

حذف استرانسیوم از محلول های آبی به وسیله ای اگزروژل به دست آمده از ترا اتیل اورتو سیلیکات: بررسی های سینتیکی و ترمودینامیکی

مژگان شمس الدین*⁺، مصطفی فضلی

سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۱۹۱۱۱ - ۳۵۱۳۱

مسعود نصیری

سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

کمال الدین حق بین

تهران، پژوهشگاه ملی مهندسی ژنتیک و زیست فناوری، دانشکده علوم

چکیده: در این پژوهش کاتیون استرانسیوم (II) توسط اگزروژل به دست آمده از ترا اتیل اورتو سیلیکات از محلول آبی در یک سامانه ناپیوسته حذف شد. مقادیر جذب با تغییر پارامترهای زمان، pH محلول، دما، مقدار جاذب و مقدار اولیه یون فلزی بررسی شد. همدمای جذبی لانگمویر، فروندلیچ، تمپکین و دوینین - رادشکوویچ بررسی شد. مطالعه ها نشان دادند که داده های آزمایش با همدمای لانگمویر تطابق بیشتری داشتند. با بهره گیری از مدل لانگمویر بیشترین ظرفیت جذب ۱۷ میلی گرم بر گرم تعیین شد. مدل های سینتیکی گوناگونی برای توصیف داده های سینتیکی به کار رفتند و مدل سینتیکی شبه درجه دوم با نتیجه ها منطبق بود. پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب استرانسیوم (II) همچون انرژی آزاد گیبس (ΔG^0)، آنتالپی (ΔH^0) و تغییرهای آنتروپی (ΔS^0) محاسبه شدند. نتیجه ها نشان دادند که با توجه به منفی بودن انرژی آزاد گیبس و مثبت بودن مقدار آنتالپی، فرایند جذب خودبه خودی و گرماگیر می باشد.

واژه های کلیدی: استرانسیوم؛ اگزروژل؛ جذب سطحی؛ همدمای سینتیکی؛ مطالعه ناپیوسته.

KEY WORDS: Strontium; Xerogel; Adsorption; Isotherm; Kinetics; Batch experiment.

مقدمه

ایزوتوپ های موجود در پساب های رادیواکتیو شامل استرانسیوم، سزیم، پلوتونیوم، آمرکیوم و تکنسیوم می باشند [۱].

یکی از مشکل های مدیریت زباله های هسته ای، رهایی از پساب های رادیواکتیو نیروگاه های هسته ای است. مهم ترین

+E-mail: m.shamsodin.1390@gmail.com

*عهد دار مکاتبات

با هیدرولیز تترا اتوکسی سیلان (TEOS) در اتانول با استفاده از کاتالیست‌های گوناگون HCl، NaOH، NH₃ و NBu₄F تهیه شدند. پرتو ²⁹Si NMR از ژل‌های تر (پیش از خشک شدن)، درجه پایین تراکم را برای ژل با کاتالیست HCl و حضور TEOS مونومر هیدرولیز نشده در ژل با کاتالیست NaOH را نشان داد. با مقایسه انجام شده بین پرتوهای ²⁹Si NMR اگزروژل‌های به‌دست آمده، افزایش چشمگیری در چگالی ژل تهیه شده با HCl طی مرحله خشک شدن (۳ ساعت در ۱۲۰ درجه سلسیوس) دیده شد. فلایا پاون^(۱) [۲۳] در آزمایش‌هایی بر روی آنیلین پروپیل‌سیلیکا اگزروژل^(۲)، به بررسی قدرت جذب مس دو ظرفیتی به کمک این اگزروژل پرداخت. در این آزمایش‌ها محلول‌های آبی از یون‌های مس، روی و کادمیم مورد بررسی قرار گرفتند. مطالعه‌ها نشان دادند که در غلظت‌های کم، گزینش پذیری خوبی برای مس، در مقایسه با سایر کاتیون‌های فلزی وجود دارد. این پژوهشگران قدرت جذب سطحی مس در مقایسه با روی و کادمیم را با توجه به مورفولوژی سطح اگزروژل قابل توجه می‌دانستند. ماریسا^(۳) و همکاران [۲۴] در مورد کمپلکس استیل‌استونات آهن^(۵) تثبیت شده بر روی سطح سیلیسی، مطالعه کردند. در این مطالعه که منجر به تشکیل اگزروژل Fe-acac/silica شد، اگزروژل‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و پرتو سنجی IR مورد بررسی قرار گرفتند. با توجه به نتیجه‌ها، اگزروژل Fe-acac/silica پایداری دمایی بالا و ویژگی‌های برجسته‌ای در زمینه کاربرد کاتالیستی ناهمگن از خود نشان داد. در پژوهشی توسط حق بین و همکاران [۲۵] بررسی حذف ترکیب‌های فنولی توسط اگزروژل‌های هیبریدی انجام شد، نتیجه‌ها نشان دادند که اگزروژل‌های تهیه شده قابلیت خوبی برای حذف ترکیب‌های فنولی دارند. محبی و همکاران [۲۶] از اگزروژل تترا اتیل اورتو سیلیکات برای حذف رنگدانه‌های آلی استفاده کردند. نتیجه‌ها جذب بالاتری را برای رنگ دارای بار مثبت (متیلن بلو) در مقایسه با رنگ‌های دارای بار منفی و بدون بار نشان دادند.

در این مطالعه اگزروژل به‌دست آمده طی فرایند پلیمریزاسیون سل - ژل تترا اتیل اورتو سیلیکات در شرایط هیدرولیز اسیدی، به‌عنوان جاذبی برای حذف استرانسیوم (II) مورد استفاده قرار گرفته است.

استرانسیوم ۹۰ به‌علت پیچیدگی و نیمه عمر طولانی یکی از فراوان‌ترین رادیونوکلیدهاست. استرانسیوم ۹۰ یکی از فراورده‌های به دست آمده از فرایند نفوذ هسته‌ای در خروجی‌های پساب‌های رادیو اکتیو باز فرآوری سوخت‌های هسته‌ای است [۲]. افزون بر این استرانسیوم کاربردهای صنعتی گوناگونی دارد. از موارد استفاده آن در برخی مواد نوری و تولید رنگ قرمز شعله در دستگاه‌های آتش بازی است. استرانسیوم ۹۰ به‌طور معمول از طریق زنجیره غذایی جذب بدن انسان می‌شود و در بدن تجمع پیدا می‌کند و در پی آن ممکن است خطراتی را به‌دلیل تابش، برای سلامتی انسان به دنبال داشته باشد. در نتیجه، حذف یون استرانسیوم (II) از محیط‌های آبی یکی از موضوع‌های مهم در زمینه علوم زیست محیطی و فناوری است [۳].

روش‌های بسیاری برای حذف یون‌های رادیواکتیو از محلول‌های آبی وجود دارد که از جمله می‌توان به روش‌هایی مانند استخراج [۴] تبادل یونی [۵] رسوب گیری [۶] تصفیه [۷] فرایندهای زیستی [۸] و جذب سطحی [۹] اشاره کرد. در سال‌های اخیر در میان روش‌های گوناگون، جذب سطحی به‌دلیل سادگی، باصرفه بودن از نظر اقتصادی و مؤثر بودن برای حذف فلزهای سنگین، بیش‌تر مورد توجه واقع شده است. در مطالعه‌های صورت گرفته با این روش، از جاذب‌هایی مانند زئولیت‌های طبیعی و سنتزی [۱۰]، خز به‌عنوان جاذب طبیعی [۱۱]، کامپوزیت نانولوله‌های کربنی / آهن اکسید [۱۲]، کربن فعال [۱۳]، کامپوزیت ذره‌های مغناطیسی [۱۴]، کاتولینیت [۱۵]، تالک [۱۶]، بنتونیت [۱۷]، نانوذره‌های مغناطیسی آهن [۱۸] و نانو ورقه‌های گرافیتی [۱۹] برای حذف آلاینده‌ها استفاده شده است.

