



پالایش سرب از محلول‌های آبی با استفاده از نانو ذرات دی‌اکسید منگنز سنتز شده به روش الکتروشیمیایی

مه‌دی حسینی‌فرد^{۱*}، هادی قربانی^۲، مصطفی آقازاده^۳ و مجتبی حسینی‌فرد^۴

^۱ دانش‌آموخته کارشناسی ارشد گروه آب و خاک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

^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 دکتری نانوشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تهران، تهران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۹/۲۹

تاریخ دریافت: ۹۴/۳/۱۶

Removal of Lead from Aqueous Solutions Using Manganese Dioxide Nanoparticles Synthesized by Electrochemical Method

Mehdi Hosseinfard^{1*}, Hadi Ghorbani², Mustafa Aghazadeh³ & Mojtaba Hosseinfard⁴

¹ MSc. Student, Department of Water and Soil, Shahrood University of Technology, Shahrood

² Associated Professor, Department of Water and Soil, Shahrood University of Technology, Shahrood

³ Assistant Professor, Institute of Nuclear Science and Technology, Tehran

⁴ PhD. Student of Nanochemistry, Faculty of Chemistry, University of Tehran, Tehran

Abstract

The objectives of this research were to synthesize manganese dioxide nanoparticles and determine their efficiency in the removal of lead from aqueous solutions. Consequently, manganese dioxide nanoparticles were synthesized by the cathode electrochemical deposition method and the effect of pH, contact time, lead concentration and quantity of nanoparticles on lead removal efficiency were investigated through the batch system. A scanning Electron Microscope (SEM), XRD and FTIR were used to characterize the synthesized manganese dioxide nanoparticles. SEM results showed that the diameter of the particles is 30-50 nm and the results also showed that the optimum pH value for adsorption was 6. The adsorption capacity increased and the adsorption efficiency decreased with increasing concentration of lead ions and by reducing the amount of adsorbent. In a study of the adsorption isotherm, experimental data from the Langmuir model to follow. The data obtained in this study showed that the absorption of lead absorption kinetics model obeys the model of Hu and colleagues. The overall results of this study showed that the use of manganese dioxide nanoparticles was a suitable method with high potential for the removal of lead from aqueous solutions.

Keywords: Removal of Lead, Manganese Dioxide Nanoparticles, Electrochemical Synthesis, Aqueous Solutions.

چکیده

هدف از این پژوهش سنتز نانو ذرات دی‌اکسید منگنز (MnO_2) و تعیین کارایی آن در حذف سرب از محلول‌های آبی بود. به این منظور نانو ذرات دی‌اکسید منگنز به روش ترسیب الکتروشیمیایی کاتدی سنتز گردید و تاثیر پارامترهای pH، زمان تماس، مقادیر جاذب و اثر غلظت اولیه بر فرآیند جذب سرب در سیستم ناپیوسته بررسی شد. ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فرندلیچ و همچنین سینتیک‌های جذب سرب بر روی جاذب نانو ذرات دی‌اکسید منگنز بر اساس مدل‌های هو و همکاران و لاگرگرن بررسی شد. جهت مشخصه‌یابی و بررسی مورفولوژیکی نانو ذرات دی‌اکسید منگنز (MnO_2) از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، دستگاه پراش نگار اشعه ایکس (XRD) و طیف سنج مادون قرمز (FT-IR) استفاده گردید. تصاویر تولیدی با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که اندازه این ذرات ۳۰ تا ۵۰ نانومتر است. نتایج نشان داد که با افزایش pH محلول آبی از ۳ تا ۶، درصد و ظرفیت جذب سرب افزایش می‌یابد، به طوری که در pH ۶ میزان جذب به حداکثر خود رسید ولی در pH ۷ کاهش یافت. لذا pH بهینه برای حذف سرب با استفاده از نانو ذرات دی‌اکسید منگنز برابر با ۶ بدست آمد. افزایش زمان تماس باعث افزایش راندمان حذف شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت یون‌های سرب ظرفیت جذب افزایش ولی راندمان جذب کاهش می‌یابد. در بررسی ایزوترم‌های جذب، داده‌های آزمایشی از مدل لانگمیر تبعیت کردند. همچنین داده‌های به دست آمده در این تحقیق برای جاذب نشان داد که جذب سرب از مدل سینتیک هو و همکاران تبعیت می‌کند. به طور کلی نتایج این مطالعه نشان داد که استفاده از نانو ذرات دی‌اکسید منگنز روش مناسبی با پتانسیل بالا در حذف سرب از محلول‌های آبی است.

کلمات کلیدی: پالایش سرب، نانو ذرات دی‌اکسید منگنز، سنتز الکتروشیمیایی، محلول‌های آبی.

* Corresponding Author. E-mail Address: hosseini_mehdi88@yahoo.com

۱- مقدمه

به دلیل رشد سریع صنعت، فلزات سنگین بیش از اندازه وارد محیط‌زیست شده‌اند که این امر تبدیل به یک نگرانی جهانی شده است [۱]. امروزه از فلزات سنگین در بسیاری از صنایع و تکنولوژی‌های مهم استفاده می‌شود که نتیجه آن تولید پساب‌های صنعتی آلوده و مضر برای سلامتی انسان و محیط‌زیست است [۲]. سرب یکی از فلزات سنگین سمی بوده که در کبد، استخوان‌ها، ماهیچه‌ها و بافت‌های مغز تجمع می‌کند [۳]. سرب موجود در منابع آبی عموماً ناشی از پساب‌های صنایع باتری سازی، رنگرزی و زباله‌های خانگی و صنایع غذایی است [۲]. حد مجاز تخلیه سرب در آب‌های سطحی و زیرزمینی توسط سازمان حفاظت محیط‌زیست ایران ۱ میلی‌گرم در لیتر تعیین گردیده است [۴]. به دلیل اثرات مضر آلودگی سرب بر سلامت انسان در سال‌های اخیر حذف آن از منابع آبی آلوده مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است.

