شد. در سیستم ناپیوسته پارامترهای pH (۳-۸)، دوز جاذب (۰/۰۶ g - ۰/۰۱)، زمان تماس (۱۲۰ min - ۱۵)، غلظت اولیه فلز نیکل (۵ mg/l - ۲۰۰) و دما (۴۰°C - ۱۵) بررسی شد. مطالعات نشان داد حداکثر راندمان جذب نیکل در شرایط pH=۶، غلظت ۵۰ mg/l، زمان تماس ۶۰ min، دمای محیط ۲۵°C و جرم جاذب ۰/۰۳ رخ داده است. پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG)، آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) نشان داد که فرآیند جذب فلز نیکل در محدوده دمایی ۲۸۸ تا ۳۱۳ K خود به خودی و گرماگیر است. ضرایب تبیین به‌دست‌آمده بین داده‌های اندازه‌گیری شده مدل شبه مرتبه دوم ($R^2=0/95$) و مدل شبه مرتبه اول ($R^2=0/65$) نشان داد که مدل شبه مرتبه دوم داده‌های آزمایشگاهی را بهتر توصیف می‌کند. همچنین روابط مربوط به ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب نیکل توسط نانو ذرات پر مرغ نشان داد، ایزوترم فروندلیچ ($R^2=0/87$) نسبت به لانگمویر ($R^2=0/08$) و تمکین ($R^2=0/67$) برای توصیف فرآیند جذب مناسب‌تر بوده و مطابقت بیشتری با داده‌های آزمایشگاهی دارد. با توجه به نتایج این پژوهش از جاذب نانوذرات پر مرغ با کارایی بالای ۹۶/۸٪ برای حذف نیکل از محلول‌های آبی می‌توان استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: ایزوترم؛ پر مرغ؛ جذب سطحی؛ فلز سنگین؛ سینتیک

۱- مقدمه

دنیای کنونی با خطر یون‌های فلزات سنگین مواجه است زیرا این یون‌ها بسیار سمی و ماهیت سرطان‌زایی دارند (Chakraborty et al. 2020). فلزات سنگین اجزای طبیعی پوسته زمین هستند و می‌توانند به واسطه پسماندهای صنعتی، از طریق باران‌های اسیدی که سبب تخریب خاک می‌گردد و یا رهاسازی فلزات سنگین به رودخانه‌ها، دریاچه‌ها و آب‌های زیرزمینی وارد منابع آبی گردد (Malkoc 2006). رهاسازی فلزات سنگین به جریان آب یک مسئله جدی است، زیرا سبب می‌گردد کیفیت ذخایر آب به خطر بیفتد (Larous et al. 2005).

نیکل یک یون فلز سنگین است و همچنین یک عنصر سمی است. نیکل در صنایع شیمیایی، معدن، پالایش و رنگ‌ها کاربرد دارد. نیکل سبب عوارض جانبی در سلامتی مانند درماتیت، حالت تهوع، آسم مزمن، سرفه و سرطان است (Srivastava et al. 2009). سازمان حفاظت از محیط‌زیست ایالات متحده آمریکا EPA حد مجاز نیکل برای آب آشامیدنی را 0.15 mg/l تعیین نمود (Hannachi et al. 2010). و برای تخلیه در فاضلاب صنعتی 2 mg/l است (Frieberg et al. 1986). در ایران نیز حد مجاز نیکل در آب آشامیدنی 0.07 mg/l و برای تخلیه پساب‌های صنعتی 5 mg/l در نظر گرفته شده است. هرچند مقادیر کم نیکل مضر نیست، اما برای انسان و حیوانات در غلظت‌های بالا سمی است (Bibaj et al. 2019). بنابراین، حذف نیکل از فاضلاب صنعتی قبل از تخلیه در محیط ضروری است (Raval et al. 2016).

در کشورهای پیشرفته حذف یون‌های نیکل از پساب به‌طور معمول با فن‌آوری‌های پیشرفته مانند ته‌نشینی، تصفیه، تبادل یونی و جداسازی غشائی انجام می‌گردد (Davis 2000). باین‌حال در کشورهای در حال توسعه، این روش‌های تصفیه به دلیل نیاز به فن بالا و بودجه زیاد قابل‌استفاده نیست. بنابراین مطلوب است روش‌های ساده و اقتصادی که می‌تواند کشورهای در حال توسعه از آن استفاده کنند انجام شود (Ahmed et al. 2019). فرآیند جذب در حال حاضر یکی از روش‌های مؤثر در حذف نیکل است که نتایج قابل قبولی را نشان داده است. جاذب‌های طبیعی به‌دلیل ماهیت دوست‌دار محیط‌زیست و ظرفیت جذب بالا به‌طور گسترده

برای از بین بردن فلزات سنگین از فاضلاب استفاده می‌گردد (Bibaj et al. 2019).

پسماند طیور در مناطق شهری و حومه شهرها تولید می‌گردد. یون‌های فلزات سنگین با استفاده از مواد زائد طبیعی طیور به‌عنوان جاذب می‌توانند حذف گردند. چندین میلیون تن پر مرغ به‌عنوان پسماند در واحدهای فرآوری طیور تولید می‌گردد. پر بسیار سبک‌وزن است و تا 90% از پروتئین کراتین تشکیل شده است. پروتئین‌ها حاوی گروه‌های کربوکسیل، هیدروکسیل و آمین هستند و به‌عنوان اتصال‌دهنده‌های یون‌های فلز عمل می‌کنند و قابلیت جداسازی فلزات از فاضلاب را دارند (Aguayo-Villarreal et al. 2011). برخی مطالعات نشان داده شده است که از پر مرغ می‌توان به‌عنوان یک جاذب برای جذب یون‌های مختلف فلزات سنگین استفاده کرد (Khosha and Ullah 2014; Rakesh and Antony 2017). با توجه به وجود بیش از هزاران واحد مرغداری در کشور و رشد روزافزون این واحدها با در نظر گرفتن این نکته که پر مرغ یک ماده ارزان‌قیمت، جدید و با قابلیت دسترسی فراوان است، لذا در پژوهش حاضر با بررسی امکان کاربرد پر مرغ به‌عنوان یک جاذب ارزان‌قیمت در مقایسه با سایر جاذب‌های متداول و پرهزینه برای حذف فلز سنگین نیکل پرداخته شده است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- تهیه جاذب و مواد شیمیایی