توسعه فرایندهای سرد آماده سازی سل - ژل باعث بروز انقلابی در زمینه سرامیک، شیشه و زمینه‌های مرتبط با آن شده است. این فرایندها طی سه مرحله (تشکیل سل، ژل، اگزروژل) بر پایه هیدرولیز تترا اتیل اورتو سیلیکات در شرایط اسیدی یا بازی و در دمای محیط صورت می‌پذیرند. اگزروژل‌ها موادی هستند که بر خلاف شیشه‌های معمولی که در فرایند داغ تهیه می‌شوند، در دمای اتاق و پایین‌تر از آن ساخته می‌شوند [۲۰، ۲۱].

در پژوهشی که توسط فرامری^(۱) و همکاران [۲۲] بر روی سیلیکاژل‌ها و اگزروژل‌ها انجام شد، چهار نوع سیلیکاژل

(۱) Framery

(۲) Flávio A. Pavan

(۳) Anilinepropylsilica

(۴) Marcia

(۵) Iron acetylacetonate

تراکمی سیلانول‌ها با سرعت انجام شده و سل - ژل به دست آمد. در این فرایند به دلیل واکنش‌های هیدرولیز و تراکمی، آب و الکل نیز به همراه سل - ژل به دست می‌آید. این فرآورده‌های فرعی به کمک تبخیر در دمای اتاق و یا به کمک خلا از سل - ژل تهیه شده جدا شدند. در انتها و پس از حذف آب و الکل ماده شیشه ماندی باقی می‌ماند که همان آگروژل می‌باشد [۲۵].

روش کار

آزمایش‌های جذب به صورت سامانه ناپیوسته انجام شد. برای این کار با توجه به نوع آزمایش، محلول استرانسیوم در غلظت‌های مورد نظر (۵ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر) با مقادیر مشخصی از جاذب مورد نظر (۰/۰۲-۰/۰۸ گرم) در بازه‌ی pH برابر ۲ تا ۸ در مدت زمان‌های ۵ تا ۹۰ دقیقه تماس داده شد. pH محلول با افزودن مقادیر لازم از نیتریک اسید و سود رقیق تنظیم شد. تمامی آزمایش‌ها در دمای محیط، ۲۹۸ کلوین (به استثنای آزمایش‌های بررسی اثر دما که در بازه‌ی ۲۸۳-۳۳۳ کلوین انجام شد) به طور یکسان توسط دستگاه هم زن تکان داده شد. سپس مخلوط جاذب و یون فلزی صاف شد. مقدار فلز موجود در محلول زیر صافی به وسیله دستگاه جذب اتمی تعیین شد. درصد جذب با استفاده از معادله (۱) و ظرفیت جذب تعادلی از معادله (۲) محاسبه شد.

$$\text{Ads}(\%) = \frac{c_i - c_f}{c_i} \times 100 \quad (1)$$

$$q = \frac{c_i - c_f}{m} V \quad (2)$$

که در این روابط C_i بیانگر غلظت اولیه محلول و C_f بیانگر غلظت نهایی هر دو برحسب میلی گرم بر لیتر و q مقدار یون جذب شده برحسب میلی گرم بر گرم، m جرم جاذب برحسب گرم و V حجم محلول برحسب لیتر است. شایان ذکر است که تمامی آزمایش‌ها حداقل سه بار تکرار شد و میانگین داده‌ها و نتیجه‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

نتیجه‌ها و بحث

نتیجه‌های به دست آمده از آنالیزهای جاذب مورد بررسی

پرتوی IR مربوط به آگروژل تترا اتیل اورتوسیلیکات تهیه شده در شکل ۱ آمده است. به طور کلی پیک‌های این طیف در دو بخش

سطح این جاذب به علت جهت گیری اتم‌های اکسیژن موجود در ساختمان جاذب به سمت بیرون دارای بار منفی است و به همین خاطر توانایی خوبی برای حذف فلزهای کاتیونی از خود نشان می‌دهد. از برتری‌های آگروژل‌ها برای این کار قابلیت تهیه آنها در دمای پایین می‌باشد [۲۵].

بخش تجربی

مواد

تمامی مواد شیمیایی به کار رفته در این پژوهش دارای خلوص خوب و تجزیه‌ای بودند. برای تهیه محلول‌های استاندارد استرانسیوم با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر مقدار مناسبی از نمک استرانسیوم نیترات^(۱) در آب مقطر حل شد و محلول‌های با غلظت پایین تر، از محلول استاندارد تهیه شدند. دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی شیمادزو^(۲) مدل AA-680، برای اندازه گیری میزان یون فلزی موجود در محلول مورد استفاده قرار گرفت. برای مخلوط شدن جاذب و محلول از تکاننده^(۳) شیمی فان^(۳) استفاده شد. pH متر مدل Ts-Technology pH 462 برای سنجش pH استفاده شد.

جاذب

ابتدا آگروژل TEOS با استفاده از تترا اتیل اورتو سیلیکات شرکت مرک، به روش سل - ژل تهیه شد. پس از خشک شدن به مدت دو هفته در دمای اتاق، در میانگین اندازه ذره‌ها با مش ۱۰۰ (۱۴۹ میکرومتر) برای انجام آزمایش‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

تهیه آگروژل در دو مرحله انجام شد. در مرحله اول هیدرولیز پیش ماده آلکوکسی سیلان در محیط اسیدی صورت گرفت. برای انجام این فرایند مقدار لازم از آلکوکسی سیلان به آب دارای اسید و یا باز افزوده شد (مقادیر لازم از تترا اتیل اورتو سیلیکات، آب و هیدروکلریک اسید به ترتیب با نسبت مولی ۱ : ۴ : ۰/۰۱۵ به یکدیگر افزوده شد) سپس به مدت ۳ ساعت در دستگاه سونیکیت^(۵) قرار داده شد تا مخلوط تک فاز به دست آمد که این مخلوط تک فاز سل نامیده می‌شود.

در مرحله دوم واکنش‌های تراکمی تند سیلانول‌ها و تولید سل - ژل در pH خنثی صورت گرفت. استفاده از بافر فسفاتی سبب شد که pH مخلوط در حد خنثی باقی بماند. در این حالت واکنش

(۱) $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

(۲) Shimadzu

(۳) Shaker

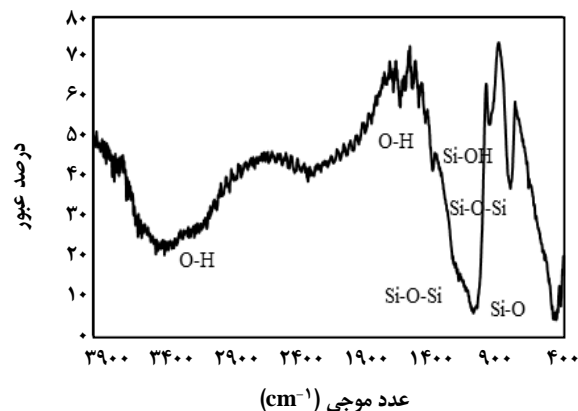
(۴) Shimi funn

(۵) Sonicate

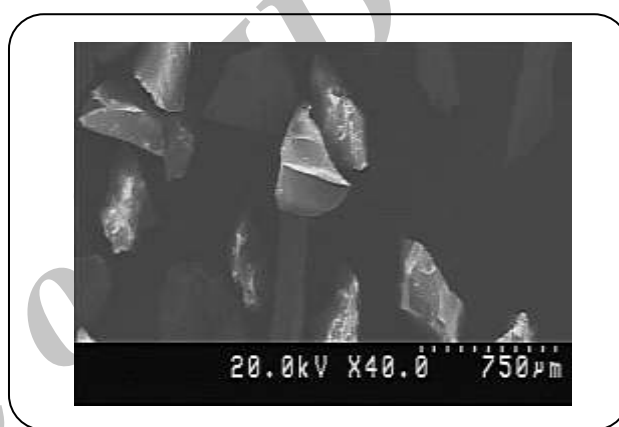
آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی جاذب مورد نظر (شکل ۲) بیانگر شکل ظاهری نمونه، ویژگی سطح و تا حدودی اندازه و شکل ذره‌ها می‌باشد.

