

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و دوم، شماره یک، فروردین ماه ۹۹

## ارزیابی عمل کرد نانو ذرات دی اکسید منگنز ( $MnO_2$ )

### در حذف کادمیم از محلول های آبی

سید مهدی حسینی فرد<sup>۱\*</sup>

[hosseini\\_mehdi88@yahoo.com](mailto:hosseini_mehdi88@yahoo.com)

هادی قربانی<sup>۲</sup>

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۳/۰۳

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۱/۱۷

#### چکیده

**زمینه و هدف:** امروزه از فلزات سنگین در بسیاری از صنایع و تکنولوژی های مهم استفاده می شود که نتیجه آن تولید پساب های صنعتی آلوده و مضر برای سلامتی انسان و محیط زیست است. این پژوهش با هدف بررسی کارایی حذف کادمیم از محلول های آبی با استفاده از جاذب مناسب و جدید نانو ذرات دی اکسید منگنز بود.

**روش بررسی:** ابتدا نانو ذرات دی اکسید منگنز به روش ترسیب الکتروشیمیایی کاتدی سنتز گردید و تاثیر پارامترهای pH، زمان تماس، غلظت نانو ذرات و اثر غلظت اولیه بر فرآیند جذب کادمیم در سیستم ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. جهت تعیین ویژگی های نانو ذرات دی اکسید منگنز، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) و دستگاه طیف سنج مادون قرمز (FTIR) استفاده گردید. ایزوترم های جذب لانگمیر و فرندلیچ و نیز سینتیک های جذب کادمیم بر روی جاذب نانو ذرات دی اکسید منگنز بر اساس مدل های هو و همکاران و لاگرگرن بررسی شد.

**یافته ها:** تصاویر تولیدی با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که اندازه این ذرات ۳۰ تا ۵۰ نانومتر است. نتایج نشان داد که با افزایش pH، درصد حذف و ظرفیت جذب کادمیم افزایش یافت و به حداکثر خود یعنی ۵۴/۸ درصد رسید. افزایش زمان تماس باعث افزایش راندمان جذب شد. در بررسی ایزوترم های جذب، داده های آزمایشی از مدل لانگمیر تبعیت کردند. ظرفیت جذب لانگمیر ۴۲/۰۱۶ میلی گرم بر گرم به دست آمد. هم چنین داده های به دست آمده در این تحقیق برای جاذب نشان داد که جذب کادمیم از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می کند.

**بحث و نتیجه گیری:** نتایج این مطالعه نشان داد که استفاده از نانو ذرات دی اکسید منگنز به عنوان یک روش مناسب با پتانسیل بالا در حذف کادمیم از محلول های آبی می باشد.

**واژه های کلیدی:** حذف کادمیم، محلول های آبی، نانو ذرات دی اکسید منگنز، سنتز الکتروشیمیایی

۱ - دانشجوی دکتری مهندسی محیط زیست، دانشکده عمران، دانشگاه صنعتی شاهرود

۲ - دانشیار گروه مهندسی آب و خاک، دانشگاه صنعتی شاهرود

## Evaluation of the Efficiency of Manganese Dioxide Nano-particles (MnO<sub>2</sub>) in Cadmium Removal from Aqueous Solutions

Seyed Mehdi Hosseinifard<sup>1\*</sup>

[hosseini\\_mehdi88@yahoo.com](mailto:hosseini_mehdi88@yahoo.com)

Hadi Ghorbani<sup>2</sup>

Accepted: 2016.05.23

Received: 2016.05.04

### Abstract

**Background:** Today, heavy metals are used in many important industries and technologies, which result in the production of polluted industrial effluents that are harmful to human health and the environment. The aim of this study was to investigate the efficiency of cadmium removal from aqueous solutions using a suitable new adsorbent for manganese dioxide nanoparticles.

**Methods:** In order to do this, manganese dioxide nanoparticles were synthesized using cathode electrochemical deposition method and the effect of pH, contact time, MnO<sub>2</sub> concentration and cadmium concentration on cadmium removal efficiency were investigated in a batch system. Scanning electron microscope (SEM), XRD and FT-IR were used to identify the characterization of synthesized manganese dioxide nanoparticles.

**Results and Discussion:** SEM results showed that the diameters of the particles were 30 to 50 nm. The other results showed that the optimum pH value for adsorption was 7. Contact time enhancement and the concentration adsorbent are omitted because they make the efficiency boost. The adsorption capacity increased and the adsorption efficiency slightly increased with increasing concentration of cadmium and reducing the concentration adsorbent. Experimental data were shown the best to follow Langmuir model. Langmuir adsorption capacity, was found to be 42/016 mgg<sup>-1</sup>. The results also showed that the absorption of cadmium was obeyed from pseudo-second-order kinetic model. The overall results showed that the use of manganese dioxide nanoparticles was a suitable method with high potential for removal of cadmium from aqueous solutions.

**Keywords:** Cadmium Removal, Aqueous Solutions, MnO<sub>2</sub> Nanoparticles, Electrochemical Synthesis.

---

1 - Ph.D. Student of Environmental engineering, Department of Environmental Engineering, Faculty of Civil Engineering., Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

2 - Associate Prof., Department of Water and Soil Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

## مقدمه

های سازگار با محیط زیست است که در سال های اخیر به عنوان عامل موثر در حذف فلزات سنگین از آب و فاضلاب مورد توجه پژوهش گران قرار گرفته است (۶). مطالعات اخیر نشان می دهد که نانو ذرات دی اکسید منگنز نقش موثری در حذف فلزات سنگین از محلول های آبی با توجه به ظرفیت جذب بالا و انتخاب پذیری آن ها داشته است (۷). در تحقیقی از رزین پوششی نانو ذرات دی اکسید منگنز در حذف کادمیم و سرب استفاده شده است. در بررسی های ایزوترم جذب نتایج از مدل لانگمیر پیروی کردند و حداکثر ظرفیت جذب سرب و کادمیم به ترتیب ۸۰/۶۴ و ۲۱/۴۵ میلی گرم بر گرم تعیین شد و بیش ترین درصد حذف در pH بین ۵ تا ۶ رخ داده است (۸). در پژوهشی از نانو شیت های دی اکسید منگنز برای جذب مس و سرب استفاده شد که نتایج از ایزوترم جذب لانگمیر تبعیت کردند (۹). از طرفی در پژوهشی از نانو ذرات دی اکسید منگنز عامل دار شده با نانو لوله های چند جداره کربنی برای حذف کادمیم استفاده کرد. نتایج نشان داد که زمان تماس ۱۵۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل می باشد (۱۰). هدف از این پژوهش سنتز نانو ذرات دی اکسید منگنز ( $MnO_2$ ) به روش ترسیب الکتروشیمیایی کاتدی و تعیین اثر pH، زمان تماس، مقدار نانو ذرات و غلظت اولیه کادمیم بر راندمان و ظرفیت جذب کادمیم توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز از محلول های آبی بوده است.