روش‌های مختلفی مانند تبادل یونی، اسمز معکوس، رسوب الکتروشیمیایی، تعویض یونی، فرآیندهای غشایی، تبخیر، استخراج با حلال و جذب برای حذف یون‌های فلزات سنگین از محلول‌های آبی استفاده شده است. از میان این روش‌ها، در سال‌های اخیر روش جذب به دلیل اینکه روشی ساده، کم هزینه و موثر برای حذف یون‌های فلزات سنگین است، مورد توجه پژوهشگران آب و خاک قرار گرفته است [۵]. در این بین جذب سطحی به وسیله نانو ذرات فلزی یک تکنولوژی سازگار با محیط‌زیست است که در سال‌های اخیر بعنوان عامل موثری برای از بین بردن آلودگی‌های آلی و یون‌های فلزات سنگین از آب و فاضلاب بررسی شده است [۷]. پژوهش‌های اخیر نشان می‌دهد که نانو ذرات دی‌اکسید منگنز نقش موثری در حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی با توجه به ظرفیت جذب بالا و انتخاب‌پذیری آن‌ها داشته است [۸ و ۹]. منگ سو و همکاران [۲] در سال ۲۰۱۳ در تحقیقی که به منظور جذب سرب با استفاده از ذرات دی‌اکسید منگنز آبدار انجام دادند، نتایج نشان داد که با افزایش pH درصد حذف سرب افزایش یافته و در pH برابر ۶ به حداکثر خود می‌رسد. نتایج آزمایش از معادله ایزوترم جذب لانگمیر پیروی نمودند و نیز داده‌های آزمایش از سینتیک جذب شبه مرتبه دوم تبعیت نمودند [۱۰]. در پژوهشی شی و دانگ [۳] در سال ۲۰۰۹ جذب عناصر کروم و مس را با نانو ذرات مغناطیسی مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج نشان می‌دهد با افزایش pH از ۱ تا

۵، مقدار جذب مس افزایش می‌یابد [۱۱]. هررو و همکاران [۴] در سال ۲۰۱۱ همچنین در تحقیقی دیگر با استفاده از نانو ذرات دی‌اکسید منگنز در pH بهینه ۴/۵ و زمان ۲۰ دقیقه منجر به حذف بالای ۹۹ درصدی آهن شده است [۱۲]. هدف از این پژوهش سنتز نانو ذرات دی‌اکسید منگنز (MnO_2) به روش ترسیب الکتروشیمیایی کاتدی و تعیین اثر pH، زمان تماس، مقدار نانو ذرات و غلظت اولیه سرب بر راندمان و ظرفیت جذب سرب توسط نانو ذرات دی‌اکسید منگنز از محلول‌های آبی بوده است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- سنتز نانو ذرات دی‌اکسید منگنز

در این مطالعه از روش ترسیب الکتروشیمیایی کاتدی (با تولید الکتروشیمیایی باز در سطح کاتد) برای سنتز نانو ذرات دی‌اکسید منگنز (MnO_2) استفاده گردید [۱۳]. بدین منظور ابتدا محلول آبی نمک نیتراتی 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 محلول‌های نیتراتی منگنز تحت دانسیته جریان ۲ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد 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. سپس بسترهای کاتدی که محصول هیدروکسیدی روی آن ترسیب شده بود از الکترولیت خارج و به مدت ۴۸ ساعت در دمای آزمایشگاه (۲۵ درجه سانتی‌گراد) خشک شدند، در ادامه رسوبات هیدروکسیدی از سطح کاتد تراش داده شد. سپس در اثر عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت، هیدروکسید ترسیب شده به اکسید مربوطه تبدیل شد. در نهایت، نمونه‌های اکسیدی بدست آمده برای مشخصه‌یابی استفاده شدند. برای تعیین خصوصیات نانو ذرات دی‌اکسید منگنز تولیدی از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۵، دستگاه پراش نگار اشعه ایکس^۶ و طیف سنج مادون قرمز^۷ استفاده گردید.

۲-۲- آزمایش‌های جذب

در این پژوهش نانو ذرات دی‌اکسید منگنز به صورت روزانه سنتز و استفاده شد. تمام آزمایش‌های جذب در سیستم ناپیوسته انجام گردید. محلول استاندارد سرب با افزودن ۱/۵۹ گرم نیترات سرب ($Pb(NO_3)_2$) در ۱۰۰۰

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

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

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

R درصد حذف (راندمان حذف) سرب، 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 فلزات سنگین بر حسب میلی گرم در لیتر، m جرم جاذب بر حسب گرم و v حجم محلول بر حسب لیتر است.

۲-۳- 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.

۲-۳-۱- معادله سینتیک شبه مرتبه اول^۸

در معادله سینتیکی شبه مرتبه اول، سرعت جذب مطابق معادله (۳) متناسب با سایت های خالی است [۱۴].

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

با گرفتن لگاریتم از معادله (۳) معادله شبه مرتبه اول که به معادله لاگرگرن^۹ نیز معروف است، ایجاد می شود.

$$(q_e - q_t) = \text{Log} q_e - \frac{k_1 t}{2/303} \quad (4)$$

در این روابط q_e ظرفیت جذب در حالت تعادل بر حسب (mg/g)، q_t ظرفیت جذب در زمان t بر حسب (mg/g)، k_1 ثابت سرعت شبه مرتبه اول بر حسب (1/min) و t زمان بر حسب دقیقه می باشد.

۲-۳-۲- معادله سینتیک شبه مرتبه دوم^{۱۰}

در معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم، میزان سرعت جذب مطابق معادله (۵) متناسب با مجذور مکان های خالی است [۱۵].

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

میلی لیتر آب مقطر و تولید محلول ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر تهیه شد. سپس از طریق رقیق کردن محلول استاندارد، محلول های سرب با غلظت های مختلف تهیه شد. اسیدیته محلول با HCl و NaOH ۰/۱ مولار تنظیم شد. حذف سرب از محلول های آبی، توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز در شرایط مختلف pH، زمان تماس، مقادیر نانو ذرات و غلظت آلاینده بررسی شد.