مطالعه اثر pH

به منظور مطالعه تأثیر pH محلول آبی بر روی کارایی جاذب، ۰/۰۱۵ گرم از جاذب مورد نظر با ۵ میلی لیتر از محلول ۴۰ میلی گرم بر لیتر استرانسیوم در pH های گوناگون بین ۲ تا ۸ مخلوط شد و پس از زمان تماس ۶۰ دقیقه مقادیرهای جذب اندازه گیری شد. نتیجه‌ها نشان داد رقابت بین یون های H^+ موجود در محیط و یون های استرانسیوم برای جذب شدن بر روی جاذب، باعث کاهش مقادیرهای جذب یون استرانسیوم می‌شود. با افزایش pH سطح جاذب منفی تر شده و نیروی الکترواستاتیک بین جاذب و یون فلزی استرانسیوم افزایش می‌یابد. بازده جذب در pH برابر ۶ به بیشترین مقدار خود می‌رسد ولی پس از آن یعنی در pH های بالاتر از ۶ مقدار جذب یون‌های استرانسیوم بروی جاذب مورد مطالعه، کاهش پیدا می‌کند. در pH های بالاتر احتمال تشکیل رسوب هیدروکسیدی وجود دارد و این موضوع می‌تواند روی کاهش میزان جذب تأثیر گذار باشد [۳]. تأثیر pH بر بازده و ظرفیت جذب در شکل ۳ نشان داده شده است. مطالعه‌های بسیاری صورت گرفته که نتیجه‌های به تقریب همانندی دربر داشته‌اند. // کاماش^(۱) [۳۰] در مطالعه‌ای بر روی حذف یون‌های استرانسیوم و سزیم توسط زئولیت A که در سامانه پیوسته و ستونی انجام شد pH=۶ را برای حالت بهینه در نظر گرفت. در مطالعه‌ای توسط لی^(۲) و همکاران [۳۱] حذف یون استرانسیوم و کلسیم توسط ژل هیبریدی مشتق شده از بیس (تری متوکسیلیل پروپیل) آمین بازه‌ی ۲-۱۲ pH مورد بررسی قرار گرفت که با افزایش pH درصد حذف افزایش داشته است. در مطالعه‌ای که توسط وی گوان^(۳) و همکاران [۳] بر روی حذف استرانسیوم توسط پتاسیم تترا تیتانات و سدیم تری تیتانات انجام شد pH=۶ مناسب بود، دسیردی هاریکیشور کومار ردی^(۴) و همکاران [۳۲] در مطالعه‌ای از خاک رس برای حذف استرانسیوم رادیواکتیو استفاده کردند و بیشترین ظرفیت جذب را برای pH ۵ تا ۶ به دست آوردند.



شکل ۱- پرتو IR اگزروژل تترا اتیل اورتو سیلیکات.



شکل ۲- تصویر SEM جاذب تترا اتیل اورتو سیلیکات.

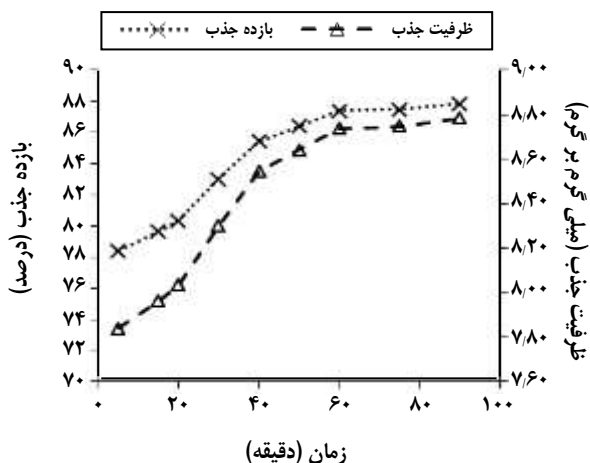
متمایز دیده می‌شود: ناحیه اول (فرکانس cm^{-1} ۳۴۰۰ و cm^{-1} ۱۶۴۷) مربوط به گروه هیدروکسیل (OH) کششی آب آزاد یا جذب شده می‌باشد. ناحیه دوم مربوط به حالت‌های گوناگون سیلیکا است و این ناحیه می‌تواند به سه پیک تقسیم شود (cm^{-1} ۴۵۰، cm^{-1} ۸۰۰ و پیک پهن cm^{-1} ۱۱۰۰). جذب در فرکانس cm^{-1} ۴۵۵/۱۷ بیانگر رفتار خمشی اکسیژن های پل ساز در پیوند سیلوکسان (Si-O-Si) است. ارتعاش‌های متقارن اتم‌های سیلیکون در پیوند سیلوکسان در cm^{-1} ۸۰۴/۲۶ دیده می‌شود. بزرگ‌ترین پیک دیده شده در پرتو سیلیکا در cm^{-1} ۱۰۸۷/۷۸ می‌باشد و نشانگر ارتعاش متقارن اتم‌های سیلیکون می‌باشد. پیوند ضعیف در فرکانس cm^{-1} ۹۶۸/۲۰ نشانگر ارتعاش کششی گروه سیلانول (Si-OH) می‌باشد. همه موارد با مطالعه‌های پیشین [۲۷ - ۲۹] هماهنگی دارد.

(۱) El-Kamash

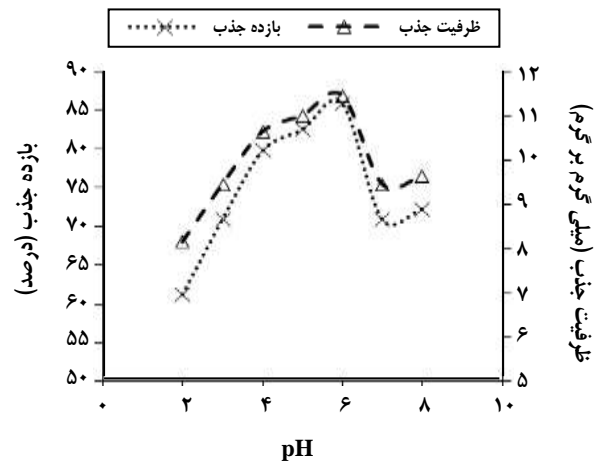
(۲) Li. et al

(۳) Wei Guan

(۴) Desireddy Harikishore Kumar Reddy



شکل ۴- تأثیر زمان تماس بر بازده و ظرفیت جذب استرانسیوم. (۵ میلی لیتر محلول فلز سنگین با غلظت ۴۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جذب ۰/۱۵ گرم و pH=۶).



شکل ۳- تأثیر pH بر بازده و ظرفیت جذب استرانسیوم. (مقدار جاذب ۰/۱۵ گرم، ۵ میلی لیتر فلز سنگین با غلظت ۴۰ میلی گرم بر لیتر، مدت زمان ۶۰ دقیقه).

مطالعه اثر زمان تماس

گوناگونی از جاذب مورد نظر به وزن های ۰/۰۰۲ تا ۰/۰۸۸ گرم به مدت ۶۰ دقیقه در تماس با ۵ میلی لیتر محلول استرانسیوم به غلظت ۴۰ میلی گرم در لیتر قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان دادند که مقدار استرانسیوم جذب شده با افزایش میزان جاذب، افزایش پیدا کرد. روشن است که با افزایش مقدار جاذب، تعداد جایگاه‌های جذب قابل دسترس افزایش می‌یابد، در نتیجه کارایی جذب بیشتر می‌شود اما چگالی جذب یعنی مقدار جذب شده به ازای واحد جرم کاهش می‌یابد. کاهش چگالی جذب نیز در اثر اشباع نشدن جایگاه‌ها در واکنش‌های جذبی است. با توجه به شکل ۵، در مقدار ۰/۰۲ گرم از جاذب، درصد جذب به مقدار بیشینه رسیده و تغییرهای درصد جذب با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۲ تا ۰/۰۸۸ تغییر زیادی نمی‌کند، در نتیجه مقدار ۰/۰۲ گرم به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

مطالعه اثر غلظت اولیه یون فلزی

در این مرحله برای یون فلزی مورد نظر محلول‌هایی با غلظت‌های گوناگون از ۵ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر آماده شد و پس از تنظیم pH بهینه برای آن، ۰/۰۲ گرم از جاذب مورد مطالعه به مدت ۶۰ دقیقه در تماس با ۵ میلی لیتر محلول استرانسیوم قرار گرفت. با افزایش غلظت اولیه یون فلزی، درصد جذب کاهش پیدا کرد، زیرا با وجود ثابت بودن تعداد سایت‌های فعال جاذب، میلی گرم‌های بیشتری از یون استرانسیوم در تماس با گرم‌های جاذب قرار گرفت.

