



دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک

گروه فرآوری مواد معدنی

پایان نامه کارشناسی ارشد

بررسی و مقایسه خواص سطحی نانوسیلیکات‌های آلومینیوم پلی‌مورف

طبیعی به منظور حذف آلاینده‌های آب

صالح نصرتی

اساتید راهنما:

دکتر محمد کارآموزیان

دکتر کیومرث سیف‌پناهی شعبانی

دی ۱۳۹۴

تقدیم بہ:

روح پاک پدرم،

کہ ہموارہ مرا بہ دانستن سفارش می کرد،

اگر این کوچکترین قطرہ

از دریای میکران علم را

ارزشی بید...

## تشکر و قدردانی :

سپاس خداوند منان را، هم او که خلق کرد انسان را از علق، که او کریم‌ترین کریمان است و به وسیله قلم آموخت آنچه را نمی‌دانستیم. سپاس او را که به ما نعمت علم اندوزی، اندیشه و تفکر عطا فرمود.

بر خود واجب می‌دانم تا از زحمات بی‌دریغ و حمایت‌های بی‌بدیل **خانواده‌ام**، بویژه **مادر**م در تمام مراحل تحصیل، تشکر و سپاسگزاری نمایم.

از زحمات اساتید راهنمای محترم، جناب آقای **دکتر محمد کارآموزیان** و جناب آقای **دکتر کیومرث سیف‌پناهی شعبانی** که در تمام مدت انجام این تحقیق با تلاش بی‌دریغ و راهنمایی‌های ارزنده خود راه‌گشای اینجانب بوده‌اند، کمال تشکر و قدردانی را دارم. همچنین از هیئت محترم داوران، جناب آقای **دکتر عزیزی** و جناب آقای **دکتر بهرامیان** که در جهت بهبود این پژوهش، نویسنده را از رهنمودهای ارزشمند خود بی‌نصیب قرار نداده‌اند، سپاسگزارم.

از ریاست محترم دانشکده معدن، نفت و ژئوفیزیک، جناب آقای **دکتر علیرضا عرب امیری** و کارکنان و کارشناسان این دانشکده، بخصوص آقایان **مهندس کبیریان** و **مهندس عباسیان** تشکر می‌کنم. از **دانشگاه صنعتی شاهرود** به خاطر حمایت‌های مادی و معنوی در جهت پیشبرد این تحقیق، صمیمانه سپاسگزاری می‌کنم.

## تعهدنامه

اینجانب صالح نصرتی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی معدن گرایش فرآوری مواد معدنی دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی و مقایسه خواص سطحی نانوسیلیکات‌های آلومینیوم پلی‌مورف طبیعی به منظور حذف آلاینده‌های آب متعهد می‌شوم:

- تحقیقات 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 افراد دیگر برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج رساله تأثیر گذار بوده‌اند 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.

امضاء

تاریخ:

### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوط ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

## چکیده:

در این پژوهش از سیلیکات‌های پلی‌مورف آلومینیوم، آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت به عنوان نانوجاذب طبیعی به منظور تصفیه آلاینده‌های رنگی و فلزات سنگین استفاده شده است. در راستای شناسایی خصوصیات شیمیایی و فیزیکی جاذب‌ها، از آنالیزهای SEM، XRD، XRF و FT-IR استفاده شد. نتایج آنالیز SEM اثباتی بر اندازه ذرات جاذب‌ها، در محدوده نانومواد بود. آنالیزهای XRD و XRF نشان داد که اجزاء اصلی تشکیل دهنده سیلیکات‌های پلی‌مورف آلومینیوم، اکسیدهای آلومینیوم، سیلیس و آهن هستند. تجزیه FT-IR مشخص کننده حضور گروه عاملی OH به عنوان گروه عاملی جذب کننده آلاینده‌ها بود. پس از شناسایی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانوجاذب‌ها، ابتدا از آن‌ها در فرآیند حذف رنگزهای دیسپرس قرمز ۱۷۷ و دیسپرس آبی ۶۰ از محلول‌های مصنوعی و در سیستم ناپیوسته استفاده شد. سپس تاثیر پارامترهایی از قبیل pH، مقدار جاذب، مقدار آلاینده و دما مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان‌دهنده بازده بیش از ۹۰ درصدی نانوجاذب‌ها در تصفیه آلاینده‌های رنگی بود به طوری که برای رنگزای دیسپرس قرمز ۱۷۷، میزان کارایی نانوآندالوزیت بیشتر از نانوکیانیت و نانوسیلیمانیت بیشتر از نانوسیلیمانیت بود. برای رنگزای دیسپرس آبی ۶۰، این مقایسه به صورت نانوسیلیمانیت بیشتر از نانوکیانیت و نانوکیانیت بیشتر از نانوآندالوزیت بود. فرآیند جذب از نظر سینتیکی و تعادلی مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی‌ها نشان دهنده تبعیت فرآیند جذب رنگزای دیسپرس قرمز ۱۷۷ با استفاده از نانوسیلیمانیت و نانوکیانیت از ایزوترم تمکین و با استفاده از نانوآندالوزیت، از ایزوترم فروندلیچ بود. همچنین جذب دیسپرس آبی ۶۰ با استفاده از نانوسیلیمانیت و نانوکیانیت از ایزوترم فروندلیچ و با استفاده از نانوآندالوزیت از ایزوترم تمکین پیروی می‌کرد. مطالعات سینتیکی نشان از توجیه فرآیند جذب بوسیله مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم داشت. مطالعات ترمودینامیکی نشان داد که فرآیند جذب خودبخودی و گرمازا است و تاثیر فصل مشترک تصادفی نانوجاذب/محلول در آن، جزئی است. در ادامه از نانوجاذب‌های مذکور در جهت حذف آلاینده فلزی سرب(II) از محلول‌های سنتزی در

سیستم ناپیوسته، استفاده شد. در این حالت هم عوامل اصلی تاثیرگذار بر روند تصفیه از قبیل pH، جرم جاذب، غلظت آلاینده فلزی و دما مورد بررسی قرار گرفت. همچنین فرآیند جذب از دیدگاه تعادلی و سینتیکی بررسی شد. نتایج نشان داد که بیشینه مقدار جذب در pH ۶ رخ می‌دهد. بازده نانوجاذبها در حذف سرب(II) بیش از ۹۰ درصد بود. از دیدگاه تعادلی و سینتیکی، فرآیند جذب سرب(II) با استفاده از نانوجاذبهای آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت از ایزوترم فروندلیچ و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی کرد. فرآیند مذکور خودبخودی و گرمازا و تاثیر فصل مشترک نانوجاذب/محلول در آن اندک بود.

### کلمات کلیدی:

آندالوزیت، کیانیت، سیلیمانیت، نانوجاذب، جذب سطحی، رنگزای دیسپرس، سرب(II)، تصفیه پساب.

## لیست مقالات مستخرج:

❖ نصرتی، صالح؛ محمد کارآموزیان و کیومرث سیف‌پناهی شعبانی، ۱۳۹۴، بررسی پتانسیل نانوجاذب آندالوزیت در تصفیه رنگزای دیسپرس آبی ۶۰ از محلول‌های آبی با استفاده از مطالعات سینتیکی و تعادلی، سومین همایش ملی پژوهش‌های محیط زیست و کشاورزی /یران، همدان، دانشگاه شهید مفتح (پوستر).

❖ نصرتی، صالح؛ محمد کارآموزیان و کیومرث سیف‌پناهی شعبانی، ۱۳۹۴، حذف رنگزای دیسپرس قرمز ۱۷۷ با استفاده از نانوجاذب طبیعی کیانیت، کنفرانس ملی زیست‌شناسی و علوم زیست محیطی، گرگان، مرکز علمی و کاربردی خانه کارگر گرگان، [http://www.civilica.com/Paper-IRZIST01-IRZIST01\\_032.html](http://www.civilica.com/Paper-IRZIST01-IRZIST01_032.html)



## فهرست مطالب

۱.....	فصل اول: مقدمه
۲.....	۱-۱- مقدمه
۲.....	۲-۱- تعریف مسأله
۳.....	۳-۱- ضرورت انجام تحقیق
۴.....	۴-۱- اهداف تحقیق
۴.....	۵-۱- مروری بر مطالعات انجام شده
۵.....	۶-۱- ساختار پایان نامه
۷.....	فصل دوم: کلیات
۸.....	۱-۲- رنگرزی و آلودگی آب
۸.....	۱-۱-۲- رنگزاها
۹.....	۲-۱-۲- طبقه‌بندی رنگزاها
۱۰.....	۱-۲-۱-۲- رنگزای دیسپرس
۱۱.....	۲-۲- معدنکاری و آلودگی آب
۱۱.....	۱-۲-۲- پساب اسیدی معدن
۱۲.....	۲-۲-۲- یون‌های فلزی
۱۲.....	۱-۲-۲-۲- سرب
۱۳.....	۳-۲-۲- آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی

۱۳	۳-۲- نانتکنولوژی و تصفیه پساب
۱۳	۳-۲-۱- تعاریف
۱۳	۳-۲-۲- فواید و اهمیت
۱۴	۳-۳-۲- بهره‌وری از نانتکنولوژی در تصفیه آب و پساب
۱۵	۴-۲- روش‌های تصفیه پساب
۱۵	۴-۲-۱- روش‌های تصفیه پساب رنگی
۱۵	۴-۲-۲- روش‌های تصفیه پساب فلزی
۱۸	۴-۳- جذب سطحی
۱۸	۵-۲- جاذب‌ها
۱۸	۵-۲-۱- کربن فعال
۱۹	۵-۲-۲- جاذب‌های ارزان قیمت (LCAs)
۲۰	۵-۳- مواد معدنی
۲۰	۶-۲- سیلیکات‌های پلی‌مورف آلومینیوم
۲۱	۶-۲-۱- آندالوزیت
۲۲	۶-۲-۲- کیانیت
۲۲	۶-۳- سیلیمانیت
۲۳	۷-۲- نقطه بار صفر (ZPC)
۲۵	فصل سوم: تولید نانو جاذب و مطالعات آزمایشگاهی
۲۶	۳-۱- مواد مورد استفاده

- ۲۶-۳-۲- تجهیزات مورد استفاده ..... ۲۶
- ۲۷-۳-۳- روش تولید فیزیکی نانوذرات آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت ..... ۲۷
- ۲۸-۴-۳- شناسایی نانوجاذب‌ها ..... ۲۸
- ۲۸-۴-۳-۱- میکروسکوپ الکترونی پوششی SEM ..... ۲۸
- ۳۰-۴-۲- فلورسانس اشعه X ..... ۳۰
- ۳۱-۴-۳- پراش اشعه X ..... ۳۱
- ۳۲-۴-۴- طیف ارتعاشی IR ..... ۳۲
- ۳۳-۵- بررسی‌های آزمایشگاهی ..... ۳۳
- ۳۳-۵-۱- جذب سطحی آلاینده‌های رنگی ..... ۳۳
- ۳۴-۵-۱-۱- بررسی تاثیر pH ..... ۳۴
- ۳۷-۵-۱-۲- بررسی تاثیر مقدار جاذب ..... ۳۷
- ۳۹-۵-۱-۳- بررسی تاثیر مقدار رنگزا ..... ۳۹
- ۴۲-۵-۱-۴- بررسی تاثیر دما ..... ۴۲
- ۴۴-۵-۲- ایزوترم جذب سطحی آلاینده‌های رنگی ..... ۴۴
- ۴۹-۵-۳- سینتیک جذب سطحی آلاینده‌های رنگی ..... ۴۹
- ۴۹-۵-۳-۱- مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم ..... ۴۹
- ۵۲-۵-۳-۲- مدل نفوذ درون ذره‌ای ..... ۵۲
- ۵۵-۵-۴- ترمودینامیک جذب سطحی آلاینده‌های رنگی ..... ۵۵
- ۵۷-۵-۵- جذب سطحی آلاینده سرب (II) ..... ۵۷

۵۸	.....pH بررسی تاثیر
۶۰	..... بررسی تاثیر مقدار جاذب
۶۱	..... بررسی تاثیر غلظت سرب
۶۳	..... بررسی تاثیر دما
۶۴	..... ایزوترم جذب سطحی سرب (II)
۶۷	..... سینتیک جذب سطحی سرب (II)
۶۷	..... مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم
۶۹	..... مدل نفوذ درون ذره ای
۷۱	..... ترمودینامیک جذب سطحی سرب (II)
۷۳	..... فصل چهارم: نتیجه گیری، جمع بندی و پیشنهادها
۷۴	..... ۱-۴ نتایج حاصل از آنالیزها
۷۴	..... ۲-۴ نتایج حاصل از جذب رنگزها
۷۶	..... ۳-۴ نتایج حاصل از جذب سرب (II)
۷۷	..... ۴-۴ جمع بندی
۷۷	..... ۵-۴ پیشنهادها
۷۹	..... منابع

## فهرست اشکال

- شکل (۱-۲): نمودار تقسیم‌بندی رنگ‌ها بر اساس بار سطحی در حالت محلول..... ۹
- شکل (۲-۲): ساختار شیمیایی رنگ‌های دیسپرس قرمز ۱۷۷ و آبی ۶۰..... ۱۰
- شکل (۳-۲): انواع روش‌های تصفیه پساب فلزی..... ۱۷
- شکل (۴-۲): تاثیر دما و فشار در تشکیل سیلیکات‌های پلی‌مورف آلومینیوم..... ۲۰
- شکل (۵-۲): ساختار کریستالی آندالوزیت ..... ۲۱
- شکل (۶-۲): ساختار کریستالی کیانیت ..... ۲۲
- شکل (۷-۲): ساختار کریستالی سیلیمانیت ..... ۲۳
- شکل (۸-۲): پتانسیل زتا و نقطه بار صفر در آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت..... ۲۴
- شکل (۱-۳): نحوه آماده‌سازی نانوجاذب‌ها به روش فیزیکی..... ۲۸
- شکل (۲-۳): تصاویر SEM نانواندالوزیت (الف)، نانوکیانیت (ب) و نانوسیلیمانیت (ج)..... ۲۹
- شکل (۳-۳): XRD نانواندالوزیت (الف)، نانوکیانیت (ب) و نانوسیلیمانیت (ج)..... ۳۱
- شکل (۴-۳): طیف IR نانواندالوزیت، نانوکیانیت و نانوسیلیمانیت..... ۳۲
- شکل (۵-۳): تاثیر pH بر حذف رنگ‌های DR-177 با استفاده از نانواندالوزیت (الف)، نانوکیانیت (ب)، نانوسیلیمانیت (ج) و DB-60 با استفاده از نانواندالوزیت (د)، نانوکیانیت (ه) و نانوسیلیمانیت (و)..... ۳۶
- شکل (۶-۳): تاثیر مقدار جاذب بر حذف رنگ‌های DR-177 با استفاده از نانواندالوزیت (الف)، نانوکیانیت (ب)، نانوسیلیمانیت (ج) و DB-60 با استفاده از نانواندالوزیت (د)، نانوکیانیت (ه) و نانوسیلیمانیت (و)..... ۳۹

شکل (۷-۳): تاثیر مقدار آلاینده بر حذف رنگزاهای DR-177 با استفاده از نانواندالوزیت (الف)، نانوکیانیت (ب)، نانوسیلیمانیت (ج) و DB-60 با استفاده از نانواندالوزیت (د)، نانوکیانیت (ه) و نانوسیلیمانیت (و).....۴۱

شکل (۸-۳): اثر دما بر حذف رنگزاهای DR-177 با استفاده از نانواندالوزیت (الف)، نانوکیانیت (ب)، نانوسیلیمانیت (ج) و DB-60 با استفاده از نانواندالوزیت (د)، نانوکیانیت (ه) و نانوسیلیمانیت (و).....۴۴

شکل (۹-۳): ایزوترمهای لانگمویر (الف)، فروندلیچ (ب) و تمکین (ج) و برازش خطی آنها برای جذب رنگزاهای DR-177 و DB-60 با استفاده از نانوجاذبهای آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت.....۴۶

شکل (۱۰-۳): سینتیک شبه مرتبه اول (الف) و شبه مرتبه دوم (ب) و برازش خطی آنها برای جذب رنگزاهای DR-177 و DB-60 با استفاده از نانوجاذبهای آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت.....۵۰

شکل (۱۱-۳): نفوذ درون ذره‌ای و برازش خطی آنها برای جذب رنگزاهای DR-177 و DB-60 با استفاده از نانوجاذبهای آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت.....۵۳

شکل (۱۲-۳): نمودار بوید برای جذب رنگزاهای DR-177 و DB-60 با استفاده از نانوجاذبهای آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت.....۵۵

شکل (۱۳-۳): تاثیر pH بر جذب سرب(II) با استفاده از نانواندالوزیت (الف)، نانوکیانیت (ب) و نانوسیلیمانیت (ج).....۵۹

شکل (۱۴-۳): تاثیر مقدار جاذب بر جذب سرب(II) با استفاده از نانواندالوزیت (الف)، نانوکیانیت (ب) و نانوسیلیمانیت (ج).....۶۱

شکل (۳-۱۵): تاثیر غلظت بر جذب سرب (II) با استفاده از نانواندالوزیت (الف)، نانوکیانیت (ب)

و نانوسیلیمانیت (ج)..... ۶۲

شکل (۳-۱۶): تاثیر دما بر جذب سرب (II) با استفاده از نانواندالوزیت (الف)، نانوکیانیت (ب) و

نانوسیلیمانیت (ج)..... ۶۴

شکل (۳-۱۷): ایزوترم‌های لانگمویر (الف)، فروندلیچ (ب) و تمکین (ج) و برازش خطی آن‌ها برای

جذب سرب (II) با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت..... ۶۵

شکل (۳-۱۸): سینتیک شبه مرتبه اول (الف) و شبه مرتبه دوم (ب) و برازش خطی آن‌ها برای

جذب سرب (II) با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت..... ۶۷

شکل (۳-۱۹): نفوذ درون ذره‌ای و برازش خطی آن‌ها برای جذب سرب (II) با استفاده از

نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت..... ۶۹

شکل (۳-۲۰): نمودار بوید برای جذب سرب (II) با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و

سیلیمانیت..... ۷۰

## فهرست جداول

- جدول (۱-۲): کاربرد نانوتکنولوژی در تصفیه آب و پساب..... ۱۴
- جدول (۲-۲): روش‌های تصفیه پساب رنگی، مزیت‌ها و معایب..... ۱۶
- جدول (۳-۲): جاذب‌های ارزان قیمت ..... ۱۹
- جدول (۱-۳): XRF نانوذرات آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت ..... ۳۰
- جدول (۲-۳): مدل‌های ایزوترم، شکل خطی و نحوه ترسیم نمودار آن‌ها..... ۴۵
- جدول (۳-۳): معادله برازش خطی و ضرایب همبستگی ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین حاصل از فرآیند جذب رنگزهای DR-177 و DB-60 با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت..... ۴۷
- جدول (۴-۳): ضرایب ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین حاصل از فرآیند جذب رنگزهای DR-177 و DB-60 با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت..... ۴۸
- جدول (۵-۳): معادلات مدل‌های سینتیکی، شکل خطی و نحوه ترسیم نمودار آن‌ها ..... ۴۹
- جدول (۶-۳): معادله برازش خطی و ضرایب همبستگی سینتیک شبه مرتبه اول و دوم حاصل از فرآیند جذب رنگزهای DR-177 و DB-60 با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت ..... ۵۱
- جدول (۷-۳): ثابت‌های سینتیک شبه مرتبه اول و دوم حاصل از فرآیند جذب رنگزهای DR-177 و DB-60 با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت..... ۵۲
- جدول (۸-۳): نرخ نفوذ درون ذره‌ای حاصل از فرآیند جذب رنگزهای DR-177 و DB-60 با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت ..... ۵۴
- جدول (۹-۳): پارامترهای ترمودینامیکی آنتالپی، آنترپی و انرژی آزاد گیبس ..... ۵۶



جدول (۳-۱۰): معادله برازش خطی و ضرایب همبستگی ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین حاصل از فرآیند جذب سرب(II) با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت. ۶۶

جدول (۳-۱۱): ضرایب ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین حاصل از فرآیند جذب سرب(II) (II) با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت..... ۶۶

جدول (۳-۱۲): معادله برازش خطی و ضرایب همبستگی سینتیک شبه مرتبه اول و دوم حاصل از فرآیند جذب سرب(II) با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت..... ۶۸

جدول (۳-۱۳): ثابت‌های سینتیک شبه مرتبه اول و دوم حاصل از فرآیند جذب سرب(II) با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت..... ۶۸

جدول (۳-۱۴): نرخ نفوذ درون ذره‌ای حاصل از فرآیند جذب سرب(II) با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت..... ۷۰

جدول (۳-۱۵): پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند جذب سرب(II) با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت..... ۷۱

فصل اول:

مقدمه

## ۱-۱- مقدمه

همواره آب به عنوان یکی از اساسی‌ترین نیازهای بشر مطرح بوده است. رشد سریع و روز افزون جمعیت باعث کاهش منابع آبی قابل مصرف شده است و انتظار می‌رود تا سال ۲۰۴۰، روند کاهشی منابع آب تشدید یابد [۱]. پیش‌بینی‌ها حاکی از افزایش جمعیت جهان به بیش از ۹/۳ میلیارد نفر تا سال ۲۰۵۰ و بحران شدید منابع آبی قابل مصرف است [۲]. علاوه بر رشد سریع جمعیت، صنعت، شهرسازی، فعالیت‌های کشاورزی و استفاده بی‌رویه از مواد شیمیایی موجب آلودگی محیط‌زیست شده است. باطله‌های آلی و غیرآلی تولید شده از فعالیت‌های بشری موجب آلودگی حجم وسیعی از منابع آب شده است که حیات انسان و سایر موجودات را تهدید می‌کند [۳]. روش‌های مناسب و کارآمد در تصفیه پساب، استفاده مجدد از آب را مهیا می‌کند و می‌تواند از فشار کمبود منابع آب بکاهد. از آغاز سال ۱۹۸۰، مطالعه بر روی تصفیه آب و فاضلاب شدت گرفت. در سال‌های اخیر توسعه، بسط و ترقی روش‌ها، ایده‌ها و طراحی‌های نوین و یا بهینه‌سازی روش‌های موجود به منظور حل مشکلات جدید رونق پیدا کرده است [۴].

## ۱-۲- تعریف مسئله

آلودگی محیط‌زیست به یکی از اساسی‌ترین مشکلات در زندگی انسان تبدیل شده است و افزایش روزافزون آن تهدیدی جدی برای سلامت انسان‌ها و سایر موجودات زنده به شمار می‌آید. یکی از انواع آلودگی‌های محیط‌زیست، آلودگی آب است. ورود مواد آلاینده به آب‌ها و تجمع آن‌ها در بدن آبزیان باعث بروز خطراتی برای انسان و دیگر موجودات زنده می‌شود. به منظور جلوگیری از وقوع این خطرات باید از ورود آلاینده‌ها به محیط‌زیست جلوگیری و در صورت ایجاد آلودگی، آلاینده‌ها را با یکی از روش‌های مرسوم، ارزان و با بازده بالا (مانند جاذب‌ها، استفاده از فناوری نانو، گیاه پالایی و...) حذف کرد.

مواد معدنی مختلفی به عنوان جاذب و به صورت طبیعی و در مقیاس نانو برای حذف و جذب آلاینده‌های آب استفاده شده و در این زمینه تحقیقات زیادی در مقیاس نانو و از منابع طبیعی انجام شده است. اما آلومینوسیلیکات‌های پلی‌مورف سیلیمانیت، کیانیت و آندالوزیت فقط در چند تحقیق و مقاله، آن هم به صورت طبیعی استفاده شده اند. لذا هدف این پروژه امکان‌سنجی و کاربرد نانو آلومینوسیلیکات‌های پلی‌مورف سیلیمانیت، کیانیت و آندالوزیت (با توجه به ساختار متفاوت کریستالی آن‌ها) برای حذف آلاینده‌های موجود در پساب‌های صنعتی به صورت طبیعی و در مقیاس نانو است.

### ۱-۳- ضرورت انجام تحقیق

عصر حاضر، عصر بحران آب و کمبود منابع آبی است و حیات در کره خاکی بدون آن غیر ممکن است. کشور ما از جمله مناطق کم بارش است و در حال حاضر با بحران کم آبی روبروست. همواره آلودگی منابع آبی جزء دغدغه‌های بزرگ بشری بوده است. این در حالی است که تمامی فعالیت‌های بشر به سمت صنعتی شدن سوق پیدا کرده و افزایش روز افزون صنایع مختلف و به طبع آن افزایش تدریجی آلودگی‌های ناشی از این صنایع، آلودگی بیشتر منابع آبی را به همراه داشته است. تولید آلودگی در صنایع مختلف غالباً امری اجتناب‌ناپذیر است. از طرفی نمی‌توان صنایع را از چرخه زندگی خارج کرد. در نتیجه باید با استفاده از روش‌هایی این آلودگی‌ها را حذف و اثرات مخرب آن‌ها را خنثی کرد، تا هم از آسیب به محیط‌زیست جلوگیری شود و هم بتوان با بازیافت آب‌های آلوده به چرخه مصرف، به استفاده بهینه از این منبع حیاتی کمک کرد. روش‌های فیزیکی و شیمیایی متعددی برای مقابله با آلودگی آلاینده‌ها در آب و خاک وجود دارد که بسیاری از آن‌ها به سبب هزینه بالا و اثرات جانبی مضر، کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرند. حذف فیزیکی آلاینده‌ها و شستشوی آن‌ها به وسیله حلال‌ها از آب، در کاهش آلاینده‌ها بسیار مؤثر است. علاوه بر آن فناوری‌های نانو امروزه به کمک بشر آمده تا او را در این راه یاری رساند.

استفاده از جاذب‌های طبیعی در حذف آلاینده‌ها بسیار مرسوم است. لذا در این تحقیق از سیلیکات‌های آلومینیوم طبیعی در مقیاس نانو جهت حذف یا کاهش غلظت آلاینده‌های آب استفاده می‌شود.

## ۴-۱- اهداف تحقیق

این تحقیق قصد دارد تا با استفاده از سیلیکات‌های پلی‌مورف آلومینیوم، (آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت) در مقیاس نانو، برای اولین بار از این سه کانی به عنوان نانوجاذب طبیعی در تصفیه پساب‌های نساجی و معدنی مصنوعی استفاده کند. بدین منظور دو رنگزای دیسپرس قرمز ۱۷۷<sup>۱</sup> (DR-177) و دیسپرس آبی ۶۰<sup>۲</sup> (DB-60) به عنوان آلاینده پساب‌های ناشی از صنعت نساجی و کاتیون سرب (II) به عنوان آلاینده فلزی انتخاب و عوامل تاثیرگذار بر روند جذب این آلاینده‌ها از قبیل pH، جرم جاذب، غلظت آلاینده‌ها و دما مورد مطالعه و بررسی قرار خواهند گرفت. همچنین فرآیند تصفیه آلاینده‌های مذکور از دیدگاه تعادلی، سینتیکی و ترمودینامیکی مطالعه می‌شوند.

## ۵-۱- مروری بر مطالعات انجام شده

استفاده از سیلیکات‌های پلی‌مورف طبیعی آلومینیوم به عنوان جاذب در تصفیه پساب‌های صنعتی و معدنی، به چند تحقیق خلاصه می‌شود که در ادامه به بیان آن‌ها پرداخته می‌شود:

با توجه به تحقیقات اجمل و همکاران (۲۰۰۱)، کیانیت به عنوان جاذب در حذف عناصر سمی مس (II)، نیکل (II)، روی (II) و کروم (VI) استفاده شده است و عواملی از قبیل pH، زمان، مقدار جاذب، اندازه ذرات جاذب و ... در جذب مس (II) مورد بررسی قرار گرفته است. بنظر می‌رسد جذب یون‌های فلزی بصورت تبادل یونی صورت می‌گیرد. یون‌های جذب شده سپس به وسیله محلول اسید کلریدریک از جاذب شسته شده‌اند [۵].

<sup>۱</sup> Disperse Red 177

<sup>۲</sup> Disperse Blue 60

کومار و همکاران (۲۰۰۲)، میزان جذب اسید اولئیک بر روی سیلیمانیت، آلومینا و آلومینیوم هیدروکسید را با مطالعه FT-IR و پتانسیل زتا بررسی کرده‌اند. نقطه ایزوالکتریک سیلیمانیت در pH ۸ مورد مطالعه قرار گرفته است که در حضور اسید اولئیک این مقدار دچار جابجایی شده است. این جابجایی بدلیل جذب اسید اولئیک بر سطح سیلیمانیت است [۶].

رائو و همکاران (۲۰۰۹) در طی یک تحقیق، پتانسیل جذب کیانیت و پیرولوژیت به منظور حذف فنول، کلروفنول و نفتول را مورد بررسی قرار داده‌اند. مقدار جذب فنول و کلروفنول بر روی کیانیت و پیرولوژیت ناچیز بوده اما برای نفتول این مقدار قابل ملاحظه است. در ادامه به بررسی مدل‌های مناسب و تحلیل‌های آماری پرداخته شده است [۷].

در طی تحقیقات وارلیکلی و همکاران (۲۰۰۹)، مشخص شد که ماسه‌های صحرای ساحارا قابلیت حذف رنگزهای ارگانیک از محلول‌های آبی را دارد. نتایج این مطالعه نشان دهنده آن است که کیانیت موجود در این ماسه‌ها، عامل اصلی جذب رنگزهای کاتیونی است. ۷۵٪ رنگ‌های کاتیونی و کمتر از ۲۱٪ رنگ‌های آنیونی توسط ماسه‌ها جذب شده‌اند [۸].

## ۱-۶- ساختار پایان نامه

این گزارش مشتمل بر چهار فصل است که فصل اول آن شامل مقدمه، مروری بر تحقیقات انجام شده، طرح مسئله، ضرورت و اهداف تحقیق می‌باشد. فصل دوم به بررسی مفاهیم کلی و مورد نیاز در راستای تصفیه پساب‌های مصنوعی، نانو تکنولوژی، صنایع رنگرزی و معدنی و تاثیرات آن‌ها در ایجاد آلودگی آب و در نهایت شناخت سیلیکات‌های آلومینیوم اختصاص داده شده است. فصل سوم دربرگیرنده مطالعات آزمایشگاهی و نتایج آن‌ها، از شناسایی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نانوجاذب‌ها با استفاده از آنالیزهای متعدد تا فرآیندهای تصفیه پساب‌های مصنوعی و بررسی عوامل تاثیرگذار بر این فرآیندها و در نهایت مطالعه تعادلی، سینتیکی و ترمودینامیکی آن‌ها است. در فصل پایانی نتایج، جمع‌بندی و پیشنهادها ارائه شده است.



