



Research Paper

Removal of Cu(II) and Ni(II) Metal Ions from Aqueous Solutions Using Modified Hydroxyapatite by Zero-Valent Iron Nanoparticles

Mohammad Javad Amiri

Assoc. Professor, Department of Water Engineering, Faculty of Agriculture, Fasa University, Fasa, Iran

Paper information

Received: April 01, 2022

Revised: May 24, 2022

Accepted: May 25, 2022

Keywords:

Adsorption

Entropy

Isotherm

Kinetics

ZVI Nanoparticles

*Corresponding author:

mj_amiri@fasau.ac.ir



Abstract

In this study, hydroxyapatite-supported zero-valent iron nanoparticle was synthesized by the sodium borohydride reduction method. To evaluate the performance of adsorbent for the removal of Cu(II) and Ni(II) ions, the influence of different sorption parameters, such as contact time, temperature, initial concentration of metal ions, the dosage of adsorbent, and pH value of the solutions were investigated. The highest removal efficiency of both metals occurred under the optimal conditions of 7, 45 min, 0.1, 50 °C, and 5 mg/l for pH, contact time, adsorbent mass, temperature, and initial concentration, respectively. The kinetic and equilibrium data were well fitted by the pseudo-second-order model and Langmuir- Freundlich model, respectively. The maximum adsorption capacities of adsorbent towards Cu(II) and Ni(II) were 138 and 108 mg/g, respectively. The results indicated that the adsorbent could remove the majority of metals (95%) within 40 min without pH control. Thermodynamic parameters, i.e., ΔG° , ΔH° , and ΔS° , indicated that the sorption process was spontaneous and thermodynamically favorable.

© Authors, Published by **Environment and Water Engineering** journal. This is an open-access paper distributed under the CC BY (license <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



Introduction

Iran is facing water shortage issues due to the low precipitation and high evaporation. Moreover, agricultural, domestic and industrial sectors compete for limited water resources. Thus, to overcome this problem the use of unconventional water resources such as industrial wastewater, domestic wastewater, and saline water can play an important role in satisfying the increasing water requirements. Among these sources, industrial wastewater constitutes the major source of various kinds of heavy metals. Among the heavy metals, Cu(II) and Ni(II) due

to their toxicity, bioaccumulation, and environmental effects on living organisms, are more important. Various techniques, including coagulation, chemical precipitation, electrochemical treatment, flotation, ion exchange, membrane filtration, and adsorption have been applied to remove heavy metals from contaminated waters. However, the adsorption technique is one of the most effective methods due to its simplicity, high efficiency, low cost, and applicability for multiple reuses. Every year in Iran, a large number of ostrich birds are slaughtered for meat, and very large quantities of



the bone are produced day by day. These animal by-products can be used as a source of hydroxyapatite for heavy metal removal due to their natural, readily available, high adsorption capacity, and low cost. However, hydroxyapatite has the general disadvantage of being difficult to separate from the adsorbed pollutants. In order to improve its applicability for the treatment of wastewater, various composite adsorbents which incorporate hydroxyapatite nanoscale zerovalent iron (nZVI) have been reported. Poor mechanical strength, aggregation, and low durability of uncoated nZVI can be solved by the immobilization of nZVI on porous materials such as hydroxyapatite. So, the goal of this work is to evaluate the performance of modified hydroxyapatite by nZVI particles for the removal of Cu(II) and Ni(II) ions in a batch reactor.

Material and Methods

Hydroxyapatite was provided under laboratory conditions. At first, fresh ostrich bone wastes obtained from local butcher's store was rinsed several times with water and removed from fat and residual protein pieces by boiling them in water for 2 hr. Then, the bones were dried in the oven at 70°C overnight. The burning of dried bones was performed using an air furnace at 550°C for 24 h. The white powder was transferred to the vacuum desiccator and dried in the oven at 60°C. Ostrich bone ash (OBA) was synthesized as the following method: FeCl₃.6H₂O was dissolved into a mixture of ethanol and water in a 4:1 (v/v) (72 ml ethanol + 18 ml deionized water), next the OBA was added to this solution and the mixture is left in an ultrasonic shaker for 30 min in order to disperse the biomaterial grains. At the same time, NaBH₄ was dissolved in 100 ml of deionized water in order to prepare the sodium borohydride solution. Then borohydride solution was added dropwise into the aqueous Fe(III)-OBA mixture and the contents were mixed uniformly under nitrogen using an eclectic stir bar. The black solid produced by nZVI was observed promptly following the addition of the first drop of NaBH₄ solution. Since the whole addition of the NaBH₄ solution, the mixture is left for a further 120 min of stirring and then filtered. Immobilization of nZVI on the OBA was denoted as OBA/nZVI. Adsorption experiments of Ni(II) and Cu(II) ions were conducted by adding 0.1 g of adsorbents to flasks with 30 ml of the metal pollutant, at a concentration of between 5 and 1000 mg L⁻¹, at a controlled temperature of 25°C, under batch

conditions. The flasks were shaken in a shaker at 200 rpm at 25°C. After shaking, the adsorbents were immediately filtered from the solution through Whatman filter paper No. 42 and finally metal ion concentrations were measured. Each experiment was performed in triplicate and the average of the results was recorded. The adsorption capacities of the samples (mg/g) were calculated according to Eq. (1):

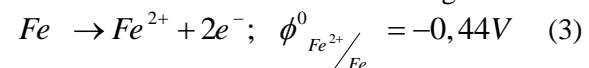
$$q_e = \frac{(C_o - C_e) V}{m} \quad (1)$$

where, C_o and C_e are initial and equilibrium concentrations (mg/l), V is volume of the solution (l), and m is the weight of the adsorbent (g). The sorption percentage (%) of metal ions was calculated according to Eq. (2):

$$E (\%) = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

Results

Fe⁰ can operate as an active electron donator for the reduction of any pollutants which have a greater reduction potential than -0.44 V. In previous studies, it is demonstrated that the removal mechanism of metal ions that have a highly more positive standard reduction potential than Fe is predominantly reduction. In fact, OBA/nZVI composite has a considerably low standard reduction potential which can act as an efficient and eco-friendly electron donor to Ni(II) and Cu(II) ions, transforming metal ions to their reduced form, whereas iron is converted from Fe to Fe²⁺ accordance with the following reaction:



Therefore, each metal ion, which has a more positive standard reduction potential than -0.440 V can be undergone reduction by Fe. OBA/nZVI could remove Ni(II) and Cu(II) ions with standard reduction potential more positive than Fe. The results indicated that the standard reduction potential order of the metal ions, that is, the standard reduction potential of Ni(II) and Cu(II) is more positive than Fe. The reaction of OBA/nZVI composite for these metals comprises two possible mechanisms. The first mechanism is direct reduction by Fe⁰. The adsorption of these ions by OBA/nZVI composite with standard reduction potential is greatly more positive than Fe is mostly the first mechanism. The second mechanism is the initial sorption of metals on the core-shell of nZVI followed by the reduction of adsorbed metals with Fe²⁺-denoted adsorption/reduction.

In general, the reduction of Ni(II) and Cu(II) ions by OBA/nZVI is as Eqs. (4) and (5):



The kinetic data indicated a good accord with the pseudo-second-order model with R^2 of 1 and RMSE of 0.08. The equilibrium sorption data show that the Langmuir – Freundlich isotherm model satisfactorily explained the experimental results. The thermodynamic findings indicate that the sorption process was endothermic and spontaneous in nature.

Conclusions

The performance and effectiveness of OBA/nZVI biocomposite as an efficient and eco-friendly adsorbent for the removal of Ni(II) and Cu(II) ions from wastewater were investigated. The effect of initial Ni(II) and Cu(II) ions

concentrations, pH, contact time, temperature, and adsorbent dosage is also studied. Low durability, aggregation, oxidation, and poor stability of the uncoated nZVI are the major problems of these particles for applications to in situ groundwater remediation which could be easily solved by stabilization of nZVI on the OBA surface. In view of the practical application of adsorbent, OBA/nZVI composite can be applied in permeable reactive barriers.

Data Availability

The data used in this research are presented in the text.

Conflicts of interest

The authors of this paper declared no conflict of interest regarding the authorship or publication of this article.