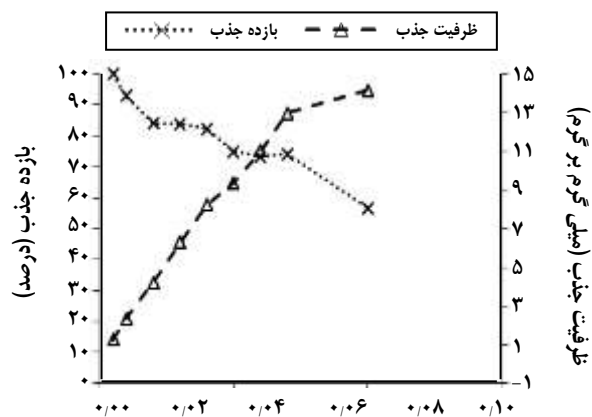
به منظور بررسی اثر زمان تماس ۰/۱۵ گرم از جاذب با ۵ میلی لیتر از محلول استرانسیوم ۴۰ میلی گرم در لیتر در زمان‌های ۵ تا ۹۰ دقیقه مخلوط شد. مقدارهای بازده و ظرفیت جذب استرانسیوم روی جاذب در زمان‌های گوناگون ثبت شد (شکل ۴). چنانچه از شکل نیز پیداست، با افزایش زمان تماس، درصد جذب افزایش یافت. تعادل جذبی در زمان ۶۰ دقیقه به دست آمد. پس از ۶۰ دقیقه، با افزایش زمان مقدار جذب تغییر زیادی نداشت. همچنین این شکل نشان می‌دهد در زمان‌های ابتدایی نیز مقدارهای بالایی از فلز توسط جاذب جذب شده است و بیشترین مقدار جذب در همان ده دقیقه ابتدایی انجام شد. مطالعه انجام شده توسط *Jana Marešová*^(۱) بر روی حذف استرانسیوم و کبالت توسط جاذب طبیعی خزه نشان دهنده نتیجه‌های همانند می‌باشد، جذب در مدت زمان ۱۰ دقیقه به تعادل می‌رسد و در مدت ۶۰ دقیقه تعادل نهایی به دست می‌آید و در مطالعه *Pingxiao Wu*^(۲) و همکاران که به بررسی تعادلی حذف استرانسیوم توسط خاک رس (ارگانو - مونتوریلونیت) پرداخته است زمان تعادل ۲۴ ساعت به دست آمده است [۳۴].

مطالعه اثر مقدار جاذب

تأثیر مقدار جاذب بر بازده و ظرفیت جذب استرانسیوم در شکل ۵ نشان داده شده است. در این آزمایش‌ها مقدارهای

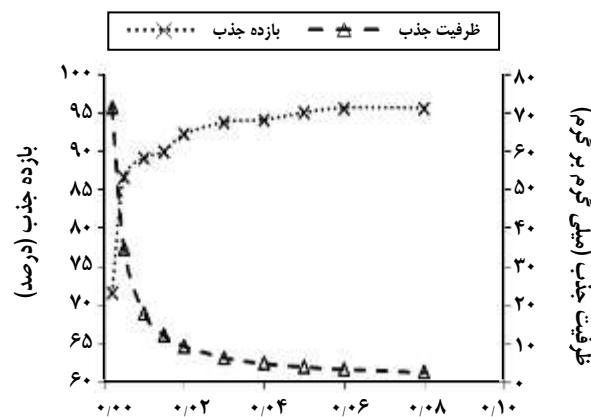
(۱) Jana Marešová

(۲) Pingxiao Wu



شکل ۶ - تأثیر غلظت جذب شونده بر بازده و ظرفیت جذب استرانسیوم.

شکل ۶ - تأثیر غلظت جذب شونده بر بازده و ظرفیت جذب استرانسیوم. (۵ میلی لیتر محلول فلز سنگین با ۰/۰۲ گرم جاذب، مدت زمان ۶۰ دقیقه و pH=۶).



شکل ۵ - تأثیر مقدار جاذب بر بازده و ظرفیت جذب استرانسیوم.

شکل ۵ - تأثیر مقدار جاذب بر بازده و ظرفیت جذب استرانسیوم. (۵ میلی لیتر محلول فلز سنگین با غلظت ۴۰ میلی گرم بر لیتر، مدت زمان ۶۰ دقیقه و pH=۶).

و بررسی قرار گرفت و نتیجه‌های تجربی با این معادله‌های مقایسه شد.

تأثیر غلظت اولیه بر بازده و ظرفیت جذب استرانسیوم در شکل ۶ نشان داده شده است.

هم‌دمای لانگمویر

شکل کلی معادله به صورت زیر است [۳۶]

$$\frac{c_e}{q} = \frac{1}{q_e K_L} + \frac{c_e}{q_e} \quad (3)$$

که در این معادله C_e غلظت تعادلی برحسب میلی گرم بر لیتر، q مقدار جذب فلز برحسب میلی گرم بر گرم، K_L ثابت جذب برحسب لیتر بر میلی گرم مربوط به انرژی جذب و q_e ظرفیت جذب بیشینه بر حسب میلی گرم بر گرم است. منحنی خطی C_e/q_e برحسب C_e برای محاسبه این موردها به کار می‌رود (شکل ۸). جدول ۱ نشان می‌دهد که معادله لانگمویر به خوبی با هم‌دمای جذبی به‌دست آمده از نتیجه‌ها و داده‌های تجربی مطابقت دارد و بیشترین جذب استرانسیوم توسط جاذب ۱۷ میلی گرم بر گرم به‌دست آمد.

هم‌دمای فروندلیچ

شکل خطی معادله فروندلیچ به صورت زیر است [۳۷]

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

(۱) Huseyin Tel

(۲) Langmuir Isotherm

(۳) Freundlich Isotherm

مطالعه اثر دما

برای بررسی اثر دما بر روی میزان جذب، آزمایش‌ها در دماهای گوناگون ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ درجه سلسیوس صورت پذیرفت. منحنی تغییرهای بازده و ظرفیت جذب برحسب دما در شکل ۷ نشان داده شده است. نتیجه‌ها نشان دادند که با افزایش دما میزان جذب افزایش یافت که این حاکی از گرما گیر بودن فرایند جذب است و این نشان می‌دهد که افزایش دما شرایط را برای فرایند جذب بهتر می‌کند. در مطالعه‌هایی همانند که توسط وی گوان و همکاران [۳] روی جذب استرانسیوم توسط جاذب‌های پتاسیم تترا تیتانات و سدیم تری تیتانات، و هوسین تل^(۱) و همکاران [۳۵] روی جذب استرانسیوم توسط جاذب‌های ZrO_2 و ZrO_2-TiO_2 انجام شد فرایند جذب گرماگیر گزارش شده است.

