



حذف کبالت از آب آلوده با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن

سمیه رحمانی^۱، بردیا بهشتی^۲، محمدرضا دوستی^{۳*}

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد عمران_آب و فاضلاب، دانشکده مهندسی، موسسه آموزش عالی خاوران، مشهد، ایران
^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد عمران_محیط زیست، دانشکده مهندسی، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران
^۳ دانشیار، دانشکده مهندسی، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۳۹۷/۰۳/۰۱
بازنگری: ۱۳۹۷/۰۶/۲۱
پذیرش: ۱۳۹۷/۰۶/۲۲
ارائه آنلاین: ۱۳۹۷/۱۱/۲۷

کلمات کلیدی:

پساب صنعتی
حذف کبالت
نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن
نرم افزار کوآلیتک

خلاصه: در تحقیق حاضر به بررسی حذف فلزات سنگین (به صورت موردی حذف کبالت) از آب آلوده با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 و بررسی تأثیر فاکتورهای pH، زمان ماند، غلظت اولیه کبالت و دما بر روی حذف کبالت پرداخته شده و برای توصیف داده‌های حاصل از آزمایشات جذب از ایزوترم‌های تعادلی لانگمویر و فروندلیچ استفاده شده است. آزمایش‌ها با روش تاگوچی در نرم‌افزار کوآلیتک که از روش فاکتوریل جزئی استفاده می‌کند طراحی گردید. نانو ذرات با روش هم‌رسوبی در آزمایشگاه سنتز شده و سپس آزمایش‌ها برای چهار سطح از هر فاکتور بر روی محلول شبیه‌سازی شده حاوی کبالت انجام می‌گردد و نتایج با کمک نرم افزار کوآلیتک به روش تحلیل استاندارد تاگوچی مورد آنالیز قرار گرفته می‌شوند. بالاترین میزان جذب کبالت برابر با ۸۱ درصد، در حالت pH برابر با ۹، زمان ماند ۱۵ دقیقه، غلظت اولیه کبالت برابر با ۷ میلی‌گرم بر لیتر و دمای $60^{\circ}C$ می‌باشد. همچنین با توجه به تحلیل، شرایط بهینه در حالت pH برابر با ۹، زمان ماند ۱۰ دقیقه، غلظت اولیه کبالت برابر با ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر و دمای $20^{\circ}C$ می‌باشد. میزان بازدهی در جذب کبالت $86/383$ درصد پیش‌بینی می‌شود. در انتها نتیجه آزمایش در شرایط بهینه بر روی پساب صنعتی واقعی حاوی ۳۶ میلی‌گرم بر لیتر کبالت ۶۰ با درصد جذب $71/6$ همراه می‌باشد که با توجه به تغییر در شرایط آزمایشگاهی و واقعی دارای اختلاف $17/11$ درصدی می‌باشد. داده‌های حاصل از بررسی ایزوترم‌های جذب با دو مدل فوق مطابقت داشته و برازش بیشتری نسبت به مدل فروندلیچ دارد.

۱- مقدمه

که این امر به یک نگرانی جهانی تبدیل شده است. چنانچه پساب‌های صنعتی بدون تصفیه در طبیعت رها شوند به شدت محیط زیست و سلامتی انسان را تهدید خواهند نمود. فلزات سنگین بر خلاف مواد آلی و اکثر آلاینده‌های دیگر تجزیه و تخریب نشده و اکثراً ترکیبات پایداری در محیط تشکیل می‌دهند. لذا ضرورت یافتن روشی ساده و ارزان و با بازدهی قابل قبول برای تصفیه این گونه پساب‌ها بسیار احساس می‌شود. روش‌های مرسوم مانند ته‌نشینی شیمیایی، تبادل یونی، فناوری غشایی، انعقاد و لخته‌سازی، تصفیه الکتروشیمیایی و جذب سطحی برای حذف فلزات سنگین مورد استفاده قرار می‌گیرند، ولی به طور معمول از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیستند و در

کشور ایران در زمره کشورهای در حال توسعه است. لذا با گسترش روز به روز صنایع از جمله صنعت هسته‌ای، رنگ‌سازی، استخراج معادن و غیره کاربرد فلزات سنگین به سطح بالایی رسیده است. همین‌طور پساب‌های صنعتی دارای آلاینده‌های بیشتر و خطرناک‌تر از قبل هستند که خواص این گونه پساب‌ها بستگی به نوع فرآورده‌های تولیدی کارخانه دارد و ترکیب آن از یک کارخانه به کارخانه دیگر بسیار متفاوت است [۱]. از جمله این آلاینده‌ها فلزات سنگین است که به دلیل رشد سریع صنعت، بیش از اندازه وارد محیط زیست شده‌اند

* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: mdoosti@birjand.ac.ir



با اصلاح سطح بوسیله اسید مالیک، منجر به افزایش جذب شده است. در تحقیق انجام شده تأثیر عوامل pH، زمان تماس و ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ نیز بررسی شده است. حداکثر ظرفیت جذب برای کادمیوم و نیکل به ترتیب $81/627 \text{ mg/g}$ و $63/995$ در ۲۵ درجه سانتیگراد بدست آمده است. ظرفیت جذب فلز با افزایش pH از ۱ تا ۶ افزایش یافته و جذب بعد از ۳۰ دقیقه به تعادل می‌رسد. داده‌های تعادلی به خوبی از مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ تبعیت می‌کنند [۱۹]. محمود^۳ و همکاران در سال ۲۰۱۷ از نانوذرات آهن کپسوله شده در اتیلن دی آمین و دی اتیلن تری آمین جهت محافظت نانوذرات در برابر اکسیداسیون به عنوان جاذب‌های کارآمد برای حذف روی و کبالت و ایزوتوپ‌های رادیواکتیو آن‌ها از محلول آبی استفاده نموده‌اند. نانوذرات آماده شده به ترتیب در مقیاس ۱۰-۷ و ۵۰-۲۴ نانومتر بوده و کارایی جذب تحت شرایط مختلف pH، زمان ماند، دوز جاذب و غلظت یون‌های فلزی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج بدست آمده نشان داده که جاذب‌های جدید جذب بالایی را نسبت به روی و کبالت نشان می‌دهند. میزان جذب با استفاده از (NZVI-ED) برای روی و کبالت به ترتیب برابر $7000 \mu\text{mol/g}$ و 2150 و با استفاده از (NZVI-DETA) برابر $2700 \mu\text{mol/g}$ و 4100 می‌باشد. همچنین نانوذرات استفاده شده بخوبی از مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ تبعیت می‌کنند [۲۰]. رضایی کلانتری و همکاران به بررسی حذف همزمان سر و آنیلین از فاضلاب صنایع توسط کامپوزیت مغناطیسی $\text{PAC/Fe}_3\text{O}_4$ پرداختند. در تحقیق فوق بررسی پارامترهای pH، زمان تماس، غلظت جاذب و جذب شونده و دما در یک سیستم ناپیوسته و استفاده از ایزوترم‌های جذب فروندلیچ و لانگمویر و همچنین معادلات سینتیکی لاگرگرن، هو و ایلوویچ مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان داده که ۹۰ درصد سرب و ۹۴ درصد آنیلین با استفاده از جاذب سنتز شده در شرایط بهینه ($\text{pH}=6$ ، زمان ۶۰ دقیقه و مقدار 2 g/l جاذب) قابل حذف بوده است. داده‌های حاصل از آزمایشات تجربی جذب با دو مدل لانگمویر و فروندلیچ و مدل سینتیکی شبه درجه دوم همبستگی بهتری را نشان دادند [۲۱].

