

مطالعه ترمودینامیک و هم‌دماهای جذب سطحی کادمیم (II) بر روی نانو ذره‌های روی اکسید

عباس حمیدی*⁺، الهه خزاعلی، فریدون خضعلی

امیدیه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد امیدیه، گروه شیمی

چکیده: وجود فلزهای سنگین و سمی مانند کادمیم در منبع‌های آبی از مشکل‌های مهم زیست محیطی است در این پژوهش نانو ذره‌های روی اکسید با استفاده از روش سل - ژل تهیه شد و با استفاده از فناوری‌های SEM، XRD مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین تأثیر عامل‌های فرایند جذب مانند غلظت اولیه یون و دما بررسی شد که نتیجه‌ها نشان داد که با افزایش غلظت و دما به ترتیب جذب افزایش می‌یابد. بررسی ترمودینامیکی جذب سطحی یون کادمیم (II) توسط نانو ذره‌های روی اکسید در دماهای متفاوت صورت گرفت که پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی یون کادمیم (II) توسط روی اکسید نشان داد که فرایند جذب به صورت خود به خودی، گرماده و برگشت پذیر رخ داده است و اطلاعات به دست آمده از هم‌دماهای جذب، برتری مدل فرندلیچ را نسبت به سایر مدل‌ها نشان داد.

واژه‌های کلیدی: نانو ذره‌های روی اکسید، کادمیم (II)، ترمودینامیک، هم‌دماهای جذب.

KEYWORDS: Zinc oxide nanoparticle; Cadmium(II); Isotherm of adsorption; Thermodynamics.

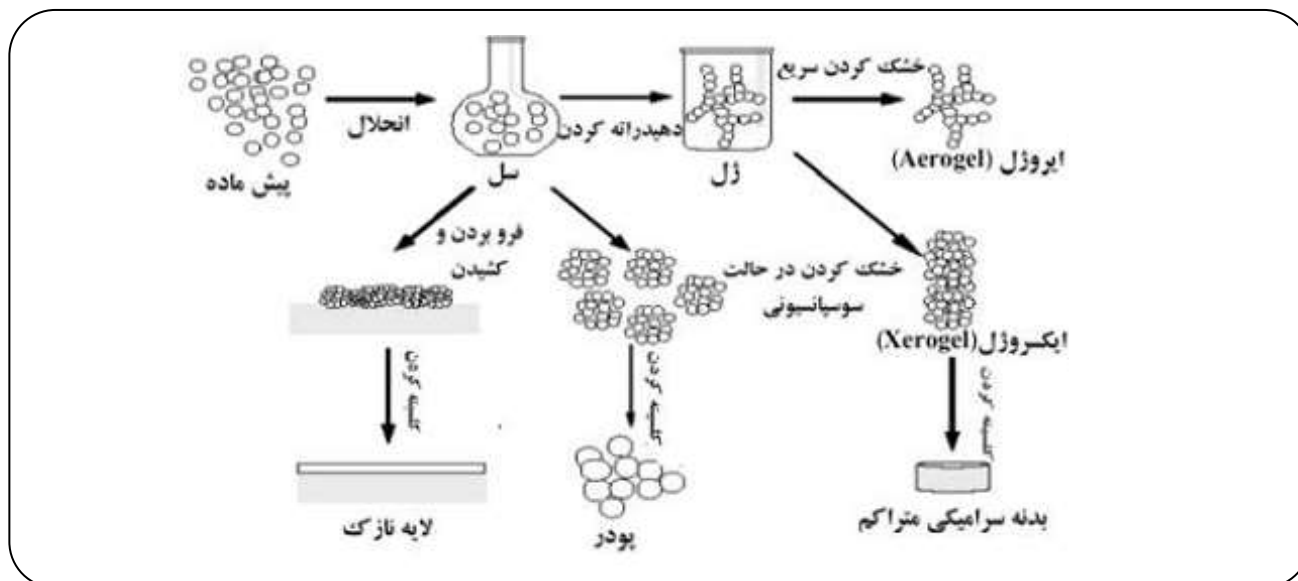
مقدمه

حذف فلزهای سنگین از پساب‌ها، موضوع بسیار مهمی در زمینه آلودگی‌های آبی است. فلزهای سنگینی مانند کروم، جیوه، مس، کادمیم و منگنز جز فلزهای بسیار سمی شناخته شده‌اند. کادمیم مانند سایر فلزهای سنگین می‌تواند از طریق پساب‌های صنعتی وارد آب شده و بر سلامتی انسان تأثیر گذار باشد [۱]. کادمیم می‌تواند باعث صدمه‌های جدی به کلیه‌ها و استخوان‌ها شود [۲]. فناوری‌های گوناگونی برای کاهش غلظت فلزهای سنگین مانند کادمیم وجود دارد که می‌توان به هم‌رسوبی شیمیایی، پدیده اسمز معکوس، تبخیر، تعویض یونی و جذب اشاره کرد. استفاده از فناوری جذب، یکی از روش‌های مؤثر و کاربردی است [۳]. نانو ساختارهای روی اکسید به دلیل داشتن گاف انرژی پهن