بررسی هم‌دمای جذب

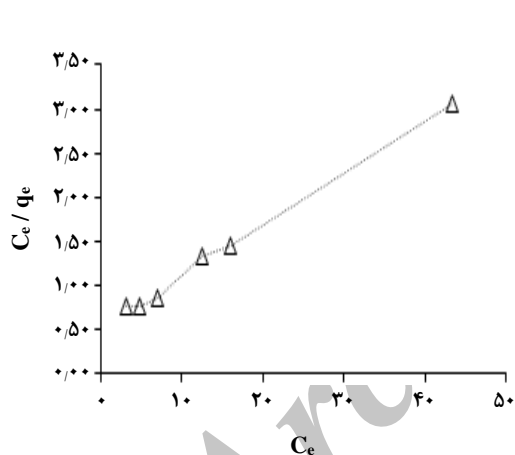
برای توصیف رفتار جذب، معادله‌ها و هم‌دمای گوناگون مورد توجه قرار می‌گیرد. در این مطالعه هم‌دمای لانگمویر^(۲)، فروندلیچ^(۳)، هم‌دمای تمکین^(۴) و هم‌دمای دوبینین - رادشکویچ^(۵) مورد مطالعه

(۴) Tempkin Isotherm

(۵) Dubinin-Radshkevich Isotherm

جدول ۱- ثابت‌های هم‌دمای لانگمویر، فروندلیچ، تمپکین و دوینین-رادشکوچ برای جذب یون Sr(II) توسط جاذب TEOS (۰/۰۲) گرم جاذب، ۵ میلی لیتر محلول فلز سنگین با غلظت ۴۰ میلی گرم بر لیتر، مدت زمان ۶۰ دقیقه، pH=۶).

| ثابت‌ها | مدل ایزوترمی |
|--------------------|----------------|
| ۱۷/۱۵ | لانگمویر |
| ۰/۱۱۶۱ | |
| ۰/۹۹۵۹ | |
| ۲/۹۳۹ | فروندلیچ |
| ۲/۱۶۸ | |
| ۰/۹۰۷۳ | |
| ۱/۰۲۴۵ | تمپکین |
| ۳/۹۳۵۳ | |
| ۰/۹۵۱۲ | |
| ۱۱/۹۲۹ | دوینین-رادشکوچ |
| ۲×۱۰ ^{-۶} | |
| ۰/۹۰۶۸ | |
| ۰/۵۰۰ | |

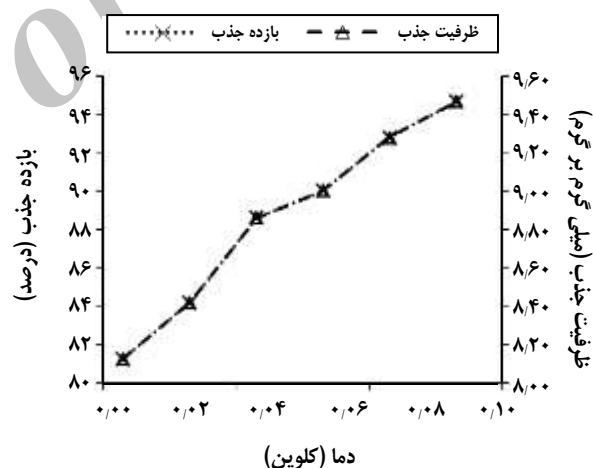


شکل ۸ - منحنی هم‌دمای لانگمویر برای جذب یون Sr(II) توسط جاذب TEOS (۰/۰۲) گرم جاذب، ۵ میلی لیتر محلول فلز سنگین با غلظت ۴۰ میلی گرم بر لیتر، مدت زمان ۶۰ دقیقه، pH=۶).

محاسبه، بیانگر مناسب بودن مدل هم‌دمای فروندلیچ برای جذب یون‌های استرانسیوم بود که این نتیجه‌ها در جدول ۱ ارائه شده است.

هم‌دمای تمکین

هم‌دمای تمکین به صورت خطی با معادله ۵ بیان می‌شود [۳۸]



شکل ۷ - تأثیر دما بر بازده و ظرفیت جذب استرانسیوم (۰/۰۲) گرم جاذب، ۵ میلی لیتر محلول فلز سنگین با غلظت ۴۰ میلی گرم بر لیتر، مدت زمان ۶۰ دقیقه، pH=۶).

که در این معادله q_e مقدار جذب شده بر حسب میلی گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی یون‌های جذب شونده بر حسب میلی گرم بر لیتر، K_F و n به ترتیب ثابت‌های فروندلیچ مربوط به ظرفیت و شدت جذب هستند. وقتی منحنی $\log q_e$ بر حسب $\log C_e$ رسم می‌شود، یک خط راست با شیب $1/n$ و عرض از مبدا $\log K_F$ به دست می‌آید. نتیجه‌های به دست آمده از داده‌های تجربی و

جدول ۲- مقایسه نتیجه‌های به دست آمده از بررسی جذب استرانسیوم روی اگزروزول TEOS در این مطالعه با نتیجه‌های سایر جاذب‌های استفاده شده در مقاله‌ها.

| جاذب | ظرفیت جاذب (میلی گرم بر گرم) | مرجع |
|------------------------------------|------------------------------|-------------|
| نانوذره نقره فرآوری شده با آلومینا | ۱/۶۶۶ | [۴۱] |
| خاک رس | ۲/۸۱۶ | [۳۲] |
| ZrO _۲ | ۱۰/۵۲ | [۳۹] |
| اگزروزول TEOS | ۱۷ | مطالعه حاضر |
| ZrO _۲ -TiO _۲ | ۲۸/۰۱ | [۳۹] |

اگر مقدار $E < 8 \text{ kJ/mol}$ نیروی فیزیکی کنترل کننده مکانیسم جذب است و اگر $8 \text{ kJ/mol} < E < 16 \text{ kJ/mol}$ تبادل یون کنترل کننده فرایند جذب و در صورتی که $E > 16 \text{ kJ/mol}$ نفوذ ذره‌ای کنترل کننده مکانیسم جذب است.

مقایسه ضریب همبستگی به دست آمده از رسم منحنی‌های هر یک از هم‌دماها، می‌تواند به عنوان معیار مناسبی برای بیان تطبیق داده‌های تجربی و هم‌دماهای یاد شده باشد. در نتیجه همان‌گونه که در جدول ۱ دیده می‌شود، هم‌دمای لانگمویر نسبت به هم‌دماهای دیگر تطابق بیش‌تری با داده‌های تجربی دارد که این هم‌دما نشان دهنده جذب تک لایه روی سطح و توزیع همگن مکان‌های فعال جذب و انرژی جذب، در سطح می‌باشد. نتیجه‌های به دست آمده از بررسی جذب استرانسیوم روی اگزروزول TEOS در این مطالعه با نتیجه‌های سایر جاذب‌های مورد استفاده در جدول ۲ مورد مقایسه قرار گرفته است. مطالعه‌های همانند دیگری نیز انجام شده است که نشان دهنده ظرفیت جذب بالاتری هستند [۳، ۳۳، ۴۰].

سینتیک جذب

برای تطابق داده‌های تجربی مربوط به جذب آلاینده‌ها روی جاذب‌ها مدل‌های سینتیکی متفاوتی از جمله معادله‌های سینتیکی شبه درجه اول^(۱)، شبه درجه دوم^(۲)، مدل سینتیکی نفوذ بین ذره‌ای^(۳) و الوویچ^(۴) گزارش شده است. در این مطالعه مقایسه‌ای بین داده‌های به دست آمده از نتیجه‌های آزمایش‌های تجربی با این معادله‌های انجام شد.

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (5)$$

که در این معادله $B_T = RT/b$ است. با استفاده از منحنی q_e بر حسب $\ln C_e$ می‌توان ثابت‌های هم‌دمای B_T و K_T را به ترتیب از شیب و عرض از مبدا منحنی تعیین نمود. ثابت‌های محاسبه شده مربوط به هم‌دمای تمکین در جدول ۱ آمده است.

هم‌دمای دوبینین - رادشکوچ

هم‌دمای دوبینین - رادشکوچ به صورت خطی با معادله (۶) بیان می‌شود:

$$\ln q_e = \ln Q_m - K_{D-R} \varepsilon^2 \quad (6)$$

که در این معادله، K_{D-R} ثابت مربوط به انرژی جذب بر حسب مول بر کیلوژول است. Q_m ظرفیت اشباع تک لایه نظری بر حسب میلی گرم بر گرم و ε پتانسیل پولانی است که از معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (7)$$

شیب نمودار $\ln q_e$ بر حسب ε^2 برابر با K_{D-R} (mol^2/J^2) و عرض از مبدا آن برابر با ظرفیت جذب، Q_m (mg/g) خواهد بود [۳۹، ۴۰].

