

حذف رادیونوکلئیدهای کبالت ۶۰ از محلول آبی با استفاده از نانو ذره‌های اصلاح شده نوین هماتیت

مرتضی هاشم‌زاده*

گروه مهندسی، شرکت ماشین‌سازی ویژه، تهران، ایران

امیرحسام حسینی

گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

عبدالرضا نیلچی

پژوهشکده مواد و چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران

چکیده: همواره نوع بشر در طی سالیان دراز به دنبال پیشرفت‌های متنوع خود، دورریزهای مخاطره‌آمیز مانند فلزهای سنگین و مواد رادیواکتیو را وارد محیط زیست کرده است، که تأثیر مستقیم بر سلامت انسان و سایر زیست بوم‌های موجود دارند. از این رو بررسی راهکارهای لازم برای کنترل و حذف این دورریزها، هدف پژوهش‌های گوناگون قرار گرفته است. در این پژوهش حذف رادیونوکلئیدهای کبالت ۶۰ به واسطه فراوانی آن‌ها در پساب دفعی راکتورهای اتمی برای شکاف هسته‌ای و نیز نیروگاه‌های هسته‌ای مورد بررسی قرار گرفت؛ به گونه‌ای که نانوذره‌های نوینی از هماتیت در شرایط هیدروترمال 250°C و با استفاده از فریک کلرید شش آب و سورفاکتانت اولئیک اسید، سنتز و پس از آنالیزهای ساختاری *XRD*، *FT-IR*، *SEM*، *TEM* و *BET* به عنوان جاذب در حذف رادیوکاتیون‌های کبالت ۶۰ به کار گرفته شد. بر این اساس نانوبلورهای سنتز شده، بیش تر ($>90\%$) از نوع نانومیله‌های $60-30\text{ nm}$ بودند که نانو فلس‌های شش وجهی نامنظم با ضخامت $100-40\text{ nm}$ در بین آن‌ها توزیع یافتند و مساحت سطح ویژه حدود $31/29\text{ m}^2/\text{g}$ را پدید آوردند. بررسی اثر نانوذره‌های نوین هماتیت در حذف رادیونوکلئیدهای کبالت ۶۰ نشان داد که پارامترهای دما، pH غلظت رادیوکاتیون‌ها، زمان تماس و جرم نانو جاذب مصرفی، تأثیر به‌سزایی در روند جذب داشتند؛ به گونه‌ای که شرایط بهینه حذف کبالت ۶۰ از محلول آبی در دمای $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ، غلظت کاتیون 1 mg/L ، $\text{pH}=6/5$ زمان تماس 2 h و حضور 20 mg/L نانو جاذب تعیین شد. از سویی مکانیسم جذب حاکم نیز از مدل هم‌دمای ردلیچ - پترسون پیروی نمود که خود نشان از گرایش سامانه به جذب همگن رادیوکاتیون‌ها با بیش‌ترین ظرفیت جذب $142/86\text{ mg/g}$ در دمای $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ داشت. این در حالی بود که در بررسی نرخ جذب کبالت ۶۰ بر نانو ذره‌های سنتز شده هماتیت، برازش نتیجه‌های تجربی پژوهش با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم خطی هو، بیش‌ترین سطح همپوشانی را نشان داد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نانوذره‌های هماتیت سنتز شده با سطح اصلاحی نوین، یکی از جاذب‌های کارآمد، امیدبخش و در همان حال سازگار و دوست‌دار محیط زیست می‌باشد که توانایی بالایی در حذف رادیونوکلئیدهای کبالت ۶۰ از محلول‌های آبی مانند پساب‌ها را دارد.

واژه‌های کلیدی: جذب؛ کبالت ۶۰؛ هماتیت؛ هیدروترمال؛ هم‌دما؛ مطالعه‌های سینتیکی؛ نانوذره‌ها.

KEYWORDS: Adsorption; Cobalt-60; Hematite; Hydrothermal; Isotherm; Kinetic Studies; Nanoparticle.

+E-mail: mas.hashmzadeh@yahoo.com

*عده دار مکاتبات

مقدمه

امروزه آلودگی آب به‌عنوان یکی از جدی‌ترین موضوع‌های زیست محیطی به‌واسطه سرعت یافتن رشد صنعتی‌سازی، جمعیت بشری و فعالیت‌های بهداشتی و کشاورزی، افزایش چشمگیری یافته و در این بین صنایع گوناگون مانند معادن، الکترونیک، آبکاری، کاغذ، چوب، نیروگاه‌ها و راکتورهای هسته‌ای مقدارهای چشمگیری مواد خطرناک مانند فلزهای سنگین و مواد رادیواکتیو را به محیط‌های آبی و خاک دفع می‌نمایند [۳ - ۱]. با توسعه نیروگاه‌های هسته‌ای، طیف گسترده‌ای از مواد رادیواکتیو در قالب پساب خروجی صنایع اتمی مانند تأسیسات بازفرآوری سوخت و نیروگاه‌های هسته‌ای وارد محیط زیست شد که یکی از مهم‌ترین آن‌ها رادیونوکلوئیدهای سمی و خطرناک کبالت $^{60}\text{Co}^{2+}$ می‌باشد [۶ - ۴]. این رادیوکاتیون‌ها دارای نیمه عمری در حدود ۵/۲۷۱۴ سال بوده و توانایی بالایی در انتشار پرتوهای گاما با انرژی $E_\gamma = 1173.2, 1332.5 \text{ keV}$ دارند [۷، ۲]. رادیو کبالت از راکتورهای هسته‌ای آب تحت فشار ($> 50\%$) و یا راکتورهای اتمی آب جوش ($> 87\%$)، به‌عنوان فرآورده‌ی فرایند شکاف هسته‌ای آزاد می‌شود [۶]؛ این در حالی است که رادیونوکلوئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ به‌عنوان یک منبع قوی انتشار پرتو گاما، در زنجیره‌های غذایی به‌صورت ایزوتوپ‌های غیرقابل تجزیه تجمع می‌یابند [۸]. از این رو غلظت مجاز $^{60}\text{Co}^{2+}$ در آب آبیاری و آب مصرفی احشام به ترتیب $0.5/1 \text{ mg/L}$ و 1 تعیین شده [۹، ۸] و روش‌های گوناگونی برای تصفیه پساب‌های غنی از رادیوکبالت وجود دارد [۵] که از جمله آن‌ها می‌توان به تبادل یونی [۱۰]، جداسازی غشایی [۲]، استخراج با حلال [۱۱]، ته‌نشینی شیمیایی [۴، ۲]، اصلاح زیستی [۹]، تصفیه گرمایی [۱۲] و جذب [۱۳] اشاره نمود. فرایندهای تبادل یونی و جداسازی غشایی، گران و روش ته‌نشینی شیمیایی به‌واسطه تولید مقدارهای بالای لجن رادیواکتیو دارای محدودیت است. همچنین تصفیه گرمایی و استخراج حلال از جمله روش‌هایی هستند که قابلیت دستیابی به استانداردهای زیست محیطی را فراهم نمی‌آورند [۱۴، ۹، ۵]. با این وجود فرایند جذب فیزیکی - شیمیایی توانایی دلخواهی را در حذف رادیونوکلوئیدها و تولید آب با کیفیت، در مقیاس بزرگ و اقتصادی، به‌همراه مقدارهای کم لجن رادیواکتیو داشته و در عمل به‌عنوان یکی از فناوری‌های دوست‌دار محیط زیست با ویژگی‌هایی چون سرعت بالا، انتخاب‌پذیری، پایداری، سادگی بهره‌برداری، هزینه کم، قابلیت کار در غلظت‌های پائین و انعطاف‌پذیری مطرح می‌باشد [۵، ۴].

در دهه‌های اخیر بهره‌گیری از نانو ذره‌ها، به‌واسطه شناخت ویژگی‌های یگانه مانند قابلیت اصلاح‌پذیری سطح، تمرکز بالای محل‌های فعال و نسبت بالای سطح به حجم در حذف آلاینده‌های موجود در محیط‌های آبی، در کانون توجه پژوهشگران قرار گرفته و در این بین نانو ساختارهایی چون آهن اکسید، تیتانیم اکسید، زیرکونیم اکسید، آلومینیوم اکسید و منگنز اکسید مورد بررسی واقع شده‌اند. براین اساس نانو ذره‌های آهن اکسید^(۱) به‌علت ویژگی‌های خاص مانند اندازه کوچک، عدم سمیت، قابلیت الکترومگنیت، قیمت کم، سادگی عامل‌دارسازی و اصلاح سطح، مساحت سطح ویژه بالا و سازگاری زیست محیطی به‌طور گسترده‌ای مورد پژوهش قرار گرفته‌اند [۱۴]. در میان انواع اکسیدها و اکسی‌هیدروکسیدهای آهن، مگنتیت (Fe_3O_4)، مگماتیت ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) و هماتیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) بسیار معروف و امیدبخش هستند [۱۵]. از سویی سنتز هیدروترمال نانو ذره‌های هماتیت از هیدروکسید آهن $\text{Fe}(\text{OH})_3$ بی‌شکل، در شرایط گوناگون سنتتیک، منجر به تهیه انواع منحصر به‌فردی از نانو ذره‌ها با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاص و بررسی اثر آن‌ها در حذف آلاینده‌های گوناگون موجود در محلول‌های آبی شده است [۱۶]. با این وجود، تاکنون جذب رادیونوکلوئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ موضوع پژوهش‌های زیادی نبوده و در این بین صرفاً می‌توان به کاربرد ذره‌های هماتیت با قطر 900 nm و سطح ویژه $7 \text{ m}^2/\text{g}$ در دماهای 20°C و 385 برای حذف رادیوکاتیون $^{60}\text{Co}^{2+}$ اشاره نمود که نتیجه‌های آن بیانگر ظرفیت جذب بالاتر ذره‌های هماتیت، در دمای 20°C بود [۱۷]. در سال ۱۹۹۲ میلادی نیز *Todorović* و همکاران [۱۸]، ذره‌های گرانولی هماتیت ($95\text{-}125 \mu\text{m}$) را با سطح ویژه $2/3 \pm 0/1 \text{ m}^2/\text{g}$ برای جذب $^{60}\text{Co}^{2+}$ از محلول‌های آبی به‌کار بردند، که نتیجه‌های آن راندمان 80% و تبعیت فرایند از سینتیک درجه اول را به ثبت رساند. در پژوهشی دیگر، *Gehan* و همکاران [۱۳] نانو ذره‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ اصلاح شده با نشاسته و دکسترین را به روش هم‌رسوبی، سنتز و برای حذف مؤثر رادیونوکلوئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ از محلول‌های آبی مطالعه نمودند. بر این اساس اندازه نانو ذره‌های اصلاح شده با نشاسته از نظر ضخامت هسته و پوسته به ترتیب $10/8 \text{ nm}$ و $7/5$ گزارش شد و این مقدار برای نانو ذره‌های پوشش داده شده با دکسترین $13/8 \text{ nm}$ و $5/9$ بود. نتیجه‌های پژوهش نشان داد که هم‌دمای حاکم بر جذب از نوع فروندلیچ و مدل سینتیک مربوطه از نوع شبه درجه دوم بود. از سویی بیش‌ترین ظرفیت جذب رادیوکاتیون‌های $^{60}\text{Co}^{2+}$

(1) Iron Oxide Nanoparticles = IONPs

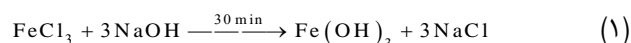


شکل ۱- اتوکلاو هیدروترمال ساخته شده برای سنتز نانو ذره‌های اصلاح شده $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

2000 DV تعیین شد. در راستای سنتز هیدروترمالی نانو ذره‌های هماتیت نیز راکتوری با حجم ۱۰۰ mL از جنس SS316L با لاینر تفلون به‌عنوان اتوکلاو متداول طراحی و در محل کارگاه پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای ساخته شد (شکل ۱).

