

اللَّهُمَّ صَلِّ وَسَلِّمْ وَبَارِكْ عَلَى سَيِّدِنَا مُحَمَّدٍ



دانشگاه سبزگیلان

دانشکده علوم پایه

## پایان نامه کارشناسی ارشد

سنتز نانوذرات منگنز دی اکسید و نانوکامپوزیت آن  
برای حذف رنگینه‌های کاتیونی از آب

از:

نیلوفر محمودی

استاد راهنما:

دکتر رضا انصاری

اساتید مشاور:

دکتر محمد علی زنجانی

دکتر حمید دژم پناه

اسفند ۱۳۹۲

تقدیم به

دو موجود مقدس

پدر و مادر عزیزم

به پاس قطره‌ای از دریای بی‌کران محبت هایشان

پاس فراوان خداوند بزرگ و بلند مرتبه را که توفیق انجام و به پایان رساندن این پایان نامه را به من عطا کرد.

از پدر و مادر عزیزم و برادر خوبم که سایه محبت، حمایت و تشویق های بی دریغشان، همواره بالای سرم بود بسیار سپاسگزارم.

از استاد راهنمای عزیزم جناب آقای «دکتر رضا انصاری» که به من درس زندگی و تلاش آموخته، همانند پدری دلسوز مرا در تمام مراحل انجام پایان نامه مورد لطف خویش قرار دادند و راهنمایی های ارزنده شان، همواره گره گشای کارهایم بوده است، صمیمانه تشکر می نمایم.

از اساتید مشاور بسیار بزرگوارم «پروفیسور محمد علی زنجانی» و «دکتر حمید ذرم پناه» که از کمک ها و مساعدت های ایشان در طول انجام پایان نامه ام نهایت استفاده را بردم سپاسگزار، ستم؛ چرا که اگر نبودند چه بسا امکان انجام این پروژه برایم مقدر نبود.

از دوست و همکار خوبم خانم «سمیرا صادق نیا» که همیشه کمک حال من بودند صمیمانه تشکر می نمایم؛ همچنین از سایر دوستان مهربانم ها «زحرا مسیب زاده»، «ندامرد آزاد»، «هدیه رضایی»، «سپهر پالیزکار» و «مریم قدیمی» و آقایان «مهداد صابری»، «فرزاد عظیمی» و «بابک صیقلی» نیز تشکر و قدر دانی کرده و آرزوی موفقیت برای همه را دارم.

## چکیده

سنتز نانوذرات منگنز دی اکسید و نانوکامپوزیت آن برای حذف رنگینه‌های کاتیونی از آب نیلوفر محمودی

در این پایان‌نامه ابتدا نانوذرات منگنز دی اکسید ( $MnO_2$ ) و کامپوزیت آن با خاک اره ( $MnO_2/SD$ ) از طریق واکنش ردوکس تهیه شده و سپس برای حذف رنگینه‌ها از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفتند. بر اساس نتایج حاصل از آزمایشات اولیه مشخص شد که نانوذرات منگنز دی اکسید برای حذف رنگینه‌های کاتیونی بسیار موثر عمل می‌کند. از ماده رنگزای مالاویت سبز ( $MG$ ) به عنوان الگوی رنگینه کاتیونی استفاده شد. مطالعات جذب در دو سیستم تعادلی (غیرپیوسته) و غیرتعادلی یا ستونی انجام گرفت. برای تعیین شرایط بهینه جذب رنگینه کاتیونی، اثر پارامترهای مختلف نظیر pH، غلظت اولیه، زمان تماس، دما، مقدار جاذب و غیره بر روی راندمان جذب بررسی شدند. در سیستم ستونی، جهت ارزیابی توانایی جاذب‌ها از منحنی‌های شکست استفاده شد. از معادلات معروف فروندلیچ و لانگمویر برای رسم ایزوترم‌های جذب و ارزیابی داده‌های تعادلی جذب استفاده شد. از معادلات سینتیکی شبه درجه اول و دوم برای مطالعات سینتیکی در سیستم تعادلی استفاده گردید. نتایج حاصله نشان می‌دهند که نانوکامپوزیت  $MnO_2/SD$  یک جاذب بسیار موثر و مناسب برای حذف رنگینه کاتیونی  $MG$  بویژه در سیستم ستونی می‌باشد. مطالعه ترمودینامیکی جذب رنگینه به وسیله نانوذرات منگنز دی اکسید نشان می‌دهد که این فرآیند گرماگیر، خودبخودی و با افزایش بی‌نظمی همراه است. همچنین فرآیند جذب از ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. ماکزیم ظرفیت جذب ( $q_m$ ) جاذب منگنز دی اکسید که با استفاده از ایزوترم لانگمویر تعیین شد نیز،  $277/78 \text{ mg/g}$  می‌باشد. براساس منحنی‌های شکست بدست آمده در آزمایشات ستونی جذب، کاهش غلظت اولیه، سرعت جریان و افزایش مقدار جاذب (ارتفاع بستر) موجب افزایش جذب می‌شود. از مدل‌های سنتیکی آدامس-بوهارت، توماس و  $BDST$ ، برای تعیین کارایی ستون‌های حاوی جاذب نانوکامپوزیت  $MnO_2/SD$  استفاده شد. در خاتمه مطالعات ارزیابی رنگینه از جاذب و یا احیای ستون‌های استفاده شده انجام گرفت. سیکل‌های جذب/واجذب حداقل سه بار تکرار شدند تا کارایی ستون‌ها برای امکان استفاده‌های مکرر محرز شود.

