

حذف فلز روی از محلول های آبی با استفاده از نانو ذرات دی اکسید منگنز

مهدی حسینی فرد^{*۱}

hosseini_mehdi88@yahoo.com

هادی قربانی^۲

تاریخ پذیرش: ۹۵/۷/۷

تاریخ دریافت: ۹۵/۴/۱۵

چکیده

زمینه و هدف: آلودگی آب به فلزات سنگین یکی از معضلات مهم زیست محیطی است. هدف از این پژوهش بررسی میزان حذف فلز روی از محلول های آبی با استفاده از نانو ذرات دی اکسید منگنز بود.

روش بررسی: ابتدا نانو ذرات دی اکسید منگنز به روش ترسیب الکتروشیمیایی کاتدی سنتز گردید و تاثیر پارامترهای pH، زمان تماس، غلظت نانو ذرات و اثر غلظت اولیه بر فرآیند جذب روی در سیستم ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. جهت تعیین ویژگی های نانو ذرات دی اکسید منگنز، از میکروسکوپ الکترونی روبشی، دستگاه پراش پرتو ایکس و دستگاه طیف سنج مادون قرمز استفاده گردید. ایزوترم های جذب لانگمیر فرندلیچ و همچنین سینتیک های جذب فلز روی توسط جاذب نانو ذرات دی اکسید منگنز بر اساس مدل های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم بررسی شد.

یافته ها: تصاویر تولیدی با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که اندازه این ذرات ۳۰ تا ۵۰ نانومتر است. نتایج نشان داد که با افزایش pH، درصد حذف و ظرفیت جذب روی افزایش یافت و در pH ۶ به حداکثر خود یعنی ۹۰/۴ درصد رسید. افزایش زمان تماس و میزان جاذب باعث افزایش راندمان جذب شد. در بررسی ایزوترم های جذب، داده های آزمایشی مطابقت بیشتری با مدل لانگمیر نشان دادند. ظرفیت جذب لانگمیر ۲۸۵/۷۱ میلی گرم بر گرم بدست آمد. همچنین داده های بدست آمده در این تحقیق برای جاذب نشان داد که جذب روی از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می کند.

بحث و نتیجه گیری: نتایج این پژوهش نشان داد که نانو ذرات دی اکسید منگنز به عنوان جاذب جدید و مناسب توانایی بالایی در جذب فلز روی از محیط های آبی دارند.

واژه های کلیدی: روش حذف روی، محلول های آبی، سنتز الکتروشیمیایی کاتدی، نانو ذرات دی اکسید منگنز.

۱- دانشجوی دکتری مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی شاهرود^{*} (مسئول مکاتبات).

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

Removal of Zinc from Aqueous Solutions Using Manganese Dioxide Nanoparticles

Mehdi Hosseinifard ^{1*}

Ahmadreza1378@yahoo.com

Hadi Ghorbani ²

Admission Date: September 28, 2016

Date Received: July 5, 2016

Abstract

Background and Objective: Water pollution with heavy metals is one of the most important problems of environment. The objectives of this research were to synthesis Manganese dioxide nanoparticles and determining its efficiency in the removal of zinc from aqueous solutions.

Method: In order to do this manganese dioxide nanoparticles were synthesized using cathode electrochemical deposition method and the effect of pH, contact time, MnO₂ concentration and cadmium concentration on cadmium removal efficiency were investigated in a batch system. Scanning electron microscope (SEM), XRD and FT-IR were used to identify the characterization of synthesized manganese dioxide nanoparticles.

Findings: SEM results showed that the diameter of the particles was 30 to 50 nm. The other results showed that the optimum pH value for adsorption was 6. Contact time enhancement and the concentration of adsorbent are omitted because they make the efficiency boost. The adsorption capacity increased and the adsorption efficiency slightly increased with increasing concentration of zinc and reducing the concentration adsorbent. Experimental data were shown the best to follow Langmuir model. Langmuir adsorption capacity, was found to be 285/71 mgg⁻¹. The results also showed that the absorption of zinc was obeyed from pseudo-second-order kinetic model.

Discussion and Conclusion: The overall results showed that the use of manganese dioxide nanoparticles was a suitable method with high potential for removal of zinc from aqueous solutions.

Key words: ZincRemoval, Aqueous Solutions, Cathodic Electrochemical Deposition, MnO₂ Nanoparticles.

1- Ph.D. Student of Environmental Engineering, Faculty of Civil Engineering., Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran* (Corresponding Author) .

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

مقدمه

امروزه آلودگی منابع آب به فلزات سنگین تهدیدی جدی برای محیط زیست و انسان است. فلزات سنگین در سیستم های اکولوژیکی تجمع می یابند و با افزایش تدریجی غلظت آن ها باعث ایجاد آثار سوء و نامطلوب متعددی در آن سیستم ها شوند (۱). روی^۱ یکی از فلزات سنگین موجود در پساب صنایع اتومبیل سازی، لوازم الکتریکی، رنگ سازی، کشتی سازی، نساجی، کاغذ سازی، ریخته گری و غیره می باشد. این فلز در مقادیر کم به دلیل نقش آن در تولید انسولین و نیز به عنوان کاتالیزور برای بیش از ۲۰۰ آنزیم، یکی از عناصر ضروری برای بدن محسوب می شود، اما مقادیر زیاد آن سبب ایجاد عوارضی مانند دل درد، تحریک پوست، استفراغ، حالت تهوع و کم خونی می شود. فلز روی در غلظت های بالا سبب اختلال در متابولیسم پروتئین ها، آسیب به لوزالمعده و تصلب شراین می شود. سازمان بهداشت جهانی (WHO) مقدار ۵ میلی گرم بر لیتر روی را در آب آشامیدنی مجاز تعیین کرده است (۲-۴).

در حال حاضر روش های متنوعی برای حذف فلزات سنگین از آب و فاضلاب وجود دارد که از جمله می توان به روش هایی همچون فیلتراسیون، انعقاد سازی، جذب سطحی، اکسیداسیون، تبادل یونی و ترسیب اشاره نمود که از معایب این روشها انجام فرآیندهای پیش تصفیه برای حذف مواد معلق، پرهزینه و وقت گیر بودن است (۵). یکی از راه حل های اصلی برای رفع نواقص روش های متداول تصفیه، استفاده از فناوری نانو است.

