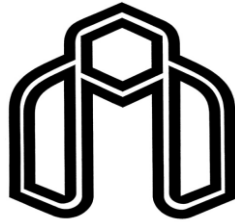


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده کشاورزی

گروه آب و خاک

# ارزیابی عملکرد اکسیدهای فلزی نانو ساختار در حذف فلزات سنگین از آبهای آلوده

سید مهدی حسینی فرد

اساتید راهنما:

دکتر هادی قربانی

دکتر مصطفی آقازاده

استاد مشاور:

دکتر علی عباسپور

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

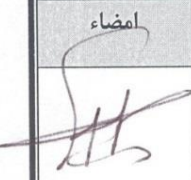
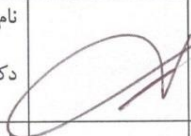
شهریور ۱۳۹۳

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده : کشاورزی  
گروه : آب و خاک

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای سید مهدی حسینی فرد  
تحت عنوان: ارزیابی عملکرد اکسیدهای فلزی نانو ساختار در حذف فلزات سنگین از آبهای آلوده

در تاریخ ۱۳۹۳/۰۶/۳۰ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد مورد ارزیابی و با درجه عالی .....  
مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	نام و نام خانوادگی : دکتر علی عباسپور		نام و نام خانوادگی : دکتر هادی قربانی
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی : دکتر مصطفی آقازاده

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	نام و نام خانوادگی : دکتر اسمعیل محمودی		نام و نام خانوادگی : دکتر خلیل اژدری
			نام و نام خانوادگی : دکتر روزبه موذن زاده
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :

تقدیم به آنان که

آفتاب مهرشان در آستانه قلبم همیشه پابرجاست  
و هرگز غروب نخواهد کرد

پدر و مادرم

## تقدیر و تشکر

سپاس و ستایش خداوند بی همتا را که بدون عنایت او هیچ موفقیت و کامیابی حاصل نخواهد شد. اکنون که این تحقیق به اتمام رسید، به رسم ادب لازم می دانم از اساتید بزرگواری که در انجام این پایان نامه از راهنمایی ها و همکاری های آنها استفاده نموده ام تشکر و قدردانی نمایم.

از اساتید راهنمای بزرگواری جناب آقای دکتر هادی قربانی و جناب آقای دکتر مصطفی آقازاده که در تمام مراحل انجام این تحقیق با دلسوزی بی دریغ، اینجانب را مشمول راهنمایی های بسیار ارزشمندشان نمودند و از هیچ کوششی جهت اتمام موفقیت آمیز آن دریغ ننموده اند، خالصانه سپاسگذارم.

از استاد مشاور ارجمند جناب آقای دکتر علی عباسپور که با مشاوره های خود بنده را در این امر یاری نمودند تشکر و قدردانی می نمایم.

از اساتید ارجمند جناب آقایان دکتر خلیل اژدری و دکتر روزبه موذن زاده که زحمت داوری این پایان نامه رو بر عهده گرفتند و با پیشنهادات ارزشمندشان سبب بهبود کیفی این پژوهش شدند، صمیمانه سپاسگذاری می نمایم.

بخشی از هزینه های این پایان نامه توسط " ستاد ویژه توسعه فناوری نانو " تامین گردید که بدین وسیله از مسئولان محترم این ستاد تشکر و قدردانی می نمایم.

در پایان از خداوند متعال خواهانم همان گونه که توفیق آموختنم داد، افتخار خدمت به کشورم را نیز عطا فرماید.

## تعهد نامه

اینجانب سید مهدی حسینی فرد دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی علوم خاک- شیمی و آلودگی خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه " ارزیابی عملکرد اکسیدهای فلزی نانو ساختار در حذف فلزات سنگین از آبهای آلوده " تحت راهنمایی دکتر هادی قربانی و دکتر مصطفی آقازاده متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافتهای آنها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

## تاریخ

### امضای دانشجو

### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است ) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

## چکیده

در راستای توسعه ی فناوری های نوین جذبی در تصفیه ی آبها و پساب های حاوی فلزات سنگین، هدف اصلی این تحقیق حذف فلزات سنگین سرب، مس و کادمیم از آب های آلوده یا محلول های آبی با استفاده از جاذب های زیست سازگار نانو ذرات است. ابتدا نانو ذرات دی اکسید منگنز با ساختار های متفاوت به روش الکتروشیمیایی سنتز گردید و آنالیزهای SEM، XRD و FTIR به منظور شناسایی جاذب های سنتز شده انجام شد. تصاویر تولیدی با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که اندازه این ذرات ۳۰ تا ۵۰ نانومتر است. سپس فرآیند جذب یونهای فلزات سنگین سرب، مس و کادمیم در سیستم ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفت. اثر پارامترهای تجربی pH، زمان تماس، میزان جاذب و غلظت اولیه فلز بر جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین ایزوترم های جذب لانگمیر و فرنرندلیچ و سینتیک های جذب فلزات سنگین سرب، مس و کادمیم بر روی جاذب نانو ذرات دی اکسید منگنز بر اساس مدل های هو و همکاران و لاگرگرن بررسی شد. نتایج نشان داد که بیشترین ظرفیت جذب برای جاذب نانو ذرات دی اکسید منگنز برابر با ۱۹۲/۳۰، ۱۶۹/۴۹ و ۴۲/۰۱۶ میلی گرم بر گرم به ترتیب برای فلزات سنگین سرب، مس و کادمیم بوده است. در بررسی ایزوترم های جذب برای فلزات سرب و کادمیم، مدل لانگمیر بهترین مدل برازش یافته بر داده های تجربی بود و بیانگر عدم جذب چند لایه ای این فلزات روی سطح نانو ذرات دی اکسید منگنز است. ولی داده های آزمایشی مربوط به فلز مس از مدل فرنرندلیچ که بیانگر جذب چند لایه ای روی سطوح هتروژن است، تبعیت کردند. همچنین داده های بدست آمده در این تحقیق برای جاذب نشان داد که سرعت فرآیند جذب هر سه فلز از مدل سینتیک هو و همکاران تبعیت می کنند. به طور کلی نتایج نشان داد که نانو ذرات دی اکسید منگنز از ظرفیت جذبی قابل توجهی برخوردار بوده است و استفاده از این نانو ذرات برای حذف فلزات سنگین سرب، مس و کادمیم از محلول های آبی بسیار مناسب و کارآمد است.

**کلمات کلیدی:** سنتز الکتروشیمیایی، نانو ذرات دی اکسید منگنز، حذف فلزات سنگین، آبهای آلوده

## مقالات مستخرج از پایان نامه

حسینی فرد مهدی، قربانی هادی، آقازاده مصطفی، ۱۳۹۳. سنتز نانو ذرات دی اکسید منگنز و بررسی ایزوترم جذب سرب از محلولهای آبی و تعیین مقادیر بهینه میزان جاذب، اولین همایش ملی مدیریت پایدار منابع خاک و محیط زیست، دانشگاه شهید باهنر کرمان، شهریور ۱۳۹۳.

حسینی فرد مهدی، قربانی هادی، آقازاده مصطفی، صدقی مهربانی وحید، ۱۳۹۳. ارزیابی عملکرد نانو ذرات دی اکسید منگنز در حذف سرب با تعیین مقادیر بهینه pH، زمان تماس و بررسی سینتیک جذب، اولین همایش ملی مدیریت پایدار منابع خاک و محیط زیست، دانشگاه شهید باهنر کرمان، شهریور ۱۳۹۳.

حسینی فرد مهدی، قربانی هادی، آقازاده مصطفی، ۱۳۹۳. سنتز نانو ذرات دی اکسید منگنز و کاربرد آن در حذف مس از محلول های آبی با تعیین مقادیر بهینه pH و جاذب، کنگره ملی خاک و محیط زیست، دانشگاه ارومیه، شهریور ۱۳۹۳.

حسینی فرد مهدی، آقازاده مصطفی، قربانی هادی، ۱۳۹۳. بررسی ایزوترم جذب و اثر غلظت اولیه بر فرآیند حذف مس از محلول های آبی با استفاده از نانو ذرات د اکسید منگنز، کنگره ملی خاک و محیط زیست، دانشگاه ارومیه، شهریور ۱۳۹۳.

حسینی فرد مهدی، قربانی هادی، آقازاده مصطفی، ۱۳۹۳. بررسی سینتیک جذب و اثر زمان تماس بر کارایی حذف مس از محلول های آبی با استفاده از نانو ذرات دی اکسید منگنز، کنگره ملی خاک و محیط زیست، دانشگاه ارومیه، شهریور ۱۳۹۳.

حسینی فرد مهدی، آقازاده مصطفی، قربانی هادی، ۱۳۹۳. ارزیابی عملکرد نانو ذرات دی اکسید منگنز در حذف کادمیم از محلول های آبی با تعیین مقادیر بهینه pH، زمان تماس و بررسی سینتیک



جذب، اولین همایش ملی بهداشت محیط، سلامت و محیط زیست پایدار، دانشکده شهید مفتح  
همدان، شهریور ۱۳۹۳.

حسینی فرد مهدی، قربانی هادی، آقازاده مصطفی، ۱۳۹۳. بررسی ایزوترم جذب و اثر غلظت اولیه و  
میزان جاذب بر حذف کادمیم از محلول های آبی با استفاده از نانو ذرات دی اکسید منگنز ، اولین  
همایش ملی بهداشت محیط، سلامت و محیط زیست پایدار، دانشکده شهید مفتح همدان، شهریور  
۱۳۹۳.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: کلیات.....
۲	مقدمه .....
۳	۱-۱- فلزات سنگین .....
۳	۱-۲- ویژگی های فلزات سنگین .....
۶	۱-۳- سرب (Pb) .....
۷	۱-۴- مس (Cu) .....
۸	۱-۵- کادمیم (Cd) .....
۹	۱-۶- روش های حذف فلزات سنگین .....
۹	۱-۶-۱- ویژگی های روش های حذف .....
۱۱	۱-۶-۲- اکسیداسیون- احیا .....
۱۱	۱-۶-۳- ترسیب .....
۱۲	۱-۶-۴- سل های الکتروشیمیایی .....
۱۲	۱-۶-۵- تبادل یونی .....
۱۳	۱-۶-۶- استخراج با حلال .....
۱۴	۱-۶-۷- اسمز معکوس .....
۱۴	۱-۶-۸- جذب سطحی .....
۱۵	۱-۶-۸-۱- انواع فرآیندهای جذب سطحی .....
۱۶	۱-۶-۸-۲- عوامل موثر بر جذب سطحی در حالت ناپیوسته .....
۱۸	۱-۶-۸-۳- مکانیزم های پیوندی .....

- ۱۸-۴-۸-۶-۱- ایزوترم های جذب سطحی .....
- ۱۹-۴-۸-۱- ایزوترم تعادلی لانگمیر .....
- ۲۰-۴-۸-۲- ایزوترم تعادلی فرندلیچ .....
- ۲۱-۵-۸-۶-۱- معادلات سینتیک جذب سطحی .....
- ۲۲-۵-۸-۱- مدل سینتیکی شبه مرتبه اول .....
- ۲۲-۵-۸-۲- مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم .....
- ۲۳-۷-۱- فناوری نانو .....
- ۲۴-۷-۱-۱- تعریف نانو ذرات .....
- ۲۵-۷-۲-۱- نانو جاذب های اکسید فلزی .....
- ۲۶-۸-۱-۸- نانو ذرات دی اکسید منگنز ( $MnO_2$ ) .....
- ۲۷-۸-۱-۱- انواع نانو ذرات دی اکسید منگنز .....
- ۳۲-۸-۲-۱- روش های سنتز نانو ذرات دی اکسید منگنز .....
- ۳۲-۸-۳-۱- سنتز الکتروشیمیایی نانو ذرات دی اکسید منگنز .....
- ۳۳-۸-۳-۱-۱- طراحی سنتز الکتروشیمیایی .....
- ۳۴-۸-۳-۲- انواع ترسیب های الکتروشیمیایی .....
- ۳۴-۸-۳-۲-۱- ترسیب الکتروشیمیایی آندی .....
- ۳۵-۸-۳-۲-۲- ترسیب الکتروشیمیایی کاتدی از طریق تولید الکتروشیمیایی باز .....
- ۳۹- فصل دوم: سوابق تحقیق در جهان .....**
- ۴۰- مقدمه .....
- ۴۰-۱-۲- تاریخچه جذب سطحی .....
- ۴۰-۲-۲- مروری بر تحقیقات گذشته .....

۴۵	فصل سوم: مواد و روش ها
۴۶	مقدمه
۴۶	۳-۱- بخش اول: سنتز نانو ذرات دی اکسید منگنز
۴۶	۳-۱-۱- طراحی سیستم ترسیب الکتروشیمیایی
۴۶	۳-۱-۱-۱- طراحی سل الکتروشیمیایی
۴۶	۳-۱-۱-۲- انتخاب منبع جریان مستقیم
۴۷	۳-۱-۱-۳- انتخاب کاتد
۴۹	۳-۱-۱-۴- انتخاب آند
۴۹	۳-۱-۱-۵- انتخاب نوع الکترولیت و غلظت آن
۵۰	۳-۱-۲- شرایط ترسیب و نحوه ی نامگذاری نمونه ها
۵۲	۳-۱-۳- مشخصه یابی نمونه ای سنتزی
۵۲	۳-۱-۳-۱- تصاویر SEM
۵۲	۳-۱-۳-۲- طیف XRD
۵۲	۳-۱-۳-۳- طیف FT-IR
۵۳	۳-۲- بخش دوم: روش انجام آزمایشات جذب
۵۳	۳-۲-۱- مواد و وسایل و دستگاه های مورد نیاز آزمایشات جذب
۵۳	۳-۲-۲- تهیه محلول های استاندارد
۵۴	۳-۲-۲-۱- تهیه محلول استاندارد سرب
۵۴	۳-۲-۲-۲- تهیه محلول استاندارد مس
۵۴	۳-۲-۲-۳- تهیه محلول استاندارد کادمیم
۵۴	۳-۲-۳- روش انجام آزمایشات
۵۶	۳-۲-۴- جداسازی نانو ذرات دی اکسید منگنز از محلول

۵۷	فصل چهارم: نتایج و بحث.....
۵۸	مقدمه.....
۵۸	۴-۱- بررسی ساختار جاذب ها به وسیله SEM ، XRD و FT-IR.....
۶۵	۴-۲- بررسی اثر pH بر روی راندمان حذف.....
۷۰	۴-۳- بررسی اثر زمان انجام واکنش بر روی راندمان حذف.....
۷۴	۴-۴- بررسی اثر میزان جاذب بر روی راندمان حذف.....
۷۹	۴-۵- بررسی اثر غلظت اولیه بر فرآیند جذب.....
۸۳	۴-۶- بررسی ایزوترم های جذب.....
۸۳	۴-۶-۱- ایزوترم لانگمیر.....
۸۵	۴-۶-۲- ایزوترم فرنرندلیچ.....
۸۸	۴-۷- بررسی سینتیک جذب.....
۸۹	۴-۷-۱- سینتیک شبه مرتبه اول.....
۹۱	۴-۷-۲- سینتیک شبه مرتبه دوم.....
۹۵	فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات.....
۹۶	مقدمه.....
۹۶	۵-۱- جمع بندی.....
۹۷	۵-۲- پیشنهادات.....
۹۹	منابع.....

## فهرست اشکال

- شکل (۱-۱) ساختار بلورین  $\alpha\text{-MnO}_2$  ..... ۲۸
- شکل (۲-۱) ساختار بلورین  $\beta\text{-MnO}_2$  ..... ۲۹
- شکل (۳-۱) ساختار بلورین  $R\text{-MnO}_2$  ..... ۲۹
- شکل (۴-۱) ساختار بلورین  $\delta\text{-MnO}_2$  ..... ۳۰
- شکل (۵-۱) ساختار بلورین  $\gamma\text{-MnO}_2$  ..... ۳۱
- شکل (۶-۱) ساختار بلورین  $\lambda\text{-MnO}_2$  ..... ۳۱
- شکل (۷-۱) شماتیک ترسیب الکتروشیمیایی اکسید یا هیدروکسیدهای فلزی ..... ۳۴  
به روش اکسیداسیون آندی
- شکل (۸-۱) شماتیک ترسیب الکتروشیمیایی اکسیدها و هیدروکسیدها به روش ..... ۳۵  
تولید الکتروشیمیایی  $\text{OH}^-$
- شکل (۹-۱) شماتیک ترسیب رسوب هیدروکسیدی در روش تولید ..... ۳۵  
الکتروشیمیایی  $\text{OH}^-$
- شکل (۱-۳) چیدمان آزمایشگاهی ترسیب کاتدی ..... ۴۷
- شکل (۲-۳) منحنی های پتانسیل-زمان برای کاتد استیل 316 L در محلول ..... ۴۸  
۰/۰۵ مولار  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  در دانسیته جریان های مختلف
- شکل (۳-۳) شماتیک کلی عملیات آزمایشگاهی سنتز نانو ذرات دی اکسید منگنز ..... ۵۱
- شکل (۱-۴) تصاویر SEM (a) نمونه ی MnH-1 و (b) نمونه ی MnO-1 ..... ۵۹
- شکل (۲-۴) تصاویر SEM (a) نمونه ی MnH-2 و (b) نمونه ی MnO-2 ..... ۵۹
- شکل (۳-۴) تصاویر SEM (a) نمونه ی MnH-3 و (b) نمونه ی MnO-3 ..... ۶۰
- شکل (۴-۴) تصاویر SEM (a) نمونه ی MnH-4 و (b) نمونه ی MnO-4 ..... ۶۰
- شکل (۵-۴) طیف های XRD (a) نمونه های هیدروکسیدی تهیه شده در ..... ۶۲  
دانسیته های جریانی مختلف و (b) عملیات حرارتی شده در  $400^\circ\text{C}$

- شکل (۴-۶) طیف‌های IR نمونه های هیدروکسیدی ترسیب شده در مد جریان ثابت ..... ۶۴
- شکل (۴-۷) طیف‌های IR نمونه های اکسیدی حاصل از عملیات حرارتی ..... ۶۴
- شکل (۴-۸) اثر pH محیط آبی بر راندمان حذف و ظرفیت جذب سرب ..... ۶۶  
توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز
- شکل (۴-۹) اثر pH محیط آبی بر راندمان حذف و ظرفیت جذب مس ..... ۶۸  
توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز
- شکل (۴-۱۰) اثر pH محیط آبی بر راندمان حذف و ظرفیت جذب کادمیم ..... ۶۹  
توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز
- شکل (۴-۱۱) تاثیر زمانهای مختلف بر راندمان حذف و ظرفیت جذب سرب ..... ۷۱  
توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز
- شکل (۴-۱۲) تاثیر زمانهای مختلف بر راندمان حذف و ظرفیت جذب مس ..... ۷۲  
توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز
- شکل (۴-۱۳) تاثیر زمانهای مختلف بر راندمان حذف و ظرفیت جذب کادمیم ..... ۷۴  
توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز
- شکل (۴-۱۴) تاثیر میزان جاذب بر راندمان حذف و ظرفیت جذب سرب ..... ۷۶  
توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز
- شکل (۴-۱۵) تاثیر میزان جاذب بر راندمان حذف و ظرفیت جذب مس ..... ۷۷  
توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز
- شکل (۴-۱۶) تاثیر میزان جاذب بر راندمان حذف و ظرفیت جذب کادمیم ..... ۷۸  
توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز
- شکل (۴-۱۷) تاثیر غلظت اولیه بر راندمان حذف و ظرفیت جذب سرب ..... ۸۲  
توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز
- شکل (۴-۱۸) اثر غلظت اولیه بر راندمان حذف و ظرفیت جذب مس ..... ۸۲  
توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز

- شکل (۴-۱۹) اثر غلظت اولیه بر راندمان حذف و ظرفیت جذب کادمیم ..... ۸۲
- توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز
- شکل (۴-۲۰) نمودار ایزوترم لانگمیر جذب سرب روی نانو ذرات دی اکسید منگنز ..... ۸۴
- شکل (۴-۲۱) نمودار ایزوترم لانگمیر جذب مس روی نانو ذرات دی اکسید منگنز ..... ۸۴
- شکل (۴-۲۲) نمودار ایزوترم لانگمیر جذب کادمیم روی نانو ذرات دی اکسید منگنز ..... ۸۴
- شکل (۴-۲۳) نمودار ایزوترم فرندلیچ جذب سرب روی نانو ذرات دی اکسید منگنز ..... ۸۶
- شکل (۴-۲۴) نمودار ایزوترم فرندلیچ جذب مس روی نانو ذرات دی اکسید منگنز ..... ۸۷
- شکل (۴-۲۵) نمودار ایزوترم فرندلیچ جذب کادمیم روی نانو ذرات دی اکسید منگنز ..... ۸۷
- شکل (۴-۲۶) نمودار سینتیک جذب شبه مرتبه اول سرب ..... ۹۰
- شکل (۴-۲۷) نمودار سینتیک جذب شبه مرتبه اول مس ..... ۹۰
- شکل (۴-۲۸) نمودار سینتیک جذب شبه مرتبه اول کادمیم ..... ۹۰
- شکل (۴-۲۹) نمودار سینتیک جذب شبه مرتبه دوم سرب ..... ۹۲
- شکل (۴-۳۰) نمودار سینتیک جذب شبه مرتبه دوم مس ..... ۹۲
- شکل (۴-۳۱) نمودار سینتیک جذب شبه مرتبه دوم کادمیم ..... ۹۲



## فهرست جداول

- جدول (۱-۱) بیماری های ایجاد شده توسط فلزات سنگین و حداکثر غلظت مجاز آنها در آب ... ۵
- جدول (۲-۱) استاندارد خروجی فلزات سنگین فاضلاب ها ..... ۶
- جدول (۳-۱) بیان برخی ویژگی های فیزیکی و شیمیایی نانو ذرات ..... ۲۵
- جدول (۴-۱) اکسیدهای فلزی سنتز شده با ترسیب کاتدی بوسیله تولید الکتروشیمیایی ..... ۳۷
- جدول (۱-۳) مشخصات دستگاه منبع جریان ..... ۴۷
- جدول (۲-۳) شرایط الکتروپولیش کاتد فولادی L ۳۱۶ ..... ۴۸
- جدول (۳-۳) شرایط ترسیب دی اکسید منگنز با جریان مستقیم ..... ۵۰
- جدول (۴-۳) مواد مورد استفاده جهت انجام آزمایش ..... ۵۳
- جدول (۵-۳) وسایل و دستگاه های مورد استفاده جهت انجام آزمایش ..... ۵۳
- جدول (۱-۴) محل و مشخصات پیک های مشاهده شده در طیف های FTIR ..... ۶۲
- جدول (۲-۴) نتایج اثر pH بر راندمان حذف و ظرفیت جذب سرب ..... ۶۶
- جدول (۳-۴) نتایج اثر pH بر راندمان حذف و ظرفیت جذب مس ..... ۶۷
- جدول (۴-۴) نتایج اثر pH بر راندمان حذف و ظرفیت جذب کادمیم ..... ۶۹
- جدول (۵-۴) نتایج اثر زمان تماس بر راندمان حذف و ظرفیت جذب سرب ..... ۷۱
- جدول (۶-۴) نتایج اثر زمان تماس بر راندمان حذف و ظرفیت جذب مس ..... ۷۲
- جدول (۷-۴) نتایج اثر زمان تماس بر راندمان حذف و ظرفیت جذب کادمیم ..... ۷۳
- جدول (۸-۴) نتایج اثر میزان جاذب بر راندمان حذف و ظرفیت جذب سرب ..... ۷۵
- جدول (۹-۴) نتایج اثر میزان جاذب بر راندمان حذف و ظرفیت جذب مس ..... ۷۷
- جدول (۱۰-۴) نتایج اثر میزان جاذب بر راندمان حذف و ظرفیت جذب کادمیم ..... ۷۸
- جدول (۱۱-۴) نتایج اثر غلظت اولیه بر راندمان حذف و ظرفیت جذب سرب ..... ۸۰
- جدول (۱۲-۴) نتایج اثر غلظت اولیه بر راندمان حذف و ظرفیت جذب مس ..... ۸۱
- جدول (۱۳-۴) نتایج اثر غلظت اولیه بر راندمان حذف و ظرفیت جذب کادمیم ..... ۸۱

- جدول (۴-۱۴) ضرایب معادله لانگمیر برای ایزوترم جذب سرب ..... ۸۵
- جدول (۴-۱۵) ضرایب معادله لانگمیر برای ایزوترم جذب مس ..... ۸۵
- جدول (۴-۱۶) ضرایب معادله لانگمیر برای ایزوترم جذب کادمیم ..... ۸۵
- جدول (۴-۱۷) ضرایب معادله فرنرلیچ برای ایزوترم جذب سرب ..... ۸۷
- جدول (۴-۱۸) ضرایب معادله فرنرلیچ برای ایزوترم جذب مس ..... ۸۷
- جدول (۴-۱۹) ضرایب معادله فرنرلیچ برای ایزوترم جذب کادمیم ..... ۸۸
- جدول (۴-۲۰) پارامترهای بدست آمده مدل شبه مرتبه اول سرب ..... ۹۱
- جدول (۴-۲۱) پارامترهای بدست آمده مدل شبه مرتبه اول مس ..... ۹۱
- جدول (۴-۲۲) پارامترهای بدست آمده مدل شبه مرتبه اول کادمیم ..... ۹۱
- جدول (۴-۲۳) پارامترهای بدست آمده مدل شبه مرتبه دوم سرب ..... ۹۳
- جدول (۴-۲۴) پارامترهای بدست آمده مدل شبه مرتبه دوم مس ..... ۹۳
- جدول (۴-۲۵) پارامترهای بدست آمده مدل شبه مرتبه دوم کادمیم ..... ۹۳

## فهرست علائم و نشانه ها

R	درصد یا راندمان حذف
$C_e$	غلظت تعادلی (ppm)
$C_0$	غلظت اولیه (ppm)
m	جرم جاذب (گرم)
v	حجم محلول (لیتر)
q	ظرفیت جذب (mg/g)
t	زمان (دقیقه)
$R^2$	ضریب همبستگی
$q_e$	ظرفیت جذب در حالت تعادل (mg/g)
$q_t$	ظرفیت جذب در زمان t (mg/g)
$q_m$	ماکزیمم ظرفیت جذب (لانگمیر) (mg/g)
b	ثابت لانگمیر (l/mg)
n	ثابت معادله فرندلیچ (شدت جذب)
$K_f$	ثابت فرندلیچ (ظرفیت جذب)
$K_1$	ثابت سرعت شبه مرتبه اول (1/min)
$K_2$	ثابت سرعت شبه مرتبه دوم (g/mg.min)

فصل اول:

کلیات

## مقدمه

در این فصل ابتدا اهداف تحقیق مشخص شده و با تعریف فلزات سنگین و ویژگی های آنها آشنا خواهیم شد و سپس به فلزات سنگین سرب، مس و کادمیم پرداخته و مختصری از ویژگی های این فلزات و اثرات آنها بر انسان شرح داده شده است. در ادامه روش های حذف فلزات سنگین و به خصوص روش جذب سطحی که در این پایان نامه به کار گرفته شده است و عوامل موثر بر آن و فاکتورهای مربوط به آن آورده شده است. در پایان تعاریفی از فناوری نانو و نانو ذرات و کاربرد های آنها در علوم و صنایع مختلف آورده شده است. در ادامه به بیان اکسید های فلزی نانو ساختار و همچنین نانو ذرات دی اکسید منگنز پرداخته شده و ویژگی های و کاربردهای این نانو ذرات و روشهای سنتز آن از جمله روش سنتز الکتروشیمیایی پرداخته می شود.

## اهداف اصلی تحقیق

در این پژوهش ابتدا نانو ذرات دی اکسید منگنز در شرایط بهینه سنتز شد و سپس کارایی این جاذب در فرآیند جذب کاتیونهای فلزات سنگین سرب، مس و کادمیم ارزیابی گردید.

از دیگر اهداف تحقیق، تعیین ظرفیت جذب نانو ذرات دی اکسید منگنز، تعیین عملکرد نانو ذرات دی اکسید منگنز جهت کاهش فلزات سنگین سرب، مس و کادمیم از آب های آلوده در pH های متفاوت، زمان های متفاوت اختلاط، مقادیر مختلف نانو ذرات و مقادیر و غلظت های متفاوت این فلزات می باشد.

## هدف کاربردی تحقیق

ارائه راهکار مناسب جهت کاهش فلزات سنگین سرب، مس و کادمیم از آب های آلوده توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز می باشد.

## نوآوری تحقیق

سنتز نانو ذرات دی اکسید منگنز به روش الکتروشیمیایی و کاربرد آن در حذف فلزات سنگین سرب، مس و کادمیم می باشد.

### ۱-۱- فلزات سنگین

فلزات سنگین به گروهی از فلزات اطلاق می شود که چگالی آنها بیشتر از  $6 \text{ g/cm}^3$  (۶ برابر دانسیته آب) باشد. از طرفی تمام فلزات سنگین برای محیط خطر آفرین نیستند. بعضی غیر سمی و تعدادی هم اگر سمی باشند، خیلی کمیاب می باشند و یا ترکیبات آنها غیر محلول است [۱]. اما این تعداد محدود نیز می توانند به راحتی به طرق مختلف وارد زنجیره ی غذایی شوند و اگر انسان حتی به مقدار بسیار کم در معرض آنها قرار گیرد، این فلزات سنگین داخل ارگانهای زنده بدن جمع شده، سپس موجب اختلالات و بیماریهای گوناگون می شوند [۲]. کادمیم، کروم، مس، جیوه، نیکل، سرب، آرسنیک، اورانیوم و روی از جمله این فلزات محسوب می شوند. فلزات سنگین را از لحاظ شدت آلودگی می توان به چهار دسته تقسیم بندی نمود [۳]:

۱- فلزات با آلودگی بسیار شدید مانند نقره، طلا، مس، جیوه، کروم، کادمیم، سرب و روی

۲- فلزات با آلودگی شدید مانند آهن و منگنز

۳- فلزات با آلودگی متوسط مانند نیکل و وانادیم

۴- فلزات با آلودگی ضعیف مانند گالیم و لانتانیم

### ۲-۱- ویژگی های فلزات سنگین

فلزات سنگین در بیشتر نقاط دنیا در فرم های فیزیکی و شیمیایی گوناگون و در غلظت های متفاوت به عنوان آلوده کننده محیط زیست مطرح بوده و از طریق پساب های صنعتی، مصرف سوخت، تخلیه

فاضلاب های شهری، مصرف لجن حاصل از تصفیه فاضلاب به عنوان بارورکننده ی زمین، به محیط وارد می گردند و برای انسان ها و دیگر موجودات زنده و محیط زیست اثرات زیانباری را به دنبال دارد. فلزات سنگین مانند کادمیم، سرب و جیوه به دلیل تجمع در بدن انسان ها و موجودات زنده مشخصا خطرناک می باشند که این فلزات توسط زنجیره ی غذایی تغلیظ شده و از این طریق خطر مهمی برای ارگانسیم های موجود در بالای زنجیره به شمار می روند. میزان سمیت فلزات در شرایط مختلف فرق می کند و تابع عواملی چون غلظت، شرایط محیطی، زمان تماس و سایر عوامل فیزیکی و شیمیایی و بیولوژیکی می باشد. فلزات سنگین نه تنها آبهای قابل مصرف انسان و موجودات را به شدت آلوده می کنند، بلکه موجب آلوده شدن شدید خاک نیز می گردند. در مواردی در اثر آلودگی فلزی زمین های مزروعی، این زمین ها ارزش خود را برای کشاورزی از دست می دهند. همچنین فلزات سنگین در تخلیه به محیط زیست قادرند، مسافتی را به طور عمودی در خاک طی کرده و آبهای زیرزمینی را نیز آلوده سازند. اغلب فلزات سنگین در واکنش های بیولوژیکی، سلول های موجودات زنده تداخل و ایجاد مزاحمت می کنند و یا ممکن است باعث ممانعت برخی واکنش های بیوشیمیایی سلول ها شوند. وجود فلزات سنگین در فاضلاب شهری، در سیستم تخلیه فاضلاب اختلال ایجاد کرده و باعث کاهش راندمان تصفیه و در موارد حاد توقف فعالیت های بیولوژیکی سیستم های تصفیه می گردد. بر خلاف اغلب آلاینده های آلی فلزات سنگین به طور طبیعی در اشکال مختلف سنگها، مواد معدنی و خاک ها وجود دارند. بنابراین اغلب یک مقدار معمول برای غلظت این فلزات به عنوان غلظت مبنا در خاک، رسوبات، آبها و بدن موجودات در نظر گرفته می شود. برخی از فلزات سنگین در مقادیر بسیار کم جهت رشد و سلامتی اغلب موجودات زنده ضروری و لازم اند میزان اضافی آن باعث بروز مسمومیت های شدید می گردد. به این دسته از عناصر، عناصر کمیاب ضروری گفته می شود. عناصری که نقش کمبود آنها در ایجاد نارسایی و بیماری به اثبات رسیده است عبارتند از مس، منگنز، آهن و روی برای گیاهان و حیوانات، کبالت، کروم و سلنیوم فقط برای حیوانات و بور و مولیبدن فقط برای گیاهان. اغلب این عناصر از اجزای اصلی آنزیم ها و پروتئین های موثر در

فعالیت های متابولیکی هستند. تعدادی از بیماری هایی که فلزات سنگین در بروز آنها نقش اساسی دارند و نیز غلظت این آلاینده ها در آب آشامیدنی در جدول (۱-۱) نشان داده شده است [۴ و ۵].

