

۱۴۱۵/۱۱

دانشکده علوم پایه

دانشگاه گیلان

گروه شیمی

گرایش شیمی تجزیه

استفاده از ضایعات برنج برای حذف کروم (VI) از محلولهای آبی

از:

سیده محدثه میر عبدالعظیمی

استاد راهنما:

دکتر علی محمدخواه

اساتید مشاور:

دکتر رضا انصاری

دکتر محمدعلی زنجانی

۱۳۸۹/۲/۱



روزنامه دانش گیلان
شماره ۱۳۸۸

شهریور ۱۳۸۸

۱۴۱۵۵۵

تقدیم به

خانواده عزیزم که بدون یاری ارزشمند فرد فردشان هیچم مقدور نبود

و تقدیم به تمامی آنان که در صبحگاهان پیشین از علم و سخن دم زدند

و تمامی آنانیکه در صبحگاهان پسین به یاریمان خواهند آمد.

تشکر و سپاس:

در این پایان خدا را شاکرم برای تمام نعمت هایی که به من ارزانی کرد. بخاطر لبخند های محبت بار، دستان یاری رسان، برای مسایل و مشکلاتم، برای تردیدها و اشک هایم و برای همه عشق و محبت و چیزهای شگفت انگیزی که دریافت کردم.

از پدرم، عزیز بزرگواری که تا در کنارم بود از او بسیار آموختم و نیز از تمامی اعضای خانواده ام که در اشک ها و لبخند ها، یار و همراه همیشگی ام بودند بسیار سپاسگزارم.

از حمایت ها و زحمات استاد راهنمایم آقای دکتر محمدخواه و همچنین اساتید مشاور خود آقایان دکتر زنجانی و دکتر انصاری نهایت تشکر را دارم.

از اساتید گرامی آقایان دکتر علی اکبر و دکتر آروند که زحمت داوری این پایان نامه را پذیرفتند، کمال تشکر را دارم.

از نماینده محترم تحصیلات تکمیلی، آقای دکتر شیرینی و نیز مدیر محترم تحصیلات تکمیلی دانشکده، آقای دکتر سعیدی بسیار متشکرم.

از مدیر محترم گروه، آقای دکتر قلمی سپاسگزارم.

از آقایان رجب زاده و وظیفه و خانم ها ساکت و تقویان تشکر و قدردانی می کنم.

از دوستان عزیز و همکاران آزمایشگاهی ام، خانم ها حیدری و مصیب زاده و آقایان فلاح و پرنهاد و نیز از تمامی کسانی که در مدت حضورم در این دانشکده همراهی و راهنمایی کردند متشکرم.

د	چکیده فارسی
ذ	چکیده انگلیسی
فصل اول: مقدمه و تئوری	
۲	مقدمه
۳	۱-۱ شیمی کروم
۵	۲-۱ فراوانی کروم در طبیعت
۵	۱-۲-۱ منابع طبیعی
۶	۲-۲-۱ منابع انسانی
۷	۳-۱ خطر کروم
۷	۴-۱ اثر کروم بر سلامتی
۸	۵-۱ حد مجاز کروم
۱۰	۶-۱ روش های رنگ سنجی تعیین کروم
۱۰	۱-۶-۱ رنگ سنجی با استفاده از عمل کاتالیزوری کروم
۱۰	۲-۶-۱ رنگ سنجی در حضور دی فنیل کاربازید
۱۰	۳-۶-۱ رنگ سنجی مستقیم کروم (VI)
۱۱	۷-۱ حذف کروم
۱۱	۱-۷-۱ تبدیل شیمیایی
۱۱	۱-۱-۷-۱ اکسایش-کاهش
۱۲	۲-۱-۷-۱ جذب
۱۲	۳-۱-۷-۱ رسوب گیری
۱۳	۲-۷-۱ تغییرات فیزیکی
۱۳	۸-۱ فن آوریهای تجاری حذف کروم
۱۴	۹-۱ جاذب ها و جذب سطحی کروم
۱۴	۱-۹-۱ کربن های فعال
۱۶	۲-۹-۱ جاذب های ارزان قیمت
۱۶	۱-۲-۹-۱ محصولات جانبی کشاورزی و دانه ها
۱۹	۲-۲-۹-۱ ژئولیت ها
۱۹	۳-۲-۹-۱ نانوتکنولوژی
۲۰	۴-۲-۹-۱ رزین های آلی
۲۰	۵-۲-۹-۱ فیبرها
۲۱	۶-۲-۹-۱ فولاد کربنی
۲۱	۷-۲-۹-۱ لیگنیت، تورب، زغال، زغال سنگ
۲۲	۸-۲-۹-۱ کانی های خاک رس و اکسیدها
۲۲	۹-۲-۹-۱ ژل ها
۲۳	۱۰-۲-۹-۱ پلیمرها

۲۳ ۱۱-۲-۹-۱ دورریزهای صنعتی - محصولات جانبی
۲۳ ۱۲-۲-۹-۱ جاذب های زیستی
۲۴ ۳-۹-۱ مکانیزم های جذب
۲۵ ۴-۹-۱ ارزیابی نسبی جاذب ها
۲۷ ۱۰-۱ جذب سطحی، ایزوترم ها و سینتیک جذب
۲۷ ۱-۱۰-۱ جذب سطحی
۲۸ ۲-۱۰-۱ جذب و جذب سطحی
۲۸ ۳-۱۰-۱ ایزوترم های جذب سطحی
۳۰ ۴-۱۰-۱ سینتیک جذب
۳۰ ۱-۴-۱۰-۱ مدل لاگرگرن
۳۱ ۲-۴-۱۰-۱ مدل هو

