



دانشگاه گواران

نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک

جلد بیست و چهارم، شماره چهارم، ۱۳۹۶

<http://jwsc.gau.ac.ir>

## جذب کادمیوم از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذره دی‌اکسید سیلیکون اصلاح‌شده

احسان مسافر<sup>۱</sup> و \*حسن رضائی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> کارشناسی ارشد آلودگی‌های محیط زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان،

<sup>۲</sup> استادیار گروه محیط زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

تاریخ دریافت: ۹۵/۴/۱۹؛ تاریخ پذیرش: ۹۶۷/۲

### چکیده

**سابقه و هدف:** فلزات سنگین همانند کادمیوم اثرات مضر زیادی را در محلول‌های آبی ایجاد می‌کند. بنابراین حضور فلزات سنگین در آب‌های سطحی و زیرزمینی به‌عنوان مشکل آلاینده معدنی اصلی شده است. روش‌های مختلفی جهت حذف فلزات سنگین وجود دارد که یکی از بهترین روش‌ها جذب سطحی است. هدف از این پژوهش حذف یون‌های کادمیوم از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب نانو دی‌اکسید سیلیکون اصلاح‌شده به‌وسیله ۲- آمینوپیریدین و EDTA می‌باشد.

**مواد و روش‌ها:** نانو دی‌اکسید سیلیکون به همراه تولوئن در حمام اولتراسونیک قرار گرفت، سپس مخلوط ۲- آمینوپیریدین و EDTA با نسبت ۱:۱ به ترکیب اولیه اضافه شد. پس از ۲۴ ساعت رفلاکس در حمام روغن، نمونه به‌مدت زمان ۱۰ دقیقه به دستگاه سانتی‌فیوژ منتقل شد. ماده به‌دست آمده به‌وسیله محلول کلروفورم، اتانول و آب مقطر دو بار تقطیر آبکشی شد. در پایان محصول پس از انجام عملیات خشک‌سازی و قرار دادن در دستگاه وکیوم در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و به‌مدت ۲۴ ساعت آماده شد. تأثیر فاکتورهای pH، زمان تماس، مقدار جاذب، غلظت محلول کادمیوم و دما بر کارایی حذف و ظرفیت جذب کاتیون‌های کادمیوم به‌وسیله جاذب نانو سیلیکون دی‌اکساید اصلاح‌شده مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها در سیستم ناپیوسته، با سه بار تکرار انجام گرفت. محلول‌های آزمایش در غلظت‌های متفاوت، از رقیق کردن محلول استوک اولیه با آب مقطر دی‌ونیزه تهیه شدند. pH محلول با استفاده از محلول‌های ۰/۱ مولار نیتریک اسید و سدیم هیدروکسید در ابتدای آزمایش تنظیم شدند. در این مطالعه پارامترهایی از جمله تأثیر pH، دما، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت در سیستم ناپیوسته و با سه بار تکرار بررسی شد. محلول‌های حاوی جاذب در ارلن‌مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری قرار داده شده و در شیکر با تنظیم ۱۲۰ دور در دقیقه زمان‌های مشخص قرار گرفتند و پس از آن نمونه‌ها در سانتی‌فیوژ با ۴۰۰۰ دور در دقیقه به‌مدت ۵ دقیقه قرار گرفتند. میزان غلظت یون‌های سرب در محلول با استفاده دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی تعیین شدند. نتایج با استفاده از نرم‌افزار Excel تجزیه و تحلیل شد. در پایان برای تعیین مکانیسم جذب مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ و همچنین سینتیک جذب مورد بررسی قرار گرفتند.

\* مسئول مکاتبه: [hassanrezaei1979@gmail.com](mailto:hassanrezaei1979@gmail.com)

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد که در pH برابر ۴، در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و در مدت زمان دقیقه، مقدار جذب بهینه صورت گرفت. بررسی ایزوترم‌های لانگمویر ( $R^2$  برابر ۰/۹۳) و فروندلیچ ( $R^2$  برابر ۰/۹۴) نشان داد که داده‌های تجربی با هر دو ایزوترم مطابقت دارد و می‌توان نتیجه گرفت جذب کادمیوم توسط جاذب اصلاح‌شده به وسیله نانو سیلیکون دی‌اکساید به صورت تک‌لایه و همچنین لایه‌لایه انجام شده است ولی برآزش بیش‌تری با فروندلیچ داشت. مطالعات سینتیک نشان داد که سینتیک جذب مطابق معادله شبه درجه دوم می‌باشد.

**نتیجه‌گیری:** بر اساس یافته‌های این مطالعه چنین می‌توان گفت که نانو دی‌اکسید سیلیکون اصلاح‌شده می‌تواند به‌عنوان یک جاذب مناسب و دوستدار محیط زیست جهت حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی به‌ویژه فاضلاب صنایع استفاده شود. در مقایسه با سایر پژوهش‌های مشابه در زمینه جذب سطحی مشخص شد که این جاذب از بهترین جاذب‌ها می‌باشد و می‌تواند به شکل موفقیت‌آمیزی برای حذف فلزات سنگین در صنایع مختلف استفاده شود.

**واژه‌های کلیدی:** فلزات سنگین، کادمیوم، جذب سطحی، نانو دی‌اکسید سیلیکون اصلاح‌شده

#### مقدمه

وجود آلودگی‌ها در محیط زیست یکی از مشکلات امرزوی جوامع بشری می‌باشد. رهایی فلزات سنگین مانند کادمیوم، سرب، جیوه و آرسنیک به محیط زیست به‌عنوان وضعیت خطر برای سلامتی انسان را مطرح سازد (۱۰). قرار گرفتن در معرض فلزات سنگین، حتی در سطح کم، باور یک خطر برای انسان شده است (۱۵ و ۲۵). آب به‌عنوان یکی از عناصر اصلی در طبیعت در معرض آلودگی‌های بسیاری قرار دارد (۲۴). از بین این آلاینده‌ها، آلاینده‌های فلزی شامل کاتیون‌های فلزات سنگین مانند  $Cd^{2+}$ ،  $Cr^{2+}$ ،  $Cr^{3+}$ ،  $Cu$ ،  $Co$ ،  $Fe$ ،  $Mn$ ،  $Ni$ ،  $Zn$ ،  $Pb$  زیست‌تجزیه‌پذیر نیستند و تمایل به انباشته شدن در بدن موجودات زنده دارند و سبب اختلال در آن‌ها می‌شوند (۲). کادمیوم به‌صورت ذخیره شدن در کلیه باعث اختلال در عملکرد کلیه و استخوان و همچنین سبب بروز سرطان کبد و خون می‌شود (۱۳ و ۱۶). فعالیت‌هایی مانند: باتری‌سازی، تولید رنگ، تولید مواد شیمیایی (پلاستیک‌ها، شیشه، سرامیک)، متالوژی، کشاورزی، معدن، صنایع الکترونیک، ارتباطات، هوا-فضا و غیره باعث ورود این فلز به محیط زیست

می‌گردد (۱۲ و ۳۲). رسوب‌دهی با استفاده از هیدروکسید یا سولفید، تبادل یونی، الکتروفلوتاسیون و روش‌های بیولوژیکی از جمله روش‌های حذف کادمیوم از آب و فاضلاب به‌شمار می‌آید که اغلب دارای معایب قابل‌توجهی مانند نیاز به انرژی بالا، پرهزینه بودن فرایند، تولید مقادیر زیاد لجن، مشکلات دفع لجن حاوی مقادیر زیاد کادمیوم، نیاز به مواد شیمیایی خاص و پرهزینه بودن فرایند احیا و در نتیجه راندمان اندک اشاره کرد. وجود این موانع سبب شد تا به دنبال راه‌حلی باشند تا حذف آلاینده‌ها از ترکیب فاضلاب و آب‌های آلوده، با راندمان بالا انجام گیرد (۷، ۱۶ و ۳۱). مطالعات اخیر نشان می‌دهد بسیاری از نانوذرات، ظرفیت جذب بسیار و قدرت انتخاب مطلوب فلزات سنگین را دارا می‌باشد (۵). روش‌های جایگزین و نوین برای تصفیه فاضلاب با ورود نانوذرات مورد توجه قرار گرفت. دلایل این توجه شامل حذف مصرفی کم در مقایسه با جاذب‌های دیگر، تولید لجن کم‌تر، قابلیت بازیافت راحت‌تر فلزات سنگین جذب‌شده بر روی نانوذرات، امکان تولید ارزان‌تر و بیش‌تر نانوذرات با توجه به روش‌های تولید جدید مثل روش سل-ژل است (۱۷ و ۲۷).