کبالت فلزی سنگین با نشان Co و عدد اتمی ۲۷ در جدول تناوبی است [۲۲]. قرار گرفتن در معرض فلزات سنگین حتی در

غلظت‌های خیلی کم فلز کارایی لازم را برای کاهش غلظت فلز نشان نمی‌دهند [۲]. در ضمن بازیابی فلز حذف شده اغلب دشوار و غیر عملی است، راهبری سامانه‌های زیستی به دلیل حساسیت بالا به تغییرات ناگهانی pH، دما، غلظت اکسیژن محلول پیچیده و پرهزینه است. در میان روش‌های مرسوم حذف فلزات سنگین، روش جذب بدلیل سادگی، هزینه نسبتاً کم و کارآمد بودن در حذف یون‌های فلزات سنگین در سال‌های اخیر بیشتر مورد توجه بوده است [۳]. روش جذب می‌تواند با استفاده از مواد مختلف مانند کربن فعال، نانوذرات مغناطیسی، نانوذرات اصلاح شده، نانوذرات سیلیکا اصلاح شده، نانوذرات اکسید فلزی، نانولوله‌های کربن و غیره استفاده شود [۴-۷]. در دو دهه گذشته تحقیقات فراوان به پیشرفت فناوری نانو و نانو مواد اختصاص داده شده است. نانوذرات مغناطیسی دارای کاربردهای چند رشته‌ای در زمینه‌های مختلف هستند و به علت مساحت سطح بالا، ویژگی‌های سودمند جداسازی آسان در میدان‌های مغناطیسی خارجی و امکان جذب بیشتر با استفاده از اصلاح سطح در زمینه حذف فلزات سنگین بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۸]. در میان نانوذرات مغناطیسی، نانو اکسیدهای مغناطیسی فلزی به دلیل جداسازی آسان با ایجاد یک میدان مغناطیسی، بسیار مورد توجه است، همچنین نانوذرات مغناطیسی ترکیب شده با بسترهای پشتیبان نیز باعث جداسازی و بازیافت این ذرات از محلول‌های آبی می‌شود. این جداسازی و بازیافت باعث کاهش هزینه‌های فرآیند تصفیه آب و پساب نیز خواهد شد [۱۰، ۱۱]. استفاده از نانوذرات آهن به عنوان یک عامل حذف‌کننده آلاینده‌ها از سال ۱۹۹۰ با تصفیه آب زیرزمینی آغاز گردید. حوالی سال ۱۹۹۶ استفاده از نانوذرات آهن برای رفع آلودگی فاضلاب‌ها پیشنهاد شد. مطالعات آزمایشگاهی گسترده نشان داد که نانوذرات آهن می‌توانند برای حذف رنگ از محلول‌های آلی [۱۲، ۱۳] و آلاینده‌های آلی [۱۴] از فاضلاب‌های آلوده به کار برده شوند. همچنین نانوذرات مغناطیسی آهن جهت حذف فلزات سنگین مس، کادمیوم، سرب، آرسنیک و کروم استفاده شده است [۱۵-۱۸]. غفور^۱ و آتا^۲ در سال ۲۰۱۷، نانوذرات Fe_3O_4 @ SiO_2 را برای حذف یون‌های فلزات سنگین کادمیوم و نیکل مورد بررسی قرار دادند. نانوذرات Fe_3O_4 با روش هم‌رسوبی شیمیایی تهیه شده و سطوح نانوذرات با یک لایه محافظ نانو سیلیکا پوشانده شده و

1 Ghafoor

2 Ata

- ۱) هیتر (heating magnetic stirrer) با مدل AREX,VELP Scientifica.
- ۲) همزن (Stirrer) با مدل BS,VELP Scientifica.
- ۳) pH meter با مدل Behineh Sat- 2002 ساخت ایران.
- ۴) شیکر انکوباتور با مدل Labcon.
- ۵) ترازو مدل Sartorius BP121S با دقت ۰/۰۱ میلی گرم.
- ۶) دستگاه (FTIR) با مدل Bruker Vector 22 FTIR ساخت کشور آلمان.
- ۷) دستگاه آنالیز (SEM) با مدل STOE Stadi MP ساخت کشور آلمان.
- ۸) دستگاه اسپکترومتری اتمی (ICP) با مدل Perkin elmer 7300 dr ساخت کشور آمریکا.
- ۹) کپسول گاز N_2 شرکت فرافن گاز.
- ۱۰) Oven با مدل Behdad ساخت ایران.
- ۱۱) دستگاه اسپکترومتری گاما (HPGe) با مدل Baltic Scientific Instrument.
- ۱۲) دستگاه سانتریفیوژ مدل Spectra fuge 6C.

۲-۳- طراحی آزمایش

آزمایش‌ها در تحقیق حاضر به روش تاگوچی با نرم افزار کوآلیتک به روش فاکتوریل جزئی طراحی شده است. چون هدف در تحقیق حاضر، حذف کبالت از پساب صنعتی است، برای آنالیز آزمایش‌ها به وسیله نرم افزار کوآلیتک شاخص کیفیت هرچه بالاتر بهتر در نظر گرفته شده است. فاکتورهای در نظر گرفته شده جهت بررسی تأثیر آنها بر جذب کبالت و سطوح مختلف متغیرها در «جدول ۱» قابل مشاهده است. تعداد آزمایش‌های انجام شده همراه با شرایط هر آزمایش در «جدول ۲» قابل مشاهده است. برای به دست آوردن نتایج دقیق‌تر، هر آزمایش ۳ مرتبه انجام شده است. تعداد آزمایشات جذب در هر مرحله با احتساب سه بار تکرار، ۴۸ عدد می‌باشد.

۲-۴- سنتز نانوذرات Fe_3O_4

روش‌های مختلفی مانند میکرومولسیون، پلی‌پروسس و هم‌رسوبی شیمیایی جهت سنتز نانوذرات Fe_3O_4 وجود دارد. در میان روش‌های ذکر شده استفاده از روش هم‌رسوبی شیمیایی به دلیل سادگی، ارزان

مقادیر کم باعث ایجاد خطر برای انسان و محیط زیست می‌شود [۲۳]. کبالت، فلز مغناطیسی سختی است که از نظر ظاهری مشابه نیکل است ولی رنگ آن تمایل به صورتی دارد. این فلز به دو صورت چند شکلی آلفا (شش ضلعی) و بتا (مکعبی) کریستالیزه می‌شود. کبالت و املاح آن دارای اثر سمی تجمع‌پذیری بوده و دفع آن‌ها با جذبشان برابر نمی‌باشد [۲۴]. آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان آمریکا، کبالت را به عنوان ماده‌ای که ممکن است سرطان‌زا باشد، تعیین کرده است.

در تحقیق حاضر میزان جذب کبالت به وسیله نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن بررسی و همچنین تأثیر چهار عامل زمان ماند، pH، غلظت آلاینده و دما نیز بر میزان جذب بررسی می‌شوند. سپس با استفاده از روش تاگوچی در نرم افزار کوآلیتک (Qualitek) به روش فاکتوریل جزئی آزمایش‌ها طراحی شده و حالت بهینه آن محاسبه می‌شود. در نهایت برای توصیف داده‌های حاصل از آزمایشات جذب از ایزوترم‌های تعادلی فروندلیچ و لانگمویر استفاده می‌شود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی

مواد مورد نیاز جهت سنتز نانو اکسید آهن (مگنیتیت و مگنتیت) به شرح زیر است:

- ۱) کلرید آهن ۳ ظرفیتی ۶ آبه $(FeCl_3 \cdot 6H_2O)$ با جرم مولی $270/3 \text{ g/mol}$ و درجه خلوص ۹۷٪.
- ۲) کلرید آهن ۲ ظرفیتی ۴ آبه $(FeCl_2 \cdot 4H_2O)$ با جرم مولی $198/5 \text{ g/mol}$ و درجه خلوص ۹۸٪.
- ۳) آمونیاک غلیظ ۲۵٪ به میزان ۲/۵ لیتر و چگالی $0/91 \text{ kg/l}$.
- ۴) اتانول با فرمول مولکولی C_2H_5OH به میزان ۲/۵ لیتر با چگالی و جرم مولی $0/79 \text{ kg/l}$ و $46/07 \text{ g/mol}$.
- ۵) آب مقطر دی‌یونیزه.

مواد مورد نیاز جهت تهیه‌ی پساب آزمایشگاهی به شرح زیر است: کبالت (II) نترات ۶ آبه $(Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ به جرم مولی $291/03 \text{ g/mol}$ و درجه خلوص ۹۹٪.

۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

دستگاه‌های مورد نیاز جهت انجام تحقیق حاضر به شرح زیر است:

جدول ۱. فاکتورهای مورد بررسی جهت جذب کبالت و سطوح آن‌ها

متغیرها	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳	سطح ۴
pH	۳	۵	۷	۹
زمان ماند (min)	۵	۱۰	۱۵	۳۰
دما (°C)	۲۵	۴۰	۵۰	۶۰
غلظت آلاینده (mg/l)	۳	۷	۱۵	۲۰

جدول ۲. تعداد آزمایش‌ها با شرایط هر آزمایش

شماره آزمایش	pH	زمان ماند (min)	غلظت کبالت (mg/l)	دما (°C)
۱	۳	۵	۳	۲۵
۲	۳	۱۰	۷	۴۰
۳	۳	۱۵	۱۵	۵۰
۴	۳	۳۰	۲۰	۶۰
۵	۵	۵	۷	۵۰
۶	۵	۱۰	۳	۶۰
۷	۵	۱۵	۲۰	۲۵
۸	۵	۳۰	۱۵	۴۰
۹	۷	۵	۱۵	۶۰
۱۰	۷	۱۰	۲۰	۵۰
۱۱	۷	۱۵	۳	۴۰
۱۲	۷	۳۰	۷	۲۵
۱۳	۹	۵	۲۰	۴۰
۱۴	۹	۱۰	۱۵	۲۵
۱۵	۹	۱۵	۷	۶۰
۱۶	۹	۳۰	۳	۵۰

مدت ۳۰ دقیقه در همان شرایط باقی مانده، سپس نانوذرات با آهن‌ریبا جدا می‌شوند. مایع صاف شده رویی^۱ و کفها تخلیه شده و چندین بار با آب مقطر مورد شستشو قرار داده شد و در نهایت در بالن ۲۵۰ سی‌سی با اتانول نگهداری گردید [۲۶].

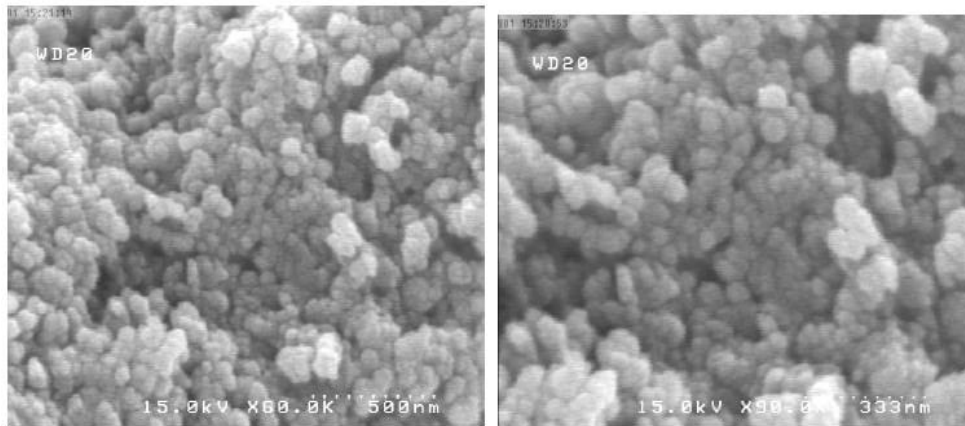
۲-۵- روش کار

در تحقیق حاضر ابتدا بر روی نمونه‌ی آزمایشگاهی آزمایش صورت گرفته و در انتها پس از به دست آوردن حالت بهینه، بر روی پساب صنعتی آزمایش انجام می‌شود. بنابراین در ابتدا کبالت نیترات با فرمول $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2)$ و جرم مولی ۲۹۱/۰۴ استوک مادر با غلظت

بودن تجهیزات مورد نیاز و پتانسیل تولید در مقیاس زیاد عمومیت بیشتری دارد [۲۵].

جهت سنتز Fe_3O_4 به روش هم‌رسوبی شیمیایی، ابتدا میزان ۴۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر در بشر یک لیتری ریخته و بر روی هیتر برقی با دمای ۸۰ درجه سلسیوس تحت جریان نیتروژن قرار داده شد. سپس ۸/۴۸ گرم کلرید آهن ۳ ظرفیتی ۶ آبه (FeCl_3) و ۲/۲۵ گرم کلرید آهن ۲ ظرفیتی ۴ آبه (FeCl_2) به آن اضافه گردید و تحت اختلاط شدید قرار داده شد. بعد از طی شدن یک ساعت و تشکیل کلوئید و تبدیل رنگ نارنجی شفاف به مات، میزان ۲۵ سی‌سی آمونیاک به آن اضافه شد، در این مرحله تغییر آبی رنگ از نارنجی به سیاه کاملاً مشهود است. بعد از اضافه نمودن آمونیاک، محلول به

1 Supernatant



شکل ۱. تصاویر SEM از نانوذرات Fe_3O_4 سنتز شده

کوالیتیک داده شده و تأثیر هر پارامتر pH، دما، زمان ماند و غلظت آلاینده بر حذف کبالت تعیین می‌گردد. همین طور حالت بهینه برای حذف کبالت به دست آمده و بر روی نمونه صنعتی مورد آزمایش قرار می‌گیرد. میزان تأثیر هر پارامتر و همچنین حالت بهینه نیز به وسیله نرم افزار مشخص می‌شود. در انتها بر روی پساب واقعی که حاوی 36 mg/L کبالت رادیواکتیو 60 می‌باشد، آزمایش انجام می‌شود. به این صورت که 250 سی‌سی پساب واقعی داخل ارلن ریخته شده، سپس $0/1$ گرم جاذب به آن افزوده می‌شود. پساب به pH بهینه رسانده و در دمای بهینه داخل شیکر قرار داده شده و با سرعت 135 دور در دقیقه به مدت بهینه هم زده می‌شود. سپس ارلن در میدان مغناطیسی قرار گرفته و نانوذرات مغناطیسی جداسازی می‌شود. محلول در انتها در ظرف مارینلی ریخته شده و به حجم 1 لیتر رسانده می‌شود و تحت آنالیز اسپکترومتری گاما قرار می‌گیرد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- خصوصیات جاذب

جهت بررسی خصوصیات جاذب، آنالیزهای XRD FTIR و SEM انجام شده است.

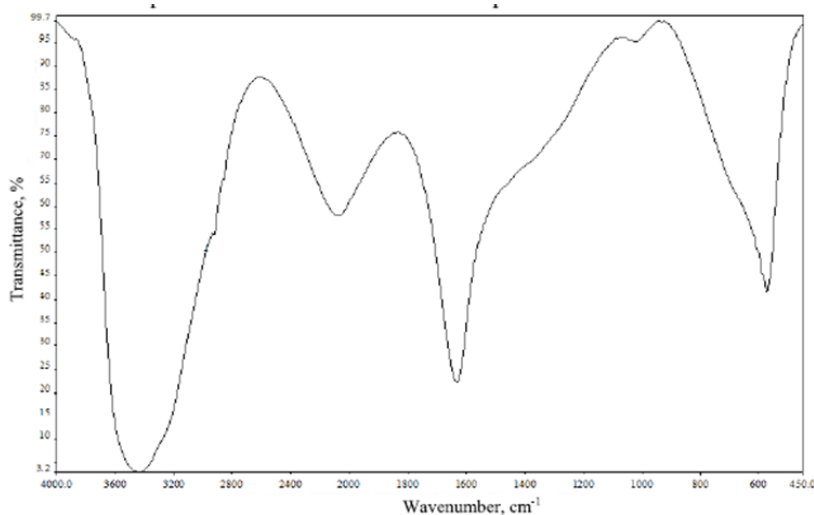
آنالیز SEM (Scanning Electron Microscopy) در «شکل ۱» نشان داده شده است. با توجه به «شکل ۱» مشخص است که نانوذرات Fe_3O_4 سنتز شده دارای شکلی تقریباً کروی بوده و اندازه نانوذرات تولیدی در محدوده 30 تا 50 نانومتر است. در تصاویر SEM هر 3 سانتی‌متر در تصویر سمت چپ «شکل ۱» معادل 500

100 mg/l تهیه می‌شود. سپس با استفاده از رابطه (۱) حجم مورد نیاز از محلول مادر جهت تهیه چهار غلظت 3 ، 7 ، 15 و 20 ppm محاسبه می‌شود.

