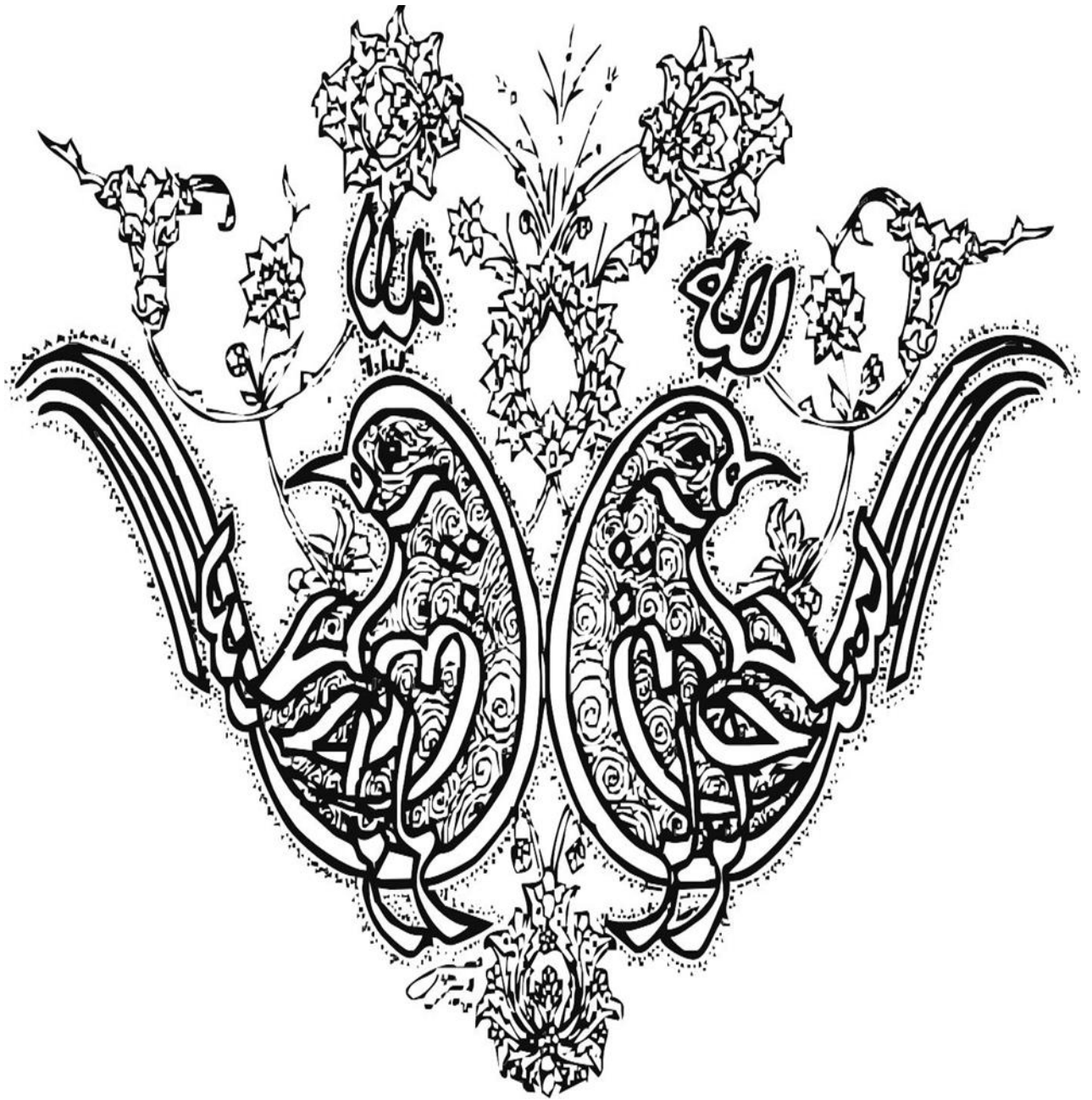






دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی فرآوری مواد معدنی

بررسی مکانیسم حذف آلاینده‌های معدنی و آلی از پساب با استفاده از نانوکامپوزیت
پگماتیستی متخلخل

نگارنده: سمانه قایدی

استاد راهنما:

دکتر کیومرث سیف پناهی شعبانی

خرداد ۱۳۹۶

شماره: ۲۴۹۶/۱۹۴۳
تاریخ: ۹۶/۳/۲۳

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم سمانه قایدی با شماره دانشجویی ۹۴۱۳۸۷۴ رشته مهندسی معدن گرایش فرآوری مواد معدنی تحت عنوان بررسی مکانیسم حذف آلاینده‌های معدنی و آلی از پساب با استفاده از نانوکامپوزیت پگماتیتمی متخلخل که در تاریخ ۱۳۹۶/۳/۲۱ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می‌گردد:

قبول (با درجه: ... عملی) ☒ ☐ مردود			
نوع تحقیق: ☐ نظری ☒ عملی			
عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر کیومرث سیف پناهی شعبانی	استادیار	
۲- استاد راهنمای دوم	-	-	-
۳- استاد مشاور	-	-	-
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر محمد جهانی چگنی	استادیار	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر محمد کارآموزیان	دانشیار	
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر اصغر عزیزی	استادیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر علیرضا عرب امیری

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده: ۹۶/۳/۲۲

تبصره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می‌تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).



تقدیم بہ:

ہمہ کسانی کہ محطہ ای بعد انسانی و وجدانی خود را فراموش نمی کنند و

بر آستان کران سنگ انسانیت سرفرودمی آورند و

انسان را با ہمہ تفاوت ہایشان ارج می نہند.

تقدیر و شکر

شکرتشایان نثار ایزدمنان که توفیق را رفیق را هم ساخت تا این پایان نامه را به پایان برسانم.

از پدر و مادر عزیزم، این دو معلم بزرگوارم که بهواره برکتناهی و درشتی من، قلم عشو کشیده و گریانه از کنار غفلت هایم گذشته اند و در تمام عرصه های زندگی یار و یاور بی چشم داشت برای من بوده اند.

از خواهران عزیزم، که وجودشان شادی، بخش و مایه دلگرمی من است.

از استاد گرامی ام جناب آقای دکتر سیف پناهی که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ گلی در این عرصه بر من دریغ ننموده اند و زحمات را به نیایی این پایان نامه را بر عهده گرفتند؛

از اساتید دلسوز جناب آقایان دکتر کارآموزیان و دکتر غزیری که زحمات و داورای این پایان نامه را متقبل شدند؛ کمال شکر و قدردانی را دارم.

باشد که این خردترین، بخشی از زحمات آنان را پاس گوید.

تعهدنامه

اینجانب سمانه قایدی دانشجوی دوره‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی معدن گرایش فرآوری مواد معدنی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده‌ی پایان نامه‌ی بررسی مکانیسم حذف آلاینده‌های معدنی و آلی از پساب با استفاده از نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل تحت راهنمایی آقای دکتر کیومرث سیف پناهی شعبانی متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان‌نامه 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 پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا «Shahrood University of Technology» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه‌ی مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آن‌ها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه‌ی مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه‌ی اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

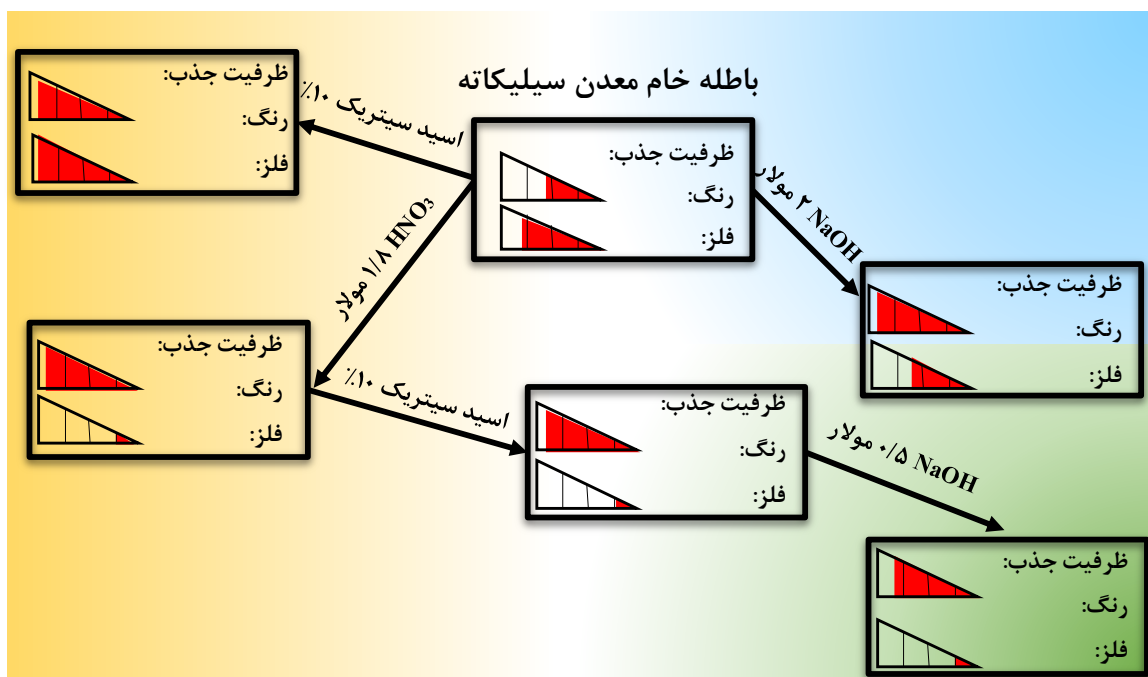
تاریخ: ۱۳۹۶/۳/۲۶

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

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

خلاصه گرافیکی:



چکیده

در حال حاضر یکی از آلاینده‌های مهم محیط‌زیست، پساب‌های صنعتی حاوی رنگ‌زها و فلزات سنگین هستند. پساب‌های تخلیه شده به محیط زیست اثرات خطرناکی بر روی طبیعت محیط‌زیست، انسان‌ها و دیگر موجودات زنده می‌گذارند. روش‌های مختلفی در زمینه حذف این آلاینده‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. فرآیند جذب در میان تمام این روش‌ها از نظر هزینه اولیه، استفاده مجدد از پساب تصفیه شده، سادگی و انعطاف پذیری در طراحی، بهره‌برداری آسان و غیرحساس بودن به آلاینده‌ها و ترکیبات سمی، یک روش برتر است. در این پژوهش، از نانوکامپوزیت پگماتیته متخلخل خام و اصلاح شده با اسید و باز، به عنوان جاذب برای جذب آلاینده‌های رنگی متیلن آبی و مالاکیت سبز و آلاینده فلزی سرب (II) استفاده شد. ویژگی‌های فیزیکی، سطحی و مورفولوژی جاذب با استفاده آنالیزهای SEM، XRD، FT-IR و مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر پارامترهای pH، زمان تماس جاذب و آلاینده، جرم جاذب، غلظت اولیه آلاینده و دما بر میزان جذب آلاینده‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. مقدار pH بهینه برای آلاینده‌های متیلن آبی، مالاکیت سبز و سرب (II) به ترتیب ۱۰، ۹ و ۶/۵ بدست آمد. فرآیند جذب در آزمایشگاه به دو صورت تعادلی و سینتیکی بررسی شد. نتایج نشان داد که فرآیند جذب آلاینده‌های رنگی متیلن آبی، مالاکیت سبز و آلاینده فلزی سرب به ترتیب از ایزوترم‌های ردلیچ – پترسون، سیپس و سیپس تبعیت می‌کرد. ظرفیت جذب آلاینده‌های متیلن آبی و یون سرب (II) با استفاده از نانوکامپوزیت پگماتیته متخلخل اصلاح شده با NaOH، اسید سیتریک، اسید نیتریک / اسید نیتریک و اسید سیتریک / اسید نیتریک / NaOH به ترتیب (۱۸/۷۶، ۸/۹۸)، (۱۸/۴۲۸، ۲۷/۶۳)، (۱۸/۶۹، ۱۵/۶۳)، (۲۷/۷۵، ۷/۴۴) و (۲۶/۸، ۱۱/۷۶) بدست آمد. در بررسی سینتیک فرآیند جذب مشخص شد که داده‌های آزمایشگاهی با مدل شبه مرتبه دوم مطابقت دارند. هم‌چنین مطالعات ترمودینامیکی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که هر دو جاذب نانوکامپوزیت پگماتیته متخلخل خام و اصلاح شده می‌توانند به عنوان جاذب‌های مناسبی برای کنترل و تصفیه پساب‌های آلوده مورد استفاده قرار گیرند.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت پگماتیته متخلخل، جذب سطحی، متیلن آبی، مالاکیت سبز، سرب (II).

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه:

✓ مجلات

1. Ghaedi, S., Seif-panahi shabani, K., "Application of Mine Waste for Wastewater Treatment: Efficient Organic Pollutant Removal" *Iranian Journal of Earth Sciences*, Accepted, *Scopus*, 23 April 2017.

2. Fast removal of dye and metal cation using an acid, acid-base and base modified pegmatite as a sustainable and regenerable adsorbent, *Journal of Environmental Sciences*, Under Review.

✓ کنفرانس:

۱. سمانه قایدی، کیومرث سیف پناهی شعبانی، حذف رنگزای متیل نارنجی از پساب با استفاده از باطله سیلیکاته، چاپ شده در بیست و چهارمین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، بهمن ۹۵.

***** فهرست مطالب *****

فصل اول: کلیات	۱
۱-۱- مقدمه	۲
۲-۱- آلودگی	۳
۱-۲-۱- آلاینده	۳
۳-۱- آلودگی آب‌های سطحی با مواد رنگزای آلی	۳
۱-۳-۱- فرآیند رنگرزی	۴
۲-۳-۱- رنگزاها	۵
۳-۳-۱- رنگزای متیلن آبی	۶
۴-۳-۱- رنگزای مالاکیت سبز	۶
۴-۱- آلودگی آب ناشی از معدن‌کاری	۷
۱-۴-۱- پساب اسیدی معدن	۸
۲-۴-۱- اثرات زیست محیطی AMD	۹
۵-۱- یون‌های فلزی	۱۰
۱-۵-۱- سرب	۱۱
۶-۱- فناوری نانو	۱۲
۱-۶-۱- تاریخچه نانو ذرات	۱۲
۲-۶-۱- تعیین مشخصات نانو ذرات	۱۳
۳-۶-۱- کاربردهای نانو ذرات در تصفیه آب	۱۴
۷-۱- روش‌های تصفیه پساب	۱۴
۱-۷-۱- روش‌های تصفیه پساب رنگی	۱۴

- ۱-۷-۲- روش‌های تصفیه پساب فلزی..... ۱۵
- ۱-۸- انواع جاذب‌ها ۱۵
- ۱-۸-۱- پگماتیت‌ها ۱۷
- ۱-۸-۱-۱- کوارتز ۱۷
- ۱-۸-۱-۲- فلدسپات ۱۷
- ۱-۸-۱-۳- میکا ۱۸
- ۱-۹- فرآیند جذب سطحی ۱۸
- ۱-۱۰- مدل‌های ایزوترم جذب سطحی ۱۹
- ۱-۱۰-۱- ایزوترم لانگمویر ۱۹
- ۱-۱۰-۲- ایزوترم فروندلیچ ۲۰
- ۱-۱۰-۳- ایزوترم تمکین ۲۱
- ۱-۱۰-۴- ایزوترم دابینین - رادشکویچ ۲۱
- ۱-۱۰-۵- ایزوترم سیپس ۲۲
- ۱-۱۰-۶- ایزوترم ردلیچ - پترسون ۲۳
- ۱-۱۱- سینتیک جذب سطحی ۲۴
- ۱-۱۱-۱- معادله شبه مرتبه اول ۲۴
- ۱-۱۱-۲- معادله شبه مرتبه دوم ۲۵
- ۱-۱۱-۳- مدل نفوذ درون ذره‌ای ۲۶
- ۱-۱۱-۴- معادله ایلوویچ ۲۶
- ۱-۱۲- پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند جذب سطحی ۲۷
- ۱-۱۳- اصلاح سطح جاذب ۲۷
- ۱-۱۴- تعریف مسئله ۲۸
- ۱-۱۵- ضرورت انجام تحقیق ۲۸

۱۶-۱- هدف انجام تحقیق	۲۹
۱۷-۱- مراحل انجام پایان نامه	۲۹
۱۸-۱- نوآوری تحقیق	۳۰
فصل دوم: مروری بر تحقیقات گذشته	۳۱
۱-۲- مقدمه	۳۲
۲-۲- بررسی‌های انجام شده برای حذف فلز سرب از محلول آبی	۳۲
۱-۲-۲- حذف سرب از محلول آبی با استفاده از جاذب‌های مختلف	۳۲
۲-۲-۲- حذف رنگزای متیلن آبی از محلول آبی با استفاده از جاذب‌های مختلف	۳۶
۳-۲-۲- حذف رنگزای مالاکیت سبز از محلول آبی با استفاده از جاذب‌های مختلف	۴۰
فصل سوم: تهیه نانوجاذب و مطالعات آزمایشگاهی در سیستم ناپیوسته	۴۵
۱-۳- مقدمه	۴۴
۲-۳- مواد مورد استفاده	۴۴
۳-۳- تجهیزات مورد استفاده	۴۴
۴-۳- روش‌های تجربی	۴۵
۱-۴-۳- آماده‌سازی نانو کامپوزیت پگماتیستی متخلخل طبیعی	۴۵
۵-۳- تجزیه نمونه‌ها در راستای تهیه نانو کامپوزیت پگماتیستی متخلخل	۴۷
۱-۵-۳- تجزیه SEM	۴۷
۲-۵-۳- تجزیه XRF	۴۸
۳-۵-۳- تجزیه XRD	۴۸
۴-۵-۳- تجزیه IR	۵۰
۶-۳- بررسی‌های آزمایشگاهی	۵۲
۱-۶-۳- جذب سطحی آلاینده‌های رنگی	۵۲
۱-۱-۶-۳- بررسی پارامترهای pH و pH_{pzc}	۵۳

۵۶	 ۳-۶-۱-۲- تاثیر زمان تماس
۵۷	 ۳-۶-۱-۳- بررسی پارامتر مقدار جاذب
۵۸	 ۳-۶-۱-۴- بررسی پارامتر غلظت اولیه آلاینده
۶۰	 ۳-۶-۱-۵- بررسی پارامتر دما
۶۱	 ۳-۶-۲- ایزوترم جذب سطحی آلاینده‌های رنگی
۶۶	 ۳-۶-۳- سینتیک جذب سطحی آلاینده‌های رنگی
۷۱	 ۳-۶-۴- ترمودینامیک جذب سطحی رنگزا
۷۱	 ۳-۶-۵- جذب سطحی آلاینده سرب (II)
۷۲	 ۳-۶-۵-۱- بررسی تاثیر pH
۷۳	 ۳-۶-۵-۲- بررسی تاثیر مقدار جاذب
۷۴	 ۳-۶-۵-۳- بررسی تاثیر غلظت سرب
۷۵	 ۳-۶-۵-۴- بررسی تاثیر دما
۷۶	 ۳-۶-۶- ایزوترم جذب سطحی سرب (II)
۸۱	 ۳-۶-۷- سینتیک جذب سطحی سرب
۸۳	 ۳-۶-۸- ترمودینامیک جذب سطحی سرب (II)
۸۴	 ۳-۶-۹- بازیابی جاذب
۸۶	 ۳-۷-۷- آماده سازی نانو کامپوزیت پگماتیتی متخلخل اصلاح شده
۸۶	 ۳-۷-۱- اصلاح بازی
۸۶	 ۳-۷-۲- اصلاح اسیدی و بازی
۸۷	 ۳-۷-۳- اصلاح اسیدی
	۳-۸-۸- بحث و نتایج بدست آمده از آزمایش‌های جذب و دفع مربوط به نانو کامپوزیت پگماتیتی متخلخل
۸۸	 اصلاح شده با روش‌های مختلف
۸۸	 ۳-۸-۱- اصلاح با استفاده از NaOH

۹۰	۳-۸-۲- اصلاح با استفاده از اسید سیتريک
۹۳	۳-۸-۳- اصلاح با استفاده از اسيد نيتريک
۹۶	۳-۸-۴- اصلاح با استفاده از اسيد نيتريک / اسيد سيتريک
۹۹	۳-۸-۵- اصلاح با استفاده از اسيد نيتريک / اسيد سيتريک / NaOH
۱۰۲	۳-۸-۶- آزمون‌های جذب و دفع
۱۰۴	۳-۸-۷- مقايسه ظرفيت جذب مواد خام اصلاح شده با روش‌های مختلف
۱۰۷	فصل چهارم: نتيجه‌گيري، جمع‌بندی و پيشنهادها
۱۰۸	۴-۱- نتايج حاصل از آناليزها
۱۰۹	۴-۲- نتايج حاصل از جذب آلاينده‌های رنگي و فلزي توسط نانوکامپوزيت پگماتيتي خام
۱۱۰	۴-۳- نتايج جذب آلاينده‌های رنگي و فلزي توسط نانوکامپوزيت پگماتيتي اصلاح شده
۱۱۱	۴-۴- جمع‌بندی
۱۱۲	۴-۵- پيشنهادها
۱۱۳	منابع

***** فهرست شکل ها *****

۶	شکل (۱-۱): ساختار شیمیایی رنگزای متیلن آبی.....
۷	شکل (۲-۱): ساختار شیمیایی رنگزای مالاکیت سبز.....
۱۲	شکل (۳-۱): ساختار شیمیایی فلز سرب (II).....
۲۹	شکل (۴-۱): مراحل و روش انجام پایان نامه.....
۴۶	شکل (۱-۳): مراحل ساخت و آماده سازی نانو کامپوزیت پگماتیستی متخلخل خام.....
۴۷	شکل (۲-۳): تصویر SEM مربوط به نانو کامپوزیت پگماتیستی متخلخل.....
۴۹	شکل (۳-۳): تجزیه XRD نانو کامپوزیت پگماتیستی متخلخل و اجزاء تشکیل دهنده آن.....
۵۰	شکل (۴-۳): طیف IR مربوط به نانو کامپوزیت پگماتیستی متخلخل.....
	شکل (۵-۳): ساختار سیلیس موجود در کانی های میکا، کوارتز و اورتوز و اجزاء هیدروکسیل موجود در آن ها.....
۵۱	
۵۴	شکل (۶-۳): نقطه بار صفر نانو کامپوزیت پگماتیستی متخلخل.....
	شکل (۷-۳): تاثیر پارامتر pH بر حذف رنگزاهای متیلن آبی (الف) و مالاکیت سبز (ب) با استفاده از نانو کامپوزیت پگماتیستی متخلخل.....
۵۵	
۵۶	شکل (۸-۳): تاثیر زمان تماس بر میزان جذب.....
	شکل (۹-۳): بررسی تاثیر پارامتر جرم نانو کامپوزیت پگماتیستی متخلخل برای جذب رنگزاهای متیلن آبی (الف) و مالاکیت سبز (ب).....
۵۸	
	شکل (۱۰-۳): تاثیر غلظت آلاینده بر حذف رنگزاهای متیلن آبی (الف) و مالاکیت سبز (ب) با استفاده از نانو کامپوزیت پگماتیستی متخلخل.....
۵۹	
	شکل (۱۱-۳): بررسی تاثیر تغییر پارامتر دما بر فرآیند جذب سطحی رنگزاهای متیلن آبی (الف) و مالاکیت سبز (ب).....
۶۰	

- شکل (۳-۱۲): ایزوترم‌های لانگمویر (الف)، فروندلیچ (ب)، تمکین (ج)، دابینین-رادشکویچ (د)، سیپس (ه) و ردلیچ-پترسون (ی) و برازش خطی آن‌ها برای جذب رنگزاهای متیلن آبی و مالاکیت سبز توسط نانو کامپوزیت پگماتیتی متخلخل..... ۶۴
- شکل (۳-۱۳): سینتیک شبه مرتبه اول (الف)، سینتیک شبه مرتبه دوم (ب)، نفوذ درون ذره‌ای (ج) و معادله ایلاویچ (د) برای جذب سطحی رنگزاهای متیلن آبی و مالاکیت سبز توسط نانو کامپوزیت پگماتیتی متخلخل..... ۶۸
- شکل (۳-۱۴): تاثیر pH بر روی جذب یون سرب (II) توسط نانو کامپوزیت پگماتیتی متخلخل..... ۷۳
- شکل (۳-۱۵): بررسی تاثیر پارامتر جرم جاذب نانو کامپوزیت پگماتیتی متخلخل برای جذب یون سرب (II)..... ۷۴
- شکل (۳-۱۶): بررسی تغییر غلظت یون فلزی و زمان جذب بر فرآیند جذب سطحی یون سرب (II) توسط نانو کامپوزیت پگماتیتی متخلخل..... ۷۵
- شکل (۳-۱۷): تاثیر تغییر دما بر فرآیند جذب سطحی یون سرب (II) توسط نانو کامپوزیت پگماتیتی متخلخل..... ۷۶
- شکل (۳-۱۸): ایزوترم‌های لانگمویر (الف)، فروندلیچ (ب)، تمکین (ج)، دابینین-رادشکویچ (د)، سیپس (ه) و ردلیچ-پترسون (ی) و برازش خطی آن‌ها برای جذب سرب (II) با استفاده از نانو کامپوزیت پگماتیتی متخلخل..... ۷۸
- شکل (۳-۱۹): سینتیک شبه مرتبه اول (الف)، سینتیک شبه مرتبه دوم (ب)، مدل نفوذ درون ذره‌ای (ج) و معادله ایلاویچ (د) و برازش خطی آن‌ها برای جذب سرب (II) با استفاده از نانو کامپوزیت پگماتیتی متخلخل..... ۸۲
- شکل (۳-۲۰): نتایج استفاده مجدد از نانو کامپوزیت پگماتیتی متخلخل تا ۴ بار برای حذف آلاینده‌های مالاکیت سبز (الف)، متیلن آبی (ب) و یون سرب (II) (ج)..... ۸۵
- شکل (۳-۲۱): مراحل تولید نانو کامپوزیت پگماتیتی اصلاح شده با اسید و باز..... ۸۷

- شکل (۳-۲۲): تاثیر غلظت NaOH برای آلاینده‌های متیلن آبی (الف)، سرب (II) (ب) و زمان اصلاح برای آلاینده‌های متیلن آبی (ج) و سرب (II) (د) بر نانوکامپوزیت پگماتیتهی خام..... ۸۹
- شکل (۳-۲۳): تاثیر مقدار اسید سیتریک (%) برای آلاینده‌های متیلن آبی (الف)، سرب (II) (ب) و زمان اصلاح برای آلاینده‌های متیلن آبی (ج) و سرب (II) (د) بر نانوکامپوزیت پگماتیتهی خام..... ۹۲
- شکل (۳-۲۴): تاثیر مقدار اسید نیتریک (%) برای آلاینده‌های متیلن آبی (الف)، سرب (II) (ب) و زمان اصلاح برای آلاینده‌های متیلن آبی (ج) و سرب (II) (د) بر نانوکامپوزیت پگماتیتهی خام..... ۹۵
- شکل (۳-۲۵): تاثیر مقدار اسید سیتریک (%) و غلظت اسید نیتریک برای آلاینده‌های متیلن آبی (الف)، سرب (II) (ب) و زمان اصلاح برای آلاینده‌های متیلن آبی (ج) و سرب (II) (د) بر نانوکامپوزیت پگماتیتهی خام..... ۹۸
- شکل (۳-۲۶): تاثیر مقدار اسید سیتریک (%)، غلظت اسید نیتریک و NaOH برای آلاینده‌های متیلن آبی (الف)، سرب (II) (ب) و زمان اصلاح برای آلاینده‌های متیلن آبی (ج) و سرب (II) (د) بر نانوکامپوزیت پگماتیتهی خام..... ۱۰۱
- شکل (۳-۲۷): واجذب محلول‌های مختلف ماده خام اشباع شده با متیلن آبی (MB) و یون سرب (Pb) (II) و جذب این آلاینده‌ها از مواد بازیابی شده..... ۱۰۳
- شکل (۳-۲۸): مقایسه ظرفیت جذب ماده خام اصلاح شده با ۵٪ NaOH مولار، Acid Citric ۱۰٪، ۱/۸ HNO₃ مولار، ۱/۸ HNO₃ / ۱۰٪ Acid Citric و ۱/۸ HNO₃ مولار / NaOH ۵٪ مولار و ۱۰٪ Acid Citric برای جذب رنگزای متیلن آبی و یون فلز سرب (II)..... ۱۰۴

***** فهرست جدول ها *****

جدول (۱-۱): بررسی آلاینده‌های سرب، متیلن آبی و مالاکیت سبز از نظر کاربرد، منبع و تاثیرات	۴
آن‌ها بر سلامتی.....	
جدول (۱-۲): تاثیرات مخرب AMD بر کیفیت آب و محیط زیست.....	۱۰
جدول (۱-۳): بررسی ظرفیت جذب جاذب‌های گوناگون در حذف سرب.....	۳۶
جدول (۲-۱): بررسی ظرفیت جذب جاذب‌های گوناگون در حذف متیلن آبی.....	۴۰
در جدول (۲-۳): بررسی ظرفیت جذب جاذب‌های گوناگون در حذف مالاکیت سبز.....	۴۲
جدول (۱-۴): XRF نانو کامپوزیت پگماتیته متخلخل.....	۴۸
جدول (۲-۴): پیک‌های طیف FT-IR و گروه‌های عاملی مربوط در نانو کامپوزیت پگماتیته	
متخلخل.....	۵۱
جدول (۳-۳): مدل‌های ایزوترم، شکل خطی آن‌ها و نحوه رسم نمودار آن.....	۶۰
جدول (۴-۳): معادله برازش خطی ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، سیپس، دابینین- رادشکویچ و ردلیچ-پترسون.....	۶۵
جدول (۵-۳): ضرایب ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، سیپس، دابینین- رادشکویچ و ردلیچ-پترسون برای جذب سطحی آلاینده‌های متیلن آبی و مالاکیت سبز توسط نانو کامپوزیت پگماتیته متخلخل.....	۶۶
جدول (۶-۳): معادلات سینتیکی، شکل خطی آن‌ها و نحوه رسم نمودارهای مربوطه.....	۶۷
جدول (۷-۳): معادله برازش خطی سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم، مدل نفوذ درون ذره‌ای و معادله ایلاویچ.....	۶۹
جدول (۸-۳): ثابت‌های سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم، مدل نفوذ درون ذره‌ای و معادله ایلاویچ.....	۷۰

- ۷۱ جدول (۳-۹): پارامترهای ΔH° ، ΔG° و ΔS° مربوط به فرآیند جذب رنگزا.
- جدول (۳-۱۰): معادله برازش خطی و ضرایب همبستگی ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، سیپس، دابینین-رادشکویچ و ردلیچ-پترسون حاصل از فرآیند جذب سرب (II) با استفاده از نانوکامپوزیت پگماتیته متخلخل.
- ۷۹ جدول (۳-۱۱): ضرایب ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، دابینین-رادشکویچ، سیپس و ردلیچ-پترسون حاصل از فرآیند جذب سرب (II) با استفاده از نانوکامپوزیت پگماتیته متخلخل.
- ۸۰ جدول (۳-۱۲): معادله برازش خطی و ضرایب همبستگی سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، مدل نفوذ درون ذره‌ای و معادله ایلاویچ حاصل از فرآیند جذب سرب (II) با استفاده از نانوکامپوزیت پگماتیته متخلخل.
- ۸۲ جدول (۳-۱۳): ثابت‌های سینتیک شبه مرتبه اول و دوم، مدل نفوذ درون ذره‌ای و معادله ایلاویچ حاصل از فرآیند جذب سرب (II) با استفاده از نانوکامپوزیت پگماتیته متخلخل.
- ۸۳ جدول (۳-۱۴): پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند جذب سطحی سرب (II) با استفاده از نانوکامپوزیت پگماتیته متخلخل.
- ۸۳ نانوکامپوزیت پگماتیته متخلخل.

فصل اول:

کلیات

آب بعد از هوا مهم‌ترین ماده مورد نیاز برای موجودات زنده می‌باشد، آب از منابع مهم محیط‌زیست است. زندگی و سلامت همه موجودات زنده اعم از انسان‌ها، گیاهان، جانوران به وجود آن بستگی دارد. بیش از سه چهارم کره زمین را آب فرا گرفته است اما بیشتر این آب‌ها شور می‌باشند و تنها یک در صد کل آب‌های موجود شیرین و قابل استفاده است. تمامی نیازهای انسان‌ها، گیاهان، جانوران ساکن خشکی و ۹۰ درصد آب آشامیدنی انسان‌ها از همین مقدار تامین می‌شود. عواملی چون رشد روزافزون جمعیت، تغییرات آب و هوا، خشک سالی طولانی مدت، سیل و طوفان سبب کمبود منابع آب شده است. این در حالی است که به علت افزایش دمای کره زمین (به دلیل آلودگی هوا) بارش برف و باران نیز به شدت کاهش یافته است (Amin et al., 2014). فعالیت‌های بشری سبب تولید باطله‌های آلی و غیر آلی شده است که این آلودگی‌ها حجم وسیعی از آب‌های سطحی و زیرزمینی و همچنین خاک‌ها را شامل می‌شود (Aguilar et al., 2016). آلاینده‌های زیست‌محیطی و سمی بودن آن‌ها باعث بروز یک مشکل جدی در سراسر جهان شده است. با گذشت زمان نیز، آلاینده‌های جدید در حال ظهور هستند. حذف مواد سمی مختلف از آب و پساب موضوع مورد علاقه بسیاری از دانشمندان و محققان در سراسر جهان از دهه‌های گذشته تاکنون بوده است (Uddin, 2017). روش‌های قدیمی و سنتی تصفیه آب به دلیل افزایش تقاضای همراه با دستورالعمل‌های بهداشتی دقیق و آلاینده‌های در حال پیدایش برای تامین آب سالم و مورد نیاز بشر بی‌اثر باقی مانده است (Ali et al., 2016). از این رو برای کنترل تخلیه این آلاینده‌های خطرناک به محیط‌زیست روش‌های مناسب و کارآمد در تصفیه پساب پیدا شده است که استفاده مجدد از آب و جبران کمبود منابع آب را امکان پذیر می‌کند (Ghiloufi et al., 2016). در دهه ۱۹۸۰ میلادی و پس از آن، پیشرفت‌های زیادی در زمینه تصفیه پساب انجام شده است. بدین ترتیب حفاظت از منابع آب در برابر آلودگی‌های بیشتر، پیچیده‌تر و استفاده از فناوری‌های جدید در جهت بهینه نمودن تصفیه آب از دستاوردهای بشر در آینده خواهد بود (Mahmoodi et al., 2016).

۱-۲- آلودگی

تغییر ویژگی‌های اجزای محیط (آب، خاک و هوا) به نحوی که استفاده بیشتر از آن‌ها مقدور نباشد یا محدود شود و به طور مستقیم یا غیر مستقیم بر حیات موجودات زنده تاثیر سوء یا نامطبوع بگذارد آلودگی گفته می‌شود. منابع اصلی آلودگی را می‌توان به سه بخش تقسیم کرد آلودگی شهری، صنعتی و کشاورزی (Mathieu-Bolh and Pautrel, 2016).

۱-۲-۱- آلاینده

هر ماده یا انرژی ناشناس برای طبیعت که به مقدار بیش از حد ظرفیت طبیعی برای محیط باشد و به تبع آن توازن را در محیط بر هم بزند آلاینده گویند (Lu et al., 2010).

۱-۳- آلودگی آب‌های سطحی با مواد رنگزای آلی

در بین صنایع مختلف وابسته به رنگ، صنایع چاپ و نساجی نیاز فراوانی به آب دارد. در طی فرآیندهای رنگرزی مقادیر زیادی از مواد مختلف (مواد رنگزا، شوینده، اسید، قلیا، نمک و ...) وارد پساب می‌شود که آلودگی شدید منابع آبی را به همراه دارد (Dang et al., 2016). سالانه ۷۰۰ تن مواد رنگزای آلی وارد پساب‌ها شده و باعث آلودگی آب‌های سطحی می‌شود. مشکلات زیست‌محیطی این صنایع را می‌توان به دو بخش کلی آلودگی هوا و آلودگی آب طبقه‌بندی کرد که هر دو این مورد در نهایت سبب آلودگی خاک می‌شود (Qi et al., 2017). در جدول ۱-۱ آلاینده‌های سرب، متیلن آبی و مالاکیت سبز که در این تحقیق استفاده شده‌اند از نظر کاربرد، منبع و تاثیرات آن‌ها بر سلامتی مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

جدول (۱-۱): بررسی آلاینده‌های سرب، متیلن آبی و مالاکیت سبز از نظر کاربرد، منبع و تاثیرات آن‌ها بر سلامتی.

منبع صنعتی	تاثیرات سلامتی	کاربرد	آلاینده
باتری‌های اسیدی سربی رنگ‌ها، زباله‌های الکترونیکی عملیات ذوب، ذغال‌سنگ حاصل از نیروگاه‌های	سرطان‌زا، بیماری‌های کم خونی، بیماری‌های شکمی، درد عضلات و مفاصل، مشکلات کلیوی، فشار خون بالا،	باتری‌های ماشین، رنگ دانه‌ها، شیشه کریستالی سربی، حفاظت در برابر تشعشع، معماری	سرب (Ahmaruzzaman, 2011)
کارخانه‌های نساجی و رنگرزی	تهوع، اسهال، سوزش دهان، درد معه، قرمزی و خارش پوست، سر درد و سرگیجه، تغییر رنگ ادرار، همولیز، هایپرتانسیون	درمان بیماری‌های متهموگلوبینمی و آلزایمر، دندان پزشکی، جراحی، رنگ	متیلن آبی (Rehman et al., 2012)
کارخانه‌های نساجی و رنگرزی	سوختگی چشم، تنفس سریع، تعرق شدید، کاهش باروری، سرطان، اختلالات بارداری، عفونت، التهاب دهان، ترشحات کبدی، مشکلات کلیوی و قلب و سایر ترشحات بافتی، اختلالات رشد و نمو	در صنعت ماهی گیری به عنوان یک آفت کش و ضد عفونی کننده در صنعت پزشکی به عنوان یک عامل ضد قارچ، ضد باکتریایی و ضد انگلی	مالاکیت سبز (Zhang et al., 2016)

۱-۳-۱- فرآیند رنگرزی

یکی از فرآیندهای تر که در صنایع نساجی منشا آلودگی می‌باشد فرآیند رنگرزی است. رنگرزی یک عملیات شیمیایی است که به سرعت در حال تغییر می‌باشد. این تغییر نه تنها در مواد رنگزا بلکه در نوع الیاف و همچنین در فرآیندهای رنگرزی است (Liang et al., 2017). گزارش‌ها نشان می‌دهد که تقریباً ۱۲

درصد از رنگ‌های نساجی مصنوعی که سالانه مصرف می‌شوند، در طول فرآیندهای عملیاتی به جریان فاضلاب دفع می‌شوند که ۲۰ درصد از این مواد دفع شده به جریان پساب، در طول فرآیندهای تصفیه پساب از طریق مجاری وارد محیط‌زیست می‌شوند (Zhao et al., 2016). علاوه بر صنعت نساجی، صنایع مختلف از جمله کاغذ سازی، چاپ، پلاستیک، مواد غذایی و صنایع آرایشی برای رنگ محصولاتشان از رنگ‌ها استفاده می‌کنند. این رنگ‌ها معمولاً از زباله‌های صنعتی خارج و در نتیجه به درون آب تخلیه می‌شوند (Yagub et al., 2014).

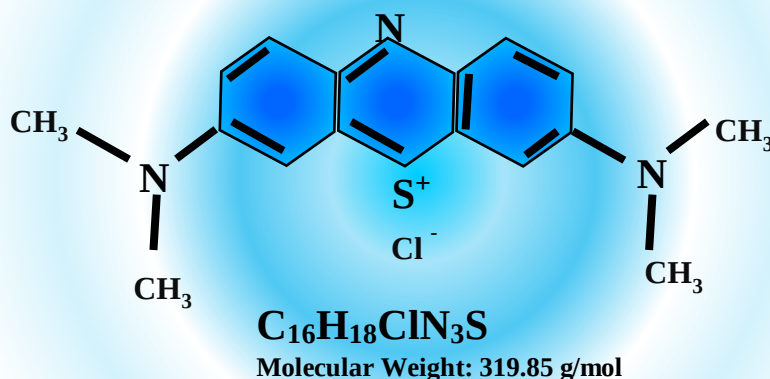
۱-۳-۲- رنگ‌ها^۱

بیش از ۱۰۰۰۰ رنگ‌ها با تولید سالیانه بیش از ۷۰۰۰۰۰ تن در سراسر جهان مصرف می‌شود که ۱۰-۵ درصد از این رنگ‌ها وارد پساب‌های صنعتی می‌شوند (Sen et al., 2011). این رنگ‌ها طوری طراحی و ساخته می‌شوند که در مقابل عوامل جوی نظیر نور خورشید، نور ماوراءبنفش، اوزون، اکسیدازت متبلور در هوا و دیگر عوامل جوی مقاوم بوده و به طور کلی غیر قابل تجزیه و تخریب بیولوژیکی باشند. به دلیل دارا بودن این خواص، کلیه روش‌های متداول تصفیه، کارایی لازم را در حذف این مواد از پساب‌های نساجی ندارند (Zhang et al., 2016). از آن جا که این مواد غیر قابل تجزیه باعث ایجاد جهش‌های ژنتیکی، حساسیت و سرطان می‌شوند رهایی آن‌ها به محیط زیست مشکلات زیست محیطی و سلامتی جدی ایجاد می‌کند (Mahmoodi et al., 2016). در مورد هر پساب لازم است مسائلی از جمله سمیت، قابلیت تجزیه بیولوژیکی و قابلیت تجمع در بدن موجودات زنده در نظر گرفته شود. وجود رنگ‌ها به آب‌های سطحی علاوه بر تاثیر شیمیایی بر محیط زیست و رنگین نمودن پساب ضمن کاهش زیبایی، باعث کم شدن انتقال نور و کاهش اکسیژن محلول در آب می‌شوند که سبب جلوگیری از عمل فتوسنتز و مانعی جهت رشد ارگانیسم‌ها می‌شود (Han et al., 2016).

^۱ Dyes

۱-۳-۳- رنگزای متیلن آبی^۱

رنگزای متیلن آبی، آلی کاتیونی و بازیگ بوده و در حال حاضر نیز در صنایع نساجی، کاغذ، شیمی، زیست شناسی و پزشکی کاربرد دارد و برای رنگرزی پنبه، پشم و ابریشم استفاده می‌شود (Shakoor and Nasar, 2016). ساختار شیمیایی رنگزای متیلن آبی در شکل ۱-۱ نمایش داده شده است (Dahr et al., 2015).



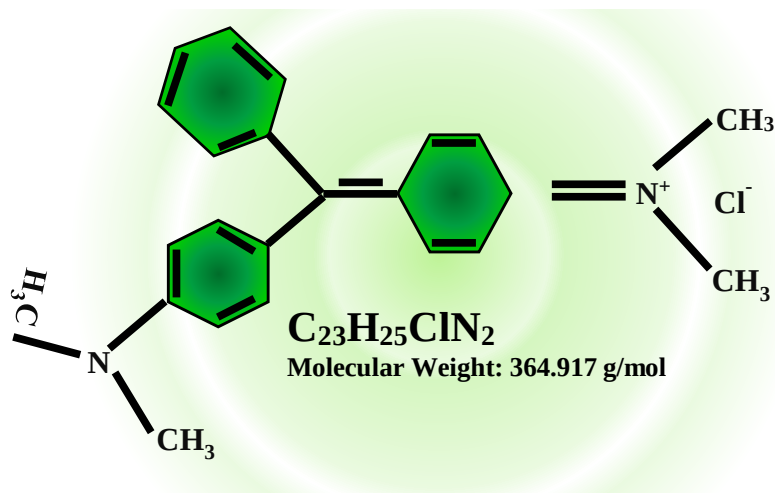
شکل (۱-۱): ساختار شیمیایی رنگزای متیلن آبی.

