



## کاربرد گرانول پوست گردو بعنوان جاذب طبیعی در حذف نیکل از محلولهای آبی

نویسندگان: محمد تقی قانعیان<sup>۱</sup>، محمد حسین سلمانی<sup>۲</sup>، محمد حسن احرامپوش<sup>۳</sup>، علی دهقانی<sup>۴</sup>، اسماعیل

سلطانی نژاد<sup>۵</sup>

۱. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد

۲. مربی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد

۳. استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد

۴. استادیار گروه آمار و اپیدمیولوژی، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد

۵. نویسنده مسئول: دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید

صدوقی یزد

تلفن تماس: ۰۹۱۳۳۷۸۲۶۶۹

Email: Soltani\_mohit@yahoo.com

### چکیده

**مقدمه:** افزایش آلودگی محیط زیست توسط فلزات سنگین سبب نگرانی‌های بسیار جدی بدلیل خصوصیات سرطانی، تجزیه ناپذیری و تجمع بیولوژیکی آنها شده است؛ نیکل یکی از عمومی ترین آلاینده های دارای تقدم در محیط زیست بوده که حذف آن حائز اهمیت فراوانی است. روشهای مختلف و متعددی برای حذف و جداسازی یونهای فلزات سنگین از محلولهای آبی وجود دارد. اغلب این روشها در غلظت‌های بالای فلزات کاربرد دارند و دارای معایبی از قبیل گرانی دستگاه‌ها و عملیات، تولید لجن یا سایر مواد زائد سمی، انرژی و فضای زیاد می باشند. از میان این روش ها، فرآیند جذب؛ به دلیل اینکه روشی ساده، کم هزینه و مؤثر برای حذف یونهای فلزات سنگین در غلظت‌های کم و متوسط است، توجه علاقمندان زیادی را به خود جلب کرده است. هدف از این مطالعه بررسی کارایی جذب یون نیکل از محلولهای آبی توسط گرانول پوست سخت گردو می باشد.

**روش بررسی:** این تحقیق یک نوع مطالعه بنیادی و تجربی بود که فرآیند جذب بصورت منقطع، در شرایط آزمایشگاهی و با تأکید بر اثر پارامترهای مختلفی چون pH، زمان تماس، غلظت اولیه نیکل و دوز جاذب بر راندمان جذب مورد بررسی قرار گرفت. در هر مرحله از آزمایشها، ۱۰۰ میلی لیتر محلول نیکل با غلظت اولیه مشخص و pH معین در دستگاه شیکر بهم زده شد. تأثیر پارامترهای مختلف، (۸-۲) pH، زمان واکنش (۱۸۰-۱۰ دقیقه)، غلظت اولیه نیکل (۱۰۰-۱ میلی گرم در لیتر) و مقدار جاذب (۱-۰/۱ گرم) بررسی و سپس نتایج حاصل با ایزوترم های لانگمویر و فروندلیچ و همچنین سینتیک های شبه درجه اول و شبه درجه دوم برازش شد.

**یافته‌ها:** نتایج مطالعه حاضر نشان داد که حداکثر کارایی جذب نیکل در محدوده pH برابر با ۵ تا ۸، میزان دوز جاذب ۰/۴ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر و زمان تماس ۹۰ دقیقه حاصل می‌شود. بعلاوه مشاهده گردید که داده‌های جذب از ایزوترم لانگمویر با ضریب همبستگی ( $R^2=0/99$ ) و سینتیک شبه درجه اول ( $R^2=0/9922$ ) و شبه درجه دوم ( $R^2=0/9937$ ) تبعیت می‌کند.

**نتیجه‌گیری:** بر مبنای نتایج حاصل از این مطالعه می‌توان اظهار نمود که گرانول پوست سخت گردو بعنوان یک جاذب طبیعی قادر به حذف مطلوب نیکل از محلولهای آبی می‌باشد و بدلیل توانایی جذب بالا جهت سایر آلاینده‌های زیست محیطی نیز پیشنهاد می‌گردد.

**واژه‌های کلیدی:** جذب سطحی، گرانول پوست گردو، نیکل، جاذب طبیعی، محلول آبی

این مقاله برگرفته از پایان نامه دانشجویی کارشناسی ارشد دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد می‌باشد.

## طلوع بهداشت

دو ماهنامه علمی پژوهشی

دانشکده بهداشت یزد

سال چهاردهم

شماره: ششم

بهمن و اسفند ۱۳۹۴

شماره مسلسل: ۵۴

تاریخ وصول: ۱۳۹۴/۲/۲۷

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۷/۸



## مقدمه

فلزات سنگین دارای خاصیت تجمع پذیری در بدن انسان، حیوانات و گیاهان بوده و بر خلاف آلاینده های آلی که اغلب به صورت بیولوژیکی تجزیه شده و به فرمهای بی خطر تبدیل می شوند، پتانسیل تبدیل شدن به اجزای بی خطر را ندارند (۱). یکی از این فلزات سنگین نیکل می باشد که اکثراً بصورت یون دو ظرفیتی  $Ni^{2+}$  در محیط های آبی وجود دارد و به واسطه اثرات حاد سمیت عصبی (neurotoxic) و سرطان زایی (carcinogenic) برای موجودات زنده مخاطره آمیز است. نیکل  $Ni^{2+}$  همچنین به عنوان یک عامل ناقص الخلقه زا (teratogen) و سم جنینی (embryo toxin) شناخته شده است (۲). بعلاوه مقدار بیش از حد نیکل در موجودات زنده بسیار سمی است و در مواجهه مزمن با غلظت های بالا می تواند موجب سرطان گردد (۳). در نتیجه سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا نیکل را در گروه آلاینده های دارای تقدم (Priority Pollutants) قرار داده است (۴). بیشترین حد غلظت آلاینده نیکل (Maximum Contaminant Limit) در آب آشامیدنی توسط USEPA برابر با  $0.1\text{mg/L}$  و همچنین WHO مقدار استاندارد نیکل در آب آشامیدنی را  $0.02\text{mg/L}$  در نظر گرفته است (۵، ۶). آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا استاندارد نیکل برای استفاده مجدد کوتاه مدت و دراز مدت از فاضلاب جهت آبیاری را به ترتیب  $2\text{mg/L}$  و  $0.2\text{mg/L}$  تعیین کرده است (۷). نیکل در اغلب فاضلاب های صنعتی از قبیل آبکاری فلزات، ساخت باتری، فراوری مواد معدنی، نیروگاه های بخار، فرمولاسیون رنگ ها و لعاب ظروف چینی به وفور یافت می شود،

برای حذف نیکل از آب و فاضلاب روشهای مختلفی مانند: فیلتراسیون غشایی، ترسیب شیمیایی، تبادل یونی، تصفیه الکتروشیمیایی، استخراج با حلال و هم رسوبی استفاده شده است (۸).