**کلید واژه‌ها:** نانوذرات  $MnO_2$ ، نانوکامپوزیت  $MnO_2/SD$ ، رنگبری، سیستم ناپیوسته، سیستم ستونی با بستر ثابت،

مالاویت سبز

عنوان .....	صفحه
فهرست مطالب .....	ت
فهرست شکل‌ها .....	د
فهرست جدول‌ها .....	ر
خلاصه فارسی .....	ز
خلاصه انگلیسی .....	س

فصل اول: مقدمه و تئوری .....	
مقدمه .....	۲
۱-۱ طبقه‌بندی رنگینه‌ها .....	۳
۱-۱-۱ رنگینه‌های گوگردی .....	۳
۲-۱-۱ رنگینه‌های راکتیو .....	۳
۳-۱-۱ رنگینه‌های آزویی .....	۴
۴-۱-۱ رنگینه‌های مستقیم .....	۴
۱-۴-۱-۱ رنگینه‌های مستقیم اسیدی (رنگینه‌های آنیونی) .....	۴
۲-۴-۱-۱ رنگینه‌های مستقیم بازی (رنگینه‌های کاتیونی) .....	۵
۵-۱-۱ رنگینه‌های پخش شونده یا دیسپرس .....	۵
۶-۱-۱ رنگینه‌های حلال .....	۵
۷-۱-۱ رنگینه‌های خمی .....	۵
۸-۱-۱ رنگینه‌های دندان‌های .....	۶
۹-۱-۱ رنگینه‌های نیترو و نیتروزو .....	۶
۱۰-۱-۱ رنگینه‌های تری آریل متان .....	۶
۲-۱ مالاشیت سبز .....	۷
۳-۱ روش‌های شناسایی و اندازه‌گیری رنگینه‌ها .....	۸
۴-۱ روش‌های حذف و جداسازی رنگینه‌ها .....	۹

۹-۴-۱	روش‌های بیولوژیکی حذف مواد آلاینده در آب	۹
۱۰-۴-۱	روش‌های شیمیایی حذف مواد آلاینده از آب	۱۰
۱۱-۴-۱	روش‌های فیزیکی حذف مواد آلاینده در آب	۱۱
۱۱-۳-۴-۱	تابش	۱۱
۱۱-۲-۳-۴-۱	فیلتراسیون	۱۱
۱۱-۳-۳-۴-۱	شناورسازی	۱۱
۱۲-۵-۱	جذب سطحی	۱۲
۱۳-۶-۱	ایزوترمهای جذب	۱۳
۱۴-۱-۶-۱	ایزوترم لانگمویر	۱۴
۱۶-۲-۶-۱	ایزوترم فروندلیچ	۱۶
۱۷-۷-۱	مطالعه سینتیک جذب	۱۷
۱۷-۱-۷-۱	مدل شبه درجه اول	۱۷
۱۸-۲-۷-۱	مدل شبه درجه دوم	۱۸
۱۸-۸-۱	مطالعه ترمودینامیک جذب	۱۸
۲۰-۹-۱	سیستم‌های مورد استفاده در جذب سطحی	۲۰
۲۰-۱-۹-۱	سیستم ناپیوسته یا پیمانه ای	۲۰
۲۰-۲-۹-۱	سیستم ستونی با جریان پیوسته	۲۰
۲۲-۳-۹-۱	مدل‌های دینامیکی جذب در سیستم‌های با جریان پیوسته	۲۲
۲۲-۴-۹-۱	مدل آدامس-بوهارت	۲۲
۲۳-۵-۹-۱	مدل توماس	۲۳
۲۳-۶-۹-۱	مدل BDST	۲۳
۲۴-۱۰-۱	جاذب‌ها	۲۴
۲۵-۱-۱۰-۱	جاذب‌های آلی و بیوجاذب‌ها	۲۵
۲۵-۱-۱۰-۱	کربن فعال	۲۵
۲۶-۲-۱-۱۰-۱	پوسته برنج	۲۶

۲۶.....	۳-۱-۱۰-۱ خاک اره
۲۷.....	۲-۱۰-۱ جاذب‌های معدنی
۲۷.....	۱-۲-۱۰-۱ آلومینا
۲۷.....	۲-۲-۱۰-۱ سیلیکا ژل
۲۸.....	۱۱-۱ نانو مواد
۲۸.....	۱-۱۱-۱ تاریخچه
۲۸.....	۲-۱۱-۱ خواص نانومواد
۲۹.....	۳-۱۱-۱ تغییر رنگ
۲۹.....	۴-۱۱-۱ تغییر شفافیت
۳۰.....	۵-۱۱-۱ تغییر خواص مغناطیسی
۳۰.....	۶-۱۱-۱ تغییر واکنش‌پذیری
۳۰.....	۷-۱۱-۱ جذب سطحی
۳۰.....	۸-۱۱-۱ خواص کاتالیزوری
۳۱.....	۹-۱۱-۱ روش‌های سنتز نانومواد
۳۳.....	۱۰-۱۱-۱ روش هیدروترمال یا گرمایی در سنتز نانوذرات $MnO_2$
۳۴.....	۱۲-۱ روش‌های شناسایی نانوساختارها
۳۵.....	۱-۱۲-۱ روش‌های میکروسکوپی
۳۵.....	۱-۱-۱۲-۱ میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی (SEM)
۳۷.....	۲-۱-۱۲-۱ میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)
۳۷.....	۳-۱-۱۲-۱ روش‌های طیفی
۳۸.....	۴-۱-۱۲-۱ پراش پرتو X (XRD)
۳۹.....	۱۳-۱ اکسیدهای منگنز
۴۱.....	۱۴-۱ اهداف و مراحل انجام پایان نامه