ISSN: 2476-3683

محیط‌زیست و مهندسی آب

Homepage: www.jewe.ir

مقاله پژوهشی

حذف یون‌های فلزی نیکل و مس از محلول‌های آبی با استفاده از هیدروکسی آپاتیت اصلاح شده به وسیله نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی

محمدجواد امیری

دانشیار، گروه علوم و مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فسا، فسا، ایران

اطلاعات مقاله

چکیده

تاریخ دریافت: [۱۴۰۱/۰۱/۱۲]

تاریخ بازنگری: [۱۴۰۱/۰۳/۰۳]

تاریخ پذیرش: [۱۴۰۱/۰۳/۰۴]

واژه‌های کلیدی:

ایزوترم

جذب

سنتیک

نانوذرات آهن صفر ظرفیتی

*نویسنده مسئول:

mj_amiri@fasau.ac.ir

در این پژوهش نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به روش احیای کلرید فریک به وسیله بوروهیدرید سدیم سنتز و بر روی هیدروکسی آپاتیت تثبیت شد. به منظور ارزیابی جاذب در حذف فلزات سنگین مس و نیکل، اثر پارامترهای مختلف جذب مانند زمان تماس، دما، غلظت اولیه یون‌های فلزی، میزان جاذب و pH مورد بررسی قرار گرفت. بالاترین میزان راندمان جذب هر دو فلز در حالت pH برابر با ۷، زمان ماند برابر با ۴۵ min، دمای ۸۰ °C، میزان جاذب ۰/۱ g و غلظت اولیه ۵ mg/l به دست آمد. نتایج نشان داد که داده‌های سینتیک و ایزوترم جذب به ترتیب به خوبی از معادلات شبه مرتبه دوم و لانگمویر- فروندلیچ پیروی نمودند. حداکثر ظرفیت جذب جاذب برای حذف فلزات مس و نیکل به ترتیب ۱۳۸ و ۱۰۸ mg/g به دست آمد. نتایج نشان داد که جاذب به دلیل سطح مخصوص و واکنش پذیری زیاد در مدت زمان ۴۵ min بدون کنترل pH قادر به حذف بیش از ۹۵٪ فلزات فوق است. بررسی تغییرات پارامترهای ترمودینامیکی نظیر تغییرات آنتالپی، آنترپی و انرژی آزاد گیبس نشان داد که جذب به لحاظ ترمودینامیکی مطلوب بوده و از طریق فرآیندهای خودبه‌خودی رخ داد.

۱- مقدمه

ورود بی‌رویه این عناصر به روش‌های مختلف به محیط‌زیست جلوگیری می‌کنند. یکی از راه‌های ورود این عناصر به محیط‌زیست پساب با تصفیه ناقص یا تصفیه نشده بعضی از صنایع است که در فرآیند خود با این عناصر کار می‌کنند. روش‌های مختلفی مانند ته‌نشینی با آهک (Wang and Chen 2009) اسمز معکوس (Mohsen-Nia et al. 2007) تبادل یونی (Amin et al. 2015) و جذب توسط کربن

فلزات سنگین یکی از آلاینده‌های پایدار غیرقابل تجزیه زیستی می‌باشند که می‌توانند در محیط‌زیست به آب و خاک وارد شده و از طریق جذب گیاه وارد زنجیره غذایی شوند. بنابراین برای هر کدام از فلزات سنگین حدی تعیین شده است که بالاتر از آن می‌تواند سمی و خطرناک باشد (Dong et al. 2010; Bahrami et al. 2021). امروزه سازمان‌هایی که حفاظت از محیط‌زیست را بر عهده دارند با وضع قوانینی از



جهانی حد مجاز فلز مس را در آب آشامیدنی $1/3$ و 0.1 mg/L اعلام کرده است (Paul 2017). استفاده از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی (nZVI) در ۱۰ year اخیر موضوع تعداد زیادی از تحقیقات بوده و به‌عنوان یکی از جدیدترین روش‌ها در تصفیه و حذف آلاینده‌ها از آب و فاضلاب مقبولیت‌هایی پیدا کرده است (Eslamian et al. 2013). نانوذرات آهن به دلیل اندازه کوچک و ساختار مولکولی و اتمی منحصر به فرد خود از ویژگی‌های مکانیکی، مغناطیسی، نوری، الکترونیک، کاتالیتیک و شیمیایی مشخص و ویژه‌ای برخوردار هستند که سبب کاربرد رو به رشد آن‌ها در تصفیه آلاینده‌های زیست‌محیطی شده است (Eslamian et al. 2013). در تحقیقات متعددی نشان داده شده است که nZVI دارای کارایی بالایی در حذف فلزات سنگین (Gil et al. 2016; Poguberović et al. 2018; et al. 2018) و ترکیبات آلی و غیر آلی می‌باشد (Raychoudhury and Scheytt 2013). استفاده از نانوذرات در عمل دارای محدودیت‌هایی می‌باشد که می‌توان به اکسیدشدن، تجمع و انتخاب‌پذیری این ذرات اشاره نمود (Zhang et al. 2010; Zhang et al. 2011). با تثبیت nZVI بر روی یک جاذب زیستی (زیست مواد)، به راحتی می‌توان به پایداری این مواد در صنعت کمک کرد و این جاذب را برای رفع آلودگی صنعتی و کشاورزی به کار برد. علاوه بر این محدودیت‌های این ذرات را از قبیل اکسیدشدن و تجمع رفع نمود (Amiri et al. 2017b; Ma et al. 2020). به‌منظور حذف یون فسفات از محیط آبی، نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی را بر روی بستر بیوجار تثبیت کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که ظرفیت جذب $12/4 \text{ mg/g}$ بوده و جاذب دارای قابلیت احیای بالا می‌باشد می‌باشد. در پژوهشی دیگر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بر روی بستر کربن فعال تثبیت و از آن جهت جذب و احیای Cr(VI) استفاده شد. نتایج تحقیق آن‌ها نشان داد که جاذب دارای راندمان جذب 68% حتی بعد از ۵ بار استفاده متوالی می‌باشد (Mortazavian et al. 2018). (Ghafoor and Ata 2017) نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ را برای حذف یون‌های فلزات سنگین کادمیم و نیکل مورد بررسی قرار دادند. نانو ذرات Fe_3O_4 با روش هم‌رسوبی شیمیایی تهیه شد و سطوح نانو ذرات با یک لایه محافظ نانو سیلیکا پوشانده شده و با اصلاح سطح به‌وسیله مالیک اسید،

فعال (Kadirvelu et al. 2000) برای کاهش مقدار این فلزات از پساب وجود دارد، ولی استفاده از این گونه روش‌ها در سطح وسیع هزینه‌های زیادی را ایجاد می‌کند. در سال‌های اخیر فرآیند جذب سطحی به‌طور وسیعی مورد مطالعه قرار گرفته است (Wang and Chen 2009). فرآیند جذب بازدهی بالایی داشته، مقرون به‌صرفه بوده و اجرای آن به‌آسانی امکان‌پذیر است (Arshadi et al. 2014). جذب مورد استفاده را نیز می‌توان طی یک فرآیند جذبی مناسبی دوباره احیاء کرد که از نظر اقتصادی مقرون به‌صرفه است (Ma et al. 2020; Gil et al. 2018).

نیکل یک عنصر سنگین و سمی در محیط‌زیست است که معمولاً به‌صورت یون دو ظرفیتی به‌وفور در فاضلاب‌های صنعتی یافت می‌شود (Efecan et al. 2009). قرار گرفتن در معرض غلظت‌های زیاد نیکل منجر به بروز سرطان‌های ریه، استخوان و بینی می‌شود (Shamohammadi and Bardsiri 2011). منبع اصلی نیکل، فاضلاب خروجی حاصل از فرآیندهای صنعتی است. اما ترکیب‌های نیکل، عمدتاً در نتیجه بهره‌برداری از معادن، صنایع باتری‌سازی، ریخته‌گری، تصفیه‌خانه‌های نقره، و الکتروانداخت وارد محیط‌زیست می‌شوند (Efecan et al. 2009). سازمان بهداشت جهانی نیز نیکل را به‌عنوان یک آلاینده مهم و خطرناک معرفی کرده و حداکثر مقدار مجاز آن در آب آشامیدنی از نظر اتحادیه اروپا $50 \mu\text{g/L}$ است (Shamohammadi and Bardsiri 2011). مقدار غلظت نیکل در فاضلاب‌های صنعتی در محدوده $2/4 \text{ mg/L}$ تا 900 mg/L گزارش شده است (Shamohammadi and Bardsiri 2011).

مس برای زندگی و سلامت انسان ضروری است، اما مانند تمام فلزات سنگین، به‌طور بالقوه سمی است. از مهمترین اثرهای آن می‌توان اختلال در سیستم عصبی، اختلال در سیستم گوارشی، صدمه به کلیه‌ها، کبد و آسیب گسترده مویرگی را نام برد (Hamdy 2021; Harman and Genisoglu 2016). پساب فرآیندهای صنعتی شامل صنایع آبکاری، رنگ، کود، پلاستیک، و فرآیندهای تولید مواد شیمیایی با استفاده از فلز مس به‌عنوان کاتالیزور مهمترین مسیر ورود مس به سیستم‌های آبی توسط انسان محسوب می‌شوند (Hamdy 2021; Harman and Genisoglu 2016). آژانس حفاظت محیط‌زیست و سازمان بهداشت

¹Nano zerovalent iron (nZVI)

می‌باشد. با ایجاد توده ذرات آهن در اثر هم‌آوری نانوذرات میل ترکیبی این مواد بسیار کاهش یافته و در این راستا کارایی این ذرات نیز کاهش چشم‌گیری خواهد داشت. با توجه به دلایل بالا، هدف این پژوهش تثبیت nZVI و تعیین کارایی آن در حذف فلزات سنگین نیکل و مس بود. همچنین خصوصیت‌یابی بستر و پارامترهای مؤثر بر جذب مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- جذب زیستی

پس از تهیه استخوان شترمرغ از مغازه قصابی و تمیز کردن چربی و گوشت، آن را شسته و برای از بین بردن بو زیر نور آفتاب قرار داده شد. سپس در آن در دمای 80°C خشک گردید. در ادامه آسیاب شده و از الک شماره ۳۵ (قطر mm ۰/۵) عبور داده شد. پودر استخوان خشک شده در کوره به مدت ۲۴ h با دمای 550°C در مجاورت اکسیژن سوزانده شد. خاکستر حاصله را OBA نام‌گذاری کرده و توسط آب دو بار تقطیر شسته، تا علاوه بر از بین بردن ناخالصی‌های موجود در سطح OBA، pH زه‌آب آن نیز بین 7 ± 0.2 تثبیت شود. در انتها آن را روی پمپ خلأ قرار داده و سپس در آن به مدت ۲۴ h با دمای 60°C خشک شد.