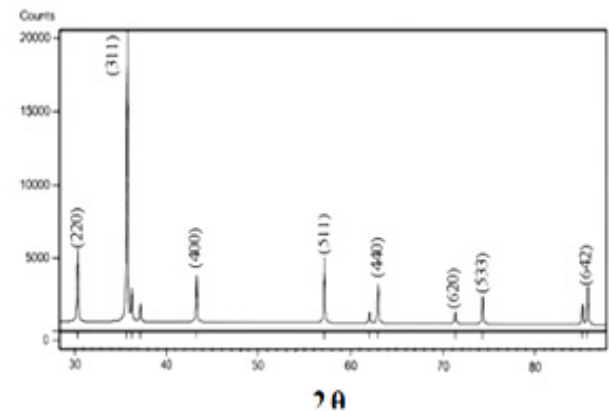
$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad (1)$$

۲-۶- نحوه انجام آزمایش

برای هر مرتبه آزمایش مقدار 250 سی‌سی از محلول‌های تهیه شده با غلظت 3 ، 7 ، 15 و 20 داخل ارلن ریخته می‌شود [۲۷]، سپس برای تنظیم pH موردنظر از محلول‌های $0/01$ مولار HCl و NaOH استفاده می‌شود. در مرحله بعد مقدار $0/1$ گرم از جاذب توسط ترازویی با دقت $0/01$ میلی‌گرم وزن شده و به محلول اضافه می‌شود. بعد از آن دمای محفظه شیکر روی دمای مورد نیاز هر مرتبه آزمایش تنظیم می‌گردد و سرعت شیکر برای تمام آزمایش‌ها روی 135 دور در دقیقه تنظیم می‌شود [۲۹]. ظروف حاوی نمونه‌ها به مدت زمان معین هر مرتبه در داخل شیکر باقی مانده و بعد از طی شدن زمان هر آزمایش ارلن‌ها از شیکر خارج شده و در کنار یک آهن‌ریبا با میدان مغناطیسی نسبتاً قوی قرار داده می‌شوند و پس از حدود 1 الی 2 دقیقه زمان جهت جذب شدن نانوذرات مغناطیسی به آهن‌ریبا و جدا شدن آنها از محلول آبی، میزان مناسبی از نمونه داخل ظرف نمونه‌برداری ریخته می‌شود. در مرحله بعد نمونه‌ها کدگذاری شده و تحت آنالیز اسپکترومتری اتمی قرار می‌گیرند. در تحقیق حاضر نتایج بدست آمده از آزمایش‌ها به نرم افزار



شکل ۲. آنالیز FTIR



شکل ۳. آنالیز XRD

می‌باشد [۳۰].

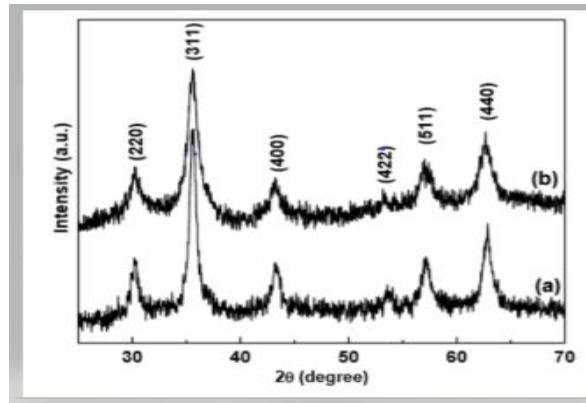
آنالیز XRD (X-Ray Diffraction) در «شکل ۳» قابل مشاهده است. پیک‌های به دست آمده در 2θ با زاویه‌های $30/3$ ، $35/675$ ، $43/3$ ، $57/175$ ، $62/9$ و $71/29$ بسیار نزدیک به الگوی استاندارد XRD به دست آمده از Fe_3O_4 است [۲۹]. در نتیجه وجود این پیک‌ها تأییدکننده مغناطیسی شدن این نانو جاذب است. الگوی استاندارد در «شکل ۴» قابل مشاهده است.

۳-۲- نتایج آنالیز نمونه‌ها

۴۸ نمونه کدگذاری شده مورد آنالیز اسپکترومتری اتمی قرار داده شدند. میانگین درصد جذب هر آزمایش در «جدول ۳» قابل

نانومتر و در تصویر سمت راست معادل 333 نانومتر است.

آنالیز FTIR (Fourier Transform Infrared) در «شکل ۲» قابل مشاهده است. همان طور که در «شکل ۲» مشهود است پیک‌های به دست آمده از آنالیز FTIR به خوبی بیان‌کننده مغناطیسی شدن جاذب است. پیک‌های بدست آمده از آنالیز به ترتیب از چپ به راست با طول موج‌های 3440 cm^{-1} (مربوط به پیوند O-H)، 2035 cm^{-1} و 1632 cm^{-1} (مربوط به پیوندهای C-O و پیوند C=O) و مقادیر 1020 cm^{-1} و 573 cm^{-1} (مربوط به ارتعاش کششی پیوند Fe-O در نانوذرات Fe_3O_4) می‌باشند. یکی از قابل استنادترین پیک‌ها جهت اثبات مغناطیسی شدن جاذب‌ها، پیک موجود در طول موج 573 cm^{-1} است که مربوط به جذب Fe-O-Fe



شکل ۴. الگوی استاندارد آنالیز XRD [۳۱]

جدول ۳. نتایج آزمایش‌ها

غلظت کبالت ثانویه - غلظت کبالت اولیه				
$100 \times \frac{\text{غلظت کبالت ثانویه}}{\text{غلظت کبالت اولیه}}$				
میانگین	تکرار سوم	تکرار دوم	تکرار اول	شماره آزمایش
۲۹/۳	۳۰/۶	۲۹/۱	۲۸/۲	۱
۳۰/۱۱	۳۰/۰۸	۲۹/۷	۳۰/۵۵	۲
۲۷/۳۵	۲۷/۷۳	۲۸/۰۱	۲۶/۳۱	۳
۲۹/۶	۲۹/۲۱	۲۹/۴۱	۳۰/۱۸	۴
۳۸/۸۴	۳۸/۰۲	۳۹/۳۳	۳۹/۱۷	۵
۵۷/۸	۵۹/۸۹	۵۷/۲۹	۵۶/۲۲	۶
۳۰/۷	۲۹/۶	۳۲/۱۵	۳۰/۳۵	۷
۳۷/۶	۳۸/۹	۳۵/۸۳	۳۸/۰۷	۸
۴۵/۴۲	۴۷/۲۴	۴۲/۶۹	۴۶/۳۳	۹
۶۶/۴	۶۷/۴۸	۶۵/۱۹	۶۶/۵۳	۱۰
۵۶/۸	۵۷/۳۸	۵۵/۴	۵۷/۶۲	۱۱
۴۸/۷	۴۷/۹۴	۴۸/۲۶	۴۹/۹	۱۲
۴۹/۴	۴۸/۳۲	۴۸/۶۷	۵۱/۲	۱۳
۶۲/۹	۶۲/۳۳	۶۳/۷۵	۶۲/۶۶	۱۴
۸۱	۸۳/۹۶	۷۹/۸۸	۷۹/۱۵	۱۵
۷۷	۷۶/۴۳	۷۷/۵۱	۷۷/۱	۱۶

در ادامه تأثیر هر فاکتور بر جذب کبالت مورد بررسی قرار گرفته

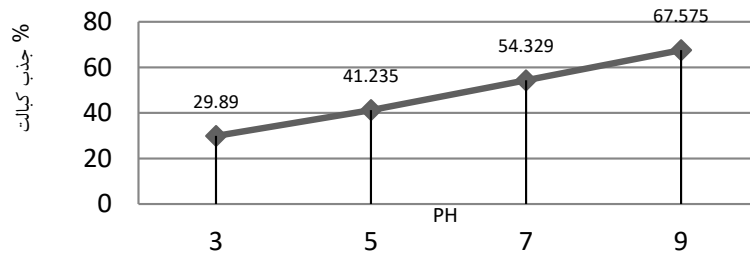
است. میانگین فاکتورها در هر سطح، با جمع کردن نتایج به دست آمده در هر سطح و تقسیم آنها بر تعداد داده‌ها حاصل می‌شود. برای مثال برای فاکتور دما در ۴ سطح از روابط زیر استفاده می‌شود:

$$4/(Y_4+Y_3+Y_2+Y_1)=T_1 \quad (۲)$$

$$4/(Y_8+Y_7+Y_6+Y_5)=T_2 \quad (۳)$$

مشاهده است.

همان‌طور که در «جدول ۳» مشخص است بالاترین حذف کبالت در آزمایش ۱۵ بوده است که در این مرتبه آزمایش pH، زمان ماند، غلظت کبالت و دما به ترتیب ۹، ۱۵ دقیقه، ۷ mg/L و ۶۰ °C می‌باشد. به طور میانگین در سه تکرار آزمایش ۱۵، ۸۱ درصد جذب کبالت مشاهده می‌شود.



شکل ۵. نمودار تأثیر pH بر جذب کبالت

۴-۳- تأثیر زمان ماند

با توجه به روابط (۲) تا (۵) میانگین نتایج به دست آمده از درصد جذب کبالت توسط نرم افزار کوآلیتک طبق روش تاگوچی در ۴ سطح مورد نظر زمان ماند به دست آمده است و نتایج در «شکل ۶» قابل مشاهده است.