ذرات نانو به دلیل داشتن اندازه های کوچک، سطح مقطع زیاد، شکل کریستالی و نظم شبکه ای منحصر به فرد و در نتیجه واکنش پذیری زیاد می توانند برای تصفیه و تبدیل آلاینده ها به مواد بی ضرر و کم ضررتر استفاده شوند (۶).

فرآیند جذب به وسیله نانو ذرات فلزی یکی از فناوری های سازگار با محیط زیست است که در سال های اخیر به عنوان عامل موثر در حذف فلزات سنگین از آب و فاضلاب مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است (۷). در سال های اخیر نانو ذرات مختلفی مانند نانو لوله های کربنی، TiO_2 ، نانو کامپوزیت

چیتوسان مگنت، مگنت، سطوح اصلاح شده $MnFe_2O_4$ ، آلومینا و غیره برای حذف فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفته اند (۸-۱۳). در پژوهشی از نانو ذرات اکسید روی در حذف فلز روی استفاده شده است. نتایج نشان داد مدل لانگمیر بهترین برازش را برای داده های آزمایشی دارد (۱۴).

مطالعات اخیر نشان می دهد که نانو ذرات دی اکسید منگنز نقش موثری در حذف فلزات سنگین از محلول های آبی با توجه به ظرفیت جذب بالا و انتخاب پذیری آن ها داشته است (۱۵ و ۱۶). در تحقیقی که به منظور جذب سرب با استفاده از ذرات دی اکسید منگنز آب دار انجام شد، نتایج نشان داد که با افزایش pH در صد حذف سرب افزایش یافته و در pH برابر ۶ به حداکثر خود می رسد (۱۷). در پژوهشی مشابه نیز از نانو ذرات دی اکسید منگنز در حذف مس از محلول های آبی استفاده شده است (۱۸).

هدف از این پژوهش سنتز نانو ذرات دی اکسید منگنز (MnO_2) به روش ترسیب الکتروشیمیایی کاتدی و تعیین اثر pH، زمان تماس، مقدار نانو ذرات و غلظت اولیه روی بر راندمان و ظرفیت جذب روی توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز از محلول های آبی بوده است.

مواد و روش ها

۱- سنتز نانو ذرات دی اکسید منگنز

در این مطالعه از روش ترسیب الکتروشیمیایی کاتدی (با تولید الکتروشیمیایی باز در سطح کاتد) برای سنتز نانو ذرات دی اکسید منگنز (MnO_2) استفاده گردید (۱۹). بدین منظور از نمک نیترات منگنز ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) ساخت شرکت مرک آلمان به با غلظت ۰/۰۵ مولار در محلول الکترولیت آب استفاده شد. فرآیند ترسیب از محلولهای نیتراتی منگنز تحت دانسیته ی جریان ۲ میلی آمپر بر سانتی متر مربع و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد در هر دو طرف کاتد ورق استیل (با مشخصات ۳۱۶L، ۱۰ سانتی متر در ۵ سانتی متر در ۰/۳ میلی

1- Zinc

2-World Health Organizationi

اثر زمان تماس بر حذف روی توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز، در زمان های ۵ تا ۱۲۰ دقیقه در pH بهینه که در آزمایش قبلی بدست آمده صورت گرفت.

به منظور تعیین میزان بهینه نانو ذرات برای حذف روی از محلول های آبی، غلظت های ۰/۱۵ تا ۰/۷۵ گرم بر لیتر در نظر گرفته شد. همچنین در این آزمایش pH برابر ۶ و زمان تماس برابر ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد.

برای تعیین اثر غلظت های مختلف روی بر فرآیند جذب، آزمایش های ناپیوسته در ظروف ۱۰۰ میلی لیتری با غلظت های ۱۰ تا ۷۵ میلی گرم بر لیتر رویدر زمان ۶۰ دقیقه و pH برابر ۶ انجام شد. میزان جاذب ۰/۵ گرم بر لیتر در نظر گرفته شد.

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

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

$R = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100$	(۱)
$q = \frac{(c_0 - c_e)v}{m}$	(۲)

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

۳- معادلات سینتیک جذب سطحی

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

(متر) تحت حالت گالوانو استات انجام شد. سپس بسترهای کاتدی که محصول هیدروکسیدی روی آن ترسیب شده بود از الکترولیت خارج و به مدت ۴۸ ساعت در دمای آزمایشگاه (۲۵ درجه سانتی گراد) خشک شدند، در ادامه رسوبات هیدروکسیدی از سطح کاتد تراش داده شد. سپس در اثر عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت، هیدروکسید ترسیب شده به دی اکسید منگنز تبدیل شد. در نهایت، نمونه اکسیدی بدست آمده برای مشخصه یابی استفاده شد. برای تعیین خصوصیات نانو ذرات دی اکسید منگنز تولیدی از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱، دستگاه پراش نگار اشعه ایکس^۲ و طیف سنج مادون قرمز^۳ استفاده گردید.

۲- آزمایش های جذب

در این پژوهش نانو ذرات دی اکسید منگنز به صورت روزانه سنتز و استفاده شد. تمام آزمایشهای جذب در سیستم ناپیوسته انجام گردید. محلول استاندارد با افزودن ۴/۵۴۷ گرم نیترات روی $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر و تولید محلول ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر تهیه شد. سپس از طریق رقیق کردن محلول استاندارد، محلول های روی با غلظت های مختلف تهیه شد. کلیه آزمایشها در دمای محیط 22 ± 2 درجه سلسیوس انجام شد. pH محلول با HCL و NaOH ۰/۱ مولار تنظیم شد. حذف روی از محلول های آبی، توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز در شرایط مختلف pH، زمان تماس، غلظت نانو ذرات و غلظت آلاینده بررسی شد.

برای بررسی اثر pH بر حذف فلز روی، محلول روی 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 ۰/۲۵ گرم بر لیتر ریخته شد. سپس هر یک از ظروف آزمایش بر روی دستگاه لرزاننده با سرعت ۱۶۰ دور در دقیقه به مدت ۱۲۰ دقیقه قرار گرفت.