فصل دوم: عملیات تجربی

۳۳ ۱-۲ مقدمه
۳۳ ۱-۱-۲ ابزار و مواد مورد استفاده
۳۴ ۲-۱-۲ اندازه گیری کروم (VI) به روش طیف نورسنجی
۳۴ ۱-۲-۱-۲ تهیه محلول کروم از پتاسیم دی کرومات
۳۴ ۲-۲-۱-۲ تهیه محلول دی فنیل کاربازید
۳۴ ۳-۲-۱-۲ رسم منحنی درجه بندی
۳۵ ۳-۱-۲ بررسی اثر pH
۳۵ ۴-۱-۲ بررسی میزان جاذب
۳۶ ۵-۱-۲ بررسی زمان تماس
۳۶ ۶-۱-۲ بررسی میزان تاثیر غلظت اولیه
۳۶ ۷-۱-۲ بررسی های ترمودینامیکی
۳۶ ۸-۱-۲ بررسی های سینتیکی
۳۶ ۹-۱-۲ واجذب کروم (VI) جذب شده از سطح جاذب
۳۷ ۲-۲ آماده سازی جاذب
۳۷ ۳-۲ اصلاح جاذب
۳۷ ۱-۳-۲ اصلاح اسیدی
۳۸ ۲-۳-۲ اصلاح ساختار پوسته برنج با استفاده از سورفکتانت کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) ..
۳۹ ۴-۲ محاسبه کارایی جذب کروم (VI) توسط جاذب

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۴۱ ۱-۳ بررسی عوامل موثر در میزان جذب کروم (VI) به وسیله پوسته برنج به روش دفعه ای
۴۱ ۱-۱-۳ اثر pH
۴۲ ۲-۱-۳ بررسی تغییرات غلظت اولیه کروم (VI) روی جذب آن به وسیله پوسته برنج
۴۴ ۳-۱-۳ اثر مقدار جاذب (پوسته برنج) بر روی میزان جذب کروم (VI)

۴۵ اثر زمان تماس بر میزان جذب ۴-۱-۳
۴۶ بررسی ایزوترم های جذب کروم (VI) بر روی پوسته برنج ۵-۱-۳
۴۸ سینتیک فرآیند جذب ۶-۱-۳
۵۰ بررسی میزان واجذب کروم (VI) جذب شده به وسیله پوسته برنج ۷-۱-۳
۵۱ عوامل موثر در میزان جذب کروم (VI) به وسیله پوسته برنج اصلاح شده با HCl ۲-۳
۵۱ اثر pH ۱-۲-۳
۵۲ بررسی اثر غلظت اولیه کروم (VI) روی میزان جذب آن به کمک جاذب ۲-۲-۳
۵۳ اثر مقدار جاذب ۳-۲-۳
۵۵ اثر زمان تماس بر جذب ۴-۲-۳
۵۶ بررسی ایزوترم های جذب کروم (VI) بر روی پوسته برنج اصلاح شده با اسید ۵-۲-۳
۵۷ بررسی جذب یون کروم (VI) توسط پوسته برنج اصلاح شده با سورفکتانت CTAB (RHCTAB) ... ۳-۳
۵۷ اثر pH ۱-۳-۳
۵۸ بررسی اثر غلظت اولیه یون کروم (VI) به کمک جاذب RHCTAB ۲-۳-۳
۶۰ بررسی اثر وزن جاذب ۳-۳-۳
۶۱ اثر زمان تماس بر جذب ۴-۳-۳
۶۲ بررسی ایزوترم های جذب کروم (VI) توسط RHCTAB ۵-۳-۳
۶۴ بررسی سینتیک فرآیند جذب ۶-۳-۳
۶۶ بررسی میزان واجذب ۷-۳-۳
۶۶ بررسی وجود یون کروم (III) در محلول تماس داده شده با جاذب RHCTAB ۴-۳
۶۸ نتیجه گیری نتیجه گیری
۷۰ پیشنهاد برای کارهای آینده پیشنهاد برای کارهای آینده