سنتر و تثبیت nZVI با استفاده از روش پیشنهاد شده توسط Zhang et al. (2011) انجام شد. مقدار g ۱۰ از OBA و mm ۲۵ از محلول حاوی نانوذرات آهن، که با استفاده از پیش ماده $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ سنتز شدند، به یک بشر شیشه‌ای mm ۲۵۰ اضافه شد. لازم به ذکر است که نانوذرات آهن با ظرفیت صفر از طریق احیاء آهن سه‌ظرفیتی به آهن صفر ظرفیتی به‌وسیله واکنش احیایی فریک کلرور با سدیم بوروهیدرید (NaBH_4) تحت واکنش ارائه‌شده در رابطه (۱) تولید شد.



بوته چینی در کوره در دمای 150°C به مدت ۸-۶ h قرار داده شد تا خشک شود. لازم به ذکر است که در تمام مراحل برای ساخت محلول فریک کلرید از آب دی‌یونیزه با گاز نیتروژن و به‌منظور ساخت محلول سدیم بوروهیدرید از سود 0.1 M (NaOH) استفاده شد (Gil et Zhang et al. 2010; al. 2018). جذب تثبیت شده OBA-nZVI نام‌گذاری شد.

منجر به افزایش جذب شد. حداکثر ظرفیت جذب برای کادمیم و نیکل به ترتیب $81/627$ و $63/995\text{ mg/g}$ به‌دست آمد. ظرفیت جذب فلز با افزایش pH از ۱ تا ۶ افزایش یافته و جذب بعد از ۳۰ min به تعادل رسید. Amiri et al. (2018) شیبه‌سازی حذف کادمیم از محیط آبی را به‌وسیله نانوذرات آهن تثبیت شده توسط حل عددی مدل توازن جرم در یک بستر با بار ثابت انجام دادند. نتایج آن‌ها نشان داد که نانو ذرات آهن تثبیت شده دارای قابلیت بالایی در جذب یون‌های کادمیم در ستون داشته و مدل به‌خوبی داده‌های اندازه‌گیری شده را پیش‌بینی نمود.

هیدروکسی‌آپاتیت جزء معدنی و اصلی تشکیل‌دهنده استخوان می‌باشد که در درمان ضایعات استخوان و یا ارتوپدی به علت زیست‌سازگاری آن کاربرد فراوان دارد. یک روش جایگزین و مناسب برای تولید هیدروکسی‌آپاتیت استخراج آن از منابع طبیعی مانند ضایعات استخوان می‌باشد (Bahrami et al. 2021; Amiri et al. 2013). ضایعات استخوان شترمرغ می‌تواند جهت تولید هیدروکسی‌آپاتیت مورد استفاده قرار گیرد (Amiri et al. 2016). به دلیل فراوانی پرورش شترمرغ در ایران (جزء ۱۰ کشور تولیدکننده در دنیا (Amiri et al. 2016)، و همچنین زایدات قابل توجه آن در کشور، لزوم استفاده از آن را ضروری می‌کند. لازم به ذکر است که استفاده از پودر استخوان در تغذیه دام به دلیل بروز بیماری‌های عصبی در دام‌ها و به‌دنبال آن برای انسان، ممنوع شده است (Gil et al. 2018). مطالعات گذشته نشان می‌دهد که nZVI تثبیت شده بر روی هیدروکسی‌آپاتیت یک جاذب با قابلیت احیاء مناسب برای حذف کادمیم (Amiri et al. 2018)، سرب و جیوه (Amiri et al. 2017a) و اورانیوم (Zeng et al. 2019) می‌باشد. آنچه استفاده از این ذرات را به‌تنهایی با مشکل مواجه ساخته است، میل شدید این ذرات به هم‌آوری و اکسید شدن

بعد از این واکنش، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به‌صورت ذرات سیاه‌رنگ بسیار ریز ته‌نشین شد. در ادامه بشر حاوی نانوذرات آهن و بستر روی همزن مغناطیسی قرار گرفته تا مواد داخل آن همگن شود. پس از مدت ۲ h هم‌زمان با هم‌خوردن مخلوط، از گرم‌کن مغناطیسی نیز استفاده شد تا حلال به‌تدریج تبخیر شود. پس از خشک‌شدن، بستر به یک بوته چینی منتقل شده و به‌صورت پودر درآورده شد. سپس

۲-۵- مطالعات سینتیک جذب

برای آزمایش‌های جذب سینتیک، تعدادی ارلن ۲۵۰ mm را اسید شویی و پس از آن با آب مقطر شسته شد. سپس ۱۰۰ mm محلول یون مورد نظر با غلظت ۱۵ mg/l در هر یک از آن‌ها ریخته شد. مقدار ۰/۱ g از جاذب به هر یک از ارلن‌ها اضافه شده و pH آن روی مقدار بهینه، که از آزمایش‌های قبل محاسبه شده تنظیم شد. محلول‌ها برای مدت زمان‌های متفاوت (۵ تا ۳۶۰ min) با سرعت ۱۵۰ rpm روی شیکر به هم زده شد. بعد از سپری شدن زمان‌های فوق، نمونه‌ها به ترتیب از روی شیکر برداشته شده و از قیف شیشه‌ای و کاغذ صافی عبور داده شد. برای اندازه‌گیری مقدار عناصر باقی‌مانده در محلول، از دستگاه جذب اتمی استفاده شد (Amiri et al. 2016; Gil et al. 2018). سپس معادلات سینتیک جذب سطحی بر جاذب‌های مورد مطالعه رسم شد. برازش مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول، و شبه مرتبه دوم به‌منظور بررسی سینتیک جذب مورد استفاده قرار گرفت (Poguberović et al. 2016). مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به‌ترتیب به‌وسیله روابط (۴) و (۵) ارائه می‌شوند.

$$q_t = q_e (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (5)$$

که، q_t برابر است با مقدار فلز جذب شونده در فاز جامد در زمان t (mg/g)، q_e مقدار فلز جذب شونده در فاز جامد در زمان تعادل (mg/g)، K_1 ثابت سرعت شبه مرتبه اول (min⁻¹)، K_2 ثابت سرعت شبه مرتبه دوم (mg/g.min) و t زمان بر حسب min می‌باشد.

۲-۶- بررسی هم‌دماهای جذب سطحی

مقدار ۰/۱ g جاذب توزین گردیده و داخل ارلن‌ها ریخته شد، سپس ۵۰ ml محلول یون مورد نظر با غلظت‌های مختلف عنصر آلاینده در هر یک از آن‌ها ریخته و آن روی مقدار بهینه جذب، که از آزمایش‌های قبل محاسبه شده تنظیم شد. محلول‌ها با سرعت ۱۵۰ rpm روی شیکر به هم زده شد. حال در زمان تعادل تعیین شده در آزمایش‌های جذب سنتیک، نمونه‌ها از روی شیکر برداشته و پس از عبور از کاغذ صافی مقدار عناصر باقی‌مانده در محلول اندازه‌گیری شد. سپس هم‌دماهای جذب سطحی یون مورد نظر بر جاذب‌های مورد استفاده رسم گردید. برازش مدل‌های جذب لانگمویر، و

میزان کلسیم، فسفر و آهن موجود در جاذب سنتز شده به-ترتیب ۲۴/۲، ۱۴/۱ و ۱۸/۹٪ وزنی بود.

۲-۳- خصوصیت یابی OBA-nZVI

به‌منظور تعیین خصوصیات جاذب سنتز شده، آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^۱، طیف‌نگار تفکیک انرژی (EDX)^۲، پراش پرتو ایکس (XRD)^۳، سطح مخصوص جاذب (BET) و نقطه بار صفر بستر (pH_{PZC}) مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۴- آزمایش ناپیوسته

برای آزمایش‌های جذبی، ۰/۱ g جاذب به ۱۰۰ mm محلول ۱۵ mg/l محلول یون مورد نظر اضافه شد و به‌وسیله دستگاه همزن با سرعت ۱۵۰ rpm به مدت ۲۴ h مخلوط شد. پس از عبور نمونه‌ها از کاغذ صافی واتمن ۴۲، یون باقیمانده در محلول‌ها توسط دستگاه‌های ICP-OES، قرائت شد. تمام آزمایش‌ها با دو بار تکرار و همراه با محلول شاهد (محلول یون مورد نظر بدون جاذب) انجام گرفت و تغییر غلظت نسبت به شاهد سنجیده شد. تمام آزمایش‌ها در دمای ثابت و در محدوده ۰/۲ ± ۲۵ °C انجام شد. در نهایت راندمان جذب و مقدار یون جذب شده با استفاده از رابطه‌های (۲) و (۳) محاسبه شد (Zeng et al. 2015; Arshadi et al. 2021).

$$E_a = \frac{C_0 - C_s}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

$$q = \frac{C_0 - C_s}{m} \times V \quad (3)$$

که، E_a = راندمان جذب بر حسب %، q = مقدار یون جذب شد بر حسب mg/g، C_0 = غلظت اولیه یون مورد نظر در محلول بر حسب mg/l، C_s = غلظت ثانویه یون فلز در محلول بر حسب mg/l، m = جرم جاذب بر حسب g و V = حجم محلول بر حسب l می‌باشد. در ادامه آزمایش‌ها اثر پارامترهای مختلف جذب مانند زمان تماس، دما، غلظت اولیه یون‌های فلزی، میزان جاذب، pH، رفتار رقابتی جذب و قدرت یونی مورد بررسی قرار گرفت.

