بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده کشاورزی

حذف سرب از محلول‌های آبی توسط جاذب‌های هیبرید پلی‌اکریلیک اسید-بنتونیت و آلژینات- بنتونیت در شرایط بسته و ستون با بستر ثابت

پایان نامه کارشناسی ارشد خاک‌شناسی

معصومه خمسه مهابادی

استاد راهنما
دکتر مهران شیروانی

۱۳۹۳

دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده کشاورزی

پایان نامه کارشناسی ارشد خاک‌شناسی خانم معصومه خمسه مهابادی

تحت عنوان

حذف سرب از محلول‌های آبی توسط جاذب‌های هیبرید پلی‌اکریلیک اسید- بنتونیت و آلژینات- بنتونیت در شرایط بسته و ستون با بستر ثابت

در تاریخ ۱۳۹۳/۶/۱۵ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

۱- استاد راهنمای پایان نامه	دکتر مهران شیروانی
۲- استاد مشاور پایان نامه	دکتر محمد رضا مصدقی
۳- استاد داور	دکتر حسین شریعتمداری
۴- استاد داور	دکتر سعید اسلامیان
۵- سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده	دکتر محمد مهدی مجیدی

سپاس خدای را که سخنوران، در ستودن او بمانند و شمارندگان، شمردن نعمت های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند. و سلام و درود بر محمّد و خاندان پاک او، طاهران معصوم، هم آنان که وجودمان ولدار وجودشان است؛ و نفرین پیوسته بر دشمنان ایشان تا روز رستاخیز...

بدون شک جایگاه و منزلت معلم، اجلّ از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بی شائبه ی او، با زبان قاصر و دست ناتوان، چیزی بنگاریم. اما از آنجایی که تجلیل از معلم، سپاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تامین می کند و سلامت امانت هایی را که به دستش سپرده اند، تضمین؛ بر حسب وظیفه و ازباب "من لم یشکر المنعم من المخلوقین لم یشکر الله عزّوجلّ":

از پدر و مادر عزیزم این دو معلم بزرگوارم که همواره بر کوتاهی و درشتی من، قلم عفو کشیده و کریمانه از کنار غفلت هایم گذشته اند و در تمام عرصه های زندگی یار و یاوری بی چشم داشت برای من بوده اند؛ خاضعانه سپاسگزاری می نمایم.

صمیمانه ترین سپاسم را تقدیم به خواهر عزیزم می کنم که در لحظه لحظه های زندگی ام یار و یاورم نمود، آرزومند زیباترین آرزوهایش هستم.

از استاد با کمالات و شایسته؛ جناب آقای دکتر مهران شیروانی که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهنمایی این پایان نامه را بر عهده گرفتند و سعادت شاگردیشان از بزرگترین افتخارات زندگی ام است کمال تشکر و قدردانی را دارم؛

از استاد صبور و فرزانه، جناب آقای دکتر محمدرضا مصدقی، که زحمت مشاوره این پایان نامه را متقبل شدند که بدون ساعدت ایشان، این پروژه به نتیجه مطلوب نمی رسید، تشکر و قدردانی می کنم؛

و از اساتید فرزانه و دلسوز؛ جناب آقایان دکتر شیر بعتداری و دکتر اسلامیان که زحمت داوری این پایان نامه را متقبل شدند؛ تشکر و قدردانی می کنم.

از اساتید بزرگوار گروه علوم خاک که افتخار شاگردیشان را داشتم کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از کلیه کارشناسان و کارکنان آزمایشگاه های علوم خاک تشکر می نمایم.

از سرکار خانم ها مهندس یاحقی و مهندس رحمت پور و آقای مهندس رفیعی کمال تشکر را دارم.

از کلیه دوستان و همکلاسی های عزیزم به خصوص خانم ها مهندس بهرامیان و کیانی و حکمت پور که همواره یار یکدم بودند متشکرم.