فهرست جداول

۶ جدول ۱-۱ موارد استفاده از کروم در صنایع
۹ جدول ۲-۱ حدمجاز کروم در آب
۱۸ جدول ۳-۱ تعدادی از جاذب های ارزان قیمت به کار گرفته شده برای حذف کروم (VI)
۲۶ جدول ۴-۱ ارزیابی مقایسه ای بهترین جاذب ها برای کروم (VI)
۳۴ جدول ۱-۲ داده های مربوط به جذب محلول های استاندارد کروم (VI) در طول موج ۵۴۰ nm
۴۳ جدول ۱-۳ اثر غلظت اولیه بر میزان جذب کروم (VI) به وسیله پوسته برنج
۴۴ جدول ۲-۳ اثر مقدار جاذب بر میزان جذب یون کروم (VI) با پوسته برنج
۴۵ جدول ۳-۳ نتایج بررسی اثر زمان تماس بر میزان جذب
۴۷ جدول ۴-۳ نتایج فاکتور جداسازی در غلظت های اولیه متفاوت از کروم (VI)
۵۰ جدول ۵-۳ مقادیر K ، q_e و R^2 برای غلظت ۱۰۰ ppm از کروم (VI) در $pH=2$ و میزان جاذب ۱ گرم مطابق معادلات سینتیکی درجه اول و دوم
۵۲ جدول ۶-۳ اثر غلظت اولیه بر میزان جذب کروم (VI) به کمک پوسته برنج اصلاح شده اسیدی
۵۴ جدول ۷-۳ اثر مقدار جاذب بر میزان جذب یون کروم (VI) به کمک پوسته برنج اصلاح شده اسیدی
۵۵ جدول ۸-۳ اثر زمان تماس بر میزان جذب یون کروم (VI) به کمک پوسته برنج اصلاح شده اسیدی
۵۹ جدول ۹-۳ اثر غلظت اولیه بر میزان جذب کروم (VI) با RHCTAB
۶۰ جدول ۱۰-۳ اثر مقدار جاذب RHCTAB بر میزان جذب یون کروم (VI)
۶۱ جدول ۱۱-۳ اثر زمان تماس بر میزان جذب یون کروم (VI) توسط RHCTAB
۶۴ جدول ۱۲-۳ مقادیر مربوط به ثابت های لانگمویر و فروندلیچ برای جذب کروم (VI) توسط RHCTAB ...
۶۴ جدول ۱۳-۳ نتایج فاکتور جداسازی در غلظت های اولیه متفاوت از کروم (VI)
۶۶ جدول ۱۴-۳ مقایسه مقادیر حاصل از معادلات سینتیک درجه اول و دوم

فهرست اشکال

۳ شکل ۱-۱ دیاگرام Eh-pH کروم
۴ شکل ۲-۱ توزیع گونه های کروم (VI) در pH ها و غلظت های متفاوت
۱۹ شکل ۳-۱ ساختار مولکولی زئولیت ZSM-5
۲۰ شکل ۴-۱ جذب گونه های کروم (VI) روی APANFS
۲۲ شکل ۵-۱ ساختار شبکه ای تورب
۲۳ شکل ۶-۱ الگوی ساختاری اتصال کروم و ژل (a PT) واکنش استری شدن (b) اتصال میان ژل و گونه ی CrO_2^{2+}
۲۴ شکل ۷-۱ ساختار شیمیایی کیتین و کیتوسان
۲۶ شکل ۸-۱ ارزیابی مقایسه ای بهترین جذب ها برای کروم (VI)
۳۰ شکل ۹-۱ ارزیابی مقایسه ای جذب ها
۳۵ شکل ۱-۲ منحنی درجه بندی کروم (VI) در غلظت های مختلف و طول موج ۵۴۰ nm
۳۸ شکل ۲-۲ ساختار ستیل تری متیل آمونیوم برمید
۴۱ شکل ۱-۳ اثر pH بر میزان جذب کروم (VI) به وسیله پوسته برنج (غلظت اولیه ۱۰ ppm، میزان جذب ۱g، زمان تماس ۲ ساعت)
۴۳ شکل ۲-۳ بررسی تغییرات غلظت اولیه کروم (VI) بر روی میزان جذب به وسیله جذب پوسته برنج (pH=۲، مقدار جذب ۱g، زمان تماس ۲ ساعت)
۴۴ شکل ۳-۳ اثر مقدار پوسته برنج بر میزان جذب کروم (VI) (pH=۲، غلظت اولیه ۱۰۰ ppm، زمان تماس ۲ ساعت)
۴۶ شکل ۳-۴ اثر زمان تماس بر میزان جذب (pH=۲، غلظت اولیه ۱۰۰ ppm، مقدار جذب ۱g)
۴۶ شکل ۳-۵ ایزوترم خطی لانگمویر برای پوسته برنج (۱۰-۱۰۰ ppm، pH=۲، یک گرم جذب، زمان ۲ ساعت)
۴۷ شکل ۳-۶ فاکتور جداسازی برای جذب سطحی یون کروم (VI) در پوسته برنج (غلظت های ۱۰ ppm تا ۱۰۰ ppm)
۴۸ شکل ۳-۷ ایزوترم خطی فروندلیچ برای پوسته برنج (غلظت ۱۰-۱۰۰ ppm، pH=۲، یک گرم جذب، زمان تماس ۲ ساعت)
۴۹ شکل ۳-۸ منحنی $\log q_e - q_t$ بر حسب زمان برای غلظت ۱۰۰ ppm از یون کروم (VI) در pH=۲ و مقدار جذب ۱g
۴۹ شکل ۳-۹ منحنی t/q بر حسب زمان برای غلظت ۱۰۰ ppm از یون کروم در pH=۲ و مقدار جذب ۱g
۵۱ شکل ۳-۱۰ اثر pH بر روی درصد حذف یون کروم (VI) به وسیله ۱g جذب در غلظت اولیه ۱۰ ppm و زمان تماس ۲ ساعت
۵۳ شکل ۳-۱۱ بررسی تغییرات غلظت اولیه کروم بر روی میزان جذب با جذب (pH=۲، مقدار جذب ۱g و زمان تماس ۲ ساعت)
۵۴ شکل ۳-۱۲ اثر مقدار جذب بر میزان جذب کروم (VI) (pH=۲، غلظت اولیه ۱۰۰ ppm، زمان ۲ ساعت)

