

سنتر نانوذرات دی‌اکسید منگنز و ارزیابی عملکرد آن در حذف مس از محلول‌های آبی

مهدی حسینی فرد^۱، هادی قربانی^۲، مصطفی آقازاده^۳، مجتبی حسینی فرد^۴

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد گروه آب و خاک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود
(نویسنده مسئول) ۰۹۳۵۴۷۶۶۱۸۹@hosseni_mehdi88@yahoo.com

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

۳- استادیار پژوهشکده چرخه سوخت، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی، تهران

۴- دانشجوی دکترا، دانشکده شیمی، دانشگاه تهران

(دریافت ۹۳/۱۰/۱۷ پذیرش ۹۴/۱/۲۶)

چکیده

در این پژوهش حذف مس از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرات دی‌اکسید منگنز به‌عنوان جاذب مناسب و جدید مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور نانوذرات دی‌اکسید منگنز به‌روش ترسیب الکتروشیمیایی کاتدی سنتز شدند و تأثیر پارامترهای pH، زمان تماس، غلظت جاذب و اثر غلظت اولیه بر فرایند جذب مس در سیستم ناپیوسته مطالعه شد. برای تعیین ویژگی‌های نانوذرات دی‌اکسید منگنز، از میکروسکوپ الکترونی روبشی، دستگاه پراش پرتو ایکس و دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز استفاده شد که نتایج حاصل، اندازه متوسط این نانوذرات را بین ۳۰ تا ۵۰ نانومتر نشان داد. نتایج نشان داد که با افزایش pH محلول آبی از ۳ تا ۷، ظرفیت جذب مس افزایش می‌یابد، به‌طوری که در pH بهینه برابر با ۷، میزان جذب با مقدار بیش از ۹۶ درصد، به حداکثر خود رسید. همچنین افزایش زمان تماس و میزان جاذب باعث افزایش راندمان حذف شد و نتایج نشان داد که با افزایش غلظت مس، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. در بررسی ایزوترم‌های جذب، داده‌های آزمایشی مطابقت بیشتری با مدل فروندلیچ با ظرفیت جذب بیش از ۱۶۹ میلی‌گرم بر گرم نشان دادند. همچنین داده‌های به‌دست آمده برای جاذب نشان داد که جذب مس از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. به‌طور کلی نتایج این پژوهش نشان داد که استفاده از نانوذرات دی‌اکسید منگنز، یک روش مناسب با پتانسیل بالا در حذف مس از محلول‌های آبی است.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات دی‌اکسید منگنز، سنتز الکتروشیمیایی کاتدی، حذف مس، محلول‌های آبی

۱- مقدمه

می‌گذارد [۳ و ۴]. سازمان بهداشت جهانی^۱ مقدار ۱/۵ میلی‌گرم در لیتر مس را در آب شهری مجاز تعیین کرده است [۵]. روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از آب و فاضلاب وجود دارد. از مهم‌ترین روش‌هایی که برای این منظور استفاده می‌شوند، می‌توان به رسوب‌دهی شیمیایی^۲، تعویض یونی^۳، اسمز معکوس^۴، فیلتراسیون غشایی^۵، استخراج با حلال^۶ و جذب^۷ اشاره کرد، که از معایب این روش‌ها، لزوم انجام فرایندهای پیش‌تصفیه برای حذف مواد معلق، پرهزینه و وقت‌گیر بودن آن است [۶]. یکی از راه‌حل‌های اصلی برای رفع نواقص روش‌های متداول تصفیه، استفاده از فناوری نانو است. نانو تکنولوژی فرایندی است که در جلوگیری از آلودگی، شناسایی، اندازه‌گیری و تصفیه آلاینده‌ها نقش کلیدی ایفا می‌کند. ذرات نانو به دلیل داشتن اندازه‌های

وجود منابع آب سالم و قابل اعتماد بدون آلاینده‌های سمی و خطرناک، نیاز اولیه و ضروری برای داشتن زندگی سالم و پایدار است. فلزات سنگین یکی از منابع آلاینده آنها هستند که از طریق تخلیه پساب صنعتی، مصرف سوخت، تخلیه فاضلاب شهری، مصرف لجن حاصل از تصفیه فاضلاب و غیره به محیط زیست وارد می‌شوند، در سیستم‌های اکولوژیکی تجمع می‌یابند و افزایش تدریجی غلظت آنها باعث ایجاد آثار سوء و نامطلوب متعددی در سیستم‌ها می‌شود. میزان سمیت فلزات در شرایط مختلف متفاوت است و تابع عواملی چون غلظت، شرایط محیطی، زمان تماس و سایر عوامل فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی است [۱]. مس یکی از عناصر ضروری برای گیاهان و حیوانات است اما مقدار زیاد آن برای تمامی موجودات زنده ایجاد سمیت می‌کند [۲]. اگر مس بیش از حد نیاز به بدن برسد، در جذب آهن و روی ایجاد اختلال می‌کند، همچنین باعث کم‌خونی و فقر آهن می‌شود و بر باروری تأثیر منفی

¹ World Health Organizationi (WHO)

² Chemical Precipitation

³ Ion Exchange

⁴ Reverse Osmosis

⁵ Membrane Filtration

⁶ Solvent Extraction

⁷ Adsorption

سپس بسترهای کاتدی که محصول هیدروکسیدی روی آن ترسیب شده بود، از الکترولیت خارج و به مدت ۴۸ ساعت در دمای آزمایشگاه برابر ۲۵ درجه سلسیوس خشک شد. در ادامه رسوبات هیدروکسیدی از سطح کاتد تراش داده شد. سپس در اثر عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت، هیدروکسید ترسیب شده به دی‌اکسید منگنز تبدیل شد. در نهایت، نمونه اکسیدی به دست آمده برای مشخصه‌یابی استفاده شد. برای تعیین خصوصیات نانوذرات دی‌اکسید منگنز تولیدی از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲، دستگاه پراش نگار اشعه ایکس^۳ و طیف سنج مادون قرمز^۴ استفاده شد.

۲-۲- آزمایش های جذب

در این پژوهش ابتدا نانوذرات دی‌اکسید منگنز سنتز و استفاده شد. تمام آزمایش‌های جذب در سیستم ناپیوسته انجام شد. برای تهیه محلول استاندارد مس مقدار ۳/۸ گرم نمک نیترات مس ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته شد و محلول ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر مس تهیه شد. سپس از طریق رقیق کردن محلول استاندارد، محلول‌های مس با غلظت‌های مختلف تهیه شد. pH محلول با اسید کلریدریک و سود ۰/۱ مولار تنظیم شد. حذف مس از محلول‌های آبی توسط نانوذرات دی‌اکسید منگنز در شرایط مختلف pH، زمان تماس، غلظت نانوذرات و غلظت آلاینده بررسی شد.