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

معصومه خمسه مهابادی

شهریور ماه ۹۳

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقدیم به پدرم

کوهی استوار و حامی من در تمام زندگی

تقدیم به مادرم

سنگ صبوری که الفبای زندگی به من آموخت

تقدیم به خواهرم

که در سایه همدلی و مهربانی او به این منظور نائل شدم

تقدیم به او که آموخت مرا تا بیاموزم

استاد گرامی جناب آقای دکتر مهران شیروانی

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فهرست مطالب ..... هشت

فهرست جدول‌ها ..... یازده

فهرست شکل‌ها .....دوازده

چکیده ۱

فصل اول: مقدمه و بررسی منابع

۱-۱- مقدمه ۲

۱-۲- فلزات سنگین ۴

۱-۲-۱- سرب ۴
۱-۲-۲- روش‌های حذف سرب از محلول‌های آبی ۶
۱-۳- کامپوزیت‌های زمینه پلیمری ۷
۱-۳-۱- تعاریف و مفاهیم ۷
۱-۳-۲- ویژگی‌ها و کاربرد کامپوزیت‌های زمینه پلیمری ۸
۱-۳-۳- انواع کامپوزیت‌های زمینه پلیمری ۸
۱-۳-۴- ساختار و خواص سیلیکات لایه‌ای ۱۰
۱-۳-۵- ساختار و ویژگی‌های سیلیکات‌های لایه‌ای اصلاح شده با کاتیون‌های آلی ۱۱
۱-۴- آلژینات و ساختار آن ۱۲
۱-۴-۱-ویژگی‌هاو کاربردهای آلژینات ۱۳
۱-۵- مکانیسم‌های جذب فلزات سنگین ۱۴
۱-۵-۱- نظریه برون جذب ۱۴
۱-۵-۲- انواع برون جذب ۱۴
۱-۵-۳- رسوب سطحی ۱۶
۱-۵-۴- درون جذب ۱۷
۱-۶- مکانیسم‌های جذب سرب ۱۷
۱-۷- جاذب ۱۸
۱-۸- هم‌دماهای جذب سرب ۱۹
۱-۸-۱- معادله لانگمویر ۲۰
۱-۸-۲- معادله فروندلیچ ۲۱
هشت
۱-۹- مروری بر پژوهش‌های انجام شده در مورد جذب فلزات سنگین توسط کامپوزیت‌های پلیمر-رس ۲۲
۱-۱۰- پژوهش‌های جذب ستونی ۲۴
۱-۱۱- ضرورت انجام پژوهش ۲۶
۱-۱۲- اهداف پژوهش ۲۶

فصل دوم: مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد مورد استفاده ۲۸
۲-۲- آماده سازی کامپوزیت پلی‌اکریلیک اسید- بنتونیت ۲۸
۲-۳- آماده سازی کامپوزیت‌های آلژینات: بنتونیت ۲۹

۲-۳-۱- آماده سازی سوسپانسیون ۳ درصد وزنی ۲۹
۲-۳-۲-تهیه محلول سدیم آلژینات ۳ درصد وزنی..... ۲۹
۳-۳-۳-آماده‌سازی دانه‌های سدیم آلژینات حاوی بنتونیت..... ۲۹
۲-۴- آزمایش‌های جذب بسته (ناپیوسته) ۲۹
۲-۴-۱- هم‌دماهای جذب سرب در سیستم بسته ۲۹
۲-۵- آزمایش‌های جذب سرب در سیستم ستون با بستر ثابت ۳۱
۲-۵-۱- اثر pH محلول بر جذب سرب ۳۲
۲-۵-۲- اثر شدت جریان بر جذب سرب..... ۳۲
۲-۵-۳-اثر غلظت اولیه سرب بر جذب ۳۲
۲-۶- محاسبه شاخص‌های مختلف پالایش و جذب سرب در آزمایش‌های ستونی ۳۳

فصل سوم: نتایج و بحث

۳-۱- جذب سرب در سیستم بسته (جذب ناپیوسته) ۳۶
۳-۲- جذب سرب در سیستم ستون (جذب پیوسته) ۴۸
۳-۲-۱- مقایسه کارائی جاذب‌ها در حذف سرب در pH مشخص ۴۹
۳-۲-۲- مقایسه کارائی جاذب‌ها در حذف سرب در غلظت اولیه مشخص ۵۲
۳-۲-۳- مقایسه کارائی جاذب‌ها در حذف سرب در سه شدت جریان مختلف ۵۵
۳-۲-۴- اثر pH محلول بر جذب سرب ۵۹
۳-۲-۵- اثر غلظت اولیه بر جذب سرب ۶۴
۳-۲-۶- اثر شدت جریان بر جذب سرب .....

فصل چهارم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۴-۱- نتیجه‌گیری..... ۷۴
۴-۲- پیشنهادها ۷۶
فهرست منابع ۷۸

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول ۳-۱- ثابت‌ها و ضرایب تبیین حاصل از برازش مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ بر داده‌های جذب سرب توسط جاذب‌ها در pH=۴ ..... ۴۴

جدول ۳-۲- ثابت‌ها و ضرایب تبیین حاصل از برازش مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ بر داده‌های جذب سرب توسط جاذب‌ها در pH=۶ ..... ۴۵

جدول ۳-۳- مقادیر ضرایب و شاخص‌های جذب و پالایش سرب $C_{e\text{-}rel}\,(av)$ ، S_R، T_R و λ_F برای ستون‌های حاوی جاذب‌های مختلف در pH ۴ و ۶ (شدت جریان ۵/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه و غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) ۵۰

جدول ۳-۴- مقادیر ضرایب و شاخص‌های جذب و پالایش سرب $(C_{e\text{-}rel}(av)$، S_R، T_R و λ_F برای ستون‌های حاوی جاذب‌های مختلف در دو غلظت ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (شدت جریان ۵/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه.....۵۳

جدول ۳-۵- مقادیر ضرایب و شاخص‌های جذب و پالایش سرب $(C_{e\text{-}rel}(av)$ ، S_R، T_R و λ_F برای ستون‌های حاوی جاذب‌های مختلف با سه شدت جریان ۱، ۵/۵ و ۱۰/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه (غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیترسرب،)).....۵۷

جدول ۳-۶- مقادیر C/C0 سرب در تعداد حجم آب منفذی (PV) برابر ۴۰،۸۰ و ۱۲۰ برای ستون‌های حاوی جاذب-های مختلف در دو pH ۴ و ۶ (شدت جریان ۵/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه و غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر).....۶۲

جدول ۳-۷- مقادیر C/C0 سرب در تعداد حجم آب منفذی (PV) برابر ۴۰، ۸۰ و ۱۲۰ برای ستون‌های حاوی جاذب-های مختلف در دو غلظت ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (شدت جریان ۵/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه وpH=۶).....۶۶

جدول ۳-۸- مقادیر C/C0 سرب در تعداد حجم آب منفذی (PV) برابر ۴۰، ۸۰ و ۱۲۰ برای ستون‌های حاوی جاذب-های مختلف در سه شدت جریان ۱، ۵/۵ و ۱۰/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه (غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر وpH=۶) ۷۱

فهرست شکل‌ها

عنوان یازده **صفحه**

شکل ۱-۱- سه ساختار محتمل کامپوزیت‌های پلیمر- رس.....