- شکل ۳-۱۳ اثر زمان تماس بر میزان جذب یون کروم (VI) ($pH=2$)، غلظت اولیه ۱۰۰ ppm، مقدار جاذب ۱ گرم) ۵۵
- شکل ۳-۱۴ ایزوترم خطی لانگمویر برای پوسته برنج اصلاح شده با اسید (غلظت ۱۰-۱۰۰ ppm، $pH=2$ ، یک گرم جاذب، زمان تماس ۲ ساعت) ۵۶
- شکل ۳-۱۵ ایزوترم خطی فروندلیچ برای پوسته برنج اصلاح شده با اسید (غلظت ۱۰-۱۰۰ ppm، $pH=2$ ، یک گرم جاذب، زمان تماس ۲ ساعت) ۵۶
- شکل ۳-۱۶ بررسی اثر pH بر روی میزان جذب کروم (VI) با RHCTAB در غلظت اولیه ۱۰ ppm، مقدار جاذب یک گرم و زمان تماس ۳۰ دقیقه ۵۸
- شکل ۳-۱۷ بررسی تغییرات غلظت اولیه کروم (VI) بر روی میزان جذب با جاذب RHCTAB در $pH=2$ ، میزان جاذب یک گرم و زمان تماس ۳۰ دقیقه ۵۹
- شکل ۳-۱۸ اثر مقدار RHCTAB بر میزان جذب کروم (VI) در $pH=2$ ، غلظت اولیه ۱۰۰ ppm و زمان تماس ۳۰ دقیقه ۶۰
- شکل ۳-۱۹ بررسی اثر زمان تماس بر میزان جذب یون کروم (VI) توسط RHCTAB در غلظت اولیه ۱۰۰ ppm، میزان جاذب یک گرم و $pH=2$ ۶۲
- شکل ۳-۲۰ ایزوترم خطی لانگمویر برای جاذب RHCTAB (غلظت یون کروم (VI) از ۱۰-۱۰۰ ppm، $pH=2$ ، میزان جاذب یک گرم و زمان تماس ۳۰ دقیقه) ۶۳
- شکل ۳-۲۱ ایزوترم خطی فروندلیچ برای جاذب RHCTAB (غلظت یون کروم (VI) از ۱۰-۱۰۰ ppm، $pH=2$ ، میزان جاذب یک گرم و زمان تماس ۳۰ دقیقه) ۶۳
- شکل ۳-۲۲ بررسی سینتیک فرآیند جذب توسط RHCTAB (غلظت اولیه ۱۰۰ ppm، یک گرم جاذب، $pH=2$ ، در گستره زمانی ۱۰-۳۰ دقیقه) با استفاده از معادله سینتیک درجه یک ۶۵
- شکل ۳-۲۳ بررسی سینتیک فرآیند جذب توسط RHCTAB (غلظت اولیه ۱۰۰ ppm، یک گرم جاذب، $pH=2$ ، در گستره زمانی ۱۰-۳۰ دقیقه) با استفاده از معادله سینتیک درجه دو ۶۵
- شکل ۳-۲۴ پلاروگرام بدست آمده از محلول ۱۰۰ ppm تماس داده شده با جاذب RHCTAB ۶۷
- شکل ۳-۲۵ مکانیزم های محتمل در توجیه حذف کروم (VI) به کمک پوسته برنج (e^- نشان دهنده گروه های الکترون دهنده و + نمایانگر گروه های مثبت در سطح جاذب است) ۶۸

چکیده:

عنوان: استفاده از ضایعات برنج برای حذف کروم (VI) از محلول های آبی
نگارنده: سیده محدثه میر عبدالعظیمی

در این تحقیق امکان استفاده از پوسته برنج و پوسته برنج اصلاح شده برای حذف کروم (VI) از محلولهای آبی در شرایط مختلف، میسر شد. اصلاح پوسته برنج، ظرفیت های جذبی جاذب را افزایش و اصلاح با ستیل تری متیل آمونیوم برومید (CTAB) بیشترین میزان حذف کروم (VI) را نشان داد. اثر پارامترهای مختلف شامل pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه کروم (VI) و زمان تماس در سیستم دفعه ای مطالعه و غلظت یون کروم (VI) به وسیله طیف نور سنجی، با استفاده از دی فنیل کاربازید و در طول موج ۵۴۰ نانومتر تعیین گردید. بیشترین میزان حذف در pH برابر با ۲ صورت گرفت و کاهش کروم (VI) به کروم (III) نیز در طول فرآیند حذف روی داد. برای ارزیابی داده های به دست آمده از مدل های ایزوترم جذبی لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. با مطالعات سینتیکی انجام گرفته معادلات سرعت شبه درجه یک و شبه درجه دو مورد بررسی قرار گرفت. همچنین واجذب کروم (VI) به منظور استفاده مجدد از جاذب مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاکی از آن بود که جذب کروم (VI) روی پوسته برنج می تواند روشی اقتصادی برای حذف کروم (VI) از سیستم های آبی باشد.