اثرات واقعی این فلزات سنگین بر انسان به رژیم غذایی، مقاومت بدن، کم یا زیاد شدن غلظت آنها در بدن و عوامل گوناگون دیگر بستگی دارد. مقادیر حداکثر میزان غلظت مجاز فلزات سنگین جهت تخلیه فاضلاب های صنعتی بر منابع مختلف را که توسط سازمان حفاظت محیط زیست ارائه گردیده است، در جدول (۲-۱) نشان داده شده است [۶].

جدول (۱-۱) بیماری های ایجاد شده توسط فلزات سنگین و حداکثر غلظت مجاز آنها در آب [۶]

غلظت مجاز در آب (mg/L)	اثرات	فلزات سنگین
۰/۰۵	درماتیت؛ سرطان پوست؛ رنگی شدن ناخن؛ نوروپاتی محیطی؛ تهوع؛ اسهال؛ بی اشتها	آرسنیک
۰/۰۱	نقصان عملکرد کلیوی؛ تجمع در بافت ها؛ استخوان درد	کادمیم
۰/۰۵	آسیب کبدی و کلیوی؛ خونریزی داخلی و اختلالات تنفسی؛ بیماری های پوستی و سرطان ریه	کروم +۶
۰/۰۵	کم خونی؛ اختلالات در سیستم اعصاب؛ درد ناحیه شکم؛ اختلالات در سنتز گلبول های قرمز؛ آسیب کلیوی و اختلال در سیستم تولید مثل؛ تجمع در بافت ها؛ افزایش فشار خون؛ اختلال در متابولیسم ویتامین D	سرب
۰/۰۰۱	تاثیر مخرب بر کلیه و سیستم اعصاب مرکزی	جیوه
۰/۰۲	کاهش وزن بدن؛ تغییرات خونی و آنزیمی؛ تغییر در میزان آهن بدن؛ سرطان ریه؛ حساسیت پوستی	نیکل
۱۵	ضعف عضلانی و درد؛ تحریک پذیری؛ تهوع	روی
۱	آسیب معده ای- روده ای؛ آسیب کبدی و کلیوی؛ کم خونی	مس



جدول (۱-۲) استاندارد خروجی فلزات سنگین فاضلاب‌ها [۶]

شماره	مواد آلوده کننده	تخلیه به آبهای سطحی (mg/L)	مصارف کشاورزی و آبیاری (mg/L)
۱	نقره	۱	۰/۱
۲	آرسنیک	۰/۱	۰/۱
۳	بر	۲	۱
۴	باریم	۵	۱
۵	کادمیم	۱	۰/۰۵
۶	کبالت	۱	۰/۰۵
۷	کروم	۰/۵	۱
۸	مس	۱	۰/۲
۹	جیوه	ناچیز	ناچیز
۱۰	نیکل	۲	۲
۱۱	سرب	۱	۱
۱۲	سلنیم	۱	۰/۱
۱۳	وانادیم	۰/۱	۰/۱
۱۴	روی	۲	۲
۱۵	آهن	۳	۳

### ۱-۳- سرب (Pb)

سرب فلزی است ضعیف و نادر به رنگ خاکستری مایل به آبی با نماد Pb، عدد اتمی ۸۲، وزن اتمی ۲۰۷/۲. سرب در گروه ۱۴ (IVA) جدول تناوبی به عنوان فلز ضعیف<sup>۱</sup> بوده و در دوره ۶ قرار دارد و دارای دو نوع ظرفیت است. سرب دو ظرفیتی و چهار ظرفیتی که اکثراً<sup>۱</sup> کاتیونهای دو ظرفیتی می

<sup>۱</sup> Poor Metals

سازد. سرب زمانی که در معرض هوا قرار می گیرد، ظاهر خاکستری تیره رنگ و ماتی می یابد اما به صورت سطوح سالم و تازه شکسته به رنگ سفید مایل به آبی است و خاصیت هدایت الکتریکی ضعیفی دارد [۷].

### اثرات زیان آور سرب در بدن انسان

اثرات سمی عناصر غیرضروری مانند سرب در بدن در نتیجه پیوندهایی است که این عناصر با مواد بیولوژیکی همچون چربی ها، اسیدهای آمینه، آنزیم ها و پروتئین ایجاد می کنند. رایج ترین عوارض مسمومیت سرب، کم خونی است. کم خونی عموماً با عوارض دیگر حاصل از مسمومیت سرب همراه بوده و شاید تنها عارضه بالینی باشد که در مسمومیت مزمن با مقادیر کم سرب مشاهده می شود. کم خونی حاصل از سرب گلبول های قرمز را کوچکتر از اندازه طبیعی کرده و سطح آنها را چروکیده می کند و کم شدن ضریب رنگی در خون در اثر کمبود آهن مشاهده می شود.

### ۱-۴- مس (Cu)

مس یکی از فلزات واسطه با عدد اتمی ۲۹، جرم اتمی ۶۳/۵۴۶ و نماد شیمیایی Cu، اولین عنصر شناخته شده و فلزی نسبتاً قرمز رنگ است. به واسطه قابلیت های هدایت الکتریکی و حرارتی و خواص شیمیایی و... یکی از پرکاربردترین فلزات در صنایع مختلف الکترونیک، نظامی، آلیاژی، وسایل آشپزخانه، تهیه سموم کشاورزی و... می باشد. همچنین این فلز از عناصری است که در پدیده های طبیعی محیط زیست به مقدار فراوان یافت می شود. مس مانند بسیاری از عناصر دیگر موجود در طبیعت در صورت وجود بیش از حد در آبهای آشامیدنی و مواد غذایی باعث بروز بیماری در انسان می شود. اگر این فلز بیش از حد نیاز به بدن برسد، با ایجاد اختلال در جذب آهن و روی، باعث کم خونی و فقر آهن می شود و بر باروری تاثیر منفی می گذارد. مقدار ۱/۳ ppm مس در آبهای شهری مجاز تعیین شده است [۸ و ۹].

## ۱-۵- کادمیم (Cd)

کادمیم با عدد اتمی ۴۸ و جرم اتمی ۱۱۲/۴۱۱ به گروه عناصر واسطه متعلق می باشد. ردیف های کریستالی آن از بسته های بهم فشرده ی شش ضلعی تشکیل شده است [۱۱۰ و ۱۱۱]. از نظر ظاهری فلزی نرم و دارای رنگ نقره ای سفید-آبی براق می باشد. به راحتی با چاقو برش داده می شود. کادمیم یک عنصر فلزی است که به صورت طبیعی به عنوان یکی از اجزای پوسته زمین و در هر جایی از محیط زیست وجود دارد [۱۱۰ و ۱۱۱]. معمولی ترین حالت اکسیداسیون کادمیم +۲ می باشد، گرچه نمونه های کمیابی از +۱ نیز می توان پیدا کرد. به سبب خواص شیمیایی و فیزیکی منحصر به فردش، کادمیم به طرز گسترده ای در آلیاژهای خاص، رنگها، تثبیت کننده ها، روکش ها و مهم تر از همه (تقریباً ۷۰ درصد از مصارفش) در باتریهای قابل شارژ نیکل-کادمیم، مورد استفاده قرار می گیرد [۱۲].

### اثرات کادمیم بر روی سلامتی

کادمیم یکی از فلزات بسیار سمی برای انسان و محیط زیست است [۱۳]. این عنصر به طور یکنواخت در پوسته ی زمین وجود دارد، اما ترکیبات معدنی آن تنها در مناطق ویژه ای از جهان یافت می شوند. سنگ معدن روی دارای مقادیر قابل توجهی کادمیم است. کادمیم از آلاینده های مهم محیطی بوده که در تمامی اکوسیستم ها اعم از آب، هوا، غذا و گیاهان یافت می شود. کادمیم همچنین در بدن انسان تجمع یافته، باعث انهدام اریتروسیت ها با گبول های قرمز، حالت تهوع، ازدیاد ترشح بزاق، انقباضات ماهیچه ای، تخریب کلیه، مشکلات ریوی مزمن و بد شکلی اسکلتی می شود. مقدار راهنمای مجاز آب آشامیدنی پیشنهاد شده توسط سازمان سلامت جهانی و انجمن اداره آب آمریکا ۰/۰۰۵ میلی گرم در لیتر است [۱۴]. کادمیم در پوسته زمین یافت می شود و معمولاً در ترکیب با روی یافت می شود. به علاوه کادمیم در صنعت به عنوان محصول فرعی و اجتناب ناپذیر در استخراج

روی، سرب و مس می باشد. بعد از کاربرد، کادمیم وارد محیط زیست و عمدتاً زمین می شود. زیرا در کودها و آفت کشها به کار می رود.

## ۱-۶- روش های حذف فلزات سنگین

### ۱-۶-۱- ویژگی های روش های حذف

از زمان شناسایی مشکلات بهداشتی ناشی از حضور فلزات سنگین در آب آشامیدنی تلاشهای مختلفی توسط دانشمندان در نقاط مختلف دنیا برای تامین آب آشامیدنی سالم به عمل آمده است. در کلیه موارد تکنولوژی های بایستی بتوانند چندین معیار فنی اساسی را برآورد کنند. اولاً بایستی قادر به تولید آبی با کیفیت شیمیایی و میکروبی لازم باشند. سیستم های تصفیه بایستی در کلیه فصول، توانایی تولید مقدار کافی آب را داشته باشد. تکنولوژی های بایستی نیرومند بوده و از استحکام لازم برخوردار باشند به گونه ای که از ایمنی راهبری اطمینان حاصل شود. نهایتاً این تکنولوژی ها نبایستی اثرات مخرب بر محیط زیست داشته باشند.

تکنولوژی هایی که این معیار فنی را برآورده می کنند تحت معیار اقتصادی- اجتماعی می توانند ارزیابی شوند. ارائه تکنولوژی های جدید نیازمند ظرفیت سازمانی از قبیل تولید و تحویل مواد، آموزش و یا پایش کنترل کیفیت است. گزینه های جدید بایستی راحت باشند چون مردم از آنها استفاده نخواهند کرد. تکنولوژی های جدید نیازمند تغییر رفتار در مصرف کننده است لذا مشارکت اجتماع بایستی در نظر گرفته شود. نهایتاً تکنولوژی ها به منظور موفقیت به عنوان گزینه طولانی مدت تامین آب باید از نظر اجتماعی برای افراد جامعه قابل قبول باشد.

تاکنون روشهای متنوع و کارآمدی همانند فرآیندهای ته نشینی<sup>۱</sup> شامل رسوب گیری یا منعقد کننده های شیمیایی مختلف، انعقاد و ته نشینی همزمان، تبادل یونی<sup>۲</sup>، جذب<sup>۳</sup>، فیلتراسیون غشایی<sup>۱</sup>،

---

<sup>۱</sup> precipitation

<sup>۲</sup> ion exchange

<sup>۳</sup> adsorption

روشهای الکتروشیمیایی، تبخیر، استخراج با حلال<sup>۲</sup>، اسمز معکوس<sup>۳</sup>، اکسیداسیون و احیا برای حذف فلزات از آب پیشنهاد شده است. هر یک از روشهای فوق مزایا و معایب خاص خود را دارند [۱۵]، [۱۶]، [۱۷]، از جمله می توان به هزینه بالای عملیاتی روش اسمز معکوس و جداسازی توسط غشا یا هزینه بالای تجهیزات و واکنشگرها، همچنین حجم زیاد پسماندهای آلوده حاصل از روش رسوبگیری اشاره نمود.

مهم ترین روش صنعتی حذف فلزات سنگین، استخراج مایع- مایع و رزین ها هستند. فایده ی این روش، قابلیت انجام در مقیاس بزرگ و به صورت پیوسته است. مهم ترین مشکل این روش نیاز به حلال آلی است که خود مشکلات پساب و آلودگی را به همراه دارد. یک روش مناسب حذف فلزات بایستی علاوه بر مسایل اقتصادی ضمن تولید نکردن منبع آلودگی ثانویه، به صورتی عمل نماید که ماده جذب شده قابل بازیابی و استفاده مجدد باشد [۱۸].

از بین این روش ها، فرآیند جذب انعطاف پذیری بیشتری در طراحی و کارکرد دارد و نیز کیفیت خوبی از آبهای تصفیه شده ایجاد می کند. با توجه به اینکه معمولا فلزات سنگین در پسابها غلظت کمی دارد، جذب سطحی یکی از مناسب ترین روشهای حذف آن به شمار می آید. همچنین این روش به دلیل ماهیت برگشت پذیری و قابلیت احیا و کاربرد دوباره جذب، جهت استفاده های متعدد و نیز هزینه های پایین عملیاتی فرآیندهای جذب و واجذب (دفع) مورد توجه بیشتری قرار گرفته است [۱۷]. در ادامه به توضیح روش های حذف فلزات سنگین پرداخته می شود.

---

<sup>1</sup> memberance separation

<sup>2</sup> solvent extraction

<sup>3</sup> reverse osmosis

## ۱-۶-۲- اکسیداسیون- احیا

واکنش‌هایی که مواد شیمیایی را احیا می‌کند (افزودن الکترون) یا اکسید می‌کند (کاستن الکترون) و فرم شیمیایی آنها را تغییر می‌دهد. این واکنش‌ها فلزات را حذف نمی‌کنند اما اغلب به عنوان تکمیل‌کننده و بهینه‌کننده سایر فرآیندها به کار می‌روند.

## ۱-۶-۳- ترسیب

معمولترین روش حذف فلزات سنگین روش ترسیب می‌باشد. مهم‌ترین دلیل معروفیت این روش سادگی آن می‌باشد. اساس این روش، نامحلول بودن برخی از نمک‌های آنها در آب می‌باشد. چنانچه آنیونی به محلول حاوی یک فلز سنگین اضافه شود که با فلز مربوطه تولید یک نمک نامحلول در آب نماید رسوبات حاصله به راحتی طی یک فرآیند ته‌نشینی و فیلتراسیون حذف می‌گردد. معمول‌ترین آنیون‌هایی که به محلول اضافه می‌شوند به شکل کربنات، هیدروکسید و سولفید می‌باشند. کمپلکس‌های فلزی تشکیل شده توسط این آنیونها، عموماً قابل انحلال نمی‌باشند. بازده برای هر ترکیب به خصوص، توسط ثوابت حلالیت پایین‌تر، بازدهی بیشتری در رسوب دادن فلز به همراه خواهد داشت. به نظر می‌رسد ترسیب به دلیل سهولت، ارزانی، سرعت و اطمینان از میزان تصفیه راه حل ایده‌آلی در تصفیه فلز سمی از آب باشد. اما عواملی وجود دارد که بازدهی حذف فلز را تحت تاثیر قرار می‌دهد. به طور مثال در صورت زیاد بودن یونها در آب، بازدهی ترسیب به شدت کاهش می‌یابد. همچنین در صورتی که محلول خیلی رقیق باشد، ذرات رسوب به کندی تشکیل می‌شود. در چنین حالتی به منظور رسیدن به راندمان بالاتر، عمل ترسیب، به زمان اقامت بیشتری نیازمند است. شاخص pH محلول نیز بر فرآیند ترسیب تاثیر گذار است. در این میان رسوبات هیدروکسیدی نسبت به pH بسیار حساس بوده و در محلول‌های اسیدی کاملاً بی‌اثر می‌باشند [۱۹].

## ۱-۶-۴- سل های الکتروشیمیایی

در سال های اخیر الکتروشیمی یکی از روشهای مشهور تصفیه فاضلاب بوده است. معمول ترین روش تصفیه الکتروشیمی شامل استفاده از سل الکتروشیمیایی به منظور احیای فلزات به حالت عدد اکسیداسیون صفر می باشد. یک سل ساده شامل دو الکتروود، یکی مثبت (آند) و یکی منفی (کاتد) می باشد. با استفاده از یک منبع برق خارجی نظیر باتری پتانسیل ثابتی به الکتروودها اعمال می گردد. به خاطر وجود جاذبه الکترواستاتیک بین بارهای غیر همنام، یونهای موجود در محلول جذب الکتروودها می گردند. یونهای فلزات سنگین که دارای بار مثبت می باشند، به سمت کاتد مهاجرت کرده و در آنجا به حالت عدد اکسیداسیون صفر، احیا می گردند. در نتیجه این واکنش، فلز بر روی کاتد رسوب کرده و جمع آوری می گردد [۱۹].

## ۱-۶-۵- تبادل یونی

روش دیگر حذف فلزات سنگین از فاضلاب که به طور موفقیت آمیزی در صنعت استفاده می شود روش تبادل یونی می باشد. یک تبادل گر یونی، جامدی است که می تواند آنیونها را و یا کاتیونها را با مواد اطراف خود تعویض کند. برای حذف فلز، به یک تبادل گر کاتیونی نیاز می باشد که این تبادل گر کاتیونی دارای پوششی از پروتون و یا یک فلز دیگر به عنوان عامل تعویض شونده، می باشد. تئوری عملکرد تبادل کاتیونی و روش ترسیب مشابه یکدیگرند.

میزان تمایل تبادل گرها برای تعویض یونی فلز موجود در محلول به روابط تعادلی بستگی دارد. وضعیت تعادل (که آیا تبادل گر تمایلی برای تعویض بیشتر یون فلز و عامل تعویض شونده دارد یا خیر) به غلظت های نسبی یونهای فلزی و عوامل تعویض شونده و میل ترکیبی تبادل گر با فلزات سنگین دارد.

چنانچه ثابت تعادل خیلی بالا نباشد، دستیابی به یک تصفیه مناسب، عمل مشکلی می باشد. به منظور فائق آمدن بر این مشکل از یک ستون تبادل یونی استفاده می شود. ستون توسط تبادل

گره‌های یونی پر شده و سپس آبی که باید تصفیه شود از داخل آن عبور داده می‌شود. با ورود آب به داخل ستون، تبادل یونی آغاز شده و تعادل در قسمت فوقانی ستون حاصل می‌شود. اما همانطور که آب به سمت پایین ستون حرکت می‌نماید، با تبادل گره‌های تازه تماس پیدا کرده و به گونه‌ای که غلظت بالاتری از عوامل تعویض شونده در دسترس می‌باشد، در نتیجه در آن سطح، تعادل جدیدی ایجاد می‌شود. این عمل تا پایان ستون ادامه داشته و اجازه می‌دهد تا مقدار بیشتری از فلز از آب حذف گردد. معروفترین تبادل گره‌های یونی که در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند، رزین‌های تبادل یونی هستند که از ترکیبات آلی سنتزی ساخته می‌شوند. این رزین‌ها پلیمرهای زنجیری مرکب از گروه‌های آلی و آنیونی می‌باشند که عوامل تعویض شونده را توسط نیروهای الکترواستاتیکی نگاه می‌دارند. خواص این رزین‌ها با تغییر در میزان پیوند عرضی پلیمر تنظیم می‌شود. یک پلیمر زنجیری بلند، مقاومت حرارتی و مکانیکی خوبی دارد، در حالی که پلیمرهای کوتاه‌تر تخلخل بالایی دارند.

### ۱-۶-۶- استخراج با حلال

یکی از روش‌های حذف فلزات سنگین و تصفیه فاضلاب فرآیند استخراج با حلال می‌باشد. استخراج با حلال یا استخراج مایع-مایع، جداسازی یک یا چند جز از یک مایع توسط انحلال‌گزینی در یک حلال استخراج‌کننده می‌باشد. در استخراج با حلال، عامل استخراج‌کننده که معمولاً یک مایع آلی می‌باشد، با محلول آبی حاوی فلز مورد نظر تماس داده می‌شود. در این صورت یونهای فلزی به صورت گزینشی از فاز آبی وارد فاز آلی شده و با آن تشکیل کمپلکس می‌دهند. پس از تشکیل کمپلکس، با استفاده از روشهای مناسب مخلوط به صورت دو فاز مجزای آبی و آلی در آمده و از یکدیگر جدا می‌شوند. سپس حلال حامل فلز به یک واحد استخراج دیگر منتقل شده و در آنجا فلزات با تماس دادن فاز آلی با یک فاز آبی دیگر استخراج می‌گردند [۲۰].



### ۱-۶-۷- اسمز معکوس

شاید اسمز معکوس از ساده ترین روش های تصفیه فاضلاب باشد. در این روش آب حاوی فلزات سنگین با یک غشای نیمه تراوا تماس داده می شود. فشار بالایی به سمت آلوده غشا اعمال می گردد. نیروی اعمالی، به مولکول های کوچکتر نظیر آب اجازه عبور می دهد، در حالی که کمپلکس های فلزی محلول از آن عبور نمی کنند. همانطور که فرآیند ادامه می یابد، آب آلوده نسبت به فلزات سنگین غلیظ و غلیظ تر می گردد. آبی که تحت اسمز قرار می گیرد، مجدداً به فرآیند بازگشته و فلزات نیز جمع آوری می گردند [۱۹].

### ۱-۶-۸- جذب سطحی

جذب سطحی اصطلاحی است که تمایل و کشش مولکول های فاز سیال اطراف جاذب را برای تجمع یافتن روی سطح جامد توصیف می کند. این جذب که جزء خواص ذاتی ماده بوده، ریشه در نیروهای جاذبه میان مولکول ها دارد و به دو صورت فیزیکی و شیمیایی انجام می شود. نیروهای جاذبه در جذب سطحی فیزیکی، نیروهای ضعیف بین مولکولی، میان سطح جاذب و مولکول های جذب شونده و جاذب نشات می گیرند [۱۸]. جذب فیزیکی یا واندروالس عمدتاً برگشت پذیر است [۲۱]. به دلیل وسعت نسبتاً زیاد حوزه ی عمل نیروهای واندروالس، امکان جذب فیزیکی تعداد زیادی لایه اتمی بر سطح جامد وجود دارد [۲۲]. در مقابل جذب شیمیایی از هم پوشانی بین اوربیتال های الکترونی مولکول های جذب شونده و سطح جاذب ناشی می شود و در طول جذب، شاهد از دست دادن یا بدست آوردن الکترون یا تسهیم و به اشتراک گذاری الکترون بین دو گروه از مولکول های شرکت کننده خواهد بود. هنگامی که انتقال به طور کامل انجام شود، پیوند تشکیل شده، یونی خواه بود، در حالی که به اشتراک گذاشتن الکترونها به تشکیل پیوند کووالانسی می انجامد [۱۸]. جذب شیمیایی عموماً برگشت ناپذیر است. برای یک ماده در دمای کم جذب فیزیکی و در دمای بالا جذب شیمیایی محتمل تر است [۲۱].

به طور کلی فرآیند جذب شامل ۳ مرحله است:

۱- مولکول های جذب شونده باید از فاز مایع به سطح ذره جاذب انتقال یابد. برای این منظور باید لایه نازکی از حلال (آب) تشکیل شود و مولکول های ماده جذب شونده در آن نفوذ یابد. این مرحله را نفوذ لایه ای<sup>۱</sup> می گویند.

۲- مولکول های ماده جذب شونده باید به جایگاهی در داخل منافذ انتقال یابد. این مرحله را نفوذ داخل تخلخل ها<sup>۲</sup> گویند. که عبارت است از نفوذ ماده ی جذب شونده در داخل خلل و فرج ها در صورتی که جاذب خلل و فرج دار باشد.

۳- ماده جذب شونده باید به سطح ماده جاذب بچسبد و از این طریق عمل جذب انجام شود. در طی این مرحله بین ماده ی جذب شونده و جاذب پیوند هایی تشکیل می شود.

به طور کلی سرعت عمل جذب به وسیله نفوذ لایه ها و نفوذ در تخلخل قابل کنترل بوده است و به میزان اختلاط در محیط وابسته است. اگر میزان اختلاط محدود باشد، لایه سطحی که جاذب را احاطه کرده خیلی نازک خواهد بود و بنابراین نفوذ لایه ی محدود کننده ی سرعت جذب است. اما اگر اختلاط کافی باشد، سرعت نفوذ لایه ای افزایش می یابد تا حدی که انتشار در تخلخل ها محدود کننده ی سرعت جذب می شود [۲۳].

## ۱-۶-۸-۱- انواع فرآیندهای جذب سطحی

### الف) فرآیند ناپیوسته جذب

در این روش از یک ظرف همزن دار استفاده می شود. جاذب در فاز جامد، درون ظرف ریخته شده و ماده جذب شونده در فاز مایع درون آن ریخته می شود. سپس به وسیله همزن، اختلاط کافی صورت گرفته تا جذب شونده از فاز مایع به فاز جامد انتقال یابد. پس از گذشت مدت زمان معین، فرآیند به

<sup>1</sup> Film Diffusion

<sup>2</sup> Pore Diffusion

تعداد رسیده و غلظت ماده جذب شونده موجود در محلول ثابت باقی می ماند. با اندازه گیری غلظت آن، راندمان فرآیند اندازه گیری شده و اثر پارامترهای مختلف عملیاتی فرآیند بر روی راندمان بررسی می گردد.

## ب) فرآیند پیوسته جذب

فرآیند پیوسته در عملیات جذب درون یک ستون یا بستر ایجاد می شود. بدین صورت که جاذب به ارتفاع مشخصی درون ستون ریخته شده و فاز جذب شونده به حالت گاز یا مایع، با دبی مشخص وارد ستون می شود و در خروجی ستون، غلظت ماده جذب شونده اندازه گیری می شود. اصطلاحاً به این عملیات، جذب در بستر ثابت<sup>۱</sup> گفته می شود.

### ۱-۶-۸-۲- عوامل موثر بر جذب سطحی در حالت ناپیوسته

پارامترهای زیادی از قبیل اندازه نانو ذرات، شکل نانو ذرات، غلظت جاذب، زمان تماس، غلظت اولیه محلول، دما و pH اولیه محلول بر روی میزان جذب موثر است. در ادامه به بررسی اثر چند پارامتر پرداخته می شود.

در مورد اثر اندازه ذرات، به صورت کلی می توان گفت هرچه اندازه ذرات کوچکتر باشند، نسبت سطح به حجم بالاتر می رود و میزان جذب بیشتر می شود. [۲۴].

pH، یکی از مهم ترین فاکتورهای جذب pH می باشد. یونهای  $H^+$  نه تنها بر میزان جذب تاثیر می گذارند، بلکه بر چگونگی حضور یونها نیز تاثیر می گذارند و باعث هیدرولیز کاتیونهای فلزی می شوند. در رابطه با pH به صورت کلی اگر مکانیزم پیوند فلز با سطح الکترواستاتیکی باشد، با کاهش pH (در بازه ی اسیدی و زیر نقطه ایزوالکترنیک) بار روی سطح زیاد شده و میزان جذب را افزایش می دهد. اما اگر مقدار pH خیلی کم باشد بین یون  $H^+$  و فلز مورد نظر رقابتی برای جذب ایجاد می شود که

---

<sup>۱</sup> Fixed bed adsorption

باعث کاهش در میزان فلز جذب شده می شود. در pH های بازی نیز اکثرا با رسوب مواجه می شویم [۲۵و۲].

حال اگر پیوند بین فلز و سطح شیمیایی باشد، تاثیر pH چندان محسوس نخواهد بود یا در pH های بسیار اسیدی (زیر pH=4) میزان جذب به علت پروتونه شدن سطح بسیار کم بوده و در pH های بالاتر تاثیر pH چندان محسوس نیست [۲۶و۲۷و۲۸و۲۹].

البته حتی در برخی موارد و در برخی از بازه های pH، افزایش pH منجر به افزایش جذب نیز شده است [۱۵].

دما، اثر دما وابسته به گرماگیر یا گرمازا بودن فرآیند جذب دارد. اگر جذب گرماگیر باشد، با افزودن دما میزان جذب افزایش می یابد و اگر فرآیند جذب گرمازا باشد، با کاهش دما می توان میزان جذب را افزایش داد. البته این کاهش و افزایش دما محدودیت دارد [۱۸].

زمان تماس، قبل از رسیدن به حالت تعادل، هرچه بیشتر 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 [۳۰].

غلظت جاذب، نشان دهنده ی تعداد سایت های قابل دسترس جاذب برای فلزات سنگین می باشد. معمولا ظرفیت جذب با افزایش غلظت جاذب کاهش می یابد. این کاهش به دلیل باقی ماندن سایت های خالی غیر اشباع در طول فرایند جذب می باشد. همچنین با افزایش غلظت جاذب، میزان دسترسی یونهای فلزات سنگین به سایت های باقی مانده کاهش می یابد [۳۱].

اثر غلظت اولیه، علت افزایش ظرفیت جذب با افزایش غلظت اولیه به دلیل افزایش تعداد یونهای فلزی و در نتیجه افزایش برخوردهای متقابل بین جاذب و کاتیونهای فلزی و همچنین افزایش نیروی محرکه ی لازم را برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم یونهای فلزی بین فازهای آبی و جامد است [۳۲].

### ۱-۶-۸-۳- مکانیزم های پیوندی

می توان از جاذب ها برای جذب فلزات سنگین از محلول های آبی استفاده کرد. پیوند فلز با مکانیزم های مختلفی همانند مکانیزم های زیر می باشد:

۱- تعاملات الکترواستاتیک<sup>۱</sup>

۲- مکان های پیوند های سطحی<sup>۲</sup>

۳- جذب انتخابی مغناطیسی<sup>۳</sup>

۴- ترکیب اصلاح لیگاند<sup>۴</sup>

۵- ترکیبی از مکانیزم های فوق.

مکانیزم پیوندی به نوع جاذب، به سایت های پیوندی، بار سطحی آن و قدرت نیروهای پیوندی بین یونهای جذب شونده و گروه های عاملی جاذب بستگی دارد.

### ۱-۶-۸-۴- ایزوترم های 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. غلظت گازها اغلب به صورت درصد مولی یا فشار جزئی

---

<sup>1</sup> Electrostatic interaction

<sup>2</sup> Surface sit binding

<sup>3</sup> Magnetic selective adsorption

<sup>4</sup> Modified ligands combination

بیان می شود و غلظت مایعات بر حسب واحدهای جرم، مانند قسمت در میلیون<sup>۱</sup> (p.p.m.) بیان می شود. غلظت ماده جذب شونده بر روی جامد به صورت جرم جذب شده به واحد جرم جاذب اولیه مشخص می شود [۳۳].

#### ۸-۴-۱- ایزوترم تعادلی لانگمیر<sup>۲</sup>

ساده ترین تئوری برای جذب سطحی تک لایه ای مدل لانگمیر است که در سال ۱۹۱۶ ارائه شده است. مدل لانگمیر در ابتدا از توصیف جذب شیمیایی روی یک مجموعه از مکان های جذب سطحی موضعی مشخص توسعه یافته است [۳۳ و ۳۴]. در مدل لانگمیر فرض می شود:

۱- جذب بر روی مکان ها به صورت هموزن انجام می شود.

۲- جذب به صورت تک لایه می باشد [۲۶].

۳- مولکول ها بر روی مراکز موضعی کاملاً مشخص جذب می شوند.

۴- تمام مراکز جذب انرژی معادلی دارند [۳۴].

۵- هیچ برهمکنشی بین مولکولهای جذب شده با یکدیگر وجود ندارد [۲۵].

هر مکان تنها قادر به جذب یک مولکول جذب شونده می باشد و زمانی که مولکول خشک مکان فعالی را اشغال کند، هیچ جذب سطحی بیشتری نمی تواند در همان مکان رخ دهد [۲۷].

معادله لانگمیر مطابق معادله (۱-۱) به صورت زیر بیان می شود [۲۸]:

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

که فرم خطی آن مطابق معادله (۲-۱) به صورت زیر بیان می شود:

<sup>1</sup> Part per million

<sup>2</sup> Langmuir

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2-1)$$

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

### ۸-۴-۲- ایزوترم تعادلی فرندلیچ<sup>۱</sup>

مدل تعادلی دیگری که معمولاً در فرآیندهای جذب سطحی یونهای فلزی از محلول های رقیق مورد استفاده قرار می گیرد، مدل فرندلیچ است. این مدل به عنوان یک مدل تجربی در نظر گرفته می شود، هر چند امکان استخراج آن به صورت تئوری و از طریق جذب سطحی روی سطوح ناهمگن از لحاظ تئوری وجود دارد. در مدل فرندلیچ فرض بر این است که گرمای جذب سطحی در لایه با افزایش درجه پوشش دهی به صورت لگاریتمی کاهش می یابد [۳۴]. این مدل به دلیل نداشتن اساس ترمودینامیکی در غلظت های پایین به مدل هنری میل نمی کند [۳۵].