..... فصل دوم: عملیات تجربی .....	
۴۲..... ۲ عملیات تجربی .....	
۴۲..... ۱-۲ ابزار، مواد و تکنیک های بکار رفته در پروژه حاضر.....	
۴۳..... ۲-۲ آماده سازی جاذب های بکار رفته در پروژه.....	
۴۳..... ۱-۲-۲ تهیه نانو ذرات منگنز دی اکسید .....	
۴۳..... ۲-۲-۲ تهیه نانوکاپوزیت منگنز دی اکسید (MnO <sub>2</sub> /SD).....	
۴۴..... ۳-۲-۲ تهیه نانو کامپوزیت آلومینا/ منگنز دی اکسید (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / MnO <sub>2</sub> ).....	
۴۴..... ۳-۲ تهیه خاک اره اصلاح شده با KMnO <sub>4</sub> .....	
۴۴..... ۴-۲ روش اندازه گیری رنگینه مالاشیت سبز.....	
۴۴..... ۱-۴-۲ تهیه محلول مالاشیت سبز .....	
۴۴..... ۲-۴-۲ اندازه گیری مالاشیت سبز .....	
۴۶..... ۵-۲ بررسی عوامل موثر در میزان جذب .....	
۴۶..... ۱-۵-۲ بررسی عوامل موثر در میزان جذب رنگینه مالاشیت سبز در سیستم ناپیوسته .....	
۴۶..... ۱-۱-۵-۲ بررسی اثر pH .....	
۴۶..... ۲-۱-۵-۲ بررسی اثر غلظت اولیه .....	
۴۷..... ۳-۱-۵-۲ بررسی اثر مقدار جاذب .....	
۴۷..... ۴-۱-۵-۲ بررسی اثر زمان تماس و سینتیک جذب .....	
۴۷..... ۵-۱-۵-۲ بررسی اثر دما و تعیین پارامترهای ترمودینامیکی .....	
۴۷..... ۲-۵-۲ بررسی عوامل موثر در میزان جذب رنگینه ها و بازیافت رنگینه در سیستم ستونی و منحنی شکست.....	
۴۷..... ۱-۲-۵-۲ اثر pH بر منحنی شکست .....	
۴۸..... ۲-۲-۵-۲ اثر غلظت اولیه رنگینه بر منحنی شکست .....	
۴۸..... ۳-۲-۵-۲ اثر سرعت جریان بر منحنی شکست .....	
۴۸..... ۴-۲-۵-۲ اثر نمک و غلظت آن (قدرت یونی محلول) بر منحنی شکست.....	
۴۸..... ۵-۲-۵-۲ اثر ارتفاع بستر ( مقدار جاذب) بر منحنی های شکست .....	
۴۹..... ۳-۵-۲ بررسی مدل های دینامیکی جذب در سیستم ستونی .....	

۴۹	۴-۵-۲ مطالعات واجذب و بازیابی ستون .....
۴۹	۶-۲ محاسبات .....
<b>فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری .....</b>	
۵۲	<b>۳ بحث و نتیجه‌گیری .....</b>
۵۲	۱-۳ بررسی مورفولوژیکی سطح جاذب ها با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) .....
۵۷	۲-۳ بررسی الگوی پراش پرتو X (XRD) جاذب نانوذرات منگنز دی اکسید .....
۵۷	۳-۳ بررسی جذب رنگینه کاتیونی مالاشیت سبز .....
۵۷	۱-۳-۳ بررسی عوامل موثر در میزان جذب مالاشیت سبز به روش ناپیوسته .....
۵۷	۱-۱-۳-۳ اثر pH .....
۵۹	۲-۱-۳-۳ اثر مقدار جاذب بر میزان جذب مالاشیت سبز .....
۶۱	۳-۱-۳-۳ اثر زمان تماس بر میزان جذب $MnO_2$ .....
۶۲	۴-۱-۳-۳ بررسی سینتیک فرآیند جذب .....
۶۴	۵-۱-۳-۳ اثر تغییرات غلظت اولیه مالاشیت سبز بر روی جذب .....
۶۵	۶-۱-۳-۳ بررسی اثر غلظت اولیه مالاشیت سبز بر روی ایزوترم‌های جذب .....
۶۷	۷-۱-۳-۳ اثر دما بر میزان جذب مالاشیت سبز .....
۶۹	۲-۳-۳ بررسی پارامترهای ترمودینامیکی بر میزان جذب مالاشیت سبز .....
۷۰	۳-۳-۳ بررسی عوامل موثر در میزان جذب مالاشیت سبز در سیستم ستونی و رسم منحنی شکست .....
۷۰	۱-۳-۳-۳ اثر pH روی منحنی‌های شکست .....
۷۲	۲-۳-۳-۳ اثر غلظت اولیه مالاشیت سبز روی منحنی‌های شکست .....
۷۳	۳-۳-۳-۳ اثر سرعت جریان روی منحنی‌های شکست .....
۷۵	۴-۳-۳-۳ اثر ارتفاع بستر جاذب (مقدار جاذب) روی منحنی‌های شکست .....
۷۶	۵-۳-۳-۳ اثر نمک و غلظت آن (قدرت یونی محلول) روی منحنی‌های شکست .....
۷۷	۴-۳-۳-۳ بررسی فرآیند جذب مالاشیت سبز بر روی جاذب خاک اره اصلاح شده با پتاسیم پرمنگنات .....
۷۸	۵-۳-۳-۳ بررسی مدل‌های دینامیکی جذب در سیستم ستونی .....
۷۸	۱-۵-۳-۳ مدل آدامس-بوهارت .....