کلمات کلیدی: پوسته برنج، کروم (VI)، طیف نور سنجی، حذف کروم (VI)، دی فنیل کاربازید

Abstract:

Title : Using of rice wastes for removal of chromium (VI) from aqueous solutions

By : Seyedeh Mohadeseh Mirabdolazimi

This research reports the feasibility of using rice husk and modified rice husk to remove Cr(VI) from aqueous solutions under different experimental conditions. Modification of rice husk improved the adsorption capacity of rice husk adsorbent and cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) modification exhibited maximum chromium(VI) removal. Effect of various process parameters namely, pH, adsorbent dose, initial chromium(VI) concentration and contact time has been studied in batch systems. The Cr(VI) ion concentration was determined spectrophotometrically at 540 nm using diphenylcarbazide method. Maximum metal removal was observed at pH 2.0 and reduction of Cr(VI) to Cr(III) occurred during the removal. The experimental data were analyzed using freundlich and langmuir sorption isotherm models. The kinetic studies have been carried out and data were analyzed using a pseudo-first order and pseudo-second order reaction rate equations. Also desorption of the chromium was studied in this research in order to find out the possibility of the introduced systems for frequent usage. The results revealed that the hexavalent chromium is considerably adsorbed on rice husk and it could be an economical method for the removal of hexavalent chromium from aqueous system.

Keywords: Rice husk, Cr(VI), Spectrophotometry, Removal of Cr(VI), diphenylcarbazide



فصل اول

مقدمه و تئوری

مقدمه

آلودگی محیط زیست و دگرگونی های مختلف ناشی از آن، سبب افزایش آگاهی جوامع بشری پیشرفته در زمینه محیط زیست منطقه ای و جهانی شده است. اگرچه مسائلی همچون ویرانی محیط های با ارزش، فرسایش خاک و پایان یافتن منابع انرژی در آینده ی بشر مهم می باشد، ولی با این وجود آلودگی ها بیشترین توجه را به خود معطوف ساخته است. این امر به دلیل اثرات مستقیمی است که آلاینده ها در سلامت موجودات زنده، تولید غذا و اثرات ملموس در رودخانه ها، سواحل و اکوسیستم دارند. اثر آلاینده ها در از بین بردن منابع و عدم تجدید آن، توجه دولتمردان و سیاستمداران جهان به ویژه در کشورهای توسعه یافته را به خود معطوف کرده است.

آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا^۱ (USEPA) در سال ۱۹۷۱ در ایالات متحده تشکیل شد و پس از آن کشورهای دیگر نیز مبادرت به تشکیل کمیته هایی در این امر نمودند. شناخت آلاینده ها و اثرات مضر آنها و مشخص نمودن مکان های آلوده و منابع آلودگی از جمله وظایف این آژانس هاست [۱ و ۲].

فلزات سنگین از جمله آلاینده هایی محسوب می شوند که سلامتی بشر را تهدید می کنند. فاضلابی که از صنایع مختلف وارد محیط زیست می شود این خطر را به همراه دارد که آب های زیرزمینی و سطحی را در معرض آلودگی قرار دهد. از آن جا که این فلزات تجزیه پذیر نیستند و تمایل به تجمع در بافت های زنده را دارند، بی نظمی ها و بیماری های گوناگونی را ایجاد می کنند. کروم از جمله این فلزات است که به صورت وسیعی در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می گیرد. آژانس بین المللی تحقیقات سرطان^۲ (IARC)، کروم (VI) را برای انسان و حیوان سرطان زا تشخیص داده است. این امر سبب نگرانی های عمده از بابت اثرات زیست محیطی کروم، بر آب های سطحی و زیرزمینی شده است [۳ و ۴].

^۱ The United State Environmental Protection Agency

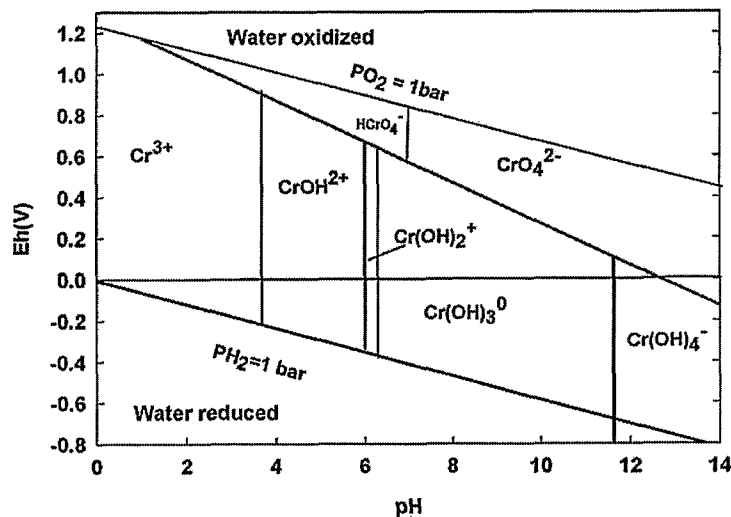
^۲ International Agency for Research on Cancer