به منظور تعیین pH بهینه حذف مس، pH محلول در محدوده ۳ تا ۷ با استفاده از دو ماده ذکر شده تنظیم شد [۱۵]. اثر زمان تماس بر حذف مس توسط نانوذرات دی‌اکسید منگنز، در زمان‌های ۵ تا ۱۲۰ دقیقه در pH بهینه که در آزمایش قبلی به دست آمده صورت گرفت [۱۵].

به منظور بررسی تأثیر غلظت نانوذرات بر راندمان حذف و تعیین غلظت بهینه نانوذرات برای حذف مس از محلول‌های آبی، غلظت‌های ۰/۱۵ تا ۰/۵ گرم در لیتر در نظر گرفته شد [۱۶]. برای تعیین اثر غلظت‌های مختلف مس بر فرایند جذب، آزمایش‌های ناپیوسته در ظروف ۱۰۰ میلی‌لیتری با غلظت‌های ۱۰ تا ۷۵ میلی‌گرم در لیتر مس در نظر گرفته شد [۱۵].

در مدت زمان واکنش، ظرف بر روی دستگاه لرزاننده با سرعت ۱۶۰ دور در دقیقه، قرار گرفت. پس از انجام آزمایش، نانوذرات دی‌اکسید منگنز واکنش یافته با آلاینده با استفاده از سانتریفیوژ

کوچک، سطح مقطع زیاد، شکل کریستالی و نظم شبکه‌ای منحصر به فرد و در نتیجه واکنش‌پذیری زیاد می‌تواند برای تصفیه و تبدیل آلاینده‌ها به مواد بی‌ضرر و کم‌ضررتر استفاده شوند [۷]. فرایند جذب به وسیله نانوذرات فلزی یکی از فناوری‌های سازگار با محیط زیست است که در سال‌های اخیر به‌عنوان عامل مؤثر در حذف فلزات سنگین از آب و فاضلاب مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۸]. مطالعات اخیر نشان می‌دهد که نانوذرات دی‌اکسید منگنز نقش مؤثری در حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی با توجه به ظرفیت جذب، بالا و انتخاب‌پذیری آنها داشته است [۹ و ۱۰]. یومینگ رن و همکاران در پژوهشی از نانوذرات دی‌اکسید منگنز برای جذب مس و سرب استفاده کردند. نتایج نشان داد که داده‌های آزمایشی از سینتیک جذب شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کنند و در بررسی‌های ایزوترم‌های جذب، نتایج از ایزوترم جذب لانگمیر تبعیت کردند [۱۱]. چائولو و همکاران در پژوهشی از نانوذرات دی‌اکسید منگنز عامل‌دار شده با نانولوله‌های چند جداره کربنی برای حذف کادمیم استفاده کردند. نتایج نشان داد که زمان تماس ۱۵۰ دقیقه به‌عنوان زمان تعادل بوده است [۱۲]. در پژوهشی شی و دانگ جذب عناصر کروم و مس را با نانوذرات مغناطیسی مورد ارزیابی قرار داده‌اند. مطابق نتایج، با افزایش pH از ۱ تا ۵، مقدار جذب مس افزایش یافته است [۱۳].

هدف از انجام این پژوهش سنتز نانوذرات دی‌اکسید منگنز به‌روش ترسیب الکتروشیمیایی کاتدی و تعیین اثر pH، زمان تماس، غلظت نانوذرات و غلظت اولیه مس بر راندمان و ظرفیت جذب مس به وسیله نانوذرات دی‌اکسید منگنز از محلول‌های آبی بود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- سنتز نانوذرات دی‌اکسید منگنز

در این پژوهش از روش ترسیب الکتروشیمیایی کاتدی با تولید الکتروشیمیایی باز در سطح کاتد برای سنتز نانوذرات دی‌اکسید منگنز استفاده شد [۱۴]. به این منظور ابتدا نمک نیترات منگنز ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ساخت شرکت مرک^۱ آلمان به‌عنوان الکترولیت در فرایند ترسیب با غلظت ۰/۰۰۵ مولار انتخاب شد. فرایند ترسیب از محلول‌های نیتراتی منگنز تحت دانسیته جریانی ۲ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع و دمای ۲۵ درجه سلسیوس در هر دو طرف کاتد ورق استیل (با مشخصات L ۳۱۶، ۱۰ سانتی‌متر در ۵ سانتی‌متر در ۰/۳ میلی‌متر) تحت حالت گالوانو استات انجام شد.

^۱ Merck

^۲ Scanning Electron Microscopy (SEM)

^۳ X-ray Diffraction (XRD)

^۴ Fourier Transform Infrared (FTIR)

شبه مرتبه اول بر حسب یک بر دقیقه و t زمان بر حسب دقیقه است.

۲-۳-۲- معادله سینتیک شبه مرتبه دوم^۴

در رابطه سینتیکی شبه مرتبه دوم، میزان سرعت جذب مطابق رابطه ۵ متناسب با مجذور سایت‌های خالی است [۱۸].

$$\frac{dq_t}{dt} = -k_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

با گرفتن لگاریتم از رابطه ۵ رابطه شبه مرتبه دوم یا رابطه هو^۵ ایجاد می‌شود

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

که در این روابط

k_2 ثابت سرعت شبه مرتبه دوم بر حسب گرم در میلی‌گرم در دقیقه است. رابطه‌های سینتیک جذب مس از محلول‌های آبی در جدول ۱ نشان داده شده است.

۲-۴- ایزوترم‌های جذب سطحی

منحنی همدمای 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.

۲-۴-۱- ایزوترم تعادلی لانگمیر^۶

ساده‌ترین تئوری برای جذب سطحی تک لایه‌ای، مدل لانگمیر است که در سال ۱۹۱۶ ارائه شده است. در مدل لانگمیر فرض می‌شود جذب بر روی مکان‌ها به صورت هموزن انجام می‌شود و جذب به صورت تک لایه است [۱۹]. مولکول‌ها بر روی مکان‌های سطحی کاملاً مشخص جذب می‌شوند. هر مکان تنها قادر به جذب یک مولکول جذب شونده است [۲۰].