1- Scanning Electron Microscopy

2- X-ray Diffraction

3- Fourier Transform Infrared

۴-۱- ایزوترم تعادلی لانگمیر^۵

ساده ترین تئوری برای جذب سطحی تک لایه ای مدل لانگمیر است که در سال ۱۹۱۶ ارائه شده است. در مدل لانگمیر فرض می شود: جذب بر روی مکان ها به صورت هموزن انجام می شود، جذب به صورت تک لایه می باشد (۲۲). مولکول ها بر روی مکان های سطحی کاملاً مشخص جذب می شوند. هر مکان تنها قادر به جذب یک مولکول جذب شونده می باشد (۲۳).

معادله لانگمیر مطابق معادله (۷) به صورت زیر بیان می شود:

$$q_e = \frac{bq_m c_e}{1 + bc_e} \quad (۷)$$

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

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{c_e}{q_m} \quad (۸)$$

که در این رابطه C_e غلظت تعادلی محلول بر حسب میلی گرم در لیتر، q_e ظرفیت جذب در حالت تعادل 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 که با رسم نمودار C_e/q_e در مقابل C_e به دست می آیند (شکل ۱۰).

۴-۲- ایزوترم تعادلی فرنرندلیچ^۶

در مدل فرنرندلیچ 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 (۲۲ و ۲۳).

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

$$q_e = k_f c_e^{\frac{1}{n}} \quad (۹)$$

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

ماده جاذب بستگی دارد که مکانیزم جذب را تحت تاثیر قرار می دهد.

۳-۱- معادله سینتیک شبه مرتبه اول^۱

در معادله سینتیک شبه مرتبه اول، سرعت جذب مطابق معادله (۳) متناسب با سایت های خالی است (۲۰).

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

با گرفتن لگاریتم از معادله (۳) معادله شبه مرتبه اول که به معادله لاگرگرن^۲ نیز معروف است ایجاد می شود.

$$(q_e - q_t) = \text{Log} q_e - \frac{k_1 t}{2/303} \quad (۴)$$

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

۳-۲- معادله سینتیک شبه مرتبه دوم^۳

در معادله سینتیک شبه مرتبه دوم، میزان سرعت جذب مطابق معادله (۵) متناسب با مجذور سایت های خالی است (۲۱).

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

با گرفتن لگاریتم از معادله (۵) معادله شبه مرتبه دوم (هو^۴) ایجاد می شود.

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

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

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.

5-Langmuir isotherm
6- Freundlich isotherm

1- pseudo-first-order kinetic equation
2- Lagergren
3- pseudo-second-order kinetic equation
4-Ho

گفت که دی اکسید منگنز تهیه شده در این روش دارای دو فاز غالب α و γ می باشد (۲۶ و ۲۷). برای شناسایی بهتر محصولات سنتزی و تایید نتایج حاصل از XRD، از نمونه‌های سنتزی در محدوده‌ی ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm^{-1} طیف FT-IR گرفته شد. نمودار (۲) طیف FT-IR مربوط به نانو ذرات دی اکسید منگنز را نشان می دهد. نکات مهم موجود در این طیف عبارتند از اینکه، پیک‌های مشاهده شده در ۳۴۶۰-۳۴۴۵ cm^{-1} و ۱۶۴۰-۱۶۳۰ cm^{-1} وجود آب سطحی در این نمونه‌ها را تایید می کند. عدم وجود پیک‌های مربوط به ارتعاشات گروه نیترات در محدوده ۱۳۹۰-۱۳۸۵ cm^{-1} حاکی از خارج شدن کامل نیترات در اثر عملیات حرارتی است. پیک‌های مشاهده شده در ۱۵۲۰-۱۵۳۰ cm^{-1} و ۱۳۹۵-۱۴۱۰ cm^{-1} مربوط به گروه کربنات است که احتمالاً از طریق هوا توسط نمونه‌ها (واکنش هیدروکسید با CO_2 هوا) جذب شده اند. پیک‌های مشاهده شده در ۵۶۰-۵۸۰ cm^{-1} به مد ارتعاشی Mn-O-Mn مربوط بوده و تاییدی بر اکسید بودن این نمونه‌ها است (۲۸).

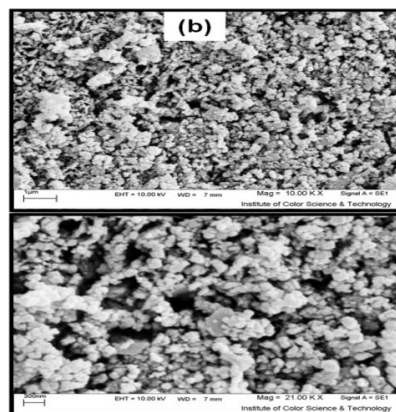
$$\text{Log}q_e = \text{Log}k_f + \frac{1}{n} \text{Log}c_e \quad (10)$$

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

نتایج و بحث

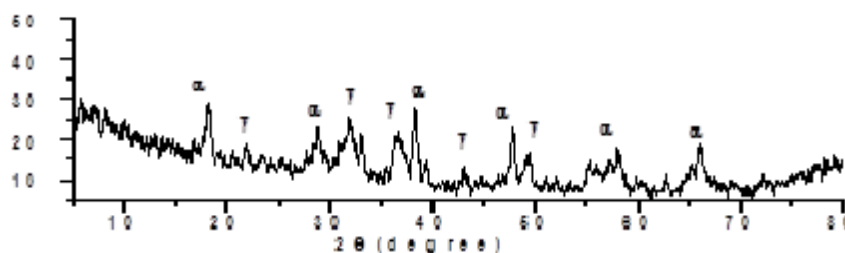
۱- ویژگی های نانو ذرات دی اکسید منگنز

شکل (۱) تصویر نانو ذرات مورد استفاده توسط دستگاه SEM را نشان می دهد. این شکل نشان می دهد، نانو ذرات دی اکسید منگنز شکل نانو ذره‌ای دارد که حالت تجمعی داشته و کاملاً بهم چسبیده هستند. اندازه نانو ذرات مشاهده شده در محدوده‌ی ۳۰ تا ۵۰ نانومتر می باشد. نمودار (۱) الگوی XRD را نشان می دهد. پیک های مشاهده شده در این طیف ها ، با فاز α و γ دی اکسید منگنز مطابقت دارد. در الگوی XRD هیچ گونه پیکی مربوط به هیدروکسید یا نیترات درج شده دیده نمی شوند که بیانگر حذف کامل آب ساختاری و یون های نیترات در طول عملیات حرارتی است. به طور کلی می توان