---

۷۹.....	مدل توماس ۲-۵-۳-۳
۸۱.....	مدل BDST ۳-۵-۳-۳
۸۳.....	مطالعات واجذب و بازیابی ستون ۶-۳-۳
۸۵.....	نتیجه‌گیری ۴-۳
۸۷.....	پیشنهاد برای کارهای آینده ۵-۳

## فهرست شکل ها

عنوان.....	صفحه.....
شکل ۱-۱ ساختار شیمیایی مالاشیت سبز .....	۷.....
شکل ۲-۱ مکانیسم تصفیه بیولوژیکی پساب .....	۱۰.....
شکل ۳-۱ شناورسازی فشاری جهت حذف مواد معلق و کلوئیدی .....	۱۲.....
شکل ۴-۱ طرح آزمایشگاهی سیستم ستونی با بستر ثابت .....	۲۱.....
شکل ۵-۱ تغییر رنگ نانوذرات طلا با اندازه ذرات .....	۳۰.....
شکل ۶-۱ مقایسه همگن بودن ذرات در روش هیدروترمال با سایر روشها .....	۳۳.....
شکل ۷-۱ تکنولوژی هیدروترمال در قرن بیست و یکم .....	۳۵.....
شکل ۸-۱ اجزای اصلی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) .....	۳۶.....
شکل ۹-۱ پراش پرتو ایکس توسط یک ماده بلوری .....	۳۸.....
شکل ۱۰-۱ مدل شبکه کاتیونی توخالی $MnO_2$ .....	۴۰.....
شکل ۱-۲ طیف جذبی مالاشیت سبز با غلظت اولیه $5 \text{ mg/L}$ .....	۴۵.....
شکل ۲-۲ منحنی کالیبراسیون مالاشیت سبز .....	۴۶.....
شکل ۱-۳ تصاویر SEM نانوذرات منگنز دی اکسید .....	۵۳.....
شکل ۲-۳ تصاویر SEM خاک اره .....	۵۵.....
شکل ۳-۳ تصاویر SEM نانوکامپوزیت $MnO_2/SD$ .....	۵۶.....
شکل ۴-۳ الگوی پراش اشعه X نمونه منگنز دی اکسید سنتز شده .....	۵۷.....
شکل ۵-۳ اثر pH بر میزان جذب مالاشیت سبز توسط نانوذرات $MnO_2$ و نانوکامپوزیت $Al_2O_3/MnO_2$ .....	۵۸.....
شکل ۶-۳ بیرنگ شدن رنگینه مالاشیت سبز در محیط قلیایی قوی ( $pH \geq 10$ ) .....	۵۹.....
شکل ۷-۳ اثر مقدار جاذب بر میزان جذب مالاشیت سبز .....	۶۰.....
شکل ۸-۳ اثر زمان تماس بر میزان جذب مالاشیت سبز توسط نانوذرات $MnO_2$ .....	۶۱.....
شکل ۹-۳ منحنی $\log(q_e - q_t)$ بر حسب زمان برای جذب مالاشیت سبز .....	۶۳.....
شکل ۱۰-۳ منحنی $t/q_t$ بر حسب زمان برای جذب مالاشیت سبز .....	۶۳.....
شکل ۱۱-۳ اثر غلظت اولیه بر میزان جذب مالاشیت سبز توسط نانو ذرات $MnO_2$ .....	۶۵.....
شکل ۱۲-۳ ایزوترم خطی لانگمویر برای جذب مالاشیت سبز .....	۶۶.....