سنتز و آماده‌سازی نانو ذره‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با سطح اصلاحی جدید

مقدار ۲/۷۰ گرم $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در ۵۰ mL آب دیونیزه (۰/۲M) و ۴ گرم NaOH در ۲۰ mL آب دیونیزه (۵ M) به‌طور مجزا حل شده و به آرامی و تحت شرایط اختلاط کامل ۶۰۰ rpm با هم مخلوط و برای مدت ۳۰ دقیقه در این حالت باقی ماندند. سپس ۵ mL سورفکتانت $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ به‌صورت قطره‌ای اضافه و محلول آماده‌سازی شده در اتوکلاو هیدروترمال ریخته و برای مدت ۹۰ دقیقه در شرایط دمایی $250 \pm 5^\circ\text{C}$ گرماداده شد. سرانجام با سرد کردن تدریجی راکتور تا دمای محیط، از سامانه فیلتراسیون در خلاء برای جداسازی نانو ذره‌ها و سپس شستشوی آن با آب یون زدایی شده و استون، در راستای حذف سورفکتانت و ناخالصی‌های باقی‌مانده بهره گرفته شد. نمونه به دست آمده از این مرحله در دمای 75°C در آون خلاء، خشک شد و برای تأیید ماهیت و ساختار، مورد آنالیز قرار گرفت. شکل ۲ شمایی از روند سنتز و اصلاح سطح نانوذره‌ها را نشان می‌دهد که معادله‌های واکنش (۱) تا (۳) به‌صورت خلاصه ماهیت وجودی آن‌ها را به نمایش می‌گذارد.



نانو ذره‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ اصلاح شده با نشاسته و دکسترین به ترتیب $24/9$ و $36/89$ mg/g تعیین شد. همه این پژوهش‌ها بیانگر آن است که انواع نانو ذره‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ دارای ظرفیت جذب بالای $^{60}\text{Co}^{2+}$ هستند که بخودی خود می‌تواند موضوع بررسی‌های بیش‌تر واقع شود.

در این پژوهش نوع جدیدی از نانو ذره‌های اصلاح شده $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با روش هیدروترمال سنتز شد و در حذف مؤثر رادیو کبالت ۶۰ در حالت ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفت. براین اساس نانو ساختار سنتز شده با استفاده از آنالیزهای $\text{XRD}^{(1)}$ ، $\text{FT-IR}^{(2)}$ ، $\text{SEM}^{(3)}$ ، $\text{TEM}^{(4)}$ و $\text{BET}^{(5)}$ بررسی و تشکیل نانو میله‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با توزیع بیش از ۹۰٪ در حضور نانوفلس‌های شش وجهی نامنظم $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تأیید شد. در بررسی عملکرد نانوجاذب نوین سنتز شده در تقابل با محلول‌های آبی دارای رادیونوکلوئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ در عمل اثر دما، pH، غلظت رادیوکاتیون، زمان تماس و غلظت نانوجاذب مورد بررسی قرار گرفت. در این بین نتیجه‌های تجربی پژوهش با مدل‌های ایزوترمیک لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و ردلیچ-پترسون برازش داده شد و مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول، انواع شبه درجه دوم و اینتراپارتیکل-دیفیوژن مورد تحلیل قرار گرفتند. در این پژوهش همه مرحله‌های تجربی کار در پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای سازمان انرژی اتمی ایران به انجام رسید.

بخش تجربی

مواد

مواد شیمیایی مورد استفاده پژوهش با همان کیفیت و خلوص دریافتی و بدون خالص‌سازی بیش‌تر، از فراورده‌های شرکت Merk آلمان تهیه شد و عبارتند از کلرید فریک شش آب ۹۹٪ $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ، سودا کاستیک ۹۹٪ $[\text{NaOH}]$ ، اولئیک اسید ۹۹٪ $[\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2]$ ، کبالت نیترات شش آب ۹۹٪ $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ، هیدروکلریک اسید ۳۷٪ $[\text{HCl}]$ و استون ۹۹/۸٪ $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$. از سویی در فازهای گوناگون پژوهش برای رفع اثر عامل‌های مزاحم، از آب یون زدایی شده استفاده شد و تنظیم pH محلول‌های آبی گوناگون با استفاده از HCl (۰/۱ مولار) و NaOH (۰/۱ مولار) به‌همراه pH متر مدل Metrohm 744 صورت پذیرفت. محلول آبی نیترات کبالت نیز با بمباران نوترونی، در راکتور پژوهشی تهران فعال شد و غلظت یون‌های $^{60}\text{Co}^{2+}$ با استفاده از دستگاه ICP^(۶) مدل Optima

(۱) X-Ray Diffraction

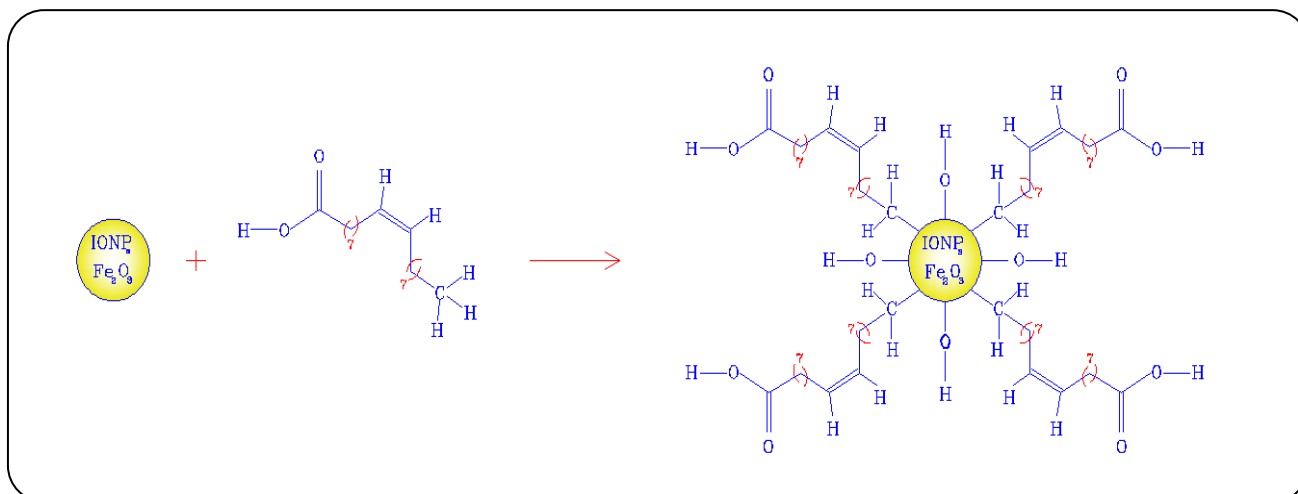
(۲) Fourier Transform Infra-Red

(۳) Scanning Electron Microscope

(۴) Transmission Electron Microscopy

(۵) Brunauer-Emmett-Teller

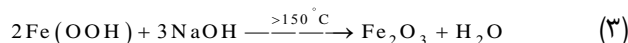
(۶) Inductivity Coupled Plasma



شکل ۲- شمایی از روند اصلاح سطح نانو ذره‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ سنتز شده و آرایش گروه‌های عاملی گوناگون در اطراف آن.

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{M} \times V \quad (۴)$$

$$U_p = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (۵)$$



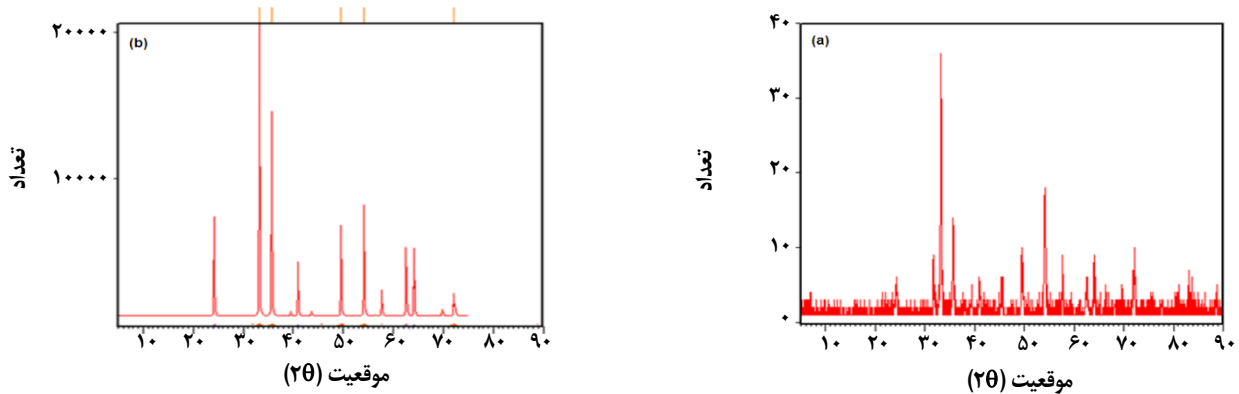
بررسی جذب رادیونوکلوئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ توسط نانو ذره‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با سطح اصلاحی نوین

به‌منظور بررسی روند جذب رادیوکاتیون‌های کبالت $^{60}\text{Co}^{2+}$ بر روی نانو ذره‌های نوین $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ فراهم آمد که در آن‌ها C_i و C_e به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی برحسب mg/L و V حجم محلول آبی برحسب L و M جرم جاذب بر حسب g بود [۱، ۲، ۴، ۵، ۱۱، ۱۸، ۱۹]. به‌عنوان شرایط اولیه پژوهش $2/5 \text{ mg}$ نانو ذره‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ را در دمای $25 \pm 1^\circ\text{C}$ به محلول آبی دارای یون‌های $^{60}\text{Co}^{2+}$ با غلظت $2/5 \text{ mg/L}$ و pH $6/3 \pm 0/3$ افزوده و با سرعت 120 rpm به مدت 2 h در تماس قرار گرفت. سپس اثر فاکتورهای مؤثر جذب شامل از غلظت رادیونوکلوئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ در محلول‌های آبی (1 mg/L ، 10 ، 25 ، 50 ، 75 و 100)، دما (25 تا 50°C)، زمان تماس (1 ، 2 ، 3 ، 4 ، 5 و 6 ساعت)، pH (2 تا 10) و غلظت نانو جاذب سنتز شده $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (20 ، 40 ، 60 ، 100 ، 150 و 200)، با تثبیت سایر شرایط اولیه در هر آزمایش، مورد تحلیل قرار گرفت و مدل‌های هم‌دما و سینتیکی گوناگون جذب تدوین شدند. لازم بذکر است همه نتیجه‌های تجربی به دست آمده به‌صورت میانگین دوبار آزمایش، با خطای نسبی 5% گزارش شد.