## مواد و روش ها

## سنتز نانو ذرات دی اکسید منگنز

در این مطالعه از روش ترسیب الکتروشیمیایی کاتدی (با تولید الکتروشیمیایی باز در سطح کاتد) برای سنتز نانو ذرات دی اکسید منگنز ( $MnO_2$ ) استفاده گردید (۱۱). بدین منظور ابتدا نمک نیترات منگنز ( $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ) ساخت شرکت مرک آلمان به عنوان الکترولیت در فرآیند ترسیب با غلظت ۰/۰۰۵ مولار انتخاب شد. فرآیند ترسیب از محلول های نیتراتی منگنز تحت دانسیته ی جریانی ۲ میلی آمپر بر سانتی متر مربع و دمای ۲۵

در حال حاضر فلزات سنگین در بسیاری از صنایع و فناوری های مهم مورد استفاده قرار می گیرد که نتیجه آن تولید پساب های صنعتی آلوده، سمی و مضر برای سلامتی انسان و محیط زیست است. یون های فلزات سنگین در محیط زیست قابلیت تجمع زیستی دارند و در طول زنجیره غذایی نیز بزرگ نمایی زیستی دارند، بنابراین اثر سمیت آن ها در جانوران سطوح بالاتر غذایی، بیش تر نمود پیدا می کند (۱). کادمیم<sup>۱</sup> فلزی غیر ضروری بوده که در غلظت های پایین بسیار سمی است. سمیت کادمیم ناشی از اتصال به گروه های سولفیدریل پروتیین و شکسته شدن تک رشته DNA است (۲). موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران مقدار مجاز کادمیم را در آب آشامیدنی شبکه ۰/۰۰۳ میلی گرم در لیتر اعلام کرده است (۳).

روش های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از آب و فاضلاب وجود دارد. از مهم ترین روش هایی که برای این منظور استفاده می شوند، می توان به رسوب دهی شیمیایی<sup>۲</sup>، تعویض یونی<sup>۳</sup>، اسمز معکوس<sup>۴</sup>، فیلتراسیون غشایی<sup>۵</sup>، استخراج با حلال<sup>۶</sup> و جذب<sup>۷</sup> اشاره کرد که از معایب این روش ها انجام فرآیندهای پیش تصفیه برای حذف مواد معلق، پرهزینه و وقت گیر بودن است (۴). یکی از راه حل های اصلی برای رفع نواقص روش های متداول تصفیه، استفاده از فناوری نانو است. نانو تکنولوژی فرآیندی است که در جلوگیری از آلودگی، شناسایی، اندازه گیری و تصفیه آلاینده ها نقش اصلی ایفا می کند. ذرات نانو به دلیل داشتن اندازه های کوچک، سطح مقطع زیاد، شکل کریستالی و نظم شبکه ای منحصر به فرد و در نتیجه واکنش پذیری زیاد می توانند برای تصفیه و تبدیل آلاینده ها به مواد بی ضرر و کم ضررتر استفاده شوند (۵). فرآیند جذب به وسیله نانو ذرات فلزی یکی از فناوری

- 1- Cadmium
- 2- Chemical Precipitation
- 3- Ion Exchange
- 4- Reverse Osmosis
- 5- Membrane Filtration
- 6- solvent extraction
- 7- Adsorption

تنظیم شد. در انتها درون هر ظرف ۰/۰۵ گرم ریخته شد. سپس هر یک از ظروف آزمایش بر روی دستگاه لرزاننده با سرعت ۱۶۰ دور در دقیقه به مدت ۱۲۰ دقیقه قرار گرفت.

اثر زمان تماس بر حذف کادمیم توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز، در زمان های ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه در ظروف ۱۰۰ میلی لیتری ریخته شد. غلظت کادمیم ۱۰ میلی گرم در لیتر در نظر گرفته شد.

به منظور تعیین میزان بهینه نانو ذرات برای حذف کادمیم از محلول های آبی، غلظت های ۰،۰۰۳، ۰،۰۰۵، ۰،۰۱۰ و ۰،۰۱۲ گرم در نظر گرفته شد. هم چنین در این آزمایش pH برابر ۷ و زمان تماس برابر ۱۲۰ دقیقه در نظر گرفته شد.

برای تعیین اثر غلظت های مختلف کادمیم بر فرآیند جذب، آزمایش های ناپیوسته در ظروف ۱۰۰ میلی لیتری با غلظت های ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۷۵ میلی گرم در لیتر کادمیم در زمان ۱۲۰ دقیقه و pH برابر ۷ انجام شد. میزان جذب ۰،۰۱۲ گرم در نظر گرفته شد.

در طول زمان واکنش، ظرف بر روی دستگاه لرزاننده با سرعت ۱۶۰ دور در دقیقه، قرار گرفت. پس از انجام آزمایش، نانو ذرات دی اکسید منگنز واکنش یافته با آلاینده با استفاده از سانتریفیوژ از محلول جدا گردید. در انتها محلول بدست آمده جدا شده و میزان کادمیم موجود در آن توسط دستگاه جذب اتمی مدل Analyst 100 قرائت شد.

درصد حذف فلز سنگین کادمیم از رابطه (۱) و ظرفیت جذب تعادلی آن توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز از رابطه (۲)، به دست می آید:

$$R = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q = \frac{(c_0 - c_e)v}{m} \quad (2)$$

درجه سانتی گراد در هر دو طرف کاتد ورق استیل (با مشخصات ۳۱۶L، ۱۰ سانتی متر در ۵ سانتی متر در ۰/۳ میلی متر) تحت حالت گالوانو استات انجام شد. سپس بسترهای کاتدی که محصول هیدروکسیدی روی آن ترسیب شده بود از الکترولیت خارج و به مدت ۴۸ ساعت در دمای آزمایش گاه (۲۵ درجه سانتی گراد) خشک شدند، در ادامه رسوبات هیدروکسیدی از سطح کاتد تراش داده شد. سپس در اثر عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت، هیدروکسید ترسیب شده به دی اکسید منگنز تبدیل گردید. در نهایت، نمونه اکسیدی به دست آمده برای مشخصه یابی استفاده شد. برای تعیین خصوصیات نانو ذرات دی اکسید منگنز تولیدی از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱</sup>، دستگاه پراش نگار اشعه ایکس<sup>۲</sup> و طیف سنج مادون قرمز<sup>۳</sup> استفاده گردید.