شکل ۱-۲- ساختار آلژینات و اجزای تشکیل دهنده آن ۱۳

شکل ۲-۱- ساختار ستون و اجزای تشکیل‌دهنده آن ۳۱

شکل ۳-۱- هم‌دماهای جذب سرب به وسیله بنتونیت طبیعی به همراه مدل لانگمویر برازش یافته بر آنها در pH=۴ و pH=۶ .....۳۷

شکل ۳-۲- هم‌دماهای جذب سرب به وسیله بنتونیت طبیعی به همراه مدلفروندلیچ برازش یافته بر آنها در pH=۴ و pH=۶ ..... ۳۷

شکل ۳-۳- هم‌دماهای جذب سرب به وسیله جاذب هیبرید آلژینات:بنتونیت (۲:۱) به همراه مدل لانگمویر برازش یافته بر آنها در pH=۴ و pH=۶ ..... ۳۸

شکل ۳-۴- هم‌دماهای جذب سرب به وسیله جاذب هیبرید آلژینات:بنتونیت (۲:۱) به همراه مدل فروندلیچ برازش یافته بر آنها در pH=۴ و pH=۶ ..... ۳۸

شکل ۳-۵- هم‌دماهای جذب سرب به وسیله جاذب هیبرید آلژینات:بنتونیت (۴:۱) به همراه مدل لانگمویر برازش یافته بر آنها در pH=۴ و pH=۶ ..... ۳۹

شکل ۳-۶- هم‌دماهای جذب سرب به وسیله جاذب هیبرید آلژینات:بنتونیت (۴:۱) به همراه مدل فروندلیچ برازش یافته بر آنها در pH=۴ و pH=۶ ..... ۳۹

شکل ۳-۷- هم‌دماهای جذب سرب به وسیله جاذب هیبرید آلژینات:بنتونیت (۸:۱) به همراه مدل لانگمویر برازش یافته بر آنها در pH=۴ و pH=۶ ..... ۴۰

شکل ۳-۸- هم‌دماهای جذب سرب به وسیله بنتونیت طبیعی به همراه مدل فروندلیچ برازش یافته بر آنها در pH=۴ و pH=۶ ..... ۴۰

شکل ۳-۹- هم‌دماهای جذب سرب به وسیله آلژینات خالص به همراه مدل لانگمویر برازش یافته بر آنها در pH=۴ و pH=۶ ..... ۴۱

شکل ۳-۱۰- هم‌دماهای جذب سرب به وسیله آلژینات خالص به همراه مدل فروندلیچ برازش یافته بر آنها در pH=۴ و pH=۶ ..... ۴۱

شکل ۳-۱۱- هم‌دماهای جذب سرب به وسیله جاذب پلی‌اکریلیک اسید- بنتونیت به همراه مدل لانگمویر برازش یافته بر آنها در pH=۴ و pH=۶ ..... ۴۲

شکل ۳-۱۲- هم‌دماهای جذب سرب به وسیله جاذب پلی‌اکریلیک اسید- بنتونیت به همراه مدلفروندلیچ برازش یافته بر آنها در pH=۴ و pH=۶ ..... ۴۲

شکل ۳-۱۳- منحنی‌های رخنه سرب (C/C0 در برابر PV) برای ستون‌های حاوی جاذب‌های مختلف در pH=۴ .....۵۱

شکل ۳-۱۴- منحنی‌های رخنه سرب (C/C0 در برابر PV) برای ستون‌های حاوی جاذب‌های مختلف در pH=۶ .....۵۱

شکل ۳-۱۵- منحنی‌های رخنه سرب (C/C0 در برابر PV) برای ستون‌های حاوی جاذب‌های مختلف با غلظت ورودی ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب ۵۴

شکل ۳-۱۶- منحنی‌های رخنه سرب (C/C0 در برابر PV) برای ستون‌های حاوی جاذب‌های مختلف با غلظت ورودی ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب ۵۴

شکل ۳-۱۷- منحنی‌های رخنه سرب (C/C0 در برابر PV) برای ستون‌های حاوی جاذب‌های مختلف با شدت جریان ۱ میلی‌لیتر بر دقیقه ۵۸

شکل ۳-۱۸- منحنی‌های رخنه سرب (C/C0 در برابر PV) برای ستون‌های حاوی جاذب‌های مختلف با شدت جریان ۵/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه ۵۸

شکل ۳-۱۹- منحنی‌های رخنه سرب (C/C0 در برابر PV) برای ستون‌های حاوی جاذب‌های مختلف با شدت جریان ۱۰/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه ۵۹

شکل ۳-۲۰- منحنی‌های رخنه سرب (C/C0 در برابر PV) برای ستون‌های حاوی جاذب آلژینات:بنتونیت (۲:۱) در pHهای ۴ و ۶ ..... ۶۲

شکل ۳-۲۱- منحنی‌های رخنه سرب (C/C0 در برابر PV) برای ستون‌های حاوی جاذب آلژینات:بنتونیت (۸:۱) در pHهای ۴ و ۶ ..... ۶۳

شکل ۳-۲۲- منحنی‌های رخنه سرب (C/C0 در برابر PV) برای ستون‌های حاوی آلژینات خالص در pHهای ۴ و ۶ ..۶۳

