

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی فرآوری موادمعدنی

تهیه نانوذرات مغناطیسی و بررسی خواص جذبی آن در مقیاس آزمایشگاهی به منظور حذف فلزات

سنگین و آلاینده‌های رنگی از پساب

رضا محمدی

اساتید راهنما:

دکتر محمد کارآموزیان

دکتر کیومرث سیف‌پناهی شعبانی

شهریور ۱۳۹۴

**تقدیم به:**

**آنان که در تعریف نمی‌گنجند**

**رفتنی‌اند و به اثر ماندگارند**

**امروز، دیروزی‌اند**

**و همیشه فردایی‌اند...**

## تشکر و قدردانی

- با سپاس از خداوند متعال، لازم می‌دانم از استادان گرانقدرم آقایان دکتر محمد کارآموزیان و دکتر کیومرث سیف‌پناهی شعبانی که با کرامتی چون خورشید، سرزمین دل را روشنی بخشیدند و گلشن سرای علم و دانش را با راهنمایی‌های کارساز و سازنده‌شان بارور ساختند تقدیر و تشکر نمایم.

- با تقدیر و درود فراوان خدمت پدر، مادر، برادر و خواهران بسیار عزیز، دلسوز و فداکارم که پیوسته جرعه نوش جام تعلیم و تربیت، فضیلت و انسانیت آن‌ها بوده‌ام و همواره چراغ وجودشان روشن‌گر راه من در سختی‌ها و مشکلات بوده است.

- با سپاس بی دریغ خدمت استادان محترم داور، جناب آقایان دکتر بهرام بهرامیان و دکتر اصغر عزیزی که زحمت داوری پایان نامه را بر عهده گرفتند، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

- همچنین از کلیه اساتید محترم دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک که در این امر از هیچ‌گونه راهنمایی دریغ نکردند، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

با سپاس و تشکر.

## تعهد نامه

اینجانب رضا محمدی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی معدن گرایش فرآوری مواد معدنی دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه نانوذرات مغناطیسی و بررسی خواص جذبی آن در مقیاس آزمایشگاهی به منظور حذف فلزات سنگین و آلاینده‌های رنگی از پساب، 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.

## (( لیست مقالات مستخرج از پایان نامه ))

- رضا محمدی، محمد کارآموزیان، کیومرث سیفپناهی شعبانی، ۱۳۹۴، تهیه نانو جاذب دیاتومیت مغناطیسی و استفاده از آن به منظور حذف آلاینده آلی. کنفرانس ملی زیست‌شناسی و علوم زیست‌محیطی. شماره ۱۲۲.

- رضا محمدی، محمد کارآموزیان، کیومرث سیفپناهی شعبانی، ۱۳۹۴، تصفیه پساب‌های آلوده به فلزات سنگین به کمک نانو جاذب معدنی دیاتومیت مغناطیسی. کنگره ملی طراحی نوین مهندسی. شماره ۲۰۵.

### **ISI Journal:**

- Mohammadi R, Karamoozian M, Seifpanahi Shabani K., 2015, Removal of Toxic Elements by Using Novel Magnetite Nano-Mineral. **Arabian journal for science and engineering**. Under Review.

## چکیده

در این تحقیق از ماده معدنی دیاتومیت خام، ذرات مغناطیسی در مقیاس نانو تهیه شده و برای حذف عناصر سمی نیکل و کادمیم دوظرفیتی و رنگزای آلی بازیگ آبی ۴۱ از زهاب در مقیاس آزمایشگاهی استفاده شده است. لذا در ابتدا آنالیزهای شیمیایی شامل SEM، TEM، AFM، XRD، XRF و FT-IR برای شناسایی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانودیاتومیت مغناطیسی انجام شد. نتایج آنالیز FT-IR نشان داد که تنها گروه عاملی این جاذب که آلاینده‌های محلول را جذب می‌کند، گروه عاملی هیدروکسیل ( $\text{OH}^-$ ) است. نتایج آنالیز-های TEM، SEM و AFM نشان داد که ذرات نانودیاتومیت مغناطیسی به صورت ریز، کروی، یکنواخت و ابعاد ریزتر از ۱۰۰ نانومتر دارند. با توجه به آنالیز XRF سیلیس و آهن به ترتیب ۸ و ۲۸ درصد این نانوجاذب را تشکیل می‌دهد. نتایج آنالیز XRD نانودیاتومیت و نانودیاتومیت مغناطیسی نشان داد که یون‌های آهن دو و سه ظرفیتی بر روی نانودیاتومیت تثبیت شده است. پس از شناسایی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی، کاربرد جاذب نانودیاتومیت مغناطیسی برای حذف یون‌های کادمیوم(II)، نیکل(II) و رنگزای بازیگ آبی ۴۱ از زهاب مصنوعی در سیستم ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر پارامترهای pH، جرم جاذب، غلظت آلاینده‌ها، دما و زمان بر میزان جذب در سیستم ناپیوسته بررسی شد. pH بهینه برای سه یون آلاینده نیکل(II)، کادمیوم(II) و بازیگ آبی ۴۱ به ترتیب ۴، ۶ و ۲ است. نتایج نشان داد که نانوجاذب دیاتومیت مغناطیسی دارای بازده بیش از ۹۸ درصد برای جذب بازیگ آبی ۴۱ و بازده بیش از ۵۸ درصد برای یون نیکل(II) و بیش از ۵۲ درصد برای یون کادمیوم(II) از زهاب است. فرآیند جذب نیز در آزمایشگاه به دو صورت سینتیکی و تعادلی مورد بررسی قرار گرفت نتایج نشان داد که فرآیند جذب یون‌های نیکل(II) و کادمیم(II) از ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کنند و فرآیند جذب یون رنگزای بازیگ آبی ۴۱ از ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه مرتبه اول تبعیت می‌کند. نتایج مطالعات ترمودینامیکی هم نشان می‌دهد که فرآیند جذب یون‌های نیکل(II) و کادمیم(II) دوظرفیتی گرماگیر و فرآیند جذب رنگزای بازیگ آبی ۴۱ به صورت گرماده است.

کلمات کلیدی: جذب سطحی، نانوذرات دیاتومیت مغناطیسی، عناصر سمی نیکل(II) و کادمیم(II)، رنگزای بازیگ آبی

## فهرست مطالب

۱-۱- مقدمه	۲
۲-۱- زهاب اسیدی معدن	۳
۳-۱- اثرات زیست محیطی زهاب اسیدی معدن عبارتند از:	۴
۴-۱- آلاینده	۵
۴-۱-۱- آلاینده‌های رادیواکتیوی	۵
۴-۱-۲- آلاینده‌های آلی	۶
۴-۱-۲-۱- عامل رنگزا موجود در پساب	۶
۴-۱-۲-۲- منابع ورود آلاینده‌های رنگی به محیط زیست	۶
۴-۱-۳- آلاینده‌های بیولوژیکی	۷
۴-۱-۴- مواد مغذی	۷
۴-۱-۵- آلاینده‌های معدنی متفرقه	۷
۴-۱-۶- عناصر کمیاب (تریس)	۷
۴-۱-۶-۱- منابع فلزات سنگین به محیط زیست	۸
۴-۱-۶-۲- مشکلات زیست محیطی	۸
ویژگی‌های عمومی فلزات سنگین عبارتند از:	۸
۵-۱- روش‌های تصفیه پساب	۹
۵-۱-۱- روشهای فیزیکی شیمیایی	۹
۵-۱-۲- روشهای زیستی	۹
۵-۱-۳- صاف نمودن با صافی‌های ظریف، جذب سطحی یا تغلیظ	۱۰
۵-۱-۳-۱- واکنش‌های روی سطوح جامد و پدیده جذب	۱۰



- ۱-۵-۴- روشهای نهایی، براق سازی و گند زدایی ..... ۱۰
- ۱-۶- دفع سطحی ..... ۱۰
- ۱-۷- ایزوترمهای جذب ..... ۱۱
- ۱-۸- سینتیک جذب ..... ۱۳
- ۱-۹- جذب سطحی ..... ۱۴
- ۱-۹-۱- فاکتورهای موثر بر جذب سطحی ..... ۱۵
- ۱-۹-۲- فاکتورهای موثر بر ظرفیت جذب ..... ۱۶
- ۱-۱۰- جاذبها ..... ۱۸
- ۱-۱۰-۱- فاکتورهای موثر در انتخاب جاذب ..... ۱۸
- ۱-۱۰-۱-۱- قطبیت ..... ۱۸
- ۱-۱۰-۱-۲- بار ..... ۱۸
- ۱-۱۰-۱-۳- وزن ملکولی ..... ۱۸
- ۱-۱۰-۱-۴- دما ..... ۱۹
- ۱-۱۰-۱-۵- مساحت سطح ..... ۱۹
- ۱-۱۰-۱-۶- توزیع حفرهها ..... ۱۹
- ۱-۱۰-۲- انواع جاذبها ..... ۱۹
- ۱-۱۱- دیاتومیت ..... ۲۰
- ۱-۱۱-۱- تاریخچه ..... ۲۰
- ۱-۱۱-۲- مشخصات دیاتومیت ..... ۲۰
- ۱-۱۲-۱- مشخصات فیزیکی و مکانیکی ..... ۲۱
- ۱-۱۲-۲- مشخصات شیمیایی ..... ۲۱
- ۱-۱۲-۲- موارد مصرف دیاتومیت ..... ۲۱
- ۱-۱۳- فناوری نانو ..... ۲۲

۲۲	..... تاریخچه فناوری نانو	۱-۱۳-۱
۲۳	..... تعیین مشخصات نانو	۱-۱۳-۲
۲۳	..... کاربردهای نانو ذرات	۱-۱۳-۳
۲۴	..... نانومواد و تصفیه آب	۱-۱۴
۲۵	..... نانوذرات مغناطیسی	۱-۱۵
۲۵	..... ماهیت مغناطیسی نانوذرات	۱-۱۵-۱
۲۶	..... تعریف مساله	۱-۱۶
۲۷	..... اهداف تحقیق	۱-۱۷
۲۷	..... ساختار پایان نامه	۱-۱۸
۳۰	..... مقدمه	۱-۲
۳۱	..... سابقه‌ی تحقیق	۲-۲
۳۱	..... ضرورت انجام تحقیق	۲-۳
۳۲	..... مرور منابع مربوط به جاذب‌های گوناگون	۲-۴
۳۶	..... مروری بر منابع مربوط به نانوجاذب‌ها	۲-۵
۴۴	..... مواد شیمیایی مورد نیاز	۳-۱
۴۴	..... تجهیزات مورد استفاده	۳-۲
۴۵	..... روش تولید نانودیاتومیت	۳-۳
۴۶	..... روش تولید نانو دیاتومیت مغناطیسی	۳-۴
۴۹	..... آنالیز نمونه‌ها به منظور تولید نانو ذرات دیاتومیت مغناطیسی:	۳-۵
۴۹	..... آنالیز SEM	۳-۵-۱
۴۹	..... آنالیز TEM	۳-۵-۲
۵۰	..... آنالیز AFM	۳-۵-۳
۵۱	..... آنالیز XRD	۳-۵-۴

۵۳	..... FT-IR آنالیز
۵۴	..... بررسی های آزمایشگاهی
	..... جذب سطحی فلزات سنگین نیکل (II) و کادمیم (II) و آلاینده آلی بازیگ آبی ۴۱ بر روی نانودیاتومیت مغناطیسی،
۵۴	..... در سیستم ناپیوسته
۵۴	..... بررسی و بهینه سازی مقدار PH
۵۸	..... بررسی مقدار جذب
۶۰	..... بررسی غلظت یون های فلزی و بازیگ آبی ۴۱
۶۲	..... بررسی اثر دما
	..... ایزوترم و سینتیک جذب سطحی یون های نیکل (II)، کادمیم (II) و بازیگ آبی ۴۱ بر روی نانو جاذب دیاتومیت
۶۴	..... مغناطیسی
۶۴	..... ایزوترم جذب سطحی
۷۱	..... سینتیک جذب سطحی
۷۸	..... پارامترهای ترمودینامیکی جذب
۸۲	..... مقدمه
۸۲	..... نتایج حاصل از مطالعات آزمایشگاهی بر روی جاذب
۸۳	..... مطالعات آزمایشگاهی در سیستم ناپیوسته-زهاب مصنوعی
۸۴	..... پیشنهادها
۸۶	..... منابع

## فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱) - ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و خطی ..... ۱۳
- شکل (۲-۱) - مواد درمقیاس نانو مناسب برای تصفیه آب ..... ۲۴
- شکل (۳-۱) - مراحل و روش انجام پایان نامه ..... ۲۸
- شکل (۱-۳): مراحل ساخت و آماده‌سازی نانوذرات دیاتومیت مغناطیسی از نانودیاتومیت ..... ۴۸
- تصویر (۲-۳): تصویر SEM نانو دیاتومیت (الف) و نانو دیاتومیت مغناطیسی (ب) ..... ۴۹
- شکل (۳-۳): تصویر TEM نانودیاتومیت مغناطیسی ..... ۵۰
- شکل (۴-۳): تصویر AFM نانودیاتومیت مغناطیسی ..... ۵۱
- شکل (۵-۳): آنالیز XRD نانودیاتومیت و نانودیاتومیت مغناطیسی ..... ۵۲
- شکل (۶-۳): طیف FT-IR جاذب نانودیاتومیت مغناطیسی در زمان ۱ دقیقه ..... ۵۳
- شکل (۷-۳): بهینه‌سازی پارامتر pH برای جذب یون‌های کادمیم (II)، نیکل (II) و آلاینده آلی بازیکی آبی ۴۱ در دمای محیط و غلظت ۲۵ppm توسط نانوذرات دیاتومیت مغناطیسی ..... ۵۷
- شکل (۸-۳): بررسی تأثیر پارامتر جرم نانوجاذب دیاتومیت مغناطیسی، برای حذف کادمیم (II)، نیکل (II) و بازیکی آبی ۴۱ ..... ۵۹
- شکل (۹-۳): بررسی تغییر غلظت یون‌های فلزی، آلاینده آلی و زمان جذب بر فرآیند جذب سطحی یون‌های کادمیم (II)، نیکل (II) و بازیکی آبی ۴۱ توسط نانوجاذب دیاتومیت مغناطیسی ..... ۶۱
- شکل (۱۰-۳): تأثیر تغییر دما در شرایط بهینه برای هر آلاینده، بر فرآیند جذب سطحی یون‌های کادمیم (II)، نیکل (II) و بازیکی آبی ۴۱ توسط نانو جاذب دیاتومیت مغناطیسی ..... ۶۳
- شکل (۱۱-۳): ایزوترم لانگمویر و برازش خطی آن برای جذب سطحی یون‌های کادمیم (II)، نیکل (II) و بازیکی آبی ۴۱ توسط نانو جاذب دیاتومیت مغناطیسی ..... ۶۶

- شکل (۳-۱۲): ایزوترم فروندلیچ و برازش خطی آن برای جذب سطحی یون‌های کادمیم(II)، نیکل(II) و بازیک آبی ۴۱ توسط نانوجاذب دیاتومیت مغناطیسی. ۶۷.....
- شکل (۳-۱۳): ایزوترم تمکین و برازش خطی آن برای جذب سطحی یون‌های کادمیم(II)، نیکل(II) و بازیک آبی ۴۱ توسط نانو جاذب دیاتومیت مغناطیسی. ۶۸.....
- شکل (۳-۱۴): ایزوترم دابینین-رادشکوویچ و برازش خطی آن برای جذب سطحی یون‌های کادمیم(II)، نیکل(II) و بازیک آبی ۴۱ توسط نانو جاذب دیاتومیت مغناطیسی. ۶۹.....
- شکل (۳-۱۵): سینتیک شبه مرتبه اول و برازش خطی آن برای جذب سطحی یون‌های نیکل(II)، کادمیم(II) و بازیک آبی ۴۱ توسط نانو جاذب دیاتومیت مغناطیسی. ۷۳.....
- شکل (۳-۱۶): سینتیک شبه مرتبه دوم و برازش خطی آن برای جذب سطحی یون‌های نیکل(II)، کادمیم(II) و بازیک آبی ۴۱ توسط نانوجاذب دیاتومیت مغناطیسی. ۷۴.....
- شکل (۳-۱۷): نفوذ درون ذره‌ای و برازش خطی آن برای جذب سطحی یون‌های نیکل(II)، کادمیم(II) و بازیک آبی ۴۱ توسط نانو جاذب دیاتومیت مغناطیسی. ۷۵.....

## فهرست جدول‌ها

- جدول (۱-۱) - تاثیر عوامل موجود در پساب اسیدی بر خواص پساب ..... ۴
- جدول (۱-۳): آنالیز **XRF** نانوذرات دیاتومیت ..... ۴۶
- K<sub>2</sub>O** ..... ۴۶
- جدول (۲-۳): آنالیز **XRF** نانوذرات دیاتومیت مغناطیسی ..... ۴۷
- گروه‌های عاملی مربوط به آنالیز **FT-IR** نانودیاتومیت مغناطیسی در جدول (۳-۳) آورده شده است ..... ۵۳
- جدول (۳-۳): آنالیز **FT-IR** نانودیاتومیت مغناطیسی ..... ۵۳
- جدول (۴-۳): اطلاعات مورد نیاز شامل جرم مولکولی و عدد اتمی برای تهیه محلول مادر ۲ فلز ..... ۵۵
- جدول (۵-۳): میزان جاذب (گرم) و جذب یون‌های محلول (درصد) ..... ۵۹
- جدول (۶-۳): مدل‌های ایزوترم، شکل خطی آنها و نحوه رسم نمودار آن ..... ۶۴
- جدول (۷-۳): معادله برازش خطی ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دابینین رادشکوویچ و ضریب همبستگی برازش برای نانودیاتومیت مغناطیسی ..... ۶۹
- جدول (۸-۳): ضرایب ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ، دابینین-رادشکوویچ و تمکین برای جذب سطحی یون‌های نیکل (II)، کادمیم (II) و آلایندة آلی بازیک آبی ۴۱ توسط نانو جاذب دیاتومیت مغناطیسی ..... ۷۰
- جدول (۹-۳): معادلات مدل‌های سینتیکی، شکل خطی آنها و نحوه رسم نمودارهای مربوطه ..... ۷۱
- جدول (۱۰-۳): معادله برازش خطی سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم، نفوذ درون ذره‌ای ..... ۷۵
- جدول (۱۱-۳): ثابت‌های سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای ..... ۷۶
- جدول (۱۲-۳): پارامترهای ترمودینامیکی آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس برای جذب سطحی یون‌های نیکل (II) و کادمیم (II) ..... ۷۷
- جدول (۱۳-۳): پارامترهای ترمودینامیکی آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس برای جذب سطحی آلایندة آلی بازیک آبی ۴۱ ..... ۷۷

فصل اول:

# مقدمه

برآورد شده است که ۱/۱ میلیارد نفر از مردم در معرض خطر استفاده از آب ناسالم قرار دارند و حدود ۳۵ درصد از مردم جهان از مشکلات مربوط به آلودگی آب رنج می‌برند. در سال ۲۰۰۸ تنها چند کشور معدود برای تهیه آب سالم دچار مشکل کسری بودجه بودند، ولی تخمین زده می‌شود که تا سال ۲۰۲۵ (پیش‌بینی بر اساس داده‌های موجود) بیش از نیمی از کشورهای جهان دچار مشکل کم‌آبی و بی‌آبی شوند (Savage et al., 2009).

در حال حاضر کمبود منابع آب یکی از مشکلات اساسی و جدی جوامع بشری است بنابراین برای داشتن یک آینده پایدار در سراسر جهان، تصفیه فاضلاب و بازگرداندن آن به چرخه مصرف دوباره یک چالش بزرگ و مهم است (Nouren and Bhatti, 2015).

در کشور ما نیز آلودگی آب وجود دارد و ارایه روش‌های مناسب برای حل این مشکل از اولویت‌های مهم تحقیقاتی به شمار می‌رود (Razmkhah et al., 2010).

یکی از مهمترین آلاینده‌های آب، آلاینده‌های شیمیایی هستند. به گونه‌ای که می‌توان گفت، آب‌های آلوده شیمیایی شامل دو نوع اصلی از آلاینده‌ها هستند: (Wang and Chen, 2009).

۱- یون‌های فلزات واسطه و سنگین مانند سرب، نیکل، کرم، کادمیوم و ...

۲- ترکیبات آلی مانند رنگدانه‌ها و آلاینده‌های نفتی و ...

امروزه یکی از مشکلات اصلی در صنایع معدنی و بسیاری از صنایع دیگر، تولید زهاب اسیدی و آلودگی منابع آب سطحی و زیرزمینی توسط عناصر سمی می‌باشد (Doulati Ardejani et al., 2011).



آب‌های ناشی از معادن و کارخانه‌جات صنعتی که حاوی غلظت‌های بالایی از فلزات سنگین و دیگر آلاینده‌ها هستند، اثرات زیست‌محیطی بسیاری را بار می‌آورند. اگر نتوان از به وجود آمدن این پساب‌ها جلوگیری کرد، بایستی آن را با استفاده از فرآیندهای شیمیایی و یا بیولوژیکی تصفیه نمود تا اثرات آن بر محیط‌زیست حذف و یا به حداقل برسد. در فرآیند تصفیه اسیدپخته خنثی می‌شود، فلزات مضر حذف و یا در حد استاندارد قابل قبول برای آب کاهش داده می‌شود (دولتی ارده‌جانی و همکاران، ۱۳۸۴).

تصفیه فاضلاب و حذف رنگ‌ها همواره از اقدامات مهم برای کنترل آلودگی‌های حاصل از پساب‌های صنعتی بخصوص صنایع نساجی و رنگرزی به شمار می‌رود. این صنایع یکی از بزرگترین تولید کنندگان ترکیبات آلی و رنگی را تشکیل می‌دهند و به همین دلیل شرایط تصفیه آن‌ها پیچیده و مشکل است. مواد رنگزا عمدتاً دارای یک یا چند عامل بنزنی می‌باشند که به دلیل سمی بودن و دیر تجزیه شدن چنانچه بدون تصفیه وارد محیط شوند می‌توانند صدمات جبران ناپذیری را به محیط‌زیست وارد آورند. فلزات سنگین مانند سرب، نیکل و غیره به دلیل تحریک و خاصیت تجمع پذیری و سرطان‌زایی حتی در غلظت‌های پایین نیز برای بدن انسان و دیگر موجودات زنده و محیط‌زیست بسیار خطرناک هستند (Ghaedi et al., 2014; Roosta et al., 2014; Arunarania et al., 2013; Shuai et al., 2014; Sumanjit et al., 2012).

## ۱-۲- زهاب اسیدی معدن (AMD)<sup>۱</sup>

به جریانی که در اثر فرآیند اکسایش شیمیایی و بیولوژیکی کانی‌های سولفیدی مانند:

پیریت، مارکازیت، پیروتیت، کالکوپیریت و غیره در حضور آب و اکسیژن بوجود می‌آید زهاب اسیدی معدن یا AMD می‌گویند (دولتی ارده‌جانی و همکاران، ۱۳۸۴).

<sup>۱</sup> - Acid Mine Drainage

فعالیت‌های استخراجی معادن مهم‌ترین عامل آلودگی آب‌ها به شمار می‌روند. معادن باعث ایجاد مشکلات زیست‌محیطی می‌شوند، که از مهم‌ترین مشکلات مربوط به عملیات معدنکاری، پساب‌های اسیدی معدن است. این پساب‌ها اسیدپتته بالا، غلظت بالای آهن و سولفات دارند و چنانچه این پساب‌ها به آب‌های جاری و زیرزمینی راه یابند باعث ایجاد آلودگی آن‌ها می‌شوند (Chen et al., 1999).

### ۱-۳- اثرات زیست محیطی زهاب اسیدی معدن عبارتند از:

- بالا رفتن اسیدپتته و شوری خاک‌ها،

- نابودی گیاهان،

- سبب مرگ و میر آبزیان،

- کاهش کیفیت آب معدن،

- آلودگی آب‌های سطحی،

- تغییر رنگ آب و از بین رفتن زیبایی طبیعی رودخانه‌ها،

- آلودگی سفره‌های آب زیرزمینی،

- خوردگی تاسیسات و تجهیزات معدن،

- خطرات سلامتی برای انسان و سایر موجودات (دولتی ارده‌جانی و همکاران، ۱۳۸۴).

در جدول (۱-۱) تاثیرات برخی از عوامل موجود در پساب‌های اسیدی بر خواص پساب آورده شده

است (Salmone, 2001).

جدول (۱-۱) - تاثیر عوامل موجود در پساب اسیدی بر خواص پساب

تاثیر	دامنه تغییرات	ترکیبات شیمیایی همراه	عامل
متحرک بودن یون‌های فلزی	pH ۲ تا ۴	$Fe^{3+}, Fe^{2+}, H_2SO_4$	اسیدیته
ایجاد تغییر رنگ و دادن حالت گل‌آلودی به آب	۱۰۰ تا ۳۰۰ میلی گرم در لیتر	هیدروکسید فریک، جاروسیت	آهن
سمی شدن اکوسیستم و کاهش دادن کیفیت آب	۱ تا ۲۰۰ میلی گرم در لیتر	Pb, Hg, Cu, Cd, Mg, Zn, AS	فلزات سنگین
کاهش دادن کیفیت آب	۱۰۰ تا ۳۰۰۰۰ میلی گرم در لیتر	Mg, Al, $SO_4^{2-}$ , $Ca^{2+}$	نمک‌های محلول

قبل از آشنایی با روش‌های تصفیه پساب ابتدا لازم است آشنایی مختصری با انواع آلاینده‌ها بخصوص فلزات سنگین و آلاینده‌های آلی که هدف اصلی این تحقیق حذف این مواد خطرناک است حاصل شود.

#### ۱-۴- آلاینده

آلاینده ماده‌ای است که ممکن است در اثر فعالیت‌های بشری با غلظتی بیشتر از حد نرمال و طبیعی خود ظاهر شود و اثرات مخربی بر روی محیط‌زیست داشته باشد. آلاینده‌ها به ۶ گروه زیر تقسیم می‌شوند (دولتی ارده‌جانی و همکاران، ۱۳۸۴).

#### ۱-۴-۱- آلاینده‌های رادیواکتیوی

این آلاینده‌ها توسط تأسیسات هسته‌ای و یا معادن اورانیوم تولید می‌شوند مانند اورانیوم ۲۳۳، اورانیوم ۲۳۵،

اورانیوم ۲۳۸ و توریوم ۲۳۰.

#### ۱-۴-۲- آلاینده‌های آلی

منشأ این آلاینده‌ها شامل صنایع مختلف، کشاورزی و محل‌های دفن زباله‌ها است. پسماندهای این مواد سبب آلودگی محیط‌زیست می‌شوند. این مواد می‌توانند سبب مسمومیت شوند.

#### ۱-۴-۲-۱- عامل رنگزا موجود در پساب

رنگ‌ها ترکیبات آلی آروماتیک هستند که نور را در طول موج ۷۰۰-۳۵۰ nm (ناحیه مرئی) جذب می‌کنند و بر اساس ترکیبات شیمیایی و دیگر خصوصیاتشان به ۲۰ تا ۳۰ گروه تقسیم می‌شوند. از مهم‌ترین این گروه‌ها می‌توان به آزو، پلی‌متین، فتالوسیانین و غیره اشاره کرد (Santos et al., 2007).

طبق تعریف انجمن رنگرزان و نقاشان انگلستان، یک ماده رنگزای بازیگ، ماده‌ای کاتیونیک است که به‌طور ذاتی نسبت به انواع اسیدی الیاف اکریلیک و پنبه‌دانه دار با تانن تمایل به جذب دارد و از پرمصرف‌ترین رنگزاهای برای رنگرزی الیاف اکریلیک می‌باشد. این مواد در محلول آبی یونیزه شده و کاتیون‌های رنگی تولید می‌کنند. از خواص برجسته این رنگ‌ها می‌توان قدرت شویندگی بالا، درخشندگی زیاد، ثبات نوری بالا و جذب خوب بر روی الیاف اشاره کرد (Djafarzadeh and Daneshvar, 2006).

#### ۱-۴-۲-۲- منابع ورود آلاینده‌های رنگی به محیط‌زیست

مهم‌ترین منبع ورود این آلاینده‌ها به محیط‌زیست تخلیه پساب‌های صنایع نساجی، چرم و کاغذ است. در این میان صنایع نساجی به علت مصرف هزاران نوع مواد شیمیایی و رنگزا سهم عمده‌ای را در آلودگی محیط‌زیست دارد. در صنایع مذکور مقدار زیادی آب مصرف می‌شود که به عنوان مثال این مقدار در صنایع نساجی به ازای تولید یک کیلوگرم از منسوجات به میزان ۱۰۰ تا ۲۰۰ لیتر آب می‌رسد (Bechtold et al., 2004).

به این ترتیب حجم زیادی از پساب رنگی تولید می‌شود. تحقیقات نشان می‌دهد که بیش از ۱۵ تا ۲۰ درصد از این ماده رنگزا تولید شده وارد فاضلاب می‌شود. این مواد به دلیل پایداری زیاد و قابلیت تجزیه زیستی کمی که برخوردارند، برای محیط‌زیست مشکلات زیادی را بوجود می‌آورند (Emami et al., 2010).

#### ۱-۴-۳- آلاینده‌های بیولوژیکی

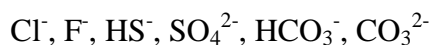
منشاء اصلی این آلاینده‌ها، باطله‌ها و فضولات حیوانی در ارتباط با فعالیت‌های کشاورزی و لندفیل‌ها هستند. این آلاینده‌ها شامل برخی از باکتری‌ها و ویروس‌ها می‌باشند و خطرات سلامتی از قبیل بروز بیماری‌ها را در بر دارند.

#### ۱-۴-۴- مواد مغذی

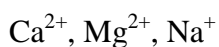
این آلاینده‌ها دارای منشاءهای مختلف می‌باشند که مهمترین آن‌ها فعالیت‌های کشاورزی و فاضلاب‌ها می‌باشند.

#### ۱-۴-۵- آلاینده‌های معدنی متفرقه

از آنیون‌های این گروه می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:



از کاتیون‌های این گروه می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:



#### ۱-۴-۶- عناصر کمیاب (تربیس)<sup>۱</sup>

در جدول تناوبی به آن تعداد از عناصر که وزن اتمی بالایی داشته و در دمای محیط خاصیت فلزی دارند، فلز سنگین اطلاق می‌شود. از آنجایی که تعاریف مختلفی برای این عناصر شده و در این طبقه عناصر مختلفی قرار داده شده‌اند باید تنها از اصطلاح فلزات و یا شبه فلزات استفاده نمود. بر اساس این تعاریف فلزات مس تا بیسموت در جدول تناوبی که دانسیته بیشتر از ۴ دارند، به عنوان فلزات سنگین تعریف شده‌اند. فلزات کمیاب دارای منشأهای مختلفی

<sup>۱</sup> - Trace Metals

هستند و شامل فلزات زیر می‌باشند:

Al, As, Ba, Be, B, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Li, Mn, Hg, Mo, Ni, Se, Ag, Sr, Th, Sn, Ti, U, V, Z.