کشاورزی و منابع طبیعی گرگان بر روی فاضلاب سنتتیک شبیه‌سازی شده (استوک) انجام شد. همه مواد مورد نیاز شیمیایی و نانو ذره  $\text{SiO}_2$  با اندازه مؤثر ۲۵ نانومتر و درجه خلوص ۹۹ درصد، از شرکت مرک آلمان خریداری شد. مشخصات نانوجاذب مورد استفاده در پژوهش حاضر در ذیل نشان داده شده است.

**تولید جاذب:** در این پژوهش از نانو دی‌اکسید سیلیکون ( $\text{SiO}_2$ ) به‌عنوان عامل اصلی استفاده شد. نحوه اثر گذاری عوامل اصلاح‌کننده به‌صورت زیر انجام شد:

ابتدا نانو دی‌اکسید سیلیکون به همراه تولوئن به مدت ۲۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار گرفت، سپس مخلوط ۲- آمینوپیریدین و EDTA با ترکیب اولیه به مدت ۲۴ ساعت به‌صورت رفلکس در حمام روغن قرار گرفت. همچنین محصول ابتدایی به مدت زمان ۱۰ دقیقه به دستگاه سانتریفیوژ منتقل شد و تعداد دور در دقیقه روی دستگاه ۴۰۰۰ دور در دقیقه لحاظ شد. ماده به‌دست آمده به‌وسیله محلول کلروفرم، اتانول و آب مقطر دو بار تقطیر آبکشی شد. در نهایت محصول نهایی پس از انجام عملیات خشک‌سازی و قرار دادن در دستگاه وکیوم در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۲۴ ساعت آماده شد.

**آزمایش‌های جاذب:** محلول استاندارد ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر نترات کادمیوم ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) با استفاده از رقیق‌سازی نمک کادمیوم در آب دیونیزه شده، تهیه گردید. مقادیر مناسب از نمک کادمیوم در بالن ژوژه ۱۰۰۰ میلی‌متری با آب مقطر دیونیزه، به حجم رسید و در ظروف شیشه‌ای تیره نگهداری شد. سایر غلظت‌های مورد نیاز با استفاده از رقیق‌سازی مکرر محلول اولیه با آب مقطر به‌صورت روزانه تهیه شد. برای تنظیم pH از سولفوریک اسید و سدیم

مطالعات جذب فلزات سنگین (Cd, Pb, Ni) توسط سیلیکاژل ( $\text{NH}_2\text{-SG}$ ) و سیلیکای نانو حفره‌ای فعال شده با آمین ( $\text{NH}_2\text{-SNHS}$ ) توسط نجفی و همکاران (۲۲) بررسی شد. در این پژوهش برای نخستین بار در ایران و جهان از نانوذرات سیلیکون دی‌اکساید اصلاح‌شده با استفاده از مواد ۲- آمینو پیریدین و EDTA برای حذف و تصفیه یون‌های کادمیوم در غلظت‌های مختلف از محلول‌های آبی استفاده شد. سطح سیلیکون می‌تواند به حالت‌های غیرقطبی تا قطبی تغییر یابد. دلایل راندمان بالای حذف یون‌های فلزی در سطح نانو به‌وسیله نانوذرات سیلیکون موارد زیر می‌باشد:

ویژگی‌های سطحی سیلیکا، سنتتیک جذب یون‌های فلزی، تأثیر تغییرات در pH، یون‌ها، دما و فشار روی یون‌های فلزی، واجذب یون‌های فلزی از مخلوط جامد و کارایی باندهای متصل در سطح سیلیکون (۱۴). حیدری و همکاران (۱۳۸۳) از نانوذره دی‌اکسید سیلیکون مزوپور در حذف کادمیوم، سرب، نیکل و حذف رنگ متیل رد استفاده کردند و نتایج قابل‌قبولی ارائه دادند (۱۱). با توجه به نتایج پژوهش انجام شده و اهمیت روزافزون آلودگی منابع آب، استفاده از جاذب جدید حاصل شده با راندمان بالا در صنایع، امری قابل‌توجه و ضروری است. هدف از این پژوهش، حذف یون کادمیوم دوظرفیتی از محیط‌های آبی و فاضلاب توسط نانوذره‌ای با قدرت دوز بالا، بازده جذب عالی و ظرفیت جذب قابل‌توجه تحت شرایط بهینه بود که پس از مشاهده نتایج اهداف پژوهش حاصل شد.

### مواد و روش‌ها

این پژوهش از نوع تجربی - کاربردی است و در مقیاس آزمایشگاهی، به‌صورت ناپیوسته در سال ۱۳۹۵ در آزمایشگاه آلودگی محیط زیست دانشگاه علوم

تأثیر مقدار جاذب: مطالعه اثر مقدار جاذب بر راندمان جذب کادمیوم، با استفاده از ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول با غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر کادمیوم، تنظیم pH محلول‌ها روی ۵ و برای مدت زمان ۶۰ دقیقه بر روی دستگاه لرزاننده گذاشته شد (۱۶). مقادیر دوز جاذب ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۳، ۰/۰۴، ۰/۰۵ و ۰/۰۶ گرم انتخاب شد.

تأثیر غلظت کادمیوم: مطالعه اثر غلظت فلز سنگین بر راندمان جذب کادمیوم با استفاده از مقدار ۰/۰۱ گرم جاذب، در محدوده دمایی ۲۵ درجه سانتی‌گراد و تنظیم pH محلول‌ها بر روی ۵ و برای مدت زمان ۶۰ دقیقه بر روی دستگاه لرزاننده استفاده شد. غلظت‌های استوک معادل ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر انتخاب و به کار برده شد.

تأثیر دما: با استفاده از مقدار جاذب ۰/۰۱ گرم، غلظت اولیه کادمیوم معادل ۱۰ میلی‌گرم در لیتر و pH ثابت برابر ۵ با استفاده از ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول سنتتیک، تأثیر دما در دامنه دمایی ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد انتخاب و آزمایش شد. برای محاسبه بازده جذب و ظرفیت جذب تعادلی آن از معادلات زیر استفاده شد.

$$A(\%) = [(C_0 - C_e) / C_0] * 10$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{m}$$

که در آن، A راندمان جذب،  $q_e$  مقدار یون جذب شده،  $C_0$  غلظت اولیه یون فلز در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر و  $C_e$  غلظت تعادلی یون فلز در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر، m جرم جاذب بر حسب گرم و V حجم محلول بر حسب لیتر است.

### نتایج و بحث

برای انجام آزمایش حاضر، پارامترهای مؤثر بر میزان حذف کادمیوم مانند pH، دما، مقدار جاذب،

هیدروکسید یک‌دهم نرمال استفاده شد. آزمایش‌های جذب در سیستم ناپیوسته و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. همچنین اندازه‌گیری pH توسط دستگاه pH متر مدل AZ 86552 و در طول زمان واکنش میان جاذب و یون‌های فلز سنگین از دستگاه لرزاننده (شیکر) مدل IKAKS (۴۰۰۰ ic) با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه انجام شد. پس از اتمام زمان تعیین شده برای واکنش، جاذب نانو دی‌اکسید سیلیکون اصلاح‌شده توسط دستگاه سانتریفیوژ به مدل (HERMLE Z300) در بازه زمانی ۵ دقیقه با دور ۴۰۰۰ در دقیقه از محلول جدا گردید. سپس فاز رویی ظرف (فالكون) برداشته شد و مقدار ۱ تا ۲ میلی‌لیتر نیتریک اسید به آن اضافه گردید (۱۶). مقدار غلظت باقی‌مانده یون فلز کادمیوم با استفاده از دستگاه جذب اتمی (AAS) مدل (Unicam-919) اندازه‌گیری شد. تأثیر فاکتورهای pH، زمان تماس، مقدار جاذب، غلظت محلول کادمیوم و دما بر کارایی حذف و ظرفیت جذب کاتیون‌های کادمیوم به وسیله جاذب نانو سیلیکون دی‌اکسید اصلاح‌شده مورد بررسی قرار گرفت. لازم به ذکر است همه آزمایش‌ها با سه بار تکرار صورت پذیرفت.