نتیجه‌ها و بحث

بررسی ساختار نانوذره‌های اکسید آهن سنتز شده با سطح اصلاحی جدید

آنالیز XRD نانو ذره‌های سنتز شده، توسط دستگاه STADI MP-STOE تشکیل نانوساختارهای بلوری لوزوجهی آهن اکسید Fe_2O_3 با سطح اصلاحی نوین را تأیید نمود. این نتیجه‌ها نوعی تغییر شکل توپوتاکتیکی را بین اکسی‌هیدروکسیدهای آهن و آهن اکسید نشان داد و با نتیجه‌های گزارش شده سایر پژوهشگران تطابق داشت. براین اساس ویژگی‌های نانو ساختارهای بلوری به دست آمده با ساختارهای هماتیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) همخوانی داشت [۲۰] و اندازه نانوذره‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ نوین سنتز شده برپایه معادله شرر (معادله (۶)) [۲۱] در بازه $13/26 \text{ nm}$ تا $53/91 \text{ nm}$ نوسان نمود بگونه‌ای که اندازه متوسط آن‌ها $30/08 \text{ nm}$ گزارش شد (شکل ۳). شکل ۴ نتیجه‌های آنالیز FT-IR توسط دستگاه Brucker-Vector 22 بر روی نانو ذره‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ سنتز شده را نشان می‌دهد به‌گونه‌ای که در آن گروه‌های عامل‌دارکننده آلی و پیوندهای کووالانسی برقرار هستند. براین اساس عدد موج‌های 3434 cm^{-1} و 2844 cm^{-1} به ترتیب بیانگر گروه‌های هیدروکسیدی O-H و آلدیدی C-H بوده و گروه‌های کربونیلی C=O در عدد موج 1780 cm^{-1} توزیع یافتند. همچنین، طیف‌های جذب 1598 cm^{-1} و 1451 cm^{-1} به ترتیب مربوط به گروه‌های عاملی آروماتیک C=C و آلکن C-H بوده و در طول موج 1016 cm^{-1}



شکل ۳- گراف XRD نانو ذره‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (a) نمونه سنتز شده در مقایسه با (b) نمونه کد رفرنس ۰۷-۰۰۰۷-۰۱۰۱.

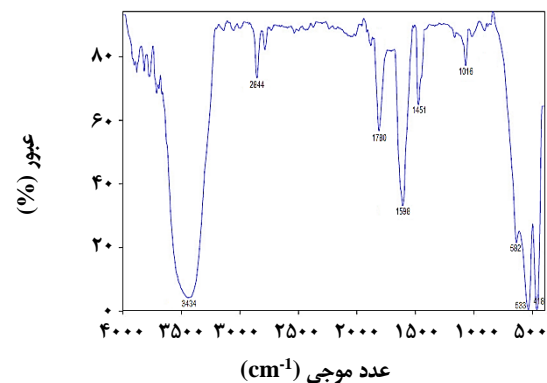
نشان می‌دهد؛ بگونه‌ای که نانو ساختارهای به دست آمده بیش‌تر (بیش از ۹۰ درصد) از نوع میله‌ای بوده و نانو ذره‌های فلسی شکل شش وجهی نامنظم به‌صورت پراکنده در بین آن توزیع یافته‌اند. براین اساس طول نانو میله‌ها بین ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شد در الی که قطر متوسط آن‌ها در بازه‌ی ۳۰ تا ۶۰ نانومتر تغییر نمود. از سویی براساس تصویرهای SEM ضخامت متوسط نانو فلس‌ها بین ۴۰ تا ۱۰۰ نانومتر گزارش شد؛ اگرچه تصویرها TEM ضخامت روشنی را نشان نداد. نتیجه‌های این پژوهش، با یافته‌های پژوهش Almeida و همکاران [24] و Pradhan and Parida [25] همخوانی داشت. براساس نتیجه‌های آنالیز BET توسط Quantachrome NOVA 2200e، مشخص شد که متوسط مساحت سطحی نانو ذره‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ سنتز شده $31/29 \text{ m}^2/\text{g}$ ، با حجم میانگین حفره‌ای $0/0797 \text{ cm}^3/\text{g}$ و قطر متوسط حفره‌ای $10/19 \text{ nm}$ می‌باشد.

بررسی جذب رادیونوکلوئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ توسط نانو ذره‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با سطح اصلاحی نوین

نتیجه‌های این پژوهش نشان داد که ظرفیت جذب و راندمان حذف رادیوکاتیون $^{60}\text{Co}^{2+}$ بر روی نانو ذره‌های سنتز شده $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تابعی از غلظت رادیوکبالت ۶۰، غلظت نانو ذره‌ها، دما، pH و زمان تماس بوده و ظرفیت جذب رادیونوکلوئید در محلول‌های آبی تغییر می‌نماید.

اثر غلظت رادیونوکلوئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$

در این پژوهش به‌منظور بررسی اثر غلظت رادیونوکلوئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ در فرایند جذب بر روی نانو ذره‌های سنتز شده $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، آزمایش‌هایی با غلظت‌های گوناگون $^{60}\text{Co}^{2+}$ (۱، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰) در ۲۵ mL محلول آبی و حضور $2/5 \text{ mg}$ نانو جاذب



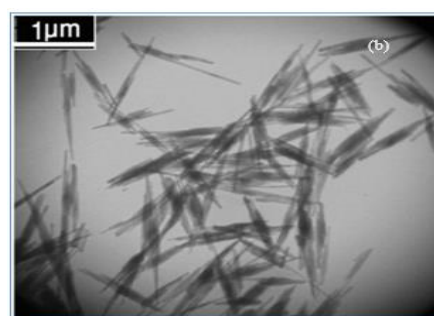
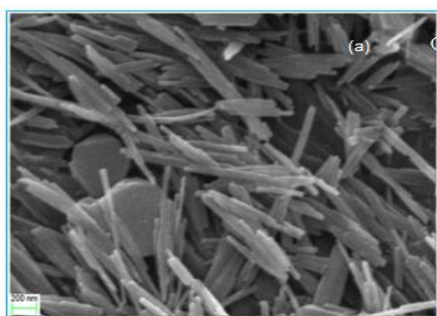
شکل ۴- گراف آنالیز FT-IR مربوط به نانوذره‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ سنتز شده در دمای 25°C با ۵ mL اولئیک اسید.

گروه‌های استریک C-O قرار گرفتند. از سویی پژوهش‌ها نشان داده که طول موج‌های کم‌تر از 700 cm^{-1} همواره بیانگر وجود پیوندهای Fe-O خواهد بود [22]، به‌گونه‌ای که در ساختار بلوری نانو ذره‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ سنتز شده، سه طیف جذب 582 ، 533 ، 418 و 1780 cm^{-1} بیانگر وجود پیوندهای Fe-O در ساختارهای Fe_2O_3 بود؛ با این وجود نتیجه‌های آنالیز FT-IR امکان تمایز بین فازهای α و γ را فراهم نیاورد [23].

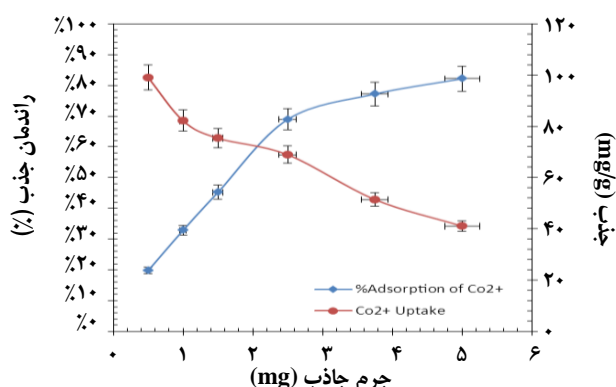
$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot C \cdot \cos \theta} \quad (6)$$

در معادله τ ضریب K بدون بعد و معادل $0/9$ بوده، درحالی‌که λ طول موج اشعه X و معادل $1/5418 \text{ \AA}$ می‌باشد. از سویی θ بیانگر زاویه براگ برحسب درجه، τ اندازه متوسط بلور و β نشان دهنده عرض در نیمه شدت بیشینه ($2\theta = 33/212^\circ$) است.

شکل ۵ تصویر SEM (توسط Zeiss-EVO18) و عکس TEM (توسط Philips-EM208) از نانوذره‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ سنتز شده را



شکل ۵ - تصویرهای SEM (a) و TEM (b) نانو ذرات سنتز شده $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با سطح اصلاحی جدید.

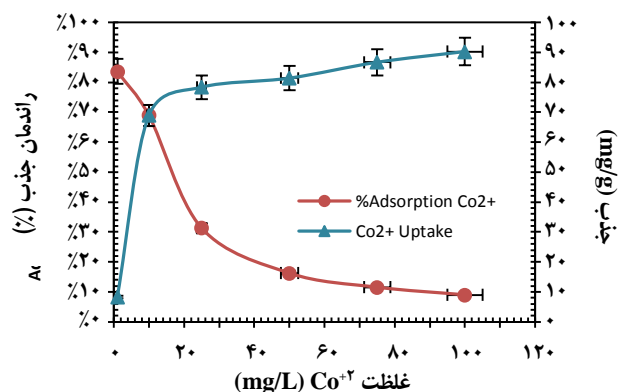


شکل ۷- اثر جرم نانو جاذب سنتز شده $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ بر راندمان حذف و ظرفیت جذب رادیونوکلوئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$.

تدریجی آن‌ها به مرور از سرعت جذب کاسته شده و حتی به واسطه نیروهای دافعه بین مولکولی، بخشی از رادیوکاتیون‌های $^{60}\text{Co}^{2+}$ جذب شده دفع شد. نتیجه‌های این پژوهش در گزارش‌های [۱۴] *Nirmala*، [۱۳] *Gehan* و همکاران [۱۳] و *Adegoke* و همکاران [۲۶] نیز تصریح شده است.