برای بررسی اثر pH بر حذف سرب، محلول سرب 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 تنظیم شد. در انتها درون هر ظرف ۰/۰۰۵ گرم نانو ذرات دی اکسید منگنز 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 سرب توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز، در زمان های ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه در ظروف ۱۰۰ میلی لیتری در pH بهینه که در آزمایش قبلی بدست آمده صورت گرفت. میزان جاذب ۰/۰۰۵ گرم و غلظت سرب ۱۰ میلی گرم در لیتر در نظر گرفته شد. در طول زمان واکنش، ظرف بر روی دستگاه لرزاننده با سرعت ۱۶۰ دور در دقیقه، قرار گرفت.

به منظور تعیین میزان بهینه نانو ذرات برای حذف سرب از محلول های آبی، غلظت های ۰/۰۰۵، ۰/۰۱۰، ۰/۰۱۵ و ۰/۰۲۰ گرم در نظر گرفته شد. غلظت سرب ۱۰ میلی گرم در لیتر در نظر گرفته شد. همچنین در این آزمایش pH ۶ و زمان تماس ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد.

برای تعیین اثر غلظت های مختلف سرب بر فرآیند جذب، آزمایش های ناپیوسته در ظروف ۱۰۰ میلی لیتری با غلظت های ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۷۵ میلی گرم در لیتر سرب در زمان ۶۰ دقیقه و pH برابر ۶ انجام شد. میزان جاذب ۰/۰۱۰ 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 مدل Centrifuge 5810 R از محلول جدا گردید. در انتها محلول بدست آمده جدا شده و میزان سرب موجود در آن توسط دستگاه جذب اتمی مدل Solar S Series خوانده شد.

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

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

که در این روابط K_f و n به ترتیب ضرایب مربوط به ظرفیت جذب و شدت جذب هستند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ویژگی‌های نانو ذرات دی اکسید منگنز

شکل (۱) تصویر SEM نانو ذرات دی اکسید منگنز را نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد، نانو ذرات دی اکسید منگنز مورفولوژی نانو ذره‌ای دارد که حالت تجمعی داشته و کاملاً به هم چسبیده هستند. اندازه نانو ذرات مشاهده شده در محدوده ۳۰ تا ۵۰ نانومتر می‌باشد. شکل (۲) الگوی XRD را نشان می‌دهد. پیک‌های مشاهده شده در این طیف‌ها، با فاز α و γ دی اکسید منگنز مطابقت دارد. در الگوی XRD هیچ گونه پیکی مربوط به هیدروکسید یا نیترات درج شده دیده نمی‌شوند که بیانگر حذف کامل آب ساختاری و یون‌های نیترات در طول عملیات حرارتی است. به طور کلی می‌توان گفت که دی اکسید منگنز تهیه شده در این روش دارای دو فاز غالب α و γ می‌باشد. این دو فاز الکتروشیمیایی بوده و همچنین با توجه به نوع ساختاری که دارند، می‌توانند جاذب خوبی برای فلزات سنگین باشند. برای شناسایی بهتر محصولات سنتزی و تایید نتایج حاصل از XRD، از نمونه‌های سنتزی در محدوده ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ هرتز طیف FT-IR گرفته شد. شکل (۳) طیف FT-IR مربوط به نانو ذرات دی اکسید منگنز را نشان می‌دهد. نکات مهم موجود در این طیف‌ها عبارتند از اینکه طیف IR تمامی نمونه‌ها (پیک‌های مشاهده شده در $3460-3445 \text{ cm}^{-1}$ و $1640-1630 \text{ cm}^{-1}$ وجود آب سطحی در این نمونه‌ها را تایید می‌کند. عدم وجود پیک‌های مربوط به ارتعاشات گروه نیترات در محدوده $1390-1385 \text{ cm}^{-1}$ حاکی از خارج شدن کامل نیترات در اثر عملیات حرارتی است. در تمام نمونه‌ها پیک‌های مشاهده شده در $1530-1520 \text{ cm}^{-1}$ و 1410 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 $560-580 \text{ cm}^{-1}$ به مد ارتعاشی Mn-O-Mn مربوط بوده و تاییدی بر اکسیدی بودن این نمونه‌ها است.

با گرفتن لگاریتم از معادله (۵) معادله شبه مرتبه دوم (هو^۱) ایجاد می‌شود.

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

در این روابط k_2 ثابت سرعت شبه مرتبه دوم بر حسب (g/mg.min) می‌باشد.

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^{۱۲}

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، جذب به صورت تک لایه می‌باشد [۱۶]. مولکول‌ها بر روی مراکز موضعی کاملاً مشخص جذب می‌شوند. هر مکان تنها قادر به جذب یک مولکول جذب شونده می‌باشد [۱۷].

معادله لانگمیر مطابق معادله (۷) به صورت زیر بیان می‌شود [۱۸]:

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

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

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

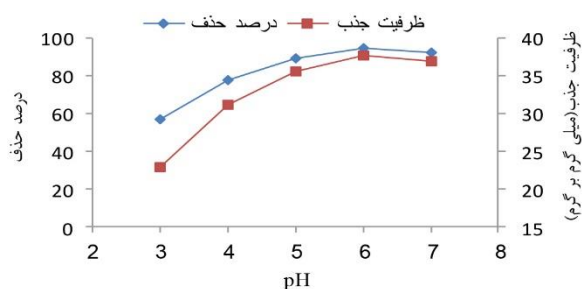
در این رابطه C_e غلظت تعادلی محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر، q_e مقدار فلز جذب شده در زمان تعادلی بر حسب میلی‌گرم بر گرم، q_m بر حسب میلی‌گرم بر گرم، b بر حسب لیتر بر میلی‌گرم به ترتیب فاکتورهای مربوط به ظرفیت جذب و انرژی جذب هستند.