پرهای مرغ از مرغداری جمع‌آوری، چندین بار با آب و دترجنت شستشو و سپس با آب دیونیزه پاک و شسته شدند. در نهایت با اتانول 20% به‌منظور از بین بردن مواد آلی شستشو و در نهایت با آب دیونیزه شسته شدند. در مرحله بعدی پرها به مدت دو روز در زیر نور خورشید خشک شدند، ساقه‌های خشک پرها از آن‌ها جدا گردید و تارهای نرم بریده شد سپس به مدت 72 h در آون هوای داغ در دمای 70°C خشک شده و سپس با استفاده از روش مکانیکی با کمک سوپر آسیاب به ابعاد کوچک‌تر از 100 nm تبدیل، در نهایت جاذب به‌دست آمده تا زمان انجام آزمایش در خشکانه نگهداری گردید (Aguayo-Villarreal et al. 2011). نمک نیترات نیکل، هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید از شرکت مرک آلمان تهیه شدند و آب مقطر



و شبه مرتبه دوم برای توصیف داده‌ها استفاده شد (Ho and Mckay 2002). (جدول ۱).

۲-۳-۲- مدل‌های تعادلی

مدل‌های تعادلی (ایزوترم جذب) بیانگر توزیع تعادلی عملکرد جذب در غلظت‌های مختلف فلز در محلول با دمای ثابت است. ایزوترم‌ها به‌طور کلی برای ارتباط بین میزان یون فلز جذب‌شده و غلظت تعادل آن در محلول استفاده می‌گردد (Gupta and Kumar 2019). در مدل ایزوترم لانگمویر، فرض بر این است که فرآیند جذب به‌صورت همگن و تک لایه بر روی جاذب اتفاق می‌افتد. حال آنکه در ایزوترم فروندلیچ، یک سطح ناهمگن و غیریکنواخت از گرمای جذب در روی سطح فرآیند، جذب را انجام می‌دهد (Olawale et al. 2018). مدل تمکین وجود تعامل بین جاذب و فلز جذب‌شونده را در نظر می‌گیرد، با در نظر نگرفتن مقادیر غلظت‌های خیلی زیاد و خیلی کم، فرض می‌کند گرمای جذب سطحی تمامی مولکول‌ها در لایه جذبی به شکل خطی کاهش می‌یابد. در مدل جذب تمکین مقادیر مثبت یا منفی BT نشان‌دهنده گرمازا یا گرماگیر بودن فرآیند جذب است (Dada et al. 2012). به‌منظور مطالعه ایزوترم جذب نیکل، مقدار 0.1 g جاذب پر مرغ به 100 ml محلول با غلظت‌های $5, 10, 25, 50, 100$ و 200 mg/l با pH برابر با 6 و دمای ثابت 25°C اضافه شد. سپس روی شیکر با سرعت 120 rpm برای مدت‌زمان 60 min گذاشته شد. پس از جداسازی محلول رویی توسط سانتریفیوژ، مقدار نیکل با استفاده از دستگاه جذب اتمی قرائت گردید و مقدار فلز جذب‌شده با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد. سپس از مدل‌های فروندلیچ، لانگمویر و تمکین (جدول ۱) برای توصیف داده‌ها استفاده شد (Abdel-Moneum et al. 2019; Hamdaoui and Naffrechoux 2007).

۲-۳-۲- مدل ترمودینامیک جذب

مطالعات ترمودینامیک در فرآیند جذب بسیار مهم است، دما به‌طور مستقیم با انرژی جنبشی یون‌های فلزی موجود در محلول مرتبط است. به‌طور کلی افزایش دما میزان انتشار یون‌های فلزی به سطح جاذب را افزایش می‌دهند (Gupta and Kumar 2019). به‌منظور مطالعه ترمودینامیک جذب نیکل، برای مشخص شدن میزان جذب و گرمازا یا گرماگیر بودن فرآیند جذب نیکل، مقدار 0.1 g جاذب پر مرغ به 100 ml محلول با غلظت 10 mg/l و pH برابر با 6 اضافه گردید

(دو بار تقطیر جهت انجام آزمایش‌های ناپیوسته و رقیق‌سازی) خریداری گردید.

۲-۲- آماده‌سازی محلول استاندارد

محلول استوک 1000 mg/l با استفاده از نمک نیکل نیترات ($4/954 \text{ g}$) تهیه گردید. سپس محلول‌هایی با غلظت $5, 10, 25, 50, 100$ و 200 mg/l از رقیق‌سازی محلول استوک اصلی با استفاده از آب مقطر دو بار یونیزه شده ساخته شدند. در کلیه آزمایش‌های حجم محلول مورد استفاده 100 ml در نظر گرفته شد. مقادیر pH محلول‌ها توسط NaOH و HCl 0.1 N تنظیم شدند. دمای اتاق در کلیه آزمایش‌ها ثابت و حدود 25°C بود. برای هر آزمایش محلول تازه مورد استفاده قرار گرفت (Nuhoglu and Malkoc 2009).