اغلب این روشها در غلظت کم فلزات مؤثر نیستند و در غلظت های بالا کاربرد دارند و دارای معایبی از قبیل گرانی دستگاه ها و عملیات، تولید لجن یا سایر مواد زائد سمی، انرژی و فضای زیاد می باشند (۷). فرایند جذب سطحی به دلیل سادگی، راحتی کاربرد و بالا بودن راندمان حذف یکی از متداولترین روشهای مورد استفاده برای حذف یون های فلزات سنگین می باشد. جذب سطحی روی کربن فعال بدلیل کارایی آن در حذف یون های فلزات سنگین در مقادیر کم، مورد توجه بسیاری از دانشمندان است، استفاده از این ماده بعنوان جاذب هزینه بالایی داشته، بنابراین به تازگی استفاده از مواد ارزان قیمت به عنوان جاذب برای حذف فلزات سنگین مورد تأکید قرار گرفته است. از سوی دیگر، گسترش جاذب هایی با ظرفیت جذب بالا، سینتیک جذب - واجذب سریع و جداسازی و بازسازی آسان مورد تقاضای بسیار می باشد (۹).

از جمله این ترکیبات، زائدات کشاورزی است که ارزان بوده و ارزش اقتصادی کمی دارند (۱۰). در سال های اخیر، فرآورده های جانبی کشاورزی بطور گسترده ای به عنوان جاذب برای حذف فلزات سنگین از جمله نیکل مورد استفاده قرار گرفته است. این جاذب ها شامل خاک اره اصلاح شده، پوست سخت پسته، پوست پرتقال و غیره می باشند (۱۱-۱۳).



گرانول رفلکس شده ۵-۶ مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد تا جایی که دیگر رنگ از آن آزاد نگردد. بمنظور حذف اسید باقیمانده گرانول‌ها پس از خشک شدن بمدت ۱۲ ساعت در سدیم بیکربنات ۱٪ خیسانده شدند و پس از ۵-۶ مرتبه شستشو با آب مقطر بمدت ۲۴ ساعت در دمای محیط ( $22 \pm 2$  درجه) خشک گردید و به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفت.

ساختار جاذب در این مطالعه با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و همچنین مشخص کردن نقطه بار صفر (pHzpc) جاذب تعیین شد. جهت تعیین نقطه بار صفر تغییرات pH جاذب در محلولهایی با pH اولیه برابر با ۱۲، ۱۰، ۸، ۶، ۴، ۲ بررسی شد. برای هر آزمایش، مقدار ۰/۴ گرم از جاذب به محلولهای ۱۰۰ میلی لیتری سدیم کلراید ۰/۰۵ مولار افزوده شد. بعد از گذشت ۲۴ ساعت pH ثانویه برای هر محلول در دمای آزمایشگاه ( $22 \pm 2$  درجه سانتی گراد) توسط pH متر مدل Mi151 اندازه گیری و با ترسیم منحنی مربوطه، نقطه تلاقی که نشاندهنده pH نقطه بار صفر جاذب است بدست آمد.

برای اندازه گیری غلظت یون نیکل در نمونه‌های مورد آزمایش، از دستگاه جذب اتمی مدل Varian-spectra AA.20 Plus ساخت کمپانی Varian استرالیا در طول موج ۳۵۲/۵nm استفاده گردید. تنظیم pH در تمام مراحل آزمایش با استفاده از هیدروکسید سدیم و اسید سولفوریک انجام شد. عوامل مورد بررسی در این پژوهش شامل مقدار pH اولیه (۲، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰)، زمان تماس (۱۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰ min)، غلظت اولیه نیکل (۱۰۰ mg/l، ۷۵، ۵۰، ۲۵، ۱۰) و دوز جاذب (۱ g/100ml)،

از میان مواد زائدی که برای جذب پیشنهاد شده‌اند، پوست گردو بعلت داشتن مقدار زیادی لیگنوسولوز و دانسیته بالا و خصوصیات مکانیکی و میزان خاکستر کم؛ بعنوان پیشرو در تهیه جاذب‌های ارزان قیمت به کار رفته (۱۴) و در حذف یون‌های فلزی سزیم (۱۵)، کروم (۱۶) و رنگ نساجی (۱۷) و همچنین تهیه کربن فعال نانوپروس استفاده شده است (۱۸). ساختمان شیمیایی پوست گردو تقریباً مشابه چوب می‌باشد و معمولاً درصد بالاتری لیگنین دارد، مطابق آمار ارائه شده توسط فائو، ایران پس از آمریکا و چین؛ مقام سوم تولید گردو را در جهان داراست (۱۸). در این مطالعه روش جذب سطحی با استفاده از این جاذب ارزان قیمت، کارآمد، قابل اطمینان و دوستدار محیط زیست با قابلیت جذب بسیار بالا در حذف یون نیکل از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته است.

### روش بررسی

این تحقیق یک نوع مطالعه بنیادی و تجربی بود که درمقیاس آزمایشگاهی انجام شد. ابتدا پوست سخت و خشک گردو تهیه و مواد زائد داخل و خارج آن تمیز شد. پس از شستشو و خشک کردن با استفاده از آسیاب برقی خرد گردید. سپس مواد خرد شده را از الکهای استاندارد ASTM عبور داده و ذرات بین الک ۱۸ و ۴۰ به عنوان جاذب جهت انجام آزمایش‌های جذب انتخاب شد. گرانول‌های حاصل پس از ۳ مرتبه شستشو با آب مقطر به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط ( $22 \pm 2$  درجه) خشک شد. در ادامه ۳۰ گرم گرانول پوست گردو با ۱۰۰ میلی لیتر نیتریک اسید ۲ مولار بمدت دو ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد رفلکس داده شد، سپس



$Q_m$ (mg/g) و  $k_L$ (L/g): ثابت‌های ایزوترم لانگمویر

$k_f$ (mg/l) و  $n$ : ثابت‌های ایزوترم فروندلیچ

$C_e$ (mg/l): غلظت ماده جذب شونده در فاز مایع پس از رسیدن

به حالت تعادل

$q_e$ (mg/g): مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب

در نهایت جهت تعیین سرعت انتقال عوامل آلاینده از فاز مایع به

سطح جاذب از سینتیک‌های جذب مدل شبه درجه اول و شبه

درجه دوم استفاده شد که فرم خطی آنها بترتیب در رابطه‌های ۵ و

۶ نشان داده شده است:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \left( \frac{1}{k_2 q_e^2} \right) + \left( \frac{1}{q_e} \right) t \quad (6)$$

در این معادلات  $q_e$  برابر مقدار آلاینده جذب شده در حالت

تعادل  $q_t$  (g/mg)، مقدار آلاینده جذب شده در زمان  $t$  (mg/g)،  $k_1$

و  $k_2$  ثابت‌های سرعت تعادلی سینتیک درجه اول و دوم می‌باشد.