۲-۴-۲- ایزوترم تعادلی فرنللیچ^{۱۳}

در مدل فرنللیچ فرض می‌شود که جذب به صورت برگشت‌پذیر روی مکان‌های هتروژن انجام می‌شود و این مدل برای جذب چندلایه مناسب است [۱۶ و ۱۷]. معادله فرنللیچ مطابق معادله (۹) به صورت زیر بیان می‌شود [۱۹]:

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

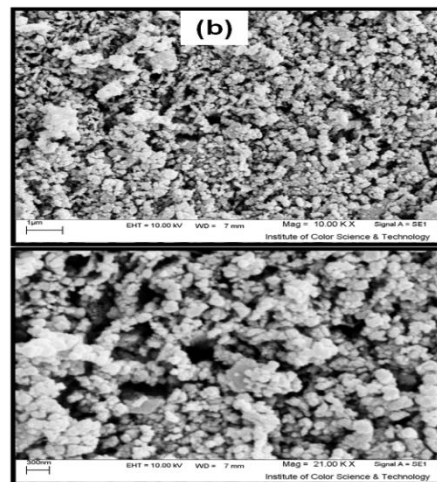
که در این pH ظرفیت جذب برابر با ۲۲/۹۲ میلی گرم بر گرم بود. با افزایش pH از ۳ تا ۶ میزان درصد حذف و ظرفیت جذب سرب افزایش یافته و به حداکثر خود یعنی به ترتیب ۹۴/۶ درصد و ۳۷/۸۴ میلی گرم بر گرم رسید. بنابراین حداقل راندمان حذف در pH ۳ و حداکثر راندمان در pH ۶ اتفاق می افتد. زیرا در pH های پایین تر یون های هیدروژن به عنوان رقیب کاتیون ها در جذب سطحی ظاهر می شوند. در آب دیونیزه گونه های سرب به فرم های Pb^{2+} ، $Pb(OH)^+$ ، $Pb(OH)_2^0$ و $Pb(OH)_3^-$ موجود هستند [۲۲]. در pH های بالاتر از ۶ به دلیل تراکم یون های OH^- ، رسوب یون های فلزی به صورت هیدروکسید مشاهده و سبب کاهش درصد جذب می شود. لیجینگ دونگ و همکاران^{۱۴} در سال ۲۰۱۰ در پژوهشی از رزین پوششی نانو ذرات دی اکسید منگنز در حذف کادمیم و سرب استفاده شده است. نتایج نشان داد که بیشترین درصد حذف در pH بین ۵ تا ۶ رخ داده است [۲۰]. ژانگ و همکاران^{۱۵} در سال ۲۰۱۰ در تحقیقی که به منظور حذف سرب بوسیله نانو ذرات آهن انجام شد pH بهینه را در محدوده ۵-۶ بدست آوردند [۲۱].



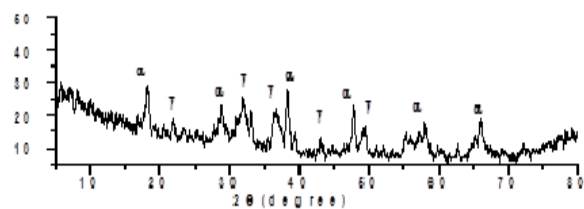
شکل ۴- اثر pH محیط آبی بر راندمان حذف و ظرفیت جذب سرب توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز

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

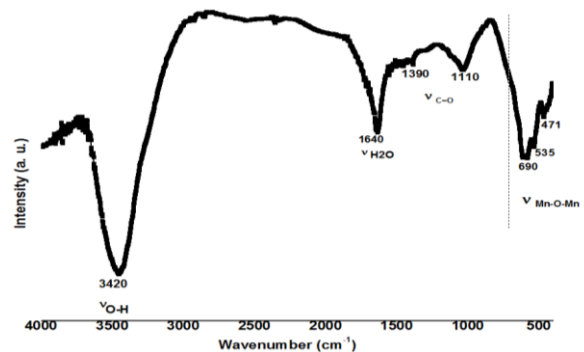
تأثیر زمان تماس و واکنش بر کارایی حذف سرب توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز با تغییر در زمان تماس از ۰ تا ۱۲۰ دقیقه در محلولی با pH ۶، غلظت اولیه آلاینده ۱۰ میلی گرم در لیتر و مقدار جاذب ۰/۰۰۵ گرم انجام گرفت. شکل ۵ نمودار حذف سرب در بازه های زمانی معین توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز را نشان می دهد. نتایج نشان داد که میزان کارایی حذف سرب با گذشت زمان افزایش یافت. در زمان های اولیه، سرعت جذب بسیار بالاست به طوری که بخش زیادی از جذب یعنی ۹۴/۲ درصد جذب، در ۵ دقیقه اول مرحله جذب بوده است. نتایج نشان داد که با گذشت



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



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



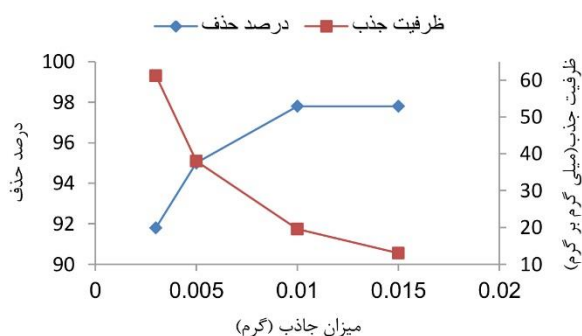
شکل ۳- طیف FT-IR نانو ذرات دی اکسید منگنز سنتز شده

۳-۲-۳- تأثیر عوامل مختلف بر راندمان حذف سرب توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز

۳-۲-۳-۱- اثر pH بر راندمان حذف سرب

تأثیر pH محلول آبی بر کارایی حذف سرب توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز با تغییر در pH محلول آبی از ۳ تا ۷ در 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 سرب نشان می دهد. نتایج این شکل نشان می دهد که نانو ذرات دی اکسید منگنز در pH های پایین کارایی کمتری در پالایش سرب دارند. حداقل درصد حذف سرب در pH ۳ یعنی ۵۷/۳ درصد اتفاق افتاده است