۱-۳-۴- رنگزای مالاکیست سبز^۲

مالاکیست سبز یک رنگزای آلی بازیگ و تری فنیل متان کاتیونی است که به طور گسترده در رنگرزی ابریشم، پنبه، پشم، پلاستیک، کاغذ، کنف و چرم مورد استفاده قرار می‌گیرد (Yu et al., 2017). حذف مالاکیست سبز از پساب قبل از تخلیه به محیط زیست ضروری است و در چند سال گذشته مورد توجه بیشتری قرار گرفته است (Agarwal et al., 2016). ساختار شیمیایی رنگزای مالاکیست سبز در شکل ۲-۱ نمایش داده شده است (Dahri et al., 2015).

¹ Methylene blue

² Malachite green



شکل (۱-۲): ساختار شیمیایی رنگزای مالاکیت سبز.

۴-۱- آلودگی آب ناشی از معدن کاری

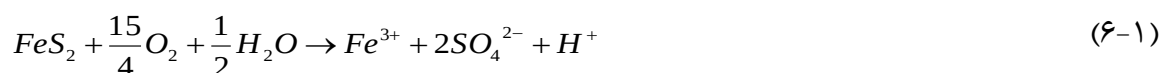
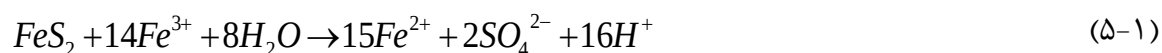
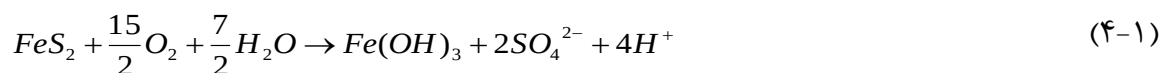
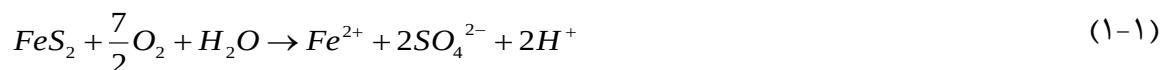
اگرچه یکی از عوامل مهم در رشد اقتصادی یک کشور عملیات معدن کاری است، مواد معدنی توسط کشورهای زیادی در سراسر جهان در زمینه‌های مختلف از جمله تولید برق، تولید سیمان، فولاد، آهک، کشاورزی، مصالح ساختمانی تجاری و مسکونی، آسفالت و دارو هم‌چنین مصارف خانگی، الکترونیکی و دیگر محصولات مورد استفاده قرار می‌گیرند. صنعت معدن یک بخش اقتصادی حیاتی برای بسیاری از کشورها است. با این حال، این عملیات می‌تواند یکی از خطرناک‌ترین فعالیت‌های زیست‌محیطی باشد (Coelho et al., 2011). مقادیر زیادی از خاک‌ها و سنگ‌ها در عملیات معدن کاری و فرآوری مواد معدنی حمل می‌شوند که برخی از آن‌ها برای بازیابی مواد معدنی با ارزش مورد فرآوری قرار می‌گیرند و بقیه به عنوان باطله دور ریخته می‌شوند، هم‌چنین موادی که بیش از حد مورد بهره‌برداری قرار گرفته‌اند به عنوان باطله شناخته می‌شوند. تخمین زده شده که سالانه بیش از ۱۴ تا ۱۵ بیلیون تن باطله تولید می‌شود، این باطله‌ها ممکن است شامل مواد معدنی سولفیدی باشد که می‌تواند سبب ایجاد پساب اسیدی شود. باطله‌ها را معمولاً در مکان‌های دور افتاده مختلف رها می‌کنند. در بدترین شکل ممکن، آن‌ها را به آب‌های جاری مجاور شامل رودخانه‌ها، دریاچه‌ها و دریا تخلیه می‌کنند (Schoenberger, 2016).

۱-۴-۱- پساب اسیدی معدن^۱

سالانه حجم زیادی پساب توسط فعالیت‌های معدنی تولید می‌شوند که مدیریت و از بین بردن آن‌ها یکی از مسائل مهم زیست‌محیطی است (Anawar, 2015). AMD یکی از منابع آلوده‌کننده محیط‌زیست است که در معادن سولفید فلزی به دلیل حجم بالای باطله‌های سولفیدی و ایجاد شرایط مناسب برای اکسایش این کانی‌ها امکان تولید آن وجود دارد (Kefeni et al., 2015). شدت و مدت زمان تشکیل AMD بستگی به عواملی چون زمین‌شناسی ذخیره، کانی‌شناسی، هیدرولوژی و تأثیرات آب و هوایی دارد (Simate and Ndlovu, 2014). پساب‌های اسیدی معادن هنگامی که کانی‌های سولفیدی خصوصاً پیریت در معرض آب و هوا در محیط‌های اکسیدی و غیرقلیایی معادن روباز یا زیرزمینی قرار بگیرند تولید می‌شود (Sanchez-Andrea et al., 2014). هوازدگی و اکسیداسیون و در نهایت انحلال کانی‌های سولفیدی در آب سبب ایجاد اسید سولفوریک و فلزات سنگینی از جمله مس، روی، سرب و آرسنیک می‌شود که باعث کاهش کیفیت آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شود (Muhammad et al., 2015).

AMD واژه‌ای است که به محلول اسیدی حاوی فلزات و سولفات‌ها اطلاق می‌شود که می‌تواند از اکسایش کانی‌های سولفیدی به ویژه پیریت در باطله‌های کارخانه‌های فرآوری این کانی‌ها، دُمپ‌های باطله کم عیار معادن سولفیدی و معادن زغال‌سنگ حاصل شود (Dontala et al., 2015). در حالی که پیریت به عنوان اصلی‌ترین عامل تولید AMD گزارش شده است، دیگر کانی‌ها از قبیل کانی‌های سولفیدی مثل مارکازیت و کانی‌های سولفات‌مانند جاروسیت و آلونیت قابلیت تولید پساب‌های اسیدی در معادن روباز و زیرزمینی و همچنین در باطله‌ها را دارا می‌باشند (Macias et al., 2017). اکسیداسیون پیریت توسط واکنش‌های مختلف و در شرایط مختلف ارائه شده است. واکنش‌های (۱-۱) تا (۶-۱) مهم‌ترین واکنش‌های اکسیداسیون پیریت را نشان می‌دهد (Kefeni et al., 2017).

¹ Acid mine drainage (AMD)



واکنش (۱-۱) اکسیداسیون مستقیم پیریت با اکسیژن و آب در pH خنثی را نشان می‌دهد. واکنش (۵-۱) اکسیداسیون کامل پیریت را نشان می‌دهد که بسیار سریع‌تر از واکنش (۱-۱) است و در آن یون فریک به عنوان عامل اکسیدکننده اعمال شده است. به طور مشابه، واکنش (۶-۱) اکسیداسیون کامل پیریت در حضور مقادیر کم آب را نشان می‌دهد. پساب‌های اسیدی معدن یک مشکل جدی برای نسل‌های امروز و آینده به شمار می‌آید، به خصوص با توجه به pH پایین و غلظت بالایی از فلزات محلول خصوصاً آهن II، شبه فلزات و سولفات‌ها تخلیه چنین پساب‌های اسیدی به آب‌های سطحی غیر آلوده، روی کیفیت آن‌ها تاثیر می‌گذارد و اثرات زیست محیطی دراز مدتی را به بار می‌آورند (Kefeni et al., 2015).

۱-۴-۲- اثرات زیست محیطی AMD

AMD با توجه به pH پایین، غلظت بالای فلزات، افزایش میزان سولفات‌ها، ایجاد سوسپانسیون‌های مواد جامد و تشکیل لجن بیش از حالت معمول یکی از جدی‌ترین مشکلات زیست محیطی در آلوده کردن آب‌های سطحی و زیرزمینی است (Demers et al., 2015). تاثیرات مخرب AMD بر کیفیت آب و محیط زیست در جدول ۱-۲ ارائه شده است.

جدول (۱-۲): تاثیرات مخرب AMD بر کیفیت آب و محیط زیست (Jain et al., 2016).

محل اثر	تاثیرات
موجودات آبی	ایجاد اختلال در مکانیسم اسمزی، کاهش بقای موجودات آبی، مرگ و میر ماهی‌ها به دلیل کمبود اکسیژن
زیستگاه آبریان	امکان تشکیل رسوبات آهن در بستر رودخانه‌ها، اسیدی شدن خاک و از بین رفتن گیاهان
کیفیت آب	کاهش یافتن pH، افزایش سطح سولفات، کاهش کیفیت آب معدن، آلودگی سفره آب‌های زیرزمینی و منابع آب سطحی، خطرات سلامتی برای انسان و سایر موجودات

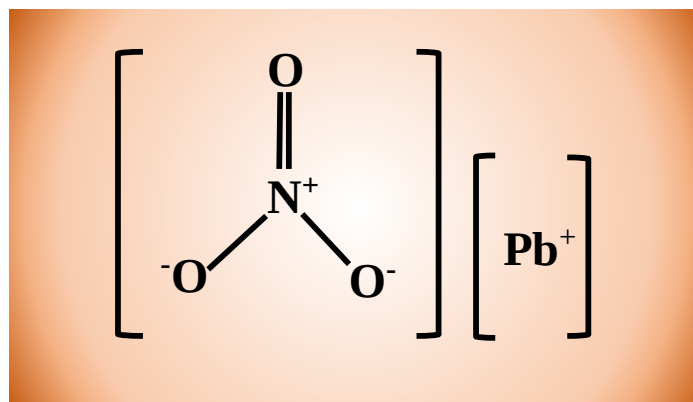
۱-۵- یون‌های فلزی

فلزات سنگین از جمله رایج‌ترین آلاینده‌هایی هستند که معمولاً در غلظت‌های بالا در پساب صنایع یافت می‌شوند و موجب آسیب زدن به محیط‌های آبی و به مخاطره افتادن سلامت موجودات زنده به خصوص انسان می‌گردند (Zhou et al., 2016). امروزه یکی از مهم‌ترین مسائل زیست‌محیطی تصفیه پساب‌های صنعتی است که شامل فلزات سنگین نظیر سرب، مس، کروم، کادمیوم، نیکل، آهن، روی، آرسنیک، منگنز و جیوه می‌باشد (Hao et al., 2016). این فلزات به صورت محلول در آب و خاک وارد شده و باعث آلودگی آب‌های سطحی، زیرزمینی و خاک می‌شوند، همچنین سبب برهم‌زدن اکوسیستم‌هایی که به آن‌ها وارد می‌شوند می‌گردند (Mende et al., 2016). انتشار فلزات سنگین در محیط‌زیست که با توسعه صنعت و افزایش جمعیت توأم می‌باشد یکی از مشکلات زیست‌محیطی در بسیاری از کشورها است (Zhou et al., 2016). فلزات سنگین می‌تواند در بدن موجودات زنده تجمع نموده و موجبات بیماری‌ها و ناتوانی‌های مختلف را فراهم آورند، این فلزات قابل تجزیه زیستی نبوده و اثرات سمی آن‌ها در بدن موجودات زنده مزمن می‌باشند (Zhao et al., 2016). بشر در ۵۰ سال اخیر به طور فزاینده‌ای در معرض فلزات سنگین قرار گرفته است. فلزات سنگین منتشر شده در محیط وارد خاک شده و سپس وارد زنجیره غذایی انسان می‌شود (Babel and Kurniawan, 2003).

آب‌های سطحی و زیرزمینی از مهم‌ترین منابع آبی هستند که از آن‌ها برای مقاصد صنعتی، کشاورزی و آشامیدنی استفاده می‌شود. راه‌یابی آلاینده‌های فلزی به منابع آب زیرزمینی و سطحی سبب آلودگی آن‌ها می‌شود (Gurgel et al., 2008). فعالیت‌های معدنی معمولاً حجم زیادی پساب ایجاد می‌کنند، لذا کنترل و پاک‌سازی پساب‌های معدنی از مسائل مهم در مطالعات زیست‌محیطی است (Johnson and Hallberg, 2005).

۱-۵-۱- سرب

میزان سربی که از منابع طبیعی وارد محیط می‌شود در مقایسه با منابع صنعتی و تولید شده توسط انسان بسیار ناچیز است (Sarkar et al., 2017). در اطراف معادن سرب، آلودگی شدید دیده می‌شود که در طول فرآیندهای اکتشاف، استخراج، حمل و نقل و فرآوری به وجود می‌آید (Obiora et al., 2016). مواجهه انسان‌ها با سرب از زمان انقلاب صنعتی رو به افزایش بوده است و در قرن اخیر به خاطر استفاده از سوخت‌های حاوی سرب شدت گرفته است (Lu et al., 2017). مطالعات زیادی در رابطه با آلودگی محیط زیست بوسیله این عنصر انجام شده است (Fernandez et al., 2016). سرب عنصری سمی است و فاقد هر گونه نقش بیولوژیکی می‌باشد (Stefanowicz et al., 2016). علائم مسمومیت حاد با سرب بی‌اشتهایی، تهوع و استفراغ شیرین، بی‌حالی، سوزش دهان، دل‌درد، مدفوع خونی یا سیاه، ایجاد خط آبی روی لثه و تشنج است (Xue et al., 2017). ساختار شیمیایی یون فلز سرب (II) در شکل ۱-۳ نمایش داده شده است.



شکل (۱-۳): ساختار شیمیایی فلز سرب (II).

۱-۶- فناوری نانو^۱

بهبود، توسعه و به کار گیری ساختارها در مقیاس ۱ تا ۱۰۰ نانومتر، که در آن خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی جدیدی در مقایسه با ساختارهای میکرو پدیدار می‌شود، مفهوم اصلی و پایه فناوری نانو است (Khajeh et al., 2013).

۱-۶-۱- تاریخچه نانو ذرات^۲

در سال ۱۹۵۹ ریچارد فاینمن^۳ مقاله‌ای درباره قابلیت‌های فناوری نانو در آینده منتشر ساخت. با وجود موقعیت‌هایی که توسط بسیاری از دانشمندان تا آن زمان کسب شده بود، ریچارد فاینمن را به عنوان پایه گذار این علم می‌شناهند. در آن سال ریچارد فاینمن طی یک سخنرانی با عنوان "فضای زیادی در سطوح پایین وجود دارد" ایده فناوری نانو را مطرح ساخت. وی در این سخنرانی اشاره کرد که می‌توان اتم‌ها و ملکول‌ها را در آینده‌ای نه چندان دور به طور مستقیم دستکاری کرد. واژه فناوری نانو اولین بار توسط نوریوتانیگوچی^۴ استاد دانشگاه علوم توکیو در سال ۱۹۷۴ بر زبان‌ها جاری شد. او این واژه را برای توصیف ساخت وسایل دقیقی که تلورانس ابعادی آن‌ها در حد نانومتر می‌باشد، به کار برد. در سال ۱۹۸۶

¹ Nanotechnology

² Nanoparticles

³ Richard Feynman

⁴ Norio Taniguchi

این واژه توسط کی اریک در کسلر^۱ در کتابی تحت عنوان "موتور آفرینش: آغاز دوران فناوری نانو" باز آفرینی و تعریف مجدد شد. وی این واژه را به شکل عمیق تری در ر ساله دکترای خود مورد بررسی قرار داده و بعدها آن را در کتابی تحت عنوان "نانو سیستم‌ها، ماشین‌های ملکولی، چگونگی ساخت و محاسبات آن‌ها" توسعه داد. تفاوت اصلی فناوری نانو با دیگر فناوری‌ها در مقیاس مواد و ساختارهایی است که در این فناوری مورد استفاده قرار می‌گیرند. البته تنها کوچک بودن اندازه مواد مدنظر نیست بلکه زمانی که اندازه مواد در این مقیاس قرار می‌گیرد، خصوصیات ذاتی آن‌ها از جمله رنگ، استحکام، مقاومت خوردگی و ... تغییر می‌یابد (Felix et al., 2014). در حقیقت اگر بخواهیم تفاوت این فناوری را با فناوری‌های دیگر به صورت قابل ارزیابی بیان نماییم، می‌توانیم وجود "عناصر پایه" را به عنوان یک معیار ذکر کنیم. عناصر پایه در حقیقت همان عناصر نانومقیاسی هستند که خواص آن‌ها در حالت نانو مقیاس با خواص شان در حالت بزرگ تر فرق می‌کند. اولین و مهم‌ترین عنصر پایه، نانو ذره است. منظور از نانو ذره، همان گونه که از نام آن مشخص است، ذراتی با ابعاد نانومتری در هر سه بعد می‌باشد (Yagub et al., 2014)

۱-۶-۲- تعیین مشخصات نانو ذرات

تعیین مشخصات نانوذرات برای کنترل و کاربرد آن‌ها ضروری است. خواص این ترکیبات با استفاده از روش‌های گوناگونی نظیر میکروسکوپ‌های الکترونی (SEM و TEM) میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS)، پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) و همچنین روش‌های تعیین اندازه، تعیین تخلخل و تعیین سطح ویژه ذرات سنجیده می‌شود (Chen et al., 2014).

¹ Eric Drexler

۱-۶-۳- کاربردهای نانو ذرات در تصفیه آب

- استفاده از ذرات نانو ساختار^۱ در تصفیه آلاینده‌ها
- رنگ زدایی از آب آشامیدنی
- نمک زدایی از آب
- نانو پوشش‌ها^۲
- نانو لوله‌ها جاذب گازهای سمی
- نانو پلیمرهای متخلخل
- استفاده از نانو ذرات در تصفیه پساب‌ها
- نانو فیلترها^۳
- حذف آرسنیک موجود در آب با استفاده از فناوری نانو و غیره

۱-۷- روش‌های تصفیه پساب

۱-۷-۱- روش‌های تصفیه پساب رنگی

بسیاری از روش‌های تصفیه که برای تصفیه پساب حاوی رنگ به کار می‌روند شامل روش‌های شیمیایی (اکسایش، اوزوناسیون، فتوشیمیایی و تخریب الکتروشیمیایی) و بیولوژیکی (رنگ زدایی به وسیله قارچ، جذب به وسیله توده‌های زنده یا مرده میکروبی، سیستم‌های غیر هوازی تصفیه بیولوژیکی) و فیزیکی (شامل جذب سطحی با استفاده از کربن فعال، فیلتراسیون غشایی، تبادل یونی و الکتروسینتیک کواگولاسیون) می‌باشد. روش‌های ذکر شده هر کدام مزیت‌ها و معایب مربوط به خود را دارند (Dong et al., 2011).

¹ Nano Structure

² Nano Coating

³ Nano Filtration

۱-۷-۲- روش‌های تصفیه پساب فلزی

روش‌های متعددی برای تصفیه پساب‌های صنعتی حاوی فلزات سنگین وجود دارد. اغلب این روش‌ها برای کاهش سمیت پساب‌ها به کار می‌روند. از جمله این روش‌ها می‌توان به فیلتراسیون غشایی، ته نشینی شیمیایی، تبادل یونی، جذب سطحی و روش‌های الکتروشیمیایی اشاره کرد. هر کدام از این روش‌ها مزایا و محدودیت‌های مخصوص به خود را دارند (Barakat, 2011).

۱-۸- انواع جاذب‌ها^۱

جامدی که بر روی آن جذب اتفاق می‌افتد جاذب و ماده‌ای که جذب می‌شود را اصطلاحاً جذب شونده می‌نامند. جذب سطحی بر روی سطح مشترک جامد-مایع روی می‌دهد. جاذب‌های جامد، معمولاً به صورت گرانول (ذرات کروی شکل با قطری در حد میلیمتر) مصرف می‌شوند و اندازه قطر آن‌ها از ۵۰ میکرومتر تا ۱۲ میلیمتر متغیر است. جامدها باید بر اساس کاربرد و موقعیت مصرف دارای بعضی خواص مهندسی باشند. به عنوان مثال اگر از آن‌ها در یک بستر ثابت با جریان گاز یا مایع استفاده شود، نباید اختلاف فشار زیادی بر آن‌ها اعمال شود و همچنین نباید توسط جریان سیال حمل شوند. ذرات باید از مقاومت و سختی خوبی برخوردار باشد تا در اثر حمل و نقل و همچنین در اثر نیروی ناشی از وزن خود در بستر خرد نشود. در صورتی که ذرات از ظروف نگهداری به داخل و خارج انتقال داده شوند، باید به راحتی جریان پیدا کنند. این ویژگی‌ها به سادگی قابل شناسایی هستند.

جذب یک پدیده عمومی است و تمام جامدات مقداری از گازها و بخارات را جذب می‌کنند. اما در اهداف صنعتی تنها بعضی از جامدات ظرفیت جذب مناسب دارند. لذا جامداتی که دارای خاصیت جذب ویژه‌ای هستند و به مقدار زیاد عمل جذب را انجام می‌دهند، طبیعت شیمیایی و فیزیکی آن‌ها با خواص جذب رابطه دارد، برای جذب به کار می‌روند. برای آن که یک فرآیند جداسازی آلاینده چه در محیط سیال

^۱ Adsorbents

و چه از نظر خالص سازی مواد بازده بیشتری داشته باشد، جاذب باید دارای حجم داخلی یا تخلخل بالایی باشد و اجزاء جدا شونده سیال بدان دسترسی داشته باشند.

چنین جاذبی با خلل و فرج زیاد ممکن است در طبیعت به صورت یک ماده آلی یا غیر آلی، مصنوعی یا طبیعی وجود داشته باشد. در اکثر کاربردها جاذب باید بعد از استفاده بازیابی شود، بنابراین انجام بازیابی موثر بدون آسیب رساندن به خواص مکانیکی و جذبی یک جاذب مطلوب تر است. مواد اولیه و روش های تولید جاذب باید ارزان باشد تا با دیگر فرآیندهای جداسازی از نظر اقتصادی قابل رقابت باشد.

انواع مختلف جاذب ها در بسیاری از فرآیندهای حذف و بازیابی و کنترل آلاینده های مختلف کاربرد دارند از جمله جاذب های جامد که بیشترین کاربرد را در مباحث محیط زیستی دارند، می توان آلومینای فعال، سیلیکا ژل، زئولیت و کربن فعال و ... را نام برد. در این میان کربن فعال از جمله جاذب هایی است که به طور وسیع و گسترده ای برای حذف آلاینده ها از پساب صنایع مختلف استفاده شده است.

با توجه به اینکه کربن فعال ماده ای گران می باشد و هزینه های تصفیه پساب را بالا می برد، بنابراین نیاز به جاذب های جایگزین کم هزینه و ارزان، منجر به تحقیقات گسترده ای در این زمینه گردیده است. همچنین با افزایش آگاهی های مهندسان و شیمی دانان در زمینه مشکلات محیط زیستی، تاکید بر توسعه روش های جدید جهت حذف آلاینده های آب با استفاده از مواد و روش های کم هزینه گسترش یافته است. مواد طبیعی شامل محصولات جانبی و مواد زاید حاصل از فعالیت های کشاورزی را می توان به عنوان جاذب های ارزان قیمت به حساب آورد، زیرا این مواد در طبیعت به وفور یافت می شوند و به بازیابی و فرآوری نسبتا کمتری نیاز دارند و همچنین می توان به صورت مستقیم و یا بعد از فعال سازی و افزایش ظرفیت جذب از آنها استفاده نمود.

با توجه به این که عامل هزینه به عنوان پارامتری مهم در تمام کارها مطرح است، تلاش برای یافتن جاذب‌های ارزان قیمت با قابلیت جذب بالا ادامه دارد.

۱-۸-۱- پگماتیت‌ها^۱

پگماتیت یک نوع سنگ آذرین درونی است که به طور کامل متبلور شده و اندازه بلورهای آن بزرگتر از ۲/۵ سانتیمتر می‌باشد. در پگماتیت‌ها معمولاً کانی‌هایی مانند فلدسپات، میکا و کوارتز یا اصطلاحاً کانی‌های گرانیتی وجود دارد که کانی‌شناسی پگماتیت‌ها به آن‌ها مربوط می‌شود. نمونه پگماتیت استفاده شده در این پایان نامه از باطله معدن مولیبدنیت سیاه کمر میانه گرفته شده است.

۱-۸-۱-۱- کوارتز^۲

کوارتز ماده‌ای با فراوانی زیاد و در نتیجه ارزان قیمت است. ۹۳ درصد صفحات کوارتز را سیلیس تشکیل داده است. کوارتز سنگی بسیار سخت که بعد از فلدسپات، دومین ماده کانی فراوان پوسته زمین است

۱-۸-۱-۲- فلدسپات^۳

گروه فلدسپات‌ها فراوان‌ترین کانی‌های موجود در پوسته زمین هستند. فلدسپات‌ها کانی‌های آذرین هستند و به طور معمول در سنگ‌های اولیه یا آذرین یافت می‌شود. از نظر ترکیب شیمیایی از جنس آلومینوسیلیکات‌های پتاسیم، سدیم و کلسیم می‌باشند و بندرت ممکن است در ترکیب آن‌ها باریم هم دیده شود.

^۱ Pegmatite

^۲ Quartz

^۳ Feldspat

میکا به گروهی از کانی‌های آلومینوسیلیکات گفته می‌شود که ساختاری ورقه‌ای شکل دارند و از ترکیبات فیزیکی و شیمیایی مختلف تشکیل شده‌اند. کانی‌های خانواده میکا از سیلیکات‌های صفحه‌ای هستند که شامل موسکوویت، ورمیکولیت، بیوتیت، فلوگوپیت، لپیدولیت و ناترونیت می‌باشند. موسکوویت، مهم‌ترین و فراوان‌ترین کانی صفحه‌ای به شمار می‌رود. موسکوویت ورقه‌ای در پگماتیت‌ها و نوع پولکی آن در گرانیت، پگماتیت‌ها و شیست‌ها پیدا می‌شود. ترکیبات این کانی تشکیل شده از یک سیلیکات آبدار آلومنیوم به همراه پتاسیم یا سدیم است که دارای اشکال گوناگونی می‌باشد.

۱-۹- فرآیند جذب سطحی^۲

به طور کلی، جذب سطحی فرآیند جمع آوری موادی است که به صورت محلول در فصل مشترک مناسبی قرار دارد. فصل مشترک می‌تواند بین مایع و گاز، مایع و جامد یا مایع و مایع باشد (Da, 2001). جذب سطحی یک سیستم ترمودینامیکی است که می‌تواند فیزیکی یا شیمیایی باشد. جذب فیزیکی یا جذب واندروالس یک پدیده برگشت‌پذیر است که نتیجه نیروهای جاذبه بین ملکول‌های جامد و ماده جذب شده است (Zhang et al., 2016). جذب شیمیایی یا جذب سطحی فعال شده، نتیجه فعل و انفعالات شیمیایی جامد و ماده جذب شده است. این فرآیند با توجه به قدرت بیشتر پیوندهای شیمیایی، برگشت ناپذیر است (Raval et al., 2016).

یکی از روش‌های مناسب برای حذف آلاینده‌های آلی و غیر آلی، جذب سطحی می‌باشد. به این دلیل که این روش از مزایای قابل توجهی مانند هزینه کم، بازدهی بالا، قابل دسترسی و تنوع زیاد جاذب‌ها، سهولت عملیات در حذف آلاینده‌های سمی حتی در غلظت‌های پایین است. علاوه بر این با توجه به ماهیت

¹ Mica

² Adsorption

برگشت پذیری فرآیندهای جذب، جذب کننده یا جاذبها را می توان با استفاده از فرآیند دفع مناسب برای دفعات متعدد استفاده کرد. قابل ذکر است که فرآیندهای دفع کم هزینه، دارای راندمان بالا و سهولت عملیات می باشند (Badawi et al., 2017).

۱-۱-۱- مدل های ایزوترم جذب سطحی

رابطه ی میان مقدار ماده جذب شده (q) و غلظت آن در فاز سیال (C)، در دمای T را ایزوترم جذب سطحی در دمای T گوئیم.

۱-۱۰-۱- ایزوترم لانگمویر^۱

ایزوترم جذب لانگمویر یا معادله لانگمویر یکی از ایزوترم های جذب است که توسط ایروین لانگمویر^۲ در سال ۱۹۱۶ توسعه یافته است (Mahmoodi et al., 2016). مدل جذب لانگمویر به صورت رابطه ۷-۱ بیان می شود:

$$q_{eq} = \frac{q_m k_L C_{eq}}{1 + k_L C_{eq}} \quad (7-1)$$

که در رابطه ۷-۱، q_{eq} ظرفیت جذب تعادلی روی جاذب بر حسب (mg/g)، q_m ماکسیمم ظرفیت جذب جاذب بر حسب (mg/g)، k_L ثابت لانگمویر بر حسب (l/mg) و C_{eq} غلظت تعادلی جذب شونده در محلول بر حسب (mg/L) می باشد. با تبدیل معادله لانگمویر به صورت خطی رابطه ۸-۱ بدست می آید (Chang et al., 2016):

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L C_{eq}} \quad (8-1)$$

¹ Langmuir adsorption isotherm

² Erwin Langmuir

مقادیر k_L و q_e را می‌توان با استفاده از شیب و عرض از مبدا نمودار $1/q_e$ در مقابل $1/C_e$ بدست آورد (Seifpanahi Shabani et al., 2013).

۱-۱۰-۲- ایزوترم فروندلیچ^۱

ایزوترم جذب فروندلیچ یکی از ایزوترم‌های جذب است که به صورت تجربی بدست آمده است. این ایزوترم اولین بار در سال ۱۹۲۶ توسط هربرت فروندلیچ^۲ ارائه شده است (Mohan and Karthikeyan, 1997). این معادله به صورت معادله ۹-۱ بیان می‌شود. در این معادله مقدار آلاینده‌ای که جذب شده به طور نامحدود با افزایش غلظت زیاد می‌شود.

$$q_e = k_F C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (9-1)$$

که در رابطه ۹-۱، q_e ظرفیت جذب تعادلی روی جاذب (mg/g)، k_F ثابت فروندلیچ (mg/g)، $\frac{1}{n}$ شدت جذب سطحی و C_{eq} غلظت تعادلی در محلول (mg/L) است. شکل خطی معادله فروندلیچ به صورت معادله ۱۰-۱ بیان شده است.

$$\log q_{eq} = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (10-1)$$

مشخص است که $\frac{1}{n}$ و $\log k_F$ به ترتیب شیب و عرض از مبدا نمودار خطی $\log q_{eq}$ در برابر $\log C_{eq}$ است (Rosa, 2008).

¹ Freundlich adsorption isotherm

² Herbert Freundlich

۱-۱۰-۳- ایزوترم تمکین^۱

ایزوترم جذب تمکین یکی از ایزوترم‌های جذب است. طبق این ایزوترم، گرمای جذب سطحی همه ملکول‌ها روی سطح جاذب به دلیل برهم کنش‌های متقابل جاذب - جذب شونده و جذب شونده - جذب شونده به طور خطی با مقدار پوشیده شدن سطح کم می‌شود (Chen et al., 2014). بنابراین پتانسیل جذب سطحی جاذب برای جذب شونده‌ها را می‌توان با ایزوترم تمکین ارزیابی نمود، که در آن کاهش گرمای جذب سطحی خطی است. معادله تمکین به صورت معادلات ۱-۱۱ تا ۱-۱۴ بدست آمده است (Mokhtari et al., 2016).

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A_T C_e) \quad (1-11)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e \quad (1-12)$$

$$B = \frac{RT}{bT} \quad (1-13)$$

$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e \quad (1-14)$$

که در این معادلات A_T ثابت اتصال معادله ایزوترم تمکین (L/g)، b_T ثابت ایزوترم تمکین، R ثابت جهانی گازها ۸/۳۱۴ ژول بر مول درجه کلون، T دما ۲۹۸ درجه کلون، B ثابت وابسته به گرمای جذب J/mol است (Dada et al., 2012).

۱-۱۰-۴- ایزوترم دابینین - رادشکوویچ^۲

اگر نتایج بدست آمده از جذب سطحی با ایزوترم لانگمویر همخوانی نداشته باشد، می‌توان مدل دابینین - رادشکوویچ را بررسی نمود. مدل دابینین - رادشکوویچ کلی‌تر از مدل لانگمویر است، زیرا در آن

¹ Tempkin adsorption isotherm

² Dubinin-Radushkevich Isotherm

وجود مکان‌های جذب سطحی یکنواخت ضروری نمی‌باشد. مدل دابینین- رادشکوچ طبق رابطه ۱۵-۱ بیان می‌شود (Lu et al. 2010).

$$\ln q_e = \ln q_m + k\varepsilon^2 \quad (15-1)$$

که در رابطه ۱۵-۱، q_e بر حسب (mg/g) مقدار ماده حل‌شده‌ای است که بر روی واحد جرم جاذب نشسته است، q_m بر حسب (mg/g) ظرفیت ماده جاذب بر واحد جرم است، k بر حسب $(\text{mol/kj})^2$ ثابت جذب سطحی ایزوترم دابینین-رادشکوچ است و ε بر حسب (kj/mol) پتانسیل پلانی می‌باشد که توسط رابطه ۱۶-۱ بیان می‌شود (Santhi et al., 2016).

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_{eq}} \right) \quad (16-1)$$

که در رابطه ۱۶-۱، R بر حسب (j/mol.k) ثابت عمومی گازها، T دمای کلین و C_{eq} غلظت تعادلی حل‌شونده بر حسب (mg/L) در محلول می‌باشد. بنابراین نمودار $\ln(q_e)$ در مقابل ε^2 یک خط خواهد بود که از روی شیب خط مقدار k بدست می‌آید.

۱-۱۰-۵- ایزوترم سیپس^۱

مدل ایزوترم سیپس یکی دیگر از معادلات تجربی جذب است که به طور گسترده در توصیف داده‌های جذب استفاده می‌شود. رابطه مدل جذب سیپس را به صورت معادله ۱۷-۱ بیان می‌کنند (Witek-Krowiak and Harikishore Kumar Reddy, 2013):

$$q_e = \left(\frac{k_s C_e e^{n_s}}{1 + k_s C_e e^{n_s}} \right) \quad (17-1)$$

^۱ Sips Isotherm

که در رابطه بالا، q_e مقدار یون جذب شده در حالت تعادل (mg/g)، C_e غلظت یون جذب شونده در حالت تعادل (mg/l)، q_{max} ماکزیمم یون جذب شده (mg/g) و k_s ثابت سیپس و n_s فاکتور عدم ناهمگنی معادله سیپس نامیده می‌شود. مقدار n_s بین صفر و یک تغییر می‌کند، در صورتی که مقدار آن به صفر نزدیک می‌شود به معنای این است که سطح جاذب در فرآیند جذب، غیر همگن است این در حالی است که مقدار برابر با یک به مفهوم یکنواخت بودن مناطق جذب واقع بر سطح جسم جاذب، قدرت جذب یکنواخت آن‌ها و تبدیل مدل سیپس به مدل لانگمویر می‌باشد (Papageorgiou et al., 2009).

۱-۱۰-۶- ایزوترم ردلیچ - پترسون^۱

از میان مدل‌های ایزوترم جذب سه پارامتری مدل ردلیچ - پترسون اغلب برای جذب فاز مایع فلزات سنگین و ترکیبات آلی به کار گرفته می‌شود. این مدل ویژگی‌های هر دو مدل لانگمویر و فرندولیچ را پوشش و در قالب یک معادله ارائه می‌دهد. معادله ۱-۱۸ مدل ایزوترم ردلیچ - پترسون را نمایش می‌دهد (Foo et al., 2010).

$$q_e = \left(\frac{q'_{mon} b_{RT} C_e}{1 + b_{RT} C_e^\alpha} \right) \quad (1-18)$$

که در رابطه (۱-۱۸) b_{RP} و q'_{mon} پارامترهای ایزوترم ردلیچ - پترسون هستند. شکل خطی معادله ردلیچ-پترسون به صورت معادله ۱-۱۹ است (Wu et al., 2010).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b_{RP} q'_{mon}} + \left(\frac{1}{q'_{mon}} \right) C_e^\alpha \quad (1-19)$$

¹ Redlich-Peterson Isotherm

۱-۱۱- سینتیک جذب سطحی^۱

سینتیک جذب برای تعیین مکانیسم کنترل فرآیندهای جذب سطحی استفاده می‌شود. در واقع سینتیک شیمیایی، مسیرهای واکنش در طول زمان‌های رسیدن به تعادل را بیان می‌کند (Ganesapillai and Simha, 2015). یک جاذب خوب باید با سرعت قابل قبولی جذب را انجام دهد. در خصوص طراحی فرآیند و راکتور جذب نیز به اطلاعات سینتیکی نیاز است (Mahmoud et al., 2016). برای بررسی مکانیسم فرآیند جذب سطحی از جمله واکنش شیمیایی، کنترل نفوذ یا پراکندگی آلاینده و انتقال جرم آن، مدل‌های سینتیکی مختلفی در شرایط آزمایشگاهی استفاده می‌شود (Norouzian and Lakouraj, 2015).

۱-۱۱-۱- معادله شبه مرتبه اول^۲

در مدل شبه مرتبه اول، سرعت تغییرات برداشت جسم حل شده در زمان به طور مستقیم متناسب با تغییرات در غلظت اشباع و مقدار برداشت جاذب با زمان می‌باشد و ابتدایی ترین مدل سینتیکی جذب سطحی است که اولین بار توسط لاگرگین در سال ۱۸۹۸ برای توصیف سینتیک جذب بین فاز جامد-مایع ارائه شد. معادله شبه مرتبه اول لاگرگین با رابطه ۱-۲۰ بیان می‌شود (Inyinbor et al., 2016).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (۲۰-۱)$$

که در رابطه ۱-۲۰، q_e و q_t به ترتیب عبارت‌اند از مقدار ماده جذب شده در زمان t (mg/g) و در زمان تعادل (mg/g) و K_1 ثابت سرعت شبه مرتبه اول بر حسب (min^{-1}) برای فرآیند جذب سطحی است. با انتگرال گیری از معادله فوق و آرایش مجدد آن، معادله حاصل به صورت رابطه ۱-۲۱ در خواهد آمد. حال با توجه به این معادله، در صورت رسم تغییرات $\ln(q_e - q_t)$ در مقابل زمان به صورت خطی به دست

¹ Adsorption Kinetics

² pseudo-first-order model

می آید که شیب آن $-K_1$ و عرض از مبدا آن $\ln q_e$ است. شکل خطی معادله لاگ‌رگین را می‌توان به صورت معادله ۱-۲۱ بیان کرد (Hu et al., 2015).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (21-1)$$

۱-۱۱-۲- معادله شبه مرتبه دوم^۱

مکانیسم مدل شبه مرتبه دوم توسط مک کی و هوآبه این منظور ارائه شد، که در آن شدت جذب با توان دوم تفاضل شدت جذب لحظه‌ای و تعادلی متناسب است (Ahmad and Mirza, 2017). سینتیک شبه مرتبه دوم را می‌توان به صورت معادله ۱-۲۲ بیان کرد.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (22-1)$$

که با انتگرال گیری از معادله فوق و آرایش مجدد آن، معادلات ۱-۲۳ و ۱-۲۴ بدست می آید (Chen et al., 2017):

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (23-1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (24-1)$$

با توجه به معادله ۱-۲۴ ارتباط بین $\frac{t}{q_t}$ و زمان به صورت خطی است که شیب خط حاصل برابر $\frac{1}{q_e}$ و

عرض از مبدا آن $\frac{1}{k_2 q_e^2}$ می‌باشد و این ضرایب با رسم تغییرات $\frac{t}{q_t}$ در مقابل زمان بدست می‌آید.

¹ pseudo-second-order model

² McKee and Hu

۱-۱۱-۳- مدل نفوذ درون ذره‌ای^۱

سینتیک نفوذ ترکیبات به حفرات جاذب توسط معادله وبر و موریس بیان می‌شود. این معادله به صورت رابطه ۱-۲۵ بیان می‌شود (Baccar et al., 2013).

$$q_t = k_{int} t^{\frac{1}{2}} C \quad (۱-۲۵)$$

که در رابطه ۱-۲۵، k_{int} ضریب نفوذ به داخل حفره‌های جاذب بر حسب $(\text{mgg}^{-1}\text{min}^{-1})$ ، C بر حسب (mg/g) پارامتر مربوط به تاثیر لایه مرزی می‌باشد. هر چقدر C بیشتر باشد اثر لایه مرزی در سرعت واکنش بیشتر است (Hameed et al., 2009).

۱-۱۱-۴- معادله ایلاویچ^۲

زلدویچ در سال ۱۹۳۸ برای توصیف سینتیک جذب شیمیایی مونواکسید کربن روی دی اکسید منیزیم، معادله ۱-۲۶ را ارائه کرد که به صورت زیر بیان می‌شود (Vuono et al., 2016).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (۱-۲۶)$$

که در رابطه ۱-۲۶، q_t مقدار ماده جذب شده بر روی جاذب در مدت زمان t (mg/g) ، β ثابت واجذب (g/mg) و α سرعت جذب اولیه (mg/g.min) است. اگرچه این معادله ابتدا برای بررسی سینتیک جذب سطحی گازها بکار برده شده است، اما در سال‌های اخیر از این معادله برای توصیف سینتیک جذب سطحی آلاینده‌های رنگی و فلزات سنگین از فاز مایع نیز استفاده شده است.

^۱ intraparticle diffusion model

^۲ Elovich model

۱۲-۱- پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند جذب سطحی^۱

پارامترهای ترمودینامیکی از جمله تغییر آنتالپی (ΔH°)، تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG°) و تغییر آنتروپی (ΔS°) را می‌توان با استفاده از تغییرات ثابت‌های تعادل که با درجه حرارت تغییر می‌کنند را به دست آورد که طبق روابط ۲۷-۱ و ۲۸-۱ بیان می‌شوند (Humelnicu et al., 2017).

$$\log k_d = \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} \quad (27-1)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln (K_d) \quad (28-1)$$

$$K_d = \frac{a}{1-a} \quad (29-1)$$

ΔS° بر حسب KJ/mol K و ΔH° بر حسب KJ/mol R، ثابت جهانی گازها (8.314 J/mol K)، T دمای مطلق بر حسب کلون است. پارامتر K_d ثابت تعادل و a درصد جذب آلاینده در زمان تعادل است. مقادیر ΔS° و ΔH° به ترتیب با استفاده از عرض از مبدا و شیب رگرسیون خطی $\ln(K_d)$ در مقابل $1/T$ در رابطه ۲۷-۱ به دست می‌آید. انرژی آزاد گیبس فرآیند هم از رابطه ۲۸-۱ به دست می‌آید.

۱۳-۱- اصلاح سطح جاذب

اصلاح سطح جاذب به معنای ایجاد تغییر برای بهبود عملکرد جذب یک جاذب در برابر آلاینده‌های خاص است. تاکنون تحقیقات بسیاری در زمینه اصلاح سطح جاذب‌ها صورت گرفته است (Chen and Tong, 2012). یکی از روش‌های اصلاح سطح مواد معدنی استفاده از اسید و باز می‌باشد. خواص سطحی این مواد پس از اصلاح سطح با افزایش گروه عاملی‌های سطح جاذب از آب دوست به آب گریز تغییر می‌کند. جاذب اصلاح شده ظرفیت جذبی بسیار بالاتر و متفاوت‌تری نسبت به جاذب خام از خود نشان می‌دهد (Stawinski et al., 2017).

¹ Thermodynamic parameters of adsorption

۱-۱۴- تعریف مسئله

با توجه به وجود آلودگی عناصر سنگین شامل عناصر مس، سرب، منگنز، آهن، کبالت، نیکل، کادمیوم هم‌چنین آلاینده‌های رنگی 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 در این تحقیق از کامپوزیت طبیعی پگماتیت خام در دسترس و ارزان برای تهیه نانوذرات آن که به صورت نانو برای تصفیه دو نوع پساب فلزی و رنگی استفاده شده است.