### یافته‌ها

نتایج طیف FTIR گرانول پوست سخت گردو که بعنوان جاذب

در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته است در شکل ۱ ارائه شده

است. بر این اساس طیف  $3423 \text{ cm}^{-1}$  که در فرکانس ۳۳۰۰ تا

$3500$  مشاهده شده است ناشی از ارتعاشات کششی قوی پیوند

N-H می‌باشد (۱۹). پیک  $2898 \text{ cm}^{-1}$  در فرکانس ۲۸۵۰ تا ۳۰۰۰

مربوط به نوارهای کششی پیوند C-H ترکیبات آلیفاتیک است.

همچنین پیک مشاهده شده در فرکانس  $1737 \text{ cm}^{-1}$  به

پیوند کششی C=O آلدئیدهای آلیفاتیک نسبت داده

می‌شود (۲۰). همچنین نوار  $1637 \text{ cm}^{-1}$  به پیوند خمشی N-H

شروع آزمایشات جهت تعیین pH بهینه

در شرایط ثابت (غلظت آلاینده  $50 \text{ mg/l}$ ، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه،

دوز جاذب  $0.4 \text{ g}/100 \text{ ml}$  و در دمای آزمایشگاه  $22 \pm 2$  درجه

سانتی گراد) با تغییر در مقادیر از پیش تعیین شده انجام شد. در

مراحل بعدی مقدار بهینه سایر متغیرهای زمان تماس، غلظت

آلاینده و دوز جاذب بدست آمد. در ادامه جهت پی بردن به مدل

جذب، از ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمویر و همچنین ظرفیت

جذب استفاده گردید. مقدار ظرفیت جذب در زمان تعادل

$[q_e \text{ (mg/g)}]$  و کارآیی حذف نیکل (R) به ترتیب از طریق رابطه

های (۱) و (۲) تعیین شد:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{M} \times V \quad (1)$$

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

در این رابطه  $C_0$  و  $C_e$  بترتیب غلظت اولیه و نهایی یون نیکل در

محلول ( $\text{mg/l}$ )،  $V$  حجم محلول (L)،  $M$  جرم جاذب (g)،  $q_e$  مقدار

ظرفیت جذب در زمان تعادل ( $\text{mg/g}$ ) می‌باشد.

داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ

مورد بررسی قرار گرفت رابطه‌های شماره ۳ و ۴ بترتیب معادله

خطی آنها را نشان می‌دهد:

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

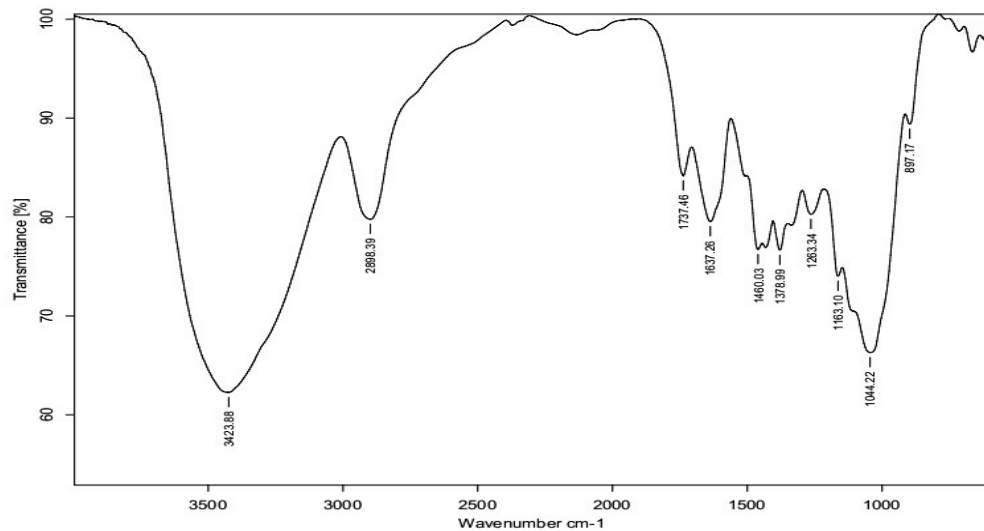
$$\log q_e = \log K_f + \left( \frac{1}{n} \right) \log C_e \quad (4)$$

که در آنها:

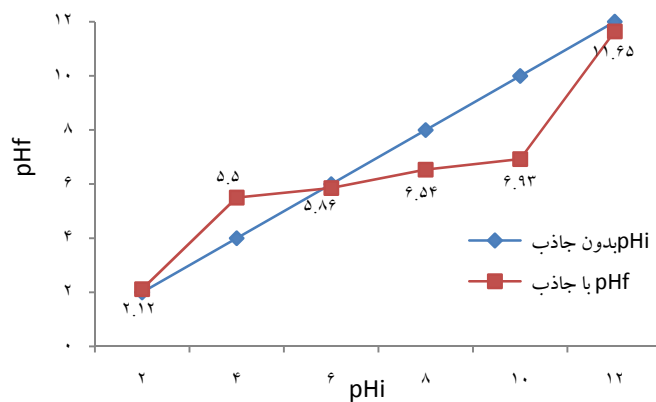


به پیوند آروماتیک کششی P-O مربوط می‌شود (۲۰). پیک  $cm^{-1}$   $1044$  متناسب به پیوند کششی C-O الکل نوع اول است و پیک ضعیف  $897$   $cm^{-1}$  به حلقه‌های اپوکسی و اکسیژن دار C-O- اتری مرتبط است (۲۲).