فصل دوم:

کلیات



## ۲-۱- رنگریزی و آلودگی آب

صنعت نساجی یکی از بزرگترین مصرف کنندگان آب و به تبع آن از اصلی‌ترین تولید کنندگان پساب به شمار می‌آید. علاوه بر این به سبب استفاده از مواد شیمیایی مختلفی که در مراحل مختلف تولید، مثل آماده‌سازی اولیه، رنگریزی، چاپ و مرحله نهایی بکار گرفته می‌شود، پساب ناشی از این صنایع حاوی مقادیر زیادی مواد سمی‌اند که رهاسازی آن‌ها در طبیعت می‌تواند مخاطرات محیط‌زیستی شدیدی به همراه داشته باشد [۹]. در هر مرحله از عملیات نساجی، مقدار پساب تولیدی به میزان ۴۰ تا ۶۰ لیتر بر کیلوگرم محصول تولید می‌شود [۳]. به نظر می‌رسد در حدود ۱۰ تا ۲۰ درصد از رنگزاهای مورد استفاده در صنایع نساجی به دلیل تکمیل نشدن فرآیند اگزاستینگ<sup>۱</sup> و شستشو، به همراه آب از فرآیند خارج و دور ریخته می‌شوند [۱۰].

علاوه بر صنعت نساجی، کاغذ سازی، دباغی، لوازم آرایشی، چاپ و صنایع غذایی از جمله مصرف کنندگان رنگزها و تولید کنندگان پساب رنگی می‌باشند [۱۱، ۱۲].

### ۲-۱-۱- رنگزها<sup>۲</sup>

بیش از ۱۰۰۰۰۰ رنگزای تجاری شناخته شده وجود دارد که میزان تولید سالانه آن‌ها بیش از ۷۰۰۰۰۰ تن است. مقدار مصرف رنگزها در صنایع نساجی سراسر دنیا به بیش از ۱۰۰۰۰ تن در سال می‌رسد که در حدود ۱۰۰ تن از این مقدار در هر سال به منابع آبی تخلیه می‌شوند [۱۰، ۱۲].

وجود رنگزها در محیط‌زیست برای انسان و سایر جانداران بخصوص آبزیان خطرات بسیاری به همراه خواهد داشت. این مواد زیست تجزیه ناپذیر، عامل ایجاد جهش‌های ژنتیکی، حساسیت‌زا و سرطان‌زا هستند. حضور آن‌ها در آب از نفوذ نور خورشید به لایه‌های پایین جلوگیری می‌کند و این موضوع سبب

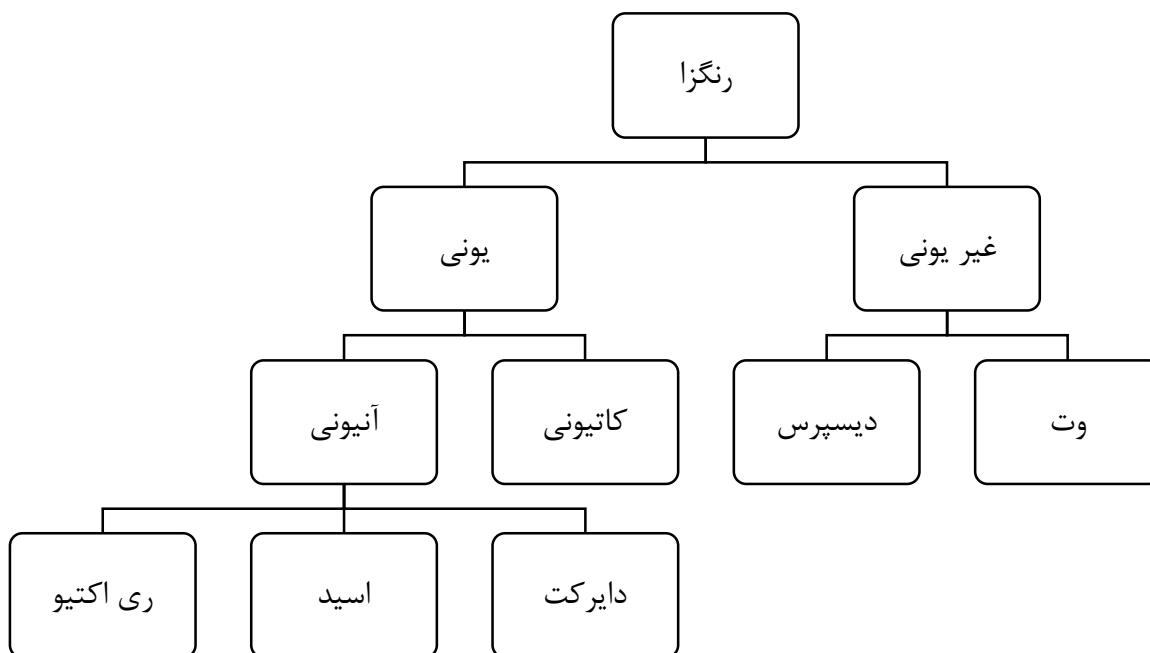
<sup>۱</sup> Exhausting Operation

<sup>۲</sup> Dyes

رشد باکتری‌ها و جلوگیری از فتوسنتز گیاهان می‌شود. علاوه بر مشکلات فوق، رنگزاهای حتی در غلظت‌های پایین، ۱/۰ میلی‌گرم بر لیتر، بو و رنگ نامطبوعی ایجاد می‌کنند [۱۳-۱۵].

## ۲-۱-۲- طبقه‌بندی رنگزاهای

روش‌های متفاوتی برای طبقه‌بندی رنگزاهای وجود دارد. از جمله آن‌ها می‌توان به طبقه‌بندی بر اساس ساختار، رنگ و نحوه کاربرد اشاره کرد. بدلیل پیچیدگی نامگذاری‌های موجود در دو سیستم ساختاری و رنگ، روش طبقه‌بندی بر اساس نحوه کاربرد از مقبولیت بیشتری برخوردار است. علاوه بر موارد فوق، رنگزاهای معمولاً بر اساس بار سطحی‌ای که در حالت محلول دارند به سه دسته کاتیونی (تمام رنگ‌های بازیگ<sup>۱</sup>)، آنیونی (دایرکت<sup>۲</sup>، اسید و ری‌اکتیو<sup>۳</sup>) و غیر یونی (دیسپرس، وت<sup>۴</sup>) تقسیم‌بندی می‌شوند [۱۲]. شکل ۱-۲ تقسیم‌بندی رنگزاهای بر اساس بار سطحی را نشان می‌دهد.



شکل (۱-۲): نمودار تقسیم‌بندی رنگزاهای بر اساس بار سطحی در حالت محلول [۱۶].

<sup>۱</sup> Basic Dyes

<sup>۲</sup> Direct Dyes

<sup>۳</sup> Reactive Dyes

<sup>۴</sup> Vat Dyes

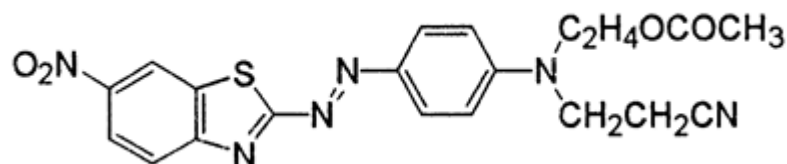
## ۲-۱-۲-۱- رنگزای دیسپرس

به طور معمول رنگزاهای بیشتر از حد مورد نیاز در عملیات رنگرزی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این موضوع برای رنگ‌های گروه دیسپرس مشهودتر است. از خصوصیات این گروه از رنگزاهای می‌توان به آلی، غیر یونی و نامحلول بودن در آب اشاره کرد. به منظور استفاده از آنها در محلول‌های آبی، از روش غوطه‌ورسازی<sup>۱</sup> استفاده می‌کنند که مصرف مقادیر زیادی از آب را به همراه دارد. در نتیجه بیش از ۴۰ درصد از مقدار رنگزا بدون اتصال به پارچه، هدر می‌رود [۱۷].

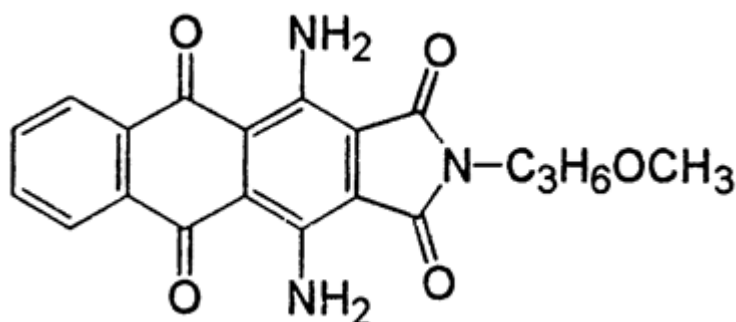
رنگزاهای دیسپرس در صنایع مختلفی از جمله نساجی، کاغذ و چرم‌سازی مورد استفاده قرار می‌گیرند. آنها در حلال‌های آلی بصورت محلول هستند [۱۸] و برای رنگرزی الیاف مصنوعی مانند پلی‌استر، نایلون، استات، سلولز و پلاستیک‌های اکریلیک استفاده می‌شوند [۱۸، ۱۹].

ساختار شیمیایی دورنگزای دیسپرس قرمز ۱۷۷ و آبی ۶۰ در شکل ۲-۲ نمایش داده شده است.

الف



ب



شکل (۲-۲): ساختار شیمیایی رنگزاهای دیسپرس قرمز ۱۷۷ (الف) و آبی ۶۰ (ب) [۲۰].

<sup>۱</sup> Immersion Technique

## ۲-۲- معدن کاری و آلودگی آب

ذخایر معدنی نقش کلیدی در شکوفایی و توسعه اقتصاد بخصوص در کشورهای در حال توسعه دارند. این منابع تامین کننده مواد اولیه مورد نیاز صنایع هستند و فرصت های شغلی بسیاری را به همراه دارند. اگرچه معدن کاری عامل محرک رشد و توسعه اقتصاد است، اما رتبه نخست در تخریب محیط زیست و منابع طبیعی را نیز دارا می باشد [۲۱]. معدن کاری و فرآوری مواد معدنی با آلوده کردن آب و افزایش بیماری ها و از بین بردن زمین های کشاورزی در زندگی ساکنین منطقه اخلاص ایجاد می کنند [۲۲].

### ۲-۲-۱- پساب اسیدی معدن<sup>۱</sup>

باطله تولید شده در زمان بهره برداری از معادن اغلب حاوی کانی های سولفیدی از جمله پیریت ( $FeS_2$ ) است که با قرار گرفتن در معرض آب و هوا، اکسید شده و مقادیر زیادی از آهن و سولفات را در محلول آزاد می کند. در طی فرآیند اکسیداسیون، با آزادسازی یون های  $H^+$ ، محلولی اسیدی حاصل می شود که توانایی آزادسازی و انحلال سایر فلزات سنگین را دارد. این محلول را پساب اسیدی معدن می نامند. پساب اسیدی معدن بر آب های سطحی و زیرزمینی تاثیرگذار است [۲۳].

پساب اسیدی معدن از جدی ترین تهدیدات معدن کاری برای منابع آب به شمار می آید. یک معدن که در آن پساب اسیدی تولید می شود، توانایی تخریب رودخانه ها، چشمه ها و آبریان را در دراز مدت دارد. معدن کاری می تواند به طور مستقیم و یا غیرمستقیم باعث آلودگی آب های زیرزمینی شود. راه یافتن جریان فاضلاب آلوده به آب های زیرزمینی واقع در پایین دست و در جهت شیب معادن سطحی، موجبات آلودگی آن ها را فراهم می کند. نفوذ آب های زیرزمینی و یا آب باران در زمان معدن کاری و یا بعد از رهاسازی معدن به داخل پیت معدن و محل انباشت باطله سبب تولید این پساب های آلوده می شود [۲۳].

---

<sup>۱</sup> Acid Mine Drainage

## ۲-۲-۲- یون‌های فلزی

در سال‌های اخیر، همگام با رشد و توسعه صنعت، آلودگی ناشی از فلزات سنگین به یک موضوع بسیار مهم تبدیل شده است. پساب ناشی از معادن فلزات غیرآهنی، صنایع ذوب و سایر صنایع تولیدی یکی از مهمترین منابع حاوی آلودگی فلزات سنگین است. فلزات سنگین ماهیتی سمی دارند و به سختی تجزیه می‌شوند [۲۴].

عملیات فرآوری و ذوب مقادیر زیادی پساب و باطله معدنی تولید می‌کنند. پساب و باطله‌های معدنی تولید شده حاوی فلزات سنگین هستند که در صورت عدم مدیریت صحیح، صدمات جبران ناپذیری به آب‌های سطحی، چشمه‌ها و زمین‌های کشاورزی وارد می‌کنند [۲۵].

فلزات سنگین برای سلامت انسان مضر هستند که از جمله آن‌ها می‌توان به سرب، آرسنیک، جیوه، کادمیوم، منگنز و آنتیموان اشاره کرد. در کشورهای توسعه یافته مدیریت باطله‌های معدنی از روند مناسبی برخوردار است. این در حالی است که در بسیاری از معادن کشورهای در حال توسعه این باطله‌ها در معرض مستقیم فرسایش بوسیله باد و لیچینگ قرار دارند. حال این که این باطله‌ها منبع عظیم آلاینده‌های فلزی به شمار می‌آیند [۲۶].

## ۲-۲-۲-۱- سرب

انتشار شدید سرب در طبیعت، بخصوص در دو سده پیشین، حاصل فعالیت‌های بشری از جمله معدنکاری است. سرب یکی از سمی‌ترین فلزات سنگین به شمار می‌آید و حضور بیش از حد مجاز آن در طبیعت می‌تواند سلامت انسان و حیات وحش را به مخاطره اندازد [۲۷]. مطالعات زیادی در رابطه با آلودگی محیط زیست بوسیله این عنصر انجام شده است [۲۸-۳۱].

تنفس هوای آغشته به گرد و غبار سرب یا نوشیدن مستقیم آب آلوده و یا خوردن غذا یا خاکی که حاوی مقادیری از سرب باشد باعث ورود این ماده سمی به بدن جانداران خواهد شد. این ماده با استفاده از جریان انتقال خون به آسانی در تمام بدن جاندار پخش و جذب می‌شود و دفع آن از طریق مدفوع یا

ادرار بسیار کند است [۲۷]. نوشیدن طولانی مدت آب حاوی سرب مشکلاتی از جمله تهوع، تشنج، اغما و سرطان را به دنبال خواهد داشت [۳۲].

## ۳-۲-۲- آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی

علاوه بر موارد ذکر شده که عوامل آلوده کننده منابع آب‌های زیرزمینی و سطحی هستند، استفاده از مواد شیمیایی از قبیل سیانید، فرآورده‌های نفتی، روغن، حلال‌ها، اسیدها و سایر مواد مورد استفاده در مراحل فرآوری موجب آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شوند [۲۳].

## ۳-۲- نانوتکنولوژی و تصفیه پساب

### ۳-۲-۱- تعاریف

مطالعه پدیده‌ها و بکارگیری مواد در مقیاس اتمی، مولکولی و ماکرومولکولی به نحوی که خواص آن‌ها به میزان قابل توجه‌ای با مواد مشابه بزرگ مقیاس خود متفاوت باشد را علم نانو<sup>۱</sup> گویند [۳۳]. طراحی، سرشت بخشیدن، تولید و استفاده از ترکیبات، وسایل و سیستم‌ها به نحوی که اندازه و شکل آن‌ها در محدوده نانومتر باشد را نانوتکنولوژی<sup>۲</sup> گویند [۳۳].

نانومواد<sup>۳</sup> که گاهی از آن‌ها با عنوان نانوذرات<sup>۴</sup> نیز یاد می‌شود، شامل مواد و یا ذراتی است که دامنه ابعادی آن‌ها حداقل در یک بعد در محدوده ۱-۱۰۰ نانومتر قرار گیرد [۱۶].

### ۳-۲-۲- فواید و اهمیت

پیشرفت علم و مهندسی در سال‌های اخیر در مقیاس نانو، دانشمندان را قادر به ساخت وسایلی برای اندازه‌گیری دامنه ابعادی ۱ تا ۱۰۰ نانومتر ساخته است. با کاهش اندازه ذرات تا مقیاس نانو، خواص جدیدی برای ذرات بوجود می‌آید. برای مثال نانوذرات سنتزی اکسید کلسیم استفاده شده در جذب

<sup>۱</sup> Nanoscience

<sup>۲</sup> Nanotechnology

<sup>۳</sup> Nanomaterials

<sup>۴</sup> Nanoparticles

هیدروکربن‌های ترکیب شده با کلر، بسیار موثرتر از توده مشابه خود بوده است. از آنجا که بسیاری از فعالیت‌های بهسازی محیط‌زیست و یا تصفیه پساب مرتبط با آلودگی فلزات سنگین با استفاده از مکانیزم جذب انجام می‌شود، استفاده از تکنولوژی نانو برای تولید نسل جدیدی از جاذب‌ها امری ضروری و منطقی است، چرا که نانوذرات در مقایسه با مواد مشابه خود، از سطح مخصوص بسیار بیشتری برخوردارند. افزایش سطح مخصوص یعنی فضاهای سطحی فعال بیشتر که سینتیک سریع‌تر واکنش جذب را به همراه خواهد داشت [۳۴].

### ۲-۳-۳- بهره‌وری از نانوتکنولوژی در تصفیه آب و پساب

بسیاری از روش‌های تصفیه بر اساس خواص منحصر بفردی که نانوذرات از خود نشان می‌دهند بنا شده‌اند. برخی از این روش‌ها از خواص وابسته به اندازه ذرات مانند انحلال پذیری سریع، واکنش‌پذیری زیاد و قدرت جذب بالا بهره می‌گیرند. جدول ۱-۲ برخی از کاربردهای نانوتکنولوژی در تصفیه آب و پساب را مشخص کرده است. بیشتر روش‌ها و کاربردهای ذکر شده در این جدول در مقیاس آزمایشگاهی هستند [۳۵].

جدول (۱-۲): کاربرد نانوتکنولوژی در تصفیه آب و پساب [۳۵].

خواص مطلوب	نانوماده	کاربرد
سطح مخصوص زیاد، شیمی سطح قابل تغییر، قابلیت استفاده مجدد	نانولوله کربن <sup>۱</sup>	جذب
سطح مخصوص زیاد، فاصله کوتاه نفوذ درون ذره-ای، فضای جذب زیاد، تراکم‌پذیر بدون کاهش سطح مخصوص، قابلیت استفاده مجدد	اکسیدهای فلزی در مقیاس نانو	
الک مولکولی، آب‌دوست	نانوزئولیت‌ها	فیلترهای غشایی و ممبران‌ها <sup>۲</sup>
درجه سمیت کم	نانونقره	
پایداری شیمیایی بالا، درجه سمیت کم، ارزان قیمت	نانوتیتانیوم دی‌اکسید	گندزدایی و کنترل میکروبی

<sup>۱</sup> Carbon Nanotubes

<sup>۲</sup> Membranes

## ۲-۴- روش‌های تصفیه پساب

### ۲-۴-۱- روش‌های تصفیه پساب رنگی

روش‌های بسیاری برای تصفیه پساب رنگ‌زاها وجود دارد. اما به طور کلی می‌توان روش‌های تصفیه را به سه دسته فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی تقسیم‌بندی کرد. تمامی این روش‌ها دارای مزیت‌ها و معایب مخصوص به خود هستند [۱۲]. جدول ۲-۲ نشان دهنده برخی از این روش‌ها، مزیت‌ها و معایب آنان است.

### ۲-۴-۲- روش‌های تصفیه پساب فلزی

به منظور حذف آلاینده‌های فلزی از پساب‌های صنعتی و آب‌های آلوده روش‌های متعددی وجود دارد که هر کدام از آن‌ها دارای مزایا و محدودیت‌هایی می‌باشند. از جمله این روش‌ها می‌توان به ته‌نشینی شیمیایی، تبادل یونی، جذب سطحی، فیلتراسیون غشایی، روش‌های الکتروشیمیایی و غیره اشاره کرد. شکل ۲-۳ این روش‌ها را با تفکیک زیرمجموعه‌هایشان نشان می‌دهد [۳۶].



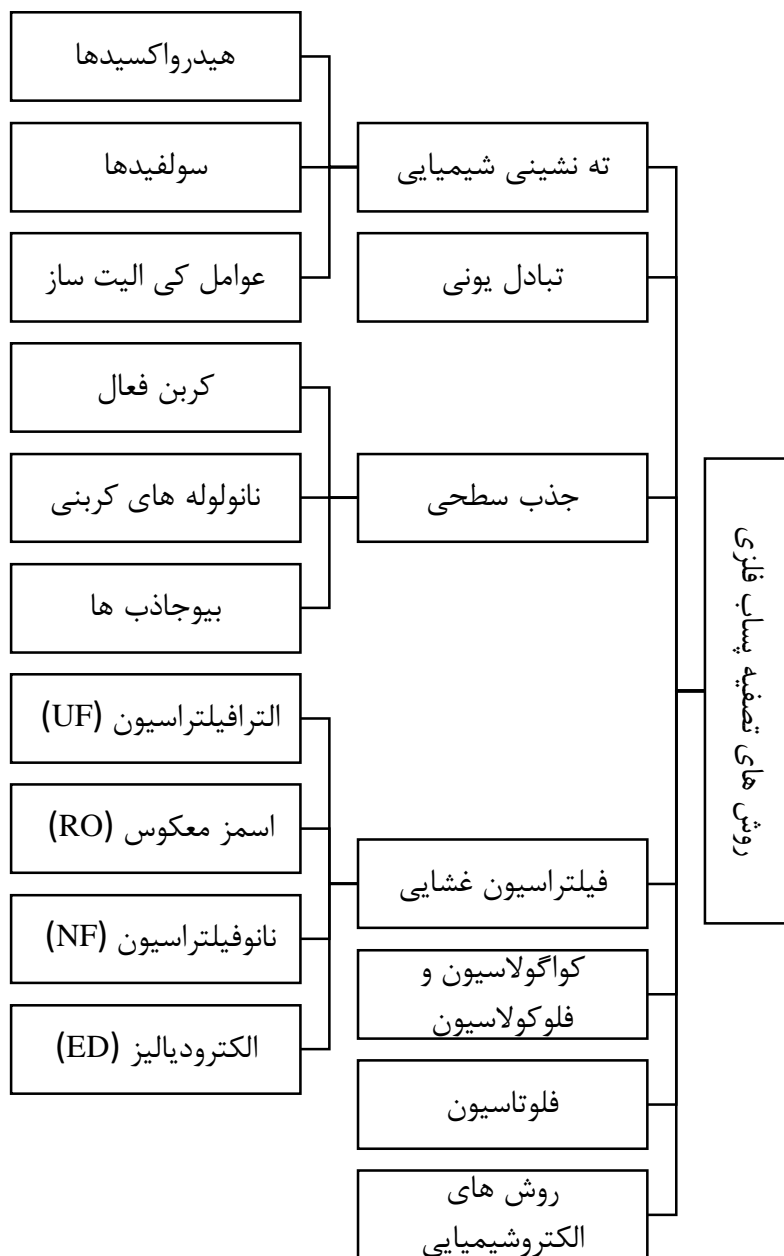
جدول (۲-۲): روش‌های تصفیه پساب رنگی، مزیت‌ها و معایب [۳۷].

معایب	مزایا	روش	
نیاز به واسطه برای فعال کردن (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	سادگی در اجرا	اکسایش	پیمپا
طول عمر کم (۲۰ دقیقه)	استفاده از اوزون در فاز گازی، عدم افزایش حجم پساب و لجن	اوزوناسیون	
تشکیل محصول جانبی	کاهش محسوس بوی نامطبوع و عدم تشکیل لجن	فتوشیمیایی	
کاهش مقدار حذف رنگ به سبب نرخ بالای جریان	عدم نیاز به مواد شیمیایی و تشکیل نشدن لجن	تخریب الکتروشیمیایی	
تولید آنزیم‌ها ناپایدار است	قادر به رنگزدایی با استفاده از تولید آنزیم‌ها	رنگزدایی به وسیله قارچ پوسیدگی سفید <sup>۱</sup>	بیولوژیکی
ناکارآمد برای برخی رنگ‌ها	پاره‌ای از رنگزها تمایل شدیدی به ترکیب شدن با توده‌های میکروبی دارند	جذب با استفاده از توده‌های زنده یا مرده میکروبی	
اشکال در سیستم باعث تولید متان و سولفید هیدروژن خواهد شد	رنگزدایی از رنگزهای آزو <sup>۲</sup> و سایر رنگزهای محلول در آب	سیستم‌های غیرهوازی تصفیه بیولوژیکی	
گران قیمت	حذف مناسب بسیاری از رنگزها	جذب سطحی <sup>۳</sup> با استفاده از کربن فعال	فیزیکی
تولید کنسانتره لجن	حذف تمام رنگزها	فیلتراسیون غشایی	
ناکارآمد برای برخی رنگزها	قابلیت استفاده مجدد از جاذب	تبادل یونی	
تولید زیاد لجن	مقرون به صرفه	الکتروسینتیک کواگولاسیون	

<sup>۱</sup> White-rot Fungi

<sup>۲</sup> Adsorption

<sup>۳</sup> Azo Dyes



شکل (۲-۳): انواع روش های تصفیه پساب فلزی [۳۶].

## ۲-۴-۳- جذب سطحی

واژه جذب سطحی به فرآیندی اطلاق می‌شود که در آن ماده محلول در فاز مایع یا گازی بر روی سطح یک جاذب جامد تجمع پیدا می‌کند. اگر نحوه جذب مولکول جذب شده با سطح جاذب، فیزیکی باشد، فرآیند جذب سطحی را جذب سطحی فیزیکی<sup>۱</sup> گویند. نیروی مؤثر در فرآیند جذب فیزیکی جاذب و جذب شونده، نیروی واندروالسی است. از آنجا که این نیرو ماهیتی ضعیف دارد، به طور معمول این نوع جذب دارای خاصیت بازگشت‌پذیری است. از سوی دیگر، اگر عامل جذب، نیروها و پیوندهای شیمیایی باشد، فرآیند جذب را جذب سطحی شیمیایی<sup>۲</sup> نامند. با توجه به قدرت بیشتر پیوندهای شیمیایی، جداسازی ماده جذب شده از سطح جاذب مشکل‌تر است [۳۸].

جذب سطحی از جمله روش‌هایی است که در تصفیه پساب‌های صنعتی ناشی از آلاینده‌های آلی و غیرآلی به تعدد مورد استفاده قرار گرفته است. استفاده از این روش برای تصفیه آب به دوره‌های باستان باز می‌گردد و در یک کاغذ پاپیروس متعلق به ۱۵۵۰ سال قبل از میلاد، چگونگی استفاده از کربن گزارش شده است [۳۸]. امروزه استفاده از این روش به دلایل بسیاری از جمله هزینه پایین، سادگی در اجرا، کارایی بالا و تنوع زیاد جاذب‌ها از توجه بسیاری برخوردار است [۳۹-۴۱].

## ۲-۵-۵- جاذب‌ها

### ۲-۵-۱- کربن فعال

تنوع مواد استفاده شده به عنوان جاذب بسیار زیاد است که پرداختن به تمام آن‌ها در گستره این تحقیق نمی‌گنجد. در میان تمام موادی که به عنوان جاذب معرفی شده‌اند، کربن فعال رایج‌ترین ماده در تصفیه پساب به شمار می‌آید. تخلخل بالا، سطح مخصوص زیاد (بین ۵۰۰ تا ۲۰۰۰ متر مربع بر گرم) و حضور گروه عاملی‌های سطحی بخصوص گروه‌های اکسیژن، برخی از ویژگی‌های مهم این جاذب است

<sup>۱</sup> Physiosorption

<sup>۲</sup> Chemisorption

[۴۲]. اما قیمت بالای این جاذب و هزینه زیاد مورد نیاز برای احیا و استفاده مجدد از آن، تصفیه به وسیله کربن فعال را فرآیندی پرهزینه ساخته است [۴۳]. عدم کارایی مناسب در جذب رنگزاهای گروه وت و دیسپرس از دیگر معایب گزارش شده کربن فعال است [۴۴]. از این رو در سالهای اخیر، تلاش برای یافتن جاذبهای جایگزین و ارزان قیمت که از کارایی قابل قبولی نیز برخوردار باشند، افزایش یافته است.

## ۲-۵-۲- جاذبهای ارزان قیمت (LCAs)<sup>۱</sup>

به طور کلی زمانی یک جاذب را ارزان قیمت گویند که برای تهیه آن، پردازش اندکی مورد نیاز باشد، به وفور در طبیعت یافت شود و یا محصول جانبی یا باطله ناشی از یک فرآیند صنعتی باشد [۴۵]. برای طبقه‌بندی این گروه از جاذبها از دو روش طبقه‌بندی بر اساس میزان در دسترس بودن و یا بر اساس ماهیت آنها استفاده می‌شود [۳۸]. جدول ۲-۳ طبقه‌بندی بر اساس میزان دسترسی و برخی از جاذب-های ارزان قیمت را نشان می‌دهد.

جدول (۲-۳): جاذبهای ارزان قیمت [۴۶].

گروه	جاذب
زباله‌های خانگی	باطله میوه‌ها، پوست نارگیل، تایرهای مصرف شده
محصولات کشاورزی	پوست درخت و سایر مواد غنی از تانن <sup>۲</sup> ، خاک اره و سایر مواد چوبی، سبوس برنج، سایر باطله‌های کشاورزی
زباله‌های صنعتی	باطله‌های صنایع نفتی، باطله‌های صنایع کودسازی، خاکستر، باطله‌های صنایع شکر، تفاله کوره‌های مرتفع
مواد دریایی	کیتوزان <sup>۳</sup> و زباله‌های غذاهای دریایی، جلبک و خزه دریایی، زباله‌های متفرقه
خاک و مواد معدنی	رس‌ها، گل قرمز، زئولیت‌ها، رسوبات، مواد معدنی

<sup>۱</sup> Low Cost Adsorbents

<sup>۲</sup> Chitosan

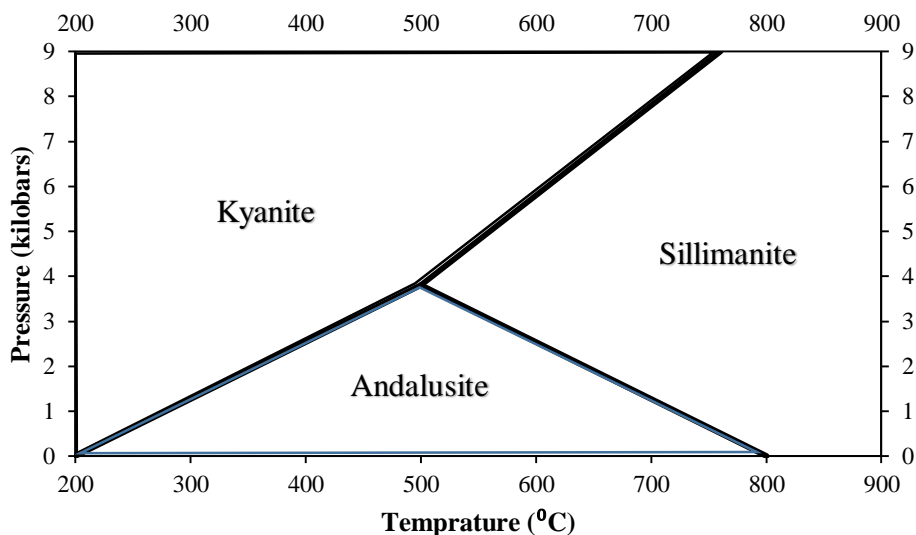
<sup>۳</sup> Tannin

## ۲-۵-۳- مواد معدنی

مواد معدنی از جمله جاذب‌های مورد توجه و مهم هستند. این امر به دلیل ماهیت و ساختار طبیعی این مواد است که آن‌ها را در جمله‌ی مواد دوستار طبیعت<sup>۱</sup> قرار داده است [۴۷]. از جمله مواد معدنی که به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفته‌اند می‌توان به پرلیت [۴۸]، دیاتومیت [۴۹]، رس [۵۰]، گل قرمز [۵۱]، ژئولیت [۵۲] و غیره اشاره کرد.