۱-۱۵- ضرورت انجام تحقیق

با توجه به نیاز روزافزون جامعه و صنعت به آب سالم و با توجه به افزایش آلاینده‌های آب 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 بیش از نیمی از کشورهای جهان دچار مشکل کم آبی و بی آبی می‌شوند (Savage et al., 2009).

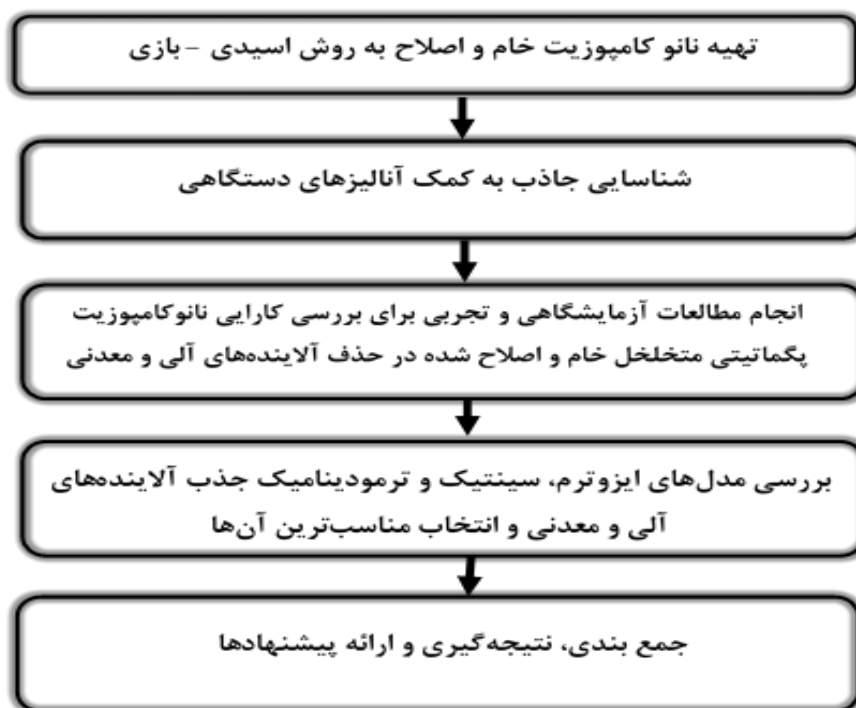
استفاده از نانو فناوری در این مبحث کارآمد به نظر می‌رسد زیرا این پدیده به افزایش سطح ویژه جهت انتقال جرم و به خصوص حذف آلاینده‌های معدنی و آلی که در اکثر موارد اندازه آن‌ها در محدوده نانویی و کوچک‌تر از آن قرار دارد موثر خواهد بود. این نکته می‌تواند با افزایش سرعت فرآیند انتقال جرمی، به کاهش هزینه‌ها نیز کمک بسزایی داشته باشد. 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 رنگ‌های مربوط به صنایع مختلف از فاز آبی و حذف فلزات از زهاب اسیدی ناشی از صنایع معدنی و کارخانجات مربوط به استحصال مواد معدنی فلزی به کار گرفته شده است.

۱-۱۶- هدف انجام تحقیق

در این پژوهش، با توجه به فراوان بودن توده‌های پگماتیتهی در ایران، در مقیاس آزمایشگاهی نانوکامپوزیت پگماتیت تهیه و برای انجام فرآیند جذب آلاینده‌های فلزی و رنگی آزمایش خواهد شد. همچنین ارزان و در دسترس بودن پگماتیت خام خود دلیلی بر آزمایش این ماده برای یافتن و تست این ماده به عنوان یک نانوجاذب جدید می‌باشد. در بررسی‌های آزمایشگاهی واکنش جذب از دو رنگزای متیلن آبی و ملاکیت سبز به عنوان آلاینده‌های رنگی و از فلز سرب به عنوان آلاینده فلزی استفاده شده است. پارامترهای pH، مقدار جاذب، زمان تماس جاذب با آلاینده، غلظت آلاینده و دما برای بررسی واکنش جذب مورد بررسی قرار گرفتند. در انتهای کار واکنش جذب آلاینده‌ها از دیدگاه تعادلی - سینتیکی و ترمودینامیکی بررسی می‌شوند.

۱-۱۷- مراحل انجام پایان نامه

مراحل و روش‌های انجام پایان نامه در شکل ۱-۴ نشان داده شده است.



شکل (۱-۴): مراحل و روش انجام پایان نامه.

۱-۱۸- نوآوری تحقیق

نوآوری تحقیق حاضر در دو مورد زیر قابل بیان است:

- ۱- ساخت و معرفی نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل برای حذف آلاینده‌های آلی و معدنی.
- ۲- ساخت و معرفی نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل اصلاح شده برای حذف آلاینده‌های آلی و معدنی.

فصل دوم:

مروری بر تحقیقات گذشته

۲-۱- مقدمه

در این فصل برخی از منابعی که در زمینه جذب سطحی از انواع مختلف جاذب‌ها برای حذف فلزات سنگین و آلاینده‌های رنگی هم به صورت طبیعی و هم به صورت نانوذرات استفاده شده، آورده شده است.

۲-۲- بررسی‌های انجام شده برای حذف فلز سرب از محلول آبی

در سال‌های اخیر به دلیل اهمیت بالای حذف آلاینده‌های فلزی از پساب صنایع مختلف به ویژه صنایع معدنی با استفاده از فرآیند جذب سطحی، کارایی جاذب‌های زیادی مورد مطالعه قرار گرفته است. فلز سرب (II) نیز یکی از عناصر فراوان موجود در پساب‌های صنعتی می‌باشد. لذا قبل از ورود پساب به طبیعت، حذف سرب (II) باید با روش‌های مختلف انجام شود.

۲-۲-۱- حذف سرب از محلول آبی با استفاده از جاذب‌های مختلف

- در سال ۲۰۰۹ آل-هارا هشه به مطالعه کاربرد اصلاح سطح کائولینیت اردن در حذف سرب از محلول آبی پرداخت. اصلاح سطح این ماده توسط ۳-کلروپروپیل تری اتوکسی انجام شد. نتایج XRF نشان داد که نسبت سیلیس به آلومینا ۱ به ۲/۸ در نمونه اصلاح شده و در نمونه خام ۱ به ۱/۶ است. هم‌چنین در آنالیز XRD پیک‌های مربوط به کوارتز قبل از اصلاح کاملاً مشخص بودند ولی بعد از اصلاح این پیک‌ها کاهش پیدا کرده بودند. نتایج حاصل از آنالیز SEM نشان داد که کائولینیت خام دارای ساختار صفحه‌ای بدون تخلخل است در حالی که کائولینیت اصلاح شده دارای سطحی با تخلخل کم است. حداکثر ظرفیت جذب برای کائولینیت اصلاح شده ۵۴/۳۵ mg/g بدست آمد (Al-Harashsheh et al., 2009).

- پوراعتدال و کاظمی در سال ۲۰۱۲ تحقیقاتی را درباره آئروژل سیلیکای اصلاح شده با استفاده از ماده تشکیل دهنده سیلیکات سدیم و کاربرد آن به عنوان جاذب برای حذف فلزات سنگین از جمله سرب (II) از محلول آبی انجام دادند. شرایط آزمایشگاهی از جمله pH محلول مورد بررسی، غلظت

اولیه یون فلز، زمان تماس و مقدار جاذب برای رسیدن به حداکثر ظرفیت جذب بهینه‌سازی شدند. داده‌های تعادلی بدست آمده از مدل ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ پیروی می‌کرد. بیشترین ظرفیت جذب برای یون سرب (II) ۲۵۰ mg/g بدست آمد (Pouretedal and Kazemi, 2012).

- در سال ۲۰۱۳ گیرالدو و همکاران مطالعاتی را روی جذب یون‌های فلزات سنگین از جمله سرب (II) با استفاده از سیلیکای اصلاح شده متخلخل عامل‌دار شده با آمین انجام دادند. این ماده اصلاح شده ظرفیت جذب و انتخابیت بالا برای یون سرب (II) و دیگر فلزات سنگین از خود نشان داد (Giraldo and Carlos Moreno-Pirajan, 2013).

- در سال ۲۰۱۳ گوئرا و همکاران مطالعاتی درباره جذب فلز سرب (II) توسط بنتونیت طبیعی و اصلاح شده انجام دادند. مواد خام به وسیله ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان و ۳-و ۲-آمینو استیل آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان در سطح ترکیبات معدنی نمونه‌های بنتونیت اصلاح شده است. رفتار جذبی ۳ نوع بنتونیت به شدت به pH محلول جذب شونده، زمان تماس جاذب با جذب شونده و غلظت اولیه فلزات بستگی داشته است. بیشترین ظرفیت‌های جذب انواع بنتونیت طبیعی، اصلاح شده با ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان و بنتونیت اصلاح شده با ۳-و ۲-آمینو استیل آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان به ترتیب ۲۰/۶۸۴۳، ۲۷/۶۵۲۴ و ۲۹/۵۴۱۳ mg/g است (Guerra et al., 2013).

- در سال ۲۰۱۳ لی و همکاران مطالعاتی درباره اثر جذب ذرات مغناطیسی جدید بر پایه ژل آلزینات سدیم پیوند داده شده با زیرکونیوم برای حذف یون سرب (II) از محلول آبی انجام دادند. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SA-Zr}$ ساختاری با منافذ درشت و پایداری بالا داشت. مهم‌تر از همه $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SA-Zr}$ ظرفیت جذب بالا، سینتیک سریع و انتخاب پذیری بالایی نسبت به یون سرب (II) از خود نشان

داد. داده‌های آزمایشگاهی به وسیله ایزوترم لانگمویر با حداکثر ظرفیت جذب $333/33 \text{ mg/g}$ توصیف شده است (Li et al., 2013).

- در سال ۲۰۱۴ وو و همکاران تحقیقاتی در مورد حذف فلز سرب (II) از محلول آبی توسط جاذب ارزان قیمت سرباره گوگرد خشک انجام دادند. بیشترین میزان حذف برای غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر در pH ۶ برابر $99/2$ درصد بدست آمد. داده‌های تعادلی جذب به وسیله ایزوترم لانگمویر با حداکثر ظرفیت جذب $130/2 \text{ mg/g}$ بدست آمد. این مطالعه نشان می‌دهد که سرباره گوگرد خشک می‌تواند به خوبی برای حذف سرب از پساب به کار گرفته شود (Wu et al., 2014).

- در سال ۲۰۱۴ کارنیب و همکاران تحقیقاتی درباره حذف فلزات سنگین از جمله سرب با استفاده از کربن فعال، سیلیکا و ترکیب کربن فعال / سیلیکا انجام دادند. ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ به منظور بررسی عملکرد جذب استفاده شد. ترکیب کربن فعال / سیلیکا ($2/3$) در حذف فلزات سنگین نسبت به کربن فعال و ذرات سیلیکا به تنهایی عملکرد بهتری از خود نشان داده است (Karnib et al., 2014).

- در سال ۲۰۱۵ مهدی‌نیا و همکاران مطالعاتی را روی حذف فلزات سنگین از جمله سرب (II) از محلول آبی توسط نانوکامپوزیت سیلیکاتی متخلخل عامل‌دار شده با آمین مغناطیسی انجام دادند. بازدهی حذف بالاتر از ۹۸ درصد در شرایط آزمایشگاهی بهینه بدست آمد. بیشترین ظرفیت جذب محاسبه شده توسط مدل لانگمویر $268/93 \text{ mg/g}$ است (Mehdinia et al., 2015).

- لو و همکاران در سال ۲۰۱۶ از نانوکریستال‌های سلولزی کربوکسیلاتی مغناطیسی به عنوان جاذب برای جذب یون سرب (II) از محلول آبی استفاده کردند. جذب یون سرب (II) روی این جاذب در ۲۴۰ دقیقه به تعادل رسید و بیشترین ظرفیت جذب سرب (II)، $63/78 \text{ mg/g}$ در دمای $298/2$ درجه کلوین بود. بررسی مکانیزم جذب یون

سرب (II) نشان داد که این فرآیند از مدل ایزوترم لانگمویر بیشتر از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند و هم‌چنین با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به خوبی توصیف شده است. مطالعات ترمودینامیکی نیز نشان داده است که جذب یون سرب (II) روی این جاذب ذاتا خودبخودی و گرماگیر بوده است. هم‌چنین می‌توان با استفاده از اسید جاذب را مجدداً تولید و استفاده کرد (Lu et al., 2016).

- در سال ۲۰۱۶ ایو و همکاران یک مطالعه مقایسه‌ای روی خاکستر و ژئوپلیمر بر پایه خاکستر برای حذف یون سرب (II) از محلول آبی انجام دادند. هدف از این تحقیق ارزیابی بازدهی خاکستر، ژئوپلیمر بر پایه خاکستر به عنوان جاذب برای حذف سرب از محلول‌های آبی بوده است. سینتیک جذب ژئوپلیمر به خوبی از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند در حالی که جذب توسط خاکستر از مدل شبه مرتبه اول پیروی می‌کند. داده‌های تعادلی جذب خاکستر و ژئوپلیمر بر پایه خاکستر با استفاده از مدل لانگمویر بیان می‌شود. بیشترین ظرفیت جذب خاکستر و ژئوپلیمر در pH ۳ به ترتیب ۴۹/۸، ۱۱۸/۶ mg/g بدست آمد (Liu et al., 2016).

- در سال ۲۰۱۶ ضیانگ و همکاران تحقیقاتی در مورد حذف سرب (II) از محلول آبی توسط نانوکامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_3 / \text{MnO}_2$ انجام دادند. عملکرد جذب سرب توسط نانوکامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_3 / \text{MnO}_2$ بالا و با حداکثر ظرفیت جذب ۸۵/۷۵ mg/g بدست آمد. سینتیک جذب سرب (II) از مدل شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. داده‌های تعادلی با مدل لانگمویر نسبت به دیگر ایزوترم‌های جذب بهتر نشان داده می‌شود. نانوکامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_3 / \text{MnO}_2$ بعد از ۶ بار استفاده مجدد دارای میزان جذب بالای ۸۰ درصد است. انتظار می‌رود که نانوکامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_3 / \text{MnO}_2$ یک جاذب امیدوار کننده برای حذف فلزات سنگین از جمله سرب باشد (Xiang et al., 2016).

- در سال ۲۰۱۷ کیم و کواک تحقیقاتی درباره حذف انتخابی و کارآمد فلزات سنگین از جمله سرب با استفاده از جاذب سیلیکاتی لایه لایه شده متخلخل انجام دادند. این جاذب ساختاری ۳ بعدی با تخلخل یکنواخت شبیه زئولیت دارد. به طور کلی ظرفیت جذب یون فلز و بازدهی حذف آن وابسته به اختلاف بین اندازه منافذ موثر جاذب و شعاع هیدراته یون های فلزی بود. ایزوترم جذب مناسب برای جذب سرب (II) از محلول آبی، لانگمویر و سینتیک جذب مناسب برای آن شبه مرتبه دوم بود (Kim and Kwak, 2017).

همچنین نتایج بررسی ظرفیت جذب سرب (II) با استفاده از چند جاذب دیگر در جدول ۲-۱ آورده شده است.

جدول (۲-۱): بررسی ظرفیت جذب جاذب های گوناگون در حذف سرب (II).

منبع	ظرفیت جذب (mg g ⁻¹)	جاذب
(Alizadeh et al., 2016)	۸۱۱۸	نانولوله کربنی چند جداره اصلاح شده با پلی رودانین
(Zhang et al., 2016)	۱۴۳	کربن آمورف اصلاح شده با پلی اتیلن آمین
(El-Sayed and Nada, 2017)	۴۴/۱۳	دانه های تقطیر شده الکلی
(Zhang et al., 2017)	۴۴/۵۲	سیلیکا پر شده با قالب پلیمرهای ملکولی متخلخل

۲-۲-۲- حذف رنگزای متیلن آبی از محلول آبی با استفاده از جاذب های مختلف

- در سال ۲۰۱۰ رویر و همکاران مطالعاتی را در زمینه حذف رنگزاهای نساجی با استفاده از سیلیکات لایه ای عامل دار شده شیمیایی انجام دادند. فرآیند جذب در دمای 1 ± 298 درجه کلوین، pH ۳/۰ و مدت زمان ۱۵۰ دقیقه به تعادل رسید. مدل ایزوترم مناسب برای فرآیند جذب سیپس بود که بهترین همبستگی را با داده های آزمایشگاهی داشت (Royer et al., 2010).

- در سال ۲۰۱۱ کوشواها و همکاران مطالعاتی در زمینه حذف رنگزاهای کاتیونی متیلن آبی و مالاکیت سبز از محلول های آبی بوسیله مواد زائد هویج وحشی انجام دادند. پارامترهای ترمودینامیکی نشان داد که فرآیند جذب به صورت گرمازا و خودبخودی انجام شده است. مقدار منفی آنتروپی ΔS° نشان دهنده کاهش برخورد تصادفی جامد-مایع در طول جذب متیلن آبی و مالاکیت سبز روی این جاذب است (Kushwaha et al., 2011).
- در سال ۲۰۱۳ کوشواها و همکاران مطالعاتی در زمینه افزایش جذب متیلن آبی روی سیلیکا ژل اصلاح شده توسط اسید سیتریک انجام دادند. نتایج نشان داد که سینتیک جذب از مدل های شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای پیروی می کند. مقادیر منفی تغییر انرژی آزاد گیبس ΔG نشان دهنده خودبخودی بودن فرآیند جذب و مقادیر منفی تغییر آنتالپی ΔH نشان دهنده گرمازا بودن فرآیند جذب است (Kushwaha et al., 2014).
- در سال ۲۰۱۴ سلیم و همکاران تحقیقاتی را در مورد حذف رنگزاهای با استفاده از کانی های سیلیکاتی بنتونیت و گلوکونیتس انجام دادند. آزمایش های جذب نشان دادند که ایزوترم لانگمویر بهترین همبستگی را با داده های آزمایشگاهی برای جذب رنگ روی سطح کانی گلوکونیتس در حالی که ایزوترم فروندلیچ بهترین همبستگی را با داده های آزمایشگاهی برای جذب رنگ روی سطح کانی بنتونیت دارد (Selim et al., 2014).
- در سال ۲۰۱۴ کوای و نان تحقیقاتی را در مورد جذب و حذف متیلن آبی از محلول های آبی به وسیله $\text{ZnCe}_{0.03}\text{Fe}_{1.97}\text{O}_4@\text{nSiO}_2@\text{SBA-15}$ انجام دادند. نمونه دارای یک شکل میله مانند با منافذ یکنواخت بود. اندازه منافذ، حجم منافذ و مساحت سطح نمونه حدود ۵/۴ نانومتر، ۰/۵۳ cm^3/g و ۴۸۱ m^2/g به ترتیب بدست آمد. می توان از این جاذب در محلول های اسیدی مانند محلول آبی ۱ مولار اسید کلریدریک

استفاده کرد. حداکثر ظرفیت جذب برای متیلن آبی ۲۴۱ mg/g بدست آمد. سینتیک و ایزوترم فرآیند جذب به ترتیب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و مدل ایزوترم لانگمویر تبعیت می کند (Kuai and Nan, 2014).

- در سال ۲۰۱۵ لیو و همکاران درباره جذب پلی آسپارات بر روی سیلیکاژل از طریق پلی (دوپامین) بر روی حذف رنگزای متیلن آبی از محلول‌های آبی تحقیقاتی انجام دادند. نتایج نشان داد که در pH طبیعی ۶/۲ این جاذب بالاترین ظرفیت جذب را برای حذف متیلن آبی دارد. این فرآیند خودبخودی بوده و ظرفیت جذب با افزایش دما کاهش می یابد. واکنش از ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می کند. ظرفیت جذب ۹۰/۲ mg/g محاسبه شد. مطالعات سینتیک نشان داد که این جاذب در کوتاه ترین زمان ۵۴۰ دقیقه برای جذب متیلن آبی به تعادل می رسد. علاوه بر این، این جاذب بعد از ۳ بار استفاده مجدد هنوز هم ظرفیت جذب بالا دارد (Liu et al., 2015).

- در سال ۲۰۱۵ لو و همکاران تحقیقاتی را درباره حذف متیلن آبی از محلول‌های آبی به وسیله جاذب بنتونیت مغناطیسی اصلاح شده با نانوذرات Fe_3O_4 انجام دادند. واکنش جذب از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می کند و در ۲۰ دقیقه واکنش به تعادل می رسد. گروه عاملی OH^- روی فرآیند جذب موثر بود. این جاذب ظرفیت جذب و بازدهی بالایی در حذف متیلن آبی از خود نشان داد. این جاذب پتانسیل بسیار زیادی در تصفیه پساب‌های رنگی دارد. بازیابی جاذب اشباع به راحتی با تابش گاما از یک مقدار خاصی انجام شد (Lou et al., 2015).

- در سال ۲۰۱۵ ماکریگیانی و همکاران تحقیقاتی را در مورد حذف متیلن آبی از محلول‌های آبی به وسیله پیرولیت فرسوده انجام دادند. سینتیک واکنش از مدل شبه مرتبه دوم و ایزوترم واکنش از مدل فروندلیچ تبعیت می کرد. حداکثر ظرفیت جذب

برای متیلن آبی ۶۵/۸ mg/g بدست آمد. هم‌چنین واکنش جذب به صورت خودبخودی و گرماگیر انجام شده است (Makrigianni et al., 2015).

- در سال ۲۰۱۶ لی و همکاران تحقیقاتی را درباره شیشه فعال شده بایولوژیک با تخلخل بسیار بالا به عنوان جاذب برای حذف متیلن آبی از محلول آبی انجام دادند. پارامترهای موثر بر فرآیند جذب pH، زمان تماس و غلظت اولیه محلول مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که این جاذب ظرفیت جذب بسیار بالا ۱۵۷/۳ mg/g برای متیلن آبی دارد. حداکثر جذب رنگ در pH ۱۰ وجود دارد. سینتیک جذب از مدل شبه مرتبه دوم و مدل نفوذ درون ذره‌ای پیروی می‌کند. ایزوترم مناسب برای این فرآیند لانگمویر است. این ماده به علت الکترونگاتیوی و ساختار متخلخل آن به راحتی با محلول اتانول اسید واجذب می‌دهد. نتایج نشان داد که این ماده برای از بین بردن آلاینده رنگ با توجه به ظرفیت جذب بالا و عملکرد دفع عالی و زیست سازگاری و ایمنی زیستی آن جاذب بسیار مناسبی است (Li et al., 2016).

- در سال ۲۰۱۶ مظاهری و همکاران تحقیقاتی را در مورد عملکرد نانوذرات سولفید مس پوشش داده شده بر روی کربن فعال در جذب رنگ‌زاهایی از جمله متیلن آبی از محلول‌های آبی انجام دادند. فرآیند جذب به خوبی با مدل لانگمویر با حداکثر ظرفیت جذب ۲۰۸/۳ mg/g تبعیت می‌کرد. در این تحقیق به جای استفاده از همزن مغناطیسی معمولی از آلترسونیک به منظور سرعت بخشیدن به انتقال جرم و به طور همزمان کوتاه کردن زمان جذب و حذف استفاده شد (Mazaheri et al., 2016).

- در سال ۲۰۱۷ نکویی و همکارش تحقیقاتی را درباره ارزیابی مقایسه‌ای عملکرد ترکیب نانوصفحه‌های اکسی کلرید بیسموت پرشده روی ترکیب کربن فعال برای حذف متیلن

آبی از محلول‌های آبی انجام دادند. داده‌های آزمایشگاهی به وسیله ایزوترم لانگمویر با حداکثر ظرفیت جذب $17/470 \text{ mg/g}$ توصیف شده است (Nekouei et al., 2017).

هم‌چنین نتایج بررسی ظرفیت جذب متیلن آبی با استفاده از چند جاذب دیگر در جدول ۲-۲ آورده شده است.

جدول (۲-۲): بررسی ظرفیت جذب جاذب‌های گوناگون در حذف متیلن آبی.

منبع	ظرفیت جذب (mg g^{-1})	جاذب
(Yang et al., 2011)	۱۰۶/۹	نانوذرات ZnS:Cu پوشش داده شده روی کربن فعال
(Wang et al., 2011)	۸۲	انیدرید مالئیک پیوند زده با باگاس نیشکر
(Guo and Wilson, 2012)	۳/۵۹	مواد بر پایه چیتوسان
(Asfaram et al., 2015)	۱۲	ترکیب پلی (۳و۴-پروپیلن دی اکسی تیوفن) / دی اکسید منگنز
(Jung et al., 2016)	۹۸۶/۸	کربن فعال گرانول تشکیل شده از دانه‌های آلژینات کلسیم حاصل از خاک قهوه
(Thakur et al., 2016)	۲۲۵۷/۳۶	سوپرجاذب هیدروژل کامپوزیت آلی / معدنی بر پایه آلژینات سدیم
(Jamal et al., 2016)	۱۸۷۳	چیتوسان-g- پلی (اکریلیک اسید) ترکیب آتاپوگلیت
(Ge et al., 2017)	۷۱۴	اکسید گرافن

۲-۲-۳- حذف رنگزای مالاکیت سبز از محلول آبی با استفاده از جاذب‌های مختلف

- در سال ۲۰۰۹ مندز و همکاران تحقیقاتی را در مورد حذف مالاکیت سبز بوسیله جاذب‌هایی بر پایه کربن تهیه شده از مواد زاید از صنعت کاغذ و پوست درخت کاج در دمای ۶۵۰ درجه سانتی گراد انجام دادند. نتایج تجربی نشان داد که درصد حذف مالاکیت سبز با مواد تهیه شده از صنعت کاغذ بر پایه کربن بالاتر از مواد تهیه شده از پوست درخت کاج بود. این نتایج نشان می‌دهد که می‌توان از جاذب‌های کم هزینه تهیه

شده از صنعت کاغذ و پوست درخت کاج بر پایه کربن برای حذف رنگ‌های سمی در تصفیه پساب استفاده کرد (Mendez et al., 2007).

- در سال ۲۰۱۲ تانگ و همکاران مطالعاتی در زمینه جذب مالاکیت سبز بر روی جاذب هیدروژل کیتین انجام دادند. ایزوترم و سینتیک جذب به خوبی از مدل لانگمویر و شبه مرتبه دوم با ضریب همبستگی بالا تبعیت می‌کرد (Tang et al., 2012).

- در سال ۲۰۱۴ کانت و همکاران مطالعاتی را در زمینه حذف مالاکیت سبز از محلول‌های آبی با استفاده از نانوکامپوزیت $\text{Fe}_{0.01}\text{Ni}_{0.01}\text{Zn}_{0.98}\text{O}$ / پلی اکریل آمید انجام دادند. این جاذب نرخ بالایی از حذف رنگزا به دلیل خاصیت بسیار خوب پلی آکریل آمید از خود نشان می‌دهد. میزان ۹۶/۱۳ درصد از مالاکیت سبز روی این جاذب پس از گذشت ۲ ساعت جذب شد (Kant et al., 2014).

- در سال ۲۰۱۴ شمس‌زاده و همکاران تحقیقاتی درباره حذف کارآمد مالاکیت سبز از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب جدید نانوذرات اکسید قلع پوشیده شده روی کربن فعال انجام دادند. داده‌های تعادلی آزمایشگاهی با استفاده از مدل‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت و نشان داد که از مدل ایزوترم لانگمویر با حداکثر ظرفیت جذب تک لایه ۱۴۲/۸۷ mg/g پیروی می‌کند. داده‌های سینتیکی جذب از مدل‌های شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای پیروی می‌کند (Shamsizadeh et al., 2014).

- در سال ۲۰۱۵ رجبی و همکاران تحقیقاتی را در مورد حذف مالاکیت سبز از محلول‌های آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی چند جداره عامل‌دار شده با گروه کربوکسیلات انجام دادند. زمان تماس و pH بهینه شده در این تحقیق ۱۰ دقیقه و ۹ به ترتیب بدست آمد. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب مالاکیت سبز با افزایش زمان تماس، دما و pH افزایش یافته است. ایزوترم و

سینتیک جذب به خوبی از مدل لانگمویر و شبه مرتبه دوم با ضریب همبستگی بالا تبعیت می‌کرد (Rajabi et al., 2016).

هم‌چنین در جدول ۲-۳ بررسی ظرفیت جذب جاذب‌های دیگر در حذف رنگزای مالاکیت سبز آورده شده است.

جدول (۲-۳): بررسی ظرفیت جذب جاذب‌های گوناگون در حذف مالاکیت سبز.

منبع	ظرفیت جذب (mg g ⁻¹)	جاذب
(Zhang et al., 2011)	۹۰/۸	پوست گردو
(Xu et al., 2012)	۹۹۰/۱۰	β / Fe ₃ O ₄ سیکلو دکسترین-گرافن/ نانوکامپوزیت اکسیدی
(Dahri et al., 2014)	۲۲۰/۴۹	غشاهای نانوالیافی ترکیبی SiO ₂ / پلی (اکریلیک اسید) متخلخل اصلاح شده وینیل
(Yanmei Zhou et al., 2015)	۳۷۰	سلولز شیمیایی اصلاح شده با انیدرید
(Wang et al., 2015)	۴۲/۶۳	چوب کاج پوشیده شده با قارچ کوکوس

مقالات و تحقیقاتی که در این بخش بررسی شد، تنها بخش کمی از هزاران مقاله و تحقیق است که تا کنون گزارش شده است. بنابراین در این پژوهش ابتدا کارهای آزمایشگاهی به منظور تهیه نانوکامپوزیت پگماتیته خام و اصلاح شده همراه با بررسی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی با استفاده از آنالیزهای مختلف انجام می‌شود و سپس کارایی نانوکامپوزیت پگماتیته متخلخل خام و اصلاح شده برای حذف آلاینده‌های آلی و معدنی مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

فصل سوم

تهیه نانوجاذب و مطالعات آزمایشگاهی در سیستم ناپوسته

۳-۱- مقدمه

در این فصل با توجه به مقدماتی که در فصل‌های قبل گفته شد در ابتدا روش تهیه نانو جاذب و سپس آنالیزهای دستگاهی نانوجاذب خام و اصلاح آن و مطالعات آزمایشگاهی برای حذف آلاینده‌های رنگی و فلزی مورد بررسی قرار می‌گیرد. همچنین معادلات سینتیکی جذب سطحی، ایزوترم جذب سطحی و ترمودینامیک فرآیند بررسی می‌شوند.

۳-۲- مواد مورد استفاده

برای انجام آزمایش‌های جذب از مواد زیر استفاده شد:

- پگماتیت خام تهیه شده از باطله معدن مولیبدنیت میانه
- نمک فلز سنگین سرب ($Pb(NO_3)_2$)، ساخت شرکت MERCK
- آب مقطر
- اسید کلریدریک
- سود سوزآور
- رنگزای متیلن آبی و ملاکیت سبز ساخت شرکت MERCK
- اسید سیتریک و اسید نیتریک

۳-۳- تجهیزات مورد استفاده

- دستگاه سانتریفیوژ مدل PIT320
- دستگاه صفحه داغ با همزن مغناطیسی مدل SHPM-10
- دستگاه جارتست
- دستگاه pH / mV meter – 8601
- آسیای ماهواره‌ای مدل NAVA – MPM – 2*250H

- سرند ۴۰۰ مش
- ترازو چهار رقمی جهت توزین نمونه‌ها مدل AND – ER – 180A
- دماسنج و بالن رفلاکس
- آون ۲۰۰ درجه سانتی گراد مدل XY – 1400S
- دستگاه میکروسکپ الکترونی پویشی (SEM) مدل LEO – 1455VP
- دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل XMD300 – Unisantis
- دستگاه فلورسور سانس اشعه ایکس (XRF) مدل Shimadzu XRF – 1800
- دستگاه اسپکتروفتومتر مدل Unico – UV visible12100
- دستگاه جذب اتمی مدل Solaar SS
- دستگاه FT-IR

۳-۴- روش‌های تجربی

این فصل شامل بخش‌های زیر می‌باشد:

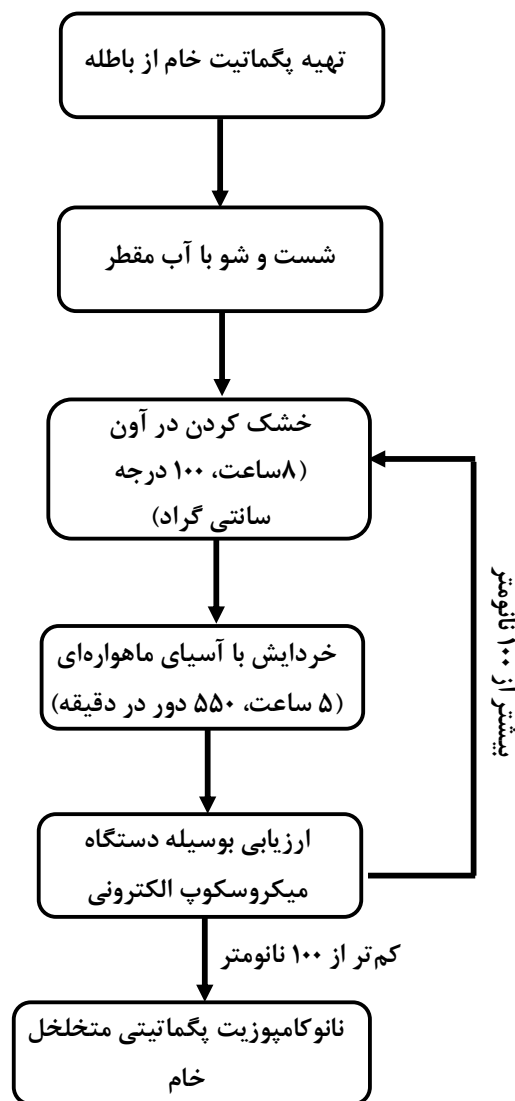
۱) آماده‌سازی نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل طبیعی و بررسی قابلیت حذف آلاینده‌های رنگی و فلزی توسط آن.

۲) اصلاح نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل با استفاده از اسید و باز و بررسی قابلیت حذف آلاینده‌های رنگی و فلزی توسط آن.

۳-۴-۱- آماده‌سازی نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل طبیعی

برای تهیه نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل، پگماتیت خام از باطله معدن مولیبدنیت میانه تهیه و پس از شست و شوی اولیه با آب مقطر، مواد به مدت ۸ ساعت در آون با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته شد تا به طور کامل خشک شود. سپس طی فرآیند سایش خشک در سیستم آسیای ماهواره‌ای به

مدت ۵ ساعت با دور چرخش ۵۵۰ دور در دقیقه آسیاب شد. برای ارزیابی نهایی دامنه ابعادی مواد خرد شده خروجی از آسیای ماهواره‌ای از میکروسکپ الکترونی (SEM) استفاده شد. در نهایت از نانوکامپوزیت پگماتی متخلخل تهیه شده برای تصفیه پساب استفاده شد. مراحل ساخت و آماده سازی نانوکامپوزیت پگماتی متخلخل مورد بررسی در این پایان نامه در شکل ۳-۱ نشان داده شده است.

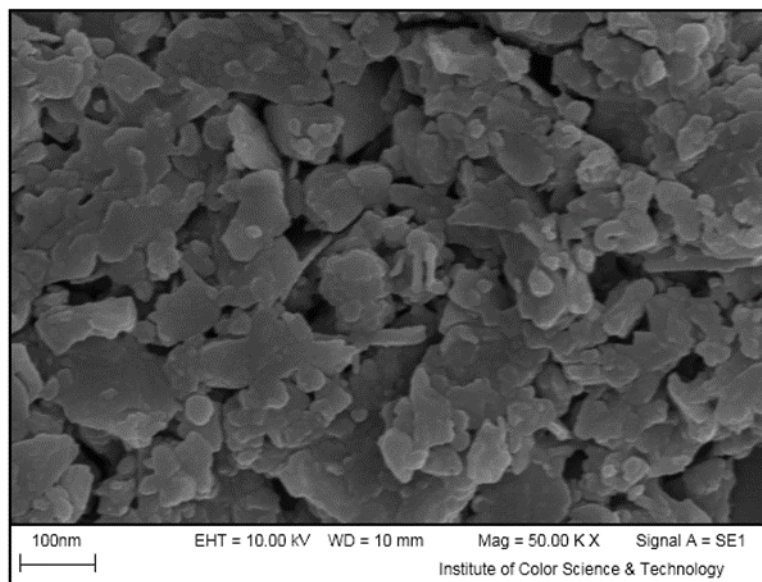


شکل (۳-۱): مراحل ساخت و آماده سازی نانوکامپوزیت پگماتی متخلخل خام.

۳-۵- شناسایی نمونه‌ها در راستای تهیه نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل

۳-۵-۱- تجزیه SEM

تجزیه SEM تصاویری به صورت دو بعدی تولید می‌کند و جهت مطالعه مورفولوژی و بررسی یکنواختی نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل انجام شده است. تصاویر SEM نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل در شکل ۳-۲ آورده شده است. تصویر بوسیله دستگاه LEO-1455VP در پژوهشگاه صنایع رنگ تهیه شده است.



شکل (۳-۲): تصویر SEM مربوط به نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل.

همان‌طور که از شکل ۳-۲ مشاهده می‌شود نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل بافتی به صورت دانه ای بی‌شکل دارد. برخی از ذرات در تصویر SEM حالت تیغه‌ای یا صفحه‌ای دارند که ناشی از وجود فیلوسیلیکات (سیلیکات صفحه‌ای) میکا است و ذراتی که بی‌شکل و غیر صفحه‌ای می‌باشند مربوط به کوارتز و اورتوز می‌باشند. ابعاد خلل و فرج هم در تصویر SEM تقریباً ۵۰ نانومتر است. همچنین دامنه ابعادی کمتر از ۱۰۰ نانومتر در این تصویر مشهود است.

۳-۵-۲- تجزیه XRF

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

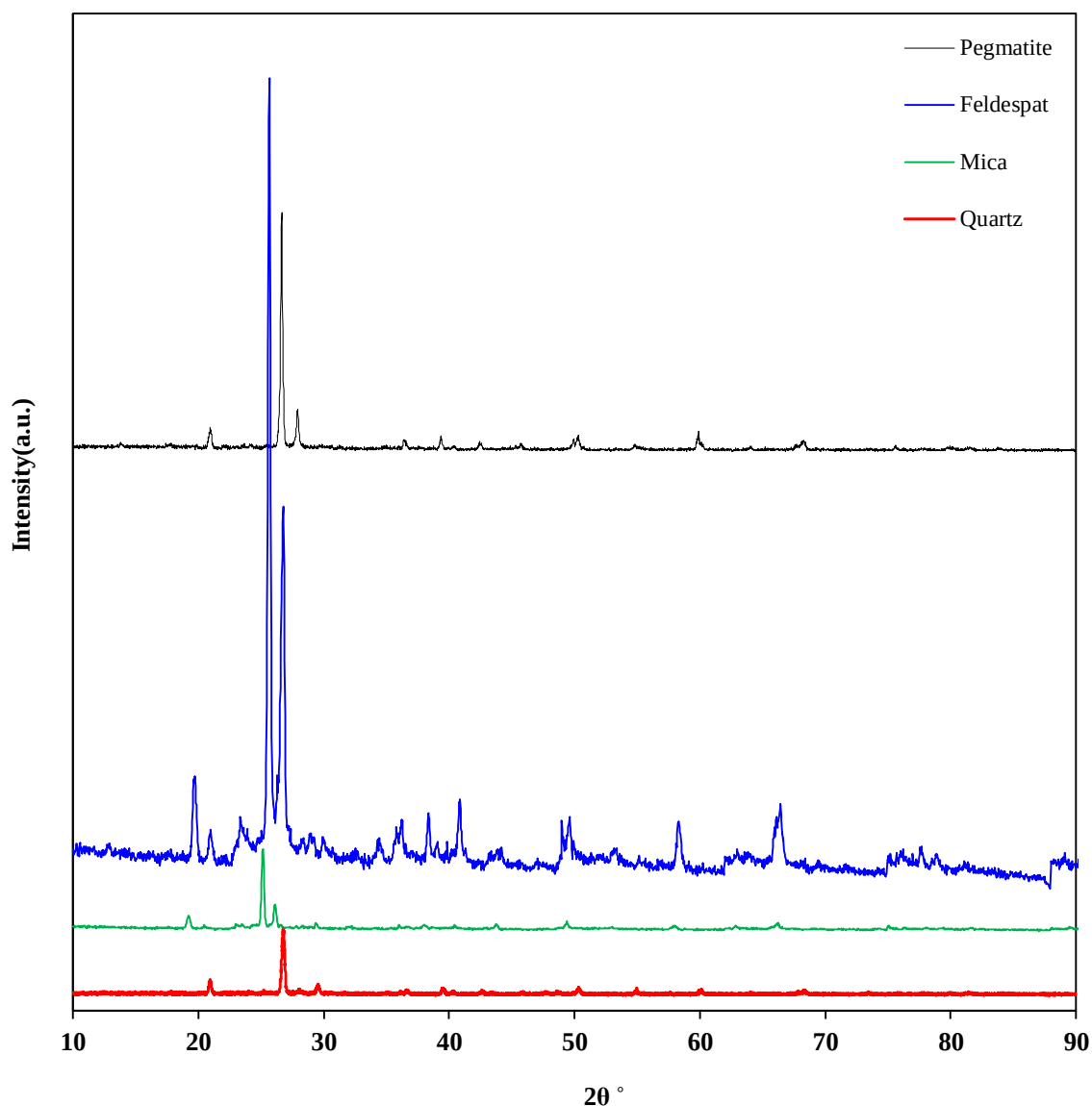
جدول (۳-۱): XRF نانوکامپوزیت پگماتیته متخلخل.

درصد تشکیل اورتوز	درصد تشکیل میکا	درصد تشکیل کواتز	(%) درصد تشکیل پگماتیته	جزء تشکیل
۷۴/۵۳	۴۸/۵۹	۹۹/۱۱	۸۶/۴	SiO ₂
۱۵/۱۴	۳۱/۴۱	۰/۳۹	۷/۱	Al ₂ O ₃
۰/۰۶	۲/۸۹	۰/۰۳	۳/۰۹	Fe ₂ O ₃
۶/۱۲	۱۶/۳۶	۰/۱۵	۲/۵	K ₂ O
۲/۹۸	۰/۱۷۱	۰/۱۸	۰/۵۱	Na ₂ O
۱/۱۲۸	۰/۱۶۵	۰/۰۵	۰/۱۲	CaO
۰	۰	۰/۰۸۵	۰/۱۲	Cr ₂ O ₃
۰	۰/۰۴۳	۰	۰/۱	MnO
۰/۰۳	۰/۲۵۸	۰	۰/۰۵	Rb ₂ O
۰	۰/۰۳۲	۰	۰	Ga ₂ O ₃
۰	۰/۰۷۱	۰	۰	NbO
۰/۰۱۲	۰/۰۲	۰/۰۱۵	۰/۰۱	LOI
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	مجموع

با توجه به جدول ۳-۱، نتایج آنالیز XRF نشان می‌دهد که اکسیدهای آلومینیوم، آهن و سیلیس اجزاء تشکیل دهنده این نانوکامپوزیت پگماتیته می‌باشند، زیرا اکسیدهای مذکور جزء اصلی سازنده سه کانی کوارتز، میکا و اورتوز در ساختار پگماتیته می‌باشند و به صورت ماکروسکوپی هم در نمونه‌های دستی قابل مشاهده هستند.

۳-۵-۳- تجزیه XRD

الگوی پراش اشعه X که با استفاده از دستگاه XRF مدل XMD300-Unisantس انجام شده، در شکل ۳-۳ نشان داده شده است.