شکل ۳-۲۳- منحنی‌های رخنه سرب (C/C0 در برابر PV) برای ستون‌های حاوی جاذب پلی‌اکریلیک اسید- بنتونیت در pHهای ۴ و ۶ ..... ۶۴

شکل ۳-۲۴- منحنی‌های رخنه سرب (C/C0 در برابر PV) برای ستون‌های حاوی جاذب آلژینات: بنتونیت (۲:۱) در غلظت‌های ورودی ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر ۶۷

شکل ۳-۲۵- منحنی‌های رخنه سرب (C/C0 در برابر PV) برای ستون‌های حاوی جاذب آلژینات:بنتونیت (۸:۱) در غلظت‌های ورودی ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر ۶۷

شکل ۳-۲۶- منحنی‌های رخنه سرب (C/C0 در برابر PV) برای ستون‌های حاوی جاذب آلژینات خالص در غلظت‌های ورودی ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر ۶۸

شکل ۳-۲۷- منحنی‌های رخنه سرب (C/C0 در برابر PV) برای ستون‌های حاوی جاذب پلی‌اکریلیک اسید- بنتونیت در غلظت‌های ورودی ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر ۶۸

شکل ۳-۲۸- منحنی‌های رخنه سرب (C/C0 در برابر PV) برای ستون‌های حاوی جاذب هیبرید آلژینات:بنتونیت (۲:۱) در شدت جریان‌های ۱، ۵/۵ و ۱۰/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه ۷۲

شکل ۳-۲۹- منحنی‌های رخنه سرب (C/C0 در برابر PV) برای ستون‌های حاوی جاذب هیبرید آلژینات:بنتونیت (۸:۱) در شدت جریان‌های ۱، ۵/۵ و ۱۰/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه ۷۲

شکل ۳-۳۰- منحنی‌های رخنه سرب (C/C0 در برابر PV) برای ستون‌های حاوی جاذب هیبرید شدت جریان‌های ۱، ۵/۵ و ۱۰/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه .....

شکل ۳-۳۱- منحنی‌های رخنه سرب (C/C0 در برابر PV) برای ستون‌های حاوی جاذب پلی‌اکریلیک اسید- بنتونیت در شدت جریان‌های ۱، ۵/۵ و ۱۰/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه .....

چهارده

چکیده

محدودیت منابع آبی، خطر بحران آب در کشور و اهمیت بازیابی مجدد آب از یک سو و گسترش صنایع و افزایش آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی به وسیله فلزات سنگین و سایر آلاینده‌های حاصل از فاضلاب‌های شهری و صنعتی و به خطر افتادن سلامت انسان و محیط زیست از سوی دیگر، موجب نگرانی بشر برای یافتن راه حل‌هایی مناسب و قابل قبول زیست محیطی، در جهت حذف این مواد از منابع آبی را ضروری می‌سازد. روش‌های مختلف برای حذف فلزات سنگین از آب‌ها و فاضلاب‌های صنعتی توسعه یافته‌اند که در این میان فرایند جذب به عنوان یک روش کارا و اقتصادی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. امروزه سنتز جاذب‌هایی با کارایی زیاد مورد توجه قرار گرفته است. این جاذب‌ها باید علاوه بر راندمان مناسب ، در دسترس بوده و هزینه کمی داشته باشند تا امکان استفاده از آن‌ها در سطح وسیع فراهم شود. رس‌ها و پلیمرهای طبیعی به دلیل سازگاری با محیط زیست، فراوانی در طبیعت، هزینه کم و سطح ویژه زیاد در حال حاضر به طور گسترده‌ای برای جذب و حذف فلزات سنگین بکار می‌روند. در صورتیکه این جاذب‌ها به صورت هیبرید استفاده شوند برخی محدودیت‌های فیزیکی- شیمیایی این جاذب‌ها برطرف می‌گردد. در این مطالعه، مواد هیبرید آلژینات:بنتونیت و پلی‌اکریلیک اسید- بنتونیت جهت حذف سرب از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. رفتار جذبی کامپوزیت‌های آلژینات: بنتونیت در نسبت‌های مختلف ۱:۲، ۱:۴ و ۱:۸ و پلی‌اکریلیک اسید و بنتونیت طبیعی نسبت به سرب در شرایط بسته و ستون با بستر ثابت مورد آزمایش قرار گرفت. تأثیر pH در شرایط بسته و ستون و تأثیر شدت جریان و غلظت اولیه سرب در سیستم ستون با بستر ثابت مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج جذب سرب در سیستم بسته نشان داد مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ بر داده‌های تعادلی جذب سرب به خوبی برازش می‌یابند. میزان جذب سرب با افزایش pH، افزایش یافت و بیشترین ظرفیت جذب سرب در مورد سیستم آلژینات:بنتونیت با نسبت ۱:۲ در pH=۴، (۱۱۱/۹) و در pH=۶، ($mg\ g^{-1}$ ۱۵۲/۲) بدست آمد. نتایج بدست آمده و محاسبه ضرائب $C_{e\text{-}rel}$ (av)، S_R، T_R و λ_f برای تمامی جاذب‌های بکار رفته در سیستم ستون با بستر ثابت نشان داد که با کاهش شدت جریان و غلظت اولیه سرب و افزایش pH، سرب بیشتری از محلول‌ها حذف گردید. مقایسه ضرایب برای تمامی جاذب‌های بکار رفته در سیستم ستون و در شرایط مختلف آزمایشگاهی، نشان می‌دهدکه جاذب‌های هیبرید آلژینات:بنتونیت نسبت به بنتونیت طبیعی و کامپوزیت پلی‌اکریلیک اسید-بنتونیت کارایی بهتری داشته و می‌توان از آنها در جذب سرب از آبهای آلوده استفاده نمود.