(۳/۳۷ میلی‌ولت) و انرژی برانگیختگی زیاد (۶۰ میلی‌ولت) همواره مورد توجه هستند. همچنین دمای ذوب بالا سبب مقاومت گرمایی شدید این ماده شده است [۴]. به علت ویژگی‌های نیم رسانایی نانو ساختارهای روی اکسید، در حوزه‌های گسترده کاتالیزگری، الکترونیک و اپتوالکترونیک کاربرد دارد [۵]. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانو ساختارهای اکسید روی به آرایش و چیدمان نانو ساختار بستگی دارد. مطالعاتی بر روی شکل‌های نانو ساختارهای روی اکسید انجام شده است. روش‌های رشد نانو ساختارهای روی اکسید (لایه نشانی بخار شیمیایی، تبخیر گرمایی و ...) نیاز به دمای به نسبت زیاد و فرایندهای پیچیده دارند اما با روش شیمیایی، نانو ساختارهای روی اکسید در دمای پایین

*عقد دار مکاتبات

+E-mail: abashamidi.s@gmail.com



شکل ۱- شمایی از فرایند سل - ژل برای تولید نانو مواد.

بخش تجربی

تهیه جاذب

برای تهیه نانو ذره‌های روی اکسید ابتدا مقدار ۴/۹ گرم از روی استات دو آب در ۱۵۰ میلی لیتر ۲- پروپانول حل شده و به مدت زمان ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. سپس به محلول شیری رنگ به دست آمده ۸ میلی لیتر مونو اتانول آمین به صورت قطره قطره افزوده شد. سل به دست آمده به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. در همین زمان مقداری آب مقطر را به صورت قطره قطره به سل افزوده شد تا محلول شروع به رسوب دادن کرد. رسوب با استفاده از کاغذ صافی از محلول جدا شد و چندین بار با آب مقطر شسته شد و در پایان برای خشک کردن به مدت ۲۴ ساعت درون آون با دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفت.

مطالعه جذب

برای ساخت محلول‌های آبی دارای یون دو ظرفیتی کادمیم، از کادمیم نیترات شرکت مرک آلمان استفاده شد. برای آماده‌سازی محلول جذب شونده، غلظت مشخصی از نمک این عنصر در آب مقطر حل شد و با توجه به غلظت مشخص این نمک، میزان عنصر سنگین اولیه در محلول تعیین شد. باید توجه کرد که برای بررسی میزان فرایند جذب توسط ماده جاذب، غلظت‌های اولیه گوناگونی از یون فلزی به ترتیب برابر با ۴، ۶، ۸ و ۱۰ میلی گرم در لیتر

تهیه شده‌اند [۶، ۷]. همچنین روش‌های گوناگونی برای تهیه نانو بلورهای روی اکسید وجود دارد که در این میان، روش سل - ژل متداول‌ترین روش شیمیایی برای تولید مواد نانومتری است. در این فرایند یک شبکه غیر آلی به صورت یک سوسپانسیون کلوئیدی (سل) تهیه شده و سرانجام طی فرایند تشکیل ژل، فاز مایع از آن خارج می‌شود. ماده آغازین این روش فلزهای دارای لیگاندهای فعال و یا ذره‌های کلوئیدی اکسیدی پخش شده در محیط آب و یا اسید رقیق می‌باشد. با کنترل فرایند تبدیل سل به ژل می‌توان اندازه و شکل ذره‌ها را کنترل کرد و سرانجام با کلسیناسیون ژل، می‌توان اکسید ماده مورد نظر را تولید کرد.