انرژی آزاد جذب E (J/mol) برابر با تغییر انرژی آزاد وقتی که یک مول از یون جذب شونده از بی‌نهایت در محلول به سطح جامد منتقل می‌شود و به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{D-R}}} \quad (8)$$

(۱) Pseudo-First Order Model

(۲) Pseudo-Second Order Model

(۳) Intraparticle Diffusion Model

(۴) Elovich Model

جدول ۳- بررسی مدل‌های سینتیکی برای یون Sr(II) توسط جاذب TEOS (۰/۰۲ گرم جاذب، ۵ میلی لیتر محلول فلز سنگین با غلظت ۴۰ میلی گرم بر لیتر، مدت زمان ۶۰ دقیقه، pH=۶)

| ثابت‌ها | | مدل سینتیکی |
|-------------|--------------------------------------|------------------|
| ۱/۶۰۲ | q_1 (mg/g) | شبه درجه اول |
| ۰/۰۵۳۲ | k_1 (min ⁻¹) | |
| ۰/۹۳۰۹ | R^2 | |
| ۸/۹۳۶۵ | q_2 (mg/g) | شبه درجه دوم |
| ۰/۰۶۶ | k_2 (g/mg min) | |
| ۰/۹۹۹۷ | R^2 | |
| ۵/۲۷۰۸ | h (mg/g min) | |
| ۱/۶۹۵۴ | $t_{1/2}$ (min) | الوویج |
| ۲/۵۷۵۳ | β | |
| ۲۹۱۹۰۷۵۴/۷۸ | α | |
| ۰/۹۰۷۳ | R^2 | نفوذ درون ذره ای |
| ۰/۱۵۲۶ | K_{dif} (mg/g min ^{1/2}) | |
| ۷/۴۶۰۴ | C | |
| ۰/۹۳۵۷ | R^2 | |

مدل شبه درجه اول

معادله شبه درجه اول به صورت زیر است [۳۹]

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (9)$$

که در آن q_e ظرفیت جذب جاذب در حالت تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم، q_t مقدار استرانسیوم جذب شده در زمان t بر حسب میلی گرم بر گرم و K_1 ثابت سرعت شبه درجه اول بر حسب min^{-1} است. مقادیرها و ثابت‌های محاسبه شده مربوط به مقایسه بین داده‌های تجربی و معادله سینتیک درجه اول در جدول ۳ ارایه شده است.

مدل شبه درجه دوم

مدل شبه درجه دوم نیز قادر است سینتیک جذب استرانسیوم

بر روی آگزروژل TEOS را توصیف کند [۴۲]

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad (10)$$

که در این معادله K_2 ثابت سرعت جذب درجه دو بر حسب g/mg min است. منحنی خط راست t/q_t بر حسب t برای داده‌های تجربی امتحان شد و نتیجه‌های آن نشان داد که این مدل

سینتیکی با داده‌های تجربی تطابق دارد (شکل ۹، جدول ۳). مدل شبه درجه دوم بر این فرض استوار است که مرحله کنترل کننده فرایند جذب، برهم کنش‌های شیمیایی بین سطح جاذب و استرانسیوم است.

در مدل شبه درجه دوم زمانی که $t \rightarrow 0$ سرعت اولیه جذب h (mg/g min) و زمان مورد نیاز برای رسیدن به نیمه تعادل $t_{1/2}$ (min) توسط معادله‌های (۱۱) و (۱۲) محاسبه می‌شود [۴۳].

$$h = k_2 q_2^2 \quad (11)$$

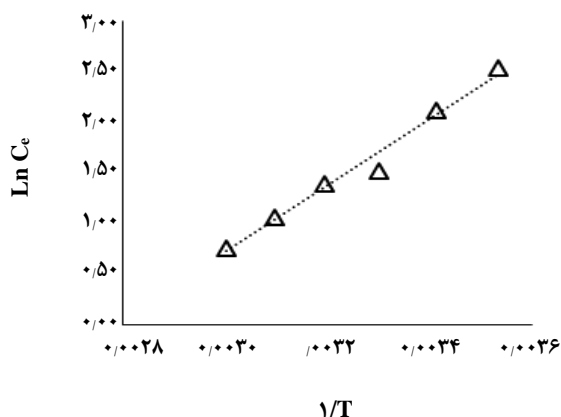
$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 q_2} \quad (12)$$

مدل نفوذ بین ذره ای

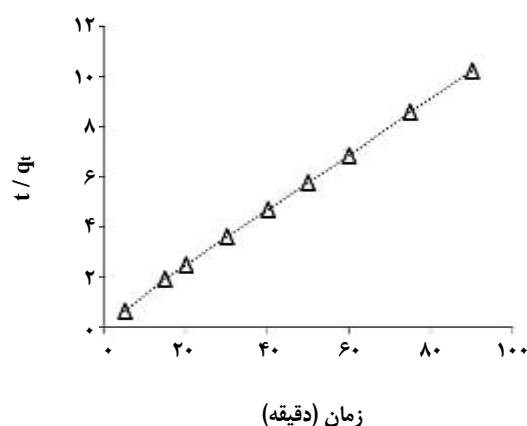
مدل نفوذ بین ذره ای به صورت زیر نوشته می‌شود [۴۴]

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + c \quad (13)$$

که در این معادله C عرض از مبدا و K_{dif} ثابت نفوذ بین ذره‌ای بر حسب $\text{mg/g min}^{1/2}$ است. مقادیرهای سینتیک جذب دیده شده در جدول ۳ ارایه شده است.



شکل ۱۰ - نمودار ترمودینامیک جذب برای یون $Sr(II)$ توسط جاذب TEOS (۰/۰۲) گرم جاذب، ۵ میلی لیتر محلول فلز سنگین با غلظت ۴۰ میلی گرم بر لیتر، مدت زمان ۶۰ دقیقه، $pH=6$.



شکل ۹ - نمودار مدل سینتیکی شبه درجه دوم برای یون $Sr(II)$ توسط جاذب TEOS (۰/۰۲) گرم جاذب، ۵ میلی لیتر محلول فلز سنگین با غلظت ۴۰ میلی گرم بر لیتر، مدت زمان ۶۰ دقیقه، $pH=6$.

مدل الویج

مدل الویج به صورت زیر نوشته می شود [۴۵]

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t \quad (14)$$

که در این معادله q_t مقدار جذب شده گونه جذب شده در زمان t بر واحد جرم جاذب و α و β مقادیر ثابت اند.

ترمودینامیک جذب استرانسیم

ثابت تعادل ظاهری جذب (K_c) به صورت زیر تعریف می شود [۴۶]:

$$K_c = \frac{C_{ad,eq}}{C_{eq}} \quad (15)$$

که در این معادله $C_{eq,ad}$ غلظت یون فلزی روی جاذب در حالت تعادل بر حسب میلی گرم در لیتر است.

مقدار ΔH^0 با استفاده از رسم $\ln C_e$ بر اساس $1/T$ و از روی شیب خط مورد نظر براساس معادله کلازیوس - کلاپیرون به دست می آید (معادله (۱۶)).

$$\ln C_e = \frac{\Delta H^0}{RT} + D \quad (16)$$

C_e غلظت تعادلی یون فلزی در محلول (mg/L) و D هم عرض از مبدأ نمودار مورد نظر می باشد (شکل ۱۰). ΔH^0 برای یک پوشش سطحی ثابت، ثابت فرض شده است. برای محاسبه

دیگر پارامترها (ΔG^0 , ΔS^0) از معادله‌های (۱۷) و (۱۸) استفاده شده است.

تغییر انرژی آزاد گیس (ΔG^0)، میزان خودبه‌خودی بودن فرایند جذب را مشخص می‌کند. برای این که فرایند جذب زیاد و چشمگیر باشد، باید مقادیرهای تغییر انرژی آزاد منفی باشد. تغییر انرژی آزاد گیس به صورت زیر تعریف می شود.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (17)$$

که در این معادله R ثابت جهانی گازها برابر 8.314 J/mol K و T دمای مطلق است. K ثابت تعادلی ترمودینامیک است. مهم‌ترین مقادیرهای ترمودینامیکی مانند ΔH^0 ، ΔG^0 ، ΔS^0 توسط معادله‌ی زیر با هم مرتبط می شوند [۴۷].

