

حذف کادمیم از محلولهای آبی توسط γ -آلومینای نانو ساختاراکرم رحمانی^۳مصطفی فضلی^۲سید حسن زوار موسوی^۱

(دریافت ۸۸/۶/۱۷ پذیرش ۹۰/۲/۱۴)

چکیده

در این مطالعه از γ -آلومینای نانو ساختار به عنوان جاذب مناسب و جدید برای حذف کادمیم (II) از محلولهای آبی استفاده شد. سیستم جذبی ناپیوسته مورد استفاده قرار گرفت. مقادیر جذب تعادلی تابعی از pH محلول، دما، زمان تماس، مقدار اولیه یونهای کادمیم و مقدار جاذب است. ایزوترمهای جذب مختلفی از جمله لانگمیر، فروندلیچ و تمکین مطالعه شد. بهترین مدل تطبیق یافته با دادههای آزمایشهای تعادلی برای γ -آلومینای نانو ساختار، مدل لانگمیر بود. با بهره گیری از معادله مدل لانگمیر، حداکثر ظرفیت جذب γ -آلومینای نانو ساختار محاسبه و برابر با ۷۶/۹۲ میلی گرم بر گرم تعیین شد. مدلهای سینتیکی مختلف برای توصیف دادههای سینتیکی به کار رفتند و مدل سینتیکی شبه درجه دوم با نتایج منطبق بود. پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب Cd^{2+} مانند انرژی آزاد (ΔG^0)، آنتالپی (ΔH^0) و تغییرات آنتروپی (ΔS^0) اندازه گیری شدند و طبیعت فرایند جذب پیش بینی شد.

واژه‌های کلیدی: حذف، کادمیم، آلومینای نانو ساختار، جذب سطحی، ایزوترم، سینتیک

Removal of Cadmium from Aqueous Solution
by Nano Structured γ -AluminaSeyed Hassan Zavar Mousavi¹Mostafa Fazli²Akram Rahmani³

(Received Sep. 8, 2009 Accepted May 4, 2011)

Abstract

In this study the use of nano structured γ -alumina as a new and convince adsorbent for removal of cadmium ions from aqueous solution was investigated. The equilibrium adsorption level was determined as a function of the solution pH, temperature, contact time, initial adsorbate concentration and adsorbent doses. Adsorption isotherms of Cd(II) on adsorbents were determined and correlated with common isotherm equations such as Langmuir, Freundlich and Tempkin models. The isotherm data fitted well to the Langmuir isotherm. The maximum adsorption capacity for Cd(II) on nano structured γ -alumina was 76.92 mg g⁻¹. The adsorption kinetics was investigated and the best fit was achieved by a second-order equation. The thermodynamic parameters such as free energy (ΔG^0), enthalpy (ΔH^0) and entropy changes (ΔS^0) for the adsorption of Cd(II) were computed to predict the nature of adsorption process.

Keywords: Removal, Cadmium, Nano Structured Alumina, Adsorption, Isotherm, Kinetic.

1. Assoc. Prof. of Chemistry, Faculty of Sciences, Semnan University, Semnan
(Corresponding Author) (+98 231) 3354138 hzmousavi@semnan.ac.ir

2. Assoc. Prof. of Chemistry, Faculty of Sciences, Semnan University, Semnan

3. M.Sc. Student of Applied Chemistry, Faculty of Sciences, Semnan University, Semnan

۱- دانشیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سمنان (نویسنده مسئول)
hzmousavi@semnan.ac.ir (۲۳۱) ۳۳۵۴۱۳۸

۲- دانشیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سمنان

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی کاربردی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سمنان

۱- مقدمه

فلزات سنگین مانند سرب، مس، کادمیم، روی و نیکل از معمول‌ترین آلودگی‌های فلزی هستند که در پسابهای صنعتی به‌وفور یافت می‌شوند. این فلزات حتی در غلظتهای کم برای موجودات زنده و انسان سمی هستند [۱].

کادمیم یکی از فلزات بسیار سمی برای انسان و محیط زیست است [۲]. این عنصر به‌طور یکنواخت در پوسته زمین وجود دارد، اما ترکیبات معدنی آن تنها در مناطق ویژه‌ای از جهان یافت می‌شوند. سنگ معدن روی دارای مقادیر قابل توجهی کادمیم است. تولید کادمیم در اواخر قرن نوزدهم به‌صورت محصول جانبی در استخراج روی آغاز گردید و استفاده از این فلز در قرن اخیر، افزایش یافته است. کادمیم از آلاینده‌های مهم محیطی بوده که در تمامی اکوسیستم‌ها اعم از آب، هوا، غذا و گیاهان یافت می‌شود. کادمیم همچنین در بدن انسان تجمع یافته، باعث انهدام اریتروسیت‌ها با گلبول‌های قرمز، حالت تهوع، ازدیاد ترشح بزاق، انقباضات ماهیچه‌ای، تخریب کلیه، مشکلات ریوی مزمن و بدشکلی اسکلتی می‌شود. یون‌های کادمیم در $pH < 8$ تمایل اندکی به آبکافت دارند در صورتی‌که در $pH > 11$ تمامی یون‌های کادمیم موجود به‌صورت کمپلکس - هیدروکسو هستند.

مقدار راهنمای آب آشامیدنی پیشنهاد شده توسط سازمان سلامت جهانی^۱ و انجمن اداره (جنبش) آب آمریکا^۲ ۰/۰۵ میلی‌گرم کادمیم در لیتر است [۳]. پساب حاصل از صنایع مختلف نظیر صنایع آبکاری فلزات، باتری‌های کادمیم-نیکل، کودهای فسفاته، استخراج معادن، رنگها، تثبیت‌کننده‌ها و صنایع آلیاژی از منابع عمده مولد کادمیم در محیط زیست به‌شمار می‌روند [۴].

در حال حاضر روشهای متنوعی برای کاهش آلودگی‌های آب و خاک وجود دارد که از جمله می‌توان به روشهایی همچون فیلتراسیون، انعقادسازی، جذب سطحی، اکسیداسیون، تبادل یونی و ترسیب اشاره نمود [۵]. اما بسیاری از این روشها اغلب وقت‌گیر، دارای بهای بالا و کارایی کم هستند لذا فقط تعداد کمی از آنها برای بسیاری از آلاینده‌ها مورد قبول هستند. اغلب در بسیاری از واحدهای صنعتی از روشهای منعقدسازی و ترسیب استفاده می‌شود. اما این روشها با مشکل انهدام پسماندهای ترسیب شده، مواجه هستند. بنابراین یافتن راه‌حلی مطمئن که ضمن رفع آلودگی، کم هزینه و نسبتاً سریع باشد و اثرات جنبی آن سلامت محیط را به خطر نیندازد، بسیار حیاتی است.

در سالهای اخیر، روشهای مبتنی بر جذب سطحی به‌دلیل سادگی، دارا بودن قیمت نسبتاً ارزان و نیز مناسب و مؤثر بودن در

حذف یون‌های فلزات سنگین از پسابها بیشتر مورد توجه واقع شده است. در این روشها از یک جاذب مناسب برای حذف آلاینده‌ها استفاده می‌شود. جاذبهایی مانند کربن فعال، بنتونیت فعال شده، تفاله برگ چای، بوهمیت^۳، پوسته شلتوک، نانو آلومینای اصلاح شده و جاذبهایی مانند چیتوزان^۴، نانو مواد کربنی، بایوسالید، لیگنیت و غیره تاکنون مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۳ و ۶-۱۴].