#### آزمایش های جذب

در این پژوهش نانو ذرات دی اکسید منگنز به صورت روزانه سنتر و مورد استفاده قرار گرفت. تمام آزمایش های جذب در سیستم ناپیوسته انجام گردید. محلول استاندارد با افزودن ۲/۷۴۴ گرم نیترات کادمیم (Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O) در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر و تولید محلول ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر تهیه شد. سپس از طریق رقیق کردن محلول استاندارد، محلول های کادمیم با غلظت های مختلف تهیه شد. کلیه آزمایش ها در دمای محیط ۲۲±۲ درجه سلسیوس انجام گرفت. pH محلول با HCL و NaOH ۰/۱ مولار تنظیم گردید. حذف کادمیم از محلول های آبی، توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز در شرایط مختلف میزان جذب و غلظت های اولیه کادمیم بررسی شد.

برای بررسی اثر pH بر حذف کادمیم، محلول کادمیم با غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر تهیه شد و درون بالن های ۱۰۰ میلی لیتری به عنوان ظرف واکنش، ریخته شد. سپس pH محلول با استفاده از HCL و NaOH ۰/۱ مولار بر روی ۳، ۴، ۵، ۶ و ۷

- 1- Scanning Electron Microscopy
- 2- X-ray Diffraction
- 3- Fourier Transform Infrared

معادله سینتیک شبه مرتبه دوم<sup>۳</sup>

در معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم، میزان سرعت جذب مطابق معادله (۵) متناسب با مجذور سایت های خالی است (۱۳).

$$\frac{dq_t}{dt} = -k_2(q_e - q_t)^2 \quad (۵)$$

با گرفتن لگاریتم از معادله (۵) معادله شبه مرتبه دوم (هو<sup>۴</sup>) ایجاد می شود.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (۶)$$

در این روابط  $k_2$  ثابت سرعت شبه مرتبه دوم بر حسب گرم بر میلی گرم در دقیقه می باشد.

## ایزوترم های جذب سطحی

منحنی هم دمای جذب، رابطه تعادلی بین غلظت جذب شونده در فاز سیال ( $C_e$ ) و غلظت جذب شده بر ذرات جامد ( $q_e$ ) در دمای مشخص است.

ایزوترم تعادلی لانگمیر<sup>۵</sup>

ساده ترین تئوری برای جذب سطحی تک لایه ای مدل لانگمیر است که در سال ۱۹۱۶ ارایه شده است. در مدل لانگمیر فرض می شود: جذب بر روی مکان ها به صورت هموزن انجام می شود، جذب به صورت تک لایه می باشد (۱۴). مولکول ها بر روی مکان های سطحی کاملا مشخص جذب می شوند. هر مکان تنها قادر به جذب یک مولکول جذب شونده می باشد (۱۵). معادله لانگمیر مطابق معادله (۷) به صورت زیر بیان می شود (۱۶):

R درصد حذف (راندمان حذف) کادمیم، q ظرفیت جذب یا مقدار یون جذب شده بر حسب میلی گرم بر گرم،  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی کادمیم بر حسب میلی گرم در لیتر، m جرم جاذب بر حسب گرم و V حجم محلول بر حسب لیتر است.

## معادلات سینتیک جذب سطحی

یکی از مهم ترین عوامل برای طراحی سیستم جذب (جهت تعیین زمان اقامت ماده جذب شونده و ابعاد راکتور)، پیش بینی سرعت فرآیند جذب می باشد که توسط سینتیک سیستم کنترل می شود. سینتیک جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب بستگی دارد که مکانیزم جذب را تحت تاثیر قرار می دهد.

معادله سینتیک شبه مرتبه اول<sup>۱</sup>

در معادله سینتیکی شبه مرتبه اول، سرعت جذب مطابق معادله (۳) متناسب با سایت های خالی است (۱۲).

$$\frac{dq_t}{dt} = -k_1(q_e - q_t) \quad (۳)$$

با گرفتن لگاریتم از معادله (۳)، معادله شبه مرتبه اول که به معادله لاگرگرن<sup>۲</sup> نیز معروف است ایجاد می شود.

$$(q_e - q_t) = \text{Log} q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (۴)$$

که در این روابط  $q_e$  ظرفیت جذب در حالت تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم،  $q_t$  ظرفیت جذب در زمان t بر حسب میلی گرم بر گرم،  $k_1$  ثابت سرعت شبه مرتبه اول بر حسب یک بر دقیقه و t زمان بر حسب دقیقه می باشد.

3 - pseudo-second-order kinetic equation

4 - Ho

5 - Langmuir isotherm

1 - pseudo-first-order kinetic equation

2 - Lagergren

## یافته ها و بحث

## ویژگی های نانو ذرات دی اکسید منگنز

شکل (۱) تصویر نانو ذرات مورد استفاده توسط دستگاه SEM را نشان می دهد. این شکل نشان می دهد نانو ذرات دی اکسید منگنز شکل نانو ذره ای دارد که حالت تجمعی داشته و کاملا به هم چسبیده هستند. اندازه نانو ذرات مشاهده شده در محدوده ۳۰ تا ۵۰ نانومتر می باشد. شکل (۲) الگوی XRD را نشان می دهد. پیک های مشاهده شده در این طیف ها، با فاز  $\alpha$  و  $\gamma$  دی اکسید منگنز مطابقت دارد. در الگوی XRD هیچ گونه پیکی مربوط به هیدروکسید یا نیترات درج شده دیده نمی شود که بیان گر حذف کامل آب ساختاری و یون های نیترات در طول عملیات حرارتی است. به طور کلی می توان گفت که دی اکسید منگنز تهیه شده در این روش دارای دو فاز غالب  $\alpha$  و  $\gamma$  می باشد (۱۸ و ۱۹). برای شناسایی بهتر محصولات سنتزی و تایید نتایج حاصل از XRD، از نمونه های سنتزی در محدوده ۴۰۰ تا  $4000 \text{ cm}^{-1}$  طیف FT-IR گرفته شد. شکل (۳) طیف FT-IR مربوط به نانو ذرات دی اکسید منگنز را نشان می دهد. نکات مهم موجود در این طیف عبارتند از این که، پیک های مشاهده شده در  $3445 - 3460 \text{ cm}^{-1}$  و  $1630 - 1640 \text{ cm}^{-1}$  وجود آب سطحی در این نمونه ها را تایید می کند. عدم وجود پیک های مربوط به ارتعاشات گروه نیترات در محدوده  $1385 - 1390 \text{ cm}^{-1}$  حاکی از خارج شدن کامل نیترات در اثر عملیات حرارتی است. پیک های مشاهده شده در  $1520 - 1530 \text{ cm}^{-1}$  و  $1395 - 1410 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه کربنات است که احتمالا از طریق هوا توسط نمونه ها (واکنش هیدروکسید با  $\text{CO}_2$  هوا) جذب شده اند. پیک های مشاهده شده در  $560 - 580 \text{ cm}^{-1}$  به مد ارتعاشی Mn-O-Mn مربوط بوده و تاییدی بر اکسید بودن این نمونه ها است (۲۰).