دو روش اصلی برای تهیه ژل در دمای اتاق وجود دارد. یکی از این روش‌ها استفاده از ذره‌های کلوئیدی ترکیب مورد نظر می‌باشد که به طور پایداری تشکیل سل داده است و طی فرایند تغییر غلظت و یا pH محیط به صورت شبکه ای ژل مانند به دست می‌آید. روش دیگر استفاده از آلکوکسیدهای فلزی حل شده در محیط الکل است که در گام اول سل به دست آمده طی فرایند هیدرولیز، که سبب جانشینی گروه‌های OH به جای گروه‌های OR می‌شود، به صورت ژل رسوب می‌کند [۸]. شکل ۱ شمایی از فرایند سل - ژل را برای تولید نانو مواد نشان می‌دهد.

هدف از اجرای این پژوهش بررسی امکان حذف یون کادمیم دو ظرفیتی از محلول آبی توسط روی اکسید به عنوان یک نانو جاذب می‌باشد.

نتیجه‌ها و بحث

مطالعه‌های فازی بر روی نانو ذره‌های روی اکسید

شکل ۲ پرتو XRD از نانو ذره‌های روی اکسید تهیه شده به روش سل - ژل را نشان می‌دهد که با استفاده از معادله‌ی دبای - شرر و نتیجه‌های به دست آمده از طیف XRD می‌توان اندازه بلورها را محاسبه نمود.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

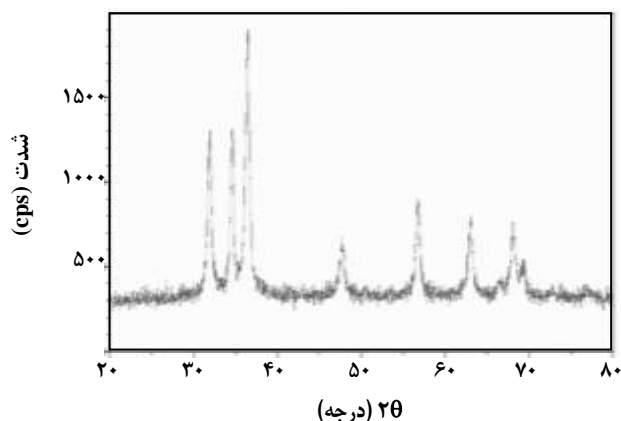
در معادله (۱)، λ طول موج دستگاه که در اینجا 1.54056 \AA می‌باشد. B عرض پیک در نیمه ارتفاع، θ زاویه پراش براگ و D اندازه ذره‌های تولید شده است. محاسبه‌های انجام شده با استفاده از معادله‌ی دبای - شرر نشان داد که اندازه نانو ذره‌های روی اکسید سنتز شده به روش سل - ژل در حدود 19 nm می‌باشد.

مطالعه‌های مورفولوژی سطحی بر روی نانو ذره‌های روی اکسید

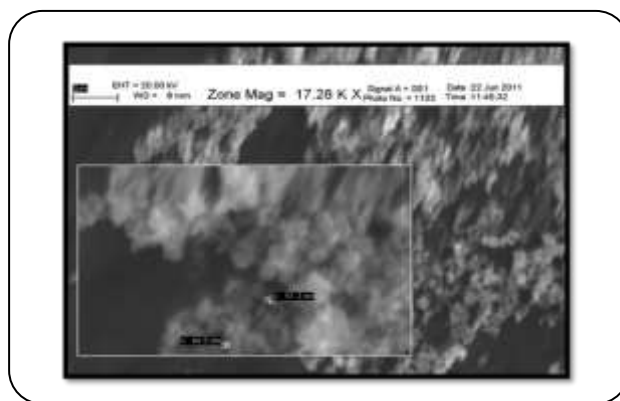
شکل ۳ تصویر به دست آمده از پودر نانو ذره‌های اکسید روی سنتز شده بعد از گذشت ۷ روز با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی را نشان می‌دهد که اندازه ذره‌ها در حدود 44.5 nm تا 51.2 nm می‌باشد.

بررسی فرایند جذب

در شکل ۴ نمودار میزان کاهش غلظت یون کادمیم دو ظرفیتی با زمان نشان داده شده است. نتیجه‌های به دست آمده از این نمودار نشان می‌دهد که بیش‌تر فرایند جذب در لحظه‌های اولیه و در زمان ۱۰ دقیقه ابتدایی واکنش رخ داده است که این امر نشان دهنده سرعت بالای فرایند جذب کادمیم توسط نانو ذره‌های اکسید روی می‌باشد. همچنین نتیجه‌ها نشان می‌دهد که به ترتیب برای غلظت‌های اولیه ۴، ۶، ۸، ۱۰ میلی گرم در لیتر از یون کادمیم در ۱۰ دقیقه اول از فرایند جذب، غلظت‌ها به مقدارهای ۱.۰۸۷، ۱.۹۱۷، ۳.۱۸۲، ۴.۳۶۸ میلی گرم در لیتر کاهش یافته است. در شکل ۵ نمودار میزان جذب فلز کادمیم به ازای واحد جرم در سه غلظت اولیه ۴، ۶، ۸، ۱۰ میلی گرم در لیتر از یون کادمیم با زمان نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه میزان جذب به تقریب ثابت شده و تغییر در غلظت محلول ناچیز است. پس می‌توان گفت که پس از این فرایند جذب به حالت تعادلی رسیده و سرعت فرایند جذب