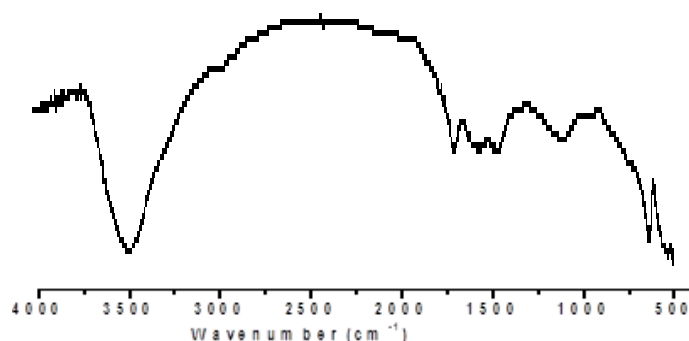
شکل ۱- تصویر SEM از نانو ذرات دی اکسید منگنز سنتز شده

Figure. 1. SEM images of the prepared MnO_2 .



نمودار ۱- الگوی XRD نانو ذرات دی اکسید منگنز سنتز شده

Diagram 1. XRD pattern of the prepared MnO_2 .



نمودار ۲- طیف FT-IR نانو ذرات دی اکسید منگنز سنتز شده

Diagram2. FT-IR spectrum of the prepared MnO₂ nanoparticles

جدول ۱- شاخص های آماری مربوط به متغیرهای مورد بررسی

Table 1. Statistical indices of understudied variables

متغیر	نوع متغیر	میانگین	انحراف معیار	ضریب تغییرات
تعداد بازدید سالانه هر شخص	گسسته	۲۹/۲۷	۹/۲۶	۰/۳۱
هزینه بازدید برای هر نفر (هزار ریال)	پیوسته	۵۹/۰۳	۵۳/۴	۰/۹۰
سن (سال)	پیوسته	۳۷/۳۰	۱۰/۴۱	۰/۲۷
تحصیلات (سال)	گسسته	۱۲/۵۰	۲/۴۲	۰/۱۹
درآمد (میلیون ریال)	پیوسته	۱۶/۷	۳/۹۷	۰/۶۰
تعداد افراد حاضر در بازدید (نفر)	گسسته	۵/۹۴	۳/۳۰	۰/۵۵

مأخذ: یافته های تحقیق

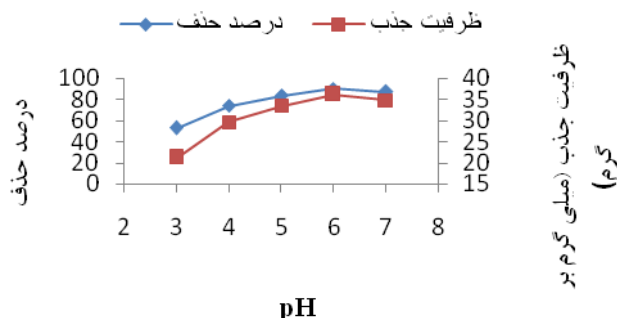
افزایش یافته و به حداکثر خود یعنی به ترتیب ۹۰/۴ درصد و ۳۶/۱۶ میلی گرم بر گرم رسید. بنابراین حداقل راندمان حذف در pH برابر ۳ و حداکثر راندمان در pH برابر ۶ اتفاق می افتد. زیرا در pH های پایین تری و نهایی هیدروژن به عنوان رقیب کاتیون ها در جذب سطحی ظاهر می شوند (۲۹). در pH های بالاتر از ۶ به دلیل تراکم یون های OH⁻، رسوب یون های فلزی به صورت هیدروکسید مشاهده و سبب کاهش درصد جذب می شود. در پژوهشی از نانو ذرات مگنت اصلاح شده با پلیمر در حذف یون روی استفاده شد. pH بهینه حذف روی توسط این نانو ذرات ۵/۵ بدست آمد (۳۰). در تحقیقی دیگر از رزین پوششی نانو ذرات دی اکسید منگنز در حذف کادمیم و سرب استفاده کردند. نتایج نشان داد که بیشترین درصد حذف در pH بین ۵ تا ۶ رخ داده است (۳۱).

۲- تاثیر عوامل مختلف بر راندمان حذف روی توسط نانو

ذرات دی اکسید منگنز

۳-۱- اثر pH بر راندمان حذف روی

تاثیر pH محلول آبی بر کارایی حذف روی 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 جذب ۰/۲۵ گرم بر لیتر انجام گرفت. نمودار (۳) اثر pH های مختلف را در حذف روی نشان می دهد. نتایج این شکل نشان می دهد که نانو ذرات دی اکسید منگنز در pH های پایین کارایی کمتری در پالایش روی دارند. حداقل درصد حذف روی در pH برابر ۳ یعنی ۵۳/۲ درصد اتفاق افتاده است که در این pH ظرفیت جذب برابر با ۲۱/۲۸ میلی گرم بر گرم بود. با افزایش pH از ۳ تا ۶ میزان درصد حذف و ظرفیت جذب روی

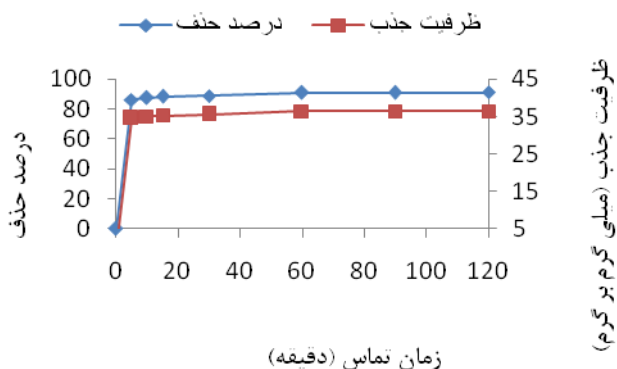


نمودار ۳- اثر pH محیط آبی بر راندمان حذف و ظرفیت جذب روی توسط ذرات دی اکسید منگنز
Diagram 3- Effect of pH on the removal efficiency and adsorption capacity of zinc removal by MnO₂ nanoparticles.