$$q_e = \frac{bq_m c_e}{1 + bC_e} \quad (7)$$

که فرم خطی آن مطابق معادله (۸) به صورت زیر بیان می شود:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{c_e}{q_m} \quad (8)$$

که در این رابطه  $C_e$  غلظت تعادلی محلول برحسب میلی گرم در لیتر،  $q_e$  ظرفیت جذب در حالت تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم،  $q_m$  برحسب میلی گرم بر گرم و  $b$  برحسب لیتر بر میلی گرم به ترتیب عوامل مربوط به ظرفیت جذب و انرژی جذب هستند که با رسم نمودار  $C_e/q_e$  در مقابل  $C_e$  به دست می آیند (شکل ۱۰).

ایزوترم تعادلی فرندلیچ<sup>۱</sup>

در مدل فرندلیچ فرض می شود که جذب به صورت برگشت پذیر بر روی مکان های هتروژن انجام می شود و این مدل برای جذب چند لایه مناسب است (۱۴ و ۱۵).

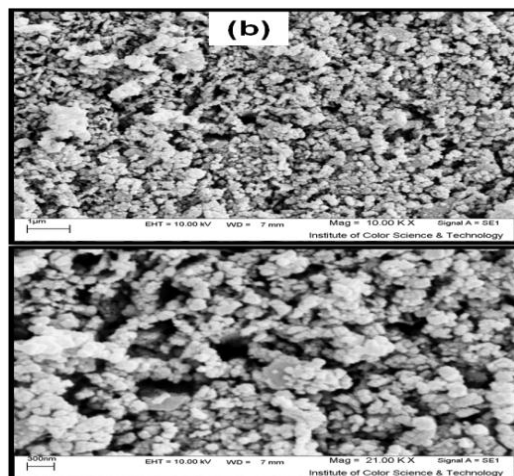
معادله فرندلیچ مطابق معادله (۹) به صورت زیر بیان می شود (۱۷):

$$q_e = k_f c_e^n \quad (9)$$

معادله با لگاریتم گرفتن از دو طرف در فرم خطی مطابق معادله (۱۰) به کار می رود:

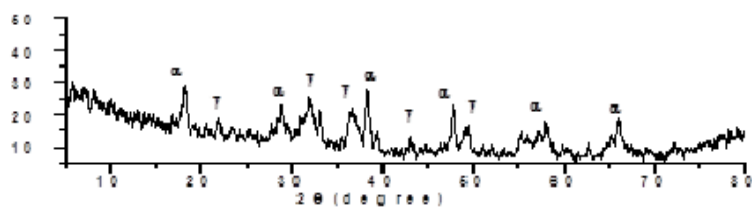
$$\text{Log} q_e = \text{Log} k_f + \frac{1}{n} \text{Log} c_e \quad (10)$$

که در این روابط  $K_f$  و  $n$  به ترتیب ضرایب مربوط به ظرفیت جذب و شدت جذب هستند که با رسم نمودار  $\text{Log} q_e$  در مقابل  $\text{Log} C_e$  به دست می آیند (شکل ۱۱).



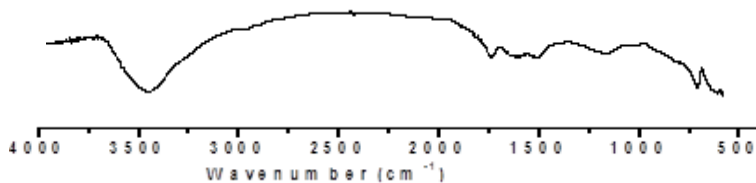
شکل ۱- تصویر SEM از نانو ذرات دی اکسید منگنز سنتز شده

Fig. 1- SEM images of the prepared MnO<sub>2</sub>.



شکل ۲- الگوی XRD نانو ذرات دی اکسید منگنز سنتز شده

Fig. 2- XRD pattern of the prepared MnO<sub>2</sub>.



شکل ۳- طیف FT-IR نانو ذرات دی اکسید منگنز سنتز شده

Fig. 3- FT-IR spectrum of the prepared MnO<sub>2</sub> nanoparticles

طی ۱۲۰ دقیقه، غلظت اولیه آلاینده ۱۰ میلی گرم در لیتر و مقدار جاذب ۰,۰۰۵ گرم انجام گرفت. شکل (۴) اثر pH های مختلف را در حذف کادمیم نشان می دهد. حداقل درصد حذف کادمیم در pH برابر با ۳ یعنی ۱۵ درصد اتفاق افتاده است. با افزایش pH، درصد حذف و ظرفیت جذب کادمیم افزایش یافت

تأثیر عوامل مختلف بر راندمان حذف کادمیم توسط نانو

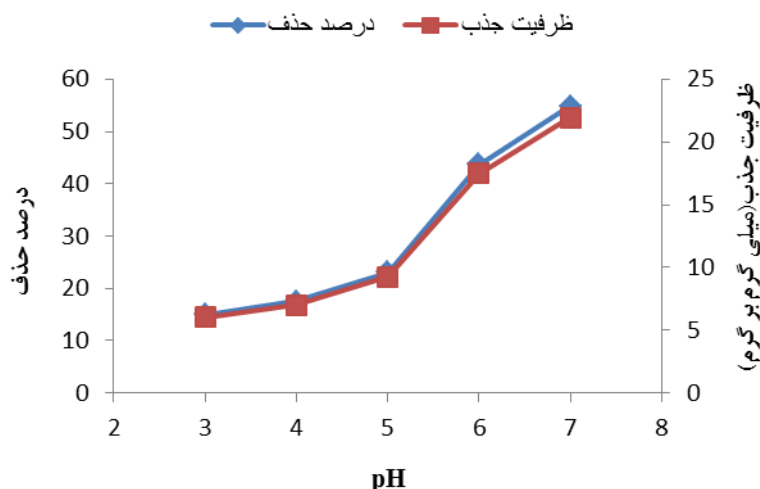
ذرات دی اکسید منگنز

اثر pH بر راندمان حذف کادمیم

تأثیر pH محلول آبی بر روی کارایی حذف کادمیم توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز با تغییر در pH محلول آبی از ۳ تا ۸ در

نتایج نشان داد که با افزایش pH درصد حذف سرب افزایش یافته و در pH برابر ۶ به حداکثر خود می رسد (۲۱). هم چنین در پژوهشی دیگر از نانو ذرات دی اکسید منگنز در حذف سرب و کادمیم استفاده گردید. نتایج نشان داد که pH بهینه برای حذف سرب و کادمیم به ترتیب ۶ و ۱۰ تعیین گردید (۲۲).