- شکل ۳-۱۳ ایزوترم خطی فروندلیچ برای جذب مالاشریت سبز ..... ۶۷
- شکل ۳-۱۴ اثر دما بر میزان جذب مالاشریت سبز توسط نانوذرآت  $MnO_2$  ..... ۶۸
- شکل ۳-۱۵ منحنی  $\ln K_c$  بر حسب  $1/T$  برای جذب مالاشریت سبز ..... ۶۹
- شکل ۳-۱۶ منحنی شکست اثر pH بر میزان جذب مالاشریت سبز ..... ۷۱
- شکل ۳-۱۷ منحنی شکست اثر غلظت اولیه بر میزان جذب مالاشریت سبز توسط نانوکامپوزیت  $MnO_2/SD$  ..... ۷۲
- شکل ۳-۱۸ منحنی شکست اثر سرعت جریان بر میزان جذب مالاشریت سبز ..... ۷۴
- شکل ۳-۱۹ منحنی شکست اثر ارتفاع بستر بر میزان جذب مالاشریت سبز توسط نانوکامپوزیت  $MnO_2/SD$  ..... ۷۵
- شکل ۳-۲۰ منحنی شکست اثر قدرت یونی محلول بر میزان جذب مالاشریت سبز توسط نانوکامپوزیت  $MnO_2/SD$  ..... ۷۶
- شکل ۳-۲۱ منحنی شکست اثر pH بر میزان جذب مالاشریت سبز توسط جاذب  $KMnO_4/SD$  ..... ۷۷
- شکل ۳-۲۲ منحنی مربوط به مدل آدامس- بوهارت برای جذب مالاشریت سبز توسط  $MnO_2/SD$  ..... ۷۸
- شکل ۳-۲۳ منحنی مربوط به مدل توماس برای جذب مالاشریت سبز توسط  $MnO_2/SD$  ..... ۸۰
- شکل ۳-۲۴ منحنی مربوط به مدل BDST برای جذب مالاشریت سبز توسط  $MnO_2/SD$  ..... ۸۲

## فهرست جدول ها

عنوان.....	صفحه.....
جدول ۱-۱ مشخصات عمومی رنگینه مالاشیت سبز.....	۸.....
جدول ۲-۱ تعیین نوع جذب سطحی با مقادیر $R_L$ .....	۱۶.....
جدول ۱-۲ داده‌های مربوط به جذب محلولهای استاندارد مالاشیت سبز.....	۴۵.....
جدول ۱-۳ اثر pH بر درصد جذب مالاشیت سبز.....	۵۸.....
جدول ۲-۳ اثر مقدار جاذب بر درصد جذب مالاشیت سبز.....	۶۰.....
جدول ۳-۳ اثر زمان تماس بر درصد جذب مالاشیت سبز.....	۶۱.....
جدول ۴-۳ مقادیر مربوط به پارامترهای معادلات شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای جذب مالاشیت سبز.....	۶۴.....
جدول ۵-۳ اثر غلظت اولیه بر روی درصد جذب مالاشیت سبز توسط نانوذرات $MnO_2$ .....	۶۴.....
جدول ۶-۳ مقادیر مربوط به ثابتهای لانگمویر و فروندلیچ برای جذب مالاشیت سبز.....	۶۷.....
جدول ۷-۳ اثر دما بر روی درصد جذب مالاشیت سبز توسط نانوذرات $MnO_2$ .....	۶۸.....
جدول ۸-۳ مقادیر مربوط به پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب مالاشیت سبز توسط نانوذرات $MnO_2$ .....	۶۹.....
جدول ۹-۳ پارامترهای مربوط به منحنی شکست برای جذب مالاشیت سبز در غلظت های مختلف.....	۷۲.....
جدول ۱۰-۳ مقادیر پارامترهای مربوط به منحنی شکست برای جذب مالاشیت سبز در سرعت جریان های مختلف.....	۷۳.....
جدول ۱۱-۳ مقادیر پارامترهای مربوط به منحنی شکست برای جذب مالاشیت سبز در ارتفاع بسترهای مختلف.....	۷۵.....
جدول ۱۲-۳ مقادیر پارامترهای مربوط به مدل آدامس- بوهارت در شرایط مختلف برای $MnO_2/SD$ .....	۷۹.....
جدول ۱۳-۳ مقادیر پارامترهای مربوط به مدل توماس در شرایط مختلف برای $MnO_2/SD$ .....	۸۰.....
جدول ۱۴-۳ مقادیر پارامترهای محاسبه شده مدل BDST برای جذب مالاشیت سبز توسط $MnO_2/SD$ .....	۸۲.....
جدول ۱۵-۳ میزان واجذب مالاشیت سبز از ستون حاوی $MnO_2/SD$ حاوی رنگینه توسط محلولهای مختلف.....	۸۳.....
جدول ۱۶-۳ پارامترهای مربوط به چرخه های جذب- واجذب برای مالاشیت سبز توسط $MnO_2/SD$ .....	۸۴.....

## Abstract

**Synthesis of manganese dioxide nanoparticles and its nanocomposite for removal of cationic dyes from aqueous solutions**  
**Niloofar Mahmoodi**