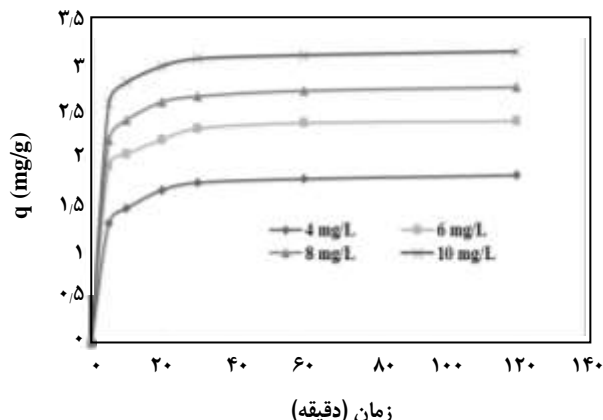


شکل ۲- پرتو XRD از نانو ذره‌های روی اکسید تهیه شده به روش سل - ژل پس از گذشت ۷ روز.



شکل ۳- تصویر SEM از نانو ذره‌های روی اکسید تهیه شده به روش سل - ژل پس از گذشت ۷ روز.

در نظر گرفته شد. برای بررسی پدیده جذب، ۱۰۰ میلی لیتر از محلول با غلظت‌های اولیه مشخص شده با مقدار ۰.۲ گرم از نانو ذره‌های روی اکسید در شرایط معین با هم مخلوط شدند. عملیات مخلوط شدن در یک بشر شیشه‌ای و بر روی یک همزن در دمای ۲۵ سلسیوس و $\text{pH}=5$ با دور ثابت ۳۰۰ دور بر دقیقه صورت گرفت. برای اندازه‌گیری میزان غلظت کادمیم باقیمانده در محلول، در زمان‌های مشخص ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه، محلول خارج شده و پس از سانتریفوژ کردن و عبور از کاغذ صافی غلظت کادمیم اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری غلظت، از دستگاه پرتو سنجی جذب اتمی پرکین المر مدل A Analyst 300 ساخت کشور آمریکا استفاده شد. به منظور تنظیم pH از هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید شرکت مرک استفاده شد و اندازه‌گیری pH با استفاده از دستگاه ATC pH METER مدل GP 353 صورت گرفت.



شکل ۵ - اثر غلظت های اولیه یون کادمیم دو ظرفیتی بر میزان جذب، به ازای واحد جرم جاذب توسط اکسید روی (دما = ۲۹۸ کلوین، pH = ۵، مقدار جاذب = ۰٫۲ گرم و rpm = ۳۰۰).

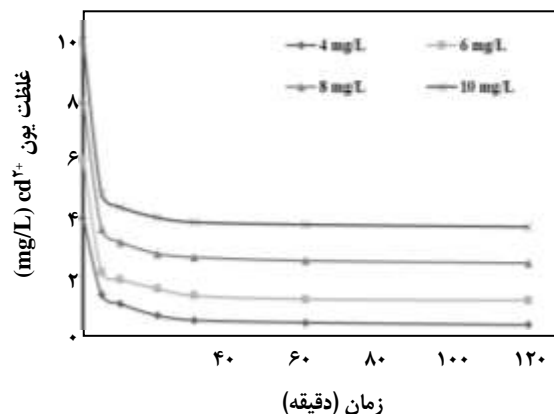
که افزایش دما باعث کاهش فرایند جذب شده و از این رو فرایند جذب را می توان یک فرایند گرماده دانست. در حقیقت با افزایش دما، نیروی ضعیف وان دروالسی تشکیل شده بین یون دو ظرفیتی فلز کادمیم و سطح جاذب ضعیف شده و به راحتی شکسته شده و بدین ترتیب از میزان جذب یون دو ظرفیتی فلز سنگین کادمیم کاسته می شود.