۱-۱ شیمی کروم

کروم با عدد اتمی ۲۴ و وزن اتمی ۵۱/۹۹۶ به گروه شش جدول تناوبی تعلق دارد. این فلز در محدوده دمایی $20-25^{\circ}\text{C}$ رنگی براق و صیقلی داشته و سخت و شکننده است. کروم نقطه ذوب بالا (1907°C) و نقطه جوش 2671°C دارد [۵ و ۶]. حالات اکسایش کروم از محدوده ی ۲- تا ۶+ و اعداد اکسایش مهم آن ۰، +۲، +۳ و ۶+ هستند. کروم به شکل عنصری با عدد اکسایش صفر به طور طبیعی در زمین وجود ندارد. قسمت اعظم ترکیبات کروم به صورت هالیدها، اکسیدها و یا سولفیدها موجودند. دو حالت اکسایش کروم که در محیط زیست طبیعی پایدارترند، کروم (III) و کروم (VI) هستند [۶].

کروم (III) حالت اکسایش پایداری است که به آرامی واکنش می کند، در مقابل کروم (VI) به اندازه کروم (III) پایدار نبوده و یک عامل اکسید کننده قوی است که به سرعت واکنش و تشکیل ترکیب می دهد. بنابراین برای سیستم های بیولوژیکی مضر است و با پایین آمدن pH، توانایی اکسندگی بیشتری می یابد [۵ و ۶].

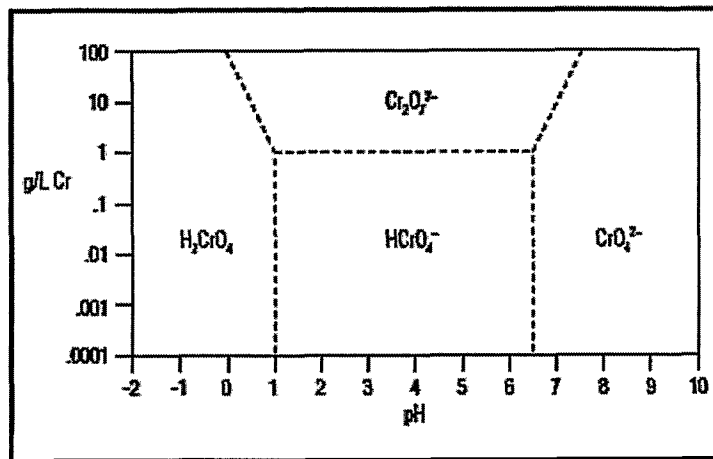
عدد اکسایش کروم در آب های زیرزمینی تابعی از pH و پتانسیل کاهش (Eh) است [۵ و ۶]. کروم (VI) تحت شرایط اکسایشی (پتانسیل کاهش بالا) و محیط قلیایی ($\text{pH} > 6$) غالب است و در عوض کروم (III) تحت شرایط بیشتر کاهش (پتانسیل کاهش پایین) و محیط اسیدی یون عمده می باشد [۶]. حالات اکسایش و فرم های شیمیایی متفاوت کروم در گستره های مختلفی از پتانسیل کاهش و pH در شکل ۱-۱ نشان داده شده است [۵].



شکل ۱-۱ دیاگرام Eh-pH کروم [۵]

کروم (III) به شکل های Cr_2O_3 و $\text{Cr}(\text{OH})_3$ نامحلول، در pH حدود ۸ و به شکل کاتیون های هیدروکسیدی محلول کروم (VI) بیشتر از pH ۴ تا حدود ۷/۵ ظاهر می شود. کروم (VI) بیشتر به صورت اکسی آنیون های محلول چون HCrO_4^- ، $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ و CrO_4^{2-} وجود دارد [۵].

درون محلول، در pH کمتر از یک گونه H_2CrO_4 ، در pH بین ۱ و ۶ یون HCrO_4^- و در pH بالاتر از ۶ یون CrO_4^{2-} گونه های غالب هستند (شکل ۱-۲) [۷].



شکل ۱-۲ توزیع گونه های کروم (VI) در pHها و غلظت های متفاوت [۷]

یون دی کرومات، دیمری از HCrO_4^- است که یک مولکول آب از دست داده و هنگامی تشکیل می شود که غلظت کروم

بیشتر از حدود یک گرم بر لیتر باشد [۷].



سهولت حرکت کروم در آب های زیرزمینی به حلالیت و تمایل آن برای جذب به وسیله خاک بستگی دارد [۶]. کروم (III)

تنها درصد کمی از کل کروم موجود در طبیعت یا آب های زیرزمینی آلوده را تشکیل می دهد که این نتیجه حلالیت کم

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ و Cr_2O_3 است و بدین دلیل به وسیله آب های زیرزمینی در مسافت های طولانی حمل نمی شود. کروم (VI)

به وسیله آب های زیرزمینی منتقل می شود و اگر این آب ها وارد منطقه ای با پتانسیل کاهش پایین شود این امکان وجود دارد

که کروم (VI) تغییر شکل داده و به صورت کروم (III) ته نشین شود. همچنین کروم (VI) می تواند در حضور مواد آلی، Fe(II) و Mn(II) به کروم (III) کاهش یابد [۵].