تفاوت فلزات با ترکیبات آلی سمی در این است که فلزات تخریب ناپذیرند و در محیط‌زیست تجمع حاصل می‌کنند. چگالی فلزات سنگین به دلیل قرارگیری آن‌ها در پایین جدول تناوبی بیشتر از سایر مواد متداول است. اگر چه فلزات سنگین به عنوان آلاینده‌های آب و آلاینده‌های موجود در مواد غذایی تلقی می‌شوند ولی باید دانست که این فلزات بطور عمده از مکانی به مکانی دیگر از طریق هوا نیز منتقل می‌شوند و این انتقال عموماً بصورت جذب بر روی ذرات صورت می‌گیرد. برای مثال بیش از نیمی از ورودی فلزات سنگین در دریاچه‌های بزرگ به دلیل رسوب کردن آن‌ها از هوا می‌باشد (Gautam et al., 2014).

#### ۱-۴-۶-۱- منابع ورود فلزات سنگین به محیط‌زیست

فلزات سنگین مانند کروم، کادمیوم، نیکل و سرب در سیستم‌های آبی از منابع مختلفی مانند مواد زاید معادن، شیرابه اماکن دفن بهداشتی، فاضلاب‌های شهری، روان‌آب‌های شهری و فاضلاب‌های صنعتی متفاوت بخصوص صنایع آب‌کاری، الکترونیک، صنایع فلزی و یا حتی توسط باران‌های اسیدی که خاک را تجزیه کرده و فلزات سنگین را داخل نهرها، دریاچه‌ها، رودخانه‌ها و آب‌های زیرزمینی آزاد می‌نمایند، به محیط‌زیست تخلیه می‌شوند (Jiang et al., 2006).

#### ۱-۴-۶-۲- مشکلات زیست‌محیطی

فلزات سنگین در محیط‌های آبی یک معضل جدی هستند و دلیل این امر تهدیدهای قابل توجهی است که به سلامت انسان و سیستم محیط‌زیست وارد می‌کنند.

ویژگی‌های عمومی فلزات سنگین عبارتند از:

- تجمع پذیری در بافت‌ها،

- تجزیه ناپذیری،

- مقاومت به تغییرات بیولوژیکی در محیط زیست.

عوامل نامبرده شده در بالا، سبب ورود آنها به چرخه حیات و زنجیره غذایی، تجمع در بافت‌های چرب و تغییر و تبدیل در بافت‌های مصرف‌کننده می‌شود. این فلزات می‌توانند عوارضی نظیر مسمومیت، سرطان و اثرات ژنتیکی کوتاه مدت و بلند مدت را ایجاد نمایند (Singh et al., 2014).

### ۱-۵- روش‌های تصفیه پساب

روش‌های تصفیه‌ی پساب به چهار دسته کلی تقسیم می‌شوند (حیدر طائمه، ۱۳۹۰):

#### ۱-۵-۱- روش‌های فیزیکی شیمیایی

در این روش با استفاده از اصول فیزیکی و شیمیایی مقدار زیادی از آلودگی‌های پساب به ویژه ذرات معلق جدا می‌شوند. روش‌های مختلف این فرآیند عبارتند از: غربال کردن، سانترفیوژ کردن، الکترولیز و غیره.

#### ۱-۵-۲- روش‌های زیستی

در این مرحله با استفاده از فرآیندهای حیاتی و استفاده از موجودات زنده و گیاهان، آلودگی موجود در پساب به عنوان خوراک مصرف شده که نتیجه آن مواد لجن ماندنی است که از سیستم خارج می‌شود. در این فرآیند بار آلی پساب کاهش داده می‌شود (Kumar and Feroz, 2014).

طی این فرآیند مواد محلول زیست تخریب پذیر موجود در پساب، مانند (قند، چربی، مواد آلی دارای زنجیره کوتاه) توسط میکروگانیزم‌ها تجزیه می‌شوند.

### ۱-۵-۳- صاف نمودن با صافی‌های ظریف، جذب سطحی یا تغلیظ

در این مرحله باقی مانده ذرات نامحلول از پساب با استفاده از انواع صافی‌ها جدا شده و مواد محلول نیز از طریق سیستم‌های جذب سطحی، تبادل یونی و با رقیق نمودن پساب جداسازی و یا حداقل شرایط ایجاد می‌شود که حد استاندارد برای پساب رعایت شود.

### ۱-۵-۳-۱- واکنش‌های روی سطوح جامد و پدیده جذب

مکانیزم جذب، شامل کلیه فرآیندهای زیر است:

- جذب سطحی،

- تبادل یونی.

دو فرآیند بالا سبب تبدیل جرم می‌شوند.

### ۱-۵-۴- روش‌های نهایی، براق سازی و گند زدایی

آب خروجی از این مرحله باید عاری از هرگونه آلودگی باشد. در واقع رنگ، بو و مزه باقیمانده در پساب تصفیه شده در این مرحله باید حذف شود. در این مرحله از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته و خالص‌سازی طبیعی استفاده می‌شود.

### ۱-۶- دفع سطحی<sup>۱</sup>

پدیده دفع سطحی یک فرآیند برگشت‌پذیر می‌باشد. این پدیده زمانی اتفاق می‌افتد که غلظت ماده جذب شده توسط جامد بسیار بالا باشد در این صورت آلاینده‌های جذب شده مجدداً به فاز محلول برگردانده می‌شود. برای این حالت اصطلاح دفع سطحی به کار برده می‌شود.

---

<sup>۱</sup> - desorption



از نظر شیمی، جذب آلاینده‌ها روی سطوح جامدات در اثر نیروهای زیر صورت می‌گیرد:

- نیروی‌های واندروالس،

- الکترواستاتیک،

- کوالانس،

- هیدروژن و غیره.

### ۷-۱- ایزوترم‌های جذب

ایزوترم‌های جذب برای یک آلاینده معمولاً رابطه بین غلظت جذب شده روی سطوح جامد و غلظت آلاینده در فاز محلول را در حالت تعادل و درجه حرارت ثابت بیان می‌دارند.

در مورد آلاینده‌هایی همچون مواد رنگزا که از صنایع مختلف همچون صنایع نساجی و غیره ناشی شده‌اند، دانستن توزیع آن‌ها بین جاذب‌ها و محلول‌های حاوی مواد رنگزا تحت یک شرایط تعادلی در تعیین ظرفیت و قابلیت جاذب‌ها برای فرآیند رنگبری بسیار مهم هستند. ایزوترم‌های جذب در آزمایشگاه‌ها از تست‌های سیستم ناپیوسته حاصل می‌شوند. وقتی آب حاوی یک آلاینده با غلظت  $(C_i)$ ، با یک جاذب جامد مخلوط می‌شود، در حالت تعادل، جرم آلاینده بین محلول و ذرات جامد جاذب توزیع می‌یابد. این فرآیند توسط رابطه (۱-۱)، بیان می‌شود.

$$S = \frac{(C_i - C) \times V}{m} \quad (1-1)$$

پارامترهای رابطه (۱-۱) عبارتند از:

$S =$  مقدار جرم جذب شده در سطح جامد (mg/g)

$C_i =$  غلظت اولیه آلاینده در آب (mg/l)

$C =$  غلظت تعادلی (mg/l)

$m =$  جرم جامد (gr)

$V =$  حجم محلول (l)

ایزوترم‌های جذب دارای اشکال مختلف خطی، مقعر، محدب و یا ترکیبی از اشکال گفته شده هستند. می‌توان ایزوترم‌های به دست آمده در آزمایشگاه را به صورت فرمول‌های ریاضی مدل‌سازی کرد. معادلات لانگمویر و فروندلیچ متداول‌ترین مدل‌های ایزوترم غیرخطی هستند (Maleki and Eslami, 2011; Bazrafshan et al., 2013).

ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ به ترتیب رابطه‌های (۲-۱) و (۳-۱) هستند:

$$S = \frac{Q_0 K_L C}{1 + K_L C} \quad (2-1)$$

$$S = K_F C^n \quad (3-1)$$

که پارامترهای موجود در روابط (۲-۱) و (۳-۱) عبارتند از:

$S =$  مقدار جرمی که جذب سطوح جامد می‌شود (mg/g)

$C =$  غلظت تعادلی (mg/l)

$Q_0 =$  ماکزیم ظرفیت جذب در ایزوترم لانگمویر (mg/g)

$K_L =$  ثابت لانگمویر

$K_F$  = ضریب بیان کننده ظرفیت جذب در ایزوترم فروندلیچ

$n=1$  = نمای فروندلیچ

یک حالت خاص از ایزوترم فروندلیچ با  $n=1$  ایزوترم خطی نامیده می‌شود. معادله ریاضی این ایزوترم به صورت

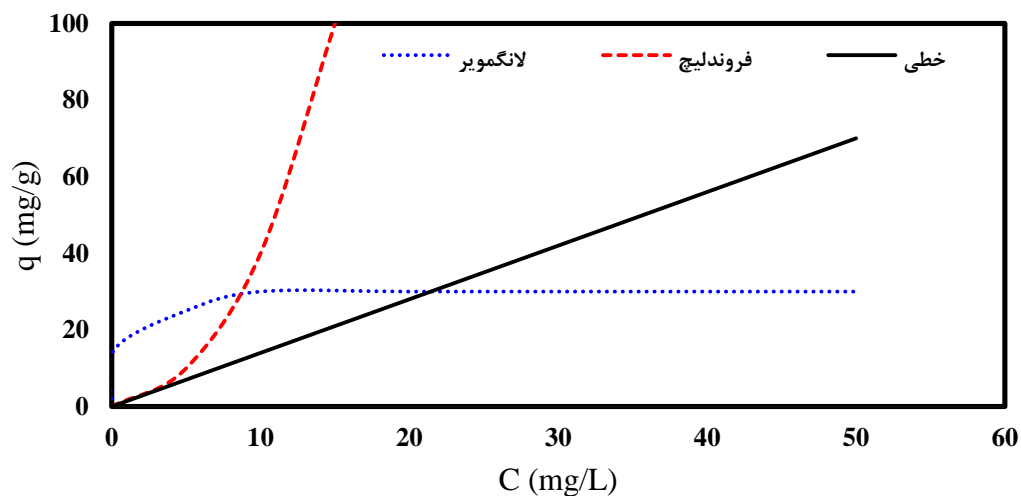
زیر است:

$$S = K_d C \quad (4-1)$$

که در آن:

$K_d$  = شیب ایزوترم جذب خطی بوده و به ضریب توزیع نامیده می‌شود.

حالت‌های مختلف رسم ایزوترم به صورت خطی و غیرخطی به صورت شکل (۱-۱) نشان داده شده است.



شکل (۱-۱) - ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و خطی

### ۸-۱ - سینتیک جذب

سینتیک جذب بیانگر سرعت جذب آلاینده‌ها از فاز مایع و انتقال آن به فاز جامد است. به منظور بررسی اثرات

سینتیک، معادله شبه مرتبه اول لاگرگرین می‌تواند جهت محاسبه ثابت‌های سرعت به کار گرفته شود که به صورت رابطه (۵-۱) است: (Shen et al., 2014).

$$\log(S_e - S_t) = \log S_e - \frac{K_{1,ad}}{2.303}(t) \quad (5-1)$$

پارامترهای رابطه (۵-۱) عبارتند از:

$S_e$  = مقدار آلاینده جذب شده در حالت تعادل (mg/g)

$S_t$  = مقدار آلاینده جذب شده در زمان t (mg/g)

$K_{1,ad}$  = ثابت سرعت شبه مرتبه اول ( $\text{min}^{-1}$ )

$t$  = زمان (min)

معادله (۵-۱) در بسیاری از حالات نمی‌تواند به خوبی و به طور کامل سینتیک فرآیند جذب را تشریح نماید، در

این موارد یک معادله شبه مرتبه دوم به صورت رابطه (۶-۱) می‌تواند به کار گرفته شود (Sadeghalvad et al., 2014):

$$\frac{t}{S_t} = \frac{1}{K_{2,ad} S_e^2} + \frac{1}{S_e}(t) \quad (6-1)$$

$K_{2,ad}$  = ثابت سرعت شبه مرتبه دوم  $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$

## ۹-۱- جذب سطحی

این روش در بسیاری از روش‌های تصفیه مکانیکی، شیمیایی و بیولوژیکی اهمیت ویژه‌ای دارد. جذب سطحی در

صورتی مؤثر خواهد بود که جریان پساب مورد تصفیه دارای ناخالصی یکنواخت بوده و غلظت مورد نیاز زیاد نباشد. در

این روش آلاینده موجود در محلول‌های آبی جذب ماده جاذب می‌شود و سپس می‌توان آن را همراه با ماده جاذب به

روش‌هایی مانند فیلتر کردن از آب جدا کرد. در صورت نیاز ماده جاذب بازسازی می‌شود و اگر نیاز به بازسازی ماده جاذب نباشد، ماده جاذب آغشته به آلاینده را باید به صورتی دفع کرد که مشکل زیست‌محیطی ایجاد نکند.

### ۱-۹-۱- فاکتورهای موثر بر جذب سطحی

در طول فرآیند جذب سطحی، ملکول‌های حل شونده از محلول خارج شده و توسط جاذب، جذب می‌شوند. بخش اعظمی از ملکول‌ها روی مساحت بزرگی از خلل و فرج جاذب، جذب شده و به مقدار نسبتاً کمی روی سطح بیرونی ذره جذب می‌شوند. انتقال جذب شونده از محلول بر روی جاذب تا زمانی ادامه پیدا می‌کند که غلظت حل شونده باقیمانده در محلول با غلظت حل شونده جذب توسط جاذب در حالت تعادل باشد. زمانی که تعادل برقرار می‌شود انتقال جذب شونده متوقف شده و توزیع حل شونده بین فاز مایع و جامد را که قابل اندازه‌گیری است، به خوبی می‌توان تعیین کرد. توزیع تعادل جسم حل شونده بین فاز جامد و مایع خاصیت مهمی از سیستم جذب است و به تعریف یک سیستم ویژه کمک می‌کند.

خاصیت مهم دیگر برای مهندسان، سینتیک سیستم است که سرعت بر قراری تعادل را تشریح می‌کند. سرعت جذب سطحی، زمان ماند مورد نیاز برای تصفیه و بنابراین اندازه سیستم‌های تماس جاذب را تعیین می‌کند. سینتیک فرآیند سرعت انتقال ملکول‌ها از محلول به خلل و فرج را تشریح می‌کند.

برای انجام پدیده جذب سطحی سه مرحله مجزا باید اتفاق بیفتد، این مراحل عبارتند از:

۱- ملکول‌های جذب شونده باید از فاز توده‌ای محلول به سطح ذره جاذب انتقال یابند. در این عمل، ملکول‌های جذب شونده باید از فیلم حلالی که ذره جاذب را احاطه کرده است عبور کنند. این فرآیند تحت عنوان نفوذ در فیلم بیان می‌شود.

۲- ملکول‌های جذب شده باید به سایت‌های جاذب که درون خلل و فرج‌ها موجودند انتقال یابند. این فرآیند تحت عنوان نفوذ در تخلخل بیان می‌شود.

۳- ذره موجود در فاز محلول باید به سطح ماده جاذب منتقل گردد، یعنی جذب شود.

سرعت واکنش‌های جذب سطحی و مقدار جذب یک ماده ویژه تحت تاثیر فاکتورهای زیادی قرار دارند که این فاکتورها در زیر آمده است.

- سرعت هم زدن محلول،

- خواص جاذب،

- حلالیت ماده جذب شونده،

- اندازه ملکول‌های جذب شونده،

- دما،

- pH

#### ۱-۹-۲- فاکتورهای موثر بر ظرفیت جذب

به طور کلی ظرفیت جذب جاذب به مساحت سطح موجود بستگی دارد، هر چند فاکتورهای دیگری وجود دارند که بر جذب سطحی تاثیر گذارند.

با توجه به تحقیقات ساد و همکاران در سال ۲۰۰۸، مزایای عمده و اصلی جذب آلاینده‌های زیست‌محیطی با استفاده از روش‌های رایج (به ویژه جذب سطحی) عبارتند از (Sud et al, 2008):

- هزینه پایین،

- بازده بالا،

- کمینه‌سازی تولید لجن،

- استفاده مجدد از جاذب،

- امکان فرآوری فلز.

جذب سطحی را می‌توان جذب ملکول‌ها توسط سطوح داخلی و خارجی جامدات یا سطح مایعات تعریف کرد. جذب بر روی این سطوح به علت نیروهای جذب کننده اتم‌ها و ملکول‌هایی که سطوح را ساخته‌اند اتفاق می‌افتد. زمانی که ناخالصی‌ها (آلاینده‌ها) از یک مایع بر روی یک سطح جامد جذب می‌شوند، فرآیند جذب سطحی در تماس دو فاز جامد-مایع اتفاق می‌افتد و پدیده‌هایی که در این رویارویی رخ می‌دهد سرعت و مقدار جذب سطحی را تعیین می‌کند.

در راستای جذب آلودگی، تکنولوژی‌های تغییر پذیر یا جاذب‌ها مفید می‌باشند. مواد طبیعی که در مقیاس بزرگ قابل دسترسی هستند و یا محصولات فرعی صنایع خاص یا فعالیت‌های کشاورزی ممکن است به پتانسیلی به عنوان جاذب‌های ارزان قیمت تبدیل شوند. جاذب‌ها در بسیاری از صنایع و فرآیندهای کنترل آلودگی، کاربرد دارند از جاذب‌های جامد که بیشترین استفاده را در صنایع دارند می‌توان آلومینای فعال، سیلیکا ژل و کربن فعال را نام برد، در این میان کربن فعال از جمله جاذب‌هایی است که به طور وسیع برای حذف رنگزا از پساب مورد استفاده قرار می‌گیرد. از آنجا که کربن فعال گران است و نیاز به احیا دارد، تلاش بر آن است که آن را با جاذب‌های که از نظر زیستی تجزیه‌پذیر، ارزان قیمت و در دسترس‌تر و یا مواد موجود در پسماندها تهیه می‌شوند، جایگزین کنند و با توجه به این‌که هزینه پارامتر مهم در کشورهای در حال توسعه است، تلاش زیادی برای یافتن جاذب‌های ارزان قیمت و با قابلیت جذب بالا می‌شود.

## ۱۰-۱- جاذب‌ها

هر جامدی که تمایلی به جذب محیط سیال بر روی سطحش را داشته باشد جاذب است، البته تنها مقدار کمی از مواد جامد با سطح فعال، جذب سطحی انتخابی برای جذب شده‌ها را دارند.

در انتخاب جاذب مناسب برای یک کاربرد مشخص باید چندین عامل در نظر گرفته شود. این فاکتورها به شرح

زیر است:

### ۱-۱۰-۱- فاکتورهای موثر در انتخاب جاذب

#### ۱-۱-۱-۱- قطبیت

قطبیت توسط نیروهای فیزیکی و شیمیایی مانند برهم‌کنش‌های دوقطبی-دوقطبی، برهم‌کنش‌های تفرق و پیوند هیدروژنی تحت تاثیر قرار می‌گیرد. قطبیت یک عامل مهم در جاذب‌های رزینی می‌باشد.

#### ۱-۱۰-۱-۲- بار

جذب یونی ترکیبات شیمیایی یونی (باردار) به طور قابل ملاحظه‌ای کمتر از جذب سطحی ذرات غیر باردار می‌باشد.

#### ۱-۱۰-۱-۳- وزن ملکولی

به طور کلی، ملکول‌های بزرگتر بهتر جذب می‌شوند، مگر اینکه اندازه ملکول بزرگتر از قطر خلل و فرج در جاذب باشد.



#### ۱-۱۰-۱-۴ - دما

زمانیکه جذب ترکیبات شیمیایی آلی فرار مطرح باشد، دمای سیستم عامل بسیار مهمی می‌باشد. ظرفیت جذب با دما رابطه عکس دارد، با افزایش دما ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. این اصل بر پایه انرژی آزاد گیبس می‌باشد.

#### ۱-۱۰-۱-۵ - مساحت سطح

یکی از خصوصیات فیزیکی بسیار مهم برای انتخاب جاذب مساحت سطح است. برای انتخاب جاذب برای تصفیه پساب‌ها باید از جاذبی استفاده شود که دارای تخلخل زیادی باشد.

#### ۱-۱۰-۱-۶ - توزیع حفره‌ها

یک ملکول نمی‌تواند در تخلخلی کوچکتر از قطر مینیمم جاذب رسوخ نماید. در این فرآیند ملکول‌های بزرگتر را غربال کرده تا ملکول‌های کوچکتر اجازه یابند روی ذره جاذب رسوخ نمایند و وارد حفرات شوند. علاوه بر فاکتورهای ذکر شده در بالا که بر جذب تاثیر گذارند، فاکتورهای دیگری که می‌توانند برای طراحی سیستم کنترل جذب تاثیرگذار باشند، شامل مقاومت جریان (که با توجه به اندازه و شکل ذرات جاذب تعیین می‌شوند)، عمق بستر جاذب، سرعت جریان پساب و راندمان حذف مورد نظر است (صابری م، ۱۳۸۴).

#### ۱-۱۰-۲ - انواع جاذب‌ها

انواع جاذب‌های موجود را می‌توان به سه دسته تقسیم کرد که عبارتند از:

- بیو جاذب‌ها،

- جاذب‌های آلی،

- جاذب‌های معدنی.

کربن شناخته‌ترین و عمومی‌ترین جاذب در این گروه‌ها است که کاربرد زیاد آن برای تصفیه فاضلاب است. اما به دلیل قیمت بالای آن، کاهش ۱۰ تا ۱۵ درصدی طی بازیابی مجدد، کمتر از آن استفاده می‌شود و سعی بر جایگزین کردن آن با مواد ارزان‌تر است.

#### ۱۱-۱- دیاتومیت

دیاتومیت سنگ‌های رسوبی متشکل از ذرات ریز و بی‌شکل سیلیسی هستند که در اثر مکانیزم تجمع پوسته یا اسکلت‌های فسیل شده جلبک‌ها و گیاهان و جانوران میکروسکوپی و تک سلولی به نام دیاتومه تشکیل شده است، اطلاق می‌شود.

#### ۱۱-۱-۱- تاریخچه

اولین کاربرد صنعتی دیاتومیت به حدود ۲۰۰۰ سال پیش باز می‌گردد که یونانیان از خاک‌های دیاتومیتی سبک وزن در ساخت آجرهای ساختمانی و همچنین ساخت وسایل و ظروف سفالی و یا سرامیکی استفاده کرده‌اند. همچنین در قرن ششم میلادی در ساخت کلیسای صوفی شهر قسطنطنیه استفاده شده است.

نخستین تولید اقتصادی دیاتومیت در سال ۱۸۸۴ از ذخایر مریلند آمریکا صورت گرفت. در ابتدا از دیاتومیت به عنوان عایق لوله‌ها استفاده می‌شد ولی در سال ۱۸۸۹ برای نخستین بار دیاتومیت به عنوان کمک فیلتر و برای تصفیه شکر خام مورد استفاده قرار گرفت.

#### ۱۱-۱-۲- مشخصات دیاتومیت

چگالی کم بین ۳۲۰ تا ۶۴۰ کیلوگرم بر متر مکعب است که آن را از سایر مواد ریز دانه متمایز می‌کند. قسمت اعظم ترکیب دیاتومیت از سیلیس است که به استحکام آن کمک می‌کند. اسکلت سیلیسی مربوط به دیاتومه‌ها هستند که علاوه بر داشتن ۳/۵ تا ۸ درصد آب در شبکه خود، حاوی مقدار کمی آلومینیوم، آهن و فلزات قلیایی خاکی است.

## ۱-۱۲-۱-۱- مشخصات فیزیکی و مکانیکی

ساختمان ظریف و پیچیده اسکلت دیاتومه‌ها باعث می‌شود تا دیاتومیت خواص ویژه‌ای از نظیر وزن مخصوص کم، سطح مخصوص بالا، قدرت جذب فراوان و تخلخل زیاد را دارا باشد. دیاتومه‌ها از دو کفه در هم فرو رفته صدف سیلیسی (فراستل<sup>۱</sup>) که به اشکال متنوعی در طبیعت وجود دارند تشکیل شده‌اند.

## ۱-۱۲-۱-۲- مشخصات شیمیایی

پس از سیلیس که مقدار آن بین ۸۶ تا ۹۴ درصد متغیر است، آلومینیوم و آهن بیشترین سهم را در ترکیب شیمیایی دیاتومیت دارند. این فراوانی به دلیل حضور آن‌ها در ترکیب اصلی اسکلت دیاتومه‌ها و هم در ترکیب تعدادی از ناخالصی‌های همراه است. مقادیر کمتری از دیگر عناصر و مواد آلی سوختنی ترکیب شیمیایی دیاتومیت خشک شده را تکمیل می‌کنند.

## ۱-۱۲-۲- موارد مصرف دیاتومیت

خواص منحصر به فرد دیاتومیت باعث به‌وجود آمدن طیف وسیعی از کاربردها برای آن شده است. درصد مصرف دیاتومیت در صنایع مختلف جهان به صورت زیر است:

فیلتراسیون ۶۰ درصد، جذب کننده‌ها ۱۶ درصد، پرکننده‌ها ۱۴ درصد، سایر صنایع ۱۰ درصد.

کاربرد دیاتومیت در سه صنعت فیلتراسیون، صنعت پرکننده‌ها و جذب کننده‌ها شامل ۹۰ درصد می‌شود و عمده مصرف مربوط به همین سه صنعت است. از سایر کاربردها می‌توان به عایق کاری صوتی و حرارتی، ساینده‌ها و غیره اشاره کرد (خواجه نایینی، ۱۳۸۱).

<sup>۱</sup>- Frustule

## ۱-۱۳- فناوری نانو

در دو دهه اخیر، پیشرفت‌های تکنولوژی وسایل و مواد با ابعاد بسیار کوچک به دست آمده است و به سوی تحولی فوق‌العاده که تمدن بشر را تا پایان قرن دگرگون خواهد کرد، پیش می‌رود. برای احساس اندازه‌های مادون ریز، قطر موی سر انسان را که یک دهم میلیمتر است در نظر بگیرید، یک نانومتر صدهزار برابر کوچکتر از قطر تار مو است. فناوری نانو مهندسی در طراحی تهیه شناسایی و کاربرد مواد و قطعاتی است که حداقل یکی از ابعاد آن در مقیاس نانو باشد. این فناوری در علوم گوناگون مانند شیمی، فیزیک، زیست، پزشکی، الکترونیک و غیره توسعه‌ی شگرفی داشته است و به سرعت مسیر رشد و پیشرفت آن در همه‌ی علوم آشکار است. در چند دهه‌ی گذشته نانوذرات به دلیل ویژگی‌های شیمیایی، فیزیکی و زیست‌شناختی منحصر به فرد خود بسیار مورد توجه بوده‌اند و در علوم گوناگون مانند شیمی، علم مواد فیزیک شیمیایی و زیست‌شناختی مواد با مقیاس ماکرو متفاوت است که به علت اندازه‌ی کوانتومی و افزایش نسبت سطح به حجم آن‌ها می‌باشد.

## ۱-۱۳-۱- تاریخچه فناوری نانو

اولین جرعه فناوری نانو (البته در آن زمان هنوز به این نام شناخته نشده بود) در سال ۱۹۵۹ زده شد. در این سال ریچارد فاینمن<sup>۱</sup> طی یک سخنرانی با عنوان "فضای زیادی در سطوح پایین وجود دارد" ایده فناوری نانو را مطرح ساخت. وی بیان کرد که در آینده‌ای نزدیک می‌توان ملکول‌ها و اتم‌ها را بصورت مستقیم دستکاری کرد.

واژه فناوری نانو اولین بار توسط نوریو تانگوچی استاد دانشگاه علوم توکیو در سال ۱۹۷۴ بر زبان‌ها جاری شد. او این واژه را برای توصیف ساخت مواد دقیقی که ابعاد آن‌ها در حد نانومتر می‌باشد بکار برد. ولی این واژه را به شکل عمیق‌تری در رساله دکتری خود مورد بررسی قرار داد و بعدها در کتابی تحت عنوان "نانو سیستم‌ها، ماشین‌های ملکولی و چگونگی ساخت و محاسبات آنها" بسط و توسعه داد (سیف‌پناهی، ۱۳۹۲).

<sup>۱</sup> - Richard Finman

## ۱-۱۳-۲- تعیین مشخصات نانو

تعیین مشخصات نانوذرات برای کنترل سنتز و کاربرد آنها ضروری است. خواص این ترکیبات با استفاده از روش‌های گوناگونی نظیر میکروسکوپ الکترونی (SEM و TEM<sup>۱</sup>)، میکروسکوپ‌های نیروی اتمی (AFM<sup>۲</sup>)، طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS<sup>۳</sup>)، پراش اشعه ایکس (XRD<sup>۴</sup>)، طیف سنجی زیر نور قرمز تبدیل فوریه (FT-IR<sup>۵</sup>) و همچنین روش‌های تعیین اندازه، تعیین خلل و تعیین سطح ویژه ذرات سنجیده می‌شود (Zarezadeh and Badiei, 2014).

## ۱-۱۳-۳- کاربردهای نانو ذرات

از جمله کاربردهای نانوذرات می‌توان به خاصیت دارویی و هدفمند آنها، شناسایی زود هنگام و بی ضرر سلول‌های سرطانی، تجزیه آلاینده‌های محیط‌زیستی و غیره اشاره کرد. این تنها مواردی از کاربردهای بسیار زیاد این فناوری است (Rashad, 2014).

جاذب‌ها به طور گسترده به عنوان فیلتر جداکننده در تصفیه آب و برای حذف آلاینده‌های معدنی و آلی از آب آلوده مورد استفاده قرار می‌گیرند. آنها دارای نواحی سطحی بسیار وسیع‌تری از ذرات توده هستند. همچنین نانوذرات می‌توانند با گروه‌های شیمیایی مختلف برای افزایش میل به حذف ترکیبات هدف ترکیب شوند.