ظرفیت جذب از ۶۱/۲ به ۱۳/۰۴ میلی‌گرم بر گرم کاهش می‌یابد. با افزایش میزان جاذب از ۰/۱۰ تا ۰/۱۵ گرم تغییر در راندمان و ظرفیت جذب سرب مشاهده نگردید. بنابراین جرم ۰/۱۰ گرم به عنوان جرم بهینه جاذب برای جذب سرب انتخاب گردید. با افزایش مقدار جاذب، شمار مکان‌های جذب در دسترس برای فلز سرب افزایش می‌یابد که منجر به افزایش مقدار فلز جذب شده می‌شود. به عبارت دیگر افزایش کارایی حذف سرب با افزایش میزان نانو ذرات به این دلیل است که با افزایش میزان نانو ذرات، میزان سطح ویژه افزایش یافته که در نتیجه منجر به افزایش مکان‌های تبدیلی موجود بر سطوح نانو ذرات می‌شود [۲۴]. کاهش ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب عمدتاً به دلیل اشباع نشدن مکان‌های جذب در طی فرآیند جذب و تجمع ذرات در مقادیر بالای جاذب است که منجر به کاهش مساحت سطح آن می‌شود [۲۵]. مینگ سو و همکاران در سال ۲۰۱۳ در تحقیقی که به منظور جذب سرب با استفاده از ذرات دی‌اکسید منگنز آبدار انجام دادند نشان داد که با افزایش میزان جاذب درصد حذف سرب افزایش می‌یابد. [۱۰]. کینگ دانگ کین و همکاران^{۱۸} در سال ۲۰۱۱ در پژوهشی دیگر از نانو ذرات دی‌اکسید منگنز در حذف سرب استفاده کردند که نتایج نشان داد که با افزایش میزان جاذب در صد حذف سرب افزایش یافته و میزان بهینه جاذب برای سرب ۲ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد [۲۶].

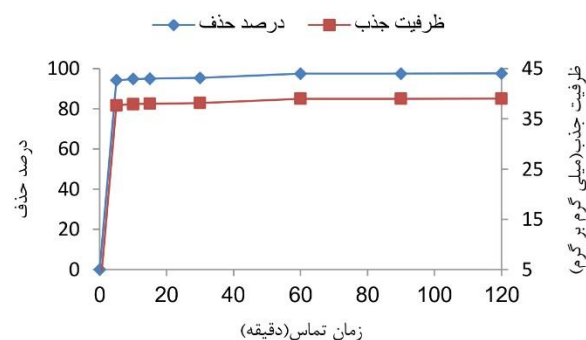


شکل ۶- تاثیر میزان جاذب بر راندمان حذف و ظرفیت جذب سرب توسط نانو ذرات دی‌اکسید منگنز

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

تاثیر غلظت اولیه آلاینده بر کارایی حذف سرب توسط نانو ذرات دی‌اکسید منگنز با تغییر در غلظت آلاینده در مقادیر ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۷۵ میلی‌گرم در لیتر در محلولی با pH ۶، میزان نانو ذرات ۰/۱۰ گرم و طی مدت ۶۰ دقیقه انجام گرفت. شکل ۷ اثر غلظت‌های

زمان راندمان و ظرفیت جذب افزایش، اما شدت جذب کاهش یافت تا اینکه بعد از ۶۰ دقیقه زمان تماس، راندمان جذب به درصد بالایی از جذب یعنی ۹۷/۵ درصد رسید و پس از آن مقدار جذب تقریباً ثابت ماند. ظرفیت جذب نیز در این زمان به ۳۹ میلی‌گرم بر گرم رسید. به طور کلی با افزایش زمان واکنش، زمان تماس میان یون‌های آلاینده و نانو ذرات افزایش یافته و یون‌ها زمان بیشتری را برای اتصال مکان‌های جذب موجود بر سطوح ذرات دارند. دونگلین ژائو و همکاران^{۱۶} در سال ۲۰۱۰ در پژوهشی از نانو ذرات دی‌اکسید منگنز در حذف سرب استفاده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس میزان جذب سرب افزایش می‌یابد و زمان یک ساعت به عنوان زمان تعادل می‌باشد [۲۲]. ستوده و همکاران^{۱۷} در سال ۲۰۱۰، در پژوهشی مشابه بر روی حذف سرب از آب توسط نانو ذرات آهن، مشاهده نمودند که در ابتدای آزمایش با افزایش زمان تماس، میزان حذف سرب به شدت افزایش یافت و پس از گذشت ۲۵ دقیقه از آزمایش، میزان حذف تغییر چندانی نکرد و به تعادل رسید [۲۳].

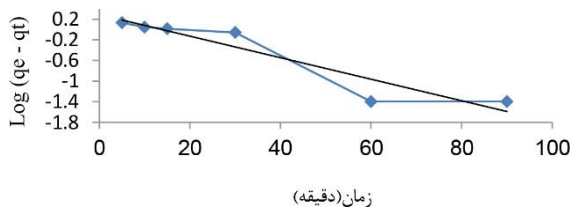


شکل ۵- تاثیر زمان‌های مختلف بر راندمان حذف و ظرفیت جذب سرب توسط نانو ذرات دی‌اکسید منگنز

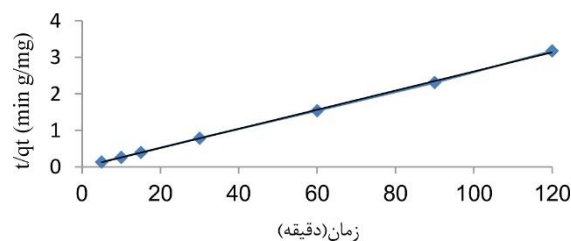
۳-۲-۳- تاثیر میزان جاذب بر راندمان حذف سرب