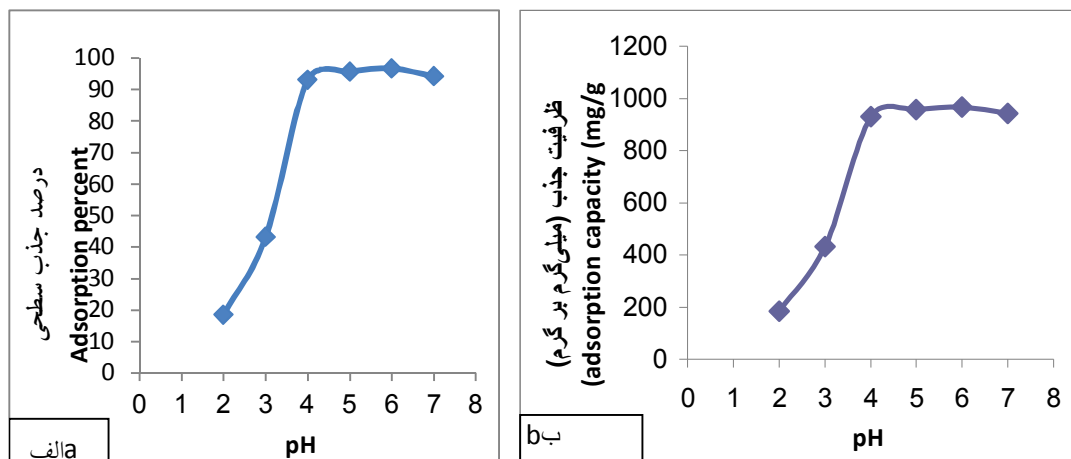
تأثیر پارامتر pH: به منظور مطالعه pH، مقدار ۰/۰۱ گرم جاذب در ارلن‌مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول با غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر ریخته شد و به مدت ۶۰ دقیقه بر روی دستگاه لرزاننده قرار گرفت. دامنه تنظیم pH در محدوده ۲ تا ۷ تنظیم شد. تأثیر زمان تماس: برای مطالعه اثر زمان تماس محلول فلزی با جاذب بر راندمان جذب کادمیوم، مقدار ۰/۰۱ گرم جاذب به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول فلزی با ۱۰ میلی‌گرم در لیتر ریخته شد. pH محلول‌ها بر روی ۵ تنظیم و برای مدت زمان‌های ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰ دقیقه بر روی دستگاه لرزاننده گذاشته شد (۱۱).

میلی گرم بر گرم در pH برابر ۶ حاصل شد. pHهای پایین با توجه به رقابت بین یونهای  $H^+$  و کاتیونها، هرچه pH اسیدیتر شود راندمان کم تر می شود. در شرایط اسیدی و با کاهش pH یونهای هیدروژن افزایش یافته و به عنوان یک رقیب با یون کادمیوم عمل می کند و مانع اتصال کاتیونهای فلزی به جاذب می شود (۱۰).

با افزایش pH، غلظت یونهای هیدروژن کم شده و این امر سبب افزایش جذب فلز می شود و در محدوده pH بازی شاهد روند نزولی بودیم. راتھینام (۲۰۱۰)، گوپتا (۲۰۰۸) و باتاچاریا (۲۰۰۶) نتایج مشابهی را به دست آورده بودند (۳، ۹ و ۲۷). زوار موسوی و همکاران (۲۰۱۱) بر روی حذف کادمیوم از محلولهای آبی توسط آلومینای نانو ساختار انجام دادند، نتایج نشان داد در pHهای کم تر از ۴/۰۵ مقدار جذب کاهش می یابد (۳۰). قربانی و یونسی (۲۰۰۸) روی جذب زیستی یونهای کادمیوم با استفاده از بیومس آزمایش نمودند و pH بهینه برابر با ۵ حاصل شد (۸).

زمان و غلظت کادمیوم مطالعه شد و مقدار آنها بهینه شد. همچنین مدل های مختلف ایزوترم های جذب تعادلی از جمله لانگمویر، فروندلیچ مورد مطالعه قرار گرفت و ثابت های مربوط تعیین شدند. نتایج حاصل از آزمایش ها نشان داد که مدل های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ مطابقت خوبی با داده های جذبی دارد.

اثر pH بر میزان جذب: در شکل ۱ نمودار pH اولیه محلول در برابر راندمان جذب و ظرفیت جذب رسم شده است. تأثیر pH بر کارایی حذف کادمیوم با استفاده از جاذب اصلاح شده دی اکسید سیلیکون در نمونه سنتتیک با زمان ماند ۶۰ دقیق، غلظت کادمیوم ۱۰ میلی گرم در لیتر و دوز جاذب برابر با ۰/۰۱ گرم نشان داد، راندمان حذف کادمیوم در pH برابر ۲، ۳، ۴، ۵، ۶ و ۷ در نمونه سنتتیک به ترتیب برابر ۱/۸/۵، ۱/۴۳/۱، ۹۳/۷، ۹۵/۷ و ۹۴/۲ درصد بود. با توجه به این که با افزایش pH، راندمان حذف افزایش یافته است، مقدار pH برابر با ۴ با استفاده از آزمون آماری دانکن به عنوان pH بهینه انتخاب شد. کم ترین مقدار جذب در pH برابر ۲ و بیشترین مقدار آن برابر ۶ بود. حداکثر ظرفیت جذب معادل ۹۶۷



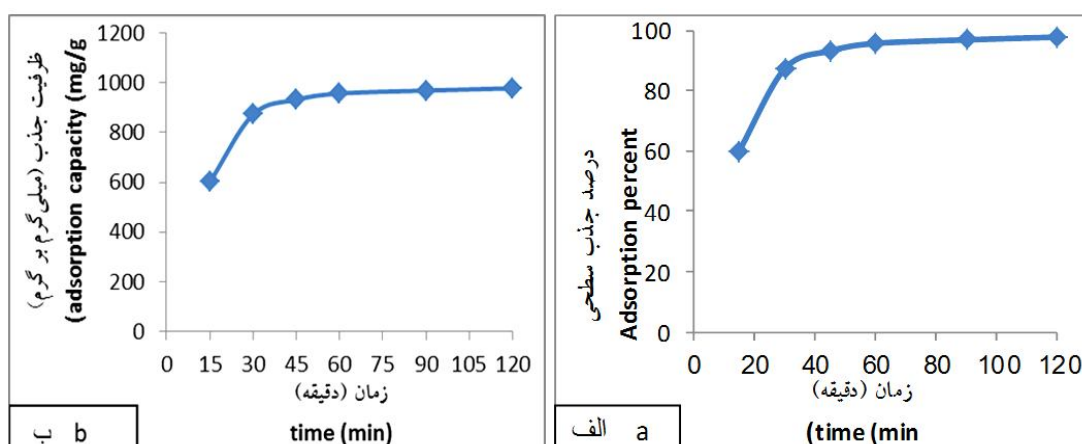
شکل ۱- (الف) اثر pH بر درصد جذب سطحی یونهای کادمیوم توسط دی اکسید سیلیکون اصلاح شده

(ب) اثر pH بر ظرفیت جذب یونهای کادمیوم توسط دی اکسید سیلیکون اصلاح شده.

Figure 1. (a) The effect of pH on the adsorption of cadmium ions by modified silicon dioxide (b) The effect of pH on the adsorption capacity of cadmium ions by modified silicon dioxide.