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 [۲۶ و ۲۷].

معادله فرندلیچ مطابق معادله (۳-۱) به صورت زیر بیان می شود [۲۹]:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3-1)$$

معادله با لگاریتم گرفتن از دو طرف در فرم خطی مطابق معادله (۴-۱) به کار می رود:

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_f + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (4-1)$$

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

<sup>1</sup> Freundlich

در این جا لازم به ذکر است که به منظور تخمین رفتار تعادلی جذب سطحی فلزات سنگین بر روی جاذب ها، ایزوترم های متعددی توسط پژوهشگران مختلف ارائه شده اما ایزوترم های ساده دو پارامتری لانگمیر و فرنلیچ به سادگی در برازش نتایج آزمایشی و انعطاف پذیری بالا، همواره با استقبال پذیری بیشتری مواجه بوده اند. مرور مقالات نشان می دهد که این دو می توانند برای سیستم های جذب فیزیکی و جذب شیمیایی، جذب چند لایه و تک لایه، جذب روی سطوح هموزن و هتروژن با تقریب خوبی مورد استفاده قرار گیرد. به همین دلیل در پروژه حاضر به همین دو مدل ساده اکتفا شده و از مدل های پیچیده تر استفاده نشده است [۳۴].

### ۱-۶-۸-۵- 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.

اغلب پدیده های جذب شامل دو مرحله هستند. در مرحله ی اول، مرحله ی سریع و تند جذب سطحی است و مرحله دوم، مرحله کند نفوذ میان سطحی است. چنین فرآیندهایی که دو مرحله ای می باشند از معادله سینتیکی شبه درجه دو تبعیت می کنند. بعضی از فرآیندهای جذب نیز تک مرحله ای هستند و از مدل سینتیکی شبه درجه یک پیروی می کنند. مدل های متعدد دیگری نظیر مدل درجه اول بازگشت پذیر، مدل نفوذ درون ذره ای، مدل الوویچ و ... برای بررسی سینتیک جذب وجود دارد اما مطالعات سینتیکی اغلب با دو معادله ی شبه درجه اول و شبه درجه دوم انجام می شوند که در ادامه توضیح مختصری در مورد آنها داده شده است [۳۱]. به منظور بررسی مکانیزم جذب، ثابت های جذب را می توان با استفاده از معادله لاگرگرن<sup>۱</sup>، مکانیزم مرتبه شبه اول و معادله هو<sup>۲</sup>، مکانیزم مرتبه دوم محاسبه کرد.



### ۸-۵-۱- مدل سینتیکی شبه مرتبه اول<sup>۱</sup>

در معادله سینتیکی شبه مرتبه اول، سرعت جذب مطابق معادله (۵-۱) متناسب با سایت های خالی است [۳۱].

$$\frac{dq_t}{dt} = -k_1(q_e - q_t) \quad (5-1)$$

با گرفتن لگاریتم از معادله (۵-۱) به معادله شبه مرتبه اول که به معادله لاگ‌گرن نیز معروف است می‌رسیم.

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log } q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (6-1)$$

اگر معادله سینتیکی شبه مرتبه اول معادله مناسبی برای جذب باشد، از رسم  $\text{Log}(q_e - q_t)$  بر حسب  $t$  (زمان) خط راستی بدست می‌آید که از شیب و عرض از مبدا آن، ثوابت معادله بدست می‌آیند. در این مدل فرض می‌شود که میزان جذب متناسب با مکانهای خالی است.

### ۸-۵-۲- مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم<sup>۲</sup>

در معادلات سرعت جذب شبه مرتبه دوم، مرحله کنترل کننده فرآیند جذب، مرحله واکنش شیمیایی و یا انتقال الکترون بین جذب شونده و جاذب ذکر شده است [۳۶].

در معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم، میزان سرعت جذب مطابق معادله (۷-۱) متناسب با مجذور مکانهای خالی است.

$$\frac{dq_t}{dt} = -k_2(q_e - q_t)^2 \quad (7-1)$$

با گرفتن لگاریتم از معادله (۷-۱) به معادله شبه مرتبه دوم می‌رسیم.

<sup>1</sup> Pseudo-first-order kinetic model

<sup>2</sup> Pseudo-second-order kinetic model

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8-1)$$

اگر معادله سینتیکی شبه درجه دوم معادله مناسبی برای سینتیک جذب باشد، از رسم  $\frac{t}{q_t}$  بر حسب  $t$  (زمان)، باید خط راستی بدست آید که از شیب و عرض از مبدا آن ثوابت معادله بدست می آیند.

## ۱-۷- فناوری نانو

فناوری نانو به مفهوم طراحی، تعیین مشخصات تولید و به کارگیری ساختارها، ابزارها و سیستم ها از طریق کنترل شکل و اندازه ی آنها در مقیاس نانو می باشد که ویژگی ها و عملکرد جدیدی از خود بر جای می گذارند. ویژگی ها و عملکرد جدید، از اثرات فیزیک کوانتومی نشات می گیرند. که در برخی مواقع در مقیاس نانو روی می دهد. مواد نانو ساختار شامل نانو لوله، نانو کامپوزیت، نانو الیاف، نانو کپسول، نانو بلور، نانو ذرات، نانو سیم و ... می باشند. همانگونه که پیداست مواد نانو ساختار طیف وسیعی از مواد را در بر گرفته و کاربردهای متنوعی دارند. از آن جمله می توان به کاربرد آن در برق و رایانه (۲۹٪)، صنایع شیمیایی (۹٪)، فیزیک جدید (۸٪)، نانو بیوتکنولوژی (۷٪)، انرژی (۵٪)، محیط زیست (۴٪)، خودرو و حمل و نقل (۳٪)، صنایع هوا و فضا (۱٪) و ... اشاره کرد.

نانو ساختارها از مهم ترین محصولات فناوری نانو می باشند. در این میان نانو ذرات اکسید فلزی، با سطح ویژه دانسیته ی نقص های ساختاری بالا قابلیت های بسیاری دارند. فعالیت های شیمیایی سطح نانو ذرات اکسیدی، در برخی موارد بسیار بالاست. و بر همین اساس، در واکنش های کاتالیستی، کنترل آلودگی محیط زیست، الکتروشیمی و ... نقش بسیار ارزنده ای را ایفا می کنند. اکسید منگنز به عنوان یک اکسید فلزی خاکی بسیار مهم برای استفاده در واکنش های کاتالیستی و تصفیه پساب های سمی کاربرد دارد.

## ۱-۷-۱- تعریف نانو ذرات

اولین و مهم ترین عنصر پایه نانو ذره است. یک نانو ذره، به ذره ای گفته می شود که اندازه ای بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر داشته باشد. نانو ذرات از طیف وسیعی از مواد ساخته می شوند. با توجه به تعریف نانو ذرات، ممکن است این ذهنیت بوجود آید که این ذرات با چنین اندازه ای در هوا معلق خواهند ماند. اما در واقع چنین نیست و نیروهای الکترواستاتیکی بین این ذرات، آنها را در کنار هم قرار می دهد.

با توجه به تعریف نانو ذرات، یکی از سوال های مهم در تولید مواد نانو این است که آرایش هندسی و پایداری اتم با تغییر اندازه ذرات چه تغییری می کند [۳۷]. اولین اثر کاهش اندازه ی ذرات، افزایش سطح است. اولین اثر کاهش اندازه ی ذرات، افزایش سطح است. افزایش نسبت سطح به حجم نانو ذرات باعث می شود که اتم های واقع در سطح نسبت به اتم های درون حجم ذرات، اثر بیشتری بر خواص فیزیکی داشته باشند. این ویژگی، واکنش پذیری نانو ذرات را به شدت افزایش می دهد. به گونه ای که این ذرات به شدت تمایل به آگلومره یا کلوخه ای شدن دارند. به عنوان مثال در مورد نانو ذرات فلزی، به محض قرار گرفتن در هوا به سرعت اکسید می شوند [۳۸].

مواد در مقیاس نانو، رفتار کاملاً متفاوت، نامنظم و کنترل نشده ای از خود بروز می دهند. با کوچکتر شدن ذرات، خواص نیز تغییر خواهد کرد. مثلاً فلزات سخت تر و سرامیک با نرم تر می شود.

برخی از ویژگی های نانو ذرات در جدول (۱-۳) به طور خلاصه آمده است:

جدول (۳-۱) بیان برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانو ذرات [۳۸]

مثال	خصوصیات
اثر کاتالیستی بهتر، به دلیل نسبت سطح به حجم بالاتر	کاتالیستی
افزایش هدایت الکتریکی در سرامیک با و نانو کامپوزیت های مغناطیسی، افزایش مقاومت الکتریکی در فلزات	الکتریکی
افزایش مغناطیس پذیری با اندازه ی بحرانی دانه با، رفتار سوپر پارامغناطیس ذرات	مغناطیسی
خصوصیات فلئورسنستی، افزایش اثر کوانتومی کریستال های نیمه هادی	نوری
افزایش نفوذپذیری از بین حصارهای بیولوژیکی (غشا و سد مغز، خون و غیره) بهبود زیست سازگاری	بیولوژیکی

### ۱-۷-۲- نانو جاذب های اکسید فلزی

جاذب های جامد معمولا به شکل گرانول مصرف می شوند [۲۲]. از جمله جاذب های مصرفی برای فرآیند جذب، می توان به اکسید فلزات، کربن فعال و رزین های تعویض یونی اشاره نمود که اغلب به صورت عمومی مورد استفاده قرار می گیرند. در بین جاذب ها، نانو ذرات اکسید فلزات همانند اکسیدهای آهن، اکسیدهای منگنز، اکسیدهای آلومینیوم، اکسید های تیتانیوم و ... جاذب های امید بخش برای حذف فلزات سنگین می باشند، زیرا این جاذب ها در مقیاس نانو دارای ویژگی هایی همانند سطح زیاد، فعالیت بالا، قابلیت اصلاح سطح و مقاومت نفوذ داخلی کم می باشند. همچنین جاذب ها برای کاستن هزینه ها می توانند دوباره بازیابی شوند [۱۷].

جاذب های صنعتی می بایست چند مشخصه مهم داشته باشند که عبارتند از خاصیت گزینش پذیری یا انتخاب پذیری، ظرفیت و سرعت جذب بالا، سطح زیاد در واحد جرم و طول عمر زیاد. جاذب های عمومی عمدتا فرآیند جذب را از طریق تخلخل و سطوح گسترده شان انجام می دهند [۳۴].

## ۱-۸- نانو ذرات دی اکسید منگنز ( $MnO_2$ )

منگنز عنصری فلزی با عدد اتمی ۲۵ و جرم اتمی  $54.933 \text{ g/mol}$ ، دارای درجته اکسایش مختلف است. ترکیباتی با عدد اکسایش ۲، ۴، و ۶ پایدارترین حالت و رایج ترین ترکیبات منگنز هستند. ترکیباتی با عدد اکسایش ۳+ در شرایط اسیدیته مناسب امکان شرکت در واکنش های تسهیم نامتناسب<sup>۱</sup> (رابطه ۱-۹) را دارند [۳۹ و ۴۰].



در میان ترکیبات منگنز، دی اکسید منگنز با درجه اکسایش چهار ( $Mn^{4+}$ ) به علت کاربردهای متنوع (صنایع فولاد، قابلیت کاتالیست بودن و تعویض یونی) مورد توجه زیادی قرار گرفته است.

دی اکسید منگنز با جرم مولکولی  $86.93 \text{ g/mol}$  دارای رنگ سیاه/ قهوه ای تیره، حاوی  $63/19$  درصد منگنز و  $38/81$  درصد اکسیژن است. این ماده به سه روش طبیعی، شیمیایی و الکتروشیمیایی قابل تهیه است که در آب و اسید نیتریک نامحلول و در اسید سولفوریک قابل انحلال است. این اکسید با دانسیته  $5-4 \text{ g/cm}^3$  از سختی ۷-۵ ویکرز (متغیر بر اساس نوع ساختار) برخوردار است. دی اکسید منگنز یک ترکیب چند ریخت<sup>۲</sup> است. در صورت حرارت دادن تغییرات ساختاری در آن ایجاد و در  $535^\circ \text{C}$  تجزیه می شود. در دی اکسید منگنز ساختاری با استوکیومتری  $MnO_2$  نادر است. به دلیل حضور آب و کاتیونهای با درجه اکسیداسیون کمتر (به ویژه  $Mn^{3+}$ ) در داخل شبکه، فرمول عمومی  $MnO_{2-n}(H_2O)_n$  برای این اکسید ارائه شده و مقدار n در محدوده  $2-1/5$  متغیر است. دی اکسید منگنز از نظر الکتروشیمیایی فعال بوده و مطالعات فراوانی روی آن صورت گرفته است. برای اولین بار لکلانشه<sup>۳</sup> در سال ۱۸۶۸ از  $MnO_2$  در ترکیب کاتدی به عنوان ماده قطبش زدا استفاده نمود [۳۹-۴۲].

<sup>1</sup> Disproportion reaction

<sup>2</sup> poly morph

<sup>3</sup> Leclanche

تمام ساختارهای  $\text{MnO}_2$  را می توان به عنوان توزیعی از کاتیون های  $\text{Mn}^{4+}$  در شکاف های یک شبکه زیاد یا کم تنگچین شده<sup>۱</sup> از اتم های اکسیژن تشریح نمود و پیچیدگی آنها از این واقعیت ناشی می شود که چیدمان کاتیونی به روش های متعدد امکان پذیر است. علاوه بر پیچیدگی ساختار این مواد، این مواد به غیر استوکیومتری بودن شناخته شده اند. علت آن نیز شیمی اکسایش و کاهش اکسید های منگنز است که سبب ایجاد تنوعی از ترکیبات به هم مرتبط با مقادیر مختلف از  $\text{Mn}^{4+}$ ،  $\text{Mn}^{3+}$  و حتی  $\text{Mn}^{2+}$  می شود [۴۳]. از آنجا که دی اکسید منگنز، از نظر تکنولوژی اهمیت زیادی داشته و کارهای تحقیقاتی زیادی درباره ی خواص و کاربردهای آن موجود است در نتیجه بسیار غیرمنتظره است که هیچ روش پذیرفته شده ای برای توصیف مناسب خصوصیات ساختاری این ترکیب وجود ندارد. مقاله های علمی و تکنیکی در این زمینه نشان می دهند که تقریباً به تعداد روشهای تهیه این ماده شکل های مختلف وجود دارد.

طبقه بندی دی اکسید منگنز هنوز بر پایه مقایسه بصری نمونه های پراش پرتو X با نمونه های مرجع<sup>۲</sup> (ICS) می باشد [۴۳].

### ۱-۸-۱- انواع نانو ذرات دی اکسید منگنز

انواع دی اکسید منگنز عبارت است از  $\alpha\text{-MnO}_2$ ، پیرولوزیت<sup>۳</sup> ( $\beta\text{-MnO}_2$ )، رامسدلیت<sup>۴</sup> ( $\text{MnO}_2$ )،  $\text{R}$ ، بیرنسیت<sup>۵</sup> ( $\delta\text{-MnO}_2$ )، نسوتیت<sup>۶</sup> ( $\gamma\text{-MnO}_2$ )، اسپینل<sup>۷</sup> ( $\lambda\text{-MnO}_2$ ) و  $\epsilon\text{-MnO}_2$  بوده و تفاوت اصلی ساختار هر کدام مربوط به نحوه اتصال هشت وجهی های  $\text{MnO}_6$  به یکدیگر است که کانال هایی با ابعاد مختلف پدید می آورد [۴۴].

<sup>1</sup> Hexagonal Closed Packed

<sup>2</sup> International Common Sample

<sup>3</sup> Pyrolusite

<sup>4</sup> Ramesdelitte

<sup>5</sup> Birnassite

<sup>6</sup> Nesutite

<sup>7</sup> Spinel

## ۱- $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>

این گونه دارای ترکیبی با فرمول عمومی MnO<sub>x</sub> است که مقدار x بین ۱/۹۵-۱/۸۸ متغیر است. بلورهای این گونه، ساختار بلوری منظمی دارند که دارای کانال هایی از نوع [۲×۲] است و برای پایداری به کاتیون های بزرگ نیاز دارد [۴۵]. شکل (۱-۱) ساختار بلوری  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> را نمایش می دهد.



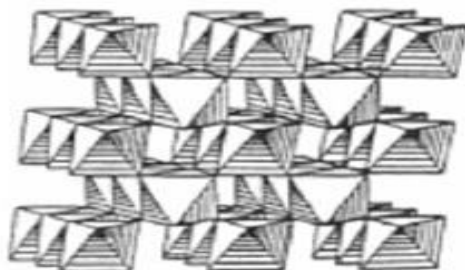
شکل (۱-۱) ساختار بلورین  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> [۴۳]

## ۲- پیرولوزیت ( $\beta$ -MnO<sub>2</sub>)

این گونه دارای ترکیبی با فرمول عمومی MnO<sub>x</sub> است که مقدار x در آن بین ۲-۱/۹ متغیر بوده و کانال های آن به صورت [۱×۱] است. این گونه پایدارترین و فشرده ترین چند ریختی دی اکسید منگنز بوده و دارای ساختار روتیل (بائر<sup>۱</sup> ۱۹۷۶) می باشد. در این ساختار اتم های اکسیژن یک آرایه شش گوشه ای تنگچین کمی واپیچیده تشکیل می دهند که نیمی از ردیف های تنگچین شکاف های هشت وجهی توسط Mn<sup>4+</sup> اشغال شده اند. این ساختار که در شکل (۲-۱) نشان داده شده است، یک زنجیر نامحدود از هشت وجهی های [MnO<sub>6</sub>] مشترک در لبه های متقابل می باشد که هر زنجیره دارای اتصال گوشه ای با چهار زنجیر مشابه است. هشت وجهی ها هم ارز بوده و فاصله متوسط Mn-O، ۱/۸۸ Å می باشد. این توصیف به طور دقیق با ساختار  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> تهیه شده در دمای بالا

<sup>1</sup> Baur

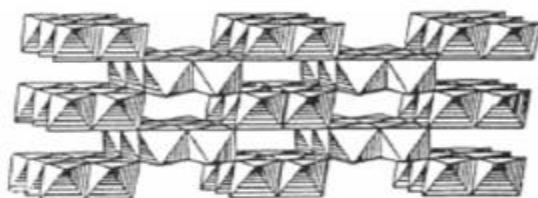
مطابقت دارد. هر چند نمونه های طبیعی که معمولا فرآورده نهایی اکسیداسیون  $Mn^{3+}$  یا  $Mn^{2+}$  معدنی می باشند، دارای نقص های ساختاری است [۴۳].



شکل (۲-۱) ساختار بلورین  $\beta$ - $MnO_2$

### ۳- رامسدلیت ( $R-MnO_2$ )

این گونه دارای ترکیبی با فرمول عمومی  $MnO_x$  است که  $x$  در آن بین ۲-۱/۹ متغیر بوده و کانالهای آن به صورت  $[2 \times 1]$  است. ساختار این گونه همانطور که در شکل (۳-۱) نشان داده شده است، مشابه روتیل می باشد جز اینکه زنجیره های منفرد هشت وجهی با لبه مشترک به وسیله ی زنجیره های دوتایی جایگزین شده اند. هر هشت وجهی دو لبه مشترک با زنجیره همسایه دارد. بایستی بر این مطلب تاکید شود که رامسدلیت فقط به عنوان یک ماده معدنی وجود دارد و معمولا با پیرولولوزیت مخلوط است، تمام تلاش ها برای سنتز رامسدلیت بی نقص خالص ناموفق بوده است. حتی شکل های بسیار بلورینه شده آن نیز هنوز شامل مقادیر قابل توجهی نقص های ساختاری می باشند [۴۳].

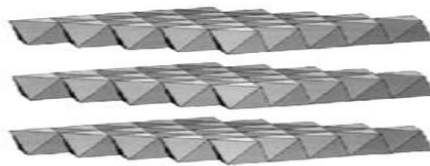


شکل (۳-۱) ساختار بلورین  $R-MnO_2$



#### ۴- بیرنسیت ( $\delta\text{-MnO}_2$ )

این گونه دارای ترکیبی با فرمول عمومی  $\text{MnO}_x$  است که مقدار  $x$  در آن بین ۲-۱/۷ متغیر است. این گونه به عنوان دی اکسید منگنز غیربلوری آبدار شناخته شده است و همانطور که در شکل (۴-۱) مشاهده می شود اتصال واحدهای اکتاهدرال با ایجاد کانال هایی به ابعاد  $[1 \times \infty]$ ، ساختار لایه ای به آن داده است [۴۳ و ۴۶].



شکل (۴-۱) ساختار بلورین  $\delta\text{-MnO}_2$  [۴۶]

#### ۵- نسوتیت ( $\gamma\text{-MnO}_2$ )

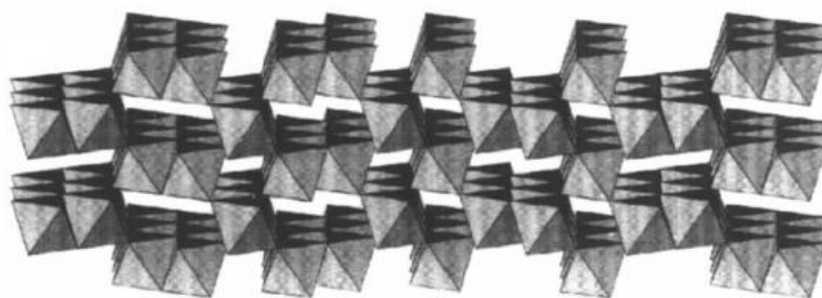
در واقع نام فوق یک عنوان جمعی برای طراحی یک سری فازهای سنتزی و معدنی با اهمیت در صنعت جهت کاربرد در باتری می باشد. این مواد معمولاً با عنوان دی اکسید منگنز طبیعی<sup>۱</sup> (NMD)، دی اکسید منگنز تهیه شده به روش الکتروشیمیایی<sup>۲</sup> (EMD) و دی اکسید منگنز تهیه شده به روش شیمیایی<sup>۳</sup> (CMD) بسته به روش تهیه آنها شناخته می شوند. مدلی که توسط دی وولف<sup>۴</sup> برای  $\gamma\text{-MnO}_2$  پیشنهاد شده همانطور که در شکل (۵-۱) مشاهده می شود، شامل رشد درونی واحد های ساختاری روتیل گونه درون ساختار رامسدلیت است. در ساختار  $\gamma\text{-MnO}_2$  نقص ریز دوگانه نیز مشاهده می شود که موجب افزایش رشد زیگزاگی زنجیره های  $\text{MnO}_2$  می شود [۳۶].

<sup>1</sup> Natural Manganese Dioxide

<sup>2</sup> Electrochemical Manganese Dioxide

<sup>3</sup> Chemical Manganese Dioxide

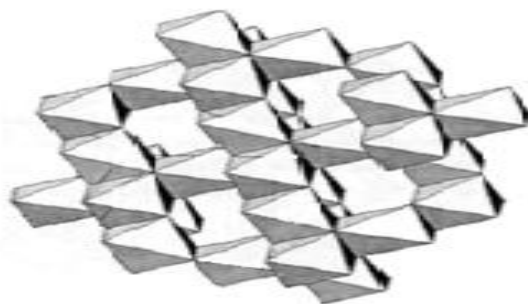
<sup>4</sup> divolf



شکل (۵-۱) ساختار بلورین  $\gamma\text{-MnO}_2$

## ۶- اسپینل ( $\lambda\text{-MnO}_2$ )

این ساختار یک آرایه مکعبی تنگچین<sup>۱</sup> (CCP)، از اکسیژن را شامل می شود که در آن  $\text{Mn}^{4+}$  مکان های هشت وجهی را اشغال می نماید. این ماده می تواند به طور برگشت پذیر  $\text{Li}^+$  را در خود جای دهد [۴۳]. شکل (۶-۱) ساختار بلورین  $\lambda\text{-MnO}_2$  را نشان می دهد.



شکل (۶-۱) ساختار بلورین  $\lambda\text{-MnO}_2$  [۴۶]

## ۷- $\epsilon\text{-MnO}_2$

در مقالات اخیر  $\epsilon\text{-MnO}_2$  به نمونه هایی از دی اکسید منگنز که به روش الکتروشیمیایی تهیه شده اند و معمولا دارای بافت فیبری می باشند، اطلاق شده و ساختار آن به صورت یک شش گوشه ای تنگچین از آنیون ها که از نظر آماری بیش از نیمی از فاصله های هشت وجهی قابل دسترسی آن با  $\text{Mn}^{4+}$  اشغال شده اند [۴۳].

<sup>۱</sup> Cubic Closed Packed

## ۱-۸-۲- روش های سنتز نانو ذرات دی اکسید منگنز

۱ - سنتز نانو ذرات به روش سل ژل<sup>۱</sup>

۲ - سنتز نانو ذرات به روش هیدروترمال<sup>۲</sup>

۳ - سنتز نانو ذرات به روش رسوب شیمیایی<sup>۳</sup>

۴ - سنتز نانو ذرات به روش رسوب الکتروشیمیایی<sup>۴</sup>

## ۱-۸-۳- سنتز الکتروشیمیایی نانو ذرات دی اکسید منگنز

سنتز الکتروشیمیایی<sup>۵</sup> با برقراری جریان الکتریکی بین دو یا چند الکتروود جدا شده به وسیله الکتrolیت (غوطه ور در آن) قابل انجام است. چندین ویژگی که سنتز الکتروشیمیایی را از سایر روش های سنتزی متمایز می سازد عبارتند از:

✓ سنتز الکتروشیمیایی در ناحیه نزدیک به سطح الکتروود در داخل لایه دوگانه الکتریکی<sup>۶</sup> اتفاق می افتد که گرادیان پتانسیل خیلی بزرگ (از درجه ۱۰<sup>۵</sup> ولت بر سانتیمتر) را دارا است. تحت این شرایط اغلب واکنش ها منجر به تولید محصول می شوند درحالیکه در سنتز شیمیایی چنین شرایطی نمی تواند اتفاق بیفتد.

✓ با کنترل جریان عبوری از سل می توان کنترل سینتیکی و با انتخاب پتانسیل اعمالی می توان کنترل ترمودینامیکی انجام داد.

---

<sup>1</sup> Sol-gel synthesis

<sup>2</sup> Hydrothermal synthesis

<sup>3</sup> Chemical synthesis

<sup>4</sup> Electrochemical

<sup>5</sup> Electrochemical synthesis

<sup>6</sup> Double layer

✓ سنتز الکتروشیمیایی یک واکنش اکسیداسیون یا احیا بوده و با دستکاری (کنترل دستی) پتانسیل اعمالی می‌توان اکسایش یا احیاء را بطور پیوسته تغییر و بطور مناسب انتخاب نمود در حالیکه در سنتز شیمیایی چنین مزیتی وجود ندارد.

✓ ترکیب فیلم را می‌توان با تغییر ترکیب حمام کنترل نمود.

✓ سادگی انجام آزمایشات و ارزیابی تجهیزات و در دسترس بودن آنها از دیگر مزایای این روش هستند.

این ویژگیهای منحصر به فرد سنتز الکتروشیمیایی آن را در زمره تکنیک های شیمی نرم<sup>۱</sup> و با ارزش قرار داده است.

### ۱-۳-۸-۱ - طراحی سنتز الکتروشیمیایی

انجام موفق سنتز الکتروشیمیایی به انتخاب مناسب پارامترهای زیر بستگی دارد:

✓ نوع الکتروود (بی اثر یا واکنش پذیر)

✓ نوع الکتروولیت

✓ انتخاب دما، اسیدیته، غلظت و ترکیب حمام

✓ انتخاب سل (پیوسته یا غیر پیوسته)

✓ مد الکتروولیز (گالوانواستات یا پتانسیواستات)

در سنتز الکتروشیمیایی واکنشگرها که در الکتروولیت حل شده اند بصورت یک محصول جامد در سطح الکتروود ترسیب می‌شوند در نتیجه فعالیت واکنشگرها با پیشرفت واکنش کم می‌شود. دو پارامتر مهم که تعیین کننده درجه واکنش الکتروشیمیایی هستند عبارتند از: جریان و پتانسیل.

---

<sup>۱</sup>soft chemistry

## ۱-۸-۳-۲- انواع ترسیب های الکتروشیمیایی

اساساً دو روش مهم برای ترسیب الکتروشیمیایی اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزی وجود دارد که عبارتند از:

الف) ترسیب الکتروشیمیایی آندی<sup>۱</sup> (تغییر حالت اکسایش)<sup>۲</sup>

ب) ترسیب الکتروشیمیایی کاتدی بوسیله تولید الکتروشیمیایی باز<sup>۳</sup>

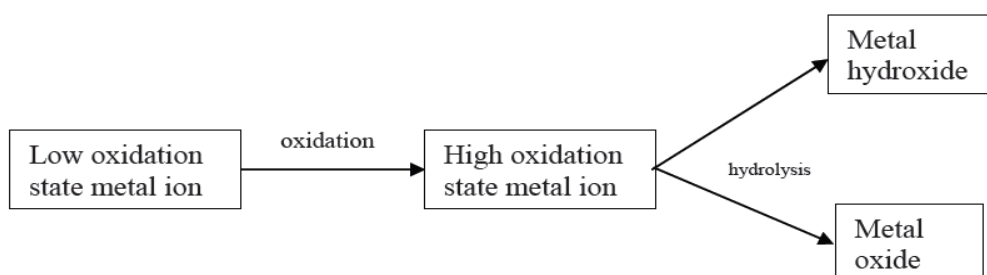
## ۱-۲-۳-۸- ترسیب الکتروشیمیایی آندی

روش آندی دارای دو محدودیت اساسی است که عبارتند از:

تعداد موادی که با این روش می شود ترسیب کرد

عدم تنوع بسترهای آندی دارای محدودیت‌هایی می باشد.