رابطه لانگمیر مطابق رابطه ۷ به صورت زیر بیان می‌شود [۲۱]

$$q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e} \quad (7)$$

که فرم خطی آن مطابق رابطه ۸ به صورت زیر است

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

مدل ۵۸۱۰ آر از محلول جدا شد. در انتها محلول به دست آمده جدا شده و میزان مس موجود در آن توسط دستگاه جذب اتمی مدل سولار^۱ قرائت شد.

کارایی (درصد) حذف فلز سنگین مس از رابطه ۱ و ظرفیت جذب تعادلی آن توسط نانوذرات دی‌اکسید منگنز از رابطه ۲، به دست آمد

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

که در این روابط

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

۲-۳- روابط سینتیک جذب سطحی

یکی از مهم‌ترین عوامل برای طراحی سیستم جذب، پیش‌بینی سرعت فرایند جذب است که توسط سینتیک سیستم کنترل می‌شود. مطالعات سینتیک جذب مس از محلول‌های آبی توسط نانوذرات دی‌اکسید منگنز با استفاده از مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۳-۱- رابطه سینتیک شبه مرتبه اول^۲

در معادله سینتیکی شبه مرتبه اول، سرعت جذب مطابق رابطه ۳ متناسب با سایت‌های خالی است [۱۷]

$$\frac{dq_t}{dt} = -k_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

با گرفتن لگاریتم از رابطه ۳ رابطه شبه مرتبه اول که به رابطه لاگ‌گرن^۳ نیز معروف است، ایجاد می‌شود

$$(q_e - q_t) = \text{Log} q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (4)$$

که در این روابط

q_e ظرفیت جذب در حالت تعادل بر حسب میلی‌گرم در گرم، q_t ظرفیت جذب در زمان t بر حسب میلی‌گرم بر گرم، k_1 ثابت سرعت

⁴ Pseudo-Second-Order Kinetic Equation

⁵ Ho

⁶ Langmuir Isotherm

¹ Solar SSeries

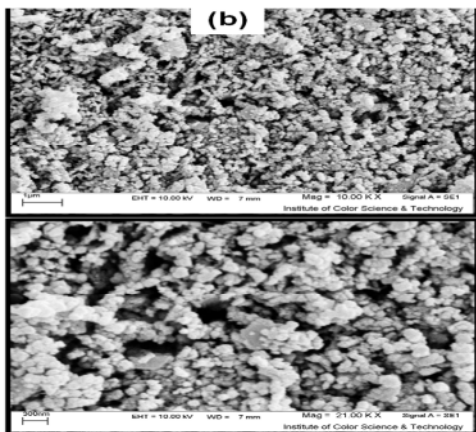
² Pseudo-First-Order Kinetic Equation

³ Lagergren

جدول ۱- رابطه‌های سینتیک و ایزوترم جذب مس از محلول‌های آبی

فرم خطی	رابطه	
$(q_e - q_t) = \text{Log}q_e - \frac{k_1 t}{2/303}$	$\frac{dq_t}{dt} = -k_1(q_e - q_t)$	سینتیک شبه مرتبه اول
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$\frac{dq_t}{dt} = -k_2(q_e - q_t)^2$	سینتیک شبه مرتبه دوم
$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{c_e}{q_m}$	$q_e = \frac{b q_m c_e}{1 + b c_e}$	ایزوترم لانگمیر
$\text{Log}q_e = \text{Log}k_f + \frac{1}{n} \text{Log}c_e$	$q_e = k_f c_e^{\frac{1}{n}}$	ایزوترم فروندلیچ

شکل نانوذره‌ای دارد که حالت تجمعی داشته و کاملاً بهم چسبیده هستند. اندازه نانوذرات مشاهده شده در محدوده ۳۰ تا ۵۰ نانومتر است. شکل ۲ الگوی XRD را نشان می‌دهد. پیک‌های مشاهده شده در این طیف‌ها، با فاز α و γ دی‌اکسید منگنز مطابقت دارد. در الگوی XRD هیچ‌گونه پیکی مربوط به هیدروکسید یا نیترات درج شده دیده نمی‌شوند که بیانگر حذف کامل آب ساختاری و یون‌های نیترات در طول عملیات حرارتی است. به‌طور کلی می‌توان گفت که دی‌اکسید منگنز تهیه شده در این روش دارای دو فاز غالب α و γ است [۲۳ و ۲۴]. برای شناسایی بهتر محصولات سنتزی و تأیید نتایج حاصل از XRD، از نمونه‌های سنتزی در محدوده ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} طیف FT-IR گرفته شد. شکل ۳ طیف FT-IR مربوط به نانوذرات دی‌اکسید منگنز را نشان می‌دهد. نکات مهم موجود در این طیف نشان می‌دهد، پیک‌های مشاهده شده در $34450-3460 \text{ cm}^{-1}$ و $1630-1640 \text{ cm}^{-1}$ وجود آب سطحی در این نمونه‌ها را تأیید می‌کند. عدم وجود پیک‌های مربوط به ارتعاشات گروه نیترات در محدوده $1385-1390 \text{ cm}^{-1}$ حاکی از خارج شدن کامل نیترات در اثر عملیات حرارتی است. پیک‌های



شکل ۱- تصویر SEM از نانوذرات دی‌اکسید منگنز

که در این رابطه

C_e غلظت تعادلی محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر، q_e ظرفیت جذب در حالت تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم، q_m بر حسب میلی‌گرم بر گرم، b بر حسب لیتر بر میلی‌گرم به ترتیب فاکتورهای مربوط به ظرفیت جذب و انرژی جذب هستند که با رسم نمودار C_e/q_e در مقابل C_e به دست می‌آیند.