کلمات کلیدی: کامپوزیت، پلی‌اکریلیک اسید، آلژینات، پلیمر- رس، سیستم ستون با بستر ثابت، جذب، فلزات سنگین

فصل اول
مقدمه و بررسی منابع

۱-۱- مقدمه

امروزه در سراسر جهان صنعت و تکنولوژی با سرعتی روز افزون در حال پیشرفت است، اما در این راستا مشکلات و مسائلی ایجاد می‌شوند که مستقیم یا غیرمستقیم، معلول این پیشرفت‌ها هستند. از جمله این مشکلات دفع مواد باقی مانده از محصولات مصرفی و مواد مضر و خطرناک خارج شده از کارخانجات و صنایع تولیدی است. این آلاینده‌ها (فلزات سنگین، سموم و آلاینده‌های آلی) برای سیستم‌های زیستی و محیط‌های آبی، بیگانه و زیان‌آور بوده و اکثراً بدون هیچ تصفیه‌ای به آب‌ها اضافه می‌شوند. از مضرترین انواع آلودگی‌های آبی، آلودگی ناشی از وجود فلزات سنگین و ترکیبات آن‌ها می‌باشد. فلزات سنگین، امروزه جزء مضرترین آلاینده‌های زیست محیطی بوده و تبدیل به یک مشکل عمده برای بهداشت و سلامت عمومی گردیده‌اند به طوری که محققان معتقدند که مجموع سمیّتی که در اثر فلزات سنگین به محیط زیست وارد می‌شود بیش از سمیت تمام زباله‌های آلی و مواد رادیواکتیو است [۹۳]. به طورکلی فلزات سنگین در نتیجه فرسایش طبیعی خاک، فوران‌های آتشفشانی، بارش‌های اتمسفری و تخلیه ضایعات و پساب حاصل از صنایع گوناگون از جمله ذوب فلزات، آبکاری فلزات، پلاستیک‌سازی، تولید و مصرف مواد حاوی فلزات، کاغذسازی، رنگرزی، فرایندهای متالوژیکی و غیره به اکوسیستم وارد می‌شوند [۳۴]. یون‌های فلزات سنگین از آلاینده‌های پایدار و ماندگار در محیط زیست و غیر قابل تجزیه می‌باشند. این عناصر تمایل به تجمع در

پیکر جانداران زنده داشته و وارد زنجیره غذایی انسان می‌شوند بطوری که جذب اندک فلزاتی مانند جیوه، سرب، کادمیوم، ارسنیک، کروم و کبالت در بدن جانداران باعث بروز بیماری‌ها و عوارض سوء بی‌شماری می‌گردد [۹۹]. با توجه به نقش آب و اهمیت آن در سلامت انسان و اینکه منابع آبی اعم از سطحی و زیرزمینی در معرض آلودگی ناشی از فلزات سنگین قرار دارند و نظر به اینکه علاوه بر کمیّت، کیفیت آب‌ها نیز روز به روز بحرانی تر می‌گردد تا آن حد که روش‌های متداول تصفیه قادر به حذف برخی از آلاینده‌ها از آب تا حد استاندارد نیستند، لزوم نگرش و حرکت به سمت روش‌های تصفیه جدید و کارآمدتر احساس می-شود.

روش‌های مختلفی برای حذف یون‌های فلزات سنگین از محلول‌های آبی مانند رسوب‌دهی شیمیایی، پالایش، تبادل یونی، تصفیه الکتروشیمیایی و استفاده از فناوری غشایی استفاده شده است، اما اکثراً این روش-ها معایبی همچون نیاز مداوم به مواد شیمیایی، هزینه زیاد، گزینش پذیری کم و حتی حذف ناقص فلزات را دارا می‌باشند. همچنین این روش‌ها بر اساس فرایندهای فیزیکی و شیمیایی بوده و مشکل ثانویه‌ای را به شکل تولید لجن سمی ایجاد می‌کنند [۴۱]. جذب، یک فرایند بسیار مؤثر و دارای کاربردهای متنوعی می‌باشد و امروزه به عنوان یک روش اقتصادی و کارا برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی محسوب می‌شود [۴۶]. انواع مختلفی از جاذب‌ها برای کاربردهای مختلف توسعه یافته‌اند. در کل، این جاذب‌ها دارای تخلخل زیادی هستند و سطح کافی را برای جذب به وجود می‌آورند. با این حال، وجود پخشیدگی درون ذرّه‌ای ممکن است منجر به کاهش سرعت و ظرفیت جذب این جاذب‌ها شود. بنابراین، توسعه جاذب‌هایی با مساحت زیاد و مقاومت کم در برابر پخشیدگی دارای اهمیت قابل توجه‌ای در استفاده‌های کاربردی می‌باشد [۸۰]. بیشتر جاذب‌های مورد استفاده برای حذف فلزات سنگین با استفاده از مواد شیمیایی گران قیمت تیمار شده و یا با استفاده از فناوری‌های نوین و روش‌های پیچیده سنتز می‌شوند که در بسیاری از آن‌ها در شرایط طبیعی به دلیل قدرت یونی زیاد موجود در پساب‌های صنعتی، کارایی به میزان زیادی کاهش می‌یابد. همچنین با توجه به هزینه‌های زیاد سنتز و تیمار کردن، کاربرد صنعتی آن‌ها مقرون به صرفه نبوده و فقط محدود به پژوهش‌های آزمایشگاهی است. تهیه جاذبی با هزینه کم و با تمامی ویژگی‌های مطلوب مانند قدرت و سرعت جذب زیاد و کارایی مناسب از اهداف انجام این پژوهش می‌باشد. جاذب‌های هیبرید متشکل از ترکیبات عامل‌دار آلی و معدنی مانند کمپوزیت‌های پلیمر-رس از جمله گزینه‌های مناسب برای حذف و جذب فلزات سنگین از محیط‌های آبی می‌باشند. این پژوهش مدنظر دارد از کمپوزیت‌های آلژینات-بنتونیت و پلی اکریلیک اسید-بنتونیت به عنوان جاذب برای حذف سرب از محلول‌های آبی در سیستم‌های بسته و ستونی استفاده نماید.