به طوری که در pH برابر با ۷ به حداکثر مقدار خود یعنی به ترتیب ۵۴/۸ درصد و ۲۱/۹۲ میلی گرم بر گرم رسید. سپس در pH برابر ۸، درصد حذف کاهش یافت. لذا pH برابر ۷ به عنوان pH بهینه انتخاب شد. در تحقیقی که به منظور جذب سرب با استفاده از ذرات دی اکسید منگنز آب دار انجام شد،



شکل ۴- اثر pH محیط آبی بر کارایی و ظرفیت جذب کادمیم توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز

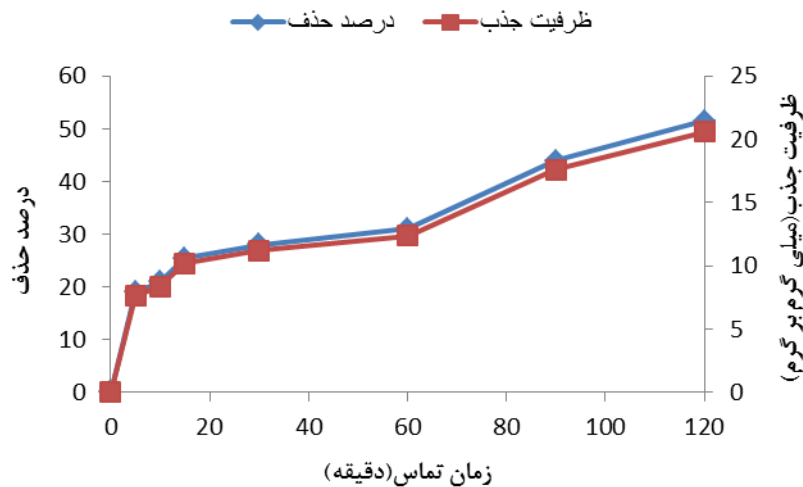
Fig. 4- Effect of pH on the removal efficiency and adsorption capacity of cadmium removal by  $MnO_2$  nanoparticles.

گرفته کادمیم در ۱۵ دقیقه اول فرآیند جذب صورت گرفته است. معمولاً زمان تماس قبل از رسیدن به حالت تعادل، هرچه بی شتر باشد میزان جذب افزایش می یابد، زیرا تعداد مکان های فعال زیاد و سرعت جذب بالاست و بعد از حالت تعادل، به علت افزایش پوشش جاذب و کاهش سایت های فعال توسط جذب شونده، افزایش زمان تماس اثر چندانی نخواهد داشت. البته اگر زمان رسیدن به تعادل زیاد باشد، جاذب دیگر مرغوب نخواهد بود و صرفه اقتصادی نخواهد داشت. در پژوهشی از نانو ذرات دی اکسید منگنز عامل دار شده با نانو لوله های چند جداره کربنی برای حذف کادمیم استفاده شد. نتایج نشان داد که زمان تماس ۱۵۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل می باشد (۱۰).

#### اثر زمان تماس بر راندمان حذف کادمیم

تاثیر زمان تماس واکنش بر روی کارایی حذف کادمیم توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز با تغییر در زمان تماس از ۰ تا ۱۲۰ دقیقه در محلولی با pH برابر ۷، غلظت اولیه آلاینده ۱۰ میلی گرم در لیتر و مقدار جاذب ۰,۰۰۵ گرم انجام گرفت. شکل (۵) نمودار حذف کادمیم در بازه های زمانی معین توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود میزان کارایی حذف کادمیم با گذشت زمان افزایش یافت تا این که در زمان ۱۲۰ دقیقه به حداکثر مقدار خود یعنی ۵۱/۵ درصد رسید. از این رو زمان ۱۲۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه واکنش انتخاب شد. حدود پنجاه درصد از میزان جذب صورت





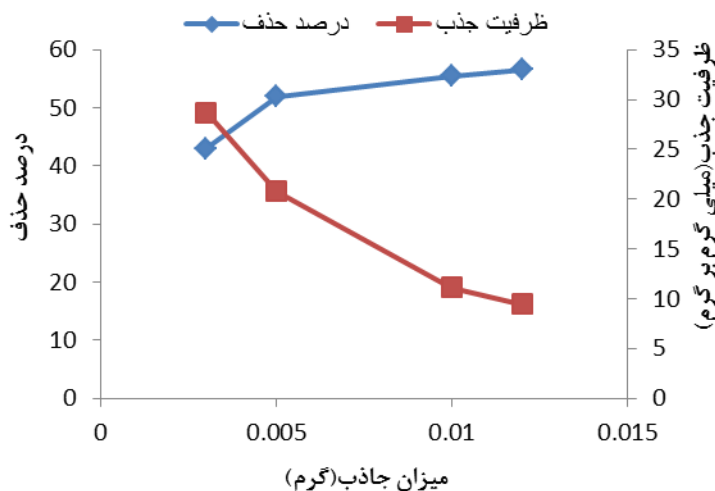
شکل ۵- تاثیر زمان های مختلف بر راندمان حذف و ظرفیت جذب کادمیم توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز

**Fig. 5- The influence of different times on the removal efficiency and the capacity of cadmium adsorption by MnO<sub>2</sub> nanoparticles.**

#### تاثیر مقدار جاذب بر راندمان حذف کادمیم

بر گرم کاهش یافت زیرا غلظت اولیه ثابت بوده است و با افزایش بی شتر مقدار جاذب از تمام ظرفیت جذبی جاذب استفاده نشده و سایت های جذبی آزاد بر روی سطح جاذب وجود داشته است. با افزایش مقدار جاذب احتمال برخورد جاذب با کاتیون های فلزی افزایش یافته و سبب افزایش جذب آلاینده می شود. به عبارت دیگر افزایش راندمان حذف کادمیم با افزایش دز جاذب به دلیل بیش تر شدن و در دسترس بودن سایت های تبدالی و سطح ویژه می باشد. در پژوهشی از نانو ذرات دی اکسید منگنز در حذف سرب و کادمیم استفاده گردید. نتایج نشان داد که با افزایش میزان جاذب در صد حذف سرب و کادمیم افزایش یافته و میزان بهینه جاذب برای سرب و کادمیم به ترتیب ۲ میلی گرم بر لیتر و ۴ میلی گرم بر لیتر می باشد (۲۲).