۲-۴-۲- ایزوترم تعادلی فروندلیچ^۱

در مدل فروندلیچ فرض می‌شود که جذب به صورت برگشت‌پذیر بر روی مکان‌های هتروژن انجام می‌شود و این مدل برای جذب چند لایه مناسب است [۱۹ و ۲۰]

ایزوترم فروندلیچ به صورت رابطه ۹ بیان می‌شود [۲۲]

$$q_e = k_f c_e^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

لگاریتم گرفتن از دو طرف رابطه در فرم خطی، رابطه ۱۰ ایجاد می‌شود

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

که در این روابط

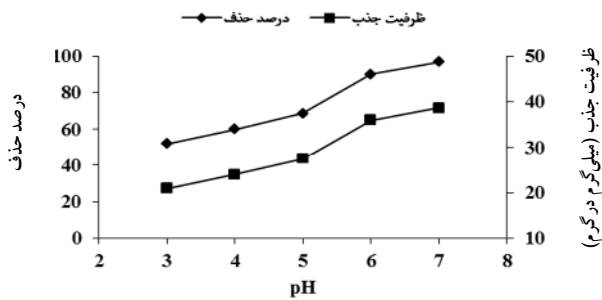
n و K_f به ترتیب ضرایب مربوط به ظرفیت جذب و شدت جذب هستند که با رسم نمودار $\text{Log} q_e$ در مقابل $\text{Log} C_e$ به دست می‌آیند. رابطه‌های ایزوترم جذب مس از محلول‌های آبی در جدول ۱ نشان داده شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ویژگی‌های نانو ذرات دی‌اکسید منگنز

شکل ۱ تصویر نانوذرات مورد استفاده توسط دستگاه SEM را نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد، نانوذرات دی‌اکسید منگنز

^۱ Freundlich Isotherm



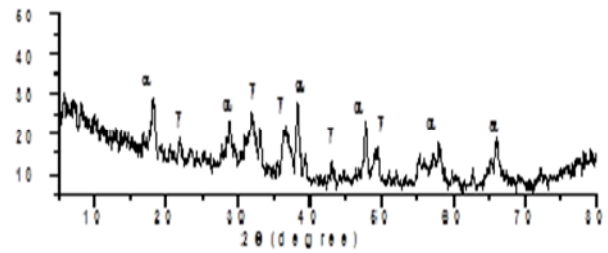
شکل ۴- اثر pH بر راندمان حذف و ظرفیت جذب حذف مس

توسط نانوذرات دی‌اکسید منگنز (غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جذب ۰/۲۵ گرم در لیتر و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه)

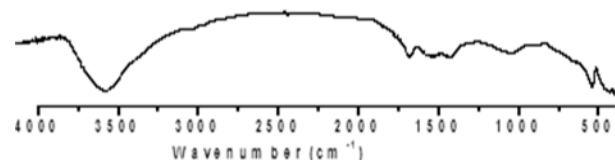
غلظت مس و pH محلول بستگی دارد. یون‌های Cu^{2+} تنها گونه یونی حاضر در محلول در pH کوچک‌تر از ۶ هستند [۲۷]. در pH های اسیدی ۲ و ۳ گروه‌های کربونیل موجود در سطح ذرات جاذب باعث ایجاد بار مثبت شده و سبب دفع یون‌های Cu^{2+} می‌شود. همچنین رقابتی بین یون‌های H^+ موجود در محیط و یون‌های Cu^{2+} برای جذب شدن روی جاذب وجود دارد و باعث کاهش مقدار جذب می‌شود. در pH های ۵، ۶ و ۷ به علت افزایش مقدار OH^- در محیط، درصد و ظرفیت جذب کاتیون‌های Cu^{2+} افزایش می‌یابد [۲۸ و ۲۹]. هر دو و همکاران در پژوهشی با استفاده از نانوذرات دی‌اکسید منگنز- هیدروژن پراکسید در pH بهینه ۷ به حذف حدود ۹۹ درصد فلز آهن دست یافته‌اند [۳۰]. در پژوهشی شی و دانگ جذب عناصر کروم و مس را با نانوذرات مغناطیسی مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج حاصل از سایر پژوهش‌ها نیز نشان داده است که با افزایش pH از ۱ تا ۵، مقدار جذب مس افزایش می‌یابد [۳۱].

۲-۲-۳- اثر زمان تماس بر راندمان حذف مس

تأثیر زمان تماس و اکانش بر کارایی حذف مس توسط نانوذرات دی‌اکسید منگنز با تغییر در زمان تماس از صفر تا ۱۲۰ دقیقه در محلولی با pH برابر ۷، غلظت اولیه آلاینده ۱۰ میلی‌گرم در لیتر و مقدار جذب ۰/۲۵ گرم در لیتر انجام گرفت. شکل ۵ نمودار حذف مس در بازه‌های زمانی معین توسط نانوذرات دی‌اکسید منگنز را نشان می‌دهد. نتایج حاصل نشان داد که با افزایش زمان تماس، درصد جذب مس افزایش یافت. این روند تا زمان ۶۰ تا ۹۰ دقیقه و رسیدن به زمان تعادل ادامه داشت. در این زمان راندمان حذف مس به ۹۶/۸ درصد رسید. بعد از این مدت سرعت جذب کاهش یافته و منتهی به یک منحنی صاف و ممتد شد. این شکل نشان می‌دهد که در زمان‌های کوتاه نیز مقادیر بالایی از فلز توسط جاذب،



شکل ۲- الگوی XRD نانوذرات دی‌اکسید منگنز



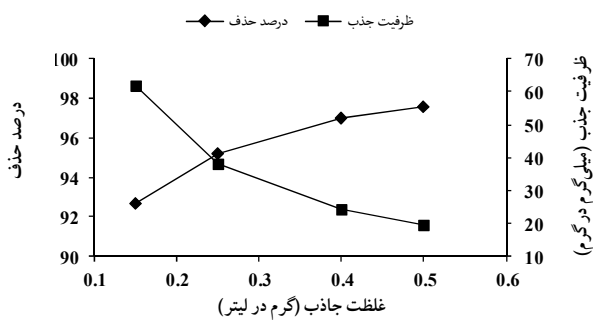
شکل ۳- طیف FT-IR نانوذرات دی‌اکسید منگنز

مشاهده شده در $1520-1530 \text{ cm}^{-1}$ و $1395-1410 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه کربنات است که احتمالاً از طریق هوا توسط نمونه‌ها (واکنش هیدروکسید با CO_2 هوا) جذب شده‌اند. پیک‌های مشاهده شده در $580-560 \text{ cm}^{-1}$ به مدل ارتعاشی Mn-O-Mn مربوط بوده و تأییدی بر اکسید بودن این نمونه‌ها است [۲۵].