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (18)$$

جدول ۴ داده های ترمودینامیکی را ارائه می‌دهد. بررسی نتیجه‌ها نشان داد که مقادیرهای ΔG^0 برای جذب فلز منفی است که بیانگر خود به خودی بودن و امکان پذیر بودن فرایند جذب می‌باشد. مقادیرهای مثبت ΔH^0 بیانگر گرماگیر بودن فرایند است که بالا رفتن دما مزیتی برای بهتر شدن بازده جذب به حساب می‌آید، مقادیرهای مثبت ΔS^0 نشان دهنده‌ی افزایش بی‌نظمی و افزایش احتمال برخورد در حد فاصل جاذب و محلول در فرایند جذب کاتیون فلزی روی جاذب می‌باشد.

جدول ۴ - پارامترهای ترمودینامیکی مربوط به جذب یون استرانسیوم با جاذب TEOS. (۰/۰۲ گرم جاذب، ۵ میلی لیتر محلول فلز سنگین با غلظت ۴۰ میلی گرم بر لیتر، مدت زمان ۶۰ دقیقه، pH=۶).

| پارامترهای ترمودینامیکی | | | | دما (کلوین) |
|-------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|-------------|
| K_c | $\Delta G^\circ(\text{kJ/mol})$ | $\Delta S^\circ (\text{J/mol K})$ | $\Delta H^\circ(\text{kJ/mol})$ | |
| ۱/۰۸۳۳ | -۰/۱۸۸۳۳۹ | ۹۷/۴۷۸ | ۲۷/۳۹۷۹ | ۲۸۳ |
| ۱/۳۳۱۰۲ | -۰/۶۹۶۵۷ | ۹۵/۸۸۶ | ۲۷/۳۹۷۹ | ۲۹۳ |
| ۱/۹۵۱۱ | -۱/۶۸۳۸ | ۹۵/۹۸ | ۲۷/۳۹۷۹ | ۳۰۳ |
| ۲/۲۵۷۹ | -۲/۱۱۹۳ | ۹۴/۳۰ | ۲۷/۳۹۷۹ | ۳۱۳ |
| ۳/۲۲۹۳ | -۳/۱۴۸ | ۹۴/۵۷ | ۲۷/۳۹۷۹ | ۳۲۳ |
| ۴/۴۵۴۳ | -۴/۱۳۵۸ | ۹۴/۶۹ | ۲۷/۳۹۷۹ | ۳۳۳ |

نتیجه گیری

با هم‌دمای لانگمویر نشان دادند که نشان دهنده تک لایه بودن فرایند جذب می‌باشد. داده های سینتیکی نشان دهنده سرعت بالای فرایند جذب هستند به طوری که بیشترین میزان جذب به تقریب ۸۰ درصد در همان ده دقیقه ابتدایی صورت گرفت. به طور کلی با توجه به میزان جذب بالای یون استرانسیوم توسط آگزروژل تهیه شده می توان گفت، آگزروژل تترا اتیل اورتو سیلیکات قابلیت خوبی برای جذب کاتیون استرانسیوم از محلول‌های آبی را داراست.

در این مطالعه ابتدا آگزروژل تترا اتیل اورتو سیلیکات در حضور هیدروکلریک اسید به عنوان کاتالیست و به روش سل - ژل که روش آماده سازی به نسبت آسانی می‌باشد، تهیه شد که در میانگین اندازه ذره‌ها با مش ۱۰۰ برای انجام آزمایش‌های مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد مقدار جذب تعادلی با افزایش غلظت یون فلزی و با افزایش دما افزایش پیدا کرد. بیشترین مقدار جذب در pH برابر با ۶ انجام گرفت. مقدار بهینه جاذب و زمان تماس به ترتیب ۴ گرم در لیتر و ۶۰ دقیقه به دست آمد. از بین هم‌دمای بررسی شده داده های تعادلی و تجربی مطابقت خوبی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱۱/۲۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۷/۶

مراجع

- [1] [http://cfpub.epa.gov/ncer/abstracts/index.cfm/fuseaction/display.abstractDetail/abstract/5775 /report/F](http://cfpub.epa.gov/ncer/abstracts/index.cfm/fuseaction/display.abstractDetail/abstract/5775/report/F), United States Environmental Protection Agency.
- [2] Isnard H., Aubert M., Blanchet P., Determination of 90Sr/238U Ratio by Double Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer with Multiple Collection in Spent Nuclear Fuel Samples with in Situ 90Sr/90Zr Separation in a Collision-Reaction Cell, *Spectrochim. Acta Part B*, **61**: 150-156 (2006).
- [3] Guan W., Pan J., Ou H., Wang X., Zou X., Hu W., Li C., Wu X., Removal of Strontium(II) Ions by Potassium Tetratitanate Whisker and Sodium Trititanate Whisker from Aqueous Solution: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics, *Chem. Eng. J.*, **167**: 215-222 (2011).
- [4] Okugaki T., Kitatsuji Y., Kasuno M., Development of High Performance Electrochemical Solvent Extraction Method, *J. Electroanal. Chem.*, **629**: 50-56 (2009).
- [5] Zhang A.Y., Akashi T., Electrical Conductivity of Partially Ion Exchanged Sr and Ba -Alumina Single Crystals Determined by a.c. Impedance Spectroscopy, *Mater. Lett.*, **60**: 2834-2836 (2006).

- [6] Park J., Photocatalytic Activity of Hydroxyapatite-Precipitated Potassium Titanate Whiskers, *J. Alloys Compd.*, **492**, 57–60 (2010).
- [7] Bae S.D., Sagehashi M., Sakoda A., Prevention of Microparticle Blocking in Activated Carbon Membrane Filtration with Carbon Whisker, *J. Membr. Sci.*, **252**: 155-163 (2005).
- [8] Sawaki Y., Ohno T., Tahata M., The Ediacaran Radiogenic Sr Isotope Excursion in the Doushantuo Formation in the Three Gorges Area, South China, *Precambrian Res.*, **176**: 46-64 (2010).
- [9] Missana T., Atun G., Adsorption of Bivalent Ions (Ca(II), Sr(II) and Co(II)) onto FEBEX Bentonite, *Phys. Chem. Earth*, **32**: 559-567 (2007).
- [10] Marinin D.V., Brown G.N., Studies of Sorbent/Ion-Exchange Materials for the Removal of Radioactive Strontium from Liquid Radioactive Waste and High Hardness Groundwater, *Waste Manage.*, **20**: 545–553 (2000).
- [11] Balarama Krishna M.V., Raa S.V., Arunachalam J., Murali M.S., Kumarc S., Manchand V.K., Removal of ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr from Actual Low Level Radioactive Waste Solutions Using Moss As a Phyto-Sorbent, *Sep. Purif. Technol.*, **38**: 149-161 (2004).
- [12] Chen C., Hu J., Shao D., Li J., Wang X., Adsorption Behavior of Multiwall Carbon Nanotube/Iron Oxide Magnetic Composites for Ni(II) and Sr(II), *J. Hazard. Mater.*, **164**: 923–928 (2009).
- [13] Chegrouche S., Mellah A., Barkat M., Removal of Strontium from Aqueous Solutions by Adsorption onto Activated Carbon: Kinetic and Thermodynamic Studies, *Desalination* **235**: 306-318 (2009).
- [14] Yea X., Liua T., Li Q., Liua H., Wu Z., Comparison of Strontium and Calcium Adsorption Onto Composite Magnetic Particles Derived from Fe₃O₄ and Bis(trimethoxysilylpropyl) amine, *Colloids Surf. A*, **330**: 21-27 (2008).
- [15] Bascetin E., Atun G., Adsorption Behavior of Strontium on Binary Mineral Mixtures of Montmorillonite and Kaolinite, *Appl. Radiat. Isot.*, **64**: 957-964 (2006).

[۱۶] سمیعی بیرق، عبدالله؛ خدادادی، احمد؛ عبداللهی، محمود؛ مشکینی، محمد؛ بررسی فرآیند حذف سیانید از آب سد باطله کارخانه فراوری طلای آفدره- تکاب با استفاده از کانی تالک، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴ و ۳): ۳۱ تا ۲۱ تا ۳۲ (۱۳۹۱).

[۱۷] طهمورثی، مجید؛ صرافی، امیر؛ ایرج منصوری، عبدالرضا؛ لشکری، بتول؛ جذب یون های مس، روی و نیکل توسط بنتونیت کلسیمی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱): ۳۲ تا ۷ تا ۱۶ (۱۳۹۲).

