



فصلنامه علوم محیطی، دوره بیست و یکم، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۲

۱۶۹-۱۸۲

مقاله پژوهشی

## بررسی جذب نیکل از فاضلاب آبکاری توسط نانوگرافیت

تکنم شهریاری\*<sup>1</sup>، عبدالرضا کرباسی و مریم شیرازی‌نژاد

گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۹/۲۰ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۵

شهریاری، ت. ع. کرباسی و م. شیرازی‌نژاد. ۱۴۰۲. بررسی جذب نیکل از فاضلاب آبکاری توسط نانوگرافیت. فصلنامه علوم محیطی. ۲۱(۲): ۱۶۹-۱۸۲.

**سابقه و هدف:** فاضلاب صنعت آبکاری حاوی انواع گوناگونی از فلزات سنگین در غلظت‌های بالا می‌باشد. یکی از این فلزات سمی، نیکل می‌باشد که تخلیه آن به محیط آبی و خاکی از معضلات محیط زیستی محسوب می‌شود. از این رو حذف این فلز از فاضلاب‌ها برای حفظ محیط زیست و سلامت انسان امری ضروری و مهم است. در سال‌های اخیر استفاده از فناوری نانو در حذف آلاینده‌های زیست محیطی از جمله روشهایی است که توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در تحقیق حاضر، از نانوگرافیت به عنوان جاذب موثر جهت حذف یون نیکل استفاده شد.

**مواد و روش‌ها:** به جهت بررسی فرآیند جذب، نانوگرافیت با درصد خلوص ۹۹/۹٪ و سطح ویژه  $24-18\text{m}^2/\text{g}$  و مورفولوژی صفحه‌ای از شرکت پیشگامان نانو مواد ایرانیان تهیه و به عنوان جاذب استفاده گردید. همچنین فاضلاب به کار رفته در آزمایش‌ها از یکی از کارگاه‌های آبکاری شهر تهران تهیه شد که حاوی  $765\text{mg/L}$  نیکل و pH حدود ۱ بود. پارامترهای pH، زمان و مقدار جاذب مورد ارزیابی قرار گرفتند. در هر آزمایش یکی از پارامترها متغیر و دو پارامتر دیگر ثابت در نظر گرفته شد. قبل و پس از هر آزمایش مقدار نیکل تعیین گردید.

**نتایج و بحث:** در این مطالعه پارامترهای pH، زمان جذب و مقدار جاذب از عوامل موثر بر فرآیند جذب نیکل بوده که مورد بررسی واقع شدند. به منظور تحلیل مکانیزم جذب، نتایج حاصل با ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ برازش شدند. همچنین برای بررسی سینتیک جذب، مدل‌های شبه درجه اول و شبه درجه دوم مورد مطالعه قرار گرفتند. بر طبق نتایج، با افزایش pH از ۵ تا ۷ میزان جذب نیکل توسط نانو گرافیت افزایش چشمگیری داشت. لذا pH برابر ۷ به عنوان pH بهینه برای حذف نیکل تعیین گردید. بررسی‌ها همچنین نشان داد، افزایش زمان تا ۸۰ دقیقه اول تاثیر نسبتاً خوبی در میزان جذب نیکل توسط نانو ذره مذکور داشت و بعد از آن تقریباً عمل جذب به تعادل رسید. در نهایت مشاهده شد که در یک زمان ثابت، افزایش مقدار جاذب منجر به افزایش جذب شد و برای دستیابی به حداکثر جذب نیکل، مقدار

\* Corresponding Author: *Email Address.* tshshahriari@ut.ac.ir

<http://dx.doi.org/10.52547/envs.2023.1253>

<http://dorl.net/dor/20.1001.1.17351324.1402.21.2.8.6>



۲ گرم برای جاذب انتخاب شد. بر اساس نتایج به دست آمده، نیکل اولیه به میزان ۹۷/۵۲٪ توسط نانو گرافیت جذب گردید. نتایج همچنین نشان داد که داده ها از ایزوترم فروندلیچ پیروی بیشتری داشتند. پس از تعیین میزان جذب نیکل در زمان های مختلف، داده های حاصل توسط مدل سینتیکی بررسی شدند. مطالعات سینتیکی همچنین نشان داد که داده های جذب تابع مدل شبه کاذب درجه دوم بودند.

**نتیجه گیری:** بررسی نتایج نشان داد که pH نقش مهمی در فرآیند جذب دارد و با افزایش زمان تا رسیدن به زمان تعادل میزان جذب افزایش می یابد. یکی از عوامل موثر مقدار جاذب است که تاثیر مستقیم بر جذب دارد. تبعیت از ایزوترم فروندلیچ در این تحقیق بیانگر این است که مکان های جذب در جاذب دارای انرژی متفاوتی می باشند. همچنین مدل شبه کاذب درجه دوم در سینتیک جذب بر فرآیند جذب شیمیایی علاوه بر جذب فیزیکی اشاره دارد.

**واژه های کلیدی:** ایزوترم، جاذب، سینتیک، فلز سنگین، نانو گرافیت.

## مقدمه

محیط های آبی می توان به ترسیب شیمیایی، تبادل یونی، سیستم های غشایی اشاره نمود. با این وجود تمامی این تکنیک ها، مزیت ها و محدودیت هایی در کاربرد دارند. در چند سال اخیر فرآیند جذب به عنوان یک روش دیگر برای حذف یون های فلزات از فاضلاب پیشنهاد شده است (Potgieter *et al.*, 2006).