## ۲-۶- سیلیکات‌های پلی‌مورف آلومینیوم

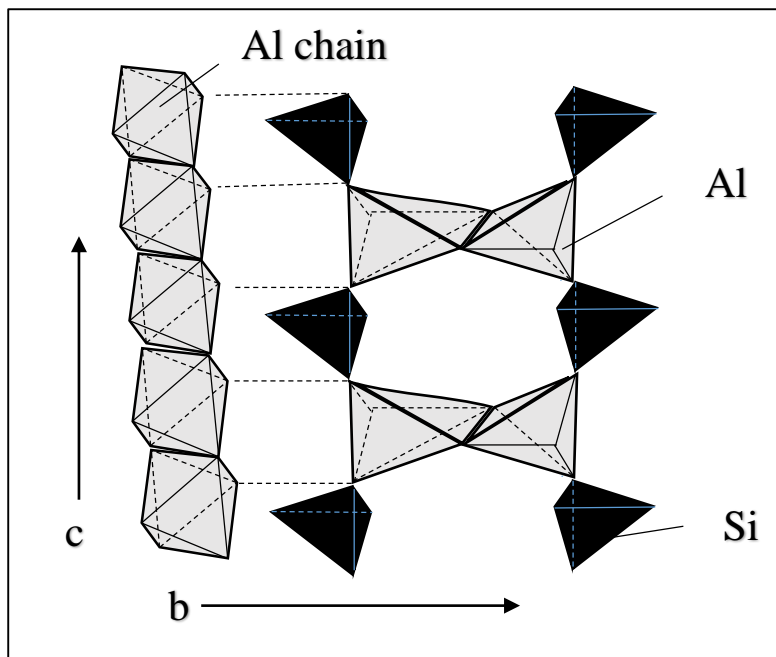
پلی‌مورف‌های سه‌گانه  $Al_2SiO_5$  عبارتند از: آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت که در سنگ‌های دگرگونی حاوی آلومینیوم مانند میکا شیبست‌ها یافت می‌شوند. شکل ۲-۴ رابطه میان دما-فشار و نحوه تشکیل آن‌ها را نشان می‌دهد. سنگ‌های غنی از آلومینیوم در محیط‌های دگرگونی دارای فشار بالا، کیانیت، در محیط‌های دگرگونی دارای دمای بالا، سیلیمانیت و غالباً در هاله‌های دگرگونی، آندالوزیت را تشکیل می‌دهند [۵۳].



شکل (۲-۴): تاثیر دما و فشار در تشکیل سیلیکات‌های پلی‌مورف آلومینیوم [۵۳].

## ۲-۶-۱- آندالوزیت

به صورت تئوری، ترکیب شیمیایی آندالوزیت شامل  $62/93$  درصد  $Al_2O_3$  و  $37/07$  درصد  $SiO_2$  است. اما این نسبت در طبیعت دستخوش تغییرات شده و ناخالصی‌های متعددی با آن همراه می‌شود. آندالوزیت به عنوان ماده خام در صنایع نسوز و دیرگداز و همچنین در صنعت سرامیک مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵۴]. ساختار کریستالی آندالوزیت در سیستم اورتورومبیک<sup>۱</sup> تشکیل شده است. در آندالوزیت  $Al^{[6]}Al^{[5]}SiO_5$ ، نیمی از آلومینیوم در زنجیره هشت وجهی و نیم دیگر در پنج وجهی‌هایی که به وسیله چهار وجهی‌های  $SiO_4$  به یکدیگر متصل‌اند، قرار دارند. شکل ۲-۵ ساختار کریستالی این ماده را نشان می‌دهد [۵۳].

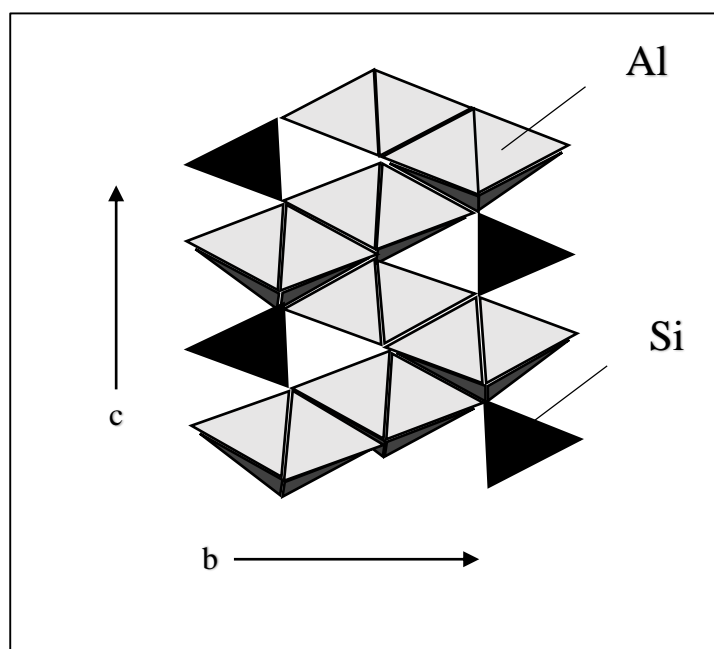


شکل (۲-۵): ساختار کریستالی آندالوزیت [۵۳].

<sup>۱</sup> Orthorhombic

## ۲-۶-۲- کیانیت

کیانیت در رنگ‌های مختلفی از بی‌رنگ تا آبی یافت می‌شود. پس از کلسیناسیون<sup>۱</sup>، از آن در صنایع نسوز استفاده می‌شود و از جمله مهم‌ترین سیلیکات‌های آلومینیوم است. استفاده از مواد نسوز حاصل از کیانیت در کوره‌های ذوب فلزات غیرآهنی مثل مس، روی و آلیاژهای نیکل بسیار مرسوم است [۵]. سیستم کریستالی کیانیت، تری‌کلینیک<sup>۲</sup> است. در کیانیت  $\text{Al}^{[6]}\text{Al}^{[6]}\text{SiO}_5$ ، آلومینیوم در زنجیره‌های هشت وجهی قرار دارد. شکل ۶-۲ ساختار کریستالی کیانیت را نشان می‌دهد [۵۳].



شکل (۶-۲): ساختار کریستالی کیانیت [۵۳].

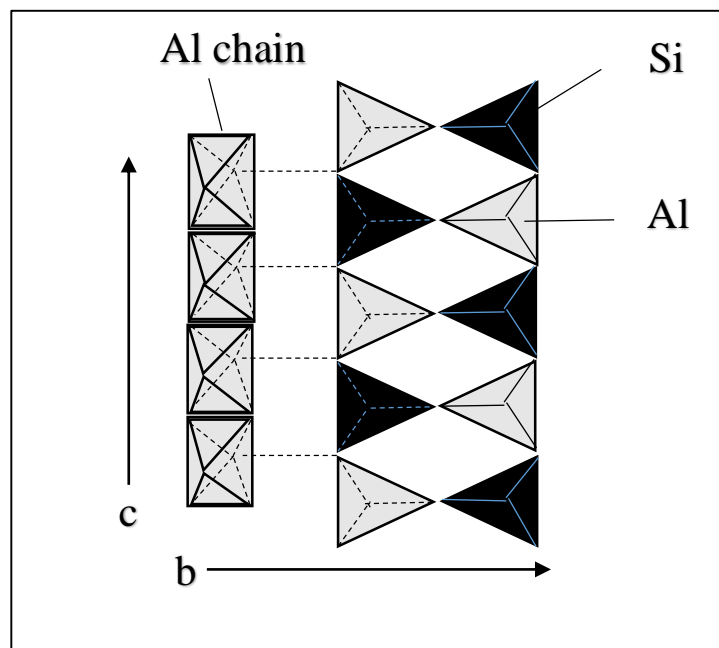
## ۲-۶-۳- سیلیمانیت

بدلیل مقاومت بالا در برابر حرارت از آن در تولید آجرهای نسوز بهره می‌گیرند. از آجرهای نسوز سیلیمانیت به عنوان پوشش و آستر در کوره‌های بلند، کوره‌های حرارت مجدد آهن و استیل، کوره‌های تولید سیمان و آهک و غیره استفاده می‌شود [۵۵]. سیستم تبلور سیلیمانیت اورتورومبیک است. در

<sup>۱</sup> Calcination

<sup>۲</sup> Triclinic

سیلیمانیت  $\text{Al}^{[6]}\text{Al}^{[4]}\text{SiO}_5$ ، آلومینیوم کئوردینه شده<sup>۱</sup> هشت وجهی، تشکیل زنجیره هشت وجهی می-دهد و در مجاورت آن زنجیره‌های چهار وجهی  $\text{AlO}_4$  و  $\text{SiO}_4$  به طور متناوب قرار می‌گیرند. ساختار کریستالی این ماده در شکل ۷-۲ نمایش داده شده است [۵۳].



شکل (۷-۲): ساختار کریستالی سیلیمانیت [۵۳].

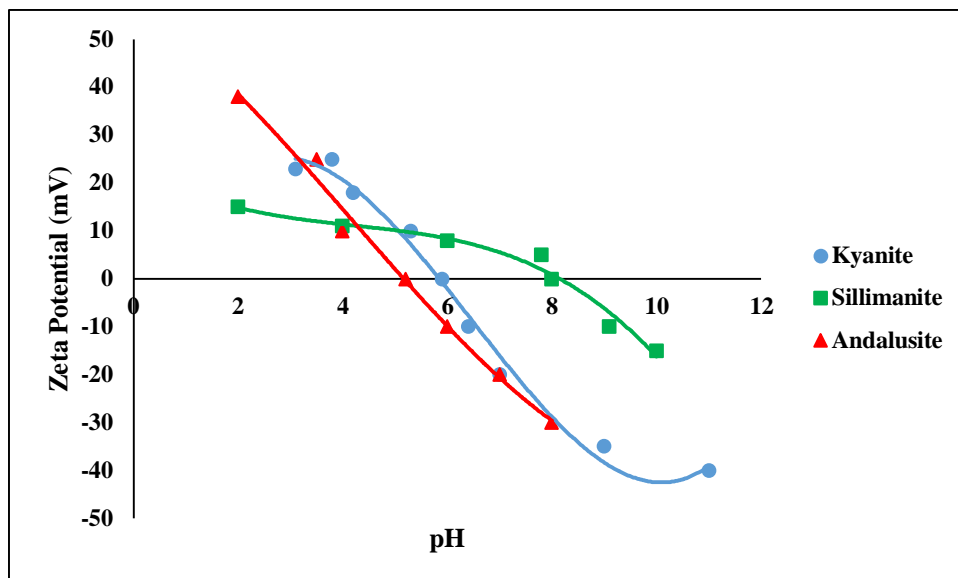
## ۷-۲- نقطه بار صفر (ZPC)<sup>۲</sup>

قابلیت جذب سطحی یک جاذب و نوع بار فعال در سطح آن به وسیله عاملی به نام نقطه بار صفر ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ ) تعیین می‌شود. به  $\text{pH}$  ای که در آن بار سطحی جاذب برابر با صفر است نقطه بار صفر گفته و از آن برای بیان خواص الکتروسینتیکی سطح استفاده می‌شود. به منظور شناخت بهتر مکانیزم جذب، مطالعه نقطه بار صفر امری ضروری است. در  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$ ، بار سطح منفی و در  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$  بار سطح جاذب مثبت است [۵۶]. شکل ۷-۲ نشان دهنده نقطه بار صفر آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت است.

<sup>۱</sup> Coordinated Aluminum

<sup>۲</sup> Zero point of charge





شکل (۸-۲): پتانسیل زتا و نقطه بار صفر در آندالوزیت [۵۷]، کیانیت [۵۸] و سیلیمانیت [۶].

با توجه به شکل ۸-۲، نقطه بار صفر آندالوزیت در pH ۵/۲، کیانیت در ۵/۹ و سیلیمانیت در ۸ قرار

دارد.

فصل سوم:

تولید ناآزاد و

مطالعات آزمایشگاهی

### ۳-۱- مواد مورد استفاده

در انجام مطالعات آزمایشگاهی این پژوهش، از مواد زیر استفاده شد:

- آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت خام، تهیه شده از معادن همدان
- رنگزاهای دیسپرس قرمز ۱۷۷ و دیسپرس آبی ۶۰، ساخت شرکت Merck
- نمک فلز سرب ( $Pb(NO_3)_2$ )، ساخت شرکت Merck
- آب مقطر
- اسید کلریدریک، ساخت شرکت Merck
- سود سوزآور، ساخت شرکت Merck

### ۳-۲- تجهیزات مورد استفاده

در این تحقیق از وسایل و تجهیزات زیر استفاده شده است:

- دستگاه سانتریفیوژ مدل PIT320
- دستگاه صفحه داغ با همزن مغناطیسی مدل SHPM-10
- دستگاه pH متر مدل AZ oH/mV/Temp.meter. 86502
- آسیای ماهواره‌ای مدل NAVA-MPM-2\*250H
- دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل LEO-1455VP
- دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل XMD300-Unisantis
- دستگاه فلورسانس اشعه ایکس (XRF) مدل Shimadzu XRF-1800
- دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Unico-UV Visible/2100
- دستگاه جذب اتمی مدل Solaar SS
- آون ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد مدل XY-1400S

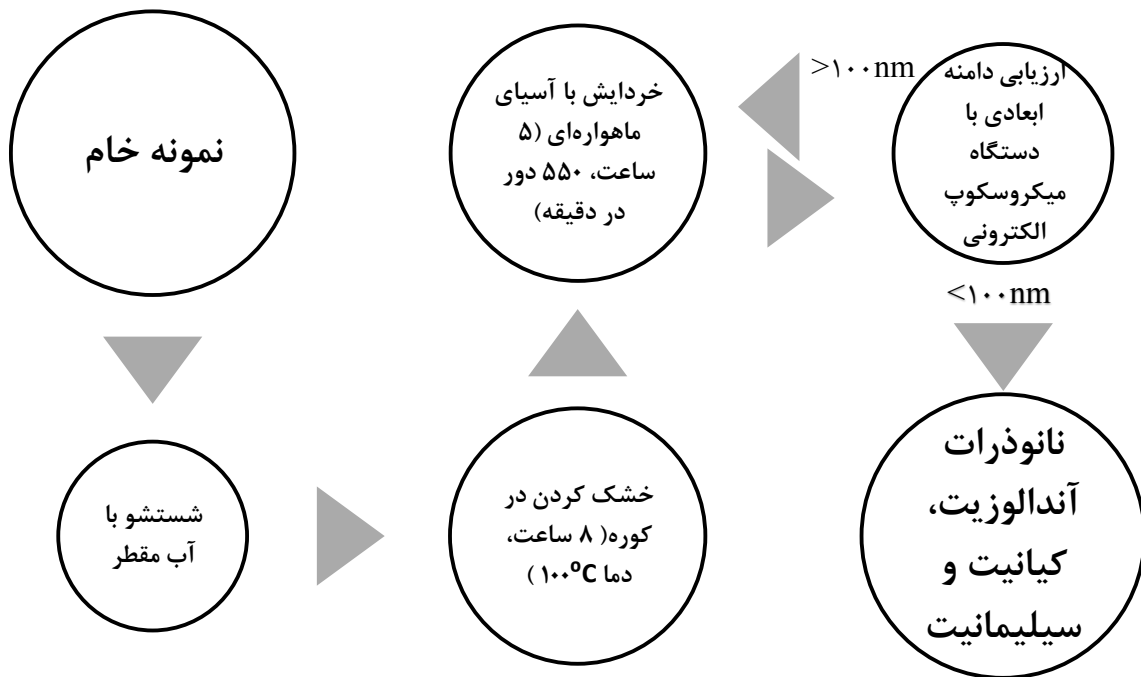
- دستگاه تجزیه IR مدل Spectrum One

- ترازوی چهار رقمی مدل ER-180A

- دماسنج

### ۳-۳- روش تولید فیزیکی نانوذرات آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت

نمونه خام سیلیکات‌های پلی‌مورف آلومینیوم مورد استفاده در این پژوهش از معادن آلومینوسیلیکات همدان تهیه شده است. پس از شستشو اولیه با آب مقطر، مواد به مدت ۸ ساعت در کوره با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته شده است تا به طور کامل خشک شود. به منظور رسیدن به دامنه ابعادی نانو، از دستگاه آسیای ماهواره‌ای مدل Narva-MPM-2\*250H استفاده شده است. هر یک از مواد به طور جداگانه به مدت ۵ ساعت در ۵۵۰ دور در دقیقه مورد خردایش قرار گرفته است. فرآیند خردایش به صورت خشک انجام شده است. پس از پایان مراحل خردایش، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی (SEM)، مدل LEO-1455VP، برای ارزیابی دامنه ابعادی مواد خرد شده استفاده شد. در نهایت از نانوذرات آندالوزیت (ANPs)، کیانیت (KNPs) و سیلیمانیت (SNPs) برای تصفیه استفاده شده است. این فرآیند به طور شماتیک در شکل ۱-۳ نمایش داده شده است.



شکل (۳-۱): نحوه آماده سازی نانومواد به روش فیزیکی.

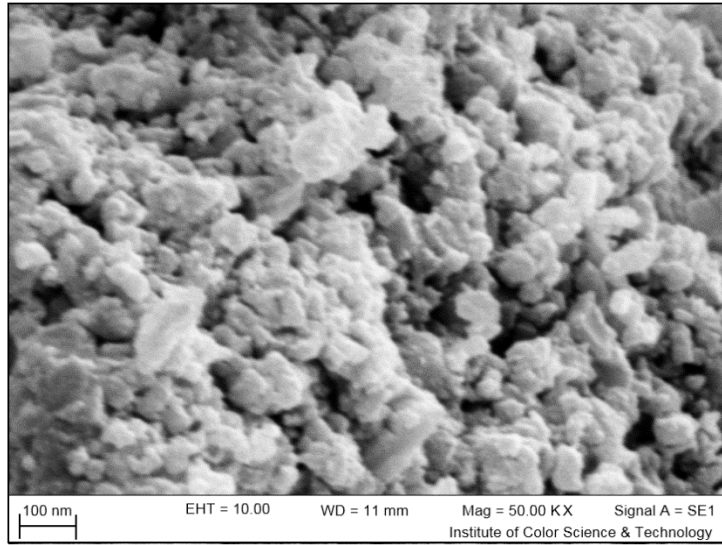
### ۳-۴- شناسایی نانوجاذب‌ها

#### ۳-۴-۱- میکروسکوپ الکترونی پویشی SEM

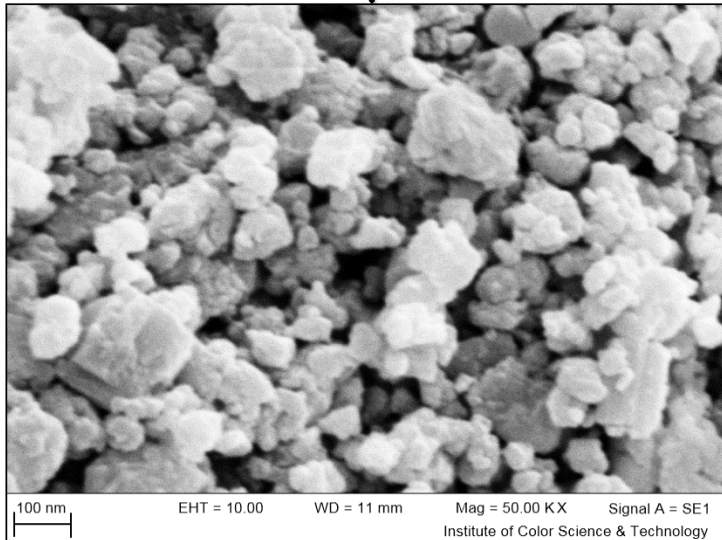
به منظور مطالعه مورفولوژی و بررسی ابعاد مواد، از تصاویر SEM استفاده می‌شود. شکل ۳-۲ نشان-

دهنده تصاویر SEM نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت است.

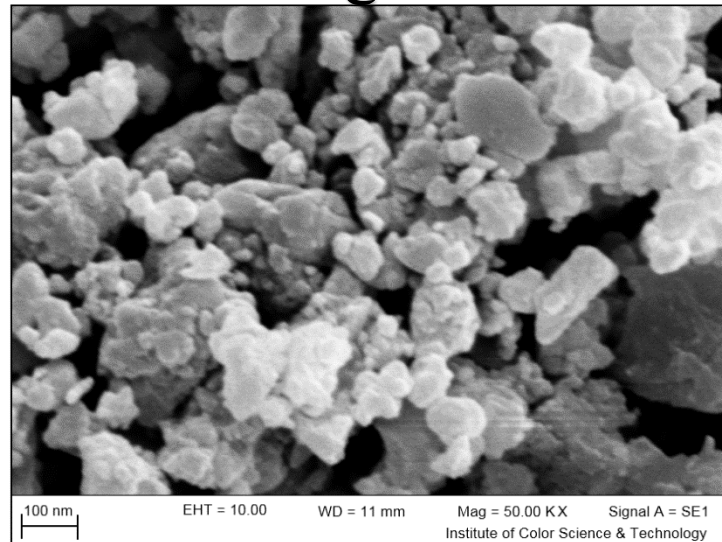
الف



ب



ج



شکل (۳-۲): تصاویر SEM نانواندالوزیت (الف)، نانوکیانیت (ب) و نانوسیلیمانیت (ج).

با توجه به شکل ۲-۳ هر سه ماده دارای تصاویر مشابه، با ذراتی دانه‌ای، کروی و هموزن می‌باشند. همچنین دامنه ابعادی کمتر از ۱۰۰ nm در این تصاویر مشهود است.

### ۳-۴-۲- فلورسانس اشعه X

برای شناسایی اجزاء شیمیایی تشکیل دهنده نانوسیلیکات‌های پلی‌مورف آلومینیوم از فلورسانس اشعه X استفاده شده است. نتایج این آنالیز در جدول ۱-۳ نمایش داده شده است.

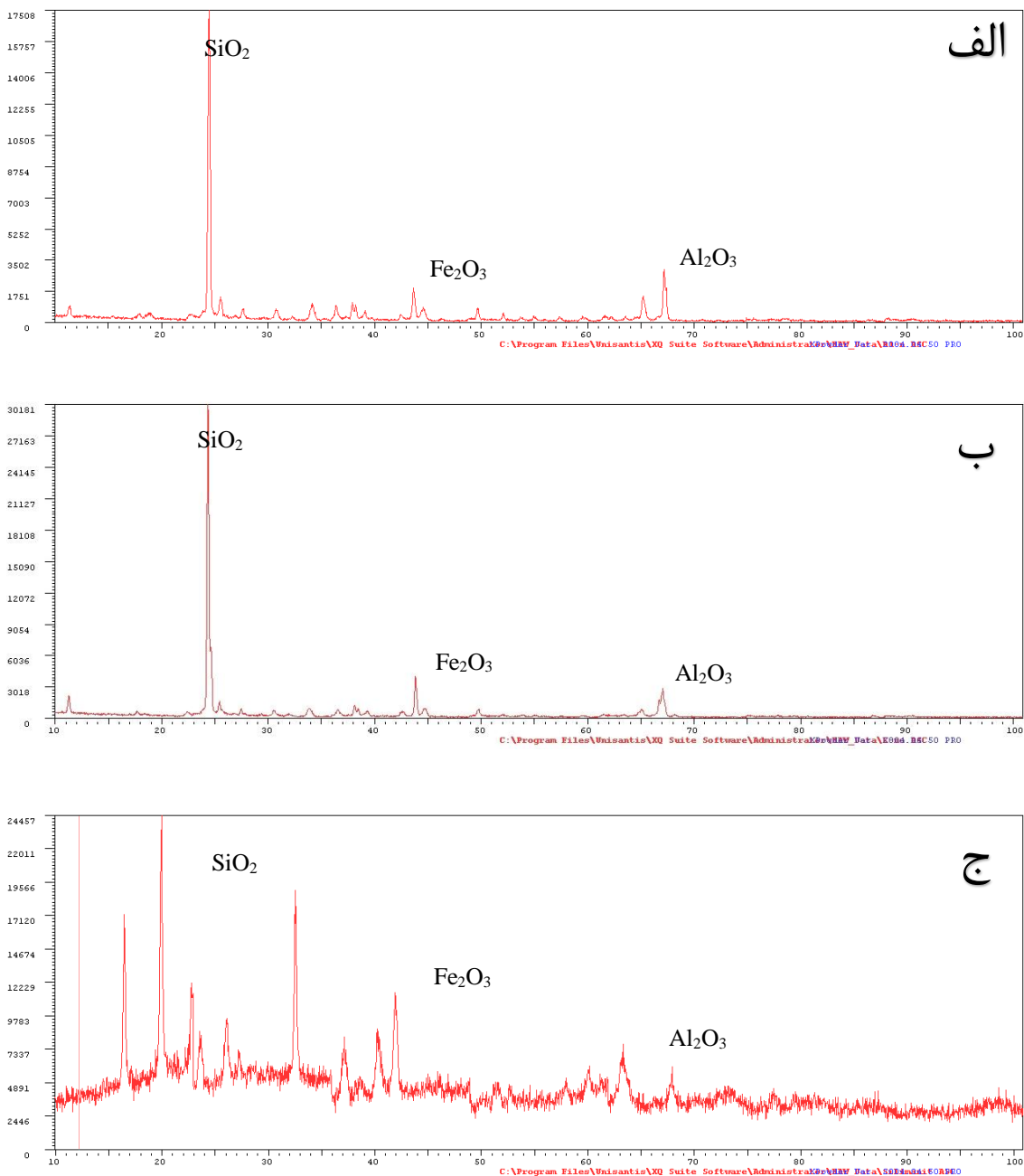
جدول (۱-۳): XRF نانوذرات آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت.

جزء تشکیل دهنده	نانوآندالوزیت (wt. %)	نانوکیانیت (wt. %)	نانوسیلیمانیت (wt. %)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۴۶/۳۱	۴۰/۸۲	۳۴/۴۱
SiO <sub>2</sub>	۳۴/۳۷	۳۲/۱۳	۲۸/۳۵
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱۳/۷۸	۱۱/۵۸	۱۳/۱۶
TiO <sub>2</sub>	۱/۹۲	۲/۲۶	۳/۵۰
MgO	۰/۰۳	۵/۹۸	۲/۸۱
ZrO <sub>2</sub>	۰/۳۱	۳/۰۹	۲/۱۴
CaO	۰/۷۵	۰/۶۸	۰/۸۶
MnO	۰/۰۲	۰/۲۷	۰/۱۵
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	۰/۰۳	۰/۹۹	۰/۹۲
Na <sub>2</sub> O	۱/۰۰	۱/۷۱	۱/۳۴
K <sub>2</sub> O	۱/۴۸	۰/۴۹	۱/۷۵
مجموع	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰

با توجه به جدول ۱-۳، نتایج آنالیز XRF نشان می‌دهد که اکسیدهای آلومینیوم، سیلیس و آهن، اجزاء اصلی تشکیل دهنده این نانوسیلیکات‌ها می‌باشند.

### ۳-۴-۳- پراش اشعه X

نتایج حاصل از پراش اشعه X در شکل ۳-۳ نشان داده شده است. در این شکل پیک‌های اصلی به همراه ترکیب شیمیایی آن‌ها نشان داده شده است.



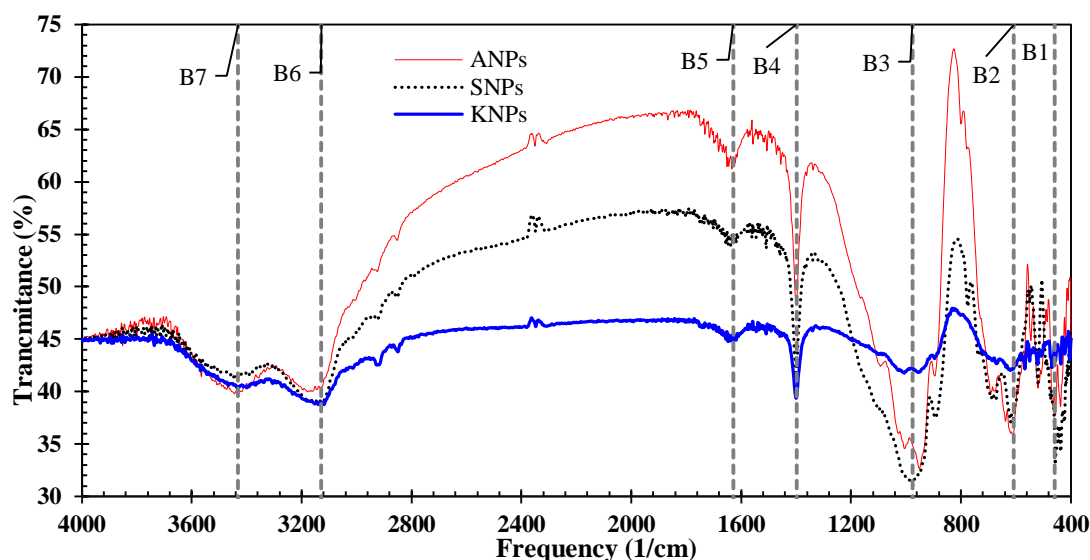
شکل (۳-۳): XRD نانواندالوزیت (الف)، نانوکینیت (ب) و نانوسیلیمانیت (ج).



پیک‌های اصلی در شکل ۳-۳ مربوط به اکسیدهای آلومینیوم، آهن و سیلیس می‌باشند. همانگونه که مشاهده می‌شود، پراش اشعه X نانوسیلیمانیت دارای مقداری نویز است که این امر به دلیل ساختار رشته‌ای این ماده است.

### ۳-۴-۴- طیف ارتعاشی IR

از طیف IR برای شناخت گروه عاملی‌های موجود در جاذب استفاده می‌شود. طیف IR مربوط به نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت در شکل ۴-۳ نمایش داده شده است.



شکل (۴-۳): طیف IR نانوالندالوزیت، نانوکیانیت و نانوسیلیمانیت.

با توجه به شکل ۳-۳، هفت نوار اصلی جذبی مشترک در طیف IR نانوسیلیکات‌های پلی‌مورف آلومینیوم مشهود است. این باندها به ترتیب در فواصل  $976\text{ cm}^{-1}$  (B2)،  $607\text{ cm}^{-1}$  (B1)،  $458\text{ cm}^{-1}$  (B1)،  $3431\text{ cm}^{-1}$  (B7) قرار دارند.  $1398\text{ cm}^{-1}$  (B4)،  $1629\text{ cm}^{-1}$  (B5)،  $3128\text{ cm}^{-1}$  (B6) و  $3431\text{ cm}^{-1}$  (B7) قرار دارند.