¹Scanning Electron Microscope

²Energy Dispersive X-ray

³X-Ray Diffraction

(et al. 2018).

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

که، R ثابت جهانی گازها (8.314 J/mol.K)، T دما بر حسب کلونین (K)، K_d ضریب توزیع (l/g) که مقدار آن از رابطه (۱۰) به دست می‌آید (Gil et al. 2018).

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (10)$$

که، q_e و C_e به ترتیب غلظت تعادلی یون‌های موجود روی جاذب (mg/g) و در محلول (mg/l) می‌باشند. ارتباط بین ΔG° ، ΔH° و ΔS° می‌تواند به صورت رابطه (۱۱) بیان شود (Gil et al. 2018).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (11)$$

با جایگذاری رابطه (۹) در رابطه (۱۱) و تغییر آرایش تساوی، رابطه (۱۲) حاصل خواهد شد (Gil et al.; 2018):

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (12)$$

۳- یافته‌ها و بحث

۳-۱- خصوصیات OBA-nZVI

مساحت سطح و حجم منافذ جاذب OBA-nZVI به ترتیب $108/9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ و $0/31 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ به دست آمد که بسیار بیشتر از جاذب OBA به دست آمد (Amiri et al. 2016; Amiri et al. 2013). در واقع تثبیت نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی بر روی بستر OBA باعث اصلاح خصوصیات فیزیکی آن شده است. مطابق با آنالیز EDX، علیرغم کاهش کلسیم و فسفر پس از تثبیت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، نسبت کلسیم به فسفر از $1/58$ به $1/71$ افزایش یافته که خود عامل مهمی در جذب فلزات سنگین است. شکل (۱-الف) تصاویر SEM نانوذرات سنتز شده را نشان می‌دهد. این شکل نشان دهنده ذرات با اندازه‌های متفاوت خاکستر استخوان شترمرغ می‌باشد که به وسیله نانوذرات آهن صفر ظرفیتی فراوانی پوشانده شده است. آنالیز XRD بر روی جاذب تولیدی در شکل ۱-ب نشان داده شده است. مطابق با شکل فوق، در زاویه‌های 2θ برابر با $25/87$ ، $29/83$ ، $31/88$ ، $32/99$ ، $34/58$ ، $39/66$ ، $46/51$ و $49/47^\circ$ جز اصلی جاذب یعنی هیدروکسی آپاتیت $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$ مشاهده می‌شود. پیک اصلی آهن صفر نیز در زاویه 2θ برابر با 45° مشاهده

فروندلیج و لانگمویر- فروندلیج جهت تعریف هم‌دماها مورد مطالعه قرار گرفت (Shamohammadi and Bardsiri 2011) و (Gil et al. 2018). مدل‌های جذب لانگمویر^۱ و فروندلیج^۲ و لانگمویر- فروندلیج به ترتیب به وسیله روابط (۶) تا (۸) بیان می‌شوند.

$$q_e = \frac{K_L q_{\max} C}{1 + K_L C} \quad (6)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{q_{\max} (K_L C_e)^n}{1 + (K_L C_e)^n} \quad (8)$$

که، q_m برابر با حداکثر مقدار فلز جذب شونده روی جاذب (mg/g)، K_L ثابت جذب لانگمویر که مربوط به میل ترکیبی سایت‌های جذبی و انرژی جذب می‌باشد، C_e (l/mg) غلظت تعادلی یون فلزی در فاز مایع (mg/g)، K_F ثابت فروندلیج که ظرفیت نسبی جذب را مشخص می‌کند، $1/n$ (mg/g) ثابت تجربی مربوط به شدت جذب و درجه ناهمگنی سطح جاذب که بدون واحد می‌باشد.

۷-۲- بررسی ترمودینامیک

آزمایش‌های هم‌دما در سه دمای مختلف (۲۵، ۵۰ و 80°C) انجام گرفت. لازم به ذکر است که دماهای انتخابی بر اساس مطالعه (Gil et al. 2018) و (Amiri et al. 2016) انتخاب شد. دما به وسیله دستگاه شیکر انکوباتور در دمای مطلوب تنظیم شد. به منظور تعیین هم‌دماهای جذب، $0/1 \text{ g}$ از جاذب در سه تکرار در ظروف سانتریفیوژ از جنس پلی‌اتیلن توزین شد و به هر کدام 100 ml محلول 30 mg/l محلول یون فلزی مورد نظر افزوده شد. محلول‌ها با سرعت 150 rpm و زمان تعادل بهینه تکان داده شدند. نمونه‌ها از روی شیکر برداشته و پس از عبور از کاغذ صافی مقدار عناصر باقی‌مانده در محلول اندازه‌گیری می‌شود. در انتها پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شدند (Gil et al. 2018 و et al. 2020). پارامترهای ترمودینامیک، شامل انرژی آزاد گیبس (ΔG°)، تغییرات آنتالپی (ΔH°) و تغییرات آنتروپی (ΔS°) برای پیش‌بینی این‌که واکنش جذب خودبه‌خودی است یا خیر به کار می‌رود. (ΔG°) از رابطه (۹) به دست می‌آید (Gil

¹Langmuir²Freundlich

جذب در محدوده pH ۱ تا ۷ به سرعت افزایش یافته و بعد از آن آهنگ تغییرات pH به کندی صورت می‌گیرد. با افزایش میزان pH از ۱ تا ۷، راندمان جذب فلزات سنگین مس و نیکل به ترتیب از ۱۳/۶ تا ۹۲ و ۸/۶۵ تا ۷۹/۶ افزایش یافته است. با افزایش pH، تعداد سایت‌هایی که بار منفی دارند افزایش یافته و تعداد سایت‌هایی که بار مثبت دارند کاهش می‌یابد. افزایش بار منفی سطح جاذب به دلیل نیروی جاذبه الکترواستاتیک باعث جذب سطحی یون‌های فلزی می‌گردد (Gil et al. 2018; Amiri et al. 2016). همان‌طور که

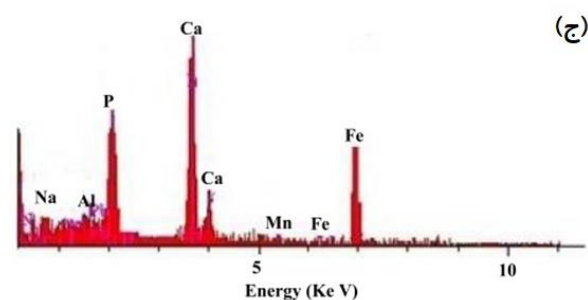
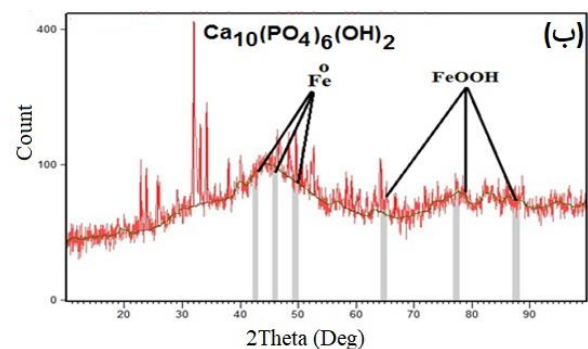
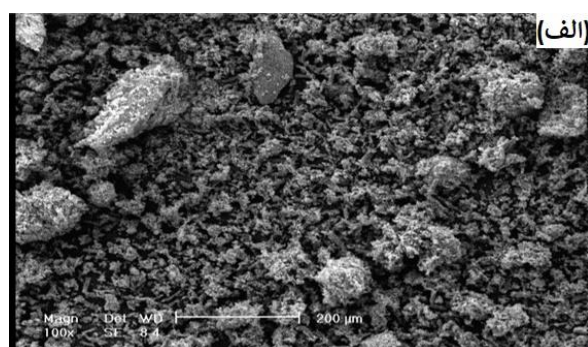
شکل نشان می‌دهد، جذب هر دو فلز در pH بین ۱ تا ۲ مقادیر بسیار پایین‌تری نسبت به pH برابر با ۳ از خود نشان می‌دهند. با توجه به این‌که در محیط‌های شدیداً اسیدی غلظت پروتون‌ها بسیار بالاست، رقابت بین این یون‌ها و یون‌های فلزی برای اشغال سایت‌های فعال موجود روی جاذب، می‌تواند منجر به کاهش راندمان جذب گردد. در pH های بالاتر به علت کاهش رقابت بین پروتون و یون‌های فلزی از طریق کم‌شدن غلظت پروتون و در نتیجه کاهش دافعه بین سطح جاذب و این یون‌ها، راندمان جذب افزایش می‌یابد (Hamdy Amiri et al. 2016; Zhang et al. 2010). (2021);

لازم به ذکر است که در pH بالاتر از ۷ امکان رسوب فلزات فوق به صورت هیدروکسید وجود دارد و تمامی مقادیر حذف را نمی‌توان جذب سطحی فلزات فوق در نظر گرفت. نتایج مشابهی توسط محققین دیگر ارائه شده است (Zhang et al. 2010; Gil et al. 2018; Zhang et al. 2011; al. 2010). (Hamdy 2021). بنابراین، pH برابر با ۷ به‌عنوان pH بهینه انتخاب و در ادامه محاسبات استفاده گردید.