آمین‌های اولیه قابل انتساب می‌باشد. جذب در طول موج‌های  $cm^{-1}$   $1460$  و  $1378$  در اثر پیک خمشی  $CH_3$  ایجاد گردیده است (۲۱). پیک  $1263$   $cm^{-1}$  به حضور گروه هیدروکسیل (OH) اولیه یا ثانویه خمشی داخل صفحه‌ای و پیک رویت شده در  $1163$   $cm^{-1}$



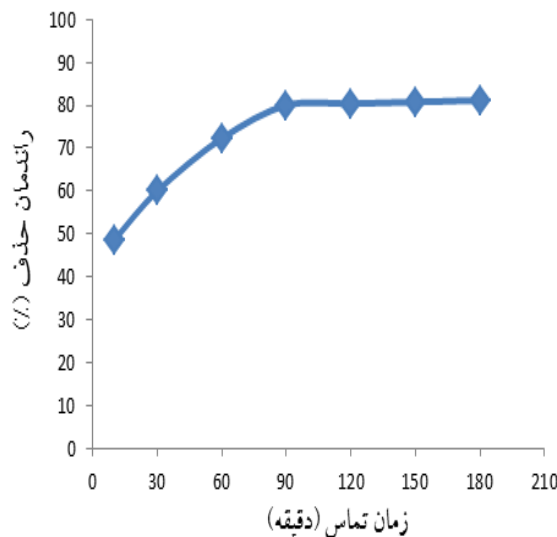
شکل ۱: طیف FTIR گرانول پوست سخت گردو



نمودار ۱: تعیین pHzpc گرانول پوست سخت گردو با محلول سدیم کلراید بعد از زمان تماس ۲۴ ساعت در مقایسه با pH اولیه آن



یکی دیگر از پارامترهای مورد بررسی در این مطالعه زمان تماس و واکنش بین جاذب و آلاینده بوده است. نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس مقدار یون نیکل باقیمانده در محلول کاهش می‌یابد، بطوریکه ۶۰ درصد حذف در ۳۰ دقیقه ابتدایی صورت گرفته و در زمان ۹۰ دقیقه به بالاترین مقدار حذف (۸۰ درصد) و پس از آن راندمان فرآیند به حالت تعادل رسید (نمودار ۳).

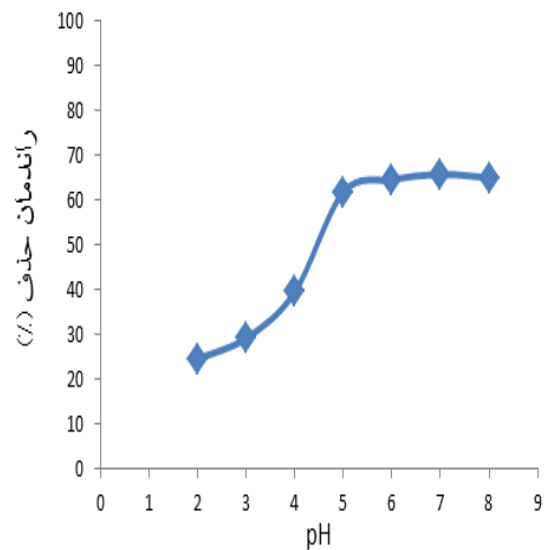


نمودار ۳: تأثیر زمان تماس در حذف یون نیکل (II) از محلول آبی [غلظت اولیه محلول ۵۰ mg/l، pH=۶، دوز جاذب ۰/۵g/100ml]

سومین عاملی که در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفت تأثیر غلظت‌های اولیه یون نیکل بود که نتایج آن در نمودار ۴ آورده شده است. با توجه به نمودار می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش غلظت اولیه یون نیکل از مقدار ۱۰ mg/l تا ۱۰۰ راندمان حذف روند نزولی داشته است و از ۹۷ درصد به ۳۸/۱ درصد رسیده است.

یکی دیگر از فاکتورهای مؤثر در تعیین ساختار جاذب تعیین نقطه بار صفر (pHzpc) جاذب است. نتایج حاصل از آزمایش تعیین نقطه بار صفر جاذب در نمودار ۱ آورده شده است و همانطور که مشاهده می‌شود pHzpc معادل ۵/۸۶ می‌باشد.

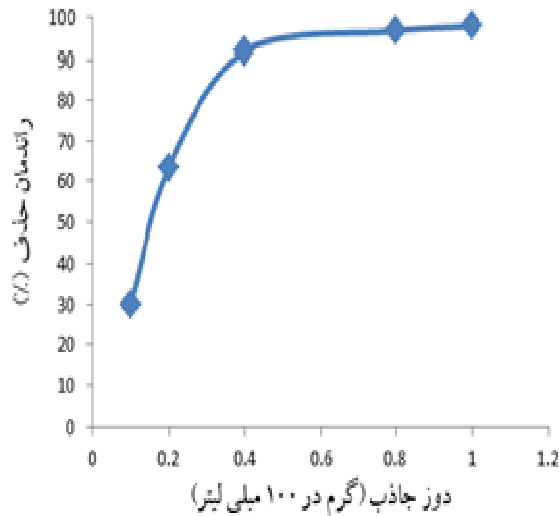
از جمله عوامل مؤثر در فرآیند جذب pH می‌باشد. نتایج حاصل از آزمایش تعیین pH بهینه در نمودار ۲ آورده شده است، بر این اساس در غلظت ۵۰ mg/l یون نیکل و مقدار جاذب ۰/۴g/100ml با افزایش pH از ۲ تا ۸ به ترتیب از ۲۴/۶ درصد تا ۶۵ درصد میزان حذف یون نیکل افزایش می‌یابد. با توجه به اینکه درصدهای حذف از pH ۵ تا ۸ نزدیک بهم می‌باشد (بترتیب ۶۱/۸ تا ۶۵ درصد) pH بهینه برابر با ۶ در نظر گرفته شد.



نمودار ۲: تأثیر pH در حذف یون نیکل (II) از محلول آبی [غلظت اولیه محلول ۵۰ mg/l، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، دوز جاذب ۰/۴g/100ml]



لانگمویر، بیشترین مقدار ضریب همبستگی ( $R^2=0/99$ ) را داشته و بهترین مدل در جذب سطحی یون نیکل توسط جاذب مورد مطالعه می‌باشد.