نوار ظاهر شده در ناحیه  $458\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش خمشی پیوند Al-O ارتباط دارد و ارتعاش کششی آن در ناحیه  $607\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود. نوار مشاهده شده B3 مربوط به ارتعاش کششی پیوند Si-O است [۵۹]. نوار مشاهده شده در ناحیه  $3000$  تا  $3431\text{ cm}^{-1}$  به پیوند O-H مولکول‌های آب موجود

در ساختار، یا مربوط به ارتعاش‌های کششی متقارن یا نامتقارن این پیوند است. ارتعاش‌های خمشی این پیوند در ناحیه  $1398\text{ cm}^{-1}$  و  $1629\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود [۶۰، ۶۱].

### ۳-۵- بررسی‌های آزمایشگاهی

در این بخش فرآیند جذب سطحی آلاینده‌های رنگی DR-177 و DB-60 و آلاینده فلزی سرب (II) با بررسی عوامل مهم شامل pH، مقدار جاذب (g)، مقدار آلاینده (mg/L) و دما ( $^{\circ}\text{K}$ ) در سیستم ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفته است. به این منظور با تغییر یک پارامتر و ثابت نگه داشتن سایر پارامترها، مقدار بهینه هر پارامتر تعیین شد و نانوجاذب مورد نظر از نظر میزان کارایی مورد بررسی قرار گرفت.

#### ۳-۵-۱- جذب سطحی آلاینده‌های رنگی

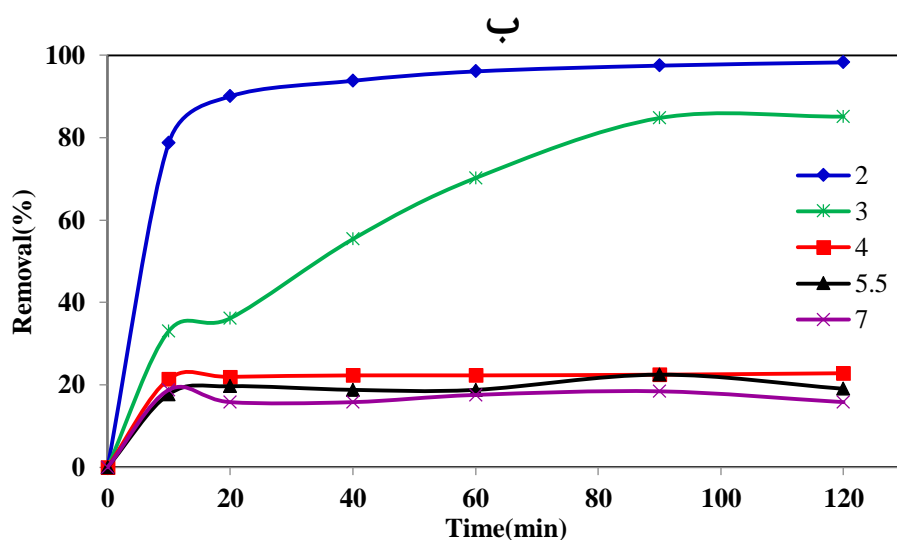
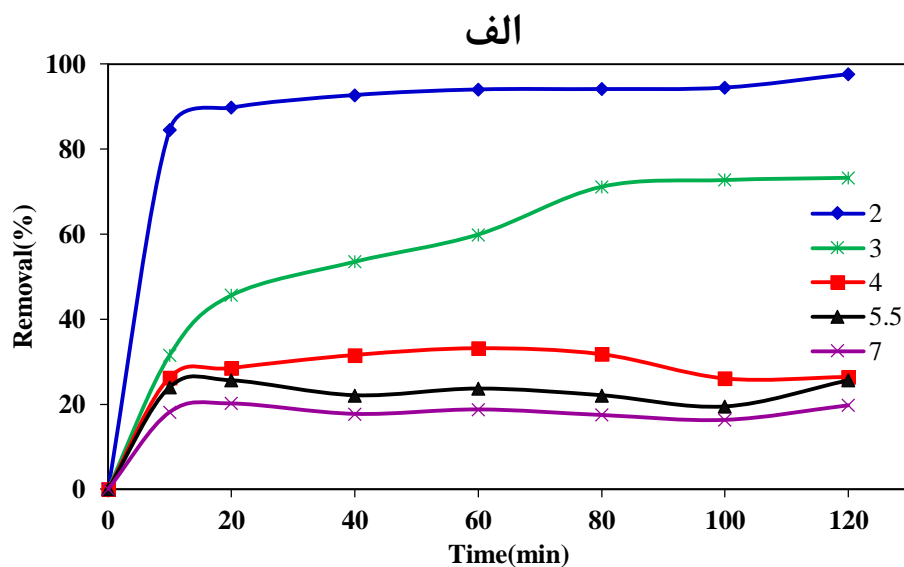
آزمایش حذف رنگ‌ها در حجم‌های ۲۵۰ mL از محلول‌های مصنوعی حاوی رنگزای مورد نظر انجام شده است. در هر آزمایش، مقدار ۰/۵ g از جاذب مورد نظر در pH بهینه از محلولی با غلظت mg/L ۱۰۰ تحت دمای اتاق استفاده شده، به جز آن دسته از آزمایش‌هایی که به منظور یافتن مقدار بهینه فاکتور مورد بررسی انجام شده است. محلول مورد بررسی با استفاده از دستگاه صفحه داغ مجهز به همزن مغناطیسی مدل SHPM-10 مخلوط و در بازه‌های زمانی ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ دقیقه از آن نمونه‌گیری شده و پس از سانتریفیوژ کردن به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ rpm، غلظت رنگزای مورد نظر با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر مورد بررسی قرار گرفته است. سپس با استفاده از رابطه ۳-۱ درصد حذف رنگزا محاسبه شد:

$$Removal(\%) = \left( \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (1-3)$$

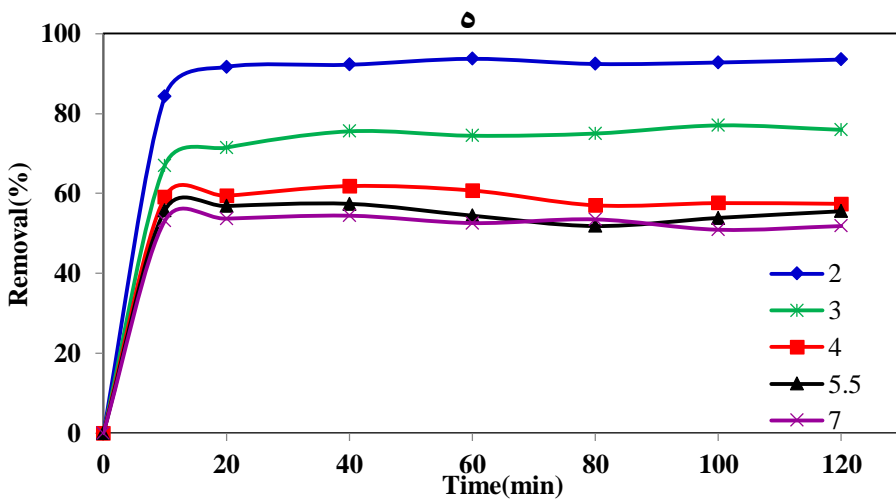
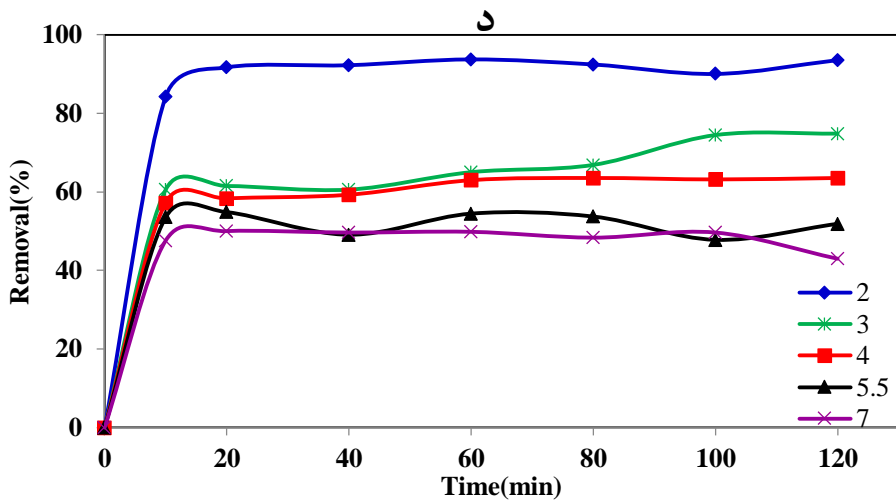
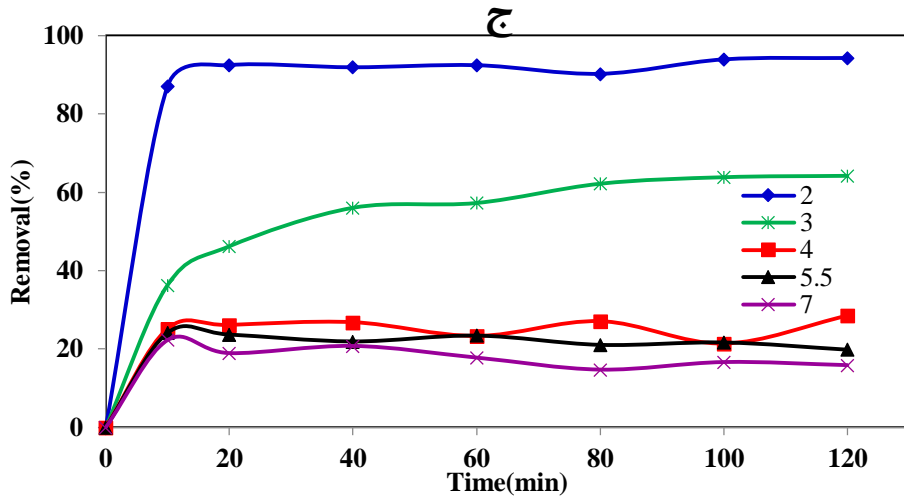
در فرمول ۳-۱،  $C_0$  و  $C_t$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی محلول در زمان  $t$  بر حسب دقیقه است.

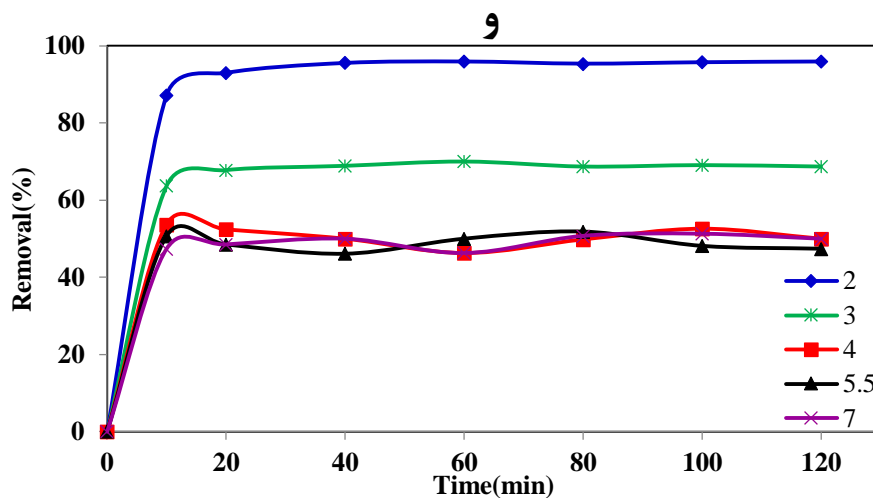
### ۳-۵-۱-۱- بررسی تاثیر pH

از جمله مهمترین عوامل تاثیرگذار در فرآیند جذب، پارامتر pH است. پیش‌تر در فصل دوم به تاثیر pH در تغییر بار سطحی جاذب اشاره شد. فرآیند جذب رنگزاهای DR-177 و DB-60 در pH های ۲، ۳، ۴، ۵/۵ و ۷، در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و با استفاده از ۰/۵ g جاذب مورد ارزیابی قرار گرفته است. به منظور تغییر pH از محلول‌های ۱/۰ M سود سوزآور و اسید کلریدریک استفاده شده است. شکل ۳-۵ نشان دهنده تاثیر pH در جذب رنگزاهای DR-177 و DB-60 به وسیله نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت است.



ادامه شکل ۳-۵، تاثیر pH بر حذف رنگزاهای DR-177 و DB-60.





شکل (۳-۵): تاثیر pH بر حذف رنگزاهای DR-177 با استفاده از نانواندالوزیت (الف)، نانوکیانیت (ب)،

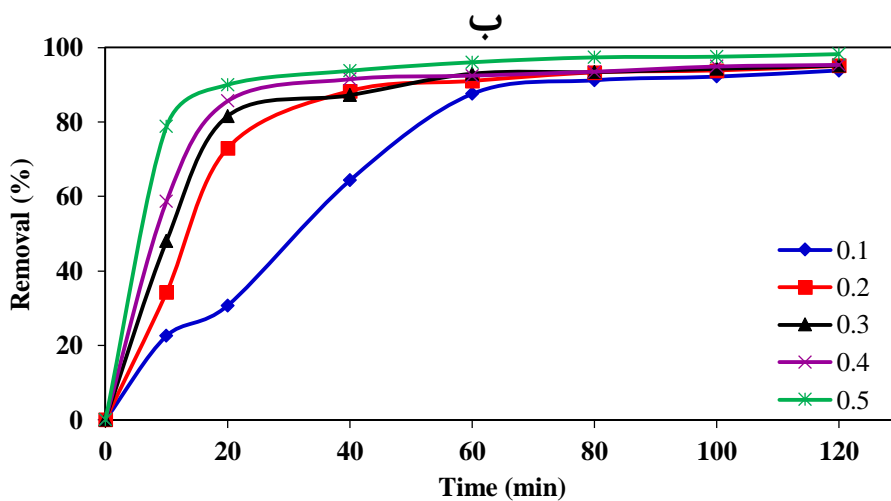
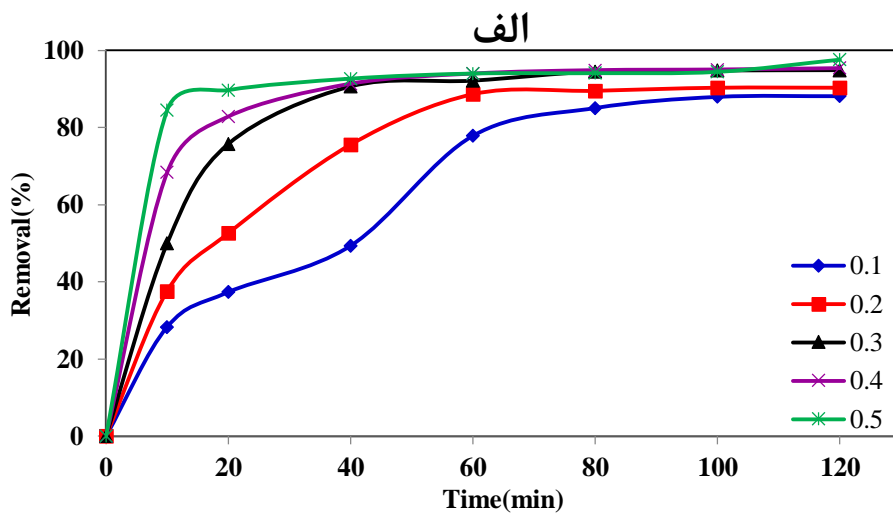
نانوسیلیمانیت (ج) و DB-60 با استفاده از نانواندالوزیت (د)، نانوکیانیت (ه) و نانوسیلیمانیت (و).

با توجه به شکل ۳-۵، واضح است که بیشینه مقدار حذف در pH دو اتفاق می‌افتد. علاوه بر درصد بالای حذف رنگزاهای در محیط اسیدی، این واکنش از سرعت بالایی برخوردار است و در یک ساعت اولیه، به حالت تعادل می‌رسد.

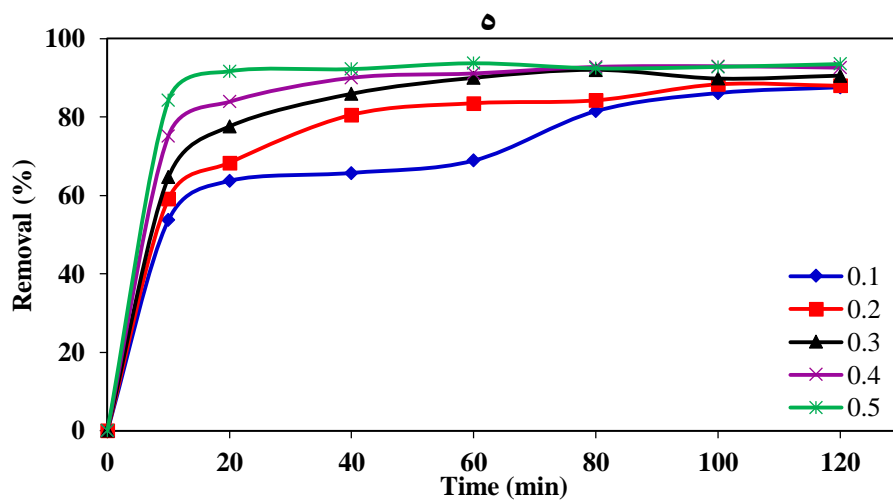
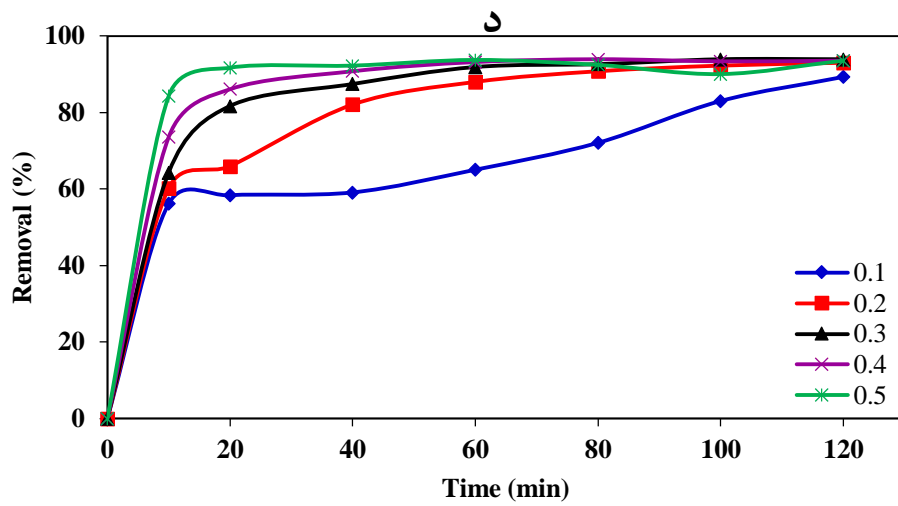
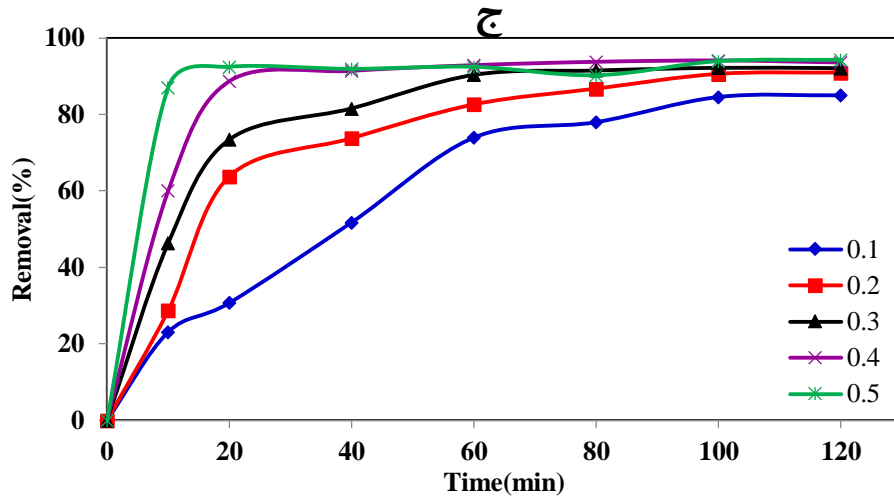
کارهای تحقیقاتی قبلی نشان می‌دهد محیط اسیدی، محیط بهینه برای جذب رنگزاهای دیسپرس است [۴۳، ۴۴، ۶۲-۶۴]. دو عامل در بوجود آمدن این پدیده نقش دارد. نخست آنکه اگرچه رنگزاهای گروه دیسپرس غیریونی‌اند اما با قرار گرفتن در محیط محلول دارای بار منفی می‌شوند. در pH پایین، بار سطحی جاذب مثبت است. بنابراین ظرفیت بالای جذب در محیط اسیدی بدلیل نیروی برهم‌کنش الکترواستاتیکی قوی بین ذرات با بار منفی رنگزا و سطح جاذب که دارای بار مثبت است، می‌باشد. علاوه بر این در محیط‌های اسیدی میزان یون  $\text{OH}^-$  کمتر است. افزایش pH موجب افزایش میزان یون  $\text{OH}^-$  و در نتیجه افزایش رقابت با ذرات رنگزا بر سر فضای سطح جاذب می‌شود. به علاوه همزمان با افزایش pH، سطح جاذب نیز تغییر بار داده و به سمت بارهای منفی سوق پیدا می‌کند [۴۳، ۴۴، ۶۳]. عامل دوم ماهیت آب‌گریزی رنگزاهای گروه دیسپرس است که این امر سبب افزایش تمایل آن‌ها به سطوح جامد در مقابل مایع می‌شود [۶۵].

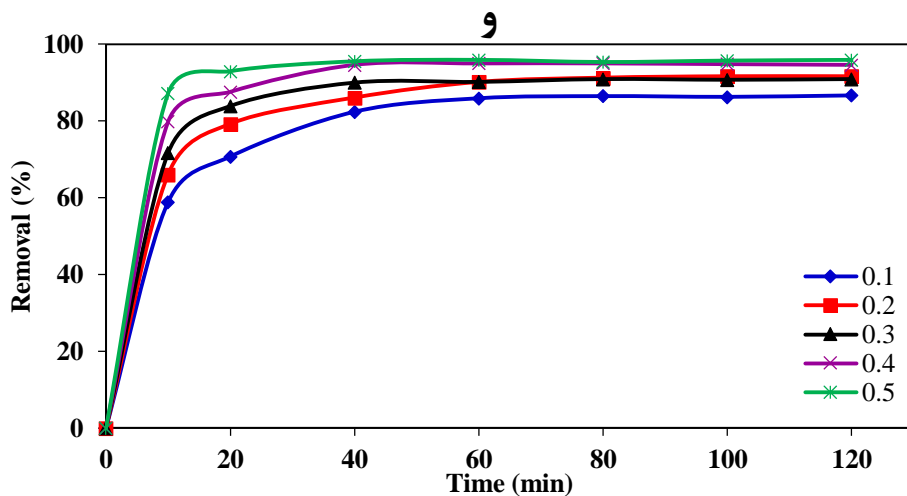
### ۳-۵-۱-۲- بررسی تاثیر مقدار جاذب

با تغییر مقدار هر یک از جاذب‌ها در بازه‌های ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵ گرم، تاثیر پارامتر مقدار جاذب در فرآیند حذف رنگزاهای DR-177 و DB-60 در pH ۲ و غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر مورد ارزیابی قرار گرفته است. با توجه به شکل ۳-۶، می‌توان چنین استنباط کرد که افزایش مقدار جاذب موجب افزایش درصد حذف می‌شود. علت این امر را می‌توان به افزایش سطح جذب نسبت داد. اگرچه در تمامی مقادیر مورد آزمایش از جاذب بجز ۰/۱ g، فرآیند جذب دو رنگزای DR-177 و DB-60 از کارآیی مناسبی برخوردار است، اما برای ۰/۵ g از جاذب، بیشینه حذف در کوتاه‌ترین زمان اتفاق می‌افتد و واکنش با سرعت بیشتری به سمت زمان تعادل حرکت می‌کند.



ادامه شکل ۳-۶، بررسی تاثیر مقدار جاذب در روند تصفیه DB-60 و DR-177





شکل (۳-۶): تاثیر مقدار جاذب بر حذف رنگزاهای DR-177 با استفاده از نانوالدوزیت (الف)، نانوکیانیت (ب)،

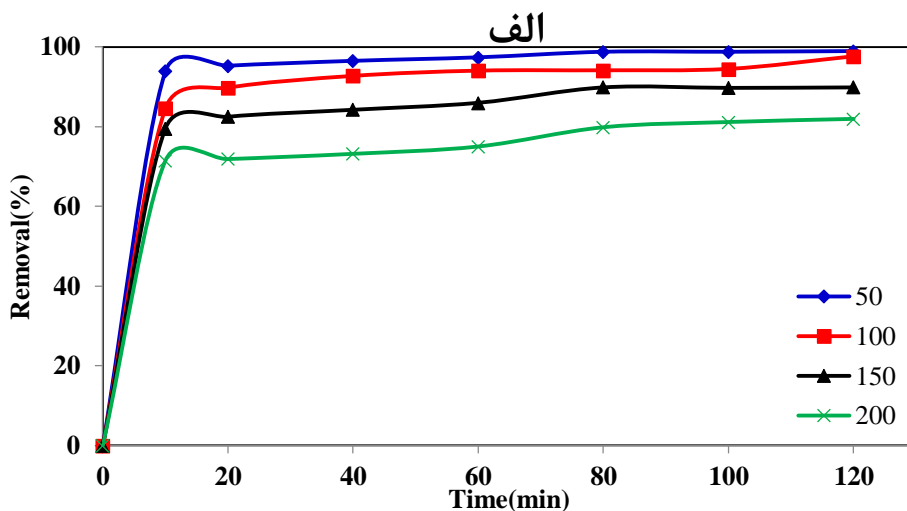
نانوسیلیمانیت (ج) و DB-60 با استفاده از نانوالدوزیت (د)، نانوکیانیت (ه) و نانوسیلیمانیت (و).

### ۳-۱-۵-۳- بررسی تاثیر مقدار رنگزا

تاثیر افزایش مقدار آلودگی بر فرآیند جذب سطحی دو رنگزای DR-177 و DB-60 در pH ۲ و با

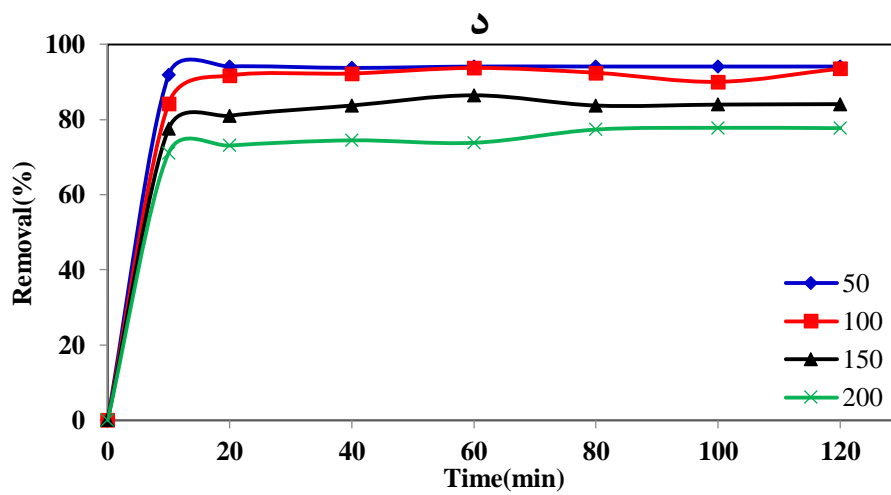
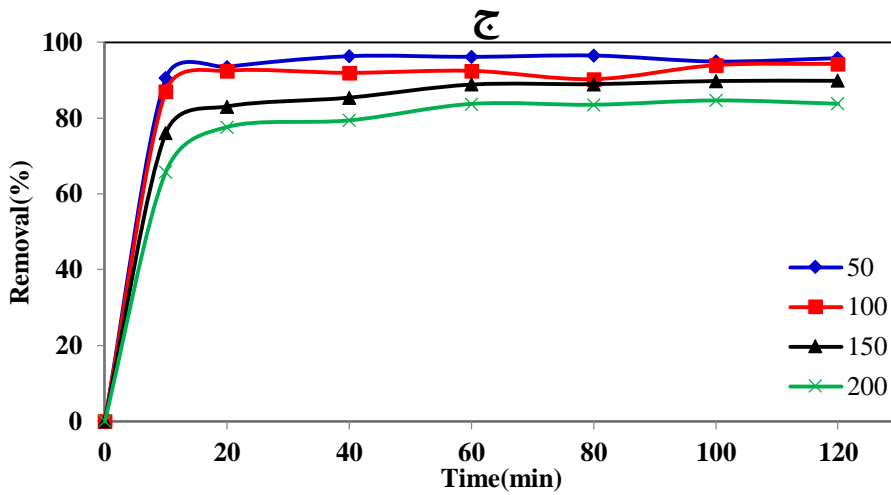
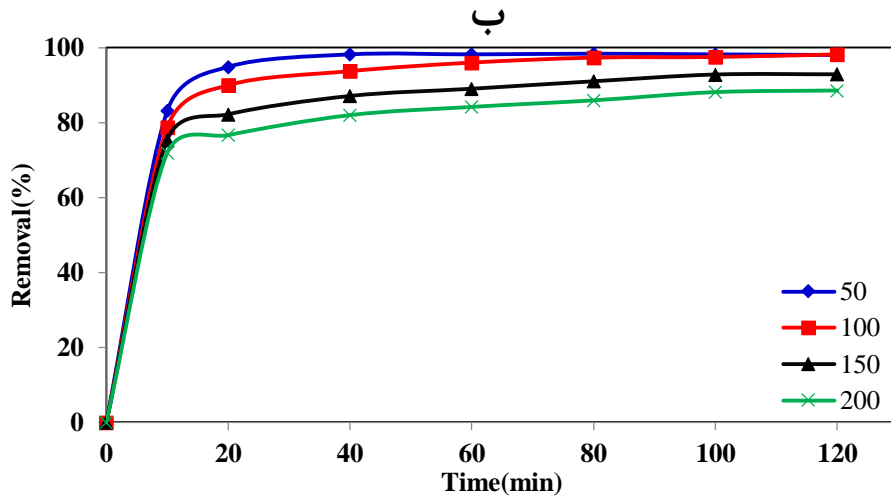
استفاده از ۰/۵ g جاذب در شکل ۳-۷ نمایش داده شده است. غلظت محلول‌های مورد بررسی در این

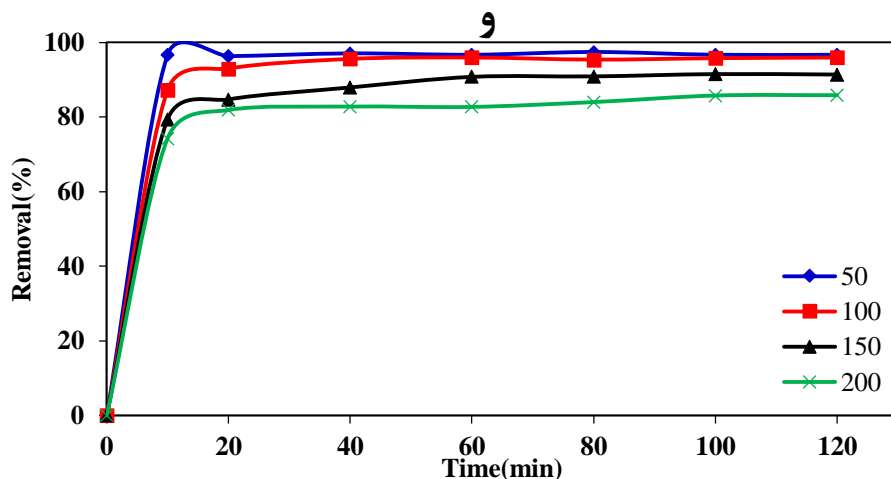
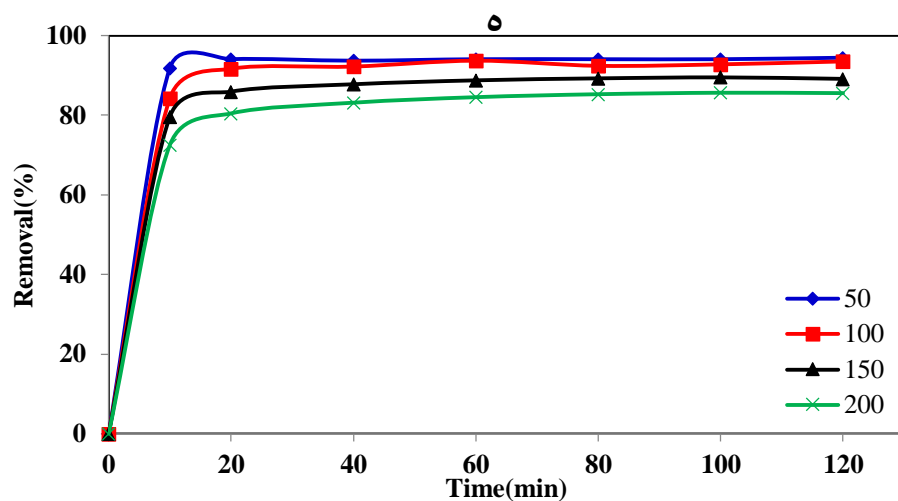
بخش ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد.