۱-۲ فراوانی کروم در طبیعت

کروم یک عنصر به نسبت فراوان در پوسته زمین است. از میان ۲۹ عنصر با اهمیت زیستی، رتبه چهارم و در بین کل عناصر غیر گازی رتبه هفدهم را داراست. کروم بیشتر از کبالت، مس، روی، مولیبدن، سرب، نیکل و کادمیم در طبیعت وجود دارد. در آب دریا، کروم با غلظت های پایین وجود دارد و از نظر فراوانی در میان عناصر موجود در دریا رتبه بیست و هفتم یا پایین تر را به خود اختصاص داده است [۶].

مهمترین سنگ معدن کروم، کرومیت است که کانی با فرمول $(Fe, Mg)O(Cr, Al, Fe)_2O_3$ می باشد و محتوای اکسید کروم آن از حدود ۱۵٪ تا ۶۵٪ تغییر می کند که این موضوع بستگی به این دارد که کروم تا چه میزان به وسیله آلومینیوم یا آهن جایگزین شده باشد. متوسط غلظت کروم در کرومیت ۴۶/۴۶٪ است [۵]. قسمت اعظم کرومیت جهان در آفریقای جنوبی، فیلیپین، ترکیه و قزاقستان یافت شده است. ذخایر کرومیت در بسیاری از کشورهای دیگر از جمله آمریکا، آلبانی، کوبا، برزیل، هند، پاکستان و ایران نیز موجود می باشد [۵].

۱-۲-۱ منابع طبیعی

منابع طبیعی کروم از تغییر در ترکیب سنگ، باران، ذرات موجود در اتمسفر و گذر از سیستم های خاکی سرچشمه می گیرد. آب دریا حدود 0.0006 mg/L کروم، آب رودخانه 0.001 mg/L و موجودات زنده 0.03 mg/L کروم دارند [۵]. غلظت کروم در آب آشامیدنی (عمده به شکل کروم (III)) معمولاً "خیلی کم (کمتر از 0.002 mg/L) است. کروم (III) به طور طبیعی در بسیاری از سبزیجات تازه، میوه ها، گوشت و دانه ها موجود است [۸]. رها شدن طبیعی کروم به داخل اتمسفر ناشی از فعالیت آتشفشانی، آتش گرفتن جنگل ها، پخش نمک دریا و حرکت ذرات ریز شن به وسیله باد است که از این میان فعالیت آتشفشانی و جابجایی تحت تاثیر نیروی باد از بقیه مهم تر است [۵].

۱-۲-۲ منابع صنعتی

حضور و غلظت اشکال مختلف کروم که از صنایع در آبهای جاری رها می شود بیشتر به نوع ترکیبات کروم مورد استفاده در فرآیندهای صنعتی، pH و پس ماندهای آلی یا معدنی رها شده از واحدهای صنعتی وابسته است [۵]. مهمترین موارد استفاده از ترکیبات کروم در صنایع شیمیایی، متالوژی و ذوب فلزات است. کروم (VI) ای که به طور معمول در فاضلاب یافت می شود از صنایع متالوژی، ذوب، آبکاری فلزات و تولید رنگ حاصل می شود. کروم (III) بیشتر از صنایع دباغی^۱، نساجی و آبکاری تزئینی^۲ وارد فاضلاب می گردد. کروم همچنین به عنوان محافظ چوب، عامل سفید کننده، قارچ کش، حشره کش و کاتالیزور برای بسیاری از واکنش های شیمیایی مورد استفاده قرار می گیرد [۶]. جدول ۱-۱ انواع مصارف کروم را در صنایع نشان می دهد.

جدول ۱-۱ موارد استفاده از کروم در صنایع [۵]

Chromium Use	
Antifouling pigments	High-temperature batteries
Antiknock compounds	Human joint replacement parts (hip)
Alloy manufacturing	Magnetic tape
Catalysts	Metal finishing
Ceramics	Metal primers
Corrosion inhibitors	Mordants
Dental constructions	Phosphate coatings
Drilling muds	Photosensitization
Electroplating (decorative finishes, hard-wearing surfaces)	Pyrotechnics
Electronics	Refractories
Emulsion hardeners	Tanning
Flexible printing	Textile preservatives
Fungicides	Textile printing and dyeing
Gas absorbers	Wash primers
Harden steel (armor plating, armor piercing projectiles)	Wood preservatives

¹ Finishing industry

² Decorative plating

همچنین فعالیت های صنعتی، کروم را از راه هوا به محیط زیست انتقال می دهد. سوزاندن سوخت ها، نشر مواد دیرگداز^۱، صنایع شیمیایی، متالوژی و تولید سیمان عمده ترین منابع ورود کروم به داخل هوا هستند [۵ و ۶].

۳-۱ خطر کروم

کروم از راه تنفس، بلع و تماس با پوست وارد بدن می شود. در کل کروم (VI) در مقایسه با کروم (III) آسانتر جذب بدن می شود. اما به محض ورود به بدن، کروم (VI) در نتیجه واکنش با شیریه های بزاقی معده به کروم (III) کاهش می یابد [۸]. ذرات کروم از طریق تنفس کروم موجود در هوا، داخل شش ها ته نشین می گردند. ذراتی که در قسمت بالایی شش ها ته نشین شده اند، می تواند با سرفه و بلع به بیرون فرستاده می شوند اما ذراتی که در قسمت های عمیق تر شش ها ته نشین شده اند، به احتمال زیاد تا سال ها در همان جا باقی می مانند. کروم جذب شده از میان پوشش داخل شش عبور کرده و وارد جریان خون می شود. سپس کروم از میان کلیه ها نیز گذشته و بدن را ترک خواهد کرد. به طور مثال دفع کروم به صورت پتاسیم کرومات حدود ۳۵ تا ۴۰ ساعت در موجودات زنده طول می کشد [۸]. بلع تصادفی مقادیر زیادی از کروم (VI)، اثرات مضر بر سلامتی بشر دارد [۵ و ۸]. تماس های پوستی که از طریق استحمام و یا شستشو با آب آلوده به کروم (VI) حاصل می شود نیز راه پرخطر دیگری برای آلوده شدن محسوب می شود [۸].