شکل (۱-۲) چهار دسته از مواد در مقیاس نانو را به عنوان مواد مناسب برای تصفیه آب نشان می‌دهد:

۱- فلزات- حاوی نانوذرات،

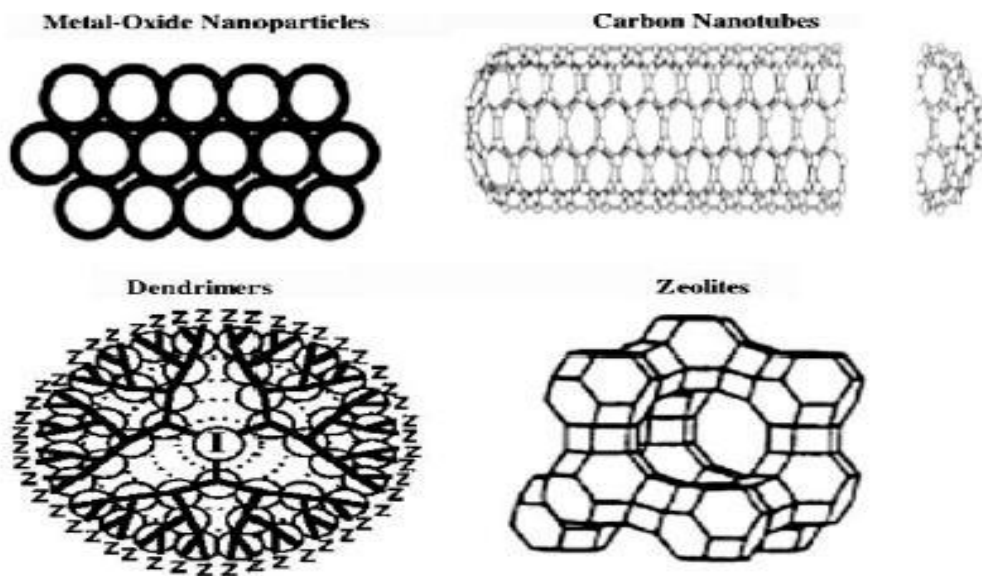
۲- نانومواد کربن‌دار،

۳- زئولیت‌ها،

۴- دندریمرها<sup>۷</sup>.

---

1- Scanning Electron Microscope  
2- Transmission Electron Microscopy  
3- Atomic Force Microscopy  
4- X-ray Photoelectron Spectroscopy  
5- X-Ray Diffraction  
6- Fourier Transform Infrared Spectroscopy  
7- Dendrimers



شکل (۱-۲) - مواد درمقیاس نانو مناسب برای تصفیه آب

پیشرفت در علم و مهندسی در مقیاس نانو فرصت‌های بی‌سابقه‌ای برای توسعه فرآیندهای قابل قبول تصفیه آب مقرون به صرفه و سازگارتر با محیط‌زیست فراهم می‌آورد.

#### ۱۴-۱- نانومواد و تصفیه آب

پیشرفت‌های اخیر نشان می‌دهد بسیاری از مسائل مربوط به کیفیت آب با استفاده از نانوذرات، نانوفیلتراسیون یا دیگر محصولات حاصل از فناوری نانو می‌تواند حل و یا بهبود بخشیده شود. نوآوری در زمینه توسعه فناوری‌های جدید برای شیرین نمودن آب از مهمترین این فناوری‌ها محسوب می‌شود. استفاده از نانوذرات خاص که در غشاءها و یا در ساختار فیلترها قرار دارند به صورت مؤثر، ارزان و به سرعت، آب آشامیدنی غیر قابل استفاده را که از انواع موسسات و کارخانجات بدست می‌آید، تصفیه می‌نماید. علاوه بر این که تصفیه آب توسط نانوذرات مزایای زیادی برای کشورهای صنعتی بوجود خواهد آورد، برای کشورهای در حال توسعه نیز این مزایا فراوان هستند. یکی دیگر از کاربردهای بالقوه و سودمند استفاده خلاقانه از نانوذرات برای تصفیه فاضلاب‌های صنعتی است. بسیاری از کارخانه‌ها مقادیر زیادی فاضلاب صنعتی تولید می‌کنند. حذف آلاینده‌ها و بازیافت آب تصفیه شده کاهش قابل توجهی در هزینه، زمان و نیروی انسانی

ارائه می‌کند و در نتیجه موجب دوستی با محیط‌زیست می‌شود. اصلاح سفره‌های آب و آب‌های زیرزمینی نیز مسائل مهمی هستند و زمانی بر اهمیت این مسائل افزوده می‌شود که منابع آب به طور پیوسته کاهش و تقاضا برای استفاده از آن رو به گسترش باشد. امروزه بسیاری از فناوری‌ها برای تصفیه مؤثر آب وجود دارند که اغلب بسیار پرهزینه و زمانبر به خصوص در روش پمپاژ و تصفیه می‌باشند. هدف نهایی توانایی حذف ترکیبات سمی و تصفیه سریع، مؤثر و با هزینه معقول آب خواهد بود.

### ۱-۱۵- نانوذرات مغناطیسی

نانوذرات مغناطیسی گروهی از نانوذرات هستند که اندازه‌ی کمتر از صد نانومتر دارند. این ذرات در حضور یک میدان مغناطیسی خارجی دارای ویژگی‌های مغناطیسی هستند. ساده‌ترین ساختار نانوذرات شامل یک هسته‌ی مغناطیسی و پوشش‌های غیرمغناطیسی گوناگون از ترکیبات‌های شیمیایی می‌باشند که در علوم گوناگون مانند شیمی فیزیک، زیست، پزشکی، و داروسازی بسیار مورد توجه هستند. از مهم‌ترین نانوذرات مغناطیسی، نانوذرات سوپر پارامغناطیسی می‌باشند. برای آشنایی با این نوع نانوذرات اشاره‌ای کوتاه به ماهیت مغناطیسی نانوذرات می‌شود

(Karimi et al., 2014; Mahmoud et al., 2013).

### ۱-۱۵-۱- ماهیت مغناطیسی نانوذرات

در مواد مغناطیسی مولکول‌ها و اتم‌های سازنده‌ی آن خاصیت مغناطیسی دارند، به بیان ساده‌تر عناصری مانند آهن، کبالت، نیکل و آلیاژهای آن‌ها که توسط آهن‌ربا جذب می‌گردد، مواد مغناطیسی نامیده می‌شوند.

هر ذره‌ای که تنها شامل یک حوزه باشد می‌تواند، نانوذره به شمار رود. نانوذرات مغناطیسی دارای تعداد حوزه‌های کمی هستند و مغناطیسی شدن آن‌ها ساده‌تر می‌باشد. در مواد فرومغناطیسی وقتی اندازه یک ذره از یک حوزه مغناطیسی منفرد کوچکتر شود پدیده‌ی سوپر پارامغناطیسی (متصل نشدن ذرات مغناطیسی در ابعاد نانو در شرایط عادی و حساسیت بالای آن‌ها به میدان مغناطیسی) به وقوع می‌پیوندد.

چندین نوع آهن اکسید در تهیه‌ی نانوذرات بکار می‌روند، که از بین همه‌ی آن‌ها مگنتیت و ماگمیت به دلیل زیست‌سازگاری آن‌ها کاربردهای بیشتری دارند. نانوذرات مغناطیسی دارای سطح وسیع و زیست‌سازگاری مناسبی هستند و توانایی جداسازی و شناسایی مولکول‌ها و سلول‌های مخصوص را دارند.

#### ۱-۱۶- تعریف مساله

در این پژوهش با توجه به وجود آلودگی عناصر سنگین شامل نیکل، کادمیم و آلاینده‌های رنگی به ترتیب در پساب خروجی صنایع فرآوری مواد معدنی و کارخانه‌های رنگ و نساجی و نیاز صنعت به بازگردانی آب به چرخه مصرف، حذف و جذب فلزات سنگین و آلاینده‌های رنگی از پساب به منظور تصفیه و در صورت امکان بازیابی عناصر در مقیاس آزمایشگاهی انجام می‌شود. به همین منظور از ماده دیاتومیت خام برای تهیه نانوذرات مغناطیسی دیاتومیت که یون‌های دو و سه ظرفیتی آهن به صورت شیمیایی بر روی آن تثبیت شده است به صورت نانو برای تصفیه دو نوع پساب فلزی و رنگی استفاده می‌شود. بنابراین فرضیه‌های این پژوهش عبارتند از:

الف- جاذب معدنی نانودیاتومیت مغناطیسی خواص جذبی دارد.

ب- انتقال آلاینده‌های فلزی و رنگی از فاز محلول به سطوح جاذب در برخورد با جاذب در سیستم ناپیوسته<sup>۱</sup> قابل انجام است و بعد از مدت زمان خاصی فرآیند جذب به تعادل می‌رسد.

ج- آلاینده‌های فلزی و رنگی موجود در زهاب واکنشی هستند، یعنی در صورت فراهم بودن شرایط این آلاینده‌های فلزی قابلیت واکنش با محیط اطرافشان را دارند. این واکنش‌ها می‌تواند بین آلاینده و فاز آبی، آلاینده و جاذب درون سیستم به عنوان یک محیط متخلخل، آلاینده با سایر آلاینده‌ها و یا هر شکل دیگر صورت پذیرد.

آلودگی آب توسط فلزات سنگین یک مشکل جهانی است، که یک راه حل ارزان و ساده برای رفع این مشکل مورد نیاز است. در این زمینه خواص منحصر به فرد دیاتومیت و فراوانی آن در بسیاری از مناطق جهان به علاقه گسترده کار بر روی این ماده انجامیده است. در حال حاضر از دیاتومیت برای تصفیه آب استفاده می‌شود. بخش اعظمی

<sup>۱</sup> - Batch



از مطالعات در استفاده از دیاتومیت خام منتشر شده و دیاتومیت اصلاح شده برای حذف سنگین آلاینده‌های فلزی از آب کمتر مورد بررسی قرار گرفته است (Danil de Namor et al., 2012).

#### ۱-۱۷- اهداف تحقیق

- بررسی آزمایشگاهی نانوذرات دیاتومیت مغناطیسی به عنوان جاذب برای حذف آلاینده‌های آلی و معدنی و تعیین بازده جاذب و همچنین بررسی شرایط مختلف و تأثیر این شرایط بر روی جذب آلاینده‌های آلی و معدنی.

- آماده‌سازی و ساخت نانوجاذب دیاتومیت مغناطیسی و انجام مطالعات آزمایشگاهی برای بررسی کارایی نانوجاذب دیاتومیت مغناطیسی جهت تصفیه محلول‌های آلوده به فلزات سنگین و آلاینده آلی.

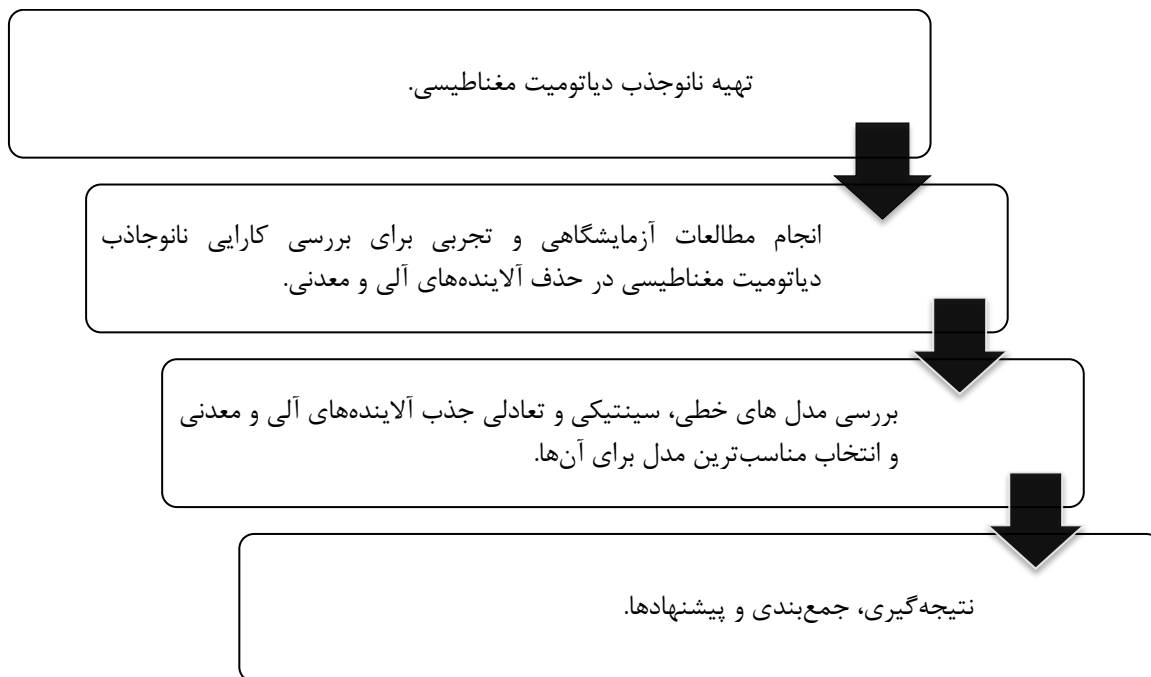
- تعیین ایزوترم و سینتیک حاکم بر فرآیند جذب آلاینده‌های مختلف بر روی نانوجاذب دیاتومیت مغناطیسی.

- تعیین پارامترهای ترمودینامیکی حاکم بر فرآیند جذب آلاینده‌های مختلف بر روی نانوجاذب دیاتومیت مغناطیسی.

#### ۱-۱۸- ساختار پایان نامه

این پایان نامه مشتمل بر ۴ فصل می‌باشد که فصل حاضر مربوط به مقدمه و کلیات تحقیق و فصل دوم مربوط به تحقیقات گذشته است. فصل سوم مربوط به روش انجام این تحقیق است و در نهایت در فصل چهارم نتیجه‌گیری، جمع‌بندی و پیشنهادهای آورده شده است.

مراحل و روش انجام این تحقیق در شکل (۱-۳) نشان داده شده است:



شکل (۱-۳) - مراحل و روش انجام پایان نامه.

با توجه به عناوین و تعاریف مقدمه در فصل بعد مرور منابع مربوط به فرآیند جذب سطحی برای حذف آلاینده‌ها

با جاذب‌های نانو و نانو مغناطیسی انجام می‌شود.

# مروری بر تحقیقات گذشته

در این فصل برخی از کارهایی که در زمینه جذب سطحی، با جاذب‌های گوناگون اعم از طبیعی، نانو و نانوذرات مغناطیسی، برای حذف فلزات سنگین و آلاینده‌های رنگی از محلول آبی انجام شده آورده شده است.

در قرن اخیر رشد جمعیت، بزرگ شدن شهرها، تولیدات صنعتی و کشاورزی و مصرف مواد شیمیایی گوناگون باعث شده است که کره زمین بیش از هر زمان دیگری در معرض آلودگی قرار بگیرد. ورود آلاینده‌ها به آب‌ها و تجمع آن‌ها در آبزیان به واسطه خطراتی که برای انسان و سایر موجودات ایجاد می‌کنند بخش مهمی از آلودگی محیط‌زیست را شامل می‌شوند. آلودگی ناشی از یون‌های فلزات سنگین که روز به روز با پیشرفت صنعت بر مقدار انتشار آن افزوده می‌شود، از مهم‌ترین و خطرناک‌ترین آلوده‌کننده‌های محیط‌زیست محسوب می‌شوند. خطر اصلی این مواد به دلیل خاصیت تجمع‌پذیری آن‌ها در بدن موجودات زنده است که از طریق زنجیره غذایی در کل اکوسیستم به گردش در آمده و در اثر فعل و انفعالات شیمیایی به مواد سمی‌تر و خطرناک‌تر که خاصیت سرطان‌زایی دارند می‌شوند. از این رو کنترل، کاهش آلودگی و تصفیه پساب‌ها از دیدگاه سلامت و بهداشت عمومی، پیشگیری از نابودی آبزیان و جلوگیری از به هم خوردن زنجیره غذایی در اکوسیستم ضروری و حائز اهمیت است.

مهم‌ترین عوامل عدم تخلیه فاضلاب‌ها صنعتی به آب‌های جاری و زیرزمینی به شرح زیر است:

- اسیدیته زیاد،

- مواد قلیایی قوی،

- غلظت زیاد محلول،

- چربی و روغن،

- فلزات سنگین و مواد سمی،

- مواد رادیواکتیو، مواد معلق، رنگ و بو،

- گازهای بدبو و سمی،

- ازدیاد دما،

- وجود میکروارگانسیم‌های بیماری‌زا.

## ۲-۲- سابقه‌ی تحقیق

استفاده از نانوفناوری در این مبحث کارآمد به نظر می‌رسد زیرا این پدیده به افزایش سطح ویژه جهت انتقال جرم و به خصوص حذف آلاینده‌های معدنی و آلی که در اکثر موارد اندازه آن‌ها در محدوده نانویی و کوچکتر از آن قرار دارد مؤثر خواهد بود. این نکته می‌تواند با افزایش سرعت فرآیند انتقال جرمی، به کاهش هزینه‌ها نیز کمک بسزایی نماید.

تلاش قابل ملاحظه‌ای در دهه‌های اخیر برای توسعه روش‌های حذف و بازیابی فلزات و آلاینده‌های رنگی از فاز آبی شده و مواد متنوعی برای حذف آلاینده‌های فلزی و رنگزاهای مربوط به صنایع مختلف از فاز آبی و حذف فلزات از زهاب اسیدی ناشی از صنایع معدنی و کارخانه‌جات مربوط به استحصال مواد معدنی فلزی به کار گرفته شده است.

## ۲-۳- ضرورت انجام تحقیق

با توجه به نیاز روز افزون جامعه و صنعت به آب سالم و با توجه به افزایش روزافزون آلاینده‌های آب، در این پژوهش در مقیاس آزمایشگاهی نانوجاذب جدید دیاتومیت مغناطیسی تهیه و برای انجام فرآیند جذب آلاینده‌های فلزی و رنگی آزمایش شده است. همچنین ارزان و در دسترس بودن دیاتومیت خام خود دلیلی بر تست این ماده برای یافتن و تست این ماده به عنوان یک نانوجاذب جدید می‌باشد.

تحقیقات بسیاری در موارد مذکور انجام شده است که در این بخش اهم آن‌ها که مرتبط با این پایان نامه است آورده شده است.

## ۲-۴- مرور منابع مربوط به جاذب‌های گوناگون

- اسپرینسکی و همکاران در سال ۲۰۱۵، از دیاتومیت اصلاح شده با یک ترکیب شیمیایی به نام یک اتیل تری متیل میدازیلیوم کلرید محلول برای حذف یون اورانیوم از محلول آبی استفاده کردند. نتایج تغییرات pH نشان داد که با افزایش pH از ۲/۴ تا ۷ جذب اورانیوم از ۷۲ درصد به ۸۷ درصد به سرعت افزایش یافت و سپس با افزایش بیشتر تا ۸/۴ درصد جذب به آرامی تا ۶۸ درصد کاهش یافت همچنین نتایج نشان داد که جذب اورانیوم بر روی این جاذب از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند. حداکثر جذب در ۵ دقیقه اول اتفاق افتاد و سپس به تعادل رسید و مقدار آن ۸۸ میلی گرم بر گرم بود (Sprynsky et al., 2015).

- صادق کیاخانی و همکاران در سال ۲۰۱۳، با استفاده از کیتوزان اتیل برای حذف بازیک آبی ۴۱ از پساب‌های رنگی استفاده کردند، نتایج نشان داد که با افزایش pH راندمان حذف رنگزا افزایش پیدا کرد، همچنین داده‌های این پژوهش با ایزوترم لانگمویر برازش قابل قبولی داشت و حداکثر میزان جذب برای بازیک آبی ۴۱، ۲۷۹/۱۳ میلی‌گرم بر گرم محاسبه شد (Sadegh-Kiakhani et al., 2013).

- کینگ و همکاران در سال ۲۰۱۱، تحقیقاتی در زمینه حذف فلزات سنگین با استفاده از رس سیلت دار بدون لایه بندی، نرم و قرمز انجام دادند. با توجه به این تحقیق رس سیلت دار به کار رفته شامل سیلیس، اکسید آهن سه ظرفیتی و اکسید آلومینیم است. نتایج نشان داد که جذب یون‌های فلزی مس (II) و روی (II) با رس قرمز گرماگیر بوده و برای سرب (II) گرماده می‌باشد. بیشینه ظرفیتی جذب برای عناصر سرب، مس و روی به ترتیب ۱۱۳/۶، ۳۴/۲ و ۱۷/۵ میلی‌گرم بر گرم در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، pH=۸ به دست آمده است. بیشینه بازده حذف برای فلز سرب در pH=۷

برابر ۱۰۰ درصد، برای فلز مس در  $\text{pH}=8$  برابر ۱۰۰ درصد و برای فلز روی در  $\text{pH}=8$  برابر ۱۰۰ درصد است (Xing et al., 2011).

- با توجه به پژوهش‌های عبدالحلیم و الدیاب در سال ۲۰۱۱، حذف یون روی از فاز محلول با استفاده از جاذب‌های پلیمری طبیعی شامل آلژینات سدیم تجاری همراه با شستشوی اسیدی آن انجام شده است. نتایج کار نشان می‌دهد که بیشینه جذب یون روی بیشترین حساسیت را به پارامتر  $\text{pH}$  دارد و مقدار بهینه  $\text{pH}$  برابر ۶ تعیین شده است (Abdel-Halim and Al-Deyab, 2011).

- ایرانی و همکاران در سال ۲۰۱۱، از خاک رس طبیعی ایران از جمله پرلیت، دولومیت و دیاتومیت به عنوان جاذب برای از بین بردن سرب از محلول آبی در یک سیستم ناپیوسته استفاده کرده‌اند. تجزیه و تحلیل BET از خاک رس نشان داد که اندازه منافذ، سطح و منافذ حجم دیاتومیت بیشتر از پرلیت و دولومیت است. اثر چندین متغیر مانند  $\text{pH}$ ، زمان تماس، غلظت اولیه و درجه حرارت در جذب سرب توسط پرلیت، دولومیت و دیاتومیت مورد بررسی قرار گرفت. اطلاعات بدست آمده از تجزیه و تحلیل، شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل‌های دو نمایی و تعادل تجربی داده‌ها با مدل‌های فروندلیچ، لانگمویر مورد آزمایش قرار گرفتند که در این آزمایش‌ها مشاهده شد که حداکثر ظرفیت جذب سرب از خاک رس طبیعی به دنبال منظور از دیاتومیت (۲۵/۰۱ میلی گرم در گرم) < دولومیت (۱۹/۶۹ میلی گرم در گرم) < پرلیت (۸/۹۰۶ میلی گرم در گرم). پارامترهای ترمودینامیکی نشان داد که جذب سرب بر روی دولومیت و دیاتومیت جذب گرماگیر و سرب توسط پرلیت گرمازا است. نتایج نشان داد که جذب سرب توسط جاذب مورد مطالعه خود به خودی است و از لحاظ ترمودینامیکی امکان پذیر است و با توجه به کم هزینه و در دسترس بودن خاک رس طبیعی، این جاذب دارای پتانسیل مناسب برای حذف یون‌های سرب در فرآیند عملی است (Irani et al., 2011).

- الگوتی و همکاران در سال ۲۰۱۰ مکانیسم جذب سطحی برای حذف فلزات سنگین و رنگدانه‌ها از فاز محلول با استفاده از جاذب جامد هسته خرما را مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق حذف یون‌های فلزی مس و کادمیم و

رنگدانه متیلن آبی بررسی شده است و ظرفیت جذب با استفاده مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ برای متیلن آبی، یون‌های مس و کادمیم به ترتیب ۲۷۷/۸، ۳۵/۹ و ۳۹/۵ میلی‌گرم بر گرم بدست آمده است (Al-Ghouti et al., 2010).

- با توجه به کارهای توکویاما و همکاران در سال ۲۰۱۰، حذف فلزات سنگین و اسید هیومیک با استفاده از جذب همزمان توسط پلیمرهای حساس به دما انجام شده است. در این مقاله یون‌های مس (II) و کرم (III) و اسید هیومیک با استفاده از جاذب پلیمری NIPA به صورت کمپلکس فلز-اسید هیومیک از محیط آبی حذف شده است. نتایج نشان می‌دهد، کمپلکس مس-اسید هیومیک به صورت مناسب و موفقیت آمیزی توسط جاذب پلیمری جذب شده است (Tokuyama et al., 2010).

- با توجه به تحقیقات ایجاگ می و همکاران در سال ۲۰۰۹، ویژگی‌های سطحی و مشخصات جذبی کانی رسی مونت موریلونیت (MMT) به منظور حذف فلزات سنگین نیکل و مس از فاز آبی مورد مطالعه قرار داده شده است. در این پژوهش تأثیر عواملی مانند غلظت فلزات سنگین، pH، مقدار مونت موریلونیت، دما و مدت زمان واکنش بررسی شده است. مقادیر مثبت انرژی گیبس در پارامترهای مختلف نشان می‌دهد که جذب هر دو یون فلزی غیر خودبخودی است. همچنین تغییرات آنتالپی برای نیکل و مس به ترتیب ۲۸/۹ و ۱۳/۲۷ کیلو ژول می‌باشد که نشانه گرماگیر بودن واکنش‌ها موجود در محیط برای حذف یون‌های فلزی است (Ijagbemi et al, 2009).

- با توجه به کارهای اوشروم در سال ۲۰۰۹، که برای حذف یون‌های سرب از فاز محلول با استفاده لیگنیت (زغال سنگ نارس) و لیگنیت شسته شده از باطله‌های کارخانه به عنوان یک جاذب ارزان قیمت انجام شده است، ابتدا تأثیر اندازه ذرات لیگنیت بر میزان جذب سرب بررسی شده است. ذرات لیگنیت در اندازه‌های ۰/۶۰۰، ۰/۳۵۵، ۰/۲۵۰، ۰/۱۰۶ و ۰/۰۶۳ میلی‌متر طبقه‌بندی شدند. نتایج نشان می‌دهد که اندازه ذرات لیگنیت در مش ۶۰ برابر ۰/۰۶۳ میلی‌متر بیشترین مقدار جذب سرب (۹/۳ mg/g) را از فاز محلول انجام می‌دهد. همچنین نتایج این تحقیق نشان می‌



دهد که در pH ۹، زمان تماس جاذب با محلول ۱۲۰ دقیقه و غلظت اولیه ۳۰۰ ppm بیشترین میزان جذب فلز را می‌دهد (Ucurum, 2009).

- با توجه به تحقیقات آرگون و همکاران در سال ۲۰۰۷، جذب سطحی فلزات سنگین مس، نیکل و کرم از فاز محلول با استفاده از خاک اره چوب درخت بلوط اصلاح شده با HCl بررسی شده است. نتایج این تحقیق برای بهینه سازی سرعت همزدن محلول در سیستم ناپیوسته، مقدار جاذب، زمان تماس با جاذب و pH نشان می‌دهد که فرآیند جذب از سینتیک واکنشی شبه مرتبه دوم، ایزوترم لانگمویر و همچنین ایزوترم دابینین-رادشکوویچ تبعیت می‌کند. بیشترین میزان جذب برای عنصر مس در pH=۴ برابر ۹۳ درصد، برای عنصر نیکل در pH=۸ برابر ۸۲ درصد و برای کرم (IV) در pH=۳ برابر ۸۴ درصد به دست آمده است (Argun et al., 2007).

- با توجه به تحقیقات داس و جانا در سال ۲۰۰۶، با استفاده از دانه‌های (ندول) منگنز باقی مانده پس از شستشو، حذف فلزات سنگین سرب، مس و کادمیم از فاز محلول حذف شده است. نتایج نشان می‌دهد که جذب سطحی عنصر سرب بیشتر از مس و مس هم بیشتر از کادمیم است. pH بهینه حدود ۶ بدست آمده است و همچنین جاذب دانه‌های (ندول) منگنز باقی مانده پس از شستشو به عنوان یک جاذب مناسب برای این فلزات عمل کرده است (Das and Jana, 2006).

- ژوا و همکاران در سال ۲۰۰۴، فلزات سنگین سرب، کادمیم و مس را با استفاده از مخلوط سلولز و استخوان موجود در بدن جانداران از محیط آبی حذف نموده‌اند. نتایج آزمایشگاهی نشان می‌دهد که عناصر به ترتیب زیر جذب می‌شوند:

Pb > Cd > Cu

همچنین نتایج نشان می‌دهد این جاذب بیش از ۹۸ درصد از آلودگی را حذف می‌کند (Zhou et al., 2004).

- با توجه به تحقیقات وانگ و همکاران در سال ۲۰۰۳، حذف یون‌های فلزات سنگین مس و روی از فاز محلول با استفاده از جاذب‌های مختلف شامل  $\text{FeS}$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ، براده فولاد، دانه‌ها یا گره‌های منیزیم، دانه‌های مس، دانه‌های روی، دانه‌های آلومینیم، دانه‌های آهن، زغال و (GAC) انجام شده است. محدوده pH در بازه ۹-۱/۵ و محدوده غلظت یون‌های فلزی در بازه ۰/۶۷-۳۳۳ میلی‌گرم بر لیتر بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که در غلظت اولیه کمتر از ۳۵ میلی‌گرم بر لیتر میزان جذب یون‌های فلزی ۹۴ درصد می‌باشد (Wang et al., 2003).

## ۲-۵- مروری بر منابع مربوط به نانوجاذب‌ها

جاذب‌ها به طور گسترده به عنوان فیلتر جداکننده در تصفیه آب و برای حذف آلاینده‌های معدنی و آلی از آب آلوده مورد استفاده قرار می‌گیرند. نانوذرات دارای دو ویژگی کلیدی هستند که استفاده از آنها را به عنوان جاذب جذاب می‌سازد. آن‌ها دارای نواحی سطحی بسیار وسیعتری از ذرات توده هستند. همچنین نانوذرات می‌توانند با گروه‌های شیمیایی مختلف برای افزایش میل به حذف ترکیبات هدف ترکیب شوند.

- ثابت شده است که نانوذرات به دلیل داشتن نسبت سطح به حجم بالا و پایداری شیمیایی و حرارتی بالا، کارایی روش استخراج بوسیله جاذب‌ها و جذب و حذف یون‌های موجود در آب‌های آلوده را با استفاده از جذب سطحی به مراتب افزایش می‌دهند (Hu et al., 2006).

- ژئو و همکاران در سال ۲۰۱۵، از نانوذرات نقره (۲۴/۳ نانومتر) برای حذف فلز سنگین کادمیوم از فاضلاب استفاده کردند. نتایج تحقیقات نشان داد که با افزایش غلظت نانوذرات نقره از ۰/۱ تا ۱ میلی‌گرم در لیتر میزان حذف این فلز افزایش یافت و حداکثر میزان حذف در ۱ میلی‌گرم در لیتر نانوذرات نقره رخ داد و میزان آن ۴/۶۷ میلی‌گرم در گرم بود. و سپس با افزایش بیشتر غلظت میزان حذف کاهش یافت (Zue et al., 2015).