۳-۲- اثر زمان تماس بر راندمان حذف روی

کوتاه نیز مقادیر بالایی از فلز توسط جاذب، جذب شده است به طوری که بخش قابل توجهی از جذب یعنی حدود ۸۸ درصد جذب، در ۱۵ دقیقه اول مرحله جذب بوده است. به طور کلی با افزایش زمان واکنش، زمان تماس میان یون های آلاینده و نانو ذرات افزایش یافته و یون ها زمان بیشتری را برای اتصال مکان های جذب موجود بر سطوح ذرات دارند. 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 (۲۹). در پژوهشی مشابه با استفاده از نانو ذرات مگنت زمان تعادل برای فلز روی را ۴۵ دقیقه بدست آوردند (۳۰).

تاثیر زمان تماس واکنش بر کارایی حذف روی توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز با تغییر در زمان تماس از ۰ تا ۱۲۰ دقیقه در محلولی با pH برابر ۶، غلظت اولیه آلاینده ۱۰ میلی گرم بر لیتر و مقدار جاذب ۰/۲۵ گرم بر لیتر انجام گرفت. نمودار (۴) نمودار حذف روی در بازه های زمانی معین توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز را نشان می دهد. نتایج حاصل نشان داد که با افزایش زمان تماس، درصد جذب روی افزایش می یابد. این روند ادامه دارد تا در زمان ۶۰ دقیقه به زمان تعادل می رسد. در این زمان راندمان حذف روی به ۹۱ درصد رسید. بعد از این مدت سرعت جذب کاهش یافته و منتهی به یک منحنی صاف و ممتد می گردد. این شکل نشان می دهد که در زمان های

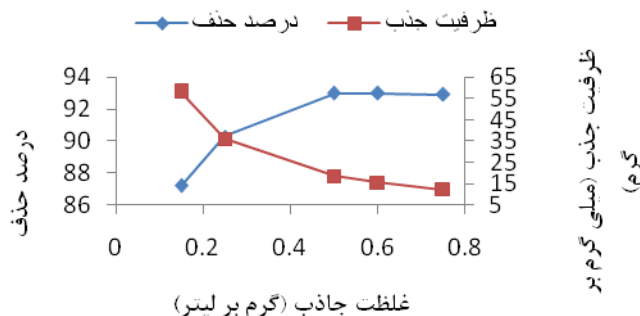


نمودار ۴- تاثیر زمان های مختلف بر راندمان حذف و ظرفیت جذب روی توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز
Diagram 4. The influence of different times on the removal efficiency and the capacity of zinc adsorption by MnO₂ nanoparticles.

۳-۳- تاثیر میزان جاذب بر راندمان حذف روی

مقدار فلز جذب شده می شود. به عبارت دیگر افزایش کارایی حذف روی با افزایش میزان نانو ذرات به این دلیل است که با افزایش میزان نانو ذرات، میزان سطح ویژه افزایش یافته که در نتیجه منجر به افزایش مکان های تبادل موجود بر سطوح نانو ذرات می شود (۳۲). 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 (۳۳). در پژوهشی که به منظور حذف مس از محلول های آبی با استفاده از نانو ذرات دی اکسید منگنز انجام شد، نتایج نشان داد که با افزایش میزان جاذب راندمان حذف افزایش می یابد و غلظت بهینه جذب ۰/۵ گرم بر لیتر تعیین شد (۱۸). در تحقیقی دیگر از نانو ذرات دی اکسید منگنز در حذف سرب استفاده گردید که نتایج نشان داد که با افزایش میزان جاذب در صد حذف سرب افزایش یافته و میزان بهینه جاذب برای سرب ۲ میلی گرم بر لیتر می باشد (۳۴).

مقدار جاذب پارامتری مهم، در تعیین ظرفیت جذب فلز با جاذب است. برای بررسی تاثیر میزان جاذب بر روی کارایی حذف روی توسط نانو ذرات اکسید منگنز، با تغییر در میزان نانو ذرات از ۰/۱۵ تا ۰/۷۵ گرم بر لیتر در محلولی با pH برابر با ۶، غلظت اولیه آلاینده ۱۰ میلی گرم بر لیتر و طی مدت ۶۰ دقیقه انجام گرفت. نمودار (۵) تاثیر مقدار جاذب بر درصد حذف و ظرفیت جذب یون های روی توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز را نشان می دهد. همان طور که ملاحظه می شود، با افزایش مقدار جاذب از ۰/۱۵ تا ۰/۶۴ گرم بر لیتر، درصد حذف یون های فلزی روی از ۸۷/۲ به ۹۳ درصد افزایش و ظرفیت جذب از ۵۸/۱۳ به ۱۲/۳۸ میلی گرم بر گرم کاهش می یابد. با افزایش میزان جاذب از ۰/۲۵ تا ۰/۷۵ گرم بر لیتر تغییری در راندمان و ظرفیت جذب روی مشاهده نگردید. بنابراین غلظت ۰/۵ گرم بر لیتر به عنوان غلظت بهینه جاذب برای جذب روی انتخاب گردید. با افزایش مقدار جاذب، شمار مکان های جذب در دسترس برای فلز روی افزایش می یابد که منجر به افزایش



نمودار ۵- تاثیر میزان جاذب بر راندمان حذف و ظرفیت جذب روی توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز

Diagram 5. The effect of adsorbent amount on the removal efficiency and zinc adsorption capacity by MnO_2 nanoparticles

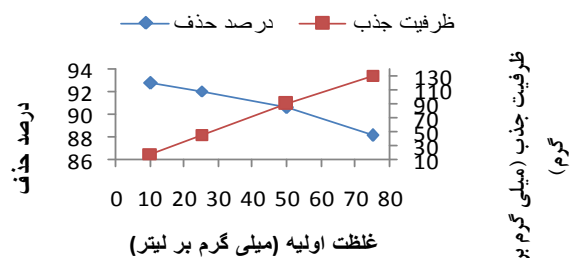
۳-۴- اثر غلظت اولیه بر راندمان حذف روی

توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود، با افزایش غلظت اولیه روی، ظرفیت جذب روی توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز از ۱۸/۵۶ تا ۱۳۲/۱۲ میلی گرم بر گرم افزایش می یابد ولی راندمان حذف از ۹۲/۸ به ۸۸/۱ درصد کاهش پیدا می کند. در غلظت پایین روی،