۲-۳- مطالعات جذب

۲-۳-۱- مدل‌های غیر تعادلی (سینتیک جذب)

مطالعه سینتیک جذب عامل اصلی برای طراحی یک سیستم جذب مناسب و تعیین کمیت تغییرات جذب با زمان است، تا بتوان از یک مدل جنبشی مناسب استفاده گردد (Gupta and Kumar 2019). به‌منظور مطالعه سینتیک جذب نیکل بر روی جاذب پر مرغ، مقدار 0.1 g جاذب پر مرغ توزین و به 100 ml محلول با غلظت 10 mg/l و pH برابر با 6 اضافه و در زمان‌های مختلف ($15, 30, 45, 60, 90$ و 120 min) روی شیکر با سرعت 120 rpm تکان داده شد. پس از جداسازی محلول رویی توسط سانتریفیوژ، مقدار نیکل با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله (AAS) مدل Unicam- 919 قرائت و کارایی حذف یون فلز ($\text{A}\%$) با استفاده از رابطه (۱) و ظرفیت جذب تعادل (q_e) با استفاده از رابطه (۲) محاسبه شد (Bibaj et al. 2019).

$$A = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

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

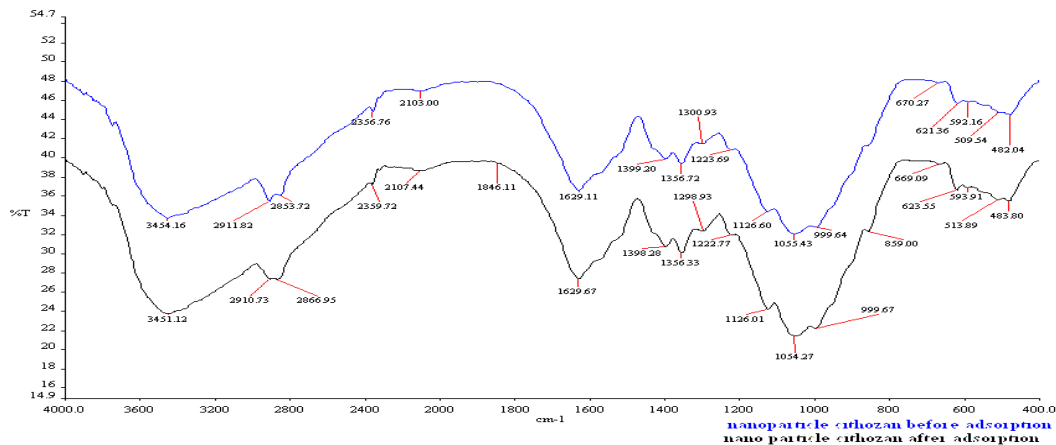
که، q_e بیانگر مقدار یون‌های فلزی جذب‌شده به ازای واحد جرم جاذب بر حسب mg/g C_0 غلظت اولیه فلز قبل از جذب بر حسب mg/l C_e غلظت فلز باقی‌مانده در محلول در حالت تعادل بعد از جذب بر حسب mg/g v حجم محلول بر حسب l m جرم جاذب بر حسب g می‌باشد. داده‌های جذب هر یک از عناصر از مدل‌های سینتیک جذب شبه مرتبه اول

و در دماهای مختلف (۲۸۸، ۲۹۳، ۲۹۸، ۳۰۳، ۳۰۸ و K روی شیکر با سرعت ۱۲۰ rpm تکان داده شد. پس از جداسازی محلول رویی توسط سانتریفیوژ، مقدار نیکل با استفاده از دستگاه جذب اتمی قرائت و مقدار فلز جذب شده با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد. سپس از رابطه خطی

جدول ۱- توضیح مدل‌های سینتیک، ایزوترم و ترمودینامیک جذب مورد استفاده در پژوهش حاضر

Table1: Explain the kinetic, isotherm and thermodynamic models of adsorption used in the present study

Reference	Mathematical relationship	Model	Equation
	$Ln(qe - qt) = ln(qe)(k_1t)$	شبه مرتبه اول	
(Abdel- Moneum et al. 2019)	$\frac{t}{q} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2q_e}$	شبه مرتبه دوم	Kinetic
Ho and Mckay (2002)	$Lnqt = Lna + bLnt$	شبه مرتبه دوم	
	$Lnqe = LnKf + \frac{1}{nLnCe}$	فروندلیچ	
Abdel- Moneum et al. (2019)	$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{(q(max)b)} + (\frac{1}{q(max)})Ce$	لانگمویر	Isotherm
Hamdaoui and Naffrechoux (2007)	$qe = \frac{RT}{b}(LnKtCe)$	تمکین	
	$Ln(qe/ce) = \Delta S/R - \Delta H/RT$		
Gupta and Kumar (2019)	$\Delta G = -RTLn(\frac{qe}{ce})$		ترمودینامیک



شکل ۱- طیف‌سنجی FTIR نانوذرات پر مرغ

Fig. 1 FTIR spectroscopy of chicken feather nanoparticles before and after adsorption

شکل (۱) دیده می‌شود در ارتباط با نانوذرات از سمت چپ، پیک $3454/16$ cm^{-1} مربوط به گروه عاملی O-H و N-H است. باند $2852/72$ cm^{-1} را می‌توان به ارتعاش خمشی C-H مرتبط دانست که به دلیل حضور آلکین‌ها و آلکان‌ها در جذب است. باند ضعیف بعدی $2103/00$ cm^{-1} مربوط به گروه سه‌گانه C≡C یا C≡N است. همان‌طور که در تصویر

۳- یافته‌ها و بحث

۱-۳- بررسی مشخصات جاذب

۱-۱-۳- طیف‌سنجی مادون قرمز

برای تعیین ساختار گروه‌های عاملی در جاذب از دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز^۱ FTIR استفاده شد. همان‌طور که در

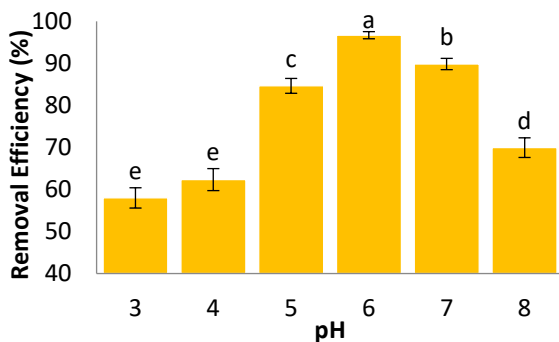
^۱Fourier Transform Infrared Spectrometer

نیکل را جذب کنند. نانوذرات پر مرغ به دلیل دارا بودن سطح ویژه بعد از جذب نیز خلل و فرج در ذرات آن دیده می‌شود که این بدان معنی است که می‌توان جاذب را چندین بار در سیستم پیوسته جذب بدون این‌که کارایی جذب کاهش یابد، استفاده کرد.