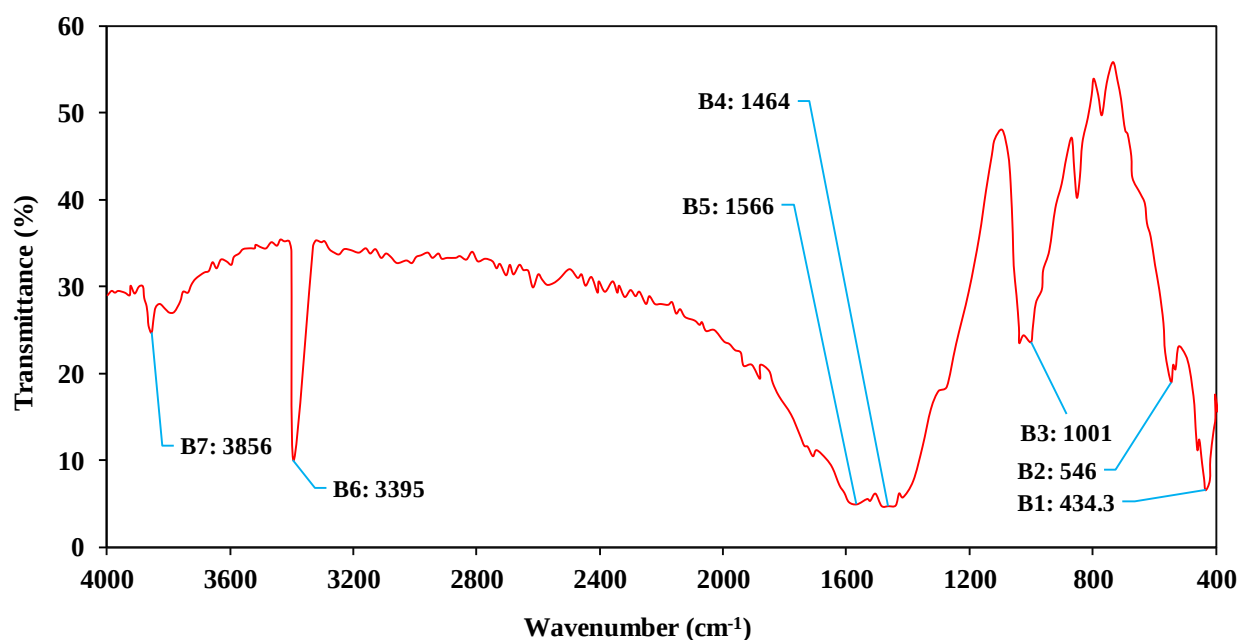
شکل (۳-۳): تجزیه XRD نانو کامپوزیت پگماتیتی متخلخل و اجزاء تشکیل دهنده آن.

با توجه به آنالیز XRD کانی کوارتز در زاویه 27° درجه پیک واضح و در زوایای 22° ، 30° ، 40° ، 42° ، 60° و 68° پیک ضعیف دارد هم‌چنین با توجه به آنالیز XRD کانی میکا در زاویه 25° درجه پیک واضح دارد. کانی فلدسپات در زوایای 19° ، 25° ، 27° ، 39° ، 40° ، 50° ، 58° و 66° پیک دارد به طوری که در سه زاویه اول پیک‌ها واضح‌تر هستند. آنالیز XRD پگماتیت هم نشان می‌دهد که پیک‌های موجود در آن برآیند ۳ کانی

میکا، کوارتز و اورتوز است. همچنین آنالیز XRD نشان می‌دهد که ذرات میکا و کوارتز بهتر خرد شده‌اند. پیک‌های اصلی در شکل ۳-۳ مربوط به اکسیدهای سیلیس، آهن و آلومینیوم می‌باشند.

۳-۵-۴- تجزیه IR

تجزیه IR روشی مناسب برای بررسی تغییر ساختار شیمیایی مواد می‌باشد. تجزیه IR به منظور تعیین گروه عاملی یا گروه‌های عاملی موثر در فرآیند جذب سطحی در بازه $4000-400\text{ cm}^{-1}$ انجام می‌شود. در شکل ۳-۴ طیف IR مربوط به نانو کامپوزیت پگماتیستی متخلخل در مدت زمان ۱ دقیقه آورده شده است.



شکل (۳-۴): طیف IR مربوط به نانو کامپوزیت پگماتیستی متخلخل.

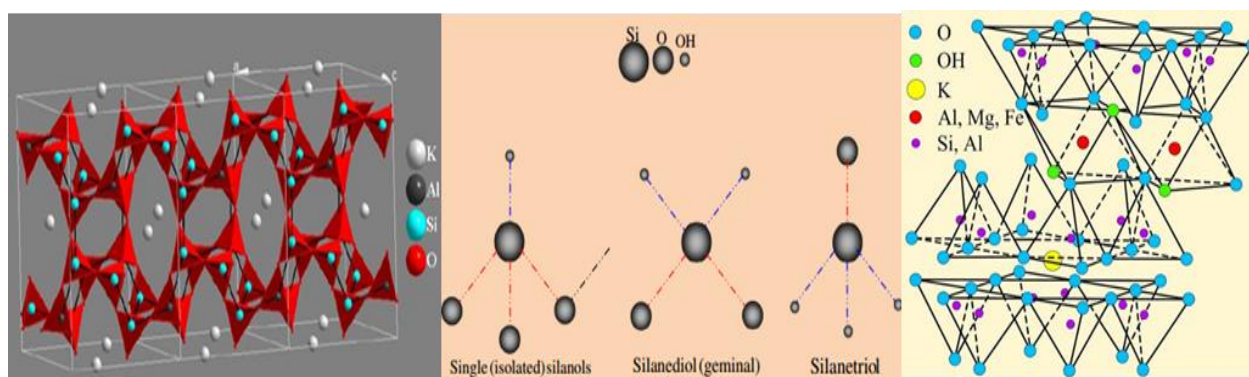
تمام پیک‌های مهم شامل B₁ تا B₇ و مفهوم آن‌ها در جدول ۳-۲ آمده است. از میان تمام پیک‌هایی که در تجزیه FT-IR شناسایی شده است، گروه عاملی هیدروکسیل (OH^-) به دلیل ویژگی‌های جذب آن از بقیه مهم‌تر است.

جدول (۳-۲): پیک‌های طیف FT-IR و گروه‌های عاملی مربوط در نانو کامپوزیت پگماتیته متخلخل.

نام پیک	موقعیت پیک‌ها در طیف FT-IR (cm^{-1})	گروه عاملی
B1	۴۳۴ / ۳	Si-O-Si ارتعاش کششی
B2	۵۴۶	Si-O-Al ارتعاش کششی
B3, B4 and B5	۱۵۶۶ و ۱۴۶۴, ۱۰۰۱	مولکول‌های آب موجود در ساختار
B6	۳۳۹۵	OH^-
B7	۳۸۵۶	H_2O

ساختار سیلیس موجود در کانی‌های کوارتز، اورتوز و میکا و جزءهای هیدروکسیل مربوطه در شکل

۳-۵ نشان داده شده است.



شکل (۳-۵): ساختار سیلیس موجود در کانی‌های میکا، کوارتز و اورتوز به ترتیب از چپ به راست و جزءهای

هیدروکسیل.

و در نهایت می‌توان گفت که با در نظر گرفتن آنالیزهای SEM، XRD، XRF و FT-IR و تفسیر آنها

از نانو کامپوزیت پگماتیته متخلخل می‌توان برای جذب آلاینده‌های فلزی و رنگی استفاده کرد. برای تحقیق

و اثبات این موضوع و همچنین جهت دستیابی به یک سیستم تصفیه مناسب و بهینه، در ادامه مطالعات

آزمایشگاهی انجام شده در آزمایشگاه دانشگاه صنعتی شاهرود ارائه شده است.

۳-۶- بررسی‌های آزمایشگاهی

در این بخش فرآیند جذب سطحی آلاینده‌های رنگی متیلن آبی و مالاکیت سبز و آلاینده فلزی سرب (II) با بررسی عوامل مهم شامل pH، زمان تماس، مقدار جاذب (g)، مقدار آلاینده (mg/L) و دما (°K) در سیستم ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفته است. به این منظور با تغییر یک پارامتر و ثابت نگه داشتن سایر پارامترها، مقدار بهینه هر پارامتر تعیین شد و نانو کامپوزیت پگماتیستی متخلخل از نظر میزان کارایی مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۶-۱- جذب سطحی آلاینده‌های رنگی

تاثیر پارامترهای مذکور در فرآیند جذب سطحی رنگزاهای متیلن آبی و مالاکیت سبز مورد بررسی قرار گرفته و بهینه می‌شوند و توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج‌های ۶۰۹ و ۶۲۰ که بیشترین جذب نور UV در این طول موج‌ها اتفاق می‌افتد، به ترتیب قرائت شد.

ابتدا یک محلول با غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر از حل رنگزاهای متیلن آبی و مالاکیت سبز در یک لیتر آب مقطر تهیه شد و برای تهیه کردن محلول با غلظت دلخواه از محلول مادر از رابطه ۳-۱ استفاده می‌شود.

$$N_1V_1 = N_2V_2 \quad (۳-۱)$$

که در رابطه (۳-۱)، N_1 غلظت محلول مادر، N_2 غلظت محلولی که از محلول مادر تهیه می‌شود، V_1 حجمی که از محلول مادر برداشته می‌شود، V_2 حجم ظرفی که در آن محلول ریخته می‌شود.

آزمایش حذف رنگزها در حجم‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری از محلول‌های مصنوعی حاوی رنگزای مورد نظر انجام شده است. برای تنظیم pH از محلول سود و اسید کلریدریک ۱/۰۰ مولار استفاده شد. در هر آزمایش، مقدار ۰/۵ گرم از جاذب مورد نظر در pH مشخص از محلولی با غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر تحت دمای اتاق استفاده شده، به جز آن دسته از آزمایش‌هایی که به منظور یافتن مقدار بهینه فاکتور مورد بررسی انجام

شده است. محلول مورد بررسی با استفاده از دستگاه جارتست مخلوط و هم زده شد. پس از زمان‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۲۰ دقیقه عملیات اختلاط متوقف شد و از آن نمونه گیری شده و جاذب با استفاده از سانتریفیوژ کردن در دور ۴۰۰۰ rpm به مدت ۵ دقیقه از مخلوط جدا شده و مایع باقی مانده برای تعیین میزان حذف آلاینده بوسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Unico-2100 UV-Vs مورد ارزیابی قرار گرفت. سپس با استفاده از رابطه ۲-۳ درصد حذف رنگزا محاسبه شد:

$$\text{Removal}(\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (2-3)$$

که در رابطه (۲-۳)، C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی محلول در زمان t بر حسب دقیقه می‌باشد. ظرفیت جذب جاذب هم با استفاده از فرمول ۳-۳ محاسبه شد

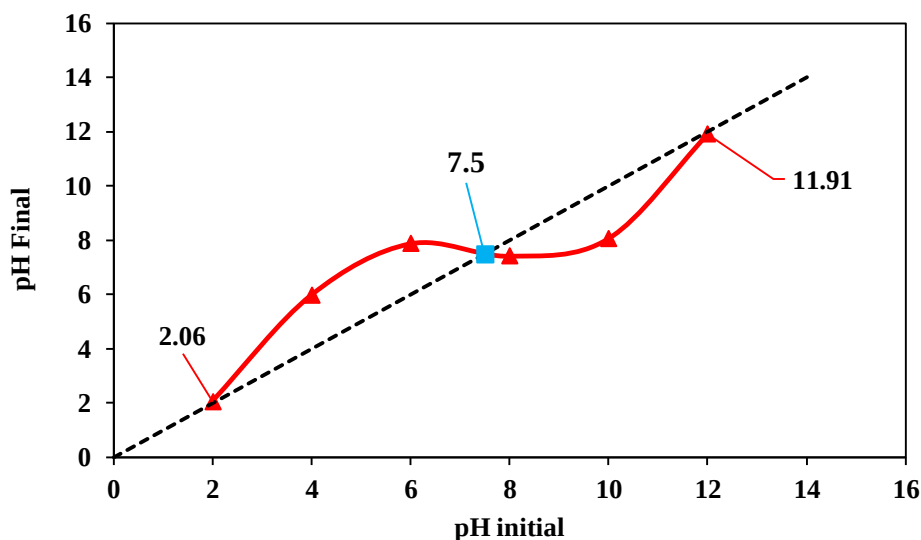
$$q_e = \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) v \quad (3-3)$$

که در رابطه ۳-۳، m جرم جاذب استفاده شده بر حسب گرم و v حجم محلول حاوی آلاینده بر حسب ppm می‌باشد.

۳-۶-۱-۱- بررسی پارامترهای pH و pH_{pzc}

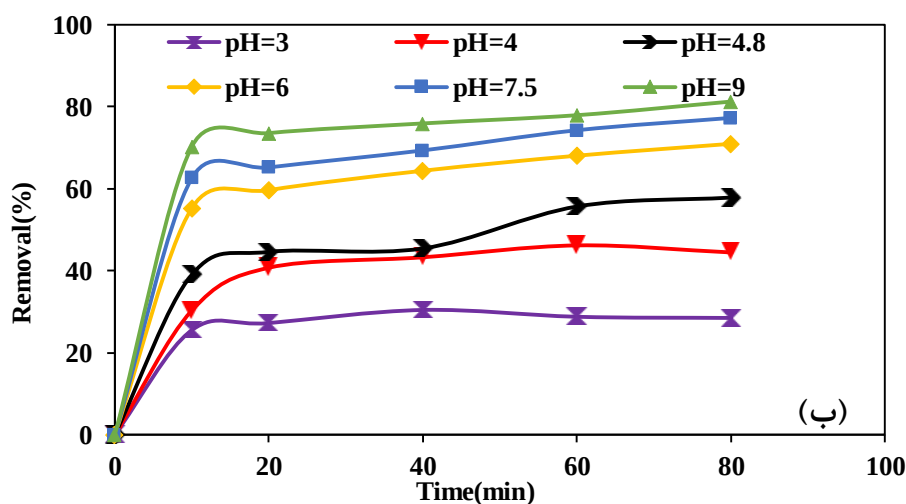
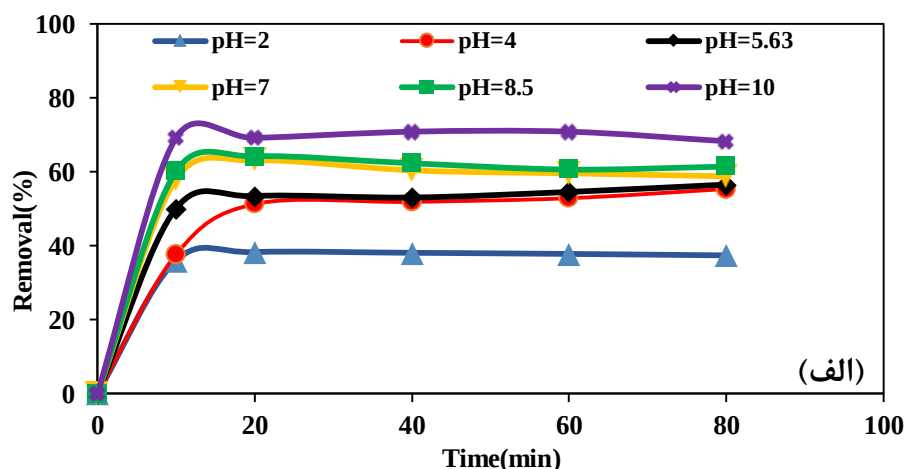
قابلیت جذب سطحی یک جاذب و نوع بار فعال در سطح آن به وسیله عاملی به نام نقطه بار صفر (pH_{pzc}) تعیین می‌شود. به pH ای که در آن بار سطحی جاذب برابر با صفر است نقطه بار صفر گفته می‌شود. به منظور شناخت بهتر مکانیزم جذب، مطالعه نقطه بار صفر امری ضروری است. در $pH > pH_{pzc}$ ، بار سطحی منفی و در $pH < pH_{pzc}$ بار سطحی مثبت است (Wu et al., 2014). به منظور بدست آوردن نقطه بار صفر نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل ۵۰ میلی لیتر از محلول ۰/۰۵ مولار NaCl در یک سری بشر ۱۰۰ میلی لیتری ریخته شد. pH اولیه هر محلول با استفاده از محلول اسید کلریدریک و سود سوز آور

۰/۱ مولار از pH ۲ تا pH ۱۲ تنظیم شد. سپس به هر کدام از بشرها مقدار ۰/۱ گرم از جاذب نانوکامپوزیت اضافه شد و با استفاده از دستگاه جارتست با سرعت همزن ۱۵۰ rpm همزده شد. و pH نهایی بعد از گذشت ۴۸ ساعت تحت دمای محیط ۱۳ درجه سانتی گراد اندازه گیری شد. شکل ۳-۶ نشان دهنده نقطه بار صفر نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل است.



شکل (۳-۶): نقطه بار صفر نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل.

با توجه به شکل ۳-۶، نقطه بار صفر نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل در pH ۷/۵ قرار دارد. در فرآیند جذب، pH محلول نقش مهم و کلیدی بر ظرفیت جذب دارد و می تواند بار سطحی جاذب و گروه های عاملی روی جایگاه های فعال و هم چنین شیمی محلول را تحت تاثیر قرار دهد. به منظور مطالعه تاثیر این پارامتر بر فرآیند جذب رنگزهای متیلن آبی و مالاکیت سبز روی نانو کامپوزیت پگماتیستی متخلخل، محلول ۱۰ میلی گرم بر لیتر رنگ با pH های مختلف ۲، ۴، ۵/۶۳، ۷، ۸/۵، ۱۰ و ۳، ۴، ۴/۸، ۶، ۷/۵، ۹ به ترتیب برای متیلن آبی و مالاکیت سبز مورد ارزیابی قرار گرفت. در هر آزمایش مقدار ۰/۵ گرم جاذب در ۱۲۰ دقیقه با سرعت هم زن ۱۵۰ rpm بررسی شد. شکل ۳-۷ نشان دهنده تاثیر pH در جذب رنگزهای متیلن آبی و مالاکیت سبز به وسیله نانو کامپوزیت پگماتیستی متخلخل است.



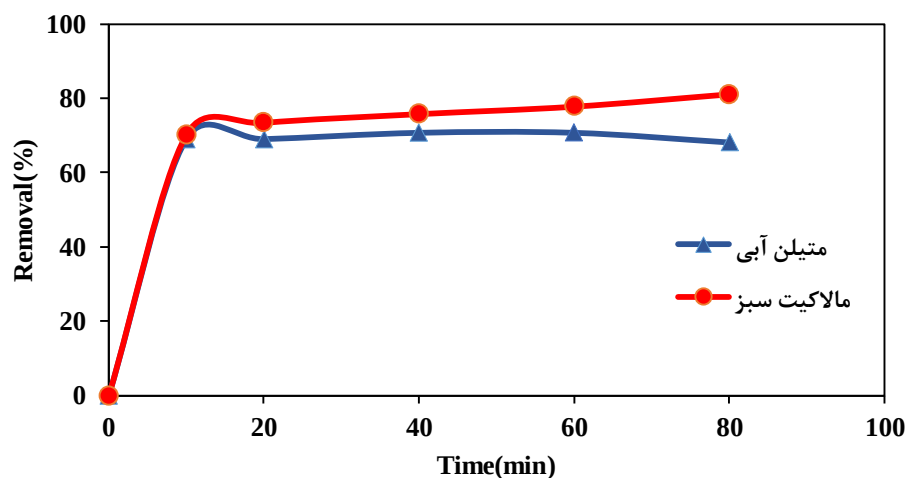
شکل (۳-۷): تاثیر پارامتر pH بر حذف رنگزاهای متیلن آبی (الف) و مالاکیت سبز (ب) با استفاده از نانو کامپوزیت پگماتیستی متخلخل.

همان‌طور که از شکل ۳-۷ مشخص است فرآیند جذب در pH های بالا و قلیایی کارایی بهتری در مقایسه با pH های پایین از خود نشان می‌دهد. به طوری که با افزایش pH از ۲ به ۱۰ برای متیلن آبی و از ۳ به ۹ برای مالاکیت سبز، ظرفیت جذب (mg/g) و درصد حذف هر دو افزایش یافته است. همچنین مشاهده می‌شود که بیش‌ترین و کم‌ترین مقدار ظرفیت جذب مربوط به pH های ۱۰ و ۲ به ترتیب برای متیلن آبی هم‌چنین ۹ و ۳ برای مالاکیت سبز بوده است. در pH پایین‌تر، بین یون‌های مثبت H^+ و رنگزا برای اتصال به سطح جاذب رقابت بوجود می‌آید. در نتیجه میزان حذف آلاینده در pH پایین کم است. در

pH های قلیایی نیز به دلیل وجود یون هیدروکسیل میزان بار سطحی جاذب منفی می شود و راندمان حذف آلاینده های کاتیونی با بار مثبت افزایش می یابد.

۳-۶-۱-۲- تاثیر زمان تماس

تاثیر زمان تماس بر ظرفیت رنگزهای متیلن آبی و مالاکیت سبز روی نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل در pH بهینه ۱۰ و ۹ به ترتیب طی زمان ۸۰ دقیقه با غلظت اولیه ۱۰ mg/g رنگزا و مقدار ۰/۵ گرم جاذب، بررسی و در شکل ۳-۸ نمایش داده شده است.



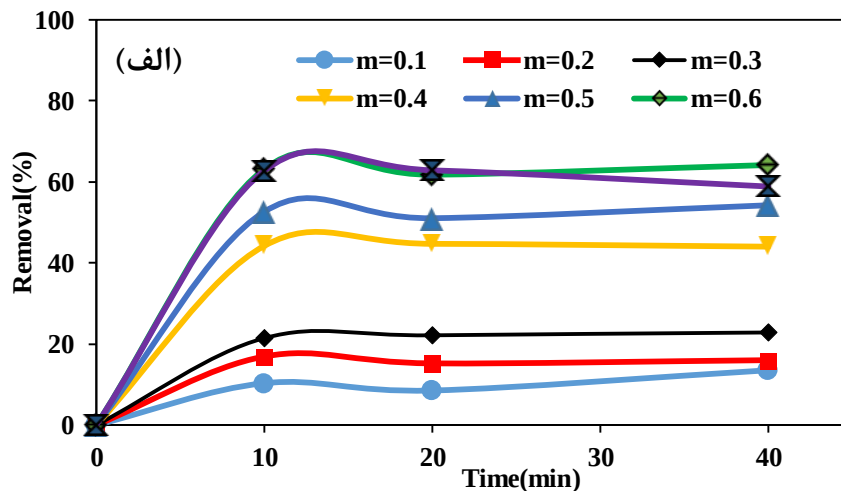
شکل (۳-۸): تاثیر زمان تماس بر میزان جذب.

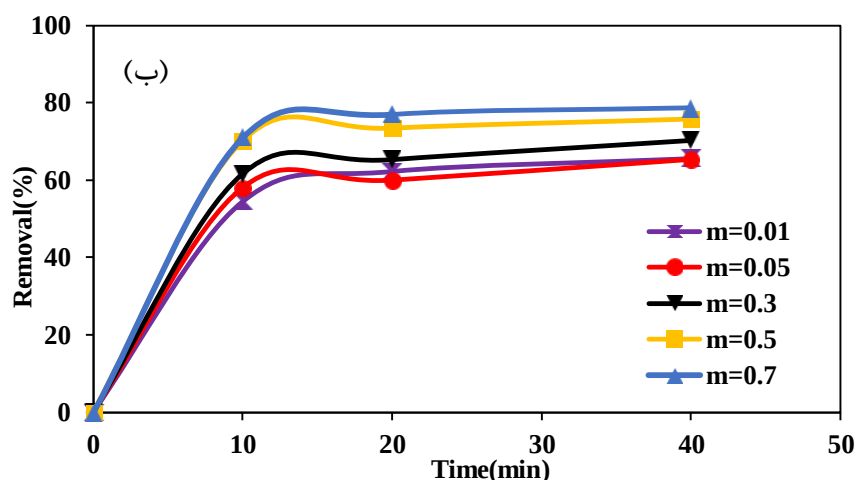
با توجه به شکل ۳-۸ مشاهده می شود که در زمان ۱۰ دقیقه ابتدایی منحنی شیب تندی داشته و ظرفیت جذب به سرعت افزایش یافته است. این حالت ممکن است به دلیل وجود مکان های فعال زیاد و اشباع نشده در سطح خارجی جاذب باشد. اما در ادامه با افزایش زمان شیب به تدریج کند شده و در نهایت مقدار جاذب بعد از زمان ۴۰ دقیقه به طور تقریبی ثابت و به تعادل رسیده است. ثابت شدن ظرفیت جذب و یا دستیابی به نقطه تعادل در زمان های بیشتر از ۴۰ دقیقه می تواند ناشی از پر شدن مکان های فعال

روی سطح جاذب و یا کامل شدن ظرفیت جاذب باشد. در واقع در حالت تعادل، مقدار آلاینده‌ای که جذب می‌شود با مقدار آلاینده‌ای که از سطح جاذب جدا می‌شود برابر است.

۳-۶-۱-۳- بررسی پارامتر مقدار جاذب

به منظور بررسی تاثیر مقدار جاذب رنگزاهای متیلن آبی و مالاکیت سبز روی نانو کامپوزیت پگماتیستی متخلخل، محلول رنگزا با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر در دمای ۱۳ درجه سانتی گراد و دور همزن rpm ۱۵۰، دور سانتریفیوژ ۴۰۰۰ rpm در مقادیر pH بهینه شده، برای مقادیر ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶ و ۰/۷ برای متیلن آبی و مقادیر ۰/۰۱، ۰/۰۵، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷ و برای مالاکیت سبز در مدت زمان ۴۰ دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج در شکل ۳-۹ نشان داده شده است.





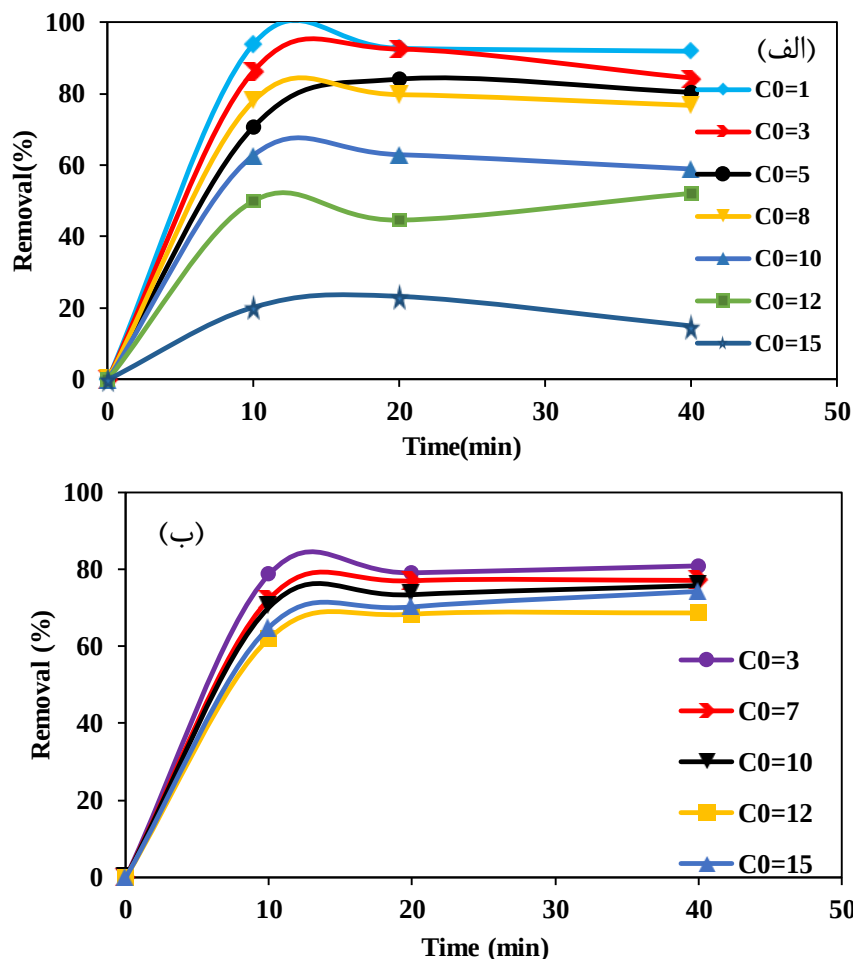
شکل (۳-۹): بررسی تاثیر پارامتر جرم نانو کامپوزیت پگماتیتی متخلخل برای جذب رنگزاهای متیلن آبی (الف) و مالاکیت سبز (ب).

با توجه به شکل ۳-۹ مشاهده می شود که با افزایش مقدار جاذب از ۰/۱ به ۰/۷ گرم، درصد جذب افزایش، و ظرفیت جذب کاهش می یابد. افزایش جذب در این مورد به دلیل افزایش سطح جاذب و به دنبال آن افزایش دسترسی مولکول های ماده جذب شونده به مکان های جذب روی نانو کامپوزیت پگماتیتی متخلخل در مقابل مقادیر ثابت مولکول های متیلن آبی و مالاکیت سبز است. اما کاهش ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب ممکن است ناشی از اشباع نشدن جایگاه های فعال روی سطح جاذب در طول فرآیند جذب باشد. از این رو در این پژوهش، مقدار ۰/۵ گرم از نانو کامپوزیت پگماتیتی متخلخل به عنوان مقدار بهینه جاذب در فرآیند جذب متیلن آبی و مالاکیت سبز انتخاب شد.

۳-۶-۱-۴- بررسی پارامتر غلظت اولیه آلاینده

غلظت اولیه رنگ یکی دیگر از فاکتورهای مهم و تاثیر گذار از فرآیند جذب به حساب می آید. تاثیر غلظت اولیه متیلن آبی و مالاکیت سبز بر روی بازدهی حذف آن توسط نانو کامپوزیت پگماتیتی متخلخل در محدوده غلظت های اولیه ۱، ۳، ۵، ۸، ۱۰، ۱۲، ۱۵ میلی گرم در لیتر، pH ۱۰، دمای محیط ۵ درجه سانتی گراد، جرم جاذب ۰/۵ برای متیلن آبی و غلظت های اولیه ۳، ۷، ۱۰، ۱۲، ۱۵ میلی گرم در لیتر، pH

۹، دمای محیط ۹ درجه سانتی گراد، جرم جاذب ۰/۵ گرم برای مالاکیت سبز، دور همزن ۱۵۰ rpm، دور سانتریفیوژ ۴۰۰۰ rpm مورد بررسی قرار گرفته است، که نتایج در شکل ۳-۱۰ آورده شده است.

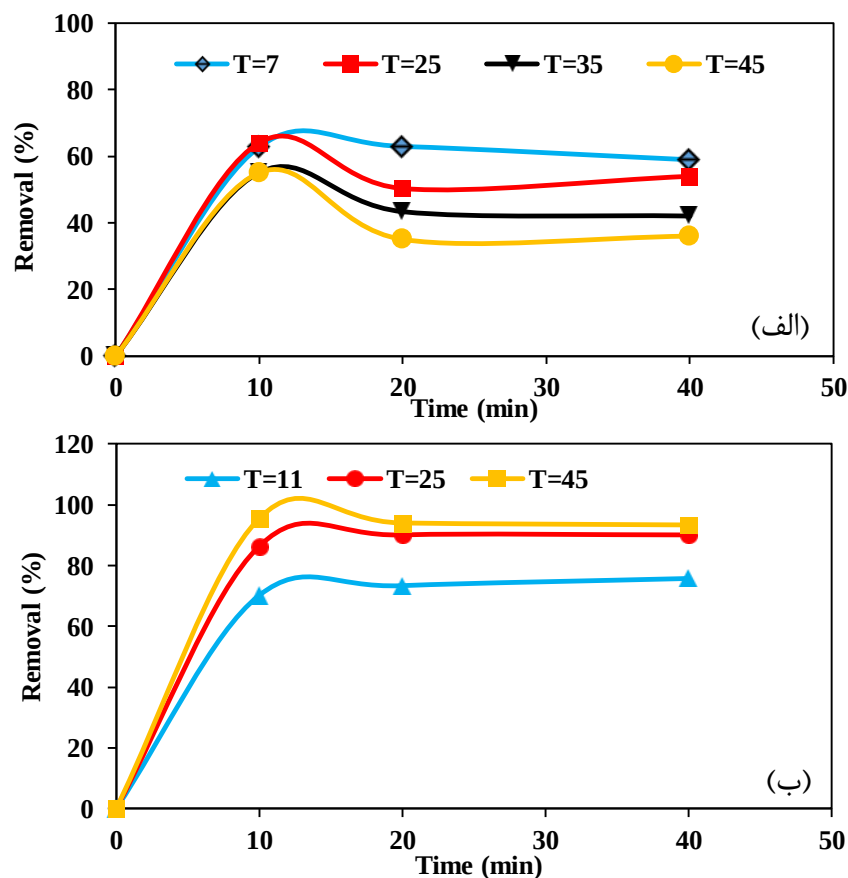


شکل (۳-۱۰): تاثیر غلظت آلاینده بر حذف رنگزهای متیلن آبی (الف) و مالاکیت سبز (ب) با استفاده از نانو کامپوزیت پگماتیستی متخلخل.

با توجه به شکل ۳-۱۰، با افزایش غلظت آلاینده، میزان جذب کاهش یافته است. این مسئله با افزایش هم زمان یا جداگانه هر دو عامل جرم جاذب و زمان جذب قابل افزایش است.

۳-۶-۱-۵- بررسی پارامتر دما

تأثیر تغییر عامل دما بر فرآیند جذب سطحی رنگزاهای متیلن آبی و مالاکیت سبز بر روی نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل، در دماهای ۲۸۰، ۲۹۸، ۳۰۸ و ۳۱۸ کلوین برای رنگزای متیلن آبی و در دماهای ۲۸۴، ۲۹۸ و ۳۱۸ کلوین برای رنگزای مالاکیت سبز، دور همزن ۱۵۰ rpm، pH بهینه، جرم جاذب ۰/۵، غلظت رنگزها ۱۰ میلی گرم در لیتر و دور سانتریفیوژ ۴۰۰۰ rpm مورد بررسی قرار گرفته است که نتایج آن در شکل ۳-۱۱ ارائه شده است.



شکل (۳-۱۱): بررسی تأثیر تغییر پارامتر دما بر فرآیند جذب سطحی رنگزاهای متیلن آبی (الف) و مالاکیت سبز (ب).

با توجه به شکل ۳-۱۱ (الف) کاهش دما باعث افزایش جذب متیلن آبی بر روی نانوکامپوزیت می شود و با توجه به شکل ۳-۱۱ (ب) به وضوح می توان دریافت که افزایش دما باعث افزایش میزان جذب سطحی

رنگزای مالاکیت سبز بر روی نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل می‌شود. این موضوع در بخش محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی با استفاده از بیان گرماگیری و گرمازا بودن واکنش جذب سطحی قابل توجیه است.

۳-۶-۲- ایزوترم جذب سطحی آلاینده‌های رنگی

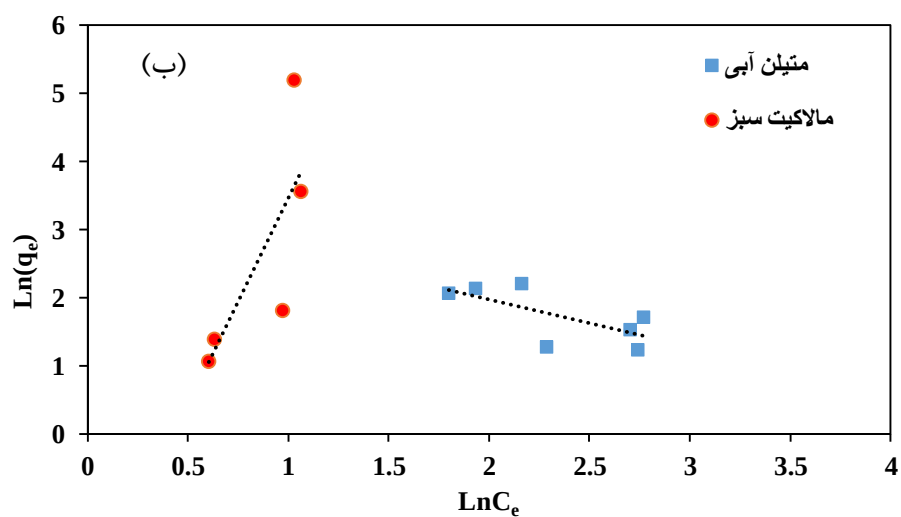
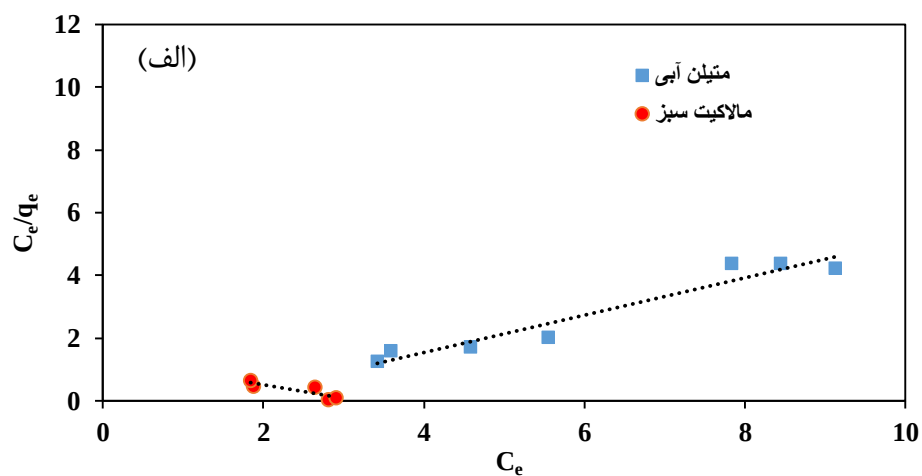
مدل‌ها و معادلات ایزوترم‌های تعادلی جذب برای توصیف خواص سطحی جاذب، ارائه دیدگاهی راجع به چگونگی فرآیند جذب سطحی و تشریح داده‌های تجربی به کار برده می‌شوند. ایزوترم‌ها هم‌چنین به عنوان یک پارامتر مهم در طراحی سیستم‌های جذب و توصیف کننده رابطه‌ی بین غلظت ماده جذب شونده و ظرفیت جذب یک جاذب به حساب می‌آیند. در این تحقیق به منظور بررسی چگونگی واکنش بین ماده جذب شونده و جاذب، تحلیل داده‌های تجربی و هم‌چنین تشریح رابطه‌ی بین غلظت ماده جذب شونده و ظرفیت جذب از مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، سیپس، دابینین-رادشکوویچ و ردلیچ-پترسون استفاده شد. معادلات ایزوترم‌های نام برده شده در جدول ۳-۳ آورده شده است.

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

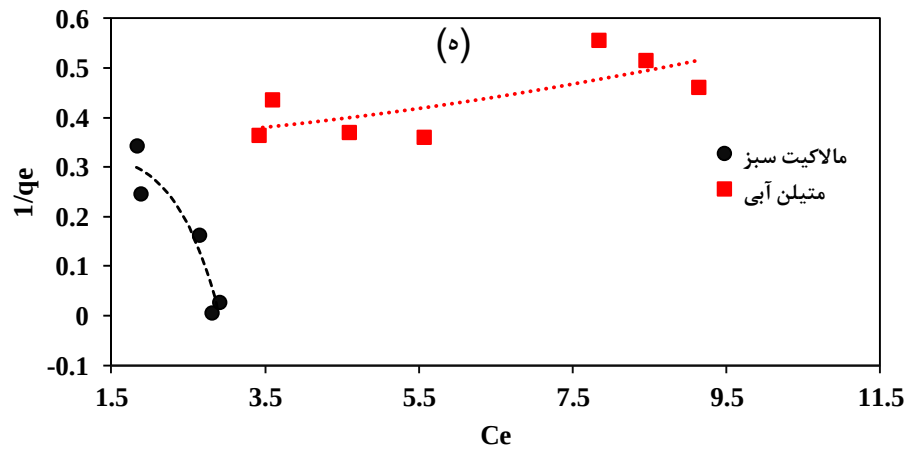
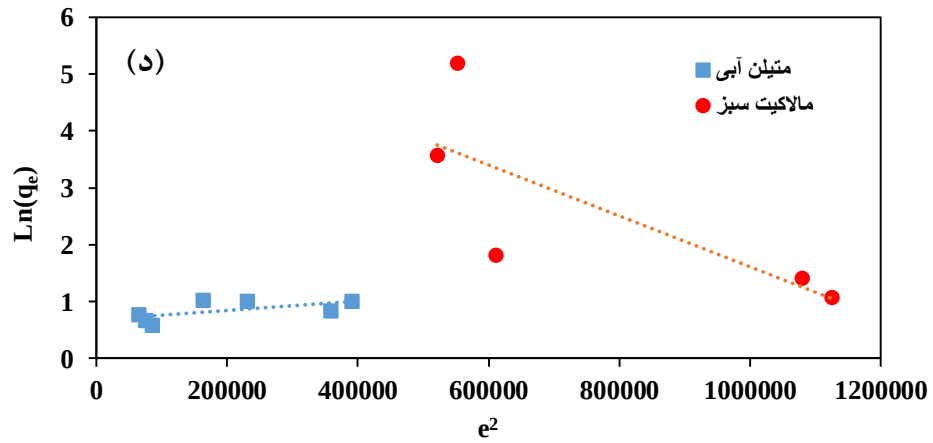
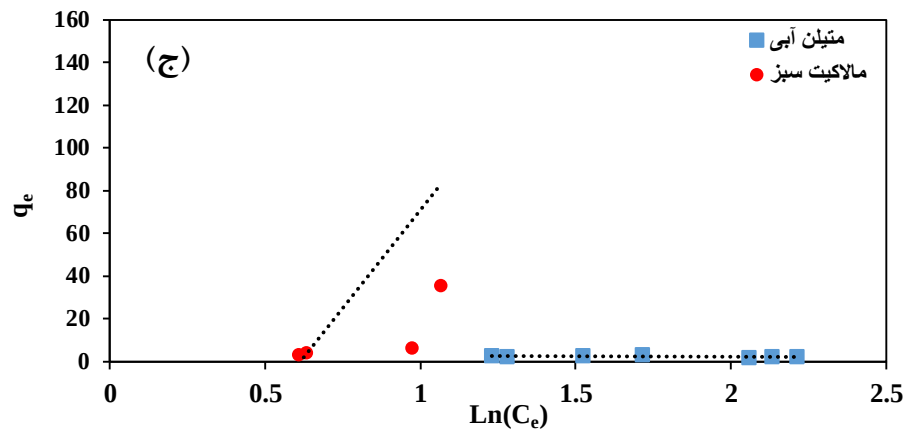
ایزوترم	معادله	شکل خطی	نمودار
لانگمویر	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs. C_e
فروندلیچ	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	$\ln(q_e) = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e$ vs. $\ln C_e$
تمکین	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e)$	$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e$	q_e vs. $\ln C_e$
سیپس	$q_e = \left(\frac{K_s C_e e^{ns}}{1 + K_s C_e e^{ns}} \right)$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_s} \left(\frac{1}{C_e} \right)^{\frac{1}{n}} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs. C_e
دابینین-رادشکوویچ	$\ln q_e = \ln q_m + K \varepsilon^2$	$\ln q_e = \ln q_m + K \varepsilon^2$	$\ln q_e$ vs. ε^2
ردلیچ-پترسون	$q_e = \left(\frac{q_{mon} b_{RT} C_e}{1 + b_{RT} C_e} \right)$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b_{RP} q_{mon}} + \left(\frac{1}{q_{mon}} \right) C_e^\alpha$	$\frac{1}{q_e}$ vs. C_e

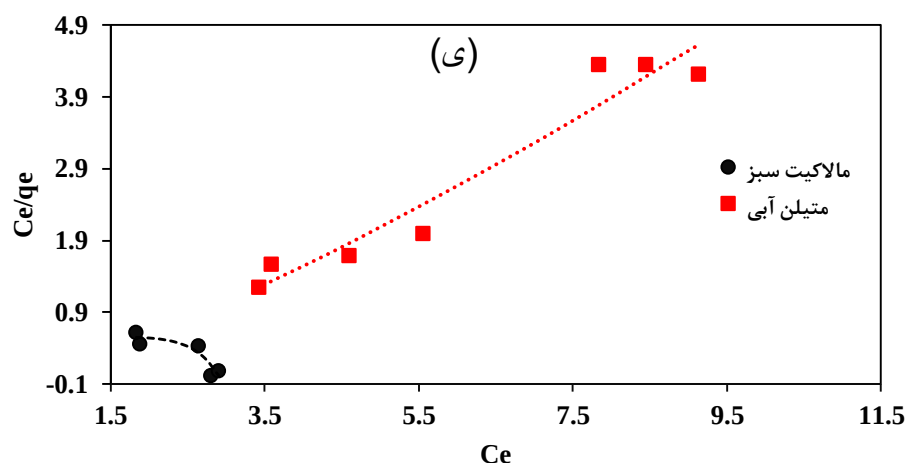
تمام پارامترها در معادلات ایزوترم جذب سطحی در فصل ۲ معرفی شده‌اند. در شکل ۳-۱۲

ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، سیپس، دابینین-رادشکویچ و ردلیچ-پترسون برای نانوکامپوزیت پگماتی متخلخل و رنگزهای متیلن آبی و ملاکیت سبز آورده شده است.