تاثیر غلظت اولیه آلاینده بر کارایی حذف روی توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز با تغییر در غلظت آلاینده در مقادیر ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۷۵ میلی گرم بر لیتر در محلولی با pH برابر ۶، میزان نانو ذرات ۰/۵ گرم بر لیتر و طی مدت ۶۰ دقیقه انجام گرفت. نمودار (۶) اثر غلظت های مختلف روی بر کارایی حذف آنرا

جذب کاهش یافته است (۳۵). در پژوهشی با استفاده از نانو ذرات دی اکسید منگنز در حذف مس چنین نتایج مشابهی را بدست آوردند (۳۶). در پژوهشی دیگر از نانو ذرات دی اکسید منگنز در حذف سرب استفاده کردند. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه راندمان حذف کاهش ولی ظرفیت جذب افزایش می یابد (۳۷).

سطح ویژه و مکان های جذب جاذب بیشتر بوده و یون های روی قادرند با موقعیت های جذب موجود بر سطح جاذب بر هم کنش 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

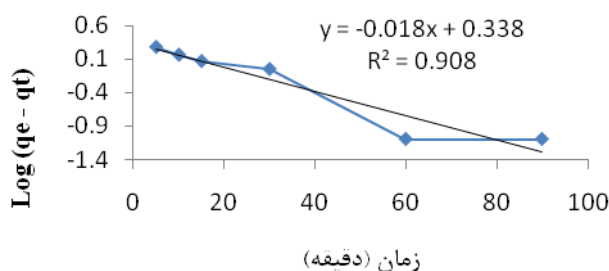


نمودار ۶- تاثیر غلظت اولیه بر راندمان حذف و ظرفیت جذب روی توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز

Diagram 6. The effect of initial concentration on the removal efficiency and zinc adsorption capacity by MnO_2 nanoparticles

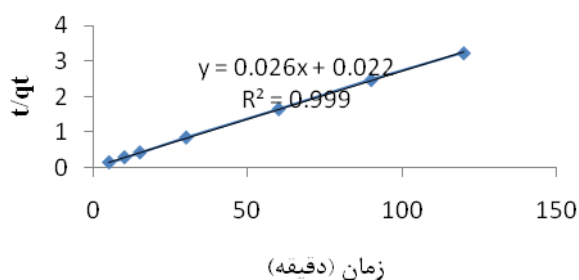
قابلیت بیشتری در مقایسه با مدل شبه مرتبه اول، در برازش داده های مربوط به حذف روی از محلول های آبی دارد (نمودارهای ۷ و ۸). در پژوهشی با استفاده از نانو ذرات اکسید روی نشان دادند که داده های آزمایشی یون روی مطابقت بیشتری با سینتیک شبه مرتبه دوم دارند (۱۴). در تحقیقی از نانو ذرات دی اکسید منگنز عامل دار شده با نانو لوله های چند جداره کربنی برای حذف کادمیم استفاده کردند. مطالعات سینتیک جذب نیز نشان داد جذب کادمیم روی نانو ذرات دی اکسید منگنز از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می کند (۳۸).

سرعت واکنش در هر لحظه از زمان، تابع غلظت یون فلزی در آن لحظه است. چون غلظت یون فلزی با زمان تغییر می کند، پس سرعت واکنش با زمان تغییر می کند. بسیاری از پدیده های جذب با جاذب های مختلف به زمان وابسته است. برای درک دینامیک واکنش و پیش بینی وضعیت جذب با زمان، اطلاع از سینتیک فرآیندها بسیار مهم می باشد. نتایج حاصل از آزمایش های سینتیک جذب روی از محلول های آبی توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز با استفاده از مدل های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم در جدول (۲) نشان داده شده است. همان گونه که در این جداول آمده است، ضریب همبستگی (R^2) در مدل شبه مرتبه دوم بالاتر از مدل شبه مرتبه اول بوده است که نشان می دهد مدل شبه مرتبه دوم



نمودار ۷- نمودار سینتیک شبه مرتبه اول جذب روی توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز

Diagram 7. The kinetics graph of Pseudo-first-order model of zinc



نمودار ۸- نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم جذب روی توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز

Diagram 8. The kinetics graph of Pseudo-second-order model of zinc

جدول ۲- پارامترهای بدست آمده مدل شبه مرتبه اول و دوم روی

Table 2. Parameters obtained from the pseudo-first order and pseudo-second order model of zinc

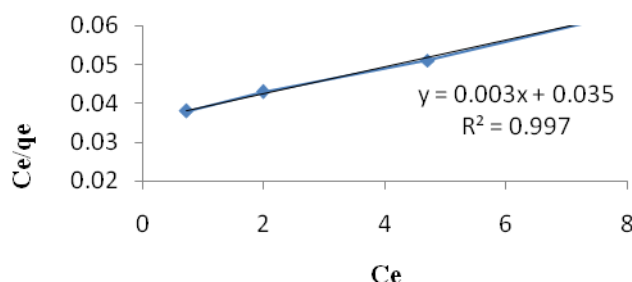
معادله مدل شبه مرتبه اول	R^2	K_1	$q_e(\text{mg/g})$
$y = -0.018x + 0.338$	۰.۹۰۸۸/۰	۰.۴۱/۰	۱۸۰/۲
معادله مدل شبه مرتبه دوم	R^2	K_2	$q_e(\text{mg/g})$
$y = 0.026x + 0.022$	۰.۹۹۹۸/۰	۰.۳۲/۰	۱۷۴/۳۷