Gautam *et al.* (2015) اقدام به حذف یون نیکل از محلول های آبی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  کردند. Angelis *et al.* (2017) موفق به سنتز هیدروکسی آپاتیت از پوسته تخم مرغ شدند و از آن به عنوان جاذبی ارزان جهت حذف یون نیکل از محلول های آبی استفاده نمودند. Gao *et al.* (2013) موفق به تهیه کربن فعال با مساحت سطح بالا و قیمتی ارزان از لیگنین کاغذسازی با فعال سازی KOH شدند و از آن برای حذف یون نیکل از محلول های آبی استفاده کردند. در تحقیقی که در سال ۲۰۱۷ انجام شد، میزان تاثیر کامپوزیت زئولیت آهن را به عنوان جاذب برای حذف یون های نیکل و کادمیم از محلول های آبی بررسی کردند (Ahaliabadeh and Irannajad, 2017). Can *et al.* (2006) از بیوماس میوه یک نوع درخت کاج به عنوان جاذبی مناسب برای حذف یون نیکل از محلول های آبی استفاده کردند. حذف یون نیکل از محلول های آبی توسط جاذب کربن فعال تهیه شده از پوسته فندق در سال ۲۰۰۲ صورت گرفت (Demirbas *et al.*, 2002). تحقیقی جهت بررسی

امروزه وجود فلزات سنگین به علت فعالیت های صنعتی در محیط زیست به ویژه آبها محرز می باشد. فلزات سنگین غیر قابل تجزیه زیستی هستند و فاضلاب حاوی آن ها یک خطر جدی برای انسان ها، حیوانات و گیاهان محسوب می شود (Qin *et al.*, 2017). یکی از این فلزات سنگین نیکل می باشد که در غلظت های بالا باعث ایجاد بیماری های متعدد می شود، لذا باید قبل از ورود به محیط زیست از فاضلاب های صنعتی حذف گردد (Hasar, 2003). غلظت نیکل در فاضلاب های صنعتی تا ۹۰۰ میلی گرم در لیتر بوده و حداکثر اندازه مجاز نیکل در آب آشامیدنی در جوامع اروپایی ۵۰ میکروگرم در لیتر تعیین شده است (Demirbas *et al.*, 2002). سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا، نیکل را به دلیل استفاده گسترده آن به عنوان یکی از ۱۳ آلاینده فلزی دارای تقدم طبقه بندی کرده است (Kamble *et al.*, 2017). سازمان بهداشت جهانی، غلظت نیکل در آب آشامیدنی را به ۰/۰۲ میلی گرم بر لیتر محدود کرده است (Adolph *et al.*, 2012).

فاضلاب صنایع آبکاری شامل انواع مختلفی از مواد سمی مانند فلزات سنگین، پاک کننده ها و حلال ها می باشد. در میان این مواد فلزاتی همچون نیکل، کروم و مس در صورت عدم تصفیه به هنگام تخلیه به محیط زیست، بسیار مضر می باشند (Lee *et al.*, 2017).

از مهم ترین روش های حذف یون های فلزات سنگین از

این تحقیق، از نانو گرافیت به عنوان جاذب موثر به منظور حذف یون نیکل از فاضلاب صنعتی آبکاری استفاده گردید.

### مواد و روش‌ها

فاضلاب به کار رفته در این تحقیق از یکی از کارگاه های آبکاری شهر تهران تهیه شد. ویژگی فاضلاب مورد آزمایش در جدول ۱ آورده شده است. نانو جاذب پودری گرافیت با درجه خلوص ۹۹/۹٪ به ضخامت متوسط ۵۰-۲۰ nm، سطح ویژه ۱۸-۲۴ m<sup>2</sup>/g و مورفولوژی صفحه ای از شرکت پیشگامان نانو مواد ایرانیان خریداری شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی آن در شکل ۱ آورده شده است.

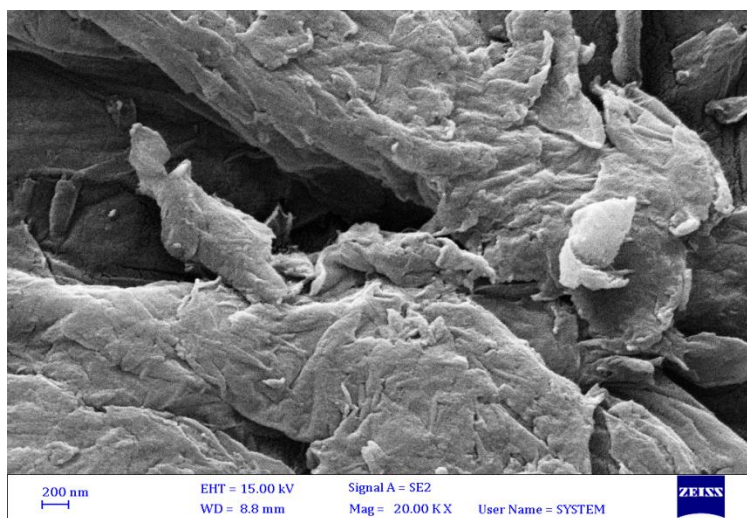
سینتیک جذب حذف یون نیکل از محلول های آبی با استفاده از جاذب تهیه شده از روزنامه های زباله اصلاح شده که جاذبی ارزان قیمت و در دسترس می باشد، صورت گرفت (Dehghani *et al.*, 2019). جذب یون نیکل از محلول آبی توسط کربن فعال و بررسی ایزوترم و تحلیل دینامیک سیالات آن در سال ۲۰۲۰ صورت گرفت (Maddodi *et al.*, 2020). مطالعه ای روی حذف یون نیکل موجود در فاضلاب توسط جذب روی خاک رس طبیعی در سال ۲۰۱۹ انجام شد (Es sahbany *et al.*, 2019).

گرافیت به جهت سطح ویژه بالا برای اصلاحات زیست محیطی به کار می رود (Li *et al.*, 2016). از این رو در

جدول ۱- مشخصات فاضلاب اولیه آبکاری

Table 1. Characteristics of primary electroplating wastewater

مقدار Amount	مولفه Parameter
765(mg/L)	نیکل
1	pH



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانو گرافیت

Fig. 1- Scanning electron microscope (SEM) image of nanographite

به منظور نگهداری نمونه ها، ظروف پلی اتیلنی با توجه به توصیه استاندارد مدت در آزمایش های سنجش فلزات به کار رفت. طبق دستورالعمل EPA نمونه ها در pH کمتر از ۲ و دمای ۴ درجه سانتیگراد نگهداری شدند. همچنین اسید نیتریک و سدیم هیدروکسید مرک آلمان

در تحقیق حاضر از دستگاه های اسپکترومتری نشر اتمی پلاسما (ICP) مارک Optima، مدل 7300 DV برای اندازه گیری غلظت فلز سنگین نیکل، pH متر Metrohm 691 به منظور اندازه گیری pH، ترازوی دیجیتالی METTLER AE200، همزن IKA RCT basic استفاده شد.