۳-۲- اثر پارامترهای مؤثر در حذف فلز نیکل

۳-۲-۱- اثر pH اولیه

شکل (۳) اثر pH روی جذب نیکل را نشان می‌دهد. اثر pH یکی از مهم‌ترین پارامترها برای بررسی فرآیند جذب در نظر گرفته می‌گردد که بر واکنش‌های شیمیایی و بیولوژیکی فاضلاب تأثیرگذار است (Zhang and Frankenberger, 2003). برای تعیین تأثیر بازه جذب نیکل با استفاده از نانوذرات پر مرغ، بقیه پارامترها ثابت نگه‌داشته شد و pH های متفاوت بین بازه ۳ تا ۸ با حجم محلول فلز ثابت ۱۰۰ ml در نظر گرفته شد. همان‌طور که در شکل (۳) نشان داده شد جذب نیکل با افزایش pH در محدوده ۳ تا ۶ افزایش می‌یابد. در مقادیر pH ۶ ظرفیت جذب نیکل به حداکثر مقدار خود رسیده است. تحلیل آماری داده‌ها با آزمون یک‌طرفه ANOVA نشان داد که سطوح مختلف pH اثر معنی‌داری بر درصد حذف دارد ($p < 0.05$).

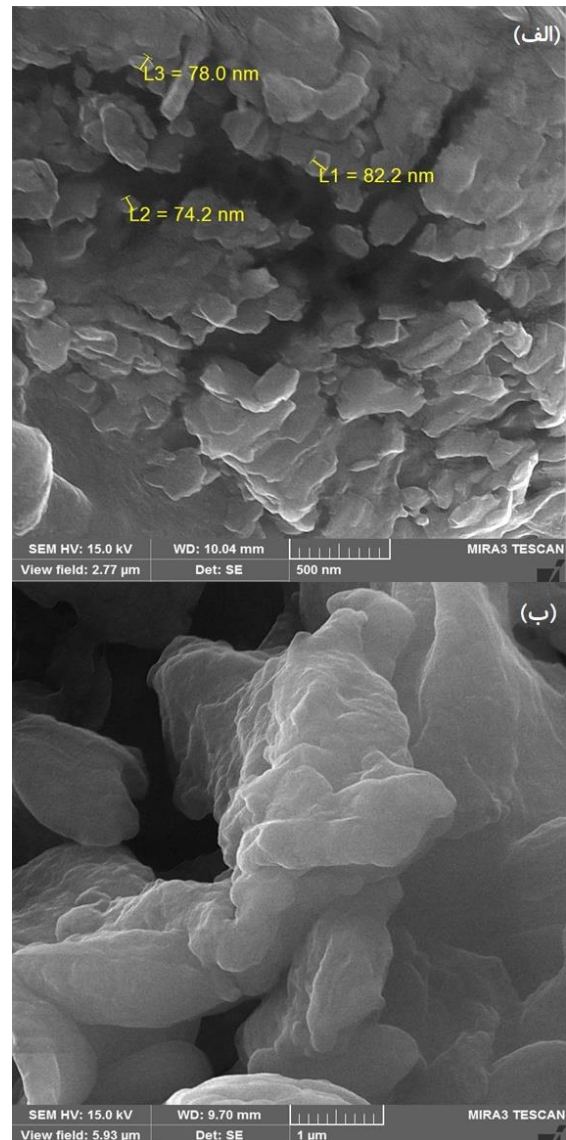


شکل ۳- تأثیر تغییرات pH محلول بر نیکل (غلظت اولیه mg/l ۱۰، زمان تماس ۶۰ min، دمای ۲۵ °C و مقدار جاذب ۰/۰۱ g) Fig. 3 Effect of pH changes on Ni (initial concentration: 10 mg/l, contact time: 60 min, adsorbent dose: 0.01 g and temperature of 25°C)

۳-۲-۲- اثر مقدار جاذب

یکی دیگر از متغیرهای مهم در جذب فلز مقدار جاذب می‌تواند باشد که به‌طور قابل‌توجهی بر روند جذب تأثیرگذار است. تعداد سایت‌های موجود بر جذب زیستی فلزات به مقدار جاذب زیستی بستگی دارد. به‌منظور تعیین دوز بهینه برای جذب نیکل دوزهای مختلف در محدوده ۰/۰۱، ۰/۰۲،

طیف‌ها مشخص‌شده، گروه‌های عاملی هیدروکسیل، کربوکسیل و آمین بیانگر شرایط خوب جاذب برای جذب فلز سنگین نیکل را نشان می‌دهد.



شکل ۲- FE-SEM الف- نانوذرات پر مرغ قبل از جذب و

ب- نانوذرات پر مرغ بعد جذب نیکل

Fig. 2 FE-SEM: a) chicken feather nanoparticles prior to adsorption and b) chicken feather nanoparticles after Ni adsorption

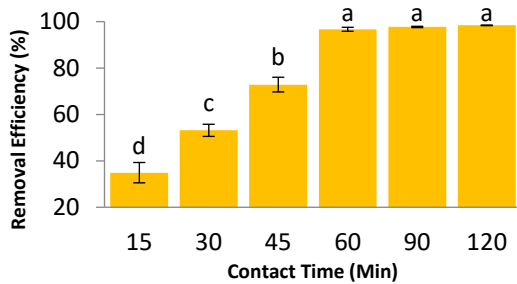
۳-۲-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ (FESEM) به‌منظور مشاهده ریخت‌شناسی و شکل فیزیکی سطح نمونه‌های نانوذرات پر مرغ تهیه‌شده، استفاده شد. خلل و فرج‌ها در شکل (۲) از جذب نشان‌دهنده مکان‌های خالی است که می‌تواند یون‌های

^۲Field Emission Scanning Electron Microscope

۳-۲-۴- اثر زمان تماس

از بین عوامل مختلف زمان تماس یک فاکتور مهم برای جذب سریع و استفاده مؤثر از جاذب‌های زیستی در نظر گرفته شده است. شکل (۶) میزان جذب یون نیکل توسط جاذب پرهای مرغ با زمان‌های مختلف تماس (۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ min) نشان می‌دهد. بازده جذب نیکل با افزایش زمان تماس به‌طور قابل توجهی افزایش یافته است.