۴-۴- ایزوترم های جذب روی

۲۸۵/۷۱ میلی گرم بر گرم بدست آمد. جاذب هایی که ظرفیت جذب سطحی بیشتری را داشته باشند، بیانگر آن هستند که برای مقدار معینی جذب سطحی نیاز به دوز کمتری جاذب دارد که این خود مزیتی به شمار می رود. در پژوهشی از رزین پوششی نانو ذرات دی اکسید منگنز در حذف کادمیم و سرب استفاده شده است. در بررسی های ایزوترم جذب نتایج از مدل لانگمیر پیروی کردند و حداکثر ظرفیت جذب سرب و کادمیم به ترتیب ۸۰/۶۴ و ۲۱/۴۵ میلی گرم بر گرم تعیین شد (۳۱). در پژوهشی مشابه از نانو ذرات مگنت استفاده شده است. داده های آزمایشی از مدل لانگمیر تبعیت کردند و ماکزیمم ظرفیت

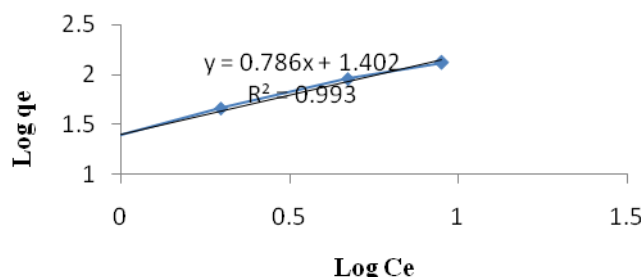
ایزوترم ها رابطه بین غلظت ماده جذب شونده در محلول و میزان ماده جذب شده بر روی جاذب را در دمای ثابت نشان می دهند (۲۱ و ۲۲). در نمودارهای (۹ و ۱۰) ایزوترم های جذب لانگمیر و فرنلیدج نشان داده شده اند. پارامترهای مربوط به این ایزوترم ها در جدول (۳) آمده است. در نمودارهای مذکور مقادیر بالای R^2 (ضریب همبستگی) نشان می دهد که داده های آزمایشی از هر دو رابطه لانگمیر و فرنلیدج تبعیت می کنند. اما مدل لانگمیر با توجه به مقادیر بالاتر R^2 برازشی بهتر بر داده های آزمایشی دارد. هر چه مقدار R^2 به یک نزدیک تر باشد، نشان دهنده آن است که مکانیسم جذب از مدل مزبور بیشتر پیروی می کند. بیشترین ظرفیت جذب لانگمیر (q_m)

جذب فلز روی برای این نانو ذرات ۴۳/۴ میلی گرم بر گرم بدست آمد (۳۰).



شکل ۹- نمودار ایزوترم لانگمیر جذب روی توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز

Diagram 9. The Langmuir isotherm graph of zinc adsorption by MnO_2



نمودار ۱۰- نمودار ایزوترم فرندلیچ جذب روی توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز

Diagram 10. The Freundlich isotherm graph of zinc adsorption by MnO_2

جدول ۳- ضرایب معادله لانگمیر و فرندلیچ برای ایزوترم جذب روی

Table 3. The co-efficiencies Langmuir and Freundlich equations for zinc ion adsorption isotherm

معادله لانگمیر	R^2	$b(l/mg)$	$q_m(mg/g)$
$y=0.0035x+0.0355$	۹۹۷۴/۰	۰۹۸/۰	۷۱/۲۸۵
معادله فرندلیچ	R^2	n	k_f
$y=0.7861x+1.4028$	۹۹۳۱/۰	۲۷۲/۱	۲۸۱/۲۵

نتیجه گیری

لانگمیر نسبت به فرندلیچ برازش بهتری بر داده های آزمایشی داشت. نتایج این مطالعه نشان داد که استفاده از نانو ذرات دی اکسید منگنز به عنوان یک روش مناسب با پتانسیل بالادرحذف روی از محلول های آبی می باشد.

تشکر و قدردانی

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

در این پژوهش نانو ذرات دی اکسید منگنز به روش ترسیب الکتروشیمیایی کاتدی سنتز گردید و سپس عملکرد آن در حذف فلزروی از محلول های آبی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده از این پژوهش حاکی از آن است که نانو ذرات دی اکسید منگنز در pH برابر ۶ و در زمان یک ساعت، روی را به طور موثری از آب حذف می نماید. با افزایش غلظت روی در محلول و کاهش میزان جذب، درصد حذف روی کاهش می یابد. مدل سینتیک شبه مرتبه دوم در مقایسه با مدل شبه مرتبه اول، بیشترین قابلیت را در برازش داده های حذف روی داشت. همچنین در بررسی های ایزوترم های جذب، ایزوترم

Reference

- of pentachlorophenol adsorption from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes, *Water, Air, and Soil Pollution* 210, 101–111.
9. J. Senthilnathan, Ligy Philip.(2010). Removal of mixed pesticides from drinking water system using surfactant assisted Nano-TiO₂, *Water, Air, and Soil Pollution* 210, 143–154.
 10. X. Liu, Q. Hu, Z. fang, X. Zhang, B. Zhang. (2009). Magnetic chitosan nanocomposites: a useful recyclable tool for heavy metal ion removal, *Langmuir* 25, 3–8.
 11. J. F. Liu, Z. S. Zhao, G.B. Jiang.(2007).Coating Fe₂O₄ magnetic nanoparticles with humic acid for high efficient removal of heavy metals in water, *Environmental Science and Technology* 42, 6949–6954.
 12. J. Hu, M.C. Irene, G. Chen(2005).Fast removal and recovery of Cr(VI) using surface-modified jacobsite (MnFe₂O₄) nanoparticles, *Langmuir* 21, 11173–11179.
 13. A. Rahmani, H. Zavvar Mousavi, M. Fazli. (2010)Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals, *Desalination* 253, 94–100.
 14. T. Sheela, Y. Arthoba Nayaka *, R. Viswanatha, S. Basavanna, T.G. Venkatesha (2012).Kinetics and thermodynamics studies on the adsorption of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) from aqueous solution using zinc oxide nanoparticles. *Powder Technology* 217, 163–170.
 15. Zaman M.I. , Mustafa S. , Khan S. , Xing B. , (2009). “Effect of phosphate complexation on Cd²⁺ sorption by manganese dioxide (~-MnO₂) ”, *J. Colloid Interface Sci.* 330, 9-19.
 1. Sobhi, N., (1998). “Removal of heavy metals from industrial wastewater by ash (dissertation)”.Tehran: Tarbiat Modarres University; (In Persian).
 2. Kumar, Y.P., King, P., and Prasad, V.S.R.K. (2006). “Removal of copper from aqueous solution using *Ulva fasciata* sp.—a marine green algae.” *J. Hazard. Mater.* 137, 367-373.
 3. Huang, G.L., Zhang, H.Y., Shi, J.X. and Langrish, T.A.G. (2009). “Adsorption of chromium(VI) from aqueous solutions using cross-linked magnetic chitosan beads.” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 2646-2651.
 4. Sahu, R.C., Patel, R., and Ray, B.C. (2011). “Adsorption of Zn (II) on activated red mud: Neutralized by CO₂.” *Desalination*, 266 (1-3), 93-97.
 5. O’Connell, D. W., Birkinshaw, C., and O’Dwyer, T. F. (2008). “Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose”. *J. Bioresource Technol.*, 99(15), 6709-6724.
 6. Samadi MT, Saghi MH, Ghadiri K, Hadi M,Beikmohammadi M.(2010). “Performance of simple nano zeolite Y and modified nano zeolite Y in phosphor removal from aquesolutions”.*Iranian Journal of Health and Environment.* 2010;3(1):27-36 (In Persian).
 7. Chen, J.H., Wang, Y.J., Cui, Y.X., Wang, S.Q., and Chen, Y.C. (2010). “Adsorption and desorption of Cu (II), Zn (II), Pb (II), and Cd (II) on the soils amended with nanoscale hydroxyapatite.” *J. of Environmental Progress and Sustainable Energy*, 29(2), 233-241.
 8. M. A. Salam, R. C. Burk.(2010). Thermodynamics and kinetics studies