- گوتام و همکاران در سال ۲۰۱۵، از نانوذرات مغناطیسی ( $Fe_3O_4$ ) برای حذف فلز سنگین نیکل از محلول آبی استفاده کردند. نتایج تحقیقات نشان داد که حذف نیکل از محلول آبی به تغییرات pH از محیط اسیدی به محیط بازی وابستگی زیادی دارد و بهترین مقدار برای این آزمایش در  $pH=8$  مشاهده شد، بیشترین مقدار جذب در ۳۵ دقیقه اول رخ داد، همچنین نتایج این تحقیق نشان داد حذف نیکل از محلول آبی از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. یافته‌های تحقیق با ایزوترم فروندلیچ مطابقت داشت و نتایج مطالعات ترمودینامیکی نشان داد این فرآیند گرماگیر بوده و به صورت خودبه‌خودی رخ می‌دهد (Gautam et al., 2015).

- محمودی در سال ۲۰۱۵، از نانوذرات مغناطیسی روی برای حذف عامل‌های رنگزای بازیکی آبی ۴۱، بازیکی قرمز ۱۸ و بازیکی بنفش ۱۶ از محلول آبی استفاده کرد. نتایج این پژوهش نشان داد که بیشترین مقدار حذف این عامل‌ها به ترتیب ۴۲، ۶۱ و ۱۶ میلی‌گرم بر گرم برای بازیکی آبی ۴۱، بازیکی قرمز ۱۸ و بازیکی بنفش ۱۶ هستند. همچنین مطالعات تعادلی و سینتیکی نشان داد که داده‌های این پژوهش بهترین برازش را با ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه مرتبه دوم دارند (Mahmoodi, 2015).

- سینگ و همکاران در سال ۲۰۱۴، از اسید سیتریک پوشش داده شده با نانوذرات مگنتیت بعنوان جاذب برای حذف فلز سنگین کادمیوم از محلول آبی استفاده کردند. نتایج پژوهش نشان داد که  $pH=5$  بعنوان مقدار بهینه به دست آمد. مطالعات سینتیکی نشان داد که داده‌ها بیشترین همبستگی را با سینتیک شبه مرتبه دوم دارند و همچنین داده‌ها بهترین برازش را با ایزوترم لانگمویر دارند. مطالعات ترمودینامیکی در سه دما ۲۹۸، ۳۰۳ و ۳۰۸ درجه کلون انجام شد و مقادیر منفی برای انرژی آزاد گیبس محاسبه شد که این موضوع نشان می‌دهد که فرآیند به صورت خود به خودی در طبیعت رخ می‌دهد (Singh et al., 2014).

- با توجه به تحقیقات زارع زاده و بدیعی در سال ۲۰۱۴، که با استفاده از نانو سیلیکا متخلخل که برای جذب سطحی آلاینده رنگزای بازیگ آبی ۴۱ انجام شده است، نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که حداکثر جذب در ۶۰۹ نانومتر برای بازیگ آبی ۴۱ رخ می‌دهد (Zarezadeh and Badiei, 2014).

- با توجه به تحقیقات بادرودوزا و همکاران در سال ۲۰۱۱، مخلوط نانوذرات مغناطیسی مگنتیت و کربوکسی متیل-B-سیکلودکسترین به‌عنوان جاذب برای حذف یون‌های مس(II) از فاز محلول استفاده شده است. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که به‌دلیل وجود گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل فرآیند جذب به خوبی انجام می‌شود. بیشترین ظرفیت جذب برابر ۴۷/۲ میلی گرم بر گرم در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به‌دست آمده است. همچنین به کمک فرآیند واجذبی با اسید نیتریک ۹۶/۲ درصد از فلز مس(II) قابل بازیابی است، که کارایی خوب نانوذرات مغناطیسی مگنتیت و کربوکسی متیل-B-سیکلودکسترین را نشان می‌دهد (Badruddoza et al., 2011).

- با توجه به تحقیقات جین و همکاران در سال ۲۰۱۱، حذف فلزات سنگین و آلاینده‌های آلی آب با استفاده از نانوجاذب با پیوند (هیپرید) آلی- معدنی انجام شده است. در این تحقیق فلز سرب و آلاینده آلی فنول در نظر گرفته شده است. نتایج کار نشان داد که بیشینه ظرفیت جذب برای عنصر سرب برابر ۱۰۹/۹ میلی‌گرم بر گرم و این نکته جالب است که میزان حذف فلز زمانی که غلظت سرب ۱۲۰ میلی‌گرم بر گرم باشد، برابر ۹۶/۶ درصد است. با استفاده از این نانوجاذب میزان جذب بهتر و در نتیجه بازده بالاتری را نسبت به مواد مشابه مورد استفاده داشته است. (Jin et al., 2011).

- با توجه به پژوهش‌های سونگ و همکاران در سال ۲۰۱۱، غشای اکسید آلومینیم آندی(وابسته به قطب مثبت) در قالب یک نانوفیلتر که بوسیله پلیمر پلی‌رودانین اصلاح شده است، به‌عنوان جاذب برای جذب یون‌های فلزی بخصوص جیوه(II)، نقر(II) و سرب(II) از آب آلوده استفاده شده است. در این تحقیق پساب آلوده با استفاده از یک سیستم پیوسته از غشاء اکسید آلومینیم آندی عبور داده شده است. بیشترین ظرفیت جذب برای حذف جیوه معادل ۴/۲ میلی‌مول بر گرم پلیمر می‌باشد (Song et al., 2011a).

- با توجه به تحقیقات سونگ و همکاران در سال ۲۰۱۱، که با استفاده از نانوذرات مغناطیسی محصور شده با پلی‌رودانین که برای جذب سطحی یون‌های جیوه از فاز محلول انجام شده است، میزان جذب سطحی برای جیوه حدود ۹۴/۵ درصد در غلظت اولیه ۱/۳ mg/L به دست آمده است (Song et al., 2011b).

- با توجه به تحقیقات بوپارای و همکاران در سال ۲۰۱۱، نانواهن زرو والانت به عنوان یک جاذب مؤثر برای حذف عنصر کادمیم از فاز آبی به کار رفته است. با توجه به نتایج به دست آمده افزایش دما میزان جذب کادمیم را افزایش می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که واکنش حذف کادمیم از فاز آبی به صورت خود به خودی و گرماگیر است (Boparai et al., 2011).

- با توجه به تحقیقات سلام و همکاران در سال ۲۰۱۱، جاذب "نانوتیوب کربنی چند لایه/چیتوسان" برای حذف فلزات سنگین از فاز آبی بررسی شده است. این ترکیب به صورت یک نانوکامپوزیت در یک راکتور پیوسته یون‌های مس (II)، روی (II)، کادمیم (II) و نیکل (II) را از فاز آبی جدا کرده است. نتایج تحقیق نشان می‌دهد نانوکامپوزیت بازده بیشتری نسبت به نانوتیوب‌های کربن چند لایه و چیتوسان دارد (Salam et al., 2011).

- کریمی و همکاران در سال ۱۳۹۱، با استفاده از نانوذرات آهن مغناطیسی سنتز شده برای حذف یون کادمیوم از محلول آبی استفاده کردند نتایج نشان داد که حذف یون کادمیوم از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند همچنین حداکثر ظرفیت جذب کادمیوم توسط نانوذرات آهن مغناطیسی سنتز شده برابر با ۲۰/۴۱ میلی‌گرم بر گرم است. میزان حذف کادمیوم از محلول آبی در شرایط ایده‌آل بیش از ۹۸ درصد محاسبه شد (کریمی و همکاران، ۱۳۹۱).

- ناطقی و همکاران در سال ۱۳۸۹، از نانوذرات اکسید نیکل برای حذف رنگ از پساب‌های سینتیک استفاده کردند. نتایج این پژوهش نشان داد که مناسب‌ترین محدوده برای pH محدوده اسیدی است و برابر با ۳ است و حذف عامل رنگزا بیش از ۹۹ درصد محاسبه شد. در این پژوهش با استفاده از ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر از عامل رنگزا با ۰/۶ گرم بر لیتر اکسید نیکل به طور کامل حذف شد (ناطق و همکاران، ۱۳۸۹).

- رحمانی و همکاران در سال ۲۰۱۰، جذب سرب را آلومینای نانوساختار مورد بررسی قرار دادند که نتایج این پژوهش نشان داد که ماکسیمم جذب سرب در  $\text{pH}=4$  و زمان ۱۸۰ دقیقه اتفاق می‌افتد (Rahmani et al., 2010).

- چن و لی در سال ۲۰۱۰، از نانوغوتیت و نانوهماتیت برای حذف مس از محلول آبی استفاده کردند. نانوغوتیت و نانوهماتیت را می‌توان با استفاده از روش هم‌رسوبی بدست آورد. نانوهماتیت را می‌توان از طریق واکنش  $\text{HCl}$  و  $\text{FeCl}_3$  در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ روز بدست آورد، در حالی که نانوغوتیت، با اضافه کردن  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  به محلول ۲/۵ مولار سود به مدت ۴ ساعت و پس از آن حرارت دادن محصول با دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۲ روز بدست آورد. پس از آماده کردن آن‌ها، با تجزیه فتوکاتالیستی متیلن محلول که توسط تابش اشعه UV انجام و روش جذب در سیستم ناپیوسته مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج آزمایش نشان داد که هر دو ماده نانوهماتیت و نانوغوتیت و بخصوص فتوکاتالیست آن‌ها، دارای ظرفیت جذب بالا برای یون‌های مس هستند. حداکثر ظرفیت جذب برای مس (II) ۱۴۹/۲۵ و ۸۴/۴۶ میلی‌گرم بر گرم به ترتیب برای نانوغوتیت و نانوهماتیت هستند. علاوه بر این، تحلیل تجربی داده‌ها به خوبی به معادله شبه مرتبه دوم نسبت داده شد. این نیز نشان می‌دهد که ایزوترم جذب لانگمویر بیشتر از ایزوترم جذب فروندلیچ در شبیه‌سازی ایزوترم جذب مس است و این نشان می‌دهد که مسیر جذب مس بر روی نانومواد یک فرآیند خود به خودی است. بنابراین، این یافته‌ها نشان می‌دهد که نانوغوتیت و نانوهماتیت موادی مؤثر برای حذف مس همراه با فوتوکاتالیستی آن است و ممکن است در حذف یون‌های فلزات سنگین از جریان آبی استفاده شود (Chen and Li, 2010).

- با توجه به تحقیقات راجیک و همکاران در سال ۲۰۱۰، حذف یون‌های نیکل (II) از فاز آبی با استفاده از کلینوپتالیت طبیعی و تهیه نانوآکسید نیکل (II) بوسیله کلینوپتالیت مصرفی انجام شده است. جذب یون نیکل (II) از فاز آبی بر اثر جانشینی یون‌های سدیم کلینوپتالیت توسط یون‌های نیکل (II) می‌باشد. جذب و حذف یون‌های نیکل (II) از فاز آبی منجر به تولید نانوذرات اکسید روی (II) می‌شود که این نانوذرات کروی بوده و قطر آن‌ها تا ۵ نانومتر می‌رسد (Rajic et al., 2010).

- با توجه به تحقیقات یوان و همکاران در سال ۲۰۰۹، مونت موریلونیت اصلاح شده با استفاده از نانوذرات مگنتیت برای حذف عنصر کروم(VI) از فاز آبی استفاده شده است. در این تحقیق نانوذرات مگنتیت در اندازه ۱۵ تا ۲۵ نانومتر استفاده شده‌اند. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد، مونت موریلونیت اصلاح شده ظرفیت جذب بالاتری (۱۵/۳ میلی‌گرم بر گرم) نسبت به مونت موریلونیت معمولی (۱۰/۶ میلی‌گرم بر گرم) در واحد جرم مگنتیت دارد (Yuan et al., 2009).

- شی و دانگ در سال ۲۰۰۹، جذب عناصر کروم و مس را با نانوذرات مغناطیسی (anamino-functionalized magnetic nano) را مورد ارزیابی قرار داده‌اند. نتایج این پژوهش نشان داد با افزایش pH از ۱ تا ۵ مقدار جذب مس افزایش می‌یابد و در pH های بالاتر به دلیل شکل‌گیری مجموعه‌های هیدروکسیلی، هیچ‌گونه جذبی صورت نمی‌گیرد (Shih and Dong, 2009).

- با توجه به پژوهش‌های وانگ و همکاران در سال ۲۰۰۷، نانو تیوب‌های کربنی اسیدی شده برای جذب سطحی سرب(II) از فاز محلول به کار برده شده است. در این تحقیق جذب سطحی بالای سرب به دلیل گروه‌های عاملی اکسیژن شکل گرفته بر روی سطح اسیدی شده جاذب نانو لوله کربنی حاصل شده است. همچنین بعد از فرآیند جذب سرب حذف شده از محلول به سادگی قابل بازیابی است (Wang et al., 2007).

- با توجه به تحقیقات هو و همکاران در سال ۲۰۰۶، حذف انتخابی فلزات سنگین با استفاده از نانوذرات مگهمیت (همان مگنتیت با آهن (II) خیلی کم) از پساب صنایع انجام شده است. در این تحقیق نانوذرات مگهمیت با قطر ۱۰ nm از روش سل-ژل تهیه شده‌اند. مساحت سطح نانوذرات با استفاده از روش برونر-ایمت-تلا برابر ۱۹۸ متر مربع در گرم به دست آمده است. آزمایش‌ها در سیستم ناپیوسته برای بررسی سینتیک جذب آلاینده‌های فلزی شامل کروم(VI)، مس(II) و نیکل(II) انجام شده است. نتایج نشان می‌دهد که فرآیند جذب به شدت به تغییرات pH وابسته می‌باشد، به طوری که با افزایش pH میزان جذب کروم(VI) کاهش و میزان جذب مس(II) و نیکل(II)

افزایش می‌یابد، هرچند که نانوذرات به صورت انتخابی یون‌های فلزی را از فاز آبی جذب می‌کنند. نانوذرات در کمتر از ۱۰ دقیقه با پساب آلوده به تعادل می‌رسند و جذب با استفاده از ایزوترم لانگمویر قابل بیان است. همچنین نتایج نشان می‌دهد که جذب کروم(VI) و مس(II) ناشی از جذب الکترواستاتیکی و تبادل یونی بوده و جذب نیکل(II) تنها بر اثر نیروهای الکترواستاتیکی می‌باشد، البته نانوذرات مگمیت برای واجذب و فرآوری یون‌های مذکور هم کاملاً مناسب می‌باشند (Hu et al., 2006).

- در خصوص حذف فلزات سنگین با استفاده از جذب سطحی بوسیله نانوذرات و میکروذرات مغناطیسی به کارهای زیاد دیگری مانند لیو و همکاران (۲۰۰۸)، هو و همکاران (۲۰۰۵)، نامسیک و همکاران (۲۰۰۵) و تاکافوجی و همکاران (۲۰۰۴) می‌توان اشاره کرد (Liu et al., 2008; Hu et al., 2005; Ngomsik et al., 2005; Takafuji et al., 2004).

با توجه به مرور منابع انجام شده، کسب اطلاعات مورد نیاز و درک رویه انجام فرآیند، مطالعات آزمایشگاهی به صورت جامع و کامل در فصل بعد گزارش شده است.



# روش انجام تحقیق

### ۳-۱- مواد شیمیایی مورد نیاز

برای انجام آزمایش‌های جذب از مواد زیر استفاده شد:

- نانودیاتومیت مغناطیسی

- محلول فلزات سنگین نیکل (II) و کادمیم (II) تهیه شده از نمک‌های  $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  و

$\text{CdSO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  ساخت شرکت Merck

- آب مقطر

- اسید کلریدریک Merck

- رنگزای بازیگ آبی ۴۱

- سود سوزآور Merck

### ۳-۲- تجهیزات مورد استفاده

در تحقیق حاضر از تجهیزات زیر استفاده شد:

- دستگاه سانتریفوژ مدل Hettich EBA20

- دستگاه هیتر با همزن مغناطیسی

- دستگاه pH متر مدل Metrohm 713

- آسیا ماهواره‌ای مدل Fritsch Pulverisette 6 و EQ-PC1-12

- خشک‌کن پاششی مدل B-290

- دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)

- دستگاه میکروسکوپ عبوری (TEM)

- دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD)

- دستگاه فلورسانس اشعه ایکس (XRF)

- آون °C ۲۰۰

- دستگاه آنالیز FT-IR

- دستگاه آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی AFM

- ترازوی چهار رقمی جهت توزین نمونه‌ها

- دماسنج

### ۳-۳- روش تولید نانودیاتومیت

برای تولید جاذب نانودیاتومیت، این ماده معدنی از معدن دیاتومیت زنجان تهیه شده و بعد از طی نمودن فرآیند سایش خشک و تر در سیستم آسیای ماهواره‌ای مدل 6 Fritsch Pulverisette در دور چرخش ۲۵۰ rpm به مدت ۵ ساعت آسیا شد، سپس ذرات خروجی از آسیای ماهواره‌ای پس از ارزیابی‌ای که به وسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی (SEM) مدل LEO-1455VP انجام گرفت و پس از مناسب تشخیص داده شدن اندازه ذرات توسط این دستگاه، جهت آماده‌سازی نهایی به خشک‌کن پاششی مدل B-290 منتقل شد. سپس ذرات درشت از ذرات ریز، موجود در مخلوط بوسیله سانتریفوژ مدل Hettich EBA20 جدا شد. در نهایت بخش حاوی نانوذرات با استفاده از خشک‌کن پاششی خشک شد. نهایتاً پودر نانوذرات دیاتومیت جهت فرآیند مغناطیسی نمودن، درون دسیکاتور<sup>۱</sup> نگهداری شد (Seifpanahi et al., 2013).

آنالیز XRF نانوذرات دیاتومیت در جدول (۳-۱) آورده شده است. آنالیز XRF بوسیله دستگاه XRF-1800

در آزمایشگاه آنالیز مواد معدنی دانشگاه شاهرود انجام شده است.

---

<sup>1</sup> Desiccator

جدول (۳-۱): آنالیز XRF نانوذرات دیاتومیت.

دیاتومیت (wt. %)	جزء تشکیل دهنده
۶۵/۸۸	SiO <sub>2</sub>
۴/۴۲	K <sub>2</sub> O
۲۱/۳۶	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۰/۳۰	Na <sub>2</sub> O
۳/۰۳	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۳/۲۴	CaO
۰/۰۶	ZrO <sub>2</sub>
۰/۳۴	MgO
۰/۵۷	SO <sub>3</sub>
۰/۸۰	TiO <sub>2</sub>
۰/۰	MnO <sub>2</sub>
۱۰۰	مجموع

با توجه به نتایج جدول (۳-۱) سیلیس حدوداً بیش از ۶۵ درصد نانودیاتومیت را تشکیل می‌دهد.

### ۳-۴- روش تولید نانو دیاتومیت مغناطیسی

در این مرحله ۰/۲ گرم نانودیاتومیت تولید شده در این پروژه و حجم ۲۰ سی سی محلول مغناطیسی‌ای که شامل ۰/۲ مولار FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O و ۰/۳ مولار FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O اضافه شد و یک محلول دارای ویسکوزیته بالا تولید شد. حال جهت مغناطیسی نمودن می‌بایست میزان pH محلول حاوی دیاتومیت به ۱۰/۵ الی ۱۱ رسانده شود که با استفاده از محلول بازی NaOH این فرآیند انجام شد. در این مرحله، محلول تهیه شده که دارای خاصیت مغناطیسی است را از کاغذ صافی عبور داده و کاغذ را که محتوی دیاتومیت مغناطیسی می‌باشد در دمای محیط خشک نموده و سپس جهت کلسینه نمودن ماده بدست آمده از روی کاغذ صافی در کوره جو آرگون به مدت ۴ ساعت، در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. محتوی بدست آمده از کوره را جهت تولید نانودیاتومیت مغناطیسی طی فرآیند سایش خشک و تر در سیستم آسیای ماهواره‌ای مدل EQ-PC1-12

قرار داده شد، ذرات خروجی از آسیا، پس از ارزیابی بوسیله دستگاه SEM و مناسب بودن اندازه جهت آماده‌سازی نهایی به خشک‌کن پاششی ارسال شد. بدین ترتیب نانودیاتومیت مغناطیسی تولید می‌شود، پودر نانوی حاصل جهت فرآیند جذب سطحی و کاتالیست در جای خشک نگهداری شد.

آنالیز XRF نانوذرات دیاتومیت مغناطیسی در جدول (۲-۳) آورده شده است. آنالیز XRF بوسیله دستگاه XRF-1800 در آزمایشگاه آنالیز مواد معدنی دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شده است.

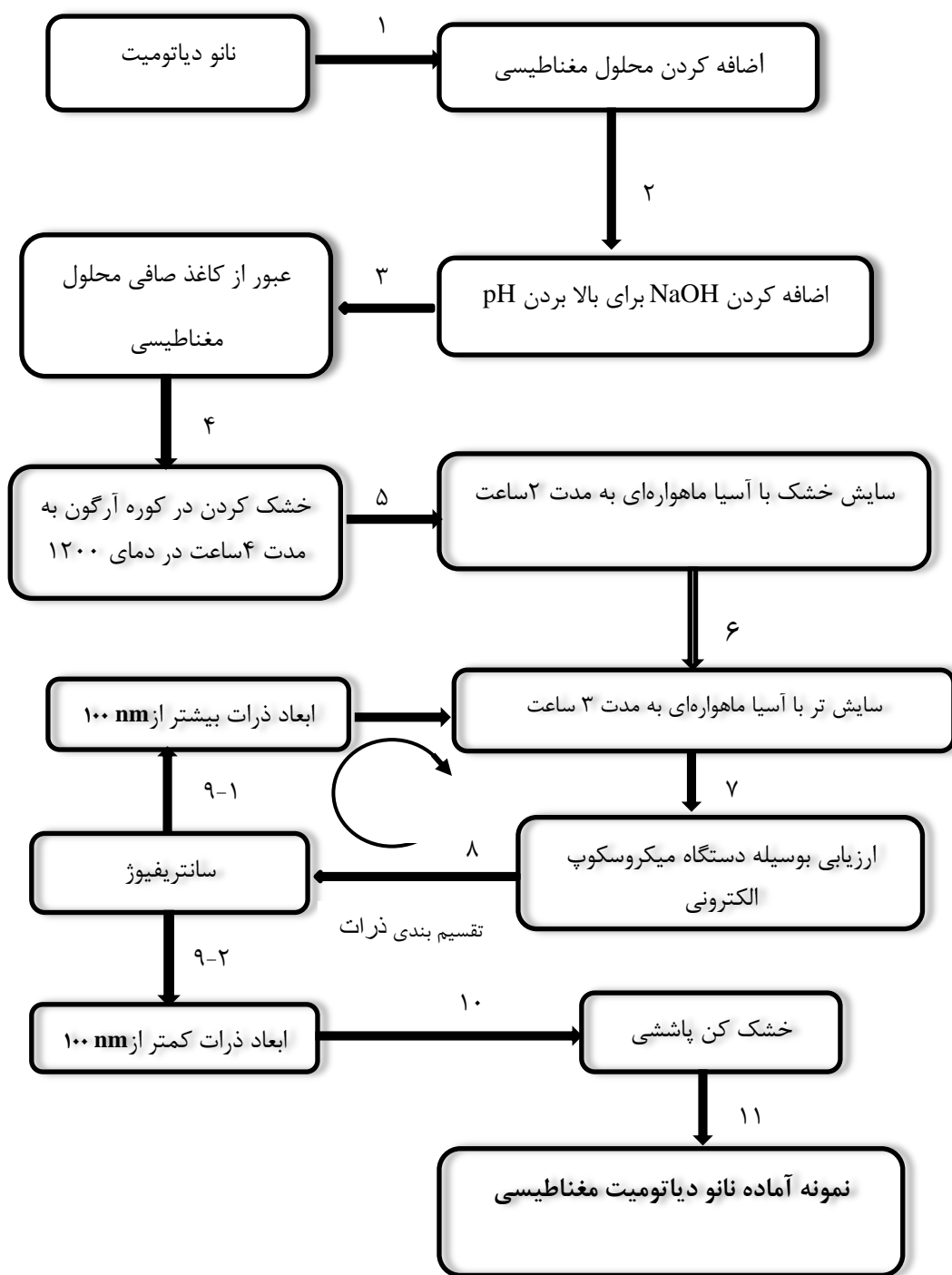
جدول (۲-۳): آنالیز XRF نانوذرات دیاتومیت مغناطیسی.

جزء تشکیل دهنده	نانودیاتومیت مغناطیسی (wt. %)
Cl	۲۸/۹۳
Na	۳۴/۹۷
Fe	۲۱/۸۴
Si	۸/۹۴
Al	۳/۷۴
K	۱/۷۵
Ca	۰/۲۳
S	۰/۱۳
Zr	۰/۰۳

با توجه به نتایج جدول (۲-۳) کلر، سدیم، آهن و سیلیس بخش عمده‌ای از این جاذب را تشکیل می‌دهند. که درصد بالای Na مربوط به استفاده از NaOH برای افزایش pH محلول است.

مراحل ساخت و آماده‌سازی نانوذرات دیاتومیت مغناطیسی از نانو دیاتومیت در شکل (۱-۳) نشان داده

شده است.

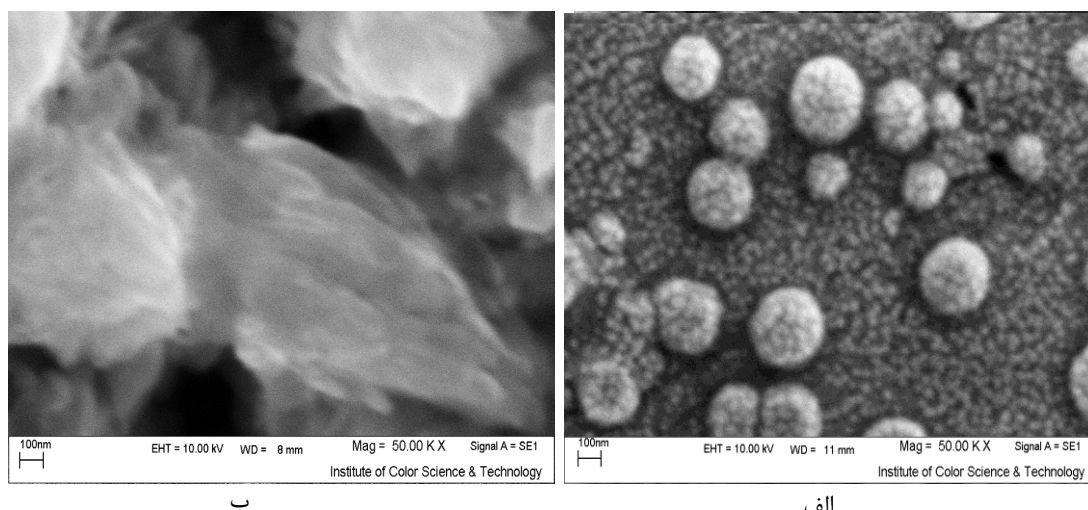


شکل (۱-۳): مراحل ساخت و آماده‌سازی نانوذرات دیاتومیت مغناطیسی از نانودیاتومیت.

### ۳-۵- آنالیز نمونه‌ها به منظور تولید نانو ذرات دیاتومیت مغناطیسی:

#### ۳-۵-۱- آنالیز SEM

آنالیز SEM تصاویری به صورت دوبعدی تولید می‌کند که از آن جهت مطالعه مورفولوژی و بررسی یکنواختی نانوجاذب دیاتومیت مغناطیسی، استفاده می‌شود. تصویر SEM نانودیاتومیت مغناطیسی در شکل ۳-۲ آورده شده است.



تصویر (۳-۲): تصویر SEM نانو دیاتومیت (الف) و نانو دیاتومیت مغناطیسی (ب).

همانطور که از شکل (۳-۲) مشاهده می‌شود ابعاد ذرات در نانوذرات دیاتومیت نسبت به نانودیاتومیت مغناطیسی وضوح بیشتری دارد.

#### ۳-۵-۲- آنالیز TEM

آنالیز TEM امکان مشاهده جاذب به صورت یک تصویر سه‌بعدی را فراهم می‌کند. تصویر TEM نانودیاتومیت مغناطیسی، در شکل ۳-۳ نشان داده شده است.



شکل (۳-۳): تصویر TEM نانودیاتومیت مغناطیسی ۱۰۰ nm

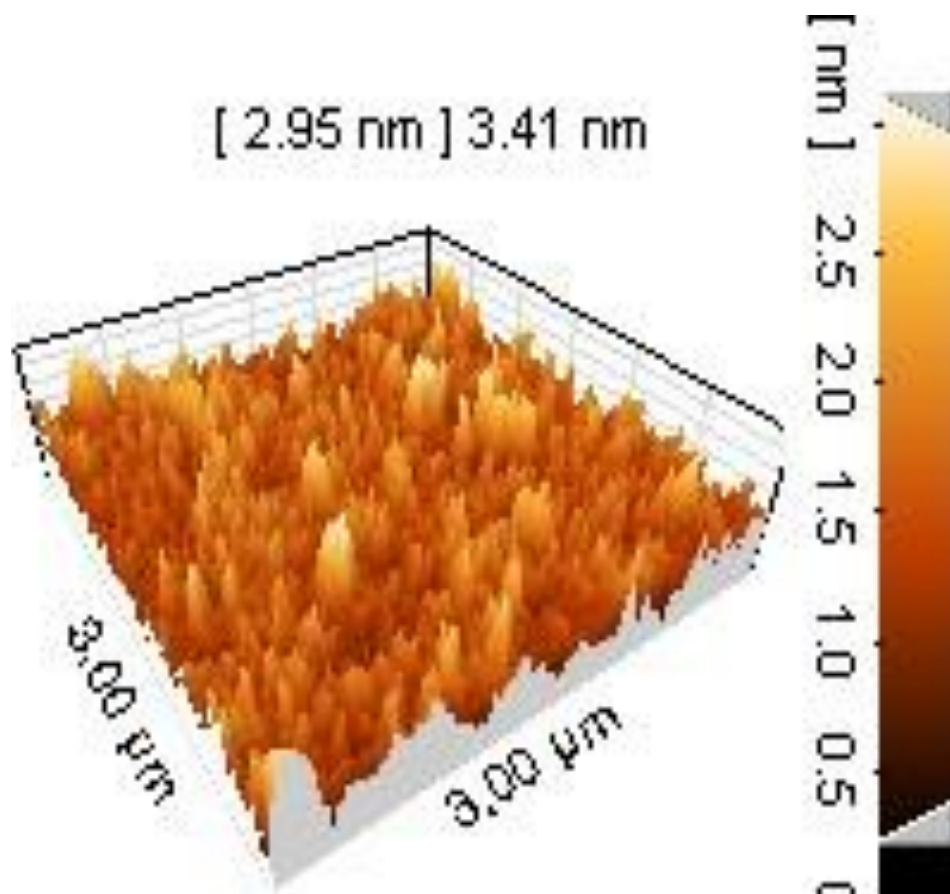
با توجه به شکل (۳-۳) می‌توان گفت که نانودیاتومیت مغناطیسی، بافتی دانه‌ای و گرانولار دارد.