شماتیک کلی این روش در شکل (۷-۱) نشان داده شده است:



شکل (۷-۱) شماتیک ترسیب الکتروشیمیایی اکسید یا هیدروکسیدهای فلزی به روش اکسیداسیون آندی

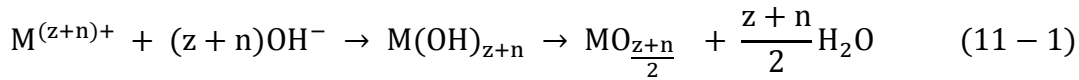
در این تکنیک، یون فلزی با حالت اکسایش پایین در اثر اکسیداسیون آندی به حالت اکسایش بالاتر اکسید می شود. اسیدیته الکترولیت طوری انتخاب می شود که حالت اکسایش پایین تر پایدار بوده ولی

<sup>۱</sup> Anodic electrochemical deposition

<sup>۲</sup> Redox change

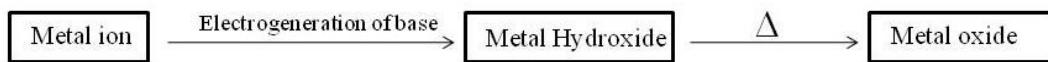
<sup>۳</sup> Cathodic electrodeposition by electrogeneration of base

حالت اکسایش بالاتر ناپایدار بوده و براحتی متحمل هیدرولیز شده و به اکسید یا هیدروکسید فلزی تبدیل می‌شود:

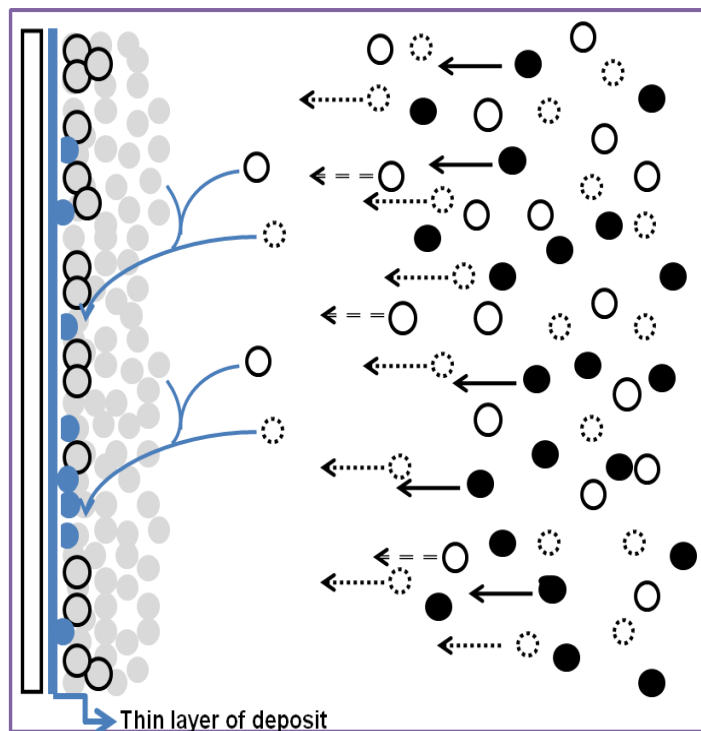


### ۸-۳-۲-۲- ترسیب الکتروشیمیایی کاتدی از طریق تولید الکتروشیمیایی باز

برخلاف روش آندی، ترسیب کاتدی محدودیت‌های گفته شده را نداشته و در سال‌های اخیر مطالعات زیادی در این زمینه صورت گرفته است. شماتیک کلی این روش در شکل‌های (۸-۱) و (۹-۱) آورده شده است:



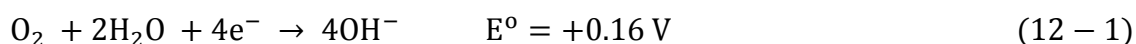
شکل (۸-۱) شماتیک ترسیب الکتروشیمیایی اکسیدها و هیدروکسیدها به روش تولید الکتروشیمیایی  $OH^{-}$



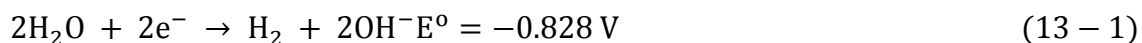
شکل (۹-۱) شماتیک ترسیب رسوب هیدروکسیدی در روش تولید الکتروشیمیایی  $OH^{-}$

زمانیکه جریان الکتریکی در یک محلول فلز- نمک برقرار شود فلز در کاتد رسوب می‌کند. این تکنیک برای پوشش دهی فلزی استفاده می‌شود. با توجه به پتانسیل اعمالی، نوع آنیون و اسیدیته محلول، واکنش های کاتدی مختلفی ممکن است اتفاق بیفتد. این واکنش ها می‌توانند موجب افزایش محلی pH در سطح الکترود شوند که عبارتند از [۴۷ و ۴۸]:

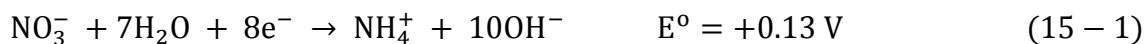
الف- احیای اکسیژن حل شده در محلول:



ب- الکترولیز آب:



ج- واکنش احیای آنیون (برای مثال نیترات در نمک نیتراتی):



تمام این واکنش‌های احیا با مصرف  $\text{H}^+$  یا تولید  $\text{OH}^-$  موجب افزایش pH الکترولیت در سطح مشترک الکتروود-الکترولیت می‌شوند. این واکنش ها با واکنش احیای فلز در رقابت هستند:



به لحاظ ترمودینامیکی در کاتد واکنش هایی با  $E^0$  مثبت تر نسبت به سایر واکنش ها ارجح تر هستند. واکنش‌هایی از نوع (۴-۱) و (۵-۱) در مقایسه با پتانسیل احیای اغلب یون‌های فلزی (بجز  $\text{Cu}^{2+}$ ،  $\text{Ag}^+$  و  $\text{Bi}^{3+}$ )  $E^0$  مثبت تری دارند [۴۹]. در نتیجه ترسیب فلز در اغلب نمک‌های نیتراتی اتفاق نمی‌افتد. بنابراین، یون فلزی به فرم هیدروکسیدی روی کاتد رسوب می‌کند:



کاربرد مهم این تکنیک در سنتز الکتروشیمیایی اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزی است. در جدول (۴-۱) اکسیدهای فلزی که با این روش سنتز شده‌اند به همراه کاربردها آورده شده‌اند. ذکر این نکته مهم است که تمامی گزارشات موجود در زمینه سنتز اکسیدهای فلزی با این تکنیک غالباً مربوط به تهیه فیلم نازک با چسبندگی خوب بوده و بیشتر بر مورفولوژی یکنواخت و بدون ترک تاکید شده است. تهیه پودر اکسیدهای فلزی با میکروساختار و مورفولوژی خاص مد نظر نبوده است.

جدول (۴-۱) اکسیدهای فلزی سنتز شده با ترسیب کاتدی بوسیله تولید الکتروشیمیایی

ترکیب سنتز شده	نوع تکنیک <sup>۱</sup>	کاربردها
CeO <sub>2</sub>	P and G	Gas sensor, fuel cells
PbO <sub>2</sub>	G	Electrode material
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P	Corrosion-protective coating
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	G	Wear and corrosionresistant Coating at high temperatures
ZnO	P	Optical and electronic devices
WO <sub>3</sub>	G	Electrochromic devices
TiO <sub>2</sub>	P	Photocatalyst
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P	Ceramic oxide film
ZrTiO <sub>4</sub>	G	Industrial Application
La <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> CrO <sub>3</sub>	G	Electronic conductor
PZT	G	Dielectric and piezoelectric components
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	G	Corrosion and high temperature application
ZrO <sub>2</sub>	G	High temperature application
NiO	P and G	Electrode material
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	P and G	Supercapacitor and battery materials

<sup>1</sup> P: potentiostatic and G: galvanostatic





## فصل دوم:

### سوابق تحقیق در جهان

## مقدمه

در این فصل که اختصاص به مطالعه کارهای انجام شده در این زمینه دارد، تاریخچه جذب سطحی، مروری خلاصه بر تحقیقات انجام شده توسط محققین و دانشجویان در جای جای دنیا و همچنین تحقیقاتی که در کشور ایران انجام گرفته، پرداخته می شود. چون هدف از این تحقیق حذف سرب، مس و کادمیم بوده است، بیشتر موارد آورده شده در این فصل در مورد حذف این عناصر از آب و پساب می باشد.

## ۱-۲- تاریخچه جذب سطحی

مطالعه و کاربرد جاذب های مناسب در تصفیه آب و فاضلاب سابقه طولانی دارد. به گونه ای که کاربرد جاذب در ایالات متحده آمریکا در واحدهای تصفیه آب به سال ۱۸۸۳ میلادی می رسد. معروفترین جاذب در تصفیه آب و فاضلاب، کربن فعال می باشد که کاربرد آن از جنگ جهانی اول و استفاده در ماسک های شیمیایی آغاز گردید. همچنین کربن فعال در سال ۱۹۲۰ در شیکاگو برای کنترل بوی ناشی از کلروفلن استفاده گردید. امروزه کربن فعال به عنوان جاذب خوب در حذف آلاینده ها کاربرد وسیعی پیدا کرده است. با این حال هزینه ی بالای تهیه کربن فعال باعث استفاده از سایر جاذب های ارزان قیمت ولی با قابلیت دسترسی آسان شده است. جاذب های دیگر گرچه تقریباً قابلیت کربن فعال را در جذب آلاینده ها ندارند ولی هزینه ی تهیه پایین و مزایای اختصاصی که هر کدام از جاذب ها دارند آنها را در تصفیه آلاینده ها مطرح کرده است [۵۰].

## ۲-۲- مروری بر تحقیقات گذشته

در ادامه به چند تحقیق که در رابطه با حذف فلزات سنگین سرب، مس و کادمیم بوده، پرداخته شده که می توان از آنها جهت انجام آزمایش ها اطلاعاتی به دست آورد و برای حداکثر شدن میزان حذف

سرب، مس و کادمیم از آنها استفاده نمود. این تحقیقات اکثرا در چندین سال اخیر انجام گرفته است و به صورت بسیار مختصری در ادامه توضیح داده می شود.

مینگ سو و همکاران<sup>۱</sup> در سال ۲۰۱۳ در تحقیقی که به منظور جذب سرب با استفاده از ذرات دی اکسید منگنز آبدار انجام دادند، نتایج نشان داد که با افزایش pH درصد حذف سرب افزایش یافته و در pH برابر ۶ به حداکثر خود می رسد. با افزایش میزان جاذب درصد حذف سرب افزایش می یابد و با افزایش غلظت اولیه سرب، ظرفیت جذب افزایش می یابد. نتایج آزمایش از معادله ایزوترم جذب لانگمیر پیروی نمودند و نیز داده های آزمایش از سینتیک جذب شبه مرتبه دوم تبعیت نمودند [۵۱].

نتایج مرادی<sup>۲</sup> در سال ۲۰۰۹ در مطالعه حذف مس و سرب از محلول های آبی با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن نشان می دهد که بالاترین بازده جذب در زمان ۱۰ دقیقه و pH برابر ۵ برای مس و pH برابر ۶/۵ برای سرب حاصل می شود. هر دو فلز مورد مطالعه از معادله سینتیک جذب هوی پیروی نمود. داده های تجربی تعادلی جذب نیز برای هر دو فلز تطبیق خوبی با ایزوترم لانگمیر داشت و ماکزیمم جذب برای مس و سرب به ترتیب ۱۱/۰۶ میلی گرم بر گرم و ۹/۵ میلی گرم بر گرم بدست آمد [۵۲].

ژانگ و همکاران<sup>۳</sup> در سال ۲۰۱۰، pH بهینه حذف سرب توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی را در محدوده ی بین ۵-۶ بدست آوردند [۵۳].

ستوده و همکاران<sup>۴</sup> 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 می رسد [۵۴].

---

<sup>1</sup> Meng Xu etal

<sup>2</sup> Moradi

<sup>3</sup> Zhang etal

<sup>4</sup> Sotoodeh etal

فانگ و همکاران<sup>۱</sup> در سال ۲۰۱۱ با مطالعه حذف کروم توسط نانو ذرات، به این نتیجه رسیدند که افزایش غلظت کروم سبب کاهش توان نانو ذرات در حذف کروم می شود [۵۵].

لیجینگ دونگ و همکاران<sup>۲</sup> 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 این نانو ذرات منجر به حذف بالای این فلزات سنگین شده است و بیشترین درصد حذف در pH بین ۵ تا ۶ رخ داده 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 [۵۶].

هررو و همکاران<sup>۳</sup> در سال ۲۰۱۱ همچنین در تحقیقی دیگر با استفاده از نانو ذرات دی اکسید منگنز در pH بهینه ۴/۵ و زمان ۲۰ دقیقه منجر به حذف بالای ۹۹ درصدی آهن شده است [۵۷].

دونگلین ژائو و همکاران<sup>۴</sup> در سال ۲۰۱۰ در پژوهشی از نانو ذرات دی اکسید منگنز در حذف سرب استفاده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس میزان جذب سرب افزایش می یابد و زمان یک ساعت به عنوان زمان تعادل می باشد و pH بهینه برای این نانو ذرات ۷-۸/۶ می باشد. همچنین مطالعات سینتیکی جذب سرب از مدل شبه مرتبه دوم تبعیت می کند [۵۸].

کینگ دانگ کین و همکاران<sup>۵</sup> در سال ۲۰۱۱ همچنین 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. زمان بهینه جذب برای هر دو فلز یک ساعت می باشد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه ظرفیت جذب افزایش می یابد و ماکزیمم ظرفیت جذب سرب و کادمیم به ترتیب ۹۱۷ میلی گرم بر گرم و ۱۷۶ میلی گرم بر گرم می باشد. همچنین نتایج نشان داد

---

<sup>1</sup> Fang et al

<sup>2</sup> Liging Dong et al

<sup>3</sup> Herrero et al

<sup>4</sup> Donglin Zhao et al

<sup>5</sup> Qingdong Qin et al

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 [۵۹].

چائولو و همکاران<sup>۱</sup> 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. نتایج نشان داد که زمان تماس ۱۵۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل می باشد. همچنین در بررسی ایزوترم های جذب، داده های آزمایشی تطابق بهتری با ایزوترم لانگمیر داشتند. مطالعات سینتیک جذب نیز نشان داد جذب کادمیم روی نانو ذرات دی اکسید منگنز از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می کند [۶۰].

یومینگ رن و همکاران<sup>۲</sup> در سال ۲۰۱۲ در پژوهشی از نانو صفحات دی اکسید منگنز برای جذب مس و سرب استفاده کردند. نتایج نشان داد که زمان ۱۲۰ دقیقه به عنوان زمان لازم برای رسیدن به تعادل می باشد. همچنین داده های آزمایشی از سینتیک جذب شبه مرتبه دوم تبعیت می کنند و نتایج از ایزوترم جذب لانگمیر تبعیت کردند و ماکزیمم ظرفیت جذب برای مس و سرب به ترتیب ۱۶۲۰ میلی مول بر گرم و ۷۸۱ میلی مول بر گرم می باشد [۶۱].

نتایج آزمایش صابری<sup>۳</sup> در سال ۲۰۱۲ نشان داد که افزایش غلظت سرب در محلول، توانایی حذف آن توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی به میزان قابل توجهی کاهش می دهد [۶۲].

گوپتا و باتاچاریا<sup>۴</sup> در سال ۲۰۰۸ جذب کادمیم، نیکل و سرب را توسط مونت موریلونیت و کائولینیت<sup>۵</sup> کائولینیت<sup>۵</sup> مورد ارزیابی قرار دادند. pH و زمان تماس بهینه برای حذف کادمیم توسط این جاذب ها به ترتیب برابر با ۵/۵ و ۲۴۰ دقیقه به دست آمد [۶۳].

---

<sup>1</sup> Chau Luo et al

<sup>2</sup> Yueming Ren et al

<sup>3</sup> Saberi

<sup>4</sup> Gupta and Bhattacharyya

<sup>5</sup> Montmorillonite and Kaolinite

بوپارای و همکاران<sup>۱</sup> سینتیک جذب کادمیم را از محلول های آبی با استفاده از نانو ذرات آهن صفر بررسی کردند. سینتیک جذب از مدل سینتیک مرتبه دوم پیروی نمود و ایزوترم لانگمیر نسبت به فرندلیچ برازش بهتری بر داده های جذب تعادلی داشت [۶۴].

چانگ و چن<sup>۲</sup> در سال ۲۰۰۵ در پژوهشی نانو ذرات مگنتیت متصل به کیتوسان را برای جذب یونهای مس در محلول های آبی به کار بردند. نتایج آنان نشان می دهد که جذب مس به نانو ذرات از همدمای لانگمیر پیروی می نماید. بیشترین ظرفیت جذب ۲۱/۵ میلی گرم بر گرم و ثابت تعادل جذب لانگمیر برابر ۰/۰۱۶۵ لیتر بر میلی گرم بوده و همچنین ظرفیت جذب به طور معنی داری با افزایش pH در pH های ۲ تا ۵ افزایش یافت. گولین و همکاران در سال ۲۰۰۹ جذب مس از محلول های آبی با نانو ذرات مگنتیت را مورد بررسی قرار دادند. نتایج این پژوهش نشان می دهد که همدمای جذب لانگمیر نسبت به همدمای فرندلیچ برازش بهتری بر داده های آزمایش دارد و بیشترین ظرفیت جذب مس ۷۸/۱۳ میلی گرم بر گرم محاسبه شده است. سینتیک های جذب در این پژوهش با معادله سرعت درجه اول لاگرگرن مرتبط بود [۶۵].

در پژوهشی شی و دانگ<sup>۳</sup> در سال ۲۰۰۹ جذب عناصر کروم و مس را با نانو ذرات مغناطیسی مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج نشان می دهد با افزایش pH از ۱ تا ۵، مقدار جذب مس افزایش می یابد [۶۶].

---

<sup>1</sup> Boparai etal

<sup>2</sup> Chang and Chen

<sup>3</sup> Shih and dong

فصل سوم:

مواد و روش ها



## مقدمه

در این فصل ابتدا سیستم طراحی شده برای ترسیب الکتروشیمیایی گالواناستات دی اکسید منگنز معرفی می‌شود. سپس تکنیک‌های مختلف آنالیزی اعم از پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی تبدیل فوریه (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد استفاده در مشخصه یابی نمونه‌ها معرفی می‌شوند. در پایان مواد، وسایل و دستگاه‌های استفاده شده در آزمایشات جذب و روشهای انجام آزمایشات در سیستم ناپیوسته شرح داده می‌شود.

### ۱-۳- بخش اول: سنتز نانو ذرات دی اکسید منگنز

#### ۱-۱-۳- طراحی سیستم ترسیب الکتروشیمیایی

##### ۱-۱-۱-۳- طراحی سل الکتروشیمیایی

برای انجام ترسیب الکتروشیمیایی جریان ثابت، یک سیستم الکتروشیمیایی (سل الکتروشیمیایی) دو الکترودی مورد نیاز است. لذا برای این منظور یک سیستم دو الکترودی طراحی شد. غالباً در ترسیب کاتدی هیدروکسیدهای فلزی به نکته‌ی مهمی باید توجه داشت و آن این است که ضخامت فیلم تشکیل شده نباید از ۵ میکرومتر بیشتر باشد [۶۷]. این امر به دو دلیل می‌باشد: الف) بخاطر عایق بودن فیلم هیدروکسیدی، مقاومت در سطح کاتد افزایش یافته و پتانسیل تغییر خواهد کرد و در نتیجه شرایط ترسیب الکتروشیمیایی از حالت پایدار خارج خواهد شد. ب) پایین بودن بازده جریان در ترسیب کاتدی هیدروکسیدهای فلزی. لذا برای تهیه مقدار محصول کافی و انجام تمام آنالیزهای یاد شده، الکترودهای کاتدی بزرگ انتخاب شدند.

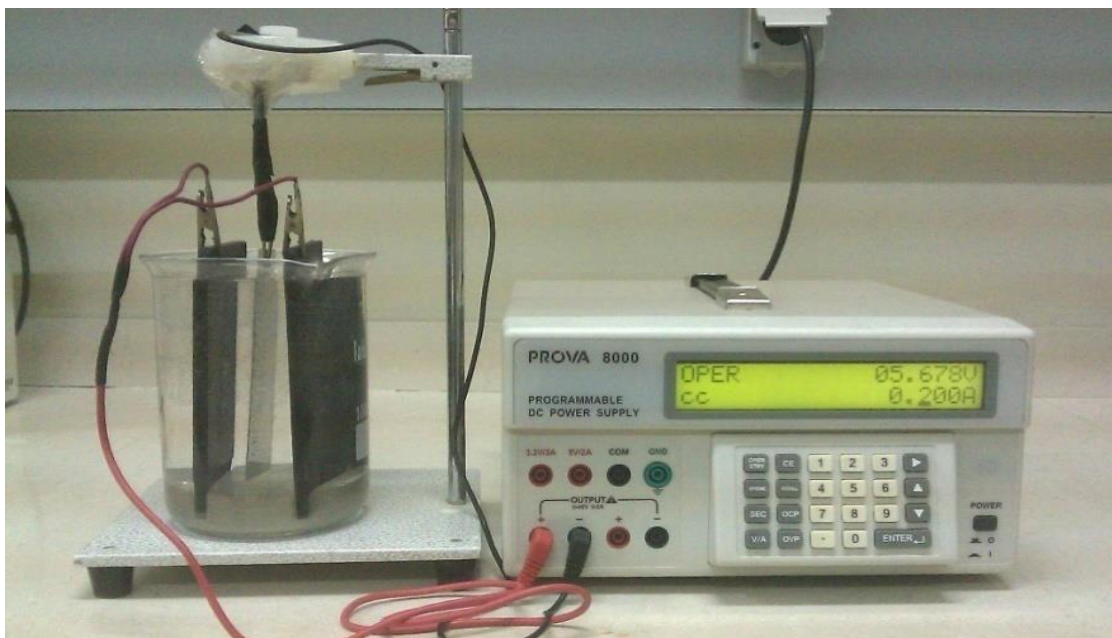
#### ۱-۱-۲- انتخاب منبع جریان مستقیم

برای انجام ترسیب الکتروشیمیایی جریان ثابت، یک منبع تغذیه جریان مستقیم مورد نیاز بود. منبع تغذیه انتخاب شده مدل PROVA-8000 و با مشخصات جدول (۱-۳) زیر می‌باشد:

جدول (۱-۳) مشخصات دستگاه منبع جریان

	Range	Resolution	Accuracy	Comments
<b>Voltage V (C.V.<sup>1</sup>)</b>	0 – 40V	1mV	0.05% ± 9mV	Typical ± 5mV
<b>Current A (C.C.<sup>2</sup>)</b>	0 – 5A	1mA	0.2% ± 9mA	Typical ± 5mA

این منبع تغذیه جریان مستقیم قابلیت برنامه‌دهی در طول سنتز و دقت یک میلی آمپری می‌باشد (شکل (۱-۳)).



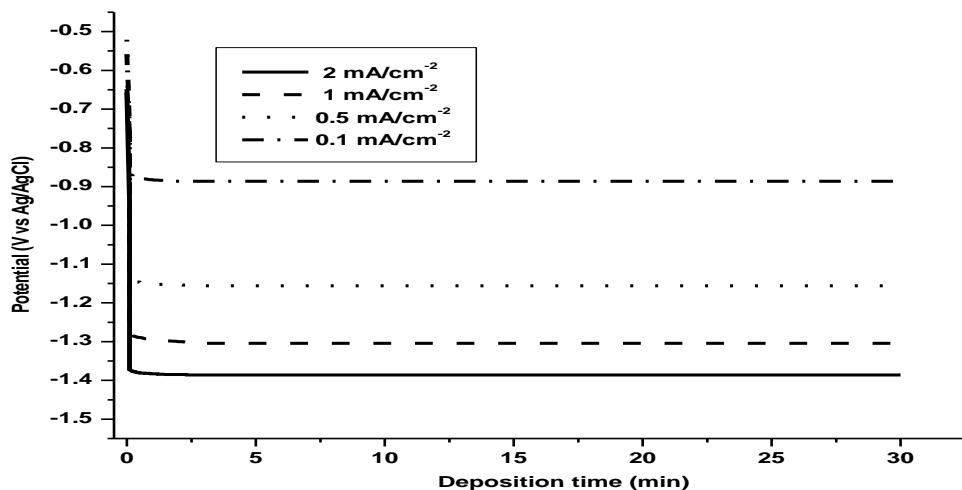
شکل (۱-۳) چیدمان آزمایشگاهی ترسیب کاتدی

### ۳-۱-۱-۳- انتخاب کاتد

در اکثر گزارشات مربوط به ترسیب کاتدی هیدروکسیدهای فلزی از بسترهایی مانند پلاتین، نیکل، تیتان، استیل ۳۱۶ L و گرافیت به عنوان کاتد استفاده شده است. از بین این بستر کاتدی استیل 316 L به عنوان کاتد انتخاب و شرایط سینتیکی و ترمودینامیکی ترسیب کاتدی بر روی آنها بررسی شد.

<sup>1</sup> Constant Voltage

<sup>2</sup> Constant Current



شکل (۲-۳) منحنی های پتانسیل- زمان برای کاتد استیل 316 L در محلول ۰/۰۰۵ مولار  $Mn(NO_3)_2$  در دانسیته جریان های مختلف

منحنی های مربوط به تغییرات پتانسیل بر حسب زمان ترسیب برای کاتد استیل در محلول ۰/۰۰۵ مولار  $Mn(NO_3)_2$  در دانسیته های جریانی متفاوت در شکل (۲-۳) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود الکتروکاتد استیل در حقیقت، در تمام دانسیته جریان های اعمالی شرایط سینتیکی و ترمودینامیکی کاملاً یکسان به نظر می رسد. در این مورد، جزئیات تغییرات پتانسیل به این صورت است که در آغاز فرآیند ترسیب (تا حدوداً ۲ دقیقه) مقدار پتانسیل اندکی متغیر می باشد ولی با گذشت زمان ترسیب پتانسیل به مقدار کاملاً ثابت رسیده و شرایط سینتیکی و ترمودینامیکی پایدار در تمام دانسیته جریان های اعمالی حاصل می شود. کاتد فولادی زنگ نزن ۳۱۶ L قبل از استفاده ابتدا در استون چربی زدایی و سپس مطابق شرایط گفته شده در جدول (۲-۳) الکتروپولیش شد.

جدول (۲-۳) شرایط الکتروپولیش کاتد فولادی ۳۱۶ L [۶۸]

ترکیب حمام	دمای حمام	دانسیته جریان	زمان
Phosphoric acid (50% Vol.) Sulfuric acid (25% Vol.) Deionized water (25% Vol.)	۷۰°C	۰/۵ A/cm <sup>2</sup>	۱۰ min

### ۳-۱-۱-۴- انتخاب آند

در اغلب مطالعات انجام شده در این زمینه پلاتین بعنوان آند انتخاب شده بود. به علت گران بودن و عدم امکان تهیه پلاتین در ابعاد مورد نظر (۱۰cm×۵cm)، از گرافیت بعنوان آند استفاده شد. آند گرافیتی قبل از استفاده، طی دو مرحله زبر سازی سطحی شد. ابتدا صفحات گرافیتی با سمباده مش ۱۵۰۰ پولیش زده و به مدت ۱۲ ساعت در آب مقطر قرار داده شدند. در مرحله‌ی بعدی در محلول یک مولار اسید سولفوریک به مدت ۴ ساعت زبر سازی شدند. در نهایت صفحات گرافیتی به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر قرار داده شدند. برای اینکه بتوان از دو طرف کاتد استیل L ۳۱۶ در فرآیند ترسیب بهره گرفت، هولدر یا نگهدارهای از جنس پلکسی طراحی و ساخته شد. دو الکتروود گرافیتی روی آن سوار شدند. مجموعه الکترودهای آندی و کاتدی داخل حمام ترسیب (بشر یک لیتری) قرار گرفته و بوسیله‌ی سیم‌های رابط و گیره‌های سوسماری به قطب مثبت و منفی منبع تغذیه اتصال داده شدند. فرآیند ترسیب با اعمال جریان ثابت توسط منبع تغذیه در دانسیته‌های جریانی مختلف انجام شد. شماتیکی از سیستم آزمایشگاهی طراحی شده در شکل (۳-۱) نشان داده شده است.

### ۳-۱-۱-۵- انتخاب نوع الکتروولیت و غلظت آن

ترسیب کاتدی هیدروکسیدی منگنز را می‌توان در الکتروولیت‌های آبی و یا آبی-آلی نمک‌های نیتراتی، کلریدی و یا پرکلراتی منگنز نظر انجام داد. بر این اساس، محلول آبی نمک نیتراتی منگنز به عنوان الکتروولیت در فرآیند ترسیب انتخاب شد. در اکثر مقالات موجود در این زمینه، غلظت نمک ۰/۰۰۵ مولار انتخاب شده است. در این غلظت و با توجه به ثابت انحلال هیدروکسید منگنز مورد نظر، تشکیل رسوب هیدروکسیدی در سطح کاتد در pH های ۷/۵-۷ اتفاق خواهد افتاد. همچنین غلظت کاتیون منگنز نیز در الکتروولیت در حد مطلوبی بوده و محدودیت نفوذ کاتیون کمتر رخ خواهد داد. بنابراین غلظت ۰/۰۰۵ مولار برای نمک نیترات منگنز در تمام آزمایشات ترسیب هیدروکسید انتخاب شده است.

### ۳-۱-۲- شرایط ترسیب و نحوه ی نامگذاری نمونه ها

نمونه‌های اکسیدی و هیدروکسیدی منگنز، طبق شرایط آورده شده در جدول (۳-۳) در محیط نیتراتی سنتز و نامگذاری شدند.

جدول (۳-۳) شرایط ترسیب دی اکسید منگنز با جریان مستقیم

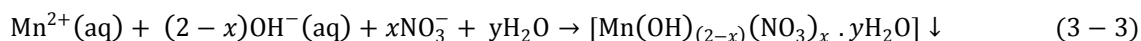
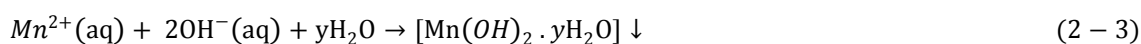
ردیف	Sample name	$i$ (mA cm <sup>-2</sup> )	T(°C)	t <sub>on</sub>	t <sub>off</sub>	t (min)
۱	MnH-1	۲	۲۵	DC		۱۰
۲	MnO-1					
۳	MnH-2	۱	۲۵	DC		۳۰
۴	MnO-2					
۵	MnH-3	۰/۵	۲۵	DC		۱۰۰
۶	MnO-3					
۷	MnH-4	۰/۱	۲۵	DC		۳۰۰
۸	MnO-4					

مکانیسم دو مرحله‌ی الکتروشیمیایی- شیمیایی برای ترسیب فیلم هیدروکسیدی منگنز عبارت است از:

✓ مرحله‌ی اول: الکتروشیمیایی (تولید OH<sup>-</sup>)

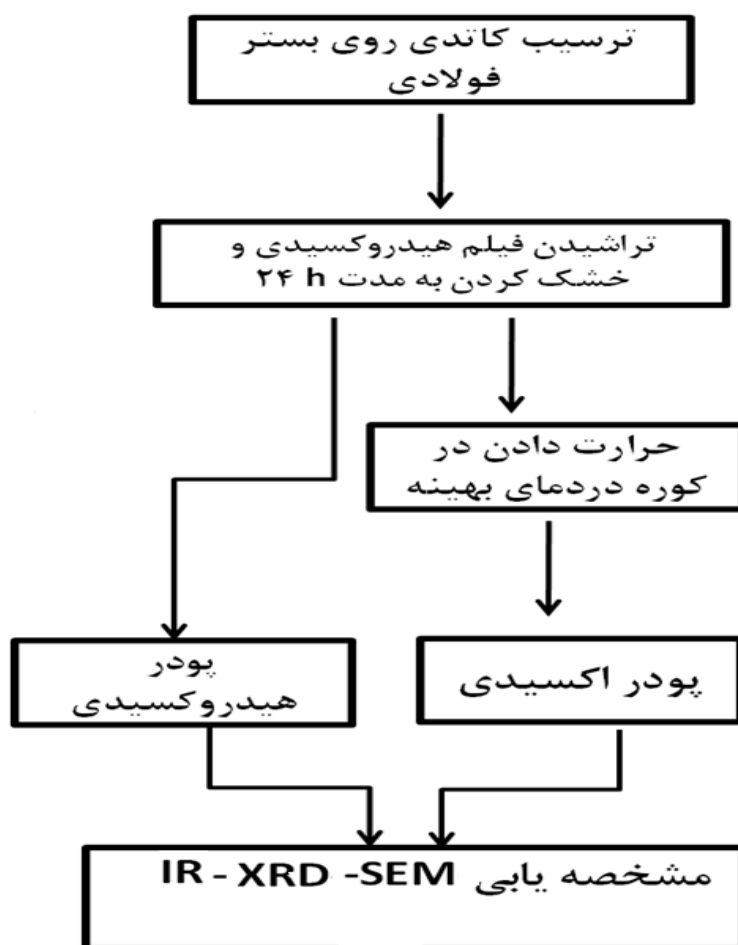


✓ مرحله‌ی دوم: شیمیایی (تشکیل رسوب)



فرآیند ترسیب طبق شرایط گفته شده در جدول (۳-۳) از محلول‌های نیتراتی منگنز تحت دانسیته‌های جریانی مختلف انجام شد. بسترهای کاتدی که محصول هیدروکسیدی روی آن ترسیب شده بود از الکترولیت خارج و با آب مقطر بطور کامل شستو داده و سپس به مدت ۴۸ ساعت در

دمای آزمایشگاه ( $25^{\circ}\text{C}$ ) خشک شدند. در ادامه، رسوبات هیدروکسیدی از سطح کاتد تراش داده شد. مقداری از رسوبات به دست آمده برای تبدیل به اکسید در کوره دما بالا تحت اتمسفر هوای خشک کلسینه و به اکسید مربوطه تبدیل شدند. در نهایت، نمونه‌های اکسیدی و هیدروکسیدی به دست آمده برای مشخصه‌یابی استفاده شدند. شماتیک کلی عملیات سنتز نانو ذرات دی اکسید منگنز در شکل (۳-۳) آورده شده است.



شکل (۳-۳) شماتیک کلی عملیات آزمایشگاهی سنتز نانو ذرات دی اکسید منگنز

### ۳-۱-۳- مشخصه یابی نمونه ای سنتزی

#### ۱-۳-۱-۳- تصاویر SEM<sup>۱</sup>

برای تهیه تصاویر SEM از میکروسکوپ مدل LEO 1455VP استفاده شد. از تمامی نمونه‌های هیدروکسید سنتز شده در مقیاس نانومتری تصویر تهیه شد. از تصاویر SEM برای شناسایی سطح، شکل و تعیین اندازه ی نانو ذرات دی اکسید منگنز است استفاده شد.