مقدار جاذب پارامتری مهم در تعیین ظرفیت جذب فلز با جاذب است. برای بررسی تاثیر میزان جاذب بر کارایی حذف سرب توسط نانو ذرات دی‌اکسید منگنز، با تغییر در میزان نانو ذرات از ۰/۰۵ تا ۰/۱۵ گرم در محلولی با pH ۶، غلظت اولیه آلاینده ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و طی مدت ۶۰ دقیقه انجام شد. شکل ۶ تاثیر مقدار جاذب بر درصد حذف و ظرفیت جذب یون‌های سرب توسط نانو ذرات دی‌اکسید منگنز را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود، با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۳ تا ۰/۱۵ گرم، درصد حذف یون‌های فلزی سرب از ۹۱/۸ به ۹۷/۸ درصد افزایش و

دی اکسید منگنز با استفاده از مدل های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم در جدول ۱ نشان داده شده است. k_1 و k_2 به ترتیب ثوابت مدل های سینتیک شبه مرتبه اول و دوم هستند. q_e ظرفیت جذب جاذب در حالت تعادل می باشد. همان طور که در این جداول آمده است، ضریب همبستگی (R^2) در مدل شبه مرتبه دوم بالاتر از مدل شبه مرتبه اول بوده است که نشان می دهد مدل شبه مرتبه دوم قابلیت بیشتری در مقایسه با مدل شبه مرتبه اول، در برازش داده های مربوط به حذف سرب از محلول های آبی دارد (شکل های ۸ و ۹). یومینگ رن و همکاران^{۲۰} در سال ۲۰۱۲ در پژوهشی از نانو ذرات دی اکسید منگنز برای جذب مس و سرب استفاده کردند. نتایج نشان داد که داده های آزمایشی از سینتیک جذب شبه مرتبه دوم تبعیت می کنند [۲۸]. چائولو و همکاران^{۲۱} در سال ۲۰۱۳ در پژوهشی از نانو ذرات دی اکسید منگنز عامل دار شده با نانو لوله های چند جداره کربنی برای حذف کادمیم استفاده کرد. بررسی های سینتیک جذب نیز نشان داد جذب کادمیم روی نانو ذرات دی اکسید منگنز از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می کند [۲۹].



شکل ۸- نمودار سینتیک شبه مرتبه اول جذب سرب توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز

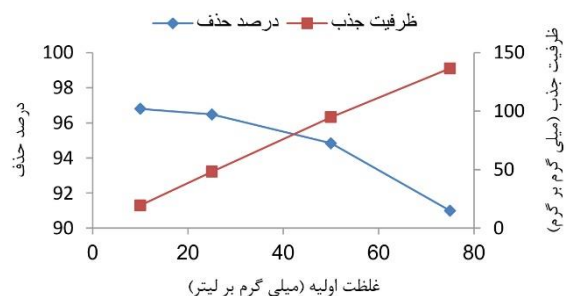


شکل ۹- نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم جذب سرب توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز

جدول ۱- پارامترهای بدست آمده مدل شبه مرتبه

اول و دوم سرب			
	R^2	K_1	$q_e(\text{mg/g})$
معادله مدل شبه مرتبه اول $y = -0/0209x + 0/2901$	۰/۸۸۷۶	۰/۰۴۸۱	۱/۹۵۰
	R^2	K_2	$q_e(\text{mg/g})$
معادله مدل شبه مرتبه دوم $y = 0/0261x + 0/0151$	۰/۹۹۹۵	۰/۱۴۸۱	۳۸/۳۱۴

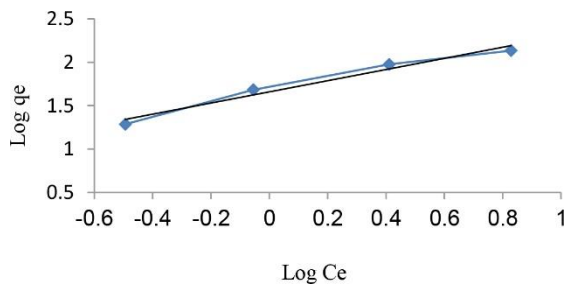
مختلف سرب بر کارایی حذف آن را توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود با افزایش غلظت اولیه سرب، ظرفیت جذب سرب توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز از ۱۹/۳۶ تا ۱۳۶/۵ میلی گرم بر گرم افزایش می یابد ولی راندمان حذف از ۹۶/۸ به ۹۱ درصد کاهش پیدا می کند. در غلظت پایین سرب، سطح ویژه و مکان های جذب جاذب بیشتر بوده و یون های سرب قادرند با موقعیت های جذب موجود بر سطح جاذب برهمکنش داشته باشند و لذا راندمان جذب بیشتر است. با افزایش غلظت اولیه هر چند مقدار وزنی جذب بالا رفته، اما چون نسبت جاذب به محلول ثابت است به دلیل اشباع بودن مکان های جذب توسط ماده جذب شونده، در غلظت های بالا، راندمان جذب کاهش یافته است. نتایج آزمایش صابری^{۱۹} در سال ۲۰۱۲ نشان داد که افزایش غلظت سرب در محلول، توانایی حذف آن توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی را به میزان قابل توجهی کاهش می دهد [۲۷]. کینگ دانگ کین و همکاران در سال ۲۰۱۱ همچنین در پژوهشی از نانو ذرات دی اکسید منگنز در حذف سرب و کادمیم استفاده گردید. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه ظرفیت جذب افزایش می یابد [۲۶].