معادله ۳ بیانگر رابطه لانگمویر می باشد که  $C_e$  غلظت تعادلی جذب شونده در محلول (mg/L)،  $q_e$  جرم ماده جذب شونده به جرم جاذب در حالت تعادل (mg/g)،  $b$  ثابت لانگمویر (L/mg) و  $q_{max}$  حداکثر ظرفیت جذب

(mg/g) می باشد (Angelis *et al.*, 2017).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

دومین ایزوترم، مدل فروندلیچ است. ایزوترم فروندلیچ به جذب چند لایه ای بر روی سطوح هتروژن (ناهمگن) اشاره می کند. این ایزوترم بیان می کند که شمار زیادی از جایگاه های خالی جاذب دارای انرژی جذب متفاوتی هستند (Uppal *et al.*, 2016). ایزوترم فروندلیچ به صورت معادله ۴ بیان می شود.  $K_F$  و  $n$  ثابت های فروندلیچ می باشند (Angelis *et al.*, 2017).

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (4)$$

$q_e$  جرم ماده جذب شونده به جرم جاذب در حالت تعادل (mg/g) و  $C_e$  غلظت ماده جذب شونده در حال تعادل (mg/L) می باشد.

با رسم  $q_e$  در مقابل  $C_e$  مقادیر  $\frac{1}{n}$  و  $K_F$  که ثابت های معادله فروندلیچ هستند بدست می آید (Fakhraei, 2009).

در واقع مطالعات سینتیکی با استفاده از منحنی میزان جذب بر حسب زمان انجام می شود. به منظور درک مکانیسم جذب، مدل های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم به کار برده می شوند. مدل سینتیکی شبه درجه اول در معادله ۵ آورده شده است.

$$\text{Ln } (q_e - q_t) = \text{Ln } q_e - K_1 t \quad (5)$$

$q_e$  مقدار ماده جذب شده به مقدار جاذب در زمان تعادل (mg/g)،  $q_t$  مقدار ماده جذب شده به مقدار جاذب در زمان  $t$  (mg/g)،  $t$  زمان جذب (min) و  $K_1$  ثابت نرخ جذب ( $\text{min}^{-1}$ ) می باشد.

معادله ۶ مدل سینتیکی شبه درجه دوم را نشان می دهد.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

به منظور تنظیم pH به کار رفت. کلیه آزمایش ها بر اساس کتاب استاندارد متد انجام شد. برای اندازه گیری نیکل، دستورالعمل شماره ۳۱۲۰ به کار رفت (Baired *et al.*, 2017).

در این پژوهش به چگونگی بررسی تاثیر پارامترهای pH، زمان تماس و مقدار نانو ذره به عنوان پارامتر های مهم و موثر در فرآیند جذب نیکل پرداخته شد. به منظور جلوگیری از هم پوشانی اثر مولفه ها بر یکدیگر، در هر مرحله از آزمایش یکی از آنها متغیر و دو مولفه دیگر ثابت نگه داشته شد و به منظور کمینه سازی درصد خطا، هر مرحله از آزمایش ۳ بار تکرار گردید. برای بررسی تاثیر pH بر فرآیند جذب، فاضلاب به مدت زمان ثابت در pH های مختلف با جاذب تماس داده شد. پس از تعیین pH بهینه، زمان های مختلف در مقدار ثابت جاذب آزمایش گردید و سپس با pH و زمان بهینه، مقدار جاذب بررسی شد. در انتهای هر آزمایش، میزان نیکل باقی مانده توسط دستگاه ICP اندازه گیری گردید.

جهت تعیین ظرفیت و درصد جذب مقدار ماده جذب شده بر روی سطح جاذب ( $q$ )، غلظت های قبل و بعد از جذب محاسبه می شود (Uppal *et al.*, 2016). ظرفیت جذب و درصد جذب از معادلات ۱ و ۲ محاسبه می شوند.  $C_0$  و  $C_e$  (mg/L) غلظت های تعادلی اولیه و نهایی،  $V$  حجم محلول (mL) و  $R$  بازده جذب می باشد (He *et al.*, 2016).

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

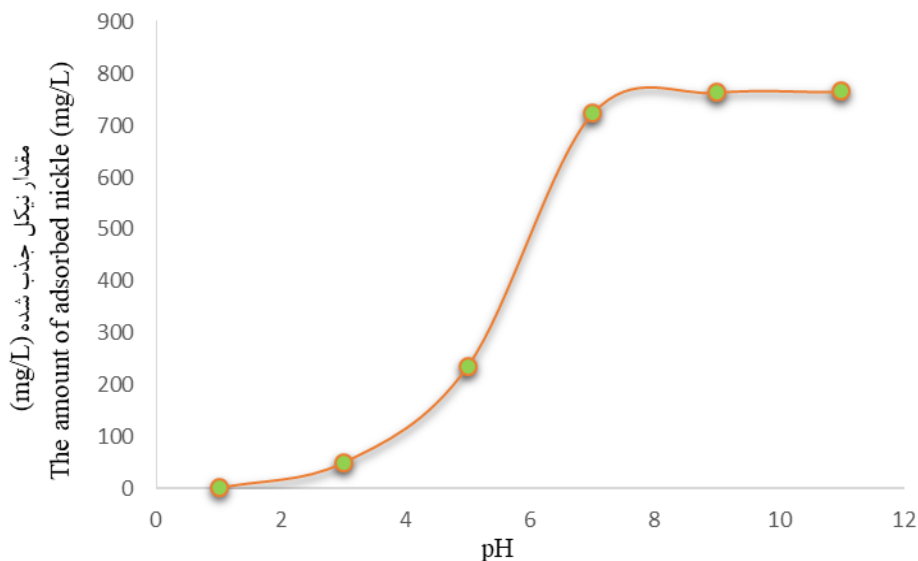
همچنین در این تحقیق ایزوترم جذب و سینتیک واکنش مورد بررسی واقع شد. ایزوترم جذب لانگمویر بیان می کند که هر جایگاه جذب از نظر میزان انرژی، یکسان و مستقل است و جایگاه های فعال خالی روی سطح جاذب، توسط ماده جذب شونده به صورت تک لایه ای روی یک سطح همگن اشغال می شوند (Uppal *et al.*, 2016).