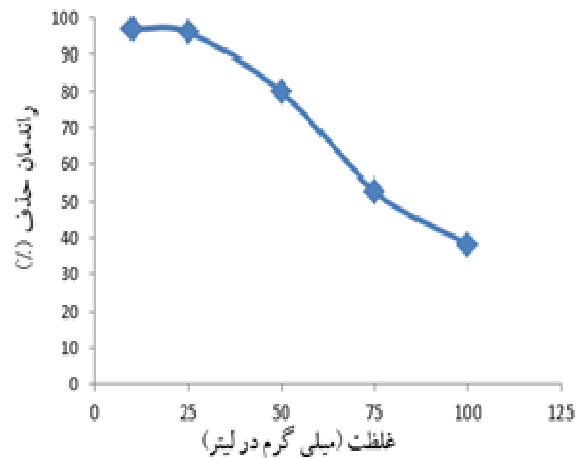


نمودار ۵: تأثیر دوز جاذب در حذف یون نیکل (II) از محلول آبی [زمان تماس ۹۰ دقیقه،  $pH=6$ ، غلظت اولیه محلول  $25 \text{ mg/l}$ ]

برای شفاف سازی مکانیسم جذب و ارزیابی عملکرد جاذب از مدل‌های سینتیک استفاده شد که این مدل‌ها بستگی به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جاذب و فرآیند انتقال جرم دارند. همانطور که در جدول ۲ آورده شده است با توجه به مقادیر بدست آمده برای این دو مدل مشاهده می‌شود که هر دو مدل شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای این فرآیند معتبر می‌باشد.

چهارمین عامل مورد بررسی، جرم جاذب بود که نتایج آن در نمودار ۵ آورده شده است.

همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار جاذب راندمان فرآیند نیز افزایش می‌یابد، بعبارت دیگر با افزایش مقدار جاذب از  $1 \text{ تا } 0/1 \text{ g/100ml}$  میزان حذف یون نیکل از ۳۰ به ۹۸ درصد رسید. بنابراین مقدار بهینه جاذب  $0/4 \text{ g/100ml}$  در غلظت نیکل  $25 \text{ میلی گرم در لیتر}$  با راندمان ۹۲ درصد در نظر گرفته شد.



نمودار ۴: تأثیر غلظت اولیه در حذف یون نیکل (II) از محلول آبی [زمان تماس ۹۰ دقیقه،  $pH=6$ ، دوز جاذب  $0/5 \text{ g/100ml}$ ]  
در ادامه مطالعه حاضر اطلاعات جذب با دو نوع مدل ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر آنالیز شد، پارامترهای تئوری مدل‌ها همراه با ضریب همبستگی آنها مورد بررسی قرار گرفت.  
با توجه به مقدار ضریب همبستگی ( $R^2$ ) هر یک از ایزوترمها که در جدول ۱ نشان داده شده است، مشخص می‌شود که مدل



جدول ۱: ضرایب پارامترهای مدل ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر

ایزوترم فروندلیچ		ایزوترم لانگمویر		نوع جاذب	
$R^2$	n	$k_f$	$R^2$	$Q_m(\text{mg/g})$	$K_L(\text{L/g})$
۰/۷۸۸۳	۴/۲۲۸	۳/۵۴۹	۰/۹۹۱۷	۸/۶۳	۰/۹۸

جدول ۲: ضرایب سینتیک جذب برای حذف یون نیکل (II) از محلول آبی

$C_0(\text{mg/l})$	نوع جاذب	سینتیک شبه درجه دوم			سینتیک شبه درجه اول		
		$R^2$	$q_e$	$K_2$	$R^2$	$q_e$	K
۵۰	گرانول پوست سخت گردو	۰/۹۹۳۷	۸/۸۶۵	۰/۰۰۹۶	۰/۹۹۲۲	۴/۴۳	۰/۰۶۶

## بحث و نتیجه گیری

همانطور که در نمودار ۲ مشاهده می شود با افزایش pH از ۲ تا ۸ راندمان حذف از حدود ۲۴/۶٪ به ۶۵٪ رسید که عمده این افزایش راندمان در محدوده pH ۵ الی ۸ می باشد، در اکثر پژوهش های جذب نیکل pH بهینه در همین محدوده قرار داشته است؛ بعنوان مثال pH بهینه جذب یون نیکل (II) در مطالعه سمرقندی و عزیزیان با استفاده از خاک اره اصلاح شده درخت راج (۱۱) برابر با ۷، مطالعه موخیرجی و همکاران با جاذب لاتریت (۲۴) برابر با ۸ و در مطالعه یادآو و همکاران با جاذب شن اصلاح شده (۲۵) برابر با ۶ گزارش شده است. همچنین در مطالعه ای که کریشان و همکاران با استفاده از کربن فعال بدست آمده از تفاله نیشکر انجام دادند به این نتیجه رسیدند که محدوده pH بین ۵ تا ۷/۵ مناسبترین محدوده برای جذب نیکل می باشد و بیشترین مقدار حذف در pH بالاتر از نقطه صفر (pH=۵/۶) رخ داده است (۲۶). با نظر به اینکه pH نقطه بار صفر پوست گردو ۵/۸۶ می باشد (نمودار ۱) و بیشترین کارایی

عوامل مختلفی مانند pH، زمان تماس، غلظت اولیه آلاینده و جرم جاذب بر روی فرآیند جذب تأثیر می گذارند، لذا در این مطالعه اثر عوامل فوق بر روی فرآیند جذب یون نیکل توسط گرانول پوست گردو مورد بررسی قرار گرفت. یکی از این عوامل بررسی تأثیر pH اولیه محلول بود، انتخاب pH مناسب باعث می شود راندمان جذب بهینه گردد و افزایش مقدار جذب را به همراه داشته باشد. جاذبها در pH اسیدی یونهای هیدروژن را جذب کرده و یک لایه از بار مثبت می گیرند و جذب کاتیونها مستلزم جابجایی این یونها در روی سطح جاذب است و لذا فرآیند جذب کندتر بوده و پس از آن جذب آنیونها در لایه دیگری صورت می گیرد. در محلولهای بازی جاذبها بار منفی روی سطح خود دارند و جذب کاتیونها بعلاوه بار الکتریکی مخالف راحت تر انجام شده ولی جذب آنیونها کندتر صورت می گیرد (۲۳). در این پژوهش