۲-۲-۳- اثر دزازه جاذب

شکل (۲-ب)، تغییرات راندمان جذب فلزات سنگین مس و نیکل را با افزایش میزان جاذب نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، با افزایش میزان جاذب از ۰/۰۲ تا ۰/۱ g، راندمان جذب از ۴۰/۸ تا ۹۶/۵٪ برای فلز مس و ۲۸/۱۹ تا ۸۱/۵٪ برای فلز نیکل افزایش یافت. دلیل افزایش راندمان جذب با افزایش میزان جاذب، افزایش سطح ویژه و مکان‌های جذب بیش‌تر بود (Gil et al. 2018; Amiri et al. 2016). (Hamdy 2021). افزایش میزان جاذب از ۰/۱ تا ۰/۲ g تأثیر چندانی بر روی راندمان جذب هر دو فلز نداشته است. افزایش ناچیز راندمان جذب پس از جرم ۰/۱ g جاذب احتمالاً به دلیل رسیدن به ظرفیت تعادلی جذب در مقادیر

می‌شود. نتایج آنالیز EDX برای جاذب OBA-nZVI در شکل ۱-ج نشان داده شده است. همان‌گونه که این شکل نشان می‌دهد علاوه بر وجود یون‌های کلسیم و فسفر به دلیل وجود هیدروکسی آپاتیت، پیک آهن به دلیل وجود نانوذرات آهن صفر ظرفیتی مشهود است. بار سطحی بستر با تثبیت نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی بر روی بستر خاکستر استخوان شترمرغ از pH ۶/۸۲ به ۵/۸۷ تغییر پیدا کرد، که نشان‌دهنده تثبیت موفق nZVI بر روی بستر OBA می‌باشد.



شکل ۱ - آنالیزهای: الف- SEM، ب- XRD، و ج- EDX جاذب مورد استفاده

Fig. 1 Analysis of: a) SEM, b) XRD, and c) EDX of the used adsorbent

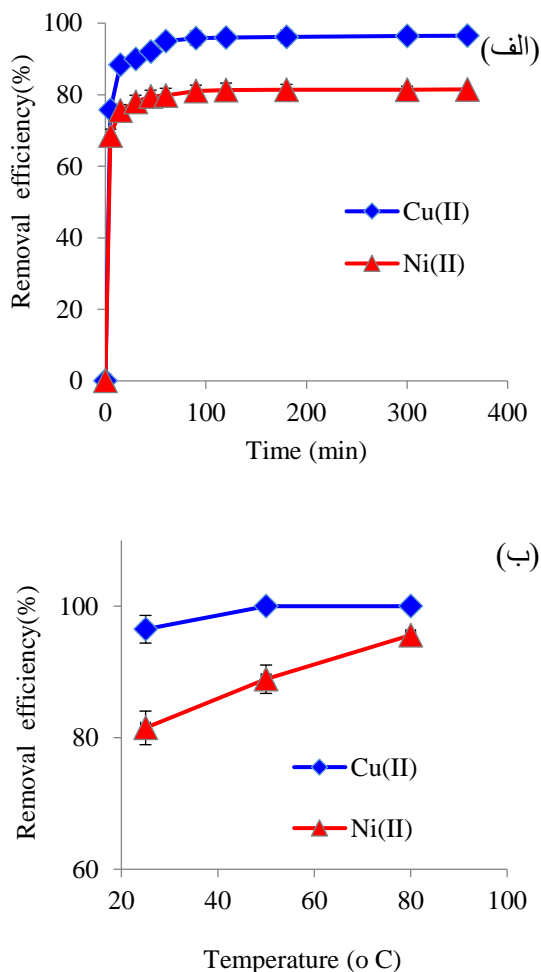
۲-۳- اثر پارامترهای مختلف بر جذب فلزات سنگین ۱-۲-۳- اثر pH

شکل (۲-الف) تغییرات میزان راندمان جذب فلزات سنگین مس و نیکل را به صورت تابعی از pH نشان می‌دهد. راندمان

ابتدایی سریع بوده و بعد از ۴۵ min مقدار جذب به حداکثر خود می‌رسد و پس از آن تغییر چندانی نمی‌کند.

۳-۲-۴- اثر دما

شکل (۳-ب) تغییرات راندمان جذب فلزات مس و نیکل را با افزایش درجه حرارت از ۲۵ تا ۸۰ °C را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، با افزایش میزان دما از ۲۵ به ۸۰ °C، راندمان جذب نیکل از ۸۱/۵ تا ۹۵/۶٪ و کارایی جذب مس از ۹۶/۵ تا ۱۰۰٪ افزایش می‌یابد.

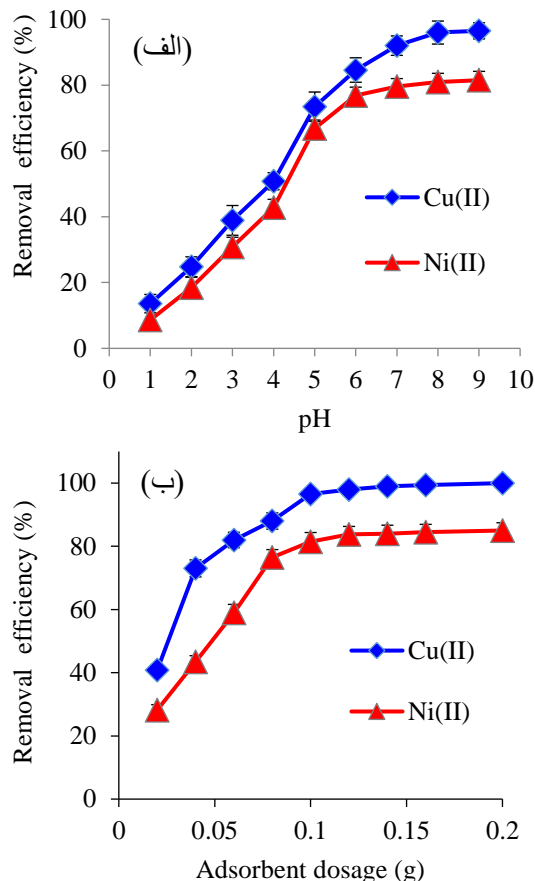


شکل ۳- اثر پارامترهای: الف- زمان و ب- درجه حرارت بر راندمان جذب فلزات نیکل و مس

Fig. 3 Effect of: a) time and b) temperature on adsorption efficiency of Ni(II) and Cu(II) metals

افزایش جذب فلزات نیکل و مس ناشی از ازدیاد دما را به در دسترس بودن بیشتر مکان‌های فعال جاذب، توسعه اندازه خلل و فرج و یا فعال‌سازی سطح جاذب در دماهای بالا مربوط دانست (Amiri et al. 2016). این اثر همچنین به دلیل افزایش تحرک یون‌های فلزات از توده محلول به سمت سطح جاذب و افزایش نفوذ به داخل جاذب نسبت داده

بیش‌تر می‌باشد (Dong et al. Zhang et al. 2010; Harman and Genisoglu 2016; 2010). زمانی را که راندمان جذب ثابت شده و با گذشت زمان تغییر محسوسی در آن ایجاد نشود را زمان تعادل گویند.



شکل ۲- اثر الف- pH و ب- دواز جاذب بر راندمان جذب فلزات نیکل و مس

Fig. 2 Effect of: a) pH and b) adsorbent dosages on adsorption efficiency of Ni(II) and Cu(II) metals

۳-۲-۳- اثر زمان

شکل (۳-الف)، تغییرات راندمان جذب عناصر مس و نیکل را در مدت‌زمان ۳۶۰ min نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، فرایند جذب به دو قسمت زمانی تقسیم می‌گردد. در ابتدای تماس جاذب با محلول فلزی سرعت جذب یون فلزی بالا است که این امر را می‌توان به فراوانی سایت‌های فعال در ابتدای فرایند نسبت داد. با گذشت زمان و پرشدن سایت‌های جذبی موجود بر روی جاذب این فرایند کندتر می‌شود و در نهایت تقریباً به مقدار ثابتی میل می‌کند به‌طوری‌که گذشت بیشتر زمان تأثیر چندانی روی بالارفتن جذب ندارد. سرعت جذب در مراحل

می‌باشند. با توجه به جدول (۱)، مدل شبه مرتبه دوم با R^2 بزرگ‌تر و RMSE کوچک‌تر، برازش بهتری بر داده‌های آزمایشگاهی داشته است. لازم به ذکر است که معادله‌ای که بیش‌ترین ضریب تعیین (R^2) و کم‌ترین جذر میانگین مربعات خطا (RMSE) را دارد، به‌عنوان بهترین معادله در توصیف سینتیک جذب فلزات مس و نیکل توسط جاذب شناخته می‌شود. مدل شبه مرتبه دوم مقدار فلزات مس و نیکل جذب‌شده توسط جاذب را به ترتیب ۱۴/۴۷ و ۱۲/۲۶ پیش‌بینی می‌کند که تطابق بسیار خوبی با داده‌های اندازه‌گیری دارد. نتایج مشابه توسط پژوهشگران زیادی گزارش شده است (Gil et al. 2018; Amiri et al. 2016; Hamdy 2021).