In this study, manganese dioxide nanoparticles ( $\text{MnO}_2$  NPs) and its composite with wood sawdust ( $\text{MnO}_2/\text{SD NC}$ ) were prepared via a redox reaction and then were utilized for dye removal from aqueous solutions. The preliminary investigation revealed that these adsorbents are more suitable to remove cationic dyes. Malachite Green (MG), as a typical cationic dye was used as a test probe in this research. Adsorption studies were carried out in both batch and column systems. In order to find out the most effective adsorption conditions, the effect of important empirical parameters such as pH, initial concentration, contact time, temperature, adsorbent dosage and etc onto sorption capacities of the adsorbents were investigated. In column investigation, the breakthrough curve analysis was used to evaluate adsorbent performance. In batch experiments, equilibrium adsorption data were treated using Freundlich and Langmuir equations. Pseudo First and Pseudo Second order kinetics equations were used for kinetics investigation. The results indicated that  $\text{MnO}_2$  NPs and  $\text{MnO}_2/\text{SD NC}$  can be used for MG dye removal successfully. However,  $\text{MnO}_2/\text{SD NC}$  was more efficient in column system. Equilibrium and kinetics investigations showed that for all cases sorption process follows Langmuir isotherm and pseudo-second-order kinetic models respectively. Alternatively, thermodynamic data express that sorption of MG dye using the introduced adsorbents are endothermic and spontaneous, with an increased randomness in nature. The maximum capacity determined from Langmuir isotherm defines the total capacity of the  $\text{MnO}_2$  NPs for the dye as 277.78 mg/g. Moreover according to the breakthrough curves, decrease in initial concentration and flow rate and increase in sorbent dosage (bed depth) can improve sorption efficiency. The performance of  $\text{MnO}_2/\text{SD NC}$  in fixed bed column system was evaluated using Adams-Bohart, Thomas and BDST kinetics models. At the last, desorption of the MG dye from the used adsorbent or regeneration of the exhausted columns was investigated. Exhaustion/regeneration cycles were run at least for three times in order to be ascertained the possible application of the prepared adsorbent for frequent use.

**Keywords:**  $\text{MnO}_2$  nanoparticles,  $\text{MnO}_2$  nanocomposite, Dye removal, Batch system, Fixed bed column system, Malachite green

فصل اول:

مقدمه و تئوری



## ۱ مقدمه

از جمله صنایعی که گستردگی وسیعی در جهان و حتی در کشور ما دارند، صنایع رنگرزی و نساجی می‌باشند. این صنایع یکی از بزرگترین مصرف‌کنندگان آب به شمار می‌روند بطوریکه مقدار قابل توجهی پساب در مراحل مختلف فرآیند خود تولید می‌کنند. پساب بیشتر واحدهای رنگرزی و نساجی حاوی مقادیر قابل توجهی از ترکیبات آلی و سمی هستند که از جمله این ترکیبات، مواد رنگزای آلی می‌باشند [۱]. حضور مواد رنگزای آلی در پساب‌ها یکی از نگرانی‌های ویژه محیط‌زیست به شمار می‌رود، زیرا نه تنها رنگ نامطلوبی به آب می‌دهند، بلکه در بعضی موارد خودشان ترکیبات مضر بوده و می‌توانند توسط هیدرولیز، اکسیداسیون یا واکنش‌های شیمیایی دیگر که در آب اتفاق می‌افتد، تولید محصولات جانبی<sup>۱</sup> خطرناک نمایند. از آنجا که مواد رنگزا، معمولاً دارای ساختار مولکولی آروماتیکی پیچیده‌ای هستند، به دلیل پایداری، قابلیت رؤیت<sup>۲</sup> و مقاومت<sup>۳</sup> در مقابل تجزیه پذیری، منبع مهم آلودگی آب به شمار می‌آیند و اثرات زیان‌آوری را بر سلامت موجودات زنده ایجاد می‌کنند. مشکل زمانی برجسته‌تر می‌شود که برآورد شده سالانه حدود ۵۰۰۰۰ تن فاضلاب رنگینه‌ای به محیط تخلیه می‌شود [۲]. امروزه صنایع نساجی و رنگرزی از چیزی حدود ۱۰ هزار رنگ و رنگینه استفاده می‌کنند که تولید سالانه آنها بالغ بر  $7 \times 10^5$  تن بوده و حدود ۵۰٪ از آنها رنگ‌های آلی هستند [۳]. صنایع زیادی نظیر پلاستیک، چرم‌سازی، نساجی، پلیمر، صنایع غذایی، دارویی، آرایشی و بهداشتی و غیره، از رنگ‌ها به منظور رنگ آمیزی محصولات و فرآورده‌های تولیدی‌شان استفاده می‌کنند. استفاده از رنگ‌ها روز به روز به علت افزایش صنعتی شدن و تقاضای روز افزون رنگ‌ها، افزایش می‌یابد. تخمین زده شده است که ۱۵-۱٪ رنگ‌ها در طی فرآیندهای رنگرزی و پرداخت، وارد پساب‌ها می‌شوند [۴].

هر ترکیب رنگی را نمی‌توان رنگینه<sup>۴</sup> نامید. رنگینه یک ترکیب آلی است که نور را در ناحیه مرئی به شدت جذب می‌کند و می‌تواند به طور محکم به فیبر با پیوندهای شیمیایی و فیزیکی بین گروه‌های عاملی رنگینه و فیبر متصل شود [۵]. مولکول‌های رنگینه شامل دو جزء اصلی می‌باشند: رنگساز<sup>۵</sup> که مسئول تولید رنگ می‌باشد و رنگیار<sup>۶</sup> که نه تنها مکمل رنگساز می‌باشد، بلکه باعث حل شدن مولکول در آب شده و تمایل آن برای چسبیدن به فیبرها را افزایش می‌دهد [۶].