ترمودینامیک فرایند جذب

با توجه به نتیجه های به دست آمده در جدول ۱، منفی بودن تغییرهای انرژی آزاد استاندارد گیبس دلالت بر خود به خودی بودن فرایند جذب است. در ادامه باید اشاره کرد که منفی بودن تغییرها آنتالپی استاندارد واکنش، نشانه گرماده بودن فرایند جذب است. همچنین منفی بودن تغییرهای آنتروپی استاندارد سامانه نشان دهنده کاهش بی نظمی در فصل مشترک فرایند جذب جامد - محلول است. به عبارت دیگر منفی بودن تغییرها آنتروپی استاندارد سامانه نشان دهنده کاهش بی نظمی در نانو ذره های اکسید روی در فرایند جذب یون کادمیم دو ظرفیتی نسبت به حالت اولیه قبل از فرایند جذب است.

همدماهای جذب

بررسی و کمی کردن داده های تعادلی در فرایند جذب، یکی از مهم ترین راه های توسعه نتیجه های به دست آمده در طراحی هدف نهایی که همان معرفی یک ماده جاذب مناسب برای حذف



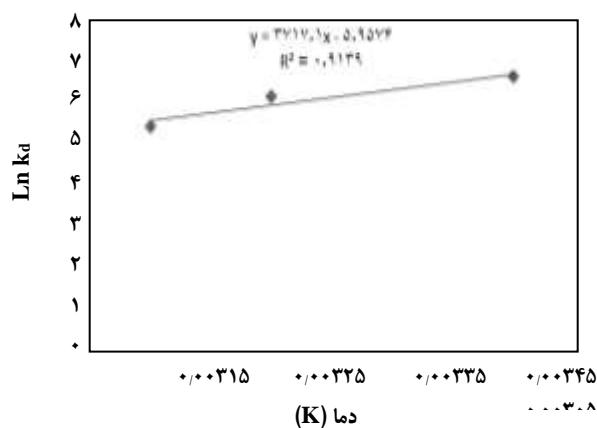
شکل ۴ - نمودار کاهش غلظت یون کادمیم دو ظرفیتی با زمان در حضور نانو ذره های اکسید روی (دما = ۲۹۸ کلوین، pH = ۵، مقدار جاذب = ۰٫۲ گرم و rpm = ۳۰۰).

کادمیم توسط نانو ذره های روی اکسید با سرعت واجذب آن برابر شده است. از زمان ۲۰ دقیقه به بعد، تغییر غلظت ناچیز بوده ولی برای اطمینان از رسیدن به شرایط تعادلی اندازه گیری ها تا زمان ۱۲۰ دقیقه ادامه پیدا کرد و این زمان به عنوان زمان رسیدن به تعادل در نظر گرفته شد. میزان جذب به ازای واحد جرم جاذب برای غلظت های اولیه ۴، ۶، ۸، ۱۰ میلی گرم در لیتر از عنصر کادمیم در حالت تعادل به ترتیب برابر با ۱،۸۱۲، ۲،۳۹۸، ۲،۷۶۵، ۳،۱۵۲ میلی گرم کادمیم به ازای یک گرم جاذب نانو ذره های اکسید روی است. نتیجه ها نشان می دهد که با افزایش میزان غلظت یون فلز کادمیم، میزان جذب به ازای واحد جرم جاذب افزایش می یابد. در واقع با داشتن غلظت اولیه بالاتر، یک نیروی محرک برای غلبه بر همه موانع انتقال جرم از آلوده کننده یون فلز سنگین، بین محلول و فاز جامد پدید می آید [۹]. بنابراین افزایش میزان جذب به ازای واحد جرم جاذب دیده می شود.

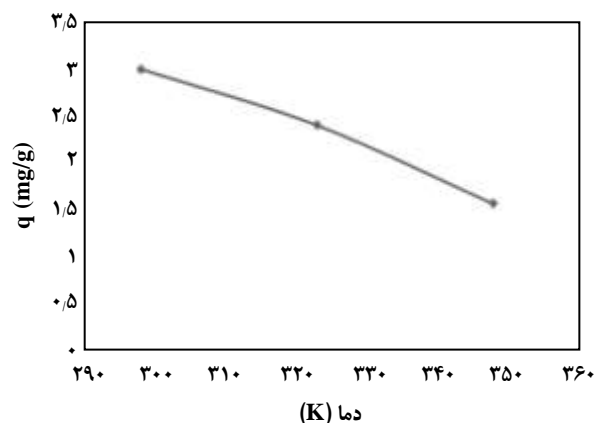
برای بررسی تأثیر عامل دما بر جذب یون دو ظرفیتی فلز سنگین کادمیم، به وسیله نانو ذره های روی اکسید، سه دمای ۲۵، ۵۰، ۷۵ درجه سلسیوس (۲۹۸، ۳۲۳، ۳۴۸ درجه کلوین) انتخاب و فرایند جذب در شرایط تعادلی انجام شد. با توجه به شکل ۵، میزان جذب یون کادمیم دو ظرفیتی بر نانو ذره های روی اکسید با افزایش دما از ۲۵ به ۷۵ درجه سلسیوس از ۲،۹۹۴ میلی گرم به ازای یک گرم جاذب به ۱،۵۷۱ میلی گرم به ازای یک گرم جاذب با غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم در لیتر در شرایط تعادلی کاهش یافته است. پس می توان نتیجه گرفت