جدول ۱- نتایج حاصل از برازش مدل‌های سینتیک بر جذب فلزات مس و نیکل

Table 1 The results of fitting the kinetic models on the adsorption of Cu(II) and Ni(II)

Model	Cu(II)	Ni(II)
Pseudo-first-order		
K_1 (min^{-1})	1.17	1.21
q_e (mg/g)	14.53	12.69
R^2	0.981	0.984
RMSE	1.25	1.15
Pseudo-second-order		
K_2 (mg/g.min)	0.043	0.068
q_e (mg/g)	14.47	12.26
R^2	1	1
RMSE	0.08	0.08

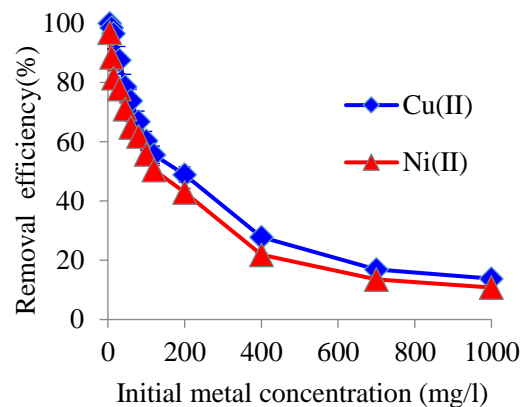
۳-۴- برازش مدل‌های ایزوترم جذب

ایزوترم‌های جذب معادلات ریاضی هستند که رابطه بین یک یون در فاز جامد و غلظت آن در محلول تعادلی را در دمای ثابت نشان می‌دهند و به‌عنوان ابزارهایی برای توصیف و پیش‌بینی میزان جذب به کار می‌روند (Gil et al. 2018). در این تحقیق داده‌های به دست آمده از جذب فلزات مس و نیکل به معادلات فروندلیچ، لانگمویر، و لانگمویر-فروندلیچ برازش داده شد. ثابت‌های تخمین زده شده برای هر مدل و شاخص‌های آماری R^2 و RMSE (جدول ۲) نشان داد که هر سه مدل به‌طور کلی قادر به توصیف داده‌های آزمایشگاهی جذب فلزات نیکل و مس می‌باشند. مقایسه مقادیر R^2 و RMSE در بین مدل‌های مختلف نشان می‌دهد که مدل سه

می‌شود (Hamdy 2021). غلظت اولیه محلول فلزی عامل تأثیرگذاری در راندمان حذف فلزات از محلول توسط جاذب می‌باشد. مکانیسم جذب فلزات در غلظت‌های پایین و بالا تا حدودی با هم متفاوت است. در غلظت‌های کم سایت‌های خاصی مسئولیت جذب فلزات را بر عهده دارند که در غلظت‌های زیاد این سایت‌ها اشباع می‌شوند (Gil et al. 2018).

۳-۲-۵- اثر غلظت اولیه فلزات سنگین

همان‌طور که شکل (۴) نشان می‌دهد، راندمان حذف فلزات سنگین مس و نیکل با افزایش غلظت اولیه محلول کاهش می‌یابد به‌گونه‌ای که بالاترین کارایی حذف فلزات فوق در غلظت ۵ mg/l مشاهده گردید. در غلظت‌های کم، سطح ویژه و مکان‌های جذب جاذب بالا بوده و یون‌های فوق قادرند با موقعیت‌های جذب موجود بر سطح جاذب برهم‌کنش داشته باشند و لذا راندمان جذب بیشتر بوده است. با افزایش غلظت اولیه، هر چند مقدار وزنی جذب بالا رفته، اما چون نسبت جذب به محلول ثابت است به دلیل اشباع بودن مکان‌های جذبی توسط ماده جذب‌شونده، در غلظت‌های زیاد، راندمان جذب کاهش یافته است (Dong et Zhang et al. 2010; Zhang et al. 2011; al. 2010).



شکل ۴- راندمان جذب فلزات نیکل و مس به‌صورت تابعی از غلظت اولیه یون فلزی

Fig. 4 Adsorption efficiency of Ni(II) and Cu(II) metals as a function of initial metal ion concentration

۳-۳- برازش مدل‌های سینتیک جذب

جدول (۱)، یافته‌های حاصل از آزمایش‌های جذب سینتیک فلزات سنگین مس و نیکل را نشان می‌دهد. میزان ظرفیت تعادلی جذب فلزات مس و نیکل پس از زمان ۳۶۰ min برای غلظت اولیه ۱۵ mg/l به ترتیب برابر با ۱۴/۵۳ و ۱۲/۶۹ به دست آمد. نتایج نشان می‌دهد که هر دو مدل دارای عملکرد مناسبی در توصیف داده‌های سینتیک جذب

شده، که نشان‌دهنده جذب کارآمدتر در دماهای بالاتر است. در دماهای بالاتر، کاتیون‌ها با سهولت بیشتری حلال‌زدایی نموده و بنابراین جذب آن‌ها مطلوب‌تر می‌شود (Gil et al. 2018). همچنین پخشیدگی یون‌های فلزات از خلال لایه‌های آب و دسترسی آن‌ها به مکان‌های جذب با افزایش دما تسهیل می‌شود (Hamdy 2021). با افزایش دما از ۲۵ به ۸۰ °C مقادیر برای جذب فلز مس از ۳/۱۲ تا ۴/۱۲ kJ/mol و برای فلز نیکل از ۲/۲۳ تا ۴/۱۲ kJ/mol کاهش یافت. منفی‌تر بودن مقادیر ΔG° برای جذب فلز مس نشان می‌دهد که جذب فلز مس به‌وسیله جاذب مطلوب‌تر بوده می‌باشد (Hu et al. 2018). مقدار ΔH° برای جذب فلزات مس و نیکل به‌ترتیب ۱۸/۷۸ و ۹/۴۶ kJ/mol به‌دست آمد. مقادیر مثبت ΔH° برای جاذب حاکی از طبیعت گرماگیر فرآیند جذب است که افزایش جذب مس و نیکل با افزایش دما آن را تأیید می‌کند. مقدار مثبت ΔS° جذب نشان‌دهنده تمایل یون‌های مس و نیکل به سوی جاذب و افزایش بی‌نظمی در سطح مشترک جاذب با محلول در طول فرآیند جذب فلزات می‌باشد.

جدول ۳- مقادیر پارامترهای ترمودینامیک جذب مس و نیکل

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

Metals	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)	T (K)	ΔG° (kJ/mol)
Cu(II)	18.78	79.11	298	-3.12
			308	-4.79
			323	-6.77
Ni(II)	9.46	42.06	298	-2.23
			308	-3.07
			323	-4.12

۳-۶- مکانیسم جذب

با توجه به وجود نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در ساختار جاذب و بالابودن ظرفیت جذب این جاذب نسبت به جاذب‌های زیستی، باید مکانسیم این ذرات به‌عنوان یک ماده اصلاح‌کننده در نظر گرفته شود. حداکثر ظرفیت جذب OBA-nZVI برای فلزات سنگین مس و نیکل به‌ترتیب ۱۳۸ mg/g و ۱۰۸ mg/g به دست آمد. جاذب OBA-nZVI دارای پتانسیل استاندارد کمی بوده و همین موضوع آن را برای الکترون دادن به مواد آلاینده مناسب می‌سازد. در

پارامتری لانگمویر- فروندلیچ در برآورد مقادیر جذب فلزات مس و نیکل از عملکرد بهتری نسبت به ایزوترم‌های دو پارامتری (فروندلیچ و لانگمویر) برخوردار می‌باشند. لازم به ذکر است که معادله‌ای که بیشترین ضریب تعیین (R^2) و کمترین جذر میانگین مربعات خطا (RMSE) را دارد، به‌عنوان بهترین معادله در توصیف ایزوترم جذب فلزات مس و نیکل توسط جاذب شناخته می‌شود. میزان q_m تخمین‌زده شده به‌وسیله مدل لانگمویر- فروندلیچ در جذب فلزات مس و نیکل توسط جاذب به‌ترتیب برابر ۱۴۲/۲۳ و ۱۱۴/۰۸ mg/g می‌باشد که با نتایج حاصل از آزمایشگاه تطابق خوبی دارد. همچنین پارامتر $1/n$ توسط مدل لانگمویر- فروندلیچ برای فلزات مس و نیکل به‌ترتیب ۰/۵ و ۰/۷۵ به دست آمد، که هر دو مقدار بین صفر و یک بوده و نشان‌دهنده مناسب بودن مدل ایزوترم جذب می‌باشد.