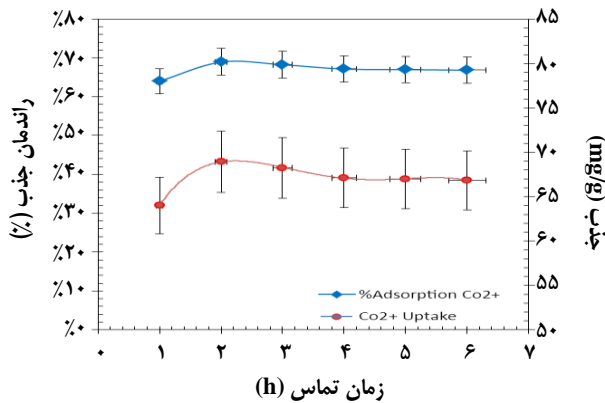
اثر غلظت نانو ذره‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ سنتز شده

در این پژوهش روند جذب رادیونوکلوئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ با تغییر غلظت نانو جاذب اصلاحی $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (۲۰، ۴۰، ۶۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰) و افزودن مقدار جرمی معین از نانوذره‌های (۰/۵ mg) $^{60}\text{Co}^{2+}$ (۱، ۱/۵، ۲/۵، ۳/۷۵ و ۵) در ۲۵ mL محلول آبی دارای رادیوکاتیون در pH حدود ۶/۵ دما $25 \pm 1^\circ\text{C}$ و زمان تماس ۲ ساعت نشان می‌دهد. براین اساس، با افزایش جرم مصرفی $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ سنتز شده، ظرفیت جذب رادیونوکلوئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ از محلول‌های آبی کاهش یافت و



شکل ۶ - اثر غلظت $^{60}\text{Co}^{2+}$ بر راندمان حذف و ظرفیت جذب رادیونوکلوئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ بر روی نانو ذرات سنتز شده $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

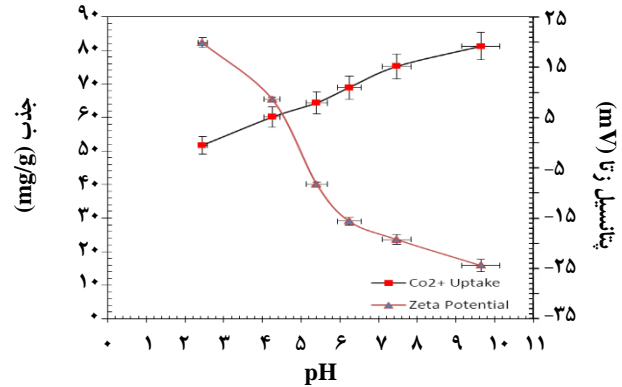
تدوین شد؛ به گونه‌ای که شکل ۶ نتیجه‌های به دست آمده را در شرایط دمایی $25 \pm 1^\circ\text{C}$ و pH حدود ۶/۵ و زمان تماس ۲ ساعت نشان می‌دهد. از این نتیجه‌ها مشخص شد که با افزایش غلظت رادیوکالت، همواره ظرفیت جذب $^{60}\text{Co}^{2+}$ توسط نانوجاذب افزایش داشته و متناظر آن راندمان حذف کاهش پیدا کرده است. بنابراین بیشینه راندمان حذف رادیوکاتیون $^{60}\text{Co}^{2+}$ حدود ۸۳/۶۱٪ و در غلظت رادیوکاتیون ۱ mg/L گزارش شد. از سویی بیشینه ظرفیت جذب رادیونوکلوئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ بر روی $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ اصلاحی نیز در غلظت ۱۰۰ mg/L و حدود ۹۰/۲۷ mg/g به ثبت رسید؛ درحالی که راندمان حذف در کم‌مقدار، ۹/۰۳٪ بود. در توضیح این امر باید گفت با افزایش غلظت رادیوکاتیون $^{60}\text{Co}^{2+}$ در محلول آبی، در عمل بار آلودگی وارد بر واحد سطح نانو ذره‌های نوین $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ بالا رفته و سبب تسریع در رسیدن سطح جذب به بیشینه ظرفیت خود، به واسطه فعل و انفعالات سطحی شد. با این وجود میزان محل‌های فعال سطح مؤثر نانو جاذب محدود بوده و با اشغال



شکل ۹- اثر زمان تماس بر راندمان حذف و ظرفیت جذب رادیونوکلوئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ بر روی نانو ذره‌های سنتز شده $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ همواره تحت تأثیر گروه‌های عاملی مستقر بر سطح آن، به‌ویژه OH بود؛ به‌گونه‌ای که با کاهش pH و افزایش غلظت یون‌های H^+ در محلول آبی، تحرک و فعالیت تبادل یونی آن‌ها در رقابت با رادیونوکلوئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ بیش‌تر شده و باعث نقش مؤثرتر آن‌ها در واکنش با گروه‌های عامل‌دار مستقر بر روی سطح $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و نیز کاهش سطح مؤثر آن‌ها در حذف $^{60}\text{Co}^{2+}$ شد. بدین ترتیب ظرفیت جذب رادیوکاتیون‌های $^{60}\text{Co}^{2+}$ بر روی نانو ذره‌های اکسید آهن اصلاح‌شده تقلیل پیدا کرد. از سویی، در این پژوهش پتانسیل زتا نانو جاذب $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ نیز به ازای مقادیر گوناگون pH به صورت همزمان مورد اندازه‌گیری قرار گرفت؛ به‌گونه‌ای که مطابق شکل ۸، با افزایش pH محلول، پتانسیل زتا سطح نانو ذره‌های نوین $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به‌مرور کاهش یافت و در نقطه ایزوالکتریک $\text{pH} = 4/8$ صفر شد. از این‌رو در pH‌های پایین‌تر از نقطه ایزوالکتریک، به‌واسطه کاهش یون‌های H^+ قابل رقابت با رادیونوکلوئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ ، میزان پتانسیل زتا سطح نانو ذره‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به صورت منفی تعیین شد.

براین اساس باید گفت که مطالعه عملکرد فرایند جذب سطحی $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ سنتز شده در تقابل با رادیوکاتیون‌های کبالت ۶۰ به‌طور مؤثری تحت تأثیر pH محیط قرار داشت؛ به‌گونه‌ای که از یک سو نیاز به تمرکز کم‌تر یون‌های H^+ در محیط بود و از سوی دیگر ضرورت جلوگیری از تشکیل رسوب‌های مزاحم $\text{Co}(\text{OH})_2$ وجود داشت. از این‌رو pH بهینه در این پژوهش در بازه ۶/۵ در نظر گرفته شد. یافته‌های این پژوهش بر نتیجه‌های گزارش شده توسط دیگر پژوهشگران مانند *Cataldo* و همکاران [۲۷] *Gunnarsson* [۲۸] و *Gehan* و همکاران [۱۳] صحت گذاشت.

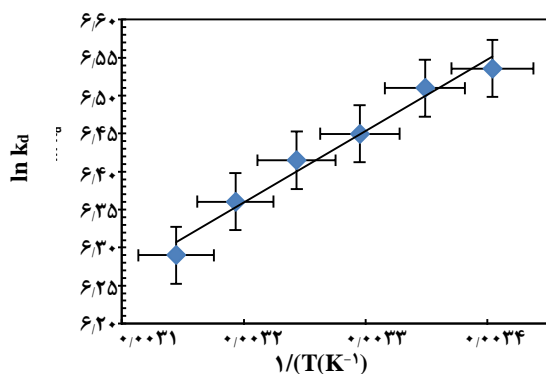


شکل ۸- اثر غلظت pH و زتا پتانسیل بر ظرفیت جذب رادیونوکلوئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ بر روی نانو ذره‌های سنتز شده $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

راندمان حذف آن افزایش پیدا کرد؛ بگونه‌ای که در غلظت 200 mg/L (5 mg در 25 mL محلول) راندمان بیش‌ترین $82/14\%$ به‌همراه ظرفیت جذب $41/07 \text{ mg/g}$ به ثبت رسید و بیش‌ترین ظرفیت جذب نیز در غلظت 20 mg/L ($0/5 \text{ mg}$ در 25 mL محلول) به میزان 99 mg/g گزارش شد. در واقع افزایش غلظت نانو ذره‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، بیانگر افزایش محل‌های فعال بر روی سطح مؤثر جذب بود و بدین ترتیب بار آلودگی $^{60}\text{Co}^{2+}$ وارد بر واحد سطح نانو ذره‌های اصلاح شده $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ کاهش یافت. از این‌رو با افزایش غلظت نانوجاذب، راندمان حذف رشد چشمگیری را، به‌واسطه فعل و انفعالات سطحی و رسیدن به بالاترین سطح ممکن جذب، از خود نشان داد و ظرفیت جذب متناظر نیز کاهش یافت. از طرفی با اشغال تدریجی محل‌های فعال، به مرور از سرعت جذب رادیونوکلوئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ کاسته و بر ظرفیت جذب متناظر افزوده شد. نتیجه‌های این پژوهش تأییدی بر یافته‌های پژوهشگران دیگر مانند *Nirmala* [۱۴]، *Gehan* و همکاران [۱۳] و *Adegoke* و همکاران [۲۶] بود.

بررسی اثر pH

نتیجه‌های پژوهش در شکل ۸ نشان داد که با افزایش pH محلول‌های آبی دارای رادیونوکلوئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ در غلظت 10 mg/L ، همواره ظرفیت جذب نانو ذره‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ سنتز شده ($2/5 \text{ mg}$ در 25 mL) طی ۲ ساعت تماس مستقیم افزایش یافت و در pH‌های بالاتر از ۷ بواسطه هیدرولیز، رسوب مزاحم $\text{Co}(\text{OH})_2$ با ضریب حلالیت $K_{sp} = 5/92 \times 10^{-15}$ ، در دمای $25 \pm 1^\circ \text{C}$ تشکیل شد که خود باعث اختلال در مطالعه فرایند جذب رادیوکاتیون $^{60}\text{Co}^{2+}$ بر سطح $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ شد. در واقع ظرفیت جذب نانو ذره‌های اصلاحی



شکل ۱۰ - اثر دما بر راندمان حذف و ظرفیت جذب رادیونوکلئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ بر روی نانو ذرات سنتز شده $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (7)$$

$$K_d = \frac{C_{Ae}}{C_e} \quad (8)$$

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

اساساً پارامترهای ترمودینامیکی ΔS° و ΔH° با استفاده از شیب و عرض از مبدا نمودار $\ln K_d$ در مقابل $1/T$ به دست آمد (شکل ۱۰) و نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۱ ارایه شد. از این رو مقادیرهای منفی ΔH° نشان‌دهنده گرمازا بودن فرایند جذب رادیونوکلئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ بر روی نانو ذره‌های اصلاح شده $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ بوده و منفی بودن ΔG° خودبه‌خودی بودن روند استقرار رادیوکاتیون بر نانو جذب را تعیین کرد. از سویی مقادیرهای مثبت ΔS° تصریح کرد که با نزدیک شدن رادیونوکلئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ در طی فرایند جذب به سمت سطوح نانو ذره‌های نوین $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، همواره تغییرهای ساختاری بر نانو جذب صورت می‌پذیرد. نتیجه‌های این پژوهش با یافته‌های پژوهشگران چون *Fang* و همکاران [۳۱] و *Vilvanathan & Shanthakumar* [۳۲] همخوانی داشت.

بهینه‌سازی شرایط بهینه جذب رادیونوکلئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ بر نانو ذره‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ سنتز شده

براساس نتیجه‌های این پژوهش، راندمان حداکثری حذف رادیوکاتیون $^{60}\text{Co}^{2+}$ توسط نانو ذره‌های اصلاح شده $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

بررسی اثر زمان تماس

به‌منظور بررسی سینتیک جذب رادیونوکلئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ از محلول‌های آبی (۱۰ mg/L) بر روی نانو ذره‌های اصلاحی $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (۱۰۰ mg/L) و نیز تعیین زمان تعادلی جذب بیشینه، مقداری از آزمایش‌ها در زمان‌های تماس ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ ساعت و در شرایط تثبیت مقدار pH حدود ۶/۵ و دمای $25 \pm 1^\circ\text{C}$ تنظیم شد که نتیجه‌های آن در شکل ۹ نشان داده شده است.