جدول ۱- عامل های ترمودینامیکی جذب سطحی یون کادمیم دو ظرفیتی توسط نانو ذره‌های روی اکسید.

T(K)	k_d (mL/g)	ΔG° (J/mol)	ΔH° (J/mol)	ΔS° (J/mol K)
۲۹۸	۷۴۶,۲۶۱	-۱۶۳۸۹,۱۳۹		
۳۲۳	۴۶۱,۹۰۸	۱۶۴۷۵,۰۶۴	-۳۰۹۰۳,۹۷۰	۴۹-۰,۵۳۰
۳۴۸	۲۲۹,۰۷۶	-۱۵۷۲۲,۰۴۰		



شکل ۷ - منحنی وانت - هوف جذب سطحی یون کادمیم دو ظرفیتی توسط اکسید روی.

شکل ۶ - اثر دما بر مقدار کادمیم جذب شده توسط اکسید روی (pH= 5, $cd^{2+} = 10$ mg/L, مقدار جاذب = 0.2 گرم و rpm= 300).

مربوط به جذب کادمیم دو ظرفیتی بر سطح نانو ذره‌های روی اکسید دیده می‌شود که به ترتیب (a) مربوط به هم‌دمای جذب لانگمویر، (b) مربوط به هم‌دمای جذب فرنللیچ و (c) مربوط به هم‌دمای جذب دابینین رادوشکویچ است. با توجه به ضریب همبستگی نمودارها که به ترتیب برای هم‌دمای جذب لانگمویر برابر با ۰,۹۹۲، هم‌دمای جذب فرنللیچ ۰,۹۹۹ و هم‌دمای دابینین رادوشکویچ ۰,۹۱۵ است، مشخص می‌شود که هم‌دمای جذب فرنللیچ بهترین هم‌دما و با نتیجه‌های تجربی به دست آمده سازگاری بیشتری دارد. بیشینه ظرفیت جذب کادمیم (q_m) از معادله لانگمویر برابر با ۳/۶۰۸ میلی‌گرم به ازای یک گرم جاذب می‌باشد، درحالی که ثابت لانگمویر K برابر با ۱/۰۷۱۴ لیتر بر میلی‌گرم است. ضریب‌های ثابت به دست آمده از مدل فرنللیچ برای کادمیم دو ظرفیتی نشان داد که ثابت فرنللیچ (K_F) برابر با ۱/۸۷ میلی‌گرم به ازای یک گرم ماده جاذب و فاکتور ناهمبستگی (n) برابر با ۲/۹۹ است. در مدل هم‌دمای جذب دابینین رادوشکویچ، بیشینه ظرفیت جذب ماده جاذب به صورت تک لایه (q_m) برابر با ۲,۸۴۳ میلی‌گرم به ازای یک گرم جاذب، ضریب اکتیویته (β) برابر با $10^{-7} \text{ mol}^2/\text{J}^2$ و انرژی

معادله هم‌دما گوناگون برای مدل کردن اطلاعات جذب وجود دارد. انرژی جذب را می‌توان با استفاده از معادله‌ی زیر محاسبه کرد:

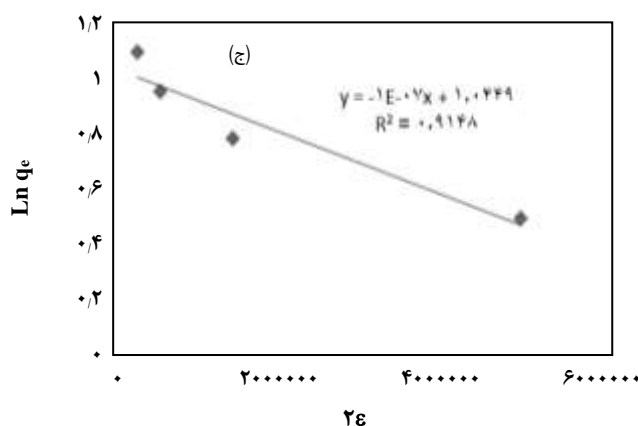
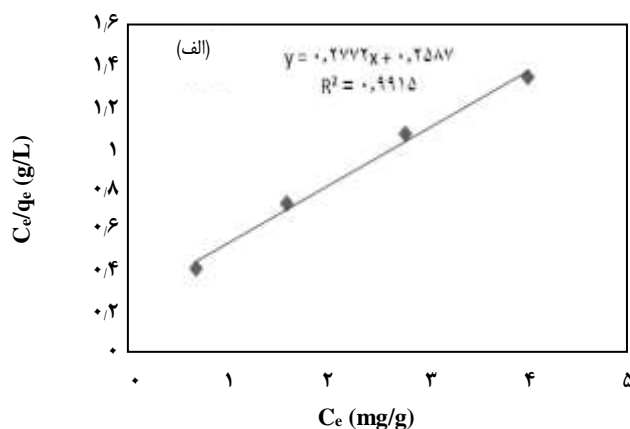
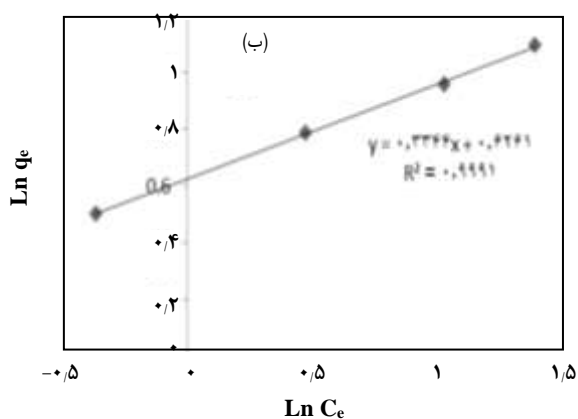
$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (2)$$

همچنین با اندازه‌گیری این انرژی، با توجه به این نوع هم‌دمای جذب می‌توان شاخص مناسبی برای تعیین نوع جذب به دست آورد. به طوری که اگر انرژی جذب کمتر از ۸ kJ/mol باشد، پدیده جذب را می‌توان از نوع فیزیکی دانست. در صورتی که انرژی جذب بین ۱۶ - ۸ kJ/mol باشد، نوع جذب را می‌توان به وسیله ساز و کار تعویض یونی در نظر گرفت و اگر انرژی جذب بیشتر از ۱۶ kJ/mol باشد ساز و کار جذب یک ساز و کار شیمیایی قوی تر از تعویض یونی می‌باشد [۱۱].

با استفاده از اطلاعات جذب یون کادمیم دو ظرفیتی با غلظت‌های اولیه ۴، ۶، ۸، ۱۰ میلی‌گرم در لیتر در دمای محیط (۲۵ درجه سلسیوس)، نمودارهای مربوط به مدل‌های جذب رسم شد. در شکل ۸ نمودار خطی رسم شده معادله‌های هم‌دمای جذب

جدول ۲- ثابت های هم دماهای جذب لانگمویر، فرنرلیچ و دابینین رادوشکوویچ برای جذب سطحی یون کادمیم دو ظرفیتی به وسیله نانو ذره های روی اکسید.

ثابت های هم دمای جذب لانگمویر		
Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
۳,۶۰۸	۱,۰۷۱۴	۰,۹۹۲
ثابت های هم دمای جذب فرنرلیچ		
k_f (mg/g)	n	R^2
۱,۸۷	۲,۹۹۰	۰,۹۹۹
ثابت های هم دمای جذب DRK		
Q_m (mg/g)	β (mol ² /J ²)	R^2
۶۹۲۶	1×10^{-7}	۰,۹۱۵



شکل ۸- نمودار خطی هم دماهای جذب (الف) لانگمویر، (ب) فرنرلیچ، (ج) دابینین رادوشکوویچ برای جذب سطحی یون کادمیم دو ظرفیتی بر روی نانو ذرات روی اکسید.