است، از اختلاف غلظت اولیه نیکل و غلظت باقی مانده بعد از فرآیند جذب به دست آمد. همچنین لازم به ذکر است به منظور ترسیم نمودارها از نرم افزار Excel 2016 استفاده شد. یکی از پارامترهای موثر بر فرآیند جذب، pH می باشد که جهت تعیین اثر آن بر میزان جذب نیکل، ۱۰۰ cc فاضلاب آبکاری حاوی ۷۶۵ mg/L نیکل در pH های مختلف (۱، ۳، ۵، ۷، ۹، ۶۰ دقیقه بر روی همزن قرار داده شد. پس از پایان آزمایش ها مقدار نیکل باقی مانده اندازه گیری شده و میزان pH بهینه مشخص گردید.

جدول ۲- مقایسه حذف نیکل توسط نانو گرافیت در pH های مختلف

Table 2. Comparison of nickel removal by nanographite at different pH

شماره No.	pH	زمان (دقیقه) Time (min)	مقدار نانو ذره (g) The amount of nanoparticles (g)	درصد حذف Ni (%) Ni removal percentage (%)
1	1	60	1	0
2	3	60	1	6.27
3	5	60	1	30.72
4	7	60	1	94.51
5	9	60	1	99.80
6	11	60	1	99.93



شکل ۲- نمودار اثر pH بر میزان جذب نیکل توسط نانوگرافیت

Fig. 2- Graph of the effect of pH on the amount of nickel adsorption by nanographite

جذب در pH های ۱ و ۳ بسیار اندک و ناچیز بوده زیرا در pH های کم، افزایش یون هیدروژن باعث رقابت بیشتر این یون با کاتیون های نیکل گردیده و  $H^+$  به جای یون های نیکل جذب نانو ذره می گردد. همچنین مشاهده می شود

$K_2$  نرخ ثابت جذب درجه دوم (g/mg.min) می باشد. مدل سینتیکی شبه درجه دوم نشان می دهد که فرآیند جذب به جاذب و جذب شونده بستگی دارد (Uppal et al., 2016).

## نتایج و بحث

در این بخش به بررسی اثر پارامترهای pH، زمان آزمایش و مقدار نانو ذره بر میزان جذب آلاینده نیکل از فاضلاب آبکاری توسط نانو ذره گرافیت و همچنین به مطالعات سینتیکی و ایزوترمی پرداخته شد. مقدار جذب شده نیکل بر روی نانو ذره که برای رسم نمودارهای pH، زمان و مقدار نانو ذره مورد نیاز

در جدول ۲ میزان درصد حذف یون نیکل در pH های مختلف توسط نانو گرافیت و در شکل ۲ نمودار مقدار نیکل جذب شده توسط نانو ذره مذکور بر حسب pH مشاهده می شود. بر اساس جدول و شکل ۲ می توان دریافت که میزان

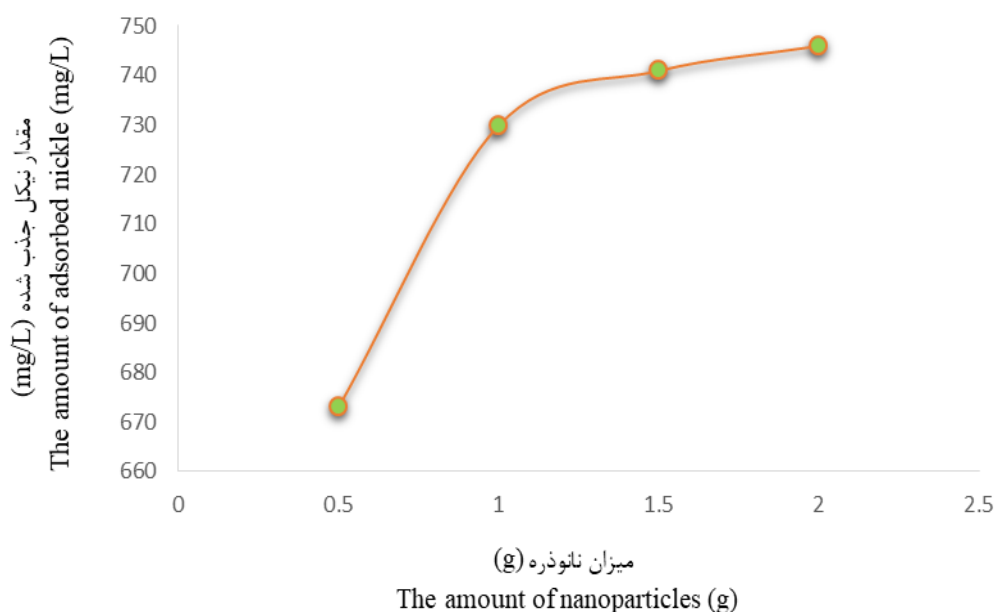


همان طور که در شکل ۳ مشاهده می شود با افزایش زمان تا ۸۰ دقیقه، میزان جذب نیکل افزایش می یابد و بعد از آن تغییرات میزان جذب ناچیز می باشد و تقریباً عمل جذب به تعادل می رسد. در واقع این مسئله تا زمانی ادامه دارد که مکان های جذب اشباع شوند و از آن پس با افزایش زمان جذبی صورت نخواهد گرفت. همچنین لازم به ذکر است که زمان طولانی ممکن است دستیابی یون ها را به جایگاه های فعال روی سطح جاذب ارتقا دهد ولی به جهت افزایش مصرف انرژی نامطلوب می باشد (Shahriari, 2013). با بررسی نتایج به دست آمده در این مطالعه، زمان ۸۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای حذف یون نیکل در pH ۷ انتخاب گردید. در مطالعه ای که توسط (2017) *et al.*