۱-۲- فلزات سنگین

آلاینده‌ها به دو گروه کلی آلاینده‌های آلی و معدنی تقسیم می‌شوند. از آلاینده‌های معدنی فلزات سنگین و عناصر کمیاب نظیر سرب، مس، جیوه، کادمیوم و نیکل را می‌توان نام برد. عبارت فلز سنگین و عناصر کمیاب برای تعدادی از عناصر جدول تناوبی با خاصیت فلزی و وزن اتمی بیش از ۵ (گرم بر سانتی متر مکعب)به کار می‌رود. این عناصر در گروه‌های ۳ تا ۱۶ و در تناوب ۴ و ۴ به بعد و از عنصر مس تا بیسموت را شامل می‌شوند. برخی از فلزات سنگین به میزان اندک برای جانداران ضروری می‌باشند، ولی برخی دیگر نه تنها ضروری نیستند بلکه تجمع آن‌ها در بدن موجودات زنده اثرات سمی بجا می‌گذارد. در برخی منابع علمی فلز را بر مبنای ویژگی‌های فیزیکی آن تعریف می‌کنند. فلزات دارای خواصی از قبیل هدایت الکتریکی و گرمایی زیاد، قابلیت بازتاب و درخشندگی و دارای قابلیت لوله‌شدن هستند. ولی از دیدگاه شیمیایی واژه فلز به عنصری اطلاق می‌شود که می‌تواند یک یا بیشتر الکترون از دست داده و در محیط آبی به صورت کاتیون درآید.

از نظر بیولوژیکی این واژه به عناصری که دارای خاصیت سمّی هستند گفته می‌شود [۸]. بر این اساس فلزات کادمیم (Cd)، کبالت (Co)، مس (Cu)، آهن (Fe)، جیوه (Hg)، منگنز (Mn)، مولیبدن (Mo)، نیکل (Ni)، سرب (Pb) و روی (Zn) جزء فلزات سنگین محسوب می‌شوند. عناصری مانند مس، آهن، منگنز، روی، کبالت، مولیبدن و نیکل عناصر ضروری برای جانداران هستند و در غلظت‌های کم، ارزش غذایی دارند اما همین فلزات در غلظت‌های زیاد می‌توانند اثرات بازدارنده و سمّی خود را ظاهر نمایند. برخی فلزات سنگین مانند کادمیم، جیوه، سرب، آرسنیک و کروم حتی در غلظت‌های کم نیز برای موجودات زنده به عنوان عوامل سمی شناخته شده‌اند. یکی از سمی ترین و رایج‌ترین فلزات سنگین سرب می‌باشد [۸۳].

۱-۲-۱- سرب

سرب در طبیعت عمدتاً به صورت سنگ‌های معدنی کربناتی، سولفاتی و فسفاتی وجود دارد، در گیاهان و خاک به مقادیر کم یافت می‌شود و توسط رس‌ها تثبیت می‌گردد. در خاک‌های اسیدی حلالیت آن افزایش یافته و برای گیاهان سمّی می‌شود. سرب عنصری فلزی و نرم به رنگ سفید مایل به آبی است که فوق العاده سمّی می‌باشد. سرب یکی از چهار فلزی است که بیشترین عوارض را بر سلامتی انسان دارد. از عناصر شناخته‌شده زیست‌محیطی، سرب به عنوان یک آلاینده ماندگار است که باعث اثرات مضری بر حیوانات، اکوسیستم‌ها و انسان می‌شود. سرب به صورت Pb^{2+} در محیط وجود دارد و ترکیبات آن غالباً در آب نامحلول هستند [۱۵]. عنصر سرب دارای جرم اتمی ۲۰۷/۲۱ گرم بر مول می‌باشد. نقطه ذوب و جوش آن به ترتیب ۳۲۷/۴ و ۱۷۴۰ درجه سانتی‌گراد است. سرب از نظر انتشار، گسترده‌ترین عنصر سنگین و سمّی در

محیط زیست است که به ویژه از زمان مصرف آن در بنزین از پراکنش بسیار وسیعی در سطح جهان برخوردار شده است، به‌طوری که در یخ‌های قطبی تا رسوبات اعماق دریاها اثرات آن را می‌توان دریافت [۱]. سرب در مقادیر کم در سنگ‌های رسوبی و در خاک‌ها یافت می‌شود. این فلز ماده بسیار خطرناکی است و در نتیجه احتراق سوخت‌های فسیلی، معدن‌کاوی و صنایع وارد محیط زیست می‌شود. نیمه عمر سرب در بدن ۱۴۶۰ روز است [۶ و ۱۲۳].