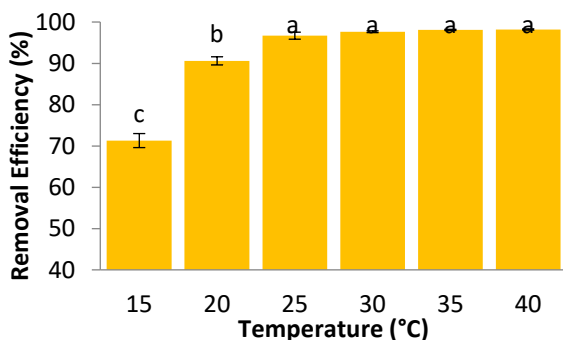
شکل ۶- تأثیر تغییرات زمان تماس بر حذف نیکل (pH: ۶، غلظت

اولیه ۱۰ mg/l، مقدار جاذب ۰/۰۱ g، دمای ۲۵ °C)

Fig. 6 Effect of time on Ni (initial concentration: 10 mg/l, pH=6, adsorbent dose: 0.01 g and temperature of 25 °C)

۳-۲-۵- اثر تغییرات دما

با توجه به شکل (۷) مشخص گردید با افزایش دما درصد حذف افزایش پیدا کرد و برای نیکل بیش‌ترین درصد حذف (۹۸/۱٪) در دمای ۳۵ °C انجام گرفت. تجزیه و تحلیل با آزمون ANOVA یک‌طرفه نشان داد که مقادیر مختلف دما اثر معناداری بر میزان حذف نیکل دارد ($p < 0.05$). به دلیل گرماگیر بودن واکنش، با افزایش دما درصد حذف افزایش می‌یابد. دمای ۲۵ °C، دمای بهینه انتخاب شد.

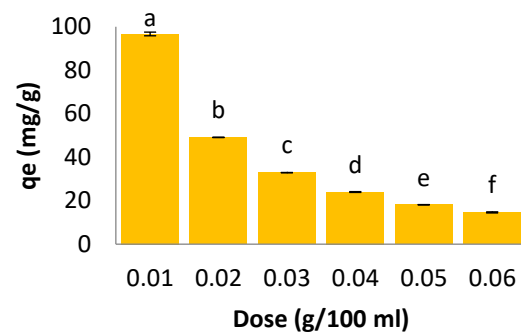


شکل ۷- تأثیر تغییرات دما بر جذب نیکل (pH: ۶، غلظت اولیه

۱۰ mg/l، مقدار جاذب ۰/۰۱ g، زمان ۶۰ min)

Fig. 7 Effect of temperature changes on Ni adsorption (initial concentration: 10 mg/l, contact time: 60 min, adsorbent dose: 0.01 g and pH:6)

بر اساس نتایج ۰/۰۳، ۰/۰۴، ۰/۰۵ و ۰/۰۶ g/l انتخاب شدند. بر اساس نتایج جذب نیکل با افزایش دوز جاذب از ۰/۰۱ تا ۰/۰۳ g/l افزایش یافت. دوز جاذب ۰/۰۳ g پر مرغ حداکثر راندمان جذب برای حذف نیکل از محلول‌های آبی است. تحلیل آماری با آزمون ANOVA یک‌طرفه نشان داد که مقادیر مختلف نانوذرات پر مرغ اثر معناداری بر میزان حذف نیکل دارد ($p < 0.05$).



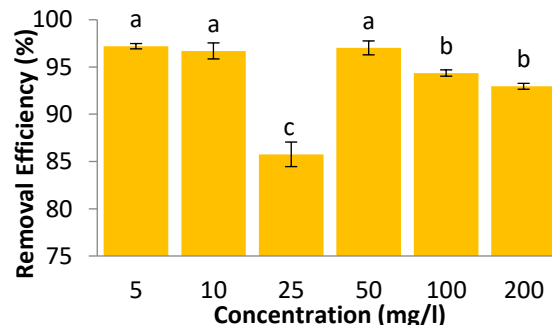
شکل ۴- تأثیر تغییرات مقدار جاذب بر ظرفیت جذب نیکل (pH:

۶، غلظت اولیه ۱۰ mg/l، زمان تماس ۶۰ min، دمای ۲۵ °C)

Fig. 4 Effect of adsorbent dose on Ni adsorption capacity (initial concentration: 10 mg/l, contact time: 60 min, pH:6 and temperature of 25 °C)

۳-۲-۳- اثر غلظت اولیه

غلظت اولیه یون فلزات سنگین به‌شدت بر جذب زیستی یون‌های فلزی اثر می‌گذارد. اثر غلظت اولیه یون نیکل روی جذب با تغییر غلظت‌های اولیه یون‌های فلز (۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ mg/l) در شکل (۵) نشان داده شده است. درصد حذف با افزایش غلظت نیکل کاهش یافت. تجزیه و تحلیل با آزمون ANOVA یک‌طرفه نشان داد که غلظت اولیه اثر معناداری بر میزان حذف نیکل دارد ($p < 0.05$).



شکل ۵- تأثیر تغییرات غلظت محلول بر جذب نیکل (pH: ۶،

مقدار جاذب ۰/۰۱ g، زمان تماس ۶۰ min، دمای ۲۵ °C)

Fig. 5 Effect of concentration changes on Ni adsorption (pH:6, contact time: 60 min, adsorbent dose: 0.01 g and temperature of 25 °C)