نانوتکنولوژی توانایی به‌دست گرفتن کنترل ماده در ابعاد نانومتری و بهره‌برداری از خواص و ویژگی‌های منحصر به‌فرد این مواد است. امروزه نانوتکنولوژی نقش بسیار مهمی در پیشرفتهای علمی و فناوری کشورهای مختلف جهان داشته است. اساس این تکنولوژی بر پایه ساخت و طراحی مواد و سیستم‌هایی با ساختارهای نانو است. از ویژگی‌های اصلی نانو مواد، اندازه بسیار کوچک و دارا بودن نسبت بالای سطح به جرم است که قابلیت بهتری را برای جذب یون‌های فلزی از محلول‌های آبی فراهم می‌نماید [۱۵].

نانو آلومینا یکی از مهم‌ترین مواد سرامیکی است که به‌طور وسیعی در صنایع مختلف به‌کار برده می‌شود. از جمله خواص آن، می‌توان به مقاومت بالا در برابر عوامل شیمیایی، عملکرد عالی آن به‌عنوان کاتالیست یا پایه کاتالیستی برای بسیاری از واکنش‌های شیمیایی و نیز پایداری حرارتی بالا اشاره نمود. نانو آلومینا همچنین به‌طور گسترده در ساختمان، میکروالکترونیک، کاربردهای غشایی و تصفیه آب و پساب به‌کار می‌رود. آلومینا یک اکسید فلزی بوده و در ضمن دارای مکان‌های فعال بر روی سطح خود است که این مکان‌های فعال می‌توانند برای جذب و حذف بسیاری از یون‌ها و کاتیون‌ها از جمله کاتیون‌های فلزات سنگین در محلولهای آبی مورد استفاده قرار گیرند [۱۶].

در این مطالعه از ۷-آلومینای نانو ساختار تهیه شده با روش احتراق محلول، برای حذف یون‌های کادمیم از محلولهای آبی استفاده شد. همچنین تأثیر فاکتورهای مختلف و مؤثر در فرایند جذب مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت و معادلات مربوط به ایزوترم‌های جذب سطحی با نتایج به‌دست آمده از آزمایش‌ها مقایسه گردید.

۲- مواد و روشها

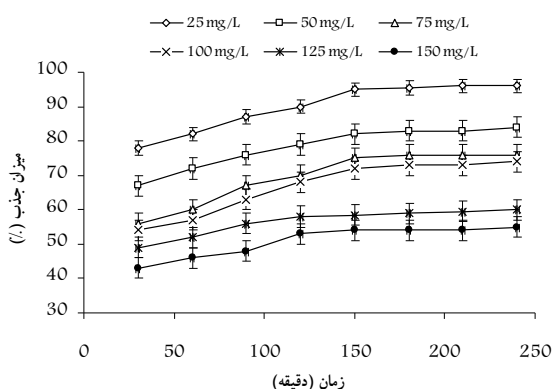
تمامی مواد شیمیایی به‌کار رفته در این تحقیق دارای خلوص بالا و تجزیه‌ای بودند. برای تهیه محلولهای استاندارد کادمیم با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر مقدار مناسبی از نمک کادمیم نیترات (II) در آب مقطر/اسید حل گردید. محلولهای با غلظت کمتر از محلول

³ Boehmite
⁴ Chitosan

¹ World Health Organization (WHO)
² American Water Works Association (AWWA)

دیگر پس از ۱۸۰ دقیقه یک تعادل بین فاز جامد و محلول مورد مطالعه به وجود می‌آید. همچنین این شکل نشان می‌دهد که در غلظت‌های کم، سرعت جذب فلز بر روی جاذب مورد مطالعه بالا بوده و در زمان‌های کوتاه نیز مقادیر بالایی از فلز توسط جاذب جذب شده است، در صورتی که در غلظت‌های بالا، زمان لازم برای حداکثر جذب افزایش می‌یابد.

مطالعات متعدد مشابهی توسط پژوهشگران برای بررسی تاثیر زمان تماس بر میزان حذف کادمیم صورت گرفته است و نتایج حاصل از آنها نیز متنوع است. به عنوان مثال زمان تماس بهینه در مطالعه حاجی آقابابایی و همکاران ۱۵ دقیقه، در مطالعه آزوآوو و همکاران ۱۲۰^۲ دقیقه، در پژوهش شاه محمدی حیدری و همکاران ۱/۵ ساعت، سرینی‌واسا راتو و همکاران ۶۰^۳ دقیقه، آلوارز-آیوسو و همکاران ۳۰^۴ دقیقه و اسریواستاوا و همکاران ۵^۵ ساعت به دست آمده است [۹ و ۱۷-۲۱].



شکل ۱- تاثیر زمان تماس بر میزان جذب کادمیم (۲ گرم در لیتر جاذب، pH=۴/۰۵، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول فلز با غلظت‌های ۰٫۲۵، ۰٫۵۰، ۰٫۷۵، ۱٫۰۰، ۱۲۵ و ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر)

۲-۳- مطالعه اثر pH

به منظور مطالعه تاثیر pH محلول آبی بر روی کارایی جاذب، ۰/۲ گرم از جاذب مورد مطالعه با ۱۰۰ میلی لیتر از محلول کادمیم ۵۰ میلی‌گرم در لیتر در pHهای مختلف بین ۳ تا ۷ مخلوط شد و پس از زمان ۱۸۰ دقیقه مقادیر جذب اندازه‌گیری گردید. نتایج این آزمایش‌ها نشان داد که مقدار جذب یون کادمیم به وسیله جاذب مورد مطالعه در pHهای کمتر از ۴/۰۵ پایین است و این موضوع به دلیل آن است که در pHهای پایین، رقابتی بین یون‌های H⁺

استاندارد، تهیه شدند. دستگاه اسپکتروفتومتری جذب اتمی شیمادزو^۱ مدل AA-680، برای اندازه‌گیری یون کادمیم استفاده شد. pH متر مدل E-632 برای سنجش pH استفاده شد.

۱-۲- جاذب

γ-آلومینای نانو ساختار با روش احتراقی محلول تهیه شد. اندازه ذرات تولید شده، ۳/۰۱ نانومتر بود. خواص سطحی γ-آلومینای نانو ساختار توسط آنالیزگر BET بررسی شد. نتایج نشان داد که γ-آلومینای نانو ساختار دارای سطح ویژه نسبتاً بالایی (۲۰۶ m²/g) است.

۲-۲- روش کار

آزمایش‌های جذب به صورت سیستم ناپیوسته انجام شد. برای این کار با توجه به نوع آزمایش و مطالعه، محلول‌های کادمیم در غلظت‌های مورد نظر با مقدار مشخصی از γ-آلومینای نانو ساختار در pH برابر ۴/۰۵ تماس داده شد. pH محلول با افزودن مقادیر لازم از اسید نیتریک و سود رقیق تنظیم شد. مخلوط محلول فلز و جاذب به مدت ۱۸۰ دقیقه تا رسیدن به تعادل تکان داده شد. سپس مخلوط سانتریفوژ و صاف شد. مقدار فلز موجود در محلول زیر صافی به وسیله دستگاه جذب اتمی تعیین شد. درصد جذب با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد

$$\% \text{Removal} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

که در این رابطه

C_f و C_i به ترتیب غلظت اولیه و نهایی کادمیم در محلول هستند. لازم به ذکر است که تمامی آزمایش‌ها حداقل سه بار تکرار گردید و میانگین داده‌ها و نتایج مورد استفاده قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۱-۳- مطالعه تاثیر زمان تماس

به منظور بررسی اثر زمان ابتدا ۰/۲ گرم از جاذب برداشته شد و با ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول کادمیم ۵۰ میلی‌گرم در لیتر مخلوط گردید و مقادیر جذب یون‌های کادمیم به وسیله جاذب در زمان‌های مختلف ثبت شد (شکل ۱). چنانچه از شکل ۱ نیز پیداست، با افزایش زمان تماس، درصد جذب افزایش می‌یابد. تعادل جذبی در زمان ۱۸۰ دقیقه حاصل می‌شود. بعد از این مدت سرعت جذب کاهش یافته و منتهی به یک منحنی صاف و ممتد می‌گردد. به عبارت

² Azouaou et al.