ادامه شکل ۳-۷، تاثیر افزایش آلودگی بر روند جذب DB-60 و DR-177





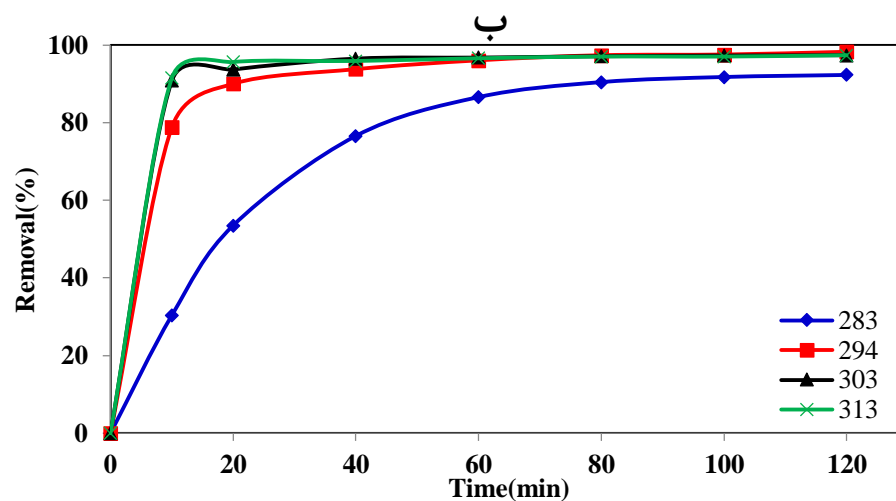
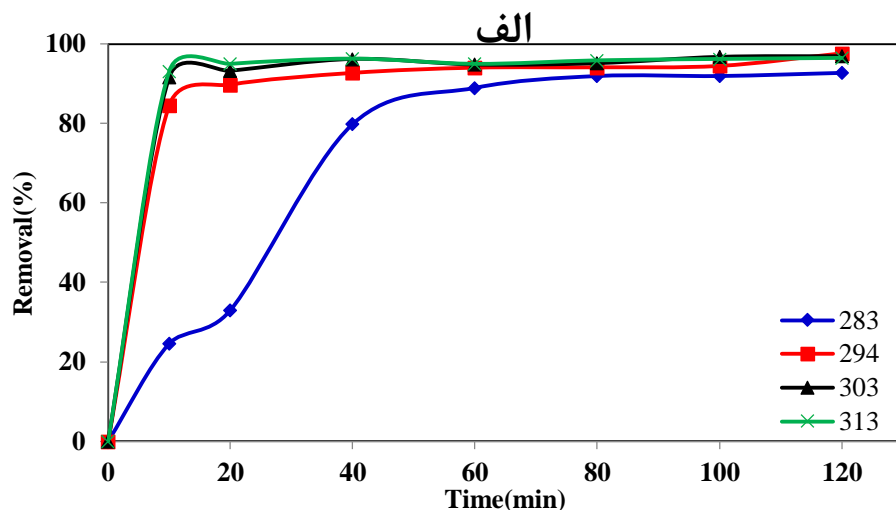
شکل (۷-۳): تاثیر مقدار آلاینده بر حذف رنگزاهای DR-177 با استفاده از نانوالوزیت (الف)، نانوکیانیت (ب)،

نانوسیلیمانیت (ج) و DB-60 با استفاده از نانوالوزیت (د)، نانوکیانیت (ه) و نانوسیلیمانیت (و).

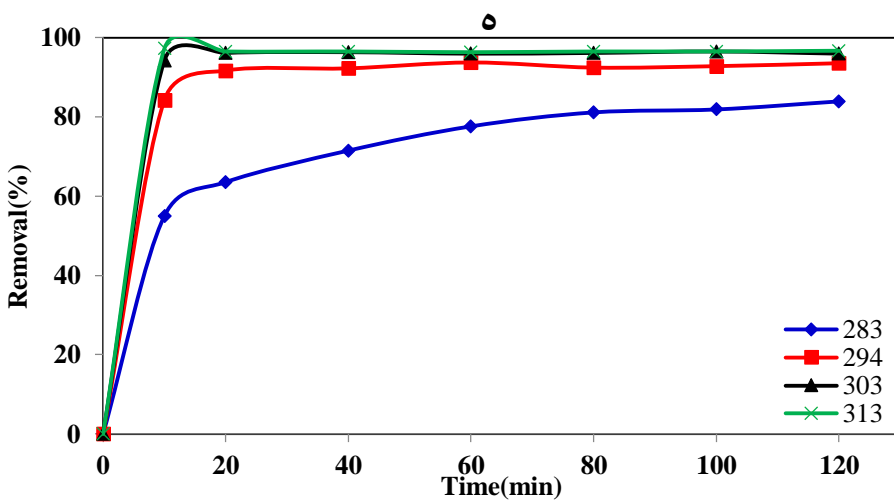
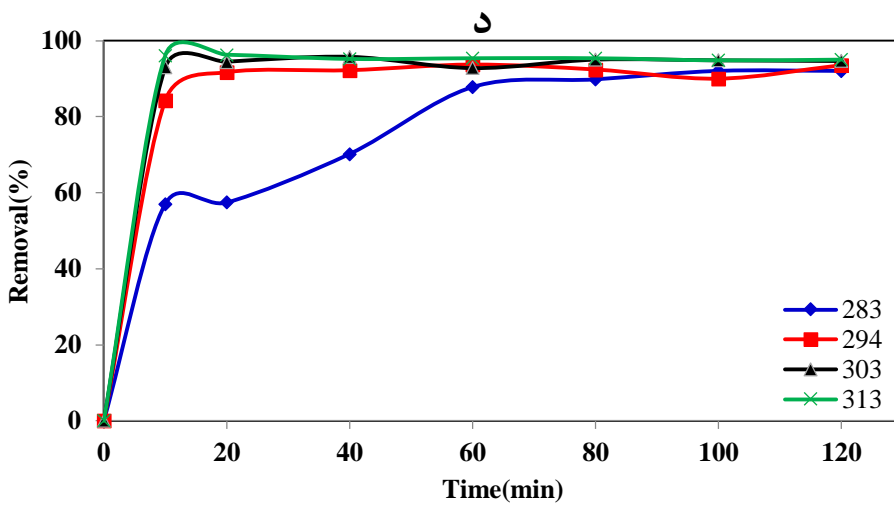
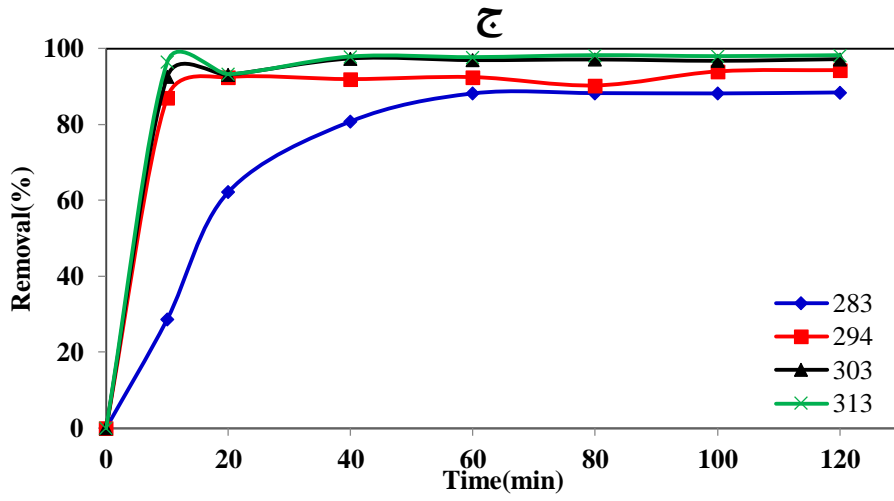
با استناد به شکل ۷-۳ می‌توان چنین نتیجه گرفت که افزایش مقدار رنگزا موجب کاهش درصد حذف و در نتیجه کاهش راندمان فرآیند جذب می‌شود. علت این موضوع با بیان این واقعیت که سطوح فعال جاذب محدود هستند و با افزایش مقدار آلاینده، نسبت این سطوح فعال به کل مولکول‌های رنگزا کاهش می‌یابد، قابل توجیه است [۴۳].

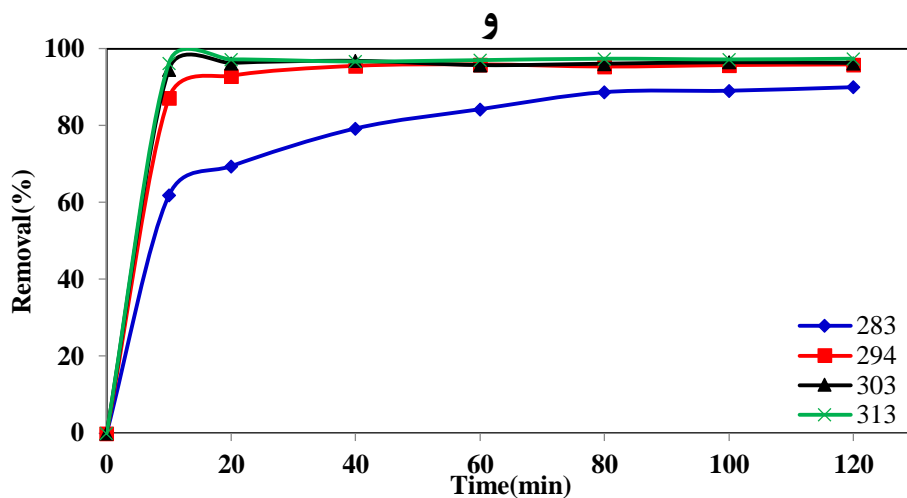
### ۳-۵-۱-۴- بررسی تاثیر دما

نقش دما در جذب آلاینده‌های رنگی دیسپرس قرمز ۱۷۷ و دیسپرس آبی ۶۰ با بررسی دماهای ۲۸۳، ۲۹۴، ۳۰۳ و ۳۱۳ (°K) در pH ۲ و با استفاده از ۰/۵ g جاذب در غلظتی معادل ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل از این آزمایش‌ها در شکل ۳-۸ نشان داده شده است.



ادامه شکل ۳-۸، بررسی تاثیر دما بر فرآیند جذب DR-177 و DB-60.





شکل (۳-۸): اثر دما بر حذف رنگزاهای DR-177 با استفاده از نانوذرات لوزیت (الف)، نانوکیانیت (ب)، نانوسیلیمانیت (ج) و DB-60 با استفاده از نانوذرات لوزیت (د)، نانوکیانیت (ه) و نانوسیلیمانیت (و).

شکل ۳-۸ نشان دهنده کاهش زمان تعادل در اثر افزایش دما می باشد. اگرچه در دماهای بالا تغییرات به طور محسوس نیست اما کاهش میزان جذب با کاهش یافتن دما، کاملاً مشهود است. بنابراین می توان نتیجه گرفت، افزایش دما تاثیر مثبت بر فرآیند جذب دارد.

### ۳-۵-۲- ایزوترم جذب سطحی آلاینده های رنگی

طراحی سیستم های جذب بر اساس مدل های ایزوترم جذب بنا شده است. بنابراین برای طراحی این سیستم ها، مطالعه ایزوترم های جذب امری ضروری است. ایزوترم های جذب با بیان رابطه بین مقدار ماده جذب شده بر روی جاذب و غلظت آن در محلول در زمان تعادل، اطلاعات مفیدی ارائه می دهند [۶۶]. در این تحقیق علاوه بر دو ایزوترم متداول لانگمویر<sup>۱</sup> و فروندلیچ<sup>۲</sup>، ایزوترم تمکین<sup>۳</sup> نیز مورد مطالعه قرار گرفته است. ایزوترم لانگمویر بیان کننده شرایط تک لایه ای جذب است. این مدل با در نظر گرفتن این فرضیه که جذب بر روی جاذب در محیط همگن اتفاق می افتد به بررسی داده های تعادلی می پردازد. این درحالی است که ایزوترم فروندلیچ محیط جذب را محیطی چند لایه و ناهمگن فرض می کند [۶۷].

<sup>۱</sup> Langmuir

<sup>۲</sup> Tempkin

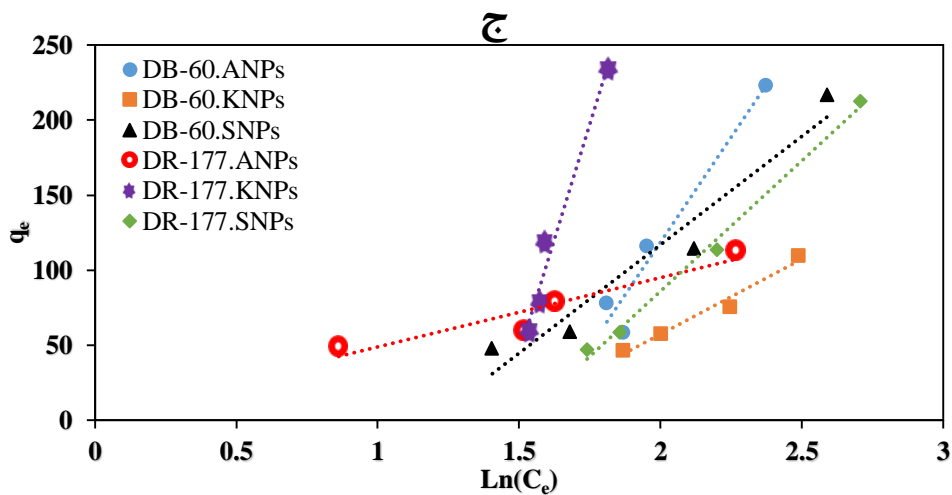
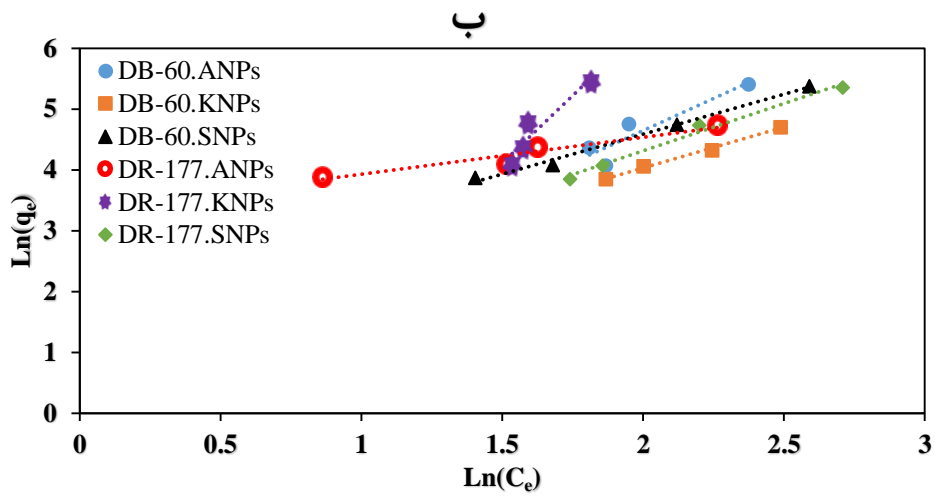
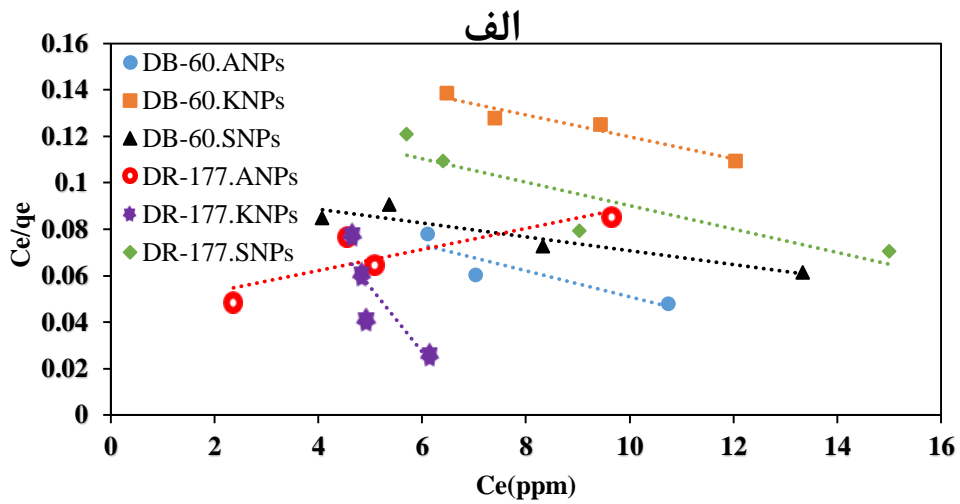
<sup>۳</sup> Freundlich

مدل ایزوترم تمکین دارای فاکتوری است که اثر متقابل جاذب و ماده جذب شونده را مد نظر قرار می‌دهد. اساس این مدل بر دو فرضیه بنا شده است. نخست اینکه گرمای جذب در تمامی مولکول‌های واقع در لایه جذب بدلیل فعل و انفعالات بین سطح جاذب و ماده جذب شونده بصورت خطی کاهش می‌یابد. دیگر آنکه فرآیند جذب به وسیله توزیع یکنواختی از انرژی‌های پیوندی قابل توصیف است. در واقع ایزوترم تمکین افت حرارت جذب را خطی فرض می‌کند حال اینکه در ایزوترم فروندلیچ این میزان بصورت لگاریتمی در نظر گرفته می‌شود [۶۶]. معادلات مربوط به ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در جدول ۲-۳ نمایش داده شده است.

جدول (۲-۳): مدل‌های ایزوترم، شکل خطی و نحوه ترسیم نمودار آن‌ها [۶۸].

ایزوترم	معادله	شکل خطی	نمودار
لانگمویر	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs. $C_e$
فروندلیچ	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\ln(q_e) = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e$ vs. $\ln C_e$
تمکین	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e)$	$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e$	$q_e$ vs. $\ln C_e$

در جدول ۲-۳ در معادله ایزوترم لانگمویر،  $q_e$  مقدار ماده جذب شده در زمان تعادل و  $q_m$  مربوط به سطح اشغال شده توسط یک لایه از جذب‌شونده و منعکس‌کننده بیشترین ظرفیت جذب است (mg/g).  $C_e$  نشان‌دهنده غلظت تعادلی محلول (mg/L) و  $K_L$  بیان مستقیمی از شدت جذب است (L/mg). در معادله ایزوترم فروندلیچ  $((\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n})$  و  $K_F$  (بی‌بعد) ثابت‌هایی هستند که در فرآیند جذب تاثیرگذار هستند و به ترتیب نشان‌دهنده ظرفیت و شدت جذب می‌باشند. در معادله تمکین  $R$  ثابت جهانی گازها و برابر  $8.314 \text{ J/Mol K}$ ،  $T$  دمای مطلق بر حسب کلوین،  $K_T$  ثابت تعادلی پیوندی (L/mg) و  $b$  ثابت ایزوترم تمکین بر حسب J/Mol و مربوط به گرمای فرآیند جذب است. شکل ۳-۹ نشان‌دهنده ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در تصفیه رنگزاهای دیسپرس قرمز ۱۷۷ و دیسپرس آبی ۶۰ با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت است.



شکل (۳-۹): ایزوترم‌های لانگمویر (الف)، فروندلیچ (ب) و تمکین (ج) و برازش خطی آن‌ها برای جذب رنگزاهای

DR-177 و DB-60 با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت.

معادله برازش خطی ایزوترم‌های نشان داده شده در شکل ۳-۹، در جدول ۳-۳ نمایش داده شده است.

جدول (۳-۳): معادله برازش خطی و ضرایب همبستگی ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین حاصل از فرآیند جذب رنگزاهای DR-177 و DB-60 با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت.

برازش خطی و ضریب همبستگی ایزوترم			رنگزا	جاذب
تمکین	فروندلیچ	لانگمویر		
$y = 280.11x - 441.51$ $R^2 = 0.948$	$y = 2.0954x + 0.4548$ $R^2 = 0.8515$	$y = -0.0056x + 0.1067$ $R^2 = 0.8248$	DB-60	نانوآندالوزیت
$y = 46.354x + 2.4229$ $R^2 = 0.8971$	$y = 0.6085x + 3.3142$ $R^2 = 0.924$	$y = 0.0045x + 0.0441$ $R^2 = 0.7516$	DR-177	
$y = 99.667x - 141.89$ $R^2 = 0.9728$	$y = 1.3448x + 1.3389$ $R^2 = 0.9946$	$y = -0.0047x + 0.1671$ $R^2 = 0.9331$	DB-60	نانوکیانیت
$y = 613.99x - 877.24$ $R^2 = 0.973$	$y = 4.4747x - 2.6161$ $R^2 = 0.8977$	$y = -0.028x + 0.1952$ $R^2 = 0.7106$	DR-177	
$y = 144.16x - 171.38$ $R^2 = 0.9425$	$y = 1.3105x + 1.9632$ $R^2 = 0.9913$	$y = -0.003x + 0.1007$ $R^2 = 0.8813$	DB-60	نانوسیلیمانیت
$y = 173.4x - 260.81$ $R^2 = 0.9936$	$y = 1.5614x + 1.1831$ $R^2 = 0.987$	$y = -0.005x + 0.1406$ $R^2 = 0.7916$	DR-177	

با توجه به شیب و عرض از مبدا داده‌های جدول ۳-۳، ثابت‌های ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین قابل محاسبه می‌باشند. این مقادیر در جدول ۴-۳ نمایش داده شده است.

با توجه به اطلاعات جداول ۳-۳ و ۴-۳، فرآیند جذب رنگزای DB-60 با استفاده از نانوآندالوزیت از ایزوترم تمکین تبعیت می‌کند. این در حالی است که جذب سطحی رنگزای مذکور با استفاده از نانوکیانیت و نانوسیلیمانیت از ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کند. برای حذف رنگزای DR-177 با استفاده از نانوکیانیت و نانوسیلیمانیت، ایزوترم تمکین و با استفاده از نانوآندالوزیت ایزوترم فروندلیچ، ایزوترم غالب است. مبنای این نتیجه‌گیری مقادیر ضرایب همبستگی ( $R^2$ )، است.



جدول (۳-۴): ضرایب ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین حاصل از فرآیند جذب رنگرهای DR-177 و DB-

60 با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت.

رنگزا		ثابت ایزوترم	مدل ایزوترم	جاذب
DR-177	DB-60			
۲۲۲/۲۲۲	۱۷۸/۵۷۱	$q_m$ (mg/g)	لانگمویر	نانوآندالوزیت
۰/۱۰۲	۰/۰۵۲	$K_L$		
۰/۷۵۱	۰/۸۲۵	$R^2$		
۲۷/۵۰۰	۱/۵۷۶	$K_F$	فروندلیچ	
۱/۶۴۳	۰/۴۷۷	n		
۰/۹۲۴	۰/۸۵۱	$R^2$		
۴۶/۳۵۴	۲۸۰/۱۱۰	B	تمکین	
۱/۰۵۴	۴/۸۳۶	$K_T$		
۰/۸۹۷	۰/۹۴۸	$R^2$		
۳۵/۷۱۴	۲۱۲/۷۶۶	$q_m$ (mg/g)	لانگمویر	
۰/۱۴۳	۰/۰۲۸	$K_L$		
۰/۷۱۰	۰/۹۳۳	$R^2$		
۱۳/۶۸۲	۳/۸۱۵	$K_F$	فروندلیچ	
۰/۲۲۳	۰/۷۴۴	n		
۰/۸۹۸	۰/۹۹۴	$R^2$		
۶۱۳/۹۹۰	۹۹/۶۶۷	B	تمکین	
۴/۱۷۳	۴/۱۵۲	$K_T$		
۰/۹۷۳	۰/۹۷۳	$R^2$		
۲۰۰/۰۰۰	۳۳۳/۳۳۳	$q_m$ (mg/g)	لانگمویر	نانوسیلیمانیت
۰/۰۳۵	۰/۰۳۰	$K_L$		
۰/۷۹۲	۰/۸۸۱	$R^2$		
۳/۲۶۴	۷/۱۲۲	$K_F$	فروندلیچ	
۰/۶۴۰	۰/۷۶۳	n		
۰/۹۸۷	۰/۹۹۱	$R^2$		
۱۷۳/۴۰۰	۱۴۴/۱۶۰	B	تمکین	
۴/۵۰۰	۳/۲۸۳	$K_T$		
۰/۹۹۴	۰/۹۴۲	$R^2$		

### ۳-۵-۳- سینتیک جذب سطحی آلاینده‌های رنگی

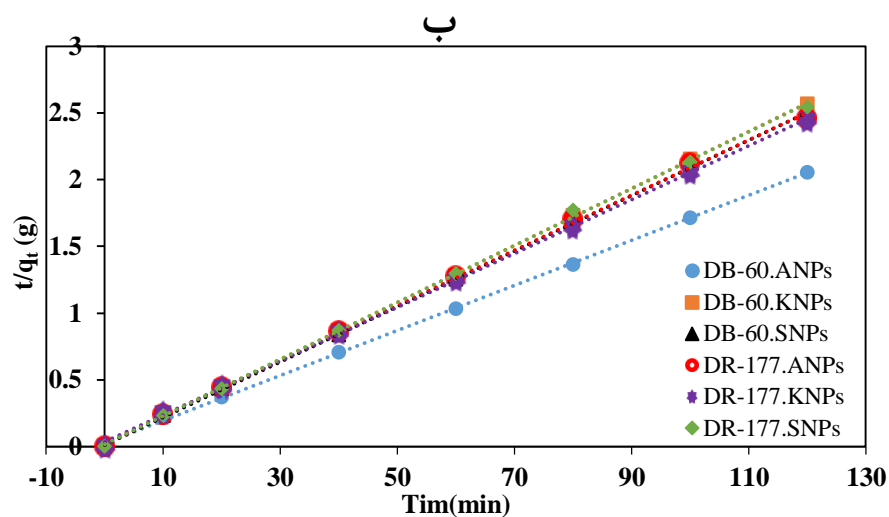
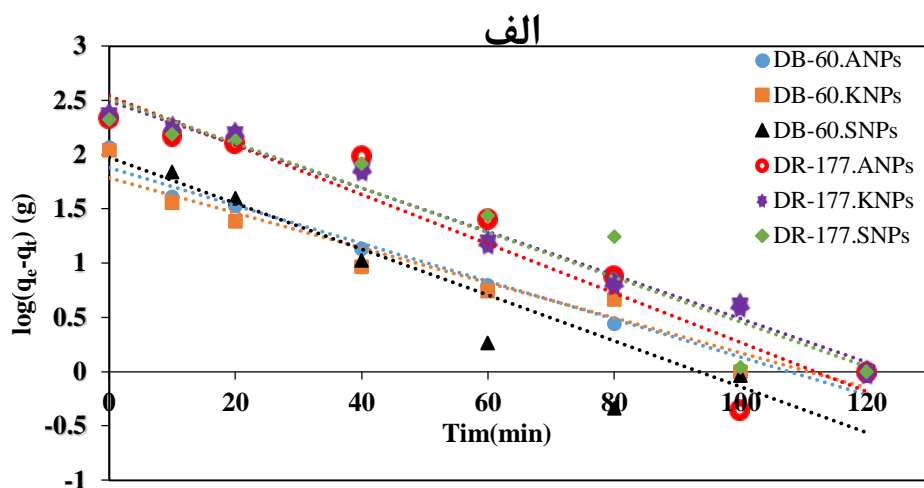
#### ۳-۵-۳-۱- مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم

مطالعات سینتیکی جذب، در فرآیند تصفیه پساب‌ها نقش بسیار مهمی ایفا می‌کنند. مدل‌های سینتیکی اطلاعات ارزشمندی درباره مکانیزم جذب فراهم می‌کنند [۶۹]. به منظور مطالعه چگونگی فرآیند جذب سطحی دو رنگزای دیسپرس قرمز ۱۷۷ و دیسپرس آبی ۶۰ بر روی نانوجاذب‌های پلی‌مورف سیلیکات آلومینیوم از دو مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم استفاده شده است. میزان همبستگی نتایج بدست آمده از مطالعات آزمایشگاهی و مدل‌های ریاضی با استفاده از ضرایب همبستگی مورد ارزیابی قرار گرفته است. جدول ۳-۵ مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم را نشان می‌دهد.

جدول (۳-۵): معادلات مدل‌های سینتیکی، شکل خطی و نحوه ترسیم نمودار آن‌ها [۴۷].

نمودار	شکل خطی	معادله	مدل سینتیکی
$\ln(q_e - q_t) \text{ vs. } t$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	شبه مرتبه اول
$\frac{t}{q_t} \text{ vs. } t$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	شبه مرتبه دوم

در جدول ۳-۵، ضرایب  $q_e$  و  $q_t$  به ترتیب مقادیر جذب شده مولکول‌های رنگزا بر روی جاذب در زمان تعادل و زمان  $t$  بر حسب  $\text{mg/g}$ ،  $k_1$  ثابت نسبی شبه مرتبه اول ( $\text{min}^{-1}$ ) و  $k_2$  ثابت نسبی شبه مرتبه دوم بر حسب  $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$  می‌باشد. نمودارهای مربوط به سینتیک جذب شبه مرتبه اول و دوم در شکل ۳-۱۰ نمایش داده شده است.