۲-۳- تأثیر عوامل مختلف بر راندمان حذف مس توسط نانوذرات دی‌اکسید منگنز

۲-۳-۱- اثر pH بر راندمان حذف مس

تأثیر pH محلول آبی بر کارایی حذف مس توسط نانوذرات دی‌اکسید منگنز با تغییر در pH محلول آبی از ۳ تا ۷ در مدت ۱۲۰ دقیقه، غلظت اولیه آلاینده ۱۰ میلی‌گرم در لیتر و مقدار جاذب ۰/۲۵ گرم در لیتر انجام گرفت. شکل ۴ اثر pH های مختلف را در حذف مس نشان می‌دهد. نتایج این شکل نشان می‌دهد که نانوذرات دی‌اکسید منگنز در pH های پایین کارایی کمتری در پالایش مس دارند. کارایی و ظرفیت جذب مس در pH برابر با ۳ در کمترین حد خود یعنی به ترتیب ۵۲/۱ درصد و ۲۰/۸۴ میلی‌گرم در گرم است. با افزایش pH از ۳ تا ۷ میزان درصد حذف و ظرفیت جذب مس افزایش یافت و به حداکثر خود یعنی به ترتیب ۹۶/۶ درصد و ۳۸/۶۴ میلی‌گرم در گرم رسید. بنابراین pH برابر ۷ به عنوان pH حذف مس انتخاب شد. در pH های پایین غلظت یون‌های H^+ در محلول زیاد است و باعث ایجاد رقابت بین یون‌های Cu^{2+} و یون‌های H^+ برای جذب در مکان‌های خالی جاذب می‌شود. در آب دیونیزه گونه‌های مس به فرم‌های Cu^{2+} ، $\text{Cu}(\text{OH})^+$ ، $\text{Cu}(\text{OH})_2^+$ و $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ موجود هستند [۲۶]. غلظت گونه هیدرولیز شده به



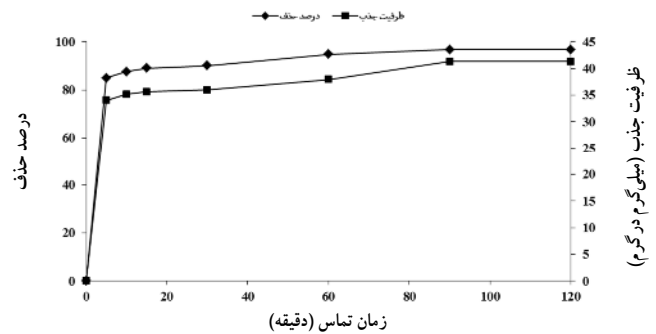
شکل ۶- تأثیر مقدار جاذب بر راندمان حذف و ظرفیت جذب مس توسط نانوذرات دی‌اکسید منگنز (غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۹۰ دقیقه و pH برابر ۷)

روی سطح جاذب وجود دارد. همچنین با افزایش مقدار جاذب احتمال برخورد جاذب با کاتیون‌های فلزی افزایش یافته و سبب افزایش جذب آلاینده می‌شود. به عبارت دیگر افزایش راندمان حذف مس با افزایش دز جاذب به دلیل بیشتر شدن و در دسترس بودن سایت‌های تبادل و سطح ویژه است [۳۳ و ۳۴]. منگ سو و همکاران پژوهشی به منظور جذب سرب با استفاده از ذرات دی‌اکسید منگنز آبدار انجام دادند، و به این نتیجه رسیدند که با افزایش میزان جاذب درصد حذف افزایش می‌یابد [۳۵]. شیهاپودین و همکاران نیز در پژوهشی با استفاده از نانوذرات اکسید منگنز گزارش کردند که با افزایش میزان جاذب، کارایی حذف افزایش می‌یابد ولی ظرفیت جذب کاهش می‌یابد [۳۶].

۳-۲-۴- اثر غلظت اولیه بر راندمان حذف مس

بررسی تأثیر غلظت اولیه آلاینده بر کارایی حذف مس توسط نانوذرات دی‌اکسید منگنز با تغییر در غلظت آلاینده در مقادیر ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۷۵ میلی‌گرم در لیتر در محلولی با pH برابر ۷، میزان نانوذرات ۰/۵ گرم در لیتر و طی مدت ۶۰ دقیقه انجام گرفت. شکل ۷ اثر غلظت‌های مختلف مس بر کارایی حذف توسط نانوذرات دی‌اکسید منگنز را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت اولیه مس، ظرفیت جذب مس توسط نانوذرات دی‌اکسید منگنز از ۱۹/۴۸ تا ۱۴۷/۶ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافته است و نشان می‌دهد زمانی که غلظت اولیه مس افزایش می‌یابد، فقدان سطح و سایت‌های فعال برای عمل جذب در غلظت بالا، باعث جذب کمتری می‌شود، این سطح و سایت‌ها میزان ثابتی است و زمانی که غلظت افزایش می‌یابد، سطح و سایت‌ها پر می‌شود و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد [۳۷].

در این پژوهش با افزایش غلظت اولیه مس، راندمان حذف نیز افزایش یافت. این مسئله به این دلیل بود که غلظت‌های اولیه



شکل ۷- تأثیر زمان‌های مختلف بر راندمان حذف و ظرفیت جذب مس توسط نانوذرات دی‌اکسید منگنز (غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، غلظت جاذب ۰/۲۵ گرم در لیتر و pH برابر ۷)

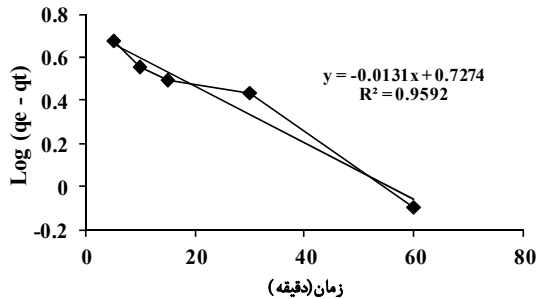
جذب شده است به طوری که بخش قابل توجهی از جذب یعنی حدود ۹۰ درصد جذب، در ۳۰ دقیقه اول مرحله جذب بود. به طور کلی با افزایش زمان واکنش، زمان تماس میان یون‌های آلاینده و نانوذرات افزایش یافته و یون‌ها زمان بیشتری را برای اتصال به مکان‌های جذب موجود بر سطوح ذرات دارند. یومینگ رن و همکاران در پژوهشی از نانوذرات دی‌اکسید منگنز برای جذب مس و سرب استفاده کردند. در این پژوهش زمان ۱۲۰ دقیقه به عنوان زمان لازم برای رسیدن به تعادل مناسب بود [۱۱]. دونگلین ژائو و همکاران در پژوهشی از نانوذرات دی‌اکسید منگنز در حذف سرب استفاده کردند. نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس، میزان جذب سرب افزایش می‌یابد و زمان یک ساعت به عنوان زمان تعادل به دست آمد [۳۲].