³ Srinivasa Rao et al.

⁴ Alvarea-Ayuso et al.

⁵ Srivastava et al.

¹ Shimadzu

کاتیون‌های اوغلو و همکاران^۱ در pH برابر ۶، حاجی آقابابایی و همکاران در pH برابر ۴/۵، دانگ و همکاران^۲ در pH برابر ۵ تا ۶، حیدری و همکاران در pH برابر ۵، پائولینو و همکاران^۳ در pH برابر ۴/۵ تا ۵/۵، فولادی فرد و همکاران در pH برابر ۴، سعیدی و همکاران در pH برابر ۵/۶ تا ۷، راتهنام و همکاران^۴ در pH=۶±۰/۳ و رانجل-پوراس و همکاران^۵ در pH برابر ۵ تا ۷ صورت گرفته است [۱۷، ۱۳، ۲۲-۲۸].

۳-۳- مطالعه اثر مقدار جاذب

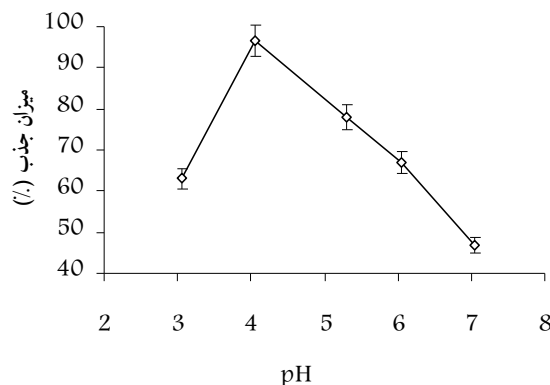
تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب کادمیم در شکل ۳ نشان داده شده است. در این آزمایش‌ها مقادیر مختلفی از ۷-آلومینای نانوساختار به وزن‌های ۰/۱ تا ۰/۵ گرم به مدت ۱۸۰ دقیقه در تماس با ۱۰۰ میلی لیتر محلول کادمیم قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که مقدار کادمیم جذب شده با افزایش میزان جاذب، افزایش می‌یابد. روشن است که با افزایش مقدار جاذب تعداد جایگاه‌های جذب قابل دسترس افزایش می‌یابد، لذا 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 ۳، تقریباً در مقدار ۰/۴ گرم از جاذب، درصد جذب به مقدار بیشینه رسیده و تغییرات درصد جذب با افزایش مقدار جاذب از ۰/۴ گرم به ۰/۵ گرم، کاهش می‌یابد و تفاوت زیادی بین این مقادیر وجود ندارد. در نتیجه مقدار ۰/۴ گرم به عنوان مقدار بهینه جاذب انتخاب شد.

مقایسه این نتیجه با سایر مطالعات صورت گرفته نشان می‌دهد که نانوالومینا از توانایی نسبتاً خوبی برای حذف کادمیم برخوردار است. مقدار جاذب بهینه حاصل از مطالعه پائولینو و همکاران ۱۰۰ میلی گرم، سعیدی و همکاران ۲ گرم در لیتر (برای جاذب گردو) و ۵ گرم در لیتر (برای جاذب بادام)، قربانی و همکاران ۱ گرم در لیتر، حاجی آقابابایی و همکاران ۲۵ میلی گرم، سمرجیان و همکاران ۱۰ گرم در لیتر، اسریواستاوا و همکاران ۱۰ میلی گرم در لیتر گزارش شده است [۱۷، ۲۱، ۲۵، ۲۶، ۲۹، ۳۰].

۳-۴- مطالعه اثر دما

دما نقش مهمی را در فرایند جذب کادمیم توسط جاذب مورد مطالعه ایفا می‌نماید زیرا واکنش‌های جذب سطحی معمولاً گرمازا هستند. بنابراین مقدار جذب سطحی با افزایش دما کاهش یافته و با

موجود در محیط و یون‌های کادمیم برای جذب شدن بر روی جاذب وجود دارد و باعث کاهش مقادیر جذب می‌گردد (شکل ۲). مقادیر جذب در pH برابر ۴/۰۵ به حداکثر مقدار خود می‌رسد. ولی بعد از آن یعنی در pH های بالاتر از ۴/۰۵ مقادیر جذب یون‌های کادمیم به وسیله جاذب مورد مطالعه، کاهش پیدا می‌کند و این موضوع نیز احتمالاً به دلیل تشکیل کمپلکس‌های محلول کادمیم است. در آب دیونیزه گونه‌های کادمیم به فرم‌های Cd^{2+} ، $Cd(OH)^+$ ، $Cd(OH)_2^0$ و $Cd(OH)_2(s)$ موجود هستند [۴]. غلظت گونه هیدرولیز شده به غلظت کادمیم و pH محلول بستگی دارد. یون‌های Cd^{2+} تنها گونه یونی حاضر در محلول در pH < ۶ هستند [۲۱]. گونه غالب Cd^{2+} در $pH > 8$ ، $Cd(OH)_2$ و در $pH < 8$ ، $Cd(OH)^+$ و Cd^{2+} است. رسوب‌دهی نقش بسزایی در حذف یون‌های Cd^{2+} در بازه قلیایی ایفا می‌کند. از سوی دیگر، احتمال رسوب‌دهی هیدروکسیدهای فلزی در حفرات و فضاهای اطراف ذرات بسیار کم است زیرا فرایند جذب از لحاظ سینتیکی سریع‌تر از فرایند رسوب‌دهی است [۴]. بنابراین می‌توان گفت که حذف Cd^{2+} در مقادیر $pH < 8$ به‌طور غالب توسط فرایند جذب کنترل می‌شود. اما می‌توان انتظار داشت که این مقدار در $pH > 8$ به‌طور قابل توجهی با رسوب هیدروکسید کادمیم افزایش یابد. با توجه به این مطالب، از آنجایی که مقصود از این بررسی تنها مطالعه اثر pH روی حذف Cd^{2+} از طریق فرایند جذب سطحی بود، لذا تنها $pH < 8$ در نظر گرفته شد.



شکل ۲- تأثیر pH بر میزان جذب کادمیم (۲ گرم در لیتر جاذب، ۱۰۰ میلی لیتر محلول فلز با غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر)

همچنین با بررسی نتایج سایر مطالعات صورت گرفته، مشاهده می‌شود که در اکثر موارد، حداکثر حذف کادمیم در محدوده pH حدود ۴ تا ۷ (اسیدی ضعیف و خنثی) روی داده است که با نتیجه این بررسی همخوانی دارد. حداکثر حذف کادمیم در بررسی‌های

¹ Katircioglu et al.

² Dong et al.

³ Paulino et al.

⁴ Rathinam et al.

⁵ Rangel-Porras et al.

است. مانند مطالعات بوپارای و همکاران^۱، مباشرپور و همکاران و سرنینی و اسارائو و همکاران [۴، ۱۹، ۳۱]. میزان جذب کادمیم در یک مورد از مطالعات نیز مستقل از دما گزارش شده است [۳۲].