### ۳-۵-۳- آنالیز AFM

برای مطالعه بیشتر وضعیت بافتی، ابعاد ذرات و وضعیت یکنواختی در نانوجاذب از آنالیز AFM استفاده شد. میکروسکوپ نیروی اتمی یا AFM، یک تصویر توپولوژیکی از طریق حرکت منظم قلمی نوک تیز به طول  $2\mu\text{m}$  در رأس یک پایه‌ی ثابت به شکل میله یا تیرک که در عرض سطحی در درون هوا یا مایع قرار گرفته است، نشان می‌دهد.

تصویر AFM نانو دیاتومیت مغناطیسی، در شکل (۳-۴) نشان داده شده است.



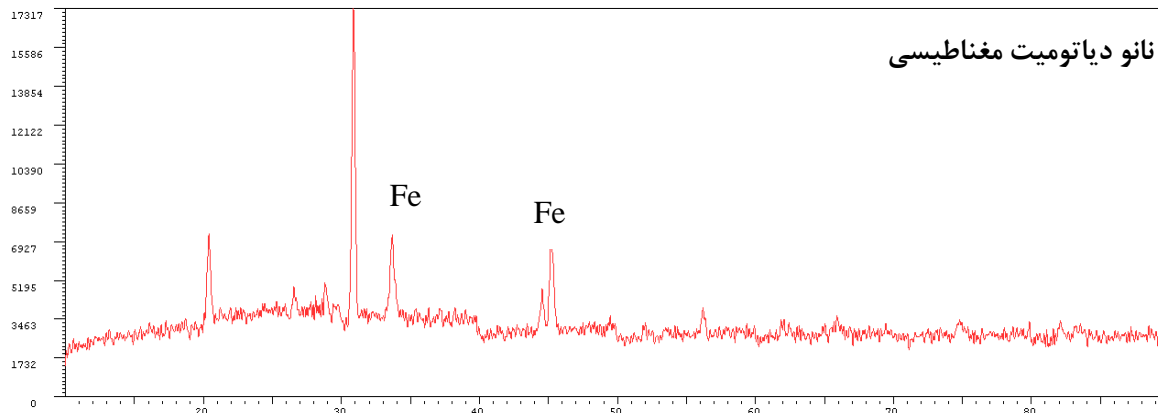
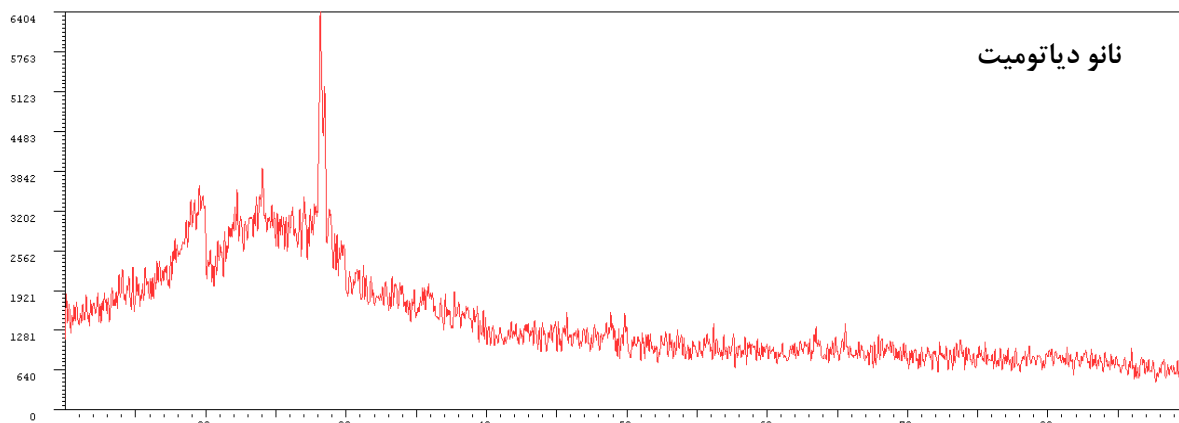


شکل (۳-۴): تصویر AFM نانودیاتومیت مغناطیسی.

با توجه به تصویر AFM نشان داده شده در شکل (۳-۴) می توان گفت که اندازه و یکنواختی قابل قبولی در نانودیاتومیت مغناطیسی مشاهده می شود.

### ۳-۵-۴- آنالیز XRD

الگوی آنالیز پراش اشعه ایکس که با استفاده از دستگاه XRD مدل XMD300-Unisantis انجام شده، در شکل (۳-۵) نشان داده شده است. در این شکل پیکهای اصلی همراه با ترکیب شیمیایی آنها مشخص شده است.



شکل (۳-۵): آنالیز XRD نانودیاتومیت و نانودیاتومیت مغناطیسی

با توجه به شکل (۳-۵) که XRD مربوط به نانودیاتومیت و نانودیاتومیت مغناطیسی نشان داده شده است، همانطور که مشاهده می‌شود پیک‌های  $2\theta$  مربوط به  $34^\circ$  و  $45^\circ$  درجه تایید می‌کند که شبکه  $Fe_3O_4$  بر روی نانودیاتومیت تثبیت شده و نانودیاتومیت مغناطیسی بدست آمده است. از طرف دیگر پیک  $2\theta$  برابر با  $30^\circ$  درجه مربوط به سیلیس است که سهم کمتری از ماده تشکیل دهنده را در نانودیاتومیت مغناطیسی نسبت به نانودیاتومیت دارد.

آنالیز FT-IR به منظور تعیین گروه عاملی یا گروه‌های عاملی مؤثر در فرآیند جذب سطحی در بازه  $\text{cm}^{-1}$  ۴۰۰۰ تا ۴۵۰ انجام می‌شود. در شکل (۳-۶) طیف FT-IR مربوط به جاذب نانودیاتومیت مغناطیسی، آورده شده است.



شکل (۳-۶): طیف FT-IR جاذب نانودیاتومیت مغناطیسی در زمان ۱ دقیقه.

گروه‌های عاملی مربوط به آنالیز FT-IR نانودیاتومیت مغناطیسی در جدول (۳-۳) آورده شده است.

جدول (۳-۳): آنالیز FT-IR نانودیاتومیت مغناطیسی.

طیف (FT-IR $\text{cm}^{-1}$ )	گروه عاملی
۳۴۲۱/۶۱	$\text{OH}^-$
۵۶۳/۶۱، ۸۶۵/۴۲، ۸۷۸/۹۰، ۸۹۹/۰۴، ۱۴۴۳/۰۹	آب ملکولی و آب موجود در نمونه‌ها

نتایج آنالیز FT-IR نشان می‌دهد که تنها گروه عاملی این جاذب که آلاینده‌های محلول را جذب می‌کند،

گروه عاملی هیدروکسیل ( $\text{OH}^-$ ) است.

### ۳-۶- بررسی‌های آزمایشگاهی

در این بخش آزمایش جذب سطحی فلزات سنگین نیکل (II) و کادمیم (II) و رنگزای بازیک آبی ۴۱ موجود در محلول مصنوعی بر روی جاذب نانودیاتومیت مغناطیسی بررسی شد.

### ۳-۶-۱- جذب سطحی فلزات سنگین نیکل (II) و کادمیم (II) و آلاینده آلی بازیک آبی ۴۱ بر روی

#### نانودیاتومیت مغناطیسی، در سیستم ناپیوسته

در سیستم ناپیوسته تأثیر پارامترهای زیر در فرآیند جذب سطحی فلزات سنگین و آلاینده آلی مورد بررسی قرار گرفت و بهترین مقدار آنها اندازه‌گیری شد.

pH -

- مقدار جاذب

- غلظت محلول حاوی آلاینده (ppm) و زمان تماس (min)

- دما (C°)

با بررسی هر کدام از پارامترهای فوق (با تغییر یک پارامتر و ثابت نگه‌داشتن بقیه پارامترها برای فلزات سنگین نیکل (II) و کادمیم (II) و آلاینده آلی بازیک آبی ۴۱ مقدار بهینه هر پارامتر مشخص شده و با فراهم نمودن کلیه شرایط برای جاذب، میزان جذب نهایی تعیین شد و نانوجاذب تهیه شده جهت تعیین میزان کارایی آن به‌عنوان جاذب مورد ارزیابی قرار گرفت.

### ۳-۶-۲- بررسی و بهینه‌سازی مقدار pH

ابتدا یک محلول با غلظت ۱۰۰۰ ppm از انحلال نمک‌های  $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  و  $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  و یک لیتر

آب مقطر دوبار تقطیر شده تهیه شد.

برای تهیه محلول‌های استاندارد از هر فلز، یک نمک انتخاب شد و از آن محلولی با غلظت ۱۰۰۰ ppm طبق رابطه ۲-۳ تهیه می‌شود:

$$(2-3) \quad (\text{جرم اتمی فلز/جرم مولکولی نمک}) * 1000 = \text{میلی گرم مورد نیاز نمک}$$

این مقدار نمک فلز را در بالون ژوژه یک لیتری ریخته، به حجم رسانده و محلول با غلظت ۱۰۰۰ ppm تهیه شد. با استفاده از محلول مادر و به کمک رابطه ۳-۳ محلول‌هایی با غلظت‌های دلخواه تهیه شد.

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

که در آن:

$N_1$  = غلظت محلول مادر،  $N_2$  = غلظت محلولی که از محلول مادر تهیه می‌شود،  $V_1$  = حجمی که از محلول مادر برداشته باشد،  $V_2$  = حجم ظرفی که در آن محلول ریخته می‌شود. اطلاعات مورد نیاز برای ۲ فلز و تهیه محلول مادر آنها در جدول ۴-۳ ارائه شده است. این روند برای تهیه محلول رنگزا نیز انجام شد.

جدول (۴-۳): اطلاعات مورد نیاز شامل جرم مولکولی و عدد اتمی برای تهیه محلول مادر ۲ فلز.

Ni(II)	Cd(II)	فلز
NiSO <sub>4</sub> *6H <sub>2</sub> O	3CdSO <sub>4</sub> *H <sub>2</sub> O	نمک فلز
۲۶۲/۸۵	۷۶۹/۵۵	جرم مولکولی نمک (g/mol)
۵۸/۶۹	۱۱۲/۴۱	جرم اتمی فلز

برای تنظیم pH از سود ۰/۱ M (مولار) و اسیدکلریدریک ۱ M (مولار) استفاده شد. در مرحله بعد، نانوجاذب به محلول زهاب شبیه‌سازی شده اضافه شد و مخلوط به مدت کافی با سرعت ۴۰۰ rpm با استفاده از یک همزن مغناطیسی همزده شد. پس از زمان‌های ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه برای دو فلز و ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ دقیقه برای آلاینده آلی بازیک آبی ۴۱، عملیات اختلاط متوقف شد. در زمان‌های مختلف، جاذب با استفاده از سانتریفوژ در دور حدود ۴۰۰۰ rpm از مخلوط جدا شده و مایع باقی‌مانده از نظر

میزان حذف آلاینده فلزی به وسیله دستگاه جذب اتمی مدل PG-900 و برای آلاینده آلی از دستگاه اسپکترو فوتومتر مدل UV-Vs Unico-2100 در طول موج ۶۱۴ نانومتر مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل که نشان دهنده درصد جذب (R%) و همچنین سرعت عمل نانوذرات است، به کمک رابطه ۳-۴ بدست می‌آید.

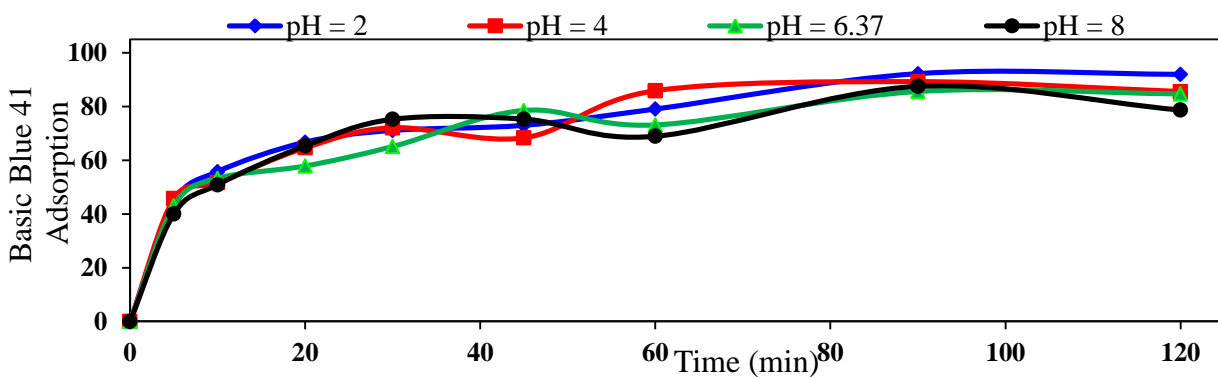
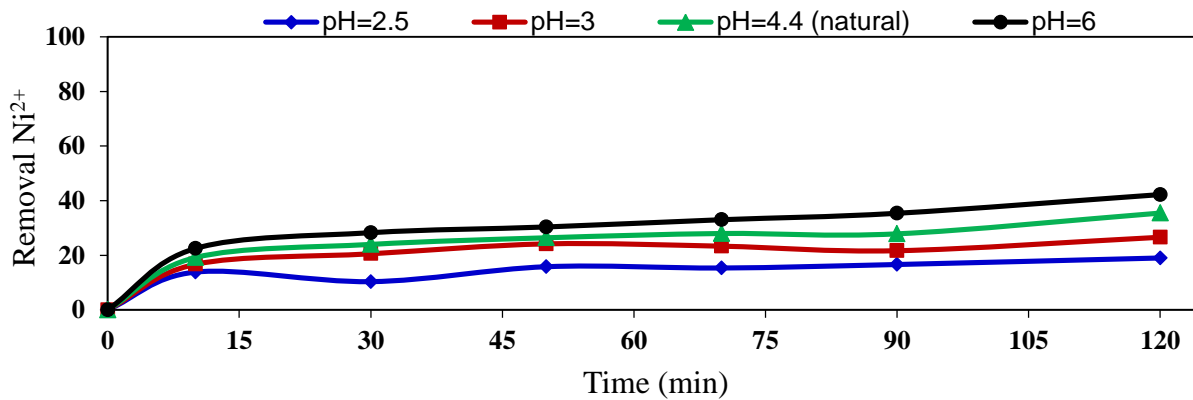
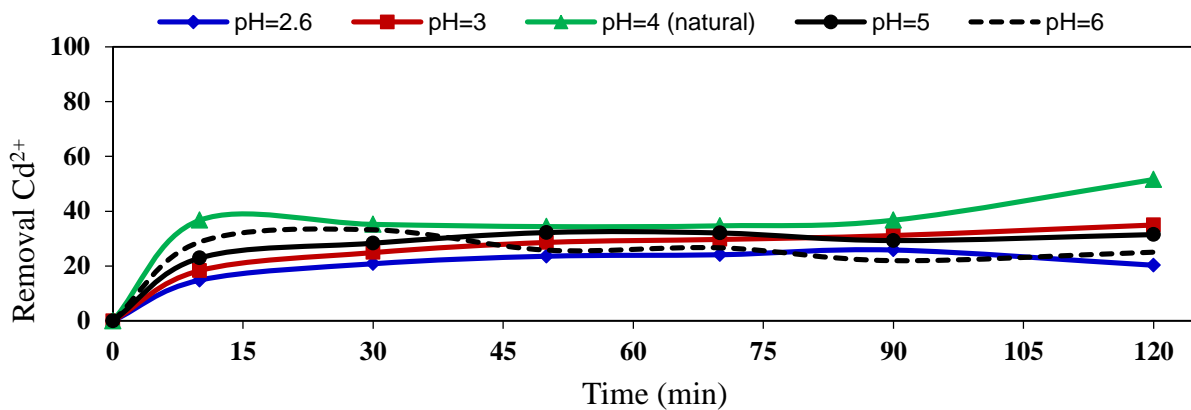
$$R \% = (C_0 - C_e) * 100 / C_0 \quad (۳-۴)$$

که در آن:

$C_0$ : غلظت اولیه بر حسب میلی‌گرم بر لیتر

$C_e$ : غلظت فلز یا رنگزا در لحظه  $t$  بر حسب میلی‌گرم بر لیتر

در مرحله اول برای آزمایش نانوجاذب دیاتومیت مغناطیسی، از ۲۵ ml محلول با غلظت ۵۰ ppm و مقادیر pH کمتر از ۶ برای یون‌های نیکل (II) و کادمیم (II) در دمای محیط (حدود ۲۲°C) استفاده شد. زیرا در مقادیر pH غیر از مقدار ذکر شده، ترسیب نمک شروع شده و نمک دیگر به صورت محلول نمی‌ماند. نتایج بهینه‌سازی پارامتر pH برای جذب یون‌های نیکل (II)، کادمیم (II) و آلاینده‌آلی بازیک آبی ۴۱ توسط نانوذرات دیاتومیت مغناطیسی شده، در شکل (۳-۷) آورده شده است.



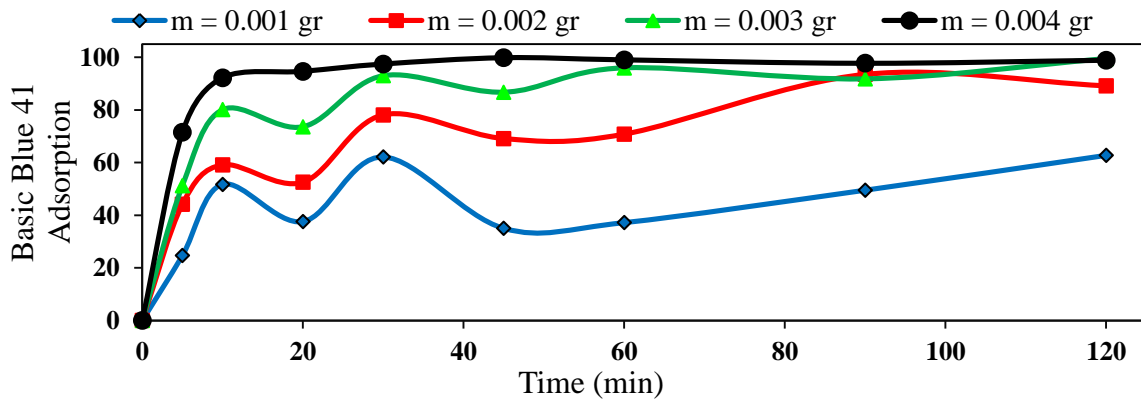
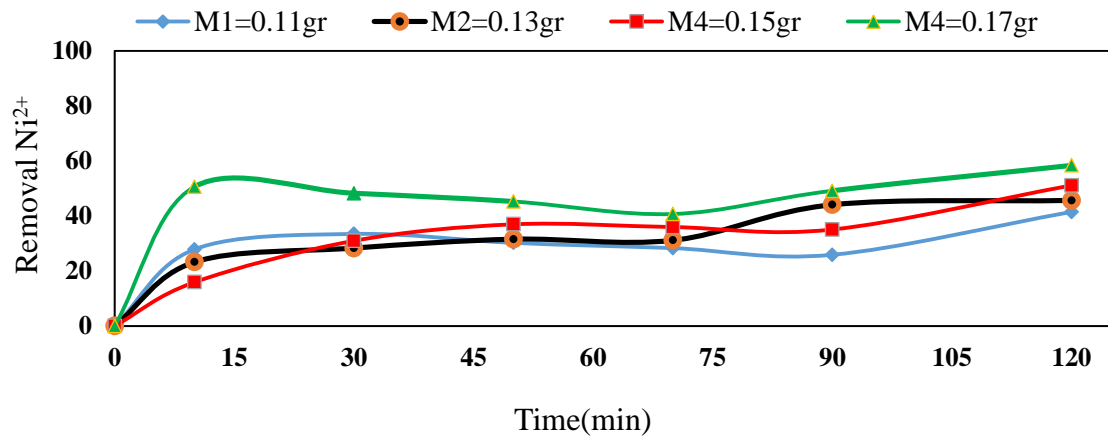
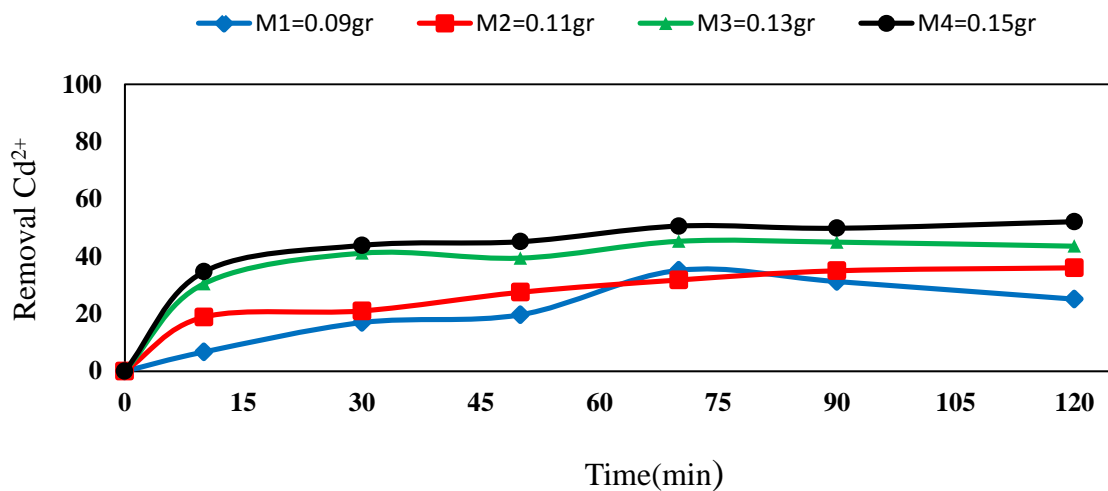
شکل (۳-۷): بهینه‌سازی پارامتر pH برای جذب یون‌های کادمیم (II)، نیکل (II) و آلاینده آلی بازیگ آبی ۴۱ در دمای محیط و غلظت ۲۵ppm توسط نانوذرات دیاتومیت مغناطیسی.

با توجه به شکل (۳-۷) برای جذب یون‌های کادمیم (II)، نیکل (II) و بازیک آبی ۴۱ توسط نانوذرات دیاتومیت مغناطیسی، مقدار بهینه پارامتر pH به ترتیب ۴ و ۶ و ۲ تعیین شد.

### ۳-۶-۳- بررسی مقدار جاذب

در این قسمت وابستگی میزان جذب فلزات سنگین و آلاینده آلی به مقادیر وزنی نانوجاذب دیاتومیت مغناطیسی، مورد بررسی قرار گرفته است. برای بررسی و بهینه‌سازی مقدار جذب، فلزات سنگین و آلاینده آلی با غلظت ۵۰ ppm در دمای ۲۵°C و دور همزن ۴۰۰ rpm و دور سانتریفیوژ ۴۰۰۰ rpm، در مقادیر pH بهینه شده، برای مقادیر ۰/۰۹-۰/۱۷ گرم برای دو فلز (بسته به نوع جاذب و نوع یون) و مقادیر ۰/۰۰۱ تا ۰/۰۰۴ گرم برای آلاینده آلی، از نانوجاذب دیاتومیت مغناطیسی، برای جذب یون‌های نیکل (II)، کادمیم (II) و بازیک آبی ۴۱ از فاز آبی مورد استفاده قرار گرفتند. بررسی تأثیر جرم جاذب در شکل ۳-۸ آورده شده است.





شکل (۳-۸): بررسی تأثیر پارامتر جرم نانوجاذب دیاتومیت مغناطیسی، برای حذف کادمیم (II)، نیکل (II) و بازیک آبی ۴۱.

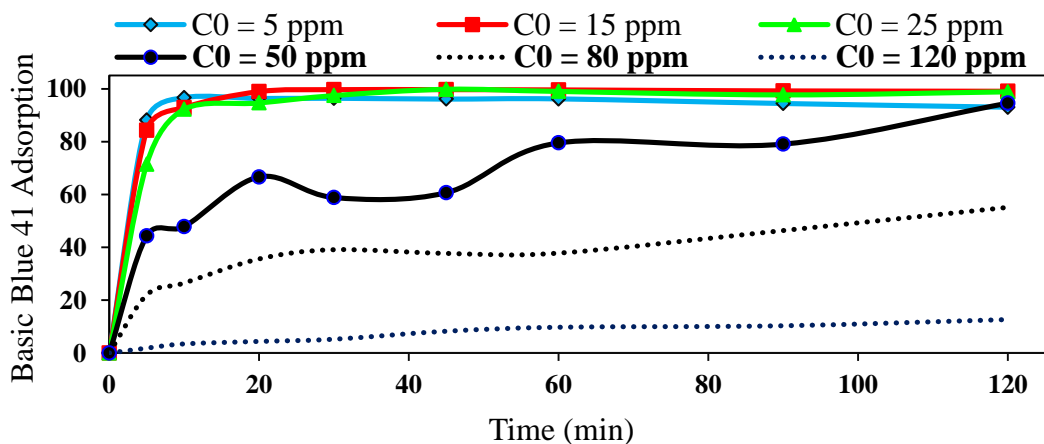
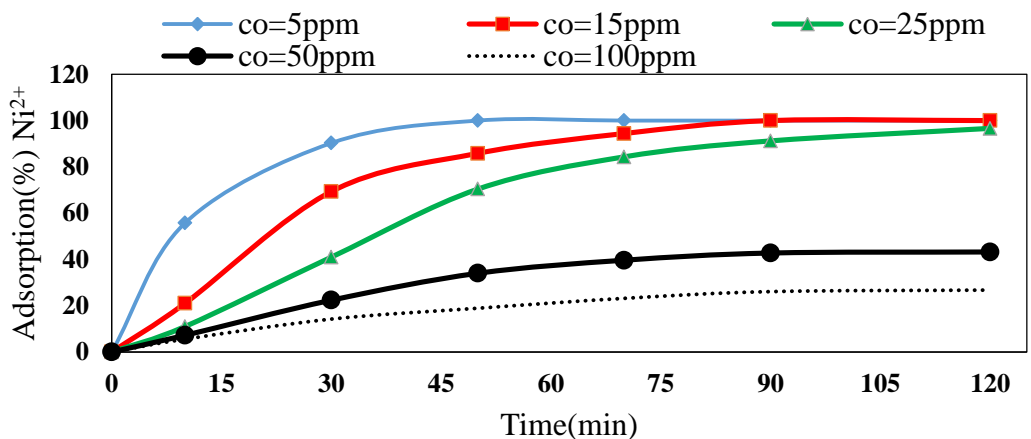
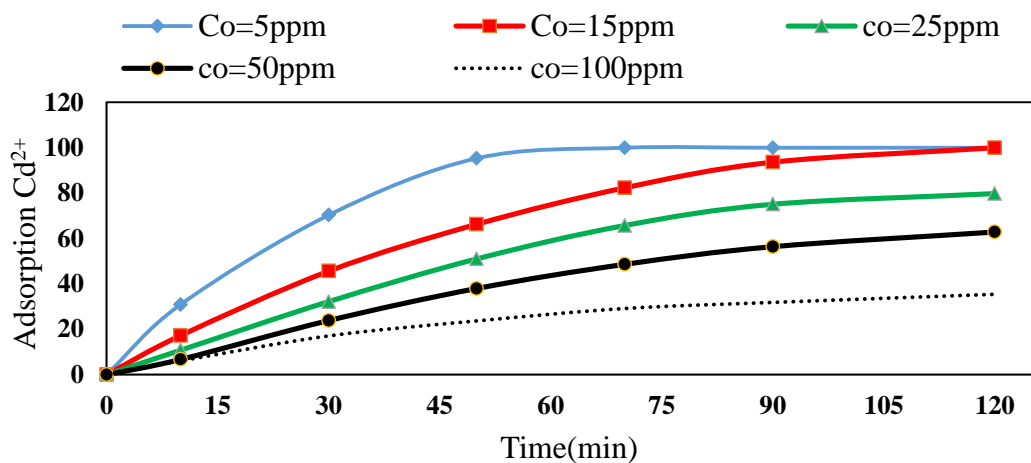
با توجه به شکل (۳-۸) با افزایش مقدار نانوجاذب دیاتومیت مغناطیسی، مقدار جذب یون‌های نیکل (II)، کادمیم (II) و بازیک آبی ۴۱ روند صعودی دارد. بنابراین برای بررسی تغییرات دیگر پارامترها روی فرآیند جذب از مقادیر جرم مشخص شده در جدول ۳-۵ استفاده می‌شود.

جدول (۳-۵): میزان جاذب (گرم) و جذب یون‌های محلول (درصد).

یون آلاینده	نانو دیاتومیت مغناطیسی (g) - میزان جذب (%)
Cd(II)	۵۲/۱۴ - ۰/۱۵
Ni(II)	۵۸/۳۵ - ۰/۱۷
BB-41	۹۸/۸۵ - ۰/۰۰۴

### ۳-۶-۴- بررسی غلظت یون‌های فلزی و بازیک آبی ۴۱

تأثیر تغییر غلظت‌های اولیه یون‌های نیکل (II)، کادمیم (II) و بازیک آبی ۴۱ همچنین زمان جذب بر روی فرآیند جذب سطحی توسط نانوجاذب دیاتومیت مغناطیسی، در غلظت‌های ppm ۵، ۱۵، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ برای دو فلز و ppm ۵، ۱۵، ۲۵، ۵۰، ۸۰ و ۱۲۰ برای بازیک آبی ۴۱، دمای ۲۵°C، دور همزن ۴۰۰ rpm، دور سانتریفیوژ ۴۰۰۰ rpm در مقادیر pH بهینه و جرم بهینه مورد بررسی قرار گرفته است، که نتایج در شکل (۳-۹) آورده شده است.