[۱۸] علیزاده، رضا؛ عابدینی، سوده؛ نبی بیدهندی، غلامرضا؛ عمو عابدینی، قاسم؛ حذف فلز سرب از پساب صنایع باتری‌سازی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی آهن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱): ۳۰ تا ۷۱ تا ۷۷ (۱۳۹۰).

- [19] Kiani Gh., [Adsorption Kinetics and Thermodynamics of Malachite Green from Aqueous Solutions onto Expanded Graphite Nanosheets](#), *Int. J. Nano Dimens.*, **6(1)**: 55-66 (2015).
- [20] Pierre A.C., [Sol-gel Immobilization of Catalytic Molecules and Applications](#), *Adv. Sci. Technol.*, **45**: 2127-2136 (2006).
- [21] Mehrotra R.C., Present Status and Future Potential of Sol-Gel Process, in: Reisfeld R., Jorgensen C.K. (Eds.), "The Chemistry, Spectroscopy, and Applications of Sol-Gel Glasses", Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, (1992) 1-36.
- [22] Framery, E. Mutin, P.H. [29Si MAS-NMR Study of Silica Gels and Xerogels: Influence of the Catalyst](#); *J. Sol-Gel Sci.*, **24**: 191-195 (2002).
- [23] Flávio A. Pavan, Alzira M.S. Lucho, Reinaldo S. Gonçalves, Tania M.H. Costa, and Edilson V. Benvenuti ; [Anilinepropylsilica Xerogel Used as a Selective Cu \(II\) Adsorbent in Aqueous Solution](#), *JCIS*, **263**: 688-691 (2003).
- [24] Marcia C. Brasil, Edilson V. Benvenuti, Jose´ R. Grego´ rio, Annelise E. Gerbase; [Iron Acetylacetonate Complex Anchored on Silica Xerogel Polymer](#); *Reactive & Functional Polymers* **63**: 135-141 (2005).
- [25] Haghbeen K., Legge R.L., [Adsorption of Phenolic Compounds on Some Hybrid Xerogels](#), *Chem. Eng. J.* **150**: 1-7 (2009).
- [۲۶] محتبی، اسدالله؛ فضلّی، مصطفی؛ بررسی بار سطحی جاذب زروژل TEOS با استفاده از حذف رنگدانه های آلی محلول در آب، "سومین همایش علوم و فناوری مواد فعال سطحی و صنایع شوینده"، (۱۳۹۱).
- [27] Ibrahim S., Ibrahim H., [Preparation and Study Properties of Xerogel Silica Using Sol-Gel Method](#), *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management (IJAIEM)*, **2(9)**: 111-116 (2013).
- [28] Venkateswara Rao, A. Wagh, P. h. Haranath, D. Risbud, P. P. Kumbhare, S. D. [Influence of Temperature on the Physical Properties of TEOS Silica Xerogels](#), *Ceramics International* **25**: 505-509 (1999).
- [۲۹] توحیدی، سید حسین؛ نوین روز، عبدالجواد؛ سنتز ترکیبات مس (II) اکسید، روی بستر سیلیکا با ابعاد نانومتری به روش شیمیایی سل - ژل و بررسی طیف سنجی آن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، شماره ۳، ص ۱۰۵ (۱۳۸۶).
- [30] Lu N.P., Carles A.G., El-Kamash A.M., [Evaluation of Zeolite A for the Sorptive Removal of Cs⁺ and Sr²⁺ Ions from Aqueous Solutions Using Batch and Fixed Bed Column Operations](#), *J. Hazard. Mater.* **151**: 432-445 (2008).
- [31] Li Q., Liu H.N., Liu T.Y., [Strontium and Calcium Ion Adsorption by Molecularly Imprinted Hybrid Gel](#), *Chem. Eng. J.*, **157**: 401-407 (2010).
- [32] Reddy D.H.K., Lalhmunsiam D., Tiwari², Choi H.J., Lee S.M., [Attenuation of Radioactive Sr\(II\) from Water Environment Using Sericite Clay](#), *International Conference on Environment, Chemistry and Biology*, **49**: 105-109 (2012).

- [33] Marešova J., Pipiška M., Rozložnik M., Hornik M., Remenarova L., Augustin J., [Cobalt and Strontium Sorption by Moss Biosorbent: Modeling of Single and Binary Metal Systems](#), *Desalination*, **266**: 134–141(2011).
- [34] Wu P., Daia Y., Longa H., Zhua N., Li P., Wua J., Danga Z., [Characterization of Organo-Montmorillonites and Comparison for Sr\(II\) Removal:Equilibrium and Kinetic Studies](#), *Chem. Eng. J.*, **191**: 288-296 (2012).
- [35] Tel, H. Altas, Y., Eral, M. enol Sert, S.B.C, Etinkaya, S, I nan, [Preparation of ZrO₂ and ZrO₂-TiO₂ Microspheres by the Sol-Gel Method and An Experimental Design Approach to their Strontium Adsorption Behaviours](#), *Chem. Eng. J.* **161**: 151–160 (2010).
- [36] Elouear Z., Bouzid J., Boujelben N., Feki M., Jamoussi F., Montiel A., [Heavy Metal Removal from Aqueous Solution by Actived Phosphate Rock](#), *J. Hazard. Mater.*, **156**: 412-420 (2008).
- [37] Jain C.K., Singhal D.C., Sharma M.K., [Adsorption of Zinc on Bed Sediment of River Hindon: Adsorption Model and Kinetics](#), *J. Hazard. Mater.*, **114**: 231-239 (2004).
- [38] Seker A., Shahwan T., Eroglu A.E., Yilmaz S., Demirel Z., Conk Dalay M., [Equilibrium, Thermodynamic and Kinetic Studies for the Biosorption of Aqueous Lead\(II\), Cadmium\(II\) and Nickel\(II\) Ions on Spirulina Platensis](#), *J. Hazard. Mater.*, **154**: 973-980(2008).
- [39] El Nemr A., [Potential of Pomegranate Husk Carbon for Cr Removal from Wastewater: Kinetic and Isotherm Studies](#), *J. Hazard. Mater.*, **161**: 132-141 (2009).
- [40] Jain M., Garg V.K., Kardirvelu K., [Chromium Removal from Aqueous System Using Helianthus Annuus \(Sunflower\) Stem Waste](#), *J. Hazard. Mater.*, **162**: 365-372 (2009).
- [41] Kumar R., Abraham T.N., Jain S.K., [Silver Nano Particles Impregnated Alumina for the Removal of Strontium\(II\) from Aqueous Solution](#), *Adv. Mat. Lett.*, **3**(6): 507-510 (2012).
- [42] Srinivasa Rao, K. Roy Chaudhury, G, B. Mishra, K. [Kinetics and Equilibrium Studies for the Removal of Cadmium Ions from Aqueous Solution Using Duolite ES 467 Resin](#), *J. Miner. Process*, **97**: 68-73 (2010).
- [43] Wu Z.J., Joo H., Lee K., [Kinetics and Thermodynamics of the Organic Dye Adsorption on the Mesoporous Hybrid Xerogel](#), *Chem. Eng. J.*, **112**: 227–236 (2005).
- [44] Colak F., Atar N.A. Olgum, [Biosorption of Acidic Des from Aqueous Solution by Paenibacillus Macerans: Kinetics, Thermodynamic and Equilibrium Studies.](#), *J. Chem. Eng.*, **150**: 122-130 (2009).
- [45] Wang X.S., Li Z.Z., Tao S.R., [Removal of Chromium from Aqueous Solution Using Walnut Hull](#), *JEM*, **90**: 721-729 (2009).
- [46] Aksu Z., [Determination of the Equilibrium , Kinetic and Thermodynamic and Equilibrium Studies](#), *J. Process Biochem.*, **38**:89-99 (2002).
- [47] Madaeni S.S., Salehi E., [Adsorption of Cations on Nanofiltration Membrane: Separation Mechanism, Isotherm Confirmation and Thermodynamic Analysis](#), *J. Chem. Eng.*, **150**: 114-121 (2009).