مقدار جاذب پارامتری مهم در تعیین ظرفیت جذب فلز با جاذب است. با افزایش مقدار جاذب، مکان های جذب در دسترس برای فلز کادمیم افزایش یافته و جذب بهتر صورت می گیرد. برای بررسی تاثیر میزان جاذب بر روی کارایی حذف کادمیم توسط نانو ذرات اکسید منگنز، با تغییر در میزان نانو ذرات از ۰,۰۰۳ تا ۰,۰۱۲ گرم در محلولی با pH برابر با ۷، غلظت اولیه آلاینده ۱۰ میلی گرم بر لیتر و طی مدت ۱۲۰ دقیقه انجام گرفت. همان طور که در شکل (۶) مشخص شده است با افزایش میزان جاذب از ۰,۰۰۳ گرم تا ۰,۰۱۲ گرم، راندمان حذف از ۴۳ درصد به ۵۶,۶ درصد افزایش یافت. با افزایش میزان جاذب از ۰,۰۱۰ تا ۰,۰۱۲ گرم تغییر چندانی در راندمان حذف کادمیم مشاهده نشد. با افزایش میزان جاذب، ظرفیت جذب از ۲۸/۶۶ تا ۹/۴۳ میلی گرم



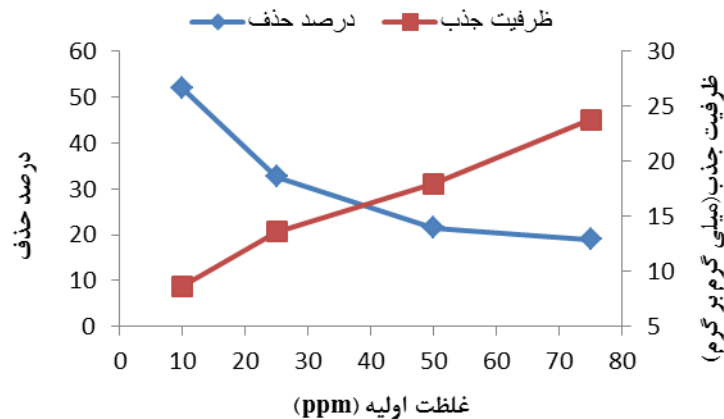
شکل ۶- تاثیر میزان جاذب بر درصد حذف و ظرفیت جذب کادمیم توسط ذرات دی اکسید منگنز

**Fig. 6- The effect of adsorbent amount on the removal efficiency and cadmium adsorption capacity by MnO<sub>2</sub> nanoparticles**

#### اثر غلظت اولیه بر راندمان حذف کادمیم

سایت های فعال برای عمل جذب در غلظت بالا، باعث می شود که جذب کم تری انجام شود و به نوعی می توان گفت این سطح و سایت ها میزان ثابتی است و زمانی که غلظت افزایش می یابد این سطح و سایت ها پر می شود و ظرفیت جذب افزایش می یابد. در تحقیقی که به منظور جذب سرب با استفاده از ذرات دی اکسید منگنز آب دار انجام شد، نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه سرب، ظرفیت جذب افزایش می یابد (۲۱). در پژوهشی دیگر از نانو ذرات دی اکسید منگنز در حذف سرب استفاده کردند. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه راندمان حذف سرب کاهش ولی ظرفیت جذب افزایش می یابد (۲۳).

تاثیر غلظت اولیه آلاینده بر روی کارایی حذف کادمیم توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز با تغییر در غلظت آلاینده از ۱۰ تا ۷۵ میلی گرم در لیتر در محلولی با pH برابر ۷، میزان نانو ذرات ۰،۰۱۲ گرم و طی مدت ۱۲۰ دقیقه انجام گرفت. شکل (۷) اثر غلظت های مختلف کادمیم بر کارایی حذف آن را توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود با افزایش غلظت اولیه کادمیم، راندمان جذب از ۵۲ درصد به ۱۹/۰۵ درصد کاهش و ظرفیت جذب از ۸/۶۶ به ۲۳/۸۱ میلی گرم بر گرم افزایش می یابد. در توجیه این موضوع می توان گفت زمانی که غلظت اولیه کادمیم افزایش می یابد، فقدان سطح و



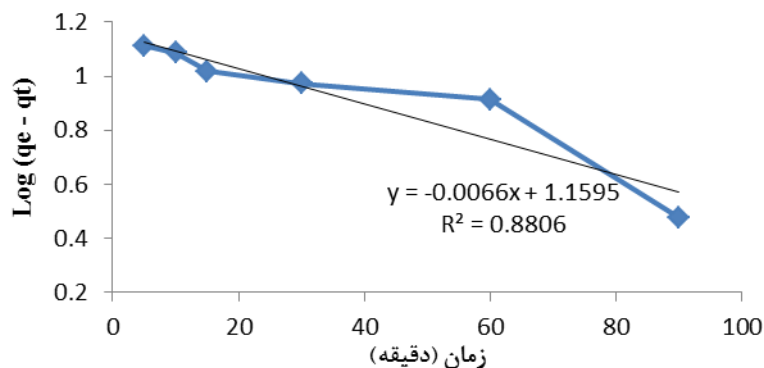
شکل ۷- اثر غلظت اولیه بر درصد حذف و ظرفیت جذب کادمیم توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز

Fig. 7- The effect of initial concentration on the removal efficiency and cadmium adsorption capacity by  $MnO_2$  nanoparticles

#### سینتیک جذب کادمیم

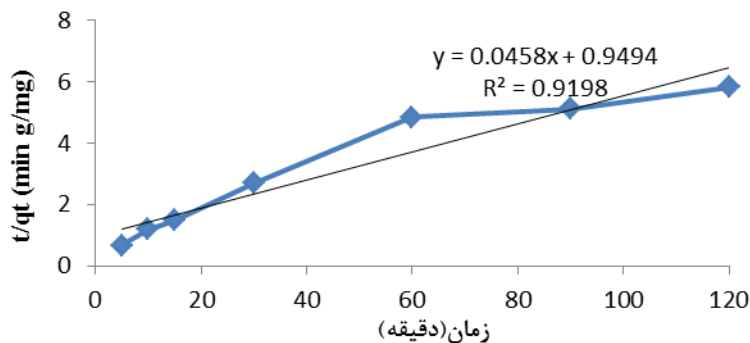
موجود بهتر برازش می کند. هم چنین پارامترهای مربوط به این دو مدل در جداول (۱) و (۲) آورده شده است. در پژوهشی از نانو ذرات دی اکسید منگنز در حذف سرب استفاده شده است. مطالعات سینتیکی جذب سرب از مدل شبه مرتبه دوم تبعیت می کند (۲۴). هم چنین در پژوهشی از نانو ذرات دی اکسید منگنز عامل دار شده با نانو لوله های چند جداره کربنی برای حذف کادمیم استفاده کرد. مطالعات سینتیک جذب نیز نشان داد جذب کادمیم روی نانو ذرات دی اکسید منگنز از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می کند (۱۰).