۴-۱ اثر کروم بر سلامتی

کروم (III) ماده ای است اساسی که بدن را در استفاده از قندها، پروتئین و چربی یاری می دهد. در آمریکا مقدار مصرف روزانه کروم از طریق غذا برای افراد بالغ به طور متوسط $0.06-0.08 \text{ mg}$ برآورد شده است [۸]. هر چند مقدار کروم در غذایی که با ظروف زنگ نزن استیل آشپزخانه پخته می شود ممکن است بیشتر باشد [۹]. شورای تحقیقات ملی^۲ (NRC)، میزان جذب روزانه ی $0.05-0.02 \text{ mg}$ را توصیه می کند [۱۰].

بدون کروم (III) در رژیم غذایی، بدن توانایی خویش را در مصرف صحیح قند، پروتئین و چربی از دست می دهد که این منجر به از دست دادن وزن، کاهش میزان رشد، عملکرد نامناسب سیستم عصبی و نارسایی همچون دیابت می شود. بنابراین ترکیبات کروم (III) باید به عنوان مکمل غذایی مصرف شوند. کروم (VI) نسبت به کروم (III) بسیار سمی تر است. اشتقاق میزان بالایی (بیشتر از 0.002 mg/m^3) از کروم (VI) می تواند باعث سوزش بینی، عطسه، خارش، خونریزی بینی و یا زخم

¹ Refractory material

² The National Research Council

شود. این نتایج برای کارگران کارخانه هایی که در صنایع با ترکیبات کروم همچون تولید کرومات و دی کرومات، جوشکاری فولاد ضد زنگ، تولید FeCr و معادن کرومیت سرو کار دارند اتفاق می افتد. قرار گرفتن طولانی مدت در معرض غلظت هایی از کروم موجود در هوا که میزان آن ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ برابر بیشتر از مقداری است که در محیط زیست طبیعی یافت می شود می تواند منجر به سرطان ریه گردد. در افرادی که به کروم حساسیت دارند اغلب دردهای ناگهانی قفسه سینه گزارش شده است [۸].

میزان مصرف خوراکی ۱۰ mg/Kg وزن بدن از کروم (VI) منجر به نکروز^۱ کبد، نفریت^۲، آشفستگی و زخم معده و عاقبت مرگ و میزان مصرف کمتر باعث سوزش و فساد تدریجی مخاط قسمت هایی از معده و گاهی آنسفالیت^۳ و بزرگ شدن کبد شده است [۸ و ۹]. زخم های پوستی، قرمزی شدید و تورم پوست بخشی از واکنش های حساسیتی هستند که در افرادی که با جامدات یا مایعات حاوی کروم (VI) در تماس بوده اند دیده شده است [۸].

بسیاری از ترکیبات کروم با سرطان ریه در کارگران مرتبط است و همچنین باعث سرطان در حیوانات شده است. بخش سلامت و خدمات انسانی ایالات متحده آمریکا ترکیبات مشخص کروم (VI)، شامل کلسیم کرومات، کروم تری اکسید، سرب کرومات (II)، استرانسیم کرومات و روی کرومات را سرطان زا تشخیص داده است. آژانس بین المللی تحقیقات سرطان (IARC) کروم (VI) را برای بشر سرطان زا دانسته و آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا (USEPA) نیز کروم (VI) موجود در هوا را سرطان زا تشخیص داده است [۱۱ و ۱۲].

۱-۵ حد مجاز کروم

کروم در فهرست آلوده کننده های محیط زیست قرار دارد و بدین دلیل قوانینی در رابطه با میزان مجاز آن در آب و حتی هوا وضع شده است. در سال ۱۹۵۸، سازمان بهداشت جهانی^۴ (WHO) حداکثر میزان مجاز کروم (VI) را ۰/۰۵ میلی گرم در هر لیتر آب آشامیدنی پیشنهاد کرد که تا سال ۲۰۰۹ مقدار اعلام شده تغییری نکرده است [۱۳]. آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا بدلیل آنکه کروم (III) و کروم (VI) در آب های طبیعی قابل تبدیل به یکدیگرند و بالطبع تعیین مقدار مجاز کروم (VI) به تنهایی کم برآورد کردن میزان واقعی خطرات آن بر روی سلامتی محسوب می شود، صلاح دانست تا بیشتر قوانینی برای کل کروم وضع کند [۵].

خلاصه قوانین مربوط به کیفیت آب آشامیدنی و آب محیطی در جدول ۱-۲ نشان داده شده است.

¹ Necrosis

² Nephritis

³ Encephalitis

⁴ World Health Organization