۳-۳- مطالعات جذب نیکل

۳-۳-۱- سینتیک جذب

به منظور تهیه اطلاعاتی در مورد عوامل مؤثر بر سرعت واکنش، بررسی سینتیک ضروری است. سینتیک میزان جذب فلز را در زمان بهینه تعیین می‌کند، و یکی از ویژگی‌های مهم برای تعیین کارایی جذب است (Chang et al. 2004). مکانیسم جذب با استفاده از مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم بررسی شده است. مقادیر به دست آمده از سینتیک جذب در جدول (۲) نمایش داده شده است. با توجه به اینکه گاهی چند معادله قادر به توصیف داده‌های سینتیکی می‌باشند انتخاب بهترین معادله براساس بالاترین ضریب تبیین صورت می‌گیرد. این عامل شرط لازم برای انتخاب بهترین مدل می‌باشد ولی شرط کافی نیست. معادله ای که بیشترین ضریب تبیین و کمترین خطای معیار تخمین را دارد، به عنوان بهترین معادله در توجیه حذف نیکل شناخته می‌گردد. همان طور که در جدول (۲) نشان می‌دهد مدل شبه مرتبه دوم با ضریب تبیین بیش‌تر ($R^2=0/95$) در مقایسه با شبه مرتبه اول ($R^2=0/65$) داده‌های آزمایش را بهتر توصیف می‌کند و نشان داد جذب شیمیایی فرآیند جذب سطحی را کنترل می‌کند (Chingombe et al. 2006). همچنین نتایج نشان داد مدل شبه مرتبه دوم در برآورد مقدار q_e ($138/88$ mg/g) نسبت به مدل شبه مرتبه اول ($86/54$ mg/g) موفق‌تر بوده است. با افزایش زمان تماس و افزایش فرصت برخورد یون‌های نیکل با جاذب، مقدار جذب افزایش می‌یابد و در زمان ۶۰ min بعد از تماس جاذب پر مرغ و محلول نیکل، فرآیند جذب به تعادل می‌رسد افزایش زمان تماس بعد از این زمان تأثیری بر مقدار جذب ندارد. در این مطالعه با توجه به ظرفیت جذب تعادل، بهترین چیدمان مدل‌های جنبشی منطبق با نتایج پژوهش به این صورت است: مدل شبه مرتبه اول $>$ مدل شبه مرتبه دوم.

جدول ۲- پارامترهای مدل سینتیکی برای حذف فلز نیکل

Table 3 Kinetics parameters for the removal of Ni(II)

Kinetic Parameters					Type of kinetic
K_2	q_{theor}	R^2	K_1	q_{exp}	
---	86.54	0.65	0.04	97.2	Pseudo-first Order
0.00017	138.88	0/95	----	97.2	Pseudo-second Order

۳-۳-۲- ترمودینامیک جذب

بر اساس مفهوم اساسی ترمودینامیک، فرض شده است در یک فرآیند انرژی از بین نمی‌رود و تغییر آنتروپی تنها نیروی محرکه است (Nuhoglu and Malkoc 2009). تغییر دما بر پارامترهای ترمودینامیکی تأثیر می‌گذارد، پارامترهای ترمودینامیکی مانند انرژی آزاد (ΔG)، آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) است. نتایج نشان داد مقدار نیکل جذب شده توسط جاذب پر مرغ با افزایش دما از ۲۸۸ به ۳۱۳ K افزایش یافت. جدول (۳) نشان می‌دهد که واکنش خودبه-خودی است زیرا مقادیر انرژی آزاد فرآیند در تمام دماهای مورد مطالعه منفی است و با افزایش دما تغییر نمود. مقدار مثبت ΔH نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب و مقدار مثبت ΔS بیانگر تمایل جاذب به ماده جذب‌شونده در محلول و برخی تغییرات ساختاری در جاذب و فلز جذب‌شونده است، با افزایش دما مقادیر ΔG کاهش یافته است، و به این معنی است که افزایش دما تمایل به افزایش ظرفیت جذب نیکل دارد (Mehrmand et al. 2020).

جدول ۳- پارامترهای ترمودینامیکی جذب فلز نیکل

Table 3 Thermodynamic parameters for the adsorption of Ni(II)

Temperature (K)	ΔG	ΔH (KJ/mole)	ΔS
288	-2179		
293	-5519		
298	-8368	90/14	325/48
303	-9389		
308	-10100		
313	-10407		

۳-۳-۳- ایزوترم جذب

به منظور تعیین مکانیسم جذب نیکل بر روی جاذب پر مرغ، داده‌های آزمایش با معادلات ایزوترم فروندلیچ، لانگمویر و تمکین بررسی شد. پارامترهای ثابت معادلات ایزوترم برای فرآیند جذب با استفاده از رگرسیون و فرم خطی معادلات ایزوترم محاسبه گردید. نتایج حاصل از مطالعات ایزوترمی در جدول (۴) آورده شده است. برآزش بهتر مدل فروندلیچ نشانگر چندلایه بودن جذب به دلیل پیچیدگی ساختار و ترکیب جاذب است. و برآزش بهتر مدل لانگمویر نشان‌دهنده جذب تک لایه و یک توزیع همگن در سطح جاذب با تعامل ناچیز بین جذب مولکول‌ها است (Solgi and Zamanian 2020). با توجه به ضرایب همبستگی مدل‌های جاذب

استفاده شده جذب نیکل از مدل فروندلیچ بهتر از دو مدل دیگر پیروی نمود. مقدار n در معادله فروندلیچ میزان عدم خطی بودن بین غلظت محلول و فرآیند جذب به صورت زیر نشان می‌دهد اگر مقدار $n=1$ باشد جذب خطی، اگر $n < 1$ باشد جذب یک فرآیند شیمیایی است و اگر $n > 1$ باشد جذب ثابت n در معادله فروندلیچ بزرگتر از ۱ است که مناسب بودن پر مرغ، به عنوان جاذب در حذف نیکل از محلول‌های آبی نشان می‌دهد. یکی از پارامترهای مهمی که در معادلات جذب برای پیش‌بینی مناسب بودن یا نبودن جذب باید مشخص گردد، ضریب بدون بعد RL می‌باشد که به آن ثابت تعادل نیز گفته می‌شود، نشان‌دهنده شرایط جذب آلاینده در

سطح جاذب و نوع ایزوترم است که چنانچه $RL=0$ باشد برگشت‌ناپذیر، $0 < RL < 1$ مطلوب، $RL=1$ خطی و اگر $RL > 1$ باشد نامطلوب است (Olawale et al. 2018). با استفاده از ضریب استخراج‌شده از مدل لانگمویر برابر با 0.15 است، که نشان‌دهنده مطلوب بودن مدل لانگمویر است. بنابراین، سطح جاذب به صورت یکنواخت و همگن است (Nuhoglu and Malkoc 2009) و هر مکان اتصال تنها یک مولکول نیکل را می‌پذیرد، به طوری که مولکول‌های جذب‌شده به صورت تک لایه قرار می‌گیرند و همه مکان‌های جذب روی سطح جاذب دارای انرژی یکسانی هستند و هیچ واکنشی بین مولکول‌های جذب‌شده رخ نمی‌دهد.