شکل ۷- تاثیر غلظت اولیه بر راندمان حذف و ظرفیت جذب سرب توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز

۳-۳- سینتیک جذب سرب

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 تغییر می کند. بسیاری از پدیده های جذب با جاذب های مختلف به زمان وابسته است. برای درک دینامیک واکنش و پیش بینی وضعیت جذب با زمان، اطلاع از سینتیک فرآیندها بسیار مهم می باشد. نتایج حاصل از آزمایش های سینتیک جذب سرب از محلول های آبی توسط نانو ذرات



شکل ۱۱- نمودار ایزوترم فرندلیچ جذب سرب توسط نانو ذرات دی‌اکسید منگنز

جدول ۲- ضرایب معادله لانگمیر و فرندلیچ برای ایزوترم جذب سرب

معادله لانگمیر	R ²	b(l/mg)	q _m (mg/g)
y = 0/0052x + 0/0138	۰/۹۹۹۳	۰/۳۷۶	۱۹۲/۳۰

معادله فرندلیچ	R ²	n	k _f
y = 0/6415x + 1/6592	۰/۹۶۹۸	۱/۵۵۸	۴۵/۶۲۴

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش حذف سرب از محلول‌های آبی با استفاده از نانو ذرات دی‌اکسید منگنز بررسی شد. نتایج بدست آمده از این پژوهش حاکی از آن است که نانو ذرات دی‌اکسید منگنز در pH ۶ و در زمان یک ساعت، سرب را به طور موثری از آب حذف می‌کند. با افزایش غلظت سرب در محلول و کاهش میزان جذب، درصد حذف سرب کاهش می‌یابد. مدل سینتیک شبه مرتبه دوم در مقایسه با مدل شبه مرتبه اول، بیشترین قابلیت را در برازش داده‌های حذف سرب داشت. همچنین در بررسی‌های ایزوترم‌های جذب، ایزوترم لانگمیر نسبت به فرندلیچ برازش بهتری بر داده‌های آزمایشی داشت. به طور کلی نتایج این مطالعه نشان داد که استفاده از نانو ذرات دی‌اکسید منگنز، یک فناوری نوین و موثر به منظور پالایش سیستم آبی از فلزات سنگین نظیر سرب می‌باشد.

تشکر و قدردانی

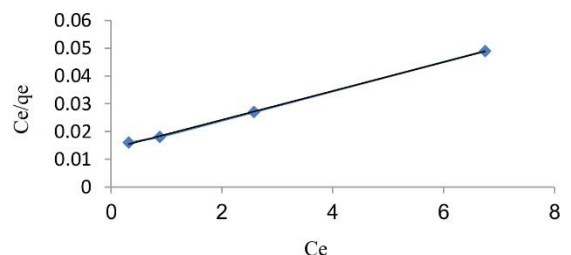
نویسندگان این مقاله از دانشگاه صنعتی شاهرود و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو به دلیل حمایت مالی از این پژوهش تشکر و قدردانی می‌کنند.

پی‌نوشت‌ها

- ¹ Lead
- ² Meng Xu et al
- ³ Shih and dong
- ⁴ Herrero et al

۳-۴- ایزوترم‌های جذب

ایزوترم‌ها رابطه بین غلظت ماده جذب‌شونده در محلول و میزان ماده جذب‌شده بر روی جاذب را در دمای ثابت نشان می‌دهند. در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فرندلیچ نشان داده شده‌اند. نمودار C_e/q_e در برابر C_e نشان‌دهنده ایزوترم لانگمیر و نمودار $\text{Log}(q_e)$ در برابر $\text{Log}(C_e)$ نشان‌دهنده ایزوترم فرندلیچ هستند. پارامترهای مربوط به این ایزوترم‌ها در جدول ۲ آمده است. مقادیر n و k_f ثابت‌های مدل فرندلیچ هستند. K_f بیان‌کننده مقدار جذب مس به ازای هر واحد غلظت تعادل است و n که معیاری از شدت جذب است، بیانگر نحوه توزیع ذرات مواد جذب‌شونده متصل به جاذب است. $1/n$ با مقادیر بین ۰ تا ۱ بیانگر ناهمگنی سطح می‌باشد. مقادیر b و q_m نیز ثوابت مدل لانگمیر است که b فاکتور مربوط به انرژی جذب و q_m فاکتور مربوط به ظرفیت جذب می‌باشد. هر جاذبی که ظرفیت جذب سطحی بیشتری داشته باشد، یعنی برای مقدار معینی جذب سطحی نیاز به دوز کمتری جاذب دارد که این خود مزیتی به شمار می‌رود. در شکل‌های مذکور مقادیر بالای R^2 (ضریب همبستگی) نشان می‌دهد که داده‌های آزمایش از هر دو رابطه لانگمیر و فرندلیچ تبعیت می‌کنند. اما مدل لانگمیر با توجه به مقادیر بالاتر R^2 برازشی بهتر بر داده‌های آزمایش دارد. لیجینگ دونگ و همکاران در سال ۲۰۱۰ در پژوهشی از رزین پوششی نانو ذرات دی‌اکسید منگنز در حذف کادمیم و سرب استفاده کردند. در بررسی‌های ایزوترم جذب نتایج از مدل لانگمیر پیروی کردند و حداکثر ظرفیت جذب سرب و کادمیم به ترتیب ۸۰/۶۴ و ۲۱/۴۵ میلی‌گرم بر گرم تعیین شد [۲۰]. چائولو و همکاران در سال ۲۰۱۳ در پژوهشی از نانو ذرات دی‌اکسید منگنز عامل‌دار شده با نانو لوله‌های چند جداره کربنی برای حذف کادمیم استفاده کردند. در بررسی ایزوترم‌های جذب، داده‌های آزمایشی تطابق بهتری با ایزوترم لانگمیر داشتند [۲۹].