۳-۵- بررسی ایزوترم جذب

امروزه برای توصیف رفتار جاذب، معادلات و ایزوترم‌های مختلفی توسعه پیدا کرده است. در این مطالعه ایزوترم‌های لانگمیر^۲، فروندلیچ^۳ و تمکین^۴ مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت و نتایج تجربی با معادلات مذکور مقایسه گردید.

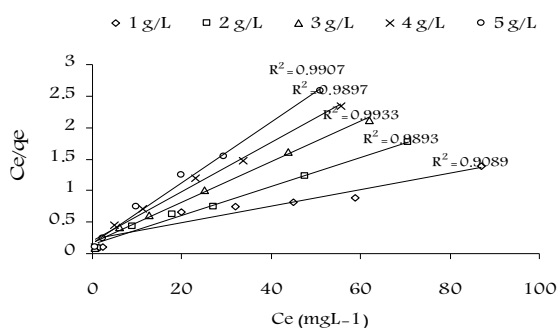
۳-۵-۱- ایزوترم لانگمیر

فرم کلی معادله‌ی لانگمیر به صورت زیر است [۳۳]

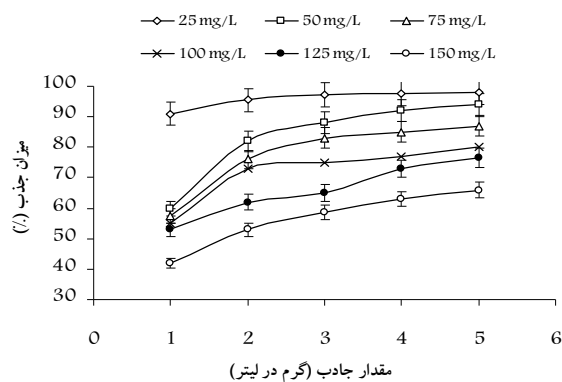
$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_e K_L} + \frac{C_e}{q_e} \quad (2)$$

که در این رابطه

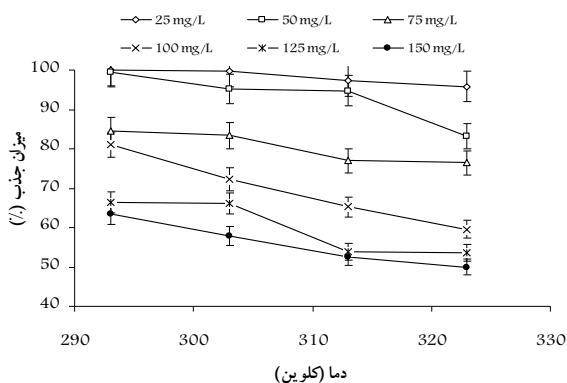
C_e غلظت تعادلی بر حسب میلی‌گرم در لیتر، q مقدار جذب فلز بر حسب میلی‌گرم بر گرم، K_L ثابت جذب بر حسب لیتر بر میلی‌گرم (در دمای معین) مربوط به انرژی جذب و q_e ظرفیت جذب بیشینه بر حسب میلی‌گرم بر گرم است. منحنی خطی C_e/q بر حسب C_e برای محاسبه موارد مذکور به کار می‌رود (شکل ۵). جدول ۱ نشان می‌دهد که معادله لانگمیر به خوبی با ایزوترم جذبی به دست آمده از نتایج و داده‌های تجربی مطابقت دارد و حداکثر جذب کادمیم توسط γ -آلومینای نانو ساختار ۷۶/۹۲ میلی‌گرم بر گرم است.



شکل ۵- منحنی ایزوترم لانگمیر برای جذب کادمیم (۱۰۰ میلی‌لیتر محلول فلز با غلظتهای ۰.۲۵، ۰.۵۰، ۰.۷۵، ۱.۰۰، ۱.۲۵ و ۱.۵۰ میلی‌گرم در لیتر، مدت زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، pH=۴/۰.۵، مقادیر مختلف جاذب (۰.۱، ۰.۳، ۰.۴ و ۰.۵ گرم در لیتر))



شکل ۳- تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب کادمیم (مدت زمان ۱۸۰ دقیقه، pH=۴/۰.۵، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول فلز با غلظتهای ۰.۲۵، ۰.۵۰، ۰.۷۵، ۱.۰۰، ۱.۲۵ و ۱.۵۰ میلی‌گرم در لیتر)



شکل ۴- تأثیر دما بر میزان جذب کادمیم (۴ گرم در لیتر جاذب، مدت زمان ۱۸۰ دقیقه، pH=۴/۰.۵، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول فلز با غلظتهای ۰.۲۵، ۰.۵۰، ۰.۷۵، ۱.۰۰، ۱.۲۵ و ۱.۵۰ میلی‌گرم در لیتر)

کاهش دما مقادیر جذب افزایش می‌یابد. برای بررسی اثر دما بر روی میزان جذب، آزمایش‌های متعددی در شرایط مشابه با آزمایش‌های قبلی و در دماهای مختلف ۲۹۳، ۳۰۳، ۳۱۳ و ۳۲۳ درجه کلوین صورت پذیرفت. منحنی تغییرات میزان جذب بر حسب دما در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل نیز مشاهده می‌شود، با افزایش دما، مقدار جذب کادمیم توسط جاذب کاهش می‌یابد که به این معنی است که فرایند جذب کادمیم بر روی جاذب، یک فرایند گرمازا است. بهبود میزان جذب با کاهش دما، پدیده‌ای است که مشخصه جذب فیزیکی است، بنابراین فرایند مورد مطالعه، جذب فیزیکی با نیروهای ضعیف واندروالس است.

برخلاف دستاورد این مطالعه که در آن جذب کادمیم روی نانوالومینا یک فرایند گرمازا بود، بررسی اکثر مطالعات صورت گرفته حاکی از گرماگیر بودن جذب کادمیم روی جاذبهای گوناگون

¹ Boparai et al.

² Langmuir Isotherm

³ Freundlich Isotherm

⁴ Temkin Isotherm

۳-۵-۲- ایزوترم فروندلیچ

فرم خطی معادله فروندلیچ به صورت زیر است [۳۴]

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

که در این رابطه

q_e مقدار جذب شده بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی یون‌های جذب‌شونده بر حسب میلی‌گرم در لیتر و K_F و n به ترتیب ثابت‌های فروندلیچ مربوط به ظرفیت و شدت جذب هستند. وقتی منحنی q_e بر حسب $\log C_e$ رسم می‌شود، یک خط راست با شیب $1/n$ و عرض از مبدأ $\log K_F$ به دست می‌آید. نتایج حاصل از داده‌های تجربی و محاسبات، بیانگر مطلوب بودن مدل ایزوترم فروندلیچ برای جذب یون‌های کادمیم بود که این نتایج در جدول ۱ ارائه شده است.

منحنی تعیین نمود. ثابت‌های محاسبه شده مربوط به ایزوترم تمکین در جدول ۱ آمده است.

مقایسه ضریب همبستگی به دست آمده از رسم منحنی‌های هر یک از ایزوترم‌ها، می‌تواند به عنوان معیار مناسبی برای بیان تطبیق داده‌های تجربی و ایزوترم‌های مذکور باشد. لذا همان‌طور که در جدول ۱ نیز مشاهده می‌گردد، ایزوترم لانگمیر نسبت به ایزوترم‌های دیگر مطابقت بیشتری با داده‌های تجربی دارد.