سرعت واکنش در هر لحظه از زمان، تابع غلظت یون فلزی در آن لحظه است. چون غلظت یون فلزی با زمان تغییر می کند، پس سرعت واکنش با زمان نیز تغییر می کند. برای بررسی سینتیک جذب نانو ذرات دی اکسید منگنز، از دو مدل خطی شده ی رایج شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای برازش داده های به دست آمده استفاده شده است که در شکل های (۸) و (۹) آورده شده است. همان گونه که از مقایسه نمودارهای این اشکال مشخص است، مدل شبه مرتبه دوم که سرعت جذب را وابسته به جذب شیمیایی فرض می کند، با مقادیر  $R^2 = 0.9198$  با داده های



شکل ۸- نمودار سینتیک جذب شبه مرتبه اول کادمیم

Fig. 8- The kinetics graph of Pseudo-first-order model of cadmium



شکل ۹- نمودار سینتیک جذب شبه مرتبه دوم کادمیم

Fig. 9- The kinetics graph of Pseudo-second-order model of cadmium

جدول ۱- پارامترهای به دست آمده مدل شبه مرتبه اول کادمیم

Table 1- Parameters obtained from the pseudo-first order model of cadmium

K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	معادله
0/0151	0/8806	y = -0/0066x + 1/1595

جدول ۲- پارامترهای به دست آمده مدل شبه مرتبه دوم کادمیم

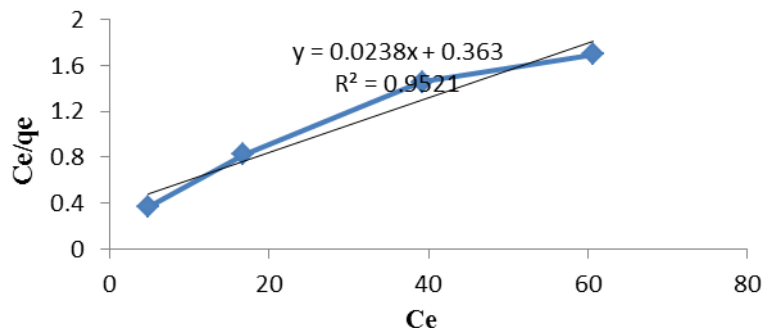
Table 2- Parameters obtained from the pseudo-second order model of cadmium

q <sub>e</sub> (mg/g)	K <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>	معادله
21/834	0/0022	0/9198	y = 0/0458x + 0/9494

ضرایب معادلات لانگمیر و فرندلیچ در جداول (۳) و (۴) آورده شده است. ماکزیمم میزان جذب کادمیم توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز ۴۲/۰۱۶ میلی گرم بر گرم می باشد. در پژوهشی از رزین پوششی نانو ذرات دی اکسید منگنز در حذف کادمیم و سرب استفاده شده است. در بررسی های ایزوترم جذب نتایج از مدل لانگمیر پیروی کردند و حداکثر ظرفیت جذب سرب و کادمیم به ترتیب ۸۰/۶۴ و ۲۱/۴۵ میلی گرم بر گرم تعیین شد (۸). در پژوهشی مشابه با استفاده از نانو ذرات دی اکسید منگنز داده های آزمایشی از مدل لانگمیر تبعیت کردند (۲۵).

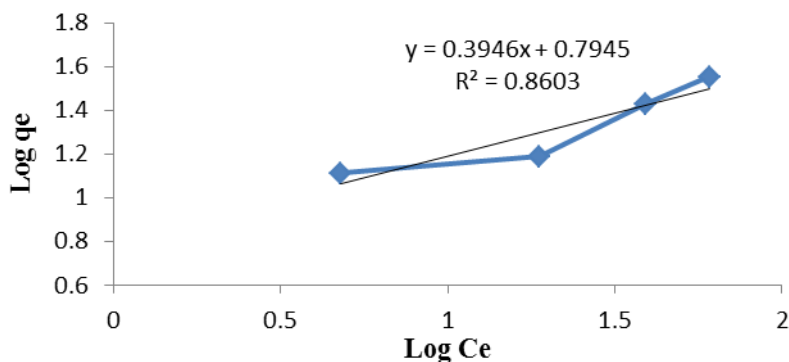
#### ایزوترم های جذب

ایزوترم ها رابطه بین غلظت ماده جذب شونده در محلول و میزان ماده جذب شده بر روی جاذب را در دمای ثابت نشان می دهند. در شکل (۱۰) و (۱۱) ایزوترم های جذب لانگمیر و فرندلیچ نشان داده شده اند. نمودار  $Ce/q_e$  در برابر  $Ce$  نشان دهنده ی ایزوترم لانگمیر و نمودار  $\text{Log}(q_e)$  در برابر  $\text{Log}(Ce)$  نشان دهنده ی ایزوترم فرندلیچ هستند. نتایج نشان می دهد که مدل لانگمیر با توجه به مقادیر بالاتر  $R^2$  (ضریب هم بستگی) نسبت به مدل فرندلیچ برازشی بهتر بر داده های آزمایشی دارد. از سویی



شکل ۱۰- نمودار ایزوترم لانگمیر جذب کادمیم روی نانو ذرات دی اکسید منگنز

Fig. 10- The Langmuir isotherm graph of cadmium adsorption by  $MnO_2$



شکل ۱۱- نمودار ایزوترم فرندلیچ جذب کادمیم روی نانو ذرات دی اکسید منگنز

Fig. 11- The Freundlich isotherm graph of cadmium adsorption by  $MnO_2$

جدول ۳- ضرایب معادله لانگمیر برای ایزوترم جذب کادمیم

Table 3- The co-efficiencies Freundlich equations for cadmium ion adsorption isotherm

معادله	$R^2$	$b(l/mg)$	$q_m(mg/g)$
$y = 0/0238x + 0/363$	0/9521	0/065	42/016

جدول ۴- ضرایب معادله فرندلیچ برای ایزوترم جذب کادمیم

Table 4- The co-efficiencies Freundlich equations for cadmium ion adsorption isotherm

معادله	$R^2$	$n$	$k_f$
$y = 0/3946x + 0/7945$	0/8603	2/534	6/230

پژوهش حاکی از آن است که نانو ذرات دی اکسید منگنز در pH برابر ۷ و در زمان حدود دو ساعت، کادمیم را به طور موثری از آب حذف می نماید. با افزایش غلظت کادمیم در محلول و کاهش