حذف چشم‌گیر نبود، حداکثر ظرفیت جذب ۹۷۸ میلی‌گرم بر گرم در زمان ۱۲۰ دقیقه به ثبت رسید و زمان تماس بهینه ۳۵ دقیقه و معادل ظرفیت جذب ۹۰۲/۵ میلی‌گرم بر گرم انتخاب شد. در پژوهش لی و همکاران (۲۰۱۲) که بر روی جذب کادمیوم توسط کلسیم مونت‌موریلونیت انجام شد، واکنش بعد از ۲۰ دقیقه به تعادل رسید (لی و همکاران، ۲۰۱۲). قربانی و یونسی (۲۰۰۸) حیدری و همکاران (۲۰۰۹) و معتمدی و همکاران (۲۰۱۲) زمان بهینه تماس جذب و فلز کادمیوم را ۳۰ دقیقه ثبت کردند که نشان‌دهنده کارایی خوب جاذب‌ها در جذب کادمیوم است (۸، ۱۱ و ۲۱).

اثر زمان تماس: زمان تماس عامل مهمی در مدیریت حذف فلز کادمیوم از پساب صنایع است. در شکل ۲ اثر زمان بر بازده جذب کادمیوم توسط جاذب نانو دی‌اکسید سیلیس اصلاح‌شده در نمونه سنتتیک تحت شرایطی که دوز جاذب برابر ۰/۰۱ گرم در لیتر، غلظت کادمیوم برابر ۱۰ میلی‌گرم در لیتر و pH برابر ۵ بود، نشان داده شده است. حذف کادمیوم با استفاده از نانوذر جاذب در زمان تماس‌های مختلف ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه در نمونه سنتتیک به ترتیب ۶۰/۱، ۸۷/۳، ۹۳/۲، ۹۵/۷، ۹۷/۹ و ۹۷/۸ درصد بود. حداقل زمان جذب ۱۵، حداکثر زمان جذب ۹۰ دقیقه و به دلیل این‌که در زمان بیش از ۳۵ دقیقه، کارایی



شکل ۲- (الف) اثر زمان تماس بر درصد جذب یون‌های کادمیوم توسط دی‌اکسید سیلیکون اصلاح‌شده (ب) اثر زمان بر ظرفیت جذب یون‌های کادمیوم توسط دی‌اکسید سیلیکون اصلاح‌شده.

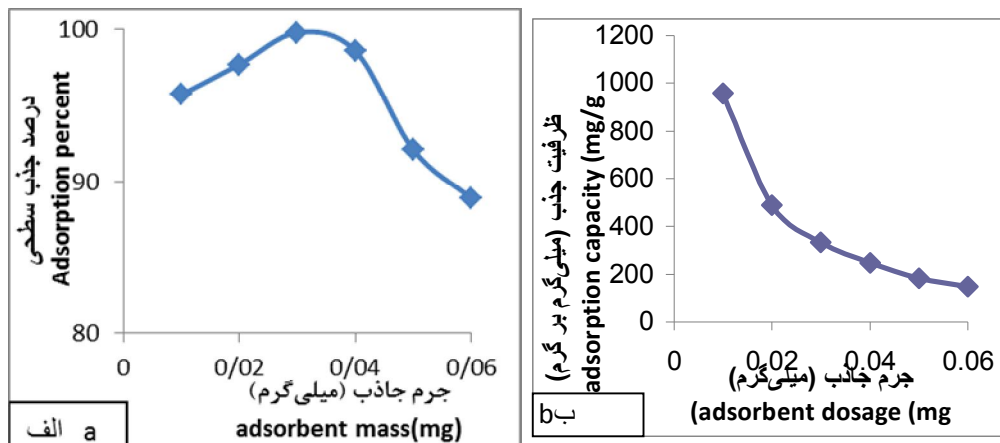
Figure 2. (a) The effect of contact time on cadmium ions adsorption by modified silicon dioxide (b) The effect on the adsorption capacity of cadmium ions by modified silicon dioxide.

۰/۰۴ تا ۰/۰۶ گرم، بازده جذب ۸۸/۹ درصد بود که حداقل درصد جذب را نشان داد. افزایش بازده حذف کادمیوم با افزایش دوز جاذب به دلیل بیش‌تر شدن و دسترس بودن سایت‌های تبادلی و سطح مخصوص از مقادیر ۰/۰۲ تا ۰/۰۴ گرم بسیار چشم‌گیر است. مقدار ۰/۰۳ گرم به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شد، اگرچه سایر مقادیر نیز بازده قابل‌توجهی را از خود

اثر مقدار جاذب بر میزان جذب: در شکل ۳ نتایج حاصل از آزمایش بررسی اثر تغییرات میزان جاذب نانو دی‌اکسید سیلیکون اصلاح‌شده بر جذب کاتیون‌های فلز کادمیوم مشاهده می‌شود. با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۱ گرم تا ۰/۰۳ گرم، بازده جذب از ۹۵/۷ تا ۹۹/۸ درصد و از ۰/۰۳ تا ۰/۰۴ گرم، بازده به ۹۸/۶ درصد سیر تقریباً نزولی داشت و از مقادیر

(۲۶). همچنین کریمی-تکانلو و همکاران (۲۰۱۳) میزان جذب سطحی یون‌های کادمیوم از فاضلاب سنتتیک را با استفاده از نانوذرات آهن مغناطیسی سنتز شده ارزیابی نمودند که دوز جذب بهینه ۱ میلی‌گرم به‌دست آمد (۱۶). فهد عبدالعزیز الخالدی و همکاران (۲۰۱۵) حذف یون کادمیوم را از فاز مایع به‌وسیله جاذبی با ساختار کربن اصلاح‌شده بررسی کردند و دوز جذب بهینه برابر ۵۰ میلی‌گرم به‌دست آمد (۶).

نشان دادند. ظرفیت جذب هر یک از مقادیر دوز جاذب ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۳، ۰/۰۴، ۰/۰۵ و ۰/۰۶ به‌ترتیب برابر با ۹۵۷، ۴۸۸/۵، ۳۳۲/۶، ۲۴۶/۵، ۱۸۴/۲ و ۱۴۸/۱۶ به‌دست آمد. این روند کاهش ظرفیت جذب کاهش یافتن سایت‌های تبدلی را بهتر به رخ کشید. کلانکش و همکاران (۲۰۱۳) بررسی حذف کرومات از پساب صنعتی با استفاده از نانوذره سیلیکون را بررسی کردند و مقدار جذب بهینه معادل ۱ گرم در لیتر به‌عنوان مقدار نانوذره بهینه انتخاب شد



شکل ۳- (الف) اثر مقدار جاذب بر درصد جذب و ظرفیت جذب یون‌های کادمیوم توسط دی‌اکسید سیلیکون اصلاح‌شده. (ب) اثر مقدار جاذب بر ظرفیت جذب یون‌های کادمیوم توسط دی‌اکسید سیلیکون اصلاح‌شده.

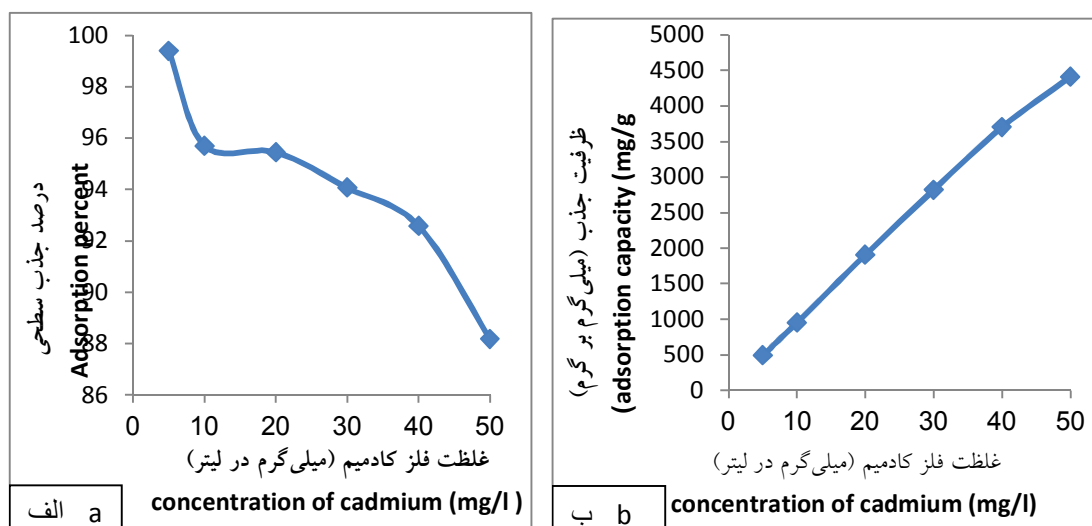
Figure 3. (a) The effect of adsorbent dosage on the adsorption of cadmium ions by modified silicon dioxide (b) The effect of adsorbent dosage on the adsorption capacity of cadmium ions by modified silicon dioxide.