نتایج حاصل از بررسی جذب کادمیم روی آلومینای نانو ساختار در این مطالعه با نتایج سایر جاذبه‌های استفاده شده در مطالعات دیگر در جدول ۲ مورد مقایسه قرار گرفته است. همان‌طور که در جدول مذکور مشاهده می‌شود، آلومینای نانو ساختار حاصل از سنتز احتراقی محلول، در مقایسه با سایر جاذبه‌ها از جایگاه خوبی برخوردار است.

۳-۵-۳- ایزوترم تمکین

ایزوترم تمکین به صورت خطی زیر بیان شود [۳۵]

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (4)$$

که در این رابطه

$B_T = RT/b$ است. با استفاده از منحنی q_e بر حسب $\ln C_e$ می‌توان ثابت‌های ایزوترم B_T و K_T را به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ

۳-۶- سینتیک جذب

برای تطابق داده‌های تجربی مربوط به جذب سطحی آلاینده‌ها روی جاذبه‌ها، مدل‌های سینتیکی متفاوتی از جمله معادلات سینتیکی شبه درجه اول^۱، شبه درجه دوم^۲ و مدل سینتیکی نفوذ بین ذره‌ای^۳ گزارش شده است. در این مطالعه مقایسه‌ای بین داده‌های حاصل از نتایج آزمایش‌های تجربی با معادلات مذکور انجام شد.

¹ Pseudo-First Order Model
² Pseudo-Second Order Model
³ Intraparticle Diffusion Model

جدول ۱- نتایج و ثابت‌های ایزوترم‌های مختلف بررسی شده روی داده‌های جذب کادمیم (۱۰۰ میلی‌لیتر محلول فلز با غلظت‌های ۰.۲۵، ۰.۵۰، ۰.۷۵، ۱.۰۰، ۱.۲۵ و ۱.۵۰ میلی‌گرم در لیتر، مدت زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، pH=۴/۰۵، مقادیر مختلف جاذب (۰.۱، ۰.۳، ۰.۴ و ۰.۵ گرم در لیتر))

غلظت جاذب (گرم در لیتر)					پارامتر	ایزوترم
۵	۴	۳	۲	۱		
۲۱/۲۸	۲۵/۶۴	۳۱/۲۵	۴۵/۴۵	۷۶/۹۲	q_e	لانگمیر
۰/۲۷۲	۰/۱۹۲	۰/۱۹۴	۰/۱۴۱	۰/۰۵۷	K_L	
۰/۹۹۰	۰/۹۸۹	۰/۹۹۳	۰/۹۸۹	۰/۹۰۸	R^2	
۳/۳۴۱	۳/۱۸۸	۳/۴۰۸	۳/۲۰۰	۳/۲۷۹	n	فروندلیچ
۶/۵۹۸	۷/۱۳۳	۹/۱۶۰	۱۱/۳۹	۱۶/۰۴	K_F	
۰/۹۷۵	۰/۹۹۱	۰/۹۸۷	۰/۹۶۸	۰/۸۵۵	R^2	
۸/۰۷۳	۵/۳۷۷	۶/۰۵۵	۳/۴۸۹	۱/۸۴۹	K_T	تمکین
۳/۲۶۵	۴/۰۷۶	۴/۸۲۹	۷/۲۹۵	۱۲/۰۲	B_T	
۰/۹۷۸	۰/۹۵۷	۰/۹۶۹	۰/۹۳۳	۰/۷۷۸	R^2	

جدول ۲- مقایسه نتایج حاصل از بررسی جذب کادمیم روی آلومینای نانو ساختار در این مطالعه با نتایج سایر جاذبهای استفاده شده در مقالات

مرجع	ظرفیت جاذب (mg g ⁻¹)	جاذب
[۳۷]	۴/۵۸	¹ AM1 کره های گاما-آلومینای فعال شده
	۸/۸۵	² DS1 ماکرومتخلخل تهیه شده با روش سل-زل
	۳/۸۱	³ DS2
[۳۸]	۱۱/۴۱	بنتونیت
	۳۱/۰	اکسید آلومینیوم (آلومینا)
	۷۲/۰	اکسید فریک
[۳۹]	۱۸/۲۵	نانو سیلیکای مزومتخلخل عامل دار شده با گروه آمینی (NH2-MCM-41)
[۴۰]	۴۰/۰	سیمان
[۴۱]	۳۹/۸۴	لجن فعال مازاد تصفیه شده با پراکسید هیدروژن
	۲۰/۲	لجن فعال مازاد تصفیه نشده
مطالعه حاضر	۷۶/۹۲	آلومینای نانو ساختار (به ازای یک گرم جاذب)

¹ میکروذرات گاما آلومینای کلسینه شده (۴۰۰ درجه سلسیوس / ۲/۱ ساعت).
² ³ به ترتیب کره های خشک شده بدون MDF و با MDF.

دارد (شکل ۶، جدول ۳).

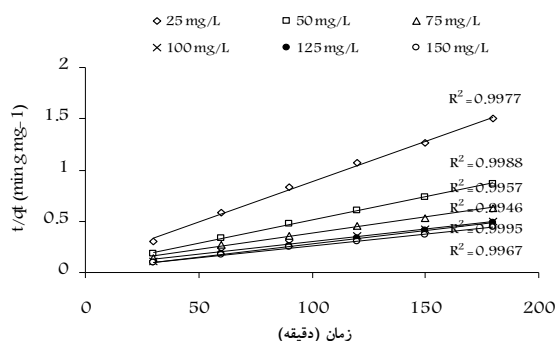
۳-۶-۳- مدل نفوذ بین ذره ای

مدل نفوذ بین ذره ای به صورت زیر نوشته می شود [۴۲]

$$q_t = K_p t^{1/2} + C \quad (۷)$$

که در این رابطه

C عرض از مبدأ و k_p ثابت سرعت نفوذ بین ذره ای بر حسب $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ است. مقادیر سینتیک جذب محاسبه شده در جدول ۳ ارائه شده اند.



شکل ۶- منحنی مدل سینتیک شبه درجه دوم برای جذب کادمیم (۲ گرم در لیتر جاذب، pH=۴/۰۵، ۱۰۰ میلی لیتر محلول فلز با غلظت ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۵ و ۱۵۰ میلی گرم در لیتر، مدت زمان تماس ۱۸۰ دقیقه)

۳-۶-۱- مدل شبه درجه اول

معادله مدل شبه درجه اول به صورت زیر است [۳۶]

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (۵)$$

که در آن

q_e ظرفیت جذب γ -آلومینای نانو ساختار در حالت تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم، q_t مقدار کادمیم جذب شده در زمان t بر حسب میلی گرم بر گرم و k_1 ثابت سرعت شبه درجه اول بر حسب min^{-1} است. مقادیر و ثابتهای محاسبه شده مربوط به مقایسه بین داده های تجربی و معادله سینتیک شبه درجه اول در جدول ۳ ارائه شده است.