شکل (۳-۱۰): سینتیک شبه مرتبه اول (الف) و شبه مرتبه دوم (ب) و برازش خطی آن‌ها برای جذب رنگزهای

DR-177 و DB-60 با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت.

معادلات مربوط به برازش خطی داده‌های موجود در شکل ۳-۱۰، به انضمام مقادیر ضرایب همبستگی

آن‌ها در جدول ۳-۶ نشان داده شده است.

جدول (۳-۶): معادله برازش خطی و ضرایب همبستگی سینتیک شبه مرتبه اول و دوم حاصل از فرآیند جذب

رنگزهای DR-177 و DB-60 با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت.

بrazش خطی و ضریب همبستگی سینتیک		رنگزا	جاذب
شبه مرتبه دوم	شبه مرتبه اول		
$y = 0.0169x + 0.0256$ $R^2 = 0.9996$	$y = -0.0175x + 1.8818$ $R^2 = 0.9709$	DB-60	نانوآندالوزیت
$y = 0.0206x + 0.0285$ $R^2 = 0.9993$	$y = -0.0227x + 2.5383$ $R^2 = 0.9089$	DR-177	
$y = 0.0214x + 0.0106$ $R^2 = 0.9999$	$y = -0.0161x + 1.7877$ $R^2 = 0.9478$	DB-60	نانوکیانیت
$y = 0.0202x + 0.034$ $R^2 = 0.9997$	$y = -0.02x + 2.4922$ $R^2 = 0.9821$	DR-177	
$y = 0.0208x + 0.0102$ $R^2 = 0.9999$	$y = -0.0211x + 1.9739$ $R^2 = 0.8505$	DB-60	نانوسیلیمانیت
$y = 0.0213x + 0.0149$ $R^2 = 0.9993$	$y = -0.0206x + 2.519$ $R^2 = 0.9273$	DR-177	

ثابت‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم که با توجه به معادلات برازش‌های خطی جدول

۳-۶ بدست آمده، در جدول ۳-۷ نمایش داده شده است.

با توجه به اطلاعات جدول ۳-۷، ضرایب همبستگی بالا و تطابق مقادیر  $q_e$  آزمایشگاهی و  $q_e$  محاسبه

شده از برازش خطی، می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند.

بنابراین ممکن است جذب شیمیایی عامل محدود کننده فرآیند جذب باشد [۴۷].

جدول (۳-۷): ثابت‌های سینتیک شبه مرتبه اول و دوم حاصل از فرآیند جذب رنگزاهای DR-177 و DB-60 با

استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت.

q <sub>e</sub> Exp. (mg/g)	ثابت سینتیک						رنگزا	جاذب
	شبه مرتبه دوم			شبه مرتبه اول				
	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg/g)	K <sub>2</sub> (g/mg/min)	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg/g)	K <sub>1</sub> (1/min)		
۵۸/۴۴۹	۰/۹۹۹	۵۹/۱۷۱	۰/۰۱۱	۰/۶۳۴	۱۳/۹۸۶	۰/۰۳۷	DB-60	نانوآندالوزیت
۴۸/۸۱۶	۰/۹۹۹	۴۸/۵۴۳	۰/۰۱۵	۰/۶۷۹	۱۱/۵۹۸	۰/۰۲۳	DR-177	
۴۶/۷۵۹	۰/۹۹۹	۴۶/۷۲۹	۰/۰۴۳	۰/۴۶۰	۵/۵۹۳	۰/۰۲۴	DB-60	نانوکیانیت
۴۹/۱۲۳	۰/۹۹۹	۴۹/۵۰۵	۰/۰۱۲	۰/۷۳۹	۱۳/۲۲۵	۰/۰۳۳	DR-177	
۴۷/۹۶۳	۰/۹۹۹	۴۸/۰۷۷	۰/۰۴۲	۰/۴۴۹	۵/۳۶۰	۰/۰۳۰	DB-60	نانوسیلیمانیت
۴۷/۱۴۹	۰/۹۹۹	۴۶/۹۴۸	۰/۰۳۰	۰/۴۴۰	۶/۱۶۲	۰/۰۲۴	DR-177	

### ۳-۵-۳-۲- مدل نفوذ درون ذره‌ای

به طور معمول یک فرآیند جذب مایع/جامد شامل سه مرحله نفوذ فیلم<sup>۱</sup>، نفوذ درون ذره‌ای<sup>۲</sup> و عمل

جرم<sup>۳</sup> است. به دلیل سرعت بالای عمل جرم، در مطالعات سینتیکی از آن صرف نظر می‌کنند. بنابراین

<sup>۱</sup> Film Diffusion

<sup>۲</sup> Mass Action

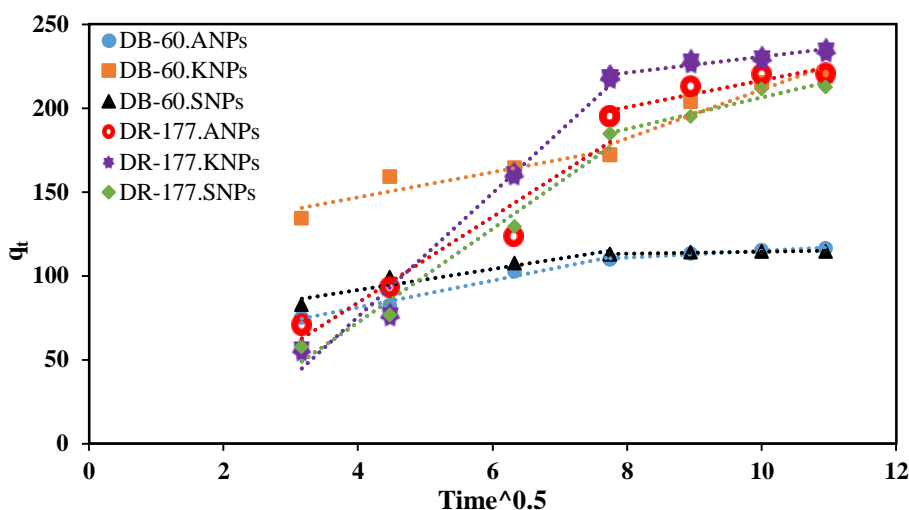
<sup>۳</sup> Intraparticle Diffusion

سینتیک جذب همواره توسط نفوذ در فیلم و یا نفوذ درون ذره‌ای کنترل می‌شود و یکی از آن‌ها باید کندترین مرحله فرآیند جذب باشد [۷۰]. مدل نفوذ درون ذره‌ای، به صورت زیر تعریف می‌شود [۷۱]:

$$q_t = \frac{k_i}{m} t^{0.5} + C \quad (2-3)$$

در رابطه ۲-۳،  $C$  نشان‌دهنده مقدار عرض از مبدا و وابسته به ضخامت لایه مرزی،  $m$  جرم جاذب ( $g$ )،  $q_t$  مقدار ماده جذب شده در زمان  $t$  ( $mg/g$ ) و  $K_i$  نرخ نفوذ درون ذره‌ای ( $mg/(l s^{1/2})$ ) است.

از ترسیم  $q_t$  در مقابل جذر زمان، مقدار ثابت نرخ نفوذ درون ذره‌ای قابل محاسبه است. اگر نمودار حاصل به صورت خطی باشد و از مرکز بگذرد، آنگاه نفوذ درون ذره‌ای تنها عامل محدود کننده واکنش است [۷۲]. این نمودارها در شکل ۱۱-۳ نشان داده شده است.



شکل (۱۱-۳): نفوذ درون ذره‌ای و برازش خطی آن‌ها برای جذب رنگزهای DB-60 و DR-177 با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت.

شکل ۱۱-۳ از دو بخش تشکیل شده است و نشان‌دهنده وقوع دو مرحله‌ای فرآیند جذب است [۴۴]، [۶۳]. تمامی نمودارها از دو بخش خطی که اولی دارای شیب تندتر و دومی با شیب کمتری در ادامه بخش اول قرار گرفته است، تشکیل شده‌اند. قسمت اول نشان‌دهنده مرحله تدریجی جذب است که در این مرحله، نفوذ درون ذره‌ای کنترل‌کننده سرعت واکنش است. قسمت دوم مشخص‌کننده مرحله

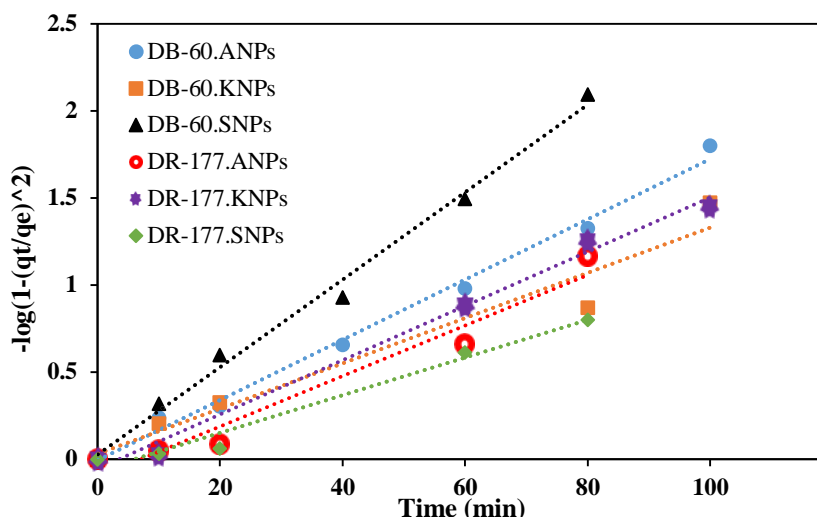
تعادلی نهایی است که در این مرحله بدلیل کاهش مقدار آلودگی موجود در محلول، نفوذ درون ذره‌ای بتدریج کند می‌شود و واکنش به تعادل می‌رسد. مقادیر عرض از مبدا نشان‌دهنده احتمال وجود فعالیت نفوذ در فیلم است اما بدلیل تکمیل فرآیند قبل از ۱۰ دقیقه، این مرحله از جذب در نمودار دیده نمی‌شود. بر اساس شیب خطوط در شکل ۳-۱۱، مقادیر  $K_i$  قابل محاسبه است. این مقادیر در جدول ۳-۸ نشان داده شده است.

جدول (۳-۸): نرخ نفوذ درون ذره‌ای حاصل از فرآیند جذب رنگزاهای DR-177 و DB-60 با استفاده از نانوجاذب-های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت.

جاذب	رنگزا	$K_{i1}$	$r_1^2$	$K_{i2}$	$r_2^2$
نانوآندالوزیت	DB-60	۸/۰۳۶	۰/۹۸۰	۱/۹۵۱	۰/۹۵۲
	DR-177	۲۵/۶۱۸	۰/۹۲۰	۸/۰۵۲	۰/۸۵۸
نانوکیانیت	DB-60	۷/۴۶۴	۰/۸۴۴	۱۴/۴۸۰	۰/۸۸۶
	DR-177	۳۶/۹۱۷	۰/۹۷۵	۴/۷۰۵	۰/۹۴۵
نانوسیلیمانیت	DB-60	۶/۲۶۵	۰/۹۲۰	۰/۵۷۷	۰/۸۲۶
	DR-177	۲۷/۹۱۸	۰/۹۷۲	۹/۳۶۴	۰/۹۳۴

به منظور بررسی کندترین مرحله فرآیند جذب رنگزاهای دیسپرس قرمز ۱۷۷ و دیسپرس آبی ۶۰ با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت، از میان دو مرحله نفوذ درون فیلم و نفوذ درون ذره‌ای، از نمودار بوید<sup>۱</sup> استفاده شده است. اگر منحنی‌ها خطی باشند و از مبدا مختصات عبور کنند، آن‌گاه کندترین مرحله در فرآیند جذب، نفوذ درون ذره‌ای است [۷۳]. نمودار بوید در شکل ۳-۱۲ نمایش داده شده است.

<sup>۱</sup> Boyed Plot



شکل (۳-۱۲): نمودار بوید برای جذب رنگزاهای DR-177 و DB-60 با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت.

با توجه به شکل ۳-۱۲، روند خطی منحنی‌ها و عبور آن‌ها از مبدا مختصات به خوبی مشخص است. نمودار بوید ثابت می‌کند که در روند جذب رنگزاهای DR-177 و DB-60 با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت، نفوذ درون ذره‌ای کندترین مرحله و کنترل کننده فرآیند جذب است. از مجموع نتایج حاصل از بررسی سینتیک جذب رنگزاهای دیسپرس قرمز ۱۷۷ و دیسپرس آبی ۶۰ با استفاده از نانوجاذب‌های پلی‌مورف سیلیکات آلومینیوم، می‌توان نتیجه گرفت که مدل نفوذ درون ذره‌ای، توجیه کننده واکنش در یک ساعت اولیه است درحالی‌که مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم، کل زمان واکنش را بخوبی توجیه می‌کند.

### ۳-۵-۴- ترمودینامیک جذب سطحی آلاینده‌های رنگی

با بررسی تغییرات انرژی آزاد ( $\Delta G^0$ )، آنتالپی ( $\Delta H^0$ ) و آنتروپی ( $\Delta S^0$ )، تاثیر دما بر فرآیند جذب رنگزاهای DR-177 و DB-60 با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت مورد مطالعه قرار گرفته است. محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی به وسیله روابط زیر انجام شده است [۷۴-۷۶]:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (۳-۳)$$



$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (4-3)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R T} \quad (5-3)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (6-3)$$

در روابط ۳-۳ تا ۶-۳،  $K_d$  ثابت تعادل (L/mol)، R ثابت جهانی گازها (۸/۳۱۴ J/mol K) و T دما بر حسب کلوین است. با استناد به رابطه بین  $\Delta G^\circ$  و  $K_d$ ، مقادیر  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  با استفاده از مقدار شیب و عرض از مبدا نمودار وانت هوف<sup>۱</sup>،  $\ln(K_d)$  در مقابل  $1/T$  قابل محاسبه است. مقادیر محاسبه شده در جدول ۹-۳ نمایش داده شده است.

جدول (۹-۳): پارامترهای ترمودینامیکی آنتالپی، آنترپی و انرژی آزاد گیبس.

$\Delta G$ (kJ/mol)				$\Delta S$ (J/mol K)	$\Delta H$ (kJ/mol)	رنگزا	جاذب
$313^\circ K$	$303^\circ K$	$294^\circ K$	$283^\circ K$				
-۲۷/۴۰۵	-۲۶/۸۰۶	-۲۶/۲۶۷	-۲۵/۶۰۹	۰/۰۶۰	-۸/۶۶۸	DB-60	نانوآندالوزیت
-۲۶/۸۷۵	-۲۶/۳۸۴	-۲۵/۹۴۳	-۲۵/۴۰۳	۰/۰۵۰	-۱۱/۵۲۱	DR-177	
-۵۰/۸۹۷	-۵۰/۵۰۷	-۵۰/۱۵۵	-۴۹/۷۲۵	۰/۰۴۰	-۳۸/۶۶۷	DB-60	نانوکیانیت
-۲۶/۵۴۸	-۲۶/۱۸۲	-۲۵/۸۵۳	-۲۵/۴۵۱	۰/۰۳۶	-۱۵/۰۹۸	DR-177	
-۲۶/۴۸۵	-۲۶/۲۷۷	-۲۶/۰۹۰	-۲۵/۸۶۱	۰/۰۲۰	-۱۹/۹۷۹	DB-60	نانوسیلیمانیت
-۳۰/۴۵۳	-۳۰/۳۸۷	-۳۰/۳۲۷	-۳۰/۲۵۴	۰/۰۰۷	-۲۸/۳۷۱	DR-177	

در جدول ۹-۳، مقادیر منفی  $\Delta G^\circ$ ، نشان دهنده خودبخودی بودن فرآیند جذب است. همچنین افزایش مقادیر منفی  $\Delta G^\circ$  با افزایش دما، نشان دهنده تاثیر مثبت دما در روند جذب دو رنگزای دیسپرس قرمز ۱۷۷ و دیسپرس آبی ۶۰ است. در تمامی واکنش‌های جذب، مقدار آنتالپی منفی و حاکی از گرمازا بودن واکنش‌ها است. مقادیر مثبت اما اندک آنترپی نشان از تاثیر جزئی فصل مشترک تصادفی نانو جاذب/محلول در طی فرآیند جذب دارد.

<sup>۱</sup> Van't Hoff

### ۳-۵-۵- جذب سطحی آلاینده سرب (II)

برای انجام آزمایش‌های حذف آلاینده سرب، ابتدا با استفاده از نمک فلز مذکور ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) و آب مقطر و با توجه به رابطه ۳-۷، محلول مادر با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شد. سپس با استفاده از رابطه ۳-۸ محلول‌های مورد نیاز با غلظت‌های مطلوب ساخته شد.

$$(7-3) \quad (\text{عدد اتمی} / \text{جرم مولکولی}) * 1000 = \text{میلی‌گرم نمک مورد نظر}$$

$$(8-3) \quad N_1 V_1 = N_2 V_2$$

در فرمول ۳-۸،  $N_1$  و  $V_1$  به ترتیب غلظت محلول مادر و حجمی که از آن برداشته می‌شود و  $N_2$  و  $V_2$  به ترتیب غلظت محلولی که قرار است تهیه شود و حجم آن است.

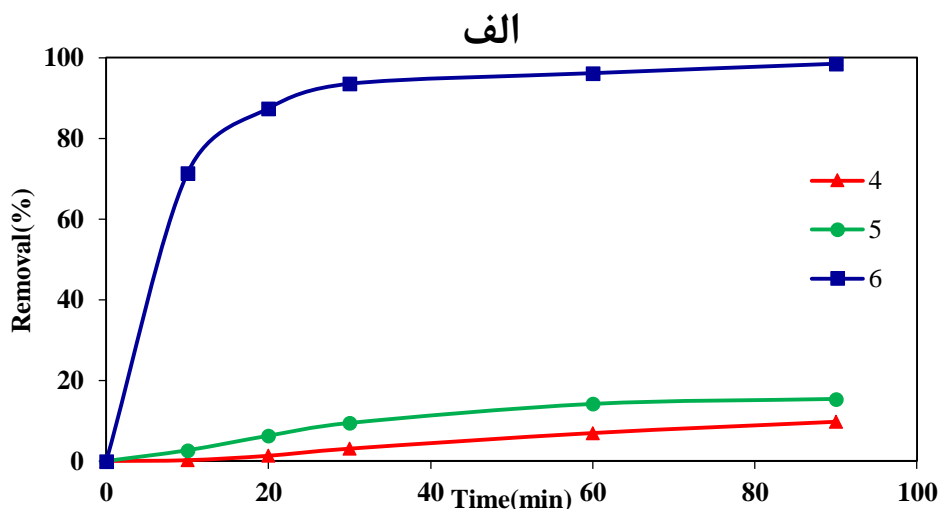
به این ترتیب برای تهیه محلول مادر، مقدار ۱/۵۹۸ گرم از نمک فلز در ۱۰۰۰ میلی‌گرم آب مقطر حل و در مراحل بعد با استفاده از آن، محلول‌های مطلوب تهیه شد.

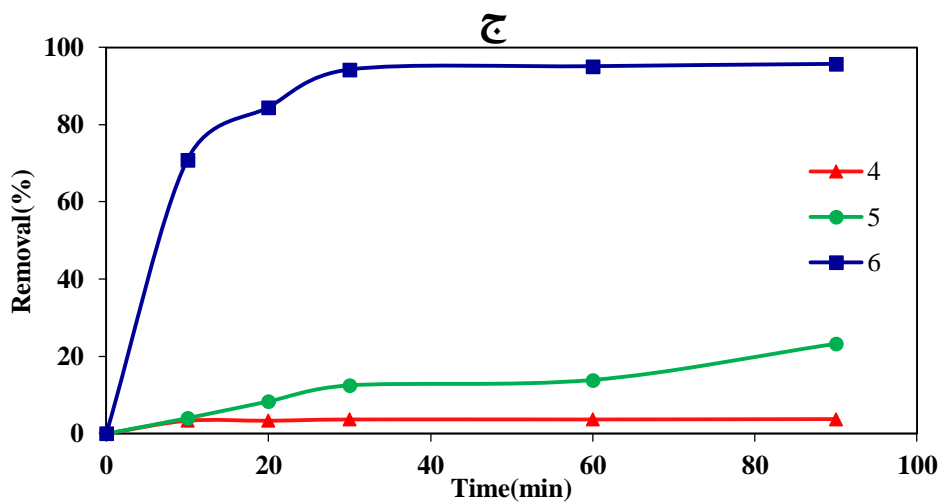
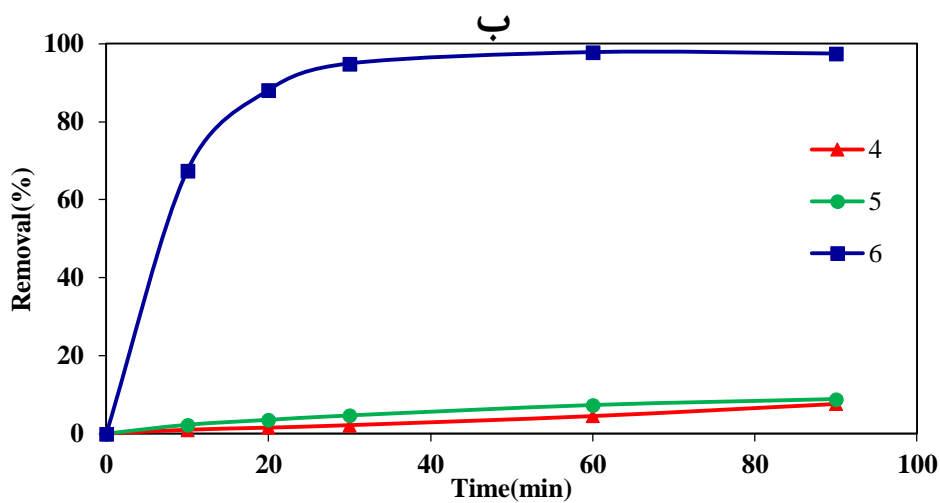
تمامی آزمایش‌ها در حجم‌های ۲۵۰ mL از محلول‌های مصنوعی حاوی آلاینده سرب (II) انجام شده است. مقدار هر یک از جاذب‌های مورد استفاده در هر آزمایش، ۰/۵ g و محلول حاوی آلاینده دارای غلظتی برابر ۳۰ mg/L و در دمای اتاق بوده، بجز آزمایش‌هایی که برای بررسی تاثیر مقدار جاذب و آلاینده انجام شده است. محلول مورد بررسی با استفاده از دستگاه صفحه داغ مجهز به همزن مغناطیسی مدل SHPM-10 مخلوط و در بازه‌های زمانی ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه از آن نمونه‌گیری شده و پس از سانتریفیوژ کردن به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ rpm، غلظت سرب با استفاده از دستگاه جذب اتمی Solaar SS مورد بررسی قرار گرفته است. سپس با استفاده از رابطه ۳-۱ درصد حذف محاسبه شده است.

### ۳-۵-۱- بررسی تاثیر pH

یون‌های فلزی موجود در محلول، بسته به مقدار pH به حالت‌های مختلفی در محلول وجود دارند. از این جهت pH نقش بسیار مهمی در فرآیند جذب آلاینده‌های فلزی ایفا می‌کند. برای مثال، با تغییر pH، سرب (II) می‌تواند به صورت‌های  $Pb^{2+}$ ،  $Pb(OH)^+$ ،  $Pb(OH)_2^0$  و  $Pb(OH)_3^{-1}$  در محلول ظاهر شود [۷۷]. در محدوده pH ۱/۸ تا ۵/۸، سرب موجود در محلول به حالت  $Pb^{2+}$  است و با رسیدن به pH ۶ مقدار کمی  $Pb(OH)^+$  در محلول وجود دارد [۷۸]. در pH بزرگتر از ۶، پدیده غالب در محلول، ترسیب سرب است [۷۹]. به طور معمول، به منظور تصفیه پساب‌های صنعتی حاوی آلاینده سرب، محدوده pH در بازه ۵ تا ۶ انتخاب می‌شود [۷۸].

با توجه به اطلاعات فوق و شکل ۲-۸، pH‌های ۴، ۵ و ۶ به منظور بررسی تاثیر عامل مذکور در فرآیند جذب انتخاب شد و با استفاده از ۰/۵ g جذب و در غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به بار سطحی جاذب‌ها و آلاینده، پیش‌بینی می‌شد که pH ۶ بهترین کارایی را در جذب آلاینده سرب داشته و دو جاذب آندالوزیت و کیانیت در فرآیند تصفیه سرب (II) موفقیت‌آمیز باشد و جاذب سیلیمانیت از کارایی خوبی برخوردار نباشد. شکل ۳-۱۳ نشان‌دهنده تاثیر pH بر فرآیند جذب سرب (II) توسط نانوجاذب‌های سیلیکات آلومینیوم است.





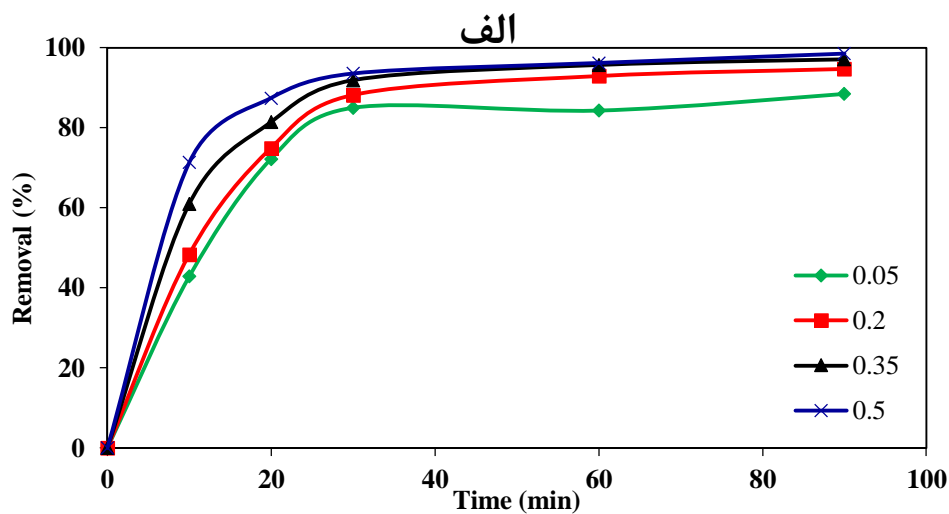
شکل (۳-۱۳): تاثیر pH بر جذب سرب (II) با استفاده از نانواندالوزیت (الف)، نانوکیانیت (ب) و نانوسیلیمانیت (ج).

اطلاعات شکل ۳-۱۳ حاکی از آن است که مطابق آنچه انتظار می‌رفت، بیشینه مقادیر حذف سرب (II) در pH ۶ اتفاق می‌افتد. روند افزایش راندمان تصفیه با افزایش مقدار pH می‌تواند به سبب تغییر بار سطحی جاذب از مثبت به منفی باشد. این تغییر به گونه‌ای است که در pH ۶ بار سطحی هر سه جاذب منفی است و این امر سبب جذب سرب (II) که در این pH از بار سطحی مثبت برخوردار است، می‌شود.

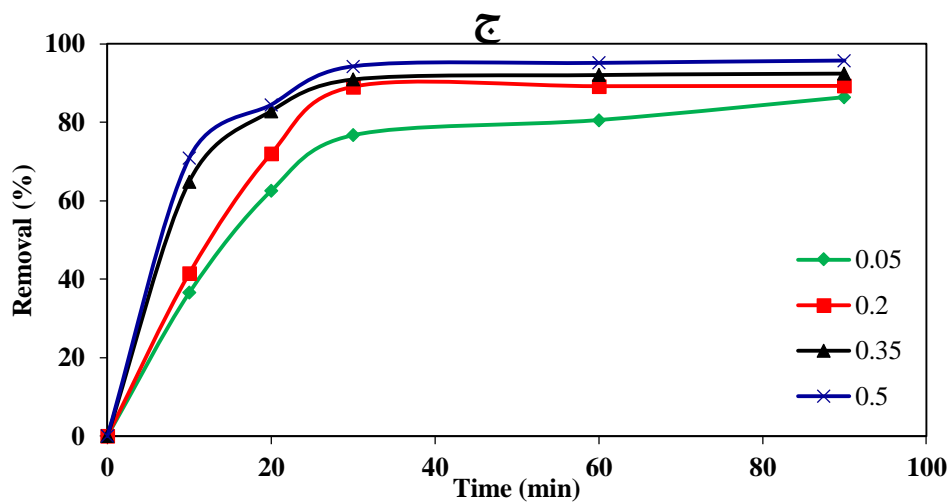
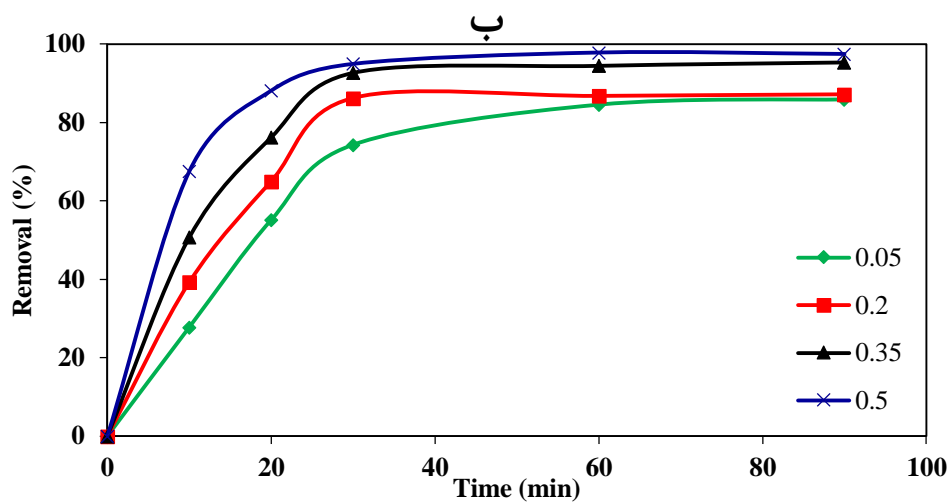
نتایج حاصل از این آزمایش و شکل ۲-۸ برای بار سطحی دو جاذب آندالوزیت و کیانیت از تطبیق مناسبی برخوردار است. این در حالی است که برای جاذب سیلیمانیت، روند مشابه نیست و به نظر می‌رسد نقطه ایزوالکتریک این ماده جایی بین pH ۵ تا ۶ باشد. بر اساس مطالعات فیورستینا و راقاوان<sup>۱</sup> (۱۹۷۸)، پتانسیل زتا در سیلیکات‌های پلی‌مورف آلومینیوم به نسبت سیلیس به آلومینیوم موجود در سطح آن‌ها بستگی دارد. از طرفی وجود یون‌های لیتیم، کلسیم، پتاسیم و سدیم در آلومینوسیلیکات‌ها، می‌تواند پتانسیل زتا آن‌ها را دست‌خوش تغییرات کند [۸۰].