ادامه شکل (۳-۱۲)





شکل (۳-۱۲): ایزوترم های لانگمویر (الف)، فروندلیچ (ب)، تمکین (ج)، دابینین-رادشکویچ (د)، سیپس (ه) و ردلیچ-پترسون (ی) و برازش خطی آن ها برای جذب رنگزاهای متیلن آبی و مالاکیت سبز.

در جدول ۳-۴ برازش خطی مربوط به مدل های ایزوترم جذب برای رنگزاهای متیلن آبی و مالاکیت سبز آورده شده است. با توجه به جدول ۳-۴ ثابت می شود که فرآیند جذب سطحی رنگزاهای متیلن آبی و مالاکیت سبز از ایزوترم های ردلیچ-پترسون و سیپس به ترتیب تبعیت می کند، زیرا بالاترین ضریب همبستگی را دارند. ایزوترم سیپس تلفیقی از دو ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ است. با توجه به فرمول ایزوترم سیپس که قبلاً بیان شده است، با نزدیک شدن حدی C_e یا K_s به سمت صفر تبدیل به ایزوترم فروندلیچ می شود در صورتی که اگر مقدار n_s برابر با یک شود به ایزوترم لانگمویر تبدیل می شود. ایزوترم ردلیچ-پترسون هم حد واسطی بین دو ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ است. با توجه به فرمول این ایزوترم که قبلاً بیان شده است می توان گفت که اگر α برابر با یک باشد معادله به ایزوترم لانگمویر تبدیل می شود و اگر حاصلضرب $b_{RP}C_e$ خیلی بزرگتر از یک باشد به ایزوترم فروندلیچ تبدیل می شود در حالی که اگر حاصل این حاصلضرب خیلی کمتر از یک باشد ظرفیت جذب تک لایه توسط جاذب را نشان می دهد.

جدول (۳-۴): معادله برازش خطی ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، سیپس، دابینین-رادشکوویچ و ردلیچ-پترسون.

مدل ایزوترم	رنگزها	برازش خطی ایزوترم‌های جذب	مدل ایزوترم	رنگزها	برازش خطی ایزوترم‌های جذب
لانگمویر	متیلن آبی	$y = 0.347 + 0.00384x^{1.71}$ $R^2 = 0.53$	سیپس	متیلن آبی	$y = 0.5924x - 0.8249$ $R^2 = 0.9381$
	مالاکیت سبز	$y = 0.3250 - 0.0009x^{5.4968}$ $R^2 = 0.9461$		مالاکیت سبز	$y = -1.6715x + 2.9542$ $R^2 = 0.7316$
فروندلیچ	متیلن آبی	$y = 8E - 07x + 0.6832$ $R^2 = 0.3825$	دابینین- رادشکوویچ	متیلن آبی	$y = -0.3011x + 1.3618$ $R^2 = 0.4896$
	مالاکیت سبز	$y = -4E - 06x + 6.0962$ $R^2 = 0.5926$		مالاکیت سبز	$y = 0.1007x + 0.5983$ $R^2 = 0.6119$
تمکین	متیلن آبی	$y = -0.0445 + 0.2583x^{1.31}$ $R^2 = 0.9395$	ردلیچ- پترسون	متیلن آبی	$y = -0.6839x + 3.5321$ $R^2 = 0.4824$
	مالاکیت سبز	$y = 0.3250 - 0.0009x^{5.4968}$ $R^2 = 0.9069$		مالاکیت سبز	$y = 183.91x - 112.68$ $R^2 = 0.291$

با توجه به شیب و عرض از مبدا برازش‌های خطی جدول ۳-۴، ثابت‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ،

تمکین، سیپس، دابینین-رادشکوویچ و ردلیچ-پترسون بدست می‌آید، که در جدول ۳-۵ آورده شده است.

جدول (۳-۵): ضرایب ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، سیپس، دابینین-رادشکوویچ و ردلیچ-پترسون برای جذب سطحی آلاینده‌های متیلن آبی و مالاکیت سبز توسط نانو کامپوزیت پگماتیته متخلخل.

مدل ایزوترم	ثابت ایزوترم	رنگزا	
		متیلن آبی	مالاکیت سبز
لانگمویر	q_m	۱/۶۸۸	۰/۵۹۸۲
	K_L	۰/۷۱۸	۰/۵۶۵
	R^2	۰/۹۳۹۱	۰/۷۳۱۶
فروندلیچ	K_F	۳/۹۰۳	۱/۸۱۹
	$\frac{1}{n}$	۰/۳۰۱۱	۰/۱۰۰۷
	R^2	۰/۴۸۹	۰/۶۱۱۹
تمکین	B	۰/۶۸۳	۱۸۳/۹۱
	K_t	۱۷۴/۹۷	۱/۸۴۵
	R^2	۰/۴۸۲۴	۰/۲۹۱
سیپس	q_m	۲/۸۸	۳/۰۸
	K_{sips}	۹۰/۳۶	-۳۶۰/۷۵
	n_{sips}	-۱/۷۱	-۵/۵۰
دابینین-رادشکوویچ	R^2	۰/۵۳	۰/۹۴۶۱
	X_m	۱/۹۸۰	۴۴۴/۱۶۶
	K	۸×10^{-۷}	۴×10^{-۶}
	E	۸×10^۲	۳×10^۲
	R^2	۰/۳۸۲۵	۰/۵۹۲۶
ردلیچ-پترسون	B_{RP}	-۵/۸۱	-۴×10^{-۵}
	q_{mon}	۳/۸۷	-۴۱۲۹۵/۰۱
	α	۱/۳۱	-۹/۴۲۱۵
	R^2	۰/۹۳۹۵	۰/۹۰۶۹

۳-۶-۳- سینتیک جذب سطحی آلاینده‌های رنگی

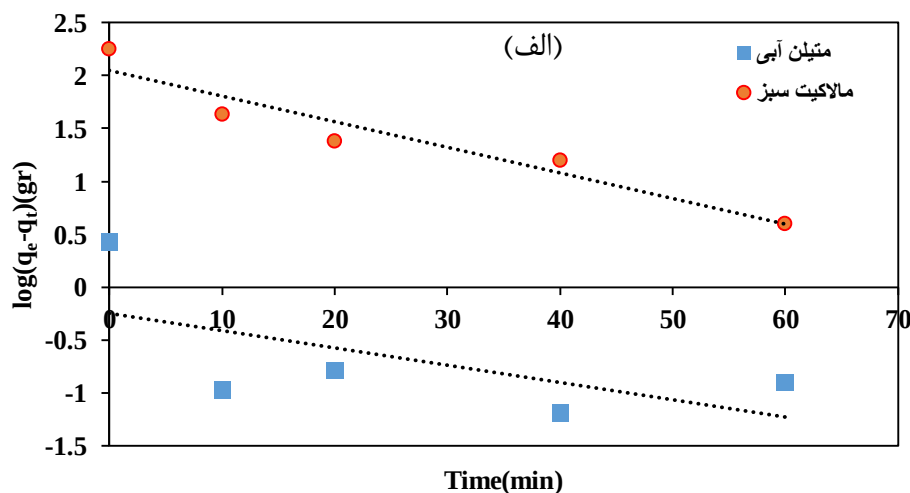
معادلات سینتیکی به منظور تشریح رفتار انتقال ملکول‌های ماده جذب شونده در واحد زمان و یا برای بررسی فاکتورهای موثر بر سرعت واکنش مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این تحقیق با استفاده از

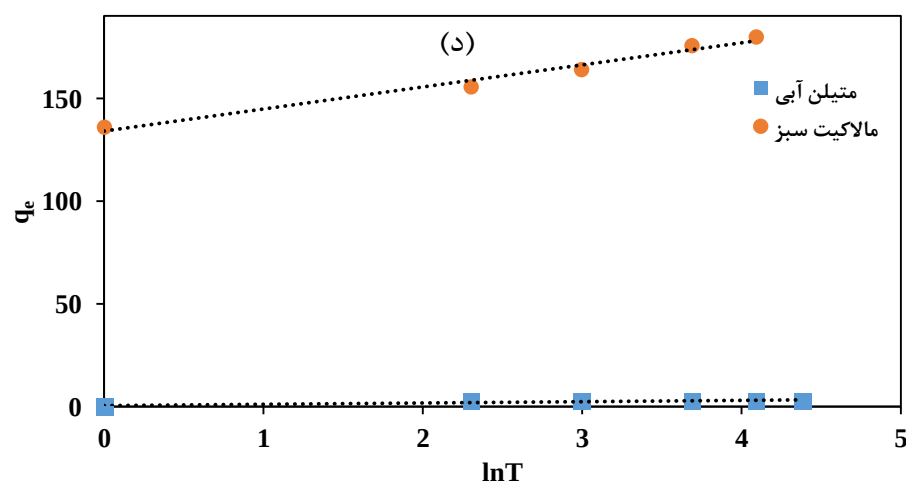
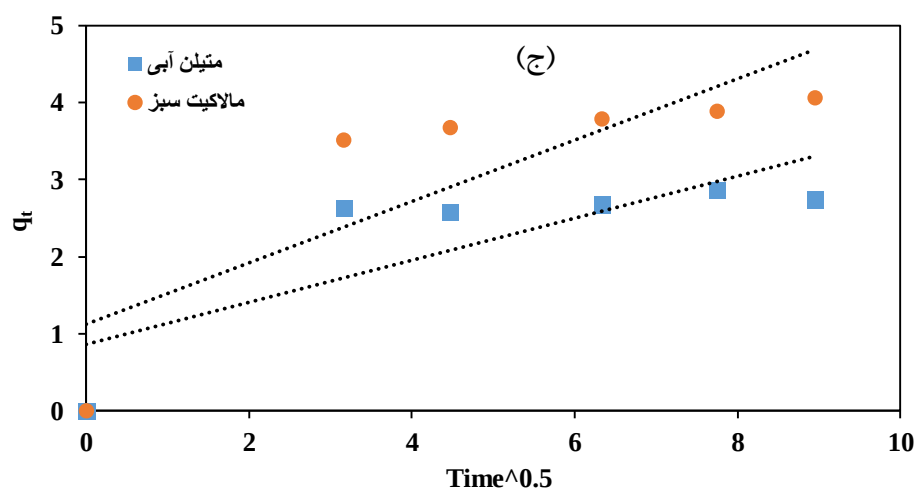
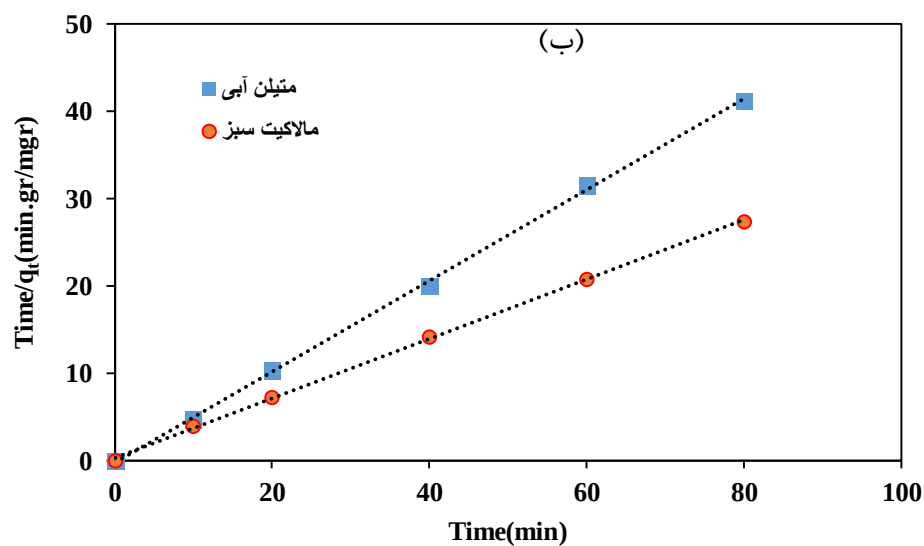
سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم، مدل نفوذ درون ذره‌ای و معادله ایلوویچ ساز و کار و سرعت جذب سطحی آلاینده‌های رنگی مورد بررسی قرار گرفته است. معادلات سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم، مدل نفوذ درون ذره‌ای و معادله ایلوویچ در جدول ۳-۶ ارائه شده است.

جدول (۳-۶): معادلات سینتیکی، شکل خطی آن‌ها و نحوه رسم نمودارهای مربوطه.

مدل سینتیک	معادله	شکل خطی	نمودار
شبه مرتبه اول	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$\ln(q_e - q_t) \text{ VS. } t$
شبه مرتبه دوم	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$\frac{t}{q_t} \text{ VS. } t$
نفوذ درون ذره‌ای	$q_t = K_{int} t^{(0.5)}$	$q_t = K_{int} t^{(0.5)}$	$q_t \text{ VS. } t^{(0.5)}$
معادله ایلوویچ	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	$q_t \text{ VS. } \ln t$

تمام پارامترهای موجود در جدول ۳-۶ قبلاً در فصل ۱ معرفی شده‌اند. در شکل ۳-۱۳ نمودارهای مربوط به مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم، نفوذ درون ذره‌ای و معادله ایلوویچ در رابطه با فرآیند جذب آلاینده‌های رنگی متیلن آبی و مالاکیت سبز نمایش داده شده است.





شکل (۳-۱۳): سینتیک شبه مرتبه اول (الف)، سینتیک شبه مرتبه دوم (ب)، نفوذ درون ذره‌ای (ج) و معادله ایلاویچ (د) برای جذب سطحی رنگزاهای متیلن آبی و مالاکیت سبز توسط نانو کامپوزیت پگماتیستی متخلخل.

با استفاده از برازش خطی داده‌های آزمایشگاهی نشان داده شده در شکل ۳-۱۳ پارامترهای مربوط به سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم، نفوذ درون ذره‌ای و معادله ایلایوچ و میزان جذب در حالت تعادل بدست می‌آید، که در جدول ۳-۷ ارائه شده است.

جدول (۳-۷): معادله برازش خطی سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم، مدل نفوذ درون ذره‌ای و معادله ایلایوچ.

برازش خطی سینتیک جذب		مدل سینتیک
رنگزای متیلن آبی	رنگزای مالاکیت سبز	
$y = -0.0164x - 0.2486$ $R^2 = 0.381$	$y = -0.0252x + 2.063$ $R^2 = 0.9609$	سینتیک شبه مرتبه اول
$y = 0.5209x - 0.2445$ $R^2 = 0.9994$	$y = 0.3407x + 0.3613$ $R^2 = 0.9995$	سینتیک شبه مرتبه دوم
$y = 0.0359x + 2.4793$ $R^2 = 0.5514$	$y = 0.878x + 3.2486$ $R^2 = 0.9807$	مدل نفوذ درون ذره‌ای
$y = 0.6246x + 0.4314$ $R^2 = 0.8296$	$y = 40.782x + 16.54$ $R^2 = 0.9344$	معادله ایلایوچ

با توجه به جدول ۳-۷ ثابت می‌شود که فرآیند جذب سطحی برای رنگزای متیلن آبی و مالاکیت سبز برای نانو کامپوزیت پگماتیستی متخلخل از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند، زیرا علاوه بر داشتن بیشترین همبستگی با داده‌های آزمایشگاهی، مقدار ظرفیت جذب بدست آمده از این مدل‌ها نزدیک به ظرفیت جذب بدست آمده از داده‌های آزمایشگاهی است. سازگاری داده‌ها با مدل جنبشی شبه مرتبه دوم نشان می‌دهد که نرخ محدود کردن واکنش ممکن است به دلیل یک فرآیند شیمیایی که شامل تبادل یونی و یا تشکیل کمپلکس بین جاذب و جذب شونده بوده است. همچنین R^2 مدل نفوذ درون ذره‌ای در رنگزای مالاکیت سبز بالا می‌باشد که نشان دهنده تاثیر نفوذ آلاینده در درون جاذب می‌باشد، به این صورت که سینتیک جذب در سه مرحله صورت می‌گیرد که عبارتند از:

۱- انتقال آلاینده محلول به سطح ذرات جامد.

۲- انتقال آلاینده از سطح ذرات جاذب به درون سایت‌های فعال جاذب (نفوذ درون ذره‌ای).

۳- باقی ماندن در سایت‌های فعال جاذب به کمک جذب سطحی، تشکیل کمپلکس یا پدیده نفوذ درون ذره‌ای.

با توجه به شیب و عرض از مبدا برازش‌های خطی جدول ۳-۸، ثابت‌های سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم، مدل نفوذ درون ذره‌ای و معادله ایلاویچ بدست می‌آید، که نتایج در جدول ۳-۸ آورده شده است.

جدول (۳-۸): ثابت‌های سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم، مدل نفوذ درون ذره‌ای و معادله ایلاویچ.

رنگزا		ثابت سینتیک	مدل سینتیک
مالاکیت سبز	متیلن آبی		
۰/۰۲۵۲	۰/۰۱۶۴	$K_1(\text{min}^{-1})$	سینتیک شبه مرتبه اول
۱۷۹/۹	۲/۷۴۱۶۷	$q_e(\text{mg/g})$	
۰/۹۶۰۹	۰/۳۸۱	R^2	
۰/۳۲۵۴	۱/۰۸۹۵	$K_2(g / mg / \text{min})$	سینتیک شبه مرتبه دوم
۲/۹۴۰	۱/۹۲۰	$q_e(\text{mg/g})$	
۰/۹۹۹۵	۰/۹۹۹۴	R^2	
۰/۰۸۷۸	۰/۰۳۵۹	K_i	مدل نفوذ درون ذره‌ای
۰/۹۸۰۷	۰/۵۵۱۴	R^2	
۰/۰۲۴۵	۱/۶۰۱۰	b_e	معادله ایلاویچ
۶۱/۱۷	۱/۲۴۶۱	a_e	
۰/۹۳۴۴	۰/۸۲۹۶	R^2	
۲/۹۱۶	۱/۹۳۸	$Q_{e, \text{Exp}}$	

۳-۶-۴- ترمودینامیک جذب سطحی رنگزا

در مطالعات ترمودینامیک فرآیند جذب سه پارامتر از جمله تغییر آنتالپی (ΔH°)، تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG°) و تغییر آنتروپی (ΔS°) را می‌توان با استفاده از تغییرات ثابت‌های تعادل که با درجه حرارت تغییر می‌کنند بدست آورد. روابط مربوط به این پارامترها برای بدست آوردن جذب سطحی رنگزاهای متیلن آبی و مالاکیت سبز بر روی نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل در فصل ۱ صفحه ۲۶ ارائه شده است. پارامترهای ΔH° ، ΔG° و ΔS° فرآیند جذب رنگزا در جدول ۳-۹ آورده شده است.

جدول (۳-۹): پارامترهای ΔH° ، ΔG° و ΔS° مربوط به فرآیند جذب رنگزا.

ΔG° (KJ/mol) Vs. T(°K)				ΔS° (J/mol K)	ΔH° (KJ/mol)	آلاینده
۳۱۸	۳۰۸	۲۹۸	۲۸۴			
-۱۲/۲۲	-۱۲/۵۱	-۱۲/۷۹	-۱۳/۱۶	+۰/۰۲۸	-۲۱/۲۱	مالاکیت سبز
۳۱۸	۳۰۳	۲۹۸	۲۸۰			
-۲۹/۳۳	-۲۸/۴۲	-۲۷/۵	-۲۵/۸۵	+۰/۰۹۱۴۶	-۰/۲۵۱۱	متیلن آبی

در جدول ۳-۸، مقادیر منفی ΔG° ، نشان دهنده خودبخودی بودن فرآیند جذب است. در تمامی واکنش‌های جذب، مقدار آنتالپی منفی و حاکی از گرمازا بودن واکنش‌ها است. مقادیر مثبت اما اندک آنتروپی نشان از تاثیر جزئی فصل مشترک تصادفی نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل/ محلول در طی فرآیند جذب دارد.

۳-۶-۵- جذب سطحی آلاینده سرب (II)

در این مطالعه از فلز سرب برای بررسی قابلیت جذب نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل استفاده شد. برای انجام آزمایش‌های حذف آلاینده سرب، ابتدا با استفاده از نمک فلز مذکور ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) و آب مقطر و با توجه به رابطه ۳-۴، محلول مادر با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شد. سپس با استفاده از رابطه ۳-۱ محلول‌های مورد نیاز با غلظت‌های مطلوب ساخته شدند.

$$(۳-۴) \quad (\text{عدد اتمی} / \text{جرم مولی}) \times ۱۰۰۰ = \text{میلی گرم نمک مورد نظر}$$

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

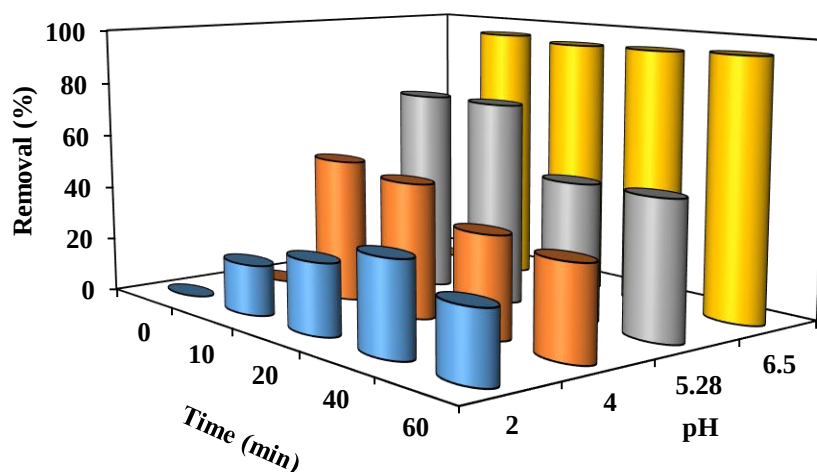
تمامی آزمایش‌ها در بشرهای ۱۰۰۰ میلی لیتری در حجم‌های ۲۵۰ میلی لیتر از محلول‌های مصنوعی حاوی آلاینده سرب انجام شدند. مقدار جاذب مورد استفاده در هر آزمایش ۰/۵ گرم و محلول حاوی آلاینده دارای غلظتی برابر ۱۵ میلی گرم بر لیتر و در دمای اتاق بوده، بجز آزمایش‌هایی که برای بررسی تاثیر مقدار جاذب و آلاینده انجام شده است. محلول مورد بررسی با استفاده از دستگاه جارتست مخلوط و در بازه‌های زمانی ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه از آن نمونه گیری شده و پس از سانتریفیوژ کردن به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰rpm، غلظت سرب با استفاده از دستگاه جذب اتمی Solaar SS مورد بررسی قرار گرفت. سپس با استفاده از رابطه ۲-۳ درصد حذف محاسبه شد. در سیستم ناپیوسته تاثیر پارامترهای مختلف از جمله pH، مقدار جاذب (g)، غلظت محلول حاوی آلاینده (ppm) و زمان تماس (min) و دما (°C) مورد بررسی قرار گرفتند.

با بررسی هر کدام از پارامترهای فوق (با تغییر یک پارامتر و ثابت نگه داشتن بقیه پارامترها) برای هر کدام از آلاینده‌های مختلف، مقدار بهینه هر پارامتر مشخص شده و با فراهم نمودن کلیه شرایط برای جاذب، میزان جذب نهایی تعیین شد و نانوکامپوزیت تهیه شده جهت تعیین میزان کارایی آن به عنوان جاذب مورد ارزیابی قرار گرفت.

۳-۶-۵-۱- بررسی تاثیر pH

به نظر می‌رسد pH مهم‌ترین پارامتر در فرآیند جذب با تاثیر بر شیمی محلول فلزات، فعالیت گروه‌های عاملی و رقابت یون‌های فلزی بوده است. برای مثال با تغییر pH، سرب (II) می‌تواند به صورت‌های Pb^{2+} ، $Pb(OH)^+$ ، $Pb(OH)_2$ و $Pb(OH)_3^{-1}$ در محلول ظاهر می‌شود. برای فلز سرب نباید pH محلول از ۶/۵ بیشتر باشد، زیرا در pH‌های بالاتر از ۶/۵ سرب موجود در محلول رسوب می‌کند. بنابراین، pH‌های ۲، ۴، ۵/۲۸ و

۶/۵ به منظور تاثیر عامل مذکور در فرآیند جذب انتخاب شد و با استفاده از ۰/۵ گرم جاذب و در غلظت ۱۵ میلی گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج آزمایش و شکل ۳-۱۴ این نتیجه حاصل شد که مقدار pH بهینه در فرآیند جذب سطحی سرب ۶/۵ است که در این مقدار بیشترین درصد حذف صورت گرفته است.



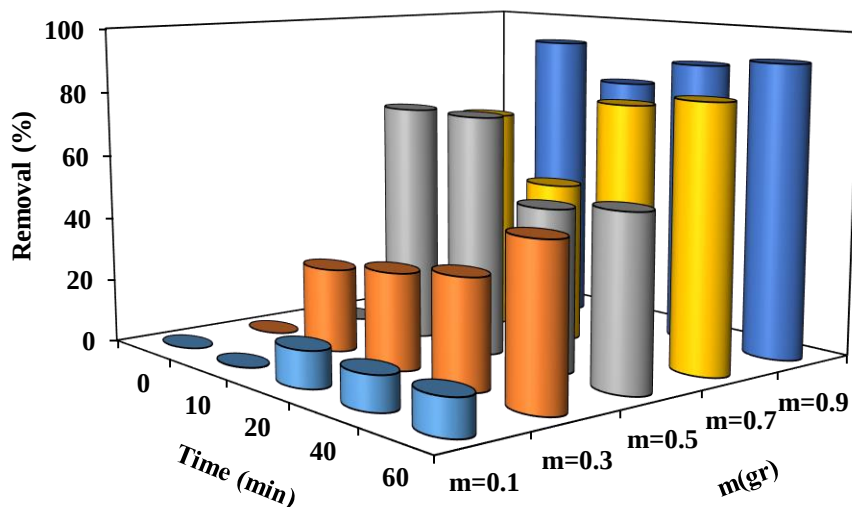
شکل (۳-۱۴): تاثیر pH بر روی جذب یون سرب (II) توسط نانو کامپوزیت پگماتیته متخلخل.

همان طور که در شکل ۳-۱۴ دیده می شود، بیشترین درصد حذف در pH ۶/۵ اتفاق افتاده است. تغییر بار سطحی جاذب از مثبت به منفی تر دلیل افزایش درصد حذف با توجه به افزایش pH است. به گونه ای که بار سطحی جاذب در pH ۶/۵ منفی تر می شود، و بار سطحی یون سرب در این pH مثبت است و تمایل بیشتری به جذب دارد.

۳-۶-۵-۲- بررسی تاثیر مقدار جاذب

در این بخش تاثیر مقدار نانو کامپوزیت پگماتیته متخلخل بر میزان جذب سطحی یون سرب (II) بررسی شده است. برای بررسی مقدار جاذب، سرب با غلظت ۱۵ میلی گرم بر لیتر در دمای ۱۱ درجه سانتی

گرماد و دور همزن ۱۵۰ rpm، دور سانتریفیوژ ۴۰۰۰ rpm، در مقدار pH بهینه شده، برای مقادیر ۰/۳، ۰/۱، ۰/۵، ۰/۷ و ۰/۹ گرم جاذب برای جذب یون سرب (II) از فاز آبی مورد استفاده قرار گرفتند. بررسی تاثیر جرم جاذب در شکل ۳-۱۵ آورده شده است.



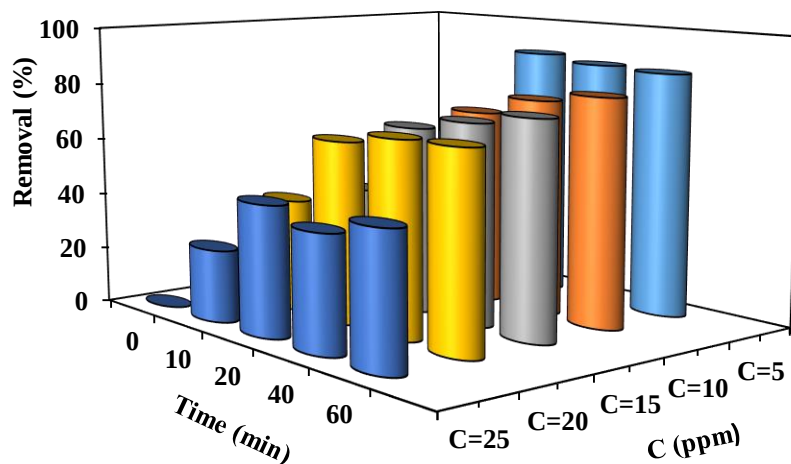
شکل (۳-۱۵): بررسی تاثیر پارامتر جرم جاذب نانو کامپوزیت پگماتیستی متخلخل برای جذب یون سرب (II).

با توجه به شکل ۳-۱۵ با افزایش مقدار نانو کامپوزیت پگماتیستی متخلخل مقدار جذب یون سرب (II) روند صعودی دارد. هم چنین با کاهش مقدار جاذب، سرعت و راندمان جذب کاهش پیدا می کند، این امر به دلیل کاهش سطح جذب با کاهش مقدار جاذب است.

۳-۵-۶-۳- بررسی تاثیر غلظت سرب

تاثیر تغییر غلظت های اولیه یون سرب (II) و هم چنین زمان جذب بر روی فرآیند جذب سطحی توسط نانو کامپوزیت پگماتیستی متخلخل در غلظت های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ میلی گرم در لیتر، دمای ۱۱ درجه

سانتی گراد، دور همزن ۱۵۰ rpm، دور سانتریفیوژ ۴۰۰۰ rpm در مقادیر pH و جرم بهینه مورد بررسی قرار گرفته است، که نتایج در شکل ۳-۱۶ آورده شده است.

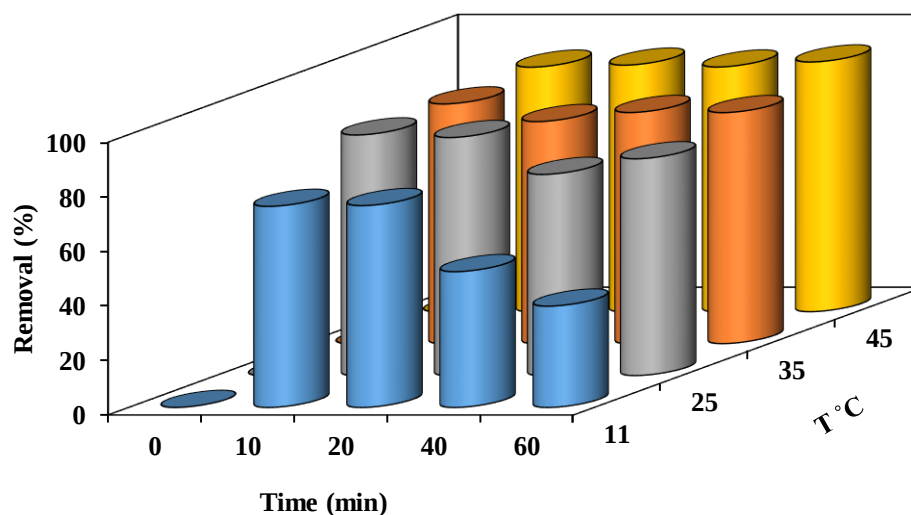


شکل (۳-۱۶): بررسی تغییر غلظت یون فلزی و زمان جذب بر فرآیند جذب سطحی یون سرب (II) توسط نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل.

با توجه به شکل ۳-۱۶، افزایش مقدار آلاینده سبب کاهش راندمان جذب می شود. با افزایش مقدار آلاینده در برابر مقدار ثابت جاذب، نسبت آلاینده به جاذب افزایش می یابد که با این افزایش، کاهش فضای مورد نیاز برای جذب آلاینده را به دنبال دارد.

۳-۶-۵-۴- بررسی تاثیر دما

تاثیر تغییر عامل دما بر فرآیند جذب سطحی یون سرب (II) بر روی نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل، در دماهای ۱۱، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی گراد، دور همزن ۱۵۰ rpm، دور سانتریفیوژ ۴۰۰۰ rpm، pH و جرم بهینه، غلظت ۱۵ میلی گرم بر لیتر، زمان ۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج در شکل ۳-۱۷ ارائه داده شده است.



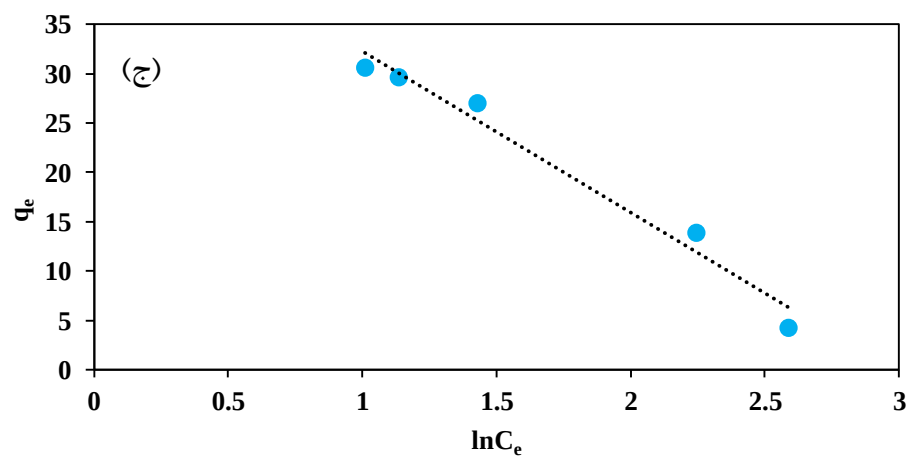
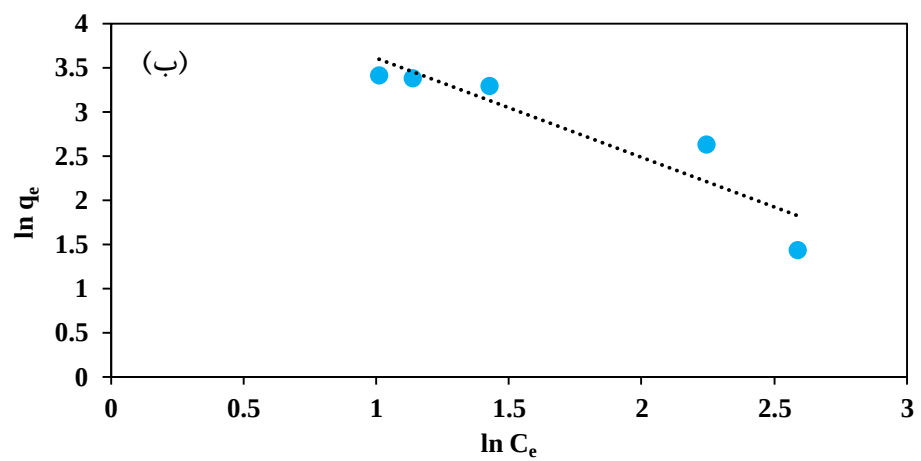
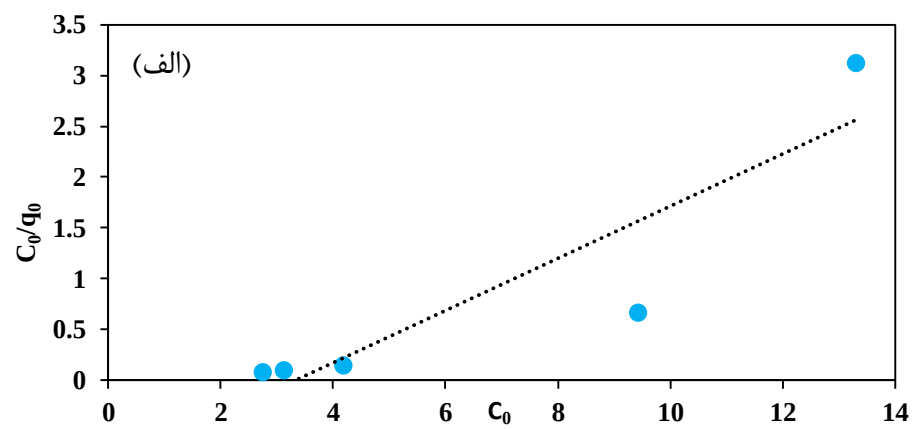
شکل (۳-۱۷): تاثیر تغییر دما بر فرآیند جذب سطحی یون سرب (II) توسط نانو کامپوزیت پگماتیستی متخلخل.

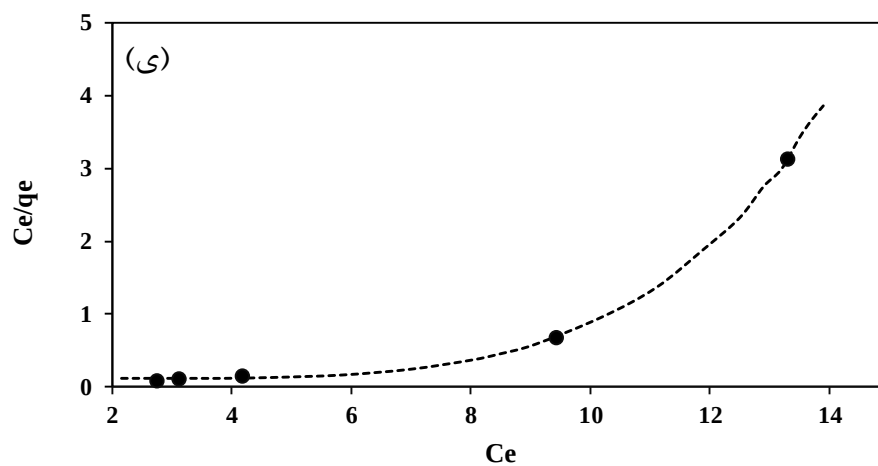
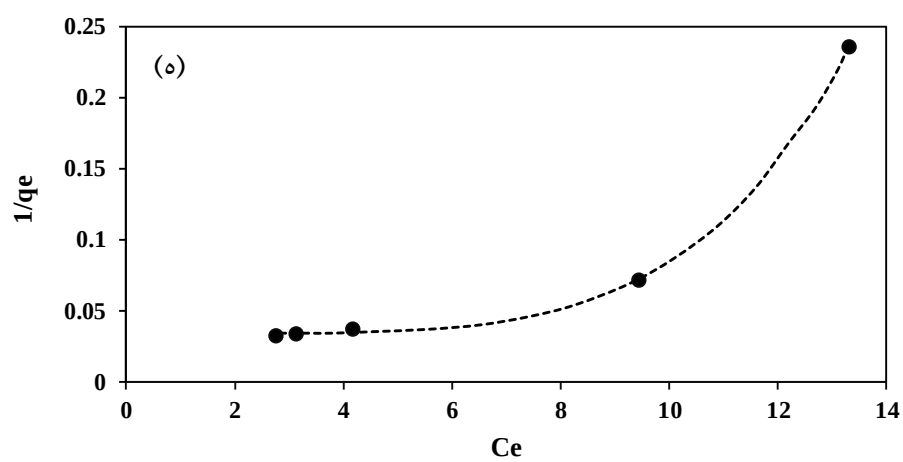
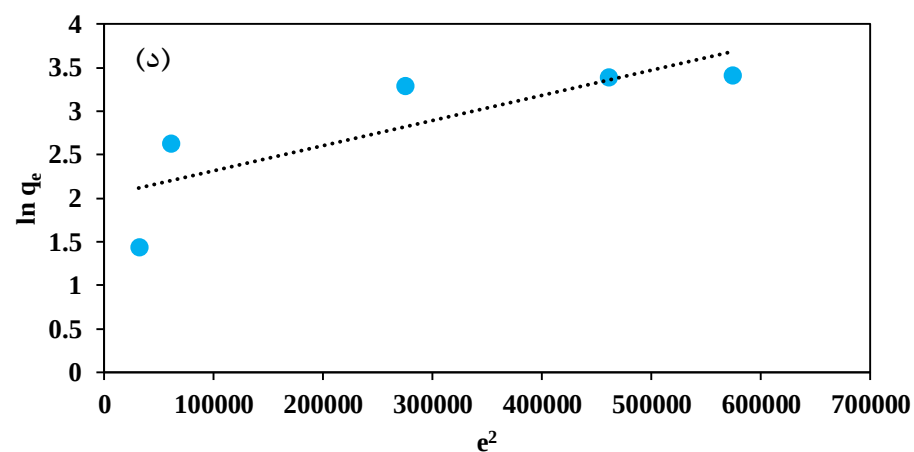
با توجه به نتایج حاصل از شکل ۳-۱۷ می‌توان چنین نتیجه گرفت که افزایش دما باعث افزایش میزان جذب سطحی یون سرب (II) بر روی نانو کامپوزیت پگماتیستی متخلخل می‌شود.

۳-۶-۶- ایزوترم جذب سطحی سرب (II)

قبلا در بخش ۳-۶-۲ به بیان مدل‌های سینتیکی و اهمیت آن‌ها پرداخته شد. همچنین مدل‌های مربوط به ایزوترم‌های مختلف در جدول ۳-۳ نشان داده شده است. در شکل ۳-۱۸ ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، سیپس، دابینین-رادشکویچ و ردلیچ-پترسون برای نانو کامپوزیت پگماتیستی متخلخل و یون سرب (II) آورده شده است.

ادامه شکل (۳-۱۸)،





شکل (۳-۱۸): ایزوترم‌های لانگمویر (الف)، فروندلیچ (ب)، تمکین (ج)، دابینین-رادشکویچ (د)، سیپس (ه) و ردلیچ-پترسون (ی) و برازش خطی آن‌ها برای جذب سرب (II) با استفاده از نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل.

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

جدول (۳-۱۰): معادله برازش خطی و ضرایب همبستگی ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، سیپس، دابینین-رادشکوویچ و ردلیچ-پترسون حاصل از فرآیند جذب سرب (II) با استفاده از نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل.

مدل ایزوترم	برازش خطی و ضریب همبستگی ایزوترم
لانگمویر	$y = 0.2564x - 0.849$ $R^2 = 0.8243$
فروندلیچ	$y = -1.121x + 4.7231$ $R^2 = 0.8641$
تمکین	$y = -16.366x + 48.633$ $R^2 = 0.9743$
دابینین-رادشکوویچ	$y = 3E - 06x + 2.0319$ $R^2 = 0.6701$
سیپس	$y = 0.034 + 7.0010E - 007x^{7.857}$ $R^2 = 0.9998$
ردلیچ-پترسون	$y = 0.1107 + 1.0501E - 005x^{4.8570}$ $R^2 = 0.9357$

ثابت‌های ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، دابینین-رادشکوویچ، سیپس و ردلیچ-پترسون با استناد به

داده‌های جدول ۳-۱۰ قابل محاسبه است. مقادیر این ثابت‌ها در جدول ۳-۱۱ نمایش داده شده است.