جدول ۴- پارامترهای مدل ایزوترمی فروندلیچ، لانگمویر و تمکین فلز نیکل
Table 4 Isotherm parameters for Langmuir, Freundlich and Temkin

Temkin		Langmuir			Freundlich					
b_T	B	A_T	R^2	R_L	q_{max}	b	R^2	k_f	n	R^2
14/63	169/3	3/525	0/67	0/22	3333/33	0/055	0/08	214/155	1/358	0/87

جدول ۵- مقایسه ظرفیت جذب ماکزیمم جاذب‌های مختلف در حذف آلاینده نیکل

Table 6 Comparison maximum adsorption capacities of various adsorbents for removal Ni(II) ions

Adsorbent	Adsorbing capacity (mg/g)	Reference
Rice Bran	408.4	(Zafar et al. 2015)
Sawdust	0.27	(Shukla et al. 2005)
Tea Leaf Waste	515.037	(Ahluwalia and Goyal 2005)
Henna	6.90	(Mehrmand et al. 2020)
Fe(III) nanoparticles	43.50	(Esdaki et al. 2019)
Wood Active Carbon	4.59	(Mohammadi Galehzan and Shamhammadi 2013)
Sawdust	3.86	(Mohammadi Galehzan and Shamhammadi 2013)
Chicken Feather	333.33	Present Study

دارد ($p < 0.05$). در بررسی ایزوترم‌های تعادلی مدل فروندلیچ تطابق بیش‌تری با داده‌های آزمایش دارد.

۲- بررسی زمان تماس نشان داد سینتیک شبه درجه دوم، کنترل‌کننده سرعت فرآیند است و فرآیند جذب سطحی نیکل یک فرآیند شیمیایی بوده است. میزان جذب نیکل با افزایش دما، افزایش یافت.

۳- پارامترهای ترمودینامیکی به دست‌آمده نشان دادند، فرآیند جذب نیکل خود به خودی بوده و تغییرات آنتالپی و آنتروپی مثبت است. که همین عامل سبب می‌شود، فرآیند در دماهای بالا، بهتر صورت پذیرد.

۴- پر مرغ می‌تواند به عنوان یک جاذب زیستی بالقوه به دلیل در دسترس بودن، کم هزینه و عملکرد و قابلیت بالا نسبت به سایر جاذب‌های پرهزینه و گران برای حذف یون نیکل از فاضلاب استفاده شود.

با توجه به عوامل متعددی که می‌تواند در ظرفیت جذب مؤثر باشند اما یکی از عوامل مهم بر ظرفیت جذب، قطر ذرات است که بر سطح ویژه تأثیر مستقیم دارد و در نتیجه تأثیر بالایی بر ظرفیت جذب دارد (Mohammadi 2013). با توجه به ظرفیت جذب به دست‌آمده، ظرفیت جذب جاذب استفاده‌شده در این پژوهش با عملکرد جاذب‌های مختلف در حذف محلول نیکل مقایسه و در جدول (۴) آورده شده است. مقایسه ظرفیت جذب ماکزیمم جاذب نانو ذرات پر مرغ با سایر جاذب‌های طبیعی، نشان‌دهنده راندمان بالای این جاذب است.

۴- نتیجه‌گیری

۱- مشاهده شد پارامترهای موردبررسی (pH، مقدار جاذب، زمان تماس، دما و غلظت اولیه) بر فرآیند جذب اثر معنادار



دسترسی به داده‌ها

داده‌های استفاده‌شده (یا تولیدشده) در این پژوهش در متن مقاله ارائه‌شده است.

References

- Aguayo-Villarreal, I. A., Bonilla-Petriciolet, A., Hernández-Montoya, V., Amontes-Morán, M. and Reynel-Avila, E. H. (2011). Batch and column studies of Zn^{2+} removal from aqueous solution using chicken feathers as sorbents. *Chem. Eng. J.*, 167(1), 67-76.
- Ahluwalia, S. and Goyal, D. (2005). Removal of heavy metals by waste tea leaves from aqueous solution. *Eng. Life Sci.*, 5(2), 158-62.
- Abdel-Moneum, M. A., Alaa, E. A. and Ahmed, H. G. (2019). Adsorption separation of nickel from wastewater by using olive stones. *Adv. J. Chem. Sec. A. Theo. Eng. Appl. Chem.*, 2(1), 79-93.
- Bibaj, E., Lysigaki, K., Nolan, J. W., Seyedsalehi, M., Deliyanni, E. A., Mitropoulos, A. C. and Kyzas, G. Z. (2019). Activated carbons from banana peels for the removal of nickel ions. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 16, 667-80.
- Chakraborty, R., Asthana, A., Kumar Singh, A., Jain, B. and Bin Hasan Susan, A. (2020). Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review. *Int. J. Environ. Analyt. Chem.*, 1-38. Doi: [10.1080/03067319.2020.1722811](https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1722811)
- Chang, C. F., Chang, C. Y., Chen, K. H., Tsai, W. T., Shie, J. L. and Chen, Y. H. (2004). Adsorption of naphthalene on zeolite from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.*, 277(1), 29-34.
- Chingombe, P., Saha, B. and Wakeman, R. J. (2006). Sorption of atrazine on conventional and surface modified activated carbons. *J. Colloid Interface Sci.*, 302(2), 408-416.
- Dada, A. O., Olalekan, A. P., Olatunya, A. M. and Dada, O. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} onto phosphoric acid modified rice husk. *J. Appl. Chem.*, 3(1), 38-45.
- Davis, J. R. (2000). Nickel, cobalt, and their alloys (ASM international). 422 PP.
- Esdaki, Z., Ansari, R. and Ostovar, F. (2019). Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions using iron (III) oxide nanoparticles: study of kinetic, isotherm and thermodynamic models. *Iran. J. Health Environ.*, 12(3), 383-396 [In Persian].
- Friberg, L., Nordberg, G. F. and Vouk, V. (1986). *Handbook on the toxicology of metals*. Academic Press.
- Gupta, S. H. and Kumar, A. (2019). Removal of nickel (II) from aqueous solution by bio sorption on *A. barbadensis* Miller waste leaves powder. *Appl. Water Sci.*, 9(96). Doi: [10.1007/s13201-019-0973-1](https://doi.org/10.1007/s13201-019-0973-1)
- Hamdaoui, O. and Naffrechoux, E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *J. Hazard. Mater.*, 147(1-2), 381-394.
- Hannachi, Y., Shapovalov, N. F. and Aymen, H. (2010). Adsorption of nickel from aqueous solution by the use of low-cost adsorbents. *Korea. J. Chem. Eng.*, 27, 152-158.
- Ho, Y. S. and McKay, G. (2002). Application of kinetic models to the sorption of copper (II) on to peat. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 20, 797-815.
- Khosa, M. and Ullah, A. (2014). *In-situ* modification, regeneration, and application of keratin biopolymer for arsenic removal. *J. Hazard. Mater.*, 278, 360-71.
- Larous, S., Meniai, A. H. and Lehocine, M. B. (2005). Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust. *Desal.*, 185(1-3), 483-490.
- Malkoc, E. (2006). Ni(II) removal from aqueous solutions using cone biomass of *Thuja orientalis*. *J. Hazard. Mater.*, 137(2), 899-908.
- Mehrmand, N., Keshavarz Moraveji, M. and Parvareh, A. (2020). Adsorption of Pb(II), Cu(II) and Ni(II) ions from aqueous solutions by functionalised henna powder (*Lawsonia*