<sup>1</sup> Byproducts

<sup>2</sup> Visibility

<sup>3</sup> Recalcitrance

<sup>4</sup> Dye

<sup>5</sup> Chromophore

<sup>6</sup> Auxochromes

## ۱-۱ طبقه‌بندی رنگینه‌ها

رنگ‌ها از جنبه‌های مختلف طبقه‌بندی می‌شوند که می‌توان به طبقه‌بندی رنگ‌ها بر اساس ساختمان شیمیایی، روش‌های کاربردی و همچنین منشا رنگ که طبیعی یا مصنوعی می‌باشد، اشاره کرد. طبقه‌بندی براساس ساختمان شیمیایی توسط شیمیدان‌ها اهمیت زیادی دارد و همچنین گروه‌هایی که مواد رنگی به آن‌ها مربوط می‌شوند، بسیار گسترده بوده و ممکن است همه موارد را در بر نگیرند. از لحاظ ساختار شیمیایی یک طبقه‌بندی متداول براساس گروه‌های کروموفور می‌باشد که می‌توان به گروه‌های رنگی آزو، تری آریل متان، آنتراکینونی، نیلی، نیترو و نیتروزو، کربونیلی و غیره اشاره کرد. رنگدانه‌هایی که در صنایع مختلف جهان بکار می‌روند بر اساس کاربردها به سه دسته کلی رنگدانه‌های کاتیونی، آنیونی و پخشی تقسیم‌بندی می‌شوند [۷]. در ادامه به برخی از این دسته‌بندی‌ها خواهیم پرداخت.

### ۱-۱-۱ رنگینه‌های گوگردی<sup>۱</sup>

این رنگ‌ها در اثر حرارت دادن ترکیبات آروماتیک ساده با گوگرد یا ترکیبات گوگردی به دست می‌آیند و در ساختمان این رنگ‌ها حلقه‌های آروماتیک توسط پل‌های سولفیدی به هم اتصال پیدا می‌کنند. این رنگ‌ها در حالت عادی در آب حل نمی‌شوند و باید پل‌های سولفید در اثر کاهش به گروه‌های  $\text{SNa}$ - شکسته شوند تا در آب حل شوند و پس از عمل رنگری دوباره بر اثر اکسایش در مجاورت با هوا، گروه‌های سولفیدی به هم اتصال پیدا می‌کنند تا رنگ اصلی ظاهر شود. رنگینه‌های گوگردی قیمت پایینی داشته و کاربرد آنها از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است. این رنگینه‌ها بیشتر در رنگری کاغذ، پنبه، چوب، چرم و همچنین چیت سازی استفاده می‌شوند [۵].

### ۲-۱-۱ رنگینه‌های راکتیو<sup>۲</sup>

مواد رنگرای راکتیو به لحاظ ایجاد پیوند کوالانسی با عامل‌های آنیونی پشم و وزن مولکولی کم از ثبات شستشویی عالی برخوردار بوده و در عین حال فوق‌العاده شفاف هستند به همین دلیل این گروه به عروس مواد رنگرای شیمیایی مشهورند. این مواد رنگرا بر حسب اینکه دارای چه تعداد عامل کلر جهت ایجاد پیوند کوالانسی با گروه‌های فعال روی الیاف باشند به سه گروه طبقه‌بندی می‌شوند، که عبارتند از سه کلره، دو کلره و یک کلره. محدودیت عمده مواد رنگرای راکتیو این است که همواره بخش قابل ملاحظه‌ای از مواد رنگرا در داخل لیف باقی می‌ماند و این موضوع بالاخص در مورد رنگ‌های تیره از شدت بیشتری برخوردار است. رنگینه‌های واکنش پذیر (راکتیو)، به عنوان جوهر صنایع چاپ منسوجات مخصوصاً پنبه استفاده می‌شوند [۵].

<sup>1</sup> Sulfur Dyes

<sup>2</sup> Reactive Dyes

### ۳-۱-۱ رنگینه‌های آزویی<sup>۱</sup>

در شیمی به ترکیب‌هایی ترکیب‌های آزو گفته می‌شود که دارای شکل مولکولی  $R-N=N-R'$  باشند؛ که در آن  $R$  و  $R'$  هر کدام می‌توانند آروماتیک یا آلیفاتیک باشند. گروه  $N=N$  گروه عاملی آزو یا دی‌ایمید نامیده می‌شود. بنابراین در این رنگ‌ها گروه کروموفری، گروه آزو -  $N=N$  - بوده که این گروه می‌تواند دو قسمت آلی آروماتیک رنگ را به هم وصل کند. این رنگ‌ها براساس تعداد گروه‌های کروموفری آزو به زیر دسته‌های مونو آزو، دی آزو و پلی آزو طبقه‌بندی می‌شوند. کاربرد اصلی این رنگینه‌ها در رنگرزی و چاپ الیاف سلولزی به ویژه پنبه است. این دسته از رنگ‌ها بزرگ‌ترین گروه رنگ‌ها را تشکیل می‌دهند و بیشترین تنوع رنگی را در محدوده زرد تا سیاه را در بر می‌گیرد [۷].