ظرفیت جذب برابر ۴۴۰۹ میلی‌گرم بر گرم در غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر گرم حاصل شد. غلظت ۱۰ با راندمان ۹۵/۷ درصد به‌عنوان غلظت بهینه انتخاب شد. در غلظت پایین کادمیوم، سطح ویژه و سایت‌های تبدلی جاذب بیشتر بوده و یون‌های کادمیوم موقعیت‌های جذب بهتری بر سطح جاذب داشتند و در نتیجه بازده جذب بیشتر است. با افزایش غلظت اولیه، هر چند مقدار وزنی جذب افزایش یافت، اما چون نسبت مقدار جاذب به محلول ثابت است، به‌دلیل اشباع سایت‌های تبدلی که توسط ماده جذب‌شونده اشغال

اثر غلظت کادمیوم بر میزان جذب: در شکل ۴ نتایج حاصل از آزمایش بررسی اثر تغییرات میزان جاذب دی‌اکسید سیلیکون اصلاح‌شده بر جذب کاتیون‌های فلزات سنگین مشاهده می‌شود. راندمان حذف کادمیوم با استفاده از نانو دی‌اکسید سیلیکون در غلظت‌های ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ گرم در لیتر نمونه سنتتیک به‌ترتیب ۹۹/۴، ۹۵/۷، ۹۵/۴۵، ۹۴/۰۶، ۹۲/۵۷ و ۸۸/۱۸ درصد بود. با افزایش غلظت اولیه کادمیوم از ۵ تا ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، بازده جذب از ۹۹/۴ درصد به ۸۸/۱۸ درصد کاهش یافت. حداکثر

میلی‌گرم در لیتر را برای جذب سطحی یون‌های کادمیوم با استفاده از نانوذرات آهن مغناطیسی سنتز شده به دست آورد (۱۶).

می‌شود، در غلظت‌های بالا، بازده جذب کاهش یافته است (۲۳). زوار موسوی (۲۰۱۳) غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر را به‌عنوان غلظت اولیه کادمیوم انتخاب نمود (۳۰). همچنین کریمی‌تکانلو (۲۰۱۳) غلظت ۱۰



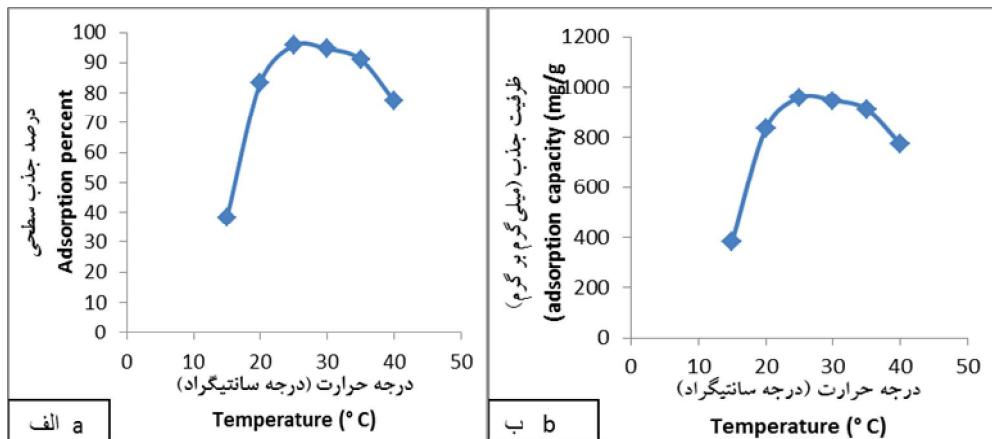
شکل ۴- (الف) اثر غلظت بر درصد جذب یون‌های کادمیوم توسط دی‌اکسید سیلیکون اصلاح‌شده (ب) اثر غلظت بر ظرفیت جذب یون‌های کادمیوم توسط دی‌اکسید سیلیکون اصلاح‌شده.

Figure 4. (a) The effect of the concentration of cadmium ions on adsorption by modified silicon dioxide (b) The effect of the concentration of cadmium ion adsorption capacity by modified silicon dioxide.

بودن این محدوده، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به‌عنوان دمای بهینه انتخاب گردید. کریمی‌تکانلو و همکاران (۲۰۱۳) دمای بهینه ۲۵ درجه سانتی‌گراد را در ارزیابی فرآیند جذب سطحی یون‌های کادمیوم از فاضلاب سنتتیک با نانوذرات آهن مغناطیسی سنتز شده به دست آوردند (۱۶). حیدری و همکاران (۲۰۰۹) برای حذف کادمیوم به‌وسیله سیلیکای متخلخل و آمین متخلخل در دمای بهینه ۲۵ درجه سانتی‌گراد استفاده کردند (۱۱). همچنین پرز و همکاران (۲۰۱۵) حذف کروم با استفاده از ترکیب نانوذره دی‌اکسید سیلیکون و هیدروآلکیت را بررسی کردند که دمای بهینه برابر ۲۵ درجه سانتی‌گراد انتخاب شد (۲۵).

اثر دما بر میزان جذب: به استناد شکل ۵ با افزایش دما از ۱۵ تا ۲۵ درجه سانتی‌گراد، درصد جذب از ۳۸/۴ به ۹۵/۷ افزایش یافت که بیانگر این مطلب است که با افزایش دمای آزمایش، تمایل مولکول‌های کادمیوم به سمت جاذب بیشتر شده است و راندمان جذب افزایش می‌یابد و در ادامه تا دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد شاهد ثبات به همراه کاهش تدریجی تا ۹۴/۶ درصد بودیم. دمای ۳۵ و ۴۰ درجه به‌ترتیب دارای راندمان ۹۱ و ۷۷/۳ درصد بود. ظرفیت جذب در دمای ۱۵ درجه سانتی‌گراد برابر ۳۸۴ میلی‌گرم بر گرم و حداکثر مقدار ظرفیت جذب برابر ۹۵۷ میلی‌گرم بر گرم در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد ثبت شد. با توجه به حداکثر جذب در دمای محیط و بهینه





شکل ۵- (الف) اثر دما بر درصد جذب یون‌های کادمیوم توسط دی‌اکسید سیلیکون اصلاح شده  
(ب) اثر دما بر ظرفیت جذب یون‌های کادمیوم توسط دی‌اکسید سیلیکون اصلاح شده.