براساس نتیجه‌های پژوهش، با افزایش زمان تماس رادیونوکلئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ و نانو ذره‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ همواره نرخ جذب رادیوکاتیون در ساعت‌های اولیه از سرعت بالایی برخوردار بود؛ به‌گونه‌ای که بیشینه راندمان جذب ۶۸/۹۳٪ گزارش شد، که خود نتیجه قابل دسترس بودن محل‌های فعال بیش‌تر بر سطح نانو ذره‌های اکسید آهن اصلاح شده در طی ساعت‌های اولیه است. با گذشت زمان محل‌های فعال سطح جذب به شدت کاهش یافت و با تأثیر بیش‌تر فرایند گرمازای جذب رادیوکاتیون $^{60}\text{Co}^{2+}$ بر $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ سنتز شده، به تدریج از سرعت جذب کاسته شد. از این رو سامانه با رسیدن به بیشینه ظرفیت جذب، به‌مرور با تأثیر نیروهای دافعه بین‌مولکولی و ضعیف‌تر بودن پیوندهای تشکیل شده در سطوح بیرونی، در شرایط واجذب تدریجی رادیونوکلئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ به محلول آبی، قرار گرفت و ظرفیت جذب رادیوکاتال تقلیل یافت. نتیجه‌های این پژوهش یافته‌های دیگر پژوهشگران نظیر *Sobhanardakani* و همکاران [۲۱]، *Freitas* و همکاران [۲۹] و نیز *Gehan* و همکاران [۱۳] را تأیید نمود.

بررسی اثر دما

در این پژوهش، به‌منظور بررسی اثر دما در جذب رادیونوکلئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ از محلول‌های آبی (۱۰ mg/L) بر روی نانو ذره‌های نوین $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (۱۰۰ mg/L)، مقداری از آزمایش‌ها در دماهای بین 25°C تا 50°C و در شرایط تثبیت مقدار pH حدود ۶/۵ و زمان تماس ۲ ساعت تنظیم شد. براین اساس پارامترهای ترمودینامیکی (ΔG° ، ΔS° و ΔH°) با استفاده از معادله‌های وانتروف که در زیر اشاره شده‌اند محاسبه شد که در آن‌ها ΔS° تغییرهای انتروپی استاندارد ΔH° ، (J/mol.K) تغییرهای آنتالپی استاندارد ΔG° ، (kJ/mol) انرژی آزاد گیبس K_d ، (kJ/mol.K) ثابت توزیع C_{Ae} ، (mg/L) مقدار رادیوکاتیون جذب شده بر واحد جرم نانو جذب C_e ، (mg/g) غلظت تعادلی رادیوکاتیون R ، (mg/mL) ثابت عمومی گازها T و $(8/314 \text{ J/mol.K})$ و T درجه گرما مطلق بود [۸، ۳۰].

در شرایط 25 ± 1 °C، pH=۶/۵، غلظت نانو جاذب 200 mg/L در محلول آبی $^{60}\text{Co}^{2+}$ به غلظت 1 mg/L و زمان تماس ۲ ساعت،

جدول ۱- پارامترهای ترمودینامیکی جذب $^{60}\text{Co}^{2+}$ بر روی نانو ذره‌های سنتز شده $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Temperature		Gibbs Free Energy ΔG° (kJ/mol/K)	Standard Enthalpy ΔH° (kJ/mol)	Standard Entropy ΔS° (J/mol/K)
(°C)	(°K)			
۲۵	۲۹۸٫۱۵	-۱۶٫۲۰	-۷٫۹۷	۲۷٫۷۶
۳۰	۳۰۳٫۱۵	-۱۶٫۴۱	-۷٫۹۷	۲۷٫۷۶
۳۵	۳۰۸٫۱۵	-۱۶٫۵۲	-۷٫۹۷	۲۷٫۷۶
۴۰	۳۱۳٫۱۵	-۱۶٫۷۰	-۷٫۹۷	۲۷٫۷۶
۴۵	۳۱۸٫۱۵	-۱۶٫۸۲	-۷٫۹۷	۲۷٫۷۶
۵۰	۳۲۳٫۱۵	-۱۶٫۹۰	-۷٫۹۷	۲۷٫۷۶

جدول ۲- پارامترهای ایزوترم‌های جذب $^{60}\text{Co}^{2+}$ بر روی نانو ذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Isotherm Model	Parameter	Quantity	Isotherm Model	Parameter	Quantity
Langmuir	qm (mg/g)	142.86	Temkin	b (J/mol)	72.906
	b (L/mg)	0.250		A (L/g)	2.046
	RL	0.222		B	34
	R2	0.939		R2	0.935
Freundlich	Kf (mg/g)	33.016	Redlich-Peterson	A	103.86
	n (L/mg)	1.923		B	1.352
				g	0.818
	R2	0.919		R2	0.989

براساس داده‌های این پژوهش صورت پذیرفت و می‌تواند موضوع مطالعه‌های مبسوط‌تر شبیه‌سازی و بهینه‌سازی باشد.

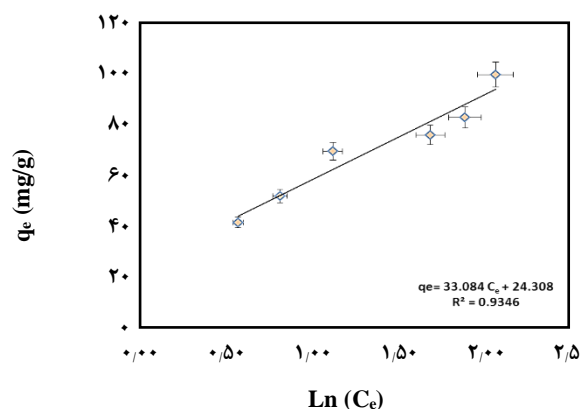
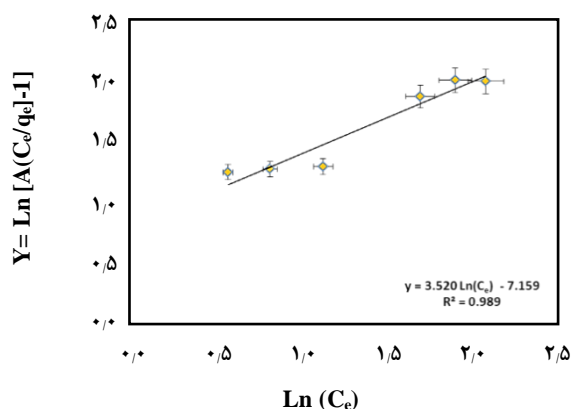
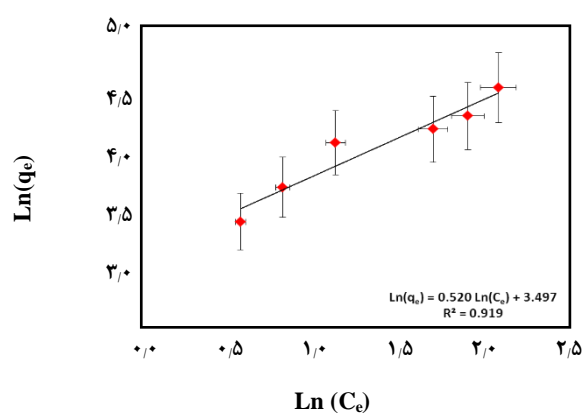
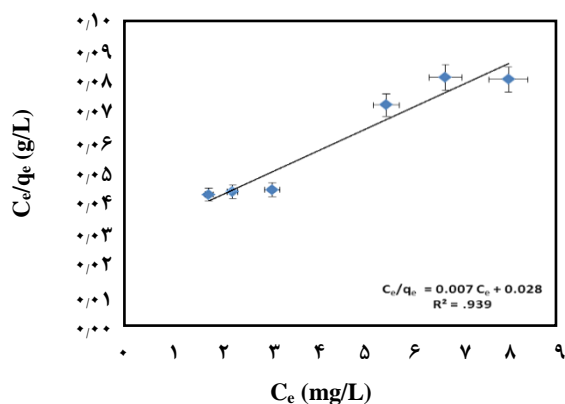
بررسی هم‌دماهای جذب سطحی رادیونوکلئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ بر نانو ذره‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ سنتز شده

فرایند جذب یون‌های فلزی نظیر رادیوکبالت ۶۰ بر سطح نانوجاذب-ها همواره یک تعادل دینامیکی است [۵] و برای بیان مقدار ماده تعادلی جذب شده بر واحد جرم جاذب، به صورت فیزیکی یا شیمیایی، از رابطه‌های ریاضی (تجربی یا تحلیلی) استفاده می‌شود که در اصلاح مدل‌های هم‌دماهای جذب نام دارند. این رابطه‌ها براساس داده‌های تجربی در دما و pH ثابت تدوین شده و دیدگاه مناسبی از مکانیسم

به میزان ۹۷/۵٪ گزارش شد. این درحالی بود که ظرفیت جذب رادیوکبالت ۶۰ بر روی نانو جاذب نوین $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در پایین‌ترین سطح ممکن ($4/88 \text{ mg/g}$) قرار داشت. از این‌رو، با کاهش میزان نانو ذره‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، میزان بارآلودگی وارد بر واحد سطح جاذب افزایش یافت و در شرایط بهینه به صورت 25 ± 1 °C، pH=۶/۵، غلظت نانو جاذب 200 mg/L در محلول آبی $^{60}\text{Co}^{2+}$ به غلظت 1 mg/L و زمان تماس ۲ ساعت، تعریف شد. در شرایط یاد شده، ظرفیت جذب $^{60}\text{Co}^{2+}$ به $44/69 \text{ mg/g}$ افزایش یافت درحالی که راندمان حذف رادیوکبالت از ۹۷/۵٪ به ۸۹/۳۸٪ تقلیل پیدا کرد. این بررسی بمنظور استفاده اقتصادی از نانو جاذب سنتز شده،

نتیجه‌ها و داده‌های به‌دست آمده، برازش داده شدند و نتیجه‌های

جذب و نحوه توزیع ماده جذب شده بر روی جاذب فراهم می‌آورد [۳۳، ۳۴، ۱۱]. از این پژوهش ۴ هم‌دمای جذب متداول لانگمویر^(۱)، فروندلیچ^(۲)، تمکین^(۳) و ردلیچ - پترسون^(۴) بر روی



شکل ۱۱ - مدل‌های هم‌دمای (a) لانگمویر، (b) فروندلیچ، (c) تمکین و (d) ردلیچ - پترسون در جذب رادیونوکلوئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ بر روی نانو ذره‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ سنتز شده در دمای $25 \pm 1^\circ\text{C}$ و pH حدود ۶/۵.