۳-۶-۲- مدل شبه درجه دوم

مدل شبه درجه دوم نیز قادر است سینتیک جذب کادمیم روی

γ -آلومینای نانو ساختار را توصیف کند [۱۹]

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e} \quad (۶)$$

که در این رابطه

k_2 ثابت سرعت جذب درجه دو بر حسب $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ است. منحنی خط راست t/q_t بر حسب t برای داده های تجربی امتحان شد و نتایج آن نشان داد که این مدل سینتیک با داده های تجربی تطابق

جدول ۳- داده‌های سینتیکی محاسبه شده با مدل‌های مختلف برای کادمیم (۲ گرم در لیتر جاذب، pH=۴/۰۵، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول فلز با غلظت‌های مختلف ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱/۰، ۱/۲۵ و ۱/۵۰ میلی‌گرم در لیتر، مدت زمان تماس ۱۸۰ دقیقه)

غلظت کادمیم (میلی‌گرم در لیتر)						پارامتر	مدل سینتیکی
۱۵۰	۱۲۵	۱۰۰	۷۵	۵۰	۲۵		
۰/۰۳۲	۰/۰۲۸	۰/۰۲۹	۰/۰۲۷	۰/۰۲۳	۰/۰۲۳	k ₁	شبه درجه اول
۴۰۳/۶۴	۱۹۴/۵۴	۴۵۶/۰۴	۳۱۶/۹۶	۱۲۱/۳۳	۶۶/۳۷۰	q _e	
۰/۹۰۷	۰/۹۸۳	۰/۸۹۵	۰/۸۹۹	۰/۹۴۳	۰/۸۴۳	R ²	
۰/۰۰۰۱۲	۰/۰۰۰۱۷	۷/۶۹۱۰ ^{-۵}	۰/۰۰۰۱۴	۰/۰۰۰۲۹	۰/۰۰۰۴۹	k ₂	شبه درجه دوم
۵۰۰/۰	۵۰۰/۰	۵۰۰/۰	۳۳۳/۳	۲۵۰/۰	۱۴۲/۸	q _e	
۳۱/۲۵	۴۱/۶۷	۱۹/۲۳	۱۵/۶۲	۱۸/۱۸	۱۰/۱۰	h	
۰/۹۹۷	۰/۹۹۹	۰/۹۹۵	۰/۹۹۶	۰/۹۹۹	۰/۹۹۸	R ²	
۱۱/۵۹	۸/۳۶۹	۱۳/۱۹	۱۰/۱۵	۵/۲۰۸	۲/۹۵۴	k _p	نفوذ بین ذره‌ای
۲۵۷/۹۱	۲۶۳/۶۰	۱۹۲/۰۵	۱۵۲/۱۵	۱۳۹/۷۶	۸۰/۶۸۴	C	
۰/۹۴۷	۰/۹۴۶	۰/۹۷۵	۰/۹۸۲	۰/۹۹۳	۰/۹۸۴	R ²	

جدول ۴ داده‌های ترمودینامیکی کادمیم را ارائه می‌دهد. مقدار منفی ΔH^0 برای یون‌های کادمیم، نشان دهنده گرمازا بودن طبیعت جذب آن است. مقادیر منفی ΔG^0 هستند که این موضوع نشان دهنده آن است که فرایند جذب منجر به کاهش انرژی گیبس می‌شود. ΔG^0 منفی همچنین بیانگر امکان پذیر بودن و خودبخودی بودن جذب کاتیون‌ها است. مقادیر منفی ΔS^0 بازتاب کاهش بی‌نظمی در سطح مشترک جامد/مایع در طول جذب کاتیون روی جاذب است.

۳-۸- بررسی قابل بازیافت بودن جاذب

۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول کادمیم با غلظت ۲۵ میلی‌گرم در لیتر به ۰/۲ گرم از جاذب اضافه و مخلوط به مدت ۱۸۰ دقیقه هم زده شد. سپس مخلوط جاذب و محلول کادمیم بعد از سانتریفوژ و صاف کردن جمع‌آوری شد. میزان فلز موجود در محلول زیر صافی نیز تعیین شد. جاذب جمع‌آوری شده با ۲۰ میلی‌لیتر از HNO₃ یک مولار به مدت ۵ دقیقه هم‌زده شد. بعد از این مدت دوباره صاف شده و با آب مقطر شستشو داده شد. جاذب شسته شده به مدت یک ساعت در آون و در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس خشک شد. سپس این جاذب دوباره برای انجام آزمایش جذب کادمیم تحت شرایط مذکور در روش کار استفاده شد. میزان جذب فلز در انتهای این مرحله نیز تعیین شد. مقایسه درصد جذب کادمیم در هر دو مرحله نشان داد که ۷-آلومینای نانو ساختار قابل بازیافت و استفاده مجدد است. بنابراین می‌توان چنین گفت که مکانسیم جذب یون‌های

مقایسه مقادیر موجود در جدول ۳ نشان می‌دهد که مدل شبه درجه دوم با داده‌های تجربی بسیار تطابق دارد.

۳-۷- ترمودینامیک جذب کادمیم

ثابت تعادل ظاهری جذب (K_c) به صورت زیر تعریف می‌شود [۴۳]

$$K_c = \frac{C_{ad,eq}}{C_{eq}} \quad (۸)$$

که در این رابطه

$C_{ad,eq}$ غلظت یون فلزی روی جاذب در حالت تعادل و C_{eq} غلظت تعادلی فلز در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر است. تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG^0)، میزان خودبخودی بودن فرایند جذب را مشخص می‌کند. برای اینکه فرایند جذب قابل توجه و زیاد باشد، باید مقادیر تغییرات انرژی آزاد، منفی باشد. تغییرات انرژی آزاد گیبس جذب به صورت زیر تعریف می‌شود

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (۹)$$

که در این رابطه

R ثابت جهانی گازها برابر $8/314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ و T دمای مطلق است. K ثابت تعادلی ترمودینامیک است. مهم‌ترین مقادیر ترمودینامیکی، مانند ΔH^0 ، ΔS^0 و ΔG^0 توسط رابطه‌ی زیر باهم مرتبط می‌شوند [۴۴]

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (۱۰)$$

جدول ۴- مقادیر محاسبه شده ترمودینامیکی برای کادمیم (۴ گرم در لیتر جاذب، pH=۴/۰۵، ۱۰۰ میلی لیتر محلول فلزی با غلظت‌های مختلف ۰.۲۵، ۰.۵، ۰.۷۵، ۱.۰۰، ۱.۲۵ و ۱.۵۰ میلی گرم در لیتر، مدت زمان تماس ۱۸۰ دقیقه)