زائد نیشکر در جذب نیکل (II) در pH بهینه ۵ تا ۷/۵، غلظت ۵۰mg/l، دوز جاذب ۲g/l نشان دادند که زمان رسیدن به تعادل با راندمان بالای ۶۰٪ در مدت زمان ۲۴۰ دقیقه بدست می‌آید (۲۶). در تحقیقی دیگری که سمرقندی و همکاران با استفاده از جاذب خاک اره اصلاح شده در جذب نیکل از محلولهای آبی انجام دادند زمان تماس بهینه در pH برابر با ۷ و غلظت ۶۰mg/l و جرم جاذب ۰/۶g/100ml با راندمان ۸۰٪ در ۲۴۰ دقیقه بدست آمده است (۱۱). زمان تعادل بدست آمده در مطالعه حاضر بدلیل سرعت جذب بیشتر در مقایسه با زمان تعادل پژوهش‌های فوق‌الذکر بسیار کوتاه‌تر می‌باشد. همچنین معادلات سینتیک جذب برای غلظت مورد مطالعه (۵۰mg/l) نشان داد که جذب یون نیکل بر روی گرانول پوست گردو از هر دو معادله شبه درجه اول و شبه درجه دوم تبعیت می‌کند (جدول ۲). در مدل شبه درجه اول سرعت تغییرات حذف جسم حل شده در زمان بطور مستقیم متناسب با تغییرات در غلظت اشباع و مقدار برداشت جاذب با زمان می‌باشد (۲۸) و در مدل شبه درجه دوم فرض بر این است که گام تعیین کننده سرعت واکنش ممکن است مربوط به جذب شیمیایی باشد که نیروی کوالانسی را از طریق به اشتراک گذاشتن یا تبادل الکترون‌ها بین جاذب و جذب شونده درگیر می‌نماید (۲۹). گزارش مشابهی در مطالعه مالکوک و نهوگلو (2010) توسط زاندا ت بلوط در جذب نیکل (II) آورده شده است (۳۰). نتایج بررسی غلظت محلول نشان داد با افزایش غلظت اولیه نیکل کارایی حذف کاهش یافته است (نمودار ۴). این امر بدلیل این است که جاذب‌ها دارای محل‌های جذب محدودی هستند که با افزایش غلظت آلاینده

جذب یون نیکل توسط گرانول پوست سخت گردو در محدوده pH ۵-۸ و بالاتر از pH<sub>zpc</sub> رخ داده است می‌توان اظهار نمود که در pHهای بیشتر از pH نقطه بار صفر، بدلیل حضور یون OH<sup>-</sup>، تراکم بار منفی در سطح جاذب افزایش می‌یابد و چون یون نیکل دارای بار مثبت است به سادگی جذب می‌شود و فرایند جذب بصورت شیمیایی صورت می‌گیرد ولی در pHهای اسیدی بدلیل حضور یون H<sup>+</sup> تراکم بار مثبت در سطح جاذب افزایش و بدلیل مثبت بودن بار سطحی یون نیکل یکدیگر را دفع می‌نمایند و فرایند جذب کاهش می‌یابد و حداقل درصد جذب انجام شده بصورت فیزیکی است (۲۶). بر همین اساس و به منظور استفاده کمتر از افزودن غلظتهای هیدروکسید سدیم و سولفوریک اسید جهت تنظیم pH محلول که به نوبه خود موجب افزایش هزینه می‌گردد pH بهینه برابر با ۶ در نظر گرفته شد. زمان مورد نیاز برای تعامل بین ماده جاذب و جذب شونده یک عامل مؤثر دیگری است که باید در مطالعات جذب بررسی شود. نتایج این مطالعه نشان داد با افزایش زمان تماس راندمان حذف افزایش یافته و پس از ۹۰ دقیقه به تعادل می‌رسد (نمودار ۳).

واضح است که در مراحل اولیه جذب تعداد زیادی از سایت‌های سطحی در دسترس هستند ولی با گذشت زمان سایت‌های سطحی باقیمانده به سختی اشغال می‌شوند؛ زیرا نیروی دافعه بین ملکولهای آلاینده و جسم جاذب افزایش می‌یابد (۲۷). مطالعات مشابهی توسط پژوهشگران برای بررسی تأثیر زمان تماس بر میزان حذف فلزات سنگین صورت گرفته و نتایج حاصل از آنان متنوع است، بعنوان مثال در مطالعه‌ای کریشان و همکاران با استفاده از مواد



افزایش مقدار دوز جاذب، به دلیل بسیار بالا بودن مساحت سطح نمونه، تعداد مکان‌های فعال برای کمپلکس نمودن یون‌های فلزات افزایش می‌یابد و موجب افزایش فرآیند جذب می‌شود و هنگامی که مقدار جاذب به حداکثر کارایی خود ۱ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر می‌رسد، تعداد مکان‌های فعال موجود بر سطح جاذب پاسخگوی تعداد یون‌های فلزات موجود در محلول در فرآیند جذب تعادلی است. بنابراین مقدار بهینه جاذب  $0.4 \text{ g}/100\text{ml}$  با راندمان ۹۲٪ در نظر گرفته شد.

محققینی چون حیدری و همکاران در جذب یونهای نیکل، سرب و کادمیوم توسط جاذب اصلاح شده MCM-41 به روش شیمیایی و همچنین سمرقندی و همکاران در جذب یون نیکل توسط خاک اره اصلاح شده به نتایج مشابهی دست یافته‌اند (۱۱،۳۳).

نتایج این تحقیق نشان داد که گرانول تهیه شده از پوست سخت گردو می‌تواند بعنوان یک جاذب طبیعی ارزان قیمت و بسیار مؤثر در حذف یون نیکل از محلولهای آبی به کار رود. حداکثر راندمان حذف نیکل در محدوده  $\text{pH}=(5-8)$  و بالاتر از نقطه بار صفر جاذب یا همان  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  رخ داد که این موضوع حاکی از شیمیایی بودن فرآیند جذب سطحی است؛ ضمن اینکه نیاز به استفاده کمتر از اسید و باز برای تنظیم  $\text{pH}$  و کاهش هزینه را فراهم می‌سازد. در این مطالعه مقدار  $4 \text{ g}/\text{l}$  جاذب و زمان تماس ۹۰ دقیقه بعنوان شرایط بهینه تعیین شد. با توجه به ضرایب همبستگی می‌توان نتیجه گرفت که داده‌های تعادلی و سینتیکی فرآیند جذب از ایزوترم لانگمویر و مدل سینتیکی شبه درجه اول و دوم پیروی می‌کند.