جدول ۲- نتایج حاصل از برازش مدل‌های ایزوترم بر جذب فلزات مس و نیکل

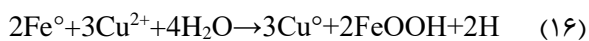
Table 2 The results of fitting the isotherm models on the adsorption of Cu(II) and Ni(II)

Model	CU(II)	Ni(II)
Freundlich		
$k_F (mg/g) (mg/l)^n$	22.1	17.78
n	3.64	3.65
R^2	0.977	0.944
RMSE	2.59	3.49
Langmuir		
$q_m (mg/g)$	131.36	103.51
$b (l/mg)$	0.026	0.03
R^2	0.965	0.982
RMSE	3.14	2.27
Langmuir-Freundlich		
$q_m (mg/g)$	142.23	114.08
$b (l/mg)$	0.078	0.058
N	1.99	1.34
R^2	0.984	0.985
RMSE	2.03	1.82

۳-۵- پارامترهای ترمودینامیک جذب

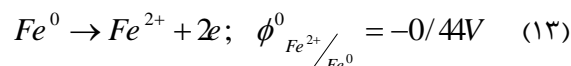
از مقادیر مس و نیکل جذب شده در دماهای مختلف به‌وسیله جاذب مورد مطالعه جهت به‌دست آوردن پارامترهای ترمودینامیک فرآیند جذب (جدول ۳) استفاده شد. مقادیر منفی ΔG° نشان می‌دهد که جذب فلزات فوق روی جاذب به لحاظ ترمودینامیکی مطلوب بوده و از طریق فرآیندهای خودبخودی رخ می‌دهد (Amiri et al. 2016). همانگونه که جدول (۳) نشان می‌دهد مقادیر ΔG° با افزایش دما منفی‌تر

بنابراین فلزات مس و نیکل به ترتیب دارای بیش‌ترین اختلاف پتانسیل با Fe^0 هستند. بنابراین اکسایش و احیا مهم‌ترین مکانیسم جذب فلزات سنگین مس و نیکل توسط جاذب OBA-nZVI می‌باشد که می‌توان آن را به صورت رابطه‌های (۱۶) و (۱۷) نشان داد.

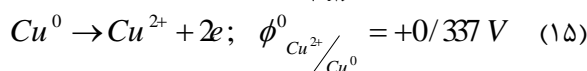
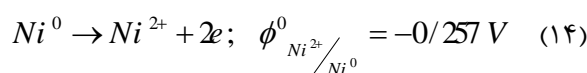


مقایسه حداکثر ظرفیت جذب فلزات سنگین مس و نیکل با استفاده از هیدروکسی‌آپاتیت اصلاح شده توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی با جاذب‌های بررسی شده در مطالعات پیشین در جدول (۴) ارائه شده است. نتایج جدول (۴) نشان می‌دهد که در اکثر موارد جاذب مورد مطالعه دارای عملکرد قابل قبولی در حذف فلزات سنگین مس و نیکل می‌باشد.

این فرایند فلز آهن توسط رابطه (۱۳) از فرم Fe^0 به Fe^{2+} تبدیل می‌شود.



از لحاظ تئوری Fe^0 می‌تواند هر نوع آلاینده‌ای که دارای پتانسیل استاندارد بیش‌تر از $v - 0/44$ باشد را احیا کند. بنابراین هر چه اختلاف پتانسیل فلز آلاینده با Fe^0 بیش‌تر باشد، برای احیای آن فلز مناسب‌تر است (Zhang et al. 2010; Dong et al. 2011). حال اگر پتانسیل احیای فلزات فوق در نظر گرفته شود، به وسیله آن می‌توان نتایج این پژوهش را توجیه و مکانیسم اصلی جذب فلزات سنگین به وسیله OBA-nZVI را طبق رابطه‌های (۱۴) و (۱۵) ارائه نمود.



جدول ۴- حداکثر ظرفیت جذب (mg/g) برخی از جاذب‌های مورد مطالعه در حذف فلزات مس و نیکل

Table 4 Maximum adsorption capacity (mg/g) for some adsorbents used for removal of Cu(II) and Ni(II)

Adsorbent	Cu (II)	Ni(II)	Reference
Chitosan	59	-	Sobhanardakani et al. (2014)
Barley straw ash	17.8	8.25	Arshadi et al. (2014)
Rice husk	22.5	-	Sobhanardakani et al. (2013)
2,4-Dinitrophenylhydrazine immobilized on sodium dodecyl sulfate (SDS)-coated magnetite	-	319.6	Sobhanardakani and Zandipak (2015)
2,4-dinitrophenylhydrazine loaded sodium dodecyl sulfate-coated magnetite nanoparticles	570	-	Sobhanardakani et al. (2016)
TiO ₂ /SiO ₂ /Fe ₃ O ₄	-	563	Zandipak and Sobhanardakani (2017)
nZVI	54.35	-	Hamdy (2021)
Pumice-nZVI	1.19	-	Harman and Genisoglu (2016)
HAP-nZVI	138	108	This Research

۴- نتیجه‌گیری

به‌طور کلی نتایج حاصل از این پژوهش به شرح زیر است:

- ۱- به دلیل ارزان و در دسترس بودن زیست مواد و عدم نیاز به واردات آن، زیست مواد، گزینه بسیار مناسبی جهت تثبیت nZVI برای حذف آلاینده‌های معدنی می‌باشد.
- ۲- اکسایش و احیا مکانیسم اصلی جذب فلزات مس و نیکل توسط جاذب OBA-nZVI می‌باشد.

۳- مدل شبه مرتبه دوم و همچنین مدل سه پارامتری لانگمویر- فروندلیچ به ترتیب بهترین مدل در برآورد مقادیر سینتیک و ایزوترم جذب فلزات مس و نیکل می‌باشد.

۴- مقادیر مثبت ΔH° برای جاذب حاکی از طبیعت گرماگیر فرآیند جذب است که افزایش جذب مس و نیکل با افزایش دما آن را تأیید می‌کند.

۵- مقدار مثبت ΔS° جذب نشان‌دهنده تمایل یون‌های مس و نیکل به سوی جاذب و افزایش بی‌نظمی در سطح مشترک جاذب با محلول در طول فرآیند جذب فلزات می‌باشد.

تضاد منافع نویسندگان

نویسندگان این مقاله اعلام می‌دارند که، هیچ‌گونه تضاد منافی در رابطه با نویسندگی و یا انتشار این مقاله ندارند.

دسترسی به داده‌ها

داده‌های استفاده شده (یا تولید شده) در این پژوهش در متن مقاله ارائه شده است.

References

- Arshadi, M., Amiri, M. J. and Mousavi, S. (2014). Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations of Ni(II), Cd (II), Cu(II) and Co(II) adsorption on barley straw ash. *Water Resour. Ind.*, 6, 1–17. DOI: [10.1016/j.wri.2014.06.001](https://doi.org/10.1016/j.wri.2014.06.001).
- Arshadi, M., Mehravar, M., Amiri, M. J. and Faraji, A. R. (2015). Synthesis and adsorption characteristics of an heterogenized manganese nanoadsorbent towards methyl orange. *J. Colloid Interface Sci.*, 440, 189-197. DOI: [10.1016/j.jcis.2014.10.053](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.10.053).
- Amin, N. K., Abdelwahab, O. and El-Ashtouky, E. S. Z. (2015). Removal of Cu(II) and Ni(II) by ion exchange resin in packed rotating cylinder. *Desalin. Water Treat.*, 55, 199-209. DOI: [10.1080/19443994.2014.913208](https://doi.org/10.1080/19443994.2014.913208).
- Amiri, M. J., Abedi-koupai, J. and Eslamian, S. (2017a). Adsorption of Hg(II) and Pb(II) ions by nanoscale zero-valent iron supported on ostrich bone ash in a fixed-bed column system. *Water Sci. Technol.*, 76(3), 671-682. DOI: [10.2166/wst.2017.252](https://doi.org/10.2166/wst.2017.252).
- Amiri, M. J., Abedi-koupai, J., Eslamian, S. and Arshadi, M. (2016). Adsorption of Pb(II) and Hg(II) ions from aqueous single metal solutions by using surfactant-modified ostrich bone waste. *Desalin. Water Treat.*, 57(35), 16522-16539. DOI: [10.1080/19443994.2015.1079253](https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1079253).
- Amiri, M. J., Abedi-Koupai, J., Eslamian, S. S., Mousavi, S. F., Arshadi, M. (2013). Modelling Pb(II) adsorption based on synthetic and industrial wastewaters by ostrich bone char using artificial neural network and multivariate non-linear regression. *Int. J. Hydrol. Sci. Technol.*, 3, 221–240. DOI: [10.1504/IJHST.2013.058313](https://doi.org/10.1504/IJHST.2013.058313).
- Amiri, M. J., Abedi-koupai, J., Jalali, S. M. J. and Mousavi, S. F. (2017b). Modeling of fixed-bed column system of Hg (II) ions on ostrich bone ash/nZVI composite by artificial neural network. *J. Environ. Eng.-ASCE.*, 143, 04017061. DOI: [10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001257](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001257).
- Amiri, M. J., Roohi, R. and Gil, A. (2018). Numerical simulation of Cd(II) removal by ostrich bone ash supported nanoscale zero-valent iron in a fixed-bed column system: Utilization of unsteady advection-dispersion-adsorption equation. *J. Water Process. Eng.*, 25, 1-14. DOI: [10.1016/j.jwpe.2018.05.017](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.05.017).
- Bahrami, M., Amiri, M. J. and Dehkodaie, F. (2021). Effect of different thermal activation on hydroxyapatite to eliminate mercury from aqueous solutions in continuous adsorption system. *Int J Environ. Anal. Chem.*, 101(14), 2150-2170. DOI: [10.1080/03067319.2019.1700237](https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1700237).
- Dong, L., Zhua, Z., Qiu, Y. and Zhao, J. (2010). Removal of lead from aqueous solution by hydroxyapatite/magnetite composite adsorbent. *Chem. Eng. J.*, 165, 827–834. DOI: [10.1016/j.cej.2010.10.027](https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.027).
- Efecan, N., Shahwan, T., Eroğlu, A. E. and Lieberwirth, I. (2009). Characterization of the uptake of aqueous Ni²⁺ ions on nanoparticles of zero-valent iron (nZVI). *Desal.*, 249, 1048–1054. DOI: [10.1016/j.desal.2009.06.054](https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.054).
- Eslamian, S. S., Amiri, M. J., Abedi-Koupai, J. and Shaeri-Karimi, S. (2013). Reclamation of unconventional water using nano zero-valent iron particles: an application for groundwater. *Int. J. Water*, 7(1/2), 1–13. DOI: [0.1504/IJW.2013.051975](https://doi.org/10.1504/IJW.2013.051975).
- Gil, A., Amiri, M. J., Abedi-Koupai, J. and Eslamian, S. (2018). Adsorption/reduction of Hg (II) and Pb (II) from aqueous solutions by using bone ash/nZVI composite: effects of aging time, Fe loading quantity and co-existing ions. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 25, 2814–2829. DOI: [10.1007/s11356-017-0508-y](https://doi.org/10.1007/s11356-017-0508-y).
- Hamdy, A. (2021). Experimental study of the relationship between dissolved iron, turbidity, and removal of Cu(II) ion from aqueous solutions using zero-valent iron nanoparticles. *Arab J Sci Eng.*, 46, 5543–5565. DOI: [10.1007/s13369-020-05079-0](https://doi.org/10.1007/s13369-020-05079-0).