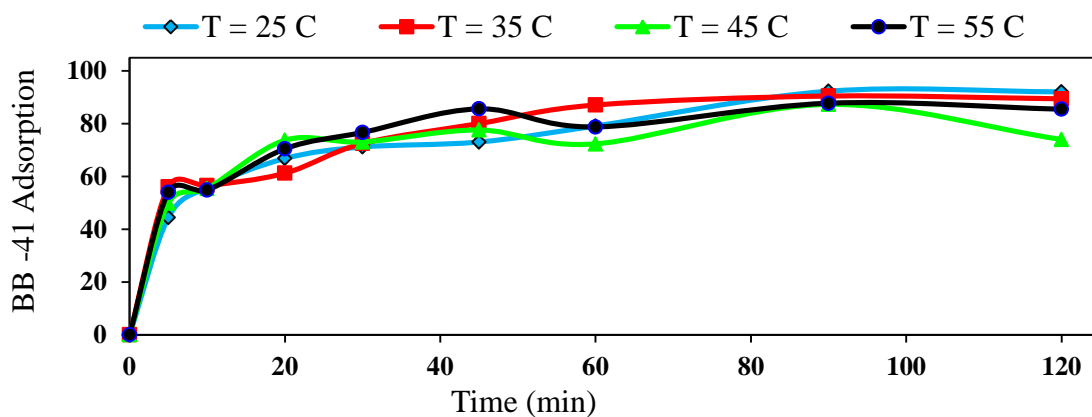
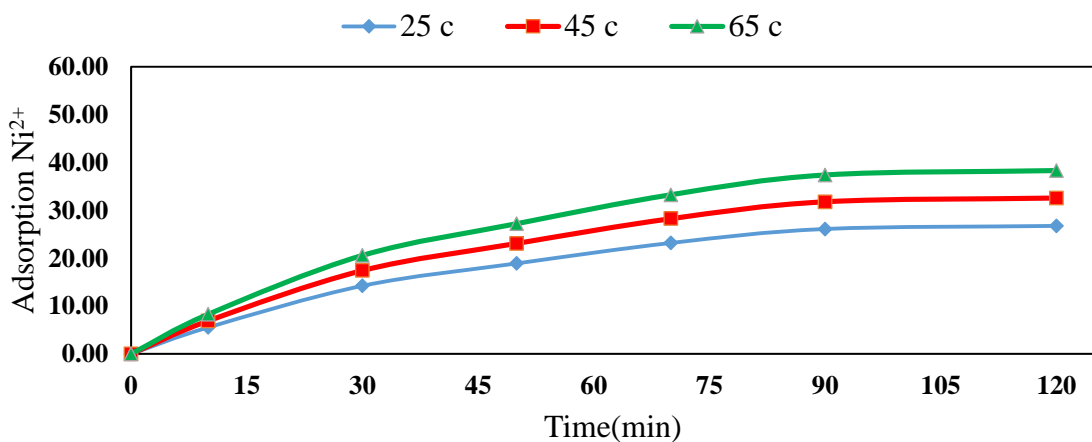
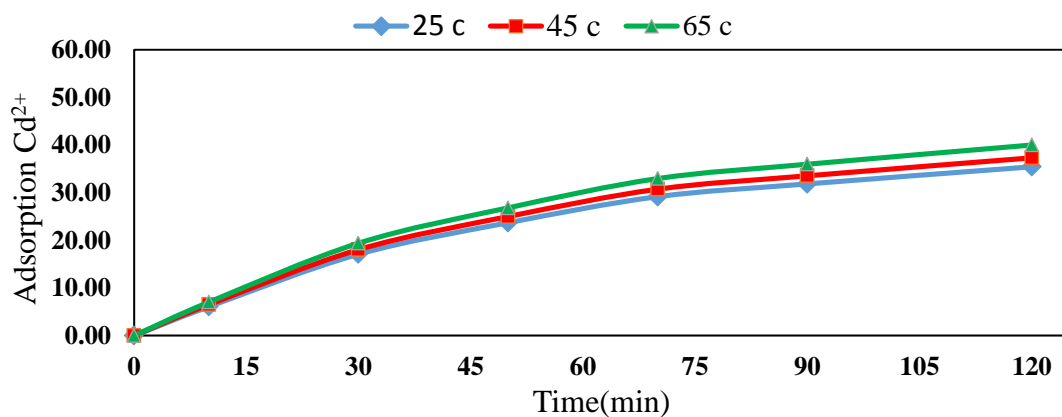


شکل (۳-۹): بررسی تغییر غلظت یون‌های فلزی، آلاینده آلی و زمان جذب بر فرآیند جذب سطحی یون‌های کادمیم (II)، نیکل (II) و بازیک آبی ۴۱ توسط نانوجاذب دیاتومیت مغناطیسی.

با توجه به شکل (۳-۹) تغییر غلظت‌های اولیه یون‌های نیکل (II)، کادمیم (II) و بازیک آبی ۴۱ در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه، pH بهینه، مقدار جاذب مشخص شده در جدول (۳-۵) بررسی شده است. شکل (۳-۹) تأیید می‌کند که با افزایش غلظت، میزان جذب یون‌ها کاهش می‌یابد. این مسئله با افزایش همزمان یا جداگانه هر دو عامل جرم جاذب و زمان جذب قابل افزایش است.

### ۳-۶-۵- بررسی اثر دما

تأثیر تغییر عامل دما بر فرآیند جذب سطحی یون‌های نیکل (II)، کادمیم (II) و بازیک آبی ۴۱ بر روی نانوجاذب دیاتومیت مغناطیسی در دماهای ۲۵، ۴۵ و ۶۵ درجه سانتی‌گراد برای دو فلز و ۲۵، ۳۵، ۴۵، ۵۵ درجه سانتی‌گراد برای بازیک آبی ۴۱، دور همزن ۴۰۰ rpm، دور سانتریفیوژ ۴۰۰۰ rpm، pH بهینه، جرم بهینه، غلظت بهینه و زمان ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۳-۱۰ ارائه داده شده است.



شکل (۳-۱۰): تأثیر تغییر دما در شرایط بهینه برای هر آلاینده، بر فرآیند جذب سطحی یون‌های، کادمیم (II)، نیکل (II) و بازیک آبی ۴۱ توسط نانو جاذب دیاتومیت مغناطیسی.

با توجه به شکل (۳-۱۰) می‌توان به وضوح دریافت که افزایش دما باعث افزایش میزان جذب سطحی یون‌های نیکل (II) و کادمیم (II) بر روی نانو جاذب دیاتومیت مغناطیسی می‌شود، ولی برای بازیگ آبی ۴۱ این افزایش دما تاثیر چندانی ندارد. این موضوع در بخش محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی با استفاده از بیان گرماگیری و گرمادهی واکنش جذب سطحی قابل توجیه است.

### ۳-۷-۱- ایزوترم و سینتیک جذب سطحی یون‌های نیکل (II)، کادمیم (II) و بازیگ آبی ۴۱ بر روی نانو جاذب

#### دیاتومیت مغناطیسی

در این بخش ابتدا ایزوترم و سپس سینتیک جذب یون‌های نیکل (II)، کادمیم (II) و بازیگ آبی ۴۱ بر روی نانو جاذب دیاتومیت مغناطیسی، مورد بررسی قرار گرفت.

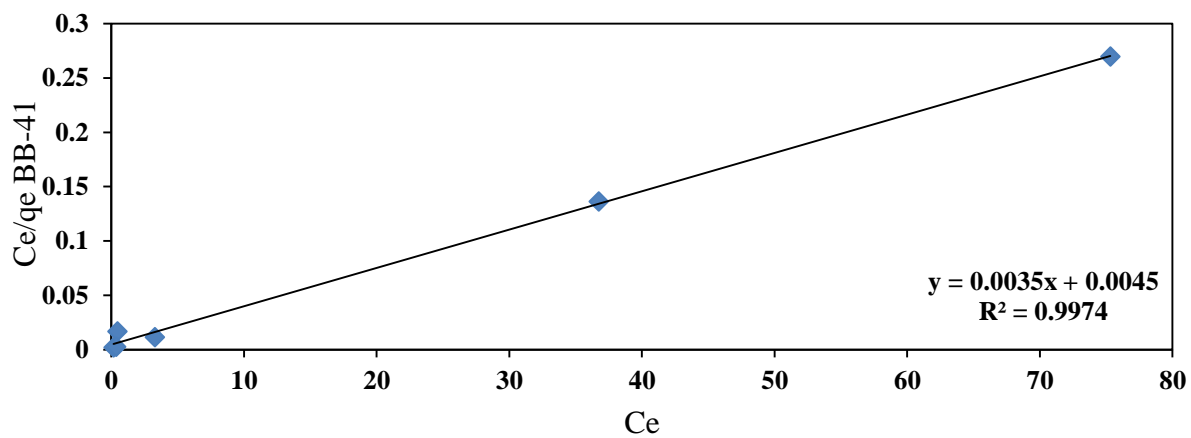
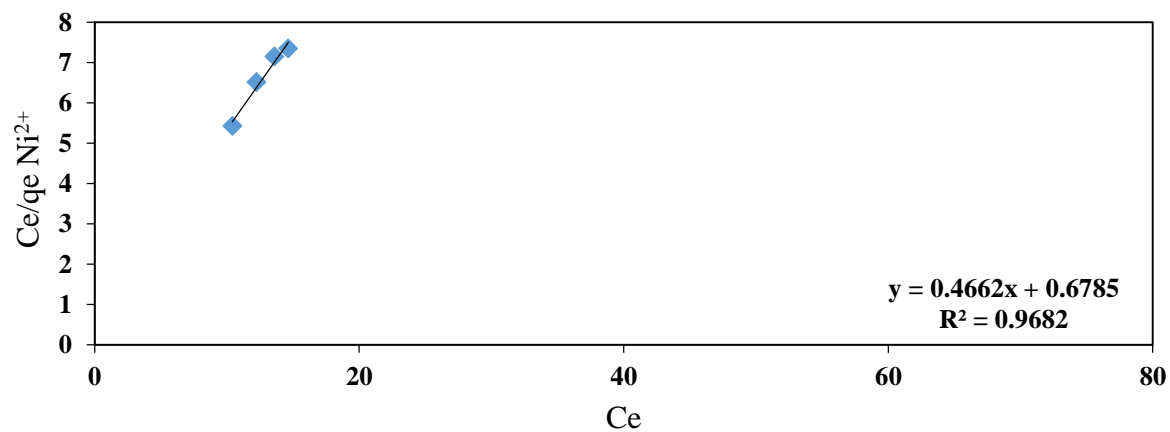
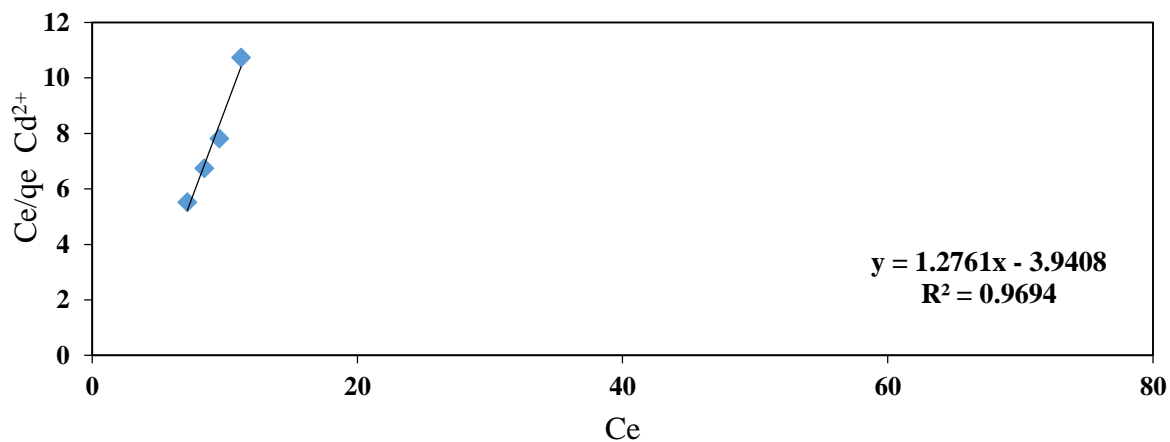
### ۳-۷-۱-۱- ایزوترم جذب سطحی

ایزوترم‌های جذب ارتباط بین غلظت جاذب و تجمع روی سطح جاذب را دمای ثابت بیان می‌کنند، و در این زمینه اطلاعات ارزشمندی در اختیار قرار می‌دهند (Wan et al., 2015). بنابراین در این بخش ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، دابینین-رادشکویچ و تمکین مورد بررسی قرار گرفته است. معادلات ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دابینین-رادشکویچ در جدول (۳-۶) آورده شده است.

جدول (۳-۶): مدل‌های ایزوترم، شکل خطی آنها و نحوه رسم نمودار آن.

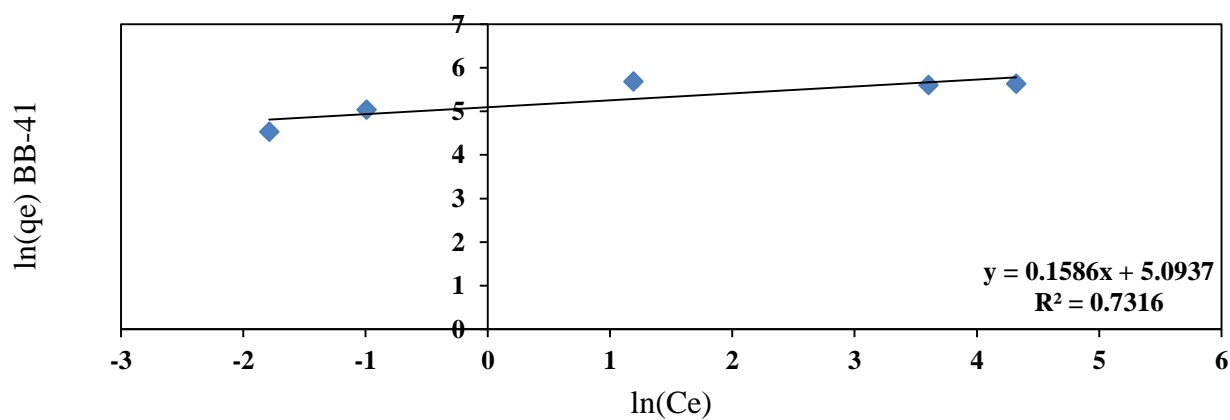
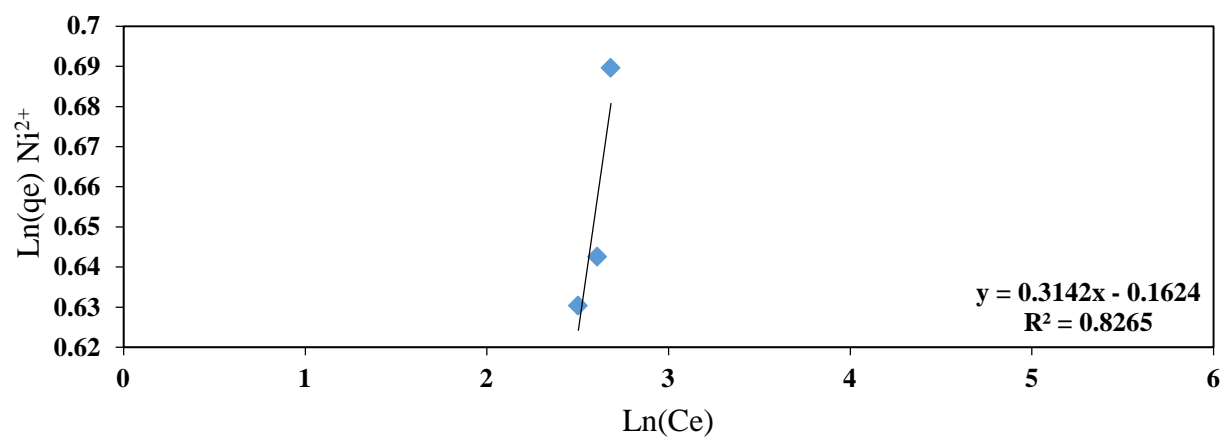
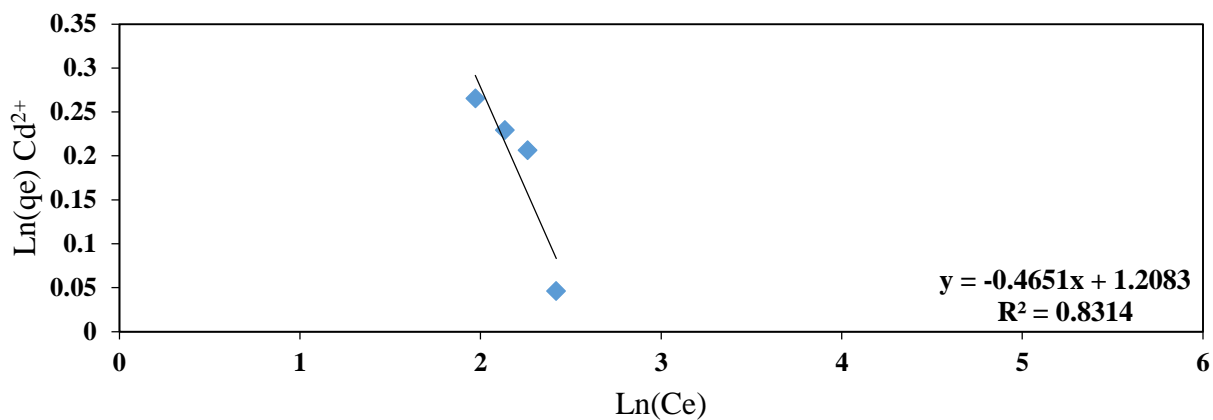
منبع	نمودار	شکل خطی	معادله	ایزوترم
(Ma et al., 2014)	$\frac{C_e}{q_e}$ VS. $C_e$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e$	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	لانگمویر
(Akhlaghian et al., 2013)	$\ln q_e$ VS. $\ln C_e$	$\ln(q_e) = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	فروندلیچ
(Ghaedi et al., 2014)	$q_e$ VS. $\ln C_e$	$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e$	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e)$	تمکین
(AnariAnaraki and.Nezamzadeh-2015)	$\ln q_e$ VS. $\ln Q_m$	$\ln q_e = \ln Q_m - k\varepsilon^2$	$q_e = Q_m \exp(-k\varepsilon^2)$	دابینین-رادشکوویچ

در جدول (۳-۵) در معادله ایزوترم لانگمویر  $q_m$  مربوط به سطح اشغال شده توسط یک لایه از جذب‌شونده و منعکس‌کننده بیشترین ظرفیت جذب است (mg/g)،  $C_e$  غلظت تعادلی محلول (mg/l)،  $K_L$  به طور مستقیم بیان‌کننده شدت جذب (l/mg) و  $q_e$  مقدار جذب شده در حالت تعادل است. در معادله ایزوترم فروندلیچ  $K_F$   $((\text{mg/g})(\text{l/mg})^{1/n})$  و  $n$  (بدون بعد) به ترتیب ظرفیت جذب و شدت جذب می‌باشد، که در فرآیند جذب تأثیرگذارند. در ایزوترم تمکین  $R$  ثابت گازها و برابر  $8.314 \text{ J/Mol.K}$  است،  $T$  دمای مطلق برحسب کلوین،  $b$  ثابت ایزوترم تمکین برحسب  $\text{J/Mol}$  و مربوط به گرمای فرآیند جذب است. در ایزوترم دابینین-رادشکوویچ  $K$  مربوط به ثابت انرژی جذب شده است  $(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$ ،  $q_m$  مربوط به بیشترین ظرفیت جذب است (mg/g)،  $q_e$  غلظت تعادلی محلول (mg/l) است. با توجه به داده‌های آزمایشگاهی و جدول (۳-۵) در شکل‌های ۳-۱۱ تا ۳-۱۴ به ترتیب ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دابینین-رادشکوویچ برای نانوجاذب دیاتومیت مغناطیسی و یون‌های نیکل (II)، کادمیم (II) و آلاینده آلی بازیکی آبی ۴۱ آورده شده است.

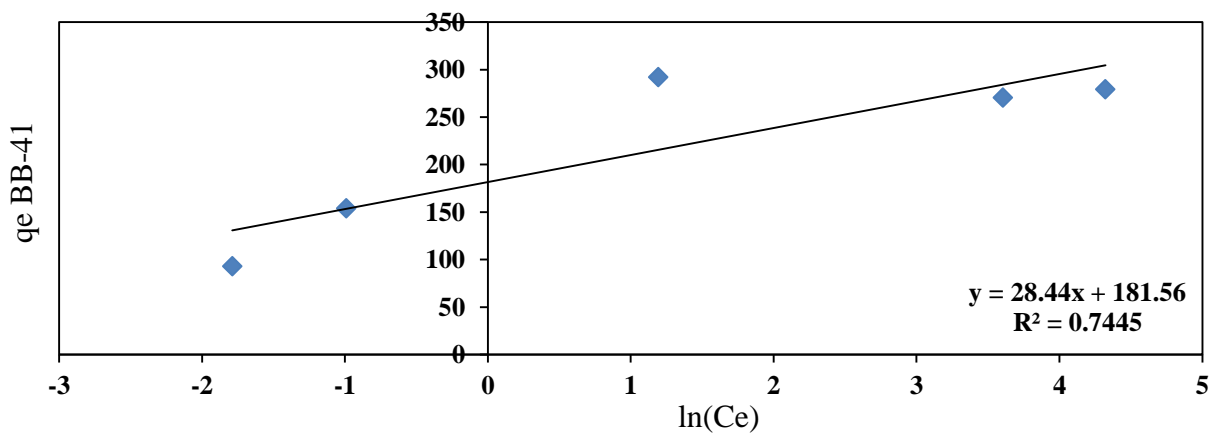
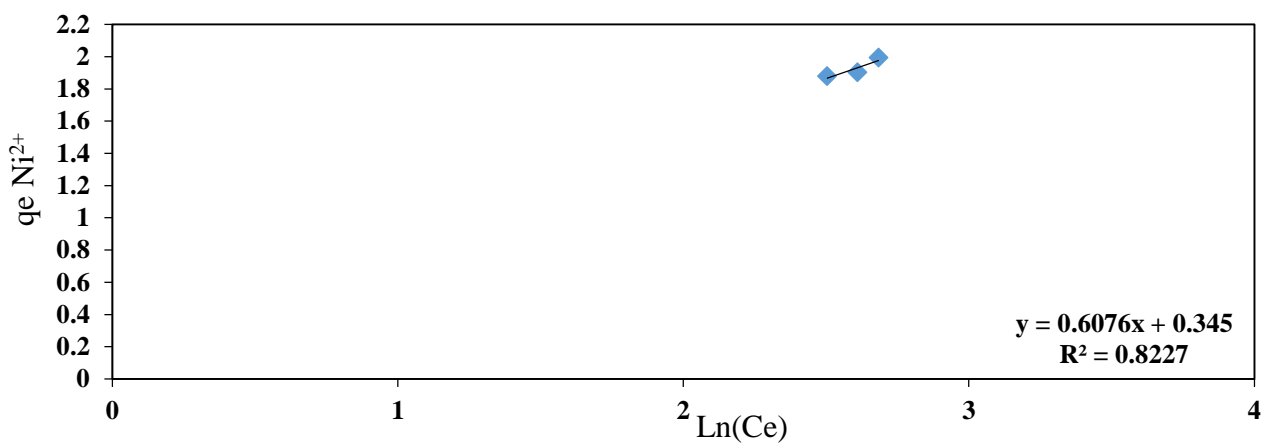
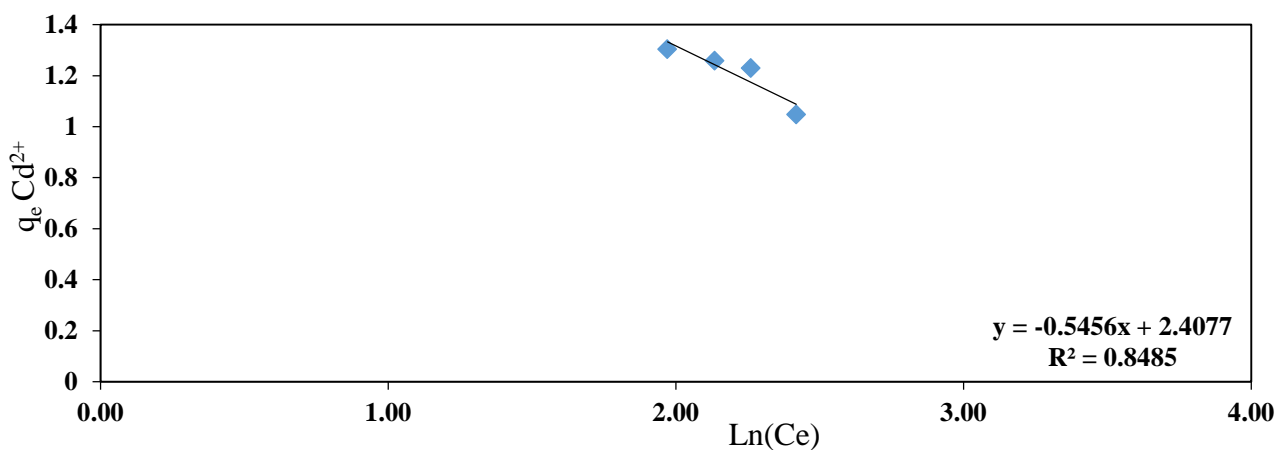


شکل (۳-۱۱): ایزوترم لانگمویر و برازش خطی آن برای جذب سطحی یون‌های کادمیم (II)، نیکل (II) و بازیک آبی ۴۱ توسط نانو جاذب دیاتومیت مغناطیسی.

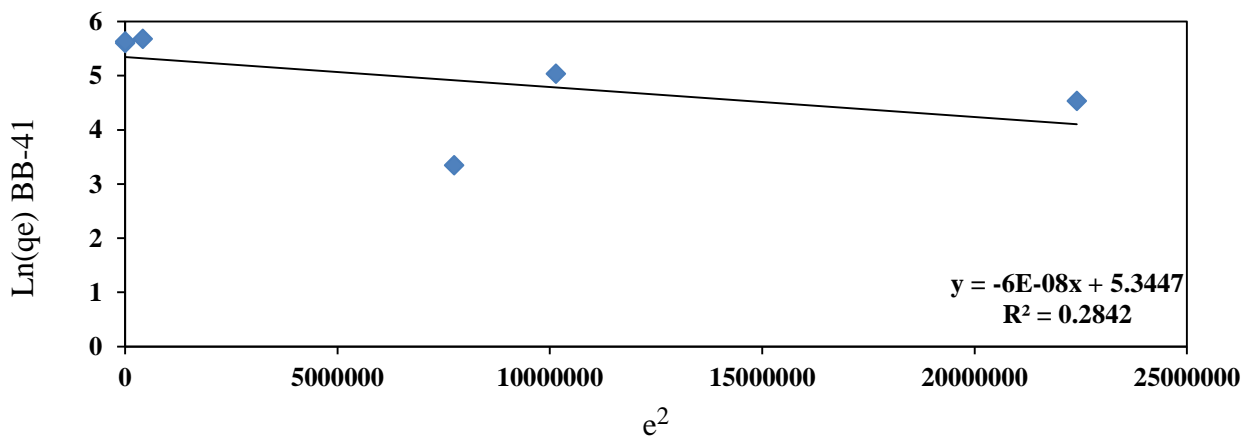
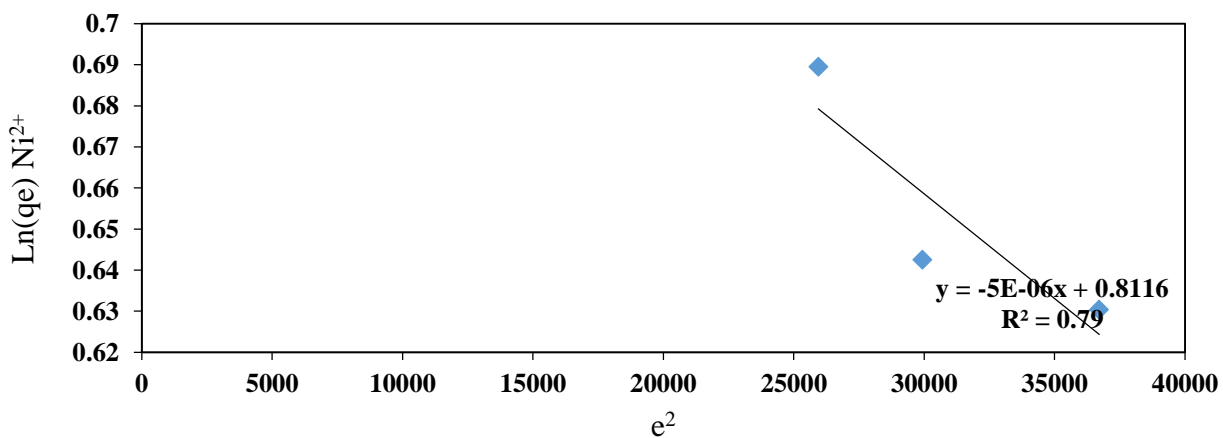
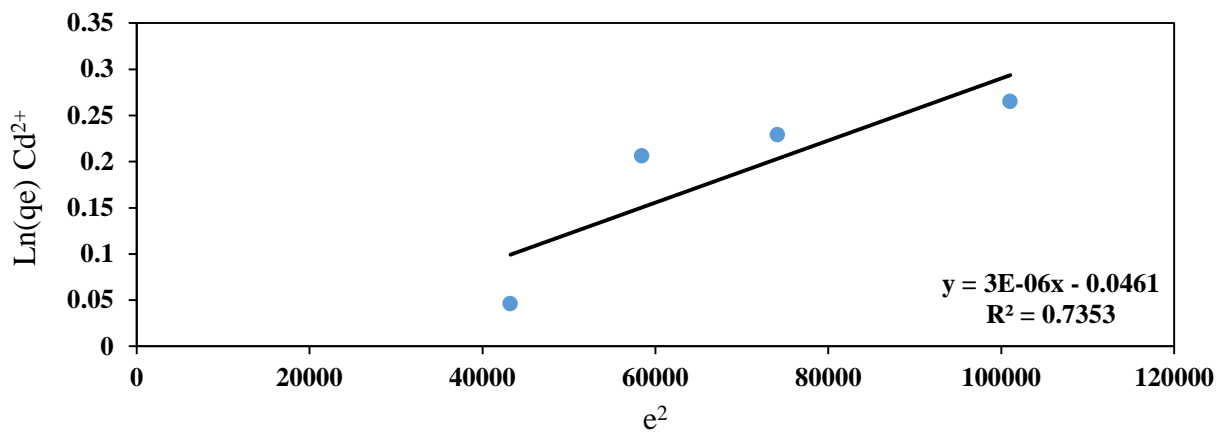




شکل (۳-۱۲): ایزوترم فروندلیچ و برازش خطی آن برای جذب سطحی یون‌های کادمیم(II)، نیکل(II) و بازیک آبی ۴۱ توسط نانوجاذب دیاتومیت مغناطیسی.