### ۴-۱-۱ رنگینه‌های مستقیم<sup>۲</sup>

این دسته از رنگ‌ها شامل گروه‌های قطبی می‌باشند که به وسیله این گروه‌ها مستقیماً با الیاف پیوند برقرار می‌کنند. در این روش الیاف در حمام رنگ قرار داده می‌شوند و معمولاً به حمام رنگ اسید یا الکترولیت اضافه می‌شود تا دافعه بین گروه‌های قطبی روی الیاف و رنگ را به حداقل برساند. این رنگینه‌ها نیازی به دنداننده نداشته و بیشتر در کالاهایی به غیر از مصنوعات نساجی که عمدتاً کاغذ و چرم هستند به کار می‌رود. درحقیقت رنگینه‌های مستقیم از طریق فرآیندهای دی آزودار شدن، موجب بهبود رنگ منسوجات می‌شوند. سایر رنگینه‌های مستقیم بخصوص پس از آماده‌سازی بر روی فیبر همراه با نمک فلزات مخصوصاً نمک‌های مس و کروم استفاده می‌شود. این رنگ‌ها عمدتاً به دو دسته اسیدی و بازی تقسیم می‌شوند:

#### ۱-۴-۱-۱ رنگینه‌های مستقیم اسیدی (رنگینه‌های آنیونی)<sup>۳</sup>

این رنگینه‌ها، در مولکول خود گروه‌های سولفونیک اسید و کربوکسیل و فنولی دارند و از نظر ساختمان شیمیایی شامل ترکیبات آزو، آنتراکینونی، زانتین، کتون، ایمین، نیترو و نیتروزو و تری فنیل متان می‌باشند و در رنگرزی پشم، ابریشم و الیاف پروتئینی، پلی آمیدی و همچنین آکرلیک، کاغذ، چرم، صنایع غذایی و مواد آرایشی کاربرد فراوانی دارند. مقاومت این گونه رنگ‌ها بسیار متفاوت است و بیشتر به ساختمان شیمیایی بستگی دارد و اکثراً رنگ‌های روشنی را ایجاد می‌نمایند [۷]. از این رنگ‌ها می‌توان به نارنجی متیل و پیکریک اسید اشاره نمود.

<sup>1</sup> Azoic Dyes

<sup>2</sup> Direct Dyes

<sup>3</sup> Acid Dyes

### ۱-۴-۲ رنگینه‌های مستقیم بازی (رنگینه‌های کاتیونی)<sup>۱</sup>

این رنگینه‌ها شفاف بوده و فرم کاتیونی دارند و کروموفوری آنها به قسمت کاتیونی مولکول رنگ مربوط می‌شود. درحقیقت این رنگینه‌ها با حل شدن در آب، کاتیون‌های رنگی تولید می‌کنند. سبز مالاشیت و بنفش کریستال از جمله این رنگ‌ها می‌باشند و اکثراً به دسته شیمیایی تری آریل متان تعلق دارند. کاربرد آنها بیشتر در رنگرزی ابریشم، پشم، پنبه‌های حاوی دندان‌های تانین، پلی استر، نایلون مشاهده شده است. همچنین از رنگینه‌های کاتیونی که فعالیت بیولوژیکی دارند در داروسازی استفاده می‌شود. این رنگ‌ها در مقابل نور چندان پایدار نیستند.

### ۱-۵-۱ رنگینه‌های پخش شونده یا دیسپرس<sup>۲</sup>

این رنگینه‌ها فاقد گروه‌های قطبی اند، بنابراین در آب نامحلول اند. در تمام آنها گروه‌های آمینی یا آمینوی استخلاف شده وجود دارد. در محیط‌های آبی و حمام‌های رنگرزی، این رنگ‌ها بصورت آسیاب شده و پودرنرم همراه با مواد پخش کننده که اغلب ترکیبات فنلی بوده و موجب حل شدن این رنگینه می‌شود، بکار می‌روند. رنگ‌های این گروه از نظر ساختمان شیمیایی بیشتر شامل گروه‌های آزو، آنتراکینونی و نیترو آریل آمین می‌باشند و در رنگرزی الیاف سنتزی مانند نایلون، پلی استر، سلولز استات و الیاف آکرلیک استفاده می‌شود.

### ۱-۶-۱ رنگینه‌های حلال<sup>۳</sup>

از آنجا که این رنگینه‌ها فاقد گروه‌های قطبی مانند کربوکسیلیک اسید، سولفونیک اسید و نمک آمونیوم نوع چهارم اند، بنابراین در آب حل نمی‌شوند. برای انحلال این رنگ‌ها از حلال‌های دیگر آلی نظیر الکل‌ها، روغن‌ها، چربی‌ها و استرها استفاده می‌شود. این رنگینه‌ها بیشتر در رنگرزی پلی‌استرها و محلول آنها در روغن‌های جلادهنده، لاک الکل‌ها، مرکب‌های چاپ کاربرد دارند [۸].

### ۱-۷-۱ رنگینه‌های خمی<sup>۴</sup>

این رنگینه‌ها در آب نامحلول اند. اصولاً با استفاده از یک کاهنده نظیر سدیم هیدرو سولفیت، رنگینه احیا شده و به فرم محلول در آب تبدیل می‌شود. فرم کاهیده این رنگینه ممکن است بی رنگ باشد، در اینصورت فرم لوکو<sup>۵</sup> نامیده می‌شود. از

<sup>1</sup> Cationic (Basic) Dyes

<sup>2</sup> Disperse Dyes

<sup>3</sup> Solvent Dyes

<sup>4</sup> Vat Dyes

<sup>5</sup> Loco