- Harman, B. I. and Genisoglu, M. (2016). Synthesis and Characterization of Pumice-Supported nZVI for Removal of Copper from Waters. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 4372136. DOI: [10.1155/2016/4372136](https://doi.org/10.1155/2016/4372136).
- Hu, S., Lin, X., Zhao, W. and Luo, X. (2018). Efficient simultaneous removal of U(VI) and Cu(II) from aqueous solution using core-shell nZVI@SA/CMC-Ca beads. *J Radioanal. Nucl. Chem.*, 315, 223–235. DOI: [10.1007/s10967-017-5662-7](https://doi.org/10.1007/s10967-017-5662-7).
- Kadirvelu, K., Faur-Brasquet, C. and Le Cloirec, P. (2000). Removal of Cu(II), Pb(II), and Ni(II) by adsorption onto activated carbon cloths. *ACS Publications. Collection.*, 16(22), 8404–8409. DOI: [10.1021/la0004810](https://doi.org/10.1021/la0004810).
- Li, S., Wang, W., Yan, W. and Zhang, W. (2014). Nanoscale zero-valent iron (nZVI) for the treatment of concentrated Cu(II) wastewater: a field demonstration. *Environ. Sci.: Process. Impacts.*, 16, 524-533. DOI: [10.1039/C3EM00578J](https://doi.org/10.1039/C3EM00578J)
- Ma, F., Zhao, B., Diao, J., Jiang, Y., Zhang, J. (2020). Mechanism of phosphate removal from aqueous solutions by biochar supported nanoscale zero-valent iron. *RSC Adv.*, 10, 39217-39225. DOI: [10.1039/D0RA07391A](https://doi.org/10.1039/D0RA07391A).
- Mohsen-Nia, M., Montazeri, P. and Modarress, H. (2007). Removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes. *Desal.*, 217 (1–3), 276-281. DOI: [10.1016/j.desal.2006.01.043](https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.01.043).
- Mortazavian, S., An, H., Chun, D. and Moon, J. (2018). Activated carbon impregnated by zero-valent iron nanoparticles (AC/nZVI) optimized for simultaneous adsorption and reduction of aqueous hexavalent chromium: Material characterizations and kinetic studies. *Chem Eng J.*, 353, 781-795. DOI: [10.1016/j.cej.2018.07.170](https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.170).
- Paul, D. (2017). Research on heavy metal pollution of river Ganga: A review. *Ann. Agrar. Sci.*, 15, 278-286. DOI: [10.1016/j.aasci.2017.04.001](https://doi.org/10.1016/j.aasci.2017.04.001).
- Poguberović, P. P., Krčmar, D. M., Dalmacija, B. D., Maletić, S. P., Tomašević-Pilipović, D. D., Kerkez, D. V. and Rončević, S. D. (2016). Removal of Ni(II) and Cu(II) from aqueous solutions using 'green' zero-valent iron nanoparticles produced by oak and mulberry leaf extracts. *Water Sci Technol.*, 74(9), 2115-2123. DOI: [10.2166/wst.2016.387](https://doi.org/10.2166/wst.2016.387).
- Raychoudhury, T. and Scheytt, T. (2013). Potential of zerovalent iron nanoparticles for remediation of environmental organic contaminants in water: a review. *Water Sci. Technol.*, 68(7), 1425-39. DOI: [10.2166/wst.2013.358](https://doi.org/10.2166/wst.2013.358).
- Shamohammadi, S. and Bardsiri, M. S. (2011). Removal of nickel from aqueous solution by hard-shell pistachios. *J. Water Wastewater*, 24(2), 80-87 [in Persian].
- Sobhanardakani, S., Ahmadi, M. and Zandipak, R. (2016). Efficient removal of Cu(II) and Pb(II) heavy metal ions from water samples using 2,4-dinitrophenylhydrazine loaded sodium dodecyl sulfate-coated magnetite nanoparticles. *Aqua.*, 65(4), 361–372. DOI: [10.2166/aqua.2016.100](https://doi.org/10.2166/aqua.2016.100)
- Sobhanardakani, S., Parvizimosaed, H. and Olyaie, E. (2013). Heavy metals removal from wastewaters using organic solid waste-rice husk. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 20(8), 5265-5271. DOI: [10.1007/s11356-013-1516-1](https://doi.org/10.1007/s11356-013-1516-1).
- Sobhanardakani, S. and Zandipak, R. (2015). 2,4-Dinitrophenylhydrazine functionalized sodium dodecyl sulfate-coated magnetite nanoparticles for effective removal of Cd(II) and Ni(II) ions from water samples. *Environ. Monit. Assess.*, 187, 412. DOI: [10.1007/s10661-015-4635-y](https://doi.org/10.1007/s10661-015-4635-y)
- Sobhanardakani, S., Zandipak, R., Parvizimosaed, H., Javanshir Khoei, A., Moslemi, M., Tahergorabi, M., Hosseini, S. M. and Delfieh, P. (2014). Efficiency of chitosan for the removal of Pb(II), Fe(II) and Cu (II) ions from aqueous solutions. *Iran. J. Toxicol.*, 8(26), 1145-1151.
- Wang, J. and Chen, C. (2009). Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnol. Adv.*, 27(2), 195–226. DOI: [10.1016/j.biotechadv.2008.11.002](https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.11.002).
- Zandipak, R. and Sobhanardakani, S. (2017). Synthesis and application of TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄ nanoparticles as novel adsorbent for removal of Cd(II), Hg(II) and Ni(II) ions from water samples. *Clean Technol Environ Policy.* 19(7), 1913-1925. DOI: [10.1007/s10098-017-1374-5](https://doi.org/10.1007/s10098-017-1374-5).

- Zeng, H., Lu, L., Gong, Z., Guo, Y., Mo, J., Zhang, W. and Li, H. (2019). Nanoscale composites of hydroxyapatite coated with zero valent iron: preparation, characterization and uranium removal. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 320, 165–177. DOI: [10.1007/s10967-019-06451-7](https://doi.org/10.1007/s10967-019-06451-7).
- Zhang, X., Lin, S., Chen, Z., Megharaj, M. and Naidu, R. (2011). Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of Pb²⁺ from aqueous solution: reactivity, characterization and mechanism. *Water Res.*, 45, 3481–3488. DOI: [10.1016/j.watres.2011.04.010](https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.04.010).
- Zhang, X., Lin, S., Lu, XQ. and Chen, Z-L. (2010). Removal of Pb(II) from water using synthesized kaolin supported nanoscale zero-valent iron. *Chem Eng J.*, 163, 243–248. DOI: [10.1016/j.cej.2010.07.056](https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.056).

How to cite this paper:

Amiri, M. J. (2023). Removal of Cu(II) and Ni(II) metal ions from aqueous solutions using modified hydroxyapatite by zero-valent iron nanoparticles. *Environ. Water Eng.*, 9(2), 195–210. DOI: [10.22034/jewe.2022.335738.1754](https://doi.org/10.22034/jewe.2022.335738.1754)