سرب در محیط در حالت اکسایش ۰، ۲+، ۴+ یافت می‌شود. در سیستم‌های آبی سرب معمولاً با هیدروکسیدها، کلریدها، کربنات‌ها، سولفات‌ها و سولفیدها تشکیل کمپلکس می‌دهد. با وجود این، در آب-های خالص، سرب در سیستم‌های نزدیک به خنثی تا اسیدی ملایم به صورت Pb(II) غالب است. در pH-های بزرگ‌تر از ۶، سرب تشکیل کمپلکس‌های هیدروکسید سرب و اکسید سرب خواهد داد که پیش‌بینی می‌شود پایدار باشند. سرب حلالیت نسبتاً کمی دارد و در pH های خنثی تا قلیایی به صورت جامد رسوب می‌کند [۱۳۱ و ۹۱].

الف) توزیع سرب در محیط زیست

ذخیره جهانی سرب حدود $۷/۱ \times ۱۰^{۷}$ تن تخمین زده می‌شود که بیش از یک سوم آن در امریکای شمالی وجود دارد. میانگین مقدار سرب در پوسته زمین $۱۶\ mg\ kg^{-1}$ می‌باشد [۱۲۶]. منابعی که سرب را به محیط وارد می‌کنند به دو دسته اصلی منابع انسانی و طبیعی تقسیم می‌شوند. فعالیت‌های انسانی به عنوان اولین منبع، مورد توجه قرار گرفته‌اند، در حالی که منابع طبیعی مانند هوازدگی، غبارات آتشفشانی و بادی سهم مهمی از ورودی‌ها را به خود اختصاص می‌دهند. میزان سربی که از طریق فرایند هوازدگی وارد محیط زیست جهانی می‌شوند حدود ۲۱۰۰۰ تا ۱۸۰۰۰۰ تن در سال می‌باشد [۱۳۸]. منابع انسانی سرب شامل معدن‌کاوی و ذوب سنگ معدن، کارخانه‌های تولیدکننده سرب، احتراق سوخت‌های فسیلی و سوزاندن زباله‌ها می‌باشند. با وجود اینکه بنزین سرب‌دار یکی از منابع اولیه انسانی است، آزادسازی اتمسفری سرب، انتشارات صنعتی به خاک از صنایع ذوب غیر فلزی و غیره از مهمترین منابع منتشرکننده سرب می‌باشند [۱۳۸].

ب) سمیّت و خطرات سرب برای سلامتی انسان

سرب یک عنصر سمّی عصبی فراگیر است. سرب از طریق بلع اولیه و استنشاق و نوشیدن آب‌های آلوده وارد بدن می‌شود. از علائم عمده مسمومیت با سرب می‌توان زیادشدن دفع ادرار، افزایش نامحسوس سرب خون، ظهور عوارض معده‌ای و روده‌ای، ضعف و سستی، عوارض مغزی و نهایتاً مرگ اشاره کرد. سرب تقریباً در تمام نسوج و اعضاء و غدد بدن وجود دارد. بیشترین مقدار سرب در استخوان‌ها می‌باشد ولی برای

استخوان‌های مختلف، مقادیر آن متفاوت است. در کبد وکلیه‌ها نیز مقادیر زیادی از این فلز وجود دارد. پس از جذب، سرب اریتروسیت‌ها (گلبول‌های قرمز) را به هم می‌چسباند و از طریق خون به بافت‌های نرم مانند کبد، کلیه‌ها، شش‌ها، مغز، طحال، ماهیچه‌ها و قلب منتقل می‌شود. بعد از چند هفته، بیشتر سرب به سمت استخوان‌ها و دندان‌ها حرکت می‌کند و جایگزین کلسیم می‌شود. سرب در بدن همچنین به عنوان ممانعت-کننده آنزیمی عمل می‌کند و به عنوان مثال می‌تواند جایگزین عنصر ضروری روی در آنزیم‌های هم شود. در بزرگسالان میزان ۹۴ ٪ از کل سرب بدن در استخوان‌ها و دندان‌ها وجود دارد و حدود ۷۳٪ سرب بدن کودکان در استخوان‌ها ذخیره شده است. سرب می‌تواند در استخوان‌ها برای ده‌ها سال باقی بماند. اولین نشانه‌های مسمومیت سرب، علائم عصبی و افزایش ناهنجاری‌های عصبی در کودکان و افزایش فشار خون در بزرگسالان است [۸۵]. سرب برای کودکان نسبت به افراد بالغ سمّی‌تر است، زیرا بدن در حال رشد کودکان سرب را با سهولت بیشتری جذب می‌کند و مغز و سیستم عصبی آن‌ها به اثرات مضر سرب حساس‌تر هستند. کودکی که مقدار زیادی سرب از طریق بلع وارد بدن او شده ممکن است دچار کم‌خونی، آسیب‌های کلیوی، قولنج، ضعف ماهیچه و آسیب‌های مغزی شود که در نهایت باعث مرگ او می‌گردد [۱۳]. سرب در همه اندام‌های بدن مکانیسم‌ها و فرایندهای بیوشیمیایی را درگیر خود می‌کند. این مکانیسم‌ها شامل ممانعت و یا تقلید فعالیت کلسیم و همچنین واکنش با پروتئین‌هاست. بیشتر سرب بدن در اریتروسیت‌هاست، اما سربی که به بافت‌ها منتقل می‌شود سرب موجود در پلاسمای خون است. سرب پلاسما از طریق غشا سلولی عبور نموده به بافت‌های مختلف می‌رسد [۸۵].