شکل (۳-۱۳): ایزوترم تمکین و برازش خطی آن برای جذب سطحی یون‌های کادمیوم (II)، نیکل (II) و بازیکی آبی ۴۱ توسط نانو جاذب دیاتومیت مغناطیسی.



شکل (۳-۱۴): ایزوترم دابینین-رادشکوئچ و برازش خطی آن برای جذب سطحی یون‌های کادمیم (II)، نیکل (II) و بازیگ آبی ۴۱ توسط نانو جاذب دیاتومیت مغناطیسی.

با توجه به شکل‌های ۱۱-۳ تا ۱۴-۳ برازش خطی ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین و دابنین-رادشکوچ و در نتیجه ضرایب و ثابت‌های ایزوترم بدست می‌آید، که در جدول (۷-۳) ارائه شده است.

جدول (۷-۳): معادله برازش خطی ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دابنین رادشکوچ و ضریب همبستگی برازش برای نانوذرات دیا تومیت مغناطیسی.

برازش خطی ایزوترم‌های جذب				یون آلاینده	جاذب
دابنین رادشکوچ	تمکین	فروندلیچ	لانگمویر		
$y = 3E-6x - 0.0461$ $R^2 = 0.7353$	$y = 43.15x - 81.91$ $R^2 = 0.874$	$y = -0.4651x + 1.2083$ $R^2 = 0.8314$	$y = 1.2761x - 3.9408$ $R^2 = 0.9694$	Cd(II)	نانوذرات دیا تومیت مغناطیسی
$y = 5E-06x + 0.8116$ $R^2 = 0.79$	$y = 0.6076x + 0.345$ $R^2 = 0.8227$	$y = 0.3142x - 0.1624$ $R^2 = 0.8265$	$y = 0.4662x + 0.6785$ $R^2 = 0.9682$	Ni(II)	
$y = -6E-08x + 5.344$ $R^2 = 0.2842$	$y = 28.44x + 181.56$ $R^2 = 0.7445$	$y = 0.1586x + 5.0937$ $R^2 = 0.7316$	$y = 0.0035x + 0.0045$ $R^2 = 0.9974$	BB41	

با توجه به جدول (۶-۳) ثابت می‌شود که فرآیند جذب سطحی یون‌های نیکل (II)، کادمیم (II) و بازیک آبی ۴۱ با نانوجاذب دیا تومیت مغناطیسی از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کنند، زیرا ایزوترم لانگمویر بیشترین همبستگی را با داده‌های آزمایشگاهی دارد. با توجه به شیب و عرض از مبدأ برازش‌های خطی جدول (۶-۳) ثابت‌های ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، دابنین-رادشکوچ و تمکین بدست می‌آید، که در جدول ۸-۳ آورده شده است.

جدول (۳-۸): ضرایب ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ، دابینین-رادشکوویچ و تمکین برای جذب سطحی یون‌های نیکل (II)، کادمیم (II) و آلاینده آلی بازیک آبی ۴۱ توسط نانو جاذب دیاتومیت مغناطیسی.

یون‌های فلزات و آلاینده آلی سنگین			ثابت ایزوترم	مدل ایزوترم	نانو ذرات دیاتومیت مغناطیسی
BB41	Cd(II)	Ni(II)			
۳۳۳/۳۳۳	۰/۷۸۴	۲/۱۶۴	$q_m$	لانگمویر	
۰/۷۵	۰/۳۲۴	۰/۶۸۷	$K_L$		
۰/۹۹۷	۰/۹۶۹	۰/۹۶۸	$R^2$		
۰/۰۰۶۱	۳/۳۴۷	۱/۱۷۶	$K_F$	فروندلیچ	
۰/۱۵۸	۰/۴۶۵	۰/۳۱۴	$1/n$		
۰/۷۳۱	۰/۸۳۱	۰/۸۲۶	$R^2$		
۲۰۸/۳۰۸	۱/۰۴۷	۲/۲۵۰	$X_m$	دابینین- رادشکوویچ	
۰/۰۰۰۰۰۰۰۶	۰/۰۰۰۰۰۰۰۳	۰/۰۰۰۰۰۰۰۵	$K$		
۲۸۸۶/۷۵۱	۴۲۸/۲۴۸	۳۱۶/۲۲۸	$E$		
۰/۲۸۴	۰/۷۳۵	۰/۷۹۰	$R^2$	تمکین	
۲۸/۴۴	۰/۵۴۵	۰/۶۰۷	$B$		
۱/۸۵۳	۸۲/۸۰۷	۱/۷۶۵	$K_t$		
۰/۷۴۴	۰/۸۴۸	۰/۸۲۲	$R^2$		

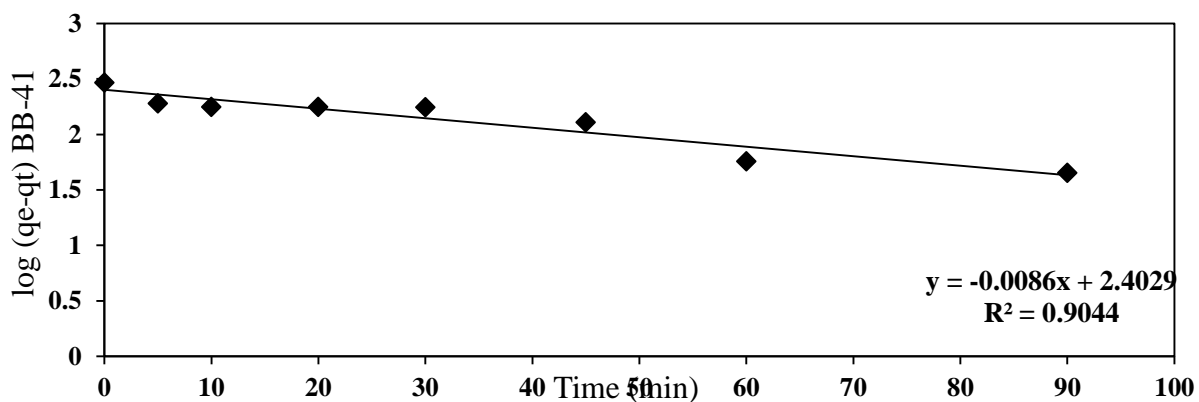
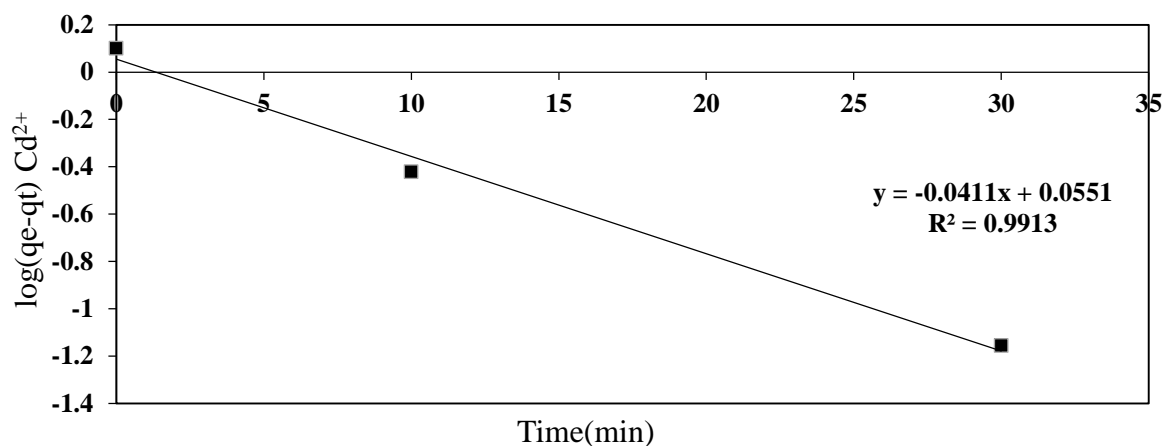
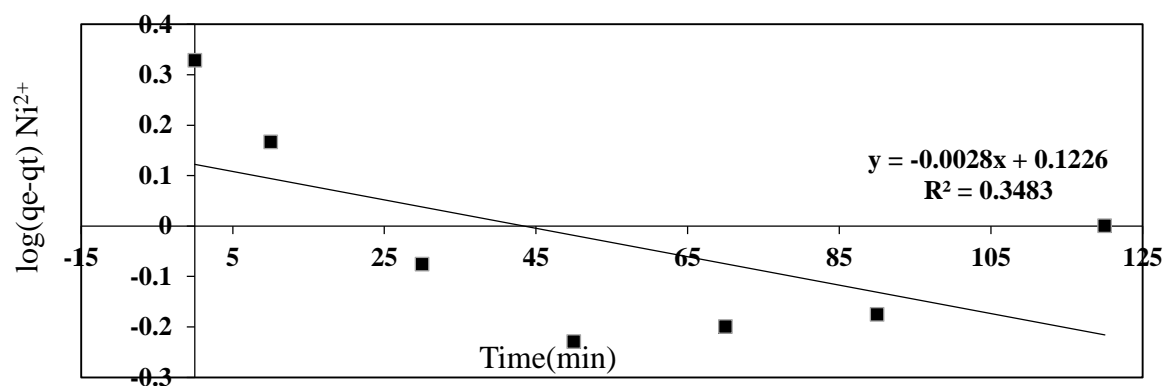
### ۳-۷-۲- سینتیک جذب سطحی

یکی از مهم‌ترین فاکتورها برای یک سیستم جذبی، پیش بینی سرعت جذب می‌باشد. سینتیک جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده‌ی جاذب بستگی دارد سازوکار و سرعت جذب سطحی فلزات سنگین و آلاینده آلی با استفاده از سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم و مدل نفوذ درون ذره‌ای مورد بررسی قرار گرفته است. معادلات سینتیکی و مدل نفوذ درون ذره‌ای در جدول (۳-۹) ارائه شده است.

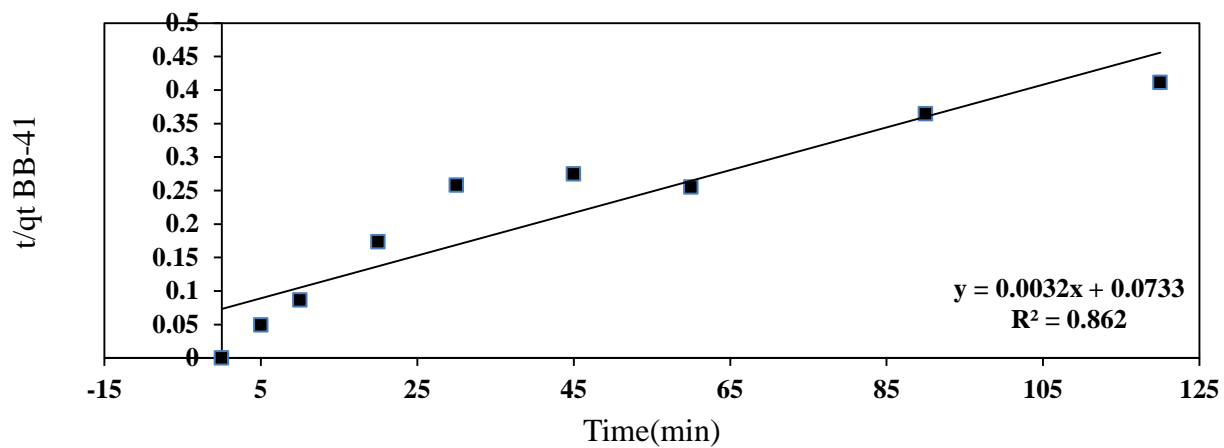
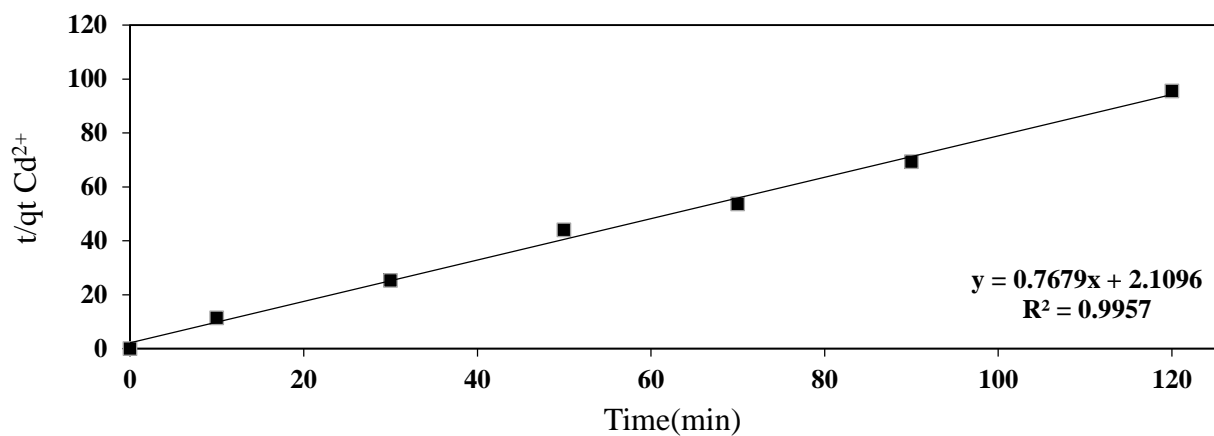
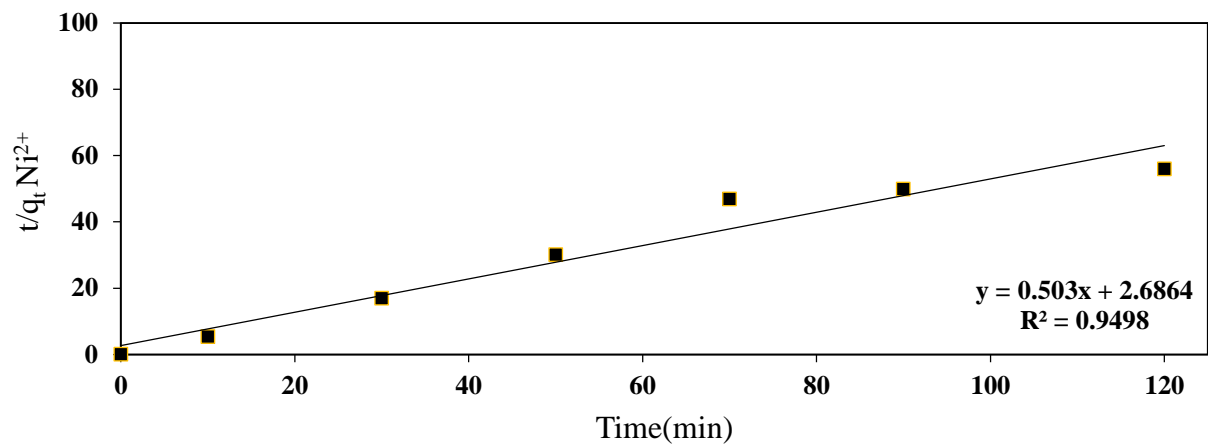
جدول (۹-۳): معادلات مدل‌های سینتیکی، شکل خطی آنها و نحوه رسم نمودارهای مربوطه.

منبع	نمودار	شکل خطی	معادله	مدل
(Singh et al, 2014)	$\ln(q_e - q_t) \text{ VS. } t$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	شبه مرتبه اول
(Huang et al, 2014)	$\frac{t}{q_t} \text{ VS. } t$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	شبه مرتبه دوم
(Gautam et al, 2015)	$q_t \text{ VS. } t^{(0.5)}$	$q_t = K_{int} t^{(0.5)}$	$q_t = K_{int} t^{(0.5)}$	نفوذ درون ذره‌ای

در جدول (۹-۳) ضرایب  $q_t$  و  $q_e$  به ترتیب مقادیر جذب شده یون‌های فلزی بر روی جاذب در زمان تعادل و زمان  $t$  بر حسب  $\text{mg/g}$ ،  $k_1$  و  $k_2$  به ترتیب ثابت‌های نسبی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به ترتیب بر حسب  $\text{min}^{-1}$  و  $\text{g/mg.min}$  و  $K_{int}$  نرخ نفوذ درون ذره‌ای در واحد جرم بر حسب جذر زمان در لیتر می‌باشد. با توجه به داده‌های آزمایشگاهی و جدول (۹-۳)، نتایج مربوط به سینتیک جذب شبه مرتبه اول، سینتیک جذب شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای برای نانوجاذب دیاتومیت مغناطیسی، برای نیکل (II)، کادمیم (II) و بازیکن آبی ۴۱ در شکل‌های ۳-۱۵ تا ۳-۱۷ آورده شده است.

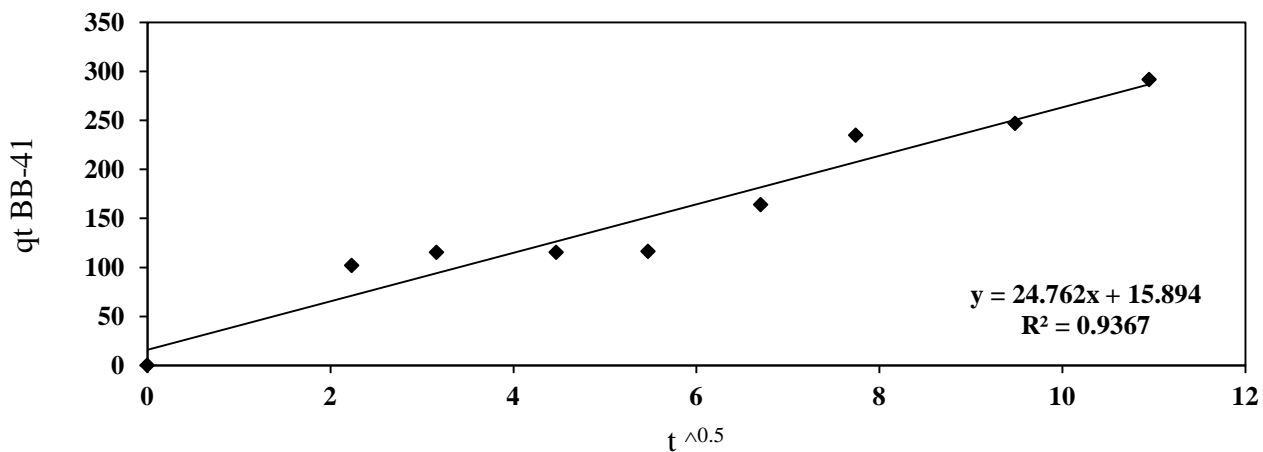
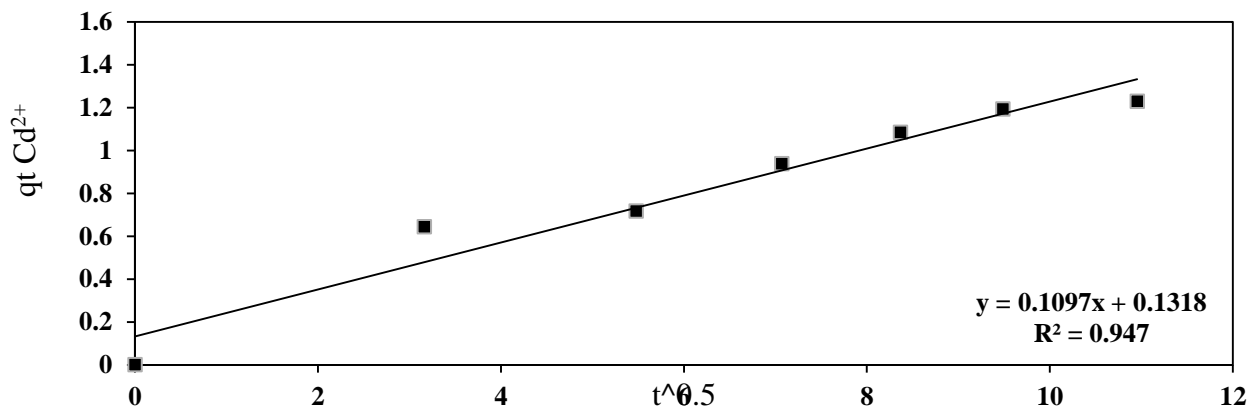
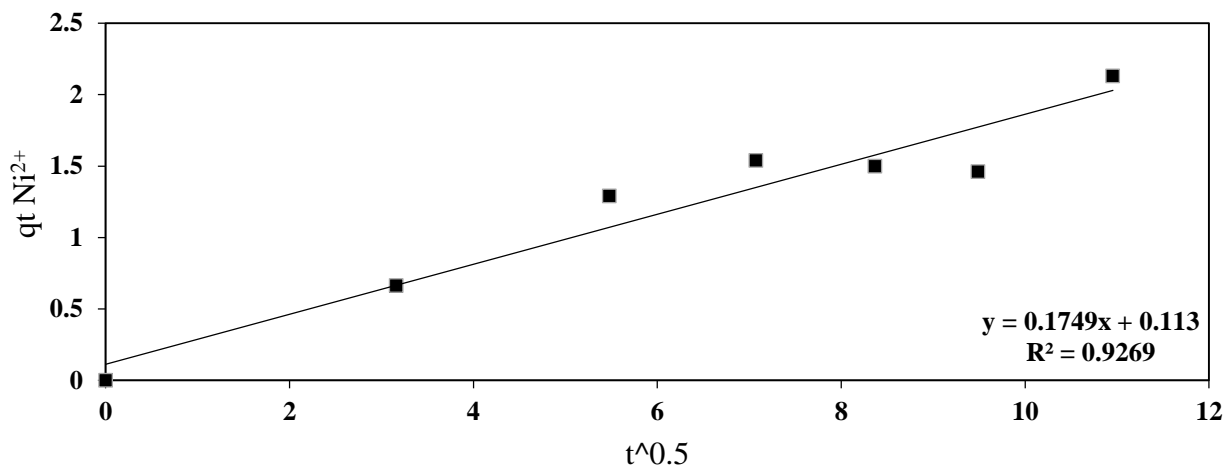


شکل (۳-۱۵): سینتیک شبه مرتبه اول و برازش خطی آن برای جذب سطحی یون‌های نیکل (II)، کادمیم (II) و بازیگ آبی ۴۱ توسط نانو جاذب دیاتومیت مغناطیسی.



شکل (۳-۱۶): سینتیک شبه مرتبه دوم و برازش خطی آن برای جذب سطحی یون‌های نیکل (II)، کادمیم (II) و بازیک آبی ۴۱ توسط نانوجاذب دیاتومیت مغناطیسی.





شکل (۳-۱۷): نفوذ درون ذره‌ای و برازش خطی آن برای جذب سطحی یون‌های نیکل (II)، کادمیم (II) و بازیک آبی ۴۱ توسط نانو جاذب دیاتومیت مغناطیسی.

با استفاده از برازش خطی داده‌های آزمایشگاهی نشان داده شده در شکل‌های ۳-۱۵ تا ۳-۱۷ و جدول (۳-۱۰) پارامترهای مربوط به سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم، نفوذ درون ذره‌ای و میزان جذب در حالت تعادل بدست می‌آید، که در جدول (۳-۱۱) ارائه شده است.

جدول (۳-۱۰): معادله برازش خطی سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم، نفوذ درون ذره‌ای.

برازش خطی سینتیک جذب			یون‌های فلزات سنگین و آلاینده آلی	جاذب
نفوذ درون ذره‌ای	شبه مرتبه دوم	شبه مرتبه اول		
$y = .1749x + .113$ $R^2 = 0.9269$	$y = .503x + 2.6864$ $R^2 = 0.9498$	$y = -.0028x + .1226$ $R^2 = 0.3483$	$Ni^{2+}$	نانوذرات دیاتومیت مغناطیسی
$y = .1097x + .1318$ $R^2 = 0.947$	$y = .7679x + 2.1096$ $R^2 = 0.9957$	$y = -.0411x + .0551$ $R^2 = 0.9913$	$Cd^{2+}$	
$y = 24.762x + 15.894$ $R^2 = 0.9367$	$y = .0032x + .0733$ $R^2 = 0.862$	$y = -.0086x + 2.4029$ $R^2 = 0.9044$	BB-41	

با توجه به جدول (۳-۱۰) ثابت می‌شود که فرآیند جذب سطحی یون‌های نیکل (II) و کادمیم (II) با نانو جاذب دیاتومیت مغناطیسی از سینتیک شبه مرتبه دوم و بازیگ آبی ۴۱ از سینتیک شبه مرتبه اول تبعیت می‌کنند، زیرا بیشترین همبستگی را با داده‌های آزمایشگاهی دارد.

با توجه به شیب و عرض از مبدأ برازش‌های خطی جدول (۳-۱۰) ثابت‌های سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای بدست می‌آید، که نتایج در جدول (۳-۱۱) آورده شده است.

جدول (۳-۱۱): ثابت‌های سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای.

یون‌های فلزات سنگین و بازیگ آب ۴۱			ثابت سینتیک	مدل سینتیک	جاذب
بازیگ آب ۴۱	کادمیم (II)	نیکل (II)			
0.018	0.094	0.004	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	شبه مرتبه اول	نانوذرات دیاتومیت مغناطیسی
252.348	2.53E-13	7.3E-10	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )		
0.904	0.991	0.348	$R^2$		
0.0012	0.278	0.0941	$K_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	شبه مرتبه دوم	
333.333	1.303	1.988	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )		
0.862	<b>0.995</b>	<b>0.949</b>	$R^2$		
23.21	0.109	0.174	$K_i$	نفوذ درون ذره‌ای	
27.6	0.947	0.926	$R^2$		
<b>0.94</b>	0.131	0.113	$q_e$ . exp.		

ضرایب همبستگی سینتیک جذب شبه مرتبه دوم مقادیر بیشتری را نشان می‌دهد. از طرف دیگر ضریب همبستگی بالا و تطابق مقدار  $q_e$  آزمایشگاهی و مقدار  $q_e$  محاسبه شده از برازش خطی نشان می‌دهد که فرآیند جذب از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. همچنین ممکن است در حین تبادل یا اشتراک‌گذاری الکترون بین جاذب و جذب شونده، عامل محدود کننده، فرآیند جذب شیمیایی باشد. تحقیقات گرو و همکاران در سال ۲۰۰۸، که برای حذف یون کرم (III) از زهاب ساختگی و با جاذب دیاتومیت خام انجام شده است، تا حدودی این موضوع را تأیید می‌کند (Guru et al., 2008)

### ۳-۸- پارامترهای ترمودینامیکی جذب

مقادیر جذب یون‌های نیکل (II) و کادمیم (II) و با استفاده از نانو جاذب دیاتومیت مغناطیسی در دماهای ۲۵، ۴۵ و ۶۵ درجه سانتی‌گراد به دست آمده تا به کمک رابطه وانت هوف<sup>۱</sup> رابطه (۵-۱) مقدار پارامترهای ترمودینامیکی را تعیین کرد (Gautam et al., 2015).

$$\log K_d = \frac{\Delta S^\circ}{2.303 R} - \frac{\Delta H^\circ}{2.303 RT} \quad (5-3)$$

که در آن:

$\Delta S^\circ$  برحسب KJ/mol K و  $\Delta H^\circ$  برحسب KJ/mol به ترتیب آنتروپی و آنتالپی، R ثابت جهانی گازها (۸/۳۱۴ J/Mol K) و T دمای مطلق برحسب  $\theta$  درجه کلون است.  $K_d$  ثابت تعادل و a درصد جذب آلاینده در زمان تعادل است. مقدار  $K_d$  از رابطه ۳-۶ به دست می‌آید:

$$K_d = \frac{a}{1-a} \quad (6-3)$$

مقادیر  $\Delta S^\circ$  و  $\Delta H^\circ$  به ترتیب با استفاده از شیب و عرض از مبدأ رگرسیون خطی  $\ln(K_d)$  در مقابل  $1/T$

به دست می‌آید. انرژی گیبس فرآیند جذب آلاینده‌های فلزی هم از رابطه ۳-۷ به دست می‌آید:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_d) \quad (7-3)$$

با توجه به روابط ۳-۵ تا ۳-۷ پارامترهای ترمودینامیکی  $\Delta S^\circ$ ،  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta G^\circ$  محاسبه شده و در جدول ۳-

۱۲ و ۳-۱۳ به ترتیب برای فلزات سنگین و بازیکی آبی ۴۱ ارائه شده است.

---

<sup>1</sup> Van't Hoff

جدول (۳-۱۲): پارامترهای ترمودینامیکی آنتالپی، آنترپی و انرژی آزاد گیبس برای جذب سطحی یون‌های نیکل (II) و کادمیم (II).

$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)				$\Delta S^\circ$ (KJ/mol K)	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	یون‌های فلزی
$338/15K^\circ$	$318/15K^\circ$	$298/15K^\circ$	$278/15K^\circ$			
-۲۰/۸۴۶	-۱۹/۵۱۵	-۱۸/۱۸۵	-۱۷/۱۸۵	۰/۰۶۶۶	۱/۶۴۶	نیکل (II)
-۲۷/۶۷۴	-۲۶/۰۱۲	-۲۴/۳۴۹	-۲۳/۳۴۹	۰/۰۸۳	۰/۴۴۰	کادمیم (II)

جدول (۳-۱۳): پارامترهای ترمودینامیکی آنتالپی، آنترپی و انرژی آزاد گیبس برای جذب سطحی آلاینده آلی بازیک آبی ۴۱.

$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)				$\Delta S^\circ$ (KJ/mol K)	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	یون آلاینده
$328/15K^\circ$	$318/15K^\circ$	$308/15K^\circ$	$298/15K^\circ$			
-۱۱۴/۵۲۶	-۱۱۳/۳۷۰	-۱۱۲/۲۱۴	-۱۱۱/۰۵۹	۰/۱۱۵	-۷۶/۶۲۱	بازیک آبی ۴۱

مقادیر منفی انرژی گیبس نشان می‌دهد که جذب یون‌های نیکل (II)، کادمیم (II) و بازیک آبی ۴۱ با استفاده از نانوجاذب دیاتومیت مغناطیسی، به صورت خود به خودی می‌باشد. تغییر مقادیر آنتالپی به صورت مثبت نشان می‌دهد که فرآیند جذب سطحی یون‌های نیکل (II) و کادمیم (II) با استفاده از نانو جاذب دیاتومیت مغناطیسی، یک واکنش گرماگیر و مقدار منفی آنتالپی نشان می‌دهد جذب سطحی بازیک آبی ۴۱ با استفاده از نانو جاذب دیاتومیت مغناطیسی یک واکنش گرماده است. به طوری که جذب یون‌های نیکل (II) و کادمیم (II) با افزایش دما افزایش می‌یابد و بلعکس برای بازیک آبی ۴۱ با کاهش دما مقدار جذب افزایش می‌یابد. جذب همه یون‌ها نیازمند یک فرآیند نفوذ است، پس افزایش دما برای یون‌های نیکل (II) و کادمیم (II) یک عامل مطلوب برای انتقال یون‌ها به درون ذرات نانوجاذب دیاتومیت مغناطیسی است اما برای بازیک آبی ۴۱ افزایش دما یک فرآیند نامطلوب محسوب می‌شود.