ΔH^0	ΔS^0	ΔG^0	K_c	غلظت (میلی گرم در لیتر)	دما (کلوین)
-۱۰۵۹۳۷	-۳۰۴/۱۳۷	-۱۶۸۲۴/۹	۹۹۹/۰	۲۵	۲۹۳
-۸۹۵۴۱/۸	-۲۵۹/۷۳۱	-۱۳۴۴۰/۵	۲۴۹/۰	۵۰	
-۱۲۴۰۶/۲	-۲۸/۲۴۲۰	-۴۱۳۱/۲۴	۵/۴۵۲	۷۵	
-۱۹۸۳۳/۹	-۵۵/۵۸۲۹	-۳۵۴۸/۰۹	۴/۲۹۱	۱۰۰	
-۷۸۶۰/۴۷	-۲۱/۲۰۱۵	-۱۶۴۸/۴۲	۱/۹۶۷	۱۲۵	
-۵۳۵۸/۷۱	-۱۳/۷۲۱۳	-۱۳۳۸/۳۸	۱/۷۳۲	۱۵۰	
-۱۰۵۹۳۷	-۳۰۱/۳۵۵	-۱۴۶۲۶/۵	۳۳۲/۳	۲۵	۳۰۳
-۸۹۵۴۱/۸	-۲۷۰/۶۸۰	-۷۵۲۵/۵۹	۱۹/۸۳	۵۰	
-۱۲۴۰۶/۲	-۲۷/۵۲۳۶	-۴۰۶۶/۵۱	۵/۰۲۴	۷۵	
-۱۹۸۳۳/۹	-۵۷/۴۸۲۰	-۲۴۱۶/۸۴	۲/۶۱۰	۱۰۰	
-۷۸۶۰/۴۷	-۲۰/۳۵۳۳	-۱۶۹۳/۴۲	۱/۹۵۸	۱۲۵	
-۵۳۵۸/۷۱	-۱۵/۰۳۶۱	-۸۰۲/۷۷۴	۱/۳۷۵	۱۵۰	
-۱۰۵۹۳۷	-۳۰۸/۶۵۵	-۹۳۲۸/۰۰	۳۶/۰۴	۲۵	۳۱۳
-۸۹۵۴۱/۸	-۲۶۱/۹۴۰	-۷۵۵۴/۷۱	۱۸/۲۳	۵۰	
-۱۲۴۰۶/۲	-۲۹/۵۹۵۱	-۳۱۴۲/۹	۳/۳۴۶	۷۵	
-۱۹۸۳۳/۹	-۵۸/۱۴۷۱	-۱۶۳۳/۸۲	۱/۸۷۳	۱۰۰	
-۷۸۶۰/۴۷	-۲۳/۸۲۳۷	-۴۰۳/۶۴۱	۱/۱۶۸	۱۲۵	
-۵۳۵۸/۷۱	-۱۶/۲۵۵۰	-۲۷۰/۸۸۲	۱/۱۰۹	۱۵۰	
-۱۰۵۹۳۷	-۳۰۲/۰۴۱	-۸۳۷۷/۸۴	۲۲/۶۴	۲۵	۳۲۳
-۸۹۵۴۱/۸	-۲۶۳/۹۴۲	-۴۲۸۸/۶۴	۴/۹۳۸	۵۰	
-۱۲۴۰۶/۲	-۲۸/۵۹۶۲	-۳۱۶۹/۵۸	۳/۲۵۵	۷۵	
-۱۹۸۳۳/۹	-۵۸/۱۷۲۵	-۱۰۴۴/۱۶	۱/۴۷۵	۱۰۰	
-۷۸۶۰/۴۷	-۲۱/۷۶۱۴	-۸۳۱/۵۴۳	۱/۳۶۳	۱۲۵	
-۵۳۵۸/۷۱	-۱۴/۵۶۸۵	-۶۵۳/۰۷۲	۱/۲۷۵	۱۵۰	

فروندلیج و تمکین نشان داد که داده‌های تجربی مطابقت خوبی با ایزوترم لانگمیر دارند. ظرفیت بیشینه جاذب با استفاده از مدل لانگمیر برابر با ۷۶/۹۲ میلی گرم بر گرم تعیین شد. مدل‌های سینتیکی متعددی بررسی شدند و نتایج نشان داد که مدل سینتیکی شبه درجه دوم به بهترین وجه با داده‌های تجربی همخوانی دارد. مطالعه ترمودینامیکی صورت گرفته روی جذب کادمیم نشان داد که فرایند جذب کادمیم روی γ -آلومینای نانو ساختار، گرم‌آزا و خودبخودی است. با توجه به این گزارش‌ها، γ -آلومینای نانو ساختار توانایی بالایی برای جذب کادمیم از محلول‌های آبی دارد و از آن می‌توان به‌منظور جذب کادمیم از آبها و پسابهای آلوده استفاده کرد.

۵- قدردانی

این تحقیق با حمایت‌های مالی معاونت محترم پژوهشی و نیز دفتر استعدادهای درخشان دانشگاه سمنان انجام گرفته است که به این‌وسیله از آنها تشکر و قدردانی می‌گردد.

کادمیم بر روی جاذب مورد نظر به‌صورت فیزیکی است. زیرا جذب فیزیکی برگشت پذیر و جذب شیمیایی برگشت ناپذیر است. در ضمن با تعبیه کردن یک محل دفن^۱ مناسب می‌توان مقادیر بسیار کم جاذب را پس از عمل تصفیه دفع نمود. لازم به‌ذکر است که حجم ضایعات ایجاد شده در روش پیشنهادی با توجه به کارایی بسیار بالایی آن برای حذف فلزات سنگین در مقایسه با سایر روشهای معمول بسیار کم است.

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه تأثیر عوامل مختلف از جمله pH، غلظت محلول اولیه، مقدار جاذب، زمان تماس و دما، بر جذب کادمیم روی γ -آلومینای نانو ساختار بررسی شد. بیشترین مقدار جذب در pH برابر با ۴/۰۵ انجام گرفت. مقدار بهینه‌ی جاذب و زمان تماس به‌ترتیب ۴ گرم در لیتر و ۱۸۰ دقیقه به‌دست آمد. داده‌های تعادلی و تجربی از بین ایزوترم‌های مختلف بررسی شده مانند لانگمیر،

¹ Land fill

- 1- Sheng, P.X., Ting, Y-P., Chen, J.P., and Hong, L. (2004). "Sorption of Lead, Copper, Cadmium, Zinc, and Nickel by marine algal biomass: Characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms." *J. Colloid. Interf. Sci.*, 275 (1), 131-141.
- 2- El-Sherif, I.Y., Ashmawy, A., and Badr, S. (2008). "Biosorption of Cadmium and Nickel by Nile water algae." *J. Appl. Sci. Res.*, 4(4), 391-396.
- 3- Mohan, D., and Singh, K.P. (2002). "Single- and multi-component adsorption of Cadmium and Zinc using activated carbon derived from bagasse—an agricultural waste." *J. Water Res.*, 36 (9), 2304-2318.
- 4- Mobasherpour, I., Salahi, E., and Pazouki, M. (2011). "Removal of divalent cadmium cations by means of synthetic nano crystallite hydroxyapatite." *J. Desalination*, 266 (1-3), 142-148.
- 5- O'Connell, D.W., Birkinshaw, C., and O'Dwyer, T.F. (2008). "Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose." *J. Bioresource Technol.*, 99 (15), 6709-6724.
- 6- Özcan, A.S., and Özcan, A. (2004). "Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite." *J. Colloid. Interf. Sci.*, 276 (1), 39-46.
- 7- Ahluwali, S. S., and Goyal, D.(2005). "Removal of heavy metals by waste tea leaves from aqueous solution." *J. Eng. Life Sci.*, 5, 158-162.
- 8- Granados-Correa, F., and Jiménez-Becerril, J. (2009). "Chromium (VI) adsorption on boehmite." *J. Hazard. Mater.*, 162 (2-3), 1178-1184.
- 9- Shahmohammadi, Z., Moazed, H., Jafarzadeh, H.N., and Haghghat Jou, P. (2008). "Removal of low concentration of cadmium from water using improved rice husk." *J. of Water and Wastewater*, 67, 27-33. (In Persian)
- 10- Ezoddin, M., Shemirani, F., Abdi, Kh., Khosravi Saghezchi, M., and Jamali, M. R. (2010). "Application of modified nano-alumina as a solid phase extraction sorbent for the preconcentration of Cd and Pb in water and herbal samples prior to flame atomic absorption spectrometry determination." *J. Hazard. Mater.*, 178 (1-3) 900-905.
- 11- Geng, B., Jin, Z., Li, T., and Qi, X. (2009). "Kinetics of hexavalent chromium removal from water by chitosan-Fe⁰ nanoparticles." *J. Chemosphere*, 75 (6), 825-830.
- 12- Ruparelia, J.P., Duttagupta, S.P., Chatterjee, A.K., and Mukherji, S. (2008). "Potential of carbon nanomaterials for removal of heavy metals from water." *J. Desalination*, 232 (1-3), 145-156.
- 13- Fouladi Fard, R., Azimi, A., and Nabi Bidhendi, Gh. (2008). "Cadmium biosorption in a batch reactor using excess municipal sludge powder." *J. of Water and Wastewater*, 67, 2-8. (In Persian)
- 14- Pehlivan, E., and Arslan, G. (2007). "Removal of metal ions using lignite in aqueous solution Low cost biosorbents." *J. Fuel. Process. Technol.*, 88 (1), 99-106.
- 15- Banerjee, S.S., and Chen, D-H. (2007). "Fast removal of copper ions by gum Arabic modified magnetic nano-adsorbent." *J. Hazardous Materials*, 147 (3), 792-799.
- 16- Ngomsik, A-F., Bee, A., Draye, M., Cote, G., and Cabuil, V. (2005). "Magnetic nano- and microparticles for metal removal and environmental applications." *J. of Chimie.*, 8 (6-7), 963-970.
- 17- Hajiaghababaei, L., Badieli, A., Ganjali, M.R., Heydari, S., Khaniani, Y., and Mohammadi Ziarani, G. (2011). "Highly efficient removal and preconcentration of lead and cadmium cations from water and wastewater samples using ethylenediamine functionalized SBA-15." *J. of Desalination*, 266, 182-187.
- 18- Azouaou, N., Sadaoui, Z., Djaafri, A., and Mokaddem, H. (2010). "Adsorption of Cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics." *J. Hazard. Mater.*, 184 (1-3), 126-134.