23. 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.
24. Langmuir, I. (1916). "The constitution and fundamental properties of solids and liquids". Part. 1. Solids, *J. of Am. Chem. Soc.*, 38, 2221-2295.
25. Freundlich, H.M.F.(1906). "Over the adsorption in solution". *J. of Phys. Chem.*, 57, 385-470.
26. Bystrom, A.M. (1949). *Acta Chem. Scand.* 3 , 163.
27. Zwicker, W.K., et al. (1962). *Am. Mineral* 47 , 246.
28. Ananth, M.V., Pethkar, S., Dakshinamurthi, K. (1998). *J. Power Sour.* 75, 278e282.
29. Donglin Zhao , Xin Yang, Hui Zhang , Changlun Chen , Xiangke Wang .(2010). "Effect of environmental conditions on Pb(II) adsorption on-MnO₂". *Chemical Engineering Journal*, 164, 49-55.
30. F. Ge, M. M. Li, H. Ye, B. X. Zhao.(2012). Effective removal of heavy metal ions Cd²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles. *J. of Hazardous Materials* 211– 212, 366–372.
31. Lijing Dong, Zhiliang Zhu, Hongmei Ma, Yanling Qiu, Jianfu Zhao.(2010)"Simultaneous adsorption of lead and cadmium on MnO₂-loaded resin". *Journal of Environmental science*, 22(2), 225-229.
32. Donghee, P., Lim, S.R., Yun, Y.S., and Park, J.M.. (2008). "Development of a new Cr(VI) biosorbent from agricultural
16. Su Q. , Pan B. , Wan S. , Zhang W. , Lv L. , (2010). "Use of hydrous manganese dioxide as a potential sorbent for selective removal of lead, cadmium, and zinc ions from water". *J. Colloid Interface Sci.* 349, 607–612.
17. Meng Xu, Hongjie Wang, Di Lei, Dan Qu, Yujia Zhai, Yili Wang.(2013). "Removal of Pb(II) from aqueous solution by hydrous manganese dioxide: Adsorption behavior and mechanism". *Journal of Environmental Sciences*, 25(3) 479– 486.
18. M. Hosseini-fard, H. Ghorbani, M. Aghazadeh, M. Hosseini-fard. (2016). The syntheses of Manganese Dioxide Nano-particles (MnO₂) and its Efficiency on Copper Removal from Aqueous Solutions. *J. of Water & Wastewater (Ab va Fazilab)*, Vol. 27, No.3 (103).(In Persian).
19. M. Aghazadeh, M. Hosseini-fard .(2013). "Electrochemical preparation of ZrO₂ nanopowder: Impact of the pulse current on the crystal structure, composition and morphology". *Ceramics International*, Volume 39, Issue 4, Pages 4427-4435.
20. Lagergren, S.(1898). "Absolute theory of so called adsorption of soluble substances". *Handlinger.* 24(4):1-39.
21. Ho YS, Wase DAJ, Forster CF.(1996). "Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat". *Environmental Technology.* 17(1):71-77.
22. 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. 3913-3922, August.

- copper and lead ions onto graphene nanosheet/d-MnO₂". *Materials Chemistry and Physics*, 136:538e544.
37. M. Hosseinifard, H. Ghorbani, M. Aghazadeh, M. Hosseinifard. (2016) Removal of lead from Aqueous Solutions Using Manganese Dioxide Nanoparticles Synthesized by Electrochemical Method. *J. of Environmental Sciences*, Vol. 13, No.4. (In Persian)
38. Chao Luo, Rongyan Wei, Dan Guo, Shengfang Zhang, Shiqiang Yan. (2013). "Adsorption behavior of MnO₂ functionalized multi-walled carbon nanotubes for the removal of cadmium from aqueous solutions". *Chemical Engineering Journal* 225, 406-415.
- biowaste." *Bioresource Technology*, 99 (18), 8810-8818.
33. 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.
34. Qingdong Qin , Qianqian Wang , Dafang Fu , Jun Ma . (2011). "An efficient approach for Pb(II) and Cd(II) removal using manganese dioxide formed insitu". *Chemical Engineering Journal*, 172, 68-74.
35. Katal, R., Hasani, E., Farnam, M., Sharifzadeh, M., Ghayyam, A. (2009). "Charcoal ash as nano adsorbent for Ni²⁺ adsorption and its application for wastewater treatment". *Journal of chemical and Engineering Data*, DOI: 10.1021/Je 200953h.
36. Yueming Ren, Ni Yan, Jing Feng, Jun Ma, Qing Wen, Nan Li, Qing Dong .(2012). "Adsorption mechanism of