R^2 ، مشخصی شد که ایزوترم مناسب برای توصیف روند جذب رادیونوکلوئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ بر روی نانو ذره‌های اصلاحی $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ مدل ردلیچ - پترسون با ضریب همبستگی ۰/۹۸۹ بود. در واقع ایزوترم ردلیچ - پترسون یک مدل هیبریدی و مختلط از دو هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ است [۳۷ - ۳۵]؛ به‌گونه‌ای که می‌تواند سامانه‌های همگن و ناهمگن جذب را در بازه‌ی گسترده‌ای از غلظت در برگیرد [۳۶، ۳۷]. در ایزوترم ردلیچ - پترسون، توان بدون بعد g همواره در بازه‌ی $0 < g \leq 1$ تغییر کرده و با نزدیک شدن آن به ۱، سامانه بیش‌تر از فرایند جذب همگن و به‌عبارت دقیق‌تر مدل هم‌دمای لانگمویر پیروی خواهد کرد. از سویی با تغییر g به سمت صفر، سامانه بیش‌تر از جذب ناهمگن و به‌عبارتی مدل هم‌دمای

به دست آمده در شکل ۱۱ و جدول ۲ آرایه شد. در واقع مدل‌های هم‌دمای مندرج در جدول ۲ با استفاده از برازش داده‌های تجربی پژوهش، در نمودارهای خطی شکل ۱۱ و آنالیز برازش آن‌ها برپایه تعیین ضریب همبستگی R^2 صورت پذیرفت؛ به‌گونه‌ای که در معادله‌های یاد شده C_e غلظت تعادلی ماده جذب شونده (mg/L)، q_e ظرفیت تعادلی جاذب (mg/g)، q_{\max} بیشینه ظرفیت جاذب (mg/g)، K_L ثابت لانگمویر، پارامتر تعادلی بی‌بعدی، K_f ثابت هم‌دمای فروندلیچ (mg/g)، n ثابت شدت جذب، b ثابت تمکین برای گرمای جذب (J/mol)، A ثابت تمکین (L/g)، R ثابت عمومی گازها (J/mol.K)، T دما ($^\circ\text{K}$)، A و B (L/mg) ثابت‌های ردلیچ - پترسون و g توان بدون بعدی می‌باشد. از مقایسه مقادیرهای

فروندلیج تبعیت می‌نماید [۳۶]. در این پژوهش، پارامتر g در حدود $0/818$ تعیین شد که خود بیانگر مطلوبیت بیش‌تر جذب همگن رادیونوکلئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ بر سطح نانو ذره‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ سنتز شده است. جذب همگن، کلیه محل‌های فعال $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با لایه‌های و پیروی از مدل ایزوترمیک لانگمویر بود. از این‌رو براساس فرضیه‌های یکنواخت از رادیوکاتیون $^{60}\text{Co}^{2+}$ پوشیده شده و تعادل نسبی انرژی جدول ۳- مقایسه نانو ذره‌های متفاوت در حذف کاتیون Co^{2+} .

Adsorbent	Maximum Uptake Capacity q_{\max} (mg/g)	Solution Chemistry Condition	Reference
Nanoscale zero valent iron (Fe^0)/graphene (GF) composite	134.27	pH 5.7; T 30 °C	[38]
Alumina nanoparticles immobilized zeolite	95.85	pH 6; T 25 °C	[39]
Amination graphene oxide (GO-NH_2)	116.35	pH 6; T 25 °C	[31]
Chelating resin	53.51	pH 5; T 25 °C	[30]
Zero valence iron (Fe^0) nanoparticles	55-75	pH 6.8±0.1; T 22-25 °C	[40]
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles modified with natural polymers	36.89	pH 6; T 27±1 °C	[13]
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles	11.40	pH 6.9; T 22±1 °C	[41]
Fe_3O_4	17.40	pH 6.9; T 22±1 °C	[41]
Magnetite/graphene oxide composite	22.70	pH 6.8±0.1; T 30 °C	[8]
Fe_3O_4 /Bentonite	18.76	pH 8; T 25 °C	[42]
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanotubes	60.60	pH 6±0.1; T 25±1 °C	[43]
n-Mg Fe_2O_4	67.41	pH 8; T 25 °C	[44]
Graphene oxide- Fe_3O_4 hybrid	28.50	pH 6.5; T 25 °C	[45]
Few-layered graphene oxide nanosheets	68.20	pH 6±0.1; T 30 °C	[46]
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles	142.86	pH 6.5±0.3; T 25 °C	This work

مدل‌های سینتیکی به طور معمول برای تعیین نرخ جذب براساس

نتیجه‌های تجربی به دست آمده و مکانیسم‌های بالقوه کنترلی اعم از انتقال جرم، واکنشگرهای شیمیایی و نفوذ منفذی به کار می‌روند [۴۷]. در این پژوهش براساس برازش نتیجه‌های به دست آمده از جذب رادیونوکلئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ بر سطح نانو ذره‌های اصلاح شده $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در بازه‌های زمانی گوناگون، مدل‌های سینتیکی شامل شبه مرتبه اول^(۱)، انواع فرم‌های شبه مرتبه دوم^(۲) و مدل اینترا پارتیکل^(۳) تدوین شدند که جدول ۴ معادله‌ها و پارامترهای مربوطه را نشان می‌دهد. در شکل‌های ۱۲ و ۱۳ نیز معادله‌های خطی مربوطه، به تصویر کشیده شده‌اند؛ به گونه‌ای که در آن‌ها q_e غلظت تعادلی ماده جذب شده (mg/g)، q_t غلظت ماده جذب شده در زمان t

در کلیه نقاط سطح توزیع یافته است. از سویی از برازش نتیجه‌های به دست آمده پژوهش بر مدل لانگمویر، بیشینه ظرفیت جذب $^{60}\text{Co}^{2+}$ بر سطح نانو جاذب اصلاح شده $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ حدود $142/86$ mg/g تعیین شد و براساس پارامتر مطلوبیت جذب $(0 < R_L < 1)$ مشخص شد که فرایند جذب از دلخواه بودن لازم برخوردار بوده و تمایل به نسبت کمی به برگشت‌پذیری دارد [۳۷، ۱۱]. شایان ذکر است که پژوهش‌های صورت گرفته بر روی ایزوتوپ‌های Co^{2+} محدود بوده و بسیاری از یافته‌ها تنها مربوط به ایزوتوپ‌های پایدار آن است. جدول ۳ ظرفیت بالای جذب Co^{2+} را بر روی نانو ذره‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ سنتز شده پژوهش، در مقایسه با نانو جاذب‌های دیگر نشان می‌دهد.

بررسی سینتیک جذب سطحی

(۱) Pseudo - First - order

(۳) Intera-particle diffusion

(۲) Pseudo - Second - order

R^2 مورد تحلیل قرار گرفتند [۱۱، ۱]. از این‌رو مدل خطی و k_1 ثابت سینتیک شبه مرتبه اول (min^{-1}) و t زمان (min)، k_2 ثابت سینتیک شبه مرتبه دوم ($\text{g/mg}\cdot\text{min}$) می‌باشد. از سویی نتیجه‌های پژوهش، براساس آنالیز برازش و تعیین ضریب همبستگی جدول ۴- پارامترهای مدل‌های سینتیکی جذب $^{60}\text{Co}^{2+}$ بر روی نانو ذرات سنتز شده $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Kinetic Model	Linear Form	Plot	Parameter	Quantity
Pseudo First-Order	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$	$\log(q_e - q_t)$ vs t	q_e (mg/g)	0.316
			k_1 (min^{-1})	-0.005
			R^2	0.0816
Pseudo Second-Order	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	t/q_t vs t	q_e (mg/g)	66.67
			k_2 (g/mg/min)	-0.0162
			R^2	0.9995
	$\frac{1}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e}$	$1/q_t$ vs $1/t$	q_e (mg/g)	68.49
			k_2 (g/mg/min)	0.0045
			R^2	0.4178
	$q_t = q_e - \left(\frac{1}{k_2 q_e}\right) \frac{q_t}{t}$	q_t vs q/t	q_e (mg/g)	68.38
			k_2 (g/mg/min)	0.0048
			R^2	0.3521
	$\frac{q_t}{t} = k_2 q_e^2 - k_2 q_e q_t$	q/t vs q_t	q_e (mg/g)	70.86
			k_2 (g/mg/min)	0.0016
			R^2	0.3521
$\frac{1}{t} = \frac{k_2 q_e^2}{q_t} - k_2 q_e$	$1/t$ vs $1/q_t$	q_e (mg/g)	70.65	
		k_2 (g/mg/min)	0.0018	
		R^2	0.4178	
Intra-Particle Diffusion	$q_t = k_3 t^{1/2} + C$	q_t vs $t^{1/2}$	k_3 (mg/g/min ^{1/2})	0.1312
			C	65.18
			R^2	0.1044