۳-۲-۳- تأثیر مقدار جاذب بر راندمان حذف مس

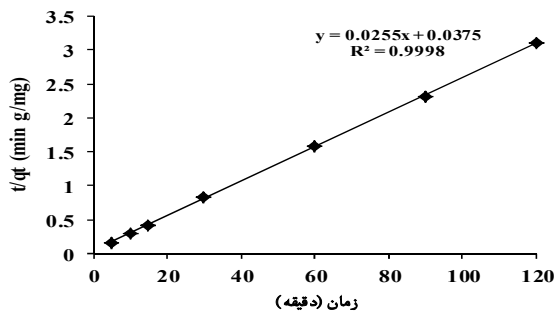
بررسی تأثیر مقدار جاذب بر کارایی حذف مس توسط نانوذرات اکسید منگنز، با تغییر در میزان نانوذرات از ۰/۱۵ تا ۰/۵ گرم در لیتر در محلولی با pH برابر ۷ و زمان تماس بهینه به دست آمده از آزمایش قبل یعنی ۶۰ دقیقه و غلظت اولیه آلاینده ۱۰ میلی‌گرم در لیتر انجام گرفت. شکل ۸ تأثیر مقدار جاذب بر درصد حذف و ظرفیت جذب یون‌های مس توسط نانوذرات دی‌اکسید منگنز را نشان می‌دهد. با افزایش میزان جاذب از ۰/۱۵ گرم در لیتر تا ۰/۵ گرم در لیتر، راندمان حذف از ۹۲/۷ تا ۹۷/۲ درصد افزایش و ظرفیت جذب از ۶۱/۸ به ۱۹/۴۴ میلی‌گرم بر گرم کاهش یافت. با افزایش میزان جاذب از ۰/۲۵ تا ۰/۵ گرم در لیتر تغییر چندانی در راندمان و ظرفیت جذب مس مشاهده نشد. با افزایش میزان جاذب، راندمان حذف افزایش ولی ظرفیت جذب کاهش می‌یابد، زیرا غلظت اولیه ثابت بوده و با افزایش بیشتر دز جاذب از تمام ظرفیت جذبی جاذب استفاده نمی‌شود و سایت‌های جذبی آزاد بر

جدول ۲- پارامترهای به‌دست آمده مدل شبه مرتبه اول و دوم مس

q_e (mg/g)	K_1	R^2	معادله مدل شبه مرتبه اول
۵/۳۳۸	۰/۰۳۰۱	۰/۹۵۹۲	$y = -0/0131x + 0/7274$
q_e (mg/g)	K_2	R^2	معادله مدل شبه مرتبه دوم
۳۹/۲۱۵	۰/۰۱۷۳	۰/۹۹۹۸	$y = 0/0255x + 0/0375$



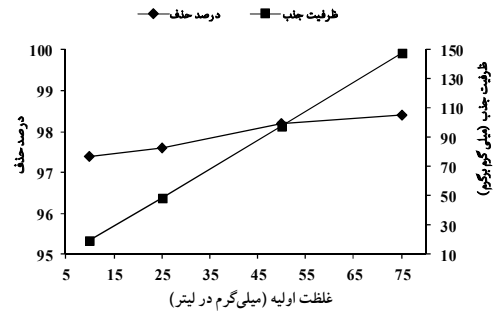
شکل ۸- نمودار سینتیک شبه مرتبه اول جذب مس توسط نانوذرات دی‌اکسید منگنز



شکل ۹- نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم جذب مس توسط نانوذرات دی‌اکسید منگنز

۳-۴- ایزوترم‌های جذب

ایزوترم‌ها رابطه بین غلظت ماده جذب شونده در محلول و میزان ماده جذب شده بر روی جاذب را در دمایی ثابت نشان می‌دهند [۲۱ و ۲۲]. در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ نشان داده شده‌اند. پارامترهای مربوط به این ایزوترم‌ها در جدول ۳ آمده است. در این شکل‌ها مقدار بالای R^2 یا ضریب تعیین نشان می‌دهد که داده‌های آزمایش از هر دو رابطه لانگمیر و فروندلیچ تبعیت می‌کنند. اما مدل فروندلیچ با توجه به مقدار بالاتر R^2 برازشی بهتر بر داده‌های آزمایش دارد. هر چه مقدار R^2 به یک نزدیک‌تر باشد، نشان دهنده آن است که مکانیسم جذب از مدل مزبور بیشتر پیروی می‌کند. بیشترین ظرفیت جذب لانگمیر (q_m) ۱۶۹/۴۹ میلی‌گرم در گرم به‌دست آمد. جاذب‌هایی که ظرفیت جذب سطحی بیشتری را داشته باشند، برای مقدار معینی جذب سطحی، دز کمتری از آن‌ها مورد نیاز است که این خود یک



شکل ۷- اثر غلظت اولیه بر راندمان حذف و ظرفیت جذب مس توسط نانوذرات دی‌اکسید منگنز (مقدار جاذب ۰/۵ گرم در لیتر، زمان تماس ۹۰ دقیقه و pH برابر ۷)

مورد استفاده در این پژوهش، از ظرفیت نهایی جذب فاصله زیادی داشت، بنابراین با افزایش غلظت اولیه، جذب نیز به همان نسبت افزایش می‌یابد و با افزایش غلظت از یک میزان غلظت به بعد درصد حذف کاهش می‌یابد. یومینگ رن و همکاران نیز در پژوهشی با استفاده از نانوذرات دی‌اکسید منگنز در حذف مس نتایج مشابهی را به‌دست آوردند [۱۱]. منگ سو و همکاران در پژوهش دیگری که به‌منظور جذب سرب با استفاده از ذرات دی‌اکسید منگنز آبدار انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت اولیه سرب، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد [۳۵].

۳-۳- سینتیک جذب مس

سینتیک جذب برای تعیین مکانیسم کنترل فرایندهای جذب سطحی استفاده می‌شود. برای درک دینامیک واکنش و پیش‌بینی وضعیت جذب با زمان، اطلاع از سینتیک فرایندها بسیار مهم است [۳۸ و ۳۹]. نتایج حاصل از آزمایش‌های سینتیک جذب مس از محلول‌های آبی توسط نانوذرات دی‌اکسید منگنز با استفاده از مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم در جدول ۲ نشان داده شده است. همانگونه که این جداول نشان می‌دهد، ضریب تعیین (R^2) در مدل شبه مرتبه دوم بالاتر از مدل شبه مرتبه اول است که نشان می‌دهد مدل شبه مرتبه دوم قابلیت بیشتری در مقایسه با مدل شبه مرتبه اول، در برازش داده‌های مربوط به حذف مس از محلول‌های آبی دارد (شکل‌های ۸ و ۹). نتایج مرادی در مطالعه حذف مس و سرب از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن نشان می‌دهد که هر دو فلز مورد مطالعه از رابطه سینتیک جذب هو پیروی نمودند [۴۰]. دونگلین ژائو و همکاران در پژوهشی از نانوذرات دی‌اکسید منگنز استفاده نمودند. مطالعات سینتیکی این نانوذرات از مدل شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند [۳۲].