Figure 5. (a) The effect of temperature on the adsorption of cadmium ions using modified silicon dioxide  
(b) The effect of temperature on the adsorption capacity of cadmium ions using modified silicon dioxide.

$$\frac{1}{q_{\max}} \frac{C_e}{q_e} + \frac{1}{q_{\max} \cdot b} = \frac{C_e}{q_e}$$

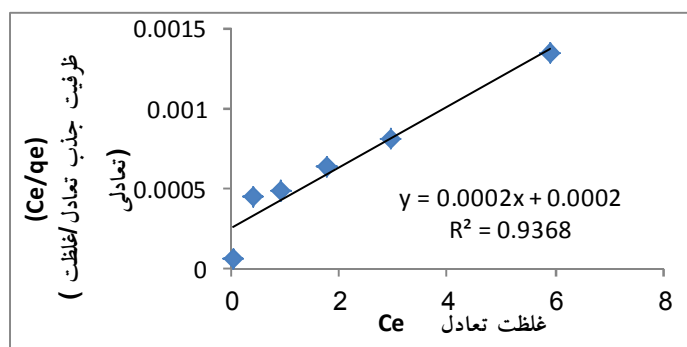
که در آن،  $C_e$  غلظت تعادلی یون‌های جذب‌شونده بر حسب میلی‌گرم در لیتر،  $q_e$  مقدار جذب‌شده بر حسب میلی‌گرم بر گرم و  $b$  ثابت لانگمویر بر حسب لیتر بر میلی‌گرم در دمای ثابت است (۱). فرم عمومی معادله فروندلیچ به شکل رابطه زیر است

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e$$

$$q_e = K_f C_e^{1/n}$$

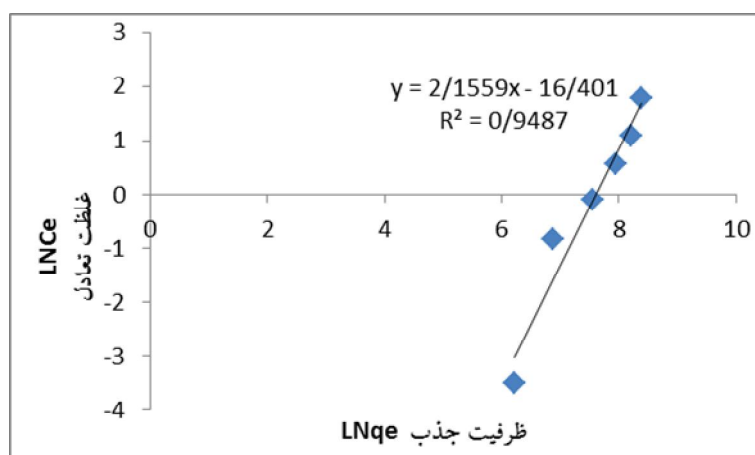
که در آن،  $q_e$  مقدار جذب‌شده بر حسب میلی‌گرم بر گرم،  $C_e$  غلظت تعادلی یون‌های جذب‌شونده بر حسب میلی‌گرم در لیتر و  $K_f$  ثابت فروندلیچ است (۲۹).

آزمایش ایزوترم‌های جذب: تعادل جذب معمولاً با یک معادله ایزوترم توصیف می‌شود و پارامترهای خواص سطح و کشش جاذب را بیان می‌کنند. ایزوترم‌های جذب می‌توانند به وسیله مدل‌های نظری که مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ پرکاربردترین آن‌ها هستند، ایجاد شوند. شکل‌های ۶، ۷ و جدول ۱ به ترتیب برازش مدل‌های ایزوترم جذب کادمیوم (مدل لانگمویر و فروندلیچ) و پارامترهای این دو مدل را توسط جاذب نانو دی‌اکسید سیلیکون اصلاح‌شده نشان می‌دهد. بررسی ایزوترم‌های لانگمویر ( $R^2$  برابر ۰/۹۳) و فروندلیچ ( $R^2$  برابر ۰/۹۴) نشان داد که داده‌های تجربی کاتیون‌های مورد بررسی با هر دو ایزوترم مطابقت دارد و می‌توان نتیجه گرفت، جذب کادمیوم توسط جاذب اصلاح‌شده به وسیله نانو سیلیکون دی‌اکساید به صورت تک‌لایه و همچنین لایه‌لایه انجام شده است. فرمول عمومی معادله لانگمویر به صورت رابطه زیر بیان می‌شود.



شکل ۶- منحنی ایزوترم جذب لانگمویر برای جذب کادمیوم با استفاده از نانو دی‌اکسید سیلیکون اصلاح شده.

Figure 6. Langmuir adsorption isotherm curve for cadmium adsorption using the modified silicon dioxide nanoparticles.



شکل ۷- منحنی ایزوترم جذب فروندلیچ برای جذب کادمیوم با استفاده از نانو دی‌اکسید سیلیکون اصلاح شده.

Figure 7. Freundlich adsorption isotherm curve for cadmium adsorption using modified silicon dioxide nanoparticles.

بود (۱۰). محمود و همکاران در مطالعه روی جذب پیشرفته کادمیوم از محلول‌های آبی توسط نانو پودر دی‌اکسید سیلیکون بدون حرارت و قارچ اسپرژیلوس بدون تحرک، به این نتیجه رسیدند که داده‌ها از هر دو مدل ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ پیروی می‌کند (۲۰).

در ایزوترم فروندلیچ به‌طور کلی با افزایش  $K_F$  ظرفیت جذب جاذب برای ماده جذب‌شدنی افزایش می‌یابد. همچنین مقدار  $1/n$  شاخصی از مطلوب بودن جذب است. گوپتا و نایاک (۲۰۱۲) به بررسی حذف کادمیوم با استفاده از جاذب تهیه شده از پوست پرتقال و نانوذره  $Fe_2O_3$  پرداختند و به این نتیجه رسیدند که جذب کادمیوم مطابق با ایزوترم لانگمویر

جدول ۱- ضرایب ثابت و ضرایب همبستگی ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ در جذب کاتیون‌های کادمیوم با استفاده از نانوسیلیکون دی‌اکساید اصلاح‌شده.

**Table 1. Langmuir and Freundlich constants and coefficients in the adsorption of cadmium cations using modified silicon dioxide nanoparticles.**

| فروندلیچ<br>Freundlich |       | لانگمویر<br>Langmuir |           |
|------------------------|-------|----------------------|-----------|
| 13.23                  | $K_f$ | 1                    | B         |
| 0.46                   | N     | 5000                 | $q_{max}$ |
| 0.94                   | $R^2$ | 0.93                 | $R^2$     |

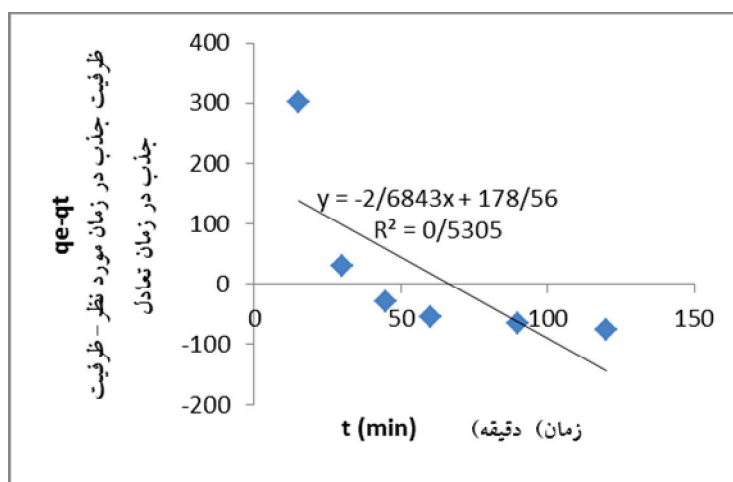
شبه دوم محاسبه شد و در جدول ۲ ارائه شده است. منحنی‌های مربوط به مطالعات سینتیکی رسم شد که در شکل‌های ۸ و ۹ آمده است. با توجه به اطلاعات به‌دست آمده از مدل‌های سینتیکی و بررسی ضرایب همبستگی ( $R^2$  برابر ۰/۹۹۷) این مدل‌ها، می‌توان نتیجه گرفت که جذب کادمیوم بر روی نانو دی‌اکسید سیلیکون اصلاح‌شده از سینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌نماید. زوار موسوی و همکاران (۲۰۱۳) سینتیک جذب نیکل و کادمیوم از محلول‌های آبی توسط نانوذرات مغناطیسی اصلاح‌شده را بررسی نمودند و نتایج بیانگر برازش خوب مدل شبه درجه دوم بود (۲۹). ژانگ و همکاران (۲۰۱۱) بر روی حذف توسط بتونیت آزمایش انجام دادند که مدل سینتیک درجه شبه دوم از برازش بهتری برخوردار بود (۳۱). همچنین نتایج لی و همکاران در سال (۲۰۱۲) بیانگر برازش خوب سینتیک شبه مرتبه دوم بر فرایند جذب بود (۱۸).