#### ۲-۳-۱-۳- طیف XRD<sup>۲</sup>

برای تهیه طیف‌های پراش اشعه X از دستگاه Philips X-ray Diffractometer مدل PW-1800 با منبع تابش تک رنگ  $\text{Cu K}\alpha$  و توان ۳۰ kV استفاده شد. سرعت روبش در طول طیف‌گیری ۵ degree/min بوده و مقادیر پراش در محدوده‌ی زاویه‌ی پراش  $2\theta$  از ۵ تا ۸۰ درجه به دست آمد.

#### ۳-۳-۱-۳- طیف FT-IR<sup>۳</sup>

برای تهیه طیف‌های تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) از دستگاه اسپکتروفوتومتر Bruker FTIR Vector 22 استفاده شد. طیف‌های FTIR در محدوده‌ی عدد موجی  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  با استفاده از آشکارساز DTGS ثبت شدند. مراحل آماده‌سازی نمونه ها به این صورت بود که ۱۰ میلی گرم پودر هیدروکسیدی و ۵۰ میلی گرم  $\text{KBr}$  کاملاً با یکدیگر مخلوط شدند و از مخلوط فوق قرص تهیه شده و از قرص حاصله طیف‌گیری شد. از طیف FT-IR برای شناسایی گروه های عاملی استفاده شد.

---

<sup>1</sup> Scanning Electron Microscopy

<sup>2</sup> X-ray Diffraction

<sup>3</sup> Fourier Transform Infrared

### ۲-۳- بخش دوم: روش انجام آزمایشات جذب

#### ۲-۳-۱- مواد و وسایل و دستگاه های مورد نیاز آزمایشات جذب

جدول (۳-۴) مواد مورد استفاده جهت انجام آزمایش

نام	مشخصات	کاربرد	تهیه شده
نانو ذرات دی اکسید منگنز	MnO <sub>2</sub>	جذب فلزات سنگین	سنتز
نیترات سرب	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	تهیه محلول اولیه سرب	شرکت مرک
نیترات مس	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	تهیه محلول اولیه مس	شرکت مرک
نیترات کادمیم	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	تهیه محلول اولیه کادمیم	شرکت مرک
سدیم هیدروکسید	NaOH	تنظیم pH	شرکت مرک
اسید کلریدریک	HCl	تنظیم pH	شرکت مرک
آب مقطر	H <sub>2</sub> O	رقیق سازی محلول ها و شست و شوی وسایل آزمایشگاهی	تولید

جدول (۳-۵) وسایل و دستگاه های مورد استفاده جهت انجام آزمایش

نام	کاربرد	تهیه شده
بالن حجمی ۱ لیتری	تهیه محلول های فلزات سنگین	-
بالن حجمی ۵۰۰ میلی لیتری	آماده سازی محلول	-
بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری	آماده سازی محلول	-
ارلن ۱۰۰ میلی لیتری	به عنوان ظرف واکنش	-
پیپت	آماده سازی محلول	-
PH متر	اندازه گیری pH	iSTEK,pH-240L
ترازوی دیجیتالی ۰.۰۰۰۱ گرم	توزین مواد	-
شیکر	دیسپرس کردن نانو ذرات	Labcon
سانتریفیوژ	جداسازی نانو ذرات از محلول	Centrifuge 5810 R



### ۳-۲-۲- تهیه محلول های استاندارد

#### ۳-۲-۲-۱- تهیه محلول استاندارد سرب

جهت تهیه محلول استاندارد سرب، مقدار ۱/۵۹ گرم نیترات سرب ( $Pb(NO_3)_2$ ) را در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل کرده تا محلول استاندارد ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شد. سپس از طریق رقیق کردن محلول استاندارد، محلول های سرب با غلظت های مختلف تهیه شد.

#### ۳-۲-۲-۲- تهیه محلول استاندارد مس

جهت تهیه محلول استاندارد مس، طبق روش بالا مقدار ۳/۸ گرم نیترات مس ( $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ) را در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل کرده تا محلول استاندارد ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شد. سپس از طریق رقیق کردن محلول استاندارد، محلول های مس با غلظت های مختلف تهیه شد.

#### ۳-۲-۲-۳- تهیه محلول استاندارد کادمیم

جهت تهیه محلول استاندارد کادمیم، طبق روش های بالا مقدار ۲/۷۴۴ گرم نیترات کادمیم ( $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ) را در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل کرده تا محلول استاندارد ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شد. سپس از طریق رقیق کردن محلول استاندارد، محلول های کادمیم با غلظت های مختلف تهیه شد.

### ۳-۲-۳- روش انجام آزمایشات

ابتدا نانو ذرات دی اکسید منگنز ( $MnO_2$ ) به روش الکتروشیمیایی سنتز گردید. تمام آزمایشهای جذب در سیستم ناپیوسته انجام گردید. محلول های استاندارد سرب، مس و کادمیم پس از تهیه، از طریق رقیق سازی، محلول هایی با غلظت های مختلف تهیه گردید. برای تنظیم pH محلول ها، از اسید کلریدریک ( $HCl$ ) ۰/۱ مولار و سدیم هیدروکسید ( $NaOH$ ) ۰/۱ مولار استفاده گردید. لازم به

توضیح است که تمام آزمایشهای جذب در دمای محیط  $22 \pm 2$  درجه سلسیوس و در ارلن ۱۰۰ میلی لیتری به عنوان ظرف واکنش انجام شد. همچنین حجم محلول های فلزات سنگین مورد استفاده در آزمایشات ۲۰ میلی لیتر تهیه شد.

برای بدست آوردن شرایط بهینه در فرآیندهای جذب ابتدا باید pH بهینه را معین کرد. برای بررسی اثر pH بر حذف فلزات سنگین سرب، مس و کادمیم، محلول هایی 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 (شیکر) با سرعت ۱۶۰ دور در دقیقه به مدت ۱۲۰ دقیقه قرار گرفت.

بعد از بدست آوردن pH بهینه، مهم ترین پارامتری که می بایست میزان بهینه آن تعیین شود زمان تماس می باشد. اثر زمان تماس بر حذف فلزات سنگین سرب، مس و کادمیم توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز، در زمان های ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه در ظروف ۱۰۰ میلی لیتری و در pH بهینه که در آزمایش قبلی بدست آمده صورت گرفت. غلظت محلول فلزات سنگین 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.

میزان جذب در محلول پارامتری بود که بعد از pH و زمان تماس می بایست بهینه ی آن مورد بررسی قرار گیرد. به منظور تعیین میزان بهینه نانو ذرات برای حذف فلزات سنگین سرب، مس و کادمیم از محلول های آبی، مقادیر ۰/۰۰۳، ۰/۰۰۵، ۰/۰۰۸، ۰/۰۱۰، ۰/۰۱۲ و ۰/۰۱۵ گرم در نظر گرفته شد. غلظت محلول های فلزات سنگین ۱۰ میلی گرم در لیتر در نظر گرفته شد. همچنین pH و زمان تماس بهینه بدست آمده از آزمایش های قبل در این بخش از آزمایش اعمال گردید. در طول زمان واکنش، ظرف بر روی دستگاه لرزاننده با سرعت ۱۶۰ دور در دقیقه، قرار گرفت.

اثر غلظت اولیه ماده جذب شونده نیز، در pH، زمان تماس و میزان جاذب بهینه انجام شد. برای تعیین اثر غلظت‌های مختلف فلزات سنگین سرب، مس و کادمیم بر فرآیند جذب، آزمایش‌های ناپیوسته در ظروف ۱۰۰ میلی لیتری با غلظت‌های ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۷۵ میلی گرم در لیتر انجام شد. در طول زمان واکنش، ظرف بر روی دستگاه لرزاننده (شیکر) با سرعت ۱۶۰ دور در دقیقه، قرار گرفت.

### ۳-۲-۴- جداسازی نانو ذرات دی اکسید منگنز از محلول

پس از انجام آزمایش، نانو ذرات دی اکسید منگنز واکنش یافته با آلاینده ها با استفاده از سانتریفیوژ از محلول جدا گردید. در انتها محلول بدست آمده جدا شده و میزان غلظت فلزات سنگین سرب، مس و کادمیم موجود در آن توسط دستگاه جذب اتمی مدل Solar S Seriesr (برای سرب و مس) و AAnalyst 100 (برای کادمیم) قرائت شد.

کارایی (درصد) حذف فلزات سنگین سرب، مس و کادمیم از رابطه (۳-۴) و ظرفیت جذب تعادلی آن توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز از رابطه (۳-۵)، بدست می آید:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (۳-۴)$$

$$q = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (۳-۵)$$

R درصد حذف (راندمان حذف) فلزات سنگین، 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.

فصل چہارم:

نتایج و بحث

## مقدمه

در این قسمت ابتدا ساختار جاذب سنتز شده با استفاده از تصاویر SEM، XRD و FT-IR مورد آنالیز قرار می‌گیرد. سپس اثر عوامل مختلف شامل pH، زمان تماس، میزان جاذب، اثر غلظت اولیه بر فرآیند جذب و همچنین ایزوترم‌های جذب و سینتیک جذب فلزات سنگین سرب، مس و کادمیم توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز، مورد بررسی قرار می‌گیرد.

## ۱-۴- بررسی ساختار جاذب ها به وسیله SEM ، XRD ، FT-IR

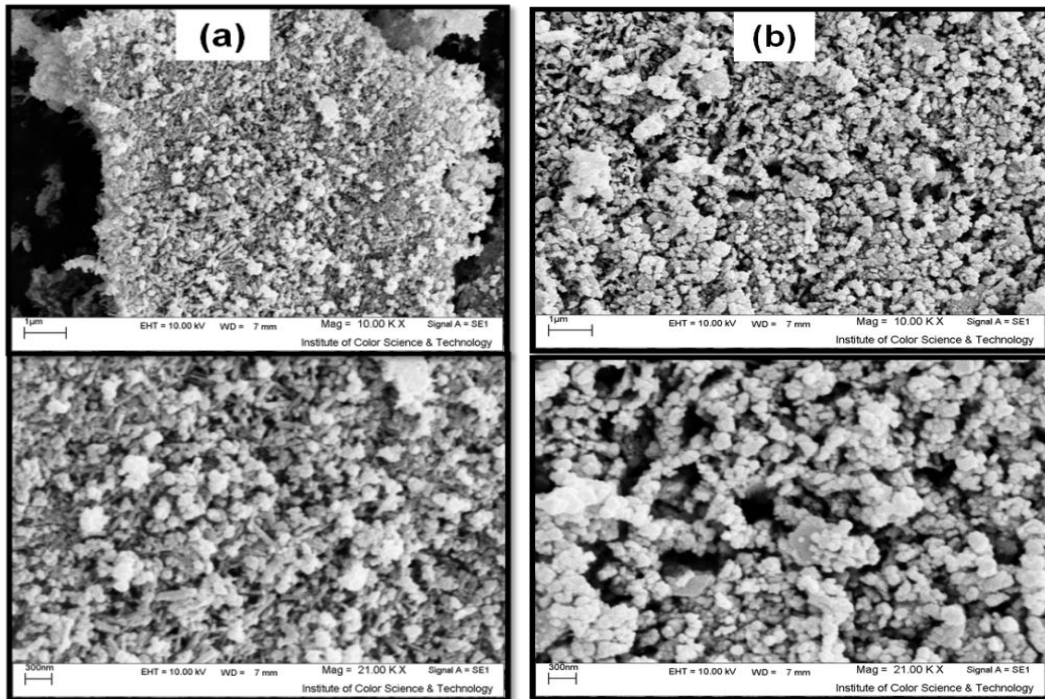
### الف) مورفولوژی (SEM)

تصاویر SEM نمونه‌های ترسیب شده در دانسیته‌های جریانی مختلف و اکسیدی حاصل از عملیات حرارتی آنها در شکل‌های (۱-۴) تا (۴-۴) نشان داده شده است. تمامی نمونه‌ها بافت نانو ذره‌ای داشته ولی اندازه ذرات مشاهده شده برای نمونه‌ها متفاوت است.

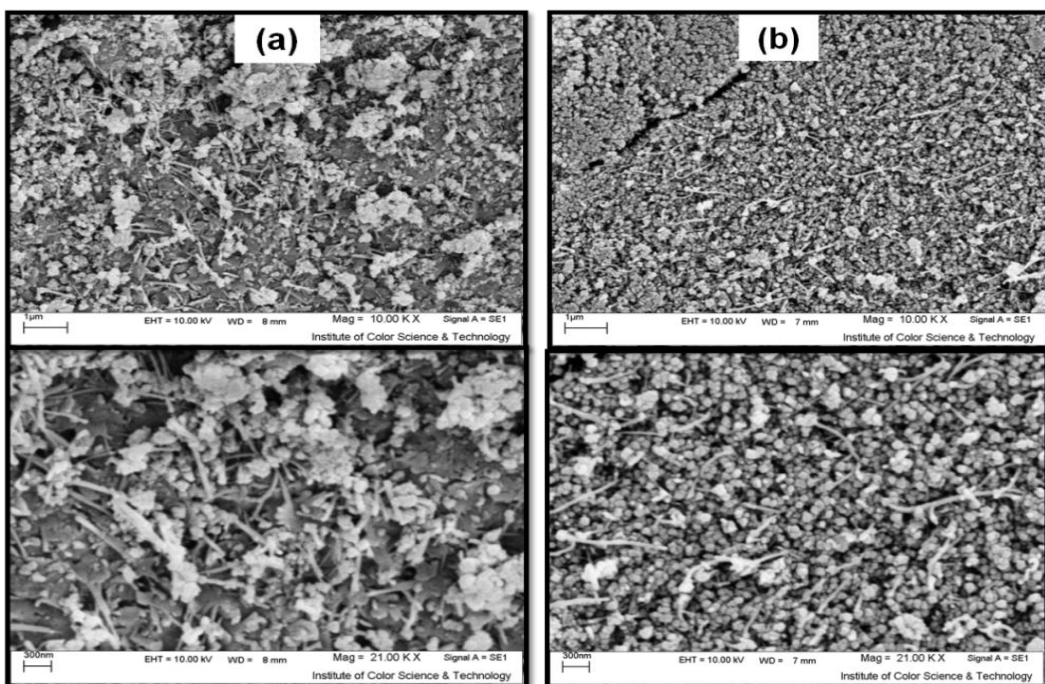
برای نمونه هیدروکسیدی سنتز شده در دانسیته جریان  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  مورفولوژی نانو ذره‌ای دیده می‌شود که حالت تجمعی داشته و کاملاً بهم چسبیده هستند. اندازه نانو ذرات مشاهده شده در محدوده‌ی ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. برای نمونه اکسیدی نیز مورفولوژی نانو ذره‌ای دیده می‌شود که حالت تجمعی داشته و کاملاً بهم چسبیده هستند. اندازه نانو ذرات مشاهده شده در محدوده‌ی ۳۰ تا ۵۰ نانومتر می‌باشد. برای نمونه تهیه شده در دانسیته جریان  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ ، علاوه بر بافت نانو ذره‌ای تعدادی ذرات میله مانند نیز دیده می‌شود. به طور کلی می‌توان از تصاویر SEM نتیجه گرفت که نمونه متشکل از نانو ذرات کروی-میله‌ای است.

در نمونه ی MnH-3، تعداد میله‌ها زیاد شده است و ذرات کروی کمتر شده است به طوری که از تصاویر SEM در شکل (۳a-۴) دیده می‌شود بافت غالب برای این نمونه نانو میله‌ها در ابعاد nm ۳۰۰-۴۰۰ هستند. بعد از عملیات حرارتی نمونه اکسیدی بدست آمده نیز بافتی مشابه نمونه

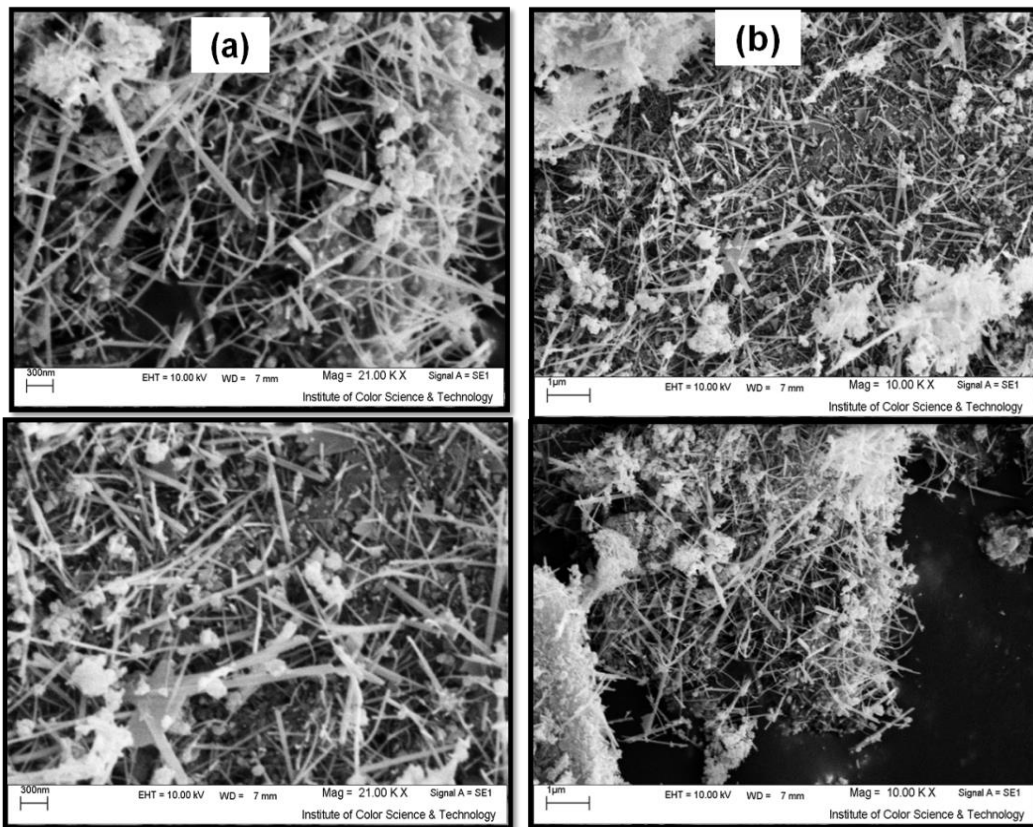
هیدروکسیدی اولیه دارد به طوریکه برای این نمونه نیز نانو میله های اکسیدی در ابعاد  $400\text{nm}$  -  
 ۳۰۰ هستند (۴-۳b).



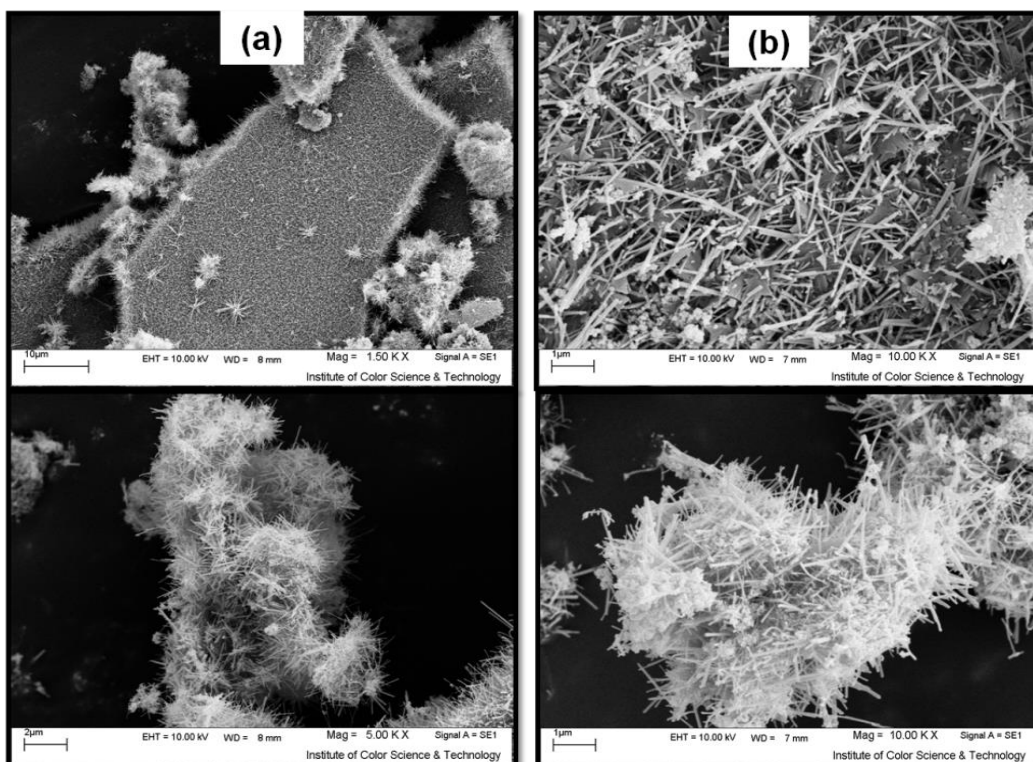
شکل (۴-۱) تصاویر SEM نمونه‌ی (a) MnH-1 و نمونه‌ی (b) MnO-1



شکل (۴-۲) تصاویر SEM نمونه‌ی (a) MnH-2 و نمونه‌ی (b) MnO-2



شکل (۳-۴) تصاویر SEM نمونه‌ی MnH-3 (a) و نمونه‌ی MnO-3 (b)



شکل (۴-۴) تصاویر SEM نمونه‌ی MnH-4 (a) و نمونه‌ی MnO-4 (b)

برای نمونه سنتز شده در کوچکترین دانسیته جریان ( $i = 0.1 \text{ mA/cm}^2$ )، بافت میله ای هم شکل دیده می شود. نانو میله های مشاهده شده آرایش خاصی نداشته و به طور منظم رشد کرده اند. طول نانو میله های دی اکسید منگنز تا ۱ میکرومتر هم می رسد (شکل ۴-۴).

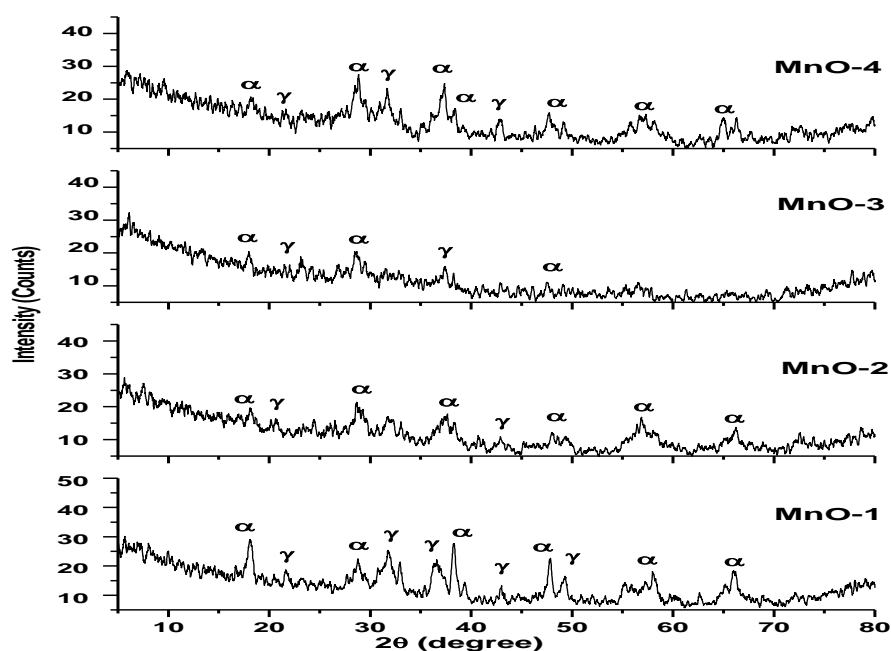
به طور کلی می توان بر اساس تصاویر SEM مشاهده نمود که با کاهش دانسیته جریان ترسیب از ۲ به  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ ، مورفولوژی دی اکسید منگنز از نانو ذره کروی به نانو میله تغییر می کند. بنابراین دانسیته جریان نقش مهمی در نوع مورفولوژی جاذب تهیه شده دارد.

### ب) ساختار کریستالی (XRD)

طیف های XRD نمونه های اکسیدی سنتز شده در دانسیته های جریانی مختلف در شکل (۴-۵) نشان داده شده است. با مقایسه طیف به دست آمده با طیف های موجود در مقالات می توان موارد زیر را نتیجه گرفت:

پیک های مشاهده شده در طیف های اکسیدی، با فاز  $\alpha$  و  $\delta$  دی اکسید منگنز مطابقت دارد. در طیف های XRD نمونه های اکسیدی هیچ گونه پیکی مربوط به هیدروکسید یا نیترات درج شده دیده نمی شوند که بیانگر حذف کامل آب ساختاری و یونهای 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  $\delta$  می باشد. این دو فاز به لحاظ الکتروشیمیایی بوده و همچنین با توجه به نوع ساختاری که دارند، می توانند جاذب خوبی برای فلزات سنگین باشند.





شکل (۴-۵) طیف‌های XRD نمونه‌های اکسیدی تهیه شده در دانسیته‌های جریان‌های مختلف

### ج) طیف FTIR

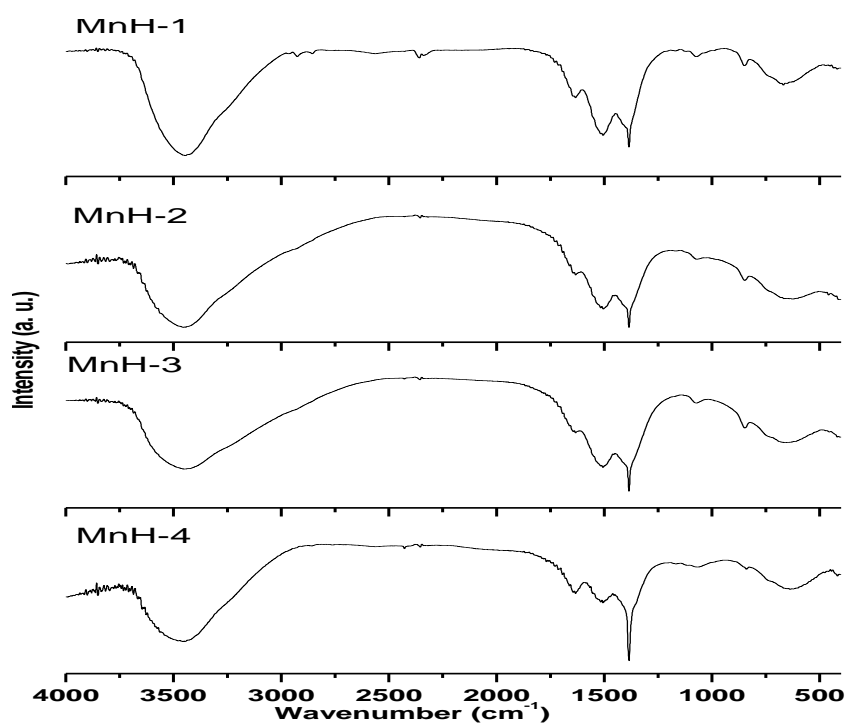
برای شناسایی بهتر محصولات سنتزی و تایید نتایج حاصل از XRD، از نمونه‌های سنتزی در محدوده‌ی ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ هرتز طیف FTIR گرفته شد. شکل‌های (۴-۶) و (۴-۷) طیف‌های IR نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. مشخصات مربوط به پیک‌های IR موجود در این طیف‌ها در جدول (۴-۱) آورده شده است.

جدول (۴-۱) محل و مشخصات پیک‌های مشاهده شده در طیف‌های FTIR

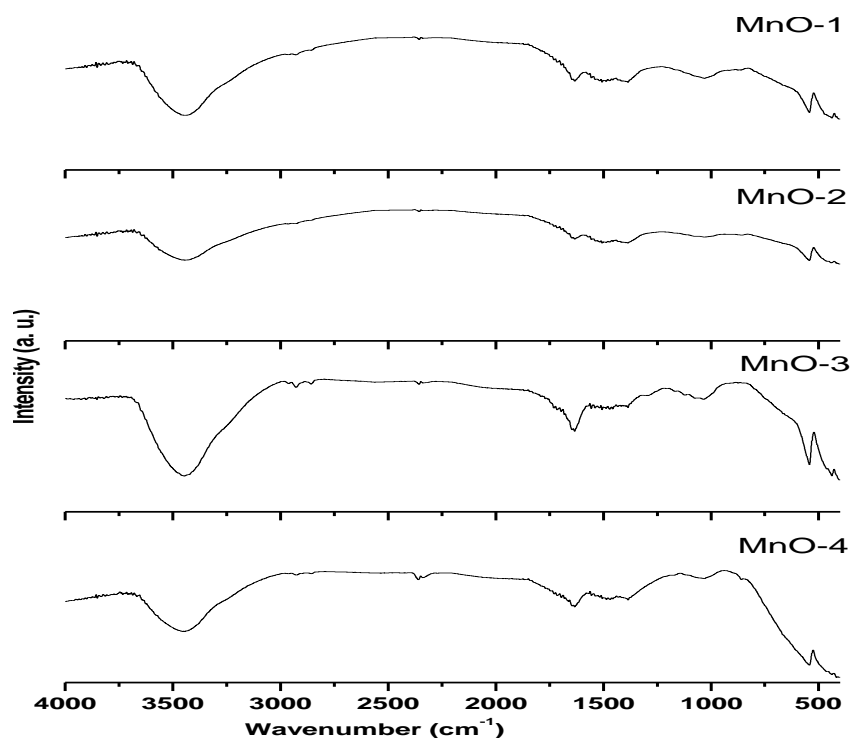
محل پیک و شدت آن ( $\text{cm}^{-1}$ )*	مشخصه پیک
۳۴۴۵ - ۳۴۶۰ (s)	کششی H-O-H
۱۶۳۰ - ۱۶۴۰ (w)	خمشی H-O-H
۱۳۸۵ - ۱۳۹۰ (s)	کششی گروه $\text{NO}_3$
۱۳۹۵ - ۱۴۱۰ و ۱۵۲۰ - ۱۵۳۰ (m)	کششی گروه کربنات
۱۰۵۰ - ۱۰۷۰ (w)	کششی CO
۶۷۰ - ۶۸۰ و ۸۶۰ - ۸۷۰ (w)	خمشی CO
۴۱۰ - ۴۲۰ (m) و ۵۶۰ - ۵۷۰ (s)	ارتعاشی Mn-O-Mn
۴۸۰ - ۴۹۰ (s)	ارتعاشی Mn-O-H

نکات مهم موجود در این طیف ها عبارتند از:

- طیف IR تمامی نمونه‌ها (پیک‌های مشاهده شده در  $3445.0-346.0 \text{ cm}^{-1}$  و  $\text{cm}^{-1}$   $1630-1640$ ) وجود آب سطحی در این نمونه‌ها را تایید می‌کند. این نتیجه با نتایج آنالیز TG کاملاً سازگار است.
- 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 که کاملاً با نتایج آنالیز TG مطابقت دارد.
- در تمام نمونه‌ها پیک‌های 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  $\text{CO}_2$  هوا) جذب شده‌اند.
- پیک‌های مشاهده شده در  $580-560 \text{ cm}^{-1}$  به مد ارتعاشی Mn-O-Mn مربوط بوده و تاییدی بر اکسید بودن این نمونه‌ها است.



شکل (۴-۶) طیف‌های IR نمونه‌های هیدروکسیدی ترسیب شده در مد جریان ثابت



شکل (۴-۷) طیف‌های IR نمونه‌های اکسیدی حاصل از عملیات حرارتی

## ۲-۴- بررسی اثر pH بر روی راندمان حذف

pH محلول یکی از مهم ترین فاکتورهای عمل جذب است. pH معمولا از سه طریق بار سطحی جاذب، درجه یونیزاسیون و تغییر در ماهیت ماده ی جذب شونده در طول عمل موثر است.