جدول (۳-۱۱): ضرایب ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، دابینین-رادشکوویچ، سیپس و ردلیچ-پترسون حاصل از فرآیند جذب سرب(II) با استفاده از نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل.

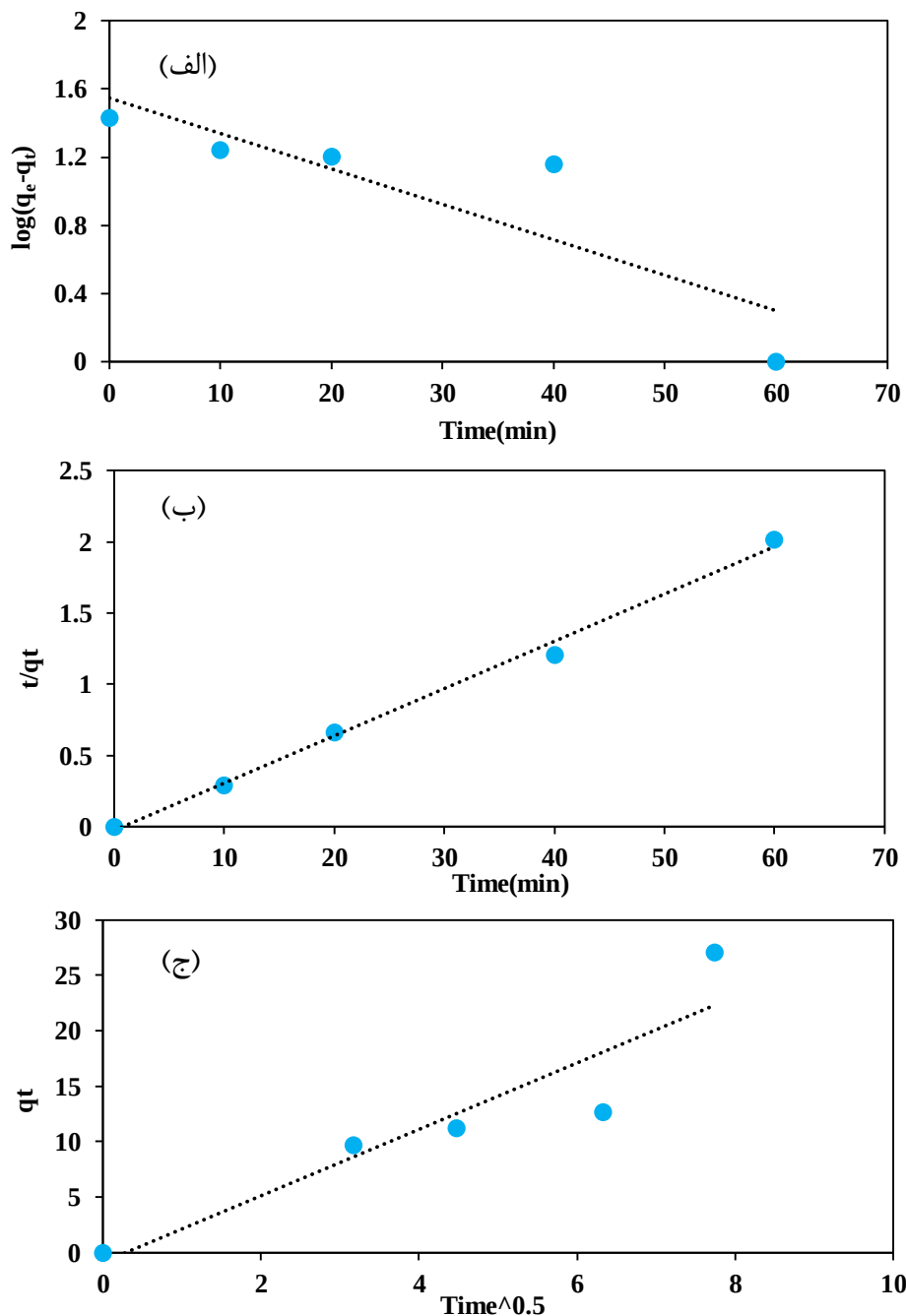
مدل ایزوترم	ثابت ایزوترم	مقادیر ضرایب
لانگمویر	q_m	۳/۹۰۰۱۶
	K_L	۰/۳۰۲
	R^2	۰/۸۲۴۳
فروندلیچ	K_F	۱۱۲/۵۱۷
	$\frac{1}{n}$	۱/۱۲۱
	R^2	۰/۸۶۴۱
تمکین	B	۱۶/۳۶۶
	K_t	۱۹/۵۲۲۹
	R^2	۰/۹۷۴۳
سیپس	q_m	۲۹/۴۱
	K_{sips}	۴۸۵۶۴/۴۹
	n_{sips}	-۷/۸۶
	R^2	۰/۹۹۹۸
دابینین-رادشکوویچ	X_m	۷/۶۲۸۵
	K	3×10^{-6}
	E	$4/0.8 \times 10^{+2}$
	R^2	۰/۶۷۰۱
ردلیچ-پترسون	B_{RP}	$9/486 \times 10^{-5}$
	q_{mon}	۹۵۲۲۹/۰۲۶
	α	-۴/۸۵۷
	R^2	۰/۹۳۵۷

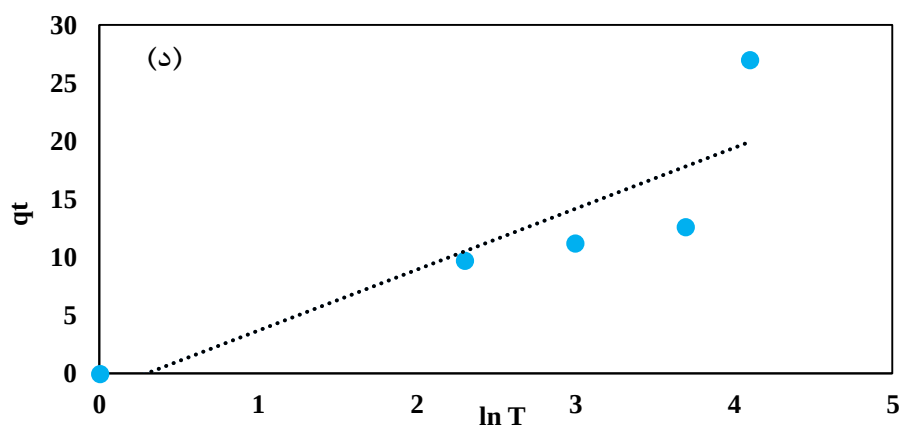
از مقایسه مقادیر ضرایب همبستگی موجود در جدول ۳-۱۱، می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب

سطحی آلاینده سرب(II) بر روی نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل از ایزوترم سیپس پیروی می‌کند.

۳-۶-۷- سینتیک جذب سطحی سرب

سرعت جذب سطحی آلاینده‌ها با استفاده از سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم، مدل نفوذ درون ذره‌ای و معادله ایلاویچ مورد بررسی قرار گرفته است که معادلات آن‌ها در جدول ۳-۶ ارائه شده است. شکل ۳-۱۹، نشان دهنده نمودارهای مربوط به این مدل‌ها است.





شکل (۳-۱۹): سینتیک شبه مرتبه اول (الف)، سینتیک شبه مرتبه دوم (ب)، مدل نفوذ درون ذره‌ای (ج) و معادله ایلویچ (د) و برازش خطی آن‌ها برای جذب سرب (II) با استفاده از نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل.

معادلات و ضرایب همبستگی نمودارهای شکل ۳-۱۹ در جدول ۳-۱۲ نمایش داده شده است.

جدول (۳-۱۲): معادله برازش خطی و ضرایب همبستگی سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، مدل نفوذ درون ذره‌ای و معادله ایلویچ حاصل از فرآیند جذب سرب (II) با استفاده از نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل.

مدل سینتیک	برازش خطی و ضریب همبستگی سینتیک
سینتیک شبه مرتبه اول	$y = -0.0207x + 1.5448$ $R^2 = 0.7601$
سینتیک شبه مرتبه دوم	$y = 0.0332x - 0.0265$ $R^2 = 0.9947$
مدل نفوذ درون ذره‌ای	$y = 2.9983x - 0.8884$ $R^2 = 0.8527$
معادله ایلویچ	$y = 5.2555x - 1.6231$ $R^2 = 0.7632$

با توجه به شیب و عرض از مبدا معادلات جدول ۳-۱۲، ثابت‌های سینتیکی این معادلات قابل محاسبه است.

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

جدول (۳-۱۳): ثابت‌های سینتیک شبه مرتبه اول و دوم، مدل نفوذ درون ذره‌ای و معادله ایلاویچ حاصل از فرآیند جذب سرب (II) با استفاده از نانوکامپوزیت پگماتیتهی متخلخل.

مقادیر ثابت‌ها	ثابت سینتیک	مدل سینتیک
۰/۰۲۰۷	$K_1(\text{min}^{-1})$	سینتیک شبه مرتبه اول
۲۷/۰۶۷۵	$q_e(\text{mg/g})$	
۰/۷۶۰۱	R^2	
۰/۰۴۲۷۴۴	$K_2(g/mg/min)$	سینتیک شبه مرتبه دوم
۳۰/۱۲	$q_e(\text{mg/g})$	
۰/۹۹۴۷	R^2	
۲/۹۹۸۳	K_i	مدل نفوذ درون ذره‌ای
۰/۸۵۲۷	R^2	
۰/۱۹۰۲۹۹	b_e	معادله الویچ
۷/۱۵۷۱۶۲	a_e	
۰/۷۶۳۲	R^2	
۲۹/۷۱	$Q_{e,\text{Exp}}$	

همان‌طور که در جدول ۳-۱۳ آمده است برای یون سرب (II) ضرایب همبستگی سینتیک شبه مرتبه دوم مقادیر بیشتری را نشان می‌دهد در نتیجه جذب این یون از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند.

۳-۶-۸- ترمودینامیک جذب سطحی سرب (II)

با استفاده از روابط ۱-۲۹ تا ۱-۳۱، فرآیند جذب سطحی سرب (II) از نظر ترمودینامیکی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول ۳-۱۴ نشان داده شده است.

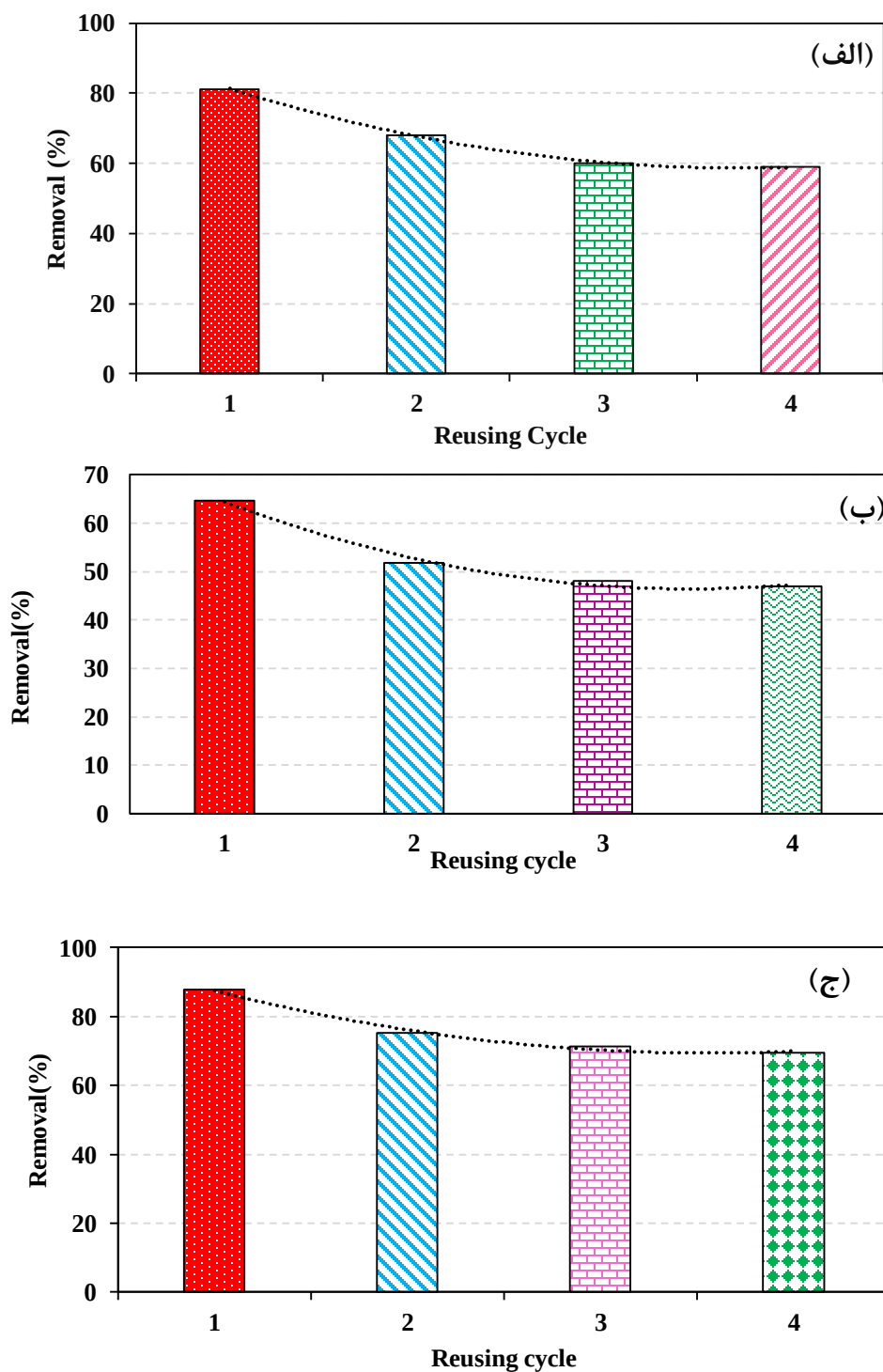
جدول (۳-۱۴): پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند جذب سطحی سرب (II) با استفاده از نانوکامپوزیت پگماتیتهی متخلخل.

$\Delta G^\circ (\text{Kj/mol}) \text{ VS. } T(^{\circ}\text{K})$				$\Delta S (\text{J/mol k})$	$\Delta H (\text{Kj/mol})$
۳۱۸/۱۵	۳۰۸/۱۵	۲۹۸/۱۵	۲۸۴/۱۵		
-۴/۴۱۴۱۷	-۴/۲۴۷۸۸	-۴/۰۸۱۵۹	-۳/۸۴۸۷۸	۰/۰۱۶۶۲۹	۰/۸۷۶۳۴۸

با توجه به اطلاعات بدست آمده از جدول ۳-۱۴ می توان این گونه استنباط کرد که فرآیند جذب سطحی سرب (II) بر روی نانوکامپوزیت به صورت خودبخودی انجام می گیرد و افزایش دما در جهت پیش برد مفید واکنش عمل می کند. فرآیند جذب، گرماگیر است و همچنین مقادیر مثبت اما اندک آنتروپی نشان از تاثیر جزئی فصل مشترک تصادفی نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل / محلول در طی فرآیند جذب دارد.

۳-۶-۹- بازیابی جاذب

بازیابی جاذب یک عامل مهم در تصفیه پساب می باشد. بنابراین نانوجاذب های استفاده شده در مراحل قبل جمع آوری شده است. برای این منظور، ابتدا برای شست و شو و تمیز کردن نانوجاذب های آلوده به آلاینده های آلی و معدنی استفاده شده در این تحقیق از محلول NaOH یک مولار به مدت ۲ ساعت استفاده شد. سپس به مدت ۲ ساعت با NH_4OH یک مولار شست و شو انجام شد. در نهایت بعد از فیلتر کردن نمونه ها برای خارج کردن NH_4^+ که بر روی سایت های جذب OH^- نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل نشسته است، با آب مقطر شسته شده سپس به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد در آون حرارت داده و آماده انجام دوباره فرآیند جذب شد. شست و شو و استفاده مجدد ۴ بار انجام شد. نتایج استفاده مجدد از نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل برای حذف آلاینده های متیلن آبی، مالاکیت سبز و فلز سرب (II) در شکل ۳-۲۰ نشان داده شده است.



شکل (۳-۲۰): نتایج استفاده مجدد از نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل تا ۴ بار برای حذف آلاینده‌های مالاکیت سبز (الف)، متیلن آبی (ب) و یون سرب (II) (ج).

با توجه به شکل ۳-۲۰، مشخص می‌شود که با چهار بار استفاده مجدد از نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل برای حذف آلاینده‌های مالاکیت سبز، متیلن آبی و یون سرب (II) به تدریج مقدار جذب کاهش می‌یابد. در واقع دلیل این موضوع کاهش سطح نانوکامپوزیت از یک طرف و فلوکولیشن اذرات نانوکامپوزیت از طرف دیگر می‌باشد، که نشان دهنده کاهش سایت‌های جذب نسبت به قبل است.

۳-۷- آماده سازی نانو کامپوزیت پگماتیستی متخلخل اصلاح شده

۳-۷-۱- اصلاح بازی

مقدار ۵ گرم از نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل تهیه شده را با ۵۰ میلی‌لیتر محلول NaOH (با غلظت‌های متفاوت ۰/۰۵ ، ۰/۰۵ و ۵ مولار) حل کرده و در دمای محیط (۱۳ درجه سانتی‌گراد) به مدت ۲ ساعت با همزن مغناطیسی با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه هم زده شد. سپس سانتریفیوژ کرده (۵ دقیقه، ۴۵۰۰ دور در دقیقه) و با آب مقطر شست و شو داده می‌شود. این کار ۵ بار انجام شد. ماده بدست آمده به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک و برای آزمایش‌های جذب بکار برده شد.

۳-۷-۲- اصلاح اسیدی و بازی

مقدار ۱۰ گرم از نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل را در بالن رفلکس ریخته و سپس ۱۰۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۱/۸ مولار به آن اضافه کرده و در دمای ۹۸ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت با همزن مغناطیسی هم زده شد. ماده بدست آمده مانند روش قبل سانتریفیوژ شده و ۵ مرتبه با آب مقطر شست و شو داده شد و سپس به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. مقداری از این ماده برای آزمایش‌های جذب استفاده شد و مابقی برای مرحله بعد اصلاح بکار گرفته شد.

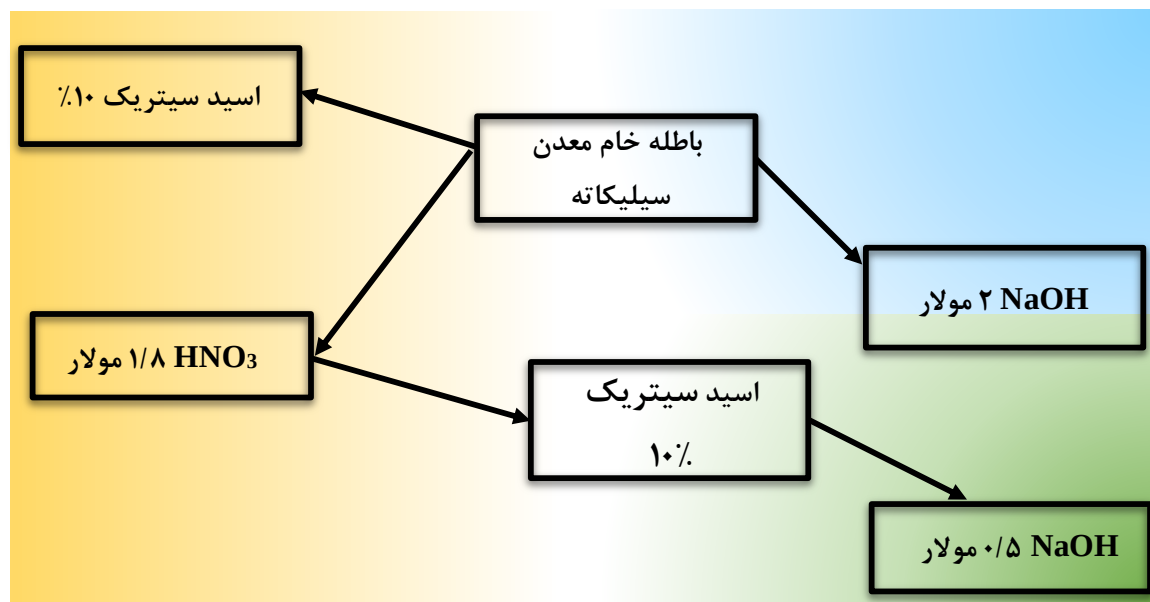
¹ Folcolation

مقداری از ماده اصلاح شده با اسید نیتریک ۱/۸ مولار با ۱۰۰ میلی لیتر اسید سیتریک ۱۰ درصد مخلوط شد و به مدت ۲ ساعت بر روی همزن مغناطیسی هم زده شد و مانند مراحل قبل با آب مقطر ۵ بار شسته و در آون خشک سپس مقداری از این ماده نیز برای انجام آزمایش جذب استفاده شد.

مقداری از ماده اصلاح شده با اسید نیتریک ۱/۸ مولار و اسید سیتریک ۱۰ درصد همراه با ۱۰۰ میلی لیتر از محلول ۰/۵ مولار NaOH مخلوط شد و به مدت ۱ ساعت بر روی همزن مغناطیسی هم زده شد و سپس مانند مراحل قبل سانتریفیوژ، شسته و خشک شد. از ماده بدست آمده برای انجام آزمایش‌های جذب استفاده شد.

۳-۷-۳- اصلاح اسیدی

مقدار ۵ گرم از نانوکامپوزیت پگماتیستی خام با ۵۰ میلی لیتر محلول اسید سیتریک ۱۰ درصد مخلوط شد و به مدت ۲ ساعت بر روی همزن مغناطیسی هم زده شد، سپس مانند مراحل قبل سانتریفیوژ، شسته و خشک شد. از ماده بدست آمده برای آزمایش‌های جذب استفاده شد. مراحل تولید نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل اصلاح شده در شکل ۳-۲۱ نشان داده شده است.

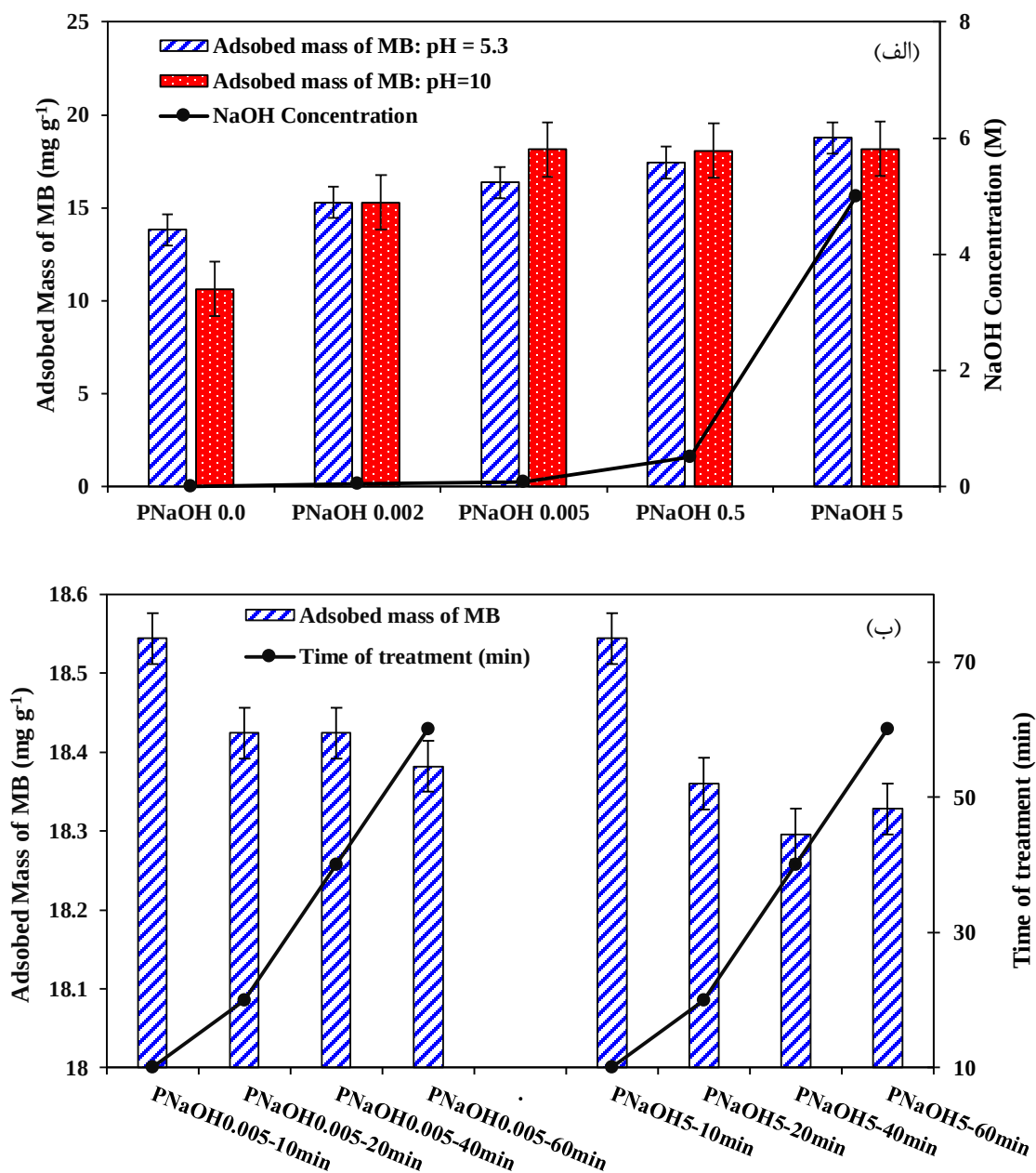


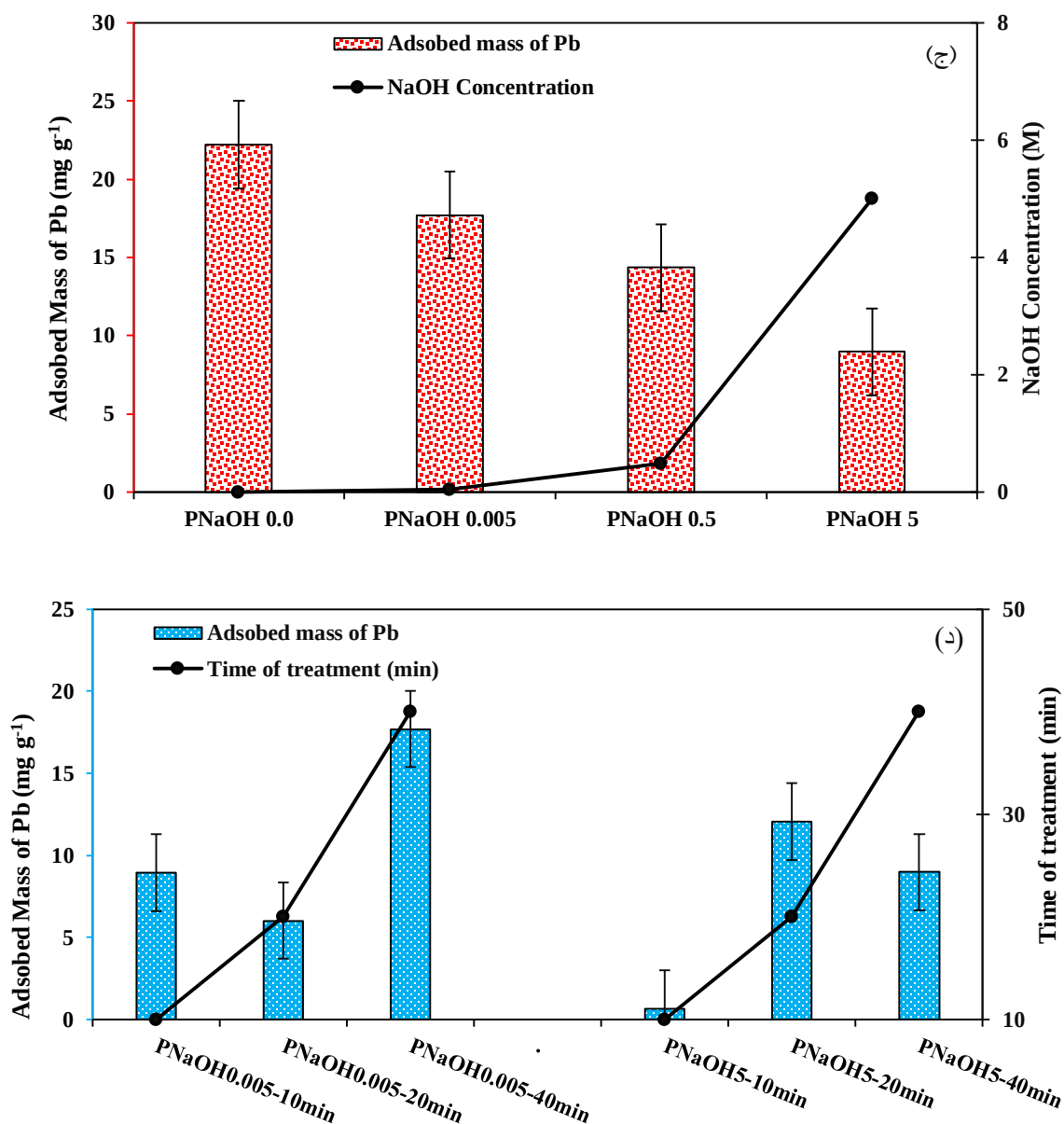
شکل (۳-۲۱): مراحل تولید نانوکامپوزیت پگماتیستی اصلاح شده با اسید و باز.

۳-۸- بحث و نتایج بدست آمده از آزمایش‌های جذب و دفع مربوط به نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل اصلاح شده با روش‌های مختلف

۳-۸-۱- اصلاح با استفاده از NaOH

رابطه بین غلظت NaOH و زمان اصلاح نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل و تاثیر آن‌ها بر حداکثر ظرفیت جذب یک مسئله مهم است که در شکل ۳-۲۲ بررسی شده است.





شکل (۳-۲۲): تاثیر غلظت NaOH برای آلاینده‌های متیلن آبی (الف)، سرب (II) (ب) و زمان اصلاح برای آلاینده‌های متیلن آبی (ج) و سرب (II) (د) بر نانوکامپوزیت پگماتیستی خام.

در شکل ۳-۲۲ قسمت الف، با افزایش غلظت NaOH نمودارها یک روند صعودی دارند به طوری که در NaOH ۰/۰۰۵ مولار نسبت به غلظت‌های قبل و بعد از ۰/۰۰۵ مولار نمودار به بالاترین حد خود رسیده است. هر چند که ظرفیت جذب در غلظت‌های بالاتر از ۰/۰۰۵ مولار در مقایسه با غلظت ۰/۰۰۵ مولار تفاوت ناچیزی دارد. در pH ۵/۳ با افزایش غلظت NaOH یک روند کاملاً صعودی در تغییرات ظرفیت جذب

متیلن آبی وجود دارد در حالی که در pH ۱۰ در غلظت NaOH ۰/۰۰۵ مولار نمودار به بالاترین حد خود رسیده است.

در شکل ۳-۲۲ قسمت ب، تغییرات ظرفیت جذب نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل با زمان در دو مقدار NaOH ۰/۰۰۵ مولار و ۵ مولار که برای اصلاح سطح جاذب استفاده شده‌اند را بررسی می‌کند. نتایج حاصل از این آزمایش نشان می‌دهد که به مرور زمان ظرفیت جذب جاذب در غلظت ۰/۰۰۵ مولار نسبت به غلظت ۵ مولار NaOH کاهش کمتری دارد. به طور مثال در زمان ۶۰ دقیقه که زمان رسیدن به تعادل است کاهش کمتری دارد. به طور کلی، این نتایج نشان می‌دهد که NaOH ۰/۰۰۵ مولار و زمان تماس ۴۰ دقیقه (نمونه PNaOH0.005-60min) ظرفیت جذب افزایش پیدا کرده و به کار بردن غلظت‌های بالاتر از ۰/۰۰۵ مولار و یا طولانی کردن زمان اصلاح نتیجه قابل توجهی در افزایش ظرفیت جذب ندارد.

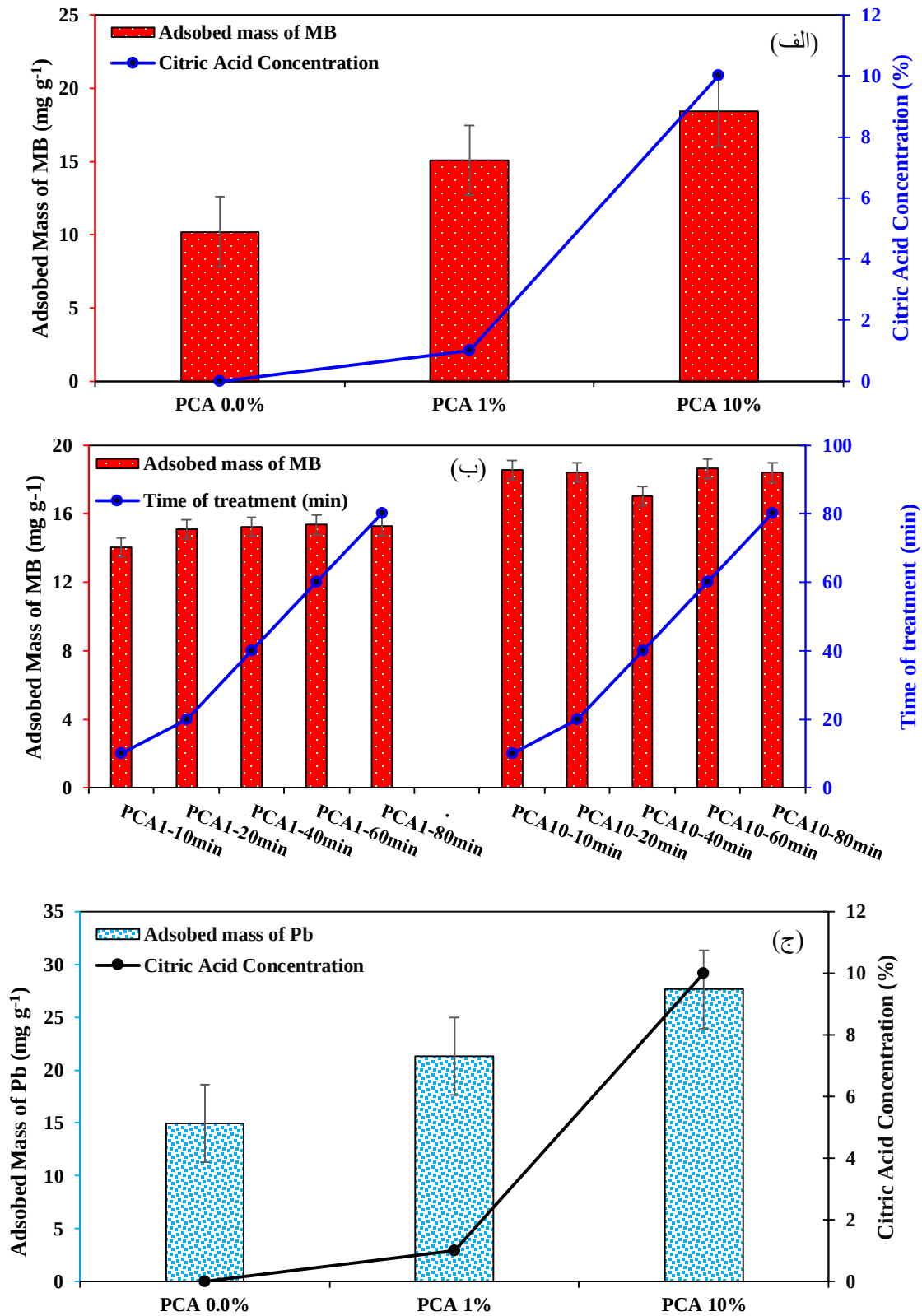
در شکل ۳-۲۲ قسمت ج، در زمان ۴۰ دقیقه تغییرات ظرفیت جذب سرب (II) در مقابل افزایش غلظت NaOH یک روند کاملاً نزولی داشته است.

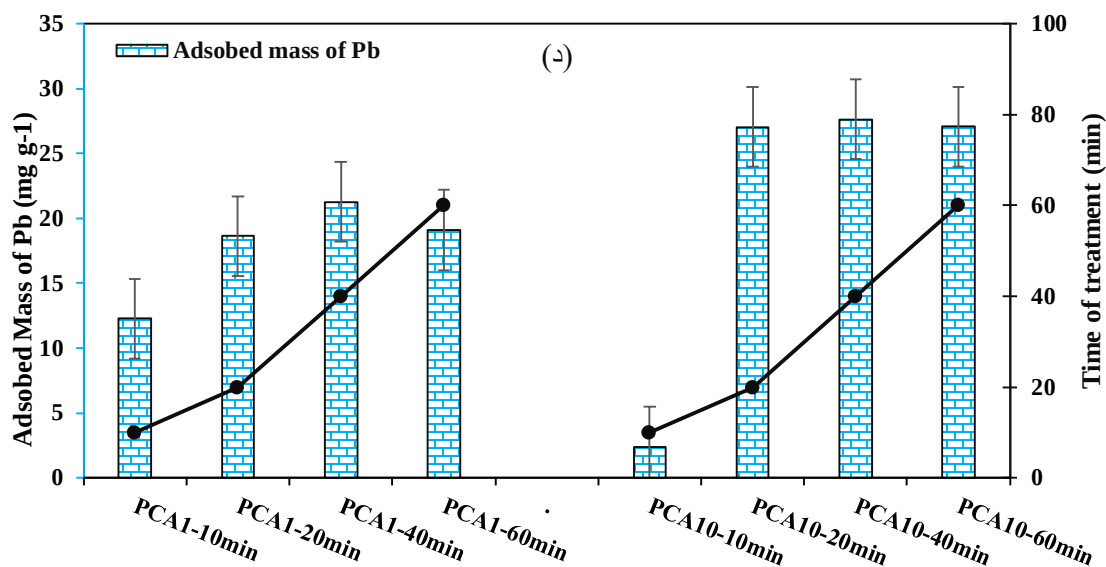
در شکل ۳-۲۲ قسمت د، تغییرات ظرفیت جذب با افزایش زمان در دو غلظت NaOH ۰/۰۰۵ مولار و ۵ مولار که برای اصلاح سطح جاذب استفاده شده‌اند بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که تغییرات ظرفیت جذب با افزایش زمان تقریباً یک روند صعودی دارد. به طور مثال در زمان ۴۰ دقیقه ظرفیت جذب ماده‌ای که با NaOH ۰/۰۰۵ مولار اصلاح شده است حدوداً ۲ برابر ظرفیت جذب ماده‌ای است که با NaOH ۵ مولار اصلاح شده است.

۳-۸-۲- اصلاح با اسید سیتریک

رابطه بین مقدار اسید سیتریک (٪) و زمان اصلاح نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل و تاثیر آن‌ها بر حداکثر ظرفیت جذب در شکل ۳-۲۳ بررسی شده است.

ادامه شکل (۳-۲۳).





شکل (۳-۲۳): تاثیر مقدار اسید سیتریک (%) برای آلاینده‌های متیلن آبی (الف)، سرب (II) (ب) و زمان اصلاح برای آلاینده‌های متیلن آبی (ج) و سرب (II) (د) بر نانوکامپوزیت پگماتیتهی خام.

در شکل ۳-۲۳ قسمت الف، تغییرات غلظت اسید سیتریک (%) که برای اصلاح سطح نانوکامپوزیت پگماتیتهی متخلخل استفاده شده است را بر روی ظرفیت جذب نشان می‌دهد. بررسی نتایج مشخص می‌کند که افزایش غلظت اسید سیتریک از ۰ تا ۱۰٪ منجر به افزایش ظرفیت جذب به اندازه ۸۰٪ می‌شود.

در شکل ۳-۲۳ قسمت ب، تغییرات ظرفیت جذب با زمان برای متیلن آبی در دو مقدار ۱ و ۱۰٪ اسید سیتریک بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که در مقادیر پایین اسید سیتریک (۱٪) روند تغییرات ظرفیت جذب تا حدی صعودی است در حالی که در مقادیر بالای اسید سیتریک (۱۰٪) در همان زمان ۱۰ دقیقه ظرفیت جذب با ۸۰ دقیقه تقریباً یکی است ولی همچنان در مقادیر بالاتر اسید سیتریک ظرفیت جذب بالاتر از مقادیر پایین‌تر اسید سیتریک در زمان‌های نظیر به نظیر است.

در شکل ۳-۲۳ قسمت ج، تاثیرات مقدار اسید سیتریک بر ظرفیت جذب سرب (II) بوسیله نانوکامپوزیت پگماتیتهی متخلخل بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که اسید سیتریک تاثیر مثبتی بر

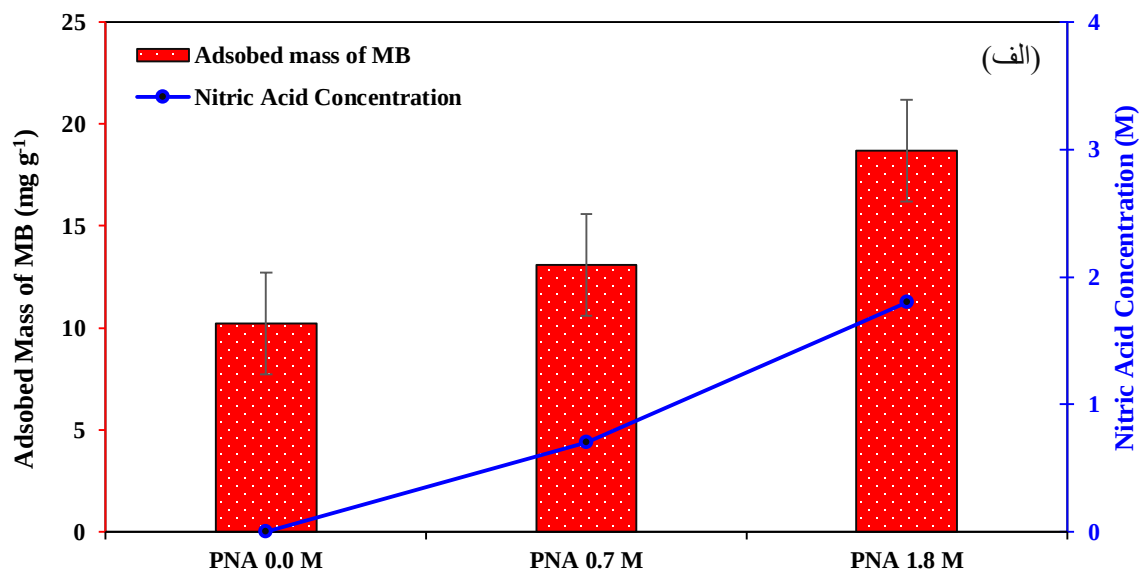
ظرفیت جذب دارد. به طوری که ظرفیت جذب در اسید سیتریک ۱۰٪ نسبت به جاذب خام تقریباً ۲ برابر می‌شود.

در شکل ۳-۲۳ قسمت د، تغییرات ظرفیت جذب جاذب با زمان در دو مقدار اسید سیتریک ۱ و ۱۰٪ را نشان می‌دهد. در زمان ۶۰ دقیقه نتایج نشان می‌دهد که در غلظت اسید سیتریک ۱۰٪ ظرفیت جذب بیشتر از اسید سیتریک ۱٪ است (حدوداً ۳۰٪ بیشتر شده است). از طرف دیگر در مقدار اسید سیتریک ۱۰٪ ظرفیت جذب با زمان افزایش یافته است و بعد از گذشت ۲۰ دقیقه ثابت می‌شود. در حالی که در مقدار اسید سیتریک ۱٪ با افزایش زمان تقریباً یک روند افزایشی دیده می‌شود.