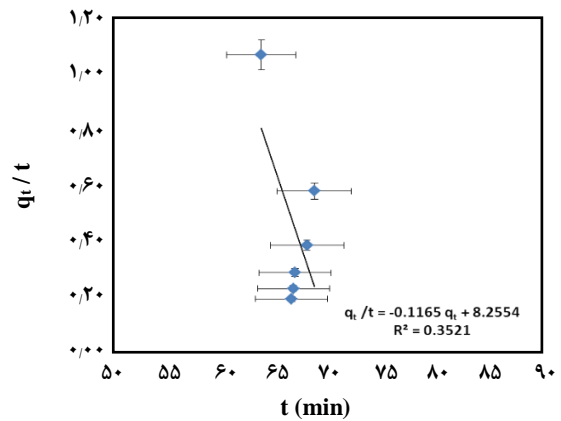
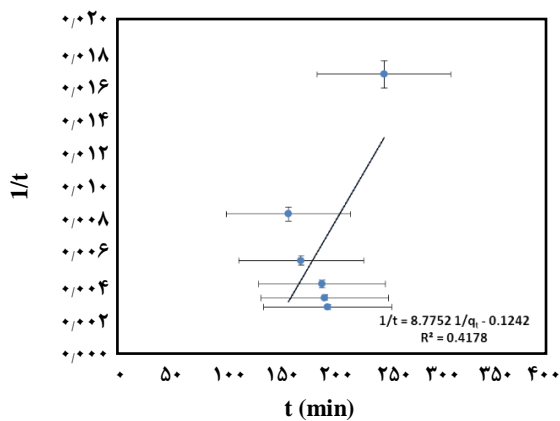
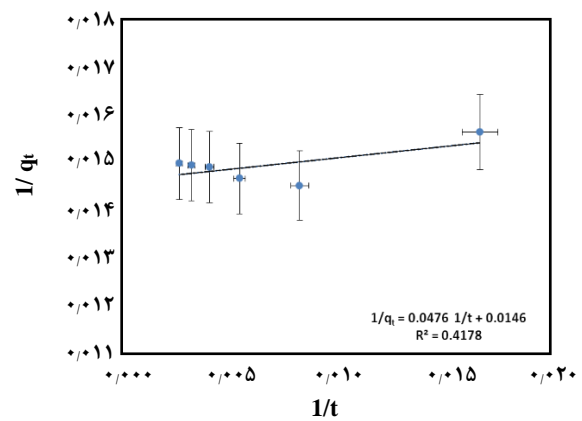
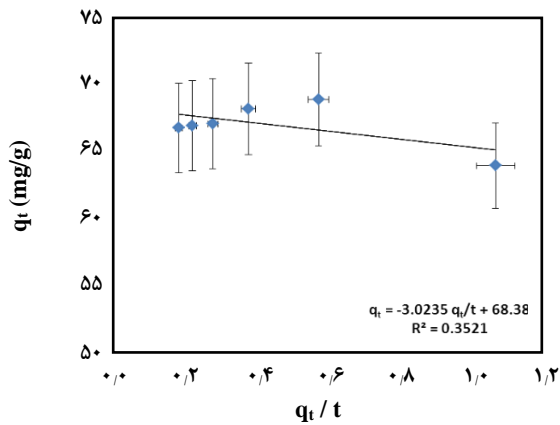
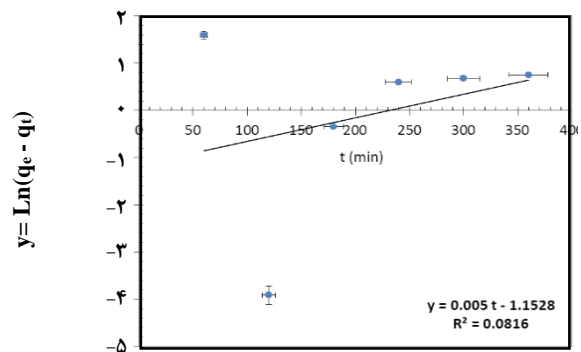
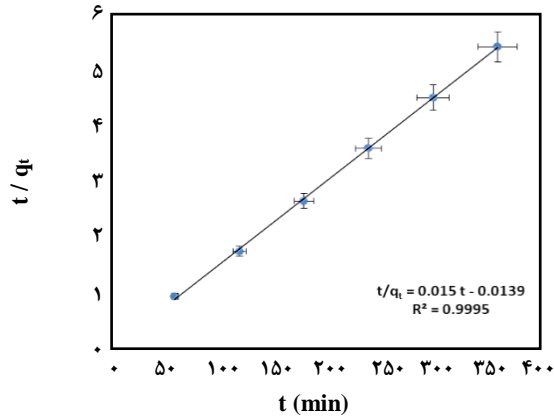
واجذب سطحی افزایش پیدا کرد. مدل خطی شبه درجه اول با ضریب همبستگی پائین خود، بدترین همپوشانی را بر داده‌های تجربی نشان داد و در این بین انواع مدل‌های سینتیکی شبه درجه دوم، نتیجه‌های مطلوب‌تری داشت. براین اساس مدل شبه درجه دوم هو با ضریب همبستگی ۰/۹۹۹۵ به‌عنوان بهترین مدل سینتیکی

اینترا- پارتیکل دیفیوژن توصیف دلخواهی از نرخ جذب رادیوکاتیون $^{60}\text{Co}^{2+}$ بر سطح نانو ذره‌های نوین $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ارایه نکرد، اگرچه سه فاز سینتیکی مشخص در آن تمیز یافت (شکل ۱۳). در فاز اول، با افزایش نرخ جذب، سرعت نفوذ رادیونوکلوئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ در $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ شامل نفوذ بیرونی و درونی افزایش یافت و در فازهای بعدی، به- واسطه افزایش اثر نیروهای دافعه مولکولی، نرخ جذب کاهش و

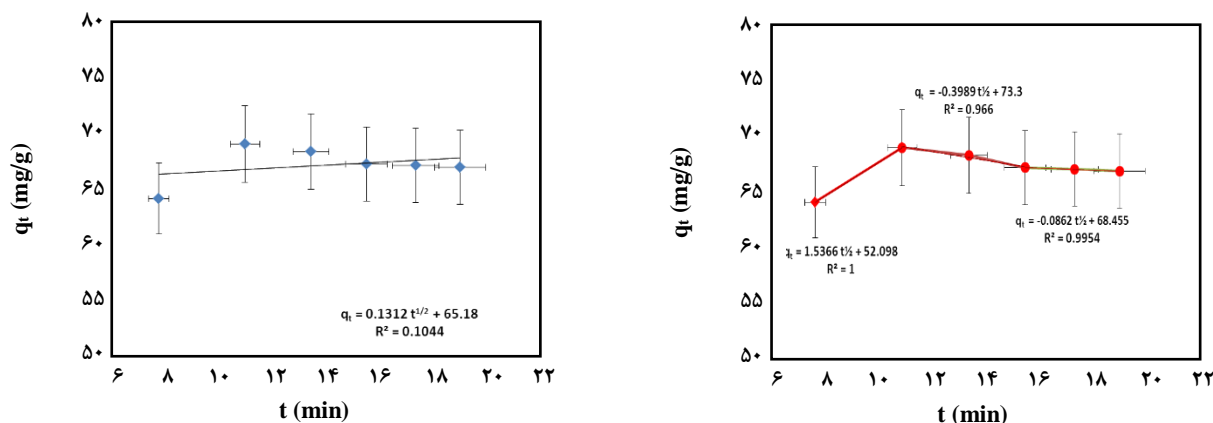
در این پژوهش حذف رادیونوکلئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ از محلول‌های آبی به‌وسیله سنتز نوع جدیدی از نانو ذره‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تحت شرایط هیدروترمال 250°C ، بررسی شد؛ به‌گونه‌ای که شرایط بهینه جذب

در توصیف نرخ جذب رادیوکاتیون $^{60}\text{Co}^{2+}$ بر سطح نانو ذره‌های اصلاح شده $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تعیین شد.

نتیجه‌گیری



شکل ۱۲ - مدل‌های سینتیکی (a) شبه درجه اول خطی و (b-f) شبه درجه دوم خطی در جذب رادیونوکلئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ بر روی نانو ذره‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ سنتز شده در دمای $25 \pm 1^\circ\text{C}$ و pH حدود ۶/۵.



شکل ۱۳ - مدل سینتیکی اینترا - پارتیکل دیفیوژن (a) سه فاز خطی و (b) خطی اصلی، در جذب رادیونوکلئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ بر روی نانو ذره‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ سنتز شده در دمای $25 \pm 1^\circ\text{C}$ و pH حدود ۶/۵.

و مقدار توان بدون بعد $g = 0/118$ تأیید کرد که سامانه حاکم جذب بیش تر از نوع همگن و مطابق ایزوترم لانگمیر رفتار می‌نماید. از این رو بیشینه ظرفیت جذب رادیوکاتیون $^{60}\text{Co}^{2+}$ بر روی $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $142/86 \text{ mg/g}$ با مطلوبیت نسبی $R_L = 0/222$ تعیین شد و ضمن استقرار تک لایه‌ای رادیونوکلئیدها بر سطح نانو جاذب، انرژی جذب در تمام محل‌های فعال به‌طور یکنواخت توزیع یافته بود.

قدردانی

در این جا از همه عزیزانی که ما را در طول مرحله‌های گوناگون این پژوهش یاری کردند، به ویژه استادان گرامی و کارشناسان بزرگوار مجتمع شهید چمران پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای تشکر و قدردانی می‌نمائیم.

$^{60}\text{Co}^{2+}$ به صورت 1 mg/L رادیوکالت، 20 mg/L نانو جاذب، pH حدود ۶/۵، دما $25 \pm 1^\circ\text{C}$ و زمان تماس ۲ ساعت تعیین شد. بررسی پارامترهای ترمودینامیکی نشان داد که جذب $^{60}\text{Co}^{2+}$ بر نانو بلورهای اصلاح شده $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ یک فرایند گرمازا و خودبخودی بوده و مناسب‌ترین مدل سینتیکی در توصیف نرخ جذب مدل شبه درجه دوم خطی هو می‌باشد. در واقع فرایند جذب رادیونوکلئیدهای $^{60}\text{Co}^{2+}$ بر سطح نانو ذره‌های سنتز شده $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ناشی از اثر نیروهای واندروالسی بین رادیوکاتیون و جاذب بوده و به‌واسطه به اشتراک‌گذاری و تبادل الکترون این مهمم تحقق یافت. همچنین براساس نتیجه‌های تجربی پژوهش مشخص شد که مدل هم‌دمای ردلیچ - پترسون، به‌عنوان یک مدل هیبریدی و مختلط، بیش‌ترین تطبیق پذیری را برای توصیف مکانیسم جذب رادیوکالت 60 بر سطح نانو جاذب سنتز شده، داشت

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۵/۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۹/۱۲

مراجع

- [1] Irannajad M., Haghghi H.K., Removal of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Pb^{2+} by Manganese oxide-coated Zeolite: Equilibrium, Thermodynamics and Kinetics Studies, *Journal of Clays and Clay Minerals*, **65(1)**: 52-62 (2017).

- [2] Ashtiani M.H., Azimi H., [Characterization of Different Types of Bentonites and Their Applications as Adsorbents of Co\(II\) and Ni\(II\)](#), *Journal of Desalination and Water Treatment*, **57(37)**: 17384-17399 (2016).
- [3] Sountharajah D.P., Loganathan P., Kandasamy J., Vigneswaran S., [Adsorptive Removal of Heavy Metals from Water Using Sodium Titanate Nanofibres Loaded onto GAC in Fixed-Bed Columns](#), *Journal of Hazardous Materials*, **287**: 306-316 (2015).
- [4] Zhang L., Wei J., Zhao X., Li F., Jiang F., Zhang M., Cheng X., [Competitive Adsorption of Strontium and Cobalt Onto Tin Antimonite](#), *Chemical Engineering Journal*, **285**: 679-689 (2016).
- [5] Yin Y., Hu J., Wang J., [Removal of Sr²⁺, Co²⁺, and Cs⁺ from Aqueous Solution by Immobilized *Saccharomyces cerevisiae* with Magnetic Chitosan Beads](#), *Journal of Environmental Progress & Sustainable Energy*, 1-8 (2017).
- [6] Popa K., Palamaru M.N., Iordan A.R., Humelnicu D., Drochioiu G., Cecal A., [Laboratory Analyses of ⁶⁰Co²⁺, ⁶⁵Zn²⁺ and ⁵⁵⁺⁵⁹Fe³⁺ Radiocations Uptake by Lemna Minor](#), *Journal of Isotopes in Environmental and Health Studies*, **42(1)**: 87-95 (2006).
- [7] Üzüim Ç., Shahwan T., Eroğlu A.E., Lieberwirth I., Scott T.B., Hallam K.R., [Application of Zero-Valent Iron Nanoparticles for the Removal of Aqueous Co²⁺ Ions under Various Experimental Conditions](#), *Chemical Engineering Journal*, **144(2)**: 213-220 (2008).
- [8] Liu M., Chen C., Hu J., Wu X., Wang X., [Synthesis Of Magnetite/Graphene Oxide Composite and Application for Cobalt\(II\) Removal](#), *Journal of Physical Chemistry C*, **115 (51)**: 25234-25240 (2011).
- [9] Chen L., Lu, Wu, S., Zhou J., Wang X., [Removal of Radiocobalt from Aqueous Solutions Using Titanate/Grapheme Oxide Composites](#), *Journal of Molecular Liquids*, **209**: 397-403 (2015).
- [10] Sasikumar P., Narasimhan S.V., Velmurugan S., [Development of a Modified Ion Exchange Resin Column for Removal of Gadolinium From the Moderator System of PHWRs](#), *Journal of Science Technology*, **48**: 1220-1225 (2013).
- [11] Correa F.G., Flores N.A.F., Bulbulian S., [Co²⁺ Ion Adsorption Behavior on Plum Stone Carbon Prepared by a Solid-Combustion Process](#), *Journal of Desalination and Water Treatment*, **57(55)**: 26472-26483 (2016).
- [12] Park Y.J., Lee Y.C., Shin W.S., Choi S.J., [Removal of Cobalt, Strontium and Cesium from Radioactive Laundry Wastewater by Ammonium Molybdophosphate-Polyacrylonitrile \(AMP-PAN\)](#), *Journal of Chemical Engineering*, **162**: 685-695 (2010).
- [13] Gehan E.S.E., Neama G.I., Refaat R.A., [Preparation, characterization and Application of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles Modified with Natural Polymers for Removal of ⁶⁰Co-Radionuclides from Aqueous Solution](#), *Journal of Radiochimica Acta*, **105(2)**: 141-159 (2016).