ظرفیت آنها سریعتر اشباع شده و راندمان حذف کاهش خواهد یافت (۳۱). نتایج مشابهی در پژوهش‌های متعدد جذب نیکل توسط زائادات بلوط (۳۰)، زغال مشتق شده از خاکستر (۳۲)، جاذب اصلاح شده MCM-41 به روش شیمیایی (۳۳) و خاکستر زغال (۳۴) بدست آمده است. ایزوترمهای جذب، جزء ملکولهای جاذب در شرایط تعادلی بین فاز مایع و جامد را نشان می‌دهند، اساس ایزوترمها در توصیف رفتارهای جزء جذب شونده و جاذب و همچنین ارائه مهمترین طرح از نوع جذب می‌باشد (۳۵).

در مدل لانگمویر، یک لایه از ملکولهای ماده حل شده جذب جاذب شده و در تمامی سطوح جاذب، مقدار انرژی جذب یکسان و پیوندهای جذب برگشت پذیر فرض می‌شوند و در مدل فروندلیچ، مناطق موجود روی سطح جسم جاذب، یکنواخت نبوده و قدرت جذب متفاوتی دارند (۳۶). نتایج حاصل از مطالعات ایزوترمی نشان داد که ضریب همبستگی معادله ایزوترمی لانگمویر در حد بالایی ( $R=0.99$ ) قرار دارد، بنابراین می‌توان گفت که حذف یون نیکل بصورت تک لایه‌ای و از معادله ایزوترمی لانگمویر پیروی می‌کند (جدول ۱). مطالعه مالکوک و ونه‌گلو در جذب یون نیکل بر روی زائادات بلوط نیز با ایزوترم لانگمویر مطابقت دارد (۳۰).

چهارمین عامل مورد بررسی جرم جاذب بود همانطور که در نمودار ۵ نشان داده شده است با افزایش دوز جاذب در محدوده  $1-0.1 \text{ g}/100\text{ml}$  راندمان حذف از ۳۰٪ تا ۹۸٪ افزایش یافت. این افزایش جذب می‌تواند به دلیل افزایش سطح در دسترس برای جذب باشد (۲۶). نتایج حاصل مؤید این موضوع است که با



## تشکر و قدردانی

نویسنده مقاله لازم می داند از مسئول محترم آزمایشگاه شیمی محیط؛ سرکار خانم مهندس طالبی و پرسنل محترم آزمایشگاه دانشکده بهداشت یزد که همکاری لازم را مبذول داشته‌اند، تشکر و قدردانی نماید.

## References

- 1- Choi HD, Cho JM, Baek K, Yang JS, Lee JY. Influence of cationic surfactant on adsorption of Cr (VI) onto activated carbon. *Journal of hazardous materials* 2009; 161(2):1565-8.
- 2- Ghasemi N, Ghasemi M, Wan Alavi SR, Abdul Manan Z. Removal of Nickel (II) from aqueous solution by activated carbon prepared from Askari grape dust. *Proceedings of the 6th international conference on process systems engineering (PSE ASIA): 2013 June. 25-27: kuala Lumpur, Malaysia.*
- 3- Afzali D, Jandaghi N, Ali Taher M. Flame atomic absorption spectrometric determination trace amounts of Nickel in water samples after solid-phase extraction and preconcentration onto IR-120 Amberlite resin modified with (5- 4-dimethyl amino-benzylidene)-rhodanin. *Journal of the chilean chemical society* 2011; 56(1):591-4.
- 4- Callahan MA. Water-related environmental fate of 129 priority pollutants. Office of water planning and standards, Office of water and waste management, US environmental protection agency, 1979.
- 5- Garba Z, Ugbaje C, Abdullahi A, Garba N. Chromium, Nickel and Zinc levels from canned and non-canned beverages in Zaria, Kaduna state, Nigeria. *Bayero journal of pure and applied sciences* 2014; 6(1):174-8.
- 6- World Health Organization. Guidelines for drinking water quality, recommendations, vol(1) 3<sup>rd</sup> ed. WHO: Geneva; 2004:184-96.
- 7- Rowe DR, Abdel-Magid IM. Handbook of wastewater reclamation and reuse. CRC Press, 1995.
- 8- Ghasemi N, Ghasemi M, Khosravi-Fard Y. The sorption of Ni (II) by grape shell ash from aqueous solution: kinetic and thermodynamic studies. *Indian journal of materials science*, 2013.
- 9- 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*, 2012.
- 10- Wan Ngah WS, Hanafiah MAKM. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Bioresource technology* 2008; 99(10):3935-48.



- 11- Samarghandi M, Azizian S, Siboni M, Jafari S, Rahimi S. Removal of divalent nickel from aqueous solutions by adsorption onto modified holly sawdust: equilibrium and kinetics. *Iranian journal of environmental health science & engineering* 2011; 8(2):167-74.
- 12- Shamohammadi S, Salari BM. Removal of nickel from aqueous solution by hard shell pistachios. *journal of Water & Wastewater* 2011; 86(2): 80-87. [Persian]
- 13- Gönen F, Serin DS. Adsorption study on orange peel: removal of Ni (II) ions from aqueous solution. *African journal of biotechnology* 2014; 11(5):1250-8.
- 14- Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource technology* 2006; 97(9):1061-85.
- 15- Ding D, Zhao Y, Yang S, Shi W, Zhang Z, Lei Z, Yang Y. Adsorption of Cesium from aqueous solution using agricultural residue–Walnut shell: equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. *journal of water research* 2013; 47(7):2563-71.
- 16- Wang XS, Li ZZ, Tao SR. Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull. *Journal of environmental management* 2009; 90(2):721-9.
- 17- Ali mohamadi Z, Yonesi HA, Bahramifar N. Use of activated walnut shell by phosphoric acid for removal of color from textile factory waste. *International E-Conference on Green Economics* 2014; Babolsar Iran, Toroudshomal research company. Available from: [http://www.civilica.com/Paper-GETOROUD01GETOROUD01\\_039.html](http://www.civilica.com/Paper-GETOROUD01GETOROUD01_039.html). [Persian]
- 18- Dorani A. Preparation nanoporous of activated carbon from walnut shell. *Journal of modern agricultural technology newsletter* 2014; 12(5):1-6. [Persian]
- 19- Muthukrishnan P, Jeyaprabha B, Prakash P. Mild steel corrosion inhibition by aqueous extract of *Hyptis Suaveolens* leaves. *International journal of industrial chemistry* 2014; 5(1):1-11.
- 20- Stuart B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. England: John Wiley & Sons Ltd, 2004.
- 21- Pavia D, Lampman G, Kriz G, Vyvyan J. *Introduction to spectroscopy*. cengage learning, 2008.
- 22- Coates J. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. *Encyclopedia of analytical chemistry*, 2000.
- 23- Abedi M, Salmani MH, Reisi Z. Cadmium removal from aqueous solution by magnetic iron bioadsorbent. *Journal of applied chemistry* 2013; 8(28): 91-105.