جدول ۳- ضرایب معادله لانگمیر و فروندلیچ برای ایزوترم جذب مس

معادله لانگمیر	R ²	b(l/mg)	q _m (mg/g)
y = -0/0059x + 0/0151	۰/۹۵۷۴	۳۹۰/۰	۴۹/۱۶۹
معادله فروندلیچ	R ²	n	k _f
y = 1/3234x + 2/0383	۰۹۸۹۵	۷۵۵/۰	۲۱۹/۱۰۹

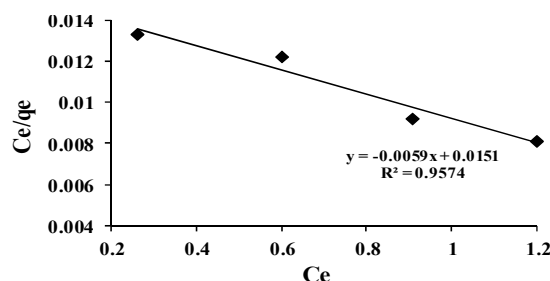
۴- نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد که نانوذرات دی‌اکسید منگنز در pH بهینه برابر ۷ و در مدت زمان کوتاه حدود یک ساعت، مس را به‌طور چشمگیری از آب حذف می‌نماید. با افزایش غلظت نانوذرات راندمان حذف افزایش ولی ظرفیت جذب کاهش یافت. در بررسی ایزوترم‌های جذب، نتایج نشان داد که مدل فروندلیچ نسبت به مدل لانگمیر، برآزشی بهتر بر داده‌های آزمایشی دارد. همچنین مطالعات سینتیکی نشان داد که فرایند جذب مس با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به‌خوبی مطابقت دارد. به‌طور کلی نتایج این پژوهش نشان داد که استفاده از نانوذرات دی‌اکسید منگنز، یک فناوری نوین و مؤثر به‌منظور پالایش سیستم آبی از فلزات سنگین نظیر مس است.

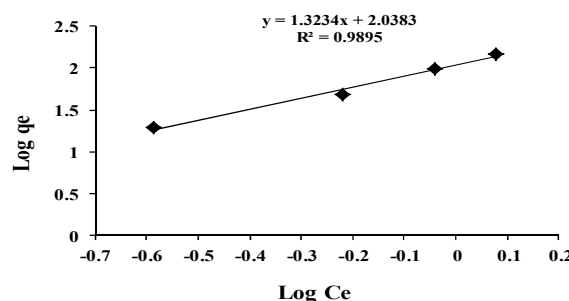
۵- قدردانی

نویسندگان این مقاله از دانشگاه صنعتی شاهرود و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو به‌دلیل حمایت مالی از این پژوهش قدردانی می‌نمایند.

مزیت به‌شمار می‌رود. یومینگ رن و همکاران در پژوهشی از نانوذرات دی‌اکسید منگنز برای جذب مس و سرب استفاده کردند که نتایج از ایزوترم جذب لانگمیر تبعیت می‌کرد [۱۱].



شکل ۱۰- نمودار ایزوترم لانگمیر جذب مس توسط نانوذرات دی‌اکسید منگنز



شکل ۱۱- نمودار ایزوترم فروندلیچ جذب مس توسط نانوذرات دی‌اکسید منگنز

۶- مراجع

- Sobhi, N. (1998). "Removal of heavy metals from industrial wastewater by ash [dissertation]." Tarbiat Modarres University, Tehran. (In Persian).
- Xu, J., Yang, L., Wang, Z., Dong, G., Huang, J., and Wang, Y. (2006). "Toxicity of copper on rice growth and accumulation of copper in rice grain in copper contaminated soil." *J. of Chemosphere*, 62, 602-607.
- Gadupudi, P. R., Chungsyng, L., and Fengsheng, S. (2007). "Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes." *Separation and Purification Technology*, 58, 224-231.
- Zhuang, H.L., Zheng G.P., and Soh A.K. (2008). "Interactions between transition metals and defec carbon nanotubes." *Computational Materials Science*, 43, 823-828.
- Karabulut, S., Karabakan, A., Denizli, A., and Yu"ru"m, Y. (2000). "Batch removal of copper(II) and zinc(II) from aqueous solutions with low rank." *Turkish Coals. Sep Purif Technol.*, 18, 177-184.
- Juang, R.S., Lin, S.H., and Wang, T.Y. (2003). "Removal of metal ions from the complexed solutions in fixed bed using a strong-acid ion exchange resin." *Chemosphere*, 53(10), 1221-1228.
- Samadi, M.T., Saghi, M.H., Ghadiri, K., Hadi, M., and Beikmohammadi, M. (2010). "Performance of simple nano zeolite Y and modified nano zeolite Y in phosphor removal from aque solutions." *Iranian Journal of Health and Environment*, 3(1), 27-36. (In Persian)