مشاهده می‌شود که جذب کبالت با افزایش زمان ماند تا ۱۰ دقیقه با شیب تندی افزایش یافته و به بالاترین حد خود رسیده و میانگین درصد جذب کبالت به ۵۴/۳۰۲ درصد رسیده است. ولی بعد از آن با افزایش زمان ماند تا ۱۵ دقیقه میانگین درصد جذب کبالت به مقدار ۴۸/۹۶۲ کاهش یافته است و همین طور با گذر زمان جذب کبالت با شیب خیلی کمی کاهش یافته است. سرعت جذب از شروع تا ۱۰ دقیقه با شیب تندی افزایش می‌یابد، چون سطح نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 هنوز از یون‌های با بار مثبت پر نشده است و دارای قدرت جذب بالایی می‌باشد. اما پس از گذر از ۱۰ دقیقه از زمان شروع، یک لایه از یون‌های Co^{2+} روی نانوذرات Fe_3O_4 را پوشانده و لذا سرعت جذب و قدرت جذب آن‌ها کاهش می‌یابد.

۵-۳- تأثیر غلظت اولیه کبالت

با توجه به روابط (۲) تا (۵) میانگین نتایج به دست آمده از درصد جذب کبالت توسط نرم افزار کوآلیتک طبق روش تاگوچی در ۴ سطح مورد نظر از غلظت اولیه کبالت به دست آمده است و نتایج در «شکل ۷» قابل مشاهده است.

مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت اولیه کبالت میانگین درصد جذب کبالت نیز با شیبی کم افزایش یافته است و در تحقیق حاضر بیشترین میانگین درصد جذب مربوط به غلظت اولیه کبالت با غلظت 20 mg/L است که مقدار آن ۵۳/۴۵۵ درصد می‌باشد. علت این

$$4/(Y_{12}+Y_{11}+Y_{10}+Y_9)=T_3 \quad (۴)$$

$$4/(Y_{16}+Y_{15}+Y_{14}+Y_{13})=T_4 \quad (۵)$$

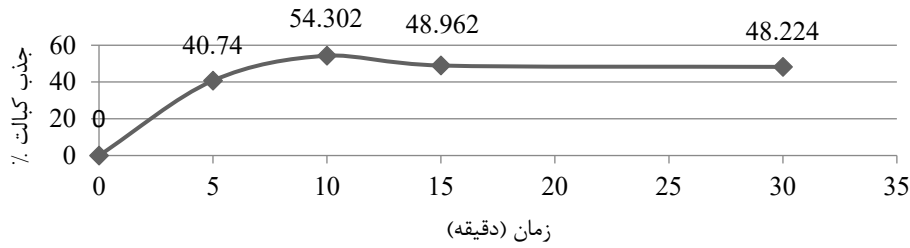
۳-۳- تأثیر pH

با توجه به روابط (۲) تا (۵) میانگین نتایج به دست آمده از درصد جذب کبالت توسط نرم افزار کوآلیتک طبق روش تاگوچی در ۴ سطح مورد نظر pH به دست آمده است و نتایج در «شکل ۵» قابل مشاهده است.

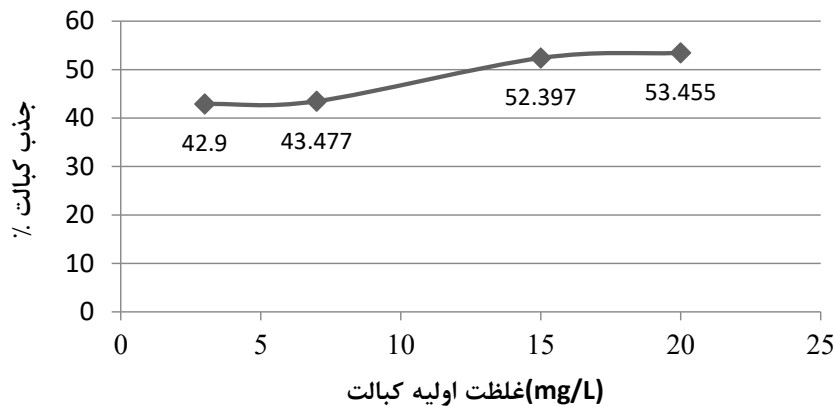
مشاهده می‌شود با افزایش pH جذب کبالت افزایش یافته و میانگین درصد جذب کبالت در pH برابر با ۹ به ۶۷/۵۷۵ درصد رسیده است. در محیط اسیدی جذب کبالت مقدار کمی است و هر چه محیط قلیایی‌تر می‌شود و pH از ۳ به ۹ تغییر می‌نماید، درصد جذب کبالت بیشتر می‌شود. این می‌تواند به این دلیل باشد که در محیط اسیدی یون‌های H^+ جذب سطح نانو ذره می‌شوند و بار سطحی آن را مثبت می‌کنند که به تبع آن میزان جذب Co^{2+} کاهش می‌یابد و با افزایش pH مقدار OH^- جذب شده در سطح نانوذرات Fe_3O_4 افزایش یافته و لذا جذب Co^{2+} افزایش می‌یابد. در مقادیر pH بیشتر از ۹ به دلیل اینکه کبالت به حالت نامحلول درمی‌آید و عامل اصلی به جای جذب، ترسیب می‌باشد، مقادیر pH بالاتر از ۹ بررسی نشده است.

در مطالعه‌ای که توسط یوهیدا^۱ و همکاران انجام شده است، نتایج مشابه است به طوری که در pH برابر با ۳ جذب Co^{2+} برابر با ۲۵٪ و در pH برابر ۸ به حداکثر جذب که ۹۵٪ می‌باشد، رسیده است. اما در ادامه با افزایش pH تا مقدار ۱۲ تغییری در جذب رخ نداده است [۳۲].

1 Uheida



شکل ۶. نمودار تأثیر زمان ماند بر جذب کبالت



شکل ۷. نمودار تأثیر غلظت اولیه کبالت بر جذب کبالت

۴ سطح مورد نظر از دما به دست آمده است و نتایج در «شکل ۸» قابل مشاهده است.

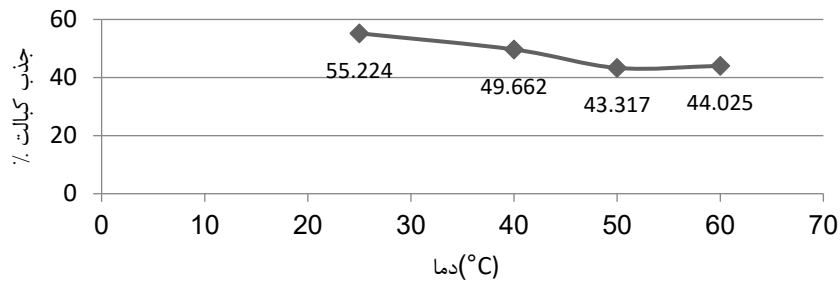
مشاهده می‌شود که بالاترین جذب در دمای اتاق (C° ۲۵) رخ داده است که میانگین درصد جذب کبالت در این دما به مقدار ۵۵/۲۲۴ درصد است. با افزایش دما تا C° ۵۰ کاهش جذب رخ داده است، اما پس از آن با افزایش دما تا C° ۶۰ با شیب کمی افزایش جذب اتفاق افتاده است. در تحقیق حاضر در دماهای مورد بررسی، پارامترهای ترمودینامیکی تغییرات آنتالپی (ΔH°)، تغییرات آنتروپی (ΔS°) و تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG°) با استفاده از روابط (۶) و (۷) بدست آمده است. بدین صورت که با رسم تغییرات $\ln K_L$ بر حسب $T/1$ ، خط راستی حاصل می‌شود که با استفاده از شیب و عرض از مبدا خط به ترتیب ΔH° و ΔS° بدست می‌آیند [۳۳]. پارامترهای بدست آمده در «جدول ۴» قابل مشاهده است.

$$\ln K_L = \Delta S^{\circ}/R - \Delta H^{\circ}/RT \quad (6)$$

افزایش جذب با افزایش غلظت آلاینده می‌تواند ناشی از افزایش غلظت اولیه کبالت در محلول باشد که شانس اثر متقابل نانوذرات Fe_3O_4 را افزایش می‌دهد در نتیجه درصد جذب بالا می‌رود. همچنین این پدیده را می‌توان به دلیل نیروی محرکه یون‌های کبالت برای غلبه بر محدودیت انتقال جرم میان جاذب و فاز مایع دانست [۱۵]. البته طبق تحقیقی این افزایش جذب در شرایط بهینه تا غلظت ۵۰ ppm ادامه می‌یابد و پس از آن کاملاً روند جذب بر عکس است و با افزایش غلظت اولیه کبالت درصد جذب کاهش می‌یابد که علت تشکیل یک لایه از یون‌های Co^{2+} بر روی نانوذرات Fe_3O_4 و ممانعت این لایه از جذب بیشتر بیان شده است. که با توجه به غلظت‌های اولیه پایین کبالت در این تحقیق این کاهش رخ نداده است [۲۹].