**مطالعات سینتیک جذب:** جذب یک فرایند چندمرحله‌ای شامل انتقال مولکول‌های جذب‌شونده از فاز محلول به سطح جاذب و سپس نفوذ ذرات حل‌شونده به منافذ درونی است (۲۸). جاذب سنتز شده در این پژوهش توانایی خود را در دقت، صحت و کارایی بالا در زمان مناسب، برای فرایند جذب نشان داد و رسیدن به این هدف، با انجام مطالعات سینتیکی حاصل شد (۳۰). برای مطالعات سینتیکی، مقادیر به‌دست آمده بر روی ۰/۰۱ گرم نانو دی‌اکسید سیلیکون اصلاح‌شده در غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر در حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر برای فلز کادمیوم به‌طور ناپیوسته در زمان‌های مختلف در شرایط بهینه سایر متغیرها و در مجاورت جاذب بررسی شد. در این راستا برای بررسی سرعت جذب و محاسبه ثابت‌های مربوطه، از مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و درجه دوم استفاده شد. مقادیر  $R^2$  و  $K$  برای سینتیک جذب مرتبه شبه اول و سینتیک جذب مرتبه

جدول ۲- پارامترهای سینتیک شبه درجه یک و سینتیک درجه دوم در جذب کادمیوم با استفاده از نانو دی‌اکسید سیلیکون اصلاح‌شده.

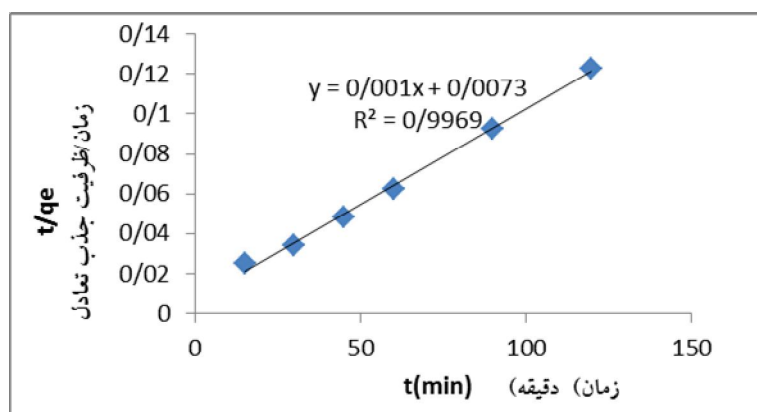
**Table 2. Pseudo first order kinetics and Pseudo second order kinetics Parameters in adsorption of cadmium using modified silicon dioxide nanoparticles.**

| سینتیک شبه درجه دو<br>Pseudo second order kinetics |       | سینتیک شبه درجه یک<br>Pseudo first order kinetics |       |
|--|-------|---|-------|
| 0.00013  | K     | 2.68  | K     |
| 0.997  | $R^2$ | 0.53  | $R^2$ |



شکل ۸- سینتیک جذب شبه مرتبه اول در جذب کادمیوم با استفاده از نانوذره دی‌اکسید سیلیکون اصلاح شده.

Figure 8. Pseudo First order adsorption kinetics in cadmium adsorption using nanoparticle modified silicon dioxide.



شکل ۹- سینتیک جذب شبه مرتبه دوم در جذب کادمیوم با استفاده از نانوذره دی‌اکسید سیلیکون اصلاح شده.

Figure 9. Pseudo second order adsorption kinetics in cadmium adsorption using nanoparticle modified silicon dioxide.

میلی گرم در لیتر و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انتخاب شد. داده‌های تعادلی فرایند جذب کادمیوم با هر دو ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر مطابقت داشت ولی با ایزوترم فروندلیچ تطابق بهتری نسبت به ایزوترم لانگمویر داشت. انتخاب جاذب با قیمت مناسب، قابل‌استفاده در دمای محیط، راندمان بالا در بازه زمانی مناسب، استفاده از مقادیر اندک جاذب و در نتیجه، مجموعه آزمایش‌های سنتزی جهت اصلاح نانو سیلیکون دی‌اکساید و همچنین عملکرد و نتایج بسیار خوب برای جذب کاتیون‌های کادمیوم، پیشنهاد نوید بخش استفاده از این جاذب را به جامعه

### نتیجه‌گیری

جاذب نانو دی‌اکسید سیلیکون اصلاح شده با استفاده از ۲- آمینوپیریدین و EDTA، برای اولین مرتبه در ایران و جهان به صورت سیستم ناپیوسته در این پژوهش سنتز و مورد آزمایش قرار گرفت. راندمان مناسب جاذب برای جذب کادمیوم در اکثر غلظت‌های محلول کادمیوم، بازه‌های زمانی، مقادیر دوز جاذب، دماهای مختلف و محدوده قابل‌توجهی از pH مشاهده شد. مناسب‌ترین راندمان برای جذب کاتیون‌های کادمیوم در pH برابر ۴، زمان ۳۵ دقیقه، مقدار نانوذره ۰/۰۱ گرم، غلظت اولیه کادمیوم ۱۰

پژوهشگران حامی سلامت آب و فاضلاب و همچنین مدیران اجرایی صنایع ارائه می‌دهد. در این پژوهش از این جاذب فقط در حذف فلز سنگین کادمیوم استفاده شد. آلاینده‌های دیگری مانند آفت‌کش‌ها، رنگ‌ها و سموم شیمیایی و نظایر آنها وجود دارد که می‌توان از این جاذب در حذف آنها استفاده کرد.

### منابع

1. Ayar, A., Gürsal, S., Gürten, A., and Gezici, O. 2008. On the removal of some phenoli compounds from aqueous solutions by using a sporopollenin-based ligand-exchange fixed bed -Isotherm analysis. *J. Des.* 219: 160-170.
2. Bedeleian, H., Maicaneanu, A., Burca, S., and Stanca, M. 2009. Removal of heavy metal ions from wastewaters using natural clays. *J. Clay Miner.* 44: 487-495.
3. Bhattacharyya, K.G., and Gupta, S.S. 2006. Adsorption of chromium (VI) from water by clays. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45: 7232-7240.
4. Cheng, Z., Tan, A., Tao, Y., Shan, D., Ting, K.E., and Yin, X.J. 2012. Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles and applications in the removal of heavy metals from industrial wastewater. *Inter. J. Photoener.* Pp: 1-5.
5. Deliyanni, E.A., Peleka, E.N., and Matis, K.A. 2009. Modeling the sorption of metal ions from aqueous solution by iron-based adsorbents. *J. Hazard. Mater.* 172: 550-558.
6. Fahad Abdulaziz Al-Khalidi, I., Abusharkh, B., Khaled, M., Ali Atieh, M., Nasser, M.S., Laoui, I., Saleh, T., Agarwal, S., Tyagi, I., and Gupta, V. 2015. Adsorptive removal of cadmium (II) ions from liquid phase using acid modified carbon-based adsorbents. *J. Mol. Liq.* 204: 255-263.
7. Feng, L., Cao, M., Ma, X., Zhu, Y., and Hu, C. 2012. Superparamagnetic high-surface-area Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as adsorbents for arsenic removal. *J. Hazard. Mater.* 217: 439-46.
8. Ghorbani, F., and Younesi, H. 2008. Biosorption of cadmium (II) ions by *Saccharomyces Cerevisiae* biomass from aqueous solutions. *J. Water Wastewater.* 68: 33-39. (In Persian)
9. Gupta, S.S., and Bhattacharyya, K.G. 2008. Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *J. Environ. Manage.* 87: 46-58.
10. Gupta, V.K., and Nayak, A. 2012. Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles, *Chem. Engin. J.* 180: 81-90.
11. Heidari, A., Younesi, H., and Mehraban, Z. 2009. Removal of Cd(II), Ni(II) and Pb(II) ions in an aqueous solution by chemically modified nanoporous MCM-41. *J. Water Wastewater.* 73: 25-33. (In Persian)
12. Heidari, A., Younesi, H., and Mehraban, Z. 2009. Removal of Ni (II), Cd (II) and Pb (II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica. *Chem. Engin. J.* 153: 1. 70-79.
13. Hua, M., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., and Zhang, Q. 2012. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *J. Hazard. Mater.* 211: 317-31.
14. Huang, C., and Hu, B. 2008. Silica-coated magnetic nanoparticles modified with  $\gamma$ -mercaptopropyltrimethoxysilane for fast and selective solid phase extraction of trace amounts of Cd, Cu, Hg and Pb in environmental and biological samples prior to their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* 63: 3. 437-44.
15. Jal, P.K., Patel, S., and Mishra, B.K. 2004. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. *Talanta.* 62: 1005-1028.
16. Jamil, M., Zia, M.S., and Qasim, M. 2010. Contamination of agro-ecosystem and human health hazards from wastewater used for irrigation. *J. Chem. Soc. Pak.* 32: 370-378.