- Inermis*); isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Int. J. Environ. Analyt. Chem.*, 1-22.
- Mohammadi Galehzan, M. Shamohammadi, S. H. (2013). Comparison of active carbon, sawdust, almond shell and hazelnut shell absorbent in removal of nickel from aqueous environment. *J. Water Wastewater*, 24(3), 71-79 [In Persian].
- Nuhoglu, Y. and Malkoc, E. (2009). Thermodynamic and kinetic studies for environmentally friendly Ni(II) bio sorption using waste pomace of olive oil factory. *Bioresour. Technol.*, 100(8), 2375-2380.
- Olawale, S. A., Wosilat Funke, A., Haruna Dede, A. and Habeeb, A. (2018). Isotherm studies of the biosorption of Pb(II) and Cu(II) using chicken feather. *Asia. J. Adv. Res. Report.*, 1(4), 1-9.
- Rakesh, K. E. and Antony, R. (2017). Biosorption studies of chromium ions with modified chicken feathers. *Biomed. J. Sci. Tech. Res.*, 1, 1819-1822.
- Raval, N., Shah, P. and Nisha, S. (2016). Adsorptive removal of nickel (II) ions from aqueous environment: a review. *J. Environ. Manage.*, 179, 1-20.
- Solgi, E. and Zamanian, A. (2020). Biosorption of chromium and nickel from aqueous solution by chicken feather. *Arch. Hyg. Sci.*, 9(2), 97-108.
- Srivastava, V. C., Deo Mall, I. and Mani Mishra, I. (2009). Competitive adsorption of cadmium(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 48(1), 370-379.
- Zafar, M. N., Aslam, I., Nadeem, R., Munir, SH., Rana, U. and Khan, S. (2015). Characterization of chemically modified biosorbents from rice bran for bio sorption of Ni(II). *J. Taiwan Instit. Chem. Eng.*, 46, 82-88.
- Zhang, Y. and Frankenberger, W. (2003). Factors affecting removal of selenite in agricultural drainage water utilizing rice straw. *Sci. Tot. Environ.*, 305(1-3), 207-216.



Research Paper

Removal of Nickel (II) ions from Aqueous Solutions Using Chicken Feather Nanoparticles: Study of Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Models

Hassan Rezaei^{1*} and Sanaz Naseri²

¹Assist. Professor, Department of Environmental Pollution, Faculty of Agriculture, University of Agricultural Sciences and Natural Resources (GUASNR), Gorgan, Iran

²M.Sc., Department of Environmental Pollution, Faculty of Agriculture, University of Agricultural Sciences and Natural Resources (GUASNR), Gorgan, Iran

*Corresponding author: hassanrezaei@gau.ac.ir

Received: November 23, 2020

Revised: April 21, 2021

Accepted: June 08, 2021

Abstract

Nickel is highly toxic and directly associate with health risk such as damage to kidney, liver and central nervous system. This study evaluated the potential of a chicken feather for the removal of nickel from aqueous solutions. Freundlich, Langmuir and Temkin isotherm models were used to characterize the bio sorption of the mentioned metal onto the chicken feather. In the batch system, parameters of pH (4-8), adsorbent dosage (0.01- 0.06 g/l), contact time (15-120 min), nickel initial concentration (5-200 mg/l), and temperature (15-40 °C) were studied. Studies have shown that the maximum Nickel uptake efficiency occurred at pH = 6, concentration of 50 mg / g, contact time of 60 minutes, ambient temperature of 25 ° C and adsorbent mass of 0.03 g. The thermodynamic parameters such as Gibb's Free Energy (ΔG), Enthalpy (ΔH) and Entropy (ΔS) indicated that the adsorption of nickel ion were spontaneous and endothermic at 288–313 °K. Comparing the determination coefficients between measured data and obtained value from pseudo- second-order model ($R^2 = 0.95$) and pseudo- first-order model ($R^2 = 0.65$) showed that the pseudo- second-order model describes experimental data better. Also, comparing the Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm for nickel adsorption by chicken feather nanoparticles showed that Freundlich isotherm ($R^2 = 0.87$) was more proper than Langmuir isotherm ($R^2 = 0.82$) and Temkin isotherm ($R^2 = 0.67$) in describing adsorption process. According to the results of this study, chicken feather nanoparticles adsorbent with a high efficiency of 96.8% can be used to remove Nickel from aqueous solutions.

Keywords: Adsorption; Chicken Feather; Heavy Metal; Isotherm; Kinetic