۳-۶- تأثیر دما

با توجه به روابط (۲) تا (۵) میانگین نتایج به دست آمده از درصد جذب کبالت توسط نرم افزار کوآلینک طبق روش تاگوچی در



شکل ۸. نمودار تأثیر دما بر جذب کبالت

جدول ۴. پارامترهای ترمودینامیکی در جذب کبالت با استفاده از نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن

ΔS°	ΔH°	ΔG°	$\ln K_L$	دما (K)
11.164	-5204.8	-8531.67	-6.725	298
		-8699.13	-4.625	313
		-8810.77	-4.879	323
		-8922.41	-4.853	333

جدول ۵. درصد سهم هر فاکتور بر جذب کبالت

فاکتور	درصد سهم هر فاکتور بر جذب
pH	۷۱/۵۸
زمان ماند	۷/۸۱۲
غلظت اولیه کبالت	۷/۷۵
دما	۷/۹۹
خطا	۴/۸۷

۳-۷- سهم تأثیر هر فاکتور در میزان جذب

با استفاده از رابطه (۸) که در زیر بیان شده است و تحلیل استاندارد روش تاگوچی، در نرم افزار کوالیتیک سهم هر فاکتور و همچنین سهم خطا در این تحقیق محاسبه شده است که نتایج در «جدول ۵» قابل مشاهده است.

$$V_m = S_m / f_m \quad (۸) \text{ (واریانس هر فاکتور)}$$

با توجه به نتایج «جدول ۵» مشاهده می‌شود که بیشترین سهم را در فرآیند جذب فاکتور pH دارد که به میزان ۷۱/۵۸ درصد است. میزان خطا در تحقیق حاضر پایین بوده و به میزان ۴/۸۷ درصد می‌باشد که این امر بیانگر این است که نتایج به دست آمده قابل اعتماد می‌باشند.

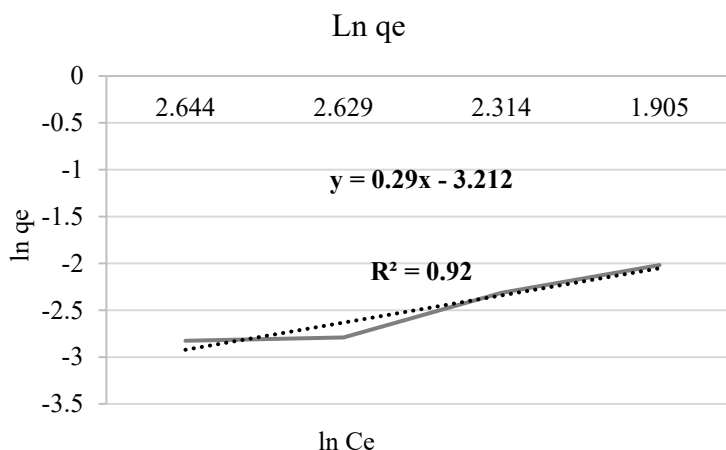
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (۷)$$

در روابط بالا R ثابت جهانی گازها، T دما بر حسب کلونین و KL نسبت مقدار آلاینده جذب شده روی جاذب به مقدار باقی‌مانده آن در محلول می‌باشند.

با توجه به نتایج بدست آمده از «جدول ۴» و منفی بودن ΔG° در دماهای مختلف، طبیعت خود به خودی فرآیند جذب را نشان می‌دهد. منفی بودن تغییرات آنتالپی و اکانش جذب بر روی جاذب گویای گرمازا بودن فرآیند و مثبت بودن تغییرات آنتروپی نشان‌دهنده افزایش بی‌نظمی در سطح جامد-محلول در طی عمل جذب و ایجاد کمی تغییرات ساختاری در جاذب و جذب شونده و در نتیجه برگشت‌ناپذیر بودن عمل جذب است [۳۳].

جدول ۶. شرایط بهینه جذب

فاکتور	سطح بهینه	مقدار بهینه هر فاکتور
pH	۴	۹
زمان ماند (min)	۲	۱۰
غلظت اولیه کبالت (mg/L)	۱	۲۵
دما (° C)	۴	۲۰



شکل ۹. منحنی ایزوترم جذب فروندلیچ برای جذب کبالت با استفاده از نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن

تهیه محلول از آب مقطر دیونیزه استفاده شده است و به همین سبب یون‌های دیگری در آن به جز Co^{2+} حضور نداشته است. در پساب صنعتی وجود یون‌های دیگر، باعث بوجود آمدن رقابت بین سایر یون‌ها برای قرار گرفتن در محل‌های جذب بر روی نانوذرات می‌باشد.

۳-۱۰- بررسی ایزوترم‌های جذب

ایزوترم‌های جذب به منظور تعریف جرم جذب شده از ماده جذب شونده به ازای واحد جرم ماده جاذب استفاده می‌شوند. در بین مدل‌های ایزوترمی، ایزوترم‌های فروندلیچ^۱ و لانگمویر^۲ به طور گسترده‌تری مورد استفاده قرار می‌گیرند. در مطالعه حاضر از مدل‌های ایزوترمی فروندلیچ و لانگمویر برای رسم داده‌های جذب استفاده شده است. منحنی‌های ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر به ترتیب در «شکل ۹» و «شکل ۱۰» نشان داده شده است. ضرایب ثابت و همبستگی ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمویر توسط معادلات (۹) و (۱۰) محاسبه

۳-۸- شرایط بهینه

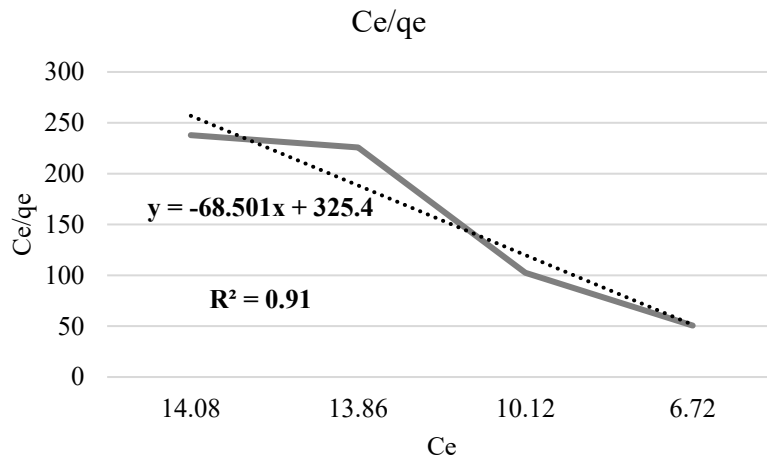
با کمک نرم افزار کوالیتک با استفاده از تحلیل استاندارد روش تاگوچی شرایط بهینه برای داشتن بالاترین جذب کبالت به دست آمده است که این شرایط برای هر فاکتور در «جدول ۶» قابل مشاهده است.

همچنین با کمک نرم افزار کوالیتک درصد جذب تحت شرایط بهینه پیش‌بینی شده است که مقدار آن ۸۶/۳۸۳ می‌باشد.

۳-۹- آزمایش بر روی پساب صنعتی

در تحقیق حاضر برای آزمودن درستی محاسبات به روش تاگوچی، در شرایط بهینه بر روی پساب صنعتی که حاوی 36 mg/L کبالت است آزمایش انجام شده است. میزان جذب کبالت در شرایط بهینه ۷۱/۶ درصد بدست آمده است که بیانگر این است که پیش‌بینی صورت گرفته با آزمایش بر روی پساب صنعتی واقعی دارای تفاوتی به میزان ۱۷/۱۱ درصد می‌باشد. دلیل این اختلاف می‌تواند تفاوت بین شرایط محلول آزمایشگاهی کبالت و پساب صنعتی واقعی باشد. برای

1 Freundlich
2 Langmuir



شکل ۱۰. منحنی ایزوترم جذب لانگمویر برای جذب کبالت با استفاده از نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن

جدول ۷. ضرایب ثابت و همبستگی جذب فروندلیچ و لانگمویر در جذب کبالت با استفاده از نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن

لانگمویر		فروندلیچ	
0.01	q_m	3.44	n
0.21	k_l	0.04	k_f
0.91	R^2	0.92	R^2

شده و در «جدول ۷» قابل مشاهده است [۳۴-۳۶].