17. Karimi Takanlou, L., Farzadkia, M., Mahvi, A., Esrafil, A., and Golshan, M. 2014. Assessment of cadmium ions adsorption process of wastewater magnetic iron nanoparticles synthesized. *J. Environ. Health*. 7: 2. 171-184.
18. Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., and Vander Elst, L. 2008. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations and biological applications. *Chemical Reviews*. 108: 6. 2064-110.
19. Li, Y., Wang, J., Wang, X., and Wang, J. 2012. Adsorption-desorption of Cd (II) and Pb (II) on Camontmorillonite. *J. Ind. Engin. Chem. Res.* 51: 6520-6528.
20. Mahmoud, M.E., Yakout, A.A., Abdel-Aal, H., and Osman, M.M. 2011. Enhanced biosorptive removal of cadmium from aqueous solutions by silicon dioxide nano-powder, heat inactivated and immobilized *Aspergillus ustus*. *Desalination*. 279: 291-297.
21. Motamedi, F., Moazed, H., Jafarzadeh haghhighifard, N., and Amiri, M. 2015. Kinetics and adsorption isotherms Investigated of cadmium from aqueous solutions by nano-clays. *J. Water Wastewater*. 25: 3. 118-126. (In Persian)
22. Najafi, M., Yousefi, Y., and Rafati, A. 2012. Synthesis, 13- characterization and adsorption studies of several heavy metal ions on amino-functionalized silica nano hollow sphere and silica gel. *Separation and Purification Technology*. 85: 193-205.
23. Nassar, N.N. 2012. Kinetics, equilibrium and 26- thermodynamic studies on the adsorptive removal of nickel, cadmium and cobalt from wastewater by superparamagnetic iron oxide nanoadsorbents. *Can. J. Chem. Engin.* 90: 5. 1231-38.
24. Peng, S.H., Wang, W.X., Li, X.D., and Yen, Y.F. 2004. Metal partitioning in river sediments measured by sequential extraction and biomimetic approaches. *Chemosphere*. 57: 839-851.
25. Pérez, E., Ayele, L., Getachew, G., Fetter, G., Bosch, P., Mayoral, A., and Díaz, I. 2015. Removal of chromium (VI) using nano-hydrotalcite/SiO<sub>2</sub> composite. *J. Environm. Chem. Engin.* 3: 3. 1555-1561.
26. Ranandeh Kalankesh, L., Alikhani, S., Mansuri, F., and Malakutian, M. 2015. Removing chromium from industrial wastewater using nano-particle silicon. *J. Water Wastewater*. 26: 1. 27-36. (In Persian)
27. Rathinam, A., Maharshi, B., Janardhanan, S.K., Jonnalagadda, R.R., and Nair, B.U. 2010. Biosorption of cadmium metal ion from simulated wastewaters using *Hypneavalentiae* biomass: A kinetic and thermodynamic study. *Bioresource. Technol.* 101: 5. 1466-1470.
28. Wang, X.S., Ren, J.J., Lu, H.J., Zhu, L., Liu, F., and Zhang, QQ. 2010. Removal of Ni (II) from Aqueous Solutions by Nanoscale Magnetite. *CLEAN–Soil, Air, Water*. 38: 12. 1131-36.
29. Zavar Musavi, S.H., and Lotfi, Z. 2013. Removal of nickel and cadmium from aqueous solution by magnetic nanoparticles modified. *J. Water Wastewater*. 26: 1. 2-11. (In Persian)
30. Zavvar Mousavi, S.H., Fazli, M., and Rahmani, A. 2011. Removal of cadmium from aqueous solution by nano structured Alumina. *J. Water Wastewater*. 80: 9-20. (In Persian)
31. Zhang, H., Tong, Zh., Wei, T., and Tang, Y. 2011. Removal characteristics of Zn (II) from aqueous solution by alkaline Ca-bentonite. *Desalination*. 276: 103-108.
32. Zhao, G., Wu, X., Tan, X., and Wang, X. 2011. Sorption of 3- heavy metal ions from aqueous solutions: A review. *Open Coll. Sci. J.* 4: 19-31.



Gorgan University of Agricultural  
Sciences and Natural Resources

*J. of Water and Soil Conservation, Vol. 24(4), 2017*  
<http://jwsc.gau.ac.ir>

## **Adsorption of Cadmium from aqueous solutions using modified silicon dioxide nanoparticles**

**E. Mosafer<sup>1</sup> and \*H. Rezaei<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>M.Sc. of Environmental Pollution, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources,

<sup>2</sup>Assistant Prof., Dept. of Environmental Science, Gorgan University of Agricultural Sciences  
and Natural Resources

Received: 07/09/2016; Accepted: 09/24/2017

### **Abstract**

**Background and Objectives:** Heavy metals such as cadmium causing numerous adverse effects on the aqueous solutions. So the presence of heavy metals in surface water and ground water has become a major inorganic contamination problem. There are several method to remove the heavy metals from aqueous solutions that adsorption is one of the best method. The aim of this study was to evaluate the efficiency of Silicon dioxide nanoparticles modified by 2-aminopyridin and EDTA as adsorbent for the removal of Cd<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions.

**Materials and Methods:** Silicon dioxide nanoparticles with toluene put in ultrasonic bath. Then mixture of 2-aminopyridin and EDTA with ratio of 1:1 added to primary solution. After 24 hours reflux on oil bath and 10 minutes centrifuging, sample rinsed by chloroform, ethanol and deionized water. In the end, the product prepared after drying at 100 °C for 24 hours. Experiments were conducted to study the effect of solution pH, temperature, contact time, absorbent amount and initial metal concentration. Experiment conducted in bath system with three replicate. The test solutions of various concentrations were prepared from the stock solution. The solution pH was adjust using 0.1 M HNO<sub>3</sub> and 0.1 M NaOH at the beginning of the experiment and not controlled afterwards. Solution containing adsorbate and adsorbent was taken in 250 mL capacity conical flask and agitated at 120 rpm in a shaker at predetermined time intervals. Samples putted on the centrifuge with 4000 rpm for 5 minutes. Lead ions were determined spectrophotometrically by atomic absorption spectrophotometer. Finally for determination of adsorption mechanism, adsorption isotherm models and kinetic models were studied. Results was analyzed by Excel software.

**Results:** The Results showed that, the highest uptake and optimum conditions was observed in pH=4, contact time 35 minutes and temperature 25 °C. The Analysis of Langmuir isotherm ( $R^2=0.93$ ) and Freundlich isotherm ( $R^2=0.94$ ) show that, experimental data were fitting match by both isotherm but it is more fitting match with Freundlich isotherm. Kinetic studies showed that, kinetic of adsorption according to pseudo second order equation ( $R^2=0.99$ ).

**Conclusion:** Base on the results it can conclude that, modified silicon dioxide nanoparticles could be used as a best adsorbent for the removal of heavy metals from aqueous solutions especially for the industrial wastewaters because of the cost, easy to use, renewable, suitable and environmental friendly. Comparing with other similar studies these were found to be the excellent adsorbents and can be successfully used by Industries for heavy metal removal.

**Keywords:** Heavy metals, Cadmium; Adsorption, Modified silicon dioxide nanoparticle

---

\* Corresponding Author; Email: [hassanrezaei1979@gmail.com](mailto:hassanrezaei1979@gmail.com)