یک فرایند گرماده دانست. منفی بودن انرژی آزاد استاندارد گیبس نشان‌دهنده خود به خودی بودن و منفی بودن آنتالپی استاندارد نشان‌دهنده گرمای آزاد بودن و همچنین منفی بودن آنتالپی استاندارد نشان‌دهنده برگشت‌پذیر بودن فرایند جذب سطحی یون کادمیم دو ظرفیتی توسط روی اکسید است. همچنین با توجه به نتیجه‌های همدمای جذب، دیده شد که معادله همدمای جذب فرندلیچ نسبت به سایر معادله‌های همدمای جذب دارای ضریب همبستگی بالاتر و مناسب تری است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱۰/۱۴ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۶/۹

جذب برابر با ۲/۳۳۶ کیلو ژول بر مول که مقدار انرژی به دست آمده بیانگر فیزیکی بودن نوع جذب است. نتیجه‌های بررسی شده در جدول ۲ جمع آوری شده است.

نتیجه گیری

نتیجه‌ها نشان داد که بیش‌تر فرایند جذب یون کادمیم دو ظرفیتی، در لحظه‌های اولیه و در زمان ۲۰ دقیقه ابتدایی شروع واکنش رخ می‌دهد که این پدیده نشان‌دهنده سرعت بالای فرایند جذب کادمیم توسط نانو ذره‌های روی اکسید می‌باشد. افزایش دما باعث کاهش فرایند جذب شده و از این رو فرایند جذب را می‌توان

مراجع

- [1] Khairia M., Qahtani Al., [Assessment and Treatment some of the Local Seeds then used in Removal of Heavy Metals](#), *J. American Science*, **11**: 198-203
- [2] Thirumavalavan M., Huang K., Lee J.F., , [Preparation and Morphology Studies of Nano Zinc Oxide Obtained Using Native and Modified Chitosans](#), *J. Materials*, **6**: 4198-4212 (2013).
- [3] Hannora E.A., Ataya S., [Structure and Compression Strength of Hydroxyapatite/titania Nanocomposites Formed by High Energy Ball Milling](#), *J Alloys and Compounds*, **658**: 222-233 (2016).
- [4] Zhu J.S., Wang Y.G., Xia G.T., Dai J., Chen J.K., [Partial Nanocrystalline Alloy Obtained by One-Step Melt Spinning Method](#), *J. Alloys and Compounds*, **666**: 243-247 (2016).
- [5] Rohini Kitture, Soumya J. Koppikar, Ruchika Kaul-Ghanekar, S.N. Kale, [Catalyst Efficiency, Photostability and Reusability Study of ZnO Nanoparticles in Visible Light for Dye Degradation](#), *J. Physics and Chemistry of Solids*, **72**: 60-66 (2011).
- [6] Karimi M., Saydi J., Mahmoodi M., Seidi J., Ezzati M., Shamsi Anari S., Ghasemian B., [A Comparative Study on Ethanol Gas Sensing Properties of ZnO and Zn_{0.94}Cd_{0.06}O Nanoparticles](#), *J. Physics and Chemistry of Solids*, **7**: 1392-1398 (2013).
- [7] Hadžić B., Romčević N., Sibera D., Narkiewicz U., Kuryliszyn-Kudelska I., Dobrowolski W., Romčević M., [Laser Power Influence on Raman Spectra of ZnO\(Co\) Nanoparticles](#), *J. Physics and Chemistry of Solids*, **91**: 80-85 (2016).
- [8] Baruah S., Dutta J., , [Hydrothermal Growth of ZnO Nanostructures](#), *Sci. Technol. Adv. Mater*, **10**: 013001 (2009).
- [9] Akus Z., Tezer S., [Biosorption of Reactive Dyes on the Green Alga Chlorella Vulgaris](#), *Process Biochem.*, **40**: 1347-1361 (2005).
- [10] Mobasherpour I., Salahi E., Pazouki M., [Removal of Divalent Cadmium Cations by Means of Synthetic Nano Crystallite Hydroxyapatite](#), *Desalination*, **266**: 142-148 (2011).

- [11] Krishna B.S., Murty D.S.R., Prakash B.S.J., [Thermodynamics of Chromium \(VI\) Anionic Species Sorption onto Surfactant-Modified Montmorillonite Clay](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **229**: 230-236 (2000).
- [12] Amit Bhatnagar, A.K. Minocha, Mika Sillanpaa., [Adsorptive Removal of Cobalt from Aqueous Solution by Utilizing Lemon Peel as Biosorbent](#), *Biochemical Engineering Journal*, **48**: 181-186 (2010).
- [13] Smiciklas I., Dimovic S., Plecas I., Mitric M., [Removal of Co²⁺ from Aqueous Solutions by Hydroxyapatite](#), *Water Research*, **40**: 2267-2274 (2006).