### ۳-۵-۵-۲- بررسی تاثیر مقدار جاذب

با در نظر گرفتن pH ۶ به عنوان pH بهینه، روند تاثیر مقدار جاذب بر فرآیند جذب سرب (II) با کاهش مقدار جاذب‌ها از ۰/۵ به ۰/۳۵، ۰/۲ و ۰/۰۵ گرم، در غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفته که نتایج حاصل از آن در شکل ۳-۱۴ نمایش داده شده است.



<sup>۱</sup> Fuerstenau and Raghavan

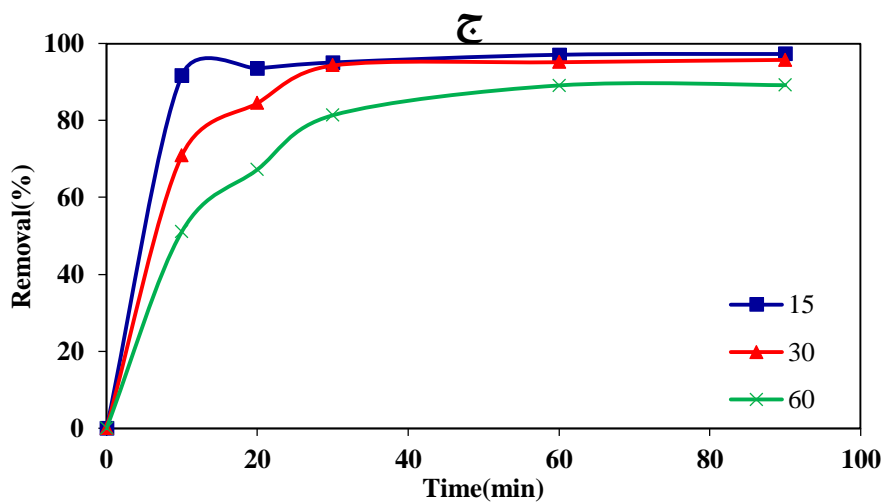
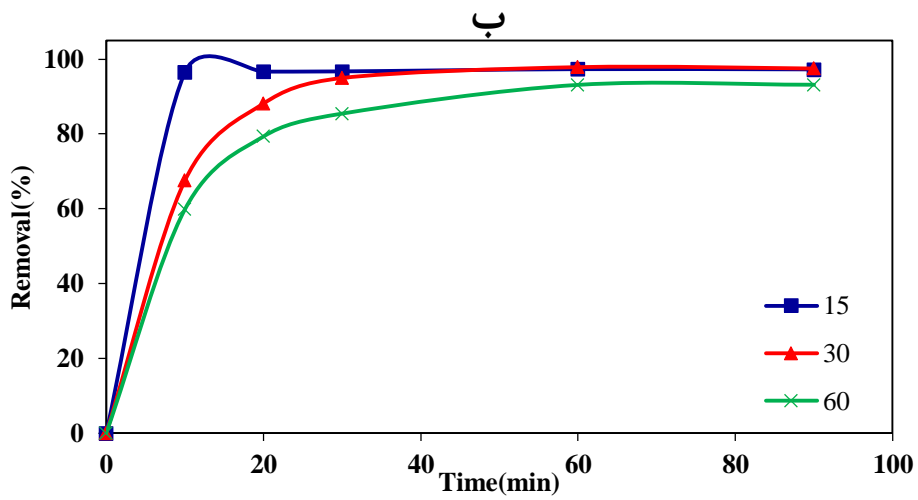
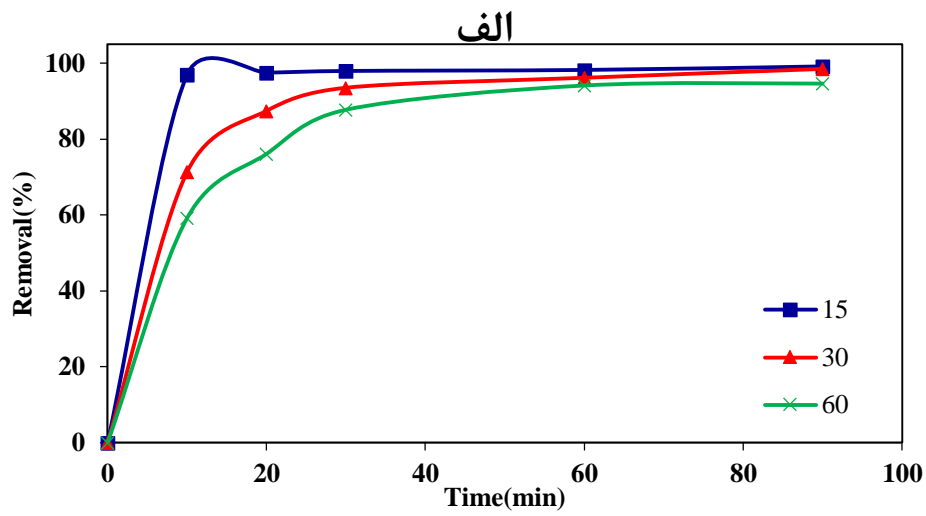


شکل (۳-۱۴): تاثیر مقدار جاذب بر جذب سرب (II) با استفاده از نانوذرات آلوزیت (الف)، نانوکیانیت (ب) و نانوسیلیمانیت (ج).

با توجه به شکل ۳-۱۴، با کاهش مقدار جاذب، سرعت و راندمان جذب کاهش پیدا می کند. این امر بدلیل کاهش سطح جذب با کاهش مقدار جاذب است.

### ۳-۵-۵-۳- بررسی تاثیر غلظت سرب

تاثیر مقدار آلاینده سرب بر روند جذب آن با استفاده از ۰/۵ گرم از هر کدام از جاذبها در غلظت های ۱۵، ۳۰ و ۶۰ میلی گرم بر لیتر در pH ۶، مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل از این بررسی در شکل ۳-۱۵ نمایش داده شده است.



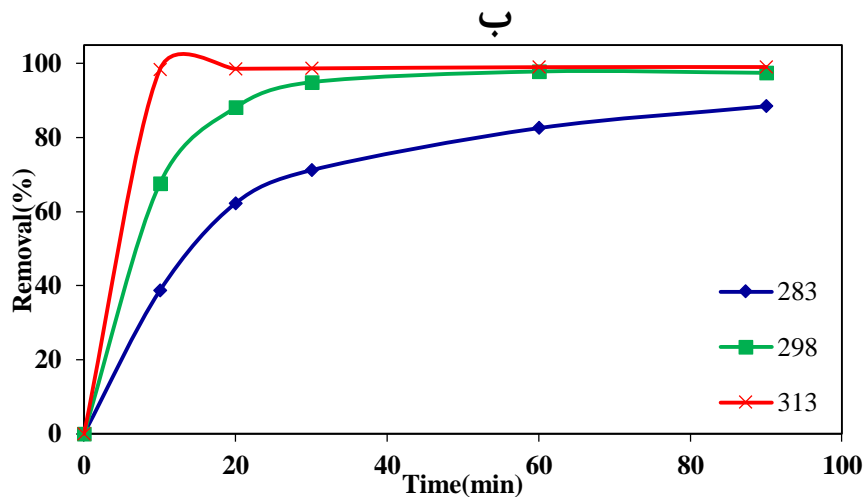
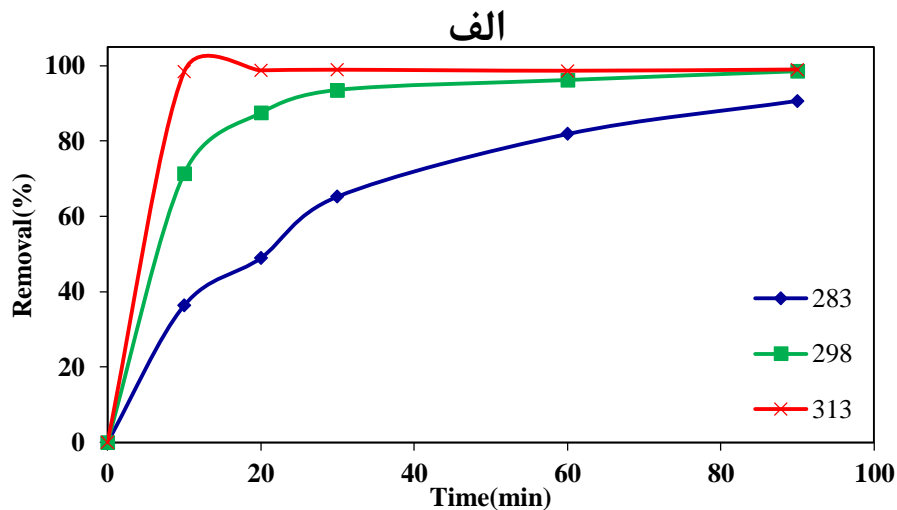
شکل (۳-۱۵): تاثیر غلظت بر جذب سرب (II) با استفاده از نانوالدالوزیت (الف)، نانوکیانیت (ب) و نانوسیلیمانیت

(ج).

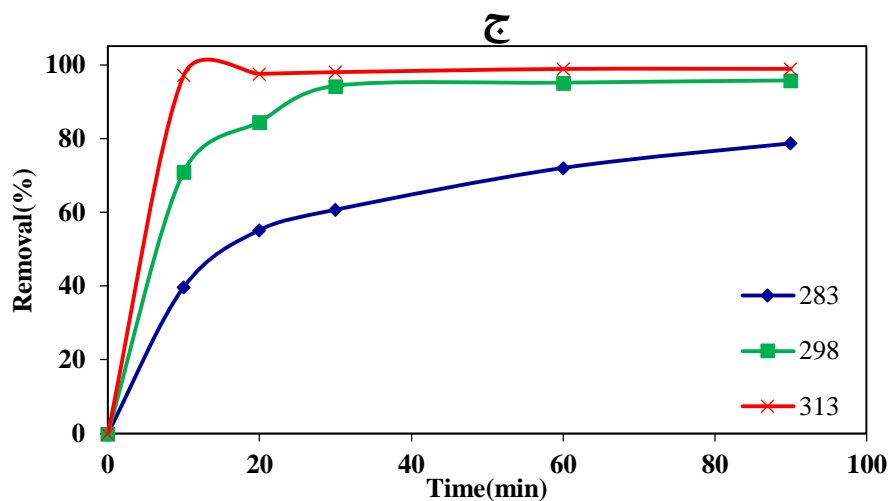
با توجه به شکل ۳-۱۵، افزایش مقدار آلاینده سبب کاهش راندمان جذب می شود. با افزایش مقدار آلاینده در برابر مقدار ثابت جاذب، نسبت آلاینده به جاذب افزایش می یابد که این افزایش، کاهش فضای مورد نیاز برای جذب آلاینده را به دنبال دارد.

### ۳-۵-۵-۴- بررسی تاثیر دما

تاثیر دما در روند جذب سرب (II) با استفاده از ۰/۵ g از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت در دماهای ۲۸۳، ۲۹۸ و ۳۱۳ درجه کلوین، در pH ۶ و غلظت ۳۰ میلی گرم بر لیتر بررسی شده است. شکل ۳-۱۶ تغییرات راندمان جذب را در بازه زمانی ۹۰ دقیقه با افزایش و کاهش دما نشان می دهد.







شکل (۳-۱۶): تاثیر دما بر جذب سرب (II) با استفاده از نانواندالوزیت (الف)، نانوکیانیت (ب) و نانوسیلیمانیت (ج).

با توجه به نتایج حاصل از شکل ۳-۱۶ می‌توان چنین نتیجه گرفت که افزایش دما موجب افزایش

زمان به تعادل رسیدن محلول و راندمان حذف می‌شود.

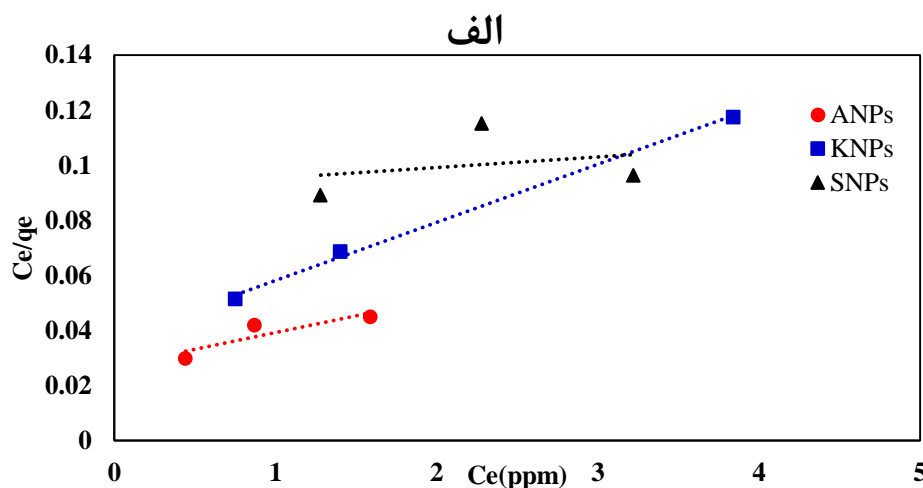
### ۳-۵-۶- ایزوترم جذب سطحی سرب (II)

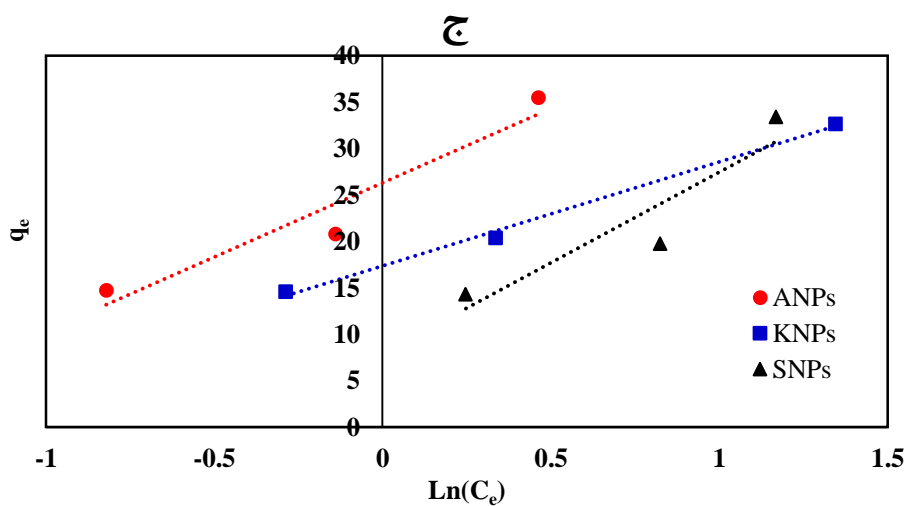
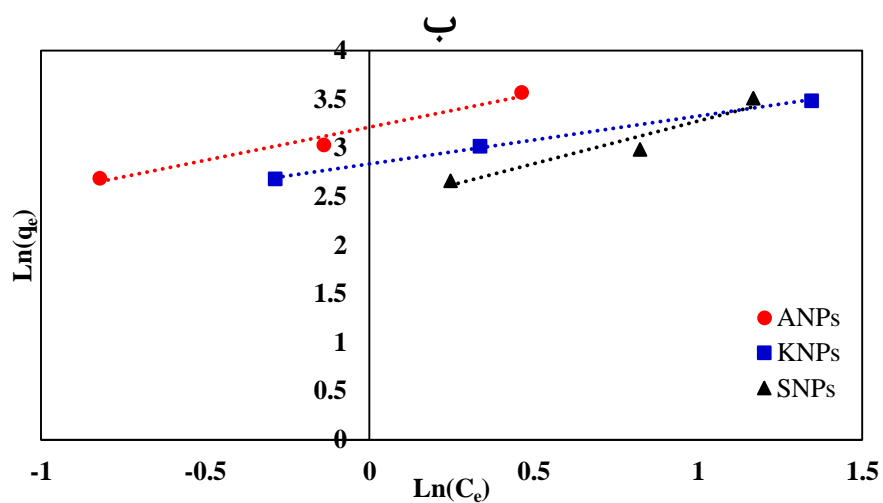
پیش‌تر در بخش ۳-۵-۲ به بیان مدل‌های سینتیکی و اهمیت آن‌ها اشاره شد. همچنین مدل‌های

مربوط به ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در جدول ۳-۲ نشان داده شده است. در شکل ۳-

۱۷ نمودارهای مربوط به ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مربوط به فرآیند جذب سرب (II) با

استفاده از نانوجاذب‌های پلی‌مورف سیلیکات آلومینیوم نشان داده شده است.





شکل (۳-۱۷): ایزوترم‌های لانگمویر (الف)، فروندلیچ (ب) و تمکین (ج) و برازش خطی آن‌ها برای جذب سرب (II) با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت.

مقادیر ضرایب همبستگی و معادله برازش خطی ایزوترم‌های مذکور در جدول ۳-۱۰ نمایش داده شده است.

جدول (۳-۱۰): معادله برازش خطی و ضرایب همبستگی ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین حاصل از فرآیند

جذب سرب(II) با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت.

برازش خطی و ضریب همبستگی ایزوترم			جاذب
تمکین	فروندلیچ	لانگمویر	
$y = 15.98x + 26.345$ $R^2 = 0.9276$	$y = 0.6784x + 3.2118$ $R^2 = 0.9741$	$y = 0.0121x + 0.0271$ $R^2 = 0.7861$	نانوآندالوزیت
$y = 11.172x + 17.392$ $R^2 = 0.9953$	$y = 0.4902x + 2.8345$ $R^2 = 0.9986$	$y = 0.021x + 0.0371$ $R^2 = 0.9972$	نانوکیانیت
$y = 19.559x + 7.9382$ $R^2 = 0.8568$	$y = 0.8803x + 2.3962$ $R^2 = 0.9223$	$y = 0.0039x + 0.0914$ $R^2 = 0.078$	نانوسیلیمانیت

ثابت‌های ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین با استناد به داده‌های جدول ۳-۱۰ قابل محاسبه

است. مقادیر این ثابت‌ها در جدول ۳-۱۱ نمایش داده شده است.

جدول (۳-۱۱): ضرایب ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین حاصل از فرآیند جذب سرب(II) با استفاده از

نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت.

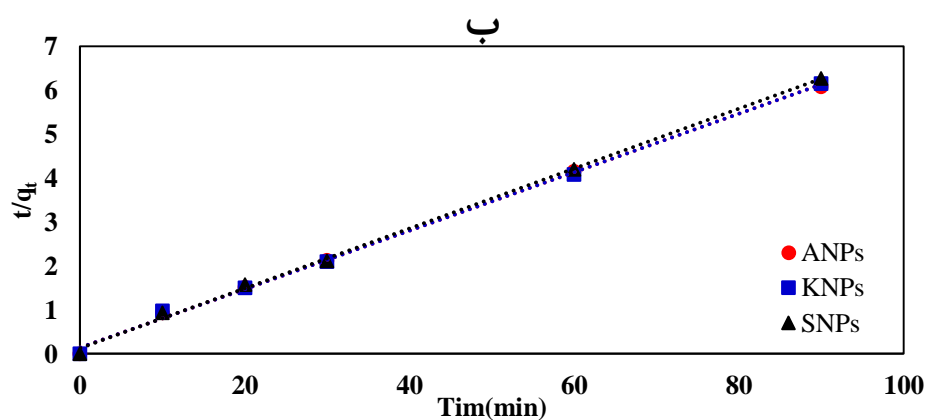
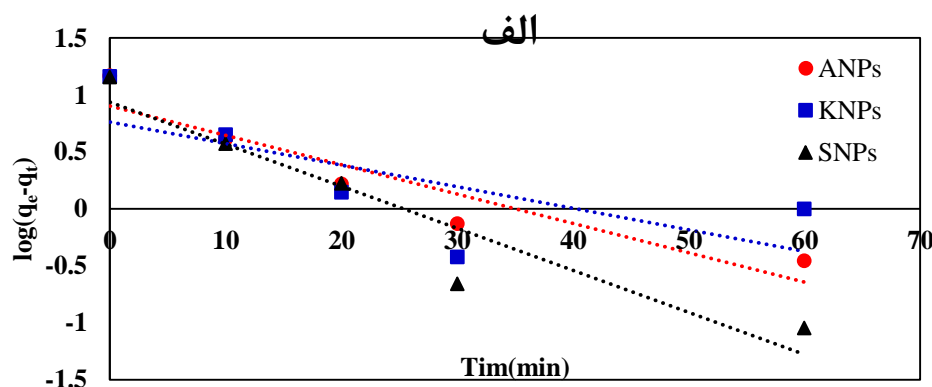
جاذب	لانگمویر			فروندلیچ			تمکین		
	$R^2$	$K_L$	$q_m$ (mg/g)	$R^2$	n	$K_F$	$R^2$	$K_T$	B
نانوآندالوزیت	۰/۷۸۶	۰/۴۴۶	۸۲/۶۴۵	۰/۹۷۴	۱/۴۷۵	۲۴/۸۲۴	۰/۹۳۰	۵/۲۰۰	۱۵/۹۸۰
نانوکیانیت	۰/۹۹۷	۰/۵۶۶	۴۷/۶۲۰	۰/۹۹۸	۲/۰۴۰	۱۷/۰۲۲	۰/۹۹۵	۴/۷۴۳	۱۱/۱۷۲
نانوسیلیمانیت	۰/۷۸۰	۰/۰۴۳	۲۵۶/۴۱۰	۰/۹۲۲	۱/۱۴۰	۱۰/۹۸۱	۰/۸۵۷	۱/۵۰۰	۱۹/۵۵۹

از مقایسه مقادیر ضرایب همبستگی موجود در جدول ۳-۱۱، می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب سطحی آلاینده سرب(II) بر روی نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت از ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کند.

### ۳-۵-۷- سینتیک جذب سطحی سرب(II)

#### ۳-۵-۷-۱- مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم

نتایج حاصل از جذب آلاینده سرب(II) به وسیله نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت توسط مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم (جدول ۳-۵) به منظور بررسی سرعت واکنش، مورد مطالعه قرار گرفته است. شکل ۳-۱۸، نشان‌دهنده نمودارهای این مدل‌ها است.



شکل (۳-۱۸): سینتیک شبه مرتبه اول (الف) و شبه مرتبه دوم (ب) و برازش خطی آن‌ها برای جذب سرب(II) با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت.

معادلات و ضرایب همبستگی نمودارهای شکل ۳-۱۸ در جدول ۳-۱۲ نمایش داده شده است.

جدول (۳-۱۲): معادله برازش خطی و ضرایب همبستگی سینتیک شبه مرتبه اول و دوم حاصل از فرآیند جذب

سرب (II) با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت.

برازش خطی و ضریب همبستگی سینتیک		جاذب
شبه مرتبه دوم	شبه مرتبه اول	
$y = 0.0664x + 0.1491$ $R^2 = 0.9984$	$y = -0.0258x + 0.9024$ $R^2 = 0.8748$	نانوآندالوزیت
$y = 0.0666x + 0.1448$ $R^2 = 0.9977$	$y = -0.019x + 0.7643$ $R^2 = 0.507$	نانوکیانیت
$y = 0.0682x + 0.1325$ $R^2 = 0.9984$	$y = -0.0369x + 0.9367$ $R^2 = 0.8946$	نانوسیلیمانیت

با توجه به شیب و عرض از مبدا معادلات جدول ۳-۱۲، ثابت‌های سینتیک شبه مرتبه اول و دوم

قابل محاسبه است. مقادیر این ثابت‌ها در جدول ۳-۱۳ نشان داده شده است.

جدول (۳-۱۳): ثابت‌های سینتیک شبه مرتبه اول و دوم حاصل از فرآیند جذب سرب (II) با استفاده از نانوجاذب-

های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت.

$q_e$ Exp. (mg/g)	ثابت سینتیک						جاذب
	شبه مرتبه دوم			شبه مرتبه اول			
	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$K_2$ (g/mg/min)	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$K_1$ (1/min)	
۱۴/۷۸۰	۰/۹۹۸	۱۵/۰۶۰	۰/۰۳۰	۰/۸۷۵	۷/۹۹۰	۰/۰۶۰	نانوآندالوزیت
۱۴/۶۲۵	۰/۹۹۸	۱۵/۰۱۰	۰/۰۳۱	۰/۵۰۷	۵/۸۱۲	۰/۰۴۴	نانوکیانیت
۱۴/۳۶۰	۰/۹۹۸	۱۴/۶۶۳	۰/۰۳۵	۰/۸۹۵	۸/۶۴۴	۰/۰۸۵	نانوسیلیمانیت

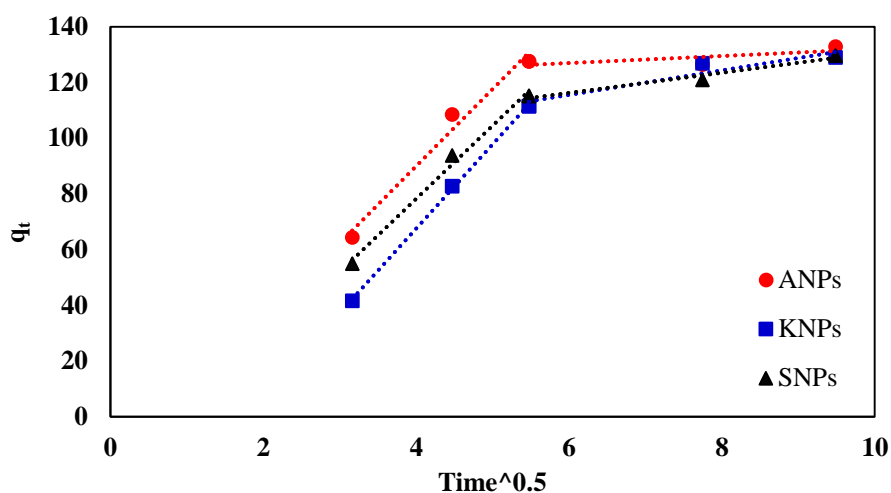
اطلاعات جدول ۳-۱۳ نشان می‌دهد مقادیر  $q_e$  محاسباتی و آزمایشگاهی در مدل شبه مرتبه دوم

همخوانی بیشتری دارند. همچنین مقادیر ضریب همبستگی در مدل شبه مرتبه دوم بیشتر است. بنابراین

می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب سرب(II) از مدل شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند و جذب شیمیایی ممکن است عامل محدود کننده واکنش باشد.

### ۳-۵-۷-۲- مدل نفوذ درون ذره‌ای

سینتیک واکنش جذب سطحی سرب(II) با استفاده از مدل نفوذ درون ذره‌ای (رابطه ۳-۲) مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج آن در شکل ۳-۱۹ نشان داده شده است.



شکل (۳-۱۹): نفوذ درون ذره‌ای و برازش خطی آن‌ها برای جذب سرب(II) با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت.

شکل ۳-۱۹ از دو بخش تشکیل شده است که بخش اول (مرحله تدریجی جذب)، مرحله‌ای است که نفوذ درون ذره‌ای کنترل کننده واکنش است. بخش دوم مرحله تعادلی نهایی و کاهش تدریجی نفوذ درون ذره‌ای است. عدم خطی بودن و مقادیر عرض از مبدا نشان دهنده تاثیر نفوذ در فیلم و تکمیل این فرآیند قبل از ۱۰ دقیقه است. شکل ۳-۱۹ نشان از کارایی بیشتر نانواندالوزیت از نانوسیلیمانیت و نانوکیانیت دارد. مقادیر  $K_i$  در جدول ۳-۱۴ نمایش داده شده است.

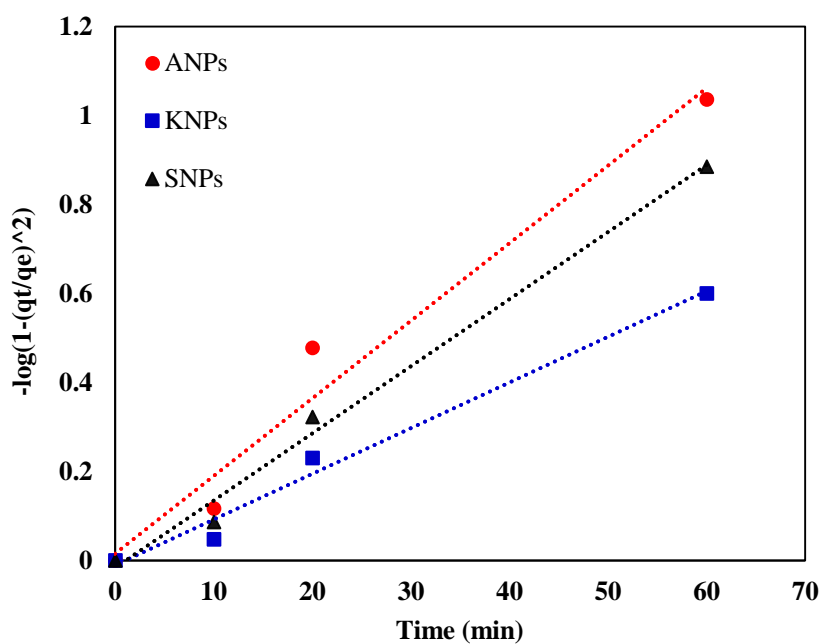
جدول (۳-۱۴): نرخ نفوذ درون ذره‌ای حاصل از فرآیند جذب سرب(II) با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت،

کیانیت و سیلیمانیت.

جاذب	$K_{i1}$	$r_1^2$	$K_{i2}$	$r_2^2$
نانوآندالوزیت	۲۷/۶۱۵	۰/۹۷۸	۱/۲۱	۰/۵۲۸
نانوکیانیت	۳۰/۲۳۱	۰/۹۹۹	۴/۴۴۷	۰/۸۸۷
نانوسیلیمانیت	۲۶/۲۱۲	۰/۹۹۱	۳/۵۷۶	۰/۹۶۳

برای اثبات این مدعا که نفوذ درون ذره‌ای کندترین مرحله در فرآیند جذب است از نمودار بوید

(شکل ۳-۲۰) استفاده شده است.



شکل (۳-۲۰): نمودار بوید برای جذب سرب(II) با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت.

### ۳-۵-۸- ترمودینامیک جذب سطحی سرب(II)

با استفاده از روابط ۳-۳ تا ۳-۶، فرآیند جذب سرب(II) از منظر ترمودینامیکی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل در جدول ۳-۱۵ نشان داده شده است.

جدول (۳-۱۵): پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند جذب سرب(II) با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت.

$\Delta G$ (kJ/mol)			$\Delta S$ (J/mol K)	$\Delta H$ (kJ/mol)	جاذب
$313^{\circ}\text{K}$	$298^{\circ}\text{K}$	$283^{\circ}\text{K}$			
-۲۵/۹۶۳	-۲۵/۸۳۸	-۲۵/۷۱۳	۰/۰۰۸	-۲۳/۳۶۱	نانوآندالوزیت
-۳۴/۷۷۸	-۳۴/۵۶۶	-۳۴/۳۵۴	۰/۰۱۴	-۳۰/۳۵۴	نانوکیانیت
-۱۰۴/۸۰۰	-۱۰۲/۹۰۴	-۱۰۱/۰۰۸	۰/۱۲۶	-۶۵/۲۴۵	نانوسیلیمانیت

با استناد به اطلاعات موجود در جدول ۳-۱۵ می‌توان گفت فرآیند جذب سطحی سرب(II) بر روی نانوجاذب‌های مذکور به صورت خودبخودی انجام می‌گیرد و افزایش دما در جهت پیش‌برد مفید واکنش عمل می‌کند. همچنین فرآیند جذب، گرمازا است و از تاثیر اندک فصل مشترک تصادفی نانوجاذب/محلول برخوردار است.