از آنجا که  $\Delta H > 0$  و  $\Delta S > 0$ ، لذا پارامترهای ترمودینامیکی آنتالپی و آنتروپی به ترتیب به صورت نامطلوب و مطلوب در فرآیند جذب سطحی یون‌های، نیکل(II) و کادمیم(II) عمل می‌کنند. برای بازیگ آبی ۴۱ از آنجا که  $\Delta H < 0$  و  $\Delta S > 0$ ، لذا پارامترهای ترمودینامیکی آنتالپی و آنتروپی به صورت مطلوب در فرآیند جذب سطحی یون بازیگ آبی ۴۱ عمل می‌کنند. پس می‌توان استنباط کرد که تغییرات مثبت آنتروپی در جهت افزایش جذب سطحی یون‌ها عمل می‌کند و تغییرات مثبت آنتالپی در جهت کاهش جذب سطحی یون‌ها عمل می‌کند. بنابراین فرآیند جذب به صورت واکنشی دوطرفه و خود به خودی است. همچنین در واکنش‌هایی که دو عامل آنتالپی و آنتروپی در جهت عکس هم عمل می‌کنند، دما عامل تأثیرگذار است، بنابراین در دماهای بالاتر آنتروپی عامل غالب و در دماهای پایین‌تر آنتالپی عامل غالب است (Uslu and Tanyol, 2006; Eser et al., 2012; Liu et al., 2013).

## نتیجه‌گیری، جمع بندی و پیشنهادها

در این بخش ابتدا نتایج حاصل از آنالیزها و آزمایش‌ها این تحقیق آورده شده و سپس در ادامه پیشنهاداتی ارائه شده است و سبب نزدیکتر شدن این پایان‌نامه به بخش صنعت شود.

#### ۴-۲- نتایج حاصل از مطالعات آزمایشگاهی بر روی جاذب

ساختار جاذب نانو دیاتومیت مغناطیسی از لحاظ فیزیکی و شیمیایی با استفاده از آنالیزهای SEM، TEM،

AFM، XRF، XRD و FT-IR مورد بررسی و تحلیل قرار گرفت که نتایج حاصل عبارتند از:

- با توجه به آنالیزهای SEM، TEM و AFM:

نانو ذرات دیاتومیت مغناطیسی دارای شکلی به صورت توده‌ای هستند.

نانو دیاتومیت مغناطیسی، بافتی دانه‌ای و گرانولار دارد

یکنواختی قابل قبولی در نانودیاتومیت مغناطیسی مشاهده می‌شود.

- با توجه به تجزیه XRF

کلر، سدیم، آهن و سیلیس بخش عمده‌ای از این جاذب را تشکیل می‌دهند که درصد بالای Na مربوط به

استفاده از NaOH برای افزایش pH محلول است و همچنین بالا رفتن درصد آهن و کلر مربوط به نمک‌های

آهن ( $FeCl_2$ ,  $FeCl_3$ ) اضافه شده برای مغناطیسی کردن این جاذب است

- با توجه به آنالیز FT-IR

تنها گروه عاملی این جاذب که آلاینده‌های محلول را جذب می‌کند، گروه عاملی هیدروکسیل ( $OH^-$ )

است.

- با توجه به تجزیه XRD



نتایج آنالیز نشان داد که یون‌های آهن بر روی نانو دیاتومیت تثبیت شده و نانو دیاتومیت مغناطیسی بدست آمده است و همچنین نشان داد که سیلیس سهم کمتری را در نانو دیاتومیت مغناطیسی نسبت به نانو دیاتومیت دارد.

#### ۳-۴- مطالعات آزمایشگاهی در سیستم ناپیوسته-زهاب مصنوعی

- در سیستم ناپیوسته تاثیر پارامترهای pH، مقدار جاذب (g)، غلظت محلول حاوی آلاینده (ppm)، زمان تماس (min) و دما (C°) در فرآیند جذب سطحی فلزات سنگین و آلاینده آلی مورد بررسی قرار گرفته و بهینه شدند.

- برای جذب سطحی یون‌های نیکل(II)، کادمیم(II) و بازیک آبی ۴۱ توسط نانو جاذب دیاتومیت مغناطیسی مقدار بهینه پارامتر pH به ترتیب ۶، ۴ و ۲ تعیین شد.

- با افزایش مقدار جاذب نانودیاتومیت مغناطیسی، مقدار جذب یون‌های نیکل(II)، کادمیم(II) و بازیک آبی ۴۱ روند صعودی دارد.

- با افزایش غلظت یون‌های نیکل(II)، کادمیم(II) و بازیک آبی ۴۱، میزان جذب یون‌ها کاهش می‌یابد.

- با افزایش دما میزان حذف یون‌های نیکل(II) و کادمیم(II) افزایش می‌یابد ولی این موضوع برای یون رنگزای بازیک آبی ۴۱ تاثیر چندانی ندارد.

- در ادامه فرآیند جذب به صورت تعادلی و سینتیکی بررسی شد. در حالت تعادلی نتایج نشان می‌دهد که فرآیند جذب سطحی یون‌های نیکل(II)، کادمیم(II) و بازیک آبی ۴۱ از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کنند زیرا بیشترین همبستگی را با داده‌های آزمایشگاهی دارد.

- در حالت سینتیکی نتایج نشان می‌دهد که فرآیند جذب سطحی یون‌های نیکل (II) و کادمیم (II) از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. همچنین یون رنگزای بازیک آبی ۴۱ از سینتیک شبه مرتبه اول تبعیت می‌کند.

- بر اساس مطالعات ترمودینامیکی مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس نشان می‌دهد که جذب یون‌های نیکل (II)، کادمیم (II) و رنگزای بازیک آبی ۴۱ توسط نانو جاذب دیاتومیت مغناطیسی به صورت خود به خودی می‌باشد.

- تغییر مقادیر آنتالپی به صورت مثبت نشان می‌دهد که فرآیند جذب سطحی یون‌های نیکل (II) و کادمیم (II) با استفاده از نانوجاذب دیاتومیت مغناطیسی از زهاب مصنوعی یک فرآیند گرماگیر و همچنین مقدار آنتالپی به صورت منفی نشان می‌دهد که جذب سطحی یون رنگزای بازیک آبی ۴۱ با استفاده از نانو جاذب دیاتومیت مغناطیسی از زهاب مصنوعی یک فرآیند گرما ده است. مقادیر مثبت و کوچک آنتروپی نشان دهنده تأثیر جزئی فصل مشترک تصادفی نانوجاذب/محلول در طول فرآیند جذب یون‌های نیکل (II) و کادمیم (II) است.

#### ۴-۴- پیشنهادها

با توجه به نیاز روزافزون جوامع به جاذب‌های طبیعی و اهمیت اقتصاد بین‌الملل در راهبرد این مهم و همچنین با توجه به نتایج مطلوب به‌دست آمده از تست‌های حاصل شده از این پروژه، دیاتومیت و مشتقات آن بعنوان یک جاذب طبیعی، ارزان قیمت و در دسترس توانایی قابل قبولی در جذب سطحی دارد و با در نظر گرفتن از بین بردن بارهای مالی سنگین از روی دوش صنایع و خودکفا نمودن کشور عزیزمان از واردات جاذب‌های دیگر، می‌توان از این جاذب در تصفیه زهاب حاوی فلزات سنگین و آلاینده آلی استفاده نمود که این امر موجب مانع خروج ارز از کشور و همچنین ارزش افزوده بسیار بالا می‌شود.

بنابراین موارد زیر از پیشنهادهای این پروژه می‌باشد:

- مقایسه میزان جذب با فلزات سنگین دیگر.
- مقایسه میزان جذب برای خانواده‌های متنوع رنگزاهای آلی موجود.
- بررسی میزان جذب آلاینده‌ها برای پساب‌های واقعی.
- بررسی امکان بازیابی فلزات سنگین جذب شده بر روی جاذب.
- بررسی امکان بازیابی جاذب و استفاده مجدد از آن.

## منابع

حجت آ، (۱۳۸۱)، پایان نامه ارشد: "آلودگی‌های زیست محیطی ناشی از باطله‌های معدنی و ارزیابی آنها با استفاده از روش‌های ژئوالکتریک" دانشکده معدن، نفت و ژئوفیزیک، دانشگاه شاهرود.

حیدر طائمه م، (۱۳۹۰)، پایان نامه ارشد: "حذف آلاینده‌های رنگی آلی و فلزی از پساب با استفاده از نانوپرلیت" دانشکده معدن، نفت و ژئوفیزیک، دانشگاه شاهرود.

خواجه نایینی ر، ۱۳۸۱ "نقش اقتصادی دیاتومیت در صنعت کشور" سمینار کارشناسی ارشد استخراج معدن، دانشگاه صنعتی شاهرود.

دولتی ارده‌جانی ف و شفایی تنکابنی ض و میرحبیبی ع و بدیعی خ، (۱۳۸۴) "بیوتکنولوژی، ژئوشیمی زیست محیطی و مدیریت پسابها" پژوهشکده صنایع رنگ ایران.

سیف‌پناهی ک، ۱۳۹۲، "مطالعات آزمایشگاهی و مدل سازی عددی حذف آلاینده‌های فلزی سنگین با استفاده از نانو ذرات دیاتومیت/پرلیت از زهاب اسیدی دمپ ۳۱ معدن مس سرچشمه" رساله دکتری، صفحه ۶ تا ۸

صابری م، ۱۳۸۴، "مطالعه امکان پذیری رنگبری پساب‌های صنعتی با استفاده از جاذب معدنی دیاتومیت" پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شاهرود، صفحات ۱۰۰ تا ۱۲۰.

کریمی تکانلو، فرزادکیا م، محوی ا، اسرافیلی ع، گلشن م، (۱۳۹۱)، "ارزیابی فرآیند جذب سطحی یون‌های کادمیوم از فاضلاب سینتیک با نانو ذرات آهن مغناطیسی سنتز شده" مجله سلامت و محیط، فصل‌نامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران، دوره هفتم شماره دوم: صفحات ۱۷۱ تا ۱۸۴.

ناطقى ر، بنيادى نژاد غ، امين م، اسدى ع، ۱۳۸۹ "كاربرد نانو ذرات اكسيد نيكل به عنوان يك جاذب كارآمد براى حذف رنگ از پساب‌هاى سينتتيك" مجله تحقيقات نظام سلامت، سال ششم.

Abdel-Halim E. S., and Al-Deyab S. S. (2011) "Removal of heavy metals from their aqueous solutions through adsorption onto natural polymers" **Carbohydrate Polymers**. Vol, 84. pp. 454–458.

Akhlaghian F., Ghadermazi M., Chenarani B. (2013) "Removal of phenolic compounds by adsorption on nano structured aluminosilicates" **Journal of Environmental Chemical Engineering**. Article in Press. pp. e1-e7.

Al-Ghouti M. A., Li J., Salamh Y., Al-Laqtah N., Walker G., Ahmad M. N. M. (2010) "Adsorption mechanisms of removing heavy metals and dyes from aqueous solution using date pits solid adsorbent" **Journal of Hazardous Materials**. Vol, 176. pp. 510–520.

Anari-Anaraki M., Nezamzadeh-Ejehieh A. (2015) "by hexadecyltrimethyl ammonium cationic surfactant and dithizone for removal of Pb(II) from aqueous solution." **Journal of Colloid and Interface Science**. Vol, 440. pp. 272–281.

Aos Santos AB., Cervantes FJ., van Lier JB. (2007) "Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology" **Bioresour Technol**. Vol, 98. pp. 2369-85.

Argun M. E., Dursun S., Ozdemir C., Karatas M. (2007) "Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics", *Journal of Hazardous Materials*. Vol, 141. pp. 77–85.

Arunarania A., Chandran P., Ranganathan B.V., Vasanthi N.S., Sudheer Khan S. (2013) "Bioremoval of Basic Violet 3 and Acid Blue 93 by *Pseudomonas putida* and its adsorption isotherms and kinetics" **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. Vol, 102. pp. 379-384.

Badrudodoza A. Z. M., Tay A. S. H., Tan P. Y., Hidajat K. Uddin M. S. (2011) "Carboxymethyl- $\beta$ -cyclodextrin conjugated magnetic nanoparticles as nano-adsorbents for removal of copper ions: Synthesis and adsorption studies" **Journal of Hazardous Materials**. Vol, 185. pp. 1177–1186.

Bazrafshan E., Kord Mostafapour F., Faridi H., Mahvi A., Sargazi Sh SA. (2013) "Removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) from aqueous environments using single-walled carbon nanotubes" **Health Scope**. Vol, 2. pp. 39-46.

Bechtold T., Burtscher E., Hung Y. (2004) "Treatment of textile wastes. In: Wang L, Hung Y, editors. Handbook of industrial and hazardous wastes treatment." **3rd ed. New York:**

**Marcel Dekker.**

- Chen M., Soulsby C., Younger P.L. (1999) "Modelling the evolution of mine water pollution at polkemmet Colliery, Almond catchment, Scotland Quarterly" **J.of. Engineering Geology**.Vol, 32(4). pp. 351-362.
- Chen Y. H., Li F. A. (2010) "Kinetic study on removal of copper (II) using goethite and hematite nano-photocatalysts" **Journal of Colloid and Interface Science**. Vol, 347. pp. 277–281.
- Das N., Jana R. K. (2006) "Adsorption of some bivalent heavy metal ions from aqueous solutions by manganese nodule leached residues" **Journal of Colloid and Interface Science**. Vol. 293. pp. 253–262.
- de Namora Angela F. D., El Gamouzb A., Frangiea S., Martineza V., Valiente L., Webb O A. (2012) "Turning the volume down on heavy metals using tuned diatomite. A review of diatomite and modified diatomite for the extraction of heavy metals from water" **Journal of Hazardous Materials**.Vol, 241– 242. Pp. 14– 31.
- Demirbas A. (2008) "Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review" **Journal of Hazardous Materials**. Vol, 157. pp. 220–229.
- Djafarzadeh N., Daneshvar N. (2006) "Treatment of textile wastewater containing basic dyes by Electrocoagulation process." **J. of water and wastewater**. Vol, N2. pp. 46-51.
- Doulati Ardejani F., Baafi E., Seifpanahi K., Singh R.N., Shokri B. J. (2011) "Application of Computational Fluid Dynamics (CFD) for Simulation of Acid Mine Drainage Generation and Subsequent Pollutants Transportation through Groundwater Flow Systems and Rivers, ALTECH Publisher" **Chapter Book, No. 5**. pp. 123-160.
- Emami f., Tehrani-Bagha A. R., Gharanji K. (2010) "Influence of Operational Parameters on the Decolorization of an Azo Reactive Dye (C.I. Reactive Red 120) by Fenton Process." **J.Color Sci. Tech**. Vol, 8. pp. 105-114.
- Eser A., Nüket Tirtom V., Aydemir T., Becerik 36- S., Dinçer A. (2013) "Removal of nickel (II) ions by histidine modified chitosan beads" **Chemical Engineering Journal**. Vol, 210. pp. 590-96.
- Gautam R.K., Gautam P.K., Banerjee S., Soni S., K. Singh S., Chandra Chattopadhyaya M. (2015) "Removal of Ni(II) by magnetic nanoparticles" **Journal of Molecular Liquids**. Vol, 204. pp. 60–69
- Gautam R.K., Mudhoo A., Lofrano G., Chattopadhyaya M.C., (2014) "Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration" **J Environ Chem Eng**. Vol, 2. pp. 239–259.

- Ghaedi M., Ansari A., Habibi M.H., Asghari A.R. (2014) "Removal of malachite green from aqueous solution by zinc oxide nanoparticle loaded on activated carbon: Kinetics and isotherm study" **J.Eng. Chem.** Vol, 20. pp. 17-28.
- Ghosh S., Mujumdar P.P. (2006) "Risk minimization in water quality control problems of a river system" **Advances in Water Resources.** Vol, 29. pp. 458-470.
- Guru M., Venedik D., Murathan A. (2008) "Removal of trivalent chromium from water using low-cost natural diatomite" **Journal of Hazardous Materials.** Vol, 160. pp. 318-323.
- Hardiljeet K. Boparai., Meera JosepH., Denis M. O'Carroll. (2011) "Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles" **Journal of Hazardous Materials** Vol,186. pp. 458-465.
- Hu J., Chen G., ASCE L. I. M. C. M. (2006) "Selective Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater Using Maghemite Nanoparticle: Performance and Mechanisms" **Journal of Environmental Engineering.** Vol, 132. No. 7. pp. 1-7.
- Hu J., Chen G., Lo I. M. C. (2005) "Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater Using Maghemite Nanoparticle" **Water Resource.** Vol, 39. pp. 4528-4536.
- Huang W.Y., Li D., Liu Z.Q., Tao Q., Zhu Y., Yang J. Zhang Y.M. (2014) "Kinetics, isotherm, thermodynamic, and adsorption mechanism studies of La(OH)<sub>3</sub>-modified exfoliated vermiculites as highly efficient" **Chemical Engineering Journal.** Vol, 236. pp. 191-201.
- Ijagbemi Ch. O., Baek M., H. and Kim D. S. (2009) "Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions" **Journal of Hazardous Materials.** Vol, 166. pp. 538-546.
- Irani M., Amjadib M., Mousaviana M. A. (2011) "Comparative study of lead sorption onto natural perlite, dolomite and diatomite" **Chemical Engineering Journal.** Vol, 178. pp. 317-323.
- Jiang G.B., Shi J.B., Feng, X.B., 2006 "Mercury pollution in China" **Environ. Sci. Technol.** Vol, 40 (12). Pp. 3672e3678.
- Jin X., Yu C., Li Y., Qi Y., Yang L., Zhao G., Hu H. (2011) "Preparation of novel nano-adsorbent based on organic-inorganic hybrid and their adsorption for heavy metals and organic pollutants presented in water environment" **Journal of Hazardous Materials.** Vol, 186. pp. 1672-1680.
- Karimi Z., Mohammadifar Y., Shokrollahi H., Khameneh Sh., Yousefi Gh., Karimi L., 2014 "Kumar Gautam R., Kumar Gautam P., Banerjee S., Soni SH., K. Singh S., Chandra Chattopadhyaya M. (2015) "Removal of Ni(II) by magnetic nanoparticles." **Journal of Molecular Liquids.** Vol, 204. pp.60-69.

- Liu C., Zachara J., Qafoku N., Wang Z. (2008) "Scale-dependent desorption of uranium from contaminated subsurface sediments" **Water Resource Research**. Vol, 44. W08413. 13 pages.
- Liu Y., Chen M., Yongmei H. (2013) "Study on the adsorption of Cu(II) by EDTA functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles." **Chemical Engineering Journal**. Vol, 218. pp. 46-54.
- Ma W., Zong P., Cheng Z., Wang B., Sun Q. (2014) "Adsorption and bio-sorption of nickel ions and reuse for 2-chlorophenol catalytic ozonation oxidation degradation from water" **Journal of Hazardous Materials**. Vol, 266. pp. 19-25.
- Magnetic and structural properties of nanosized Dy-doped cobalt ferrite synthesised by coprecipitation" **J. Magn. Mater.** Vol, 361. pp. 150 – 156.
- Mahmoodi N M. (2015) "Surface modification of magnetic nanoparticle and dye removal from ternary systems" **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. JIEC-2377. No. of Pages 9.
- Mahmoud M.E., Abdelwahab M.S., Fathallah E.M., 2013 "Design of novel nano-sorbents based on nano-magnetic iron oxide-bound-nano-silicon oxide immobilized-triethylenetetramine for implementation in water treatment of heavy metal" **Chem. Eng. J**. Vol, 223. pp. 318 – 327.
- Maleki A., Eslami A. (2011) "Isotherm and kinetics of arsenic (V) adsorption from aqueous solution using modified wheat straw" **Iranian Journal of Health and Environment**. Vol, 3(4). pp. 439-50 (in Persian).
- Ngomsik A. F., Bee A., Draye M., Cote G., Cabuil V., Chim C. R. (2005) "Magnetic nano and micro particles for metal removal and environmental applications" **Ompres. Rendus. Chimie**. Vol, 8. No. 6-7. pp. 963–997.
- Nouren Sh, Nawaz Bhatti H. (2015) "Mechanistic study of degradation of basic violet 3 by Citrus limon peroxidase and pH toxicity assessment of its degradation products" **Biochemical Engineering Journal**. Vol, 95. pp. 9-19.
- Rahmani A., Zavvar Mousavi H., Fazli M. (2010) "Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals" **Desalination**. Vol, 253(1-3). pp. 94–100.
- Rajic N., Stojakovic D., Jovanovic M., Logar N. Z., Mazaj M., Kaucic V. (2010) "Removal of nickel(II) ions from aqueous solutions using the natural clinoptilolite and preparation of nano-NiO on the exhausted clinoptilolite" **Applied Surface Science**. Vol, 257. pp. 1524–1532.
- Rashad A.M. (2014) "A comprehensive overview about the effect of nano SiO<sub>2</sub> on some properties



- of traditional cementitious materials alkali- activated fly ash” *Construc:build.Mat.* Vol, 52. pp 437.
- Razmkhah H., Abrishamchi A., Torkian A. (2010) “Evaluation of spatial and temporal variation in water quality by pattern recognition techniques” A case study on Jajrood River (Tehran, Iran)” **Journal of Environmental Management.** Vol, 91. pp. 852-860.
- Roosta M., Ghaedi M., DANeshfar A., Daneshfarin S., Sahraei R., Purkait M.K. (2014) “Simultaneous ultrasound-assisted removal of sunset yellow and erythrosine by ZnS:Ni nanoparticles loaded on activated carbon: Optimization by central composite design” **Ultrason Sonochem.** Vol, 21. pp. 1441-1450.
- Sadeghalvad B., Armaghan M., Azadmehr A., 2014 “Using Iranian Bentonite (Birjand Area) to Remove Cadmium from Aqueous Solutions” **Mine Water Environ.** Vol, 33. pp. 79-88.
- Sadeghi-Kiakhani M., Arami M., Gharanjig K. (2013) “Preparation of chitosan-ethyl acrylate as a biopolymer adsorbent for basic dyes removal from colored solutions” **Journal of Environmental Chemical Engineering.** Vol,1. pp.406–415.
- Salam M. A., Makki M. S. I., Abdelaal M. Y. A. (2011) “Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotubes/chitosan nanocomposite and its application for the removal of heavy metals from aqueous solution” **Journal of Alloys and Compounds.** Vol, 509. pp. 2582–2587.
- Salmone. S. (2001) “case sstudy: Modeling of Acid mine drainage” **land and water Resources Engineering Enviromental Dynamics:Chemical processes.**
- Savage N., Diallo M., Duncan J., Street A., Sustich R. (2009) “Nanotechnology Applications for Clean Water” **William Andrew Inc.** pp. 17–37, 634 pages.
- Senthilkumar R., Velan M., Feroz S. (2014) “Removal of Heavy Metals by Seaweeds in Wastewater Treatment” pp. 163-184.
- Seifpanahi Shabani K., Doulati Ardejani F., Badii K. and Olya M. (2013) “Preparation and characterization of novel nano-mineral for the removal of several heavy metals from aqueous solution: Batch and continuous systems.” **J. of. Arabian Journal of Chemistry**, article in press.
- Shen X., Wang Q., Chen W., Pang Y., 2014 “One-step synthesis of water-dispersible cysteine functionalizedmagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>nanoparticles for mercury(II) removal fromaqueous solutions” **Applied Surface Science.** Vol, 317. pp. 1028-1034.
- Shih H., Dong H. (2009) “Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by anamino-functionalized magnetic nano-adsorbent” **J. of Hazardous Materials.** Vol,163. pp. 174-179.

- Shuai A., Xuevan L., Lijun Y., Lei Z. (2014) “Enhancement removal of crystal violet dye using magnetic calcium ferrite nanoparticle: Study in single- and binary-solute systems” **Chemical Engineering Research and Design**.
- Singh D., Gautam R.K., Kumar R., Shukla B.K., Shankar V., Krishna V. (2014) “Citric acid coated magnetic nanoparticles: Synthesis, characterization and application in removal of Cd(II) ions from aqueous solution” **Journal of Water Process Engineering**. Vol, 4. pp. 233–241.
- Song J., Kong H., Jang J. (2011a) “Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by polyrhodanine-encapsulated magnetic nanoparticles” **Journal of Colloid and Interface Science**. Vol, 359. pp. 505–511.
- Song J., Oh H., Kong H., Jang J. (2011b) “Polyrhodanine modified anodic aluminum oxide membrane for heavy metal ions removal” **Journal of Hazardous Materials**. Vol, 187. pp. 311–317.
- Sprynskyy M., Kowalkowski T., Tutu H., Cukrowska E.M., Buszewski B. (2015) “Ionic liquid modified diatomite as a new effective adsorbent for uranium ions removal from aqueous solution” **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. Vol, 465. pp. 159–167.
- Sud D., Mahajan G. and Kaur M. P. (2008) “Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions (A review)” *Bioresource Technology*. Vol, 99. pp. 6017–6027.
- Sumanjit A., Seema R., Mahajan R. (2012).”Equilibrium, kinetics and thermodynamic parameters for adsorptive removal of dye Basic Blue 9 by ground nut shells and Eichhornia” **J. of Arabian Journal of Chemistry**.
- Takafuji M., Ide S., Ihara H., Xu Z. (2004) “Preparation of Poly(1-vinylimidazole)-Grafted Magnetic Nanoparticles and Their Application for Removal of Metal Ions” **Chemical Materials**. Vol, 16, pp. 1977–1983.
- Tokuyamaa Hideaki., Junichi Hisaedab, Susumu Nii b, Shuji Sakoharac. (2010) “Removal of heavy metal ions and humic acid from aqueous solutions by co-adsorption onto thermosensitive polymers” **Separation and Purification Technology**. Vol, 71. pp.83–88.
- Uçurum M. (2009) “A study of removal of Pb heavy metal ions from aqueous solution using lignite and a new cheap adsorbent (lignite washing plant tailings)” **Fuel**. Vol, 88. pp. 1460–1465.
- Uslu G., Tanyol M. (2006) “Equilibrium and 35- thermodynamic parameters of single and binary mixture biosorption of lead (II) and copper (II) ions onto *Pseudomonas putida*: Effect of temperature.” **Journal of Hazardous Materials**. Vol, 135(1). pp. 87-93.

- Wan zh., Chen W., Liu Ch., Liu Y., Dong Ch. (2015) "Preparation and characterization of c-AIOOH @CS magnetic nanoparticle as a novel adsorbent for removing fluoride from drinking water" **Journal of Colloid and Interface Science**. Vol, 443. pp. 115–124.
- Wang J., Chen C. (2009) "Biosorbents for heavy metals removal and their future" **Biotechnology Advances**. Vol, 27. pp. 195-226.
- Wang Y. H., Lin S. H. and Juang R. Sh., (2003) "Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents" **Journal of Hazardous Materials**. Vol, B102. pp. 291–302.
- Xing Sh., Zhao M. Ma Z. (2011) 'Removal of heavy metal ions from aqueous solution using red loess as an adsorbent" **Journal of Environmental Sciences**. Vol, 23, No. 9. pp. 1497–1502.
- Yuan P., Fan M., Yang D., He H., Liu D., Yuanc A., Zhua J., Chen T. (2009) "Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions" *Journal of Hazardous Materials*. Vol, 166. pp. 821–829.
- Zarezadeh-Mehrizi M., Badieli A. (2014) "Highly efficient removal of basic blue 41 with nanoporous silica" **Water Resources and Industry**. pp.49–57.
- Zhou D., Zhang L., Zhou J., Guo Sh. (2004) "Cellulose/chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solution" **Water Research**. Vol, 38. pp. 2643–2650.
- Zuo Y., Chen G., Zeng G., Li Z., Yan M., Chen A., Guo Z., Huang Z., Tan Q. (2015) "Transport, fate, and stimulating impact of silver nanoparticles on the removal of Cd(II) by *Phanerochaete chrysosporium* in aqueous solutions" **Journal of Hazardous Materials**. Vol, 285. pp. 236–244.

**Abstract:**

Firstly, in this research magnetite diatomite nanoparticle was produced from raw diatomite and secondly this novel adsorbent was used for removal of Ni(II), Cd(II) ions and Basic Blue 41 dye in the laboratory. So, for physicochemical characterization of this magnetite nanoadsorbent, several analysis consist of SEM, TEM, AFM, XRD, XRF, XRD and FT-IR were done. Base on SEM, TEM and AFM analysis the spherical morphology and uniform dimensions smaller than 100 nanometers is obviously for magnetite diatomite nanoparticle. In XRF analysis of magnetite diatomite nanoparticle was silica and iron is more than 8 and 28%, respectively. The obtained results of XRD analysis show that Fe(II) and Fe(III) ions were coated on magnetite diatomite nanoparticle. Base on FT-IR analysis hydroxyl ( $\text{OH}^-$ ) functional group is major function for adsorption of water pollutants. After characterization of physicochemical features, the application of magnetite diatomite nanoparticles for removal of Ni(II), Cd(II) ions and Basic Blue 41 dye in the laboratory in the batch system. So, the effecting of pH, adsorbent dosage, initial concentration, temperature and time parameters on adsorption process were considered. Optimal pH for Ni(II), Cd(II) ions and Basic Blue 41 dye is 4, 6 and 2, respectively. Obtained results show that magnetite diatomite nanoparticles have suitable adsorption efficiency for removal of Ni(II), Cd(II) ions and Basic Blue 41 dye as 58, 52 and 98%, respectively. Adsorption processes of Ni(II), Cd(II) ions and Basic Blue 41 dye by magnetite diatomite nanoparticles were considered as kinetically and equilibrium. In equilibrium mode Longmuir isotherm have good fitting with experimental data for three pollutants. In kinetic state semi second order kinetic for Ni(II), Cd(II) ions and semi first order kinetic for Basic Blue 41 dye have best fitting with experimental data. The obtained results from thermo-dynamical consideration show that the adsorption of Ni(II), Cd(II) ions is endothermic and the adsorption of Basic Blue 41 dye exothermic.

**Keywords:** Adsorption, magnetite diatomite nanoparticles, Ni(II) and Cd(II) toxic elements, Basic Blue 41 dye

---



**Faculty of Mining, Petroleum and Geophysics**

**Mineral Engineering Department**

**Magnetic nanoparticles preparation and absorption  
properties in laboratory scale for the removal of heavy  
metal and dye pollutants**

**Reza Mohammadi**

**Supervisors:**

**Dr. M. Karamoozian**

**Dr. K. Seifpanahi Shabani**

**September 2015**

---