شکل ۱۰- نمودار ایزوترم لانگمیر جذب سرب توسط نانو ذرات دی‌اکسید منگنز

- [9] Su Q, Pan B, Wan S, Zhang W, Lv L. Use of hydrous manganese dioxide as a potential sorbent for selective removal of lead, cadmium, and zinc ions from water. *Journal of Colloid Interface Sci*; **2010**; **349**: 607–612.
- [10] Meng X, Hongjie W, Di L, Dan Q, Yujia Z, Yili W. Removal of Pb(II) from aqueous solution by hydrous manganese dioxide: Adsorption behavior a mechanism. *Journal of Environmental Sciences*; **2013**; **25**(3): 479–486.
- [11] Shih H, Dong H. Rapid removal of heavy metal cations and Anion from aqueous solutions by anamino-functionalized magnetic nano-adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*; **2009**; **163**:174-179.
- [12] Herrero D, Arias P L, Cambra J F, Antuano N. Studies on impurity iron Removal from zinc electrolyte using MnO₂-H₂O₂. *Hydrometallurgy*; **2010**; **105**: 370-373.
- [13] Aghazadeh M, Hosseinifard M. Electrochemical preparation of ZrO₂ nanopowder: Impact of the pulse current on the crystal structure, composition and morphology. *Ceramics International*; **2013**; **39**(4): 4427-4435.
- [14] Lagergren S. Absolute theory of so called adsorption of soluble substances. *Handlinger*; **1898**; **24**(4): 1-39.
- [15] Ho Y, Wase D, Forster C. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. *Environmental Technology*; **1996**; **17**(1): 71-77.
- [16] Othman H, Yue Z, Charles J B. Thiol-functionalised mesoporous silica-Coated magnetite nanoparticles for high efficiency removal and recovery of Hg from water. *water research*; **2012**; **46**(12): 3913-3922.
- [17] Jooyoung S, Hyeyoung K, Jyonjsik J. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by polyrhodanine-encapsulated magnetic nanoparticles. *J. of Colloid and Interface Science*; **2011**; **359**(P. P): 505-511.
- [18] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part. 1. Solids, *Journal of Am. Chem. Soc*; **1916**; **38**: 2221-2295.
- [19] Freundlich H M F. Over the adsorption in solution. *Journal of Phys. Chem*; **1906**; **57**: 385-470.
- [20] Lijing D, Zhiliang Z, Hongmei M, Yanling Q, Jianfu Z. Simultaneous adsorption of lead and
- ⁵ Scanning Electron Microscopy
⁶ X-ray Diffraction
⁷ Fourier Transform Infrared
⁸ Pseudo-first-order kinetic equation
⁹ Lagergren
¹⁰ Pseudo-second-order kinetic equation
¹¹ Ho
¹² Langmuir equilibrium isotherm
¹³ Freundlich equilibrium isotherm
¹⁴ Liging Dong et al
¹⁵ Zhang et al
¹⁶ Donglin Zhao et al
¹⁷ Sotoodeh et al
¹⁸ Qingdong Qin et al
¹⁹ Saberi
²⁰ Yueming Ren et al
²¹ Chau Luo et al

منابع

- [1] Wan ngah W S, Hanafiah M A. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents. a review, *Bioresour Technol*; **2008**; **99**(10): 3935-48.
- [2] Ekpo K E, Asia L O, Amayo K O, Jegede D A. Determination of lead, cadmium and mercury insurrounding water and organs of some species of fish from Ikpobariver in Benin city, Nigeria. *International Journal of Physical Science*; **2008**; **3**(11): 289-292.
- [3] Chen J Z, Tao X C, Xu J, Zhang T, Liu Z L. Biosorption of lead, cadmium and mercury by immobilized *Microcystisaeruginosa* in a column. *Process Biochem*; **2005**; **40**(12): 3675-3679.
- [4] Institute of Standards and Industrial Research of Iran. Drinking water: Their physical and chemical properties. Iran; **1992**. [In Persian]
- [5] Ozcan A, Ozcan A S, Tunali S, Akar T, Kiran I. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of *Capsicum annum*. *Journal of Hazard Mater*; **2005**; **124**: 200-208.
- [6] Prasad M, Saxena S. Sorption mechanism of same divalent metal ions onto low-cost mineral adsorbent. *J. of Ind. Eng. Chem. Res*; **2004**; **43**: 1512-1522.
- [7] Chen J H, Wang YJ, Cui Y X, Wang S Q, Chen Y C. 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*; **2010**; **29**(2): 233-241.
- [8] Zaman M I, Mustafa S, Khan S, Xing B. Effect of phosphate complexation on Cd²⁺ sorption by manganese dioxide (MnO₂). *Journal of Colloid Interface Sci*; **2009**; **330**: 9-19.

- cadmium on MnO₂-loaded resin. Journal of Environmental science; **2010**; **22**(2): 225-229.
- [21] Zhang X, Lin S, Lu, X Q, Chen Z L. Removal of Pb(II) from water using synthesized kaolin supported nanoscale zero-valent iron. Journal of Chemical Engineering; **2010**; **163**: 243-248.
- [22] Donglin Z, Xin Y, Hui Z, Changlun C, Xiangke W. Effect of environmental conditions on Pb(II) adsorption on-MnO₂. Journal of Chemical Engineering; **2010**; **164**: 49-55.
- [23] Sotoodeh O, Ahmadimoghadam M, Mortazavi M S, Aghaei B. Investigatio efficiency of Zerovalent iron nanoparticles on lead removal from water. Proc. Management and Novel Technologies in Health Science and Environment Tehran; **2010**: 1-9. [In Persian]
- [24] Donghee P, Lim S R, Yun Y S, Park J M. Development of a new Cr(VI) biosorbent from agricultural biowaste. Bioresource Technology; **2008**; **99** (18): 8810-8818.
- [25] Ozcar M, Sengil I A. Adsorption of metal complex dyes from aqueous Solutions by pin sawdust. J. of Bioresource Technology; **2005**; **96**(7): 791-795.
- [26] Qingdong Q, Qianqian W, Dafang F, Jun M. An efficient approach for Pb(II) and Cd(II) removal using manganese dioxide formed insitu. Journal of Chemical Engineering; **2011**; **172**: 68-74.
- [27] Saberi A. comparison of Pb²⁺ removal efficiency by zero valent iron nanoparticles and Ni/Fe bimetallic nanoparticles. Irannian Journal of Energy and Environment; **2012**; **3**(2): 186-192.
- [28] Yueming R, Ni Y, Jing F, Jun M, Qing W, Nan L, Qing D. Adsorption mechanism of copper and lead ions onto graphene nanosheet/d-MnO₂. Journal of Materials Chemistry and Physics; **2012**; **136**: 538-544.
- [29] Chao L, Rongyan W, Dan G, Shengfang Z, Shiqiang Y. Adsorption behavior of MnO₂ functionalized multi-walled carbon nanotubes for the removal of cadmium from aqueous solutions. Journal of Chemical Engineering; **2013**; **225**: 406-415.