۴- نتیجه گیری

وجود انواع آلودگی‌ها در محیط زیست به یکی از مشکلات امروزی جوامع بشری تبدیل شده است. در این راستا، رهایی فلزات سنگین در طبیعت باعث ایجاد نگرانی‌های زیست محیطی برای انسان و جوامع بشری می‌شود. در تحقیق حاضر به بررسی حذف فلزات سنگین (به صورت موردی حذف کبالت) از آب آلوده با استفاده از نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 و بررسی تأثیر فاکتورهای pH، زمان ماند، غلظت اولیه کبالت و دما بر روی حذف کبالت پرداخته شده و برای توصیف داده‌های حاصل از آزمایشات جذب از ایزوترم‌های تعادلی لانگمویر و فروندلیچ استفاده شده است. آزمایش‌ها با روش تاگوچی در نرم‌افزار کوالیتک که از روش فاکتوریل جزئی استفاده می‌کند، طراحی شد. نانوذرات با روش هم‌رسوبی در آزمایشگاه سنتز شده و سپس آزمایش‌ها برای چهار سطح از هر فاکتور بر روی محلول شبیه‌سازی شده حاوی کبالت انجام گردید و نتایج با کمک نرم افزار کوالیتک به روش تحلیل استاندارد تاگوچی مورد آنالیز قرار گرفته

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } k_f + 1/n \text{ Ln } C_e \quad (9) \text{ مدل فروندلیچ}$$

$$C_e/q_e = 1/k_l \cdot q_m + C_e/q_m \quad (10) \text{ مدل لانگمویر}$$

در روابط (۹) و (۱۰)، مقدار فلز جذب شده به ازای واحد وزن بر حسب mg/g ، C_e غلظت تعادلی فلز در محلول بر حسب mg/l ، n و k_f ثابت‌های مدل فروندلیچ و q_m و k_l ثابت‌های مدل لانگمویر می‌باشند.

بررسی مقادیر ضرایب همبستگی نشان می‌دهد که داده‌های تجربی با هر دو ایزوترم مطابقت دارد و می‌توان نتیجه گرفت جذب کبالت توسط جاذب نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن به صورت تک لایه و همچنین لایه لایه انجام شده است، ولی برازش بیشتری با مدل فروندلیچ دارد.

پیش‌بینی شده متفاوت است و دارای اختلاف به میزان ۱۷/۱۱ درصد نسبت به شرایط آزمایشگاهی می‌باشد.

۹) بررسی ایزوترم‌های تعادلی جذب فروندلیچ و لانگمویر نشان می‌دهد که داده‌های تجربی با هر دو ایزوترم مطابقت دارد و می‌توان نتیجه گرفت جذب کبالت توسط جاذب نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن به صورت تک لایه و همچنین لایه لایه انجام شده است، ولی برازش بیشتری با مدل فروندلیچ دارد.

فهرست علائم

اکسید آهن	Fe ₃ O ₄
کمیت تعیین اسیدی یا بازی بودن مواد	pH
درجه سلسیوس	C°
میلی‌گرم بر لیتر	mg/L
میلی‌گرم بر گرم	Mg/g
میکرومول بر گرم	μmol/g
گرم بر لیتر	g/l
نانومتر	nm
گرم بر مول	g/mol
کیلوگرم بر لیتر	kg/l
دقیقه	min
میلی‌گرم	Mg
واحد در میلیون	ppm
گرم	g
سانتی‌متر	cm
کبالت	Co
هیدروژن	H
هیدروکسید	⁻ OH

مراجع

- [1] S. Rahmani, E. Alamatian, Management of wastewater and its application in combating the effects of drought, 1 ed., Green Ryan Gostar, Tehran, 2017.
- [2] M.m. tehrani, Removal of toxic heavy metals: Natural products as bioavailable, Two Feyz Newspaper, 16 (2013).
- [3] M. Adeli, Y. Yamini, M. Faraji, Removal of copper, nickel

شد. در انتها در شرایط بهینه آزمایشی جهت حذف کبالت بر روی پساب صنعتی واقعی انجام گردید.

یافته‌های این تحقیق را می‌توان به صورت زیر بیان نمود:

۱) طبق آنالیزهای SEM، XRD و FTIR مشخص شد که نانوذرات سنتز شده Fe₃O₄ شکلی کروی دارند و اندازه آنها بین ۳۰ تا ۵۰ نانومتر است. همچنین این نانوذرات سنتز شده کاملاً دارای خاصیت مغناطیسی می‌باشند.

۲) نتایج نشان داد که فاکتورهای pH، زمان ماند، دما و غلظت

اولیه کبالت بر روی راندمان حذف کبالت مؤثر می‌باشند.

۳) طبق نتایج میانگین درصد جذب کبالت در pH برابر با ۹ بالاترین مقدار جذب را داشت که به مقدار ۶۷/۵۷۵ درصد می‌باشد.

۴) طبق نتایج زمان رسیدن به تعادل فرآیند جذب توسط نانوذرات Fe₃O₄، ۱۰ دقیقه می‌باشد که در این زمان میانگین درصد جذب بالاترین مقدار را در مقایسه با سه سطح دیگر زمان ماند داراست و این مقدار برابر با ۵۴/۳۰۲ درصد می‌باشد.

۵) با افزایش غلظت اولیه کبالت تا ۲۰ mg/L، درصد میانگین جذب به نسبت دیگر سطوح این فاکتور دارای بالاترین مقدار خود برابر با ۵۳/۴۵۵ درصد می‌باشد.

۶) تأثیر دما بر میزان جذب معکوس بوده و با افزایش دما تا C° ۵۰ درصد میانگین جذب کبالت، ۴۳/۳۱۷ درصد می‌باشد. این در حالی است که در دمای C° ۲۵ درصد میانگین جذب بیشترین مقدار خود را به نسبت دیگر سطوح فاکتور داراست که برابر با ۵۵/۲۲۴ درصد می‌باشد. نتایج بررسی پارامترهای ترمودینامیکی نشان‌دهنده منفی بودن ΔG° در دماهای مختلف بوده که طبیعت خود به خودی فرآیند جذب را نشان می‌دهد. منفی بودن تغییرات آنتالپی واکنش جذب بر روی جاذب گویای گرمازا بودن فرآیند و مثبت بودن تغییرات آنتروپی نشان‌دهنده افزایش بی‌نظمی در سطح جامد-محلول در طی عمل جذب و ایجاد کمی تغییرات ساختاری در جاذب و جذب شونده و در نتیجه برگشت‌ناپذیر بودن عمل جذب است.

۷) نتایج نشان داد که، pH برابر با ۹، زمان ماند ۱۰ دقیقه، غلظت اولیه کبالت ۲۰ mg/L و دما C° ۲۵ شرایط بهینه می‌باشد. همچنین درصد جذب در این شرایط برابر با ۸۶/۳۸۳ درصد پیش‌بینی شد.

۸) نتیجه آزمایش در شرایط بهینه بر روی پساب صنعتی واقعی حاوی ۳۶ mg/L کبالت با درصد جذب ۷۱/۶ همراه بوده که با مقدار