دریاره حذف نیکل از محلول با استفاده از هیدروکسی آپاتیت حاصل از پوسته تخم مرغ انجام شد، با افزایش زمان میزان جذب افزایش یافت. یکی دیگر از پارامترهای مورد بررسی در این مطالعه، میزان متغیر جاذب می باشد که نقش مهمی در حذف آلاینده ها ایفا می نماید. در این مرحله به منظور تعیین میزان بهینه نانو ذره، ۱۰۰ cc فاضلاب آبکاری حاوی ۷۶۵mg/L نیکل با مقادیر مختلف جاذب (۱، ۱/۵، ۲g) در pH ۰/۵ و زمان بهینه تعیین شده در مراحل قبل تماس داده شد. پس از انتهای آزمایش ها و اندازه گیری غلظت نیکل باقی مانده، مقدار بهینه جاذب تعیین گردید. تغییرات میزان جذب نیکل نسبت به مقادیر متغیر جاذب نانو گرافیت در جدول و شکل ۴ نشان داده شده است.

جدول ۴- مقایسه حذف نیکل در مقادیر متفاوت نانو گرافیت  
Table 4. Comparison of nickel removal in different amounts of nano graphite

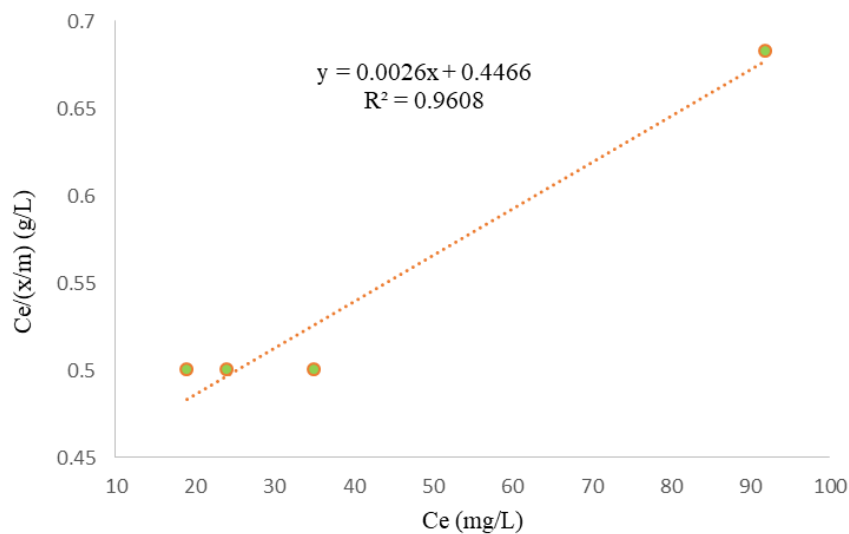
شماره No.	مقدار نانوذره (g) The amount of nanoparticles (g)	pH بهینه Optimum pH	زمان بهینه (دقیقه) Optimal time (min)	درصد حذف Ni (%) Ni removal percentage (%)
1	0.5	7	80	87.97
2	1	7	80	95.42
3	1.5	7	80	96.86
4	2	7	80	97.52



شکل ۴- نمودار اثر مقادیر متفاوت نانو گرافیت بر میزان جذب نیکل  
Fig. 4- Graph of the effect of different amounts of nanographite on nickel adsorption

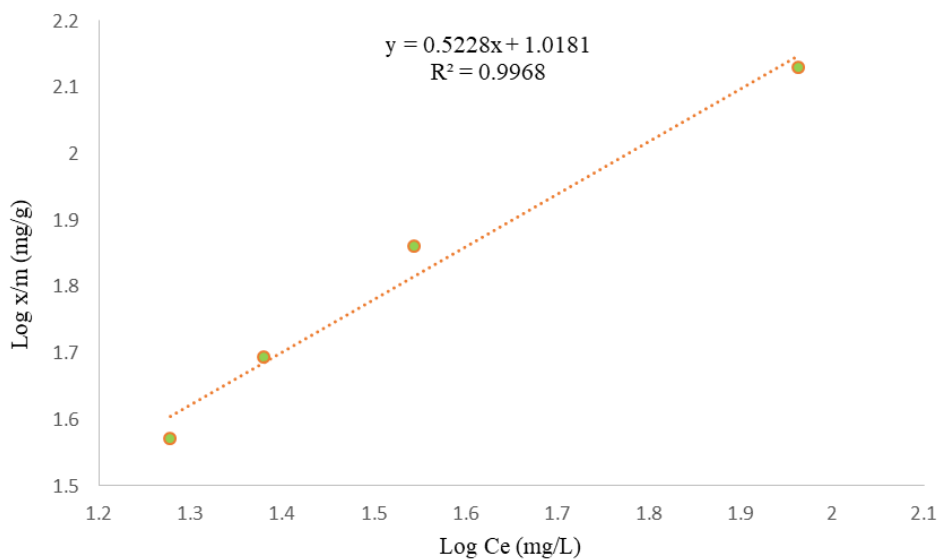
جاذب افزایش یافته، در نتیجه میزان جذب یون نیکل بالا می رود. بنابراین به منظور داشتن حداکثر حذف یون نیکل، میزان ۲ گرم به عنوان میزان بهینه انتخاب می گردد. نتایج مطالعات *et al Zamani* (2013) نشان داد که با افزایش مقدار جاذب، میزان جذب افزایش می یابد، که با نتایج این تحقیق سازگار است. به منظور بررسی مکانیسم جذب یون نیکل توسط نانو ذرات مورد مطالعه در این تحقیق، مدل های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ با داده ها تطبیق داده شد.