فصل چهارم:

نیج گیری، جمع بندی و

پیشنهادها

## ۴-۱- نتایج حاصل از آنالیزها

پس از تهیه مواد خام و تولید نانوجاذب‌های سیلیکات‌های آلومینیوم از آن‌ها (فصل ۳)، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نانوجاذب‌ها بوسیله آنالیزهای SEM، FT-IR، XRD و XRF مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت که نتایج بدست آمده به شرح زیر است:

- تصاویر SEM نشان‌دهنده ابعاد کمتر و در حدود ۱۰۰ نانومتر جاذب‌ها است. همچنین در رابطه با مورفولوژی مواد می‌توان گفت که هر سه ماده دارای تصاویر مشابه، با ذراتی دانه‌ای، کروی و هموزن می‌باشند.
- نتایج حاصل از آنالیزهای XRD و XRF نشان‌دهنده آن است که  $Al_2O_3$ ،  $SiO_2$  و  $Fe_2O_3$  اجزا اصلی تشکیل‌دهنده سیلیکات‌های پلی‌مورف آلومینیوم هستند.
- با توجه به طیف IR، گروه‌های هیدروکسیلی موجود بر روی سطح نانوجاذب‌ها را می‌توان به عنوان عامل جذب کننده آلاینده‌ها در نظر گرفت.

## ۴-۲- نتایج حاصل از جذب رنگ‌ها

تاثیر پارامترهای pH، مقدار جاذب، غلظت آلاینده و دما بر فرآیند جذب رنگ‌های دیسپرس قرمز ۱۷۷ و دیسپرس آبی ۶۰ در سیستم ناپیوسته از پساب مصنوعی با استفاده از نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت مورد بررسی قرار گرفت که نتایج حاصل به شرح زیر است:

- بررسی فاکتور pH برای حذف هر دو رنگ‌زا توسط جاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت نشان داد که مقدار بهینه فاکتور مذکور در pH دو حاصل می‌شود.
- با افزایش مقدار جاذب از ۰/۱ تا ۰/۵ گرم، علاوه بر افزایش راندمان جذب، سرعت به تعادل رسیدن فرآیند نیز افزایش می‌یابد. این روند برای هر دو رنگ‌زا از شرایطی تقریباً مشابه برخوردار است.

- افزایش میزان آلاینده، راندمان جذب را کاهش می‌دهد. این امر به دلیل کاسته شدن نسبت جذب به آلاینده و در نتیجه کاهش سطح جذب است.
  - افزایش دما تاثیر مثبتی در روند جذب آلاینده‌ها دارد و کاهش زمان تعادل را به همراه خواهد داشت. در دماهای بالاتر از دمای محیط این تغییرات نامحسوس است.
- در ادامه فرآیند جذب از دیدگاه تعادلی، سینتیکی و ترمودینامیکی بررسی شده است:
- بررسی تعادلی واکنش جذب حاکی از آن است که فرآیند تصفیه رنگزای دیسپرس قرمز ۱۷۷ با استفاده نانواندالوزیت، نانوکیانیت و نانوسیلیمانیت به ترتیب از ایزوترم‌های فروندلیچ، تمکین و تمکین تبعیت می‌کند. همچنین فرآیند جذب رنگزای دیسپرس آبی ۶۰ با استفاده از نانواندالوزیت از ایزوترم تمکین و با استفاده از نانوکیانیت و نانوسیلیمانیت از ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کند.
  - مطالعه فرآیند تصفیه رنگزاهای آزمایشگاهی نشان می‌دهد که مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم دارای تطابق بسیار خوبی با داده‌های آزمایشگاهی است و بخوبی سینتیک واکنش را توجیه می‌کند. این امر نشان دهنده آن است که عامل محدود کننده واکنش احتمالاً جذب شیمیایی باشد. این در حالی است که بررسی فرآیند جذب از دیدگاه مدل نفوذ درون ذره‌ای، توجیه فرآیند در یک ساعت اولیه را نشان می‌دهد. بررسی‌ها حاکی از آن است که نفوذ درون ذره‌ای عامل محدود کننده واکنش است و اثری از نفوذ درون فیلم در روند جذب دیده نمی‌شود و فرآیند نفوذ درون فیلم در ده دقیقه اول کامل می‌شود.
  - بررسی ترمودینامیکی واکنش جذب رنگزاهای نشان داد که با افزایش دما، مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس افزایش می‌یابد. این موضوع بر نقش مثبت دما در فرآیند دلالت دارد. همچنین مقادیر منفی  $\Delta G^0$  حاکی از خودبخودی بودن واکنش جذب دارد. مقادیر منفی آنتالپی و

مثبت آنروپی هر دو در جهت مطلوب انجام گرفتن واکنش عمل می کنند و نشان از گرمازا بودن و تاثیر جزئی فصل مشترک تصادفی نانوجاذب/محلول دارند.

## ۴-۳- نتایج حاصل از جذب سرب(II)

تاثیر عواملی از قبیل pH، غلظت فلز، مقدار جاذب و دما بر فرآیند جذب سرب(II) توسط نانوجاذب-های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت در سیستم ناپیوسته و با استفاده از محلول‌های مصنوعی مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین فرآیند مذکور از دیدگاه ترمودینامیکی، سینتیکی و تعادلی بررسی شد. نتایج بشرح زیر است:

- بهترین pH برای جذب آلاینده سرب(II)، ۶ است. در این pH بار سطحی جاذب‌ها منفی و یون سرب دارای بار مثبت است. در مقادیر بالاتر از pH ۶، پدیده ترسیب رخ می‌دهد و در مقادیر پایین‌تر به سبب تغییر بار سطحی جاذب‌ها از منفی به مثبت، فرآیند جذب از کارآیی لازم برخوردار نیست.
- با افزایش مقدار آلاینده به نسبت ثابتی از مقدار جاذب، کارآیی جذب کاهش پیدا می‌کند.
- با افزایش مقدار جاذب در برابر غلظت ثابتی از آلاینده، سرعت به تعادل رسیدن واکنش و همچنین میزان کارآیی افزایش می‌یابد.
- افزایش دما بر روند جذب تاثیر مثبت دارد.
- واکنش جذب سرب(II) بر روی نانوجاذب‌ها از دیدگاه تعادلی از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند.
- از منظر سینتیکی، فرآیند جذب سرب(II) را می‌توان با مدل شبه مرتبه دوم بیان کرد. بنابراین جذب شیمیایی عامل محدود کننده احتمالی است. همچنین مدل نفوذ درون ذره‌ای نشان می‌دهد که فرآیند از دو بخش تشکیل شده است. نفوذ درون ذره‌ای ۳۰ دقیقه ابتدایی واکنش را بخوبی توجیه می‌کند و کنترل کننده نرخ واکنش در این مرحله است.

- پارامترهای ترمودینامیکی واکنش جذب نشان‌دهنده آن است که فرآیند گرمازا، خودبخودی و از تاثیر اندک فصل مشترک جاذب/محلول برخوردار می‌باشد.

#### ۴-۵- جمع‌بندی

با استناد به نتایج حاصل از این پژوهش، می‌توان گفت نانوجاذب‌های پلی‌مورف سیلیکات‌های آلومینوم، آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت از پتانسیل خوبی جهت تصفیه آلاینده‌های آلی و غیرآلی برخوردار هستند. از آنجا که این مواد در صنایع معدنی جزء مواد ارزان قیمت بشمار می‌آیند و از طرفی وجود معادن سیلیکات‌های آلومینیوم در ایران، تهیه این مواد را آسان می‌سازد، لذا می‌توان این مواد را به عنوان جاذب‌های مناسب و مقرون بصره‌ای در نظر گرفت. از جمله موارد مهم دیگر که باید به آن اشاره کرد، ساختار طبیعی و سبز بودن این مواد است که هیچ‌گونه زیانی برای محیط‌زیست ندارند.

#### ۴-۶- پیشنهادها

- ۱- پتانسیل نانوجاذب‌های آندالوزیت، کیانیت و سیلیمانیت در تصفیه سایر رنگزها و آلاینده‌های فلزی مورد مطالعه قرار گیرد.
- ۲- فرآیند جذب رنگزهای دیسپرس قرمز ۱۷۷ و آبی ۶۰ و همچنین آلاینده سرب در سیستم پیوسته مورد بررسی قرار گیرد.
- ۳- از نانوجاذب‌های سیلیکات آلومینیوم در تصفیه پساب‌های طبیعی صنعتی و زهاب‌های معدنی استفاده شود.
- ۴- در صورت امکان قابلیت تصفیه نانوجاذب‌ها در مقیاس پایلوت و نیمه‌صنعتی بررسی شود.
- ۵- قابلیت بازیابی و استفاده مجدد از نانوجاذب‌ها مورد مطالعه قرار گیرد.
- ۶- داده‌های حاصل از این تحقیق با استفاده از مدل‌سازی به طور دقیق‌تر بررسی شوند.



- [1] A. Aghigh, V. Alizadeh, H. Y. Wong, M. S. Islam, N. Amin, and M. Zaman, "Recent advances in utilization of graphene for filtration and desalination of water: A review," *Desalination*, vol. 365, pp. 389–397, 2015.
- [2] I. Ali, M. Asim, and T. a. Khan, "Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater," *J. Environ. Manage.*, vol. 113, pp. 170–183, 2012.
- [3] M. Vakili, M. Rafatullah, B. Salamatinia, A. Z. Abdullah, M. H. Ibrahim, K. B. Tan, Z. Gholami, and P. Amouzgar, "Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review," *Carbohydr. Polym.*, vol. 113, pp. 115–130, 2014.
- [4] M. Mehrjouei, S. Müller, and D. Möller, "A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater," *Chem. Eng. J.*, vol. 263, pp. 209–219, 2015.
- [5] M. Ajmal, R. a K. Rao, R. Ahmad, J. Ahmad, and L. a K. Rao, "Removal and recovery of heavy metals from electroplating wastewater by using Kyanite as an adsorbent," *J. Hazard. Mater.*, vol. 87, no. 1–3, pp. 127–137, 2001.
- [6] T. V. V. Kumar, S. Prabhakar, and G. B. Raju, "Adsorption of oleic acid at sillimanite/water interface," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 247, no. 2, pp. 275–281, 2002.
- [7] R. A. K. Rao, M. A. Khan, and B. H. Hameed, "Sorption/desorption studies on some natural minerals for the removal of toxic organic pollutants from aqueous solution," *Chem. Eng. J.*, vol. 152, no. 2–3, pp. 421–427, 2009.
- [8] C. Varlikli, V. Bekiari, M. Kus, N. Boduroglu, I. Oner, P. Lianos, G. Lyberatos, and S. Icli, "Adsorption of dyes on Sahara desert sand," *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, no. 1, pp. 27–34, 2009.
- [9] A. Hasanbeigi and L. Price, "A Technical Review of Emerging Technologies for Energy and Water Efficiency and Pollution Reduction in the Textile Industry," *J. Clean. Prod.*, vol. 95, pp. 30–44, 2015.
- [10] B. Noroozi and G. a. Sorial, "Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review," *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 25, no. 3, pp. 419–429, 2013.
- [11] E. H. Ezechi, S. R. B. M. Kutty, A. Malakahmad, and M. H. Isa, "Characterization and optimization of effluent dye removal using a new low cost adsorbent: Equilibrium, kinetics and thermodynamic study," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 98, pp. 16–32, 2015.
- [12] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, and H. M. Ang, "Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 209, pp. 172–184, 2014.
- [13] M. Shanehsaz, S. Seidi, Y. Ghorbani, S. M. R. Shoja, and S. Rouhani, "Polypyrrole-coated magnetic nanoparticles as an efficient adsorbent for RB19 synthetic textile dye: Removal and kinetic study," *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 149, pp. 481–486, 2015.
- [14] F. Kong, K. Parhiala, S. Wang, and P. Fatehi, "Preparation of cationic softwood



- kraft lignin and its application in dye removal,” *Eur. Polym. J.*, vol. 67, pp. 335–345, 2015.
- [15] M. N. Mahamad, M. A. A. Zaini, and Z. A. Zakaria, “Preparation and characterization of activated carbon from pineapple waste biomass for dye removal,” *Int. Biodeterior. Biodegradation*, pp. 3–9, 2015.
- [16] K. B. Tan, M. Vakili, B. A. Horri, P. E. Poh, A. Z. Abdullah, and B. Salamatinia, “Adsorption of Dyes by Nanomaterials: Recent Developments and Adsorption Mechanisms,” *Sep. Purif. Technol.*, 2015.
- [17] B. Merzouk, B. Gourich, K. Madani, C. Vial, and A. Sekki, “Removal of a disperse red dye from synthetic wastewater by chemical coagulation and continuous electrocoagulation. A comparative study,” *Desalination*, vol. 272, no. 1–3, pp. 246–253, May 2011.
- [18] Ö. Gerçel, H. F. Gerçel, a. S. Koparal, and Ü. B. Öğütveren, “Removal of disperse dye from aqueous solution by novel adsorbent prepared from biomass plant material,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 160, no. 2–3, pp. 668–674, 2008.
- [19] V. Golob and A. Ojstršek, “Removal of vat and disperse dyes from residual pad liquors,” *Dye. Pigment.*, vol. 64, pp. 57–61, 2005.
- [20] K. Hunger, *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. John Wiley & Sons, 2007.
- [21] P. Hota and B. Behera, “Coal mining in Odisha: An analysis of impacts on agricultural production and human health,” *Extr. Ind. Soc.*, Sep. 2015.
- [22] T. Z. Humsa and R. K. Srivastava, “Impact of Rare Earth Mining and Processing on Soil and Water Environment at Chavara, Kollam, Kerala: A Case Study,” *Procedia Earth Planet. Sci.*, vol. 11, pp. 566–581, 2015.
- [23] N. S. Raghavendra and P. C. Deka, “Sustainable Development and Management of Groundwater Resources in Mining Affected Areas: A Review,” *Procedia Earth Planet. Sci.*, vol. 11, pp. 598–604, 2015.
- [24] L. Ning, Y. Liyuan, D. Jirui, and P. Xugui, “Heavy Metal Pollution in Surface Water of Linglong Gold Mining Area, China,” *Procedia Environ. Sci.*, vol. 10, no. 5, pp. 914–917, 2011.
- [25] X.-F. Hu, Y. Jiang, Y. Shu, X. Hu, L. Liu, and F. Luo, “Effects of mining wastewater discharges on heavy metal pollution and soil enzyme activity of the paddy fields,” *J. Geochemical Explor.*, vol. 147, pp. 139–150, Dec. 2014.
- [26] E. Barbieri, F. E. Fontúrbel, C. Herbas, F. L. Barbieri, and J. Gardon, “Indoor metallic pollution and children exposure in a mining city,” *Sci. Total Environ.*, vol. 487, pp. 13–19, Jul. 2014.
- [27] J. Pareja-Carrera, R. Mateo, and J. Rodríguez-Estival, “Lead (Pb) in sheep exposed to mining pollution: Implications for animal and human health,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 108, pp. 210–216, Oct. 2014.
- [28] A. M. Stefanowicz, M. W. Woch, and P. Kapusta, “Inconspicuous waste heaps left by historical Zn–Pb mining are hot spots of soil contamination,” *Geoderma*, vol. 235–236, pp. 1–8, Dec. 2014.
- [29] P. Kapusta and Ł. Sobczyk, “Effects of heavy metal pollution from mining and smelting on enchytraeid communities under different land management and soil

- conditions,” *Sci. Total Environ.*, vol. 536, pp. 517–526, Dec. 2015.
- [30] G. Pascaud, S. Boussen, M. Soubrand, E. Joussein, P. Fondaneche, S. Abdeljaouad, and H. Bril, “Particulate transport and risk assessment of Cd, Pb and Zn in a Wadi contaminated by runoff from mining wastes in a carbonated semi-arid context,” *J. Geochemical Explor.*, vol. 152, pp. 27–36, May 2015.
- [31] H. Wen, Y. Zhang, C. Cloquet, C. Zhu, H. Fan, and C. Luo, “Tracing sources of pollution in soils from the Jinding Pb–Zn mining district in China using cadmium and lead isotopes,” *Appl. Geochemistry*, vol. 52, pp. 147–154, Jan. 2015.
- [32] D. Mehta, S. Mazumdar, and S. K. Singh, “Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater—A review,” *J. Water Process Eng.*, vol. 7, pp. 244–265, Sep. 2015.
- [33] P. P. Simeonova, N. Opopol, and M. I. Luster, *Nanotechnology--toxicological Issues and Environmental Safety*. Springer, 2007.
- [34] T. C. Zhang, R. Y. Surampalli, K. C. K. Lai, Z. Hu, R. D. Tyagi, I. M. C. Lo, Nanotechnology Task, and E. and W. R. I. (EWRI) of the A. S. of C. E. Committee of the Environmental Council, *Nanotechnologies for water environment applications*. American Society of Civil Engineers Reston, VA, 2009.
- [35] X. Qu, P. J. J. Alvarez, and Q. Li, “Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment,” *Water Res.*, vol. 47, no. 12, pp. 3931–3946, Aug. 2013.
- [36] F. Fu and Q. Wang, “Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review,” *J. Environ. Manage.*, vol. 92, no. 3, pp. 407–418, 2011.
- [37] M. A. M. Salleh, D. K. Mahmoud, W. A. W. A. Karim, and A. Idris, “Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review,” *Desalination*, vol. 280, no. 1–3, pp. 1–13, 2011.
- [38] V. K. Gupta and Suhas, “Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review,” *J. Environ. Manage.*, vol. 90, no. 8, pp. 2313–2342, 2009.
- [39] A. Almasian, M. E. Olya, and N. M. Mahmoodi, “Synthesis of polyacrylonitrile/polyamidoamine composite nanofibers using electrospinning technique and their dye removal capacity,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 000, pp. 1–10, 2015.
- [40] R. F. Gomes, A. C. N. de Azevedo, A. G. B. Pereira, E. C. Muniz, A. R. Fajardo, and F. H. a. Rodrigues, “Fast dye removal from water by starch-based nanocomposites,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 454, pp. 200–209, 2015.
- [41] B. Feng, X. Xu, W. Xu, G. Zhou, J. Hu, Y. Wang, and Z. Bao, “Self-assembled 3D ACF–rGO–TiO<sub>2</sub> composite as efficient and recyclable spongy adsorbent for organic dye removal,” *Mater. Des.*, vol. 83, pp. 522–527, 2015.
- [42] a. a. L. Ahmad, B. H. Hameed, and a. a. L. Ahmad, “Removal of disperse dye from aqueous solution using waste-derived activated carbon: Optimization study,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, no. 2–3, pp. 612–619, 2009.
- [43] L. Wang, “Application of activated carbon derived from ‘waste’ bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies,” *J. Environ. Manage.*, vol. 102, pp. 79–87, 2012.
- [44] M. Özacar, İ. A. Şengil, I. A. Sengil, İ. A. Şengil, A. Sengil, M. Özacar, and I. A. Sengil, “Application of kinetic models to the sorption of disperse dyes onto

- alunite,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 242, no. 1–3, pp. 105–113, Aug. 2004.
- [45] A. Bhatnagar, M. Sillanpää, and A. Witek-Krowiak, “Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review,” *Chem. Eng. J.*, vol. 270, pp. 244–271, Jun. 2015.
- [46] S. J. T. Pollard, G. D. Fowler, C. J. Sollars, and R. Perry, “Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: A review,” *Sci. Total Environ.*, vol. 116, no. 1–2, pp. 31–52, 1992.
- [47] K. Seifpanahi Shabani, F. Doulati Ardejani, K. Badii, and M. E. Olya, “Preparation and characterization of novel nano-mineral for the removal of several heavy metals from aqueous solution: Batch and continuous systems,” *Arab. J. Chem.*, 2013.
- [48] K. Vijayaraghavan and F. D. Raja, “Experimental characterisation and evaluation of perlite as a sorbent for heavy metal ions in single and quaternary solutions,” *J. Water Process Eng.*, vol. 4, pp. 179–184, 2014.
- [49] L. Xu, X. Gao, Z. Li, and C. Gao, “Removal of fluoride by nature diatomite from high-fluorine water: An appropriate pretreatment for nanofiltration process,” *Desalination*, vol. 369, pp. 97–104, 2015.
- [50] a. Vinati, B. Mahanty, and S. K. Behera, “Clay and clay minerals for fluoride removal from water: A state-of-the-art review,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 114, pp. 340–348, 2015.
- [51] T. a. Khan, S. a. Chaudhry, and I. Ali, “Equilibrium uptake, isotherm and kinetic studies of Cd(II) adsorption onto iron oxide activated red mud from aqueous solution,” *J. Mol. Liq.*, vol. 202, pp. 165–175, 2015.
- [52] V. Simon, a. Thuret, L. Candy, S. Bassil, S. Duthen, C. Raynaud, and a. Masseron, “Recovery of hydroxycinnamic acids from renewable resources by adsorption on zeolites,” *Chem. Eng. J.*, vol. 280, pp. 748–754, 2015.
- [53] C. Klien, B. Dutrow, and J. Dana, *The 23rd ed. of the Manual of Mineral Science*. Hoboken: J. Wiley & Sons, 2008.
- [54] T. Wala, B. Psiuk, J. Kubacki, K. Stec, and J. Podwórny, “Mullitization process of andalusite concentrates - Role of natural inclusions,” *Ceram. Int.*, vol. 40, pp. 5129–5136, 2014.
- [55] S. Prabhakar, G. Bhaskar Raju, and S. Subba Rao, “Beneficiation of sillimanite by column flotation-a pilot scale study,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 81, no. 3, pp. 159–165, 2006.
- [56] W. Liu, C. Yao, M. Wang, J. Ji, L. Ying, and C. Fu, “Kinetics and thermodynamics characteristics of cationic yellow X-GL adsorption on attapulgite/rice hull-based activated carbon nanocomposites,” *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 32, no. 3, pp. 655–662, 2013.
- [57] L. C. Zhou and Y. M. Zhang, “Flotation separation of Xixia andalusite ore,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 21, no. 6, pp. 1388–1392, 2011.
- [58] G. Bulut and C. , Yurtsever, “Flotation behaviour of Bitlis kyanite ore,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 73, no. 1, pp. 29–36, 2004.
- [59] H. Zhu, H. Deng, and C. Chen, “Flotation separation of andalusite from quartz using sodium petroleum sulfonate as collector,” *Trans. Nonferrous Met. Soc.*

- China*, vol. 25, no. 4, pp. 1279–1285, 2015.
- [60] R. Karanth, “FT-IR Spectroscopic Investigation of Hydrous Components in Sillimanite from Eastern Ghat Granulite Belt, India,” *Gondwana Res.*, vol. 2, no. 1, pp. 89–94, 1999.
- [61] M. Wildner, A. Beran, and F. Koller, “Spectroscopic characterisation and crystal field calculations of varicoloured kyanites from Loliondo, Tanzania,” *Mineral. Petrol.*, vol. 107, no. 2, pp. 289–310, 2013.
- [62] M. Hasnain Isa, L. Siew Lang, F. a. H. Asaari, H. a. Aziz, N. Azam Ramli, and J. P. a. Dhas, “Low cost removal of disperse dyes from aqueous solution using palm ash,” *Dye. Pigment.*, vol. 74, no. 2, pp. 446–453, 2007.
- [63] Q. Y. Yue, Q. Li, B. Y. Gao, and Y. WANG, “Kinetics of adsorption of disperse dyes by polyepichlorohydrin-dimethylamine cationic polymer/bentonite,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 54, no. 3, pp. 279–290, May 2007.
- [64] U. Tezcan, F. Ates, N. Erginel, O. Ozcan, and E. Oduncu, “Adsorption of Disperse Orange 30 dye onto activated carbon derived from Holm Oak ( *Quercus Ilex* ) acorns : A 3 k factorial design and analysis,” *J. Environ. Manage.*, vol. 155, pp. 89–96, 2015.
- [65] Q. Li, Q. Yue, Y. Su, and B. Gao, “Equilibrium and a two-stage batch adsorber design for reactive or disperse dye removal to minimize adsorbent amount,” *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 9, pp. 5290–5296, 2011.
- [66] J. Shah, M. R. Jan, A. U. Haq, and M. Zeeshan, “Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for sorption of Ni (II) from aqueous solution using formaldehyde treated waste tea leaves,” *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 19, no. 3, pp. 301–310, May 2015.
- [67] Y. Hai, X. Li, H. Wu, S. Zhao, W. Deligeer, and S. Asuha, “Modification of acid-activated kaolinite with TiO<sub>2</sub> and its use for the removal of azo dyes,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 114, pp. 558–567, 2015.
- [68] M. Najafi, Y. Yousefi, and a. a. Rafati, “Synthesis, characterization and adsorption studies of several heavy metal ions on amino-functionalized silica nano hollow sphere and silica gel,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 85, pp. 193–205, 2012.
- [69] F. M. Machado, C. P. Bergmann, T. H. M. Fernandes, E. C. Lima, B. Royer, T. Calvete, and S. B. Fagan, “Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 192, no. 3, pp. 1122–1131, 2011.
- [70] H. Qiu, L. Lv, B. Pan, Q. Zhang, W. Zhang, and Q. Zhang, “Critical review in adsorption kinetic models,” *J. Zhejiang Univ. Sci. A*, vol. 10, no. 5, pp. 716–724, May 2009.
- [71] A. a. Yakout and H. M. Albishri, “Solvo-thermal synthesis, characterization of aluminon-functionalized magnetic nanoparticles and investigation of its adsorption performance for Cr(VI) and Cr(III),” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 000, pp. 1–9, 2015.
- [72] F. Nekouei, H. Noorizadeh, S. Nekouei, M. Asif, I. Tyagi, S. Agarwal, and V. K. Gupta, “Removal of malachite green from aqueous solutions by cuprous iodide–cupric oxide nano-composite loaded on activated carbon as a new sorbent for solid

- phase extraction: Isotherm, kinetics and thermodynamic studies,” *J. Mol. Liq.*, Sep. 2015.
- [73] C. O. Ijagbemi, M.-H. Baek, and D.-S. Kim, “Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, no. 1, pp. 538–546, 2009.
- [74] M. Arshadi, “Adsorptive removal of an organic dye from aqueous solution with a nano-organometallic: Kinetic, thermodynamic and mechanism,” *J. Mol. Liq.*, vol. 211, pp. 899–908, 2015.
- [75] O. Duman, S. Tunç, and T. G. Polat, “Determination of adsorptive properties of expanded vermiculite for the removal of C. I. Basic Red 9 from aqueous solution: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 109–110, pp. 22–32, Jun. 2015.
- [76] O. Moradi, V. K. Gupta, S. Agarwal, I. Tyagi, M. Asif, A. S. H. Makhlof, H. Sadegh, and R. Shahryari-ghoshekandi, “Characteristics and electrical conductivity of graphene and graphene oxide for adsorption of cationic dyes from liquids: Kinetic and thermodynamic study,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 28, pp. 294–301, 2015.
- [77] X. Li, Z. Wang, Q. Li, J. Ma, and M. Zhu, “Preparation, characterization, and application of mesoporous silica-grafted graphene oxide for highly selective lead adsorption,” *Chem. Eng. J.*, vol. 273, pp. 630–637, Aug. 2015.
- [78] Y. Liu, L. Xu, J. Liu, X. Liu, C. Chen, G. Li, and Y. Meng, “Graphene oxides cross-linked with hyperbranched polyethylenimines: Preparation, characterization and their potential as recyclable and highly efficient adsorption materials for lead(II) ions,” *Chem. Eng. J.*, vol. 285, pp. 698–708, Feb. 2016.
- [79] M. A. P. Cechinel, S. M. A. G. Ulson de Souza, and A. A. Ulson de Souza, “Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone,” *J. Clean. Prod.*, vol. 65, pp. 342–349, Feb. 2014.
- [80] M. C. Fuerstenau, G. J. Jameson, and R.-H. Yoon, *Froth flotation: a century of innovation*. Littleton: SME, 2007.

## **Abstract:**

In this research, natural polymorphous of aluminum silicates, named as Andalusite, Kyanite and Sillimanite are utilized as nanoadsorbents for dye and heavy metal wastewater treatment. In order to investigate physical and chemical characterization of the adsorbents, different analyses have been used, such as: SEM, FT-IR, XRD and XRF. The results of SEM analysis proved that the particle size of adsorbents was in nano range. XRD and XRF analyses showed that the major components were  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . According to FT-IR analysis, presence of hydroxyl (OH) as the major functional group which is responsible for adsorption of pollutants, was obvious. After the characterization step, nanoadsorbents were used for removal of Disperse Red 177 and Disperse Blue 60 dyes from synthetic solutions in a batch system, considering the effects of pH, adsorbent dosage, initial dye concentration and temperature. The results showed that the adsorption efficiency for dye removal was more than 90 %. The comparison of three adsorbents efficiency for adsorption of Disperse Red 177 and Disperse Blue 60 dyes was as: Andalusite > Sillimanite > Kyanite and Sillimanite > Kyanite > Andalusite, respectively. The adsorption mechanism was studied isothermally and kinetically. Results confirmed that the adsorption of Disperse Red 177 dye by Kyanite and Sillimanite nanoadsorbents followed Temkin isotherm but for Andalusite nanoadsorbent, it obeys Freundlich isotherm. Also the adsorption of Disperse Blue 60 dye using nanoadsorbents of Kyanite and Sillimanite, followed Freundlich isotherm while for Andalusite nanoadsorbent, Temkin isotherm had a better fitness. The kinetic of adsorption could be explained by pseudo-second order kinetic model. Also thermodynamic investigation proved the spontaneous and exothermic nature of the adsorption process and low randomness at solid/solution interface. Next objective was the removal of lead (II) ion from synthetic solutions in a batch system, using same nanoadsorbents. Major factors which influence the treatment process such as pH, adsorbent mass, metal concentration and temperature were taken into account. The adsorption process was studied isothermally and kinetically as well. Results indicated that the adsorption best happened at pH 6 and the adsorbents' efficiency was more than 90 %. The removal of  $\text{Pb}^{+2}$  using Andalusite, Kyanite and Sillimanite nanoadsorbents, followed Freundlich isotherm and pseudo-second order kinetic model. The process was spontaneous and exothermic, having negligible effect of randomness at solid/solution interface.

**Keywords:** Andalusite, Kyanite, Sillimanite, Nanoadsorbent, Adsorption, Disperse  
Dyes, Lead, wastewater treatment



Shahrood University of Technology  
Faculty of Mining, Petroleum and Geophysics  
Mineral Processing Department

**Removal of Water Pollutants Using Natural Polymorphous  
Aluminosilicate Nanoparticles: The Surface Properties Consideration  
and Comparison**

Saleh Nosrati

**Supervisors:**

Dr. M. Karamoozian

Dr. K. Seifpanahi Shabani

January 2016