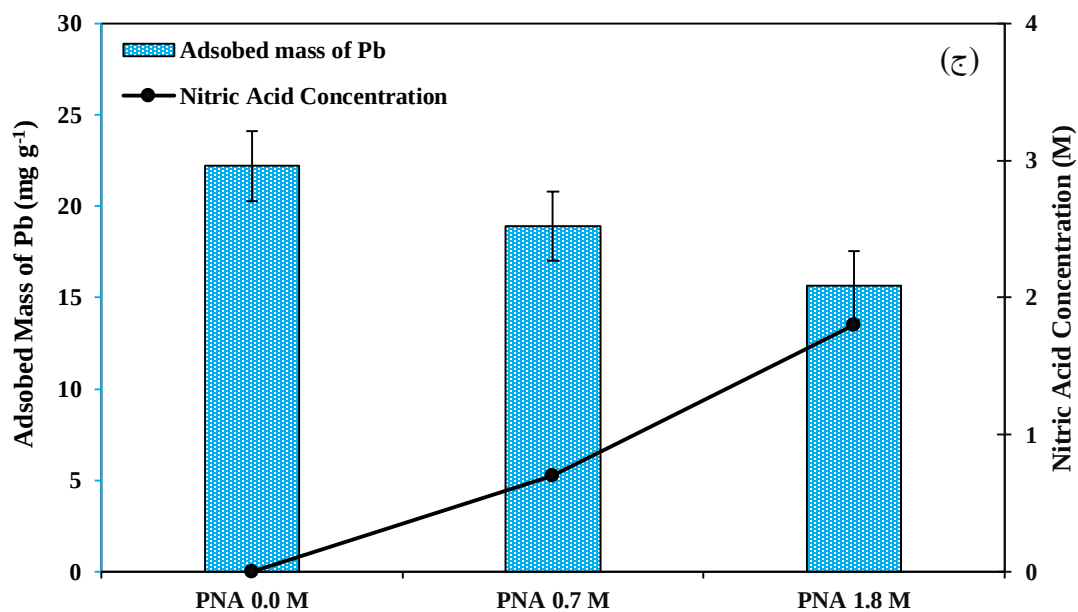
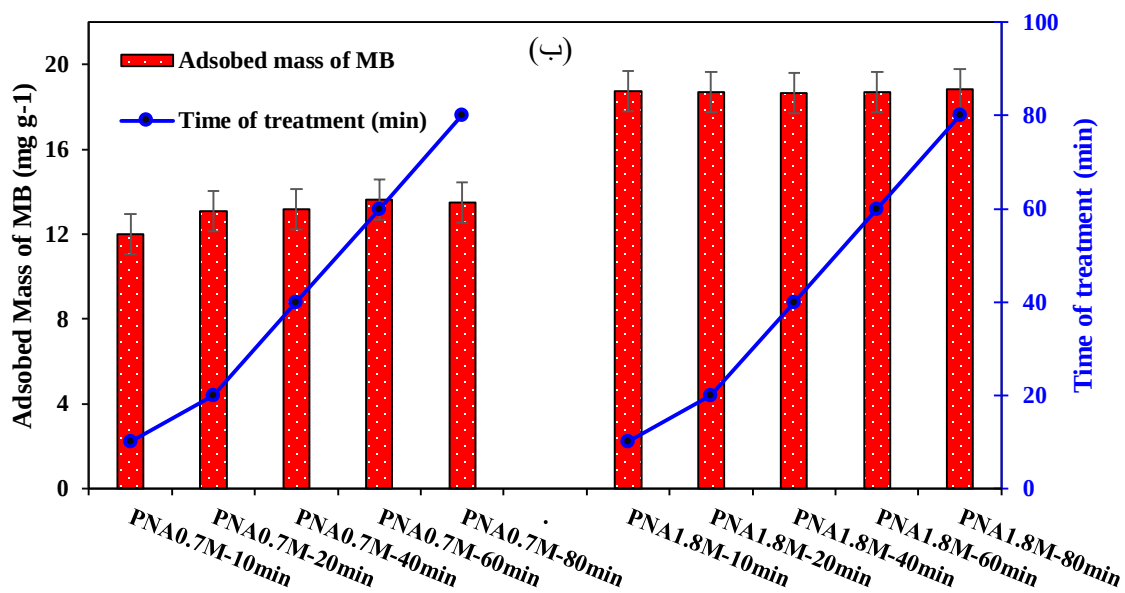
۳-۸-۳- اصلاح با استفاده از اسید نیتریک

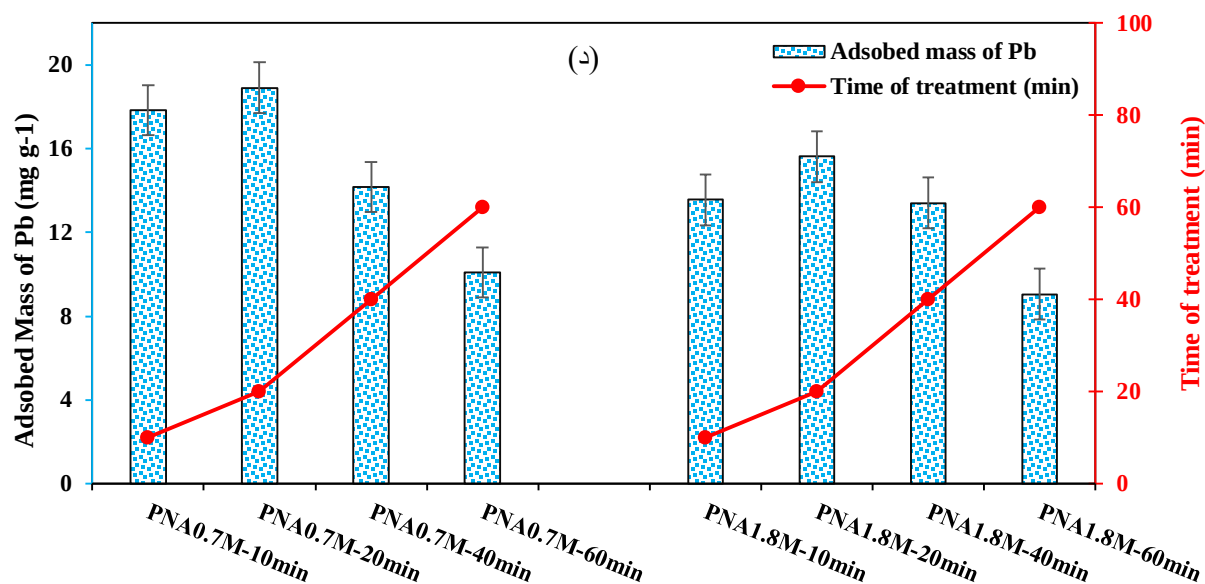
رابطه بین غلظت اسید نیتریک و زمان اصلاح نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل و تاثیر آن‌ها بر حداکثر

ظرفیت جذب در شکل ۳-۲۴ بررسی شده است.



ادامه شکل (۳-۲۴)،





شکل (۳-۲۴): تاثیر مقدار اسید نیتریک (%) برای آلاینده‌های متیلن آبی (الف)، سرب (II) (ب) و زمان اصلاح برای آلاینده‌های متیلن آبی (ج) و سرب (II) (د) بر نانوکامپوزیت پگماتیستی خام.

در شکل ۳-۲۴ قسمت الف، تغییرات غلظت اسید نیتریک که برای اصلاح سطح نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل استفاده شده است را بر روی ظرفیت جذب نشان می‌دهد. همانند اصلاح با اسید نیتریک بررسی نتایج مشخص می‌کند که افزایش غلظت اسید نیتریک از ۰ تا ۱/۸ مولار منجر به افزایش ظرفیت جذب به اندازه ۸۰٪ می‌شود.

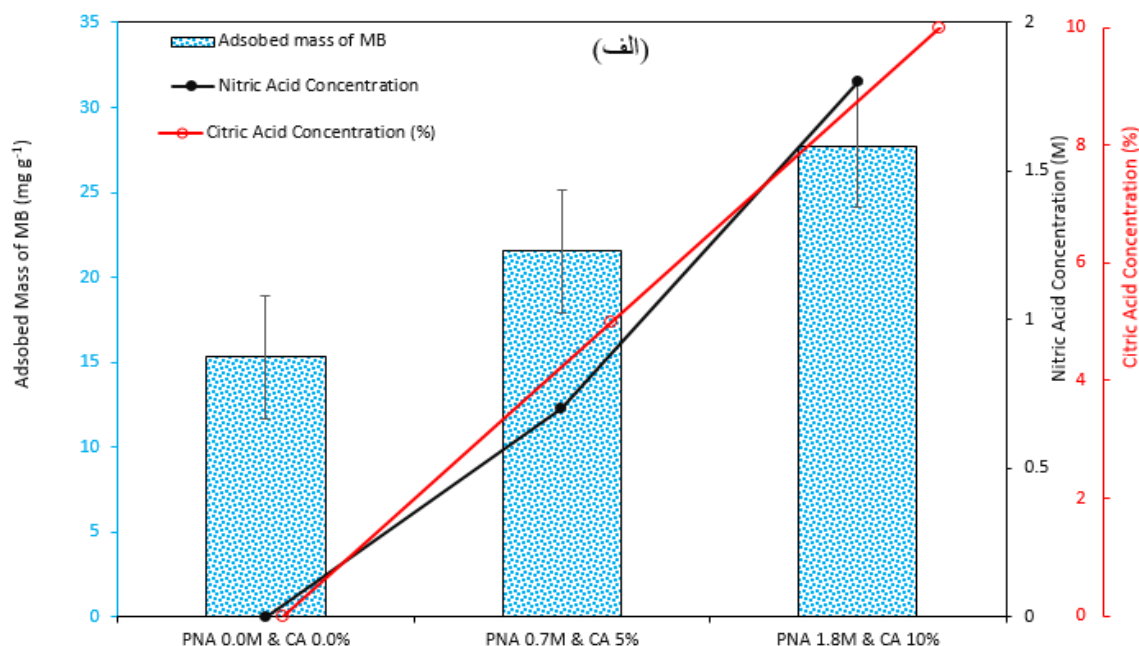
در شکل ۳-۲۴ قسمت ب، تغییرات ظرفیت جذب با زمان برای متیلن آبی در دو مقدار ۰/۷ و ۱/۸ مولار اسید نیتریک بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که در مقادیر پایین اسید نیتریک ۰/۷ مولار روند تغییرات ظرفیت جذب تا حدی صعودی است در حالی که در مقادیر بالای اسید نیتریک ۱/۸ مولار با افزایش زمان روند تغییرات ظرفیت جذب به صورت مشهودی ثابت است.

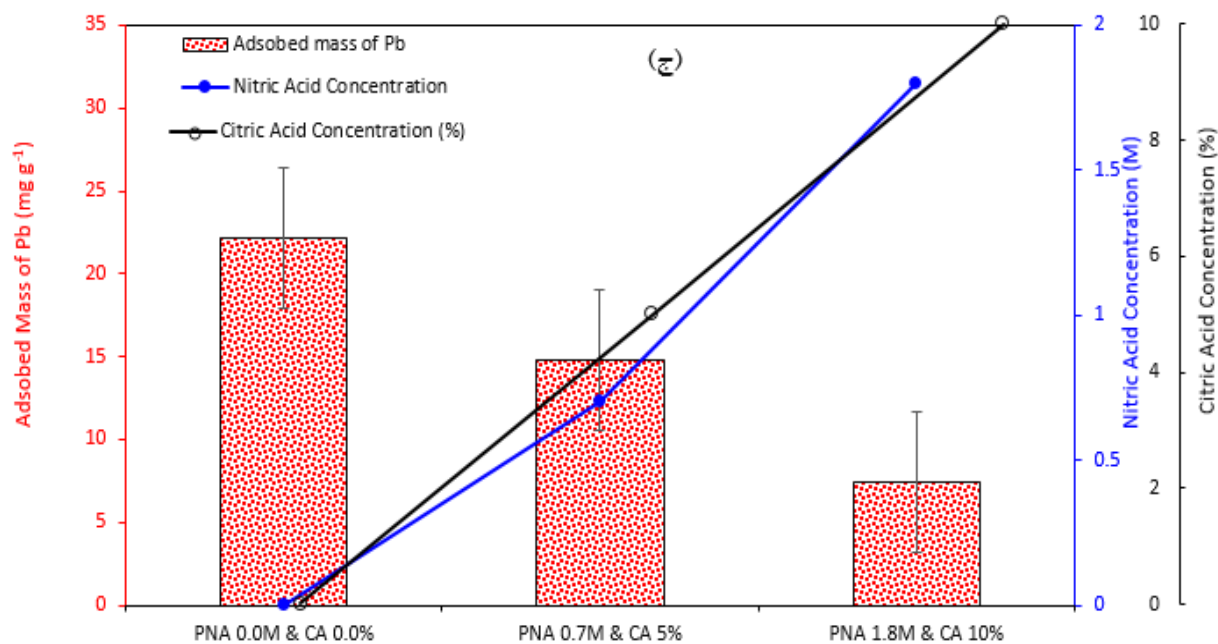
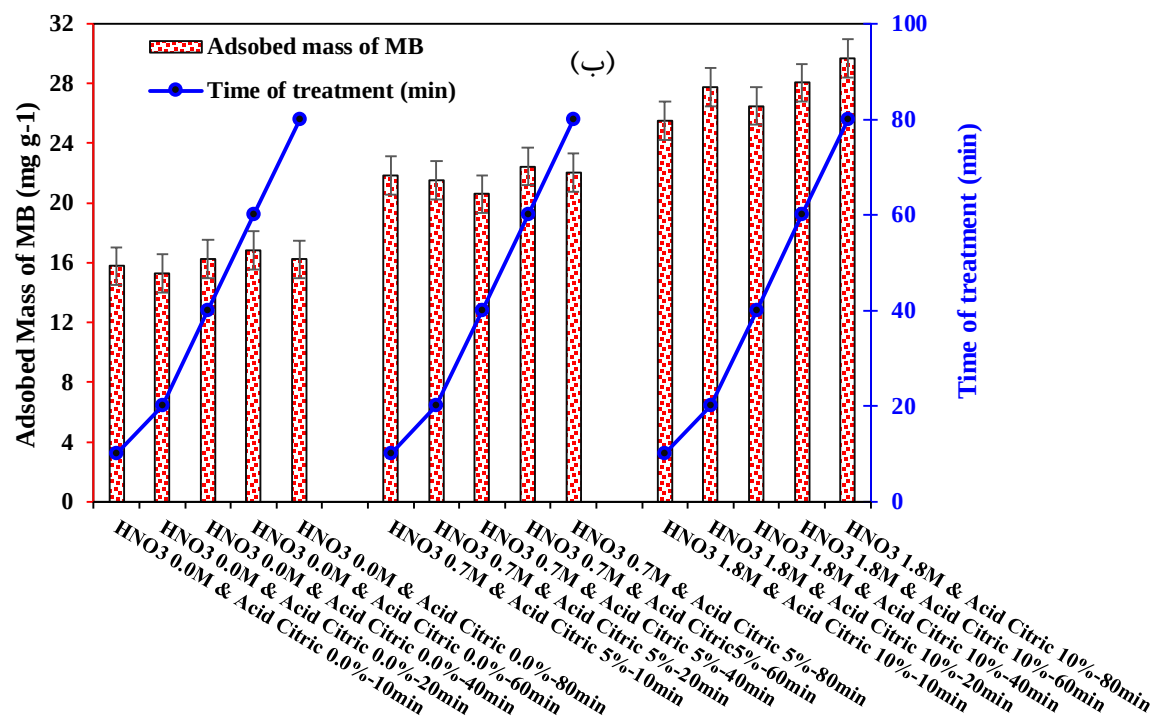
در شکل ۳-۲۴ قسمت ج، تاثیرات مقدار اسید نیتریک بر ظرفیت جذب سرب (II) بوسیله نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که اسید نیتریک تاثیر نامطلوبی بر ظرفیت جذب دارد.

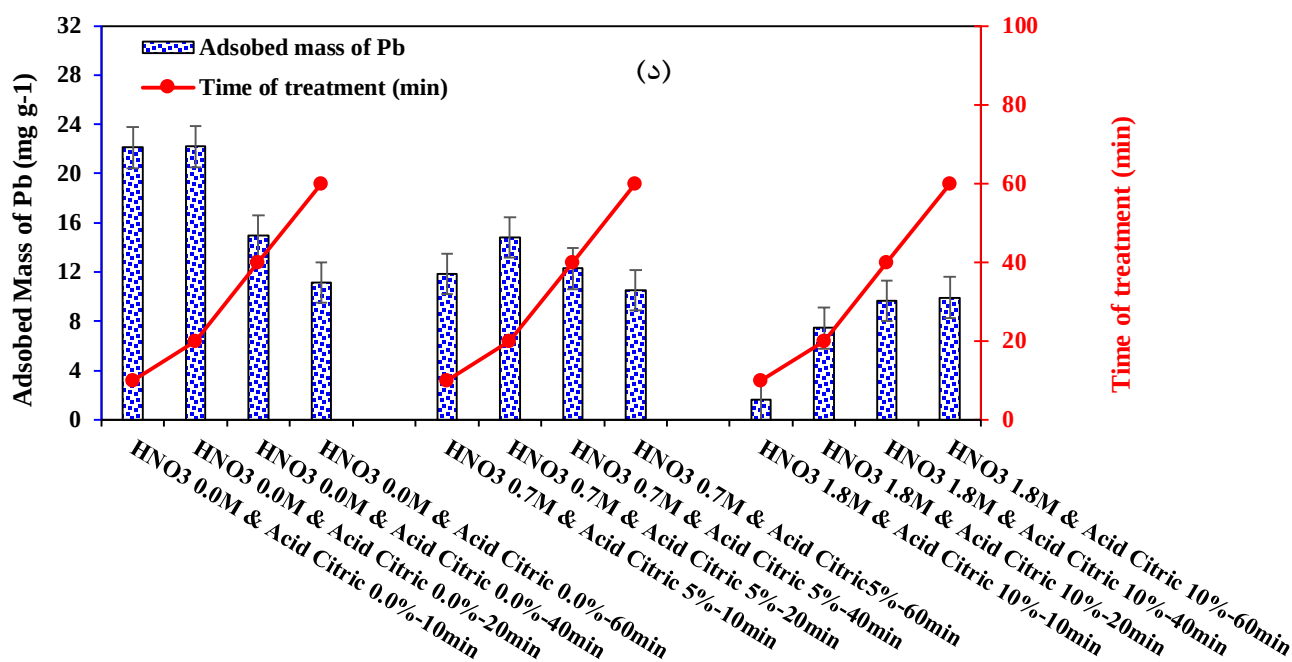
در شکل ۳-۲۴ قسمت د، تغییرات ظرفیت جذب جاذب با زمان در دو مقدار اسید نیتریک ۰/۷ و ۱/۸ مولار را نشان می‌دهد. در زمان ۶۰ دقیقه نتایج نشان می‌دهد که در غلظت اسید نیتریک ۱/۸ مولار ظرفیت جذب کم‌تر از اسید نیتریک ۰/۷ مولار است. از طرف دیگر در هر دو غلظت اسید نیتریک ۱/۸ مولار و ۰/۷ مولار، ظرفیت جذب با افزایش زمان کاهش یافته است.

۳-۸-۴- اصلاح با استفاده از اسید نیتریک / اسید سیتریک

رابطه بین تغییر غلظت اسید سیتریک و اسید نیتریک و زمان اصلاح نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل و تاثیر آن‌ها بر حداکثر ظرفیت جذب در شکل ۳-۲۵ بررسی شده است.







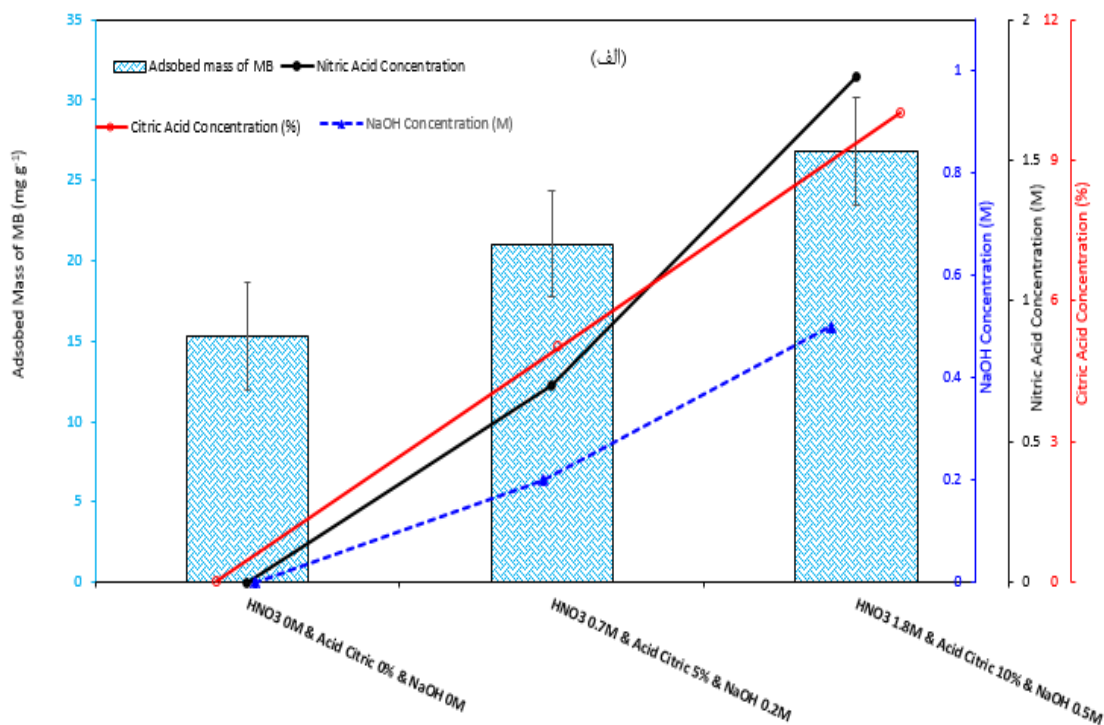
شکل (۳-۲۵): تاثیر مقدار اسید سیتریک (%) و غلظت اسید نیتریک برای آلاینده‌های متیلن آبی (الف)، سرب (II) (ب) و زمان اصلاح برای آلاینده‌های متیلن آبی (ج) و سرب (II) (د) بر نانوکامپوزیت پگماتیستی خام.

در شکل ۳-۲۵ قسمت الف، روند تغییرات ظرفیت جذب رنگزای متیلن آبی با افزایش غلظت اسیدهای سیتریک و نیتریک را نشان می‌دهد. بررسی نتایج مشخص می‌کند که با افزایش غلظت اسید سیتریک از ۰ تا ۱۰٪ و اسید نیتریک از ۰ تا ۱/۸ مولار ظرفیت جذب هم افزایش می‌یابد که این نکته در نمودار شکل ۳-۲۵ قسمت ب به صورت کاملاً واضح دیده می‌شود. نمودار شکل ۳-۲۵ قسمت ب تغییرات ظرفیت جذب متیلن آبی را با افزایش غلظت هر دو اسید با زمان نشان می‌دهد که در غلظت اسید سیتریک ۱۰٪ و اسید نیتریک ۱/۸ مولار و در زمان ۸۰ دقیقه ظرفیت جذب تقریباً ۲ برابر ماده خام یا بدون اصلاح می‌باشد. در شکل ۳-۲۵ قسمت ج، تاثیرات مقدار اسید نیتریک و اسید سیتریک بر ظرفیت جذب سرب (II) بوسیله نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که افزایش مقدار این دو اسید تاثیر نامطلوبی بر ظرفیت جذب دارد.

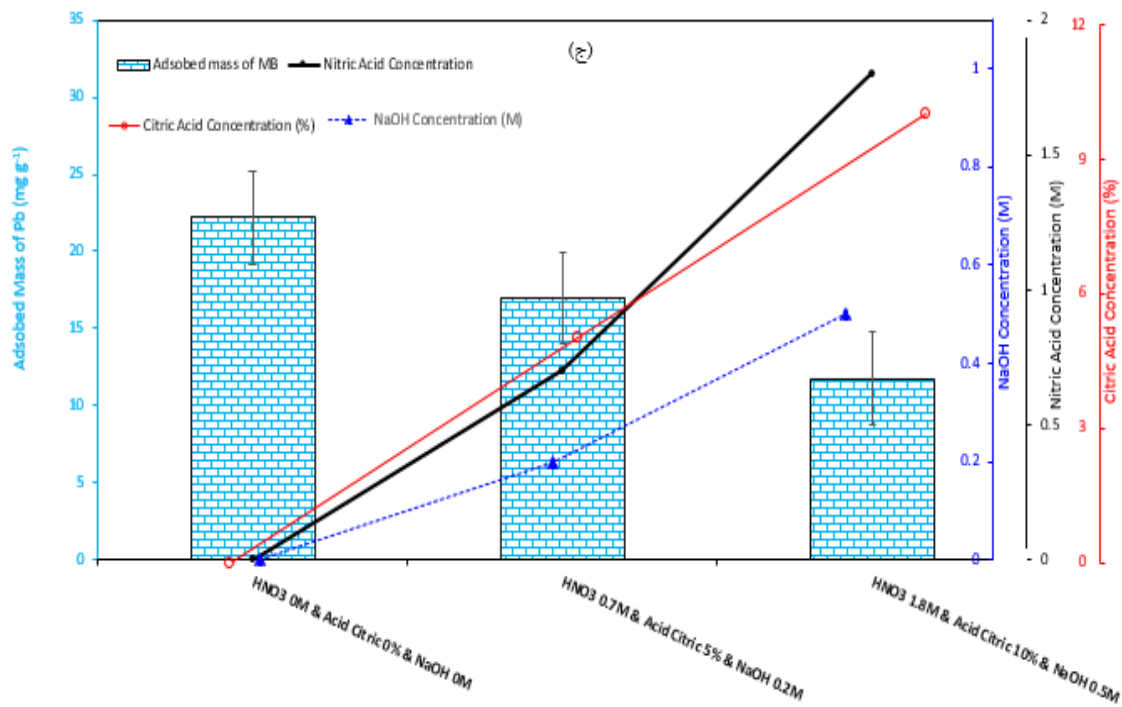
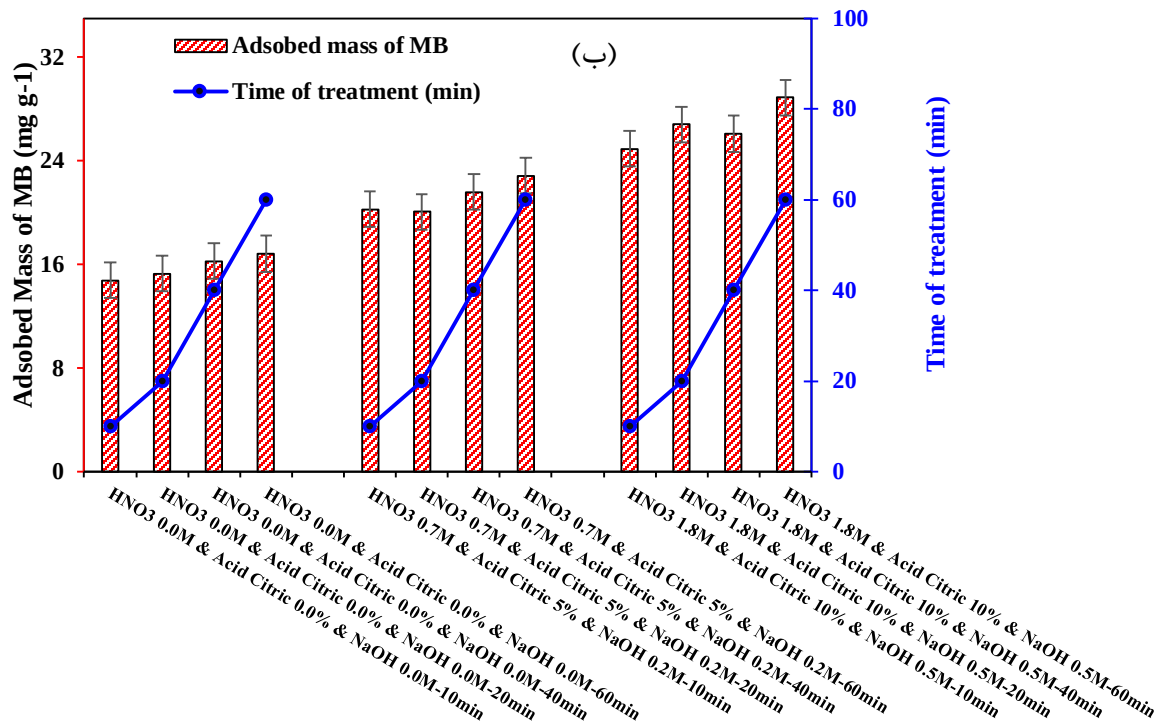
در شکل ۳-۲۵ قسمت د، تغییرات ظرفیت جذب جاذب با زمان در سه مقدار اسید نیتریک ۰، ۰/۷ و ۱/۸ مولار و اسید سیتریک ۰، ۵ و ۱۰٪ را نشان می‌دهد. در زمان ۴۰ دقیقه نتایج نشان می‌دهد که به ترتیب در ماده خام، غلظت اسید نیتریک ۰/۷ مولار / اسید سیتریک ۵٪ و غلظت اسید نیتریک ۱/۸ مولار / اسید سیتریک ۱۰٪ ظرفیت جذب کاهش پیدا کرده است. از طرف دیگر در ماده خام و غلظت اسید نیتریک ۰/۷ مولار / اسید سیتریک ۵٪، ظرفیت جذب با افزایش زمان کاهش یافته است ولی در ماده اصلاح شده با غلظت اسید نیتریک ۱/۸ مولار / اسید سیتریک ۱۰٪ ظرفیت جذب با افزایش زمان افزایش قابل توجهی داشته است.

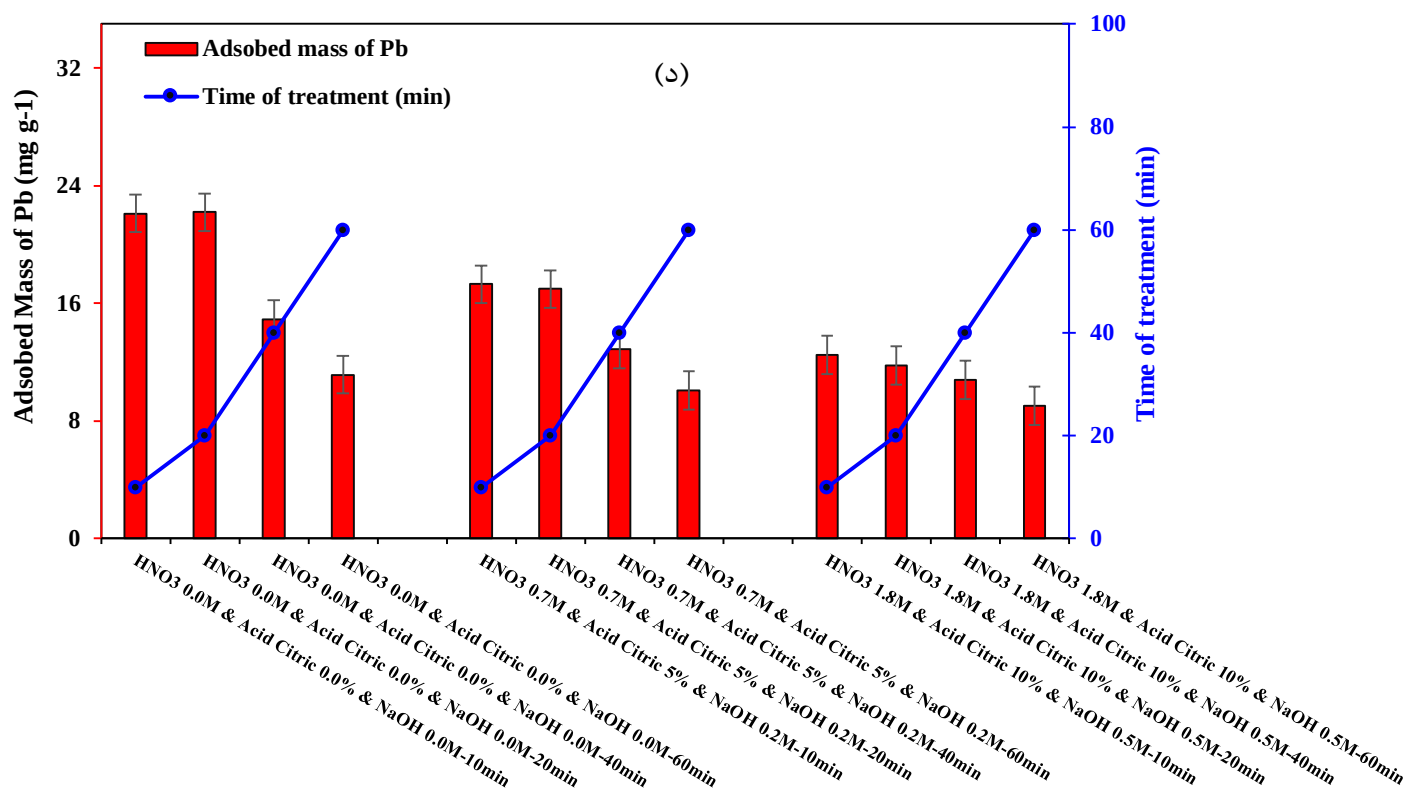
۳-۸-۵- اصلاح با استفاده از اسید نیتریک / اسید سیتریک / NaOH

رابطه بین تغییر غلظت اسید سیتریک، اسید نیتریک و NaOH و زمان اصلاح نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل و تاثیر آنها بر حداکثر ظرفیت جذب در شکل ۳-۲۶ بررسی شده است.



ادامه شکل (۳-۲۶)،





شکل (۳-۲۶): تاثیر مقدار اسید سیتریک (٪)، غلظت اسید نیتریک و NaOH برای آلاینده‌های متیلن آبی (الف)، سرب (II) (ب) و زمان اصلاح برای آلاینده‌های متیلن آبی (ج) و سرب (II) (د) بر نانوکامپوزیت پگماتیتی خام.

در شکل ۳-۲۶ قسمت الف، روند تغییرات ظرفیت جذب رنگزای متیلن آبی با افزایش غلظت اسیدهای سیتریک، اسید نیتریک و NaOH را نشان می‌دهد. بررسی نتایج مشخص می‌کند که با افزایش غلظت اسید سیتریک از ۰ تا ۱۰٪، اسید نیتریک از ۰ تا ۱/۸ و NaOH از ۰ تا ۰/۵ مولار ظرفیت جذب هم افزایش می‌یابد.

نمودار شکل ۳-۲۶ قسمت ب، تغییرات ظرفیت جذب متیلن آبی را با افزایش غلظت اسید سیتریک / اسید نیتریک / NaOH با زمان نشان می‌دهد. در هر سه ماده خام، اصلاح شده با اسید سیتریک ۵٪ و ۱۰٪ / اسید نیتریک ۷٪ و ۱/۸ مولار / NaOH ۲٪ و ۵٪ مولار با افزایش زمان ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. و در زمان ۶۰ دقیقه ظرفیت جذب اصلاح شده با اسید سیتریک ۱۰٪ / اسید نیتریک ۱/۸ مولار / NaOH ۵٪

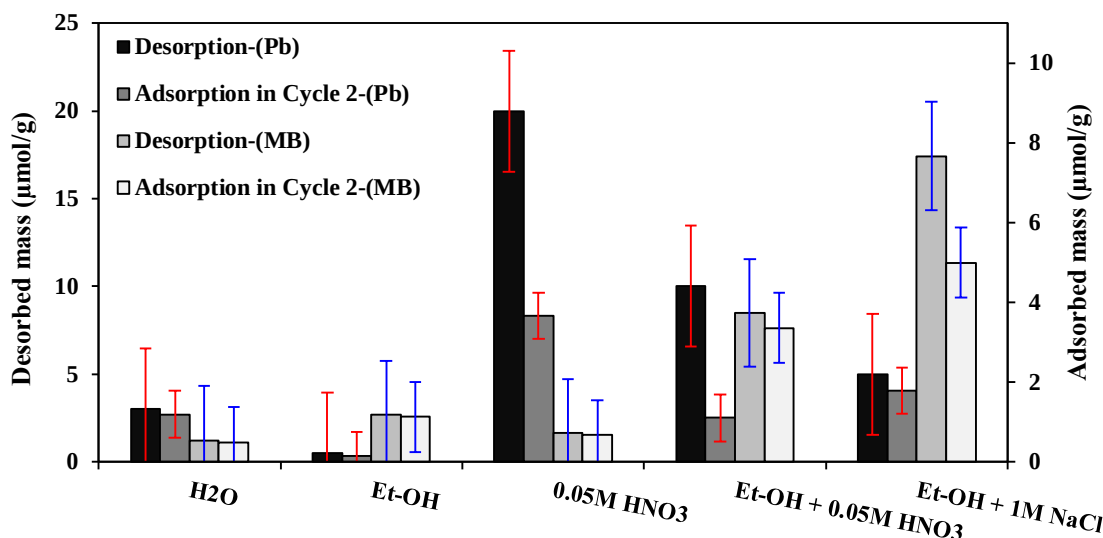
مولار بیشتر از ماده خام و اصلاح شده با اسید سیتریک ۰/۵٪ / اسید نیتریک ۰/۷ مولار / NaOH ۰/۵ مولار می‌باشد.

در شکل ۳-۲۶ قسمت ج، تاثیرات مقدار اسید نیتریک، اسید سیتریک و NaOH بر ظرفیت جذب سرب (II) بوسیله نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش مقدار این اسید و بازهای نامبرده شده ظرفیت جذب کاهش می‌یابد.

در شکل ۳-۲۶ قسمت د، تغییرات ظرفیت جذب جاذب با زمان در سه مقدار اسید نیتریک ۰، ۰/۷ و ۱/۸ مولار، اسید سیتریک ۰، ۰/۵ و ۱۰٪ و NaOH ۰، ۰/۲ و ۰/۵ مولار را نشان می‌دهد. در زمان ۴۰ دقیقه نتایج نشان می‌دهد که به ترتیب در ماده خام، غلظت اسید نیتریک ۰/۷ مولار / اسید سیتریک ۰/۵٪ / NaOH ۰/۲ مولار و غلظت اسید نیتریک ۱/۸ مولار / اسید سیتریک ۱۰٪ / NaOH ۰/۵ مولار ظرفیت جذب کاهش پیدا کرده است. از طرف دیگر در ماده خام و غلظت اسید نیتریک ۰/۷ و ۱/۸ مولار / اسید سیتریک ۵٪ و ۱۰٪ / NaOH ۰/۲ و ۰/۵ مولار، ظرفیت جذب با افزایش زمان کاهش یافته است.

۳-۸-۶- آزمایش‌های جذب و دفع

آزمایش نشان داد که به کار بردن محلول‌های مختلف واجذب شده، در جداسازی فلزات از رنگ‌ها از مواد اشباع شده امکان پذیر است. نتایج در شکل ۳-۲۷ دیده می‌شود.

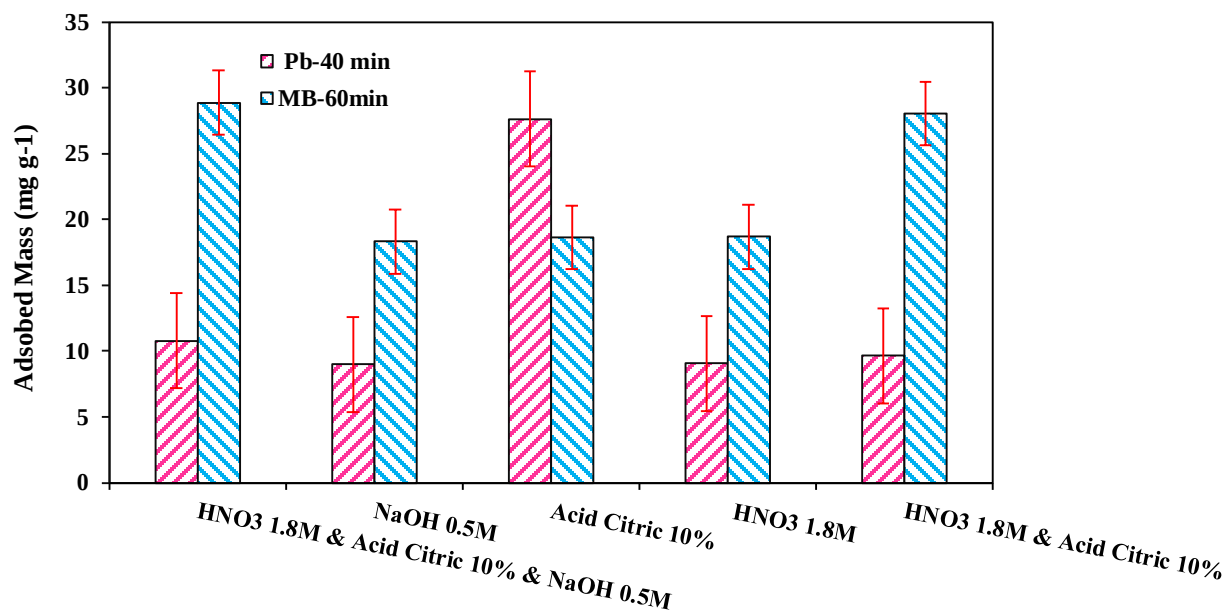


شکل (۳-۲۷): واجذب محلول‌های مختلف ماده خام اشباع شده با متیلن آبی (MB) و یون سرب (Pb) (II) و جذب این آلاینده‌ها از مواد بازیابی شده.

با توجه به شکل ۳-۲۷، یک محلول HNO_3 ۰/۰۵ مولار در دفع یون Pb^{2+} از جاذب به کار برده شده بازده خوبی از خود نشان می‌دهد. در حالی که محلول اتانول و کلرید سدیم ($\text{Et-OH} + 1\text{M NaCl}$) برای دفع رنگ‌ها عملکرد خوبی دارد، در حالی که برای دفع یون Pb^{2+} مناسب نیستند. خواص دفع خوب این محلول ممکن است به دلیل افزایش جذب یون‌های مخالف باشد، در این مورد یون Na^+ ، که در حضور حلال‌های آلی در محلول منجر به دفع رنگ جذب شده می‌شود بسیار کارآمدتر است. دفع با استفاده از محلول اتانول و اسید نیتریک ($\text{Et-OH} + 0.05\text{M HNO}_3$) در حذف متوسط هر دو آلاینده جذب شده رنگ و فلز کارآمد است، این در حالی است که آب و اتانول هیچ گونه خواص دفع قابل توجهی زمانی که به تنهایی به کار برده می‌شوند ندارند.

۳-۸-۷- مقایسه ظرفیت جذب مواد خام اصلاح شده با روش‌های مختلف

ظرفیت جذب تمام روش‌های بکار برده شده برای اصلاح سطح جاذب در این تحقیق برای جذب یون سرب (II) در زمان ۴۰ دقیقه و برای جذب رنگزا متیلن آبی در زمان ۶۰ دقیقه با هم مقایسه شده است. نتایج در شکل ۳-۲۸ نشان داده شده است.



شکل (۳-۲۸): مقایسه ظرفیت جذب ماده خام اصلاح شده با NaOH ۰/۵ مولار، Acid Citric ۱۰٪، HNO₃ ۱/۸ مولار، Acid Citric ۱۰٪ / HNO₃ ۱/۸ مولار و HNO₃ ۱/۸ مولار / Acid Citric ۱۰٪ / NaOH ۰/۵ مولار برای جذب رنگزای متیلن آبی و یون فلز سرب (II).