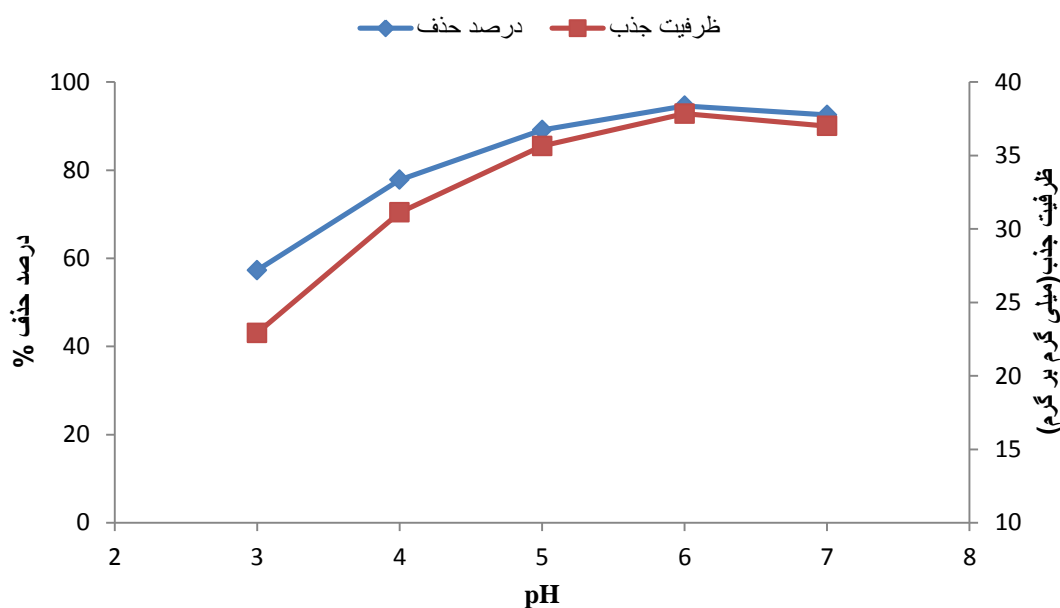
تاثیر pH محلول آبی بر روی کارایی حذف سرب، مس و کادمیم توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز با تغییر در pH محلول آبی از ۳ تا ۷ در طی ۱۲۰ دقیقه، غلظت اولیه آلاینده ۱۰ میلی گرم در لیتر و مقدار جاذب ۰/۰۰۵ گرم انجام گرفت.

## ۱- بررسی اثر pH بر روی راندمان حذف سرب

شکل (۴-۸) 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 برابر با ۳ یعنی ۵۷/۳ درصد اتفاق افتاده است که در این ظرفیت جذب برابر با ۲۲/۹۲ میلی گرم بر گرم بود. باافزایش 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 برابر ۳ و حداکثر راندمان در pH برابر ۶ اتفاق می افتد. زیرا در pH های پایین تر یونهای هیدروژن به عنوان رقیب کاتیون ها در جذب سطحی ظاهر می شوند. بنابراین pH برابر ۶ به عنوان pH بهینه حذف سرب انتخاب شد. جدول (۴-۲) نتایج اثر pH بر راندمان حذف و ظرفیت جذب سرب را نشان می دهد.

جدول (۲-۴) نتایج اثر pH بر راندمان حذف و ظرفیت جذب سرب

pH	غلظت اولیه Pb (ppm)	غلظت نهایی Pb (ppm)	ظرفیت جذب Pb (mg/g)	درصد حذف (%)
۳	۱۰	۴/۲۷	۲۲/۹۲	۵۷/۳
۴	۱۰	۲/۲۲	۳۱/۱۲	۷۷/۸
۵	۱۰	۱/۰۹	۳۵/۶۴	۸۹/۱
۶	۱۰	۰/۵۴	۳۷/۸۴	۹۴/۶
۷	۱۰	۰/۷۵	۳۷	۹۲/۵



شکل (۲-۴) اثر pH محیط آبی بر راندمان حذف و ظرفیت جذب سرب توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز

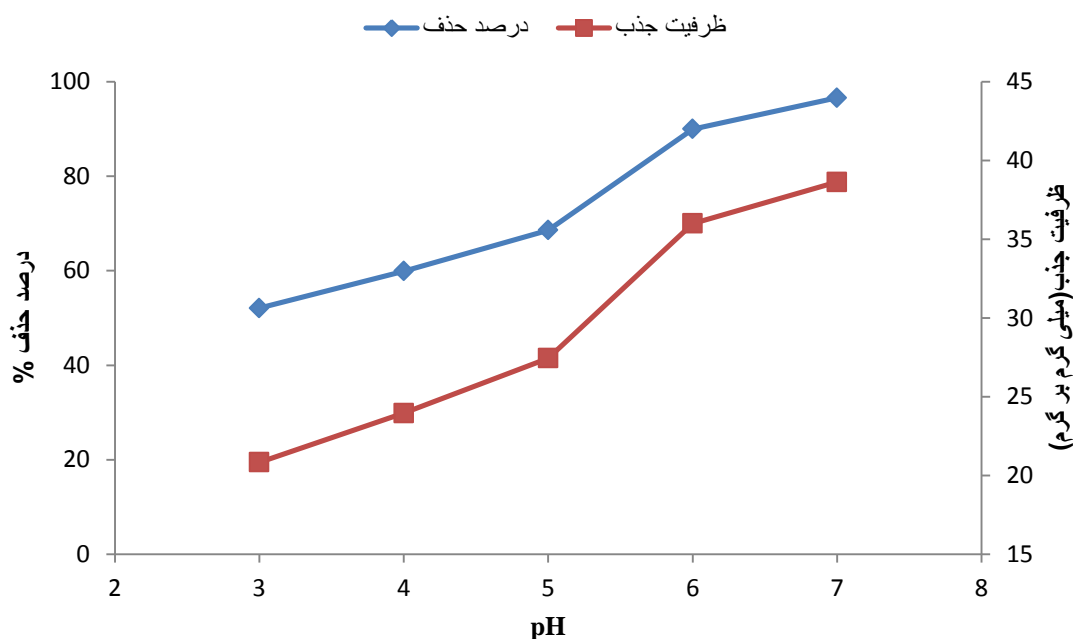
## ۲- بررسی اثر pH بر روی راندمان حذف مس

شکل (۲-۴) اثر pH های مختلف را در حذف مس نشان می دهد. نتایج این شکل نشان می دهد که نانو ذرات دی اکسید 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 میلی گرم بر

گرم است. با افزایش PH از ۳ تا ۷ میزان درصد حذف و ظرفیت جذب مس افزایش یافته و به حداکثر خود یعنی به ترتیب ۹۶/۶ درصد و ۳۸/۶۴ میلی گرم بر گرم رسید. بنابراین pH برابر ۷ به عنوان pH بهینه 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 مکان های خالی جاذب می شود. در آب دیونیزه گونه های مس به فرم های  $Cu^{2+}$ ،  $Cu(OH)^+$ ،  $Cu(OH)^{2+}$  و  $Cu(OH)_2$  موجود هستند [۶۹]. غلظت گونه هیدرولیز شده به غلظت مس و pH محلول بستگی دارد. یونهای  $Cu^{2+}$  تنها گونه ی یونی حاضر در محلول در pH کوچکتر از ۶ هستند [۷۰]. در pH های اسیدی ۲ و ۳ گروه های کربونیل موجود در سطح ذرات جاذب باعث ایجاد بار مثبت شده و سبب دفع یونهای  $Cu^{2+}$  می شود. همچنین رقابتی بین یونهای  $H^+$  موجود در محیط و یونهای  $Cu^{2+}$  برای جذب شدن روی جاذب وجود دارد و باعث کاهش مقادیر جذب می گردد. در pH های ۵، ۶ و ۷ به علت افزایش مقدار  $OH^-$  در محیط، درصد و ظرفیت جذب کاتیون های  $Cu^{2+}$  افزایش می یابد [۷۱ و ۷۵]. جدول (۳-۴) نتایج اثر pH بر راندمان حذف و ظرفیت جذب مس را نشان می دهد.

جدول (۳-۴) نتایج اثر pH بر راندمان حذف و ظرفیت جذب مس

pH	غلظت اولیه Cu (ppm)	غلظت نهایی Cu (ppm)	ظرفیت جذب Cu (mg/g)	درصد حذف (%)
۳	۱۰	۴/۷۹	۲۰/۸۴	۵۲/۱
۴	۱۰	۴/۰۱	۲۳/۹۶	۵۹/۹
۵	۱۰	۳/۱۴	۲۷/۴۴	۶۸/۶
۶	۱۰	۱	۳۶	۹۰
۷	۱۰	۰/۳۴	۳۸/۶۴	۹۶/۶



شکل (۴-۹) اثر pH محیط آبی بر راندمان حذف و ظرفیت جذب حذف مس توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز

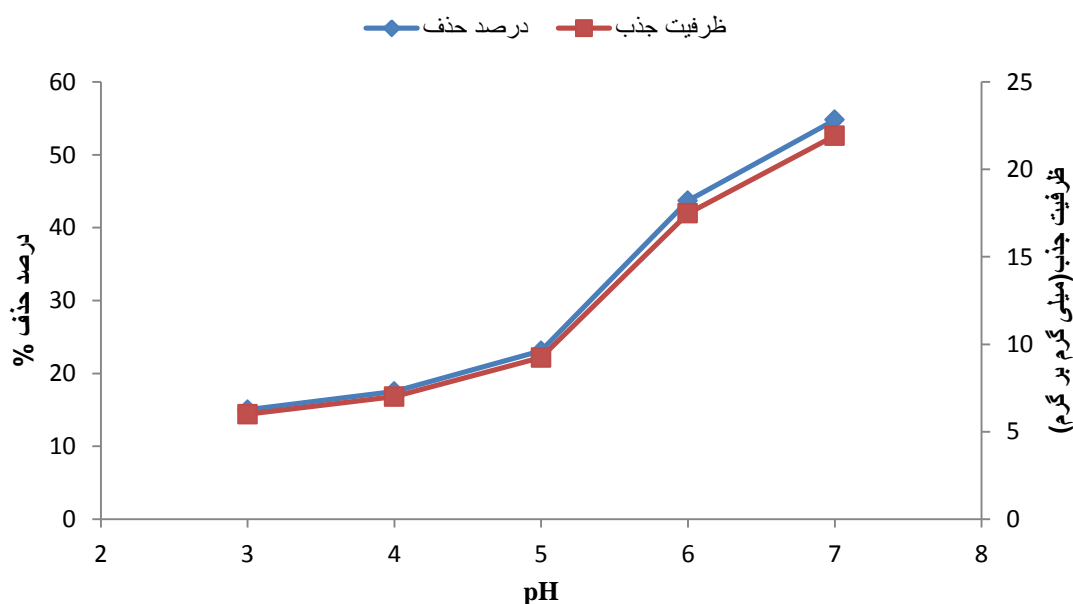
### ۳- بررسی اثر pH بر روی راندمان حذف کادمیم

شکل (۴-۱۰) 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 که در این pH ظرفیت جذب برابر با ۶ میلی گرم بر گرم بود. با افزایش pH، درصد حذف و ظرفیت جذب کادمیم افزایش یافت 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 با ۸ درصد حذف کاهش یافت. لذا pH برابر ۷ به عنوان pH بهینه انتخاب شد. در آب دیونیزه گونه های کادمیم به فرم های  $Cd^{2+}$ ،  $Cd(OH)^+$ ،  $Cd(OH)_2^0$  و  $Cd(OH)_2(s)$  موجود هستند [۷۱]. غلظت گونه هیدرولیز شده به کادمیم و pH محلول بستگی دارد. یونهای  $Cd^{2+}$  تنها گونه ی یونی حاضر در محلول در pH کمتر از ۶ هستند [۷۶]. در pH های بالاتر از ۸، گونه غالب کادمیم  $Cd(OH)_2$  و در pH های پایین تر از ۸، گروه های کربونیل موجود در سطح ذرات جاذب باعث ایجاد بار مثبت شده و سبب دفع یونهای کادمیم می شود. همچنین رقابتی بین یونهای  $H^+$

موجود در محیط و یونهای  $Cd^{2+}$  برای جذب شدن روی جاذب وجود دارد و باعث کاهش مقادیر جذب می شود. در pH های بالاتر از ۷ مجموعه های هیدروکسیلی قابل حل  $Cd(OH)^+$  تشکیل شده و باعث کاهش جذب کادمیم توسط جاذب می گردد. جدول (۴-۴) نتایج اثر pH بر راندمان حذف و ظرفیت جذب کادمیم را نشان می دهد.

جدول (۴-۴) نتایج اثر pH بر راندمان حذف و ظرفیت جذب کادمیم

pH	غلظت اولیه Cd (ppm)	غلظت نهایی Cd (ppm)	ظرفیت جذب Cd (mg/g)	درصد حذف (%)
۳	۱۰	۸/۵۰	۶	۱۵
۴	۱۰	۸/۲۵	۷	۱۷/۵
۵	۱۰	۷/۶۹	۹/۲۴	۲۳/۱
۶	۱۰	۵/۶۳	۱۷/۴۸	۴۳/۷
۷	۱۰	۴/۵۲	۲۱/۹۲	۵۴/۸



شکل (۴-۱۰) اثر pH محیط آبی بر راندمان حذف و ظرفیت جذب کادمیم توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز



### ۳-۴- بررسی اثر زمان انجام واکنش بر روی راندمان حذف

زمان تعادل عبارت است از زمانی که در طول آن جاذب به حالت اشباع رسیده و پس از آن با گذشت زمان غلظت ماده ی جذب شونده در فاز محلول تغییر نمی کند. اهمیت دست یابی به این زمان، علاوه بر کاهش زمان انجام فرآیند، جلوگیری از برگشت ماده جذب شده به فاز محلول در نتیجه به هم خوردن فیزیکی ذرات جاذب است.

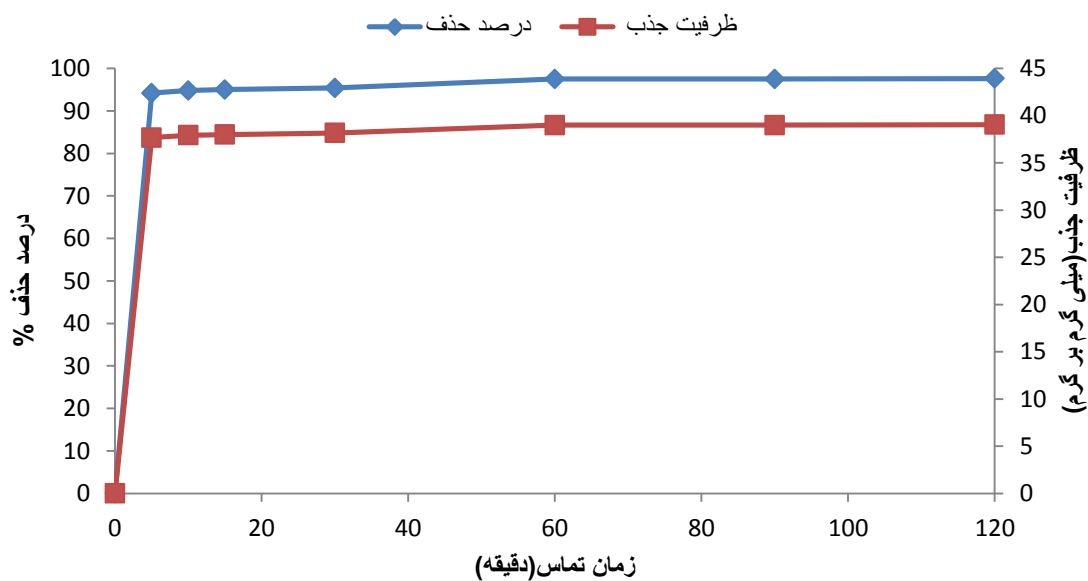
تاثیر زمان تماس واکنش بر روی کارایی حذف سرب، مس و کادمیم توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز، با تغییر در زمان تماس از ۰ تا ۱۲۰ دقیقه در محلولی با pH بهینه بدست آمده از مرحله قبل، غلظت اولیه آلاینده ۱۰ میلی گرم در لیتر و میزان جاذب ۰/۰۰۵ گرم انجام گرفت.

### ۱- بررسی اثر زمان انجام واکنش بر روی راندمان حذف سرب

شکل (۴-۱۱) نمودار حذف سرب در بازه های زمانی معین توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز را نشان می دهد. همانگونه که در این شکل مشاهده می شود میزان کارایی حذف سرب با گذشت زمان افزایش یافت. در زمان های اولیه، سرعت جذب بسیار بالاست به طوریکه بخش اعظمی از جذب یعنی ۹۴/۲ درصد جذب، در ۵ دقیقه اول مرحله جذب بوده است که این نشان دهنده ی جذب شیمیایی سرب توسط جاذب است. در ادامه زمان، جذب مقدار کمی در مقایسه با ۵ دقیقه اول افزایش داشته که این می تواند به علت نیروهای الکترواستاتیکی بین سطح خارجی جاذب و سرب باشد. نتایج نشان داد که با گذشت زمان راندمان و ظرفیت جذب افزایش یافت، 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 زمان به ۳۹ میلی گرم بر گرم رسید. جدول (۴-۵) نتایج اثر زمان تماس بر راندمان حذف و ظرفیت جذب سرب را نشان می دهد.

جدول (۴-۵) نتایج اثر زمان تماس بر راندمان حذف و ظرفیت جذب سرب

زمان تماس (دقیقه)	غلظت اولیه Pb (ppm)	غلظت نهایی Pb (ppm)	ظرفیت جذب Pb (mg/g)	درصد حذف (%)
۵	۱۰	۰/۵۸	۳۷/۶۸	۹۴/۲
۱۰	۱۰	۰/۵۲	۳۷/۹۲	۹۴/۸
۱۵	۱۰	۰/۵۰	۳۸	۹۵
۳۰	۱۰	۰/۴۶	۳۸/۱۶	۹۵/۴
۶۰	۱۰	۰/۲۵	۳۹	۹۷/۵
۹۰	۱۰	۰/۲۵	۳۹	۹۷/۵
۱۲۰	۱۰	۰/۲۴	۳۹/۰۴	۹۷/۶



شکل (۴-۱۱) تاثیر زمانهای مختلف بر راندمان حذف و ظرفیت جذب سرب توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز

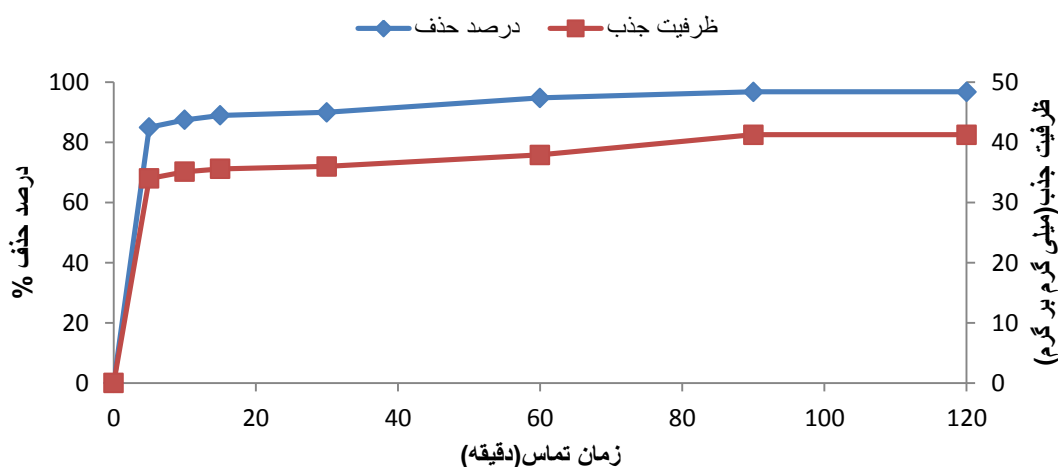
## ۲- بررسی اثر زمان انجام واکنش بر روی راندمان حذف مس

شکل (۴-۱۲) نمودار حذف مس در بازه های زمانی معین توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز را نشان می دهد. چنانچه از این شکل پیداست، با افزایش زمان تماس، درصد جذب مس افزایش می یابد. این

روند ادامه دارد تا در زمان ۶۰ تا ۹۰ دقیقه به زمان تعادل می‌رسد. در این زمان راندمان حذف مس به ۹۶/۸ رسید. بعد از این مدت سرعت جذب کاهش یافته و منتهی به یک منحنی صاف و ممتد می‌گردد. این شکل نشان می‌دهد که در زمان‌های کوتاه نیز مقادیر بالایی از فلز توسط جاذب، جذب شده است به طوریکه بخش قابل توجهی از جذب یعنی ۹۰ درصد جذب، در ۳۰ دقیقه اول مرحله جذب بوده است. 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. جدول (۴-۶) نتایج اثر زمان تماس بر راندمان حذف و ظرفیت جذب مس را نشان می‌دهد.

جدول (۴-۶) نتایج اثر زمان تماس بر راندمان حذف و ظرفیت جذب مس

زمان تماس (دقیقه)	غلظت اولیه Cu (ppm)	غلظت نهایی Cu (ppm)	ظرفیت جذب Cu (mg/g)	درصد حذف (%)
۵	۱۰	۱/۵	۳۴	۸۵
۱۰	۱۰	۱/۲۲	۳۵/۱۲	۸۷/۸
۱۵	۱۰	۱/۱۰	۳۵/۶	۸۹
۳۰	۱۰	۱	۳۶	۹۰
۶۰	۱۰	۰/۵۲	۳۷/۹۲	۹۴/۸
۹۰	۱۰	۰/۳۲	۴۱/۲۸	۹۶/۸
۱۲۰	۱۰	۰/۳۲	۴۱/۲۸	۹۶/۸



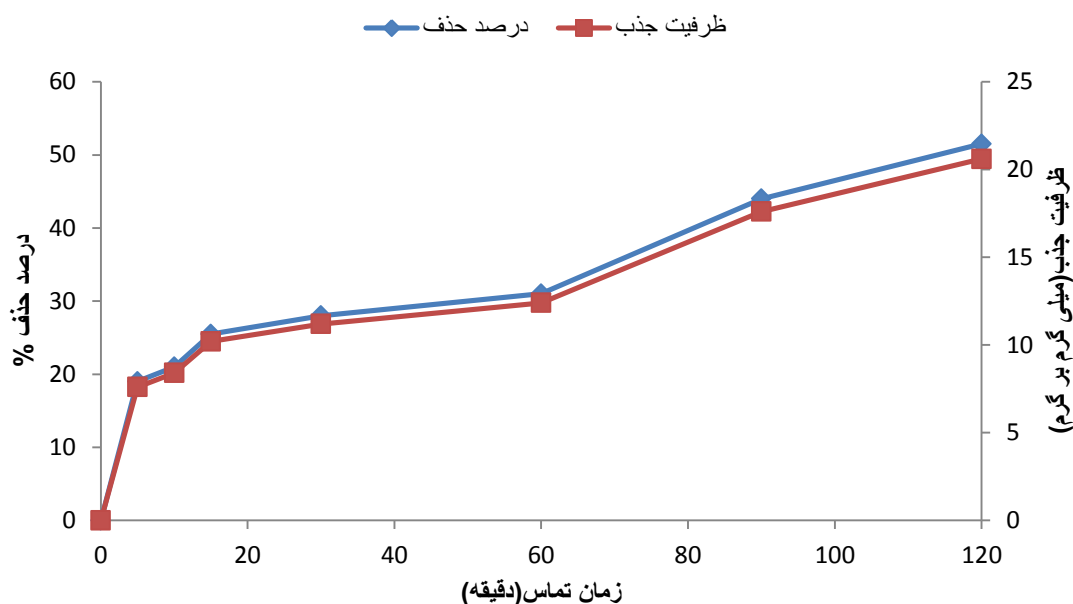
شکل (۴-۱۲) تاثیر زمانهای مختلف بر راندمان حذف و ظرفیت جذب مس توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز

### ۳- بررسی اثر زمان انجام واکنش بر روی راندمان حذف کادمیم

شکل (۴-۱۳) نمودار حذف کادمیم در بازه های زمانی معین توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود میزان کارایی حذف کادمیم با گذشت زمان افزایش یافت تا اینکه 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 گرفته کادمیم در ۱۵ دقیقه اول فرآیند جذب صورت گرفته است. معمولا زمان تماس قبل از رسیدن به حالت تعادل، هرچه بیشتر 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 [۷۴]. جدول (۴-۷) نتایج اثر زمان تماس بر راندمان حذف و ظرفیت جذب کادمیم را نشان می دهد.

جدول (۴-۷) نتایج اثر زمان تماس بر راندمان حذف و ظرفیت جذب کادمیم

زمان تماس (دقیقه)	غلظت اولیه Cd (ppm)	غلظت نهایی Cd (ppm)	ظرفیت جذب Cd (mg/g)	درصد حذف (%)
۵	۱۰	۸/۱۰	۷/۶۰	۱۹
۱۰	۱۰	۷/۹۰	۸/۴۰	۲۱
۱۵	۱۰	۷/۴۵	۱۰/۲۰	۲۵/۵
۳۰	۱۰	۷/۲۰	۱۱/۲۰	۲۸
۶۰	۱۰	۶/۹۰	۱۲/۴۰	۳۱
۹۰	۱۰	۵/۶۰	۱۷/۶۰	۴۴
۱۲۰	۱۰	۴/۸۵	۲۰/۶۰	۵۱/۵



شکل (۴-۱۳) تاثیر زمانهای مختلف بر راندمان حذف و ظرفیت جذب کادمیم توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز

#### ۴-۴- بررسی اثر میزان جاذب بر روی راندمان حذف

میزان جاذب در محلول پارامتری بود که بعد از pH و زمان تماس می بایست بهینه ی آن مورد بررسی قرار گیرد. مقدار جاذب پارامتری مهم، در تعیین ظرفیت جذب فلز با جاذب است. با افزایش مقدار جاذب، مکانهای جذب در دسترس برای فلز سرب افزایش یافته و جذب بهتر صورت می گیرد.

برای بررسی تاثیر میزان جاذب بر روی کارایی حذف سرب، مس و کادمیم توسط نانو ذرات اکسید منگنز، با تغییر در میزان نانو ذرات از ۰/۰۰۳ تا ۰/۰۱۵ گرم در محلولی با pH ۶ برای سرب و ۷ برای مس و کادمیم و زمان تماس بهینه بدست آمده از آزمایش های قبل یعنی ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه به ترتیب برای سرب، مس و کادمیم و غلظت اولیه آلاینده ۱۰ میلی گرم بر لیتر انجام گرفت.

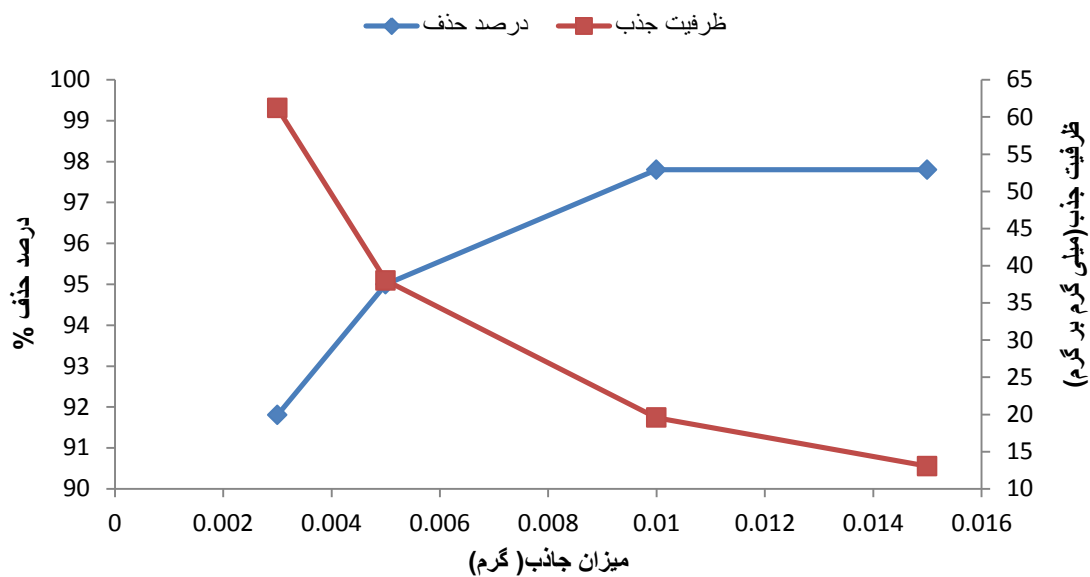
#### ۱- بررسی اثر میزان جاذب بر روی راندمان حذف سرب

شکل (۴-۱۴) تاثیر مقدار جاذب بر درصد حذف و ظرفیت جذب یونهای سرب توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز را نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می شود، با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۰۳ تا

۰/۰۱۵ گرم، درصد حذف یونهای فلزی سرب از ۹۱/۸ به ۹۷/۸ درصد افزایش و ظرفیت جذب از ۶۱/۲ به ۱۳/۰۴ میلی گرم بر گرم کاهش می یابد. با افزایش میزان جاذب از ۰/۰۱۰ تا ۰/۰۱۵ گرم تغییری در راندمان و ظرفیت جذب سرب مشاهده نگردید. بنابراین جرم ۰/۰۱۰ گرم به عنوان جرم بهینه جاذب برای جذب سرب انتخاب گردید. البته تفاوت فاحشی بین مقادیر ۰/۰۱۰ گرم با ۰/۰۰۵ گرم در حذف سرب دیده نمی شود، یعنی که بهینه میزان جاذب را نیز می توان همین ۰/۰۰۵ گرم تعیین کرد اما با توجه به این که در مرحله بعد آزمایش یعنی بررسی اثر غلظت اولیه بر روی فرآیند جذب، مقادیر غلظت بسیار بالا و چندین برابر استانداردهای جهانی می باشد، لذا برای جذب بهتر آلاینده ها مقدار ۰/۰۱ گرم به عنوان میزان بهینه نانو ذرات تعیین شد. با افزایش مقدار جاذب، شمار مکان های جذب در دسترس افزایش می یابد که منجر به افزایش مقدار فلز جذب شده می شود. کاهش ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب عمدتاً به دلیل اشباع نشدن مکان های جذب در طی فرآیند جذب و تجمع ذرات در مقادیر بالای جاذب است که منجر به کاهش مساحت سطح آن می شود [۷۷]. جدول (۸-۴) نتایج اثر میزان جاذب بر راندمان حذف و ظرفیت جذب سرب را نشان می دهد.

جدول (۸-۴) نتایج اثر میزان جاذب بر راندمان حذف و ظرفیت جذب سرب

میزان جاذب (گرم)	غلظت اولیه Pb (ppm)	غلظت نهایی Pb (ppm)	ظرفیت جذب Pb (mg/g)	درصد حذف (%)
۰/۰۰۳	۱۰	۰/۸۲	۶۱/۲	۹۱/۸
۰/۰۰۵	۱۰	۰/۵۰	۳۸	۹۵
۰/۰۱۰	۱۰	۰/۲۲	۱۹/۵۶	۹۷/۸
۰/۰۱۵	۱۰	۰/۲۲	۱۳/۰۴	۹۷/۸



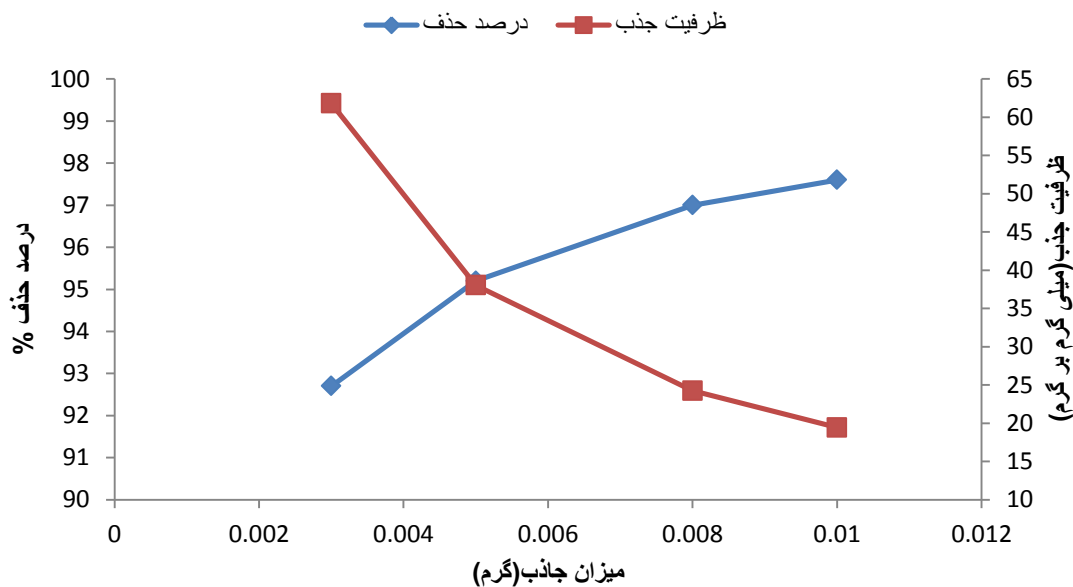
شکل (۴-۱۴) تاثیر میزان جاذب بر راندمان حذف و ظرفیت جذب سرب توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز

## ۲- بررسی اثر میزان جاذب بر روی راندمان حذف مس

شکل (۴-۱۵) تاثیر مقدار جاذب بر درصد حذف و ظرفیت جذب یونهای مس توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز را نشان می دهد. با افزایش میزان جاذب از ۰/۰۰۳ گرم تا ۰/۰۱۰ گرم، راندمان حذف از ۹۲/۷ تا ۹۷/۲ درصد افزایش و ظرفیت جذب از ۶۱/۸ به ۱۹/۴۴ میلی گرم بر گرم کاهش یافت. با افزایش میزان جاذب از ۰/۰۰۵ گرم تا ۰/۰۱۰ گرم تغییر چندانی در راندمان و ظرفیت جذب مس مشاهده نگردید اما همانند سرب با توجه به این که در مرحله بعد آزمایش یعنی بررسی اثر غلظت اولیه بر روی فرآیند جذب، مقادیر غلظت بسیار بالا و چندین برابر استانداردهای جهانی می باشد، لذا برای جذب بهتر آلاینده ها مقدار ۰/۰۱ گرم به عنوان میزان بهینه نانو ذرات تعیین شد. با افزایش میزان جاذب، راندمان حذف افزایش می یابد ولی ظرفیت جذب کاهش می یابد، زیرا غلظت اولیه ثابت بوده است و با افزایش بیشتر دوز جاذب از تمام ظرفیت جذبی جاذب استفاده نشده و سایت های جذبی آزاد بر روی سطح جاذب وجود داشته است. جدول (۴-۹) نتایج اثر غلظت اولیه بر راندمان حذف و ظرفیت جذب مس را نشان می دهد.