- and industrial azo reactive dyes from aqueous solutions via Fenton-like reactions using catalytic non-magnetic Pd-flyash and magnetic Pd-Fe₃O₄-flyash composite particles, *Separation and Purification Technology* 172 (2017) 338-349.
- [13] A. Hassani, G. Çelikdag, P. Eghbali, M. Sevim, S. Karaca, Ö. Metin, Heterogeneous sono-Fenton-like process using magnetic cobalt ferritereduced graphene oxide (CoFe₂O₄-rGO) nanocomposite for the removal of organic dyes from aqueous solution, *Manuscript*, 4177(17) (2017) 30380-30424.
- [14] Y.L. Pang, S. Lim, H.C. Ong, W.T. Chong, Research progress on iron oxide-based magnetic materials: Synthesis techniques and photocatalytic applications, *Manuscript*, 8842(15) (2015) 1670-1683.
- [15] Y. Ren, H. Abbood, F. He, H. Peng, K. Huang, Magnetic EDTA-modified chitosan/SiO₂/Fe₃O₄ adsorbent: Preparation, characterization, and application in heavy metal adsorption, *Chem Eng J*, 226 (2013) 300-311.
- [16] J. Shi, H. Li, H. Lu, X. Zhao, Use of Carboxyl Functional Magnetite Nanoparticles as Potential Sorbents for the Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution, *Chemical Engineering Journal*, 60(7) (2015) 2035-2041.
- [17] A.Z.M. Badruddoza, Z.B.Z. Shawon, M. TaifurRahman, K.W. Hao, K. Hidajat, M.S. Uddin, Ionically modified magnetic nanomaterials for arsenic and chromium removal from water, *Chemical Engineering Journal*, 225 (2013) 607-615.
- [18] L.P. Lingamdinne, Y.Y. Chang, J.K. Yang, J. Singh, E.H. Choi, M. Shiratani, J.R. Koduru, P. Attri, Biogenic reductive preparation of magnetic inverse spinel iron oxide nanoparticles for the adsorption removal of heavy metals, *Chemical Engineering Journal*, 307 (2017) 74-84.
- [19] S. GHAFOR, S. ATA, SYNTHESIS OF CARBOXYL-MODIFIED Fe₃O₄@SiO₂ NANOPARTICLES AND THEIR UTILIZATION FOR THE REMEDIATION OF CADMIUM AND NICKEL FROM AQUEOUS SOLUTION, *J. Chil. Chem. Soc*, 62 (2017).
- [20] M.E. Mahmoud, E.A. Saad, M.A. Soliman, M.S. Abdelwahab, Encapsulation of Nano Zerovalent Iron with Ethylenediamine and Diethylenetriamine for Removing and zinc by sodium dodecyl sulphate coated magnetite nanoparticles from water and wastewater samples, *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2017) 514-521.
- [4] M.E. Mahmoud, S.B. Ahmed, M.M. Osman, T.M. Abdel-Fattah, A novel composite of nanomagnetite-immobilized-baker's yeast on the surface of activated carbon for magnetic solid phase extraction of Hg(II), *fuel*, 139 (2015) 614-621.
- [5] A. Akbari, F. Mohamadzadeh, New Method of Synthesis of Stable Zero Valent Iron Nanoparticles (Nzvi) by Chelating Agent Diethylene Triamine Penta Acetic Acid (DTPA) and Removal of Radioactive Uranium From Ground Water by using Iron Nanoparticle, *J. Nanostruct.*, 2 (2012) 175-181.
- [6] M. Fischer, Interaction of water with (silico) aluminophosphate zeotypes: a comparative investigation using dispersion-corrected DFT, *Phys. Chem. Chem. Phys*, 18 (2016) 15738-15750.
- [7] M.E. Mahmoud, M.S. Abdelwahab, A.E.H. Abdou, Enhanced removal of lead and cadmium from water by Fe₃O₄-cross linked-O-phenylenediamine nanocomposite, *Separ.Sci.Technol*, 51 (2016) 237-247.
- [8] A.Z. Badruddoza, Z.B. Shawon, W.J. Tay, K. Hidajat, M.S. Uddin, Fe₃O₄/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater, *Carbohydrate polymers*, 91(1) (2013) 322-332.
- [9] X. Jian, B. Wu, Y. Wei, S.X. Dou, X. Wang, W. He, N. Mahmood, Facile Synthesis of Fe₃O₄/GCs Composites and Their Enhanced Microwave Absorption Properties., *ACS applied materials & interfaces*, 8(9) (2016) 6101-6109.
- [10] b. pan, h. qiu, b. pan, g. nie, l. xiao, l. lv, w. zhang, q. zhang, s. zheng, Highly efficient removal of heavy metals by polymer-supported nanosized hydrated Fe (III) oxides: behavior and XPS study, *Water research*, 44 (2010) 815-824.
- [11] Y. Li, J. Li, Y. Zhang, Mechanism insights into enhanced Cr (VI) removal using nanoscale zerovalent iron supported on the pillared bentonite by macroscopic and spectroscopic studies, *Journal of Hazardous materials*, 227 (2012) 211-218.
- [12] H. Narayani, R. Augustine, S. Sumi, M. Jose, K.D. Nair, M. Samsuddin, H. Prakash, S. Shukla, Removal of basic

- Nano Iron Oxide and Commercial Activated Carbon Towards the Removal of Co (II) Ions, *Chem Sci Trans*, 3 (2014) 431-437.
- [30] J. HM, Y. ZP, Z. Y, H. X, L. HZ, Zincon-immobilized silica-coated magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for solid-phase extraction and determination of trace lead in natural and drinking waters by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 94 (2012) 251-256.
- [31] K.C. Baricka, M. Aslam, Y.-P. Linc, D. Bahadur, P.V. Prasadd, V.P. Dravid, Novel and Efficient MR active aqueous colloidal Fe₃O₄ nanoassemblies *Materials Chemistry* (2009).
- [32] U. A, S.A. G, B. E, Y. Z, M. M, Fe₃O₄ and γ-Fe₂O₃ nanoparticles for the adsorption of Co²⁺ from aqueous solution, *Journal of colloid and interface science*, 298 (2006) 501-507.
- [33] B. Kakavandi, A. Esrafil, A.M.-B. A, A. Jonidi, R. Rezaei, Magnetic Fe₃O₄@C nanoparticles as adsorbents for removal of amoxicillin from aqueous solution, *Wat Sci Tech*, 69(1) (2014) 147-155.
- [34] J. Ren, M. Bopape, K. Setshedi, J. Kitinya, M. Onyango, Sorption of Pb (II) and Cu (II) by low-cost magnetic eggshells-Fe₃O₄ powder, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 18(2) (2012) 221-231.
- [35] M. Farzadkia, M. Gholami, M. Kermani, K. Yaghmaeian, Biosorption of hexavalent Chromium from aqueous solutions by chemically modified brown algae of *Sargassum* sp. and dried activated sludge, *Asian Journal of Chemistry*, 24(11) (2012) 52-57.
- [36] A. Gholizadeh, M. Kermani, M. Gholami, M. Farzadkia, K. Yaghmaeian, Removal efficiency, adsorption kinetics and isotherms of phenolic compounds from aqueous solution using rice bran ash, *Asian Journal of Chemistry*, 25(7) (2013) 3871-3878.
- Cobalt and Zinc and their Radionuclides from Water, *Manuscript*, 3437(17) (2017) 30482-30487.
- [21] R.R. Kalantary, A.J. Jafari, B. Kakavandi, S. Nasseri, A. Ameri, A. Esrafil, Simultaneous removal of Lead and Aniline from industrial wastewater using magnetic composite of Fe₃O₄/PAC, *Iran Occupational Health*, 12(4) (2015).
- [22] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Elsevier, (2012).
- [23] E. Pérez, L. Ayele, G. Getachew, G. Fetter, P. Bosch, A. Mayoral, I. Díaz, Removal of chromium (VI) using nano-hydroxalcite/SiO₂ composite, *J. Environm. Chem. Engin*, 3(3) (2015) 1555-1561.
- [24] J.H. Kim, H.J. Gibb, P.D. Howe, Cobalt and inorganic cobalt compounds, in: *World health organization*, 2013.
- [25] M. Haining, Z. Zhenzhong, Z. Fangxia, Q. Tai, Y. Jingdong, Orthogonal optimization design for preparation of Fe₃O₄ nanoparticles via chemical coprecipitation, *Surface Science*, 280 (2013) 679-685.
- [26] F. Wang, C. Guo, L.r. Yang, C.Z. Liu, Magnetic mesoporous silica nanoparticles: fabrication and their laccase immobilization performance, *Bioresource Technology*, 101 (2010) 8931-8935.
- [27] W.N. WS, H. MA, Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review, *Bioresource technology*, 99 (2008) 3935-3948.
- [28] H. Rezvan, h. h.nejad, Investigation on removal of heavy metals from aqueous solutions using iron oxide nanoparticles, in: *National Conference on Environmental Health of Iran*, in: *Tabriz University of Medical Sciences and Health Services*, 2014.
- [29] G. KANTHIMATHI, P. KOTTEESWARAN, P.T. ARASU, M. KOTTAISAMY, Adsorption Efficiency of Synthetic

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

S. Rahmani, B. Beheshti, M. R. Doosti, Removal of Cobalt from Contaminated Water Using Magnetic Iron Oxide Nanoparticles, *Amirkabir J. Civil Eng.*, 53(1) (2021) 213-228.

DOI: [10.22060/ceej.2019.14480.5667](https://doi.org/10.22060/ceej.2019.14480.5667)