همان‌طور که از شکل ۳-۲۸ مشخص است، اصلاح سطح جاذب با NaOH ۰/۵ مولار، اسید سیتریک ۱۰٪ و اسید نیتریک ۱/۸ مولار تقریباً ظرفیت جذب ثابتی برای جذب رنگ متیلن آبی دارند اما در روش اصلاح سطح جاذب با اسید سیتریک ۱۰٪ / اسید نیتریک ۱/۸ مولار و اسید سیتریک ۱۰٪ / اسید نیتریک ۱/۸ مولار / NaOH ۰/۵ مولار ظرفیت جذب افزایش چشم‌گیری داشته، این در حالی است که ظرفیت جذب برای این دو روش در جذب متیلن آبی تقریباً برابر است. اصلاح سطح جاذب با NaOH ۰/۵ مولار،

اسید نیتریک ۱/۸ مولار، اسید سیتریک ۱۰٪ / اسید نیتریک ۱/۸ مولار و اسید سیتریک ۱۰٪ / اسید نیتریک ۱/۸ مولار / NaOH ۰/۵ مولار برای جذب یون سرب (II) ظرفیت جذب تقریباً ثابتی داشته در حالی که اصلاح سطح جاذب با استفاده از اسید سیتریک ۱۰٪ به تنهایی ظرفیت جذب بسیار بالایی در جذب فلز سرب (II) از خود نشان می‌دهد. از طرفی در تمام روش‌های بررسی شده برای اصلاح جاذب ظرفیت جذب برای جذب رنگ متیلن آبی کارایی بهتری نسبت به جذب یون سرب از خود نشان می‌دهد.

فصل چہارم

نتیجہ گیری، جمع بندی و پیشہادہ

۴-۱- نتایج حاصل از آنالیزها

ساختار شیمیایی و ویژگی نانوکامپوزیت پگماتیته متخلخل خام و اصلاح شده با استفاده از آنالیزهای SEM، XRD، XRF و FT-IR مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده از آنالیزهای مذکور عبارتند از:

با توجه به آنالیز SEM

- ذرات تشکیل دهنده نانوکامپوزیت پگماتیته متخلخل دارای ابعاد زیر ۱۰۰ نانومتر هستند و همچنین تخلخل بین ذرات با توجه به مقیاس کمتر از ۵۰ نانومتر است که وقتی جاذب به پساب اضافه می شود ذرات آن به طور کامل از هم جدا می شوند.^۱

- با توجه به آنالیز SEM ذرات کاملاً دانه‌ای (گرانولار) هستند. به این صورت که ذراتی با حالت صفحه‌ای مربوط به کانی میکا و ذراتی که گردشگری دارند (صفحه‌ای نیستند) مربوط به دو کانی سیلیکاته کوارتز و فلدسپات هستند.

با توجه به آنالیز FT-IR

گروه‌های هیدروکسیل موجود بر روی سطح نانوکامپوزیت را می توان به عنوان عامل جذب کننده آلاینده‌ها در نظر گرفت.

با توجه به آنالیز XRD و XRF

نتایج حاصل از این آنالیزها نشان دهنده آن است که اکسیدهای آلومنیوم، آهن و سیلیس اجزاء تشکیل دهنده این نانوکامپوزیت هستند.

^۱ Disperse

۴-۲- نتایج حاصل از جذب آلاینده‌های رنگی و فلزی توسط نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل خام

تاثیر پارامترهای pH، زمان تماس، مقدار جاذب، غلظت آلاینده و دما در فرآیند جذب مورد مطالعه قرار گرفته است. هم‌چنین فرآیند مذکور از دیدگاه ترمودینامیکی، سینتیکی و تعادلی بررسی شد. که نتایج حاصل به صورت زیر است:

- مشخص شد pH بهینه برای جذب سطحی رنگزای متیلن آبی، مالاکیت سبز و سرب (II) بر روی نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل به ترتیب ۱۰، ۹ و ۶/۵ بوده است. در pH ۶/۵ بار سطحی جاذب منفی و بار سطحی یون سرب مثبت است. در مقادیر بالاتر از این pH، پدیده ترسیب رخ می‌دهد و در مقادیر پایین‌تر به سبب تغییر بار سطحی جاذب از منفی به مثبت، فرآیند جذب از کارایی لازم برخوردار نیست.

- با افزایش زمان تماس تا ۱۵ دقیقه اول ظرفیت جذب به سرعت افزایش یافته است اما در ادامه با افزایش زمان ظرفیت جذب ثابت شده و واکنش به تعادل رسیده است.

- با افزایش غلظت اولیه آلاینده میزان جذب سطحی بر روی نانوکامپوزیت کاهش می‌یابد. دلیل این موضوع کاهش نسبت سطح جاذب به آلاینده است.

- با افزایش مقدار جاذب برای هر سه آلاینده راندمان جذب افزایش می‌یابد.

- افزایش دما باعث کاهش میزان جذب رنگزای متیلن آبی و افزایش میزان جذب رنگزای مالاکیت سبز و یون فلز سرب (II) می‌شود.

در ادامه فرآیند جذب از دیدگاه تعادلی، سینتیکی و ترمودینامیکی بررسی شده است:

- فرآیند جذب سطحی رنگزاهای متیلن آبی، مالاکیت سبز و یون فلز سرب (II) بر روی نانوکامپوزیت به ترتیب از ایزوترم‌های ردلیچ - پترسون و سیپس پیروی می‌کند.

- جذب سطحی آلاینده‌های رنگی متیلن آبی و مالاکیت سبز و هم‌چنین آلاینده فلزی سرب (II) بر روی نانوکامپوزیت با مدل شبه مرتبه دوم مطابقت دارد. سازگاری داده‌ها با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم نشان می‌دهد که نرخ محدود کردن واکنش ممکن است به دلیل یک فرآیند شیمیایی که شامل تبادل یونی و یا تشکیل کمپلکس بین جاذب و جذب شونده باشد.

- بررسی ترمودینامیکی واکنش جذب رنگ‌ها نشان داد که با افزایش دما، مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس برای رنگزای متیلن آبی افزایش ولی برای رنگزای مالاکیت سبز کاهش می‌یابد. این موضوع نشان دهنده نقش مثبت و منفی دما در جذب رنگ‌های متیلن آبی و مالاکیت سبز به ترتیب است. هم‌چنین مقدار منفی تغییرات انرژی آزاد گیبس حاکی از خودبخودی بودن واکنش جذب است. مقادیر منفی آنتالپی و مثبت آنتروپی هر دو در جهت مطلوب انجام گرفتن واکنش عمل می‌کنند و نشان از گرمازا بودن، و تاثیر جزئی فصل مشترک تصادفی نانوکامپوزیت / محلول در طی فرآیند جذب دارد هم‌چنین پارامترهای ترمودینامیکی واکنش جذب یون سرب (II) نشان دهنده آن است که فرآیند گرماگیر و خودبخودی است و هم‌چنین تاثیر جزئی فصل مشترک تصادفی نانوکامپوزیت / محلول در طول فرآیند جذب یون سرب (II) نشان داده می‌شود.

۴-۳- نتایج حاصل از جذب آلاینده‌های رنگی و فلزی توسط نانوکامپوزیت پگماتیتی متخلخل اصلاح شده

پنج روش اصلاح نانوکامپوزیت پگماتیتی متخلخل بر اساس اسید و باز برای شکل گیری جاذب با خواص مختلف در جذب آلاینده رنگی متیلن آبی و آلاینده فلزی سرب (II) انجام شده است. بر اساس نتایج بدست آمده جاذب اصلاح شده با اسید سیتریک ۱۰٪ ظرفیت جذب بسیار بالاتری نسبت به ماده خام و دیگر جاذب‌های اصلاح شده با روش‌های مختلف دارد. جاذب‌های اصلاح شده با اسید نیتریک ۱/۸ مولار / اسید سیتریک ۱۰٪ و اسید نیتریک ۱/۸ مولار / اسید سیتریک ۱۰٪ / NaOH ۰/۵ مولار ظرفیت جذب برابر و بسیار بالاتری نسبت به ماده خام و دیگر جاذب‌های اصلاح شده با روش‌های مختلف بررسی شده در

این تحقیق دارند. هم‌چنین نتایج نشان می‌دهند که در تمام روش‌های اصلاح سطح جاذب ظرفیت جذب برای آلاینده رنگی متیلن آبی نسبت به آلاینده فلزی سرب (II) بالاتر است.

علاوه بر این، نتایج نشان می‌دهند که امکان بازیابی و استفاده مجدد جاذب در چندین چرخه جذب - دفع وجود دارد. به طوری که استفاده از محلول اسید نیتریک ۰/۰۵ مولار در دفع سرب (II) از جاذب بازده خوبی از خود نشان می‌دهد. در حالی که استفاده از محلول اتانول و سدیم کلرید ۱ مولار در دفع رنگزای متیلن آبی بازدهی خوبی دارد. هم‌چنین می‌توان به این نکته اشاره داشت که آماده‌سازی و اصلاح سطح جاذب با استفاده از یک روش پایدار انجام شد. این اصلاح هیچ‌گونه نیازی به تغلیظ، دمای بالا، انرژی و زمان زیاد ندارد هم‌چنین این فرآیند نیازمند تکنولوژی پیشرفته و سطح بالا و دستگاه‌ها و ابزارهای بسیار دقیق نمی‌باشد. اصلاح سطح جاذب با استفاده از این روش گران نیست و در مراحل مختلف از محصولات جانبی حاصل از تصفیه پساب استفاده شده است. هم‌چنین یک جاذب تلفیقی که محصول اصلاح اسید و باز است بدست آمده که کاملاً کارآمد و دوست‌دار محیط زیست می‌باشد و از طرف دیگر هیچ‌گونه لجن و پسماندی تولید نمی‌کند. این روش قابل اجرا در همه کشورهای توسعه یافته، در حال توسعه و فقیر می‌باشد.

۴-۴- جمع بندی

با توجه به کارهای انجام شده در مقیاس آزمایشگاهی، می‌توان گفت نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل تهیه شده از باطله معدن و نوع اصلاح شده آن می‌توانند جاذب‌هایی با بازده بالا و هزینه کم جهت تصفیه آلاینده‌های آلی و معدنی باشد. با توجه به هزینه پایین، آماده‌سازی و ساخت آسان نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل و هم‌چنین امکان بازیابی جاذب حداقل تا ۴ بار استفاده مجدد، استفاده از آن‌ها مقرون به صرفه بوده است.

۴-۵- پیشنهادها

- ۱- از نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل خام و اصلاح شده به منظور تصفیه سایر آلاینده‌های آلی و معدنی دیگر و در تصفیه پساب‌های طبیعی صنعتی و زهاب‌های معدنی استفاده شود.
- ۲- اصلاح سریع سطح نانوکامپوزیت با موادی غیر از اسید و باز هم انجام شود.
- ۳- فرآیند جذب آلاینده‌ها در سیستم پیوسته هم انجام شود.
- ۴- قابلیت حذف آلاینده‌ها در حالت مخلوط هم بررسی شود.
- ۵- بررسی قابلیت جذب نانوکامپوزیت پگماتیستی متخلخل خام و اصلاح شده

- Agarwal, S., Tyagi, I., Gupta, V.K., Mashhadi, S., Ghasemi, M., **2016**. Kinetics and thermodynamics of Malachite Green dye removal from aqueous phase using iron nanoparticles loaded on ash. **J. Mol. Liq.**
- Aguiar, J.E., Cecilia, J.A., Tavares, P.A.S., Azevedo, D.C.S., Castellon, E.R., Lucena, S.M.P., Silva, I.J., **2016**. Adsorption study of reactive dyes onto porous clay heterostructures. **Appl. Clay Sci.** 1–10.
- Ahmad, R., Mirza, A., **2017**. Adsorption of Pb(II) and Cu(II) by Alginate-Au-Mica bionanocomposite: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Process Saf. Environ. Prot.** 109, 1–10.
- Ahmaruzzaman, M., **2011**. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. **Adv. Colloid Interface Sci.** 166, 36–59.
- Al-Harabsheh, M., Shawabkeh, R., Al-Harabsheh, A., Tarawneh, K., Batiha, M.M., **2009**. Surface modification and characterization of Jordanian kaolinite: Application for lead removal from aqueous solutions. **Appl. Surf. Sci.** 255, 8098–8103.
- Ali, R.M., Hamad, H.A., Hussein, M.M., Malash, G.F., **2016**. Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. **Ecol. Eng.** 91, 317–332.
- Alizadeh, B., Ghorbani, M., Salehi, M.A., **2016**. Application of polyrhodanine modified multi-walled carbon nanotubes for high efficiency removal of Pb(II) from aqueous solution. **J. Mol. Liq.** 220, 142–149. doi:10.1016/j.molliq.2016.04.065
- Amin, M.T., Alazba, a a, Manzoor, U., **2014**. A Review of Removal of Pollutants from Water/Wastewater Using Different Types of Nanomaterials. **Adv. Mater. Sci. Eng.** 2014, 1–24.
- Anawar, H.M., **2015**. Sustainable rehabilitation of mining waste and acid mine drainage using geochemistry, mine type, mineralogy, texture, ore extraction and climate knowledge. **J. Environ. Manage.** 158, 111–121.
- Asfaram, A., Ghaedi, M., Hajati, S., Rezaeinejad, M., Goudarzi, A., Purkait, M.K., **2015**. Rapid removal of Auramine-O and Methylene blue by ZnS:Cu nanoparticles loaded on activated

- carbon: A response surface methodology approach. **J. Taiwan Inst. Chem. Eng.** 53, 80–91.
- Babel, S., Kurniawan, T.A., **2003**. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **J. Hazard. Mater.** 97, 219–243.
- Baccar, R., Blaquez, P., Bouzid, J., Feki, M., Attiya, H., Sarra, M., **2013**. Modeling of adsorption isotherms and kinetics of a tannery dye onto an activated carbon prepared from an agricultural by-product. **Fuel Process. Technol.** 106, 408–415.
- Badawi, M.A., Negm, N.A., Abou Kana, M.T.H., Hefni, H.H., Abdel Moneem, M.M., **2017**. Adsorption of aluminum and lead from wastewater by chitosan-tannic acid modified biopolymers: Isotherms, kinetics, thermodynamics and process mechanism. **Int. J. Biol. Macromol.** 99, 465–476.
- Barakat, M.A., **2011**. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arab. J. Chem.** 4, 361–377.
- Chang, Y., Lai, J.Y., Lee, D.J., **2016**. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters: Research updated. **Bioresour. Technol.** 222, 513–516.
- Chen, B., Wang, J., Kong, L., Mai, X., Zheng, N., Zhong, Q., Liang, J., Chen, D., **2017**. Adsorption of Uranium from Uranium Mine Contaminated Water Using Phosphate Rock Apatite (PRA): Isotherm, Kinetic and Characterization Studies. **Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.**
- Chen, X., Tong, A., **2012**. Modification of silica nanoparticles with fluorescein hydrazide for Cu(II) sensing. **Dye. Pigment.** 95, 776–783.
- Chen, Z., Zhang, J., Fu, J., Wang, M., Wang, X., Han, R., Xu, Q., **2014**. Adsorption of methylene blue onto poly(cyclotriphosphazene-co-4,4'-sulfonyldiphenol) nanotubes: Kinetics, isotherm and thermodynamics analysis. **J. Hazard. Mater.** 273, 263–271.
- Coelho, P.C.S., Teixeira, J.P.F., Gonçalves, O.N.B.S.M., **2011**. Mining Activities: Health Impacts. **Encycl. Environ. Heal.** 788–802.
- Da, A., **2001**. Adsorption-from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Sci.** 93, 135–224.
- Dada, A., Olalekan, A., Olatunya, A., Dada, O., **2012**. Langmuir , Freundlich , Temkin and Dubinin – Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn^{2+} Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. **IOSR J. Appl. Chem.** 3, 38–45.

- Dahri, M.K., Kooh, M.R.R., Lim, L.B.L., **2015**. Application of Casuarina equisetifolia needle for the removal of methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution. **Alexandria Eng. J.** 54, 1253–1263.
- Dahri, M.K., Kooh, M.R.R., Lim, L.B.L., **2014**. Water remediation using low cost adsorbent walnut shell for removal of malachite green: Equilibrium, kinetics, thermodynamic and regeneration studies. **J. Environ. Chem. Eng.** 2, 1434–1444.
- Dang, T.D., Banerjee, A.N., Tran, Q.T., Roy, S., **2016**. Fast degradation of dyes in water using manganese-oxide-coated diatomite for environmental remediation. **J. Phys. Chem. Solids**, 98, 50–58.
- Demers, I., Benzaazoua, M., Mbonimpa, M., Bouda, M., Bois, D., Gagnon, M., **2015**. Valorisation of acid mine drainage treatment sludge as remediation component to control acid generation from mine wastes, part 1: Material characterization and laboratory kinetic testing. **Miner. Eng.** 76, 109–116.
- Dong, Y., Su, Y., Chen, W., Peng, J., Zhang, Y., Jiang, Z., **2011**. Ultrafiltration enhanced with activated carbon adsorption for efficient dye removal from aqueous solution. Chinese **J. Chem. Eng.** 19, 863–869.
- Dontala, S.P., Reddy, T.B., Vadde, R., **2015**. Environmental Aspects and Impacts its Mitigation Measures of Corporate Coal Mining. **Procedia Earth Planet. Sci.** 11, 2–7.
- El-Sayed, M., Nada, A.A., **2017**. Polyethylenimine –functionalized amorphous carbon fabricated from oil palm leaves as a novel adsorbent for Cr(VI) and Pb(II) from aqueous solution. **J. Water Process Eng.** 16, 296–308.
- Farzin Nekouei, S.N., **2017**. Comparative evaluation of BiOCl₂/NPIseAC composite performance for methylene blue dye removal from solution in the presence/absence of UV irradiation: Kinetic and isotherm studies. **J. Alloys Compd.**
- Felix, C., Yaroshchuk, A., Pasupathi, S., Pollet, B.G., Bondarenko, M.P., Kovalchuk, V.I., Zholkovskiy, E.K., **2014**. Electrophoresis and stability of nano-colloids: History, theory and experimental examples. **Adv. Colloid Interface Sci.** 211, 77–92.
- Fernandez, S., Poschenrieder, C., Marceno, C., Gallego, J.R., Jimenez-Gamez, D., Bueno, A., Afif, E., **2016**. Phytoremediation capability of native plant species living on Pb-Zn and Hg-As mining wastes in the Cantabrian range, north of Spain. **J. Geochemical Explor.**

- Ganesapillai, M., Simha, P., **2015**. The rationale for alternative fertilization: Equilibrium isotherm, kinetics and mass transfer analysis for urea-nitrogen adsorption from cow urine. **Resour. Technol.** 1, 90–97.
- Ge, M., Du, M., Zheng, L., Wang, B., Zhou, X., Jia, Z., Hu, G., Jahangir Alam, S.M., **2017**. A maleic anhydride grafted sugarcane bagasse adsorbent and its performance on the removal of methylene blue from related wastewater. **Mater. Chem. Phys.** 192, 147–155.
- Ghiloufi, I., Ghoul, J. El, Modwi, A., Mir, L. El, **2016**. Ga-doped ZnO for adsorption of heavy metals from aqueous solution. **Mater. Sci. Semicond. Process.** 42, 102–106.
- Giraldo, L., Carlos Moreno-Pirajan, J., **2013**. Study on the Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution on Modified SBA-15. **Mater. Res. J. Mater.** 16, 745–754.
- Guerra, D.J.L., Mello, I., Resende, R., Silva, R., **2013**. Application as absorbents of natural and functionalized Brazilian bentonite in Pb²⁺ adsorption: Equilibrium, kinetic, pH, and thermodynamic effects. **Water Resour. Ind.** 4, 32–50.
- Guo, R., Wilson, L.D., **2012**. Synthetically engineered chitosan-based materials and their sorption properties with methylene blue in aqueous solution. **J. Colloid Interface Sci.** 388, 225–234.
- Gurgel, L.V.A., Freitas, R.P. de, Gil, L.F., **2008**. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by sugarcane bagasse and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with succinic anhydride. **Carbohydr. Polym.** 74, 922–929.
- Hameed, B.H., Salman, J.M., Ahmad, A.L., **2009**. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. **J. Hazard. Mater.** 163, 121–126.
- Han, H., Wei, W., Jiang, Z., Lu, J., Zhu, J., Xie, J., **2016**. Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto hydrophobic/hydrophilic silica aerogel. **Colloids Surfaces A Physicochem. Eng.** 509, 539–549.
- Hao, S., Verlotta, A., Aprea, P., Pepe, F., Caputo, D., Zhu, W., **2016**. Optimal synthesis of amino-functionalized mesoporous silicas for the adsorption of heavy metal ions. **Microporous Mesoporous Mater.** 236, 250–259.
- Hu, Q., Chen, N., Feng, C., Hu, W., Zhang, J., Liu, H., He, Q., **2015**. Nitrate removal from aqueous solution using granular chitosan-Fe(III)-Al(III) complex: Kinetic, isotherm and regeneration studies. **J. Taiwan Inst. Chem. Eng.** 1–10.

- Humelnicu, I., Baiceanu, A., Ignat, M.-E., Dulman, V., **2017**. The removal of Basic Blue 41 textile dye from aqueous solution by adsorption onto natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics. **Process Saf. Environ. Prot.** 105, 274–287.
- Inyinbor, A.A., Adekola, F.A., Olatunji, G.A., **2016**. Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto *Raphia hookerie* fruit epicarp. **Water Resour. Ind.** 15, 14–27.
- Jain, R.K., Cui, Z. Cindy, Domen, J.K., **2016**. Chapter 4 - Environmental Impacts of Mining, **Environmental Impact of Mining and Mineral Processing**.
- Jamal, R., Zhang, L., Wang, M., Zhao, Q., Abdiryim, T., **2016**. Synthesis of poly(3,4-propylenedioxythiophene)/MnO₂ composites and their applications in the adsorptive removal of methylene blue. **Prog. Nat. Sci. Mater. Int.** 26, 32–40.
- Johnson, D.B., Hallberg, K.B., **2005**. Acid mine drainage remediation options : a review 338, 3–14.
- Jung, K.W., Choi, B.H., Hwang, M.J., Jeong, T.U., Ahn, K.H., **2016**. Fabrication of granular activated carbons derived from spent coffee grounds by entrapment in calcium alginate beads for adsorption of acid orange 7 and methylene blue. **Bioresour. Technol.** 219, 185–195.
- Kant, S., Pathania, D., Singh, P., Dhiman, P., Kumar, A., **2014**. Removal of malachite green and methylene blue by Fe_{0.01}Ni_{0.01}Zn_{0.98}O/polyacrylamide nanocomposite using coupled adsorption and photocatalysis. **Appl. Catal. B Environ.** 147, 340–352.
- Karnib, M., Kabbani, A., Holail, H., Olama, Z., **2014**. Heavy metals removal using activated carbon, silica and silica activated carbon composite. **Energy Procedia** 50, 113–120.
- Kefeni, K.K., Msagati, T.A.M., Mamba, B.B., **2017**. Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review. **J. Clean. Prod.**
- Kefeni, K.K., Msagati, T.M., Maree, J.P., Mamba, B.B., **2015**. Metals and sulphate removal from acid mine drainage in two steps via ferrite sludge and barium sulphate formation. **Miner. Eng.** 81, 79–87.
- Khajeh, M., Laurent, S., Dastafkan, K., **2013**. Nanoadsorbents: Classification, Preparation, and Applications (with Emphasis on Aqueous Media). **Chem. Rev.** 113, 7728–7768.
- Kim, J., Kwak, S.-Y., **2017**. Efficient and selective removal of heavy metals using microporous layered silicate AMH-3 as sorbent. **Chem. Eng. J.** 313, 975–982.

- Kuai, S., Nan, Z., **2014**. Formation of sandwich structured $\text{ZnCe}_{0.03}\text{Fe}_{1.97}\text{O}_4/\text{nSiO}_2/\text{SBA-15}$ and adsorptive removal of methylene blue from aqueous solution. **Chem. Eng. J.** 244, 273–281.
- Kushwaha, A.K., Gupta, N., Chattopadhyaya, M.C., **2014**. Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. **J. Saudi Chem. Soc.** 18, 200–207.
- Kushwaha, A.K., Gupta, N., Chattopadhyaya, M.C., **2014**. Enhanced adsorption of methylene blue on modified silica gel: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. **Desalin. Water Treat.** 52, 4527–4537.
- Li, L., Chen, L., Shi, H., Chen, X., Lin, W., **2016**. Evaluation of mesoporous bioactive glass (MBG) as adsorbent for removal of methylene blue (MB) from aqueous solution. **J. Environ. Chem. Eng.** 4, 1451–1459.
- Li, X., Qi, Y., Li, Y., Zhang, Y., He, X., Wang, Y., **2013**. Novel magnetic beads based on sodium alginate gel crosslinked by zirconium(IV) and their effective removal for Pb^{2+} in aqueous solutions by using a batch and continuous systems. **Bioresour. Technol.** 142, 611–619.
- Liang, Z., Zhao, Z., Sun, T., Shi, W., Cui, F., **2017**. Enhanced adsorption of the cationic dyes in the spherical $\text{CuO}/\text{meso-silica}$ nano composite and impact of solution chemistry. **J. Colloid Interface Sci.** 485, 192–200.
- Liu, Y., Li, J., Yang, Y., Li, B., **2015**. Facile immobilization of polyaspartate onto silica gels via poly(dopamine) for the removal of methylene blue from aqueous solution. **Appl. Surf. Sci.** 351, 831–839.
- Liu, Y., Yan, C., Zhang, Z., Wang, H., Zhou, S., Zhou, W., **2016**. A comparative study on fly ash, geopolymer and faujasite block for Pb removal from aqueous solution. **Fuel** 185, 181–189.
- Lou, Z., Zhou, Z., Zhang, W., Zhang, X., Hu, X., Liu, P., Zhang, H., **2015**. Magnetized bentonite by Fe_3O_4 nanoparticles treated as adsorbent for methylene blue removal from aqueous solution: Synthesis, characterization, mechanism, kinetics and regeneration. **J. Taiwan Inst. Chem. Eng.** 49, 199–205.
- Lu, J., Jin, R.N., Liu, C., Wang, Y.F., Ouyang, X. kun, **2016**. Magnetic carboxylated cellulose nanocrystals as adsorbent for the removal of Pb(II) from aqueous solution. **Int. J. Biol. Macromol.** 93, 547–556.

- Lu, X., Liu, L., Liu, R., Chen, J., **2010**. Textile wastewater reuse as an alternative water source for dyeing and finishing processes: A case study. **Desalination** 258, 229–232.
- Lu, X., Shih, K., Zeng, E.Y., Wang, F., **2017**. Effectiveness of municipal sewage sludge (MSS) ash application on the stabilization of Pb-Zn sludge from mining activities. **J. Clean. Prod.** 151, 145–151.
- Macias, F., Perez-Lopez, R., Caraballo, M.A., Canovas, C.R., Nieto, J.M., **2017**. Management strategies and valorization for waste sludge from active treatment of extremely metal-polluted acid mine drainage: A contribution for sustainable mining. **J. Clean. Prod.** 141, 1057–1066.
- Mahmoodi, N.M., Abdi, J., Afshar-Bakeshloo, Z., Abdi, J., **2016**. Synthesis and characterization of the functionalized nanoparticle and dye removal modeling. **Desalin. Water Treat.** 3994, 1–12.
- Mahmoud, H.R., Ibrahim, S.M., El-Molla, S.A., **2016**. Textile dye removal from aqueous solutions using cheap MgO nanomaterials: Adsorption kinetics, isotherm studies and thermodynamics. **Adv. Powder Technol.** 27, 223–231.
- Makrigianni, V., Giannakas, A., Deligiannakis, Y., Konstantinou, I., **2015**. Adsorption of phenol and methylene blue from aqueous solutions by pyrolytic tire char: Equilibrium and kinetic studies. **J. Environ. Chem. Eng.** 3, 574–582.
- Mathieu-Bolh, N., Pautrel, X., **2016**. Reassessing the effects of environmental taxation when pollution affects health over the life-cycle. **Econ. Model.** 52, 310–321.
- Mazaheri, H., Ghaedi, M., Asfaram, A., Hajati, S., **2016**. Performance of CuS nanoparticle loaded on activated carbon in the adsorption of methylene blue and bromophenol blue dyes in binary aqueous solutions: Using ultrasound power and optimization by central composite design. **J. Mol. Liq.** 219, 667–676.
- Mehdinia, A., Shegefti, S., Shemirani, F., **2015**. Removal of lead(II), copper(II) and zinc(II) ions from aqueous solutions using magnetic amine-functionalized mesoporous silica nanocomposites. **J. Braz. Chem. Soc.** 26, 2249–2257.
- Mende, M., Schwarz, D., Steinbach, C., Boldt, R., Schwarz, S., **2016**. Simultaneous adsorption of heavy metal ions and anions from aqueous solutions on chitosan-Investigated by spectrophotometry and SEM-EDX analysis. Colloids Surfaces A Physicochem. **Eng. Asp.** 510, 275–282.

- Méndez, A., Fernández, F., Gascó, G., **2007**. Removal of malachite green using carbon-based adsorbents. **Desalination** 206, 147–153.
- Mohan, S.V., Karthikeyan, J., **1997**. Removal of lignin and tannin colour from aqueous solution by adsorption onto activated charcoal. *Environ. Pollut.* 97, 183–187.
- Mokhtari, P., Ghaedi, M., Dashtian, K., Rahimi, M.R., Purkait, M.K., **2016**. Removal of methyl orange by copper sulfide nanoparticles loaded activated carbon: Kinetic and isotherm investigation. **J. Mol. Liq.** 219, 299–305.
- Muhammad, S.N., Kusin, F.M., Syakirin, M., Zahar, M., Halimoon, N., Yusuf, F.M., **2015**. ScienceDirect Passive treatment of acid mine drainage using mixed substrates: batch experiments. **Procedia Environ. Sci.** 30, 157–161.
- Norouzian, R.S., Lakouraj, M.M., **2015**. Preparation and heavy metal ion adsorption behavior of novel supermagnetic nanocomposite based on thiocalix[4]arene and polyaniline: Conductivity, isotherm and kinetic study. **Synth. Met.** 203, 135–148.
- Obiora, S.C., Chukwu, A., Davies, T.C., **2016**. Heavy metals and health risk assessment of arable soils and food crops around Pb-Zn mining localities in Enyigba, southeastern Nigeria. **J. African Earth Sci.** 116, 182–189.
- Papageorgiou, S.K., Katsaros, F.K., Kouvelos, E.P., Kanellopoulos, N.K., **2009**. Prediction of binary adsorption isotherms of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} on calcium alginate beads from single adsorption data. **J. Hazard. Mater.** 162, 1347–1354.
- Pouretedal, H., Kazemi, M., **2012**. Characterization of modified silica aerogel using sodium silicate precursor and its application as adsorbent of Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} ions 3. **Journal of Industrial Chemistry.**
- Qi, Y., Yang, M., Xu, W., He, S., Men, Y., **2017**. Natural polysaccharides-modified graphene oxide for adsorption of organic dyes from aqueous solutions. **J. Colloid Interface Sci.** 486, 84–96.
- Rajabi, M., Mirza, B., Mahanpoor, K., Mirjalili, M., Najafi, F., Moradi, O., Sadegh, H., Shahryari-ghoshekandi, R., Asif, M., Tyagi, I., Agarwal, S., Gupta, V.K., **2016**. Adsorption of malachite green from aqueous solution by carboxylate group functionalized multi-walled carbon nanotubes: Determination of equilibrium and kinetics parameters. **J. Ind. Eng. Chem.** 34, 130–138.

- Raval, N.P., Shah, P.U., Shah, N.K., **2016**. Adsorptive removal of nickel(II) ions from aqueous environment: A review. **J. Environ. Manage.** 179, 1–20.
- Rehman, M.S.U., Kim, I., Han, J.I., **2012**. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by sugar extracted spent rice biomass. **Carbohydr. Polym.** 90, 1314–1322.
- Rosa, G. De, **2008**. Recycling Poultry Feathers for Pb Removal from Wastewater: Kinetic and Equilibrium Studies. **Int. Sch. Sci. Res. Innov.** 2, 338–346.
- Royer, B., Cardoso, N.F., Lima, E.C., Macedo, T.R., Airoidi, C., **2010**. A useful organofunctionalized layered silicate for textile dye removal. **J. Hazard. Mater.** 181, 366–374.
- Sánchez-Andrea, I., Sanz, J.L., Bijmans, M.F.M., Stams, A.J.M., **2014**. Sulfate reduction at low pH to remediate acid mine drainage. **J. Hazard. Mater.** 269, 98–109.
- Santhi, T., Manonmani, S., Vasantha, V.S., Chang, Y.T., **2016**. A new alternative adsorbent for the removal of cationic dyes from aqueous solution. **Arab. J. Chem.** 9, 466–474.
- Sarkar, S., Sarkar, S., Biswas, P., **2017**. Effective utilization of iron ore slime, a mining waste as adsorbent for removal of Pb(II) and Hg(II). **J. Environ. Chem. Eng.** 5, 38–44.
- Savage, A.M., Rudgers, J.A., Whitney, K.D., **2009**. Elevated dominance of extrafloral nectary-bearing plants is associated with increased abundances of an invasive ant and reduced native ant richness. **Divers. Distrib.** 15, 751–761.
- Schoenberger, E., **2016**. Environmentally sustainable mining: The case of tailings storage facilities. **Resour. Policy** 49, 119–128.
- Seifpanahi Shabani, K., Doulati Ardejani, F., Badii, K., Olya, M.E., **2013**. Preparation and characterization of novel nano-mineral for the removal of several heavy metals from aqueous solution: Batch and continuous systems. **Arab. J. Chem.**
- Selim, K.A., Youssef, M.A., Abd El-Rahiem, F.H., Hassan, M.S., **2014**. Dye removal using some surface modified silicate minerals. **Int. J. Min. Sci. Technol.** 24, 183–189.
- Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M., **2011**. Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of *Pinus radiata*. Water. **Air. Soil Pollut.** 218, 499–515.
- Shakoor, S., Nasar, A., **2016**. Removal of methylene blue dye from artificially contaminated water

- using citrus limetta peel waste as a very low cost adsorbent. **J. Taiwan Inst. Chem. Eng.** 66, 154–163.
- Shamsizadeh, A., Ghaedi, M., Ansari, A., Azizian, S., Purkait, M.K., **2014**. Tin oxide nanoparticle loaded on activated carbon as new adsorbent for efficient removal of malachite green-oxalate: Non-linear kinetics and isotherm study. **J. Mol. Liq.** 195, 212–218.
- Simate, G.S., Ndlovu, S., **2014**. Acid mine drainage: Challenges and opportunities. **J. Environ. Chem. Eng.** 2, 1785–1803.
- Stawi, W., Agnieszka, W., Freitas, O., Chmielarz, L., Mordarski, G., Figueiredo, S., **2017**. Science of the Total Environment Simultaneous removal of dyes and metal cations using an acid , acid-base and base modified vermiculite as a sustainable and recyclable adsorbent. 576, 398–408.
- Stefanowicz, A.M., Stanek, M., Woch, M.W., **2016**. High concentrations of heavy metals in beech forest understory plants growing on waste heaps left by Zn-Pb ore mining. **J. Geochemical Explor.** 169, 157–162.
- Tang, H., Zhou, W., Zhang, L., **2012**. Adsorption isotherms and kinetics studies of malachite green on chitin hydrogels. **J. Hazard. Mater.** 209–210, 218–225.
- Thakur, S., Pandey, S., Arotiba, O.A., **2016**. Development of a sodium alginate-based organic/inorganic superabsorbent composite hydrogel for adsorption of methylene blue. **Carbohydr. Polym.** 153, 34–46.
- Uddin, M.K., **2017**. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. **Chem. Eng. J.** 308, 438–462.
- Vuono, D., Catizzone, E., Aloise, A., Policicchio, A., Agostino, R.G., Migliori, M., Giordano, G., **2016**. Modelling of adsorption of textile dyes over multi-walled carbon nanotubes: Equilibrium and kinetic. **Chinese J. Chem. Eng.**
- Wang, D., Liu, L., Jiang, X., Yu, J., Chen, X., **2015**. Adsorption and removal of malachite green from aqueous solution using magnetic β -cyclodextrin-graphene oxide nanocomposites as adsorbents. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 466, 166–173.
- Wang, L., Zhang, J., Wang, A., **2011**. Fast removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto chitosan-g-poly (acrylic acid)/attapulgitite composite. **Desalination** 266, 33–39.
- Witek-Krowiak, A., Harikishore Kumar Reddy, D., **2013**. Removal of microelemental Cr(III) and

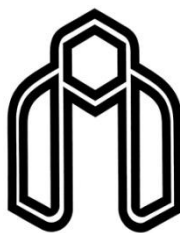
- Cu(II) by using soybean meal waste - Unusual isotherms and insights of binding mechanism. **Bioresour. Technol.** 127, 350–357.
- Wu, F.C., Liu, B.L., Wu, K.T., Tseng, R.L., **2010**. A new linear form analysis of Redlich-Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. **Chem. Eng. J.** 162, 21–27.
- Wu, Q., You, R., Clark, M., Yu, Y., **2014**. Pb(II) removal from aqueous solution by a low-cost adsorbent dry desulfurization slag. **Appl. Surf. Sci.** 314, 129–137.
- Xiang, B., Ling, D., Lou, H., Gu, H., **2016**. 3D hierarchical flower-like nickel ferrite/manganese dioxide toward lead (II) removal from aqueous water. **J. Hazard. Mater.** 325, 178–188.
- Xu, R., Jia, M., Zhang, Y., Li, F., **2012**. Sorption of malachite green on vinyl-modified mesoporous poly(acrylic acid)/SiO₂ composite nanofiber membranes. **Microporous Mesoporous Mater.** 149, 111–118.
- Xue, S., Shi, L., Wu, C., Wu, H., Qin, Y., Pan, W., Hartley, W., Cui, M., **2017**. Cadmium, lead, and arsenic contamination in paddy soils of a mining area and their exposure effects on human HEPG2 and keratinocyte cell-lines. **Environ. Res.** 156, 23–30.
- Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M., **2014**. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Adv. Colloid Interface Sci.** 209, 172–184.
- Yang, S.T., Chen, S., Chang, Y., Cao, A., Liu, Y., Wang, H., **2011**. Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide. **J. Colloid Interface Sci.** 359, 24–29.
- Yu, M., Han, Y., Li, J., Wang, L., **2017**. CO²⁻ activated porous carbon derived from cattail biomass for removal of malachite green dye and application as supercapacitors. **Chem. Eng. J.** 317, 493–502.
- Zhang, F., Chen, X., Wu, F., Ji, Y., **2016**. High adsorption capability and selectivity of ZnO nanoparticles for dye removal. **Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.** 509, 474–483.
- Zhang, F., Ma, B., Jiang, X., Ji, Y., **2016**. Dual function magnetic hydroxyapatite nanopowder for removal of malachite green and Congo red from aqueous solution. **Powder Technol.** 302, 207–214.
- Zhang, H., Tang, Y., Liu, X., Ke, Z., Su, X., Cai, D., Wang, X., Liu, Y., Huang, Q., Yu, Z., **2011**. Improved adsorptive capacity of pine wood decayed by fungi *Poria cocos* for removal of malachite green from aqueous solutions. **Desalination** 274, 97–104.

- Zhang, L., Zeng, Y., Cheng, Z., **2016**. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review. **J. Mol. Liq.** 214, 175–191.
- Zhang, Y., Luo, X., Lin, X., Huang, S., **2016**. A Sorbent Based on Liquor Distillers' Grains for the Removal of Pb(II) and Cr(III) from Aqueous Solution. **Procedia Environ. Sci.** 31, 785–794.
- Zhang, Z., Zhang, X., Niu, D., Li, Y., Shi, J., **2017**. Highly efficient and selective removal of trace lead from aqueous solutions by hollow mesoporous silica loaded with molecularly imprinted polymers. **J. Hazard. Mater.** 328, 160–169.
- Zhao, J., Liu, J., Li, N., Wang, W., Nan, J., Zhao, Z., Cui, F., **2016**. Highly efficient removal of bivalent heavy metals from aqueous systems by magnetic porous Fe₃O₄-MnO₂: Adsorption behavior and process study. **Chem. Eng. J.** 304, 737–746.
- Zhao, Y.G., Li, X.P., Yao, S.S., Zhan, P.P., Liu, J.C., Xu, C.P., Lu, Y.Y., Chen, X.H., Jin, M.C., **2016**. Fast throughput determination of 21 allergenic disperse dyes from river water using reusable three-dimensional interconnected magnetic chemically modified graphene oxide followed by liquid chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry. **J. Chromatogr.** 1431, 36–46.
- Zhou, G., Liu, C., Chu, L., Tang, Y., Luo, S., **2016**. Rapid and efficient treatment of wastewater with high-concentration heavy metals using a new type of hydrogel-based adsorption process. **Bioresour. Technol.** 219, 451–457.
- Zhou, Y., Min, Y., Qiao, H., Huang, Q., Wang, E., Ma, T., **2015**. Improved removal of malachite green from aqueous solution using chemically modified cellulose by anhydride. **Int. J. Biol. Macromol.** 74, 271–277.
- Zhou, Y., Zhang, Z., Zhang, J., Xia, S., **2016**. New insight into adsorption characteristics and mechanisms of the biosorbent from waste activated sludge for heavy metals. *J. Environ. Sci. (China)* 1–9.

Abstract

At the present time, industrial wastes containing dyes and heavy metals are one of the most important environmental pollutants. These industrial wastes which are being discharged to the nature have a number of serious implications for the environment, human being and other live creatures. Among various methods which have been carried out in order to remove these pollutants, adsorption method is the most favorable method because of a wide range of different reasons. Its low cost initial expenditure along with its simple and flexible design makes it a very distinct method. From the other perspective, it offers a very easy operation process. Its non-sensitivity to the pollutants and toxic compounds also introduces adsorption method as a preferred method. In this study, a porous pegmatite nanocomposite both the raw samples and those modified by acid and base has been used to remove the methylene blue and malachite green dyes pollutants and the lead(II) ion contamination. The physical, surface and morphology characteristics of adsorbents were determined using the XRD, XRF, SEM and FT-IR analysis and the effects of parameters such as pH, the contact time between pollutant and adsorbent, adsorbent dosage, the initial concentration of pollutant and temperature on the amount of adsorption have been investigated. The optimized pH for methylene blue and malachite green dyes and the lead(II) ion pollutant were 10, 9 and 6.5, respectively. Both equilibrium and kinetic adsorption were experimentally considered. The results clearly illustrate that the adsorption process of methylene blue and malachite green pollutants and the lead(II) ion pollutant are in conformity with Redlich-Peterson, Sips and Sips Isotherm models, respectively. The adsorption capacity of methylene blue and the lead(II) ion pollutants using raw porous pegmatite nanocomposite and modified by NaOH, Citric Acid, Nitric Acid, Citric Acid / Nitric Acid, Citric Acid / Nitric Acid / NaOH were (18.76, 8.98), (18.428, 27.63), (18.69, 15.63), (27.75, 7.44) and (26.8, 11.76), respectively. The study of kinetic adsorption process demonstrates that kinetic experimental data follow the pseudo-second-order kinetic model. Thermodynamic studies imply that both raw and activated porous pegmatite nanocomposite can be used as a very suitable adsorbent to control and treatment of polluted wastes.

Keywords: porous pegmatite nanocomposite, adsorption, methylene blue, malachite green, lead(II) ion.



Shahrood University of Technology

Faculty of Mining, Petroleum and Geophysics Engineering

M.Sc. Thesis in Mineral Processing Engineering

**Removal Mechanism Consideration of Organic and Inorganic Pollutants
from Wastewater by using porous composite Nanopegmatite**

By: Samane Ghaedi

Supervisors

Dr. K. Seifpanahi-Shabani

June 2017