8. 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.
9. Zaman, M.I., Mustafa, S., Khan, S., and Xing, B. (2009). "Effect of phosphate complexation on Cd²⁺ sorption by manganese dioxide (~MnO₂)." *J. Colloid Interface Sci.*, 330, 9-19.
10. Su, Q., Pan, B., Wan, S., Zhang, W., and Lv, L. (2010). "Use of hydrous manganese dioxide as a potential sorbent for selective removal of lead, cadmium, and zinc ions from water." *J. Colloid Interface Sci.*, 349, 607-612.
11. Yueming, R., Ni, Y., Jing, F., Jun, M., Qing, W., Nan, L., and Qing, D. (2012). "Adsorption mechanism of copper and lead ions onto graphene nanosheet/d-MnO₂." *Materials Chemistry and Physics*, 136, 538-544.
12. Chao, L., Rongyan, W., Dan, G., Shengfang, Z., and Shiqiang, Y., (2013). "Adsorption behavior of MnO₂ functionalized multi-walled carbon nanotubes for the removal of cadmium from aqueous solutions." *Chemical Engineering Journal*, 225, 406-415.
13. Shih, H., and Dong, H. (2009). "Rapid removal of heavy metal cations and Anion from aqueous solutions by anamino-functionalized magnetic nano-adsorbent." *J. of Hazardous Materials*, 163, 174-179.
14. Aghazadeh, M., and Hosseinifard, M. (2013). "Electrochemical preparation of ZrO₂ nanopowder: Impact of the pulse current on the crystal structure, composition and morphology." *Ceramics International*, 39 (4), 4427-4435.
15. Ramezani, A. H., Farrokhian Firouzi, A., Sayyad, G. A., and Kiyasat, A. (2012). "Investigation of Pb(II) removal from aqueous solutions using modified nano zero-valent iron particles." *J. of Water and Wastewater*, Vol. 2 No.2 (90), 68-76. (In Persian)
16. Lijing, D., Zhiliang, Z., Hongmei, M., Yanling, Q., and Jianfu, Z. (2010). "Simultaneous adsorption of lead and cadmium on MnO₂-loaded resin." *J. of Environmental Science*, 22(2), 225-229.
17. Lagergren, S. (1898). "Absolute theory of so called adsorption of soluble substances." *Handlinger*, 24(4), 1-39.
18. Ho, Y., Wase, D., and Forster, C.F. (1996). "Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat." *Environmental Technology*, 17(1), 71-77.
19. Othman, H., Yue, Z., and Charles J. Banks. (2012). "Thiol-functionalised mesoporous silica-coated magnetite nanoparticles for high efficiency removal and recovery of Hg from water." *Water Research*, (12), 3913-3922.
20. Jooyoung, S., Hyeyoung, K., and Jyonjsik, J. (2011). "Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by polyrhodanine-encapsulated magnetic nanoparticles." *J. of Colloid and Interface Science*, 359, 505-511.
21. Langmuir, I. (1916). "The constitution and fundamental properties of solids and liquids." Part. 1. Solids, *J. of Am. Chem. Soc.*, 38, 2221-2295.
22. Freundlich, H.M.F. (1906). "Over the adsorption in solution." *J. of Phys. Chem.*, 57, 385-470.
23. Byström, A.M. (1949). "The crystal structure of ramsdellite, an orthorhombic modification of MnO₂." *Acta Chem. Scand.*, 3, 163-173.
24. Zwicker, W.K., Meijer, W.O., Groeneveld, J., and Jaffe, H.W. (1962). "Nsutite, a widespread manganese oxide mineral." *Am. Mineralogist*, 47, 246-266.
25. Ananth, V., Pethkar, S., and Dakshinamurthi, K. (1998). "Distortion of MnO₆ octahedra and electrochemical activity of Nsutite-based MnO₂ polymer Phs for alkaline electrolytes-an FTIR study." *J. Power Sour*, 75, 278-282.

26. Malkoc, M., and Nuhoglu, Y. (2005). "Investigation of Ni(II) removal from aqueous solution using tea factory waste." *J. of Hazard. Mater.*, 127, 120-128.
27. Ozcan, A., and Ozcan, A.S., Tunali, S., Akar, T., and Kiran., I. (2005). "Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of Capsicum annum." *J. of Hazard. Mater.*, 124, 200-208.
28. Mobasherpour, I., Salahi, E., and Pazouki, M. (2011). "Removal of divalent cadmium cations by means of synthetic nano crystallite hydroxyapatite." *J. of Desalination*, 266(1-3), 142-148.
29. Zavvar Mousavi, S.H., and Arjmandi, A. (2010). "Removal of heavy metals from industrial wastewater by sheep gut waste." *J. of Water and Wastewater*, Vol. 21 No. 1 (73), 63-68. (In Persian)
30. Herrero, D., Arias, P.L., Cambra, J.F., and Antuano, N. (2011). "Studies on impurity iron removal from zinc electrolyte using $MnO_2-H_2O_2$." *Hydrometallurgy*, 105, 370-373.
31. Shih, H., and Dong, H. (2009). "Rapid removal of heavy metal cations and Anion from aqueous solutions by anamino-functionalized magnetic nano-adsorbent." *J. of Hazardous Materials*, 163, 174-179.
32. Donglin, Z., Xin, Y., Hui, Z., Changlun, C., and Xiangke, W. (2010). "Effect of environmental conditions on Pb(II) adsorption on-MnO₂." *Chemical Engineering Journal*, 164, 49-55.
33. Özacar, M., and Sengil, I.A. (2005). "Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust." *J. of Bioresource Technology*, 96(7), 791-795.
34. Rawajfih, Z., and Nsour, N. (2008). "Thermodynamic analysis of sorption isotherms of chromium(VI) anionic species on reed biomass." *J. of Chemical Thermodynamics*, 40(5), 846-851.
35. Meng, X., Hongjie, W., Di, L., Dan, Q., Yujia, Z., and Yili, W. (2013). "Removal of Pb(II) from aqueous solution by hydrous manganese dioxide: Adsorption behavior a mechanism." *J. of Environmental Sciences*, 25(3), 479-486.
36. Shihabudheen, M. Maliyekkal, Kinattukara P. Lisha, and Pradeep, T. (2010). "A novel cellulose – manganese oxide hybrid material by in situ soft chemical synthesis and its application for the removal of Pb(II) from water." *J. of Hazardous Materials*, 181 (1-3), 986-995. (In Persian)
37. Katal, R., Hasani, E., Farnam, M., Sharifzadeh, M., and Ghayyam, A. (2009). "Charcoal ash as nanoadsorbent for Ni²⁺ adsorption and its application for wastewater treatment." *J. of Chemical and Engineering Data*, DOI: 10.1021/Je 200953h.
38. Mungapati, V.S., Yarramuthi, V., Nedavala, S.J., Alla, S.R., and Abburi, K. (2010). "Biosorption of Cu(II), Cd(II) Pb(II) by Acacia leucocephala bark powder Kinetics, equilibrium and thermodynamics." *Chemical Engineering J.*, 157, (2-3), 357-365.
39. Keskinan, O. (2004). "Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (Ceratophyllum demersum)." *Bioresource Technology*, 92, 197-200.
40. Moradi, M. (2009). "Experimental study of the removal of heavy metals from aqueous solutions by iron oxide magnetic nanoparticles coated with polyvinyl alcohol." MSc Thesis, Isfahan University of Technology, Iran. (In Persian)