جدول (۹-۴) نتایج اثر میزان جاذب بر راندمان حذف و ظرفیت جذب مس

میزان جاذب (گرم)	غلظت اولیه Cu (ppm)	غلظت نهایی Cu (ppm)	ظرفیت جذب Cu (mg/g)	درصد حذف (%)
۰/۰۰۳	۱۰	۰/۷۳	۶۱/۸	۹۲/۰۷
۰/۰۰۵	۱۰	۰/۴۸	۳۸/۰۴	۹۵/۲
۰/۰۰۸	۱۰	۰/۳۰	۲۴/۲۵	۹۷
۰/۰۱۰	۱۰	۰/۲۴	۱۹/۵۲	۹۷/۶



شکل (۴-۱۵) تاثیر میزان جاذب بر راندمان حذف و ظرفیت جذب مس توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز

### ۳- بررسی اثر میزان جاذب بر روی راندمان حذف کادمیم

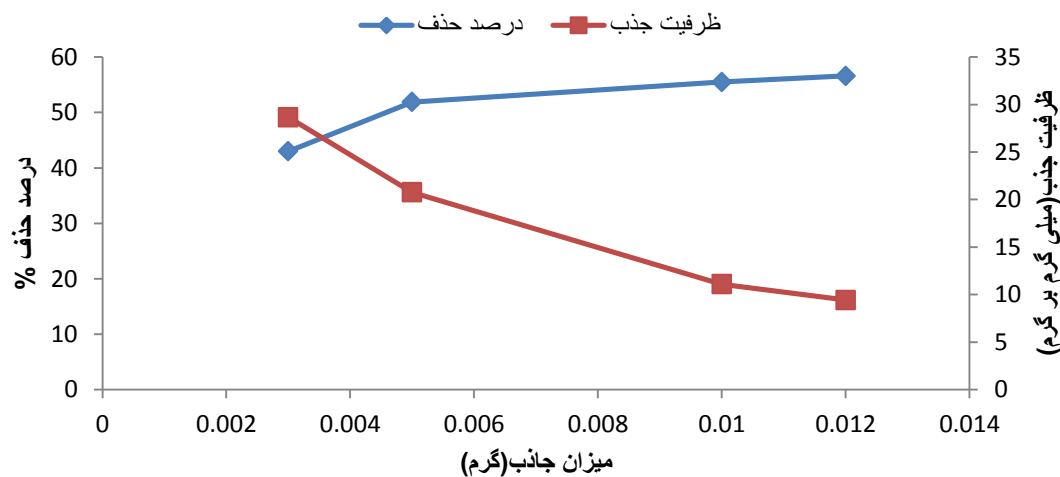
شکل (۴-۱۶) تاثیر مقدار جاذب بر درصد حذف و ظرفیت جذب یونهای کادمیم توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز را نشان می دهد. همانطور که در این شکل مشخص شده است با افزایش میزان جاذب از ۰/۰۰۳ گرم تا ۰/۰۱۲ گرم، راندمان حذف از ۴۳ درصد به ۵۶/۶ درصد افزایش یافت. با افزایش میزان جاذب از ۰/۰۱۰ تا ۰/۰۱۲ گرم تغییر چندانی در راندمان حذف کادمیم مشاهده نشد. با افزایش



میزان جاذب، ظرفیت جذب از ۲۸/۶۶ تا ۹/۴۳ میلی گرم بر گرم کاهش یافت. 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 بیشتر شدن و در دسترس بودن سایت های تبادلی و سطح ویژه می باشد. جدول (۴-۱۰) نتایج اثر غلظت اولیه بر راندمان حذف و ظرفیت جذب کادمیم را نشان می دهد.

جدول (۴-۱۰) نتایج اثر میزان جاذب بر راندمان حذف و ظرفیت جذب کادمیم

میزان جاذب (گرم)	غلظت اولیه Cd (ppm)	غلظت نهایی Cd (ppm)	ظرفیت جذب Cd (mg/g)	درصد حذف (%)
۰/۰۰۳	۱۰	۵/۷	۲۸/۶۶	۴۳
۰/۰۰۵	۱۰	۴/۸۱	۲۰/۷۶	۵۱/۹
۰/۰۱۰	۱۰	۴/۴۵	۱۱/۱	۵۵/۵
۰/۰۱۲	۱۰	۴/۳۴	۹/۴۳	۵۶/۶



شکل (۴-۱۶) تاثیر میزان جاذب بر راندمان حذف و ظرفیت جذب کادمیم توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز

## ۴-۵- بررسی اثر غلظت اولیه بر فرآیند جذب

### ۱- اثر غلظت اولیه بر فرآیند جذب سرب

تأثیر غلظت اولیه آلاینده بر روی کارایی حذف سرب توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز با تغییر در غلظت آلاینده در مقادیر ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۷۵ میلی گرم در لیتر در محلولی با pH برابر ۶، میزان نانو ذرات ۰/۰۱۰ گرم و طی مدت ۶۰ دقیقه انجام گرفت. شکل (۴-۱۷) اثر غلظتهای مختلف سرب بر کارایی حذف آنرا توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز نشان می دهد. همانطور 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 توجیه این موضوع می توان گفت که زمانی که غلظت اولیه سرب افزایش می یابد، فقدان سطح و سایت های فعال برای عمل جذب در غلظت بالا، باعث می شود که جذب کمتری 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 نهایت افزایش غلظت بیشتر، تا زمانی که سطح و سایت ها توسط مواد جذب شونده اشغال نشود، باعث افزایش ظرفیت جذب می شود، ولی زمانی که تمام این سایت ها پر می شود، دیگر افزایش غلظت تأثیری بر ظرفیت جذب ندارد. به عبارت دیگر در غلظت پایین سرب، سطح ویژه و مکان های جذب جاذب بیشتر بوده و یونهای 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. جدول (۴-۱۱) نتایج اثر غلظت اولیه بر راندمان حذف و ظرفیت جذب سرب را نشان می دهد.

جدول (۴-۱۱) نتایج اثر غلظت اولیه بر راندمان حذف و ظرفیت جذب سرب

غلظت اولیه Pb (ppm)	غلظت نهایی Pb (ppm)	ظرفیت جذب Pb (mg/g)	درصد حذف (%)
۱۰	۰/۳۲	۱۹/۳۶	۹۶/۸
۲۵	۰/۸۸	۴۸/۲۴	۹۶/۴۸
۵۰	۲/۵۸	۹۴/۸۴	۹۴/۸۴
۷۵	۶/۷۵	۱۳۶/۵	۹۱

## ۲- اثر غلظت اولیه بر فرآیند جذب مس

تاثیر غلظت اولیه آلاینده بر روی کارایی حذف مس 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 ۰/۰۱۰ گرم و طی مدت ۹۰ دقیقه انجام گرفت. اثر غلظت اولیه مس بر راندمان و ظرفیت جذب مس توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز در شکل (۴-۱۸) نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می شود، با افزایش غلظت اولیه مس، ظرفیت جذب مس توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز از ۱۹/۴۸ تا ۱۴۷/۶ میلی گرم بر گرم افزایش می یابد. در این تحقیق با افزایش غلظت اولیه مس، راندمان حذف نیز افزایش پیدا کرده بود. این مساله بدین دلیل است که غلظت های اولیه مورد استفاده در این تحقیق، از ظرفیت نهایی جذب فاصله زیادی دارند، بنابراین با افزایش غلظت اولیه، جذب نیز به همان نسبت افزایش می یابد. لذا اگر غلظت به بیش از این مقدار افزایش می یافت، از یک غلظتی به بعد با افزایش غلظت درصد حذف کاهش می یافت. جدول (۴-۱۲) نتایج اثر غلظت اولیه بر راندمان حذف و ظرفیت جذب مس را نشان می دهد.

جدول (۴-۱۲) نتایج اثر غلظت اولیه بر راندمان حذف و ظرفیت جذب مس

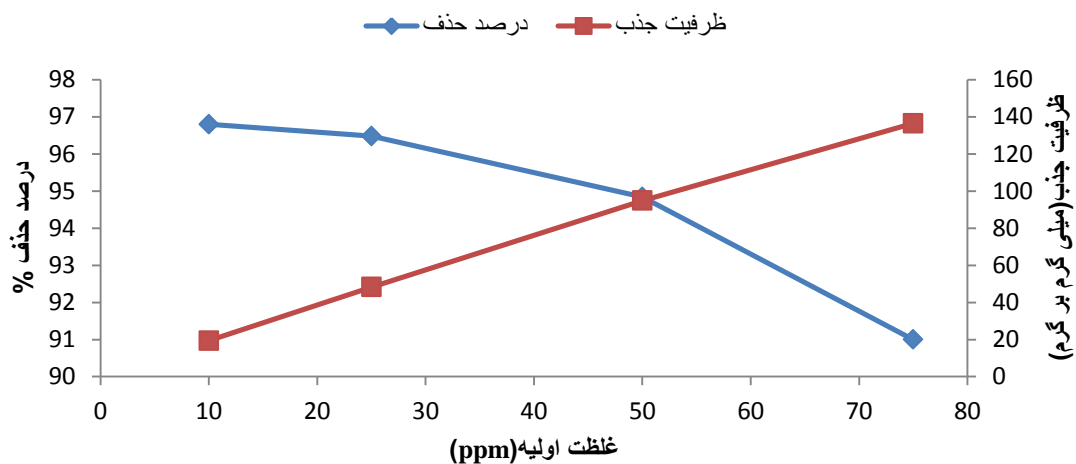
غلظت اولیه Cu (ppm)	غلظت نهایی Cu (ppm)	ظرفیت جذب Cu (mg/g)	درصد حذف (%)
۱۰	۰/۲۶	۱۹/۴۸	۹۷/۴
۲۵	۰/۶	۴۸/۸	۹۷/۶
۵۰	۰/۹۱	۹۸/۱۸	۹۸/۱۸
۷۵	۱/۲	۱۴۷/۶	۹۸/۴

### ۳- اثر غلظت اولیه بر فرآیند جذب کادمیم

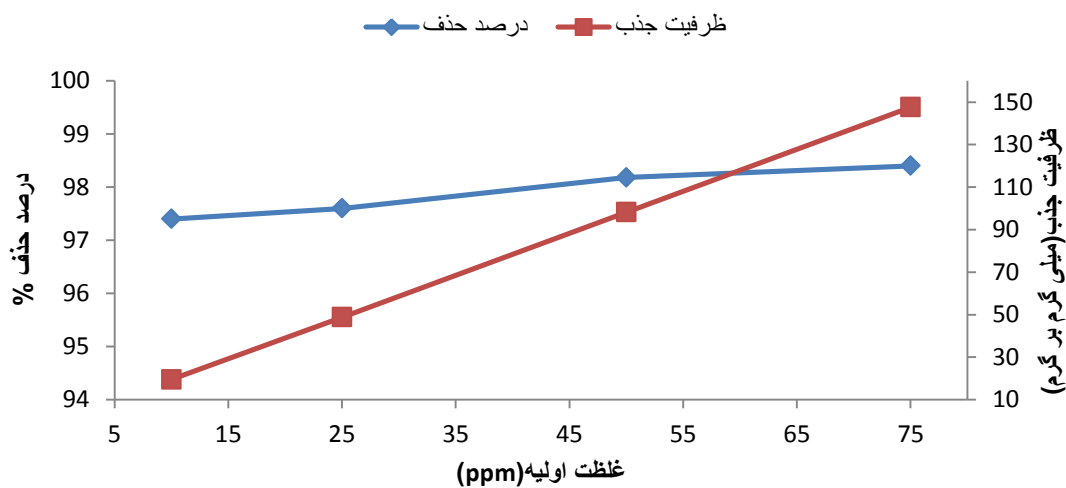
تاثیر غلظت اولیه آلاینده بر روی کارایی حذف کادمیم توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز با تغییر در غلظت آلاینده از ۱۰ تا ۷۵ میلی گرم در لیتر در محلولی با pH برابر ۷، میزان نانو ذرات ۰.۰۱۲ گرم و طی مدت ۱۲۰ دقیقه انجام گرفت. شکل (۴-۱۹) اثر غلظتهای مختلف کادمیم بر کارایی حذف آنرا توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز نشان می دهد. همانطور 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. جدول (۴-۱۳) نتایج اثر غلظت اولیه بر راندمان حذف و ظرفیت جذب کادمیم را نشان می دهد.

جدول (۴-۱۳) نتایج اثر غلظت اولیه بر راندمان حذف و ظرفیت جذب کادمیم

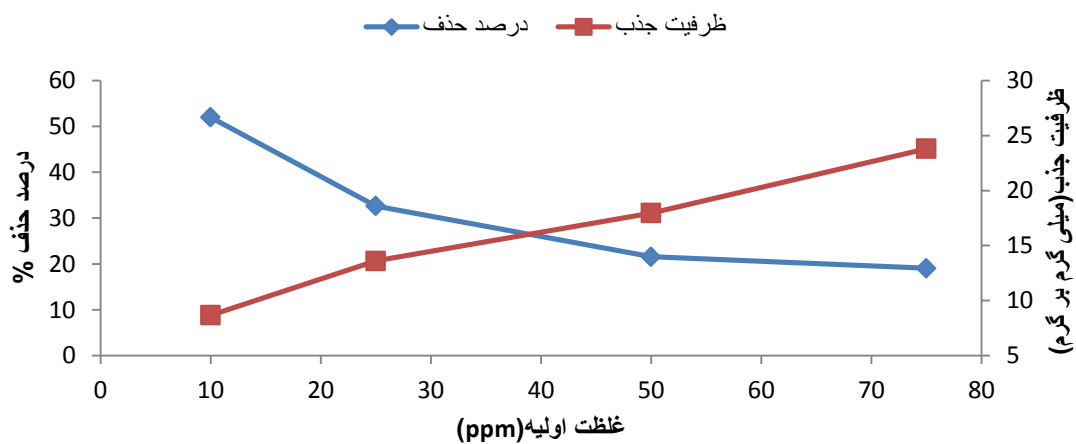
غلظت اولیه Cd (ppm)	غلظت نهایی Cd (ppm)	ظرفیت جذب Cd (mg/g)	درصد حذف (%)
۱۰	۴/۸	۸/۶۶	۵۲
۲۵	۱۶/۸۴	۱۳/۶	۳۲/۶۴
۵۰	۳۹/۲۲	۱۷/۹۶	۲۱/۵۶
۷۵	۶۰/۷۱	۲۳/۸۱	۱۹/۰۵



شکل (۴-۱۷) تاثیر غلظت اولیه بر راندمان حذف و ظرفیت جذب سرب توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز



شکل (۴-۱۸) اثر غلظت اولیه بر راندمان حذف و ظرفیت جذب مس توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز



شکل (۴-۱۹) اثر غلظت اولیه بر راندمان حذف و ظرفیت جذب کادمیم توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز

#### ۴-۶- بررسی ایزوترم های جذب

اساس ایزوترم جذب بر این فرض می باشد که تمام سایت های جذب یکسان می باشند و مستقل از سایت های دیگر می باشند، خواه آن سایت ها خالی باشند یا توسط ماده ی جذب شونده پر شده باشند. ایزوترم ها رابطه ی بین غلظت ماده ی جذب شونده در محلول و میزان ماده ی جذب شده بر روی جاذب را در دمای ثابت نشان می دهند.

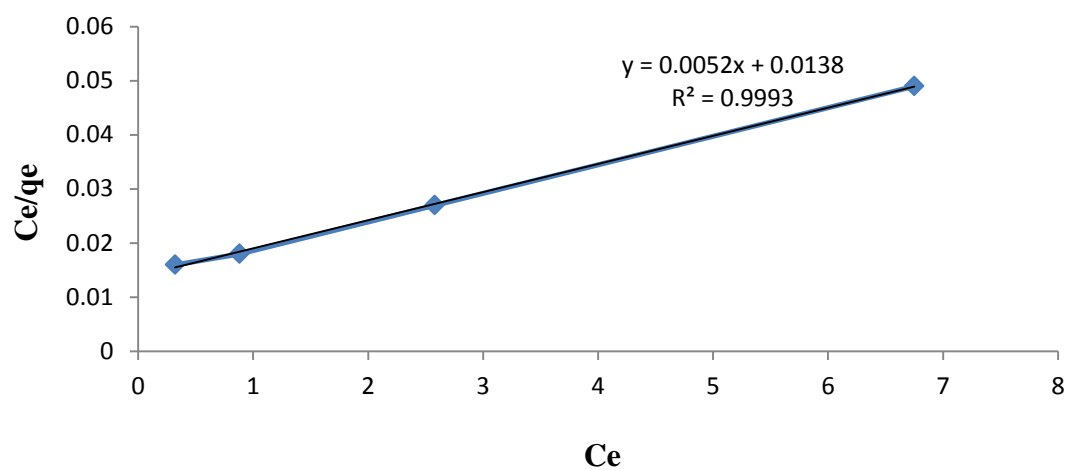
#### ۴-۶-۱- ایزوترم لانگمیر

ساده ترین مدل تئوری برای جذب توسط لانگمیر در سال ۱۹۱۸ ارائه شده است. تئوری لانگمیر پوشش تک لایه ای ماده ی جذب شونده را در یک سطح جاذب هموزن تشریح می کند. این ایزوترم بر این فرض استوار می باشد که عمل جذب برای هر سایت فقط یک مرتبه اتفاق می افتد و چنانچه عمل جذب برای یک سایت اتفاق بیفتد دیگر عمل جذبی در آن سایت اتفاق نخواهد افتاد. ایزوترم جذب سطحی لانگمیر با معادله ی زیر نشان داده می شود:

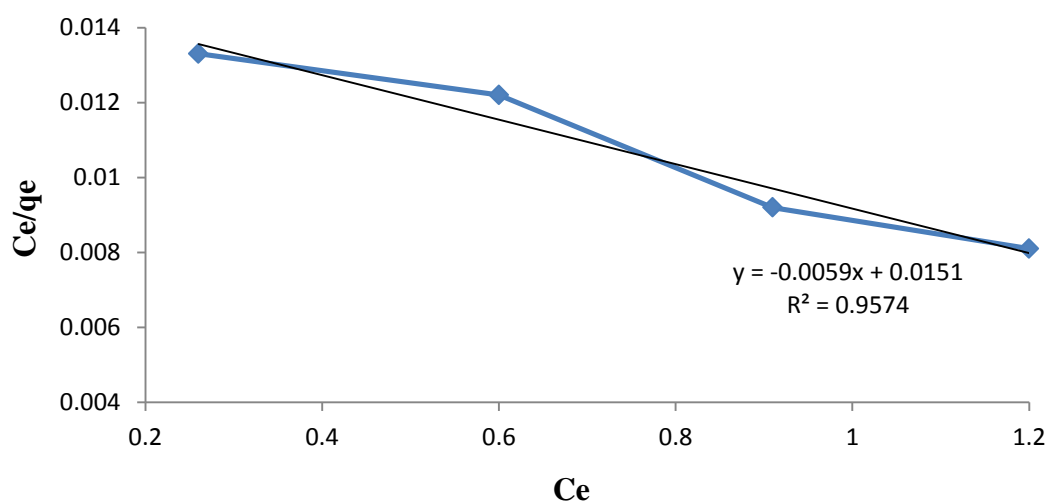
$$q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e} \quad (1-4)$$

که در آن  $q_e$  ظرفیت جذب در حالت تعادل بر حسب (mg/g)؛  $C_e$  غلظت تعادلی بر حسب (ppm)؛  $q_m$  مقدار جذب سطحی متناظر است با پوشش تک لایه ای کامل، یا به عبارتی دیگر ماکزیمم ظرفیت جذب سطحی بر حسب (mg/g)؛  $b$  ثابت لانگمیر بر حسب (l/mg) است. هر جاذبی که ظرفیت جذب سطحی  $q_m$  بیشتری داشته باشد، یعنی برای مقدار معینی جذب سطحی نیاز به دوز کمتری جاذب دارد و این خود مزیتی به شمار می رود.

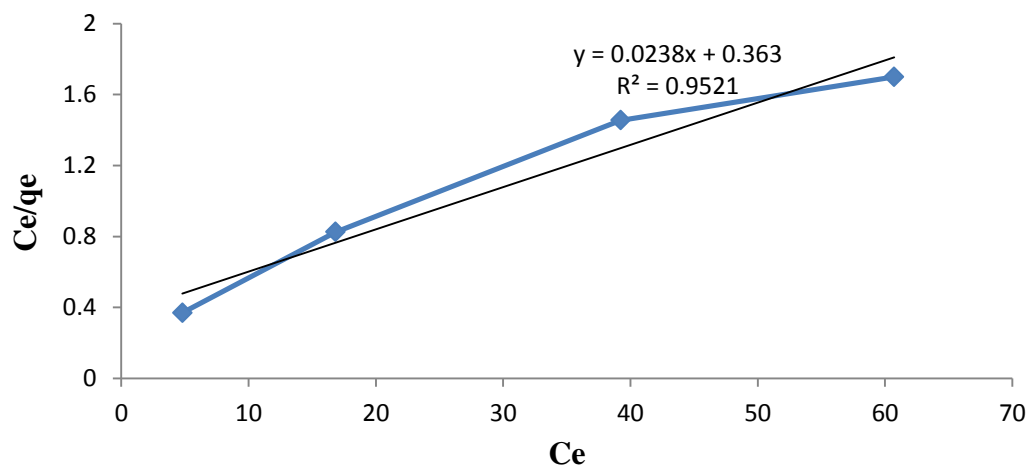
نمودارهای ایزوترم لانگمیر، نمودار  $C_e/q_e$  بر حسب  $C_e$  برای فلزات سرب، مس و کادمیم در اشکال به ترتیب (۴-۲۰)، (۴-۲۱) و (۴-۲۲) و همچنین پارامترهای مربوط به این ایزوترم ها در جداول (۴-۱۴)، (۴-۱۵) و (۴-۱۶) آمده است.



شکل (۴-۲۰) نمودار ایزوترم لانگمیر جذب سرب روی نانو ذرات دی اکسید منگنز



شکل (۴-۲۱) نمودار ایزوترم لانگمیر جذب مس روی نانو ذرات دی اکسید منگنز



شکل (۴-۲۲) نمودار ایزوترم لانگمیر جذب کادمیم روی نانو ذرات دی اکسید منگنز

جدول (۴-۱۴) ضرایب معادله لانگمیر برای ایزوترم جذب سرب

معادله	$R^2$	$b(l/mg)$	$q_m(mg/g)$
$y = 0/0052x + 0/0138$	0/9993	0/376	192/30

جدول (۴-۱۵) ضرایب معادله لانگمیر برای ایزوترم جذب مس

معادله	$R^2$	$b(l/mg)$	$q_m(mg/g)$
$y = -0/0059x + 0/0151$	0/9574	0/390	169/49

جدول (۴-۱۶) ضرایب معادله لانگمیر برای ایزوترم جذب کادمیم

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

#### ۴-۶-۲- ایزوترم فرندلیچ

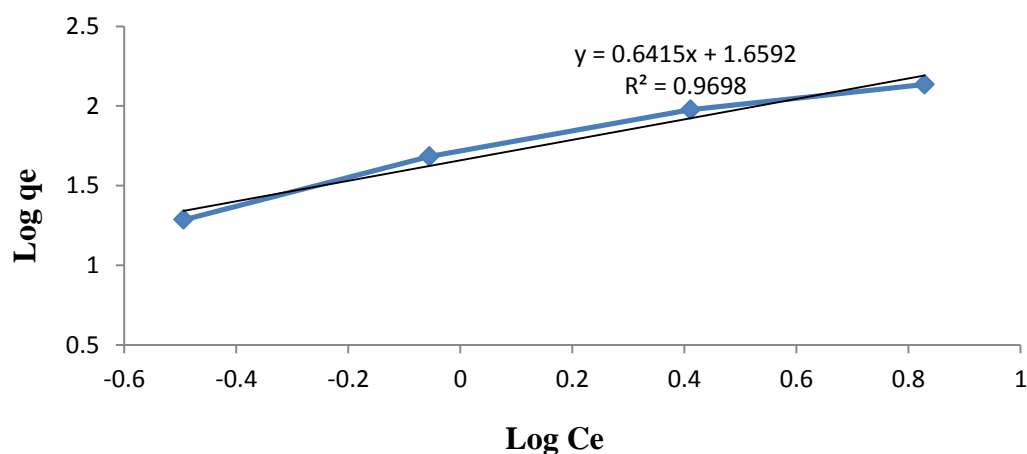
ایزوترم فرندلیچ بر خلاف لانگمیر بر اساس سطح غیر همگن یا هتروژن بنا شده است. در معادله لانگمیر فرض بر آن است که آنتالپی جذب مستقل از میزان جذب شده می باشد ولی در ایزوترم فرندلیچ فرض می شود که آنتالپی جذب یک کاهش لگاریتمی با افزایش میزان سایت های اشغال شده دارد. مدل فرندلیچ یک مدل نمائی است که در آن فرض بر این است که با افزایش غلظت جذب شونده در محلول، غلظت جذب شونده در سطح جاذب نیز زیاد می شود. معادله فرندلیچ به صورت زیر بیان می شود:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (۲-۴)$$

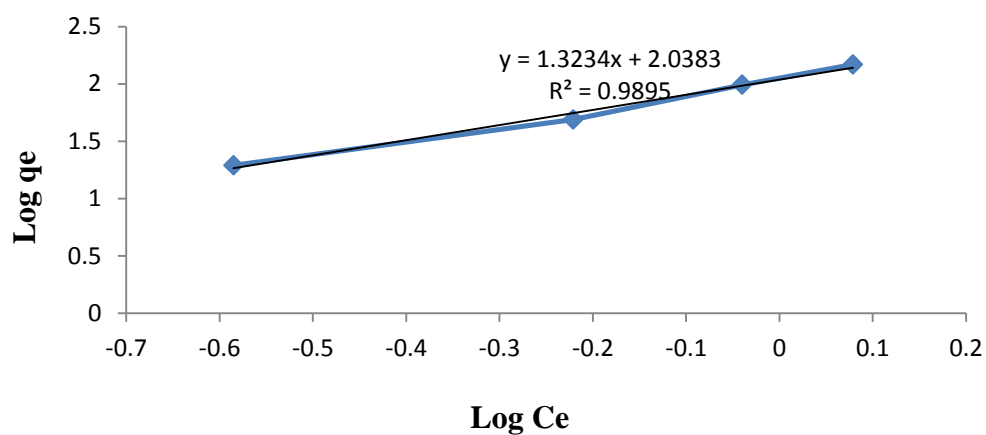
که در آن  $q_e$  ظرفیت جذب در حالت تعادل بر حسب (mg/g) و  $C_e$  غلظت تعادلی بر حسب (ppm) است. با توجه به این مدل، از نظر تئوری جذب سطحی می تواند به مقدار نامحدودی انجام شود. در



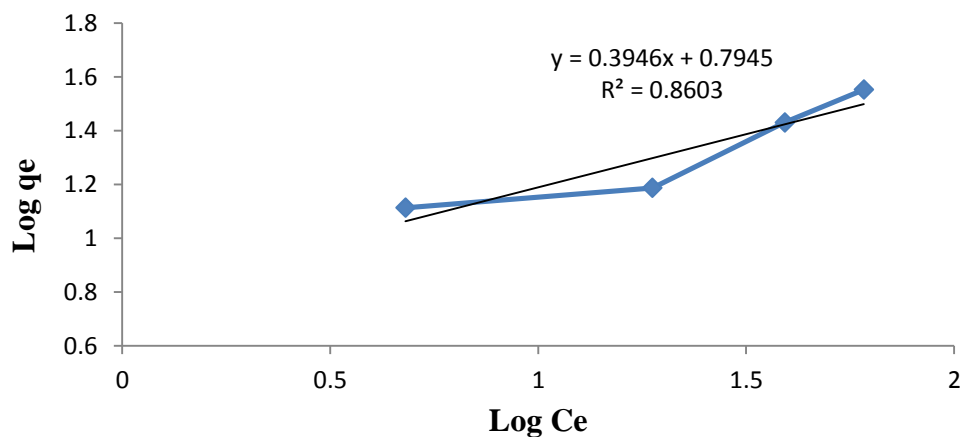
این مدل مکانیسم و نرخ سرعت جذب سطحی توابعی از ثابت  $\frac{1}{n}$  و  $K_f$  ( $l/g$ ) است. برای یک جذب مناسب مقدار  $n$  بین ۱ و ۱۰ می باشد و هرچه این مقدار کوچکتر باشد، جذب سطحی بهتر رخ می دهد و در واقع نشان دهنده ی تشکیل پیوندهای نسبتاً قوی بین جذب شونده و جاذب می باشد. معادله ی فرندلیچ در محدوده غلظت های متوسط به خوبی با معادله ی لانگمیر تطابق دارد اما برخلاف تئوری لانگمیر در غلظت های پایین به ایزوترم خطی (قانون هنری) کاهش پیدا نمی کند. هر دوی این تئوری ها معایبی دارند از جمله اینکه این ایزوترم ها بالاتر از یک محدوده ی معین، تنها با یک مجموعه از ثابت نمی توانند با داده های آزمایشگاهی انطباق پیدا کنند. نمودارهای ایزوترم فرندلیچ جذب سرب، مس و کادمیم در اشکال (۴-۲۳)، (۴-۲۴) و (۴-۲۵) و همچنین پارامترهای مربوط به این ایزوترم ها در جداول (۴-۱۷)، (۴-۱۸) و (۴-۱۹) آمده است.



شکل (۴-۲۳) نمودار ایزوترم فرندلیچ جذب سرب روی نانو ذرات دی اکسید منگنز



شکل (۴-۲۴) نمودار ایزوترم فرندلیچ جذب مس روی نانو ذرات دی اکسید منگنز



شکل (۴-۲۵) نمودار ایزوترم فرندلیچ جذب کادمیم روی نانو ذرات دی اکسید منگنز

جدول (۴-۱۷) ضرایب معادله فرندلیچ برای ایزوترم جذب سرب

معادله	$R^2$	n	$k_f$
$y = 0/6415x + 1/6592$	0/9698	1/558	45/624

جدول (۴-۱۸) ضرایب معادله فرندلیچ برای ایزوترم جذب مس

معادله	$R^2$	n	$k_f$
$y = 1/3234x + 2/0383$	0/9895	0/755	109/219

جدول (۱۹-۴) ضرایب معادله فرندلیچ برای ایزوترم جذب کادمیم

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

شکل (۱۹-۴) و (۲۲-۴) نمودار ایزوترم جذب لانگمیر و فرندلیچ سرب را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، مقدار ضریب همبستگی ( $R^2$ ) در هر دو ایزوترم بالا می باشد که این نشان می دهد داده های آزمایش از هر دو رابطه لانگمیر و فرندلیچ تبعیت می کند. اما مدل لانگمیر با توجه به مقادیر بالاتر  $R^2$ ، برازشی بهتر بر داده های آزمایشی دارد.

شکل (۲۰-۴) و (۲۳-۴) نمودار ایزوترم جذب لانگمیر و فرندلیچ مس را نشان می دهد. همانگونه که مشاهده می شود، همانند یون سرب مقادیر  $R^2$  در هر دو مدل لانگمیر و فرندلیچ بالاست ولی با توجه به اینکه مقدار  $R^2$  در نمودار فرندلیچ بیشتر از نمودار لانگمیر می باشد، بنابراین مطابقت بیشتری با داده های تجربی دارد.

شکل (۲۱-۴) و (۲۴-۴) نمودار ایزوترم جذب لانگمیر و فرندلیچ کادمیم را نشان می دهد. با توجه به بالاتر بودن مقدار  $R^2$ ، مدل لانگمیر برازشی بهتر بر داده های تجربی دارد.