نتیجه گیری

در این پژوهش کارایی نانو ذرات دی اکسید منگنز در حذف کادمیم از محلول های آبی بررسی شد. نتایج به دست آمده از این

- and modified nano zeolite Y in phosphor removal from aque solutions". Iranian Journal of Health and Environment. 2010;3(1):27- 36 (In Persian).
6. Chen, J.H., Wang, Y.J., Cui, Y.X., Wang, S.Q., and Chen, Y.C. (2010). "Adsorption and desorption of Cu (II), Zn (II), Pb (II), and Cd (II) on the soils amended with nanoscale hydroxyapatite." J. of Environmental Progress and Sustainable Energy, 29(2), 233-241.
  7. Zaman M.I. , Mustafa S. , Khan S. , Xing B. , (2009). "Effect of phosphate complexation on Cd<sup>2+</sup> sorption by manganese dioxide (~MnO<sub>2</sub>) ", J. Colloid Interface Sci. 330, 9-19.
  8. Lijing Dong, Zhiliang Zhu, Hongmei Ma, Yanling Qiu, Jianfu Zhao, 2010." Simultaneous adsorption of lead and cadmium on MnO<sub>2</sub>-loaded resin". Journal of Environmental science, 22(2) 225-229.
  9. Yueming Ren, Ni Yan, Jing Feng, Jun Ma, Qing Wen, Nan Li, Qing Dong .(2012) "Adsorption mechanism of copper and lead ions onto graphene nanosheet/d-MnO<sub>2</sub>". Materials Chemistry and Physics, 136 , 538-544.
  10. Chao Luo, Rongyan Wei, Dan Guo, Shengfang Zhang, Shiqiang Yan, (2013). "Adsorption behavior of MnO<sub>2</sub> functionalized multi-walled carbon nanotubes for the removal of cadmium from aqueous solutions". Chemical Engineering Journal 225 (2013) 406-415.
  11. Aghazadeh, M., Hosseini-fard.M. (2013). " Electrochemical preparation of ZrO<sub>2</sub>

میزان جاذب، درصد حذف کاهش می یابد. مدل سینتیک شبه مرتبه دوم در مقایسه با مدل شبه مرتبه اول، بیشترین قابلیت را در برآزش داده های حذف کادمیم داشت. هم چنین در بررسی های ایزوترم های جذب، ایزوترم لانگمیر نسبت به فرندلیچ برآزش بهتری بر داده های آزمایشی داشت. نتایج این مطالعه نشان داد که استفاده از نانو ذرات دی اکسید منگنز به عنوان یک روش مناسب با پتانسیل بالا در حذف کادمیم از محلول های آبی می باشد.

#### تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از دانش گاه صنعتی شاهرود و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو به دلیل حمایت مالی از این پژوهش تشکر و قدردانی می نمایند.

#### منابع

1. Ahluwalia, S. S; and Goyal, D. (2007). "Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater". J. of Bioresource Technology, 98(12), 2243-2257.
2. Mark, R.B; Sanjay, K; and Fredrick, W.O. (2000). "Review microbial resistance to metals in the Environment Safety, 45, 198-207.
3. Iran National Standard. (2009). Drinking water physical & chemical specific-cations, No. 1053. (In Persian).
4. Juang RS, Lin SH, Wang TY.(2003). Removal of metal ions from the complexed solutions infixedbedusing a strong-acid ion exchange resin. Chemosphere.2003;53(10):1221-8.
5. Samadi MT, Saghi MH, Ghadiri K, Hadi M,Beikmohammadi M.(2010). "Performance of simple nano zeolite Y

21. Meng Xu, Hongjie Wang, Di Lei, Dan Qu, Yujia Zhai, Yili Wang.(2013). "Removal of Pb(II) from aqueous solution by hydrous manganese dioxide: Adsorption behavior a mechanism". *Journal of Environmental Sciences*, 25(3) 479– 486.
22. Qingdong Qin , Qianqian Wang , Dafang Fu , Jun Ma,(2011). "An efficient approach for Pb(II) and Cd(II) removal using manganese dioxide formed in situ". *Chemical Engineering Journal*, 172: 68-74.
23. Hosseinifard, M., Ghorbani, H., Aghazadeh, M., Hosseinifard. M,(2016). "Removal of lead from Aqueous Solutions Using Manganese Dioxide Nanoparticles Synthesized by Electrochemical Method". *J.of Environmental Sciences*, Vol. 13, No.4.(In Persian).
24. Donglin Zhao , Xin Yang, Hui Zhang , Changlun Chen , Xiangke Wang,(2010). "Effect of environmental conditions on Pb(II) adsorption on-MnO<sub>2</sub>". *Chemical Engineering Journal*, 164: 49-55.
25. Hosseinifard, M., Ghorbani, H., Aghazadeh, M., Hosseinifard. M,(2016). "The syntheses of Manganese Dioxide Nano-particles (MnO<sub>2</sub>) and its Efficiency on Copper Removal from Aqueous Solutions". *J.of Water & Wastewater (Ab va Fazilab)*, Vol. 27, No.3 (103). (In Persian).
- nanopowder: Impact of the pulse current on the crystal structure, composition and morphology". *Ceramics International*, Volume 39, Issue 4, Pages 4427-4435.
12. Lagergren S.(1898) "Absolute theory of so called adsorption of soluble substances". *Handlinger*. 24(4),1-39.
13. Ho YS, Wase DAJ, Forster CF.(1996). "Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat". *Environmental Technology*. 17(1):71-77.
14. Othman Hakami; Yue Zhang; Charles J. Banks. (2012). "Thiol-functionalised mesoporous silica-Coated magnetite nanoparticles for high efficiency removal and recovery of Hg from water", *water research*, Volume 46, Issue 12, p. p. 3913-3922, August.
15. Jooyoung Song; Hyeyoung Kong; Jyonjsik Jang. (2011). "Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by polyrhodanine-encapsulated magnetic nanoparticles". *J. of Colloid and Interface Science*, Volume 359, P. P. 505-511, July.
16. Langmuir, I. (1916). "The constitution and fundamental properties of solids and liquids". Part. 1. Solids, *J. of Am. Chem. Soc.*, 38, 2221-2295.
17. Freundlich, H.M.F.(1906). "Over the adsorption in solution". *J. of Phys. Chem.*, 57, 385-470.
18. Bystrom, A.M. (1949). *Acta Chem. Scand.* 3 , 163.
19. Zwicker, W.K., et al. (1962). *Am. Mineral* 47 , 246.
20. Ananth, M.V., Pethkar, S., Dakshinamurthi, K. (1998). *J. Power Sour.* 75 (1998) 278e282.