۱-۲-۲- روش‌های حذف سرب از محلول‌های آبی

روش‌های زیادی مانند رسوب‌دهی شیمیایی، تبادل یونی، برون جذب، الکترودیالیز، انعقاد الکترودی، پالایش و اسمز معکوس برای حذف سرب توسعه یافته است [۹۶]. فرایندهای رسوب‌دهی شیمیایی، به صورت هیدروکسید و سولفید فلزی، کاربردی‌ترین روش برای حذف سرب از فاضلاب با غلظت زیاد هستند. با وجود این، تولید حجم زیاد لجن سمی باعث ایجاد مشکل انهدام آن‌ها در مراحل بعدی می‌شود. برای محلول‌های رقیق، کاربرد رسوب شیمیایی می‌تواند مشکل باشد، مگر اینکه عوامل فلوکوله‌کننده افزوده شود [۱۴۱]. در روش انعقاد الکترودی، عامل انعقاد، توسط الکترواکسیداسیون یک آند تولید می‌شود. لجن تولید-شده در این روش نسبتاً کم است، امّا دارای معایبی همچون بازده کم در غلظت‌های کم فلزات می‌باشد. تبادل یونی و اسمز معکوس، سیال خروجی با غلظت کم تولید می‌کنند، امّا دارای هزینه‌های نگهداری و عملیاتی زیادی هستند. همچنین روش تبادل یون نیز دارای معایبی مانند به کارگیری حجم زیاد مواد شیمیایی برای

احیای رزین تبادل یون و مشکل دفع و دورریز حاصل از آن است [۹۵ و ۱۳۸]. روش برون جذب معمول‌ترین روش برای جذب فلزات سنگین با استفاده از جاذب‌های متخلخل مانند کربن فعال، سیلیسیم دی اکسید، آلومینیوم فعال و کانی‌های رسی مانند زئولیت، بنتونیت، ورمیکولیت، سپیولیت و پالیگورسکیت می‌باشد. مشکل جاذب‌های متخلخل، زمان طولانی برای رسیدن به تعادل (بدلیل مقاومت در برابر نفوذ در منافذ جاذب) می‌باشد. جاذب‌های پلیمری تخلخل کمی داشته و مشکل مقاومت در برابر نفوذ در منافذ را ندارند، در نتیجه، سرعت بیشتری برای جذب آلاینده‌ها دارند [۳۳ و ۸۰].

۱-۳-کامپوزیت‌های زمینه پلیمری

۱-۳-۱- تعاریف و مفاهیم

کامپوزیت به ماده مرکبی گفته می‌شود که از دو یا چند فاز مشخص تشکیل شده، به گونه‌ای که فازها به صورت مجزا، ویژگی‌های کاملاً متفاوتی با یکدیگر داشته باشند. ویژگی‌های یک کامپوزیت از تک تک مواد تشکیل دهنده آن تأثیر می‌پذیرد و به منظور بهبود یک یا چند خاصیت زمینه اصلی تولید می‌شود. کامپوزیت‌ها می‌توانند طبیعی و یا مصنوعی باشند. کامپوزیت‌ها را می‌توان مخلوط فیزیکی مواد با هم که مرز بین آن‌ها قابل تشخیص است نیز در مقیاس ماکروسکوپی تعریف کرد.

کامپوزیت‌ها به طور گسترده در حمل ونقل، ساختمان و کالاهای مصرفی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در یک کامپوزیت، فاز پیوسته پیکره[1] نامیده می‌شود در حالی که فاز دیگر ماده پرکننده است و در زمینه پراکنده می‌شود. کامپوزیت‌ها بر اساس طبیعت فاز پیوسته به کامپوزیت‌های فلزی، سرامیکی و پلیمری تقسیم شوند. هدف از تهیه کامپوزیت‌ها، تقویت یکی از فازهای تشکیل‌دهنده این مواد است. به فاز تقویت شونده اصطلاحاً فاز پیکره (فاز زمینه یا پیوسته) و به فاز تقویت کننده، فاز ناپیوسته گفته می‌شود. کامپوزیت‌های زمینه پلیمری که در آن فاز زمینه ماده پلیمری است، از جمله مهمترین کامپوزیت‌ها به شمار می‌روند. کامپوزیت‌های زمینه پلیمری از نظر نوع فاز تقویت‌کننده به سه گروه کامپوزیت‌های لیفی، پودری و سطحی تقسیم می‌شوند. در کامپوزیت‌های لیفی، فاز تقویت‌کننده از رشته‌های کوتاه یا بلند الیاف تشکیل شده و درکامپوزیت‌های پودری، این فاز به صورت پودر یا ذرات ریز است [۴۴ و ۱۰۲].

با وجود کارآیی مطلوب فناوری کامپوزیت در تهیه مواد با خواص مطلوب، در اغلب موارد مواد کامپوزیتی پاسخگوی نیازهای صنعتی نبوده‌اند. در سال‌های اخیر، پژوهشگران دریافته‌اندکه چنانچه بتوان مواد را در اندازه کوچک‌تر تهیه کرد، پیوندهایی که این مواد با فازهای اطراف خود برقرار می‌کنند. به مراتب

1- Matrix