یک جاذب، جایگاه های اتصال برای جذب یون های فلزات را فراهم می کند. بنابراین غلظت آن بر میزان جذب فلزات بسیار تاثیرگذار است. افزایش مقدار جاذب برای غلظت اولیه آلاینده، مساحت سطح و دسترسی به جایگاه های فعال بیشتری را فراهم می کند که منجر به افزایش جذب یون فلز می شود (Ojedokun and Bello, 2016). با توجه به شکل ۴ مشاهده می شود در یک زمان ثابت، با افزایش میزان جاذب، درصد حذف نیز بیشتر می شود. در واقع با افزایش مقدار نانوذره، جایگاه های جذب روی سطح



شکل ۵- نمودار ایزوترم لانگمویر جذب نیکل توسط نانو گرافیت

Fig. 5- Langmuir isotherm diagram of nickel adsorption by nanographite



شکل ۶- نمودار ایزوترم فروندلیچ جذب نیکل توسط نانو گرافیت

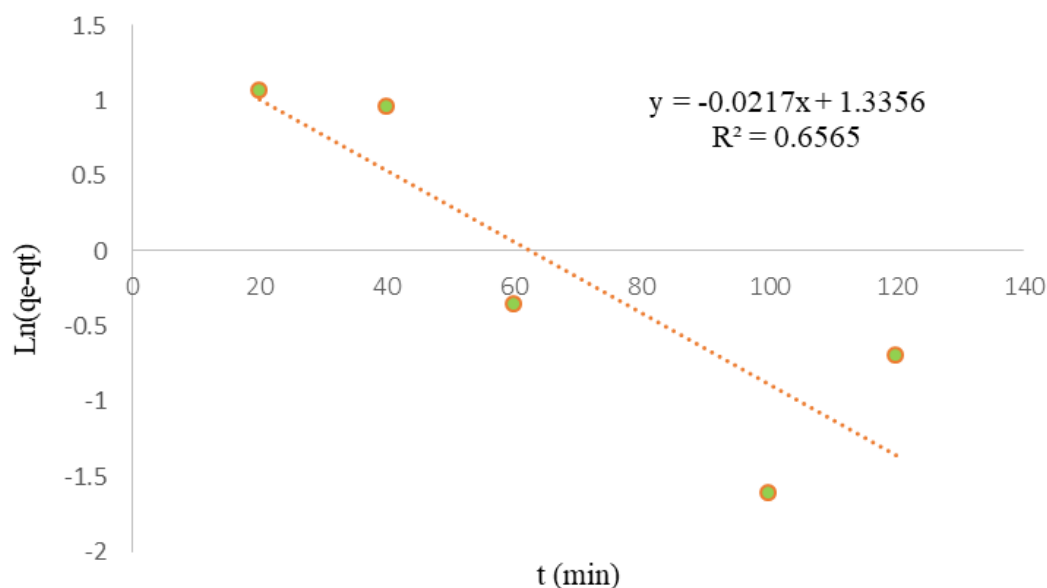
Fig. 6- Freundlich isotherm diagram of of nickel adsorption by nanographite



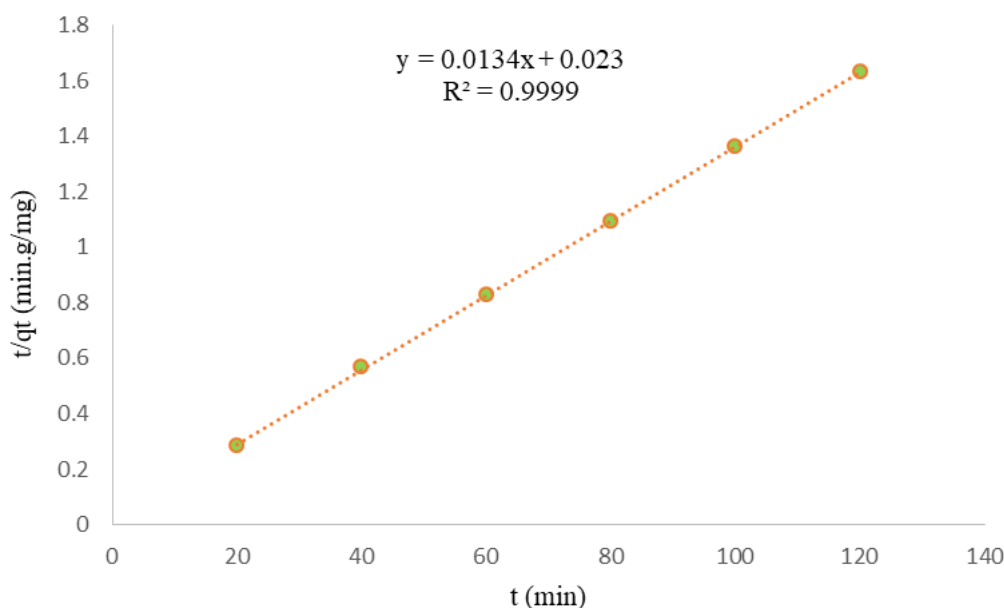
که فرآیند جذب از هر دو ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ پیروی کرد (Periasamy and Namasivayam, 1995).

پس از تعیین میزان جذب یون نیکل در زمان های مختلف توسط جاذب های مورد نظر، داده های حاصل از این مرحله توسط مدل سینتیکی شبه درجه اول و درجه دوم تجزیه و تحلیل شدند.

با مقایسه شکل های ۵ و ۶ ایزوترم های لانگمویر و فروندلیچ و مقایسه ضریب همبستگی ( $R^2$ ) می توان دریافت که داده های جذب یون نیکل توسط نانو گرافیت از ایزوترم فروندلیچ بیشتر تبعیت می کند. در مطالعه ای که به بررسی جذب نیکل از محلول های آبی و فاضلاب آبکاری توسط کربن فعال تهیه شده از پوسته بادام زمینی پرداخته شد، نشان داد



شکل ۷- نمودار سینتیک شبه درجه اول جذب نیکل توسط نانو گرافیت  
Fig. 7- Pseudo-first-order kinetic diagram of nickel adsorption by nanographite



شکل ۸- نمودار سینتیک شبه درجه دوم جذب نیکل توسط نانو گرافیت  
Fig. 8- Pseudo-second-order kinetic diagram of nickel adsorption by nanographite

### نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر مشاهده شد که میزان غلظت یون نیکل در فاضلاب آبکاری تهیه شده، بسیار بیشتر از میزان استاندارد تعیین شده آن در پساب خروجی صنایع می باشد. لذا حذف این یون از فاضلاب مذکور از اهمیت به سزایی برخوردار است. در این مطالعه میزان درصد حذف نیکل توسط نانو گرافیت ۹۷/۵۲٪ به دست آمد. نتایج نشان داد با افزایش میزان pH، جذب سطحی نیکل توسط جاذب افزایش می یابد. در pH های بالاتر از ۷، جذب نیکل حاصل ترسیب یون هیدروکسید می باشد. همچنین مشاهده شد میزان جذب یون نیکل با افزایش زمان تماس افزایش یافته و در ۸۰ دقیقه اول تقریباً به تعادل می رسد. تغییر در مقدار نانو ذره نیز باعث افزایش میزان بازدهی حذف گردید، به طوری که با افزایش میزان جاذب تا ۲ گرم، حداکثر حذف حاصل گردید. مطالعات ایزوترم و سینتیک جذب نیز بیانگر آن بود که داده ها از مدل ایزوترم فروندلیچ و سینتیک شبه درجه دوم تبعیت بیشتری داشتند.

با توجه به شکل های ۷ و ۸ سینتیک جذب توسط نانو گرافیت و مقایسه ضرایب همبستگی ( $R^2$ ) می توان دریافت که داده‌های جذب از معادله شبه درجه دوم تبعیت می کند. ضریب هم بستگی برای این مدل تقریباً برابر ۱ است که کارایی این مدل را برای توصیف فرآیند جذب فلز بر جاذب نشان می دهد.

در سینتیک جذب درجه دوم مرحله محدود کننده جذب، جذب شیمیایی است که با به اشتراک گذاشتن یا تبادل الکترون به وجود می آید. معادله شبه درجه دوم بیان می کند که جذب بستگی به ماده جذب شدنی و جاذب دارد و بر فرآیند جذب شیمیایی علاوه بر جذب فیزیکی اشاره دارد (Shahriari, 2013).

مطالعات سینتیکی (Angelis *et al.* (2017) در زمینه حذف یون نیکل از محلول های آبی توسط جاذب هیدروکسی آپاتیت نشان داد که مدل شبه درجه دوم با ضریب هم بستگی بالا، فرآیند جذب را به خوبی توصیف می کند. (Gao *et al.* (2013) نیز با تهیه کربن فعال از لیگنین کاغذسازی به منظور حذف یون نیکل از محلول های آبی، اعلام کردند داده‌ها با مدل سینتیکی شبه درجه دوم تطابق خوبی دارند.

### منابع

- Adolph, M.A., Xavier, Y.M., Kriveshini, P. and 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.
- Ahaliabadeh, Z. and Irannajad, M., 2017. Removal of Ni and Cd ions from aqueous solution using iron dust-zeolite composite: Analysis by thermodynamic, kinetic and isotherm studies. *Chemical Research in Chinese Universities*. 33, 318-326.
- Angelis, G.D., Medeghini, L., Conte, A.M. and Mignardi, S., 2017. Recycling of eggshell waste into low-cost adsorbent for Ni removal from wastewater. *Journal of Cleaner Production*. 164, 1497-1506.
- Baird, R.B., Eaton, A.D. and Rice, E.W., 2017. Standard methods for the examination of water and wastewater, 23rd Edition. American public health association, American water works association, Water environment federation, Washington, D.C., USA.
- Can, M.Y., Kaya, Y. and Algur, O.F., 2006. Response surface optimization of the removal of nickel from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. *Bioresource Technology*. 97(14), 1761-1765.
- Dehghani, M.H., Sarmadi, M., Alipour, M.R.,

- Sanaei, D., Abdolmaleki, H., Agarwal, S. and Gupta, V.K., 2019. Investigating the equilibrium and adsorption kinetics for the removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using adsorbents prepared from the modified waste newspapers: A low-cost and available adsorbent. *Microchemical Journal*. 146, 1043–1053.
- Demirbas, E., Kobya, M., Oncel, S. and Sencan, S., 2002. Removal of Ni (II) from aqueous solution by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: equilibrium studies. *Bioresource Technology*. 84(3), 291-293.
- Es sahbany, H., Berradi, M., Nkhili, S., Hsissou, R., Allaoui, M., Loutfi, M., Bassir, D., Belfaquir, M. and El Youbi, M.S., 2019. Removal of heavy metals (nickel) contained in wastewater-models by the adsorption technique on natural clay. *Materials Today: Proceedings*. 13(3), 866–875.
- Fakhraei, F., 2009. Quantitative and qualitative investigation of the effluents of electroplating workshops in Abbas Abad industrial towns and the eastern region of Tehran and providing appropriate solutions to remove chromium pollutants. MS.c. Thesis. University of Tehran, Tehran, Iran.
- Gao, Y., Yue, Q., Gao, B., Sun, Y., Wang, W., Li, Q. and Wang, Y., 2013. Preparation of high surface area-activated carbon from lignin of papermaking black liquor by KOH activation for Ni (II) adsorption. *Chemical Engineering Journal*. 217, 345-353.
- Gautam, R.K., Gautam, P.K., Banerjee, S., Soni, S., Singh, S.K. and Chattopadhyaya, M.C., 2015. Removal of Ni (II) by magnetic nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*. 204, 60-69.
- Hasar, H., 2003. Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk. *Journal of Hazardous Materials*. 97(1-3), 49-57.
- He, J., Cai, X., Chen, K., Li, Y., Zhang, K., Jin, Z., Meng, F., Liu, N., Wang, X., Kong, L., Huang, X. and Liu, J., 2016. Performance of a novel-ly-defined zirconium metal-organic frameworks adsorption membrane in fluoride removal. *Journal of Colloid and Interface Science*. 484, 162-172.
- Kamble, G.S., Joshi, S.S., Kokare, A.N., Zanje, S.B., Kolekar, S.S., Ghule, A.V., Gaikwad, S.H. and Anuse, M.A., 2017. A sensing behavior synergistic liquid–liquid extraction and spectrophotometric determination of nickel(II) by using 1-(2',4'-dinitro aminophenyl)-4,4,6-trimethyl-1,4-dihydropyrimidine-2-thiol: Analysis of foundry and electroless nickel plating wastewater. *Separation Science and Technology*. 52(14), 2238-2251.
- Kwon, T.N. and Jeon, C., 2013. Adsorption characteristics of sericite for nickel ions from industrial waste water. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 19(1), 68-72.
- Lee, C.G., Lee, S., Park, J.A., Park, C., Lee, S.J., Kim, S.B., An, B., Yun, S.T., Lee, S.H. and Choi, J.W., 2017. Removal of copper, nickel and chromium mixtures from metal plating wastewater by adsorption with modified carbon foam. *Chemosphere*. 166, 203-211.
- Li, W., Lin, X., Yu, M., Mubeen, I., Buekens, A. and Li, X., (2016). Experimental study on PCDD/Fs adsorption onto nano-graphite. *Aerosol and Air Quality Research*. 16, 3281-3289.
- Maddodi, S.A., Alalwan, H.A., Alminshid, A.H. and Abbas, M.N., 2020. Isotherm and computational fluid dynamics analysis of nickel ion adsorption from aqueous solution using activated carbon. *South African Journal of Chemical Engineering*. 32, 5–12.