#### ۷-۴- بررسی سینتیک جذب

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. چندین مدل سینتیکی برای عمل جذب در فرآیندهای ناپیوسته به کار می رود ولی به دلیل پیچیدگی ریاضیاتی بسیار زیاد این مدل ها، آن را نمی توان به راحتی به کار برد. در این رابطه واکنش هایی که  $q_t$  بر اساس زمان تغییر می کند را

راحت تر و ساده تر می توان برای بررسی سینتیک جذب به کار برد. مدل های مورد استفاده در این زمینه معادله های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم می باشد. البته در معادله ی شبه مرتبه ی اول و دوم فرض بر این است که تفاوت بین  $q_e$  و  $q_t$  نیروی اصلی برای عمل جذب می باشد که میزان جذب نیز متناسب با این نیرو می باشد.

فرآیندهای جذبی که از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می کنند از سرعت جذب کندتری نسبت به فرآیندهای جذبی که از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول پیروی می کنند، دارند.

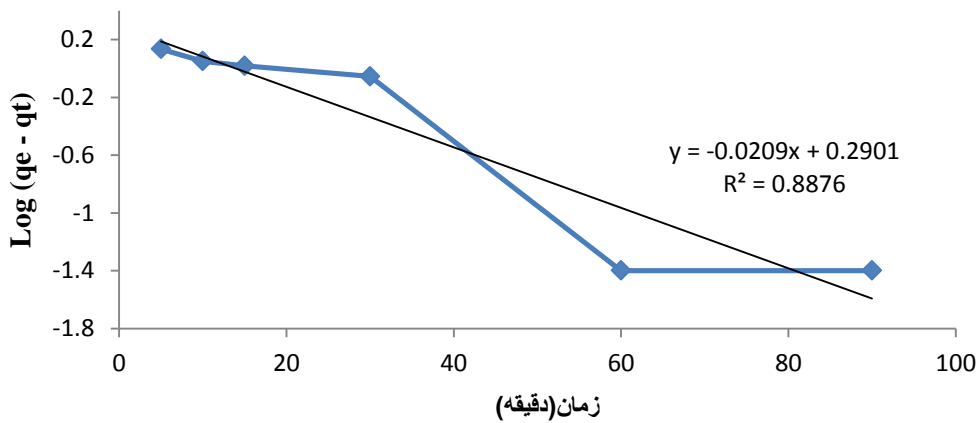
برای بررسی سینتیک جذب نانو ذرات دی اکسید منگنز، از دو مدل خطی شده ی رایج شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای برازش داده های بدست آمده استفاده شده است که در شکل های (۴-۲۶) تا (۴-۳۱) آورده شده است.

#### ۴-۷-۱- سینتیک شبه مرتبه اول

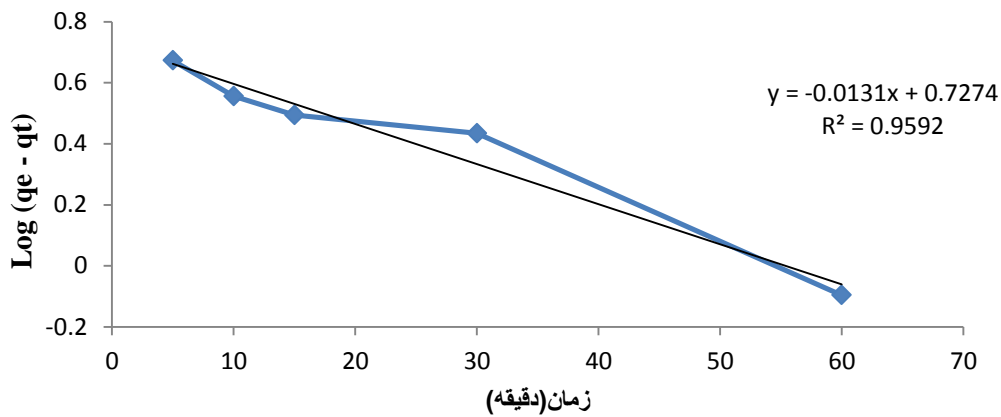
برخی فرآیندهای جذب تک مرحله ای هستند یعنی فقط مرحله ی سریع و تند جذب سطحی را دارند که از معادله ی سینتیکی شبه مرتبه اول (لاگرگرن) پیروی می کنند که معادله آنها به صورت زیر است:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log} q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (۴-۳)$$

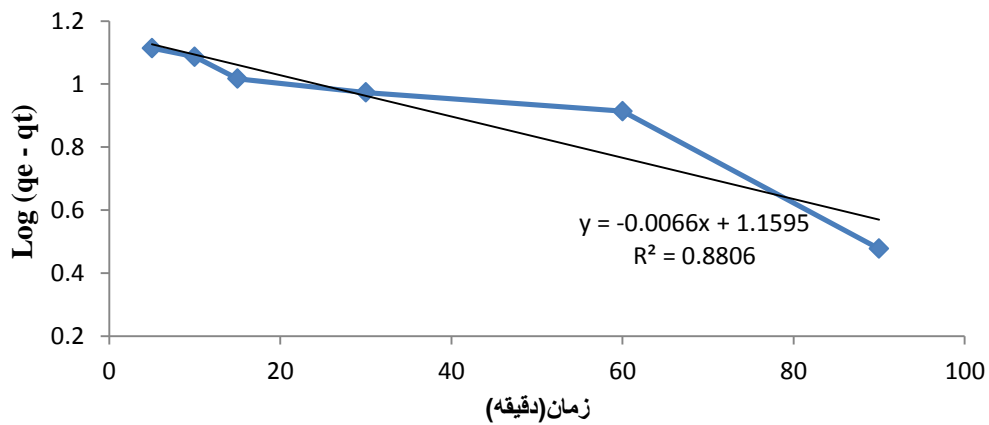
اشکال (۴-۲۶)، (۴-۲۷) و (۴-۲۸) نمودار های سینتیک شبه مرتبه اول فلزات به ترتیب سرب، مس و کادمیم را نشان می دهد. همچنین جداول (۴-۲۰)، (۴-۲۱) و (۴-۲۲) پارامترهای بدست آمده این مدل برای فلزات سرب، مس و کادمیم می باشد.



شکل (۴-۲۶) نمودار سینتیک جذب شبه مرتبه اول سرب



شکل (۴-۲۷) نمودار سینتیک جذب شبه مرتبه اول مس



شکل (۴-۲۸) نمودار سینتیک جذب شبه مرتبه اول کادمیم

جدول (۲۰-۴) پارامترهای بدست آمده مدل شبه مرتبه اول سرب

معادله	$R^2$	$K_1$
$y = -0/0209x + 0/2901$	0/8876	0/0481

جدول (۲۱-۴) پارامترهای بدست آمده مدل شبه مرتبه اول مس

معادله	$R^2$	$K_1$
$y = -0/0131x + 0/7274$	0/9592	0/0301

جدول (۲۲-۴) پارامترهای بدست آمده مدل شبه مرتبه اول کادمیم

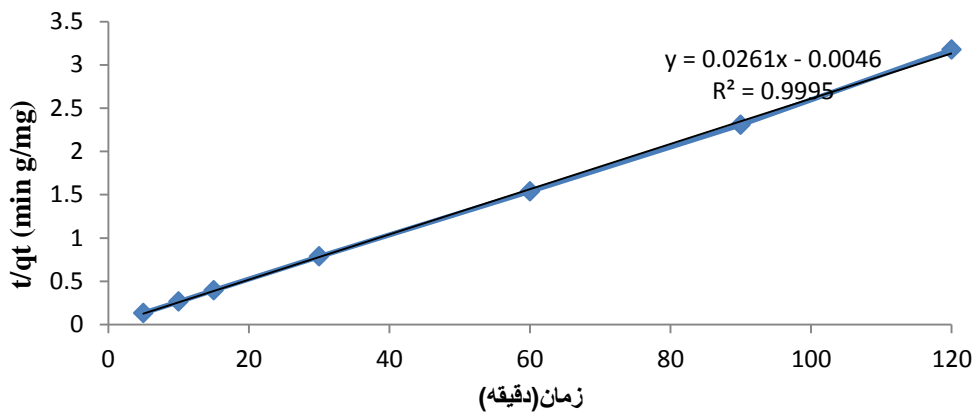
معادله	$R^2$	$K_1$
$y = -0/0066x + 1/1595$	0/8806	0/0151

#### ۴-۷-۲- سینتیک شبه مرتبه دوم

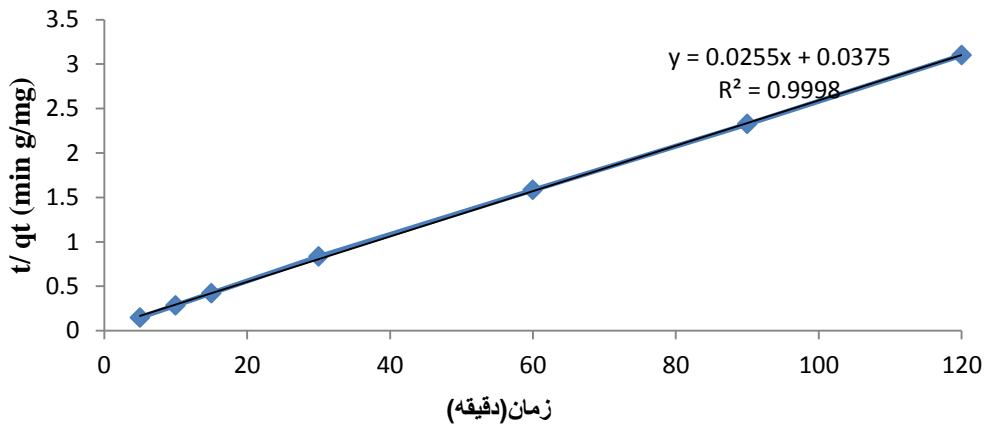
اغلب پدیده جذب شامل دو مرحله است. در مرحله ی اول، مرحله سریع و تند جذب سطحی است و مرحله دوم، مرحله کند نفوذ میان سطحی است. چنین فرآیندهایی که دو مرحله ای می باشند از معادله شبه مرتبه دوم (هو) تبعیت می کنند. معادله ی آن به صورت زیر است:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (۴-۴)$$

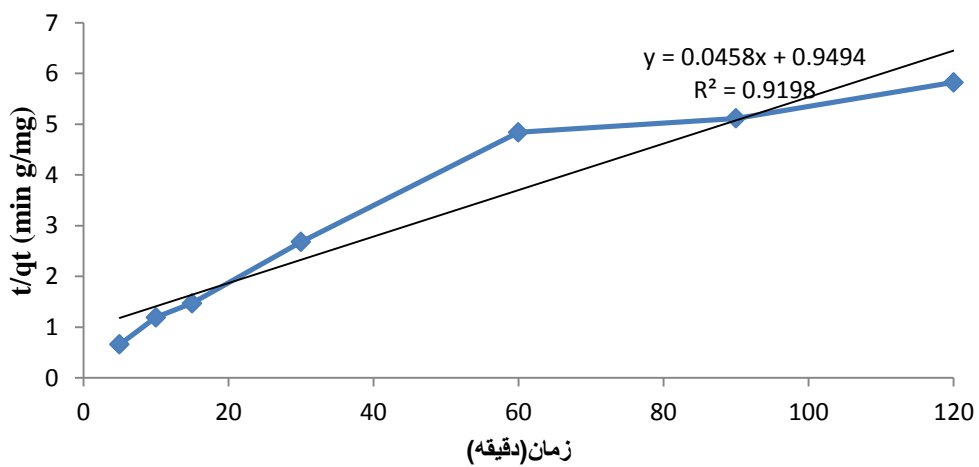
اشکال (۲۹-۴)، (۳۰-۴) و (۳۱-۴) نمودار های سینتیک شبه مرتبه دوم فلزات به ترتیب سرب، مس و کادمیم را نشان می دهد. همچنین جداول (۲۳-۴)، (۲۴-۴) و (۲۵-۴) پارامترهای بدست آمده این مدل برای فلزات سرب، مس و کادمیم می باشد.



شکل (۴-۲۹) نمودار سینتیک جذب شبه مرتبه دوم سرب



شکل (۴-۳۰) نمودار سینتیک جذب شبه مرتبه دوم مس



شکل (۴-۳۱) نمودار سینتیک جذب شبه مرتبه دوم کادمیم

جدول (۴-۲۳) پارامترهای بدست آمده مدل شبه مرتبه دوم سرب

معادله	$R^2$	$K_2$	$q_e(\text{mg/g})$
$y = 0/0261x + 0/0151$	0/9995	0/1481	38/314

جدول (۴-۲۴) پارامترهای بدست آمده مدل شبه مرتبه دوم مس

معادله	$R^2$	$K_2$	$q_e(\text{mg/g})$
$y = 0/0255x + 0/0375$	0/9998	0/0173	39/215

جدول (۴-۲۵) پارامترهای بدست آمده مدل شبه مرتبه دوم کادمیم

معادله	$R^2$	$K_2$	$q_e(\text{mg/g})$
$y = 0/0458x + 0/9494$	0/9198	0/0022	21/834

همانگونه که از مقایسه نمودارهای اشکال (۴-۲۶) تا (۴-۳۱) مشخص است، مدل شبه مرتبه دوم که سرعت جذب را وابسته به جذب شیمیایی فرض می کند، با مقادیر  $R^2$  ۰/۹۹۹۵، ۰/۹۹۹۸ و ۰/۹۱۹۸ به ترتیب برای سرب، مس و کادمیم، با داده های موجود بهتر برازش می کند.





## فصل پنجم:

### نتیجه گیری و پیشنهادات

## مقدمه

با توجه به آنچه که در فصل قبل در مورد نتایج آزمایشات بدست آمد، در این فصل خلاصه نتایج فصل مذکور جمع بندی شده و سپس پیشنهاداتی برای ادامه کار ذکر گردیده است. در پایان نیز منابع مورد استفاده در این پایان نامه آورده شده است.

## ۵-۱- جمع بندی

۱- با توجه به ارزیابی روش های الکتروشیمیایی انجام شده در زمینه سنتز اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزی، روش ترسیب کاتدی جریان ثابت برای سنتز دی اکسید منگنز در این پایان نامه انتخاب شده است. این انتخاب به دلایل زیر بوده است:

الف- سادگی و عملی بودن با توجه به امکانات آزمایشگاهی موجود

ب- بکر بودن روش یاد شده

ج- امکان تولید دی اکسید منگنز در مقیاس صنعتی

۲- تصاویر SEM، XRD و FTIR مربوط به نانو ذرات دی اکسید منگنز نشان می دهد که نانو ذرات دی اکسید منگنز سنتز شده به روش الکتروشیمیایی، دارای شکل کروی بوده و اندازه این ذرات ۳۰ تا ۵۰ نانومتر می باشد.

۳- در بررسی اثر pH بر روی راندمان حذف سرب، مس و کادمیم pH بهینه برای سرب ۶ و برای مس و کادمیم ۷ بدست آمد. نتایج نشان داد که با افزایش pH تا میزان بهینه آن، راندمان حذف و ظرفیت جذب فلزات سنگین سرب، مس و کادمیم افزایش می یابد.

۴- در بررسی اثر زمان انجام واکنش بر روی راندمان حذف، زمان لازم برای رسیدن به تعادل برای سرب و مس ۶۰ تا ۹۰ دقیقه و برای کادمیم ۱۲۰ دقیقه تعیین شد. نتایج نشان داد که با افزایش

زمان تماس راندمان حذف و ظرفیت جذب افزایش می یابد تا به یک زمان تعادل برسد و پس از آن تغییر چندانی در راندمان حذف مشاهده نگردید.

۵- در بررسی اثر میزان جاذب بر روی درصد حذف و ظرفیت جذب، نتایج نشان داد که با افزایش میزان جاذب به ۰/۰۵ تا ۰/۰۱ گرم برای هر سه فلز درصد حذف افزایش یافت و پس از آن تغییری در افزایش راندمان جذب مشاهده نشد. نتایج نشان داد که با افزایش میزان جاذب، ظرفیت جذب فلزات سنگین سرب، مس و کادمیم کاهش می یابد.

۶- در بررسی اثر غلظت اولیه بر روی راندمان حذف و ظرفیت جذب، نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه این فلزات، ظرفیت جذب افزایش می یابد ولی راندمان حذف برای سرب و کادمیم کاهش یافت و برای فلز مس ابتدا اندکی افزایش یافت و پس از آن کاهش یافت.

۷- در بررسی ایزوترم های جذب نتایج نشان داد که برای فلزات سرب و کادمیم ایزوترم لانگمیر نسبت به فرندلیچ برآزش بهتری بر داده های جذب تعادلی داشت. ولی داده های تجربی فلز مس با مدل فرندلیچ مطابقت بهتری نشان دادند. به طور کلی نتایج نشان داد که نانو ذرات دی اکسید منگنز از ظرفیت جذبی بالایی برای جذب فلزات سنگین از جمله سرب، مس و کادمیم برخوردار است.

۸- و در بررسی سینتیک جذب این فلزات، نتایج نشان داد که هر سه فلز سرب، مس و کادمیم از مدل سینتیک شبه مرتبه ی دوم (هو) تبعیت می کنند.

## ۲-۵- پیشنهادات

۱- ارزیابی عملکرد این نانو ذرات در حذف فلزات سنگین با بررسی تاثیر حضور یونهای رقیب از جمله: کرومات، فسفات، کربنات، بی کربنات، کلرید و سولفات.

۲- بررسی عملکرد این نانو ذرات در حذف سایر فلزات سنگین از جمله: روی، نیکل، کروم، آهن، نقره و جیوه.

۳- ارزیابی عملکرد این نانو ذرات در حذف فلزات سنگین به صورت چند تایی و بررسی تاثیر هر یک از آنها در جذب فلز دیگر.

۴- بررسی عملکرد سایر اکسید های فلزی نانو ساختار از جمله: اکسید های آهن، تیتانیوم، آلومینیم و زیرکونیوم در حذف فلزات سنگین.

[1] Eisler, R. 2006. Mercury Hazards to living organisms, CRC press, Taylor and Francis.

[2] Lulu Fang; Chuannan Luo; Zhen Lv; Fuguang Lu; Huamin Qin; 2011. Removal of  $Ag^+$  from water environment using anovel magnetic thiourea-chitosan imprinted  $Ag^+$  ", J of Hazardous Materials, Volume 194. P. P. 193-201, October.

[۳] چالکش امیری، محمد: اصول تصفیه آب و پساب های صنعتی، انتشارات دانشگاه پیام نور، تهران،

چاپ اول، ۱۳۸۴.

[4] Bradl H.B. , 2005. Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation, Elsevier.

[5] Wei B. , Yang L. , 2010. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban Road agricultural soils from china, microchemical Journal, 94(2), 99-10.

[۶] سازمان حفاظت محیط زیست، استاندارد و خروجی فاضلاب ها، معاونت تحقیقات، دفتر محیط زیست

انسانی، ۱۳۷۳.

[7] <http://www.webelements.com/lead/>.

[8] Gadupudi Purnachadra Rao, Chungsyng Lu, Fengsheng Su,2007." Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes", Separation and Purification Technology, 58: 224-231.

[9] Zhuang H.L, Zheng G.P, Soh A.K,2008. "Interactions between transition metals and defective carbon nanotubes", Computational Materials Science, 43: 823-828.

[10] [http://www.qivx.com/ispt/elements/ispt\\_048.htm](http://www.qivx.com/ispt/elements/ispt_048.htm).

[11] <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Cd/key.html>.

[12] [www.cadmium.org](http://www.cadmium.org).

[13] El-sherif, I.Y; Ashmawy, A; and Badr, S.(2008)."Biosorption of cadmium and nickele by nile water algae". J. Appl.Sci.Res, 4(4), 391-396.

[14] Mohan, D; and Singh, K.P. (2002). "Single- and multi- component adsorption of cadmium and Zinc using activated carbon derived from bagasse- an agricultural waste". J.water Res: 36(9), 2304- 2318.

[15] Guoliang Li; Zongshang Zhao; Jiyan Liu; Guibin Jiang; "Effective heavy metal removal from aqueous systems by thiol functionalized magnetic mesoporous silica", J. of hazardous Materials, Volume 192, Issue 1, p. p. 277-283, August 2012.

[16] Lulu Fan; Chuannan Luo; Zhen Lv; Fuguang Lu; Huamin Qiu; "Removal of Ag<sup>+</sup> from water environment using a novel magnetic thiourea-chitosan imprinted Ag<sup>+</sup>", J. of Hazardous Materials, Volume 194, P. P.193-201, October 2011.

[17] Ming Hua; Shujuan Zhang; Bingcai Pan; "Heavy metal removal from water-wastewater by nanosized metal oxides: Review", J. of Hazardous Materials, Volume 211-212, P.P. 317-331, April 2012.

[18] Desai, Ishan, "Mercury Removal From Aqueous Systems Using Commercial and Laboratory Prepared Metal Oxide Nanoparticles", Master of Science, Texas A & M University, August 2009.

[19] Jacob J. Wakley, "Removal of Heavy metals from waste water", Brigham Young university, 2000.

[20] Ray H.S. , Sridhar R. , Abraham K.P. , "Extraction of a Nanferrous Metals", 1985.

[۲۱] زینی، پریسا: انتقال جرم تریبال، جهاد دانشگاهی امیرکبیر، تهران، ۱۳۸۴.

[۲۲] علی جانی، حمیده، جذب جیوه از محلول های آبی توسط سیوس برنج و گندم (ضایعات کشاورزی).

پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، ۱۳۸۵.

[23] Do D. D., 1998. Adsorption analysis: Equilibria and Kinetics, Imperial College press, London, UK.

[24] Chen Yuwei, 2011. Wang Jianlong; "Preparation and Characterization of magnetic chitosan Nanoparticles and its application for Cu(II) removal, Chemical Engineering Journal, P. P. 286-292, volume 168.

[25] Panneerselvam P.; Norhashimah Moradi; Kah Aik Tan; "Magnetic nanoparticle (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Impregnated onto tea waste for the removal of nickel(II) from aqueous solution", J. of Hazardous Materials, Volume 186, Issue, p.p. 160-168.

[26] 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.

[27] 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.

[28] Langmuir, I. (1916). "The constitution and fundamental properties of solids and liquids." Part. 1. Solids, J. of Am. Chem. Soc., 38, 2221-2295.

[29] Freundlich, H.M.F. (1906). "Over the adsorption in solution." J. of Phys. Chem., 57, 385-470

[۳۰] دست باز، ابوالفضل، بررسی حذف فلزات سنگین از محلول های آبی با استفاده از غشا نانو فیبر

کلمپوزیتی پلی اکریلونیتریل، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، ۱۳۹۱.

[31] Venkata Subbaiah Munajapati; Vijava Yarramuthi; Siva Kumar Nadavala; Subba Reddy Alla; Krishnaiah Abburi; "Biosorption of Cu(II), Cd(II) Pb(II) by Acacia leucocephala bark powder Kinetics, equilibrium and thermodynamics", Chemical Engineering J. , Volum 157, Issues 2-3, p. p. 357-365, March 2010.

[32] Sayari A, Hamoudi S, Yong Y. Applications of pore-expanded mesoporous silica. 1. Removal of heavy metal cations and organic pollutants from wastewater. Chemistry of materials 2005; 17(1): 212-6.

[۳۳] داوود نژاد، مصطفی، مطالعه بررسی و تعیین مدل منحنی های جذب ایزوترم و منحنی عبور

فرآیندهای تبادل یونی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، ۱۳۸۸.

[۳۴] اساسیان، ندا، تولید کربن های فعال گوگردی جهت حذف ترکیبات جیوه از آب و پساب های صنعتی،

پایان نامه دکتری، دانشگاه صنعتی امیر کبیر، ۱۳۹۱.

[35] Repo, Eveliina; "EDTA- and DTPA Functionalized Silica Gel and Chitosan Adsorbents for the Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions". Doctor of Science (Technology), Acta universitatis, 2011.

[36] Keskin O.; "Heavy Metal Adsorption properties of a submerged aquatic plant (Ceratophyllum demersum) ", Bioresource Technology, Volum. 92, p. p. 197-200, 2004.

[37] Dekker, M., Goldstein. "Handbook of Nanophase Materials," INC, 324-327, 1997.

[38] Montano, P.A., Shenoy, G.K., Alp, E.E., Schulze, W., urban, J., Phys. N. , Nano diamagnetic, J. Am. Chem, 4, 124-131, 1986.

[39] Bard A.J. (Ed), encyclopedia of Electrochemisrty of the Elements, (Volume 1) New York, Marcel Dekker, 1974.

[40] Kordesh K.V. (Ed), Batteries, Manganese Dioxide, Vol 1, New York, Marcel Dekker, Inc; 1974.

[41] Linden D. (Ed), Handbook of Batteries, 2<sup>nd</sup> Ed, New York, Mc Graw-Hill, 1995.



- [42] Binder L. , Barbic P.A. , Voss S. , Hofer F. , Grogger, Electrochemical society proceedings, Vol 18, 1997, P. 933.
- [43] Charbe Y. ,Pannetier J. , 1995, prog. Solid st .chem. 23, 10.
- [44] Ullmann C. ,1990, Ullmann Encyclopedia of chemistry, New York, Cambridge.
- [45] Otmer K. , 1985, Encyclopedia of Chemical Technology, New York.
- [46] Feng Q. , Yangisawa K. ,Yamasaki N. , 1999, Chem. Matter; 11, 2444.
- [47] Zhitomirsky I. , Gal-Or L. , Sudarshan T.S. , Intermetallic and Ceramic Coatings, New York (1999).
- [48] Dobos D. , Electrochemical Data; Elsevier: New York, 1975.
- [49] Kuhn A. T. ,Chan C. Y. , (1983). pH changes at near-electrod surfaces. J. Appl. Electrochem. 13. 189.
- [50] Montgomery J. , Water Trreatment principles and design, John wiley & sons, USA, 1985.
- [51] Meng Xu, Hongjie Wang, Di Lei, Dan Qu, Yujia Zhai, YiliWang.(2013)"Removal of Pb(II) from aqueous solution by hydrous manganese dioxide: Adsorption behavior a mechanism". Journal of Environmental Sciences, 25(3) 479–486.
- [52] Moradi, M. (2009). "Experimental study of the removal of heavy metals from aqueous solutions by iron oxide magnetic nanoparticles coated with polyvinyl alcohol." M.Sc. Thesis, Isfahan University of Technology, Iran. (In Persian).
- [53] Zhang Z, Li M, Chen W, Zhu S, Liu N, Zhu L,2010."Immobilization of lead and cadmium from aqueous solution and contaminated sediment using nano-hydroxyapatite". Environmental Pollution.158(2):514-19.
- [54] Sotoodeh, O., Ahmadimoghadam, M., Mortazavi, M.S., and Aghaei, B.(2010). "Investigatio efficiency of Zerovalent iron nanoparticles on lead removal from water." Proc. Management and Novel Technologies in Health Science and Environment, Tehran, 1-9. (In Persian)
- [55] Fang, Z., Qiu, X., Huang, R., Qiu, X., and Li, M. (2011). "Removal of chromium in electroplating wastewater by nanoscale zero-valent metal with synergistic effect of reduction and immobilization." Desalination, 280(1-3),224-231.
- [56] 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.
- [57] Herrero D, Arias P.L, Cambra J.F, Antuñano N,2011. "Studies on impurity iron Removal from zinc electrolyte using MnO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>".Hydrometallurgy;105:370.-373.

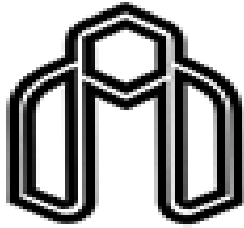
- [58] Donglin Zhao , Xin Yang, Hui Zhang , Changlun Chen , Xiangke Wang,2010. "Effect of environmental conditions on Pb(II) adsorption on-MnO<sub>2</sub>". Chemical Engineering Journal, 164: 49-55.
- [59] Qingdong Qin , Qianqian Wang , Dafang Fu , Jun Ma, 2011. "An efficient approach for Pb(II) and Cd(II) removal using manganese dioxide formed in situ". Chemical Engineering Journal, 172: 68-74.
- [60] 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.
- [61] 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,136:538e544.
- [62] Saberi, A. (2012). "comparison of Pb<sup>2+</sup> removal efficiency by zero valent iron nanoparticles and Ni/Fe bimetallic nanoparticles." Iranian J. of Energy and Environment, 3(2), 186-192.
- [63] Gupta, S.S., and Bhattacharyya , K.G. (2008). "Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium." J. of Environmental Management, 87, 46-58.
- [64] Boparai HK, Joseph M, O'Carroll DM, 2011. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. Journal of Hazardous Materials.186(1):458-65.
- [65] Chang, Y., and Chen, D. (2005). "Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions." J. of Colloid and Interface Science, 283, 446-451.
- [66] Shih, H., and Dong, H. (2009). "Rapid removal of heavy metal cations and Anion from aqueous solutions by amino-functionalized magnetic nano-adsorbent." J. of Hazardous Materials, 163, 174-179.
- [67] Zhitomirsky I., Petric A. (2000). Electrochemical deposition of yttrium oxide. J. Mater. Chem. 10. 1215.
- [68] Chen S. C. , Tu G. C. , Huang C. A. , (2005). The Electrochemical Polishing behavior of porous austenitic stainless steel (AISI 316L) in phosphoric-sulfuric mixed acids. Sur. Coatings Tec. 200.2065.
- [69] 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.

- [70] 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.
- [71] 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.
- [72] Krishnan, A.A., and Anirudhan, T.S. (2003). "Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: Kinetics and equilibrium studies." *J. of Water Research*, 29(2), 147-156.
- [73] Raji, C., and Anirudhan, T.S. (1997). "Chromium (VI) adsorption by sawdust carbon: kinetics and equilibrium." *Indian J. of Chemical Technology*, 4, 228-236.
- [74] Zavvar Mousavi, S.H., Fazli, M., and Rahmani, A. (2011). "Removal of cadmium from aqueous solution by nano structured  $\gamma$ -alumina." *J. of Water and Wastewater*, 80, 9-20. (In Persian).
- [75] Zavvar Mousavi, S.H., and Arjmandi, A. (2010). "Removal of heavy metals from industrial wastewater by sheep gut waste." *J. of Water and Wastewater*, 73, 63-68. (In Persian).
- [76] Kanel, S.R. ; Manning, B; Charlet, L; and Choi, H. (2005). "Removal of arsenic(III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron." *J. of Environ. Sci. Technol*; 39, 1291-1298.
- [77] Ozcar, M; and Sengil, I.A. (2005). "Adsorption of metal complex dyes from aqueous Solutions by pin sawdust." *J. of Bioresource Technology*, 96(7), 791-795.

## **abstract**

Absorption in the development of new technologies in water treatment and waste water containing heavy metals, the main objective of this study was to remove the heavy metals lead, copper and cadmium from contaminated water or aqueous solutions with the use of absorbents biocompatible nanoparticles. Manganese dioxide nanoparticles with different nanostructures were synthesized by electrochemical method. SEM, XRD and FTIR analyses were used to identify the synthesized adsorbents. Characterization by SEM showed that the prepared sample has particle size of 30 to 50 nanometers. The process of absorption of heavy metals ions of lead, copper and cadmium was studied in a batch system. The effect of experimental parameters including pH, contact time, initial metal concentration on the adsorbent and the adsorption was studied. Langmuir and Freundlich adsorption kinetics as well as the heavy metals lead, copper and cadmium on manganese dioxide-absorbing nanoparticles on the model of Ho and colleagues, rather than the Lagergren was investigated. The results showed that the maximum adsorption capacity for the absorption of manganese dioxide nanoparticles equal to 192/30, 169/49 and 42/015 mg/g, respectively, for Pb, Cu and Cd, respectively. For the adsorption of the lead and cadmium metals, Langmuir model was the best model fitted to the experimental data, indicating the multilayer adsorption of metal nanoparticles on the surface of manganese dioxide. However, experimental data on copper Freundlich model, which represents a multilayer adsorption on heterogeneous surfaces has followed suit. The data obtained in this study showed that the rate of uptake of each metal for interactive kinetic model of Ho et al. Finally, the results indicated that nanoparticles has a significant manganese dioxide absorption capacity and The use of nanoparticles for the removal of heavy metals lead, copper and cadmium from aqueous solutions is very appropriate and efficient.

**Keywords:** Electrochemical synthesis, Manganese dioxide nanoparticles, Heavy metals removal, Contaminated water.



**Shahrood University of Technology**

**Faculty of Agriculture**

**Evaluation of the Efficiency of Nanostructured  
Metal Oxides in the Removal of Heavy Metals  
from Wastewaters**

**Seyed Mehdi Hosseini Fard**

**Supervisors:**

**Dr. Hadi Ghorbani**

**Dr. Mustafa Aghazadeh**

**Advisor:**

**Dr. Ali Abbaspour**

**September 2014**