- 24- Mukherjee S, Kumar S, Misra AK, Acharya PC. Removal of aqueous nickel (II) using laterite as a low-cost adsorbent. *Water environment research* 2006; 78(11):2268-75.
- 25- Yadav S, Srivastava V, Banerjee S, Gode F, Sharma YC. Studies on the removal of Nickel from aqueous solutions using modified riverbed sand. *Environmental Science and Pollution Research* 2013; 20(1):558-67.
- 26- Krishnan KA, Sreejalkshmi KG, & Baiju RS. Nickel(II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith. *Bioresource technology* 2011; 102(22):10239-47.
- 27- Gönen F, Serin DS. Adsorption study on orange peel: removal of Ni (II) ions from aqueous solution. *African journal of biotechnology* 2014; 11(5):1250-8.
- 28- Jafari Mansoorian H, Mahvi AH, Kord Mostafapoor F, Alizadeh M. Equilibrium and synthetic studies of methylene blue dye removal using ash of walnut shell. *Journal of Health in the field* 2013; 1(3):48-55. [Persian]
- 29- Kermani M, Gholami M, Gholizade A, Farzadkia M, Esrafil A. Effectiveness of Rice Husk Ash in Removal of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions, Equilibrium and Kinetics Studies. *Journal of Health & Environment* 2012; 5(1):107-20. [Persian]
- 30- Malkoc E, and Yasar N. Nickel(II) adsorption mechanism from aqueous solution by a new adsorbent Waste acorn of *Quercus ithaburensis*. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 2010; 29(3):297-306.
- 31- Zhao Y, Wang J, Luan Z, Peng X, Liang Z, Shi L. Removal of phosphate from aqueous solution by red mud using a factorial design. *Journal of hazardous materials* 2009; 165(1):1193-9.
- 32- Malarvizhi TS, and Santhi T. Removal of Ni (II) ions From aqueous solution onto lignite fired fly ash. *Journal of chemistry and environment* 2013; 17(3):10-17.
- 33- Heidari A, Younesi HA, Mehraban Z. Removal of Cd(II), Ni(II), and Pb(II) ions in an aqueous solution by chemically modified nanoporous MCM-41. *Journal of water & wastewater* 2010; 21(1):25-33. [Persian]
- 34- Elenora S, and Kalembkiewicz j. Adsorption Ni(II) and Cu(II) ions from aqueous solution by coal fly ash. *Journal of environmental chemical engineering* 2013; 1(3):581-8.
- 35- Caner N, Kiran I, Ilhan S, Iscen CF. Isotherm and kinetic studies of burazol Blue ED dye biosorption dried anaerobic sludge. *Journal of hazardous materials* 2009; 165(1):279-84.
- 36- Osman G, Sahmurova A, Suayip K. Removal of Reactive Red 198 from aqueous solution by *Potamogeton crispus*. *Journal of chemical engineering* 2011; 174(2):579-85.



## Usage of Walnut shell granule's as a Natural Adsorbent for Removal of Nickel from Aqueous Solutions

Ghaneian MT(Ph.D)<sup>1</sup>, Salmani MH(M.Sc)<sup>2</sup>, Ehrampoush MH(Ph.D)<sup>3</sup>, Dehghani A(Ph.D)<sup>4</sup>, Soltani nezhad E(M.Sc)<sup>5</sup>

1. Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Shahid Sadoughi University of Medical Science, yazd, Iran.
2. Instructor, Department of Environmental Health Engineering, Shahid Sadoughi University of Medical Science, yazd, Iran.
3. Professor, Department of Environmental Health Engineering, Shahid Sadoughi University of Medical Science, yazd, Iran.
4. Assistant Pofessor, Department of Biostatistics and Epidemiology, Shahid Sadoughi University of Medical Science, yazd, Iran.
5. Corresponding Author: M.Sc student in Environmental Health Engineering, Shahid Sadoughi University of Medical Science, yazd, Iran.

### Abstract

**Introduction:** Increasing environmental pollution by heavy metals caused serious concerns due to carcinogenic properties, their biological accumulation and inseparability. Nickel was one of the most common pollutants priority in the environment that its elimination is very important. There is several methods to remove and isolation heavy metal ions from aqueous solution that the most of these methods are used in high concentrations of metals and has disadvantages such as high cost of equipment and operations, sludge production or toxic waste, energy and high space requirements. Between these methods, the process of adsorption has attracted the attention of many fans; because a simple, low-cost and effective to remove heavy metal ions in low concentrations and average. The purpose of this study is survey the efficiency of adsorption of Nickel ions from aqueous solutions by walnut shell granule's.

**Methods:** This study was a fundamental and experimental research that adsorption process is interrupted, in laboratory conditions were examined, with an emphasis on the effects of various parameters such as pH, contact time, initial concentration of Nickel and adsorbent dosage on the adsorption efficiency. At each stage of tests were investigated; 100ml of solution containing specified initial concentration of Nickel and with the preferred level of pH(2-8), reaction time(10-30min), initial concentration(10-100mg/l) and the adsorbent dosage(0.1-1g), then the results was fit by Langmuir & Freundlich isotherm also first & second pseudo kinetics.

**Conclusion:** The results showed that the maximum efficiency of adsorption of Nickel was in the range of pH 5 to 8, adsorbent dose 0.5g/100ml and 90 minutes contact time. Moreover seen that data of adsorption followed the Langmuir isotherm with a correlation coefficient of  $r^2=0.99$  and the first pseudo kinetics ( $R^2=0.9922$ ) & second pseudo kinetics ( $R^2=0.9937$ ).

**Results:** Based on the results of this study may suggest that walnut shell granule's is ideal as a natural adsorbent to remove Nickel from aqueous solutions. And it's recommenden because of the ability to adsorb up to other environmental contaminants.

**Keywords:** Adsorption, walnut shell granule's, Nickel, natural adsorbent, aqueous solution.