- 19- Srinivasa Rao, K., Roy Chaudhury, G., and Mishra, B. K. (2010). "Kinetics and equilibrium studies for the removal of cadmium ions from aqueous solutions using Duolite ES 467 resin." *J. Miner. Process*, 97, 68-73.
- 20- Alvarez-Ayuso, E., and Garcia-Sánchez, A. (2007). "Removal of cadmium from aqueous solutions by playgorskite." *J. Hazard. Mater.*, 147 (1-2), 594-600.
- 21- Srivastava, V.C., Mall, I.D., and Mishra, I. M. (2006). "Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash." *J. of Chem. Eng.*, 117 (1), 79-91.
- 22- Katircioglu, H., Aslim, B., Rehber Türker, A., Atıcı, T., and Beyath, Y. (2008). "Removal of Cadmium(II) ion from aqueous system by dry biomass, immobilized live and heat-inactivated *Oscillatoria sp.* H1 isolated from freshwater (Mogan Lake)." *J. Bioresource Technol.*, 99 (10), 4185-4191.
- 23- Dong, L., Zhu, Z., Ma, H., Qiu, Y., and Zhao, J. (2010). "Simultaneous adsorption of lead and cadmium on MnO₂-loaded resin." *J. Environ. Sci.*, 22 (2), 225-229.
- 24- Younesi, H., and Mehraban, Z. (2010). "Removal of Cd(II), Ni(II), and Pb (II) ions in an aqueous solution by chemically modified nanoporous MCM-41." *J. of Water and Wastewater*, 73, 25-33. (In Persian)
- 25- Paulino, A.T., Belfiore, L.A., Kubota, L.T., Muniz, E.C., and Tambourgi, E.B. (2011). "Efficiency of hydrogels based on natural polysaccharides in the removal of Cd²⁺ ions from aqueous solutions." *J. of Chem. Eng.*, 168 (1), 68-76.
- 26- Saeedi, M., Jamshidi, A., Abessi, Absi, O., and Bayat, J. (2009). "Removal of dissolved Cadmium by adsorption onto walnut and almond shell charcoal: Comparison with granular activated carbon (GAC)." *J. of Water and Wastewater*, 70, 16-22. (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 *Hypnea valentiae* biomass: A kinetic and thermodynamic study." *J. Bioresource Technol.*, 101 (5), 1466-1470.
- 28- Rangel-Porras, G., García-Magno, J.B., and González-Muñoz, M.P. (2010). "Lead and cadmium immobilization on calcitic limestone materials." *J. of Desalination*, 262 (1-3), 1-10.
- 29- Ghorbani, F., and Younesi, H. (2009). "Biosorption of Cadmium (II) ions by *saccharomyces cerevisiae* biomass from aqueous solutions." *J. of Water and Wastewater*, 68, 33-39. (In Persian)
- 30- Semerjian, L. (2010). "Equilibrium and kinetics of cadmium adsorption from aqueous solutions using untreated *Pinus halepensis* sawdust." *J. Hazard. Mater.*, 173 (1-3), 236-242.
- 31- Boparai, H.K., Joseph, M., and O'Carroll, D.M. (2011). "Kinetics and thermodynamics of Cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles." *J. Hazard. Mater.*, 186 (1), 458-465.
- 32- Barka, N., Abdennouri, M., Boussaoud, A., and E.L. and Makhfouk, M. (2010). "Biosorption Characteristics of Cadmium(II) on to *Scolymus hispanicus L.* as low-cost natural biosorbent." *J. of Desalination*, 258 (1-3), 66-71.
- 33- Elouear, Z., Bouzid, J., Boujelben, N., Feki, M., Jamoussi, F., and Montiel, A. (2008). "Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock." *J. Hazard. Mater.*, 156 (1-3), 412-420.
- 34- Jain, C.K., Singhal, D.C., and Sharma, M.K. (2004). "Adsorption of zinc on bed sediment of river hindon: Adsorption models and kinetics." *J. Hazard. Mater.*, 114 (1-3), 231-239.
- 35- Şeker, A., Shahwan T., Eroğlu, A.E., Yılmaz, S., Demirel, Z., and Conk Dalay, M. (2008). "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 (1-3), 973-980.
- 36- El Nemr, A. (2009). "Potential of pomegranate husk carbon for Cr(VI) removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies." *J. Hazard. Mater.*, 161 (1), 132-141.

- 37- De Faria, Jr.C.L.L., De Oliveira, T.K.R., Dos Santos, V.L., Rosa, C.A., Ardisson, J. D., De Almeida Macêdo, W.A., and Santos, A. (2009). "Usage of the sol-gel process on the fabrication of macroporous adsorbent activated-gamma alumina spheres." *Micropor. Mesopor. Mat.*, 120 (3), 228-238.
- 38- Babel, S., and Kurniawan, T.A. (2003). "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water." *J. Hazard. Mater.*, 97 (1-3), 219-243.
- 39- Heidari, A., Younesi, H., and Mehraban, Z. (2009). "Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by aminofunctionalized mesoporous and nano mesoporous silica." *J. Chem. Eng.*, 153 (1-3), 70-79.
- 40- Bhatnagar, A., and Minocha, A. K. (2009). "Utilization of industrial waste for cadmium removal from water and immobilization in cement." *J. Chem. Eng.*, 150 (1), 145-151.
- 41- Shams Khorramabadi, Gh., Darvishi Cheshmeh Soltani, R., and Jorfi, S. (2010). "Cd(II) adsorption using water sludge from a municipal wastewater treatment system." *J. of Water and Wastewater*, 73, 57-62. (In Persian)
- 42- Colak, F., Atar, N., and Olgun, A. (2009). "Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies." *J. Chem. Eng.*, 150 (1), 122-130.
- 43- Aksu, Z. (2002). "Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of Nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*." *J. Process Biochem.*, 38 (1), 89-99.
- 44- Madaeni, S.S., and Salehi, E. (2009). "Adsorption of cations on nanofiltration membrane: Separation mechanism, isotherm confirmation and thermodynamic analysis." *J. Chem. Eng.*, 150 (1), 114-121.