- [14] Nirmala I., [Use of Iron Oxide Magnetic Nanosorbents for Cr \(VI\) Removal from Aqueous Solutions: A Review](#), *Journal of Engineering Research and Applications*, **4(10)**, Part-1, 55-63 (2014).
- [15] Wei W., Quanguo H., Changzhong J., [Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies](#), *Nanoscale Research Letters*, **3**: 397-415 (2008).
- [16] Axel N.C., Torben R.J., Christian R.H.B., Elaine D.M., [Nanosize crystals Of Goethite, \$\alpha\$ -FeOOH: Synthesis and Thermal Transformation](#), *Journal of Solid State Chemistry*, **180(4)**: 1431-1435 (2007).
- [17] Hidetoshi, K.; Yamato, A.; Masaharu, S.; Shunsuke, U., [Adsorption of Cobalt Ions on Hematite Particles](#). *Journal of Nuclear Science and Technology*, **23(10)**: 926-927 (1986).
- [18] Todorović, M.; Milonjić, S.K.; Čomor, J.J.; Gal, I.J., [Adsorption of Radioactive Ions \$^{137}\text{Cs}^+\$, \$^{85}\text{Sr}^{2+}\$ and \$^{60}\text{Co}^{2+}\$ on Natural Magnetite and Hematite](#), *Journal of Separation Science and Technology*, **27(5)**: 671-679 (1992).
- [19] Poursani A.S., Nilchi A., Hassani A.H., Sharia M., Nouri J., [A Novel Method for Synthesis of Nano- \$\gamma\$ - \$\text{Al}_2\text{O}_3\$: Study of Adsorption Behavior of Chromium, Nickel, Cadmium and Lead Ions](#), *International Journal of Environmental Science and Technology*, **12(6)**: 2003-2014 (2015).
- [20] Tsirel'son V.G., Antipin M.Y., Strel'tsov R.P., Ozerov R.P., Struchkov Y.T., [Calculation of Electric Field Gradient at Nuclei in Crystals from X-Ray Diffraction Data](#), *Journal of Doklady Akademii Nauk SSSR*, **65(5)**: 1137-1141 (1987).
- [21] Sobhanardakani S., Zandipak R., [Adsorption of Co\(II\) Ions from Aqueous Solutions Using \$\text{NiFe}_2\text{O}_4\$ Nanoparticles](#), *Journal of Advances in Environmental Health Research*, **3(3)**: 179-187 (2015).
- [22] Pal B.; Sharon M., [Preparation of iron Oxide Thin Film by Metal-Organic Deposition from Fe\(III\)-Acetylacetonate: A Study of Photocatalytic Properties](#), *Journal of Thin Solid Films*, **379(1-2)**: 83-88 (2000).
- [23] Xu X.N., Wolfus Y., Shaulov A., Yeshurun Y., Felner I., Nowik I., Kolytyn Y., Gedanken A., [Annealing Study of \$\text{Fe}_2\text{O}_3\$ Nanoparticles: Magnetic Size Effects and Phase Transformations](#), *Journal of Applied Physics*, **91(7)**: 4611-4616 (2002).
- [24] Almeida, T.P.; Fay, M.; Zhu, Y.; Brown, P.D., [Process map for the hydrothermal synthesis of \$\alpha\$ - \$\text{Fe}_2\text{O}_3\$ nanorods](#), *Journal of Physical Chemistry C*, **113(43)**: 18689-18698 (2009).
- [25] Pradhan, G.K.; Parida, K.M., [Fabrication, Growth Mechanism, and Characterization of \$\alpha\$ - \$\text{Fe}_2\text{O}_3\$ Nanorods](#), *Journal of Applied Materials & Interfaces*, **3(2)**: 317-323 (2011).
- [26] Adegoke H.I., AmooAdekola F., Fatoki O.S., Ximba B.J., [Adsorption of Cr \(VI\) on Synthetic Hematite \(\$\alpha\$ - \$\text{Fe}_2\text{O}_3\$ \) Nanoparticles of Different Morphologies](#), *Korean Journal of Chemical Engineering*, **31(1)**: 142-154 (2014).
- [27] Cataldo, S.; Cavallaro, G.; Gianguzza, A.; Lazzara, G.; Pettignano, A., [Kinetic and Equilibrium Study for Cadmium and Copper Removal from Aqueous Solutions by Sorption onto Mixed](#)

- [Alginate/Pectin Gel Beads](#), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **1(4)**: 1252-1260 (2013).
- [28] Gunnarsson, M., [Surface Complexation at the Iron Oxide/Water Interface](#), *Experimental Investigations and Theoretical Developments*, *Institutionen för kemi Göteborgs universitet Göteborg : Chalmers reproservice*, 39-43 (2002).
- [29] Freitas J.C., Branco R.M., Lisboa I.G.O., Costa T.P., Campos M.G.N., Júnior M.J., Marques R.F.C., [Magnetic Nanoparticles Obtained by Homogeneous Coprecipitation Sonochemically Assisted](#), *Journal of Materials Research*, **18(2)**: 220-224 (2015).
- [30] Ceglowski M., Schroeder G., Preparation of Porous Resin with Schiff Base Chelating Groups for Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions, *Chemical Engineering Journal*, **263**: 402-411 (2015).
- [31] Fang F., Kong L., Huang J., Wu S., Zhang K., Wang X., Sun B., Jin Z., Wang J., Huang X.J., Liu J., [Removal of Cobalt Ions from Aqueous Solution by an Amination Graphene Oxide Nanocomposite](#), *Journal of Hazardous Materials*, **270**: 1-10 (2014).
- [32] Vilvanathan, S.; Shanthakumar, S, [Biosorption of Co\(II\) Ions from Aqueous Solution Using Chrysanthemum Indicum: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics](#), *Journal of Process Safety and Environmental Protection*, **96**: 98-110 (2015).
- [33] Taman, R.; Ossman, M.E.; Mansour, M.S.; Farag H.A., [Metal Oxide Nano-particles as an Adsorbent for Removal of Heavy Metals](#), *Journal of Advanced Chemical Engineering*, **5(3)**: (2015).
DOI: 10.4172/2090-4568.1000125.
- [34] Gimbert F., Morincini N., Renault F., Badot P.M., Crini G., [Adsorption Isotherm Models for Dye Removal by Cationized Starch-Based Material in a Single Component System: Error Analysis](#), *Journal of Hazardous Materials*, **157**: 34-46 (2008).
- [35] Nastaj J., Przewlocka A., Rajkowska-Mysliwiec M., [Biosorption of Ni\(II\), Pb\(II\) and Zn\(II\) on Calcium Beads: Equilibrium, Kinetic and Mechanism Studies](#), *Polish Journal of Chemical [36] Technology*, **18(3)**: 81-87 (2016).
- [36] Belhachemi M., Addoun F., [Comparative Adsorption Isotherms and Modeling of Methylene Blue onto Activated Carbons](#), *Applied Water Science*, **1 (3-4)**: 111-117 (2011).
- [37] Sampranpiboon P., Charnkeitkong P., Feng X., [Equilibrium Isotherm Models for Adsorption of Zinc \(II\) ion from Aqueous Solution on Pulp Waste](#), *Journal of WSEAS Transactions on Environment and Development*, **10**: 35-47 (2014).
- [38] Xing M., Wang J., [Nanoscaled Zero Valent Iron/Graphene Composite as an Efficient Adsorbent for Co\(II\) Removal from Aqueous Solution](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **474**: 119-128 (2016).

- [39] Deravanesiyan M., Beheshti M., Malekpour A., [Alumina Nanoparticles Immobilization onto The Nax Zeolite and the Removal of Cr \(III\) and Co \(II\) Ions from Aqueous Solutions](#), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **21**: 580-586 (2015).
- [40] Hooshyar Z., Rezanejade Bardajee G., Ghayeb Y., [Sonication Enhanced Removal of Nickel and Cobalt Ions from Polluted Water Using an Iron-Based Sorbent](#), *Journal of Chemistry*, ID: 786954, 1-5 (2013).
- [41] Uheida A., Salazar-Alvarez G., Bjorkman E., Yu Z., Muhammed M., [Fe₃O₄ and \$\gamma\$ -Fe₂O₃ Nanoparticles for the Adsorption of Co²⁺ from Aqueous Solution](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **298**:501-507 (2006).
- [42] Hashemian S., Saffari H., Ragabion S., [Adsorption of Cobalt\(II\) from Aqueous Solutions by Fe₃O₄/Bentonite Nanocomposite](#), *Journal of Water Air Soil Pollutant*, **226 (2212)**: 1-10 (2015).
- [43] Roy A., Bhattacharya J., [A Binary and Ternary Adsorption Study of Wastewater Cd\(II\), Ni\(II\) and Co\(II\) by \$\gamma\$ -Fe₂O₃ Nanotubes](#), *Journal of Separation and Purification Technology*, **115**: 172-179 (2013).
- [44] Srivastava V., Sharma Y.C., Sillanpää M., [Application of Nano-Magnesso Ferrite \(n-MgFe₂O₄\) for the Removal of Co²⁺ Ions from Synthetic Wastewater: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies](#), *Journal of Applied Surface Science*, **338**: 42-54 (2015).
- [45] Tayyebi A., Outokesh M., Moradi S., Doram A., [Synthesis and Characterization of Ultrasound-Assisted “Graphene Oxide-Magnetite” Hybrid, and Investigation of its Adsorption Properties for Sr\(II\) and Co\(II\) Ions](#), *Journal of Applied Surface Science*, **353**: 350-362 (2015).
- [46] Zhao G.X., Li J.X., Ren X.M., Chen C.L., Wang X.K., [Few-Layered Graphene Oxide Nanosheets as Superior Sorbents for Heavy Metal Ion Pollution Management](#), *Journal of Environmental Science & Technology*, **45**: 10454-10462 (2011).
- [47] Rajeshkannan R., Rajasimman M., Rajamohan N., [Decolourisation of Malachite Green Using Tamarind Seed: Optimisation, Isotherm and Kinetic Studies](#), *Journal of Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, **17(1)**: 67-79 (2011).