Ojedokun, A.T. and Bello, O.S., 2016. Sequestering heavy metals from wastewater using cow dung. *Water Resources and Industry*. 13, 7-13.

Periasamy, K. and Namasivayam, C., 1995. Removal of nickel (II) from aqueous solution and nickel plating industry wastewater using an agricultural waste: peanut hulls. *Waste Management*. 15(1), 63-68.

Potgieter, J.H., Potgieter-Vermaak, S.S. and Kalibantonga, P.D., 2006. Heavy metals removal from solution by palygorskite clay. *Minerals Engineering*. 19(5), 463-470.

Qin, L., Ge, Y., Deng, B. and Li, Z., 2017. Poly (ethylene imine) anchored lignin composite for heavy metals capturing in water. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 71, 84-90.

Shahriari, T., 2013. Application of electrocoagulation method along with  $Fe_3O_4$  magnetic nanoparticle in tanning wastewater

treatment. Ph.D. Thesis. University of Tehran, Tehran, Iran.

Uppal, H., Hemlata, Tawale, J. and Singh, N., 2016. Zinc peroxide functionalized synthetic graphite: An economical and efficient adsorbent for adsorption of arsenic (III) and (V). *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 4(3), 2964-2975.

Zamani, S., Salahi, E. and Mobasherpour, I., 2013. Removal of nickel from aqueous solution by nano hydroxyapatite originated from Persian Gulf corals. *Canadian Chemical Transactions*. 1(3), 173-190.





Environmental Sciences Vol.21 / No.2 / Summer 2023

169-182

Original Article

## Evaluation of nickel adsorption from plating wastewater by nanographite

Toktam Shahriari,\*  Abdolreza Karbasi and Maryam Shirazinejad

Department of Environmental Engineering, Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran

Received: 2022.12.11 Accepted: 2023.01.25

**Shahriari, T., Karbasi, A. and Shirazinejad, M., 2023.** Evaluation of nickel adsorption from plating wastewater by nanographite. *Environmental Sciences*. 21(2): 169-182.

**Introduction:** Industrial plating wastewater contains various types of detrimental heavy metals in high concentrations. One of these toxic metals is nickel whose discharge into the surface waters and soil is considered as an environmental problem. Hence, removing this metal from wastewater is crucial and vital for protecting the environment and human health. Applying nanotechnology in the elimination of environmental contaminants is one of the methods that attracted a great deal of attention in recent years. In the present research, nanographite was utilized as an efficient adsorbent in order to remove Ni ions.

**Material and methods:** In order to investigate the adsorption process, nanographite with a purity of 99.9% and a specific surface area of 18-24 m<sup>2</sup>/g and a plate morphology was prepared from Pishgaman Iranian Nanomaterials Company and used as an adsorbent. Also, the wastewater used in the experiments was prepared from one of the plating workshops in Tehran, which contained 765 mg/L of nickel and a pH of about 1. The parameters of pH, time and amount of adsorbent were evaluated. In each experiment, one of the parameters was considered variable and the other two parameters were considered constant. The amount of nickel was determined before and after each test.

**Results and discussion:** In this study, the parameters including pH, adsorption time and adsorbent dosage were investigated as effective factors in Ni adsorption process. In order to analyze the adsorption mechanism,

---

\* Corresponding Author: *Email Address.* tshshahriari@ut.ac.ir

<http://dx.doi.org/10.52547/envs.2023.1253>

<http://dorl.net/dor/20.1001.1.17351324.1402.21.2.8.6>



**Copyright:** © 2023 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

the obtained results were examined by the Langmuir and Freundlich isotherm models. In addition, pseudo-first-order and pseudo-second-order models were studied to investigate adsorption kinetics. According to the results, the Ni uptake by nanographite was enhanced significantly with increasing the pH value from 5 to 7. Thus the pH of 7 was determined as the optimum pH for Ni removal. Investigations also showed that increasing the time up to the first 80 minutes had a relatively good effect on nickel adsorption by the nanoparticle, and after that the adsorption almost reached equilibrium. Finally, it was observed that in a constant time, increasing the amount of adsorbent led to an increase in adsorption, and to achieve the maximum adsorption of nickel, the amount of 2g was chosen for the adsorbent. Based on the obtained results, 97.52% of the primary nickel was adsorbed by nanographite. Results also revealed that the data were best fitted to the Freundlich models. Kinetic studies also indicated that the adsorption data were described well by pseudo-second-order model.

**Conclusion:** Examining the results showed that pH plays an important role in the adsorption process and the adsorption rate increases with increasing time until the equilibrium time is reached. One of the effective factors is the amount of adsorbent, which has a direct effect on adsorption. Following the Freundlich isotherm in this research indicates that the adsorption sites in the adsorbent have different energies. Also, the pseudo-second-order model in adsorption kinetics refers to the process of chemical adsorption in addition to physical adsorption.

**Keywords:** Adsorbent, Heavy metal, Isotherm, Kinetics, Nanographite.